



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I460131 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 11 月 11 日

(21)申請案號：101110067

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 23 日

(51)Int. Cl. : C01G23/00 (2006.01)

H01M4/485 (2010.01)

H01M10/0525(2010.01)

(30)優先權：2011/04/12 德國

10 2011 016 836.2

(71)申請人：科萊恩產品（德意志）公司（德國）CLARIANT PRODUKTE (DEUTSCHLAND)
GMBH (DE)

德國

(72)發明人：歐爾薩菲 麥克 HOLZAPFEL, MICHAEL (DE)；特朗 尼可拉斯 TRAN, NICOLAS
(FR)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

(56)參考文獻：

T. Yuan et al., "Synthesis of pristine and carbon-coated Li₄Ti₅O₁₂ and their low-temperature electrochemical performance", Journal of Power Sources, 17 February, 2010.Vol. 195, page 4997-5004

K. Nakahara et al., "Preparation of particulate Li₄Ti₅O₁₂ having excellent characteristics as an electrode active material for power storage cells", Journal of Power Sources, 27 January, 2003.Vol. 117, page 131-136

審查人員：簡昭莢

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：14 共 25 頁

(54)名稱

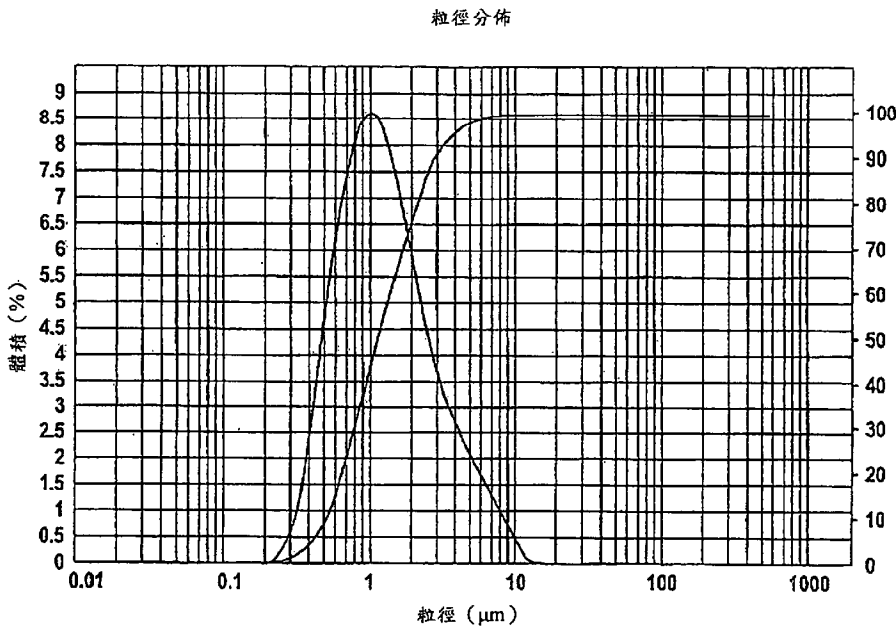
製造鋰鈦尖晶石的方法

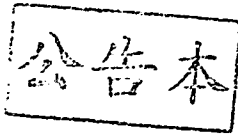
METHOD FOR PRODUCING LITHIUM TITANIUM SPINEL

(57)摘要

本發明係關於一種用於自以碳塗佈之鈦酸鋰粒子起始製造細粒無碳鈦酸鋰之方法，其中該碳層隨後經移除。此外，本發明係關於一種含有藉助於本發明方法獲得之鈦酸鋰作為活性材料的用於二次鋰離子電池之電極以及含有該種陽極之電池。

The present invention relates to a method for producing fine-particle carbon-free lithium titanate starting from lithium titanate particles coated with carbon, in which the carbon layer is subsequently removed. The present invention furthermore relates to an electrode for a secondary lithium-ion battery containing as active material the lithium titanate obtained by means of the method according to the invention as well as a battery containing such an anode.





發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101110067

※申請日：101.7.13

※IPC 分類：C01G 23/00 (2006.01)

H01M 4/485 (2010.01)

10/655 (2010.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

製造鋰鈦尖晶石的方法

Method for producing lithium titanium spinel

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種用於自以碳塗佈之鈦酸鋰粒子起始製造細粒無碳鈦酸鋰之方法，其中該碳層隨後經移除。此外，本發明係關於一種含有藉助於本發明方法獲得之鈦酸鋰作為活性材料的用於二次鋰離子電池之電極以及含有該種陽極之電池。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to a method for producing fine-particle carbon-free lithium titanate starting from lithium titanate particles coated with carbon, in which the carbon layer is subsequently removed. The present invention furthermore relates to an electrode for a secondary lithium-ion battery containing as active material the lithium titanate obtained by means of the method according to the invention as well as a battery containing such an anode.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 1。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於製造鋰鈦尖晶石之方法及其作為二次鋰離子電池電極中之活性材料的用途。

【先前技術】

不久前提出使用摻雜及非摻雜型鈦酸鋰 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ （或簡稱為鋰鈦尖晶石）作為石墨之替代物在可再充電鋰離子電池（亦稱為所謂二次鋰離子電池）中用作陽極材料。

與石墨相比，鋰鈦尖晶石之優勢特定言之在於其較佳循環穩定性、其較佳熱負載容量以及較高操作可靠性。相較於鋰， $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 具有 1.55 V 之相對恆定電位差且達成數千次充電及放電循環而容量損失 <20%。

鋰鈦尖晶石顯示明顯比石墨大的正電位，石墨根據現有描述先前通常用作可再充電鋰離子電池中之陽極。

然而，較高電位亦導致電壓差較小。加上與石墨之 372 mAh/g（理論值）相比至多 175 mAh/g 之較低容量，此導致能量密度與具有石墨陽極之鋰離子電池相比明顯較低。

然而，當前含有鋰鈦尖晶石之陽極的容量通常僅達成至多 160 mAh/g 至 165 mAh/g 之值。

然而， $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 具有較長壽命且無毒且因此亦不歸類為對環境造成威脅。

最近，已使用 LiFePO_4 或其摻雜型衍生物作為鋰離子電池中之陰極材料，因此在 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 與（摻雜或非摻雜型） LiFePO_4 之組合中可達成 2 V 之電壓差。

製造非摻雜或摻雜型鈦酸鋰 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 在許多不同方面中已詳細描述。通常，藉助於鈦化合物（典型地為 TiO_2 ）與鋰化合物（典型地為 Li_2CO_3 ）之間的固態反應，視情況伴隨在超過 750°C 之高溫下添加適合摻雜元素化合物來獲得 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ （US 5,545,468）。此高溫煅燒步驟似乎為獲得相對較純且可令人滿意地結晶之 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 所必需，但此舉同時帶來所得一次粒子過於粗糙且材料發生部分熔化之缺點。因此，由此獲得之產物必須廣泛研磨，此舉產生其他雜質。典型地，高溫亦常產生殘留在產物中之副產物，諸如金紅石或銳鈦礦殘餘物（EP 1 722 439 A1）。

用於製造 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 之溶膠-凝膠法亦有描述（DE 103 19 464 A1）。在該等方法中，使諸如四異丙醇鈦或四丁醇鈦之有機鈦化合物在無水介質中與例如乙酸鋰或乙醇鋰反應以產生 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。然而，溶膠-凝膠法需要使用比 TiO_2 昂貴得多的鈦起始化合物，且其鈦含量比 TiO_2 中低，因此藉助於溶膠-凝膠法製造鋰鈦尖晶石通常不經濟，尤其在產物在溶膠-凝膠反應之後仍須煅燒以獲得結晶性時。

其他製造鈦酸鋰之可能性，尤其藉助於固態方法，描述於例如 US 2007/0202036 A1 以及 US 6,645,673 中，但其具有以上已描述之缺點，亦即存在諸如金紅石或銳鈦礦殘餘物之雜質，以及固態反應之其他中間產物，諸如 Li_2TiO_3 等。

此外，除製造非摻雜型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 外，亦已描述 Al、Ga 及 Co 摻雜型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 之製造及性質（S. Huang 等人，J.

Power Sources 165 (2007), 第 408-412 頁)。

由此獲得之鋰鈦尖晶石通常亦具備碳塗層 (EP 1 049 182 B1) 以改良電子傳導率。經碳塗佈之尖晶石有利地具有小一次粒徑，且幾乎沒有例如無碳塗層之鋰鈦尖晶石所具有的不當二次聚結物。然而，碳塗層之效率日益受到懷疑，因為在循環期間無二次聚結物之細粒鋰鈦尖晶石應具有與經碳塗佈之鋰鈦尖晶石類似的電子性質。

因此，需要提供用於非摻雜及摻雜型細粒無碳鋰鈦尖晶石 (下文亦稱為「鈦酸鋰」) 之替代製造方法。

【發明內容】

意外發現，摻雜及非摻雜型細粒無碳鋰鈦尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 可使用自經碳塗佈之細粒鋰鈦尖晶石再次去除其碳層之方法而獲得。

本發明之方法使得有可能提供具有較少二次粒子聚結的鈦酸鋰，亦即與目前先進技術之無碳鋰鈦尖晶石 (二次粒徑 $<100 \mu\text{m}$) 相比，其具有 $<30 \mu\text{m}$ 之小得多的二次粒徑。意外的是，與經碳塗佈之鈦酸鋰相比，其具有約 200 nm 之類似一次粒徑，但二次粒子較小。

意外的是，亦發現與經碳塗佈之鈦酸鋰相比，在使用根據本發明獲得之無碳鈦酸鋰作為陽極之活性材料期間其充電速率仍增加。此可能與以下事實有關：由於鈦酸鋰粒子聚結減少，因此電解質可更好地擴散至聚結物內部，藉此尤其加速鋰化，亦即充電過程。令人驚訝的是，並未確定由去除碳層所致之電子傳導率降低。在本發明之具體實

例中，與目前先進技術之無碳鈦酸鋰（約 160 mAh/g）相比且甚至亦與經碳塗佈之鈦酸鋰（約 165 mAh/g）相比，根據本發明獲得之材料亦有利地顯示 ≥ 170 mAh/g 之總電化學容量進一步增加。

術語「鈦酸鋰 (lithium titanate)」、「鋰鈦尖晶石 (lithium titanium spinel)」或「本發明之鈦酸鋰 (lithium titanate according to the invention)」在此處表示非摻雜及摻雜形式兩者。

尤其較佳地，根據本發明獲得之鈦酸鋰為純相。根據本發明，「純相 (phase-pure)」或「純相鈦酸鋰 (phase-pure lithium titanate)」意謂藉助於 XRD 量測在普通量測精度之限度內未能在最終產物中偵測到金紅石相。

【實施方式】

在本發明方法之一具體實例中，碳層較佳以氧化方式移除，典型地藉由在空氣中加熱。

在研發本發明時，加熱在 300°C 至 500°C 範圍內之溫度下，尤其在 350°C 至 410°C 之溫度下進行。在此範圍內，氧化移除碳層快且特別溫和，因為在較高溫度下亦觀察到二次粒子之進一步燒結。

在低於 300°C 之溫度下，碳層之移除並不總是完全，因此在此亦觀察到較大聚結物之趨勢。

在本發明之方法中，作為經碳塗佈之鈦酸鋰，在本發明之具體實例中使用具有 0.5 wt% 至 4 wt% 總碳含量之鈦酸鋰，在研發本發明時使用具有 0.6 wt% 至 3 wt% 或 0.6 wt%

至 2 wt% 總碳含量之鈦酸鋰。在碳超過 4 wt% 之情況下，有可能碳層之移除並不總是完全，在小於 0.5 wt% 之情況下，碳塗層分隔一次粒子之作用不夠強。經碳塗佈之鈦酸鋰由此已顯示比塗有較多碳之材料強之一次粒子聚結。

加熱典型地進行 2 小時至 16 小時之時間，以確保完全移除所用鈦酸鋰之碳塗層。

此外，本發明之目的藉由可藉由本發明之上述方法獲得之無碳細粒鈦酸鋰而達成。

在本發明之其他具體實例中，根據本發明獲得之鈦酸鋰經至少一種其他金屬摻雜，此使得使用摻雜型鈦酸鋰作為陽極時之穩定性及循環穩定性進一步增加。詳言之，此舉藉由將其他金屬離子，較佳為 Al、Mg、Ga、Fe、Co、Sc、Y、Mn、Ni、Cr、V 或若干此等離子併入晶格結構中而達成。鋁尤其較佳。

可位於鈦或鋰之晶格位點上之摻雜金屬離子通常以相對於總尖晶石 0.05 wt% 至 3 wt%、較佳 1 wt% 至 3 wt% 之量存在。

以下詳細描述非摻雜及摻雜型鋰鈦尖晶石之製造。

意外發現在未研磨樣品中（亦即反應及分離（參見下文）後之直接產物），根據本發明可獲得之非摻雜及摻雜型鈦酸鋰之粒徑 $d_{90} \leq 5 \mu\text{m}$ 、在其他具體實例中 $\leq 4 \mu\text{m}$ ，且在產物之 SEM 顯微照片中未觀察到熔化現象。

此外，本發明鈦酸鋰之粒徑 $d_{50} \leq 2 \mu\text{m}$ 、在其他具體實例中 $< 1.5 \mu\text{m}$ 。此外，與迄今常見的無碳鈦酸鋰相比，

根據本發明可獲得之無碳鈦酸鋰具有單峰粒徑分佈。

如先前所述，小的、尤其單峰分佈的粒徑產生較高電流密度且亦產生較佳循環穩定性，因此本發明之鈦酸鋰亦可在無需其他機械研磨步驟下用作可再充電鋰離子電池中之陽極的組分。當然，在特定用途必需之情況下，所得產物亦可甚至更精細地研磨。研磨製程可使用熟習此項技術者本身已知之方法進行，例如藉助於噴射磨機。

亦意外發現根據本發明可獲得之摻雜及非摻雜型鈦酸鋰具有 $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 、在研發本發明時 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 及 $13 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $14 \text{ m}^2/\text{g}$ 範圍內之相對較高的 BET 表面積。

較佳地，使用本發明之摻雜或非摻雜型鈦酸鋰作為可再充電鋰離子電池之陽極中之活性材料。因此，本發明亦關於含有根據本發明可獲得之鈦酸鋰作為活性材料的陽極。

因此，本發明亦關於包含陽極及陰極以及電解質之可再充電鋰離子電池，其中陽極含有根據本發明可獲得之摻雜或非摻雜型鈦酸鋰。

本發明之陽極在 20°C 之速率下具有至少 90%、尤其較佳至少 95% 之容量保持及 $\geq 165 \text{ Ah/kg}$ 、在其他具體實例中 $\geq 170 \text{ Ah/kg}$ 之充電/放電比容量。

以下參考圖式及具體實例實施例更詳細地描述本發明，然而該等圖式及具體實例實施例不應視為具限制性。

具體實例實施例

1. 合成鈦酸鋰

經碳塗佈之鈦酸鋰係根據 EP 1 049 182 B1 或 DE 10 2008 026 580.2 或 DE 10 2008 050 692.3 藉助於 LiOH 與 TiO₂ 之間的反應而獲得。較佳地，合成鈦酸鋰與碳塗佈在一個步驟中「現場」進行。或者，亦可選擇兩步程序，亦即首先合成鈦酸鋰且接著將碳塗佈於由此獲得之材料。碳含量為 0.9 wt%。

將經碳塗佈之鈦酸鋰置於反應器中且在 370°C (樣品 1) 下或在 400°C (樣品 2) 下在空氣中加熱 12 小時。加熱之後，所得樣品為微帶灰色調之白色。

在各情況下，殘餘碳含量（包括碳酸鹽部分）<0.07%。碳含量使用來自 ELTRA 之 CS-2000 測定，其中樣品在高溫（高達 1550°C）下氧化且接著藉由 IR 光譜法定量測定 CO₂。

使用 PSD Malvern Mastersizer 2000, Version 5.40 量測粒徑分佈。

2. 製造陽極

電極係自根據本發明獲得之材料以及自經碳塗佈之鈦酸鋰及自目前先進技術之鈦酸鋰製造。電極調配物由 85 wt% 鈦酸鋰、10% Super P 及 5% Kynar (PVDF) 組成。電極之活性材料含量為 $2.54 \pm 0.20 \text{ mg/cm}^2$ 。以 5 公噸接觸壓力壓實電極 20 秒。

根據本發明可獲得之鈦酸鋰的粒徑分佈展示於圖 1 中且與經碳塗佈之（起始）材料的粒徑分佈（圖 3）大致對應，然而其仍具有 $>10 \text{ } \mu\text{m}$ 範圍內之較大二次聚結物。根據本發明可獲得之鈦酸鋰的 D_{90} 值 $\leq 3.76 \text{ } \mu\text{m}$ ， D_{50} 值 $\leq 1.17 \text{ } \mu\text{m}$

m。然而，本發明材料的粒徑分佈明顯不同於可根據上述兩種方法之一獲得之普通無碳未塗佈鈦酸鋰的單峰粒徑分佈（圖 2）。

圖 4 展示含有在 370°C 下去除碳之鈦酸鋰（樣品 1）作為活性材料之電極的比容量。陽極之材料為 2.38 mg/cm² 之 3.56 mg 活性材料。圖 8 展示活性材料為 400°C 下製造之本發明材料（樣品 2）的陽極的比容量（電極質量 4.05 mg，2.70 mg/cm² 活性材料）。

與含有目前先進技術之未塗佈鈦酸鋰（圖 10）或經碳塗佈之鈦酸鋰（圖 6）作為活性材料的電極相比，電化學特性化顯示具有根據本發明可獲得之鈦酸鋰作為活性材料的兩個本發明陽極（樣品 1 及樣品 2 作為活性材料）具有約 170 mAh/g 及 170 mAh/g 以上之較高容量（與具有 160 mAh/g（圖 10）與 165 mAh/g（圖 6）之間之容量的其他兩個陽極相比）。

可見充電速率明顯不同，其中在根據本發明可獲得之材料之情況下，可確定在高速率下容量明顯增加（圖 5B、圖 9 與圖 11B 或圖 7B 相比）。在根據本發明可獲得之材料之情況下，確定極化稍微增加，但充電曲線僅在與利用目前先進技術之未經碳塗佈之鈦酸鋰時相比較高之容量值處下降。

儘管脫碳溫度增加至 400°C 稍微降低充電速率（圖 9），但其仍高於目前先進技術之無碳鈦酸鋰之充電速率（圖 11B）。

目前先進技術之未塗佈無碳鈦酸鋰甚至在高負載下仍具有持續放電曲線（圖 11A）。此處本發明之材料（圖 5a）顯示與經碳塗佈之材料（圖 7A）及無碳材料（圖 11A）類似之特徵。

【圖式簡單說明】

圖 1 係藉助於本發明方法可獲得之鈦酸鋰（「本發明之鈦酸鋰」）的粒徑分佈，

圖 2 係藉助於固態合成可獲得之目前先進技術之鈦酸鋰的粒徑分佈，

圖 3 係根據 DE 10 2008 026 580 目前先進技術之經碳塗佈之細粒鈦酸鋰的粒徑分佈，

圖 4 係含有本發明之鈦酸鋰之電極的比容量（ $T = 370^{\circ}\text{C}$ ），

圖 5A 及 5B 係本發明之鈦酸鋰的放電（5a）及充電（5b）容量（ $T = 370^{\circ}\text{C}$ ），

圖 6 係根據 DE 10 2008 026 580 目前先進技術之含有經碳塗佈之鈦酸鋰的電極的比容量，

圖 7A 及 7B 係根據 DE 10 2008 026 580 目前先進技術之經碳塗佈之鈦酸鋰的放電（7a）及充電（7b）容量，

圖 8 係含有本發明之鈦酸鋰之電極的比容量（ $T = 400^{\circ}\text{C}$ ），

圖 9 係含有本發明之鈦酸鋰之電極的充電容量（ $T = 400^{\circ}\text{C}$ ），

圖 10 係現有技術之含有無碳鈦酸鋰之電極的比容量，

圖 11A 及 11B 係現有技術之含有無碳鈦酸鋰之電極的
放電（11A）及充電（11B）容量。

【主要元件符號說明】

無

七、申請專利範圍：

1.一種用於自經碳塗佈之鈦酸鋰粒子起始製造細粒無碳鈦酸鋰之方法，其中該碳層隨後經移除，藉此鈦酸鋰具有 10 至 15 m^2/g 的 BET 表面積。

2.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該碳層以氧化方式移除。

3.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，其中該碳層係藉由在 300°C 至 500°C 範圍內之溫度下加熱而移除。

4.如申請專利範圍第 3 項之方法，其中使用總碳含量為 0.5 wt% 至 4 wt% 之鈦酸鋰作為經碳塗佈之鈦酸鋰。

5.如申請專利範圍第 3 項之方法，其中該加熱進行 2 小時至 16 小時之時間。

6.如申請專利範圍第 4 項之方法，其中該加熱進行 2 小時至 16 小時之時間。

7.一種無碳細粒鈦酸鋰，其可使用如申請專利範圍第 1 項至第 6 項中任一項之方法獲得。

8.如申請專利範圍第 7 項之鈦酸鋰，其 D_{90} 值 $\leq 5 \mu\text{m}$ 。

9.如申請專利範圍第 7 項或第 8 項之鈦酸鋰，其具有單峰粒徑分佈。

10.一種用於二次鋰離子電池之電極，其含有如申請專利範圍第 7 項至第 9 項中任一項之鈦酸鋰作為活性材料。

11.如申請專利範圍第 10 項之電極，其容量 $>165 \text{mAh/g}$ 。

12.一種二次鋰離子電池，其含有如申請專利範圍第 10

項或第 11 項之電極。

八、圖式：

(如次頁)

10/年7月1日修正替換頁

粒徑分佈

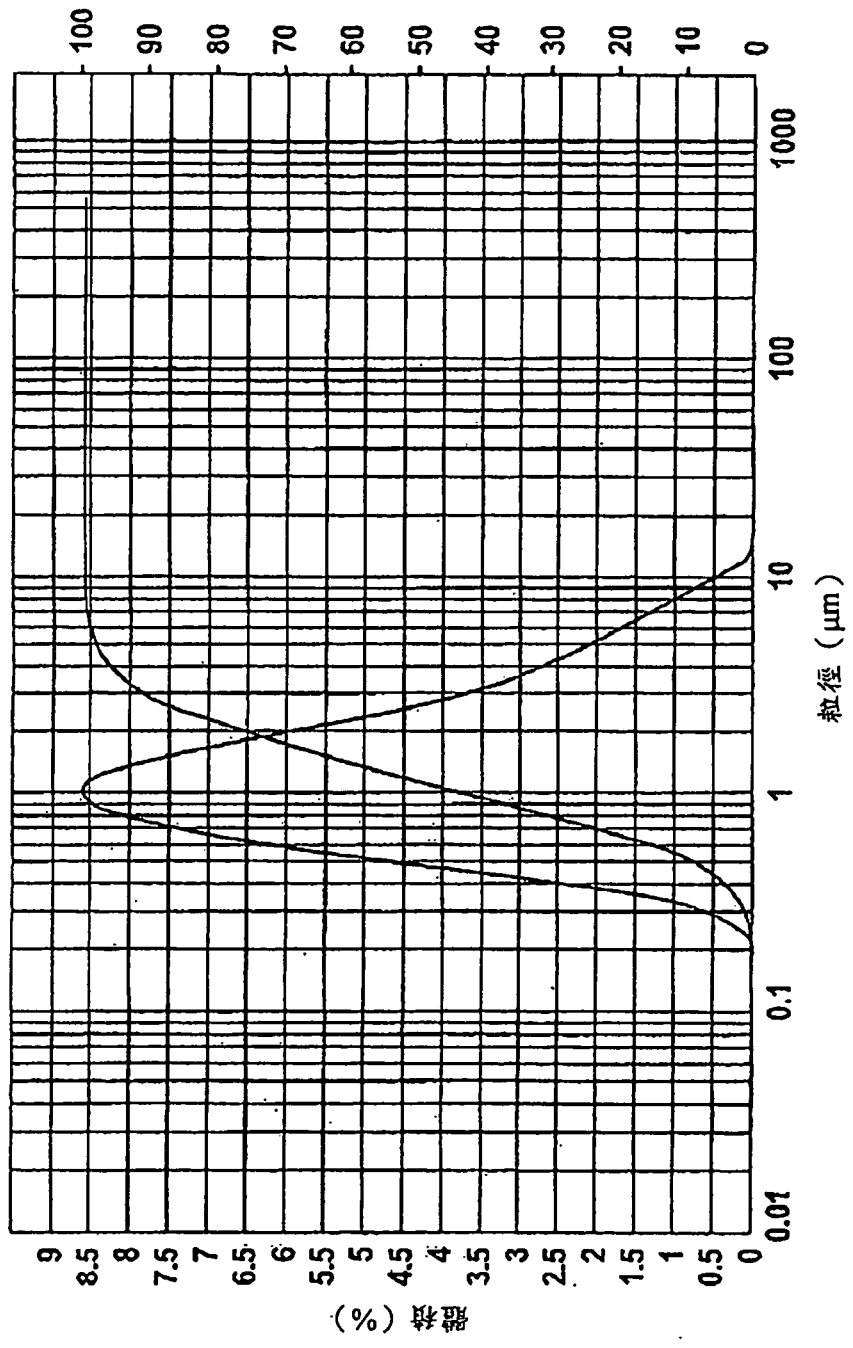


圖1

粒徑分佈

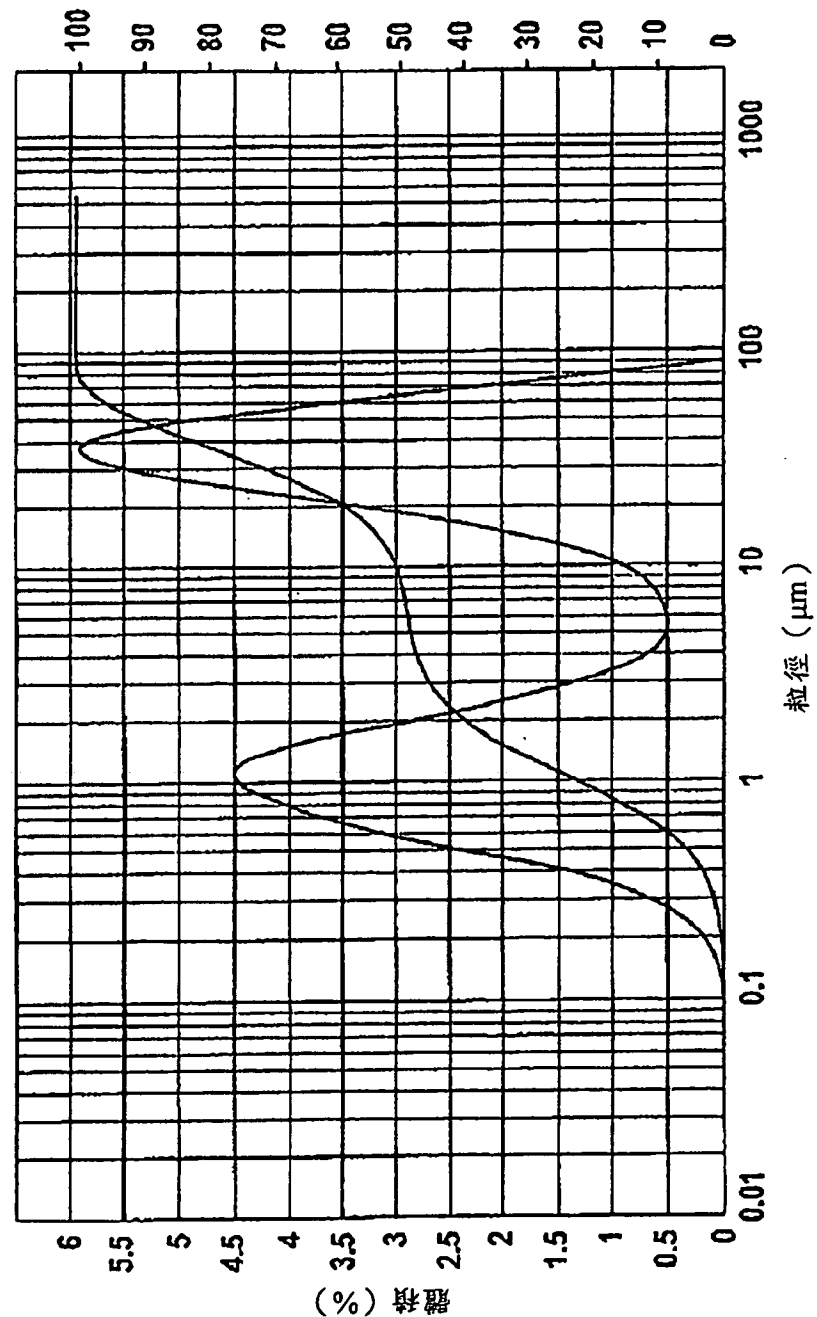


圖2

粒徑分佈

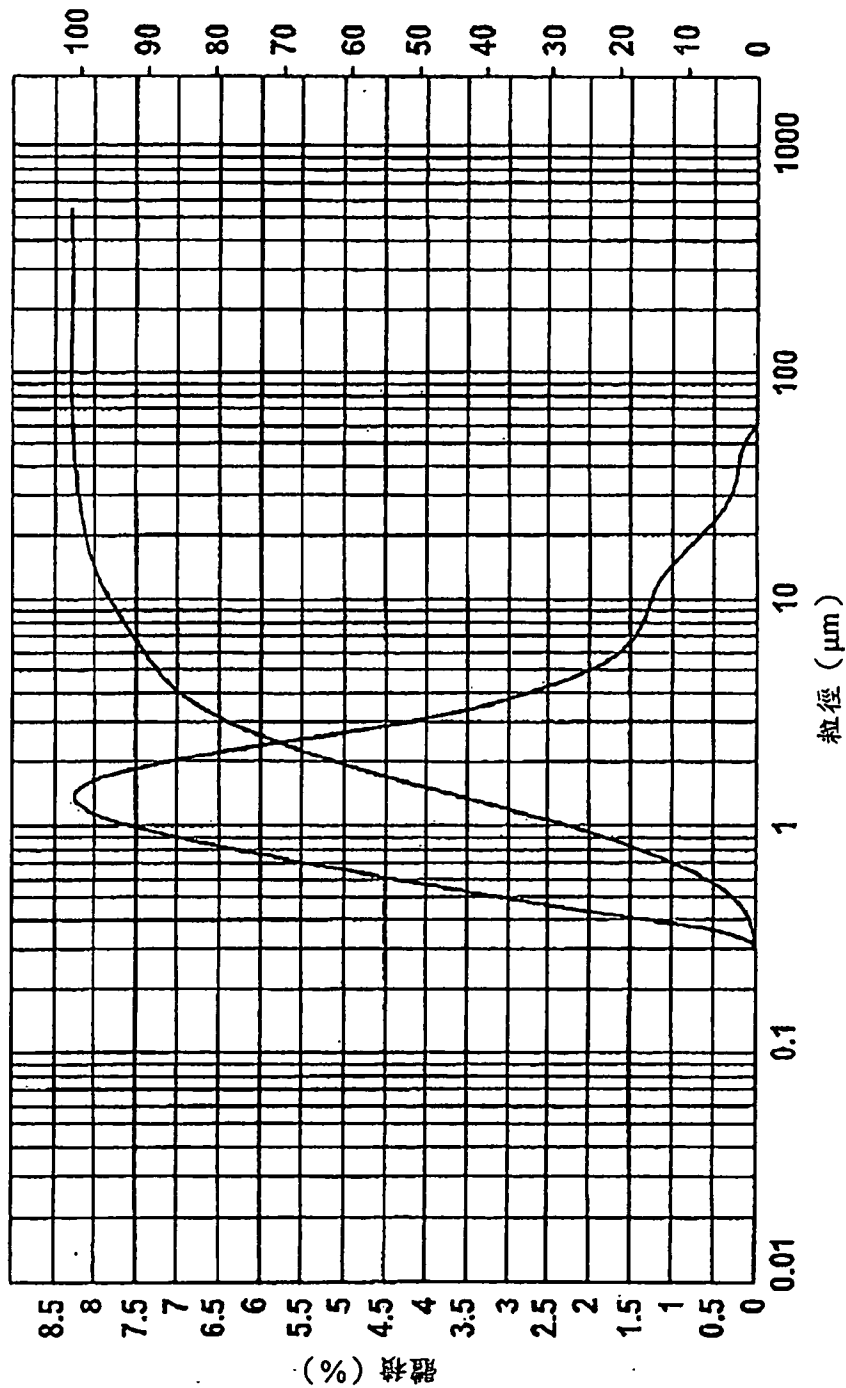


圖3

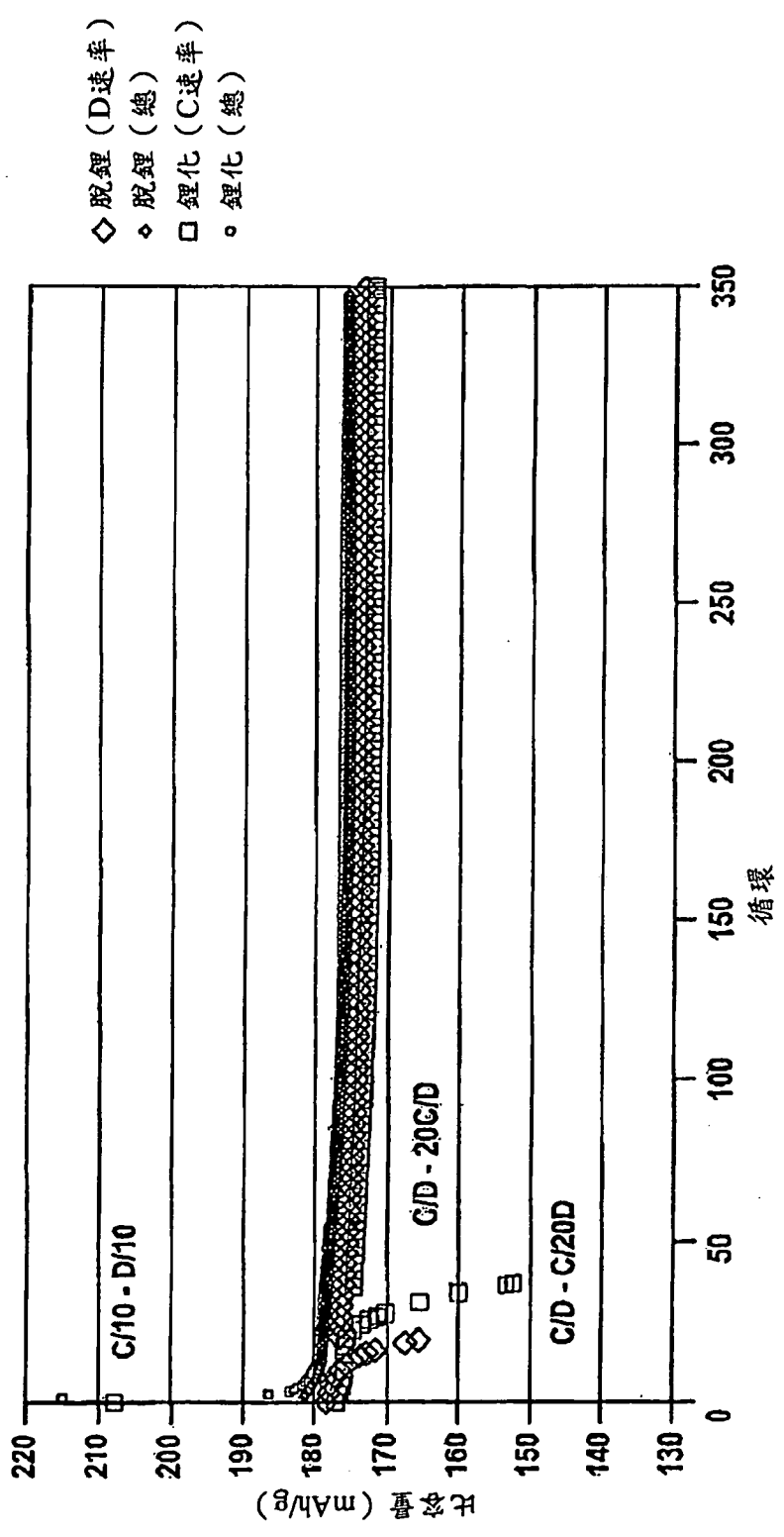


圖4

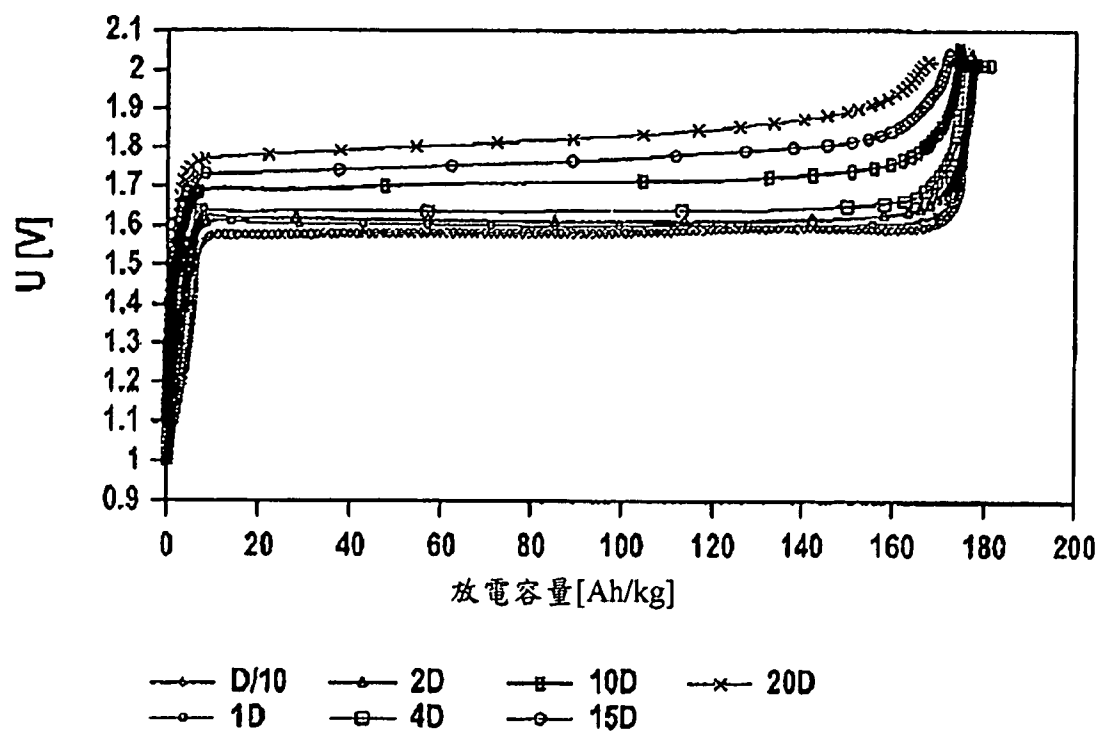


圖 5a

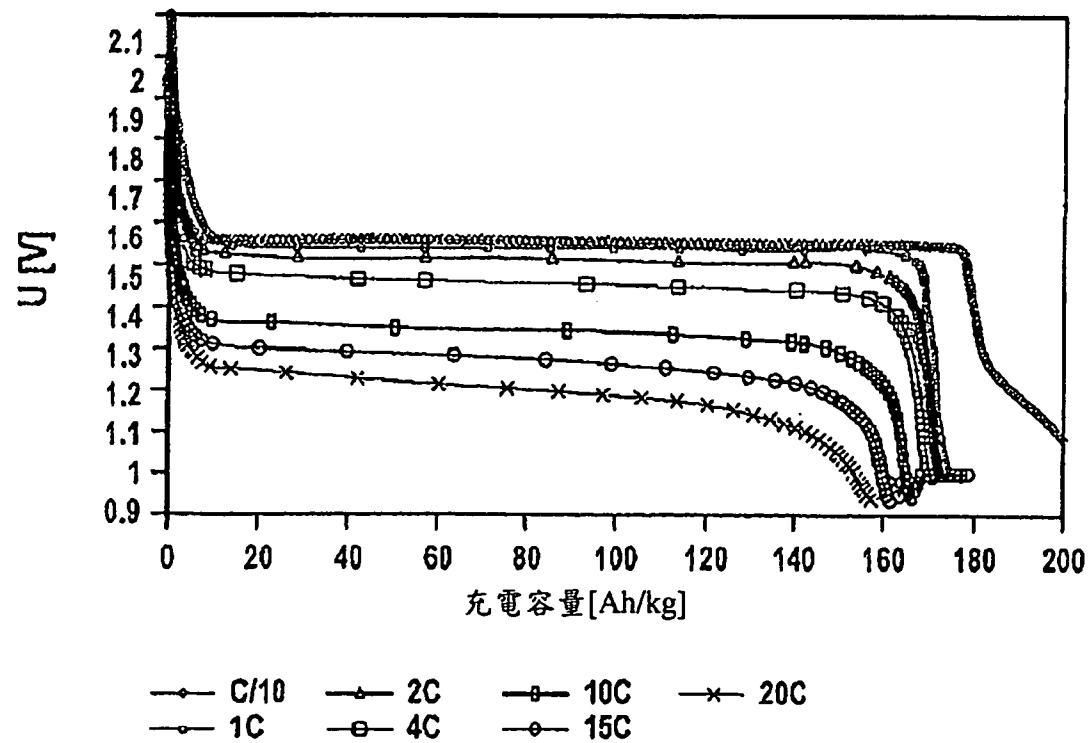


圖 5b

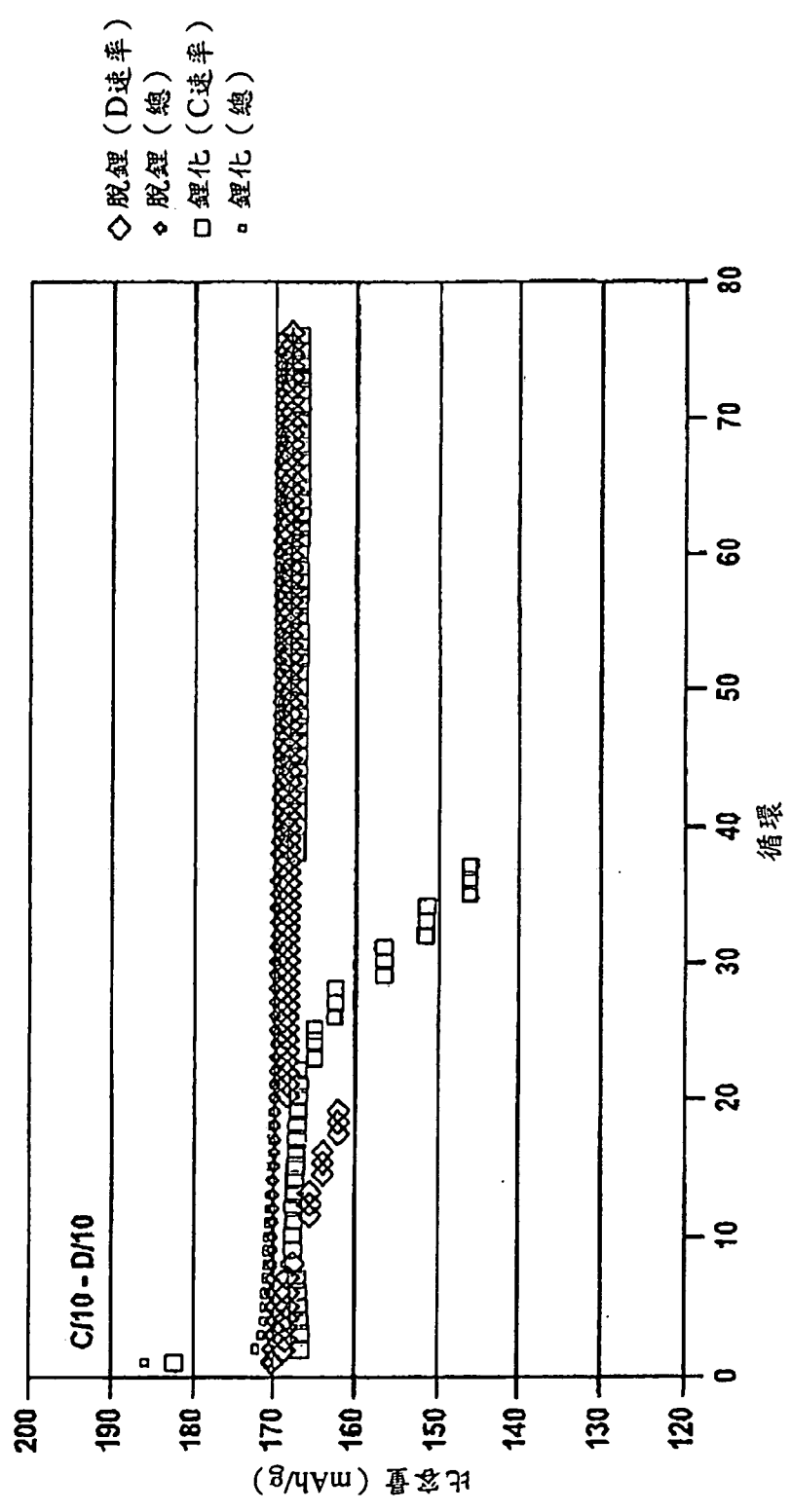


圖6

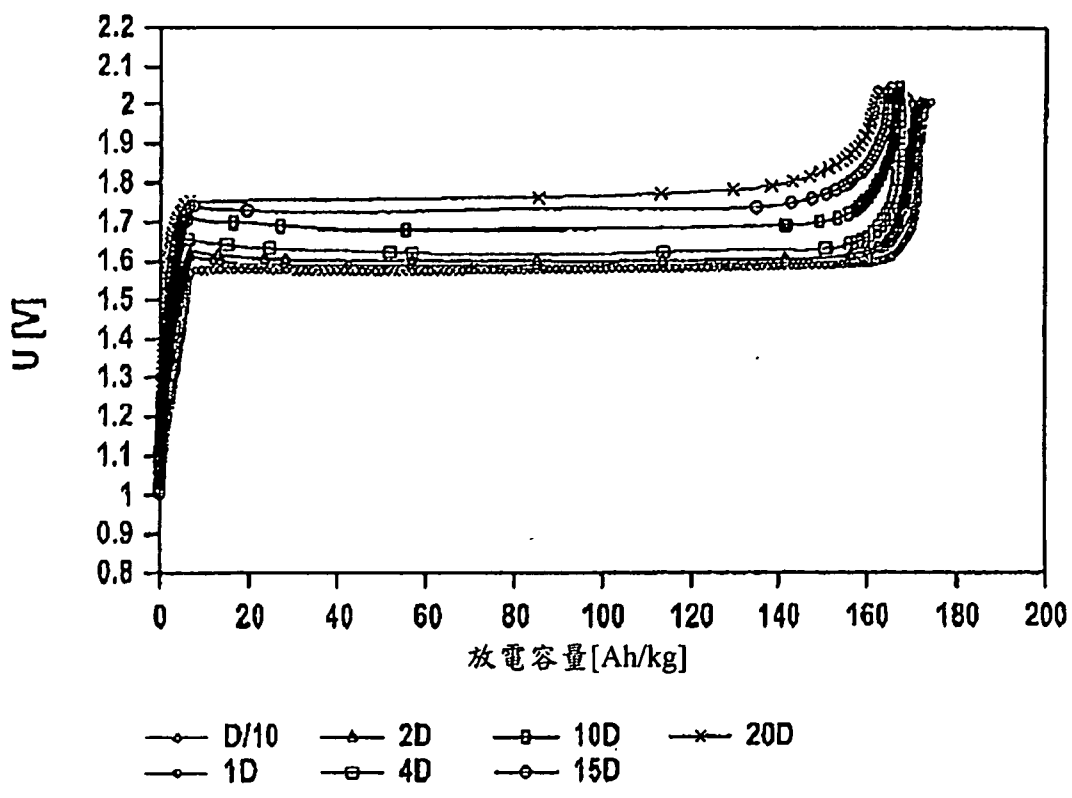


圖7a

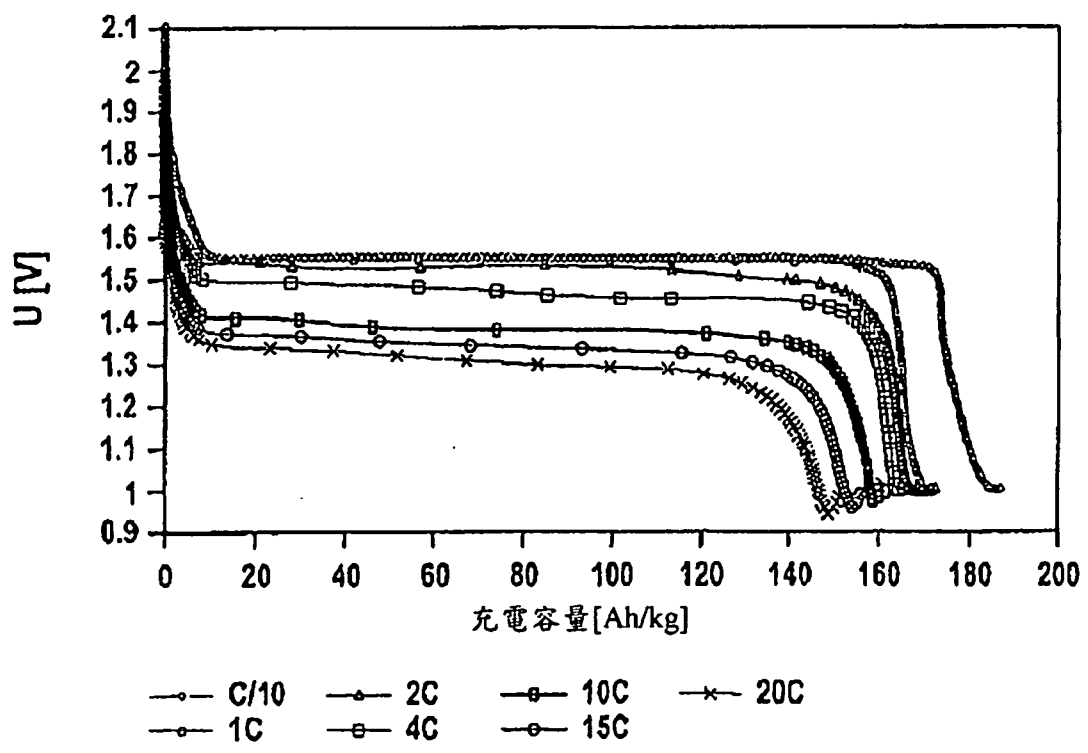


圖7b

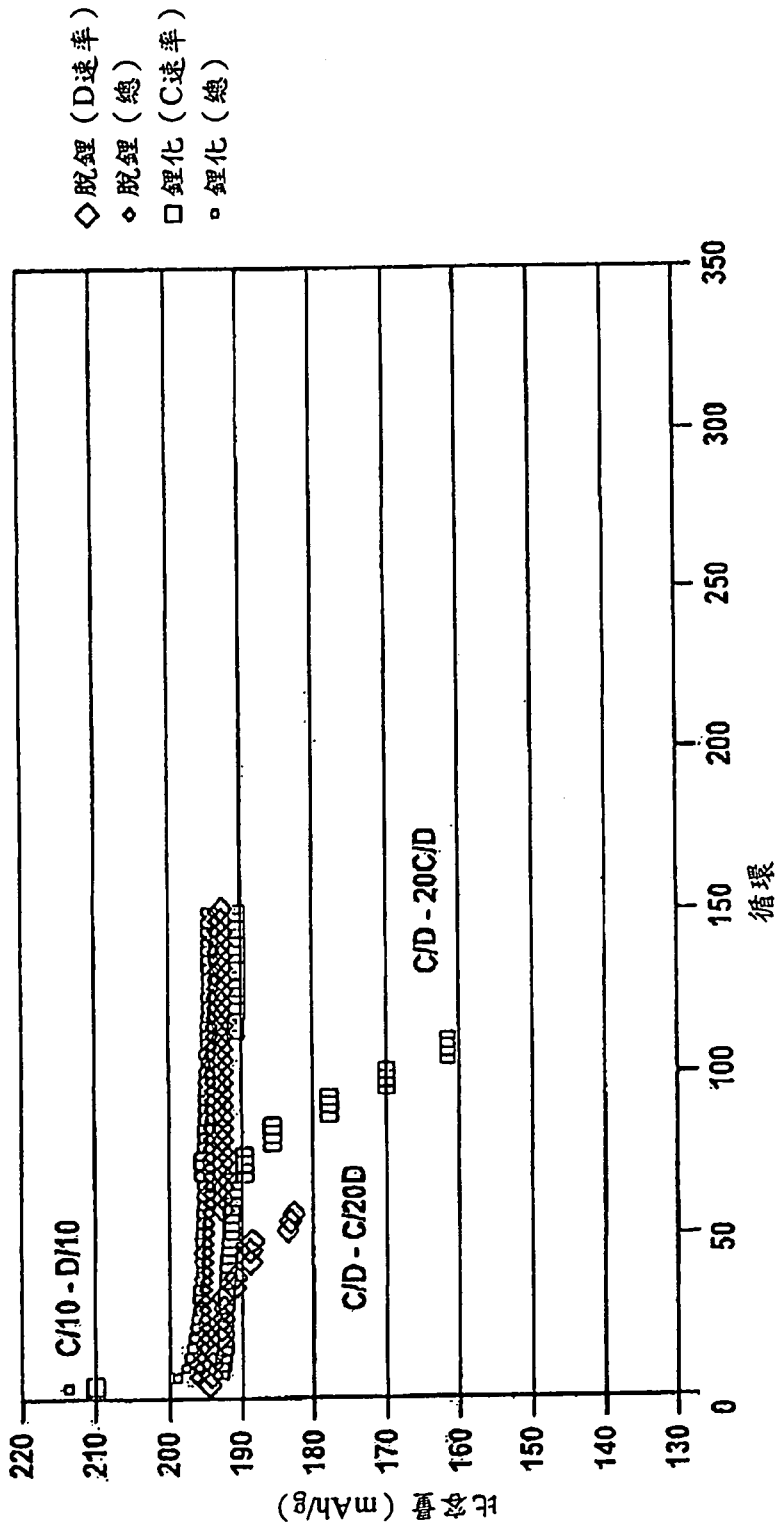


圖8

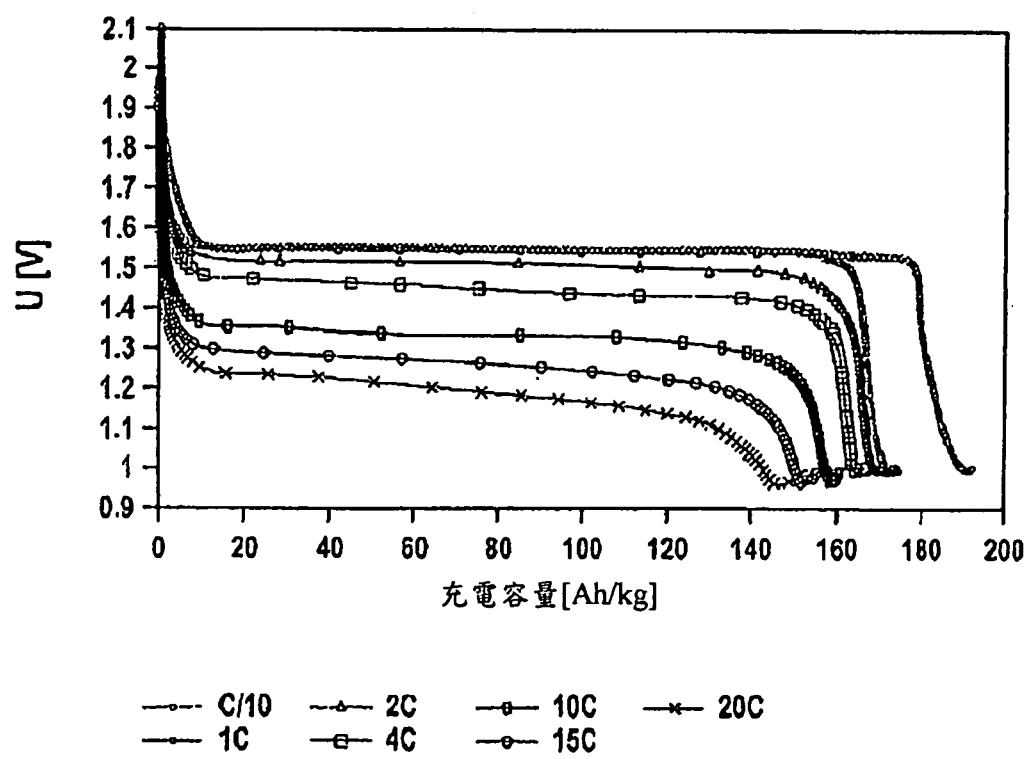


圖 9

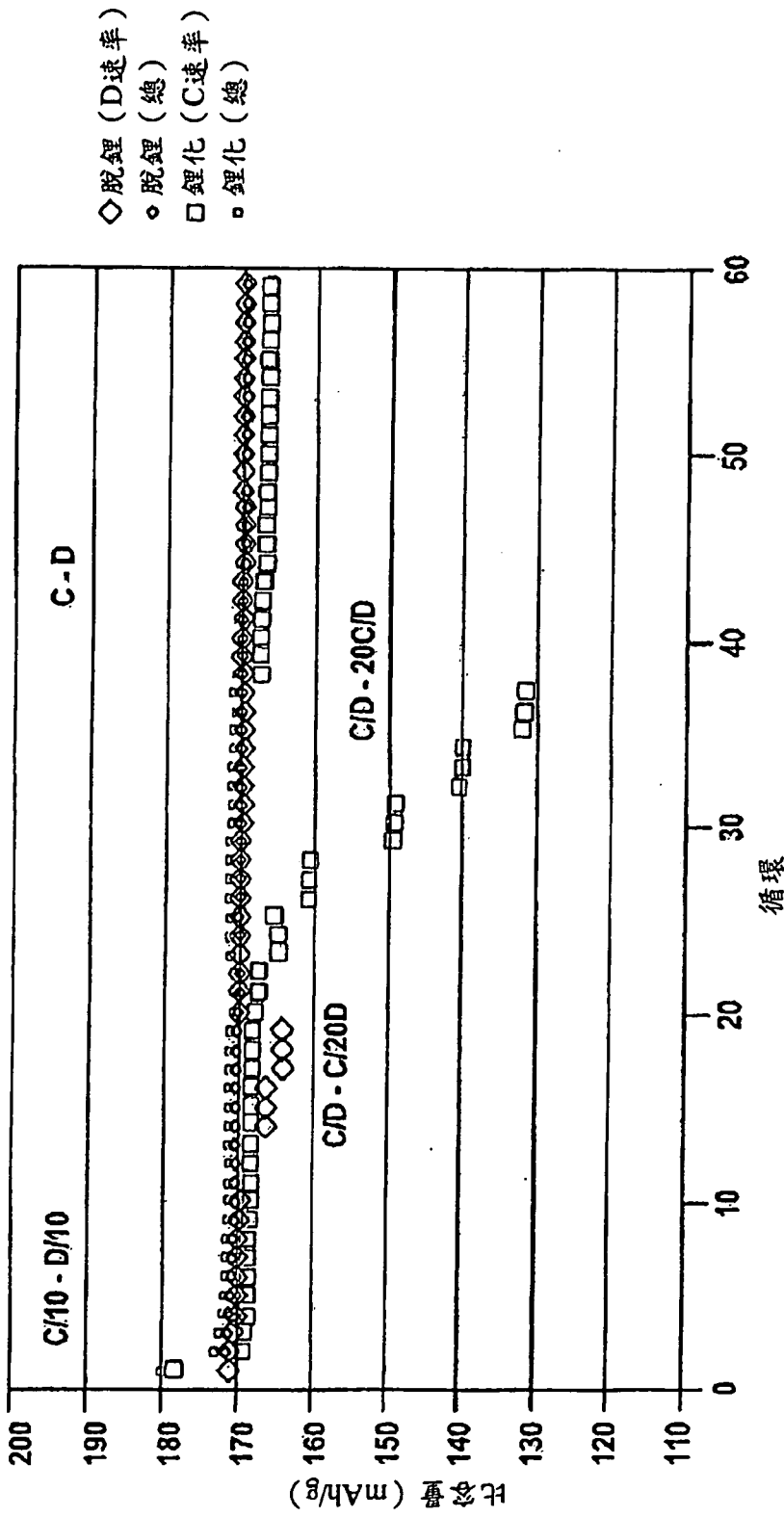


圖10

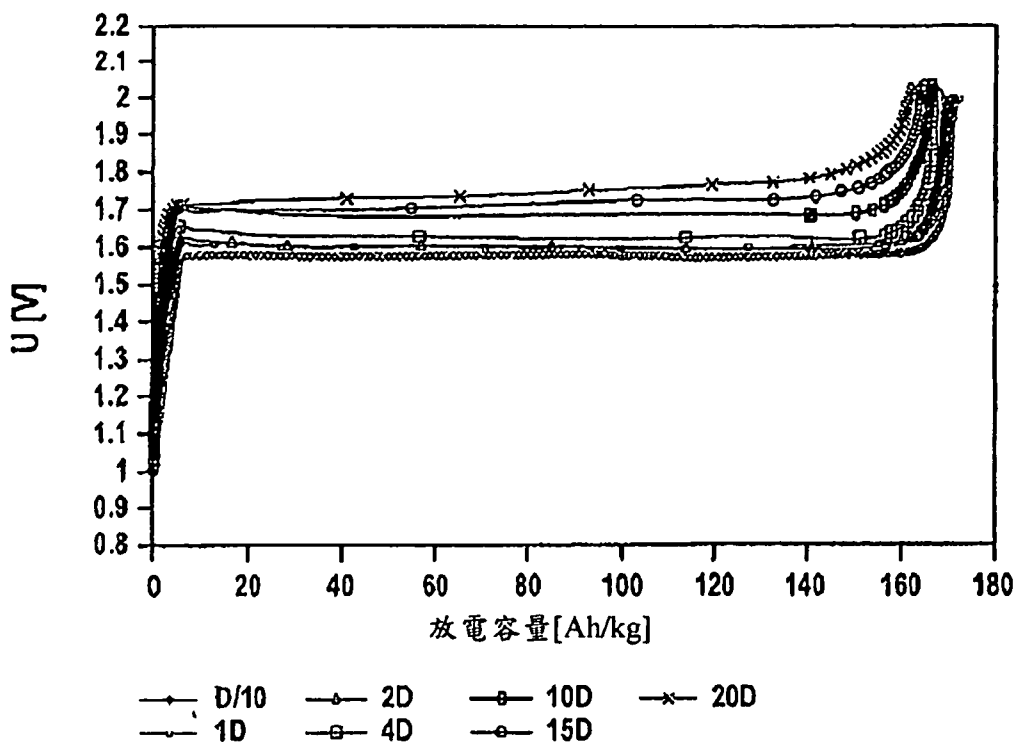


圖11a

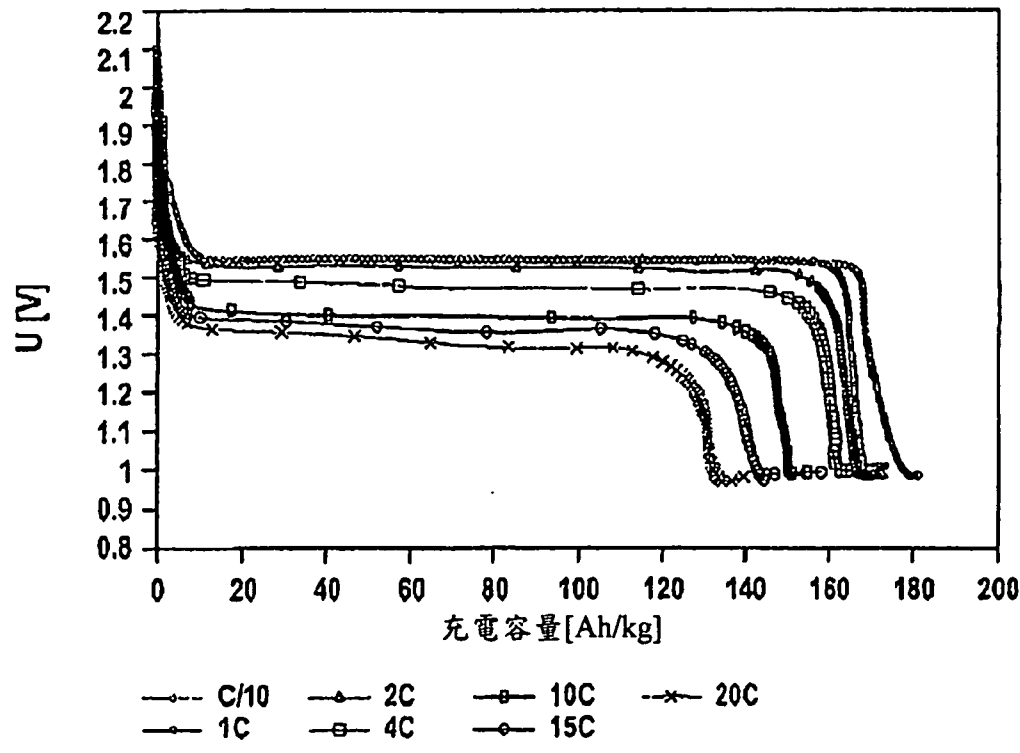


圖11b