

申請日期	91.10.18
案 號	91124135
類 別	H01M10/36

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

563266

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	用於鋰離子電池之正極的改質鋰鈷氧化物，其製備方法及鋰離子電池
	英 文	Modified Lithium Cobalt Oxide for Lithium Ion Battery as Cathode, Preparation Thereof, and Lithium Ion Battery
二、發明 人	姓 名	李日琪 Dzu-Chi Lee 林俊仁 Jiunn-Ren Lin 許哲源 Jer-Yuan Shiu
	國 籍	中華民國 (R.O.C.)
	住、居所	新竹縣竹東鎮中興路4段195號64館 新竹縣竹東鎮中興路4段195號64館 新竹縣竹東鎮中興路4段195號64館
三、申請人	姓 名 (名稱)	財團法人工業技術研究院 (Industrial Technology Research Institute)
	國 籍	中華民國 (R.O.C.)
	住、居所 (事務所)	新竹縣竹東鎮中興路四段195號
	代 表 人 姓 名	翁政義 (Cheng-I WENG)

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：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☒無主張優先權
(本案在提出中華民國專利申請前尚未提出國外專利申請案)

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(1)

發明領域

本發明係關於一種具有層狀岩鹽型(α -NaFeO₂型)結構的鋰鈷氧化物(LiCoO₂)；尤其有關一種改質鋰鈷氧化物，當其被用作為鋰離子電池的正極時，該鋰離子電池具有約 4.4V 的充電電位。

發明背景

由於可充電鋰離子電池的優異能量密度，它們目前已經廣泛用於可攜式電子設備例如移動式電話及筆記型電腦的可充電能源。

目前的鋰離子電池大都使用具有層狀岩鹽型(α -NaFeO₂型)結構的 LiCoO₂作為正極，一碳材料例如石墨作為負極，及含有 Li 鹽的一有機物溶液作為電解質。該 LiCoO₂一般係通過於 700-900℃ 煅燒一含有鈷氧化物及碳酸鋰的混合物而製備。使用此 α -NaFeO₂型結構的 LiCoO₂作為正極的鋰離子電池其充電電位約 3.8 至 4V。如果該煅燒溫度係在約 400℃ 左右，則所製得的鋰離子電池的充電電位會降至約 3.5V。由於高的煅燒溫度會導致 LiCoO₂產率下降，而低的煅燒溫度又不利於所製得的鋰離子電池的充電電位，因此遂有研究者提出一種水熱氧化法(hydrothermal oxidation)於較低的溫度下約 160-300℃ 來製備層狀岩鹽型 LiCoO₂，例如美國專利第 6,399,041 B1 號。然而，此水熱氧化法的製備較為複雜。所以，在業界中存在著一種需要即是一種可提高以層狀炭鹽型 LiCoO₂作為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (2)

正極的鋰離子電池的充電電位的技術。該技術不僅可以使製備 LiCoO_2 之煅燒的溫度降低；也可使目前使用 LiCoO_2 作為正極的鋰離子電池具有更高的充電電位，於是延長電池的使用時間。

發明概要

本發明的一主要目的在於提出一種改質鋰鈷氧化物，當其被用作為鋰離子電池的正極時，可提高鋰離子電池的充電電位，例如 4.4V。

本發明的另一目的在於提出一種改質 LiCoO_2 的製備方法。

本發明的又一目的在於提出一種鋰離子電池其具有改善的充電電位，例如 4.4V。

為了達成上述發明目的，依照本發明所完成的改質鋰鈷氧化物包含：鋰鈷氧化物顆粒及附著於該顆粒的表面的 MO_x ，其中 M 為 Zr，Ti，B，Al 或 Ga；及當 M 為 Zr 或 Ti 時， $x=2$ ，而當 M 為 B，Al 或 Ga 時， $x=3/2$ 。

本發明提出一種鋰離子電池，包含一正極，該正極包含本發明的改質鋰鈷氧化物。

本發明亦提出一種改質鋰鈷氧化物的製備方法，包含將鋰鈷氧化物顆粒浸漬於一含有 Zr，Ti，B，Al 或 Ga 離子的水溶液中；及煅燒所獲得的被浸漬過的鋰鈷氧化物顆粒。

較佳的，該改質鋰鈷氧化物包含 0.5-15 重量 % 的 MO_x 。若 MO_x 的含量小於 0.5 重量 %，該改質鋰鈷氧化物相較於

(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)

鋰鈷氧化物沒有產生實質上的改質效果。若 MO_x 的含量大於 15 重量 % 則可能不利於改質鋰鈷氧化物作為鋰離子電池的正極的表現。

較佳的，該 MO_x 為 ZrO_2 或 B_2O_3 。

於本發明的製備方法中，較佳的，該鋰鈷氧化物顆粒被浸漬於 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液或硼酸水溶液。

較佳的，於本發明的製備方法中該被浸漬過的鋰鈷氧化物顆粒，先於一昇高溫度下被乾燥，再於 $400\text{-}800^\circ\text{C}$ 煅燒 1-5 小時，更佳的於約 600°C 煅燒 3 小時。

圖示之簡單說明

圖 1 為鋰鈷氧化物顆粒的掃描電子顯微鏡 (SEM) 的照片。

圖 2 為鋰鈷氧化物的能量散佈光譜 (EDS)。

圖 3 為本發明的改質鋰鈷氧化物顆粒的掃描電子顯微鏡 (SEM) 的照片。

圖 4 為本發明的改質鋰鈷氧化物的能量散佈光譜 (EDS)。

圖 5 為電池放電比電容量 (discharge specific capacity) 對充放電循環次數的作圖，其中 a) 使用附著有 B_2O_3 的 LiCoO_2 作為鋰離子電池的正極；b) 使用附著有 ZrO_2 的 LiCoO_2 作為鋰離子電池的正極；c) 使用一 LiCoO_2 商品作為鋰離子電池的正極。

五、發明說明 (4)

較佳具體實施例之詳細說明

本發明以化學改質技術合成 $\text{LiCoO}_2\text{-MO}_x$ ，其中 M 及 X 的定義同上。 LiCoO_2 的製備方法已為業界所習知，一典型的製備方法包括混合固態的工業級碳酸鋰 (Li_2CO_3) 及四氧化三鈷 (Co_3O_4) 顆粒，及在 $600\sim 900^\circ\text{C}$ 煅燒該混合物 5~25 小時，較佳的在 800°C 煅燒 10 小時，形成純相 LiCoO_2 主體化合物。本發明進一步以水溶性先驅物 (例如硝酸銨或硼酸) 的水溶液浸漬 LiCoO_2 ，再於 $400\sim 800^\circ\text{C}$ 煅燒 1~5 小時，使水溶性先驅物中的 M 金屬離子經高溫氧化後，形成附著在 LiCoO_2 表面的 MO_x 氧化物，亦即形成 $\text{LiCoO}_2\text{-MO}_x$ 。水溶性先驅物的一合適用量為使 $\text{LiCoO}_2\text{-MO}_x$ 含有 0.5~15 重量 % 的 MO_x 。

實施例 1： $\text{LiCoO}_2\text{-ZrO}_2$

將具有 90% 粒徑小於 17 微米的粒徑分佈的 LiCoO_2 顆粒 1.9 克浸漬於含有 0.1 克 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (分子量 231.23, ALDRICH, 美國, 代號 34646-2) 的水溶液 20 毫升中，在 110°C 乾燥所形成的混合物，再將所獲得的乾燥混合物於 600°C 煅燒 3 小時。煅燒後的產物於研磨後即可作為鋰離子電池的正極材料。

圖 1 所示為未經修飾前的 LiCoO_2 顆粒的 SEM 照片，而圖 2 則為其 EDS 光譜。從圖 1 可看出 LiCoO_2 顆粒的表面相當平滑，而圖 2 則顯示氧及 Co 的峰。

修飾過的 LiCoO_2 的 SEM 照片被示於圖 3，從其中可以

五、發明說明 (5)

看出 LiCoO_2 顆粒的表面附著有物質。圖 4 為該修飾過的 LiCoO_2 的 EDS 光譜，其中除了氧及 Co 的峰外，亦顯示出 Zr 的峰。

實施例 2： $\text{LiCoO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$

除了以 0.1 克的硼酸(H_3BO_3 ，分子量 61.83)粉末 (ALDRICH，美國，代號 23646-2)取代 0.1 克的 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_{2.5}\text{H}_2\text{O}$ 外，重覆實施例 1 的步驟。

使用實施例 1-2 及商品 LiCoO_2 (Nippon chemical Industrial Co., 日本，代號 CELLSEED C)，製作正極，以鋰金屬作為負極，及以 EC (碳酸亞乙酯(Ethylene-carbonate)) 及 DEC (碳酸二乙酯(Diethyl-carbonate))混合溶劑的 1 M LiPF_6 溶液作為電解質，組裝 2030-Type 鈕扣半電池。於 0.2C 的充放電速率(電流密度 28 mA/g)條件下測試。當以商品 LiCoO_2 材料作為正極的電池以高電位充放電時(3~4.4V)，雖然較低電位充放電(3~4.2V)可增加電池使用時間約 20%，但經長循環測試時卻發現如圖 5(c)之現象，亦即至約 70 次循環時，放電比電容量大幅衰退。以本發明的改質 $\text{LiCoO}_2\text{-MO}_x$ 作為正極的電池，在相同測試條件時，結果如圖 5 之(a)及(b)所示，在 100 次循環測試後，M 為 B 時，可保持 90%以上之初始放電比電容量，M 為 Zr 時則維持 81% 之初始放電比電容量。

四、中文發明摘要（發明之名稱： 用於鋰離子電池之正極的改質鋰鈷氧化物，其製備方法及鋰離子電池)

一種改質鋰鈷氧化物，當其被用作為鋰離子電池的正極時，可提高鋰離子電池的充電電位至 4.4V。該改質鋰鈷氧化物包括鋰鈷氧化物顆粒及附著於該顆粒的表面上的 ZrO_2 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 或 Ga_2O_3 。該改質鋰鈷氧化物係通過將鋰鈷氧化物顆粒浸漬於一含有 Zr、Ti、B、Al 或 Ga 的離子的水溶液，及煅燒該被浸漬的鋰鈷氧化物顆粒而製備。

英文發明摘要（發明之名稱： Modified Lithium Cobalt Oxide for Lithium Ion Battery as Cathode, Preparation Thereof, and Lithium Ion Battery)

A modified lithium cobalt oxide is useful as a cathode of a lithium ion battery for increasing a charge voltage to 4.4 V. The modified lithium cobalt oxide includes a lithium cobalt oxide particle and an oxide of ZrO_2 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 or Ga_2O_3 deposited on a surface of the particle. The modified lithium cobalt oxide is prepared by impregnating the lithium cobalt oxide particle in an aqueous solution containing ions of Zr, Ti, B, Al or Ga, and calcining the impregnated particle.

六、申請專利範圍

1. 一種改質鋰鈷氧化物，包含：鋰鈷氧化物顆粒及附著於該顆粒的表面的 MO_x ，其中 M 為 Zr，Ti，B，Al 或 Ga；及當 M 為 Zr 或 Ti 時， $x=2$ ，而當 M 為 B，Al 或 Ga 時， $x=3/2$ 。

2. 如申請專利範圍第 1 項的改質鋰鈷氧化物，其包含 0.5-15 重量 % 的 MO_x 。

3. 如申請專利範圍第 2 項的改質鋰鈷氧化物，其中該 MO_x 為 ZrO_2 或 B_2O_3 。

4. 一種鋰離子電池，包含一正極，該正極包含改質鋰鈷氧化物，該改質鋰鈷氧化物包含：鋰鈷氧化物顆粒及附著於該顆粒的表面的 MO_x ，其中 M 為 Zr，Ti，B，Al 或 Ga；及當 M 為 Zr 或 Ti 時， $x=2$ ，而當 M 為 B，Al 或 Ga 時， $x=3/2$ 。

5. 如申請專利範圍第 4 項的鋰離子電池，其中該改質鋰鈷氧化物包含 0.5-15 重量 % 的 MO_x 。

6. 如申請專利範圍第 5 項的鋰離子電池，其中該 MO_x 為 ZrO_2 或 B_2O_3 。

7. 一種改質鋰鈷氧化物的製備方法，該改質鋰鈷氧化

六、申請專利範圍

物包含鋰鈷氧化物顆粒及附著於該顆粒的表面的 MO_x ，其中 M 為 Zr, Ti, B, Al 或 Ga；及當 M 為 Zr 或 Ti 時， $x=2$ ，而當 M 為 B, Al 或 Ga 時， $x=3/2$ ，該方法包含將鋰鈷氧化物顆粒浸漬於一含有 Zr, Ti, B, Al 或 Ga 離子的水溶液中；及煅燒所獲得的被浸漬過的鋰鈷氧化物顆粒，於是形成該改質鋰鈷氧化物。

8. 如申請專利範圍第 7 項的製備方法，其中該鋰鈷氧化物顆粒被浸漬於 $ZrO(NO_3)_2$ 水溶液或硼酸水溶液。

9. 如申請專利範圍第 7 項的製備方法，其中該被浸漬過的鋰鈷氧化物顆粒於該煅燒之前先於一昇高溫度下被乾燥，及該煅燒係於 $400-800^\circ\text{C}$ 進行 1-5 小時。

10. 如申請專利範圍第 9 項的製備方法，其中該煅燒係於 600°C 進行 3 小時。

11. 如申請專利範圍第 7 項的製備方法，其中該改質鋰鈷氧化物包含 0.5-15 重量%的 MO_x 。

12. 如申請專利範圍第 11 項的製備方法，其中該 MO_x 為 ZrO_2 或 B_2O_3 。

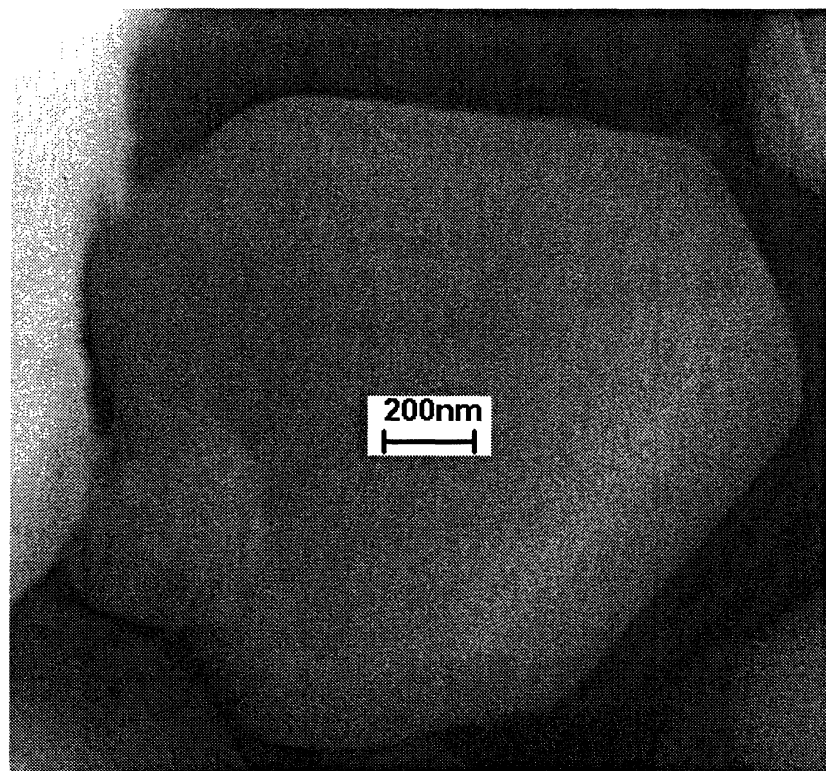


圖 1

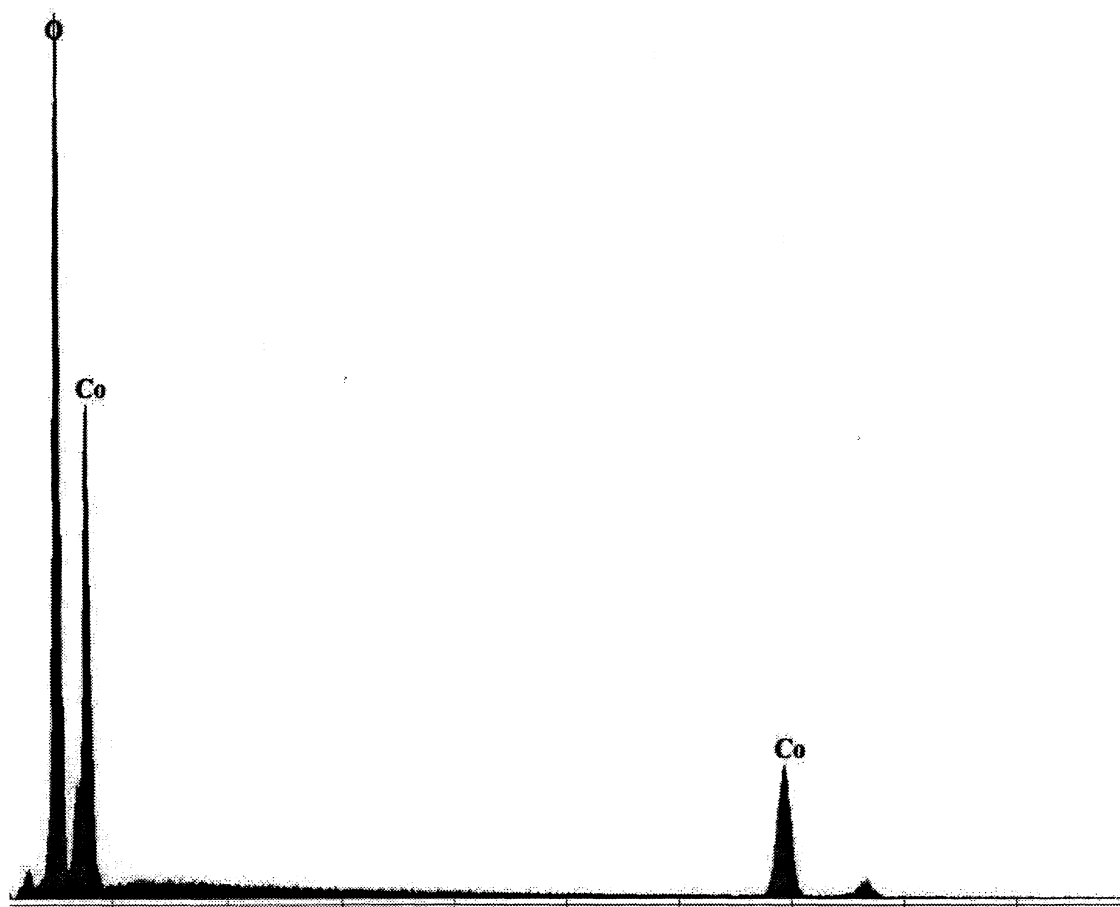


圖 2

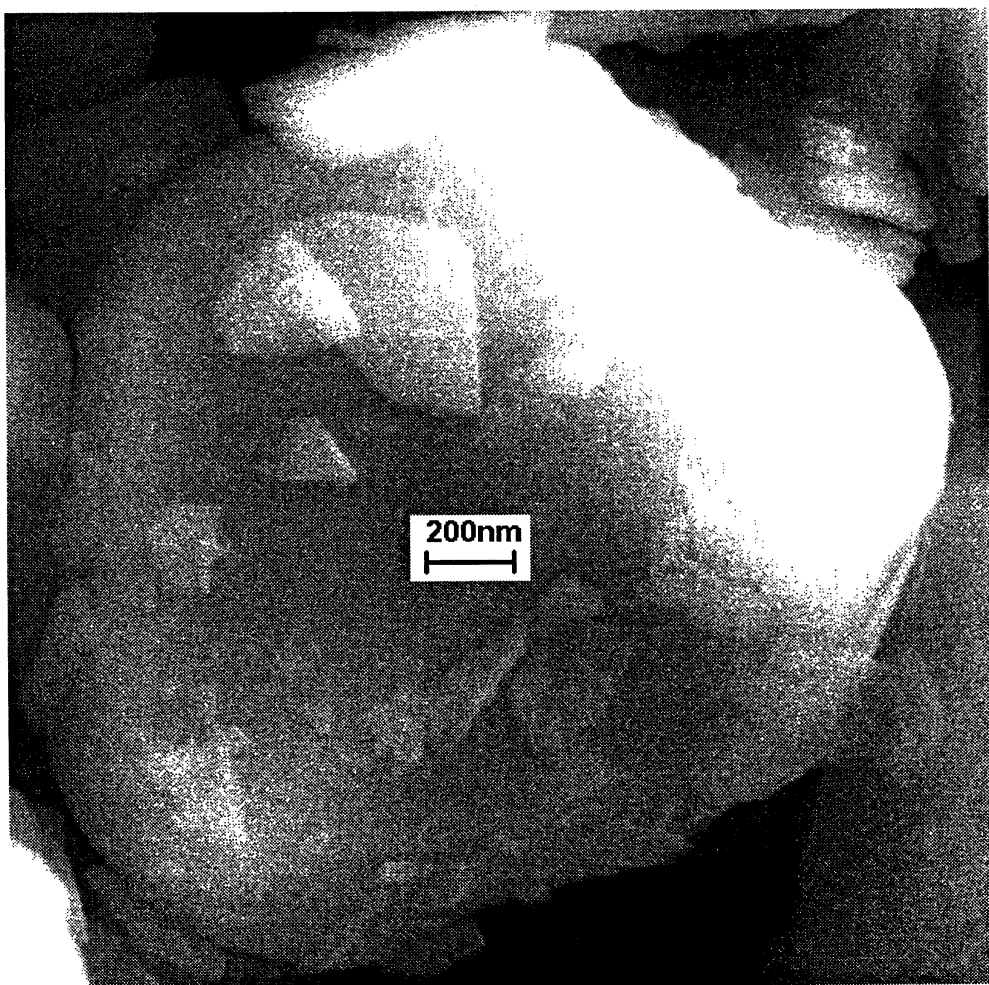


圖 3

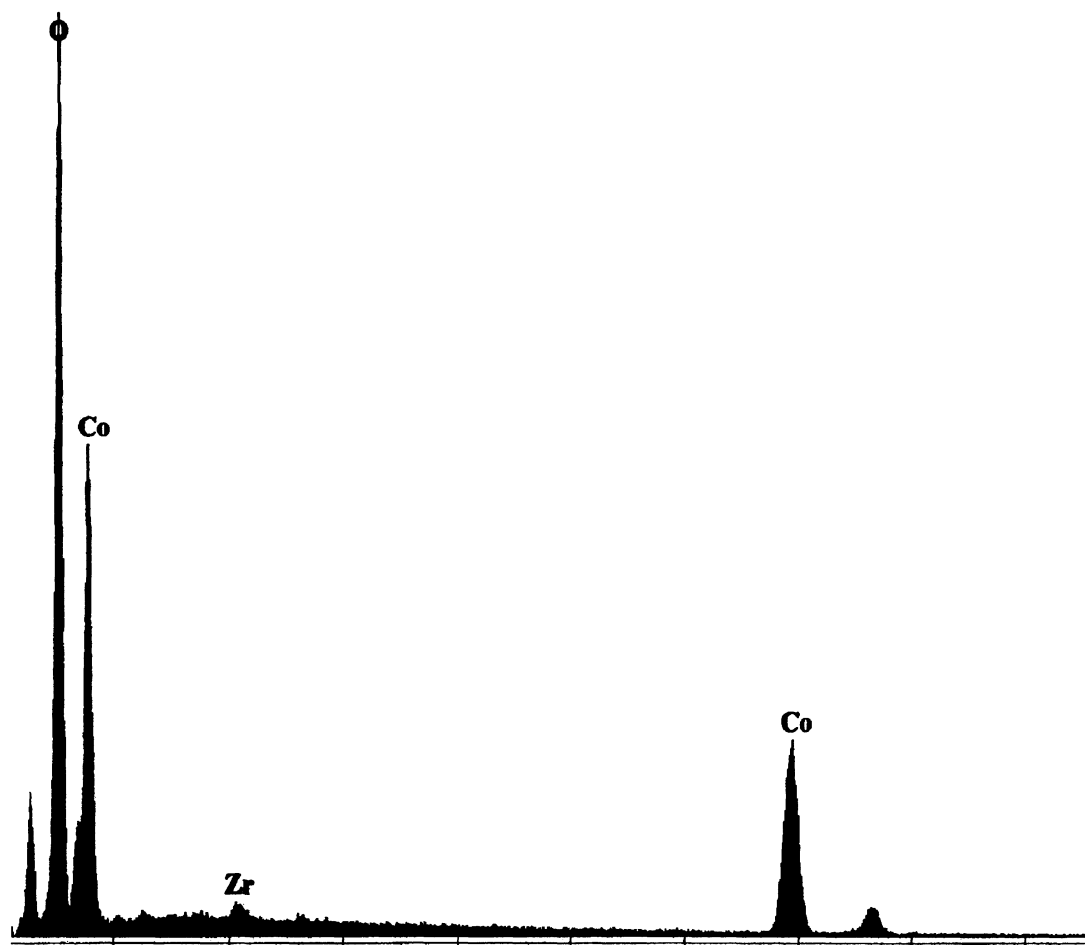
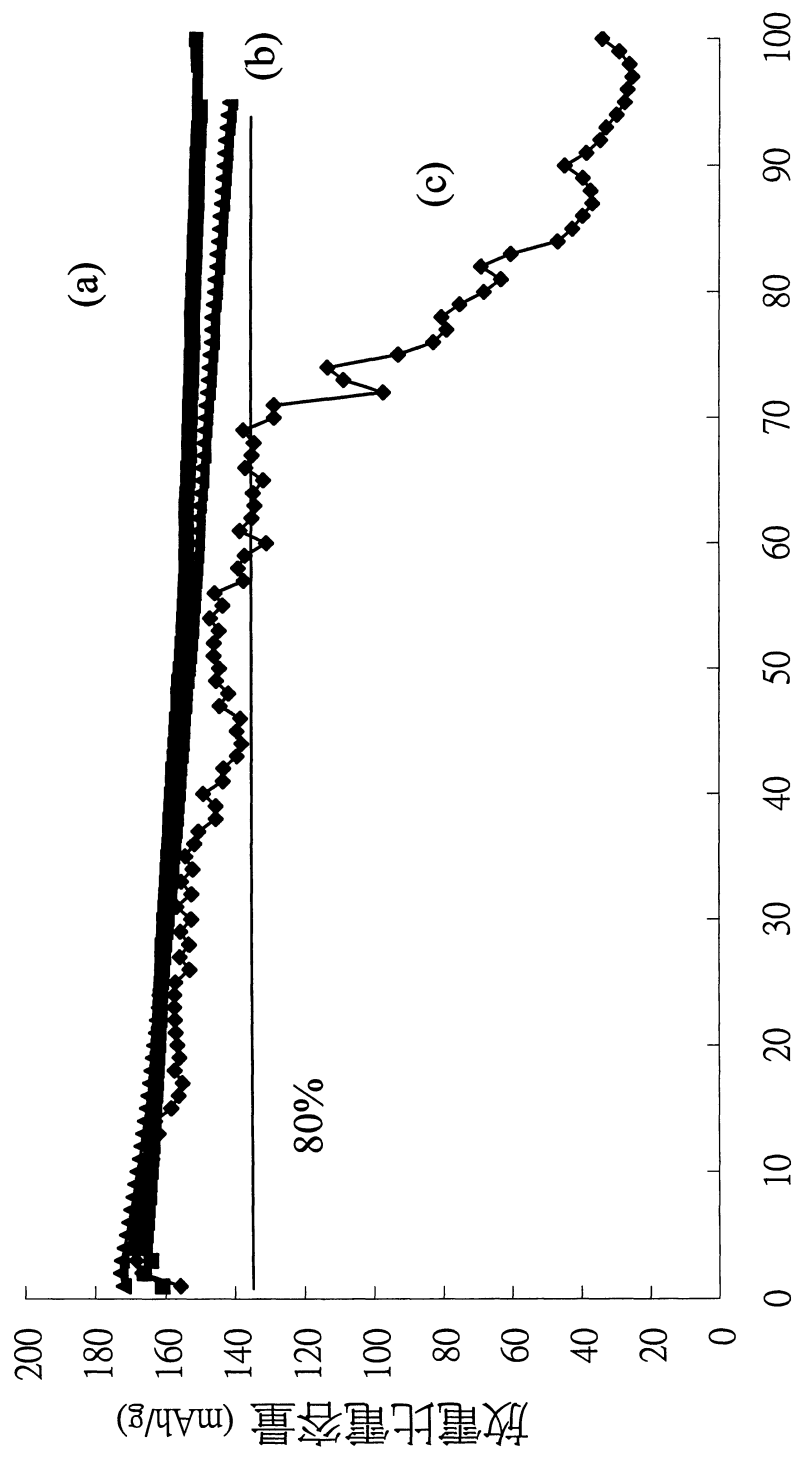


圖 4



循環數

圖 5