



(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 201112477 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：099117601

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 06 月 01 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/131 (2010.01)*

H01M4/1391 (2010.01)

C01G51/00 (2006.01)

(30)優先權：2009/06/05 歐洲專利局

09007465.9

(71)申請人：烏明克公司 (比利時) UMICORE (BE)

比利時

(72)發明人：艾倫吾 羅伯特 ELLENWOOD, ROBERT (CA) ; 保羅森 詹斯 PAULSEN, JENS
MARTIN (DE) ; 李在鈴 LEE, JAERYOUNG (KR)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：11 共 44 頁

(54)名稱

用於穩定之鋰陰極材料之經奈米粒子摻雜的前驅物

NANOPARTICLE DOPED PRECURSORS FOR STABLE LITHIUM CATHODE MATERIAL

(57)摘要

經鈦摻雜之鋰鈷氧化物粉末的前驅物化合物係由一或多種具有 d50 大於 15 微米之二級粒子尺寸的非燒結黏聚的氧化鈷、氫氧化鈷及氧一氫氧化鈷粉末組成；該黏聚之氧化鈷、氫氧化鈷及氧一氫氧化鈷粉末包含均勻分布在該黏聚之粉末內的奈米粒子型 TiO_2 ，而 Ti 含量在 0.1 及 0.25 莫耳%之間。

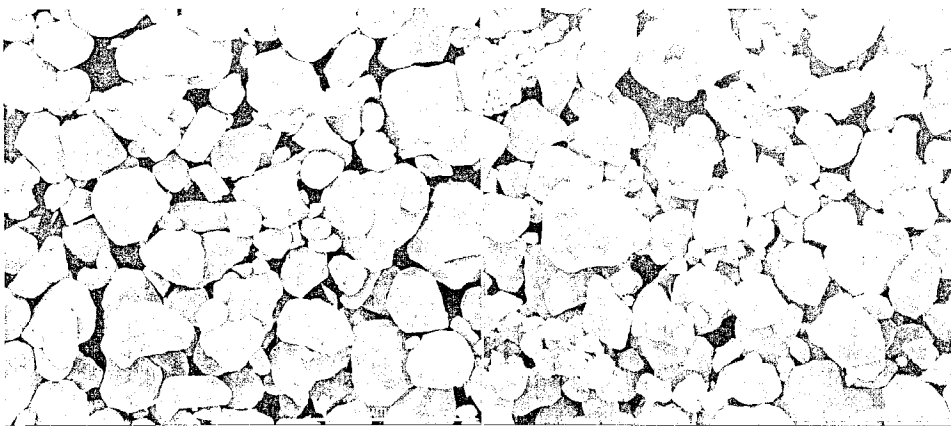


圖1a

圖1b



(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 201112477 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：099117601

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 06 月 01 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/131 (2010.01)*

H01M4/1391 (2010.01)

C01G51/00 (2006.01)

(30)優先權：2009/06/05

歐洲專利局

09007465.9

(71)申請人：烏明克公司 (比利時) UMICORE (BE)

比利時

(72)發明人：艾倫吾 羅伯特 ELLENWOOD, ROBERT (CA) ; 保羅森 詹斯 PAULSEN, JENS
MARTIN (DE) ; 李在鈴 LEE, JAERYOUNG (KR)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：11 共 44 頁

(54)名稱

用於穩定之鋰陰極材料之經奈米粒子摻雜的前驅物

NANOPARTICLE DOPED PRECURSORS FOR STABLE LITHIUM CATHODE MATERIAL

(57)摘要

經鈦摻雜之鋰鈷氧化物粉末的前驅物化合物係由一或多種具有 d50 大於 15 微米之二級粒子尺寸的非燒結黏聚的氧化鈷、氫氧化鈷及氧一氫氧化鈷粉末組成；該黏聚之氧化鈷、氫氧化鈷及氧一氫氧化鈷粉末包含均勻分布在該黏聚之粉末內的奈米粒子型 TiO_2 ，而 Ti 含量在 0.1 及 0.25 莫耳%之間。

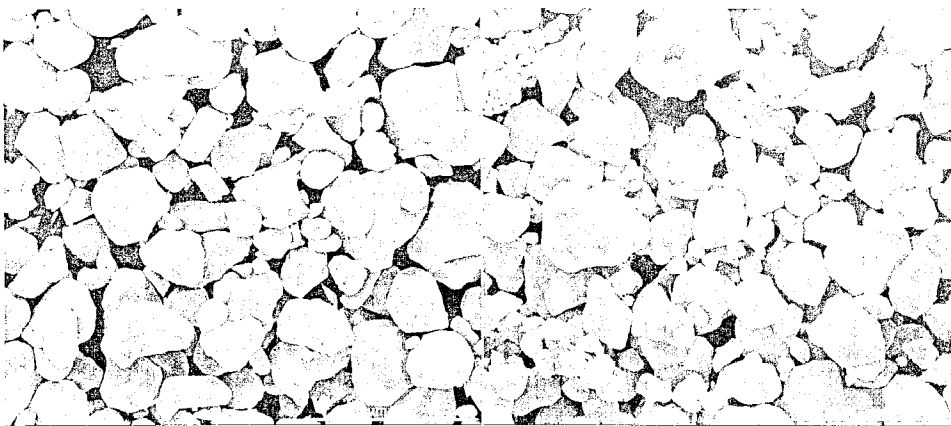


圖1a

圖1b

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於用於二次電池之陰極材料的前驅物，其係藉由含有雜相金屬材料的沉澱而得，該材料均質地摻雜奈米粒子金屬氧化物、金屬鹵化物、金屬陰離子、或元素態金屬成分。

【先前技術】

與 Ni-Cd 及 Ni-MH 可再充電電池相比，Li 離子電池誇口有增強的能量密度，主要是因彼有較高之 3.6 V 的工作電壓。自從彼在 1991 年由 SONY 商業化，已見到 Li 離子電池體積能量密度連續地增加。此增加起初已藉由將電池設計最佳化且將更具活性之電極材料容納在固定體積電池中而實現。後項努力專注於改良電極之能量密度。使用高密度活性電極材料是另一種達成此目標之途徑。因為 LiCoO_2 仍持續用來作為大部分商業 Li 離子電池的正電極材料，高稠密類別之此材料是需要的。

在 WO2009/003573 中，已揭示此種高密度 LiCoO_2 材料。彼提供相對粗糙之顆粒狀電化學活性 LiCoO_2 粉末，卻無明顯過量之 Li，且具有 d_{50} 超過 15 微米及 BET 少於 0.2 平方米／克。所述之粒子尺寸經證實是初級粒子尺寸，且該等粒子既非黏聚或凝結也非聚集。

然而，此材料在可再充電鋰電池中顯出多種限制。一基本限制源於表面積困境。增加比率效能（亦即高電力）

可以藉由增加表面積來配合，因為該固態鋰擴散長度可以減低；導致經改良之比率效能。然而，高的表面積增加電解質與經充電陰極間非所欲副反應發生的面積。這些副反應是差的安全性、在高電壓下差的循環安定性及在高溫下經充電之陰極之差的儲存性的理由。另外，高的表面積材料易於具有低的填充密度而降低體積能量密度。

近來的發現已顯示： LiCoO_2 陰極材料摻雜不同元素（包括但不限於Mg、Ti、Zr、Cr、及Al）已產生具有改良循環壽命、安定性、效能及安全特性的產品。 LiCoO_2 摻雜Ti之優點已在US6,277,521中提及。

至於大部分之用於二次電池中的陰極材料，其之製備常使用特別的前驅物。然後該前驅物可與鋰來源一同燒製以製備陰極材料。因此重要的是要製備可容易轉變成陰極材料之前驅物。若該前驅物可以容易地與其他元素摻雜且該前驅物可被使用以直接製備陰極材料卻無另外之加工步驟，則甚至是更有益的。在共同懸而未決之申請案WO2009/074311中，討論多種製備陰極前驅物材料的方法，特別是沉澱、共沉澱、噴霧乾燥、噴霧熱解、物理性混合或摻合、也使用漿液。所有這些方法在達成良好之均質摻雜方面，特別是對於使用例如 TiO_2 奈米粒子之材料的Ti摻雜而言，具有嚴重問題。如起初所說的， LiCoO_2 之重要特徵是其高密度。該結晶的密度高於其他陰極材料，亦即5.05克／立方公分，且 LiCoO_2 顯出良好效能，即使粒子相對大且壓緊。大且壓緊的粒子填充良好且因此能獲得具有

高密度之電極。高密度電極能將較大質量之活性 LiCoO_2 插入商用電池之限定空間中。因此， LiCoO_2 之高密度直接關係到最終商用鋰電池的高的體積密度。達成高密度之較佳的型態是壓緊－大部分是整體的且非黏聚的一粒子。典型的粒子尺寸（D50）是至少 10 或甚至 15 微米，且典型地彼是少於 25 微米。

有二種製備此種整體 LiCoO_2 的主要製備途徑。在第一途徑中，具有相對小粒子之鈷來源（例如 Co_3O_4 ）與鋰來源（例如 Li_2Co_3 ）混合且在足夠高之溫度下與充分過量之鋰一同燒製。在燒結期間，小的 Co_3O_4 粒子燒結在一起且粒子長成所要之尺寸分布。在第二種替代性途徑中，使用相對大且緻密的鈷來源粒子。在燒結期間，粒子易於獨立地燒結。在粒子內有稠密化作用，但無太多的粒子間燒結。若應用這些標準方法以製備經 Ti 摻雜之 LiCoO_2 ，則會發生問題。

第一方法基本上會失敗。若 TiO_2 、 Co_3O_4 小粒子及鋰來源的混合物被燒製，則由於一種對我們係未知且令人驚訝的機轉，粒子間燒結可大大地被抑制。結果，獲得由重黏聚之粒子組成之高表面積 LiCoO_2 。前述之較佳型態僅在施加不切實際之高燒結溫度或極多過量之 Li 之後獲得。甚高之燒結溫度明顯增加成本，亦即設備投資、使用壽命及能量使用。極多過量之 Li 導致差的效能。

製備經 Ti 摻雜之 LiCoO_2 的第二種明顯方法係如下：將具有大的粒子尺寸之相對稠密的鈷前驅物（例如 $\text{Co}(\text{OH})_2$ ）

、鋰來源（例如 Li_2CO_3 ）及鈦來源（例如 TiO_2 ）混合，接著燒結。在此情況中（其中該 TiO_2 並未良好地分散在粒子內），我們觀察到非均質之最終產物。此理由是： TiO_2 在燒結期間具有極差的移動性，所以在該混合物中少量之 TiO_2 粒子被黏聚，最終之 LiCoO_2 會顯出一個具有甚高 TiO_2 濃度的區域。結果，具有低摻雜程度（0.1至0.5莫耳%）之 TiO_2 摻雜是不足的。在較高程度下，觀察到一益處，但因有差的 Ti 移動性，故假定該 LiCoO_2 粒子內部基本上不含 Ti 且不能獲得 Ti 摻雜之全部益處。

製備高密度之經 TiO_2 摻雜的 LiCoO_2 的第三方法是一種二步驟燒製。在第一燒製中，製備具有較佳型態之 LiCoO_2 前驅物。此 LiCoO_2 前驅物與 TiO_2 混合， TiO_2 典型是至少 0.75 莫耳% 且少於 2 莫耳%（較小之摻雜程度是無效的，其理由同於在第二方法中者，任何 TiO_2 黏聚物會造成富含 TiO_2 之區域且導致非均質之最終 LiCoO_2 ）。在燒結之後，假定該 LiCoO_2 核心不含 TiO_2 且不能獲得 Ti 摻雜之全部益處。

另一方面，在 US2007/0264573 A1 中，碳酸鎂水溶液、乳酸鋁及乳酸鈦溶液與氫氧化鈷漿液混合，且在濕式球研磨後，該漿液經噴霧乾燥以供粒化。這些前驅物顆粒與碳酸鋰混合且在 1000°C 下燒結以獲得 LiCo-Mg-Al-Ti 氧化物。因為通常已知此種噴霧乾燥操作是在低於 120°C 之溫度下進行，且因為乳酸鈦是一種在此種溫度下結晶化之極安定的化合物（因為彼在超過 200°C 溫度下僅將崩解以形

成二氧化鈦)，該經噴霧乾燥之前驅物不含被均勻分布在該前驅物內之奈米粒子型式的 TiO_2 。

可另外提及：在CN1982219A中，藉由共沉積獲得經Al、Ti、Mg及／或Cr摻雜之LiCo-Ni-Mn氧化物；但在CN101279771A中，Mg、Al及／或Ti來源混合於硝酸鈷溶液中而沉澱成經摻雜之氫氧化鈷。

【發明內容】

本發明之範圍是要提供一種製造陰極材料的方法，該陰極材料具有高比率效能、在高充電電壓下延長的循環期間顯出高安定性、且具有特別高之丸粒密度。高溫儲存性也經改良。此可以藉由使用前驅物（其克服上述之在金屬氫氧化物或氧氫氧化物材料中均質分布摻雜物時的問題）而達成。

鑑於第一方面，本發明可以提供一種作為鋰離子電池中活性正電極材料的經鈦摻雜之鋰鈷氧化物粉末的前驅物化合物，該前驅物化合物係由一或多種具有二級粒子尺寸 d_{50} 大於15微米的非燒結黏聚的氧化鈷、氫氧化鈷及氧－氫氧化鈷粉末組成；該黏聚之氧化鈷、氫氧化鈷及氧－氫氧化鈷粉末包含均勻分布在該黏聚之粉末內的奈米粒子型 TiO_2 ，而Ti含量在0.1及0.25莫耳%之間。

在一具體例中，該鋰鈷氧化物粉末另外包含Mg作為摻雜元素，Mg含量在0.1及2莫耳%之間。在另一具體例中，該 TiO_2 奈米粒子具有 ≥ 5 奈米及 ≤ 200 奈米之尺寸範圍間

，且在另一具體例中係在10及50奈米之間。

‘黏聚的’據了解是：次要粉末粒子藉由施加輕微至中度的力（例如利用軟式研磨）分解成初級粒子。相反地，‘聚集的’粉末（也稱為‘硬黏聚物’）需要過多的力以分解或不能分解成其初級粒子。

鑒於第二方面，本發明可以提供前述之前驅物化合物在作為鋰離子電池中之活性正電極材料的鋰鈷氧化物粉末之製造中的用途，該鋰鈷氧化物粉末具有0.1及0.25莫耳%之間的Ti含量，其係藉由將該前驅物與鋰來源一同燒製。在一具體例中，該鋰鈷氧化物粉末具有 d_{50} 大於10微米，且在另一具體例，大於15微米，且在二具體例中，具有比表面積（BET）小於0.25平方米／克，或甚至小於0.20平方米／克。

鑒於第三方面，本發明可以提供用於製造前述鋰鈷氧化物粉末的單次燒製方法，其包含以下步驟：

- 提供前述之前驅物化合物，
- 按照在1.04及1.07之間的Li對Co的比例R，將該前驅物化合物與Li來源（較佳是碳酸鋰）混合，
- 在960℃至1020℃之間的溫度下以單次燒製方式燒製該混合物。

使用前述型式之前驅物而用於二次電池之陰極材料，除了具有高電容及能量密度之外，還可以具有增加之安定性，且彼也可以符合必須之電力需求，此意味該活性陰極材料本身及電池整體具有足夠高的比率效能。

本發明之重要方面是：其可以提供新型式之經奈米粒子摻雜之沉澱物的前驅物。就那樣，在第一具體例中，可以提供一種將摻雜物併入材料中的方法，其中彼經常不是安定的。在另一具體例中，可以提供一種使經沉澱之材料摻雜不可溶摻雜物的方法，其中該不可溶摻雜物包括例如但不限於 MgO 、 Cr_2O_3 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 或 TiO_2 及任何一般的金屬氧化物、金屬鹵化物、金屬化合物或元素態金屬奈米粒子。在又一具體例中，可以提供一種將一般之非天然摻雜物元素導入前驅物中的方法，該前驅物稍後可以併入最終材料中。

因為例如 TiO_2 良好地分散於該前驅物化合物之二級粒子內，故擴散長度是短的且利用此前驅物（例如 LiCoO_2 ）所製備之用於二次電池之該陰極材料是均質的。當利用 EDX 分析時，沒有偵測到富含 TiO_2 之區域。因為已有良好分布之 Ti，0.1-0.25 莫耳 % 之小的摻雜量會給予 Ti 摻雜之完全的益處。另外，藉由一種尚未完全了解之機轉，令人驚訝地觀察到：低的 Ti 摻雜程度引起丸粒密度明顯的增加。這是非常想要的效果，因為這可使商業鋰電池之體積能量密度增加。其他特別的方面，例如優越之比率能力及在高電壓下之較佳的安定性說明於下。

用於均質地分布粒狀摻雜物材料於主材料（其為前述之前驅物，係由初級粒子黏聚成二級粒子所組成）中的方法實例可以包含以下步驟：

- 提供包含該主材料之前驅物溶液的第一流份，

- 提供包含沉澱劑之第二流份，
- 提供包含複合劑之第三流份，
- 在一或多道之該第一、第二、及第三流份中或在由該粒狀摻雜物之懸浮液組成之第四流份中提供定量之不可溶粒狀摻雜物材料，及

- 混合該第一、第二及第三流份及第四流份（若存在），藉此沉澱該主材料及該摻雜物。此方法已在共同懸而未決之申請案 PCT/EP 2008/010489 中詳述。

在此實例方法中，該前驅物之溶液較佳是金屬鹽水溶液，且該摻雜物之懸浮液是一種包含懸浮安定劑於水中之懸浮液。在一具體例中，粒狀摻雜物材料係由安定化之奈米粒子（諸如金屬或金屬氧化物）組成，且該前驅物是金屬硝酸鹽、氯化物、鹵化物、及硫酸鹽粉末之任一者或混合物。在另一具體例中，該摻雜物材料是 MgO 、 Cr_2O_3 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 或 TiO_2 之任一者或多者，且具有 ≥ 5 奈米及 ≤ 200 奈米之尺寸範圍。

如前述，在依本發明之合成程序實例中，不可溶金屬氧化物奈米粒子進料可以在金屬氫氧化物或金屬氧氫氧化物之沉澱期間導入。也可能將該金屬氧化物奈米粒子與金屬鹽溶液、鹼土金屬氫氧化物及複合劑一同導入反應器中。在一具體例，至少二道反應物流份被添加至反應器。至少一流份含有鹼性組成物（例如 NaOH 及 / 或 NH_4OH ，其形成所要獲得之沉澱物的陰離子），且另一流份含有經溶解之金屬（例如 CoSO_4 ，其形成該沉澱物之陽離子）。在

各流份添加至反應器的期間，奈米尺寸之摻雜物粒子存在於反應器中。這些奈米粒子較佳被直接添加至反應器，或替代地被饋入任一流份，例如以含有該奈米粒子之經分散溶液型式添加，但該添加也可以是細的粉末型式。前驅物與 Mg 摻雜之可能方法是要提供一種含有所要量之 Mg（呈 MgSO_4 型式）的 CoSO_4 溶液。

因此，可以觀察到以下供應至反應器之流程圖實例：

（1）流份 1：沉澱劑（例如 NaOH ），流份 2：主材料溶液（例如經 Mg 摻雜之 CoSO_4 ），流份 3：複合劑（例如 NH_3 ）溶液，流份 4：摻雜物（例如 TiO_2 ）之奈米分散液

（2）流份 1：沉澱劑（例如 NaOH ），流份 2：主材料溶液（例如經 Mg 摻雜之 CoSO_4 ），流份 3：複合劑（例如 NH_3 ）溶液，奈米粒子：以粉末型式添加至各流份之一或流份 1、2、3 之一或多者的混合物中。

（3）奈米粒子分散在反應器內之"原料水"或"原料氨"中，流份 1：沉澱劑（例如 NaOH ），流份 2：主材料溶液（例如經 Mg 摻雜之 CoSO_4 ），流份 3：複合劑（例如 NH_3 ）溶液。

在反應後，經沉澱之漿液被收集且過濾，且固體用水清洗，然後乾燥以產生與奈米粒子摻雜之金屬氫氧化物。若沉澱物或過渡金屬離子在反應期間或在一其他處理步驟的期間被氧化，則獲得某些其他化學組成物之氧氫氧化物或氧化物。

可溶金屬鹽之選擇並非限制性的。也可以按照應用使

用可溶金屬鹽，包括硝酸鹽、氯化物、鹵化物、及硫酸鹽。對於沉澱劑而言，除了 NaOH 之外，也可以使用例如 LiOH、KOH、碳酸鹽及草酸鹽以使金屬鹽由其溶液中沉澱出。複合劑是例如選自可溶的氨鹽或分子，包括但不限於 NH_3 、乙二胺四乙酸鹽、尿素、或其他已知的複合劑。經沉澱之主材料（例如 $\text{Co}(\text{OH})_2$ ）經常是氫氧化物，但也可以是與摻雜物奈米粒子共沉澱之其他的金屬氫氧化物、氧化物、氧氫氧化物、氧碳酸鹽、碳酸鹽、或草酸鹽沉澱物。

所選之奈米粒子可以有合適尺寸以致可能使其適合在主材料之初級粒子之間。在一實例中，提供一種足夠小之奈米粒子以使該奈米粒子包埋在整個 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 粒子中。在一具體例中，該奈米粒子之尺寸小於 200 奈米且大於 10 奈米，但按照所需之複合粒子的組成及型態，較大或較小尺寸之奈米粒子是可以接受的。通常，較小的奈米粒子可能是有利的，若想要深入擴散於粒子核心中。

粒子之選擇專注於合適的尺寸及彼不會明顯地溶解的事實或彼是高度不溶於與該奈米粒子接觸之反應混合物或進料溶液中的事實。

在本發明的具體例中， TiO_2 奈米粒子之安定化的水溶液、硫酸鈷之水溶液、苛性鈉及氨水被導入經攪拌且加熱之反應器中且經沉澱之材料被收集。因此，摻雜結晶 TiO_2 的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 被製備成如在上述第二方面中所用之 Co 前驅物。

該反應典型是在溢流反應器中使用連續沉澱作用進行且可以藉由在整個實驗中調節且偵測 pH 而控制。也可以在不控制 pH 之情況下藉由調節反應物之進料速率進行實驗。另一可能之反應結構可以使用壓熱器反應器或分批反應器進行。連續沉澱方法是例如在 20℃ 及 90℃ 之間的溫度下進行，但也可以使用更高或更低之溫度。反應用之溶劑實例是水，但其他溶劑例如二醇類、醇類、酸類及鹼類也可被使用。

在其他反應實例中，pH（溫度未抵銷）控制於 10.4 至 11.3 值之間，或甚至在 10.8 及 11.0 之間。通常，較高之 pH 將導致較小之二級粒子的沉澱，但較低之 pH 將導致較大之二級粒子的沉澱。所得之經 TiO_2 摻雜的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 可以具有 D50 粒子尺寸體積分布值在 5-50 微米之間及間距在 0.5 至 2.0 之間。在一實例中，經 TiO_2 摻雜的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的穩態製造可以導致 D50 粒子尺寸在 6-21 微米之間且間距在 0.9 至 1.3 之間。間距定義為 $(D90-D10)/D50$ 。

經沉澱之經 TiO_2 摻雜的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的主要薄片尺寸範圍可以在 10 奈米至 2000 奈米之間，而一般的主要薄片尺寸是例如在 50-400 奈米之間。經 TiO_2 摻雜的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的壓緊密度範圍是在 0.7-1.5 克／立方公分之間，且例如是在 1.2-1.5 克／立方公分之間。通常，較大之經 TiO_2 摻雜的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 二級粒子及初級粒子厚度可以有較高之壓緊密度。此材料之表觀密度範圍可以在 0.3-1.2 之間，例如有 0.8-1.2 克／立方公分之典型值。

經沉澱之經 TiO_2 摻雜的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 粉末是例如二分離相之複合物：一為 TiO_2 且一為 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 。複合物粒子經常是由 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 初級粒子的集合所組成，而厚度可以在 20-500 奈米之間，例如在 50-200 奈米之間。又合且包埋在該 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 之主要薄片之間的是 TiO_2 的奈米粒子。 TiO_2 包埋在整個 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 粒子中且非僅在該粒子表面上。

複合之二級粒子典型可以具有 D50 範圍在 1-50 微米之間，更典型在 5-25 微米之間。PSD 典型在沉澱期間被控制，雖然經沉澱之材料也可以使用凝膠製劑製備且隨後處理成更小尺寸。其他處理方法（包括粉碎、研磨或其他磨擦技術）可被使用以製備合適尺寸之粒子。

利用依照以上第一方面之黏聚的前驅物實例，使用適合之 Li 對 Co 之摻合比例及單次燒製步驟，在最終產物中之初級粒子變得更大，但二級粒子尺寸則甚少改變。在某些條件下，例如在 Li 對 Co 之摻合比例為 1.04 及 1.07 之間且燒製溫度在 960 至 1020°C 之間的狀況下，形成該次要結構之初級粒子確實可以一同成長。以此方式，且藉由使用黏聚之 $\text{Co}(\text{OH})_2$ ，可以成本有效率地製備鋰鈷氧化物粉末。

前驅物產物之實例因此可以定義為具有二級粒子尺寸 d50 大於 15 微米的非燒結黏聚之粉末狀氧化鈷、氫氧化鈷及氧氫氧化鈷之任一者或多者。在一具體例中，初級粒子具有初級粒子尺寸 d50 小於 5 微米。二級粒子可以為球形。氧化鈷可以是 Co_3O_4 、 Co_2O_3 、或部分氧化及乾燥之 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 。當該前驅物之二級粒子不含任何經燒製之初級

粒子時是有利的，因為所要之結果一般是使用單次燒製步驟所得的。

本發明可以藉由以下實驗細節所說明：

經 Mg 及 / 或 Ti 摻雜之經沉澱的氫氧化物的製備

總共 12 組之以氫氧化鈷為底質之前驅物在小型的前置工廠連續沉澱生產線中使用上述方法製備。TiO₂ 奈米粒子流連續送入反應器中，同時經 Mg 摻雜之硫酸鈷溶液、氫氧化鈉溶液及 NH₄OH 連續地添加至反應器。在達到穩態之後，收集經沉澱之樣品。每一次製備耗時超過 1 星期。在取樣後，以鈷為底質之氫氧化物被清洗且乾燥。此組之目的是要製備具有類似形態但有不同摻雜之前驅物。TiO₂ 的摻雜程度（每 1 莫耳之 Co）在 0 至 0.75 莫耳 % 範圍內。每莫耳 Co 之 Mg 的摻雜程度係在 0 及 2 莫耳 % 之間變化。

ICP 元素分析證實：對於所有這些樣品而言皆獲得標的組成。極要關注以確保：所有這些前驅物的形態是極類似的。所有前驅物具有壓緊密度在 1.35-1.45 克 / 立方公分範圍內及 D50（粒子尺寸分布，濕式方法）17-21 微米。由 SEM 所檢查之形態看起來極類似，顯出由稍微粗糙之主要片狀粒子組成之不規則二級粒子。含 TiO₂ 的樣品具有良好分布在該二級粒子內之 TiO₂。

經 Mg 及 / 或 Ti 摻雜之 LiCoO₂ 的製備

由這些前驅物製備多於 36 個以 LiCoO₂ 為底質之最終樣

品如下：

以氫氧化鈷為底質之前驅物與 Li_2CO_3 細粒子混合，然後在 1015°C 之乾空氣中燒製，接著研磨且篩選。典型之樣品大小是 1 公斤。Li：Co 之莫耳摻合比例是 1.04 至 1.07。

最終樣品藉由粒子尺寸分析（PSD，乾式方法）、BET 表面積、SEM 顯微鏡、硬幣型電池測試、pH 滴定、及丸粒密度檢查。經選擇之樣品另外藉由元素分析（ICP），全電池測試（商業尺寸之 Li 聚合物電池，包括安全性測試、儲存測試及循環安定性測試）、電極密度、EDX 橫截面、DSC 安全性評估等來測試。

LiCoO_2 之粒子尺寸分布使用雷射繞射測量。雷射繞射粒子分析之標準分析假定：產生繞射圖形之粒子是具有不同體積之球形。"D50" 是尺寸-體積分布之中值，亦即具有較小尺寸之粒子佔總體積之 50%。相應地，"D10" 及 "D90" 是較小尺寸之粒子佔總體積之 10% 或 90% 時的尺寸。 LiCoO_2 之比表面積使用 Micromeritics Tristar 以 Brunauer-Emmett-Teller（BET）5 點方法測量。

丸粒密度測量如下：3 克粉末填充於直徑 1.292 公分之壓機中。施加壓力 30 秒，之後測量粉末樣品厚度。藉由獲知其經壓縮之體積及重量，計算丸粒密度。

在 Li 箔片作為相反電極的情況下，於 25°C 下之六氟磷酸鋰（ LiPF_6 ）型電解質中，測試硬幣型電池之電化學效能。電池充電至 4.3V 且放電至 3.0V 以測量比率效能及電容。在延長循環期間電容保持率係在 4.5V 下測量。假設 160

mAh/g 之比電容以供測定放電比率。例如，對於在 2°C 下之放電而言，使用 320 mA/g 之比電流。

在不同放電比率下測量比率能力（如圖4之左方者）：

循環 1：C/10，2：C/5，3：C/2，4：1C，5：2C，6：3C（ $1\text{C}=160 \text{ mA/g}$ ）

爲供安定性及衰退測量（如圖4中之中間及右方者），循環程序持續如下：

循環 7：C/10

循環 8：1C

循環 9至 30：在 $4.5\text{-}3.0 \text{ V}$ 下在 C/4充電及 C/2放電下循環

循環 31：C/10

循環 32：1C

良好的材料應至少具有以下性質：

－ BET：小的 BET 表面積，典型在 0.25 或甚至 0.2 平方米／克以下

－ SEM：較佳是包含稠密、壓緊、整塊之二級粒子的粉末，因此避免過多之黏聚物

－ 硬幣型電池測試顯示：

（a）高的比率效能

（b）在較高比率下長方形之放電變化圖形

（c）在 4.5 V 下延長循環後電壓變化圖形之小的改變

（d）在 4.5 V 下延長循環安定性期間高的電容保持率

－ 丸粒密度：儘可能高

－ PSD：沒有過多數量之較大或小的粒子，或低的間距（ $= (D90 - D10) / D50$ ）及單組態（monomodal）PSD。

完成此令人驚訝的發現：極小量之鈦（遠低於 0.5 莫耳 %）劇烈地改良效能（丸粒密度、比率效能、循環安定性），卻不犧牲任何其他之正面性質。並且，若 Ti 摻雜程度超過 0.5 莫耳 %，則不可能獲得該較佳之形態。粒子具有高 BET 表面積且是強黏聚的。我們進一步發現：Ti 之益處完全與鎂摻雜程度無關。

通常，在 0.25 莫耳 % 或更少之 TiO_2 摻雜的情況下達到最佳效能。在 TiO_2 存在下，導入另外之鎂摻雜引起電容之小的減少，卻不鬆弛比率效能，但獲得安全性效能。在以下，本發明之各方面藉由實例描述：

【實施方式】

實例 1

使用二種氫氧化鈷前驅物（其與 0.5 莫耳 % 之 Mg 摻雜及含有 0.25 莫耳 % 經分散之 TiO_2 奈米粒子）以製備 6 種以 $LiCoO_2$ 為底質之最終樣品。

燒結溫度是 $1015^\circ C$ ，且摻合物之 Li：Co 莫耳比例在 1.04 及 1.07 之間變化。注意：此比例並不對應最終樣品之真實 Li：Co 比例（其小約 2-4 %）。

表 1 摘 述 所 得 結 果：

樣品資料		物理				硬幣型電池（半電池）測試：				
樣品	Li:Co 摻合物	BET 平方米/ 克	PD 克/立方 公分	PSD		DC Q mAh/g	Qirr %	比率(相對 0.1C)		
				D50	間距			1C(%)	2C(%)	3C(%)
LC0191	1.04 : 1	0.234	3.627	13.74	1.71	157.89	0.84	95.47	93.47	92.20
LC0226		0.233	3.635	12.90	1.46	157.92	2.58	95.23	93.07	91.84
LC0192	1.055:1	0.207	3.679	15.79	1.44	156.21	3.21	94.32	91.84	90.02
LC0227		0.195	3.718	17.23	1.32	155.23	3.71	92.92	89.91	87.77
LC0193	1.07:1	0.176	3.755	20.14	1.42	154.90	4.46	92.44	89.26	87.13
LC0228		0.171	3.777	23.33	1.25	153.63	4.60	91.12	87.26	84.57

PD：丸粒密度；DC Q：放電電容；

在C/10之比率下測量之第一次循環的Qirr（不可逆電容）=[Q_{charge}-Q_{DC}]/Q_{charge}（單位為%）。

所有樣品皆具有優越的效能。BET隨粒子尺寸及丸粒密度增加而減低。特別地，LC0227及LC0193是令人感興趣的。彼在所要之粒子尺寸、良好之電化學效能及極高之丸粒密度之間獲得最佳折衷。圖1顯示樣品LC0227及LC0193的SEM顯微照片。我們觀察到：具有一些邊緣及面的相當壓緊的粒子。此形態對於獲得高密度是特佳的。

相對實例 2

使用二種氫氧化鈷前驅物（其與0.5莫耳%之Mg摻雜、含有0.75莫耳%經分散之TiO₂奈米粒子）以製備6種以LiCoO₂為底質之最終樣品。燒結條件如實例1中者。

表 2 摘 述 所 得 結 果：

樣品資料		物理				硬幣型電池（半電池）測試：				
樣品	Li:Co 摻合物	BET 平方米/ 克	PD 克/立方 公分	PSD		DC Q mAh/g	Qirr %	比率(相對 0.1C)		
				D50	間距			1C(%)	2C(%)	3C(%)
LC0197	1.04:1	0.399	na	11.18	1.88	158.80	0.84	98.26	97.37	96.64
LC0232		0.543	na	11.93	1.86	157.89	2.55	98.04	96.73	95.69
LC0198	1.055:1	0.313	na	10.96	1.74	157.55	1.96	97.54	96.26	95.24
LC0233		0.428	na	12.58	1.83	157.84	2.48	98.17	97.06	96.27
LC0199	1.07:1	0.342	(3.587)	10.75	2.04	157.61	2.17	96.55	95.13	93.96
LC0234		0.320	(3.596)	13.49	1.88	157.31	2.62	97.59	96.16	95.17

與實例 1 之經 0.25 莫耳 % 之 Ti 摻雜的樣品的主要差異是：BET 是極大的，且粒子尺寸甚小。若增加 Li:Co，則 BET 並不減低很多，且粒子尺寸增加不顯著。丸粒密度不能可靠地測量，因為有如下討論之強的黏聚作用。

圖 2 顯示 2 個典型之樣品（LC0199 及 LC0233）的 SEM 顯微照片。注意：放大率不同於圖 1。明顯地，這些經 0.75 莫耳 % 之 Ti 摻雜的樣品的形態與經 0.25 莫耳 % 摻雜之樣品極為不同。前者經強黏聚而小的主要晶體範圍在次微米至 5 微米之間；後者是大且壓緊的，主要晶體具有約 5-20 微米之尺寸。強的黏聚作用是丸粒密度無法可靠地測量的理由，此僅是因為黏聚物在所施加之力下受約束，而對於特定形態而言獲得太高的結果。測得 3.59 之值（真實的值是較小的），其遠低於實例 1 者。

除了含有 0.5 莫耳 % 之 Ti 之外，也使用經 0.5 莫耳 % 之 Mg 摻雜的氫氧化鈷以製備多於 6 種樣品。結果是在實例 1 及相對實例 2 者之間；清楚地顯示比實例 1 者更為黏聚、更

低密度及更高 BET。

結論是：摻雜多於約 0.25 莫耳 % 之 Ti 的 LiCoO_2 是不被接受的。

相對實例 3

使用二種氫氧化鈷前驅物（其經 0.5 莫耳 % 之 Mg 摻雜且不含經分散之 TiO_2 奈米粒子）以製備 6 種以 LiCoO_2 為底質之最終樣品。燒結條件是如實例 1 中者。

表 3 摘述結果：

樣品資料		物理				硬幣型電池（半電池）測試：				
樣品	Li:Co 摻合物	BET 平方米/ 克	PD 克/立方 公分	PSD		DC Q mAh/g	Qirr %	比率(相對 0.1C)		
				D50	間距			1C(%)	2C(%)	3C(%)
LC0188	1.04:1	0.260	3.532	11.52	1.44	158.81	0.84	97.10	95.30	93.58
LC0223		0.174	3.598	17.34	1.19	156.29	3.44	93.22	90.44	88.58
LC0189	1.055:1	0.216	3.513	13.58	1.28	158.10	2.76	95.37	93.25	91.65
LC0224		0.133	3.734	26.02	1.31	152.94	5.37	90.75	87.12	84.83
LC0190	1.07:1	0.178	3.627	16.87	1.23	156.69	3.72	93.74	91.04	89.18
LC0225		0.110	3.805	34.66	1.20	150.53	6.47	88.75	84.34	81.65

在類似粒子尺寸下，與實例 1 之主要差異據發現是極大之丸粒密度。圖 3 顯示樣品 LC0190 及 LC0223 之 SEM 顯微照片。粒子是壓緊的，粒子尺寸是相當的，但與實例 1 之 0.25 莫耳 % 之 Ti 相比，形狀極為不同的。形狀是更圓的且有時是凹的。此形態是較不佳的且對相同尺寸而言導致甚低之丸粒密度。

另外，實例 1 之經 0.25 莫耳 % 之 Ti 摻雜的樣品的比率效

能及安定性是甚為優越的。數值並無如此差異，但仔細注視循環期間之電壓變化圖形及比率效能能發現極清楚的差異。圖4顯示典型之未摻雜的樣品的效能且與經0.25莫耳%之Ti摻雜的樣品相比。二樣品有相當類似之關鍵參數（PSD、BET、...）。經0.25莫耳%之Ti摻雜的樣品的變化圖形，特別是在高比率下，是更為長方形的－在放電端上是更陡的－且在循環期間保持更為長方形的，但未摻雜之樣品顯出放電電壓變化圖形之明顯的變差。也觀察經0.25莫耳%之Ti摻雜的樣品之衰退率的減低，但不含 TiO_2 之樣品持續放鬆電容。我們總結是：無摻雜Ti之 LiCoO_2 具有較少之循環安定性及較低之比率效能。

實例4

使用二種氫氧化鈷前驅物（其經2莫耳%之Mg摻雜且也含0.25莫耳%之經分散的 TiO_2 奈米粒子）以製備12種 LiCoO_2 最終樣品。燒結條件是如實例1中者。

表 4 摘 述 結 果 。

樣品資料			物理				硬幣型電池（半電池）測試：				
樣品	註		BET 平方 米/克	PD 克/立方 公分	PSD		DC Q mAh/g	Qirr %	比率(相對 0.1C)		
	Mg 莫 耳%	Li:Co 摻合物			D50	間距			1C(%)	2C(%)	3C(%)
LC0321	0	1.04	0.221	3.703	14.43	1.67	158.91	2.34	97.08	95.29	93.85
LC0322		1.055	0.194	3.767	16.77	1.50	157.78	3.21	95.15	92.64	90.79
LC0323		1.07	0.188	3.777	17.41	1.47	157.33	3.37	94.65	92.04	90.09
LC0191	0.25	1.04	0.234	3.627	13.74	1.71	157.89	2.43	95.47	93.47	92.20
LC0192		1.055	0.207	3.679	15.79	1.44	156.21	3.21	94.32	91.84	90.02
LC0193		1.07	0.176	3.755	20.14	1.42	154.90	4.46	92.44	89.26	87.13
LC0226		1.04	0.233	3.635	12.90	1.46	157.92	2.58	95.23	93.07	91.84
LC0227		1.055	0.195	3.718	17.23	1.32	155.23	3.71	92.92	89.91	87.77
LC0228		1.07	0.171	3.777	23.33	1.25	153.63	4.60	91.12	87.26	84.57
LC0327	2.0	1.04	0.203	3.639	15.87	1.50	154.73	4.85	93.99	91.72	89.95
LC0328		1.055	0.199	3.645	15.98	1.49	153.82	5.42	92.62	90.13	88.28
LC0329		1.07	0.176	3.703	18.00	1.30	152.06	6.73	90.77	87.66	85.65

所有樣品顯出高的丸粒密度。所有樣品顯出與實例 1 類似之燒結行爲。圖 6（樣品 LC0322 及 329 之 SEM）顯出：對於如相對實例 2 中之較多 Ti 摻雜所觀察的，過度黏聚之形態是不存在的。該形態相當類似於實例 1 者。圖 7 及 8 顯出如實例 1 中所觀察到之類似的循環效能。我們總結是：Mg 含量對於形態影響甚小。典型的是在較高比率下之長方形電壓，其在延長循環後也保持長方形。然而，可逆之電容隨著 Mg 摻雜增加而稍微減低－這通常是對於經 Mg 摻雜之 LCO 所觀察到的。

相對實例 5

使用一種氫氧化鈷前驅物（其經 2 莫耳 % 之 Mg 摻雜且

也含 0.5 莫耳 % 之經分散的 TiO_2 奈米粒子) 以製備 3 種 LiCoO_2 最終樣品。沒有獲得如實例 1 中所述之較佳形態。樣品顯出過度的黏聚作用，此類似於相對實例 2。相對實例 5 證實：經良好控制之 Ti 摻雜程度對於形態而言是重要的，但 Mg 摻雜則否。

相對實例 6

將 0.20 莫耳 % 之 Ti (呈 TiO_2 形式) 添加至具有較佳形態之 LiCoO_2 樣品。經 TiO_2 乾塗覆之 LiCoO_2 在空氣中在 1015 $^{\circ}\text{C}$ 下加熱，獲得樣品 LC0315 及 316。丸粒密度並不增加。實例 1 或 4 之樣品在類似粒子尺寸下具有明顯更高的丸粒密度。圖 9a 及 9b 顯示：電壓變化圖形比實例 1 及 4 之樣品更不像長方形。此相對實例顯示 Ti 需要精細地分散於前驅物內。若彼添加至樣品外部，則在觀察到明顯有利的效果之前需要摻雜極高的 Ti。

相對實例 7

此實例顯示：經 Ti 摻雜之 LiCoO_2 (由與本專利之複合材料不同之標準前驅物製備) 牽涉到數項問題。該前驅物是每 1 莫耳鈷經 1 莫耳 % 鎂摻雜的 Co_3O_4 、 Li_2CO_3 (與所有其他實例及相對實例所用者相同之批料)、及 TiO_2 次微米粉末 (未經塗覆之顏料)。

首先，製備含有一部份 Co_3O_4 及全部 TiO_2 (該 TiO_2 經小心地預先乾燥) 的良好均質化的預摻合物，此摻合物添

加至其餘的 Co_3O_4 及 Li_2CO_3 且持續摻合。最終之摻合物不含有任何可見到之 TiO_2 或 Li_2CO_3 的黏聚物。最終摻合物之每 1 莫耳 Co 含有 0.25 莫耳 % 之 TiO_2 。

共使用 4 種 Li : Co 比例在 1.054 至 1.072 之間的摻合物，在 1000°C 下燒製獲得經 Ti + Mg 摻雜的 LiCoO_2 。所得之粒子尺寸與對於不含 TiO_2 之類似 Li : Co 摻合比例所預期的相比，是明顯更小的（10-15 微米）。作為比較，使用相同的 Co_3O_4 前驅物、相同燒製條件及相同 Li : Co 摻合比例產生在 24-35 微米範圍內之粒子尺寸。這顯示：若不使用過高之 Li : Co 摻合比例或過高之燒製溫度，則不可能獲得較佳形態（PSD 為 15-20 微米）。

粒子尺寸結果摘述於以下表 5 中。

樣品資料			PSD 雷射繞射(乾, H ₂ O)							
樣品	Li : Co(莫耳)		< 1 微米 (%)	< 3 微米 (%)	Dmin 微米	D10 微米	D50 微米	D90 微米	D100 微米	間距
LC0345	1.054	0.25 莫耳% Ti	0.00	0.12	2.91	5.58	10.59	19.95	44.81	1.36
LC0346	1.058		0.00	0.00	3.48	6.43	12.25	23.26	52.31	1.37
LC0347	1.068		0.00	0.00	3.48	6.43	12.25	23.26	52.31	1.37
LC0348	1.072		0.00	0.00	3.48	6.43	12.25	23.26	52.31	1.37
LC0181	1.052	無 Ti	0.00	0.43	2.04	11.88	23.77	43.25	71.23	1.32
LC0182	1.057		0.00	0.00	8.48	15.12	27.69	48.65	81.81	1.21
LC0163	1.068		0.00	0.23	2.43	19.05	35.73	61.19	96.41	1.18
LC0164	1.072		0.00	0.15	2.91	20.79	36.52	60.29	96.36	1.08

基礎的機轉可能如下： TiO_2 對於防止藉由粒子間燒結所致之燒結是極有效的，因此粒子尺寸較不成長。因此，為要獲得具有較佳形態之經 Ti 摻雜的 LiCoO_2 ，亦即若要有較大且壓緊之粒子則需要使 TiO_2 精細地分散於較大尺寸之

前驅物粒子內，如本發明中所描述的。

實例 8

圖 10 顯示丸粒密度與粒子尺寸 D50 之關係。在上方點線上的樣品具有 0 至 2 莫耳 % 之 Mg 含量及 0.25 莫耳 % 之 Ti 含量。在下方點線上之樣品具有 0、0.5 及 0.75 莫耳 % 之 Ti 含量及 0.5 至 2 莫耳 % 之 Mg。不含鈦之樣品無一者具有足夠高之丸粒密度。在具有高丸粒密度之樣品中，唯有那些具有 0.25 莫耳 % 前驅物摻雜者具有較佳之形態。實例 8 清楚地顯示：鈦摻雜對於獲得經增加之丸粒密度的優點。

實例 9

分析大量之具有 0% 之 Ti 及 0.25 莫耳 % 之 Ti 摻雜的樣品，以了解如何製備基本相同（形態、PSD、Li:Co 比例、BET...）且主要差異僅在於 Ti 含量之樣品。另外，經 Ti 摻雜之樣品具有明顯更高之丸粒密度。

表 6 摘述各性質。

製備				物理				PSD RTC 乾							
樣品	Ti 莫耳 %	Li:Co 摻合	燒結 溫度 ℃	BET 平方 米/克	壓緊 克/立 方公 分	丸粒 克/立 方公 分	H2O ppm	<1 %	<3 %	Dmin 微米	D10 微米	D50 微米	D90 微米	D100 微米	間距
LC0207	0.0	1.055	1005	0.255	2.40	3.521	80.00	0.00	0.98	1.42	5.99	12.70	24.6	46.1	1.46
LC0214	0.25	1.045	1015	0.276	2.43	3.674	90.00	0.00	3.67	1.42	4.47	12.88	28.9	60.5	1.89

全電池測試顯示在延長之循環期間（>500 次循環），

經 Ti 摻雜之樣品的明顯改良的安定性。與未經摻雜之參考物相比，經 TiO_2 摻雜之樣品顯出明顯較少之電壓衰退（不被接受之阻礙），特別是在放電開始時。同時，電容衰退比率明顯地改良。圖 11a 及 b 分別說明樣品 LC0214 及 207。

雖然以上已顯示且描述本發明之特定具體例及／或細節以闡明本發明原則之應用，要了解：本發明可被具體例示，如同在申請專利範圍中更詳盡描述的，或在其他情況中，在不偏離此種原則下，如同精於此技藝（包括任何及所有相等物）者已知的。

【圖式簡單說明】

圖 1a 及 b：具有 0.25 莫耳 % Ti 及 0.5 莫耳 % Mg 之樣品的 SEM 顯微照片（2000 倍放大）。圖 1a：樣品 LC0193（左）及圖 1b：LC0277（右）。

圖 2a 及 b：具有 0.75 莫耳 % Ti 及 0.5 莫耳 % Mg 之樣品的 SEM 顯微照片（5000 倍放大）。圖 2a：樣品 LC0199（左）及圖 2b：LC0233（右）。

圖 3：不含 Ti 且具有 0.5 莫耳 % Mg 之樣品的 SEM 顯微照片。樣品 LC0190（左）及 LC0223（右）。

圖 4：未摻雜之 LiCoO_2 的電化學效能：樣品 LC0189。左：在不同比率（由左至右）3C、C（1 小時內放電）、C/2、C/10（每次顯出電壓（V）對陰極電容（mAh/g））下之放電變化圖形；中間：安定性（電壓（V）對電容（mAh/g））-由右至左：循環 7、31（二者皆在 C/10）、8、32

（二者皆在 1C）；右：衰退（電容（mAh/g）對循環次數-帶有圓圈之線：充電；帶有星號之線：放電）

圖 5：具有 0.25 莫耳 % Ti 之 LiCoO_2 的電化學效能：樣品 LC0192（如圖 4 中所述之實驗）

圖 6a 及 b：具有 0.25 莫耳 % Ti 及不同量之 Mg 的樣品的 SEM 顯微照片（2000 倍放大）：圖 6a：樣品 LC0322（左）及圖 6b：樣品 LC0329（右）

圖 7：具有 0.25 莫耳 % Ti 之 LiCoO_2 的電化學效能：樣品 LC0189（如圖 4 中所述之實驗）

圖 8：具有 2 莫耳 % Mg 及 0.25 莫耳 % Ti 之 LiCoO_2 的電化學效能：樣品 LC0329（如圖 4 中所述之實驗）

圖 9a 及 b（上方及下方）：具有 0.2 莫耳 % Ti 之 LiCoO_2 的電化學效能：樣品 LC0315（圖 9a）及 316（圖 9b）（如圖 4 中所述之實驗）

圖 10：丸粒密度（克／立方公分）與平均粒子尺寸 D50（微米）之關係

圖 11a 及 b：在延長之循環期間在 1C 下之放電電壓變化圖形（電池電壓對電容）：11a：樣品 LC0214（0.25 莫耳 % Ti）；11b：樣品 LC0207（無 Ti）。由右至左分別是：循環 2、50、100、200、300 及 500。

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：099117601

H01M 4/21 (2010.01)

※申請日：099 年 06 月 01 日

※IPC 分類：H01M 4/21 (2010.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

C01G 5/00 (2006.01)

用於穩定之鋰陰極材料之經奈米粒子摻雜的前驅物

Nanoparticle doped precursors for stable lithium cathode material

二、中文發明摘要：

經鈦摻雜之鋰鈷氧化物粉末的前驅物化合物係由一或多種具有 d50 大於 15 微米之二級粒子尺寸的非燒結黏聚的氧化鈷、氫氧化鈷及氧－氫氧化鈷粉末組成；該黏聚之氧化鈷、氫氧化鈷及氧－氫氧化鈷粉末包含均勻分布在該黏聚之粉末內的奈米粒子型 TiO_2 ，而 Ti 含量在 0.1 及 0.25 莫耳 % 之間。

三、英文發明摘要：

A precursor compound of a titanium doped lithium cobalt oxide powder consists of either one or more of a non-sintered agglomerated cobalt oxide, hydroxide and oxy-hydroxide powder having a secondary particle size with a d50 of more than 15 μm ; said agglomerated cobalt oxide, hydroxide and oxy-hydroxide powder comprising TiO_2 in the form of nanoparticles being homogeneously distributed within said agglomerated powder, with a Ti content of between 0.1 and 0.25 mol%.

七、申請專利範圍：

1.一種在鋰離子電池中作為活性正電極材料之經鈦摻雜之鋰鈷氧化物粉末的前驅物化合物，該前驅物化合物係由一或多種具有 d_{50} 大於15微米之二級粒子尺寸的非燒結黏聚的氧化鈷、氫氧化鈷及氧－氫氧化鈷粉末組成；該黏聚之氧化鈷、氫氧化鈷及氧－氫氧化鈷粉末包含均勻分布在該黏聚之粉末內的奈米粒子型 TiO_2 ，而Ti含量在0.1及0.25莫耳%之間。

2.如申請專利範圍第1項之前驅物化合物，其中該鋰鈷氧化物粉末另包含Mg作為摻雜元素，而Mg含量在0.1及2莫耳%之間。

3.如申請專利範圍第1或2項之前驅物化合物，其中該 TiO_2 奈米粒子具有 ≥ 5 奈米且 ≤ 200 奈米之尺寸範圍，且較佳在10及50奈米之間。

4.一種如申請專利範圍第1至3項中任一項的前驅物化合物的用途，其係藉由燒製該前驅物與鋰源，用於製造鋰離子電池中作為活性正電極材料的鋰鈷氧化物粉末，該鋰鈷氧化物粉末具有在0.1及0.25莫耳%之間的Ti含量。

5.如申請專利範圍第4項之用途，其中該鋰鈷氧化物粉末具有 d_{50} 大於10微米，較佳是大於15微米，及比表面積（BET）小於0.25平方米／克，及較佳地0.20平方米／克。

6.一種用於製造鋰鈷氧化物粉末之單次燒製方法，其包含以下步驟：

— 提供如申請專利範圍第1至3項中任一項的前驅物化合物，

— 依照在1.04及1.07之間的Li對Co的比例R，混合該前驅物化合物與Li源（較佳是碳酸鋰），及

— 在960℃及1020℃之間的溫度T下以單次燒製方式燒製該混合物。

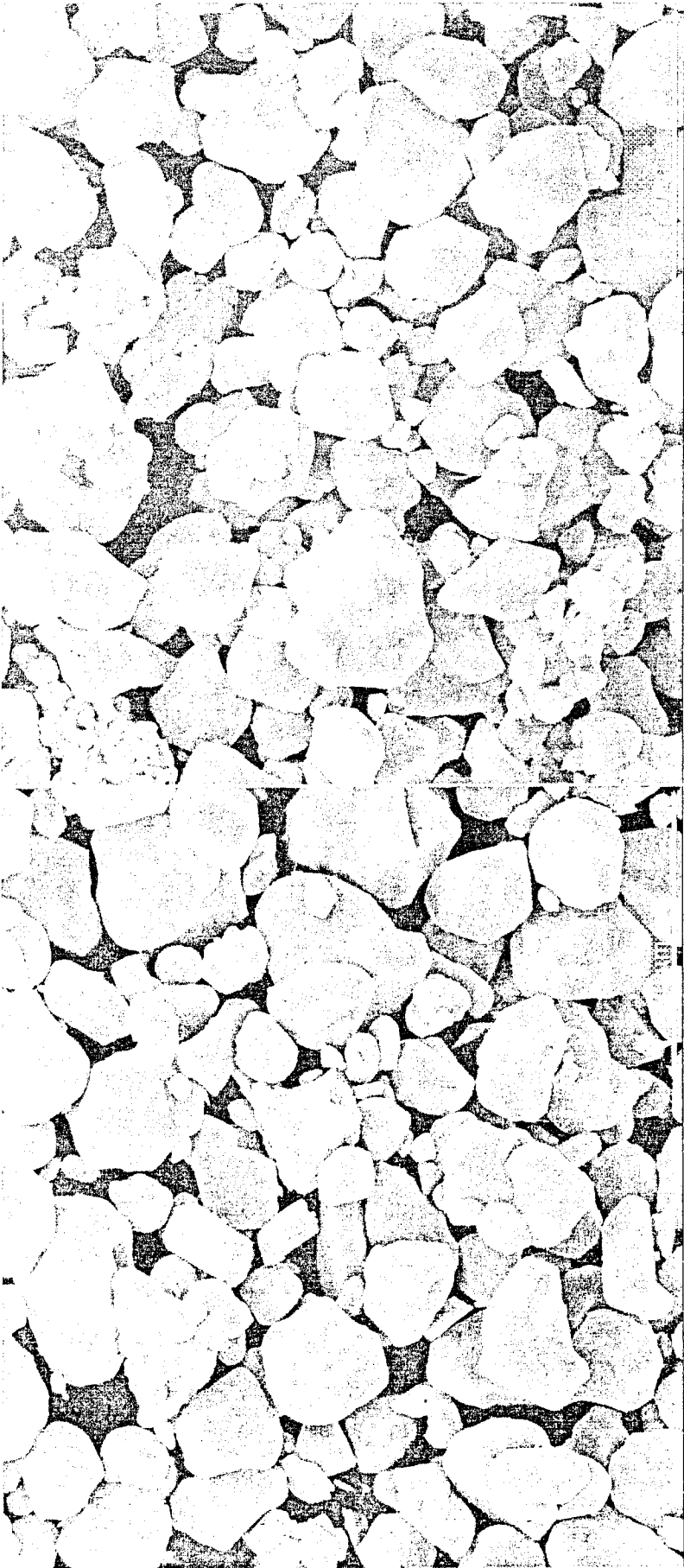


圖1a

圖1b

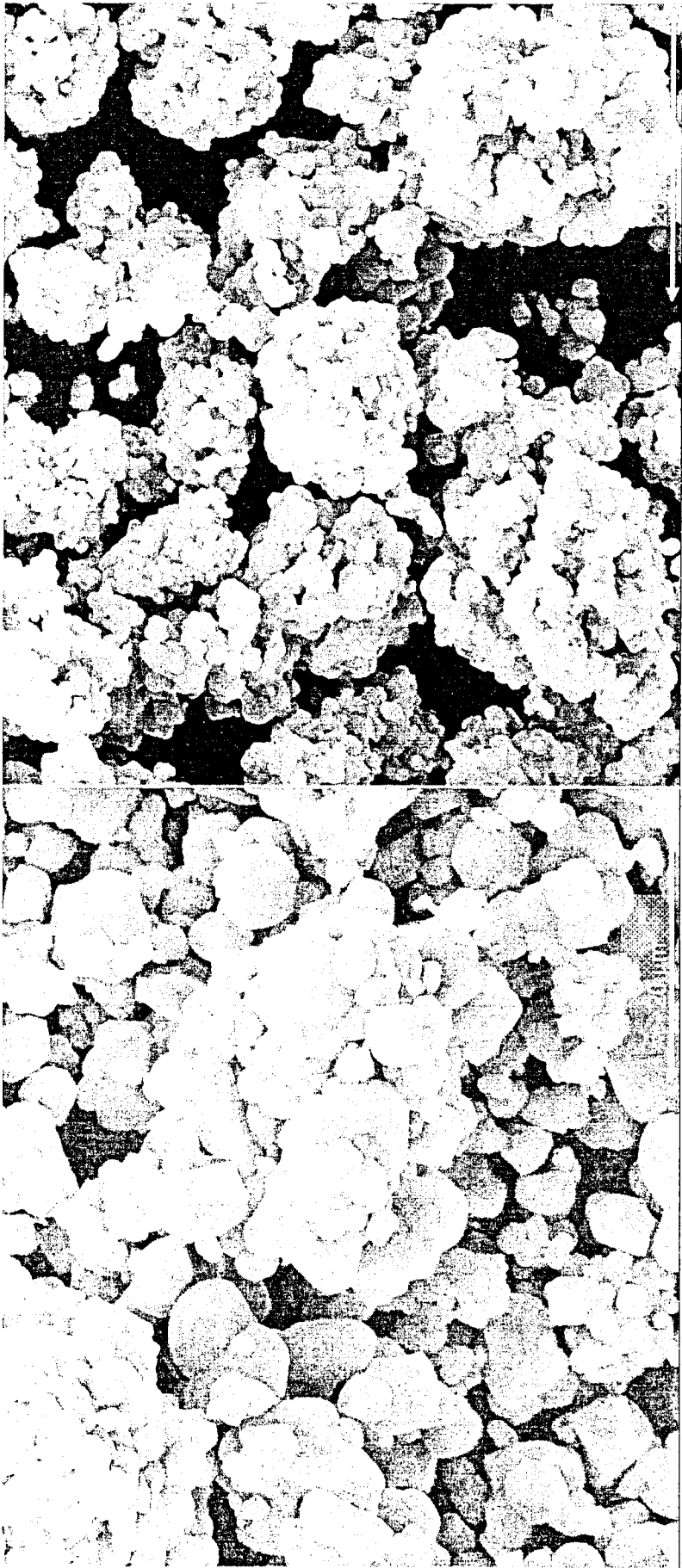


圖2a

圖2b



圖3a

圖3b

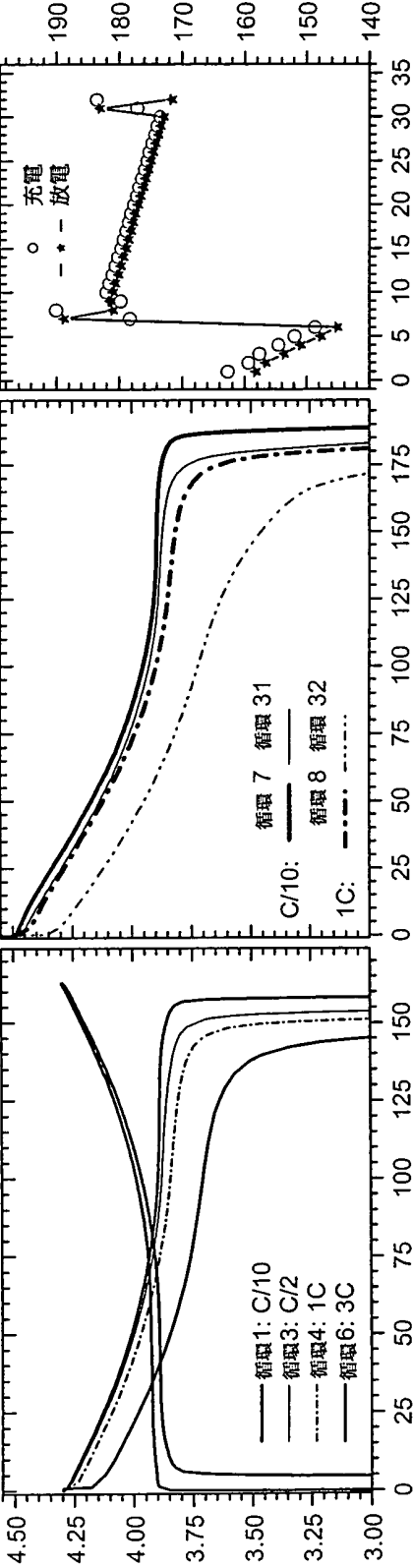


圖4

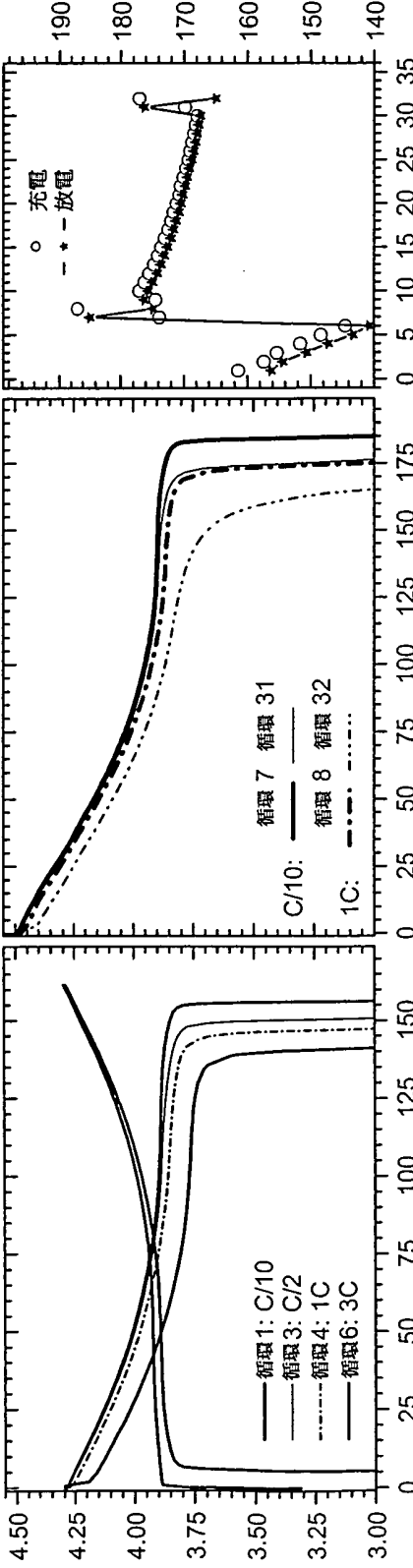


圖5

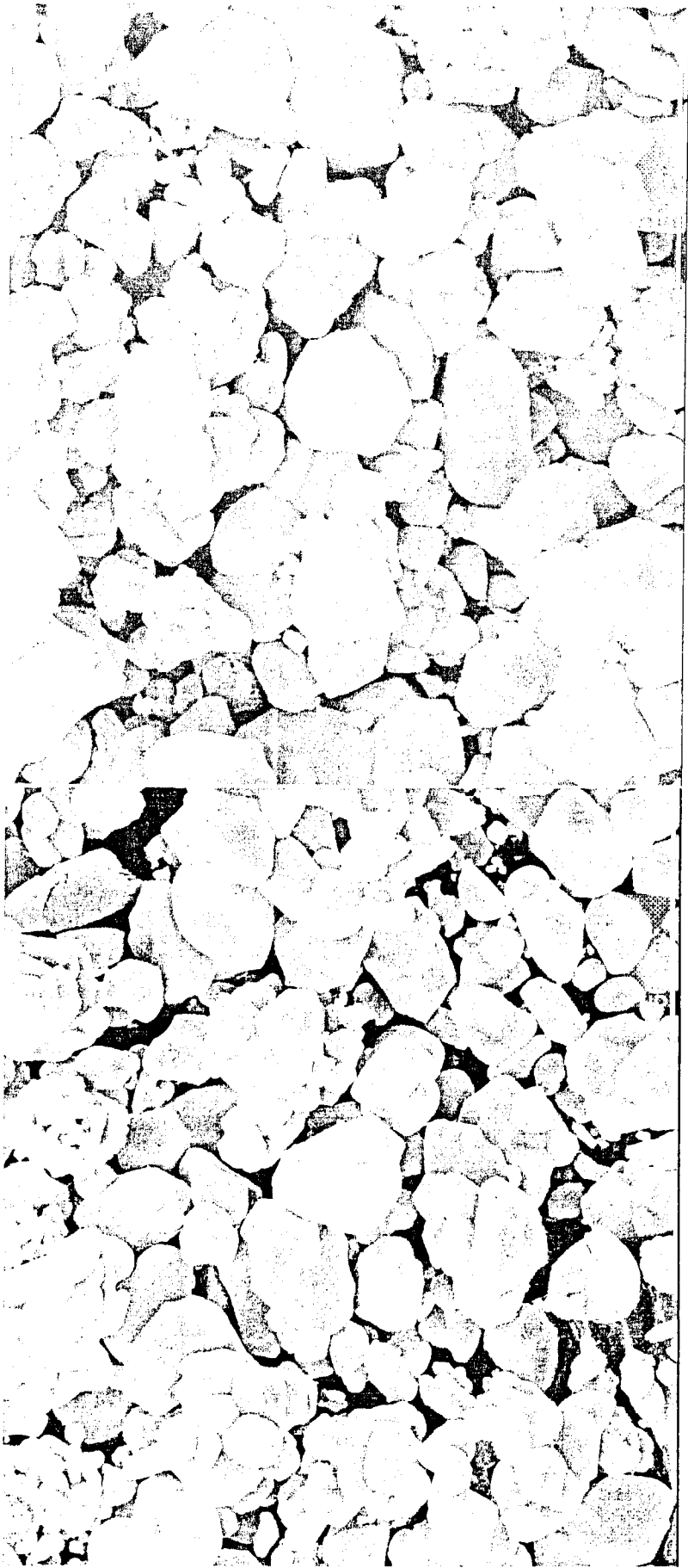


圖6a

圖6b

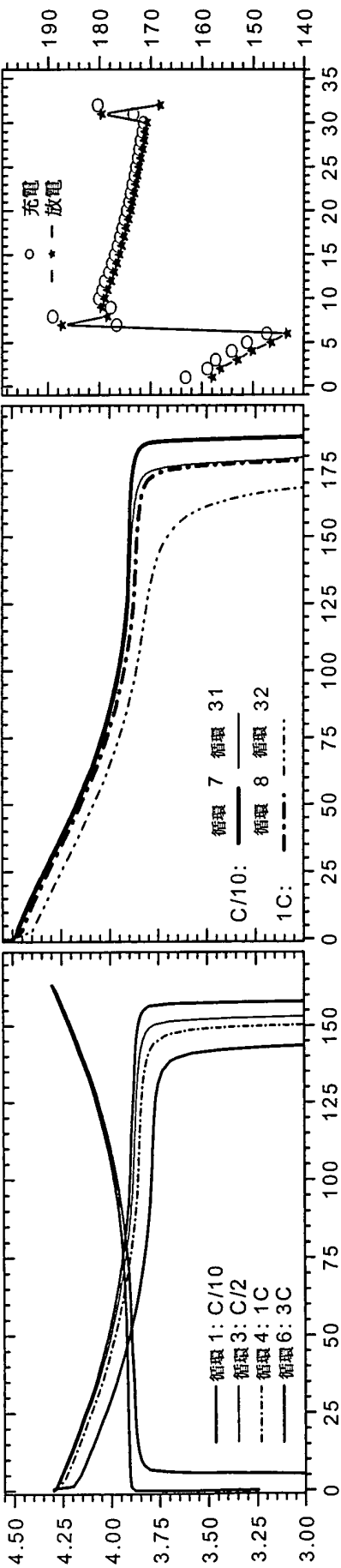


圖7

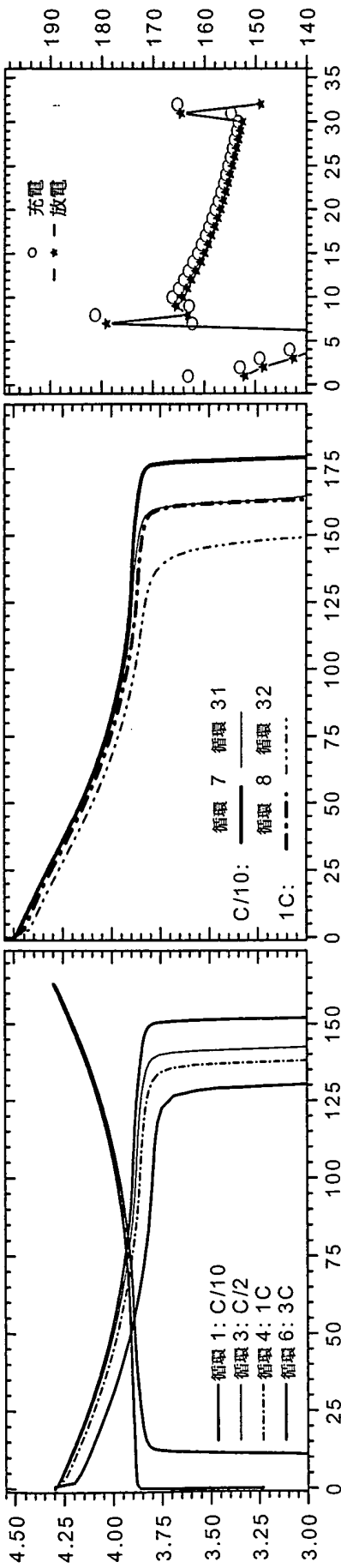


圖8

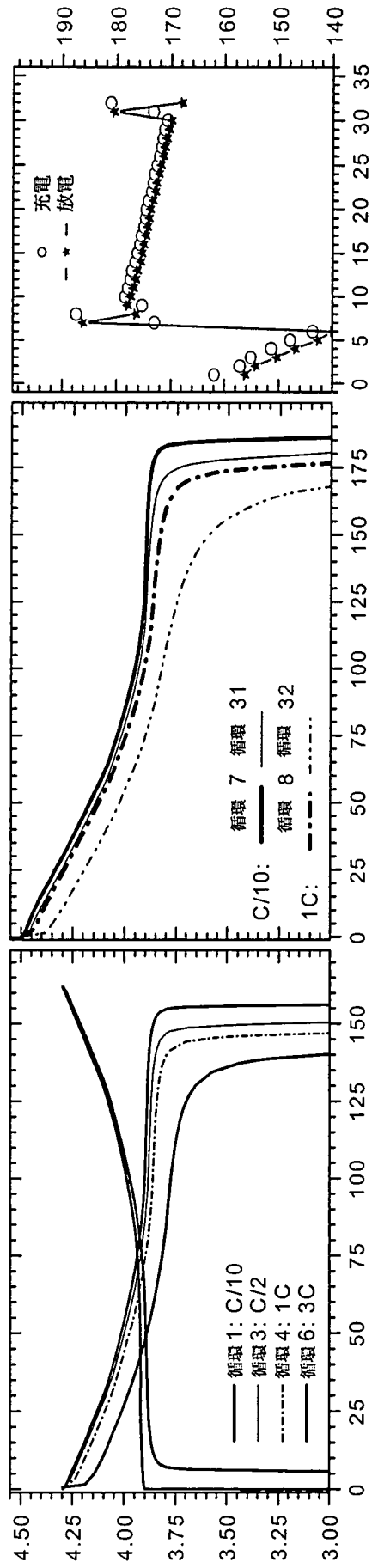


圖9a

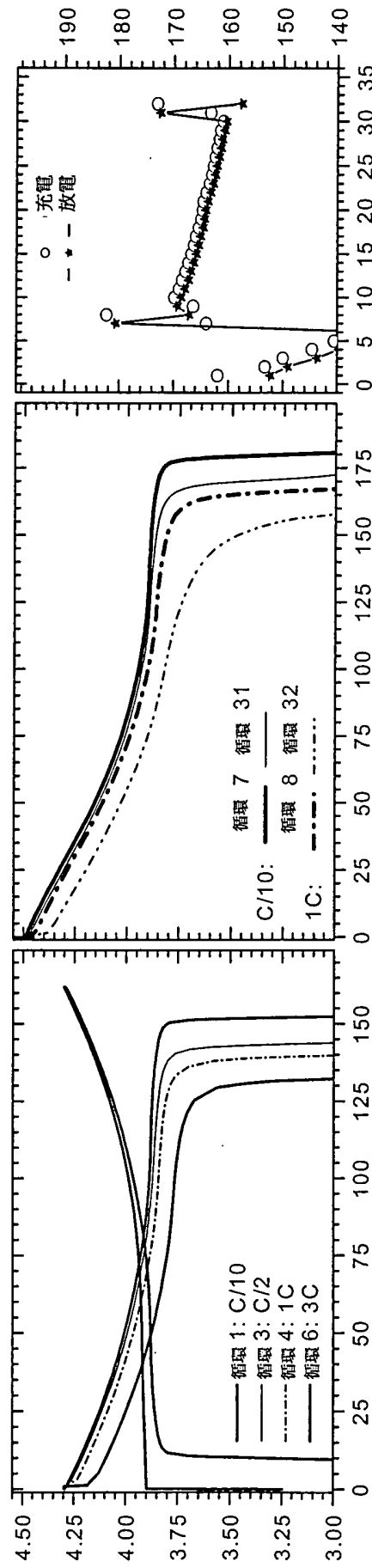


圖9b

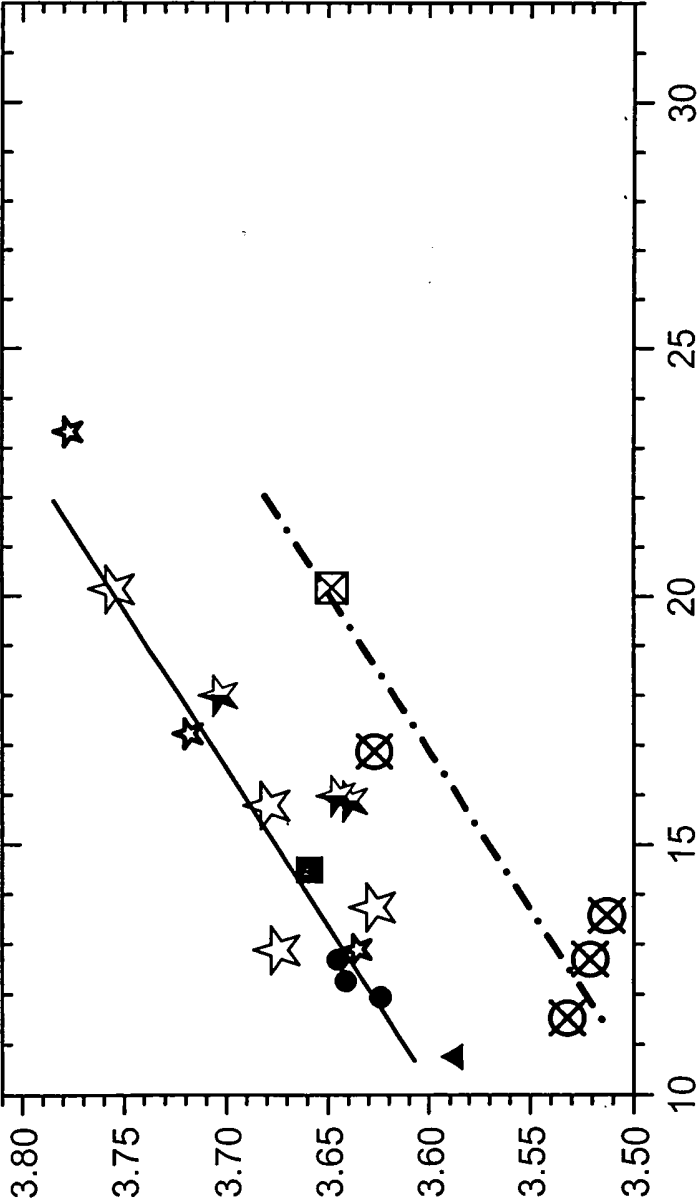


圖10

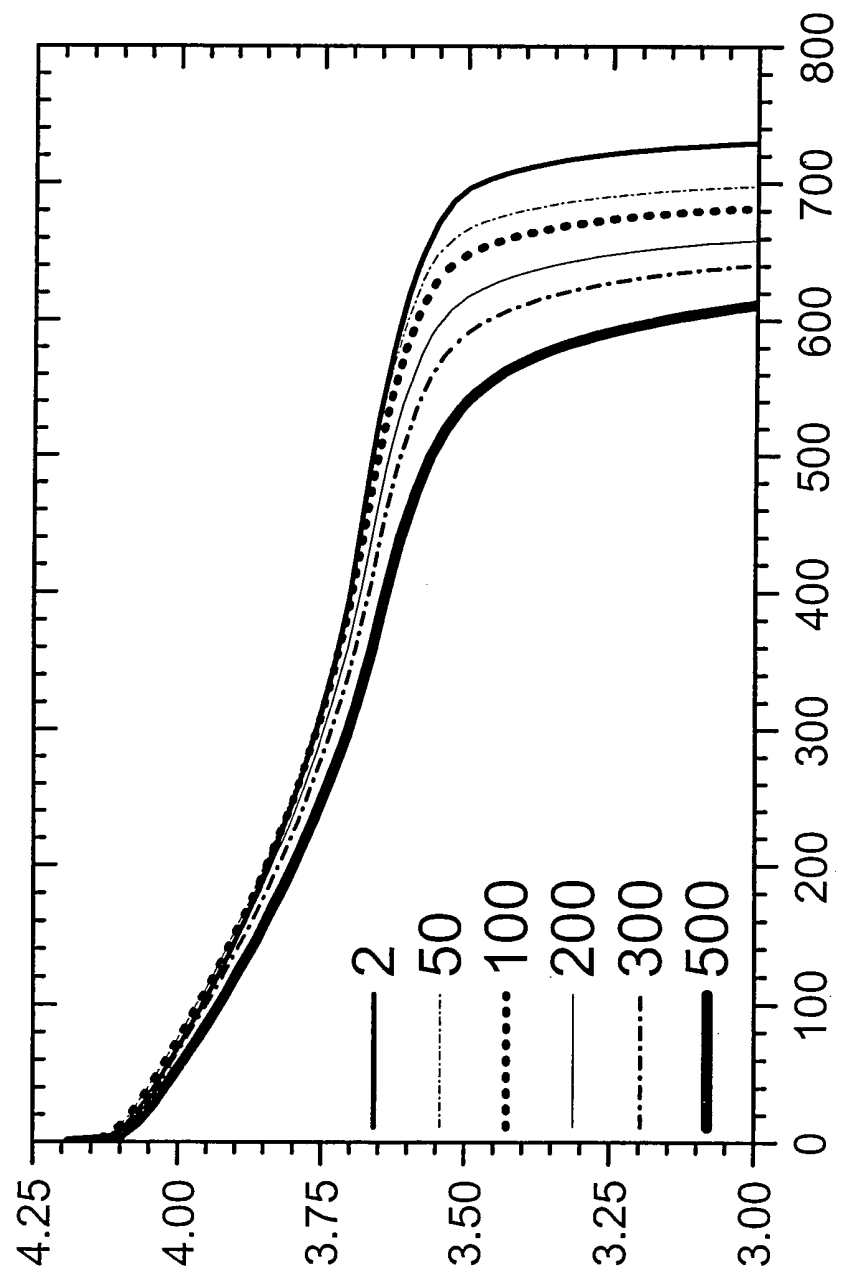


圖11a

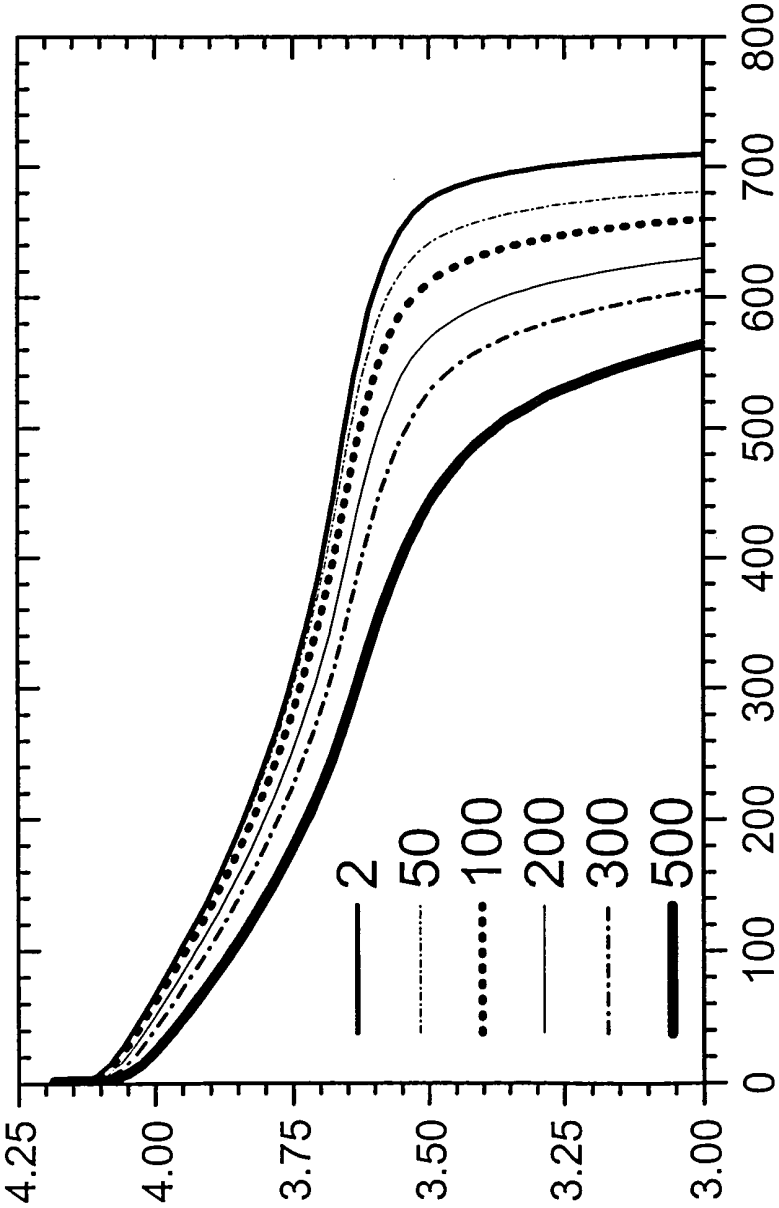


圖11b

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第 1a、1b 圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：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