

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提昇鋰離子二次電池性能之研究(III)

計畫類別： 個別型計畫

計畫編號： NSC92-2212-E-002-036-

執行期間： 92 年 08 月 01 日至 93 年 10 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

報告類型： 精簡報告

處理方式： 本計畫可公開查詢

中 華 民 國 94 年 3 月 2 日

附件一

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提昇鋰離子 二次電池性能之研究(III)

計畫編號：NSC92-2212-E-002-036

執行期限：92 年8 月1 日至93 年10 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：馮義凱 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

一、摘要

本實驗室所自行研發之製程，包含富勒烯(fullerenes) 與碳微管(carbon nanotube)的複合物。其條件由所做過之實驗數據分析，在融熔鐵中的硼含量達0~5000ppm時，會有碳微管出現。

而此特殊結構物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，以實驗室學長所用之電化學分析方法，進行局部瞬間電流分析(高速恒電儀)，並配合RCN(Random Covalent Network)模式進行氫含量評估。以及搭配偏光顯微鏡形態組織觀察求其面積分率，建立氫含量與面積分率校正線。這一系列之研究，已有初步之成果。

同時為了達到提升鋰離子二次電池之機能性與吸氫量，將計畫使碳石墨材料中之碳微管分離純化，因此以碳微管經過氟化後產生氟化碳微管，利用氟化碳微管表面張力減低現象，與其他材料黏度不同之原理，使其高速離心。離心後收集氟化碳微管，再利用有機溶劑來吸附氟原子，而得到高純度之奈米碳微管(Carbon Nanotube)，進而利用此高純度奈米碳微管製備鋰離子二次電池，使此奈米碳微管的特性得以展現，使得本實驗室所製備之鋰離子二電池能量密度更高、使用壽命更長。

關鍵字：人工石墨、碳微管、分離純化

二、Abstract

By the process which we explored, we can obtain the compound which contains fullerenes and carbon nanotube. From our experimental results, we found carbon nanotube will be produced when the amount of boron in melting iron is in a range of 0~5000 ppm.

This special nanostructure will adsorb a large amount of gas produced from the electrolysis to decrease pressure. From the other side, we used the electrochemical analysis to estimate the hydrogen content corresponding to RCN (Random Covalent Network) model. In addition, we observed the morphology and obtained the area fraction of hydrogen content by polarized light microscope, and established the calibration line of hydrogen content and area fraction. Then, we got primary results.

At the same time, in order to promote the functionality of Li-ion rechargeable battery and increase amount of hydrogen adsorbed, we will plan to separate and purify carbon nanotube in the artificial graphite material. At first we produce carbonfluoride after fluorine gas is passing through carbon nanotube, then decrease the surface tension of carbonfluoride. After that, because of the difference of viscosity we will collect carbonfluoride after a centrifugal process with high velocity. Then, use organic solution to adsorb fluorine atoms on carbon nanotube. Finally we will get carbon nanotube with high degree of purity and use it to produce Li-ion rechargeable battery. We hope to use this method to show the characteristics of carbon nanotube and to make Li-ion rechargeable battery have higher energy density and longer using life.

Keywords : artificial graphite 、 carbon nanotube 、 purity

目錄

一、 摘要.....	2
二、 英文摘要.....	3
三、 前言.....	5
四、 緣由與目的.....	5
五、 研究方法.....	6
六、 結果與討論.....	7
七、 計畫成果自評.....	8
八、 參考文獻.....	8

圖索引

- Fig. 1 BH15005N 下捲成管狀奈米結構之 SEM 圖
Fig. 2 BH15005N 捲成管狀奈米結構之 SEM 圖
Fig. 3 在BH1500 1N條件下鋰離子二次電池循環伏安分析圖
Fig. 4 在 BH1500 3N 條件下鋰離子二次電池循環伏安分析圖
Fig. 5 在 BH1500 5N 條件下鋰離子二次電池循環伏安分析圖
Fig. 6 在 BH1500 5N 條件下不可逆與氧化處理溫度之關係圖
Fig. 7 在 BH1500 5N 條件下電容量與氧化處理溫度之關係圖
Fig. 8 在 BH1500 5N 條件下不可逆與碳層披覆濃度之關係圖
Fig. 9 在 BH1500 5N 條件下電容量與碳層披覆濃度之關係圖
Fig. 10 在 BH1500 不可逆與 HF, HCl 濃度之關係圖
Fig. 11 在 BH1500 電容量與 HF, HCl 濃度之關係圖

三、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。

四、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。

五、 研究方法

將鑄鐵置入高週波誘導爐內熔融，並昇溫至約1600°C。待鑄鐵完全熔融，加入硼鐵並調整融熔鐵中的硼含量，之後添入結晶性較差之碳材料（滲碳劑）作為滿足碳固溶限之用，攪拌使其均勻分散。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°C)。另外此人工石墨將進行研磨、過篩以得到所需的粉末，而後將此粉末進行BET表面吸附、SEM、X光繞射儀、Ramam光譜儀等相關實驗。其後將石墨粉末以不同濃度HCl 酸洗，去除其所含雜質，再以去離子水清洗至中性，其後過濾、乾燥，所獲得之高結晶石墨則為酸洗的人工石墨，將所得石墨粉末材料，進行X光繞射實驗。以Rietveld method 精算X光繞射所得之數據，即可獲得石墨材之層間距。為了改善鋰離子二次電池性能，本實驗將朝三方向進行粉末改質，比較其充放電性能。

- 甲、 配置酚醛樹脂及DPG石墨的重量百分率濃度分別為25%、45%，其粉末代號分別為DPG25、DPG45。將所配置好的酚醛樹脂/DPG石墨加入甲醇溶劑中，以磁石攪拌器攪拌30min。於室溫中乾燥，使甲醇完全揮發，形成泥漿狀之混合粉末。然後於管型爐中進行熱處理，其間通入氮氣作為保護氣氛，防止披覆之碳材與氧氣發生作用而散失，升溫速度為10°C/min 至800°C 及1000°C，維持時間5 小時再冷卻至室溫。將所熱處理完的粉末以瑪瑙研鉢進行研磨，經400mesh 過篩後，即為所得Carbon coating粉末。
- 乙、 以不同濃度HCl、HF分別對DPG石墨粉進行酸洗，改變石墨表面結構，探討氯離子doping與氟離子特異吸著，對鋰電池性能的影響。
- 丙、 將5N HCl酸洗處理完後之DPG粉末置於管型爐中進行熱處理，升溫速度為10°C/min，期間通入空氣以其形成氧化層於粉末表面，空氣流量控制為0.2NL/min，溫度設定為550°C及700°C，持溫30分鐘再冷卻至室溫。處理後之粉墨經400mesh 篩網過篩,所得即為Oxidative treatment粉末。

六、結果與討論

1.場發射電子顯微鏡

在 Fig.1~2 SEM 照片中，觀察經過氯離子摻雜過後之石墨片狀結構，有明顯捲曲未完整以及捲曲完整之奈米結構物，即所謂之奈米碳管結構。進而推論此奈米碳管之形成機制。綜合種種的數據顯示，將可間接的證明此人工石墨粉，隨著氯離子濃度酸處理的增加，其粉末中奈米結構物勢必也隨之而增加。

2.電化學測試(循環伏安法)

Fig. 3~5 分別為 B1500 條件下，所測得之鋰離子二次電池之循環伏安圖。由圖中可以明顯的看出，隨著氯離子處理粉末的濃度越高，在還原峰電位 1.0V 的位置，有逐漸減緩的趨勢。當氯離子濃度為 5N 時，幾乎沒有 1.0V 還原峰的出現。此結果與上述電池充放電圖之 SEI 現象減緩的趨勢類似，進而更加明顯證明隨著氯離子處理粉末濃度的增加，確實是可以改善應用於鋰離子二次電池負極材料之 SEI 現象。

3.充放電儀測試

以人工石墨作為鋰離子二次電池之負極材料，組裝成硬幣型電池後進行充放電測試，結果發現隨著氯離子濃度的增加，其 SEI 鈍態膜有明顯減小之趨勢。伴隨第一次不可逆電容量明顯減小，同時電池電容量也相對提高許多。經由庫倫效率結果得知，以較高氯離子濃度處理之人工石墨電極，穩定度最高，電池效能也最好。未來實驗方向將著重於確認鋰電池不可逆之機制，及如何在鋰離子進出石墨層間之過程，確保石墨微結構的穩定，進而降低不可逆。

Fig.6~9 為 DPG 粉末經過表面改質處理後(ie. Oxidative treatment, Carbon coating), 電池充放電過程中所產生的第一次不可逆電容,並無降低趨勢。此顯示不可逆電容並非由粉體表面結構所造成。且經由與上半年實驗結果比較得知，氯離子濃度於 5N 時，其電池不論電容量及不可逆皆為最佳。

由 Fig.10~11 中可得知經氫氟酸處理過後，電池不可逆並無減少，其顯示 DPG 粉末之不可逆電容並非來自於矽的存在。在經過不同氯離子濃度處理過後發現，SEI 平台有顯著減少的趨勢。

由於氯離子無特異吸著的特性，所以可將粉末中的矽及雜質完全清除，當濃度達到 14N 時，SEI 平台的現象完全消失。在未來的方向裡，

粉末的酸洗過程將由 HF 取代 HCl，將粉末中的雜質及鐵完全去除，以期可得到更佳的電池效能。

七、計畫成果自評

本計畫目的在於找出便宜的人工石墨，取代目前市面上之鋰電池陽極材料MCMB，本計劃進行到此，已成功找出DPG粉末最佳的酸洗處理濃度，電容量高過MCMB許多，針對其過大的不可逆，雖然目前尚未找出有效解決方法，但對產生之機制已有相當了解，期望在將來能夠解決不可逆過高的問題，達到商業化應用的要求。

八、參考文獻

1. 蕭金柱,“硼與碳在鑄鐵中的冶金效應”國立台灣大學材料科學與工程學研究所碩士論文(2000)
2. F. L. Vogel, Bull. Am. Phys Soc. 1976, V.21, 262
3. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'brien, et al. *Nature*. 1985, 318, 162
4. W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostropoulos, et al. *Nature*. 1990, 347
5. T. G. Sxhmalz. *Chem Phys Lett*. 1986, 130, 203
6. G. E. Gadd and P. J. Evans, et al. *Fullerene Science and Technology*. 1999, V.7, 1043
7. J. D. Bernal. *Proc Roy Soc*. 1924, V.106 749
8. M. Terrones, et al. *MRS Bull*. 1999, Aug 43
9. R. S. Smalley and B. I. Yakobson. *Solid State*. 1998, V.11 107
10. 林惠娟, *陶業季刊*。2002, 21, 1:3

11. D. S. Bethune, et al. *Nature*, 1993, 363, 605
12. Kratschmer W, Lamb LD, Fostiropoulos K, et al. *Nature*. 1990, 347:354
13. Iijima S. *Nature*. 1991, 354: 56
14. Ebbessen TW, Ajayan PM. *Nature*. 1992, 358:220
15. Ishigami M, Cumings J, Zettl A, et al. *Chem Phys Lett*. 2000, 319: 457
16. Rodriguez NM, Kim MS, Baker RTK. *J Phys Chem*. 1994, 98:13108
17. 朱宏偉、慈立傑、梁吉等, *新型炭材料*。2000, 15:48
18. Cheng HM, Li F, Su G, et al. *Appl Phys Lett*. 1998, 72:3282
19. Hsu WK, Terrones M, Hare JP, et al. *Chem Phys Lett*. 1996, 262:161
20. Chen Y, Gerald JF, Chadderton LT, et al. *Appl phys Lett*. 1999, 74:2782
21. WTBZHenning TH, Salama F. *Science*. 1998, 282:2204
22. Crespi VH. *Phys Rev B*. 1998, 58:12671
23. Dresselhaus MS, Dresselhaus G, Eklund PC. *Science of Fullerenes & Carbon Nanotubes*. San Diego: Academic Press, 1996
24. Rao AM, Eklund PC, Bandow S, et al. *Nature*. 1997, 388:257
25. Lee RS, Kim HJ, Fischer JE, et al. *Nature*. 1997, 388:255
26. Chico L, Benedict LX, Louie SG, et al. *Phys Rev B*. 1996, 54:2600
27. Frank S, Poncharal P, Wang ZL, et al. *Science*. 1998, 280:1744
28. 林振華, 林振富編譯, *充電式鋰離子電池材料與應用*。2001
29. S. E. Millman, G. Kirczenow. *Phys Rev*. 1983, B28, 3482
30. G. Kirczenow. *Can J Phys*. 1988, 66, 39
31. T. Ohno. *J Phys Soc Japan*. 1980, 49, Suppl. A,899
32. D. Anselmetti, R. Wiesendanger, H. J. Guntherodt. *Phys Rev*. 1989, B39,

11135

- 33. Y. P. Wu, C. R. Wan, C. Y. Jiang, et al. *Carbon*. 1999, 37,1901
- 34. Rosalind E. Franklin. *Acta Cryst.* 1951, 4, 253
- 35. G. E. Bacon. *Acta Cryst.* 1953, 4, 558
- 36. Mering and Maire. *Les Carbons*. 1965, 1, 129
Biscoe J and Warren B. E. *J. Appl. Phys.* 1954, 25, 150

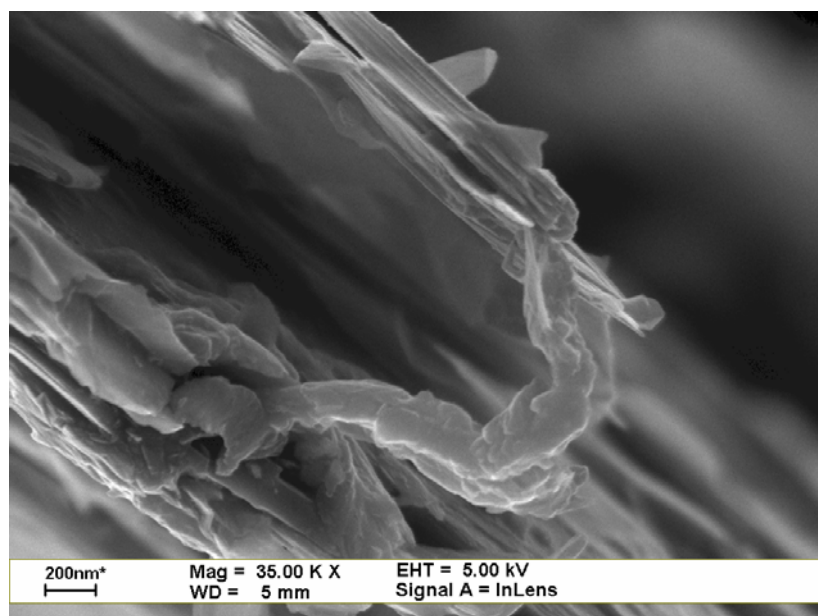


Fig. 1 BH15005N 下捲成管狀奈米結構之 SEM 圖

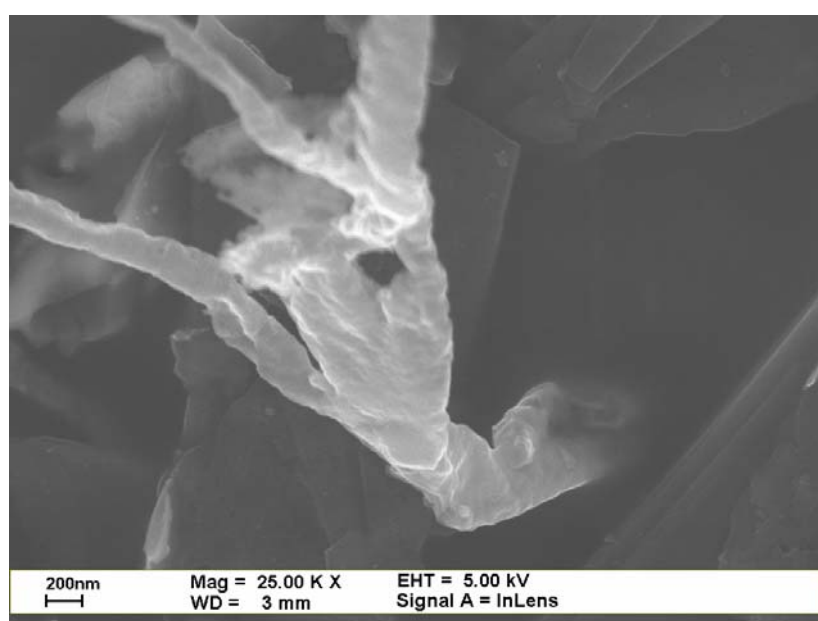


Fig. 2 BH15005N 捲成管狀奈米結構之 SEM 圖

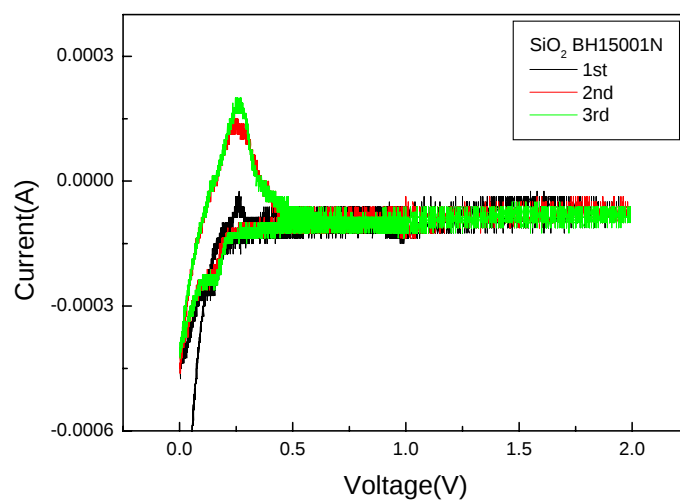


Fig. 3 在 BH1500 1N 條件下鋰離子二次電池循環伏安分析圖

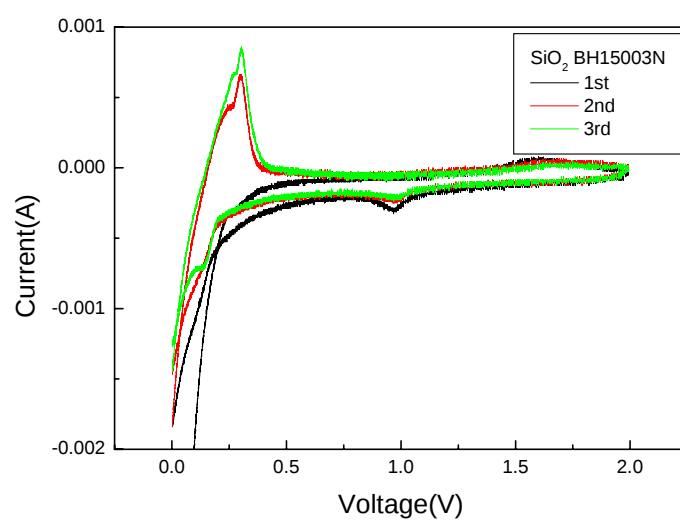


Fig. 4 在 BH1500 3N 條件下鋰離子二次電池循環伏安分析圖

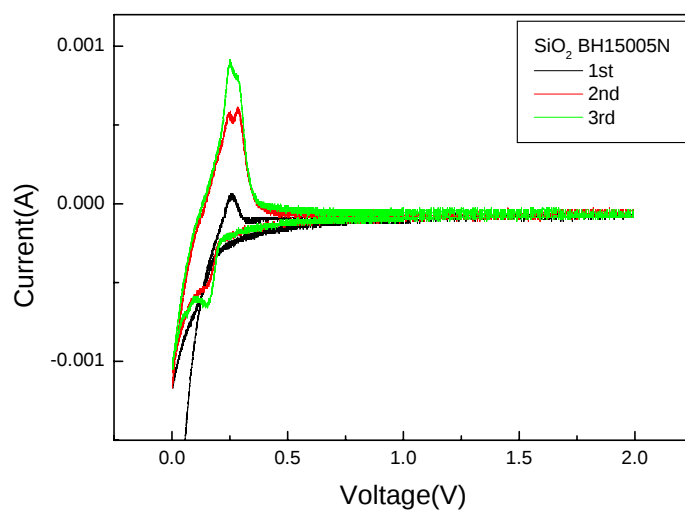


Fig.5 在 BH1500 5N 條件下鋰離子二次電池循環伏安分析圖

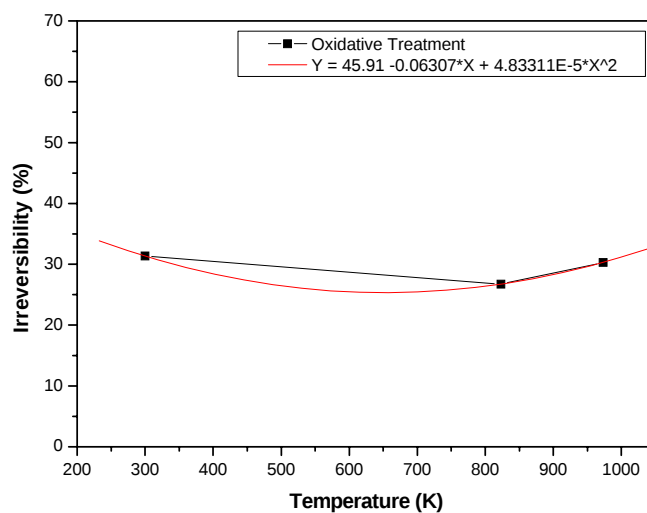


Fig. 6 在 BH1500 5N 條件下不可逆與氧化處理溫度之關係圖

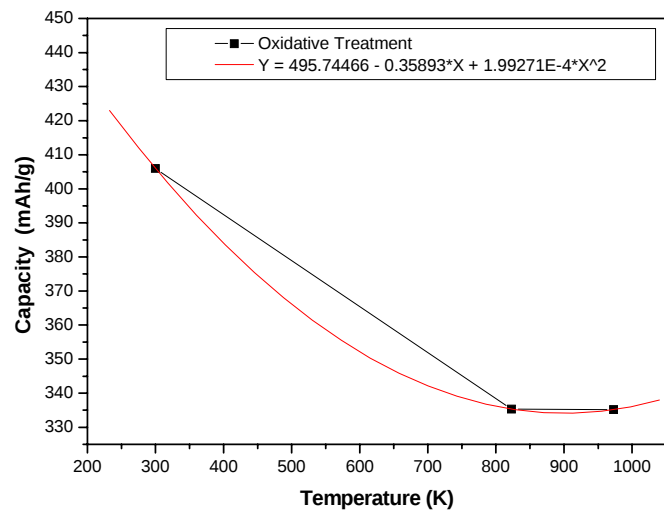


Fig. 7 在 BH1500 5N 條件下電容量與氧化處理溫度之關係圖

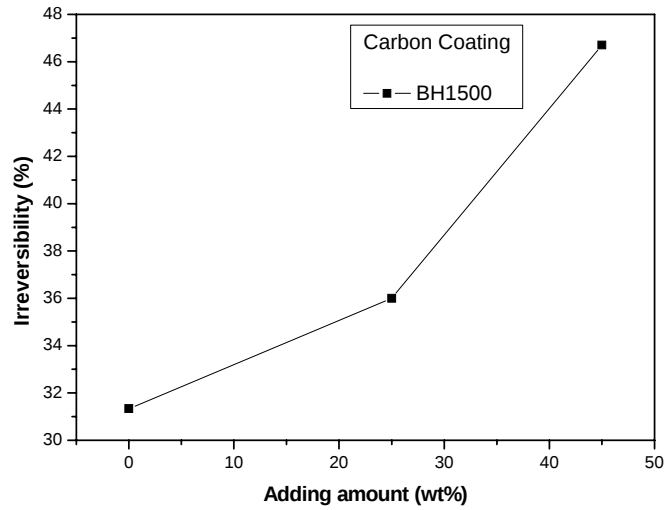


Fig. 8 在 BH1500 5N 條件下不可逆與碳層披覆濃度之關係圖

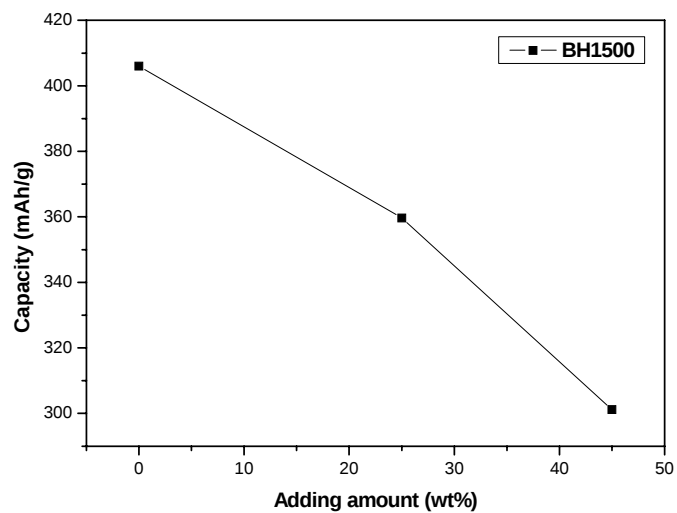


Fig. 9 在 BH1500 5N 條件下電容量與碳層披覆濃度之關係圖

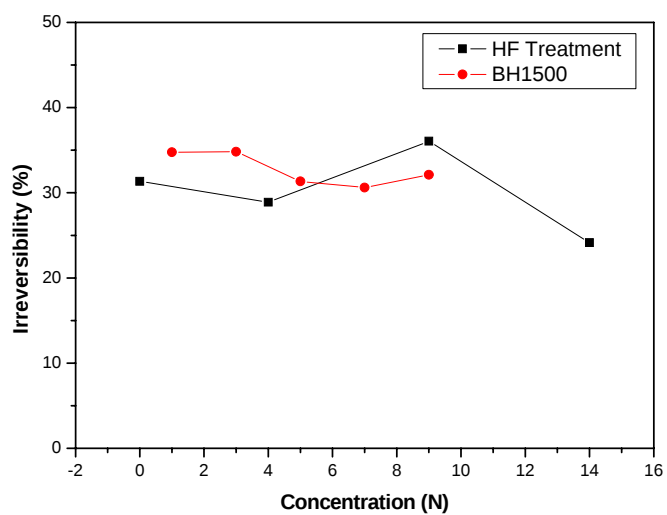


Fig. 10 在 BH1500 不可逆與 HF, HCl 濃度之關係圖

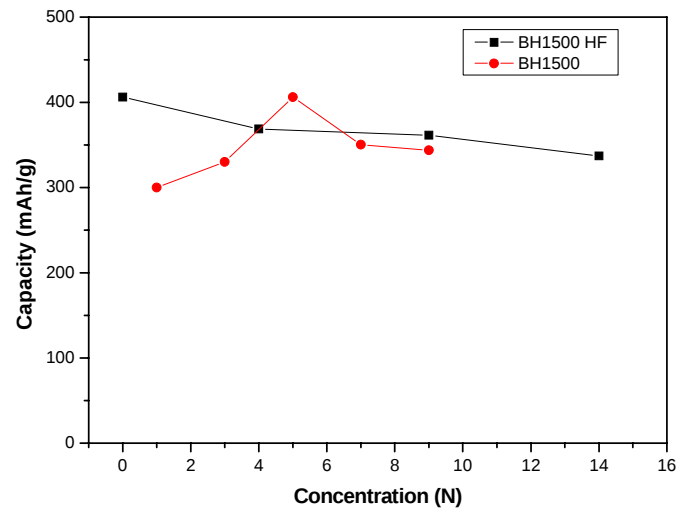


Fig. 11 在 BH1500 電容量與 HF, HCl 濃度之關係圖