

出國報告（出國類別：開會）

參加日本第 53 屆電池研討會

服務機關：台灣中油公司 煉製研究所

姓名職稱：陳彥旭 機械工程師

派赴國家：日本

出國期間：101 年 11 月 14 號至 11 月 16 號

報告日期：102 年 01 月 10 號

目 次

一、摘要	3
二、目的	4
三、議程內容(過程)	4
四、非碳系材料	7
五、鈦基材料	12
六、鋰硫電池	16
七、心得及建議	21
八、參考文獻	22

摘要

第 53 屆日本電池討論會為日本國內探討儲能相關材料與技術之一的研討會,在 2012 年於 11 月 14 日至 11 月 16 日在日本福岡的 Hilton Fukuoka Sea Hawk 舉行,此研討會由全球頂尖學者、研究員及各大公司發表最新的儲能技術進展之研究成果,研討會中的 Session A、B、C、D、H 為鋰離子電池材料正極、負極、電解液等研究成果,其中也包含大型電池的安全評估與評價。其他種類的電池如鎳氫、空氣電池的性能提升也在討論會中,另外 Session E、F、G、I 探討其他的產能與儲能元件像燃料電池、超級電容、液流電池等的發展近況與未來趨勢。目前最主要的焦點仍在於提高正負極電容量;從整體電池能量密度提昇的觀點出發,正極材料必須從兩方面著手。第一,提高電位,在 LiMO 結構下(平均工作電壓 3.6V~3.7V),摻雜金屬如 Ni、Mn、V 等元素,藉以提高平均操作電位大於 4V 以上。第二、提升電容量,在 LiMO 結構下(實際電容量 110mAh/g),其電容的提昇可以藉由部份過渡金屬的取代,進而提升到 160mAh/g 以上。另外,固溶體系的正極材料也被提出討論,此材料為 Li 過剩型層狀材料,其電容量已經超過層狀理論電容量 275mAh/g,也受到相當矚目。至於負極材料主要集中在電容量提升、降低不可逆性、增加循環使用壽命等議題上。採用高容量的錫、矽、及其氧化物等合金系負極,透過複合材料的設計理念,增加其結構的穩定性,藉以改善其材料性能。

本屆會議總計總共有九個 sessions,有將近 270 場的 oral presentations,主要以日本、韓國、歐美各國超過千名的研究學者參加。其中和鋰離子電池相關研究的主題最多,以下將整理研討會內容中,跟 CPC 現階段研究開發負極材料有關的議題如非晶型碳材、合金系負極、複合式負極及相關未來可能投入的儲能元件,就技術部份上,整理分述如下。

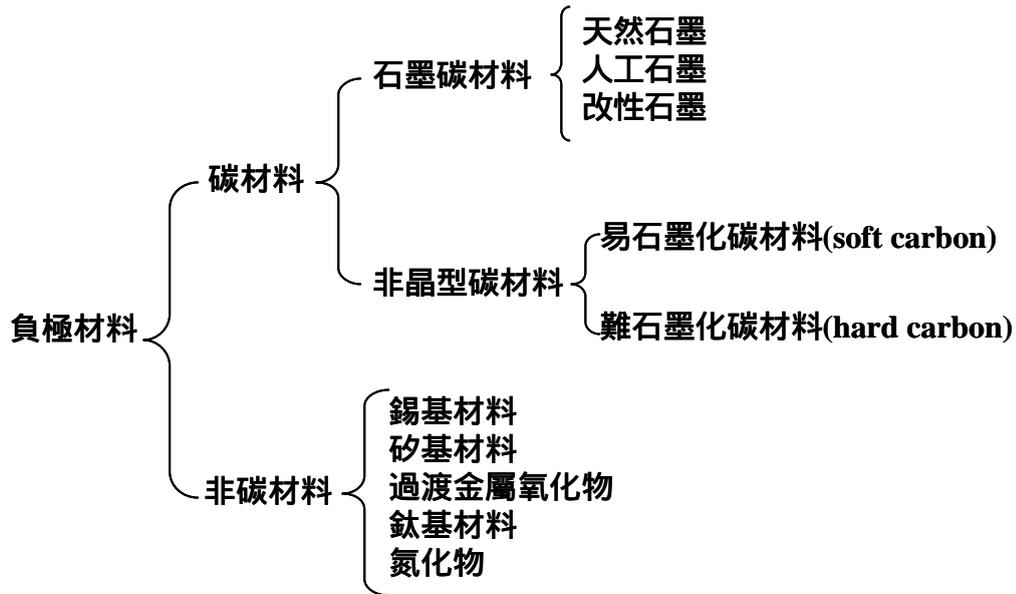
目的

在這次研討會中，關於碳系負極材料如石墨、非晶型碳材等的文章，較少被發表或是討論。反而是將碳系材料作為 matrix 或是修飾材料，發展成其他的負極材料的論文較多。從人類需求的應用端來看待鋰離子的發展趨勢，3C、電動車及儲能系統用的鋰電池都需要幾項特點如高能量、高安全、低價。由於單純的提高正極材料電容量，並不能完全提高整體電池性能，需搭配較高電容量的負極材料才能達到，現今開發高容量負極材料有 Si、Sn、矽錫氧化物、3d-metal oxide、nitride、Li。由於這些材料(除 Li 外)在鋰離子的遷入遷出會造成體積過度膨脹，加上材料導電性差，會造成電容量過低與衰退。為改善這些缺點，通常有幾種技術正在研究開發。第一，加入第二種材料進行修飾，一些軟質且具有導電性金屬如 Fe、Ag、Cu 等進行修飾吸收材料膨脹時的應力，防止鋰離子遷出遷入時造成的 cracking。第二、奈米化，提供多餘的空間吸收材料的體積變化，通常此技術都是再搭配使用碳系材料作為修飾。在這次研討會中，了解到高容量負極材料發展趨勢與最新技術，希望有助於所內開發下世代高能量鋰電池負極材料。

議程內容(過程)

負極材料按材料的種類不同，可以分為碳材料與非碳材料如圖一所示。碳材料根據結晶程度的多寡，又可分為石墨碳材料與非晶型碳材料；石墨碳材料主要有天然石墨、人工石墨與改性石墨。非晶型碳材主要有易石墨化碳材料(soft carbon)與難石墨化材料(hard carbon)。非碳材料主要有(1)錫基材料；(2)矽基材料；(3)過渡金屬氧化物；(4)鈦基材料；(5)氮化物。

以下就分別針對車用鋰離子電池所要求的規格，探討在 53 屆研討會中負極材料的發展現況與趨勢。雖然在此次研討會中對碳系材料的研究琢磨不多，但自從 1991 年鋰離子電池進入市場以來，其負極材料幾乎全部採用碳系材料，故有必要對其發展作一簡單分析介紹。

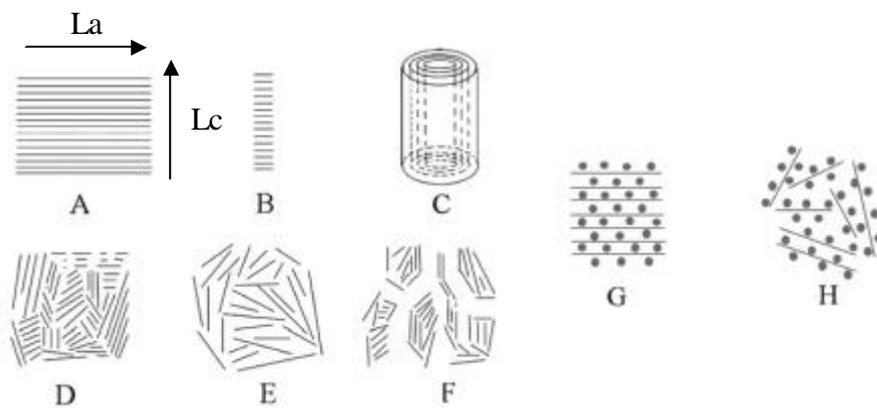


圖一 負極材料分類

在給車用的鋰電池負極材料，必須滿足下列條件：

1. 高能量密度
2. 大電流充放電
3. 循環充放電次數高
4. 高功率

石墨材料從結晶的大小與方向來分類，為一種為沿某一方向具有高度的結晶性如圖二中的 A 到 C 所示。另一種為無序的石墨烯(disordered graphene)排列，此排列呈現鬆散像堆疊的紙牌一樣如圖二中的 D 到 F 所示⁽¹⁾。



圖二 碳材料結構圖

在完全的石墨化碳材(graphite)，理論電容量為 372 mAh/g，同時結構完整(anisotropy)如圖二中 ABC 結構，故不能滿足上述條件 1、2、4。雖然市面上可以購買到 Lithium-based electric vehicle(EV)，但其充放電時間都過長，均會影響到 EV 的便利性，造成 EV 發展的限制。針對此項，在發展中的非晶型碳材(soft or hard carbon)如圖二中 DEF 結構，因並非完全的石墨化(isotropy)，同時因結構較不完整，能滿足上述條件 1、2、4，條件 3 則不易達到，通常次數小於 1000 次。但條件 1、2、4 與 3 性質會互相抵制(compromise)，故如何將碳材料性質與製程參數達到最佳化(for pilot plant)，以致滿足車用條件，實為研究發展的最大動機。此外又因為非晶型碳材製程不需經高溫石墨化，所以成本比石墨碳材低很多，很適合當成車用的大型鋰電池的負極材料。

為了改善石墨的缺點，利用不同的物理、化學方法造成石墨結構改變或進一步的表面修飾；此舉可以改善石墨電容量的大小，但同時卻也造成循環效能的降低。從石墨的結構與儲鋰排列(如圖二中 A 與 G)可以知道，當 L_a 與 L_c 越大時，石墨呈現的異方向(anisotropy)越大，此時鋰離子的進出路徑較長，不適合鋰離子的快速進出，此外由於石墨結構完整，形成 LiC_6 的化合物，此化合物的理論電容量為 372 mAh/g，不足以提供足夠的能量來使用。為了改善上述缺點，一些簡單的方法被提出來解決問題。利用研磨(milling)的方法使石墨的結構轉變成奈米尺度的結構如圖二中的 B 與 C，藉以縮短鋰離子的擴散路徑而達到快充目的。然而，另一種更有效的方法為將石墨烯結構排列成具有一維尺度的奈米結構，且此結構的方向垂直於軸向。更進一步的研究顯示，當一維尺度的直徑越小，快速充放電的能力越好，由於此製程方法為利用模版(template)使石墨層沿某一方向排列，故如何大量製造仍然是一重要挑戰。

使用碳材為負極材料除了有上述的優缺點外，目前也積極找尋其他非碳材料作為替代如圖一中分類。這類材料如錫、矽、氧化鈷電容值非常高，因此非常適合於高能量、高功率、和快速充放電的電池使用，唯一缺點是在充放電時由於儲鋰的機制是與金屬形成合金，此程序產生材料的體積變化(volume change)進而使材

料粉碎(pulverization), 造成循環充電次數下降。為了改善此缺點, 將材料的大小與維度縮小到奈米尺度, 有助於改善循環效能的特性。除了負極材料奈米化外也可以結合碳材結構的修飾, 更進一步改善奈米材料容易聚集的缺點與增加氧化物材料離子和電子的導電性, 此外也可以形成緩衝層去減緩材料的破裂。以下就研討會上討論非碳系材料結構的改變與解決之道, 如何影響鋰離子電池重要的四個性能, 作技術上分述如下:

非碳系材料

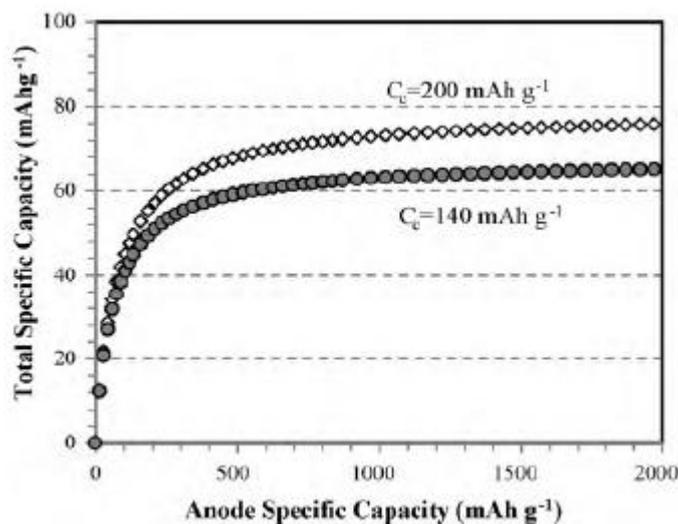
在追求大容量鋰離子電池負極材料時, 所需考量到的設計理念。第一, 兩個考量重量電容量與體積電容量。第二, 兩個應用電動車用與 3C 使用。以大容量合金系負極材料為例, 矽與錫雖然具有高電容量, 但鋰離子在此材料的嵌入與嵌出, 造成過度的體積膨脹, 使得材料的使用壽命不高。為改善此缺點, 通常選擇兩種處理方式, 第一, 加入 Matrix 吸收材料膨脹時的應力。第二, 奈米化, 提供多餘的空間吸收材料的體積變化如。但這兩種方法都會使材料的 tap density(g/cm^3)降低。故如果只是單純的考慮到重量電容量(mAh/g)高低, 在現今的 EV 與 3C 應用上必然會受到限制, 因 EV 與 3C 所能安裝的體積為固定, 所以體積電容量的考量就相當重要, 重量電容量(mAh/g) \times tap density(g/cm^3) = 體積電容量(mAh/cm^3), 如下表一所示:

表一 負極材料的電化學性質

Materials	Li	C	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	Si	Sn	Sb
Density (g cm^{-3})	0.53	2.25	3.5	2.33	7.29	6.7
Lithiated phase	Li	LiC_6	$\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{Li}_{4.4}\text{Si}$	$\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$	Li_3Sb
Theoretical specific capacity (mAh g^{-1})	3862	372	175	4200	994	660
Theoretical charge density (mAh cm^{-3})	2047	837	613	9786	7246	4422
Volume change (%)	100	12	1	320	260	200
Potential vs. Li (~V)	0	0.05	1.6	0.4	0.6	0.9
Materials	Al	Mg	Bi			
Density (g cm^{-3})	2.7	1.3	9.78			
Lithiated phase	LiAl	Li_3Mg	Li_3Bi			
Theoretical specific capacity (mAh g^{-1})	993	3350	385			
Theoretical charge density (mAh cm^{-3})	2681	4355	3765			
Volume change (%)	96	100	215			
Potential vs. Li (~V)	0.3	0.1	0.8			

現今非碳系的負極材料的研發方向有幾個重點。第一, 增加電池的能量密度, 使

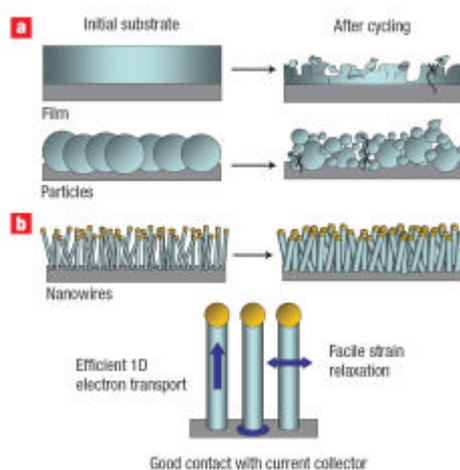
續航距離增加；若要決定整體電池的電容量(mAh/g)，取決於正負電極電容倒數相加，故以電池電容量為縱軸對負極電容量為橫軸作圖如圖三所示，可以得到以正極為變數的曲線，不管正極電容量為何，在負極電容量接近 1000mAh/g 時，電池電容量會接近一常數，換言之，電池電容量會決定於正極材料。所以，如果只是一味的增加正極材料的電容量，整體電池電容量增加幅度有限，需進一步的搭配負極材料的電容量提升，舉例來說，當正極材料電容量從 140mAh/g 提升至 200mAh/g 時電容量約提升近 43%，但如果負極材料的電容量一直維持在 300mAh/g，整體的電池電容量約只提昇 7%，如將負極的電容量提昇至 600mAh/g，則整體電池的電容量可以提昇近 40%。第二，材料來源須不虞匱乏且價格需低。如果電動車市場起步預估每年約有 1 千萬輛，一台車子使用的負極材料約 20 公斤，故每年負極材料需求量高達 20 萬噸，由此可知，除了須考慮材料性能外，也需考慮材料在地球上的儲藏量與價格(與開發技術息息相關)，其中 C、Al、Mn、Si、Sn、Fe、Ni 等元素蘊藏量都算豐富，故開發新材料因此為基礎。



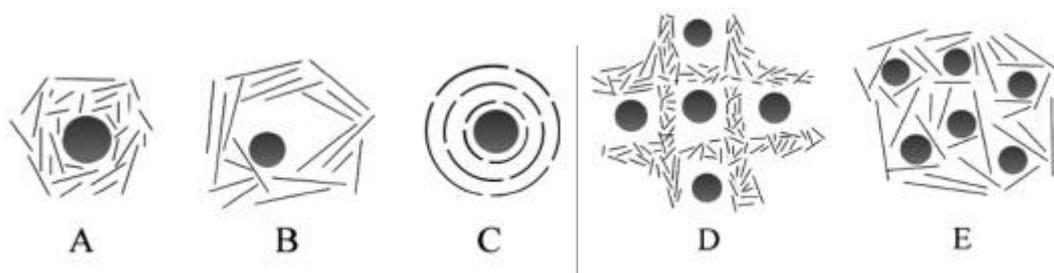
圖三 負極材料電容量與整體電池電容量關係圖(18650 cell)

由於金屬與其氧化物表現極高的儲鋰電容量如錫為 993 mAh/g、矽為 4200 mAh/g 但由於儲鋰的機制為形成金屬鋰合金後，其體積的膨脹會造成破裂(crack and pulverization)，直接影響到鋰電的循環壽命效能。因此有大量的研究投入解

決此問題，其中較為有效的方法之一為將金屬材料奈米化，現以矽金屬為例如下圖四所示⁽²⁾。當矽的材料越小達到奈米尺度，越能容納材料的合金化所造成的體積變化。如此一來既可以改善壽命問題且同時提供快速充放電的優點，另一方面改變材料維度如一維材料可以減少 R_c 阻抗也可以有助於鋰離子的傳輸。雖然材料尺度縮小成奈米結構能提升及改善鋰電的一些性能，但仍然存在一些缺點如(i) 太低的粉體密度造成太低的能量密度。(ii)由奈米結構會大大增加比表面積，使鋰電的使用安全性受到質疑。(iii)由於尺度小會使奈米材料在鋰電的使用過程中，易產生材料的聚集，間接使鋰電的使用壽命降低。因此為了解決上述問題，在奈米金屬材料或氧化物材料外圍包覆一層非晶質碳材⁽³⁾，此舉可以增加電極的穩定性與離子和電子的導電性(因為氧化物的導電性通常很低)，除此之外還可以防止奈米材料的團聚，延長鋰電使用壽命。其中不同碳材結構(結晶性的大小)的包覆形式如下圖五所示。

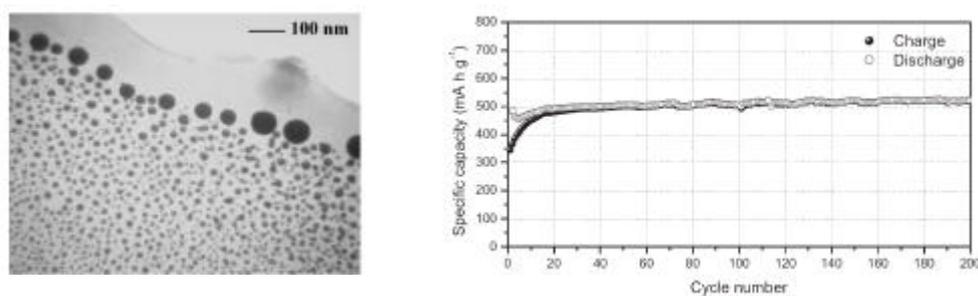


圖四 塊材矽材料與一維矽材料充放電後結構變化圖



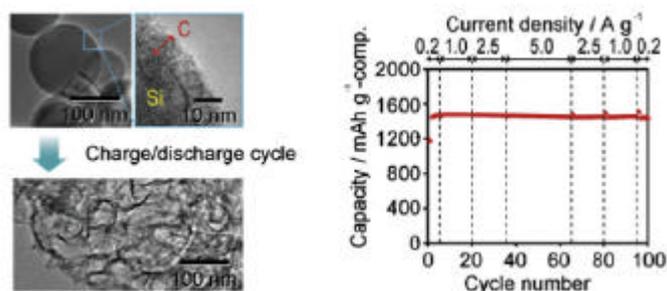
圖五 不同的碳材包覆金屬與金屬氧化物的結構圖⁽¹⁾

現今研究儲鋰的金屬材料中就錫最受到矚目，因為錫金屬的價格較低且電容量也不低。文獻上利用有機金屬錫與含碳的 gel 混合，在 700 °C 反應形成四周包覆碳材的錫金屬複合材料(如上圖 D 結構)，最後在經過鍛燒如圖六所示。其鋰電電性的表現非常優異，在超過 200 次的循環測試後，充放電的效率始終維持在 100% 如圖六。



圖六 錫金屬被碳材包覆的 SEM 微觀圖及對應的充放電曲線圖

Shinichiroh Iwamura⁽⁴⁾ 團隊發表一種特殊的 wrinkle 結構的矽材料，主要來自於矽的奈米顆粒在經過初期幾次鋰離子的嵌入/嵌出，之後這種短暫的結構型態會藉由限制鋰離子遷入的程度(從充放電倍率控制)而形成，接著利用化學氣相沉積的方法將乙烯裂解覆蓋在 wrinkle 矽材上，此塗佈的碳層厚度約 10nm，並不會影響到鋰離子的進出。Wrinkle/矽複合電極如圖七所示顯示出優異的性能，在第一圈的庫倫效率達到 80%，在經過 100cycles 電容量仍然維持在 1500mAh/g 且庫倫效率一直維持在 96~99% 之間。



圖七 Wrinkle/矽複合電極的 TEM 圖及循環壽命圖

Hiroyuki Usui⁽⁵⁾ 等人提出厚膜的複合材料電極，主要由矽(Si)與不同的金屬矽化

物(metal silicides)組合形成 FeSi_2/Si , VSi_2/Si 等，會提出此概念是因為單獨矽化物電極的第一次度可逆性低但循環壽命短，這是因為形成 Li-metal 所造成的，加上儲鋰量低造成電容量低於 200mAh/g。因此提出複合材料 MSi_2/Si 的概念， MSi_2 與 Si 在經過 mechanical alloying(MA)混合後， MSi_2 會包覆住 Si 顆粒，幫助複合電極在充放電時，釋放 Li_nSi 形成的內部應力(stress)，改善整體電池性能。

綜合以上的文獻資料探討，整理下表二，茲就將現今發展的合金系負極材料進程及優缺點與改善方法，作一簡單的整理分析。欄中紅色數字為所對應的車用鋰離子電池的性能要求(1) 高能量密度；(2) 大電流充放電；(3) 循環充放電次數高；(4) 高功率

表二 現今發展的負極材料進程及優缺點與改善方法

Electrode materials	Advantage	Disadvantage	Solution
Graphite	Coulombic efficiency (the ratio of the extracted Li to the inserted Li) 3	Low capacity (372 mAh/g) 1, 2, 4	✓Structure change ✓Modification
Sn, Sb, Si, Ge, SnO_2 , Co_3O_4	High capacity (Sn: 993 mAh/g, Si: 4200 mAh/g) 1, 2, 4	The charge/discharge causes the pulverization of the electrode due to huge volume variation Poor kinetics due to cracking(oxide) 3	✓Reduce the size of materials to nanometer scale ✓Dimensional change
Metal oxides encapsulated by graphene layers	High specific capacity Excellent cycling performance 1, 2, 4	The difference of graphene structures and alignment 3	✓Structure change from encapsulated carbonaceous materials

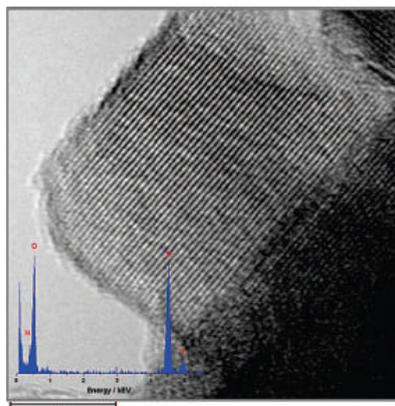
鈦基材料

尖晶石 (spinel) 結構鈦酸鋰 ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) 是一種在充放電過程中，體積變化微小 (zero strain) 的負極材料。由於價格低、製備容易、相對安全等因素，目前也是受到許多研究單位廣泛的注意與開發。鈦酸鋰的理論電容量 175mAh/g 且由於鋰離子嵌入/嵌出體積變化小，具有優異的循環使用壽命；同時因鋰離子嵌入/嵌出造成鈦酸鋰兩相 ($\text{Ti}^{+4}/\text{Ti}^{+3}$) 的轉變機制，使得對 Li/Li^+ 形成約 1.5V 的充放電平台，遠高於電解液與鋰金屬的還原電位，使得鈦酸鋰的安全性提昇，相較於石墨負極在大電流充放時由於放電平台接近 0V versus Li/Li^+ 使得鋰金屬容易析出，形成枝晶結構造成電池短路甚至燃燒。雖然鈦酸鋰有以上優點，仍然有許多挑戰需要面對。第一，鈦酸鋰的導電性太低 ($\sim 10^{-9}\text{ Scm}^{-1}$)，導致第一圈的電容量損失與無法提高充放電倍率。第二，堆疊密度低 (low tap density, $< 1.0\text{gcm}^{-3}$)，導致體積電容量與能量密度過低。目前提出幾種方法改善這些缺點，將材料奈米化有效增加與電解液接觸面積，縮短離子與電子的傳輸路徑，以增加充放電倍率。在鈦酸鋰結構摻雜少量 V^{+5} 、 Mn^{+4} 、 Fe^{+3} 、 Ni^{+2} 等多價金屬離子或是在鈦酸鋰表面結構進行修飾或塗佈一層導電材料，以提昇整體材料的導電性質。以下整理一些鈦酸鋰文獻探討如何改善與增進電池性能。

摻雜氮的鈦酸鋰⁽⁶⁾

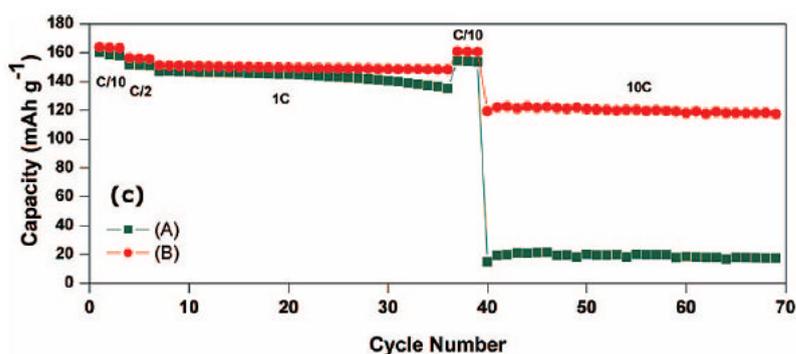
摻雜氮原子的概念主要來自於磷酸鐵鋰，因為此材料的導電性差且在充放電過程也是兩相的轉變機制，最常用的改善方法是在表面塗佈導電材料或是奈米化，但要塗佈一層緻密、又薄的導電層並不容易，如能利用原材料產生化學反應將具有導電的材料形成在表面上，不僅能形成均勻薄層，在製備上也較為簡單容易。Kyu-Sung Park 團隊使用 NH_3 在高溫的退火下，將 N 原子與鈦酸鋰反應形成 TiN ，而 TiN 為一優異的導電材料，此外在 N 原子摻雜後，鈦酸鋰形成中間體結構 $\text{Li}_{4+n}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 亦有助電性能提升。在 NH_3 氣氛下經 700°C 的退火處理不同時間後，從 XRD 的結果顯示，鈦酸鋰的繞射峰並沒有改變。圖八為利用 HRTEM 與 EDX

觀察摻雜後的鈦酸鋰微結構，形狀呈現立方型而表面有一層幾奈米玻璃質結構，經 EDX 鑑定為 N 原子形成在表面上，由於只在表面上形成，並不會影響到鈦酸鋰的結構變化，這與 XRD 的結果相當一致。



圖八 摻雜氮後的鈦酸鋰 HRTEM 與 EDX 圖

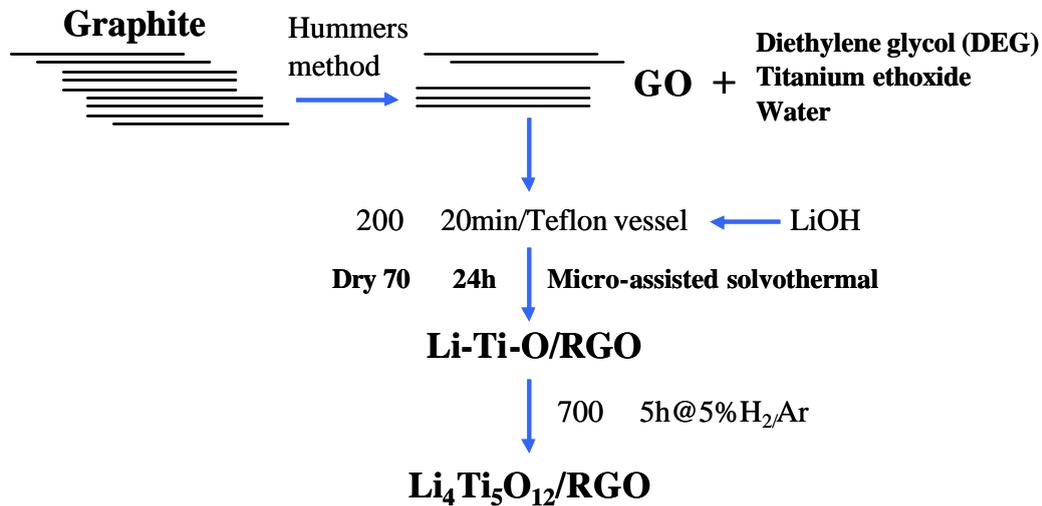
圖九為比較摻雜氮原子前後的電池性能差異，在摻雜 10 分鐘的樣品具有最高的電容量 162mAh/g(0.01C)。當反應時間增加時，電容量並沒有明顯增加，推判可能的原因為充放電時所造成的表面分解效應造成。但可以確定的是在摻雜後充放電倍率明顯提升，在 10C 下電容量達 120mAh/g 為未摻雜樣品電容量的六倍之多，可以得見 $\text{TiN}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 此結構，具有優異的電化學性能。



圖九 摻雜氮前後的鈦酸鋰充放電倍率圖(A 未摻雜，B 摻雜 10 分鐘)

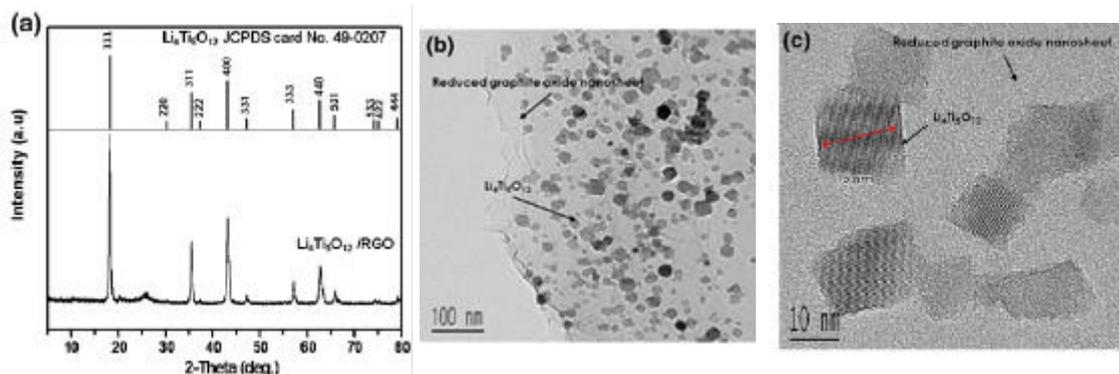
另外，Hyun Kyung Kim⁽⁷⁾等人利用還原的氧化石墨(reduced graphite oxide, RGO)或是石墨烯當成鈦酸鋰的載體，由於 RGO 具有高導電性、高比表面積且機械性質優異，很適合與鈦酸鋰形成複合材料。同時，利用微波輔助的水熱法，可以在較低溫、短時間內合成具有奈米尺寸的鈦酸鋰。

將天然石墨以 modified Hummer method，進行剝離反應形成 RGO，在加入具有鈦與鋰離子的溶液在 200 進行反應，最後再以水平爐管在 700 具有還原氣氛下鍛燒形成 RGO/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。實驗流程圖如下圖十所示。



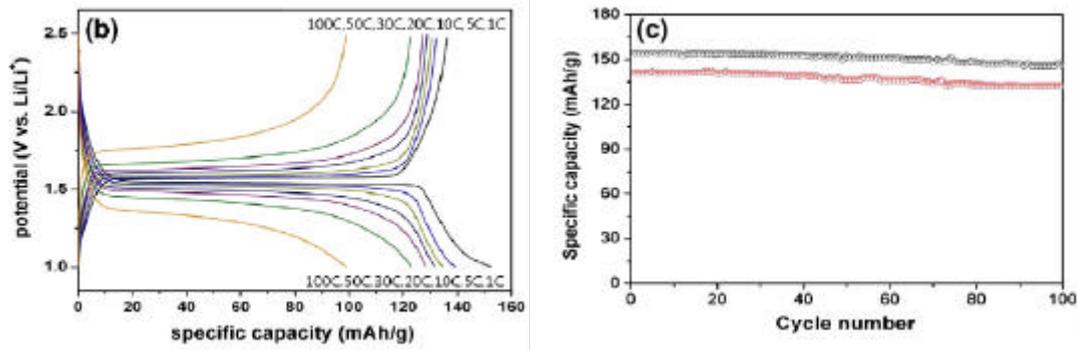
圖十 RGO/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 製備流程圖

從圖十一(a)的 XRD 圖可以看出利用微波水熱法製作的鈦酸鋰具有高度的結晶性，在繞射角度 25~27 度為 RGO 的繞射峰。TEM 圖顯示鈦酸鋰的大小 10-20nm 而更高倍率的 TEM 可以清楚看出鈦酸鋰的結構相當完整，以 TGA 判斷鈦酸鋰的含量約佔 72%。另外 RGO 的導電性大小會影響到鈦酸鋰充放電倍率性質，當 RGO 表面氧含量過高時，會影響電子傳輸，故也以 XPS 探測 C/O ratio，發現在有高溫處理後 C/O ratio 從 5.28 上升至 26.9。



圖十一 RGO/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (a) XRD 圖；(b)(c) TEM 圖

圖十二為 RGO/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 在不同充放倍率下的充放電曲線與循環測試圖，可以看出在 1C 下電容量 154mAh/g，在 50C 下充放時電容量高達 128mAh/g，為 1C 電容量的 83%而在 100C 下佔 65%，顯示出優異的大電流放電性質。在循環次數 100 cycles 後，在 1C 與 10C 的測試下，電容量分別只損失原來的 4~5%。



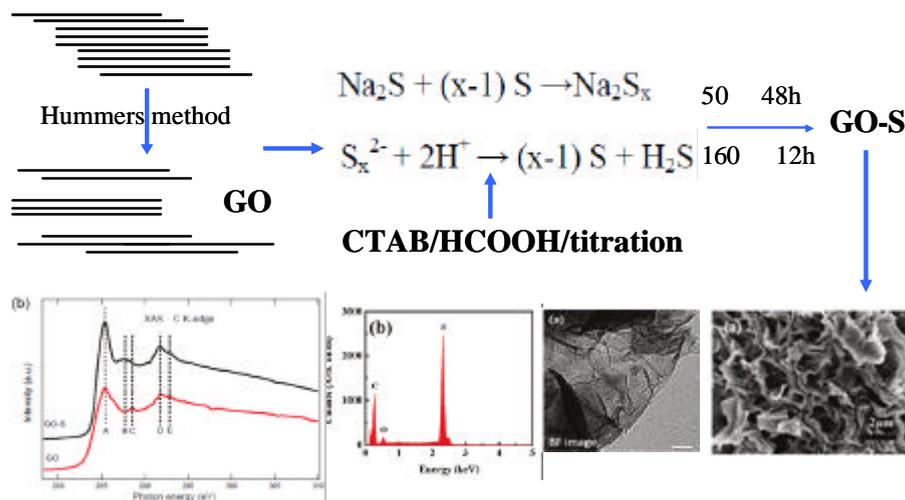
圖十二為 RGO/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 在不同充放倍率下的充放電曲線與循環測試圖

鋰硫電池

鋰硫電池在研討會中也被許多研究學者討論到，是因為在使用硫當正極材料時，在完全與負極材料中的鋰反應形成 Li_2S ，根據計算其理論電容量約 1675mAh/g 而理論能量達 2600Wh/kg 為現在鋰離子電池能量的十倍以上。此外，元素硫的價格低、地球上存量豐富(生產成本較低)且較不具毒性(較易回收再利用)，在 Li/S 電池中是非常具有開發潛力的正極材料。儘管具有這些優異的性能，目前鋰硫電池有許多瓶頸技術仍待克服與解決。第一，元素硫的低導電性，造成充放電阻抗過高，硫的使用率低(dead sulfur)。第二，在放電/充電過程中，形成高溶解 polysulfide ions 會擴散到負極鋰的表面形成固體物(Li_2S)析出，由於析出物也是不導電會間接造成負極鋰的不穩定性。這些因素會使電池的庫倫效率低、充放電倍率無法提升、及使用壽命遠低目前的鋰離子電池。目前提出的的解決方法為將正極材料形成碳硫複合材料，利用碳的高比表面積、高導電性，同時在電解液中穩定性高等特性，確保硫的高使用率與提升整體導電性。由於碳材料的型態與結構具有多樣化如多孔碳、活性碳、碳凝膠、奈米碳管、石墨烯等，如何與硫搭配使用及透過何種方法進行修飾改質，以下就研討會提出、討論或是特殊方法技術，進行歸納分析如下：

石墨烯氧化物/硫⁽⁸⁾

Liwen Ji 團隊利用一系列化學反應將硫固定化(immobilizer)在準二維的石墨烯氧化物上形成石墨烯氧化物/硫複合式正極材料。首先，使用 Hummers method 將天然石墨用硫酸/過氧化錳/過氧化氫進行氧化剝離反應形成石墨烯氧化物(GO)。然後，從硫化鈉(Na_2S)與額外的硫元素反應形成 Sodium polysulfide solution (Na_2S_x)，將此溶液與界面活性劑(cetyl trimethylammonium bromide, CTAB)和 GO 一起反應 2 小時。接著以 2M 的甲酸(HCOOH)以每分鐘 30~40 滴滴定 2 小時，最後將析出物以丙酮與去離子水清洗去除鹽類與不純物，過濾後在烘箱以 50 烘烤 48 小時得到 GO-S。為了進一步減少表面硫含量，以水平爐管在 160 Ar 氣氛下處理 12 小時。實驗流程圖如下圖十三所示：



圖十三 GO-S 製作流程及材料鑑定

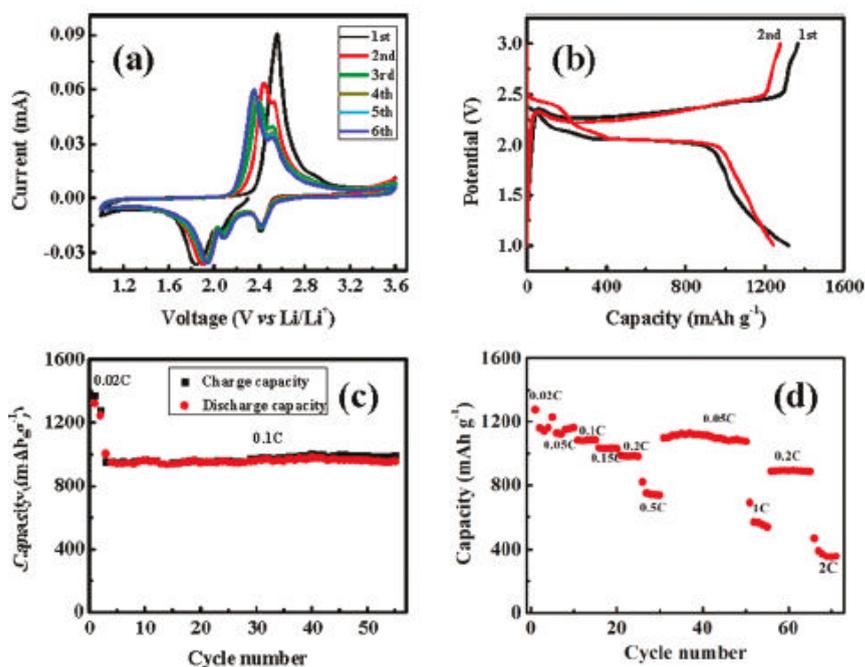
當 GO-S 進行高溫處理，會使表面的硫元素融熔並擴散進入 GO，同時因為高比面積與表面官能基的影響，會使硫元素因強烈的吸附效應，進而改善 GO-S 複合式材料的導電性如下表三所示。

表三 GO-S 導電度

Sample name	GO	Heat treated GO ^a	Heat treated GO-S nanocomposites ^a
Conductivity (S cm ⁻¹)	0.00129	0.316	0.105

^a These materials were heat treated in Ar environment at 155°C for 12 hour

GO-S 如圖十三右方 TEM 所示形成層狀的複合材料，以 EDX 可以確認硫元素的存在，也以 TGA 確認在 GO 上的硫含量約佔 66%，TEM 更進一步顯示硫的修飾厚度約幾十奈米，同時在 GO 的表面也觀察不到硫元素的堆積。另外，soft X-ray absorption 確認 C-S、C-C、C-O 鍵結的形成。圖十四(a)為鋰硫電池的循環伏安圖 (CV)。可以看到在 2.4V、2.1V、1.8V 三個主要的還原峰，這些峰主要是因硫元素還原成 polysulfides(Li₂S_n)，另外，在 1.8V 的還原峰則是因為 L₂S 形成。在氧化峰約 2.6V 來自於 L₂S 與 polysulfide 轉化成元素硫，在經過幾次的 CV scan 後，發現電流並沒有衰退的現象，說明硫元素並沒有損失也證明 GO 有大比表面積與官能基可以維持住硫元素，形成穩定的 GO-S 複合材料。圖十四(b)為在 0.02C 下的充放電曲線圖。可以看到放電曲線呈現三個平台分別接近 2.4V 到 1.8V 與 CV

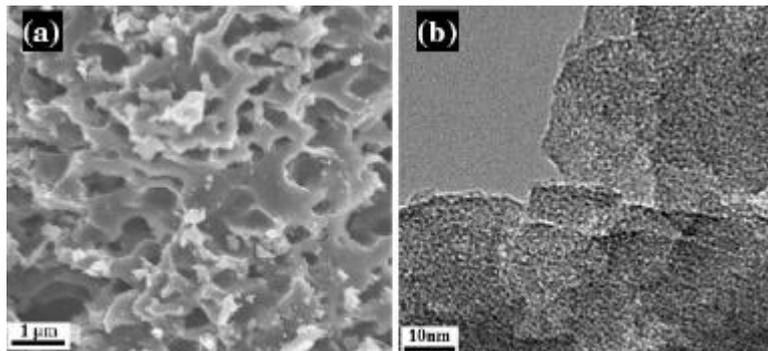


圖十四 (a)伏安圖，(b)充放電圖，(c)循環壽命圖，(d)充放電倍率圖

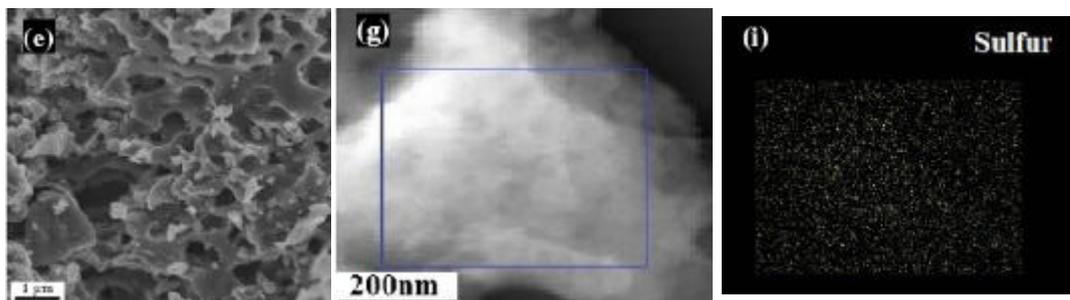
的結果相當一致。在 0.02C 的倍率下，電容量 1320mAh/g 庫倫效率 96.4%，經過第二次充放電，電容量 1247mAh/g 庫倫效率 97.5%，在往後的效率都維持在 96.7% 如圖 X2(c)。第一次電容量損失小來自 GO 與 S 之間強烈的吸附效應，可以有效減少 lithium polysulfides 在電解液中的溶解現象，進而也減少擴散到對電極造成鋰金屬的不穩定性。圖 X2(d)為不同充放倍率下的電容量特性，在 1C 下電容量約 550mAh/g 而 2C 下電容量約 370mAh/g，在不同倍率轉換下電容量維持一定值，可以看出 GO 具有穩定化硫元素的功能，此外，GO 表面提供許多的反應性官能基(可能來自於 Hummers method 的氧化反應)，這些官能基能有效抓住硫元素，同時也防止 polysulfide anions 擴散進入電解液，如此第一減少硫化物的損失 (low dead sulfur)。第二，減少硫化物在負極鋰金屬的堆積。第三，減少 Li_2S 沉積造成的阻抗上升。GO-S 複合式電極確實能有效的增加硫元素的填實含量，在充放電過程中形成的 polysulfides 會因 GO 的高比表積與官能基而減少溶入電解液中，同時 GO 高導電性與電化學穩定性，亦提供了此電極的優異性能，循著這樣的規則，可以探索更多 porous carbon 下 Li/S 電池的性能表現。

多孔性碳材/硫⁽⁹⁾

Mumin Rao 團隊使用 PAN+PMMA 兩種聚合物，透過 DMF 與水的 phase inversion，再經過一系列的低溫與高溫鍛燒，最後形成多孔性碳材。在此種方法中，PAN 主要扮演碳源的前驅物而加入的 PMMA 主要功用是產生小微孔。接著將多孔性碳材、sodium thiosulphate、分散劑 CTAB 一起混合均勻，在以 2M 甲酸逐步滴定、過濾、乾燥，最後在 160 Ar 氣氛下鍛燒 12 小時。圖十五為多孔性碳硫複合材料電子顯微鏡圖，可以觀察到具有大量的微孔。經由 BET 量測表面積高達 $738\text{m}^2/\text{g}$ 且微孔大小小於 2nm 。進一步以穿透式電子顯微鏡觀察顯示有小於 100nm 的微小顆粒嵌入多孔碳中，以 EDX map 可以確認為硫元素且均勻的分散在碳材之中如圖十六所示。



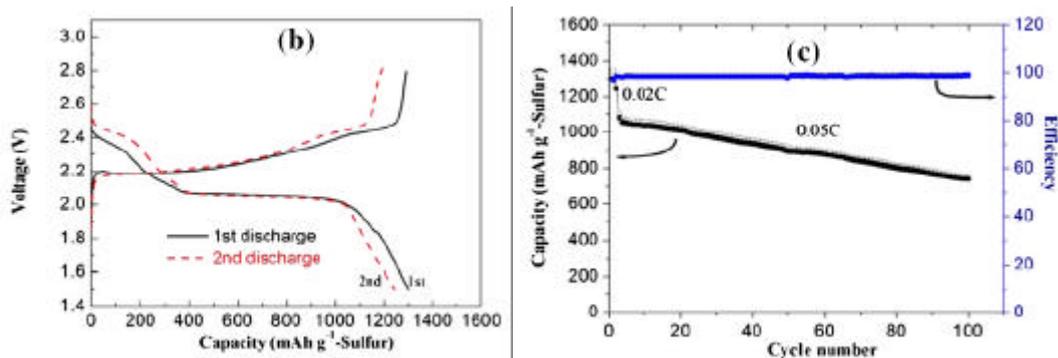
圖十五 多孔碳電子顯微鏡圖



圖十六 多孔碳/硫複合材料電子顯微鏡圖與硫元素 EDX map

為了確認多孔碳上的硫含量，TGA 顯示約有 53.7% 的硫元素。從 CV 圖可以看出兩個還原峰在 2.4V 與 2.0V，主要是因為放電時，元素硫還原轉變成 Lithium polysulfides (Li_2S_n , $n>4$)；另外，在接近 2.6V 為一氧化峰，來自於高價數的硫化

鋰轉變成低價數硫化鋰($\text{Li}_2\text{S}_n, n < 4$)。在經過幾此的 CV 循環掃描後，發現氧化還原峰間的電位差變小然後與電流大小維持穩定不變，說明了多孔碳具有固定化硫的功效且提供的大比表面積有助於分散硫元素，同時也防止多硫化物在充放電過程中擴散到電解液中。根據硫所佔的百分比，圖十七(b)的兩次充放電曲線顯示電容量約 1300mAh/g(0.02C 下)，兩個明顯的放電平台 2.4~2.0V 對應了 CV 圖中的還原峰，圖十七(c)的循環壽命圖也顯示再經過 100 次的測試，電容量維持超過 740 mAh/g，此外，庫倫效率都維持在 97.9%~98.5%之間。證明了三件事，第一，多孔碳提供有效的導電通路，使氧化還原間的電子轉移不易損失。第二，多孔碳可以容納吸收 Li/S 電池在充放電過程中的體積變化。第三，微孔的通道可以限制可溶性硫化物的擴散，增加電池整體的穩定性。



圖十七 多孔碳/硫複合材料充放電及循環壽命圖

奈米碳/碳纖維/硫⁽¹⁰⁾

Mumin Rao 團隊也使用小於 100nm 的碳球透過同樣的化學方法將硫元素製作在碳球上，此外為了增加複合電極的導電度，額外增加了碳纖維以行程更多的導電通道。結果顯示在有加入碳纖維的電極中電容量達到 1200mAh/g 為理論電容量的 72%比沒有加入的 66%還要高出許多。循環壽命的表現亦如此，在經過 50 次循環後，有碳纖維電極的電容量還可以維持在 600mAh/g 以上遠優沒有碳纖維電極 550mAh/g。利用阻抗分析 electrochemical impedance spectroscopy(EIS)，發現放電前，加入碳纖維電極阻抗明顯較低即使再經過 50 次循環之後，證明有碳纖維的加入有助於導電通路的形成，同時改善電極與電解液間的阻抗，增加氧化還原間電子轉移效率，防止硫元素的表面堆積而影響電池性能。

心得及建議

從 98 年進到公司以後即在因緣際會之下開始投入鋰離子電池負極材料的研究領域，因本身所長為材料的合成、鑑定與應用。同時因為在碩博士班的研究題目為奈米碳管的合成與應用，因而接觸到電化學的領域，所以在開發此非晶型負極材料時，可以將所學與方法開發應用在新材料研究上。本次能有機會參與日本國內最大的電池研討會之一，實在從中獲益良多，特別是第二世代的合金系負極材料開發上，學習到如何利用每一種材料的特殊性質補足另一種材料的缺陷，形成各式各樣的複合材料體系，進而完成電池的性能提升。另外，此次鋰硫電池在研討會中受到矚目，很多研究單位甚至車廠相繼投入開發，透過研討會中的討論與建議，可以激發不同領域下的一些創意與邏輯思考，也從中了解到整個儲能元件的最新發展趨勢，期能提早投入新能源與新材料的專利佈局與市場開發。

建議：

1. 目前合金系負極材料性能的提升主要靠碳材修飾為主，而中油內有很多低價的重質油可以使用，提高其附加價值。另外研討會中，各研究單位都提出利用石墨烯當載體，可以提升材料特性與電池性能。因此，可否利用已開發的非晶型碳材經由 modified Hummer method 製作石墨烯，實為可以評估的方向。
2. 鋰硫電池為下世代的鋰離子電池，因電容量高價格低，各研究單位無不投入開發。中油在此開發上有其利基，中油有自己的硫磺工場，因此自主的材料取得容易，加上硫電極的導電性差，需有碳的相關材料進行修飾，兩種關鍵材料在中油內都易取得，故建議需積極投入人才開發鋰硫電池技術，為未來的專利佈局與電池市場鋪路

參考文獻

- (1) Liang M.H., Zhi L.J., *J. Mater. Chem.*, **19**:5871 (2009)
- (2) Chan C.K., Peng H., Liu G., Mcllwraith K., Zhang X.F., Huggins R.A., Cui Y., *Nature Nanotechnology*, **3**:31 (2008)
- (3) Derrien G., Hassoun J., Panero S., Scrosati B., *Adv. Mater.*, **19**:2336 (2007)
- (4) Shinichiroh Iwamura., Hirotomo Nishihara., Takashi Kyotani., *J. Power Sources* **222**:400 (2013)
- (5) Hiroyuki Usui., Kazuki Meabara., Koji Nakai., Hiroki Sakaguchi., *International Journal of Electrochemical Science* **6**:2246 (2011)
- (6) Kyu Sung Park., Anass Benayad., Dae Joon Kang., Seok Gwang Doo., *J. Am. Chem. Soc.*, **130**:14930 (2008)
- (7) Hyun Kyung Kim., Seong Min Bak., Kwang Bum Kim., *Electrochemistry Communications* **12**:1768 (2010)
- (8) Liwen Ji., Mumin Rao., Haimei Zheng., et.al., *J. Am. Chem. Soc.*, **133**:18522 (2011)
- (9) Mumin Rao., Weishan Li., Elton J. Cairns., *Electrochemistry Communications* **17**:1 (2011)
- (10) Mumin Rao., Xiangyun Song., Elton J. Cairns., *J. Power Sources* **205**:474 (2012)