

公告本

申請日期	88.5.15
案 號	88157813
類 別	H01G ⁴⁵ / ₂₀ H01M ⁴⁵ / ₂₀

A4
C4

504498

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	製造鋰化之氧化錳的方法
	英 文	Method for Making Lithiated Manganese Oxide
二、發明 人	姓 名	(1)阿夏亞·古瑪·帕迪 (2)G·奇沙巴拉山·皮拉
	國 籍	印 度
三、申請人	住、居所	(1)美國,伊利諾州 61301,拉賽,第 8 街 901 號 B 公寓 (2)美國,伊利諾州 61354,佩魯,第 26 街 808 號
	姓 名 (名稱)	卡魯斯股份有限公司
	國 籍	美 國
	住、居所 (事務所)	美國,伊利諾州 61354-0599,佩魯,第 5 街 315 號
	代 表 人 姓 名	阿茲·阿法哈尼

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：

美 國 (地區) 申請專利，申請日期： 1998.5.21. 案號： 09 /082,329 , ☒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

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 ()

本發明之領域

本發明係關於一種製造鋰化之氧化錳的方法，其特別是用在製造鋰／錳電池、或牽涉到鋰插入(intercalation)或去除插入(deintercalation)的其他用途上。更特定而言，本發明關於由二氧化錳製造 LiMn_2O_4 ，其中二氧化錳具有鈉及／或鉀離子，在一個離子交換反應中以鋰離子交換鈉及／或鉀離子，並且其中 LiMn_2O_4 具有被認為特別有用於電池製造的 X 光圖案。

本發明之背景

二氧化錳是一種在電池中用做陰極材質的已知物質。也已知：其不特別適合用於再充電電池。在放電期間，二氧化錳中發生明顯的不可逆之結構改變，其不容許再充電。

由二氧化錳(MnO_2)製造鋰化的二氧化錳，已被研究用於再充電電池中。製造鋰化二氧化錳以及該二氧化錳起始物質的方法，似乎在物質上影響該鋰化二氧化錳用於再充電電池中的有效性。頒發給杭特(Hunter)之美國專利第 4,312,930 號以及第 4,246,253 號敘述一種鋰化的二氧化錳，杭特(Hunter)說明其對再充電電池具有一種特別有效的功用。這些杭特(Hunter)專利的每一個如其完全重寫般地在此併於本文。

製造鋰化錳化合物不必然是新穎的。蒙期婁夫(Monchilov)以及曼內夫(Manev)敘述了製造鋰化的錳化合物[分別見：動力來源期刊(Journal of Power Sources)第 41 冊

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (ㄟ)

(1993 年)、第 305 頁至第 314 頁，以及原電池，電池材料 (Log Batteries, Battery Mater.)第 14 冊(1995 年)]，但是沒有敘述由具有高鈉及／或鉀含量之相當不純化合物來製造此類化合物，以及將該鈉及／或鉀移除，製造相當純的鋰化錳化合物，以鋰來置換那些鹼金屬，而製造純的鋰化錳化合物。

頒發給皮萊(Pillai)之美國專利第 5,759,510 號、以及在 1997 年 9 月 30 日送件之共同審查申請案序號 PCT/US97/17081(其為美國專利第 5,759,510 號的部份連續案)，敘述由二氧化錳製造鋰化的氧化錳。當與在此敘述的方法比較時，在這些共同申請說明書中所敘述的方法較為複雜，需要較高的溫度，不使用離子交換反應，並且因此在製造一個稍後被煨燒之起始煨燒產物時，需要更嚴格的條件。結果是：這些方法較可能產生更多的雜質，並且更消耗能源。

本發明的一個目的是提供一種製造鋰化之氧化錳的方法。

本發明的另一個目的是以本發明的方法，使用化學製造之具有鈉及／或鉀離子的二氧化錳，來製造該鋰化的氧化錳。

本發明的另一個目的是由過錳酸或錳酸鈉及／或鉀的還原、以及控制在由過錳酸鹽或錳酸鹽還原所造成之無結晶性氧化錳中的鈉及／或鉀離子比率，來製造一種純粹形態的鋰化之氧化錳，而使得鋰化的氧化錳具有特別有效之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (3)

用做再充電電池陰極材質的用途。

本發明的另一個目的是以一種具有少數步驟、具有低錳和鋰損失、以及有效率地使用能源之方法，來製造一種鋰化的氧化錳。

本發明更多的目的以及優點，會參照下列說明書而被發現。

在此所用的 LiMn_2O_4 意指鋰化的氧化錳，其通式為 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ，其中 x 是大於約-0.11，並且小於約+0.33，而且 y 等於約 0 至約 0.33。

在此所用的"無結晶性二氧化錳"意指一種二氧化錳，其不具有實質上以 X 光繞射法測定的可識別晶體結構。

在此所用的" δ 二氧化錳"意指一種不具有單晶結構的二氧化錳，該單晶結構主控地提供二氧化錳至少一種可識別之結晶結構。 δ 二氧化錳通常被敘述為具有下列通式： $\text{M}_2\text{O} \cdot 4\text{MnO}_2$ ，其中 M 是一個鹼金屬陽離子。

在此所用的"還原過錳酸鹽"意指將錳(VII)的氧化態還原成錳(III)或(IV)。

在此所用的"大體上所有的 Mn IV"意指至少約 90 重量百分比為 Mn IV，並且不多於約 10 重量百分比是 Mn III。

在此所用的"有缺陷的尖晶石 (spinel)"是具有通式 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 的所有物質，其中 x 是大於約-0.11，並且小於約+0.33，而且 y 等於約 0 至約 0.33，但不是 LiMn_2O_4 (其中 x 及 y 為 0)。一個特定、且具用途的有缺陷尖晶石是其中 Li 對 Mn 離子的莫耳比率約為 0.5。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(4)

另一種具用途的有缺陷尖晶石是化學計量的尖晶石，其中錳的氧化態從約 3.5 至 4.0 變化。在前述實例中的尖晶石，Li 對 Mn 離子的莫耳比率，是由 MnO₂ 中有多少鈉及／或鉀離子、以及反應的 pH(經由 LiOH 的使用)來控制，以得到該尖晶石。提高 Li 對 Mn 的比率至約 0.6，pH 應被提高。化學計量尖晶石的天性可以反應溫度來控制。增加反應溫度以得到該尖晶石，並且減少 Mn 的氧化態。

本發明之概述

本發明的方法是從化學製得的無結晶性 MnO₂ 提供一種高純度的 LiMn₂O₄，該 MnO₂ 中具有鈉及鉀的不純物。在所得之鋰化之氧化錳中的鋰份量，是經由無結晶性二氧化錳中之鈉及／或鉀離子的比率來控制。此因鈉及／或鉀離子終究經由離子交換反應而被鋰離子交換或置換。在鋰化之氧化錳中的這些鋰離子，提供鋰化之氧化錳一個特別有效的用途：用做充電電池中的陰極材質。本發明特別有用而且非明顯，是因為：(1)其用一個相當便宜之化學製得、有鹼金屬不純物於其中的二氧化錳做為起始物，(2)移除不想要的鹼金屬，例如鈉及鉀，比以前所知的方法有較少的錳損失，(3)以比以前所知之方法更少的步驟，而用鋰來置換鈉及／或鉀，(4)相對於以前所知的方法，降低或減少鋰的損失，(5)相對於以前所知的方法，降低製造純尖晶石 LiMn₂O₄ 物質的能量消耗，因為本發明的方法容許以煅燒來提供鋰化之氧化錳時，以較低溫度來製造一種離子置換產物，(6)從錳降低不純物的份量，因為在相當低的溫度下進

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (5)

行離子交換反應，由高溫或嚴苛條件來用鋰離子置換鈉及／或鉀離子而產生之錳不純物並不會發生，(7)比以前所知的方法，顯示對該材質之物理性質有較高程度的控制，並且(8)提供一種製備一系列有缺陷及化學計量之尖晶石的方法。其為一種尖晶石材質，特別適用於電池。此外，本發明具有移除鈉及／或鉀的能力，使鋰化錳化合物中，每莫耳錳至少不多於約 0.001 莫耳的鈉及鉀(每莫耳錳不超過約 0.001 莫耳的鈉及鉀遺留在鋰化錳化合物中)。

本發明的方法使用無結晶性二氧化錳，其在二氧化錳中，具有鈉及／或鉀離子對錳的比率在從約 0.40 至約 0.8 的範圍，並且在一個重要方面中，鈉及／或鉀離子對錳的比率是從約 0.45 至約 0.55。此比率設定了可經由離子交換反應插入二氧化錳中之鋰離子的份量，該離子交換反應以鋰離子交換鈉及／或鉀鹼金屬離子。在一個重要方面中，無結晶性二氧化錳是由過錳酸及／或錳酸鈉及／或鉀還原而製得，以得到鋰化合物的混合物。在一個非常重要方面中，用於無結晶性二氧化錳之起始物是過錳酸鈉及／或鉀。

在本發明的方法中，上面所述的二氧化錳與鋰化合物混合，以提供一個鋰化合物的混合物。在該混合物中引發一個離子交換反應。該離子交換反應是在溫度從約 5℃ 至約 400℃ 下進行，並且以來自鋰化合物的鋰離子交換在二氧化錳中的鈉及／或鉀離子，以提供一個離子置換產物。該鋰化合物的混合物具有比鈉及／或鉀金屬離子更多之來

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (6)

自鋰化合物的鋰離子，並且進行一段時間，足以使交換之後，所得之置換離子產物每莫耳 Mn 具有從約 0.40 至約 0.8 莫耳 Li，並且在一個重要方面中，每莫耳 Mn 具有從約 0.45 至約 0.55 莫耳的 Li。在另一個重要方面中，第一個離子交換反應是在溫度範圍從約 240°F至約 250°F下進行交換，加上約在室溫(例如 25°C)下進行之後續交換，以得到前述 Li 對 Mn 的比率。

離子交換反應在液態介質中進行。該液態介質可以是將鋰化合物熔融的熔化物、或是有機或水溶性溶劑。在一個重要方面中，該液態介質是一種水溶性溶劑。該離子交換反應可如所需而經常地重覆(其中離子交換中間產物進行額外的離子交換反應)，以達到所要的 Li：Mn 比率。在另一個方面中，該鋰化合物在化學計量上是過量的，其有效地置換鈉及／或鉀，使置換離子的產物在該離子置換產物中具有不大於約 0.1 莫耳的 Na 及／或 K，並且在一個重要方面中，在該置換離子產物中具有不多於約 0.01 莫耳的 Na 及／或 K。在一個非常重要方面中，過量的鋰化合物，使得所形成之置換離子產物具有每莫耳錳中不多於約 0.001 莫耳的鈉及／或鉀。通常，在鋰化合物混合物中，鋰化合物的化學計量是每莫耳的二氧化錳有至少約 1 當量莫耳的鋰。

具有至少約 0.40 比率之置換離子產物，由鈉及／或鹼金屬離子分離出來，而鈉及／或鹼金屬已從混合物中的無結晶性二氧化錳移除。此以過濾、傾析、離心及洗滌來進

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (7)

行。

由離子交換反應得到的該置換離子產物，在從約 500℃至約 900℃下的溫度下加熱達有效提供具有 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 式之鋰化之氧化錳的時間。在後者溫度範圍的加熱通常是從約 0.5 至約 16 小時。本發明的方法容許一個尖晶石相的純度至少為 99.5 重量百分比。再者，對一所定的煅燒或加熱溫度而言，本發明的方法產生較少之"岩鹽相"鋰化之氧化錳 (Li_2MnO_3)，以及較少的 Mn_2O_3 相，其可能藉由只加熱 MnO_2 與鋰化合物而產生。

過量的鋰化合物、鋰化合物與二氧化錳之混合物的離子交換反應時間和溫度、以及加熱該置換離子產物之第二加熱步驟的時間和溫度，都會影響 LiMn_2O_4 尖晶石的純度以及該尖晶石產生電動力的能力。在一個重要方面中，當其用做含 Li 金屬陽極之電池中的陰極材質時，此電動力是從約 2.5 至約 4.5 伏特，該電池可循環至少約五十次。

在另一個重要方面中，與二氧化錳混合的鋰化合物是選自硝酸鋰、氫氧化鋰、氯化鋰、溴化鋰、碘化鋰、硫酸鋰、過氯酸鋰、及其混合物。硝酸鋰的使用是本發明一個特別重要方面。

最後，在另一個重要方面中，用於鋰化合物／二氧化錳混合物中的化學還原二氧化錳，是過錳酸鈉／鉀與有機還原劑的反應產物。在一個特別重要方面中，該有機還原劑具有較低烷基的支鏈(支鏈具有一至四個碳原子，例如甲基、乙基、丙基、以及丁基)。此化合物包括具有如下通式

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

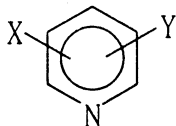
訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (8)

之經烷基取代的吡啶以及經二烷基取代的吡啶：



其中 x 及 y 的至少一個為甲基、乙基、丙基以及丁基，但是一個 x 或 y 可以是 H。其他可用來還原過錳酸鹽的有機化合物包括反丁烯二酸、丙醇、葡萄糖、甲苯磺醯胺、甲基吡啶。有機還原劑的使用容許控制二氧化錳的顆粒大小，其轉而容許精確地控制 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 尖晶石的顆粒大小。

圖式之詳細敘述

圖 1 是 LiMn_2O_4 的 X 光繞射圖案，其可根據本發明而獲得。

圖 2 顯示以本方法製得之 LiMn_2O_4 樣本在 C/2 速率下的放電曲線。

本發明之詳細敘述

本發明提供一種由化學製得之二氧化錳製造 LiMn_2O_4 的方法。本發明之方法提供 LiMn_2O_4 ，其特別用做再充電電池中的陰極材質。本發明容許使用氧化／還原反應產物的無結晶性 MnO_2 ，其包含大量之鈉及／或鉀離子。在一個重要方面中，過錳酸鈉及／或鉀、或錳酸鹽，特別是過錳酸鈉及／或鉀，在有機化合物被過錳酸鹽或錳酸鹽氧化期間被還原，以提供無結晶性的二氧化錳。使用有機還原劑的氧化／還原反應在 pH 至少為 7 時進行，但是在一個重要方

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (9)

面中，是在 pH 約 10 以上進行。由氧化／還原反應得到之二氧化錳的特性為無結晶性或 δ 二氧化錳。此無結晶性二氧化錳中，每莫耳的 Mn 具有從約 0.40 至約 0.80 莫耳的 Na 及／或 K。該有機化合物還原過錳酸鹽或錳酸鹽，使得所得的二氧化錳幾乎都是錳 IV(至少約 90 重量百分比是錳 IV)。不多於約 10 重量百分比的所得二氧化錳是錳 III。在提供二氧化錳之氧化還原反應中的 pH 以及所用之鹼金屬或鹼的種類，都會影響並且控制在二氧化錳中之鈉及／或鉀離子的份量。

本發明之方法的化學原理，容許被用來製造鋰化之氧化錳的錳，由過錳酸鹽或錳酸鹽的錳(VII)或錳(VI)開始，然後該錳變成錳(IV)，做為無結晶性二氧化錳的一部分，並且然後該錳在煅燒反應之後變成約 3.5 的錳。此價數上的改變是一種連續的方式，並且在煅燒反應之前不需要很大的能量消耗。其他的習知技藝需要更多的步驟，其中錳的價數是低於三，並且氧化態必須從 3 或更低而提高到 3.5。

本發明另一個方面容許：藉由控制用於製造尖晶石鋰化之氧化錳(LiMn_2O_4)之無結晶性 MnO_2 的顆粒大小，來控制該 LiMn_2O_4 的顆粒大小。在製造無結晶性 MnO_2 之後，本發明之方法溫和地足以不減小該 MnO_2 產物的平均顆粒大小多於約 20%，並且在一個重要方面中，不多於 10%之用於製造 LiMn_2O_4 的 MnO_2 顆粒大小。無結晶性 MnO_2 的顆粒大小的控制，可以藉由控制用來製造無結晶性 MnO_2 之反應物的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

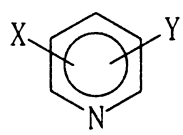
線

五、發明說明 (10)

混合速率、控制反應物的攪拌速率、以及控制製造 MnO_2 的反應溫度。增加混合反應物的速率、增加在反應期間的反應物攪拌、以及增加反應溫度，會減低 MnO_2 的顆粒大小。

在一個重要方面中，本發明經由使用從約 $10^{\circ}C$ 至約 $200^{\circ}C$ 的溫度、使用有機化合物做為還原劑、以及 Mn^{+7} 或 Mn^{+6} 做為氧化劑以形成二氧化錳的先趨物，來控制錳化之氧化錳的平均顆粒大小是從約 2 至約 35 微米的範圍。

可用於氧化／還原反應的有機化合物可以是具有較低烷基支鏈的有機化合物(支鏈具有一至四個碳原子，例如甲基、乙基、丙基、以及丁基)。此化合物包括具有如下通式之經烷基取代的吡啶以及經二烷基取代的吡啶：



其中 x 及 y 的至少一個為甲基、乙基、丙基以及丁基，但是一個 x 或 y 可以是 H。其他可用來還原過錳酸鹽或錳酸鹽的有機化合物包括反丁烯二酸、丙醇、葡萄糖、甲苯磺醯胺、甲基吡啶、以及列於下表 I 的化合物。表 I 說明氧化／還原反應對 pH 的依賴性，並且說明當使用有機還原劑時所需要的鹼性條件。

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (11)

表 I

在化學文獻*中報告之還原水溶性過錳酸鹽的有機化合物

化合物	pH 7	pH 10
丙醇	有反應	有反應
丙胺	無反應	有反應
甲酸乙酯	無反應	有反應
丙胺酸	無反應	有反應
丙酮酸	有反應	有反應
丙烯醛	有反應	有反應
丙烯胺	有反應	有反應
丙烯酸	有反應	有反應
丙烯醇	有反應	有反應
苯醛	有反應	有反應
酚	有反應	有反應
苯胺	有反應	有反應
苧醇	有反應	有反應
2-丁酮	無反應	有反應

*[有機化合物]=50 毫克/公升

[KMnO₄]=32 毫克/公升

6 小時消耗 10 毫克/公升的 KMnO₄ 指出反應已發生。

表 II 以變化攪拌、渦輪及流動，以二甲基吡啶還原 KMnO₂ 製得之 MnO₂ 的平均顆粒大小控制，說明如下：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (12)

氧化劑	還原劑	鹼性	鹼%	渦輪的數目*	流動的方向**	***攪拌的速度， 每分鐘轉	進料速率 英磅/小時	MnO ₂ 的平均 顆粒大小，微米
KMnO ₄	2,3-二甲基吡啶	KOH	13	2	向下	64	1750	7.64
MMnO ₄	2,3-二甲基吡啶	NaOH	9.1	2	向下	64	1750	6.85
KMnO ₄	2,3-二甲基吡啶	NaOH	9.1	2	向下	68	1750	7.64
KMnO ₄	2,3-二甲基吡啶	NaOH	9.1	2	向下	64	1800	5.27
KMnO ₄	2,3-二甲基吡啶	NaOH	9.1	2	向上	64	1800	16.5
KMnO ₄	2,3-二甲基吡啶	KOH	13	3	向下	72	2500	16.5

*混合的螺旋葉片

**成份混合的流動

***攪拌的速率，每分鐘轉

在另一個方面中，也可使用無機還原劑。舉例而言，當使用硝酸錳做為還原劑時，可使用酸性或鹼性的條件。

為了製造鋰化的二氧化錳，得自氧化／還原反應的二氧化錳與過量的鋰化合物混合，該鋰化合物例如硝酸鋰、氫氧化鋰、氯化鋰、溴化鋰、碘化鋰、過氯酸鋰、及硫酸鋰，以提供鋰化合物／二氧化錳的混合物。使用硝酸鋰是本發明一個特別重要方面。在鋰化合物中的鋰是化學計量上過量於二氧化錳中的錳，使得每莫耳的二氧化錳中有大於約 1 當量莫耳的鋰。過量的鋰化合物必須足以置換在二氧化錳中的鉀及／或鈉離子，當鋰化之氧化錳尖晶石被用做至少循環約五十次之充電電池的陰極材質時，二氧化錳過量也有效地提供所得的鋰化之氧化錳，其有能力提供 Li

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (13)

金屬陽極至少約 2.5 伏特的電動力，並且在一個重要方面中約為 4 至 4.5 伏特。所得的鋰化二氧化錳或置換離子產物必須具有鋰對錳的比率為至少 0.40，並且較佳為每莫耳的 Mn 有從約有 0.45 至約 0.55 莫耳的 Li。在一個重要方面中，該陰極材質容許至少 300 次的再循環充電。在一個重要方面中，該置換離子產物每莫耳的 Mn 也不應具有大於約 0.001 莫耳的鈉及／或鉀。也可能使用多於約 3 莫耳當量的鋰，但是要保持該方法經濟，可能須使用循環或一些其他節省鋰的方法。

在鋰化合物混合物中，超過鈉及／或鉀份量的過量鋰化合物以及鋰離子，創造一個濃度梯度，其足以趨動以鋰離子置換鈉及／或鉀離子的反應，使得該置換離子產物每莫耳的 Mn 具有至少約 0.45 莫耳的 Li，或在鋰化合物與二氧化錳反應之後，該置換離子產物每莫耳的 Mn 具有不大於約 0.001 莫耳的鈉及／或鉀離子，並且然後可選擇地使用離子置換中間產物做反應物，重覆該反應，以得到帶有所要鋰離子含量以及降低了鈉及／或鉀含量的最終離子置換產物。

以來自鋰化合物的鋰離子來交換在二氧化錳中的鈉及／或鉀離子的離子交換反應，可以在液態介質中以熔融態、或在一個使用水做為溶劑或有機溶劑的系統中完成。當以熔融態完成時，二氧化錳以及鋰化合物被混合，並且該混合物在至少為鋰化合物的熔點(例如硝酸鋰約為 264℃)下加熱，以製造熔融物。之後，該加熱過的二氧化錳／熔融

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (14)

混合反應產物被冷卻，然後以溶劑洗滌，該溶劑例如水或水與有機溶劑的混合物，以溶解並且移除過量的鋰化合物，而且移除已從二氧化錳中移除或交換的鈉及／或鉀離子。之後，該用做洗滌的溶劑從固態的離子置換產物中被過濾出來。

帶有過量鋰的洗滌溶劑從離子置換產物中分離出來。然後該溶劑被蒸發，以回收過量的鋰化合物。如前面所敘述的，可選擇地使用離子置換中間產物、或二氧化錳與離子置換產物的混合物，與鋰化合物反應而重覆(許多次"交換")反應以得到該離子置換產物，直到最終離子置換產物中得到所要份量的鋰。可以去離子水洗滌產物。對約一英磅的固態離子置換產物，使用約一英磅的水來洗滌該離子置換產物。

在一個重要方面中，該置換離子產物使用溶劑做為液態介質而製得。在一個非常重要方面中，該溶劑是水。當液態介質包括一種溶劑時，二氧化錳以及鋰化合物可分散或溶解在溶劑中，例如水及／或有機溶劑，如丙烯腈、三氯甲烷、乙醇、或丙酮，並且溶劑／反應物混合物之後可以加熱一段時間及溫度，而有效進行如上所述之以鋰置換鈉及／或鉀。鋰化合物與二氧化錳的比率、所使用之鋰化合物、所使用之溶劑的種類(如果有任何溶劑)、鋰化合物／二氧化錳混合物的加熱時間及溫度、以及交換反應的次數，都是影響以鋰離子置換鉀及鈉離子之份量的條件。本發明中特別有效的溶劑系統是使用 MnO_2 ／鋰化合物比率為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

1：2、有約 4 次交換的水溶性分散液，或 MnO_2 ／鋰化合物比率約為 1：3、在約 25℃下有約 3 次交換的水溶性分散液。不同的反應物及其效能顯示於下面所示的表 III 中。參照下表，其指出硝酸鋰($LiNO_3$)用來以鋰離子置換鈉及鉀離子是非常有效的。多重離子交換是比單一步驟的反應更為有效。

表 III 鋰化合物與 MnO_2 的離子交換反應

鋰鹽	溶劑	MnO_2 ：鋰鹽 的(重量)比率	交換 次數	被鋰取代之 鉀的百分比
$LiNO_3$ -熔化物		1：4	1	97.0
$LiNO_3$ -熔化物		1：2	2	94.6
$LiNO_3$ -熔化物		1：2	2	99.3
$LiNO_3$ -熔化物		1：2	3	99.4
$LiNO_3$	水	1：20	1	84.7
$LiBr$	丙烯腈	1：4	1	15.4
$LiBr$	丙烯腈	1：4	2	59.8
$LiBr$	水	1：4	1	61.6
$LiBr$	水	1：4	2	71.6
$LiCl$	丙烯腈	1：4	1	65.3
$LiCl$	丙烯腈	1：4	2	86.3
$LiCl$	水	1：4	1	81.1
$LiCl$	水	1：4	2	92.1
Li_2SO_4	水	1：4	1	71.2
Li_2SO_4	水	1：4	2	87.7
$LiOH$	水	1：10	1	83.0
$LiOH$	水	1：10	2	96.2

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (11)

被洗滌過的最終離子置換產物，其來自二氧化錳以及鋰化合物反應，並且已從過量的鋰和從二氧化錳移除之鈉及／或鉀離子分離出來，然後在從約 300℃至約 900℃下被加熱或煅燒約 0.5 小時至約 16 小時。最終離子置換產物的煅燒溫度會影響氧化錳尖晶石產物的顆粒的大小、表面積、以及晶格參數。然而，通常，本發明的方法溫和，並且 LiMn_2O_4 的平均顆粒大小可經由控制用於本發明之無結晶性 MnO_2 的顆粒大小來控制。此說明於表 IV 中。

表 IV 比較本發明之方法及共同申請案序號 08/726,323 號(LiOH)所製備之 LiMn_2O_4 平均顆粒大小的控制。使用 LiOH 的方法，平均顆粒大小是 9.8 微米，有 1.8 微米的標準差(大小縮小約 30 百分比)。在本發明方法的不同條件下，但使用本發明之方法，平均顆粒大小是 12.5 微米，有 0.7 微米的標準差(在這些實例中，大小縮小約 10 百分比)。

序號	製程路徑	SMD 的平均顆粒大小，微米	尖晶石的平均顆粒大小，微米	
1	LiOH	4.8	2.6	2 至 9
2	LiOH	14.3	10.1	
3	LiOH	14.3	9.5	
4	LiOH	14.3	12.5	
5	LiOH	14.3	8	平均
6	LiOH	14.3	8	9.78
7	LiOH	14	8.1	S.D.

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (17)

8	LiOH	14	12.25	1.81
9	LiOH	14	9.8	
10	本發明	14	12	10 至 15
11	本發明	14	13.3	
12	本發明	14	13.3	平均
13	本發明	14	12.2	12.52
14	本發明	14	12.8	S.D.
15	本發明	14	11.5	0.74

用來產生氧化錳尖晶石之最終離子置換產物的煨燒溫度，也影響該方法所產生之尖晶石缺陷的種類以及該尖晶石放電的特性。如以上所註，溫度的增加會降低在尖晶石中 Mn 的氧化態。

比容(specific capacity)以及在尖晶石中容量的消散，會如在煨燒之後該產物多快被冷卻而影響。緩慢冷卻之樣本的比容消散得比快速冷卻到室溫下的樣本更快。在本發明中，較佳的容量是該產物在少於 2 小時之內冷卻到幾乎是室溫而得到，在一個重要方面中，是少於 1/2 小時。或者是說，緩慢冷卻可以在不控制的環境中完成；其中在冷卻環境中沒有足夠的 O₂ 會實質地影響容量。

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱：

)

製造鋰化之氧化錳的方法

本發明係關於一種由化學製造之 MnO_2 來提供高純度鋰化之氧化錳 ($Li_{1-x}Mn_{2-y}O_4$) 的方法。該鋰化之氧化錳具有特別有效的使用性，可用在充電電池中做為陰極材質。本發明的方法包括將鋰化合物與化學製造之二氧化錳混合，以形成一種二氧化錳／鋰化合物的混合物。在該混合物中的鋰化合物，每莫耳二氧化錳具有至少約一莫耳的鋰。在該混合物中的二氧化錳及鋰化合物進行離子交換反應，以提供一種離子置換產物，其中鋰離子已置換了 MnO_2 中的鈉及鉀離子，以形成一種離子置換產物。之後，該離子置換產物被加熱或煅燒，以提供鋰化之氧化錳。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要 (發明之名稱：Method for Making Lithiated Manganese Oxide)

訂

The invention is a process which provides a high purity lithiated manganese oxide ($Li_{1-x}Mn_{2-y}O_4$) from chemically made MnO_2 . The lithiated manganese oxide has an especially effective utility for use as a cathodic material in rechargeable batteries. The process of the invention includes blending a lithium compound with a chemically made manganese dioxide to form a manganese dioxide/lithium compound blend. The lithium compound in the blend is at least about one mole of lithium for every mole of manganese dioxide. The manganese dioxide and lithium compound in the blend undergo an ion exchange reaction to provide an ion replaced product where lithium ions have replaced sodium and potassium ions in the MnO_2 to form an ion replaced product. Thereafter, the ion replaced product is heated or calcined to provide the lithiated manganese oxide.

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

1.一種製造鋰化之氧化錳的方法，該方法包含：

將鋰化合物與化學製造的無結晶性 MnO_2 混合，該無結晶性的 MnO_2 包括選自鈉離子、鉀離子及其混合物的鹼金屬離子，以得到鋰化合物的混合物，該鹼金屬離子對在該無結晶性二氧化錳中錳的比率是從 0.4 至 0.8；

在從 5°C 至 400°C 的溫度下，將鋰化合物混合物中 MnO_2 的鹼金屬離子離子交換成鋰離子，以得到一個離子置換產物，該鋰化合物混合物具有比該鹼金屬離子更多的來自鋰化合物的鋰離子，使得在交換之後，該離子置換產物每莫耳 Mn 具有至少 0.4 莫耳的 Li；

從無結晶性二氧化錳中所移除的鹼金屬離子裡，分離出該離子置換產物；並且

將該離子置換產物加熱到從 300°C 至 900°C 的溫度一段時間，以有效地提供一種具有 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 式的鋰化之氧化錳尖晶石，其中 x 是大於 -0.11，並且小於 +0.33，而且 y 是從 0 至 0.33。

2.如申請專利範圍第 1 項的方法，其中該離子置換產物在 300°C 至 900°C 下加熱 0.5 小時至 16 小時。

3.如申請專利範圍第 1 或 2 項的方法，其中在該混合物中鋰化合物的化學計量過量是大於 1。

4.如申請專利範圍第 1 項的方法，其中該鋰化合物是選自氫氧化鋰、硝酸鋰、氯化鋰、溴化鋰、碘化鋰、硫酸鋰、過氯酸鋰、及其混合物。

5.如申請專利範圍第 1 項的方法，其中該鋰化之氧化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

六、申請專利範圍

錳，當其在使用鋰金屬陽極之電池中被用做陰極材質時，係有效地提供從 2.5 至 4.5 伏特的電動力，該電池可再循環使用至少五十次。

6.如申請專利範圍第 5 項的方法，其中在該鋰化合物混合物中的無結晶性 MnO_2 裡，離子交換該鹼金屬離子，提供一種離子置換中間產物，並且該方法進一步包含：從無結晶性二氧化錳中所移除之鹼金屬離子中分離出該離子置換中間產物，並且混合，而且將該離子置換中間產物中 MnO_2 裡的該鹼金屬離子，以來自鋰化合物的鋰離子交換，以提供最終離子置換產物，其在重覆混合以及交換該離子置換中間產物之後，每莫耳 Mn 具有不多於 0.001 莫耳的該鹼金屬離子，該最終離子置換產物被加熱從 300°C 至 900°C 的溫度，以提供 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 。

7.如申請專利範圍第 5 或 6 項的方法，其中該鋰化合物是硝酸鋰。

8.一種製造鋰化之氧化錳的方法，該方法包含：

將鋰化合物與無結晶性的 MnO_2 混合，該無結晶性的 MnO_2 是化學還原一種鹼金屬錳化合物而製得，該鹼金屬錳化合物是選自過錳酸鉀、過錳酸鈉、錳酸鉀、錳酸鈉、及其混合物，以得到鋰化合物的混合物，該鹼金屬離子對錳的比率是從 0.4 至 0.8；

在從 5°C 至 400°C 的溫度下，將無結晶性的 MnO_2 中選自包含鈉離子、鉀離子、及其混合物的該鹼金屬離子，以來自混合物之鋰化合物的鋰離子做離子交換，該混合物具

六、申請專利範圍

有比該鹼金屬離子更多的來自鋰化合物的鋰離子，使得在交換之後，得到最終離子置換產物，其每莫耳 Mn 具有不多於 0.001 莫耳的該鹼金屬離子；

從無結晶性之二氧化錳中所移除的該鹼金屬離子裡，分離出該離子置換產物；並且

將該最終離子置換產物加熱到從 300℃ 至 900℃ 的溫度一段時間，以有效地提供一種具有 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 式的鋰化之氧化錳，其中 x 是大於 -0.11，並且小於 +0.33，而且 y 是從 0 至 0.33。

9.如申請專利範圍第 8 項的方法，其中在該鋰化合物混合物中的無結晶性 MnO_2 裡，離子交換該鹼金屬離子，提供一種離子置換中間產物，並且該方法進一步包含：從無結晶性二氧化錳中所移除之該鹼金屬離子中，分離出該離子置換中間產物，並且混合，而且將該離子置換中間產物中 MnO_2 裡的該鹼金屬離子，以鋰化合物交換，以提供最終離子置換產物，其在重覆混合以及交換該離子置換中間產物之後，每莫耳 Mn 具有不多於 0.001 莫耳的該鹼金屬離子。

10.如申請專利範圍第 5、8 或 9 項的方法，其中該最終離子置換產物在 300℃ 至 900℃ 下加熱 0.5 小時至 16 小時。

11.如申請專利範圍第 8 或 9 項的方法，其中在該混合物中鋰化合物的化學計量過量是大於 1。

12.如申請專利範圍第 10 項的方法，其中該最終離子

3

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

六、申請專利範圍

置換產物在 300℃ 至 900℃ 下加熱 0.5 小時至 16 小時。

13.如申請專利範圍第 10 項的方法，其中該鹼金屬錳化合物是選自過錳酸鉀、過錳酸鈉、及其混合物。

14.如申請專利範圍第 8 或 9 項的方法，其中該鋰化合物是選自氫氧化鋰、硝酸鋰、氯化鋰、溴化鋰、碘化鋰、硫酸鋰、過氯酸鋰、及其混合物。

15.如申請專利範圍第 8 或 9 項的方法，其中該鋰化之氧化錳，當其在使用 Li 金屬陽極之電池中被用做陰極材質時，係有效地提供從 2.5 至 4.5 伏特的電動力，該電池可再循環使用至少五十次。

16.如申請專利範圍第 8 或 9 項的方法，其中該鋰化合物是硝酸鋰。

17.一種製造鋰化之氧化錳的方法，該方法包含：

將一種鋰化合物與無結晶性的 MnO_2 混合，該無結晶性的 MnO_2 是化學還原一種鹼金屬錳化合物而製得，該鹼金屬錳化合物是選自過錳酸鉀、過錳酸鈉、錳酸鉀、錳酸鈉、及其混合物，以得到鋰化合物的混合物，在無結晶性的二氧化錳中，該鹼金屬離子對錳的比率是從 0.45 至 0.55，該鹼金屬離子是選自鈉、鉀、及其混合物；

在從 5℃ 至 400℃ 的溫度下，將鋰化合物混合物中無結晶性 MnO_2 裡的鹼金屬離子離子交換成鋰離子，以得到一個離子置換產物，該鋰化合物混合物具有比該鹼金屬離子更多的來自鋰化合物的鋰離子，使得在交換之後，該離子置換產物具有每莫耳 Mn 至少 0.45 莫耳的 Li；

六、申請專利範圍

從無結晶性之二氧化錳中所移除的該鹼金屬離子裡，分離出該離子置換產物；並且

將該離子置換產物加熱，加熱該鋰化合物混合物一段時間及溫度，該鋰化合物比化學還原的鹼金屬錳化合物過量，並且加熱該離子置換產物一段時間及溫度，其有效地提供一種具有 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 式的鋰化之氧化錳，其中 x 是大於-0.11，並且小於+0.33，而且 y 是從 0 至 0.33，而且其中的該鋰化之氧化錳產物，當其在使用 Li 金屬陽極之電池中被用做陰極材質時，係有效地提供從 3 至 4 伏特的電動力，而該電池可循環使用至少五十次。

18.如申請專利範圍第 17 項的方法，其中該離子置換產物在 300°C 至 900°C 下加熱 0.5 小時至 16 小時。

19.如申請專利範圍第 17 項的方法，其中該鹼金屬錳化合物是選自過錳酸鉀、過錳酸鈉、及其混合物。

20.如申請專利範圍第 17、18 或 19 項的方法，其中在該鋰化合物混合物中的無結晶性 MnO_2 裡，離子交換該鹼金屬離子，提供一種離子置換中間產物，並且該方法進一步包含：

自無結晶性二氧化錳中所移除之該鹼金屬離子中，分離出該離子置換中間產物，而且

混合並將該離子置換中間產物中 MnO_2 裡的該鹼金屬離子，以來自鋰化合物的鋰離子交換，以提供最終離子置換產物，在重覆混合以及交換該離子置換中間產物之後，該最終離子置換產物每莫耳 Mn 具有不多於 0.001 莫耳的該

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

六、申請專利範圍

鹼金屬離子，該最終離子置換產物在 300°C 至 900°C 下加熱，以提供 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 。

21.如申請專利範圍第 20 項的方法，其中提供該離子置換中間產物的該離子交換，是在溫度範圍從 240°F 至 250°F 下完成，並且在室溫下進行一或多次的後續交換。

22.如申請專利範圍第 17 或 19 項的方法，其中該鋰化合物是選自氫氧化鋰、硝酸鋰、氯化鋰、溴化鋰、碘化鋰、硫酸鋰、過氯酸鋰、及其混合物。

23.如申請專利範圍第 20 項的方法，其中該鋰化合物是硝酸鋰。

24.一種製造鋰化之氧化錳的方法，該方法包含：

將鋰化合物與化學製造的無結晶性 MnO_2 混合，該無結晶性的 MnO_2 包括選自鈉離子、鉀離子及其混合物的鹼金屬離子，以提供一種鋰化合物的混合物，在無結晶性 MnO_2 中該鹼金屬離子對錳的比率是從 0.4 至 0.8，以得到鋰化合物的混合物，該無結晶性二氧化錳是以一種有機還原性化合物化學還原鹼金屬錳化合物而製得，該有機還原性化合物包括具有從一至四個碳原子的支鏈，該鋰化合物混合物具有比該鹼金屬離子更多的來自鋰化合物的鋰離子，使得在無結晶性 MnO_2 中以鋰離子交換該鹼金屬離子之後，該離子置換產物具有每莫耳 Mn 至少 0.40 莫耳的 Li 離子；

在一種液態介質中以鋰化合物混合物的鋰離子，與在無結晶性 MnO_2 中的該鹼金屬離子做離子交換，以得到一個離子置換產物；

六、申請專利範圍

從無結晶性二氧化錳中所移除的鹼金屬離子中，分離出該離子置換產物；且

在從 300°C 至 900°C 的溫度下，將該離子置換產物加熱一段時間，以有效地提供一種具有 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 式的鋰化之氧化錳，其中 x 是大於 -0.11，並且小於 +0.33，而且 y 是從 0 至 0.33，加熱的時間及溫度係有效地產生平均顆粒大小從 2 至 25 微米的鋰化之氧化錳，並且不少於無結晶性 MnO_2 的顆粒大小的 80 百分比。

25.如申請專利範圍第 24 項的方法，其中在該鋰化合物混合物中的無結晶性二氧化錳裡，離子交換該鹼金屬離子，提供一種離子置換中間產物，並且該方法進一步包含：從無結晶性二氧化錳中所移除之該鹼金屬離子中，分離出該離子置換中間產物，而且混合，並將該離子置換中間產物中 MnO_2 裡的該鹼金屬離子以鋰化合物交換，以提供最終離子置換產物，在重覆混合以及交換該離子置換中間產物之後，最終離子置換產物每莫耳 Mn 具有不多於 0.001 莫耳的該鹼金屬離子。

26.如申請專利範圍第 24 或 25 項的方法，其中該液態介質是一種熔化物。

27.如申請專利範圍第 24 或 25 項的方法，其中該液態介質包含水，且該鋰化合物混合物被加熱為淤漿。

28.如申請專利範圍第 24 項的方法，其中一種溶劑與二氧化錳及鋰化合物混合，以提供該液態介質，在該液態介質中，二氧化錳裡選自鈉離子及鉀離子的鹼金屬離子係

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

六、申請專利範圍

與鋰離子做交換。

29.如申請專利範圍第 28 項的方法，其中該溶劑是水

30.如申請專利範圍第 28 項的方法，其中在該鋰化合物混合物中的無結晶性二氧化錳裡，離子交換該鹼金屬離子，提供一種離子置換中間產物，並且該方法進一步包含：從無結晶性二氧化錳中所移除之該鹼金屬離子中，分離出該離子置換中間產物，而且混合，並將該離子置換中間產物中 MnO_2 裡的該鹼金屬離子以鋰化合物交換，以提供最終離子置換產物，在重覆混合以及交換該離子置換中間產物之後，最終離子置換產物每莫耳 Mn 具有不多於 0.001 莫耳的該鹼金屬離子。

31.如申請專利範圍第 24 或 25 項的方法，其中該鋰化之氧化錳具有的相純度至少 99.5 重量百分比。

32.如申請專利範圍第 24 或 25 項的方法，其中該鋰化合物是選自氫氧化鋰、硝酸鋰、氯化鋰、溴化鋰、碘化鋰、硫酸鋰、過氯酸鋰、及其混合物。

33.如申請專利範圍第 24 或 25 項的方法，其中該鋰化之氧化錳，當其在使用 Li 金屬陽極之電池中被用做陰極材質時，係有效地提供從 2.5 至 4.5 伏特的電動力，該電池可再循環使用至少五十次。

34.如申請專利範圍第 33 項的方法，其中該鹼金屬錳化合物是選自過錳酸鉀、過錳酸鈉、及其混合物。

35.如申請專利範圍第 33 項的方法，其中該鋰化合物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

六、申請專利範圍

是硝酸鋰。

36.如申請專利範圍第 34 項的方法，其中該鋰化合物是硝酸鋰。

37.如申請專利範圍第 31 項的方法，其中該鹼金屬錳化合物是選自過錳酸鉀、過錳酸鈉、及其混合物。

38.如申請專利範圍第 32 項的方法，其中該鋰化之氧化錳，當其在使用 Li 金屬陽極之電池中被用做陰極材質時，有效地提供從 2.5 至 4.5 伏特的電動力，該電池可再循環使用至少五十次。

39.如申請專利範圍第 32 項的方法，其中該鋰化之氧化錳在少於 2 小時內被冷卻至室溫。

40.如申請專利範圍第 33 項的方法，其中在無結晶性的 MnO_2 中該鹼金屬離子對錳的比率是從 0.45 至 0.55。

41.如申請專利範圍第 1 項的方法，其中該離子交換是在液態介質中完成，並且該液態介質是該鋰化合物的熔化物。

42.如申請專利範圍第 1 項的方法，其中該離子交換是在液態介質中完成，並且該液態介質包含水，而且該離子交換是以淤漿來完成，淤漿包含該鋰化合物及該無結晶性二氧化錳。

43.如申請專利範圍第 1 項的方法，其中該離子交換是在液態介質中完成，並且該液態介質包含一種有機溶劑。

44.如申請專利範圍第 8 項的方法，其中該離子交換是在液態介質中完成，並且該液態介質包含該鋰化合物的熔

六、申請專利範圍

化物。

45.如申請專利範圍第 8 項的方法，其中該離子交換是在液態介質中完成，並且該液態介質包含水，而且該離子交換是以淤漿來完成，淤漿包含該鋰化合物及該無結晶性二氧化錳。

46.如申請專利範圍第 8 項的方法，其中該離子交換是在液態介質中完成，並且該液態介質包含一種有機溶劑。

47.如申請專利範圍第 17 項的方法，其中該離子交換是在液態介質中完成，並且該液態介質為該無結晶性二氧化錳及鋰化合物的熔化物。

48.如申請專利範圍第 17 項的方法，其中該離子交換是在液態介質中完成，並且該液態介質包含水，並且該離子交換是以淤漿來完成，淤漿包含該鋰化合物及該無結晶性二氧化錳。

49.如申請專利範圍第 17 項的方法，其中該離子交換是在液態介質中完成，並且該液態介質包含一種有機溶劑。

50.一種製造鋰化之氧化錳的方法，該方法包含：

將鋰化合物與化學製造的無結晶性 MnO_2 混合，該無結晶性的 MnO_2 包括選自鈉離子、鉀離子及其混合物的鹼金屬離子，以得到鋰化合物的混合物，在該無結晶性的二氧化錳中，該鹼金屬離子對錳的比率是從 0.4 至 0.8；

在鋰化合物混合物中的 MnO_2 裡，在從 5°C 至 400°C 的溫度下，將該鹼金屬離子做離子交換成鋰離子，以得到一

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

六、申請專利範圍

種離子置換產物，在液態介質中的該鋰化合物混合物，且該混合物具有比該鹼金屬離子更多的來自鋰化合物的鋰離子，使得在交換之後，該離子置換產物每莫耳 Mn 具有至少 0.4 莫耳的 Li，並且每莫耳 Mn 具有不多於 0.1 莫耳的該鹼金屬陽離子；

從無結晶性之二氧化錳中所移除的該鹼金屬離子裡，分離出該離子置換產物；並且

將該離子置換產物加熱到從 300℃ 至 900℃ 的溫度一段時間，以有效地提供一種具有 $Li_{1+x}Mn_{2-y}O_4$ 式的鋰化之氧化錳尖晶石，其中 x 是大於 -0.11，並且小於 +0.33，而且 y 是從 0 至 0.33，並且其中鋰化之氧化錳，當其在使用 Li 金屬陽極之電池中被用做陰極材質時，係有效地提供從 2.5 至 4.5 伏特的電動力，該電池可再循環使用至少五十次。

51.如申請專利範圍第 50 項的方法，其中該液態介質包含水。

52.如申請專利範圍第 51 項的方法，其中該離子置換產物每莫耳 Mn 具有不多於 0.01 莫耳的該鹼金屬陽離子。

53.如申請專利範圍第 52 項的方法，其中在無結晶性的 MnO_2 中，該鹼金屬離子對錳的比率是從 0.45 至 0.55。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

公告本

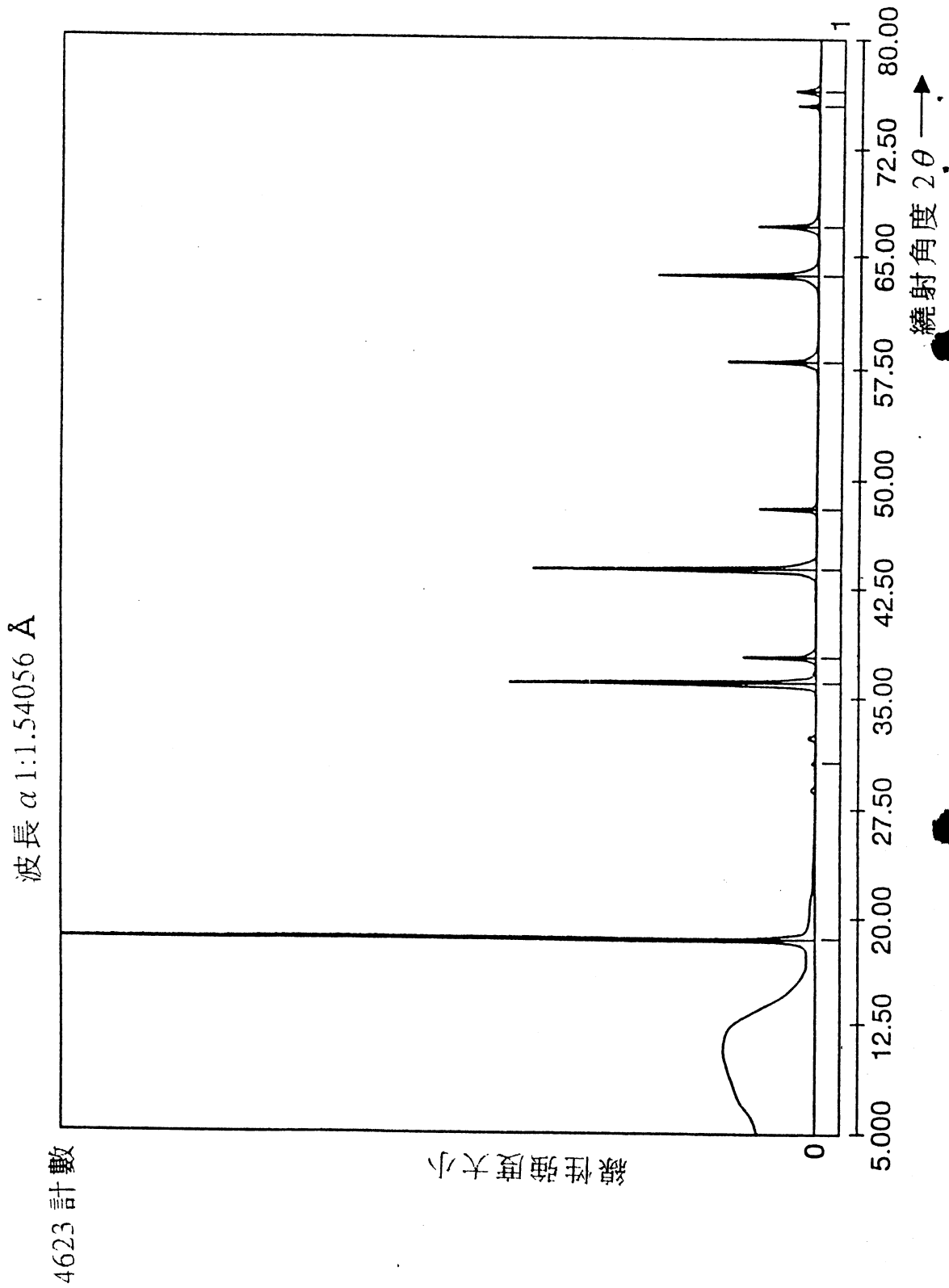
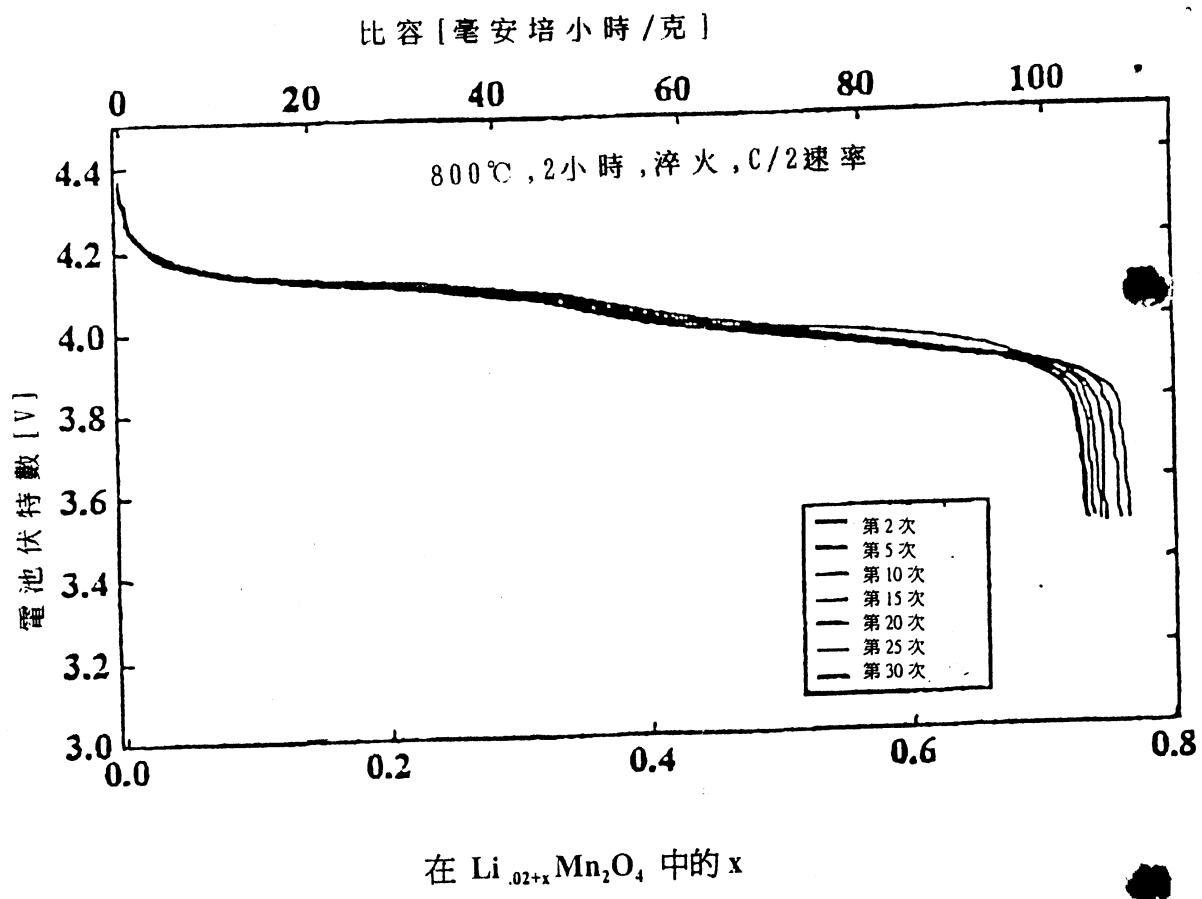


圖 1



在 800℃ 下 2 小時煅燒, 並且淬火至室溫之在 C/2 速率時的放電曲線 Li-SMD 樣本

圖 2