

公告本

申請日期	P1. 6. 25
案 號	P1113881
類 別	H01M 10/02

A4
C4

557593

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	以噴霧燃燒法製備鋰離子二次電池正極材料
	英 文	
二、發明 人	姓 名	吳溪煌、林永仁、楊木榮、劉文仁、陳怡互
	國 籍	中華民國
	住、居所	台北市北投區大屯路 30 號 3F 台北市大安區建國南路一段 307 巷 4 號 10F 之 1 台中縣清水鎮新興路 98-22 號 高雄市三民區正興路 163 巷 10-1 號 2F 基隆市中和路 139-83 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	大同股份有限公司
	國 籍	中華民國
	住、居所 (事務所)	台北市中山北路 3 段 22 號
	代 表 人 姓 名	林挺生

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期：

案號：

，☐有 ☒無主張優先權

無

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明 (/)

【本發明之領域】

本發明係關於一種以噴霧燃燒法製備鋰離子二次電池正極材料，尤指一種製作適用於可充電式鋰電池之正電極材料之方法，包括應用於手機、筆記型電腦、隨身聽及其他使用充電式鋰電池之技術領域。

【本發明之背景】

含鋰的複合金屬氧化物經常作為鋰離子二次電池的正極材料，如鋰鈷、鋰錳或鋰鎳複合金屬氧化物，目前以鋰鈷氧化物為商業應用的主流。然而近幾年來，鋰錳氧化物尖晶石的製備的相關研究愈益盛行，主要是因鋰錳氧化物具有成本低、安全及環保等優點，已被公認為可取代鋰鈷氧化物，作為鋰離子二次電池商業生產用的正極材料，而其研究方向主要在於利用不同的合成方法和取代物，來找尋具有最佳化學及結晶結構之鋰錳氧化物。然而，不管使用任何方式，合成程序、製程條件及其熱處理過程，皆對鋰錳氧化物的電化學性質有高度影響。

一般是以傳統的固態反應法來製備尖晶石相鋰錳氧化物，但此法易有其他結晶相生成、晶型不規則、顆粒大且粒徑大小分佈範圍廣、結構不穩定和熱處理時間過長(超過24小時)等缺點。至於溼式化學製程，如凝膠法、共沈法或是Pechini製程，雖然可以較低的熱處理溫度即可得到細微的氧化物粉末，但在合成時需要繁雜的步驟來合成其前驅物，後續又必須對前驅物進行煅燒的程序，製作過

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明 (2)

程複雜且費時，而且亦無法確保產物為單一結晶相的均質材料，往往會有難以預測的副產物產生。

噴霧乾燥法已被廣泛地用來製造質地細緻的陶瓷粉末，其顆粒為幾個微米(μm)至幾十微米的空心粉粒，而此種粉粒粒徑過大，且其空心結構會影響電池特性，並不適合作為鋰離子二次電池的正極材料。

發明人爰因於此，本於積極發明之精神，亟思一種可以解決上述問題之「以噴霧燃燒法製備鋰離子二次電池正極材料」，幾經研究實驗終至完成此項嘉惠世人之發明。

【本發明之概述】

本發明之主要目的係在提供一種以噴霧燃燒法製備鋰離子二次電池正極材料，俾能簡易且快速地製造出顆粒細微、適用於電池正極的鋰錳氧化物粉末。

本發明為一種如下通式 (I) 之二次電池正極材料之製造方法，



其中 Li 係為鋰，Mn 係為錳，M 係為鋁、鈷、鉻、鐵或鎳， $0 \leq x \leq 0.4$ ， $0 \leq y \leq 0.2$ ；其包含下述步驟：首先取鋰鹽、錳鹽、M 鹽與有機多質子酸溶於水中，以形成一起始溶液，其中，鋰鹽中所含鋰離子之莫耳數：錳鹽中所含錳離子之莫耳數：M 鹽中所含 M 離子之莫耳數 $= (1+x):(2-y):y$ ；之後將該起始溶液注入一噴霧燃燒反應器內之噴霧腔體中，以生成一粉末，同時調整該起始溶液

五、發明說明 (3)

之流速，使該噴霧腔體之出口溫度介於 $150^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ ，最後再將該粉末進行熱處理即可。

本發明二次電池正極材料之製作方法，所使用之鋰鹽並無特殊之限制，例如可以是鋰之硝酸鹽、氯化物、氫氧化物、碳酸鹽、或醋酸鹽；錳鹽亦無特殊之限制，例如可以是錳之硝酸鹽、氯化物、氫氧化物、碳酸鹽、或醋酸鹽；而 M 鹽係指鋁、鈷、鉻、鐵或鎳之鹽類，例如可以是鋁、鈷、鉻、鐵或鎳之硝酸鹽、氯化物、氫氧化物、碳酸鹽、或醋酸鹽。本發明所使用之有機多質子酸係指乙酸、丙酸、丁酸或檸檬酸，一般而言，有機多質子酸之莫耳數與鋰鹽中所含鋰離子莫耳數之比係介於 1:1 至 5:1 之間，以利於生成結晶相良好之正極材料，較佳的有機多質子酸之莫耳數與鋰鹽中所含鋰離子莫耳數之比係介於 1:1 至 3:1 之間。本發明中後續之熱處理溫度係介於 $600^{\circ}\text{C}\sim 900^{\circ}\text{C}$ 之間，熱處理時間係介於 1 小時至 8 小時之間。關於熱處理之步驟與條件，非本發明之重點，且為熟悉此項技藝之人士所習之，於此不再一一贅述。

【圖式簡單說明】

第1圖係本發明之噴霧燃燒裝置示意圖。

第2圖係本發明所合成之 LiMn_2O_4 未經熱處理之 XRD 分析圖。

第3圖係本發明所合成之 LiMn_2O_4 經 800°C 熱處理 4 小時之 XRD 分析圖。

五、發明說明 (4)

第4圖係本發明所合成之 LiMn_2O_4 經 800°C 熱處理8小時之XRD分析圖。

第5圖係固態反應法、Pechini法、共沈澱法與本發明之噴霧燃燒法所合成之 LiMn_2O_4 分別組裝成測試電池所作之充放電測試結果比較圖。

【圖號說明】

1	噴霧燃燒裝置	10	進料	11	空氣過濾器
12	加熱元件	13	霧化器	14	壓力計
15	流量計	16	霧滴	17	空氣
20	噴霧腔體	21	入口溫度計	22	出口溫度計
30	旋風器	31	排氣元件	32	收集瓶

【較佳具體實施例之詳細說明】

本發明為一種以噴霧燃燒法製備如下通式(I)之二次電池正極材料之製造方法，



其中 Li 係為鋰，Mn 係為錳，M 係為鋁、鈷、鉻、鐵或鎳； $0 \leq x \leq 0.4$ ， $0 \leq y \leq 0.2$ ；其步驟如下：首先取鋰鹽、錳鹽、M 鹽與有機多質子酸溶於水中，以形成一起始溶液，其中，鋰鹽中所含鋰離子之莫耳數：錳鹽中所含錳離子之莫耳數：M 鹽中所含 M 離子之莫耳數 $= (1+x):(2-y):y$ ；本發明所使用之有機多質子酸係指乙酸、丙酸、丁酸及檸檬酸，一般而言，有機多質子酸之莫耳數與鋰鹽中

五、發明說明 (5)

所含鋰離子莫耳數之比係介於 1:1 至 5:1 之間，以利於生成結晶相良好之正極材料，較佳的有機多質子酸之莫耳數與鋰鹽中所含鋰離子莫耳數之比係介於 1:1 至 3:1 之間。之後將該起始溶液注入一噴霧燃燒反應器內之噴霧腔體中，以生成一粉末，同時調整該起始溶液之流速，使該噴霧腔體之出口溫度介於 150°C ~ 200°C ；最後再將該粉末收集進行熱處理即可，熱處理溫度係介於 600°C ~ 900°C 之間，熱處理時間係介於 1 小時至 8 小時之間。

本發明之正極材料使用在鋰離子二次電池時，可組裝成任一型式之電池，來測試其電能特性，其方法為將本發明之正極材料塗佈於鋁箔上作為正極，另以一鋰箔作為負極，以碳酸乙烯酯(ethylene carbonate)與碳酸二乙烯(diethylene carbonate)體積比 1:1 製成的 1M LiPF_6 混合溶液作為電解液。

本發明中所使用之噴霧燃燒裝置、熱處理裝置、各種金屬鹽類以及多質子酸之取得，以及實驗操作為熟悉此項技藝之人士所習知，於此不再贅述。

為能讓 貴審查委員能更瞭解本發明之技術內容，特舉較佳具體實施例說明如下。

實施例

第 1 圖為本發明之噴霧燃燒裝置 1。首先調配進料 10，將硝酸鋰、硝酸錳和檸檬酸溶於水中，使其中之鋰離子、錳離子和檸檬酸濃度分別為 0.10M、0.20M 和 0.167M。空氣 17 經空氣過濾器 11 過濾後，以加熱元件 12

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明 (6)

加熱之，使噴霧腔體20之入口溫度計21為400℃。將進料10送入霧化器13內進行霧化，然後噴進噴霧腔體20中產生霧滴16，其中，霧化器13內之壓力由壓力計14所控制，同時以流量計15調整進料10之流量，使噴霧腔體之出口溫度計22維持在150℃以上。由於霧滴16於噴霧腔體20之滯留時間長，可使原本空心粉體分解成實心且顆粒更小的粉末，而實心結構對於電池充放電特性有改善的效果。之後，此粉末進入旋風器30中會產生自燃，所生成的粉末則進入收集瓶32，故由收集瓶32所收集的粉末已不需再作煅燒處理了，而進入旋風器30之空氣則由排氣元件31排出。

接著，將所收集的粉末置於熱處理爐中，以5℃/min的速率加熱至800℃，且分別維持4及8小時，最後以1℃/min的緩慢速率將其冷卻至室溫。所得鋰錳氧化物以CuK α x-ray繞射圖譜測試其晶型結構，分別得第2、3及4圖。由第2圖可發現，本發明的粉末未經熱處理即具有結晶度，且由第3及4圖判斷，本發明的粉末僅需熱處理4小時，即具有非常完整的結晶相。

比較例1

以傳統的固態反應法製作LiMn₂O₄。將Li₂CO₃和Mn(CH₃COO)₂依莫耳比1:4取量置於研鉢中磨碎混合，加入適量乙醇，經過24小時以上的球磨混合，再將液體烘乾去除。之後，先在350℃煅燒6小時，接著在600℃煅燒

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明 (7)

6小時；隨後以800℃熱處理72小時，再以爐冷方式降溫至室溫即得產物。

比較例2

以共沈澱法製作 LiMn_2O_4 。將Li和Mn的醋酸鹽或其它可溶於水的其他鹽類，依離子比 $\text{Li}:\text{Mn}=1:2$ 的比例取適量之鹽類溶於去離子水中並混合均勻，再慢慢加入氨水以調整此溶液之pH值，使介於6.5~7.5之間。將此溶液加熱至70~80℃，同時攪拌之使其水分蒸發。將得到之粉末置於300℃煅燒6小時，接著於800℃空氣中進行10小時熱處理，即可得 LiMn_2O_4 尖晶石相粉末。

比較例3

以Pechini法製作 LiMn_2O_4 。將硝酸鋰和硝酸錳以莫耳比1:2，加上等份量檸檬酸分別均勻溶解於去離子水中，攪拌之，將此混合溶液於90℃加熱20分鐘，接著在140℃加熱三小時以產生酯化反應，此溶液轉為黑色黏稠狀；再把溫度提高到180℃，將多餘之乙二醇完全蒸發出來，而剩一有機聚合凝膠。將此有機聚合凝膠於200~300℃空氣中煅燒，然後在600~800℃進行熱處理，以得一微細粉末，最後再以每分鐘1℃的速率緩慢地將產物冷卻至室溫。

將實施例與比較例1-3之產物分別組裝成一鈕釦型式電池，以測試其充放電之比電容量及循環次數的關係，其方法為將上述材料分別塗佈於鋁箔上作為正極，鋰箔作為負極，並以碳酸乙烯(ethylene carbonate)與碳酸二乙烯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明 (8)

(diethylene carbonate) 1 : 1 體積比製成的 1M LiPF_6 混合溶液作為電解液。測試結果請參見第 5 圖，由其各別之比電容量與循環次數之關係可知，使用本發明所合成之鋰錳氧化物作為正極材料之鋰離子二次電池，其比電容量及循環穩定性均優於其他三種方法所合成者。

綜上所陳，本發明無論就目的、手段及功效，在在均顯示其迥異於習知技術之特徵，為「以噴霧燃燒法製備鋰離子二次電池正極材料」之一大突破。惟應注意的是，上述諸多實施例僅係為了便於說明而舉例而已，本發明所主張之權利範圍自應以申請專利範圍所述為準，而非僅限於上述實施例。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

四、中文發明摘要（發明之名稱：以噴霧燃燒法製備鋰離子二次電池正極材料）
 本發明為一種以噴霧燃燒法製備如下通式（I）之二次電池正極材料之製造方法，



其中Li係為鋰，Mn係為錳，M係為鋁、鈷、鉻、鐵或鎳， $0 \leq x \leq 0.4$ ， $0 \leq y \leq 0.2$ ；其步驟如下：首先取鋰鹽、錳鹽、M鹽與有機多質子酸溶於水中，以形成一起始溶液，其中，鋰鹽中所含鋰離子之莫耳數：錳鹽中所含錳離子之莫耳數：M鹽中所含M離子之莫耳數 $= (1+x):(2-y):y$ ；之後將起始溶液注入一噴霧燃燒反應器內之噴霧腔體中，以生成一粉末，同時調整起始溶液之流速，使噴霧腔體之出口溫度介於 $150^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ ，最後將所得粉末進行熱處理。

英文發明摘要（發明之名稱：_____）

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

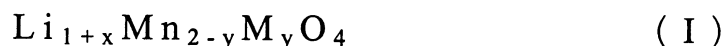
裝

訂

線

六、申請專利範圍

1. 一種如下通式 (I) 之二次電池正極材料之製造方法，



其中 Li 係為鋰；Mn 係為錳；M 係為鋁、鈷、鉻、鐵或鎳； $0 \leq x \leq 0.4$ ， $0 \leq y \leq 0.2$ ；其包括如下步驟：

(A) 取鋰鹽、錳鹽、M 鹽與有機多質子酸溶於水中，以形成一起始溶液，

其中，鋰鹽中所含鋰離子之莫耳數：錳鹽中所含錳離子之莫耳數：M 鹽中所含 M 離子之莫耳數 = $(1+x):(2-y):y$ ；

(B) 將該起始溶液注入一噴霧燃燒反應器內之噴霧腔體中，以生成一粉末，同時調整該起始溶液之流速，使該噴霧腔體之出口溫度介於 $150^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ ；以及

(C) 將該粉末進行熱處理。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之二次電池正極材料之製造方法，其中該鋰鹽係指鋰之硝酸鹽、氯化物、氫氧化物、碳酸鹽、或醋酸鹽。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之二次電池正極材料之製造方法，其中該錳鹽係指錳之硝酸鹽、氯化物、氫氧化物、碳酸鹽或醋酸鹽。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之二次電池正極材料之製造方法，其中該 M 鹽係指鋁、鈷、鉻、鐵或鎳之硝酸鹽、氯化物、氫氧化物、碳酸鹽、或醋酸鹽。

六、申請專利範圍

5. 如申請專利範圍第1項所述之二次電池正極材料之製造方法，其中該有機多質子酸係指乙酸、丙酸、丁酸或檸檬酸。

6. 如申請專利範圍第1項所述之二次電池正極材料之製造方法，其中該有機多質子酸之莫耳數與該鋰鹽中所含鋰離子莫耳數之比係介於1:1至5:1之間。

7. 如申請專利範圍第1項所述之二次電池正極材料之製造方法，其中該有機多質子酸之莫耳數與該鋰鹽中所含鋰離子莫耳數之比係介於1:1至3:1之間。

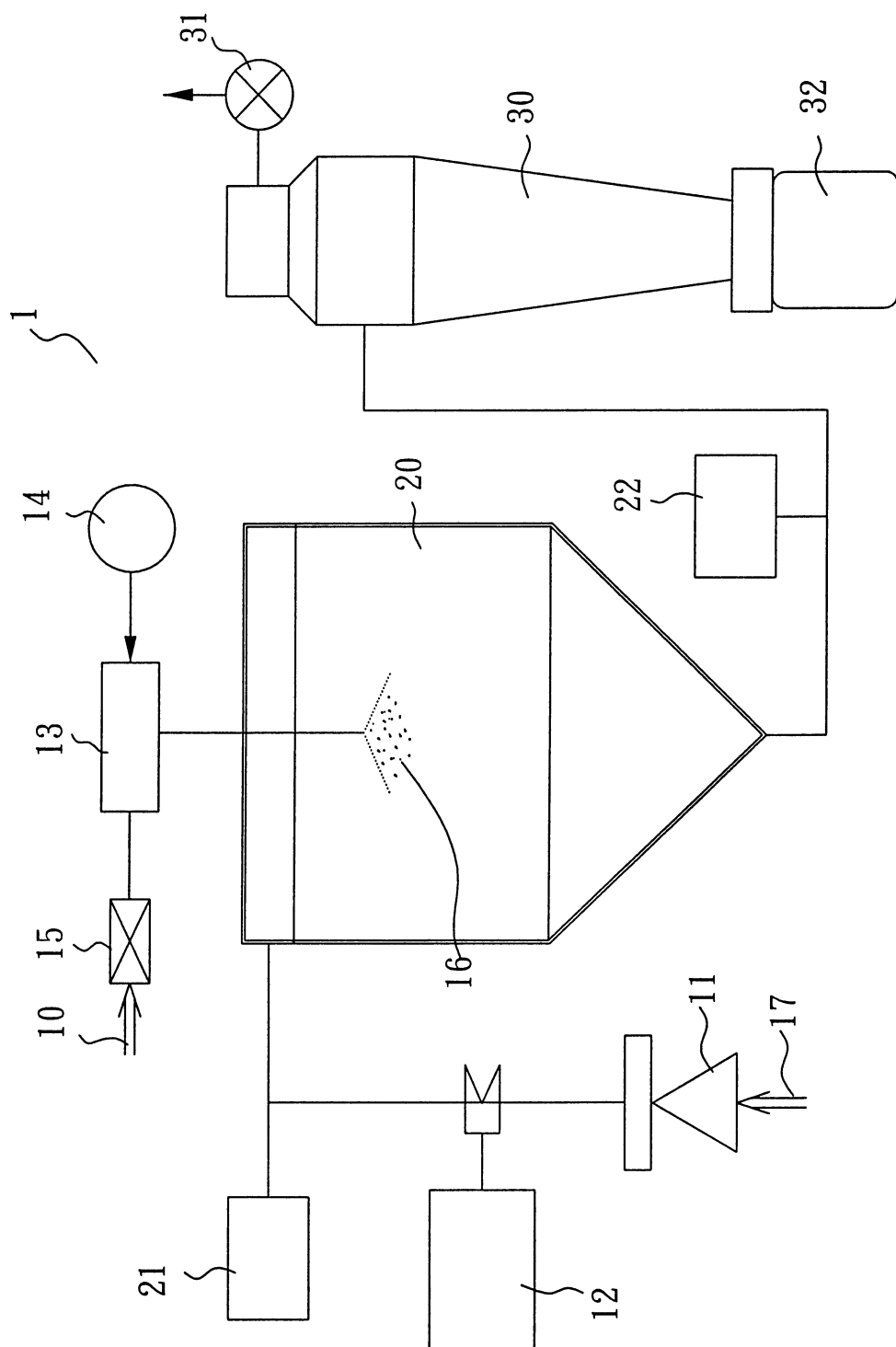
8. 如申請專利範圍第1項所述之二次電池正極材料之製造方法，其中該熱處理溫度係介於600°C~900°C之間。

9. 如申請專利範圍第1項所述之二次電池正極材料之製造方法，其中該熱處理時間係介於1小時至8小時之間。

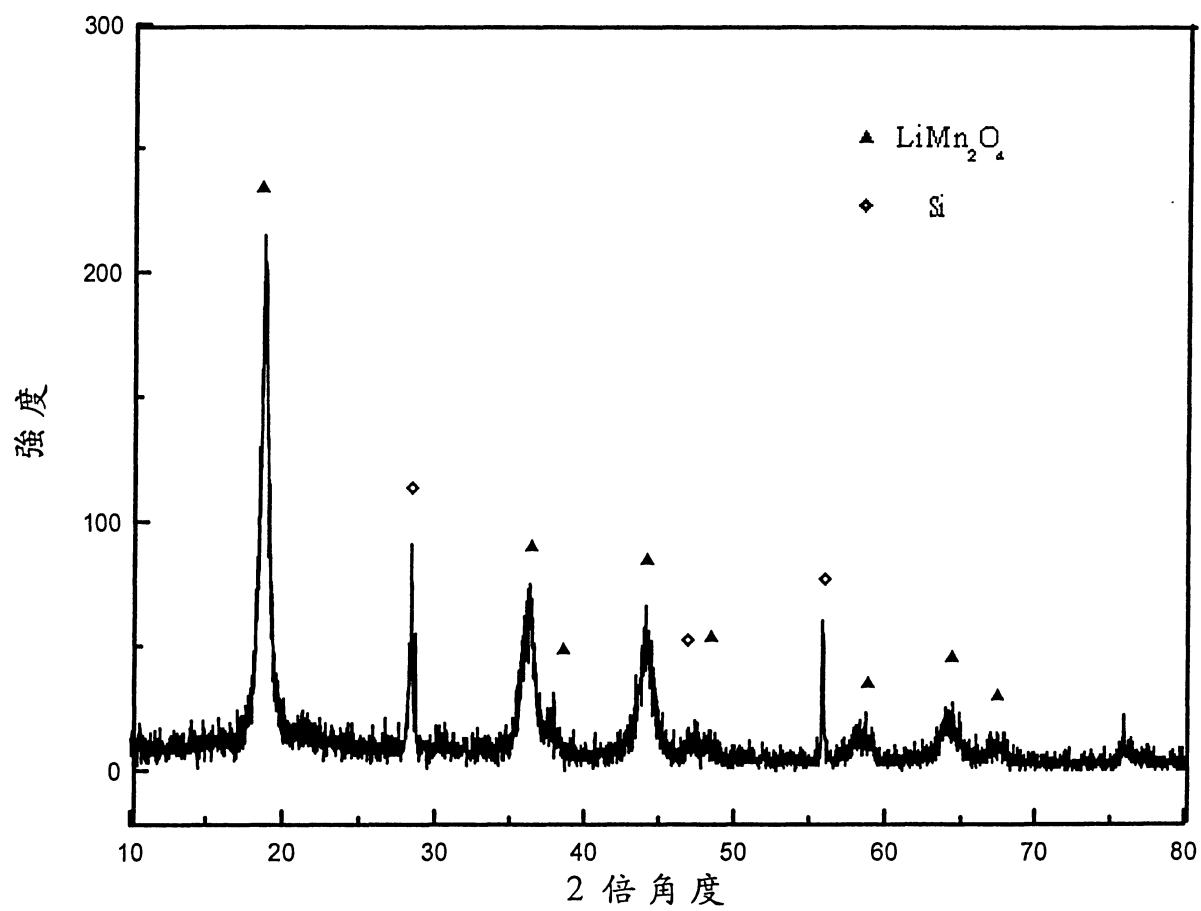
裝

訂

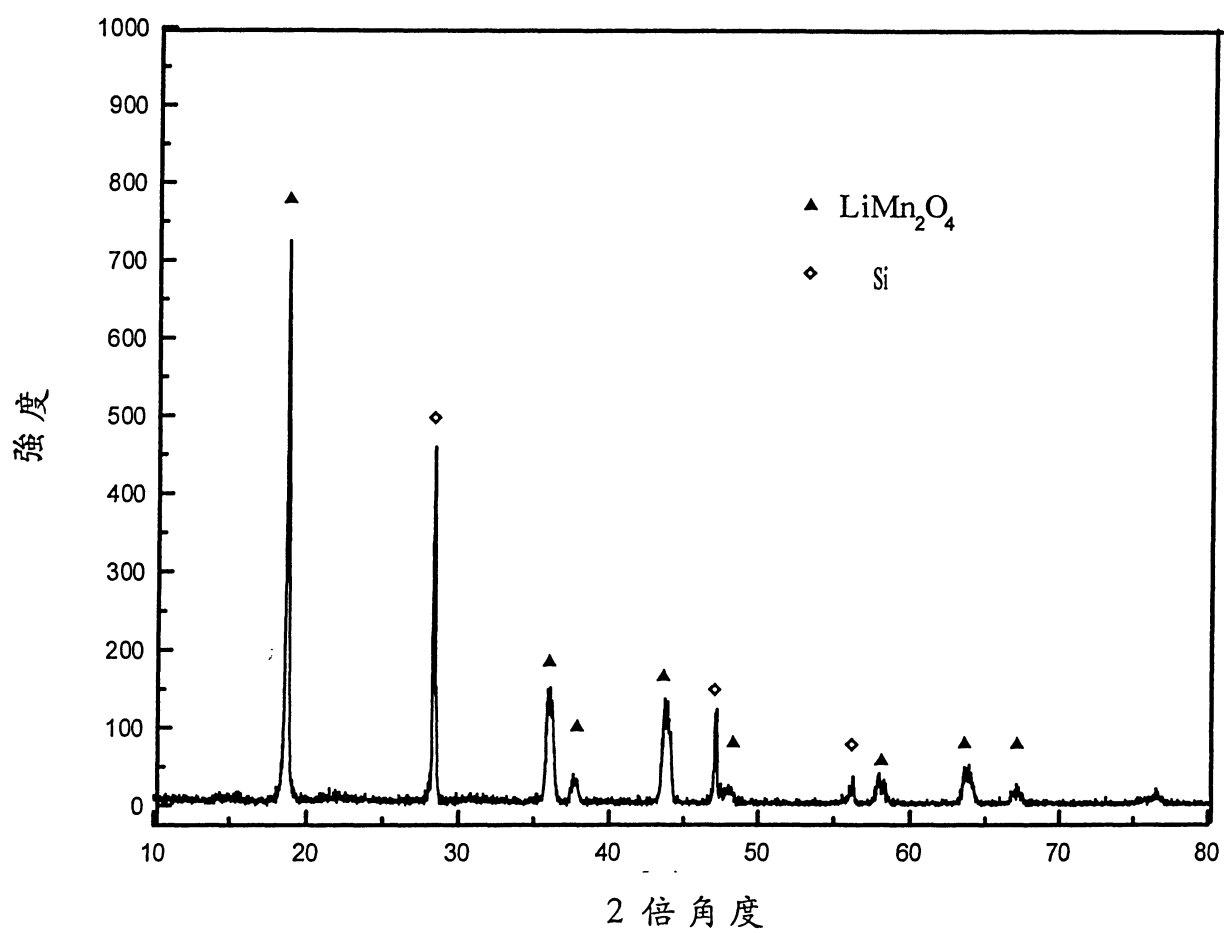
線



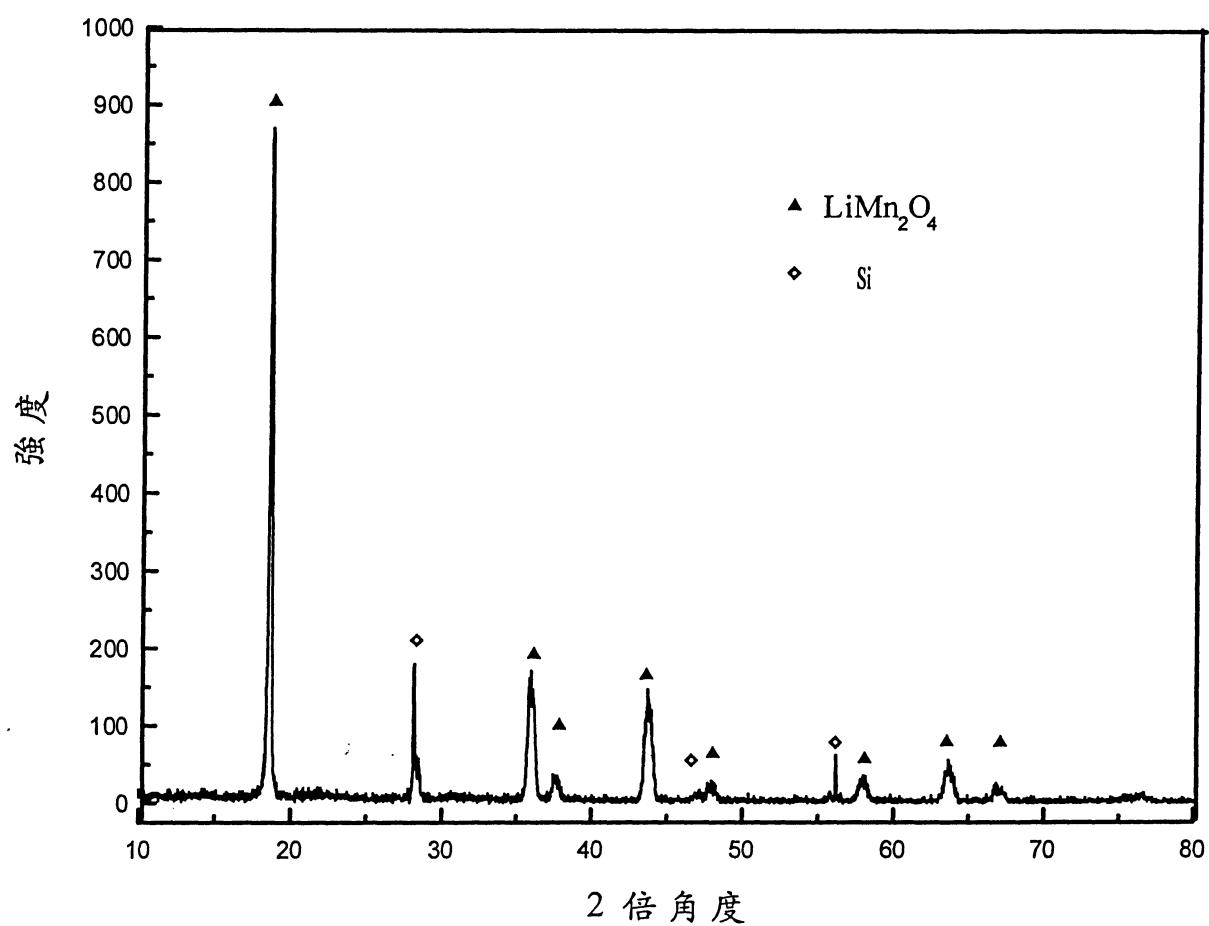
第1圖



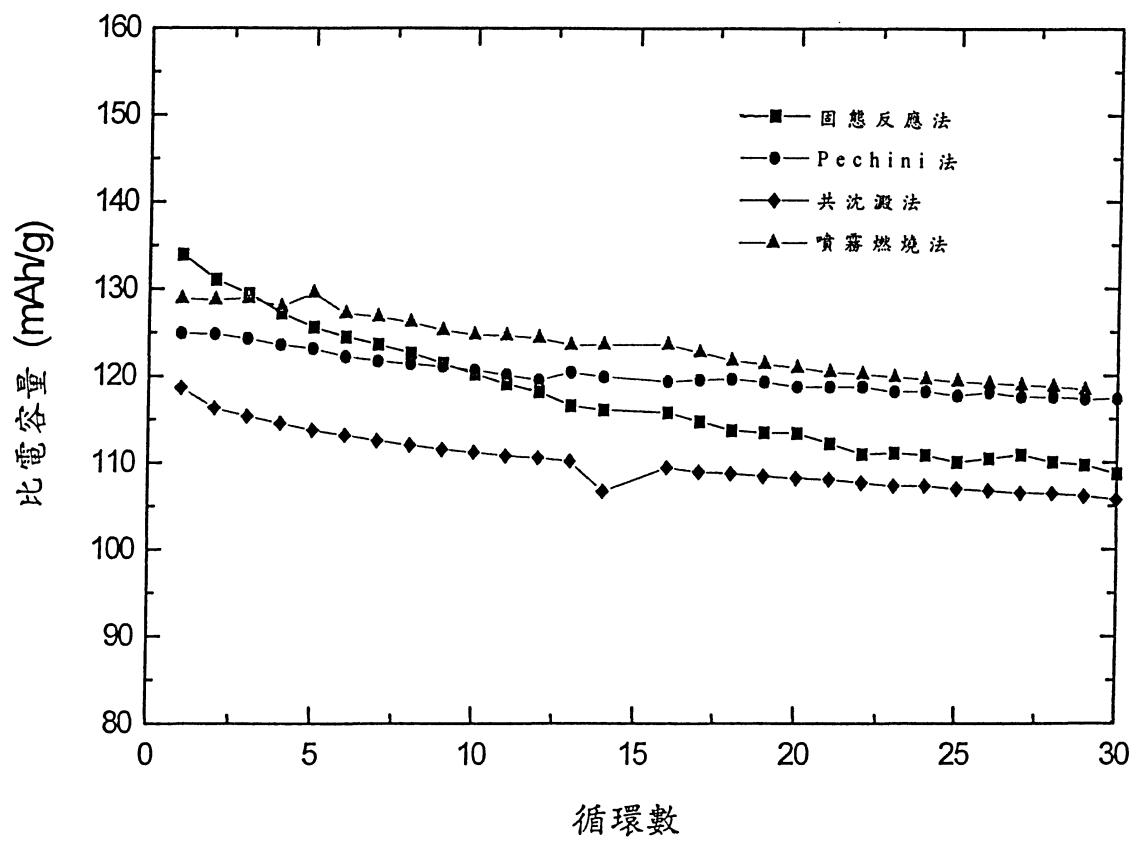
第 2 圖



第 3 圖



第 4 圖



第 5 圖