

公告本

修正
補充
年 月 日

申請日期	88.09.08
案 號	88115488
類 別	C01G 45/00

A4

90.11.-9

500697

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書 (90年11月修正)

一、發明 名稱	中 文	製造基於氧化錳材料之方法
	英 文	Method for making manganese oxide-based material
二、發明 創作人	姓 名	法茲利庫渥 (Fazlil COOWAR)
	國 籍	英國
	住、居所	英國 OX11 0RA 牛津郡狄寇特哈威爾 329 號 AEA 科技股份有限公司轉
三、申請人	姓 名 (名稱)	阿森特斯股份有限公司 Accentus PLC
	國 籍	英國
	住、居所 (事務所)	英國 OX11 0QJ 牛津郡狄寇特哈威爾 329 號
	代 表 人 姓 名	M. J. 羅夫汀 (M. J. Lofting)

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：

英 國 (地 區) 申請專利，申請日期： 案號： ， ☐有 ☒無主張優先權
1998年 09月 11日 案 號 9819696.7

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

公告

五、發明說明()

本發明係關於一種製造以氧化錳為基劑之材料、一種如是製造的材料、以及一種包含以此材料作為置入材料的電化學電池。

已有多種不同的氧化錳材料被建議用在鋰電池或鋰離子電池以做為用於陽極之置入材料。有四種具有不同化學計量式(stoichiometry)為 LiMnO_2 之氧化物：具四方型對稱之氧化鋰型尖晶石 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ ；高溫合成的正斜方型 LiMnO_2 （例如在氬氣環境下將氧化鋰與三氧化二錳反應），不過其並未擁有很好的電化學活性；低溫製作的正斜方型 LiMnO_2 ，其呈現有可逆電化學活性；以及一種據稱具有可逆電化學活性之層狀 LiMnO_2 。

例如正斜方型 LiMnO_2 即記述於Koetschau等人所著文獻（電化學協會期刊第142冊，第9卷（1995），第2906頁），其報導其在第一次鋰去除期間轉化為尖晶石 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ，此正斜方型氧化物被用在電池中做為陽極材料，其用碳（碳的中間物微粒）做為陰極材料，且發現此正斜方型氧化物具循環性。此正斜方型氧化物以及其轉化作尖晶石型亦有Gummow等人論述說明（材料資源，第28冊（1993）第1249頁）。Doeff等人說明正斜方型鈉基氧化物的形成， $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ ，其中鈉離子能與鋰離子進行離子交換，形成安定的鋰氧化物並能進行電化學循環（參閱電化學協會期刊，第143冊（1996）第8卷，第2507頁）。在層狀單斜結構中之 LiMnO_2 說明於W097/26683（Bruce等人），此材料之製作係先形成一相對應的鈉基氧化物，繼之將其與

五、發明說明 (>)

溶於醇類 (正戊醇, 正己醇或正辛醇) 的鋰鹽接觸進行離子交換, 此層狀氧化物的某些電化學循環是可能的。

依照本發明係已提供一種製作 $\text{LiQ}_x \text{Mn}_{(1-x)} \text{O}_2$ 氧化物的方法, 其中 Q 代表一過渡金屬而 x 小於 0.5, 此氧化物具有一層狀單斜結構, 這類方法包含:

(a) 合成一種具有層狀結構的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型之 $\text{NaO}_x \text{Mn}_{(1-x)} \text{O}_2$, 其係將化學計量的鈉鹽、亞錳 (II) 鹽、和一種 Q 金屬的鹽類在溶液中反應以形成一種沈澱物質, 在空氣中將此沈澱物乾燥, 將此乾沈澱物質在空氣中加熱至 650 和 720°C 溫度之間, 然後再在空氣中將此沈澱物快速冷卻至室溫, 和

(b) 將 $\text{NaQ}_x \text{Mn}_{(1-x)} \text{O}_2$ 導入一溫度在 140 和 210°C 之間的非醇系溶劑之鋰鹽溶液中進行離子交換。

錳可以是唯一的過渡金屬, 意即 $x=0$ 。或者以例如鈷或鎳取代某一些錳則此氧化物即可含有兩種 (或兩種以上) 之過渡金屬。可藉著在一良好的熱導物 (例如銀) 平盤中對沈澱物質進行加熱處理, 接著再從熱爐中移除此含沈澱物的平盤並將之與室溫之大金屬塊接觸, 而得到急速冷卻的鈉基氧化物。此急速冷卻物經發現已製作出一種顯著改良的結晶結構之產物。

使用在特定溫度範圍沸騰的溶劑以回流方式進行離子交換法。例如此溶液可為溴化鋰溶於二甲基乙醯胺 (DMA) 中, 或於 N-甲基四氫吡咯酮中 (NMP)。鋰鹽對應於鈉基氧化物須適度過量, 例如過量五倍, 以確定離子交換能足

五、發明說明(ㄅ)

量耗盡使所有鈉離子被鋰取代。

本發明在第二方面係提供一種改良式插入材料其由已說明的方法所製，而本發明在第三方面係提供一種在陽極中包含此插入材料的電化學電池。

本發明將會單獨藉由範例以及參考附圖進一步且特別說明，其中：

第1圖示範鈉錳氧化物之一型的X-射線繞射圖；

第2圖示範鈉錳氧化物經由兩種不同途徑所製(其中之一為本發明所屬)得的X-射線繞射圖；

第3圖示範鋰錳氧化物經由兩種不同途徑所製(其中之一為本發明所屬)得的X-射線繞射圖；

第4圖圖示一種包含本發明之鋰錳氧化物的電化學電池之循環行為；且

第5圖圖示本發明之電池在前16回循環期間在電池容量上的變化。

已習知一種以固體反應製作層狀結構 α - NaFeO_2 型之鈉錳氧化物 NaMnO_2 的方法，例如從Bruce等人的專利申請書，以及從Fuchs等人(固態離子68(1994)p.279)。在該方法中具化學計量的碳酸鈉和三氧化二錳 Mn_2O_3 緊密混合並研磨，接著在700-730℃之熱爐中通以氫氣數小時(例如48小時)，此氧化物接著在熱爐中冷卻再將之從熱爐中移去。

而本發明係採用一種溶液方法來製作此氧化物(意即一種吉米杜斯法)，而此方法製出比傳統固態方法更小

五、發明說明(4)

的顆粒，其在電化學電池的環境中是需要的。第一個方法採用碳酸鈉和乙醯丙酮亞錳(II)(manganese(II)acetylacetonate)。這些鹽類以足夠化學計量分別地溶解在一甲醇/水的共沸混合液中，和甲醇中，接著在錳鹽溶液中加入碳酸鈉溶液並攪拌，結果得一棕色沈澱物質。以離心蒸發器將溶劑去除得棕色固體，接著研磨此固體並在烘箱中以250℃空氣加熱12小時。所得的固體再次研磨，並置在銀製平盤上，在熱爐中以670℃空氣加熱8小時，然後從熱爐中移除並放置在室溫的大金屬塊上急速將之冷卻。有一個樣本鹽類係以此步驟所製，唯其係於熱處理後以逐漸冷卻方式。

現在請參照附圖1和附圖2，其係以銅K- α X-射線源所得之X-射線繞射圖，比較以三種不同方式所製的鈉錳氧化物：以前面所說明之固態方法所製的鈉錳氧化物 NaMnO_2 (見附圖2,圖A);以前段所說明之溶液方法所製的鈉錳氧化物 NaMnO_2 ，於熱處理後以急速冷卻方式(見附圖2,圖B);以及用溶液方法所製的鈉錳氧化物 NaMnO_2 ，但於熱處理後以逐漸冷卻方式(見附圖1)。從附圖2兩種圖的比較中，可清楚知道以溶液方法所製的鈉錳氧化物十分相同於以固態方法所製者。而從附圖1和附圖2兩種圖的比較中，可清楚知道以逐漸冷卻方式之氧化物會形成非常不同的結晶結構。

此鈉錳氧化物 NaMnO_2 (由溶液方法於熱處理後以急速冷卻方式所製者)接著進行離子交換，其方式係在溶於

五、發明說明(5)

DMA約160℃8小時的溴化鋰溶液中回流，使用相對於鈉錳氧化物5倍過量的溴化鋰。所得的氧化物經抽氣過濾，再以乙醇和蒸餾水清洗。將乙醇倒在粉狀物上並置放超過90分鐘，在再次抽氣過濾前，去除如溴化鈉等的不純物。接著在80℃下真空乾燥此氧化物粉狀物15小時。所得的粉狀物為具層狀單斜結構之 LiMnO_2 。

此結晶結構經X-射線繞射而確認且經過比較，藉前述說明中Bruce等人之步驟，意即以固態反應製作鈉錳氧化物再與溶於正辛醇的溴化鋰進行離子交換。參照附圖3，圖A示範由Bruce等人之步驟所製之氧化物的繞射圖，而圖B示範用本發明之方法所製之氧化物的繞射圖。可發現其兩種繞射圖十分相同，唯其中以本發明之方法所製者其相純度較佳一些，如圖A有一些較小的峰（以P記號）為相不純度之指示，其並未在圖B中出現。

此兩者繞射圖A和B與那些氧化鋰型尖晶石氧化物 LiMnO_4 相似但可以區分，特別是在大的繞射角的峰。如Bruce等人所說明的，中子繞射亦可用來區別此層狀氧化物和尖晶石氧化物，而且此層狀氧化物的電化學行為與尖晶石氧化物明顯不同。繞射圖B被發現與預期的層狀單斜結構吻合其晶格參數 $a=5.4312(82)$ ， $b=2.8060(30)$ ， $c=5.3979(84)$ 和 $\beta=116.08(9)^\circ$ ，括弧內的數字代表每個值的最後一個數字誤差值（一個標準差）。

使用以本發明之方法所製的鋰錳氧化物作為活性插入材料（在陽極）的試驗電池，其使用鋰金屬陰極，以及一

91. 4. 17

五、發明說明(6)

種含一莫耳六氟磷酸鋰(lithium hexafluorophosphate)在碳酸乙烯酯/二甲基碳酸酯(2:1積體比)的電解液。這些電池在電伏2.5伏特和4.4伏特間有電流密度 $16.3 \mu A / cm^2$ (意即每1.23平方公分面積上有0.02mA電流)循環,其第一循環的庫倫效率幾乎為百分之百。而參考附圖4,其顯示在最初幾個充電/放電期間電壓對於伏特的變化,將會觀察到在3伏特時無明顯高峰原,其會在使用四方形尖晶石氧化物時發生。而參考附圖5,此圖顯示在前16個充電和放電循環在電容上的變化(每克鋰錳氧化物多少mAh),其係與前述在相同的電流密度下,充電期的電容以空心方格表示而放電期的電容以實心方格表示,所有循環的平均電容超過160mAh/g。將會觀察到此16回循環,電容並未明顯減少。相反地,Bruce等人發現使用其等之材料所製之電池則在最初10回循環減少至低於其最初值的三分之一。

將會知悉此製作層狀鋰錳氧化物的方法在某些方面或會與上述說明的例子不同。例如用來製作鋰錳氧化物前置物的溶液或可替代為碳酸鈉溶於水,以及醋酸亞錳溶於水。如此會產生棕色沈澱物其可經乾燥及熱處理來製作鈉錳氧化物。進一步地,熱處理或會與上述說明不同,例如此氧化物可在670℃加熱5到8小時。進一步地,在進行離子交換時可採用不同的溶劑例如NMP,此法可在不同的溫度下執行例如200℃,亦可執行不同時間長短例如6小時。

A5 修正
B5 補充

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 製造基於氧化錳材料之方法)

一種由兩階段方法所製作之 LiMnO_2 氧化物，其具有層狀單斜結構，且其中有一小部份的錳可用其它類過渡金屬來取代。首先，具有層狀結構的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型之 NaXO_2 的製造係將化學計量的鈉鹽和一 X 金屬的鹽類在溶液中反應而形成一種沈澱物質，在空氣中以 650 和 720°C 之間的溫度將此沈澱物質乾燥加熱，然後再將此沈澱物在空氣中快速冷卻至室溫。接著，將 NaXO_2 導入一溫度在 140 和 210°C 之間之非酒精性溶劑之鋰鹽溶液中進行離子交換。所得的鋰錳氧化物可用來做為可充電式鋰電池的陽極材料。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

英文發明摘要 (發明之名稱：Method for making manganese oxide-based material)

An oxide LiMnO_2 which has a layered monoclinic structure, and in which a minor part of the manganese may be replaced by another transition metal, is made by a two-stage process. Firstly NaXO_2 with a layered structure of the $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -type is made by reacting stoichiometric amounts of a sodium salt and a salt of the metal X in solution so as to form a precipitate, drying and heat treating the precipitate at a temperature between 650 and 720°C in air, and then rapidly cooling the precipitate to room temperature in air. Then the NaXO_2 is subjected to ion exchange with a lithium salt in solution in a non-alcoholic solvent at a temperature between about 140 and 210°C . The resulting lithium manganese oxide can be used as the cathode material in a rechargeable lithium cell.

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

公告本

六、申請專利範圍

第 88115488 號「製造基於氧化錳材料之方法」專利案

(91 年 4 月修正)

六 申請專利範圍：

1. 一種製造基於氧化錳材料 $\text{LiQ}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{O}_2$ 之方法，其中 Q 係表示一種過渡金屬而 x 係小於 0.5，此氧化物具有一種層狀單斜結構，此方法包含：

(a)合成具有層狀結構的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型之 $\text{NaQ}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{O}_2$ ，係將化學計量的鈉鹽、亞錳(II)鹽、和 Q 金屬鹽在溶液中反應形成沈澱物質，將此沈澱物質在空氣中乾燥，將此乾燥的沈澱物質在空氣中加熱至 650 到 720℃之間，接著在空氣中將此沈澱物質急速冷卻至室溫；和

(b)將 $\text{NaQ}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{O}_2$ 與溶於非醇系有機溶劑中的鋰鹽在此溶液進行離子交換，其溫度在 140 到 210℃之間。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中 $x=0$ 。
3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中對沈澱物質的加熱方法係在一良好的熱導平盤上進行，接著再將此含沈澱物質的平盤從熱爐中移除並在室溫下，使之與大型金屬塊接觸。
4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中離子交換方法係使用一種在特定溫度範圍沸騰的溶劑以回流方式進行。
5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中的溶劑包含二甲基乙醯胺(DMA)中，或於 N-甲基四氫吡咯酮(NMP)中。
6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中其離子交換方法的進行係用比鈉基氧化物過量的適量鋰鹽。

六、申請專利範圍

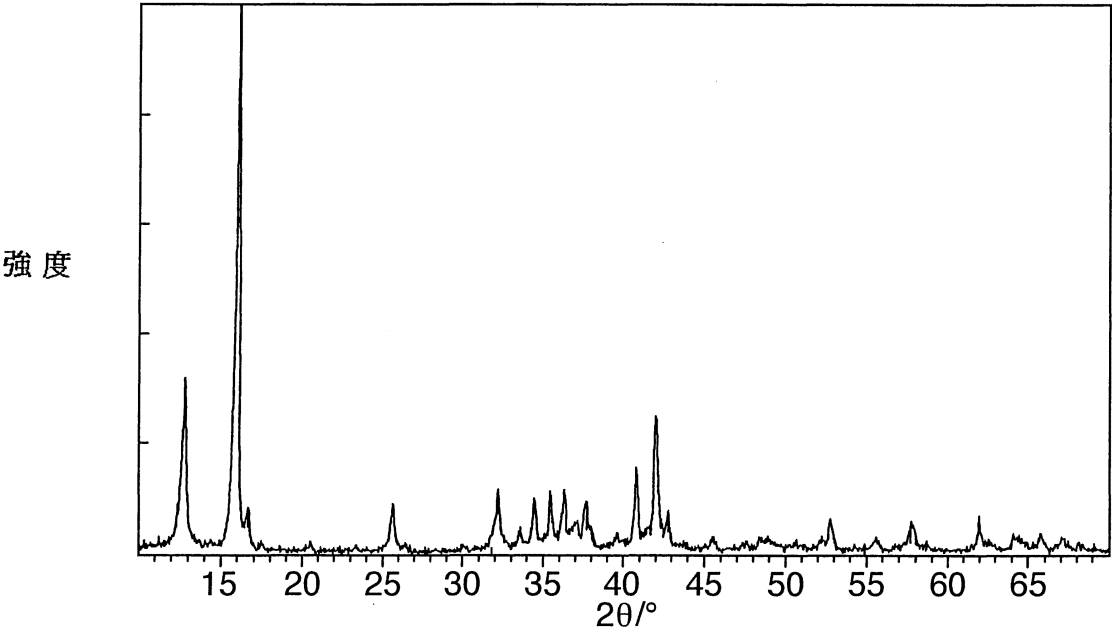
年 月 日 補充

7. 如申請專利範圍第 1 項到第 6 項中任一項之方法，其所製得基於氧化錳之材料 $\text{LiQ}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{O}_2$ 係做為電化學電池之陽極插入材料用，其中 Q 表示一種過渡金屬而 x 小於 0.5。

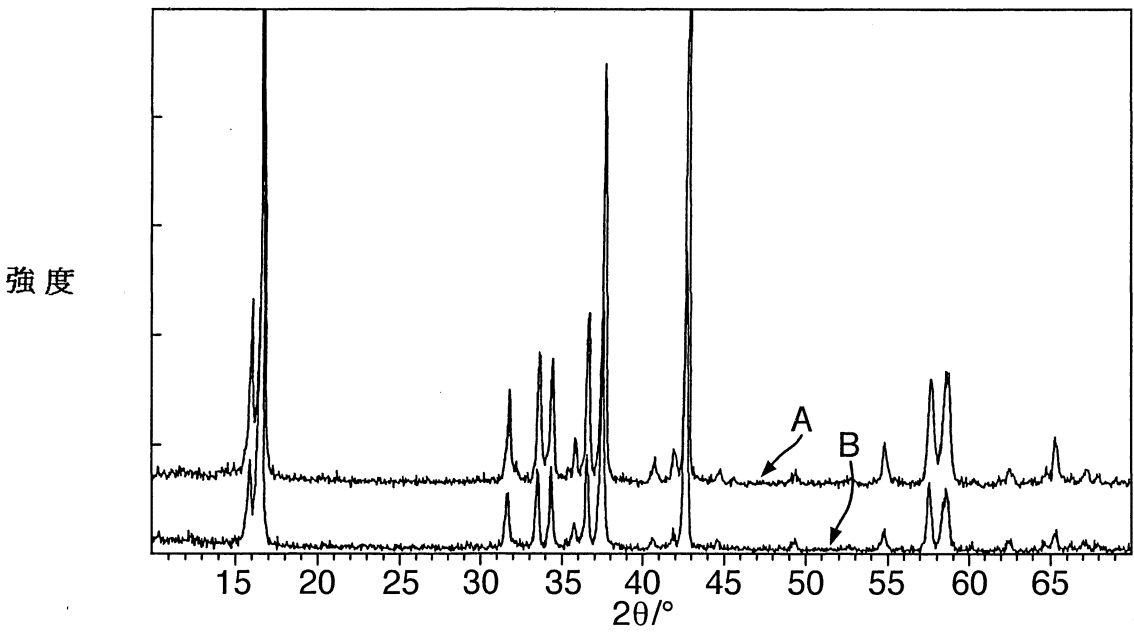
88115488

公告本

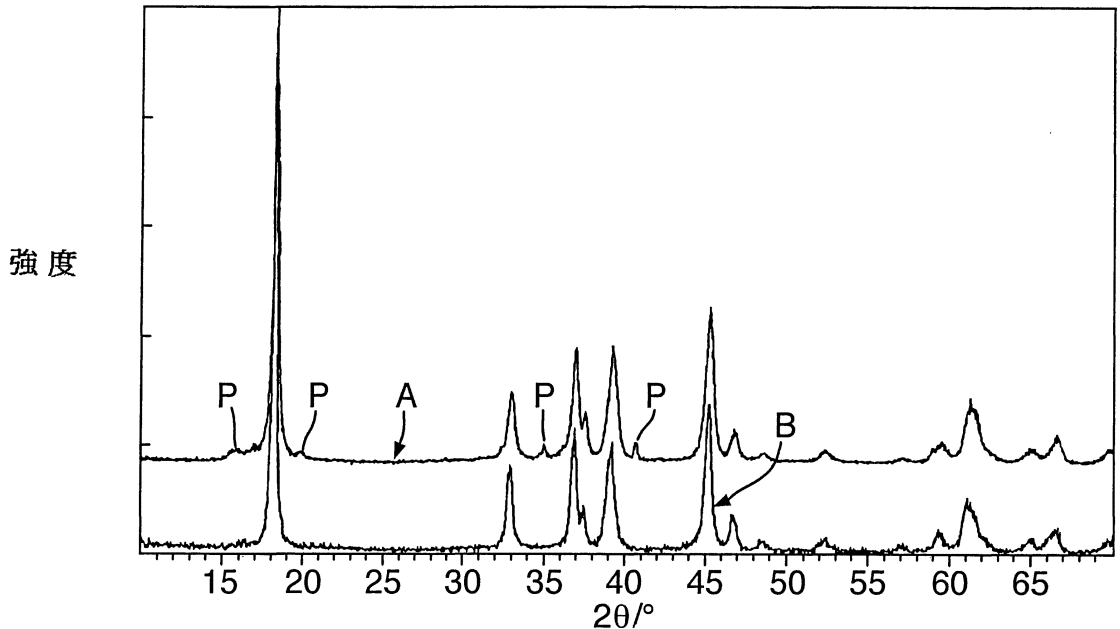
第 1 圖



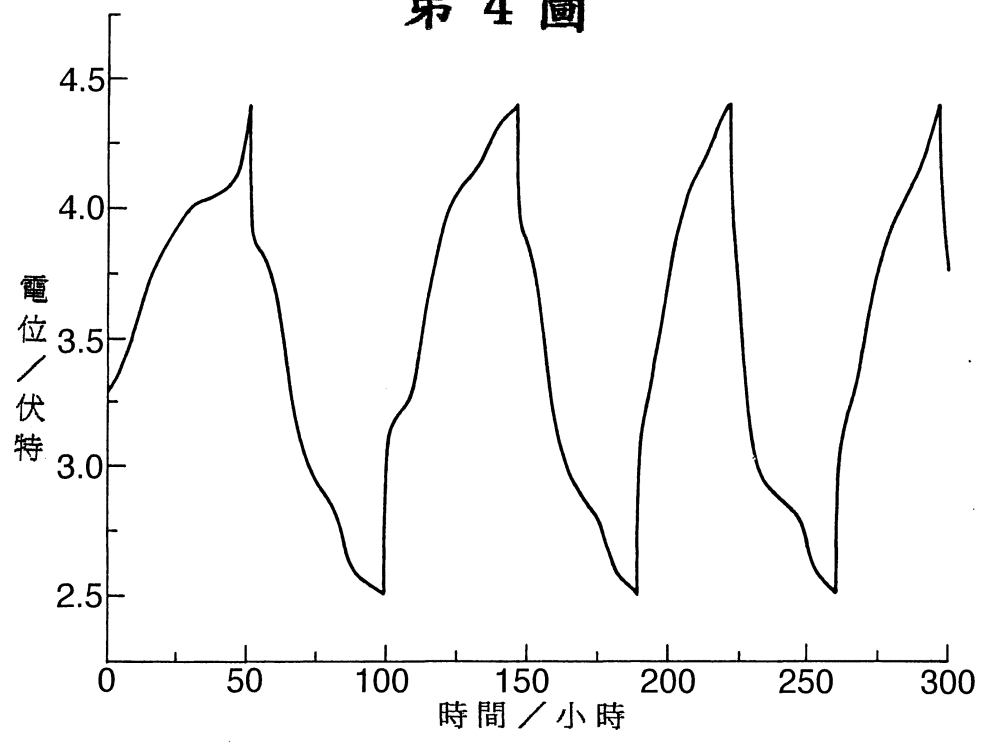
第 2 圖



第 3 圖



第 4 圖



第 5 圖

