



(19)中華民國智慧財產局

(12)新型說明書公告本

(11)證書號數：TW M664554 U

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 12 月 21 日

(21)申請案號：113203763

(22)申請日：中華民國 113 (2024) 年 04 月 16 日

(51)Int. Cl. : *H01M10/0562(2010.01)**C01D1/00 (2006.01)*

(71)申請人：大陸商深圳同興達科技股份有限公司(中國大陸) SHENZHEN TXD TECHNOLOGY CO., LTD. (CN)

臺北市重慶南路 1 段 57 號 12 樓之 6

(72)新型創作人：駱志鋒 (CN)

(74)代理人：王榮輝

(NOTE)備註：相同的創作已於同日申請發明專利(Another patent application for invention in respect of the same creation has been filed on the same date)

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：5 共 21 頁

(54)名稱

氧化物與奈米碳管披覆之鈷酸鋰正極顆粒

(57)摘要

一種氧化物與奈米碳管披覆之鈷酸鋰正極顆粒，包含：一 LCO(鈷酸鋰)大顆粒，其呈不規則的立方體，眾多 LLZO(鋰鎳鋅氧化物)大顆粒及眾多 LLZO 小顆粒包覆在該 LCO 大顆粒的外表面，其整體形成複合的 LCO 大顆粒；其中該 LLZO 大顆粒及該 LLZO 小顆粒在該 LCO 大顆粒上係呈一凸弧型的分布；該 LLZO 大顆粒及該 LLZO 小顆粒的底部與該 LCO 大顆粒之間形成一 LLZO 介相層，其作用主要為導引鋰離子，次要為保護該 LCO 大顆粒；該 LLZO 大顆粒及該 LLZO 小顆粒對於鋰離子的離子導引能力遠高於該 LCO 大顆粒，而且不易與鋰離子產生副反應；該 LLZO 大顆粒、該 LLZO 小顆粒及該 LCO 大顆粒均為晶體結構。其中該複合的 LCO 大顆粒的外圍具有不同尺寸的 CNT(奈米碳管)，該 CNT 整體包覆該複合的 LCO 大顆粒。該 CNT 具有短鏈 CNT 及長鏈 CNT。

指定代表圖：

符號簡單說明：

22:LCO 大顆粒

24:LLZO 大顆粒

26:LLZO 小顆粒

30:奈米碳管

200:正極顆粒

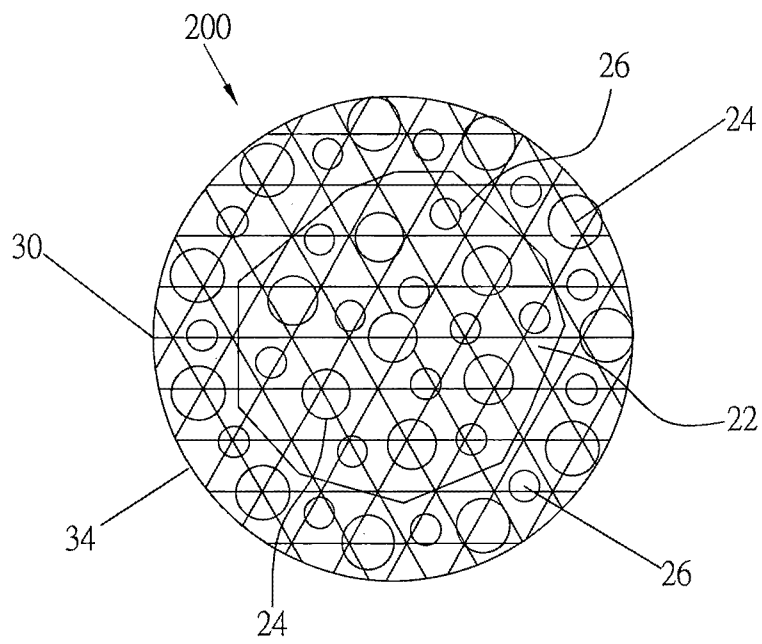


圖1

公告本

M664554

新型摘要**【新型名稱】(中文/英文)**

氧化物與奈米碳管披覆之鈷酸鋰正極顆粒

【中文】

一種氧化物與奈米碳管披覆之鈷酸鋰正極顆粒，包含：一LCO(鈷酸鋰)大顆粒，其呈不規則的立方體，眾多LLZO(鋰鏷鋅氧化物)大顆粒及眾多LLZO小顆粒包覆在該LCO大顆粒的外表面，其整體形成複合的LCO大顆粒；其中該LLZO大顆粒及該LLZO小顆粒在該LCO大顆粒上係呈一凸弧型的分布；該LLZO大顆粒及該LLZO小顆粒的底部與該LCO大顆粒之間形成一LLZO介相層，其作用主要為導引鋰離子，次要為保護該LCO大顆粒；該LLZO大顆粒及該LLZO小顆粒對於鋰離子的離子導引能力遠高於該LCO大顆粒，而且不易與鋰離子產生副反應；該LLZO大顆粒、該LLZO小顆粒及該LCO大顆粒均為晶體結構。其中該複合的LCO大顆粒的外圍具有不同尺寸的CNT(奈米碳管)，該CNT整體包覆該複合的LCO大顆粒。該CNT具有短鏈CNT及長鏈CNT。

【代表圖】**【本案指定代表圖】：**圖1。**【本代表圖之符號簡單說明】：**

- | | | | |
|----|---------|-----|------|
| 22 | LCO大顆粒 | 200 | 正極顆粒 |
| 24 | LLZO大顆粒 | | |
| 26 | LLZO小顆粒 | | |
| 30 | 奈米碳管 | | |

新型專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【新型名稱】(中文/英文)

氧化物與奈米碳管披覆之鈷酸鋰正極顆粒

【技術領域】

本創作係有關於正極材料，尤其是一種氧化物與奈米碳管披覆之鈷酸鋰正極顆粒。

【先前技術】

一電池是由正極及負極所構成。該正極主要包含一正極基板及塗覆在該正極基板上的正極漿料層，該正極漿料層包含含有結合劑的正極漿料，該正極漿料層尚包含多個正極顆粒。正極顆粒主要是使用在一般固態或類固態電池的正極中。正極顆粒必須具有助導性或是導電性，方能使自由電子能在正極漿料中遷移且不必因內電阻而消耗過多能量，而達到有效之導電目的。因此製造正極顆粒時必須考慮到使用特定導電材調節正極顆粒之導電性。

傳統上正極顆粒的材料可以選自NCM(鎳鈷錳酸鋰)、LCO(鈷酸鋰)、LMFP(磷酸錳鐵鋰)等或其混合物，該正極顆粒分布在該正極漿料內。在習知技術中已經有多項的技術，用於提升這些材料做成的正極顆粒對於鋰離子的導引能力，但是目前認為鋰電池在實際使用上，其導電能力仍然不足。所以有必要進行一些材料的修飾，以更進一步提升正極顆粒的導電能力。

申請人的其他專利中已提出多項技術以增加整個電極漿料的導電性，比如在漿料中添加奈米碳管用於跨接正極材料中的各正極顆粒，進而降低

電子跨越漿料至另一正極導電單元所產生之內電阻，而提升整個正極的導電性。申請人對於此類技術的長期了解也知道有些化學物質如LLZO(鋰鏽鋅氧化物)可以產生很好的鋰電池導電性。

申請人基於對於電池材料長久的經驗，希望提出一種嶄新的設計，可以使得現今的固態電池的正極具有更高的電容量及導電性，以更進一步提升電池的效能。

【新型內容】

所以本創作的目的係為解決上述習知技術上的問題，本創作中提出一種氧化物與奈米碳管披覆之鈷酸鋰正極顆粒，本案該LCO大顆粒表面上披覆了氧化物顆粒(LLZO大小顆粒)後；雖然提升了離子電導與保護性；但也因氧化物的陶瓷性質而降低了部分電子電導；電子傳遞與離子傳遞為相互依存的；離子要傳遞的好，除了作為channel的LLZO與該介相層外；電子導通介質也很重要；因此在該複合的LCO大顆粒外圈包覆有多種長度之奈米碳管所組合而成之導電網絡；短鏈奈米碳管其主要功用為提供短程電子傳遞能力；進而導通電子使鋰離子在短程上更容易傳遞；長鏈奈米碳管其主要效應為在多個LLZO顆粒間(無論大小)、該複合的LCO大顆粒與極板其他物質間的電子傳遞能力；使有小電子傳遞鏈促進離子傳遞；是整顆複合正極在電子與離子傳遞上均有所改善。CNT(奈米碳管)及氧化物(LLZO大小顆粒)的包覆效果也使得鋰離子更不容易在正極表面因為傳遞不佳而阻塞；進而與電解液形成SEI等耗鋰產物；提升整顆複合正極材料的壽命(也就是循環性能)；同時複合正極材料上良好的鋰離子及電子傳遞鏈也使本複合正極材料具有更好的倍率性能。當複合正極的離子電子傳遞提升；使其副反應下降，

而LLZO顆粒與該介相層提供了複合正極更多的保護下；使得整顆正極材料不容易與電解液反應；使其不容易在高電壓下因電解液崩解與正極反應後產生的副反應所影響；進而提升其耐電壓性能使其能在4.7V~4.9V間充放電；同時此保護層也進一步降低正極高壓釋氧與產氣行為；提升整體電芯安全性。

為達到上述目的本創作中提出一種氧化物與奈米碳管披覆之鈷酸鋰正極顆粒，其中該氧化物為LLZO(鋰鏷鋅氧化物)；其中該正極顆粒主要是使用在一般固態或類固態電池的正極；其中該正極顆粒包含：一LCO(鈷酸鋰)大顆粒，其呈不規則的立方體，眾多LLZO大顆粒及眾多LLZO小顆粒包覆在該LCO大顆粒的外表面，其整體形成複合的LCO大顆粒；其中該LLZO大顆粒在該LCO大顆粒上係呈一凸弧型的分布，為中間高兩端平緩的型態；該LLZO大顆粒的底部與該LCO大顆粒之間形成一第一LLZO介相層，其作用主要為導引鋰離子，次要為保護該LCO大顆粒；其中該LLZO小顆粒在該LCO大顆粒上係呈一凸弧型的分布，為中間高兩端平緩的型態；該LLZO小顆粒的底部與該LCO大顆粒之間形成一第二LLZO介相層；在該LCO大顆粒的外表面附著多個該LLZO大顆粒及該LLZO小顆粒，因為該LLZO大顆粒及該LLZO小顆粒對於鋰離子的離子導引能力遠高於該LCO大顆粒，而且不易與鋰離子產生副反應；所以當鋰離子通過該正極時，可以藉由分散的該LLZO大顆粒及該LLZO小顆粒的導引，而分散鋰離子的通路；該LLZO大顆粒、該LLZO小顆粒及該LCO大顆粒均為晶體結構，所以整體上有良好的安定性，不會輕易釋出或解離，所以可以提高整個電池的電壓。

其中該LCO大顆粒尺寸大小介於10微米至15微米。該LLZO大顆粒的橫

向尺寸介於100奈米至280奈米；該LLZO小顆粒的橫向尺寸介於50奈米至100奈米。該眾多LLZO大顆粒的總體重量相對於單顆的該LCO大顆粒的重量的比介於0.5 wt%至0.8wt%；該眾多LLZO小顆粒的總體重量相對於單顆的該LCO大顆粒的重量的比介於0.1 wt%至0.3wt%。

其中該第一LLZO介相層的介相厚度介於2奈米至12奈米；該第二LLZO介相層的介相厚度介於2奈米至12奈米。該第一LLZO介相層及該第二LLZO介相層主要是由LLZO及鈷的氧化物及鈷的延伸物所形成，其作用在提供鋰離子具有較好的導引通道；其中該鈷主要是來自該LCO大顆粒的外層。該第一LLZO介相層包含在燒結過程中所產生的介面缺氧層以及衍伸層，其中該介面缺氧層成分包含 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 跟 La_2O_3 ；而該衍伸層成分包含磷酸鋰；兩者厚度為1 nm至10nm；該衍伸層本身亦具有鋰離子電導的能力，該介面缺氧層的作用為離子導通連接層及保護作用；該衍伸層會在該LCO大顆粒表面及該LLZO大小顆粒表面延伸以形成一個薄膜；以及該第二LLZO介相層包含在燒結過程中所產生的介面缺氧層以及衍伸層，其中該介面缺氧層成分包含 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 跟 La_2O_3 ；而該衍伸層成分包含磷酸鋰；兩者厚度為1 nm至10nm；該衍伸層本身亦具有鋰離子電導的能力，該介面缺氧層的作用為離子導通連接層及保護作用；該衍伸層會在該LCO大顆粒表面及該LLZO大小顆粒表面延伸以形成一個薄膜。

其中該複合的LCO大顆粒的外圍具有不同尺寸的CNT 即奈米碳管，該CNT整體包覆該複合的LCO大顆粒。該CNT 30具有兩種長度:短鏈CNT 32其長度小於0.5微米至3微米；長鏈CNT 34其長度介於8微米至12微米。

由下文的說明可更進一步瞭解本創作的特徵及其優點，閱讀時並請參

考附圖。

【圖式簡單說明】

圖1顯示本案之結構圖。

圖2顯示本案之實施例。

圖3顯示本案之結構放大示意圖。

圖4顯示本案之結構放大示意圖。

圖5顯示本案之短鏈CNT包覆示意圖。

【實施方式】

請參考圖1至圖5所示，顯示本創作之氧化物與奈米碳管披覆之鈷酸鋰正極顆粒，主要用於一般固態或類固態電池的正極100，如圖2，該正極100包含：

一正極基板10；

一正極漿料層12係塗覆在該正極基板10上，其中該正極漿料層12包含：
含有結合劑的正極漿料14，該正極漿料層12尚包含：

多個正極顆粒200分布在該正極漿料14內。其中該多個正極顆粒200總重量佔該正極漿料層12比例為 92 wt %至98 wt %。

各該正極顆粒200即為本案之氧化物與奈米碳管披覆之鈷酸鋰正極顆粒，包含：

一LCO(LiCoO_2 ，鈷酸鋰)大顆粒22，其呈不規則的立方體，該LCO大顆粒22尺寸大小介於10微米至15微米。

眾多LLZO($\text{Li}_7\text{La}_3\text{ZrR}_2\text{O}_{12}$ ，鋰鐳鋯氧化物)大顆粒24及眾多LLZO小顆粒26包覆在該LCO大顆粒22的外表面，其整體形成複合的LCO大顆粒20，如

圖3。其中該LLZO大顆粒24的橫向尺寸(即沿著球面的尺寸)介於100奈米至280奈米；該LLZO小顆粒26的橫向尺寸(即沿著球面的尺寸)介於50奈米至100奈米。基本上該LLZO大顆粒24及該LLZO小顆粒26經過燒結後其縱向尺寸變短，橫向尺寸增寬，總體積不變。該眾多LLZO大顆粒24的總體重量相對於單顆的該LCO大顆粒22的重量的比介於0.5 wt%至0.8wt%；該眾多LLZO小顆粒26的總體重量相對於單顆的該LCO大顆粒22的重量的比介於0.1 wt%至0.3wt%。其中該LLZO如 $\text{Li}_{6.2}\text{Ga}_{0.8}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (鎂參雜之鋰鑪鋯氧化合物)，也可將鎂參雜改為鋁(Al) 參雜或鋇(Ba) 參雜等。

如圖3所示，其中該LLZO大顆粒24在該LCO大顆粒22上係呈一凸弧型的分布，為中間高兩端平緩的型態。該LLZO大顆粒24的底部與該LCO大顆粒22之間形成一第一LLZO介相層25，其作用主要為導引鋰離子，次要為保護該LCO大顆粒22。該第一LLZO介相層25的介相厚度介於2奈米至12奈米。

該第一LLZO介相層25主要是由LLZO及鈷的氧化物及鈷的延伸物所形成(其中該鈷主要是來自該LCO大顆粒22的外層)。其作用在提供鋰離子具有較好的導引通道。該第一LLZO介相層25係為該LLZO大顆粒24與該LCO大顆粒22在燒結過程中所產生的介面缺氧層251以及衍伸層252，其中該介面缺氧層251成分包含 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 跟 La_2O_3 ；而該衍伸層252成分包含磷酸鋰；兩者厚度為1 nm至10nm。該第一LLZO介相層25有助於該LCO大顆粒22與該LLZO大顆粒24兩者間的連結，使其成為一連續介面，又該衍伸層252本身亦具有鋰離子電導的能力，但其略差與該LLZO大顆粒24，該介面缺氧層251的作用為離子導通連接層及保護作用。該衍伸層252會在該LCO大顆粒22表面及該LLZO大小顆粒表面延伸以形成一個薄膜。

如圖4所示，其中該LLZO小顆粒26在該LCO大顆粒22上係呈一凸弧型的分布，為中間高兩端平緩的型態。該LLZO小顆粒26的底部與該LCO大顆粒22之間形成一第二LLZO介相層27。該第二LLZO介相層27的介相厚度介於2奈米至12奈米。

該第二LLZO介相層27主要是由LLZO及鈷的氧化物及鈷的延伸物(其中該鈷主要是來自該LCO大顆粒22的外層)所形成。其作用在提供鋰的離子具有較好的導引通道。該第二LLZO介相層27係為該LLZO小顆粒26與該LCO大顆粒22在燒結過程中所產生的介面缺氧層271以及衍伸層272。其中該介面缺氧層271成分包含 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 跟 La_2O_3 ；而該衍伸層272成分包含磷酸鋰；兩者厚度為1 nm至10nm。該第二LLZO介相層27有助於該LCO大顆粒22與該LLZO小顆粒26兩者間的連結，使其成為一連續介面，又該衍伸層272本身亦具有鋰離子電導的能力，但其略差與該LLZO小顆粒26。該介面缺氧層271的作用為離子導通連接層及保護作用。該衍伸層272會在該LCO大顆粒22表面及該LLZO大小顆粒表面延伸以形成一個薄膜。

本案利用該LLZO小顆粒26局部替代部分的該LLZO大顆粒24，使得該LLZO小顆粒26提升表面覆蓋率，並減少副反應，同時該LLZO小顆粒26也可以做為鋰離子通道進行離子傳輸，並降低包覆該LCO大顆粒22的成本。

本案中在該LCO大顆粒22的外表面附著多個該LLZO大顆粒24及該LLZO小顆粒26，因為該LLZO大顆粒24及該LLZO小顆粒26對於鋰離子的離子導引能力遠高於該LCO大顆粒22，而且不易與鋰離子產生副反應。所以當鋰離子通過該正極100時，可以藉由分散的該LLZO大顆粒24及該LLZO小顆粒26的導引，而分散鋰離子的通路，所以本案的設計可以使得鋰離子具有

更好的通路，而大大的增加整體電池的效能。

該LLZO大顆粒無法很好覆蓋該LCO大顆粒22，而會有很多空隙，所以必須在該LLZO大顆粒的空隙之間充填該LLZO小顆粒。因此使用大小顆粒混和者在工藝及表面覆蓋率上較為穩固。

該介相層形成LCO與LLZO的連結。此介相層包含 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 與部分的 La_2O_3 。當LLZO大小顆粒在LCO大顆粒上的包覆性越完整時，LCO大顆粒所裸露出的表面越少，則與電解液或是膠體物質發生的副反應機率與量均下降；使正極材料變得更為穩定。 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 本身亦具備有鋰離子導通能力；其能力雖不如LLZO但可作為一離子導電層協助傳導LCO的鋰離子至LLZO；而LLZO則像是鋰離子導通的快速隧道；提使LCO的鋰離子能透過該介相層到LLZO後快速有效的遷出與遷入；又此 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 本身亦俱備陶瓷化合物的惰性；降低正極與電解液的副反應；尤其是在高電壓(>4.5V乃至於4.9V)狀況下；此介相層能提供LCO材料鈍化與保護效果。

本案中的該LLZO大顆粒24、該LLZO小顆粒26及該LCO大顆粒22均為晶體結構，所以整體上有良好的安定性，不會輕易釋出或解離，所以可以提高整個電池的電壓。

如圖1，該複合的LCO大顆粒20的外圍具有不同尺寸的CNT 30(Carbon Nanotube，奈米碳管)，所以該CNT 30整體包覆該複合的LCO大顆粒20形成該正極顆粒200。

其中本案中該CNT 30具有兩種長度：短鏈CNT 32其長度介於0.5微米至3微米；長鏈CNT 34其長度介於8微米至12微米。該短鏈CNT 32整體重量：該長鏈CNT 34整體重量的比為5:2，該CNT 30整體重量佔該LCO大顆粒22總重

量介於0.01wt%至0.5wt%。

如圖5所示，該短鏈CNT 32可以跨接該LLZO大顆粒24和該LCO大顆粒22，及跨接該LLZO小顆粒26和該LCO大顆粒22；且該長鏈CNT 34用於包覆整個該複合的LCO大顆粒20(即含有LLZO大顆粒24及該LLZO小顆粒26及該短鏈CNT 32)以增強整體的結構強度，增加電子電導。CNT是一種相當良好的導電材料，其附著在該複合的LCO大顆粒20上時，形成一如毛線球的型態(如圖1)。

奈米碳管30(即CNT 30)用於增加電子電導，即是在各種不同的該LLZO大顆粒24及該LLZO小顆粒26的周圍形成導電性的架橋，而使得電子可以在該複合的LCO大顆粒20上傳導。因為奈米碳管具有極高的導電性，而使得鋰離子可以經過該奈米碳管30而在不同的該LLZO大顆粒24、該LLZO小顆粒26及該LCO大顆粒22之間傳導，所以整體增加整個正極100的導電性。

其中該LLZO大顆粒24及該LLZO小顆粒26中的LLZO較佳者係選自Ga-LLZO(鎵摻雜之鋰鐳鋅氧化合物)、Cu-LLZO(銅摻雜之鋰鐳鋅氧化合物)、Ta-LLZO(鉭摻雜之鋰鐳鋅氧化合物)、Sr-LLZO(銻摻雜之鋰鐳鋅氧化合物)以及Al-LLZO(鋁摻雜之鋰鐳鋅氧化合物)。

較佳者該LLZO選自 $\text{Cu}_a\text{X}_b\text{-LLZO}$ ，其中X係選自Ga(鎵)、Ta(鉭)、Sr(銻)、Ba(鋇)、Al(鋁)；其中 $a+b=0.25-0.8$ ， $a>0.1$ ；在LLZO中使用摻雜銅的技術相當困難，但是可使得整體結構更穩定，鋰離子的通道可以更順暢，而且提升燒結的速度且製造成本相對便宜。且使得材料暴露在空氣時，減少碳酸鋰的形成。也就是增加燒結時整個材料的表面穩定性。

本案該LCO大顆粒22表面上披覆了氧化物顆粒(LLZO大小顆粒24、26)後；雖然提升了離子電導與保護性；但也因氧化物的陶瓷性質而降低了部分電子電導；電子傳遞與離子傳遞為相互依存的；離子要傳遞的好，除了作為channel的LLZO與該介相層外；電子導通介質也很重要；因此在該複合的LCO大顆粒20外圈包覆有多種長度之奈米碳管所組合而成之導電網絡；短鏈奈米碳管其主要功用為提供短程電子傳遞能力；進而導通電子使鋰離子在短程上更容易傳遞；長鏈奈米碳管其主要效應為在多個LLZO顆粒間(無論大小)、該複合的LCO大顆粒20與極板其他物質間的電子傳遞能力；使有小電子傳遞鏈促進離子傳遞；是整顆複合正極在電子與離子傳遞上均有所改善。CNT及氧化物(LLZO大小顆粒)的包覆效果也使得鋰離子更不容易在正極表面因為傳遞不佳而阻塞；進而與電解液形成SEI等耗鋰產物；提升整顆複合正極材料的壽命(也就是循環性能)；同時複合正極材料上良好的鋰離子及電子傳遞鏈也使本複合正極材料具有更好的倍率性能。當複合正極的離子電子傳遞提升；使其副反應下降，而LLZO顆粒與該介相層提供了複合正極更多的保護下；使得整顆正極材料不容易與電解液反應；使其不容易在高電壓下因電解液崩解與正極反應後產生的副反應所影響；進而提升其耐電壓性能使其能在4.7V~4.9V間充放電；同時此保護層也進一步降低正極高壓釋氧與產氣行為；提升整體電芯安全性能。

綜上所述，本案人性化之體貼設計，相當符合實際需求。其具體改進現有缺失，相較於習知技術明顯具有突破性之進步優點，確實具有功效之增進，且非易於達成。本案未曾公開或揭露於國內與國外之文獻與市場上，已符合專利法規定。

上列詳細說明係針對本創作之一可行實施例之具體說明，惟該實施例並非用以限制本創作之專利範圍，凡未脫離本創作技藝精神所為之等效實施或變更，均應包含於本案之專利範圍中。

【符號說明】

10	正極基板	32	短鏈CNT
12	正極漿料層	34	長鏈CNT
14	正極漿料	100	正極
20	複合的LCO大顆粒	200	正極顆粒
22	LCO大顆粒	251	介面缺氧層
24	LLZO大顆粒	252	衍伸層
25	第一LLZO介相層	271	介面缺氧層
26	LLZO小顆粒	272	衍伸層
27	第二LLZO介相層		
30	奈米碳管		

申請專利範圍

1.一種氧化物與奈米碳管披覆之鈷酸鋰正極顆粒，其中該氧化物為LLZO(鋰鏷鋅氧化物)；其中該正極顆粒主要是使用在一般固態或類固態電池的正極；其中該正極顆粒包含：

一LCO(鈷酸鋰)大顆粒，其呈不規則的立方體，

眾多LLZO大顆粒及眾多LLZO小顆粒包覆在該LCO大顆粒的外表面，其整體形成複合的LCO大顆粒；

其中該LLZO大顆粒在該LCO大顆粒上係呈一凸弧型的分布，為中間高兩端平緩的型態；該LLZO大顆粒的底部與該LCO大顆粒之間形成一第一LLZO介相層，其作用主要為導引鋰離子，次要為保護該LCO大顆粒；

其中該LLZO小顆粒在該LCO大顆粒上係呈一凸弧型的分布，為中間高兩端平緩的型態；該LLZO小顆粒的底部與該LCO大顆粒之間形成一第二LLZO介相層；

在該LCO大顆粒的外表面附著多個該LLZO大顆粒及該LLZO小顆粒，因為該LLZO大顆粒及該LLZO小顆粒對於鋰離子的離子導引能力遠高於該LCO大顆粒，而且不易與鋰離子產生副反應；所以當鋰離子通過該正極時，可以藉由分散的該LLZO大顆粒及該LLZO小顆粒的導引，而分散鋰離子的通路；

該LLZO大顆粒、該LLZO小顆粒及該LCO大顆粒均為晶體結構，所以整體上有良好的安定性，不會輕易釋出或解離，所以可以提高整個電池的電壓。

2.如申請專利範圍第1項所述之氧化物與奈米碳管披覆之鈷酸鋰正極顆

粒，其中該LCO大顆粒尺寸大小介於10微米至15微米。

3.如申請專利範圍第1項所述之氧化物與奈米碳管披覆之鈷酸鋰正極顆粒，其中該LLZO大顆粒的橫向尺寸介於100奈米至280奈米；該LLZO小顆粒的橫向尺寸介於50奈米至100奈米。

4.如申請專利範圍第1項所述之氧化物與奈米碳管披覆之鈷酸鋰正極顆粒，其中該眾多LLZO大顆粒的總體重量相對於單顆的該LCO大顆粒的重量的比介於0.5 wt%至0.8wt%；該眾多LLZO小顆粒的總體重量相對於單顆的該LCO大顆粒的重量的比介於0.1 wt%至0.3wt%。

5.如申請專利範圍第1項所述之氧化物與奈米碳管披覆之鈷酸鋰正極顆粒，其中該第一LLZO介相層的介相厚度介於2奈米至12奈米；該第二LLZO介相層的介相厚度介於2奈米至12奈米。

6.如申請專利範圍第1項所述之氧化物與奈米碳管披覆之鈷酸鋰正極顆粒，其中該第一LLZO介相層及該第二LLZO介相層主要是由LLZO及鈷的氧化物及鈷的延伸物所形成，其作用在提供鋰離子具有較好的導引通道；其中該鈷主要是來自該LCO大顆粒的外層。

7.如申請專利範圍第1項所述之氧化物與奈米碳管披覆之鈷酸鋰正極顆粒，其中該第一LLZO介相層包含在燒結過程中所產生的介面缺氧層以及衍伸層，其中該介面缺氧層成分包含 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 跟 La_2O_3 ；而該衍伸層成分包含磷酸鋰；兩者厚度為1 nm至10nm；該衍伸層本身亦具有鋰離子電導的能力，該介面缺氧層的作用為離子導通連接層及保護作用；該衍伸層會在該LCO大顆粒表面及該LLZO大小顆粒表面延伸以形成一個薄膜；以及

該第二LLZO介相層包含在燒結過程中所產生的介面缺氧層以及衍伸

層，其中該介面缺氧層成分包含 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 跟 La_2O_3 ；而該衍伸層成分包含磷酸鋰；兩者厚度為1 nm至10nm；該衍伸層本身亦具有鋰離子電導的能力，該介面缺氧層的作用為離子導通連接層及保護作用；該衍伸層會在該LCO大顆粒表面及該LLZO大小顆粒表面延伸以形成一個薄膜。

8.如申請專利範圍第1項所述之氧化物與奈米碳管披覆之鈷酸鋰正極顆粒，其中該複合的LCO大顆粒的外圍具有不同尺寸的CNT，即奈米碳管，該CNT整體包覆該複合的LCO大顆粒。

9.如申請專利範圍第8項所述之氧化物與奈米碳管披覆之鈷酸鋰正極顆粒，其中該CNT具有兩種長度:短鏈CNT其長度介於0.5微米至3微米；長鏈CNT其長度介於8微米至12微米；以及

該短鏈CNT用於跨接該LLZO大顆粒和該LCO大顆粒，及跨接該LLZO小顆粒和該LCO大顆粒；且該長鏈CNT用於包覆含該短鏈CNT的該複合的LCO大顆粒。

10.如申請專利範圍第9項所述之氧化物與奈米碳管披覆之鈷酸鋰正極顆粒，其中該短鏈CNT整體重量：該長鏈CNT整體重量的比為5:2，該CNT整體重量佔該LCO大顆粒總重量介於0.01wt%至0.5wt%。

11. 如申請專利範圍第1項所述之氧化物與奈米碳管披覆之鈷酸鋰正極顆粒，其中該LLZO大顆粒及該LLZO小顆粒中的LLZO係選自Ga-LLZO、Cu-LLZO、Ta-LLZO、Sr-LLZO以及Al-LLZO。

12. 如申請專利範圍第1項所述之氧化物與奈米碳管披覆之鈷酸鋰正極顆粒，其中該LLZO選自 $\text{Cu}_a\text{X}_b\text{-LLZO}$ ，其中X係選自Ga(鎵)、Ta(鉭)、Sr(銦)、Ba(鋇)、Al(鋁)；使得結構更穩定，鋰離子的通道

更順暢，而且提升燒結的速度；且使得顆粒暴露在空氣時，減少碳酸鋰的形成。

13. 如申請專利範圍第12項所述之氧化物與奈米碳管披覆之鈷酸鋰正極顆粒，其中該 $\text{Cu}_a\text{X}_b - \text{LLZO}$ 中的 $a+b=0.25-0.8$ ， $a>0.1$ 。

圖式

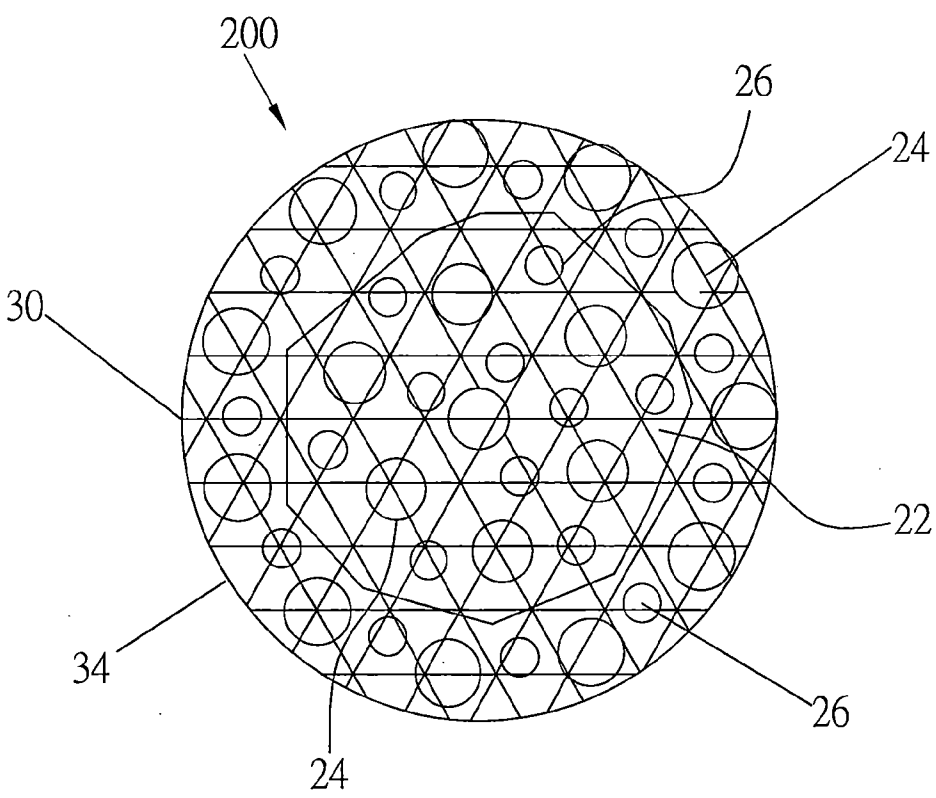


圖1

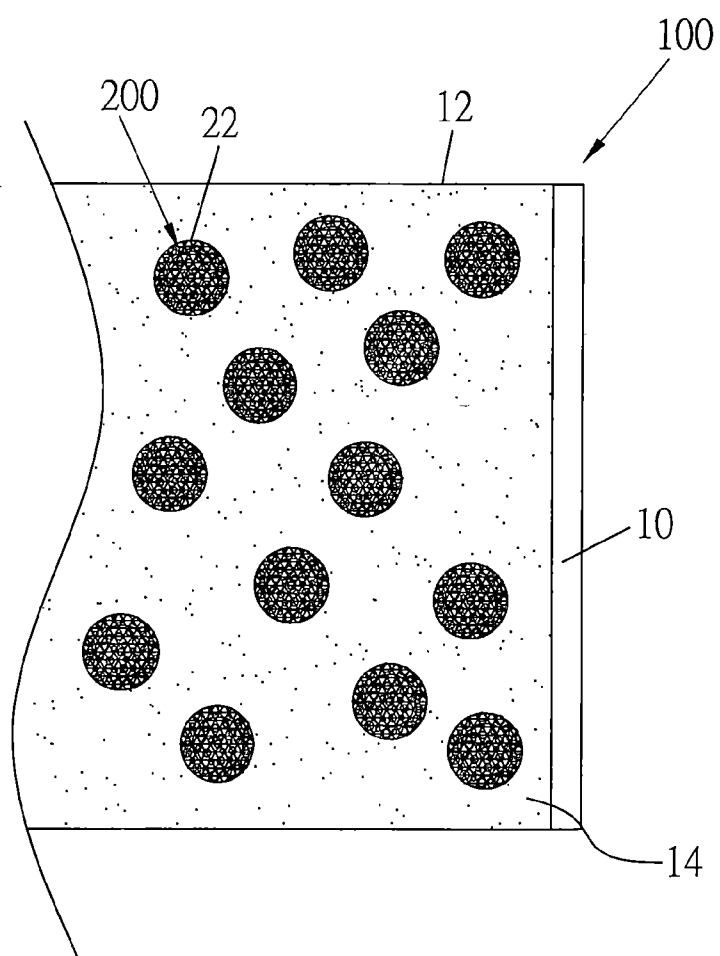


圖2

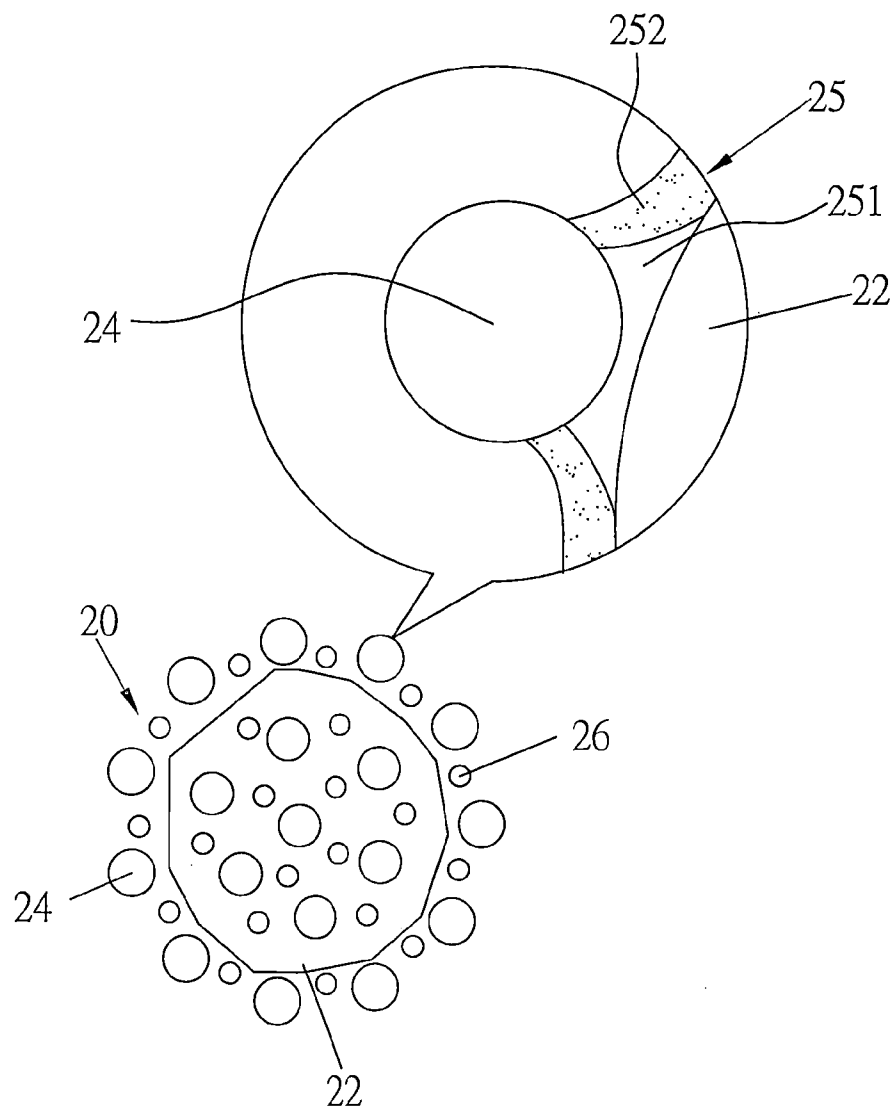


圖3



圖4

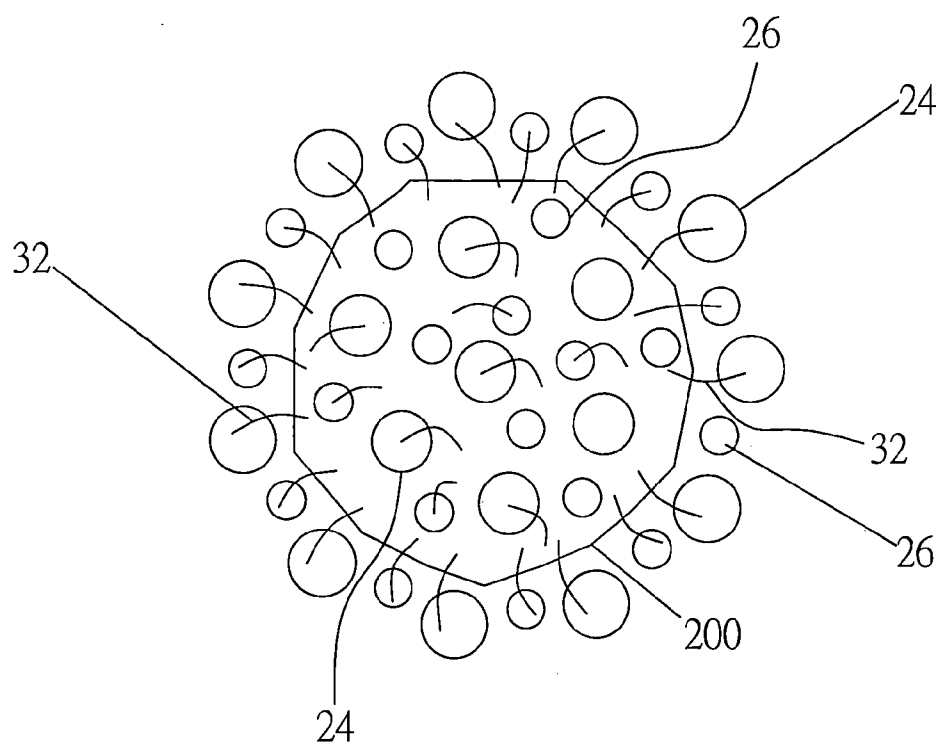


圖5