

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()-由高速恒電位儀吸氫量測解析 DPG

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC91-2212-E-002-088-

執行期間：91 年 08 月 01 日至 92 年 07 月 31 日

執行單位：國立臺灣大學材料科學與工程學研究所

計畫主持人：李源弘

計畫參與人員：鄭紳江、李富生

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 92 年 11 月 9 日

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫 ■ 成果報告
□ 期中進度報告

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()由高速恒電位儀吸氫量測解析 DPG 特殊結構之探討

計畫類別：■ 個別型計畫 □ 整合型計畫

計畫編號：NSC91 - 2212 - E - 002 - 008 -

執行期間： 91 年 8 月 1 日至 92 年 7 月 31 日

計畫主持人：李源弘

共同主持人：

計畫參與人員：鄭紳江、李富生

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)：■ 精簡報告 □ 完整報告

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

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

□ 涉及專利或其他智慧財產權，□ 一年 □ 二年後可公開查詢

執行單位：國立台灣大學材料所

中 華 民 國 92 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

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()由高速恒電位儀吸氫量測解析 DPG 特殊結構之探討

計畫編號：NSC91-2212-E-002-088

執行期限：91 年 8 月 1 日至 92 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：鄭紳江 台灣大學材料科學與工程學研究所

計畫參與人員：李富生 台灣大學材料科學與工程學研究所

摘要

本計畫研究目的是以 DPG 製程製備含硼之人工石墨，探討硼引發的物理化學效應及鹽酸酸洗人工石墨後其物理性質的變化，並將人工石墨應用於鋰離子二次電池之負極材料，評估其電池性能表現，最後，以電化學循環伏安法測試人工石墨中氫的含量，探討含氫量與奈米碳管的關係。

經過 XRD 分析、Rietveld Method 精算與拉曼光譜分析之後，結果發現，鹽酸酸洗處理過後的人工石墨，擁有更好的結晶性及更高的石墨化度，使得應用在鋰離子二次電池負極材料上的電池性能表現出高電容量、高庫倫效率及長充放電循環次數，BH300 人工石墨有最高電容量 505mAh/g，電化學測試方面，循環伏安法測試結果顯示，硼加入量 300ppm 至 2000ppm 的人工石墨其還原電量較大，可能為大量的奈米碳管含氫量多所致，此結果與 BH300 及 BH1000 人工石墨具有高電容量互相印證。此研究結果證明硼引發之物理化學效應為奈米碳管生成驅動力之一且鹽酸酸洗 DPG 製程之人工石墨的確能夠改善其物理性質，並在鋰離子二次電池的電池表現上得到最佳的例證。

關鍵字：人工石墨、物理化學效應、含氫量、鋰離子二次電池、循環伏安法

Abstract

The material investigated on this study is artificial graphite included boron fabricated by DPG process. The boron-triggering mechanochemical effect and physical properties of artificial graphite cleaned by HCl were studied. And the performance of lithium ion secondary battery using artificial graphite as anodic material was also estimated. At last, the relationship between hydrogen content and carbon nanotube was evaluated by cyclic voltammetry.

From the experimental results of XRD analysis、Rietveld Method refinement and Raman spectra analysis, artificial graphite cleaned by HCl owns better crystallization and higher graphitization. These two results increased the battery performance, such as high energy density、high coulomb efficiency and long charge-discharge cycles. For example, BH300 has the highest energy density 505mAh/g. Besides, cyclic voltammetry revealed that the electric flux of BH300 and BH1000 during reduction was much more than other artificial graphite, and more electric flux can be explained that more hydrogen content was resulted from by carbon nanotube.

This study proved that HCl cleaning treatment indeed improved the physical properties of artificial graphite. And hydrogen content of carbon nanotube can be evaluated by cyclic voltammetry. For lithium ion secondary battery, artificial graphite is a good candidate for material of cathode.

Keywords：artificial graphite、boron-triggering mechanochemical effect、hydrogen content、

一、前言

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 C₆₀ 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 C₆₀ 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。

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。

本研究目的在於對硼元素於人工石墨析出過程中所引發之物理化學效應，進而衍生出富勒烯與碳微管加以探討，並將人工石墨應用於電容與鋰離子二次電池陽極材料。

三、研究方法

- 1、先將鑄鐵置入高週波誘導爐內熔融，並昇溫至約 1600 。待鑄鐵完全熔融，依次加入硼鐵並分別調整融熔鐵中的硼含量 5000ppm 以下。
- 2、以除渣劑去除鐵融熔液雜質，添入低結晶性之碳材料（滲碳劑）作為滿足碳固溶限之用，攪拌使其均勻分散。
- 3、待鐵碳融熔液中碳含量達過飽和狀態時，開始降溫，此時即有高結晶性石墨碳粉末浮游物析出，攪拌鐵碳融熔液並取出大量析出的石墨粉末，(此時溫度約為 1200)。
- 4、將所得的石墨粉末進行過篩，去除過大的鐵屑殘渣，秤重並計算回收率。
- 5、將所得石墨粉末材料，分別填入載台(Holder)中，並與載台表面平高，進行 X 光繞射實驗。
- 6、所得的石墨粉末以球磨機球磨 24hr，再以 200mesh 篩網過篩，所得為不酸洗的人工石墨。
- 7、其後將部份石墨粉末以 3M HCl 酸洗 24hr，去除去其所含雜質，再以太離子水清洗至中性，其後過濾、乾燥，所獲得之高結晶石墨則為酸洗的人工石墨(經過酸洗處理代號為 H)。
- 8、運用電化學分析方式(循環伏安法)測定人工石墨的氫含量。採三極式電化學循環伏安法測試，工作極為人工石墨極片、對極為白金，參考極為 Ag/AgCl，電解液為 1M H₂SO₄。設定掃描條件，工作範圍為-0.5V 0.5V，掃描速率 2Mv/s、5Mv/s 及 10Mv/s，循環次數 5 次，利用電腦紀錄電壓電流變化。
- 9、將石墨製作成二極式電容器，以電化學循環伏安法在操作電壓-1.0V—1.0V，掃描速率 30Mv/s 下分析。
- 10、將採用以特殊 DPG 製程所得之微碳管做為鋰離子二次電池陽極材料，分析微碳管的晶

態、純度、雜質種類、尺寸、aspect ratio 對充放電行為的影響。

四、結果與討論

1.場發射電子顯微鏡

由圖一可觀察到石墨發達的片狀結構，圖二則可發現類似樹枝狀物的奈米結構物，推測這可能是由於硼於石墨製程中的加入引發特殊機械研磨效應給予富勒烯及碳微管生成的驅動力，進而從片狀結構長出微碳管。

2.X 射線繞射儀

圖三、圖四為將人工石墨經 X 射線繞射所得數據以 Rietveld Method 精算，並計算石墨化度及菱方晶及六方晶比例，並由圖一中可發現有良好的石墨化程度，對於電容量的提升有很大的幫助在硼加入 2000ppm 時達到 90.35%。圖四中菱面晶與六方晶比例亦隨硼加入量而增加，在 2000ppm 之後則趨於下降，菱方晶的產生可能由於製程中硼的加入造成機械研磨效應而引發，亦推測碳微管因此而產生，硼加入量的差異則導致機械研磨效應的程度亦不同。

3.電化學測試(循環伏安法)

將掃描速率外差至零的時候其電量為參考點，由二次電池與電容器的電容量比較如圖五由此可推測含氫量大為奈米碳管多所致，而奈米碳管多對於電池電容量提升有直接的影響。

4.超電容測試

由圖六中可發現在約 0.3V 有一氧化峰出現，此為人工石墨特性峰，利用此圖形積分可獲得此電容器的電容量，電容量約在 50 - 120 F/G，可見 TABLE 3 能量密度約在 5 - 8Wh/Kg，功率密度約在 20 - 40Kw/Kg。

於實驗中，石墨碳材製程其析出物並不只是單純石墨相，由於製程中加入硼元素而造成特殊物理化學效應，產生包含碳微管的衍生物，且發現此石墨材料應用於電池上可獲得高能量密度和良好的充放電效果，且具有良好的觸媒作用。

5.充放電儀測試

圖七鋰離子二次電池庫倫效率圖充放電測試方面，不同條件的人工石墨第一次充電的電容量皆達 300mAh/g 以上，BH300 與 BH1000 更分別高達 505mAh/g 與 410mAh/g，此值已超過完美人工石墨的理論值 372mAh/g，進一步計算其庫倫效率發現，第一次充放電的庫倫效率為 65% - 92% 不等，原因為第一次充放電時產生鈍態膜所致，而經過第一次充放電之後，鈍態膜已經幾乎達到穩定狀態，因此第二次後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%。如此的電池效能對現行高電容量負極材料而言已算是不錯的表現，說明了人工石墨不僅擁有高電容量且穩定，將此人工石墨應用於鋰離子二次電池負極材料確實有其發展潛力

五、成果自評

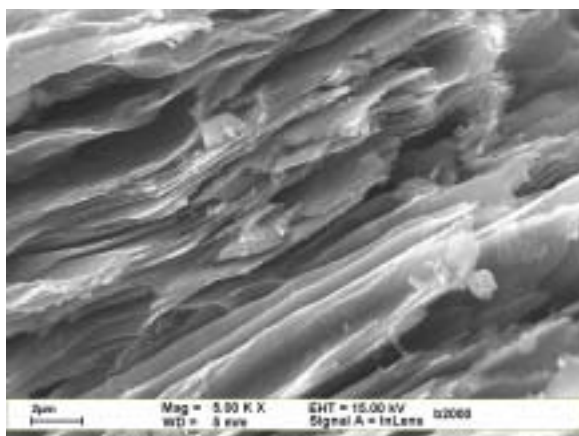
- 1、 X-ray 繞射分析結果顯示，酸洗處理後的人工石墨(002)面強度大大提升，亦即結晶性增加，並以 Rietveld Method 精算人工石墨評估其石墨化度，結果顯示酸洗處理後石墨化度提高了 10%~20%，以 BH2000 為最佳，其石墨化度達 90.35%。
- 2、 以人工石墨為鋰離子二次電池負極材料組裝成硬幣型電池，進行充放電測試，測試結果所有人工石墨的比電容量至少都有 300mAh/g 以上，BH1000 甚至高達 410mAh/g，如此比電容量表現驗證酸洗處理人工石墨會提高結晶性及石墨化程度，增加了鋰離子

儲存與脫出石墨層間的位置，而使比電容量增高。

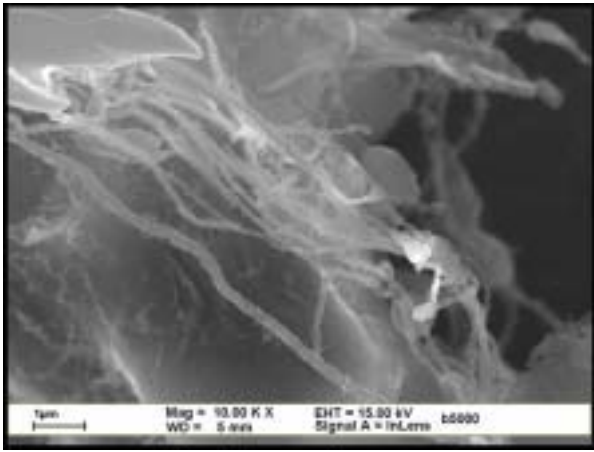
- 3、經由充放電儀測定本人工石墨電容量最高約為 518 mAhg^{-1} 。比一般石墨高出許多，庫倫效率高，極有可能是因為 C_{60} 與 Carbon Nanotube 存在之關係吸附了充放電時所產生的氣體，使得電池表現穩定。

六、參考文獻

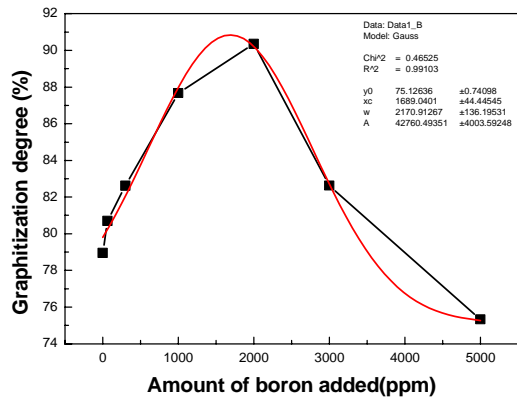
1. A. R. Ubbelohde and F. A. Lewis, Graphite and its Crystal Compounds, Oxford Press, London (1960).
2. T. Nagaura, K. Tazawa, Prog. Batteries Sol. Cells, v 9, n 20 (1990).
3. E. Matuyama, Nature, v 183, p 670 (1959).
4. Y. Kusumoto, S. Yoshimura, T. Nohma, K. Nishio, Extended Abstracts, p 492. of 8th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



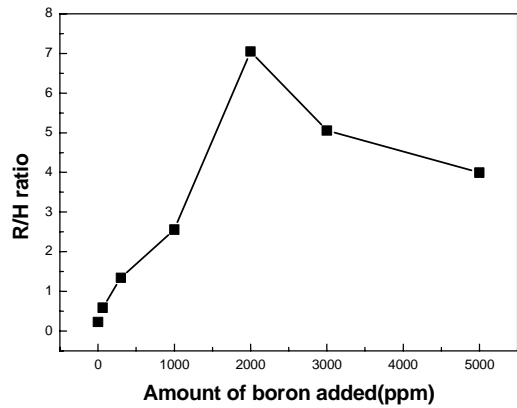
圖一、未加硼之析出石墨電子顯微鏡圖。



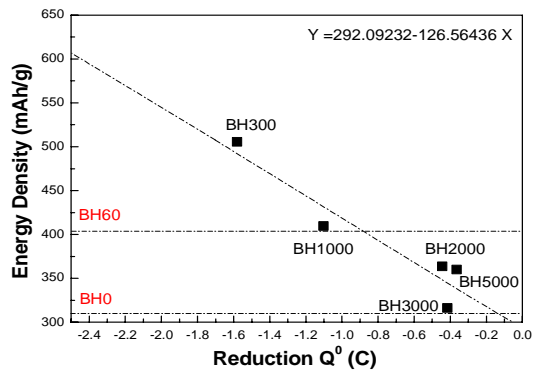
圖二、加入硼之析出石墨電子顯微鏡圖。



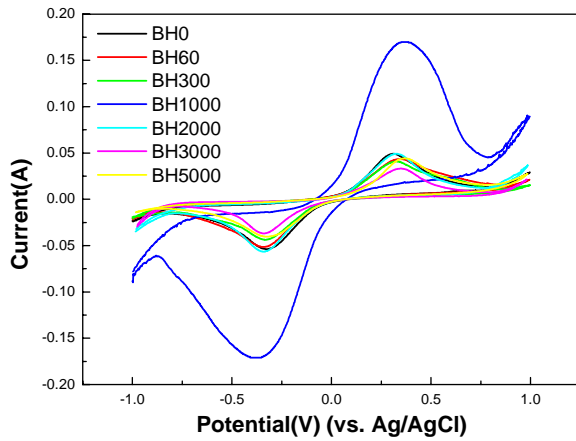
圖三、酸洗處理後之人工石墨石墨化度圖



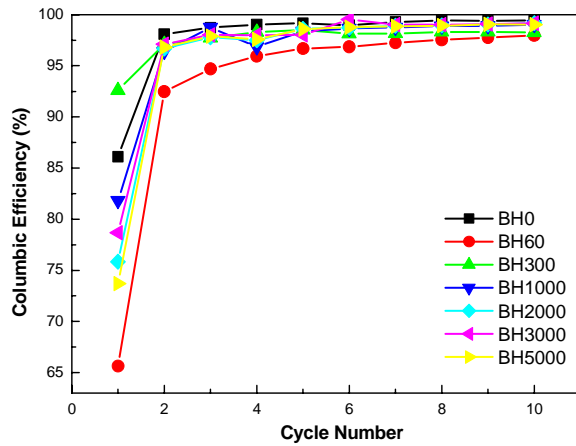
圖四、酸洗處理之人工石墨菱面晶與六方晶比例圖



圖五、掃描速率零之還原電量與電池能量密度關係圖



圖六、酸洗處理後人工石墨之循環伏安圖



圖七、人工石墨之庫倫效率圖