

具高放電容量和高倍率性能的 LiNbO_3 塗層 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正極於全固態鋰離子電池之應用

本篇文章由國立臺灣大學化學工程學系研究助理張傑涵提供

由液態電解質引發的安全性議題造成傳統鋰離子電池(LIB)發展上的困難，而採用不可燃無機固體電解質的全固態鋰電池(ASSLB)能夠解決此議題。近年來，由於高離子電導率，硫化固態電解質受到關注，其最高電導率甚至超過液態電解質。

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 是搭配硫化固體電解質的 ASSLB 中常用的正極材料，但是其電化學性能（特別是循環性能）有待改進。後來發現，這些材料電化學性能不佳主要是因為放電過程中，硫化固體電解質與正極氧化物之間的界面不穩定，造成阻抗提升所致。而在正極表面塗覆 LiNbO_3 可以有效改善此問題。

本篇中使用 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS)作為固體電解質，正極部分為 LiNbO_3 塗層的 NCM811 及 LGPS，隔離層為 LGPS，負極為 Li 金屬。將 NCM811 與 LGPS 以重量比 73:27 製成複合正極，並以 Li 作為負極，接著，在 280MPa 下將之壓錠成型，如圖 1 所示。測試條件為 0.1-5C(1C=200mA/g)，於 2.1~3.78V 之間進行，電化學阻抗測試範圍(EIS)為 10^6 到 0.1Hz。

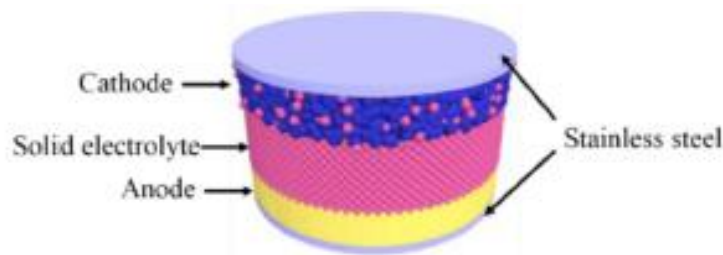


圖 1.使用 LiNbO_3 塗層的 NCM811 與 LGPS 作為複合正極，LGPS 為固體電解質，Li 作為負極的混合 ASSLB 示意圖。

圖 2 中表示在電壓範圍 2.1-3.78V 的 NCM811 及 LiNbO₃ 塗層的 NCM811 在 35°C 下的 ASSLB 初始充放電、速率性能、循環性能曲線。NCM811 正極在 0.1C 下放電容量為 147.7mAh/g，庫倫效率為 79.8%，5C 速率下放電容量為 63.9mAh/g，0.5C 循環 50 圈後容量保持率為 42%。而 LiNbO₃ 塗層的 NCM811 正極在 0.1C 放電容量為 162.0mAh/g，庫倫效率為 85.9%，5C 速率下放電容量為 136.8mAh/g，0.5C 循環 50 圈後容量保持率為 77.9%，在改質過後提升了 33.9% 的容量保持率。由此可以看出覆有 LiNbO₃ 塗層的 NCM811 正極在電化學性能上有很大的改善，可能歸因於 LiNbO₃ 緩解了固體電解質與 NCM811 材料之間的界面。

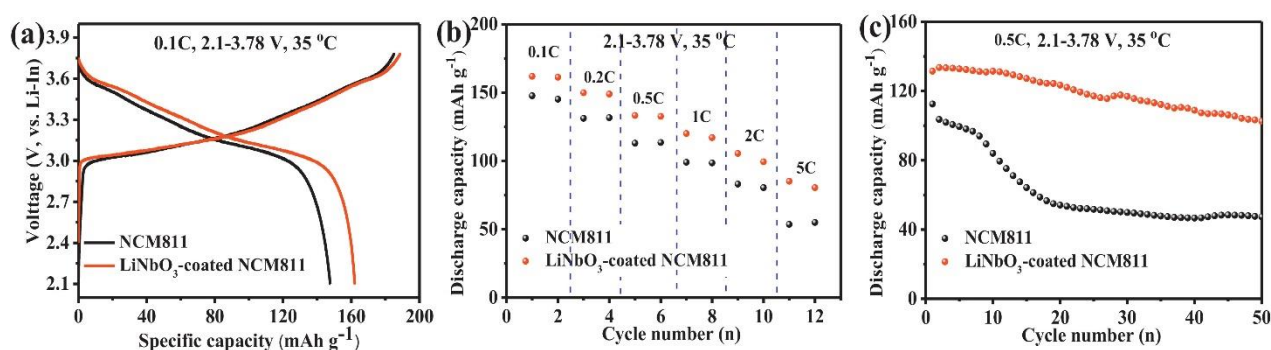


圖 2. LiNbO₃ 塗層的 NCM811 及 NCM811 作為正極的 ASSLB 在 35°C 下的 (a) 初始充放電，(b) 速率性能，(c) 循環性能曲線。(1C=200mAh/g)

從圖 3 中可看到 NCM811 正極有嚴重的極化，特別是速率性能，而使用 LiNbO₃ 塗覆後有效降低極化。

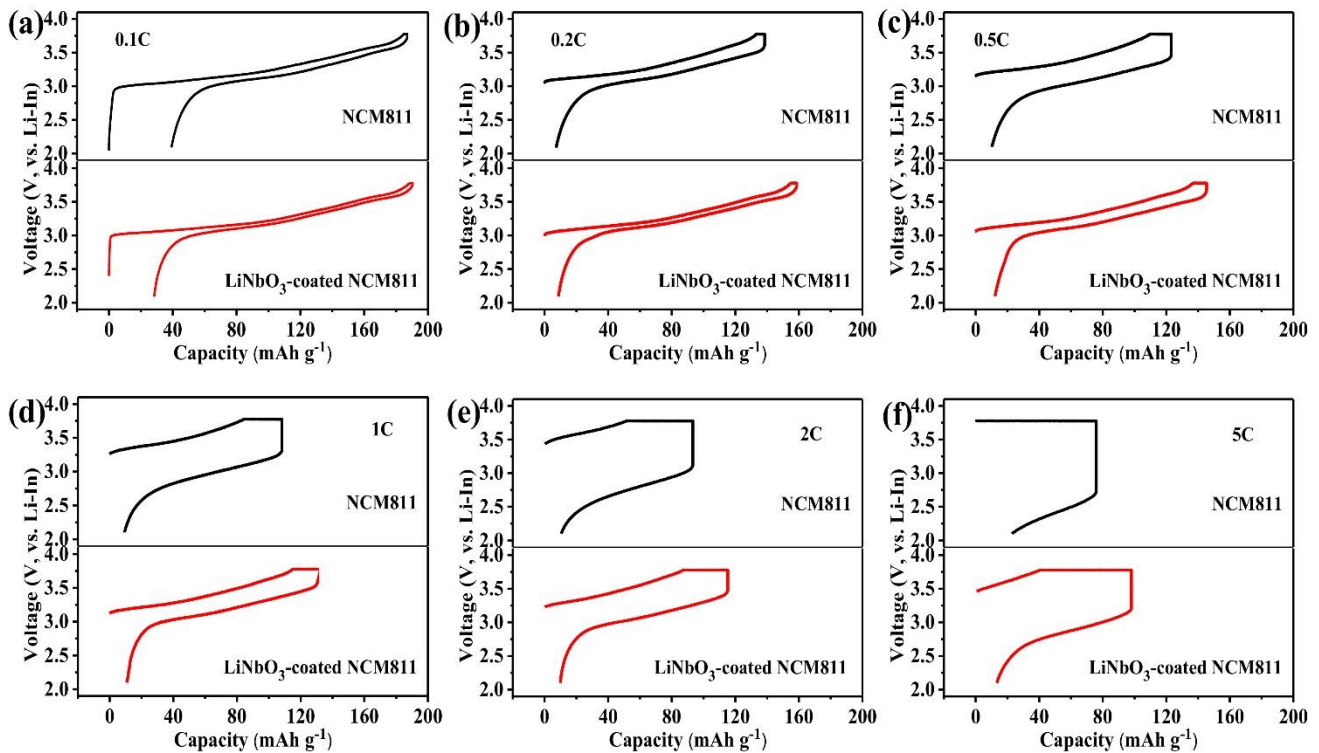


圖 3.在 35°C，電壓範圍 2.1-3.78V，不同電流密度下 NCM811 及 LiNbO₃ 塗層的 NCM811 正極的充電曲線，曲線數據來自圖 2(b)

在 60°C 下，進一步對 NCM811 及 LiNbO₃ 塗層的 NCM811 進行測試，結果如圖 4(a)-(c) 所示。NCM811 正極在 0.1C 的初始放電量為 197mAh/g，庫倫效率為 88.5%，5C 時的速率放電容量為 63.8mAh/g，而 0.5C 下循環 50 圈的保持率為 42.8%。對比之下，LiNbO₃ 塗層的 NCM811 正極，0.1C 初始放電容量為 203mAh/g，庫倫效率為 93.2%，5C 的放電容量為 136.8mAh/g，而在 0.5C 下循環 50 圈的容量保持率達 55.2%。使用 LGPS 固體電解質的 ASSLB 中，儘管離子電導率已接近液體電解質，但由於固體與固體的接觸面及界面副反應，電解質與 NCM811 的阻抗非常高。透過加熱雖然可以降低界面阻抗，但是在這種 ASSLB 中，0.1C 為高電流密度，升高溫度可能導致放電容量的上升。

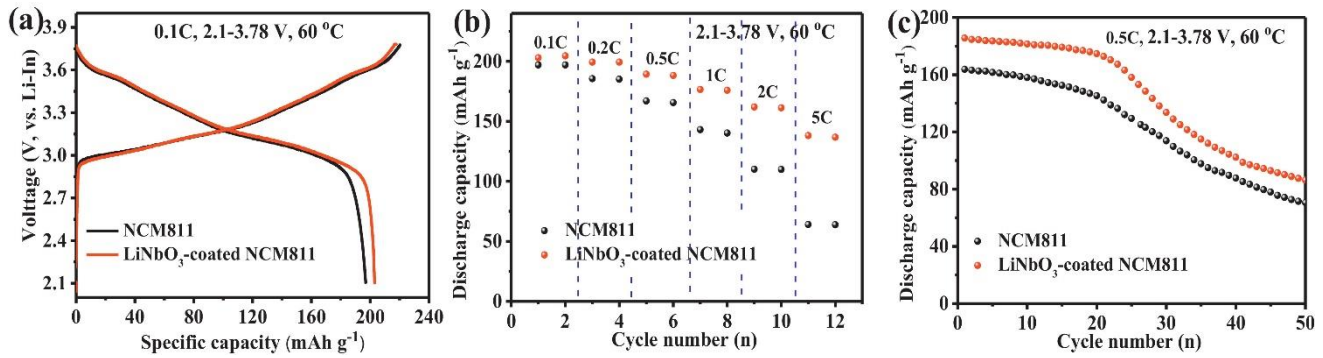


圖 4. LiNbO₃ 塗層的 NCM811 及 NCM811 作為正極的 ASSLB 在 60°C 的 (a) 初始充放電, (b) 速率性能, (c) 循環性能曲線。(1C=200mAh/g)

本篇研究中，為了提升 ASSLB 中 NCM811 正極與 LGPS 的穩定性，主要對 1% LiNbO₃ 塗層的 NCM811 正極進行測試。其中電化學測試顯示，覆有 LiNbO₃ 塗層的 NCM811 正極比起原本的 NCM811 正極在 35°C 及 60°C 下的 ASSLB 中都有更好的表現，尤其是在 60°C 下、0.1C 下表現出最高的放電容量 203mAh/g，速率 5C 時則為 136.8mAh/g。這可以歸因於 LiNbO₃ 有效的改善界面穩定且降低界面阻抗，但由於塗層的不完全，導致循環性能上的改善仍未能令人滿意。

作者後續的實驗仍然在進行中，相信在不久的未來能夠有更進一步的突破。

參考文獻

- Xuelei Li, Liubing Jin, Dawei Song, Hongzhou Zhang, Xixi Shi, Zhenyu Wang, Lianqi Zhang, Lingyun Zhu. LiNbO₃-coated LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ cathode with high discharge capacity and rate performance for all-solid-state lithium battery. *Journal of Energy Chemistry* 40 (2020) 39–45