(19)中華民國智慧財產局
(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201217271 A1
(43)公開日： 中華民國 101 (2012) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：100121837 (22)申請日： 中華民國 100 (2011) 年 06 月 22 日
(51)Int. Cl.： *C01G1/02 (2006.01)* *C01G45/00 (2006.01)*
C01G51/00 (2006.01) *C01G53/00 (2006.01)*
H01M4/505 (2010.01) *H01M4/525 (2010.01)*
(30)優先權：2010/06/25 歐洲專利局 10167350.7
(71)申請人：贏創德固賽有限責任公司 (德國) EVONIK DEGUSSA GMBH (DE)
德國
(72)發明人：卡圖席 史蒂芬 KATUSIC, STIPAN (DE) ；克瑞斯 彼得 KRESS, PETER (DE)
(74)代理人：林志剛
申請實體審查：有 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 17 頁

(54)名稱

製備含鋰混合氧化物之方法

PROCESS FOR PREPARING LITHIUM-CONTAINING MIXED OXIDES

(57)摘要

本發明關於一種製備含鋰混合氧化物粉末之方法，其中 a)將含有所需之化學計量比之至少一種鋰化合物及一或多種混合氧化物組分之至少一種金屬化合物的溶液物流利用霧化氣體予以霧化，而得到具有小於 100 微米之平均小滴尺寸的氣溶膠，b)利用由燃料氣體與空氣之混合物所獲得的火燄令該氣溶膠在一反應空間中反應，其中氧的總量係足以用於至少燃料氣體之完全反應及金屬化合物之完全反應，c)將該反應物流冷卻，及 d)隨後將固體產物從該反應物流中分離出來。

(19)中華民國智慧財產局
(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201217271 A1
(43)公開日： 中華民國 101 (2012) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：100121837 (22)申請日： 中華民國 100 (2011) 年 06 月 22 日
(51)Int. Cl.： *C01G1/02 (2006.01)* *C01G45/00 (2006.01)*
C01G51/00 (2006.01) *C01G53/00 (2006.01)*
H01M4/505 (2010.01) *H01M4/525 (2010.01)*
(30)優先權：2010/06/25 歐洲專利局 10167350.7
(71)申請人：贏創德固賽有限責任公司 (德國) EVONIK DEGUSSA GMBH (DE)
德國
(72)發明人：卡圖席 史蒂芬 KATUSIC, STIPAN (DE) ；克瑞斯 彼得 KRESS, PETER (DE)
(74)代理人：林志剛
申請實體審查：有 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 17 頁

(54)名稱

製備含鋰混合氧化物之方法

PROCESS FOR PREPARING LITHIUM-CONTAINING MIXED OXIDES

(57)摘要

本發明關於一種製備含鋰混合氧化物粉末之方法，其中 a)將含有所需之化學計量比之至少一種鋰化合物及一或多種混合氧化物組分之至少一種金屬化合物的溶液物流利用霧化氣體予以霧化，而得到具有小於 100 微米之平均小滴尺寸的氣溶膠，b)利用由燃料氣體與空氣之混合物所獲得的火燄令該氣溶膠在一反應空間中反應，其中氧的總量係足以用於至少燃料氣體之完全反應及金屬化合物之完全反應，c)將該反應物流冷卻，及 d)隨後將固體產物從該反應物流中分離出來。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種利用噴霧熱裂解法製備含鋰混合氧化物之方法。

【先前技術】

EP-A-814524揭示一種用於製備鋰-錳混合氧化物之噴霧熱裂解法，其中將溶解在水/醇混合物中的鋰鹽及錳鹽霧化，將所形成之氣溶膠在氧的存在下利用在400至900℃下之外部加熱而予熱裂解及隨後將所獲得的反應產物熱處理，以便獲得鋰-錳混合氧化物，其具有在1至5微米之範圍內的平均粒徑及在2至10平方公尺/公克之範圍內的比表面積。EP-A-824087揭示一種用於製備鋰-鎳混合氧化物或鋰鈷混合氧化物之類似方法。EP-A-876997另外揭示用於製備該等混合氧化物之化合物，諸如過氧化氫或硝酸，其在熱裂解期間供給氧。

在EP-A-814524、EP-A-824087及EP-A-876997中所揭示之方法的缺點爲形成壁沉積物之熱泳作用，該沉積物使引入之能量減少，這是在許多高溫方法中都觀察到的現象。

Taniguchi等人（Journal of Power Sources 109 (2002) 333-339）揭示一種用於製備具有$LiM_{1/6}Mn_{11/6}O_4$（M=Mn、Co、Al和Ni）之組成的鋰混合氧化物之噴霧熱裂解法，其中使用超聲波霧化器使硝酸鹽水溶液（0.45莫耳/公升）

霧化。溫度係由電加熱反應器提供。超聲波霧化器同樣被Ogihara等人（Transactions of the Materials Research Society of Japan 32 (2007) 717-720）用在製備$Li[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}]O_2$之噴霧熱裂解法中。

後者的以噴霧熱裂解法製備之混合氧化物作用亦由Kang等人說明（Ceramics International 33 (2007) 1093-1098）。其中使用鎳、鈷和錳之硝酸鹽或乙酸鹽的溶液且亦使用碳酸鋰。Kang等人（Journal of Power Sources 178 (2008) 387-392）述及以類似方法製備$LiNi_{0.8}Co_{0.15}Mn_{0.05}O_2$。

Pratsinis等人（Materials Chemistry and Physics 101 (2007) 372-378）說明一種用於製備$LiMn_2O_4$、$Li_4Ti_5O_{12}$及$LiFe_5O_8$之噴霧熱裂解法。其中使用第三丁醇鋰與乙醯基丙酮錳或2-乙基己酸錳，第三丁醇鋰與異丙醇鈦，及第三丁醇鋰與環烷酸鐵。Pratsinis等人在Journal of Power Sources 189 （2009） 149-154中說明一種類似方法，其中將乙醯基丙酮鋰及錳溶解在2-乙基己酸與乙腈之溶劑混合物中。

在期刊文獻中所揭示之噴霧熱裂解法的缺點爲彼等的低產出量，使得工業實施不合乎經濟。另外，該等配置不適合按比例增大此等方法至較高的產出量。因此本發明所處理之技術問題是提供一種不具有先前技藝中所述之噴霧熱裂解法缺點之方法。

【發明內容】

本發明提供一種用於製備含鋰混合氧化物粉末之方法，其中

a）將含有所需之化學計量比之至少一種鋰化合物及一或多種混合氧化物組分之至少一種金屬化合物的溶液物流利用霧化氣體予以霧化，而得到具有小於100微米之平均小滴尺寸的氣溶膠，

b）利用由燃料氣體與空氣之混合物所獲得的火燄令該氣溶膠在一反應空間中反應，其中氧的總量係足以用於至少燃料氣體之完全反應及金屬化合物之完全反應，

c）將該反應物流冷卻，及

d）隨後將固體產物從該反應物流中分離出來。

本發明的方法特別適合於製備具有0.05至100平方公尺/公克，較佳爲1至20平方公尺/公克之BET表面積的混合氧化物。BET表面積係依照DIN ISO 9277來測定。

在本發明特別佳的具體例中，可將從反應物流中分離之後的固體產物在500至1200℃，較佳爲800至1100℃，特別佳爲900至1050℃之溫度下熱處理2至36小時。

適合的燃料氣體可爲氫、甲烷、乙烷、丙烷、丁烷及其混合物。較佳爲使用氫。可將燃料氣體在一或多個點處引入火燄中。在本發明的方法中，氧量係經選擇使得其足以用於至少燃料氣體之完全反應及金屬化合物之完全反應。通常有利的是使用過量氧。此過量最好以存在之氧/燃

料氣體燃燒所需之氧的比例表示及以λ代表。λ較佳爲1.8至4.0。

在特別的具體例中，在溶液中的鋰化合物與金屬化合物之濃度總和爲至少10重量%，較佳爲10至20重量%，特別佳爲12至18重量%，在每一情況中係以金屬氧化物計算。

在更特別的具體例中，以公克溶液/標準立方公尺霧化氣體計之溶液物流質量/霧化氣體物流體積之比例爲至少500，較佳爲500至3000，特別佳爲600至1000。

在更特別的具體例中，金屬化合物、空氣、燃料氣體及霧化空氣之量係經選擇使得0.001≦公斤混合氧化物/標準立方公尺氣體≦0.05，較佳爲0.05≦公斤混合氧化物/標準立方公尺氣體≦0.02，其中該氣體代表空氣、燃料氣體與霧化空氣之物流體積總和。

在更佳的具體例中，氣溶膠使用高的平均出口速度至反應空間中，較佳爲至少50 ms^{-1}，特別佳爲100至300 ms^{-1}，及/或在反應空間中使用低的反應混合物平均速度，較佳爲0.1 ms^{-1}至10 ms^{-1}，特別佳爲1至5 ms^{-1}。

本發明的混合氧化物粉末爲具有鋰作爲一種組分及一或多種，較佳爲1至5種，特別佳爲2至4種另外的金屬作爲混合氧化物組分之混合氧化物粉末。

組分的比例不受任何限制。通常起始材料的比例係經選擇使得混合氧化物中的鋰比例爲1至20重量%，較佳爲3至6重量%。

所使用之起始材料較佳具有至少98重量%之純度，特別佳爲至少99重量%，而最特別佳爲至少99.5重量%。

本發明必要的是鋰化合物及金屬化合物係存在於溶液中。爲了達成溶解度及達到適合於溶液霧化的黏度，可將溶液加熱。原則上可使用所有可氧化的可溶性金屬化合物。彼等可爲無機金屬化合物，諸如硝酸鹽、氯化物、溴化物，或有機金屬化合物，諸如烷氧化物或羧酸鹽。較佳爲使用乙氧化物、正丙氧化物、異丙氧化物、正丁氧化物及/或第三丁氧化物作爲烷氧化物。可使用以乙酸、丙酸、丁酸、己酸、草酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、辛酸、2-己基己酸、戊酸、癸酸及/或月桂酸爲基礎之化合物作爲羧酸鹽。特別有利的是使用2-乙基己酸鹽或月桂酸鹽。溶液可含有一或多種無機金屬化合物、一或多種有機金屬化合物或無機與有機金屬化合物之混合物。

溶劑較佳地可選自由水、C_5-C_{20}-烷烴、C_1-C_{15}-烷羧酸及/或C_1-C_{15}-烷醇所組成之群組。特佳爲使用水或水與有機溶劑之混合物。

較佳爲使用醇，諸如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇或第三丁醇，二醇，諸如乙二醇、戊二醇、2-甲基-2,4-戊二醇；C_1-C_{12}-羧酸，諸如乙酸、丙酸、丁酸、己酸、草酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、辛酸、2-乙基己酸、戊酸、癸酸、月桂酸作爲有機溶劑或作爲有機溶劑混合物之成分。亦可使用苯、甲苯、石油腦及/或石油精。

較佳爲使用硝酸鋰及/或一或多種羧酸鋰（諸如乙酸鋰或乙基己酸鋰）作爲鋰化合物。

作爲另外的金屬化合物，較佳爲選自由下列組成之群組的金屬的化合物：Ag、Al、B、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Ga、Ge、In、Mg、Mn、Mo、Nb、Ni、Pd、Rh、Ru、Sc、Sn、Ti、V、Y及Zn之化合物所組成群組。特佳爲使用含有Co、Cr、Fe、Mn、Ni、Sn、Ti、V及Y之金屬化合物。特別有利的是使用Ni及Co的一或多種金屬化合物，或Ni、Co及Mn的一或多種金屬化合物。

以本發明的方法所製備之混合氧化物粉末特別適合用作二次電池之成分。

【實施方式】

分析：

d_{50}係由體積-平均尺寸分布之累積分布曲線所得。此係以雷射光散射法的慣用方式測定。就本發明的目的而言，使用來自Cilas之Cilas 1064儀器於此目的。d_{50}爲50%之混合氧化物粒子A係在指定之尺寸範圍內的值。d_{90}爲90%之混合氧化物粒子A係在指定之尺寸範圍內的值。d_{99}爲99%之混合氧化物粒子A係在指定之尺寸範圍內的值。

所使用之溶液：在各例子中生產用於實例1至6之含有表1中所指明之鹽的溶液，以水或2-乙基己酸（2-HEA）作爲溶劑。

氣溶膠係利用霧化空氣及噴嘴而從溶液製得且霧化至

一反應空間中。氫與空氣的H_2/O_2火燄在此燃燒且使氣溶膠在此反應。在冷卻之後，將混合氧化物粉末在濾器上從氣體材料中分離且在爐中經一段特定的期間熱處理。表1記述用於製備混合氧化物粉末的所有相關參數及亦記述所獲得的粉末之重要的材料性質。

本發明的方法得到高產出量且可按比例增大而沒有問題。所獲得的產物顯現高純度且可任意改變混合氧化物的組成。若必要時，可製備具有可調整之粒子尺寸分布（雙峰或三峰）的混合氧化物。此等產物可具有好的燒結性質。

表 1：起始材料及反應參數；粉末的材料性質

實例		1	2	3	4	5	6
乙酸鋰	重量%	1.08	1.15	1.21	-	-	-
辛酸鋰	重量%	-	-	-	4.68	17.82	20.10
乙酸鎳(II)	重量%	3.03	-	-	-	-	-
硝酸鎳(II)	重量%	-	3.20	4.02	-	-	-
辛酸鎳(II)	重量%	-	-	-	6.94	-	-
乙酸錳(II)	重量%	2.84	-	-	-	-	-
硝酸錳(II)	重量%	-	2.99	2.89	-	-	-
辛酸錳(II)	重量%	-	-	-	6.47	-	-
乙酸鈷(II)	重量%	3.04	-	-	-	-	-
硝酸鈷(II)	重量%	-	3.21	2.17	-	-	-
辛酸鈷(II)	重量%	-	-	-	7.75	40.98	-
第三丁醇鈦	重量%	-	-	-	-	-	53.48
溶劑		H_2O	H_2O	H_2O	2-EHA	2-EHA	2-EHA
Σ MeX[1)]	重量%	14.47	15.18	14.91	10.71	11.63	14.90
m'_{solv}[2)]	公克/小時	2500	2000	1800	2000	1200	1200
$m'_{at.\ air}$[3)]	標準立方公尺/小時	1.0	2.5	2.5	2.0	4.0[13)]	3.5[13)]
$m'_{solv}/m'_{at.\ air}$	公克/標準立方公尺	2500	800	720	1000	300	343
v_1[4)]	m/s	88.4	221.0	221.0	176.8	353.6	309.4
d_{90}[5)]	微米	87	92	93	96	68	71
氫氣	標準立方公尺/小時	4.6	5.5	5.5	8	5	5.5
Air	標準立方公尺/小時	26	25	25	28	30	21
產出量[6)]	公斤/標準立方公尺	0.0114	0.0092	0.0081	0.0056	0.0040	0.0067
λ		2.37	1.87	1.87	1.47	2.52	1.41
v_2[7)]	m/s	2.44	2.44	2.42	2.46	2.44	2.44
t_2[8)]	s	1.23	1.23	1.24	1.22	1.23	1.23
T_{FI1}[9)]/T_{FI2}[10)]	°C	826/571	874/602	896/632	1005/751	863/906	881/953
$T_{煅}$	°C	1050	925	950	1020	-	-
$t_{熱處理}$	h	20	4	4	12	-	-
比例							
Li	重量%	3.75	3.92	4.25	5.84	10.54	11.01
Ni		33.09	33.16	42.97	31.35	-	-
Mn		29.71	29.62	29.62	27.68	-	-
Co		33.44	33.30	23.16	35.13	89.46	-
Ti		-	-	-	-	-	88.99
BET表面積[11)]	m^2/g	8.0/0.1	5.3/0.1	8.0/0.1	16/0.7	15/-	13/-
粒子尺寸分布[12)]		三峰	雙峰	三峰			
Max_1/比例	微米/%	0.7/22.7	1.9/48.8	0.8/23.0	n.d.	n.d.	n.d.
Max_2/比例		1.8/30.0	8.0/51.2	1.9/30.8			
Max_3/比例		7.0/47.3	-/-	7.5/46.2			

1)以氧化物計; 2)溶液物流質量; 3)霧化空氣物流體積; 4)v_1=氣溶膠進入反應空間之平均出口速度; 5)氣溶膠3產生時之小滴的d_{90}; 6)混合氧化物公斤/氣體標準立方公尺; 7)v_2=在反應器中的平均速度; 8)t_2=在反應器中的平均滯留時間; 9)T_{FI1}=從燃燒器嘴起50公分之火燄溫度; 10)T_{FI2}=從燃燒器嘴起200公分之火燄溫度; 11)在熱處理之前/後的各例子中; 12)在熱處理之前; 13)以N_2代替空氣。

201217271

863902

發明專利說明書

（本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※申請案號：100121837

※申請日：100 年 06 月 22 日　　※IPC 分類：C01G 1/02 (2006.01)
C01G 45/00 (2006.01)
C01G 51/00 (2006.01)
C01G 53/00 (2006.01)
H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)

一、發明名稱：（中文／英文）

製備含鋰混合氧化物之方法

Process for preparing lithium-containing mixed oxides

二、中文發明摘要：

本發明關於一種製備含鋰混合氧化物粉末之方法，其中

a)將含有所需之化學計量比之至少一種鋰化合物及一或多種混合氧化物組分之至少一種金屬化合物的溶液物流利用霧化氣體予以霧化，而得到具有小於100微米之平均小滴尺寸的氣溶膠，

b)利用由燃料氣體與空氣之混合物所獲得的火燄令該氣溶膠在一反應空間中反應，其中氧的總量係足以用於至少燃料氣體之完全反應及金屬化合物之完全反應，

c)將該反應物流冷卻，及

d)隨後將固體產物從該反應物流中分離出來。

三、英文發明摘要：

Process for preparing a lithium-containing mixed oxide powder, wherein

a) a stream of a solution containing at least one lithium compound and at least one metal compound of one or more mixed oxide components in the required stoichiometric ratio is atomized by means of an atomizer gas to give an aerosol having an average droplet size of less than 100 μm,

b) the aerosol is reacted in a reaction space by means of a flame obtained from a mixture of fuel gas and air, with the total amount of oxygen being sufficient for at least complete reaction of the fuel gas and of the metal compounds,

c) the reaction stream is cooled and

d) the solid product is subsequently separated off from the reaction stream.

七、申請專利範圍：

1.一種製備含鋰混合氧化物粉末之方法，其特徵在於

a）將含有所需之化學計量比之至少一種鋰化合物及一或多種混合氧化物組分之至少一種金屬化合物的溶液物流利用霧化氣體予以霧化，而得到具有小於100微米之平均小滴尺寸的氣溶膠，

b）利用由燃料氣體與空氣之混合物所獲得的火燄令該氣溶膠在一反應空間中反應，其中氧的總量係足以用於至少燃料氣體之完全反應及金屬化合物之完全反應，

c）將該反應物流冷卻，及

d）隨後將固體產物從該反應物流中分離出來。

2.根據申請專利範圍第1項之方法，其中將從反應物流中分離之後的該固體產物在500至1200℃之溫度下熱處理2至36小時。

3.根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中將該燃料氣體在多個點處引入該火燄中。

4.根據申請專利範圍第1項之方法，其中定義爲存在於從所使用之空氣中的氧/燃料氣體燃燒所需之氧的比例λ爲1.8至4.0。

5.根據申請專利範圍第1項之方法，其中在溶液中的該鋰化合物與該金屬化合物之濃度總和爲至少10重量%。

6.根據申請專利範圍第1項之方法，其中以公克溶液/標準立方公尺霧化氣體計之溶液物流質量/霧化氣體物流

體積之比例爲至少500。

7.根據申請專利範圍第1項之方法，其中該金屬化合物、空氣、燃料氣體及霧化空氣之量係經選擇使得0.001≦公斤混合氧化物/標準立方公尺氣體≦0.05，其中該氣體代表空氣、燃料氣體與霧化空氣之物流體積總和。

8.根據申請專利範圍第1項之方法，其中該氣溶膠進入反應空間之平均出口速度爲至少50 ms^{-1}及在該反應空間中的反應混合物之平均速度爲0.1 ms^{-1}至10 ms^{-1}。

9.根據申請專利範圍第1項之方法，其中使用無機及/或有機金屬化合物。

10.根據申請專利範圍第1項之方法，其中該溶劑係選自由水、C_5-C_{20}-烷烴、C_1-C_{15}-烷羧酸及C_1-C_{15}-烷醇所組成之群組。

11.根據申請專利範圍第1項之方法，其中使用硝酸鋰或羧酸鋰作爲鋰化合物。

12.根據申請專利範圍第1項之方法，其中使用一或多種選自由Ag、Al、B、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Ga、Ge、In、Mg、Mn、Mo、Nb、Ni、Pd、Rh、Ru、Sc、Sn、Ti、V、Y及Zn之化合物所組成之群組的金屬化合物。

13.根據申請專利範圍第1項之方法，其中使用Ni及Co各別的一或多種化合物作爲金屬化合物。

14.根據申請專利範圍第1項之方法，其中使用Ni、Co及Mn各別的一或多種化合物作爲金屬化合物。

15.一種藉由根據申請專利範圍第1至14項中任一項

之方法所製備之混合氧化物的用途，其係用作二次電池之成分。

四、指定代表圖：

（一）本案指定代表圖為：無

（二）本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無