

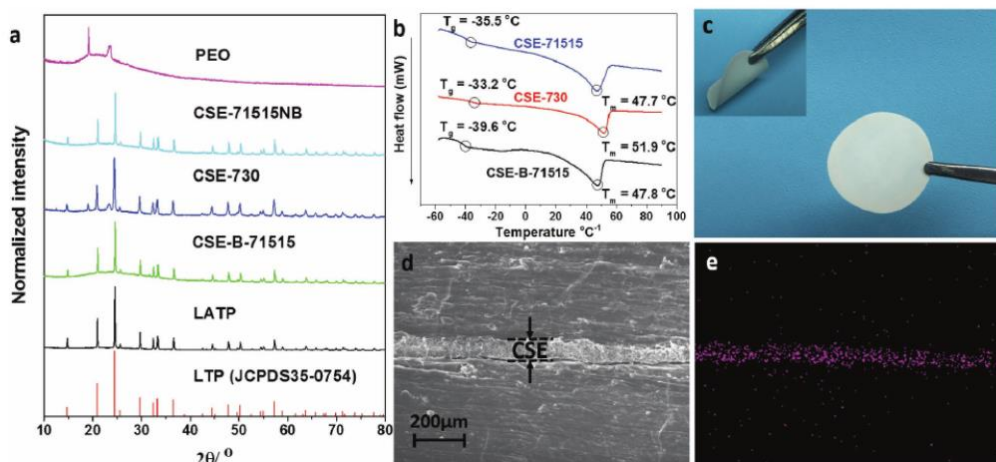
# 提供全固態鋰離子電池高穩定度及軟接觸面之 柔性固態電解質

本篇文章由國立臺灣大化學工程學系 蔡其哲碩士生提供

全固態鋰電池是已知具有高能量密度以及安全性之儲能裝置，用於解決液態電解質可燃之顧慮以及鋰枝晶形成所造成電池內部損傷並且減少電解質與極片之反應，以實現電池高的庫倫效率以及循環壽命。

目前固態電解質有三大主軸，分別是陶瓷、高分子以及前兩項所做成的複合材料，陶瓷材料主要的優點是它的高離子導電度在常溫下可達( $10^{-2} \sim 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ )，然而它天然的剛性會導致介面之阻抗偏高，鋰枝晶從顆粒的邊界生長也會限縮它們在使用上的應用。純高分子之固態電解質的優點是具有非常好的彈性並兼具可加工性，但缺點是離子傳導度( $10^{-5} \sim 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ )過低，因此兼具兩者優點之複合材料也開始發展。

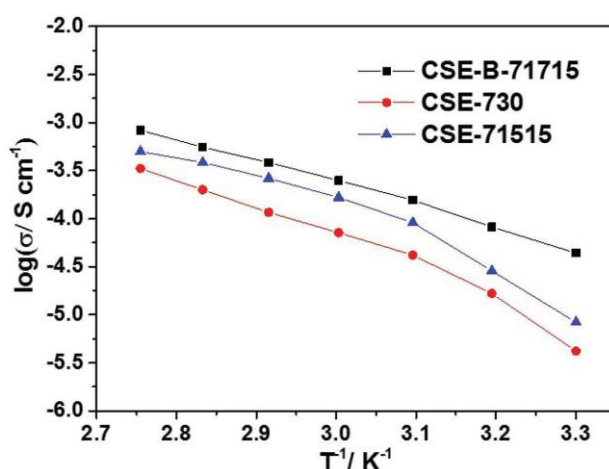
此篇介紹了以LATP陶瓷材料、PEO及BPEG高分子材料混合製作的固態電解質複合材料，其製備的薄膜在電池循環充放電的過程中具有良好的電化學穩定性、機械強度及導電度。良好的導電度表現歸功於陶瓷材料，而高分子材料則提供了足夠的機械強度，並以其特有的物理結構防止了鋰枝晶生長所導致的短路，增加了電池的循環壽命。



圖一、(a)LATP、CSE-B-71515、CSE-730、CSE-71515以及PEO之XRD

(b)為CSE-B-71515、CSE-730、CSE-71515之TGA結果 (c) CSE-71515之薄膜 (d)Li/CSE-71515/Li電池之電子顯微鏡照片 (e)為圖(d)之Ti能量色散X射線光譜。

製備所得之樣品及分析如圖一：(a)為作者所做之複合材料，分別以CSE-B-71515、CSE-730、CSE-71515表示，後面的數字分別代表LTP、PEO及BPEG以不同重量比混和之比例，將這些複合材料膜與LTP及PEO打XRD，藉由光譜的資訊可得知LTP在這些高分子材料中是否結晶的完整，圖中結果得知這幾個樣品的LTP結晶度都良好。圖一、(b)為三個複合材料膜之TGA測試結果，可以發現CSE-B-71515之玻璃轉移溫度( $T_g$ )為 $-39.6^\circ\text{C}$ ，融化溫度( $T_m$ )為 $48.7^\circ\text{C}$ ，CSE-71515之玻璃轉移溫度( $T_g$ )為 $-35.5^\circ\text{C}$ ，融化溫度( $T_m$ )為 $47.7^\circ\text{C}$ ，CSE-730之玻璃轉移溫度( $T_g$ )為 $-33.2^\circ\text{C}$ ，融化溫度( $T_m$ )為 $51.9^\circ\text{C}$ 。其中CSE-71515的玻璃轉移溫度及融化溫度遠比其他二者要低，推測是因為添加的oligomer的分子量較低，導致非晶性較高。因為PEO材料之非晶性的程度越高，離子越容易傳遞，因而也影響了PEO的電導度。圖一、(c)為複合膜照片，左上方小圖為摺疊測試以觀察其靈活度。圖一、(d)為CSE-71515以鋰對鋰的方式組成電池後再拍電子顯微鏡之照片，可以發現此複合材料在正負極的貼合程度非常好，能降低表面阻抗。圖一、(e)為(d)之元素Ti散色光譜，用以觀察陶瓷材料在高分子材料中分散的情形，由結果得知其呈現均勻狀態。

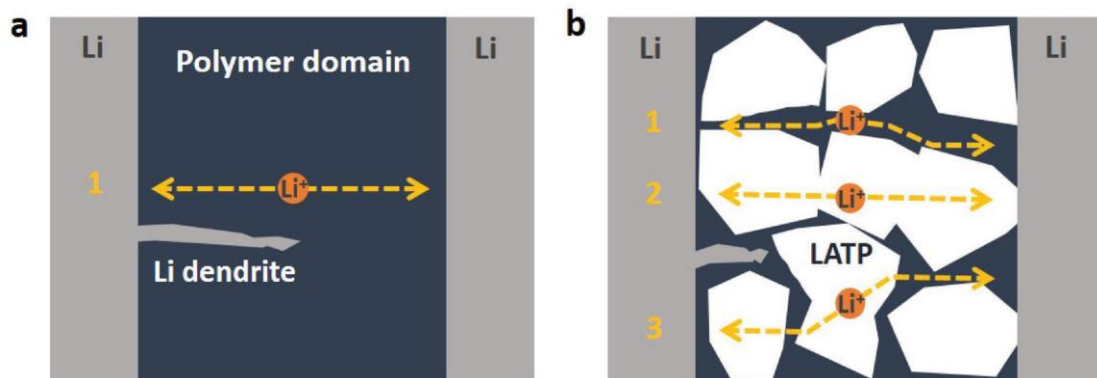


圖二、複合固態電解質材料之阿瑞尼斯圖

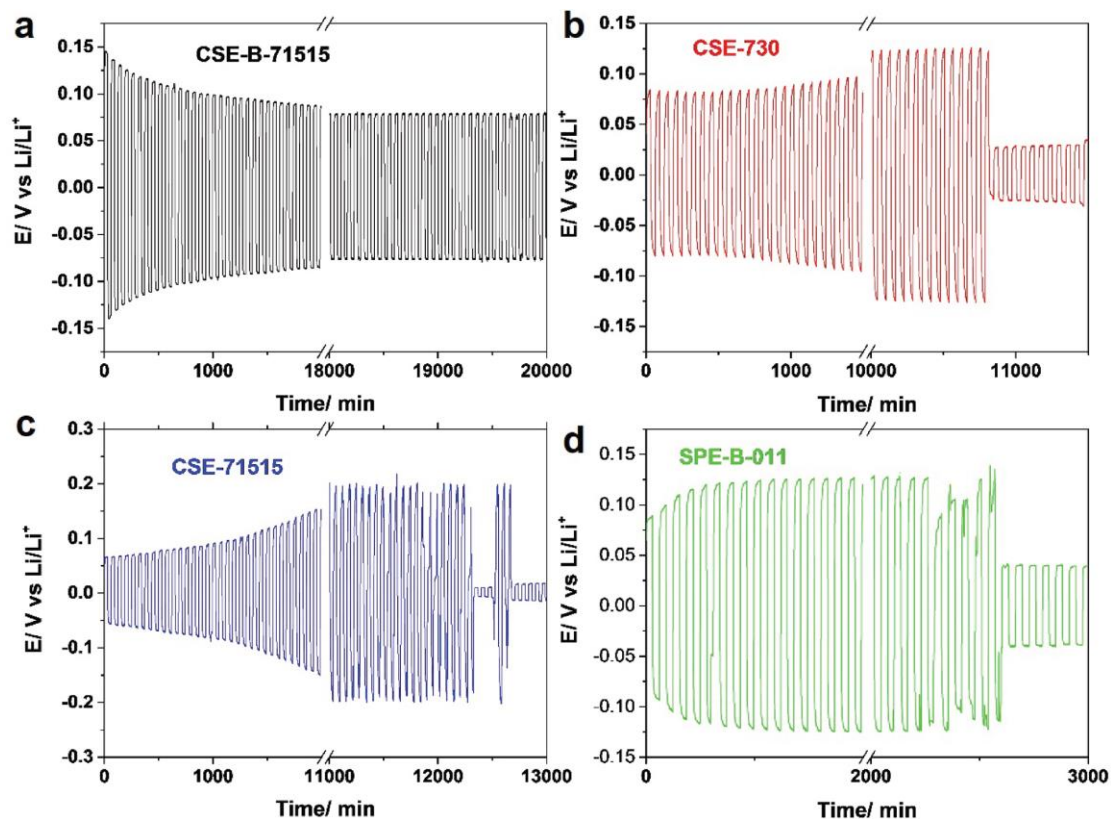
接著再將固態電解質複合膜進行導電度與溫度測試如圖二，在60 °C下 CSE-B-71515 離子導電度為  $2.5 \times 10^{-4} (\text{Scm}^{-1})$ ，CSE-730 為  $7.1 \times 10^{-4} (\text{Scm}^{-1})$ ，CSE-71515 則為  $1.6 \times 10^{-4} (\text{Scm}^{-1})$ 。三種樣本在室溫下的離子導電度都比純LATP粉末之離子導電度(約  $10^{-3} (\text{Scm}^{-1})$ )還要低，主要是因為在聚合物中陶瓷顆粒間距離較遠的緣故。而圖三為鋰離子遷移數測試，由圖三可知，CSE-B-71515具有最高的鋰離子遷移數，可與圖二數據顯示的活化能大小互相呼應。

Solid electrolyte compositions	Li-ion transference number
CSE-B-71515	0.49
CSE-71515	0.40
CSE-730	0.36
50% PEO + 50% BPEG + LiTFSI	0.16

圖三、複合固態電解質材料之鋰離子遷移數

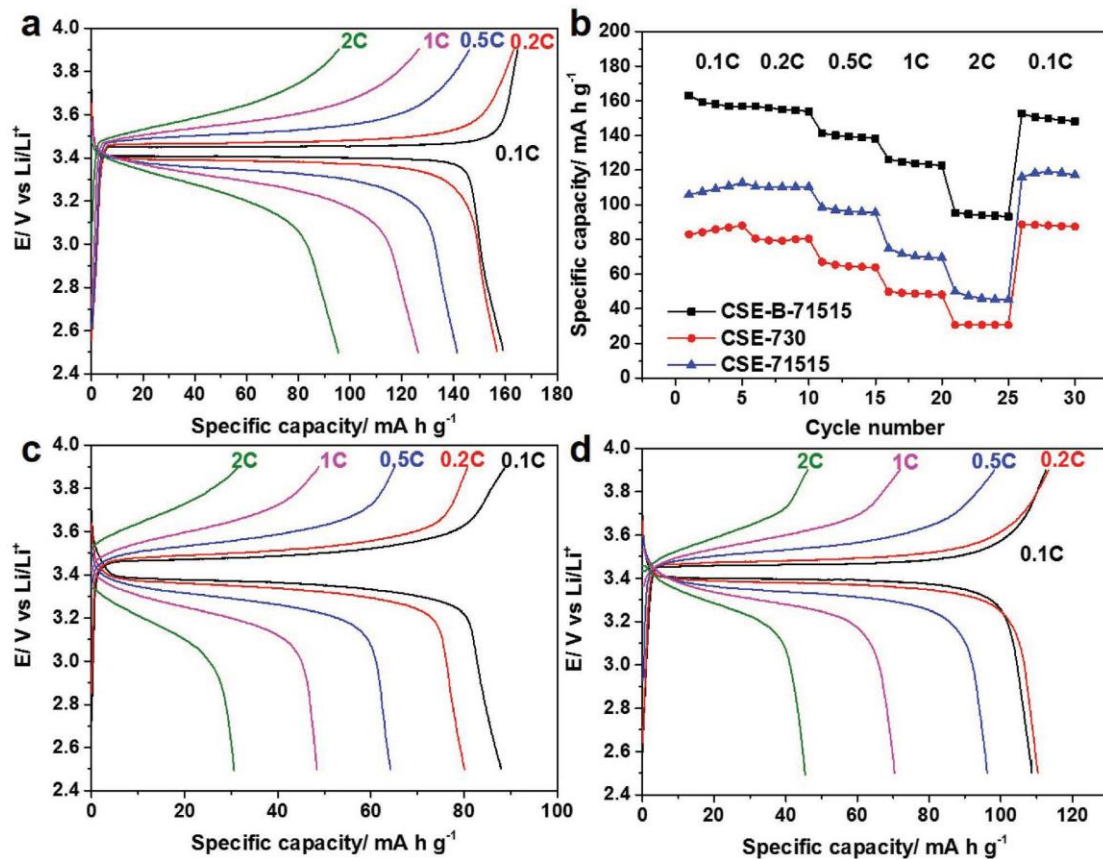


圖四、複合固態電解質材料之鋰離子通道及鋰晶枝示意圖



圖五、各複合固態電解質材料組成鋰對鋰電池之恆電流循環

圖五為各複合固態電解質材料以鋰金屬當正、負極組成電池進行恆電流循環，在  $60^{\circ}\text{C}$  下，操作條件為  $0.2\text{mA cm}^2$  時，可以發現在 20,000 分鐘時，CSE-B-71515 仍具有良好的充放電穩定度，而 CSE-730 及 CSE-71515 在超過 10,000 分鐘的測試充放電穩定度也相當良好。不添加任何陶瓷材料之純高分子膜如圖五-(d)所示，其穩定度遠低於其他三者，這是有 LAMP 顆粒在固態電解質中所形成的物理障礙，使在充放電中形成的鋰晶枝無法貫穿，進而延長電池壽命（參照圖四）。



圖六、各複合固態電解質組成鋰對鋰電池之在攝氏60°C下測試之充放電曲線

充放電測試的結果如圖六。各曲線圖分別為(a)Li/CSE-B-71515/Li、(c)Li/CSE-730/Li及(d)Li/CSE-71515/Li之充放電曲線，(b)則為其他三個樣品先以0.1C、0.2C、0.5C、1C、2C及0.1C之循環充放電圖。由圖中結果發現Li/CSE-B-71515/Li有最好的可逆電容量。

以上結果得知，以 LATP 及 PEO、BPEG 做成的複合材料在一定的比例下，可以表現出良好的電性，陶瓷粉末不但可以提供鋰離子的傳遞途徑，亦可形成物理障礙來防止鋰枝晶導致短路的情形，而 PEO 及 BPEG 高分子更以其柔軟的特性使表面阻抗降低，提升其應用的可能性。此篇的材料策略可以作為未來固態電解質複合材料開發設計參考。

資料來源：

Yang, L., Z. Wang, Y. Feng, R. Tan, Y. Zuo, R. Gao, and F. Pan (2017). Flexible Composite Solid Electrolyte Facilitating Highly Stable “Soft Contacting” Li–Electrolyte Interface for Solid State Lithium-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, 7:1701437.