

# 以氧化層及高導電材披覆策略提升鋰離子電池高電壓正極材料之性能

謝時文<sup>2</sup>

簡文鎮<sup>1, 2\*</sup>

Shih-Wen, Hsieh

Wen-Chen, Chien

<sup>1</sup>明志科技大學化學工程系

<sup>2</sup>明志科技大學綠色能源電池研究中心

## 摘要

無鈷尖晶石型正極材料  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (LNMO) 因其高工作電壓 (約 4.7 V vs.  $\text{Li/Li}^+$ )、較低材料成本及較佳環境友善性，被視為具發展潛力之高密度鋰離子電池正極材料。然而，在實際應用中，LNMO 仍面臨若干關鍵挑戰，包括高電壓下電解液氧化分解、過渡金屬離子 (特別是 Mn) 溶解、界面副反應加劇以及長循環穩定性不足等問題。LNMO 尖晶石結構本質上具有三維鋰離子擴散通道，其晶體結構可分為有序相 ( $\text{P4}_3\text{32}$ ) 與無序相 ( $\text{Fd3-m}$ )。無序相中 Ni/Mn 呈隨機分布，通常伴隨少量  $\text{Mn}^{3+}$  存在，可提升材料電子導電率與倍率性能。然而， $\text{Mn}^{3+}$  亦可能引發 Jahn-Teller 結構變形與歧化反應 ( $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{4+}$ )，導致  $\text{Mn}^{2+}$  溶解至電解液中，進而加速容量衰減與界面劣化。因此，在提升導電性與維持結構穩定性之間取得平衡，為 LNMO 材料優化的重要課題。

本研究採用共沉澱結合高溫煅燒法製備具無序晶相 ( $\text{Fd3m}$ ) 的 LNMO 材料，並透過表面工程策略改善其界面穩定性。首先，於 LNMO 表面塗覆二氧化鈾 (Cerium dioxide,  $\text{CeO}_2$ )，利用其氧空位特性與對 HF (Hydrogen Fluoride) 的捕捉能力，降低高電壓下電解液副反應與 Mn 溶出行為，從而穩定電極/電解液界面。進一步於 LNMO-Ce 表面引入還原氧化石墨烯 (Reduced Graphene Oxide, rGO) 導電網絡，以提升電子傳輸效率與整體反應動力學。結構分析結果顯示，XRD 證實所製備之 LNMO 具高結晶性且未出現雜相， $\text{CeO}_2$  塗層未改變其原有尖晶石結構。SEM 觀察顯示材料由約 1-3  $\mu\text{m}$  之完整晶粒組成。ICP 分析確認 Ni:Mn 原子比為 0.5:1.5 (即 1:3)，符合目標化學計量比。電化學測試中，於 0.1C 充放電條件下，LNMO、LNMO-Ce 與 LNMO-Ce-rGO 之初始放電容量分別為 126.8、130.7 及 138.1  $\text{mAh g}^{-1}$ 。經 300 次循環後，其容量保持率分別為 88.2%、93.0% 與 99.4%。結果顯示， $\text{CeO}_2$  塗層有效抑制電解液副反應並降低 Mn 溶出，而 rGO 導電層則進一步改善電子傳輸與倍率性能，兩者協同作用顯著提升 LNMO 正極材料之循環穩定性與電化學表現。本研究透過控表面工程策略，兼顧導電性與界面穩定性，為高電壓無鈷尖晶石型正極材料之實際應用提供具潛力之設計方向。

**關鍵詞：**  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、共沉澱法、煅燒法、塗層、二氧化鈾、還原氧化石墨烯

## Abstract

Cobalt-free spinel  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (LNMO) has attracted considerable attention as a high-voltage cathode material for lithium-ion batteries due to its high operating potential ( $\sim 4.7$  V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ), relatively low cost, and improved environmental compatibility. However, practical applications of LNMO remain challenged by electrolyte oxidation at high voltage, transition metal (particularly Mn) dissolution, aggravated interfacial side reactions, and insufficient long-term cycling stability. The spinel LNMO intrinsically possesses three-dimensional lithium-ion diffusion pathways and can crystallize in either an ordered ( $P4_332$ ) or disordered ( $Fd\bar{3}m$ ) structure. In the disordered phase, Ni and Mn are randomly distributed, typically accompanied by a small amount of  $\text{Mn}^{3+}$ , which enhances electronic conductivity and rate capability. Nevertheless, the presence of  $\text{Mn}^{3+}$  may induce Jahn–Teller distortion and disproportionation reactions ( $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{4+}$ ), leading to  $\text{Mn}^{2+}$  dissolution into the electrolyte and subsequent capacity fading. Therefore, achieving a balance between improved conductivity and structural stability is critical for optimizing LNMO cathodes.

In this study, disordered LNMO ( $Fd\bar{3}m$ ) was synthesized via a co-precipitation method followed by high-temperature calcination. To enhance interfacial stability, a surface engineering strategy was employed. A cerium dioxide ( $\text{CeO}_2$ ) coating was first applied to the LNMO surface to mitigate electrolyte side reactions and suppress Mn dissolution, benefiting from its oxygen vacancy characteristics and HF-scavenging capability. Subsequently, a reduced graphene oxide (rGO) conductive network was introduced onto the LNMO-Ce surface to improve electronic transport and reaction kinetics. X-ray diffraction (XRD) analysis confirmed that the synthesized LNMO exhibited high crystallinity without detectable impurity phases, and the  $\text{CeO}_2$  coating did not alter the original spinel structure. Scanning electron microscopy (SEM) revealed that the material consisted of well-defined particles with sizes ranging from 1 to 3  $\mu\text{m}$ . Inductively coupled plasma (ICP) analysis verified a Ni:Mn atomic ratio of 0.5:1.5 (1:3), consistent with the target stoichiometry. Electrochemical measurements showed that at a rate of 0.1C, the initial discharge capacities of LNMO, LNMO-Ce, and LNMO-Ce-rGO were 127.8, 130.7, and 138.1  $\text{mAh g}^{-1}$ , respectively. After 300 cycles, the corresponding capacity retentions were 88.2%, 93.0%, and 99.4%. These results demonstrate that the  $\text{CeO}_2$  coating effectively suppresses interfacial degradation and Mn dissolution, while the rGO layer further enhances electronic conductivity and rate performance. The synergistic effect of dual-layer surface modification significantly improves the cycling stability and electrochemical performance of high-voltage LNMO cathodes. This work provides a promising design strategy for advancing cobalt-free high-voltage spinel cathode materials toward practical lithium-ion battery applications.

**Keywords:**  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ , Co-precipitation, Calcination, Coating, Cerium dioxide, Reduced Graphene oxide

## 1. 簡介

在過去數十年間，鋰離子電池 (Lithium-ion batteries, LiBs) 因其高能量與功率密度、優異的循環壽命及相對較低的成本，已廣泛應用於可攜式

電子產品[1]，並在近年因全球淨零碳排放政策與運輸工具電動化趨勢而展現更龐大的市場潛力[2]。鋰電池的發展可追溯至1970年代，當時鋰金屬因具有最低密度、最小電化學當量以及極負的電極

電勢，被視為理想負極材料。然而，鋰金屬高度反應性所帶來的安全疑慮，促使研究重心轉向嵌入/脫嵌機制較穩定的鋰離子二次電池系統[3]。1980年代以鋰金屬氧化物為正極的鋰離子電池技術逐步成熟，其中包括鋰鈷氧化物 ( $\text{LiCoO}_2$ , LCO)、鋰錳氧化物 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , LMO)、鋰鎳氧化物 ( $\text{LiNiO}_2$ , LNO) 與磷酸鋰鐵 ( $\text{LiFePO}_4$ , LFP) 等材料相繼被開發並商品化[3, 4]。隨著對高能量密度、低成本、高安全性與環境友善性的需求提升，正極材料的設計逐漸朝向高鎳化與無鈷化方向發展，例如鋰鎳錳氧化物等新型材料，以進一步提升鋰離子電池的能量密度與整體電池性能及降低對大自然環境的破壞[5, 6]。

目前市面上用的鋰離子電池正極材料因為工作電壓低，其功率密度在應用上會受到限制，因此高電壓正極材料的發展在近年來受到學界與業界的重視。尖晶石鋰鎳錳氧化物 ( $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ , 簡稱LNMO) 作為正極材料展現出巨大潛力，與其他材料相比之下LNMO具有更高的工作電壓 (約  $4.7\text{ V vs. Li/Li}^+$ ) 較高的理論比容量 (約  $147\text{ mAh g}^{-1}$ )、良好的導電性 ( $\sim 10^{-5}\text{ S cm}^{-1}$ ) 以及耐高速率充放電性能等特性[6]。此外，因製備不需要地殼存量較少的鈷礦，無鈷的LNMO有著更高的環境友善度以及製作成本遠低於NCM和NCA材料，這使得LNMO成為高功率鋰離子電池首選的正極材料。隨著全球環保意識的興起及溫室效應導致的氣候與環境變化，使各國在重視能源問題相關的發電和儲能等關鍵議題之外，對環境污染和礦產資源的耗竭也相當重視。鋰離子電池的未來發展仍是朝低環境破壞，高能量密度及高功率密度前進。本研究中結合使用共沉澱法及煅燒法來製造LNMO正極材料，共沉澱法具備產物化學組成均勻的優點，是製備具有高電化學性能LNMO較有效的方法，因為起始成分 (Ni和Mn) 可以在原子層級中混合，能有效生成符合化學劑量比的LNMO[7]。本研究另以化學共沉澱法製備具有二氧化鈷 ( $\text{CeO}_2$ ) 塗層的改良型LNMO-Ce正極材料，以及表面披覆還原氧化石墨烯(Reduced graphene oxide, rGO)的LNMO-Ce-rGO正極材料[8]。表面塗

覆二氧化鈷 ( $\text{CeO}_2$ )，利用其氧空位特性與對HF的捕捉能力，能降低高電壓下電解液副反應與Mn的溶出，從而穩定電極/電解液的界面[9]。進一步於LNMO-Ce表面引入還原氧化石墨烯導電網絡，可提升電子傳輸效率與整體反應動力學，從而提高電池的循環以及倍率性能[10]。

## 2. 實驗方法與樣品分析

### 2.1 利用共沉澱/煅燒法製備鋰鎳錳氧化物

製備步驟如下，首先秤取適量之 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，加入去離子水，利用磁石攪拌讓溶質充分溶解，溶液中的化學劑量莫耳比 $\text{Mn}:\text{Ni}=3:1$ 。在氫氣的環境下，利用蠕動泵浦將上述溶液緩慢注入裝有氨水(濃度為 $7.5\text{ M}$ )的反應器中，並加入少量的氫氧化鈉讓反應保持在 $\text{pH}=11$ 下進行，反應條件保持在溫度 $60^\circ\text{C}$ 及氫氣的環境下持續攪拌12小時，待反應完全後先以抽氣過濾方式將沉澱物保留下來，再以去離子水及 $99.5\%$ 的酒精反覆清洗沉澱物，接著以 $120^\circ\text{C}$ 真空乾燥12小時即可得到鎳錳氫氧化物(為LNMO的前驅物)。將此前驅物研磨後放入煅燒爐在氧氣環境下以 $200^\circ\text{C}/2\text{小時} \rightarrow 500^\circ\text{C}/4\text{小時}$ 的條件反應可生成鎳錳氧化物，之後經過篩網過濾後加入 $5\text{ mol}\%$ 過量之鋰源( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ )，將粉體以球磨機研磨混合後放入煅燒爐內以氧氣環境，升溫速率為 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 下以 $200^\circ\text{C}/2\text{小時} \rightarrow 500^\circ\text{C}/5\text{小時} \rightarrow 900^\circ\text{C}/10\text{小時} \rightarrow 700^\circ\text{C}/10\text{小時}$ 的條件進行反應。待爐溫降至室溫後經過研磨與過濾，即可獲得鋰鎳錳氧化物，標示為LNMO。

### 2.2 二氧化鈷塗層的LNMO-Ce製備

首先將 $0.1\text{ g}$ 的六水合硝酸鈷 ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )，加入 $200\text{ mL}$ 去離子水中，再將 $4\text{ g}$ 的LNMO加入溶液中並保持溫度在 $60^\circ\text{C}$ 及 $\text{pH}=6$ ，再以 $0.0738\text{ g}$ 的 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 加入 $100\text{ mL}$ 的去離子水配製沉澱劑，將沉澱劑溶液以蠕動泵浦滴加入溶液中反應即可得到沉澱物，再經真空過濾並在煅燒爐中以 $500^\circ\text{C}/5\text{小時}$ 反應，可得到具有二氧化鈷表面塗層的LNMO，標示為 LNMO-Ce。

## 2.3 具有還原氧化石墨烯包覆的LNMO-Ce-rGO製備

將2克LNMO-Ce粉末加入300毫升去離子水中，加入0.04克(2 wt.%, 景明化工)氧化石墨烯，經過超音波震盪30分鐘後形成表面包覆石墨烯的LNMO-Ce，經過濾後在 60 °C下真空乾燥，然後在600°C的煅燒爐中燒結5小時以固化塗層，即可得到具有還原氧化石墨烯(rGO)包覆的LNMO-Ce，標示為LNMO-Ce-rGO。

## 2.4 組裝 CR2032 鈕扣型電池

分別將LNMO、LNMO-Ce、LNMO-Ce-rGO正極粉體、PVDF(溶於NMP中)和碳黑Super P 依LNMO : Super P : PVDF = 8 : 1 : 1 之重量比例，混合於行星式攪拌機中，設定轉數為2000 rpm及時間30 min，重複攪拌3次，即可獲得均勻混合之漿料。將玻璃板置於塗佈機上，調整刮刀厚度為200  $\mu\text{m}$ ，將漿料均勻倒在鋁箔上進行塗佈。所得之濕膜在100°C下乾燥12 h以去除NMP溶劑，再將極片輾壓並裁切成直徑13 mm之圓形極片。最後將正極片、鋁金屬負極片、隔離膜(聚丙烯(PP), 優必克)、電解液(1M  $\text{LiPF}_6$  in EC/DMC(1:1wt%), 優必克)等元件於氬氣環境下之手套箱內進行全電池封裝，完成CR2032鈕扣型全電池之製作並進行後續之電化學性質測試。

## 2.5 LNMO樣品物化性分析檢測

本研究使用X光繞射儀(XRD/Rigaku SmartLab)分析正極材料的晶相結構及結晶特性。使用場發射掃描電子顯微鏡(FE-SEM/ Hitachi S-2600H)分析正極材料之顆粒型態、尺寸及表面二氧化鈣塗層及石墨烯包覆情況；另外搭配使用EDS光譜的Mapping分析包覆層的均勻性。使用感應耦合電漿放射光譜儀(ICP-OES)分析鋰鎳錳的化學元素比例。

## 2.6 電化學性能分析

將封裝完之 CR2032 鈕扣型電池安裝於充放電機(新威/CT-4008Tn)，依據活性物質重量分別設定低速率(0.1 C/0.1 C)、不同速率(0.2 C/0.2 C、

0.2 C/0.5 C、0.2 C/1 C、0.2 C/3 C、0.2 C/5 C、0.2 C/10 C)及循環壽命測試(1 C/1 C-300 cycles)，電壓範圍則使用3.5~5.0 V下進行測試，以探討在高電壓5.0 V之下之性能。另外，在電化學阻抗(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)分析方面，本實驗使用恆電位/電流儀(BioLogic SP-300)，在 0.1 C/0.1 C 充放電 3 次活化後及 1 C/1 C 充放300次後，以 0.03 Hz~1M Hz之交流電，振幅為10 mV<sub>rms</sub>，對電池進行交流阻抗分析，藉以測定電解液至正極之間的電阻( $R_s$ )及界面轉移電阻( $R_{ct}$ )之變化情形，探討二氧化鈣塗層及石墨烯包覆對電池阻抗之影響。

## 3. 結果與討論

### 3.1 材料XRD結構分析

用X光繞射分析對合成的鋰鎳錳氧化物(LNMO)以及二氧化鈣塗層和還原氧化石墨烯改質的LNMO-Ce及LNMO-Ce-rGO樣品各別進行晶相結構分析，結果如圖 1 所示。觀察到特徵峰位置在 18.7°、36.4°、38.0°、44.4°、48.4°、58.5°、64.5°、67.8°對應的晶面為(111)、(311)、(222)、(400)、(331)、(511)、(440)、(531)且未出現雜峰[8]，表示在二氧化鈣塗層及添加還原氧化石墨烯的LNMO正極材料的結構沒有受到影響。CeO<sub>2</sub> 與 rGO 未於 XRD 圖譜中被偵測到，主要係因其含量低於1 wt%，且分散於 LNMO 表面形成薄層或非晶結構，使其繞射訊號不足以被辨識。

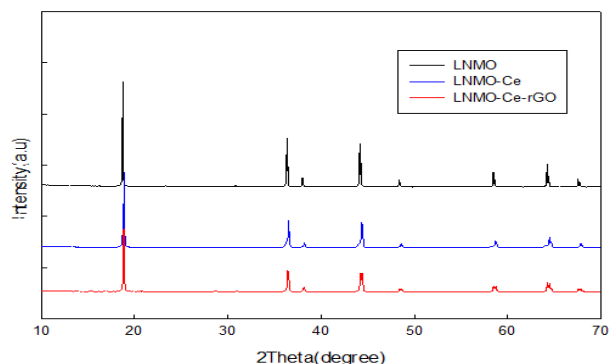


圖 1、LNMO、LNMO-Ce、LNMO-Ce-rGO 的XRD圖譜

### 3.2 SEM的表面形貌探測

本研究使用掃描式電子顯微鏡對所合成的

鋰鎳錳氧化物(LNMO)和經二氧化鈾塗層及添加還原氧化石墨烯改質的LNMO-Ce和LNMO-Ce-rGO來進行表面分析。LNMO的SEM照片(如圖 2a 所示)顯示, 樣品粉體具有典型的八面體的尖晶石型態[11], 而且表面光滑平整。使用二氧化鈾及還原氧化石墨烯包覆後的LNMO-Ce和LNMO-Ce-rGO的SEM照片(如圖 2b、2c所示)顯示, 即使在高溫燒結之後, LNMO 仍保持其獨特的尖晶石形狀。LNMO樣品是由大小範圍為1至3  $\mu\text{m}$ 的晶粒所組成。由於奈米塗層很薄, LNMO和LNMO-Ce的SEM圖像沒有顯著的差異, LNMO-Ce-rGO樣品中二氧化鈾塗層樣品的表面顯示有還原氧化石墨烯, 證實氧化石墨烯有貼附於材料表面。相較於 Qureshi, Z.A. 等人在2022年的研究[8], 其採用微波輔助法合成出奈米級一次粒子聚集而成之球型二次顆粒粉體, 本研究採用不同的合成策略來製備LNMO及其先驅體, 因此本研究所合成之LNMO是由微米級單晶聚集而成之粉體, 兩者具不同之材料特性, 單晶材料具有更優異之長循環穩定性, 此點在後面之內容可以獲得證實。

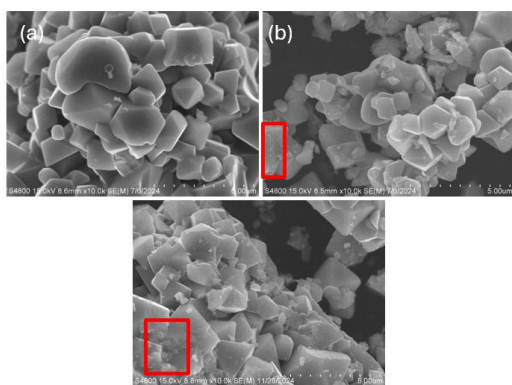


圖 2、(a) LNMO、(b) LNMO-Ce、(c) LNMO-Ce-rGO 的 SEM圖

### 3.3 EDS確定表面元素分布

使用EDS檢測合成的鋰鎳錳氧化物(LNMO)樣品的元素組成, 結果如表1及圖3所示, 從分析結果可以看出Ni:Mn原子比例約為1:3, 接近理論設計值1:3, 顯示出合成反應及製備過程中, 確實保有高的化學均勻性。

表 1、LNMO元素成份分析

元素	重量比(%)	原子比(%)
Ni	12.7	5.7
Mn	41.8	19.9
O	45.5	74.4
Totals	100.0	100.0

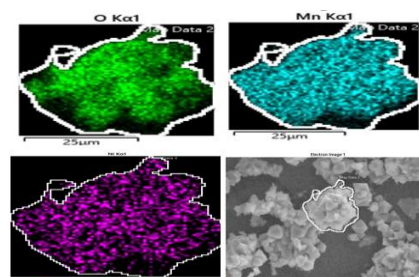


圖 3、LNMO之EDS表面元素分布圖

### 3.4 ICP-OES元素分析

為了確認合成出的鋰鎳錳氧化物(LNMO)材料的成分組成及比例是否正確, 本研究使用ICP-OES來定量其元素組成, 結果如表2所示。我們將LNMO樣品濃度稀釋至1 ppm後以ICP-OES來檢測, 其結果顯示鎳和錳元素的莫耳比例為Ni:Mn=1:2.98, 接近預想設定的1:3, 此分析結果與SEM/EDS的分析結果相符合, 表示本研究針對LNMO的合成是成功的。

表 2、LNMO樣品的ICP-OES分析結果

元素莫爾比	Li	Ni	Mn
Sample			
LNMO	3.7	1.0	3.0

## 4. LNMO樣品之電化學性能分析

### 4.1 低充/放電速率下的初始電性分析

本研究使用充放電分析儀, 在 3.5–5 V 電壓範圍內, 以 0.1 C 充電及 0.1 C 放電之電流速率進行低倍率條件下的初始活化電性分析, 結果如圖4至圖6所示, 相關數據整理於表3。分析結果顯示, 未經改質之 LNMO 於第三圈之放電克電容量為 126.8 mAh g<sup>-1</sup>, 庫倫效率為 97.2%; 具二氧化鈾塗層之 LNMO-Ce, 其第三圈放電克電容量

為  $130.7 \text{ mAh g}^{-1}$ ，庫倫效率為 96.1%；而經還原氧化石墨烯包覆之 LNMO-Ce-rGO，其第三圈放電克電容量則提升至  $138.1 \text{ mAh g}^{-1}$ ，庫倫效率為 97.4%。由上述結果可知，單純引入二氧化鈾塗層對於初始放電克電容量與庫倫效率之提升效果有限，與未改質 LNMO 相比並無顯著差異；然而，進一步結合還原氧化石墨烯 (rGO) 後，其放電克電容量明顯提升，顯示材料在低倍率條件下之電化學表現受到導電網絡改善之影響。此結果可歸因於 rGO 具備優異之電子導電性，可有效提升電極內部電子傳輸效率，降低極化現象，進而提升活性材料之利用率。

此外，LNMO 在充放電過程中呈現兩段明顯的電壓平台，其分別對應於  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$  與  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$  之氧化還原反應，而 Mn 則主要維持於  $\text{Mn}^{4+}$  狀態並作為結構穩定因子。此種兩步驟鎳氧化還原機制為 LNMO 高電壓平台之主要來源，並已被多項研究所證實。因此，當材料導電性提升時，可使該兩段氧化還原反應進行更加充分，進一步提高放電容量表現[12]。

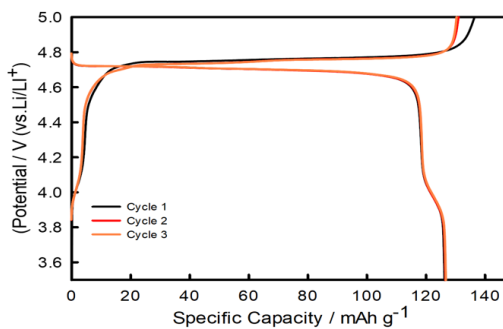


圖 4、LNMO 在 0.1 C 充放電速率前三圈充放電曲線圖

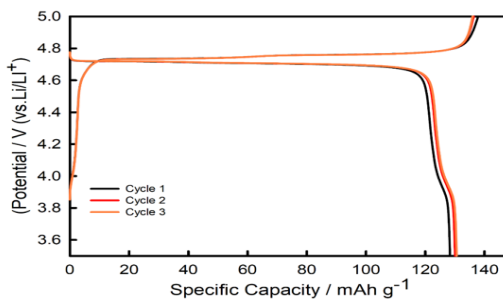


圖 5、LNMO-Ce 在 0.1 C 充放電速率下前三圈充放電曲線圖

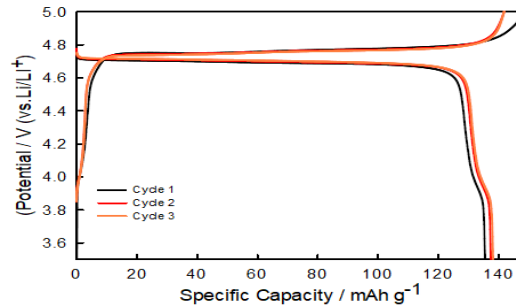


圖 6、LNMO-Ce-rGO 在 0.1 C 充放電速率下前三圈充放電曲線圖

表 3、LNMO 樣品的在 0.1 C 充放電速率下第三圈充放數據表

數據 樣品	充電克容量 (mAh g <sup>-1</sup> )	放電克容量 (mAh g <sup>-1</sup> )	庫倫效率 (%)
LNMO	130.4	126.8	97.2
LNMO-Ce	136.0	130.7	96.1
LNMO-Ce-rGO	146.8	138.1	94.0

#### 4.2 循環穩定性分析

電池經過 3 圈循環活化後，將電池在電壓範圍 3.5~5 V 之間，以 1 C/1 C 的電流速率下進行 300 圈循環穩定性測試，實驗結果如圖 7 至圖 9 及表 4 所示。由分析結果可以看到 LNMO 樣品以 1 C/1 C 的速率充放電 300 圈，其最大放電克電容量為  $110.7 \text{ mAh g}^{-1}$ ，二氧化鈾塗層的 LNMO-Ce 最大放電克電容量為  $107.9 \text{ mAh g}^{-1}$ ，添加還原氧化石墨烯的 LNMO-Ce-rGO 其最大放電克電容量為  $124.4 \text{ mAh g}^{-1}$ ，經過 300 次的充/放電循環後，LNMO 的放電克電容量為  $97.7 \text{ mAh g}^{-1}$ ，保持率為 88.2%，二氧化鈾塗層的 LNMO-Ce 放電克電容量為  $99.2 \text{ mAh g}^{-1}$ ，保持率為 91.9%，添加氧化石墨烯的 LNMO-Ce-rGO 放電克電容量為  $124.1 \text{ mAh g}^{-1}$ ，保持率為 99.4%。從實驗結果發現，LNMO 及 LNMO-Ce 的克電容量在 1 C/1 C 的條件下衰退的很快，LNMO 克電容量的衰退可能是由電池內部有較多的鋰離子參與副反應 SEI 膜的形成；LNMO-Ce 克電容量的衰

退，可能是歸因於二氧化鈾的塗層厚度不均勻影響了鋰離子的傳輸。但在加入還原氧化石墨烯後，因為二氧化鈾塗層有抑制副反應SEI膜的形成，以及還原氧化石墨烯增加了材料的電導率，兩者協同作用之下，讓LNMO-Ce-rGO在300次循環後仍能保有高的放電克電容量及電容量保持率。由前面所述，相較於Qureshi, Z.A.等人在2022年的研究[8],其長循環測試結果為在0.1C充放速率下經100次循環，其放電克電容量保持率為95.3%。本研究所合成之LNMO為1-3微米級之單晶材料，因此可以獲得更好的長循環穩定性，亦即在1C充放速率下經300次循環，其放電克電容量保持率為99.4%。

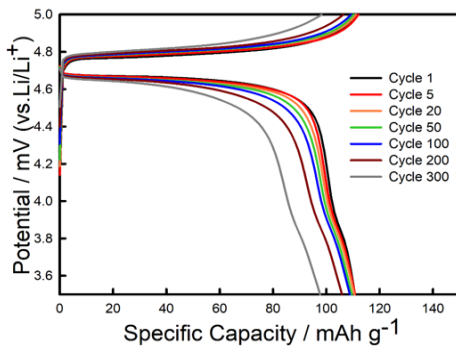


圖 7、LNMO於1C/1C速率下充放電曲線圖

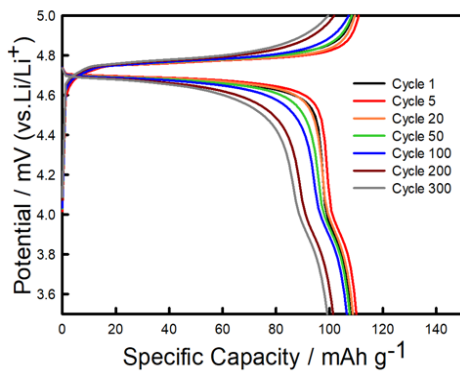


圖 8、LNMO-Ce 於 1C/1C 速率下充放電曲線圖

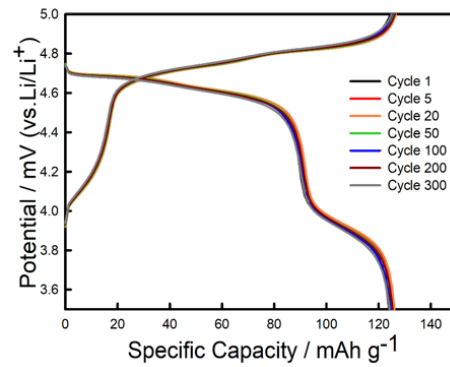


圖 9、LNMO-Ce-rGO 於 1C/1C 速率下 300 次循環充放電曲線圖

表 4、LNMO 在 1C 下第 300 圈放電克電容量及容量保持率

數據 樣品	放電克容量 (mAh g <sup>-1</sup> )	容量保持率 (%)
LNMO	97.7	88.2
LNMO-Ce	99.2	93.0
LNMO-Ce-rGO	124.1	99.4

#### 4.2. 高電流速率下的充放電分析

電池經過3圈循環活化後，將對LNMO、LNMO-Ce、LNMO-Ce-rGO三種正極材料所組裝之鈕扣電池在電壓範圍3.5~5V之間分別以0.2C/0.2C、0.2C/0.5C、0.2C/1C、0.2C/3C、0.2C/5C以及0.2C/10C的電流速率下進行電性測試，最後將充放電速率再回復到0.2C/0.2C，測試經過高速放電後在回復到0.2C放電的電池表現，LNMO-Ce-rGO的分析結果如圖 10及 表5所示。由實驗結果可知，在10C的高速率放電下，LNMO與LNMO-Ce及LNMO-Ce-rGO為正極材料之電池其放電克電容量分別為55.0 mAh g<sup>-1</sup>、60.0 mAh g<sup>-1</sup>、85.2 mAh g<sup>-1</sup>，與0.2C放電速率下之電容量相比的保持率為42.2%、48.4%、77.2%。由此結果可以發現LNMO及LNMO-Ce在10C速率下展現出較低的克電容量，並且添加還原氧化石墨烯的LNMO-Ce-rGO其在10C放電後再回復到0.2C的放電電容量並無明顯之降低。此結果再次顯示出LNMO-Ce-

rGO中的還原氧化石墨烯增加了電導率也讓鋰離子有更好傳輸速率，讓LNMO-Ce-rGO在10 C的高電流速率下能展現出較好的電化學表現。相較於長循環測試中之 1C 放電克電容量，本研究中倍率測試條件下 (0.2C/1C) 所得到的 1C 放電克電容量較低。此差異主要源於兩者所處之電化學歷史狀態不同：0.2C/1C 為倍率切換過程中的中間狀態，而 1C/1C 則多為經過多圈循環後的穩定狀態。因此，材料在界面狀態、極化程度及活化程度上存在差異，進而導致放電容量的不同。

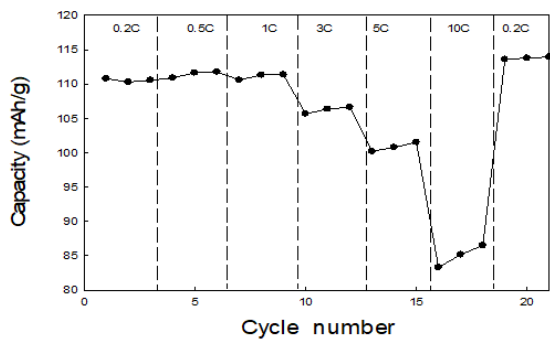


圖 10、LNMO-Ce-rGO於0.2 C/0.2-10 C速率下放電容量比較圖

表 5、LNMO-Ce-rGO在0.2 C/0.2-10 C下第二個點的充放電數據

數據	充電克電容量 (mAh g <sup>-1</sup> )	放電克電容量 (mAh g <sup>-1</sup> )	庫倫效率(%)
0.2 C/0.2 C	113.3	110.3	97.3
0.2 C/0.5 C	112.9	111.7	98.9
0.2 C/1 C	112.3	111.3	99.1
0.2 C/3 C	106.5	106.4	99.9
0.2 C/5 C	101.0	100.8	99.8
0.2 C/10 C	85.3	85.2	99.9
0.2 C/0.2 C	115.6	113.8	98.5

### 4.3 電化學交流阻抗分析(EIS)

利用電化學分析測試儀對LNMO、LNMO-Ce、LNMO-Ce-rGO三種正極材料所組裝之鈕扣電池進行交流阻抗分析，頻率設定為0.03 Hz~1 MHz，振幅則為 0.01VRMS，測定電池經不同的

充放電狀態後的界面轉移電阻(R<sub>ct</sub>)。對經過 0.1 C/0.1 C充放電循環5次後及經過1 C/1 C充放電循環300次後的電池分別進行交流阻抗測試，LNMO-Ce-rGO的分析結果如圖 11和表 6所示。由分析結果可以得知，經過0.1 C/0.1 C充放電循環5次後，以LNMO、LNMO-Ce、LNMO-Ce-rGO為正極材料之電池樣品的R<sub>ct</sub>值分別為42.1 Ω、30.9 Ω、27.1 Ω；經過1 C/1 C充放電循環300次後，LNMO、LNMO-Ce、LNMO-Ce-rGO的界面轉移阻抗分別為59.2 Ω、25.2 Ω、17.2 Ω。結果顯示，LNMO-Ce-rGO樣品在前5圈或300次循環之後均具有最低的界面轉移阻抗值；經300次循環後，LNMO樣品的阻抗值增加，而LNMO-Ce及LNMO-Ce-rGO的界面轉移阻抗值(R<sub>ct</sub>)都降低，其中以LNMO-Ce-rGO樣品為最低。此結果再次顯示，二氧化鈾塗層及還原氧化石墨烯的改質有助於降低電極/電解液界面之阻抗，提升電池的循環穩定性能。

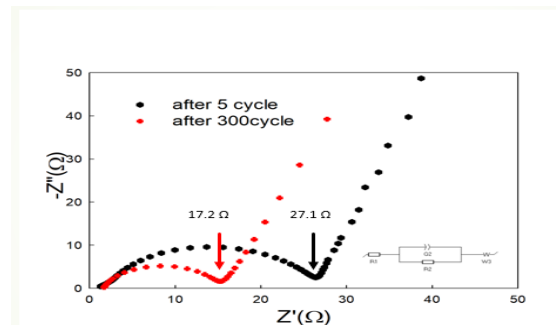


圖 11、LNMO-Ce-rGO 樣品的交流阻抗分析圖

表 6、LNMO-Ce-rGO樣品在5 Cycles/300 Cycles下的電荷轉移阻抗分析表

Cycle	5	300
數據	Cycles	Cycles
R <sub>ct</sub> (Ω)	27.1	17.2

## 5. 結論

本研究結合共沉澱法與高溫煅燒法成功製備鋰鎳錳氧化物(LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>, LNMO)正極材料，並進一步分別以二氧化鈾(CeO<sub>2</sub>)塗層及還原氧化石墨烯(rGO)披覆來進行LNMO的材料改質。研究結果顯示LNMO-Ce-rGO材料有最佳的電化學性

能，其在0.1C充放下放電克電容量達138.1 mAh g<sup>-1</sup>，在0.2 C/10 C 的高速放電條件下也可放出85.2 mAh g<sup>-1</sup>的克電容量。以1 C/1 C的電流速率下進行300次的循環充放電，其容量保持率維持在99.4%。本研究的結果顯示，二氧化鈾塗層能有效抑制LNMO與電解液界面之間的副反應，並形成保護層降低錳金屬的溶出，而位於材料最外層的還原氧化石墨烯則進一步改善材料的電子傳輸速率與倍率性能，兩者的協同作用顯著地提升了LNMO正極材料之循環穩定性與電化學表現。本研究透過雙層表面工程改質策略，兼顧導電性與界面穩定性，為高電壓LNMO正極材料之實際應用提供具潛力之設計方向。

## 6. 參考文獻

1. Ngoy, K.R., et al., *Lithium-ion batteries and the future of sustainable energy: A comprehensive review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2025. **223**: p. 115971.
2. Sciatti, F., et al., *A comprehensive overview of lithium-ion batteries for electric vehicles: Materials, performance, safety, recycling, and emerging technologies*. Journal of Energy Storage, 2026. **144**: p. 119694.
3. Krishnan, R., et al., *Historical perspective in technological advances in lithium-ion battery development*. JCIS Open, 2026. **21**: p. 100163.
4. Koech, A.K., et al., *Lithium-ion battery fundamentals and exploration of cathode materials: A review*. South African Journal of Chemical Engineering, 2024. **50**: p. 321-339.
5. Yan, Z., et al. *Enhanced Electrochemical Performance of Surface-Modified LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> Cathode at High Voltages*. Batteries, 2026. **12**, 44 DOI: 10.3390/batteries12020044.
6. Zhang, C., et al., *Extraordinary cycling performance of high-voltage spinel LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> materials enabled by interfacial engineering via molecular self-assembly*. Journal of Materials Chemistry A, 2024. **12**(21): p. 12810-12817.
7. Song, Y.-W., et al., *Surface Modification of High Voltage Spinel LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> Cathode Material Manufactured via Co-precipitation*. Journal of The Electrochemical Society, 2024. **171**(5): p. 50558.
8. Qureshi, Z.A., et al., *Influence of graphene wrapped-cerium oxide coating on spherical LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> particles as cathode in high-voltage lithium-ion batteries*. Journal of Alloys and Compounds, 2022. **920**: p. 165989.
9. Lin, Z., et al., *Nano-Particulate Surface Pinning of CeO(2) Enables Durable High-Voltage Lithium-Ion Batteries*. Adv Mater, 2026. **38**(3): p. e17074.
10. Wang, B., et al., *Data-driven design of electrolyte additives supporting high-performance 5 V LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> positive electrodes*. Nat Commun, 2025. **16**(1): p. 3413.
11. Wu, L., et al., *High-rate LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> cathode materials for Li-ion batteries by the strategy of multi-ion co-doping*. Chemical Engineering Journal, 2025. **516**: p. 163892.
12. Kocak, T., X. Qi, and X. Zhang, *Electrochemical performance of high voltage LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> based on environmentally friendly binders*. Solid State Ionics, 2022. **383**: p. 115989.