



A4
C4

申請日期	85 年 2 月 12 日
案 號	85101733
類 別	COLD 1/2

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書 474897
新 型

一、發明 名稱	中 文	製備嵌入有鋰之化合物的方法
	英 文	Process for preparing lithium intercalation compounds
二、發明 人	姓 名	(1) 麥克斯·海曼 van Ghemen, Max (2) 柏吉·索爾柏瑞 Sauerbrey, Birgit (3) 路維格·保爾 Pohl, Ludwig
	國 籍	(1) 德國 (2) 德國 (3) 德國
	住、居所	(1) 德國達木士塔法蘭克福特路二五〇號 Frankfurter StraBe 250, 64293 Darmstadt, Germany (2) 德國達木士塔法蘭克福特路二五〇號 Frankfurter StraBe 250, 64293 Darmstadt, Germany (3) 德國達木士塔法蘭克福特路二五〇號 Frankfurter StraBe 250, 64293 Darmstadt, Germany
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 麥克專利有限公司 Merck Patent GmbH
	國 籍	(1) 德國
	住、居所 (事務所)	(1) 德國達木士塔法蘭克福特路二五〇號 Frankfurter StraBe 250, Darmstadt, Germany
	代 表 人 姓 名	(1) 克利斯汀·佛萊明 Flamig, Christian

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝 訂 線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，有 無主張優先權

德國 1995年3月28日 195 11 355.1 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

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明係關於一種製備嵌入有鋰之化合物的方法。

過渡金屬氧化物具有能將適當大小的金屬離子嵌入的性質，即是將離子插入在氧化物晶格的格子位置及／或其插入位置 (interstitial sites)。該方法可在某個條件下逆行操作。

就工業及經濟方面而言，特別重要的是嵌入鋰－過渡金屬的化合物，例如，特別是鋰－錳氧化矽，鋰－鎳氧化物及鋰－鈷氧化物。這類化合物典型的代表為

LiMn_2O_4 ， $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ ， LiCoO_2 及

LiNiO_2 。除了上述個別計量的嵌入化合物以外，具非計量組成，特別是含有鋰的化合物亦為已知。另外，將過渡金屬氧化物及進一步摻合元素的氧化物混合，也可形成嵌入化合物的基材。 LiMn_2O_4 光晶石為重點所在，因為其起始材料及製備方法之故使得該化合物成本低且不太影響環境。上述的化合物具有電子／離子混合值導率的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(2)

而所使用的嵌入有鋰之化合物的品質係為決定下列性質時的一個重要的基準：結晶結構的特性、形態結構的特性及特別重要的粒徑特性。這些特性係視製備嵌入化合物的方法的各自程度而定。

大部分的已知方法係以“混合氧化物的方法”為基礎，其主要特徵在於熱固態反應將相當的氧化物反應形成嵌入有鋰之化合物。為達到該目的，將相當的氧化物或氧化前驅物，例如氫氧化物、碳酸鹽、硝酸鹽、醋酸鹽等，重覆地混合、研磨及煅燒。主要的熱固態反應需要的是一視組成份粒子的細度及這些組成份的混合度而定—500~1000℃的溫度及至少24小時的反應時間，但通常需要數天才能反應完全並獲得所要的品質特性（例如：Guyomard et al., Solid State Ionics 69(1994)222-237）。根據起始材料的選擇及其氧化狀態與所欲獲得的最終產物—特別是在具氧化錳的系統中—可在氧化、還原或惰性環境中進行熱固態反應。

其他方法主要預先將組成份非常均勻地混合，如溶膠方法（見，如WO 92/18425），可能在各別的情況下，產生某程度地降低固態反應中的反應溫度及反應時間。然而另一方面，由於實質上更加昂貴的起始材料、更加昂貴的反應步驟及控制成本，它們較不適合供技術上，特別是產業上之利用。

因此，混合氧化物的方法仍是重點所在，因為即使其所需的高反應溫度及長反應時間為其缺點，它依然是基本

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(3)

地簡單且可輕易地以工業設備來完成。

本發明之目的係為改良製備嵌入有鋰化合物的混合氧化物的方法，並考慮到重要的方法參數如反應時間及反應溫度。

而今很驚訝地發現到，當原料組成份氫氧化鋰或氧化鋰及金屬氧化物或金屬氧化物前驅物的混合物懸浮液用過氧化氫處理時，本身不太溶於水的鋰化合物會進入溶液中，且在乾燥混合物的過程中非常均勻地被金屬氧化物吸收在其表面上。此產生一極為同相的組成份混合物，其可反應完全而在煅燒溫度 $450 \sim 700^\circ\text{C}$ 、反應時間少於 5 小時的條件下得到嵌入有鋰之化合物。

本發明係提供一製備嵌入有鋰之化合物的方法，其係將氫氧化鋰或氧化鋰及過渡金屬的氧化物或其氧化前驅物的混合物進行熱固態反應，其特徵在於下列步驟：

- a) 以懸浮液的相當計量地，將細微分離的組成份粉末混合；
- b) 加入過氧化氫；
- c) 將反應混合物蒸發並將粉末乾燥；及
- d) 將粉末進行煅燒。

圖一係為利用本發明之方法所製備的 LiMn_2O_4 (見實施例一) 的 X 射線繞射型態。在 700°C 空氣中煅燒 2 小時後，只有 LiMn_2O_4 的波峰定性顯示 $2 - \theta$ (θ) 值：18.611, 36.086, 37.748, 43.870, 48.048, 58.058,

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (4)

6 3 . 7 8 2 , 6 7 . 0 8 1 , 7 5 . 5 2 8 ,
7 6 . 5 4 9 .

圖二係為利用相當習知技術的混合氧化物方法所製備的 $\text{Li Mn}_2\text{O}_4$ (見實施例二) 的 X 射線繞射型態。在 700°C 空氣中煅燒 5 小時後，不僅有 $\text{Li Mn}_2\text{O}_4$ 的波峰定性 (見圖一)，同時因為反應未完全， Mn_2O_3 各信號的 $2 - \theta(\theta)$ 值為 23 . 120 , 32 . 921 , 38 . 201 , 55 . 141 , 65 . 724 .

本發明方法所使用的含鋰起始材料為氫氧化鋰 ($\text{Li OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) 或氧化鋰。作為過渡金屬組成份的起始材料，首先並主要為二氧化錳 (Mn O_2)、氧化鎳 (Ni O) 以及氧化鈷 (Co_3O_4)。所使用的過渡金屬組成份可為相當的 (corresponding) 氧化前驅物，即這些化合物可以容易地熱轉化為氧化物；這些化合物亦可為相當的 (corresponding) 氫氧化物，例如 Ni (OH)_2 或碳酸鹽、硝酸鹽及醋酸鹽。然而，最好使用氧化物，因為通常氧化物較便宜。所有上述的物質皆可獲自市售的細微分離的粉末產品並且具有適當的品質。最大的粒徑最好不超過 $1000 \mu\text{m}$ 。如果需要的話，先將材料研磨。粉末的粒徑約 $1 \sim 250 \mu\text{m}$ 為較佳。

本發明方法的第一步驟，係將各自的細微分離的組成粉末以如所要的最終產物的適當計量化混合，並以水攪和或懸浮液。

以 $\text{Li Mn}_2\text{O}_4$ 而言，係將氫氧化鋰及二氧化錳以莫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

修正
本 88.5.20
補充

A7

B7

五、發明說明 (5)

耳比 1 : 2 混合，以 $Li_2Mn_2O_4$ 而言，其莫耳比為 1 : 1。對 $LiNiO_2$ 而言，氫氧化鋰與氧化鎳係以莫耳比 1 : 1 混恰，及對 $LiCoO_2$ 而言，氫氧化鋰與氧化物鈷 (Co_3O_4) 以莫耳比 3 : 1 混合。將混合物粉末在水中拌成漿狀，基本上是為了方法步驟二在控制下加入過氧化氫後得以維持分解反應的進行。此反應不能太激烈也不能停止。水對混合物粉末的用量比基本上不重要，可由步驟二所進行的反應的簡單測試來決定。以 1 莫耳批次而言，實際的用量約 100 毫升。

本發明方法的步驟二，係邊攪拌邊將過氧化氫加至粉末懸浮液中。在此，根據過氧化氫在混合物中的濃度，分解反應可較活潑或較不活潑地開始進行，將氧自過氧化氫游離出來。在反應進行過程中，在混合物中的氫氧化鋰或氧化鋰幾乎完全地進入溶液裡。這是非常令人驚訝的，因為氫氧化鋰和氧化鋰不太溶於水且分解過氧化氫最後只產生水。在本方法步驟中所需要的過氧化氫係以對鋰化合物莫耳比至少 0.3 : 1 未使用。較佳的情形為過氧化氫與氫氧化鋰的莫耳比為 1 : 1 ~ 2 : 1。

較大量的過氧化氫是不重要的，且不符經濟效益。過氧化氫利於以濃縮形式未使用，例如：市售 30% 的水溶液。

在反應減緩之後，進行第三方法步驟，將反應混合物蒸發並將粉末乾燥。此產生了在第二步驟溶解的氫氧化鋰被過渡金屬氧化物粉末非常均勻地吸收在其表面上。用一

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(6)

般加熱或減壓方式進行蒸發，同樣地也用在將混合物粉末乾燥。

本發明最後的方法步驟包括將混合物粉末反應形成嵌入有鋰之化合物的熱固態反應。為達到該目的，係將粉末在 $450 \sim 700^\circ\text{C}$ 溫度下進行煨燒。令人驚訝的是，反應在少於 5 小時的時間內結束。傳統的煨燒時間在上述溫度範圍內為 1 ~ 3 小時。溫度約 700°C 之下處理 2 小時即可，且通常是完全足夠的。

由反應產物的 X 射線繞射型態可看出反應完全，其顯示各自的典型嵌入有鋰化合物的反射型態（與相當（corresponding）材料的 ASTM cards 比較），而且沒有起始材料或其他過渡相的反射。如果用傳統的混合氧化物方法進行反應，則 X 射線型態會顯示出因為煨燒 5 小時後反應不完全而產生的相的反射。

由本發明方法製備而得的嵌入有鋰之化合物，非常適合在鋰電池及鋰二級電池的電極，特別是陰極上作為活性材料。特別好的是使用 LiMn_2O_4 光晶石。事實證明由本發明方法製得的材料所作成的陰極，使鋰二級電池增加容量、較能維持電壓相同及增加充電／放電的次數。

圖式簡單說明

圖 1 說明利用本發明之方法所製備之 LiMn_2O_4 的 X 射線繞射型態。

圖 2 說明利用相當於先前技藝之混合氧化物的方法所製備之 LiMn_2O_4 的 X 射線繞射型態。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

修正 88.5.20
本 年 月 日
補充

A7
B7

五、發明說明 (7)

實施例一：從 MnO_2 及 $LiOH \cdot H_2O$ 製備

$LiMn_2O_4$

將 1 莫耳 $LiOH \cdot H_2O$ (41.96 克) 和 2 莫耳 MnO_2 (173.88 克) 在 100 毫升水中拌成混漿狀。將約 1.6 莫耳 (160 毫升) 30% H_2O_2 加入混漿中，使 $LiOH \cdot H_2O$ (黑色 MnO_2 懸浮物中的白色晶粒) 進入溶液裡。在反應緩慢下來 (釋放 O_2) 後，將混合物以水浴加熱 (70°C) 及在減壓 (約 80 mbar) 的狀態下蒸發至幾乎全乾。將剩餘物乾燥甚至隔夜 (約 150°C / 50 mbar)，並將其研磨成細粉。接著將獲得的混合物粉末在 700°C 煅燒 2 小時。得到的是稍微灰黑、粉狀產物，其 X 射線繞射型態顯出良好 $LiMn_2O_4$ 結晶的曲線 (見圖一)。

實施例二：由 MnO_2 及 $LiOH \cdot H_2O$ 製備

$LiMn_2O_4$ (比較實驗)

將一莫耳 $LiOH \cdot H_2O$ (41.96 克) 及 2 莫耳 MnO_2 (173.88 克) 在瑪腦砂漿軋機 (agate mortar mill) 中研磨 10 分鐘。接著將混合物粉末在 700°C 空氣中煅燒 5 小時。得到的是異相、稍微灰黑、粉狀、包含紅色顆粒的產物，該產物的 X 射線繞射型態顯示反應未完全 (見圖二)。

實施例三：由 NiO 及 $LiOH \cdot H_2O$ 製備

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

修正 88.5.20
本 年 月 日
補充

A7

B7

五、發明說明(8)

LiNiO_2

將 1 莫耳 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (41.96 克) 及 1 莫耳 NiO (74.69 克) 在 100 毫升水中拌成泥漿狀。將約 1 莫耳 (100 毫升) 30% H_2O_2 加入泥漿中。在反應緩慢下來 (釋放 O_2) 之後, 將混合物以水浴加熱 (70°C) 並在減壓 (約 80 mbar) 的狀態下蒸發至幾乎全乾。將剩餘物乾燥甚至隔夜 (約 $150^\circ\text{C} / 50$ mbar), 並將其研磨成細粉。接著將獲得的混合物粉末在 700°C 空氣中煨燒 1 小時。其 X 射線繞射型態顯示良好 LiNiO_2 結晶的曲線。

實施例四: 由 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 及 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 製備 LiNiO_2

將 1 莫耳 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (41.96 克) 及 1 莫耳 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (92.70 克) 在 100 毫升水中拌成泥漿狀。將約 1 莫耳 (100 毫升) 30% H_2O_2 加入泥漿中。在反應緩慢下來 (釋放 O_2) 之後, 將混合物以水浴加熱 (70°C) 並在減壓 (約 80 mbar) 的狀態下蒸發至幾乎全乾。將剩餘物乾燥甚至隔夜 (約 $150^\circ\text{C} / 50$ mbar), 並將其研磨成細粉。接著將獲得的混合物粉末在 700°C 空氣中煨燒 1 小時。其 X 射線繞射型態顯示良好 LiNiO_2 結晶的曲線。

實施例五: 由 Co_3O_4 及 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 製備

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

修正 87.5.20
本 年 月 日
補充

A7

B7

五、發明說明 (9)

L i C o O ₂

將 1 莫耳 L i O H · H ₂ O (4 1 . 9 6 克) 及
1 / 3 莫耳 C o ₃ O ₄ (8 0 . 2 6 克) 在 1 0 0 毫 升 水 中
拌 成 泥 漿 狀 。 將 約 2 莫 耳 (2 0 0 毫 升) 3 0 % H ₂ O ₂ 加
入 泥 漿 中 。 在 反 應 緩 慢 下 來 (釋 放 O ₂) 之 後 ， 將 混 合 物
以 水 浴 加 熱 (7 0 ° C) 並 在 減 壓 (約 8 0 m b a r) 的 狀
態 下 蒸 發 至 幾 乎 全 乾 。 將 剩 餘 物 乾 燥 甚 至 隔 夜 (約 1 5 0
° C / 5 0 m b a r) ， 並 將 其 研 磨 成 細 粉 。 接 著 將 所 獲 得
的 混 合 物 粉 末 在 7 0 0 ° C 空 氣 中 煨 燒 1 小 時 。 其 X 射 線 繞
射 型 態 顯 示 良 好 L i C o O ₂ 結 晶 的 曲 線 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

1/2

四、中文發明摘要(發明之名稱：

製備嵌入有鋰之化合物的方法)
本發明係關於一種製備嵌入有鋰之化合物的方法，其係將氫氧化鋰或氧化鋰及過渡金屬的氧化物或氧化前驅物的混合物進行熱固態反應。本方法的基本步驟係為以過氧化氫處理原料組成份氫氧化鋰或氧化鋰及金屬氧化物或金屬氧化前驅物的懸浮液，使鋰化合物進入溶液中。在乾燥混合物的過程中，氫氧化鋰非常均勻地被金屬氧化物吸收在其表面上。在450~700°C進行的煅燒，會在少於5小時的時間內形成嵌入有鋰之化合物的完全反應。

六、申請專利範圍

附件 (A) :

第 85101733 號 專利 申請 案

中文 申請 專利 範圍 修正 本

民國 90 年 10 月 修正

1. 一種製備嵌入有鋰之化合物的方法，係藉由將氫氧化鋰或氧化鋰及過渡金屬的氧化物或氧化物前驅物的混合物進行熱固態反應，其特徵在於下列步驟：

a) 於水性懸浮液中，混合用於反應且莫耳比例為 0.5:3 至 3:0.5 之氫氧化鋰或氧化鋰及過渡金屬之氧化物或氧化物前驅物的微細分離粉末；

b) 加入用於反應之過氧化氫其中過氧化氫與氫氧化鋰或氧化鋰的用量莫耳比為至少 0.3:1；

c) 將反應混合物蒸發並將粉末乾燥；及

d) 將粉末進行煨燒。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中過氧化氫與氫氧化鋰或氧化鋰的用量莫耳比為 1:1 ~ 2:1。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中將粉末在 450 ~ 700 °C 煨燒 1 ~ 3 小時。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中使用 Mn, Co 或 Ni 金屬的氧化物或氧化物前驅物。

5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其係用於製備具 $LiMn_2O_4$, $Li_2Mn_2O_4$, $LiCoO_2$ 及 $LiNiO_2$ 組成的嵌入有鋰之化合物。

6. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中該嵌入有鋰

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

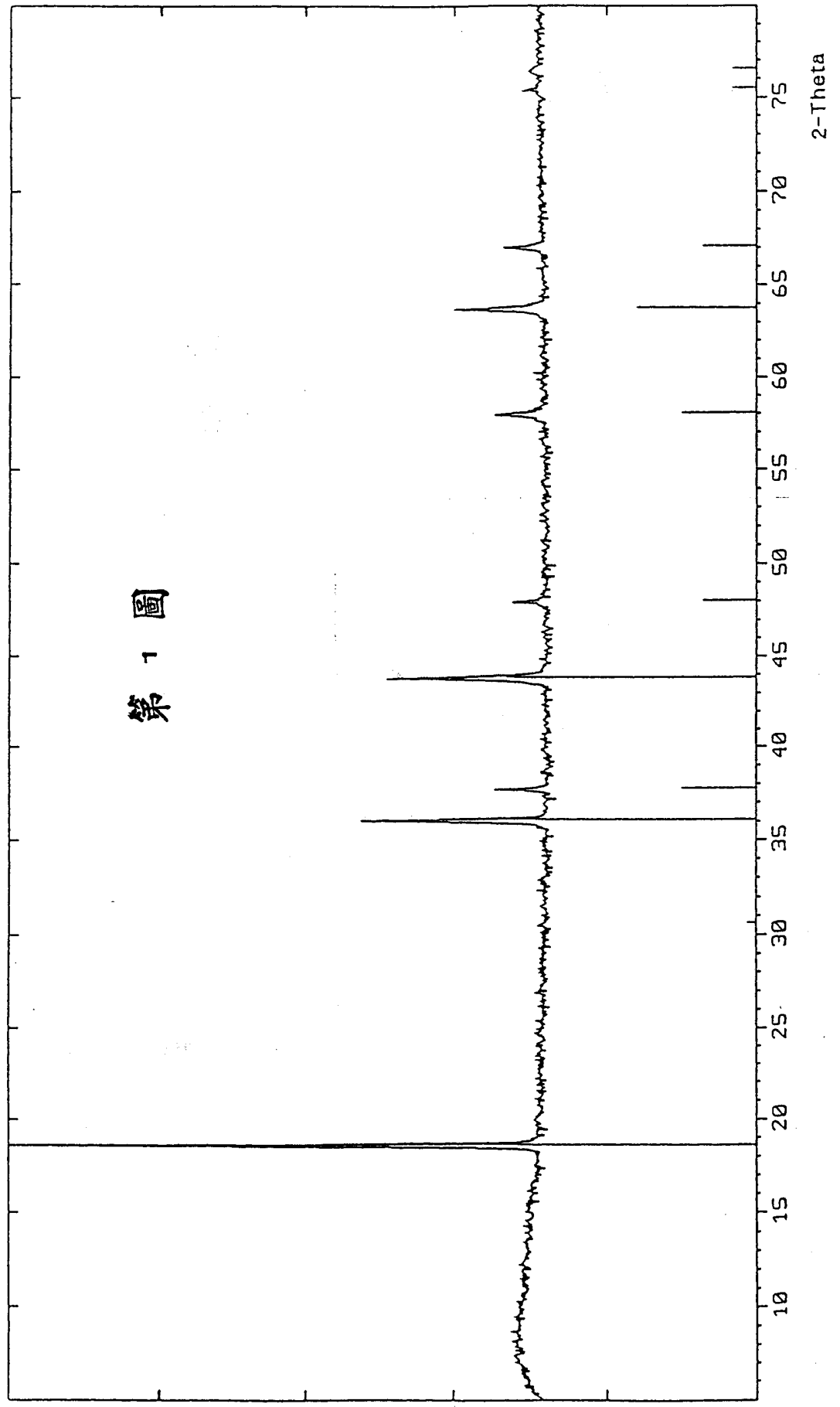
之化合物係用於充作鋰電池及鋰二級電池之嵌入電極（特別是陰極）之活性材料。

7. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該嵌入有鋰之化合物係用於製造嵌入電極（特別是陰極）。

8. 如申請專利範圍第7項之方法，其中該嵌入電極係用於製造鋰電池及鋰二級電池。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

第 1 圖



第 2 圖

