

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

鋰離子電池新型負極材料的製備與測試(II)

計畫類別：V 個別型計畫 整合型計畫
計畫編號：NSC 89 - 2214 - E - 002 - 063
執行期間：89 年 8 月 1 日至 90 年 7 月 31 日

計畫主持人：吳乃立 教授

本成果報告包括以下應繳交之附件：
赴國外出差或研習心得報告一份
赴大陸地區出差或研習心得報告一份
出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
國際合作研究計畫國外研究報告書一份

執行單位：國立台灣大學化學工程系

中 華 民 國 90 年 9 月 20 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

鋰離子電池新型負極材料的製備與測試(II)

The test and preparation of new type negative electrode material of lithium-ion secondary battery

計畫編號：NSC 89-2214-E-002-063

執行期間：89/08/01~90/07/31

主持人：吳乃立

台灣大學化工系教授

摘要(關鍵字：鋰離子二次電池，負極材料，一氧化錫)

作為鋰離子二次電池負極材料，一氧化錫(SnO)之理論電容量密度超過石墨甚多。但其實際電容量密度取決於粉體之純度與微結構。傳統製備 SnO 的方法均以沉澱法為主，但易產生雜相(SnO₂)。本研究藉由水溶液回流的方式製備出具有高結晶性、高純度的 SnO 粉體。藉由循環充放電的測試，本研究以微分比電容對電位作圖的方式確定了以 SnO/graphite 複合材料作為負極的鋰離子二次電池，其在充放電過程中氧化還原的反應電位。而 SnO/graphite 複合材料放電電位較純石墨為低，將有助於增加工作電壓範圍。

Abstract (keywords: lithium-ion secondary battery, negative electrode material)

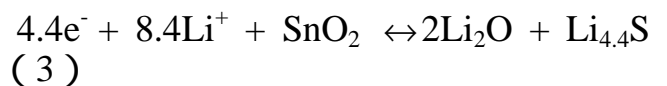
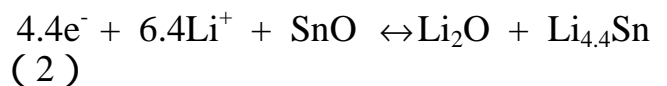
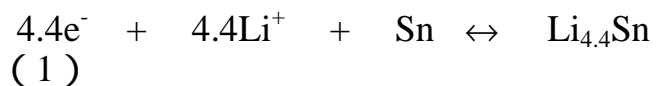
The theoretical capacity of SnO is much larger than graphite when used as the negative electrode of lithium-ion secondary battery. The practical and efficient capacity depends on the purity and microstructure of electrode material powders. Conventional preparation methods mostly employ precipitation approach, which produces amorphous SnO as well as impurity SnO₂. We proposed in this study to produce SnO powders of high crystalline and high purity based on hydrothermal process. We also used SnO and SnO/graphite composite materials as negative electrode active materials. We ensure the redox potential by differential specific capacity management while taking SnO and SnO/graphite as the negative electrodes. The voltage of discharge of

SnO/graphite composite materials is lower than that of graphite, it also means the working voltage is increased.

壹、緒論

現今商業化的鋰離子二次電池最常採用的負極材料為石墨，其最大理論重量電容量密度為 372 mAh/g。其餘的負極材料還包含有 Li-Si、Li-Sn 以及 Li-Al 等合金。這些負極材料可有效的解決純鋰負極所出現的問題，也就是抑制鋰纖維 (Li-filaments) 和樹枝狀結構 (dendrites) 的形成。以 Li_ySn 為例，其最高的鋰原子填充密度為，Li/Sn = 4.4 (Li_{4.4}Sn) 遠高於 LiC₆ 之 Li/C = 1/6，最大理論電容量密度為 993 mAh/g。

金屬鋰和金屬錫或是錫氧化物間的負極反應主要有如下三種類型。



上述三種反應中鋰與錫或錫氧化物皆會生成 Li_{4.4}Sn，Li_{4.4}Sn 可經由逆反應還原成鋰與錫。此外值得注意的是錫氧化物與鋰金屬會生成不可逆產物 Li₂O，在負極扮演骨架結構的角色，除了可使整個負極結構穩定外；亦可使負極中的粒子緊密相連。但是，Li₂O 為一不可逆的產物，生成一莫耳的 Li₂O 會消耗掉兩莫耳的鋰金屬；也就是在充放電反應上可利用的鋰的量即減少，因此在第一次的充電過程中即因生成 Li₂O 而造成電池效能

的損耗。如反應式(2)及(3)所示，以 SnO_2 為負極所造成電池效能的損耗將高於 SnO 。因此綜合以上討論上述三種材料中以 SnO 為目前最受重視之負極材料 (Courtney et al., 1997)。J. S. Sakamoto 等人亦證實，該電容量密度與 SnO 粉體微結構有關。

貳、實驗

本製備與測試之負極物質為 SnO 與 SnO/graphite 複合材料。首先將 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ 溶在鹽酸水溶液中配製成 Sn^{2+} 濃度為 0.06M、pH~1.0 的水溶液。由於 Sn^{2+} 在空氣中易與水產生水解與氧化反應生成非 SnO 沈澱物，加入鹽酸則可避免該反應的發生。當溶液在室溫下老化 (aging) 一段時間後接著緩慢滴入氨水，並加以攪拌直至 pH 值到達選定值為止。將此水溶液利用水熱法加熱，於常壓下將溫度控制在 50~95 間之選定溫度持續一小時；並利用回流裝置以防止氨氣的洩出。之後將沈澱物過濾、清洗、真空乾燥。

SnO/graphite 複合材料的製備係首先將 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ 溶在 0.1M 的鹽酸水溶液中配製成 Sn^{2+} 濃度為 0.06M、pH~1.0 的水溶液，並在室溫下靜置十天進行老化(老化後所得的水溶液簡稱母液)。然後將石墨放置在反應器內，密閉後抽真空，目的是將石墨中所含的氣體盡量抽離。慢慢的旋開圖中的閥，使得放置於錐形瓶中的母液能緩慢的進入反應器內。當反應器內的液面略高於石墨時即將閥關閉，靜置數小時讓母液能完全浸透入石墨中。接著進行鹼化與熱處理程序。本實驗使用 0.05mm 後的銅箔 (Tekstertar Co., Ltd.) 作為集電板，polyvinylidene fluoride (PVDF, Kynar) 作為黏著劑。將其置於 N-Methyl-2-Pyrrolidone (NMP) 中；經過充分攪拌即可溶解並產生黏性。將活性物質與碳黑依重量比 (active material 85wt% : carbon black 10wt%) 均勻研磨混合後，加入黏著劑 (PVDF 5wt%) 與適量的 NMP。將此混合物置入均質乳化機中均勻攪拌二十四小時。接著以刮刀法 (doctor-blade) 將漿料均勻的塗佈在銅箔上，厚度為 250~300 μm 。隨後將塗有漿料的銅箔放

在加熱板上慢慢將溶劑蒸發，接著置於真空爐中在 5 torr 氮氣氣氛下以 150 加熱 10 小時。隨後用冷壓的方式將極片上薄膜壓成厚度約 80 μm ，並使得極片上薄膜更為緻密。

電池的組裝都是在手套箱中進行組裝，濕度控制在 3 ppm 以下。正極部份採用純鋰金屬 (Lithium Ribbon, >99.8%, STREM Chemicals)，電解液部份採用 1M LiPF_6 in EC/DMC (>99%, Tomiyama)。隔離膜 (separator) 採用浩聚公司所提供的 poly propylene (PP)。組裝前先將手套箱/袋經由反覆充洩氣動作讓箱/袋中充滿高純度的氫氣。並將待組裝之元件置入箱/袋中約 24 小時，隔離膜則放入電解液中進行浸泡。為了固定負極片的尺寸，並配合組裝的需要，我們以打孔機將負極片作成直徑為 1.3cm 的圓片，進而組裝成錢幣型電池 (Coin Cell) (圖一)。另外以環氧樹脂 (epoxy) 塗抹在組裝後的錢幣型電池的接合縫，以確保不會有漏氣現象的發生。

本實驗所使用的循環伏安儀 (AUTOLAB, PGSTAT100) 在操作時將負極 (SnO 或是 SnO/graphite) 部份接上工作電極 (working electrode)，正極 (鋰箔) 則是接在參考電極 (reference electrode) 與輔助電極 (counter electrode) 的位置。掃描速率約都設定在小於 10 mV/min。

參、結果與討論

圖二是以 SnO 為負極材料，在 10mV/min 的掃描速率下所得之循環伏安圖譜。由圖譜中首先可發現第一次循環伏安圖形與往後各循環的圖形有很大的差異，這是因為在第一次循環的測試過程中電解液與部份的鋰離子產生反應，而這些反應屬於不可逆反應。但在後續的循環測試中，則看不到這些反應的出現。也就是說所有的不可逆的反應行為皆會在第一次循環測試過程中進行，因此隨著循環次數的增加，氧化還原之電流電位愈趨穩定。

將組裝好的錢幣型電池置於充放電儀的夾具上並以適當壓力固定之，以定電流方式 (0.3 mA/cm²) 設定充放電電流，並設定充放電截止電壓 (1.5V~0.001V) 與循環次數。本實驗共使用三種不同的

SnO，分別給予不同的代號 SnO-A(100-150 nm), SnO-B (<100 nm), SnO-C 是商業化的粉體(~200nm)。這三種 SnO 在第一次充電(鋰離子進入負極)過程中，在 0.8~0.9V 之間都有充電平台的產生，尤其是 SnO-B 與 SnO-C 此兩樣品的第一次充電平台相當明顯。由圖三發現 SnO-C 的第一次充電電容卻最小，約只有 830mAh/g，而 SnO-B 的第一次充電電容則達到 1380mAh/g。因為晶粒大的負極材料所代表的是其表面積較少，當第一次充電過程時能參與反應的活性物質的接觸面積相對減少，因此反映在充電電容量上。

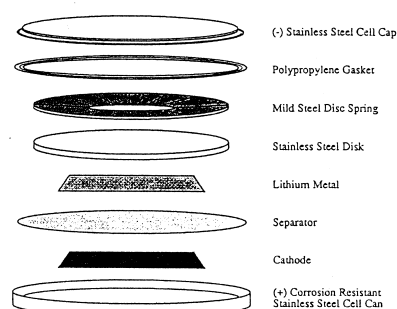
雖然 Li_2O 的生成會造成不可逆電容量，但也只侷限於第一次的充電過程中，在後續(第二次以後)的充放電過程中即未再見到此不可逆電容量的出現。所有反應的反應電位皆在 0.5V 之內。此外，也發現到隨著循環次數的增加，充電電容量隨之衰退。由於本研究的測試電池在組裝時，受限於組裝環境(相對濕度高達 2%)的影響，很可能造成循環壽命的降低和電容量的衰退。圖四與五分別為 SnO-A 和 SnO-C 的充電電容量圖，由圖可看出此兩種樣品在充電電容量的衰退方面都相當大，其中 SnO-A 的充電電容量在第十次循環上仍保有約 400mAh/g。

圖六為 SnO-A 充放電電容量對循環次數的作圖，發現在放電電容量部份隨著循環次數會有先上升再下降的現象。這樣的現象類似活化的行為，也就是說在前兩次的放電過程並沒有將應該要放出電完全放出，可能因為某些電池內部的問題而造成放電障礙，例如電解液或是鋰金屬接觸到水汽，待第三次以後這些障礙因素才消失。圖七則是 SnO-A 充放電效能對循環次數作圖，顯示第一次循環充放電效能比只有 40% 左右，也就是說不可逆電容量佔了約 60%。若按照之前的計算，形成 Li_2O 所貢獻的不可逆電容約佔 30%，那剩下的 30% 則為電解液分解所造成。由圖中也發現當循環次數超過四次以上後，其充放電效能便可達到 90% 以上。

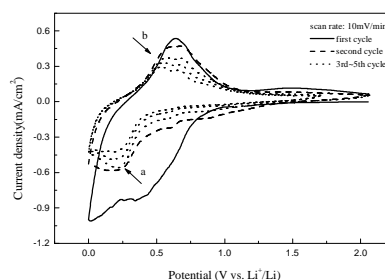
SnO/graphite 複合材料製備完成後以 XRD 作定性分析，可看到此複合材料除

了石墨外的確有 SnO 的生成。圖中 SnO 和石墨都有優選排列的情形產生。圖八與九分別是不同的樣品的放電(第一次循環)與充電(第十次循環)比電容圖，其中圖八中發現錫-石墨複合材料在放電過程中其放電電位較純石墨來得低，這意味著當有錫嵌入石墨層中時，會影響石墨本身的放電特性，並增加其工作電壓的範圍。另外圖也說明著在循環充放電之初鋰能進出石墨並和錫發生反應，但由圖九則發現在第十次的循環時，鋰只進入石墨的部份而不和錫形成合金。

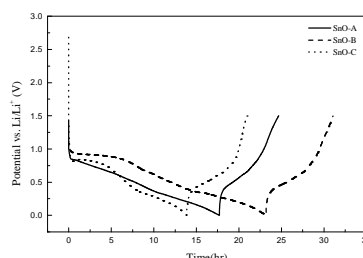
Exploded View of a Typical Lithium Coin Cell



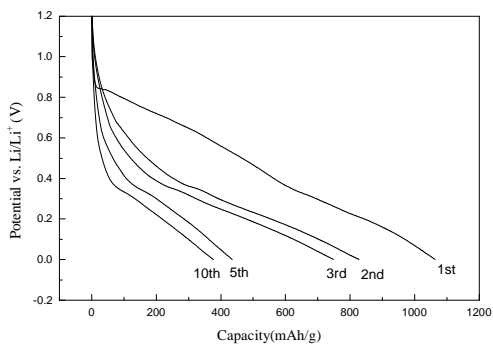
圖一. 錢幣型電池之組成



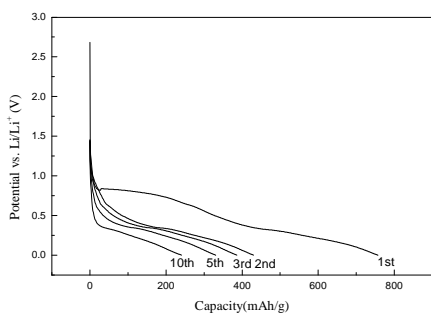
圖二：Cyclic voltammogram of SnO in 1M LiPF_6 EC/DMC(1:1 v/v), scanning rate = 10 mV/min.



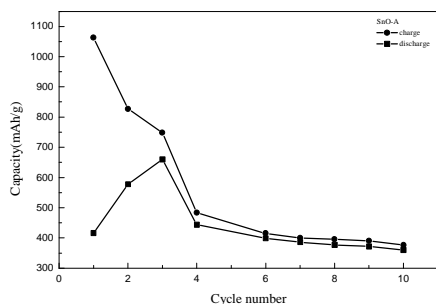
圖三. The first cycle of various type SnO electrodes.



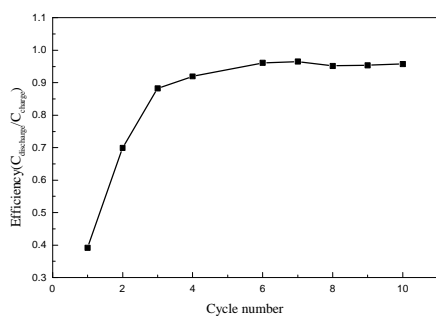
圖四. Charge (Li insertion) curves for different cycles of SnO-A electrode.



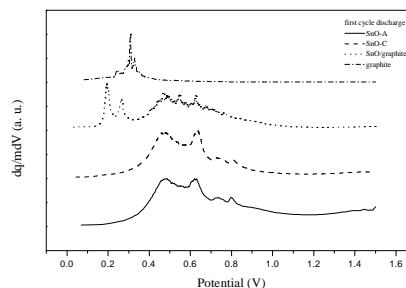
圖五. Charge (Li insertion) curves for different cycles of SnO-C electrode.



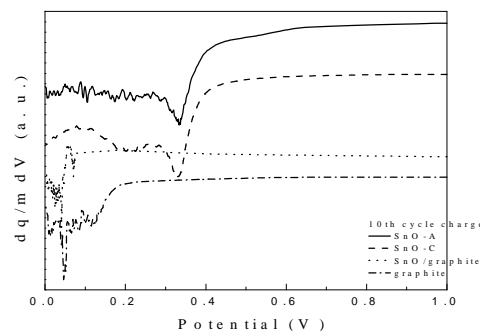
圖六. The capacities of charge-discharge vs. cycle number of SnO-A



圖七. The efficiency of charge-discharge vs. cycle number of SnO-A electrode.



圖八. Differential capacity vs. voltage plots for cells of various electrodes, the cells of discharge are shown.



圖九. Differential capacity vs. voltage plots for cells of various electrodes, the cells of charge are shown.

肆、參考文獻

1. J. R. Dahn, et al., *Science*, **270**, 590 (1995).
2. R. Fong, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **137**, No.7, 2009 (1990).
3. J. Wang, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **133**, No.3, 457 (1986).
4. A. M. Wilson et al., *J. Electrochem. Soc.*, **142**, No.2, 326 (1995).
5. Ian A. Courtney, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **144**, No.6, 2045 (1997).
6. J. S. Ogden and M. T. Ricks, *J. Chem. Phys.*, **53**, 896 (1970).