



(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 201216548 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 16 日

(21)申請案號：100121836

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 06 月 22 日

(51)Int. Cl.：

H01M4/1391 (2010.01)

H01M4/505 (2010.01)

H01M4/525 (2010.01)

H01M10/0525(2010.01)

C01G53/04 (2006.01)

(30)優先權：2010/06/25

歐洲專利局

10167337.4

(71)申請人：贏創德固賽有限責任公司 (德國) EVONIK DEGUSSA GMBH (DE)

德國

(72)發明人：卡圖席 史蒂芬 KATUSIC, STIPAN (DE)；克瑞斯 彼得 KRESS, PETER (DE)；

紀莫曼 尤塔 ZIMMERMANN, JUTTA (DE)；梅爾 喬根 MEYER, JUERGEN

(DE)；奧斯霸 哈克 歐魯夫 ASBAHR, HARK-OLUF (DE)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 23 頁

(54)名稱

包含元素鋰、錳、鎳及鈷之混合氧化物粉末及其製法

MIXED OXIDE POWDER CONTAINING THE ELEMENTS LITHIUM, MANGANESE, NICKEL AND COBALT AND PROCESS FOR PREPARING IT

(57)摘要

混合氧化物，其具有組成 $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5-a}\text{Ni}_{0.5-b}\text{Co}_{a+b}\text{O}_2$ ，其中 $0.8 \leq x \leq 1.2$ ， $0.05 \leq a \leq 0.3$ ， $0.05 \leq b < 0.3$ ， $-0.1 \leq a-b \leq 0.02$ 且 $a+b < 0.5$ ；且具有 3 至 20 平方公尺 / 克之 BET 表面積，多峰粒子尺寸分布及少於或等於 5 微米之 d_{50} 。混合氧化物，其具有組成 $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5-a}\text{Ni}_{0.5-b}\text{Co}_{a+b}\text{O}_2$ ，其中 $0.8 \leq x \leq 1.2$ ， $0.05 \leq a \leq 0.3$ ， $0.05 \leq b < 0.3$ ， $-0.1 \leq a-b \leq 0.02$ 及 $a+b < 0.5$ ；且具有 0.05 至 1 平方公尺 / 克之 BET 表面積，少於或等於 10 微米之 d_{50} 及在 X 光繞射圖中大於或等於 2.4 之在 $2\theta=18.6 \pm 1^\circ$ 的訊號對在 $2\theta=44.1 \pm 1^\circ$ 的訊號的強度比率。





(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 201216548 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 16 日

(21)申請案號：100121836

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 06 月 22 日

(51)Int. Cl.：

H01M4/1391 (2010.01)

H01M4/505 (2010.01)

H01M4/525 (2010.01)

H01M10/0525(2010.01)

C01G53/04 (2006.01)

(30)優先權：2010/06/25

歐洲專利局

10167337.4

(71)申請人：贏創德固賽有限責任公司 (德國) EVONIK DEGUSSA GMBH (DE)

德國

(72)發明人：卡圖席 史蒂芬 KATUSIC, STIPAN (DE)；克瑞斯 彼得 KRESS, PETER (DE)；

紀莫曼 尤塔 ZIMMERMANN, JUTTA (DE)；梅爾 喬根 MEYER, JUERGEN

(DE)；奧斯霸 哈克 歐魯夫 ASBAHR, HARK-OLUF (DE)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 23 頁

(54)名稱

包含元素鋰、錳、鎳及鈷之混合氧化物粉末及其製法

MIXED OXIDE POWDER CONTAINING THE ELEMENTS LITHIUM, MANGANESE, NICKEL AND COBALT AND PROCESS FOR PREPARING IT

(57)摘要

混合氧化物，其具有組成 $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5-a}\text{Ni}_{0.5-b}\text{Co}_{a+b}\text{O}_2$ ，其中 $0.8 \leq x \leq 1.2$ ， $0.05 \leq a \leq 0.3$ ， $0.05 \leq b < 0.3$ ， $-0.1 \leq a-b \leq 0.02$ 且 $a+b < 0.5$ ；且具有 3 至 20 平方公尺 / 克之 BET 表面積，多峰粒子尺寸分布及少於或等於 5 微米之 d_{50} 。混合氧化物，其具有組成 $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5-a}\text{Ni}_{0.5-b}\text{Co}_{a+b}\text{O}_2$ ，其中 $0.8 \leq x \leq 1.2$ ， $0.05 \leq a \leq 0.3$ ， $0.05 \leq b < 0.3$ ， $-0.1 \leq a-b \leq 0.02$ 及 $a+b < 0.5$ ；且具有 0.05 至 1 平方公尺 / 克之 BET 表面積，少於或等於 10 微米之 d_{50} 及在 X 光繞射圖中大於或等於 2.4 之在 $2\theta=18.6 \pm 1^\circ$ 的訊號對在 $2\theta=44.1 \pm 1^\circ$ 的訊號的強度比率。



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於包含元素鋰、錳、鎳及鈷之混合氧化物粉末，一種利用噴霧熱解方法製備彼之方法以及包含此混合氧化物的蓄電池。

【先前技術】

EP-A-9441125揭示一種粉末，其具有組成 $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{Ni}_{1-b-c}\text{O}_2$ 之粉末，其中 $0 \leq a \leq 1.2$ ， $0.01 \leq b \leq 0.4$ ， $0.01 \leq c \leq 0.4$ ，且 $0.02 \leq b+c \leq 0.5$ ；3至30微米之平均粒子尺寸，而10%之粒子具有少於1微米之平均直徑，及0.15至2平方公尺／克之BET表面積。該粉末藉由以下方式獲得：在750℃之溫度下熱處理鋰、鈷及鎳之氫氧化物及二氧化錳的混合物20小時，然後研磨所得之混合物。

EP-A-1295851揭示一種具有組成 $\text{Li}_{1+x+\alpha}\text{Ni}_{(1-x-y+\delta)/2}\text{Mn}_{(1-x-y-\delta)/2}\text{Co}_y\text{O}_2$ 之粉末，其中 $0 \leq x \leq 0.05$ ， $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ ， $0 \leq y \leq 0.4$ ； $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$ ，若 $0 \leq y \leq 0.2$ ，或 $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$ ，若 $0.2 < y \leq 0.4$ 。這些粉末在X光繞射圖形中顯出由硝酸鋰所得知的片結構，而在約 18° ($I_{(003)}$) 及約 44° ($I_{(104)}$) 之 2θ 角度上具有訊號。訊號強度比率 $I_{(003)} / I_{(104)}$ 是0.83至1.11（對於 $0 \leq y \leq 0.2$ ），且是1至1.43（對於 $0.2 < y \leq 0.4$ ）。

EP-B-1390994揭示一種作為鋰離子電池之陰極組成物的混合氧化物，該氧化物具有式 $\text{Li}(\text{Ni}_y\text{Co}_{1-2y}\text{Mn}_y)\text{O}_2$ ，

其中 $0.167 < y < 0.5$ 且該組成物以具有 03 結晶結構之單一相形式存在，其在導入鋰離子電池時不發生任何相轉變而成爲尖晶石結晶結構，且在 30°C 下發生 100 個完全充電／放電循環，且使用 30 毫安培／克之放電電流具有 130 毫安培小時／克之最終電容。

EP-A-1391950 揭示一種作爲正極材料之混合氧化物，其具有組成 $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5-a}\text{Ni}_{0.5-b}\text{O}_2$ ，其中 $0 < x < 1.3$ ， $0.05 < a < 0.3$ ， $0.05 \leq b < 0.3$ ， $0.1 \leq a-b \leq 0.02$ 且 $a+b < 0.5$ ，且具有 0.3 至 1.6 平方公尺／克之 BET 表面積及 0.95 至 1.54 之訊號強度比率 $I(003) / I(104)$ 。

在 Trans. Nonferrous Met. Soc. China 17 (2007) 897-901 中，Li 等人揭示一種混合氧化物粉末，其具有組成 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 且具有 1.62 之最大訊號強度比率 $I(003) / I(104)$ 。

在 Int. J. Electrochem. Sci. 2 (2007) 689-699 中，Periasamy 等人揭示一種混合氧化物粉末，其具有組成 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 且具有 1.347 之最大訊號強度比率 $I(003) / I(104)$ 。

在 Asia-Pac. J. Chem. Eng. 3 (2008) 527-530 中，Huang 等人揭示一種混合氧化物粉末，其具有組成 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 且具有 1.48 之訊號強度比率 $I(003) / I(104)$ 。

在 Bull. Korean Chem. Soc. 30 (2009) 2603-2607 中，Jeong 等人揭示一種混合氧化物粉末，其具有組成

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 且具有 1.38 之最大訊號強度比率 $I(003) / I(104)$ 。

在 Int. J. Elektrochem. Sci.4 (2009) 1770-1778 中，Rambabu 等人揭示一種混合氧化物粉末，其具有組成 $\text{Li}_{1.10}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 且具有小於 1.2 之訊號強度比率 $I(003) / I(104)$ 。

所述之述粉末係藉由以下方式獲得：在 750°C 之溫度下熱處理鋰、鈷及鎳之氫氧化物及二氧化錳的混合物 20 小時，然後研磨所得之混合物。所述之粉末原則上可用來作為蓄電池之陰極材料，但就所達成之電容及放電循環而論顯現出短處。待本發明處理之技術問題因此是要提供一種經改良之材料及彼之製備方法。

【發明內容】

本發明提供一種混合氧化物，其具有組成 $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5-a}\text{Ni}_{0.5-b}\text{Co}_{a+b}\text{O}_2$ ，其中

a) $0.8 \leq x \leq 1.2$ ，較佳地 $0.9 \leq x \leq 1.1$ ，特佳地 $x=1$ ，
 $0.05 \leq a \leq 0.3$ ，較佳地 $0.1 \leq a \leq 0.2$ ，特佳地 $a=1/6$ ， $0.05 \leq b < 0.3$ ，較佳地 $0.1 \leq b \leq 0.2$ ，特佳地 $b=1/6$ ， $-0.1 \leq a-b \leq 0.02$ ，較佳地 $a=b$ ，

$a+b < 0.5$ ，較佳地 $0.15 \leq a+b \leq 0.4$ ；且具有

b) 3 至 20 平方公尺／克，較佳地 4 至 10 平方公尺／克之 BET 表面積，

c) 多峰粒子尺寸分布及

d) 少於或等於5微米，較佳地0.5至4微米，特佳地0.8至2微米之 d_{50} 。

爲本發明之目的，此混合氧化物將稱爲混合氧化物A。爲此目的，混合氧化物是所有經混合之氧化物成份的緊密混合物。因此彼大體上是一種在原子程度上之混合物而不是氧化物之物理混合物。爲本發明之目的，同義地使用混合氧化物、混合氧化物粉末及混合氧化物粒子。混合氧化物粒子通常以聚集的一級粒子形式存在。

BET表面積依照DIN ISO 9277測定。巨孔體積（Hg孔隙計）依照DIN 66133測定。

d_{50} 得自體積平均尺寸分布之累積分布曲線。這經常是藉由雷射光散射方法測定。爲本發明之目的，在此所用之儀器是由Cilas所製之Cilas 1064儀器。 d_{50} 是在所指明之尺寸範圍內有50%之混合氧化物粒子A時的值。 d_{90} 是在所指明之尺寸範圍內有90%之該混合氧化物粒子A時的值。 d_{99} 是在所指明之尺寸反爲內有99%之該混合氧化物粒子A時的值。本發明之混合氧化物粒子A之 d_{90} 較佳可以是1至10微米，特佳地是2至5微米。本發明之混合氧化物粒子A之 d_{99} 較佳可以是3至15微米，特佳地是4至8微米。

爲本發明之目的，多峰是一種在直方圖中具有二或更多之可清楚辨識之極大值的粒子尺寸分布。雙峰粒子尺寸分布是確實具有二個極大值之頻率分布。在本發明之特別具體例中，混合氧化物粉末A具有雙峰或三峰粒子尺寸分布。

對此有利地，在 0.1 至 1 微米之範圍內有一極大值且在雙峰粒子尺寸分布之情況下在 2 至 8 微米範圍內有一極大值或在多峰粒子尺寸分布之情況下在 2 至 8 微米範圍內有多個極大值。

另外，對在 0.1 至 1 微米範圍內之該極大值而言，有利地可以構成少於 50% 之體積平均尺寸分布。

本發明另外提供一種製備該混合氧化物 A 的方法，其中

a) 在每一情況中含有所需化學計量比率之至少一種包含鋰、鈷、錳及鎳之混合氧化物成份的金屬化合物的溶液流利用霧化劑氣體霧化以獲得氣溶膠，其中

a1) 該金屬化合物溶液之濃度是至少 10 重量%，較佳地 10 至 20 重量%，特佳地 12 至 18 重量%，其在每一情況中係以金屬氧化物形式計算，

a2) 溶液質量流／霧化劑氣體體積流的比率（溶液之克數／霧化劑氣體之標準立方公尺）是至少 500，較佳地 500 至 3000，特佳地 600 至 1000，及

a3) 平均液滴尺寸是 100 微米或更小，較佳地 30 至 100 微米，

b) 利用由燃料氣體及含氧氣體（通常是空氣或富含氧之空氣）所得之火，在反應空間內使該氣溶膠與足以供該燃料氣體及金屬化合物之至少完全反應的全部量的氧反應，

c) 反應流被冷卻及

d) 隨後將固體產物由反應流分離出。

另外，已發現：在可達成之電容及充電／放電循環方面，獲得特別好用於蓄電池之混合氧化物A，當

- 進入該反應空間之氣溶膠普遍有高的平均出口速度，較佳地至少50公尺／秒，特佳地100至300公尺／秒及／或

- 在該反應空間內部之反應混合物普遍有低的平均速度，較佳0.1公尺／秒至10公尺／秒，特佳地1至5公尺／秒。

金屬化合物存在於溶液中，對本發明而言是必要的。為達到溶解度且達成適合該溶液之霧化作用的黏度，該溶液可被加熱。原則上可能使用所有可氧化之可溶金屬化合物。這些可以是無機金屬化合物諸如硝酸鹽、氯化物或溴化物，或有機金屬化合物諸如烷氧化物或羧酸鹽。較佳使用乙氧化物、正-丙氧化物、異丙氧化物、正-丁氧化物及／或第三-丁氧化物作為烷氧化物。可能使用以乙酸、丙酸、丁酸、己酸、草酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、辛酸、2-乙基己酸、戊酸、癸酸及／或月桂酸為底質之化合物作為羧酸鹽。特別有利地使用2-乙基己酸鹽或月桂酸鹽。該溶液可含有一或多種無機金屬化合物、一或多種有機金屬化合物或無機及有機金屬化合物之混合物。

溶劑較佳可以選自水、C₅-C₂₀-烷類、C₁-C₁₀-烷羧酸類及C₁-C₁₅-烷醇類。特佳是使用水或水及有機溶劑之混合物。

較佳使用醇類（諸如甲醇、乙醇、正-丙醇、異丙醇、正-丁醇或第三-丁醇）、二醇類（諸如乙二醇、戊二醇、2-甲基-2,4-戊二醇）、 C_1-C_{12} -羧酸類（諸如乙酸、丙酸、丁酸、己酸、草酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、辛酸、2-乙基己酸、戊酸、癸酸、月桂酸）作為有機溶劑或有機溶劑混合物之成分。也可能使用苯、甲苯、石腦油及／或石油精。

在本發明之方法中，選擇氧的量以致彼足以供該燃料氣體及該金屬化合物之至少完全反應。通常有利地使用過量之氧。此過量有利地以存在之氧／燃料氣體燃燒所需之氧的比例表示且以 λ 指明。 λ 較佳是1.8至4.0。適合之燃料氣體可以是氫、甲烷、乙烷、丙烷、丁烷及其混合物。較佳是使用氫。

本發明另外提供一種混合氧化物，其具有組成 $Li_xMn_{0.5-a}Ni_{0.5-b}Co_{a+b}O_2$ ，

a) 其中 $0.8 \leq x \leq 1.2$ ，較佳地 $0.9 \leq x \leq 1.1$ ，特佳地 $x=1$ ， $0.05 \leq a \leq 0.3$ ，較佳地 $0.1 \leq a \leq 0.2$ ，特佳地 $a=1/6$ ， $0.05 \leq b < 0.3$ ，較佳地 $0.1 \leq b \leq 0.2$ ，特佳地 $b=1/6$ ， $-0.1 \leq a-b \leq 0.02$ ，較佳地 $a=b$ ，

$a+b < 0.5$ ，較佳地 $0.15 \leq a+b \leq 0.4$ ；且具有

b) 0.05至1平方公尺／克，較佳地0.1至0.5平方公尺／克之BET表面積，

c) 少於或等於10微米，較佳地0.5至6微米，特佳地1至4微米之 d_{50} ，且其中

d) 在 X 光繞射圖形中在 $2\theta = 18.6 \pm 1^\circ$ 之訊號對在 $2\theta = 44.1 \pm 1^\circ$ 之訊號的強度比率是大於或等於 2.4，較佳 2.4 至 5。

為本發明之目的，此混合氧化物將稱為混合氧化物 B。彼與混合氧化物 A 不同之處在於彼特別地具有較高之結晶度。

本發明之混合氧化物粒子 B 的 d_{90} 較佳可以是 2 至 20 微米，特佳是 3 至 10 微米。本發明之混合氧化物粒子 B 的 d_{99} 較佳可以是 3 至 30 微米，特佳是 4 至 20 微米。

混合氧化物 B 特徵在於在 $2\theta = 18.6 \pm 1^\circ$ 之訊號對在 $2\theta = 44.1 \pm 1^\circ$ 之訊號的強度比率是大於或等於 2.4。假定：比先前技藝所知之值高的此值在達成作為蓄電池之成份的混合氧化物 B 的良好性質方面是重要因素。X 光數據利用 PAN 分析的 X'Pert 繞射計，使用在 $10-100^\circ$ 之 2θ 範圍中的 Cu-K α 輻射，以 $0.017^\circ/\text{階段}$ 之掃描速率，80 秒/階段之測量時間，相當於 $0.0265^\circ/\text{秒}$ 之掃描速率測定。利用 Rietveld 精煉 (refinement) 進行評估。

混合氧化物 B，利用 X'Pert Data Viewer 軟體測定的，較佳在 $2\theta = 18.6 \pm 1^\circ$ 之訊號半高度上具有 >0.20 至 0.40 ，較佳 0.22 至 0.32 之寬度，且在 $2\theta = 44.1 \pm 1^\circ$ 之訊號半高度上具有 0.25 至 0.40 ，較佳 0.27 至 0.35 之寬度。

另外，混合氧化物 B 在 R3m 晶格群中具有六方結晶晶格結構。晶格常數 a 滿足 $2.860 \leq a \leq 2.900$ ，較佳地 $2.865 \leq a \leq 2.890$ ，且晶格常數 c 滿足 $14.200 \leq c \leq 14.320$ ，較佳地

$14.250 \leq c \leq 14.280$ (單位皆是埃)，另外 $1.650 \leq c/3a \leq 1.660$ ，較佳地 $1.662 \leq c/3a \leq 1.658$ 。

另外，混合氧化物B中直徑大於50奈米之孔的體積較佳是0.3至1.2毫升／克，且特佳是0.4至0.9毫升／克。孔體積藉由Hg侵入作用測定。

本發明另外提供一種製備該混合氧化物B之方法，其中該混合氧化物A在500至1100℃，較佳在900至1050℃之溫度下熱處理2至36小時之時間。

該混合氧化物B之製備因此涵蓋製備該混合氧化物A之方法步驟。整體而言，該混合氧化物B之製備包含一種方法，其中

a) 在每一情況中含有所需化學計量比率之至少一種包含鋰、鈷、錳及鎳之混合氧化物成份的金屬化合物的溶液流利用霧化劑氣體霧化以獲得氣溶膠，其中

a1) 該金屬化合物溶液之濃度是至少10重量%，較佳10至20重量%，特佳12至18重量%，其在每一情況中係以金屬氧化物形式計算，

a2) 溶液質量流／霧化劑氣體體積流的比率（溶液之克數／霧化劑氣體之標準立方公尺）是至少500，較佳500至3000，特佳600至1000，及

a3) 平均液滴尺寸是100微米或更小，較佳30至100微米，

b) 利用由燃料氣體及含氧氣體（通常是空氣或富含氧之空氣）所得之火，在反應空間內使該氣溶膠與足以供

該燃料氣體及金屬化合物之至少完全反應的全部量的氧反應，

c) 反應流被冷卻及

d) 隨後將固體產物由反應流分離出，及

e) 在 500 至 1100°C 之溫度下熱處理 2 至 36 小時之時間

。

本發明另外提供一種蓄電池，其含有本發明之混合氧化物粉末作為正極材料。

【實施方式】

混合氧化物粉末 A

所用之溶液：對於實例 1 至 6，含表 1 所提及之鹽的溶液在每一情況中係使用水或 2-乙基己酸（2-EHA）作為溶劑以製造。

氣溶膠係利用噴嘴由該溶液及噴霧劑空氣製造且被霧化噴入反應空間。在此，由氫及空氣之 H_2/O_2 火焰燃燒且該氣溶膠在其中反應。在冷卻後，該混合氧化物粉末 A 在濾器上由氣態材料分離出。

混合氧化物粉末 B

該混合氧化物粉末 A 隨後在爐中熱處理一段特定的時間。

表 1 報告用於製備該等混合氧化物粉末之所有相關參數及所得粉末之重要的材料性質。

表 1：具有組成 $\text{Li}_x \text{Mn}_{0.5-a} \text{Ni}_{0.5-b} \text{Co}_{a+b} \text{O}_2$ 之混合氧化物粉末A

實例		1	2	3	4	5	6
x		1.10	0.96	0.93	0.96	1.00	0.85
a		0.15	0.19	0.16	0.17	0.18	0.15
b		0.23	0.17	0.17	0.10	0.09	0.23
乙酸鋰	重量%	1.08	1.15	1.15	1.21	1.21	-
辛酸鋰	重量%	-	-	-	-	-	4.68
乙酸鎳(II)	重量%	3.03	-	-	-	-	-
硝酸鎳(II)	重量%	-	3.20	3.20	4.02	4.02	-
辛酸鎳(II)	重量%	-	-	-	-	-	6.94
乙酸錳(II)	重量%	2.84	-	-	-	-	-
硝酸錳(II)	重量%	-	2.99	2.99	2.89	2.89	-
辛酸錳(II)	重量%	-	-	-	-	-	6.47
乙酸鈷(II)	重量%	3.04	-	-	-	-	-
硝酸鈷(II)	重量%	-	3.21	3.21	2.17	2.17	-
辛酸鈷(II)	重量%	-	-	-	-	-	7.75
溶劑		H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	2-EHA
黏度 ¹⁾	mPas	5	6.5	6.5	8.0	7.5	290
$\Sigma \text{MeX}^{2)}$	重量%	14.47	15.18	15.18	14.91	14.91	10.71
$m'_{\text{sol}}^{3)}$	克/小時	2500	2000	1500	1500	1800	2000
$m'_{\text{at. air}}^{4)}$	標準立方公尺/小時	1.0	2.5	2.5	2.5	2.5	2.0
$m'_{\text{sol}} / m'_{\text{at. air}}$	克/標準立方公尺	2500	800	600	600	720	1000
$v_1^{5)}$	公尺/秒	88.4	221.0	221.0	221.0	221.0	176.8
$d_{90}^{6)}$	μm	87	92	91	89	93	96
氫	標準立方公尺/小時	4.6	5.5	5.5	5.5	5.5	8
空氣	標準立方公尺/小時	26	25	25	25	25	28
λ		2.37	1.87	1.87	1.87	1.87	1.47
$v_2^{7)}$	公尺/秒	2.44	2.44	2.39	2.39	2.42	2.46
$t_2^{8)}$	s	1.23	1.23	1.26	1.26	1.24	1.22
$T_{\text{F11}}^{9)} / T_{\text{F12}}^{10)}$	°C	826/571	874/602	912/635	907/614	896/632	1005/751
BET 表面積	平方公尺/克	8.0	5.3	5.2	4.0	8.0	16.0
粒子尺寸分佈 Max ₁ / 比例 Max ₂ / 比例 Max ₃ / 比例	$\mu\text{m}/\%$	三峰 0.7/22.7 1.8/30.0 7.0/47.3	雙峰 1.9/48.8 8.0/51.2 -/-	雙峰 1.9/56.2 8.5/43.8 -/-	三峰 0.7/23.2 1.8/31.1 7.3/45.7	三峰 0.8/23.0 1.9/30.8 7.5/46.2	雙峰 2.1/51.6 7.5/48.4 -/-
d_{50} d_{90} d_{99}	μm	0.967 2.435 5.311	1.421 4.112 6.037	1.371 3.945 5.783	1.621 4.057 6.372	0.927 2.654 5.112	1.05 2.43 6.01

表 2：具有組成 $\text{Li}_x \text{Mn}_{0.5-a} \text{Ni}_{0.5-b} \text{Co}_{a+b} \text{O}_2$ 之混合氧化物粉末B

實例		1	2	3	4	5	6	7 ¹¹⁾	8 ¹¹⁾
T _爐	°C	1050	925	925	950	950	1020	-	-
t _{熱處理}	h	20	4	4	4	4	12	-	-
BET	m ² /g	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.7	0.4	0.27
I _{18.6°}		8470	13540	12380	18800	12130	4430	15020	12230
I _{44.1°}		3080	4960	5130	4100	4090	1750	7200	7110
I _{18.6°} /I _{44.1°} ¹²⁾		2.75	2.73	2.41	4.59	2.97	2.57	2.09	1.72
WHH _{18.6°} ¹³⁾		0.31	0.24	0.22	0.22	0.26	n.d. ¹⁴⁾	n.d.	n.d.
WHH _{44.1°} ¹³⁾		0.31	0.27	0.25	0.33	0.34	n.d.	n.d.	n.d.
a	Å	2.854	2.868	2.874	2.889	2.872	2.850	2.859	2.858
c	Å	14.212	14.264	14.275	14.319	14.264	14.226	14.233	14.227
c/3a		1.656	1.658	1.656	1.652	1.656	1.664	1.659	1.659
V _{巨孔}	ml/g	0.30	0.43	0.64	0.43	0.50	0.89	n.d.	n.d.
d ₅₀		5.5	1.4	2.2	3.6	1.2	3.5	6.66	8.52
d ₉₀	μm	10.0	3.0	4.99	6.2	2.7	8.0	9.53	12.44
d ₉₉		14.7	4.5	8.6	8.4	4.0	16.1	12.65	16.82

對於表 1 及 2 之說明

- 1) 依照 DIN ISO 3219 之在 20°C 下之黏度
- 2) 作為氧化物
- 3) m'_{sol} = 溶液之質量物流
- 4) $m'_{at. air}$ = 霧化劑空氣之體積物流
- 5) v_1 = 氣溶膠進入該反應空間之平均出口速度
- 6) 在氣溶膠製造中液滴的 d_{90}
- 7) v_2 = 在反應器中的平均速度
- 8) t_2 = 在反應器中之平均滯留時間
- 9) T_{F1} = 與燃燒器口相距 50 公分
- 10) T_{F2} = 與燃燒器口相距 200 公分
- 11) 具有組成 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 之商業上可得之混

合氧化物粉末

12) 在 $2\theta = 18.6 \pm 1^\circ$ 之訊號對在 $2\theta = 44.1 \pm 1^\circ$ 之訊號的強度比率；

13) 在 $2\theta = 18.6 \pm 1^\circ$ 及在 $2\theta = 44.1 \pm 1^\circ$ 之訊號的半高度上的寬度

14) n.d.=未測定

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100121836

※申請日：100 年 06 月 22 日

※IPC 分類：

一、發明名稱：(中文／英文)

包含元素鋰、錳、鎳及鈷之混合氧化物粉末及其製法

Mixed oxide powder containing the elements lithium, manganese, nickel and cobalt
and process for preparing it

二、中文發明摘要：

混合氧化物，其具有組成 $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5-a}\text{Ni}_{0.5-b}\text{Co}_{a+b}\text{O}_2$ ，其中 $0.8 \leq x \leq 1.2$ ， $0.05 \leq a \leq 0.3$ ， $0.05 \leq b < 0.3$ ， $-0.1 \leq a-b \leq 0.02$ 且 $a+b < 0.5$ ；且具有 3 至 20 平方公尺／克之 BET 表面積，多峰粒子尺寸分布及少於或等於 5 微米之 d_{50} 。

混合氧化物，其具有組成 $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5-a}\text{Ni}_{0.5-b}\text{Co}_{a+b}\text{O}_2$ ，其中 $0.8 \leq x \leq 1.2$ ， $0.05 \leq a \leq 0.3$ ， $0.05 \leq b < 0.3$ ， $-0.1 \leq a-b \leq 0.02$ 及 $a+b < 0.5$ ；且具有 0.05 至 1 平方公尺／克之 BET 表面積，少於或等於 10 微米之 d_{50} 及在 X 光繞射圖中大於或等於 2.4 之在 $2\theta = 18.6 \pm 1^\circ$ 的訊號對在 $2\theta = 44.1 \pm 1^\circ$ 的訊號的強度比率。

三、英文發明摘要：

Mixed oxide which has the composition $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5-a}\text{Ni}_{0.5-b}\text{Co}_{a+b}\text{O}_2$, where $0.8 \leq x \leq 1.2$, $0.05 \leq a \leq 0.3$, $0.05 \leq b < 0.3$, $-0.1 \leq a-b \leq 0.02$ and $a + b < 0.5$, and has a BET surface area of from 3 to 20 m^2/g , a multimodal particle size distribution and a d_{50} of less than or equal to 5 μm .

Mixed oxide which has the composition $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5-a}\text{Ni}_{0.5-b}\text{Co}_{a+b}\text{O}_2$, where $0.8 \leq x \leq 1.2$, $0.05 \leq a \leq 0.3$, $0.05 \leq b < 0.3$, $-0.1 \leq a-b \leq 0.02$ and $a + b < 0.5$, and has a BET surface area of from 0.05 to 1 m^2/g , a d_{50} of less than or equal to 10 μm and a ratio of the intensities of the signals at $2\Theta = 18.6 \pm 1^\circ$ to $2\Theta = 44.1 \pm 1^\circ$ in the X-ray diffraction pattern of greater than or equal to 2.4.

七、申請專利範圍：

1. 一種具有組成 $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5-a}\text{Ni}_{0.5-b}\text{Co}_{a+b}\text{O}_2$ 之混合氧化物，其特徵在於

$$a) \quad 0.8 \leq x \leq 1.2,$$

$$0.05 \leq a \leq 0.3,$$

$$0.05 \leq b < 0.3,$$

$$-0.1 \leq a-b \leq 0.02 \text{ 及}$$

$$a+b < 0.5,$$

b) 及該混合氧化物具有3至20平方公尺／克之BET表面積，

c) 多峰粒子尺寸分布及

d) 少於或等於5微米之 d_{50} 。

2. 如申請專利範圍第1項之混合氧化物，其中該多峰粒子尺寸分布是雙峰或三峰粒子尺寸分布。

3. 如申請專利範圍第1或2項之混合氧化物，其中該粒子尺寸分布在0.1至1微米範圍內具有1個最大值且在2至8微米範圍內具有1或多個最大值。

4. 如申請專利範圍第3項之混合氧化物，其中該在0.1至1微米範圍內之最大值構成少於50%之體積平均粒子尺寸分布。

5. 一種製備如申請專利範圍第1至4項中任一項的混合氧化物的方法，其特徵在於

a) 在每一情況中含有所需化學計量比率之至少一種包含鋰、鈷、錳及鎳之混合氧化物成份的金屬化合物的溶

液流利用霧化劑氣體霧化以獲得氣溶膠，其中

a1) 該金屬化合物於溶液中之濃度是至少 10 重量 %，其在每一情況中係以金屬氧化物形式計算，

a2) 溶液質量流／霧化劑氣體體積流的比率（溶液之克數／霧化劑氣體之標準立方公尺）是至少 500，及

a3) 平均液滴尺寸是 100 微米或更小，

b) 利用由燃料氣體及含氧氣體所得之火，在反應空間內使該氣溶膠與足以供該燃料氣體及金屬化合物之至少完全反應的全部量的氧反應，

c) 反應流被冷卻，及

d) 隨後將固體產物由反應流分離出。

6. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中進入該反應空間之氣溶膠的平均出口速度是至少 50 公尺／秒，且在該反應空間內反應混合物之平均速度是 0.1 公尺／秒至 10 公尺／秒。

7. 如申請專利範圍第 5 或 6 項之方法，其中使用無機及／或有機金屬化合物。

8. 如申請專利範圍第 5 或 6 項之方法，其中該溶劑係選自水、C₅-C₂₀-烷類、C₁-C₁₅-烷羧酸類及 C₁-C₁₅-烷醇類。

9. 如申請專利範圍第 5 或 6 項之方法，其中定義為所存在之氧／燃料氣體燃燒所需之氧的比率的 λ 是 1.8 至 4.0。

10. 一種具有組成 $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5-a}\text{Ni}_{0.5-b}\text{Co}_{a+b}\text{O}_2$ 之混合氧化物，其特徵在於

a) $0.8 \leq x \leq 1.2$ ，

$$0.05 \leq a \leq 0.3,$$

$$0.05 \leq b < 0.3,$$

$$-0.1 \leq a-b \leq 0.02 \text{ 及}$$

$$a+b < 0.5, \text{ 及}$$

b) 該混合的氧化物具有 0.05 至 1 平方公尺／克之 BET 表面積，

c) d_{50} 是少於或等於 10 微米，及

d) 在 X 光繞射圖形中在 $2\theta = 18.6 \pm 1^\circ$ 之訊號對在 $2\theta = 44.1 \pm 1^\circ$ 之訊號的強度比率是大於或等於 2.4。

11. 如申請專利範圍第 10 項之混合氧化物，其中在 $2\theta = 18.6 \pm 1^\circ$ 之訊號之半高度上的寬度 > 0.20 至 0.40 且在 $2\theta = 44.1 \pm 1^\circ$ 之訊號之半高度上的寬度是 0.25 至 0.40 。

12. 如申請專利範圍第 10 或 11 項之混合氧化物，其在具有晶格常數 a 及 c 之 $R3m$ 晶格群中具有六方結晶晶格結構，其中 $2.860 \leq a \leq 2.900$ 且 $14.200 \leq c \leq 14.320$ ，單位皆為埃。

13. 如申請專利範圍第 10 或 11 項之混合氧化物，其直徑大於 50 奈米之孔的體積是 0.30 至 1.20 毫升／克。

14. 如申請專利範圍第 10 或 11 項之混合氧化物，其中該 d_{50} 是 1 至 10 微米。

15. 一種製備如申請專利範圍第 10 至 14 項中任一項的混合氧化物的方法，其特徵在於在 500 至 1100°C 之溫度下將如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項的混合氧化物熱處理 2 至 36 小時。

16.一種蓄電池，其含有如申請專利範圍第12至15項中任一項的混合氧化物粉末作為正極材料。

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(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：

