國立臺灣大學理學院化學系

碩士論文



Department of Chemistry

College of Science

National Taiwan University

Master's Thesis

## 應用於鋰離子電池之雙摻雜鹵化物型固態電解質

Co-doped Halide-Type Solid-State Electrolyte for

## Lithium-Ion Batteries

林彦廷

Yen-Ting Lin

指導教授:金必耀 博士

共同指導教授:劉如熹 博士

Advisor: Bih-Yaw Jin, Ph.D.

Co-Advisor: Ru-Shi Liu, Ph.D.

中華民國 113 年 6 月

June 2024

## 口試委員會審定書



# 國立臺灣大學碩士學位論文 口試委員會審定書

## NTU Master Thesis Oral Defense Approval Form

應用於鋰離子電池之雙接雜鹵化物型固態電解質

D

Co-doped Halide-Type Solid-State Electrolyte for Lithium-Ion Batteries

本論文係<u>林彥廷</u>君(學號 R<u>11223174</u>)在國立臺灣大學化學 系完成之碩士學位論文,於民國<u>113</u>年<u>6</u>月<u>26</u>日承下列考試 委員審查通過及口試及格,特此證明。

The student \_Yen-Ting Lin\_ (student no. R<u>11223174</u>) enrolled in the Master Program of the Department of Chemistry, NTU has satisfactorily passed the oral defense on \_6/26/2024\_ with the approval of all committee members as follows.

試委員	(Committee Members) :	构	
	Te it	103	(簽名 Signature)
	「加多」	受 Advisor )	tR
	> 16 -7	<u> </u>	<u> </u>
	the the	13 1	
	系主任、所長	the J	(簽章)

(Dept./Institute Chair's Signature and Seal)

誌謝

於 MCL 實驗室兩年的生活,謝謝老師提供我豐富的資源,每次跟老師要求 新的儀器或模具,老師總是說那馬上來,快速地幫我們解決實驗上的問題,非常 感謝老師。此外,也很感謝老師於學術研究外的努力,在實驗室管理上非常有條 有理,雖然每年都會有舊生離開新生進來,但完備的制度總是可以讓畢業生跟學 弟妹說你們順利,繼續完善的經營實驗室。老師的管理哲學讓我受用無窮,相信 未來也能用到這些東西。

感謝莫誠康學長 a.k.a.莫凱文同學,在大學部時開始就對我照顧良多,對於 電池的啟蒙有非常大的影響,常常跟我討論數據,還常跟我分享很多宅物,相信 未來還會有更多交流。感謝仝梓正學長在大學部時對我的照顧,對於理論上的問 題總是能很清楚地跟我解釋。感謝王恕柏學長在大學部推甄時期,教導我鈉空氣 雷池的基礎與實驗,讓我快速進入狀況,理解不同於本來研究領域的電池。感謝 同組的學姊鉦貽,在實驗上提供我很多想法,需要使用任何儀器時也都非常積極 幫忙接洽處理,讓我能準時完成實驗。感謝同屆的彥璁,提供我不足的知識與技 術,協助我們許多東西繪圖開模,增快我們實驗效率。我們三個少一個人都無法 組出今天的電池。我要感謝同屆的尚洋、柏毅,每天跟我們一起集思廣益思考午 餐要吃什麼,晚上也常常一起打遊戲紓壓。感謝同屆的源廷,在行政上常常幫助 我,打球也很罩。感謝學弟祐碩,總是在我肚子餓的時候,總是可以不知道從哪 裡生出蛋糕或餅乾,也常常跟我討論學術問題。感謝學弟柏叡,常常跟我打球, 雖然總是被我電,同時也常跟我討論學術問題。感謝學妹秀惠,默默的扛起空氣 組,在碩論方面也提供了一些協助。感謝我的父母對我非常支持,幫我處理日常 家務讓我可以專心於學業,晚回家的時候都會幫我準備好吃的東西。謝謝百鬼あ やめ,在碩士就學2年間支持我的身心,讓我可以度過實驗困難時的低落。

II

摘要

近年穿戴式裝置與電動車之發展,對於電池之需求逐漸上升,因兩者皆具移動性,降低電池重量以增加裝置之輕便性與電動車之續航力即為急需解決之問題, 如何提升電池之能量密度與安全性為目前研究重要之方向。

本研究於鹵化物型固態電解質鋰銦氯(Li3InCl6)進行雙摻雜改質,摻雜鋯離子 取代銦離子以增加固態電解質之離子導率,並摻雜氟離子取代氯離子以增加其電 化學窗口。因摻雜氟離子將降低固態電解質之離子導率,故本研究以 Li2.9In0.9Zr0.1Cl5.2F0.8 作為固態電解質,其離子導率可達 5.96×10<sup>-4</sup> S/cm,與純鋰 銦氯與純摻氟離子之固態電解質相比,其具較高之離子導率,同時其可抑制電解 質於高電壓之氧化反應,降低副反應之問題。雙摻雜結構與純鋰銦氯相比,對稱 電池可得較低之過電位與較長之循環壽命。

本研究亦對鎳錳酸鋰陰極(LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>; LNMO)與 Li<sub>2.9</sub>In<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>Cl<sub>5.2</sub>F<sub>0.8</sub> 進 行界面反應研究,以X光電子能譜儀證實無序相鎳錳酸鋰陰極(disordered-LNMO) 與 Li<sub>2.9</sub>In<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>Cl<sub>5.2</sub>F<sub>0.8</sub> 將產生副反應,形成銦金屬與 Mn<sup>4+</sup>,然而若於 LNMO 表 面包覆磷酸鋰(Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; LPO)則可抑制副反應發生。

最後本研究以鈷酸鋰(LiCoO<sub>2</sub>; LCO)與 LNMO 陰極組裝全電池。以 Li2.9In0.9Zr0.1Cl5.2F0.8 作為固態電解質之全固態 LCO 電池,其首圈電容為 140 mAh 且庫倫效率為 90%,與純鋰銦氯與掺氟之結果相比可得較好循環穩定性與較高 之電容。而以 LNMO 作為陰極之全固態電池,有序相鎳錳酸鋰(ordered-LNMO) 因其離子導率較低,其組裝之固態電池因阻抗過高無法進行充放電,而 disordered-LNMO 包覆 Li3PO4之陰極可得更高之電容,其首圈電容為 78 mAh/g 且庫倫效率為 86%,其相較於僅摻氟之電池具較佳之電池表現。

關鍵字:鹵化物固態電解質、鋰銦氯固態電解質、鋰離子全固態電池

#### Abstract

In recent years, the development of wearable devices and electric vehicles has increasingly demanded batteries due to their need for mobility. Reducing battery weight to enhance the portability of devices and the endurance of electric vehicles is a critical issue that needs to be addressed. The enhancement of battery energy density and safety is currently a major focus of research.

This study modifies halide-type solid electrolyte lithium indium chloride (Li<sub>3</sub>InCl<sub>6</sub>) through dual doping to increase its ionic conductivity and electrochemical window. Considering that doping with fluorine ions may reduce the ionic conductivity, this study uses a dual-doped lithium indium chloride formulation, Li<sub>2.9</sub>In<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>Cl<sub>5.2</sub>F<sub>0.8</sub>, achieving an ionic conductivity of  $5.96 \times 10^{-4}$  S/cm, surpassing the results obtained with pure lithium indium chloride.

This research assembles full batteries using lithium cobalt oxide (LiCoO<sub>2</sub>; LCO) and LNMO cathodes. A solid-state LCO battery using Li<sub>2.9</sub>In<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>Cl<sub>5.2</sub>F<sub>0.8</sub> as the electrolyte shows a first-cycle capacity and coulombic efficiency superior to those obtained with pure lithium indium chloride and fluorine-doped lithium indium chloride. With LNMO as the cathode, the solid-state battery assembled using ordered LNMO has too high an impedance for charging and discharging due to its lower ionic conductivity. However, a cathode of disordered LNMO coated with Li3PO4 achieves a higher capacity compared to pure disordered LNMO.

The novelty of this study lies in the use of dual-doped halide solid electrolyte lithium indium chloride, which not only increases its ionic conductivity but also enhances its electrochemical window. This reduces side reactions at high voltages and also enhances the cycling efficiency of the battery.

Keywords: Halide Solid Electrolyte, Li<sub>3</sub>InCl<sub>6</sub>, All-Solid-State Lithium-Ion Battery

目次	
口試委員會審定書I	
誌謝II	
摘要III	
AbstractIV	
目次V	
圖次VIII	
表次XIII	
第一章 緒論1	
1.1 電池之演變與原理1	
1.2 鋰離子二次電池	
1.3 鋰離子電池之陰極材料6	
1.3.1 鋰鈷氧化物	
1.3.2 鎳鈷錳酸鋰11	
1.3.3 鎳錳酸鋰14	
1.4 鋰離子電池之陽極材料17	
1.4.1 鋰金屬	
1.4.2 石墨烯	
1.4.3 合金	
1.5 液態電解質	
1.6 固態電解質	
1.6.1 鈉超離子型之固態電解質	
1.6.2 硫化物型固態電解質	
1.6.3 聚合物型固態電解質31	
1.6.4 鹵化物型固態電解質	

1.7 研究動機與目的
第二章 實驗步驟與儀器分析原理
2.1 化學藥品
2.2 實驗步驟
2.2.1 雙摻雜鹵化物固態電解質之合成42
2.2.2 磷酸鋰包覆鎳錳酸鋰陰極之合成43
2.2.3 固態鋰離子電池之組裝
2.3 儀器分析
2.3.1 X 光繞射儀(X-ray diffractometer; XRD)
2.3.2 掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscope; SEM)
2.3.3 穿透式電子顯微鏡 (transmission electron microscope; TEM)
2.3.4 拉曼光譜儀(Raman spectroscopy)50
2.3.5 X 光吸收光譜(X-ray absorption spectroscopy; XAS)
2.3.6 X 射線光電子能譜儀(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS)
2.3.7 線性掃描伏安圖(linear sweep voltammetry; LSV)
2.3.8 電化學阻抗譜(electrical impedance spectroscopy; EIS)
2.3.9 庫爾特粒徑分析(Coulter particle size analysis)
2.3.10 對稱電池測試儀(symmetrical batteries test machine)
2.3.11 充放電測試儀(cycling test machine)60
第三章 結果與討論61
3.1 雙摻雜鹵化物型 Li3-xIn1-xZrxCl6-yFy 之鑑定61
3.1.1 Li <sub>3-x</sub> In <sub>1-x</sub> Zr <sub>x</sub> Cl <sub>6-y</sub> Fy之X光繞射圖譜鑑定61
3.1.2 Li3-xIn1-xZrxCl6-yFy 之掃描式電子顯微鏡鑑定62
3.1.3 Li3-xIn1-xZrxCl6-yFy之X光吸收光譜鑑定65
3.1.4 Li3-xIn1-xZrxCl6-yFy 之電化學阻抗譜鑑定70

3.1.5 Li3-xIn1-xZrxCl6-yFy之線性掃描伏安圖鑑定
3.1.6 Li3-xIn1-xZrxCl6-yFy之對稱電池測試
3.2 磷酸鋰包裹鎳錳酸鋰陰極之鑑定
3.2.1 X 光繞射圖譜鑑定77
3.2.2 掃描式電子顯微鏡鑑定
3.2.3 穿透式電子顯微鏡鑑定
3.2.3 庫爾特粒徑分析
3.2.4 X 射線光電子能譜儀鑑定
3.3 全固態電池鑑定
3.3.1 臨界電流密度測試
3.3.2 LCO 陰極充放電測試
3.3.3 LNMO 陰極充放電測試
第四章 結論
參考文獻

		圖次
圖	1-1	萊頓瓶(Leyden Jar)之示意圖。 <sup>[2]</sup>
圖	1-2	伏打堆(Voltaic Pile)之示意圖。 <sup>[5]</sup>
圖	1-3	炭鋅電池之示意圖。 <sup>[7]</sup>
圖	1-4	鉛酸電池之示意圖。 <sup>[10]</sup>
圖	1-5	鋰離子電池示意圖。 <sup>[15]</sup> 6
圖	1-6	陰陽極材料之 density of states 示意圖。 <sup>[16]</sup> 7
圖	1-7 L	.iCoO2之結構圖。8
圖	1-8	鋰離子於 LCO 中之擴散路徑。 <sup>[21]</sup> 9
圖	1-9 (	93,02與O1之結構圖。 <sup>[24]</sup> 10
圖	1-10	LCO 隨鋰離子濃度結構演變圖。 <sup>[24]</sup> 10
圖	1-11	NCM 中各氧化還原對之 density of states。 <sup>[27]</sup> 11
圖	1-12	NCM 之晶格結構圖。 <sup>[27]</sup> 12
圖	1-13	陽離子混雜(cation-mixing)結構圖。 <sup>[27]</sup> 13
圖	1-14	SRL 之示意圖。 <sup>[27]</sup> 13
圖	1-15	各陰極材料之理論電容比較圖。 <sup>[34]</sup> 14
圖	1-16	(a) disordered-LNMO 結構圖 (b) ordered-LNMO 結構圖。 <sup>[36]</sup> 15
圖	1-17	LNMO 充放電圖。 <sup>[40]</sup> 16
圖	1-18	鋰枝晶示意圖。 <sup>[45]</sup> 18
圖	1-19	石墨烯陽極之示意圖 <sup>[48]</sup> 19
圖	1-20	鋰離子沉積示意圖。 <sup>[49]</sup>
圖	1-21	鋰矽合金充放電前後之結構圖。 <sup>[54]</sup> 21
圖	1-22	鋰銦合金之相圖。 <sup>[55]</sup>
圖	1-23	不同比例之鋰銦合金電位圖。 <sup>[55]</sup>
圖	1-24	固態電解質擴散原理示意圖。 <sup>[60]</sup> 24

圖	1-25	離子於傳輸時之位能變化圖。[62]	2	5
圖	1-26	各類固態電解質與液態電解液之離子導比較圖。[62]		6
圖	1-27	'NASICON 結構圖。 <sup>[64]</sup>		7. 1000 7.08
圖	1-28	LAGP 結構圖。 <sup>[70]</sup>	2	8
圖	1-29	(a) LGPS (b) LiS <sub>6</sub> 之結構圖。 <sup>[72]</sup>	2	9
圖	1-30	(a) LPSX(X = Cl, Br, I)之結構圖 (b) 鋰離子可能之移動路徑。 <sup>[73</sup>	<sup>3]</sup> 3	0
圖	1-31	PEO 之結構圖。	3	2
圖	1-32	PEO 中鋰離子之傳導路徑示意圖。 <sup>[77]</sup>	3	2
圖	1-33	PVDF之結構圖。	3	3
圖	1-34	· 鋰離子於 PVDF 中之移動機制。 <sup>[80]</sup>	3	3
圖	1-35	鹵化物固態電解質之發展歷史。 <sup>[81]</sup>	3	4
圖	1-36	Li <sub>3</sub> YCl <sub>6</sub> 之結構圖。 <sup>[83]</sup>	3	5
圖	1-37	'Li <sub>3</sub> YBr <sub>6</sub> 之結構圖。 <sup>[83]</sup>	3	6
圖	1-38	Li3InCl6之結構圖。 <sup>[86]</sup>	3	7
圖	1-39	LIC 對水可逆性之示意圖。 <sup>[88]</sup>	3	8
圖	1-40	LIC 之電化學窗口圖。 <sup>[90]</sup>	3	8
圖	1-41	$Li_{3-x}In_{1-x}Zr_xCl_6$ 之結構圖。 <sup>[93]</sup>	3	9
圖	1-42	以固態鋰銦氯雙摻雜電池提供未來城市所須之能源之示意圖。	4	0

圖	2-1	Li <sub>2.9</sub> In <sub>0.9</sub> Zr <sub>0.1</sub> Cl <sub>5.2</sub> F <sub>0.8</sub> 合成示意圖。	12
圖	2-2	LPO@LNMO 合成示意圖。	13
圖	2-3	全電池示意圖。	14
圖	2-4	本研究使用之儀器示意圖。	15
圖	2-5	布拉格定律示意圖。 <sup>[95]</sup>	16
啚	2-6	XRD 儀器圖。	16

圖 2-7 SEM 之內部裝置圖。 <sup>[96]</sup>
圖 2-8 SEM 儀器圖。
圖 2-9 TEM 內部結構示意圖。 <sup>[97]</sup>
圖 2-10 TEM 儀器圖。
圖 2-11 拉曼儀器圖。
圖 2-12 XAS 能量吸收示意圖。 <sup>[98]</sup>
圖 2-13 20A1 工作站
圖 2-14 44A1 工作站。53
圖 2-15 24A1 工作站。
圖 2-16 LSV 儀器圖。55
圖 2-17 奈奎斯特圖。[100]
圖 2-18 Randles equivalent circuit 示意圖。 <sup>[101]</sup>
圖 2-19 Randles equivalent circuit 之 EIS 圖。 <sup>[101]</sup>
圖 2-20 EIS 儀器圖。
圖 2-21 庫爾特粒徑分析儀器圖。
圖 2-22 對稱電池儀器圖。60
圖 2-23 充放電測試儀圖。60

圖 3-4 Li <sub>2.9</sub> In <sub>0.9</sub> Zr <sub>0.1</sub> Cl <sub>5.2</sub> F <sub>0.8</sub> 之 EDS 圖譜。	64
圖 3-5 固態電解質片 Li <sub>3-x</sub> In <sub>1-x</sub> Zr <sub>x</sub> Cl <sub>6-y</sub> F <sub>y</sub> 之 SEM 圖。(a) x = 0, y = 0	0(即為鋰銦
氯) 與(b) x = 0.1, y = 0.8 。	
圖 3-6 $Li_{3-x}In_{1-x}Zr_xCl_{6-y}F_y$ 之 XANES 圖。	
圖 3-7 $\text{Li}_{3-x}\text{In}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_{6-y}\text{F}_y$ In 之 K edge 之 EXAFS 圖 ∘ (a) x = 0, y = 0	).8 與(b) x =
0.1, y = 0.8	67
圖 3-8 $Li_{3-x}In_{1-x}Zr_xCl_{6-y}F_y$ Zr 之 K edge 之 EXAFS 圖。(a) 不同 Zr	含量之吸收邊
緣圖、(b) 吸收邊緣之放大圖、(c) x = 0.1, y =0.8 之 R 空間 E	XAFS 圖、(d)
x = 0.2, y = 0.8 之 R 空間 EXAFS 圖、(e) x = 0.1, y =0.8 之 Wav	elet transform
圖與(f) x = 0.2, y = 0.8 之 Wavelet transform 圖。	69
圖 3-9 交流阻抗擬合之等效電路。	70
圖 3-10 不同比例之電解質離子導率。	71
圖 3-11 不同掺雜條件對阻抗之影響圖。	72
圖 3-12 Li <sub>2.9</sub> In <sub>0.9</sub> Zr <sub>0.1</sub> Cl <sub>5.2</sub> F <sub>0.8</sub> 之變溫 EIS 測試。	73
圖 3-13 單摻雜與雙摻雜之 ln σ 對 1/T 作圖。	74
圖 3-14 純 LIC 與雙摻雜 Li <sub>2.9</sub> In <sub>0.9</sub> Zr <sub>0.1</sub> Cl <sub>5.2</sub> F <sub>0.8</sub> 之 LSV 測試圖。	75
圖 3-15 純 LIC 與雙摻雜 Li <sub>2.9</sub> In <sub>0.9</sub> Zr <sub>0.1</sub> Cl <sub>5.2</sub> F <sub>0.8</sub> 之對稱電池測試。	76
圖 3-16 鋰鎳錳氧之 XRD 圖。	77
圖 3-17 LPO@LNMO 之 XRD 圖譜。	78
圖 3-18 LNMO 之 SEM 圖。(a) ordered-LNMO (b) ordered-LNMO お	文大圖 (c)
disordered-LNMO (d) disordered-LNMO 放大圖。	79
圖 3-19 LPO@LNMO 之 SEM 與 EDS-mapping 圖。	80
圖 3-20 混合陰極之 SEM 與 EDS-mapping 圖。	80
圖 3-21 LPO@LNMO 之 TEM 與 EDS-mapping 圖。	
圖 3-22 LNMO 之庫爾特粒徑分析。(a) ordered-LNMO (b) ordered-I	LPO@LNMO

	(c) disordered-LNMO (d) disordered-LPO@LNMO •	
圖	3-23 Mn 之 2 <i>p</i> XPS 圖。	A.
圖	3-24 In 之 3 <i>d</i> XPS 圖。	₩.
圖	3-25 Li <sub>2.9</sub> In <sub>0.9</sub> Zr <sub>0.1</sub> Cl <sub>5.2</sub> F <sub>0.8</sub> 之 CCD 測試。	St
圖	3-26 不同固態電解質之 LCO 電池充放電圖。(a) Li <sub>3</sub> InCl <sub>6</sub> 、(b) Li <sub>3</sub> InCl <sub>5.2</sub> F <sub>0.8</sub> 與	
	(c) $Li_{2.9}In_{0.9}Zr_{0.1}Cl_{5.2}F_{0.8}$ °	
圖	3-27 LCO 電池之庫倫效率比較圖。	
啚	3-28 LNMO 陰極之全電池測試圖。(a)以 LICF 作為電解質之測試圖與(b)以	
	LIZCF 作為電解質之測試圖。89	
圖	3-29 LNMO 電池之庫倫效率比較圖。	

表次	A CAN
表 2-1 本研究所使用之化學藥品。	
表 3-1 In 之 K edge 之 EXAFS 擬合結果	
表 3-2 Zr 之 K edge 之 EXAFS 擬合結果	70
表 3-3 LNMO 之庫爾特粒徑分析參數	

### 第一章 緒論

#### 1.1 電池之演變與原理

電池顧名思義,為一可儲存電位能之裝置。"電池" (battery)一詞之起源可追 溯至 1749 年,當時班傑明·富蘭克林(Benjamin Franklin)使用此名詞以描述一系 列串聯之電容器。<sup>[1]</sup> 當時使用之器具為萊頓瓶(Leyden Jar),如圖 1-1 所示,其為 儲存靜電之電容器,其一般涵蓋之玻璃或陶瓷容器,其中充滿一定量之水,而瓶 內外表面分別被金屬箔或金屬片所包覆,將內外罐之金屬部分與靜電源(如靜電 機)連接,便可使瓶充電,欲放電時則將導線觸碰內或外罐即可產生放電現象, 將儲存之電荷釋放,形成短暫之電流。<sup>[2]</sup> 此電池之原理雖與現今電池相差甚遠, 但仍成為現代電池之先驅,亦對現今極為熱門之超級電容之發展具深遠之影響。 [3]



圖 1-1 萊頓瓶(Leyden Jar)之示意圖。<sup>[2]</sup>

現今所使用之電池,為藉由電池其中之兩種或以上化合物之間化學位能之差 異,將能量轉為以電子作為載體之電能,由高電位能處移動至低位能處,而兩者 之電位差即可提供外電路上之設備作為能量供給。定義具較高化學位能之處稱為 電池之陽極(anode)而具較低化學位能之處稱為電池之陰極(cathode)。當外電路連 通時,陰陽極將因其化學位能差產生氧化還原反應進而產生電流,為避免陰陽極 不會直接於兩電極接面處完成電子轉移,導致外電路無電子經過形成所謂"短路" (short circuit),電極之間將添加一層介質稱為電解質層(electrolyte),其應具低導 電率迫使氧化還原產生之電子延外電路移動,避免短路狀況發生,且電解質層亦 須具傳輸離子之能力,使電解質層中之離子延電場方向移動,使整個電池完成通 路。

電池依照是否能進行充電分為一次電池(primary cell)與二次電池(secondary cell)。一次電池僅能一次性供電,一旦將電能用罄便無法充電再次使用,須被丟 棄或回收,此現象與其電化學反應相關。歷史上首個一次電池為伏打電池(Volta's cell) 如圖 1-2 所示,其由義大利物理學家亞歷山卓·伏打(Alessandro Volta)於 1800 年發明<sup>[4]</sup>,其將兩種不同金屬經由浸泡於鹽水中之紙張連接,製造出首個伏 打電池。其後伏打將多個銅(Cu)與鋅(Zn)圓盤疊於一起,以海水浸泡之布或 紙板隔開伏打電堆,發現此舉可產生更高之電壓與電流。伏打電池之陽極為鋅片, 陰極為銅片,其反應方程式為:

陰極: 
$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$
 (E<sup>o</sup> = 0 V) (式 1-2)



圖 1-2 伏打堆(Voltaic Pile)之示意圖。<sup>[5]</sup>

為解決伏打電池因使用硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)作為電解液使其放電時產生氫氣,1836 年由英國化學家約翰·弗雷德里克·丹尼爾(John Frederic Daniell)改良,發明丹尼 爾電池(Daniell cell),其以兩種電解液硫酸鋅(ZnSO<sub>4</sub>)與硫酸銅(CuSO<sub>4</sub>)取代硫酸, 根據能斯特方程式(Nernst equation),溶液 pH 值上升可使反應之電位上升,解決 伏打電池產生氫氣之問題,並使電池之電位差增大,增加其輸出之電壓。<sup>[6]</sup>

陽極:  $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^{-} (E^{\circ} = -0.76 \text{ V})$  (式 1-4)

陰極: 
$$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu$$
 (E<sup>o</sup> = 0.34 V) (式 1-5)

為避免氫氣之產生,另一種方式則為於電池中添加易吸收氫離子之化合物。 眾多改良中,最出名且有效率之成果即為於 1865 年法國工程師喬治·勒克朗奇 (Georges Leclanché)發明之 Leclanché cell,其為後日鋅碳電池之前身,如圖 1-3 所 示。<sup>[4]</sup> 碳鋅電池之陽極為鋅金屬,陰極使用碳棒作為電極傳導電子,由二氧化錳 (MnO<sub>2</sub>)接收電子,電解液為氯化銨(NH4Cl),藉由二氧化錳將產生之氫離子轉換 為水,解決產生氫氣之問題,其反應式為:





圖 1-3 碳鋅電池之示意圖。[7]

#### 1.2 鋰離子二次電池

與一次電池相對,二次電池為可反覆充放電使用之電池,相較於一次電池僅 須關心放電時之反應,二次電池須注意更多面向,如放電產物是否具重新進行氧 化還原反應之能力,此能力將被其本身之電化學性質與本身物理性質影響,產物 若因導電度不佳導致不易接收電子,充電時即須施加更高電壓使反應進行,此額 外施加之電壓,亦或與理論電位之差距,稱為過電位(overpotential)。充電之高電 壓下易導致電池產生旁支反應(side reaction),降低電池之循環壽命與庫倫效率 (coulombic efficiency)。

歷史上最早之二次電池,為於1859年由法國物理學家加斯東·普朗忒(Gaston

Planté)所發明之鉛酸電池(lead-acid battery) ,如圖 1-4 所示。其理論電容約為 35 Wh/kg 且放電電壓為 2.1 V。<sup>[8]</sup> 鉛酸電池至今仍用於汽車之電瓶中,其陽極使用 鉛金屬,陰極使用氧化鉛,電解液使用硫酸,其放電反應式為:

陽極:  $Pb + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 + 2e^-$  (式 1-11) 陰極:  $4H^+ + PbO_2 + SO_4^{2-} + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$  (式 1-12) 全反應:  $Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$  (式 1-13) 鉛酸電池之比功率為 180 W/kg, 效率為 60%至 90%。儘管其成本低廉,但 能量重量比較低,用於耗電量較低之油車尚可行,若用於電動車電池之重量將大 幅上升,影響電動車之續航力,且因其使用硫酸作為電解液,於冬季可能因電解 液凍結而失效。<sup>[9]</sup>



圖 1-4 鉛酸電池之示意圖。[10]

現今廣泛使用於穿戴裝置之鋰離子電池(lithium ion battery; LIB),如圖 1-5 所示,最早源於 1976年由 Whittingham 等人<sup>[11]</sup>提出以二硫化鈦作為陰極,鋰金 屬作為陽極,組出第一顆鋰離子二次電池。於 1980年, Goodenough 教授研究團 隊<sup>[12]</sup>提出以氧化物 LiCoO2 作為陰極,因氧之還原力遠小於硫之還原力,故可大 幅提高電池之電動勢(electromotive force),由先前之 2V提升至 4V。於 1985年, Yoshino 等人<sup>[13]</sup> 取代原先之鋰金屬陽極,大幅提升電池之安全性。上述提及之三 人亦於 2019 年獲得諾貝爾獎之殊榮,其對於後世之穿戴型裝置與電動車之發展 具深遠影響。

於1991年世上首個商用化可充電鋰離子電池上市,其已被證實為消費性電 子器材中可靠之能源儲存裝置,同時因其高能量密度、輕量、低維護、長壽命、 高效能等特點,被視為應用於電動車(EVs)上潛力能源。<sup>[14]</sup> 然而為極大化道路交 通系統之電動化,如何提升 LIB 之性能,並增加其最大循環壽命與安全性,同時 降低成本,仍為鋰離子電池發展之一大重點。



圖 1-5 鋰離子電池示意圖。[15]

#### 1.3 鋰離子電池之陰極材料

陰極材料於鋰離子電池中扮演極為關鍵之角色,由電池發展之歷史可得知,

由早期之一次電池至較近代之二次電池,除鋰金屬具較強之活性被取代,其餘電 池之陽極一般皆使用金屬材料,金屬材料具離子易進出之特性,同時具高電子導 率,極為合適之陽極材料。然而陰極材料為提供化學位能差進而產生更大之電動 勢,並不會選擇金屬材料而選擇金屬硫化物或金屬氧化物,其中高價金屬離子價 態變化之還原電位可提供遠高於金屬態氧化還原之電位差,大幅增加電池之工作 電位,如圖 1-6 所示。然而使用氧化物作為陰極,電子導率與離子導率即成為重 要且困難之參數。作為陰極,須具一定程度之電子導率使電子進入結構中與高價 金屬離子進行氧化還原反應。此外,其晶格結構亦須存在空位提供鋰離子於放電 時進入,且進出之容易程度,抑或是進出之活化能需越小越佳,否則陰極嚴重之 極化現象將使電池之過電位大幅增加,進而影響電池之性能與壽命。最後,於充 電時陰極之晶格須保持其原狀,若因鋰離子離開而造成晶格塌縮,將造成電池不 可逆之傷害。



圖 1-6 陰陽極材料之 density of states 示意圖。[16]

结酸鋰(LiCoO<sub>2</sub>; lithium cobalt oxide; LCO)為一氧化物型之陰極材料,其於 1980年由 Mizushima 等人<sup>[12]</sup> 首次提出此化合物可作為鋰電池之陰極且具充放電 之能力。LCO 之開路電壓(open-circuit voltage; OCV)隨著晶格中之鋰離子濃度不 同而有所不同,若以 Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>表示,當 0.07 < x < 1 時開路電壓將於 3.9 至 4.7 V 中改變。然,LCO 中之鋰離子雖可藉由充電過程全數移除,過充行為將造成 LCO 不可逆之損害,由 Goodenough 等人<sup>[17]</sup> 提出 LCO 僅於 0.5 < x < 1 時具可逆性, 當 x < 0.5 時,將產生過氧化物於其表面造成氧原子損失,進而使鈷離子溶解於 電解液中<sup>[18]</sup>,故一般將其截止電位設於 4.2 V 以避免過度充電,且於此電位之理 論電容量為 140 mAh/g。

LCO 晶格結構如圖 1-7 所示為六方晶系(hexagonal)之層狀結構,其空間群為 R-3m,其中氧離子以立方最密堆積(cubic close-packed; CCP)排列,而鋰離子與鈷 離子則沿著(111)平面交互層狀排列,此兩離子亦皆存在於由氧離子建構出之八面 體洞(octahedral hole)中。<sup>[19]</sup> Delmas 等人<sup>[20]</sup> 將此結構定義為 O3 型 LCO,其中 O 代表八面體洞為由氧原子所建構,而 3 表示氧原子之排列為 ABCABC 型。



圖 1-7 LiCoO2 之結構圖。

鋰離子於 LCO 晶格中之擴散為層狀擴散,其具兩種路徑,分別為 Oxygen Dumbbell Hop(ODH)與 Tetrahedral Site Hop(TSH)。如圖 1-8 所示,黑色球為鋰離 子,方塊為空洞,白色球為氧原子,當 a 與 b 之位點皆具鋰離子存在時,鋰離子 之擴散將沿最短路徑,穿過兩個氧原子中間擴散至空位,此路徑稱為 ODH。當 欲擴散之鋰離子附近存在兩個空位,其擴散路徑將經過兩八面體中間所夾之四面 體空位,最後抵達下一個八面體洞之位置,此擴散路徑可得最小之能障(~28.7 kJ/mol),此擴散方式稱為 TSH。<sup>[21]</sup>



(ODH)

(TSH)

圖 1-8 鋰離子於 LCO 中之擴散路徑。<sup>[21]</sup>

當進行充電時,隨著晶格中之鋰離子逐漸減少,LCO之晶格將隨之改變。若 以LixCoO2表示,其晶格大至可分為兩區域 0.4 < x < 1 與 x < 0.4。當於第一階段 時,LCO皆保持 O3 之結構,同時進行些許之一級相變由 I 轉變為 II,此兩相仍 保持為六方晶系(hexagonal),僅具些許之晶格參數改變,隨鋰離子減少,晶格中 氧原子之排斥力逐漸增加使 C 軸逐漸增長。當 x=0.5 時,LCO 將進行相變,由 六方晶系轉變至單斜晶系再轉變回六方晶系 O3,雖其轉變前後皆為 O3,此相變 對 LCO 本身造成傷害,影響其循環壽命,故一般將充電過程截止於 x = 0.5 前, 即為截止電壓 4.2 V。<sup>[22]</sup> 如圖 1-9 與 1-10 所示,當 x < 0.4 時(同時為截止電壓 4.5 V), LCO 將進行劇烈相變由 O3 轉變為 H1-3 最後轉變為 O1,其中 H1-3 為 O1,O2,O3 之混合相(hybrid),此階段因其經歷大量相變造成氧原子容易於相變中 流失,進而嚴重影響 LCO 之循環壽命。<sup>[23]</sup>



圖 1-9 O3, O2 與 O1 之結構圖。<sup>[24]</sup>



圖 1-10 LCO 隨鋰離子濃度結構演變圖。[24]

#### 1.3.2 镍鈷錳酸鋰

因 LCO 中鈷價格昂貴,且其晶格中之鋰離子僅具一半具循環力,許多研究 開始投入以其他金屬離子取代鈷,進而降低成本,並增加可循環之鋰離子總量, 其中最出名之一之陰極材料即為鎳鈷錳酸鋰(lithium nickel cobalt manganese Oxide; NCM) 。 NCM 為氧化物型陰極材料,其化學式一般表示為 LiNi<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Mn<sub>1-x-y</sub>O<sub>2</sub>,根據其中之重金屬比例不同可分為 NCM811 與 NCM622 等, 鈷價格為鎳價格與錳價格之 2.5 倍與 15 倍,藉由較便宜之鎳與錳取代鈷,得較 為低廉之陰極材料。<sup>[25]</sup> NCM 之理論電容與依據鎳離子含量不同由 200-250 mAh/g 之間變化,且一般將其截止電壓設於 3.8 V vs Li/Li<sup>+</sup>。與 LCO 不同, NCM 於充放電時為以鎳離子作為氧化還原之位點,其中 Ni<sup>3+</sup>/Ni<sup>4+</sup>之還原電位較 Co<sup>3+</sup>/Co<sup>4+</sup>高,與 O<sup>2-</sup> p 軌域並無重疊,故不會出現如同 LCO 中於充電過程中造 成 O<sup>2-</sup>氧化釋放氧氣之現象,如圖 1-11 所示。<sup>[26]</sup>



圖 1-11 NCM 中各氧化還原對之 density of states。[27]

NCM 之晶格結構如圖 1-12 所示與 LCO 類似,亦為α-NaFeO2 之層狀岩鹽 結構,其為六方晶系且空間群為 R-3m。過渡金屬存在於由六個氧原子形成之八 面體洞中,延垂直於[001]hexagonal 方向層狀排列,兩層過渡元素層中存在一層鋰離 子層,鋰離子與過渡元素相同,位於由氧原子組成之八面體洞中,若以 wyckoff position 表示,過渡元素位於 3a 位置,鋰離子位於 3b 且氧原子位於 6c。



圖 1-12 NCM 之晶格結構圖。<sup>[27]</sup>

然而 NCM 於合成或充放電過程中,如圖 1-13 所示,因鋰離子半徑與鎳離子 半徑非常相似(Li<sup>+</sup>:0.76 Å, Ni<sup>2+</sup>:0.69 Å),易造成鋰與鎳混雜之狀況(cationmixing),如圖 1-13 所示。鎳離子進入鋰離子之位點,將使晶格由原本層狀結構 *R-3m*轉變為尖晶石結構 *Fd-3m*,最後再轉變為岩鹽結構 *Fm-3m*,造成 NCM 降 解。<sup>[28]</sup> 混雜不僅使鋰離子擴散之空洞減少,本身存在於鋰離子層中使層中排斥 力增加,鋰離子擴散時須跨過之能障亦隨之增加,降低其離子導率。<sup>[29]</sup> 除此之 外,降解過程中將釋放出氧氣,累積之氣體容易使電池爆炸,此為 NCM 之一大 難題。

Kong 等人<sup>[30]</sup> 報導降解現象將由顆粒表面開始向中心侵蝕,並無觀察自顆粒 中心開始之降解過程,故此降解層亦被稱為 surface reconstruction layer (SRL), 如圖 1-14 所示。降解狀況於充電至高電壓時更為明顯,因充電至高電壓時晶格 中之鋰離子減少始得氧離子變得不穩定,進而導致降解速度增加。除此之外,因 O<sup>2-</sup>中 2p 軌域與 Co<sup>3+</sup>之 3d 軌域耦合,當鈷離子於充電過程中進行氧化反應時, 將使氧之 2p 軌域電子雲濃度降低,產生高反應性之過氧化物 O2<sup>2-</sup>,進而使晶格 氧原子流失。<sup>[31]</sup> Jung 等人<sup>[32]</sup> 報導於 NCM523 中,僅於第一圈充放電即可觀察 降解發生,且於 50 圖充放電後降解層可達 20 nm。



圖 1-13 陽離子混雜(cation-mixing)結構圖。[27]



圖 1-14 SRL 之示意圖。<sup>[27]</sup>

鎳錳酸鋰(lithium nickel manganese oxide; LNMO)與先前介紹之兩個陰極材
料相同,亦為一氧化物型陰極材料,其化學式為LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>。其具極高之工作
電位 4.7 V vs Li/Li<sup>+</sup>,雖其理論電容與LCO 相近,約為140 mAh/g,因其極高之
工作電位,其能量密度可達 650 Wh/kg,遠高於LCO 之 518 Wh/kg與NCM 之
576 Wh/kg,如圖 1-15 所示。<sup>[33]</sup>



圖 1-15 各陰極材料之理論電容比較圖。[34]

LNMO 具兩種晶型,分別為 ordered 與 disordered 型,其兩者皆為尖晶石結構,其中 ordered 之空間群為 P4332 且為簡單立方尖晶石結構,鋰原子、鎳原子 與錳原子分別位於 4c,4a 與 12d,氧原子則於 8c 與 24e。而 disordered 之空間群 為 Fd-3m 且為面心立方尖晶石結構,鎳原子與錳原子隨機分布於 16d 八面體洞 之位置,鋰原子與氧原子位於 8a 四面體洞與 32e,如圖 1-16 所示。<sup>[35]</sup> 當合成溫 度低於 700°C 時將得 order 型 LNMO 而當合成溫度高於 700°C 時則可得 disordered 型 LNMO。此兩種晶型之 LNMO 因主相皆為尖晶石結構,故以 XRD 圖形無法 清楚分辨,其主峰值皆相同,僅些許因亞結構不同而造成之小峰值差異。故鑑定 時常使用拉曼光譜或固態 NMR 進行鑑定。



圖 1-16 (a) disordered-LNMO 結構圖 (b) ordered-LNMO 結構圖。<sup>[36]</sup>

除此之外,兩結構最大之差異即為 ordered-LNMO 僅具  $Mn^{4+}$ ,而 disordered-LNMO 主要為  $Mn^{4+}$ 並具少量  $Mn^{3+}$ 於其晶格中,而因  $Mn^{3+}$ 之存在,使得 disordered-LNMO 較 ordered-LNMO 具更佳之電導率(~10<sup>-4</sup> S/cm)。再者,  $Mn^{3+}$  (0.645 Å)具

相較於 Mn<sup>4+</sup>(0.530 Å) 更大之離子半徑,使其可擴張附近晶格,降低鋰離子擴散時之能障,故 disordered-LNMO 亦具較好之離子導率,於電化學性質上優於ordered-LNMO。<sup>[37,38]</sup>

如圖 1-17 所示, disordered-LNMO 於充放電時將觀察兩平台, 分別位於 4.0 V與 4.7 V vs Li/Li<sup>+</sup>, 4.0 V 之平台由 Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup>之氧化還原所貢獻, 因 Mn<sup>3+</sup>僅微 量存在於晶格中,故此平台一般較為短小,而 4.7 V 之平台則由 Ni<sup>2+</sup>/Ni<sup>3+</sup>與 Ni<sup>3+</sup>/Ni<sup>4+</sup>所貢獻, 因兩組氧化還原對還原電位相近,故僅將觀察一平台,而此平 台亦為充放電電容之主要來源。相較之下, ordered-LNMO 因晶格中不存在 Mn<sup>3+</sup>, 故僅將觀察至 4.7 V 之平台。<sup>[39]</sup>



然而 Mn<sup>3+</sup>因本身具 Jahn-Teller distortion,其附近之八面體形將被扭曲,使

工作電壓極高,無法使用普通鋰鹽作為其液態電解液中之電解質,僅能使用 LiPF6 作為電解質,而 LiPF6容易與電解液中微量之水氣反應形成 HF,進而侵蝕 LNMO, 造成陰極失效,其反應式為:<sup>[42]</sup>

#### 1.4 鋰離子電池之陽極材料

鋰離子電池中之陽極材料本身具較高之化學能,提供電池放電時之位能差。 與陰極材料相同,陽極材料因須使電子與離子進出其結構中,其須具良好之電子 導率與離子導率,同時亦須提供空間存放充電時產生之鋰離子或鋰金屬。與陰極 材料相較之下,陽極材料因其具更高之活性使其研究上更具挑戰。<sup>[43]</sup>

#### 1.4.1 鋰金屬

鋰金屬為二次鋰離子電池中歷史上第一個使用之陽極,由Whittingham 等人
[11] 於 1976 年提出之第一顆二次鋰離子電池便使用鋰金屬為陽極。鋰金屬具極
低之還原電位(E<sup>o</sup> = -3.04 V)<sup>[44]</sup>,造就其可提供極高之位能差,使電池具更佳之
能量密度。然,鋰金屬之高活性亦造就其極為不穩定,於安全性上具疑慮,故 1991
年世上首個商用電池以碳基材料取代鋰金屬作為陽極。

除化學性質上之特性, 鋰枝晶(lithium dendrite)亦為一大問題。如圖 1-18 所 示,當鋰金屬與電解液接觸時,因其電位不匹配將產生固態電解質界面層(solid electrolyte interface; SEI),當進行充放電時,鋰金屬將不斷進行溶解與層積,而此 過程將破壞 SEI 層使鋰金屬層不均勻,進而使鋰離子沉積集中於特定處,隨著充 放電進行形成條狀形鋰金屬,此即為鋰枝晶。<sup>[45]</sup>Brissot 等人<sup>[46]</sup>發現若鋰枝晶 持續生長突破隔離膜抵達陰極,將使電池短路(short-circuit),短路將釋放大量熱 量,可能點燃液態電解液之有機溶劑造成電池爆炸,故鋰枝晶亦為安全上之一大 隱憂。此外,若鋰枝晶斷裂於液態電解液中,其將被一層 SEI 包覆形成死鋰(dead lithium),死鋰無法作為充放電時之鋰源,造成電池之循環壽命降低。



圖 1-18 鋰枝晶示意圖。[45]

#### 1.4.2 石墨烯

石墨烯(graphite)為史上第一個商用鋰離子電池陽極,其取代原先之鋰金屬, 理由為其安全性較高且化學性質相較於鋰金屬穩定許多,其理論電容量為 372 mAh/g 且其理論電位約於 0.7 V vs Li/Li<sup>+。[47]</sup> 如圖 1-19 所示,石墨烯為層狀結構,其中碳原子以 sp<sup>2</sup>混成軌域連接成一片狀結構,層與層之間以微弱之凡德瓦 力連接。因石墨烯層與層之間之距離約為 3.5 Å,而鋰原子之大小約為 3 Å,故其 層狀空間恰好允許鋰離子進入其中,隨鋰離子進入層與層之間,逐漸由 LiC<sub>18</sub>、 LiC<sub>12</sub> 最後轉變為 LiC<sub>6</sub>。石墨烯整體之體積將略為增加,其 C 軸將被拉伸約 10% 之長度,而此體積變化具使碳材本身斷裂之可能,減少陽極彼此之接觸,進而導致電池效能降低。





圖 1-19 石墨烯陽極之示意圖[48]

石墨烯雖主宰現今鋰離子電池,其仍具許多缺點。因其電位與鋰金屬並不匹配,於前幾圈充放電時將產生 SEI 層,產生 SEI 層將影響其充放電之庫倫效率 (coulombic efficiency),然此 SEI 亦可保護石墨烯本身避免因與電解液反應而分 解,故產生 SEI 層雖犧牲前幾圈之電容,卻亦增加石墨烯本身之壽命。

石墨烯最重要之問題為其本身鋰離子擴散速度慢,遠低於電解液之擴散速度, 將造成充電時因動力學速率差距過大,陽極與電解液之界面將產生一層鋰金屬沉 積於碳材表面而非層與層之間。<sup>[49]</sup>於1999年Arora 等人<sup>[50]</sup>首先提出鋰金屬沉 積之現象,如圖 1-20 所示,其認為鋰金屬進入石墨烯與鋰金屬沉積兩件事為同 時發生,當開始充電時,因石墨烯結構中之鋰離子濃度低,擴散速度較快,故由 此反應為主導,而隨鋰離子濃度增加,兩反應速度此消彼長,逐漸改由沉積反應 主導。



圖 1-20 鋰離子沉積示意圖。[49]

#### 1.4.3 合金

合金型之陽極於 1970 年代便開始被提出, 鋰合金可大幅增加其理論電容, 如鋰矽合金可將原本石墨烯陽極之理論電容 372 mAh/g, 增加至 4400 mAh/g, 甚 至超越純鋰金屬之電容 3700 mAh/g。<sup>[51]</sup> 除鋰矽合金外, 鋰鍺合金、鋰銦合金與 鋰銀合金皆為常見之合金陽極。合金材料雖可大幅增加理論電容, 且抑制鋰枝晶 之生長, 其將因充放電時鋰離子進出造成陽極體積大幅改變, 此現象於快速充放 電或長時間充放電後, 將導致合金產生劇烈之應力與剪力使其結構破壞, 進而造 成不可逆之損壞, 此現象於固態電池更為明顯。<sup>[52]</sup>

鋰矽合金作為最具潛力之一之陽極材料受許多研究,除其極高電容外,矽為 地球中含量第二高之元素,於成本方面亦為一大優勢。然而矽基陽極於充電前後, 陽極體積將為原先之三倍,此巨量之體積改變將破壞陽極本身,造成電容量流失。 為解決此問題,Chan 等人<sup>[53]</sup> 於 2008 年以化學氣相沉積(chemical vapor deposition; CVD)合成出矽奈米纖維,於柱狀之奈米纖維周圍預留空間使陽極膨脹時不易擠 壓彼此造成損壞,此陽極於 0.05 C 之充電速度下可得 2100 mAh/g 之電容,如圖

1-21 所示。



Good contact with current collector

圖 1-21 鋰矽合金充放電前後之結構圖。[54]

鋰銦合金亦為固態電池中常見之陽極材料,其可提供相較於鋰金屬更高之擴 散速率。除此之外,因許多固態電解質如硫化物型固態電解質無法直接與鋰金屬 接觸,否則將產生嚴重副反應,鋰銦合金之還原電位較高約為 0.62 V vs Li/Li<sup>+[55]</sup>, 雖此電位仍與硫化物固態電解質不匹配,其還原之熱力學驅動力小於鋰金屬,故 可降低其界面之反應,有助於延長電池之壽命。<sup>[56]</sup> 鋰銦合金另一項優勢為,其 於大範圍之鋰銦莫耳比電位皆相同,由圖 1-23 可得知,於室溫時,鋰金屬含量 小於 45%左右其電位皆保持於 0.62 V vs Li/Li<sup>+</sup>,此可增加電池電壓之穩定性。



圖 1-23 不同比例之鋰銦合金電位圖。[55]
### 1.5 液態電解質

電解質(electrolyte)之重要性不亞於電池之陰陽極,其作為隔絕陰陽極之介質 其須具高離子導率,以降低因動力學速度不足造成之極化現象,同時其亦須為絕 緣體,以避免電子由內電路直接由陽極移動至陰極造成短路。傳統鋰電池使用液 態之電解液,因其為液態,溶解於其中之鋰鹽容易自由移動,故其離子導可達 10<sup>-3</sup> S/cm 以上。液態電解質包含溶劑與鋰鹽兩部分,其中溶劑因鋰電池之陽極還原 電位皆位於 0-1 V,若使用質子溶劑(protic solvent)將與陽極產生反應,故溶劑一 般使用有機非質子溶劑<sup>[57]</sup>,此外,溶劑須具一定之溶解度以溶解鋰鹽,因鋰鹽皆 為離子化合物,故溶劑亦須具一定之極性,常見之電解質溶劑為環狀碳酸酯類如 碳酸乙烯酯(ethylene carbonate; EC)或鏈狀碳酸酯類如碳酸二甲酯(dimethyl carbonate; DMC),其羰基具良好之極性,同時亦為非質子溶劑。<sup>[58]</sup>而鋰鹽除須 具良好溶解度使其完整溶解於有機溶劑中,最重要之問題為其陰離子須具良好之 抗氧化力以防其於充放電過程中分解。常見之鋰鹽為過氯酸鋰(LiClO<sub>4</sub>)、六氟磷 酸鋰(LiPF<sub>6</sub>)與雙(三氟甲基磺醯)氨基鋰(lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide; LiTFSI)。

### 1.6 固態電解質

固態電解質顧名思義,為固態之電解質。固態電解質取代原先之電解液,因 電解液之溶劑皆使用有機溶劑,其遇高溫環境或電池短路具爆炸之風險,而固態 電解質多使用陶瓷型化合物,其熱穩定性高,相較之下安全性較高。除此之外, 使用固態電解質亦可解決液態電解液之漏液問題,同時亦可於更廣之溫度區間進 行充放電,例如於零點以下液態電解液可能結冰或於高於 200°C 電解液可能蒸 發,此兩狀況皆將使電池失效,而固態電解質因其熔點相對較高,則可避免此問 題。 固態電解質之離子傳輸原理與液態電解液不同。液態電解液於外加電場情況 下,陰陽離子將各自朝正負極移動,因兩離子之荷質比不一定相同,其分布狀況 將具許多種可能。而固態電解質中,僅一種離子具移動性,以鋰離子電池為例, 即僅鋰離子具移動性,其他陽離子與陰離子皆保持不動。此外,液態電解液中, 其離子導率將隨離子濃度增加而增加,然而於固態電解質中,過高之離子濃度可 能使晶格中之空位過少,反而使離子導率降低。<sup>[59]</sup>

結晶型之固態電解質其晶格一般由許多多面體如四面體或八面體形成可容納離子之位點,而多面體將再形成網絡,創造離子可進行移動之空間。如圖 1-24 所示,離子於晶格中移動或擴散時,其移動之目標須具空間容納其本身,且同時 原先之環境須與移動後之環境相似,否則將不穩定,其具兩種基本原理:Vacancy hopping, Interstitial hopping。Vacancy hopping 一般為因晶格中存在肖特基缺陷 (Schottky defect),產生許多空洞使離子可移動至空洞。Interstitial hopping 則為結 構中存在弗倫克爾缺陷 (Frenkel defect),原先之原子移動至間隙中後於間隙中進 行擴散,或以連續碰撞(knock-off)之形式進行離子傳輸。<sup>[60]</sup>



圖 1-24 固態電解質擴散原理示意圖。[60]

Manthiram 等人<sup>[61]</sup> 提出固態電解質之擴散速度快慢,取決於缺陷之濃度與 分布狀況,為使離子可快速傳輸其結構應達成之最低限度條件為:其一,可使移 動原子進出之位點數量須遠大於移動原子數量;其二,由原本位置移動至新位置



圖 1-25 離子於傳輸時之位能變化圖。[62]

固態電解質雖於安全性上與能量密度上皆優於液態電解液,其仍存在相當多 問題。如圖 1-25 與圖 1-26 所示,第一個問題為因傳輸離子時離子須不斷穿越位 點之間之能障,除一部分之硫化物電解質外,多數固態電解質之離子導率皆遠低 於液態電解液,此將造成電池產生較大之極化現象,使過電位增加,電池壽命與 能量使用效率將受影響。若希望能障降低以增加傳導速度,移動離子與晶格之間 之鍵結強度須越小越好以增加其移動性,然鍵結強度越低代表其化合物越不穩定, 此現象亦出現於晶格空洞太多之結構中,可增加離子傳導性之參數與降低結構穩 定性之參數相同,如何取得平衡仍為一大難題。

此外,於電池充放電時,因鋰離子之嵌進嵌出,將造成陰陽極體積變化,此 現象於液態電池並無陰陽極與電解液接觸之問題,然於固態電解質中則為極大之 難題。因電池整體皆為固態,於放電期間,陽極因體積減小而造成與固態電解質 分離接觸面積減少,於充電時將使有效面積減少,進而導致電池整體內電阻上升, 同時因接觸面積不均勻,電荷將集中於少數連接處,造成電荷集中,鋰枝晶將更



圖 1-26 各類固態電解質與液態電解液之離子導比較圖。[62]

### 1.6.1 納超離子型之固態電解質

納超離子型固態電解質(Na super ionic conductor; NASICON)首次於 1976年 由 Goodenough 等人<sup>[63]</sup>提出,其化學式為 Na<sub>1+x</sub>Zr<sub>2</sub>P<sub>3-x</sub>Si<sub>x</sub>O<sub>12</sub>,結構如圖 1-21 所 示,其具 MO<sub>6</sub>之八面體形與 PO<sub>4</sub>之四面體形且兩兩之間以點接觸(即共用一個氧 原子),形成三維網絡,鈉離子可存在於此結構之間隙中並沿 C 軸進行傳導。



圖 1-27 NASICON 結構圖。<sup>[64]</sup>

NASICON 結構亦可將其中之鈉離子由鋰離子取代,其通式為 LiM<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 其中 LiTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 與 LiGe<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 受廣大之研究<sup>[65]</sup>,然而於不做任何修飾情況下, 此兩結構之離子導極低,約為 10<sup>-8</sup> S/cm。<sup>[66]</sup>為解決此問題,許多金屬元素被使 用掺雜進化合物中取代原先之高價金屬,其中銘元素掺雜表現最為優異,分別為 Li<sub>1+x</sub>Al<sub>x</sub>Ti<sub>2-x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (LATP)與 Li<sub>1+x</sub>Al<sub>x</sub>Ge<sub>2-x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (LAGP),兩電解質之離子導率可 達 10<sup>-4</sup> S/cm,遠高於摻雜前之結果。此外 LAGP 因其電化學窗口較寬,故具更 大之潛力。<sup>[67]</sup>

LAGP之結構如圖 1-28 所示,其由 MO<sub>6</sub>(M = Al, Ge)與 PO<sub>4</sub>構成三維網絡, 鋰離子具三種位點,分別維 6b, 18e 與 36f,鋰離子於 6b 位點中為全填滿而於其 他兩個位點中則為部分填滿。<sup>[68]</sup> 摻雜 Al 元素進入 LGP 可使離子導率增加,其 原理為其一,因將部分之 Ge<sup>4+</sup>由半徑較小之 Al<sup>3+</sup>,使其八面體變得較小,進而導 致整體晶格密度增加,使間隙之環境更趨向鋰離子希望存在之環境,降低其擴散 時之瓶頸效應,使離子導率大幅增加。其二為因四價之鍺離子由三價之鋁離子取 代,使晶格中可流動之鋰離子濃度增加,進而增加離子導率。<sup>[69]</sup>





### 1.6.2 硫化物型固態電解質

硫化物型固態電解質其特點為離子導極高,於所有固態電解質中排名前段, 其中甚至具與液態電解質相匹敵之種類。硫化物固態電解質中由結構區分大致可 分為兩種:thio-Li super ion conductor (thio-LISICON)結構與硫銀鍺礦型(argyrodite) 結構。

Thio-LISICON 結構中離子導率最高之化合物即為 Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub>(LGPS),其於 2011 年由 Kamaya 等人<sup>[71]</sup> 提出,其離子導率於室溫下高達1.2 × 10<sup>-2</sup> S/cm,與 液態電解液相近,且其活化能僅 0.25 eV。LGPS 為一三維結構,如圖 1-29 所示, 其具 LiS<sub>6</sub>, LiS<sub>4</sub>, (Ge<sub>0.5</sub>P<sub>0.5</sub>)S<sub>4</sub>, PS<sub>4</sub> 等次級結構,其中由 LiS<sub>6</sub> 與(Ge<sub>0.5</sub>P<sub>0.5</sub>)S<sub>4</sub> 沿 C 軸 共享由 S 組成之一邊,形成一維鏈狀結構,鏈與鏈之間以 PS<sub>4</sub>連結成三維結構, LiS<sub>4</sub> 則於主鏈結構與 PS<sub>4</sub> 之間隙中,而此沿 ab 平面排列之 LiS<sub>4</sub> 位點對於 LGPS 之高離子導具極為重要之貢獻。<sup>[72]</sup> 根據分子動力學之研究結果,沿 C 軸移動之 活化能為 0.17 eV 而沿 ab 平面之活化能則為 0.28 eV,而 LGPS 整體之移動活化 能則為 0.25 eV,由此結果可推斷整體之活化能為 C 軸與 ab 平面兩種路徑之線 性疊加且 ab 平面之貢獻並不低。LGPS 之主體結構且活化能最低之路徑為一維 路徑,一維結構於導體中為相對劣勢之結構,因其為線性結構,若路徑上具缺陷 將造成此道路完全無法使用,造成阻抗大幅增加,此現象於層狀結構中亦可見, 然因其相較於一維結構具更多路徑故非主要影響之參數。LGPS 因其主要鋰離子 通路與 ab 平面之動力學參數相距不大,形成以一維通道為主,三維通道為輔之 結構,故其可達如此高之離子導率。[71]



圖 1-29 (a) LGPS (b) LiS<sub>6</sub> 之結構圖。<sup>[72]</sup>

Argyrodite 結構中,最有名之化合物為LPSX(X=Cl,Br,I),其中Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl 與 Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Br之離子導率可達 10<sup>-2</sup>至 10<sup>-3</sup> S/cm,相較之下Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I之離子導率僅 10<sup>-7</sup> S/cm,因Cl<sup>-</sup>與Br<sup>-</sup>相較S<sup>2-</sup>之離子半徑相似而Γ相差較大(Cl<sup>-</sup>:1.81 Å; Br<sup>-</sup>:1.96 Å; l<sup>-</sup>:2.20 Å; S<sup>2-</sup>:1.84 Å),Cl<sup>-</sup>與Br<sup>-</sup>將與S<sup>2-</sup>於晶格中產生混雜,進而增加其離 子導率。

LPSX 如圖 1-30 所示,其單位晶格包含由鹵素離子組成之面心立方,其中之 八面體洞中由 PS4 佔據,硫離子具兩種位點,一為組成四面體形,另一位於 4d 位 置,且一般稱此位置中之硫為自由硫。鋰離子亦具兩種位點:24g與48h,且此 兩位點之鋰離子將4d之硫離子包圍形成鋰籠牢(Li cage)。鋰籠牢可提供鋰離子 三種移動路經,分別為於同籠牢中48h之位點經由24g移動至另一48h,由原籠 牢48h移動至另一籠牢48h與同籠牢48h移動至48h'。<sup>[73]</sup>



圖 1-30 (a) LPSX(X = Cl, Br, I)之結構圖 (b) 鋰離子可能之移動路徑。<sup>[73]</sup>

硫化物型固態電解質之離子導率雖相較於其他固態電解質高上許多,其仍具 許多缺點。其一為硫化物對空氣中之水氣極度敏感,相當容易與水氣反應形成有 毒氣體 H2S,此舉將破壞本身之結構使電池失效,此高反應性為商業化之一大隱 憂。其二為相較於其他固態電解質,硫化物型固態電解質之電化學窗口相當小, 此將造成於陰陽極接觸時容易產生界面反應,進而導致潛在之界面接觸不良與 SEI 層之離子導率不佳,使整體電池性能降低,同時於高電壓時亦容易還原分解, 故硫化物型固態電解質一般不與陰極接觸,僅作為陽極界面材料,因其窗口與現 今常用之陰極材料皆不吻合,於充電時將產生劇烈分解反應。

### 1.6.3 聚合物型固態電解質

聚合物型固態電解質為使用聚合物作為溶劑,於其中添加鋰鹽提供傳導時所 需之離子。聚合物型固態電解質類似於液態電解液之延伸,亦使用有機化合物作 為溶劑,而與液態電解液不同之處為,雖使用之化合物不同,但類似於將液態電 解液作為單體串接形成聚合物,其化性與液態電解液相近,且其流動性較液態電 解液低,且其本身即可充當隔離膜分隔陰陽極。除此之外,相較於其他固態電解 質如氧化物型或磷酸化合物型固態電解質,其楊式係數較高造成其可塑性不佳, 於製造時亦容易斷裂,與陰陽極接觸亦不佳。而聚合物型固態電解質其可塑性較 高,適合應用於穿戴式裝置如手錶、手環或眼鏡上,與電池中其他界面接觸亦較 容易。

與先前提及之固態電解質不同,結晶型固態電解質中除鋰離子以外其餘之陰 陽離子於傳導過程中皆保持不動,然聚合物型固態電解質則介於固態及液態之間, 其鋰鹽中陰陽離子皆可移動,而其中僅鋰離子之移動為有效移動,陰離子並不將 且不該參與充放電時氧化還原反應,故於聚合物型固態電解質中,除離子導率之 外,亦須測量鋰離子之轉移數(transference number)以確定其於整體離子流中所貢 獻之比例為何,而一般而言,鋰離子之轉移數一般皆低於 0.5,造成其實際離子 導率偏低。<sup>[74]</sup>

常見之聚合物型固態電解質為聚乙二醇(polyethylene oxide; PEO)與聚偏二氟 乙烯(polyvinylidene difluoride; PVDF)。於 1973年由 Fenton等人<sup>[75]</sup>首次提出 PEO 具溶解鹼金屬鹽之能力,開啟 PEO 作為電解質之大門。PEO 為以乙二醇(ethylene glycol)作為單體聚合形成聚合物,如圖 1-31 所示,其於結構中存在不斷重複之醚 類官能基,使其具一定之極性可溶解鋰鹽,此與液態電解液相似。如圖 1-32 所 示,於電解質中,氧原子上之孤對電子將吸引鋰鹽中之鋰離子,根據報導鋰離子 周圍約由五個氧原子環繞,於傳導時,鋰離子將沿 PEO 之骨架移動,同時其亦 可跨越至另一條 PEO 主幹上移動。<sup>[76]</sup>然而因高分子之性質,離子僅可於高分子 之無定型區(amorphous)移動,無法於結晶區移動,故無定型區之分布與大小將嚴重影響 PEO 之離子導率,而其量化數據即為玻璃轉換溫度 $(glass transition temperature, T_g)$ ,其 $T_g$ 越低PEO 於室溫下之表現則越好。



圖 1-31 PEO 之結構圖。



圖 1-32 PEO 中鋰離子之傳導路徑示意圖。[77]

於 1980 年代 PVDF 開始被作為電解質主體研究, Tsuchida 等人<sup>[78]</sup> 首先開始 研究不同鋰鹽溶解於 PVDF 中之不同性質。PVDF 為以 1,1-二氟乙烯作為單體聚 合而成之聚合物如圖 1-33 所示。相較於 PEO,因 PVDF 具較低之極性, 鋰離子 與聚合物之間之作用力較弱,以 LiTFSI 為例,於 PVDF 中之鋰鹽將因溶劑極性 較弱導致其團聚,鋰離子將沿著由陰離子 TFSI-中之羰基構成之通道移動,因羰 基之極性高於 PVDF,形成類似結晶之高速通道,如圖 1-34 所示。[79]



圖 1-33 PVDF 之結構圖。



圖 1-34 鋰離子於 PVDF 中之移動機制。<sup>[80]</sup>

 $\setminus$ 

### 1.6.4 鹵化物型固態電解質

鹵化物型固態電解質為為近期較受矚目之固態電解質類型,因陰離子使用鹵 化物,其具相對較高之電化學窗口,尤其為使用氟離子作為陰離子之固態電解質, 其電化學窗口甚至可達6Vvs Li/Li<sup>+</sup>,可與陰極材料完美匹配,不易於充電時之 高電壓環境導致固態電解質分解。如圖 1-35 所示,鹵化物固態電解質之發展可 追溯至 1930年代,當時以 LiX (X=F, Cl, Br, I)等岩鹽晶型之結構作為研究對象, 然其於室溫下之離子導率皆偏低,約為 10<sup>-7</sup>S/cm,其中 LiI 可得最高之離子導率, 因其軟硬度與鋰離子相差最多,Li 與 I 之間之鍵結強度不高,使鋰離子相較於其 他種類之鹵化物具更高之移動力,然為提高其離子導率而使用碘離子,使固態電 解質之電化學窗口不及 4V,雖當時 LCO 陰極尚未發明,不及 LCO 工作電壓之 固態電解質並無太多實用可能,且極低之離子導率,使鹵化物固態電解質於早期 並無太多研究。<sup>[81]</sup>



圖 1-35 鹵化物固態電解質之發展歷史。[81]

由圖 1-35 亦可得知,於 20 世紀中之鹵化物固態電解質其皆不佳,其離子導率皆無法於室溫下突破 10<sup>-4</sup> S/cm,僅可於極高溫之環境得較好之離子導率。而鹵

化物固態電解質於 2018 年迎來巨大突破,由 Asano 等人<sup>[82]</sup>所提出之 Li<sub>3</sub>YCl<sub>6</sub>與 Li<sub>3</sub>YBr<sub>6</sub> 其離子導率於室溫可達 0.03-1.7×10<sup>-3</sup> S/cm,大幅提高鹵化物固態電解 質之上限。Li<sub>3</sub>YCl<sub>6</sub>與 Li<sub>3</sub>YBr<sub>6</sub>結構截然不同,Li<sub>3</sub>YCl<sub>6</sub>之結構如圖 1-36 所示,為 三方晶系(trigonal)且空間群為 P-3m1,Y原子與 Li 原子存在於六個 Cl 原子形成 之八面體形中,其中 Y 位於 1a,2d 其中 1a 為全填滿 2d 為部分填滿且其八面體 兩兩不相鄰,Li 則位於 6g,6h 中,兩八面體之間產生之四面體中則為空洞,可作 為鋰離子傳導時經過之位點。<sup>[82]</sup>Li<sub>3</sub>YCl<sub>6</sub>根據其合成之方式將對其結構之扭曲有 所影響,進而影響其離子導率。由 Schlem 等人<sup>[83]</sup>提出使用球磨法合成之 Li<sub>3</sub>YCl<sub>6</sub>, 其將使晶格扭曲導致 6h 與 6g 中之鋰離子更容易傳輸,形成三維而非二維之傳導 路徑,進而提升其離子導率。



圖 1-36 Li<sub>3</sub>YCl<sub>6</sub>之結構圖。<sup>[83]</sup>

Li3YBr6之結構如圖 1-37 所示為單斜晶系,空間群為 C2/m,與 Li3YCl6 相同,

Y原子與Li原子亦位於由六個溴原子所組成之八面體形中,Y原子則位於(001) 面之角落與中心之位置且各八面體形兩兩不相臨。<sup>[84]</sup>然不同之處為因溴原子之 原子半徑較氣原子大,其於兩八面體間之四面體洞體積相對較大,進出此位點之 能障較低,故相較於Li<sub>3</sub>YCl<sub>6</sub>增加四面體空位可供鋰離子填入,而故四面體形為 鋰離子傳導時必經之位點,造成Li<sub>3</sub>YBr<sub>6</sub>之離子導率高於Li<sub>3</sub>YCl<sub>6</sub>,且傳導方式更 接近三維傳導。<sup>[85]</sup>



圖 1-37 Li<sub>3</sub>YBr<sub>6</sub>之結構圖。<sup>[83]</sup>

於2019年Li等人<sup>[86]</sup> 首次提出新型鹵化物固態電解質鋰銦氯(Li<sub>3</sub>InCl<sub>6</sub>; LIC), 其離子導率可達 2.03 mS/cm,相較於 Li<sub>3</sub>YBr<sub>6</sub> 具更高之離子導率,且其具良好之 電化學窗口 2.3-4.4 V,可與 LCO 陰極匹配,不易產生副反應。其提出之合成方 式與 Li<sub>3</sub>YCl<sub>6</sub>相似,以高能球磨之固態反應將 LiCl 與 InCl<sub>3</sub>均匀反應形成,借鑑 於 Li<sub>3</sub>YCl<sub>6</sub>,於球磨完成後再進行退火增加其結晶性,即可得於常溫仍具相當高 離子導率之 LIC。<sup>[87]</sup> LIC 之結構如圖 1-38 所示,其空間群為 C2/m,屬於單斜晶 系(monoclinic)之層狀結構沿 ab 平面分布,可視為將 LiCl 之岩鹽結構扭曲後之結 果。其 Li 原子與 In 原子存在於由六個 Cl 原子組成之八面體中, InCl<sub>6</sub><sup>3-</sup>僅存在於 (001)面且因其彼此之間之排斥力較大,故其兩兩不相臨,而兩八面體型之間存在 四面體洞可作為鋰離子移動時之路徑。LiCl<sub>6</sub><sup>5-</sup>主要分布於(002)面,少量分布於 (001)面,故其傳導可視為以二維為主三維為輔之三維傳導結構。



圖 1-38 Li<sub>3</sub>InCl<sub>6</sub>之結構圖。<sup>[86]</sup>

LIC 除其高離子導率,其對水之穩定性亦為其獨特優點之一。於 2019 年 Li 等人<sup>[86]</sup> 首次提出 annealed-LIC 時便測試其對空氣之穩定性,其將 LIC 暴露於空 氣中,可發現其具吸水之現象,然此吸水結果可以重新加熱之方式去除,如圖 1-39 所示。此現象於三價離子中並不常見,如 Li<sub>3</sub>YCl<sub>6</sub> 遇水氣則無還原能力,Y<sup>3+</sup> 極易抓取水中 O 之孤對電子,進而使結構降解失去傳導離子之能力,其亦無法 以加熱方式脫去水,而 LIC 卻具對水之還原能力,此對於電解質之穩定性具一大 幫助。而於同年 2019 年,Li 等人<sup>[88]</sup> 提出以水合法合成 LIC,將前驅物溶解於去 離子水中後去除溶劑,再以 200°C 去除結晶水並進行退火即可得 LIC 固態電解 質,水合法方式之提出降低其合成之難度且可大量生產,除此之外根據報導其可



圖 1-39 LIC 對水可逆性之示意圖。<sup>[88]</sup>

因氯離子之氧化電位為 4.42 V,此電位即為氯離子型固態電解質窗口之上限, 為提升 LIC 之電化學窗口, Zhang 等人<sup>[90]</sup> 於 2021 年提出於 LIC 中摻雜氟離子 以增加其氧化抗性,其以 Li<sub>3</sub>InCl<sub>4.8</sub>F<sub>1.2</sub> 得較好之電化學窗口,因氟離子之 Highest Occupied Molecular Orbital(HOMO)遠低於氯離子,可抑制 LIC 氧化反應之發生 提高其窗口,如圖 1-40 所示。然因氟離子與鋰離子之間之鍵結強度較強,使鋰 離子移動時之能障上升,導致摻雜氟後固態電解質整體離子導率下降。<sup>[91,92]</sup>



圖 1-40 LIC 之電化學窗口圖。<sup>[90]</sup>

為提升LIC之離子導率,Helm 等人<sup>[93]</sup> 於 2021 年提出掺雜錯離子進LIC 中 可提高其離子導率。如圖 1-41 所示,藉由四價之錯離子取代三價之銦離子,因 須保持晶格中電中性,故須同時取代一當量之鋰離子,晶格中鋰離子濃度降低而 空洞濃度上升使鋰離子於傳輸時之阻礙減少進而增加離子導率,且其亦發現掺雜 鋯可移除四面體洞中之鋰離子,減少鋰離子移動時之阻礙。



圖 1-41 Li<sub>3-x</sub>In<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>Cl<sub>6</sub>之結構圖。<sup>[93]</sup>

### 1.7 研究動機與目的

本研究之新穎性為將 LIC 掺雜錯與氟形成 Li3-xIn1-xZrxCl6-yFy 以增加離子導 率並增加其電化學窗口以達 LNMO 之工作電位。LNMO 為高壓之陰極材料,其 工作電位可達 4.7 V,此高電壓可於應用時使用較少之電池串聯即可達到工作電 壓,同時其結構中無貴金屬鈷,使其成本相對低廉,此亦為其商業化之優勢。而 雙掺雜固態電解質 Li3-xIn1-xZrxCl6-yFy 將鋯離子與氟離子掺雜進鋰銦氯中,鋯離 子為四價離子,而銦離子為三價離子,以鋯離子取代銦離子可減少鋰離子之濃度, 增加晶格中之空位,進而增加離子導率。然而前驅物 ZrCl4 若接觸水將形成 ZrOCl2, 其無法以合成 LIC 之條件真空 260°C 去除氧離子,故掺雜錯之研究僅以球磨法 進行,無法使用水合法合成。本研究亦於陰離子處掺雜,以氟離子取代氯離子, 掺雜氟離子可增加電解質之氧化抗性,使其充電至更高電壓時不被分解,吻合高 電壓之陰極材料 LNMO 以增加電池之能量密度,然掺雜氟離子後 LIC 之離子導 率將下降,故本研究於陰陽離子皆進行掺雜,合成出 Li3-xIn1-xZrxCl6-yFy,達高離 子導率且高電壓之鹵化物型固態電解質。本研究使用之陰極 LNMO,圖 1-42 為 以固態鋰銦氯雙摻雜電池提供未來城市所須之能源之示意圖。



圖 1-42 以固態鋰銦氯雙摻雜電池提供未來城市所須之能源之示意圖。

# 第二章 實驗步驟與儀器分析原理

## 2.1 化學藥品

本研究所使用之藥品如表 2-1 所示,其因須使用於鋰離子電池中,皆儲存於手套箱中且 H<sub>2</sub>O < 0.5 ppm, O<sub>2</sub> < 0.5 ppm。藥品與溶劑皆為試藥級,故不再進行純化。

化學品(Chemical)	純度(Purity;%)	廠商(Vendor)
氯化鋰(lithium chloride;	98	Sigma
LiCl)		
氯化銦(indium chloride;	99.9	Alfa Aeser
InCl <sub>3</sub> )		
氯化鋯(Zirconium(IV)	99.9	Alfa Aeser
chloride; ZrCl <sub>4</sub> )		
氟化鋰(lithium fluoride;	99.98	Sigma
LiF)		
乙酸鋰(Lithium acetate;	99+	Acros
CH <sub>3</sub> COOLi)		
磷酸二氫銨(Ammonium	99+	Crystal Baker
dihydrogen phosphate;		
NH <sub>3</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> )		
鎳錳酸鋰(lithium nickel	null	中油
manganese oxide ;		
LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub> )		
氣相成長碳纖維(vapor	95+	UR

表 2-1 本研究所使用之化學藥品。

41

grown carbon fiber; VGCF)		大港	1. 1. 1.
鋰鍺磷硫(lithium	99.9	Ampcera	
germanium phosphorus			
sulfide; Li <sub>10</sub> GeP <sub>2</sub> S <sub>12</sub> )			A MAN TOTAL
銦片(indium metal; In)	99	Gredmann	
鋰片(lithium metal; Li)	99.9	訊能	

## 2.2 實驗步驟

## 2.2.1 雙摻雜鹵化物固態電解質之合成

錯與氟之雙摻雜鹵化物固態電解質 Li<sub>2.9</sub>In<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>Cl<sub>5.2</sub>F<sub>0.8</sub> 之合成方式如圖 2-1
所示,以前驅物 LiCl、InCl<sub>3</sub>、ZrCl<sub>4</sub>及 LiF 以莫耳比 2.13:0.9:0.1:0.77 於手套
箱中混合置入球磨罐中,錯珠與產物重量比為 40:1,球磨機以 500 rpm 進行 36
小時球磨。得到之粉末於手套箱密封後,於高溫爐中以 260°C 真空環境下進行退
火(annealing),即可得產物 Li<sub>2.9</sub>In<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>Cl<sub>5.2</sub>F<sub>0.8</sub>。



圖 2-1 Li2.9In0.9Zr0.1Cl5.2F0.8 合成示意圖。

### 2.2.2 磷酸鋰包覆鎳錳酸鋰陰極之合成

磷酸鋰(lithium phosphate; Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; LPO)包覆鎳錳酸鋰陰極(LPO@LNMO)之 合成參考並改良 Lee 等人<sup>[94]</sup> 之合成方式。如圖 2-2 所示,為合成 5 wt%之 LPO@LNMO,首先秤取 170.8 mg之醋酸鋰與 99.27 mg 磷酸二氢銨,溶解於 10 mL 去離子水中,待攪拌至清澈後,加入 2 g LNMO,於加熱攪拌台 90°C 攪拌過 夜去除溶劑,得到之粉末置於氧化鋁船型坩鍋中後放入管式爐,以 500°C 氧氣環 境下進行 3 小時反應,即可得產物 5 wt% LPO@LNMO。



圖 2-2 LPO@LNMO 合成示意圖。

### 2.2.3 固態鋰離子電池之組裝

固態鋰離子電池之組裝皆於手套箱內且 H2O < 0.5 ppm, O2 < 0.5 ppm。如圖 2-3 所示,於特製模具中先秤取 30 mg之 LGPS 鋪平後以1 噸力將其壓錠成形, 其上方再秤取 60 mg之 Li2.9In0.9Zr0.1Cl5.2F0.8 鋪平後以 2.5 噸力將其壓錠成形,其 上方再秤取 10 mg之陰極,其中陰極之組成為重量比 69:30:1 之 LPO@LNMO、 Li2.9In0.9Zr0.1Cl5.2F0.8 及 VGCF,以瑪瑙研缽均勻混合。鋪平陰極後以 2.5 噸力將





圖 2-3 全電池示意圖。

## 2.3 儀器分析

本研究使用 XRD 鑑定固態電解質之晶格結構,以 SEM 鑑定其形貌並以 XANES 鑑定其鍵結關係,EXAFS 鑑定其高價金屬原子之局部結構,並以 EIS、 LSV、對稱電池及充放電測試儀測試其電池性能。LPO@LNMO 以 XRD 確定 LPO 是否成功包覆於 LNMO,並以 SEM 與 TEM 觀察包覆前後形貌改變,粒徑分析 儀鑑定顆粒大小與是否團聚。



圖 2-4 本研究使用之儀器示意圖。

### 2.3.1 X 光繞射儀(X-ray diffractometer; XRD)

本研究使用 Bruker 公司之 D2 Phaser Diffractometer 粉末 X 光繞射儀,如圖 2-6 所示,其主要以偵測器、樣品架、擋板及 X 光光源組成,其中 X 光光源之產 生為使用高能電子束攻擊銅靶,銅靶中之電子將因而激發,其電子越遷至基態時 將釋放 X 光,即可作為 XRD 之光源。本研究使用之 X 光波長使用銅靶之 Kα波 長 1.5418 Å 作為光源波長。

XRD 之原理如圖 2-5 所示,因原子間鍵結長度與 X 光之波長相近,當 X 光 進入原子之間時將產生繞射(diffraction)。於 1913 年由 Bragg 提出,當晶格中具 不斷重複之晶面,不同之晶面間距於特定角度之入射光將產生建設性干涉,此現 象可以布拉格定律表示:

$$2d\sin\theta = n\lambda \qquad (\ddagger 2-1)$$

其中 d 為兩晶面之距離, θ 為 X 光與晶面之夾角, λ 為 X 光之波長, 2dsinθ 為兩 層晶面間之光程差,當光程差為波長之整數倍時將產生建設性干涉,故 XRD 作 圖時將以角度作為 X 軸強度作為 Y 軸。除此之外,因測定時波長為定值,特定 之晶面距離 d 將對應到特定之角度,與 sinθ 將成反比,進行摻雜時若使用原子



圖 2-5 布拉格定律示意圖。[95]



圖 2-6 XRD 儀器圖。

## 2.3.2 掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscope; SEM)

SEM 為一種表面分析之技術,其使用高能電子束經過聚焦後,投射於樣品 表面,撞擊樣品表面之電子可能產生背向散射(backscattered electron; BSE)之一次 電子與高能電子激發樣品產生之二次電子,BSE 電子為因高能電子接觸樣品後 產生彈性散射出之電子,而二次電子則為高能電子於樣品中產生非彈性碰撞,使 樣品激發放出電子,放射出之電子由偵測器收集輸出信號,而因使用電子作為訊





圖 2-7 SEM 之內部裝置圖。<sup>[96]</sup>

本研究使用 ZEISS 公司之 SIGMA 300 號掃描式電子顯微鏡,如圖 2-8 所示, 其中涵蓋作為訊號源之高能電子槍、聚焦鏡、樣品載台及訊號偵測器。高能電子 槍一般以 1-30 kV 之能量打出電子,其能量越高解析度則越好,然更高能之電子 可能破壞樣品表面,使樣品分解,故本研究使用 5 kV 與 10 kV 之能量作為測量 時之參數。測量 SEM 同時,因高能電子可將樣品中之內層電子游離,其外層電 子填補至內層時將因能量差放出 X 光,而此放出之 X 光即可用於元素鑑定,此 技術稱為能量色散 X 射線(EDS)。

47





圖 2-8 SEM 儀器圖。

## 2.3.3 穿透式電子顯微鏡 (transmission electron microscope; TEM)

本研究使用之 TEM 為 JEOL 公司之 JEM-2100F,如圖 2-10 所示。與 SEM 相似,TEM 亦為電子顯微鏡,其涵蓋高能電子槍、聚焦鏡、樣品載台及偵測器。 其高能電子槍將提供 100-300 kV 之能量以加速電子,電子經聚焦鏡後投射於樣 品,而兩者之差別於名字即可見,TEM 由光源發出之電子將穿透樣品於後方偵 測器所接收進而產生訊號,故儀器設計時偵測器之位置將與光源與樣品一直線, 與 SEM 之偵測器位於非一直線不同。



圖 2-9 TEM 內部結構示意圖。[97]

TEM 成像原理與 SEM 相似,以偵測器接受電子進行樣品之形貌分析,於樣 品較厚之處或較重元素處較暗,藉此進行樣品分析。然而與 SEM 不同,因 TEM 之工作原理須使電子穿透樣品,故其一電子槍之能量較 SEM 強使穿透之電子數 量增加,其二為樣品厚度須於 2 Å 以增加電子穿透率,增加解析度。





圖 2-10 TEM 儀器圖。

### 2.3.4 拉曼光譜儀(Raman spectroscopy)

本研究使用 Thermo Fisher Scientific 公司提供, 雷射光波長為 532 nm 之 DXR Raman Microscope 拉曼光譜儀。拉曼光譜主要為研究分子中之振動模式, 其以雷 射光將電子由基態激發至虛擬能階(virtual energy state), 此電子將再弛豫至原先 之電子能階中隨機之振動能階中, 並重新放出光子, 若電子落回能量較高之能階, 放出之光子能量將較入射之光子減少, 此現象稱為 Raman stoke shift; 反之, 電 子若落回較原先能量更低之能階, 放出之光子能量將較原先高, 此現象稱為 Raman anti-stoke shift。若激發前後之能階相同, 將放出相同能量之光子, 然此光 子之方向性為隨機, 此現象稱為瑞利散射(Rayleigh Scattering)。因瑞利散射發生 之條件為起迄能階皆為基態, 其發生機率最高, 導致其強度遠大於兩種拉曼散射, 於拉曼光譜測試時須將零位移處之光過濾。

本研究之 Raman 儀器包含雷射產生器、物鏡、樣品載台、光圈及偵測器。 測試時因雷射光與物鏡之焦距相同,故先以鏡頭對焦至樣品,再進行拉曼光譜之 測量。為校正拉曼位移,本研究使用矽基板做為標準樣品,其拉曼位移為 520 cm<sup>-1</sup>,測試樣品前將先測定矽基板以進行之後之樣品峰值校正。



圖 2-11 拉曼儀器圖。

### 2.3.5 X 光吸收光譜(X-ray absorption spectroscopy; XAS)

本研究使用國家同步輻射研究中心(National Synchrotron Radiation Research Center; NSRRC)之 24A1 與 44A1 兩條光束線進行樣品鑑定,其中以 20A1 進行 X 光吸收近邊緣結構(X-ray absorption near edge structure; XANES)之研究,以 44A1 進行延伸 X 光吸收精細結構(extended X-ray absorption fine structure; EXAFS)之研究。XAS 之原理為以不同能量之 X 光進行掃描,當 X 光能量剛好為元素兩能階 之差距即可被元素吸收,此時將觀察明顯之吸收,而此能量區間稱為吸收邊緣 (absorption edge),根據被激發電子位於 *Is* 軌域或 *2p* 軌域將光譜分為 K edge、L edge 等,而 XANES 一般將取吸收邊緣前後 50 eV 之區間進行研究,其可以 K

edge 吸收邊緣之偏移判斷元素之價態變化,以Ledge 之白線結構(white line)判斷

元素 d 軌域之填滿狀況。<sup>[98]</sup>





圖 2-12 XAS 能量吸收示意圖。<sup>[98]</sup>

而 EXAFS 一般將收取吸收邊緣後 50-1000 eV 之能量範圍進行鑑定,因 EXAFS 需收集較大之能量範圍,較輕之元素一般無法使用 EXAFS,因其容易與其他原 子之吸收峰位置重疊導致無法得到較高能量範圍之資訊。EXAFS 之原理為因吸 收 X 光而游離之光電子散射,其於散射過程中與附近其他原子產生背向散射, 進而與原先之光電子產生干涉而使吸收峰有所震盪,而此震盪與中心原子之距 離與原子種類有關。EXAFS 可對中心原子附近之配位數與鍵長進行鑑定,可了 解中心元素附近之配位環境。



圖 2-13 20A1 工作站



圖 2-14 44A1 工作站。

## 2.3.6 X 射線光電子能譜儀(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS)

本研究以NSRRC之24A1光束線進行XPS研究。XPS為一種表面分析之技術,可鑑定表層目標元素之價數,其原理為以高能X光游離原子中之內層電子, 游離電子得到之能量將因原子本身原子核之吸引力而有所減少,此吸引力隨不同 原子而有所不同,其數學式可以式 2-2 表示:[99]

#### $E_k = h\nu - E_{binding} - V_{charge} - V_{bias}$

其中 Ek 代表光電子之動能, Ebinding 代表於真空下電子之束縛能, Vcharge 代表未 完全脫離、累積於材料表面之電荷產生之電場, Vbias 代表樣品與偵測器中產生 之電場差距。偵測器將測量光電子之動能推出其束縛能之大小,進而鑑定其原 子之價態。當內層電子游離時,於內層產生之電洞將由外層之電子填補,此過 程因能階能量差異將放出能量,此能量可再被其他電子吸收游離,此方式產生 之光電子稱為歐傑電子(Auger electron),此電子之動能因得到之能量為本身能 階差且束縛能為定值,故改變入射 X 光之強度將不改變歐傑電子之動能。



圖 2-15 24A1 工作站。

### 2.3.7 線性掃描伏安圖(linear sweep voltammetry; LSV)

本研究使用之型號為由 CH Instruments 公司提供之 Model 700D Series。LSV 為測試電化學反應發生電位之儀器,其為線性增加電位以測試當時之氧化還原電

(式 2-2)

流。與循環伏安法(cyclic voltammetry; CV)不同,LSV 僅能進行單向掃描,故其 圖形僅具一條線。掃描速率為LSV 之重要參數,若系統中動力學非限制條件時, 過快之掃描速度將增加整體之氧化還原電流,但不影響氧化還原峰出現之位置, 然若系統中擴散速度慢時,過快之掃描速度將使系統尚未達成平衡便抵達下個電 位,此結果將影響峰值出現之位置,使結果失真。LSV 可用於測試固態電解質之 電化學窗口,測定其於何種電壓範圍內可保持穩定不產生氧化還原電流,本研究 以 0.0002 mV/s 之掃描速率進行測試。



圖 2-16 LSV 儀器圖。

### 2.3.8 電化學阻抗譜(electrical impedance spectroscopy; EIS)

本研究使用 Metrohm AG 公司提供之 Autolab PGSTAT30 阻抗分析儀,如圖 2-20 所示。EIS 為研究固態電解質之重要鑑定技術,其可測量電解質之阻抗 (impedance)大小。EIS 於測試時使用交流電,藉由控制交流電之頻率得到整體電 路之阻抗。交流阻抗Z可定義為:

$$Z = E(t)/I(t)$$
 (式 2-3)

其中 E(t)為隨時間變化之電壓,I(t)為隨時間變化之電流。因電路中電阻與電容 之阻抗存在相位差,電容將慢電阻四分之一周期,故Z將於複數平面以實部Zre 虛部Zim方式表現以呈現其相位差。而因 EIS 之原理為改變交流電頻率測量系 統中之阻抗,將存在Zre、Zim及頻率三個參數,若繪製三維圖形將不容易分 析,故一般以二維作圖奈奎斯特圖(Nyquist plot)呈現,其以Zre、Zim 作為兩軸進 行分析,如圖 2-17 所示。



圖 2-17 奈奎斯特圖。[100]

電化學系統中,因其系統複雜一般將使用等效電路代表其系統,而最常見之 等效電路為 Randles equivalent circuit,如圖 2-18 所示。於電化學系統中,電極表 面將因電荷聚集而產生電雙層電容(double layer),其於電解質中同時存在電阻與 電容之性質,於等效電路中將兩者以並聯呈現。電雙層後之擴散層於等效電路中 以 Zw(Warburg impedance)表示,其代表系統中離子擴散時之阻抗,於高頻時因外 加電壓快速變換,離子並無擴散現象,故於高頻時 Zw 並無貢獻。於低頻時,離 子可擴散之時間增加,Zw 之貢獻隨頻率降低逐漸增加。最後於電解質本體可以 電阻作為代表。

於高頻時,Zw 無貢獻等效電路可視為電阻電容之並聯與電阻串聯,其中並 聯之阻抗為:

$$1/Z = 1/R + 1/(1/j\omega C) = (j\omega RC + 1)/R$$
 (式 2-4)

$$Z = R/(j\omega RC + 1) = (R - j\omega R^2 C)/(\omega^2 R^2 C^2 + 1)$$
 (\$\pm 12.5)

其中 R 為電雙層之電阻, j 為虛數, ω 為角頻率, C 為介電常數。此並聯電路之 阻抗於複數平面可繪成一半圓, 而電解質本體電阻於複數平面為實軸上之一點, 將兩元件串連後即可得到一具截距之半圓。而於低頻時, 電容可視為斷路, 等效 電路為電雙層與電解質本體之電阻與 Z<sub>w</sub> 串聯, Z<sub>w</sub>於低頻時為一 45°之斜直線, 故整體之 EIS 圖如圖 2-19 所示。



圖 2-18 Randles equivalent circuit 示意圖。[101]



圖 2-19 Randles equivalent circuit 之 EIS 圖。<sup>[101]</sup>



圖 2-20 EIS 儀器圖。

## 2.3.9 庫爾特粒徑分析(Coulter particle size analysis)

本研究使用 Multisizer 3 Coulter Counter 粒徑分析儀。其原理使用庫爾特定 理(Coulter principle)以測定顆粒之粒徑大小。其儀器內具兩腔室,中間以數個微 通道連接,當溶液中懸浮之顆粒通過時,溶液之電阻將增加,而此電阻增加量與 懸浮粒子之大小與形貌有關,故可藉此推斷粒徑大小。因顆粒須穿過微通道,其 測量時具兩限制條件,其一為顆粒須懸浮於溶液中,才具穿過通道之可能,於測 量時溶液將伴隨攪拌以避免沉澱;其二為溶液之濃度不可過高,因通道須一次經


過一個顆粒,過高濃度之懸浮顆粒可能影響測量結果或堵塞通道。



圖 2-21 庫爾特粒徑分析儀器圖。

## 2.3.10 對稱電池測試儀(symmetrical batteries test machine)

本研究使用 Chroma 公司之 Model 17216-10-6 型號儀器。對稱電池測試為固 態電解質之重要數據之一,其電池結構為陽極|電解質|陽極以測試電解質與陽極 間之穩定性,因其結構為對稱故取名為對稱電池。因兩極皆為相同之陽極,其開 路電壓(open circuit voltage; OCV)應趨近於零,其測試方式為提供些許偏壓以定 電流不斷改變偏壓方向測試電池,然因鋰離子於固態電解質擴散時存在阻抗,將 產生過電位,而此過電位將因不斷循環電解質逐漸降解而增大,故對稱電池可以 其電壓與時間之關係測試電解質與陽極間之穩定性與電解質之壽命。



圖 2-22 對稱電池儀器圖。

# 2.3.11 充放電測試儀(cycling test machine)

本研究使用由佳優科技公司(AcuTech)提供之 BAT-750B 充放電測試儀。充放 電機可提供外接正偏壓促使電池進行充電,外接負偏壓促使電池放電,並可設定 截止電壓使電池停止於設定之電壓以免電池過充放電導致陰陽極損壞。充放電循 環測試為電池之性能測試,其可以電壓對電容量作圖,觀察電容量隨循環圈數增 加之變化以鑑定電池之壽命。



圖 2-23 充放電測試儀圖。

# 第三章 結果與討論

3.1 雙摻雜鹵化物型 Li3-xIn1-xZrxCl6-yFy 之鑑定



3.1.1 Li3-xIn1-xZrxCl6-yFy之X光繞射圖譜鑑定

根據文獻報導,當氟掺雜量增加時因氟離子相較於氯離子,與鋰離子間之作 用力較強,將使鋰離子移動時之阻抗增加,降低固態電解質之離子導。而掺雜量 不足時則無法得足夠之電化學窗口以匹配高電壓之陰極,故依照純掺氟之離子導 與窗口之結果取捨,本研究選擇以F=0.8 作為雙摻雜之比例,固定F之含量調 整鋯之摻雜含量以得最佳之結果。

圖 3-1 為 Li<sub>3-x</sub>In<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>Cl<sub>5.2</sub>F<sub>0.8</sub>之 XRD 圖譜,本研究於 x = 0-0.5 間,每間隔 0.1 進行測試,將終點設於 0.5 之原因為當 Zr 含量超過 0.5 後將以 Li<sub>2</sub>ZrCl<sub>6</sub> 作為 主相,其離子導率約為 3×10<sup>4</sup>S/cm 相較 LIC 低約一個數量級,故本研究選擇以 x=0.5 作為摻雜終點。由圖 3-1 可得知,當 x=0 時(即 Li<sub>3</sub>InCl<sub>5.2</sub>F<sub>0.8</sub>),其 XRD 圖 譜與純 LIC 相似且無明顯雜項,可推斷成功摻雜 F 於 LIC 中。而當 x = 0.1 時, XRD 圖形仍與鋰銦氯之圖形相似且無明顯雜項,然而 x=0.2 之後,其繞射圖形 明顯不同,結構有所改變,除繞射峰位置改變外,其峰值之半高寬(full width at half maximum; FWHM)亦增加,可推斷因過多之錯離子摻入導致整體結構之結晶 性降低。為確認其結構變化是否會影響電池性質,以 EIS 測試其離子導。

61





圖 3-1  $Li_{3-x}In_{1-x}Zr_xCl_{6-y}F_y$ 之 XRD 圖。

## 3.1.2 Li3-xIn1-xZrxCl6-yFy之掃描式電子顯微鏡鑑定

圖 3-2 為不同比例之 SEM 圖。由圖 3-2(a)可得知, x=0, y=0.8 之顆粒為層 狀結構,此與文獻提及之鋰銦氯為層狀結構相符,而當進行 Zr 摻雜後,由 3-2(b) 可得知其結構仍為層狀結構,此結果與 XRD 所得到之結果相符,其形貌與 X 光 繞射圖形結果皆與鋰銦氣相近。而當 x 超過 0.2 後,其顆粒之形貌逐漸改變,層 狀結構逐漸不明顯,轉變為類似球型之結構,甚至當 x=0.5 時已無層狀之結構。 此結果亦與 XRD 之結果相符,因過量之鋯摻雜導致結構改變。



圖 3-2 不同比例  $Li_{3-x}In_{1-x}Zr_xCl_{6-y}F_y$ 之顆粒 SEM 圖  $\circ$  (a)  $x = 0, y = 0.8 \cdot$  (b) x = 0.1,  $y = 0.8 \cdot$  (c)  $x = 0.2, y = 0.8 \cdot$  (d)  $x = 0.3, y = 0.8 \cdot$  (e) x = 0.4, y = 0.8 與(f)  $x = 0.5, y = 0.8 \circ$ 

圖 3-3 為較大比例尺之 SEM 圖。由圖可得知電解質之粒徑分布大約為 20 µm,且顆粒大小並不均勻,推測此與合成方式有關,因使用球磨法作為合成方 式,其前驅物因碰撞碎裂之顆粒大小並無法完美控制,故產生較大標準差之顆粒 分布。



圖  $3-3 \operatorname{Li}_{3-x}\operatorname{In}_{1-x}\operatorname{Zr}_{x}\operatorname{Cl}_{6-y}F_{y}$ 粒徑分布 SEM 圖。(a) x = 0, y = 0.8、(b) x = 0.1, y = 0.8、(c) x = 0.2, y = 0.8、(d) x = 0.3, y = 0.8、(e) x = 0.4, y = 0.8 與(f) x = 0.5, y = 0.8。

因其後之電性測試結果 Li2.9In0.9Zr0.1Cl5.2F0.8 為最佳,故取此樣品作為能量 散射 X 射線譜(energy-dispersive X-ray spectroscopy; EDS)之代表。由圖 3-4 可得 知,層狀結構之電解質粉末,其摻雜之元素錯與氟均勻分布於顆粒中,且氯離 子之訊號明顯強於氟離子,符合化合物之比例式。



圖 3-4 Li<sub>2.9</sub>In<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>Cl<sub>5.2</sub>F<sub>0.8</sub>之 EDS 圖譜。

圖 3-5 為將電解質粉取 120 mg 後於模具中以 2.5 噸力壓成錠片後之 SEM 圖。由圖可得知,純 LIC 之錠片較為粗糙且錠片上具較大之裂縫,易產生裂縫之 性質將影響離子傳導,進而影響離子導率與電池性能。相較之下,摻雜後之錠片 表面較為細緻,且並無明顯裂縫,此現象亦於純摻雜氟之電解質片中發現,故可 推測摻雜氟可增進顆粒間之接觸,使錠片更加紮實以利離子傳導。



圖 3-5 固態電解質片  $Li_{3-x}In_{1-x}Zr_xCl_{6-y}F_y$ 之 SEM 圖。(a) x = 0, y = 0(即為鋰銦氣) 與(b) x = 0.1, y = 0.8。

#### 3.1.3 Li3-xIn1-xZrxCl6-yFy之X光吸收光譜鑑定

因本研究以氟離子與鋯離子進行雙摻雜研究,其結構中將存在五種不同原子, 為得知晶格中原子分布之狀況,本研究使用 XAS 光譜進行元素之鍵結與局部區 域之配位環境研究,藉由 XANES 研究低週期元素之價態改變與配位方式,並以 EXAFS 進行高週期之過渡元素 In 與 Zr 之局部區域之配位情況,以得知各元素 之分布狀況。

圖 3-6 為 x = 0, 0.1, 0.2, y = 0.8 之 F 之 K edge 之 XANES 光譜圖。由圖可得 知,當無錯摻雜時,於吸收前緣(pre-edge)之位置具兩個峰(688 與 691 eV),分別 代表 F-In 與 F-Li 鍵結所造成之 pre-edge 峰,當 x = 0.1 時,於 689 eV 出現之峰 值可認知為 F-Zr 之鍵結。而當 x = 0.2 時,因鋯之含量增加使整體 pre-edge 之吸 收上升,且因鋯為四價離子,造成 pre-edge 之峰值皆向高能量位移。因氟離子具 強電負度而鋯離子為四價離子,依據軟硬酸鹼理論,氟離子極易與鋯離子鍵結, 推測此為其 pre-edge 相對較強之原因。



圖 3-6  $Li_{3-x}In_{1-x}Zr_xCl_{6-y}F_y$ 之 XANES 圖。

本研究亦使用 EXAFS 之技術研究高價離子局部區域之鍵結環境。圖 3-7 為 EXAFS 之 In 之 K edge 圖形,其中圖 3-7 (a)為無摻雜錯之結果,圖 3-7 (b)為錯 0.1 之結果,表 3-1 為其資料擬合(fitting)之結果。因 F 之離子半徑較 Cl 小,故 In-F 之鍵長將小於 In-Cl 之鍵長,故於圖中約 2 Å 之峰值為 In-Cl 之鍵結,而於約 1.7 Å 為 In-F 之鍵結。由圖 3-7 與表 3-1 可得知,其與陰離子之配位數仍保持約 Cl:F=5:1,且鍵長亦無明顯改變,可推斷摻入錯離子後銦離子附近之環境並無 明顯改變。



圖 3-7  $\text{Li}_{3-x}\text{In}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_{6-y}\text{F}_y$ In 之 K edge 之 EXAFS 圖  $\circ$  (a) x = 0, y = 0.8 與(b) x = 0.1, y = 0.8

Sample	Path	Ν	R(Å)	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	R factor
Li <sub>3</sub> InCl <sub>5.2</sub> F <sub>0.8</sub>	In-F	0.77	2.18	0.0215	0.014
	In-Cl	5.15	2.49	0.0030	
Li <sub>2.9</sub> In <sub>0.9</sub> Zr <sub>0.1</sub> Cl <sub>5.2</sub> F <sub>0.8</sub>	In-F	0.78	2.18	0.0268	0.015
	In-Cl	5.17	2.49	0.0048	

表 3-1 In 之 K edge 之 EXAFS 擬合結果

圖 3-8 為 EXAFS Zr 之 K-edge 之圖形,圖 3-8 (a)為不同含量 Zr 之吸收邊緣 圖 。由圖 可得知,黑線為錯箔、紅線為 Li<sub>2.9</sub>In<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>Cl<sub>5.2</sub>F<sub>0.8</sub> 及藍線為 Li<sub>2.8</sub>In<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>Cl<sub>5.2</sub>F<sub>0.8</sub>之結果,由吸收峰之白線(white line)可判斷 Zr = 0.2 之電子數 較 Zr = 0.1 多,意即 Zr = 0.2 之價數較 Zr = 0.1 低。而由放大後之吸收邊緣圖(圖 3-8 (b))亦可觀察,吸收邊緣具位移之現象,Zr = 0.2 之樣品向低價數位移,推測 當 Zr 超過 0.2 後將產生 Zr-Zr 鍵使 Zr 環境整體價數下降,更多證據將由 EXAFS 之 R 空間解釋。圖 3-8 (c)為 Zr = 0.1 之結果,圖 3-8 (d)為 Zr = 0.2 之結果。單純 Zr-F 之鍵結長度約為 2.12 Å,而 Zr-Cl 之鍵結長度約為 2.34 Å,故 R 值較小之峰 值代表 Zr-F,而較大之峰值代表 Zr-Cl。當錯為 0.1 時,可發現 Zr-F 之峰高明顯 大於 Zr-Cl,此代表 Zr 附近具大量之 F,而經過 fitting 計算,Zr-F 之配位數約為 5、而 Zr-Cl 約為 1,此結果明顯與化合物之莫耳比不符(Cl:F=5.2:0.8),故可 推斷,氟離子於固態電解質中之分布非常不均,大部分皆集中於 Zr 附近。當錯 增加為 0.2 時,因氟離子之數量無增加,故 Zr 與 Cl 之鍵結數量逐漸增加,錯與 氟離子之鍵結數量減少,然而氟離子之鍵結數量仍大於氯離子。除此之外,於 R = 1.2 Å 處產生一新峰值,為鑑定此峰值為何種鍵結,圖 3-8 (e)(f)為將圖(c)(d)進 行 Wavelet transform 後之結果。兩圖於 1.5 Å 處皆具明顯峰值,因 F 與 Cl 之分 子量並無顯著差距,於 k 空間解析上並無法有效分離,故可判斷此處之峰值為 Zr-F 與 Zr-Cl 兩者之貢獻。而 Zr=0.2 於 R=1.2 Å 明顯具一新峰值,且其峰值由 相對較高之 k 空間貢獻,因較大 k 值之震盪通常由較重原子貢獻,故推斷此峰值 為 Zr-Zr 鍵,此結果與吸收邊緣之價數變化相符,同時由此亦可推斷 XRD 得到 之雜項可能為 Zr<sub>x</sub>F<sub>v</sub>Cl<sub>z</sub>之化合物。



圖 3-8  $Li_{3-x}In_{1-x}Zr_xCl_{6-y}F_y$  Zr 之 K edge 之 EXAFS 圖。(a) 不同 Zr 含量之吸收邊 緣圖、(b) 吸收邊緣之放大圖、(c) x = 0.1, y =0.8 之 R 空間 EXAFS 圖、(d) x = 0.2, y = 0.8 之 R 空間 EXAFS 圖、(e) x = 0.1, y =0.8 之 Wavelet transform 圖與(f) x = 0.2, y = 0.8 之 Wavelet transform 圖。

		U		•	5	14° 1
Sample	Path	Ν	R(Å)	σ <sup>2</sup> (Å <sup>2</sup> )	R factor	
Lingly of the Charles	Zr-F	5.07	2.12	0.0030	0.020	新
L12.91110.9ZF0.1C15.2F0.8	Zr-Cl	1.66	2.47	0.0048	0.020	
$Li_2 \circ In_0 \circ Zr_0 \circ Cl_2 \circ E_0 \circ$	Zr-F	4.00	2.05	0.0068	0.017	
L12.0110.0210.2C15.21 0.8	Zr-Cl	2.56	2.37	0.0090	0.017	

表 3-2 Zr 之 K edge 之 EXAFS 擬合結果

藩臺

#### 3.1.4 Li3-xIn1-xZrxCl6-yFy 之電化學阻抗譜鑑定

為測試合成之固態電解質離子導率之高低,本研究先將電解質粉以2.5 頓力 壓錠後,將其兩面以濺鍍機鍍上Au金屬作為集流體進行交流阻抗測試,此結構 以Au|Li<sub>3-x</sub>In<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>Cl<sub>6-y</sub>F<sub>y</sub>|Au表示。本研究測試之交流電頻率為10<sup>7</sup>-0.1 Hz,得到 之結果使用由Scribner Associates 開發之 Zview 進行電路擬合,其擬合之等效電 路如圖 3-9 所示,以電阻 R1 代表 bulk solution 之阻抗,電阻 R2 與贋電容(constant phase element; CPE)模擬電雙層電容之阻抗,其中因電雙層電容非完美之電容, 故使用贋電容取代,其擬合結果將較精確,最後以 Wo1 代表於低頻率時離子擴 散之阻抗。



圖 3-9 交流阻抗擬合之等效電路。

EIS 得到之交流阻抗可以式 3-1 之公式換算成離子導率:

$$\sigma = \frac{d}{Z \times A} \tag{$\vec{x}$ 3-1}$$

其中 d 為離子傳導之路徑長,即為電解質片之厚度,單位一般使用 cm,Z 為擬

合後得到之交流阻抗,單位為歐姆,A為集流體之面積,單位為 cm<sup>2</sup>,所得到之 σ之單位為 S/cm,其中 S 為西門子(Siemens)。

由圖 3-10 可得知, x = 0.1, y = 0.8之離子導率約為 5.96×10<sup>4</sup> S/cm 而 x = 0.3與 x = 0.4之交流阻抗皆非常大, x = 0.5之阻抗甚至超過測量極限,經過計算 x = 0.3之樣品其離子導率約為 10<sup>-7</sup> S/cm,與 x = 0.1之結果 10<sup>-4</sup> S/cm 相距約三個數 量級。結合先前 XRD 與 SEM 之數據,推測摻雜過量之錯將導致其結構遭破壞, 鋰銦氯原本之鋰離子通道將因高價錯之排斥力使擴散時之阻抗劇烈增加,再加上 氟離子對鋰離子之作用力,導致離子導率大幅降低,由此可總結由 XRD 觀察之 結構改變並非具益處之改變。根據此結果,本研究之電性測試將選擇以 x = 0.1,  $y = 0.8 \gtrsim Li_{2.9}In_{0.9}Zr_{0.1}Cl_{5.2}F_{0.8}$ 樣品進行測試。



圖 3-10 不同比例之電解質離子導率。

本研究亦比較掺雜錯氟離子與否對於離子導率之影響,如圖 3-11 所示,黃 線為純鋰銦氣,藍線為純摻雜氟 0.8 之樣品,而紫線為 x = 0.1, y = 0.8 之雙摻雜 樣品。由圖 3-11 可得知,雙摻雜樣品之離子導率最佳,其次為鋰銦氯與掺氟之 樣品。此結果與文獻相符,掺雜氟離子將降低其離子導,而掺雜錯離子可降低晶 格中鋰離子濃度,進而增加空洞使鋰離子傳輸時具更多位點可擴散以增加離子導 率,且摻雜錯對於離子導率之幫助大於摻雜氟對於離子導率之影響,使雙摻雜之 樣品離子導率可超過純鋰銦氯。



圖 3-11 不同摻雜條件對阻抗之影響圖。

為得知鋰離子於 Li<sub>2.9</sub>In<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>Cl<sub>5.2</sub>F<sub>0.8</sub>之傳導活化能,圖 3-12 為變溫之 EIS 測試。由阿瑞尼斯方程式(式 3-2)可知,將離子導率取自然對數對 1/T 作圖,其斜率 即為 $-\frac{E_a}{R}$ ,經過推導即可獲得活化能。

$$\ln K = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \qquad (\not \exists 3-2)$$

其中 K 為速率常數,可以離子導率帶入, Ea 為離子擴散時之活化能, R 為氣體 常數, T 為溫度, A 為阿瑞尼斯常數。

由圖 3-12 可得知,其溫度範圍為 40℃ 至 80℃,每十度進行一次測試隨著溫

度增加阻抗逐漸降低,同時隨溫度增加,半圓之區域逐漸減小,當溫度超過70°C 時甚至無半圓出現,此現象為因溫度提高鋰離子之動能增加,導致其可於更高之 交流電頻率下進行擴散,Warburg impedance 之貢獻提早出現使原本於高頻區主 導之電雙層電容貢獻變得不明顯,於圖形中僅剩一斜直線。



圖 3-12 Li<sub>2.9</sub>In<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>Cl<sub>5.2</sub>F<sub>0.8</sub>之變溫 EIS 測試。

圖 3-13 為將圖 3-12 之結果進行轉換,因若以 1/T 進行作圖 x 軸之值將很小 不易辨識,故本研究以 ln σ 對 1000/T 作圖,對五個數據點做回歸直線且其 R<sup>2</sup> = 0.9984,得到之斜直線根據其斜率可推得 Li2.9In0.9Zr0.1Cl5.2F0.8 離子擴散之活化能 約為 0.282 eV。本研究亦測試 Li3InCl5.2F0.8 之活化能,可得到其約為 0.320 eV。 故由此可推斷,摻雜錯不僅可增加電解質之離子導率,其亦可降低鋰離子傳導時 之活化能。



圖 3-13 單摻雜與雙摻雜之 ln σ 對 1/T 作圖。

#### 3.1.5 Li3-xIn1-xZrxCl6-yFy之線性掃描伏安圖鑑定

本研究使用 LSV 進行固態電解質之電化學窗口測試,測試之電壓範圍為 2-7 V (v.s. Li<sup>+</sup>/Li)。本研究以 Li-In|LGPS|Li<sub>3-x</sub>In<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>Cl<sub>6-y</sub>F<sub>y</sub>|Li<sub>3-x</sub>In<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>Cl<sub>6-y</sub>F<sub>y</sub>-VGCF 之結構進行測試。圖 3-14 為 Li<sub>2.9</sub>In<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>Cl<sub>5.2</sub>F<sub>0.8</sub> 與鋰銦氯之 LSV 之比較 圖,紫線為鋰銦氯而藍線為 Li<sub>2.9</sub>In<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>Cl<sub>5.2</sub>F<sub>0.8</sub>。由圖可得知,鋰銦氯約於 4.2 V 開始出現氧化峰,約於 4.6 V 達到巅峰,可推斷其遭到氧化分解且反應劇烈。 Li<sub>2.9</sub>In<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>Cl<sub>5.2</sub>F<sub>0.8</sub> 亦於相同位置開始產生氧化峰,可推斷其為相同之反應,然 而其反應相對平緩,峰值較小,相較於鋰銦氯明顯具較好之氧化耐性,故可判斷 摻雜氟可明顯抑制氧化發生。除此之外,可觀察 LSV 之表現,當開始產生分解 反應時,其氧化峰於高過反應電位處並無更加劇烈之反應發生,可推斷固態電解 質分解後將產生一鈍化層包覆於電解質表面,使反應不將繼續向內進行,此現象 可保護電解質不將無止盡分解。



圖 3-14 純 LIC 與雙摻雜 Li2.9In0.9Zr0.1Cl5.2F0.8之 LSV 測試圖。

#### 3.1.6 Li3-xIn1-xZrxCl6-yFy 之對稱電池測試

為測試電池對陽極之接觸與穩定性,本研究進行對稱電池測試,如圖 3-14 所 示。此對稱電池結構為 Li/In|LGPS|Li2,9In0,9Zr0,1Cl5,2F0.8|LGPS|Li/In,添加 LGPS 作 為界面層原因為鋰銦氯固態電解質之電化學窗口與鋰銦合金並不匹配,直接接觸 將產生劇烈之副反應,鋰銦氯中之銦離子將被鋰金屬還原,而雙摻雜之樣品中, 銦離子與錯離子則將被還原為金屬,為避免副反應發生,故添加 LGPS 以隔絕鋰 銦氯與陽極。

本研究以 0.0001 A 之定電流進行對稱電池之測試,每 30 分鐘改變偏壓方向, 故每一小時可完成一次對稱電池循環。由圖 3-15 可得知,黑色為鋰銦氯之對稱 電池,紅色為 Li2.9In0.9Zr0.1Cl5.2F0.8之對稱電池。鋰銦氯對稱循環之過電位於起始 階段便大於 Li2.9In0.9Zr0.1Cl5.2F0.8之過電位,且於約 200 小時後開始不穩定,且於 350 小時達到 2 V 之過電位。而 Li2.9In0.9Zr0.1Cl5.2F0.8之循環穩定性較佳,其電位 無明顯波動,且過電位於450小時仍小於1V,故由此可推斷,Li2.9In0.9Zr0.1Cl5.2F0.8 之陽極穩定性高於純鋰銦氯之表現。





圖 3-15 純 LIC 與雙摻雜 Li2.9In0.9Zr0.1Cl5.2F0.8 之對稱電池測試。

#### 3.2 磷酸鋰包裹鎳錳酸鋰陰極之鑑定

線錳酸鋰或稱鋰鎳錳氧具兩種晶型,分別為有序(ordered)與無序(disordered), 其兩者皆為尖晶石結構,而其兩者之差別為,有序之 LNMO 晶格中錄離子與錳 離子之位置為固定,而無序之 LNMO 晶格中兩離子之分布為不固定,且無序之 LNMO 中存在 Mn<sup>3+</sup>,其因 Mn<sup>3+</sup>之電子組態將產生 Jahn-Teller effect 使晶格扭曲, 此扭曲將造成 Mn<sup>3+</sup>不穩定造成陰極降解。然而 Mn<sup>3+</sup>之存在亦可增加 LNMO 之 離子導率與電子導率,使陰極具較佳之電性性質,故本研究測試兩種晶型之 LNMO 以鑑定何種陰極之電池性能較佳。 為增加陰極與電解質片之接觸性與減少彼此間之副反應發生,本研究根據文 獻將磷酸鋰(lithium phosphate; LPO)包覆於鋰鎳錳氧外。<sup>[94]</sup>LPO之電化學窗口相 當寬廣可達 5 V vs Li<sup>+</sup>/Li,結構中並無高價金屬離子造就其還原耐性極佳,同時 其為磷酸鹽陰離子不易與 LNMO 中之 Mn<sup>3+</sup>反應,可匹配鋰銦氯電解質與 LNMO 陰極,且其與氧化物之接觸性亦相較於鹵化物為佳。然而 LPO 之離子導率極差, 其於室溫下離子導率僅 10<sup>-10</sup> S/cm<sup>[102]</sup>,故本研究以 5 wt%之重量進行包覆,達減 少包覆層厚度並改善電解質陰極界面之問題。

#### 3.2.1 X 光繞射圖譜鑑定

圖 3-16 為鋰鎳錳氧之 XRD 圖,由圖可得知,有序與無序型 LNMO 之繞射 圖形與標準檔相符且無明顯雜項,半高寬亦證明其結晶性佳。而由圖形亦可得知, ordered 與 disordered 並無法以 XRD 圖形區分,其主相皆為尖晶石之結構,造成 其繞射峰相似,僅可以微小之亞結構繞射峰區分,然而本研究之解析度無法觀察 至微小之繞射峰,故僅可作為判斷樣品純度與結晶性之根據。



圖 3-16 鋰鎳錳氧之 XRD 圖。

為確定 LPO 是否成功包覆,圖 3-17 為包覆 LPO 後之 LPO@LNMO XRD 圖 譜,因 LPO 之包覆重量僅 5 wt%,其峰值並不明顯,故圖 3-17 為放大後之結果。 由圖可得知,於 10 度至 20 度間出現微小之繞射峰,且其角度與磷酸鋰之繞射峰 相符,故可推斷 LPO 成功包覆於 LNMO。



圖 3-17 LPO@LNMO 之 XRD 圖譜。

#### 3.2.2 掃描式電子顯微鏡鑑定

為鑑定鋰鎳錳氧之形貌與粒徑大小,本研究使用掃描式電子顯微鏡(SEM)進 行觀察,圖 3-18為LNMO之SEM圖,其中圖(a)與(b)為 ordered-LNMO而圖(c) 與(d)為 disordered-LNMO。由圖可得知 ordered-LNMO之顆粒由許多條狀結晶團 聚而成,其顆粒大小約為20µm,而 disordered-LNMO之顆粒則為多面體型之結 晶堆疊而成,其顆粒大小約為10µm,且其顆粒中之空隙相比於 ordered 較小, 推測其結構造成之阻抗應較小,且由此可得知, ordered-LNMO 與 disordered-LNMO 之結晶形貌與顆粒大小皆不盡相同,此對於電池之影響將以電性測試證 明。



圖 3-18 LNMO 之 SEM 圖。(a) ordered-LNMO (b) ordered-LNMO 放大圖 (c) disordered-LNMO (d) disordered-LNMO 放大圖。

圖 3-19 為 LPO@LNMO 之 SEM 與 EDS-mapping 圖形,由圖可得知,經過 LPO 包覆後之 LNMO 其表面形貌與原先不同,而其顆粒大小並無太大之改變, 仍為約 20 μm,由此可推斷 LPO 僅微量包覆於 LNMO 表面。而由 EDS-mapping 可得知,LNMO 鎳原子與錳原子均勻分布於顆粒中,且錳原子之數量多於鎳原 子,此與 LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O4 之化學式細述相符。除此之外,磷原子亦均勻分布,由 此可證明 LPO 成功均勻包覆於 LNMO 表面。



圖 3-19 LPO@LNMO 之 SEM 與 EDS-mapping 圖。

本研究之陰極將先以 LPO@LNMO: Li2.9In0.9Zr0.1Cl5.2F0.8: VGCF = 69:30:1 之重量比以瑪瑙研鉢均匀混合以增加陰極與固態電解質間之接觸,降低兩者間之 界面阻抗,而添加微量之碳材 VGCF 以增加陰極之導電度。為確定陰極材料是否 混合均匀,圖 3-20 為混合陰極之 SEM 與 EDS,陰極由含量較高之過渡元素錳原 子作為代表,而固態電解質則以銦原子作為代表。由圖可得知,於 SEM 圖下方 之層狀結構為固態電解質 Li2.9In0.9Zr0.1Cl5.2F0.8,可觀察於 EDS 中銦原子集中於此 區塊,而上方之圓形顆粒即為 LPO@LNMO,其可與錳原子之位置相互對應。因 VGCF 僅添加 1 wt%於此圖中並無觀察至纖維狀之碳材。由此分布可得知, LPO@LNMO 與固態電解質均匀分布於混合陰極中。



圖 3-20 混合陰極之 SEM 與 EDS-mapping 圖。

80

#### 3.2.3 穿透式電子顯微鏡鑑定

本研究亦以穿透式電子顯微鏡(TEM)進行包覆之鑑定,如圖 3-21 所示,由放 大圖可得知,右上角之晶格條紋間距為約 0.47 nm,此間距為 LNMO 中(111)平面 之面間距,可推斷其為 LNMO,而其表層存在厚度約為 6.98 nm 之包覆層,此層 即為 LPO 之包覆層。而由 EDS 亦可確認,錳原子、鎳原子及氧原子均勻分布於 顆粒中,可判斷其為 LNMO,而磷原子亦均勻分布於其中,可判斷 LPO 成功包 覆於 LNMO 外。



圖 3-21 LPO@LNMO 之 TEM 與 EDS-mapping 圖。

### 3.2.3 庫爾特粒徑分析

為更精確測量顆粒之粒徑,圖 3-22 與表 3-3 為 LNMO 與 LPO@LNMO 粒徑 分析,由表可得知 ordered-LNMO 之 d<sub>50</sub> 為 9.235 µm 而 ordered-LPO@LNMO 為 13.19 µm,由此可推斷經 LPO 包覆後 LNMO 顆粒大小明顯增加。而 disordered-LNMO 之 d<sub>50</sub> 為 12.60 µm 且 disordered-LPO@LNMO 為 15.57 µm,一可觀察平均





圖 3-22 LNMO 之庫爾特粒徑分析。(a) ordered-LNMO (b) ordered-LPO@LNMO (c) disordered-LNMO (d) disordered-LPO@LNMO。

樣品	d <sub>10</sub>	d <sub>50</sub>	d90	團聚程度
ordered-LNMO	5.9 µm	13.2 μm	23.0 µm	1.30
ordered-LPO@LNMO	6.9 µm	14.1 μm	23.3 µm	1.16
disordered-LNMO	9.5 μm	15.6 µm	22.6 µm	0.84
disordered-LPO@LNMO	8.9 µm	16.2 μm	24.2 µm	0.94

#### 表 3-3 LNMO 之庫爾特粒徑分析參數

溢 臺

## 3.2.4 X 射線光電子能譜儀鑑定

為鑑定混合陰極中 LNMO 陰極與 Li<sub>2.9</sub>In<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>Cl<sub>5.2</sub>F<sub>0.8</sub> 固態電解質間是否產 生副反應,本研究將兩種粉末以重量比7:3 以瑪瑙研缽混合模擬混合陰極之狀 況,將粉末以2.5 噸力壓成錠片以模擬全電池中之環境,再將錠片靜置一星期後 進行 XPS 測試。因全電池測試中,僅能以 disordered-LNMO 進行全電池測試, 故本研究之 XPS 使用 disordered-LNMO 進行鑑定。

圖 3-23 為 Mn 2p 之 XPS 圖,由圖可得知,641.7 eV 與 653.2 eV 之峰值為 Mn<sup>3+</sup>之特徵峰,而 642.8 eV 與 654.3 eV 之峰值為 Mn<sup>4+</sup>之特徵峰。由 LNMO 之 鑑定可得知,其含 Mn<sup>3+</sup>而僅 disordered 之 LNMO 存在 Mn<sup>3+</sup>,故由此可判斷本研 究使用之陰極為 disordered 型。由 LPO@LNMO 之鑑定可得知,經過 LPO 包覆 後 LNMO 並無明顯改變,Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup>之比例為 0.49 與原先之 0.47 相近,此可證 明 包 覆 之 合 成 步 驟 於 陰 極 並 無 氧 化 還 原 反 應 發 生 。 然 而 若 將 Li2.9In0.9Zr0.1Cl5.2F0.8(圖中以 LIZCF 表示)與 LNMO 直接混合,可觀察 Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup> 之比例變為 0.32,Mn<sup>4+</sup>之總量增加而 Mn<sup>3+</sup>下降,由此可得知兩者之間產生嚴重 氧 化 還 原 反 應 , Mn<sup>3+</sup>遭 固 態 電 解 質 片 氧 化 。若 以 LPO@LNMO 與 Li2.9In0.9Zr0.1Cl5.2F0.8 混合,其 Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup>之比例為 0.46 與原先之樣品並無明顯差 異,由此可得知 LPO 不僅可增加兩界面之接觸性,其亦可避免兩者之間產生副 反應。



圖 3-23 Mn 之 2p XPS 圖。

為確定 Mn<sup>3+</sup>之氧化非自身產生氧化還原反應,本研究亦測試固態電解質中 銦原子之 XPS。圖 3-24 為 In 之 3d XPS 圖,如圖所示,於 445 eV 與 452.6 eV 之 峰值為 In<sup>3+</sup>之特徵峰。純固態電解質 Li<sub>2.9</sub>In<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>Cl<sub>5.2</sub>F<sub>0.8</sub>僅存在 In<sup>3+</sup>,且 InF<sub>3</sub> 與 InCl<sub>3</sub>之特徵峰僅差 0.1 eV,故無法由此峰值判斷其配位環境。當 LIZCF 與 LNMO 接觸後,其於相距約 3 eV 處產生明顯新峰值,此峰為銦金屬之特徵峰,由此可 得知,若 Li<sub>2.9</sub>In<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>Cl<sub>5.2</sub>F<sub>0.8</sub> 與 LNMO 直接接觸,In<sup>3+</sup>與 Mn<sup>3+</sup>將產生氧化還原反 應,In<sup>3+</sup>將還原成銦金屬而 Mn<sup>3+</sup>將氧化為 Mn<sup>4+</sup>,且反應非常劇烈。然而當 Li<sub>2.9</sub>In<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>Cl<sub>5.2</sub>F<sub>0.8</sub> 與 LPO@LNMO 接觸即可發現,並無觀察銦金屬之特徵峰, 且 In<sup>3+</sup>之峰值與原始固態電解質相符。由此可推斷,LPO 可有效阻絕固態電解質 Li<sub>2.9</sub>In<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>Cl<sub>5.2</sub>F<sub>0.8</sub> 與 LNMO 間之氧化還原反應發生。



圖 3-24 In 之 3d XPS 圖。

#### 3.3 全固態電池鑑定

#### 3.3.1 臨界電流密度測試

本研究以臨界電流密度測試(critical current density; CCD)進行電解質之性能 測試。CCD之原理為逐步調升對稱電池之電流密度,因對稱電池之阻抗為定值, 電池之過電位亦隨電流密度增加。高於臨界電流密度時,電解質將因過高之電流 分解,使對稱曲線出現不穩定之平台,且過電位將大幅增加。

圖 3-25 為 Li2.9In0.9Zr0.1Cl5.2F0.8 之 CCD 測試。本研究先以最小電流密度 0.1

mA/cm<sup>2</sup>進行十次對稱循環以穩定對稱電池,隨後逐漸增加電流密度,每增加0.1 mA/cm<sup>2</sup>進行三次對稱循環以觀察電池之穩定性。由圖可得知,當電流密度達0.6 mA/cm<sup>2</sup>時,其平台開始不穩定,且隨後出現過電位減少現象,電池開始產生軟 性短路(soft short-circuit),此現象為鋰金屬界面處開始產生鋰枝晶,然而其尚未 貫穿整個電解質,此結果造成電解質有效厚度不固定,使過電位不穩定且下降。 而當電流密度達0.7 mA/cm<sup>2</sup>時,電池因鋰枝晶貫穿造成短路,達測試終點。故本 研究可得此固態電解質Li<sub>2.9</sub>In<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>Cl<sub>5.2</sub>F<sub>0.8</sub>之臨界電流密度為0.5 mA/cm<sup>2</sup>。



圖 3-25 Li2.9In0.9Zr0.1Cl5.2F0.8之 CCD 測試。

#### 3.3.2 LCO 陰極充放電測試

圖 3-26 為不同電解質之 LCO 電池充放電圖。圖 3-26 (a)為純鋰銦氯(LIC)之 結果, (b)為純掺氟 (LICF)之結果, (c)為本研究之電解質 Li<sub>2.9</sub>In<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>Cl<sub>5.2</sub>F<sub>0.8</sub>(LIZCF),圖 3-27 為 LCO 電池之庫倫效率比較圖。由圖可得 知,三種電池皆以鋰銦合金作為陽極,LGPS 作為陽極界面層,LCO 作為電池之 陰極。LIC之第一圈電容僅約110mAh/g,而純掺雜氟之第一圈電容可達LCO之 理論電容(140mAh/g 當截止電壓為4.2V),然其隨充放電圈數增加電容量逐漸下 降。LIZCF之全電池第一圈之充電電容亦可達理論電容,且其隨充電圈數增加之 衰退較LICF小,由此可得知,掺雜氟後增加電解質之窗口可降低其與陰極之副 反應,進而增加其循環效率,且摻雜錯後增加之離子導率可提升電池之庫倫效率。



圖 3-26 不同固態電解質之 LCO 電池充放電圖。(a) Li<sub>3</sub>InCl<sub>6</sub>、(b) Li<sub>3</sub>InCl<sub>5.2</sub>F<sub>0.8</sub>與 (c) Li<sub>2.9</sub>In<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>Cl<sub>5.2</sub>F<sub>0.8</sub>。



圖 3-27 LCO 電池之庫倫效率比較圖。

#### 3.3.3 LNMO 陰極充放電測試

LNMO 陰極相較於 LCO 陰極具較高之充電平台,可提供較高之能量密度, 然而 ordered-LNMO 因其本身之離子導與電子導較低,其過大之界面阻抗導致過 電位大幅上升,完全無法進行充放電測試,故本研究僅以 disordered-LNMO 進行 全電池之研究。雖 disordered-LNMO 之離子導率與電子導率相對較高,其與固態 電解質無法直接接觸,LPO 包覆層之離子導亦較低,使固態電解質與陰極面之接 觸仍不佳,故本研究僅可於 50°C 環境下進行充放電測試。圖 3-28 為 LNMO 陰 極之全電池測試圖,其中圖 3-28 (a)為以 LICF 作為電解質之結果,圖 3-28 (b)為 以 LIZCF 作為電解質之結果,圖 3-29 為 LNMO 電池之庫倫效率比較圖。由圖可 得知,LICF 首圈充放電電容分別達 76 與 62 mAh/g,首圈庫倫效率為 81%,而 LIZCF 則為 78 與 67 mAh/g,首圈庫倫效率為 86%,相較 LICF 較佳,且其衰退 較 LICF 亦較少,可推斷摻雜錯後電池可得到相對較好之表現。



圖 3-28 LNMO 陰極之全電池測試圖。(a)以 LICF 作為電解質之測試圖與(b) 以 LIZCF 作為電解質之測試圖。



圖 3-29 LNMO 電池之庫倫效率比較圖。

# 第四章 結論

本研究使用錯離子與氟離子進行鋰銦氯固態電解質之雙掺雜改質,以XRD、 EIS、LSV 等技術成功鑑定掺雜過後之固態電解質具較高之離子導率與較寬之電 化學窗口,改善先前提出掺氟鋰銦氯之離子導率降低之結果,成功提出新型之鹵 化物固態電解質。同時本研究亦討論高電壓陰極鋰鎳錳氧與雙摻雜鹵化物固態電 解質間之反應,挑選出最佳之組合以完成高電壓之全固態電池組裝。

結論如下:

- (1) 於F=0.8之掺氟鋰銦氯中,少量掺雜鋯離子可減少晶格中之鋰離子以 增加其擴散時之空位,進而增加固態電解質之離子導率。而當鋯離子含 量超過0.2時,鋰銦氯主結構將被破壞使離子導大幅降低,本研究得到 Li<sub>2.9</sub>In<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>Cl<sub>5.2</sub>F<sub>0.8</sub>之電解質具最佳之離子導率,同時具較大之電化學 窗口。
- (2) Li<sub>2.9</sub>In<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>Cl<sub>5.2</sub>F<sub>0.8</sub> 若與 LNMO 直接接觸將產生副反應,電解質中之 In<sup>3+</sup>將與 LNMO 中之 Mn<sup>3+</sup>產生氧化還原反應生成銦金屬與 Mn<sup>4+</sup>。然而 於 LNMO 包覆 5 wt%之 LPO 後, LPO 不僅可增加兩界面層之接觸,亦 可避免彼此間之副反應發生。
- (3) 全電池測試中,因 ordered-LNMO 本身之離子導率與電子導率相較於 disordered-LNMO 差,其與 Li<sub>2.9</sub>In<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>Cl<sub>5.2</sub>F<sub>0.8</sub> 組成之全電池因阻抗過 大無法進行充放電。而 disordered-LNMO 因 Mn<sup>3+</sup>之存在導致晶格扭曲 使離子導率較高,其可與 Li<sub>2.9</sub>In<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>Cl<sub>5.2</sub>F<sub>0.8</sub> 組裝全固態電池,達到於 0.05 C 之條件下進行 10 圈之充放電之結果,其首圈充放電電容可達 78 與 67 mAh/g,首圈庫倫效率為 86%。

90

# 參考文獻



[1] Sarma, D. D.; Shukla, A. K. Building Better Batteries: A Travel Back in Time. *ACS Energy Lett.* **2018**, *3*, 2841–2845.

[2] Lodge, O. J. Experiments on the Discharge of Leyden Jars. *Proc. R. Soc.* 1891, 50, 2–39.

[3] Dubal, D. P.; Wu, Y. P.; Holze, R. Supercapacitors: From the Leyden Jar to Electric Busses. *ChemTexts* **2016**, *2*, 13.

[4] da Rosa, A. Fundamentals of Renewable Energy Processes (Third Edition); Academic Press: Boston, 2013.

[5] Li, H.; Yang, G.; Chen, J.; Li, M.; Su, Y.; Dai, Q.; Ye, H.; Guo, B.; Geng, L.; Yang,
T. Revealing the Electrochemistry in a Voltaic Cell by in Situ Electron Microscopy. *ChemElectroChem* 2022, 9, e202200441.

[6] Boulabiar, A.; Bouraoui, K.; Chastrette, M.; Abderrabba, M. A Historical Analysis of the Daniell Cell and Electrochemistry Teaching in French and Tunisian Textbooks.*J. Chem. Educ.* 2004, *81*, 754.

[7] Nindhia, T. G. T.; Surata, I. W.; Swastika, I. D. G. P.; Wahyudi, I. M. Reuse of Carbon Paste from Used Zinc-Carbon Battery for Biogas Desulfurizer with Clay as a Binder. *Int. J. Environ. Sci. Dev.* **2016**, *7*, 203.

[8] May, G. J.; Davidson, A.; Monahov, B. Lead Batteries for Utility Energy Storage: A Review. J. Energy Storage 2018, 15, 145–157.

[9] Daniel, C.; Mohanty, D.; Li, J.; Wood, D. L. Cathode Materials Review. *AIP Conf.* **2014**, *1597*, 26–43.

[10] Lopes, P. P.; Stamenkovic, V. R. Past, Present, and Future of Lead-Acid Batteries.

Science 2020, 369, 923-924.

[11] Whittingham, M. S. Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry. *Science* **1976**, *192*, 1126–1127.

[12] Mizushima, K.; Jones, P. C.; Wiseman, P. J.; Goodenough, J. B. Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> (0<X<-1): A New Cathode Material for Batteries of High Energy Density. *Mater. Res. Bull.* **1980**, *15*, 783–789.

[13] Yoshino, A. The Birth of the Lithium-Ion Battery. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, *51*, 5798–5800.

[14] Whittingham, M. S. Materials Challenges Facing Electrical Energy Storage. *MRS Bulletin* 2008, *33*, 411–419.

[15] Goodenough, J. B.; Park, K.-S. The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective.J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 1167–1176.

[16] Manthiram, A. A Reflection on Lithium-Ion Battery Cathode Chemistry. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 1550.

[17] Goodenough, J. B.; Mizushima, K.; Takeda, T. Solid-Solution Oxides for Storage-Battery Electrodes. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1980**, *19*, 305.

[18] Amatucci, G. G.; Tarascon, J. M.; Klein, L. C. Cobalt Dissolution in LiCoO<sub>2</sub>-Based Non-Aqueous Rechargeable Batteries. *Solid State Ion.* **1996**, *83*, 167–173.

[19] Johnston, W. D.; Heikes, R. R.; Sestrich, D. The Preparation, Crystallography, and Magnetic Properties of the Li<sub>x</sub>Co<sub>(1-x)</sub>O System. *J. Phys. Chem. Solids* **1958**, *7*, 1–13.

[20] Delmas, C.; Fouassier, C.; Hagenmuller, P. Structural Classification and Properties of the Layered Oxides. *Physica B+C* **1980**, *99*, 81–85.

[21] Van der Ven, A.; Ceder, G. Lithium Diffusion Mechanisms in Layered Intercalation Compounds. *J. Power Sources* **2001**, *97*, 529–531.

[22] Sun, L.; Zhang, Z.; Hu, X.; Tian, H.; Zhang, Y.; Yang, X. Realization of Ti Doping

by Electrostatic Assembly to Improve the Stability of LiCoO<sub>2</sub> Cycled to 4.5 V. J. *Electrochem. Soc.* **2019**, *166*, A1793.

[23] Carroll, K. J.; Qian, D.; Fell, C.; Calvin, S.; Veith, G. M.; Chi, M.; Baggetto, L.;
Meng, Y. S. Probing the Electrode/Electrolyte Interface in the Lithium Excess Layered
Oxide Li<sub>1.2</sub>Ni<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.6</sub>O<sub>2</sub>. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 11128–11138.

[24] Chen, Z.; Dahn, J. R. Methods to Obtain Excellent Capacity Retention in LiCoO<sub>2</sub>Cycled to 4.5 V. *Electrochim. Acta* 2004, *49*, 1079–1090.

[25] Choi, J. U.; Voronina, N.; Sun, Y.-K.; Myung, S.-T. Recent Progress and Perspective of Advanced High-Energy Co-Less Ni-Rich Cathodes for Li-Ion Batteries: Yesterday, Today, and Tomorrow. *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*, 2002027.

[26] Li, M.; Liu, T.; Bi, X.; Chen, Z.; Amine, K.; Zhong, C.; Lu, J. Cationic and Anionic Redox in Lithium-Ion Based Batteries. *Chem Soc Rev* **2020**, *49*, 1688–1705.

[27] Jung, C.-H.; Shim, H.; Eum, D.; Hong, S.-H. Challenges and Recent Progress in LiNi<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Mn<sub>1-x-y</sub>O<sub>2</sub> (NCM) Cathodes for Lithium Ion Batteries. *J. Korean Ceram. Soc.*2021, 58, 1–27.

[28] Streich, D.; Erk, C.; Guéguen, A.; Müller, P.; Chesneau, F.-F.; Berg, E. J. Operando Monitoring of Early Ni-Mediated Surface Reconstruction in Layered Lithiated Ni–Co– Mn Oxides. *J. Phys. Chem. C* 2017, *121*, 13481–13486.

[29] He, T.; Chen, L.; Su, Y.; Lu, Y.; Bao, L.; Chen, G.; Zhang, Q.; Chen, S.; Wu, F. The Effects of Alkali Metal Ions with Different Ionic Radii Substituting in Li Sites on the Electrochemical Properties of Ni-Rich Cathode Materials. *J. Power Sources* **2019**, *441*, 227195.

[30] Kong, F.; Liang, C.; Wang, L.; Zheng, Y.; Perananthan, S.; Longo, R. C.; Ferraris,
J. P.; Kim, M.; Cho, K. Kinetic Stability of Bulk LiNiO<sub>2</sub> and Surface Degradation by
Oxygen Evolution in LiNiO<sub>2</sub>-Based Cathode Materials. *Adv. Energy Mater.* 2019, *9*,

1802586.

[31] Xia, Y.; Zheng, J.; Wang, C.; Gu, M. Designing Principle for Ni-Rich Cathode Materials with High Energy Density for Practical Applications. *Nano Energy* 2018, 49, 434–452.

[32] Jung, S. K.; Gwon, H.; Hong, J.; Park, K. Y.; Seo, D. H.; Kim, H.; Hyun, J.; Yang,
W.; Kang, K. Understanding the Degradation Mechanisms of LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub>
Cathode Material in Lithium Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* 2014, *4*, 1300787.

[33] Nguyen, M. T.; Pham, H. Q.; Berrocal, J. A.; Gunkel, I.; Steiner, U. An Electrolyte Additive for the Improved High Voltage Performance of LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> (LNMO) Cathodes in Li-Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2023**, *11*, 7670–7678.

[34] Bensalah, N.; Dawood, H. Review on Synthesis, Characterizations, and Electrochemical Properties of Cathode Materials for Lithium Ion Batteries. *J Material Sci. Eng.* **2016**, 5:4.

[35] Zhang, X.; Cheng, F.; Zhang, K.; Liang, Y.; Yang, S.; Liang, J.; Chen, J. Facile Polymer-Assisted Synthesis of LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> with a Hierarchical Micro–Nano Structure and High Rate Capability. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 5669–5675.

[36] Fehse, M.; Etxebarria, N.; Otaegui, L.; Cabello, M.; Martín-Fuentes, S.; Cabañero,
M. A.; Monterrubio, I.; Elkjær, C. F.; Fabelo, O.; Enkubari, N. A. Influence of
Transition-Metal Order on the Reaction Mechanism of LNMO Cathode Spinel: An
Operando X-Ray Absorption Spectroscopy Study. *Chem. Mater.* 2022, *34*, 6529–6540.

[37] Liu, D.; Zhu, W.; Trottier, J.; Gagnon, C.; Barray, F.; Guerfi, A.; Mauger, A.; Groult,
H.; Julien, C. M.; Goodenough, J. B. Spinel Materials for High-Voltage Cathodes in LiIon Batteries. *RSC Adv.* 2014, *4*, 154–167.

[38] Atanasov, M.; Barras, J. L.; Benco, L.; Daul, C. Electronic Structure, Chemical Bonding, and Vibronic Coupling in Mn(IV)/Mn(III) Mixed Valent Li<sub>(x)</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinels
and Their Effect on the Dynamics of Intercalated Li: A Cluster Study Using DFT. J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 4718–4728, ArticleScopus.

[39] Kunduraci, M.; Amatucci, G. G. The Effect of Particle Size and Morphology on the Rate Capability of 4.7V LiMn<sub>1.5+8</sub>Ni<sub>0.5-8</sub>O<sub>4</sub> Spinel Lithium-Ion Battery Cathodes. *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 4193–4199.

[40] Manthiram, A.; Chemelewski, K.; Lee, E.-S. A Perspective on the High-Voltage LiMn<sub>1.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>O<sub>4</sub> Spinel Cathode for Lithium-Ion Batteries. *Energy Environ. Sci.* 2014, 7, 1339–1350.

[41] Lu, D.; Xu, M.; Zhou, L.; Garsuch, A.; Lucht, B. L. Failure Mechanism of Graphite/LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> Cells at High Voltage and Elevated Temperature. *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160*, A3138.

[42] Aurbach, D.; Markovsky, B.; Shechter, A.; Ein-Eli, Y.; Cohen, H. A Comparative Study of Synthetic Graphite and Li Electrodes in Electrolyte Solutions Based on Ethylene Carbonate-Dimethyl Carbonate Mixtures. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 3809.

[43] Nzereogu, P.; Omah, A.; Ezema, F.; Iwuoha, E.; Nwanya, A. Anode Materials for Lithium-Ion Batteries: A Review. *Appl. Surf. Sci.* 2022, *9*, 100233.

[44] Whittingham, M. S. Lithium Batteries and Cathode Materials. *Chem. Rev.* 2004, *104*, 4271–4301.

[45] Foroozan, T.; Sharifi-Asl, S.; Shahbazian-Yassar, R. Mechanistic Understanding of Li Dendrites Growth by *in-situ*/Operando Imaging Techniques. *J. Power Sources* 2020, *461*, 228135.

[46] Brissot, C.; Rosso, M.; Chazalviel, J. N.; Lascaud, S. Dendritic Growth Mechanisms in Lithium/Polymer Cells. *J. Power Sources* **1999**, *81*, 925–929.

[47] Besenhard, J. O.; Winter, M.; Yang, J.; Biberacher, W. Filming Mechanism of

Lithium-Carbon Anodes in Organic and Inorganic Electrolytes. *J. Power Sources* **1995**, *54*, 228–231.

[48] Insinna, T.; Bassey, E. N.; Märker, K.; Collauto, A.; Barra, A.-L.; Grey, C. P. Graphite Anodes for Li-Ion Batteries: An Electron Paramagnetic Resonance Investigation. *Chem. Mater.* **2023**, *35*, 5497–5511.

[49] Hu, D.; Chen, L.; Tian, J.; Su, Y.; Li, N.; Chen, G.; Hu, Y.; Dou, Y.; Chen, S.; Wu,F. Research Progress of Lithium Plating on Graphite Anode in Lithium-Ion Batteries.

Chin. J. Chem. 2021, 39, 165–173.

[50] Arora, P.; Doyle, M.; White, R. E. Mathematical Modeling of the Lithium Deposition Overcharge Reaction in Lithium-Ion Batteries Using Carbon-Based Negative Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 3543.

[51] Teki, R.; Datta, M. K.; Krishnan, R.; Parker, T. C.; Lu, T. M.; Kumta, P. N.; Koratkar, N. Nanostructured Silicon Anodes for Lithium Ion Rechargeable Batteries. *small* **2009**, *5*, 2236–2242.

[52] Wang, W.; Li, P.; Fu, Y.; Ma, X. The Preparation of Double-Void-Space SnO<sub>2</sub>/carbon Composite as High-Capacity Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2013**, *238*, 464–468.

[53] Chan, C. K.; Peng, H.; Liu, G.; McIlwrath, K.; Zhang, X. F.; Huggins, R. A.; Cui,Y. High-Performance Lithium Battery Anodes Using Silicon Nanowires. *Nat. Nanotechnol.* 2008, *3*, 31-35.

[54] Chan, C. K.; Peng, H.; Liu, G.; McIlwrath, K.; Zhang, X. F.; Huggins, R. A.; Cui,
Y. High-Performance Lithium Battery Anodes Using Silicon Nanowires. *Nat Nanotechnol.* 2008, *3*, 31–35.

[55] Santhosha, A.; Medenbach, L.; Buchheim, J. R.; Adelhelm, P. The Indium-Lithium Electrode in Solid-State Lithium-Ion Batteries: Phase Formation, Redox Potentials, and Interface Stability. Batter. Supercaps. 2019, 2, 524-529.

[56] Oh, D. Y.; Choi, Y. E.; Kim, D. H.; Lee, Y.-G.; Kim, B.-S.; Park, J.; Sohn, H.; Jung,
Y. S. All-Solid-State Lithium-Ion Batteries with TiS<sub>2</sub> Nanosheets and Sulphide Solid Electrolytes. *J. Mater. Chem. A* 2016, *4*, 10329–10335.

[57] Fry, A. J. Synthetic Organic Electrochemistry; John Wiley & Sons, 1989.

[58] Nyman, A.; Behm, M.; Lindbergh, G. Electrochemical Characterisation and Modelling of the Mass Transport Phenomena in LiPF<sub>6</sub>–EC–EMC Electrolyte. *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 6356–6365.

[59] Deng, Z.; Mo, Y.; Ong, S. P. Computational Studies of Solid-State Alkali
Conduction in Rechargeable Alkali-Ion Batteries. *NPG Asia Mater.* 2016, *8*, e254–e254.
[60] Gao, Z.; Sun, H.; Fu, L.; Ye, F.; Zhang, Y.; Luo, W.; Huang, Y. Promises,
Challenges, and Recent Progress of Inorganic Solid-State Electrolytes for All-Solid-State Lithium Batteries. *Adv. Mater.* 2018, *30*, 1705702.

[61] Manthiram, A.; Yu, X.; Wang, S. Lithium Battery Chemistries Enabled by Solid-State Electrolytes. *Nat. Rev. Mater.* **2017**, *2*, 1–16.

[62] Bachman, J. C.; Muy, S.; Grimaud, A.; Chang, H.-H.; Pour, N.; Lux, S. F.; Paschos,
O.; Maglia, F.; Lupart, S.; Lamp, P. Inorganic Solid-State Electrolytes for Lithium
Batteries: Mechanisms and Properties Governing Ion Conduction. *Chem. Rev.* 2016, *116*, 140–162.

[63] Goodenough, J. B.; Hong, H.-P.; Kafalas, J. Fast Na<sup>+</sup>-ion Transport in Skeleton Structures. *Mater. Res. Bull.* **1976**, *11*, 203–220.

[64] Francisco, B. E.; Stoldt, C. R.; M'Peko, J.-C. Lithium-Ion Trapping from Local Structural Distortions in Sodium Super Ionic Conductor (NASICON) Electrolytes. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 4741–4749.

[65] Thangadurai, V.; Weppner, W. Recent Progress in Solid Oxide and Lithium Ion

Conducting Electrolytes Research. Ionics 2006, 12, 81–92.

[66] Aono, H.; Sugimoto, E.; Sadaoka, Y.; Imanaka, N.; Adachi, G. y. Ionic Conductivity of Solid Electrolytes Based on Lithium Titanium Phosphate. *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 1023.

[67] Cruz, A. M.; Ferreira, E. B.; Rodrigues, A. C. M. Controlled Crystallization and Ionic Conductivity of a Nanostructured LiAlGePO<sub>4</sub> Glass–Ceramic. *J. Non-Cryst.* **2009**, *355*, 2295–2301.

[68] Key, B.; Schroeder, D. J.; Ingram, B. J.; Vaughey, J. T. Solution-Based Synthesis and Characterization of Lithium-Ion Conducting Phosphate Ceramics for Lithium Metal Batteries. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 287–293.

[69] Arbi, K.; Bucheli, W.; Jiménez, R.; Sanz, J. High Lithium Ion Conducting Solid Electrolytes Based on NASICON  $Li_{1+x}Al_xM_{2-x}(PO_4)_3$  Materials (M=Ti, Ge and  $0 \le X \le 0.5$ ). J. Eur. Ceram. Soc. **2015**, 35, 1477–1484.

[70] DeWees, R.; Wang, H. Synthesis and Properties of NaSICON-type LATP and LAGP Solid Electrolytes. *ChemSusChem* **2019**, *12*, 3713–3725.

[71] Kamaya, N.; Homma, K.; Yamakawa, Y.; Hirayama, M.; Kanno, R.; Yonemura, M.; Kamiyama, T.; Kato, Y.; Hama, S.; Kawamoto, K. A Lithium Superionic Conductor. *Nat. Mater.* 2011, *10*, 682–686.

[72] Kwon, O.; Hirayama, M.; Suzuki, K.; Kato, Y.; Saito, T.; Yonemura, M.; Kamiyama, T.; Kanno, R. Synthesis, Structure, and Conduction Mechanism of the Lithium Superionic Conductor  $Li_{10+\Delta} Ge_{1+\Delta}P_{2-\Delta}S_{12}$ . J. Mater. Chem. A 2015, 3, 438– 446.

[73] Bai, X.; Duan, Y.; Zhuang, W.; Yang, R.; Wang, J. Research Progress in Li-Argyrodite-Based Solid-State Electrolytes. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 25663–25686.

[74] Song, J.; Wang, Y.; Wan, C. C. Review of Gel-Type Polymer Electrolytes for

Lithium-Ion Batteries. J. Power Sources 1999, 77, 183-197.

[75] Fenton, D. Complex of Alkali Metal Ions with Poly (Ethylene Oxide). *polymer*1973, 14, 589.

[76] Meyer, W. H. Polymer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 439–448.

[77] Feng, J.; Wang, L.; Chen, Y.; Wang, P.; Zhang, H.; He, X. PEO Based Polymer-Ceramic Hybrid Solid Electrolytes: A Review. *Nano Converg.* **2021**, *8*, 1–12.

[78] Tsuchida, E.; Ohno, H.; Tsunemi, K. Conduction of Lithium Ions in Polyvinylidene Fluoride and Its Derivatives. *Electrochim. Acta* **1983**, *28*, 591–595.

[79] Mathies, L.; Diddens, D.; Dong, D.; Bedrov, D.; Leipner, H. Transport Mechanism of Lithium Ions in Non-Coordinating P (VDF-HFP) Copolymer Matrix. *Solid State Ion*.
2020, *357*, 115497.

[80] Wu, Y.; Li, Y.; Wang, Y.; Liu, Q.; Chen, Q.; Chen, M. Advances and Prospects of PVDF Based Polymer Electrolytes. *J. Energy Chem.* **2022**, *64*, 62–84.

[81] Li, X.; Liang, J.; Yang, X.; Adair, K. R.; Wang, C.; Zhao, F.; Sun, X. Progress and Perspectives on Halide Lithium Conductors for All-Solid-State Lithium Batteries. *Energy Environ. Sci.* **2020**, *13*, 1429–1461.

[82] Asano, T.; Sakai, A.; Ouchi, S.; Sakaida, M.; Miyazaki, A.; Hasegawa, S. Solid Halide Electrolytes with High Lithium-Ion Conductivity for Application in 4 V Class Bulk-Type All-Solid-State Batteries. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1803075.

[83] Schlem, R.; Banik, A.; Ohno, S.; Suard, E.; Zeier, W. G. Insights into the Lithium Sub-Structure of Superionic Conductors Li<sub>3</sub>YCl<sub>6</sub> and Li<sub>3</sub>YBr<sub>6</sub>. *Chem. Mater.* 2021, *33*, 327 – 337.

[84] Bohnsack, A.; Stenzel, F.; Zajonc, A.; Balzer, G.; Wickleder, M. S.; Meyer, G. Ternäre Halogenide Vom Typ A3MX6. Vi [1]. Ternäre Chloride Der Selten-Erd-

Elemente Mit Lithium, Li<sub>3</sub>MCl<sub>6</sub> (M = Tb, Lu, Y, Sc): Synthese, Kristallstrukturen Und Ionenbewegung. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1067–1073.

[85] Hu, L.; Zhu, J.; Duan, C.; Zhu, J.; Wang, J.; Wang, K.; Gu, Z.; Xi, Z.; Hao, J.; Chen, Y. Revealing the Pnma Crystal Structure and Ion-Transport Mechanism of the Li<sub>3</sub>YCl<sub>6</sub> Solid Electrolyte. *Cell Rep. Phys. Sci.* **2023**, *4*.

[86] Li, X.; Liang, J.; Luo, J.; Banis, M. N.; Wang, C.; Li, W.; Deng, S.; Yu, C.; Zhao,
F.; Sun, X. Air-Stable Li<sub>3</sub>InCl<sub>6</sub> Electrolyte with High Voltage Compatibility for AllSolid-State Batteries. *Energy Environ. Sci.* 2019, *12*, 2665–2671.

[87] Molaiyan, P.; Mailhiot, S. E.; Voges, K.; Kantola, A. M.; Hu, T.; Michalowski, P.; Kwade, A.; Telkki, V.-V.; Lassi, U. Investigation of the Structure and Ionic Conductivity of a Li<sub>3</sub>InCl<sub>6</sub> Modified by Dry Room Annealing for Solid-State Li-Ion Battery Applications. *Mater. Des.* **2023**, *227*, 111690.

[88] Li, X.; Liang, J.; Chen, N.; Luo, J.; Adair, K. R.; Wang, C.; Banis, M. N.; Sham, T.
K.; Zhang, L.; Sun, X. Water-Mediated Synthesis of a Superionic Halide Solid Electrolyte. *Angew. Chem.* 2019, *131*, 16579–16584.

[89] Wen, S.; Sheng, H.; Zhang, Y.; Zheng, S.; Wang, Z. The Effect of Hcl on Achieving Pure Li<sub>3</sub>InCl<sub>6</sub> by Water-Mediated Synthesis Process. *J. Alloys Compd.* **2024**, 173973.

[90] Zhang, S.; Zhao, F.; Wang, S.; Liang, J.; Wang, J.; Wang, C.; Zhang, H.; Adair, K.;

Li, W.; Sun, X. Advanced High-Voltage All-Solid-State Li-Ion Batteries Enabled by a Dual-Halogen Solid Electrolyte. *Adv. Energy Mater.* **2021**, *11*, 2100836.

[91] Jiang, Z.; Liu, C.; Yang, J.; Li, X.; Wei, C.; Luo, Q.; Wu, Z.; Li, L.; Li, L.; Cheng,

S. Designing F-Doped Li<sub>3</sub>InCl<sub>6</sub> Electrolyte with Enhanced Stability for All-Solid-State Lithium Batteries in a Wide Voltage Window. *Chin. Chem. Lett.* **2024**, 109741.

[92] Kim, Y.; Choi, S. Investigation of the Effect of F-Doping on the Solid-Electrolyte Property of Li<sub>3</sub>InCl<sub>6</sub>. *J. Power Sources* **2023**, *567*, 232962.

[93] Helm, B.; Schlem, R.; Wankmiller, B.; Banik, A.; Gautam, A.; Ruhl, J.; Li, C.; Hansen, M. R.; Zeier, W. G. Exploring Aliovalent Substitutions in the Lithium Halide Superionic Conductor  $Li_{3-x}In_{1-x}Zr_xCl_6$  ( $0 \le X \le 0.5$ ). *Chem. Mater.* **2021**, *33*, 4773–4782. [94] Lee, D.; Cui, Z.; Goodenough, J. B.; Manthiram, A. Interphase Stabilization of LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> Cathode for 5 V-Class All-Solid-State Batteries. *Small* **2024**, *20*, 2306053.

[95] Chatterjee, A. X-Ray Diffraction. *Handbook of analytical techniques in concrete science and technology* **2000**, 275-332.

[96] Choudhary, O.; Kalita, P.; Doley, P.; Kalita, A. Scanning Electron Microscope-Advantages and Disadvantages in Imaging Components. *Life Sci.* **2017**, *85*, 1–7.

[97] Sierra, C. F. E. Fundamentals of Transmission Electron Microscopy, the Technique with the Best Resolution in the World. *Screen* **2019**, *9*, 10.

[98] Iglesias-Juez, A.; Chiarello, G. L.; Patience, G. S.; Guerrero-Pérez, M. O. Experimental Methods in Chemical Engineering: X-Ray Absorption Spectroscopy—XAS, XANES, EXAFS. *Can. J. Chem. Eng.* **2022**, *100*, 3-22.

[99] Fadley, C. S. X-Ray Photoelectron Spectroscopy: Progress and Perspectives. J. *Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2010**, *178*, 2–32.

[100] Zen, J.-M.; Ilangovan, G.; Jou, J.-J. Square-Wave Voltammetric Determination and Ac Impedance Study of Dopamine on Preanodized Perfluorosulfonated Ionomer-Coated Glassy Carbon Electrodes. *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 2797-2805.

[101] Choi, W.; Shin, H.-C.; Kim, J. M.; Choi, J.-Y.; Yoon, W.-S. Modeling and Applications of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Sci.* **2020**, *11*, 1–13.

[102] Zeng, S.; Ding, X.; He, L.; Li, H.-W.; Zhang, Q.; Li, Y. Realizing Fast Li-Ion Conduction of Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Solid Electrolyte at Low Temperature by Mechanochemical Formation of Lithium-Containing Dual-Shells. *Materials Advances* 2023, 4, 2780–2784.

