

# 行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

## 鋰二次電池陽極碳材料之新製作研究( )

計畫類別： 個別型計畫          整合型計畫

計畫編號：NSC89 - 2214 - E - 002 - 071 -

執行期間： 89 年 8 月 1 日至 90 年 7 月 31 日

計畫主持人：李源弘

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：台灣大學材料科學與工程學研究所

中 華 民 國 90 年 10 月 31 日

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

## 鋰二次電池陽極碳材料之新製作研究( )

### Study on New Process of Fine Carbon Used as Anode Materials for Lithium Secondary Battery ( )

計畫編號：NSC 89-2214-E-071-xxx

執行期限：89年8月1日至90年7月31日

主持人：李源弘 台灣大學材料科學與工程學研究所

計畫參與人員：潘冠彰 台灣大學材料科學與工程學研究所

計畫參與人員：薛泓岳 台灣大學材料科學與工程學研究所

計畫參與人員：林永勝 台灣大學材料科學與工程學研究所

#### 一、中文摘要

含碳鐵水於相圖上因高低溫差有所不同導致碳固溶量差異而析出石墨材料。有別於相圖的是其析出物並不只是單純的石墨相，而是包含 fullerenes 與 carbon nano tube 的複合物。此外亦加入不同量的硼元素探討析出石墨的影響。使用 X 光繞射儀，拉曼光譜儀，以及場發射掃描式電子顯微鏡研究此析出石墨的特性結構。並將 X 光繞射儀所得數據以 Rietveld method 精算，將精算的結果以 Maire and Mering 公式計算石墨化度，發現硼加入量 10000ppm 所產生的析出石墨有最高之石墨化度(約 93.04%)。而從場發射掃描式電子顯微鏡觀察到此系列析出石墨有微碳管的出現(Carbon Nano Tube)，約數十至數百奈米。同時也將此石墨材料作成鋰離子二次電池陽極材料，做電化學相關測試，硼加入量 300ppm 有最高電容量 518 mAhg<sup>-1</sup>，其已超過完美石墨理論值 372 mAhg<sup>-1</sup>。

**關鍵字：**石墨、X 光繞射儀、Rietveld Method、拉曼光譜、fullerenes、場發射掃描式電子顯微鏡、電容量

#### Abstract

The graphite is precipitated by the different carbon solubility due to a variety of

temperatures in the phase diagram. This graphite composite including the fullerenes and carbon nano tube is different from the simple graphite in the phase diagram. Besides, it is needed to discuss with the precipitated graphite by adding different boron contents. The character and structure of precipitated graphite were studied by X-ray diffraction, Raman spectra and FE-SEM. The data obtained by X-ray diffraction was refined by Rietveld method, And as a result, the graphitization degree has been calculated with Maire and Mering method. G4 (added 10000ppm boron) has the highest graphitization degree is of 93.04%. Carbon nano tube was observed around the graphite's surface by FT-SEM. The size is from several microns to several tens of nanometers. For these graphites, they are suitable for the use as anode material in the Li-ion second battery. And the electrochemical measurements were carried out with Cyclic Voltammetry and Impedance spectra. G2 (added 300ppm boron) has the highest energy density (518mAhg<sup>-1</sup>). This value exhibited it is higher than the perfect graphite theoretical value (372 mAhg<sup>-1</sup>).

**Keywords:** graphite, X-ray diffraction, Rietveld Method, Raman spectra, fullerenes, FE-SEM, energy density

#### 二、緣由與目的

由於現今科技對電子及通訊產品需求大幅度的增加，其關鍵零組件設計也日漸重要，尤其是在能源系統方面講究輕薄短小、蓄電量高及高放電電壓，其中以鋰離子二次電池最受人矚目，鋰離子二次電池具有重量輕，高能量密度、使用壽命長等優點，可應用於電腦產業、電子商品、通訊產業、電動車等，就市場而言有相當的發展潛力。

本研究之目地在於就新製程製得石墨材料，可做為鋰離子二次電池陽極材料。在本實驗人工石墨製程中，利用含硼元素之碳鐵因高低溫差有不同導致相異之固溶限而產生析出物，而鐵元素在高溫時會氧化成氧化鐵，其氧化鐵當觸媒去催化碳材形成微碳管，且含有適量之  $C_{60}$ ，因此本實驗室之人工石墨相對於其他石墨材料有其特殊之處。

### 三、結果與討論

(1)由(圖一)可觀察到在約  $1580\text{cm}^{-1}$  處有一拉曼特性峰，此為石墨材料中網面結構之  $sp^2$  鍵結形式。而在約  $1332\text{cm}^{-1}$  處有一強度較低之拉曼特性峰，是為石墨材料鑽石結構中之  $sp^3$  鍵結形式。本次所製得之石墨其於  $1332\text{cm}^{-1}$  之拉曼特性峰強度皆遠低於  $1580\text{cm}^{-1}$  處拉曼特性峰，代表石墨片狀結構發達。將此實驗數據進行電腦模擬 fitting 後所獲得之兩拉曼特性峰的積分面積相除 ( $Asp^2/Asp^3$ )，即是  $Asp^2/Asp^3$  的比值可獲知石墨結構發達之程度。300ppm 硼加入量有最高的  $Asp^2/Asp^3$  比值(圖二)，代表其石墨的完整性最高。

(2)加入 10000ppm 的石墨產率超過 100%，是因為融熔液中的硼元素取代碳與鐵原子形成硼鐵化合物，使得被取代的碳原子析出成為石墨，故加入足量硼成分時，會增加融熔液所析出的石墨。其次為加入 300ppm 硼成分的融熔液的石墨產率約 82%，第三為加入 1000ppm 的 71%，而 0ppm 與 60ppm 產率皆不足 50% (圖三)。

(3)(圖四)為所有石墨粉末 X 光繞射圖譜，當加入融熔鑄鐵液的硼含量越多時，所得

的石墨繞射峰越尖銳，強度越高。代表其石墨的結晶性越好。由圖中發現加入 0ppm 硼所製成的石墨於低角度部分 ( $8.9^\circ$  and  $13^\circ$ ) 有  $C_{60}$ (fullerene) 的繞射峰出現，以 Rietveld method 精算其結構發現  $C_{60}$ (fullerene) 約含有 6% (rwp=18.47%)。 (4)於 SEM 的觀察中發現幾乎所有的石墨中皆可發現有類似微碳管的樹枝狀結構物的出現，且其 macro pore 的發展亦非常發達於 300ppm 硼加入量的觀察中，有摺曲石墨的出現，且此摺曲石墨的交角非常接近  $120^\circ$  (圖五)。

(5)將此人工石墨製作成鋰離子二次電池並進行測試，電容量介於  $95\text{-}518\text{mAhg}^{-1}$  (圖六)，其電池性能相當優異。

(6)由圖七中可知硼含量達一適當值時，菱方晶/六方晶量比有一最高值(18.65)。

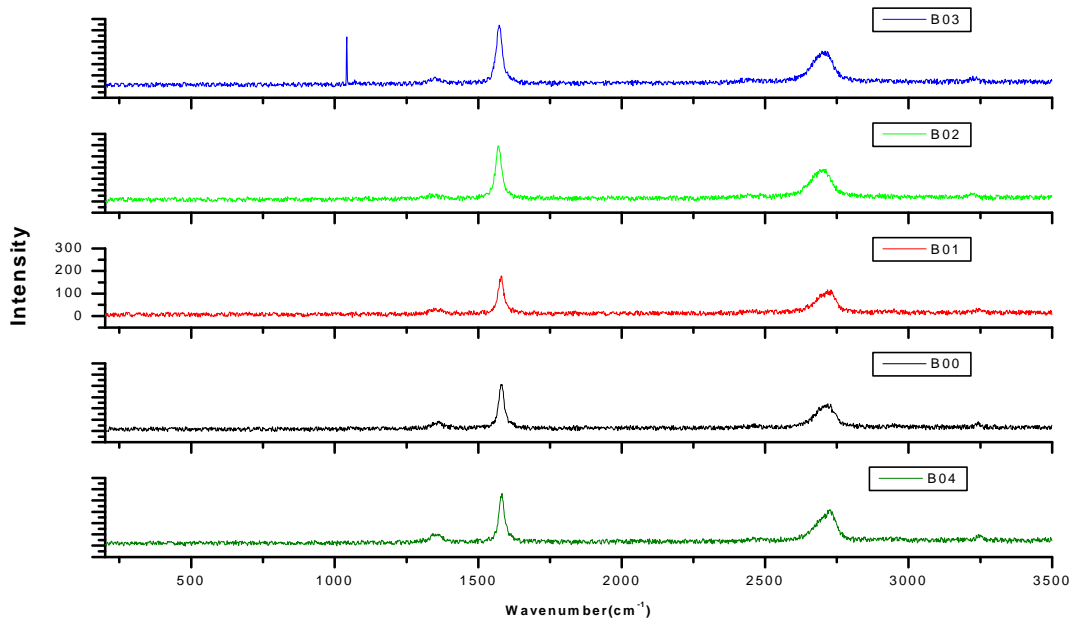
### 四、成果自評

1. 控制鐵中硼原子的含量之人工石墨製程，其含有 fullerenes 與 carbon nano tube，異於一般碳材，經由 X-ray diffraction 與 Rietveld method 精算分析後發現石墨化度相當高，最高達 93.04%。
2. 由圖六與圖七中發現，菱方晶/六方晶量比越高(最高可達 18.65)，其電容量越高 ( $518\text{mAhg}^{-1}$ )。故可控制硼含量以獲得最高電容量。
3. 經由充放電儀測定本人工石墨電容量最高約為  $518\text{mAhg}^{-1}$ 。比一般石墨高出許多。

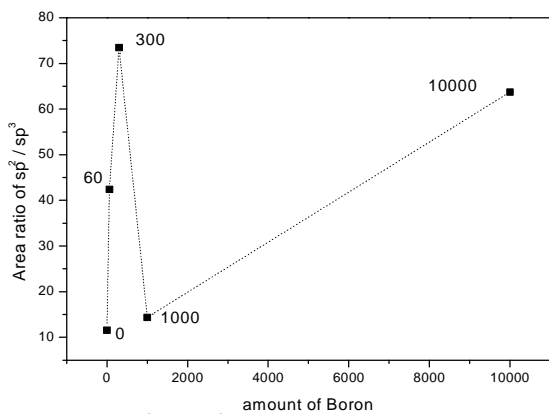
### 五、參考文獻

1. A. R. Ubbelohde and F. A. Lewis, Graphite and its Crystal Compounds, Oxford Press, London (1960).
2. T. Nagaura, K. Tazawa, Prog. Batteries Sol. Cells, v 9, n 20 (1990).
3. E. Matuyama, Nature, v 183, p 670 (1959).
4. Y. Kusumoto, S. Yoshimura, T. Nohma, K. Nishio, Extended Abstracts, p 492. of 8th International Meeting on Lithium Batteries, June 16-21, (1996).

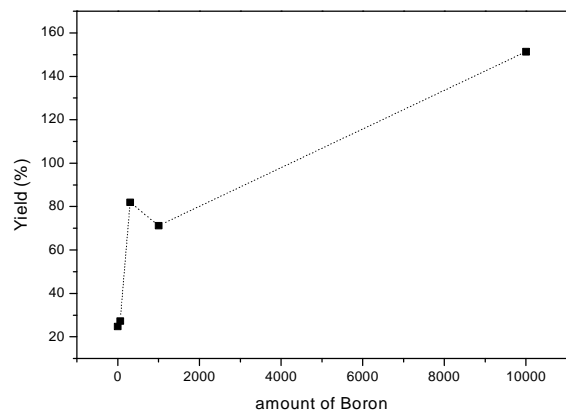
5. Young-Chul Chang, Mochita, "Anodic performances of mesocarbon microbeads (MCMB) prepared from synthetic naphthalene isotropic pitch", Carbon, 37 364-365 (1999).
6. E. J. Plichta, W. K. Behl, M. Salomon, D. Schleich, F. Croce, S. Passerini, Scrosati, J. Power Source, v 43-44, p 481 (1993).
7. M. G. S. Thomas, W. J. F. David, J. Goodenough, P. Mat. Res. Groves, Bull., v 20, p 1137 (1985).
8. Yuan-Haun Lee, Wen-Ku Chang, Chun-Hsiung Fang, Yea-Fu Huang, Andy A Wang, " Electronic behavior of Li-GIC in the lithium secondary battery", Materials Chemistry and Physics 53 243-246 (1998).
9. Douglas L. Dorset and Mary P. McCourt, "Disorder and the Molecular Packing of C<sub>60</sub> BuckminsterFullerenes: a Direct Electron-Crystallographic Analysis" Acta Cryst. A50. 344-351(1994)
10. J. O. Besenhard, M. W. Wagner and M. Winter, " Inorganic Film-Formin Electrolyte Additives Improving the Cycling Behaviour of Metallic Lithium Electrodes and the Sel-discharge of Carbon-Lithium Electrodes ", J. Power Sources, v 43-44 (1993).



圖一、加入不同硼含量所析出石墨之拉曼光譜

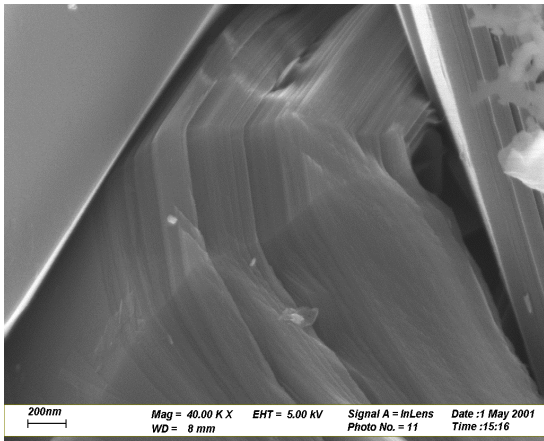


圖二、Asp<sup>2</sup>/Asp<sup>3</sup>的比值與硼加入量作圖

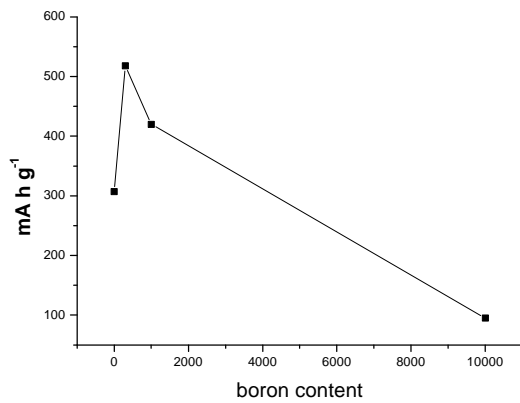


圖三、硼含量與石墨產率關係圖

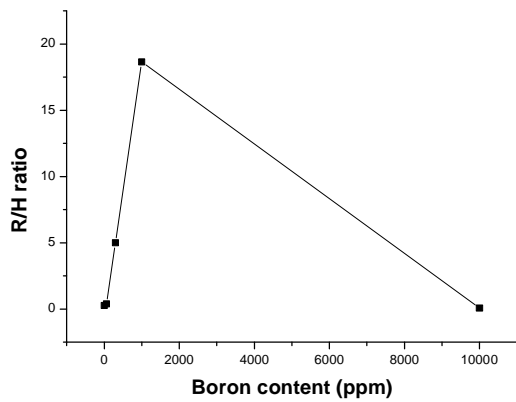
圖四、加入不同硼含量的石墨 X 光繞射儀圖譜



圖五、300ppm 硼加入量之石墨電子顯微鏡圖



圖六、不同含硼量石墨放電能量密度圖



圖七、硼含量與菱方晶/六方晶系比例關係圖