

公告本

申請日期	88.11.19
案 號	88120217
類 別	Co/G 1/00, 45/00, H01M 4/48

A4
C4

433721

(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	多重摻雜的鋰錳氧化物及其製備方法
	英 文	Multiple Doped Lithium Manganese oxide Compounds and Methods of Preparing Same
二、發明 創作人	姓 名	(1)高 原 (2)馬利那·雅克拉維
	國 籍	(1)加拿大 (2)俄羅斯
三、申請人	住、居所	(1)美國,紐澤西州07712,海洋市,阿迪林路2139號3B公寓 (2)美國,北卡羅來納州28054,加斯多尼亞,哈德森大道1993號
	姓 名 (名稱)	FMC公司
三、申請人	國 籍	美 國
	住、居所 (事務所)	美國,賓州19103,費城,市場街1375號
三、申請人	代 表 人 姓 名	D·麥可·威爾森

裝

訂

線

438721

(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：1998.11.20. 案號：60/109,415，☒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()

發明領域

本發明關於用於可充電鋰與鋰離子二次電池之鋰錳氧化物，並關於製造鋰錳氧化物的方法。

發明背景

可充電鋰與鋰離子二次電池目前係用於可攜式電子器材，但長期而言，具發展成無排放交通工具之電力供應的潛力。目前， LiCoO_2 、 LiNiO_2 與 LiMn_2O_4 被認為是鋰與鋰離子電池中所用最具吸引力的陰極(正極)材料。 LiCoO_2 與 LiNiO_2 均具有高的理論電容量，約為 275 mAh/g。然而，這些化合物的全部電容量在實務上無法達成，而僅能利用到 140-150 mAh/g。鋰從 LiCoO_2 與 LiNiO_2 中進一步移除會進一步使得這些化合物的可循環性降低，並造成該氧化物之放熱分解。此分解於升溫下釋出氧，而產生安全上的顧慮。 LiNiO_2 尤其有安全性上的問題，因為其在低溫下具有比 LiCoO_2 更明顯的放熱反應。除了這些問題外，鈷和鎳均較為昂貴，因此增加使用這些化合物的成本。

LiMn_2O_4 常被認為是 LiCoO_2 與 LiNiO_2 之另一種所欲的選擇，因為其較便宜，且因為相信其在充電過度時較安全。尤其， LiMn_2O_4 一般而言在充電過度時沒有可移除的鋰可對陽極電鍍。而且，其充電元件端 MnO_2 ，相信比 LiCoO_2 與 LiNiO_2 之分別充電元件端 CoO_2 與 NiO_2 更安定。儘管如此， LiMn_2O_4 的理論電容量僅 148 mAh/g，且在良好循環性之前提下，典型上

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表
訂
線

五、發明說明(2)

可得到者不超過 115-120 mAh/g。

LiMnO_2 在用做正電極材料方面傳統上有很大的好處，因為其具有大的理論電容量(280 mAh/g)。另外， LiMnO_2 具有安定的充電元件端(MnO_2)，且為製造上相當便宜的化合物。典型上， LiMnO_2 以斜方晶形式存在。當在一可充電鋰或鋰離子電池中循環時，此斜方形式轉化成一尖晶石形式，其具有一 4V 平臺(立方相)與一 3V 平臺(四面體扭曲的尖晶石相)。然而，不幸地，此尖晶石形式於循環經兩種平臺時會快速損失電容量。因此，尚未發現多少此形式在鋰與鋰離子電池中之可利用性。

為了提供一種適合鋰與鋰離子電池的 LiMnO_2 化合物，已企圖製造一種具有與 LiCoO_2 及 LiNiO_2 層狀結構相仿的層狀結晶結構之 LiMnO_2 。例如，已透過離子交換製得一 LiMnO_2 相，其具有與 LiCoO_2 相同的層狀陽離子分佈。請參考 A. Armstrong 與 P.G. Bruce 於 Nature 381, 499 (1996)所發表之內容。此層狀相之結晶構造由於 Jahn Teller 效應之故而為單斜晶系。然而，此材料之穩定性不佳，且電容量在僅僅數十次循環後消失。

近來，Jang 等人說明一種具有單斜晶系結晶構造並於超過 900°C 溫度下之固態反應中製備而得之層狀化合物 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ 。請參考 Jang 等人於 Electrochemical and Solid-State Letters 1, 13 (1998)中

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

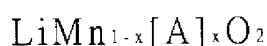
訂 線

五、發明說明(7)

所發表之內容。由 Yang 等人所製得之摻雜鋁的材料顯示具有比層狀 LiMnO_2 更佳之可循環性，並可維持超過 20 次循環。但此材料之可逆電容量僅約 110 mAh/g，遠低於理論電容量。而且，在僅僅數次循環之後，此材料轉化為具有 3V 與 4V 分離平臺之尖晶石形式，因而在循環中迅速損失電容量。

發明概述

本發明包括下式之鋰錳氧化物：



其中 $0 < x < 0.5$ ，[A] 為兩種或更多種摻雜物之組合，該摻雜物組合 [A] 之平均氧化態 N 為 $+2.8 \leq N \leq +3.2$ 。就這些化合物而言， N 較佳約 $+0.3$ ，而 $0 < x < 0.4$ 。較佳者，該摻雜物中至少有一為鈦或鋅。

在本發明之一實施例中， $x=a$ ，且 $[\text{A}]_x$ 為 $\text{A}^1_{a/2}\text{A}^2_{a/2}$ 。根據此實施例， A^1 為 Ti、Zr 或其組合；而 A^2 為 Mg、Ca、Sr、Zn、Ba 或其組合。更佳者， A^1 為 Ti， A^2 為 Mg，且 $0 < a \leq 0.4$ 。

在本發明之第二實施例中，本發明之鋰錳氧化物具有 $\text{LiMn}_{1-b}\text{Ni}_c\text{A}^0_d\text{A}^1_e\text{A}^2_f\text{O}_2$ 之化學式，其中 A^0 為 Cr、Co 或其組合； A^1 為 Ti、Zr 或其組合； A^2 為 Mg、Ca、Sr、Zn、Ba 或其組合； $b=c+d+e+f$ ； $0.1 \leq b \leq 0.5$ ； $0.1 \leq c \leq 0.3$ ； $0 \leq d \leq 0.4$ ； $0 \leq e \leq 0.2$ ； $0 \leq f \leq 0.2$ ，而該摻雜物組合 $[\text{Ni}, \text{A}^0, \text{A}^1, \text{A}^2]$ 之平均氧化態 N 為 $+2.8 \leq N \leq +3.2$ 。較佳者，在此實施例中， A^0 為 Cr， A^1 為 Ti， A^2 為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

五、發明說明(4)

Mg，而 N 為約 +3.0。

本發明亦包括鋰與鋰離子二次電池，其包括上述之鋰錳氧化物做為正極材料。此外，本發明包括所發明之具有式 $\text{Li}_{1-z}\text{Mn}_{1-x}[\text{A}]_x\text{O}_2$ 其中 $0 \leq z \leq 1$ 之去鋰形式的鋰錳氧化物。

本發明進一步包括製備具有式 $\text{LiMn}_{1-x}[\text{A}]_x\text{O}_2$ 之鋰錳氧化物的方法，其中 $0 < x \leq 0.5$ ，[A]為兩種或更多種摻雜物之組合，該摻雜物組合[A]之平均氧化態 N 為 $+2.8 \leq N \leq +3.2$ 。本發明之方法藉由首先將含鋰、錳與[A]之來源化合物以對應至式 $\text{LiMn}_{1-x}[\text{A}]_x\text{O}_2$ 化合物之量混合在一起而形成這些化合物，其中 $0 < x \leq 0.5$ ，[A]為兩種或更多種摻雜物之組合，該摻雜物組合[A]之平均氧化態 N 為 $+2.8 \leq N \leq +3.2$ 。然後使該來源化合物之混合物於大於 700°C 之溫度下燃燒(加熱)，較佳於 800°C 與 1000°C 間，以製得 $\text{LiMn}_{1-x}[\text{A}]_x\text{O}_2$ 化合物。

本發明這些與其他特色與優點在參考以下之詳細說明下，將使得熟習此技藝之人士更易了解，其中同時說明了本發明之較佳與變化實施例。

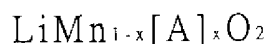
較佳實施例之詳細說明

在以下的詳細說明中，詳細說明較佳實施例以使本發明可實施。雖然本發明係參考這些特定較佳實施例加以說明，應了解本發明並不限於這些特定較佳實施例。相反地，本發明包括無數種變化、修飾與對等例，並可從參考以下的詳細說明而明顯得知。

五、發明說明(7)

本發明關於利用多重摻雜物以改善 LiMnO_2 在循環時之安定性。本發明化合物具有一實質上為單相層狀之結構，並可以包括一定量之單斜晶系扭曲。這些化合物的結構可由粉末 X 射線繞射或任何其他適合的方法測定。

本發明之化合物可以下式代表：



其中 $0 < x < 0.5$ ，[A]為兩種或更多種摻雜物之組合，該摻雜物組合[A]之平均氧化態 N 為 $+2.8 \leq N \leq +3.2$ 。較佳者，該平均氧化態 N 為約 +3.0。熟習此技藝之人士可輕易了解，該平均氧化態 N 係與所用摻雜物之莫耳量以及所用摻雜物之價數有關。例如，若摻雜物為 40% Ti^{4+} 與 60% Mg^{2+} ，以莫耳為基準，該摻雜物[A]之平均氧化態 N 將為 $(0.4)(+4) + (0.6)(+2) = +2.8$ 。

根據本發明，使鋰錳氧化物 $\text{LiMn}_{1-x}[\text{A}]_x\text{O}_2$ 中之錳含量大於 0.5，即 $0 < x < 0.5$ ，是很重要的。較佳者，該錳含量為 0.6 或更大，即 $0 < x \leq 0.4$ 。就本發明之化合物而言，大於 0.5 而較佳 0.6 或更大之錳含量產生具有良好安全特性之化合物。另外，因為錳相較於本發明所用之摻雜物而言相當便宜，使得可以較低的成本製得鋰錳氧化物。

如上所定義，於本發明之鋰錳氧化物中，摻雜物[A]用以置換錳，而非用以取代鋰離子。因此，在本發明化合物中之可逆電容量可最大化。用於本發明中

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (6)

之例示摻雜物可為本質上陽離子性之金屬或非金屬。這些摻雜物一般而言可為錳以外的元素，其具有不大於 2.05 之包林陰電性或 Mo。較佳者，這些摻雜物為 Li、Ni、Cr、Co、Al、Ti、Zr、Mg、Ca、Sr、Zn 與 Ba 中之兩者或更多者。

根據本發明，鋰錳氧化物中所用摻雜物中較佳至少有一為鈦或鋯。已發現鈦或鋯存在做為摻雜物可提供本發明鋰錳氧化物之更大的結構安定性。除了鈦、鋯或其組合之外，該鋰錳氧化物典型上包括一單價摻雜物(例如 Li)及/或一雙價摻雜物(例如 Mg、Ca、Sr、Zn 或 Ba)，以提供摻雜物[A]所欲之平均氧化態 N。

在本發明之一實施例中，該鋰錳氧化物可以 $\text{LiMn}_{1-a}\text{A}^1_{a/2}\text{A}^2_{a/2}\text{O}_2$ 說明，即 $x=a$ ，且 $[\text{A}]_x$ 以 $\text{A}^1_{a/2}\text{A}^2_{a/2}$ 取代。在此實施例中， A^1 較佳為 Ti、Zr 或其組合，更佳為 Ti。此外， A^2 較佳為 Mg、Ca、Sr、Zn、Ba 或其組合，更佳為 Mg。較佳亦使 $0 < a \leq 0.4$ 。

在本發明之第二實施例中，該鋰錳氧化物可具有 $\text{LiMn}_{1-b}\text{Ni}_c\text{A}^0_d\text{A}^1_e\text{A}^2_f\text{O}_2$ 之化學式，其中 A^0 為 Cr、Co 或其組合； A^1 為 Ti、Zr 或其組合； A^2 為 Mg、Ca、Sr、Zn、Ba 或其組合； $b=c+d+e+f$ ； $0.1 \leq b < 0.5$ ； $0.1 \leq c \leq 0.3$ ； $0 \leq d \leq 0.4$ ； $0 \leq e \leq 0.2$ ；且 $0 \leq f \leq 0.2$ 。較佳者， $0.1 \leq b \leq 0.4$ ； $0.1 \leq c \leq 0.3$ ； $0 \leq d < 0.4$ ； $0 \leq e \leq 0.2$ ；且 $0 \leq f \leq 0.2$ 。在此實施例中， A^0 較佳為 Cr， A^1 較佳為 Ti， A^2 較佳為 Mg。換言之，較佳之化學式為 $\text{LiMn}_{1-b}\text{Ni}_c\text{Cr}_d\text{Ti}_e\text{Mg}_f\text{O}_2$ 。

五、發明說明(7)

本發明之鋰錳氧化物可藉由將含化學計量數量之鋰、錳與[A]之來源化合物混合在一起，以得到所欲莫耳比之上述式 $\text{LiMn}_{1-x}[\text{A}]_x\text{O}_2$ 。該來源化合物(原料)可為純元素，但典型上為如氧化物或其鹽等含該元素之化合物。例如，該來源化合物典型上為水合或無水之氧化物、氫氧化物、碳酸鹽、硝酸鹽、硫酸鹽、氯化物或氟化物，但可為任何其他不會在所得鋰錳氧化物中造成元素缺陷的適合來源化合物。此外，用於鋰錳氧化物之元素可各自由不同的來源化合物供應，或元素中之至少二者可由相同的來源化合物供應。此外，該來源化合物可以任何所欲之順序混合。

本發明所用之特定來源化合物視多種因素而定，包括來源化合物之成本、可分散性、反應性以及副產物。尤其，在某些情形下以氧化物、氫氧化物與碳酸鹽為佳，因為它們不需要額外的設備以除去副產物，但是反應性較產生必須移除副產物之硝酸鹽、硫酸鹽、氯化物與氟化物為低。本發明之鋰錳氧化物舉例而言可利用 Li_2CO_3 、 LiOH 與 MnO_2 加以製備，以提供鋰與錳，以及使用各種來源化合物(如 TiO_2 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 NiO 、 $\text{Ni}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 與 $\text{Cr}(\text{OH})_3$)，以提供該摻雜物。

雖然該鋰錳氧化物較佳藉由固態反應製備，但單獨利用如溶膠-凝膠型反應等濕式化學方法，或與固態反應一起使原料反應亦屬有利。例如，包含錳與摻

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(8)

雜物[A]之來源化合物可以溶劑(如水)中之溶液形式製備，而錳與摻雜物[A]自溶液中沉澱出而成爲一緊密混合之化合物，如氫氧化物。然後可使混合後之化合物與一鋰來源化合物摻合。該反應混合物亦可藉由使來源化合物懸浮於其他來源化合物之溶液中，並使所得泥狀物噴霧乾燥而得到一緊密混合物之方式來製備。典型上，反應方法之選擇將視所用原料與所欲最終產物而變化。

一旦製得該混合物，其可反應形成本發明之經摻雜鋰錳氧化物。較佳者，使該混合物於大於 700°C ，較佳於 800°C 與 1000°C 間之溫度下加熱而反應一段充分的時間，以製得單相之該化合物。該混合物一般而言在一或多個加熱步驟中總共加熱約 4 至約 48 小時，而該等加熱步驟中至少其一於大於 700°C 之溫度下進行。該混合物可於一含氧氣氛中加熱，此時需要加入額外的氧以形成該化合物。較佳者，該混合物係於一惰性(如氬氣)氣氛中加熱。任何適合的裝置均可用以使該化合物加熱，其包括如旋轉煅燒器、靜相爐與隧式爐。然後利用緩慢的冷卻速率(如小於約 $5^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$)或快速的冷卻速率(如大於約 $8^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$)，使所得化合物冷卻至室溫。較佳者，於約 $8^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 與約 $140^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 間之速率下使所得化合物冷卻。

除了以上所討論之本發明 $\text{LiMn}_{1-x}[\text{A}]_x\text{O}_2$ 化合物之製造方法外，本發明之化合物可以離子交換方式製備

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

五、發明說明(9)

。尤其，可以上述方式利用如鈉或鉀等鹼金屬取代鋰而製備一種化合物，而所得化合物($\text{NaMn}_{1-x}[\text{A}]_x\text{O}_2$ 或 $\text{KMn}_{1-x}[\text{A}]_x\text{O}_2$)可以含 Li^+ 離子溶液中之鋰進行離子交換，以得到 $\text{LiMn}_{1-x}[\text{A}]_x\text{O}_2$ 。

本發明之化合物可於一鋰或鋰離子電池之電化學電池中用作一活性陰極材料。典型上，這些化合物與一含碳材料及一連結聚合物結合，以形成該電化學電池用之陰極。該鋰或鋰離子電池之負極可為鋰金屬或合金，或任何在相對於鋰金屬約 0.0V 與 0.7V 間之化學電位下可以可逆地鋰化或去鋰化之材料。負極材料之實例包括含 H、B、Si 與 Sn 之含碳材料；錫氧化物；錫矽氧化物；以及複合錫合金。在電池中，利用一電絕緣隔離物使該鋰或鋰離子電池之負極與正極材料分開。該電化學電池進一步包括電解質。該電解質可為非水溶液之液體、凝膠或固體，較佳包括一鋰鹽，如 LiPF_6 。

使用本發明鋰錳氧化物做為正極材料之電化學電池，可經組合用於可攜式電子器材中，如行動電話、攝錄像器材與膝上型電腦，以及用於大功率的應用中，如用於電動車與混合式電動車。

本發明進一步包括上述化合物之去鋰形式。尤其，本發明之鋰錳氧化物使得鋰離子於電池之充放電循環期間均快速擴散。在這些鋰錳氧化物之放電循環中，其中每一分子式單元之 $z \text{ Li}$ 以每一分子式單元電化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明（/〇）

學方式移除，該鋰錳氧化物具有化學式 $\text{Li}_{1-z}\text{Mn}_{1-x}[\text{A}]_x\text{O}_2$ ，其中 $0 \leq z \leq 1$ 。

應了解者為：當閱讀以上之發明說明時，熟習此技藝之人士可自其作改變或變化。這些改變或變化包括於如下所附申請專利範圍之精神與範圍中。

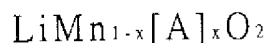
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

表
訂
線

四、中文發明摘要（發明之名稱：

多重摻雜的鋰錳氧化物及其製備方法

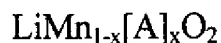
本發明包括下式之鋰錳氧化物：



其中 $0 < x < 0.5$ ，[A]為兩種或更多種摻雜物之組合，該摻雜物組合[A]之平均氧化態 N 為 $+2.8 \leq N \leq +3.2$ 。本發明亦包括鋰與鋰離子二次電池，其使用這些鋰錳氧化物做為正極材料。而且，本發明包括製備這些鋰錳氧化物的方法。

英文發明摘要（發明之名稱：Multiple Doped Lithium Manganese Oxide Compounds and Methods of preparing Same）

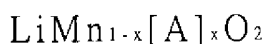
The present invention includes lithium manganese oxide compounds of the formula:



wherein $0 < x < 0.5$, [A] is a combination of two or more dopants, and the average oxidation state N of the dopant combination [A] is $+2.8 \leq N \leq +3.2$. The present invention also includes lithium and lithium-ion secondary batteries that use these lithium manganese oxide compounds as the positive electrode material. Moreover, the present invention includes methods of preparing these lithium manganese oxide compounds.

六、申請專利範圍

1.一種具有下式之化合物：



其中 $0 < x < 0.5$ ，[A]為兩種或更多種摻雜物之組合，該摻雜物組合[A]之平均氧化態 N 為 $+2.8 \leq N \leq +3.2$ 。

2.根據申請專利範圍第 1 項之化合物，其中 $0 < x \leq 0.4$ 。

3.根據申請專利範圍第 1 或 2 項之化合物，其中該摻雜物[A]中至少有一者為 Ti 或 Zr。

4.根據申請專利範圍第 1 或 2 項之化合物，其中 $x=a$ ；[A]_x 為 $A^1_{a/2}A^2_{a/2}$ ； A^1 為 Ti、Zr 或其組合；而 A^2 為 Mg、Ca、Sr、Zn、Ba 或其組合。

5.根據申請專利範圍第 4 項之化合物，其中 A^1 為 Ti。

6.根據申請專利範圍第 4 項之化合物，其中 A^2 為 Mg。

7.根據申請專利範圍第 1 項之化合物，其中 $\text{LiMn}_{1-x}[\text{A}]_x\text{O}_2$ 具有 $\text{LiMn}_{1-b}\text{Ni}_c\text{A}^0_d\text{A}^1_e\text{A}^2_f\text{O}_2$ 之化學式，其中 A^0 為 Cr、Co 或其組合； A^1 為 Ti、Zr 或其組合； A^2 為 Mg、Ca、Sr、Zn、Ba 或其組合； $b=c+d+e+f$ ； $0.1 \leq b < 0.5$ ； $0.1 \leq c \leq 0.3$ ； $0 \leq d \leq 0.4$ ； $0 \leq e \leq 0.2$ ；且 $0 \leq f \leq 0.2$ 。

8.根據申請專利範圍第 7 項之化合物，其中 $0.1 \leq b \leq 0.4$ 且 $0 \leq d < 0.4$ 。

9.根據申請專利範圍第 7 或 8 項之化合物，其中