

修正

附件 1: 第 87106915 號專利申請案

中文說明書修正頁

民國 89 年 11 月呈

公告本

申請日期	87 年 5 月 5 日
案 號	87106915
類 別	col G 45/2

A4
C4

434187

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	尖晶石型鋰錳複合氧化物之新穎製造方法及蓄電池用正極活性物質
	英 文	A process for preparing a spinel type of lithium manganese complex oxide
二、發明 人	姓 名	(1) 井上英俊 (2) 菊谷和彦 (3) 町村等
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本 (1) 日本國富山縣中新川郡上市町橫法音寺五五番地 富士化學工業株式會社內
	住、居所	(2) 日本國富山縣中新川郡上市町橫法音寺五五番地 富士化學工業株式會社內 (3) 日本國富山縣中新川郡上市町橫法音寺五五番地 富士化學工業株式會社內
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 富士化學工業股份有限公司 富士化學工業株式會社
	國 籍	(1) 日本 (1) 日本國富山縣中新川郡上市町橫法音寺五五番地
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	(1) 西田光德

434187

申請日期	87 年 5 月 5 日
案 號	87106915
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 新型名稱	中 文	
	英 文	
二、發明人 創作人	姓 名	④ 松原行雄
	國 籍	④ 日本
	住、居所	④ 日本國富山縣中新川郡上市町橫法音寺五五番地 富士化学工業株式會社內
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

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 ☐無主張優先權日本
日本1997 年 5 月 7 日 9-134391
1997 年 12 月 26 日 9-368239☒有主張優先權
☒有主張優先權

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)

技術領域

本發明係有關一種改善高溫下(50℃以上)之充放電循環特性之尖晶石型鋰錳複合氧化物之製造方法及由該方法所製得之尖晶石型鋰錳複合氧化物所構成之鋰離子蓄電池用正極活性物質。

背景技術

近年、隨著小型電子機器之小型化、攜帶方便而越來越需要質輕、且具有高能量密度之鋰蓄電池。其中可成為4V系鋰離子電池之正極材料之尖晶石型 LiMn_2O_4 因錳原料之資源豐富、且價廉、故作為電動車等之汎用品用之電池材料而備受矚目。

尖晶石型 LiMn_2O_4 為具有較高之電池容量的材料、但在充放電之循環特性、特別是高溫下(50℃以上)之循環特性、或Mn在電解液中溶離等方面仍有問題。

為了解決這種問題而提案以其他的金屬取代尖晶石型 LiMn_2O_4 結構中之Mn的一部分。因為6個方向配置氧之 MnO_6 八面體其位於結構中心之Mn之離子半徑大、故位於八面體外側之氧原子間之間隙增加、造成構造不安定、但以小於Mn之離子取代位於八面體中心之離子、使氧原子間之間隙減少、填蜜性更佳、結構安定。希望對於電解液之反應性降低、Mn在電解液中溶離明顯減少。

以其他的金屬取代Mn之一部分之複合氧化物之製造方法、例如有以Al取代的方法(特開平4-

五、發明說明(2)

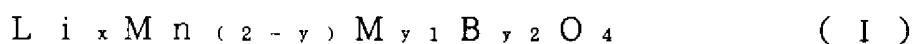
289662號公報、特開平2-220358號公報)、以B取代的方法(特開平8-195200號公報)、或以Cr、Fe取代的方法(特開平9-245836號公報)等、但這些的製造方法皆係將不溶於水之Mn之氧化物或氫氧化物與其他之金屬成分以粉末混合後、予以煅燒、所謂的乾式法、故無法得到欲取代之金屬均勻固溶於Mn者。因此、仍無法得到能充分解決 $LiMn_2O_4$ 之缺點之充放電之循環特性、特別是高溫下(50℃以上)之充放電循環特性、或Mn在電解液中溶離等問題之製造方法。

又Mn系蓄電池作為電動車等或筆記型電腦等之電源材料而受矚目、但這些物品常用於高於室溫之高溫環境下、故期待改善高溫之充放電之循環特性。

發明之揭示

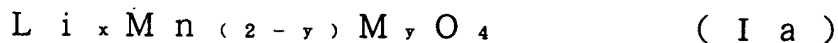
本發明之目的係提供一種以其他的金屬使Mn的一部分產生固溶、改善在高溫(50℃以上)環境下之充放電循環特性之尖晶石型鋰錳複合氧化物之製造方法及由此方法所製得之尖晶石型鋰錳複合氧化物所構成之鋰離子蓄電池用正極活性物質。

本發明人等為了解決上述問題而精心研究的結果、發現藉由本發明之製法所製得之以一般式(I)



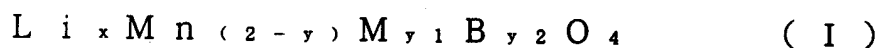
五、發明說明 (3)

(式中 M 爲至少一種選自由 A l 、 C r 、 F e 、 N i 、 C o 、 G a 及 M g 所成群、 x 係表示 $0.9 \leq x \leq 1.1$ 、 y 係表示 $y = y_1 + y_2$ 、 y 、 y₁、 y₂ 係分別表示 $0.002 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq y_1 < 0.5$ 、 $0.002 \leq y_2 \leq 0.1$) 及上述一般式 (I) 中、 y₂ 爲 0 時之一般式 (I a)



(式中 M 、 x 係與上述同義、 y 係表示 $0.002 \leq y \leq 0.5$) 表示之尖晶石型鋰錳複合氧化物可解決上述問題。再以至少一種選自由 A l 、 C r 、 F e 、 N i 、 C o 、 G a 及 M g 所成群之金屬取代 M n 之一部分、使之產生均勻之固溶物、將此物質作爲鋰離子蓄電池用正極活性物質使用時、發現可改善高於常溫之高溫 (50℃ 以上) 環境下之充放電特性、本發明係依此見解而完成者。

換言之、本發明係以一般式 (I)



(式中 M 爲至少一種選自由 A l 、 C r 、 F e 、 N i 、 C o 、 G a 及 M g 所成群、 x 係表示 $0.9 \leq x \leq 1.1$ 、 y 係表示 $y = y_1 + y_2$ 、 y 、 y₁、 y₂ 係分別表

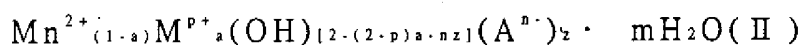
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

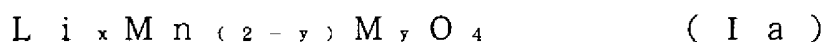
五、發明說明(4)

示 $0.002 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq y_1 < 0.5$ 、

$0.002 \leq y_2 \leq 0.1$) 表示之尖晶石型鋰錳複合氧化物之製造方法中、將以一般式(II)



(式中 M^{p+} 為至少一種選自由 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ga^{3+} 及 Mg^{2+} 所成群之 p 價 ($p = 2 - 3$) 之金屬陽離子、 A^{n-} 為 NO_3^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 CHCOO^- 等 n 價之 ($n = 1 - 2$) 之陰離子、 a 、 z 及 m 係分別表示 $0 \leq a \leq 0.25$ 、 $0.03 < z < 0.3$ 、 $0 < m$) 表示之複合氫氧化錳化合物、在水媒介物下、使之產生懸浮、添加含硼酸離子之水溶液、添加水溶性鋰化合物使水媒介物中對於全金屬之以莫耳比表示之 $\text{Li} / (\text{Mn} + \text{B})$ 之莫耳比 $= 0.45 - 0.55$ [但限於一般式(II)中 $a = 0$ 的情形] 或 $\text{Li} / (\text{Mn} + \text{M} + \text{B})$ 之莫耳比 $= 0.45 - 0.55$ 的範圍內、將製得之漿料使用噴霧或冷凍乾燥、以 $600 - 900^\circ\text{C}$ 進行煅燒為特徵之尖晶石型鋰錳複合氧化物的製造方法、及上述一般式(I)中、 y_2 為 0 時以一般式(Ia)

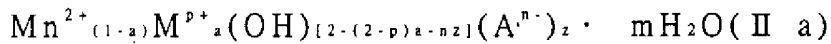


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (5)

(式中 M 、 x 係與上述同義、 y 係表示 $0.002 \leq y \leq 0.5$) 表示之尖晶石型鋰錳複合氧化物之製造方法中、添加以一般式 (II a)



(式中 M^{p+} 為至少一種選自由 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ga^{3+} 及 Mg^{2+} 所成群之 p 價 ($p = 2 - 3$) 之金屬陽離子、 A^{n-} 為 NO_3^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 $CHCOO^-$ 等 n 價之 ($n = 1 - 2$) 之陰離子、 a 、 z 及 m 係分別表示 $0 \leq a \leq 0.25$ 、 $0.03 < z < 0.3$ 、 $0 < m$) 表示之複合氫氧化錳化合物及水溶性鋰化合物、使水媒介物中、 $Li / (Mn + M)$ 之莫耳比 = $0.45 - 0.55$ 、將製得之漿料使用噴霧或冷凍乾燥、以 $600 - 900^\circ C$ 進行煅燒為特徵之尖晶石型鋰錳複合氧化物的製造方法。

本發明之製造方法具有以下兩個特徵。第一個特徵係合成一種在一般式 (I) 中 $y \neq 0$ 時或一般式 (I a) 中、將上述以 M 表示之金屬、即至少一種選自 Al 、 Cr 、 Fe 、 Ni 、 Co 、 Ga 及 Mg 之金屬與氫氧化錳固溶或結合於氫氧化錳之複合氫氧化錳化合物 (I I) 或 (I I a)。藉由合成這種複合氫氧化錳化合物時、能使上述以 M 表示之至少一種之金屬陽離子均勻固溶或結合於煅燒前之 Mn 之狀態下、進行煅燒。又其特徵係在於合成一

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (6)

般式 (I) 中 $y_1 = 0$ 時、以一般式 (I I) 表示之化合物中以

$Mn^{2+} (OH)_{(2-nz)} (A^{n-})_z \cdot mH_2O$ 表示之氫氧化錳鹽。

一般式 (I) 中將上述合成所得之複合氫氧化錳化合物經過濾、水洗、懸浮於水中、添加含硼酸離子之水溶液、可得到含 B 之漿料。藉此製法能將 B 均勻添加至上述複合氫氧化錳化合物之一次粒子中。更進一步、藉由在水媒介物中將水溶性鋰化合物添加於含 B 之上述漿料中、經乾燥、煅燒能容易得到以一般式 (I) 表示之均勻固溶之尖晶石型鋰錳複合氧化物。

一般式 (I a) 中將上述合成所得之複合氫氧化錳化合物經過濾、水洗、懸浮於水中、藉由在水媒介物中添加水溶性鋰化合物、經乾燥、煅燒能容易得到以一般式 (I a) 表示之均勻固溶之尖晶型鋰錳複合氧化物。

本發明之複合氧化物係明顯改善 $LiMn_2O_4$ 之缺點之循環特性、特別是室溫以上之較高溫度 (具體而言為 $50^\circ C$ 以上) 之充放電特性等、將本發明之複合氧化物作為鋰離子蓄電池用正極活性物質使用才能解決前述各種問題。

第二特徵係將由上述複合氫氧化錳化合物 (I I) 或 (I I a) 與水溶性鋰化合物所製得之漿料、經噴霧乾燥或冷凍乾燥的方法予以乾燥之。噴霧乾燥係以噴嘴或圓盤噴霧器將漿料予以噴霧、瞬間乾燥、故複合氫氧化錳化合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (7)

物 (I I) 或 (I I a) 、硼酸離子及水溶性鋰化合物能以一次粒子均勻分散的狀態下乾燥、形成均勻的組成物。又藉乾燥時之熱能可得到極佳之一般式 (I) 、 (I a) 之前驅物質。因此、藉此煅燒時、可得到目的物之尖晶石系均勻固溶體且不會附帶產生 Mn_2O_3 等之雜質、同時能得到與第一特徵相同、改善循環特性、特別是較高溫度之充放電特性之均勻固溶體。藉由冷凍乾燥時、複合氫氧化鋅化合物 (I I) 或 (I I a) 、硼酸離子及水溶性鋰化合物能以一次粒子均勻分散之組成物均勻性高的狀態下乾燥、可得到極佳之以一般式 (I) 、 (I a) 之複合氧化物之前驅物質。

上述漿料之乾燥方法例如有噴霧乾燥或冷凍乾燥法、由球狀造粒性、組成物之均勻性的觀點來看、以能夠瞬間乾燥、且能夠得到大量球狀物之噴霧乾燥法較理想。

爲了提高鬆密度也可在利用壓縮成型等之方法成型後進行煅燒。乾燥物之壓縮成型時、噴霧乾燥物特別適合工業上之乾燥物之壓縮成型。

乾燥之前的氣氛無特別限制、可在非氧氣氛下例如氮氣氛下進行乾燥。在非氧氣氛下進行乾燥可抑制 Mn^{3+} 之生成、容易得到目的之氧化物固溶體。合成時含有還原劑例如氫化硼鋰、氫化硼鉀、氫化硼鈉等之無機系還原劑、抗壞血酸等之有機系還原劑時、與非氧氣氛相同可抑制 Mn^{3+} 之生成、容易得到目的之氧化物固溶體。還原劑的添加量無特別限制、通常爲反應體積之 1 - 10 重量 %。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(8)

水溶性鋰化合物係使用含有煅燒時會揮發之陰離子者較理想。水溶性鋰化合物例如氫氧化鋰、鎔酸鋰、草酸鋰或這些的水合物等係煅燒時會揮發之陰離子、故較理想。本發明可自這些化合物中任選一種以上來使用。

B 例如有硼酸、硼酸易溶於水。

本發明用於製造以一般式 (I)、(I a) 表示之尖晶石型鋰錳複合氧化物之上述一般式 (II)、(II a) 表示之氫氧化錳化合物可由以下之製造方法製得。

換言之、一般式 (II) 之 $a \neq 0$ 及一般式 (II a) 在水媒介物下、調製 M_n 之水溶性鹽與以 M 表示之金屬之水溶性鹽的混合水溶液、使 $M / (M_n + M)$ 原子比成為 $0.001 - 0.25$ 、同時添加該混合水溶液與鹼水溶液使 pH 為 8 以上、進行反應、製得之反應生成物經過濾、水洗的方法得到上述以一般式 (II)、(II a) 表示之氫氧化錳化合物。或一般式 (II) 中 $a = 0$ 時、調製 M_n 之水溶性鹽水溶液、在攪拌狀態下添加鹼於該水溶液中、使 pH 保持 8 以上、進行反應、製得之反應生成物經過濾、水洗的方法得到上述一般式 (II)、(II a) 表示之氫氧化錳化合物。這些化合物可直接或懸浮於水中再用於後續之步驟。在非氧氣氛下、例如使氮氣產生氣泡的狀態下、強力攪拌下進行上述反應、反應溫度為 25°C 、停留時間為 30 分鐘時特別理想。

本發明用之鹼係鹼金屬類之氫氧化物等、例如氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鋰等。理想為氫氧化鈉。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(9)

一般式 (I I) 或 (I I a) 中 A^{n-} 係表示 n 價之陰離子、例如 NO_3^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 CH_3COO^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 等之陰離子。理想為 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 。

本發明製造用之以 M 表示之各種金屬化合物只要是水溶性之化合物則無特別限制。例如有由金屬之碳酸鹽、金屬之硝酸鹽、有機金屬錯合物所產生之金屬化合物等。理想為以下所示者。例如錳之水溶性鹽有硫酸錳、硝酸錳、氯化錳等、 Al 之水溶性鹽有氯化鋁等、 Cr 之水溶性鹽有硝酸鉻 9 水合物等、 Fe 之水溶性鹽有氯化鐵、硝酸鐵 9 水合物等、 Ni 之水溶性鹽有硝酸鎳、 Co 之水溶性鹽有硝酸鈷 6 水合物等、 Ga 之水溶性鹽有硝酸鎵、 Mg 之水溶性鹽有氯化鎂等。

本發明中作為出發原料使用之氫氧化錳化合物 (I I) 或 (I I a) 可由如下述所謂種循環反應方法製得。換言之、例如使用幫浦將各一定量之 Mn 之水溶性鹽及含有以 M (Al 、 Cr 、 Fe 、 Ni 、 Co 、 Ga 及 Mg 中之一種) 之水溶液或 Mn 之水溶性鹽與鹼水溶液連續供給含溢流之反應槽、攪拌狀態下、在 $pH 8$ 以上產生反應、將溢流後之反應生成物漿料導入增粘器中、以增粘器濃縮之漿料為種、連續返回反應槽之製造方法。依據此製造方法可容易製得鬆密度為約 2 以上之氫氧化錳化合物之固溶體。

可在大氣中、氧過剩氣氛下進行煅燒、但在大氣下進

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

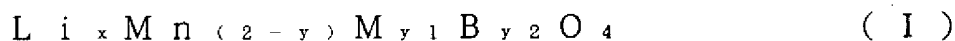
五、發明說明 (10)

行煅燒較理想。

煅燒溫度為 $600 - 900^{\circ}\text{C}$ 、理想為 $700 - 800^{\circ}\text{C}$ 、更理想為 750°C 。 600°C 以下則無法得到具有足夠電池容量者、超過 900°C 時、生成物易被分解。煅燒之氣氛不需要特別控制、在大氣下即可。

煅燒時間無特別限制為 1 小時以上、理想為 5 - 20 小時、更理想為約 10 小時。為了提高煅燒後之鬆密度時、可在利用壓縮成型等之方法成型後進行煅燒。

如上述製得之本發明之以般式 (I)、(I a)



表示之尖晶石型鋰錳複合氧化物可作為鋰離子蓄電池用正極活性物質使用。

本發明之正極活性物質之電池試驗係依據後述之試驗例的方法製作試驗用電池、然後進行試驗。將製得之試驗用電池放入 60°C 之恆溫槽內、進行充放電以確認在高溫 (50°C 以上) 環境下之充放電特性的改善。

將本發明之尖晶石型鋰錳複合氧化物用於正極活性物質之鋰離子蓄電池之負極可使用能夠吸留釋放鋰金屬、鋰合金或鋰的化合物。鋰合金例如有鋰／錫合金、鋰／鋁合金、鋰／鉛合金等。又能夠吸留釋放鋰的化合物例如有石墨等。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (11)

電解液無特別限制、例如至少可使用碳酸丙烯酯、碳酸二乙酯等之碳酸酯類、環丁碼、二甲基亞碲等之環丁碼類、 γ -丁內酯等之環內酯類、乙二醇二甲醚等之醚類之有機溶劑中之一種。

電解質無特別限制、例如可使用將過氯酸鋰、四氟化硼鋰、六氟化磷酸鋰、三氟甲烷磺酸鋰等之鋰鹽中之至少一種溶於上述溶劑者、或可使用無機系及有機系之鋰離子導電性之固體電解質等。

實施發明之最佳形態

以下利用實施例更具體說明本發明。

實施例 1

調製 2.0 mol / l 之硝酸錳與硝酸鋁之混合水溶液 100 ml、使 $Al / (Mn + Al)$ 之原子比成為 0.05、將此混合液添加於 40. mol / l 之氫氧化鈉水溶液 100 ml 中。在氮氣氣泡產生及強力攪拌下進行反應、反應溫度為 25℃。將製得之反應液在氮氣氛下經過濾、水洗後、懸浮於水中可得到以組成式

$Mn_{0.941}Al_{0.051}(OH)_{1.988}(NO_3)_{0.047} \cdot 0.10H_2O$ 表示之 1 mol / l 之漿料。(此組成式係取出反應生成物之一部分、再以 110℃ 乾燥一晚所成者、其他實施例也相同)。將對於該懸浮液之 $(Mn + Al)$ 而言原子比相當於 $Li / (Mn + Al) =$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (12)

0 . 5 l 之 3 . 0 m o l / l 氫氧化鋰水溶液滴下、使之產生反應後、進行噴霧乾燥。在保持非氧化性氣氛（氮氣氛）的環境下進行由洗淨至乾燥之操作。將製得之乾燥凝膠放入鋁製舟皿內、使用管狀爐（山田電氣製 T F - 6 3 0 型）在大氣下 7 5 0 °C、煅燒 1 0 小時、以瑪瑙乳鉢粉碎得到以組成式

$\text{Li}_{0.997}\text{Mn}_{1.907}\text{Al}_{0.093}\text{O}_4$ 表示之粉體。

製得之粉體之 X 射線衍射圖之波峰全部屬於尖晶石型 LiMn_2O_4 。

晶格常數為 8 . 1 6 埃。

實施例 2

調製 2 . 0 m o l / l 之硫酸錳與硫酸鋁之混合水溶液中添加對於混合水溶液體積而言為 2 % (w / v) 之抗壞血酸、使 $\text{Al} / (\text{Mn} + \text{Al})$ 之原子比成為 0 . 0 5、及調製 2 . 5 m o l / l 之碳酸鈉水溶液。同時添加上述兩種溶液與 4 . m o l / l 之氫氧化鈉水溶液、使 pH 成為 9、反應溫度為 2 5 °C、停留時間 3 0 分鐘的條件下連續反應。將製得之反應液連續送入增粘器中濃縮後、以原料添加速度 2 0 倍的速度返回反應槽、換言之、進行種循環反應。將製得之反應液經過濾、水洗後、懸浮於水中可得到以組成式 $\text{Mn}_{0.920}\text{Al}_{0.080}(\text{OH})_{2.000}(\text{CO}_3)_{0.040} \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ 表示之 1 m o l / l 之漿料。將對於該懸浮液之 ($\text{Mn} + \text{Al}$) 而言原子比相當於

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (13)

$B / (Mn + Al + B) = 0.02 \text{ 之 } 1.0 \text{ mol} / l$
 $- H_3BO_3$ 及相當於 $Li / (Mn + Al + B) =$
 0.51 量之 $3.0 \text{ mol} / l$ 氫氧化鋰水溶液予以滴下
 產生反應後、進行噴霧乾燥。將製得之乾燥凝膠放入鋁製
 舟皿內、使用管狀爐 (山田電氣製 TF-630 型) 在大
 氣下 $750^\circ C$ 、煅燒 10 小時、以瑪瑙乳鉢粉碎得到以組
 成式 $Li_{1.010}Mn_{1.800}Al_{0.016}B_{0.04}O_4$ 表示
 之粉體。

製得之粉體之 X 射線衍射圖之波峰全部屬於尖晶石型
 $LiMn_2O_4$ 。

晶格常數為 8.15 埃。

實施例 3

除了不使用實施例 2 之 Al 外、其餘操作相同。即、
 調製 $2.0 \text{ mol} / l$ 之硫酸錳水溶液中添加對於水
 溶液體積而言為 2% (w/v) 之抗壞血酸、及調製
 $2.5 \text{ mol} / l$ 之碳酸鈉水溶液。同時添加上述兩種溶
 液與 $4.0 \text{ mol} / l$ 之氫氧化鈉水溶液、使 pH 成為 9、
 反應溫度為 $25^\circ C$ 、停留時間 30 分鐘的條件下連續反應
 。將製得之反應液連續送入增粘器中濃縮後、以原料添加
 速度 20 倍的速度返回反應槽、換言之、進行種循環反應
 。將製得之反應液經過濾、水洗後、懸浮於水中可得到以
 組成式 $Mn_{1.000}(OH)_{1.954}(CO_3)_{0.023}$
 $0.09H_2O$ 表示之 $1 \text{ mol} / l$ 之漿料。將對於該懸浮

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (14)

液之 Mn 而言原子比相當於 $B / Mn = 0.02$ 之 $1.0 \text{ mol} / 1 - H_3BO_3$ 及相當於 $Li / (Mn + B) = 0.51$ 量之 $3.0 \text{ mol} / 1$ 氫氧化鋰水溶液予以滴下產生反應後、進行噴霧乾燥。將製得之乾燥凝膠放入鋁製舟皿內、使用管狀爐 (山田電氣製 $TF - 630$ 型) 在大氣下 $750^\circ C$ 、煅燒 10 小時、以瑪瑙乳鉢粉碎得到以組成式 $Li_{1.013}Mn_{1.960}B_{0.04}O_4$ 表示之粉體。

製得之粉體之 X 射線衍射圖之波峰全部屬於尖晶石型 $LiMn_2O_4$ 。

晶格常數為 8.17 埃。

比較例 1

秤取氫氧化鋰 1 水合物、二氧化錳及硝酸鋁 (皆為使用特級試藥、和光純藥製) 使 $Al / (Mn + Al)$ 原子比成為 0.05 、 $Li / (Mn + Al)$ 原子比成為 0.51 、以瑪瑙乳鉢充分混合後、將製得之乾燥凝膠放入鋁製舟皿內、使用管狀爐在大氣下 $900^\circ C$ 、煅燒 10 小時。以瑪瑙乳鉢粉碎得到以組成式

$Li_{1.004}Mn_{1.903}Al_{0.097}O_4$ 表示之粉體。

製得之粉體之 X 射線衍射圖之波峰全部屬於尖晶石型 $LiMn_2O_4$ 。

晶格常數為 8.20 埃。

比較例 2

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (15)

秤取氫氧化鋰 1 水合物、二氧化錳及硼酸鋁（皆為使用特級試藥、和光純藥製）使 $B / (Mn + B)$ 原子比成為 0.04、 $Li / (Mn + B)$ 原子比成為 0.51、以瑪瑙乳鉢充分混合後、將製得之乾燥凝膠放入鋁製舟皿內、使用管狀爐在大氣下 900°C 、煅燒 10 小時。以瑪瑙乳鉢粉碎得到以組成式

$Li_{1.013}Mn_{1.960}B_{0.040}O_4$ 表示之粉體。

製得之粉體之 X 射線衍射圖之波峰全部屬於尖晶石型 $LiMn_2O_4$ 。

晶格常數為 8.20 埃。

試驗例 1

使用上述實施例 1 及比較例 1 之各複合氧化物進行以下之電池試驗（充放電試驗）。

正極材料係混合上述實施例及比較例所得之 25 mg 之 $Li_xMn_{(2-y)}MyO_4$ 與 16 mg 之導電性粘結劑 TAB-2、然後在不銹鋼網上壓縮成型得到直徑 18 mm 之顆粒。將此顆粒以 200°C 乾燥 2 小時以上、作為正極材料。

負極材料係使用將延壓鋰金屬片壓粘於不銹鋼基盤上者、隔膜係使用聚丙烯製多孔膜（Cellgard2502）與玻璃過濾紙。

電解液係使用將 1 mol / l $LiPF_6$ 溶解之碳酸乙酯 / 碳酸二甲酯（1 : 2）、在氫取代之乾燥箱內組裝

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (16)

完成試驗用電池。此試驗用電池以 $0.4 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 之定電流密度、 $3.5 - 4.5 \text{ V}$ 之間進行充放電。此試驗電池的結果、初期放電容量 (mAh / g)、第 50 次之充放電容量 (mAh / g) 及第 50 次之衰減率 (%) 如表 1 所示。

表 1

試料 編號	初期 放電容量 (mAh/g)	第 50 次 放電容量 (mAh/g)	第 50 次 衰減率 (%)
實施例 1	112.8	111.2	1.4
	114.5	113.6	0.6
	113.5	112.4	1.0
比較例 1	90.6	63.8	29.8
	74.5	68.2	8.5
	83.7	72.5	13.4

比較例 3

調製 $1.0 \text{ mol} / \text{l}$ 之硝酸錳溶液、同時添加此水溶液與 $1.0 \text{ mol} / \text{l}$ 之氫氧化鈉水溶液、使 pH 成為 9、然後進行連續反應。在氮氣氣泡產生及強力攪拌下進行反應、反應溫度為 25°C 、停留時間為 30 分鐘。將製得之反應液經過濾、水洗後、懸浮於水中可得到以組成式

$\text{Mn}_{1.000}(\text{OH})_{1.949}(\text{NO}_3)_{0.051} \cdot 0.10 \text{ H}_2\text{O}$ 表示之 $1 \text{ mol} / \text{l}$ 之漿料。將對於該懸浮液之 Mn

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (17)

而言原子比相當於 $\text{Li} / \text{Mn} = 0.51$ 之 $3.0 \text{ mol} / 1$ 氫氧化鋰水溶液滴下、使之產生反應後、進行噴霧乾燥。在保持非氧化性氣氛（氮氣氛）的環境下進行由洗淨至乾燥之操作。將製得之乾燥凝膠放入鋁製舟皿內、使用管狀爐（山田電氣製 $\text{TF}-630$ 型）在大氣下 750°C 、煅燒 10 小時、以瑪瑙乳鉢粉碎得到以組成式

$\text{Li}_{1.062}\text{Mn}_{1.954}\text{O}_4$ 表示之粉體。此粉體之 X 射線衍射圖如圖 2 所示。此 X 射線之波峰全部屬於尖晶石型 LiMn_2O_4 。

晶格常數為 8.23 埃。

實施例 4

調製 $1.0 \text{ mol} / 1$ 之硝酸錳與硝酸鋁之混合水溶液、使 $\text{Al} / (\text{Mn} + \text{Al})$ 之原子比成為 0.05 。同時添加此混合水溶液與 $1.0 \text{ mol} / 1$ 之氫氧化鈉水溶液、使 pH 成為 11、然後進行連續反應。在氮氣氣泡產生及強力攪拌下進行反應、反應溫度為 25°C 、停留時間為 30 分鐘。將製得之反應液經過濾、水洗後、懸浮於水中可得到以組成式

$\text{Mn}_{0.951}\text{Al}_{0.049}(\text{OH})_{1.988}(\text{NO}_3)_{0.051} \cdot 0.12 \text{ H}_2\text{O}$ 表示之 $1 \text{ mol} / 1$ 之漿料。將對於該懸浮液之 $(\text{Mn} + \text{Al})$ 而言原子比相當於 $\text{Li} / (\text{Mn} + \text{Al}) = 0.51$ 之量之 $3.0 \text{ mol} / 1$ 氫氧化鋰水溶液滴下、使之產生反應後、進行噴霧乾燥。將製得之乾燥

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (18)

凝膠放入鋁製舟皿內、使用管狀爐 (山田電氣製 T F - 6 3 0 型) 在大氣下 750°C 、煅燒 1 0 小時、以瑪瑙乳鉢粉碎得到以組成式

$\text{Li}_{0.997}\text{Mn}_{1.907}\text{Al}_{0.099}\text{O}_4$ 表示之粉體。

此粉體之 X 射線衍射圖如圖 2 所示。此 X 射線之波峰全部屬於尖晶石型 LiMn_2O_4 。

晶格常數為 8 . 2 1 埃。

實施例 5

調製 1 . 0 m o l / l 之硝酸錳與硝酸鋁之混合溶液、使 $\text{Al} / (\text{Mn} + \text{Al})$ 之原子比成為 0 . 0 5 。同時添加此混合水溶液與 1 . 0 m o l / l 之氫氧化鈉水溶液、使 p H 成為 1 1 、然後進行連續反應。在氮氣氣泡產生及強力攪拌下進行反應、反應溫度為 25°C 、停留時間為 3 0 分鐘。將製得之反應液經過濾、水洗後、懸浮於水中可得到以組成式

$\text{Mn}_{0.950}\text{Al}_{0.050}(\text{OH})_{1.994}(\text{NO}_3)_{0.056} \cdot 0.10\text{H}_2\text{O}$ 表示之 1 m o l / l 之漿料。將對於該懸浮液之 $(\text{Mn} + \text{Al})$ 而言原子比相當於 $\text{B} / (\text{Mn} + \text{Al}) = 0.02$ 之 1 . 0 m o l / l - H_3BO_3 及相當於 $\text{Li} / (\text{Mn} + \text{Al} + \text{B}) = 0.51$ 量之

3 . 0 m o l / l 氫氧化鋰水溶液予以滴下產生反應後、進行噴霧乾燥。將製得之乾燥凝膠以瑪瑙乳鉢粉碎得到以組成式 $\text{Li}_{1.013}\text{Mn}_{1.866}\text{B}_{0.040}\text{O}_4$ 表示之粉體。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (19)

此粉體之 X 射線衍射圖如圖 2 所示。此 X 射線之波峰全部屬於尖晶石型 LiMn_2O_4 。

晶格常數為 8.21 埃。

實施例 6

調製 1.0 mol / l 之硝酸錳與硝酸鉻 (III) 之混合水溶液、使 $\text{Cr} / (\text{Mn} + \text{Cr})$ 之原子比成為 0.03。以下處理同實施例 4 得到以組成式 $\text{Mn}_{0.970}\text{Cr}_{0.030}(\text{OH})_{1.991}(\text{NO}_3)_{0.039} \cdot 0.12\text{H}_2\text{O}$ 表示之 1 mol / l 之漿料。將對於該懸浮液之 $(\text{Mn} + \text{Cr})$ 而言原子比相當於 $\text{Li} / (\text{Mn} + \text{Cr}) = 0.51$ 之量之 3.0 mol / l 氫氧化鋰水溶液滴下、使之產生反應後、進行噴霧乾燥。將製得之乾燥凝膠放入鋁製舟皿內、使用管狀爐 (山田電氣製 TF - 630 型) 在大氣下 750℃、煅燒 10 小時、以瑪瑙乳鉢粉碎得到以組成式

$\text{Li}_{1.050}\text{Mn}_{1.924}\text{Cr}_{0.060}\text{O}_4$ 表示之粉體。

此粉體之 X 射線衍射圖如圖 2 所示。此 X 射線之波峰全部屬於尖晶石型 LiMn_2O_4 。

晶格常數為 8.23 埃。

實施例 7

調製 1.0 mol / l 之硝酸錳與硝酸鐵 (III) 之混合水溶液、使 $\text{Fe} / (\text{Mn} + \text{Fe})$ 之原子比成為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (20)

0 . 0 3 。以下處理同實施例 4 得到以組成式

$Mn_{0.970}Fe_{0.030}(OH)_{1.995}(NO_3)_{0.035} \cdot 0.10H_2O$ 表示之 1 m o l / l 之漿料。將對於該懸浮液之 (M n + F e) 而言原子比相當於 $Li / (Mn + Fe) = 0.51$ 之量之 3 . 0 m o l / l 氫氧化鋰水溶液滴下、使之產生反應後、進行噴霧乾燥。將製得之乾燥凝膠放入鋁製舟皿內、使用管狀爐 (山田電氣製 T F - 630 型) 在大氣下 750℃、煅燒 10 小時、以瑪瑙乳鉢粉碎得到以組成式

$Li_{1.054}Mn_{1.876}Fe_{0.059}O_4$ 表示之粉體。

此粉體之 X 射線衍射圖如圖 2 所示。此 X 射線之波峰全部屬於尖晶石型 $LiMn_2O_4$ 。

晶格常數為 8 . 23 埃。

實施例 8

調製 1 . 0 m o l / l 之硝酸錳與硝酸鎳之混合溶液、使 $Ni / (Mn + Ni)$ 之原子比成為 0 . 03 。以下處理同實施例 4 得到以組成式

$Mn_{0.971}Ni_{0.029}(OH)_{1.978}(NO_3)_{0.022} \cdot 0.12H_2O$ 表示之 1 m o l / l 之漿料。將對於該懸浮液之 (M n + N i) 而言原子比相當於 $Li / (Mn + Ni) = 0.51$ 之量之 3 . 0 m o l / l 氫氧化鋰水溶液滴下、使之產生反應後、進行噴霧乾燥。將製得之乾燥凝膠放入鋁製舟皿內、使用管狀爐 (山田電氣製 T F -

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (21)

6 3 0 型) 在大氣下 7 5 0 °C、煅燒 1 0 小時、以瑪瑙乳鉢粉碎得到以組成式

$\text{Li}_{1.033}\text{Mn}_{1.904}\text{Ni}_{0.059}\text{O}_4$ 表示之粉體。

此粉體之 X 射線衍射圖如圖 2 所示。此 X 射線之波峰全部屬於尖晶石型 LiMn_2O_4 。

晶格常數為 8 . 2 3 埃。

實施例 9

調製 1 . 0 m o l / l 之硝酸錳與硝酸鈷之混合水溶液、使 $\text{Co} / (\text{Mn} + \text{Co})$ 之原子比成為 0 . 0 3 。以下處理同實施例 4 得到以組成式

$\text{Mn}_{0.970}\text{Co}_{0.030}(\text{OH})_{1.967}(\text{NO}_3)_{0.033}$

· 0 . 1 1 H_2O 表示之 1 m o l / l 之漿料。將對於該懸浮液之 $(\text{Mn} + \text{Co})$ 而言原子比相當於 $\text{Li} / (\text{Mn} + \text{Co}) = 0 . 5 1$ 之量之 3 . 0 m o l / l 氫氧化鋰水溶液滴下、使之產生反應後、進行噴霧乾燥。將製得之乾燥凝膠放入鋁製舟皿內、使用管狀爐 (山田電氣製 T F -

6 3 0 型) 在大氣下 7 5 0 °C、煅燒 1 0 小時、以瑪瑙乳鉢粉碎得到以組成式

$\text{Li}_{1.022}\text{Mn}_{1.911}\text{Co}_{0.060}\text{O}_4$ 表示之粉體。

此粉體之 X 射線衍射圖如圖 2 所示。此 X 射線之波峰全部屬於尖晶石型 LiMn_2O_4 。

晶格常數為 8 . 2 3 埃。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (22)

實施例 10

調製 $1.0 \text{ mol} / \text{l}$ 之硝酸錳與硝酸鎵之混合水溶液、使 $\text{Ga} / (\text{Mn} + \text{Ga})$ 之原子比成為 0.03 。以下處理同實施例 4 得到以組成式

$\text{Mn}_{0.969} \text{Ga}_{0.031} (\text{OH})_{1.992} (\text{NO}_3)_{0.039} \cdot 0.10 \text{H}_2\text{O}$ 表示之 $1 \text{ mol} / \text{l}$ 之漿料。將對於該懸浮液之 $(\text{Mn} + \text{Ga})$ 而言原子比相當於 $\text{Li} / (\text{Mn} + \text{Ga}) = 0.51$ 之量之 $3.0 \text{ mol} / \text{l}$ 氫氧化鋰水溶液滴下、使之產生反應後、進行噴霧乾燥。將製得之乾燥凝膠放入鋁製舟皿內、使用管狀爐 (山田電氣製 TF-630 型) 在大氣下 750°C 、煅燒 10 小時、以瑪瑙乳鉢粉碎得到以組成式

$\text{Li}_{1.051} \text{Mn}_{1.896} \text{Ga}_{0.060} \text{O}_4$ 表示之粉體。

此粉體之 X 射線衍射圖如圖 3 所示。此 X 射線之波峰全部屬於尖晶石型 LiMn_2O_4 。

晶格常數為 8.23 埃。

實施例 11

調製 $1.0 \text{ mol} / \text{l}$ 之硝酸錳與硝酸鎂之混合水溶液、使 $\text{Mg} / (\text{Mn} + \text{Mg})$ 之原子比成為 0.03 。以下處理同實施例 4 得到以組成式

$\text{Mn}_{0.971} \text{Mg}_{0.029} (\text{OH})_{1.971} (\text{NO}_3)_{0.029} \cdot 0.12 \text{H}_2\text{O}$ 表示之 $1 \text{ mol} / \text{l}$ 之漿料。將對於該懸浮液之 $(\text{Mn} + \text{Mg})$ 而言原子比相當於 $\text{Li} / (\text{Mn} +$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (23)

$Mg = 0.51$ 之量之 3.0 mol/l 氫氧化鋰水溶液滴下、使之產生反應後、進行噴霧乾燥。將製得之乾燥凝膠放入鋁製舟皿內、使用管狀爐 (山田電氣製 TF-630 型) 在大氣下 750°C 、煅燒 10 小時、以瑪瑙乳鉢粉碎得到以組成式

$Li_{1.020}Mn_{1.928}Mg_{0.059}O_4$ 表示之粉體。

此粉體之 X 射線衍射圖如圖 3 所示。此 X 射線之波峰全部屬於尖晶石型 $LiMn_2O_4$ 。

晶格常數為 8.23 埃。

實施例 12

調製 2.0 mol/l 之硫酸錳與硫酸鋁之混合水溶液、使 $Al / (Mn + Al)$ 之原子比成為 0.05 、及調製 2.5 mol/l 之碳酸鈉水溶液。同時添加上述兩種溶液與 4.0 mol/l 之氫氧化鈉水溶液、使 pH 成為 9、反應溫度為 25°C 、停留時間 30 分鐘的條件下連續反應。將製得之反應液連續送入增粘器中濃縮後、以原料添加速度 20 倍的速度返回反應層、換言之、進行種循環反應。將製得之反應液經過濾、水洗後、懸浮於水中可得到以組成式

$Mn_{0.949}Al_{0.051}(OH)_{1.967}(CO_3)_{0.042} \cdot 0.11H_2O$ 表示之 1 mol/l 之漿料。將對於該懸浮液之 $(Mn + Al)$ 而言原子比相當於 $Li / (Mn + Al) = 0.51$ 量之 3.0 mol/l 氫氧化鋰水溶液

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (24)

予以滴下產生反應後、進行噴霧乾燥。將製得之乾燥凝膠放入鋁製舟皿內、使用管狀爐 (山田電氣製 T F - 6 3 0 型) 在大氣下 750°C 、煅燒 10 小時、以瑪瑙乳鉢粉碎得到以組成式 $\text{Li}_{1.013}\text{Mn}_{1.894}\text{Al}_{0.100}\text{O}_4$ 表示之粉體。

製得之粉體之 X 射線衍射圖之波峰全部屬於尖晶石型 LiMn_2O_4 。

晶格常數為 8.22 埃。

比較例 4

秤取氫氧化鋰 1 水合物、二氧化錳及硝酸鋁、使 $\text{Al} / (\text{Mn} + \text{Al})$ 原子比成為 0.05、 $\text{Li} / (\text{Mn} + \text{Al})$ 原子比成為 0.51、以瑪瑙乳鉢充分混合後、將製得之乾燥凝膠放入鋁製舟皿內、使用管狀爐在大氣下 750°C 、煅燒 10 小時。以瑪瑙乳鉢粉碎得到以組成式 $\text{Li}_{1.004}\text{Mn}_{0.097}\text{O}_4$ 表示之粉體。製得之粉體之 X 射線衍射圖除了尖晶石型 LiMn_2O_4 外、可觀察到 Li_2MnO_3 、 Mn_2O_3 。

晶格常數為 8.21 埃。

試驗例 2

使用上述實施例 5-12 及比較例 4 之各複合氧化物進行以下之電池試驗 (充放電試驗)。

電池試驗之試驗用電池之製作及電解液與試驗例 1 相

五、發明說明 (25)

同。將試驗用電池置入 60°C 之恆溫槽內、開路狀態下放置 30 分鐘後、以 0.4 mA/cm^2 之定電流密度、 $3.5 - 4.5\text{ V}$ 之間進行充放電。此試驗電池的結果、初期放電容量 (mAh/g)、第 50 次之充放電容量 (mAh/g) 及第 50 次之衰減率 (%) 如表 2 所示。

表 2

試料 編號	初期 放電容量 (mAh/g)	第 50 次 放電容量 (mAh/g)	第 50 次 衰減率 (%)	鬆密度 (g/ml)
比較例 3	131.3	95.6	27.19	1.51
實施例 4	106.5	100.9	5.26	1.39
" 5	103.6	96.5	6.85	1.37
" 6	120.7	111.7	7.45	1.64
" 7	100.9	75.3	25.37	1.41
" 8	103.9	102.2	1.64	1.55
" 9	123.7	99.2	19.81	1.62
" 10	122.2	104.1	14.81	1.49
" 11	117.5	101.9	13.28	1.43
" 12	100.3	93.2	7.08	2.20
比較例 4	98.3	68.5	30.32	1.42

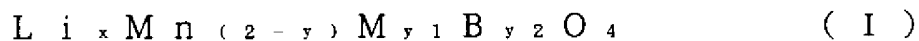
產業上之利用性

藉由本發明可提供一種可改善在高溫 (約 50°C 以上) 環境下之充放電特性之以一般式 (I)

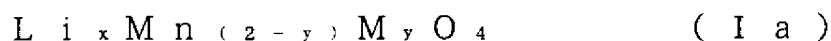
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (26)



(式中 M 為至少一種選自由 A l 、 C r 、 F e 、 N i 、 C o 、 G a 及 M g 所成群、 x 係表示 $0.9 \leq x \leq 1.1$ 、 y 係表示 $y = y_1 + y_2$ 、 y 、 y₁、 y₂ 係分別表示 $0.002 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq y_1 < 0.5$ 、 $0.002 \leq y_2 \leq 0.1$) 及上述一般式 (I) 中、 y₂ 為 0 時之一般式 (I a)



(式中 M 、 x 係與上述同義、 y 係表示 $0.002 \leq y \leq 0.5$) 表示之尖晶石型鋰錳複合氧化物之新穎的製造方法及藉由此法製得之複合氧化物所構成之鋰離子蓄電池用正極活性物質。

藉由本發明製得之複合氧化物可改良以往所無法得到之循環特性、在高溫 (約 50℃ 以上) 環境下之充放電特性、在產業上非常有利用價值。

圖面之簡單說明

圖 1 係表示以實施例 1 及比較例 1 製得之鋰錳複合氧化物粉末之 X 射線衍射光譜圖。

圖 2 係表示以實施例 5 - 8 及比較例 3 製得之鋰錳複

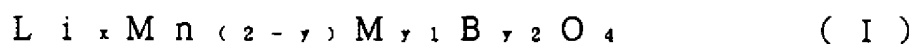
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

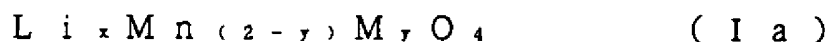
四、中文發明摘要(發明之名稱：尖晶石型鋰錳複合氧化物之新穎製造方法及蓄電池用正極活性物質)

本發明係一種改良以下列一般式(I)表示之尖晶石型鋰錳複合氧化物之製造方法及藉由此方法提供一種由改良後之充放電特性之尖晶石型鋰錳複合氧化物所構成之鋰離子蓄電池用正極活性物質。

一般式(I)

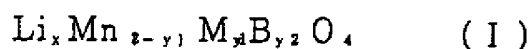


(式中M為至少一種選自由Al、Cr、Fe、Ni、Co、Ga及Mg所成群、x係表示 $0.9 \leq x \leq 1.1$ 、y係表示 $y = y_1 + y_2$ 、y、y₁、y₂係分別表示 $0.002 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq y_1 < 0.5$ 、 $0.002 \leq y_2 \leq 0.1$)及上述一般式(I)中、y₂為0時之一般式(Ia)



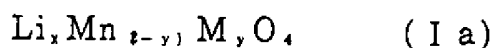
英文發明摘要(發明之名稱：A process for preparing a spinel type of lithium manganese complex oxide)

There can be provided herein an improved process for preparing a spinel type of lithium manganese complex oxide which may be represented by the general formula (I)



(wherein M is at least one member selected from the group consisting of Al, Cr, Fe, Ni, Co, Ga and Mg, x is $0.9 \leq x \leq 1.1$, y represents $y = y_1 + y_2$, and y, y₁ and y₂ represent $0.002 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq y_1 < 0.5$, $0.002 \leq y_2 \leq 0.1$, respectively), and

which may also be represented by the general formula (Ia) where y₂ in the above general formula (I) is 0



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：

(式中 M、x 係與上述同義、y 係表示 $0.002 \leq y \leq 0.5$)

藉由本發明製得之複合氧化物可改善以往所無法得到之循環特性、特別是在高溫(50℃以上)環境下之充放電特性、在產業上非常有利用價值。

(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：

(wherein each of M and x has the same significance as the above, and y represents $0.002 \leq y \leq 0.5$)
and a positive electrode active material for a lithium ion secondary battery which comprises a spinel type of lithium manganese complex oxide which has made an improvement in the charging and discharging characteristic property by this process.

The complex oxide prepared by the present invention is industrially very useful since it has an improved cycle characteristics, especially charging and discharging cycle characteristics at an elevated temperature (about 50 °C or more) that has not hitherto been achieved,

訂

線

六、申請專利範圍

第 87106915 號 專 利 申 請 案

中 文 申 請 專 利 範 圍 修 正 本

民 國 89 年 11 月 修 正

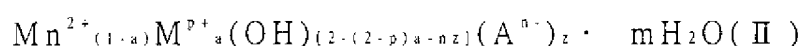
1. 一種尖晶石型鋰錳複合氧化物的製造方法，係以一般式 (I)



(式中 M 為至少一種選自由 Al、Cr、Fe、Ni、Co、Ga 及 Mg 所成群，x 係表示 $0.9 \leq x \leq$

1.1，y 係表示 $y = y_1 + y_2$ ，且 $0.002 \leq y \leq 0.5$ ， $0 \leq y_1 < 0.5$ ， $0.002 \leq y_2 \leq 0.1$)

表示之尖晶石型鋰錳複合氧化物之製造方法中，其特徵係將以一般式 (II)



(式中 M^{p+} 為至少一種選自由 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ga^{3+} 及 Mg^{2+} 所成群之 p 價 ($p = 2 - 3$) 之金屬陽離子， A^{n-} 為 NO_3^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 $CHCOO^-$ 等 n 價之 ($n = 1 - 2$) 之陰離子，a、z 及 m 係分別表示 $0 \leq a \leq 0.25$ ， $0.03 < z < 0.3$ ， $0 < m$) 表示之複合氫氧化錳化合物在水媒介物下，使之產生懸浮，添加含硼

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

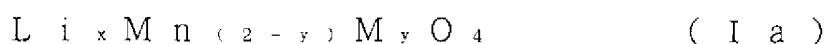
訂

頁

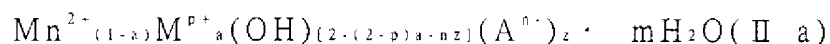
六、申請專利範圍

酸離子之水溶液，添加水溶性鋰化合物使水媒介物中對於全金屬之以莫耳比表示之 $Li / (Mn + B)$ 之莫耳比 = $0.45 - 0.55$ [但限於一般式 (I) 中 $a = 0$ 的情形] 或 $Li / (Mn + M + B)$ 之莫耳比 = $0.45 - 0.55$ 的範圍內，將製得之漿料使用噴霧或冷凍乾燥，以 $600 - 900^\circ C$ 進行煅燒。

2. 一種尖晶石型鋰錳複合氧化物的製造方法，上述一般式 (I) 中、 y_2 為 0 時，以一般式 (Ia)



(式中 M 係至少一種選自由 Al、Cr、Fe、Ni、Co、Ga 及 Mg 所成群之金屬，x 係表示 $0.9 \leq x \leq 1.1$ ，y 係表示 $0.002 \leq y \leq 0.5$) 表示之尖晶石型鋰錳複合氧化物之製造方法中，其特徵係添加以一般式 (IIa)



(式中 M^{p+} 為至少一種選自由 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ga^{3+} 及 Mg^{2+} 所成群之 p 價 ($p = 2 - 3$) 之金屬陽離子， A^{n-} 為 NO_3^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 $CHCOO^-$ 等 n 價之 ($n = 1 - 2$) 之陰離子，a、z 及 m 係分別表示 $0 \leq a \leq$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

0.25, $0.03 < z < 0.3$, $0 < m$) 表示之複合氫氧化錳化合物及水溶性鋰化合物，使水媒介物中， $Li / (Mn + M)$ 之莫耳比 = 0.45 - 0.55，將製得之漿料使用噴霧或冷凍乾燥，以 600 - 900 °C 進行煅燒。

3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之尖晶石型鋰錳複合氧化物的製造方法，其中以一般式 (I I) 或 (I I a) 表示之複合氫氧化錳化合物為一般式 (I I) 中 $a \neq 0$ 或一般式 (I I a) 在水媒介物下，調製 Mn 之水溶性鹽與以 M 表示之金屬之水溶性鹽的混合水溶液，使 $M / (Mn + M)$ 原子比成為 0.001 - 0.25，同時添加該混合水溶液與鹼水溶液使 pH 為 8 以上，進行反應，再將製得之反應生成物經過濾、水洗的方法所得者；或一般式 (I I) 中 $a = 0$ 時，調製 Mn 之水溶性鹽水溶液，在攪拌狀態下添加鹼於該水溶液中，使 pH 保持 8 以上，進行反應，將製得之反應生成物經過濾、水洗的方法所得者。

4. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之尖晶石型鋰錳複合氧化物的製造方法，其中以一般式 (I I) 或 (I I a) 表示之複合氫氧化錳化合物為一般式 (I I) 中 $a \neq 0$ 或一般式 (I I a) 在水媒介物下，調製 Mn 之水溶性鹽與以 M 表示之金屬之水溶性鹽的混合水溶液，使 $M / (Mn + M)$ 原子比成為 0.001 - 0.25，在攪拌下，將鹼水溶液添加於該混合水溶液中，使反應系之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

pH 保持 8 以上，進行反應之方法所得者；或一般式 (I I) 中 $a = 0$ 時，在攪拌下，將鹼水溶液添加於 Mn 之水溶性鹽水溶液中，使反應系之 pH 保持 8 以上，進行反應之方法所得者。

5. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之尖晶石型鋰錳複合氧化物的製造方法，其中以一般式 (I I) 或 (I I a) 表示之複合氫氧化錳化合物之生成反應係在非氧化氣氛下進行。

6. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之尖晶石型鋰錳複合氧化物的製造方法，其中以一般式 (I I) 或 (I I a) 表示之複合氫氧化錳化合物之生成反應係在還原劑存在下，非氧化氣氛下進行。

7. 如申請專利範圍第 3 項之尖晶石型鋰錳複合氧化物的製造方法，其中以一般式 (I I) 之 $a \neq 0$ 及一般式 (I I a) 表示之複合氫氧化錳化合物之製造係使用各定量幫浦將 Mn 之水溶性鹽，以 M 表示之金屬之水溶性鹽及鹼水溶液連續供給含溢流裝置之反應槽中，攪拌狀態下，在 pH 8 以上進行反應，將溢流後之反應生成物漿料導入增粘器中，以增粘器濃縮後之漿料作為種，連續送回反應槽之製造方法來製造。

8. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之尖晶石型鋰錳複合氧化物的製造方法，其中尖晶石型鋰錳複合氧化物作為鋰離子蓄電池用正極活性物質使用。

9. 如申請專利範圍第 8 項之尖晶石型鋰錳複合氧化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

物之製造方法，其係改善高溫下之充放電特性。

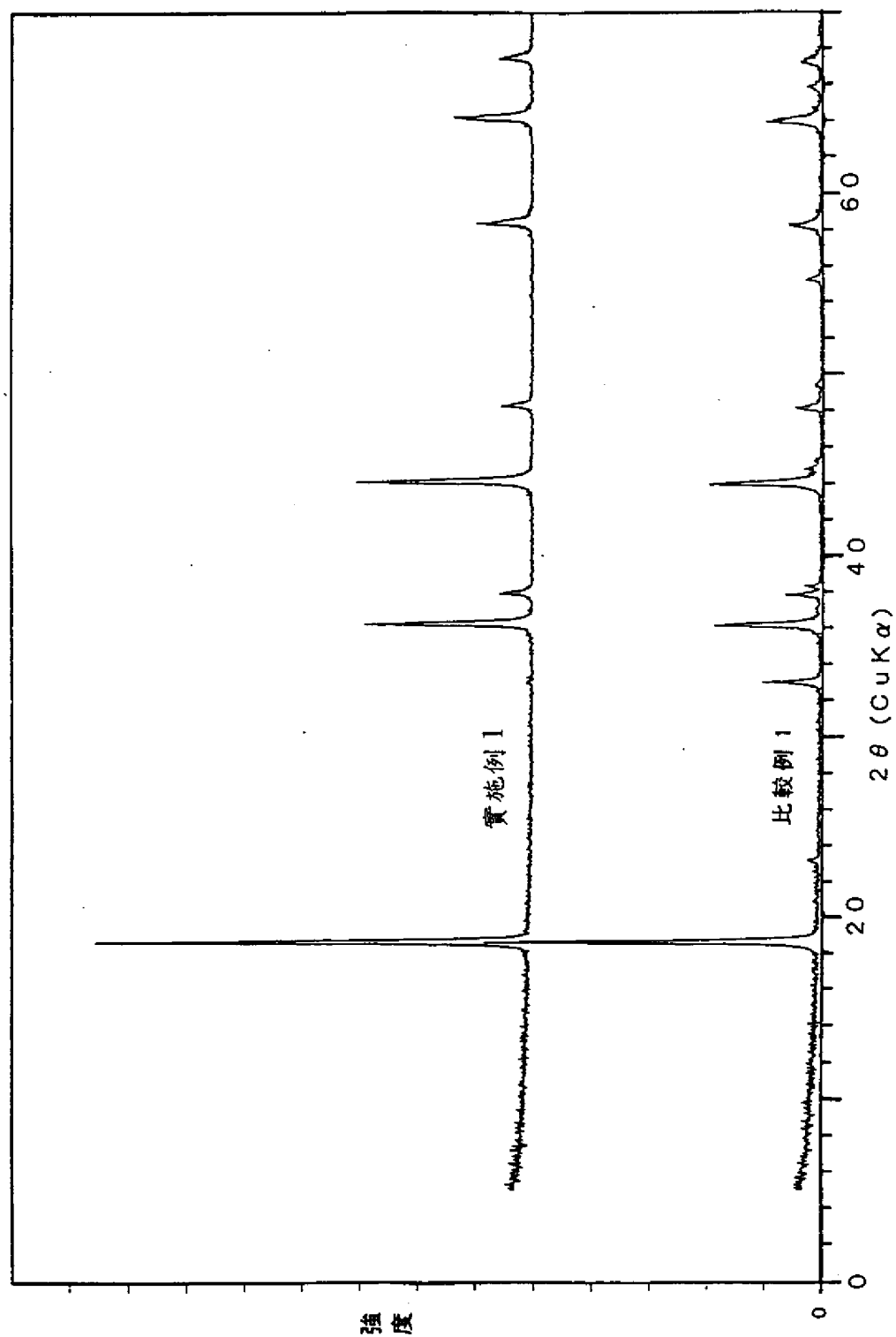
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

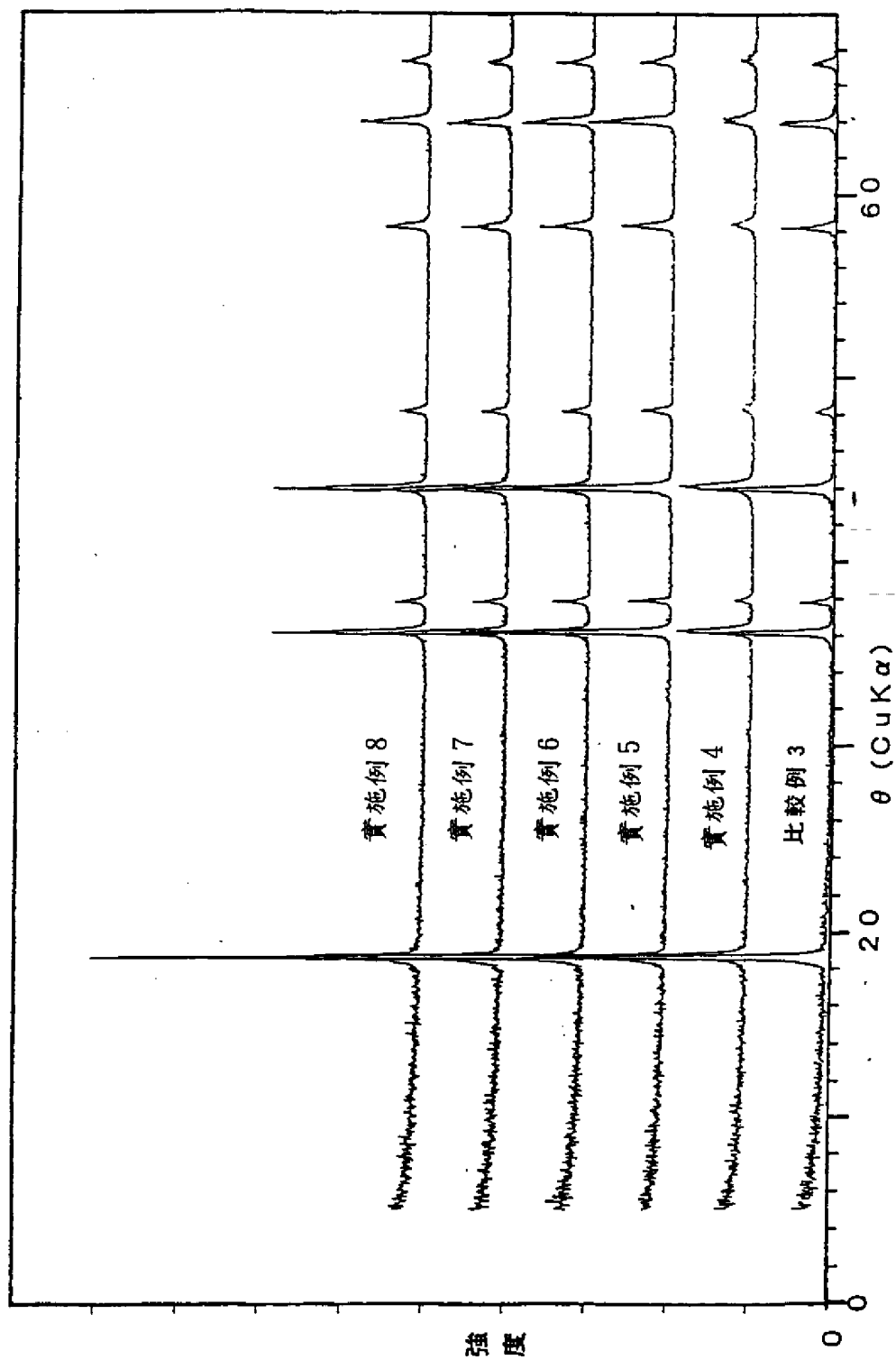
訂

公告本

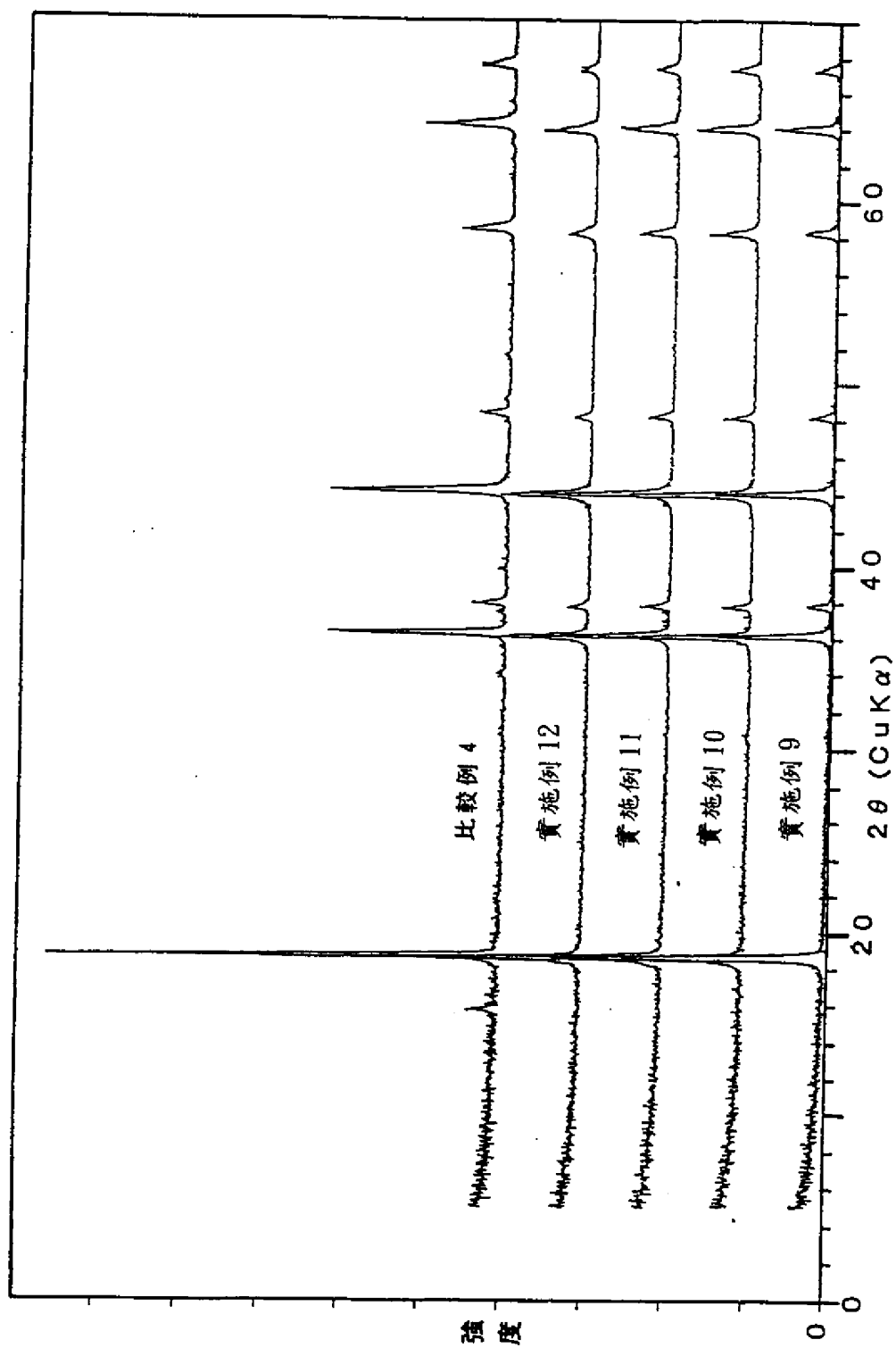
第1圖



第2圖



第3圖



修正

附件 1: 第 87106915 號專利申請案

中文說明書修正頁

民國 89 年 11 月呈

公告本

申請日期	87 年 5 月 5 日
案 號	87106915
類 別	col G 45/2

A4
C4

434187

(以上各欄由本局填註)

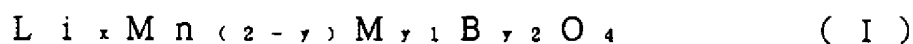
發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	尖晶石型鋰錳複合氧化物之新穎製造方法及蓄電池用正極活性物質
	英 文	A process for preparing a spinel type of lithium manganese complex oxide
二、發明 人	姓 名	(1) 井上英俊 (2) 菊谷和彦 (3) 町村等
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本 (1) 日本國富山縣中新川郡上市町橫法音寺五五番地 富士化學工業株式會社內
	住、居所	(2) 日本國富山縣中新川郡上市町橫法音寺五五番地 富士化學工業株式會社內 (3) 日本國富山縣中新川郡上市町橫法音寺五五番地 富士化學工業株式會社內
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 富士化學工業股份有限公司 富士化學工業株式會社
	國 籍	(1) 日本 (1) 日本國富山縣中新川郡上市町橫法音寺五五番地
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	(1) 西田光德

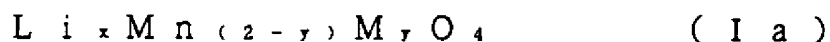
四、中文發明摘要(發明之名稱：尖晶石型鋰錳複合氧化物之新穎製造方法及蓄電池用正極活性物質)

本發明係一種改良以下列一般式(I)表示之尖晶石型鋰錳複合氧化物之製造方法及藉由此方法提供一種由改良後之充放電特性之尖晶石型鋰錳複合氧化物所構成之鋰離子蓄電池用正極活性物質。

一般式(I)

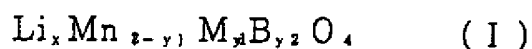


(式中M為至少一種選自由Al、Cr、Fe、Ni、Co、Ga及Mg所成群、x係表示 $0.9 \leq x \leq 1.1$ 、y係表示 $y = y_1 + y_2$ 、y、y₁、y₂係分別表示 $0.002 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq y_1 < 0.5$ 、 $0.002 \leq y_2 \leq 0.1$)及上述一般式(I)中、y₂為0時之一般式(Ia)



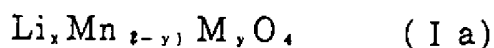
英文發明摘要(發明之名稱：A process for preparing a spinel type of lithium manganese complex oxide)

There can be provided herein an improved process for preparing a spinel type of lithium manganese complex oxide which may be represented by the general formula (I)



(wherein M is at least one member selected from the group consisting of Al, Cr, Fe, Ni, Co, Ga and Mg, x is $0.9 \leq x \leq 1.1$, y represents $y = y_1 + y_2$, and y, y₁ and y₂ represent $0.002 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq y_1 < 0.5$, $0.002 \leq y_2 \leq 0.1$, respectively), and

which may also be represented by the general formula (Ia) where y₂ in the above general formula (I) is 0



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：

(式中 M、x 係與上述同義、y 係表示 $0.002 \leq y \leq 0.5$)

藉由本發明製得之複合氧化物可改善以往所無法得到之循環特性、特別是在高溫(50℃以上)環境下之充放電特性、在產業上非常有利用價值。

(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：

(wherein each of M and x has the same significance as the above, and y represents $0.002 \leq y \leq 0.5$)
and a positive electrode active material for a lithium ion secondary battery which comprises a spinel type of lithium manganese complex oxide which has made an improvement in the charging and discharging characteristic property by this process.

The complex oxide prepared by the present invention is industrially very useful since it has an improved cycle characteristics, especially charging and discharging cycle characteristics at an elevated temperature (about 50 °C or more) that has not hitherto been achieved,

訂

線

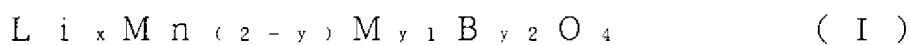
六、申請專利範圍

第 87106915 號 專 利 申 請 案

中 文 申 請 專 利 範 圍 修 正 本

民 國 89 年 11 月 修 正

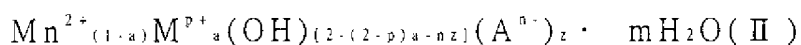
1. 一種尖晶石型鋰錳複合氧化物的製造方法，係以一般式 (I)



(式中 M 為至少一種選自由 Al、Cr、Fe、Ni、Co、Ga 及 Mg 所成群，x 係表示 $0.9 \leq x \leq$

1.1，y 係表示 $y = y_1 + y_2$ ，且 $0.002 \leq y \leq 0.5$ ， $0 \leq y_1 < 0.5$ ， $0.002 \leq y_2 \leq 0.1$)

表示之尖晶石型鋰錳複合氧化物之製造方法中，其特徵係將以一般式 (II)



(式中 M^{p+} 為至少一種選自由 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ga^{3+} 及 Mg^{2+} 所成群之 p 價 ($p = 2 - 3$) 之金屬陽離子， A^{n-} 為 NO_3^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 $CHCOO^-$ 等 n 價之 ($n = 1 - 2$) 之陰離子，a、z 及 m 係分別表示 $0 \leq a \leq 0.25$ ， $0.03 < z < 0.3$ ， $0 < m$) 表示之複合氫氧化錳化合物在水媒介物下，使之產生懸浮，添加含硼

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

頁