

## 工程商業化角度剖析鹵素類固態電解質的合成方法

本篇文章由國立臺灣大學化學工程學系 劉浩汶博士生提供

近年來，鋰離子電池（LIB）的爆炸事件頻繁，而其中易燃的有機液體電解質是造成安全問題的主因，科學家因而提出利用全固態電解質的鋰電池（ASSLB）取代可燃液體電解質，增強安全性，這也被認為是目前最有希望成功改善安全性的手段。

在各類固態電解質材料中，氧化物型、硫化物型和鹵素型材料因其常溫下離子導電度超過  $10^{-3}$  S/cm，被認為是最有前途的發展材料。但氧化物型固態電解質材料中，合成過程需要耗費大量能量燒結，製造成本極高，且粉體顆粒間介面阻抗大，因此實際商業化具有困難。硫化物型的固態電解質材料則是目前固態材料中離子導電度最好的，室溫下可以達到  $10^{-3}$ ~ $10^{-2}$  S/cm，有良好的機械性質，但在空氣和水氣中不穩定，容易發生反應導致結構改變，除了使得離子導電度下降，也會因此釋放有害的  $H_2S$  氣體，產生安全上更大的疑慮。溼度對鹵素類固態電解質材料的影響也一直是極大的隱憂。鹵素類材料吸溼後，容易產生反應，導致結構不可逆的改變，使得離子導電度下降。但是近年中，孫學良教授團隊發現了利用高能固態反應法以及水合方式進行  $Li_3InCl_6$  的合成，並發現此材料具有溼度的可逆性，成功解決溼度對材料影響的問題；同時，由於鹵素類固態電解質的電化學窗口較寬，與氧化物陰極材料（如 LCO、NCM）具有良好的相容性，是目前最有可能應用的全固態鋰電池材料。

在這篇文獻回顧中，主要以工程商業化角度進行鹵素類固態電解質的合成方法進行剖析。

對於鹵素類化合物的合成，主要使用固態反應方法或是液相反應法進行。固態反應方法（退火、機械高能球磨，或兩者的組合）和新開發出的液相合成方法皆會在子章節詳細解釋，並整理目前具代表性的材料，歸納於表一。

### (一)固態反應方法（機械研磨和退火）

固態反應法最常使用於氧化物固態電解質的合成[1]，1997 年以前[2]，程序大多數是將定比例化學計量的鹵化物合成原料直接密封在石英管中，使石英管在內部充滿氫氣的狀態下，進行高溫燒結；但此方法因為混合不均勻，燒結時間長，無法大量生產。隨著科技的進步，科學家在燒結前導入高能量球磨(500rpm 以上)的程序，球磨罐內填裝 Ar 氣，進行均勻混和，使起始原料變得非常細緻，燒結時間也由數日降至數小時。但因球磨製程的導入，也造成成本增加及難以提升合成批次量等問題。

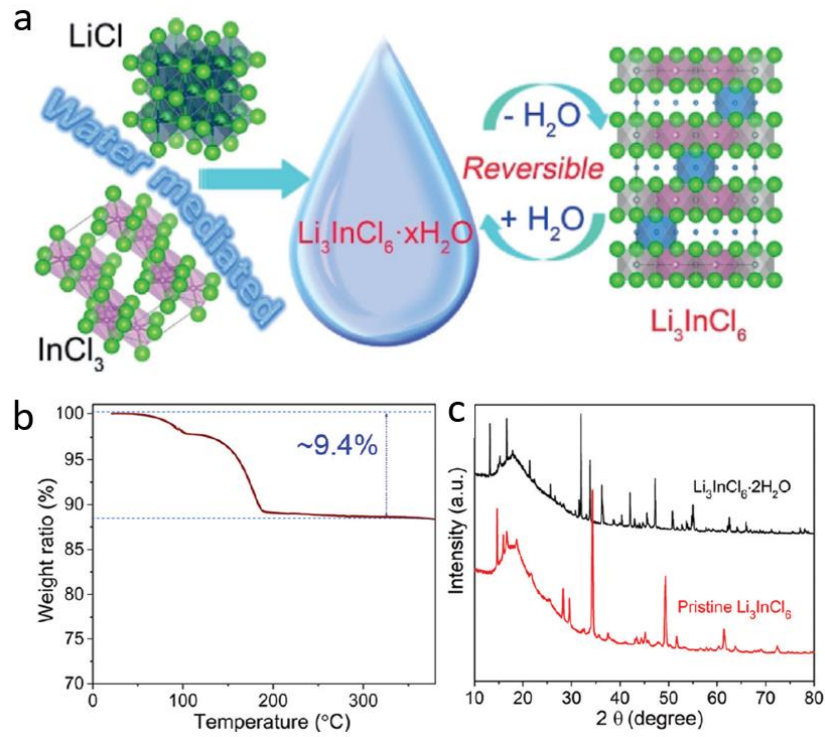
目前最具代表性的材料，如： $\text{Li}_3\text{InCl}_6$ 、 $\text{Li}_3\text{YBr}_6$ 、 $\text{Li}_3\text{YCl}_6$ 、 $\text{Li}_3\text{YBr}_6$ 、 $\text{Li}_{3-x}\text{Y}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$  皆使用此方法進行合成。

### (二)液相反應法

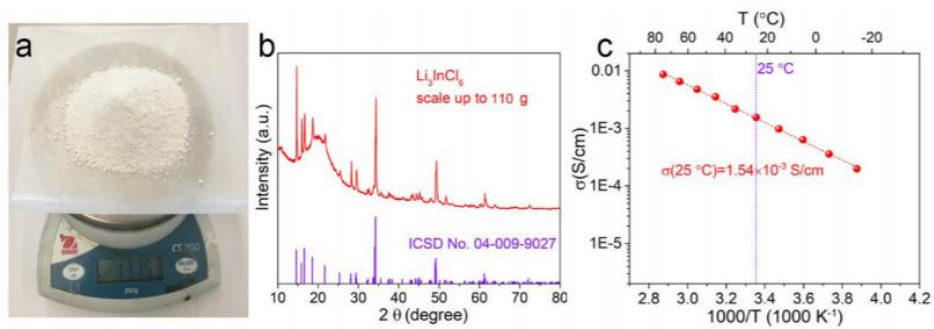
液相反應法是利用溶劑(如:水...等)將反應原料與水進行水合反應，再利用真空燒結的技術，將水分及結晶水移除，獲得產物。這項研究由孫學良教授研究團隊發現，利用水合方式將  $\text{LiCl}$  及  $\text{InCl}_3$  依化學劑量 3:1 的比例進行水合，形成白色  $\text{Li}_3\text{InCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  中間產物，經由 TGA 進行重量分析，確認  $200^\circ\text{C}$  能完全移除水分，以  $200^\circ\text{C}$  進行真空移除水分，即可獲得  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$ 。利用 XRD 確認樣品之純度，其化學反應示意圖如圖一，並在實驗室內能放大製程至 111g 量產之等級(圖二)，純度及導電度亦皆達到  $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ ，是目前鹵素類材料最有發展潛能的材料。

在商業化的要求上，固體材料需要具備以下條件才會利於生產：  
(1)容易批量生產或是連續生產；(2)減少反應時間及反應溫度低以節省能源及成本；(3)品質控制容易.....等之條件。液相反應法能達到以

上三點之要求，此法燒結溫度僅 200°C，且不生成有毒氣體，因此在商業化中可能性極高。



圖六 氯化物固態電解質材料  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  的(a)水合反應示意圖(b)TGA 數據(c) $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  及  $\text{Li}_3\text{InCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  之 XRD 數據



圖七 氯化物固態電解質材料  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  的大量製程(a)111g 重量圖 (b)111g 大量合成之  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  XRD 數據(c) 111g 大量合成之  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  Arrhenius 導電度圖

表一 鹵素類固態電解質合成方法整理

Synthesis methods		Halide SSEs	Conductivity(25°C,S cm <sup>-1</sup> )	Reference
Solid state reaction	Mechanical milling	Li <sub>3</sub> YCl <sub>6</sub>	5.1 x10 <sup>-4</sup>	[3]
		Li <sub>3</sub> YBr <sub>6</sub>	7.2x10 <sup>-4</sup>	[3]
		Li <sub>3-x</sub> Er <sub>1-x</sub> Zr <sub>x</sub> Cl <sub>6</sub> (0 ≤ x ≤ 0.6).	6 x10 <sup>-5</sup> -5x10 <sup>-4</sup>	[4]
		Li <sub>3-x</sub> Y <sub>1-x</sub> Zr <sub>x</sub> Cl <sub>6</sub> (0 ≤ x ≤ 0.6).	7 x10 <sup>-5</sup> -9x10 <sup>-4</sup>	[4]
		Li <sub>3</sub> ErCl <sub>6</sub>	3.1x10 <sup>-4</sup>	[5]
		Li <sub>3</sub> ErI <sub>6</sub>	6.5x10 <sup>-4</sup>	[6]
	Annealing	Li <sub>3</sub> ErCl <sub>6</sub>	0.17-1 x10 <sup>-4</sup>	[6]
		Li <sub>3</sub> YCl <sub>6</sub>	3 x10 <sup>-5</sup>	[3]
		Li <sub>3</sub> InCl <sub>6</sub>	1.03-1.29 x10 <sup>-4</sup>	[7]
Liquid-phase synthesis	Water solvent	Li <sub>3</sub> InCl <sub>6</sub>	2.04x10 <sup>-3</sup>	[8]

## 参考文献

1. Han, F., et al., **2016**. Electrochemical stability of  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  and  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  solid electrolytes. *Advanced Energy Materials*, **6**(8): p. 1501590.
2. Bohnsack, A., et al., **1997**. Ternäre Halogenide vom Typ  $\text{A}_3\text{MX}_6$ . VI [1]. Ternäre Chloride der Selten-Erd-Elemente mit Lithium,  $\text{Li}_3\text{MCl}_6$  (M Tb Lu, Y, Sc): Synthese, Kristallstrukturen und Ionenbewegung. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **623**(7): p. 1067-1073.
3. Asano, T., et al., **2018**. Solid Halide Electrolytes with High Lithium-Ion Conductivity for Application in 4 V Class Bulk-Type All-Solid-State Batteries. *Advanced Materials*, **30**(44): p. 1803075.
4. Park, K.-H., et al., **2020**. High-Voltage Superionic Halide Solid Electrolytes for All-Solid-State Li-Ion Batteries. *ACS Energy Letters*, **5**(2): p. 533-539.
5. Sendek, A.D., et al., **2018**. Machine learning-assisted discovery of solid Li-ion conducting materials. *Chemistry of Materials*, **31**(2): p. 342-352.
6. Schlem, R., et al., **2020**. Lattice Dynamical Approach for Finding the Lithium Superionic Conductor  $\text{Li}_3\text{ErI}_6$ . *ACS Applied Energy Materials*, **3**(4): p. 3684-3691.
7. Li, X., et al., **2019**. Air-stable  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  electrolyte with high voltage compatibility for all-solid-state batteries. *Energy & Environmental Science*, **12**(9): p. 2665-2671.
8. Li, X., et al., **2019**. Water-Mediated Synthesis of a Superionic Halide Solid Electrolyte. *Angewandte Chemie*, **131**(46): p. 16579-16584.