

# 透過高溫退火結合氧化鋅表面改質及混摻技術提升鋰離子

## 電池富鎳氧化物之電性表現

本篇文章由國立臺灣大學化工系 林佳歆碩士生提供

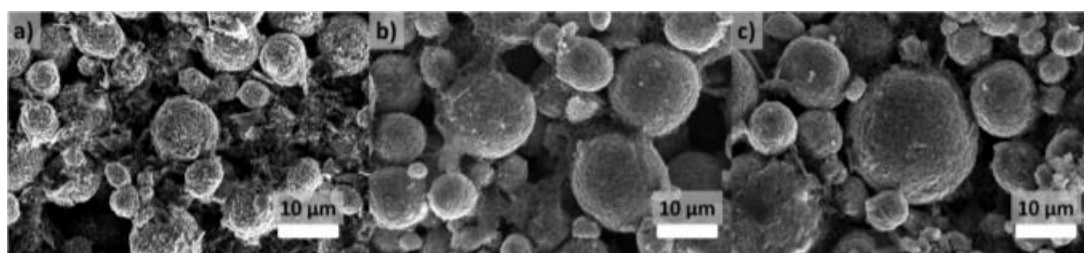
近年來，富含鎳的層狀鋰鎳鈷錳氧正極材料  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  (Ni-rich NCM,  $x \geq 0.6$ ) 獲得廣泛的關注與討論。相較於傳統的鋰鈷氧  $\text{LiCoO}_2$  ( $\approx 570 \text{Wh/kg}$ ) 及鋰錳氧  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ( $\approx 440 \text{Wh/kg}$ )，富含鎳的正極材料具有高放電電容量及高能量密度 ( $\geq 800 \text{Wh/kg}$ )，同時也兼具高的鋰離子擴散係數及相對低廉的生產成本優勢。但此類正極材料也有許多伴隨的問題阻礙其商業化發展，包括：(i) 電解液與活物表面的副反應造成的顆粒破碎及結構崩解、(ii) 在合成與充放電過程產生的  $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$  離子錯位而阻礙鋰離子的嵌入及嵌出、(iii) 在大氣環境下存放下，因表面的殘鋰與水氣反應而使阻抗增加。因此，如何運用簡單的改質方法來克服上述問題，成為目前研究發展趨勢。

在上述問題中，生成副反應及顆粒崩解是導致電性衰退之主因。許多傳統方法如表面改質、混摻金屬離子及設計一種濃度梯度結構，在提升材料表面的穩定性與電化學表現皆有不錯的表現，但卻無法同時達成表面改質與混摻結合的技術，因此 Schipper 等研究者由此觀點著手，透過高溫退火，達成上述提及的概念。經由電化學與阻抗分析，結合理論模型模擬，證明此法的可行性，最後提升循環壽命。

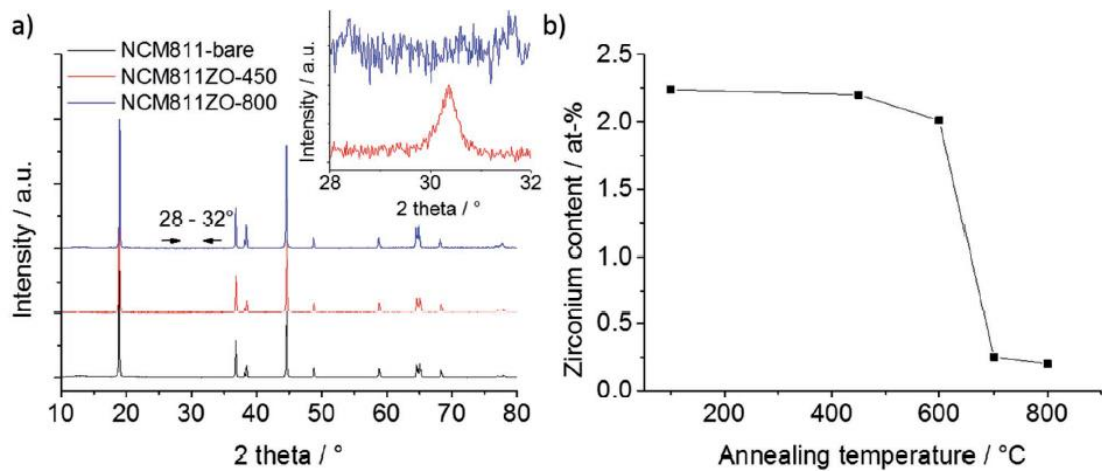
作者進行三種樣本的比較，分別為：未改質(NCM811-bare)、 $450^\circ\text{C}$  退火(NCM811ZO-450)及  $800^\circ\text{C}$  退火(NCM811ZO-800)。圖一顯示其 SEM 形貌，三者皆呈現粒徑 5-15 微米的球狀結構。而圖二(a)XRD 得知，改質後並無影響原始層狀結構，NCM811ZO-450 在  $30^\circ$  出現的特徵峰代表氧化鋅的四方晶結構。圖二(b)說明退火溫度所影響表面鋅含量，在大於  $700^\circ\text{C}$  時，氧化鋅逐漸變成四價的鋅混摻，證實了退火溫度決定改質或混摻的重要因素。接著作者由 TEM 分析 NCM811ZO-450 與 NCM811ZO-800 的鋅含量深度分析，得知前者的鋅含量隨深

度增加而急遽減少，反之後者的鋅含量始終維持定值，再次說明高溫退火能使鋅從表面滲透進活物內部。由圖四 NCM811 與氧化鋅的模擬圖，可知與鎳原子有最高的偏好取代性，其次為鈷與錳原子，也與其他作者發表的混摻結果相互呼應。圖五電性表現，NCM811ZO-800 不論是在 30° 或 45° 下，皆呈現較好的電容量表現，從 dQ/dV 圖更清楚看出，改質後的氧化還原峰在循環過程呈現定值，與未改質有明顯的差別。而電壓遲滯現象可作為判斷結構穩度性的指標，如圖六所示，NCM811ZO-800 明顯有較低的遲滯現象，歸因於氧化鋅改質增加結構穩定性。從圖七電化學阻抗分析，改質後的樣品不論在 30°C 或 45°C，阻抗皆比未改質的低，且改質後的阻抗也不隨電壓而改變，證實了改質後也可同時增加動力學反應。圖八極片 XRD 圖並未看出改質前後的差異，於是作者從更精密的高解析 TEM 來找尋端倪。圖九(a)為 NCM811ZO-800 循環後的電子繞射圖，結構仍然維持原始層狀結構，而(c)NCM811-bare 循環後由層狀轉變為尖晶石，導致循環壽命衰退。

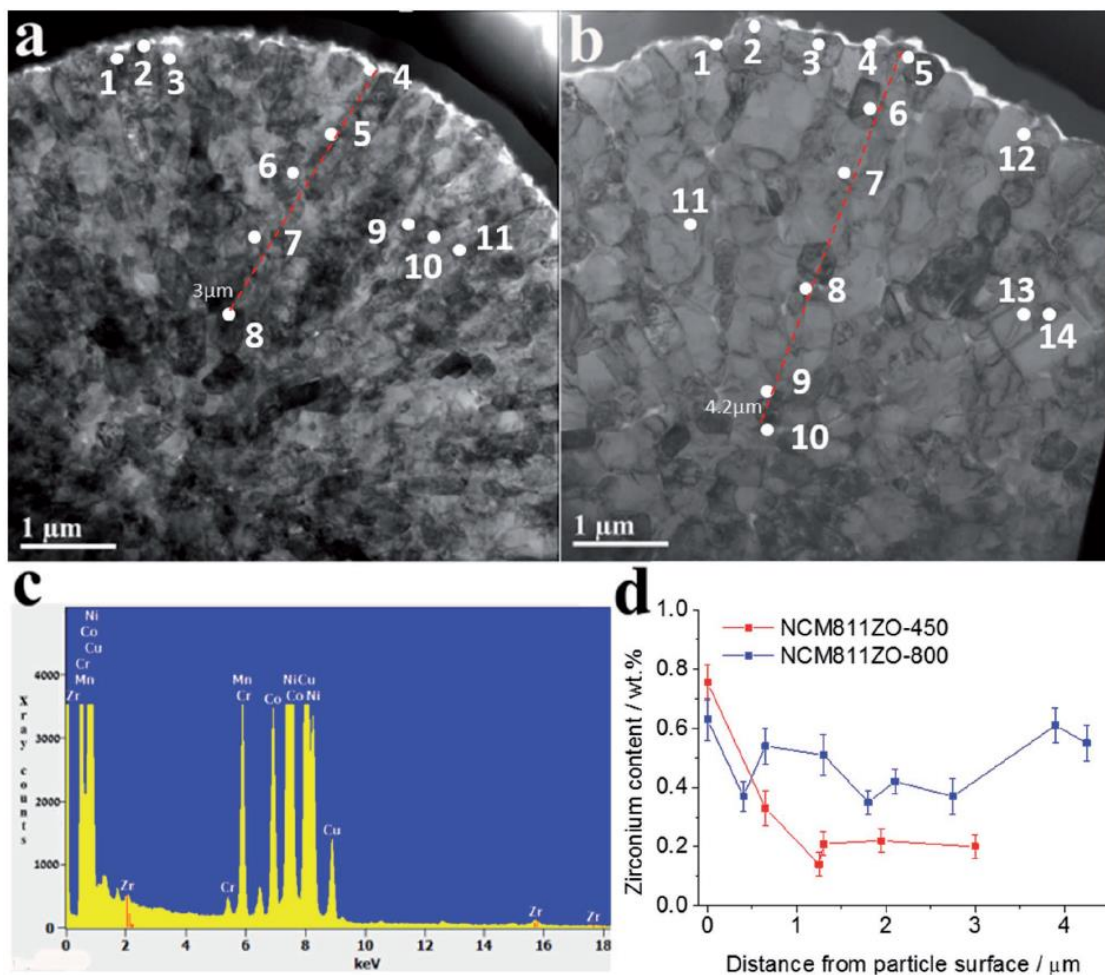
此篇文獻中，作者成功運用氧化鋅改質於 NCM811 表面，並藉由高溫退火達成鋅混摻，提升鋰離子電池富鎳正極材料的循環壽命。透過保護二次粒子免受電解液的直接穿透與增加結構穩定性，達成雙功能表面改質，提供一個新穎技術來創造高電化學表現的方法。



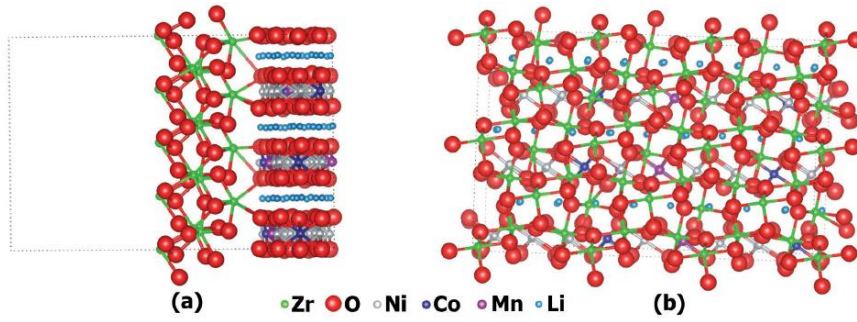
圖一、不同參數下的 SEM 形貌:(a)NCM811-bare，(b)NCM811ZO-450，及(c)NCM811ZO-800。



圖二、(a)不同參數下 XRD 分析圖，及(b)不同退火溫度下 NCM811ZO-800 的 XPS 表面分析。



圖三、TEM 形貌與 EDS 各點元素含量分析：(a)NCM811ZO-450，(b)NCM811ZO-800，(c)代表的 EDS 光譜，及(d)鋇元素隨著縱向深度含量圖。

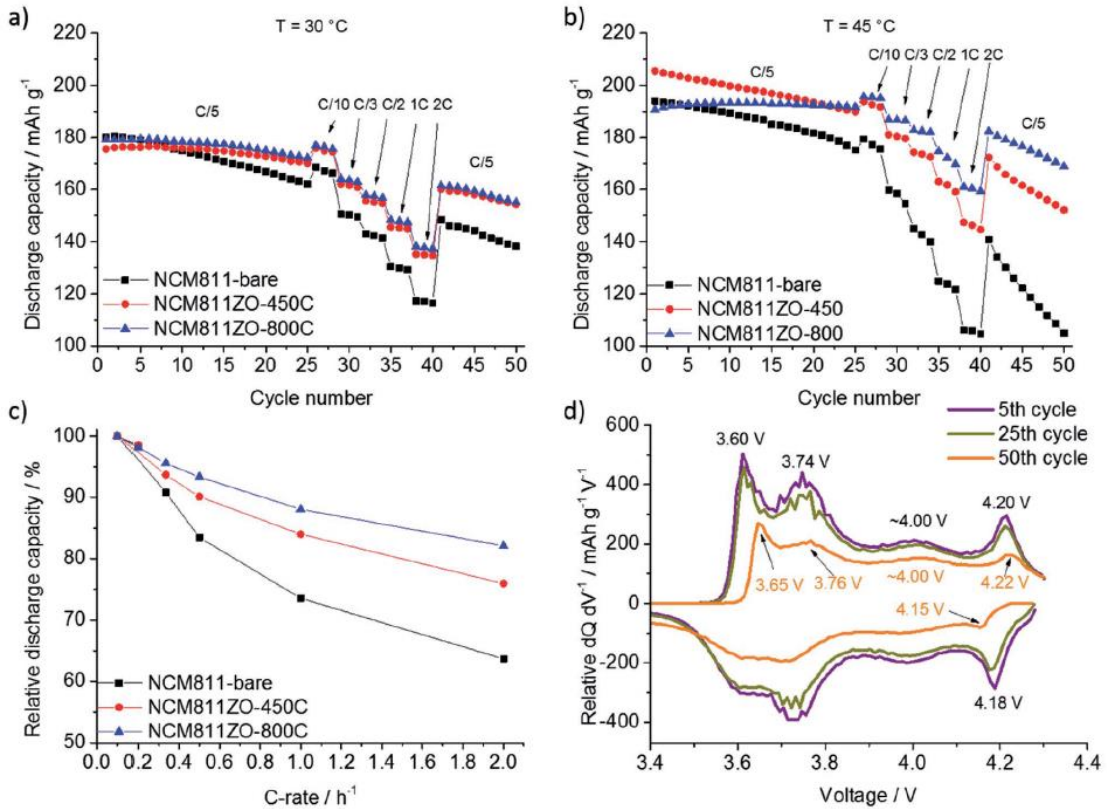


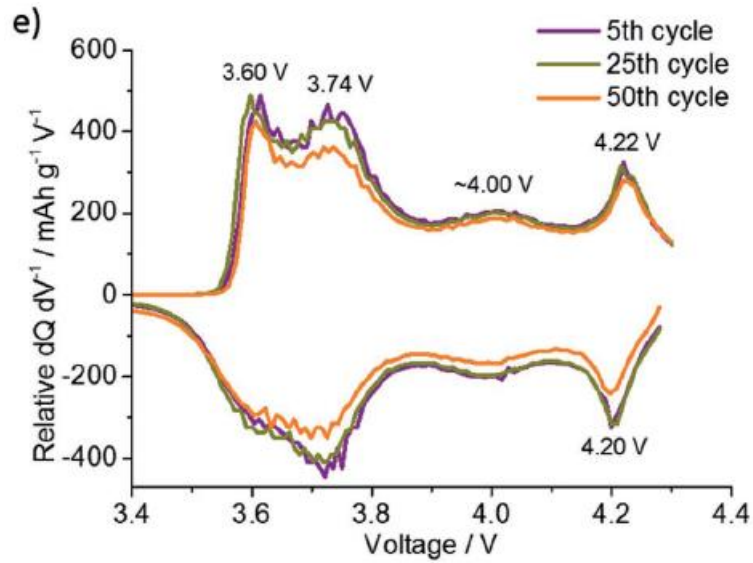
$$E_{\text{subs-Ni}} = \frac{1}{3} [E(\text{Li}_2\text{Ni}_{0.82-3}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.12}\text{Zr}_{0.052}\text{O}_{22} + 3\text{LiNiO}_2)] - [E(\text{Li}_2\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.12}\text{O}_{22}) + 3E(\text{Li}) + 3E(\text{ZrO}_2)]$$

$$E_{\text{subs-Co}} = \frac{1}{3} [E(\text{Li}_2\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.12-3}\text{Mn}_{0.12}\text{Zr}_{0.052}\text{O}_{22} + 3\text{LiCoO}_2)] - [E(\text{Li}_2\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.12}\text{O}_{22}) + 3E(\text{Li}) + 3E(\text{ZrO}_2)]$$

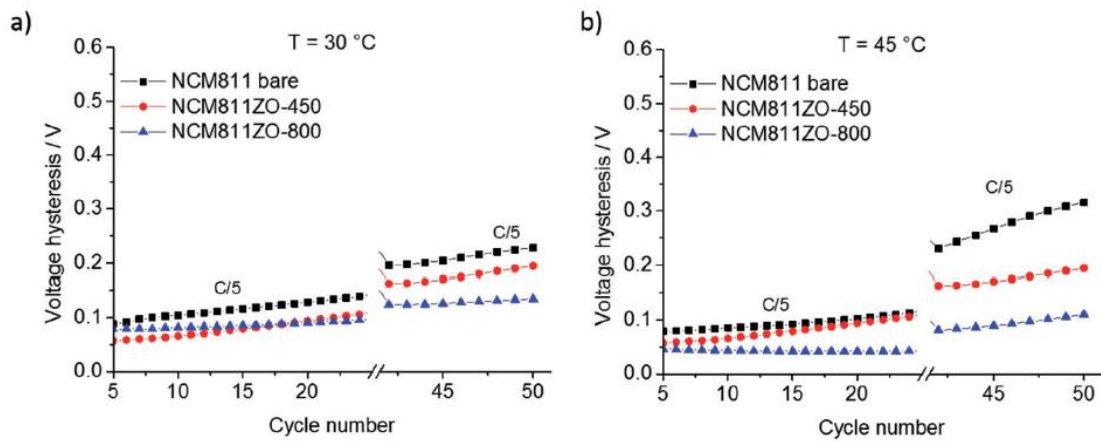
$$E_{\text{subs-Mn}} = \frac{1}{3} [E(\text{Li}_2\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.12-3}\text{Zr}_{0.052}\text{O}_{22} + 3\text{LiMnO}_2)] - [E(\text{Li}_2\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.12}\text{O}_{22}) + 3E(\text{Li}) + 3E(\text{ZrO}_2)]$$

圖四、NCM811(110)：ZrO<sub>2</sub>(001)表面模型：(a)側視圖，及(b)上視圖。

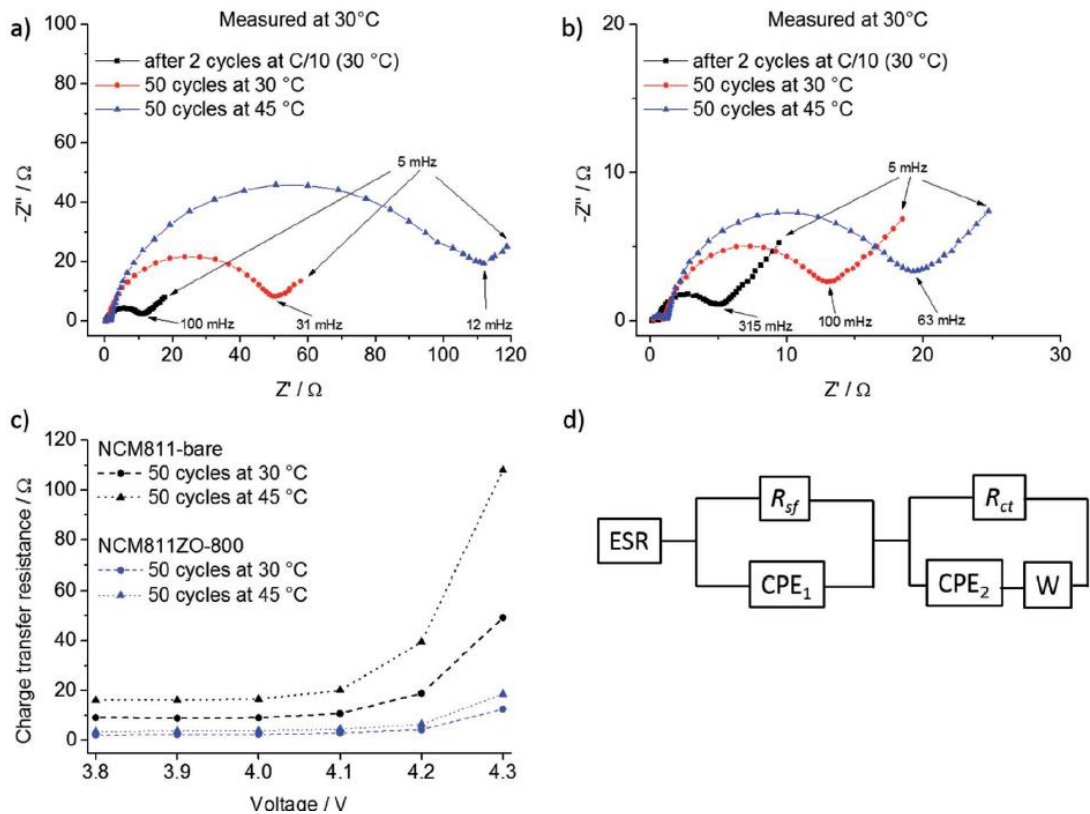




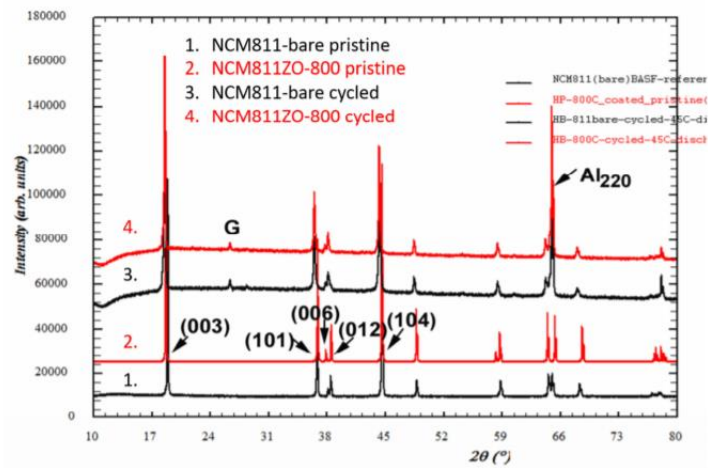
圖五、氧化鋅改質前後循環表現圖：(a)30°C，(b)45°C,(c)不同倍率放電下放電電容量；改質前後  $dQ/dV$  圖：(d)NCM811-bare，及 (e)NCM811ZO-800。



圖六、不同參數與溫度下電壓遲滯現象:(a)30°C(b)45°C。

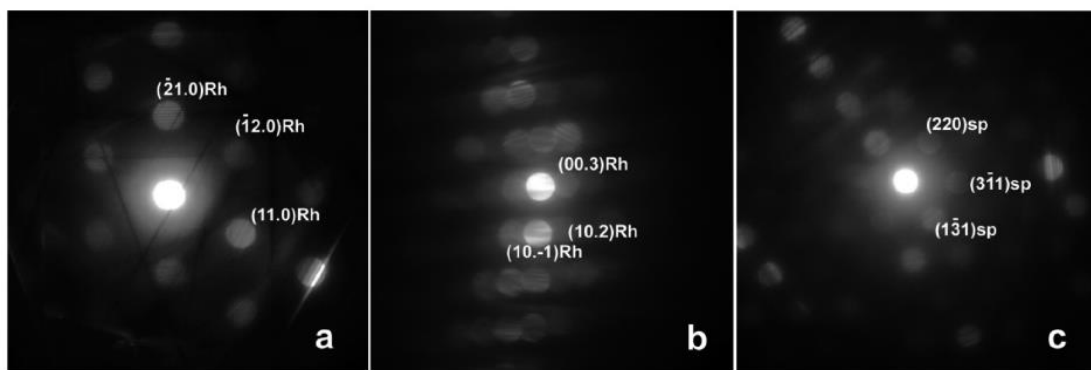


圖七、電化學阻抗觀測圖:(a)NCM811-bare，(b)NCM811ZO-800,(c)不同電壓與阻抗之關係，及(d)等效電路圖。



Specimen	a (Å)	c (Å)	c/a
NCM811ZO-800 pristine (powder)	2.872(8)	14.156(0)	4.928
NCM811-bare (powder)	2.871(1)	14.152(8)	4.929
NCM811-bare cycled at 45 °C, discharged state	2.871(4)	14.272(3)	4.971
NCM811ZO-800 cycled at 45 °C, discharged state	2.872(9)	14.264(8)	4.966

圖八、循環充放電前後 XRD 分析圖。



圖九、奈米光束電子繞射圖:(a)NCM811ZO-800 循環後,(b)NCM811-bare 循環前,及(c)NCM811-bare 循環後。

### 參考資料

- F. Schipper, H. Bouzaglo, M. Dixit, E. M. Erickson, T. Weigel, M. Talianker, J. Grinblat, L. Burstein, M. Schmidt, J. Lampert, C. Erk, B. Markovsky, D. T. Major, and D. Aurbach, "From Surface ZrO<sub>2</sub> Coating to Bulk Zr Doping by High Temperature Annealing of Nickel-Rich Lithiated Oxides and Their Enhanced Electrochemical Performance in Lithium Ion Batteries", *Advanced Energy Materials*, **8**, (2018)