

發明專利說明書

公 告 本

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92123452

※申請日期：92年08月26日

※IPC分類：

C01G31/00

壹、發明名稱：

(中) 製造鋰和釩氧化物之晶體粉末的方法

(外) Method for manufacturing crystalline powder of a lithium and
vanadium oxide

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) M S S A公司

(英) MSSA

代表人：(中) 1. 聖克勞德 莫格特

(英) 1. MOUGEOT, JEAN-CLAUDE

地 址：(中) 法國聖馬索彭比里爾

(英) Pomblie, 73600 Saint Marcel, France

國籍：(中英) 法國 FRANCE

參、發明人：(共 4 人)

1. 姓 名：(中) 安勞德 哈拉巴茲

(英) HARABASZ, ARNAUD

地 址：(中) 法國聖馬索彭比里爾

(英) Pomblie, 73600 Saint Marcel, France

2. 姓 名：(中) 克利斯汀 拉摩利克

(英) LE MOUELLIC, CHRISTIAN

地 址：(中) 法國木提耶貝斯蓋爾街三十一號

(英) 31, rue Basse de la Gare, 73600 Moutiers, France

3. 姓 名：(中) 賴奧尼爾 波音圖

(英) POINTU, LIONEL

地 址：(中) 法國蒙美連艾伯特塞拉茲街克帝蘭特大樓

(英) Immeuble Le Catinat, Place Albert Serraz, 73800 Montmelian,
France

4. 姓 名：(中) 皮爾 菲拉克

地 址：(英) FLACHER, PIERRE
(中) 法國艾古貝倫克貝拉康伯克勞斯魯賓路一六〇號
(英) 160, Allee du Clos Rubin, Bellecombe, 73260 Aigueblanche,
France

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 法國 ; 2002/09/13 ; 02 11370 ☒ 有主張優先權

地 址：(英) FLACHER, PIERRE
(中) 法國艾古貝倫克貝拉康伯克勞斯魯賓路一六〇號
(英) 160, Allee du Clos Rubin, Bellecombe, 73260 Aigueblanche,
France

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 法國 ; 2002/09/13 ; 02 11370 ☒ 有主張優先權

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種製造式 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ (x 在 0 與 0.2 之間) 之鋰和釩複合氧化物之晶體粉末的方法。此產品可特別用來製造可充電型鋰電池所用電極。

【先前技術】

現存所有用來合成 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 複合氧化物的方法都採用釩化合物在鋰鹽上的反應。彼等之不同在於彼等是否有用到溶劑。

以水為溶劑導致凝膠之形成經揭示於專利 US5039582 (PISTOIA) 之中。這種凝膠係以 LiOH 與 V_2O_5 花費 24 小時以上而得，且難以過濾及乾燥。專利 US 6177130 (FREY) 述及一種氧化鋰與釩酸的水溶液，係以偏釩酸鉍 (MVA) 通過樹脂上而製備。將此溶液乾燥且將其殘留物再溶解於有機溶劑中以產生一種可用來塗佈光學品質薄層的產品。例如，在美國專利 5549880 (KOKSBANG) 與專利申請 WO 01/22507 (3M) 中提及有機溶劑之使用，但在產業階段中有環境與安全上的問題。不論溶劑種類為何，習知方法都沒有連續性且受限於過濾步驟。

不用溶劑，在固體混合物上操作是可能的。最後化合物係經由熔化該混合物如美國專利 5013620 (Bridgestone) 及 A.D. WADSLEY, Acta Cryst. 10 (1957) 261 的文章中所述者，或在稍低於熔點下轉化如美國專利

(2)

5520903 (CHANG)中所述而得到者。此等方法會造成熔融或燒結塊中的材料在運輸與研磨上的問題。

美國專利 6136476 (Hydro-Quebec and 3M)揭示鋰化合物與釩化合物之乾粉的混料，噴氣研磨，及在低於熔化溫度之下加熱。該方法使得在所有製造步驟中可良好地控制大小等級，且步驟數目相當有限。

不過，固體方法與溶劑使用比較之下有數個缺點，其可使藥劑較密切混合而致更有效率之反應，及更容易的實施。當合成晶體材料時，溶劑合後的結晶可在比固體方法較為低的溫度下進行，因此較為方便且更經濟。最後，當溶液中諸藥劑之一製得後，溶劑方法不需乾燥步驟。

本發明的目的是提供一種以幾近連續方式製造 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 之晶體粉末的方法，其可以用有限數目的步驟輕易地工業化，其中每一步驟之大小等級都可控制，且以偏釩酸銨 (MVA)與氫化鋰藥劑開始。

【發明內容】

本發明之目的係一種製造式 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ (x 在 0 與 0.2 之間)複合鋰和釩氧化物之晶體粉末的方法，其包括：

- 從 NH_4VO_3 糊狀物與單水合氧化鋰粉末起始形成水性懸浮液，
- 將此懸浮液置於在 200 與 600 °C 之間的溫度之熱氣體流中予以連續脫水而形成大小等級在 10 到 100 微米之間的先質之乾粉，

(3)

- 在 380 到 580 °C 之間的溫度鍛燒此先質以形成 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 晶體粉末。

本方法開始於將 MVA 糊狀物與單水合氧化鋰粉末置入水性懸浮液，其質量比為可以得到產生 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ (x 在 0 與 0.2 之間)所需的 Li/V 化學計量。固體對總質量之比係在 40 到 60%之間。

溶劑的使用促成較固體方法更密切的藥劑混合且更容易實施。再者，在合成一單相晶體材料的特殊情況中，該溶劑方法需要比固體方法較為低的結晶溫度因而較低的能源成本。

與美國專利 6136476 中所述方法比較，使用水性溶劑具備技術-經濟優點。MVA 的無機合成程序是在燒結或乾燥前，MVA 一定要以在潮濕狀態製得。乾燥步驟沒有用且可能將 MVA (潮濕的糊狀物或懸浮液)直接注入製程，不論使用之 MVA 是否為超純度或為採礦作業中之鈳萃取所用濕式冶金循環中之中間 V_2O_5 產物。此外，如果結合會消耗氨的鈳濕式冶金作業時，則這種氣體流出物的回收可能有經濟上與環保上的吸引力。

將如此所得之懸浮液在中性氣圍，例如氮氣圍中且在 20 到 90 °C 之間持續攪拌半小時到 24 小時，直到其加到熱氣體噴霧器，例如 RIERA NADEU S.A. 公司製造之 RINAJET 噴霧器之內為止。由此儀器噴出的熱氣體之強烈渦流 (250-600 °C) 使得固態成品瞬間脫水且製成乾粉形式，大小等級在 10 到 100 微米之間的最終產物之先質

伍、中文發明摘要

發明之名稱：製造鋰和釩氧化物之晶體粉末的方法

本發明係關於一種製造式 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ (x 在 0 與 0.2 之間) 複合鋰和釩氧化物之晶體粉末的方法，其包括：

- 從 NH_4VO_3 糊狀物與單水合氧化鋰粉末起始形成水性懸浮液，
- 將此懸浮液置於在 200 與 600 °C 之間的溫度之熱氣體流中予以連續脫水而形成大小等級在 10 到 100 微米之間的先質之乾粉，
- 在 380 到 580 °C 之間的溫度鍛燒此先質以形成 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 晶體粉末。

如此所得產品可特別用來製造可充電型鋰電池所用電極。

陸、英文發明摘要

發明之名稱：

Method for manufacturing crystalline powder of a lithium
and vanadium oxide

This invention relates to a method for manufacturing a crystalline powder of a composite lithium and vanadium oxide with formula $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$, where x is between 0 and 0.2, comprising:

- formation of an aqueous suspension starting from an NH_4VO_3 paste and monohydrated lithia powder,
- continuous dehydration of this suspension in a hot gas current at a temperature of between 200 and 600°C, to form a dry powder of a precursor with a size grading of between 10 and 100 μm ,
- calcination of this precursor at a temperature of between 380 and 580°C to form a crystalline powder of $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$.

The product thus obtained will be used particularly for manufacturing electrodes for lithium rechargeable batteries.

柒、(一)、本案指定代表圖為：第1圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

本案指定代表化學式為：

(1)

拾、申請專利範圍

1.一種製造式 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ (其中 x 介於 0 與 0.2 之間)之鋰和釩複合氧化物之晶體粉末的方法，其包括：

- 從 NH_4VO_3 糊狀物與單水合氧化鋰粉末起始形成水性懸浮液，
- 將此懸浮液於 200 與 600 °C 之間溫度之熱氣體流中予以連續脫水，而形成大小等級在 10 到 100 微米之間的先質乾粉，
- 在介於 380 到 580 °C 之間的溫度鍛燒此先質，以形成 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 的晶體粉末。

2.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該懸浮液在注入到熱氣體流之前係先經攪拌。

3.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該最終產物之大小等級係在介於 10 到 100 微米之間。

4.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中該 NH_4VO_3 糊狀物係為藉由使 VOCl_3 與 NH_4OH 反應所製得之高純度糊狀物。

圖 1

841883

LiV_3O_8 RX繞射圖，實施例1

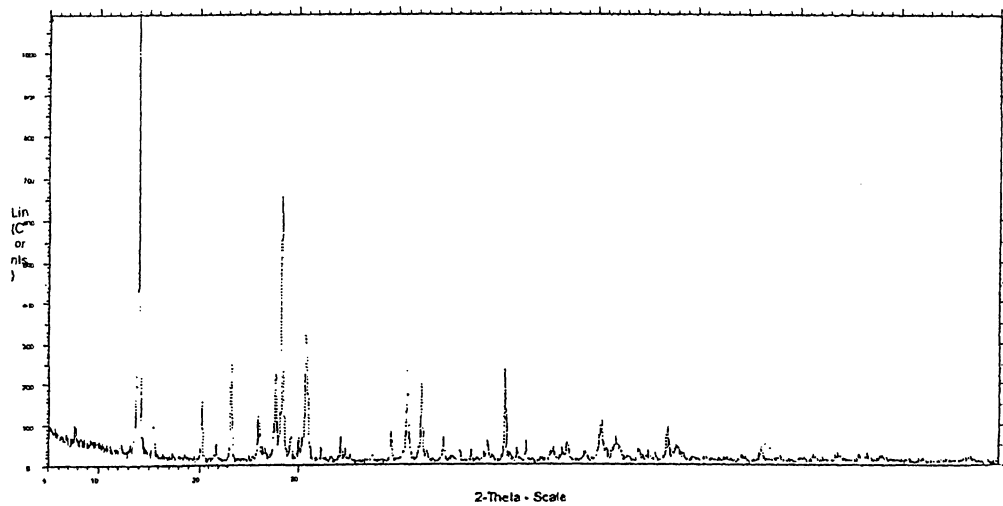
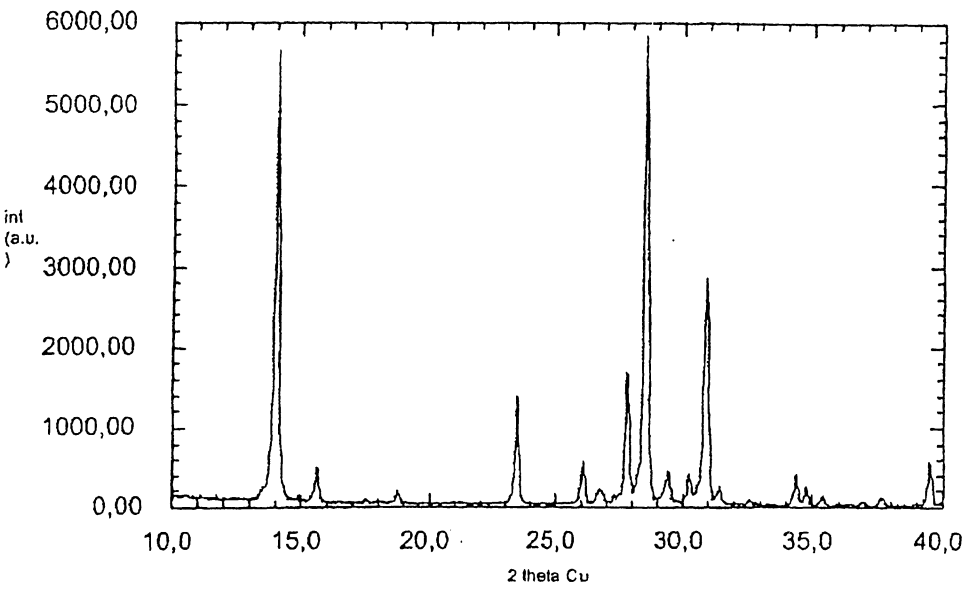
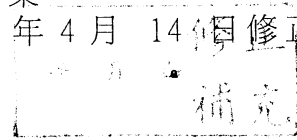


圖2

$\text{Li}_{4,2}\text{V}_3\text{O}_8$ X繞射圖，實施例2



(4)



經攪拌之懸浮液沒有凝膠之流變特性，因此所用之脫水技術可略過根據使用”溶膠-凝膠”法的先前技藝之其他方法所用的困難過濾步驟。

將所得粉末載入皮帶爐中，在 380 到 580 °C 之間進行鍛燒步驟，避免成品再黏結。此步驟使得 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 成品形成晶體而不會使大小等級下降並維持在 10 到 100 微米之間。視情況可將此成品微米化且/或與碳黑混合。

與其他使用溶劑的方法比較之下，本發明方法可促成較少的非連續操作。建立與懸浮液接觸所需的時間比形成凝膠所需時間較為短。因此，過濾凝膠的困難步驟得以避免，且相異地，懸浮液之脫水是以連續方式將其帶到熱氣噴霧器，例如使用有高度質量流量之 RINAJET 產品系列 (RIERA NADEU S.A.) 之儀器內而進行。

【實施方式】

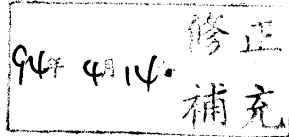
實施例

實施例 1：標準純度 LiV_3O_8

將 4872 克純度 98.6%(乾重)之 ALDRICH MVA 與 584 克純度 99.6%之 ALDRICH LiOH ， H_2O 調成在蒸餾水中之懸浮液，比率為每莫耳 LiV_3O_8 各為 300 毫升溶劑。

將約 10 升如此製成之懸浮液在 50 °C 氮氣下持續攪拌 24 小時。於熱氣入口溫度為 280 °C 下，以 1 升/時速度將其加到 RIERA NADEU S.A.公司製造之 RINAJET 商品

(5)



系列之小尺度儀器內。

將如此製成之脫水粉末置於托盤中以 400°C 鍛燒 10 小時，最終成品經 X 光繞射鑑定為帶有 V_2O_5 雜質的 LiV_3O_8 產物，最強譜線是在 $2\theta = 20.27^{\circ}$ ，如圖 1 中的圖解所顯示者。此鑑定是用 Siemens D-5000 繞射儀以銅 $\text{K}\alpha$ 線， 2θ 以 0.02° 步階且每一步階為 2 秒由 5 變異到 100° 完成的。此產物包含 2.35 重量%鋰，和 52.2 重量%釩，內含包括 2.21 重量%的 V^{+4} 。

實施例 2：高純度 LiV_3O_8

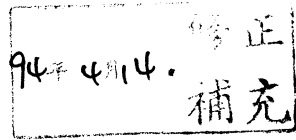
第一步為用一創新方法製成高純度 MVA，係使用從本案申請人的標準生產萃取之 150 仟克 VOCl_3 。將該材料注入攪拌反應器內，其中裝有事先由一立方米的水與 90 仟克氨製備之氫氧化銨溶液。在溫度低於或等於 40°C 與 pH 高於 8.2 使 MVA 沈澱，且清洗並在織物上過濾，且最後以濕度在 30 到 50% 之間的濕糊狀物形式排出。

使用上述方法之兩個批料萃取出 216 仟克高純度 MVA（乾重），濕重為 336 仟克，其組成列於表 1 中：

表 1

元素	Cl	V^{+4}	Fe	Na	Mo	K	Al	Si	Ca	Zn	Mg	Cu	Pb	Mi	Co
含量 (ppm)	25	114	6	5	5	3	25	-	7	4	3	3	4	4	<10

(6)



將 31 仟克由 FMC 公司製造的 LiOH ， H_2O 溶解於蒸餾水中然後與 336 仟克潮濕 MVA 混合後，用來製成 320 升懸浮液。於 4°C 連續攪拌下 24 小時，然後將該產物於氣體入口溫度為 350°C 下，以 60 升/小時加到 RIERA NADEU S.A.製造之 RINAJET 產品系列之 S1008 儀器中。

從本試驗在 80°C 下收回 120 仟克脫水粉末。將數十仟克萃取過的材料於 400°C 下鍛燒 10 小時。最終產物之大小等級經在 Malvern Instruments 製造之儀器上以雷射大小等級測量，得知以體積計有 90%之粉末小於 15.3 微米。圖 2 顯示之 X-繞射圖為帶有 LiVO_3 雜質的 $\text{Li}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$ 晶體知繞射圖，可由其在 $2\theta = 18.64^\circ$ 之較高強度峰值鑑定出。此鑑定是用 Siemens D-500 繞射儀以銅 $\text{K}\alpha$ 線， 2θ 以 0.04° 步階且每一步階為 15 秒由 10° 變異到 70° 完成的。所得產物之組成列於表 2 中：

表 2

元素	Li	V^{+4}	Fe	Na	Mo	K	Al	Si	Ca	Zn	Mg	Cu	Pb	Ni	Co
含量 (ppm)	2.9%	51%	40	50	30	40	25	<20	45	5	12	15	<1	20	2

【圖式簡單說明】

圖 1 顯示實施例 1 最終產物之繞射圖。

圖 2 顯示實施例 2 最終產物之繞射圖。