

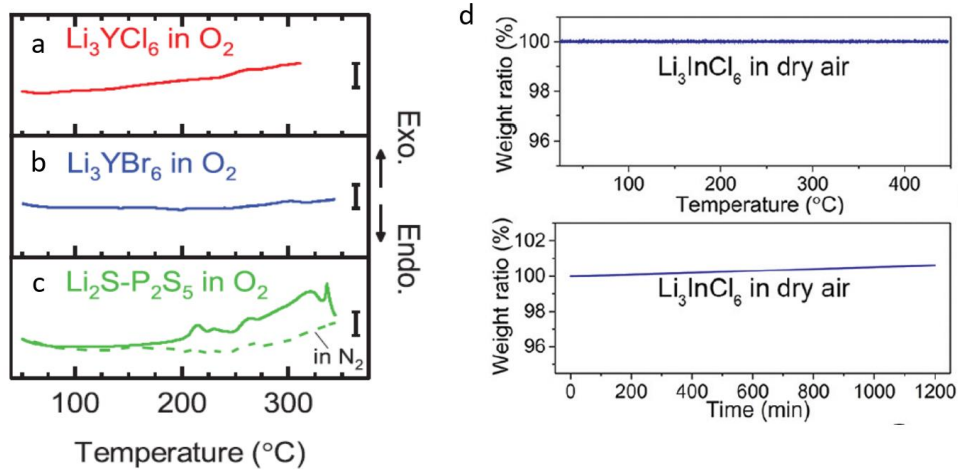
## 鹵素類固態電解質之化學穩定性分析

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

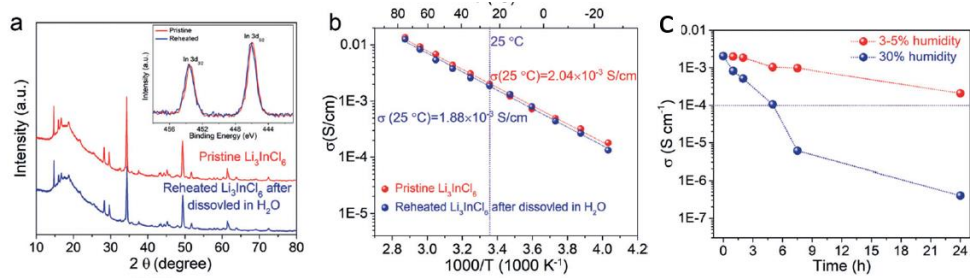
在固態電解質中，空氣常常是造成材料分解或反應的關鍵；因此，Asano 等人[1]嘗試將鹵素固態電解質放於 O<sub>2</sub> 環境，利用 DSC 進行測試(如圖一 a-c)。當溫度升到 200°C，硫化物的固態電解質已經開始裂解，而 LYC、LYB 兩者則無太大的變化。Li 等人[2]，也做了類似的實驗(如圖一 d)，將 Li<sub>3</sub>InCl<sub>6</sub> (LIC)放置於乾空氣，升溫至 450°C 皆無太大重量變化；置於乾空氣中 1200 min，重量亦無太大變化。由此可知，鹵素類固態電解質對氧氣及溫度非常穩定。而利用同步輻射原位 XRD 進行觀測(如圖三)可發現，置於乾空氣中 24hr 後，LIC 結構並無改變(圖四 b)。將樣品完全溶於水，再經過 200°C 真空烘乾後，LIC 結晶水的相又會回復成原先的 Pristine LIC 相(如圖二 a)。此過程不僅是一可逆反應，經過再次烘乾的 LIC，導電度也能恢復至 10<sup>-3</sup> S cm<sup>-1</sup>(如圖二 b)。然而，當 LIC 置於 30%濕度下，LIC 結構容易改變，導致結構不可逆的改變，導致離子導電度下降(如圖二 c)。

Li 等人[3]進一步利用 LYC 進行分析，發現 LYC 暴露於水氣後，其晶相會分解成 YCl·6H<sub>2</sub>O 以及 LiCl·H<sub>2</sub>O(圖三 a-b)，即使經過 200°C 真空烘乾也無法變回原先的 LYC 結晶相，導電度也因此降低。因此，作者嘗試將 In 依不同比例摻雜進 LYC 中，形成 Li<sub>3</sub>Y<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Cl<sub>6</sub>(x = 0.2-1)。利用同步輻射觀測，發現當 In 的比例摻雜到 x=0.8 時，對濕度的耐受性提升：在 3-5%濕度下曝露 12hr，經過 260°C 真空烘乾後，會變回原先的 Li<sub>3</sub>Y<sub>0.2</sub>In<sub>0.8</sub>Cl<sub>6</sub>(圖三 c)，其導電度也能恢復至 10<sup>-3</sup> S cm<sup>-1</sup>，其反應示意圖如圖三 d-e 所示。當 In 的比例摻雜到 x=1 時，在 3-5%濕度下暴露 12hr，經過 260°C 真空烘乾後，也具有相同特性[4]。若以 Li<sub>3</sub>InCl<sub>6</sub> 材料暴露於大量水氣中(30%濕度)，則會導致空氣中的水分首先被 Li<sub>3</sub>InCl<sub>6</sub> 吸收水合。水合後，吸收的水與部分鹵化物反應形成 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 沉澱以及 LiCl 和 HCl 氣體，而且殘留 Li<sub>3</sub>InCl<sub>6</sub> 吸收 H<sub>2</sub>O 形成相應的水合物 Li<sub>3</sub>InCl<sub>6</sub>·xH<sub>2</sub>O，在 120 分鐘後(如圖四 c)，原位 XRD 結

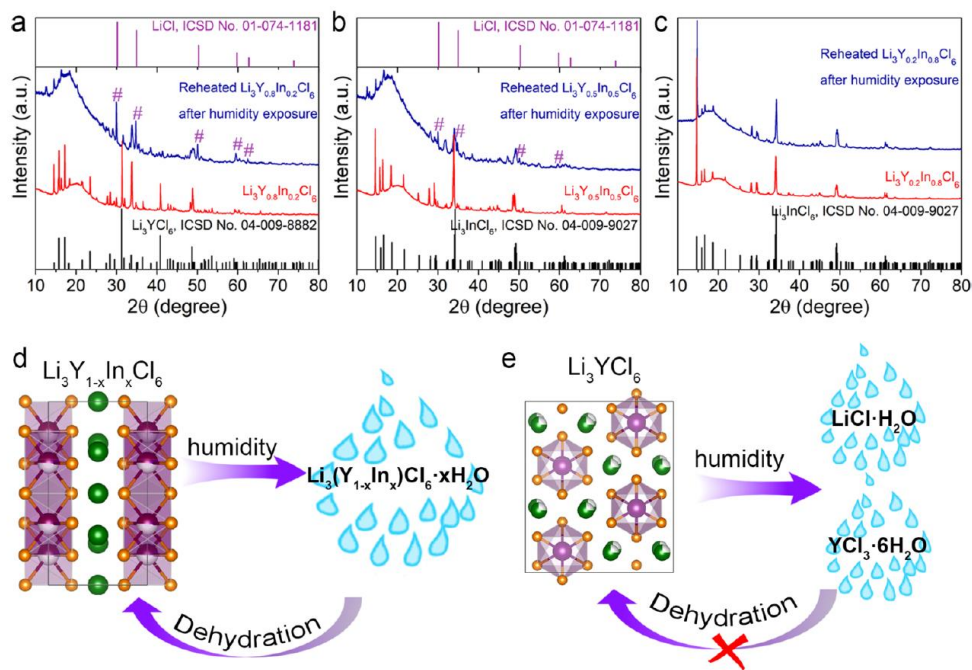
果顯示已有  $\text{LiCl}$  生成及  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  分解情形。



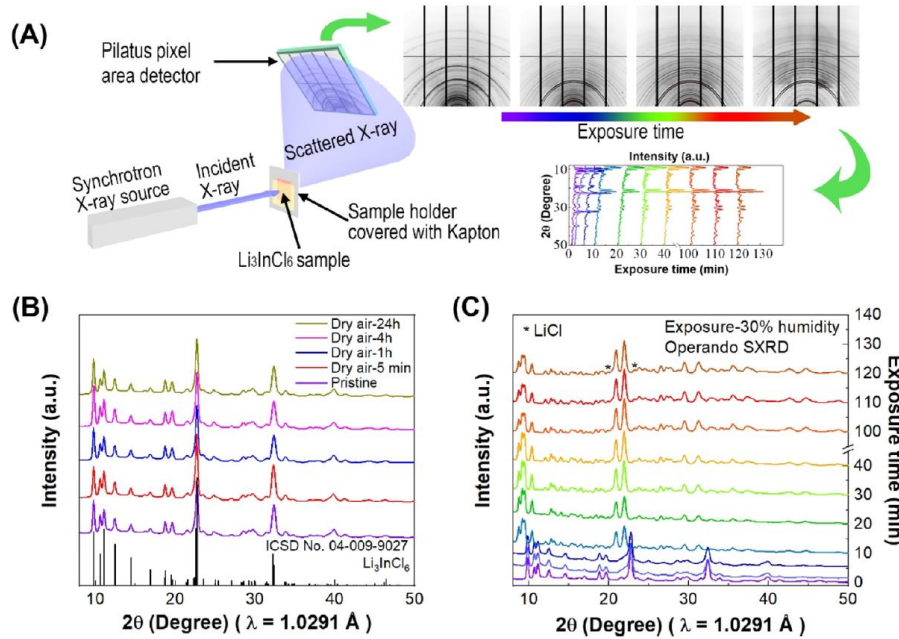
圖一 (a)LYC (b)LYB (c) $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$  放於  $\text{O}_2$  環境利用 DSC 進行測試氧氣穩定性。(d)LIC 放於乾空氣環境利用 TGA 進行測試空氣穩定性。



圖二  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  濕度穩定性測試 (a)XRD 模式 (插圖：在 3d XPS 光譜中)和(b)原始  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  SSE(紅色)和將樣品完全溶於水，然後在  $200^\circ\text{C}$  下乾燥 1 小時真空 (藍色)。(c)在 3–5%濕度環境中暴露的  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  SSE 的 Arrhenius。圖(d) $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  SSE 在 3–5%和 30%濕度環境中在不同時間的導電度變化[4]。



圖三 原始的  $\text{Li}_3\text{Y}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_6$  SSE (紅色) 和  $\text{Li}_3\text{Y}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_6$  SSE 的 XRD 圖樣在暴露於濕度為 3-5% 的空氣後的比較 (藍色) 加熱 12 小時，然後在真空下於  $260^\circ\text{C}$  加熱 1 小時。(a)  $\text{Li}_3\text{Y}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{Cl}_6$ ，(b)  $\text{Li}_3\text{Y}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Cl}_6$  和 (c)  $\text{Li}_3\text{Y}_{0.2}\text{In}_{0.8}\text{Cl}_6$ 。示意圖 (d)  $\text{Li}_3\text{Y}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_6$  和 (e)  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  的濕度穩定性示意圖[3]。



圖四 (A) 暴露於空氣中的  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  的基於操作同步加速器的 X 射線粉末衍射 (SXR) 研究的示意圖。(B) 暴露於乾燥空氣中不同時間間隔的  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  的異位 SXR) 圖。(C)  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  的 Operando SXR) 模式在 30% 濕度的空氣中暴露 120 分鐘。[5]

## 參考資料

1. Asano, T., et al., *Solid Halide Electrolytes with High Lithium-Ion Conductivity for Application in 4 V Class Bulk-Type All-Solid-State Batteries*. *Advanced Materials*, 2018. **30**(44): p. 1803075.
2. Li, X., et al., *Air-stable  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  electrolyte with high voltage compatibility for all-solid-state batteries*. *Energy & Environmental Science*, 2019. **12**(9): p. 2665-2671.
3. Li, X., et al., *Origin of Superionic  $\text{Li}_3\text{Y}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_6$  Halide Solid-Electrolytes with High Humidity Tolerance*. *Nano Letters*, 2020.
4. Li, X., et al., *Water-Mediated Synthesis of a Superionic Halide Solid Electrolyte*. *Angewandte Chemie*, 2019. **131**(46): p. 16579-16584.
5. Li, W., et al., *Unraveling the origin of moisture stability of halide*

*solid-state electrolytes by in situ and operando synchrotron X-ray analytical techniques. Chemistry of Materials, 2020. 32(16): p. 7019-7027.*