

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



鈮摻雜之鹵化物型固態電解質應用於鋰離子電池

Tantalum-Doped Halide Solid-State Electrolyte for

Lithium-Ion Batteries

劉祐碩

Yu-Shuo Liu

指導教授：劉如熹 博士

Advisor: Ru-Shi Liu, Ph.D.

中華民國 一 一 四 年 六 月

June 2025

# 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

(論文中文題目 Thesis Title in Chinese) 鈮摻雜之鹵化物型固態電解質應用於鋰離子電池

(論文英文題目 Thesis Title in English) Tantalum-Doped Halide Solid-State Electrolyte for Lithium-Ion Batteries

本論文係 劉祐碩 君 (學號 R12223144) 在國立臺灣大學化學系完成之碩士學位論文，於民國 114 年 5 月 16 日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明。

The student LIU, YU-SHUO (student no. R12223144) enrolled in the Master Program of the Department of Chemistry, NTU has satisfactorily passed the oral defense on 5/16/2025 with the approval of all committee members as follows.

口試委員 (Committee Members) :

劉如圭

(簽名 Signature)

(指導教授 Advisor)

洪太隆

陳錦明

廖學凱

王建隆

陳振中

系主任、所長

(簽章)

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

## 誌謝



感謝這段研究時間給予我們資源的劉如熹指導教授，他的嚴苛要求與他對學術的獨門見解，不斷地提升大家的能耐，如此成長實屬不易。這兩年的碩士班歷程，在MC L 這個實驗室裡，若無老師劉如熹的指導，大家將群龍無首，毫無方向，也因為有老師的鼓勵與鞭策，大家才不會低估自己的實力。再次特別感謝老師提供了實驗室大家相當多的實驗資源，而我們能源組沒有這些資源，研究將會十分艱辛。這兩年研究生活，也讓我知實驗不是兒戲，唯有同心協力才可跨越所有困境。

剛加入實驗室時，感謝學姐鉦貽、學長彥廷還有 Behrouz，給予大量 LIC 相關知識，讓我可以使用更少時間上手，如今回想，確實「會贏喔」；感謝日本酒評鑑員學長 Kevin 的啟發，讓我可以把電池數據軟體做的更好；感謝 LIC 小組的彥聰毫不虛偽說實話，在擁擠不堪的三樓加入了些暢快笑意；還有下到三樓的源廷，分分秒秒都在處理行政事務，讓我們可以安心做實驗，在這邊說一句，真的是非常無敵辛苦您了，請繼續加油；感謝我們 LIC 巧手浩哲，LNMO 之神，什麼電池除了辣雞 SEM 都跑得出來；感謝我們曾經最年輕的柏叡，負責提供學術高度，提升整組的知識含量，在籃球場上使用身高壓制各路好手；感謝學弟冠廷，最佳攝影師非你莫屬，相信你可以跨越 lethaly tragic obstacle；感謝目前最年輕的芸屏，集整組知識為一身，成為 LIC 的明日之光，相信未來的妳和 PJ 將會在國外發光發熱；也感謝學長姐 Pavitra、冠群、諺輝、庭怡以及同學們秀惠、世恩、怡安、子瑄、文婷、凌維、佩琦大家的互相支持，如今肯定是苦盡甘來吧；再次感謝 LIC 小組的各位，這兩年的研究路上，凌晨兩點的 314，清晨的光束線，甚至日本 SPring-8 都有大家的身影，最後感謝 JY 沒有 JY 我大概已經找到離開地獄的出口了。

最後，感謝老爸媽的資助，老弟阿菘，還有三層柔的餐費贊助，再次感謝一路上幫助過我的老師、學長姐、同學還有學弟妹。



## 摘要

隨科技之進步，電動車與數位產品之普及，鋰離子二次電池之需求急速上升。為提升鋰離子二次電池之能量密度與安全性，鹵化物固態電解質為不可或缺之選項。其相對液態電解質可大幅提升安全性，且其匹配高電壓陰極可顯著增加鋰離子二次電池之能量密度。

本研究重點於鹵化物型固態電解質鋰銦氯( $\text{Li}_3\text{InCl}_6$ )中摻雜高價數鉭( $\text{Ta}$ )離子，以增加結構中之鋰空位(lithium vacancy)，以提升離子導電度(ionic conductivity)。故本研究使用針對鉭離子進行  $\text{Li}_{3-2x}\text{In}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_6$  系列之合成，於其中  $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  作為電解質具最佳離子導電度於室溫達  $1.27 \text{ mS/cm}$ ，此說明鉭摻雜可增加鋰空位，並降低活化能(activation energy)。其中最優化之條件為前驅物經球磨法後並於  $200^\circ\text{C}$  條件下真空燒結 4 h，產物之固態電解質活化能僅  $0.293 \text{ eV}$ ，並證實其熱穩定性達  $410^\circ\text{C}$ 。本研究亦藉中子繞射與 X 光吸收光譜鑑定  $\text{Li}_{3-2x}\text{In}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_6$  系列，使用結構之精修證明鉭摻雜不僅可增加鋰空位，且可提升  $\text{Li}2$  之位置佔有率，提升鋰離子遷移能力，並說明過多之鉭摻雜將使結構扭曲破壞，使  $\text{Li}3$  之四面體為鋰離子之遷移瓶頸，而降低離子導電度。並藉理論計算證明鉭摻雜有助於降低二維遷移之活化能，提升離子導電度。

同時為解決陰極與固態電解質之電位不匹配，本研究使用鈮酸鋰( $\text{LiNbO}_3$ )塗層保護鎳錳酸鋰( $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ; LNMO)。本研究亦說明鈮酸鋰塗層可保護鎳錳酸鋰陰極，避免鎳錳酸鋰陰極與固態電解質發生反應。並揭示無鈮酸鋰塗層將使  $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  之  $\text{In}^{3+}$  與  $\text{Ta}^{5+}$  還原且鎳錳酸鋰之  $\text{Mn}^{3+}$  氧化。

最後本研究組裝  $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  之鈷酸鋰( $\text{LiCoO}_2$ ; LCO)全固態電池，其首次放電電容量可達  $135.6 \text{ mAh/g}$ ，於第 50 次循環之放電電容量達  $121.8 \text{ mAh/g}$ ，其保持率(retention rate)於 50 次循環後達 90%。其中  $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  之 LNMO 全固態電池首次放電電容量可達  $111.6 \text{ mAh/g}$ 。

關鍵字：鉭摻雜、鹵化物型固態電解質、鋰離子全固態電池





## Abstract

As technology progresses, electric vehicles (EVs) and other products spread throughout our lives, and the demand for lithium secondary batteries increases. Halide solid-state electrolytes (HSSEs) are the best candidates for pursuing safety and energy density. Compared to liquid electrolytes (LE), HSSEs are not flammable and show high energy density. Moreover, their compatibility with high-voltage cathodes is extraordinary.

This research focuses on doping high-valent Ta in HSSEs  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  to increase the vacancy in the structure, increasing in ionic conductivity. A series of electrolyte  $\text{Li}_{3-2x}\text{In}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_6$  was synthesized. The highest ionic conductivity was  $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$ , with an ionic conductivity of 1.27 mS/cm and an activation energy of 0.293 eV. The optimized process was precursors sintered at 200°C for 4 h in a vacuum. The refinements of neutron powder diffraction reveal that the dopant Ta could increase the lithium vacancy in position Li2. On the other hand, redundant dopants result in structure distortion, and the ionic conductivity decreases. Also, the theoretical calculation proves the decrease of activation energy in the 2D conduction pathway.

To solve the incompatibility between the electrolyte and cathode, we use  $\text{LiNbO}_3$  (LNO) to protect the  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (LNMO) cathode. This research demonstrates the effect of LNO, which could avoid the reaction between the halide solid electrolyte and the cathode. The absence of LNO could lead to the oxidation of  $\text{Mn}^{3+}$ , and the reduction of  $\text{In}^{3+}$  and  $\text{Ta}^{5+}$ .

In the last part of this research, the discharge capacity of the full cell using  $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  and  $\text{LiCoO}_2$  (LCO) cathode was 135.6 mAh/g and 121.8 mAh/g at the 1<sup>st</sup> and 50<sup>th</sup> cycle, respectively. The discharge capacity of the full cell using the LNMO cathode shows 111.6 mAh/g at the 1<sup>st</sup> cycle.

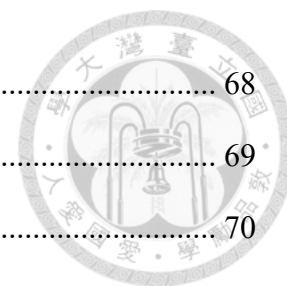
**Keywords:** *tantalum doping, halide solid-state electrolyte, all-solid-state lithium battery*

# 目次



|                        |      |
|------------------------|------|
| 口試委員審定書 .....          | i    |
| 誌謝 .....               | ii   |
| 摘要 .....               | iii  |
| Abstract.....          | iv   |
| 目次 .....               | v    |
| 圖次 .....               | viii |
| 表次 .....               | xiv  |
| 第一章 緒論 .....           | 1    |
| 1.1 電池之原理與發展 .....     | 1    |
| 1.2 鋰離子二次電池 .....      | 4    |
| 1.3 鋰離子電池之構造與原理 .....  | 8    |
| 1.3.1 鋰離子電池之構造 .....   | 8    |
| 1.3.2 常見之鋰離子電池參數 ..... | 10   |
| 1.3.3 鋰離子電池之原理 .....   | 10   |
| 1.4 鋰離子二次電池之陽極材料 ..... | 12   |
| 1.4.1 碳陽極材料 .....      | 12   |
| 1.4.2 矽陽極材料 .....      | 13   |
| 1.4.3 鋰金屬與鋰合金 .....    | 14   |
| 1.5 鋰離子二次電池之陰極材料 ..... | 17   |
| 1.5.1 磷酸鐵鋰 .....       | 18   |
| 1.5.2 鈷酸鋰 .....        | 18   |
| 1.5.3 鎳鈷錳三元材料 .....    | 20   |
| 1.5.4 鎳錳酸鋰 .....       | 21   |
| 1.6 液態電解質 .....        | 24   |

|                             |    |
|-----------------------------|----|
| 1.7 固態電解質 .....             | 25 |
| 1.7.1 氧化物固態電解質 .....        | 25 |
| 1.7.2 硫化物固態電解質 .....        | 27 |
| 1.7.3 氮化物固態電解質 .....        | 30 |
| 1.7.4 鹵化物固態電解質 .....        | 31 |
| 1.7.5 鋰鈹氣固態電解質 .....        | 38 |
| 1.8 固態電解質摻雜 .....           | 41 |
| 1.8.1 陰離子摻雜 .....           | 41 |
| 1.8.2 陽離子摻雜 .....           | 42 |
| 1.9 固態電解質之鋰離子遷移機制 .....     | 44 |
| 1.10 研究動機與目的 .....          | 45 |
| 第二章 實驗步驟與分析儀器 .....         | 46 |
| 2.1 化學藥品列表 .....            | 46 |
| 2.2 實驗步驟 .....              | 47 |
| 2.2.1 鈹摻雜鹵化物固態電解質之合成 .....  | 47 |
| 2.2.2 鈮酸鋰包覆於鎳錳酸鋰陰極之合成 ..... | 48 |
| 2.2.3 全固態鋰離子電池之組裝 .....     | 49 |
| 2.3 分析儀器 .....              | 50 |
| 2.3.1 X 光繞射儀 .....          | 50 |
| 2.3.2 中子粉末繞射 .....          | 55 |
| 2.3.3 掃描式電子顯微鏡 .....        | 57 |
| 2.3.4 穿透式電子顯微鏡 .....        | 59 |
| 2.3.5 X 光吸收光譜儀 .....        | 60 |
| 2.3.6 X 光光電子能譜儀 .....       | 63 |
| 2.3.7 電化學阻抗交流儀 .....        | 64 |



|                                                                                    |     |
|------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 2.3.8 線性伏安儀 .....                                                                  | 68  |
| 2.3.9 對稱電池測試儀 .....                                                                | 69  |
| 2.3.10 充電放電測試儀 .....                                                               | 70  |
| 第三章 結果與討論 .....                                                                    | 71  |
| 3.1 $\text{Li}_{3-2x}\text{In}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_6$ 之合成鑑定 .....            | 71  |
| 3.1.1 $\text{Li}_{3-2x}\text{In}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_6$ 之 X 光繞射圖譜鑑定 .....    | 71  |
| 3.1.2 $\text{Li}_{3-2x}\text{In}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_6$ 之掃描式電子顯微鏡鑑定 .....    | 75  |
| 3.1.3 $\text{Li}_{3-2x}\text{In}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_6$ 之電化學阻抗鑑定 .....       | 76  |
| 3.1.4 $\text{Li}_{3-2x}\text{In}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_6$ 之活化能鑑定 .....         | 79  |
| 3.1.5 $\text{Li}_{3-2x}\text{In}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_6$ 之中子繞射鑑定 .....        | 82  |
| 3.1.6 $\text{Li}_{3-2x}\text{In}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_6$ 之 X 光吸收光譜鑑定 .....    | 89  |
| 3.1.7 $\text{Li}_{3-2x}\text{In}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_6$ 之理論計算 .....          | 95  |
| 3.1.8 $\text{Li}_{3-2x}\text{In}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_6$ 之線性伏安法與對電極電位量測 ..... | 97  |
| 3.1.9 $\text{Li}_{3-2x}\text{In}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_6$ 之對稱循環測試 .....        | 99  |
| 3.2 鈦酸鋰塗層包覆於鎳錳酸鋰陰極之鑑定 .....                                                        | 100 |
| 3.2.1 X 光繞射圖譜鑑定 .....                                                              | 100 |
| 3.2.2 穿透式電子顯微鏡鑑定 .....                                                             | 101 |
| 3.2.3 X 光光電子能譜鑑定 .....                                                             | 101 |
| 3.3 全固態電池鑑定 .....                                                                  | 107 |
| 3.3.1 應用於鈷酸鋰陰極充電放電循環測試 .....                                                       | 107 |
| 第四章 結論 .....                                                                       | 111 |
| 參考文獻 .....                                                                         | 112 |

## 圖次



|                                                                |    |
|----------------------------------------------------------------|----|
| 圖 1-1 (a)伏打堆示意圖與(b)由伏打之手稿重繪之。.....                             | 1  |
| 圖 1-2 伏打堆之等效電化學示意圖。.....                                       | 2  |
| 圖 1-3 鋅銅電池示意圖。.....                                            | 2  |
| 圖 1-4 鉛酸蓄電池之示意圖。.....                                          | 3  |
| 圖 1-5 鋰化學近代史。.....                                             | 4  |
| 圖 1-6 嵌入鋰或鈉於五氧化二釩之示意圖。.....                                    | 5  |
| 圖 1-7 Li/TiS <sub>2</sub> 系統於 10 mA/cm <sup>2</sup> 之循環圖。..... | 6  |
| 圖 1-8 鋰離子電池循環示意圖。.....                                         | 7  |
| 圖 1-9 各類型電池之能量密度。.....                                         | 7  |
| 圖 1-10 液態鋰離子電池結構示意圖。.....                                      | 8  |
| 圖 1-11 (a)聚乙烯示意圖、(b)聚丙烯示意圖及(c)聚二氟乙烯示意圖。.....                   | 9  |
| 圖 1-12 鋰離子二次電池充電示意圖。.....                                      | 9  |
| 圖 1-13 電池之開路狀態能量示意圖。.....                                      | 11 |
| 圖 1-14 不同化合物之費米能階示意圖。.....                                     | 11 |
| 圖 1-15 碳陽極材料之合成方法。.....                                        | 12 |
| 圖 1-16 氧化石墨烯陽極示意圖。.....                                        | 13 |
| 圖 1-17 矽陽極之發展與其表面形貌示意圖。.....                                   | 14 |
| 圖 1-18 鋰陽極反應與鋰枝晶之效應。.....                                      | 15 |
| 圖 1-19 鋰枝晶形成示意圖。.....                                          | 15 |
| 圖 1-20 鋰鈮合金之相圖。.....                                           | 16 |
| 圖 1-21 鋰鈮合金之電位。.....                                           | 16 |
| 圖 1-22 常見之陰極結構示意圖。.....                                        | 17 |
| 圖 1-23 常見之陰極工作電位與電容量圖。.....                                    | 17 |
| 圖 1-24 鋰離子於磷酸鐵鋰中之遷移路徑。.....                                    | 18 |

|                                                                                                            |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 圖 1-25 層狀結構示意圖。.....                                                                                       | 19 |
| 圖 1-26 鋰離子與層狀結構中之遷移路徑。.....                                                                                | 20 |
| 圖 1-27 (a) o-LNMO 之結構示意圖與(b) d-LNMO 之結構示意圖。.....                                                           | 21 |
| 圖 1-28 d-LNMO 與 o-LNMO 之臨場 XRD 充電放電圖。.....                                                                 | 22 |
| 圖 1-29 鋰離子於 d-LNMO 之遷移示意圖。.....                                                                            | 22 |
| 圖 1-30 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 於充電時之晶格參數變化，空心圓為 d-LNMO，實心圓為 o-LNMO。.....              | 23 |
| 圖 1-31 鋰離子於液態電解質中之遷移機制。.....                                                                               | 24 |
| 圖 1-32 鋰錳鋁氧化物晶體結構。.....                                                                                    | 25 |
| 圖 1-33 原子層沉積於電解質表面示意圖。.....                                                                                | 26 |
| 圖 1-34 鋰錳鈦氧奈米棒合成法與產物。.....                                                                                 | 26 |
| 圖 1-35 $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ 於加熱前後之表面形貌對比圖。.....                                  | 27 |
| 圖 1-36 鋰鎢磷硫之結構示意圖。.....                                                                                    | 28 |
| 圖 1-37 鋰磷硫氯之結構示意圖。.....                                                                                    | 29 |
| 圖 1-38 鋰磷硫氯分解示意圖。.....                                                                                     | 29 |
| 圖 1-39 (a) $\alpha\text{-Li}_3\text{N}$ 之形貌與(b) $\beta\text{-Li}_3\text{N}$ 之形貌。.....                      | 30 |
| 圖 1-40 富空位之 $\beta\text{-Li}_3\text{N}$ 氮化物固態電解質之結構示意圖。.....                                               | 31 |
| 圖 1-41 鹵化物固態電解質二價金屬與三價金屬結構示意圖。.....                                                                        | 32 |
| 圖 1-42 鹵化物固態電解質之演進圖。.....                                                                                  | 33 |
| 圖 1-43 $\text{Li}_3\text{YCl}_6$ 之結構示意圖。.....                                                              | 34 |
| 圖 1-44 (a)臨場 X 光繞射圖譜與(b)不同溫度下 $\alpha\text{-Li}_3\text{YCl}_6$ 與 $\beta\text{-Li}_3\text{YCl}_6$ 之比例。..... | 34 |
| 圖 1-45 $\text{Li}_{3-2x}\text{Yb}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Cl}_6$ 之 XRD 與其合成機制示意圖。.....                       | 35 |
| 圖 1-46 $\text{Li}_3\text{YbCl}_6$ 於 $500^\circ\text{C}$ 之結構示意圖。.....                                       | 36 |
| 圖 1-47 $\text{Li}_2\text{ZrCl}_6$ 與 $\text{Li}_2\text{HfCl}_6$ 層狀結構示意圖。.....                               | 36 |
| 圖 1-48 (a) $\text{LiTaCl}_5\text{X}$ 之 X 光繞射圖譜與(b)反應時間與離子導電度關係圖。.....                                      | 37 |

|                                                                                                                                                                                                                                     |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 圖 1-49 (a)LaCl <sub>3</sub> 晶格結構、(b)另一視角之 LaCl <sub>3</sub> 晶格及(c)一維通道示意圖。 ....                                                                                                                                                     | 37 |
| 圖 1-50 鹵化物固態電解質之室溫離子導電度趨勢圖。 .....                                                                                                                                                                                                   | 38 |
| 圖 1-51 Li <sub>3</sub> InCl <sub>6</sub> 之結構示意圖。 .....                                                                                                                                                                              | 39 |
| 圖 1-52 水媒介合成之 Li <sub>3</sub> InCl <sub>6</sub> 固態電解質示意圖。 .....                                                                                                                                                                     | 39 |
| 圖 1-53 加入 HCl 之水媒介法合成步驟。 .....                                                                                                                                                                                                      | 40 |
| 圖 1-54 不同合成條件之離子導電度示意圖。 .....                                                                                                                                                                                                       | 40 |
| 圖 1-55 Li <sub>3</sub> InCl <sub>6-x</sub> F <sub>x</sub> 之結構示意圖。 .....                                                                                                                                                             | 41 |
| 圖 1-56 (a)線性伏安法與(b)摻雜氟離子阻抗圖。 .....                                                                                                                                                                                                  | 42 |
| 圖 1-57 氧摻雜示意圖。 .....                                                                                                                                                                                                                | 42 |
| 圖 1-58 Fe <sup>3+</sup> 摻雜於 α-Li <sub>2</sub> ZrCl <sub>6</sub> 之離子導電度與活化能趨勢圖。 .....                                                                                                                                                | 43 |
| 圖 1-59 Li <sub>2.8</sub> In <sub>0.9</sub> Nb <sub>0.1</sub> Cl <sub>6</sub> 摻雜前之結構示意圖。 .....                                                                                                                                       | 43 |
| 圖 1-60 (a)沿 <i>a</i> 軸方向之 Li <sub>3</sub> InCl <sub>6</sub> 晶體結構、(b)沿 <i>c</i> 軸方向之 Li <sub>3</sub> InCl <sub>6</sub> 晶體結構、<br>(c) Li <sub>3</sub> InCl <sub>6</sub> 之(001)晶面及(d) Li <sub>3</sub> InCl <sub>6</sub> 之(002)晶面。 ..... | 44 |
| 圖 1-61 本研究之示意圖。 .....                                                                                                                                                                                                               | 45 |
| 圖 2-1 本研究之流程圖。 .....                                                                                                                                                                                                                | 47 |
| 圖 2-2 鹵化物固態電解質 Li <sub>3-2x</sub> In <sub>1-x</sub> Ta <sub>x</sub> Cl <sub>6</sub> 之合成示意圖。 .....                                                                                                                                   | 48 |
| 圖 2-3 鈦酸鋰包覆於鎳錳酸鋰之合成示意圖。 .....                                                                                                                                                                                                       | 48 |
| 圖 2-4 全固態鋰離子電池之結構圖。 .....                                                                                                                                                                                                           | 49 |
| 圖 2-5 本研究所使用之儀器總圖。 .....                                                                                                                                                                                                            | 50 |
| 圖 2-6 布拉格繞射示意圖。 .....                                                                                                                                                                                                               | 51 |
| 圖 2-7 原子能階圖。 .....                                                                                                                                                                                                                  | 52 |
| 圖 2-8 不同電壓對 X 光連續光譜之影響。 .....                                                                                                                                                                                                       | 52 |
| 圖 2-9 室內型 X 光繞射儀器圖。 .....                                                                                                                                                                                                           | 53 |
| 圖 2-10 室內型 X 光繞射儀示意圖。 .....                                                                                                                                                                                                         | 53 |
| 圖 2-11 電子於聚頻磁鐵中震盪示意圖。 .....                                                                                                                                                                                                         | 54 |

|                                                                                             |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 圖 2-12 電子輻射示意圖。.....                                                                        | 54 |
| 圖 2-13 同步輻射研究中心 TLS 01C2 工作站。.....                                                          | 55 |
| 圖 2-14 Echidna 實驗站示意圖。.....                                                                 | 56 |
| 圖 2-15 高解析中子粉末繞射儀 Echidna。.....                                                             | 56 |
| 圖 2-16 SEM 儀器元件示意圖。.....                                                                    | 57 |
| 圖 2-17 入射電子於材料所產生之電子或光。.....                                                                | 58 |
| 圖 2-18 掃描式電子顯微鏡儀器圖。.....                                                                    | 58 |
| 圖 2-19 穿透式電子顯微鏡儀器圖。.....                                                                    | 59 |
| 圖 2-20 同步輻射研究中心 TPS 21A1 工作站。.....                                                          | 62 |
| 圖 2-21 同步輻射研究中心 TLS 13B2 工作站。.....                                                          | 62 |
| 圖 2-22 同步輻射研究中心 TPS 44A1 工作站。.....                                                          | 63 |
| 圖 2-23 國立臺灣大學貴重儀器中心之高能量化學分析電子能譜儀。.....                                                      | 64 |
| 圖 2-24 交流電電流與電壓關係圖。.....                                                                    | 65 |
| 圖 2-25 (a)電阻與其奈奎斯特圖與(b)電容與其奈奎斯特圖。.....                                                      | 66 |
| 圖 2-26 (a)電阻電容並聯與其奈奎斯特圖、(b)電阻串聯並聯電阻電容與其奈奎斯特圖及(c)電阻串聯二組並聯電阻電容與其奈奎斯特圖。.....                   | 67 |
| 圖 2-27 擬合之等效電路圖。.....                                                                       | 68 |
| 圖 2-28 電化學阻抗交流儀器圖。.....                                                                     | 68 |
| 圖 2-29 線性伏安儀器圖。.....                                                                        | 69 |
| 圖 2-30 對稱電池測試儀器圖。.....                                                                      | 70 |
| 圖 2-31 充電放電測試儀器圖。.....                                                                      | 70 |
| 圖 3-1 $\text{Li}_{3-2x}\text{In}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_6$ 之 X 光繞射圖譜鑑定。.....             | 71 |
| 圖 3-2 $\text{Li}_{3-2x}\text{In}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_6$ 之半高寬。.....                    | 72 |
| 圖 3-3 臨場 X 光繞射實驗(高溫)。.....                                                                  | 73 |
| 圖 3-4 (a)熔化前與(b)熔化後 $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$ 毛細管影像圖。..... | 73 |



|                                                                                                                                                   |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 圖 3-5 臨場 X 光繞射實驗(低溫)。                                                                                                                             | 74 |
| 圖 3-6 $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$ 之熱重分析。                                                                           | 75 |
| 圖 3-7 $\text{Li}_3\text{InCl}_6$ 之掃描式電子顯微鏡鑑定與元素分布。                                                                                                | 76 |
| 圖 3-8 $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$ 之掃描式電子顯微鏡鑑定與元素分布。                                                                | 76 |
| 圖 3-9 $\text{Li}_{3-2x}\text{In}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_6$ 之奈奎斯特圖。                                                                             | 77 |
| 圖 3-10 $\text{Li}_{3-2x}\text{In}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_6$ 離子導電度趨勢圖。                                                                          | 78 |
| 圖 3-11 $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$ 於不同條件下所合成之奈奎斯特圖。                                                                | 78 |
| 圖 3-12 $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$ 於不同條件下所合成之離子導電度趨勢圖。                                                             | 79 |
| 圖 3-13 $\text{Li}_3\text{InCl}_6$ 之溫度變化電化學交流阻抗圖譜。                                                                                                 | 80 |
| 圖 3-14 $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$ 之溫度變化電化學交流阻抗圖譜。                                                                 | 81 |
| 圖 3-15 $\text{Li}_{3-2x}\text{In}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_6$ 之阿瑞尼斯圖。                                                                            | 81 |
| 圖 3-16 $\text{Li}_3\text{InCl}_6$ 之中子粉末繞射與其結構精修。                                                                                                  | 83 |
| 圖 3-17 $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$ 之中子粉末繞射與其結構精修。                                                                  | 84 |
| 圖 3-18 $\text{Li}_{2.6}\text{In}_{0.8}\text{Ta}_{0.2}\text{Cl}_6$ 之中子粉末繞射與其結構精修。                                                                  | 85 |
| 圖 3-19 $\text{Li}_{2.4}\text{In}_{0.7}\text{Ta}_{0.3}\text{Cl}_6$ 之中子粉末繞射與其結構精修。                                                                  | 86 |
| 圖 3-20 $\text{Li}_{3-2x}\text{In}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_6$ 結構精修參數趨勢圖、(a)晶格參數、(b)角度參數與體積、(c)Wyckoff 位置 $2a$ 之位置佔有率及(d) Wyckoff 位置 $4g$ 之位置佔有率。 | 87 |
| 圖 3-21 鋰之位置佔有率。                                                                                                                                   | 88 |
| 圖 3-22 三維通道遷移示意圖。                                                                                                                                 | 88 |
| 圖 3-23 $\text{Li}_{3-2x}\text{In}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_6$ 之 In $K$ edge X 光吸收近緣光譜。                                                           | 89 |
| 圖 3-24 $\text{Li}_{3-2x}\text{In}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_6$ 之 Ta $L_3$ edge X 光吸收近緣光譜。                                                         | 90 |
| 圖 3-25 $\text{Li}_3\text{InCl}_6$ 之 In $K$ edge X 光吸收精細結構。                                                                                        | 90 |
| 圖 3-26 $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$ 之 In $K$ edge X 光吸收精細結構。                                                        | 91 |
| 圖 3-27 $\text{Li}_{2.6}\text{In}_{0.8}\text{Ta}_{0.2}\text{Cl}_6$ 之 In $K$ edge X 光吸收精細結構。                                                        | 91 |
| 圖 3-28 $\text{Li}_{2.4}\text{In}_{0.7}\text{Ta}_{0.3}\text{Cl}_6$ 之 In $K$ edge X 光吸收精細結構。                                                        | 92 |

|                                                                                                                           |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 圖 3-29 平均 In-Cl 鍵長。 .....                                                                                                 | 93  |
| 圖 3-30 小波轉換。 .....                                                                                                        | 93  |
| 圖 3-31 局部結構示意圖。 .....                                                                                                     | 94  |
| 圖 3-32(a) $\text{Li}_3\text{InCl}_6$ 之鋰遷移路徑圖與(b) $\text{Li}_{11/4}\text{In}_{7/8}\text{Ta}_{1/8}\text{Cl}_6$ 之二維鋰遷移路徑圖。 . | 95  |
| 圖 3-33 二維鋰離子遷移活化能示意圖。 .....                                                                                               | 96  |
| 圖 3-34(a) $\text{Li}_3\text{InCl}_6$ 之鋰遷移路徑圖與(b) $\text{Li}_{11/4}\text{In}_{7/8}\text{Ta}_{1/8}\text{Cl}_6$ 之三維鋰遷移路徑圖。 . | 96  |
| 圖 3-35 三維鋰離子遷移活化能示意圖。 .....                                                                                               | 97  |
| 圖 3-36 鋰鈮合金之開路電壓。 .....                                                                                                   | 97  |
| 圖 3-37 鋰鈮合金之 XRD 圖譜。 .....                                                                                                | 98  |
| 圖 3-38 $\text{Li}_3\text{InCl}_6$ 與 $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$ 之線性伏安法。 .....              | 98  |
| 圖 3-39 $\text{Li}_3\text{InCl}_6$ 與 $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$ 之對稱循環測試。 .....             | 99  |
| 圖 3-40 $\text{Li}_3\text{InCl}_6$ 與 $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$ 之對稱循環測試細部放大圖。 .....        | 99  |
| 圖 3-41 LNO@LNMO 之 X 光繞射圖譜鑑定。 .....                                                                                        | 100 |
| 圖 3-42 LNO@LNMO 之 TEM 與其元素分布圖。 .....                                                                                      | 101 |
| 圖 3-43 In 3d 之 X 光光電子能譜。 .....                                                                                            | 102 |
| 圖 3-44 Ta 4f 之 X 光光電子能譜。 .....                                                                                            | 103 |
| 圖 3-45 Mn 2p 之 X 光光電子能譜。 .....                                                                                            | 104 |
| 圖 3-46 Nb 3d 之 X 光光電子能譜。 .....                                                                                            | 105 |
| 圖 3-47 Ni 2p 之 X 光光電子能譜。 .....                                                                                            | 106 |
| 圖 3-48 使用 $\text{Li}_3\text{InCl}_6$ 之 LCO 全固態電池於 0.1C 之充放電圖。 .....                                                       | 107 |
| 圖 3-49 使用 $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$ 之 LCO 全固態電池於 0.1C 之充放電圖。 .....                       | 108 |
| 圖 3-50 鈷酸鋰全固態電池性能比較圖。 .....                                                                                               | 108 |
| 圖 3-51 使用 $\text{Li}_3\text{InCl}_6$ 之 LNMO 全固態電池於 0.05C 之充放電圖。 .....                                                     | 109 |
| 圖 3-52 使用 $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$ 之 LNMO 全固態電池於 0.05C 之充放電圖。 .....                     | 110 |
| 圖 3-53 鎳錳酸鋰全固態電池性能比較圖。 .....                                                                                              | 110 |

## 表次



|                                                                                      |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 表 2-1 本研究所使用之藥品。.....                                                                | 46 |
| 表 3-1 $C2/m$ (No. 12) Wyckoff 位置。.....                                               | 82 |
| 表 3-2 $\text{Li}_3\text{InCl}_6$ 之中子粉末繞射結構精修參數。.....                                 | 83 |
| 表 3-3 $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$ 之中子粉末繞射結構精修參數。..... | 84 |
| 表 3-4 $\text{Li}_{2.6}\text{In}_{0.8}\text{Ta}_{0.2}\text{Cl}_6$ 之中子粉末繞射結構精修參數。..... | 85 |
| 表 3-5 $\text{Li}_{2.4}\text{In}_{0.7}\text{Ta}_{0.3}\text{Cl}_6$ 之中子粉末繞射結構精修參數。..... | 86 |
| 表 3-6 In $K$ edge X 光吸收精細結構擬合參數。.....                                                | 92 |

# 第一章 緒論



## 1.1 電池之原理與發展

電池之起源可追溯之亞歷山卓·伏打(Alessandro Volta)於 1800 年製作之電化學裝置。如圖 1-1 所示，此裝置名為伏打堆(Volta Pile)，其由盤狀之鋅、銀及浸於鹽水之紙疊合數組而成。亦因伏打堆簡單、易組裝及可移動性，故影響當時之科學家前仆後繼投入相關研究。<sup>[1]</sup>

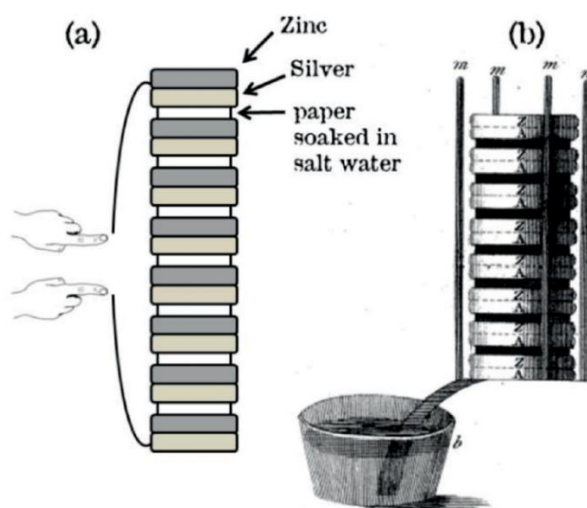
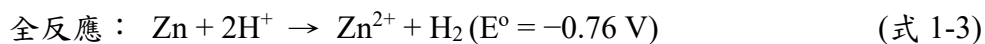
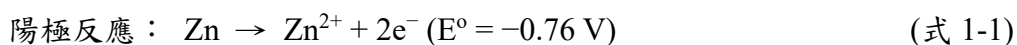


圖 1-1 (a)伏打堆示意圖與(b)由伏打之手稿重繪之。<sup>[1]</sup>

凡提及電池，必提及其電化學反應。電池之電化學反應由一組或以上之氧化還原反應所組成，陽極(anode)進行氧化反應(oxidation)，陰極(cathode)進行還原反應(reduction)。以伏打堆為例其電化學示意圖如圖 1-2 所示，而其反應方程式如式 1-1 至式 1-3 所示：



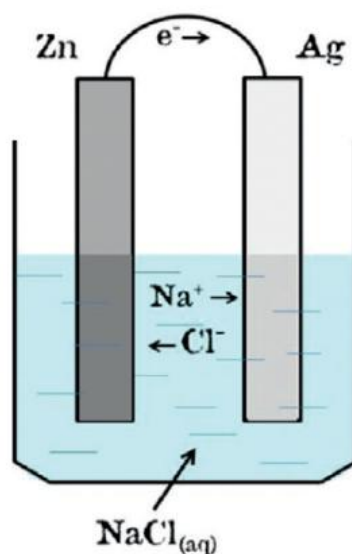


圖 1-2 伏打堆之等效電化學示意圖。[1]

繼伏打電池後鋅銅電池由約翰·丹尼爾(John Frederic Daniell)於 1836 年改進伏打電池，如圖 1-3 所示，使用硫酸銅( $\text{CuSO}_4$ )溶液與硫酸鋅( $\text{ZnSO}_4$ )溶液作為電解質，減少極化現象，提高穩定性，其反應如式 1-4 至式 1-6 所示。

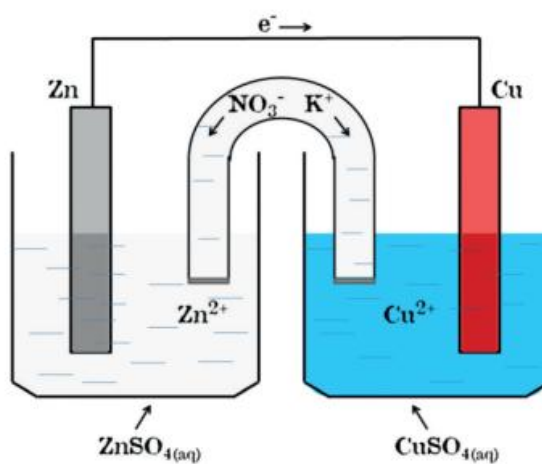
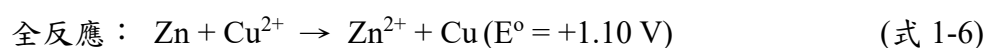
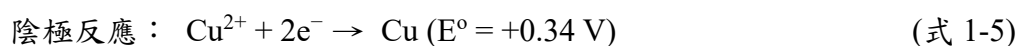
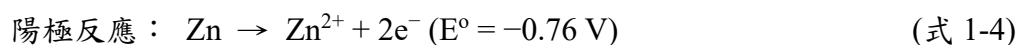
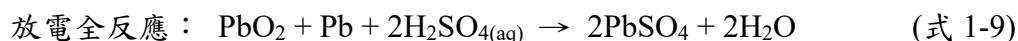
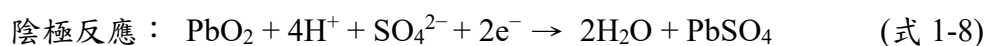
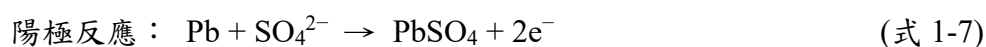


圖 1-3 鋅銅電池示意圖。[1]

發明伏打堆之數年後，法國物理學家加斯東·普朗忒(Gaston Planté)於 1859 年發明鉛酸蓄電池(lead acid batter)又稱鉛酸電池如圖 1-4 所示，為二次電池(secondary battery)，可重複循環使用，至今仍廣泛使用於各式各樣之電子產品中。鉛酸蓄電池之電極(electrode)為鉛與二氧化鉛(PbO<sub>2</sub>)，電解液為稀硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4(aq)</sub>)溶液。其原理為將化學能與電能相互轉換，以達可重複使用之效果。<sup>[2]</sup> 鉛酸蓄電池於放電時陽極之鉛與電解液產生氧化反應釋放電子，而陰極之二氧化鉛發生還原反應接受電子，其放電反應方程式如式 1-7 至式 1-9 所示：



當電池充電時其全反應將發生逆反應，其反應方程式如式 1-10 所示：



此時其陽極與陰極將與放電時不一致，故敘述時另具二詞：正極(positive electrode)與負極(negative electrode)。正極為電池組中電位(electric potential)較高之電極，而負極為電池組中電位較低之電極。

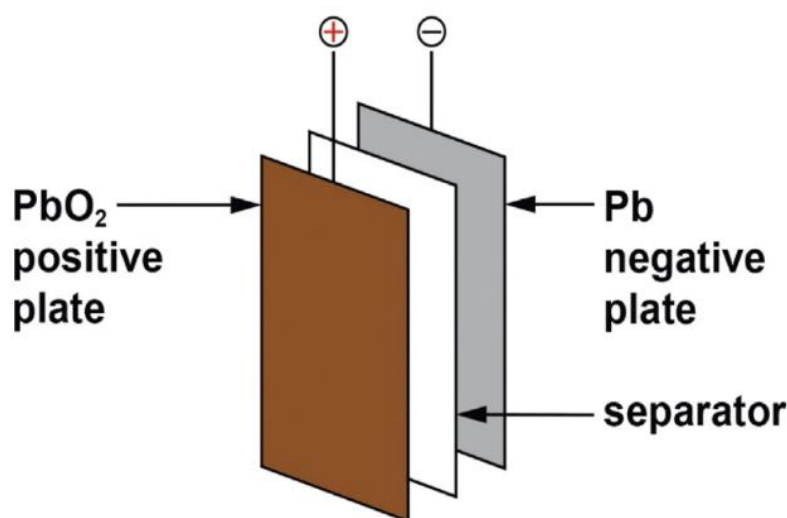


圖 1-4 鉛酸蓄電池之示意圖。<sup>[2]</sup>



## 1.2 鋰離子二次電池

如圖 1-5 所示，1818 年時鋰元素之發現至鋰金屬之分離，為後續電池之發展奠定其基礎。於 20 世紀前期，鋰化學與其嵌入石墨之研究逐漸成熟，並於 20 世紀後期開發鋰離子二次電池，此成為現代電池技術之先驅。

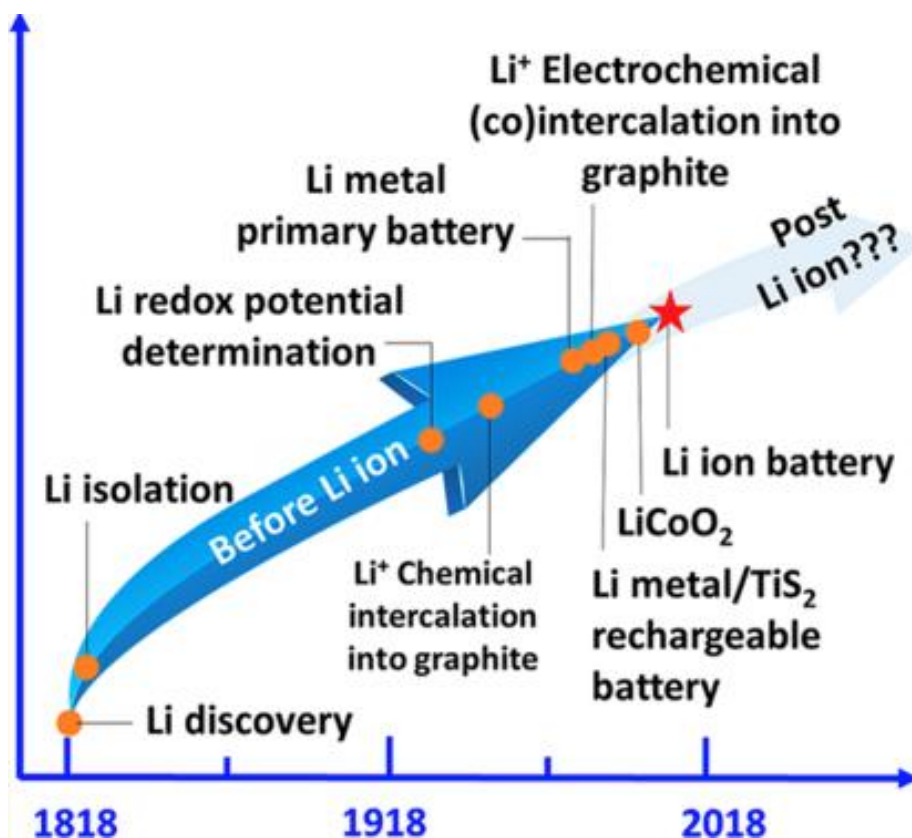


圖 1-5 鋰化學近代史。[3]

1972 年時，研究學者並不瞭解非整數比化合物(non-stoichiometry)與三元相(ternary phase)，如式 1-11 之產物於當時被誤認為  $V_2O_4 + Li_2O$ ，但正確產物應為  $Li_xV_2O_5$ ，為嵌入反應(insertion reaction)，為離子嵌入脫嵌展開新視野。[4] 式 1-11 之反應為鋰離子電池(lithium ion battery; LIB)之前身，如圖 1-6 所示。



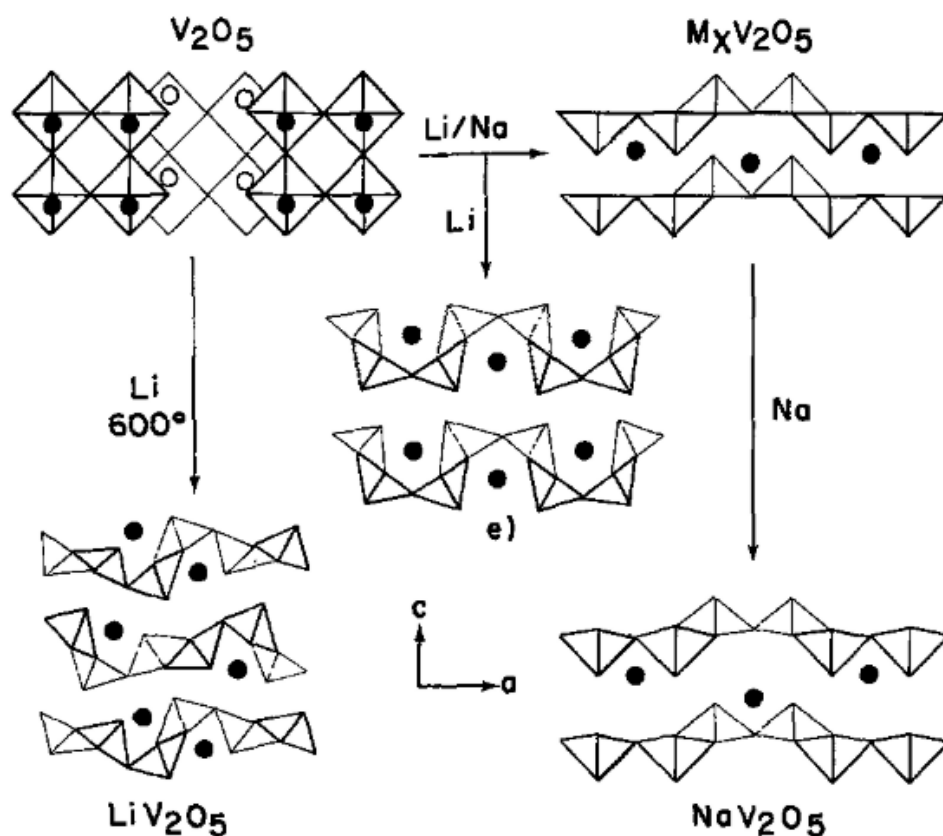


圖 1-6 嵌入鋰或鈉於五氧化二釩之示意圖。[4]

同年，Whittingham 發現二硫化鉭( $TaS_2$ )溶於氫氧化鉀( $KOH_{(aq)}$ )溶液中，可得  $K_xTaS_2$ ，且此化合物放置於水中，不生成氫氣，表示此二硫化物適合儲存能量。[5] 電池之研究注重於追求高能量密度與設備輕薄短小，Thompson 發現鈦金屬之二硫化物( $TiS_2$ )，不僅輕且為導體，極適合作為電極。[6] 除上述之優點外， $TiS_2$  還具以下優點：其作為電極不須加入碳黑(carbon black)，因其為良好之電子導體；鋰金屬與  $TiS_2$  為固態溶液(solid solution)，故免除其消耗額外能量之擔憂；鋰之擴散能力高，減少鋰於擴散中消耗能量；鈉離子與鎂離子亦可於其中擴散，可應用於其他系統。[7] 除此之外，Whittingham 將其與陽極鋰片組裝之  $Li/TiS_2$  鋰離子電池，此時已可使用液態電解液達 100 次循環，如圖 1-7 所示。[8]



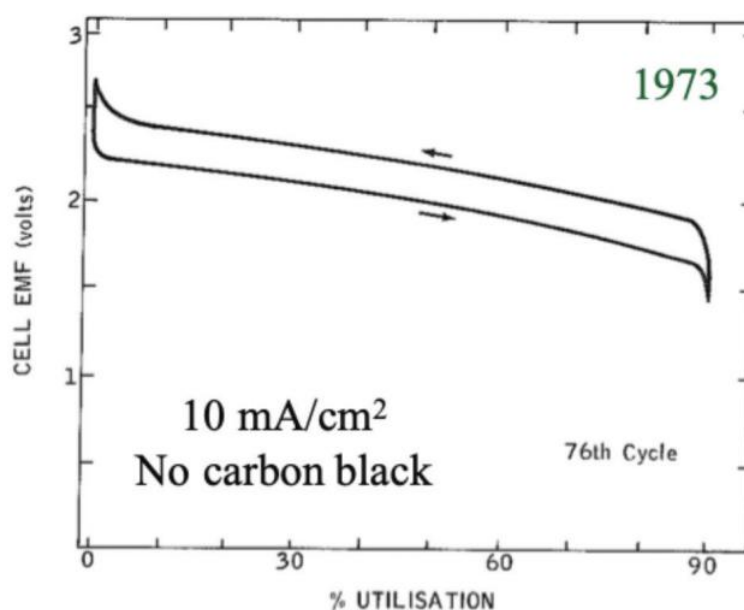


圖 1-7 Li/TiS<sub>2</sub> 系統於 10 mA/cm<sup>2</sup> 之循環圖。[8]

繼 Li/TiS<sub>2</sub> 系統，Whittingham 將 Al 加入鋰陽極形成 LiAl 合金(alloy)以減少其鋰枝晶(lithium dendrite)生成，提升鋰離子電池之安全性。於 1980 年 Goodenough 教授團隊發表新陰極鋰鈷氧化物(lithium cobalt oxide; Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>)，其使用氧化物相較於硫化物可將電池之電動勢提升(electromotive force; EMF)。[9] 於 1985 年 Yoshino 使用碳焦(coke; C)取代鋰金屬作為陽極，以減少鋰離子電池燃燒之風險。[10] 上述提及之三人於 2019 年共同獲得諾貝爾化學獎，以表彰三位於鋰離子電池之發展("for the development of lithium-ion batteries")，可得知鋰離子電池之發展蓬勃。[11]

於 1991 年，日本索尼(SONY)發表世上首顆商用鋰離子二次電池，其結構如圖 1-8 所示，其使用碳材作為陽極，並使用鋰鈷氧化物作為陰極，此後商業鋰離子電池發展迅速。因鋰離子電池具下列之優勢：高能量密度、長壽命、輕量化及其可快速充電，至今應用鋰離子電池之裝置不勝枚舉，如純電動車(battery electric vehicles; BEVs)等。[12] 開發至今鋰離子電池仍具大量發展空間，如降低貴金屬含量、提升安全性及如何回收鋰離子電池等。[13-15]

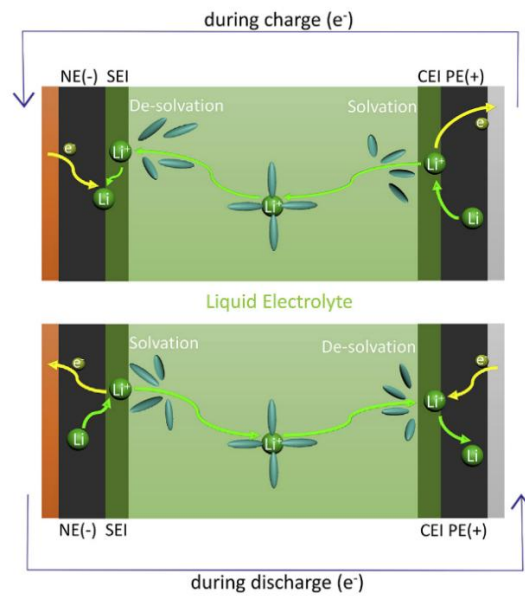


圖 1-8 鋰離子電池循環示意圖。[12]

如圖 1-9 所示，鋰離子電池之重量能量密度理論可達 500 Wh/kg，其高能量密度使電池以更小體積提供相同之能量。使鋰離子電池於攜帶式數位產品、電動車等領域具難以取代之優勢。

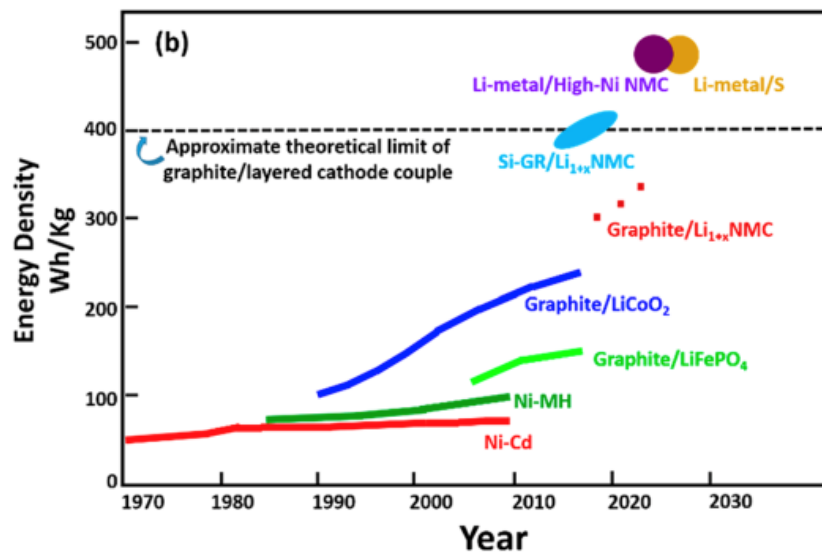


圖 1-9 各類型電池之能量密度。[3]



### 1.3 鋰離子電池之構造與原理

#### 1.3.1 鋰離子電池之構造

一鋰電池由陰極、陽極及電解質組成。而鋰離子電池常以電解質為液態或固態區分，使用液態電解質(liquid electrolyte; LE)之鋰離子電池稱液態鋰離子電池(liquid lithium-ion battery)，使用固態電解質(solid electrolyte; SE)之鋰離子電池稱固態鋰離子電池(solid-state lithium-ion battery)。如圖 1-10 所示，液態鋰離子電池可表示為陽極|液態電解質|陰極。陽極與陰極間具一隔離膜(separator)，用以分離陰極與陽極，避免此兩極接觸進而短路(short circuit)，發生爆炸與危險。此隔離膜具以下特性：高化學匹配性(chemical compatibility)、於充電放電間避免形變、避免生成鋰枝晶、韌性高等。隔離膜常為高分子(polymer)，如聚乙烯(polyethylene; PE)、聚丙烯(polypropylene; PP)、聚二氟乙烯 (polyvinylidene difluoride; PVDF)等，如圖 1-11 所示。[16]

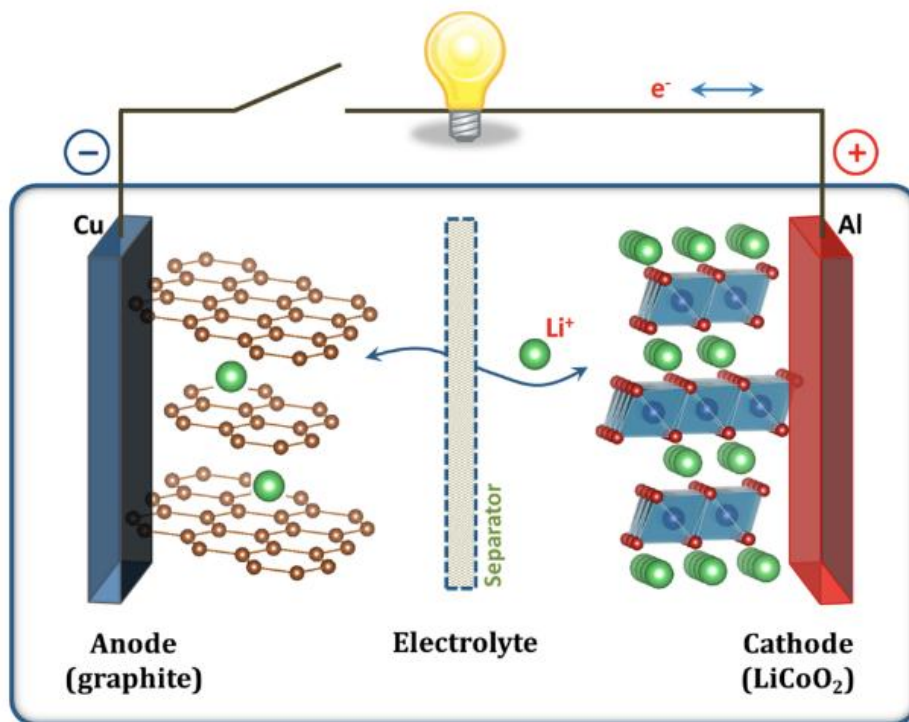


圖 1-10 液態鋰離子電池結構示意圖。[17]

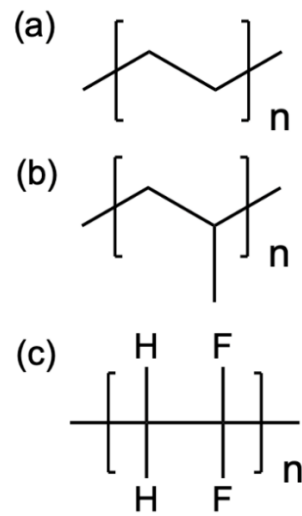


圖 1-11 (a)聚乙烯示意圖、(b)聚丙烯示意圖及(c)聚二氟乙烯示意圖。

固態鋰離子電池，顧名思義其成分為固態，而因電解質為固態，故無須隔離膜分隔陰極與陽極，減低液態電解質燃燒之疑慮，其電池可表示為陽極|固態電解質|陰極。如圖 1-12 所示，鋰離子二次電池充電時，其電子將受外部能量供給，由正極遷移至負極。

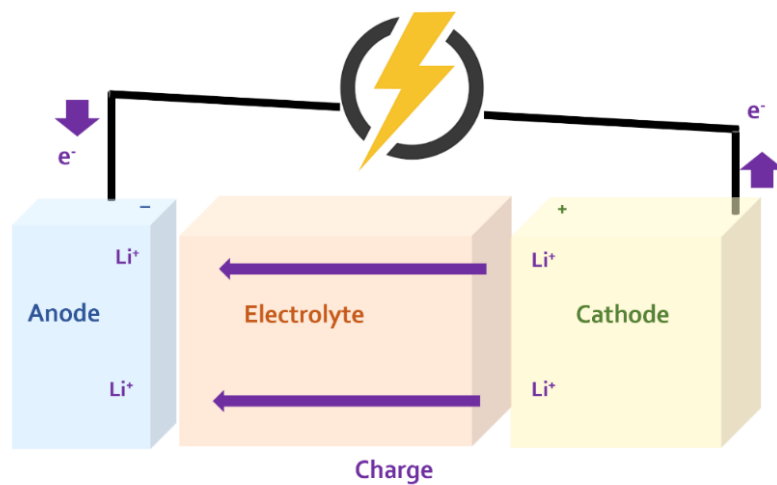


圖 1-12 鋰離子二次電池充電示意圖。



### 1.3.2 常見之鋰離子電池參數

- I. 能量密度(energy density): 其定義為每單位重量(Wh/kg)或單位體積(Wh/L)之儲存能量。
- II. 電容量(capacity): 常以毫安時(mAh), 其表示電池可存儲之總電量。
- III. 內阻(internal resistance; IR): 電池內部之阻抗值, 一般以歐姆( $\Omega$ )為單位。  
內阻越低, 電池性能越好。
- IV. 充放電倍率(C-rate): 為電池充放電速率之標準, 其定義為每 C 分之一小時充電充滿或放電放完。
- V. 庫倫效率(coulombic efficiency): 其定義為放電電容量除以充電電容量, 如式 1-12 所示。

$$\frac{\text{Discharge capacity(mAh/g)}}{\text{Charge capacity (mAh/g)}} \times 100\% \quad (\text{式 1-12})$$

### 1.3.3 鋰離子電池之原理

如圖 1-13 所示,  $\Phi_A$  與  $\Phi_C$  分別為陽極與陰極之功函數。 $E_g$  為電解質之熱力學穩定窗口,  $\mu_A$  與  $\mu_C$  分別為其費米能階(fermi energies)。而電池之開路電壓(open-circuit potential;  $V_{oc}$ )與費米能階之關係如式 1-13 所示。<sup>[18]</sup>

$$eV_{oc} = \mu_A - \mu_C \leq E_g \quad (\text{式 1-13})$$

$\mu_A$  大於電解質之最低未占分子軌域(lowest unoccupied molecular orbital; LUMO)或/與  $\mu_C$  小於最高占據分子軌域(highest occupied molecular orbital; HOMO)時, 則須藉由形成固態電解質界面層(solid electrolyte interphase; SEI)層建立動力學之穩定性。<sup>[18]</sup>

開路電壓並不等同於電池之工作電位, 電池之工作電位必小於開路電壓, 其為電池實際運行時電位差, 其與開路電壓之差距可因內阻之消耗或電池之極化(polarization)損失, 而極化損失經常小於 10 mV。<sup>[19]</sup>

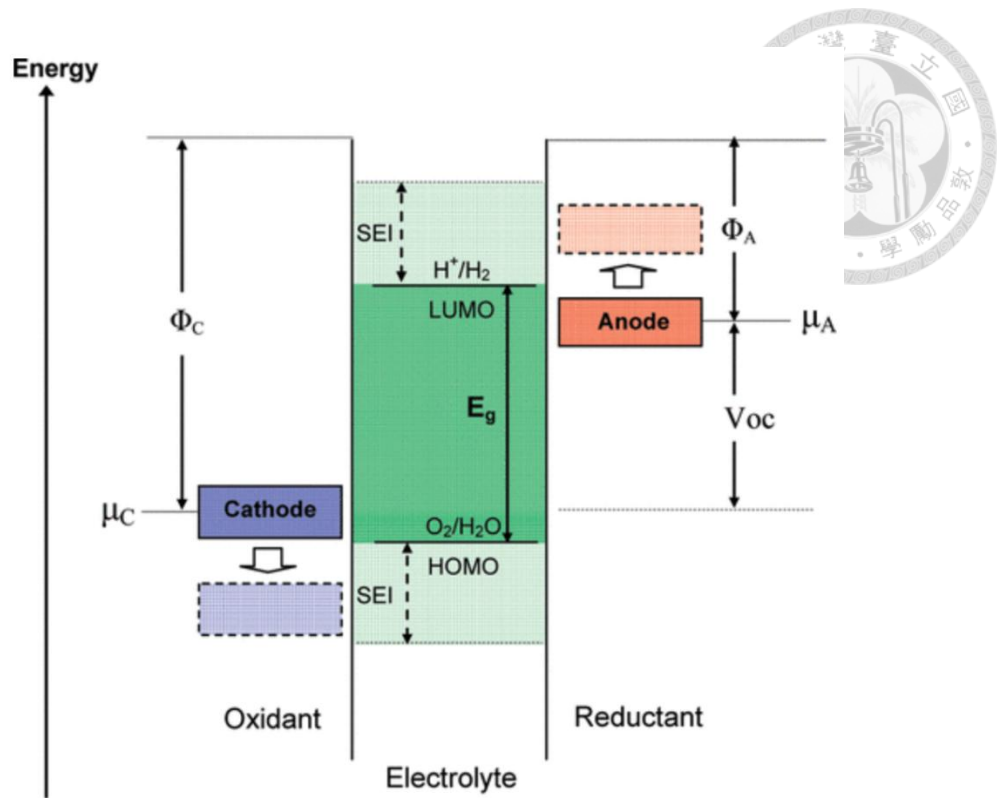


圖 1-13 電池之開路狀態能量示意圖。[18]

欲提高能量密度，則須提高工作電位，如圖 1-14 所示，不同之金屬中心將導致電極化合物具不同之費米能階。故可藉調整結構，改變工作電位。

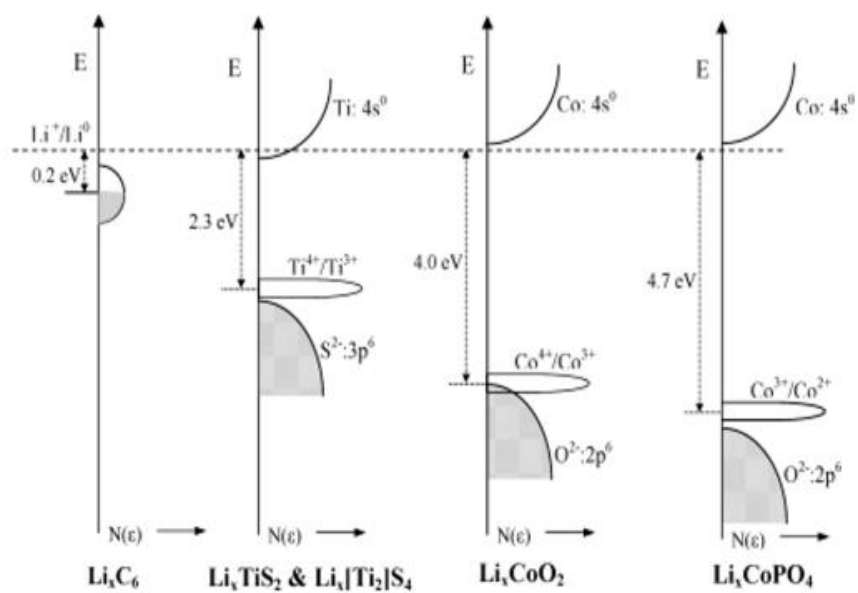


圖 1-14 不同化合物之費米能階示意圖。[18]



## 1.4 鋰離子二次電池之陽極材料

鋰離子二次電池為現代電子產業中重要之儲能技術，而陽極材料直接影響電池之電容量、充放電速率、循環壽命及安全性。常見之陽極材料為碳、矽、金屬及金屬合金。

### 1.4.1 碳陽極材料

於 1970 年代，石墨(graphite; C)之嵌入與脫嵌機制已開始研究<sup>[20]</sup>，諾貝爾獎得主 Yoshino 首先使用碳焦(coke; C)於鋰離子電池<sup>[10]</sup>。如圖 1-15 所示，碳陽極材料於當時被視為具前瞻性之材料，因其鋰離子嵌入與脫嵌機制穩定<sup>[21]</sup>，且電位僅 0.34 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ 。<sup>[22]</sup>

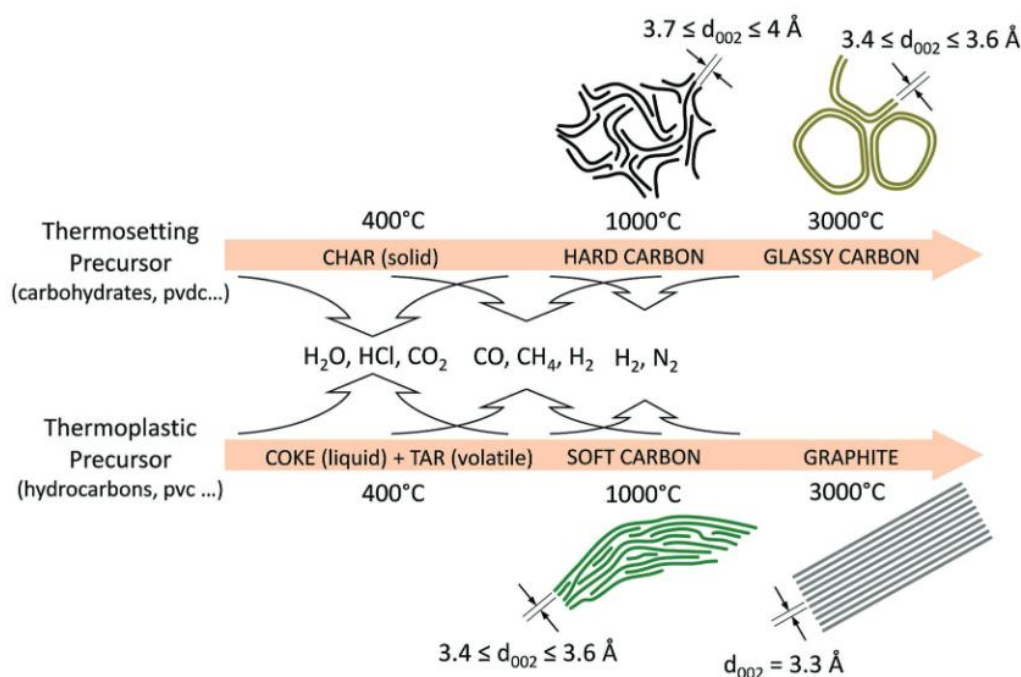


圖 1-15 碳陽極材料之合成方法。<sup>[23]</sup>

如圖 1-16 所示，Lin 等人<sup>[24]</sup>合成之層狀氧化石墨烯(graphene oxide)，其能量密度可達 3390 mAh/g，並於鋰離子嵌入後，其體積之變化量僅 20%。



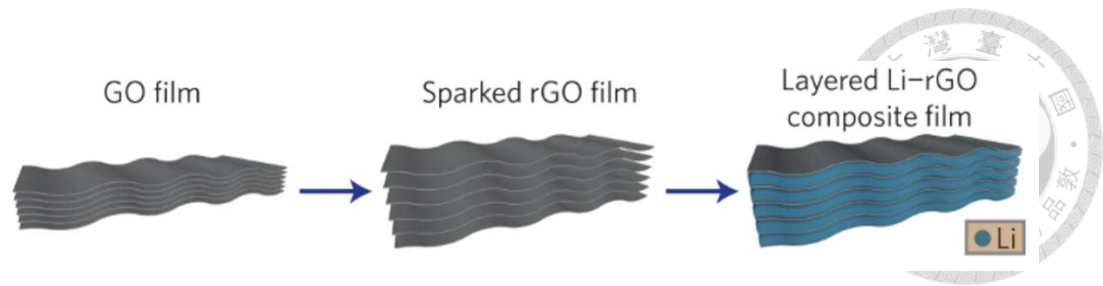


圖 1-16 氧化石墨烯陽極示意圖。[24]

為解決首次循環庫倫效率低之問題，可使用預鋰化(pre-lithiation)之技術<sup>[22]</sup>，將陽極預先鋰化，將提升首次循環碳陽極之鋰於放電時遷移至陰極之量。<sup>[25]</sup> 此外，為提升電容量，可混摻含矽之陽極材料( $\text{SiO}_2$ )以提升電容量。<sup>[26]</sup>

碳陽極材料具些許缺點，如首次循環庫倫效率低、體積變化量大及電容量低 ( $372 \text{ mAh/g}$ )，而層狀結構之碳陽極於鋰離子脫嵌時可導致其結構塌陷，導致循環能力降低。<sup>[27]</sup>

#### 1.4.2 矽陽極材料

矽陽極材料之電容量可大於  $4000 \text{ mAh/g}$ ，其近期發展如圖 1-17 所示，此為常見之陽極材料中最高之理論電容量，並且其電位僅約  $0.3 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$ 。但其首次循環之能力差(約 60%至 80%)且電子導電度不良，此導致其體積膨脹率可達 300%，使近年之研究以提升其循環能力為主。<sup>[28]</sup>



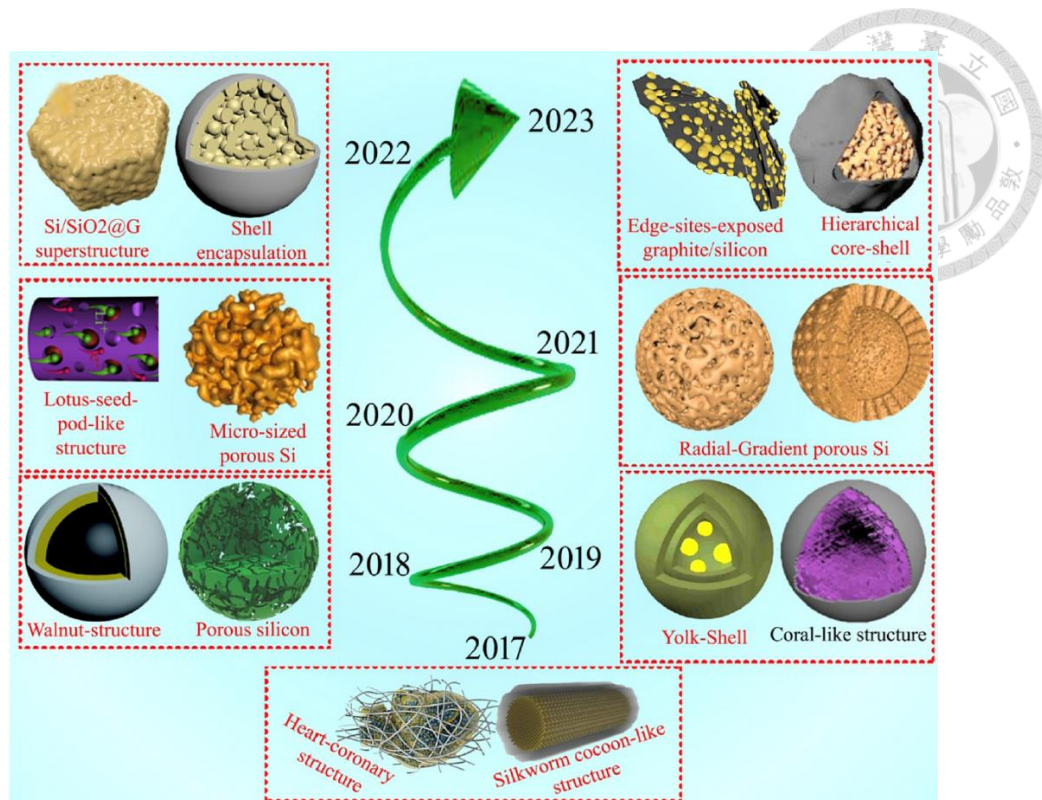


圖 1-17 矽陽極之發展與其表面形貌示意圖。[28]

### 1.4.3 鋰金屬與鋰合金

鋰金屬為鋰離子二次電池理論上最佳之選擇，因其之理論電容量可達 3860 mAh/g，且其具最低之電位(-3.04 V vs. SHE)。[24] 如圖 1-18 與圖 1-19 所示，鋰金屬作為陽極其安全與循環能力具極大之挑戰，鋰枝晶之生成為鋰陽極電池之最大危險因素，並且造成死鋰(dead lithium)，導致循環電容量衰退，並造成過電位(overpotential)。故無枝晶(dendrite-free)為鋰陽極電池之最大目標。[29] 此外，因鋰金屬化性活潑，易與固態電解質發生副反應，故須降低其副反應或須使用界面層隔絕以避免其反應。

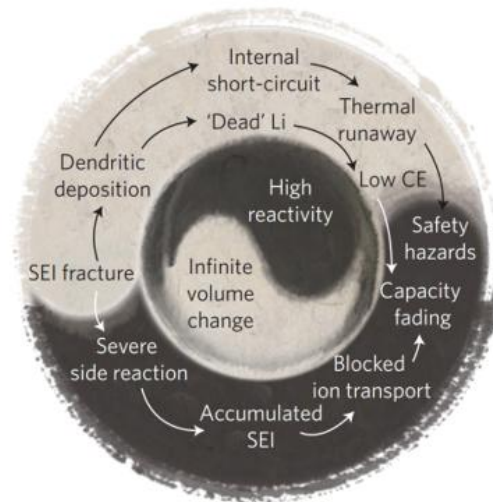


圖 1-18 鋰陽極反應與鋰枝晶之效應。[29]

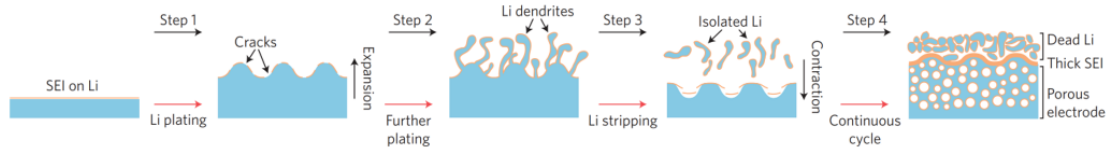


圖 1-19 鋰枝晶形成示意圖。[29]

於 2019 年 Santhosha 等人<sup>[30]</sup>研究鋰銦合金(Li-In)之電化學性質，說明使用兩相之鋰銦合金可降低界面阻抗，闡述鋰銦合金之熱力學觀點。如圖 1-20 所示，若其物質為兩相(two phase)時，鋰之化學活性(chemical activity;  $a$ )為常數，故其化學位能(chemical potential;  $\mu$ )亦為常數，反之若為單相(single phase)時，化學位能將變化，如式 1-15 所示。其中， $a$  為化學活性(式 1-14)， $\gamma$  為活性系數， $C$  為實際濃度， $\mu$  為化學位能， $R$  為氣體常數， $T$  為溫度。同時此研究量測兩相鋰銦合金電位為 0.622 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ，如圖 1-21 所示，並說明若陽極之鋰含量過高將大於鋰銦合金之兩相範圍，導致陽極電位下降，且更易發生副反應，導致界面阻抗增加。<sup>[30]</sup>

$$a_i = \gamma_i \cdot C_i \quad (\text{式 1-14})$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (\text{式 1-15})$$

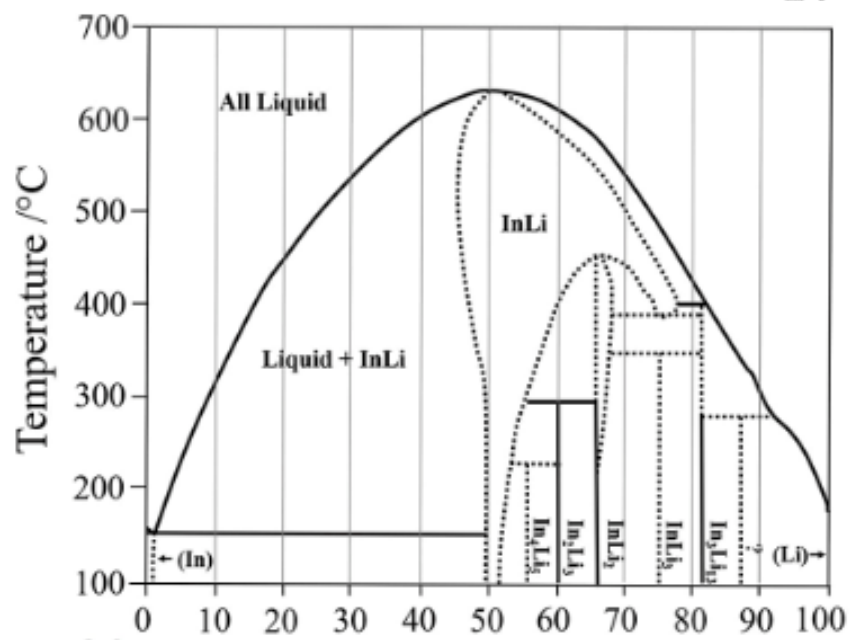


圖 1-20 鋸鋁合金之相圖。[30]

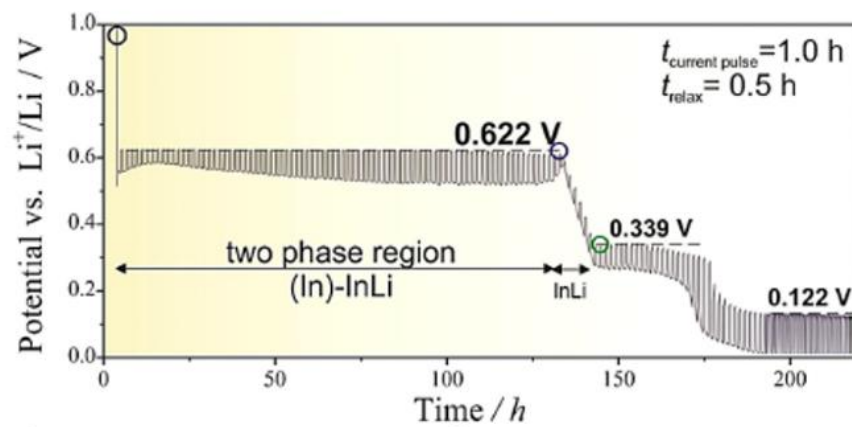


圖 1-21 鋸鋁合金之電位。[30]



## 1.5 鋰離子二次電池之陰極材料

陰極材料之電化學活性中心多為過渡金屬如鐵、鈷、鎳、錳，具兩種以上穩定之氧化態，過渡金屬氧化時鋰離子嵌入結構中；放電時還原鋰離子脫嵌，常見結構如圖 1-22 所示，電位如圖 1-23 所示。

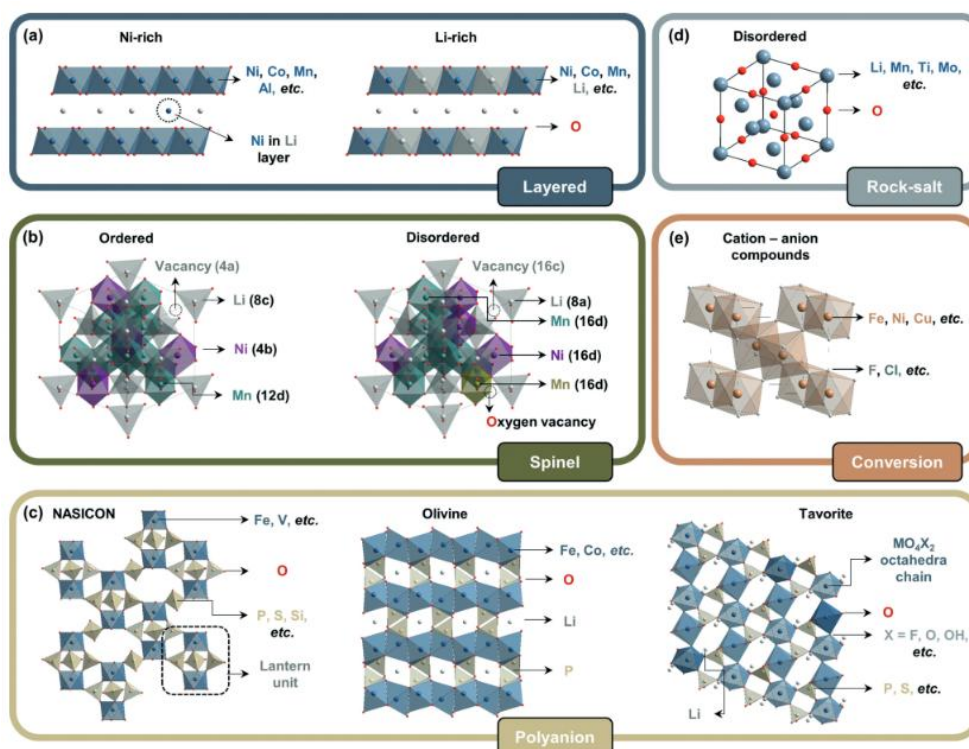


圖 1-22 常見之陰極結構示意圖。[31]

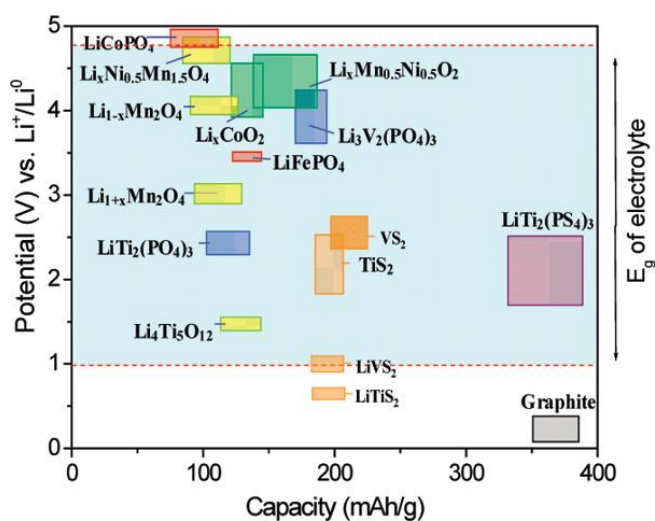


圖 1-23 常見之陰極工作電位與電容量圖。[18]



### 1.5.1 磷酸鐵鋰

磷酸鐵鋰(Lithium iron phosphate;  $\text{LiFePO}_4$ ; LFP)為橄欖石結構，其工作電位為 3.3 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ <sup>[32]</sup>，電容量約為 140 mAh/g。<sup>[31]</sup> 磷酸鐵鋰具扭曲(distorted)之六面體。磷位於四面體位點，形成  $\text{PO}_4$  四面體，鐵與離子位於八面體位點，分別構成  $\text{FeO}_6$  與  $\text{LiO}_6$  八面體。 $\text{LiO}_6$  八面體經由共享邊(edge sharing)形成沿[010]方向之一維鋰離子傳輸通道，如圖 1-24 所示。 $\text{FeO}_6$  八面體鋸齒狀連接  $\text{PO}_4$  四面體並沿[001]方向排列， $\text{Fe-O}$  鍵則因鐵與磷之排斥而延長，導致其較高之工作電位。<sup>[33]</sup>

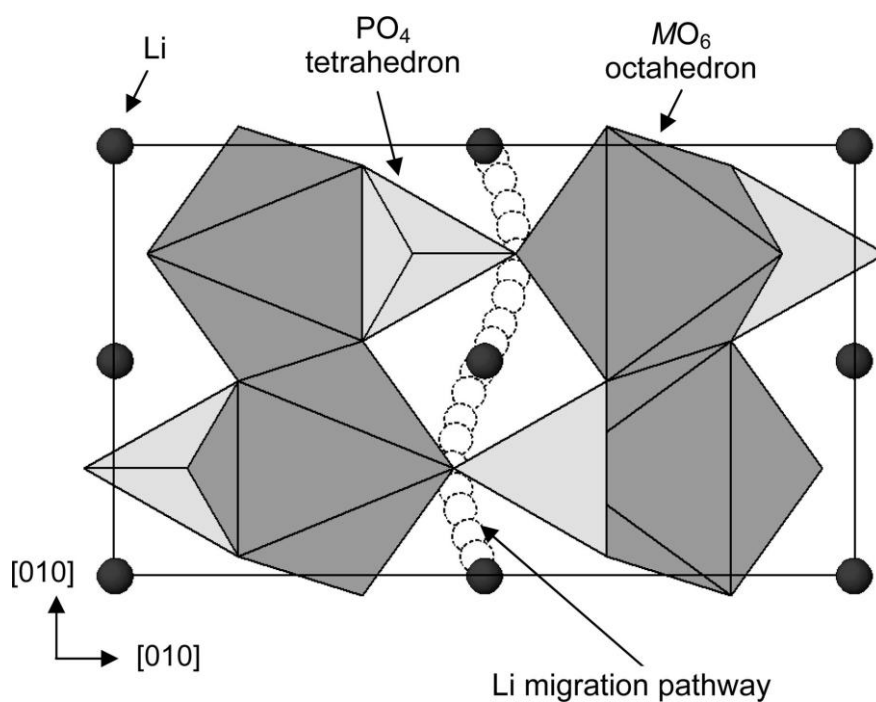


圖 1-24 鋰離子於磷酸鐵鋰中之遷移路徑。<sup>[33]</sup>

### 1.5.2 鈷酸鋰

鈷酸鋰(Lithium cobalt(III) oxide;  $\text{LiCoO}_2$ ; LCO)為層狀結構，最早於 1980 年由 Mizushima 等人<sup>[9]</sup>揭示此氧化物可作為電池之陰極，並說明其高工作電位之原因為  $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$ 之氧化還原電位較高。鈷酸鋰其結構如圖 1-25 之 O3 型所示。氧原子沿  $c$  方向形成具菱面體變形之立方最密堆積(cubic close packed; ccp)晶格，Li 與 Co 沿



[111]方向交互排列，形成由共享邊之八面體層狀結構。其較薄之層如圖 1-25 之 M 層所示，Wyckoff 3a 位點之八面體位點主要為過渡金屬之位點，而較厚之層圖 1-25 之 A 層所示，Wyckoff 3b 位點之八面體位點主要由鋰離子佔據，形成  $[\text{Li}]3b[\text{M}]3a[\text{O}_2]6c$ 。Amatucci 等人<sup>[34]</sup>說明， $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  充電時於  $x = 0.46$  時具一相轉變，將由六方晶系(hexagonal)轉變為單斜晶系(monoclinic)，並於  $x = 0.51$  時，才相變成原本之六方晶系結構，故其實際之電容量僅約其結構之一半。且說明若充電大於 4.2 V 其  $c$  軸長度將遽減，導致晶格塌縮，並逐漸轉為單斜晶系結構。故一般將其截止電位設於 4.2 V 以避免過度充電，於實際應用上其理論電容量為 140 mAh/g。

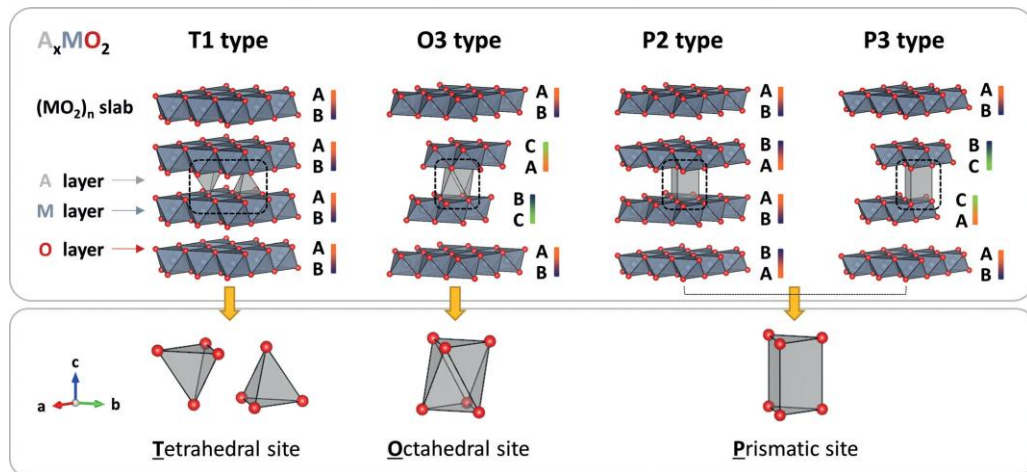


圖 1-25 層狀結構示意圖。<sup>[31]</sup>

如圖 1-26 所示，層狀結構之鋰離子遷移路徑主要分為兩種，孤立空位跳躍 (isolated vacancy hop; IVH) 與雙空位跳躍 (divacancy hop; DVH)，兩者皆為八面體-四面體-八面體之遷移，其中 DVH 之能量障礙較低，因其減少斥力之阻礙。<sup>[35]</sup>

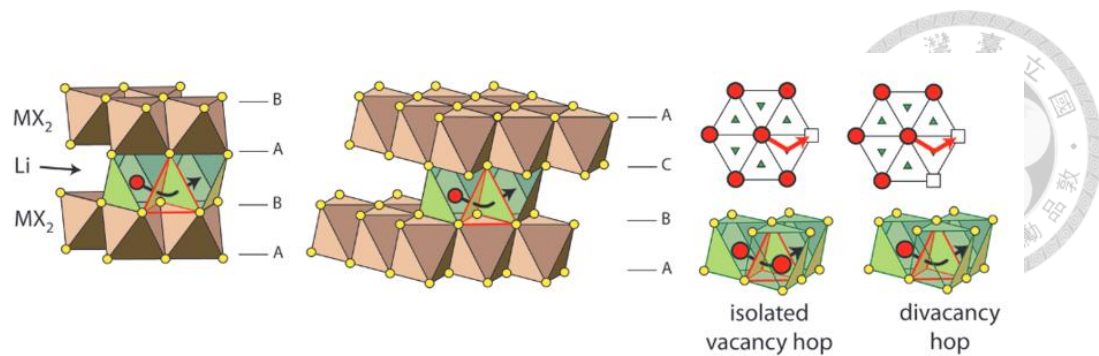


圖 1-26 鋰離子與層狀結構中之遷移路徑。[35]

而過多之鋰佔據於金屬之空位如  $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ ，或使用 Si 摻雜<sup>[36]</sup>，則可使結構轉變為石鹽(rock salt)結構，石鹽結構為立方晶系。

### 1.5.3 鎳鈷錳三元材料

鎳鈷錳三元材料( $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ; NCM series)，其能量密度約為 300 Wh/kg<sup>[37]</sup>，如同常見之  $\text{LiMO}_2$  化合物為六方晶系其因較高之能量密度與較少之鈷含量，備受矚目，使用較少之鈷可降低生產成本，利於商業發展。NCM 可視為  $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiCoO}_2$  及  $\text{LiMnO}_2$  之固態溶液(solid solution)<sup>[38]</sup>，Ni 含量增加可提升電容量( $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$  與  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$  之電化學反應)， $\text{Co}^{3+}$  可提升電子導電性，而  $\text{Mn}^{4+}$  雖不參與反應但可穩定 NCM 結構。<sup>[37]</sup> 而隨鎳含量之增加，其表面將生成更多  $\text{Ni}^{4+}$ ，而更多之鋰離子嵌入與脫嵌將導致體積變化與裂紋(crack)，加劇陰極與電解質之界面反應，導致循環壽命與安全性能下降。故高鎳 NCM 雖具較大之電容量，然其具循環穩定性差、C-rate 較低及熱穩定性較差之問題，尤以當 NCM 中鎳含量大於 0.8 時。<sup>[39]</sup>

其含錳之情況下，材料之鋰較易過量， $3a$  位點將被過量之鋰離子佔據。而含鎳之狀況下，鋰則較易缺乏，鎳將佔據部分  $3b$  位點。其中金屬之位點可由鎳、鈷及錳之組合佔據，亦可由其他金屬離子(如 Al)佔據。 $3a$  與  $3b$  位點間之 Li/M 無序為此類材料之常見現象，且其將影響電化學性能，而不影響結構之對稱性。<sup>[40]</sup>

Streich 等人<sup>[41]</sup>揭示陰極電壓大於 4.3 V (vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ )，其因集中之活性氧將導致  $\text{CO}_2$  與  $\text{O}_2$  大量釋放，其釋放速率與  $\text{Ni}/\text{Co}$  之比值呈現正相關，且相關研究說明陰極表面將重構成岩鹽或尖晶石結構<sup>[42,43]</sup>，將導致阻抗上升，降低循環表現。並且於深度鋰脫嵌之情況下， $\text{Li}^+$ 層之空位增加，促進陽離子混合(cation mixing)導致材料結構不穩定。<sup>[44]</sup> 故實際應用時充電截止電壓應避免大於 4.3 V。

### 1.5.4 鎳錳酸鋰

鎳錳酸鋰具多種結構，其中以尖晶石鎳錳酸鋰( $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ; LNMO)之研究較為透徹。如圖 1-23 所示，尖晶石鎳錳酸鋰具極高之工作電位(4.7 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ )，理論電容量為 147 mAh/g。因其極高之工作電位，其能量密度可達 650 Wh/kg。<sup>[45]</sup>

尖晶石鎳錳酸鋰具兩種晶型，有序排列(ordered)之尖晶石鎳錳酸鋰(o-LNMO)其結構如圖 1-27(a)所示，結構中之 Ni、Mn 及 Li 分別佔據 4b、12d 及 4c 位點，O 佔據 8c 與 24e 位點；無序排列(disordered)之尖晶石鎳錳酸鋰(d-LNMO)其結構如圖 1-27(b)所示，結構中之 Ni 與 Mn 佔據 16d 之位點，Li 佔據 8a 位點，O 佔據 32e 位點，為其無序排列之原因。<sup>[46,47]</sup>

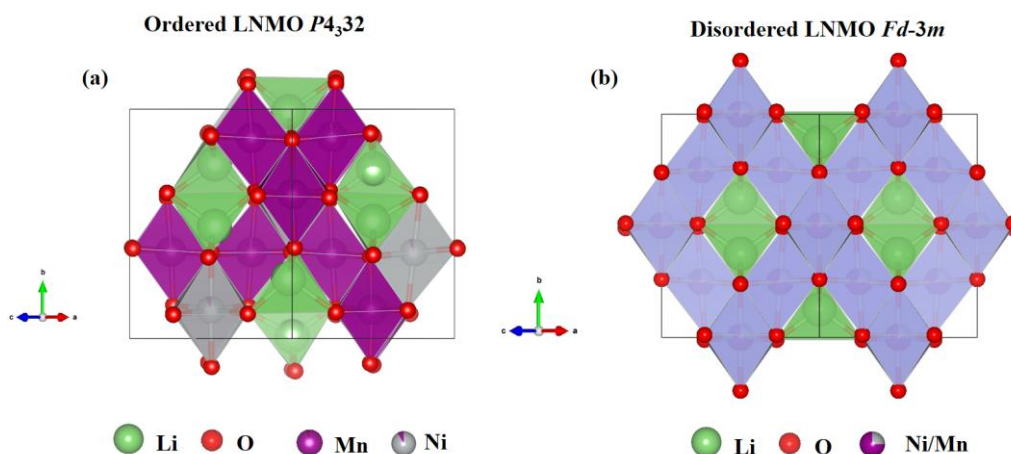


圖 1-27 (a) o-LNMO 之結構示意圖與(b) d-LNMO 之結構示意圖。<sup>[48]</sup>



尖晶石鎳錳酸鋰因其熵之效應，於相對較低溫度(700°C)下配製之結構為有序結構 o-LNMO。而因其熵之效應，於較高燒結溫度下燒結而成(約>730°C)，並快速淬火過程以保持高度無序狀態，無序結構為動力學下較優選之結構。<sup>[45]</sup> 且因 Ni-O 鍵長與 Mn-O 鍵長使 LNMO 相較於其他鋰雙金屬氧化物(如  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}\text{O}_4$ )之有序性較不顯著。而較高溫之燒結條件將生成較多氧缺陷<sup>[45]</sup>，導致  $\text{Mn}^{3+}$  之生成。而  $\text{Mn}^{3+}$  之生成將於充電時生成  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$  之充電平台，如圖 1-28 所示。尖晶石鎳錳酸鋰之鋰離子移動機制如圖 1-29 所示，鋰離子將於 d-LNMO 之 8a 位點與 16c 空位移動，其移動為八面體-四面體-八面體之移動。<sup>[49]</sup>

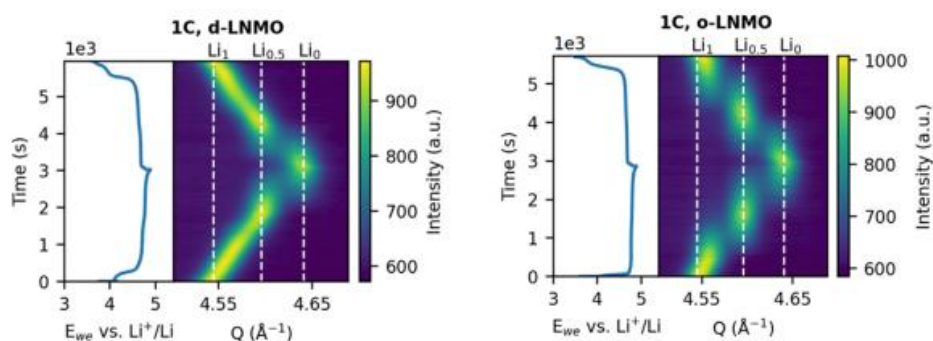


圖 1-28 d-LNMO 與 o-LNMO 之臨場 XRD 充電放電圖。<sup>[50]</sup>

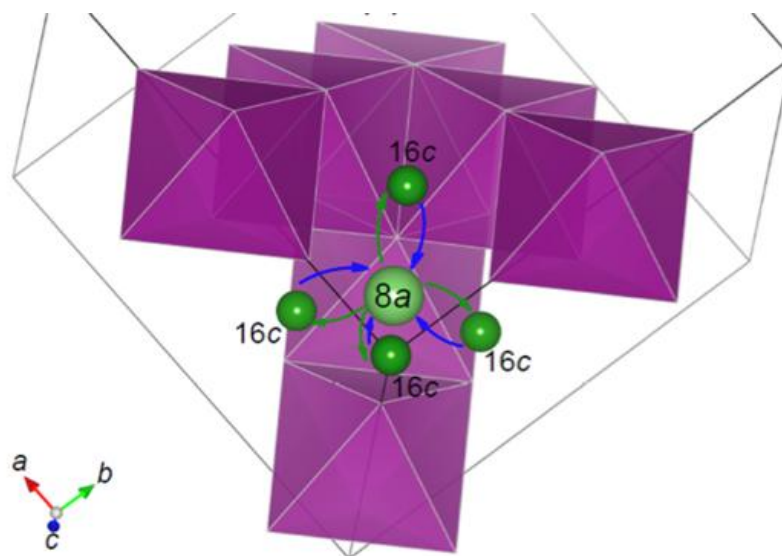


圖 1-29 鋰離子於 d-LNMO 之遷移示意圖。<sup>[49]</sup>

此外，多數尖晶石型氧化物具雙相(two phase)行為。根據 ab initio 計算結果，雙相區之存與否並非由特定之成分決定，而為尖晶石結構之固有特性，導致階梯式之充電曲線。而此現象甚為不利，於較寬之鋰含量範圍內，兩相共存將導致粒子於相邊界之間穿梭，此過程將產生顆粒間之應力，並損害顆粒之結構。而層狀氧化物於鋰嵌入過程中可保持相同之結構，而避免相邊界於材料顆粒內之移動。故多數尖晶石型材料之循環壽命方面較差。<sup>[51]</sup> 而可由圖 1-30 說明，d-LNMO 具兩相之範圍較 o-LNMO 小，說明 d-LNMO 之電化學性質較 o-LNMO 優。<sup>[42]</sup>

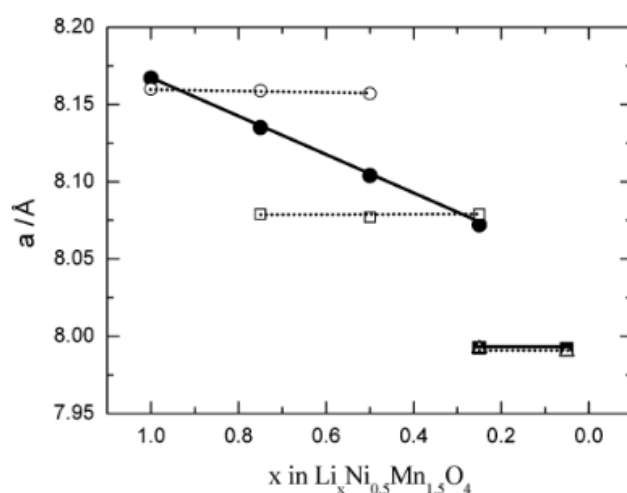


圖 1-30  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  於充電時之晶格參數變化，空心圓為 d-LNMO，實心圓為 o-LNMO。<sup>[42]</sup>

$\text{Mn}^{3+}$  將發生自身氧化還原形成  $\text{Mn}^{4+}$  與  $\text{Mn}^{2+}$ ，而產物之  $\text{Mn}^{2+}$  將溶解於電解液體中，導致電容量衰退。<sup>[52]</sup> 此外，其於 3 V 之工作電壓下鋰之嵌入或於 4.7 V 時鋰之脫嵌將誘發 Jahn-Teller 效應，導致顆粒表面之晶格扭曲相變，此相變所造成之結構損傷將削弱電極之電子導電性與鋰離子擴散能力，進而影響循環效率。<sup>[53]</sup> 摻雜其他陽離子之尖晶石結構，若保持平均錳氧化數高於 3.5，則可延遲 Jahn-Teller 效應發生並改善循環壽命，此可穩定晶體並抑制分解反應。<sup>[53]</sup>



## 1.6 液態電解質

液態電解質為鋰離子電池中重要之成分，其離子導電度較固態電解質高，可達  $10^{-2}$  S/cm，電化學窗口寬，且其與極片之接觸良好，並無固態—固態界面接觸之問題。液態電解質主要之成分為鋰鹽與有機溶劑，其必須為良好之電子絕緣體，以避免電子經內電路傳導。鋰鹽提供液態電解質中之鋰離子。<sup>[54]</sup> 常見之鋰鹽如六氟磷酸鋰 (lithium hexafluorophosphate;  $\text{LiPF}_6$ )、雙三氟甲基磺亞醯胺鋰 (lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide;  $\text{LiTFSI}$ )、二氟草酸硼酸鋰 (lithium difluoro(oxalato)borate;  $\text{LiDFOB}$ ) 等。<sup>[55]</sup> 有機溶劑須具高鋰鹽溶解度，常見之有機溶劑如碳酸乙烯酯 (ethylene glycol carbonate; EC)、碳酸二甲酯 (dimethyl carbonate; DMC)、二甲醚 (dimethyl ether; DME) 等，此外其溶劑須為非質子溶劑 (aprotic solvent)，以避免其之質子與鋰金屬發生反應。液態電解質之遷移機制如圖 1-31 所示，鋰離子可藉由溶劑之包覆移動，亦可藉由溶劑所構成之通道移動等。

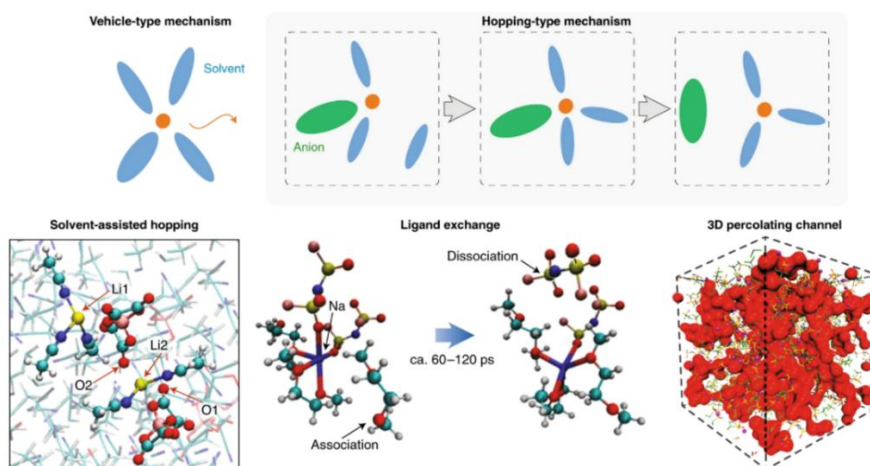


圖 1-31 鋰離子於液態電解質中之遷移機制。<sup>[56]</sup>

液態電解質問題為其有機溶劑易燃，若電池過熱或鋰支晶穿刺短路，恐造成危險。<sup>[56]</sup> 若使用含氟之鋰鹽，其可與  $\text{H}_2\text{O}$  反應生成氟化氫 (HF)，HF 具強腐蝕力，可溶解陰極之過渡金屬，導致電容量衰退。<sup>[57]</sup>



## 1.7 固態電解質

固態電解質為可傳輸離子之固態材料，較液態電解質具較低之離子導電度，然其具優異之穩定性，可避免發生爆炸之疑慮，具較高安全性，廣泛應用於能源相關領域。常見之固態電解質如下所示：氧化物固態電解質、硫化物固態電解質、氮化物固態電解質及鹵化物固態電解質。

### 1.7.1 氧化物固態電解質

氧化物固態電解質以氧離子為結構中主要之陰離子，具高化學穩定性與良好機械性能，其長期穩定性優良，然其合成溫度較高且室溫離子導電度受限，常應用於鋰離子電池。常見之氧化物電解質為如石榴石型(garnet)固態電解質、鋰超離子導體型固態電解質(Li superionic conductor; LiSICON)及鈣鈦礦型(perovskite)。

於 2007 年由 Murugan 等人<sup>[58]</sup>合成之鋰鋇鋯氧化物( $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ; LLZO)固態電解質，其離子導電度達 0.3 mS/cm，如圖 1-32 所示。<sup>[58]</sup> 並於 2012 年由 Buschmann 等人<sup>[59]</sup>合成之鋰鋇鋯鉭氧化物( $\text{Li}_{6.625}\text{La}_3\text{Zr}_{1.625}\text{Ta}_{0.375}\text{O}_{12}$ ; LLZTO)固態電解質，其離子導電度達 0.5 mS/cm。<sup>[59]</sup>

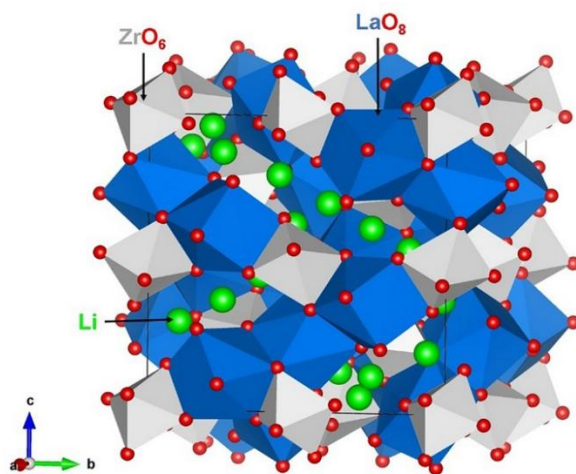


圖 1-32 鋰鋇鋯氧化物晶體結構。<sup>[60]</sup>

於 2017 年由 Han 等人<sup>[61]</sup>將 Kihira 等人<sup>[62]</sup>合成之鋰鐳鈣鋯鈮氧化物 ( $\text{Li}_7\text{La}_{2.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ ; LLCZNO)固態電解質，進行原子層沉積(atomic layer deposition; ALD)，以降低其界面阻抗，如圖 1-33 所示。其界面阻抗可由  $1710\ \Omega\ \text{cm}^2$  降至  $1\ \Omega\ \text{cm}^2$ 。

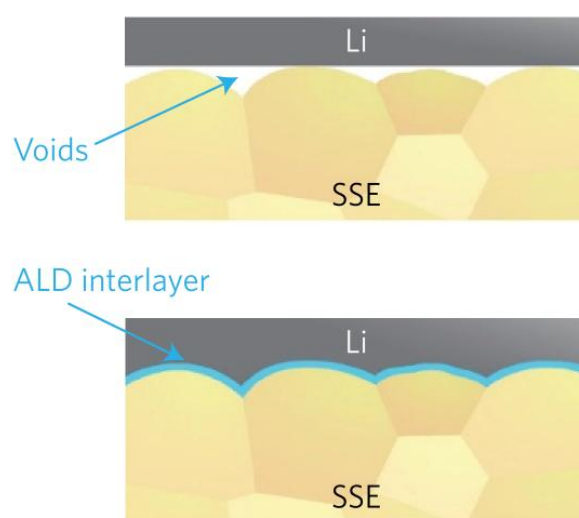


圖 1-33 原子層沉積於電解質表面示意圖。<sup>[61]</sup>

而鈣鈦礦型固態電解質於近期發展迅速，如 Wang 等人<sup>[63]</sup>於 2024 所發表之鋰鐳鈦氧化物( $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ )固態電解質。此團隊使用助融法(flux synthesis)所合成之奈米棒(nano rod)固態電解質其離子導電度已可達  $1\ \text{mS/cm}$ ，如圖 1-34 所示。<sup>[63]</sup>

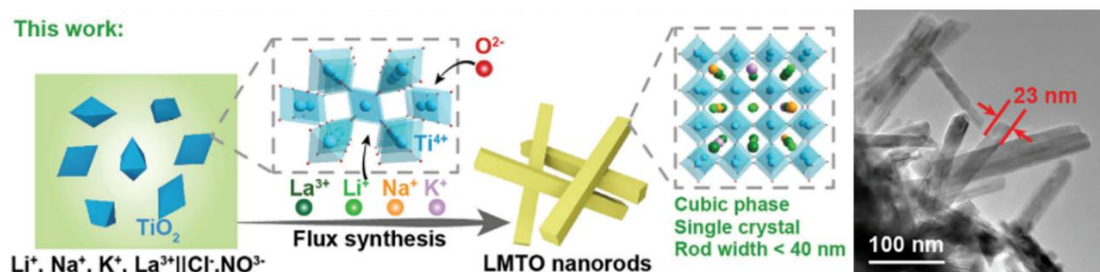


圖 1-34 鋰鐳鈦氧奈米棒合成法與產物。<sup>[63]</sup>

氧化物固態電解質雖較其他類型之電解質穩定，然其合成須較高之溫度，並且



其室溫離子導電度受限，使其於全固態電池中之發展受限。



### 1.7.2 硫化物固態電解質

硫化物固態電解質以硫離子為結構中主要之陰離子，為固態電池中之重要材料，其配製溫度較氧化物低，具高鋰離子導電性、低界面阻抗及良好之塑型能力。因其優良之界面適配性而受重視，常使用於界面層。而其空氣穩定性差，易生成  $\text{H}_2\text{S}$  氣體，且製造成本較高，不利大規模應用。常見之硫化物固態電解質如玻璃陶瓷 (glass ceramic) 固態電解質與硫銀鍍礦型 (argyrodite) 固態電解質。<sup>[64]</sup>

$\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  為常見之玻璃陶瓷固態電解質系統，於 2005 年 Mizuno 等人<sup>[65]</sup>使用當量數 70 : 30 之  $\text{Li}_2\text{S}$  與  $\text{P}_2\text{S}_5$  為前驅物，使用球磨法於 370 rpm、20 h 之條件，並加熱至  $240^\circ\text{C}$  持續 2 h 即可得  $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ 。此玻璃陶瓷之離子導電度可達 3.2 mS/cm。並於 2013 年由同一團隊發現將上述之起始物先加熱至  $700^\circ\text{C}$  持續 2 h，待其冷卻後磨碎並冷壓 94 MPa 後加熱至  $280^\circ\text{C}$  持續 2 h，可使其離子導電度提升至 17 mS/cm，其形貌如圖 1-35 所示。<sup>[66]</sup>

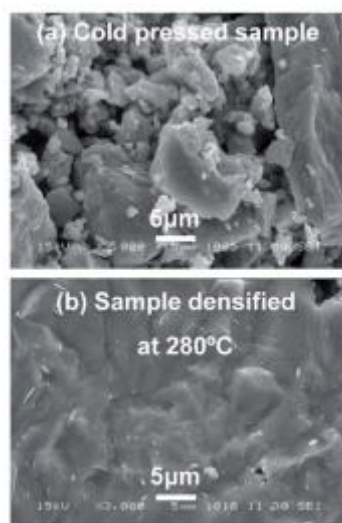


圖 1-35  $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$  於加熱前後之表面形貌對比圖。<sup>[66]</sup>

而常見之硫銀鍍礦型固態電解質為鋰鍍磷硫 ( $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ; LGPS) 與鋰磷硫氣

(Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl; LPSCl)。由 Kamaya 等人<sup>[67]</sup>於 2011 年所發表之鋰鎢磷硫，其使用 Li<sub>2</sub>S、P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 及 GeS<sub>2</sub> 作為前驅物，加熱 550°C 持續 8 h 即可得產物，其離子導電度為 12 mS/cm，且其活化能僅 0.25 eV。<sup>[67]</sup> 可與液態電解質匹敵，但其前驅物 GeS<sub>2</sub> 價格昂貴，不利於商業生產，鋰鎢磷硫結構如圖 1-36 所示。

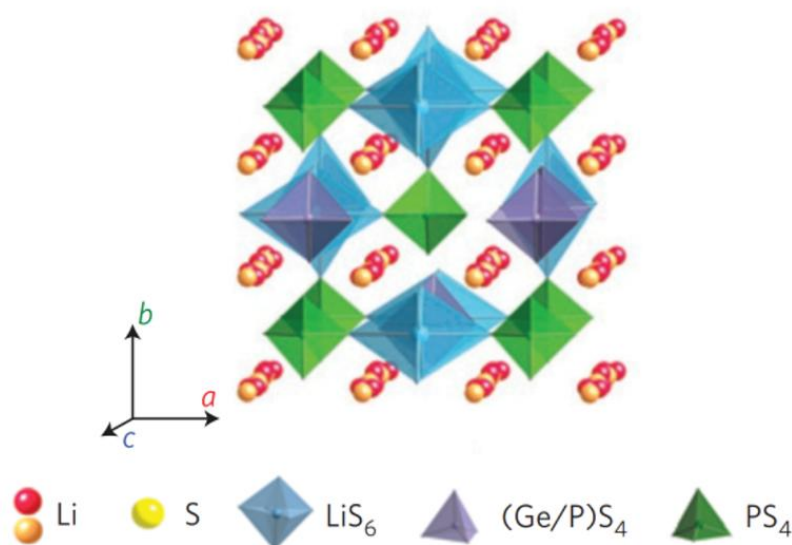
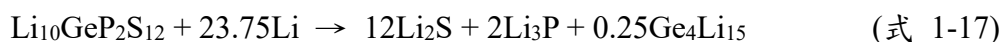
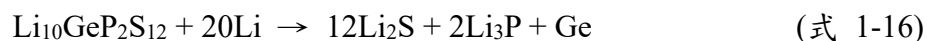


圖 1-36 鋰鎢磷硫之結構示意圖。<sup>[67]</sup>

於 2016 年，Janek 教授團隊<sup>[68]</sup>藉由 XPS 探討鋰鎢磷硫之分解反應，認為其分解反應方程式應為式 1-16 或式 1-17。



於 2008 年 Deiseroth 等人<sup>[69]</sup>發現鋰磷硫氣具異常高之鋰離子導電度，並初步測量其室溫之離子導電度具達  $10^{-2}$  至  $10^{-3}$  S/cm 之潛力。於 2018 年，經 Wang 等人<sup>[70]</sup>將其燒結時間優化使鋰磷硫氣之離子導電度可達 3.38 mS/cm，同年經 Yu 等人<sup>[71]</sup>變更合成方法為固態合成法，使鋰磷硫氣之離子導電度可達 4.96 mS/cm，其結構如圖 1-37 所示。<sup>[71]</sup>

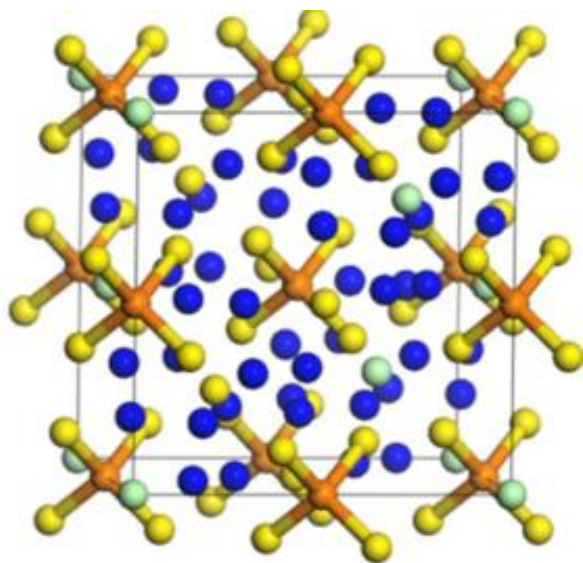


圖 1-37 鋰磷硫氯之結構示意圖。[71]

於 2019 年 Meng 教授團隊<sup>[72]</sup>藉 X 光光電子能譜、核磁共振光譜及奈奎斯特圖得知鋰磷硫氯之分解機構，如圖 1-38 所示，紅色產物為充電末期之產物，藍色產物為放電末期之產物，綠色產物為第一次充電時即產生之分解反應。其分解之氧化還原方程式如式 1-18 與式 1-19 所示：

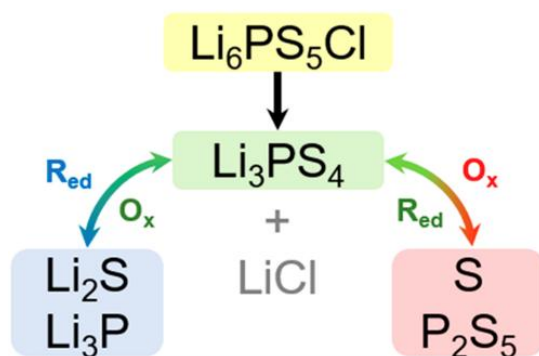
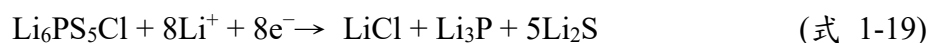
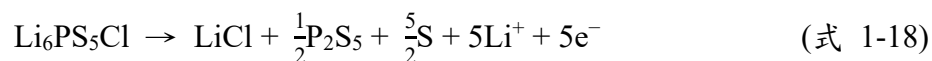


圖 1-38 鋰磷硫氯分解示意圖。[72]

硫化物固態電解質雖其離子導電度較高，但仍具許多缺點，其一為化學穩定性



差，極易與大氣中之  $\text{H}_2\text{O}$  與  $\text{O}_2$  反應，生成具毒性之硫化氫( $\text{H}_2\text{S}$ )。其二為介面穩定性差，硫化物固態電解質易與正負極材料產生副反應，使電池之界面阻抗增加，降低電池之循環能力。其三為合成須較高之溫度，大量之能量消耗將降低其大量生產之可能性。

### 1.7.3 氮化物固態電解質

常見之氮化物固態電解質為  $\text{Li}_3\text{N}$ 。於 2010 年，Li 等人<sup>[73]</sup>研究鋰離子於  $\text{Li}_3\text{N}$  之遷移途徑，將商用  $\text{Li}_3\text{N}$  直接燒結  $700^\circ\text{C}$  持續 2 h，得  $\alpha\text{-Li}_3\text{N}$ ，如圖 1-39(a)所示，並將商用  $\text{Li}_3\text{N}$  進行球磨持續 2 h，得  $\beta\text{-Li}_3\text{N}$ ，如圖 1-39(b)所示。<sup>[73]</sup> 此研究中解釋  $\alpha\text{-Li}_3\text{N}$  與  $\beta\text{-Li}_3\text{N}$  之離子導電度分別為  $0.5767\text{ mS/cm}$  與  $0.2085\text{ mS/cm}$  之原因。<sup>[73]</sup>

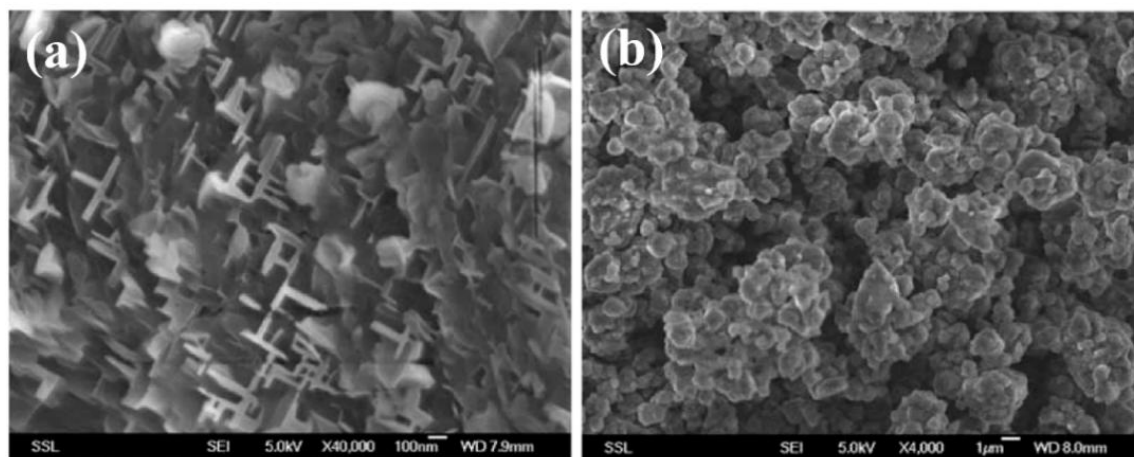


圖 1-39 (a)  $\alpha\text{-Li}_3\text{N}$  之形貌與(b)  $\beta\text{-Li}_3\text{N}$  之形貌。<sup>[73]</sup>

於 2024 年，Li 等人<sup>[74]</sup>發表之富空位之  $\beta\text{-Li}_3\text{N}$  氮化物固態電解質之離子導電度達  $2.14\text{ mS/cm}$ ，且其使用模擬計算其結構，如圖 1-40 所示。<sup>[74]</sup>

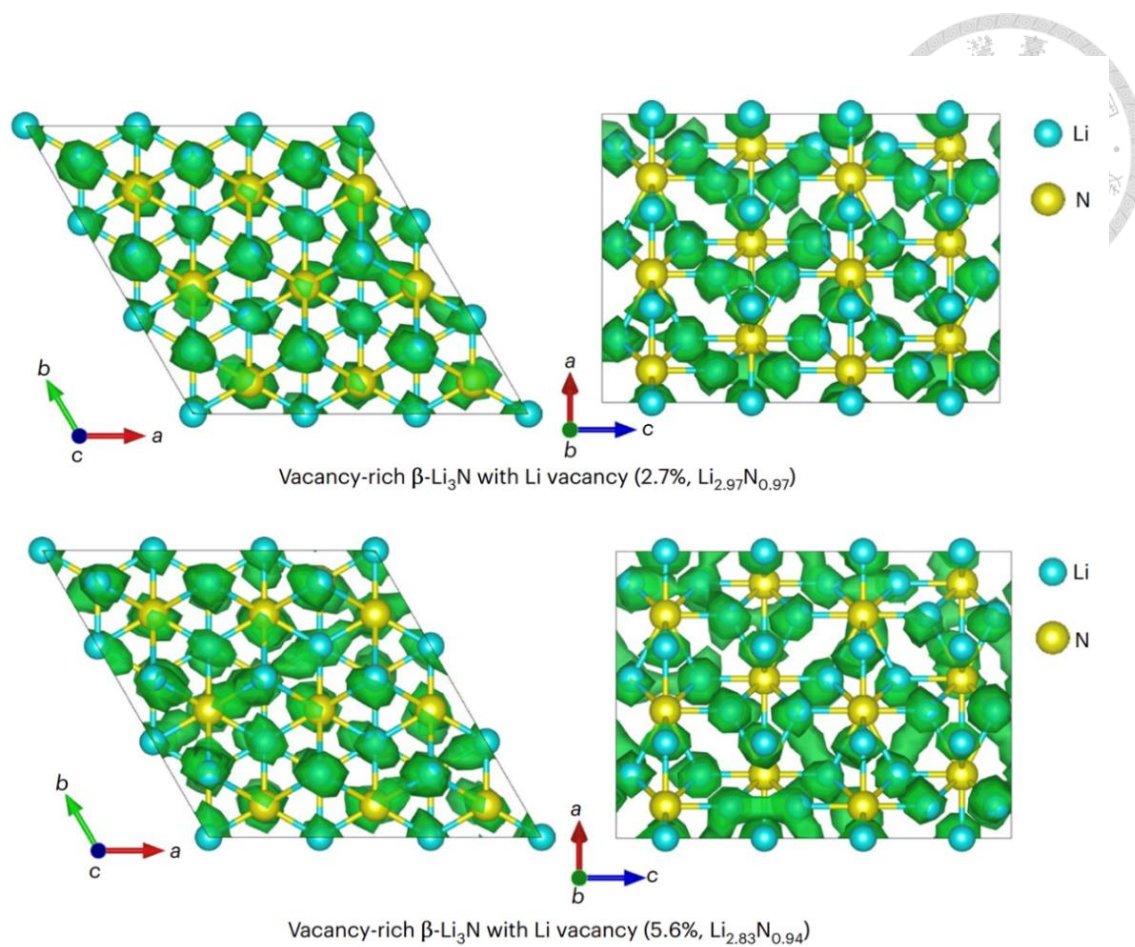


圖 1-40 富空位之  $\beta$ -Li<sub>3</sub>N 氮化物固態電解質之結構示意圖。<sup>[74]</sup>

氮化物電解質其最大之缺點為其易與大氣反應生成 NH<sub>3</sub>，此外其電化學穩定窗口較硫化物窄，使其更難應用於商用之高工作電位之電池。

#### 1.7.4 鹵化物固態電解質

鹵化物固態電解質具多項優點，使其成為全固態電池之重要研究材料。首先，鹵化物固態電解質具高鋰離子導電度，部分鹵化物於室溫下之離子導電度可達 10<sup>-3</sup> S/cm。<sup>[75-77]</sup> 其次，鹵化物固態電解質具良好之化學穩定性，其電化學穩定窗口較大，與多數高電壓正極材料兼容。<sup>[78]</sup> 此外，鹵化物固態電解質於配製過程中相對簡易，合成條件簡單。此等特性使鹵化物固態電解質於提升全固態電池性能與安全性上為首選。而鹵化物之固態電解質，發展至今具多種結構，如圖 1-41 所示。

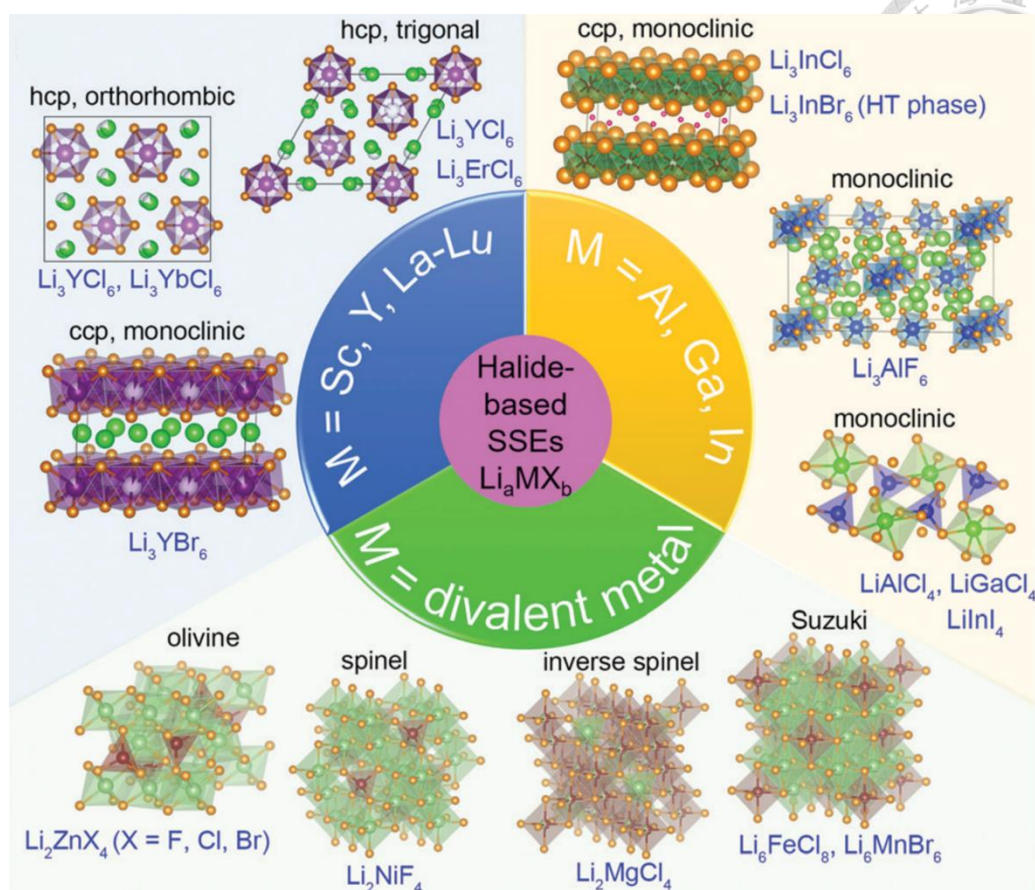


圖 1-41 鹵化物固態電解質二價金屬與三價金屬結構示意圖。[78]

鹵化物固態電解質之演進如圖 1-42 所示，由鹵化物  $\text{LiAlCl}_4$  先映入眼簾，其於 1923 年由 Kendall 等人<sup>[79]</sup>揭示，於不久後 1930 年 Ginnings 等人<sup>[80]</sup> 探討鹵化物之鋰離子移動，為最早探討離子導電度之文獻。約 40 年後，於 1971 年時所合成之摻雜(doping)鹵化物電解質( $\text{Ca-LiI}$ )之離子導電度僅  $10^{-7} \text{ S/cm}$  至  $10^{-5} \text{ S/cm}$ ，與現今之鹵化物固態電解質相差甚遠。<sup>[81]</sup> 據文獻報導，最早測量離子導電度之氯化物固態電解質為  $\text{LiAlCl}_4$ ，於 1977 年測得其離子導電度於室溫約為  $10^{-6} \text{ S/cm}$ 。四年後，鹵化物固態電解質研究學者前仆後繼揭示反尖晶石(inverse spinel)結構之鹵化物電解質，如  $\text{Li}_2\text{MCl}_4$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{and Cd}$ )、 $\text{Li}_2\text{MnBr}_4$  及  $\text{Li}_2\text{CdBr}_4$ ，其離子導電度於  $200^\circ\text{C}$  測量約為  $1 \text{ mS/cm}$ 。<sup>[82]</sup> 於 1989 年 Lutz 等人<sup>[83]</sup>揭示全新結構之固態電解質，橄欖石(olivine)結構之碘化物固態電解質。

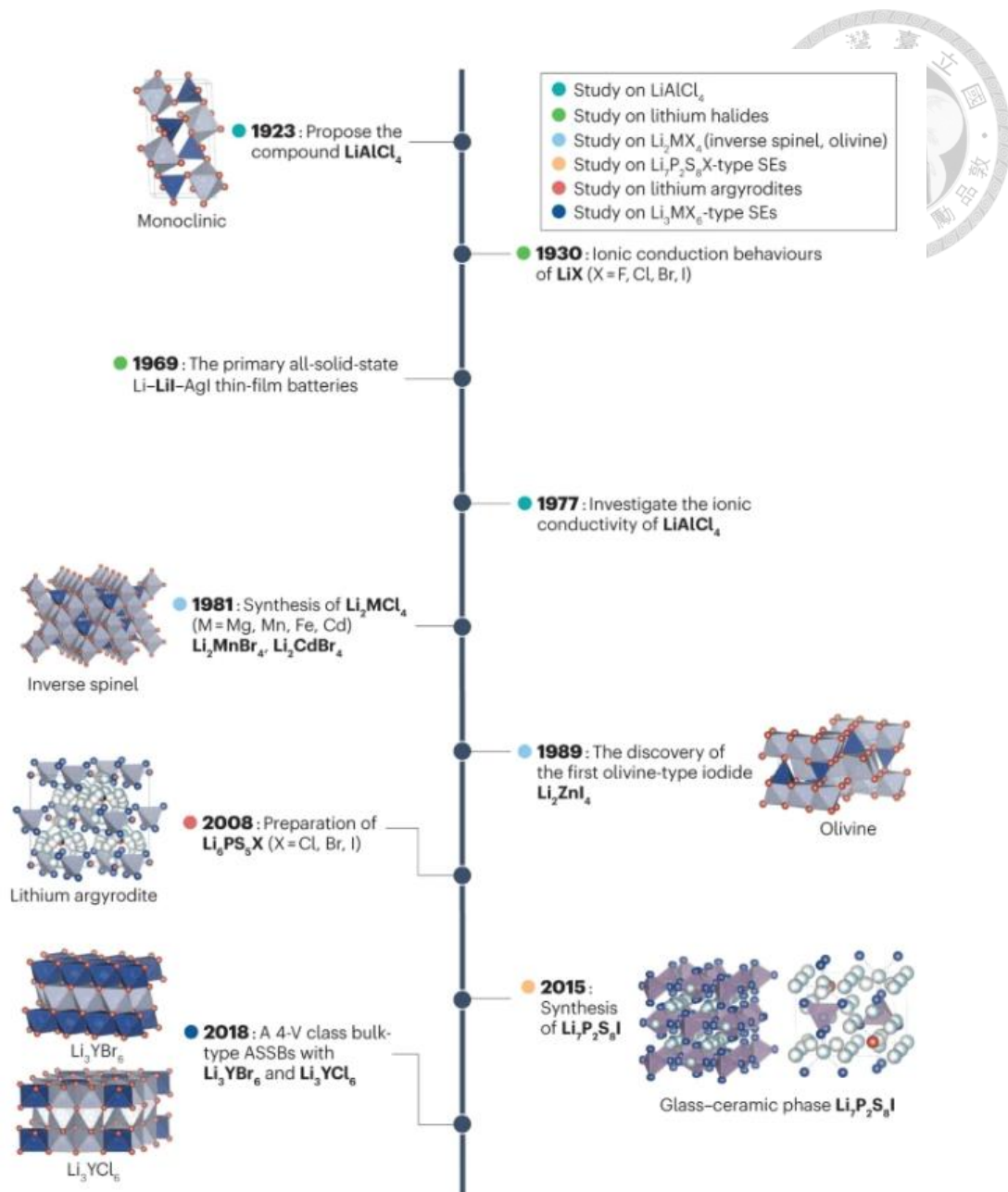


圖 1-42 鹵化物固態電解質之演進圖。<sup>[84]</sup>

2018 年，Asano 等人<sup>[85]</sup>合成三方晶系(trigonal)之鋰鈮氯( $\text{Li}_3\text{YCl}_6$ ; LYC)鹵化物固態電解質如圖 1-43 所示，其  $a$  為  $11.2 \text{ \AA}$ ， $b$  為  $11.2 \text{ \AA}$ ， $c$  為  $6.03 \text{ \AA}$ ， $\alpha$  為  $90.0^\circ$ ， $\beta$  為  $90.0^\circ$ ， $\gamma$  為  $120.0^\circ$ <sup>[86]</sup>，離子導電度為  $0.51 \text{ mS/cm}$ ，由此開始鹵化物固態電解質如雨後春筍般出現。<sup>[85]</sup> 於 2021 年 Ito 等人<sup>[87]</sup>發表藉由不同之燒結溫度可得  $\alpha$ - $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  與  $\beta$ - $\text{Li}_3\text{YCl}_6$ ，其中  $\beta$ - $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  為低溫相，其比例如圖 1-44 所示，而  $\beta$ - $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  之離子導電度於室溫約為  $\alpha$ - $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  之 8.5 倍。<sup>[87]</sup>



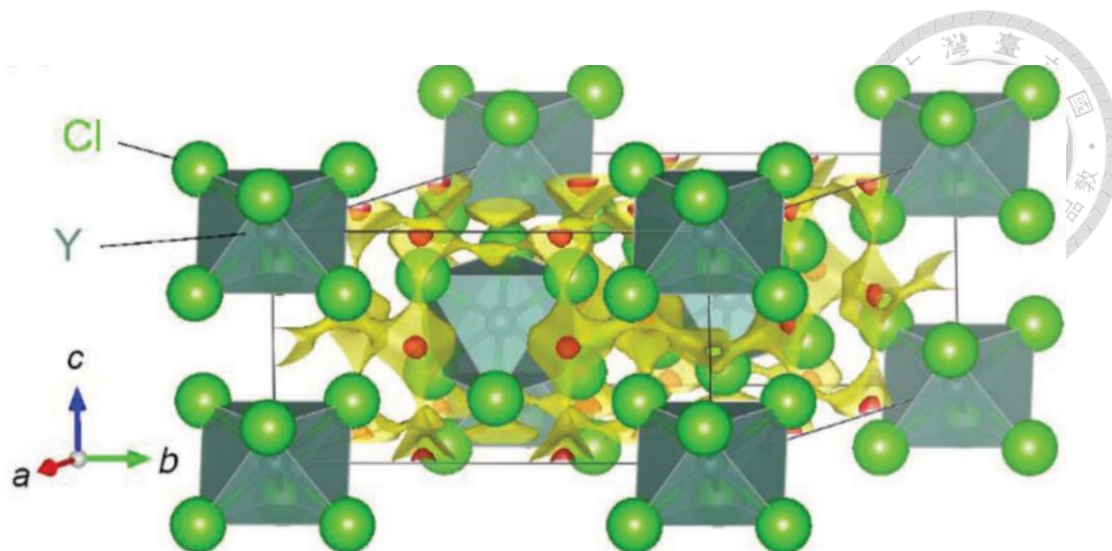


圖 1-43  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  之結構示意圖。[85]

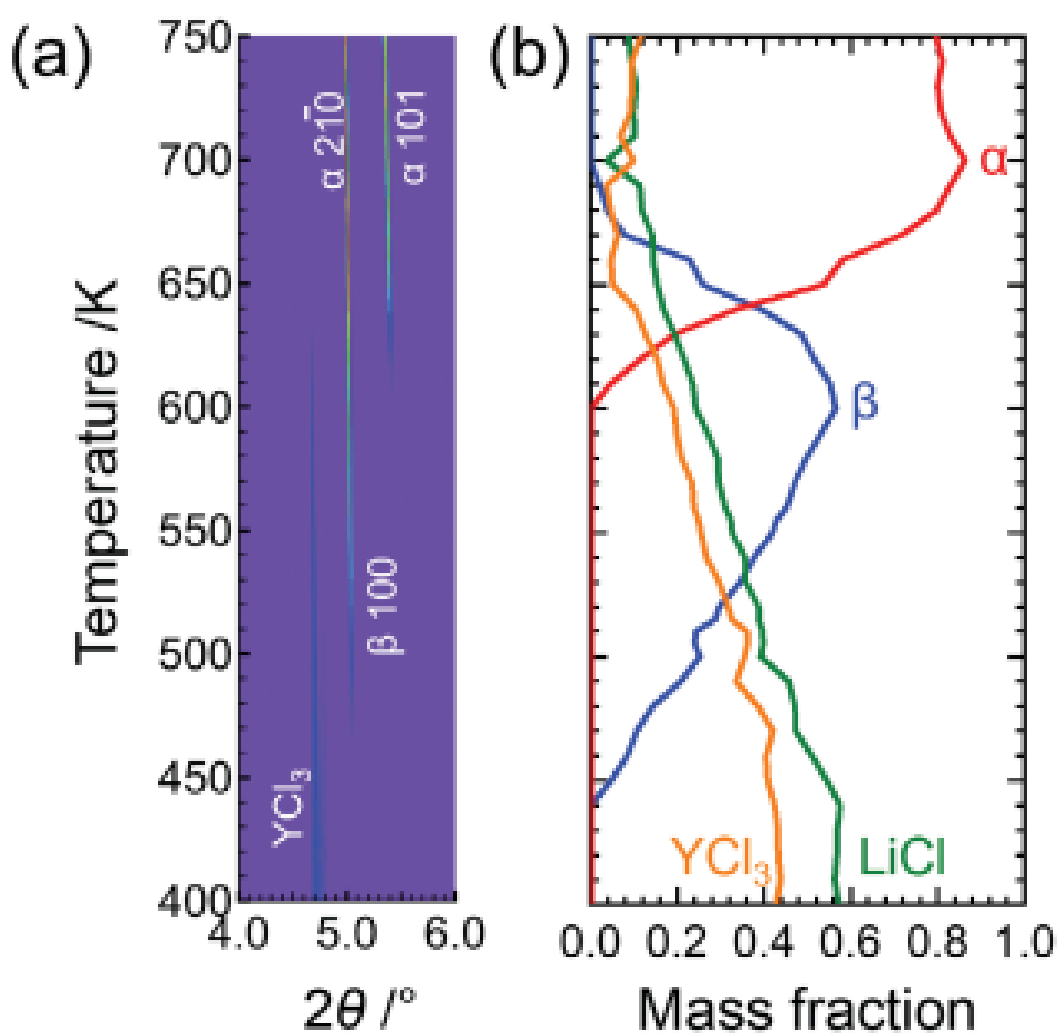


圖 1-44 (a)臨場 X 光繞射圖譜與(b)不同溫度下  $\alpha$ - $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  與  $\beta$ - $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  之比例。[87]

於 2021 年，Park 等人<sup>[88]</sup>發現  $\text{Li}_3\text{YbCl}_6$  之前驅物於不同燒結溫度下進行燒結，可得不同晶系之  $\text{Li}_3\text{YbCl}_6$ ，如圖 1-45 所示。於較低溫度時(400°C)可得三方晶系(trigonal)之  $\text{Li}_3\text{YbCl}_6$ ，於較高溫度時(500°C)可得正交晶系(orthorhombic)之  $\text{Li}_3\text{YbCl}_6$  如圖 1-46 所示，其  $a$  為 12.8 Å， $b$  為 11.1 Å， $c$  為 6.03 Å， $\alpha$  為 90.0°， $\beta$  為 90.0°， $\gamma$  為 90.0°。<sup>[88]</sup> 若進行  $\text{Hf}(x=0.40, 0.60, 0.80)$  之摻雜可得  $\text{Li}_{3-2x}\text{Yb}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Cl}_6$ ，其於較低溫度時(400°C)為單斜晶系(monoclinic)，於較高溫度時(500°C)可得正交晶系，而於低溫燒結之  $\text{Li}_{3-2x}\text{Yb}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Cl}_6$  其離子導電度為 1.5 mS/cm。<sup>[88]</sup>

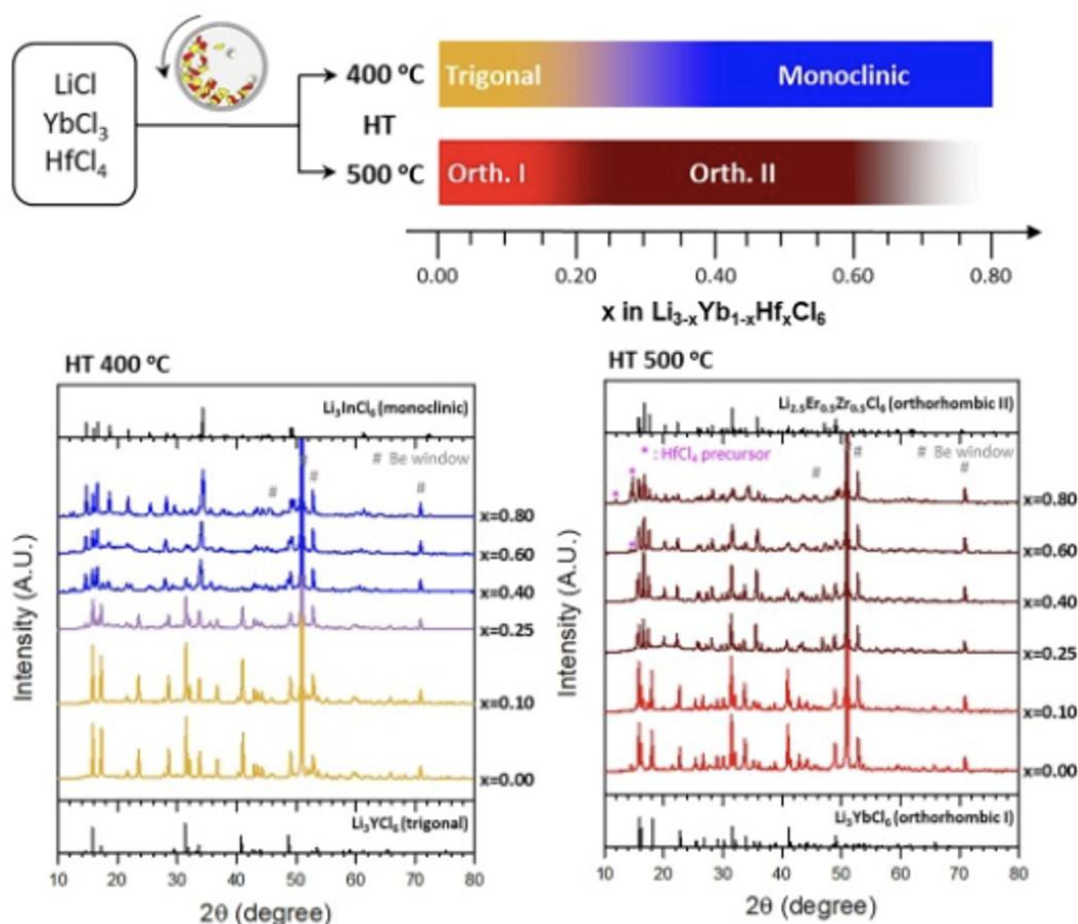


圖 1-45  $\text{Li}_{3-2x}\text{Yb}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Cl}_6$  之 XRD 與其合成機制示意圖。<sup>[88]</sup>

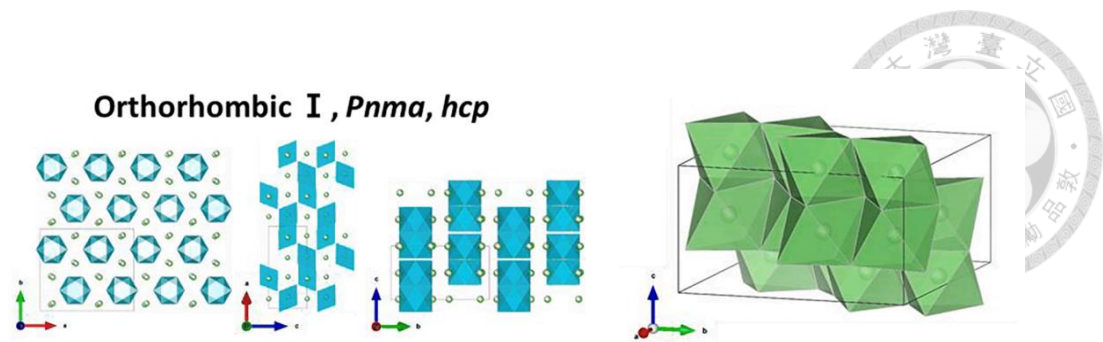


圖 1-46  $\text{Li}_3\text{YbCl}_6$  於  $500^\circ\text{C}$  之結構示意圖。[88]

於 2022 年，Yao 團隊<sup>[89]</sup>藉隨機表面行走結合全局神經網絡(SSW-NN)方法設計鹵化物固態電解質，發現  $\text{Li}_2\text{ZrCl}_6$  與  $\text{Li}_2\text{HfCl}_6$  層狀結構，如圖 1-47 所示，並證實其鋰離子遷移機制與其界面之穩定性，其中  $\text{Li}_2\text{ZrCl}_6$  之  $a$  為  $6.33 \text{ \AA}$ ， $b$  為  $6.33 \text{ \AA}$ ， $c$  為  $11.8 \text{ \AA}$ ， $\alpha$  為  $90.0^\circ$ ， $\beta$  為  $90.0^\circ$ ， $\gamma$  為  $120.0^\circ$ ，而其離子導電度可達  $1 \text{ mS/cm}$ 。  
[89]

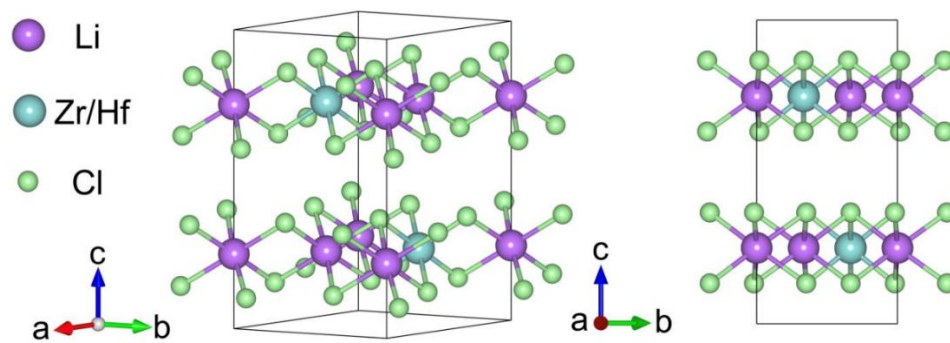


圖 1-47  $\text{Li}_2\text{ZrCl}_6$  與  $\text{Li}_2\text{HfCl}_6$  層狀結構示意圖。[89]

於 2023 年一月，Ishiguro 等人<sup>[90]</sup>合成玻璃態之  $\text{LiTaCl}_5\text{X}$ 。如圖 1-48(a)所示，其 X 光繞射圖譜並無特徵峰，其中於化合物中之 X 為常見之陰離子如 F、Cl、Br、I 等，並聲稱  $\text{LiTaCl}_6$  之離子導電度可達  $11 \text{ mS/cm}$ ，且發現其離子導電度與球磨反應時間相關，如圖 1-48(b)所示。<sup>[90]</sup>



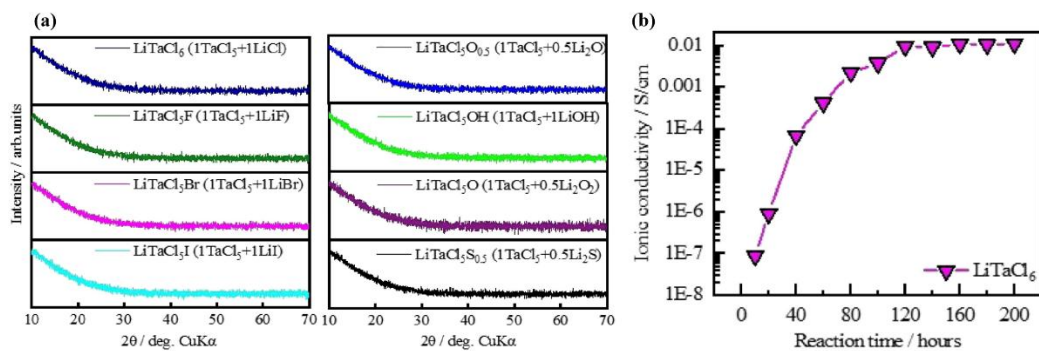


圖 1-48 (a) $\text{LiTaCl}_5\text{X}$  之 X 光繞射圖譜與(b)反應時間與離子導電度關係圖。[90]

2023 年四月，Yao 團隊<sup>[91]</sup>於 Nature 期刊發表一研究，其團隊合成之  $\text{LaCl}_3$  型之鋰離子固態電解質，晶格與一般之  $\text{Li}_3\text{MCl}_6$  ( $\text{M} = \text{Y}, \text{In}, \text{Sc}, \text{Ho}$ ) 不同，如圖 1-49(a) 與(b)所示。 $\text{LaCl}_3$  之  $\text{UCl}_3$  具大型一維通道，並藉摻雜 Ta 摻雜調整 La 空位，如圖 1-49(c)所示。其中優化過後之  $\text{Li}_{0.388}\text{Ta}_{0.238}\text{La}_{0.475}\text{Cl}_3$  電解質其離子導電度於室溫為  $3.02 \text{ mS/cm}$ ，活化能僅  $0.197 \text{ eV}$ ，並且可形成一鈍化層(passivation layer)，穩定鋰金屬，並且其對稱電池可於  $1 \text{ mAh/cm}^2$  之電流密度下循環 5000 h。[91]

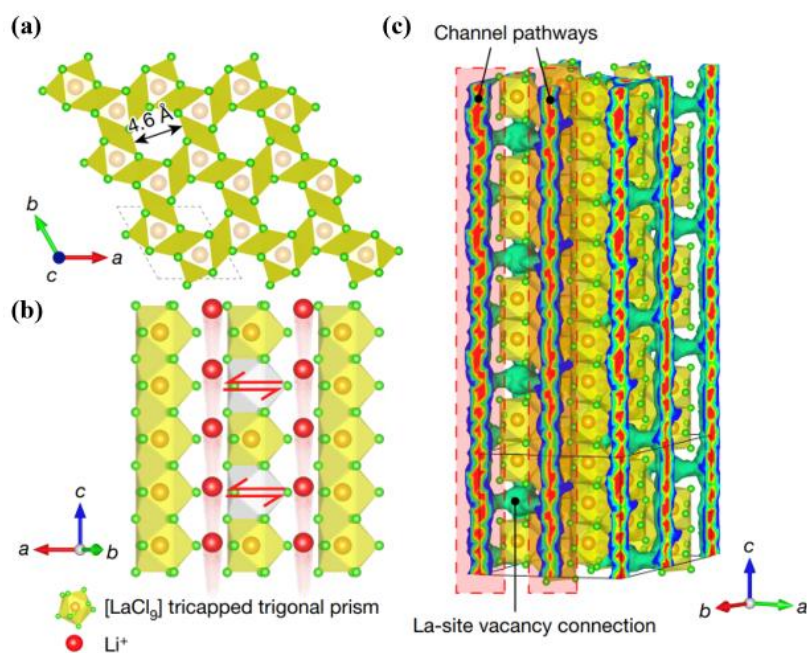


圖 1-49 (a) $\text{LaCl}_3$  晶格結構、(b)另一視角之  $\text{LaCl}_3$  晶格及(c)一維通道示意圖。[91]



### 1.7.5 鋰銦氯固態電解質

續上節所述，鹵化物固態電解質具結構多樣性，備受關注。於眾多結構中鋰銦氯(Li<sub>3</sub>InCl<sub>6</sub>; LIC)尤為優秀，如圖 1-50 所示。鋰銦氯其優異之離子導電度於鹵化物固態電解質中為首，甚至與傳統液態電解質之離子導電度僅一量級之差距，展現其極大之應用潛力，使其成為下一代固態電解質之理想候選者。

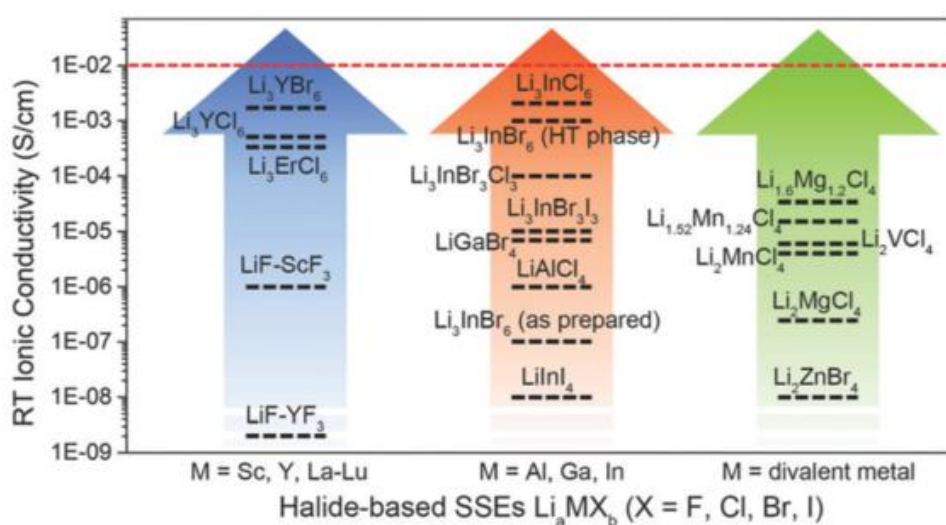


圖 1-50 鹵化物固態電解質之室溫離子導電度趨勢圖。<sup>[78]</sup>

單斜晶系(monoclinic)之鋰銦氯(Li<sub>3</sub>InCl<sub>6</sub>; LIC)，最早於 1992 年由德國學者 Steiner 與 Lutz<sup>[92]</sup>合成，其合成之 Li<sub>3</sub>InCl<sub>6</sub>之離子導電度於 300°C 為  $2 \times 10^{-1}$  S/cm。後於 2019 年，Sun 團隊<sup>[93]</sup>藉球磨法合成 Li<sub>3</sub>InCl<sub>6</sub>，其結構如圖 1-51 所示，其室溫離子導電度可達 1.49 mS/cm，其之空間群為 C2/m，C 表其為 C 面底心具原子，2 表其具一 C<sub>2</sub> 軸，/m 表其具鏡面對稱垂直於旋轉對稱軸。*a* 為 6.41 Å，*b* 為 11.1 Å，*c* 為 6.38 Å， $\alpha$  為 90.0°， $\beta$  為 109.8°， $\gamma$  為 90.0°。<sup>[94]</sup> 此外，其電化學穩定窗口由 2.3 至 4.4 V，可與常見之陰極匹配，較不易產生不良副反應。<sup>[93]</sup>

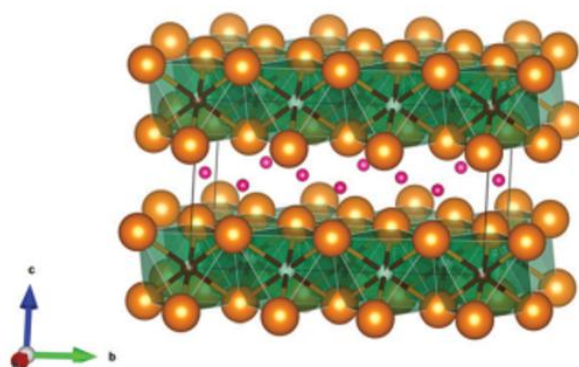


圖 1-51  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  之結構示意圖。<sup>[93]</sup>

同年，Sun 團隊<sup>[95]</sup>發表水媒介(water-mediated)合成之  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  固態電解質，如圖 1-52 所示，由式 1-20 之反應方程式合成，其離子導電度於  $25^\circ\text{C}$  可達  $2.04 \text{ mS/cm}$ 。<sup>[95]</sup> 並於 2024 年 Wen 等人<sup>[96]</sup>藉加入  $\text{HCl}$  於前驅物水溶液中以抑制前驅物之氧化反應，使其可得純度較高之  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$ ，其合成步驟如圖 1-53 所示。Xiong 等人<sup>[97]</sup>使用乙醇媒介合成  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$ ，並使其(131)面之堆疊較優，提升鋰離子三維移動之能力。

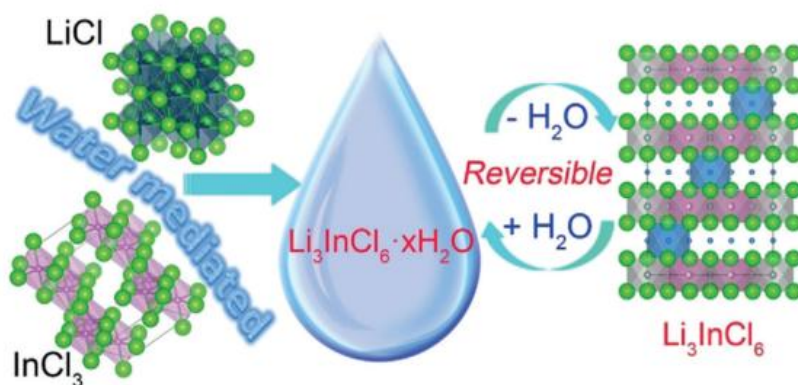
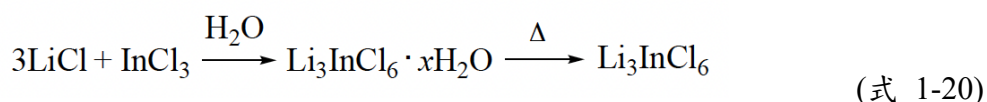


圖 1-52 水媒介合成之  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  固態電解質示意圖。<sup>[95]</sup>

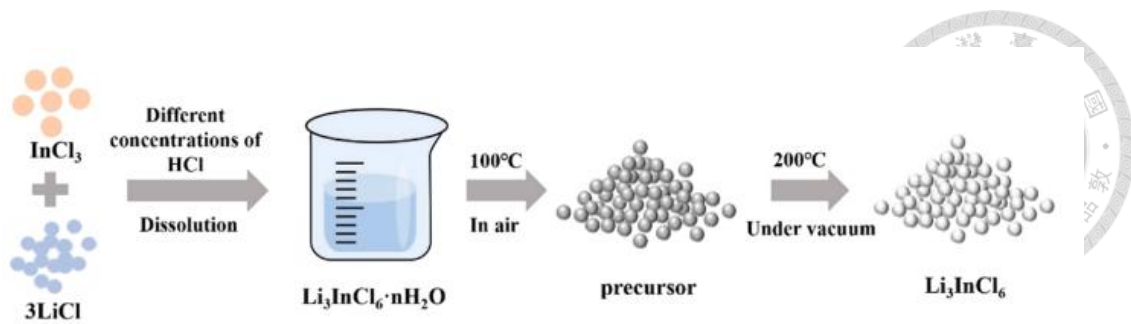


圖 1-53 加入 HCl 之水媒介法合成步驟。[96]

並於 2025 年，Huang 等人<sup>[98]</sup>藉臨場同步輻射技術，涵蓋 X 光繞射與 X 光光電子能譜分析  $\text{Li}_3\text{InCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  之脫水(dehydration)反應，並揭示低升溫速率( $5^\circ\text{C}/\text{min}$ )與高真空度可得離子導電度較高之  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$ ，如圖 1-54 所示。[98]

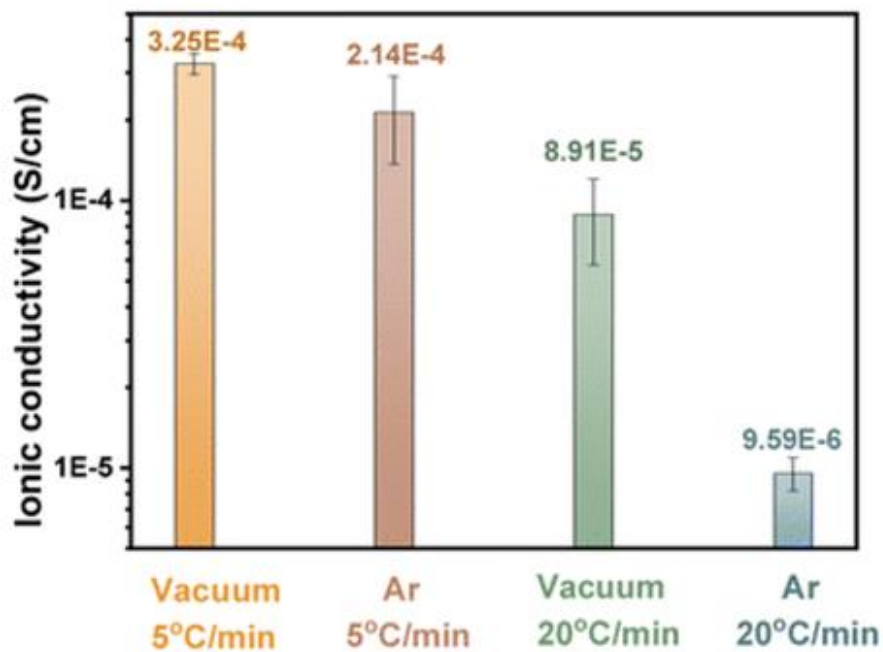


圖 1-54 不同合成條件之離子導電度示意圖。[98]



## 1.8 固態電解質摻雜

摻雜(doping)為將原材料中引入少量其他摻雜物(dopant)使其化學性質或物理性質改變之技術。於固態電解質中，摻雜具許多優點，常見之固態電解質常見之摻雜原因如下：

1. 提高離子導電度：藉由摻雜降低鋰離子移動之活化能，或引入鋰空位(lithium vacancy)，進而提高鋰離子於固態電解質中之移動能力。
2. 拓展電化學穩定窗口：調整氧化還原電位，以拓展其電化學窗口，使其可與高電壓正極材料匹配。
3. 降低製造成本：使用地殼中較豐富之元素或較廉價之元素取代原固態電解質中所含之稀有元素。

### 1.8.1 陰離子摻雜

於 2021 年，Zhang 等人<sup>[99]</sup>將陰離子  $F^-$  摻入  $Li_3InCl_6$ ，得  $Li_3InCl_{4.8}F_{1.2}$ ，結構如圖 1-55 所示。因氟之還原電位較氯高，如式 1-21 與式 1-22 所示，故其較不易還原，藉氟離子之摻雜可提升平均之還原反應電位，使電化學窗口拓寬，降低副反應，圖 1-56 所示。此外其可提升電解質於空氣中之穩定性。<sup>[100]</sup> 但其離子導電度因與氟離子之庫倫作用力，使鋰離子之遷移能量障礙提升，導致離子導電度下降。

[99,101,102]

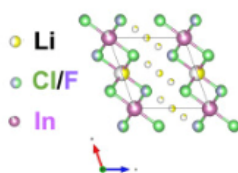
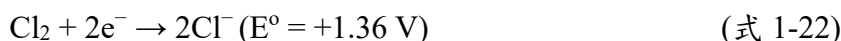
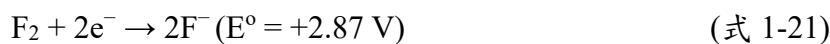


圖 1-55  $Li_3InCl_{6-x}F_x$  之結構示意圖。<sup>[102]</sup>



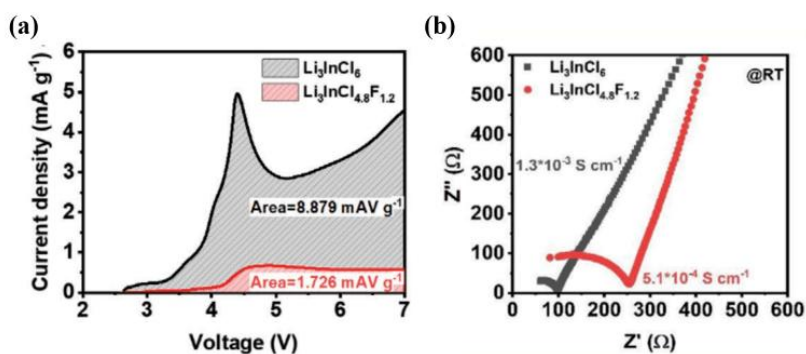


圖 1-56 (a)線性伏安法與(b)摻雜氟離子阻抗圖。[99]

於 2024 年，Luo 等人<sup>[103]</sup>藉由將陰離子  $O^{2-}$  摻入  $Li_3InCl_6$ ，使其提升與硫化物界面層之穩定性。其優化後之產物為  $Li_{3.25}InCl_{5.75}O_{0.25}$ ，如圖 1-57 所示，因其與硫化物界面層( $Li_{5.5}PS_{4.5}Cl_{1.5}$ )反應之吉布斯能(Gibbs free energy)為 894.6 kcal/mol 與 2483.7 kcal/mol 較  $Li_3InCl_6$  與硫化物界面層高(490.9 kcal/mol)，故  $Li_{3.25}InCl_{5.75}O_{0.25}$  與硫化物界面層接觸較穩定。[103]

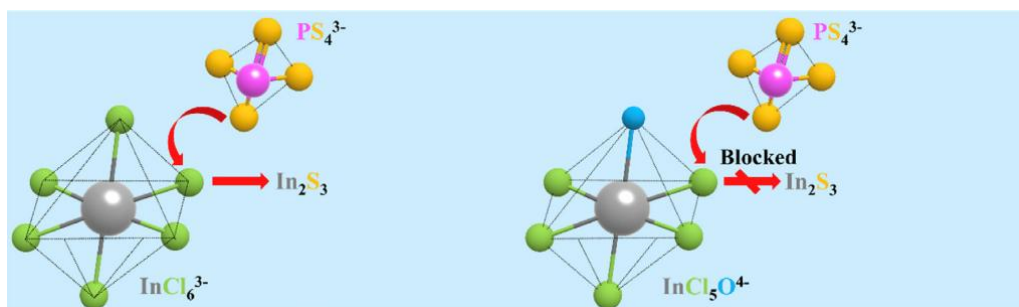


圖 1-57 氧摻雜示意圖。[103]

## 1.8.2 陽離子摻雜

於 2021 年 Wang 等人<sup>[104]</sup>所揭示之三方晶系之  $\alpha$ - $Li_2ZrCl_6$  其離子導電度於室溫可達 0.81 mS/cm，因其不具昂貴之過渡元素，使其製作價格較低。同年 Kwak 等人<sup>[105]</sup>將陽離子  $Fe^{3+}$  摻入  $\alpha$ - $Li_2ZrCl_6$ ，使其離子導電度更接近 1 mS/cm，如圖 1-58 所示，且因  $Fe^{3+}$  較  $Zr^{4+}$  便宜，使製作價格較原  $\alpha$ - $Li_2ZrCl_6$  低，更具商業價值。[105]

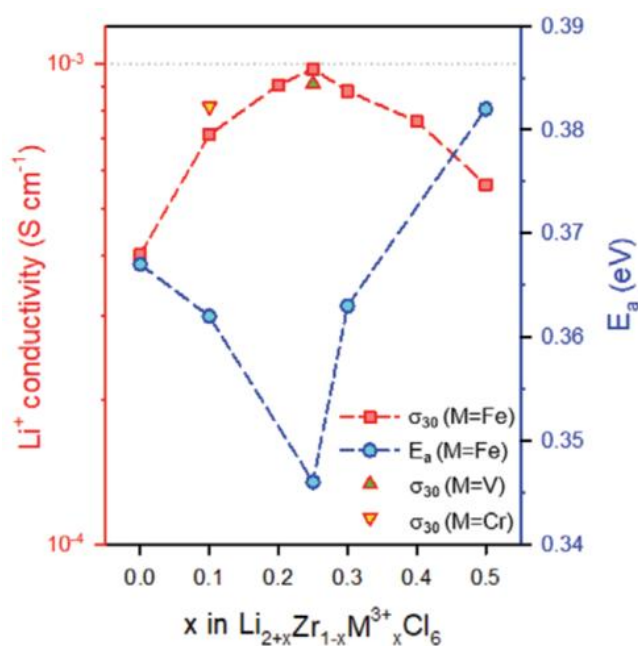


圖 1-58  $\text{Fe}^{3+}$  摻雜於  $\alpha\text{-Li}_2\text{ZrCl}_6$  之離子導電度與活化能趨勢圖。[105]

於 2023 年，Usami 等人<sup>[106]</sup>將高價數金屬  $\text{Zr}^{4+}$  與  $\text{Nb}^{5+}$  摻雜於  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  使其離子導電度由 0.6 mS/cm 提升至 0.9 mS/cm，因高價數之金屬可提升鋰空位，降低鋰離子移動之活化能，進而提升離子導電度。於 2024 年 Rosa 等人<sup>[107]</sup> 將高價數金屬  $\text{Nb}^{5+}$  摻雜於  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  得  $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{Cl}_6$ ，其離子導電度為 0.46 mS/cm。其結構如圖 1-59 所示。

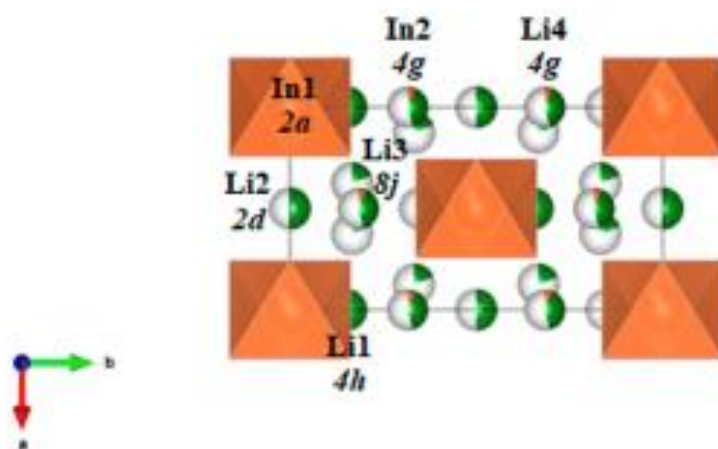


圖 1-59  $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{Cl}_6$  摻雜前之結構示意圖。[107]





## 1.9 固態電解質之鋰離子遷移機制

為深入理解結構與離子導電度之關係，探討電解質之鋰離子遷移機制至關重要。 $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  之結構如圖 1-60(a)與圖 1-60(b)所示。圖 1-60(c)為  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  之(001)平面，其包含八面體之 In1 與 In2/Li4，而圖 1-60(d)為(002)平面上之八面體 Li1、Li2 及四面體 Li3。Helm 等人<sup>[94]</sup>揭示  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  中額外之四面體  $\text{Li}^+$  位置與陽離子之位點無序，故形成三維鋰離子擴散通道(八面體-四面體-八面體；Li1-Li3-Li1 或 Li1-Li3-Li2)。此結構變化與  $\text{Zr}^{4+}$  摻雜引起之空位增加，促進  $\text{Li}_{3-2x}\text{In}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) 之離子導電度提升。<sup>[94]</sup> 摻雜導致之各向異性之晶格膨脹與  $\text{Li}^+$  之重新分布，促進(002)平面內之  $\text{Li}^+$  遷移。<sup>[108]</sup> 經由 Zr 摻雜調整離子濃度並影響短時間之離子傳輸進一步改善離子導電度。<sup>[109]</sup> 上述研究皆主要針對四價摻雜劑討論，故針對五價摻雜劑之機制仍須進一步探討。

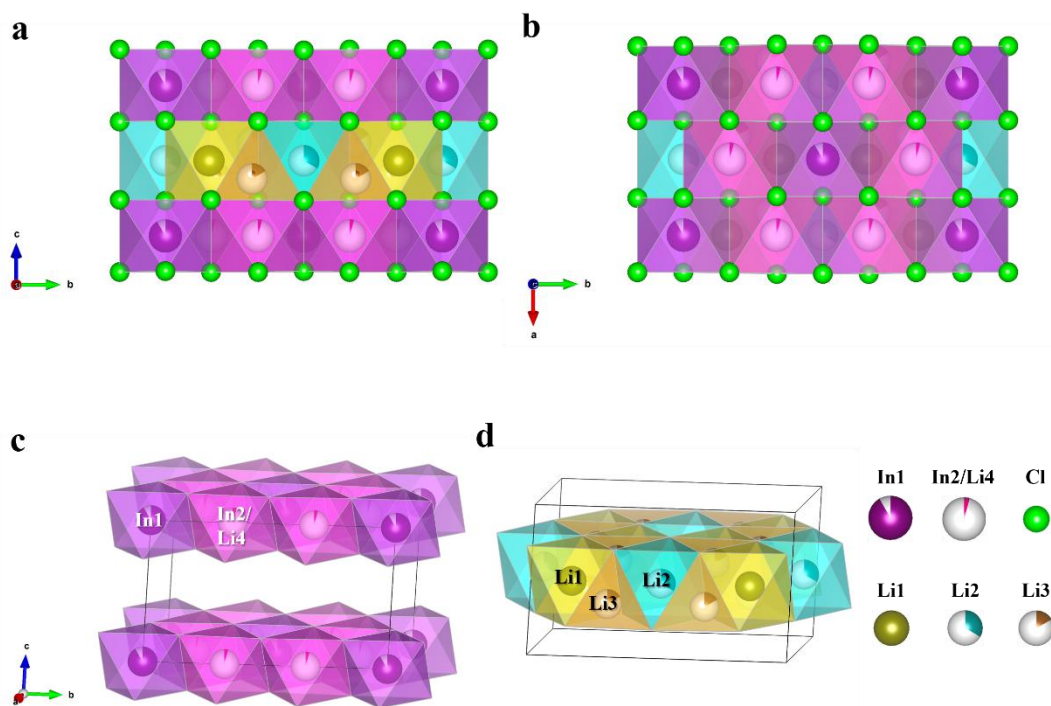


圖 1-60 (a)沿  $a$  軸方向之  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  晶體結構、(b)沿  $c$  軸方向之  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  晶體結構、(c)  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  之(001)晶面及(d)  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  之(002)晶面。



## 1.10 研究動機與目的

為進一步提升鋰鈮氯固態電解質之離子導電度，本研究使用五價之鉭( $\text{Ta}^{5+}$ )離子摻雜於鋰鈮氯固態電解質，合成  $\text{Li}_{3-2x}\text{In}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_6$ 。 $\text{Ta}^{5+}$ 之六配位離子半徑為  $0.64 \text{ \AA}$ ， $\text{In}^{3+}$ 之六配位離子半徑為  $0.8 \text{ \AA}$ ， $\text{Ta}^{5+}$ 較  $\text{In}^{3+}$ 小，故可取代  $\text{In}$  摻入金屬位置。藉由高價數離子鉭所製造之鋰空位，提升鋰離子於固態電解質中之遷移能力，降低活化能，使其之離子導電度提升，減低固態電解質之阻抗，以提升全固態鋰離子二次電池之循環表現，並探討摻雜劑對於固態電解質結構之影響。

本研究之新穎性為使用五價之離子鉭摻雜於鋰鈮氯固態電解質，於結構中增加鋰空位，進而提高鋰離子於鋰鈮氯固態電解質中之移動能力，以提升鋰鈮氯固態電解質之離子導電度。並藉由中子繞射闡述鉭摻雜於鋰鈮氯固態電解質之結構影響，實驗示意圖如圖 1-61 所示。

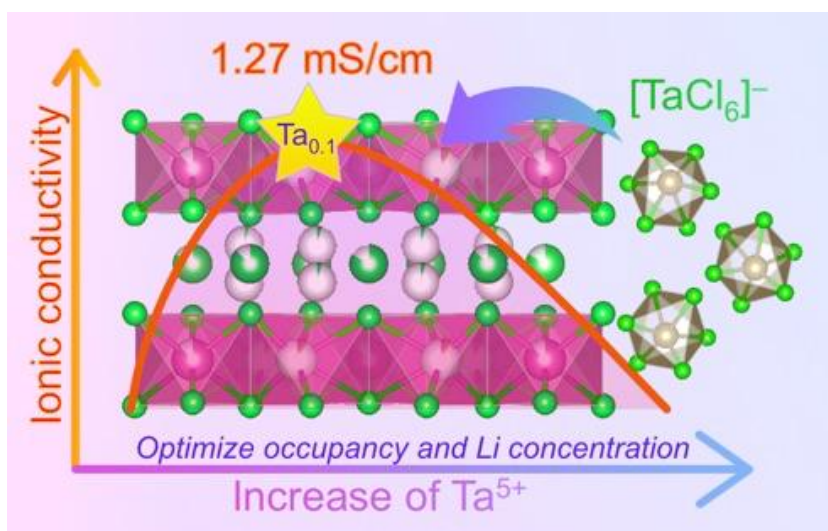


圖 1-61 本研究之示意圖。

## 第二章 實驗步驟與分析儀器



### 2.1 化學藥品列表

本研究所使用之化學藥品如表 2-1 所示，具化學活性之物質皆於填充氬氣之手套箱中操作，手套箱中之水氣與氧氣皆小於 0.5 ppm。所使用之藥品與溶劑皆為試藥級化學品，故不須再純化。

表 2-1 本研究所使用之藥品。

| 化學品(Chemical)                                                                                  | 純度(Purity) | 廠商(Vendor)        |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|-------------------|
| 氯化鋰(lithium chloride; LiCl)                                                                    | 99.9%      | Acros             |
| 氯化銦(indium chloride; InCl <sub>3</sub> )                                                       | 99.99%     | Thermo scientific |
| 氯化鉭(tantalum chloride; TaCl <sub>5</sub> )                                                     | 99.99%     | Thermo scientific |
| 乙醇(ethanol; C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)                                                  | Anhydrous  | 景明                |
| 乙醇鋰(lithium ethoxide; LiOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )                                       | 95%        | Sigma-Aldrich     |
| 乙醇鈮(niobium acetate; Nb(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>5</sub> )                        | 99.95%     | Sigma-Aldrich     |
| 鈷酸鋰(lithium cobalt oxide; LiCoO <sub>2</sub> )                                                 | 無          | Aldrich           |
| 鎳錳酸鋰(lithium nickel manganese oxide; LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub> )    | 無          | 中油                |
| 氣相成長碳纖維(vapor grown carbon fiber; VGCF)                                                        | 95+        | UR                |
| 鋰鍺磷硫(lithium germanium phosphorus sulfide; Li <sub>10</sub> GeP <sub>2</sub> S <sub>12</sub> ) | 99.9       | Ampcera           |
| 銦片(indium foil; In)                                                                            | 99.99      | Nilaco            |
| 鋰片(lithium foil; Li)                                                                           | 99.9       | 訊能                |



## 2.2 實驗步驟

如圖 2-1 所示，本研究將分三部分進行。首先為鹵化物型固態電解質之合成，其次為陰極保護層之合成，最後為全固態電池之組裝。

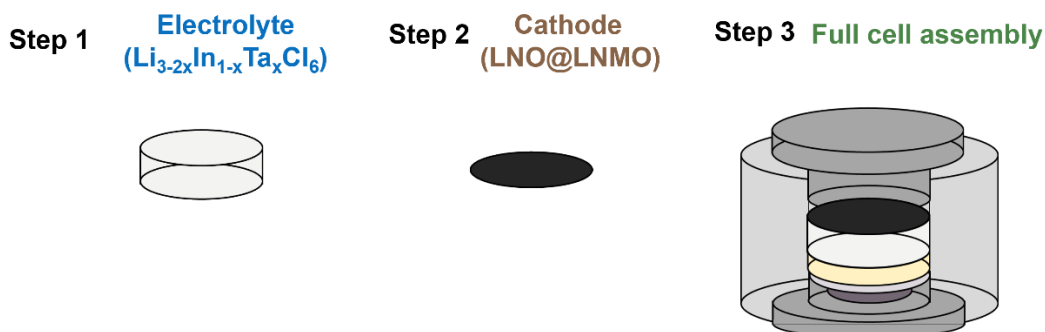


圖 2-1 本研究之流程圖。

### 2.2.1 鉍摻雜鹵化物固態電解質之合成

鉍摻雜鹵化物固態電解質 Li<sub>3-2x</sub>In<sub>1-x</sub>Ta<sub>x</sub>Cl<sub>6</sub> 之合成方法如圖 2-2 所示，將前驅物 LiCl、InCl<sub>3</sub> 及 TaCl<sub>5</sub> 依當量數比(stoichiometric amount)共計 1 g 置入 ZrO<sub>2</sub> 球磨罐，並依前驅物總重之依重量比 1 : 25 置入 ZrO<sub>2</sub> 珠，使用 Retsch 型號 PM 200 之球磨機，於轉速 500 rpm 之條件下，進行球磨共計 25 h，其中球磨機每旋轉 12 min 即停止運轉 3 min，停止後將反方向重新開始球磨。球磨後之產物，於手套箱中密封，並抽真空 3 min。將真空後之容器置入高溫真空烘箱於 200°C 下進行 4 h 之燒結 (sintering)，即可得產物 Li<sub>3-2x</sub>In<sub>1-x</sub>Ta<sub>x</sub>Cl<sub>6</sub>。

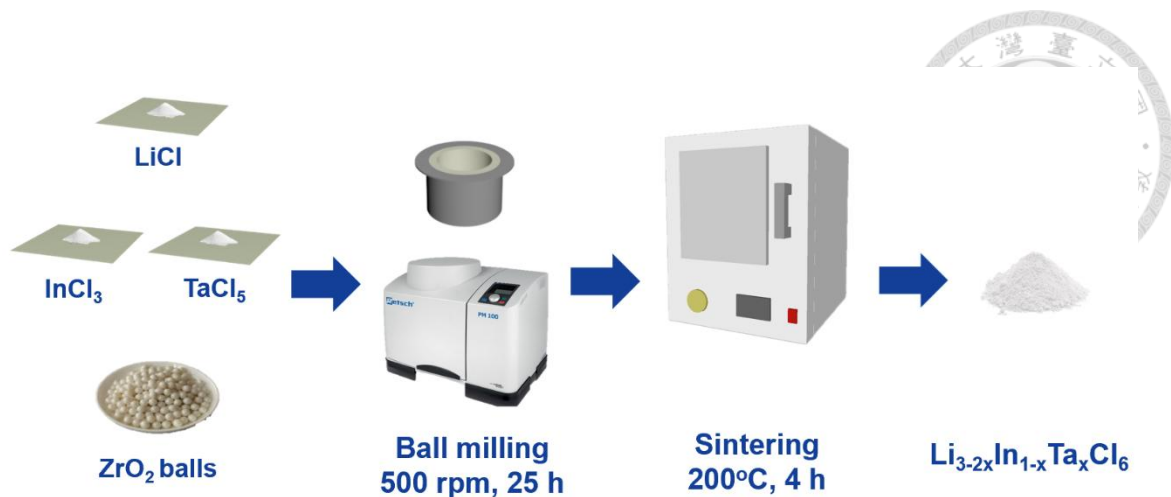


圖 2-2 鹵化物固態電解質  $\text{Li}_{3-2x}\text{In}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_6$  之合成示意圖。

### 2.2.2 鈮酸鋰包覆於鎳錳酸鋰陰極之合成

鈮酸鋰(lithium niobate;  $\text{LiNbO}_3$ ; LNO)包覆於鎳錳酸鋰(LNO@LNMO)陰極之合成方式參考先前之研究<sup>[110-112]</sup>並進行改良。如圖 2-3 所示，依當量數之乙醇鋰與乙醇鈮溶於無水乙醇中，待其混合均勻後，根據其所合成之 LNO 之重量依重量比 1 : 100 之比例加入 LNMO 於溶液中，並將其置於攪拌台攪拌 12 h，以確保其均勻分布。取攪後之混合物，置入烘箱中於 250°C 加熱 2 h 以揮發乙醇溶液，並將此溶液之待燒結混合物置入船型坩堝後放入管式加熱爐，以 800°C 之溫度於氧氣環境下燒結 10 h，即可得 1wt%-LNO@LNMO。

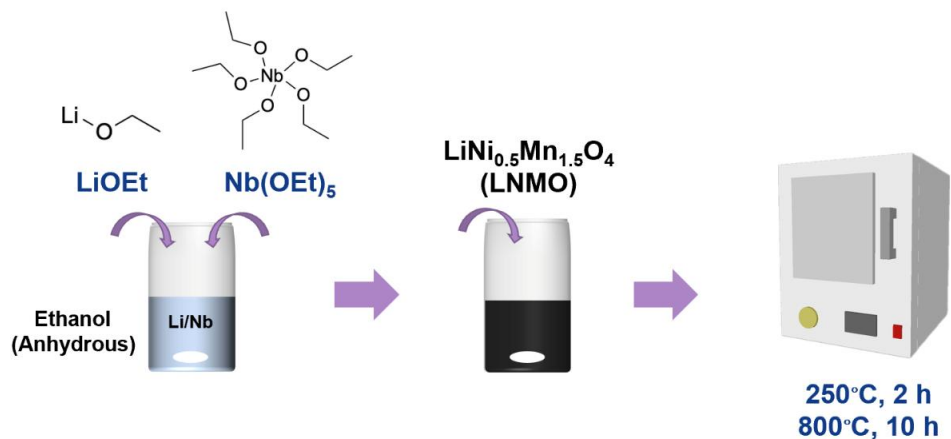


圖 2-3 鈮酸鋰包覆於鎳錳酸鋰之合成示意圖。



### 2.2.3 全固態鋰離子電池之組裝

全固態鋰離子電池之組裝方式如圖 2-4 所示，前處理將清洗過之上下金屬電極接觸全電池側之面分別以 200 號、400 號、2000 號及 7000 號砂紙整平拋光。將尺寸較鬆散之金屬電極先由下方嵌入於塑膠模具，秤取 30 mg 之 LGPS 置入於模具中使其平整，並秤取 60 mg 鹵化物固態電解質(halide solid-state electrolyte; HSSE)置入於 LGPS 之上且整平，最後秤量 10 mg 之混合陰極，其由重量比 50 : 50 : 1 之 1wt%-LNO@LNMO、鹵化物固態電解質及 VGCF 經瑪瑙研鉢研磨所得或重量比 69 : 30 : 1 之鈷酸鋰、鹵化物固態電解質及 VGCF 經瑪瑙研鉢研磨所得。整平混合陰極後，即可置入另一金屬電極，並以千斤頂垂直施予 3 噸力，持續 3 min 將粉體壓實。壓實後，開啟於 LGPS 側之金屬電極，並置入直徑 10 mm 之銅片與直徑 8 mm 之鋰片，即可得全電池。使用 LCO 混合陰極之電池其結構可由  $\text{LCOcc}|\text{Li}_{3-2x}\text{In}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_6|\text{LGPS}|\text{Li}/\text{In}$  表示，使用 LNMO 混合陰極之電池可表示為  $\text{LNO@LNMOcc}|\text{Li}_{3-2x}\text{In}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_6|\text{LGPS}|\text{Li}/\text{In}$ 。除前處理之拋光整平外，其餘操作皆於填充氬氣之手套箱中操作。

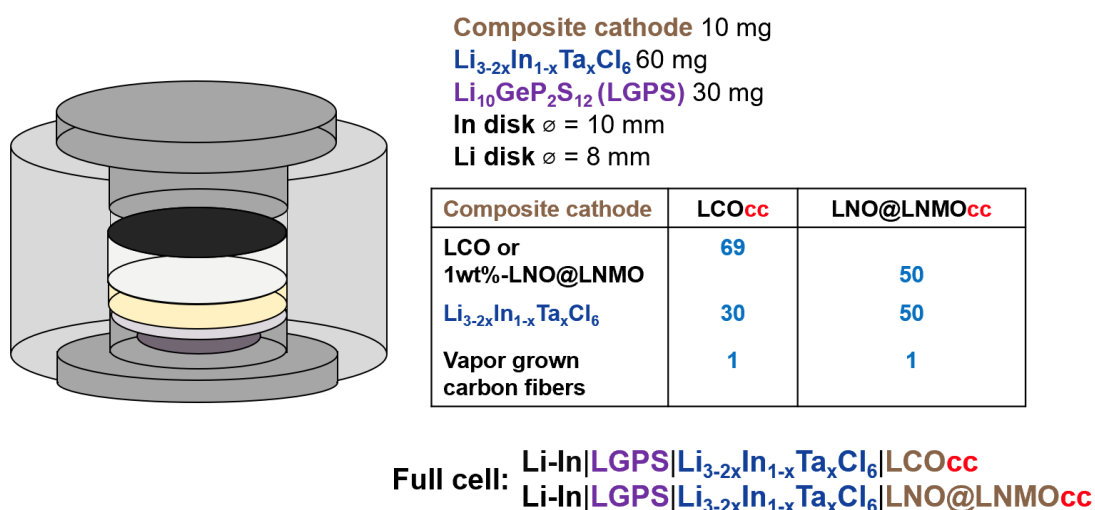


圖 2-4 全固態鋰離子電池之結構圖。





## 2.3 分析儀器

本研究使用之儀器如圖 2-5 所示，涵蓋 X 光繞射儀與中子繞射儀鑑定化合物結構；使用掃描式電子顯微鏡鑑定化合物形貌；使用穿透式電子顯微鏡鑑定微觀結構；使用 X 光光電子能譜鑑定金屬價態；使用 X 光吸收光譜之兩部分(X 光吸收近邊緣結構與 X 光吸收精細結構)分別解析金屬元素價態與微觀結構；使用電化學阻抗交流儀與線性伏安儀鑑定化合物電化學性質；並使用對稱電池測試儀與充電放電測試儀測試電池之穩定性。

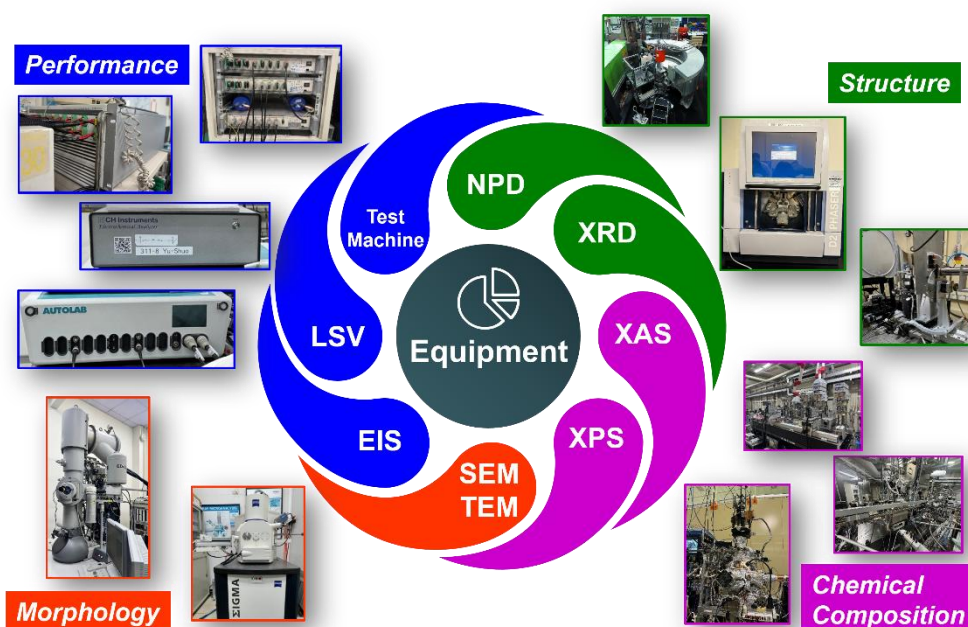


圖 2-5 本研究所使用之儀器總圖。

### 2.3.1 X 光繞射儀

X 光繞射(X-ray diffraction; XRD)可鑑定本研究中樣品之晶體結構與晶格參數。當光波長與晶體內原子間距離相當時，將發生布拉格繞射(Bragg diffraction)，入射光 A 與 C 之光被晶體中原子散射成為 B 與 D，如圖 2-6 所示。為滿足建設性干涉(constructive interference)之條件，相鄰直線反射之路徑長度之差異( $d(CD) - d(AB)$ ;

$2 d \sin \theta$ )應為波長之整數倍  $n$ ，即可得布拉格方程如式 2-1 所示。

$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

(式 2-1)

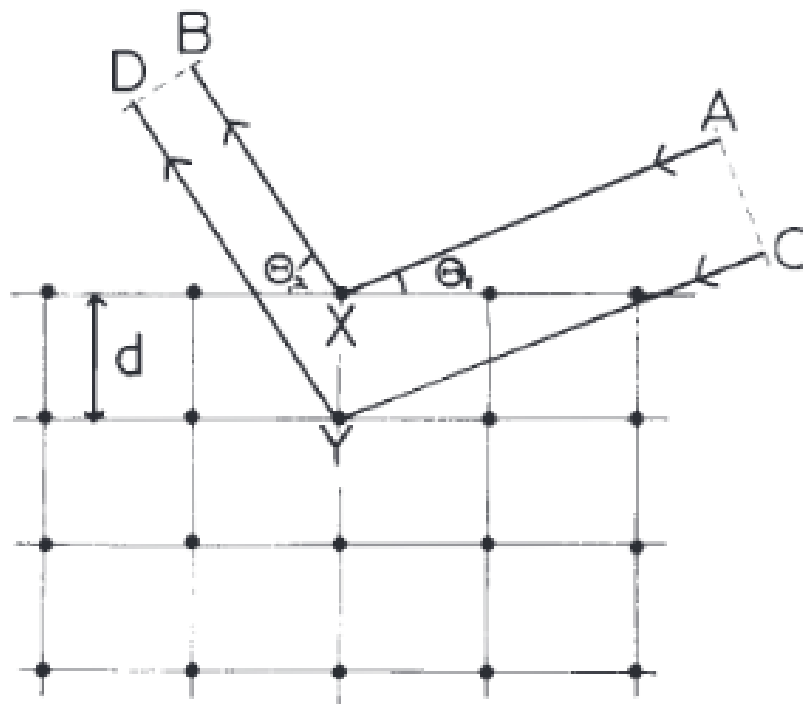


圖 2-6 布拉格繞射示意圖。[113]

X 光之產生原理如下，首先電子碰撞金屬內層電子，內層電子受激發而游離，外層電子回填至內層，此過程必須符合選擇律(selection rule)，其角量子數變化須等於 $\pm 1(\Delta l = \pm 1)$ ，其總角動量量子數變化須等於 0 或 $\pm 1(\Delta j = 0$  或  $\Delta j = \pm 1)$ ，如圖 2-7 所示。因能階躍遷釋放能量，將伴隨產生特徵 X 光子或歐傑電子(Auger electron)，產生 X 光，形成之光譜則稱為特徵光譜(characteristic radiation)。而不涉與能階轉換之部分，電子於非彈性碰撞過程中能量損失部分將轉變為 X 光子之能量，因電子連續多次碰撞標靶，故將形成連續之 X 光光譜，稱為連續光譜(continuous X-ray spectrum)或白光光譜，如圖 2-8 所示。

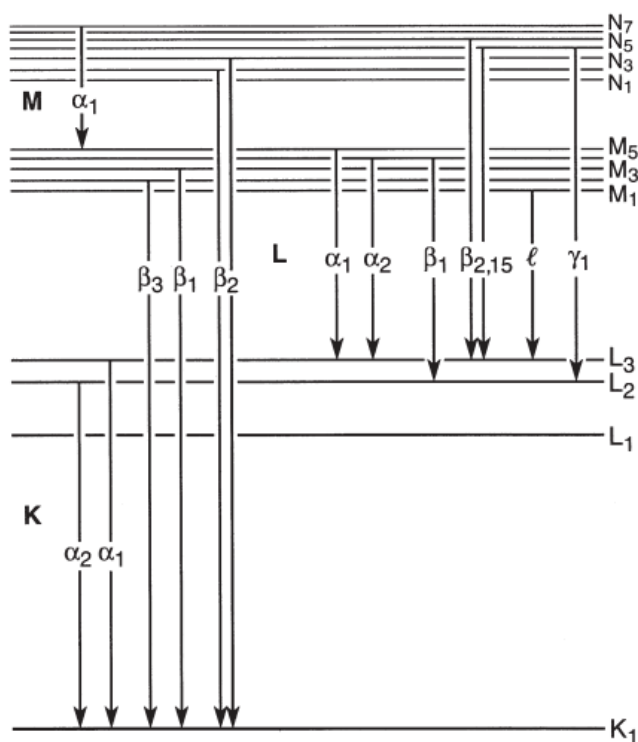


圖 2-7 原子能階圖。[114]

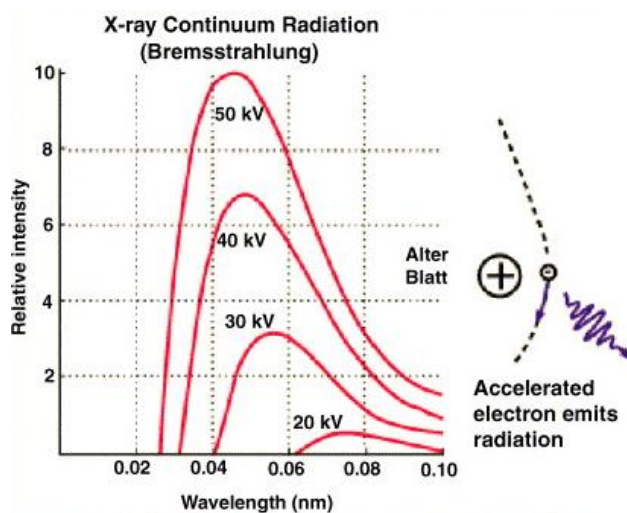


圖 2-8 不同電壓對 X 光連續光譜之影響。[115]

室內型 X 光繞射儀光繞射儀，如圖 2-9 所示，常見之 X 光光源為 Cu、Fe、Co 等，如本研究使用之室內型 X 光繞射儀(D2 Phaser Diffractometer)之光源為 Cu 之  $K_{\alpha}$  ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ )，其所形成之 X 光光譜，將由連續光譜與特徵光譜所組成，故須使

用濾光片吸收過於寬廣之光譜，以提升光譜解析度。室內型 X 光繞射儀之設計如圖 2-10 所示，其由 X 光源(Cu target)、狹縫(slit)、單光器(monochromator)、樣品載台及偵測器(detector)組成。



圖 2-9 室內型 X 光繞射儀器圖。

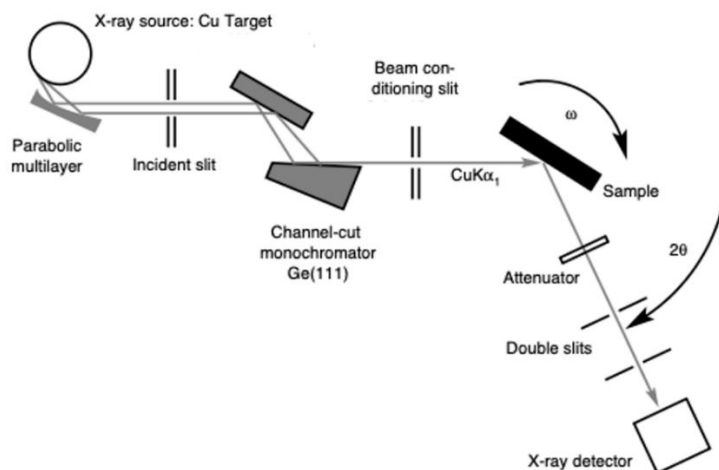


圖 2-10 室內型 X 光繞射儀示意圖。 [116]

而常見之同步輻射光源所生成之 X 光，如圖 2-11 與圖 2-12 所示，為帶電粒子(電子; $\beta$  粒子)經偏向磁鐵(bending magnet)或聚頻磁鐵(undulator)所產生之磁場，因勞倫茲力所生成之輻射，其具多優點，如高強度、可控波長、低擴散(small divergence)、

窄光源面積(narrow light source area)等。聚頻磁鐵之其強度可定義為  $K = \theta\gamma$ ，其中  $\theta$  為發射角(emission angle)， $1/\gamma$  為輻射錐(radiation cone)，而據輻射波長可由式 2-2 得知， $\lambda_u$  為聚頻磁鐵波長， $\psi$  為觀測角， $m$  為和諧數(harmonic number)， $K$  為定義之數  $0.934 B_0 \lambda_u$ 。[117,118]

$$\lambda_m = \frac{\lambda_u}{2m\gamma^2} \left( 1 + \frac{K^2}{2} + \psi^2\gamma^2 \right) \quad (\text{式 2-2})$$

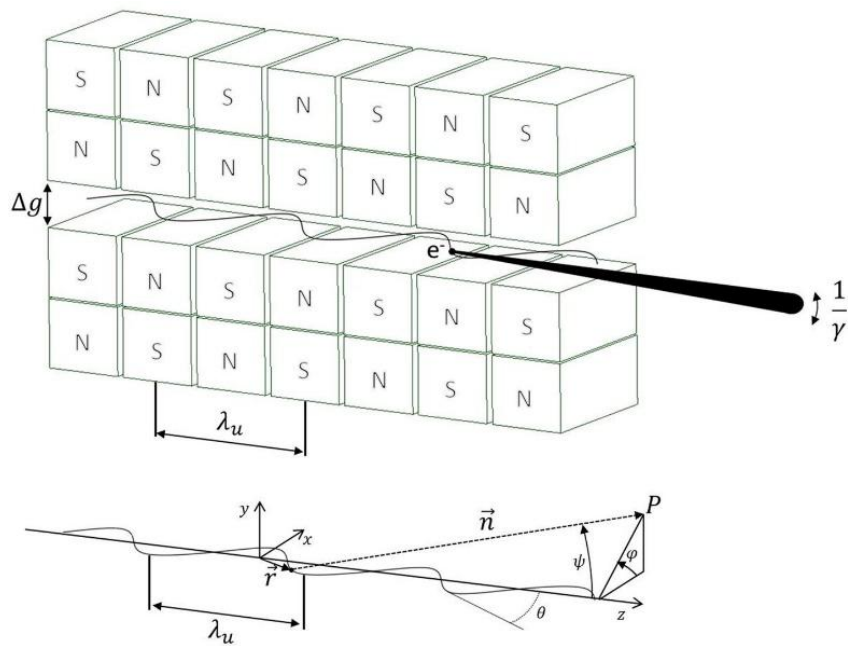


圖 2-11 電子於聚頻磁鐵中震盪示意圖。[117]

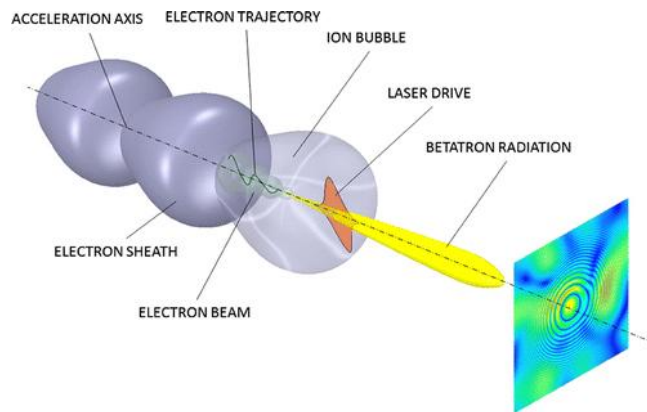


圖 2-12 電子輻射示意圖。[117]



本研究使用國家同步輻射研究中心(National Synchrotron Radiation Research Center; NSRRC)之 TLS 01C2 光束線進行 X 光繞射研究，其光源為超導波長位移器(superconducting wavelength shifter; SWLS)，如圖 2-13 所示。

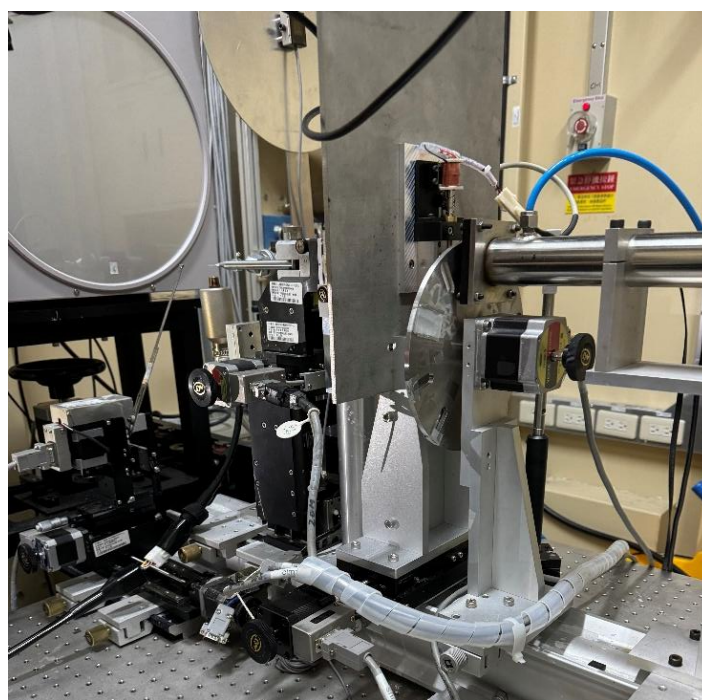


圖 2-13 同步輻射研究中心 TLS 01C2 工作站。

### 2.3.2 中子粉末繞射

因中子粉末繞射(neutron powder diffraction; NPD)其吸收係數(absorption coefficient)與其相干散射(coherent scattering)不與原子序(atomic number)相關而與同位素(isotope)相關，對較輕之元素具較大之優勢，可提供與 X 光測量互補之資訊。

此外，中子具磁矩(magnetic moment)，故可鑑定磁性結構。且中子束較大，故可得粉末繞射之平均結果。本研究使用澳大利亞之澳大利亞核子科學技術組織(Australian Nuclear Science and Technology Organisation; ANSTO)之 Echidna。Echidna 為高解析中子繞射儀，其中子源為澳大利亞之輕水式反應爐(open-pool Australian lightwater; OPAL)。如圖 2-14 所示為 Echidna 之設備示意圖，其使用高準直中子束，



並具一單光儀可使其之能量分布較窄，增加解析度。此繞射技術可精確解析結構，提供樣品中之原子與磁性之準確結構。Echidna 實體照片如圖 2-15 所示。[119]

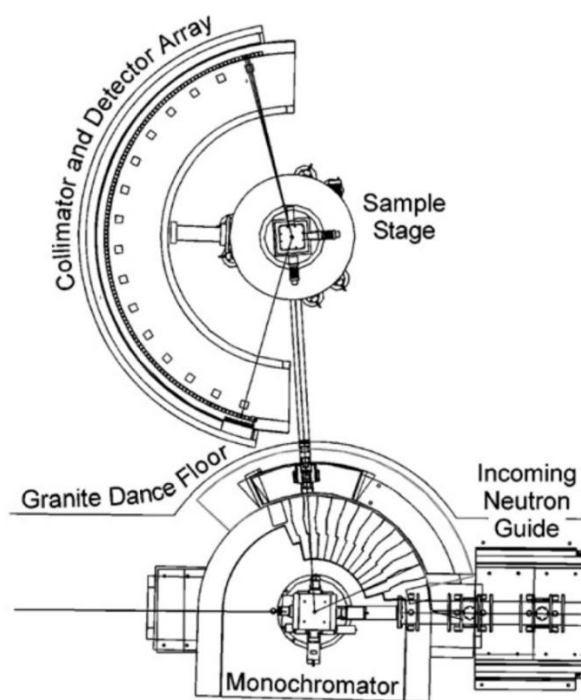


圖 2-14 Echidna 實驗站示意圖。[119]

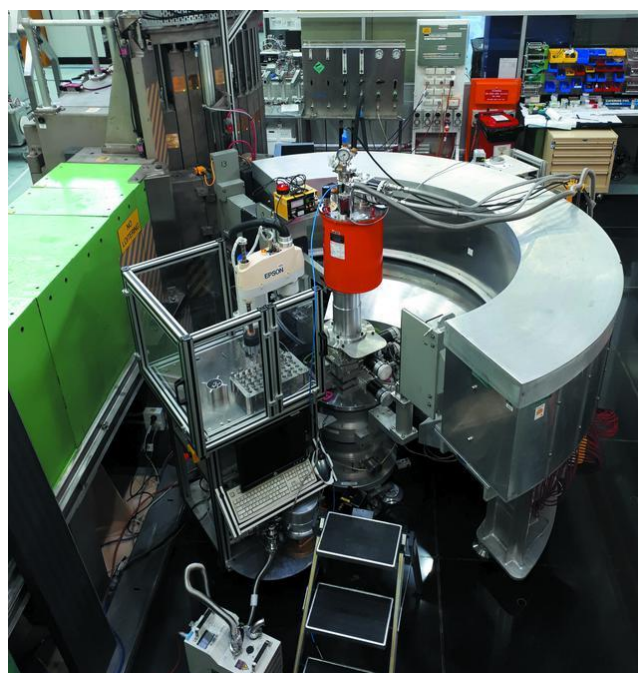


圖 2-15 高解析中子粉末繞射儀 Echidna。[120]



### 2.3.3 掃描式電子顯微鏡

掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscope; SEM)，其為一觀察形態(morphology)之儀器，如圖 2-16 所示，其由電子槍(electron gun)、聚光透鏡(condenser lens)、光圈(aperture)等、偵測器(detector)等組成。其原理電子由電子槍產生，經聚光透鏡、光圈等元件後，使電子聚集於樣品，電子轟擊於樣品上所產生之二次電子(secondary electron; SE)為偵測器偵測，經訊號處理所得之影像。二次電子產生如圖 2-17 所示。掃描式電子顯微鏡之解析度如式 2-3 所示，其中  $d$  為解析度如式 2-4 所示， $\lambda$  為波長可由德布羅意公式(de Broglie equation)推算， $n \sin \alpha$  為數值孔徑(numerical aperture)。

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2meV}} \quad (\text{式 2-3})$$

$$d = 0.612 \frac{\lambda}{n \sin \alpha} \quad (\text{式 2-4})$$

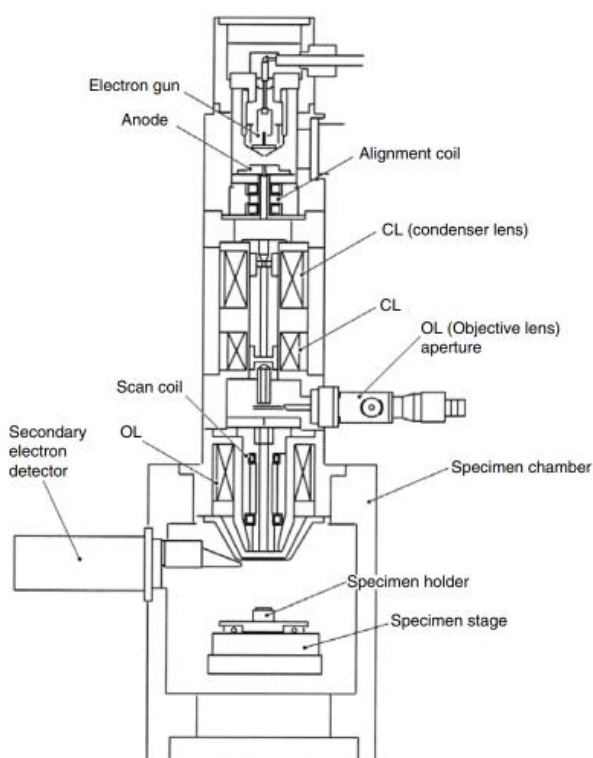


圖 2-16 SEM 儀器元件示意圖。[121]

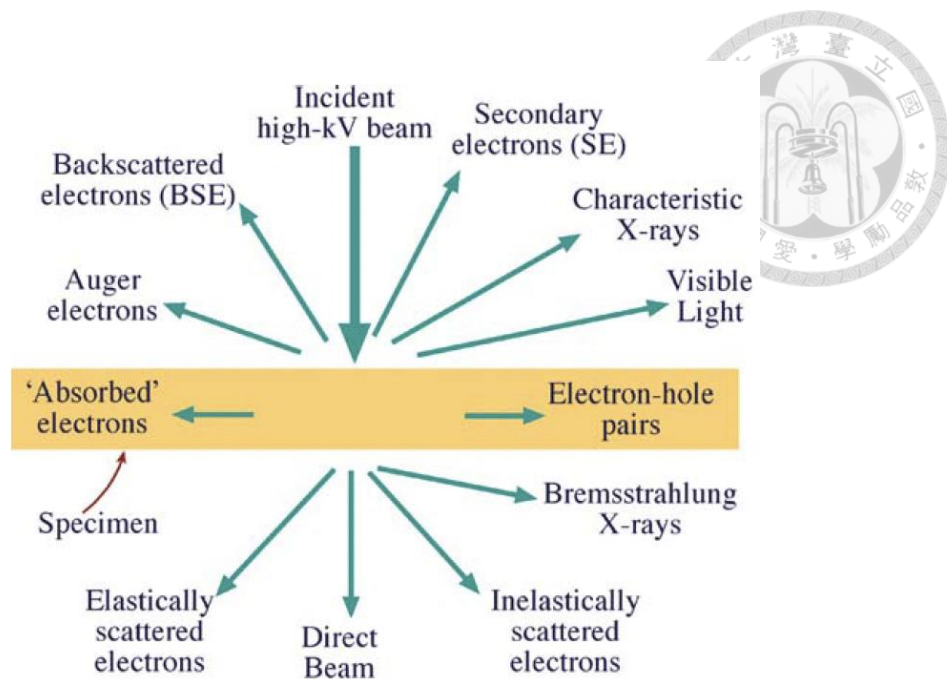


圖 2-17 入射電子於材料所產生之電子或光。<sup>[122]</sup>

本研究使用 ZEISS 公司之 SIGMA 300 號掃描式電子顯微鏡，如圖 2-18 所示，如上所述，若使用較高之電壓則可得較短之德布羅意波長，提升影像解析度，然其具破壞樣品之可能性，故本研究使用 10 kV 之電子束進行量測。此外，元素之電子由外殼層躍遷至內殼層所產生之能量被偵測即可得能量散射 X 光光譜(energy dispersive X-ray spectroscopy; EDS)



圖 2-18 掃描式電子顯微鏡儀器圖。

### 2.3.4 穿透式電子顯微鏡

本研究使用臺北科技大學貴重儀器中心之穿透式電子顯微鏡(transmission electron microscope; TEM)，如圖 2-19 所示，常見之電子束加速電壓範圍介於 100 kV 至 400 kV，而使電子具高能量與高動能，故電子之波長須考慮相對論，如式 2-5 所示。亦因其奈米等級之波長，TEM 可用於鑑定精細結構，高解析度 TEM 甚至可鑑定原子之排列。使用高能量之電子束同時須控制電子束之加速電壓以避免樣品之損傷，而非導電材質(如高分子)可進行金屬之濺鍍，減少電子對樣品之損害。除 TEM 外，更具結合 TEM 與 SEM 之掃描穿透式電子顯微鏡(scanning transmission electron microscope; STEM)

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meV(1 + \frac{eV}{2mc^2})}} \quad (\text{式 2-5})$$



圖 2-19 穿透式電子顯微鏡儀器圖。

STEM 具明場(bright field; BF)與暗場(dark field; DF)兩種主要模式，暗場可由

角度區分環形暗場(annular dark-field; ADF)與高角度環形暗場(high-angle annular dark-field; HAADF)。明場於較重原子處因電子散射或繞射之作用，使其偏離中心，經偵測器轉換後，因並無電子於該處被偵測，使其呈暗色，背景主要呈白色，而顏色僅為電子訊號轉換之示意圖，並非實際色調。暗場則反之，其偵測器位於外側呈環狀，所偵測之電子偏離中心，故可得暗色背景，而受重元素所散射或繞射之處呈白色。而 HAADF 之角度更大，其更可強調更重之元素。

### 2.3.5 X 光吸收光譜儀

X 光吸收光譜(X-ray absorption spectroscopy; XAS)為一可偵測樣品元素組成與元素結構之光譜學。XAS 之光譜主要可分為兩區段，一為 X 光吸收近緣結構(X-ray absorption near edge structure; XANES)，其範圍為吸收邊緣至其後 50 eV，而延伸 X 光吸收精細結構(extended X-ray absorption fine structure; EXAFS)之範圍則為 XANES 後數百電子伏特。XANES 之原理為原子之電子受足夠能量而激發至連續區(continuum)，如 *K* edge 則為 *K* 殼層電子激發至連續區，可藉由邊緣吸收能量判斷其電子組態，*L* edge 則為 *L* 殼層電子之激發，其白線(white line)強度可判斷 4*d* 與 5*d* 金屬之 *d* 電子填滿狀況。XAS 因不同價態之元素其電子激發能量不同，故對中心原子之元素價態相當靈敏。XAS 之光譜強度可由費米黃金法則(Fermi's golden rule)推導並且與比爾-朗伯定律(Beer-Lambert law)相關，如式 2-6 與式 2-7 所示。其中  $\mu(E)$  為吸收係數，*i* 與 *f* 為起始態與終態，*H* 為哈密頓算符(Hamiltonian operator)， $\delta$  為狄拉克  $\delta$  函數(Dirac  $\delta$  function)，使能量守恆，*I* 與 *I*<sub>0</sub> 為經由樣品之 X 光強度與入射光強度，*d* 為樣品厚度。然因費米黃金定則運用於 XAS 之計算量過於龐大，Kas 等人<sup>[123]</sup>揭示使用格林函數(Green function)處理 XAS 數據並且更貼近實驗數據。

$$\mu(E) \sim \sum_f |\langle i | H | f \rangle|^2 \delta(E - E_f) \quad (\text{式 2-6})$$

$$I = I_0 e^{-\mu(E)d} \quad (\text{式 2-7})$$

而其中 XAS 光譜中所測得之  $\mu$  可由邊緣躍升(edge jump)得知，其可分解為背

景( $\mu_0$ )與多重散射(multi scattering; MS)之和，如式 2-8 所示。吸收光譜之振盪部分一般以  $k$  空間之波數  $k$  表示， $m$  為電子質量， $\hbar$  為約化普朗克常數， $E_F$  為費米能階，如式 2-9 所示。而 EXAFS 則可簡化視為多重散射效應中，單一散射元素殼層正弦函數之和。於式 2-10 中， $R_i$  為距離， $N$  為配位數， $S_0^2$  為振幅衰減因子，其為一經驗參數， $F$  為有效散射振幅， $\Phi$  為相位差函數， $\lambda$  為光電子平均自由徑(mean free path)， $\sigma_R$  為德拜-沃勒因子(Debye-Waller factor)。其中  $\sigma_R^2$  可視為均方(mean square)相對位移，可用以描述熱震動，如式 2-11 所示。<sup>[124]</sup>

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0} \quad (\text{式 2-8})$$

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E - E_F)} \quad (\text{式 2-9})$$

$$k^n \chi(k) = S_0^2 \sum_{R_i} \frac{k^n N_{R_i} F_{R_i}(k)}{k R_i^2} \sin(2k R_i + \Phi_{R_i}(k)) \exp\left(-\frac{2R_i}{\lambda_i(k)}\right) \exp(-2\sigma_{R_i}^2 k^2) \quad (\text{式 2-10})$$

$$\sigma_R^2 = \langle (R - \bar{R})^2 \rangle \quad (\text{式 2-11})$$

此外，EXAFS 之  $k$  空間( $k$ -space)可經傅立葉轉換公式轉換為  $R$  空間( $R$ -space;  $\text{FT}[\chi(k)] = \chi(R) \rightarrow g(R) + \delta R$ )，顯示原子周圍訊息，而因  $\Phi$  之緣故，使  $\chi(R)$  並非徑向分布函數  $g(R)$ ，其於多數系統中具差距  $\delta R$  約為  $0.5 \text{ \AA}$ 。此外， $\chi(R)$  為複數函數，故常以  $\chi(R)$  之振幅(magnitude;  $|\chi(R)|$ )表示。EXAFS 擬合時具一最大之自由度( $N_{idp}$ ; independent data points)，如式 2-12 所示，其中  $\Delta k$  與  $\Delta R$  為擬合時之參數，當擬合模型複雜時，無法將全部參數一次同時擬合，故不可得每一參數之誤差值。<sup>[124]</sup>

$$N_{idp} \approx \frac{2\Delta k \Delta R}{\pi} + 1 \quad (\text{式 2-12})$$

本研究使用 NSRRC 之 TPS 21A1，並採用螢光法測量 In 之 XAS，如圖 2-20 所示，使用 TLS 13B2 與 TPS 44A1，並採用螢光法測量 Ta 之 XAS，如圖 2-21 與圖 2-22 所示。



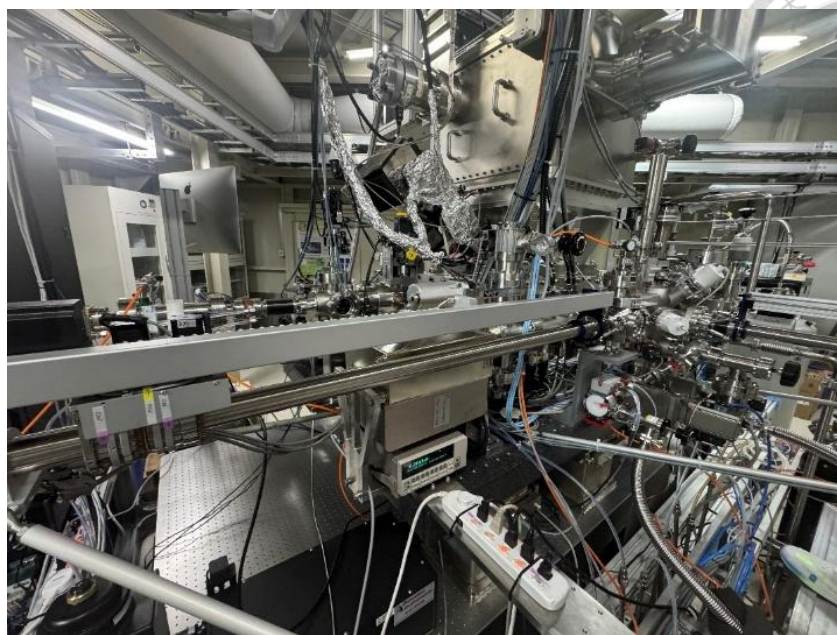


圖 2-20 同步輻射研究中心 TPS 21A1 工作站。



圖 2-21 同步輻射研究中心 TLS 13B2 工作站。



圖 2-22 同步輻射研究中心 TPS 44A1 工作站。

### 2.3.6 X 光光電子能譜儀

X 光光電子能譜(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS)，為一表面分析技術，可量測原子之電子結構，其主要原理為光電效應，其電子之動能為  $E_k$ ，如式 2-13 所示，其由入射光能量  $h\nu$  減束縛能(binding energy;  $E_b$ )並減功函數(work function;  $\phi$ )。於 X 光光電子能譜中，自旋軌域耦合(spin-orbit coupling)，將導致分峰(peak splitting)。其中， $s$  軌域、 $p$  軌域、 $d$  軌域及  $f$  軌域之軌域角動量  $L$  對應至軌域量子數  $l$  分別為 0、1、2 及 3， $S$  為自旋角動量對應自旋磁量子數  $m_s$  為  $\pm 1/2$ 。如式 2-14 所示，總角動量  $J$ ，於  $s$  軌域為  $0 \pm 1/2$ ，取其量值為  $1/2$ ，以此類推， $p$  軌域為  $3/2$  與  $1/2$ ， $d$  軌域為  $5/2$  與  $3/2$ ， $f$  軌域為  $7/2$  與  $5/2$ 。而峰之面積則與其簡併度(degeneracy)相關，其總角動量  $J$  可取之量值  $j$  為  $|L-S|$  至  $L+S$ ，對應之  $m_j$  之量值可為  $-j$  至  $j$ ，其簡併度則為  $2j+1(-j, -j+1, \dots, 0, \dots, j-1, j)$ ，面積比則為簡併度之比，以  $4f$  軌域為例， $4f_{7/2}$  與  $4f_{5/2}$  之面積比為 4 比 3。因  $s$  軌域之  $l$  為 0，故無法耦合。

$$E_k = h\nu - E_b - \phi \quad (\text{式 2-13})$$

$$J = L + S \quad (\text{式 2-14})$$

本研究使用國立臺灣大學貴重儀器中心高能量化學分析電子能譜儀，廠商為 Quantes，型號為 ULVAC-PHI，其具兩雷射源 Al 之  $K_{\alpha}$  與 Cr 之  $K_{\alpha}$ ，能量分別為 1.4 與 5.4 keV，可進行單元素能譜圖、元素影像掃描分布、縱深分布等測試，如圖 2-23 所示。



圖 2-23 國立臺灣大學貴重儀器中心之高能量化學分析電子能譜儀。

### 2.3.7 電化學阻抗交流儀

電化學阻抗交流圖譜(electrochemical impedance spectroscopy; EIS)為一可藉由施予交流電壓( $V$ )測量其電流( $I$ )並推算電子元件組成之方法。常見之電子元件如電阻(resistance;  $R$ )、電容(capacitance;  $C$ )及電感(inductance;  $L$ )。施予直流電時，電壓與電流遵守歐姆定律(Ohm's law)，如式 2-15 所示。而施予交流電時，其電壓可表示為  $V_{\max} e^{j\omega t}$ ，電流可表示為  $I_{\max} e^{j(\omega t - \phi)}$ ，其中  $j = \sqrt{-1}$ ，其阻抗(impedance;  $Z(\omega)$ )



遵守交流電之歐姆定律，如式 2-16 所示。而阻抗可根據歐拉公式(Euler's formular)， $e^{j\omega} = \cos(\omega) + j\sin(\omega)$ ，轉化成式 2-17。其中實部  $Z' = Z_0\cos(\omega)$  為電阻貢獻，虛部  $Z'' = Z_0\sin(\omega)j$  則為電容與電感貢獻。具電抗之電路元件，使兩端之電壓與經過之電流發生相位差  $\varphi$ ，如圖 2-24 所示。

$$R = \frac{V}{I} \quad (\text{式 2-15})$$

$$Z(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} = \frac{V_{\max} e^{j\omega t}}{I_{\max} e^{j(\omega t - \varphi)}} = \frac{V_{\max}}{I_{\max}} e^{j\varphi} \quad (\text{式 2-16})$$

$$Z(\omega) = \frac{V_{\max}}{I_{\max}} e^{j\varphi} = Z_0(\cos(\omega) + j\sin(\omega)) \quad (\text{式 2-17})$$

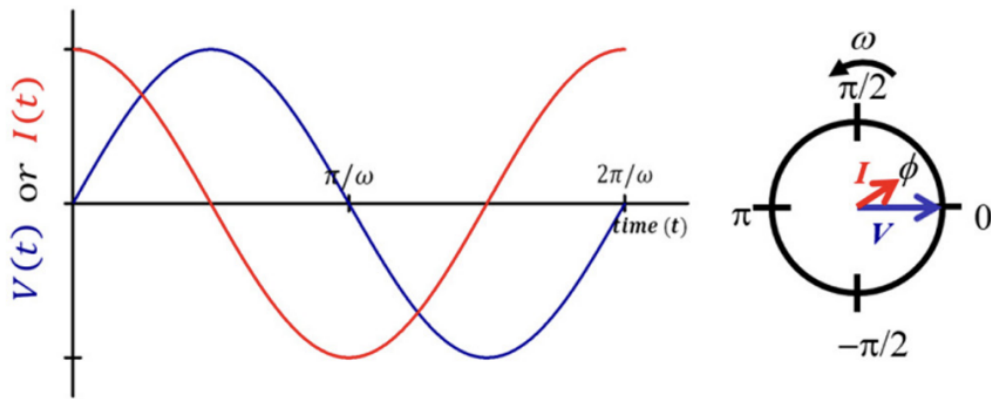


圖 2-24 交流電電流與電壓關係圖。[125]

奈奎斯特圖(Nyquist plot)為一電化學阻抗分析之圖譜表示法，將頻率響應(frequency response)以阻抗之實部與虛部分別表示之圖，其座標軸若無特別因素時應等長，其中  $Z_0^2 = Z'^2 + Z''^2$ 。因感抗(inductive reactance;  $X_L$ )定義為正，容抗(capacitive reactance;  $X_C$ )定義為負，故使用負電抗作為座標軸，可使圖譜判定較為簡易，如圖 2-25 所示。使用交流電時，僅具電阻時其電壓與電流之相位差  $\varphi$  為 0，故僅貢獻實部  $Z'$ ，如圖 2-25(a)所示。僅使用電容  $C$  時，並假設電壓為  $V(t) = V_0 e^{j\omega t}$ ，可由式 2-18 至式 2-21 推導其容抗，可得知頻率高至無限大時電容相當於短路，頻率低至零時電容相當於斷路，如圖 2-25(b)所示。

$$Q = CV \quad (\text{式 2-18})$$

$$I(t) = \frac{dq}{dt} = \frac{dCV(t)}{dt} = C\left(\frac{dV(t)}{dt}\right) = j\omega CV_0 e^{j\omega t} \quad (\text{式 2-19})$$

$$Z_c = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_0 e^{j\omega t}}{j\omega CV_0 e^{j\omega t}} = \frac{1}{j\omega C} \quad (\text{式 2-20})$$

$$X_c = \frac{1}{\omega C} = \frac{1}{2\pi f C} \quad (\text{式 2-21})$$

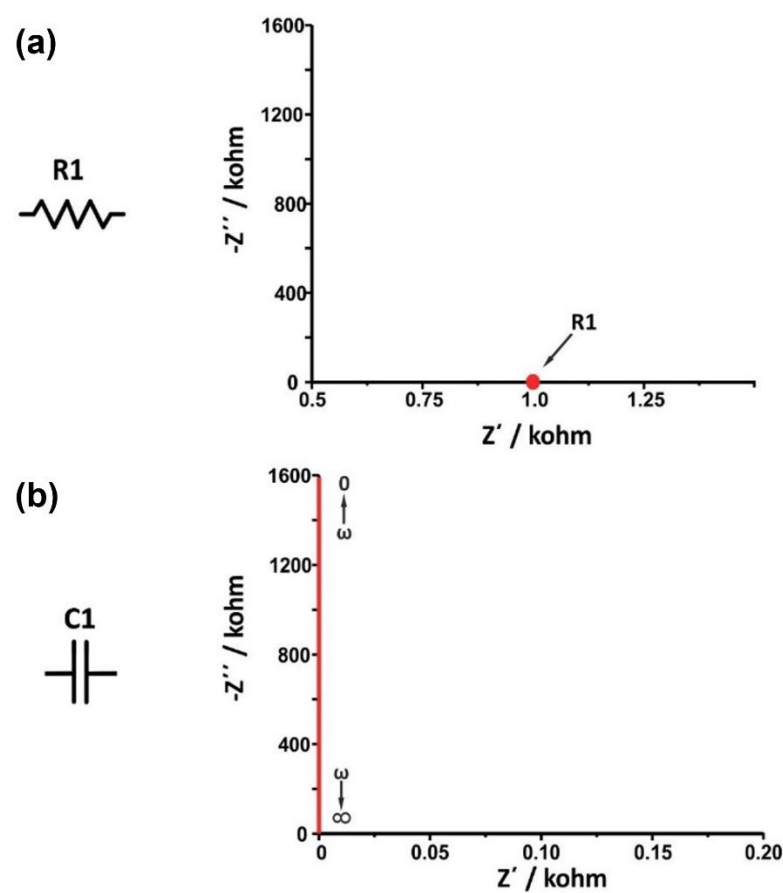


圖 2-25 (a)電阻與其奈奎斯特圖與(b)電容與其奈奎斯特圖。[126]

而電路並聯時其元件之阻抗如式 2-22 所示，則電阻與電容並聯之阻抗則如式 2-23 所示，奈奎斯特圖如圖 2-26(a)所示，可得知當頻率趨近無限大時，其  $Z_p$  約等於  $R_1$ ，當頻率等於  $1/C_1 R_1$  時，為阻抗虛部量值最大值  $-Z''_{\max}$ 。當於並聯電阻電容前方加入一電阻  $R_0$ ，則僅將於實部增加一常數，並無其他影響，如式 2-24 與圖 2-26(b)所示。以此類推，若將組數增加至兩組並聯電阻電容串聯，其圖將出現二半

圓形，如圖 2-26(c)所示，然其電容量值過於接近時將導致其兩半圓形融合，無法分辨兩半圓形。

$$\frac{1}{Z_{p\text{eq}}} = \sum_i \frac{1}{Z_i} \quad (\text{式 2-22})$$

$$Z_{p\text{eq}} = \frac{1}{\frac{1}{R_1} + j\omega C_1} = \frac{R_1}{1 + j\omega C_1 R_1} = \frac{R_1}{1 + (\omega C_1 R_1)^2} - \frac{\omega C_1 R_1^2}{1 + (\omega C_1 R_1)^2} j \quad (\text{式 2-23})$$

$$Z_{p\text{eq}} = R_0 + \frac{R_1}{1 + (\omega C_1 R_1)^2} - \frac{\omega C_1 R_1^2}{1 + (\omega C_1 R_1)^2} j \quad (\text{式 2-24})$$

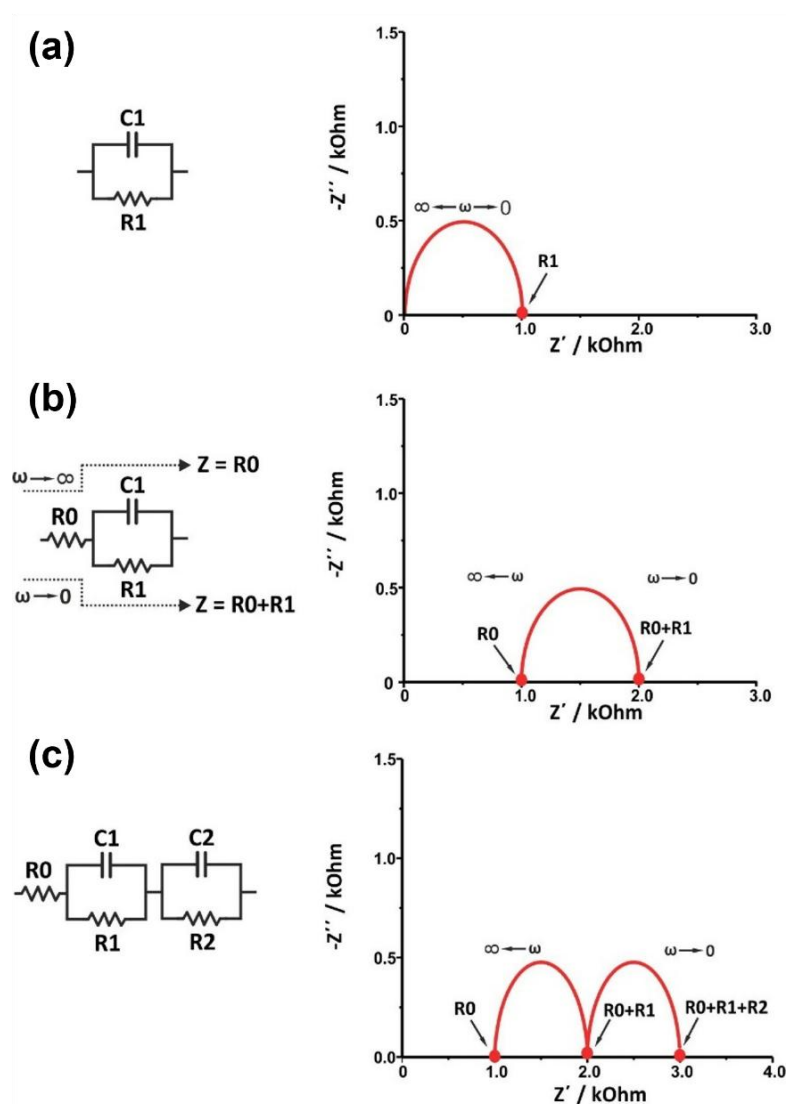


圖 2-26 (a)電阻電容並聯與其奈奎斯特圖、(b)電阻串聯並聯電阻電容與其奈奎斯特圖及(c)電阻串聯二組並聯電阻電容與其奈奎斯特圖。<sup>[126]</sup>



本研究使用之擬合電路如圖 2-27 所示，其中  $R_1$  可表示為整體之阻抗， $R_2$  與常相位元件(constant phase element; CPE1)之並聯可近似電雙層，其中  $R_2$  可表示為顆粒界面之阻抗。

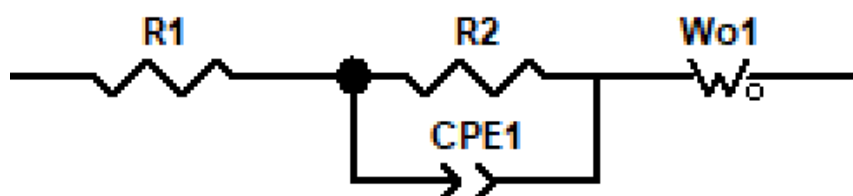


圖 2-27 擬合之等效電路圖。

本研究使用 Metrohm AG 公司之 Autolab PGSTAT30 電化學阻抗交流儀器，測量電解質之奈奎斯特圖，分別其整體(bulk)與顆粒界面(grain boundary)之阻抗。其可藉阻抗推算離子導電度，並測量全電池之奈奎斯特圖分析全電池之阻抗狀態，如圖 2-28 所示。



圖 2-28 電化學阻抗交流儀器圖。

### 2.3.8 線性伏安儀

如圖 2-29 所示，本研究使用之型號為由 CH Instruments 公司之 Model 700D Series。此電化學儀器可進行線性掃描伏安法(linear sweep voltammetry; LSV)、循環

伏安法(cyclic voltammetry; CV)等化學實驗。其工作原理為施加工作電位於欲測量系統，量測系統所產生之電流進行分析。而 LSV 與 CV 不同之處為 LSV 僅進行單方向之電壓增長，而 CV 至截止電壓將進行反方向之電壓遞減，使其施加之工作電壓為一循環。其施予正向之掃描速率，可測量系統之氧化反應，而負向之掃描速率，可測量系統之還原反應。故本研究使用 LSV 進行固態電解質之氧化穩定性測量。此外，掃描速率不宜過於快速，過快之掃描速率將導致反應速率無法跟上掃描速率，使氧化峰呈較寬之傾向。故須控制掃描速率，以避免測量結果準確性降低。於本研究中使用 0.5 mV/s 之掃描速率進行 LSV 之掃描。

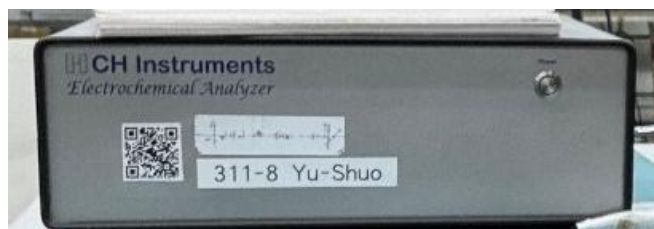


圖 2-29 線性伏安儀器圖。

### 2.3.9 對稱電池測試儀

如圖 2-30 所示，本研究使用 Chroma 公司之 Model 17216-10-6 儀器。顧名思義，本儀器可測量兩半電池組合之對稱電池，其結構為陽極|固態電解質|陽極。而對稱電池之電壓於理論中應接近於零，若其電壓非 0，則可能為電極之電化學勢不同，於循環測量中將出現偏差。本儀器可施與固定電流於對稱電池系統，一段時間後施予反向電流，重複循環，使鋰離子與於其中進行遷移，並測量其電壓。由電壓可換算電池之過電位(over potential)，可推算系統之阻抗，判斷系統之優劣狀況，推斷固態電解質與陽極之穩定性與觀察電解質之降解反應。



圖 2-30 對稱電池測試儀器圖。

### 2.3.10 充電放電測試儀

如圖 2-31 所示，本研究使用佳優科技公司(AcuTech)之 BAT-750B 充電放電測試儀(charge discharge test machine)。此儀器可施予正向電流使待測電池充電，並調控其內建之可變電阻使待測電池輸出電流以放電。除此之外，此儀器可設定充電截止電壓，以避免電池過充電，亦可設定放電截止電壓，以避免電池過放電，損害電池之陰極，造成循環能力下降。本研究使用此儀器進行電池之循環充電放電，將其所得之電壓對電容量作圖，可用於判斷電池之整體循環能力。



圖 2-31 充電放電測試儀器圖。

### 第三章 結果與討論



#### 3.1 $\text{Li}_{3-2x}\text{In}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_6$ 之合成鑑定

##### 3.1.1 $\text{Li}_{3-2x}\text{In}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_6$ 之 X 光繞射圖譜鑑定

為提升鋰銦氯固態電解質之離子導電度，本研究使用五價之金屬  $\text{Ta}^{5+}$  摻雜於鋰銦氯固態電解質，其起始物為  $\text{TaCl}_5$ ，相較於  $\text{InCl}_3$  其金屬價數較高，故於相同之含 Cl 量下，可減少  $\text{LiCl}$  之使用量，亦即每摻雜一 Ta 可增加二鋰空位，其實驗式將以  $\text{Li}_{3-2x}\text{In}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_6$  表示。此外， $\text{Ta}^{5+}$  之六配位離子半徑為  $0.64 \text{ \AA}$ ， $\text{In}^{3+}$  之六配位離子半徑為  $0.8 \text{ \AA}$ ， $\text{Ta}^{5+}$  較  $\text{In}^{3+}$  小，故可取代 In 摻入金屬位置。

鑑定結構為純相為固態電解質合成之首要目標，如圖 3-1 所示，此圖譜入射光能量為  $16 \text{ keV}$ ，波長為  $0.77491 \text{ \AA}$ 。其中，紫色圖譜為  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  之 XRD 圖譜，可得知  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  之繞射峰符合無機晶體結構資料庫(ICSD)之標準.cif 檔所計算之理論繞射峰，橘色圖譜為將 10%之 In 取代為 Ta 之  $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$ ，亦符合資料庫之繞射峰。此外，綠色圖譜為將 20%之 In 取代為 Ta 之  $\text{Li}_{2.6}\text{In}_{0.8}\text{Ta}_{0.2}\text{Cl}_6$ ，藍色圖譜為將 30%之 In 取代為 Ta 之  $\text{Li}_{2.4}\text{In}_{0.7}\text{Ta}_{0.3}\text{Cl}_6$ ，皆符合資料庫之繞射峰。而本研究所合成之 40%之 In 取代為 Ta，因其具  $\text{InOCl}$  之不純物，故無合成成功。

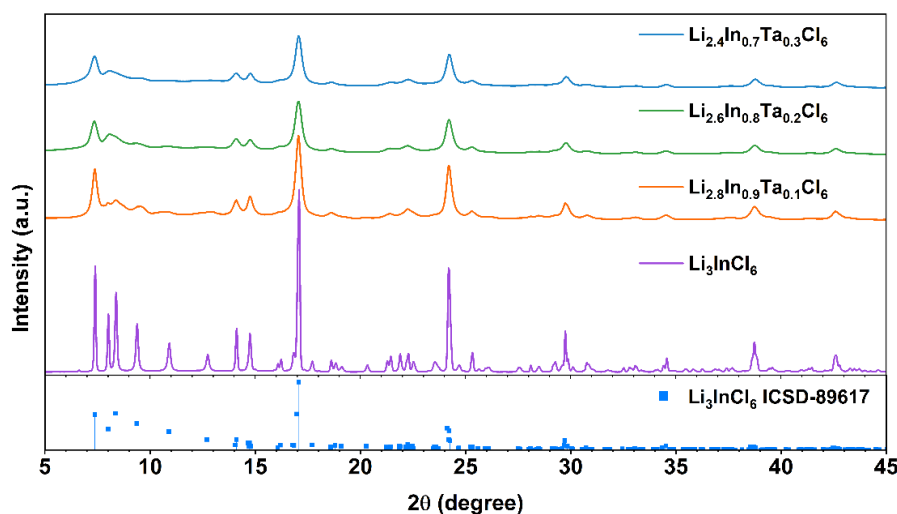


圖 3-1  $\text{Li}_{3-2x}\text{In}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_6$  之 X 光繞射圖譜鑑定。

同時，如圖 3-2 所示，Ta 摻雜之  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$ ，其具結晶性下降之現象，為 Ta 摻雜所造成之無序現象，使 X 光繞射之建設性干涉降低，使其繞射峰半高寬提升，如圖 3-1 之 (001) 面、(131) 面、(33-1) 面等。本研究所合成之固態電解質 ( $\text{Li}_{3-2x}\text{In}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_6$ ;  $0 \leq x \leq 0.3$ )，皆符合資料庫之繞射峰，故固態電解質皆為純相，皆為單斜晶系，其空間群為  $C2/m$ 。

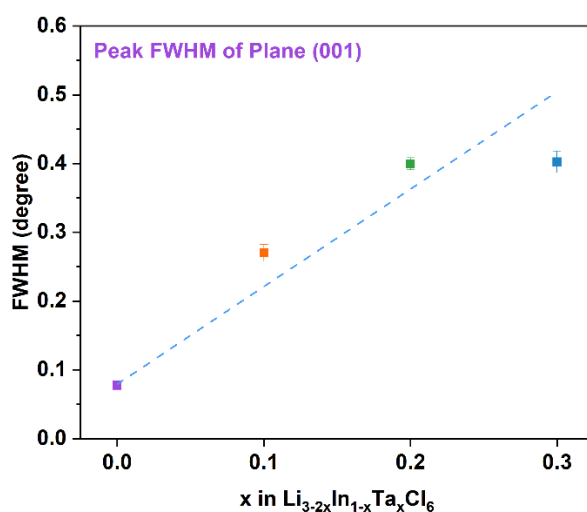


圖 3-2  $\text{Li}_{3-2x}\text{In}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_6$  之半高寬。

為探討其摻雜結構之穩定系，本研究進行臨場(*in-situ*)X 光繞射實驗，將毛細管置於加熱風扇上，藉由調整晶體之溫度並同時測量其繞射峰以鑑定其分解與否。由圖 3-3 所示圖譜為尚未燒結之  $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  由室溫開始加熱，並於  $200^\circ\text{C}$  時加熱 2.5 分鐘後其結晶性上升，並且於 2.5 分鐘以後， $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  之結晶性並無明顯提升直至溫度再度上升。同時隨溫度提升時，繞射峰往低角度偏移，表晶格因熱而膨脹。並且於  $450^\circ\text{C}$  時， $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  繞射峰消失，僅剩  $\text{LiCl}$  之繞射訊號，表  $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  將熔化，如圖 3-4 所示。而  $\text{InCl}_3$  之熔點較高(約  $586^\circ\text{C}$ )， $\text{TaCl}_5$  之熔點較低(約  $216^\circ\text{C}$ )，沸點僅為  $239^\circ\text{C}$ ，故表示過高之摻雜量將使熱穩定性降低。並於降溫後可得知  $\text{LiCl}$  析出，結晶性明顯提升，且繞射峰往高角度偏移，表晶格因降溫而收縮。



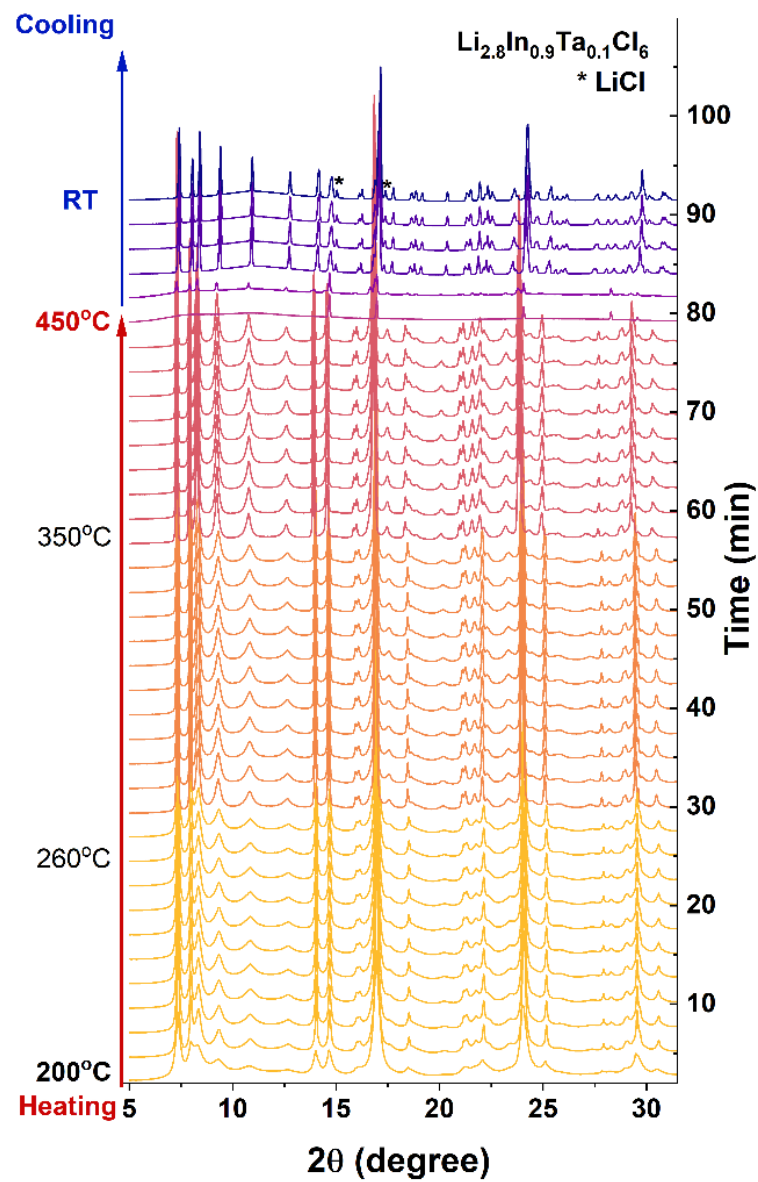


圖 3-3 臨場 X 光繞射實驗(高溫)。

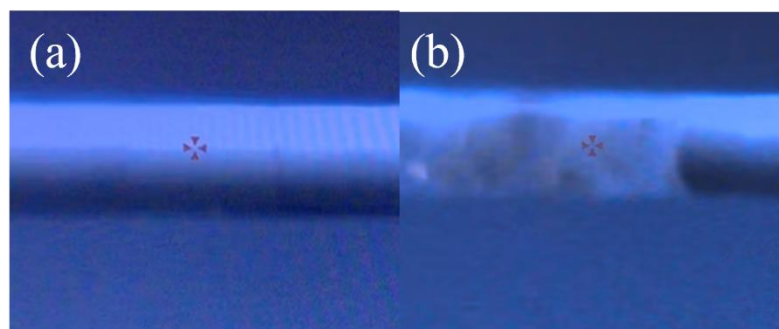


圖 3-4 (a)熔化前與(b)熔化後  $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  毛細管影像圖。



如圖 3-5 所示，圖譜為尚未燒結之  $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  由室溫開始加熱，並於溫度小於  $200^\circ\text{C}$  時使用較長之燒結時間，而其於較低溫時並無明顯之結晶性變化。當加熱至  $200^\circ\text{C}$  以上，於 2.5 min 後之繞射圖譜(累計加熱 77.5 min 之圖譜)可得知  $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  之結晶度明顯提升，故調控  $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  結晶度之最佳溫度為  $200^\circ\text{C}$ ，隨溫度繼續提升可發現結晶性越高，並且於  $430^\circ\text{C}$  時，些許  $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  已分解，表其穩定性介於  $410^\circ\text{C}$  至  $430^\circ\text{C}$  之間。並且此亦具熱脹冷縮之表現，繞射峰於升溫時往低角度偏移，於降溫時往高角度偏移。

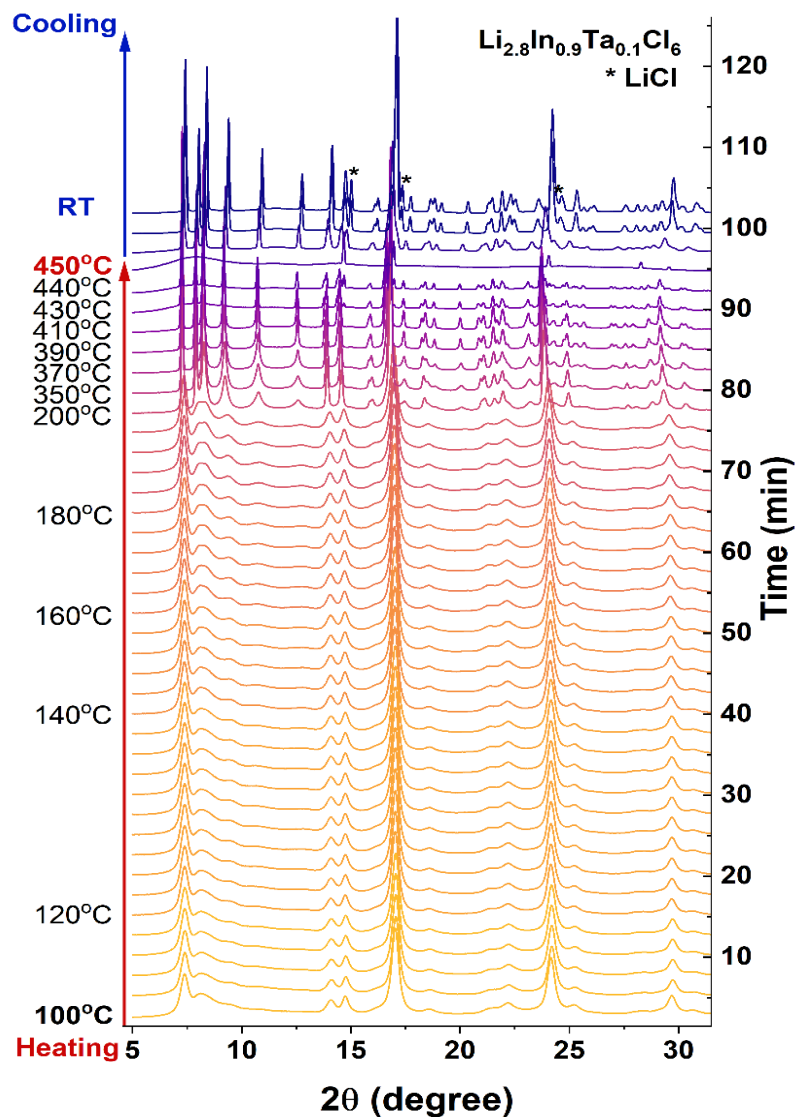


圖 3-5 臨場 X 光繞射實驗(低溫)。

為確定於臨場 X 光繞射實驗升溫中，並非因  $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  之 Ta 之析出使半高寬降低，故本研究使用熱重分析法分析產物  $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  於不同溫度下其重量損失。如圖 3-6 所示， $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  於室溫因其吸水性，使其重量提升。而溫度大於  $100^\circ\text{C}$  時，此時因溫度大於水之沸點，故重量將維持平衡。並且於溫度於  $140^\circ\text{C}$  時，其結晶水蒸發使重量降低至約起始值。而  $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  之  $\text{TaCl}_5$  約占總重量之 10%，若  $\text{TaCl}_5$  全部蒸發將降低 10% 重量，此時溫度約  $350^\circ\text{C}$ 。而於  $350^\circ\text{C}$  溫度之上臨場 X 光繞射光譜中， $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  之半高寬仍降低，故半高寬降低並非因 Ta 之析出，且可由 DTA 證實於  $420^\circ\text{C}$  時具一明顯之反應，可表示其穩定性達約  $420^\circ\text{C}$ 。

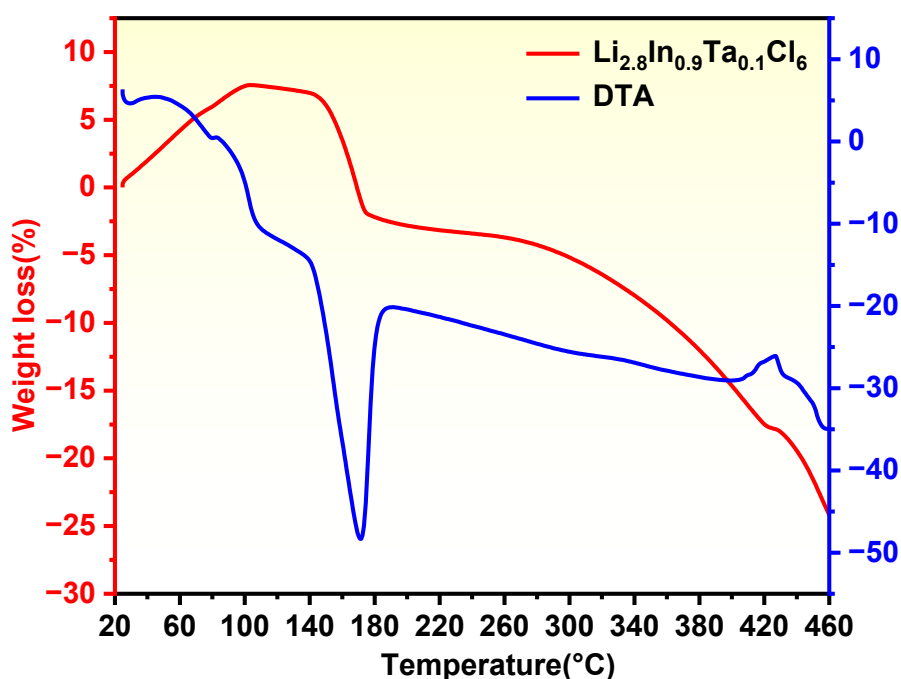


圖 3-6  $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  之熱重分析。

### 3.1.2 $\text{Li}_{3-2x}\text{In}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_6$ 之掃描式電子顯微鏡鑑定

為鑑定電解質之元素分布，故進行掃描式電子顯微鏡鑑定。如圖 3-7 所示， $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  為層狀結構，此形貌與 XRD 結果，並且其 In 與 Cl 分布相當均勻。如圖

3-8 所示，進行 Ta 摻雜之  $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  之層狀並不明顯且顆粒表面增加些許皺褶，且其摻雜物 Ta、In 及 Cl 分布相當均勻。

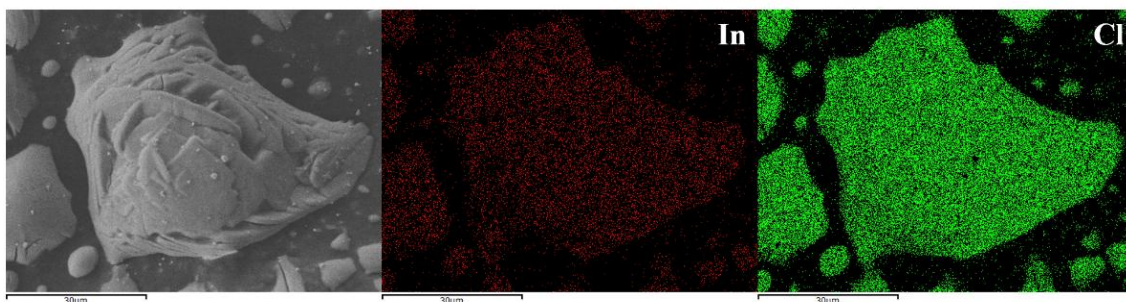


圖 3-7  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  之掃描式電子顯微鏡鑑定與元素分布。

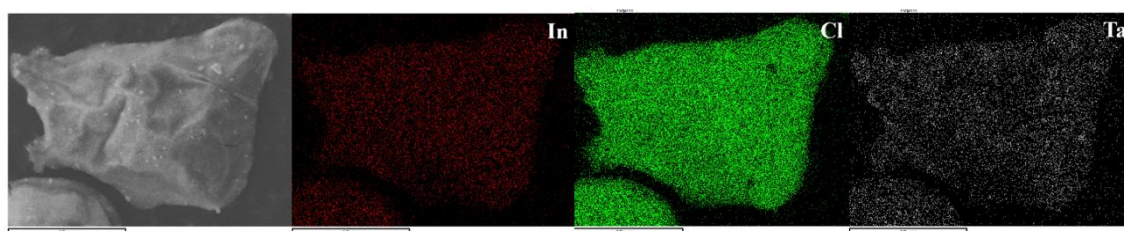


圖 3-8  $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  之掃描式電子顯微鏡鑑定與元素分布。

### 3.1.3 $\text{Li}_{3-2x}\text{In}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_6$ 之電化學阻抗鑑定

為測量所合成之固態電解質之離子導電度高低，本研究使用 3 t 之力將電解質壓為錠狀，並使用濺鍍機將其兩面濺鍍 Au 金屬作為集流體電擊進行電化學交流阻抗測試，此結構得以  $\text{Au}|\text{Li}_{3-2x}\text{In}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_6|\text{Au}$  表示。本研究測量藉由 Autolab PGSTAT30 外接 ECI10M，可將測量阻抗時之頻率提升至 10 MHz，故本研究使用之交流電頻率範圍為 10 MHz 至 0.1 Hz。其阻抗量測圖譜使用 Scribner 之 ZView<sup>®</sup> 4 進行等效電路之擬合。

所得之阻抗可藉式 3-1 推算成離子導電度，其中  $\sigma$  為離子導電度，常見之單位為毫西門子每公分 (mS/cm)， $Z$  為阻抗，單位為歐姆 ( $\Omega$ )， $A$  為面積，單位為平方公分 ( $\text{cm}^2$ )。

$$\sigma = \frac{d}{Z \times A} \quad (\text{式 3-1})$$

本研究使用約 120 mg 之固態電解質粉體，並施予力 3 t 持續 3 min，錠之厚度介於 0.6 mm 至 0.7 mm 之間，如圖 3-9 所示，紫色奈奎斯特圖譜  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  固態電解質之離子導電度於室溫為 0.36 mS/cm。橘色奈奎斯特圖圖譜  $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  之離子導電度於室溫為 1.27 mS/cm。綠色奈奎斯特圖圖譜  $\text{Li}_{2.6}\text{In}_{0.8}\text{Ta}_{0.2}\text{Cl}_6$  之離子導電度於室溫為 0.63 mS/cm，藍色奈奎斯特圖圖譜  $\text{Li}_{2.4}\text{In}_{0.7}\text{Ta}_{0.3}\text{Cl}_6$  之離子導電度於室溫為 0.34 mS/cm。 $\text{Li}_{3-2x}\text{In}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_6$  之趨勢如圖 3-10 所示，可得知  $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  之離子導電度甚為優秀，大於 1 mS/cm，其原因為適當減少鋰離子濃度降低活化能，並控制通道間隙，而摻雜過多之 Ta 將使擴散通道過於狹隘，使離子導電度降低，故本研究選取  $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  進行結構與穩定性之測試。

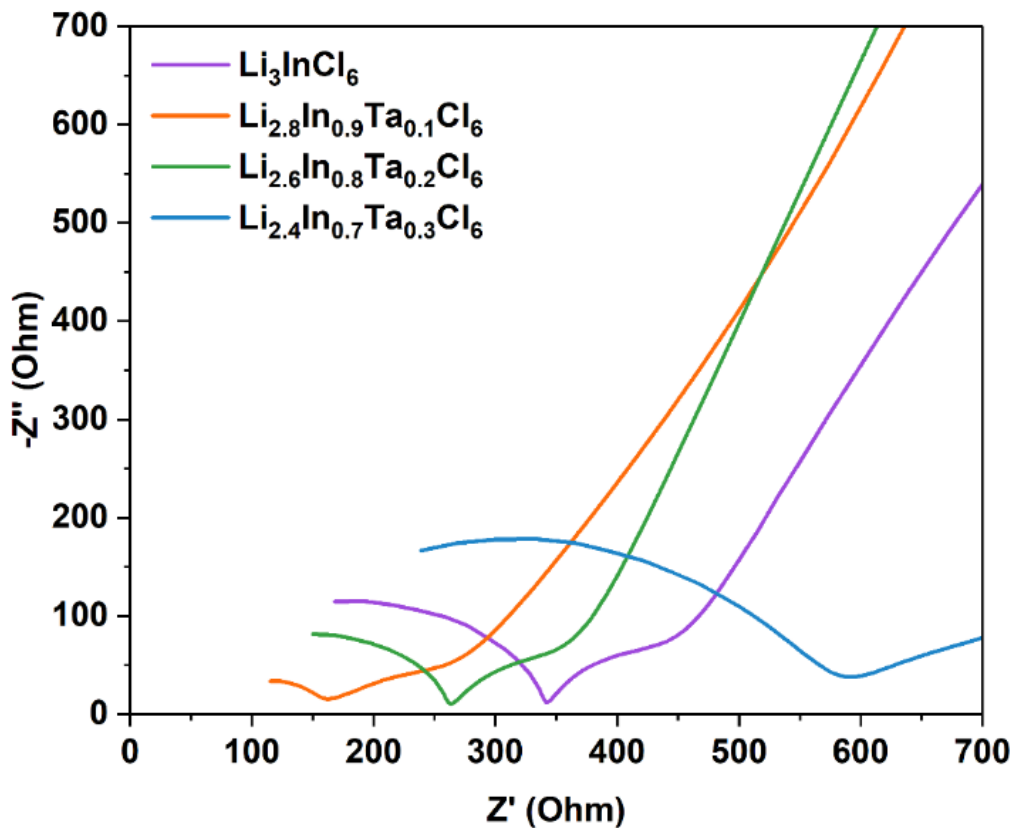


圖 3-9  $\text{Li}_{3-2x}\text{In}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_6$  之奈奎斯特圖。

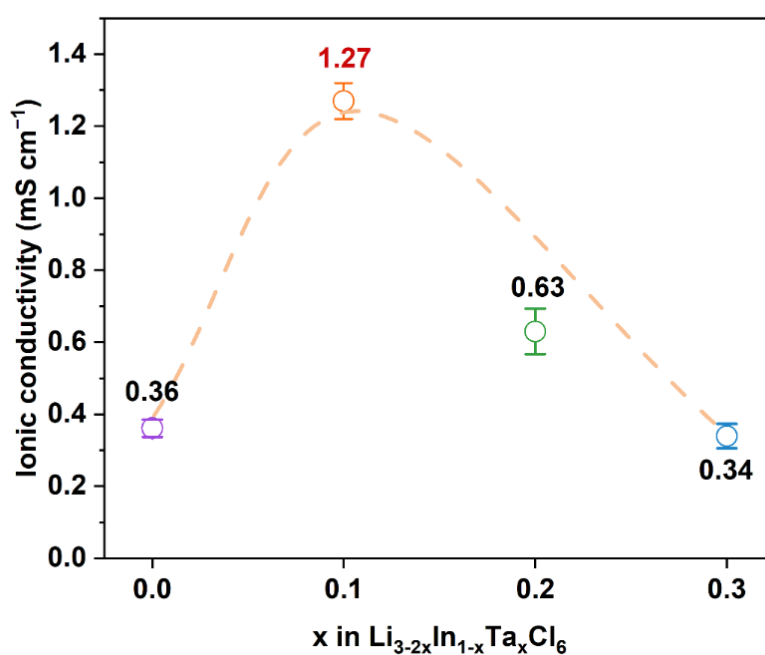


圖 3-10  $\text{Li}_{3-2x}\text{In}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_6$  離子導電度趨勢圖。

為測試  $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  之最佳條件，本研究進行不同條件之燒結，並得知  $200^\circ\text{C}$  之 4 h 燒結為最佳之條件，如圖 3-11 所示，最佳之離子導電度於室溫為  $1.27 \text{ mS/cm}$ ，並隨燒結時間增長離子導電度降低，此結果為結晶性過高使離子導電度降低，此結果與文獻相符。<sup>[93]</sup>

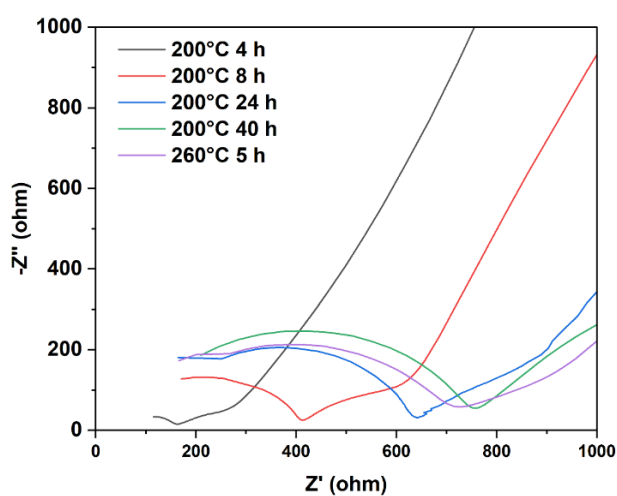


圖 3-11  $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  於不同條件下所合成之奈奎斯特圖。

如圖 3-12 所示，使用 200°C 之 4 h 燒結之離子導電度於室溫為 1.27 mS/cm，使用 200°C 之 8 h 燒結之離子導電度於室溫為 0.37 mS/cm，使用 200°C 之 24 h 燒結之離子導電度於室溫為 0.26 mS/cm，使用 200°C 之 40 h 燒結之離子導電度於室溫為 0.23 mS/cm，其他研究之實驗條件，如於 260°C 之 5 h 燒結，其離子導電度於室溫僅 0.28 mS/cm，故控制燒結條件為調控離子導電度之重要因素，若燒結時間過長，將生成 InOCl，導致離子導電度下降。<sup>[93]</sup>

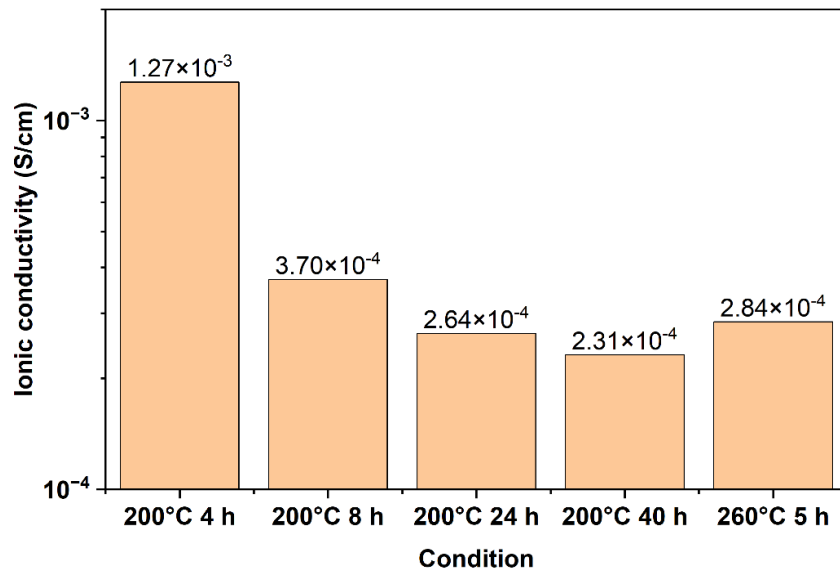


圖 3-12  $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  於不同條件下所合成之離子導電度趨勢圖。

### 3.1.4 $\text{Li}_{3-2x}\text{In}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_6$ 之活化能鑑定

鋰離子於固態電解質中遷移須跨越能量障礙，可描述為一種熱激發之結果，故可合理使用阿瑞尼斯方程式推斷，為得知固態電解質中鋰離子遷移之活化能，本研究進行溫度變化之電化學交流阻抗圖譜測試，可由阿瑞尼斯方程式(Arrhenius equation)得其活化能，其對數形式之方程式如式 3-2 所式，其中  $k$  為反應速率常數， $A$  為頻率因子， $E_a$  為活化能， $R$  為理想氣體常數( $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \times \text{K})$ )， $T$  為溫度。

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{1000 \times R} \times \frac{1000}{T} \quad (\text{式 3-2})$$



故將其應用於離子導電度則如式 3-3 所示，其中  $\sigma$  為離子導電度， $k_B$  為波茲曼常數(Boltzmann constant;  $8.617 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$ )。

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_a}{1000 \times k_B} \times \frac{1000}{T} \quad (\text{式 3-3})$$

將取對數之離子導電度對  $\frac{1000}{T}$  作圖之斜率並換算，即可得鋰離子遷移之活化能。本研究以  $30^\circ\text{C}$  至  $80^\circ\text{C}$  為範圍，每  $10^\circ\text{C}$  進行一次量測。由圖 3-13 與圖 3-14 可得知隨溫度提升阻抗逐漸下降，且可發現顆粒界面之阻抗隨溫度提升而下降。經計算後，如圖 3-15 所示， $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  之活化能為  $0.314 \text{ eV}$ ， $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  之活化能為  $0.293 \text{ eV}$ ，可得知經 Ta 摻雜之  $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  之活化能較低，表其鋰離子於結構中遷移時之能量障礙較  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  低，故經 Ta 摻雜之  $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  其優於未經摻雜之  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  優。此外，室溫( $298 \text{ K}$ )之熱能( $k_B T$ )約為  $0.026 \text{ eV}$ ，其小於鋰離子之活化能約一個級距，不足以使鋰離子跨越能量障礙。

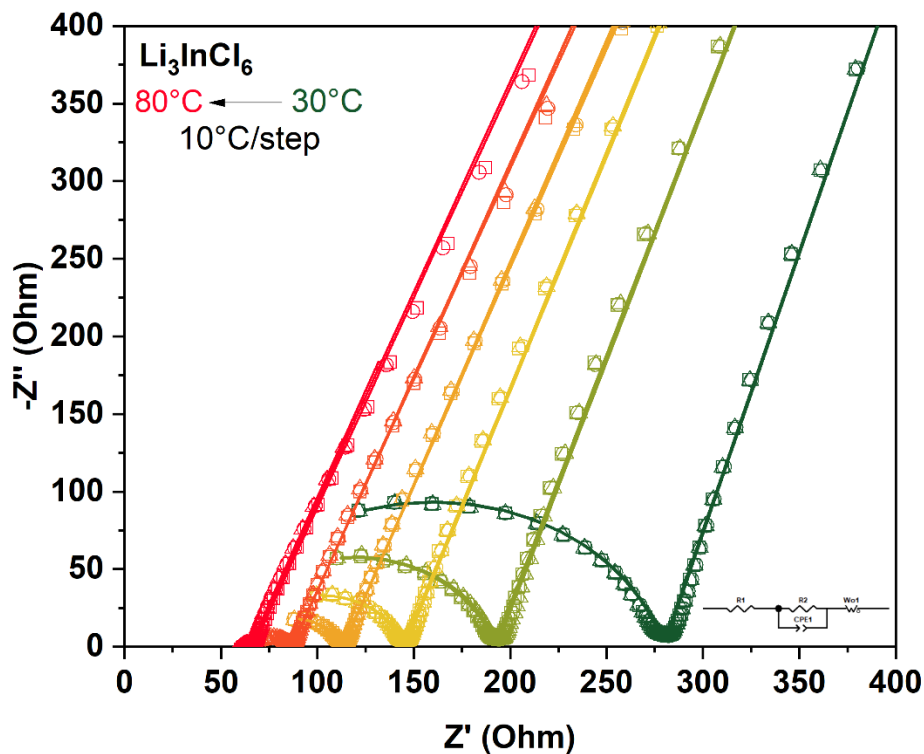


圖 3-13  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  之溫度變化電化學交流阻抗圖譜。

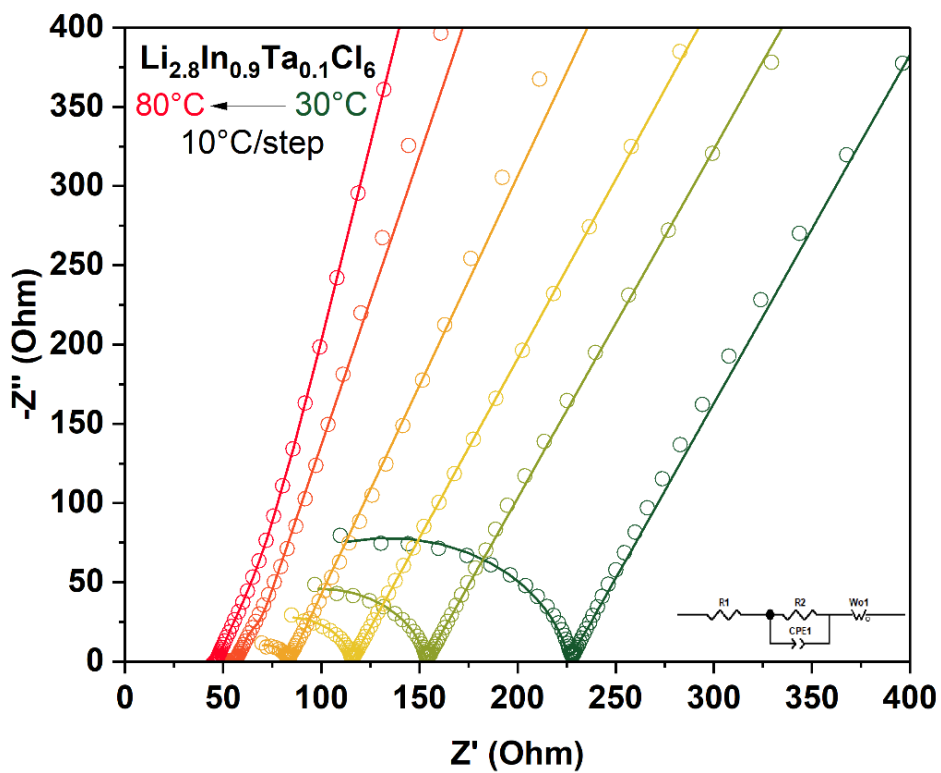


圖 3-14  $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  之溫度變化電化學交流阻抗圖譜。

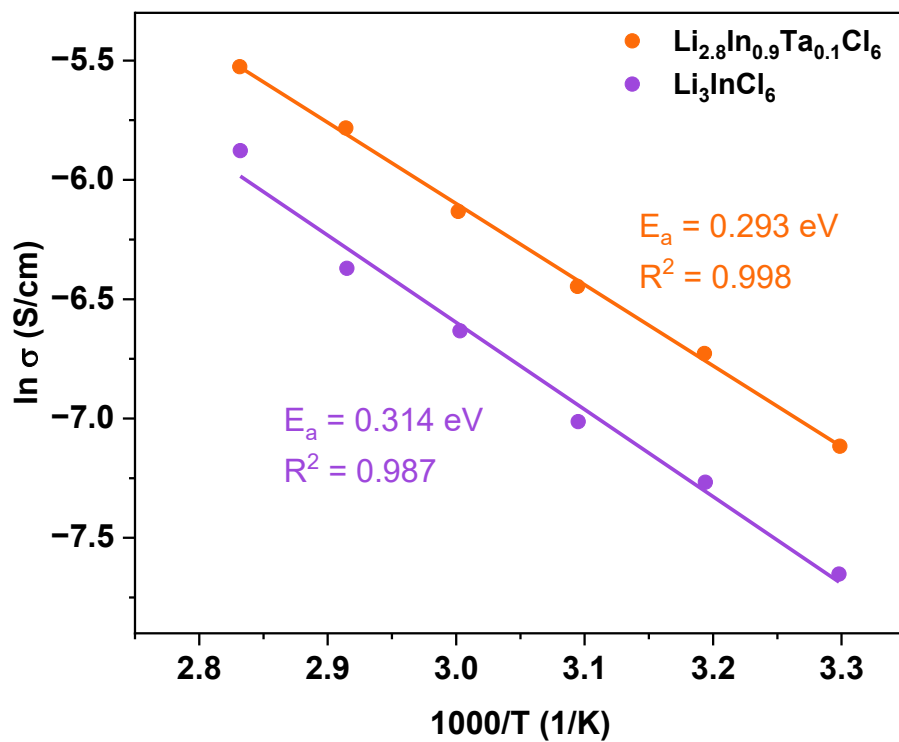


圖 3-15  $\text{Li}_{3-2x}\text{In}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_6$  之阿瑞尼斯圖。



### 3.1.5 $\text{Li}_{3-2x}\text{In}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_6$ 之中子繞射鑑定

為理解 Ta 摻雜之結構與其離子導電度與結構之趨勢，本研究進行中子粉末繞射結構精修(refinement)<sup>[127]</sup>，以理解結構使離子導電度提升之原因。

本研究參考 Helm 等人<sup>[94]</sup>之  $\text{Li}_{3-x}\text{In}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$  模型，其包含二金屬位置於(001)面，其中一空為標記為 In1/Ta1，另一空位標記為 In2/Ta2(Li4)，然 Helm 等人加與相對多之限制，故本研究精修降低限制程度，以降低人為干擾，其結果為 Li4 之位置佔有率(occupancy; Occ.)於 Ta 摻雜之系列  $\text{Li}_{3-2x}\text{In}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_6$  皆小於  $10^{-3}$ ，故不考慮將其納入精修模型，其餘之精修模型皆保留，精修結果如圖 3-16 至圖 3-19 所示。

本精修使用 TOPAS V5 軟體進行精修，本研究所使用精修之參數如下：比例參數(scale factor)將不關閉擬合，並依照背景、晶格參數、峰模型及零位移(zero shift)先後進行擬合。原子(atom)之擬合依元素輕重，較重者先進行擬合，分別按順序進行位置(atomic coordinate)、位置佔有率及熱參數(Beq.)之擬合，並盡可能使擬合結果接近數據。原子位置之擬合，若符合對稱性之參數將不進行擬合，如表 3-1 之  $C2/m$  之 Wyckoff 2a (0, 0, 0)或 4i(x, 0, z)之粗體 0。

表 3-1  $C2/m$  (No. 12)Wyckoff 位置。

| Multiplicity | Wyckoff letter | Site symmetry | Coordinates                                                                                         |
|--------------|----------------|---------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
|              |                |               | (0, 0, 0) + (1/2, 1/2, 0) +                                                                         |
| 8            | j              | 1             | (x, y, z) (-x, y, -z) (-x, -y, -z) (x, -y, z)                                                       |
| 4            | i              | m             | (x, 0, z) (-x, 0, -z)                                                                               |
| 4            | h              | 2             | (0, y, 1/2) (0, -y, 1/2)                                                                            |
| 4            | g              | 2             | (0, y, 0) (0, -y, 0)                                                                                |
| 4            | f              | -1            | (1/4, 1/4, 1/2) (3/4, 1/4, 1/2)                                                                     |
| 4            | e              | -1            | (1/4, 1/4, 0) (3/4, 1/4, 0)                                                                         |
| 2            | a, b, c, d     | 2/m           | (0, 0, 0) <sup>a</sup> (0, 1/2, 0) <sup>b</sup> (0, 0, 1/2) <sup>c</sup> (0, 1/2, 1/2) <sup>d</sup> |

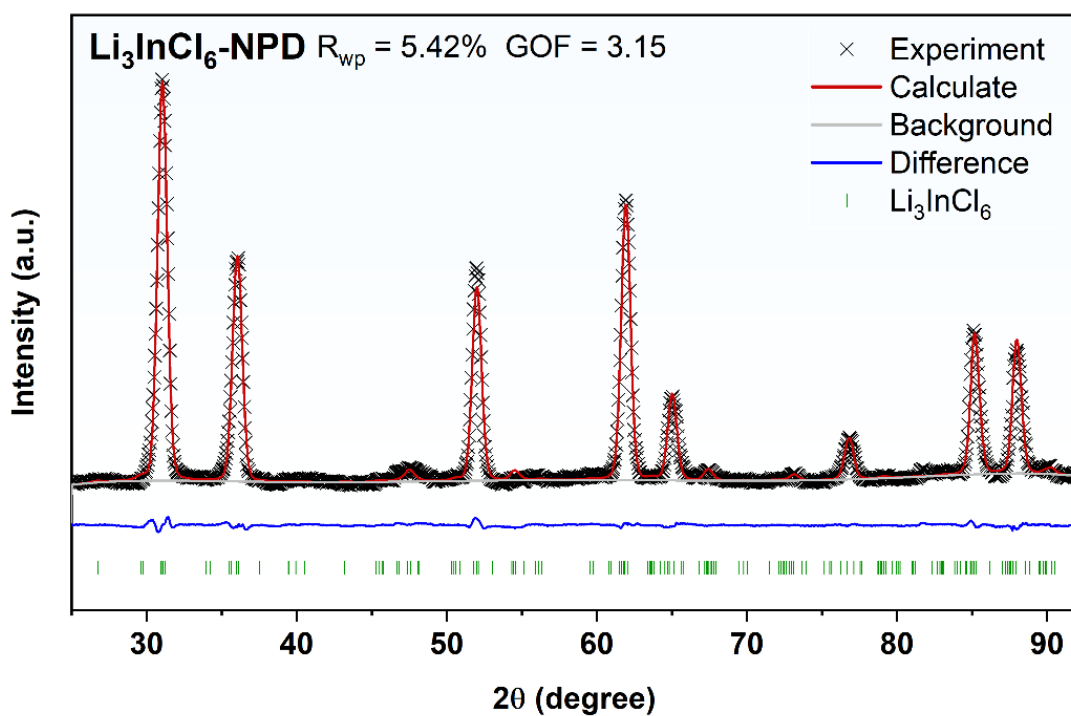


圖 3-16  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  之中子粉末繞射與其結構精修。

表 3-2  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  之中子粉末繞射結構精修參數。

$a = 6.390(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.060(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.377(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 109.76(3)^\circ$ ,  $V = 424.1(4) \text{ \AA}^3$

| Atom | Wyckoff<br>position | Atomic coordinates |          |           | Occ.     | Beq.<br>( $\text{\AA}^2$ ) |
|------|---------------------|--------------------|----------|-----------|----------|----------------------------|
|      |                     | x                  | y        | z         |          |                            |
| In1  | 2a                  | 0                  | 0        | 0         | 0.92(8)  | 3.0(4)                     |
| In2  | 4g                  | 0                  | 0.33(3)  | 0         | 0.04 (4) | 3.0(4)                     |
| Cl   | 4i                  | 0.245(3)           | 0        | 0.766(22) | 1        | 1.7(2)                     |
| Cl   | 8j                  | 0.244(2)           | 0.165(2) | 0.240(1)  | 1        | 2.1(1)                     |
| Li2  | 2d                  | 0.5                | 0        | 0.5       | 0.3(2)   | 3.5(3)                     |
| Li1  | 4h                  | 0                  | 0.096(4) | 0.5       | 0.98(10) | 3.5(3)                     |
| Li3  | 8j                  | 0.65(5)            | 0.81(2)  | 0.38(3)   | 0.17(1)  | 2.9(19)                    |

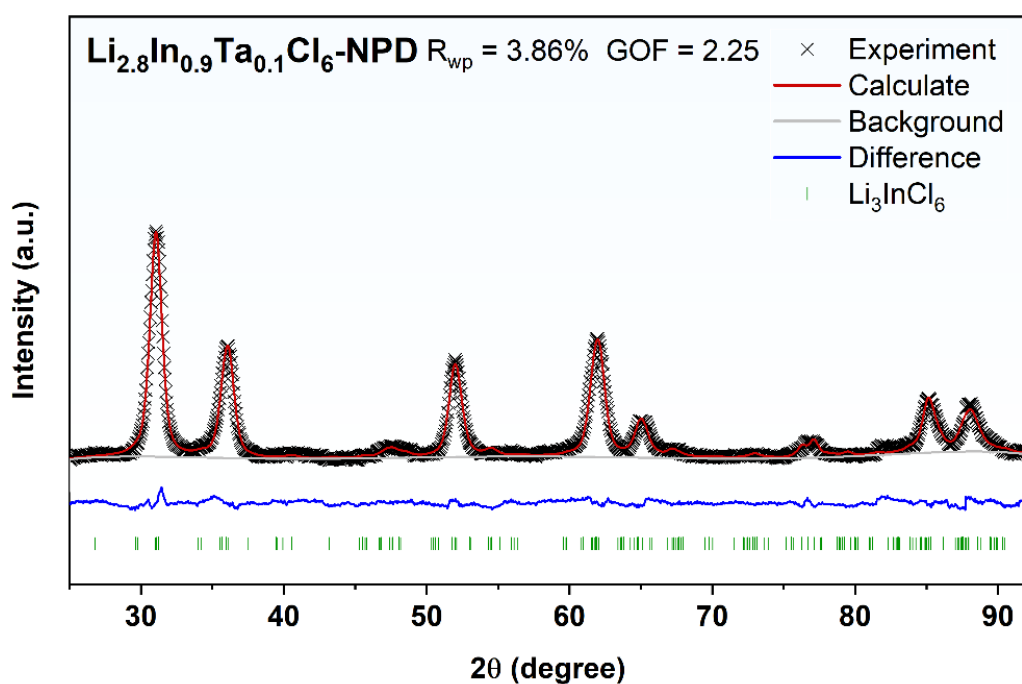


圖 3-17  $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  之中子粉末繞射與其結構精修。

表 3-3  $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  之中子粉末繞射結構精修參數。

$a = 6.375(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.048(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.397(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 110.12(2)^\circ$ ,  $V = 423.0(3) \text{ \AA}^3$

| Atom | Wyckoff<br>position | Atomic coordinates |          |          | Occ.     | Beq.<br>( $\text{\AA}^2$ ) |
|------|---------------------|--------------------|----------|----------|----------|----------------------------|
|      |                     | x                  | y        | z        |          |                            |
| In1  | 2a                  | 0                  | 0        | 0        | 0.86(10) | 1.7(14)                    |
| Ta1  | 2a                  | 0                  | 0        | 0        | 0.00(6)  | 1.7(14)                    |
| In2  | 4g                  | 0                  | 0.30(1)  | 0        | 0.02(5)  | 1.7(14)                    |
| Ta2  | 4g                  | 0                  | 0.30(1)  | 0        | 0.05(3)  | 1.7(14)                    |
| Cl   | 4i                  | 0.277(2)           | 0        | 0.777(2) | 1        | 2.22(4)                    |
| Cl   | 8j                  | 0.262(2)           | 0.164(2) | 0.240(1) | 1        | 2.22(4)                    |
| Li2  | 2d                  | 0.5                | 0        | 0.5      | 0.8(3)   | 3.3(15)                    |
| Li1  | 4h                  | 0                  | 0.16(2)  | 0.5      | 0.88(14) | 3.3(15)                    |
| Li3  | 8j                  | 0.61(4)            | 0.85(2)  | 0.40(3)  | 0.05(1)  | 1(7)                       |

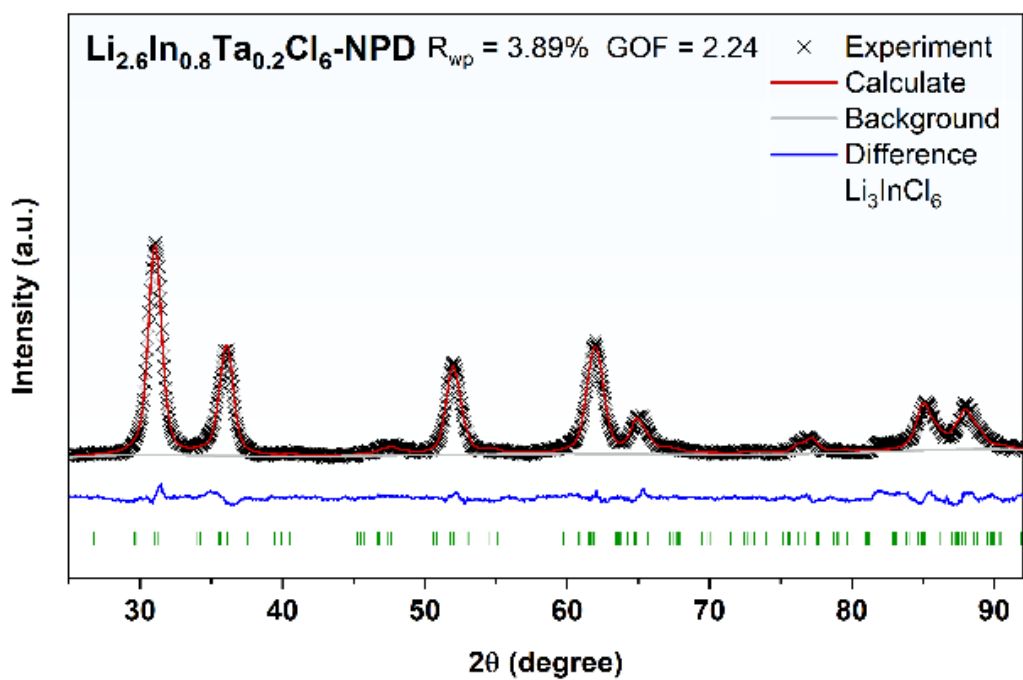


圖 3-18  $\text{Li}_{2.6}\text{In}_{0.8}\text{Ta}_{0.2}\text{Cl}_6$  之中子粉末繞射與其結構精修。

表 3-4  $\text{Li}_{2.6}\text{In}_{0.8}\text{Ta}_{0.2}\text{Cl}_6$  之中子粉末繞射結構精修參數。

$a = 6.359(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.058(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.407(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 110.35(3)^\circ$ ,  $V = 422.5(4) \text{ \AA}^3$

| Atom | Wyckoff<br>position | Atomic coordinates |          |          | Occ.      | Beq.<br>( $\text{\AA}^2$ ) |
|------|---------------------|--------------------|----------|----------|-----------|----------------------------|
|      |                     | x                  | y        | z        |           |                            |
| In1  | 2a                  | 0                  | 0        | 0        | 0.78(6)   | 2.9(3)                     |
| Ta1  | 2a                  | 0                  | 0        | 0        | 0.00(3)   | 2.9(3)                     |
| In2  | 4g                  | 0                  | 0.284(8) | 0        | 0.01(3)   | 2.9(3)                     |
| Ta2  | 4g                  | 0                  | 0.284(8) | 0        | 0.10(3)   | 2.9(3)                     |
| Cl   | 4i                  | 0.277(3)           | 0        | 0.771(4) | 1         | 2.22(4)                    |
| Cl   | 8j                  | 0.254(2)           | 0.164(2) | 0.239(2) | 1         | 2.22(4)                    |
| Li2  | 2d                  | 0.5                | 0        | 0.5      | 0.8(3)    | 4.0(2)                     |
| Li1  | 4h                  | 0                  | 0.147(4) | 0.5      | 0.79(14)  | 3.8(16)                    |
| Li3  | 8j                  | 0.61(13)           | 0.85(6)  | 0.37(14) | 0.046(15) | 3(7)                       |



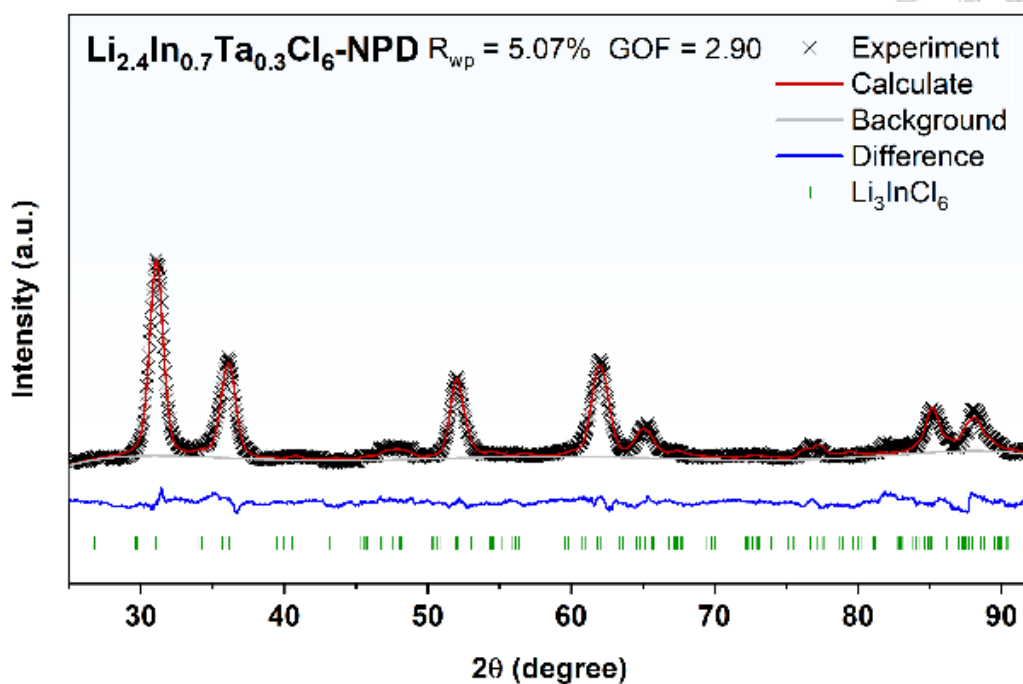


圖 3-19  $\text{Li}_{2.4}\text{In}_{0.7}\text{Ta}_{0.3}\text{Cl}_6$  之中子粉末繞射與其結構精修。

表 3-5  $\text{Li}_{2.4}\text{In}_{0.7}\text{Ta}_{0.3}\text{Cl}_6$  之中子粉末繞射結構精修參數。

$a = 6.377(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.053(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.386(7) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 110.44(3)^\circ$ ,  $V = 421.7(7) \text{ \AA}^3$

| Atom | Wyckoff<br>position | Atomic coordinates |           |          | Occ.      | Beq.<br>( $\text{\AA}^2$ ) |
|------|---------------------|--------------------|-----------|----------|-----------|----------------------------|
|      |                     | x                  | y         | z        |           |                            |
| In1  | 2a                  | 0                  | 0         | 0        | 0.68(3)   | 1.7(6)                     |
| Ta1  | 2a                  | 0                  | 0         | 0        | 0.04(1)   | 1.7(6)                     |
| In2  | 4g                  | 0                  | 0.233(11) | 0        | 0.01(1)   | 1.7(6)                     |
| Ta2  | 4g                  | 0                  | 0.233(11) | 0        | 0.13(1)   | 1.7(6)                     |
| Cl   | 4i                  | 0.289(2)           | 0         | 0.783(2) | 1         | 2.22(6)                    |
| Cl   | 8j                  | 0.261(2)           | 0.162(1)  | 0.240(1) | 1         | 2.22(6)                    |
| Li2  | 2d                  | 0.5                | 0         | 0.5      | 0.9(2)    | 2.7(5)                     |
| Li1  | 4h                  | 0                  | 0.135(4)  | 0.5      | 0.69(10)  | 2.7(5)                     |
| Li3  | 8j                  | 0.59(14)           | 0.83(16)  | 0.37(14) | 0.032(19) | 1(11)                      |

其中加權殘差( $R_{wp}$ )與 GOF(goodness of fit;  $\chi^2$ )為衡量擬合優劣之指標，此二指標皆為越小越佳，然峰之強度若過高，則 GOF 將較難接近 2，故不可僅依 GOF 判斷擬合之優劣， $R_{wp}$  為較精準判斷擬合優劣之指標。

$\text{Li}_{3-2x}\text{In}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_6$  之中子粉末繞射與其結構精修結果如圖 3-16 至圖 3-19 所示。精修參數如表 3-2 至表 3-5 所示，精修參數統整如圖 3-20 所示。由粉末繞射可得知摻雜 Ta 之固態電解質繞射峰之強度下降，與 XRD 之結果相符。隨 Ta 摻雜量之提升， $a$  軸長度隨摻雜量呈些微下降趨勢， $b$  軸長度隨摻雜量呈不變之趨勢， $c$  軸長度隨摻雜量呈上升之趨勢， $\beta$  角隨摻雜量呈上升之趨勢，整體體積隨摻雜量呈下降趨勢。In 於  $2a$  與  $4g$  位置之位置佔有率隨 Ta 摻雜量上升而下降，Ta 於  $2a$  與  $4g$  位置之位置佔有率隨 Ta 摻雜量而上升，符合預期。且可由  $\beta$  角之正弦值與  $c$  軸長之乘積表示 2D 鋰離子傳導通道，可得知  $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  具較寬之傳導通道，故可降低活化能。

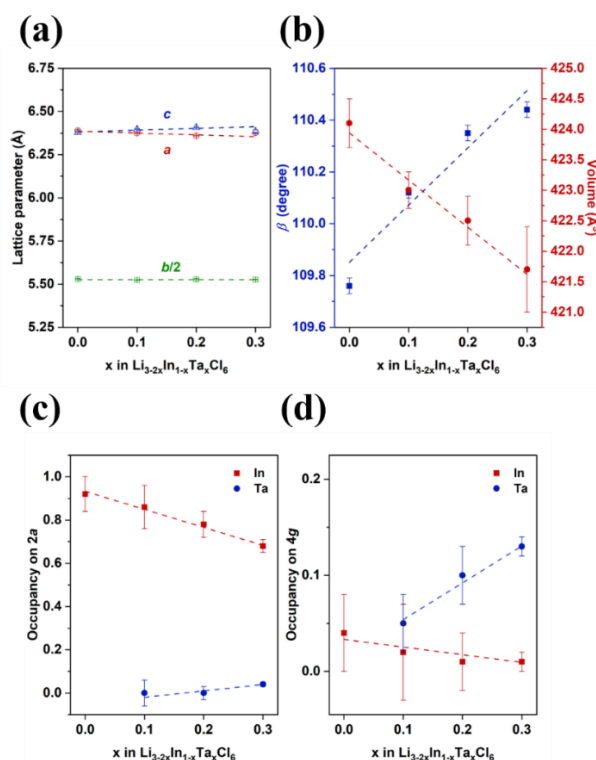


圖 3-20  $\text{Li}_{3-2x}\text{In}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_6$  結構精修參數趨勢圖、(a)晶格參數、(b)角度參數與體積、(c)Wyckoff 位置  $2a$  之位置佔有率及(d) Wyckoff 位置  $4g$  之位置佔有率。

如圖 3-21 所示經 Ta 摻雜之  $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  之 Li2 位置佔有率顯著提升，可助於三維鋰離子遷移，如圖 3-22 所示。然  $\text{Li}_{2.6}\text{In}_{0.8}\text{Ta}_{0.2}\text{Cl}_6$  與  $\text{Li}_{2.4}\text{In}_{0.7}\text{Ta}_{0.3}\text{Cl}_6$  之 Li3 之位置佔有率較低，降低三維協同遷移(concerted migration)之機率，故其雖提升 Li2 位置佔有率仍導致較  $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  低之離子導電度。[128]

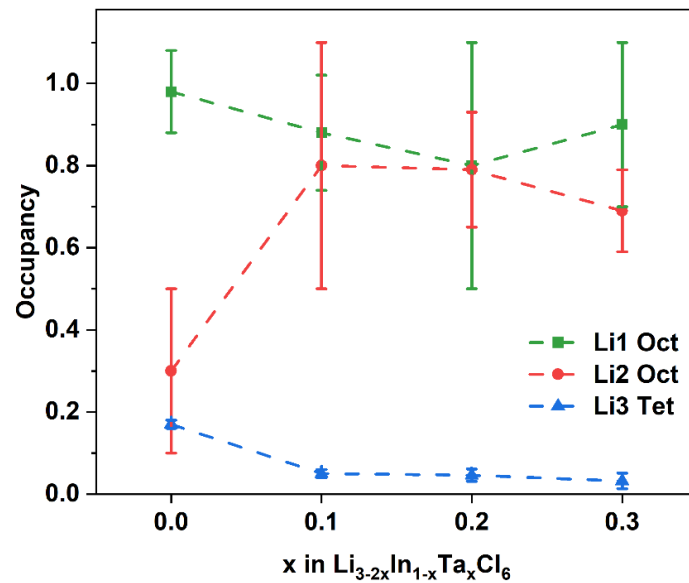


圖 3-21 鋰之位置佔有率。

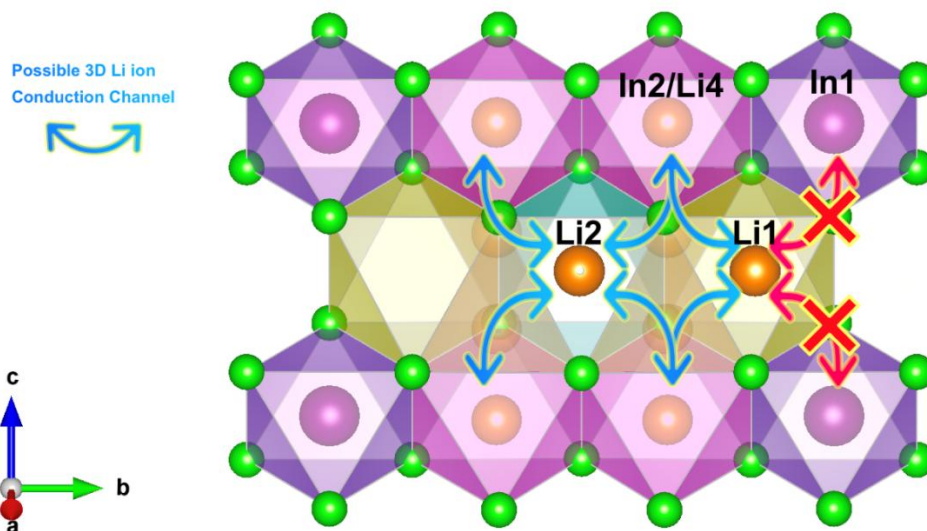


圖 3-22 三維通道遷移示意圖。



### 3.1.6 $\text{Li}_{3-2x}\text{In}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_6$ 之 X 光吸收光譜鑑定

中子繞射精修為鑑定  $\text{Li}_{3-2x}\text{In}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_6$  之長程結構，為鑑定其局部結構，本研究使用 XAS 鑑定  $\text{Li}_{3-2x}\text{In}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_6$  之局部結構。

圖 3-23 為  $\text{Li}_{3-2x}\text{In}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_6$  之 In *K* edge XANES，可得知  $\text{Li}_{3-2x}\text{In}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_6$  系列 In 之氧化數皆與  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  一致為 +3。圖 3-24 為  $\text{Li}_{3-2x}\text{In}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_6$  之 Ta *L*<sub>3</sub> edge XANES，可得知  $\text{Li}_{3-2x}\text{In}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_6$  系列 Ta 之氧化數皆與  $\text{TaCl}_5$  一致為 +5，而  $\text{TaCl}_5$  之白線強度則與  $\text{Li}_{3-2x}\text{In}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_6$  系列稍有不同，其原因為  $\text{TaCl}_5$  為分子且其具扭曲之八面體結構，使其白線並無與  $\text{Li}_{3-2x}\text{In}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_6$  系列重疊。圖 3-25 至圖 3-28 為 In *K* edge 之 EXAFS，參數結果統整於表 3-6。

參數之選擇參照中子繞射結構精修之結果，並將其製為 .cif 格式檔案輸入至 Artemis 軟體進行擬合，*k* 空間範圍將為 3 至 10。因 EXAFS 擬合無法使用位置佔有率此參數，故若有兩金屬共位其位置佔有率差距大於五倍，則忽略佔有率較低之金屬，如  $\text{Li}_{2.6}\text{In}_{0.8}\text{Ta}_{0.2}\text{Cl}_6$  與  $\text{Li}_{2.4}\text{In}_{0.7}\text{Ta}_{0.3}\text{Cl}_6$  之 In2/Ta2 差距過大，故取 Ta2 進行擬合。

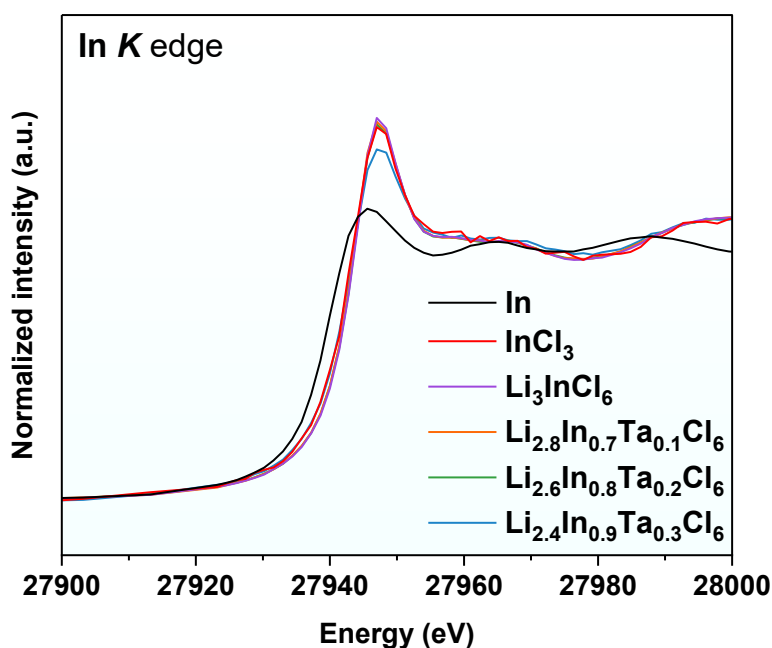


圖 3-23  $\text{Li}_{3-2x}\text{In}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_6$  之 In *K* edge X 光吸收近緣光譜。

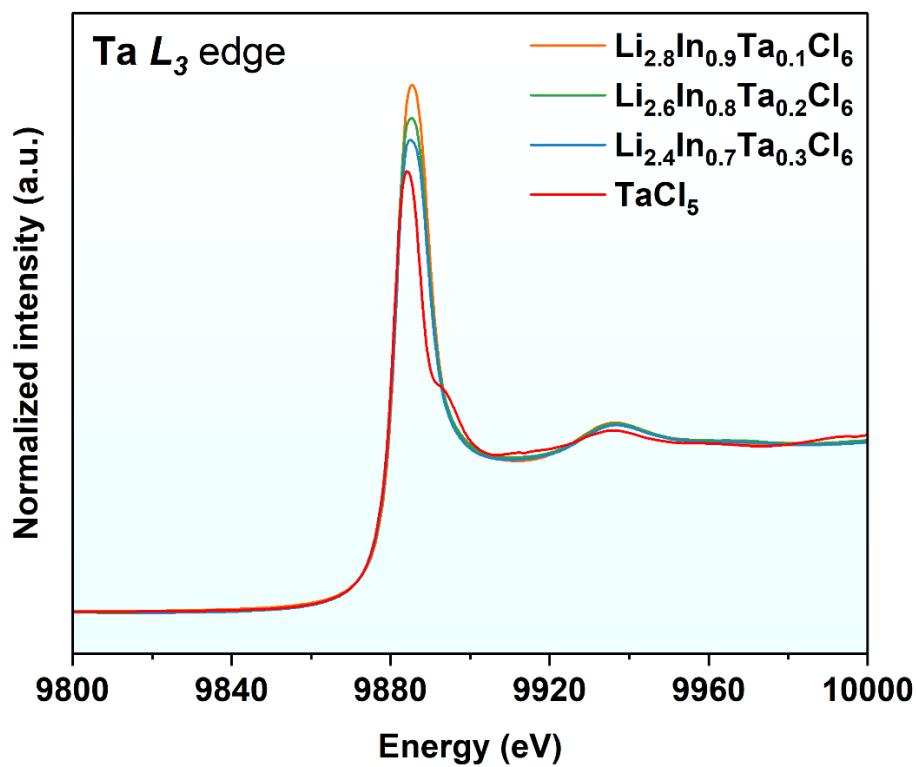


圖 3-24  $\text{Li}_{3-2x}\text{In}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_6$  之 Ta  $L_3$  edge X 光吸收近緣光譜。

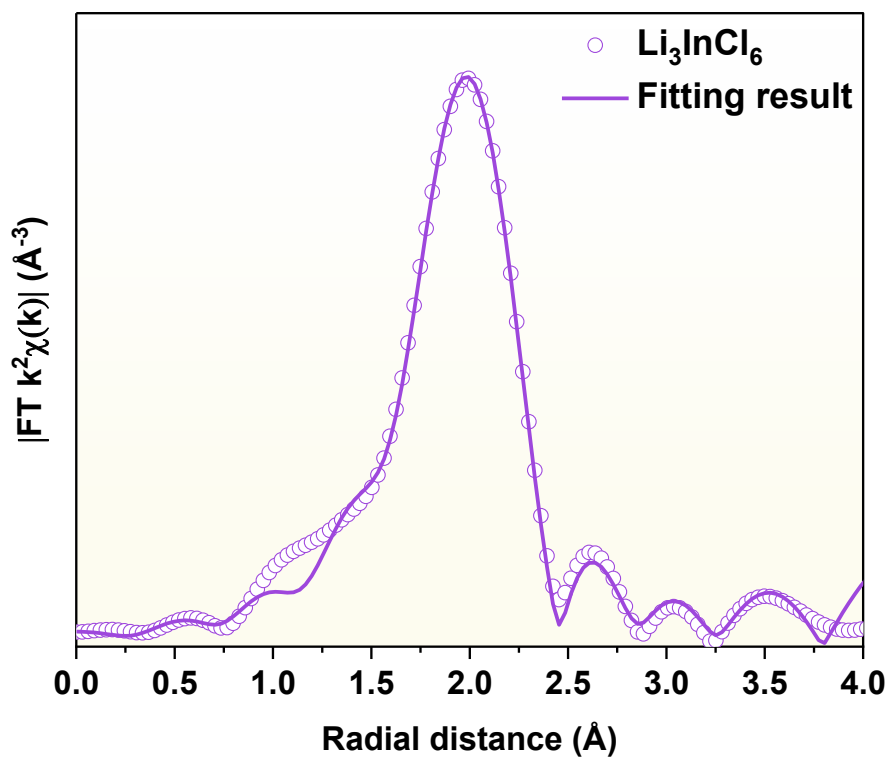


圖 3-25  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  之 In  $K$  edge X 光吸收精細結構。

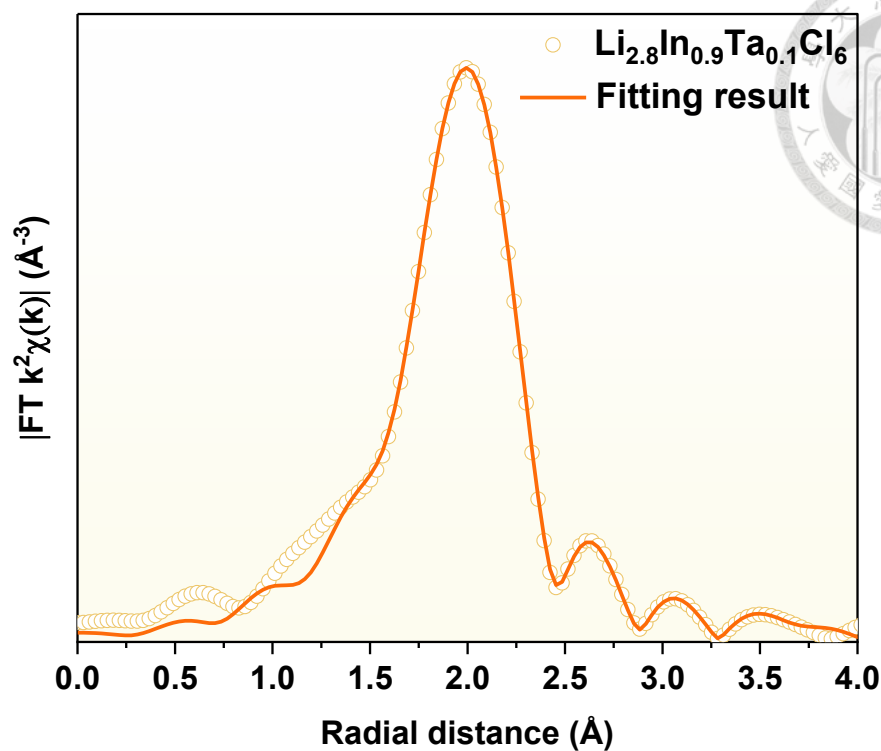


圖 3-26  $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  之 In K edge X 光吸收精細結構。

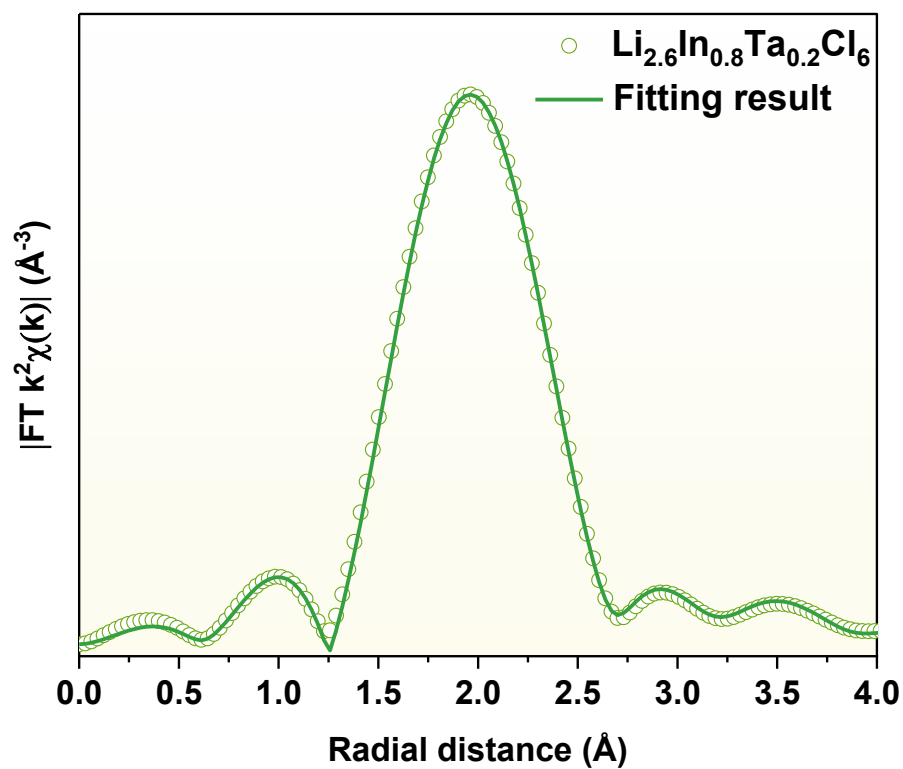


圖 3-27  $\text{Li}_{2.6}\text{In}_{0.8}\text{Ta}_{0.2}\text{Cl}_6$  之 In K edge X 光吸收精細結構。



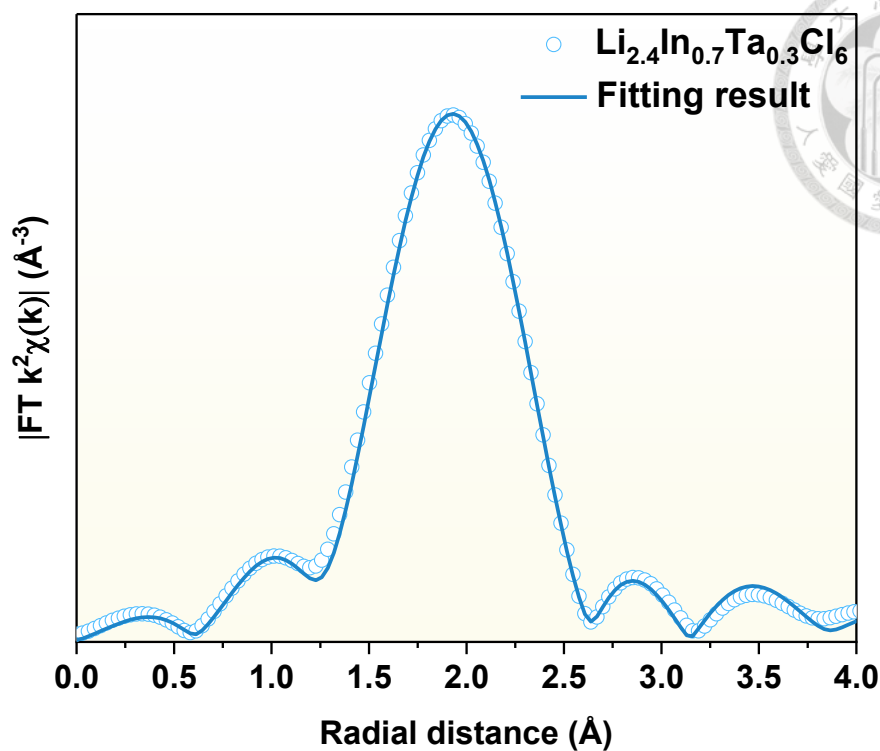


圖 3-28  $\text{Li}_{2.4}\text{In}_{0.7}\text{Ta}_{0.3}\text{Cl}_6$  之 In  $K$  edge X 光吸收精細結構。

表 3-6 In  $K$  edge X 光吸收精細結構擬合參數。

| Compound                                                                   | Path   | $\sigma^2$ | $\Delta E$ | R     |
|----------------------------------------------------------------------------|--------|------------|------------|-------|
| $\text{Li}_3\text{InCl}_6$<br>(R = 0.0066)                                 | In-Cl  | 0.00622    | 2.087      | 2.504 |
|                                                                            | In-In2 | 0.03635    | -2.204     | 3.381 |
| $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$<br>(R = 0.0003) | In-Cl  | 0.00965    | 2.663      | 2.514 |
|                                                                            | In-In2 | 0.04552    | -8.171     | 3.212 |
|                                                                            | In-Ta2 | 0.04075    | 5.843      | 3.729 |
| $\text{Li}_{2.6}\text{In}_{0.8}\text{Ta}_{0.2}\text{Cl}_6$<br>(R = 0.0004) | In-Cl  | 0.00703    | 4.151      | 2.509 |
|                                                                            | In-Ta2 | 0.03921    | 16.119     | 3.290 |
| $\text{Li}_{2.4}\text{In}_{0.7}\text{Ta}_{0.3}\text{Cl}_6$<br>(R = 0.0030) | In-Cl  | 0.00645    | 5.022      | 2.489 |
|                                                                            | In-Ta2 | 0.01760    | 1.817      | 2.647 |

如圖 3-29 所示，將表 3-6 之 In-Cl 鍵長之關係進行探討，可得知 In-Cl 鍵長於進行 Ta 摻雜後並無明顯變化，故以 In1 為單位晶格中之主要結構並未破壞。本研究將 X 光吸收光譜進行小波轉換(wavelet transform; WT transform)，以視覺化 k 空間與 R 空間之資訊，可助於分辨不同訊號貢獻，解析局部之配位環境。如圖 3-30 所示，可得知紅色峰為 In-Cl 鍵於  $\text{Li}_{3-2x}\text{In}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_6$  中並無明顯變化。

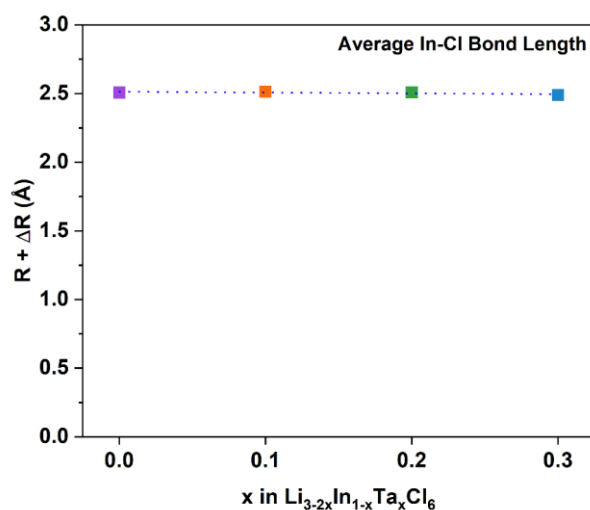


圖 3-29 平均 In-Cl 鍵長。

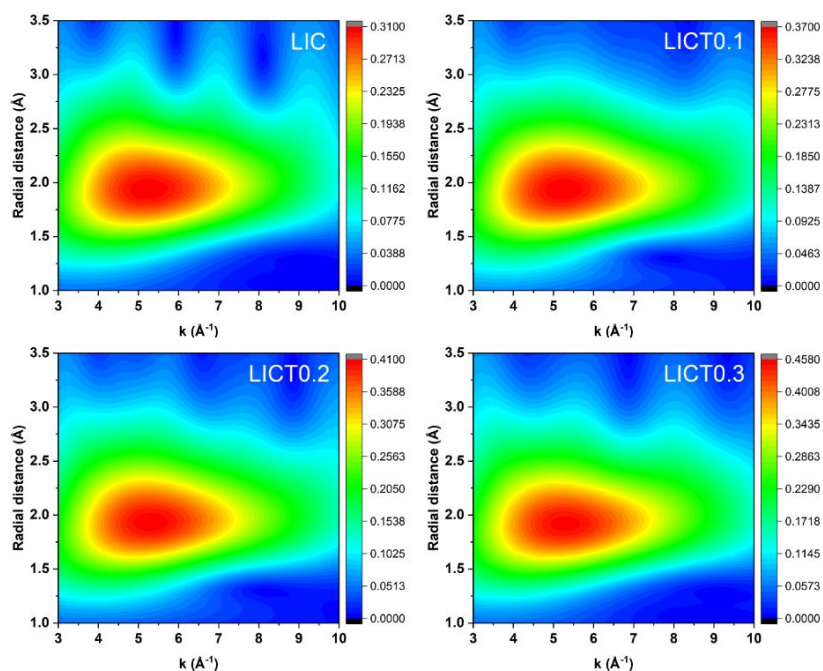


圖 3-30 小波轉換。

如圖 3-31 所示，隨 Ta 摻雜 In-Ta 之距離縮短，並且  $\text{Li}_{2.4}\text{In}_{0.7}\text{Ta}_{0.3}\text{Cl}_6$  之結構過於扭曲，與中子繞射結果符合，使 Li3 之體積受壓縮，減少通道之截面積，為其離子導低下之原因。

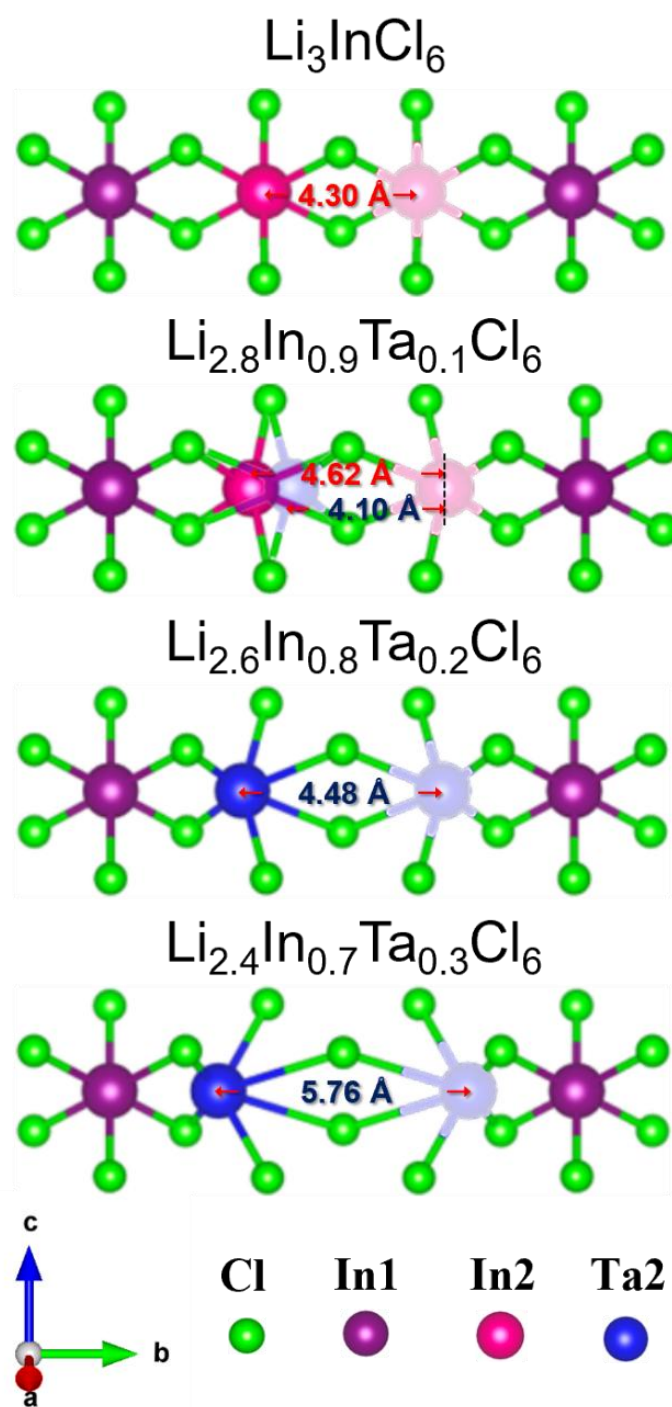


圖 3-31 局部結構示意圖。



### 3.1.7 $\text{Li}_{3-2x}\text{In}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_6$ 之理論計算

本研究亦進行理論計算以藉微觀模擬理解鋰離子遷移。本研究使用 Vienna Ab initio Simulation Package(VASP)套件與微彈性帶(nudged elastic band; NEB)之模擬方式，於國家高速網路與計算中心(NCHC)之台灣杉三號超級電腦主機進行運算。

理論計算所使用之基本結構為經中子精修之單位晶格結構拓展為  $2 \times 1 \times 2$  之超晶胞(supercell)，其中  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  之鋰、銦及氯皆符合結構之莫爾比，而因微觀中並無半顆原子之可能，故  $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  之模擬乃採用較接近之莫爾比  $\text{Li}_{11/4}\text{In}_{7/8}\text{Ta}_{1/8}\text{Cl}_6$  進行模擬。

如圖 3-32 所示，紅色為所選定之鋰離子其分別於  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  與  $\text{Li}_{11/4}\text{In}_{7/8}\text{Ta}_{1/8}\text{Cl}_6$  中之二維遷移路徑中((002)面)之遷移座標，其相對能量如圖 3-33 所示，可得知  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  若進行 Ta 摻雜可有效減少 Li 之數量，降低其於二維空間中之障礙因鋰之間所生成之排斥力，進而降低活化能。此外，Ta 與 In 之排斥力有助於調控鄰近 In 於結構中之位置，降低活化能。

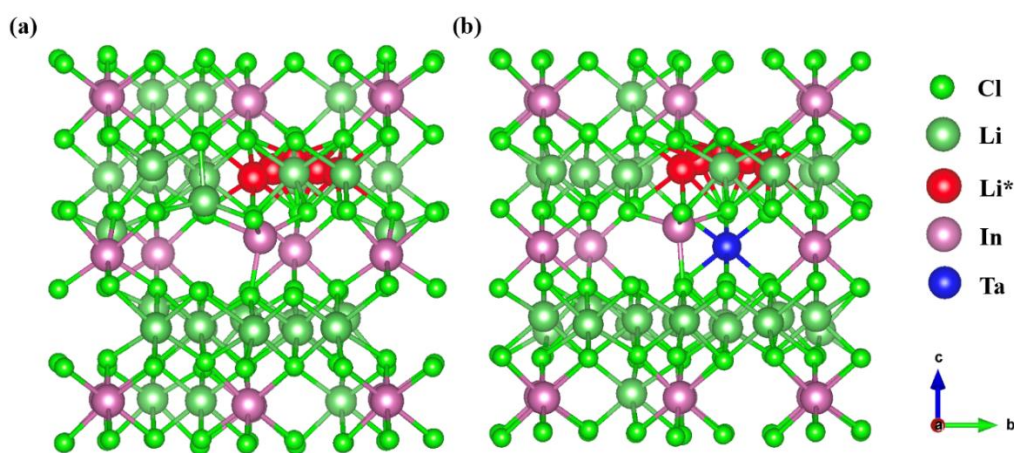


圖 3-32(a) $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  之鋰遷移路徑圖與(b) $\text{Li}_{11/4}\text{In}_{7/8}\text{Ta}_{1/8}\text{Cl}_6$  之二維鋰遷移路徑圖。

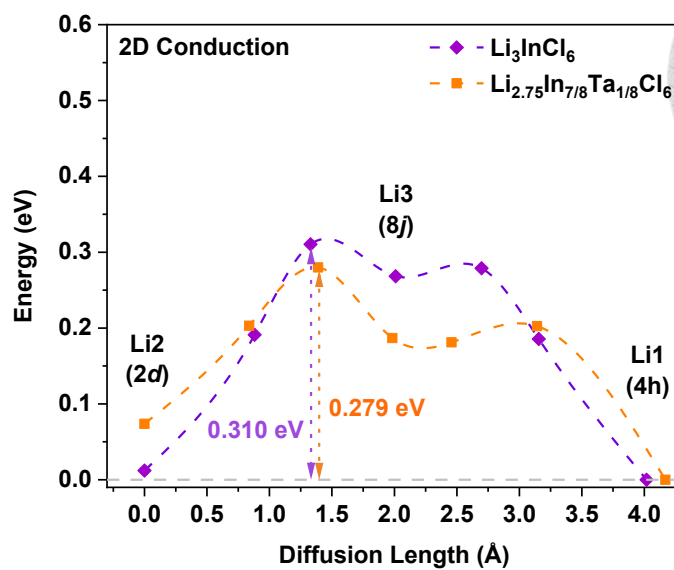


圖 3-33 二維鋰離子遷移活化能示意圖。

如圖 3-34 所示，紅色為所選定之鋰離子其分別於  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  與  $\text{Li}_{11/4}\text{In}_{7/8}\text{Ta}_{1/8}\text{Cl}_6$  中之三維遷移路徑中之遷移座標。如圖 3-35 所示，Ta 摻雜並無明顯降低其於三維遷移之活化能，故三維遷移僅因位置佔有率而導致傳導機率提升。

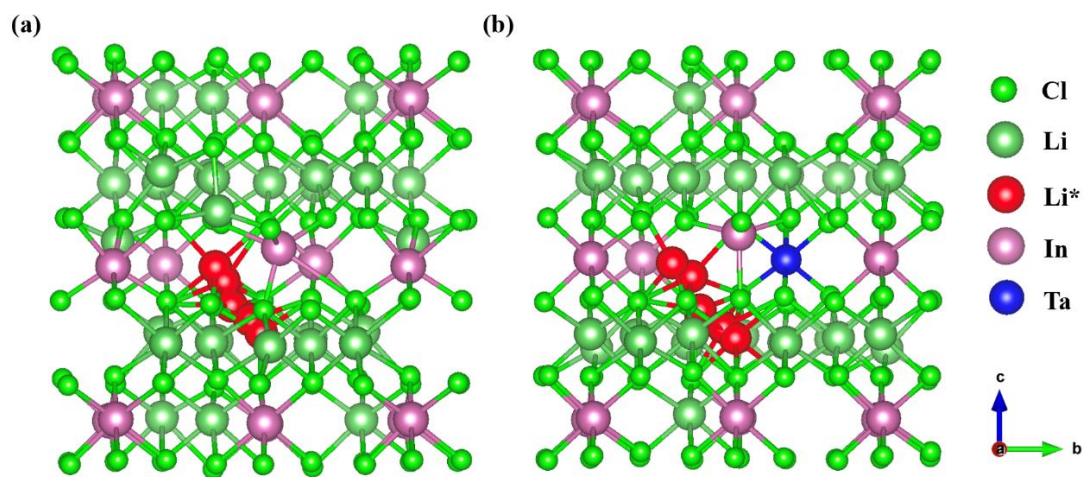


圖 3-34(a)  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  之鋰遷移路徑圖與(b)  $\text{Li}_{11/4}\text{In}_{7/8}\text{Ta}_{1/8}\text{Cl}_6$  之三維鋰遷移路徑圖。



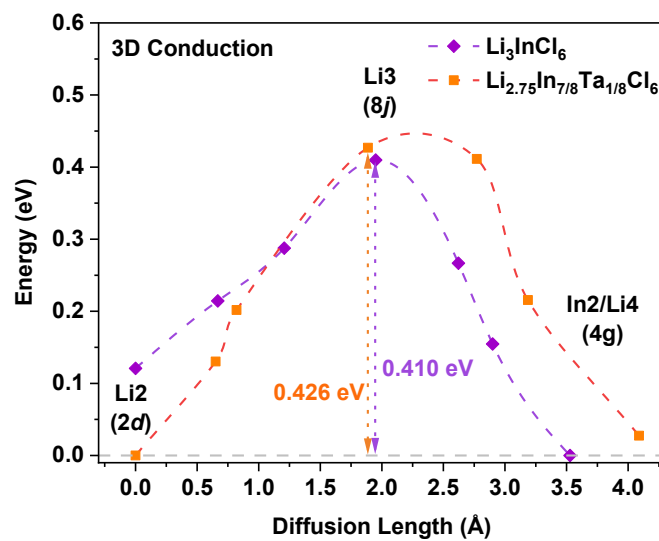


圖 3-35 三維鋰離子遷移活化能示意圖。

### 3.1.8 $\text{Li}_{3-2x}\text{In}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_6$ 之線性伏安法與對電極電位量測

本研究為證明對電極之  $\text{LiIn}$  合金是否形成，故量測對時間之電極之開路電壓，並於 3 h 後剝除陽極進行 XRD 量測，其結果分別如圖 3-36 與圖 3-37 所示。可得知於 60 min 後對電極電位已達 0.62 V 且其電位相當穩定。此外，XRD 圖譜可得知  $\text{In}$  與  $\text{Li}$  已形成  $\text{LiIn}$  合金，並無  $\text{Li}$  之殘存。

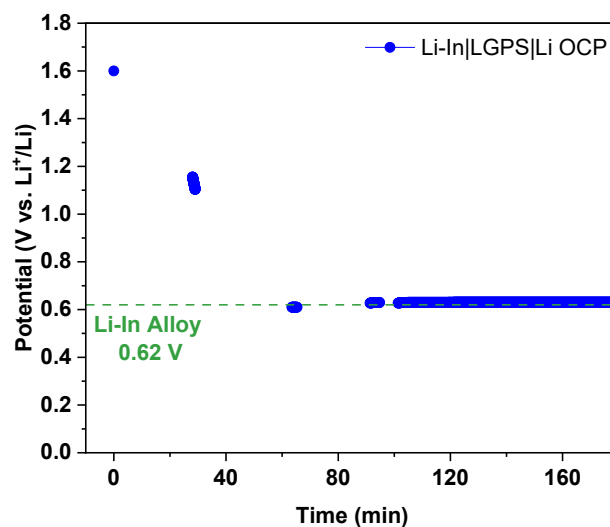


圖 3-36 鋰銦合金之開路電壓。



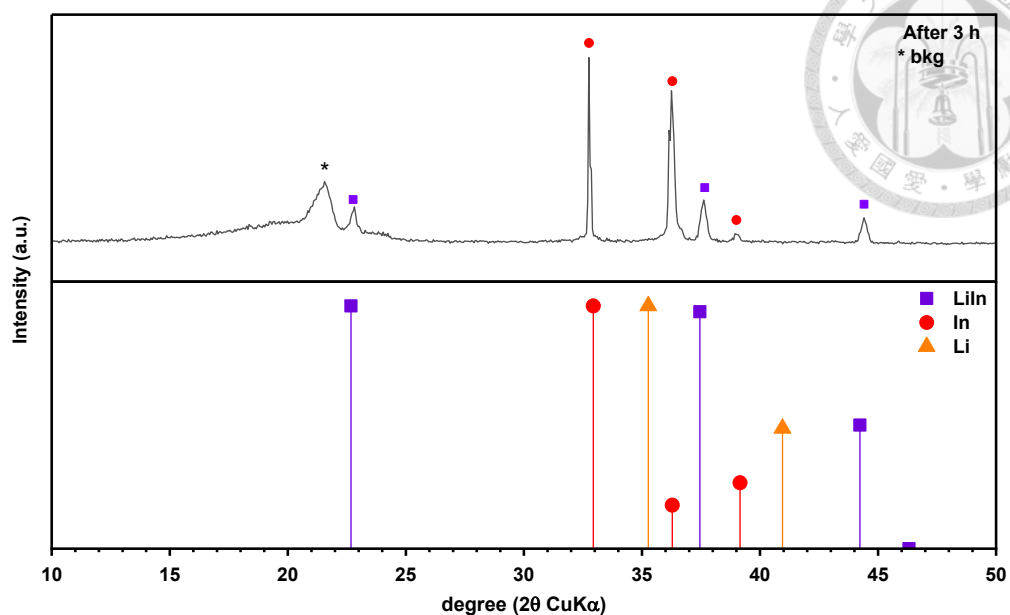


圖 3-37 鋰銦合金之 XRD 圖譜。

本研究使用 LSV 進行固態電解質之氧化穩定性測量。由圖 3-38 所示， $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  發生氧化還原之位置為 4.46 V (vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ )， $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  發生氧化還原之位置為 4.54 (vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ )，且  $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  之氧化電流明顯小於  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$ 。故  $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  之電化學穩定性優於  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$ ，應用於高電壓陰極材料較不易分解。

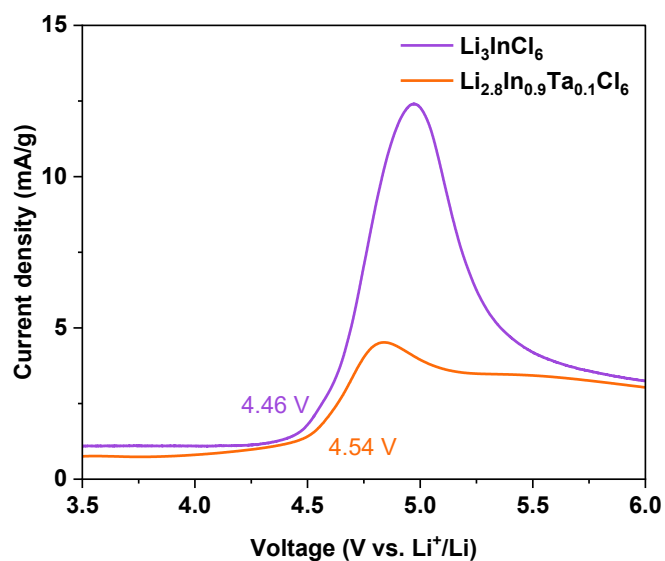


圖 3-38  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  與  $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  之線性伏安法。



### 3.1.9 $\text{Li}_{3-2x}\text{In}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_6$ 之對稱循環測試

為測試電解質長期循環之穩定性，本研究進行對稱循環測試，每 30 分鐘變更一次電流方向，電池之結構可表示為  $\text{Li-In}|\text{Li}_{3-2x}\text{In}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_6|\text{Li-In}$ 。如圖 3-39 所示，紫色循環曲線為  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  之電位差較橘色循環曲線  $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  高，表其阻抗較高不利於電池之循環。且如圖 3-40 所示，於循環時間 10 h 至 15 h 中， $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  之電位差已高於  $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$ ，表  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  系統之阻抗大於  $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  系統。並於循環時間 200 h 至 205 h 中， $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  系統之電位差已增至原電位差之兩倍，表  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  系統之循環劣化相當明顯，而  $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  系統並無明顯之變化。甚至於循環時間 350 h 至 355 h 中，可得知  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  系統已發生短路，而  $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  系統仍可持續循環。最後  $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  系統可循環大於 1700 h，持續循環超越 1700 次，故可再次證明  $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  明顯優於  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$ 。

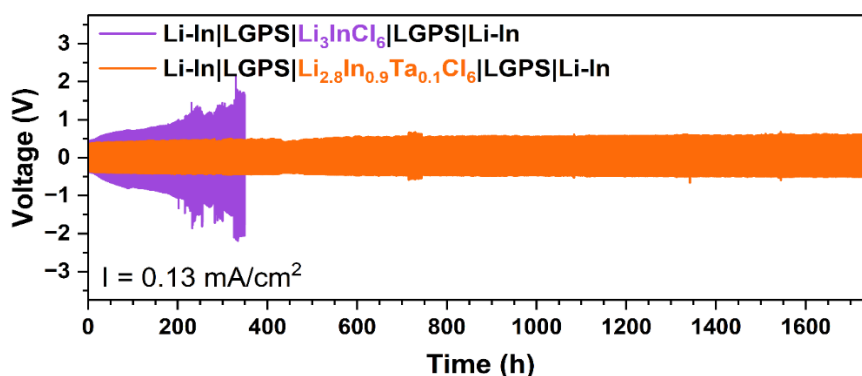


圖 3-39  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  與  $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  之對稱循環測試。

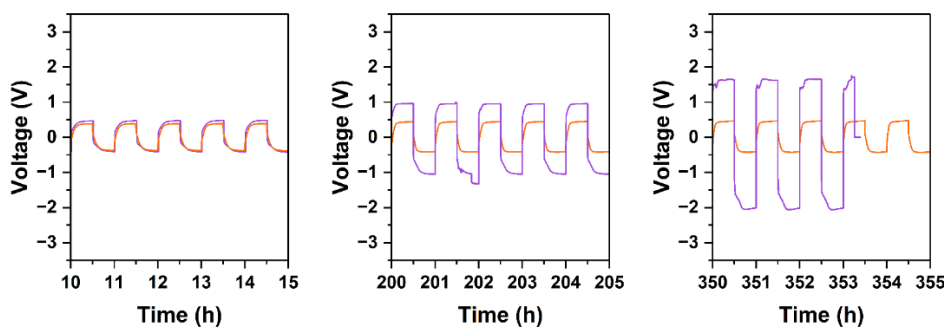


圖 3-40  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  與  $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  之對稱循環測試細部放大圖。



### 3.2 鈮酸鋰塗層包覆於鎳錳酸鋰陰極之鑑定

因鎳錳酸鋰與固態電解質之電化學窗口不匹配，將發生化學反應於陰極與電解質界面處，為提升鎳錳酸鋰之於循環充放電之穩定性，故使用  $\text{LiNbO}_3$  (LNO) 包覆於其外合成鈮酸鋰塗層包覆於鎳錳酸鋰 ( $\text{LNO@LNMO}$ )<sup>[111]</sup>，增加鎳錳酸鋰之穩定性，且 LNO 具較高之離子導電度，可降低內阻抗。

#### 3.2.1 X 光繞射圖譜鑑定

為鑑定鈮酸鋰塗層成功包覆於鎳錳酸鋰外層與否，本研究使用 NSRRC TLS 01C2 光束線之 X 光繞射鑑定，其入射光能量為 16 keV，波長為 0.77491 Å。如圖 3-41 所示，粉色為 ICSD 之  $\text{LiNbO}_3$  標準.cif 檔所計算之理論繞射峰，藍色為 ICSD 之  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  標準.cif 檔所計算之理論繞射峰，綠色為 1wt%-之  $\text{LNO@LNMO}$ 。可得知主要繞射峰符合  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  繞射峰，表 LNMO 為純相，而僅 1wt%-之 LNO 所貢獻之繞射訊號極少，共將綠色圖譜部分放大，可發現其較小之繞射峰符合  $\text{LiNbO}_3$  繞射峰，故本研究成功合成鈮酸鋰塗層包覆於鎳錳酸鋰 (1wt%  $\text{LNO@LNMO}$ )。

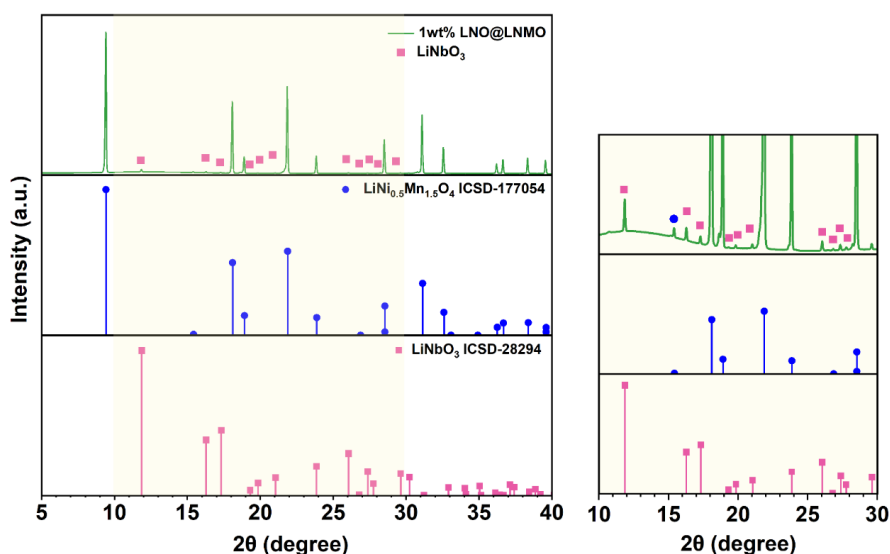


圖 3-41  $\text{LNO@LNMO}$  之 X 光繞射圖譜鑑定。

### 3.2.2 穿透式電子顯微鏡鑑定

如圖 3-42 所示，左上為 TEM 之影像，可得知 LNMO 之粒徑為微米等級，並可由 O、Mn 及 Ni 之元素分布，再次確認其為 LNMO，且可由 Nb 之元素分布得知 LiNbO<sub>3</sub> 於 LNMO 外分布均勻，並無聚集之狀況。為得知 LNO 塗層之厚度，將其影像倍率放大，可得知 LNO 塗層之厚度約為 1 nm。

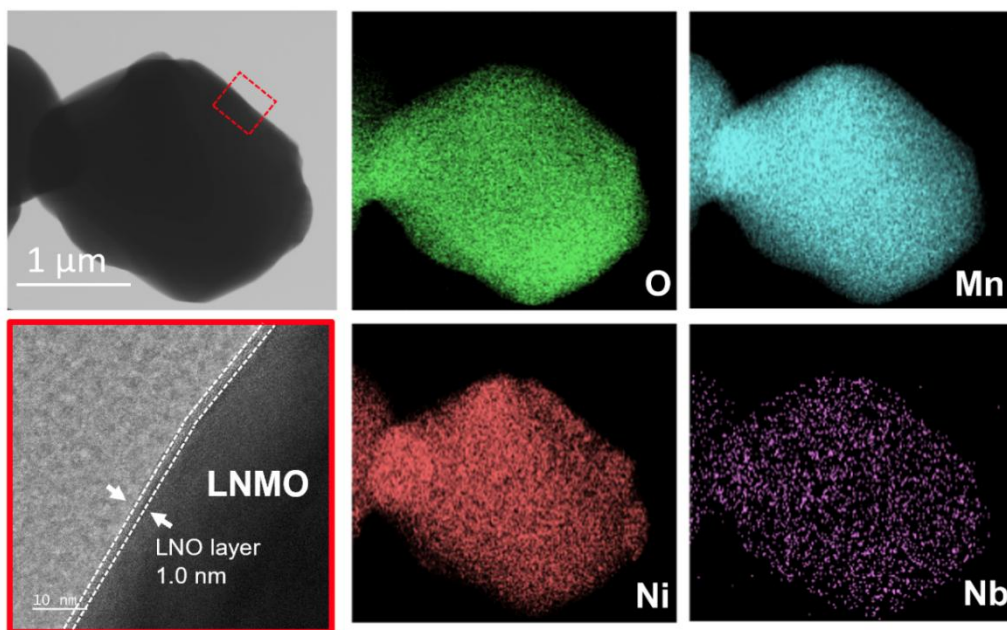


圖 3-42 LNO@LNMO 之 TEM 與其元素分布圖。

### 3.2.3 X 光光電子能譜鑑定

為鑑定鈮酸鋰塗層包覆可否避免反應，故本實研究將固態電解質分別與包覆與否之 LNMO 按重量比 1:1 混合靜置一日，並進行 X 光光電子能譜鑑定。如圖 3-43 所示，In 之 3d 圖譜之左側之峰為 3d<sub>3/2</sub>，右側之峰為 3d<sub>5/2</sub>，其面積比皆符合 2 比 3 之比例。其中 In<sup>3+</sup> 之 3d<sub>3/2</sub> 峰之束縛能為 446.1 eV，可得知摻雜 Ta 之 Li<sub>2.8</sub>In<sub>0.9</sub>Ta<sub>0.1</sub>Cl<sub>6</sub>，其束縛能(binding energy)並無顯著變化，表其氧化數仍為 3+，與 XAS 之結果相符。而未包覆 LNO 之 LNMO 其與 Li<sub>2.8</sub>In<sub>0.9</sub>Ta<sub>0.1</sub>Cl<sub>6</sub> 混合後，使

$\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  中部分 In 之束縛能降低至 445.2 eV，表發生反應使  $\text{In}^{3+}$  還原至  $\text{In}^+$ 。與 LNO@LNMO 混合後，其峰之位置與半高寬並無顯著變化，表其 In 並無顯著氧化數之變化，故無氧化還原發生。

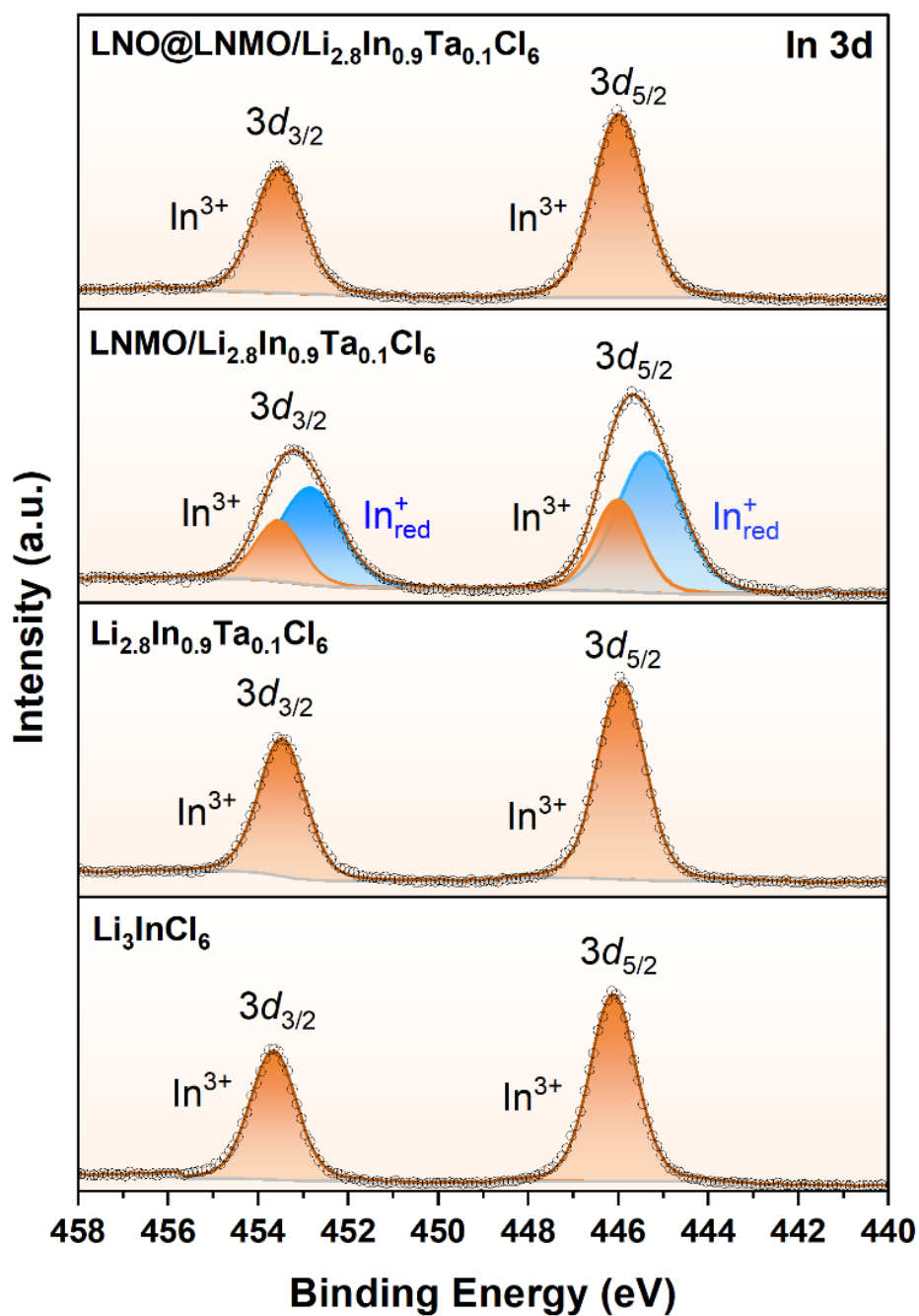


圖 3-43 In 3d 之 X 光光電子能譜。

如圖 3-44 所示，Ta 之  $4f$  圖譜之左側之峰為  $4f_{5/2}$ ，右側之峰為  $4f_{7/2}$ ，其面積比皆符合 3 比 4 之比例。其中  $Ta^{5+}$  之  $4f_{7/2}$  峰之束縛能為 26.5 eV，而未包覆 LNO 之 LNMO 其與  $Li_{2.8}In_{0.9}Ta_{0.1}Cl_6$  混合後，使  $Li_{2.8}In_{0.9}Ta_{0.1}Cl_6$  中部分 Ta 之束縛能降低至 25.6 eV，表發生反應使  $Ta^{5+}$  還原。而與 LNO@LNMO 混合後，其峰之位置與半高寬並無顯著變化，表 Ta 並無顯著氧化數之變化，故無氧化還原發生。

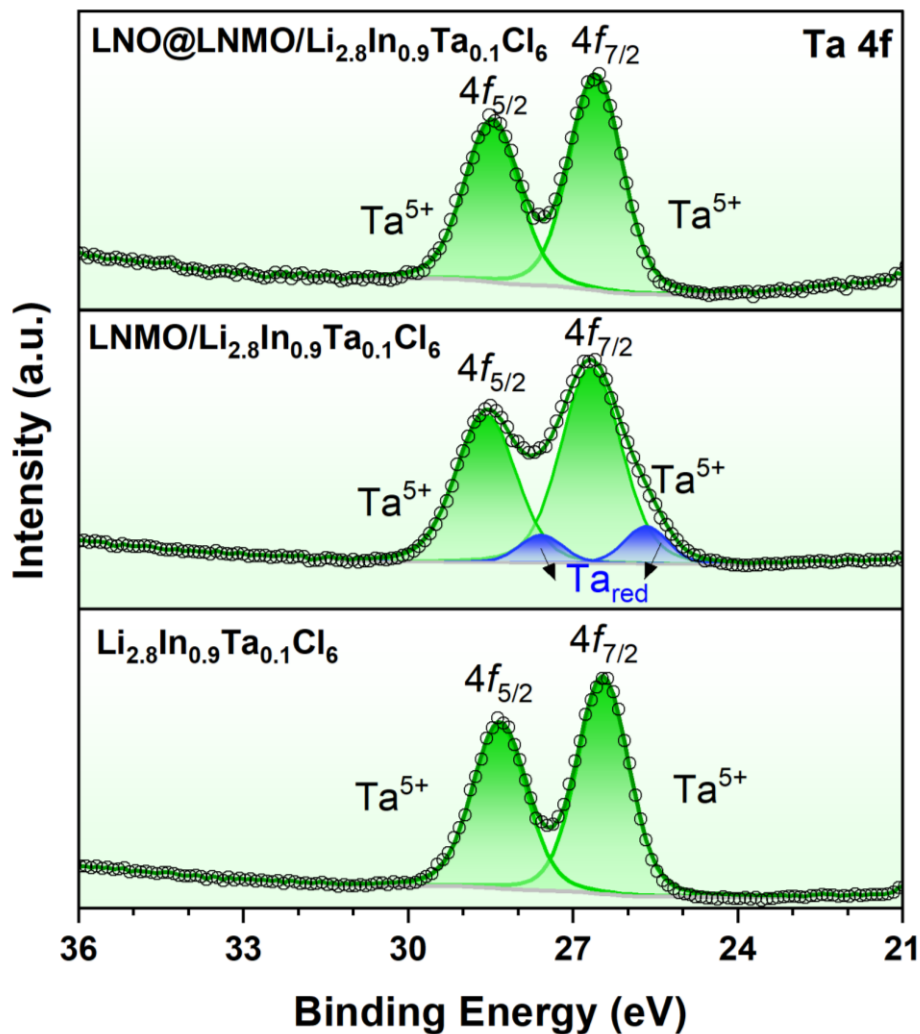


圖 3-44 Ta  $4f$  之 X 光光電子能譜。

如圖 3-45 所示，Mn 之  $2p$  圖譜之左側之峰為  $2p_{1/2}$ ，右側之峰為  $2p_{3/2}$ ，其面積比皆符合 1 比 2 之比例。其中  $Mn^{3+}$  與  $Mn^{4+}$  之  $2p_{3/2}$  峰之束縛能為 642.5 eV 與 643.9 eV。<sup>[129]</sup> 而經包覆 LNO 之 LNMO 其平均氧化數具提升之傾向，其為包覆時於氧



氣環境高溫燒結下，使氧化數些微提升。而未包覆 LNO 之 LNMO 其與  $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  混合後，使 LNMO 中部分  $\text{Mn}^{3+}$  之束縛能提升，表發生反應使  $\text{Mn}^{3+}$  氧化。而  $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  與 LNO@LNMO 混合後，其峰之位置與半高寬並無顯著變化，表 Mn 並無顯著氧化數之變化，故無氧化還原發生。

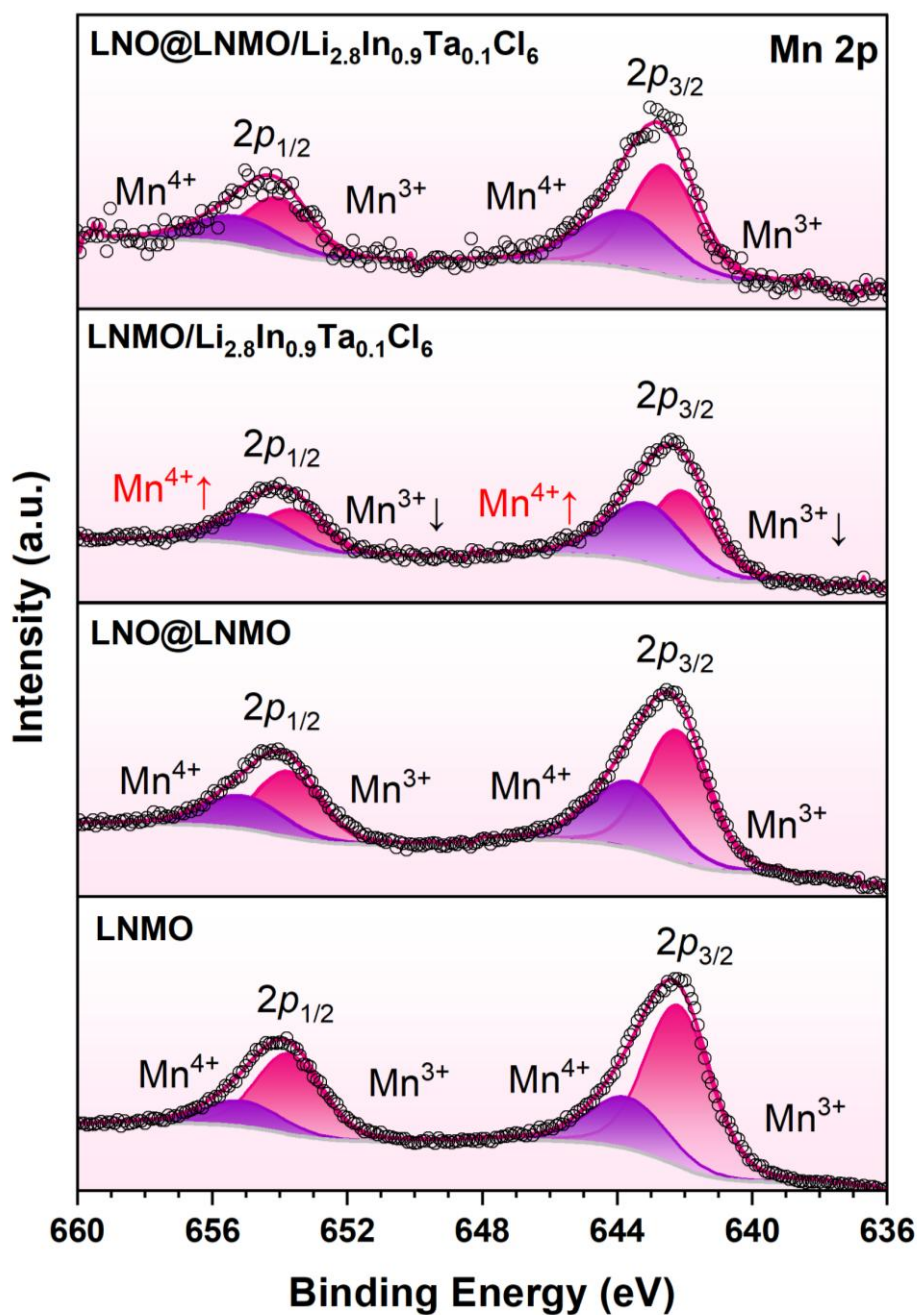


圖 3-45 Mn 2p 之 X 光光電子能譜。

如圖 3-46 所示，Nb 之  $3d$  圖譜之左側之峰為  $3d_{3/2}$ ，右側之峰為  $3d_{5/2}$ ，其面積比皆符合 2 比 3 之比例。其中  $\text{Nb}^{5+}$  之  $3d_{5/2}$  峰之束縛能為 207.0 eV，未經包覆 LNO 之 LNMO 因無 Nb 元素故無訊號。而  $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  與 LNO@LNMO 混合後，其峰之半高寬並無顯著變化，表 Nb 並無顯著氧化數之變化，故無氧化還原發生。

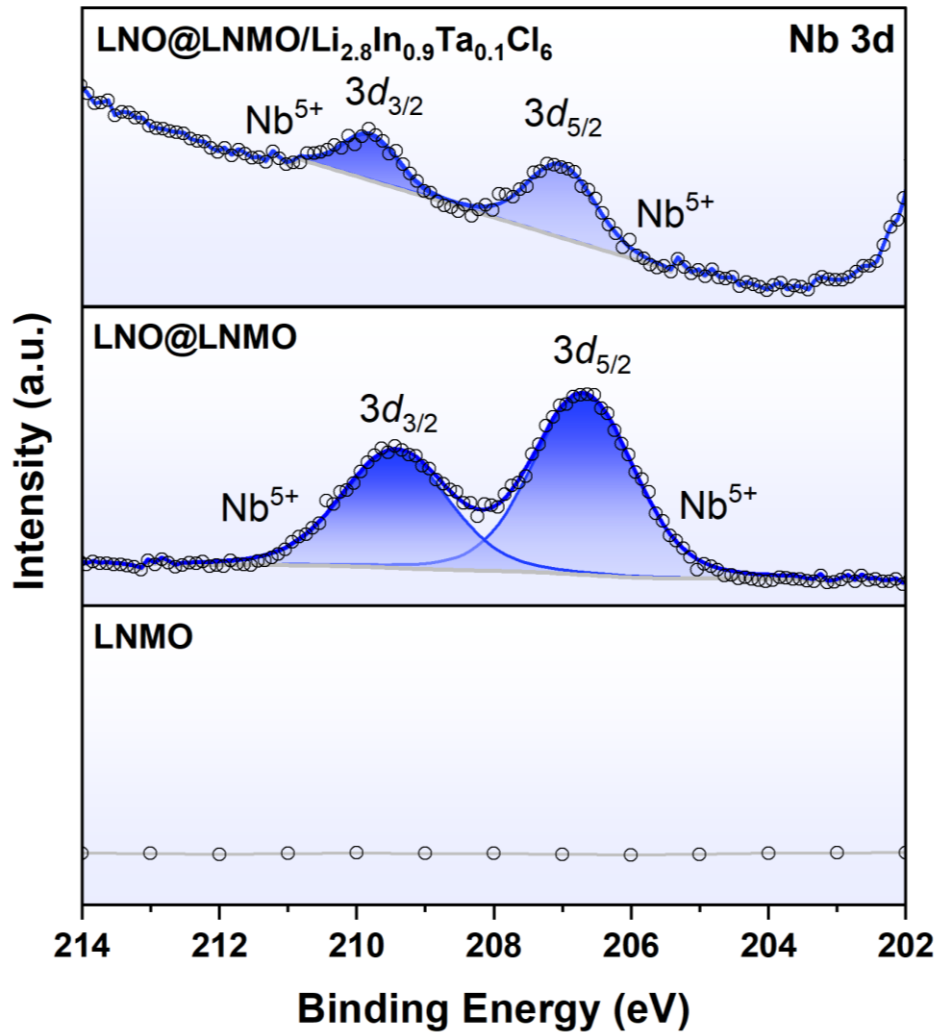


圖 3-46 Nb  $3d$  之 X 光光電子能譜。

如圖 3-47 所示，Mn 之  $2p$  圖譜之左側之峰為  $2p_{1/2}$ ，右側之峰為  $2p_{3/2}$ ，其面積比皆符合 1 比 2 之比例。其中  $\text{Ni}^{2+}$  峰之束縛能為 854.5 eV。可得知經 LNO 包覆後 Ni 之束縛能並無顯著變化。而  $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  無論與包覆 LNO 之 LNMO 或無包覆之 LNMO 混合後，其峰之位置與半高寬皆無顯著變化，表 Ni 並無顯著氧化數之

變化，故無氧化還原發生。

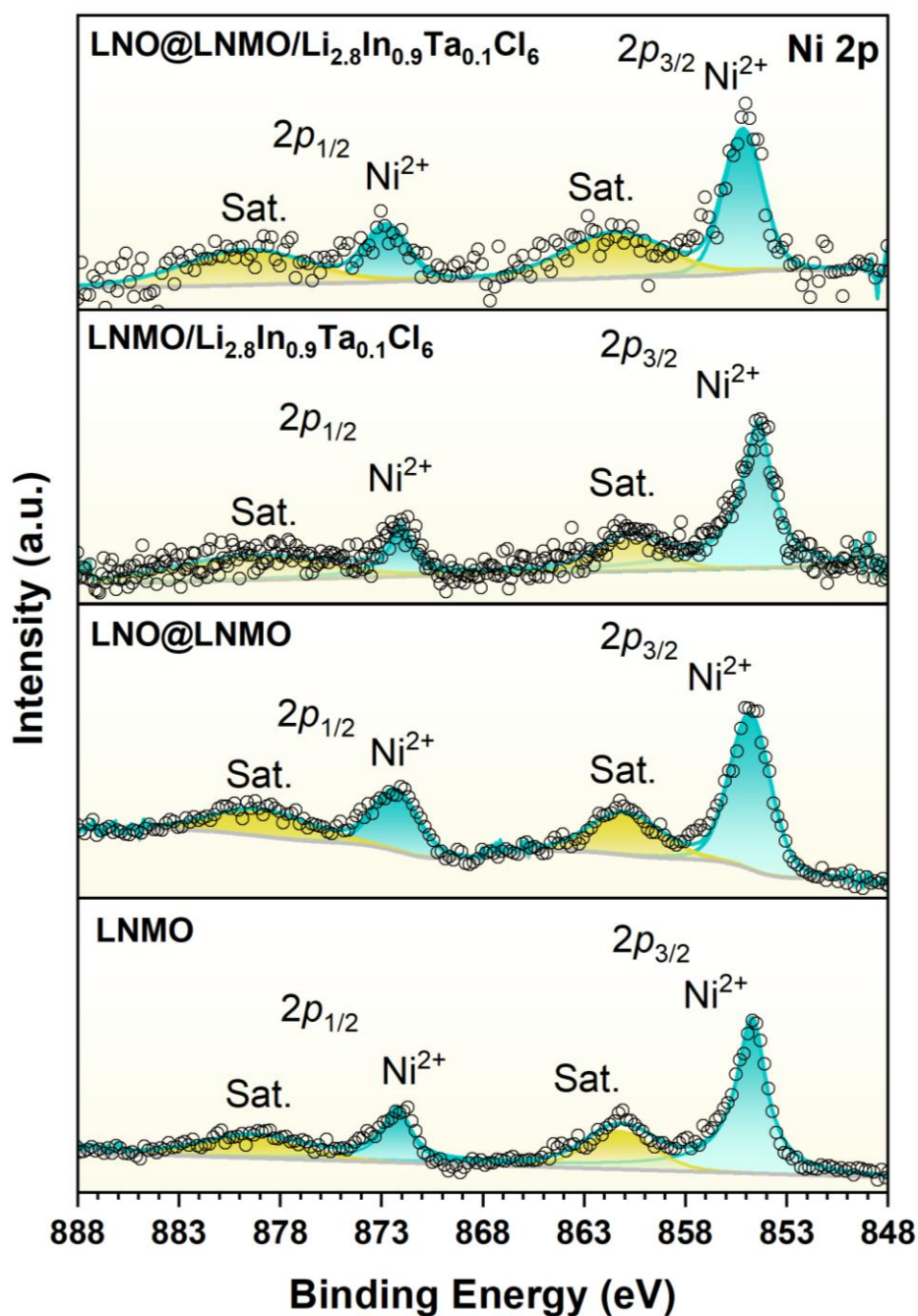


圖 3-47 Ni 2p 之 X 光光電子能譜。

如上所述，若 LNMO 未經 LNO 包覆，其將與 Li<sub>2.8</sub>In<sub>0.9</sub>Ta<sub>0.1</sub>Cl<sub>6</sub> 發生氧化還原反應使 In<sup>3+</sup>與 Ta<sup>5+</sup>還原且 LNMO 之 Mn<sup>3+</sup>氧化，而 LNO@LNMO 其各元素皆無顯著氧化還原反應，故可推斷 LNO 可保護 LNMO 避免其發生反應。



### 3.3 全固態電池鑑定

為測量本研究所合成之  $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  於全電池中之表現，故將  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  與  $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  分別與鈷酸鋰及鎳錳酸鋰組裝全固態電池進行測試，其組裝方式如節 2.2.3 所述。

#### 3.3.1 應用於鈷酸鋰陰極充電放電循環測試

如圖 3-48 所示， $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  鈷酸鋰全固態電池於 0.1C 之電流密度進行充電放電，其第 1 次放電電容量可達 135.6 mAh/g，第 10 次循環之放電電容量為 112.9 mAh/g，且第 50 次循環之放電電容量達 100.48 mAh/g。

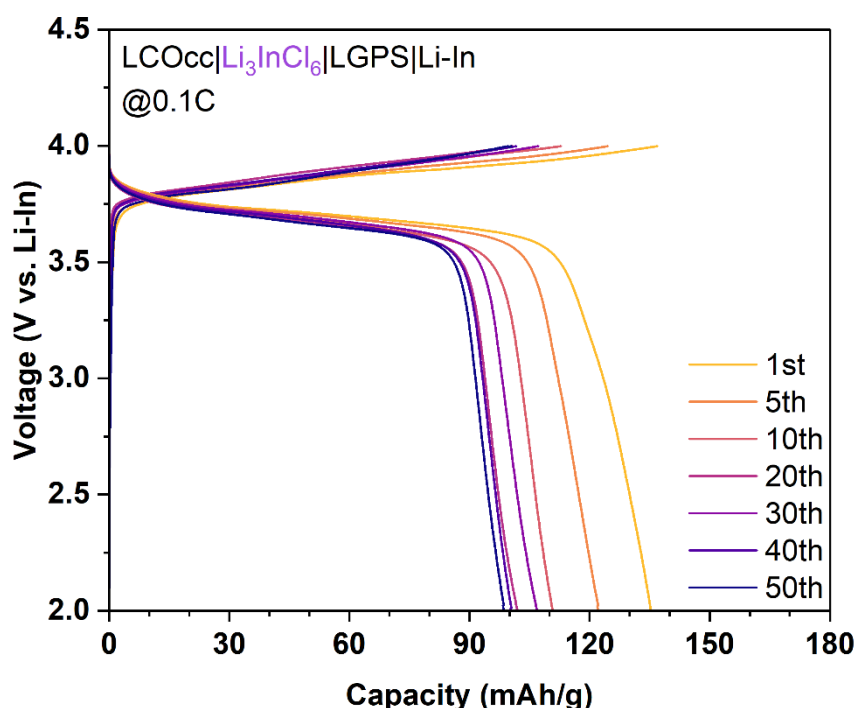


圖 3-48 使用  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  之 LCO 全固態電池於 0.1C 之充放電圖。

如圖 3-49 所示， $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  鈷酸鋰全固態電池於 0.1C 之電流密度進行充電放電，其第 1 次放電電容量可達 135.6 mAh/g，第 10 次循環之放電電容量為 129.8 mAh/g，且第 50 次循環之放電電容量達 121.8 mAh/g。

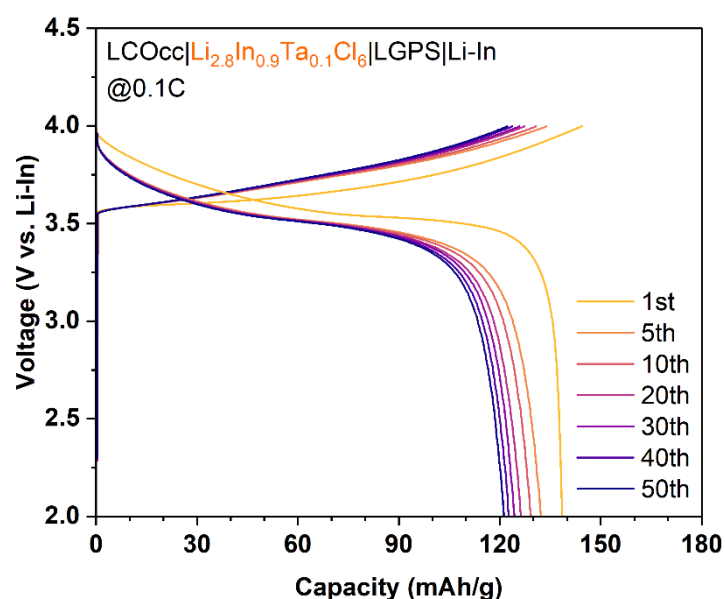


圖 3-49 使用  $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  之 LCO 全固態電池於 0.1C 之充放電圖。

如圖 3-50 所示，兩全固態電池之比較可分別對庫倫效率與放電電容量進行比較。可得知兩電池之庫倫效率皆接近 100%，然  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  電池之放電電容量較  $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  低，且  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  電池之穩定性較不佳，故  $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  電池較  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  電池優。

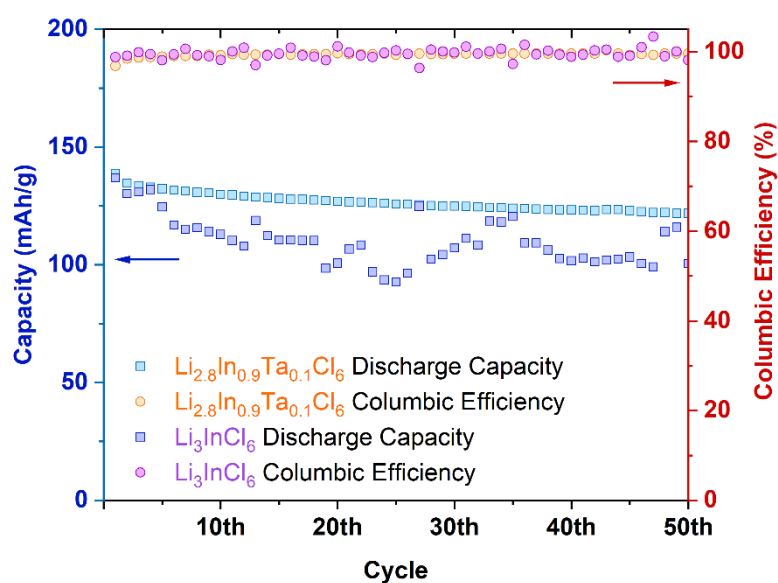


圖 3-50 鈷酸鋰全固態電池性能比較圖。

如圖 3-51 所示， $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  之  $\text{LNO@LNMO}$  全固態電池於 0.05C 之電流密度進行充電放電，其第 1 次放電電容量僅 58.5 mAh/g，庫倫效率為 82.4%，第 2 次放電電容量僅 43 mAh/g，庫倫效率為 95.6%，第 3 次放電電容量僅 34.5 mAh/g，庫倫效率為 95.9%，第 10 次循環之放電電容量為 98.5 mAh/g，庫倫效率為 82.4%，然第 20 次循環之放電電容量僅 25.5 mAh/g，庫倫效率為 100%。

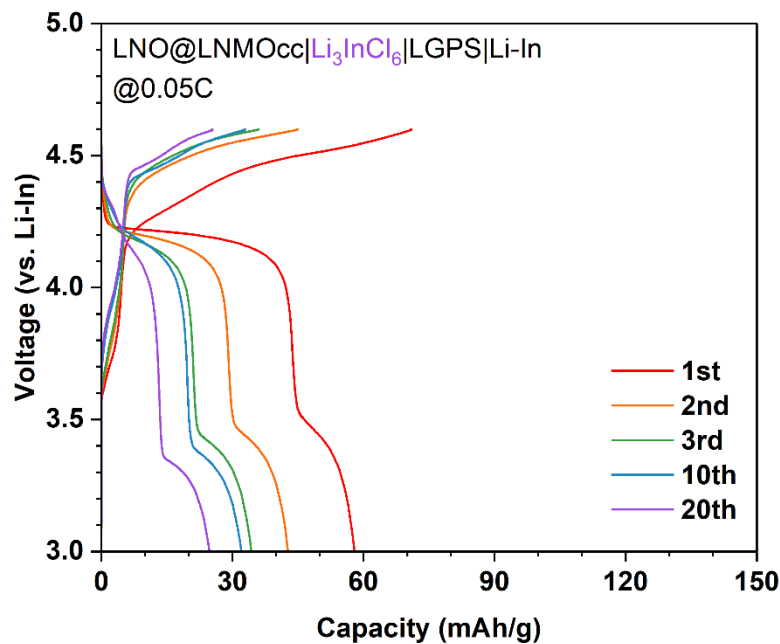


圖 3-51 使用  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  之  $\text{LNMO}$  全固態電池於 0.05C 之充放電圖。

如圖 3-52 所示， $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  之  $\text{LNO@LNMO}$  全固態電池於 0.05C 之電流密度進行充電放電，其第 1 次放電電容量可達 115.6 mAh/g，庫倫效率為 84.1%，第 2 次放電電容量僅 97.1 mAh/g，庫倫效率為 97.1%，第 3 次放電電容量僅 83.7 mAh/g，庫倫效率為 98.4%，第 10 次循環之放電電容量為 49.7 mAh/g，庫倫效率為 99.0%，然第 20 次循環之放電電容量僅 28.2 mAh/g，庫倫效率為 98.2%。



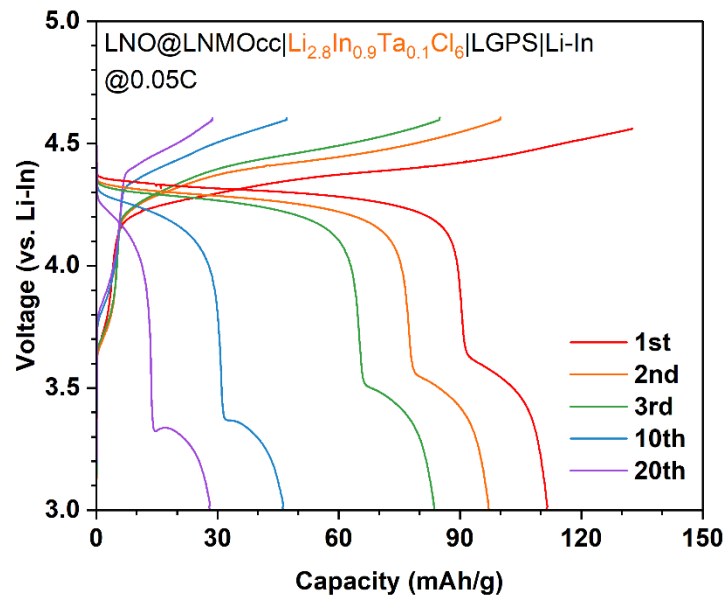


圖 3-52 使用  $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  之 LNMO 全固態電池於 0.05C 之充放電圖。

如圖 3-53 所示，兩全固態電池之比較可分別對庫倫效率與放電電容量進行比較。可得知兩電池之庫倫效率除第一次循環皆接近 100%，然  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  電池之各次循環放電電容量皆較  $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  低，故  $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  之 LNO@LNMO 全固態電池較  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  之 LNO@LNMO 全固態電池優。

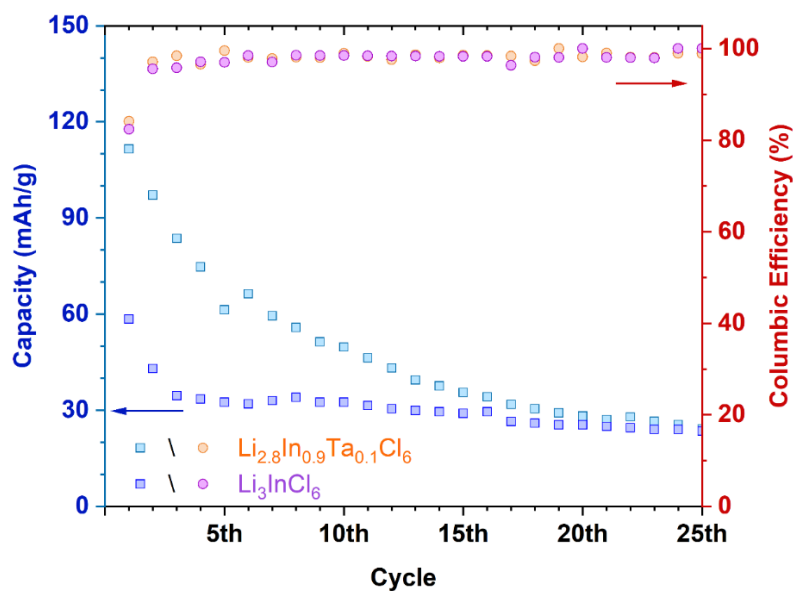


圖 3-53 鎳錳酸鋰全固態電池性能比較圖。

## 第四章 結論

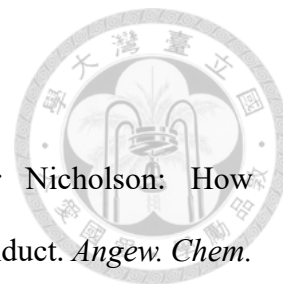
本研究之使用五價之鉭離子摻雜於鋰銮氯固態電解質，並於結構中增加鋰空位，提升鋰銮氯固態電解質之離子導電度。並藉 X 光繞射、中子繞射、X 光吸收光譜、電化學交流阻抗圖譜等技術鑑定鉭摻雜之鋰銮氯固態電解質純相之合成且由其結構證實離子導電度提升之原因。本研究亦證明鎳錳酸鋰陰極之鈦酸鋰塗層可保護陰極。

結論如下：

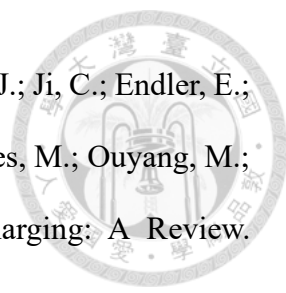
- (1) 於  $\text{Li}_{3-2x}\text{In}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_6$  系列中  $x = 0.1$  之  $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$ ，可增加鋰空位，降低活化能。並說明於條件為於  $200^\circ\text{C}$  之 4 h 真空燒結具最佳離子導電度於室溫達  $1.27\text{ mS/cm}$ ，活化能僅  $0.293\text{ eV}$ ，並證實其熱穩定性介於  $410^\circ\text{C}$  至  $430^\circ\text{C}$  間。
- (2) 藉中子繞射與 X 光吸收光譜鑑定  $\text{Li}_{3-2x}\text{In}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Cl}_6$  系列，並證明鉭摻雜不僅可增加鋰空位，並可提升  $\text{Li}^{2+}$  之位置佔有率，提升三維鋰離子遷移機率，並說明過多之摻雜量將使結構扭曲，使  $\text{Li}^{3+}$  之四面體為鋰離子之遷移瓶頸，而降低離子導電度。並藉理論計算證明鉭摻雜有助於降低二維遷移之活化能，提升離子導電度。
- (3) 鈦酸鋰塗層可保護鎳錳酸鋰陰極，避免鎳錳酸鋰陰極與固態電解質發生反應。並說明無鈦酸鋰塗層將使  $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  之  $\text{In}^{3+}$  與  $\text{Ta}^{5+}$  還原且鎳錳酸鋰之  $\text{Mn}^{3+}$  氧化。
- (4)  $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  之鈦酸鋰全固態電池首次放電電容量可達  $135.6\text{ mAh/g}$ ，於第五十次循環之放電電容量達  $121.8\text{ mAh/g}$ ，其保持率於五十次循環後達 90%。且  $\text{Li}_{2.8}\text{In}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Cl}_6$  之 LNMO 全固態電池首次放電電容量可達  $111.6\text{ mAh/g}$ 。

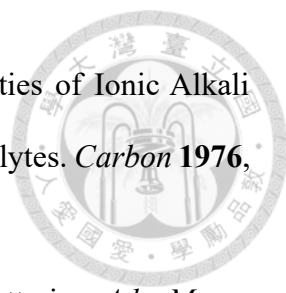
本研究之鉭摻雜鹵化物型固態電解質具未來發展性，經摻雜之鹵化物與陰極之接觸與孔洞率之問題可為進一步提升全固態鋰離子電池效能之方法。

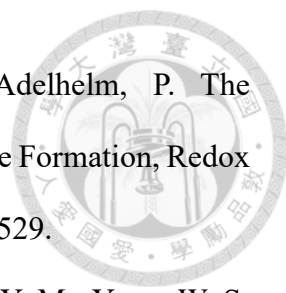
## 參考文獻



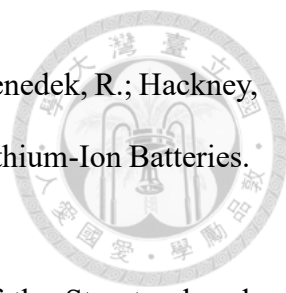
- [1] Fabbrizzi, L. Strange Case of Signor Volta and Mister Nicholson: How Electrochemistry Developed as a Consequence of an Editorial Misconduct. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 5810–5822.
- [2] May, G. J.; Davidson, A.; Monahov, B. Lead Batteries for Utility Energy Storage: A Review. *J. Energy Storage* **2018**, *15*, 145–157.
- [3] Winter, M.; Barnett, B.; Xu, K. Before Li Ion Batteries. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 11433–11456.
- [4] Whittingham, M. S. The Role of Ternary Phases in Cathode Reactions. *J. Electrochem. Soc.* **1976**, *123*, 315–320.
- [5] Whittingham, M. S. Lithium Titanium Disulfide Cathodes. *Nat. Energy* **2021**, *6*, 214.
- [6] Thompson, A. H. Electron-Electron Scattering in  $\text{TiS}_2$ . *Phys. Rev. Lett.* **1975**, *35*, 1786–1789.
- [7] Sun, X.; Bonnick, P.; Duffort, V.; Liu, M.; Rong, Z.; Persson, K. A.; Ceder, G.; Nazar, L. F. A High Capacity Thiospinel Cathode for Mg Batteries. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 2273–2277.
- [8] Whittingham, M. S. Chemistry of Intercalation Compounds: Metal Guests in Chalcogenide Hosts. *Prog. Solid State Chem.* **1978**, *12*, 41–99.
- [9] Mizushima, K.; Jones, P. C.; Wiseman, P. J.; Goodenough, J. B.  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $0 < x \leq 1$ ): A New Cathode Material for Batteries of High Energy Density. *Mater. Res. Bull.* **1980**, *15*, 783–789.
- [10] Yoshino, A. The Birth of the Lithium-Ion Battery. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5798–5800.
- [11] Armstrong, G. The Li-Ions Share. *Nat. Chem.* **2019**, *11*, 1076.

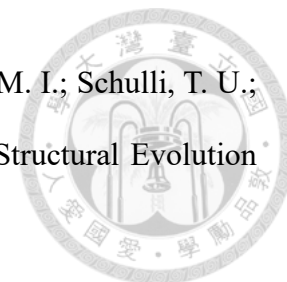
- 
- [12] Tomaszewska, A.; Chu, Z.; Feng, X.; O'Kane, S.; Liu, X.; Chen, J.; Ji, C.; Endler, E.; Li, R.; Liu, L.; Li, Y.; Zheng, S.; Vetterlein, S.; Gao, M.; Du, J.; Parkes, M.; Ouyang, M.; Marinescu, M.; Offer, G.; Wu, B. Lithium-Ion Battery Fast Charging: A Review. *eTransportation* **2019**, *1*, 100011.
- [13] Cheng, X. B.; Liu, H.; Yuan, H.; Peng, H. J.; Tang, C.; Huang, J. Q.; Zhang, Q. A Perspective on Sustainable Energy Materials for Lithium Batteries. *SusMat* **2021**, *1*, 38–50.
- [14] Neumann, J.; Petranikova, M.; Meeus, M.; Gamarra, J. D.; Younesi, R.; Winter, M.; Nowak, S. Recycling of Lithium-Ion Batteries—Current State of the Art, Circular Economy, and Next Generation Recycling. *Adv. Energy Mater.* **2022**, *12*, 2102917.
- [15] Wu, X.; Ji, G.; Wang, J.; Zhou, G.; Liang, Z. Toward Sustainable All Solid-State Li-Metal Batteries: Perspectives on Battery Technology and Recycling Processes. *Adv. Mater.* **2023**, *35*, e2301540.
- [16] Zhang, L.; Li, X.; Yang, M.; Chen, W. High-Safety Separators for Lithium-Ion Batteries and Sodium-Ion Batteries: Advances and Perspective. *Energy Storage Mater.* **2021**, *41*, 522–545.
- [17] Goodenough, J. B.; Park, K. S. The Li-ion Rechargeable Battery: A Perspective. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1167–1176.
- [18] Goodenough, J. B.; Kim, Y. Challenges for Rechargeable Li Batteries. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 587–603.
- [19] Qiu, C.; He, G.; Shi, W.; Zou, M.; Liu, C. The Polarization Characteristics of Lithium-Ion Batteries under Cyclic Charge and Discharge. *J. Solid State Electrochem.* **2019**, *23*, 1887–1902.

- 
- [20] Besenhard, J. O. The Electrochemical Preparation and Properties of Ionic Alkali Metal-and NR<sub>4</sub>-Graphite Intercalation Compounds in Organic Electrolytes. *Carbon* **1976**, *14*, 111–115.
- [21] Li, M.; Lu, J.; Chen, Z.; Amine, K. 30 Years of Lithium-Ion Batteries. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1800561.
- [22] Huang, Z.; Deng, Z.; Zhong, Y.; Xu, M.; Li, S.; Liu, X.; Zhou, Y.; Huang, K.; Shen, Y.; Huang, Y. Progress and Challenges of Prelithiation Technology for Lithium-Ion Battery. *Carbon Energy* **2022**, *4*, 1107–1132.
- [23] Saurel, D.; Orayech, B.; Xiao, B.; Carriazo, D.; Li, X.; Rojo, T. From Charge Storage Mechanism to Performance: A Roadmap toward High Specific Energy Sodium-Ion Batteries through Carbon Anode Optimization. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1703268.
- [24] Lin, D.; Liu, Y.; Liang, Z.; Lee, H. W.; Sun, J.; Wang, H.; Yan, K.; Xie, J.; Cui, Y. Layered Reduced Graphene Oxide with Nanoscale Interlayer Gaps as a Stable Host for Lithium Metal Anodes. *Nat. Nanotechnol.* **2016**, *11*, 626–632.
- [25] Shen, Y.; Qian, J.; Yang, H.; Zhong, F.; Ai, X. Chemically Prelithiated Hard-Carbon Anode for High Power and High Capacity Li-Ion Batteries. *Small* **2020**, *16*, 1907602.
- [26] Choi, J. W.; Aurbach, D. Promise and Reality of Post-Lithium-Ion Batteries with High Energy Densities. *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*, 1.
- [27] Xie, J.; Lu, Y. C. A Retrospective on Lithium-Ion Batteries. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 2499.
- [28] Toki, G. F. I.; Hossain, M. K.; Rehman, W. U.; Manj, R. Z. A.; Wang, L.; Yang, J. Recent Progress and Challenges in Silicon-Based Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Ind. Chem. Mater.* **2024**, *2*, 226–269.
- [29] Lin, D.; Liu, Y.; Cui, Y. Reviving the Lithium Metal Anode for High-Energy Batteries. *Nat. Nanotechnol.* **2017**, *12*, 194–206.

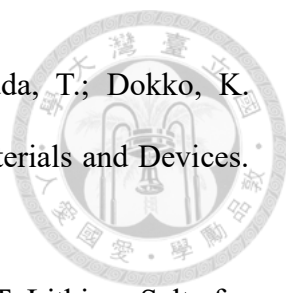
- 
- [30] Santhosha, A. L.; Medenbach, L.; Buchheim, J. R.; Adelhelm, P. The Indium–Lithium Electrode in Solid-State Lithium-Ion Batteries: Phase Formation, Redox Potentials, and Interface Stability. *Batteries Supercaps* **2019**, *2*, 524–529.
- [31] Lee, W.; Muhammad, S.; Sergey, C.; Lee, H.; Yoon, J.; Kang, Y. M.; Yoon, W. S. Advances in the Cathode Materials for Lithium Rechargeable Batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 2578–2605.
- [32] Golubkov, A. W.; Fuchs, D.; Wagner, J.; Wiltse, H.; Stangl, C.; Fauler, G.; Voitic, G.; Thaler, A.; Hacker, V. Thermal-Runaway Experiments on Consumer Li-Ion Batteries with Metal-Oxide and Olivin-Type Cathodes. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 3633–3642.
- [33] Fisher, C. A. J.; Hart Prieto, V. M.; Islam, M. S. Lithium Battery Materials  $\text{LiMPO}_4$  ( $M = \text{Mn, Fe, Co, and Ni}$ ): Insights into Defect Association, Transport Mechanisms, and Doping Behavior. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5907–5915.
- [34] Amatucci, G. G.; Tarascon, J. M.; Klein, L. C.  $\text{CoO}_2$ , The End Member of the  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  Solid Solution. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 1114–1123.
- [35] Van der Ven, A.; Bhattacharya, J.; Belak, A. A. Understanding Li Diffusion in Li-Intercalation Compounds. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1216–1625.
- [36] Ding, W.; Ren, H.; Li, Z.; Shang, M.; Song, Y.; Zhao, W.; Chang, L.; Pang, T.; Xu, S.; Yi, H.; Zhou, L.; Lin, H.; Zhao, Q.; Pan, F. Tuning Surface Rock-Salt Layer as Effective O Capture for Enhanced Structure Durability of  $\text{LiCoO}_2$  at 4.65 V. *Adv. Energy Mater.* **2024**, *14*, 2303926.
- [37] Yan, J.; Huang, H.; Tong, J.; Li, W.; Liu, X.; Zhang, H.; Huang, H.; Zhou, W. Recent Progress on the Modification of High Nickel Content NCM: Coating, Doping, and Single Crystallization. *Interdiscip. Mater.* **2022**, *1*, 330–353.



- 
- [38] Thackeray, M. M.; Kang, S.-H.; Johnson, C. S.; Vaughey, J. T.; Benedek, R.; Hackney, S. A.  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ -Stabilized  $\text{LiMO}_2$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$ ) Electrodes for Lithium-Ion Batteries. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3112–3125.
- [39] Noh, H.-J.; Youn, S.; Yoon, C. S.; Sun, Y.-K. Comparison of the Structural and Electrochemical Properties of Layered  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$  ( $x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$  and  $0.85$ ) Cathode Material for Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2013**, *233*, 121–130.
- [40] de Biasi, L.; Schwarz, B.; Brezesinski, T.; Hartmann, P.; Janek, J.; Ehrenberg, H. Chemical, Structural, and Electronic Aspects of Formation and Degradation Behavior on Different Length Scales of Ni-Rich NCM and Li-Rich HE-NCM Cathode Materials in Li-Ion Batteries. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, e1900985.
- [41] 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.
- [42] Kim, J. H.; Myung, S. T.; Yoon, C. S.; Kang, S. G.; Sun, Y. K. Comparative Study of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4-\delta}$  and  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  Cathodes Having Two Crystallographic Structures:  $Fd\bar{3}m$  and  $P4_332$ . *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 906–914.
- [43] Kojima, Y.; Muto, S.; Tatsumi, K.; Kondo, H.; Oka, H.; Horibuchi, K.; Ukyo, Y. Degradation Analysis of a Ni-Based Layered Positive-Electrode Active Material Cycled at Elevated Temperatures Studied by Scanning Transmission Electron Microscopy and Electron Energy-Loss Spectroscopy. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 7721–7727.
- [44] Zheng, H.; Sun, Q.; Liu, G.; Song, X.; Battaglia, V. S. Correlation Between Dissolution Behavior and Electrochemical Cycling Performance for  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ -Based Cells. *J. Power Sources* **2012**, *207*, 134–140.



- [45] Zhu, X.; Huang, A.; Martens, I.; Vostrov, N.; Sun, Y.; Richard, M. I.; Schulli, T. U.; Wang, L. High-Voltage Spinel Cathode Materials: Navigating the Structural Evolution for Lithium-Ion Batteries. *Adv. Mater.* **2024**, *36*, e2403482.
- [46] Liang, G.; Didier, C.; Guo, Z.; Pang, W. K.; Peterson, V. K. Understanding Rechargeable Battery Function Using In Operando Neutron Powder Diffraction. *Adv. Mater.* **2020**, *32*, e1904528.
- [47] Pasero, D.; Reeves, N.; Pralong, V.; West, A. R. Oxygen Nonstoichiometry and Phase Transitions in  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{4-\delta}$ . *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, A282.
- [48] Liu, H.; Liang, G.; Gao, C.; Bi, S.; Chen, Q.; Xie, Y.; Fan, S.; Cao, L.; Pang, W. K.; Guo, Z. Insight into the Improved Cycling Stability of Sphere-Nanorod-Like Micro-Nanostructured High Voltage Spinel Cathode for Lithium-Ion Batteries. *Nano Energy* **2019**, *66*, 104100.
- [49] Sharma, N.; Yu, D.; Zhu, Y.; Wu, Y.; Peterson, V. K. Non-equilibrium Structural Evolution of the Lithium-Rich  $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_2\text{O}_4$  Cathode within a Battery. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 754–760.
- [50] Gustafsson, O.; Schökel, A.; Brant, W. R. Mind the Miscibility Gap: Cation Mixing and Current Density Driven Non-equilibrium Phase Transformations in Spinel Cathode Materials. *Front. Energy Res.* **2022**, *10*, 1056260.
- [51] Kraytsberg, A.; Ein-Eli, Y. Higher, Stronger, Better... A Review of 5 Volt Cathode Materials for Advanced Lithium-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 922–939.
- [52] Xia, Y.; Zhou, Y.; Yoshio, M. Capacity Fading on Cycling of 4 V Li /  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Cells. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 2593.
- [53] Thackeray, M. M. Structural Considerations of Layered and Spinel Lithiated Oxides for Lithium Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 2558–2563.

- 
- [54] Watanabe, M.; Thomas, M. L.; Zhang, S.; Ueno, K.; Yasuda, T.; Dokko, K. Application of Ionic Liquids to Energy Storage and Conversion Materials and Devices. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 7190–7239.
- [55] Younesi, R.; Veith, G. M.; Johansson, P.; Edström, K.; Vegge, T. Lithium Salts for Advanced Lithium Batteries: Li–Metal, Li–O<sub>2</sub>, and Li–S. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 1905–1922.
- [56] Yamada, Y.; Wang, J.; Ko, S.; Watanabe, E.; Yamada, A. Publisher Correction: Advances and Issues in Developing Salt-Concentrated Battery Electrolytes. *Nat. Energy* **2019**, *4*, 427–427.
- [57] Kim, J.-H.; Pieczonka, N. P. W.; Li, Z.; Wu, Y.; Harris, S.; Powell, B. R. Understanding the Capacity Fading Mechanism in LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>/Graphite Li-Ion Batteries. *Electrochim. Acta* **2013**, *90*, 556–562.
- [58] Murugan, R.; Thangadurai, V.; Weppner, W. Fast Lithium Ion Conduction in Garnet-Type Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7778–7781.
- [59] Buschmann, H.; Berendts, S.; Mogwitz, B.; Janek, J. Lithium Metal Electrode Kinetics and Ionic Conductivity of the Solid Lithium Ion Conductors "Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>" and Li<sub>7-x</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2-x</sub>Ta<sub>x</sub>O<sub>12</sub> with Garnet-Type Structure. *J. Power Sources* **2012**, *206*, 236–244.
- [60] Kuganathan, N.; Rushton, M. J. D.; Grimes, R. W.; Kilner, J. A.; Gkanas, E. I.; Chroneos, A. Self-Diffusion in Garnet-Type Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> Solid Electrolytes. *Sci. Rep.* **2021**, *11*, 451.
- [61] Han, X. G.; Gong, Y. H.; Fu, K.; He, X. F.; Hitz, G. T.; Dai, J. Q.; Pearse, A.; Liu, B. Y.; Wang, H.; Rublo, G.; Mo, Y. F.; Thangadurai, V.; Wachsman, E. D.; Hu, L. B. Negating Interfacial Impedance in Garnet-Based Solid-State Li Metal Batteries. *Nat. Mater.* **2017**, *16*, 572–579.

[62] Kihira, Y.; Ohta, S.; Imagawa, H.; Asaoka, T. Effect of Simultaneous Substitution of Alkali Earth Metals and Nb in  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  on Lithium-Ion Conductivity. *ECS<sup>\*</sup> Electrochem. Lett.* **2013**, *2*, A56–A59.

[63] Wang, T.; Ock, J.; Chen, X. C.; Wang, F.; Li, M. J.; Chambers, M. S.; Veith, G. M.; Shepard, L. B.; Sinnott, S. B.; Borisevich, A.; Chi, M. F.; Bhattacharya, A.; Clément, R. J.; Sokolov, A. P.; Dai, S. Flux Synthesis of A-site Disordered Perovskite  $\text{La}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{TiO}_3$  (M=Li, Na, K) Nanorods Tailored for Solid Composite Electrolytes. *Adv. Sci.* **2024**, 2408805.

[64] Wang, J.-C.; Zhao, L.-L.; Zhang, N.; Wang, P.-F.; Yi, T.-F. Interfacial Stability between Sulfide Solid Electrolytes and Lithium Anodes: Challenges, Strategies and Perspectives. *Nano Energy* **2024**, *123*, 109361.

[65] Mizuno, F.; Hayashi, A.; Tadanaga, K.; Tatsumisago, M. New, Highly Ion-Conductive Crystals Precipitated from  $\text{Li}_2\text{S}$ – $\text{P}_2\text{S}_5$  Glasses. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 918–921.

[66] Seino, Y.; Ota, T.; Takada, K.; Hayashi, A.; Tatsumisago, M. A Sulphide Lithium Super Ion Conductor is Superior to Liquid Ion Conductors for Use in Rechargeable Batteries. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 627–631.

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

[68] Wenzel, S.; Randau, S.; Leichtweiss, T.; Weber, D. A.; Sann, J.; Zeier, W. G.; Janek, J. Direct Observation of the Interfacial Instability of the Fast Ionic Conductor  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  at the Lithium Metal Anode. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 2400–2407.

[69] Deiseroth, H. J.; Kong, S. T.; Eckert, H.; Vannahme, J.; Reiner, C.; Zaiss, T.; Schlosser, M.  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ : A Class of Crystalline Li-Rich Solids with an Unusually High  $\text{Li}^+$  Mobility. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 755–758.

[70] Wang, S.; Zhang, Y. B.; Zhang, X.; Liu, T.; Lin, Y. H.; Shen, Y.; Li, L. L.; Nan, C. W. High-Conductivity Argyrodite  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  Solid Electrolytes Prepared via Optimized Sintering Processes for All-Solid-State Lithium-Sulfur Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 42279–42285.

[71] Yu, C.; Ganapathy, S.; Hageman, J.; van Eijck, L.; van Eck, E. R. H.; Zhang, L.; Schwietert, T.; Basak, S.; Kelder, E. M.; Wagemaker, M. Facile Synthesis toward the Optimal Structure-Conductivity Characteristics of the Argyrodite  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  Solid-State Electrolyte. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 33296–33306.

[72] Tan, D. H. S.; Wu, E. A.; Nguyen, H.; Chen, Z.; Marple, M. A. T.; Doux, J.-M.; Wang, X.; Yang, H.; Banerjee, A.; Meng, Y. S. Elucidating Reversible Electrochemical Redox of  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  Solid Electrolyte. *ACS Energy Lett.* **2019**, *4*, 2418–2427.

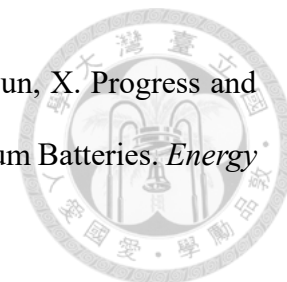
[73] Li, W.; Wu, G.; Araújo, C. M.; Scheicher, R. H.; Blomqvist, A.; Ahuja, R.; Xiong, Z.; Feng, Y.; Chen, P.  $\text{Li}^+$  Ion Conductivity and Diffusion Mechanism in  $\alpha\text{-Li}_3\text{N}$  and  $\beta\text{-Li}_3\text{N}$ . *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 1524–1530.

[74] Li, W.; Li, M.; Wang, S.; Chien, P. H.; Luo, J.; Fu, J.; Lin, X.; King, G.; Feng, R.; Wang, J.; Zhou, J.; Li, R.; Liu, J.; Mo, Y.; Sham, T. K.; Sun, X. Superionic Conducting Vacancy-Rich  $\beta\text{-Li}_3\text{N}$  Electrolyte for Stable Cycling of All-Solid-State Lithium Metal Batteries. *Nat. Nanotechnol.* **2024**, *20*, 265–275.

[75] Nie, X.; Hu, J.; Li, C. Halide-Based Solid Electrolytes: The History, Progress, and Challenges. *Interdiscip. Mater.* **2023**, *2*, 365–389.

[76] Du, B.; Zhou, H.; He, P. Halide Lithium Conductors: From Design and Synthesis to Application for All-Solid-State Batteries. *ACS Appl. Energy Mater.* **2025**, *8*, 723–745.

[77] Zhang, Y.; Sun, J.; Li, L.; Long, Z.; Meng, P.; Ang, E. H.; Liang, Q. Advancements in the Emerging Rare-Earth Halide Solid Electrolytes for Next-Generation All-Solid-State Lithium Batteries. *Coord. Chem. Rev.* **2025**, *528*, 216432.



- [78] 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.
- [79] Kendall, J.; Crittenden, E. D.; Miller, H. K. A Study of the Factors Influencing Compound Formation and Solubility in Fused Salt Mixture. *J. Am. Chem. Soc.* **1923**, *45*, 963–996.
- [80] Ginnings, D. C.; Phipps, T. E. Temperature-Conductance Curves of Solid Salts. III. Halides of Lithium. *J. Am. Chem. Soc.* **1930**, *52*, 1340–1345.
- [81] Schlaikjer, C. R.; Liang, C. C. Ionic Conduction in Calcium Doped Polycrystalline Lithium Iodide. *J. Electrochem. Soc.* **1971**, *118*, 1447–1450.
- [82] Kanno, R.; Takeda, Y.; Yamamoto, O. Ionic Conductivity of Solid Lithium Ion Conductors with the Spinel Structure:  $\text{Li}_2\text{MCl}_4$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cd}$ ). *Mater. Res. Bull.* **1981**, *16*, 999–1005.
- [83] Lutz, H. D.; Pfitzner, A.  $\text{Li}_2\text{ZnI}_4$ , the First Olivine Type Iodide. *Zeitschrift für Naturforschung B* **1989**, *44*, 1047–1049.
- [84] He, B.; Zhang, F.; Xin, Y.; Xu, C.; Hu, X.; Wu, X.; Yang, Y.; Tian, H. Halogen Chemistry of Solid Electrolytes in All-Solid-State Batteries. *Nat. Rev. Chem.* **2023**, *7*, 826–842.
- [85] 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*, e1803075.
- [86] Wang, C.; Liang, J.; Luo, J.; Liu, J.; Li, X.; Zhao, F.; Li, R.; Huang, H.; Zhao, S.; Zhang, L.; Wang, J.; Sun, X. A Universal Wet-Chemistry Synthesis of Solid-State Halide Electrolytes for All-Solid-State Lithium-Metal Batteries. *Sci. Adv.* **2021**, *7*, eabh1896.



[87] Ito, H.; Shitara, K.; Wang, Y.; Fujii, K.; Yashima, M.; Goto, Y.; Moriyoshi, C.; Rosero-Navarro, N. C.; Miura, A.; Tadanaga, K. Kinetically Stabilized Cation Arrangement in  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  Superionic Conductor during Solid-State Reaction. *Adv. Sci.* **2021**, 8, e2101413.

[88] Park, J.; Han, D.; Kwak, H.; Han, Y.; Choi, Y. J.; Nam, K.-W.; Jung, Y. S. Heat Treatment Protocol for Modulating Ionic Conductivity via Structural Evolution of  $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{M}_x\text{Cl}_6$  ( $\text{M} = \text{Hf}^{4+}, \text{Zr}^{4+}$ ) New Halide Superionic Conductors for All-Solid-State Batteries. *Chem. Eng. J.* **2021**, 425, 130630.

[89] Li, F.; Cheng, X.; Lu, L. L.; Yin, Y. C.; Luo, J. D.; Lu, G.; Meng, Y. F.; Mo, H.; Tian, T.; Yang, J. T.; Wen, W.; Liu, Z. P.; Zhang, G.; Shang, C.; Yao, H. B. Stable All-Solid-State Lithium Metal Batteries Enabled by Machine Learning Simulation Designed Halide Electrolytes. *Nano Lett.* **2022**, 22, 2461–2469.

[90] Ishiguro, Y.; Ueno, K.; Nishimura, S.; Iida, G.; Igarashi, Y.  $\text{TaCl}_5$ -Glassified Ultrafast Lithium Ion-Conductive Halide Electrolytes for High-Performance All-Solid-State Lithium Batteries. *Chem. Lett.* **2023**, 52, 237–241.

[91] Yin, Y. C.; Yang, J. T.; Luo, J. D.; Lu, G. X.; Huang, Z.; Wang, J. P.; Li, P.; Li, F.; Wu, Y. C.; Tian, T.; Meng, Y. F.; Mo, H. S.; Song, Y. H.; Yang, J. N.; Feng, L. Z.; Ma, T.; Wen, W.; Gong, K.; Wang, L. J.; Ju, H. X.; Xiao, Y.; Li, Z.; Tao, X.; Yao, H. B. A  $\text{LaCl}_3$ -Based Lithium Superionic Conductor Compatible with Lithium Metal. *Nature* **2023**, 616, 77–83.

[92] Steiner, H.-J.; Lutz, H. D. Novel Fast Ion Conductors of the Type  $\text{M}^{\text{I}}_3\text{M}^{\text{III}}\text{Cl}_6$  ( $\text{M}^{\text{I}} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Ag}$ ;  $\text{M}^{\text{III}} = \text{In}, \text{Y}$ ). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 613, 26–30.

[93] Li, X.; Liang, J.; Luo, J.; Norouzi Banis, M.; Wang, C.; Li, W.; Deng, S.; Yu, C.; Zhao, F.; Hu, Y.; Sham, T.-K.; Zhang, L.; Zhao, S.; Lu, S.; Huang, H.; Li, R.; Adair, K.

R.; Sun, X. Air-Stable  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  Electrolyte with High Voltage Compatibility for All-Solid-State Batteries. *Energy Environ. Sci.* **2019**, *12*, 2665–2671.

[94] 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  $\text{Li}_{3-x}\text{In}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ). *Chem. Mater.* **2021**, *33*, 4773–4782.

[95] Li, X.; Liang, J.; Chen, N.; Luo, J.; Adair, K. R.; Wang, C.; Banis, M. N.; Sham, T. K.; Zhang, L.; Zhao, S.; Lu, S.; Huang, H.; Li, R.; Sun, X. Water-Mediated Synthesis of a Superionic Halide Solid Electrolyte. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 16427–16432.

[96] Wen, S.; Sheng, H.; Zhang, Y.; Zheng, S.; Wang, Z. The Effect of HCl on Achieving Pure  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  by Water-Mediated Synthesis Process. *J. Alloys Compd.* **2024**, *984*, 173973.

[97] Xiong, R.; Yuan, L.; Song, R.; Hao, S.; Ji, H.; Cheng, Z.; Zhang, Y.; Jiang, B.; Shao, Y.; Li, Z.; Huang, Y. Solvent-Mediated Synthesis and Characterization of  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  Electrolytes for All-Solid-State Li-Ion Battery Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2024**, *16*, 36281–36288.

[98] Huang, J. Y.; Iputera, K.; Lin, Y. T.; Hung, Y. T.; Liu, Y. S.; Chang, Y. P.; Bazri, B.; Liu, B. H.; Wei, D. H.; Jin, B. Y.; Liu, R. S. Exploring Dehydration Mechanisms and Conductivity Optimization in  $\text{Li}_3\text{InCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  via *in situ* Synchrotron Techniques. *J. Mater. Chem. A* **2025**, *13*, 2895–2901.

[99] Zhang, S.; Zhao, F.; Wang, S.; Liang, J.; Wang, J.; Wang, C.; Zhang, H.; Adair, K.; Li, W.; Li, M.; Duan, H.; Zhao, Y.; Yu, R.; Li, R.; Huang, H.; Zhang, L.; Zhao, S.; Lu, S.; Sham, T. K.; Mo, Y.; Sun, X. Advanced High-Voltage All-Solid-State Li-Ion Batteries Enabled by a Dual-Halogen Solid Electrolyte. *Adv. Energy Mater.* **2021**, *11*, 2100836.

[100] Wang, Q.; Ma, X.; Liu, Q.; Sun, D.; Zhou, X. Fluorine-Doped  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  to Enhance Ionic Conductivity and Air Stability. *J. Alloys Compd.* **2023**, *969*, 172479.

[101] Chen, X.; Jia, Z.; Lv, H.; Wang, C.; Zhao, N.; Guo, X. Improved Stability against Moisture and Lithium Metal by Doping F into  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$ . *J. Power Sources* **2022**, *545*, 231939.

[102] Jiang, Z.; Liu, C.; Yang, J.; Li, X.; Wei, C.; Luo, Q.; Wu, Z.; Li, L.; Li, L.; Cheng, S.; Yu, C. Designing F-Doped  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  Electrolyte with Enhanced Stability for All-Solid-State Lithium Batteries in a Wide Voltage Window. *Chin. Chem. Lett.* **2024**, 109741.

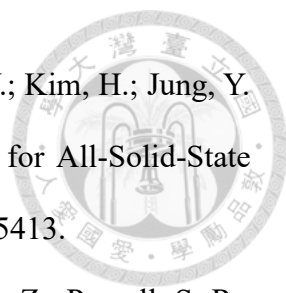
[103] Luo, Q.; Liu, C.; Li, L.; Jiang, Z.; Yang, J.; Chen, S.; Chen, X.; Zhang, L.; Cheng, S.; Yu, C. O-Doping Strategy Enabling Enhanced Chemical/Electrochemical Stability of  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  for Superior Solid-State Battery Performance. *J. Energy Chem.* **2024**, *99*, 484–494.

[104] Wang, K.; Ren, Q.; Gu, Z.; Duan, C.; Wang, J.; Zhu, F.; Fu, Y.; Hao, J.; Zhu, J.; He, L.; Wang, C. W.; Lu, Y.; Ma, J.; Ma, C. A Cost-Effective and Humidity-Tolerant Chloride Solid Electrolyte for Lithium Batteries. *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 4410.

[105] Kwak, H.; Han, D.; Lyoo, J.; Park, J.; Jung, S. H.; Han, Y.; Kwon, G.; Kim, H.; Hong, S. T.; Nam, K. W.; Jung, Y. S. New Cost-Effective Halide Solid Electrolytes for All-Solid-State Batteries: Mechanochemically Prepared  $\text{Fe}^{3+}$ -Substituted  $\text{Li}_2\text{ZrCl}_6$ . *Adv. Energy Mater.* **2021**, *11*, 2003190.

[106] Usami, T.; Tanibata, N.; Takeda, H.; Nakayama, M. Analysis of Ion Conduction Behavior of Nb- and Zr-doped  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$ -Based Materials via Material Simulation. *APL Mater.* **2023**, *11*, 121107.

[107] Rosa, C.; Ravalli, M.; Pianta, N.; Mustarelli, P.; Ferrara, C.; Quartarone, E.; Malavasi, L.; Sheptyakov, D.; Tealdi, C. Aliovalent Substitution in  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$ : A Combined Experimental and Computational Investigation of Structure and Ion Diffusion in Lithium-Halide Solid State Electrolytes. *ACS Appl. Energy Mater.* **2024**, *7*, 4314–4323.

- 
- [108] Kwak, H.; Han, D.; Son, J. P.; Kim, J. S.; Park, J.; Nam, K.-W.; Kim, H.; Jung, Y. S.  $\text{Li}^+$  Conduction in Aliovalent-Substituted Monoclinic  $\text{Li}_2\text{ZrCl}_6$  for All-Solid-State Batteries:  $\text{Li}_{2+x}\text{Zr}_{1-x}\text{M}_x\text{Cl}_6$  ( $\text{M} = \text{In}, \text{Sc}$ ). *Chem. Eng. J.* **2022**, *437*, 135413.
- [109] van der Maas, E.; Famprakis, T.; Pieters, S.; Dijkstra, J. P.; Li, Z.; Parnell, S. R.; Smith, R. I.; van Eck, E. R. H.; Ganapathy, S.; Wagemaker, M. Re-Investigating the Structure-Property Relationship of the Solid Electrolytes  $\text{Li}_{3-x}\text{In}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$  and the Impact of In-Zr(IV) Substitution. *J. Mater. Chem. A* **2023**, *11*, 4559–4571.
- [110] Jang, J.; Chen, Y.-T.; Deysher, G.; Cheng, D.; Ham, S.-Y.; Cronk, A.; Ridley, P.; Yang, H.; Sayahpour, B.; Han, B.; Li, W.; Yao, W.; Wu, E. A.; Doux, J.-M.; Nguyen, L. H. B.; Oh, J. A. S.; Tan, D. H. S.; Meng, Y. S. Enabling a Co-Free, High-Voltage  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  Cathode in All-Solid-State Batteries with a Halide Electrolyte. *ACS Energy Lett.* **2022**, *7*, 2531–2539.
- [111] Li, X.; Ye, Q.; Wu, Z.; Zhang, W.; Huang, H.; Xia, Y.; Gan, Y.; He, X.; Xia, X.; Zhang, J. High-Voltage All-Solid-State Lithium Batteries with  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  Electrolyte and  $\text{LiNbO}_3$  Coated Lithium-Rich Manganese Oxide Cathode. *Electrochim. Acta* **2023**, *453*, 142361.
- [112] Morino, Y.; Kanada, S. Degradation Analysis by X-ray Absorption Spectroscopy for  $\text{LiNbO}_3$  Coating of Sulfide-Based All-Solid-State Battery Cathode. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, *15*, 2979–2984.
- [113] Pope, C. G. X-Ray Diffraction and the Bragg Equation. *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 129–131.
- [114] Thompson, A.; Attwood, D.; Gullikson, E.; Kim, K.-J.; Kirz, J.; Kortright, J.; Lindau, I.; Liu, Y.; Pianetta, P.; Robinson, A.; Scofield, J.; Underwood, J.; Williams, G.; Winick, H. *X-Ray Data Booklet*; Lawrence Berkeley National Laboratory: Berkeley, CA, 2009.

[115] Dewey, P.; George, S.; Gray, A. (i) Ionising Radiation and Orthopaedics. *Current Orthopaedics* **2005**, *19*, 1–12.

[116] Harada, J. The Role of Development of the Rotating Anode X-ray Generator and the Use of Imaging Plates in Powder Diffractometer Instrumentation. *J. Chem. Educ.* **2001**, *78*, 607–612.

[117] Paroli, B.; Potenza, M. A. C. Radiation Emission Processes and Properties: Synchrotron, Undulator and Betatron Radiation. *Adv. Phys.: X* **2017**, *2*, 978–1004.

[118] Winick, H.; Brown, G.; Halbach, K.; Harris, J. Wiggler and Undulator Magnets. *Phys. Today* **1981**, *34*, 50–63.

[119] Liss, K.-D.; Hunter, B.; Hagen, M.; Noakes, T.; Kennedy, S. Echidna—The New High-Resolution Powder Diffractometer being Built at OPAL. *Physica B* **2006**, *385*, 1010–1012.

[120] Avdeev, M.; Hester, J. R. ECHIDNA: A Decade of High-Resolution Neutron Powder Diffraction at OPAL. *J. Appl. Crystallogr.* **2018**, *51*, 1597–1604.

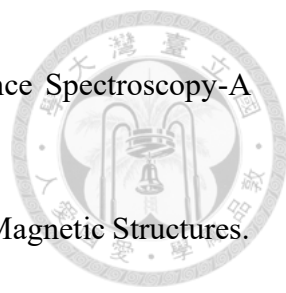
[121] Zhou, W.; Wang, Z. L. *Scanning Microscopy for Nanotechnology*; Springer New York: New York, NY, 2007.

[122] Williams, D. B.; Carter, C. B. *Transmission Electron Microscopy*; Springer New York: New York, NY, 2009.

[123] Kas, J. J.; Vila, F. D.; Tan, T. S.; Rehr, J. J. Green's Function Methods for Excited States and X-Ray Spectra of Functional Materials. *Electron. Struct.* **2022**, *4*, 033001.

[124] Iwasawa, Y.; Asakura, K.; Tada, M. *XAFS Techniques for Catalysts, Nanomaterials, and Surfaces*; 2017.

[125] 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. Technol.* **2020**, *11*, 1–13.

- 
- [126] Lazanas, A. C.; Prodromidis, M. I. Electrochemical Impedance Spectroscopy-A Tutorial. *ACS Meas. Sci. Au* **2023**, 3, 162–193.
- [127] Rietveld, H. M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, 2, 65–71.
- [128] He, X.; Zhu, Y.; Mo, Y. Origin of Fast Ion Diffusion in Super-Ionic Conductors. *Nat. Commun.* **2017**, 8, 15893.
- [129] Wang, M.; Chen, K.; Liu, J.; He, Q.; Li, G.; Li, F. Efficiently Enhancing Electrocatalytic Activity of  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> Nanorods/N-Doped Ketjenblack Carbon for Oxygen Reduction Reaction and Oxygen Evolution Reaction Using Facile Regulated Hydrothermal Treatment. *Catalysts* **2018**, 8, 138.