

[illegible]

執行期間： 88 年 8 月 1 日至 89 年 7 月 31 日

計畫主持人：李源弘

- ☐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 89 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(2)

Study on New Process of Fine Carbon Used as Anode Materials for Lithium Secondary Battery (2)

計畫編號：NSC 89-2214-E-018-xxx

執行期限：88 年 8 月 1 日至 89 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：葉律谷 台灣大學材料科學與工程學研究所

計畫參與人員：蔡幸霖 台灣大學材料科學與工程學研究所

一、中文摘要

DPG 石墨為含碳鐵水於冷卻過程中造成碳含量固溶極限值降低而析出的碳石墨材料。但因其為硼及鐵元素的觸媒作用而產生高結晶性的石墨，故與 Kish Graphite 不盡相同。本次實驗是利用在鐵中不同硼含量產生 DPG 高結晶性石墨，所得之石墨進行 XRD 繞射及 SEM 為結構觀察，得此石墨粉末特性。將 X 光繞射所獲得之實驗數值，利用 Rietveld Method 精算其結晶構造並進行石墨化度的評估，可知新製程石墨皆有很高的石墨化度，約為 95%，與 DPG-CH(96%)相去不遠，是一高結晶性的石墨，且在 D0 與 DPG-CH 的 XRD 繞射圖中在低角度發現有碳六十 (C_{60}) 的繞射峰存在。精算過後其中所含有的碳六十 (C_{60}) 約為 5~6%。此製程所得之人工石墨相當特殊，具有高石墨化度，且其中含有碳六十 (C_{60})。

關鍵字：X-Ray 繞射、Rietveld Method、石墨、碳六十 (C_{60})、SEM

Abstract

When the solid solubility limit is lowered by cooling the iron-carbon liquid, the DPG precipitates on the liquid. It's different from Kish Graphite. The high degree of graphitization graphite is produced with the catalysts of iron and boron. In this experiment, we produce the DPG graphite by

the variation content of boron in the iron-carbon liquid. The DPG is characterized by X-Ray Diffraction and Scanning Electric Microscope. The X-Ray Diffraction patterns are refined by Rietveld method to identity its exact degree of graphitization. The high degree of graphitization of the new produced graphite is about 95% as good as the DPG-CH that produced before (about 96%). The XRD peaks in the profile of fullerenes had also been discovered on the low angle and there are about 5~6% fullerenes in the DPG graphite. We also observe the carbon tube in the D0 from SEM.

Keywords: X-Ray Diffraction, Rietveld Method, Graphite, Fullerenes (C_{60}), SEM

二、緣由與目的

Kish Graphite是在金屬熔煉製造過程中，因冷卻過程所引起之碳含量固溶限值降低而析出的碳材料，視其為金屬熔煉製程所產生的副產品，其晶格結構長期以來均被視為是具有理想或近似理想的代表性構造⁽¹⁾，X-ray繞射分析更顯示其與天然石墨的結構幾乎完全相同⁽²⁾。本研究所製得的高結晶性石墨雖然也是經由金屬熔煉製程而獲得，然而其主要是因硼以及鐵元素的觸媒作用而產生高結晶性的石墨，與Kish Graphite不盡相同，故我們並不將本實驗製

得之石墨歸類於Kish Graphite, 但此二者間的部份性質仍有其一定的相關性存在。

本研究所產生的石墨不但其結構和天然石墨近乎相同, 經過 Rietveld method refined 精算得到數據可得知此石墨亦具有相當高的石墨化度, 為一結晶性佳的人工石墨, 其中最令人驚奇的是在此石墨中有些樣品居然含有碳六十 (C_{60}), 是本次實驗最大的發現。且由前人的研究可知, 此石墨再應用在鋰離子二次電池陽極材料時亦具有相當優異的表現, 與國外最新研發的碳陽極⁽³⁻⁴⁾相較之下其表現有過之而無不及, 應與其中含有碳六十 (C_{60}) 與高結晶性有關。

三、結果與討論

(1) DPG 系列人工石墨 XRD 繞射圖譜分析

本次實驗所得到的新 DPG 系列粉末與 DPG-CH 皆為結晶度高之人工石墨, 以此製程所得的 DPG 人工石墨可能會伴隨產生 C_{60} (Fullerenes), 其 C_{60} (Fullerenes) 產生的機制尚未得知, 而新製作之 DPG 人工石墨亦非所有都會產生 C_{60} (Fullerenes), 由下圖一 XRD 圖譜分析可知, 只有樣品 D0 在低角度有 C_{60} (Fullerenes) 的繞射峰產生, 但是否經過酸洗, 去除雜質後, 其他新 DPG 系列人工石墨粉末才會出現 C_{60} (Fullerenes) 則未可知。將 DPG-CH 與 D0 之 XRD 圖譜以 Rietveld method 精算後可知 DPG-CH 中含有大約 5.26% 的 C_{60} (Fullerenes) 而在 D0 中含有 6.16%, 其石墨化度皆超過 90%, DPG-CH 石墨化度約為 96% 而 D0 約為 95% (DPG 之 Rwp 為 16%, D0 之 Rwp 為 27%)。

(2) 新 DPG 石墨粉末 SEM 表面觀察

此次所生產的新 DPG 人工石墨粉末的片狀結構都很發達由圖五 D2 中便可得知, 在 SEM 照片下十分清楚, 在由圖四 D3 可看到有交角的石墨片狀結構, 相當奇特, 亦可能會影響鋰離子二次電池的性能表現。而最令人振奮的是, 我們在圖六 D1 的 SEM 照片中發現 Carbon

tube (為白色箭頭所指之處), 圖七為較高倍數下所照得。可支持我們認為在 DPG 人工石墨生成時可能會伴隨 C_{60} 生成的論點。為此次實驗最大的發現。

四、成果自評

1. DPG-CH 人工石墨經由 XRD 與 Rietveld method 精算分析後可知其石墨化度相當良好, DPG-CH 人工石墨化度甚至可達 96%。
2. D0 人工石墨經由 XRD 與 Rietveld method 精算分析後, 可知其石墨化度相當良好, D0 人工石墨化度甚至可達 95%。
3. 在 D0 與 DPG-CH 中不只有石墨的存在, 並有 C_{60} (Fullerenes) 的存在, 在 DPG-CH 人工石墨中含有大約 5.26% 的 C_{60} (Fullerenes), 而在 D0 人工石墨中含有 6.16%, C_{60} (Fullerenes) 形成的機制仍需要進一步研究。
4. 由前次計劃可知, 有 C_{60} (Fullerenes) 的 DPG-CH 有最佳的充電比電容量, 故我們相信 C_{60} (Fullerenes) 會影響鋰離子二次電池的性能表現。
5. 在 D1 的人工石墨 SEM 照片中發現 CARBON TUBE 的存在, 可支持我們認為在 DPG 人工石墨生成時可能會伴隨 C_{60} 生成的論點。

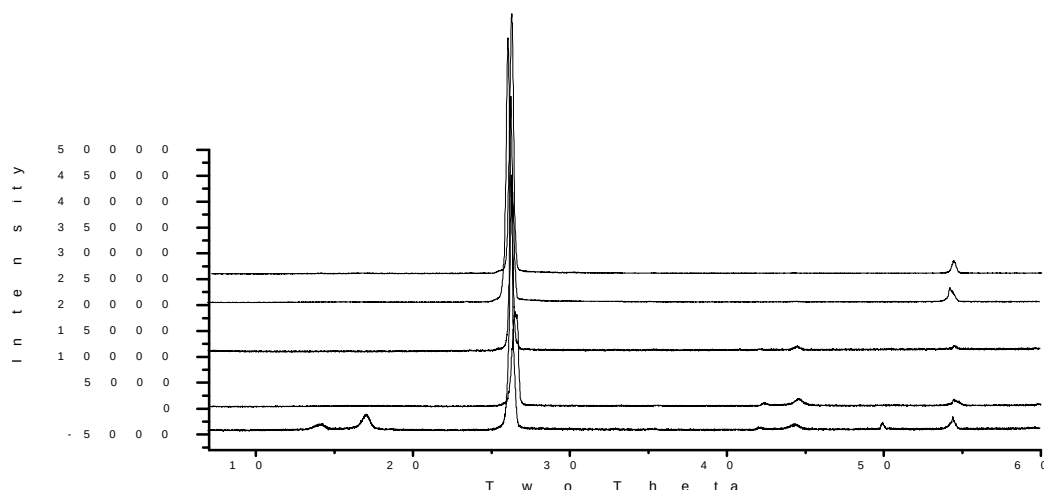
五、參考文獻

1. A. R. Ubbelohde and F. A. Lewis, Graphite and its Crystal Compounds, Oxford Press, London (1960).
2. E. Matuyama, Nature, v 183, p 670 (1959).
3. Young-Chul Chang, Mochita, "Anodic performances of mesocarbon microbeads (MCMB) prepared from synthetic naphthalene isotropic pitch", Carbon, 37 (1999) 364-365.
4. 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",

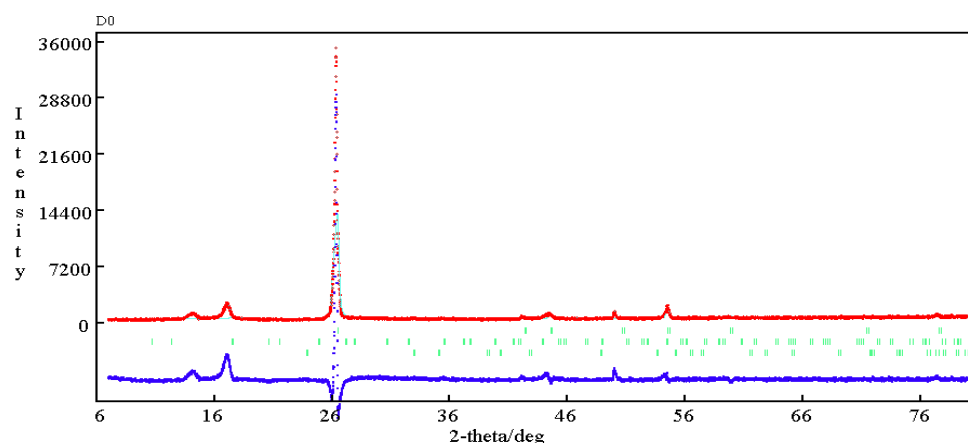
Materials Chemistry and Physics 53 (1998) 243-246.

Direct Electron-Crystallographic Analysis" Acta Cryst. A50. 344-351(1994)

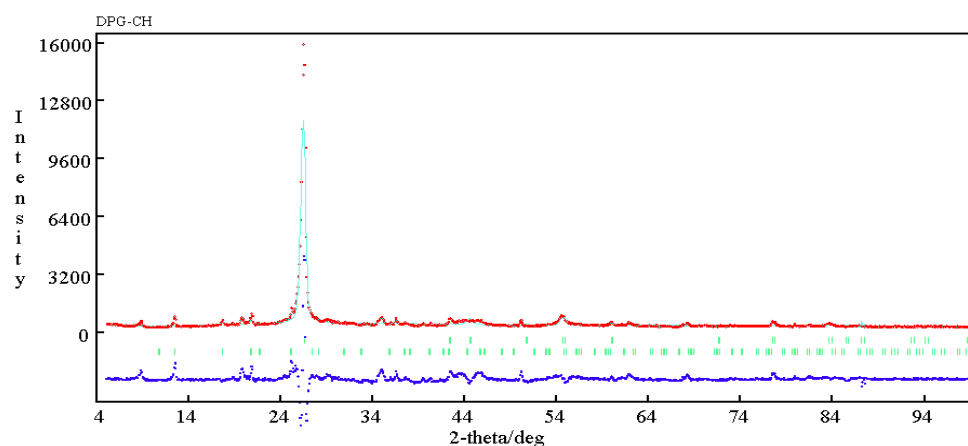
5. Douglas L. Dorset and Mary P. McCourt, "Disorder and the Molecular Packing of C_{60} BuckminsterFullerenes: a



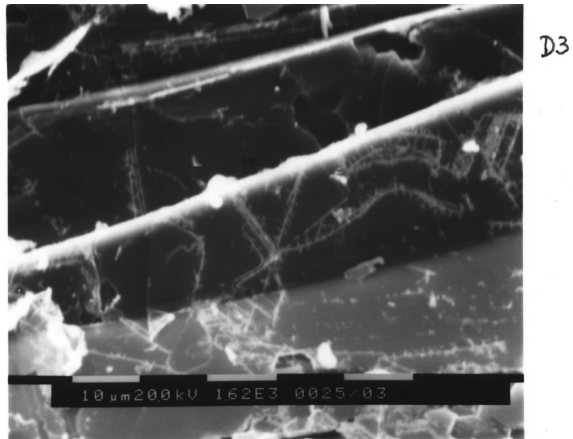
圖一、新製作DPG人工石墨XRD繞射圖譜由下至上分別為D0、D1、D2、D3、D4



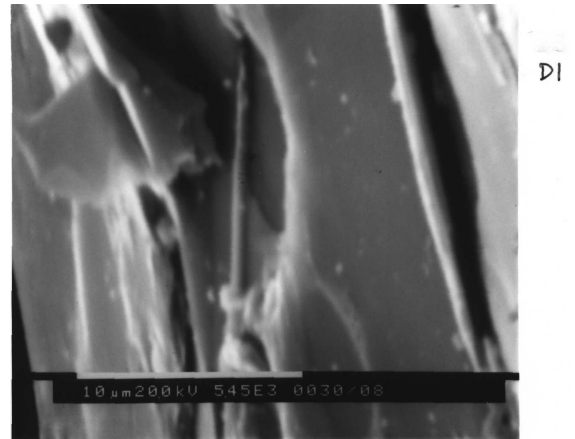
圖二、含 6.16% C_{60} (Fullerenes)之 D0 經過 Rietveld method 精算的結果(Rwp=27%)



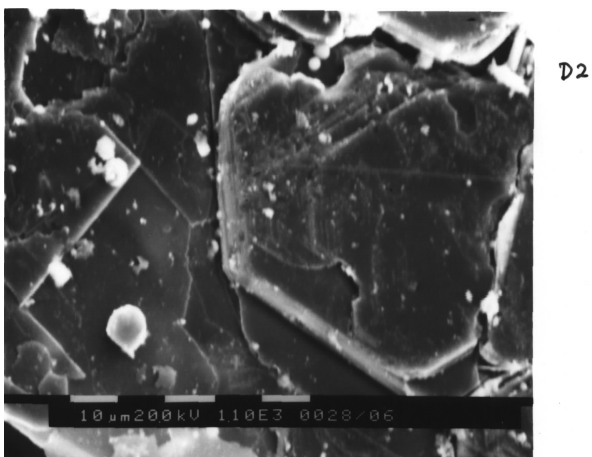
圖三、含 5.26% C_{60} (Fullerenes)之 DPG-CH 經過 Rietveld method 精算的結果(Rwp=16%)



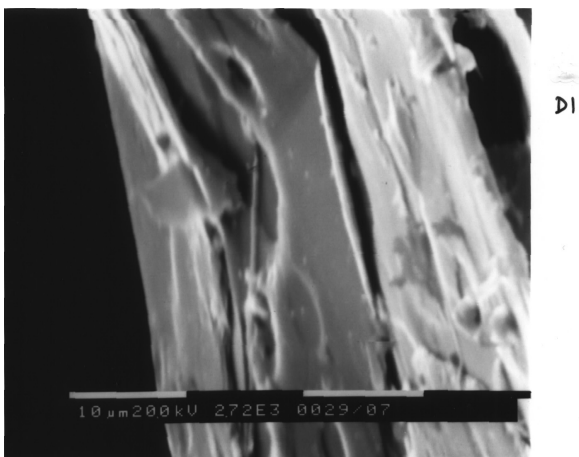
圖四、D3之SEM照片，有交角的石墨片狀結構



圖七、D1較高倍數之SEM照片，白色箭頭所指之處為Carbon tube



圖五、D2之SEM照片，片狀結構發達



圖六、D1之SEM照片，白色箭頭所指之處為Carbon tube