

行政院原子能委員會核能研究所

委託研究計畫研究報告

新型固態電池技術-結構調控之鋰錫氧硫固態電解質

New solid-state battery technology-the structure regulation of  
LiSnOS solid electrolyte

計畫編號：107AU283

受委託機關(構)：台灣科技大學

計畫主持人：郭東昊

聯絡電話：0919914158

E-mail address：dhkuo@mail.ntust.edu.tw

核研所聯絡人員：薛天翔

報告日期： 107 年 05 月 日

## 目錄

目錄.....	I
圖目錄.....	II
表目錄.....	V
中文摘要.....	1
英文摘要.....	3
壹、計畫緣起與目的.....	5
一、前言.....	5
二、研究目的與動機.....	11
(一)氧化物離子導體.....	11
(二)硫化物超離子導體.....	17
(三)新型硫氧化物電解質.....	25
貳、研究方法與過程.....	28
一、前驅粉體的合成.....	28
二、鋰錫氧硫固態電解質及靶材之製備.....	29
三、鋰錫氧硫固態電解質薄膜之製備.....	30
四、鋰離子傳導率.....	30

(一)粉體的鋰離子傳導率測量 .....	30
(二)薄膜的鋰離子傳導率測量 .....	31
五、電池組成及電池特性測試.....	32
參、主要發現與結論.....	33
一、鋰錫氧硫固態電解質之粉體.....	33
(一)鋰錫氧硫固態電解質之結構比較.....	33
(二)鋰錫氧硫固態電解質之離子導電率比較.....	38
二、鋰錫氧硫固態電解質之薄膜.....	42
三、結論 .....	47
肆、參考文獻.....	48

## 圖目錄

圖 1.1 $\text{Li}_{3.6}\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$ 之電特性 .....	12
圖 1.2 電容量的衰減測試.....	12
圖 1.3 薄膜電池的平面及截面結構圖.....	13
圖 1.4 不同電壓下的 $\text{Li}/\text{LiPON}/\text{V}_2\text{O}_5$ 充放電圖 .....	13
圖 1.5 製程參數對 LiPON 薄膜 N/P 組成之影響.....	14
圖 1.6 製程參數對 LiPON 薄膜離子導電度之影響.....	15

圖 1.7 RF 濺鍍功率對薄膜 N 含量影響 .....	15
圖 1.8 為 N 含量對離子導電度的影響 .....	15
圖 1.9 氮化的 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 玻璃的部分結構(a)-N< (B)-N= .....	16
圖 1.10 三種不同製程比例的 LIPON 薄膜阻抗分析圖 .....	17
圖 1.11 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 之結晶結構 .....	18
圖 1.12 不同鋰離子導體其導電率與溫度之間的關係 .....	19
圖 1.13 鋰離子於不同(a) BCC、(b) FCC 與(c) HCP 結晶結構內的傳輸 路徑以及其個別的活化能 .....	20
圖 1.14 鋰離子於不同 BCC 與 FCC 晶結構內的鋰離子傳輸路徑機 率分佈圖 .....	20
圖 1.15 XRD 單晶繞射所得不同結晶方向的晶體結構 .....	21
圖 1.16 (a,b) 不同溫度下的阻抗分析；(c) $\ln$ vs. $1/T$ 作圖，以獲得活 化能 .....	21
圖 1.17 $\text{Li}_{0.6}(\text{Li}_{0.2}\text{Sn}_{0.8})\text{S}_2$ 超離子導體相關之晶體結構 .....	22
圖 1.18 三種不同比例組成的薄膜之離子導電度 .....	24
圖 1.19 不同比例組成之拉曼分析 .....	24
圖 1.20 $\text{Li}_{3.35}\text{P}_{0.93}\text{S}_{3.5}\text{O}_{0.5}$ 的 SEM 及 EDS Mapping .....	26
圖 1.21 $\text{Li}_{3.35}\text{P}_{0.93}\text{S}_{3.5}\text{O}_{0.5}$ 及 LGPS 的三維結構圖 .....	26

圖 1.22 $\text{Li}_{3.35}\text{P}_{0.93}\text{S}_{3.5}\text{O}_{0.5}$ 在各溫度下的阻抗分析.....	27
圖 2.1 含 Sn、O、S 之前驅粉體 .....	29
圖 2.2 煨燒後的鋰錫氧硫固態電解質 .....	29
圖 2.3 鋰錫氧硫之靶材 .....	29
圖 2.4 Bron 等人在 $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ 超離子導體模擬等效電路圖[17]，半電池元件測試示意圖 .....	31
圖 2.5 玻璃/鉬/鋰錫氧硫薄膜/白金之 MIM 示意圖 .....	32
圖 2.6 Larfaillou 等人在 LiPON 薄膜電池的模擬等效電路圖 .....	32
圖 3.1 左為前驅粉體，右為鋰錫氧硫固態電解質粉體 .....	35
圖 3.2 文獻報導(a) $\text{Li}_{0.6}(\text{Li}_{0.2}\text{Sn}_{0.8})\text{S}_2$ 、(b) $\text{Li}_2\text{SnS}_3$ 及(c) $\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 鋰錫硫化物之 XRD 圖之特徵繞射峰 .....	36
圖 3.3 由金屬前驅物的 Li/Sn 比為 1:1、1.5:1、1.8:1、2:1 與 2.2:1，經 550 °C/3 小時燒結後，所製備 $\text{Li}_x\text{SnOS}$ 碲材之 X 光繞射圖譜 ...	36
圖 3.4 由金屬前驅物的 Li/Sn 比為(a) 1:1、(b) 1.5:1、(c) 1.8:1、(d) 2:1 與(e) 2.2:1，經 550 °C/3 小時燒結後，所製備 $\text{Li}_x\text{SnOS}$ 碲材之 SEM 表面分析 .....	37
圖 3.5 C2032 鈕扣型電池組裝示意圖 .....	40
圖 3.6 不同 Li 比例的固態電解質壓碲後，經 550 °C 煨燒硫化(a)	

LiSnOS、(b) Li <sub>1.5</sub> SnOS、(c) Li <sub>1.8</sub> SnOS、(d) Li <sub>2</sub> SnOS、(e) Li <sub>2.2</sub> SnOS 靶材，以雙鋰極板進行 EIS 量測以得到離子導電率.....	40
圖 3.7 以不同 Li 前驅物含量所製備的鋰錫氧硫粉體所製備的靶材進行(a)常溫濺鍍所得 LiSnOS 薄膜、(b) 常溫濺鍍所得 Li <sub>2</sub> SnOS 薄膜、(c) 300°C 濺鍍所得 Li <sub>2</sub> SnOS 薄膜，進行 EIS 阻抗分析所得結果 ...	44
圖 3.8 以不同 Li 前驅物含量所製備的鋰錫氧硫粉體所製備的靶材進行(a)常溫濺鍍所得 LiSnOS 薄膜、(b)常溫濺鍍所得 Li <sub>2</sub> SnOS 薄膜、(c) 300°C 濺鍍所得 Li <sub>2</sub> SnOS 薄膜，其表面及截面 SEM.....	45

## 表目錄

表 1.1 LIPON 在不同條件下濺鍍的阻抗值及活化能.....	14
表 1.2 N <sub>v</sub> /N <sub>d</sub> 比例對離子導電度的影響.....	16
表 1.3 三種製程的電性分析.....	17
表 1.4 三種組成在不同溫度下之離子導電度.....	24
表 3.1 由不同金屬前驅物比例所製得 Li <sub>x</sub> SnOS 粉體之成分分析 .....	37
表 3.2 不同 Li 前驅物比例的固態電解質煅燒後再壓成靶材後，經 550°C 燒結與補償性硫化後，進行 EIS 量測所得數值.....	41
表 3.3 不同製程所得 LiSnOS 薄膜測量所得 EIS 數值.....	46

表 3.4 不同製程 LiSnOS 薄膜之 EDS 成分組成 .....46

## 中文摘要

目前商品化的鋰電池主要採用有機或高分子電解質來製作，隨著鋰離子電池的廣泛運用，電池不當使用導致受熱與爆炸危險的問題，也隨之上升。此外，考慮到微型化、可撓性與高能量密度，可撓式全固態鋰電池的開發是具有必要。

目前固態電解質材料主要有兩種：(1)無機陶瓷固態電解質薄膜與 (2)高分子固態電解質薄膜兩種。無機陶瓷固態電解質薄膜的材料必須要製作成薄膜始能有撓性，但目前成功的 LiPON 薄膜，存在有鋰離子導電度  $\sim 1 \times 10^{-6}$  S/cm 過低的問題；高分子固態電解質薄膜材料雖有甚好的鋰離子導電率，但是高分子具有潛在受熱易燃爆的問題。

本研究採用 LiSnOS 無機陶瓷系統作為固態薄膜電解質進而製作出全固態薄膜鋰電池。LiSnOS 是新型硫化物超離子導體的衍生材料，它主要結合鋰屬硫化物的高鋰離子傳導率與鋰屬氧化物之環境穩定性，所形成的一種鋰離子傳導材料。實驗中採用粉體技術、熱壓技術與射頻磁控濺鍍技術。本次實驗中，前驅粉體的製作，經過不同 Li 前驅物含量配比所製得的 LiSnOS 粉體，於金屬前驅物 Li:Sn=2:



1 莫爾比配方，在 550°C 下燒結緻密後，其鋰離子導電率可達到  $1.92 \times 10^{-4}$  S/cm，且在大氣中具有穩定性。而以此粉體初步經熱壓製靶與磁控濺鍍製備出的薄膜，其離子導電率也達到了  $6.27 \times 10^{-6}$  S/cm，高於傳統 LiPON 薄膜固態電解質。此外，在本研究當中，對於 LiSnOS 無機陶瓷系統發現了 S 含量與鋰離子導電率成正比，這點對於未來材料改進是一個可以進行嘗試的部分。

## 英文摘要

Currently, commercial lithium batteries are mainly made of organic or polymer electrolytes. With the widespread use of lithium ion batteries, the problem of heat and explosion caused by improper use of batteries has also increased. In addition, considering the miniaturization, flexibility and high energy density, it is necessary to develop a flexible all-solid-state lithium battery.

At present, there are mainly two kinds of solid electrolyte materials: (1) Inorganic ceramic solid electrolyte membrane and (2) Polymer solid electrolyte membrane. In order for flexibility the material of the inorganic ceramic solid electrolyte must be made into a thin film. The LiPON film that is currently successful, but it has the problem that the lithium ion conductivity is only  $1 \times 10^{-6}$  S/cm; the polymer solid electrolyte film. Although the material has a good lithium ion conductivity, but the polymer has the potential flammable explosion problem.

In this study, LiSnOS inorganic ceramic system was used as solid-state thin-film electrolyte to fabricate all-solid-state thin-film lithium battery. LiSnOS is a derivative of a new type of sulfide superionic conductor. It is a new kind of lithium ion conductive material that mainly combines the high lithium ion conductivity of lithium sulfide and the atmosphere stability of lithium oxide. Our experiments involved powder technology, hot-press technology and RF magnetron sputtering technology. In this experiment, the production of precursor was made with

different Li contents. LiSnOS with a Li : Sn ratio of 2:1 had high lithium ion conductivity of  $1.92 \times 10^{-4}$  S/cm and environmental stability after it was sintered at 550°C. The LiSnOS thin film made by sputtering with the fired 2:1 powder had shown the ionic conductivity of  $6.27 \times 10^{-6}$  S/cm, which is higher than that of traditional LiPON thin film solid electrolyte. In addition, the ionic conductivity of LiSnOS inorganic ceramic system was found to have the lithium ion conductivity proportional to the S content, which can be used for the further property improvements.

## 壹、計畫緣起與目的

### 一、前言

從60、70年代爆發石油危機後，能源缺乏，全世界的科學家積極尋找替代能源，而開始研究電池。由伏特(Alessandro Volta)發明最早的電化電池-伏打電池，到Gassner做出一次電池-乾電池。在之後隨著二次電池的開發，鉛酸電池、鎳鎘電池等也逐漸浮出檯面。一次電池不可充電，用完就丟；而二次電池則可充放電並重複使用。現今最普遍的二次電池為鉛酸電池和鎳鎘電池，前者太重，後者則有鎘汙染及充放電記憶問題。為了解決上述問題，鋰二次電池一直是研發的重點細項目之一。[1]

至1980年代由英國 John B. Goodenough 發表有關鈷鋰電極 ( $\text{LiCoO}_2$ ) 的研究成果，帶動鋰離子儲能裝置之相關研究，隨後成功開發碳系負極，至此才得以完成可充放電的二次鋰離子電池[2]。但其最大的問題即是找不到適當的電解液，造成無法有效運送鋰離子，使其充電還原成可放電的負極材料鋰金屬，且不會穿破隔離層引起短路[3]。二次電池是電動車重要的核心。早期發展的鋰二次電池較為人所熟知的鋰電池系統有  $\text{Li}/\text{MoS}_2$ 、 $\text{Li}/\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{Li}$ polypyrrole 等，但上述這些系統都因缺乏穩定性而暫停。直到1992

年新力(Sony)成功開發出鋰離子電池，以一種鋰離子和凝膠聚合物的混合物做為電解質，改善了電池的充放電次數與安全問題，鋰離子二次鋰電池才正式的被商業化。但2006年6月戴爾(DELL)筆記型電腦第一次爆炸意外後，事隔一個月2006年7月戴爾筆記型電腦又發生第二起爆炸事件，迫使戴爾公司與美國消費者產品安全委員會等進行「電子產業史上最大規模的全球性電池召回通知」，召回範圍包含約410萬顆由新力公司製造的戴爾鋰離子電池，而其他同樣使用新力公司生產的筆記型電腦用鋰離子電池的美國蘋果(Apple)公司也宣布召回電池的行動，召回180萬顆鋰離子電池，隨後2006年9月，多家品牌公司也陸續傳出過熱及爆炸等相關意外而引發用戶的恐慌。除了筆記型電腦外，穿戴式電子與物聯網產品的蓬勃發展，此類裝置對電池規格的要求很高，不僅要小、輕、薄且要能夠儲存強大能量，最重要的是需要確保使用安全。傳統的鋰電池在微小化有相當困難度，因液態有機電解質對環境及人體都具毒性，長時間的使用易產生漏液現象，甚至造成燃燒或爆炸，大大危害安全。而目前市場上所使用的鋰電池多數是含有溢出燃燒與爆炸之虞的液態電解質，2016年10月三星Note 7電池爆炸及2018年1月蘋果門市電池爆炸事件經過一段時間的發酵和傳播，已經由科技新聞發展為社會新聞，不僅牽動著整個電池

行業的神經，消費者也開始擔心手機使用的安全問題。

鋰離子電池主要由正極、負極、隔膜、電解液、結構殼體等部分組成，其中電解液使得電流可以在電池內部以離子形式傳導。電解液技術是鋰電池的核心技術之一，優勢在輕、薄、柔性化的前景。基於安全上的考慮，目前產學研究機構都積極開發全固態鋰電池。比較鋰離子電池，關鍵在電解質為固態，固態電解質薄膜分為兩類，無機陶瓷固態電解質薄膜及高分子固態電解質薄膜[4]。無機陶瓷固態電解質薄膜使用全磁控濺鍍法製備而成，電池特性具有超高水準；擁高單位面積放電電容量，能量密度大於1000 Wh/L；高安全係數，輕薄小(<200 μm)且可根據產品的要求設計任何形狀，長循環壽命，以及在10C的放電下保有65%電容量佳的大電流放電。高分子固態電解質薄膜則可應用於傳統鋰電池正負極及板製作過程，並可以配合於Roll-to-Roll製程；鈷酸鋰(LCO)全固態鋰電池面積為4 cm<sup>2</sup>，電容量為6mAh；面積40 cm<sup>2</sup>，電容量為60 mAh；成品可重複加熱使用外，成膜後或於電池貼合組裝可剪裁成不同大小及形狀，成膜時間短，成膜品質穩定，操作簡單，利於規模化生產；電池組裝上透過貼合的方式增加便利性，可將固態電解質薄膜分別貼合於正、負極上，或是緊貼和於一面極板上，即可形成電池並正常工作，過程簡單、快速。

許多新型高性能電極材料，可能因之前與現有的電解液體系的相容性並不好，但是在使用全固態電解質後該問題可以得到一定的紓解。綜合考慮到上述因素，全固態電池相比於一般鋰離子電池，能量密度可以有一個較大幅度的提升，現在許多實驗室中，都已經可以小規模批量試製出能量密度為 300 – 400 Wh/kg 的全固態電池(一般鋰離子電池是 100 – 220 Wh/kg)。電子產品中的可用空間往往很有限，很多產品（例:手機、平板電腦）有近三分之一左右的體積和重量已經被電池佔據，而且在廣大生產廠商和消費者希望對電池進一步提高容量（增加續航）和壓縮體積（便攜美觀和便於設計）的要求下，高壓實、體積能量密度最高的LCO電池依然是當仁不讓的主流產品。傳統鋰離子電池中，需要使用隔膜和電解液，它們加起來佔據了電池中近 40% 的體積和 25% 的重量。而如果把在正負極之間由隔膜電解液填充，透過無機陶瓷固態電解質及高分子固態電解質取代，可以縮短到甚至只有幾到十幾個微米( $\mu\text{m}$ )，這樣電池的厚度就能大大地降低，因此，全固態電池技術是電池微型化，薄膜化的必經之路。本研究擬發展全固態電池可以經過進一步的最佳化，從而帶來更多的功能和體驗。即使是脆性的陶瓷材料，在厚度薄到毫米級以下後經常是可以彎曲的，材料會變得可撓曲的狀態下有足夠的強度且不容易

斷裂，相應的，可撓式全固態電池在輕薄化後可撓性程度也會有明顯的提高，透過使用適當的封裝材料，製成的電池可以經受幾百到幾千次的彎曲而保證性能基本不衰減。

全固態薄膜鋰電池可說是次時代鋰電池的一個重要發展，改善了傳統鋰電池安全性不佳的缺點。是新型鋰電池的重大突破，主要優勢在：(1) 全部由「固態」材料組成，包括正極，負極和電解質；(2) 運用電漿技術控制電池薄膜厚度僅數微米( $\mu\text{m}$ )，更容易微小化及與半導體製程結合；(3) 單位能量密度遠大於傳統電池，並擁有長充放電循環壽命；(4) 經由固態薄膜的層層堆疊組成，不會在短路時或長時間使用後發生漏液，造成燃燒或爆炸[5, 6]。因此本研究考慮到微型化、可撓性與高能量密度，可撓式全固態鋰電池的開發有其重要性。

目前最適合成為全固態薄膜電池之電解質為鋰磷氧氮化合物(LiPON) [7-10]，LiPON鋰磷氧氮化合物是由 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 氧化物的氮化而來，增進了 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 的穩定性與離子導電性，因為鋰磷氧氮化合物具有優異輕之重量、薄之厚度與柔性屬性，使其可穿戴電子產品與小元件所需之電池類型，且LiPON薄膜對溫度的敏感性低，在 $-25\sim 160^\circ\text{C}$ 都不會有太大的改變，電量的保存也是有極高的穩定，像是電池所擔心



的自體放電幾乎可忽略。雖然LiPON薄膜電解質是全固態薄膜電池的主流，但是LiPON固態電解質的室溫離子導電度僅  $1 \times 10^{-6}$  S/cm，為了提高充放電的速度及電池的表現，高鋰離子導電率的固態電解質需要實現。近年較有突破的材料是硫化物超離子導體，有較高的離子導電度卻因為容易受潮產生危險的副產物氣體，導致其應用與量產的報導相對較少。

因此本研究是以由Holzmann 等人於2016發表的 $\text{Li}_{0.6}(\text{Li}_{0.2}\text{Sn}_{0.8})\text{S}_2$ 當作基底進行氧化從而產生LiSnOS鋰錫氧硫化合物，增進 $\text{Li}_{0.6}(\text{Li}_{0.2}\text{Sn}_{0.8})\text{S}_2$ 在空氣中的穩定性。並將其以RF反應式濺鍍系統，製成LiSnOS薄膜，進行電性測試。

## 二、研究目的與動機

### (一) 氧化物離子導體

#### 1. 氧化物薄膜電解質之發現

第一個全固態薄膜鋰離子電池是在 1983 年由 Keiichi Kanehori 設計的  $\text{Li}/\text{Li}_{3.6}\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4/\text{TiS}_2$  系統[11],其電解質為在  $0.6\text{Ar}+0.4\text{O}_2$  氣氛中濺射  $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{O}$  靶制備的非晶態薄膜，離子導電度為  $5\times 10^{-6} (\text{ohm cm})^{-1}$ ， $\text{Li}^+$ 離子遷移數為 1.0，整體的製作過程為將氣體  $\text{TiCl}_4$  及  $\text{H}_2\text{S}$  以 CVD 沉積於基板上形成  $\text{TiS}_2$  陰極，接著在  $\text{Ar}:\text{O}_2=6:4$  比例的氣氛下使用  $\text{Li}_{3.6}\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$  及  $\text{Li}_2\text{O}$  製成的靶材進行 RF 濺鍍，最後在使用 Li 當陽極製成全電池。複合阻抗圖顯示其薄膜在  $25^\circ\text{C}$  下時離子導電度有  $5\times 10^{-6} (\text{ohm cm})^{-1}$  導電活化能約為  $50 \text{ kJ/mol}$ (圖 1.1)。此研究在淺層的放電深度下到 2000 圈都沒有明顯的變化，而在深層的放電深度中就算到了 200 圈也沒有特殊的變化(圖 1.2)。

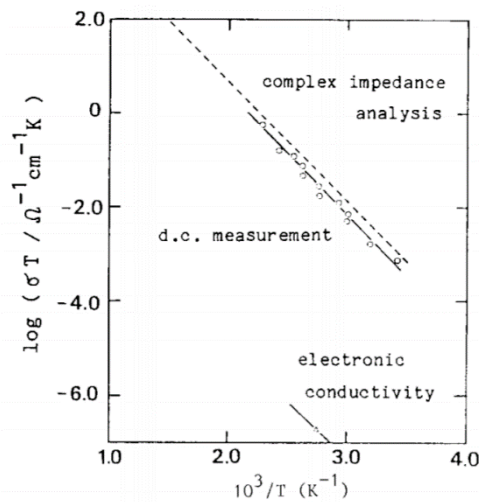


Fig. 1 Electrical properties of  $\text{Li}_{3.6}\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$  film

圖 1.1  $\text{Li}_{3.6}\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$  之電特性

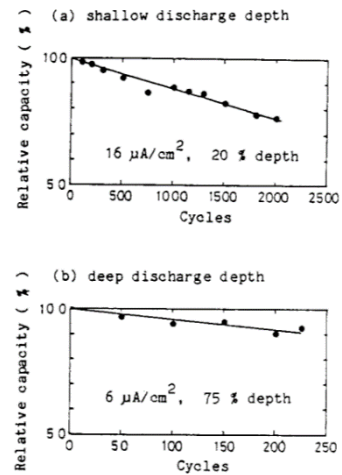


圖 1.2 電容量的衰減測

試

## 2. LIPON 薄膜電池之發現

1993 年由 J.B. Bates 等人在 Oak Ridge 國家實驗室發現使用 LIPON 作為電解質製成薄膜電池對電特性有顯著提升[7]，使用了  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  當靶材，在純  $\text{N}_2$  氣氛下進行濺鍍，可在室溫下得到  $2 \times 10^{-6}$  S/cm，且對 Li 金屬具有高度的穩定性。

該研究的電池是以  $1\mu\text{m}$  的  $\text{V}_2\text{O}_5$  作為陰極， $1\mu\text{m}$  的 LIPON 電解質，以及  $5\mu\text{m}$  鋰金屬做為陽極 (圖 1.3)。(a)第 17-23 圈時，充放電電壓為 2.75 V 到 3.75 V，充電電流密度  $5\mu\text{A}/\text{cm}^2$  放電電流密度  $20\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ；(b)第 8 圈時，充放電電壓為 1.5 V 到 3.6 V，充電電流密度  $5\mu\text{A}/\text{cm}^2$  放電電流密度  $15\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (圖 1.4)。表 1 說明了相較於以前

Ar:O<sub>2</sub>=6:4 氣氛中製備的薄膜，在純 N<sub>2</sub> 氣氛中，使用 Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 濺鍍出來的薄膜具有較高的離子導電度。

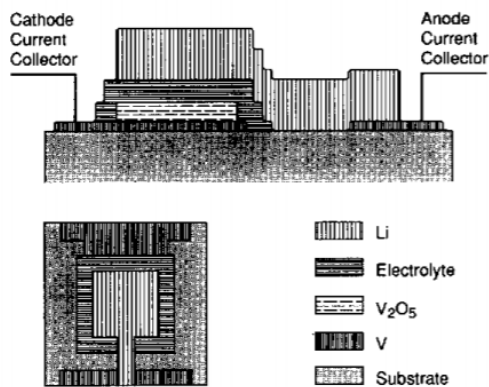


圖 1.3 薄膜電池的平面及截面結構圖

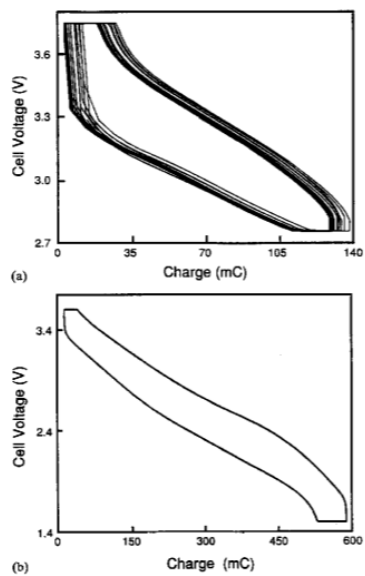


圖 1.4 不同電壓下的 Li/LIPON/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 充放電圖

表 1.1 LIPON 在不同條件下濺鍍的阻抗值及活化能

Target	Process gas	Film composition	$\sigma \times 10^8$ , at 25 °C (S/cm)	$E_a^*$ (eV)
$\text{Li}_3\text{PO}_4$	40% $\text{O}_2$ in Ar	$\text{Li}_{2.7}\text{PO}_{3.9}$	7	0.68
$\text{Li}_3\text{PO}_4 + \text{Li}_4\text{SiO}_4$	40% $\text{O}_2$ in Ar	$\text{Li}_{3.6}(\text{Si}_{0.19}\text{P}_{0.82})\text{O}_{4.2}$	20	0.57
$\text{Li}_3\text{PO}_4$	$\text{N}_2$	$\text{Li}_{3.1}\text{PO}_{3.8}\text{N}_{0.16}$	200	0.57
$\text{Li}_3\text{PO}_4$	$\text{N}_2$	$\text{Li}_{3.3}\text{PO}_{3.8}\text{N}_{0.22}$	240	0.56
$\text{Li}_3\text{PO}_4$	$\text{N}_2$	$\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$	330	0.54

\*Determined from a least squares fit of  $\sigma T = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$  to conductivity data.

### 3. 改變濺鍍參數對電性的影響

Hamon 等人於 2006 年採用磁控濺鍍法以  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  為靶材，於  $\text{Ar}/\text{N}_2$  的氣氛下，改變濺鍍功率、工作距離、氮氣分壓，進行鋰離子導電度之研究[12]。實驗結果如圖 1.5 的組成與圖 1.6 的離子導電度所示，發現功率越高，薄膜內氮含量下降，離子導電度降低；工作距離越大，薄膜內氮含量下降，離子導電度降低；氮分壓增加，氮含量略增氮是導致薄膜成長速率嚴重降低，離子導電度增加。其所得最高的離子導電度為  $1.8 \times 10^{-6}$  S/cm。

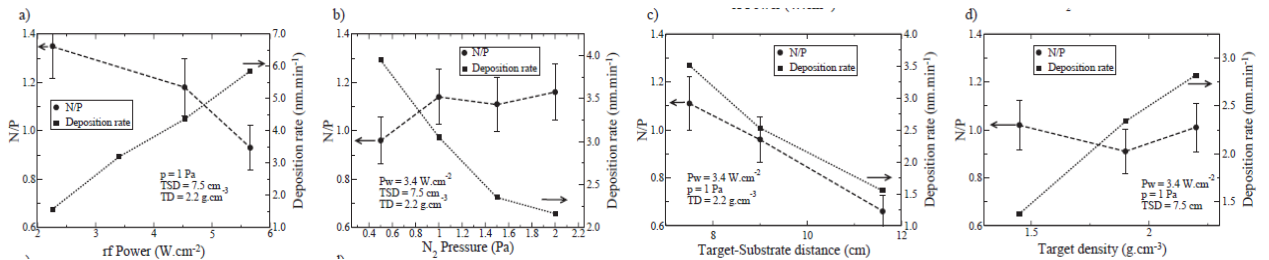


圖 1.5 製程參數對 LiPON 薄膜 N/P 組成之影響

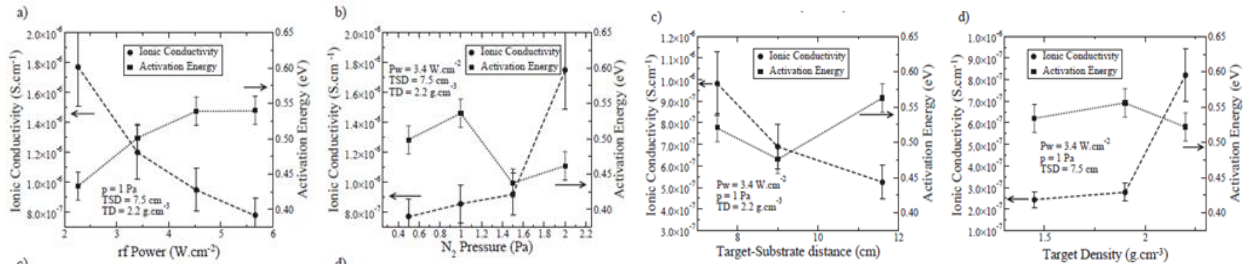


圖 1.6 製程參數對 LiPON 薄膜離子導電度之影響

#### 4. 改變濺鍍功率對結構的影響

HU 於 2008 年發表[13]，以  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  當靶材於  $\text{N}_2$  氣氛下，改變 RF 的濺鍍功率對薄膜的離子導電度以及結構進行研究。研究發現 RF 濺鍍功率的上升可以有效提升薄膜中 N 的含量(圖 1.7)，而離子導電度隨著 N 的含量上升而增加(圖 1.8) 得到的離子導電度在  $3.3 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 。此外薄膜結構中越高的  $\text{Nt}(\text{P-N} <)/\text{Nd}(\text{P-N} =)$  比例，也會有效提升薄膜的離子導電度(圖 1.9、表 1.2)。

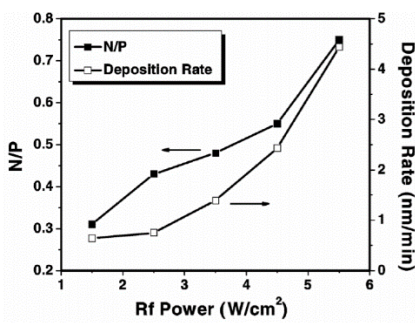


圖 1.7 RF 濺鍍功率對薄膜 N 含量影響

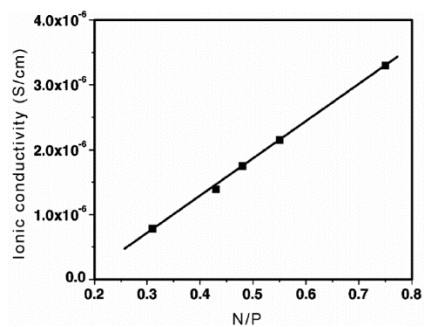


圖 1.8 為 N 含量對離子導電度的影響



II，未燒結粉末  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  製程的薄膜(c)LIPON-III，未燒結粉末  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  額外補償  $\text{Li}_2\text{O}$  製程的薄膜(圖 1.10)。三種製程的離子導電度，可以發現額外添加  $\text{Li}_2\text{O}$  做補償製成的薄膜，在電性上有著最好的表現，其次為傳統製程，最末為單純的未燒結粉末  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  製程(表 1.3)。

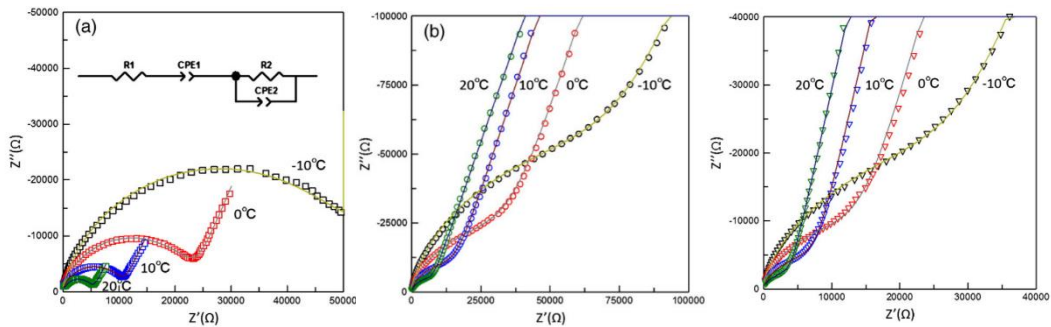


圖 1.10 三種不同製程比例的 LIPON 薄膜阻抗分析圖

表 1.3 三種製程的電性分析

	Composition	$\sigma_{25^\circ\text{C}}(\mu\text{S}/\text{cm})$	$E_a$ (eV)
LiPON-I	$\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{2.6}\text{N}_{0.91}$	2.1	0.52
LiPON-II	$\text{Li}_{1.8}\text{PO}_{1.2}\text{N}_{1.5}$	1.7	0.49
LiPON-III	$\text{Li}_{3.3}\text{PO}_{2.9}\text{N}_{0.83}$	3.1	0.47

## (二) 硫化物超離子導體

### 1. $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 固態超離子導體之發現

Kamaya 等人於 2011 年於 Nature Materials 發表此一新材料作為固態鋰超離子導體[15]，實驗中，他們是採用  $\text{GeS}_2$ 、 $\text{P}_2\text{S}_5$  與  $\text{Li}_2\text{S}$  粉



體於 550°C 真空封管反應獲得。獲得之  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  其結構不同於以往鋰離子導體，屬於正方晶結構，晶格常數  $a = 8.71771(5) \text{ \AA}$ 、 $c = 12.63452(10) \text{ \AA}$ ，其結晶空間群為  $P4_2/nmc$ ，具有  $\text{PS}_4$  與  $\text{GeS}_4$  之四面體結構，其結晶結構如下圖 1.11 所示。此新材料於常溫下，導電率為 12 mS/cm，於 -110~110°C 的溫度區間其活化能為 24 kJ/mol，圖 1.12 顯示不同溫度時的導電率。實驗中，他們也進行  $\text{LiCoO}_2$  陰極/ $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  固態鋰離子電解質/ $\text{In}$  之電池元件的製作與量測，其具有放電容量達 14 mA/g;放電效能達 100%。

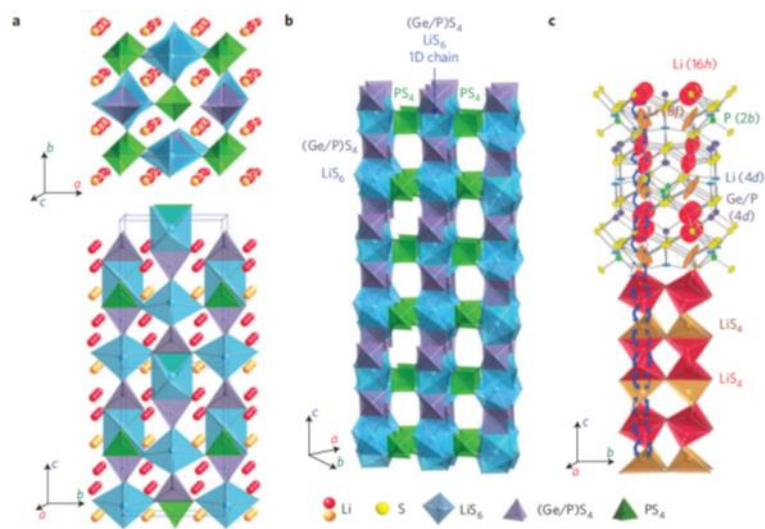


圖 1.11  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  之結晶結構

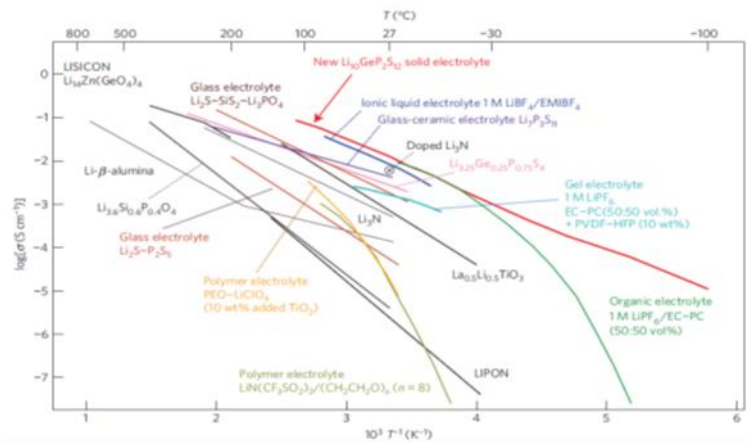


圖 1.12 不同鋰離子導體其導電率與溫度之間的關係

## 2. 固態超離子導體之材料設計

Y. Yang 等人於 2015 年於 Nature Materials 發表[16]，藉由比較與解析不同種類的鋰超離子導體的結構，他們發現陰離子的主體堆積結構、陽離子的種類、陽離子孔洞等對鋰離子於鋰離子導體內的電傳輸有絕對相關性。其中，陰離子以體心立方的結構堆積，最有利於鋰離子於四面體晶格位置，進行跳躍 Hopping 的離子傳輸有較低的活化能與較佳的鋰離子遷移能力，以達到最佳之導電能力(圖 1.13)。這是為何立方晶的  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  較其他結構 FCC 與 HCP 結構有較佳導電度之原因。下圖呈現鋰離子於不同結構中的鋰離子不同遷移路徑所需要的活化能，以立方晶 T-T 路徑的 0.15 eV 活化能最低。經由立方晶 T-T 路徑的鋰離子傳輸有最高的鋰離子連續傳輸的分布密度，證實其有較高的遷移率(圖 1.14)。

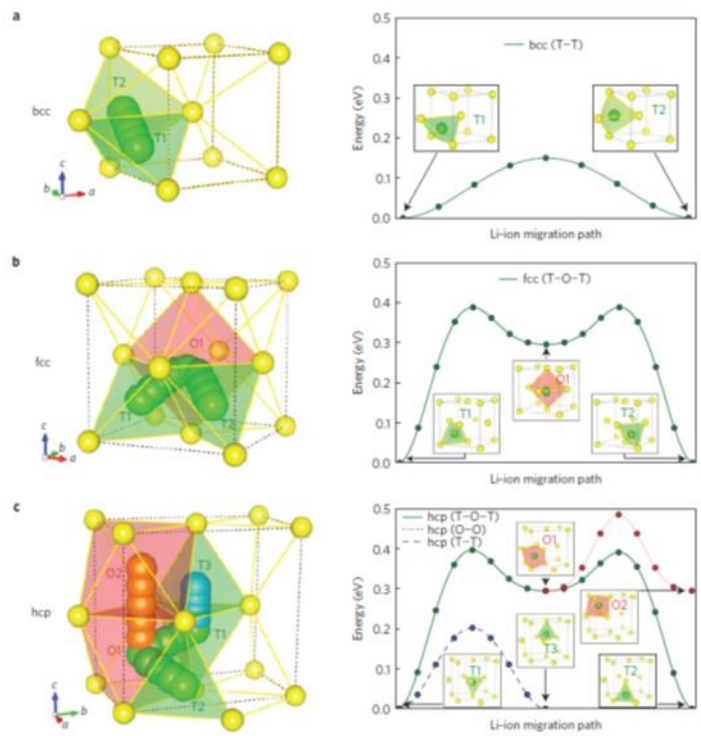


圖 1.13 鋰離子於不同(a) BCC、(b) FCC 與(c) HCP 結晶結構內的傳輸路徑以及其個別的活化能

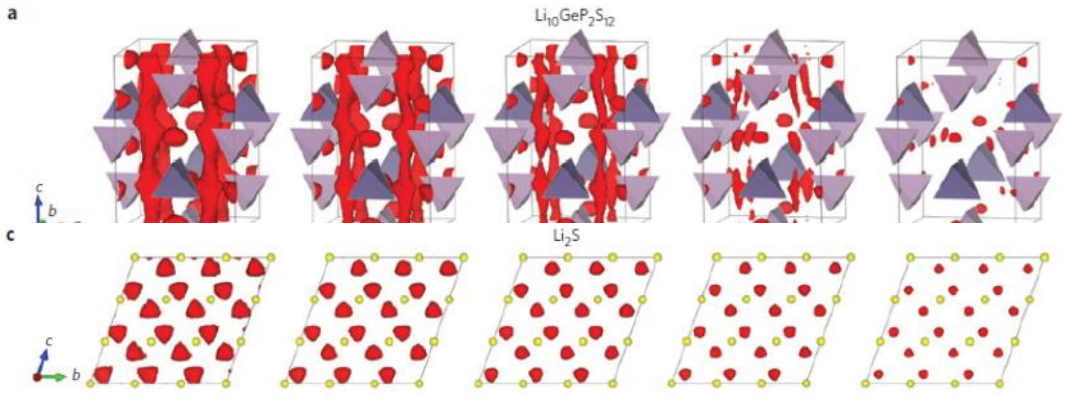


圖 1.14 鋰離子於不同 BCC 與 FCC 晶結構內的鋰離子傳輸路徑機率分佈圖

### 3. $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ 超離子導體之開發

Bron 等人於 2013 年發表  $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$  超離子導體[17]，藉 Sn 取代單價昂貴的 Ge 元素製程較低成本的  $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ ，用以取代  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 。實驗中，他們以  $\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}$  與  $\text{P}_2\text{S}_5$  粉體混合後加熱於  $600^\circ\text{C}/48$  小時進行反應。產生的反應物經 XRD 結構鑑定具有與  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  相同結構，有空間群為  $\text{P4}_2/\text{nmc}$ ，(no. 137)，其單晶 XRD 繞射的晶體結構解析如左下圖所示(圖 1.15)。利用阻抗分析量測與 Nyquist Plot 分析其電特性，進行於不同溫度下的阻抗量測與分析，於 300K 下具有  $7 \text{ mS/cm}$  的晶界電導率與  $4 \text{ mS/cm}$  的總電導率，晶粒活化能  $0.27 \text{ eV}$  與晶界活化能  $0.6 \text{ eV}$ ，相較於  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  的  $12 \text{ mS/cm}$  電導率，相當具有商品化競爭力(圖 1.16)。

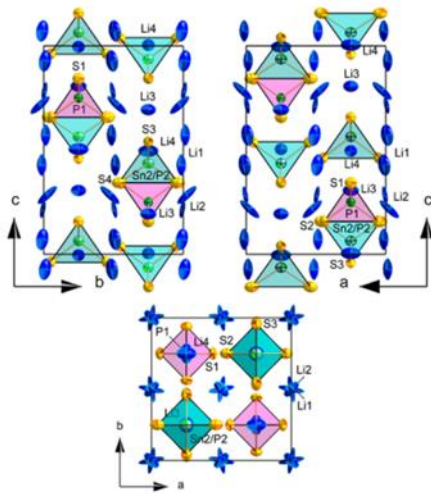


圖 1.15 XRD 單晶繞射所得不同結晶方向的晶體結構

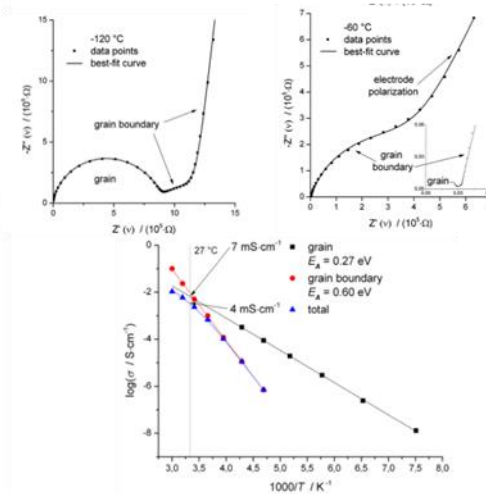


圖 1.16 (a,b) 不同溫度下的阻抗分析；(c)  $\ln$  vs.  $1/T$  作圖，以獲得活化能

#### 4. 新型 $\text{Li}_{0.6}(\text{Li}_{0.2}\text{Sn}_{0.8})\text{S}_2$ 超離子導體之開發

Holzmann 等人於 2016 年發表新型層狀結構之  $\text{Li}_{0.6}(\text{Li}_{0.2}\text{Sn}_{0.8})\text{S}_2$  超離子導體[18]。實驗中，他們以  $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{SnS}_2$  與 S 粉體混合後加熱於  $700\text{-}750^\circ\text{C}$  進行反應。實驗發現， $\text{Li}_{1.0}(\text{Li}_{0.33}\text{Sn}_{0.67})\text{S}_2$  與  $\text{Li}_{0.6}(\text{Li}_{0.2}\text{Sn}_{0.8})\text{S}_2$  共存。 $\text{Li}_{0.6}(\text{Li}_{0.2}\text{Sn}_{0.8})\text{S}_2$  具有單斜晶結構，對稱空間群為  $C2/m$  (no. 12)，晶格常數為  $a = 19.217(7) \text{ \AA}$ ， $b = 3.6996(14) \text{ \AA}$ ， $c = 6.529(2) \text{ \AA}$  與  $\beta = 109.056(4)$ ，其與其母晶格  $\text{Li}_{1.0}(\text{Li}_{0.33}\text{Sn}_{0.67})\text{S}_2$  相似，皆以邊相鄰的 Sn sulfide 八面體構成層狀結構，於層與層之間有填充鋰離子，藉由  $^6\text{Li}$  NMR 的結構鑑定，可證明局部的 Sn 被鋰所取代，此晶體結構圖如下圖所示(圖 1.17)。此外，該團體也使用  $^7\text{Li}$  NMR 進行鋰離子擴散係數量測，實驗獲得其室溫下的擴散係數  $D_{\text{NMR}}$  約為  $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ ，經由  $D_{\text{NMR}}$  求 NMR 約  $9.3 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。經由阻抗分析則得到約  $1.5 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$  的導電率，與 NMR 導電率相近。

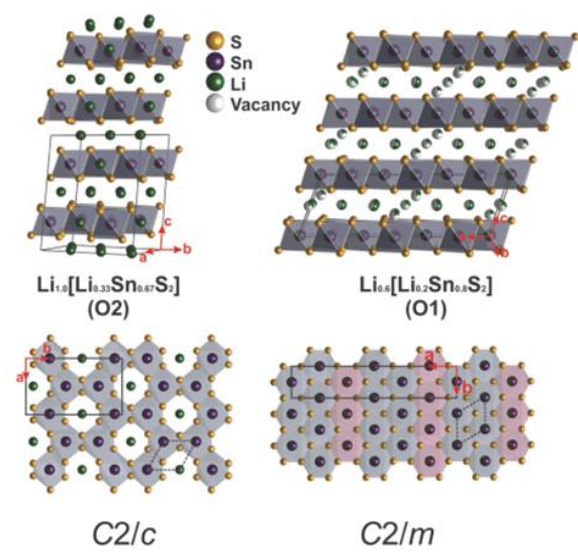


圖 1.17  $\text{Li}_{0.6}(\text{Li}_{0.2}\text{Sn}_{0.8})\text{S}_2$  超離子導體相關之晶體結構

## 5. $\text{Li}_x\text{GeS}_y$ 純硫化物薄膜電解質

Inseok Seo 等人於 2016 年發表運用新型硫化物電解質製成薄膜之研究[19]。研究中，使用了  $n\text{Li}_2\text{S}+\text{GeS}_2$  ( $n=1、2、3$ )作為靶材，將  $\text{Li}_2\text{S}$  及  $\text{GeS}_2$  按比例混和之後放進玻璃碳坩堝以  $950^\circ\text{C}$  熔融，混和熔融過的粉體在壓製成靶，藉由 RF 以功率 50 W 濺鍍，製成了  $\text{Li}_x\text{GeS}_y$  薄膜。圖 1.18 為  $\text{Li}_2\text{GeS}_3$ 、 $\text{Li}_4\text{GeS}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{GeS}_5$  阻抗分析得到之各溫度下離子導電度，可以發現有溫度越高、Li-S 含量越多，離子導電率跟著上升的趨勢。而由拉曼分析可以發現，三種比例的薄膜同樣都有三根主要峰值在  $340$ 、 $375$ 、及  $415\text{ cm}^{-1}$ 。 $340\text{ cm}^{-1}$  與  $\text{GeS}_2(\text{Ge-S-Ge})$  主要峰值相吻合， $375\text{ cm}^{-1}$  與  $\text{Li}^+\text{-S}^-$  相似， $415\text{ cm}^{-1}$  與  $\text{Ge-S}^-$  相似，而在  $\text{Li}_4\text{GeS}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{GeS}_5$  中  $375\text{ cm}^{-1}$  峰值上升是因為  $\text{Li}_2\text{S}$  在整體組成所佔的比例上升，只在這兩種組成出現的  $460\text{ cm}^{-1}$  峰值因強度不大是故可以忽略(圖 1.19)。表 1.4 可以發現，以純硫化物製成的薄膜其離子導電度在室溫下都可達到  $10^{-4}\text{ S/cm}$ ，且 Li-S 的提昇都能有效地增加薄膜離子導電度。



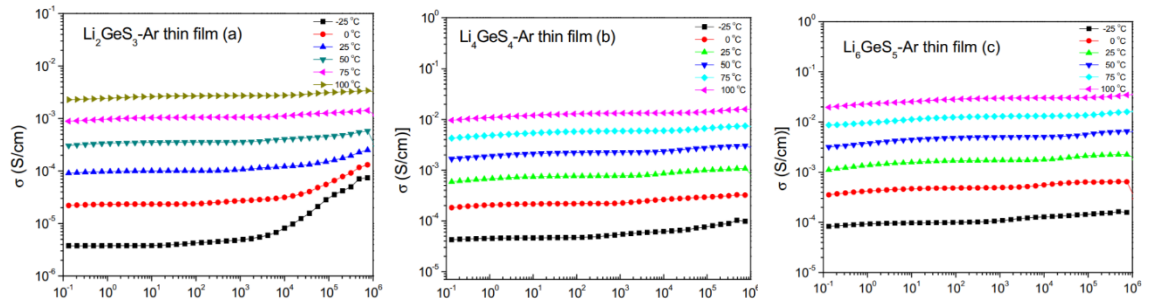


圖 1.18 三種不同比例組成的薄膜之離子導電度

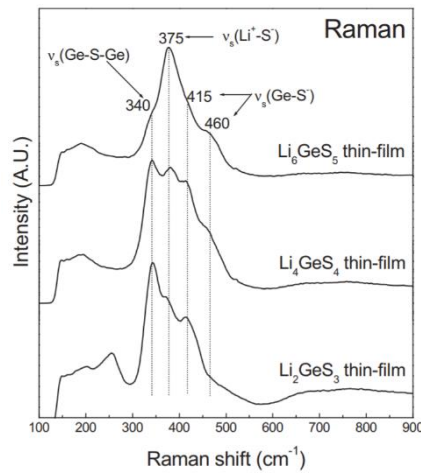


圖 1.19 不同比例組成之拉曼分析

表 1.4 三種組成在不同溫度下之離子導電度

Temp.(°C)	Li <sub>2</sub> GeS <sub>3</sub> thin-film	Li <sub>4</sub> GeS <sub>4</sub> thin-film	Li <sub>6</sub> GeS <sub>5</sub> thin-film
-25	$4.0 \times 10^{-6}$ (S/cm)	$4.6 \times 10^{-5}$ (S/cm)	$9.7 \times 10^{-5}$ (S/cm)
0	$2.5 \times 10^{-5}$ (S/cm)	$2.3 \times 10^{-4}$ (S/cm)	$4.8 \times 10^{-4}$ (S/cm)
25	$1.1 \times 10^{-4}$ (S/cm)	$7.5 \times 10^{-4}$ (S/cm)	$1.7 \times 10^{-3}$ (S/cm)
50	$3.8 \times 10^{-4}$ (S/cm)	$2.2 \times 10^{-3}$ (S/cm)	$5.0 \times 10^{-3}$ (S/cm)
75	$1.1 \times 10^{-3}$ (S/cm)	$5.8 \times 10^{-3}$ (S/cm)	$1.3 \times 10^{-2}$ (S/cm)
100	$2.9 \times 10^{-3}$ (S/cm)	$1.3 \times 10^{-2}$ (S/cm)	$3.0 \times 10^{-2}$ (S/cm)

### (三) 新型硫氧化物電解質

#### 1. Li-P-S-O 固態電解質之發現

Kota Suzuki 等人於 2016 年發現運用物理合成法製備新型 Li-P-S-O 固態電解質[20]，運用了三元系統  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{P}_2\text{O}_5$  製成，其組成為  $\text{Li}_{3+5x}\text{P}_{1-x}\text{S}_{4-z}\text{O}_z$  ( $x = 0.03-0.08$ ,  $z = 0.4-0.8$ )，離子導電度介於  $4.14 \times 10^{-5}$  至  $2.64 \times 10^{-4}$  S/cm，結構分析發現此一材料為  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  及  $(\text{P}/\square)(\text{S}/\text{O})_4$  四面體的同構物，這代表了結構中純在氧取代陽離子缺陷，新的硫氧化物也表明了有較低的固態電解質介面(SEI)阻值也能與 SEI 之間有良好的聯繫。從電子顯微鏡中可以發現用物理合成法製備出的  $\text{Li}_{3.35}\text{P}_{0.93}\text{S}_{3.5}\text{O}_{0.5}$  粉末壓製成的錠同時擁有 O 及 S (圖 1.20)。圖 1.21 包含了  $\text{Li}(2)\text{S}_6$  八面體、 $\text{Li}(4)\text{S}_4$  四面體及含有  $\text{Li}(1)$  和  $\text{Li}(3)$  的  $\text{M}(1)\text{X}_4$  四面體和  $\text{M}(2)\text{X}_4$  四面體 ( $\text{M}=\text{P}, \text{Ge}$ ,  $\text{X}=\text{S}, \text{O}$ )， $(\text{Ge}/\text{P})\text{S}_4$  四面體被  $\text{PS}_4$  四面體所取代，而與  $\text{LiS}_6$  八面體共同沿著 c 軸形成一維鏈， $(\text{P}/\square)(\text{S}/\text{O})_4$  四面體將鏈與硫氧化物中的角共同連接起來，可以看出在  $\text{P}(2)$  和  $\text{S}(1)$  形成缺陷和陰離子替換。計算後的組成是  $\text{Li}_{3.35}\text{P}_{0.93}\text{S}_{3.56}\text{O}_{0.44}$ ，與  $\text{Li}_{3.35}\text{P}_{0.93}\text{S}_{3.5}\text{O}_{0.5}$  相近。由此圖可以說明合成了與 LGPS 型氧硫化物相似的結構。阻抗分析得到離子導電度在 298 K



有  $9.1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ ，較 LGPS 系統小，推測原因可能是因為較小的晶格體積，活化能為  $36.6 \text{ kJ/mol}$  較 LGPS 系統大。

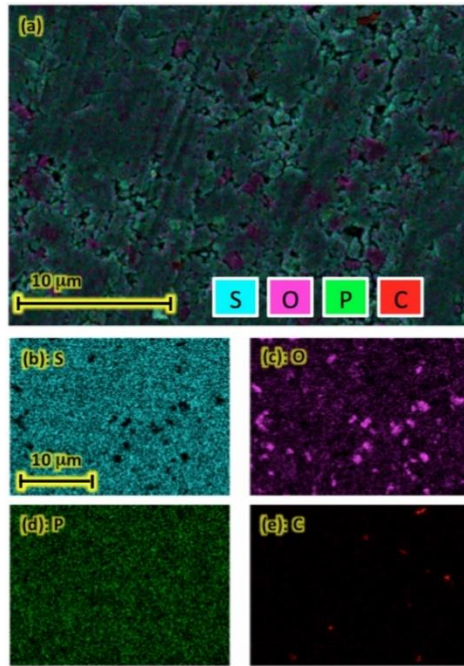


圖 1.20  $\text{Li}_{3.35}\text{P}_{0.93}\text{S}_{3.5}\text{O}_{0.5}$  的 SEM 影像及 EDS 元素分布圖

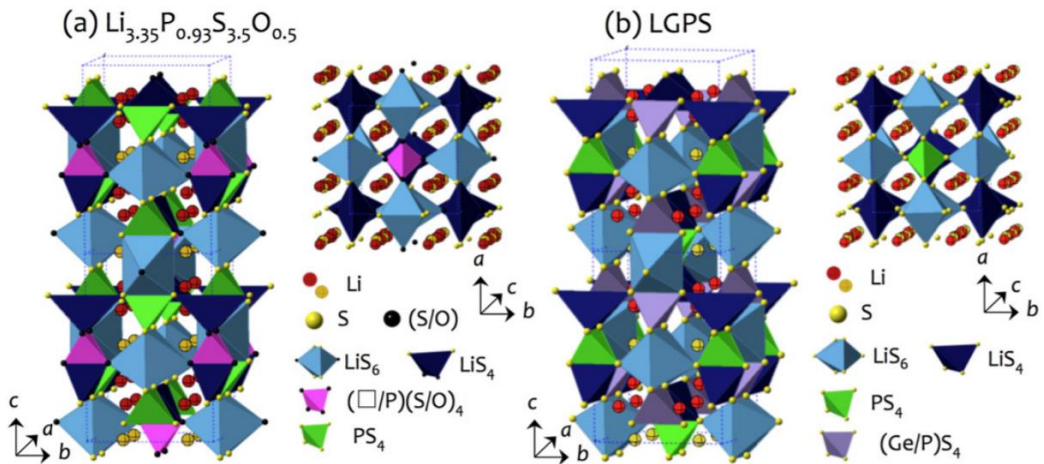


圖 1.21  $\text{Li}_{3.35}\text{P}_{0.93}\text{S}_{3.5}\text{O}_{0.5}$  及 LGPS 的三維結構圖

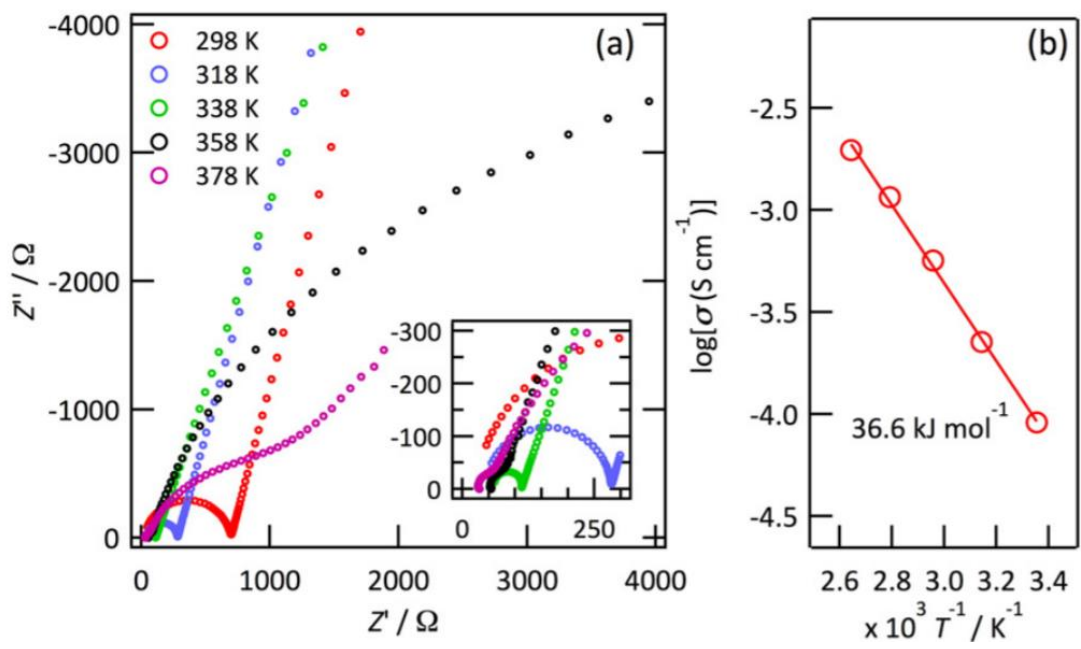


圖 1.22  $\text{Li}_{3.35}\text{P}_{0.93}\text{S}_{3.5}\text{O}_{0.5}$  在各溫度下的阻抗分析

## 貳、研究方法與過程

本實驗中樣品的製備分為三個步驟，第一步為前驅粉體的合成製備，是採用本實驗室合成法製備出含有 Sn、O、S 的奈米級粉體；第二步採用了與大多硫化物超離子導體相似的方式進行機械混合以及煅燒，並將煅燒後的粉體於實驗室內壓製成靶；第三步使用 RF 反應式濺鍍系統製成 LiSnOS 薄膜。樣品會進行三大分析，(1)結構及表面特徵藉由 SEM、XRD 進行檢測，樣品組成則藉由 ICP、EDS 進行分析，以結構及組成分析的結果進行調整。(2)離子導電度分為粉體及薄膜兩個部分，粉體：冷壓製成後煅燒再進行阻抗分析試驗，薄膜：將 LiSnOS 靶材濺鍍成薄膜以 MIM 的形式進行阻抗分析試驗，再藉由公式回推出離子導電度。(3)電池測試，將本實驗室製備的薄膜濺鍍在正極  $\text{LiCoO}_2$ ，將此試片蒸鍍上鋰金屬後，組成電池進行電化學測試。

### 一、前驅粉體的合成

前驅粉體採化學沉析法，我們將 Sn 及 S 的前驅物以固定莫爾數比例加入溶液中，反應完成後將黑色析出物取出，以得到含有 Sn、O、S 之前驅粉體。(圖 2.1)



圖 2.1 含 Sn、O、S 之前驅粉體

## 二、鋰錫氧硫固態電解質及靶材之製備

將含有 Sn、O、S 之前驅粉體與不同比例 Li 前驅物以機械合金法混合球磨後並在 Ar 下以 550°C 進行煅燒，升溫速度為 10°C/min，降溫為爐冷降溫，以此得到鋰錫氧硫固態電解質(圖 2.2)，將粉體球磨 24 小時，使粉體大小均一後，粉體倒入模具中鋪平，放進熱壓機，在 Ar 氣氛下保護以 350°C 的溫度及 300 Psi 的壓力進行壓靶。(圖 2.3)



圖 2.2 煅燒後的鋰錫氧硫固態電解質



圖 2.3 鋰錫氧硫之靶材

### 三、鋰錫氧硫固態電解質薄膜之製備

本研究使用 RF 反應式濺鍍系統來製備鍍膜，鍍膜前先以機械幫浦將腔體內壓力抽至  $3 \times 10^{-2}$  torr 以下，再使用擴散幫浦將壓力抽至  $1 \times 10^{-5}$  torr 以下，以確保腔體內無殘留氣體及水氣等可能影響鍍膜品質之雜質。鍍膜開始後通以氫氣作為靶材濺擊氣體，並調控濺鍍瓦數、溫度進行薄膜製備。

### 四、鋰離子傳導率

使用電化學測試，下列條件分析得鋰錫氧硫之電阻值( $R_g$ )，經歐姆定律(公式 1)得出電阻值，公式 2 將電阻率  $\rho$  倒數轉換得出鋰離子傳導率  $\kappa$ ，由公式 1 帶入公式 2 得公式 3，得鋰離子傳導率  $\kappa$ 。AC 測試條件：1 MHz~0.1 Hz。

$$R = \rho \frac{L}{A} \dots\dots\dots \text{公式 1}$$

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \dots\dots\dots \text{公式 2}$$

$$\kappa = \frac{L}{RA} \dots\dots\dots \text{公式 3}$$

#### (一)粉體的鋰離子傳導率測量

晶粒特性是由電阻器  $R_g$ ，電容器  $C_g$  和恆定相元件  $CPE_g$  並聯組合所表示的。 $R_g$  和  $CPE_g$  與晶粒中的擴散和遷移有關。晶界特性由兩個串聯  $R|CPE$  元素。 $R_1$  是晶界與晶界的接觸電阻。 $R_2$  是晶界與晶界接觸時的高電阻層。越高頻( $10^5 \sim 10^6$  Hz)為晶粒響應，中低頻( $10^3 \sim 10^4$  Hz)為晶界響應。

<sup>1</sup> Hz)為晶界響應，如圖 2.4 所示。

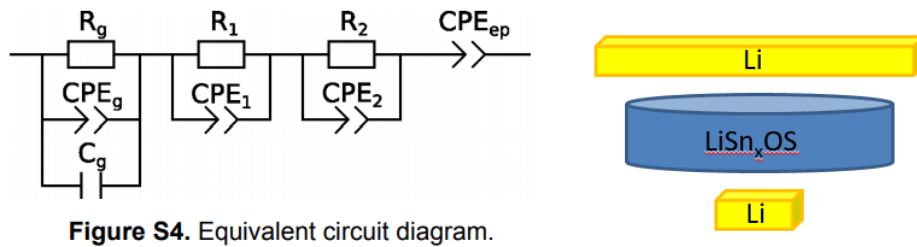


Figure S4. Equivalent circuit diagram.

圖 2.4 Bron 等人在  $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$  超離子導體模擬等效電路圖[17]以及

半電池元件測試示意圖

## (二) 薄膜的鋰離子傳導率測量

薄膜使用 MIM 設計做測量(圖 2.5)，以玻璃/鈿/鋰錫氧硫薄膜/白金組成類似三明治的結構圖，圖 2.6 為模擬等效電路圖 R1 是高頻電阻（接觸器，集電器等金屬部件），R2 是電解質電阻，Q2 是電解質恆定相元素（CPE）其中包括缺陷（粗糙度或雜質），最後 Q3 是電荷積累在電極之值，從 Nyquist 圖表中高頻率的部分有兩個重要現象，第一個為其第一點會向右偏移，其偏移的值取決於導線、接點和測試元件每一層的品质。第二個為半圓形代表了固態電解質的離子傳導率的值。它的值是取決於溫度、層的厚度和電極的表面。而 Nyquist 圖表中低頻部分代表著電荷積累在電極上的現象[21]。



圖 2.5 玻璃/鉬/鋰錫氧硫薄膜/白金之 MIM 示意圖

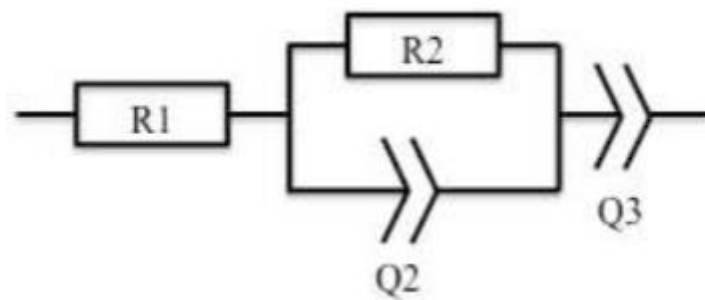


圖 2.6 Larfaillou 等人在 LiPON 薄膜電池的模擬等效電路圖

## 五、電池組成及電池特性測試

電池組成由核能所提供協助，正負電極都是由核能所提供，正極採用鋰鈷氧靶材再濺鍍在不鏽鋼薄片上，薄膜厚度達到  $2\ \mu\text{m}$ ，負極採用鋰金屬利用熱蒸鍍在鍍好正極及電解質的不鏽鋼薄片上，再由核能所協助將其封裝成電池。元件電池測試包括循環伏安量測、多次循環之充電-放電 C-V 測試、循環壽命分析、脈衝放電測試等，皆由核能所協助進行。

## 參、主要發現與結論

本研究採用自製粉末作為靶材主體，以本實驗室化學沉析法所製備的粉體，調整其不同 Li 的製備比例，經過硫化處理後，鋰錫氧硫固態電解質粉體得以保存於大氣之中，不易受到水氣影響，藉以觀察不同的 Li 含量對鋰錫氧硫固態電解質的性質變化與鋰離子導體性，找出最佳參數後，使用最佳性質的粉體進行熱壓，製成靶材，以 RF 濺鍍法來製備 LiSnOS 薄膜，藉著調整濺鍍參數以求得理想的結構組成及良好的鋰離子電池性能。

本研究將分為兩個部分進行討論：第一部分為粉體本身的性質探討，藉著調配不同比例的鋰含量，來分析其結構及鋰離子傳導性。第二部分為薄膜的性質探討，藉著不同參數，來分析薄膜的組成及其電性。

### 一、鋰錫氧硫固態電解質之粉體

#### (一)、鋰錫氧硫固態電解質之結構比較

本研究之鋰錫氧硫固態電解質主要針對  $\text{Li}_{0.6}(\text{Li}_{0.2}\text{Sn}_{0.8})\text{S}_2$  的組成為製備標準，為了改進其穩定性，採用了本實驗室化學沉析法與物理合金法並搭配了煅燒，製備出的粉體擁有著接觸大氣也不受影響的特性。我們以化學沉析法，將 Sn 及 S 的前驅物以固定莫爾數比例加



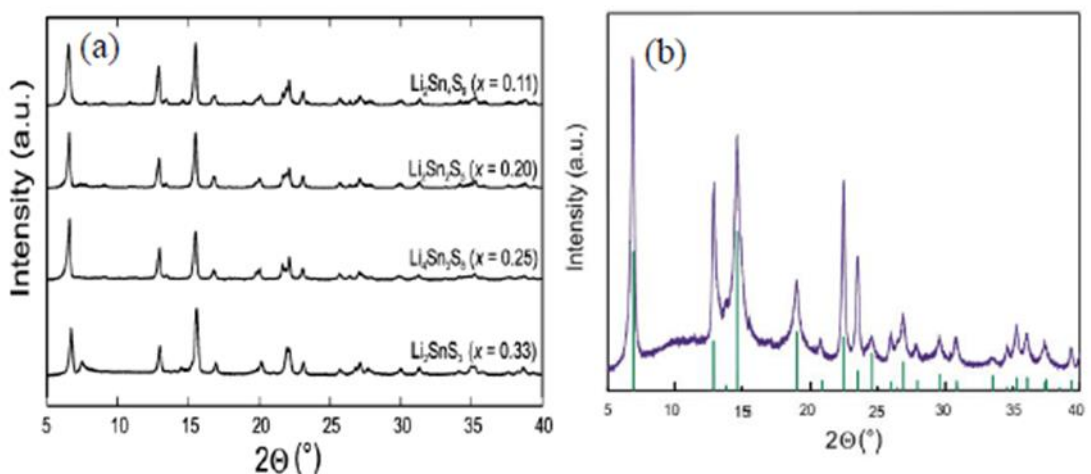
入溶液中，反應完成後取出黑色析出物，經洗滌烘乾後，以得到含有 Sn、O 與 S 之前驅粉體，接著將含有 Sn、O 與 S 之前驅粉體與不同比例的 Li 前驅物以機械合金法混合球磨後並在 Ar 下以 550 °C 進行煅燒，升溫速度為 10 °C/min，降溫為爐冷降溫，以此得到鋰錫氧硫固態電解質。化學沉析法之前驅粉體初始顏色為黑色，經過物理機械球磨法以及 550 °C 高溫硫氣氛補償後粉體轉黃色，如圖 3.1 所示。

文獻報導中  $\text{Li}_{0.6}(\text{Li}_{0.2}\text{Sn}_{0.8})\text{S}_2$  (圖 3.2(a))、 $\text{Li}_2\text{SnS}_3$  (圖 3.2(b))及  $\text{Li}_4\text{SnS}_4$  (圖 3.2(c))等鋰錫硫化合物之 XRD 圖之特徵繞射峰，比對後其繞射峰位置已大致接近且強度更高，從 Li : Sn= 1 : 1、Li : Sn= 1.5 : 1、Li : Sn= 1.8 : 1、Li : Sn= 2 : 1、Li : Sn= 2.2 : 1 的組成變化，於 550 °C 硫化溫度進行煅燒反應，可發現每一種比例組成其特徵繞射峰位置都相同且與文獻所含有之特徵峰吻合(圖 3.2、圖 3.3)。在不同的組成條件下，按照 XRD 繞射峰值強弱可判斷出 Li : Sn 比為 2 : 1 所製得粉體為結晶強度最好的合成條件。並以 SEM 電子顯微鏡進行不同鋰錫氧硫固態電解質組成於 550 °C 硫化溫度反應所得的 SEM 影像(圖 3.4)。在經過煅燒製程之後，就微觀形貌上，不同前驅物組成的煅燒粉體，我們看到均為單一相的片狀結構，代表了本煅燒製程對於單一相晶粒成長是有幫助的。此外，利用 ICP 針對 Li 與 Sn 以及 EDS

針對 O 與 S 進行組成分交叉比對(表 3.1)。從前驅物比例 Li:Sn= 1.5:1、Li:Sn= 1.8:1、Li:Sn= 2:1 隨著 Li 前驅物含量增加其對應的組成所偵測到的 Li、O 含量增加，但 Sn 及 S 含量比例則下降，但當前驅物比例 Li:Sn= 1:1 與 Li:Sn= 2.2:1 時，出現有轉折變化，可能原因是 Li 元素無法以 EDS 獲得以及 ICP 分析誤差所致。從此分析發現在 Li:Sn=2:1 情況下 Li 含量是最高的，此現象也與 XRD 繞射強度相互呼應，可推斷 Li 含量的上升與晶體成長結晶性是有正相關的。



圖 3.1 左為前驅粉體，右為鋰錫氧硫固態電解質粉體



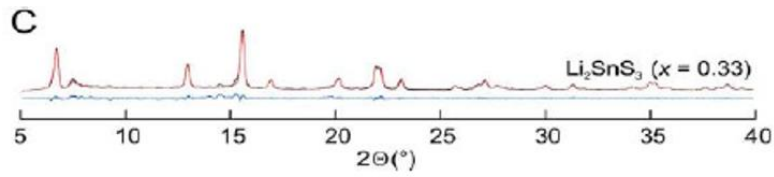


圖 3.2 文獻報導(a)  $\text{Li}_{0.6}(\text{Li}_{0.2}\text{Sn}_{0.8})\text{S}_2$ 、(b)  $\text{Li}_2\text{SnS}_3$  及(c)  $\text{Li}_4\text{SnS}_4$  鋰錫

硫化物之 XRD 圖之特徵繞射峰

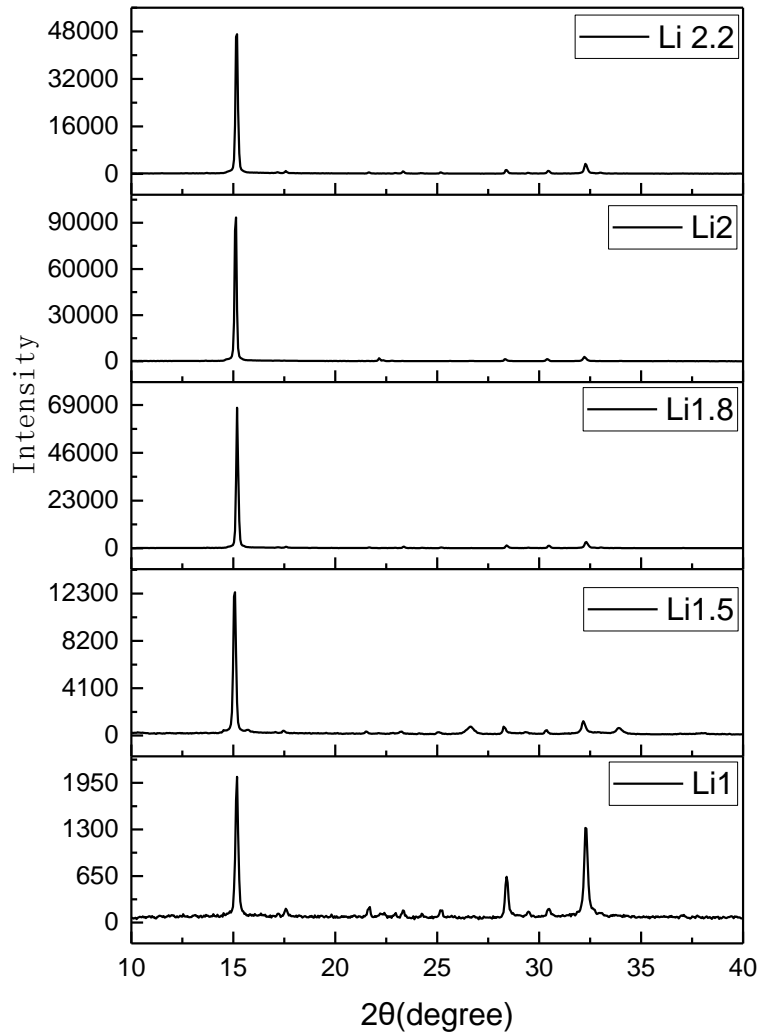


圖 3.3 由金屬前驅物的 Li/Sn 比為 1:1、1.5:1、1.8:1、2:1 與 2.2:1，  
經 550 °C/3 小時燒結後，所製備  $\text{Li}_x\text{SnOS}$  碲材之 X 光繞射圖譜

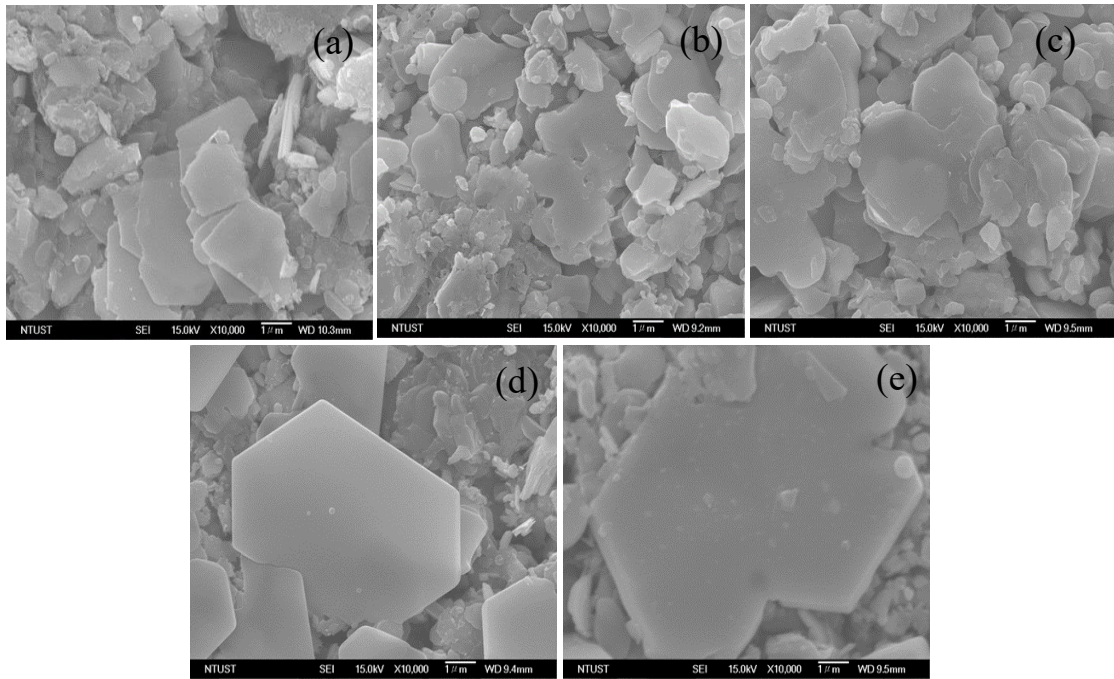


圖 3.4 由金屬前驅物的 Li/Sn 比為(a) 1:1、(b) 1.5:1、(c) 1.8:1、(d) 2:1 與(e) 2.2:1，經 550 °C/3 小時燒結後，所製備  $\text{Li}_x\text{SnOS}$  碗材之

### SEM 表面分析

表 3.1 由不同金屬前驅物比例所製得  $\text{Li}_x\text{SnOS}$  粉體之成分分析

$\text{Li}_x\text{SnOS}$	Li (at.%)	Sn (at.%)	O (at.%)	S (at.%)
x=1	34.9	15.9	23.8	25.4
x=1.5	26.7	20.0	20.0	33.3
x=1.8	30.1	18.3	23.7	27.9
x=2	35.0	15.9	23.1	26.1
x=2.2	30.3	18.2	20.0	31.5

## (二)、鋰錫氧硫固態電解質之離子導電率比較

由不同組成及 550 °C 硫化處理來比較實驗製程參數，煅燒後粉體我們先會將粉體壓成錠以四點探針測得其電阻值極高，可間接說明其電子傳導率極低，代表可能為好的 Li 離子導體材料。為了進行電化學阻抗頻譜法(Electrochemistry Impedance Spectroscopy, EIS)量測交流阻抗，我們會將粉體以塊材式的固態電解質封裝進鈕扣型電池中進行測試，上下使用鋰金屬將塊狀固態電解質夾住作為正負極(圖 3.5)。鋰金屬具有高度延展性，對於塊材狀的固態電解質有較好的接觸面積，較好的接觸面積能夠更真實量測固態電解質之離子電導率或塊材式固態電解質的電阻值。塊材式的固態電解質製作：煅燒過後的鋰錫氧硫固態電解質粉體，取出粉體冷壓成錠，接著將錠再一次以 550 °C 高溫燒結並硫化以求得更好的緻密度來增強機械強度。

為了做比較，我們將 Li : Sn= 1 : 1、Li : Sn= 1.5:1、Li : Sn= 1.8 : 1、Li : Sn= 2 : 1、Li : Sn= 2.2 : 1 這幾組成分變化的錠材封裝成鈕扣型電池，於雙鋰極板下進行系統性的電化學 EIS 阻抗量測，如圖 3.6 所示。我們可以從中看出，不同的組成對電阻值的影響，並採用圖 2.4 的等效模擬電路圖，積分出所對應鋰錫氧硫固態電解質之電阻，並利用公式 3 帶入鋰錫氧硫固態電解質厚度為 0.1 cm，面積為

半徑 0.5 cm 的圓錠，算出電導率，即得出我們材料的鋰離子傳導率。為了方便討論，將其整理於表 3.2。我們從表 3.2 中得知，不同比例的 Li 前驅體合成，配合 550 °C 高溫硫化，前驅物 Li/Sn 比為 2:1 所製得的 LiSnOS 可得到最佳固態陶瓷導鋰離子所需粉體之參數，其粉體所成錠材的鋰離子傳導率已經達到  $1.923 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 。

由結構、成分以及離子導電度來看，可發現離子導電度隨著結晶強度、Li 含量的上升而增加，許多文獻也指出 Li 含量以及結晶結構完整性對於離子導電性是有幫助的，因此可以推論出本研究中的鋰錫氧硫固態電解質，同樣有著結晶性越佳對於鋰離子來說可以更順利的通過電解質達到兩極，其原因為擁有越高一致性成長方向之晶體，其一致的成長方向提供了作為離子傳導的通道，且豐富的 Li 含量，提供了充足的 Li 離子進行傳導， $[\text{S}]/([\text{O}]+[\text{S}])$  含量達 50% 以上則是使得本研究中所產之電解質更加偏向硫化物的特性而非氧化物。

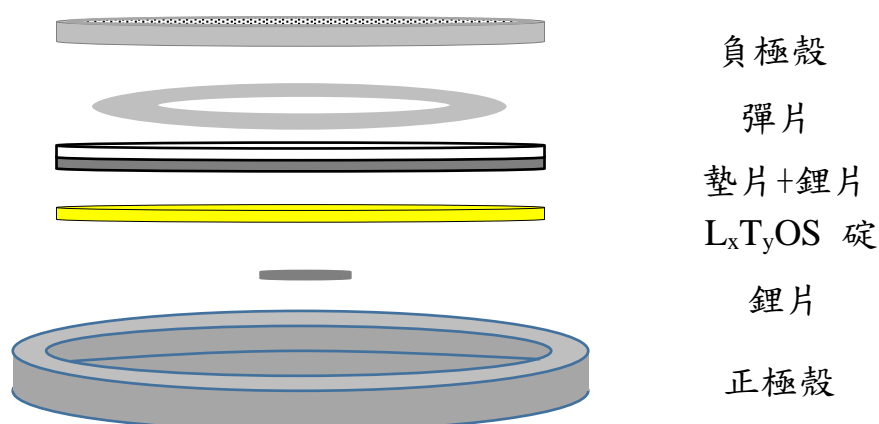
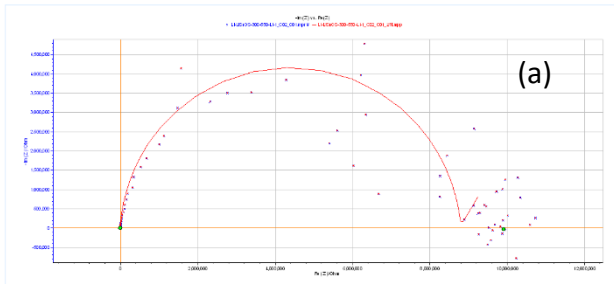
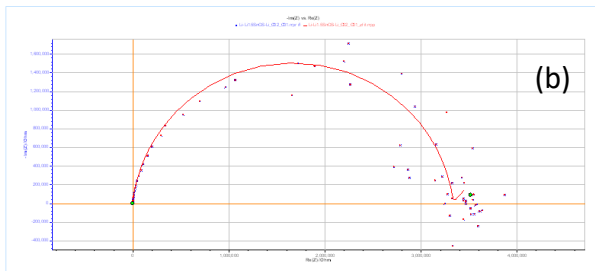


圖 3.5 C2032 鈕扣型電池組裝示意圖



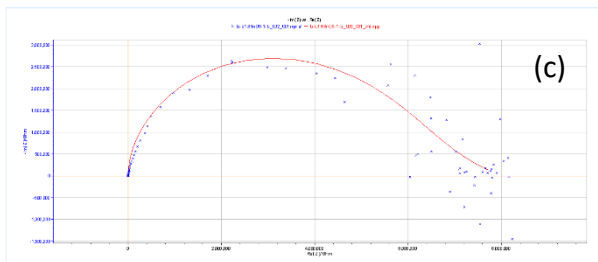
R1=4694 Ohm  
R2=1367.5 Ohm  
R3=3.03e6 Ohm

$$\kappa = \frac{0.1\text{cm}}{4694\Omega \times \pi \times (0.5\text{cm})^2} = 2.71 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$$



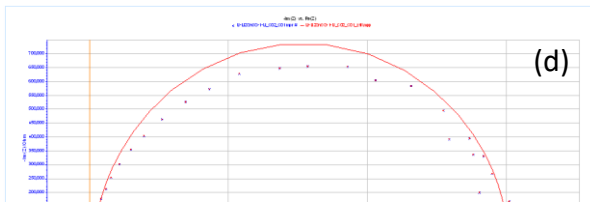
R1=3265 Ohm  
R2=1073.3 Ohm  
R3=2.9e6 Ohm

$$\kappa = \frac{0.1\text{cm}}{3265\Omega \times \pi \times (0.5\text{cm})^2} = 3.9 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$$



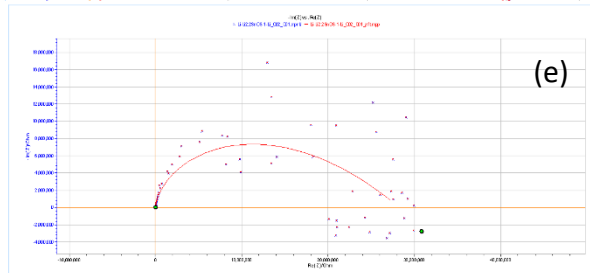
R1=1088 Ohm  
R2=1303 Ohm  
R3=6.14e6 Ohm

$$\kappa = \frac{0.1\text{cm}}{1088\Omega \times \pi \times (0.5\text{cm})^2} = 1.17 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$$



R1=662 Ohm  
R2=1302.6 Ohm  
R3=2.73e6 Ohm

$$\kappa = \frac{0.1\text{cm}}{662\Omega \times \pi \times (0.5\text{cm})^2} = 1.92 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$$



R1=1125 Ohm  
R2=1538 Ohm  
R3=11.06e6 Ohm

$$\kappa = \frac{0.1\text{cm}}{1125\Omega \times \pi \times (0.5\text{cm})^2} = 1.13 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$$

圖 3.6 不同 Li 前驅物比例的固態電解質煅燒後再壓成碲材後，經 550°C 燒結與補償性硫化後，所得(a) LiSnOS、(b) Li<sub>1.5</sub>SnOS、(c)

Li<sub>1.8</sub>SnOS、(d) Li<sub>2</sub>SnOS、(e) Li<sub>2.2</sub>SnOS 碲材，以雙鋰極板進行 EIS

量測以得到離子導電率

表 3.2 不同 Li 前驅物比例的固態電解質煨燒後再壓成碲材後，經 550 °C 燒結與補償性硫化後，進行 EIS 量測所得數值

Li <sub>x</sub> SnOS	R1 Ohm	R2 Ohm	R3 Ohm	Thickness cm	Area cm <sup>2</sup>	K S/cm
x=1	4694	1367.5	3.03×10 <sup>6</sup>	0.1	0.25π	2.71×10 <sup>-5</sup>
x=1.5	3265	1073.3	2.95×10 <sup>6</sup>	0.1	0.25π	3.9×10 <sup>-5</sup>
x=1.8	1088	1303	6.14×10 <sup>6</sup>	0.1	0.25π	1.17×10 <sup>-4</sup>
x=2	662	1302.6	2.73×10 <sup>6</sup>	0.1	0.25π	1.92×10 <sup>-4</sup>
x=2.2	1125	1538	11.06×10 <sup>6</sup>	0.1	0.25π	1.13×10 <sup>-4</sup>

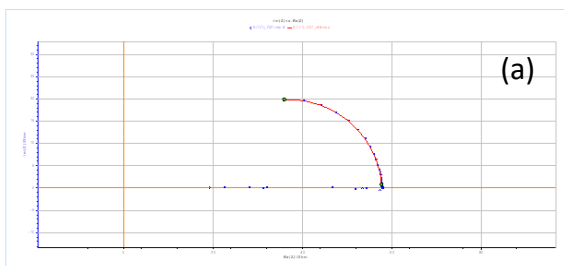


## 二、鋰錫氧硫固態電解質之薄膜

本研究採用鋰錫氧硫粉體壓製成靶在濺鍍功率 60 W 進行濺鍍，將濺鍍後的薄膜以四點探針測試，可以發現其具有極高的電阻值，可間接說明其電子傳導率極低，若阻抗分析有低阻抗可間接說明具有鋰離子傳導性。而為了測試離子導電率，將元件以 MIM 形式(圖 2.5)進行 EIS 測量，結果如圖 3.7，我們可以從中看出，不同的組成及沉積溫度對電阻值的影響，並採用圖 2.6 的等效模擬電路圖，積分出所對應鋰錫氧硫固態電解質之電阻，並利用公式 3 帶入鋰錫氧硫固態電解質厚度、面積，即可算出離子導電率。為了方便討論整理成表 3.3 發現 LiSnOS 靶材有最好的導電性，其值為  $6.27 \times 10^{-6}$  S/cm。

為了探討其原因，本研究以 SEM-EDS 分析其結構組成，將薄膜濺鍍在 Si 基板上，以 SEM 觀察薄膜表面及截面厚度(圖 3.8)，從表面上來看，LiSnOS 最為粗糙，LiSnOS 300°C 沉積溫度的薄膜較為平滑，搭配電性來看粗糙的表面具有較好的離子導電率，猜測是粗糙的表面提供離子作為遷移的路徑。分析影像的擇區 EDS 組成分析，如表 3.4 所示。由於 EDS 偵測器無法直接偵測到 Li 原子，在 ICP 元素分析結果完成前，暫時相對比較 Sn、O、S 比例，可發現 LiSnOS 具有較高的 Sn 及 S 含量，可能是因為作為 Li 的前驅粉體含有 O 所以

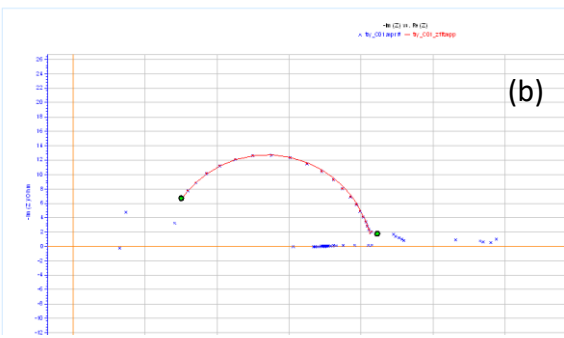
減少了 Li 的添加量也降低了含氧量，然而此 LiSnOS 薄膜具有較高的離子導電率，猜測原因可能為 S 及 Sn 的含量影響其離子導電率。而從另外兩組樣品  $\text{Li}_2\text{SnOS}$ 、 $\text{Li}_2\text{SnOS-300}^\circ\text{C}$  來看，兩者 Sn 的含量差異不大，可推測沉積溫度對 Sn 含量影響甚小，然而在 S 含量上，會發現提高沉積溫度，S 的含量會顯著的下降，搭配離子導電率來比較，S 對離子導電率的影響非常大。從以上結論可推測出，S 的含量會嚴重影響其離子導電率，此現象也符合了許多文獻上表示的硫化物電解質比起氧化物電解質具有較高的離子導電率。



$$R1 = 16.06 \text{ Ohm}$$

$$R2 = 41.73 \text{ Ohm}$$

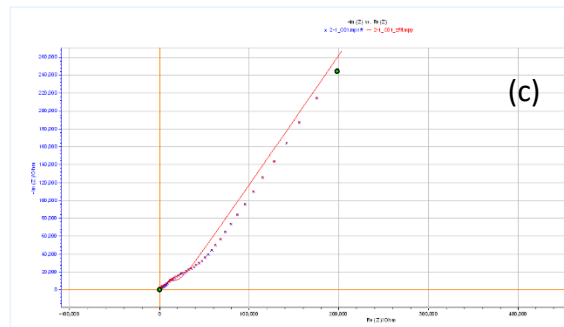
$$\kappa = \frac{9.42 \times 10^{-5} \text{ cm}}{41.73 \Omega \times (0.6 \text{ cm})^2} = 6.27 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$$



$$R1 = 12.44 \text{ Ohm}$$

$$R2 = 29.11 \text{ Ohm}$$

$$\kappa = \frac{4.83 \times 10^{-5} \text{ cm}}{29.11 \Omega \times (0.6 \text{ cm})^2} = 4.6 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$$



$$R1 = -5.772 \text{ Ohm}$$

$$R2 = 18959 \text{ Ohm}$$

$$\kappa = \frac{9.66 \times 10^{-5} \text{ cm}}{18959 \Omega \times (0.6 \text{ cm})^2} = 1.41 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$$

圖 3.7 以不同 Li 前驅物含量所製備的鋰錫氧硫粉體所製備的靶材  
進行(a)常溫濺鍍所得  $\text{LiSnOS}$  薄膜、(b) 常溫濺鍍所得  $\text{Li}_2\text{SnOS}$  薄  
膜、(c)  $300^\circ\text{C}$  濺鍍所得  $\text{Li}_2\text{SnOS}$  薄膜，進行 EIS 阻抗分析所得結果

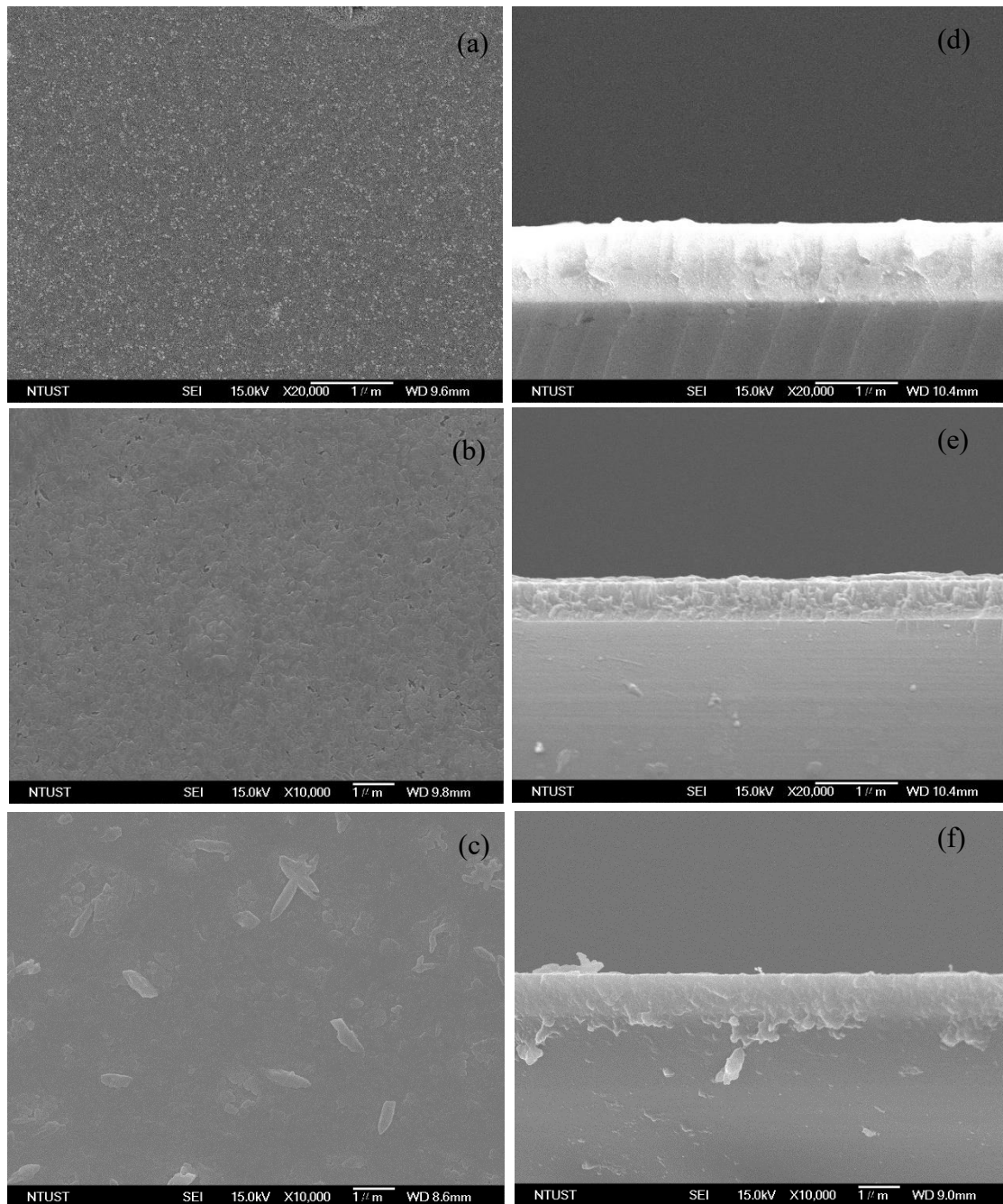


圖 3.8 以不同 Li 前驅物含量所製備的鋰錫氧硫粉體所製備的靶材進行(a)常溫濺鍍所得  $\text{LiSnOS}$  薄膜、(b)常溫濺鍍所得  $\text{Li}_2\text{SnOS}$  薄膜、(c)  $300^\circ\text{C}$  濺鍍所得  $\text{Li}_2\text{SnOS}$  薄膜，其表面及截面 SEM 圖

表 3.3 不同製程所得 LiSnOS 薄膜測量所得 EIS 數值

Thin film type	R1 Ohm	R2 Ohm	Thickness cm	Area cm <sup>2</sup>	K S/cm
LiSnOS	16.06	41.73	$9.42 \times 10^{-5}$	0.36	$6.27 \times 10^{-6}$
Li <sub>2</sub> SnOS	12.44	29.11	$4.83 \times 10^{-5}$	0.36	$4.6 \times 10^{-6}$
Li <sub>2</sub> SnOS- 300 °C	-5.772	18959	$9.66 \times 10^{-5}$	0.36	$1.41 \times 10^{-8}$

表 3.4 不同製程所得 LiSnOS 薄膜之 EDS 成分組成

Thin film type	Sn (at.%)	O (at.%)	S (at.%)
LiSnOS	21.49	70.61	7.9
Li <sub>2</sub> SnOS	11.26	85.96	2.78
Li <sub>2</sub> SnOS-300 °C	13.36	85.92	0.42

### 三、結論

1.  $\text{Li}_x\text{SnOS}$  系統中，不同金屬前驅物含量下合成並透過  $550^\circ\text{C}$  下硫化所的粉體，其經過 SEM-EDS 及 XRD 分析後， $\text{Li}_x\text{SnOS}$  系統具有相似的成分組成，可推測此一製程具有高度穩定性，其中又以金屬前驅物的 Li/Sn 比為 2:1 所得  $\text{Li}_2\text{SnOS}$  粉體在 XRD 分析中具有相當高的結晶性，對於離子傳導率是有助益的。
2.  $\text{Li}_x\text{SnOS}$  系統中，不同金屬前驅物含量下合成並透過  $550^\circ\text{C}$  下硫化所的粉體，進行 EIS 電性檢測後，發現金屬前驅物的 Li/Sn 比為 2:1 所得  $\text{Li}_2\text{SnOS}$  鋰離子電導率達到  $1.92 \times 10^{-4}$  S/cm，高於計畫預期之  $1 \times 10^{-5}$  S/cm。
3.  $\text{Li}_x\text{SnOS}$  系統所製備之薄膜，由 SEM-EDS 下可以發現表面平整度以及成分組成，與前驅粉體比例、溫度有關，可以嘗試著調整這些參數，達到預期的成分組成。
4.  $\text{Li}_x\text{SnOS}$  系統所製備之薄膜，其離子導電率達到  $6.27 \times 10^{-6}$  S/cm，高於傳統 LiPON 薄膜固態電解質。此外，由 EIS 阻抗分析發現了一個有趣的現象，即 S 含量對於離子導電度有極大的影響，此一發現可以做為未來此薄膜的研究方向，以實現能在大氣中穩定存在且又具有高離子傳導率之薄膜。

#### 肆、參考文獻

- [1]程品皓，Development of additives for Lithium-ion battery，國立台灣科技大學碩士論文，2013。
- [2]郭昭延，鋰離子電池預置鋰技術之研究，國立台灣科技大學碩士論，2014。
- [3]柯賢文，鋰電池，科學發展，2013. p. 50-57。
- [4] 黃可龍、王兆祥、劉素琴，鋰離子電池原理與關鍵技術，2013，北京：化學工業。
- [5]蘇棋翹、鄭元瑞、薛天翔、余玉正、詹德均，穿戴式產品之可撓式全固態薄膜鋰電池，Journal of Taiwan Energy, 2015. **2**: p. 279-292。
- [6]核能研究所網站，全固態薄膜鋰電池開啟鋰電池技術發展，2016 [cited 2017 November 2 ].
- [7] Bates, J. B., Dudney, N. J., Gruzalski, G. R., Zuhr, R. A., Choudhury, A., Luck, C. F., & Robertson, J. D. , Fabrication and characterization of amorphous lithium electrolyte thin films and rechargeable thin-film batteries. Journal of Power Sources, 1993. **43**(1): p. 103-110.
- [8] Bates, J. B., Dudney, N. J., Neudecker, B., Ueda, A., Evans, C. D, Thin-film lithium and lithium-ion batteries. Solid State Ionics, 2000. **135**(1): p. 33-45.
- [9] Bates, J. B., Dudney, N. J., Gruzalski, G. R., Zuhr, R. A., Choudhury, A., Luck, C. F., & Robertson, J. D, Electrical properties of amorphous lithium electrolyte thin films. Solid State Ionics, 1992. **53-56**: p. 647-654.

- [10] Yu, X., Bates, J. B., Jellison Jr. G. E., Hart, F. X., A Stable Thin-Film Lithium Electrolyte: Lithium Phosphorus Oxynitride. *J. Electrochem. Soc.*, 1997. **144**: p. 524-532.
- [11] Kanehori, K., Matsumoto, K., Miyauchi, K, Kudo, T., Thin film solid electrolyte and its application to secondary lithium cell. *Solid State Ionics*, 1983. **9-10**: p. 1445-1448.
- [12] Hamon, Y., Douard, A., Sabary, F., Marcel, C., Vinatier, P., Pecquenard, B., Levasseur, A., Influence of sputtering conditions on ionic conductivity of LiPON thin films. *Solid State Ionics*, 2006. **177(3)**: p. 257-261.
- [13] Hu, Z., Li, D., Xie, K., Influence of radio frequency power on structure and ionic conductivity of LiPON thin films. *Bulletin of Materials Science*, 2008. **31(4)**: p. 681-686.
- [14] Suzuki, N., Shirai, S., Takahashi, N., Inaba, T., Shiga, T., A lithium phosphorous oxynitride (LiPON) film sputtered from unsintered  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  powder target. *Solid State Ionics*, 2011. **191(1)**: p. 49-54.
- [15] Kamaya, N., Homma, K., Yamakawa, Y., Hirayama, M., Kanno, R., Yonemura, M., Kamiyama, T., Kato, Y., Hama, S., Kawamoto, K., Mitsui, A., et al., A lithium superionic conductor. *Nature Materials*, 2011. **10(9)**: p. 682-686.
- [16] Wang, Y., Richards, William D., Ong, Shyue P., Miara, Lincoln J., Kim, J. C., Mo, Y., Ceder, G., et al., Design principles for solid-state lithium superionic conductors. *Nature Materials*, 2015. **14(10)**: p. 1026-1031.
- [17] Bron, P., Johansson, S., Zick, K., Schmedt auf der, Günne, J., Dehnen,



S., Roling, B., Li<sub>10</sub>SnP<sub>2</sub>S<sub>12</sub>: An Affordable Lithium Superionic Conductor. *Journal of the American Chemical Society*, 2013. **135**(42): p. 15694-15697.

[18] Holzmann, T., Schoop, L. M., Ali, M. N., Moudrakovski, I., Gregori, G., Maier, J., Cava, R. J., Lotsch, B. V., Li<sub>0.6</sub>[Li<sub>0.2</sub>Sn<sub>0.8</sub>S<sub>2</sub>] – a layered lithium superionic conductor. *Energy Environ. Sci.*, 2016. **9**(8): p. 2578-2585.

[19] Seo, I., Kim, Y., Martin, Steve W., Characterization of thin-film electrolytes for all solid-state batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016. **661**: p. 245-250.

[20] Suzuki, K., Sakuma, M., Hori, S., Nakazawa, T., Nagao, M., Yonemura, M., Hirayama, M., Kanno, R., Synthesis, structure, and electrochemical properties of crystalline Li–P–S–O solid electrolytes: Novel lithium-conducting oxysulfides of Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub> family. *Solid State Ionics*, 2016. **288**: p. 229-234.

[21] Larfaillou, S.; Guy-Bouyssou, D.; Le Cras, F.; Franger, S., Characterization of Lithium Thin Film Batteries by Electrochemical Impedance Spectroscopy. Vol. **61**. 2014. 165-171.