



# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

## 新製程 DPG 石墨吸附電解質分解之氣體及其提昇鋰 離子二次電池性能之研究( I )

計畫編號：NSC90-2212-E-002-235

執行期限：90 年 8 月 1 日至 91 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：薛泓岳 台灣大學材料科學與工程學研究所

計畫參與人員：鄭紳江 台灣大學材料科學與工程學研究所

### 一、中文摘要

隨著可攜式電子產品日益受重視，其相關組件的性能也需隨之增強。故儲能材料也順應時代的趨勢，走向輕、薄、短、小的境界，其中鋰離子二次電池具能量密度高、循環壽命長、重量輕等優點而受青睞，也因此不可不注意它的安全性。鋰離子二次電池中的電解液常會因電池過度充電與過度放電而導致電解液分解產生氣體，而根據研究，當電池過充與過放時，所產生氣體的量較無過充過放時氣體的量多了 5-20 倍，尤其是在過放的情形下。此時產生的大量氣體會使電池產生過大的內壓，並造成短路，同時電池內的阻抗也大幅提昇，此時電池正處於危險的狀態下，必須適時地處理這些氣體，以避免發生危險。由本實驗室所研發之人工石墨含有自然衍生性的 C<sub>60</sub> 與 Carbon Nanotube，此兩種特殊結構物均會吸附電解液所產生的大量氣體，降低內壓以避免發生危險。另一方面，此人工石墨也因含有 C<sub>60</sub> 和 Carbon Nanotube，其能量密度高於一般人工石墨，甚至已超過完美石墨的理論能量密度 372mAh/g。故本實驗室所自製之人工石墨不僅擁有高能量密度；而在電池安全性方面，當電池過充與過放時，此人工石墨會吸附氣體，也因此提高了鋰離子二次電池的安全性。

**關鍵字：**人工石墨、fullerenes、Carbon Nanotube、理論容量密度。

### Abstract

Electronic products are more important day by day; the performances of their relative components are needed to be much better. And electrochemical storage devices also can keep up with world's trend, which are towards "light", "thin", "short", and "small". Li-ion rechargeable battery owns many advantages of high energy density, long cycles, and light weight, and consequently its security is very important. Under overcharge and overdischarge, electrolyte of Li-ion rechargeable battery is often decomposed to produce many kinds of gases. According to the reports, Li-ion rechargeable battery being on its performance, the amount of gases found to be 5 to 20 times more than after charge and discharge. Especially during its overdischarge, a great deal of gases result in high pressure and circuit. In the meantime, the resistance of Li-ion rechargeable battery increases apparently and put the battery into the dangerous situation. In order to avoid these dangers, it is necessary for these gases with dealing properly somehow.

The artificial graphite manufactured in our laboratory has been investigated. It possesses natural derivative fullerenes (C<sub>60</sub>) and Carbon Nanotube (CNT). And both of these two special structures could absorb a great deal of gases from decomposing electrolyte to decrease pressure. Besides, the energy density of the artificial graphite with C<sub>60</sub> and CNT is higher than conventional artificial graphite even over theoretical

energy density 372mAh/g. Therefore, the artificial graphite from our laboratory and has been investigated, owns not only high energy density but also excellent security.

**Keywords:** artificial graphite、fullerenes、Carbon Nanotube.

## 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) 圖一為所有石墨粉末 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%)。

(2) 由圖二可知道 B 系列人工石墨經酸洗後石墨化度增加，且當加入硼含量越多，石墨化度越高，其中 B4H 石墨化度可達 94%。而 B0 經 Rietveld Method 精算後，在  $13^\circ$ 、 $17^\circ$  發現有  $C_{60}$  的特性峰出現，所佔重量百分比為 6%，而在其他試片並無法找到  $C_{60}$  的特性峰，此乃物理化學效應所導致

石墨層間電荷密度影響了 X 射線繞射儀，使得  $C_{60}$  特性峰無法顯示。

(3) 於 SEM(圖三、圖四)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，樹枝狀物之樹枝大小約為數十奈米至數百個奈米，與碳微管非常類似。

(4) 圖五為人工石墨應用於鋰離子二次電池充放電圖，B2H 硼加入量第一次充電電容量為 508 mAh/g，而經十次充放電後仍有 503 mAh/g，為 B 系列人工石墨經十次充放電後最佳之電容量，而 B4H 表現亦不盡如意，第十次充電電容量只達 92 mAh/g，其可能為 B4H 含有過多的鐵氧化物且無酸洗乾淨所造成。

(5) 圖六人工石墨材料的庫倫效率與循環次數之關係圖，第一次充放電因為鈍態膜產生的關係，導致其第一次充放電的庫倫效率異常的低(50%)，經過第一次充放電之後，鈍態膜已經幾乎達到穩定狀態，因此第二次之充放電庫倫效率已提高至 95%，經過數次充放電循環後，鈍態膜達到完全穩定則庫倫效率可達將近 100%。

(6) 由圖五與圖六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。

(7) 由圖七以及圖八可以獲知人工石墨應用於鋰離子二次電池充放電結果顯示，電容量已超過石墨理論值 372 mAh/g，庫倫效率亦高，表現極穩定，這可能是由於此系列人工石墨包含了  $C_{60}$  與 Carbon Nanotube，對於吸附電池充放電時所產生的氣體有直接的影響，但必須進一步研究。

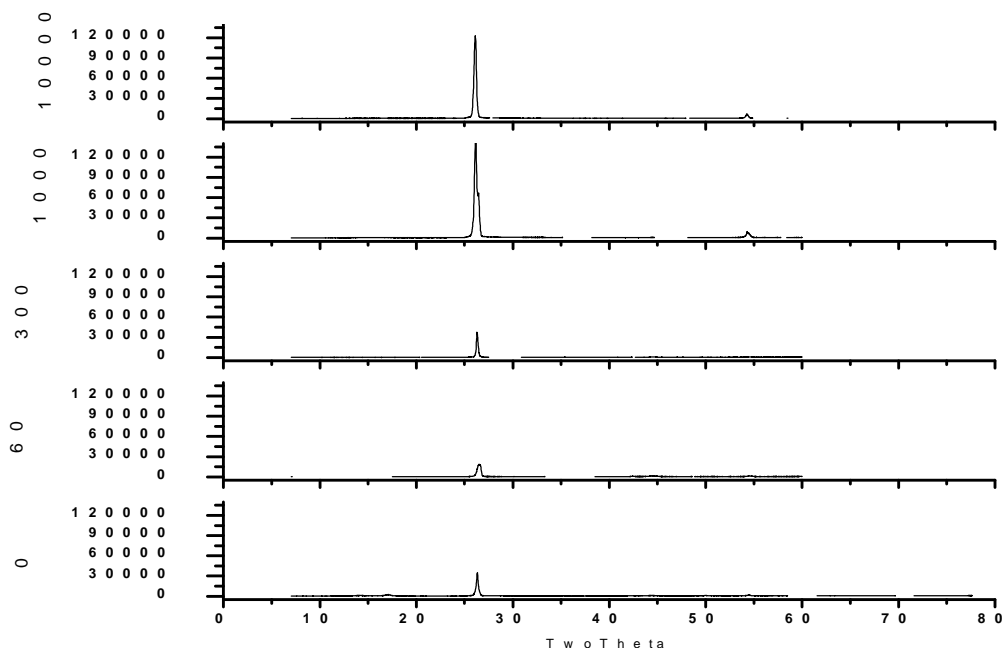
## 四、成果自評

1. 控制硼原子含量之人工石墨製程，其含有  $C_{60}$  與 Carbon Nanotube，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. 由圖五與圖六中發現，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

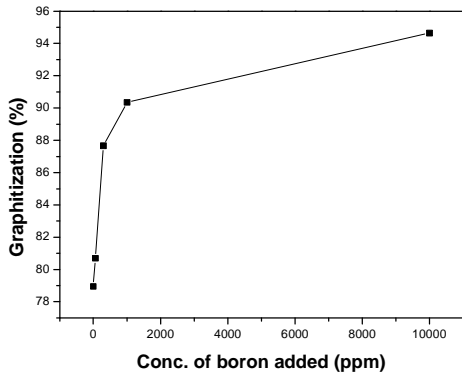
最高約為  $518 \text{ mAhg}^{-1}$ 。比一般石墨高出許多，庫倫效率高，極有可能是因為  $\text{C}_{60}$  與 Carbon Nanotube 存在之關係吸附了充放電時所產生的氣體，使得電池表現穩定。

## 五、參考文獻

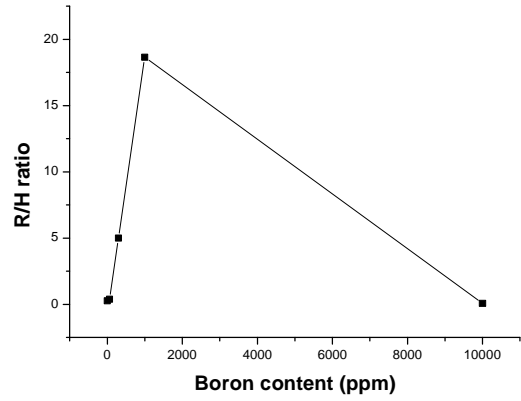
1. A. R. Ubbelohde and F. A. Lewis, Graphite and its Crystal Compounds, Oxford Press, London (1960).
2. T. Nagaura, K. Tazawa, Prog. Batteries Sol. Cells, v 9, n 20 (1990).
3. E. Matuyama, Nature, v 183, p 670 (1959).
4. Y. Kusumoto, S. Yoshimura, T. Nohma, K. Nishio, Extended Abstracts, p 492. of 8th 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  $\text{C}_{60}$  BuckminsterFullerenes: a Direct Electron-Crystallographic Analysis" Acta Cryst. A50. 344-351(1994)
10. J. O. Besenhard, M. W. Wagner and M. Winter, "Inorganic Film-Forming Electrolyte Additives Improving the Cycling Behaviour of Metallic Lithium Electrodes and the Self-discharge of Carbon-Lithium Electrodes", J. Power Sources, v 43-44 (1993).



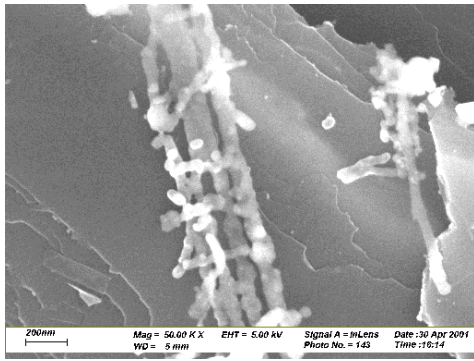
圖一、加入不同硼含量的石墨X光繞射儀圖譜。



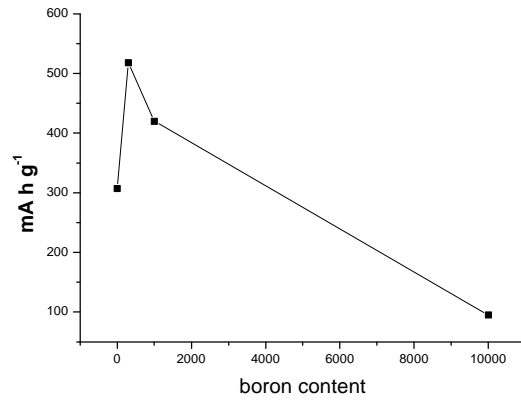
圖二、石墨化度與硼加入量關係圖。



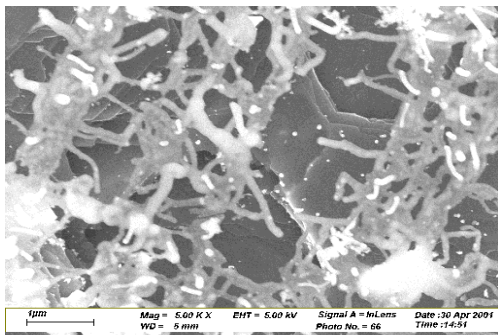
圖五、硼含量與菱方晶/六方晶系比例關係圖。



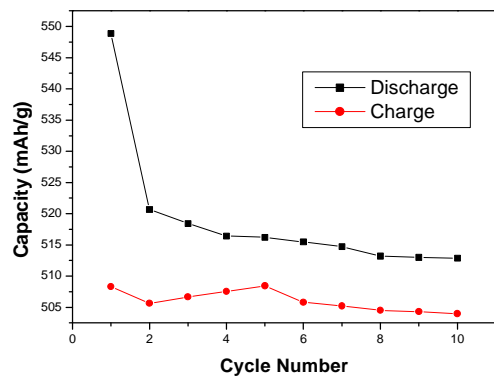
圖三、0ppm 硼加入量之石墨電子顯微鏡圖。



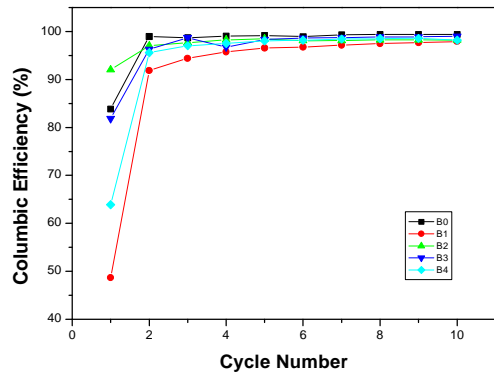
圖六、不同含硼量石墨放電能量密度圖。



圖四、300ppm 硼加入量之石墨電子顯微鏡圖。



圖七、300ppm 硼加入量人工石墨 10 次充放電圖。



圖八、B 系列人工石墨之庫倫效應圖。