

修正
年 月
87.10.15 補充

公告本

申請日期	85. 10. 5.
案 號	85112192
類 別	2014 US 02, H01M 4/50

A4
C4 438722

中文說明書修正頁(87年10月)

(以上各欄由本局填註) Int. Cl.

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	作為二級電池電極之 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 之製法
	英 文	METHOD OF PREPARING $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ FOR USE AS SECONDARY BATTERY ELECTRODE
二、發明 人	姓 名	1. 中帝芬 W. 席哥德 2. 特里爾 N. 安德生
	國 籍	均美國
	住、居所	1. 美國奧克拉荷馬州艾德蒙市北布魯克路1019號 2. 美國奧克拉荷馬州艾德蒙市康哥德巷500號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商克爾瑪基化學LLC公司
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國奧克拉荷馬州奧克拉荷馬市羅伯S.克爾大道123號
	代 表 人 姓 名	W. P. 伍德華

438722

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6

B6

本案已向：

美國(地區) 申請專利，申請日期：1995.10.6 案號：08/540,116，☐有 ☐無主張優先權

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

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

發明範圍

本發明係關於製備含鋰三成份氧化物之微細粉末及 / 或薄膜之連續方法。更明確言之，本發明係關於 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 之合成，其係為對二級電池重要之可夾入化合物。

迄今，含鋰三成份氫氧化物已經由將成份化合物之碳酸鹽與氧化物混合，並將混合物在高溫下加熱而製成。雖然此方法會產生電池有效材料，但漫長的反應與冷卻時間係為商業上不實用的。

發明背景

本發明係關於二級可再充電鋰與鋰離子電池，且更特定言之，係關於一種製備 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 夾入化合物以在此種電池中充作正電極之連續方法，其中 x 為約 0 至約 0.125。

鋰-鈷氧化物目前係在商用四伏特鋰離子電池中作為正電極材料使用。以其較低成本、原料豐富、附加安全性、環境可接受性及電化學性能為基礎， $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 夾入化合物已顯示異常有希望在此種電池中作為正電極材料。但是，為使 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 於商業上成功作為陰極材料，先前尚未發現一種將迅速地且經濟地產生具有所需要電化學性能材料之方法。本發明係著重於此項論點。

LiMn_2O_4 ($\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ，其中 $x=0$) 係早在 1958 年即被合成 [D.G. Wickham 與 W.J. Croft, J. Phys. Chem. Solids 7(1958) 351-360]，其方式是密切混合 Li_2CO_3 與任何氧化錳，採取之莫耳比為 $\text{Li/Mn}=0.50$ ，於 $800-900^\circ\text{C}$ 下在空氣中反應此混合物，及重複研磨並在此溫度下反應此混合物，直到試樣達恒定重量為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(2)

止。 LiMn_2O_4 之酸漚濾以產生 $\lambda\text{-MnO}_2$ ，其具有 LiMn_2O_4 晶體架構，及接著使用 $\lambda\text{-Mn}_2\text{O}_4$ 作為鋰電池中之正電極材料，係由 Hunter 報告 [J. C. Hunter (Union Carbide), 美國專利 4,246,253, 1981 年 1 月 20 日；J. C. Hunter (Union Carbide), 美國專利 4,312,930, 1982 年 1 月 26 日；J. C. Hunter, J. Solid State Chem. 39(1981) 142-147]。Hunter 以電化學方式使其 $\lambda\text{-MnO}_2$ 還原成 LiMn_2O_4 ，其係發生在 4V 下，但其並未使其電池循環。其亦指出由 Wickham 與 Croft 所指定者以外之鋰與錳化合物，可使用於此合成上，其條件是彼等會在所使用之反應條件下分解成鋰或錳氧化物即可。Thackeray 等人 (M. Thackeray, P. Johnson, L. de Picciotto, P. Bruce 及 J. Goodenough, Mat. Res. Bull. 19(1984) 179-187；M. Thackeray, L. de Picciotto, A. de Kock, P. Johnson, V. Nicholas 及 K. Adendorff, J. Power Sources 21(1987) 1-8]，証實 Li 夾入 LiMn_2O_4 尖晶石結構，係為電化學上可逆的，獲得兩個電壓平坦區在 $\sim 4.1\text{ V}$ 與 3.0 V 對 Li 處，其係相應於第一個與第二個 Li 離子個別進入 $\lambda\text{-MnO}_2$ 中之夾入 / 脫除。

不同研究人員已研究藉由鋰與錳化合物之熱反應，合成 LiMn_2O_4 ，並已發現其可在大溫度範圍下達成，意即 $300\text{-}900^\circ\text{C}$ 。此產物夾入與脫除 Li 之能力亦經研究。所謂“低”溫材料，在低於約 550°C 下製成，係為不良結晶性，具有變形尖晶石結構，及在對 Li 為約 3V 而非在 4V 下循環 [W. J. Macklin, R. J. Neat 及 R. J. Powell, J. Power Sources 34 (1991) 39-49；T. Nagaura, M. Yokokawa 及 T. Hashimoto (Sony 公司), 美國專利 4,828,834, 1989 年 5 月 9 日；M. M. Thackery 與 A. de Kock (CSIR), 美

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

以

五、發明說明(3)

國專利 4,980,251, 1990 年 12 月 25 日 ; V. Manev, A. Momchilov, A. Nassalevska 及 A. Kozawa, J. Power Sources, 43-44 (1993) 551-559]。此等並非本專利申請案中之專注材料。

所謂"高"溫材料, 於約 600-900°C 下在空氣中製成, 其係頗具結晶性。其在約 4V 對 Li 下顯示循環能力, 但在 3V 對 Li 下循環得極差, 迅速失去能力 [J. M. Tarascon, E. Wang, J. K. Shokoohi, W. R. McKinnon 及 S. Colson, J. Electrochem. Soc. 138 (1991) 2859-2868]。甚至當 LiMn_2O_4 在低溫下合成, 譬如在呈一種溶膠-凝膠方法中, 若首先將其在高溫下燃燒/回火 --- 例如 600-800 °C, 則其可在 4V 體系下循環 [P. Barboux, F. K. Shokoohi 及 J. M. Tarascon (Bellcore), 美國專利 5,135,732, 1992 年 8 月 4 日]。高溫 LiM_2O_4 材料將為本申請案其餘部份之焦點。

研究人員大致上已發現, 單相產物在其(靜態)蒙煬爐中之合成, 係需要許多小時或甚至數天之反應時間, 其經常伴隨著經加熱產物之再研磨, 及經再研磨粉末之再加熱 [P. Barboux, F. K. Shokoohi 及 J. M. Tarascon (Bellcore), 美國專利 5,135,732, 1992 年 8 月 4 日 ; W. J. Macklin, R. J. Neat 及 R. J. Powell, J. Power Sources 34 (1991) 39-49 ; A. Mosbah, A. Verbaire 及 M. Tournoux, Mat. Res. Bull. 18 (1983) 1375-1381 ; T. Ohzuku, M. Kitagawa 及 T. Hirai, J. Electrochem. Soc. 137 (1990) 769-775]。在未使用此種費力合成程序下, 除了 LiMn_2O_4 之外, 會產生各種副產物--意即 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 及 Li_2MnO_3 。此等物質在鋰電池中是不期望的, 其會造成低容量及高衰減速率。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(4)

除了產生不希望副產物之外，合成參數亦會影響 LiMn_2O_4 分子 / 晶體結構及物理性質，且此等材料性質會大為影響電池容量及材料之可循環能力。Momchilov, Manev 及其同事 [A. Momchilov, V. Manev 及 A. Nassalevska, J. Power Sources 41 (1993) 305-314]，係改變鋰反應物、 MnO_2 反應物、在空氣中冷卻前之反應溫度及反應時間。彼等已發現可有利地從具有最低可能熔點之鋰鹽，及從具有最大表面積之 MnO_2 試樣，製造尖晶石。此等優點為較快反應時間及較具多孔性之產物，其會獲得較大容量與更良好之可循環能力(意即較少容量隨著循環次數衰減)。但是，其反應時間於任何情況下為數天之譜。此等研究人員亦發現 [V. Manev, A. Momchilov, A. Nassalevska 及 K. Kozawa, J. Power Sources, 43-44 (1993) 551-559 ; A. Momchilov, V. Manev 及 A. Nassalevska, J. Power Sources 41 (1993) 305-314] 最適宜反應溫度為大約 750°C 。在較高溫度下，此材料會失去其能力，可能是由於減少表面積及氧損失，其會使 LiMn_2O_4 中之一部份錳還原。在較低反應溫度下，合成需要甚至更長時間，且証實發生尖晶石變形，其顯著地造成較低容量。此等研究人員亦証實在終點溫度下反應之前，在正好高於鋰反應物熔點之溫度下預熱反應混合物之優點。

Tarascon 及其同事 [J. M. Tarascon, W. R. McKinnon, F. Coowar, T. N. Bowmer, G. Amatucci 及 D. Guyomard, J. Electrochem. Soc. 141 (1994) 1421-1431 ; J. M. Tarascon (Bellcore), 國際專利申請案 WO 94/26666 ; 美國專利 5,425,932, 1995 年 6 月 20 日] 已發現高容量及長循環壽

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

認

五、發明說明(5)

命，係最良好地以下述方式達成，(1)採用一種反應混合物，其中 Li/Mn 之莫耳比係大於 1/2 (意即 $\text{Li/Mn} = 1.00/2.00$ 至 $1.20/2.00$ ，以致使在 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 中之 $x = 0.0$ 至 0.125)，(2)使反應物在 $800-900^\circ\text{C}$ 下加熱一段延長時間 (例如 72 小時)，(3)使反應產物於含氧大氣中，以極緩慢速率冷卻，意即較佳係在 2 至 $10^\circ\text{C} / \text{小時}$ 下，至約 500°C ，及最後，(4)藉由關閉爐子使產物更迅速冷卻至環境溫度。若此大氣富含氧，則從超過 800°C 至 500°C 之冷卻速率，可增加至 $30^\circ\text{C} / \text{小時}$ 。此等研究人員已發現產物之晶格參數 a_0 ，係為產物在電池中功效之一項指標，且該 a 應低於約 $8.23 \text{ \AA}$ 。比較上而言，對於使用 $\text{Li/Mn} = 1.00/2.00$ 並使用空氣冷卻所製成之 LiMn_2O_4 ， $a = 8.247 \text{ \AA}$ 。

Manev 及其同事 [V. Manev, A. Momchilov, A. Nassalevska 及 A. Sato, J. Power Sources 54 (1995) 323-328] 亦已發現 Li/Mn 莫耳比大於 $1.00/2.00$ 對於容量與可循環能力均有利。其係選擇 $1.05/2.00$ 作為最適宜比例。此等研究人員亦發現，使預混合物 / 反應物在蒙煬爐中之量，從 ~ 10 克增大至 ~ 100 克，則其容量會顯著地降低。在此情況下，其係探出爐中空氣之耗竭，及所形成產物之部份還原。此項問題係經由使空氣流過爐子而被緩和。當空氣流量太大時，產物之容量再一次降低，因此空氣流量必須達最佳化以成為有利之情況。Manev 與同事發現最有利之冷卻速率係為每分鐘數十度，其係比 Tarascon 及其同事之速率超過 100 倍快。在使所有條件達最佳化之後，其包括使用硝酸鋰及極具多孔性之化學二氧化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(6)

錳作為反應物，Manev及其同事獲得一種產物 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (其中 $x=0.033$)，其獲致極高容量及低衰減速率。使用硝酸鋰對於此方法具有負面衝擊，因為有毒之 NO_x 係於合成期間被逐出。當Manev發展出一種利用碳酸鋰而非硝酸鋰之成功合成方法時[V. Manev, 於第9屆IBA電池材料討論會, 南非Cape Town, 1995年3月20-22日中所提出之論文(可取得摘要)]，此新穎方法再一次涉及數天之反應時間。

Howard [W. F. Howard, jr., 於第11屆國際一級與二級電池技術與應用之會刊, 1994年2月28日-3月3日, Deerfield Beach, Fla., 由S. P. Wolsky & N. Marincic發起]主要從成本觀點討論可行之 LiMn_2O_4 製造設備。雖然Howard並未展示/提出數據，但其指出旋轉窯轉移熱係比靜態烘箱快，其可用以縮短反應時間。

所期望之緩慢冷卻速率，伴隨著長的熱反應時間，是極難以大規模達成的，譬如在試驗工廠或商業操作上。因此，一般高度期望縮短反應及冷卻時間，同時避免不想要之副產物及保持所必須之 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 化學計量與結構，後者係藉由較小晶格參數所証實。

發明摘述

具有式 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (其中 x 為約0至0.125)並具有晶格參數約8.235或較小之鋰錳氧化物，係藉下述方式製備，使鋰鹽/氫氧化物與氧化錳混合，連續攪拌此混合物，同時在空氣、氧或富含氧之大氣中，於溫度約650至約800°C下加熱約兩小時或較少時間，及在空氣、氧或富含氧之大氣中

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

外

五、發明說明(7)

，利用類似攪拌，使產物在約兩小時或較少時間內冷卻。

附圖簡述

可參照下文說明並搭配隨文所附之附圖，進一步瞭解本發明，其中類似元件係具有相同參考數字。於附圖中：

圖1為在本發明方法中所採用之連續反應器之較佳具體實施例之示意部份截面圖；

圖2為圖1反應器外殼之橫截面圖；

圖3為非水性實驗室電池之橫截面圖；

圖4-[試樣B]顯示 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 尖晶石之X-射線繞射圖樣，其係製自 LiOH 與 EMD ，於旋轉窯中在 725°C 空氣中加熱(2小時)，及在實驗室旋轉窯中於 O_2 下緩慢冷卻(2-1/2小時)。

圖5-[試樣C]顯示 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 尖晶石之X-射線繞射圖樣，其係製自 LiOH 與 EMD ，於旋轉窯中在 725°C 空氣中加熱(2小時)，及在窯中於 O_2 下緩慢冷卻(1-1/2小時)。

圖6-[試樣D]顯示 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 尖晶石之X-射線繞射圖樣，其係製自 Li_2CO_3 與 EMD ，於旋轉窯中在 725°C 及 N_2 下加熱(1-1/2小時)，並經空氣冷卻。

圖7-[試樣E]顯示對照 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 尖晶石之X-射線繞射圖樣，其係製自 Li_2CO_3 與 EMD ，於靜態床中在 725°C 空氣下加熱(2小時)，並經空氣冷卻。

圖8-[試樣I]顯示對照 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 尖晶石之X-射線繞射圖樣，其係製自 LiOH 與 EMD ，於靜態床中在 725°C 空氣下加熱(2小時)，並經空氣冷卻。

圖9-[試樣K]顯示對照 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 尖晶石之X-射線繞射

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(8)

圖樣，其係製自 Li_2CO_3 與 EMD，於靜態床中在 725°C 空氣下加熱(24小時)，並經緩慢冷卻(36小時)。

圖 10-[試樣 C]顯示尖晶石之循環曲線(電壓對時間)歷經兩次循環。

圖 11-[試樣 K]顯示放電容量對循環數目之典型圖，以說明獲得 50-循環衰減速率之(最小平方)方式。

較佳具體實施例之描述

本發明係為一種製備單相鋰化氧化錳夾入化合物之連續方法，該化合物具有 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ，其中 $0 \leq x \leq 0.125$ ，其方式是以鋰錳氧化物化學式為基礎，以化學計量密切混合氫氧化鋰或可分解之鋰鹽與氧化錳或可分解之錳鹽；將此經密切混合之化合物餵入反應器中；於反應器中連續攪拌該混合鹽；使空氣、氧或富含氧之氣體流經反應器；使該經攪拌混合之化合物，於反應器中，在約 650°C 至約 800°C 之溫度下加熱，歷經不超過約四小時之時間；且較佳係不超過兩小時，並使已反應之產物於受控條件下冷卻至低於約 100°C 。本發明亦關於一種合成基本上單相鋰錳氧化物之方法，該化合物係根據式 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ，其中 $0 \leq x \leq 0.125$ ，並具有立方尖晶石型晶體結構。特定言之，本發明係關於一種合成此種氧化物之方法，以產生一種適合在電化學電池中作為陰極使用之氧化物，該電化學電池具有一個包含鋰或適當含鋰合金之陽極。本發明亦關於藉該方法所製成之氧化物；及關於包含該氧化物作為其陰極之電化學電池。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(9)

根據本發明，一種合成具有尖晶石型晶體結構之鋰錳氧化物之方法，係包括形成一種呈細分固體形式之混合物，此混合物具有至少一種氫氧化鋰或如本文中定義之鋰鹽，及至少一種氧化錳或如本文中定義之錳鹽，並將此混合物加熱至約 650°C 至約 800°C 範圍之溫度，以造成該等化合物藉同時分解互相反應，以獲得該具有尖晶石型晶體結構及立方密堆積氧晶格構造之鋰錳氧化物。

於本文中定義之鋰鹽，係意謂一種鋰化合物，當在空氣中加熱時其會分解而形成鋰之氧化物，及相應地，於本文中定義之錳鹽，係意謂一種錳化合物，當在空氣中加熱時其會分解而形成錳之氧化物。

鋰化合物可為包括 LiOH 、 Li_2CO_3 、 LiNO_3 族群之一員，及其混合物，錳化合物為包括 MnO_2 (無論是以電解方式或以化學方式製成)、 Mn_2O_3 、 MnCO_3 、 Mn_3O_4 、 MnO 、醋酸亞錳族群之一員，及其混合物。形成此混合物可以呈化學計量比例，以致使 $\text{Li}:\text{Mn}$ 之至少近似莫耳比為 $1:2$ ，較佳係具有稍微過量之鋰，意即致使該比例為 $1:2.0-1:1.67$ ，較佳為 $1:1.94-1:1.82$ 。形成該混合物可經由在旋轉圓桶混合器、振動磨機、噴射磨機、球磨機或其類似物中進行混合，只要此等鹽充分密切混合即可。

然後，將已密切混合之化合物轉移至裝料斗，於是藉由螺旋進料器、氣動輸送機、脈衝空氣噴嘴或其類似物轉移至反應器。

反應器可有利地為水平旋轉煅燒爐、具有旋轉螺旋之水

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

以

五、發明說明(10)

平煨燒爐、流體化床、加熱振動輸送帶或垂直旋轉爐床之級聯。反應器類型之選擇，係依其他製程參數及所使用之鹽而定。

參考圖1，於本發明之一項具體實施例中，係將起始物料1倒入進料斗2中。此物料係藉重力之作用落入螺桿輸送機3中，此輸送機係用以控制起始物料至反應器之進料速率。螺桿輸送機3係排放起始物料至旋轉殼層反應器5。殼層5可藉任何習用旋轉驅動裝置旋轉。固體係向下運行於旋轉殼層5之長度方向，首先通過被外殼圍繞之獨立加熱區帶6a、6b、6c。固體係從旋轉殼層5排放，經過閘9進入產物圓桶10中。反應器於進料螺桿輸送機3與排放閘9間之空間係為氣密，且可處在若干正壓力下，此壓力係來自與產物接觸之大氣，在其從管件8排放前之壓力，惟如附圖中所示，於殼層中之壓力係為實質上大氣壓，此係由於排氣經過管件8至袋濾器11中所致。選用之氣體沖洗入口管件7允許空氣或富含氧之氣體逆流流動，以連續流過反應物。沖洗氣體係從反應器與廢氣一起排放經過管件8。螺桿輸送機與旋轉殼層之驅動裝置並未顯示，因其係為熟諳此藝者所習知。

參考圖2，旋轉殼層220視情況具有四個等間隔凸起之葉片210，經連接至殼層之內側。此等凸起之葉片可經焊接或以其他方式適當地連接至旋轉殼層220之內側。各該葉片係與其相鄰葉片等距離地間隔，且各以軸向方式延伸於旋轉殼層220之全長上。此種葉片之數目以及其大小可相

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

外

五、發明說明(11)

當大地改變，只要其功能足以保持固體經混合，並與殼層中之大氣呈密切接觸即可。此等葉片亦有助於移動固體經過殼層220。為提供進一步幫助，使固體經過殼層220向下游移動，可使後者於流動方向上向下傾斜，其斜率為每英尺反應器長度至高1/4英寸；較佳為每英尺1/16英寸。反應器之尺寸可依所要之容量而改變。

供實例使用之實驗室單元，包括具有2"直徑及3'加熱區帶之水平旋轉管式爐。氣體流率係設定在50與500 cc / 分鐘之間，且轉速係設定在30 RPM。

類似試驗單元包括具有8'加熱區帶之6"直徑反應器。氣體流率設定在20-40 SCFH之間。轉速設定在3-10 RPM之間。

重要的是保持反應物於製程期間經攪拌。流體化運動允許快速熱輸送，並連續提供更新氣體 / 表面之界面曝露。與靜態床程序比較，此組合條件允許此程序之反應動力學被大為增強。

可有利地在藉由空氣、氧或富含氧之大氣之逆流所連續沖洗之大氣中，使混合物加熱至溫度約650°C至約800°C；使混合物保持在最大溫度下，較佳為具有準確度±10°C，歷經低於約4小時，較佳係低於約2小時之時間。於加熱步驟後可接著進行冷卻步驟，其方式是在空氣中驟冷或在爐子自然冷卻速率下冷卻。

本發明之加熱步驟係從約650°C進行至約800°C，其時間不超過約四小時。加熱步驟之溫度較佳為約700°C至約750°C，歷經約一又半小時至約2小時。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

冰

五、發明說明(12)

於加熱步驟後，可有利地使反應產物在約兩小時或較少時間內，冷卻至低於約 200°C 。較佳係使產物冷卻至低於約 100°C ，且冷卻步驟係在低於約一又半小時內進行。於冷卻步驟係在一又半小時或較少時間內進行之情況中，可有利地使產物回火，其方式是允許產物吸收氧，於是在晶格中產生變形。於冷卻步驟係在約一又半小時或較少時間內進行之情況中，可有利地使冷卻作用在漸進較冷溫度之至少兩個區帶中進行。此種冷卻較佳係在至少三個不同區帶中進行，各比緊接於前之區帶漸進較冷至少約 90°C 。於此三個冷卻區帶中之最佳溫度，係為約 725°C 、 625°C 及 525°C 。

$\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 產物係以各種方式分析鑒定其特徵，譬如藉標準化學及光譜方法，獲得Li/Mn比例及Mn氧化數。將此等方法應用於試樣，以確認用以描述該物料之化學式。

用於此等物料特徵鑒定之最有用分析方法之一，係為x-射線繞射(XRD)，使用粉末技術。XRD產生兩種有用訊息類型，(1)產物純度與(2)晶格參數。由於每種物質均具有獨特、定義明確之XRD圖樣，故比較XRD圖樣與標準圖樣可測出是否獲得單相產物。研究人員已發現XRD圖樣與電池性能間之一些相互關係。例如，尖晶石應具有清晰 LiMn_2O_4 XRD圖樣，而未具有來自 Li_2MnO_3 、 Mn_2O_3 及 Mn_3O_4 之顯著吸收峰。此等物料不會循環，且確實可能甚至會進一步因濾出而危害到陰極，造成陰極中良好物料之斷裂。

圖4、5、8及9個別為試樣B、C、I及K之清晰 LiMn_2O_4 XRD圖樣。 LiMn_2O_4 XRD吸收峰係藉由其習知 2θ 位

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

咏

五、發明說明 (13)

置確認，其係標識為整數 501 至 508。此等 2θ 值當然可藉標準方法，以 x-射線為 $\text{CuK}\alpha$ 輻射之知識，轉化成熟悉之晶體 "D" 值。雖然此等 XRD 圖樣顯示幾乎相同於上文指稱之物料，但此四種物料可因其合成之方式而有差別，其係詳述於表 1 中。

圖 6 與 7 顯示受副產物污染之尖晶石之 XRD 圖樣。主要產物 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 之吸收峰，係與圖 4、5、8 及 9 中之純 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 之相應吸收峰，標識為相同整數。標識為 700 多整數之吸收峰，係歸屬於 Li_2MnO_4 ，而標識為 600 多整數者，係歸屬於 Mn_2O_3 或 Mn_3O_4 (此兩種化合物難以從極少而小之吸收峰區別)。

XRD 訊息之第二種型式，意即晶格參數，不能夠得自如圖中所示掃描之目視檢查。而是，熟諳結晶學與 XRD 技藝者所熟悉之 "晶格參數精研" 之專業化技術，其係極正確地檢視所有吸收峰之正確位置，並自此訊息計算出在結晶學 "a" 軸上之最良好立方尖晶石單位晶胞尺寸；此係為晶格參數 a_0 。

不同研究人員已証實晶格參數，可為一種極具診斷性之工具，因其經常與容量衰減速率直接相關，其係為放電容量隨著循環數目之降低值。晶格參數會隨著立方 Li-Mn 尖晶石之化學計量 (意即隨著 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 中之 x) 及隨著尖晶石之氧化度而改變。 $\text{Li}_{1.00}\text{Mn}_{2.00}\text{O}_4$ 具有晶格參數 $a_0 = 8.2476 \text{ \AA}$ (標準 X-射線繞射粉末圖樣，第 21 節 -- 關於 92 種物質之數據，由 M.C. Moris, H.F. McMurdie, E.H. Evans, B. Paretzkin, H.S. Parker, W. Wong-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (14)

Ng, D.M. Gladhill 及 C.R. Hubbard 所著, 美國國家標準局, 專題論文 25, 21 78 (1984))。 a_0 之值係隨著 Li 移除 (氧化作用) 而減少, 對立方 Mn_2O_4 (λ - MnO_2) 相獲得 8.03 Å 之數值。當鋰被加入 $LiMn_2O_4$ (於 $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ 中 $x > 0$) 時, 錳變成更被氧化, 且 a_0 降至約 8.2 Å [J.M. Tarascon, W.R. McKinnon, F. Coowar, T.N. Bowmer, G. Amatucci 及 D. Guyomard, J. Electrochem. Soc. 141 (1994) 1421-1431], 及尖晶石之容量衰減速率降低。額外的鋰與錳之氧化作用, 會造成放電容量降低, 理論最大 4-V 放電容量, 係為每分子單位之 $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ 有 $(1-3x)$ 個鋰離子 / 電子, 當以最高理論 Mn 氧化數為 4.00 測定時。

根據上述技術製成之鋰錳氧化物試樣, 係被製成正二級電池電極, 其方式是與少量石墨 (10 至 40 重量%) 及黏合劑 (~5 重量%) 密切混合, 而形成陰極混合物; 將此陰極混合物壓製在導電性背襯上; 然後藉由在乾氣流中加熱, 使此陰極混合物 / 背襯組裝 (稱為正電極) 乾燥。然後以常用方法, 在平坦電化學試驗電池中測試此等電極。此種電池之一種類型, 係為圖 3 中所示之可拆卸電池。於乾燥氬大氣中組裝此電池, 使用具有導電性背襯 302 之含 $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ 之正電極 301, 藉多孔性玻璃纖維及 / 或聚丙烯及 / 或聚乙烯分隔紙 305 與 306, 與鋰箔負電極 303 及不銹鋼導電性背襯 304 分隔, 該 305 與 306 係已使用電解質飽和, 該電解質包含 1 莫耳六氟磷酸鋰 ($LiPF_6$) 在 50/50 重量 / 重量碳酸乙烯酯 (EC) 與碳酸二甲酯 (DMC) 溶液中之混合物。將此等活性電池組件壓縮至密切接觸, 以致與大氣絕緣。於圖 3 之可拆卸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (15)

電池中，其係藉由兩個構成電池本體之平坦圓柱半電池 307 與 308 達成。兩個聚丙烯片塊，於其中放置活性電池三
明治狀物，將其以螺栓(未示於圖 3 中)一起拉伸，以使電
池組件壓製在一起。環繞此電池周圍而介於兩個半圓柱
307 與 308 間之聚丙烯-聚乙烯 "O" 形環 309，係用以密封此電
池，以免電解質逃逸或空氣進入，以及在電池組件被一起
拉伸時取出螺栓之過量壓力。兩個半電池係被設計成其中
金屬螺栓係被密封至其中心 310 與 311 中，以致使此等螺栓
會傳導電流進入及離開活性電池組件。O 形環亦用以確保
環繞電流集電極螺栓 312 與 313 之緊密封口。螺栓係以螺帽
314 與墊圈 315，對著 "O" 形環保持固定。

然後評估試驗電池，以測定電池電壓於充電-放電循環
期間之行爲，作為 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 之漸進可逆轉變期間每個
式單位之鋰含量上改變之函數。當引發充電(意即具有電
壓 ~3.1-3.5 伏特)時，錳開始氧化且鋰離子係離開 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$
輸送經過電解質並進入鋰箔中。此程序係進行至達到
電壓 4.3 伏特爲止，於此電位下，大部份鋰原子已被轉移至
鋰陽極。然後，使電池放電至 3.0 伏特，並在 0.5 毫安培 /
平方公分陰極面積之速率下再充電許多次。兩次此種充電
與放電循環，係示於圖 10 中。

對各半循環而言，以每克活性陰極材料 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 計，
此電池係通過大約 120 毫安培小時電荷。此充電量係隨著
循環數目降低，其係爲任何電池系統之典型情況。此項降
低，稱爲循環衰減，係爲伴隨著最初放電容量之陰極材料

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (16)

之最重要電池性能特徵之一。記錄電池之最大放電容量。其經常是在第一次循環上之放電容量，惟對於少部份電池而言，此容量係在第二次或甚至第三次循環上達到最大。電池之衰減速率，係以經過放電容量對循環數目之圖表之直線於30與50次循環後之最小平方斜率計算而得(參閱圖11)。以毫安培小時每克 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 表示之此斜率，係被轉化成衰減速率，以每循環之容量損失百分比表示，其方式是將該斜率除以最初放電容量並乘以100。

尖晶石係藉所提出之方法，在試驗規模之旋轉窯(反應器)中合成。尖晶石亦藉各種其他已發表或已申請專利之方法合成，以便與藉由所提出方法所製成者作比較。此等方法包括(a)標準實驗室程序，意即在蒙煬爐中之熱反應，接著在環境大氣中冷卻，(b)標準實驗室程序，但使用緩慢冷卻(其係採用位在爐子上之電腦化控制器)，及(c)空氣冷卻，接著在850°C下特殊回火，然後極緩慢冷卻(10°C / 小時)至500°C或室溫。合成亦在試驗性反應器中，以各種修正進行，以達成評估各種加工處理參數之目的。

習知在空氣或富含氧之大氣中之"極緩慢冷卻 / 回火"步驟期間，尖晶石會吸收氧進入晶格中。此現象可利用熱重分析(TGA)監測重量增加而發現。

使用根據本發明之緩慢冷卻方法，若允許尖晶石材料連續攪拌，則冷卻速率可大為增加。這會提供固體 / 氣體界面之遠為較大之曝露。此外，空氣或氧氣之連續沖洗，允許連續利用位在表面之界面處之氧，以供快速吸收進入晶

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (17)

格中。

正如實例中將說明的，藉由所提出方法所製成之尖晶石之容量及循環衰減之速率，係大約相當於藉由最適宜之先前討論之實驗室方法所製成之尖晶石，後者係涉及許多小時或甚至數天之加熱與冷卻時間。另一方面，當此實驗室方法僅進行數小時，相當於所提出方法所採用之時間時，其容量係實質上較低，且在一些情況中，衰減速率係較高。

評估許多試樣，以致能夠增添對於相互關係之信任。各試樣已在複製試驗中經電池循環，以在各試驗中提供不確定性。因此，於容量及衰減速率上之差異，係接受統計檢查。材料如何製成之說明，係示於表I中，且所有平均結果及標準偏差(σ)係示於表II中。

所請求方法之大部份重要特徵，係藉試驗之成對比較(與所有數據之線性多重回歸不同)解釋於此處。當進行成對比較時，一般期望使所有參數保持恒定，惟在研究中之參數除外。例如，當比較不同加熱/冷卻處理時，一般期望比較相同材料。而且，若針對特定組成差異(例如鋰對錳之比例)比較不同材料時，一般期望該材料係製自相同先質EMD及鋰化合物。這已儘可能達成。所有尖晶石實例均合成自 Kerr-McGee 化學公司之鹼性電池級EMD，其具有極可重複之規格。於可能情況下，係比較由相同鋰化合物--意即氫氧化鋰或碳酸鋰--所合成而得之材料。

實例 1

五、發明說明 (18)

本發明之實例係與任何其他受測材料一樣好或比其更良好。供本發明實例用之方法，係包括在旋轉窯中，於空氣下反應~2小時，在旋轉窯中，於空氣下冷卻~2小時，並使用過量鋰製成--意即 $\text{Li}/\text{Mn}_2 = 1.05$ (而非 $\text{Li}/\text{Mn}_2 = 1.00$)。本發明之實例為試樣B與C。此兩種試樣係以相同方式處理，惟在試樣B之情況中，冷卻係在小的實驗室旋轉窯(首先將試樣再加熱至 725°C 後)中及在 O_2 大氣下進行，而在試樣C之情況中，係將試樣在試驗窯中，於空氣下進行區帶冷卻。表II說明B與C顯示適當放電容量，及在表中之最低衰減速率(或其相當值)。再者，其XRD圖樣(圖4與5)係為清晰，且晶格參數係為其中最低之晶格參數。

特定言之，本發明之實例係與藉由長的實驗室途徑(靜態床爐)所製成之材料一樣好，該實驗室途徑係涉及20小時反應時間，及下述之一：(a) 12小時冷卻時間(60°C / 小時)，稱為"實驗室-緩慢-冷卻"，或(b)下述處理，其係涉及使試樣在高於 800°C 下回火，及極慢地冷卻，意即在 10°C / 小時下，稱為[回火 / 極緩慢冷卻]。來自表II之特殊比較為：

- a. B & C (本發明) 對 H ("相同" 試驗性材料，但於合成後進行[回火 / 極緩慢冷卻])，顯示本發明之材料，若非優於經[回火 / 極緩慢冷卻]之材料，亦與其一樣好。
- b. 試樣I為一種實驗室製成之試樣，其使用之先質與組成係相當於本發明之試樣，但試樣I接受[回火 / 極

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (19)

緩慢冷卻]處理。平均上而言，材料I不優於B&C。I之50-循環衰減速率及容量，於統計學上係相當於其他兩者，因為關於"I"數值之標準偏差是如此地大。試樣I產生清晰XRD圖樣(圖8)。

- c. 試樣K於先質與組成上係相當於B&C，但K係在實驗室靜態爐中反應20小時，然後進行"實驗室-緩慢-冷卻"，而非所予之[回火 / 極緩慢冷卻]處理。試樣K雖然是最良好材料之一，但在容量與衰減速率上並不優於B&C。K之XRD圖樣係為清晰的(圖9)。
- d. 試樣L'為一種製自 Li_2CO_3 ，然後施予[回火 / 極緩慢冷卻]處理之試驗性材料。(對應之[回火 / 極緩慢冷卻]試樣H，係製自 LiOH)。無本發明之實例製自 Li_2CO_3 。但是，試樣O為一種相同於L'之實驗室製成之試樣，惟其係經實驗室-緩慢-冷卻。試樣O與試樣L'一樣好，這表示[回火 / 極緩慢冷卻]處理，並未有優於在 725°C 下反應接著進行實驗室-緩慢-冷卻之改良。
- e. 試樣G為一種試驗性材料，其係以相當於L'之方式合成，但經再加熱及實驗室-緩慢-冷卻。試樣G顯示比L'低之衰減速率，這表示如在(d)中之情況，[回火 / 極緩慢冷卻]處理可能甚至比 725°C 接著實驗室-緩慢-冷卻更差。
- g. 試樣I對I'及J對J'，顯示在 725°C 下製成之材料之[回火 / 極緩慢冷卻]處理，會改良其性能。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (20)

實例 2

本發明於表II中說明(1)使用空氣流動之旋轉窯，允許反應時間僅為~2小時，而在靜態爐中反應2小時會獲得完全不適合之產物，及(2)於靜態實驗室爐子中，需要~20小時之反應時間，才能產生與在旋轉窯中使用空氣之~2小時反應之相同效果。對此實例係採用空氣冷卻，因實驗室-緩慢-冷卻事實上會拉長反應時間自2小時起，並混淆此項試驗。

- a. 試樣M係僅在靜態爐中合成2小時，然後進行空氣冷卻。此方法會使材料被有害副產物污染，正如XRD掃描所証實。最初容量僅為76.8 mAh/g，且所組裝之四個電池中之兩個，甚至無法循環10次。此等問題係由於高含量之雜質所致。此材料完全不適合作為電池陰極。製自LiOH且 $\text{Li/Mn}_2=1.00$ ，但在靜態爐中反應20小時之可比擬起始材料，係為試樣N。此材料顯示良好XRD圖樣及最初容量，惟衰減速率以良好材料之標準係為中庸的。無任何材料在旋轉窯中以 $\text{Li/Mn}_2=1.00$ 製成。
- b. 試樣A與F係為兩種自相當預混合物開始，然後在旋轉窯中使用空氣流動，接著進行空氣冷卻所獲得之材料。試樣I於先質與組成上係相當於A與F，其係在靜態 / 實驗室爐子中以反應時間=20小時製成。旋轉窯試樣(A&F)於放電容量及衰減速率上，係與在實驗室爐子中反應20小時之材料(I)一樣良好。此實

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

水

五、發明說明 (21)

例與 2.a 表示在旋轉窯中之 2 小時反應，係與在靜態爐中 20 小時大約同樣有效，且實質上比在靜態爐中 2 小時反應更有效。

- c. 來自相當 (Li_2CO_3) 先質並具有相當組成之三種試樣係為：E (於靜態實驗室爐子中僅使用 2 小時反應時間，然後空氣冷卻而製成)、L (於試驗性旋轉窯中使用 2 小時反應時間，然後空氣冷卻而製成)，及 J' (於靜態實驗室爐子中使用 20 小時反應時間，然後空氣冷卻而製成)。E 製程會造成受污染之材料 (參閱圖 7 之 XRD 圖樣)，並具有稍微低之放電容量 (112 mAh/g)。J' 亦顯示稍微低之容量，惟其 XRD 圖樣係為清晰的。L 試驗性試樣顯示此三種中之最良好容量，且亦具有清晰 XRD 圖樣。衰減速率在所有情況中係為中庸至不良，惟令人驚訝的是，2 小時實驗室試樣顯示最良好衰減速率。

實例 3

於旋轉窯中之含氧氣體，係為本發明方法所必須的。此係藉由試樣 D 示於表 II 中，其係於反應及冷卻期間，使用 N_2 流經窯而製成。其容量係為無法令人接受之低 (101 mAh/g)，其係相應於受污染之 XRD 掃描 (圖 6)。其衰減速率亦為中庸至不良。於旋轉窯中使用空氣之可比擬試樣係為 L，其顯示可接受之容量及清晰 XRD 掃描，証實其優越性高於 D。L 之衰減速率可與 D 比擬，惟 L 之衰減速率自較高容量起操作。本發明實例 B 與 C 之結果，顯示無論是氧或空氣

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

評

五、發明說明(22)

大氣，均令人滿意。

實例4

於旋轉窯中緩慢 / 區帶冷卻之本發明方法(2小時)是有利的。如在表II中所示者，其係藉由將試樣B及C(其係經如此冷卻)與試樣A比較而証實，試樣A係為相同預混物及反應產物，但經空氣冷卻。試樣B與C顯示比A具有顯著更良好容量及尤其是衰減速率。

實例5

表II顯示，在本發明方法中， Li/Mn_2 比例大於1.00是有利的。沒有試樣在旋轉窯中以 Li/Mn_2 比例=1.00製成與冷卻；意即沒有與試樣B及C之直接比較。這是因其已在先前以實驗室合成之材料建立，使用過量鋰有明確之利益。因此，無需在試驗工廠中製造較差材料。吾人在上述(1.c)中已証實"本發明"之合成，係與最良好之實驗室合成一樣好，後者為20小時反應時間及實驗室-緩慢-冷卻(意即 60°C / 小時或12小時冷卻)。因此，當最良好之實驗室材料顯示優於相同但 $\text{Li/Mn}_2=1.00$ 之材料時，可推論具有 $\text{Li/Mn}_2>1.00$ 之試驗性(本發明方法)材料，將優於具有 $\text{Li/Mn}_2=1.00$ 之本發明方法之材料。

將相當於本發明方法之材料B與C之試樣K，與相當但 $\text{Li/Mn}_2=1.00$ 之K'比較。試樣K'顯示比K較大之容量，其係從理論預期。但是，K之容量仍然大到足夠適用。於衰減速率上，其係為必須之特徵，試樣K係極優於試樣K'。藉由推論，本發明方法之材料應會優於具有 $\text{Li/Mn}_2=1.00$ 之旋轉

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

訂

五、發明說明 (23)

窯材料。

表 I

試樣製備與說明

- 試樣 A. 試驗性材料， $\text{Li/Mn}_2 = 1.05$ ， LiOH/EMD 在旋轉窯中使用空氣 @725°C 下反應 2 小時，經空氣冷卻。
- 試樣 B. 使試樣 A 於實驗室旋轉窯中再加熱至 725°C，並於其中在 O_2 下緩慢冷卻至環境溫度 @300°C / 小時。
- 試樣 C. 試驗性材料，試樣 A 在試驗性旋轉窯中，於空氣下經區帶冷卻，其需要 2 小時。
- 試樣 D. 試驗性材料， $\text{Li/Mn}_2 = 1.05$ ， $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{EMD}$ 於旋轉窯中 @725°C 使用 N_2 反應 2 小時，經空氣冷卻。
- 試樣 E. 實驗室材料， $\text{Li/Mn}_2 = 1.05$ ， $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{EMD}$ 於靜態爐中 @725°C 反應 2 小時，經空氣冷卻。
- 試樣 F. 試驗性材料， $\text{Li/Mn}_2 = 1.05$ ， LiOH/EMD 於旋轉窯中使用空氣 @725°C 反應 2 小時，經空氣冷卻。
- 試樣 G. 試驗性材料， $\text{Li/Mn}_2 = 1.05$ ， Li_2CO_3 於旋轉窯中 @725°C 使用空氣反應 2 小時，經空氣冷卻。於靜態實驗室爐子中再加熱至 725°C，及在 60°C / 小時下緩慢冷卻。
- 試樣 H. 試驗性材料，試樣 B 於靜態實驗室爐子中再加熱至 850°C，並極緩慢地冷卻至室溫(意即，在 10°C / 小時下)。
- 試樣 I. 實驗室材料， $\text{Li/Mn}_2 = 1.05$ ， LiOH/EMD 於靜態爐中 @725°C 反應 20 小時，經空氣冷卻。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (24)

試樣 I. 實驗室材料，使試樣 I 於靜態爐中再加熱至 850°C，並極緩慢地冷卻至 500°C (意即，在 10°C / 小時下)，然後關閉爐子迅速冷卻至室溫。

試樣 J. 實驗室材料， $\text{Li/Mn}_2 = 1.05$ ， $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{EMD}$ 於靜態爐中 @725°C 反應 20 小時，經空氣冷卻。

試樣 J. 實驗室材料，使試樣 J 於靜態爐中再加熱至 850°C，並極緩慢地冷卻 (於 10°C / 小時下) 至 500°C，然後關閉爐子迅速冷卻至室溫。

試樣 K. 實驗室材料， $\text{Li/Mn}_2 = 1.05$ ， LiOH/EMD 於靜態爐中 @725°C 反應 20 小時。然後在 60°C / 小時下緩慢冷卻至室溫 (注意：此 "實驗室緩慢冷卻" 係比 10°C / 小時之 Belcore 冷卻遠為快速)。

試樣 K'. 實驗室材料， $\text{Li/Mn}_2 = 1.00$ ， LiOH/EMD 於靜態爐中 @725°C 反應 20 小時。然後在 60°C / 小時下 "實驗室-緩慢-冷卻" 至室溫。

試樣 L. 試驗性材料， $\text{Li/Mn}_2 = 1.05$ ， $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{EMD}$ 於旋轉窯中使用空氣 @725°C 反應 2 小時，經空氣冷卻。

試樣 L'. 試驗性材料，使試樣 L 於實驗室靜態爐中再加熱至 850°C，並於其中冷卻 @10°C / 小時至室溫。

試樣 M. 實驗室材料， $\text{Li/Mn}_2 = 1.00$ ， LiOH/EMD 於靜態爐中 @725°C 反應 2 小時，經空氣冷卻。

試樣 N. 實驗室材料， $\text{Li/Mn}_2 = 1.00$ ， LiOH/EMD 於靜態爐中 @725°C 反應 20 小時，經空氣冷卻。

試樣 O. 實驗室材料， $\text{Li/Mn}_2 = 1.05$ ， $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{EMD}$ 於靜態爐中

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (25)

@725°C 反應 20 小時。"實驗室 - 緩慢 - 冷卻"-- 意即
@60°C / 小時。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

冰

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表 II

試樣	XRD 掃描	晶格參數 (Å)	平均電容 mAh/g±σ	平均表面, %每循環 ±σ		n*
				30 循環	50 循環	
A	清晰 LiMn_2O_4 圖樣	8.2402	112 ± 13	0.38±0.05	0.29±0.03	2
B	清晰 LiMn_2O_4 圖樣	8.2342	117.1 ± 0.4	0.24±0.04	0.22±0.019	2
C	清晰 LiMn_2O_4 圖樣	8.2344	126 ± 5	0.26±0.02	0.20±0.01	2
D	圖樣包含顯著 Li_2MnO_3 & M_3O_4 吸收峰	8.2550	101 ± 3	0.80±0.12	0.47±0.04	3
E	圖樣包含顯著 Li_2MnO_3 & M_3O_4 吸收峰	8.2468	112 ± 1.6	0.42±0.09	0.34±0.04	4
F	清晰 LiMn_2O_4 圖樣	8.2466	129.7 ± 0.7	0.41±0.04	0.31±0.03	3
G	清晰 LiMn_2O_4 圖樣	8.2397	119.7 ± 6.1	0.37±0.06	0.30±0.05	6
H	清晰 LiMn_2O_4 圖樣	8.2302	122.5 ± 0.2	0.24±0.02	0.23±0.03	2
I	清晰 LiMn_2O_4 圖樣	8.2338	121.0 ± 8.5	0.33±0.10	0.25±0.08	2
I'	清晰 LiMn_2O_4 圖樣	8.2340	115 ± 6	0.37±0.12	0.34±0.15	2
J	清晰 LiMn_2O_4 圖樣	8.2407	123.9 ± 5.7	0.65±0.03	0.46±0.05	2
J'	清晰 LiMn_2O_4 圖樣	8.2440	113.1 ± 1.0	0.72±0.13	0.67±0.08	3
K	清晰 LiMn_2O_4 圖樣	8.2338	115 ± 11	0.27±0.14	0.23±0.07	5
K'	清晰 LiMn_2O_4 圖樣	8.2450	132 ± 9	0.61±0.07	0.47±0.03	5
L	清晰 LiMn_2O_4 圖樣	8.2400	119.6 ± 3.9	0.70±0.09	0.47±0.02	4
L'	清晰 LiMn_2O_4 圖樣	8.2457	131.6 ± 1.0	0.53±0.08	0.39±0.01	2
M	圖樣包含顯著 Li_2MnO_3 & M_3O_4 吸收峰	-	76.8 ± 1.7	0.35 (2個電池 未能放電) 0.22		3
N	清晰 LiMn_2O_4 圖樣	8.2467	124.6 ± 3.3	0.60±0.035	0.45±0.037	3
O	清晰 LiMn_2O_4 圖樣	8.2407	110 ± 7	0.41±0.09	0.38±0.08	3

*n=受測電池之數目

四、中文發明摘要(發明之名稱：作為二級電池電極之 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 之製法)

一種製備式 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 之單相鋰化氧化錳夾入化合物之連續方法，其包括以下步驟：密切混合氫氧化鋰或鋰鹽與氧化錳或錳鹽；使該經密切混合之鹽餵入反應器中；於反應器中連續攪拌該經混合之鹽；於反應器中，在約 650°C 至約 800°C 之溫度下，在含氧大氣中加熱該經攪拌之混合鹽，歷經不超過約4小時之時間；及在含氧大氣中，使該經反應之產物冷卻至低於約 200°C ，歷經不超過約2小時之時間。

英文發明摘要(發明之名稱：METHOD OF PREPARING $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ FOR USE AS SECONDARY BATTERY ELECTRODE)

A continuous method of preparing a single phase lithiated manganese oxide intercalation compound of the formula $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ comprising the steps of: mixing intimately a lithium hydroxide or a lithium salt and a manganese oxide or a manganese salt; feeding the intimately mixed salts to a reactor; continuously agitating the mixed salts in the reactor; heating the agitated mixed salts in the reactor at a temperature of from about 650°C to about 800°C for a time not in excess of about 4 hours in an oxygen-containing atmosphere; and cooling the reacted product to less than about 200°C in an oxygen-containing atmosphere for a time not in excess of about 2 hours.

六、申請專利範圍

1. 一種製備具有式 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 及具有尖晶石型晶體結構以及其 a 軸晶格參數約 $8.235\text{\AA}$ 或更小且其中 x 係自約 0.0328 至約 0.125 之單相鋰化氧化錳夾入化合物之連續方法，其包括以下步驟：
 - (a) 密切混合氫氧化鋰或鋰鹽與氧化錳或錳鹽，其量係以該鋰化之氧化錳化合物為基準；
 - (b) 於反應器中餵入經密切混合之化合物；
 - (c) 於反應器中連續攪拌經混合之化合物；
 - (d) 於反應器中，在空氣、氧氣或富含氧之大氣存在下，在約 650°C 至約 800°C 之溫度，加熱經攪拌混合之化合物，其時間不超過約 4 小時，以形成鋰錳氧化物，及
 - (e) 冷卻鋰錳氧化物至低於約 200°C 少於 2 小時或更少。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其進一步包括使已反應之產物冷卻至低於約 100°C 。
3. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，於冷卻步驟後，其進一步包括自反應器移除已冷卻產物之步驟。
4. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟 (a) 係藉旋轉圓桶混合器進行。
5. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟 (a) 係藉球磨機進行。
6. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟 (a) 係藉振動磨機進行。
7. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟 (a) 係藉噴射

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

磨機進行。

8. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中進料步驟(b)係藉螺桿進料器進行。
9. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中進料步驟(b)係藉氣動式輸送機進行。
10. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中進料步驟(b)係藉脈衝空氣噴射進行。
11. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該大氣係於步驟(c)期間，以空氣、氧或富含氧之空氣之流動連續沖洗。
12. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該大氣係於步驟(c)期間，以富含氧之大氣之逆流流動連續沖洗。
13. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中反應器為水平旋轉管件，其中出口端稍低於入口端。
14. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中反應器為具有旋轉螺桿之水平煅燒爐。
15. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中反應器為流體化床。
16. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中反應器為加熱振動輸送帶。
17. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中反應器為垂直旋轉爐床之級聯。
18. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中加熱步驟係在約2小時或較少時間內進行。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

19. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中加熱步驟係在約一又半小時或較少時間內進行。
20. 根據申請專利範圍第19項之方法，其中加熱步驟之溫度為約700℃至約800℃。
21. 根據申請專利範圍第1項之方法，其包括於步驟(d)期間，以空氣、氧或富含氧之大氣之流動連續沖洗。
22. 根據申請專利範圍第21項之方法，其中連續沖洗係使用逆流流動之空氣。
23. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中冷卻容器為具有旋轉螺桿之水平煨燒爐。
24. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中冷卻容器為流體化床。
25. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中冷卻容器為旋轉窯。
26. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中冷卻容器為加熱振動輸送帶。
27. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中冷卻容器為垂直旋轉爐床之級聯。
28. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中冷卻步驟係在約一又半小時或較少時間內進行。
29. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該冷卻步驟係在低於約1又1/2小時內進行。
30. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中冷卻步驟係在漸進較冷溫度之區帶中進行。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

31. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中冷卻步驟係在至少兩個區帶中進行。
32. 根據申請專利範圍第31項之方法，其中在各漸進冷卻區帶中之溫度，係低於緊接在前之區帶至少約90°C。
33. 根據申請專利範圍第32項之方法，其中在漸進冷卻區帶中之溫度係為約：725°C、625°C及525°C。
34. 根據申請專利範圍第32項之方法，其中在漸進冷卻區帶中之溫度係為約：800°C、650°C及500°C。
35. 根據申請專利範圍第32項之方法，其中在漸進冷卻區帶中之溫度係為約：750°C、600°C及450°C。
36. 根據申請專利範圍第32項之方法，其係用以製備具有式 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 之尖晶石結構鋰化夾入化合物，其中該冷卻產物係經回火，其方式是使該產物吸收氧。
37. 根據申請專利範圍第36項之方法，其中該冷卻產物係經回火，其方式是使該產物吸收最大量之氧。
38. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該大氣係於冷卻步驟期間，以空氣、氧或富含氧之大氣之流動連續沖洗。
39. 根據申請專利範圍第29項之方法，其中該大氣係於冷卻步驟期間，以逆流流動之空氣連續沖洗。
40. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中氧化錳或錳鹽係選自包括 MnO_2 (以電解方式或以化學方式製備)、 MnCO_3 、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 、 MnO 、醋酸亞錳及其混合物。
41. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中氧化錳已在步驟

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

- (a) 之前經熱處理。
42. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中氫氧化鋰或鋰鹽係選自包括 LiOH 、 Li_2CO_3 、 LiNO_3 及其混合物與水合物。
43. 根據申請專利範圍第41項之方法，其中以電解方式製成之 MnO_2 ，係在其合成期間藉 LiOH 或 NH_4OH 中和。
44. 一種合成具有式 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 及具有尖晶石型晶體結構以及其 a 軸晶格參數約 $8.235\text{\AA}$ 或更小具其中 x 係自約 0.0328 至約 0.125 之鋰錳氧化物之方法，此方法包括以下步驟：
- (a) 形成呈細分固體形式之密切混合物，其包含至少一種選自由 LiOH 、 Li_2CO_3 、 LiNO_3 及其混合物所組成之群之氫氧化鋰或鋰鹽反應物，與至少一種選自由 MnO_2 、 Mn_2O_3 、 MnCO_3 、 Mn_3O_4 、 MnO 、醋酸亞錳及其混合物所組成之群之氧化錳或錳鹽反應物，及
- (b) 在反應器中，於逆流空氣之連續沖洗下，在約 650°C 至約 800°C 範圍之溫度下，連續攪拌及加熱該混合物，歷經不超過約 4 小時之時間，以造成該反應物互相反應以形成該鋰錳氧化物。
45. 根據申請專利範圍第44項之方法，其中混合物之加熱係在空氣中，在約 700°C 至約 800°C 之溫度下，此混合物係保持在最高溫度下，歷經低於約 2 小時之時間。
46. 根據申請專利範圍第44項之方法，其中氧化錳已在形成該混合物之前經熱處理。
47. 根據申請專利範圍第48項之方法，其中 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 具

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

有 $(\text{Mn}_2)\text{O}_4(\text{Mn}_2)\text{O}_4^{n-1}$ 骨架結構，其中 Mn 陽離子之量會隨著化學計量值而改變。

48. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其在該冷卻步驟之前尚包括其他步驟：

- (i) 自反應器中移除產物；及
- (ii) 將已反應之產物轉移至個別容器。

49. 一種藉批次程序製備具有尖晶石型結構之式 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 之單相鋰化氧化錳夾入化合物之方法，其包括以下步驟：

- (a) 以化學計量密切混合氫氧化鋰或鋰鹽與氧化錳或錳鹽，該量係以該鋰化之氧化錳化合物為基準；
- (b) 於反應器中餵入經密切混合之化合物；
- (c) 於反應器中攪拌經混合之化合物；
- (d) 於反應器中，在空氣或富含氧之大氣中，在約 650°C 至約 800°C 之溫度下，加熱經攪拌混合之化合物，其時間不超過約 4 小時以形成缺氧之尖晶石結構夾入化合物；及
- (e) 使已反應之產物於約 2 小時或更少冷卻至低於約 100°C ，以形成 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ，其中 x 係自約 0.0328 至約 0.125，且 a 軸晶格參數為約 $8.235\text{\AA}$ 或更小。

50. 根據申請專利範圍第 49 項之方法，其中冷卻容器為具有旋轉螺桿之水平煅燒爐。

51. 根據申請專利範圍第 49 項之方法，其中冷卻容器為流體化床。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

52. 根據申請專利範圍第49項之方法，其中冷卻容器為加熱振動輸送帶。
53. 根據申請專利範圍第49項之方法，其中冷卻容器為垂直旋轉爐床之級聯。
54. 根據申請專利範圍第49項之方法，其中冷卻容器為旋轉窯。
55. 根據申請專利範圍第49項之方法，其中冷卻步驟係在約一又半小時或較少時間內進行。
56. 根據申請專利範圍第49項之方法，其中該冷卻步驟係在低於約1小時內進行。
57. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中加熱步驟(d)係在漸進較熱溫度之區帶中進行。
58. 根據申請專利範圍第57項之方法，其中加熱步驟係在至少四個區帶中進行。
59. 根據申請專利範圍第58項之方法，其中在各漸進加熱區帶中之溫度，係高於緊接於前之區帶至少25°C。
60. 根據申請專利範圍第57項之方法，其中經攪拌混合之化合物，係保持在各區帶中至少約30分鐘。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

8511292

438722

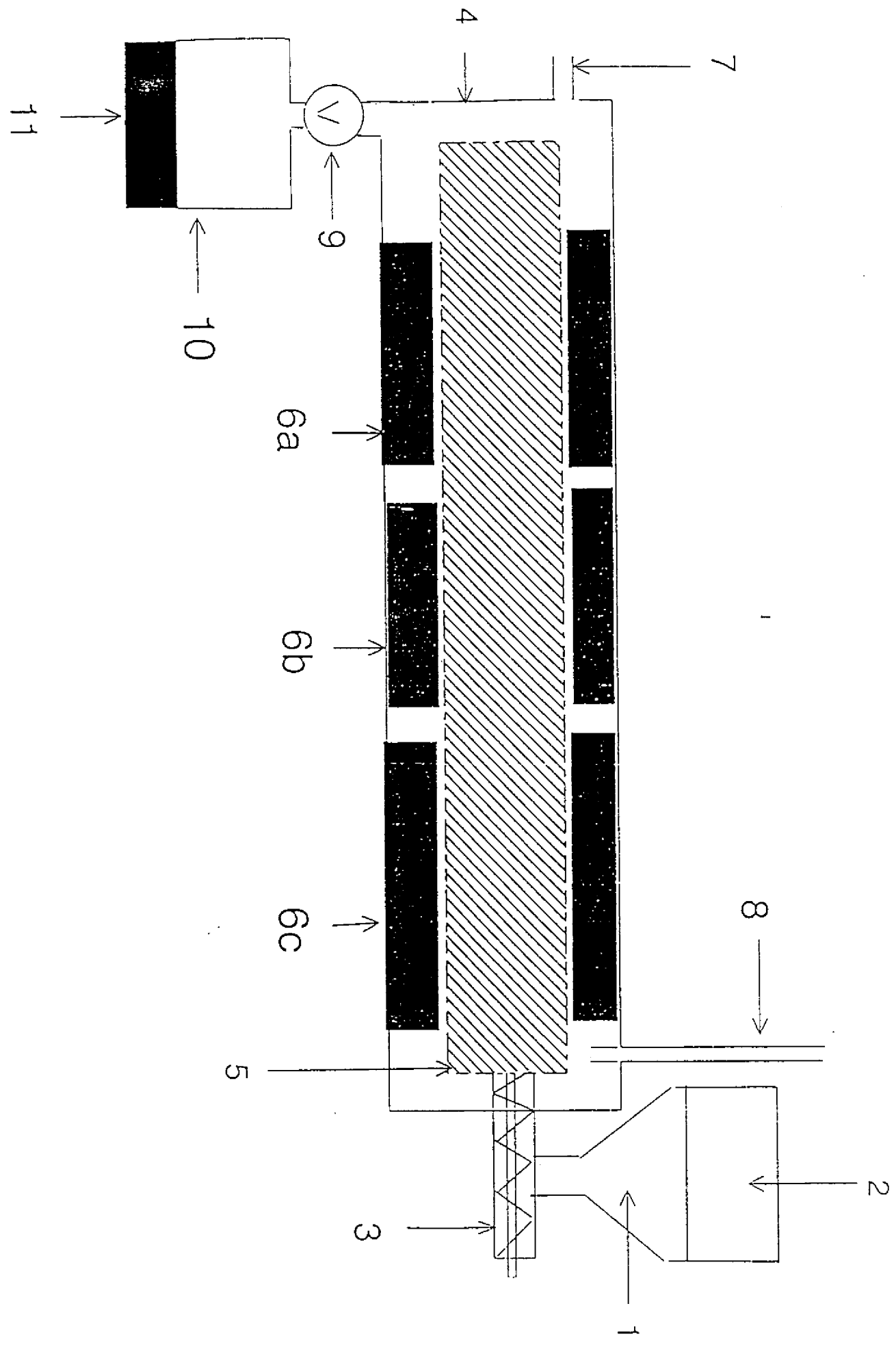


圖 1

438722

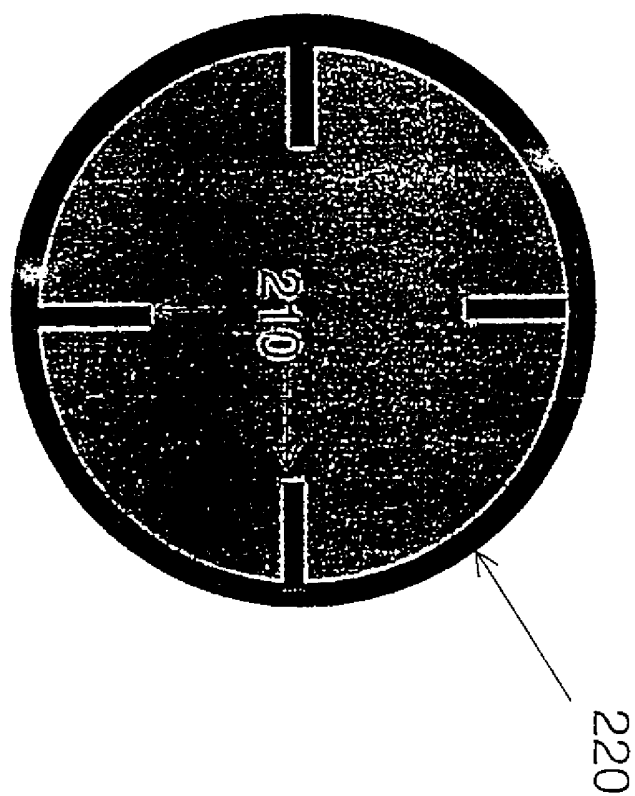


圖 2

438722

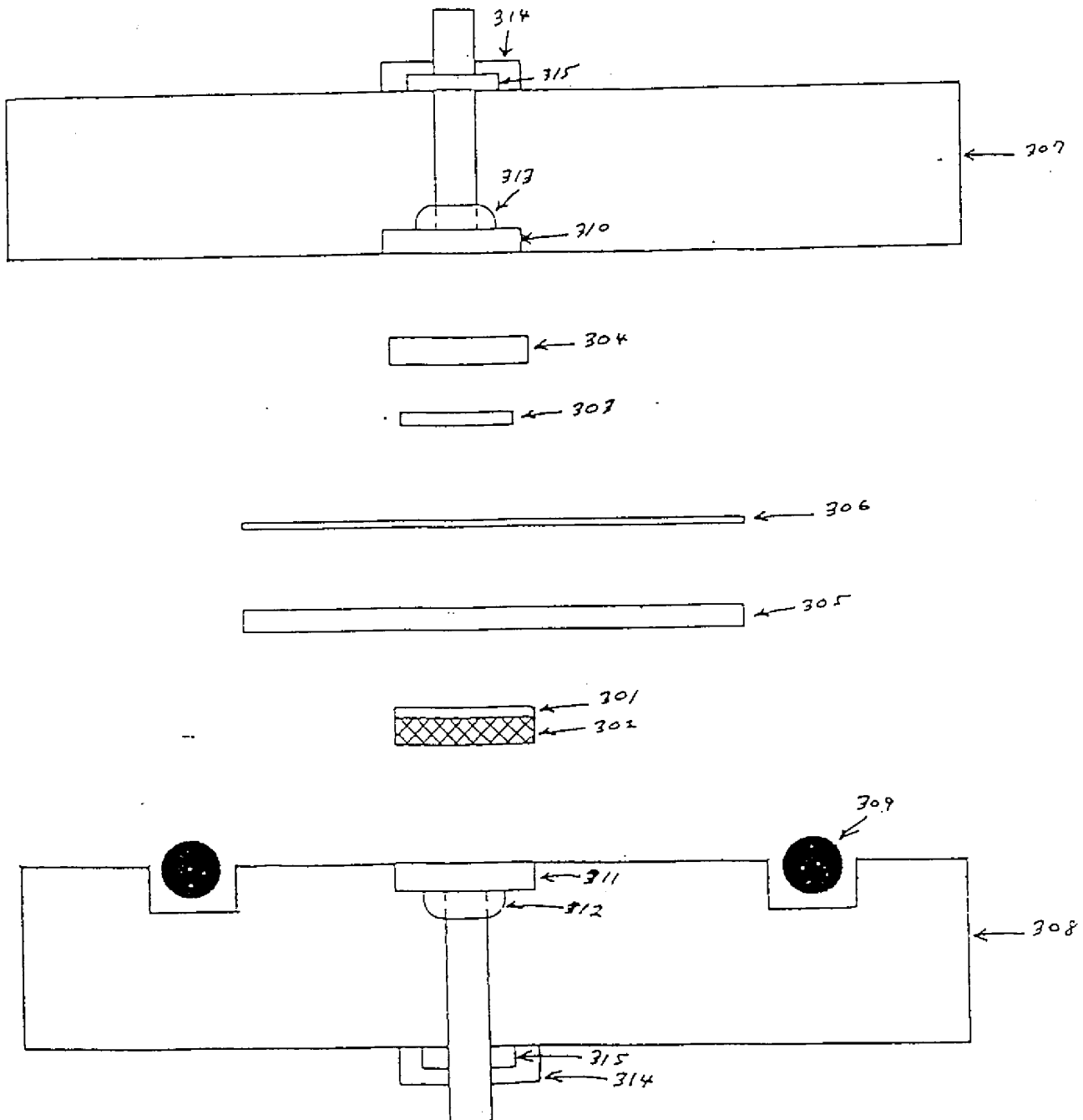


圖 3

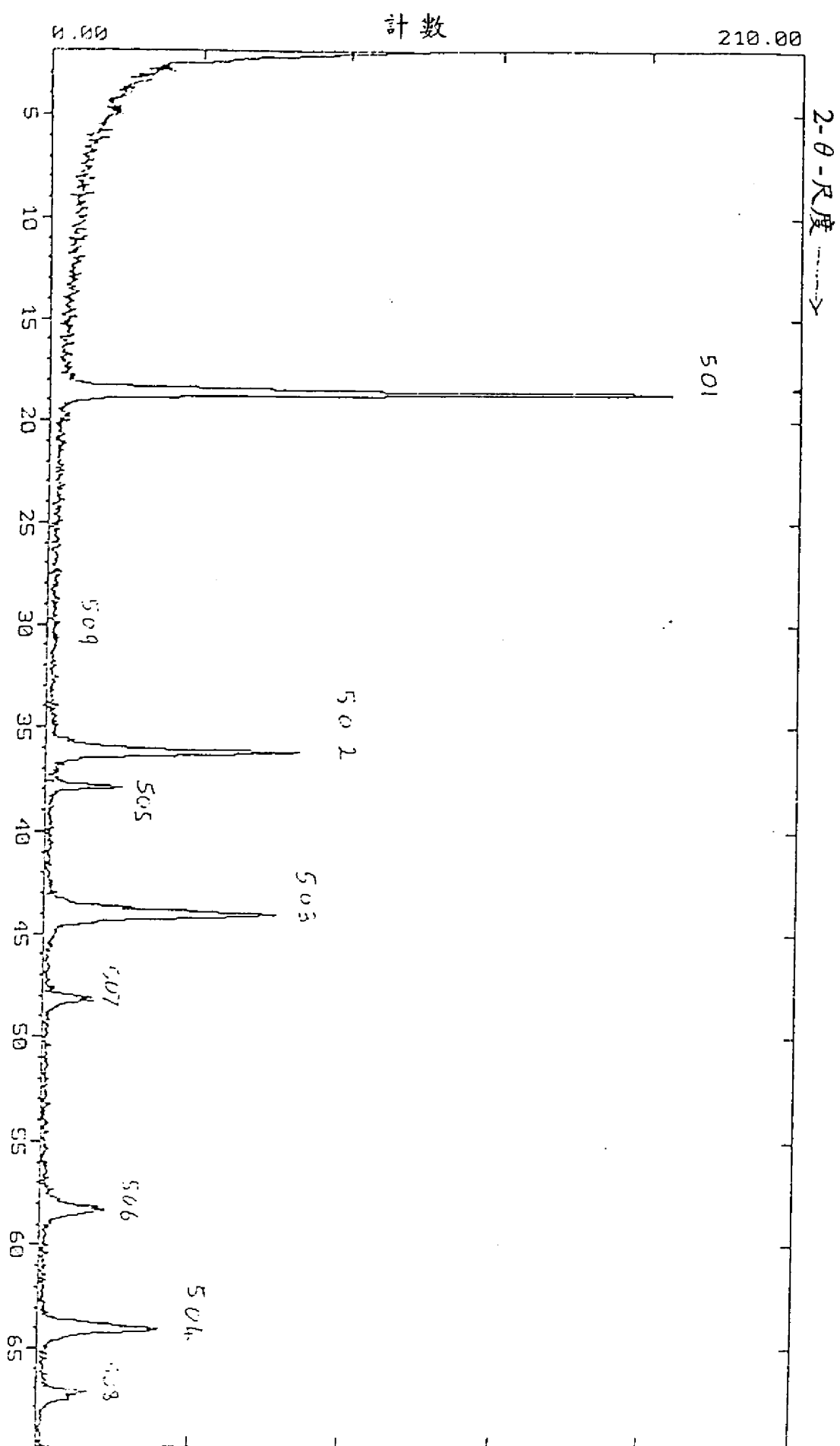


圖 4

438722

89. 8. 3

試樣 C

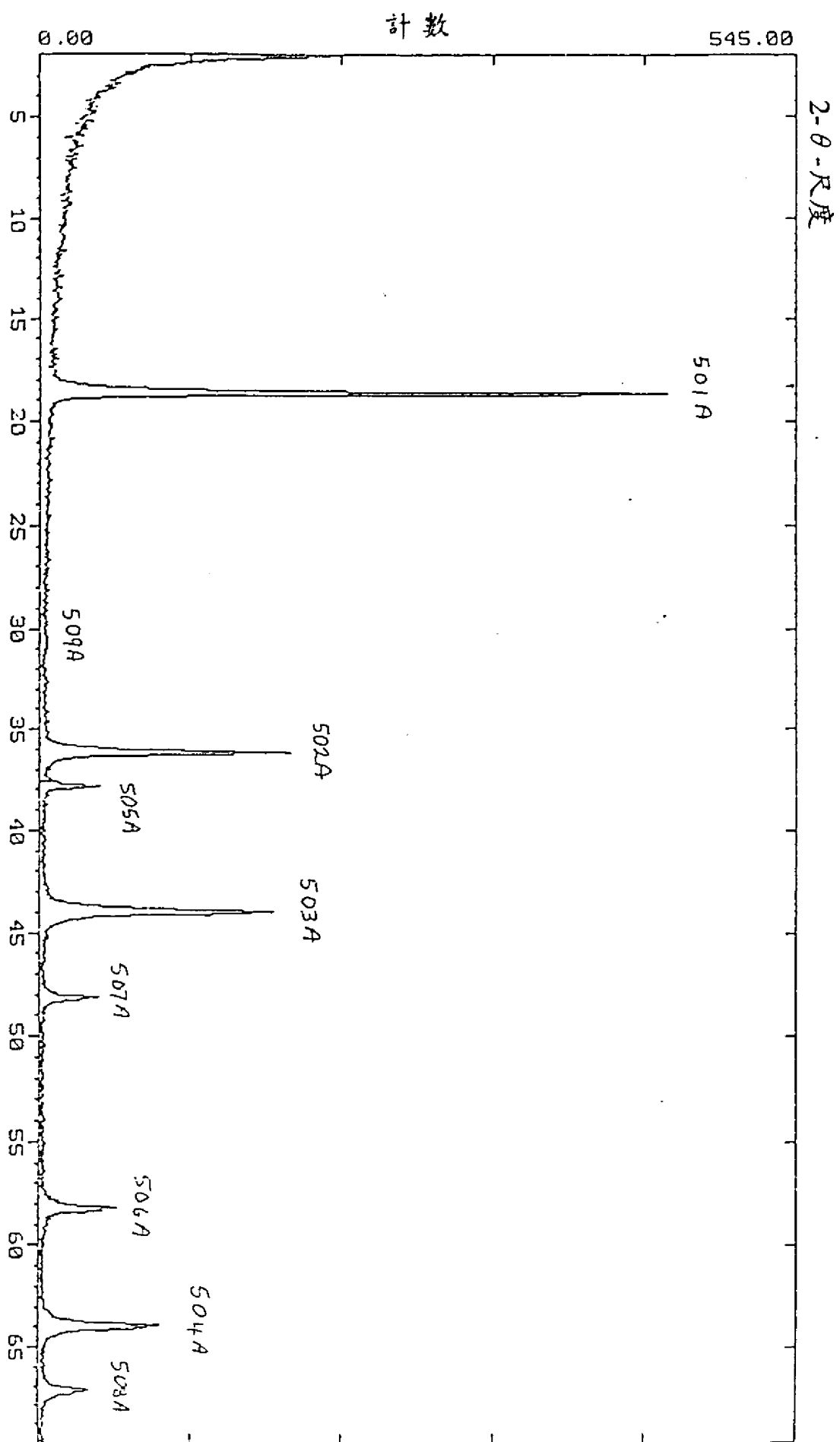


圖 5

試樣 D

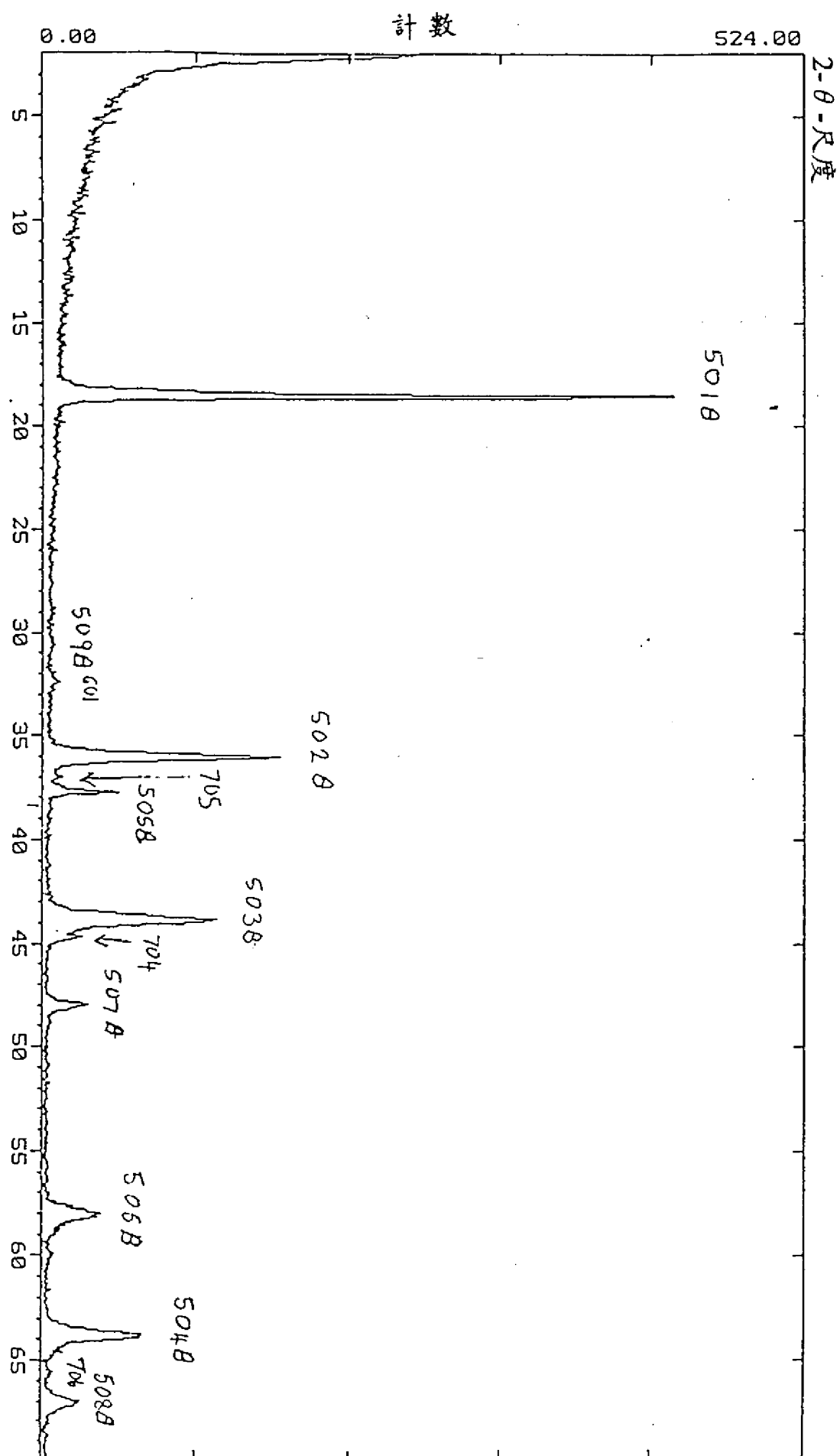


圖 6

438722

438722

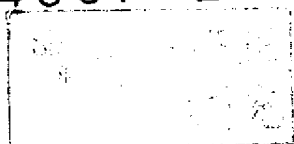
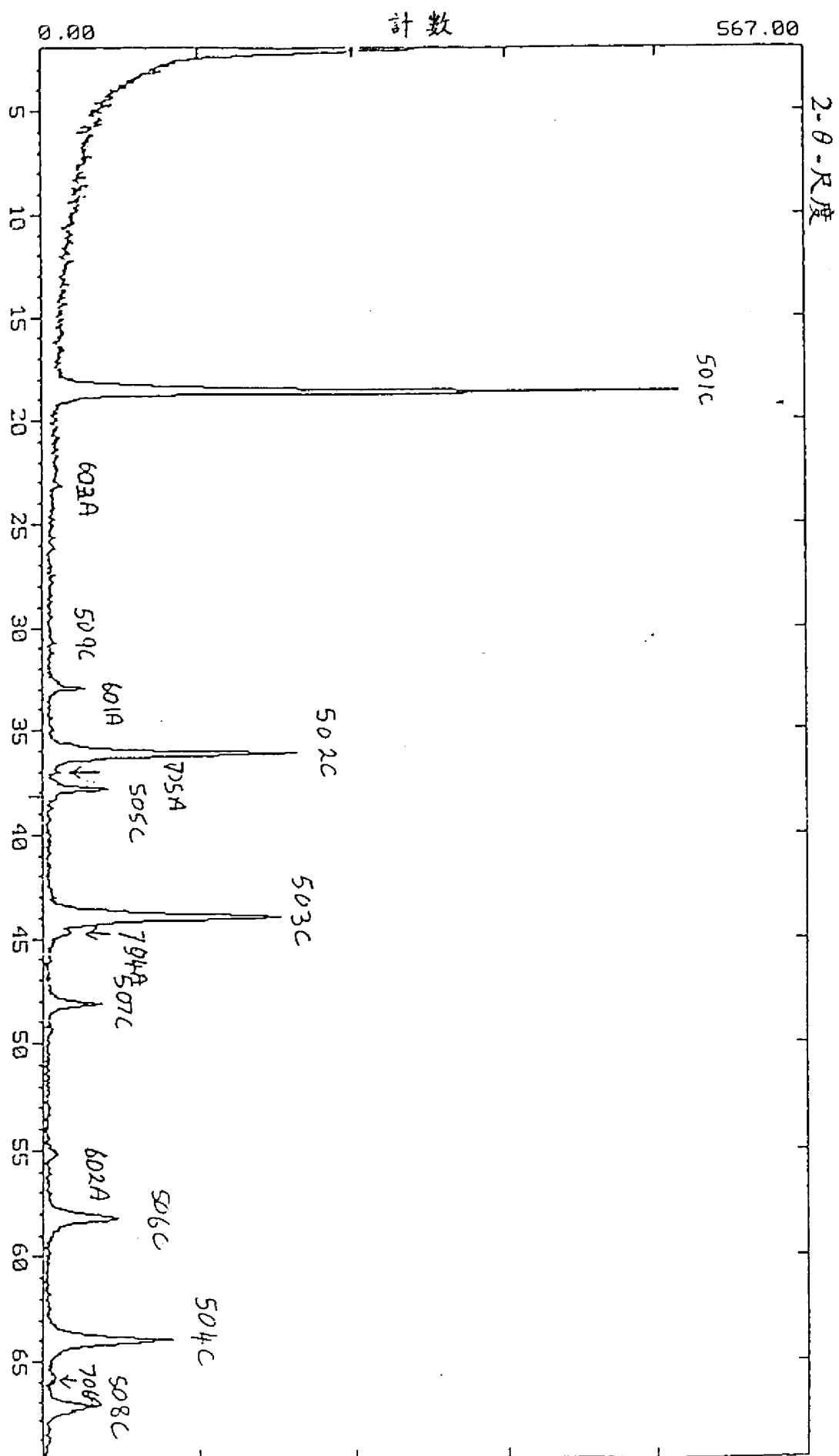


図 7

試様 E

438722

年 月 修正
補充

試樣 I

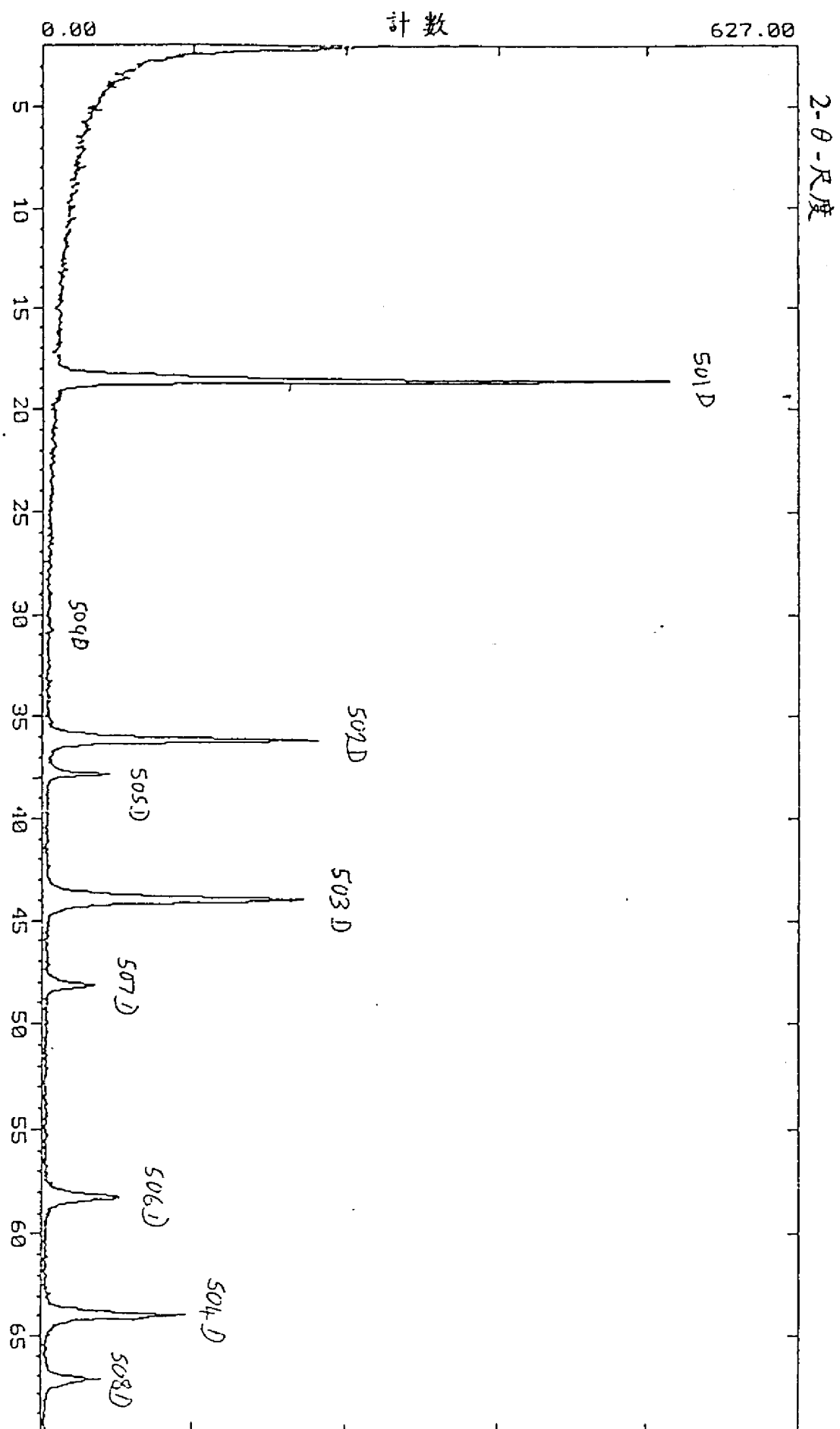


圖 8

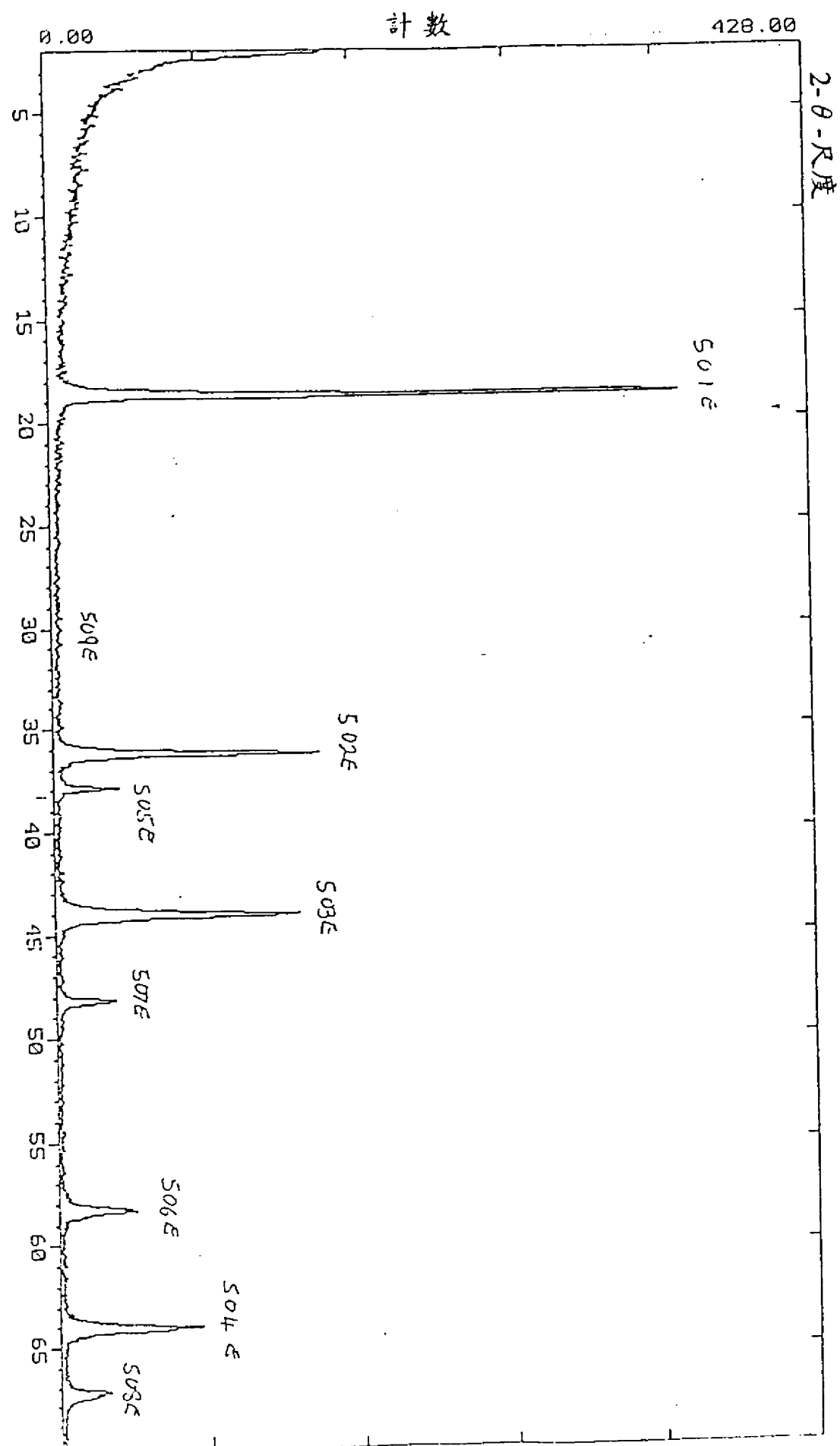


圖 9

438722

89. 8. 3

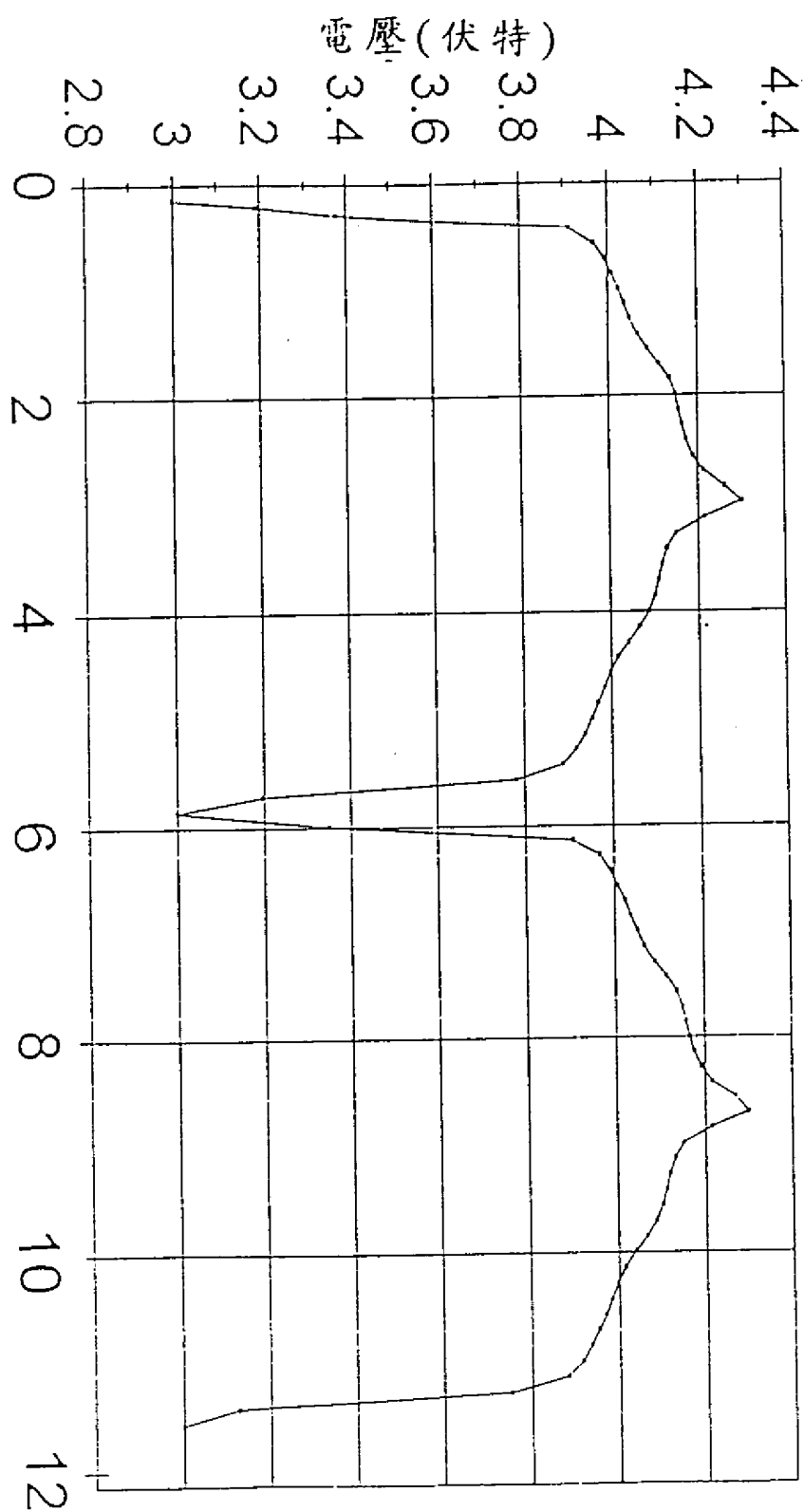


圖10 試樣C之循環曲線

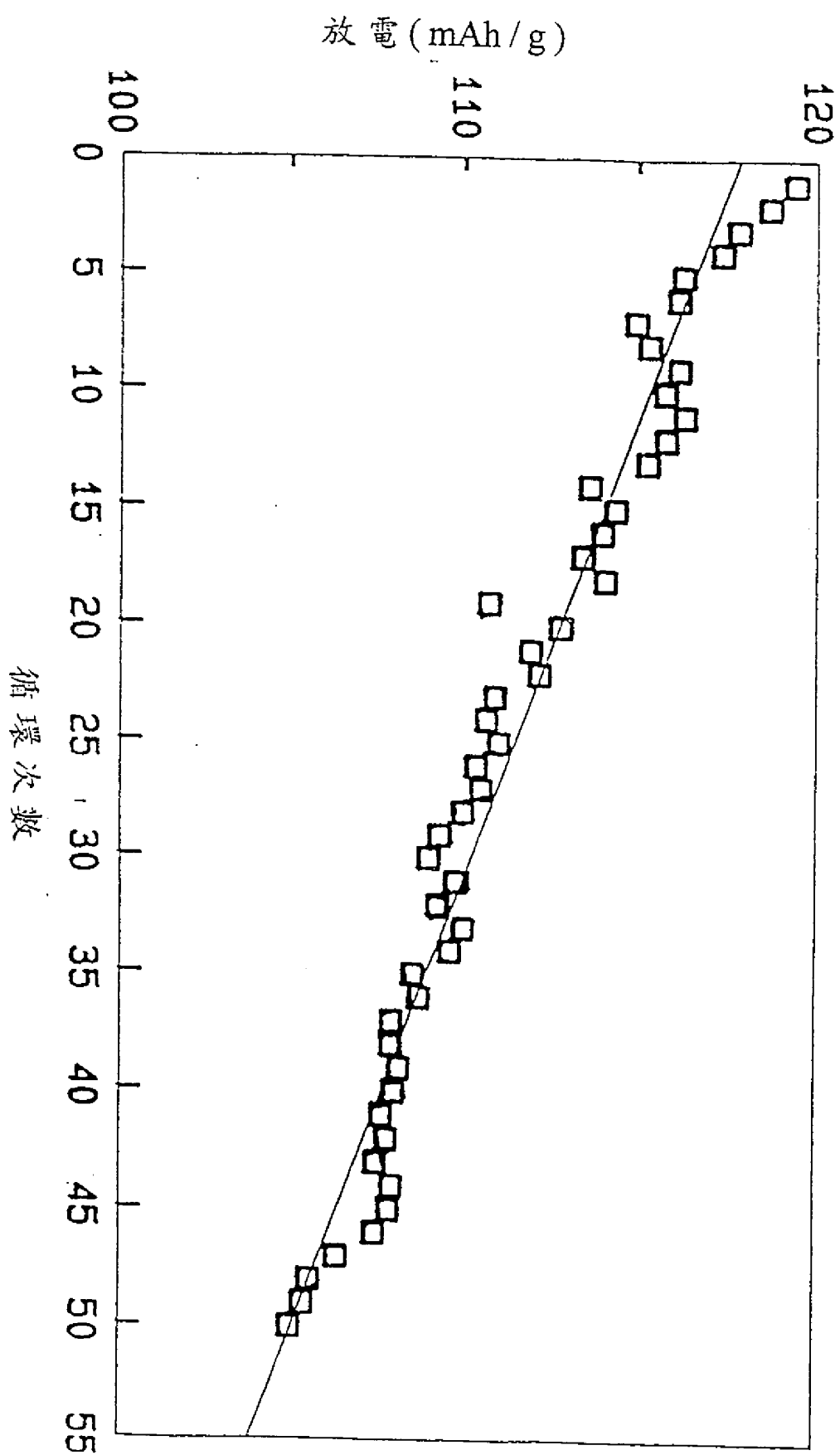


圖 11

修正
年 月
87.10.15 補充

公告本

申請日期	85. 10. 5.
案 號	85112192
類 別	2014 US 02, H01M 4/50

A4
C4 438722

中文說明書修正頁(87年10月)

(以上各欄由本局填註) Int. Cl.

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	作為二級電池電極之 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 之製法
	英 文	METHOD OF PREPARING $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ FOR USE AS SECONDARY BATTERY ELECTRODE
二、發明 人	姓 名	1. 中帝芬 W. 席哥德 2. 特里爾 N. 安德生
	國 籍	均美國
	住、居所	1. 美國奧克拉荷馬州艾德蒙市北布魯克路1019號 2. 美國奧克拉荷馬州艾德蒙市康哥德巷500號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商克爾瑪基化學LLC公司
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國奧克拉荷馬州奧克拉荷馬市羅伯S.克爾大道123號
	代 表 人 姓 名	W. P. 伍德華

六、申請專利範圍

1. 一種製備具有式 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 及具有尖晶石型晶體結構以及其 a 軸晶格參數約 $8.235\text{\AA}$ 或更小且其中 x 係自約 0.0328 至約 0.125 之單相鋰化氧化錳夾入化合物之連續方法，其包括以下步驟：
 - (a) 密切混合氫氧化鋰或鋰鹽與氧化錳或錳鹽，其量係以該鋰化之氧化錳化合物為基準；
 - (b) 於反應器中餵入經密切混合之化合物；
 - (c) 於反應器中連續攪拌經混合之化合物；
 - (d) 於反應器中，在空氣、氧氣或富含氧之大氣存在下，在約 650°C 至約 800°C 之溫度，加熱經攪拌混合之化合物，其時間不超過約 4 小時，以形成鋰錳氧化物，及
 - (e) 冷卻鋰錳氧化物至低於約 200°C 少於 2 小時或更少。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其進一步包括使已反應之產物冷卻至低於約 100°C 。
3. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，於冷卻步驟後，其進一步包括自反應器移除已冷卻產物之步驟。
4. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟 (a) 係藉旋轉圓桶混合器進行。
5. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟 (a) 係藉球磨機進行。
6. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟 (a) 係藉振動磨機進行。
7. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟 (a) 係藉噴射

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

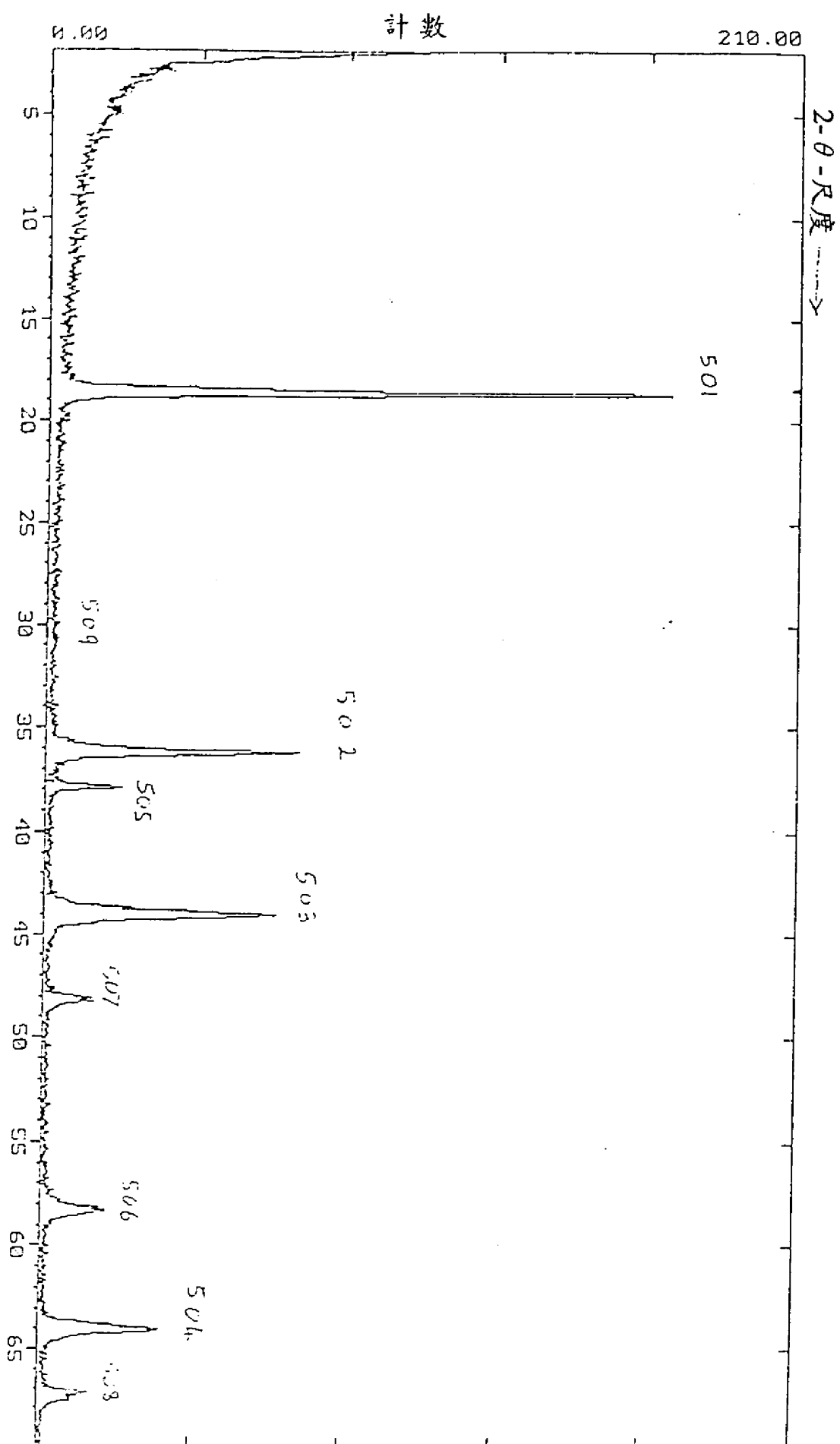


圖 4

試樣 D

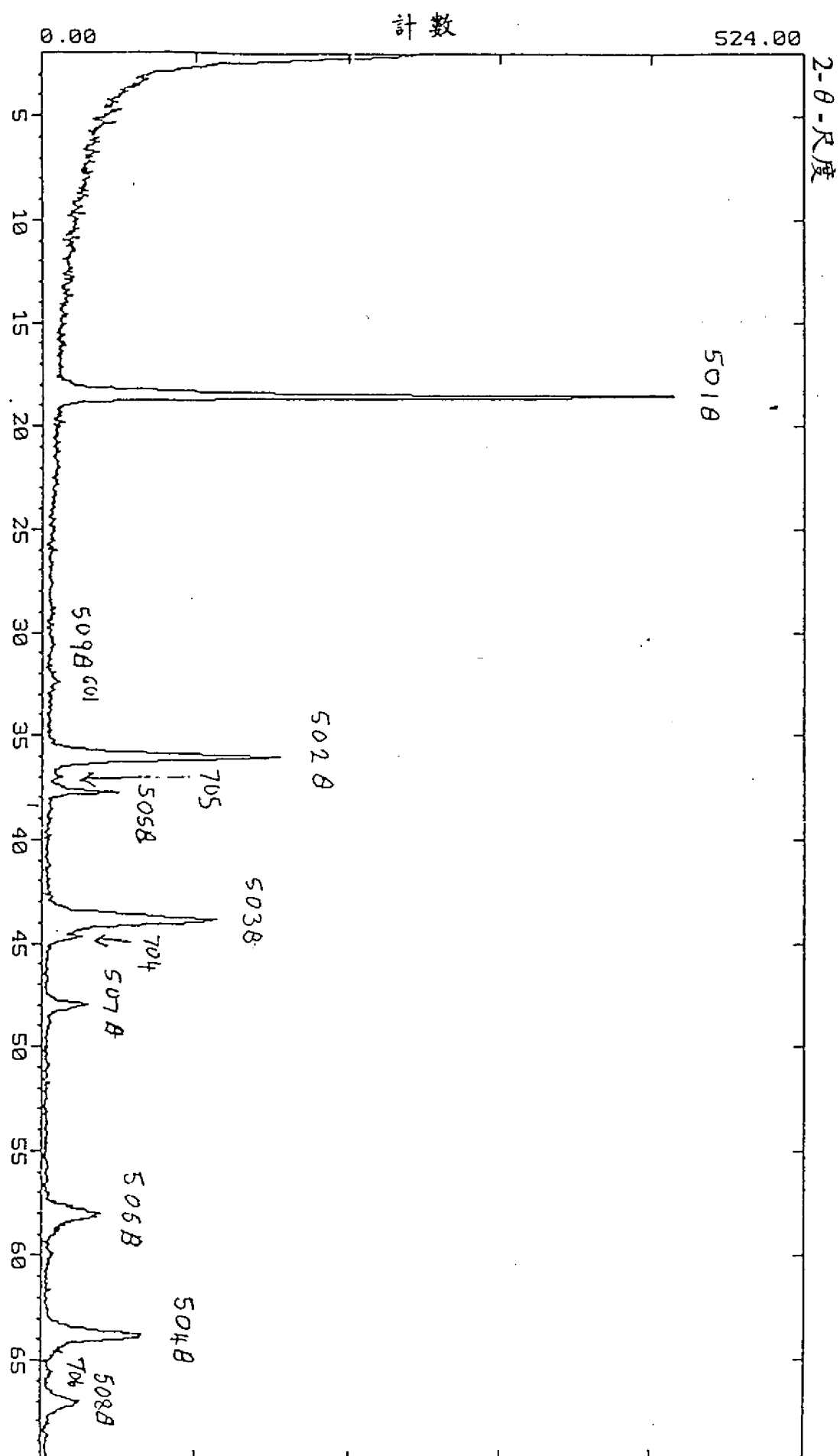


圖 6

438722

438722

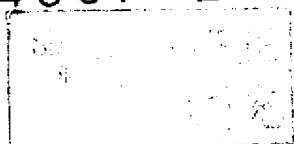
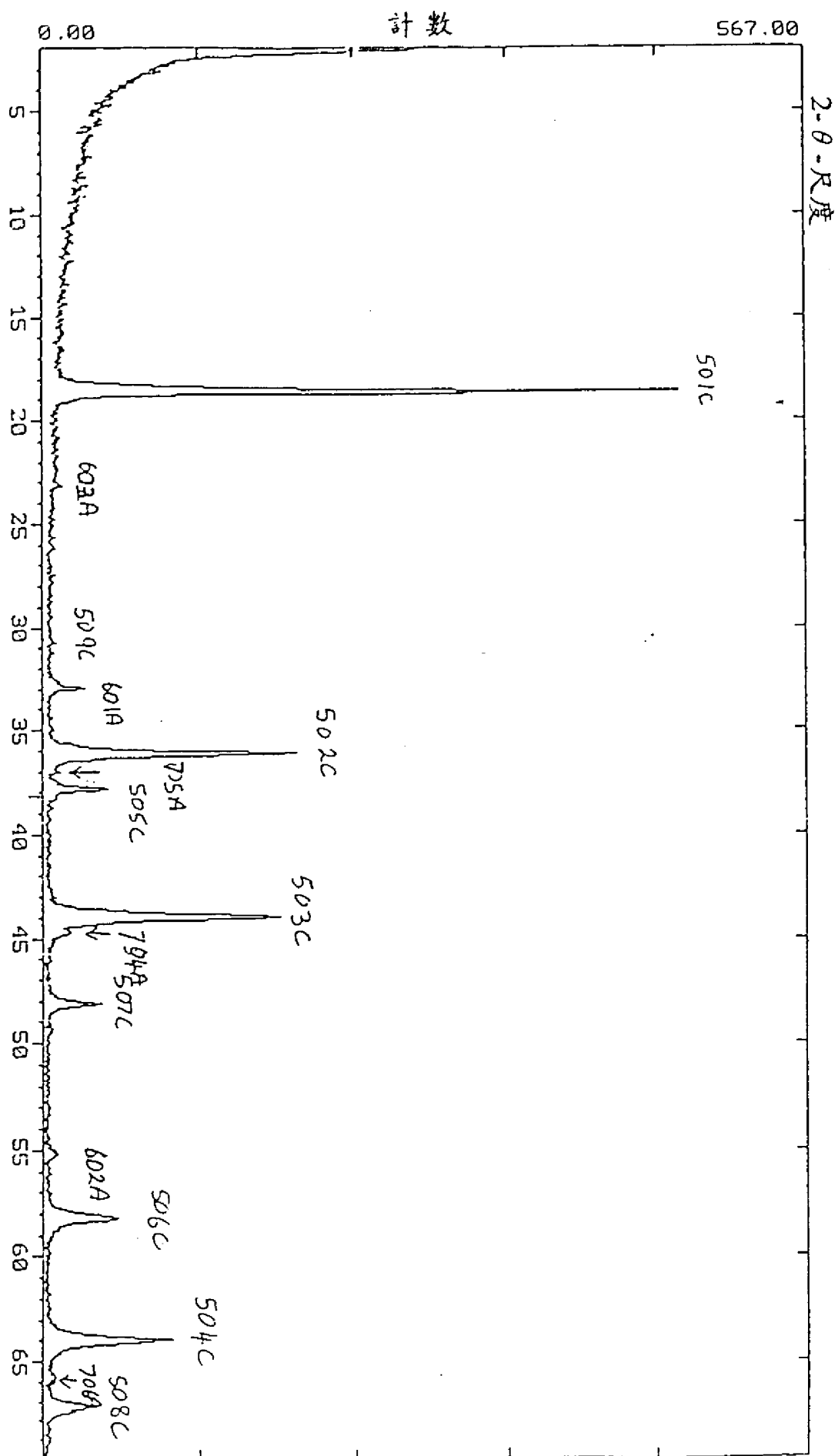


圖 7

438722

年 月 修正
補充

試樣 I

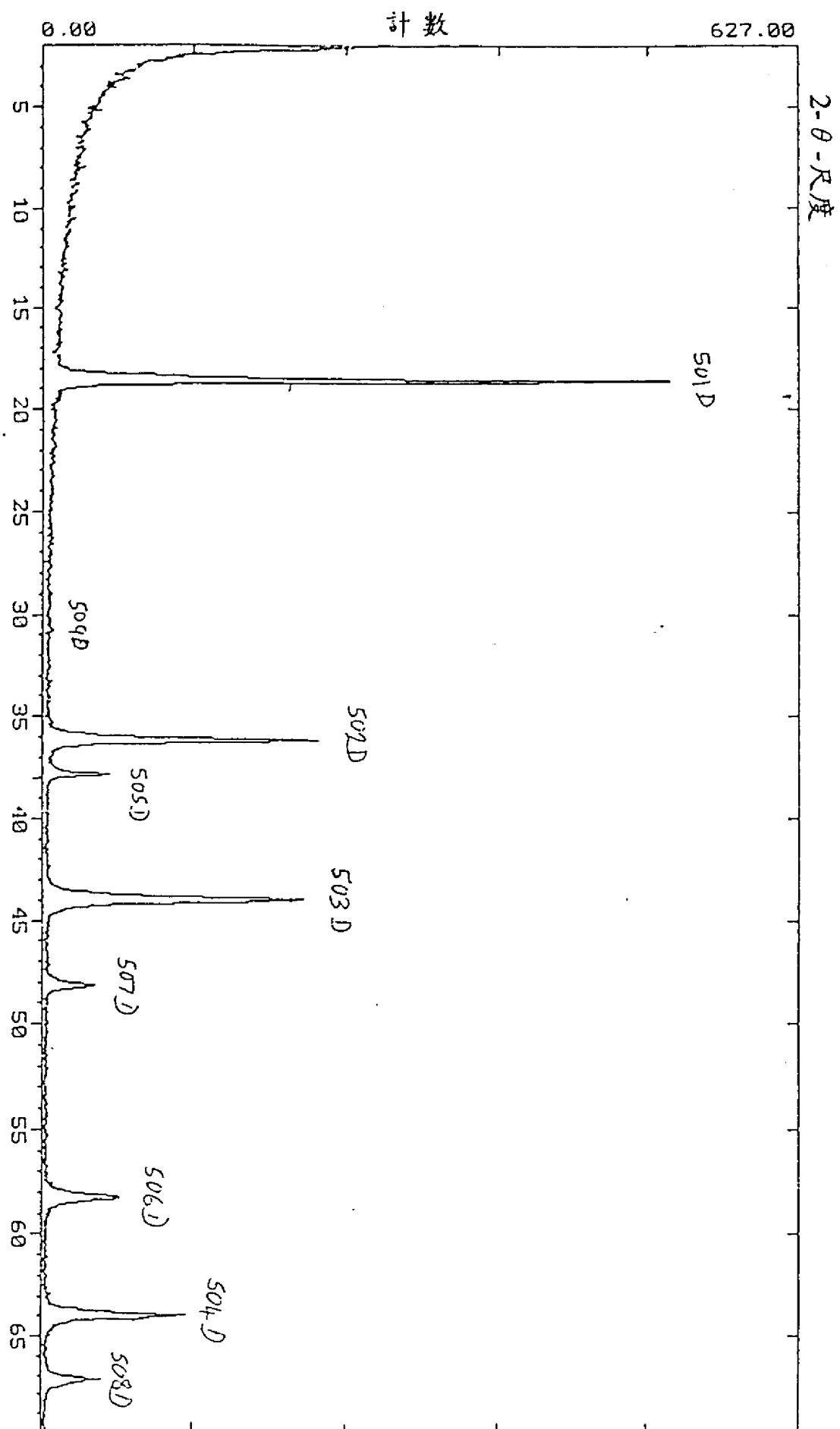


圖 8

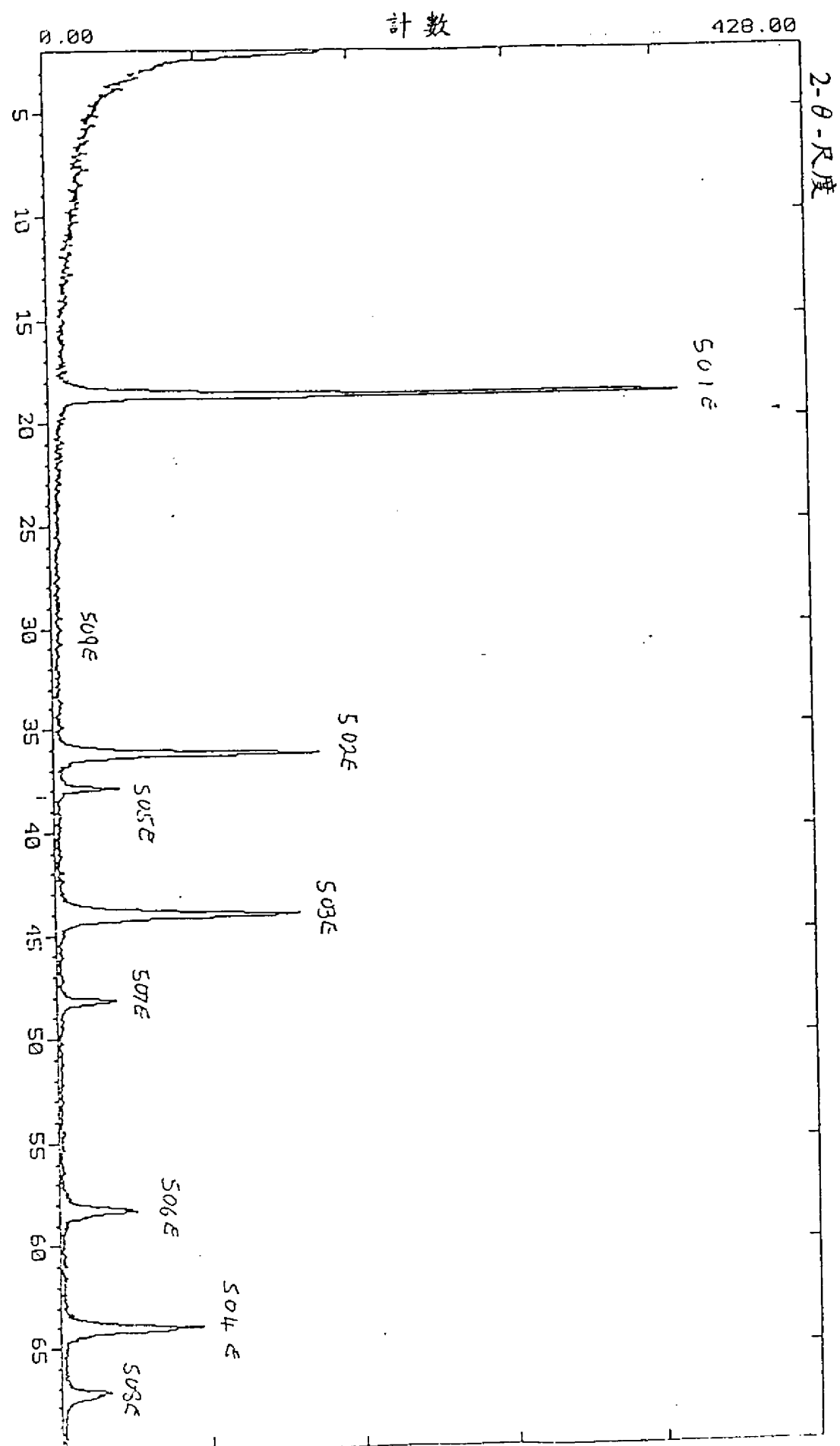


圖 9

438722

89. 8. 3

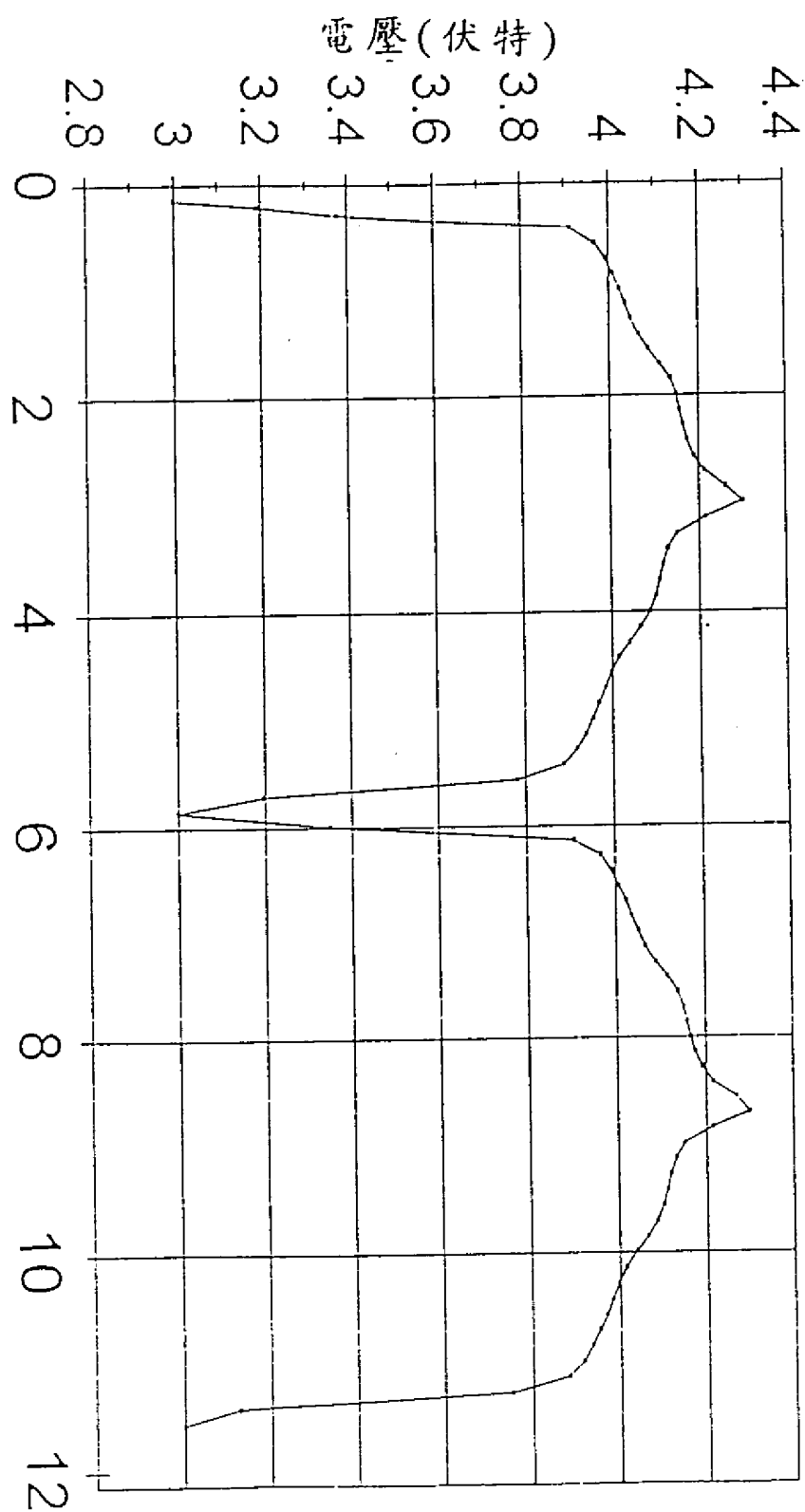


圖10 試樣C之循環曲線