

記錄編號	6277
狀態	NC094FJU00065031
助教查核	
索書號	
學校名稱	輔仁大學
系所名稱	化學系
舊系所名稱	
學號	493336305
研究生(中)	蔡季勳
研究生(英)	Tsai Chi-hsun
論文名稱(中)	奈米層表面改質鋰鈷鎳正極材料之合成與電化學分析

論文名稱(英)	Synthetic and electrochemical studies of nano-layer surface-modified LiNi _{0.8} Co _{0.2} O ₂
其他題名	
指導教授(中)	劉茂煌
指導教授(英)	
校內全文開放日期	不公開
校外全文開放日期	不公開
全文不開放理由	

電子全文送交國圖.	同意
國圖全文開放日期.	2006.09.22
檔案說明	電子全文
電子全文	01
學位類別	碩士
畢業學年度	94
出版年	
語文別	中文
關鍵字	鋰鎳鈷氧化物 共沉澱 奈米層表面修飾

(中)	
關鍵字 (英)	LiNi _{0.8} Co _{0.2} O ₂ co-precipitation nano-layer modified
摘要 (中)	<p>鋰鈷鎳正極材料為混合金屬氧化物，同時具有 LiCoO₂ 與 LiNiO₂ 的優點，該材料擁有高的可逆電容量，優越的電池充放特性及低的材料成本等優點。雖然此材料集結了許多優點，不過目前仍無大量商品化的主要關鍵即在於其高放熱特性仍未解決。本研究將利用共沉澱法先製備球狀顆粒大小約 8-9 μm 的材料先驅物，之後將分別以固態混合法、溶液分散法、共沉析出法對球狀先驅物進行金屬奈米層表面修飾(Nano-layer modified)，然後再高溫燒結合成鋰鈷鎳材料。燒結後的材料經 X 光繞射分析可證實製備得的材料確實為六方晶層狀結構，再由 FE-SEM 及 TEM 圖可證實奈米修飾層的確均勻分佈於材料的表面，奈米層厚度約為 10-15nm。然後比較各種改質方法所合成的材料與未經改質材料之間的物性、電性及放熱特性的差異。研究中發現，以 Mg 金屬奈米層表面修飾 LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ 正極材料，在電性的表現非但沒有因為該改質層而受到影響，反而有著更好的循環穩定性，而經 Al 金屬奈米層表面修飾後的正極材料，不會影響其原有放電特性，且最能有效降低材料的高放熱特性，其中以利用共沉析出法進行表面奈米層修飾後之材料，會有最佳安全性，由研究中可發現利用奈米層修飾 LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ 正極材料，的確可不影響材料原有好的電性外，亦能有效提高材料在使用上的安全性。</p>
摘要 (英)	<p>Lithium-nickel-cobalt oxide (LiNiCoO₂) is a potential material for cathode material but it has not been commercialized because the safety problem (high exothermic heat) has not been resolved. In this research, we will synthesize the LiNiCoO₂ with nano-metal oxide layer on the surface which has a stable structure to decrease the exothermic heat and discuss the electrochemical performance of LiNiCoO₂ for nano-layer coated effect. We had synthesized several nano-layer modified LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ by solid state mixing, solution-dispersion and co-precipitation coating methods, analyzed the chemical and physical properties (XRD/FE-SEM/TEM) for materials and achieved the electrochemical experiments for materials. At the sometime, the impedance-analysis of nano-layer modified LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ had been studied. The charge-transfer resistances and diffusibilities of lithium ion in layer structure had been calculated. The thermal properties of the pristine and modified LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ had been analysis. In this research, LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ with nano-magnesium oxide layer has the better cyclibility than the pristine-LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ for charging-discharging test. LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ with nano-aluminum oxide layer has the lowest exothermic heat than the other materials. Comparison of the modified method, it can provide the thin and uniform nano-layer on the surface of LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ by co-precipitation coating method so which can most efficiently improve the safety and keep the good electrochemical performances.</p>
論文	<p>誌謝..... I 中文摘要 要..... II 英文摘要</p>

目次	要錄錄錄錄論景的顧簡介術雜質成法圖材備驟球狀正極材料先驅物 $Ni_{0.8}Co_{0.2}(OH)_2$ 質 $Ni_{0.8}Co_{0.2}MZ(OH)_x$ 質質質析試作裝試論鑑定與分析析測析析析測析性FormationLife rate電路模擬析	III 目 IV 圖目 VI 表目 X 第一章 緒 1 1-1 研究背 1 1-2 研究動機與目 3 第二章 文獻回 5 2-1 四大正極材料系統 5 2-2 正極材料改質技 10 2-2-1 金屬摻 10 2-2-2 表面改 15 2-3 材料合 32 第三章 實驗方 37 3-1 實驗架構 37 3-2 實驗藥品及耗 39 3-3 實驗儀器設 41 3-4 實驗步 43 3-4-1 共沉澱合成 43 3-4-2 金屬奈米層表面改 46 3-4-2-1 固態混合法表面改 46 3-4-2-2 溶液分散混合法表面改 48 3-4-2-3 共沉析出法表面改 50 3-5 材料鑑定與分 52 3-6 鈕釦型電池製作與測 54 3-6-1 正極極板之製 54 3-6-2 鈕釦型電池之組 57 3-6-3 材料性能測 59 第四章 結果與討 61 4-1 正極材料先驅物之 61 4-1-1 先驅物表面型態分 61 4-1-2 先驅物基本物性量 63 4-2 材料燒結後之鑑定與分 64 4-2-1 材料熱重量損失分 64 4-2-2 材料表面型態分 66 4-2-3 材料晶體結構分 71 4-2-4 材料基本物性量 73 4-3 正極材料電性分 76 4-3-1 充放電特 76 4-3-1-1 76 4-3-1-2 Cycle 79 4-3-1-3 C- 84 4-3-2 阻抗分析與等效 90 4-4 正極材料放熱特性分 94 第五章 結
----	---	---

論	97	第六章 參考文獻
圖目錄	100	圖 1-1 材料改質示意圖
圖 2-1	4	鋰離子電池充放電原理示意圖[12]
圖 2-2	5	α -NaFeO ₂ 之六方晶體排列形式[15]
圖 2-3	7	LiMn ₂ O ₄ 尖晶石結構[17]
圖 2-4	8	鋰鈷鎳氧化物結構示意圖
圖 2-5	9	LiNi _{0.85} Co _{0.15} ? _{2x} (TiMg) _x O ₂ 材料的循環壽命圖[19]
圖 2-6	11	LiNi _{0.7} Co _{0.3} -zAl _z O ₂ 材料之 DSC 圖[20]
圖 2-7	12	LiNi _{0.8} Co _{0.2} ? _x Al _x O ₂ 材料之 CV 分析圖[21]
圖 2-8	13	LiNi _{0.8} Co _{0.2} ? _x Al _x O ₂ 材料在不同電壓範圍下之循環壽命圖[21]
圖 2-9	14	LiNi _{0.8} Co _{0.2} O ₂ 之 TEM 圖[22]
圖 2-10	15	LiNi _{0.8} Co _{0.2} O ₂ 材料之 DSC 分析圖[22]
圖 2-11	15	經 Ti-doped 之 LiNi _{0.8} Co _{0.2} O ₂ XRD 分析[23]
圖 2-12	16	經 TiO ₂ -coated LiNi _{0.8} Co _{0.2} O ₂ 材料之 XRD 分析[23]
圖 2-13	17	材料之循環壽命圖[23]
圖 2-14	17	材料之 SEM 圖[24]
圖 2-15	18	經 CeO ₂ 改質前後材料之循環壽命圖[24]
圖 2-16	19	經 CeO ₂ 改質前後材料放熱特性分析圖[24]
圖 2-17	19	以 SnO ₂ 表面塗佈鋰鈷氧材料的充放電測試圖[25]
圖 2-18	20	以 ZrO ₂ 處理 LiNiO ₂ 後之循環充放電測試結果[26]
圖 2-19	21	以 ZrO ₂ 經 300°C 處理尖晶石 LiMn ₂ O ₄ 正極材料[27]
圖 2-20	21	以 ZrO ₂ 表面處理的尖晶石 LiMn ₂ O ₄ 材料循環充放電測試[27]
圖 2-21	22	LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ 之 SEM 圖[28]
圖 2-22	23	經 ZnO 表面改質 LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ 材料之電池性能測試圖[30]
圖 2-23	24	以 Co ₃ O ₄ 處理 LiMn ₂ O ₄ 材料之循環充放電測試圖[30]
圖 2-24	25	經 Mg(OH) ₂ 表面處理之 Li _x Ni _{1-y} Co _y O ₂ 材料電池性能[31]
圖 2-25	26	各材料之 XRD 分析結果[31]
圖 2-26	26	經 MgO 表面改質之 LiCoO ₂ 其 DSC 分析圖[31]
圖 2-27	27	經 Al ₂ O ₃ 表面改質之 LiCoO ₂ 其 DSC 分析圖[31]
圖 2-28	27	以 MgO 處理 LiCoO ₂ 材料之循環測試圖[32]
圖 2-29	28	經 Al ₂ O ₃ 改質之 LiCoO ₂ 材料之表面原子濃度分佈圖[34]
圖 2-30	29	以 Al ₂ O ₃ 進行表面改質後之 LiCoO ₂ 材料電性表現[35]
圖 2-31	29	以 Al ₂ O ₃ 表面塗佈於 LiCoO ₂ 之循環伏安圖[35]
圖 2-32	30	以 Al ₂ O ₃ 進行表面改質 LiCoO ₂ 材料之電池性能圖[36]
圖 2-33	31	Al ₂ O ₃ 表面處理 LiCoO ₂ ，於不同電流下之電池性能圖[37]
圖 2-34	32	由不同方法所合成之 LiNi _{0.8} Co _{0.2} O ₂ 材料之 SEM 圖[45]
圖 3-1	34	前驅物備製流程圖
圖 3-2	37	材料合成標準流程圖
圖 3-3	38	共沉澱合成球狀正極材料先驅物 Ni _{0.8} Co _{0.2} (OH) ₂ 之流程圖
圖 3-4	44	共沉澱合成球狀正極材料先驅物 Ni _{0.8} Co _{0.2} (OH) ₂ 之反應流程圖
圖 3-5	45	以固態混合法改質正極材料之流程圖
圖 3-6	47	以溶液分

散混合法改質正極材料之流程圖	49	圖 3-7 以共沉析出法改質正極材料之流程圖
圖	51	圖 3-8 正極極片製作之流程圖
圖	56	圖 3-9 鈕釦型電池組裝之流程圖
圖	58	圖 4-1 以共沉澱法合成先驅物 Ni _{0.8} Co _{0.2} (OH) ₂ 之 SEM 圖
圖	61	圖 4-2 材料先驅物 Ni _{0.8} Co _{0.2} (OH) ₂ 之 EDS 分析圖譜
圖	62	圖 4-3 以共沉澱法合成的 β-Ni _{0.8} Co _{0.2} (OH) ₂ 之 SEM 圖[42]
圖	63	圖 4-4 共沉澱合成球狀正極材料先驅物 Ni _{0.8} Co _{0.2} (OH) _x + LiOH · H ₂ O 之熱重分析圖
圖	65	圖 4-5 共沉澱合成未經改質之正極材料經燒結後之 FESEM 圖
圖	66	圖 4-6 經 Mg 金屬進行奈米層表面修飾材料之 SEM 圖
圖	68	圖 4-7 以共沉析出法進行奈米層表面修飾之 LiNi _{0.8} Co _{0.2} (Mg)ZO _{x/2} 之 TEM 圖
圖	69	圖 4-8 經 Al 金屬進行奈米層表面修飾材料之 SEM 圖
圖	70	圖 4-9 未經改質 LiNi _{0.8} Co _{0.2} O ₂ 正極材料 XRD 分析圖
圖	72	圖 4-10 Mg C-modified 材料 XRD 分析圖
圖	72	圖 4-11 LiCoO ₂ 的 JCPDS 標準圖[43]
圖	72	圖 4-12 經 Mg 奈米層表面修飾材料之 formation 圖
圖	77	圖 4-13 經 Al 奈米層表面修飾材料之 formation 圖
圖	78	圖 4-14 經 Mg 奈米層表面修飾材料之 cycle life 圖
圖	81	圖 4-15 經 Al 奈米層表面修飾材料之 cycle life 圖
圖	81	圖 4-16 未經改質材料之 C-rate 圖
圖	85	圖 4-17 以固態混合法進行 Mg 奈米層表面修飾材料之 C-rate 圖
圖	85	圖 4-18 以溶液分散法進行 Mg 奈米層表面修飾材料之 C-rate 圖
圖	86	圖 4-19 以共沉析出混合法進行 Mg 奈米層表面修飾材料之 C-rate 圖
圖	86	圖 4-20 以固態混合法進行 Al 奈米層表面修飾材料之 C-rate 圖
圖	87	圖 4-21 以溶液分散法進行 Al 奈米層表面修飾材料之 C-rate 圖
圖	88	圖 4-22 以共沉析出混合法進行 Al 奈米層表面修飾材料之 C-rate 圖
圖	88	圖 4-23 阻抗模擬 Model 1
圖	90	圖 4-24 阻抗模擬 Model 2
圖	90	圖 4-25 各材料 formation 的交?電阻抗變化圖
圖	92	圖 4-26 各材料 formation 的 Z' v.s ω ^{-0.5} 的分析圖
圖	93	圖 4-27 經 Mg 奈米層表面修飾材料之 DSC 圖
圖	95	圖 4-28 經 Al 奈米層表面修飾材料之 DSC 圖
表	95	表目錄 表 1-1 各種鋰鈷鎳正極材料特性分析
表	3	表 2-1 鋰離子電池正極材料四大系統性能比較
表	10	表 2-2 LiNi _{0.85} Co _{0.15} ? _{2x} (TiMg) _x O ₂ 材料的循環特性結果
表	11	表 2-3 LiNi _{0.7} Co _{0.3} -zAl _x O ₂ (0?z?0.20) 材料的物性與電性表現[20]
表	12	表 2-4 LiNi _{0.8} Co _{0.2} ? _x Al _x O ₂ 材料在不同電壓範圍下之電性結果
表	14	表 2-5 經 CeO ₂ 改質前後材料之電性測試結果
表	19	表 2-6 材料電性比較
表	35	表 4-1 以共沉澱法合成先驅物 Ni _{0.8} Co _{0.2} (OH) ₂ 之操作條件
表	62	表 4-2 材料先驅物

	<p>Ni_{0.8}Co_{0.2}(OH)₂ 之 EDS 分析結果……………62 表 4-3 β-Ni_{0.8}Co_{0.2}(OH)₂ 與 α-Ni_{0.8}Co_{0.2}(OH)₂ 之比較……………63 表 4-4 未改質之正極材料前驅物基本物性量測結果……………64 表 4-5 實際與理論熱重量損失之比較……………66 表 4-6 材料 XRD 晶格常數分析……………73 表 4-7 經燒結後之正極材料基本物性量測結果……………75 表 4-8 經 Mg 奈米層表面修飾材料之 formation 結果……………77 表 4-9 經 Al 奈米層表面修飾材料之 formation 結果……………78 表 4-10 經 Mg 奈米層表面修飾材料之 cycle life 結果……………82 表 4-11 經 Al 奈米層表面修飾材料之 cycle life 結果……………83 表 4-12 經 Mg 奈米層表面修飾材料之 C-rate 結果……………87 表 4-13 經 Mg 奈米層表面修飾材料之 C-rate 結果……………89 表 4-14 各材料 formation 之阻抗模擬結果與 σ 值……………93 表 4-15 各材料之 DSC 結果比較……………96</p>
<p>參 考 文 獻</p>	<p>1、M.S. Whittingham, Chem. Rev. 104 (2004) 4271 2、電池活用手冊，李世興編譯，全華科技圖書出版 3、A. M. Kannan, A. Manthiram, J. Electrochemical. Soc, 150 (2003) A349 4、M. Guilmard, L. Croguennec, C. Delmas, J. Electrochemical. Soc, 150 (2003) A1287 5、M. Balasubramanian, J. McBreen, K. Pandya, K. Aminec, J. Electrochemical. Soc, 149 (2002) A1246 6、G. Prado, A. Rougier, L. Fournes, C. Delmas, J. Electrochemical. Soc, 149 (2000) A2880 7、Z.R. Zhang, H.S. Liu, Z.L. Gong, Y. Yang, J. Electrochemical. Soc, 151 (2004) A599 8、Y.K. Sun, C.S. Yoon, I.H. Oh, Electrochimica Acta, 48 (2003) 503 9、H.J. Kweon, S.J. Kim, D.G. Park, J.Power Sources, 88 (2000) 255 10、H. Liu, Z. Zhang, Z. Gong, Y. Yang, Solid State Ionics, 166 (2004) 317 11、Z.R. Zhang, H.S. Liu, Z.L. Gong, Y. Yang, J.Power Sources, 129 (2004) 101 12、鋁、鎳添加物對鋰離子電池陰極材料-LiMn₂O₄ 電性及電化學性質之影響，林志豪，國立成功大學材料科學及工程學研究所碩士論文，2002 13、林月微，高性能電池正極材料介紹，工業材料，157 期，p.152-158 14、鋰離子電池鋰錳系陰極材料之研究，劉定國，國立台灣科技大學化學工程所碩士論文，2000 15、鋰離子電池 Li_xNi_{1-y}Co_yO₂ 陰極材料之溶膠凝膠法製程研究，徐瑞鋒，國立中央大學化學工程研究所碩士論文，2000 16、嵌入式鋰電池正極材料介紹，張仲逸，工業材料雜誌，180 期，p.110~115 17、以化學共沉法製備鋰二次電池正極材料微粉之研究，方智民，國防大學中正理工學院兵器系統工程研究所碩士論文，2004 18、陳致成、劉茂煌、陳金銘，新型鋰離子電池正極材料合成方法，工業材料雜誌，203 期，p.98~107 19、X. Zhu, H. Chen, H. Zhan, D. Yang, Y. Zhou, Materials Chemistry and Physics, 88 (2004) 145 20、S. Madhavi, G.V. Subba Rao, B.V.R. Chowdari, S.F.Y. Li, J.Power Sources, 93 (2001) 156 21、C.J. Han, J.H. Yoon, W.I. Cho, H. Jang, J.Power Sources, 136 (2004)132 22、H. Omand, T. Brousse, C. Marhic, D.M. Schleich, J. Electrochemical. Soc, 151 (2004) A922 24、H.W. Ha, K.H. Jeong, N.J. Yun, M.Z. Hong, K. Kim, Electrochimica Acta, 50 (2005) 3764 25、J. Cho, C.S. Kim, and S.I. Yoo, Electrochem. Solid State Lett., 3 (2000) 362 26、J. Cho, T.J. Kim, Y.J. Kim, B. Park, Electrochem. Solid State Lett., 4 (2001) A159 27、M.M. Thackeray, C.S. Johnson, J.S. Kim, K.C. Lauzze, J.T. Vaughey N.Dietz, D. Abraham, S.A. Hackney,</p>

	<p>W. Zeltner and M.A. Anderson, <i>Electrochem. Commun.</i>, 5 (2003) 752 28、Y.K. Sun, K.J. Hong, J. Prakash, and K. Amine, <i>Electrochem. Commun.</i>, 4 (2002) 344 29、Y.K. Sun, Y.S. Lee, M. Yoshio, and K. Amine, <i>Electrochem. Solid State Lett.</i>, 5 (2002) A99 30、J. Cho, T.J. Kim, Y.J. Kim, B. Park, <i>J. Electrochem. Soc.</i>, 149 (2002) A127 31、H.J. Kweon, J.J. Park, J.W. Seo, G.B. Kim, B.H. Jung, H.S. Lim, <i>J. Power Sources</i>, 126 (2004) 156 32、H. Zhao, L. Gao, W. Qiu and X. Zhang, <i>J. Power Sources</i>, 132 (2004) 195 33、Y.I. Jang, B. Huang, H. Wang, D.R. Sadoway, G. Ceder, Y.M. Chiang, H.Liu and H. Tamura, <i>J. Electrochem. Soc.</i>, 146 (1999) 862. 34、J. Cho, Y.J. Kim, B. Park, <i>Chem. Mater.</i>, 12 (2000) 3788. 35、J. Cho, Y.J. Kim, B. Park, <i>J. Electrochem. Soc.</i>, 148 (2001) A1110 36、W.S. Yoon, K.K. Lee, and K.B. Kim, <i>J. Electrochem. Soc.</i>, 149 (2002) A146 37、Y.J. Kim, T.J. Kim, J.W. Shin, B. Park, and J. Cho, <i>J. Electrochem. Soc.</i>, 149 (2002) A1337 38、陶瓷技術手冊(上)，金華科技圖書出版 39、鋰離子電池混合型鋰鎳鈷氧化物陰極材料製程與國內研究近況(上)，費定國、呂承璋，工業材料雜誌，180 期，p.162~169 40、鋰離子電池混合型鋰鎳鈷氧化物陰極材料製程與國內研究近況(下)，費定國、呂承璋，工業材料雜誌，181 期，p.147~153 41、J. Ying, C.Jiang, C. Wan, <i>J. Power Sources</i>, 126 (2004) 264 42、J. Ying, C. Wan, C. Jiang, Y. Li, <i>J. Power Sources</i>, 99 (2001) 78 43、以化學共沉法製備鋰二次電池正極材料微粉之研究，方智民，國防大學中正理工學院兵器系統工程研究所碩士論文，2002 44、W. Li and J.C. Currie, <i>J. Electrochem. Soc.</i>, 144 (1997) 2773 45、Z.L. Gong, H.S. Liu, X.J. Guo, Z.R. Zhang, Y. Yang, <i>J. Power Sources</i>, 136 (2004) 139 46、H. Zhao, L.Gao, W. Qiu, X. Zhang, <i>J. Power Sources</i>, 132 (2004) 195 47、T.S. Ong and H. Yang, <i>J. Electrochem. Soc.</i>, 149 (1) (2002) A1 48、B.J. Johnson, D.H. Doughty, J.A. Voigt, T.J. Boyle, <i>J. Power Sources</i>, 68 (1997) 634 49、H.J. Bang, H.J., H. Yang, K. Amine, and J. Prakash, <i>J. Electrochem. Soc.</i>, 153(4) (2006) A731 50、Y.M. Choi, S.I. pyun, <i>Solid state Ionics</i> 99 (1997) 173</p>
論文頁數	
附註	
全文點閱次數	
資料建置	

時間	
轉檔日期	
全文檔存取記錄	
異動記錄	M admin Y2008.M7.D3 23:18 61.59.161.35