

申請日期：87 9 28

案號：89120008

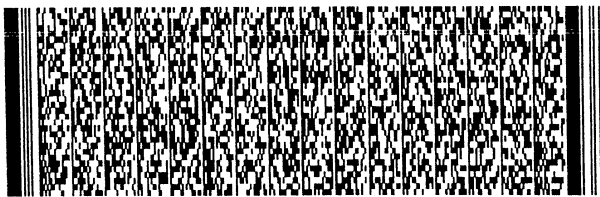
1275570

類別：H01G 10/06 ; H01M 4/50

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	陰極插層組合物，其製法及含彼之可充電式鋰電池
	英文	CATHODE INTERCALATION COMPOSITIONS, PRODUCTION METHODS AND RECHARGEABLE LITHIUM BATTERIES CONTAINING THE SAME
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 威爾蒙特 佛德列克 豪渥德 二世 2. 史提芬 W. 席爾葛德
	姓名 (英文)	1. WILMONT FREDERICK HOWARD, JR. 2. STEPHEN W. SHEARGOLD
	國籍	1. 美國 2. 美國
	住、居所	1. 美國奧克拉荷馬州艾德蒙市野草道648號 2. 美國奧克拉荷馬州艾德蒙市波尼路2513號
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 美商克爾瑪基化學LLC公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. KERR-MCGEE CHEMICAL LLC
	國籍	1. 美國
	住、居所 (事務所)	1. 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 (中文)	1. 詹姆士 B. 瓦辛頓
	代表人 姓名 (英文)	1. JAMES B. WORTHINGTON



I275570

本案已向

國(地區)申請專利

美國 US

申請日期

1999/09/29 09/408,043

案號

主張優先權

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明 (1)

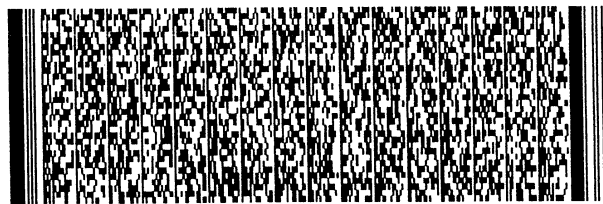
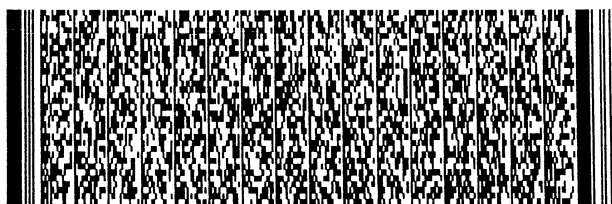
1. 本發明之領域

本發明係關於一種插層組合物，用做可充電式鋰電池中的活性陰極原料，且更特別地係關於以一或多種其他金屬改質之氧化鋰錳的尖晶石、其製備及用途。

2. 習知技藝之敘述

在商業化的四伏特再充電鋰電池中，氧化鋰鈷向來被做正電極的材質。因為其較低的成本、環保、容易生產及相當的表現，氧化鋰錳插層組合物被認為用做可充電式鋰及鋰離子電池中的陰極活性材料。術語"插層"意指組合物可逆地容納客離子的能力，該客離子一般是鹼金屬離子。在電池中使用氧化鋰錳插層組合物已遭遇到的問題是：較不滿意的表現，特別是容量的衰減，其對今天的強烈需求而言，被認為是不滿意的。在此所用之術語"容量"意指用於可充電式鋰電池中之陰極活性物質的起始放電容量。在此所用之術語"容量衰減"或"週期衰減"意指每一個週期的容量減少，每一個週期即為：每一次充電及放電。

由甘蒙(Gummow)等人[Solid State Ionics 69, 59(1994)]所建立的：化學計量之 LiMn_2O_4 是不適當的陰極原料，由於其化學及物理的分解，造成快速的容量衰減。賽克瑞(Thackeray)等人[1994年5月31日所頒發之美國專利5,316,877號]中教導式 $\text{Li}_1\text{D}_{x/b}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4+\delta}$ (其中x是少於0.33，D是單或多價的金屬陽離子，b是D的氧化態，且 δ 是產生化合物之電中性所需的分數)的材質，具有增進的穩定性，但減低的放電容量。此放電容量上的短缺，在最近後

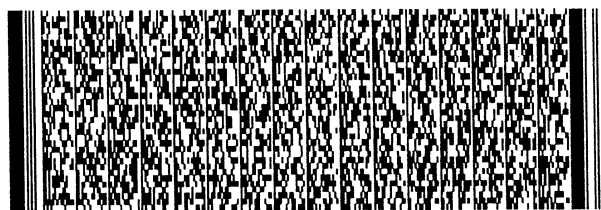
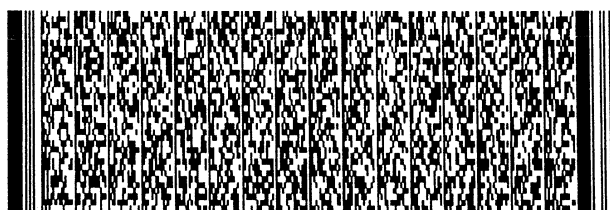


五、發明說明 (2)

續敘述摻雜過或改質過之氧化鋰錳尖晶石的論文或專利中被註明。

定義多價金屬陽離子(M)摻雜氧化鋰錳陽極材質之製備及表現的最近出版品包括了迪o卡克(de Kock)等人[J. Power Sources 70, 247(1998)]、艾瓦達(Iwata)等人[歐洲專利885,845號(1998年12月23日)]、海德(Heider)等人[世界專利99/00329(1999年1月7日)]、披司托亞(Pistoia)等人[世界專利97/37394(1997年3月5日)]及米亞薩卡(Miyasaka)[1999年2月9日頒發之美國專利5,869,208]。在上述出版物中敘述之具代表性的製備，需要反應前趨物的密切混合，通常用球磨機，接著在高至900℃的溫度下延長反應，通常用多重燒結及研磨步驟。多重燒結及研磨步驟的目標是確保反應完全，在尖晶石產物中無偵測得到的副產物，如：M氧化物、 Mn_2O_3 或 Li_2MnO_3 。該副產物不純物相信會減低可逆容量，並且造成對工作電池系統的不穩定性有貢獻。另一個方法[漢默(Hemmer)等人，世界專利96/10538(1996年4月11日)]需要溶解及混合前趨物金屬鹽，其造成在原子階層的混合。接著在熱處理之前將溶劑移除。

氧化鋰錳($LiMn_2O_4$)的理論起始放電容量為148毫安培/克(mAh/g)，但在燒結期間所形成之晶格亂序限制插層電路的有效性，且結果是：起始放電容量鮮少超過130毫安培/克。不可預期的容量衰減也是特徵，即：衰減速率在室溫下高至每週期0.5%。賽克瑞(Thackeray)等人[1994年5月



五、發明說明 (3)

31日所頒發之美國專利5,316,877號]教導尖晶石中的過量鋰，會減低容量衰減的速率，但也減少容量。因為鋰(為 Li_2O)是優良的流動體(flux)，額外的鋰以增進反應物陽離子的流動性而被用做加速該反應，因此加速插層電路的形成，並得到更接近理論的容量。瓦達(Wada)等人[1999年2月2日頒發之美國專利5,866,279號]教導有3.2莫耳%過量鋰的氧化鋰錳，會產生121毫安培/克(計算為122毫安培/克)，只有0.025%/週期衰減。

當第二金屬離子改質劑(非鋰)被添加到尖晶石晶格中時，容量上的再衰減被觀察到，雖然穩定性被增加。例如： $\text{Li}_{1.06}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{1.84}\text{O}_4$ 被列有108毫安培/克的起始容量(計算為114毫安培/克)，及0.025%/週期衰減[艾瓦達(Iwata)等人(歐洲專利885,845號(1998年12月23日))，但 $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_{0.05}\text{Mn}_{1.93}\text{O}_4$ 材質具有約0.3%/週期的衰減，而沒有保護塗層[米亞薩卡(Miyasaka)[1999年2月9日頒發之美國專利5,869,208]。純相的 $\text{Li}_{1.01}\text{Al}_{0.01}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$ 由迪o卡克(de Kock)等人[J. Power Sources 70, 247(1998)]敘述：只產生103毫安培/克(計算為146毫安培/克)，但少於0.03%/週期的衰減。相同地對多重摻雜物為真，即：低容量帶有低週期衰減，如福勞克納(Faulkner)等人[世界專利98/38648(1998年2月27日)]所述。可充電式鋰蓄電池在汽車及其他類似的工業上具有廣泛的應用，其中該電池必須忍受高至65℃溫度的操作及儲存。上面引述的不同出版物沒有提到所述的陰極活性物質是否是熱穩定的，即：能夠



五、發明說明 (4)

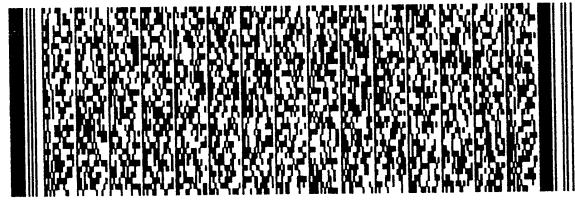
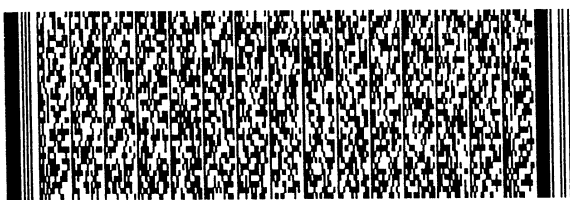
在40℃至65℃的範圍內操作或儲存，而不快速地損失所述的表現特色。

因此，對改進之氧化鋰錳插層材質有連續的需要，該材質可在可充電式鋰或鋰離子蓄電池中當做活性陰極原料，具有高起始容量以及低週期衰減，同時可在溫度高至約65℃下操作或儲存。

本發明之摘要

本發明提供金屬陽離子改質之氧化鋰錳陰極插層組合物、製備該組合物的方法、及含該組合物做為活性陰極原料之可充電式鋰或鋰離子蓄電池，該原料符合上述的需要，並克服上述習知技藝之缺失。本發明之陰極插層組合物基本上是包含三價金屬陽離子改質之氧化鋰錳組合物，具有尖晶石結構，並具有通式 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ ，帶有 M_2O_3 的微晶分散於整個結構中，其中x是大於0、但小於或等於0.25的數字，M是一或多個三價金屬陽離子，y是大於0、但小於或等於0.5的數字，且M的一部份是在 M_2O_3 的微晶中。可用於本發明之陰極插層組合物中的三價金屬包括一或多個鋁、鉻、鎵、銦及釷。

製備上述之上式氧化鋰錳插層組合物的方法，基本上包含：密切的混合微粒固體反應物，其包含鋰、鎂及一或多個上述之氧化物形式的三價金屬、其熱分解鹽或混合物，份量是以上式為基礎。所得的密切混合反應物被導入反應器中，且在存在空氣或富含氧氣的氣壓、溫度範圍從約550℃至約850℃下，將該混合反應物在反應器中加熱，較



五、發明說明 (5)

佳地同時連續地攪拌，時間高至約48小時。之後，所形成的該反應過產物逐漸地冷卻到低於約500℃的溫度。

本發明之改進的可充電式鋰或鋰離子蓄電池包含鋰離子接受陽極及鋰插層陽極，與電化學電池耦合在一起，該電化學電池以包含電解質穩定鋰鹽的電解質所填充，該鋰插層陰極包含具有上式之尖晶石結構的組合物。

因此，本發明的一般目的是提供改進的陰極插層組合物、生產方法及包含該插層組合物之改進的可充電式鋰或鋰離子電池。

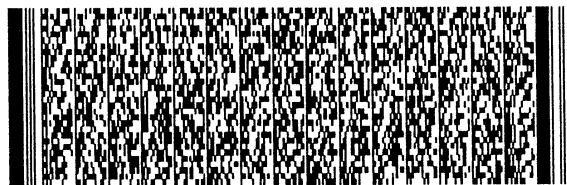
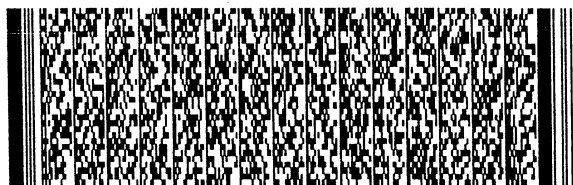
藉著閱讀下列與伴隨之圖示相關連的較佳具體實施例敘述，習知此藝者會容易地明白本發明之其他及進一步的目的、特色及優點。

圖示之簡要敘述

圖1是具有式 $\text{Li}_{1.07}\text{Mn}_{1.93}\text{O}_4$ （且具有在表III及IV中所述之性質）之標準氧化鋰錳尖晶石C的X光繞射圖形，其中縱軸是電腦為化學計量 LiMn_2O_4 產生的位置。

圖2是在實例7中所述、具有式 $\text{LiAl}_{0.15}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ （且具有在表III及IV中所述之性質）之本發明尖晶石組合物的X光繞射圖形，其中縱軸是電腦為Si（以符號*表示之內標準物）、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ （以符號+表示）、 LiAl_5O_8 （以符號#表示）及化學計量之 LiMn_2O_4 產生的位置。

圖3在實例22中所述、具有式 $\text{Li}_{1.033}\text{Ga}_{0.01}\text{Mn}_{1.975}\text{O}_4$ （且具有在表III及IV中所述之性質）之本發明尖晶石組合物的X光繞射圖形，其中縱軸是電腦為Si（符號*）及化學計量之



五、發明說明 (6)

LiMn_2O_4 產生的位置。

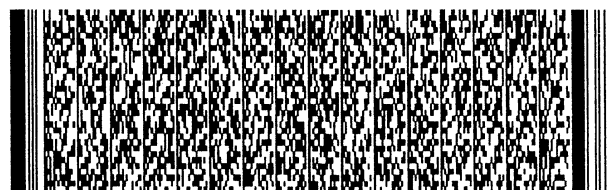
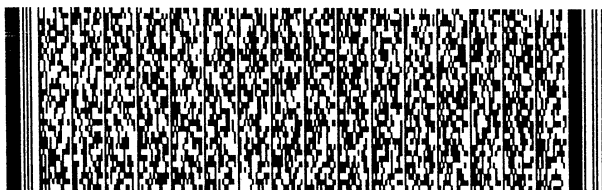
較佳具體實施例之敘述

本發明提供新穎之插層組合物，被用做可充電式鋰或鋰離子電池中的活性陰極原料。本發明之陰極插層組合物具有優良的放電容量，在高至約 65°C 的溫度下，其大於或至少相當等於計算的放電容量及每週期減少的容量衰減。本發明也提供產生該插層組合物的方法及含該插層組合物之可充電式鋰或鋰離子電池。

本發明之陰極插層組合物是通式為 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ ，且具有 M_2O_3 微晶分散於整個結構中之尖晶石結構，其中 x 是大於 0、但小於或等於 0.25 的數字， M 是一或多個三價金屬， y 是大於 0、但小於或等於 0.5 的數字，且 M 的一部份是在 M_2O_3 的該微晶中。

當在上式中的 M 可以是幾個取代錳之適於尖晶石結構的任何三價金屬陽離子時，只能以那些不具有容易得到較高氧化態的三價金屬離子，來達到最佳的結果(較大容量、較低衰減)。例如：此排除了鐵及鈷，但指向 IIIa 及 IIIb 族的元素。當鉻不是此類元素之一時，因為移除額外電子所需的能量是高於伏特平穩狀態，因此三價錳轉化成價數 4 是適當的。鑰系元素、所有的三價陽離子及釷是不適當的，因其大尺寸會導致晶格亂序及傾向反對尖晶石結構。類似地，硼太小且為玻璃形成者，不是結晶試劑。

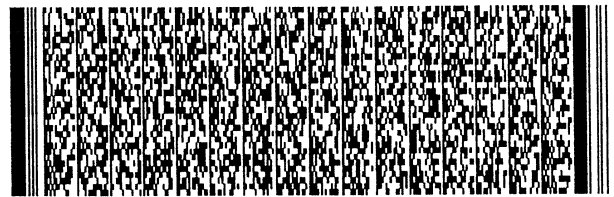
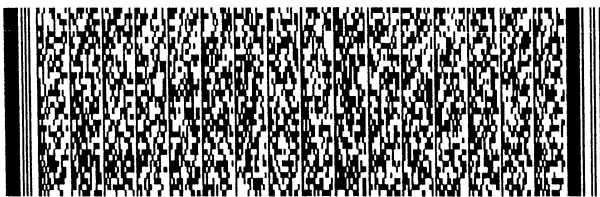
因此，根據本發明所適用、且在尖晶石晶格中具有八面體(O_h)位置佔據傾向的三價金屬陽離子(在上面參考式中



五、發明說明 (7)

的M)，是一或多個鋁、鉻、鎵、銦及釷。這些三價金屬陽離子容易地取代三價錳，並增進有插層電路之最小障礙物或亂序的尖晶石形成。可用之不同三價金屬陽離子中，以鋁為較佳。

適用做上述式中M的上述三價金屬陽離子具有某些化學特性，其在鋰萃取及再插入時有效地穩定本發明之尖晶石組合物。首先，其為尖晶石形成者，提供大量氧化鋰錳化合物的模子。雖然氧化鋰錳傾向於正立方體的尖晶石架構，該結構包含許多非尖晶石區域，其通常不是完全以延長且不經濟的熱處理來移除。氧化鋁(Al_2O_3)及氧化鎵(Ga_2O_3)的 γ 相是有缺陷的尖晶石，其在四面體位置上不具有原子，且當包括於反應物混合物中時，協助所要結構的形成。氧化釷(Sc_2O_3)具有類似的結構。當與具有價數1或2的陽離子反應時，例如：鹼金屬、鹼土金屬及過渡金屬氧化物，氧化鉻(Cr_2O_3)及氧化銦(In_2O_3)兩者是已知的尖晶石形成者。本發明的M三價金屬陽離子具有的第二個性質是穩定的+3氧化態，在所加電壓低於4.5伏特以下並不接近較高氧化程度。鋁、鎵、銦及釷陽離子具有填滿的外層電子層，並非常能抵抗進一步的氧化，而鉻III具有填滿一半的電子層，其提供對高至約4.7伏特之電子移除的良好保護。M金屬的高度離子化能量保證其不參與和錳的還原/氧化週期，其會導致結構分解成晶格電路。因此，本發明之固定電荷M金屬在電化學週期的期間，將對尖晶石晶格的損傷減至最小。

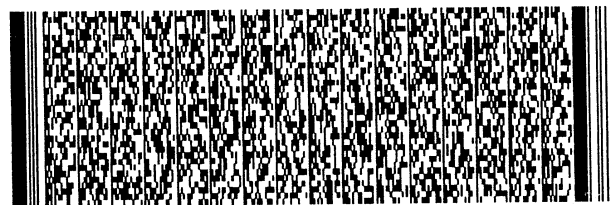
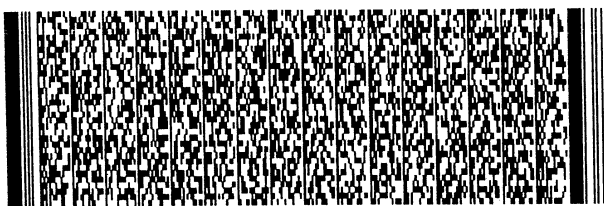


五、發明說明 (8)

本發明之M金屬陽離子的另一個特色為：當其為氧化物晶格時，其對酸的溶解有抵抗力。因為M金屬陽離子置換錳時，來自晶格中溶解之金屬離子還原，並造成後續更穩定的陰極材質。此穩定性減少容量衰減，並在升溫操作下，即：45 °C 至65 °C 為特別理想，其中酸的侵襲被加速。

如上所指，本發明之新穎且獨特的陰極插層組合物是以詳細瑞德薇爾特(Rietveld)繞射分析，第二相由 M_2O_3 金屬氧化物微晶所組成，一般的尺寸是小於約1,000 埃(Å)，並具有尖晶石特色，顯示分散於整體尖晶石結構中。這些微-或毫微-尺寸的區域，以容許離子跳過富含氧的顆礫粒表面，而加速經尖晶石的鋰離子導電性。這些金屬氧化物區域，在使用溶膠製備技術所製備的氧化鋰錳物種中不形成，因為當前趨物在原子規模上混合時，金屬摻雜劑容易加入結晶尖晶石晶格中。

本發明之陰極插層組合物的額外優點包括：平均顆粒尺寸低於約50 微米及低表面積。電池製造者偏好小顆粒尺寸的陰極材質，以避免分隔器裂縫及後續電池故障的問題。該材質的低表面積在加工期間的處理上帶來改進、改進儲存容量及改進安全性。該陰極材質包括化學計量的鋰及一或多個M陽離子，其增進儲存及週期的壽命。此陰極材質的BET表面積是小於或等於每克2 平方米，且該材質的振實密度是大於或等於每立方公分1.3 克。與在此所述之實驗室組合物比較，參與更大規模的生產製程會降低本發明之陰極插層組合物的表面積並增加密度。

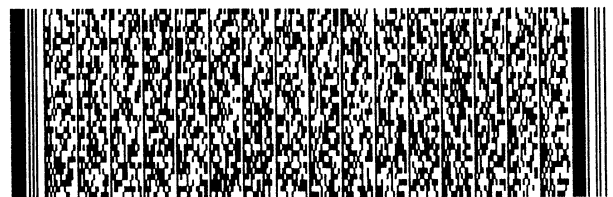
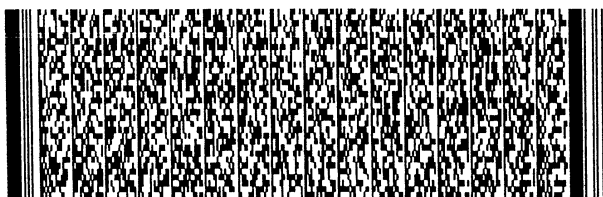


五、發明說明 (9)

本發明之插層組合物如所述地是特別適用於可充電式鋰蓄電池中做為活性陰極原料，最常與碳陽極被設計為鋰離子電池。如所提的，本發明之陰極插層組合物具有帶低週期衰減的高放電容量，並甚至在升溫下對分解有高抵抗力，升溫在習知技藝之組合物中會導致快速的容量減低。該插層組合物也是相對的低成本，帶有最小的健康及環境危害。

製備本發明之陰極插層組合物的方法，即：具有 M_2O_3 微晶分散於整個結構中之尖晶石結構，並具有如下之式 $Li_{1+x}M_yMn_{2-x-y}O_4$ ，其中 x 是大於0、但小於或等於0.25的數字， M 是一或多個三價金屬， y 是大於0、但小於或等於0.5的數字，且 M 的一部份是在 M_2O_3 的微晶中。微粒固體反應物包含鋰、錳及一或多個氧化物形式的三價金屬 M 、其可熱分解的鹽類或混合物，以上面插層組合物式為基礎的份量密切地混合。所得的密切混合反應物被導入反應器中，且在存在空氣或富含氧氣的氣壓、溫度範圍是從約 $550^\circ C$ 至約 $850^\circ C$ 下，將該混合反應在反應器中加熱，同時連續地攪拌，時間高至約48小時。之後，該反應過的產物逐漸地冷卻到低於約 $500^\circ C$ 的溫度。如上所提，該一或多個三價金屬 M 是選自鋁、鉻、鎳、銻及釷。在這些當中，以鋁為最佳。

鋰、錳及一或多個三價金屬 M 較佳的是如上所述之氧化物形式或可熱分解的鹽類。該可熱分解的鹽類包括、但不限於硝酸鹽、碳酸鹽、氮氧化物及羧酸鹽。例如：其中三

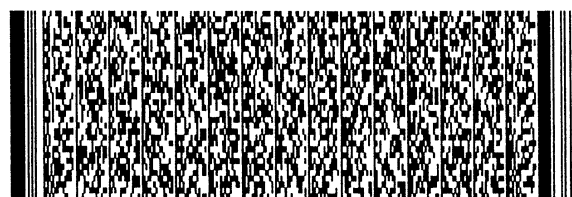
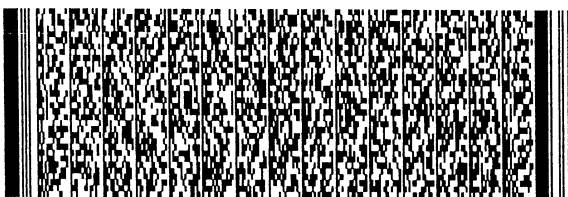


五、發明說明 (10)

價金屬M氧化物不具反應性的、可溶解的三價金屬鹽類，可溶解於適當的溶劑中。氧化錳被添加到溶液中，且然後所形成的淤漿在轉動蒸發器或類似物中被乾燥，藉此該氧化錳充滿了三價金屬鹽類中。之後，該乾燥的鹽被密切地與氧化鋰或其可熱分解的鹽類混合。

反應物的密切混合是使用不同的混合裝置來進行，包括、但不限於：棒模機、球磨機、v-圓錐混合器、高剪切混合器或類似物。所用之反應器或燒結器較佳的是轉動爐，其緊密產物並達要所要的tap密度，但也可使用其他的反應器，如：箱型烘箱、傳動帶熔爐或類似物。被混合的反應物以適當的運送裝置導入反應器中。錳反應物較佳的是微粒氧化錳的形式，具有平均顆粒尺寸低於約100微米，較佳的是低於約30微米，溫度是氧化錳在反應器中被加熱的溫度。如上所述，反應器中的反應物在空氣或富含氧氣的氣壓、溫度範圍是從約550℃至約900℃下被加熱。更佳的溫度範圍是從約650℃至約850℃，且最佳的溫度範圍是從約700℃至約800℃。反應器中的氣壓較佳地包含大於20體積%的氧氣。

如上所述，反應物在燒結器中加熱的時間高至約48小時。更佳的時間是約10小時，時間範圍是從約2小時至約5小時為最佳。最後，在反應產物從反應器中移除之前，反應過的產物較佳的是在從約4小時至約6小時的時間內被逐漸冷卻到低於500℃的最終溫度。在從反應器中移除之後，該反應產物被冷卻到室溫。

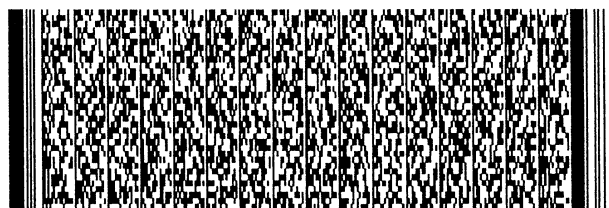
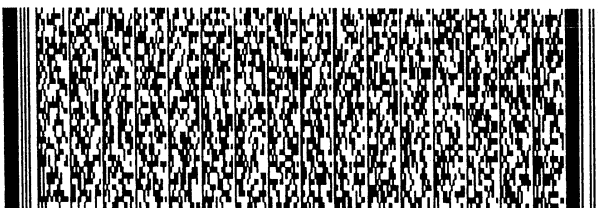


五、發明說明 (11)

如上所述，該陰極插層物質是式 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ 。三價金屬陽離子M的一部份是以有尖晶石相關結構之氧化物微晶存在，分散於整體尖晶石晶格中。純相材質的結晶晶格是空間族群Fd3m的立方尖晶石結構，在8a晶格位置帶有鋰原子；在16d位置為錳、過量的鋰及三價金屬陽離子；在32c位置為氧原子。

在插層組合物中過量的鋰是做為穩定該組合物、對抗容量衰減，在起始容量上所伴隨的減低可認為該組合物不適於其所要的用途。習知技藝包括的摻雜劑或改質劑，一般具有金屬或氟化物，會具有相同的效果。本發明之三價金屬，且特別是較佳的鋁，不是整個加到結晶晶格中，但如所提的，部份存在 M_2O_3 的區域，與氧化鋰錳尖晶石相分離。這些微晶增加在晶格內的鋰導電度，雖然整體氧化物自身是不導電的。此現象以前已記錄於艾帕特奇(Appetecchi)等人[J. Electrochem. Soc. 143, 6(1996)]之有粉末陶磁填充物在聚合物電解質中；及納卡修巴馬尼亞(Nagasubramanian)等人[Solid State Ionics, 67, 51(1993)]之多相鋰金屬氧化物固體電解質中。富含氧氣的毫微晶表面加速鋰離子在"水-蟲(water-bug)"效果的傳送。毫微晶的顆粒越小，整體尖晶石晶格的離子導電性越好。

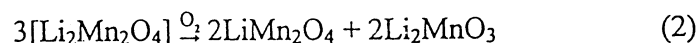
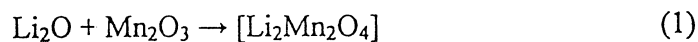
在本發明中， M_2O_3 微晶克服在尖晶石插層電路中的亂序及後續阻礙。事實上，更大百分比的鋰在低於4.5伏特下的插層製程中可得，包括來自其他難以達到八面體16d位



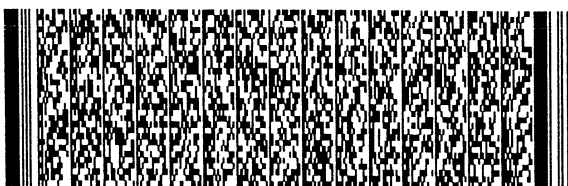
五、發明說明 (12)

置的鋰。此後者的發生似乎違反在系統中錳或三價金屬M的較高氧化態，但由艾丁諾(Aydinol)及希德(Ceder)[J. Electrochem. Soc. 144, 3832(1997)]，和艾丁諾(Aydinol)等人[Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 496, 65, (1998)]的最近理論作品提供了解釋。在過量鋰、或如一或多個三價金屬陽離子M之改質劑存在時，環繞錳離子的離子環境增加，其以氧電子雲之共價特色上的增加來平衡。淨效果容許氧電子參加電化學週期的製程，造成比預期更高的容量(以尖晶石的化學計量為基礎)。純相的材質，如習之技藝所教導的，不能達到本發明所顯示之高放電能力與低容量衰減的組合。

幾個步驟製造鋰及錳前趨物的反應，以形成氧化鋰錳尖晶石(LiMn_2O_4)。假設氧化鋰(Li_2O)及氧化錳(Mn_2O_3)起始物質在 500°C 、氧化氣壓下為穩定的化合物，並開始在該點化學反應，該反應是根據下列的機構進行：



因為 Li_2O 是限量試劑，過量的 Mn_2O_3 可在上述步驟(3)中獲得。反覆的反應(3)及(4)連續到 Li_2MnO_3 或 Mn_2O_3 被消耗



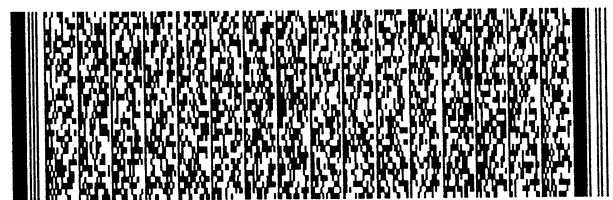
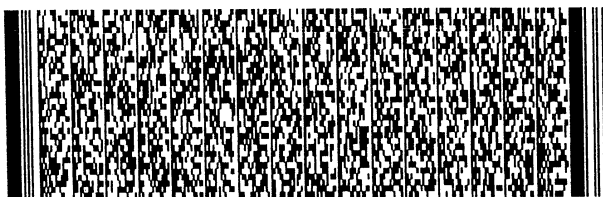
五、發明說明 (13)

掉。若上述的總反應不進行完全，這兩者物種會在產物中以不純物存在。

當氧化物或鹽類形式之三價金屬陽離子M被添加到反應物中時，假設M會佔據16c尖晶石位置，有可能的三個額外產物。不完全的製備會產生不反應的 M_2O_3 或另外是 Li_xMO_y ，其不足夠地退火，而形成有： $Li_{1+x}Mn_2O_4$ 的固態溶液。當反應完全時，產生 $Li_{1+x}M_yMn_{2-x-y}O_4$ 的尖晶石。過量的鋰(為 Li_2O)當做回流物，其促進固體溶解度及存在之不同物種的反應。

當反應物顆粒是大得使鋰離子不能滲透到整體並完成該反應時，次要產物是常見的。結果是：習知此藝者限制平均反應物的顆粒尺寸小於100微米。氧化錳的平均顆粒尺寸較佳的是小於25微米，且當氧化錳的平均顆粒尺寸小於10微米時，會得到最佳的結果。若所用之三價金屬氧化物或金屬是比氧化錳更不具活性，三價金屬氧化物平均顆粒尺寸必須小於氧化錳，否則對實用的目的而言，整個反應會進行得太慢。

具有該式及上面敘述之本發明的陰極插層組合物，顯示包含 M_2O_3 之微分散微晶的尖晶石結晶結構。此組合物較佳地是以預先測量的化學計量比率、乾燥混合鋰、錳及三價金屬鹽類或氧化物來製備，將反應物混合物導入反應器中，較佳的是轉動爐，將在反應器中的該反應物混合物加熱，同時在氧化氣壓中，較佳的是在含至少20%氧氣之氧化氣壓中，溫度範圍是從約550°C至約850°C下，連續地攪



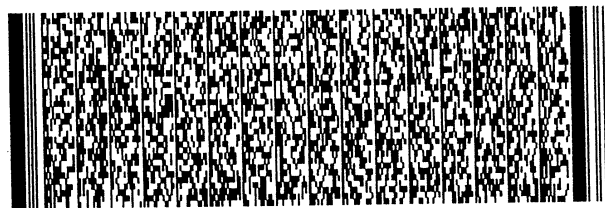
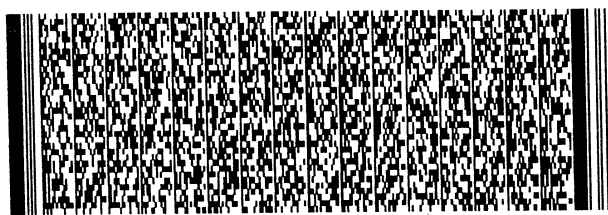
五、發明說明 (14)

拌該反應物，時間高至約48小時，並然後在該產物從反應器中移除之前，在反應器中形成的反應過產物被逐漸冷卻到低於500℃的溫度。之後，該產物被進一步冷卻到室溫，並研磨或分類成所要的顆粒尺寸。產物的特色是振實密度大於約每立方公分1.3克，BET表面積是小於或等於每克2平方米，平均顆粒尺寸是小於50微米且高可逆容量與低容量衰減組合。本發明的陰極插層組合物提供長的操作壽命，同時當用於可充電式鋰蓄電池中時，在高溫下維持大於80%之其起始放電能力。

由本發明提供之改進的可充電式鋰電池，基本上是由鋰離子接收陽極及鋰插層陰極偶合在一起於電化學電池中，該電化學電池以包含電解質穩定鋰鹽的電解質所填充。鋰插層陰極包含本發明之具有帶 M_2O_3 微晶分散於整體結構中之尖晶石結構的組合物，該組合物具有通式

$Li_{1+x}M_yMn_{2-x-y}O_4$ ，其中x是大於0、但小於或等於0.25的數字，M是一或多個三價金屬，y是大於0、但小於或等於0.5的數字，且M的一部份是在 M_2O_3 的微晶中。

一般鋰離子陽極是能夠插層鋰的含碳材質，即：碳或摻雜的碳，但其可以能夠有類似行為之金屬氧化物或鋰金屬、或鋰合金、或與金屬元素化合成(intermetallic)之金屬的材質來形成。該電解質包含鋰鹽，其在4伏特以上是穩定的，此鹽包括但不限於：六氟磷酸鋰、四氟硼酸鋰、過氯化鋰、六氟砷酸鋰、亞醯胺鋰、甲基鋰及前述鹽的衍生物。該電解質可進一步包含對鹽或含鹽的載體，包



五、發明說明 (15)

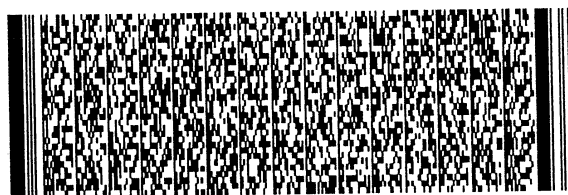
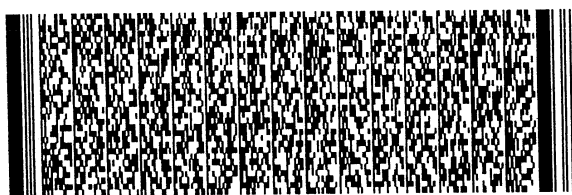
括但不限於：在4伏特以上是穩定的有機溶劑、在4伏特以上是穩定的聚合物及其混合物。所用的有機溶劑包括但不限於：有機碳酸酯、有機醚、有機酯、有機磺胺及此溶劑的混合物。

除了本發明之活性插層組合物之外，該電池的陰極一般包括含碳的導電性試劑及如氟化聚合物的黏著劑。然而，有許多其他的陰極組份，其可用於與活性的插層組合物組合，該插層組合物對習知此藝者為已熟知的。電池也可包括其他的組份，如：在陽極及陰極之下的電流收集器、包含電池系統的非反應性外殼、及此藝中功能協調的其他組份。

相關電池的設計已由前述賽克瑞(Thackeray)等人在1993年8月31日所頒發之美國專利5,240,794號及1994年5月31日所頒發之美國專利5,316,877號、葛斯德斯(Gozdz)等人在1994年3月22日所頒發之美國專利5,296,318號及在1995年10月24日所頒發之美國專利5,460,904號、及米亞薩卡(Miyasaka)在1999年2月9日頒發之美國專利5,869,208號中，其所有在此併於本文為參考。此可充電式電池的設計及變化對習知此藝者為已熟知的。

為了進一步說明本發明之陰極插層組合物、製備該組合物的方法及包含該組合物之可充電式鋰蓄電池，給予下列實例。

在此實例中，反應物的重量是由元素分析來測定，不是理論組合物。對所有的實例而言， Mn_2O_3 是在空氣中熱處理

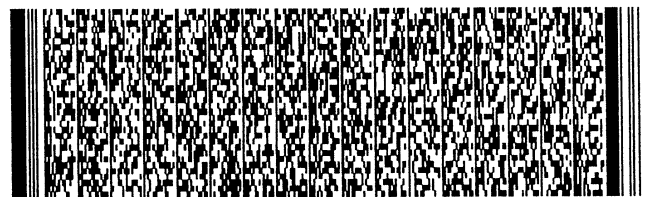


五、發明說明 (16)

電解質的 MnO_2 到溫度範圍從約 600°C 至約 750°C ，除非另註。放電容量， cap_d ，是由 $\text{cap}_d = \text{cap}_t(1 - 3_{x-y})(\text{mw}_s / \text{mw}_{ms})$ 的表示計算，其中 cap_t 是 LiMn_2O_4 的理論容量，即：148.2毫安培/克， x 及 y 分別是本發明之陰極插層組合物式中所定義的，且 mw_s 及 mw_{ms} 是分別是 LiMn_2O_4 及改質尖晶石的分子量，即：180.813克和即：陰極插層組合物。上述表示假設 M 為三價金屬陽離子。

在氫氣中製備陰極，是將要被測試之60%的活性插層組合物、35%石墨導電器及5%聚合物黏著劑(PVDF或PTFE)的混合物微小化，皆為混合物的重量。然後約7克的陰極混合物在每平方吋9,000磅絕對(psig)下壓縮成陰極片。該陰極片被接置於石墨片上(電流收集器)，依序以鋁箔貼背，其所有置於圓形(coin)電池之底半部內。一或多個聚合分隔器被置於陰極及鋁箔陽極之間，且在分隔器之間的體積以電解質填充(1莫耳濃度 LiPF_6 ，在碳酸乙烯酯/二甲基碳酸酯之1:1的混合物中)。在電池的頂部固定就位之後，電池被捲曲封住，並確保在電腦控制的電池週期器中。所用之週期制度一般是於3.0-4.3伏特範圍之間有50充電/放電週期，每一個約3.5小時的時間。

至今所用之陰極材質強度的化學測量是錳溶解測試。此測試的進行是將一克的測試陰極組合物與10克的六氟磷酸鋰電解質溶液混合，並保持該混合物在 60°C 恆溫一星期，而每天攪拌一次。然後該溶液做錳含量的分析。被廣泛地運用的是：陰極尖晶石組合物穩定性約以從晶格中溶出之

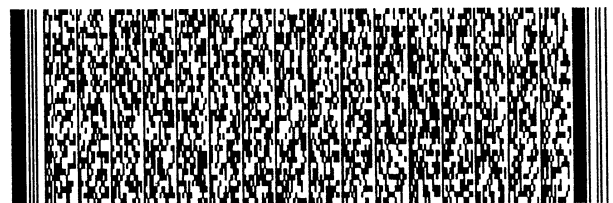
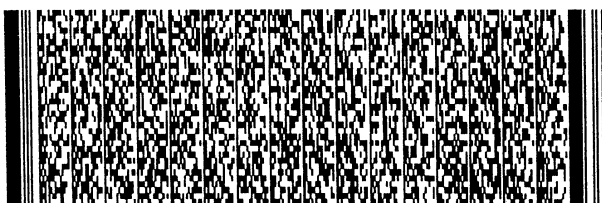


五、發明說明 (17)

錳的份量來測量。也就是：當陰極組合物被用於可充電式電池中時，在可溶出物中較低的錳濃度表示較低的容量衰減。然而，此結論只是以我們之測試結果為基礎的半定量化。

有化學計量之 LiMn_2O_4 的預測，以上述方式所測試之所有未改質的陰極組合物，顯示在電解質中有低於250百萬分之一部分的錳。再者，鋁改質之尖晶石溶出低於100 ppm到電解質中，並且通常是40-60 ppm。以顯示於下表III及IV之衰減速率的懸殊為基礎，明顯的是：至少有第二機構導致容量衰減。然而，錳的溶出測試顯示對氧化鋰錳尖晶石為一個定性的可實施測試，該尖晶石包括其他三價的金屬，但是比含不同份量未反應 Mn_2O_3 之尖晶石的可信度低。此不純物創造出晶格的脫位，並且因此減低陰極的表現，並增加酸輔助之置換作用(metathesis)($2\text{Mn}^{+3} \rightarrow \text{Mn}^{+2} + \text{Mn}^{+4}$)的容易性，而造成可溶的 Mn^{+2} 。

顯示於下表1之氧化鋰錳尖晶石的四個等級，是以半運作工廠生產的，並且包含超過化學計量的鋰，但是其不包含三價金屬改質劑。對每一個等級而言， Li_2CO_3 及 Mn_2O_3 在棒模機中混合2至4小時，並將混合物進料到操作高至每分鐘5轉的轉動爐中，而容許能力為高至每小時50公斤。最高溫度是750℃，停駐時間為2小時，並且空氣流速每分鐘2立方呎。冷卻梯度約為每分鐘1℃，直到達到500℃。產物被研磨並/或照所需的分類，移除次微米顆粒及具有尺寸大於70微米的顆粒。氧化鋰錳尖晶石的四個等級以字母



五、發明說明 (18)

A、B、C及D被鑑別於表1中，並其為標準，與本發明之改進尖晶石組合物比較。顯示於圖1中之標準組合物C的X光繞射圖形，是一般的標準組合物，顯示與單相氧化鋰錳一致的散射訊號。

表 I

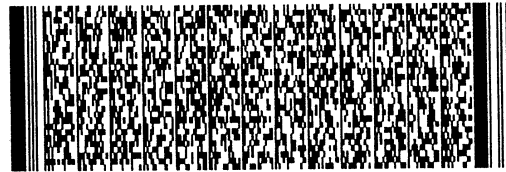
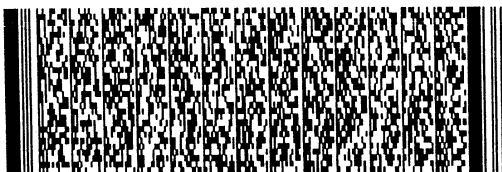
半商業化之氧化鋰錳的反應物重量

半商業化之氧化鋰錳的反應物重量			
標準名稱	組合物	Li ₂ CO ₃ ，公 斤	Mn ₂ O ₃ ，公斤
A	Li _{1.035} Mn _{1.965} O ₄	56.9	229.1
B	Li _{1.05} Mn _{1.95} O ₄	27.7	108.9
C	Li _{1.07} Mn _{1.93} O ₄	28.1	108.9
D	Li _{1.09} Mn _{1.91} O ₄	28.4	107.5

實例1

化學計量LiMn₂O₄的製備，是首先緊密地將2,000克的Mn₂O₃與462.9克的Li₂CO₃混合。反應混合物以每分鐘2℃升高到750℃，並在每小時2標準立方呎之流動空氣的箱型熔爐中、於該溫度下燒結16.67小時。部分反應的質量被冷卻到室溫，幾乎沒有縮減顆粒尺寸地再混合、如前地再加熱及再燒結。最後是以每分鐘0.9℃冷卻到室溫。所產生之化學計量的LiMn₂O₄被測試起始容量、容量衰減速率及晶格常數。這些測試的結果如下表IV所示。

表I之標準半商業化氧化鋰錳組合物、以及上述實例1中



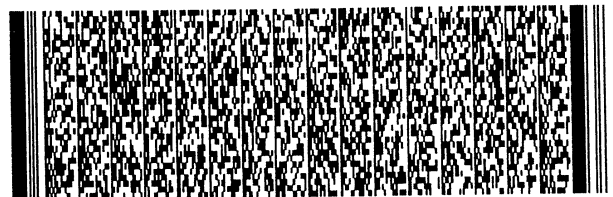
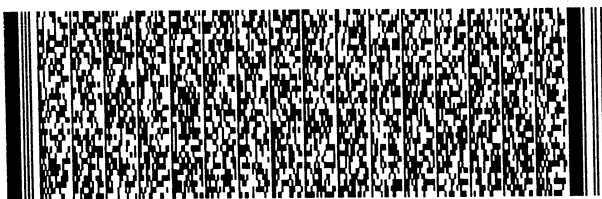
五、發明說明 (19)

所產生的化學計量 LiMn_2O_4 、與在後續不同實例中所產生之測試組合物，和所得之電化學及物理測試結果，如下表IV中所示。如在表IV中所見：標準半商業化等級之

$\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (標示為A、B、C及D) 顯示可接受的起始容量及普通至良好的容量衰減速率。這些包含過量鋰之標準氧化鋰錳尖晶石是比實例1之化學計量的 LiMn_2O_4 優越。只在20個週期之後，實例1之化學計量尖晶石供應120.9毫安培/克，而組合物C的標準尖晶石供應121毫安培/克。如下表III中，懸殊在高溫(55°C)週期時甚至更擴大。也就是：其可從表III中見到：與表IV中在室溫下所給衰減速率比較，其衰減速率以1.5至3的倍數增加。這些結果是正常的，即：隨著增加鋰的含量，減少的容量及減低的衰減速率為氧化鋰錳尖晶石組合物的標準。

實例2

具有平均顆粒尺寸25微米之100克化學計量 LiMn_2O_4 ，與1.62克的粉末狀 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及具有次微米顆粒尺寸的0.28克 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 混合。該混合物以每分鐘1°C加熱到500°C，沉浸6小時。然後該混合物進一步以每分鐘1°C升溫到750°C，並在每小時2標準立方呎之流動空氣的箱型熔爐中、於該溫度下燒結16.67小時。部分反應的質量被冷卻到室溫，幾乎沒有縮減顆粒尺寸地再混合、再加熱並再燒結16.67小時。產物 $\text{Li}_{1.046}\text{Al}_{0.02}\text{Mn}_{1.934}\text{O}_4$ ，以每分鐘0.9°C冷卻到室溫。如實例1中所述地測試該產物及測試振實密度及表面積，其結果顯示於下表IV中。



五、發明說明 (20)

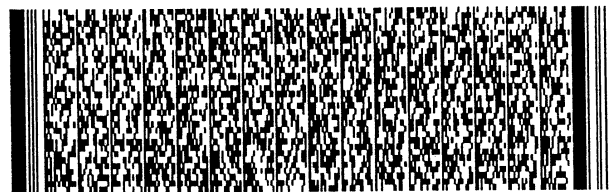
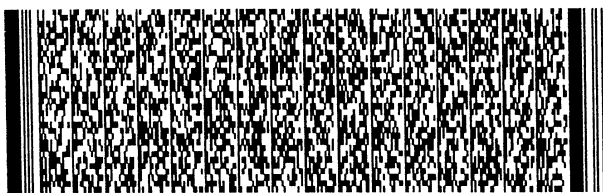
與 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的前面工作指出：此鹽，在 500°C 下以熔解酸酐滲入 LiMn_2O_4 中，並做為金屬摻合物-鋁-的載體。在產物的x-光繞射圖形中沒有測到些微之未反應的 Al_2O_3 或副產物。該x-光繞射圖形顯示未預期之波峰移動至較高的 2θ 角，為立方晶格的縮減。注意到表IV中：實例2之放電容量具有非常類似的Li：金屬比率。再者，所測之128毫安培/克容量是比計算理論值高出0.9毫安培/克，而標準B產生5.7毫安培/克的容量，比計算的低。

實例3

50克的 Mn_2O_3 、11.94克的 Li_2CO_3 及1.51克的次微米尺寸 TiO_2 ，其被混合並在每分鐘2標準立方呎之流動空氣下、以每分鐘 1°C 加熱到 750°C 。在16.67小時反應後。該產物被冷卻、再混合、以每分鐘 2°C 升溫到 750°C ，並再燒結16.67小時。最後是以每分鐘 0.9°C 冷卻到室溫。所產生的產物被稱為 $\text{Li}_{1.007}\text{Mn}_{1.933}\text{Ti}_{0.06}\text{O}_4$ 。x-光繞射圖形的分析顯示大晶格常數[8.252埃(A)]及 Mn_3O_4 的不純物，兩者已知是不良容量衰減特色的指標。該產物未經週期測試。

實例4-13

兩個基質之 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ 陰極組合物的製備，是將反應物混合，並以上述實例2中所述之兩步驟加熱並燒結，除了空氣流動是每小時3標準立方呎之外。起始物質之計算組合物及重量是如下表II中所給。



五、發明說明 (21)

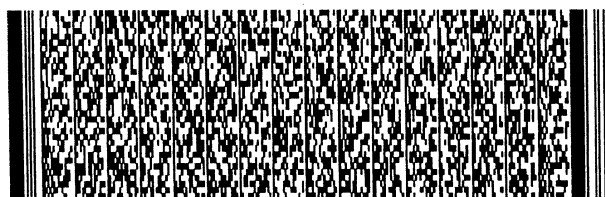
表 II

鋁改質之氧化鋰錳尖晶石的反應物重量

實例 號碼	組合物	Mn ₂ O ₃ , 克	Li ₂ CO ₃ , 克	α-Al ₂ O ₃ , 克
4	LiAl _{0.05} Mn _{1.95} O ₄	50.0	11.89	0.81
5	LiAl _{0.075} Mn _{1.925} O ₄	50.0	12.05	1.23
6	LiAl _{0.125} Mn _{1.875} O ₄	50.0	12.37	2.11
7	LiAl _{0.15} Mn _{1.85} O ₄	100.0	25.02	5.14
8	LiAl _{0.2} Mn _{1.8} O ₄	100.0	25.72	7.04
9	Li _{1.046} Al _{0.049} Mn _{1.906} O ₄	50.0	12.66	0.81
10	Li _{1.046} Al _{0.073} Mn _{1.881} O ₄	50.0	12.83	1.23
11	Li _{1.046} Al _{0.122} Mn _{1.832} O ₄	50.0	13.17	2.11
12	Li _{1.046} Al _{0.147} Mn _{1.808} O ₄	100.0	26.78	5.14
13	Li _{1.046} Al _{0.195} Mn _{1.759} O ₄	100.0	27.52	7.04

實例4-8是鋁改質尖晶石的次族群，其關於鋰是化學計量的。下表IV清楚地顯示從增加鋁含量所預期的趨勢，即：較低的起始容量、較低的容量衰減及縮小的晶格常數。顯示於圖2中之實例7的x-光繞射圖形顯示：不只有預期的LiAl_{0.15}Mn_{1.85}O₄尖晶石型態，也有α-Al₂O₃及LiAl₅O₈不純物(兩者皆為尖晶石)。此後者物種是LiAlO₂及δ-Al₂O₃固態溶液。Al₂O₃的兩個相一般在瑞德薇爾特(Rietveld)繞射資料微調後被發現於含Al的實例中。

雖然實例4、5及6顯示衰減速率對商業化電池而言太

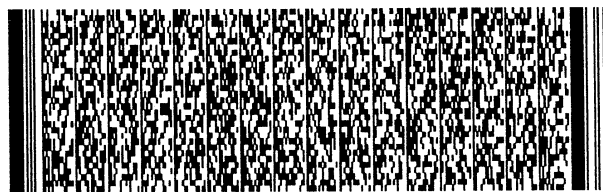
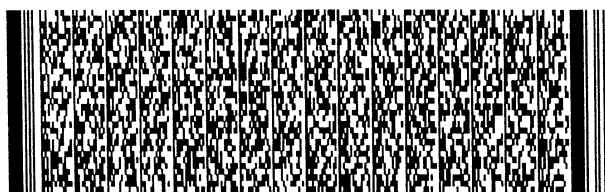


五、發明說明 (22)

高，實例7及8其分別包含7.5%及10%之錳以鋁製換，與標準C及D比較，造成具有競爭性之電解質電池表現的陰極插層組合物。在實例7及8中，與較低成本的鋁交換錳使得其更具吸引力。實例4-8中的計算容量範圍是從142至122毫安培/克，指出所測的值是比以標準陰極組合物之表現為基準所預期的好許多。

實例9-13係關於標準B、及具有2.5%至10%之錳以鋁製換。如在實例4-9中所觀察到的：有相同趨勢之起始容量、容量衰減及晶格常數，雖然與實例4-8比較，過量的鋁會減低實例9-13之容量、衰減及晶格值。此對於容量衰減速率是最有益的。例如：實例13經過1,000個週期會維持80%之其起始放電容量(其為電池工業結束電池壽命的標準)。計算是以 $cap_n/cap_i = (R)^n$ 的表示為基礎，其中 cap_i 及 cap_n 是起始及第n個放電週期的容量，R是作圖決定之衰減速率，且n是週期的數目。在計算中， cap_n/cap_i 是設於0.8，且測量週期的數目n。雖然實例9-13的容量是比實例4-8的容量低一些，實例9-13之觀察容量超過計算的理論容量。極限是實例9，其具以計算的容量123.4毫安培/克，而觀察到128毫安培/克，且實例13具有計算容量103.5毫安培/克及觀察容量為111毫安培/克。所有具有超過化學計量之鋁的鋁改質尖晶石，已觀察到的功能性容量高於計算容量。再者，在實例4-11中說明的容量是等於或超過半商業化標準的那些，且所有的實例顯示改進的容量衰減速率。

來自實例4-8對9-13之容量衰減速率比較，顯示有超過



五、發明說明 (23)

化學計量鋰之三價鋁改質劑的協助效果。容量衰減速率可減少多至5倍。此現象是歸因於過量 Li_2O 加速 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 固態溶液形成及後續反應的回流作用，以產生

$\text{Li}_{1+x}\text{Al}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ 物種。當鎂陽離子改質劑被用於在此下所述之實例19及20時，此結果是特別值得注意的，其結果顯示於下表IV中。氧化鎂是非常折射且緩慢地反應，在氧化鋰錳晶格中超過化學計量之 Li_2O 對鎂的加入是必要的。

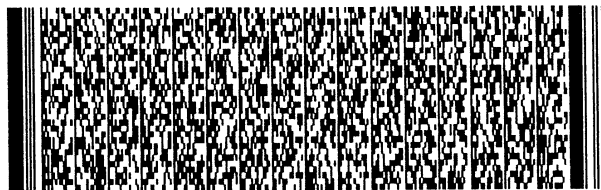
實例14

將40克的 Mn_2O_3 、10.1克的 Li_2CO_3 及0.27克的氧化鈦(RuO_2)混合、以每分鐘 1°C 加熱到 745°C ，並在每小時2標準立方呎之流動空氣的箱型熔爐中、於該溫度下燒結16.67小時。部分反應的質量被冷卻到室溫，再混合且該材質以每分鐘 2°C 加熱到 745°C ，且於該溫度下再燒結16.67小時。產物 $\text{Li}_{1.062}\text{Ru}_{0.008}\text{Mn}_{1.930}\text{O}_4$ ，以每分鐘 0.9°C 冷卻到室溫。

實例15

如上述實例14中所揭示，相同地製備40克的 Mn_2O_3 、10.23克的 Li_2CO_3 及0.51克的氧化鈦(RuO_2)，產生 $\text{Li}_{1.071}\text{Ru}_{0.015}\text{Mn}_{1.914}\text{O}_4$ 。

實例14及15之鈦摻雜尖晶石組合物與標準A-D具有相同範圍的容量，雖然各顯示比計算容量多出約1毫安培/克。容量衰減因鈦的加入而被稍微改進。雖然觀察到稍微的改進，氧化鈦的高成本排除其在氧化鋰錳陰極組合物上的商業用途。



五、發明說明 (24)

實例16

將100克的 Mn_2O_3 、26.42克的 Li_2CO_3 及7.81克的氧化鉻(Cr_2O_3)混合，並以實例2中所述之兩步驟加熱並燒結，除了空氣流動是每分鐘3標準立方呎之外。所得的產物為 $Li_{1.046}Cr_{0.122}Mn_{1.832}O_4$ 。

實例17

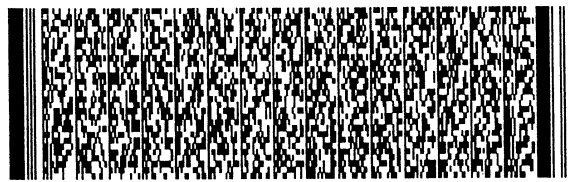
將100克的 Mn_2O_3 、24.69克的 Li_2CO_3 及7.81克的 Cr_2O_3 混合，並如上述實例16地以兩步驟加熱並燒結。所得的產物為 $LiCr_{0.125}Mn_{1.875}O_4$ 。

實例18

將100克的 Mn_2O_3 、25.73克的 Li_2CO_3 及4.57克的 Cr_2O_3 混合，並如上述實例16地以兩步驟加熱並燒結。所得的產物為 $Li_{1.046}Cr_{0.073}Mn_{1.881}O_4$ 。

實例16及18之鉻離子改質氧化鋰錳尖晶石組合物，分別是實例11及6之含鋁的類似物，且在表IV中有益地比較所給之週期及x-光繞射結果。在晶格中有三價鉻的單元電池尺寸是如預期地稍微較大，因為三價鋁是比鉻陽離子較小的陽離子。由於相當大的 a_0 (8.238埃)，實例7之 $LiCr_{0.125}Mn_{1.875}O_4$ 的容量衰減是不尋常地低。再者，當在實例16中與過量的鋰偶合時，尖晶石組合物具有外推的電池壽命超過2,000個週期。注意：鉻陽離子改質劑(實例16)導致相對於鋁(實例11)之較低觀察容量，但是含鉻的組合物仍具有觀察容量約4毫安培/克，比計算的容量更好。

實例19



五、發明說明 (25)

將30克的 Mn_2O_3 (將 MnCO_3 在空氣熱分解製成)、8.24克的 Li_2CO_3 及0.35克的氧化鎵(Ga_2O_3)混合，並然後以每分鐘 1°C 加熱到 745°C ，並於該溫度下燒結16.7小時。在冷卻及再混合之後，該材質以每分鐘 2°C 升溫到 745°C ，且於該溫度下再燒結16.7小時。加熱及燒結是在每小時2標準立方呎之流動空氣的箱型熔爐中進行。所得的產物為 $\text{Li}_{1.108}\text{Ga}_{0.01}\text{Mn}_{1.882}\text{O}_4$ 。

實例20

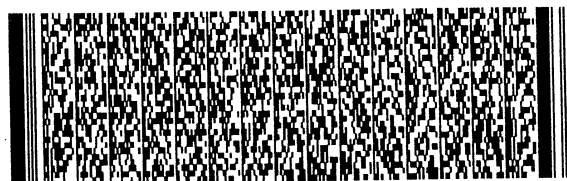
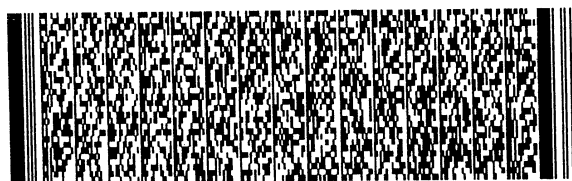
1.30克的 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解於100毫升的甲醇，並添加50克的 Mn_2O_3 到溶液中。所得的淤漿以轉動蒸發器乾燥，且所得之Ga滲入的粉末與12.86克的 Li_2CO_3 及0.83克的氧化鋁(Al_2O_3)混合。該混合物在每小時2標準立方呎之流動空氣中、以每分鐘 1°C 加熱到 750°C 。在燒結16.67小時後，產物被冷卻、再混合並以每分鐘 2°C 升溫到 750°C ，且於該溫度下再燒結16.67小時，之後該產物以每分鐘 0.9°C 冷卻到室溫。所得的產物為 $\text{Li}_{1.046}\text{Al}_{0.049}\text{Ga}_{0.01}\text{Mn}_{1.895}\text{O}_4$ 。產物的x-光繞射顯示純相的尖晶石組合物。

實例21

7.1克的 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 以上述實例20所述之相同方式而滲入50克的 Mn_2O_3 中。所得的粉末與11.99克的 Li_2CO_3 混合，並以上述實例20所述地反應，產生 $\text{LiGa}_{0.03}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_4$ 。

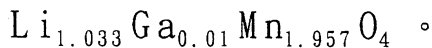
實例22

2.32克的 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 以上述實例20所述地滲入50克的 Mn_2O_3 中。該乾燥的粉末與12.27克的 Li_2CO_3 混合，並根據



五、發明說明 (26)

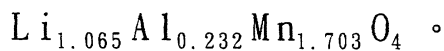
實例20 中所述的步驟反應。所得的產物為



如下表IV 中顯示地，鎵離子在尖晶石晶格常數上具有極端的效果。也就是：非常小量的鎵摻雜，特別是有過量的鋰，導致晶格縮小。此歸因於、但不是保證是有關減少的容量衰減速率。圖3 是實例22 之x-光繞射圖形。注意：明顯的純相材質顯示與化學計量之 LiMn_2O_4 大大不同的x-光尖峰位移。

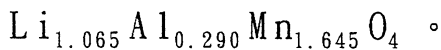
實例23

將100 克的 Mn_2O_3 及29.26 克的 Li_2CO_3 與8.81 克的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 混合，並如實例1 所述相同地處理而產生

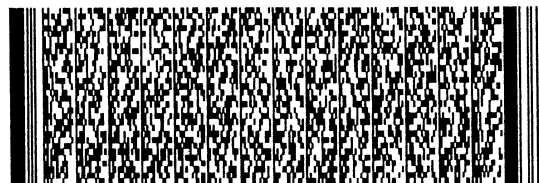
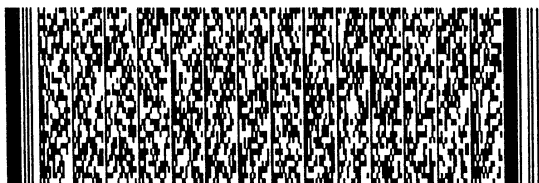


實例24

將100 克的 Mn_2O_3 及30.30 克的 Li_2CO_3 與10.40 克的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 混合，並如實例1 所述相同地處理而產生



前述Al-改質之尖晶石週期的統計分析結果指出：相當高Li-及Al-含量的尖晶石具有極低的衰減特色。實例23 及24 之Al-改質尖晶石兩者顯示55℃衰減速率(表III)，比任何其他Al-改質材質更好近5 倍。如預期地，容量是相當低，但仍比理論值(表IV)高出10%，且x-光繞射顯示 Al_2O_3 缺陷尖晶石相兩者的存在。



五、發明說明 (27)

表 III
標準及金屬陽離子改質之尖晶石的 55°C 週期資料

實例 #	容量，毫安培/克	容量衰減，%/週期	週期 #
A	121	0.43	50
B	133	0.45	50
C	127	0.22	50
D	118	0.16	50
1	137	1.3	50
6	132.5	0.45	50
7	125	0.32	70
9	128	0.19	138
10	126.5	0.12	50
11	118	0.06	50
12	116.5	0.11	71
18	119	0.065	59
20	129	0.21	92
21	108	0.081	138
22	119	0.10	68
23	99.2	0.029	41
24	91.8	0.033	44



五、發明說明 (28)

表 IV

標準及金屬陽離子改質之尖晶石的室溫週期及分析資料

標準字 母或實 例號碼	容量衰減，毫安培/克	容量衰減， a_0 ，A	振實密 度，克/ 立方公分	表面積， 平方公尺/ 克	瑞德薇爾特 (Rietveld) 不純物		
	觀察值	計算值					
A	120	133.9	0.10(50)	8.239	2.40	0.5	無
B	122	127.7	0.11(50)	8.229	2.32	0.46	無
C	123	119.3	0.08(50)	8.229	2.30	0.48	無
D	119	110.8	0.07(50)	8.224	2.30	0.7	
1	131	148.2	0.4(50)	8.246			
2	128	127.1	0.097(80)	8.234	1.3	1.0	
3	---	136.8	----	8.252			微量 Mn_3O_4 ， TiO_2
4	134.5	141.9	0.43(40)	8.242			
5	131	138.7	0.25(120)	8.242	1.0	1.3	
6	130.5	132.2	0.20(50)	8.236	1.0	1.4	無
7	125	129.0	0.09(85)	8.232			1.4% α - Al_2O_3 ，3% γ - Al_2O_3
8	122	122.3	0.07(30)	8.227			γ - Al_2O_3
9	128	122.9	0.053(50)	8.231	1.2	1.3	無
10	126	119.7	0.039(50)	8.226	1.1	1.4	2.2% γ - Al_2O_3 ?
11	121	113.2	0.028(50)	8.222	1.5	1.4	無
12	116	109.8	0.06(100)	8.211			無
13	111	103.2	0.022(52)	8.209			無
14	122	121.2	0.10(64)	8.226			
15	117	116.2	0.07(75)	8.224	1.3	0.7	
16	116	111.2	0.011(42)	8.228	1.2	0.7	
17	116	129.9	0.045(42)	8.238			
18	121.5	118.5	0.074(85)	8.234			
19	---	101.5	----	8.219	1.9	0.5	
20	119	120.6	0.038(62)				
21	---	143.4	----	8.218			
22	---	132.9	----	8.199			
23	98.4	89.7	0.019(41)	8.200		1.0	2-4%總 α -及 γ - Al_2O_3
24	90.6	81.4	0.014(44)	8.200		1.2	2-4%總 α -及 γ - Al_2O_3

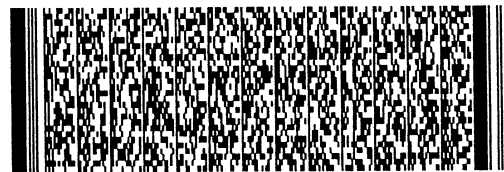
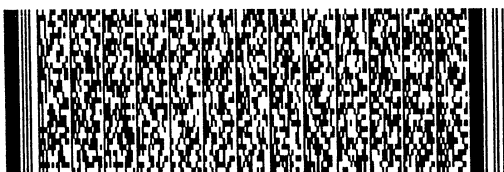


五、發明說明 (29)

如前述地，用於可充電式鋰及鋰離子電池中的陰極插層組合物，必須忍受高至65℃溫度的操作及儲存。所要的操作標準是在55℃下250週期有20%的總容量衰減，即：容量衰減為每週期0.09%。從上表III中明顯的是：習知技藝之具有式 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的增加尖晶石，不會達到此標準。然而，如表III中實例11、18及21說明之本發明陰極插層組合物超過該標準。因為其高起始容量、較低的成本及較低的明顯環境危害，以實例11的組合物，即：

$\text{Li}_{1.046}\text{Al}_{0.122}\text{Mn}_{1.832}\text{O}_4$ ，為較佳。

因此，本發明良好地被接受為完成目的，並維持所提之極限及優點及其中原有的那些。而習知此藝者可做許多改變，此類改變是被所附之申請專利範圍所定義的本發明精神所包含。



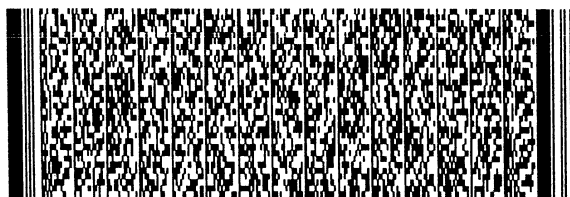
四、中文發明摘要 (發明之名稱：陰極插層組合物，其製法及含彼之可充電式鋰電池)

提供一種具尖晶石結構之插層組合物，帶有金屬氧化物 (M_2O_3) 微晶分散於整個結構中，其具有通式為：

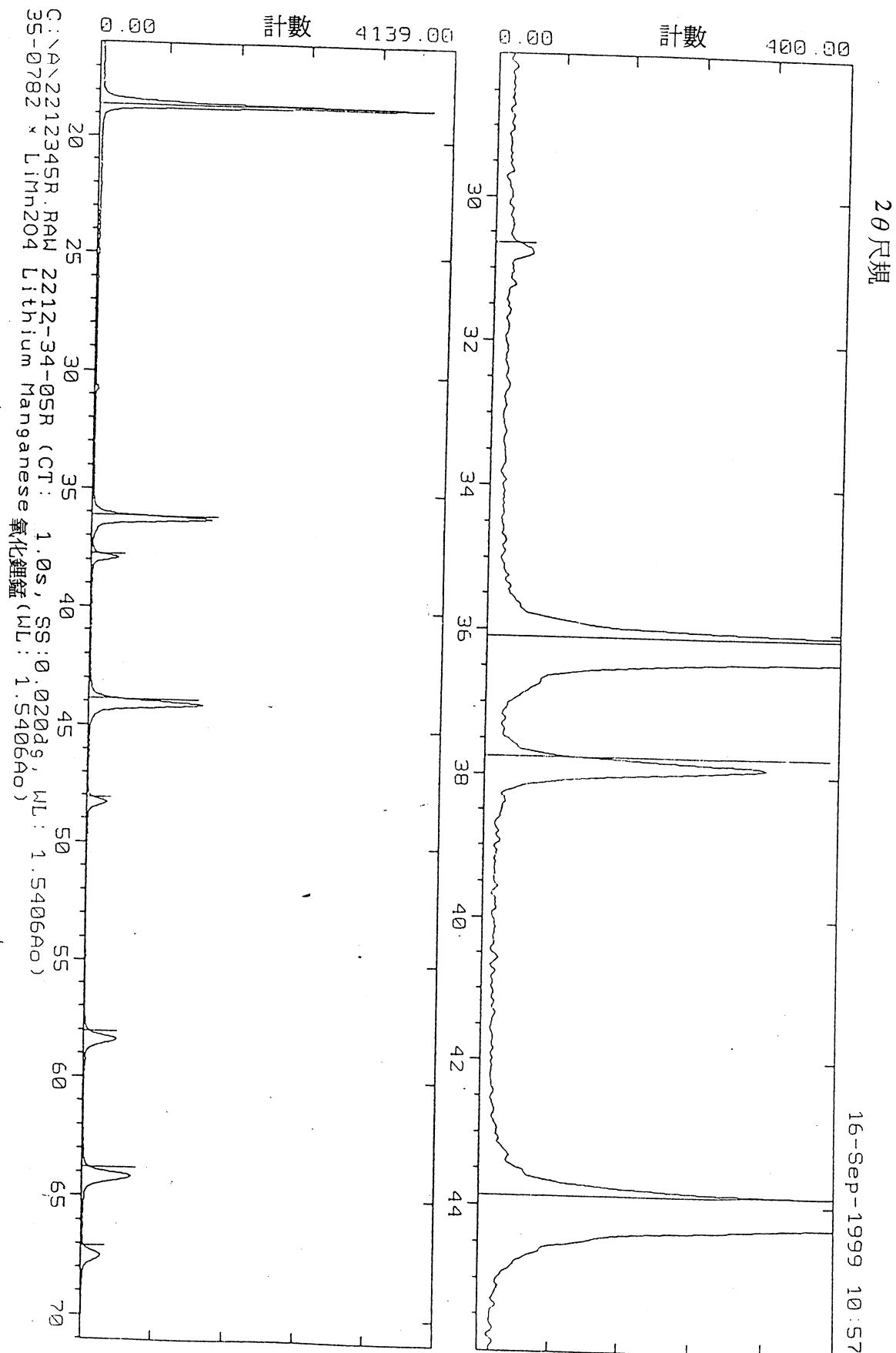
$Li_{1+x}M_yMn_{2-x-y}O_4$ 。也提供製造該插層組合物的方法及含該組合物之可充電式鋰電池。

英文發明摘要 (發明之名稱：CATHODE INTERCALATION COMPOSITIONS, PRODUCTION METHODS AND RECHARGEABLE LITHIUM BATTERIES CONTAINING THE SAME)

Intercalation compositions having spinel structures with crystallites of metal oxides (M_2O_3) dispersed throughout the structure are provided having the general formula $Li_{1+x}M_yMn_{2-x-y}O_4$. Methods of producing the intercalation compositions and rechargeable lithium batteries containing the compositions are also provided.



圖式



圖式

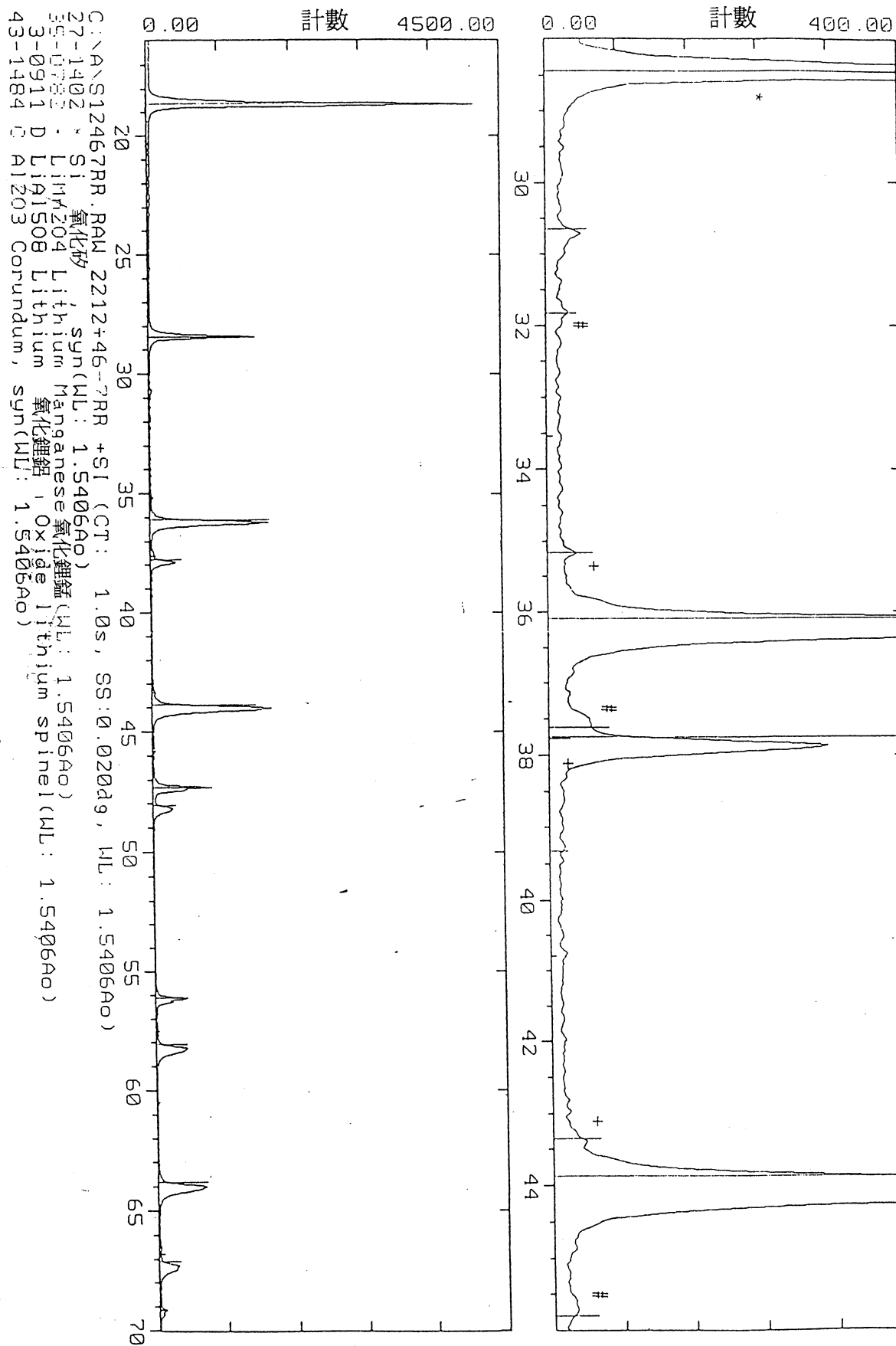


圖2

圖式

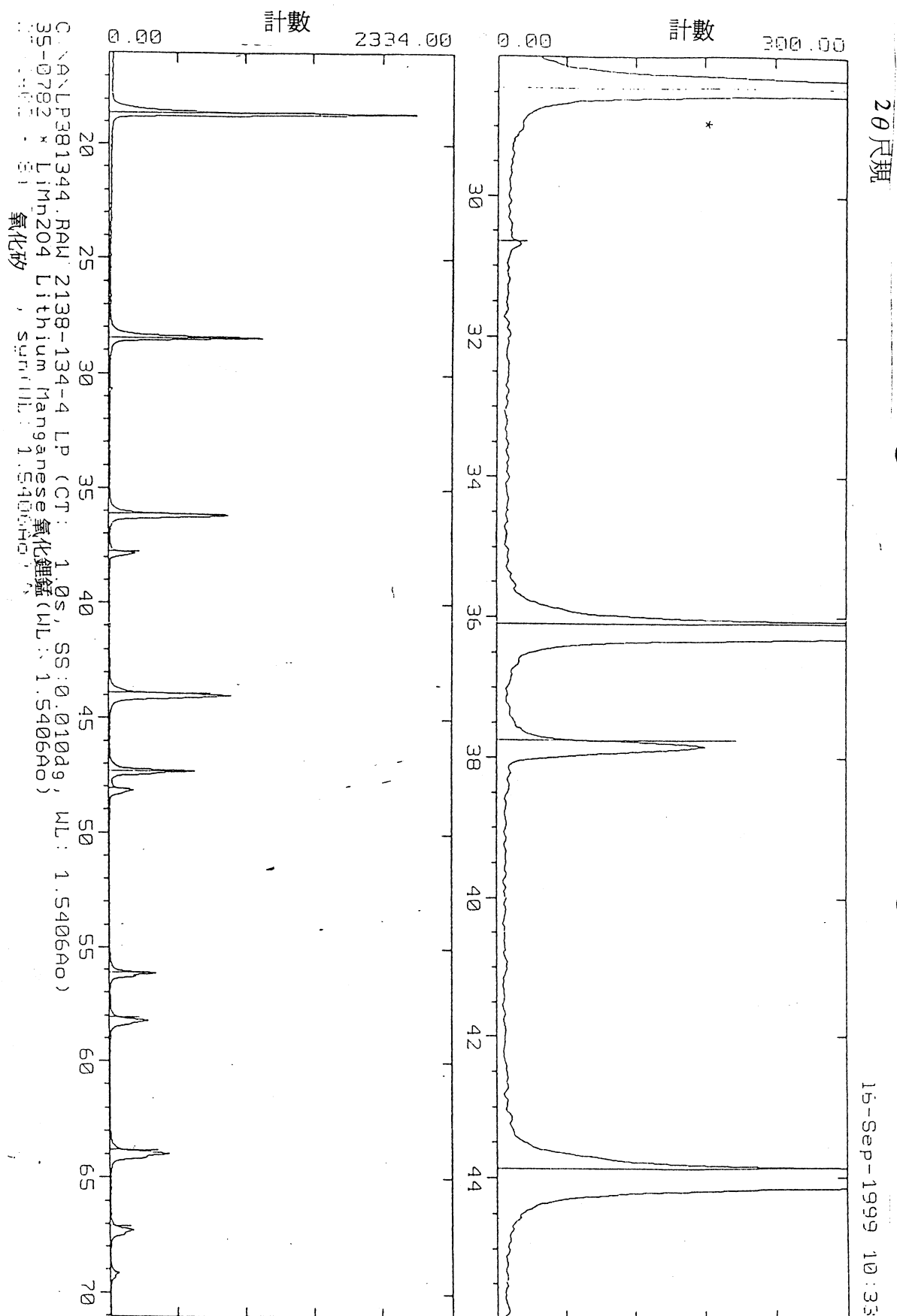


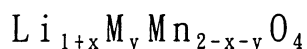
圖3

圖式簡單說明



六、申請專利範圍

1. 一種插層組合物，具有 M_2O_3 微晶之尖晶石結構分散於整個尖晶石結構中，該組合物具有通式：



其中：

x 是大於0、但小於或等於0.25的數字；

M 是一或多個三價金屬離子；

y 是大於0、但小於或等於0.5的數字；且

M 的一部份是在該 M_2O_3 的微晶中。

2. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中M是一或多個三價金屬離子，其不具有容易得到的較高氧化態。

3. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中M係選自包括鋁、鉻、鎵、銦、釷及兩或多個該金屬。

4. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中M是鋁。

5. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中其振實密度是大於或等於每立方公分1.3克。

6. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中其BET表面積是小於或等於每克2平方米。

7. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中該 M_2O_3 微晶是以x-光繞射分析可測得的。

8. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中該 M_2O_3 微晶具有尖晶石特色。

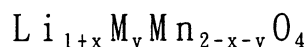
9. 申請專利範圍第1項之組合物，其中該 M_2O_3 微晶具有的尺寸是小於1,000埃(Å)。

10. 一種製備插層組合物的方法，該組合物具有之尖晶



六、申請專利範圍

石結構的 M_2O_3 微晶分散於整個尖晶石結構中，該組合物具有通式：



其中 x 是大於0、但小於或等於0.25的數字， M 是一或多個三價金屬離子， y 是大於0、但小於或等於0.5的數字且 M 的一部份是在 M_2O_3 的微晶中，包含的步驟為：

(a) 密切混合微粒之固態反應物，包括：鋰、錳及一或多個氧化物形式之該三價金屬、熱分解之鹽類或其混合物，份量以該插層組合物式為基礎；

(b) 將所得的密切混合反應物導入反應器中；

(c) 在存在空氣或富含氧氣的氣壓、溫度範圍從 550°C 至 900°C 下，將該混合反應物在反應器中加熱，時間高至48小時；且

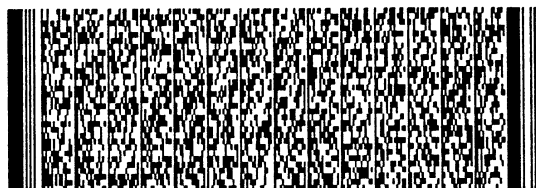
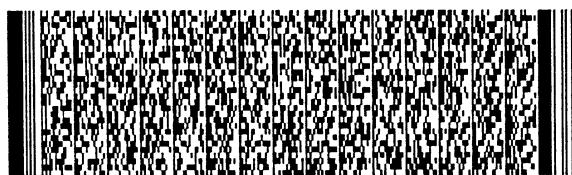
(d) 逐漸地冷卻在步驟(c)中所形成的該反應過產物到低於 500°C 的溫度。

11. 如申請專利範圍第10項之方法，其中根據步驟(c)在反應器中加熱的混合反應物，在加熱期間被連續地攪拌。

12. 如申請專利範圍第10項之方法，其中 M 是選自包括鋁、鉻、鎳、鈮、釷及兩或多個該金屬所組成之三價金屬。

13. 如申請專利範圍第10項之方法，其中 M 是鋁。

14. 如申請專利範圍第10項之方法，其中該微粒固態反應物在該反應物於步驟(c)之加熱溫度下，具有的平均顆粒尺寸是小於100微米。



六、申請專利範圍

15. 如申請專利範圍第10項之方法，其中該反應物根據步驟(c)在溫度範圍從650℃至850℃下加熱。

16. 如申請專利範圍第10項之方法，其中該反應物根據步驟(c)在溫度範圍從700℃至800℃下加熱。

17. 如申請專利範圍第10項之方法，其中該反應物根據步驟(c)在包含大於20體積%氧氣之氣壓被加熱。

18. 如申請專利範圍第10項之方法，其中該反應物根據步驟(c)被加熱的時間是小於10小時。

19. 如申請專利範圍第10項之方法，其中該反應物根據步驟(c)被加熱的時間是從2小時至5小時的範圍。

20. 如申請專利範圍第10項之方法，其中該反應物根據步驟(d)被冷卻的時間是從4小時至6小時的範圍。

21. 如申請專利範圍第10項之方法，其中進一步包含冷卻該反應過的產物到溫度低於100℃。

22. 如申請專利範圍第10項之方法，其中步驟(a)在乾燥混合裝置中進行。

23. 如申請專利範圍第22項之方法，其中該裝置是棒模機。

24. 如申請專利範圍第22項之方法，其中該裝置是球磨機。

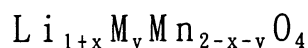
25. 如申請專利範圍第10項之方法，其中步驟(b)以運送裝置中進行。

26. 如申請專利範圍第10項之方法，其中該反應器是轉動爐。



六、申請專利範圍

27. 一種經改良的二次可充電式鋰電池，包含鋰離子接受陽極及鋰插層陽極，與電化學電池偶合在一起，該電化學電池以包含電解質穩定鋰鹽的電解質所填充，該鋰插層陰極包含具有尖晶石結構之組合物，帶有 M_2O_3 微晶分散於整個結構中，該組合物具有通式：



其中：

x 是大於0、但小於或等於0.25的數字；

M 是一或多個三價金屬離子；

y 是大於0、但小於或等於0.5的數字；且

M 的一部份是在 M_2O_3 的微晶中。

28. 如申請專利範圍第27項之電池，其中M是一或多個三價金屬離子，其不具有容易得到的較高氧化態。

29. 如申請專利範圍第27項之電池，其中M是選自包括鋁、鉻、鎵、銦、釷及兩或多個該金屬所組成之三價金屬。

30. 如申請專利範圍第27項之電池，其中M是鋁。

31. 如申請專利範圍第27項之電池，其中該組合物具有振實密度是大於或等於每立方公分1.3克。

32. 如申請專利範圍第27項之電池，其中該組合物具有其BET表面積是小於或等於每克2平方米。

33. 如申請專利範圍第27項之電池，其中該 M_2O_3 微晶是以x-光繞射分析可測得的。

34. 如申請專利範圍第27項之電池，其中該 M_2O_3 微晶具有



六、申請專利範圍

尖晶石的特色。

35. 如申請專利範圍第27項之電池，其中該 M_2O_3 微晶具有的尺寸是小於1,000埃(Å)。

36. 如申請專利範圍第27項之電池，其中該鋰離子接受陽極包含的材質是能夠可逆地接受鋰離子，是選自包括碳或摻雜的碳，金屬氧化物、鋰金屬、鋰合金、及金屬間金屬。

37. 如申請專利範圍第27項之電池，其中該電解質包含鋰鹽，其在四伏特以上是穩定的。

38. 如申請專利範圍第37項之電池，其中該鋰鹽是選自包括六氟磷酸鋰、四氟硼酸鋰、過氯化鋰、六氟砷酸鋰、亞醯胺鋰、甲基鋰及此等鹽類的衍生物。

39. 如申請專利範圍第37項之電池，其中該電解質進一步包含對該鹽的載體，是選自包括在4伏特以上是穩定的有機溶劑、在4伏特以上是穩定的聚合物及其混合物。

40. 如申請專利範圍第37項之電池，其中該電解質進一步包括對含溶劑之該鹽的載體，該溶劑是選自包括有機碳酸酯、有機醚、有機酯、有機磺胺及其在4伏特以上是穩定的混合物。

