



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201118040 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：099135023

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 10 月 14 日

(51)Int. Cl. : *C01G23/04 (2006.01)*

H01M4/485 (2010.01)

H01M4/131 (2010.01)

(30)優先權：2009/10/15 德國

10 2009 049 470.7

(71)申請人：南方化學股份有限公司 (德國) SUED-CHEMIE AG (DE)

德國

(72)發明人：布塞 史戴芬妮 BUSL, STEFANIE (DE)；凡德力西 吉諾維法 WENDRICH, GENOVEVA (DE)；都林格 賈斯敏 DOLLINGER, JASMIN (DE)；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

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：6 共 32 頁

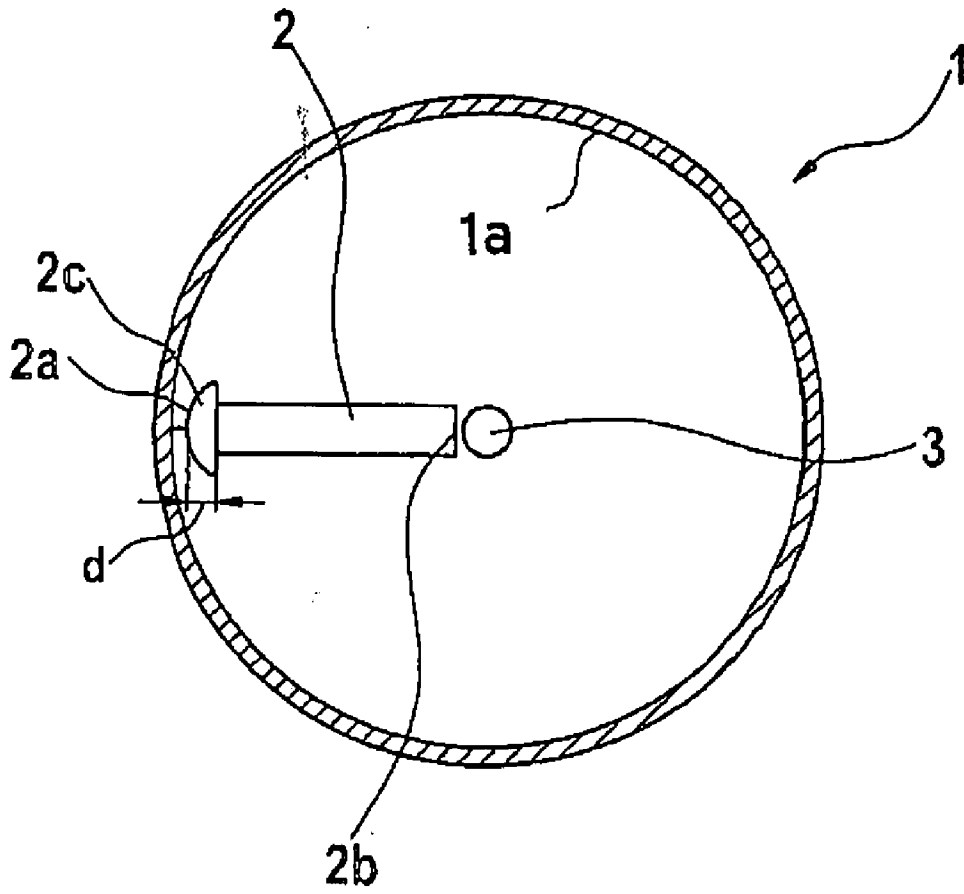
(54)名稱

用於製備微細之鋰鈦尖晶石之方法及其用途

PROCESS FOR THE PREPARATION OF FINELY DISPERSED LITHIUM TITANIUM SPINELS AND THEIR USE

(57)摘要

本發明係關於一種製備用於製造鋰鈦尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 之混合物的方法，其具有在容器 (1) 中混合 Li_2CO_3 及 TiO_2 之步驟，在該容器中至少一個具有第一末端 (2a) 及第二末端 (2b) 之長方形元件 (2) 經配置以使得該第一末端 (2a) 指向該容器 (1) 之內壁 (1a) 且與該內壁 (1a) 相隔距離 d ，其中該混合步驟係藉由使該容器 (1) 旋轉且使該長方形元件 (2) 保持在其位置，從而在該容器 (1) 之內壁 (1a) 與該長方形元件 (2) 之第一末端 (2a) 之間發生相對運動來進行，其中該距離 d 在混合期間保持恆定。另外，本發明係關於一種自藉此獲得之混合物製備鋰鈦尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 之方法及其用作可充電鋰離子電池中之陽極材料的用途。



- 1：容器
- 1a：內壁
- 2：長方形元件
- 2a：第一末端
- 2b：第二末端
- 2c：包頭
- 3：固定軸
- d：間隙厚度



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201118040 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：099135023

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 10 月 14 日

(51)Int. Cl. : *C01G23/04 (2006.01)*

H01M4/485 (2010.01)

H01M4/131 (2010.01)

(30)優先權：2009/10/15 德國

10 2009 049 470.7

(71)申請人：南方化學股份有限公司 (德國) SUED-CHEMIE AG (DE)

德國

(72)發明人：布塞 史戴芬妮 BUSL, STEFANIE (DE)；凡德力西 吉諾維法 WENDRICH, GENOVEVA (DE)；都林格 賈斯敏 DOLLINGER, JASMIN (DE)；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

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：6 共 32 頁

(54)名稱

用於製備微細之鋰鈦尖晶石之方法及其用途

PROCESS FOR THE PREPARATION OF FINELY DISPERSED LITHIUM TITANIUM SPINELS AND THEIR USE

(57)摘要

本發明係關於一種製備用於製造鋰鈦尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 之混合物的方法，其具有在容器 (1) 中混合 Li_2CO_3 及 TiO_2 之步驟，在該容器中至少一個具有第一末端 (2a) 及第二末端 (2b) 之長方形元件 (2) 經配置以使得該第一末端 (2a) 指向該容器 (1) 之內壁 (1a) 且與該內壁 (1a) 相隔距離 d ，其中該混合步驟係藉由使該容器 (1) 旋轉且使該長方形元件 (2) 保持在其位置，從而在該容器 (1) 之內壁 (1a) 與該長方形元件 (2) 之第一末端 (2a) 之間發生相對運動來進行，其中該距離 d 在混合期間保持恆定。另外，本發明係關於一種自藉此獲得之混合物製備鋰鈦尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 之方法及其用作可充電鋰離子電池中之陽極材料的用途。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種製備用於製造摻雜型及非摻雜型鋰鈦尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 之混合物以及將該混合物進一步加工為微細摻雜型及非摻雜型鋰鈦尖晶石的方法。

【先前技術】

鋰鈦尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 正愈來愈廣泛地被用作可充電鋰離子電池中之陽極材料。對於該用途，希望鋰鈦尖晶石儘可能地微細，亦即具有小粒徑。在電池製造中該微細鋰鈦尖晶石較佳，因為顆粒之細度使諸如高容量及快速充電/放電之良好電化學性質成為可能。

製備鋰鈦尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 之一種可能包括在高溫下進行鈦化合物（通常為 TiO_2 ）與鋰化合物（通常為 Li_2CO_3 ）之間的固態反應。此處機械混合起始物質且隨後在指定高溫步驟中燒結。然而，在燒結製程期間， TiO_2 之最初小（銳鈦礦）微晶由於高溫而明顯增大。該種方法描述於例如 US 5,545,468 中。根據該方法獲得之主要粒子由於生長而過於粗大，為此由此獲得之產物必須經費力研磨。

就研磨而言，可例如使用球磨機研磨起始物質（例如 Li_2CO_3 及 TiO_2 ）及/或燒結後獲得之最終產物。然而該步驟成本高昂且亦常常由於磨損而產生雜質。

另外，由於燒結製程期間之高溫，常常形成副產物或相變（諸如由銳鈦礦相變為金紅石），其保留於產物中，參見例如 EP 1 722 439 A1。因此希望降低燒結溫度而不會由

此削弱燒結製程。

因此根據其他方法，使用諸如氫氧化鋰之具更強反應性之起始物質來製備 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。可由此降低燒結程序所需之溫度，然而其中由於較高反應性可能會出現關於容器材料可能腐蝕之問題。

亦已描述由諸如異丙醇鈦或四丁醇鈦之有機鈦化合物起始之合成，其已含有呈微細之更高反應性形式之鈦。該種方法揭示於例如 DE 103 19 464 A1 中。然而，該方法之起始化合物比 TiO_2 更加昂貴。使用有機溶劑亦可構成一個難題，如在該方法期間形成有機廢物（例如丁醇或異丙醇）。最後，該等起始化合物之鈦含量亦低於 TiO_2 之鈦含量，因而使用所述方法製備鋰鈦尖晶石通常不合算。

其他方法由 TiCl_4 開始，但其亦極具腐蝕性且因此對用於製造之裝備具有極高要求。另外，在材料中通常會保留微量氯化物，稍後可能會在電池中導致出現問題，諸如對箔導體（foil conductor）之腐蝕。

因此需要提供一種可以低生產成本製備用於製造摻雜型或非摻雜型微細鋰鈦尖晶石之起始混合物的方法。

【發明內容】

意外發現微細之摻雜型或非摻雜型鈦酸鋰尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 可藉由使用含有鋰化合物及 TiO_2 之混合物作為起始物質來製造且可使用以下方法來獲得：在容器中混合鋰化合物及 TiO_2 ，在該容器中至少一個具有第一末端及第二末端之長方形元件經配置以使得該第一末端指向該容器內

壁且與內壁相隔距離 d ，其中該混合步驟係藉由使該容器旋轉且使該長方形元件保持在其位置，從而在該容器內壁與該長方形元件之第一末端之間發生相對運動來進行，其中該距離 d 在混合期間保持恆定。或者，該容器亦可保持靜止且該容器內之長方形元件進行圓周運動。

類似方法描述於例如 WO 01/44113 中。然而，此處使含有錳化合物之外殼旋轉，其中長方形元件保持其在外殼中之位置。然而，該方法之進行伴隨熱量之目標補給，以達成微粒之聚集且控制聚集顆粒之形狀。

根據本發明，應瞭解術語鈦酸鋰根據本發明包括本發明之類型 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ 之所有鈦酸鋰尖晶石，其中空間群 $\text{Fd}3\text{m}$ 之 $0 \leq x \leq 1/3$ 且通常亦包括通式 $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}$ ($0 < x, y < 1$) 之任何混合型鋰鈦氧化物。

根據本發明，任何鋰化合物（諸如 Li_2O 、 LiOH 、乙酸鋰、乙二酸鋰、硝酸鋰、硫酸鋰或碳酸鋰）可用作鋰化合物。碳酸鋰為成本上最有利之鋰化合物且因此最佳。

另一方面，在本發明之範圍內需要特別避免該等微粒之聚集。實際上，根據本發明欲獲得用於製備鋰鈦尖晶石之微細起始物質。因此令人驚奇的是，自 WO 01/44113 已知之方法可以修改形式用來製造含有鋰化合物及 TiO_2 之細粒混合物。

由於容器之旋轉，故起始物質（亦即鋰化合物及 TiO_2 ）被出現之離心力壓向該容器內壁並因此進入由該長方形元件與該容器內壁界定之狹縫，在此處該等起始物質由於該

容器與該長方形元件之間的相對運動而粉碎並混合到一起。由此獲得極為均質的細粉狀混合物，其使得無需獨立插入研磨步驟即可進一步加工為鋰鈦尖晶石成為可能。

當在本發明之範圍內提及「長方形元件」時，其應理解為意謂一維（本文中稱為「縱向方向」）之量測值大於其另一維（本文中稱為「厚度方向」）量測值兩倍之任何元件。其可為棒狀元件及葉狀或層狀元件。

TiO₂ 較佳在本發明方法之範圍內用於其銳鈦礦改質。

根據本發明之一較佳具體實例，該容器之旋轉在約 20 Hz 與約 60 Hz 之間之旋轉頻率下進行。因此經由旋轉驅動供應至該容器及其內容物的功率相對較低。因此混合物之內能及據此之溫度可保持相對較低，因而極少或不會出現機械融合或顆粒結塊。由此改良粉末結構之精細分散。

已顯示當該容器或在替代具體實例中該長方形元件以約 20 Hz 與約 40 Hz 之間之旋轉頻率旋轉時，關於分散體之精細度及起始物質之充分混合獲得尤其令人滿意的結果。

混合步驟之持續時間可視對材料有何種要求來選擇。已證明若混合步驟進行 5 分鐘與 60 分鐘之間的時間則有利。應注意在該情形下，隨著混合持續時間增加，混合物之內能及因此其溫度亦升高。由此可能會導致先前提及之顆粒之機械融合或聚集，此會削弱混合物之均質性。

在此方面已證明混合程序持續時間在 5 與 15 分鐘之間尤其適合。然而，必須提及關於選用於混合製程之持續時間亦應考慮該容器所用之旋轉速率。因此較低旋轉頻率之

旋轉通常需要較長混合時間。

根據本發明之一具體實例，為限制所提及之溫度由於處理期間混合物之內能而升高，使該容器之溫度及/或該長方形元件之溫度保持在 50°C 或 50°C 以下。換言之，對該容器及/或該長方形元件進行冷卻，從而若在混合製程期間出現混合物之內能升高，則可藉由耗散熱能來限制或完全阻止混合物之溫度升高。若選擇較長混合時間，則該具體實例尤其有利。

關於冷卻類型，合適方法為機械工程領域中熟習此項技術者所已知且因此無需在此處詳細描述。僅以實例之方式提及以下可能：在外殼外壁周圍置放冷卻夾套，冷卻流體流經該冷卻夾套。類似地，例如該長方形元件亦可具備一套管，冷卻流體（尤其冷卻液）在其內部循環。或者亦可藉由使冷卻劑通過該長方形元件之內部空腔來進行冷卻。

以此方式亦可能使該容器及/或該長方形元件之溫度保持在 35°C 以下。在本發明之此具體實例中，可尤其徹底地去除混合製程期間產生之熱量。

為使該外殼及/或該長方形元件之溫度保持在指定值或指定值以下，可使用例如熱感測器，以便監測該容器及/或該長方形元件之溫度，其中該熱感測器之輸出可用已知方式送至調節器，以便自動調整該容器及/或該長方形元件之溫度至所需預設值。

該長方形元件指向該容器內壁之第一末端較佳離該壁

具有幾毫米之固定距離 d 。特定而言，該距離 d 在 2 mm 與 5 mm 之間，其中 2 mm 與 3 mm 之間的範圍尤其較佳。實際研磨及混合製程發生在由該長方形元件之第一末端與該容器之內壁界定的間隙中，在該間隙中各種力作用於起始物質之混合物，特定言之離心力、剪切力、摩擦力及類似力。

除已列舉之鋰化合物的起始物質(諸如 Li_2CO_3 及 TiO_2) 之外，對於混合步驟亦可向容器中添加含碳化合物(諸如碳黑，例如科琴黑 (Ketjen Black)、乙炔黑等)或在燒結時分解為碳之碳前驅體(諸如乳糖、聚合物、澱粉等)。在隨後本發明製備之混合物進一步加工為鋰鈦尖晶石期間，碳黑或含碳化合物在後續燒結步驟中經由燃燒加速反應，其亦將在下文描述。混合碳黑或含碳化合物之部分較佳在全部混合物之 15 wt% 與 20 wt% 之間，較佳在 5 wt% 與 10 wt% 之間，尤其較佳在 5 wt% 與 7 wt% 之間。

本發明亦關於一種含有根據上述方法製備之含有鋰化合物(尤其 Li_2CO_3) 及 TiO_2 之混合物，其中該混合物之一次粒徑 d_{90} 小於或等於 $1\ \mu\text{m}$ 。

若欲藉助於本發明之方法製備摻雜型鋰鈦尖晶石，則另外添加金屬化合物(摻雜金屬)，較佳金屬氧化物或碳酸鹽、乙酸鹽或乙二酸鹽至鋰化合物及 TiO_2 中。該金屬化合物之金屬係選自 Sc、Y、Al、Mg、Ga、B、Fe、Cr、Mn、V，較佳選自 Al、Mg、Ga 及 Sc，尤其較佳為 Al。可位於鈦或鋰之晶格點的摻雜金屬陽離子較佳以相對於總尖晶石 0.05 wt% 至 3 wt%，較佳 1-3 wt% 之量存在。

根據本發明方法之一具體實例製備之混合物可用作例如製備鋰鈦尖晶石之起始物質。其不需要額外研磨步驟，因為如上所提及，該混合物已使用本發明之方法製備而具有極小一次粒徑。以此方式可防止或減少例如由於球磨機中之磨損加工在研磨期間通常會出現之雜質。

本發明亦關於一種自上文列舉之混合物起始製備微細之鋰鈦尖晶石的方法，其中該方法包含燒結該混合物。燒結為高溫製程，結果包含於該混合物之起始產物反應成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。

由於在上述製程期間獲得之起始混合物具有已提及之高品質，故足以使燒結步驟在 800°C 與 850°C 之間的溫度下進行。 820°C 與 850°C 之間的溫度範圍尤其較佳。與使用 Li_2CO_3 及 TiO_2 作為起始物質來製備鋰鈦尖晶石之習知方法相比，在該習知方法中需要燒結溫度 $\geq 900^\circ\text{C}$ ，本發明之燒結溫度因此可顯著降低，此使得能量與成本得到節省。另外，所用容器之腐蝕風險亦由此降低。

根據本發明獲得之鋰鈦尖晶石的主要粒子通常具有 390-500 nm 之直徑。此意謂可根據該方法製造具有極小粒徑之鋰鈦尖晶石，此意謂含有本發明之鈦酸鋰材料的陽極中之負荷容量將會特別高。另外，該種陽極具有高循環穩定性。

較佳用於本發明方法中之燒結步驟的持續時間在 12 小時與 18 小時之間，尤其在 15 小時與 17 小時之間。在該種燒結步驟之範圍內顯示可獲得純相鋰鈦尖晶石。

本發明之術語「純相」或「純相鈦酸鋰尖晶石」意謂藉助於 XRD 量測在常用量測精度限度內在最終產物中不能偵測出金紅石相。換言之，本發明之鈦酸鋰尖晶石在該較佳具體實例中不含金紅石。

如已提及，在本發明較佳具體實例之方法中可獲得所述小粒徑，而無需另外細緻研磨起始產物或最終產物。然而，可能需要藉助於短暫研磨製程來粉碎主要粒子呈現之任何聚集物，諸如可例如用球磨機來進行。由此可省去根據製造微細之鋰鈦尖晶石的現有技術所需之方法步驟，從而節省時間與成本。當然，所獲得之產物亦可研磨得甚至更微細，此將為特定用途所需。使用熟習此項技術者本身已知之方法進行研磨製程。

根據本發明製備之摻雜型或非摻雜型鈦酸鋰尖晶石較佳用作可充電鋰離子電池中之陽極材料。

因此，本發明亦關於一種包含陽極與陰極外加電解質之可充電鋰離子電池，其中該陽極含有根據本發明製備之鈦酸鋰尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。

本發明之陽極在 20 C 之速率下具有大於 150 Ah/kg 之比充電/放電容量。

【實施方式】

本發明參照圖及實施例更詳細描述如下，然而該等圖及實施例不應視為限制。

圖 1 顯示當進行本發明之方法時可使用之裝置的示意性橫截面圖。

該裝置包含具有內壁 1a 之容器 1。該容器基本上為旋轉對稱。

長方形元件 2 位於該容器 1 內，此處為一棒狀元件，其具有指向該容器 1 內壁 1a 之第一末端 2a 以及第二末端 2b。該長方形元件 2 可以該第二末端 2b 固定於例如固定軸 3。該長方形元件 2 以此方式在該容器圍繞其軸 3 旋轉期間保持固定不動。

該長方形元件 2 指向容器壁 1a 之第一末端 2a 可具備包頭 2c，其具有一凸起表面，例如半球狀表面以便於引入待混合之材料顆粒，此處為 Li_2CO_3 及 TiO_2 。該包頭 2c 或該第一末端 2a 連同該外殼內壁 1a 之最接近部分界定具有厚度 d 之間隙，在該容器 1 旋轉時在該間隙內起始物質受到各種力，尤其剪切力及摩擦力。

若該容器圍繞該軸 3 旋轉，則起始物質被離心力壓向該容器之內壁 1a。在該長方形元件 2 之（固定）第一末端 2a 之層面上，材料被間隙區域中存在之力混合及粉碎。應注意，雖然圖中僅顯示單個長方形元件 2，但可存在若干該等元件，其例如徑向且圍繞該軸 3 以相等距離排列。

可存在冷卻裝置（未圖示）以冷卻該容器 1 之外壁及/或該長方形元件 2 或其一部分（例如該包頭 2c），或去除在本發明之方法期間產生之熱量。

實施例

1. 製備 Li_2CO_3 及 TiO_2 之混合物

a) 將 218.97 g TiO_2 及 82.68 g（空氣噴射研磨） Li_2CO_3

引入上述類型之裝置中。該裝置為具有 1.2 L 有效容量（相當於約 600 g 至 700 g 上文列舉之材料組成物）之 Hosokawa Alpine AMS 室實驗室型設備。定子（相當於長方形元件）與該容器內壁之間的距離為 3 mm。在 1 kW 功率消耗下不加冷卻處理約 440 g 上述起始物質之組成物 1 小時。該定子中之溫度升高至高達 75°C。隨後在 850°C 下燒結由此獲得之混合物 17 小時。獲得高純度 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。

另一方面，對具有相同起始物質之比較產物進行習知混合。為此使用「Lödige」型混合器。此處在 950°C 下進行燒結 12 小時。未獲得高純度 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。

在各種情況下，以由此製備之 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 製造陽極且測試其循環穩定性。結果可見於圖 2a（根據本發明製備之產物）及 2b（根據現有技術製備之比較產物）中。由此可見，根據本發明製備之產物在 C 速率（1C）下達到的比充電/放電容量高達 160 Ah/kg，相比之下根據現有技術製備之 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 之值為至多 110 Ah/kg。

b) 在具有 0.5 L 有效容量（相當於約 300 g 上文列舉之材料組成物）之 Hosokawa Alpine Nobilta 型裝置中對相同起始物質之混合物進行本發明之方法。同樣在此情況下，刀片（長方形元件）與容器壁之間的距離為 3 mm。在該方法中冷卻外殼之外部夾套。由此可在高達 50 Hz 之旋轉速率下處理持續 5 分鐘後使產物溫度保持在 75°C 以下。旋轉速率隨後在 10 Hz 與 50 Hz 之間變化且處理持續時間在 5 分鐘與 15 分鐘之間變化。

圖 3a 及 3b 顯示根據本發明各在 30 Hz 之旋轉頻率下處理 10 分鐘製備之 Li_2CO_3 及 TiO_2 之混合物的 REM 照片。將圖 3a 之混合物引入先前所用已發熱之設備中且將圖 3b 之混合物引入冷設備中。在處理結束時，產物溫度在圖 3a 之情況下為 63°C 且在圖 3b 之情況下為 35°C 。

可見，圖 3b 之樣品形成更均勻之影像，但兩種樣品皆顯示出比在 Lödige 混合器中經現有技術處理之比較樣品大得多的均質性。

因此，兩種起始物質之更佳分佈可見於根據本發明之方法製備之混合物的情況下。另外，銳鈦礦顆粒之間的相互作用減弱且同時銳鈦礦與 Li_2CO_3 之間的相互作用增強。然而，若產物溫度過高，則該效果逆轉且銳鈦礦之聚集再次增加，但無融合發生。

隨後在不同溫度下燒結由此製備之混合物 15 小時。在 800°C 下燒結的情況下，不存在高純度樣品。然而，根據本發明之方法在 30 Hz 下處理 10 分鐘之樣品顯示僅最小微量之雜質。在 850°C 下燒結的情況下，僅根據本發明製造之樣品獲得高純度產物。在 820°C 下燒結的情況下，幾乎在 20 Hz 下處理之情況的全部時段均獲得高純度鋰鈦尖晶石。在以 30 Hz 至 40 Hz 之旋轉頻率處理且持續 10 分鐘的情況下獲得最佳結果。

在 30 Hz 下處理 10 分鐘之樣品的 REM 照片展示於圖 4a 至 4d 中。圖 4a 及 4b 以各種放大倍率展示引入冷起始容器中之樣品，且圖 4c 及 4d 展示引入加熱至 63°C 之容器中

之樣品。

在兩種情況中均獲得小於 $1\ \mu\text{m}$ 之主要粒徑，其顯示開孔之二級結構。可見，圖 4c 及 4d 之產物顯示略微較強之融合。

圖 4e 以與圖 4b 及 4d 之彼等放大倍率對應之放大倍率展示根據 WO 02/46109 獲得之比較產物。應注意，該產物之製造伴有混合碳黑（在該方法中，藉由燃燒混合碳黑加速反應）。可見如圖 4a 至 4d 之情況中類似的開孔結構。

此外，以高達 4C 之 C 速率進行電化學負荷容量測試。結果展示於圖 5a 至 5c 中，其中來自冷容器之樣品的特性展示於圖 5a 中且來自熱容器之樣品的特性展示於圖 5b 中。圖 5c 展示比較產物之特性。

可見，由於本發明之處理，鋰鈦尖晶石之比容量明顯增加，且在本發明之具體實例中幾乎達到 $175\ \text{mAh/g}$ 之理論可能值。載流量（current-carrying capacity）亦明顯增加。由此證實考慮經由本發明方法達成之起始混合物之均質性預期的效果。

與此相比，該比較產物之樣品顯示差得多的值。

2. 製備 Li_2CO_3 、 TiO_2 及碳黑之混合物

將 $168.68\ \text{g TiO}_2$ 、 $66.57\ \text{g Li}_2\text{CO}_3$ 及 $14.75\ \text{g}$ 碳黑引入具有 $1.2\ \text{L}$ 有效容量（相當於約 $600\ \text{g}$ 至 $700\ \text{g}$ 上文列舉之材料組成物）之 Hosokawa Alpine AMS 型裝置中。定子（相當於長方形元件）與容器內壁之間的距離亦為 $3\ \text{mm}$ 。在 $900\ \text{W}$ 功率消耗下不加冷卻處理約 $440\ \text{g}$ 上述起始物質之組

成物 1/2 小時。定子中之溫度升至高達 75°C。

圖 6a 展示由此獲得之混合物的 REM 照片，而圖 6b 以相同放大倍率顯示根據現有技術之方法在 Lödige 混合器中製造之相同起始物質的混合物。在圖 6a 中可見極為均勻之充分混合。與此相反，在現有技術之比較產物之情況下，圖 6b 可見銳鈦礦顆粒之明顯聚集以及不太充分之混合。

【圖式簡單說明】

圖 1 當進行本發明之方法時可使用之裝置；

圖 2a-2b 根據本發明之方法製備之 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 作為陽極材料及根據現有技術方法製備之 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 作為陽極材料之循環穩定性的圖；

圖 3a-3c 根據本發明以不同容器溫度製備之 Li_2CO_3 及 TiO_2 的混合物以及根據現有技術製備之類似混合物的 REM 照片；

圖 4a-4e 根據本發明在具有或不具有容器冷卻之情況下製備之鋰鈦尖晶石以及根據現有技術方法製備之比較產物的 REM 照片；

圖 5a-5c 根據本發明方法製備之 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 作為陽極材料及根據現有技術方法製備之 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 作為陽極材料之循環穩定性的圖；

圖 6a-6b 根據本發明製備之 Li_2CO_3 、 TiO_2 及碳黑的混合物以及根據現有技術製備之類似混合物的 REM 照片。

【主要元件符號說明】

1：容器

1a：內壁

2：長方形元件

2a：第一末端

2b：第二末端

2c：包頭

3：固定軸

d：間隙厚度

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：99135023: C.1G >3/04 (2006.01)

※申請日：99.10.14 ※IPC 分類：H01M 4/85 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文) 4/31 (2006.01)

用於製備微細之鋰鈦尖晶石之方法及其用途

Process for the preparation of finely dispersed lithium titanium spinels and their use

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種製備用於製造鋰鈦尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 之混合物的方法，其具有在容器(1)中混合 Li_2CO_3 及 TiO_2 之步驟，在該容器中至少一個具有第一末端(2a)及第二末端(2b)之長方形元件(2)經配置以使得該第一末端(2a)指向該容器(1)之內壁(1a)且與該內壁(1a)相隔距離d，其中該混合步驟係藉由使該容器(1)旋轉且使該長方形元件(2)保持在其位置，從而在該容器(1)之內壁(1a)與該長方形元件(2)之第一末端(2a)之間發生相對運動來進行，其中該距離d在混合期間保持恆定。另外，本發明係關於一種自藉此獲得之混合物製備鋰鈦尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 之方法及其用作可充電鋰離子電池中之陽極材料的用途。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to a process for the preparation of a mixture for producing lithium titanium spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, having the step of mixing Li_2CO_3 and TiO_2 in a vessel (1) in which at least one oblong element (2) with a first end (2a) and a second end (2b) is arranged such that the first end (2a) points towards an inner wall (1a) of the vessel (1) and is at a distance d from same, wherein the mixing step is carried out by allowing the vessel (1) to rotate and holding the oblong element (2) in its position, with the result that a relative movement takes place between the inner wall (1a) of the vessel (1) and the first end (2a) of the oblong element (2), wherein the distance d is kept constant during mixing. In addition, the invention relates to a process for the preparation of lithium titanium spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ from a thus-obtained mixture and its use as anode material in rechargeable lithium-ion batteries.

七、申請專利範圍：

1.一種製備用於製造鋰鈦尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 之混合物的方法，其包括在容器（1）中混合鋰化合物及 TiO_2 之步驟，在該容器（1）中至少一個具有第一末端（2a）及第二末端（2b）之長方形元件（2）經配置以使得該第一末端（2a）指向該容器（1）之內壁（1a）且與該內壁（1a）相隔距離 d ，其中該混合步驟係藉由使該容器（1）旋轉且使該長方形元件（2）保持在其位置，從而在該容器（1）之該內壁（1a）與該長方形元件（2）之該第一末端（2a）之間發生相對運動來進行，其中該距離 d 在混合期間保持恆定。

2.如申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵在於該容器（1）之該旋轉以約 20 Hz 與約 60 Hz 之間的旋轉頻率進行。

3.如申請專利範圍第 2 項之方法，其特徵在於該容器之該旋轉以約 20 Hz 與約 40 Hz 之間的旋轉頻率進行。

4.如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項之方法，其特徵在於該混合步驟進行的時間約 5 分鐘與約 60 分鐘之間。

5.如申請專利範圍第 4 項之方法，其特徵在於該混合步驟進行的時間約 5 分鐘與約 15 分鐘之間。

6.如申請專利範圍第 1 項及第 2 項中任一項之方法，其特徵在於該容器（1）及/或該長方形元件（2）之溫度在混合期間保持在 50°C 或 50°C 以下。

7.如申請專利範圍第 6 項之方法，其特徵在於該容器（1）及/或該長方形元件（2）之該溫度在混合期間保持在

35°C 或 35°C 以下。

8.如申請專利範圍第 1 項及第 2 項中任一項之方法，其特徵在於該距離 d 保持在 2 mm 與 5 mm 之間。

9.如申請專利範圍第 1 項及第 2 項中任一項之方法，其特徵在於該混合步驟包含混合鋰化合物、 TiO_2 及含碳化合物。

10.如申請專利範圍第 9 項之方法，其中在該混合步驟中進一步添加金屬化合物。

11.一種藉由如申請專利範圍第 1 項至第 10 項中任一項之方法所獲得之混合物，其中該混合物顯示 $1\ \mu\text{m}$ 或更小之主要粒徑。

12.一種製備鋰鈦尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 之方法，其包含燒結如申請專利範圍第 11 項之混合物的步驟。

13.如申請專利範圍第 12 項之方法，其特徵在於該燒結步驟在 800°C 與 850°C 之間的溫度下進行。

14.如申請專利範圍第 13 項之方法，其特徵在於該燒結步驟在 800°C 與 820°C 之間的溫度下進行。

15.如申請專利範圍第 12 項至第 14 項中任一項之方法，其特徵在於該燒結步驟進行的時間在 12 小時與 18 小時之間。

16.一種根據如申請專利範圍第 12 項至第 15 項中任一項之方法製備之鋰鈦尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的用途，其係用作可重複使用之鋰離子電池的陽極材料。

17.一種可充電鋰離子電池，其包含陽極、陰極加上電

解質，其中該陽極含有根據如申請專利範圍第 12 項至第 15 項中任一項之方法製備之鈦酸鋰尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。

八、圖式：

(如次頁)

解質，其中該陽極含有根據如申請專利範圍第 12 項至第 15 項中任一項之方法製備之鈦酸鋰尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。

八、圖式：

(如次頁)

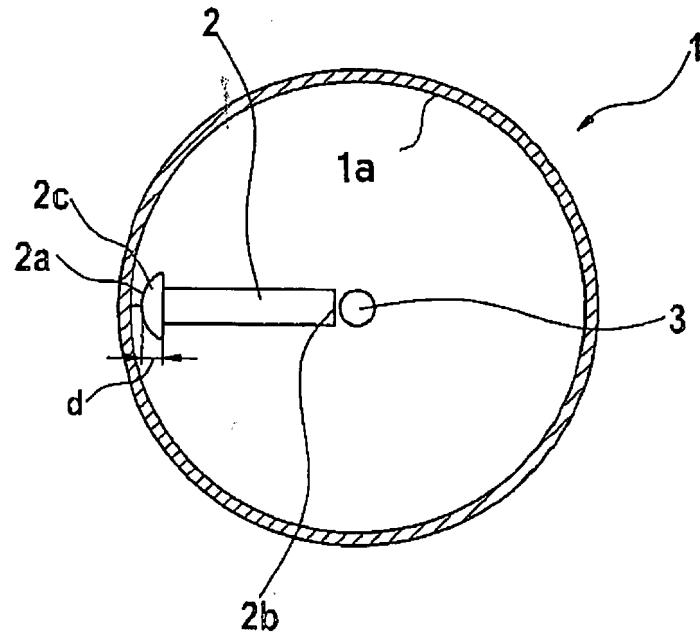


圖 1

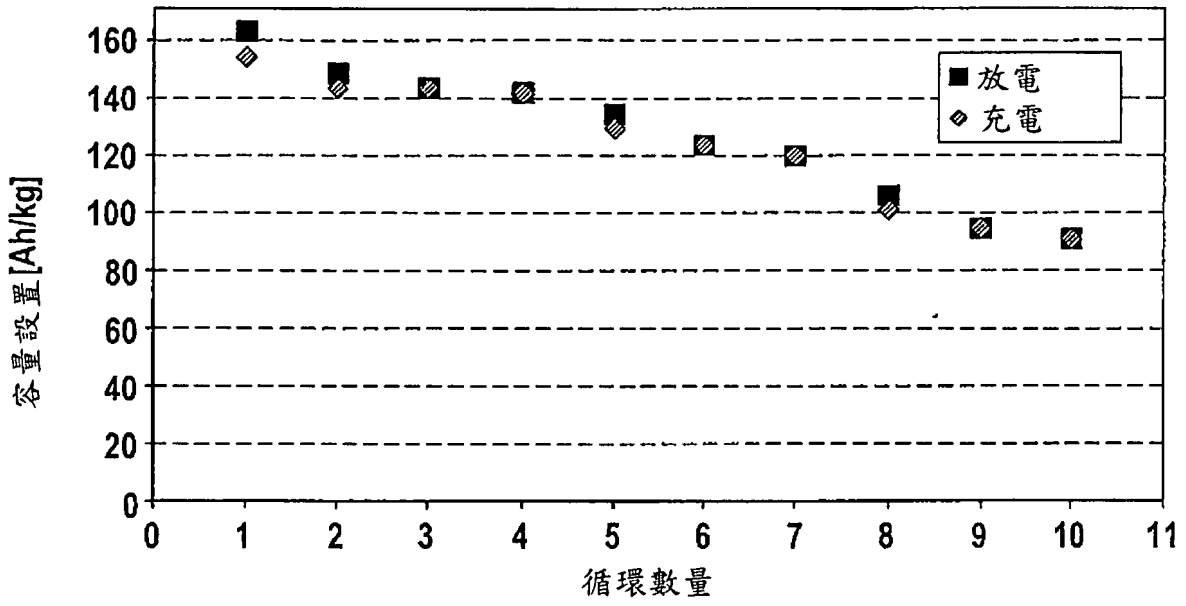


圖2a

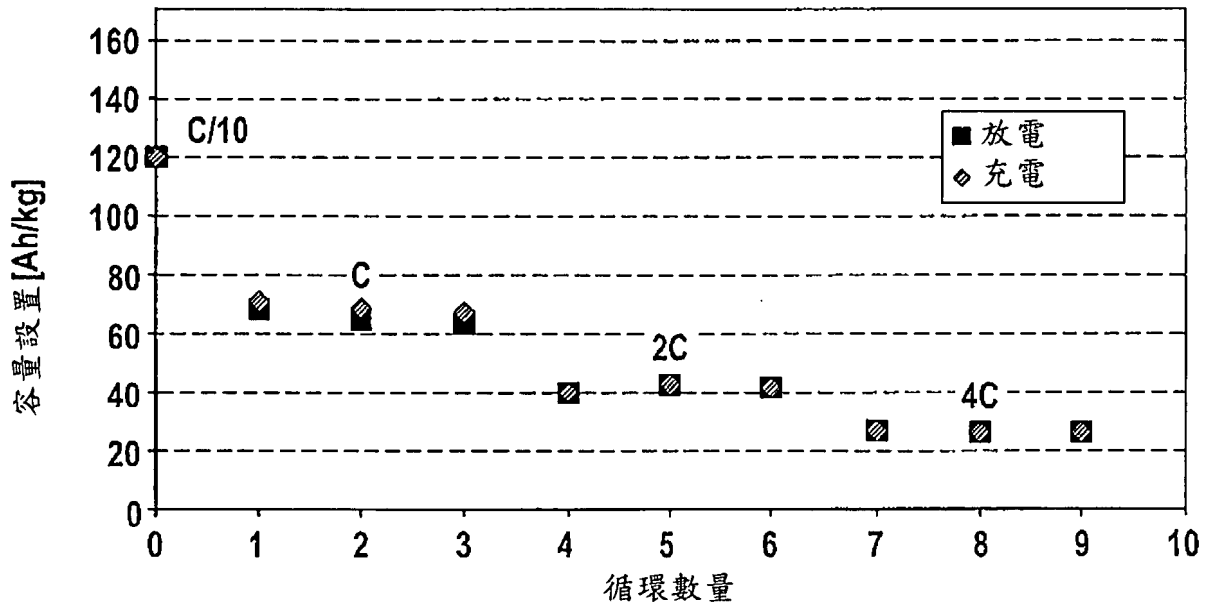


圖2b

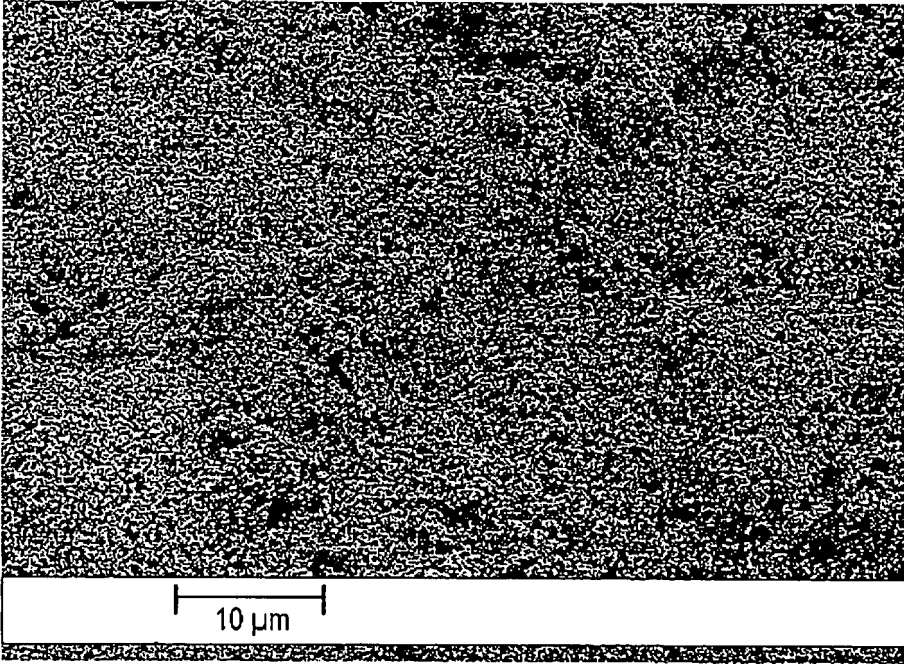


圖 3a

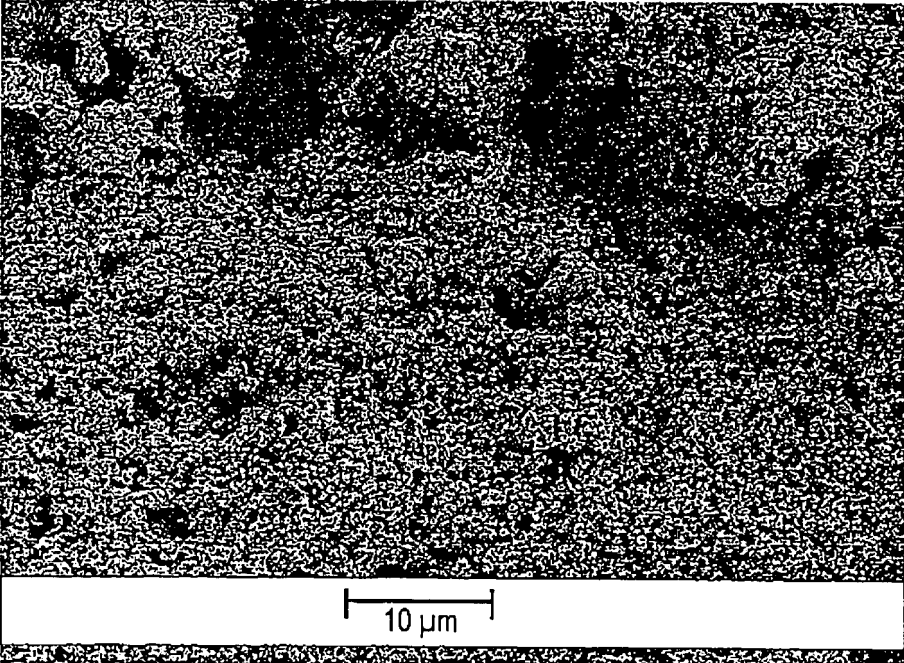


圖 3b

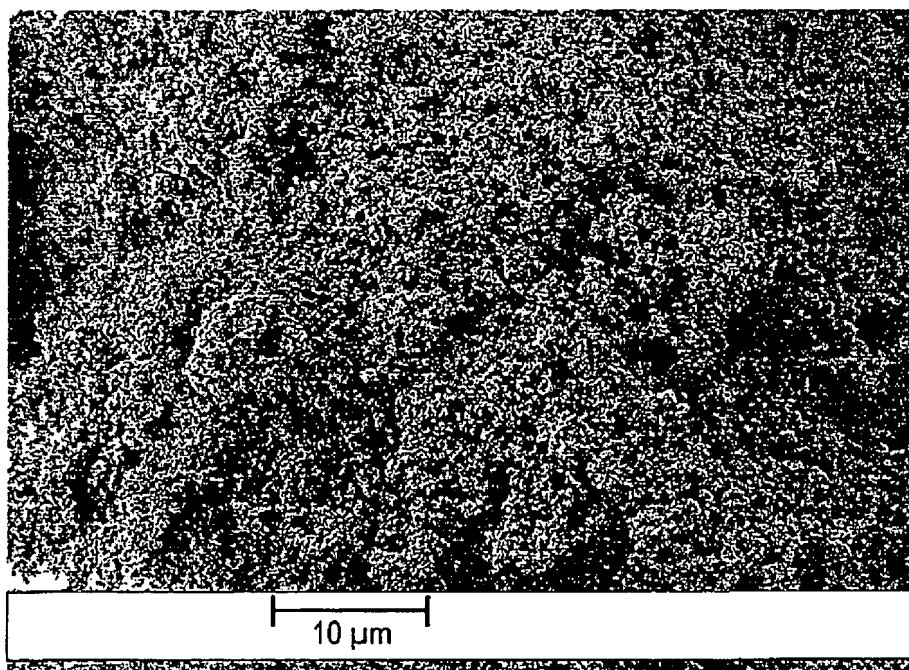


圖 3c

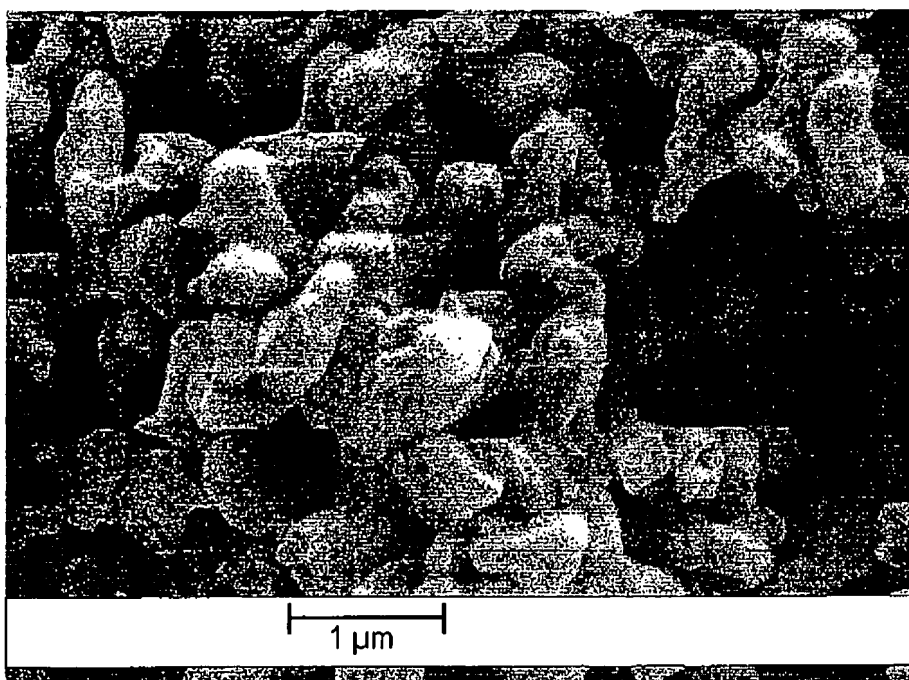


圖 4a

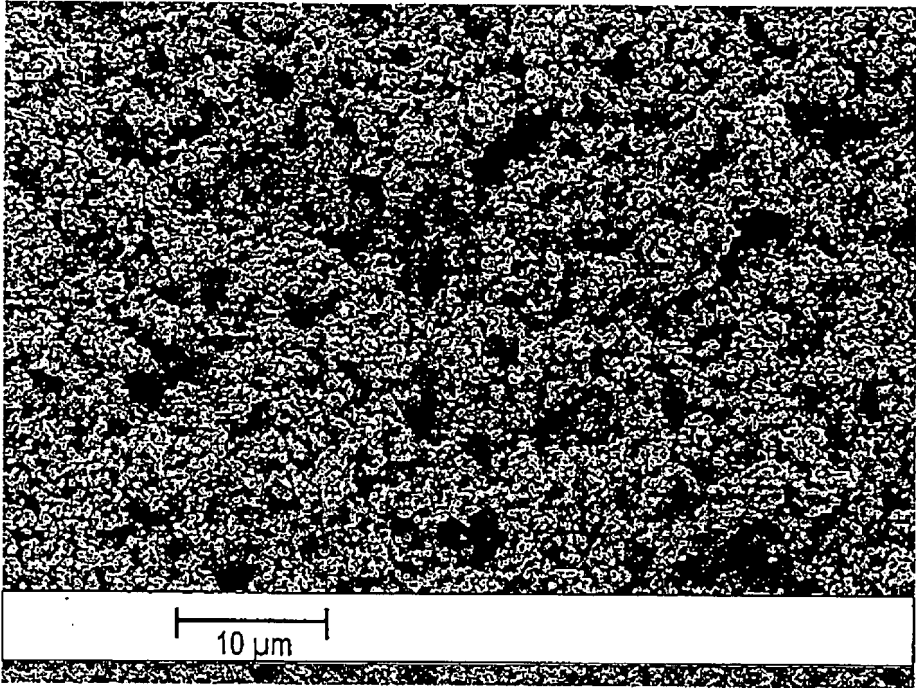


圖 4b

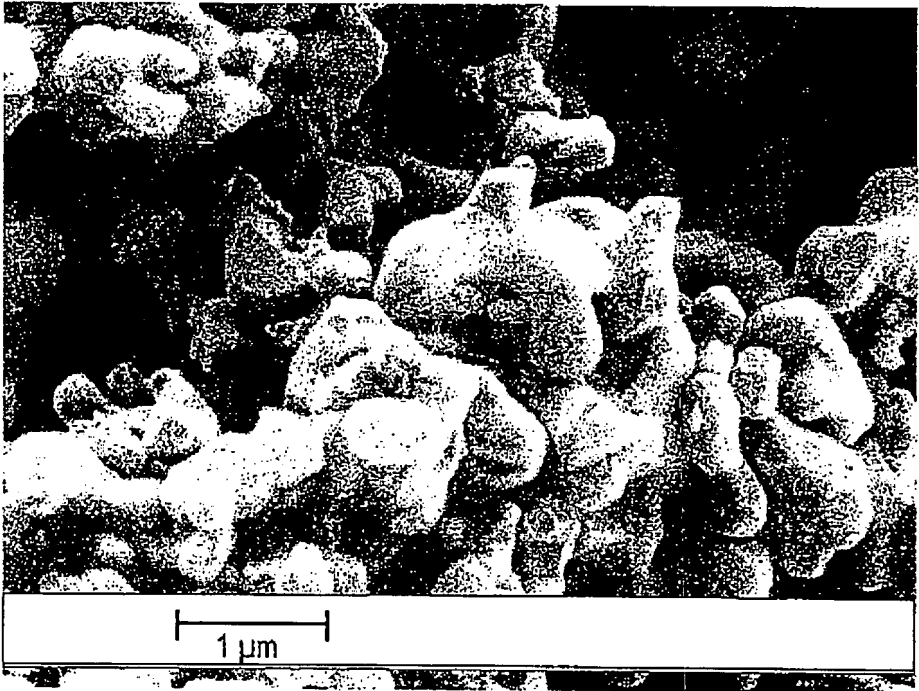


圖 4c

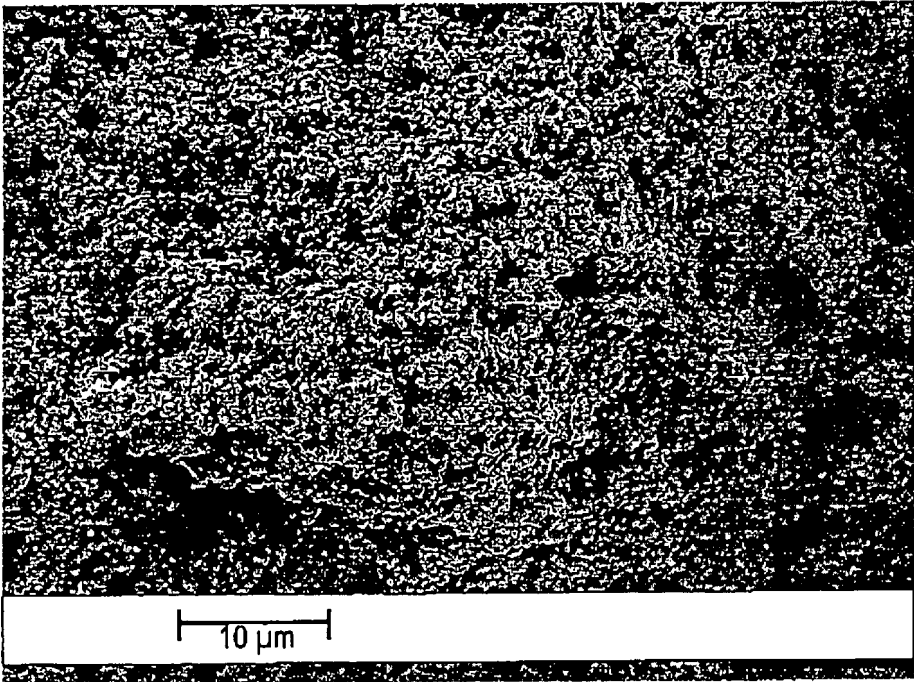


圖 4d

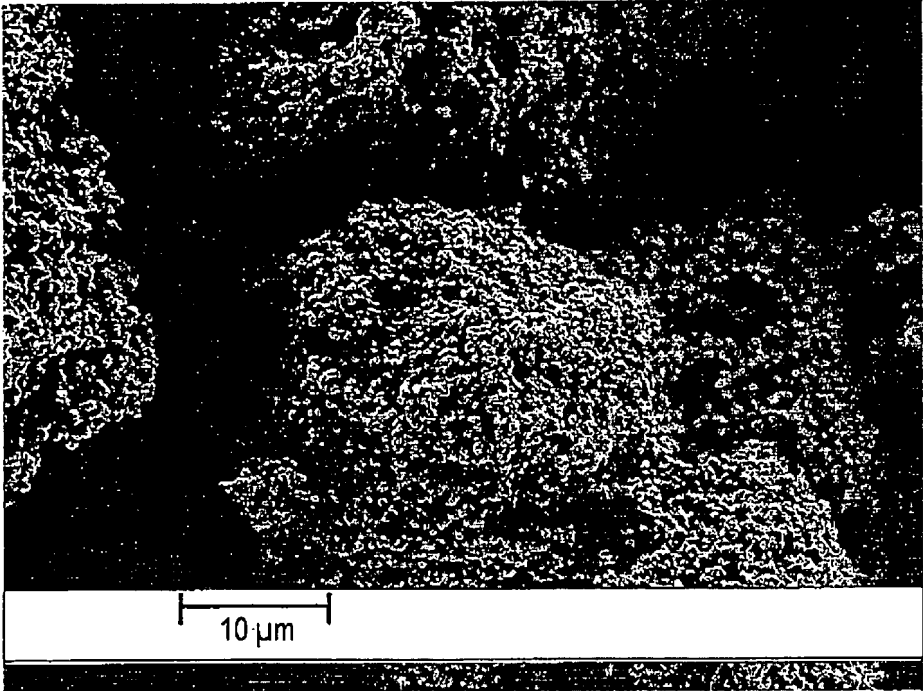


圖 4e

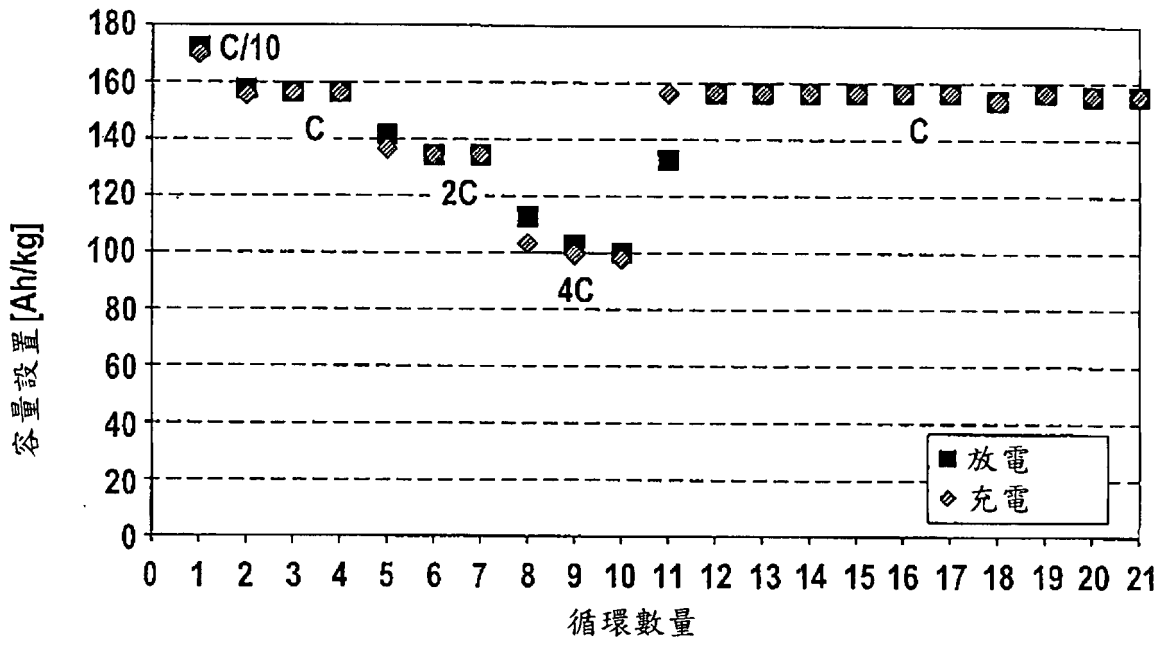


圖 5a

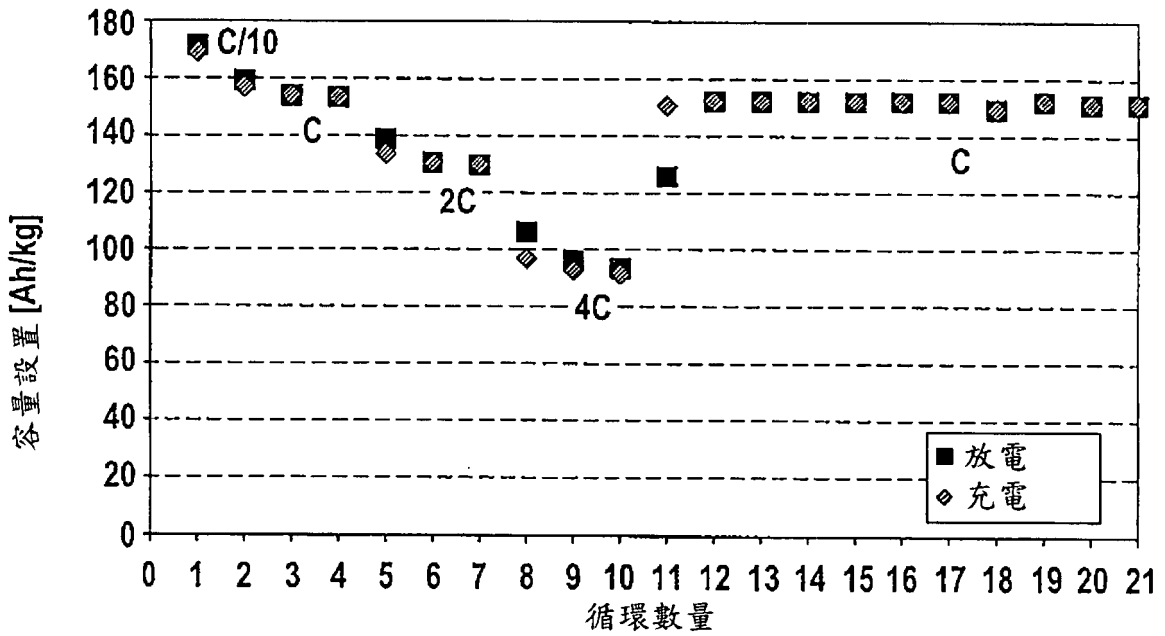


圖 5b

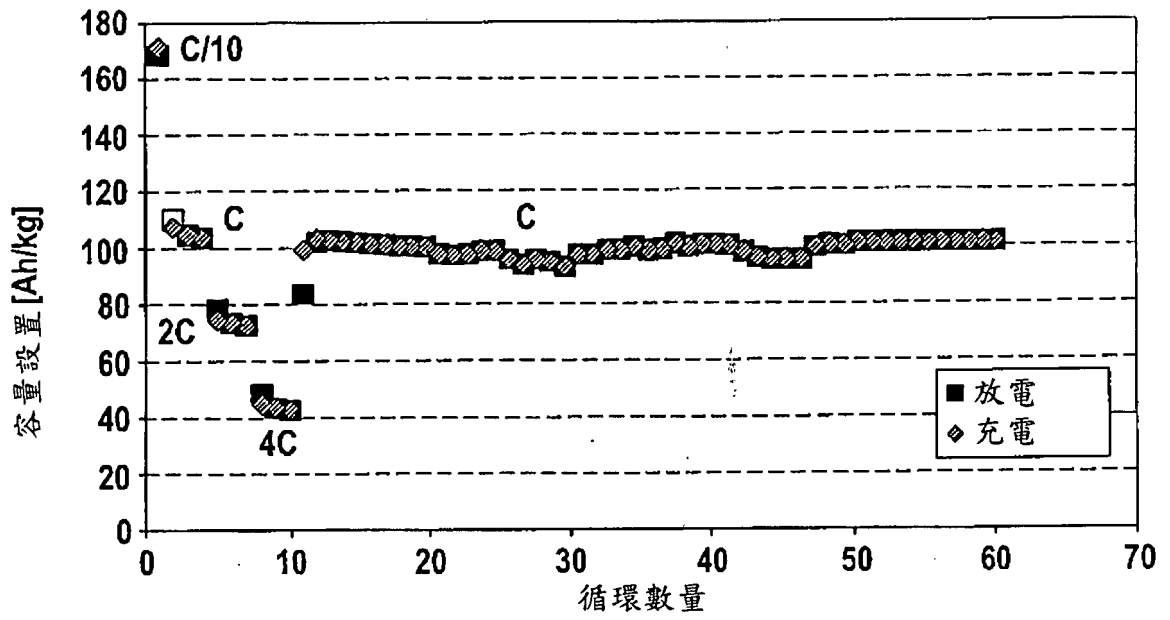


圖 5c

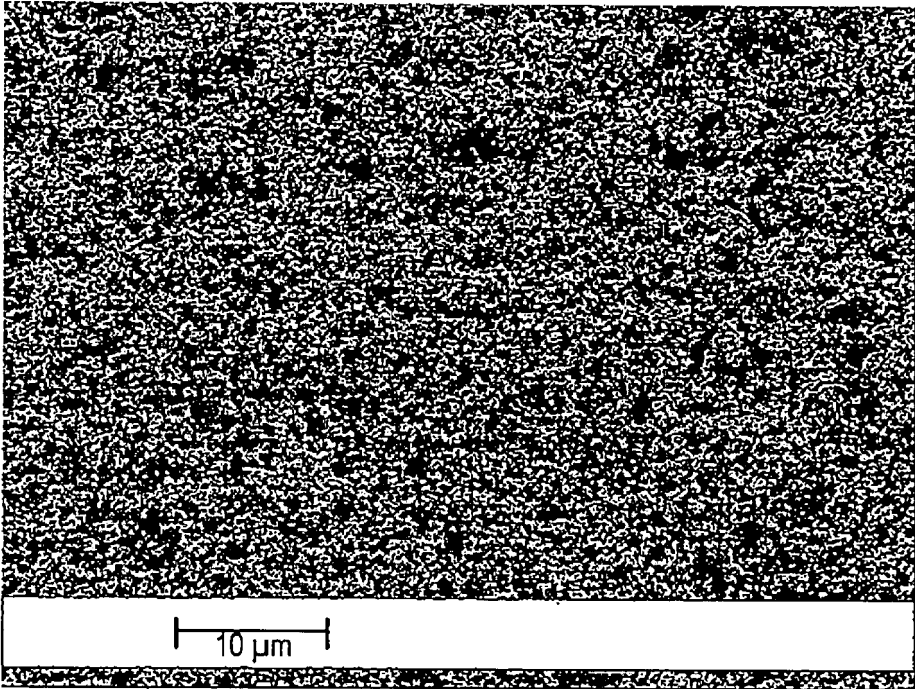


圖 6a

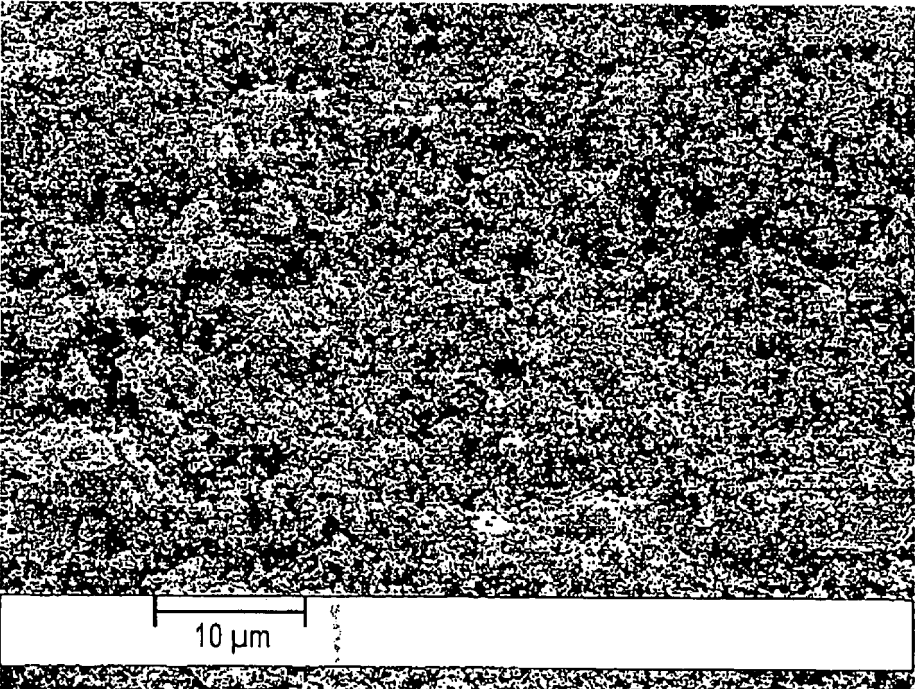


圖 6b

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：

1：容器

1a：內壁

2：長方形元件

2a：第一末端

2b：第二末端

2c：包頭

3：固定軸

d：間隙厚度

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