

鋁摻雜富鎳層狀正極材料之結構穩定效果對鋰離子電池電化學表現的影響

本篇文章由國立臺灣大學碩士生 張兆鵬提供

鋰離子電池正極材料的發展現況

隨著高能量密度與高效率鋰離子電池需求漸增，促使電極材料朝向高電容量方向發展，富鎳層狀鋰鎳鈷錳氧正極材料 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 中，鎳含量越高則電容量越高且高電流充放電表現越好；反觀鋰鈷氧材料 LiCoO_2 ，則是以其低成本與高能量密度的特性，而得以主導當前電動車應用市場。然而，此類正極材料具有高度不穩定性，在循環充放電的過程中，鋰離子的嵌入及嵌出伴隨著可逆與不可逆的晶體結構相轉變，加上 Ni 離子還原，陽離子混合，形成 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 離子晶格錯位，其中包括像是電解液與活物表面的副反應造成的二次粒子破碎伴隨著氣體產生等問題，導致電容量衰退。

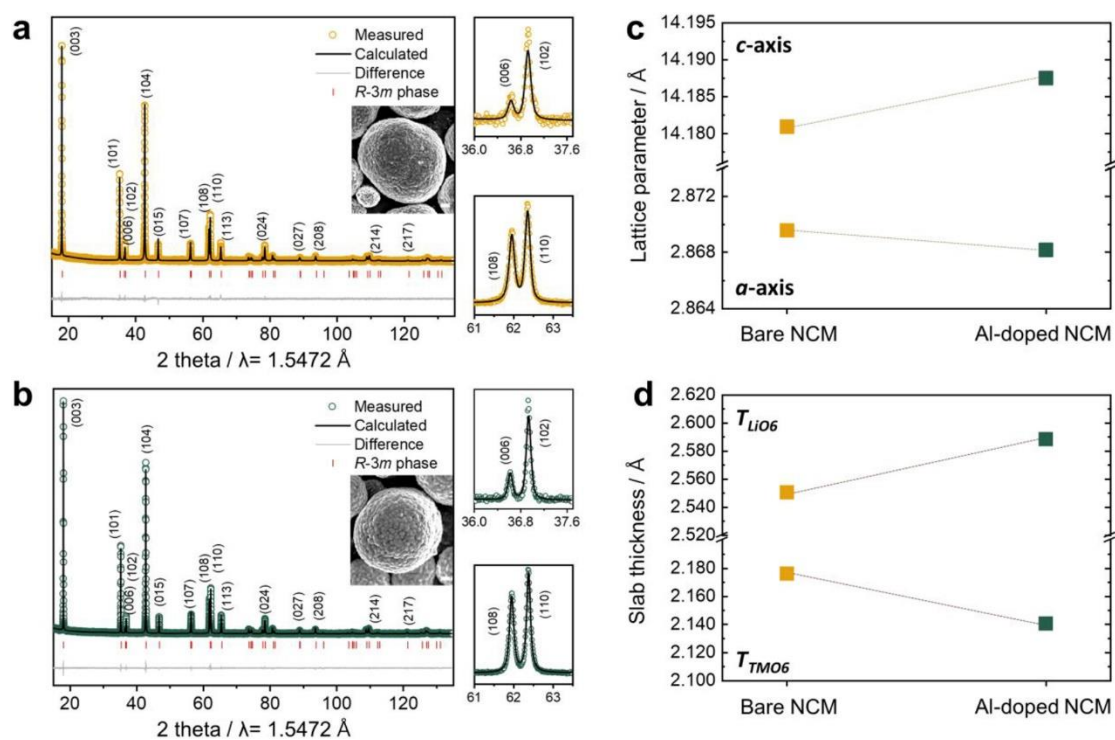
作者擬解決的問題及解決方法

過去的研究中顯示，少量鋁離子的摻雜有助於改善富鎳正極材料結構與循環充放電的穩定性，加強鍵結力道，降低晶體結構相轉變與 Ni 離子還原程度。作者 Jeong 等人則進一步藉由原位 XRD 觀測可以發現改質樣品在充放電過程，晶格常數變化程度改變，且鋰層板高增大，有助於結構穩定與鋰離子擴散進出，也透過 DSC 分析，指出改質樣品的結構熱穩定性有大幅提升。

在這篇論文研究中，作者選用鋁(Al)作為 NCM811 電極材料的摻雜物，於合成富鎳正極材料過程，添加氫氧化鋁摻雜物進行結構改質，摻雜濃度為 1.5 mol %。本實驗研究結果顯示鋁離子摻雜物是如何影響層狀含鋰過度元素氧化物電極在鋰離子電池中的電化學行為。

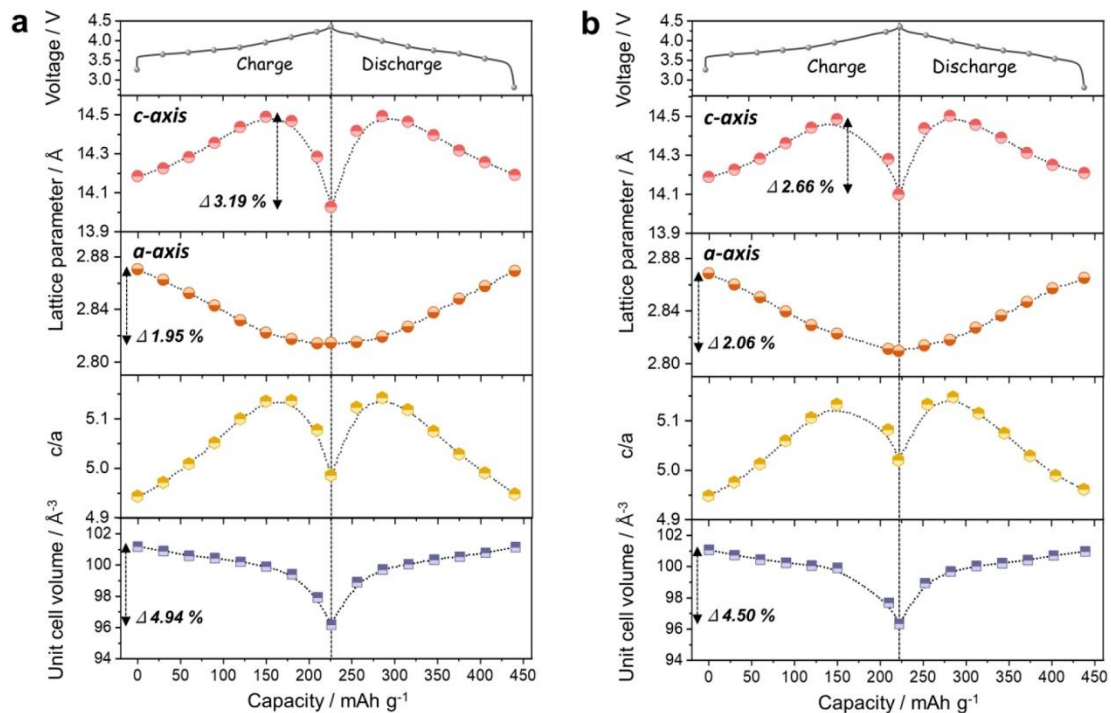
研究成果與討論

藉由循環充放電前後的 XRD 圖譜 (如圖一), 訊號峰相 108 與相 110 可以清楚地看到分峰, 顯示結構未受污染物與有害反應形成岩鹽結構。對比不同摻雜物與未摻雜的 NCM811 材料, 經摻雜物改質的 NCM811 材料, 其晶格常數 a 些微下降, c 略微增加, 進一步計算發現晶體鋰氧層高增加。當鋁摻雜物與過渡金屬層中的鎳離子置換, 由於鋁離子 Al^{3+} 半徑 (0.535\AA) 小於鎳離子 Ni^{3+} 半徑 (0.560\AA), 使得晶格常數 a 與過渡金屬氧 (TMO_6) 層厚度減小, 表示本實驗的摻雜步驟對晶體結構產生改變, 且提供更適合鋰離子擴散的平面層狀結構通道。

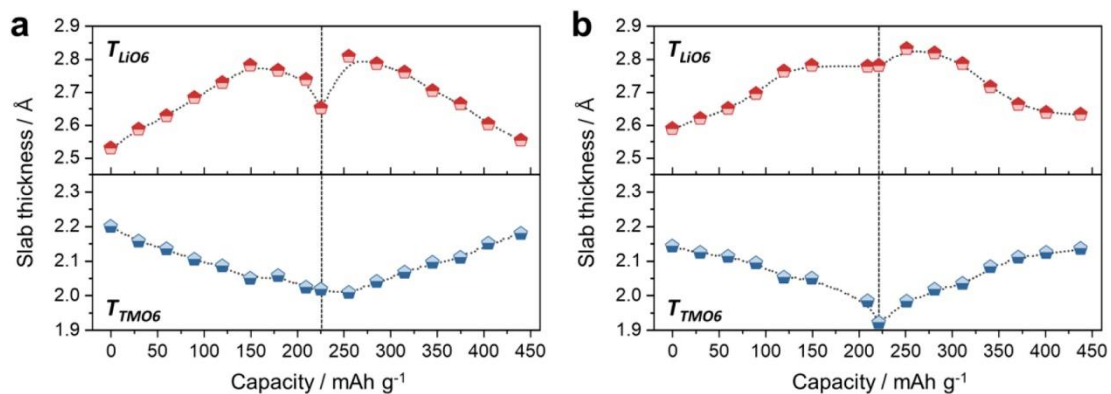


圖一、(a)未摻雜物與(b)鋁摻雜的 NCM811 材料粉體 XRD 圖譜, 經 Rietveld 擬合計算得(c)晶格常數比較圖與(d)晶體層高比較圖。

利用原位 XRD 觀測技術紀錄電化學過程晶體結構變化, 如圖二與圖三, 可以看到相較鎳氧鍵結 (Ni-O , 391.6 kJ/mol)、鈷氧鍵結 (Co-O , 368 kJ/mol) 與錳氧鍵結 (Mn-O , 402 kJ/mol), 高能量鋁氧鍵結 (Al-O , 512 kJ/mol) 有助於穩定結構相轉變程度, 抑制非等向性的晶格改變。

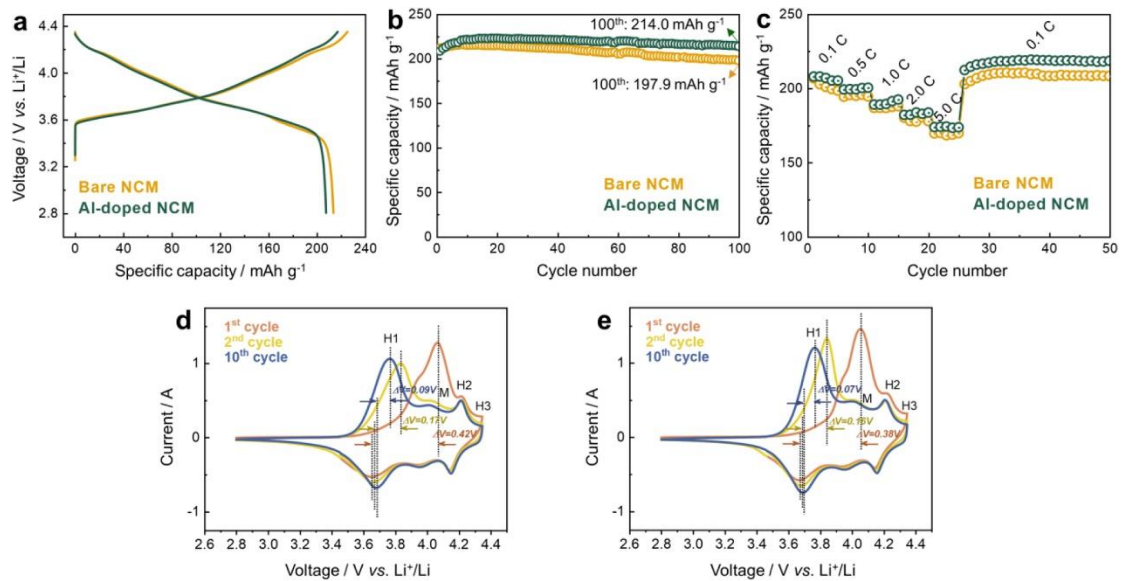


圖二、(a)未摻雜物與(b)鋁摻雜的 NCM811 材料於首圈充放電表現，晶格常數 a、晶格常數 c、c/a 比值與單位晶格體積變異圖。



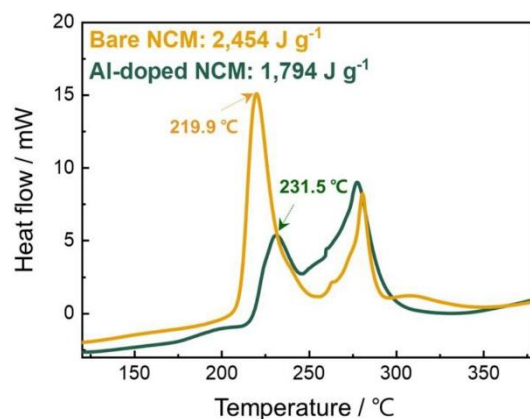
圖三、(a)未摻雜物與(b)鋁摻雜的 NCM811 材料於充放電表現，晶體層高變異圖。

圖四呈現各種電化學測試系統進行可靠度分析，鋁摻雜改質樣品除了首圈電容量有些微下降外，在循環壽命表現與倍率充放電測試皆有較佳的結果。作者藉由循環伏安圖電壓差，說明鋁摻雜改質樣品改善整體電化學反應可逆性，即便鋁摻雜量不高，但仍可以有效地建立較寬廣的鋰離子進出通道。

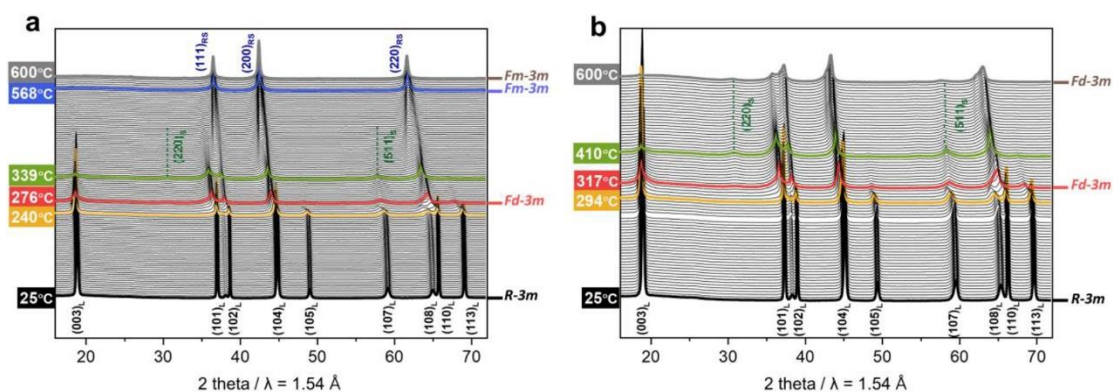


圖四、(a)首圈恆電流充放電曲線圖(0.1C, 1C=190mAh/g), (b)0.1C電容量 100 圈壽命圖, (c)不同倍率充放電電容量比較圖, (d)未摻雜與(e)鋁摻雜循環伏安圖(0.1mV/s)。

作者將 NCM811 粉體於 4.35V 截止電壓後，進行 DSC 與原位 XRD 熱穩定性測試，如圖五與圖六所示，因富鎳正極材料於高電位下，易受熱晶體結構瓦解而釋出熱與氧氣；然而，當鋁摻雜至 NCM811 結構後，可以有效地提高熱分解起始溫度，並降低單位重量放熱，擁有良好穩定的結構，受熱相轉變溫度皆明顯提升，表示鋁摻雜 NCM811 粉體可有效地抑制熱分解反應，增強晶體結構穩定性。



圖五、未摻雜與鋁摻雜 NCM811 粉體於 4.35V 截止電壓 DSC 曲線比較圖。



圖六、(a)未摻雜物與(b)鋁摻雜的 NCM811 粉體於 4.35V 截止電壓，原位 XRD 曲線對加熱溫度(25-600°C)比較圖。

結論

本實驗透過晶體結構、電化學與熱穩定測試，分析鋁離子摻雜 NCM811 電極材料。當鋁離子摻雜於 NCM811，可以改善晶體結構，有助於充放電過程的鋰離子遷入與遷出。鋁摻雜 NCM811 較佳電化學結果也能相呼應此理論，充放電循環壽命因此增加，提升能源效率，進而減緩電容量的衰退，作者更進一步利用熱穩定證明鋁摻雜 NCM811 粉體可有效地抑制熱分解反應，增強晶體結構穩定性。因此，此篇鋁摻雜富鎳層狀結構影響的研究成果，將能提供未來材料設計開發高性能陰極的發展有所幫助。

參考文獻

- Mihee Jeong, Hyunchul Kim, Wontae Lee, Sung-Jin Ahn, Eunkang Lee, Won-Sub Yoon. 2020. Stabilizing effects of Al-doping on Ni-rich $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ cathode for Li rechargeable batteries. *Journal of Power Sources* 474 (2020) 228592.