

出國報告（出國類別：開會）

參加日本第 56 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：104 年 11 月 10 號至 11 月 13 號

報告日期：104 年 12 月 13 號

目 次

一、摘要	3
二、目的	4
三、議程內容(過程)	5
四、碳系負極材料	7
五、鈦系負極材料	12
六、合金系負極材料	15
七、轉化系負極材料	18
八、心得及建議	20
九、參考文獻	21

摘要

第 56 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，2015 年於 11 月 11 日至 11 月 13 日在日本名古屋舉行，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。這次研討會主要分為 9 個 session，Main Hall Session 主要在於大型鋰離子電池之安全性評估與測試驗證進行開發，討論內容包含釘刺、過充、正負極活性材料、電解液、黏結劑、電解液添加劑、車載電池高溫保存劣化等。另外，各車廠也都提出電動車之電池需求規格，Mitsubishi 投入插電式油電混合車(PHEV)與市區用電動車(一天行駛距離小於 150 公里)之電池開發，針對電池壽命提升與具低溫高功率之電池性能進行研究。Ford 提出電池特性需具有 10 年壽命與行駛大於 150,000 公里之里程。Nissan 則著手開發須具備一次行駛距離 350 公里之 60KWh 的高性能電池，同時希望價格小於 US200 元/KWh。Honda 對電池需求為可工作溫度範圍大；壽命與引擎車接近；高安全性，且電池容量低於 80%後可以回收再利用。TOSHIBA 著重在低電壓系統應用，以 12V 的馬達電源啟動器 Start&Stop(S&S)開發為主，負極材料選用鋰鈦氧導入，此材料具有高功率、高安全性、高充放電倍率，藉以取代鉛酸電池。BMW 提出世界上超過 90%之車用市場價格落在 50 萬新台幣之間，希望一次行駛距離大於 400 公里，因此電池之重量能量密度 250Wh/kg 或體積能量密度 400Wh/L，價格須小於 US150 元/KWh。Session A 探討電解液選擇、成分或是添加劑對電池性能之影響，此次研討會較多篇幅針對離子液體之研究開發。安全性隔離膜之導入測試也被提出，尤其是陶瓷材料與現階段隔膜材料高分子如何搭配使用。此外，相關能源材料如何進行表面修飾及與後續應用特性之表現連結性也一併提出討論。Session D 與 E 討論鋰離子電池新型負極材料與搭配碳纖維使用特性探討；鋰鈦氧負極結晶性、熱處理與其電容量之特性關係；高容量鋰鈦氧合成，從不同酸鹼值、溫度，探討不同形貌下鋰鈦氧的電容量變化及其循環壽命表現。TiO₂與 Li₃VO₄和碳材搭配使用在高功率鋰離子電池之特性。石墨負極 SEI 生成原

因探討，電解液添加劑對碳素材料之充放電特性之影響。及其他高容量複合式非碳負極之材料充放電特性研究。本屆會議總計總共有九個 sessions，有將近 600 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，相關就未來在開發鋰離子電池負極材料技術上、及其相關衍生的電池性能精進、材料改善方式或是未來可能投入的相關儲能元件開發，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。反而著重開發具有高能量與高功率之鋰離子電池負極材料，各式具有奈米結構碳、金屬/半導體、金屬氧化物、金屬磷化物/氮化物/硫化物等進行研究開發具有不同潛力應用之鋰離子應用。這些材料通常具有高比表面積、鋰離子低擴散距離、高導電性與高離子導電性，進一步研究其是否具有高容量可逆電容、高功率能力、長壽命與穩定性和高安全性。根據活性材料與鋰離子之電化學反應，可以分為三類：(1)嵌入/嵌出(intercalation/de-intercalation)；(2) 合金/去合金化；(3) 轉化反應材料(conversion material)。奈米結構大小/形貌/合成方式、表面修飾、電解液添加劑、與材料之間的電化學反應機制。此外有別於以鋰離子當遷移離子支鈉離子電池，因鈉在地球上具有豐富的元素存量(排名第五)，目前也被大量研究其能量密度、反應機制、高製程效率生產與高安全性，而且鈉離子電池具有寬廣的工作溫度範圍與低價化較適合導入未來家庭式智慧電網應用。此外，中油也投入開發之超級電容器碳素材料。目前有幾個研究策略被提出，除了以材料尺度奈米化外，須搭配超電容元件材料的選擇使用去符合超電容元件高能量與高容量特性的提升。第一世代(generation I)超級電容器是電雙層電容器(electric double layer capacitor)，主要兩個電極活物材料是使用高比表面積碳素材料(EDLC：activated carbon/activated carbon)。第二世代(generation II)是混合式超級電容器系統(hybrid

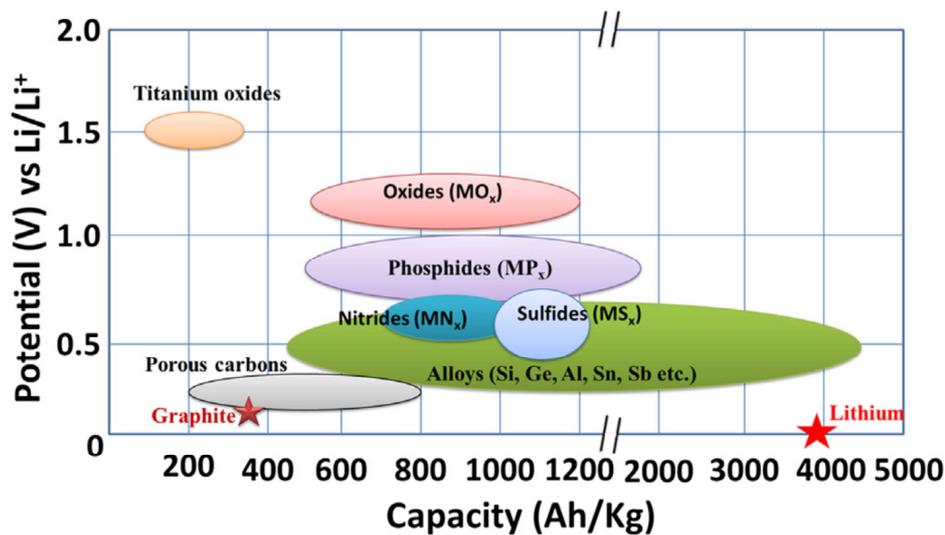
supercapacitor)，又分為目前兩個實際的應用系統：(1)鋰離子電容器，一個電極材料使用石墨，另一極使用高比表面積活性碳(LIC：graphite/activated carbon)。(2)奈米混合式電容器，一個電極使用奈米晶體鋰鈦氧，一個使用高比表面積活性碳(NHC：nc-Li₄Ti₅O₁₂/activated carbon)。EDLC 是開發較成熟之技術，但因應一般電子元件性能提升，須進一步提升能量與高功率輸出。而混合式電容器則主要應用在微電子元件與電動車。在這次研討會中，了解到高容量負極材料發展趨勢與最新技術與超級電容器元件材料開發和應用，希望有助於所內開發下世代儲能元件。

議程內容(過程)

從可以攜式/再充式儲能元件系統來看。鋰離子電池扮演著極重要角色，更由於其高重量能量密度/高體積能量密度、高功率密度與低自放電性等特性，已經廣泛應用於相關可攜式元件如手機、筆記型電腦及數位電子元件。然而，鋰離子在油電式混合車、插電式混合車、純電動車之應用需要更高能量密度(>150Wh/Kg)與使用壽命(>10 年)，有別可攜式電子元件使用需求，較低能量密度(<100Wh/Kg)與使用壽命(<3 年)。提高鋰離子電池能量可以從正極材料電位提升與電容量增加著手或是提高負極材料電容量。如果以提升正極電位來提升能量，須考量電解液可以操作之電位區間須大於 4.2V，同時電解液成分變化(有機與無機)與鋰離子的離子導電度也須一併考量。電池活性材料選擇性依據高可逆性電容量、良好的離子與電子導電性、高速的鋰離子遷入速率、高壽命、低價格與低污染性。目前一般使用石墨當負極，理論電容量 372mAh/g，鋰離子的嵌入/嵌出速度介於 10^{-9} ~ 10^{-7} 造成電池之低功率密度，因此開發出負極材料皆已高能量密度、高功率密度為主，雖然鋰金屬具有高的電容量 3860mAh/g，但仍然有鋰金屬析出之危險性。另外其他在開發中的碳系或是非碳系材料(如圖一所示各種負極材料對應鋰離子電位與其電容量相關圖)有奈米碳管、碳纖維、石墨烯、多孔性碳、一氧化矽、矽、鋅、

錫、過度金屬元素氧化物、硫化物、氮化物、磷化物。事實上，這些材料電容量基本上皆大於 500mAh/g，然而，充放電過程中高體積膨脹、材料間導電通路因體積膨脹而失去，導致電子導電性差，電容量衰退快、第一圈庫倫效率差，進而限制了這些材料的應用性。由於具有這些效應，奈米化與調整這些材料外貌，可以有效發展出新型鋰離子負極材料，透過這些奈米技術可以預期具有這些優勢如下：

- (1) 奈米化材料具有高比表面積，存在更多鋰離子儲存空間，這可能可以增加材料電容量。再者，高比表面積與電解液有較高接觸比表面積，也導致較高的鋰離子流通量有助於提升功率。
- (2) 在電化學的反應下，有時候塊材的反應容易受限，奈米化有助於電化學反應進行。
- (3) 奈米化可以使材料具有高電子轉移速率。



圖一 各種負極材料對應鋰離子電位與其電容量相關圖⁽¹⁾。

接下來會針對負極材料在最近奈米技術下技術成果討論，根據電化學反應機制，主要將負極分為三種如表一所示。表一是針對嵌入/嵌出、合金系與轉化反應之負極材料理論電容量、及優缺點整理呈現。將逐一針對三種分類負極材料，就技術端進行討論如下：

表一⁽¹⁾ 各式鋰離子負極材料理論電容量及優缺點

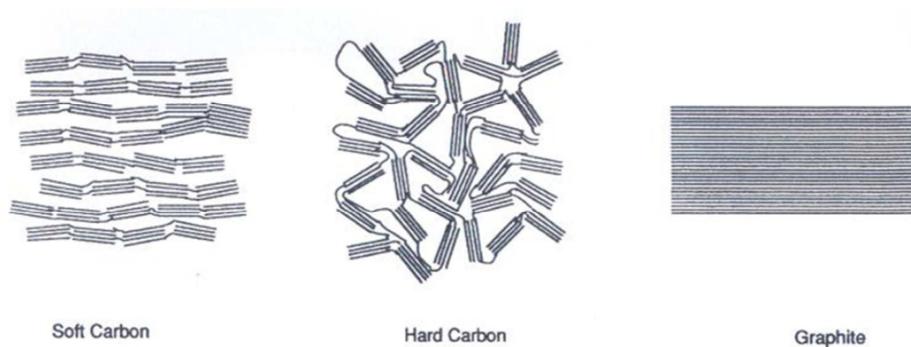
Active anode material	Theoretical capacity (mAh g ⁻¹) [Reference]	Advantages	Common issues
Insertion/de-insertion materials			
A. Carbonaceous			
a. Hard carbons	200-600 [83-85]	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Good working potential ➤ Low cost ➤ Good safety 	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Low coulombic efficiency ❖ High voltage hysteresis ❖ High irreversible capacity
b. CNTS	1116 [91-94]		
c. Graphene	780/1116 [45]		
B. Titanium oxides			
a. LiTi ₄ O ₅	175 [121]	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Extreme safety ➤ Good cycle life ➤ Low cost ➤ High power capability 	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Very low capacity ❖ Low energy density
b. TiO ₂	330 [121]		
Alloy/de-alloy materials			
a. Silicon	4212 [156]	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Higher specific capacities ➤ High energy density ➤ Good safety 	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Large irreversible capacity ❖ Huge capacity fading ❖ Poor cycling
b. Germanium	1624 [191,192]		
c. Tin	993 [61]		
d. Antimony	660 [150]		
e. Tin oxide	790 [52]		
f. SiO	1600 [47]		
Conversion materials			
a. Metal oxides(Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , CoO, Co ₃ O ₄ , Mn ₂ O ₃ , Cu ₂ O/CuO, NiO, Cr ₂ O ₃ , RuO ₂ , MoO ₂ /MoO ₃ etc.)	500-1200 [51-53, 56]	<ul style="list-style-type: none"> ➤ High capacity ➤ High energy ➤ Low cost ➤ Environmentally compatibility ➤ High specific capacity ➤ Low operation potential and Low polarization than counter oxides 	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Low coulombic efficiency ❖ Unstable SEI formation ❖ Large potential hysteresis ❖ Poor cycle life ❖ Poor capacity retention ❖ Short cycle life ❖ High cost of production
b. Metal phosphides/sulfides/nitrides (MX ₂ ; M = Fe, Mn, Ni, Cu, Co etc. and X = P, S, N)	500-1800 [54-56]		

碳系負極材料

碳系材料具有不同的形貌與碳層排列，能讓鋰離子容易嵌入/嵌出。加上此材料在熱、化學及電化學反應上的穩定性、低價格等，都非常適宜開發成為鋰離負極材料。在充放電過程中，在正負極嵌入/嵌出鋰離子，都會使電解液與正負極反應，尤其是鋰鹽(LiPF₆)遇到空氣中的水氣或是材料中水氣皆會產生 HF，容易造成正極中過度金屬元素的溶出或腐蝕，結果顯示正負極會緩慢地衰退。而在負極端則是在較低電化學反應電位下(0.8V~1.0V)產生一層鈍化層(passive layer)稱作固態電解質膜(solid electrolyte interface, SEI)。此 SEI 的生成表示會有鋰離子被消耗掉，造成每次充放電後電容量衰退，使整體電池壽命減少。通常會藉由碳層修飾可以防止表面的氧化，尤其針對奈米材料因比表面積高，容易增加在表面的氧化反應性。一些研究報告指出，Zhang⁽²⁾直接觀察到有碳層修飾與無碳層修飾 SEI 形成的差異性，當有碳層修飾的天然石墨表面形成的 SEI 較為緻密且厚度為 60nm~150nm，相較於無碳層修飾天然石墨 SEI 厚度 450nm~980nm 薄上許多，結果顯示碳層修飾減少活物碳材表面積中微孔與電解液接觸，進而減少電解液裂解與反應，生成 SEI 較為薄，換句話說，即是鋰離子消耗在 SEI 上減少，除了有助於改善第一圈不可逆電容量，也可以降低鋰離子之離子傳輸性，整體電池內阻降

低，因此有助於電池使用壽命的提升。另外也有將碳層修飾應用在鋰鈦氧負極同樣可以減少電解液的裂解，增進全電池性能。Yoshida 有針對鋰離子電池壽命衰退機制有相關研究，除了前面敘述到水氣產生的 HF 影響外，因 HF 會蝕刻過度金屬表面，進而使金屬鎳溶於電解液中，藉充放電過程中在負極端沉積影響鋰離子進出而減少電池使用壽命。其中有針對幾種參數進行探討，全電池電容量的衰退與儲存時間和溫度有關，當溫度為 25°C 時，可以儲存超過 300 天電容量維持率還有 80%，溫度提升至 40°C 時電容量維持率 60%，當提升至 60°C 時電容量維持率剩下不到 50% 同時儲存時間也降至 100 天以內。電池內阻大小關乎到 SEI 的厚度，當溫度從 25°C 上升至 60°C 時，電池內阻增加率從 120% 增加至 200%，SEI 厚度從 0.1 μm 增加至大於 0.4 μm 。也利用 XPS 分析碳層上 SEI 各種元素分布，可以發現從表面 0.4 μm 算起以內，有鋰元素、氟元素、碳元素、氧元素分布在內，但鎳元素只是堆積在碳層表面，在大於 0.4 μm 以後鎳並沒有參與 SEI 的成長，意味著鋰離子的消耗即 SEI 成長並沒有強烈受到鎳元素影響。

碳系材料依據不同結晶程度與排列方式如圖二所示，可以分為軟碳(soft carbon)、硬碳(hard carbon)與石墨(graphite)。

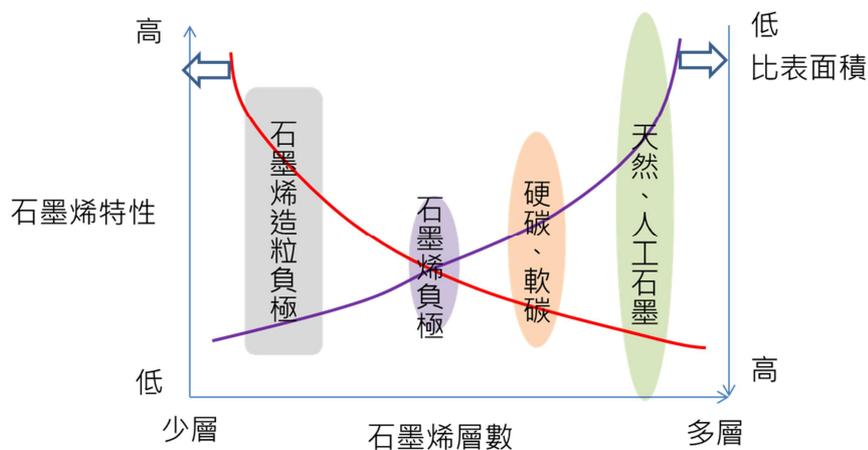


(Source : R.E. Franklin, Proc. R. Soc.A 209 (1951) 196)

圖二 不同排列與結晶程度之碳材料為結構圖。

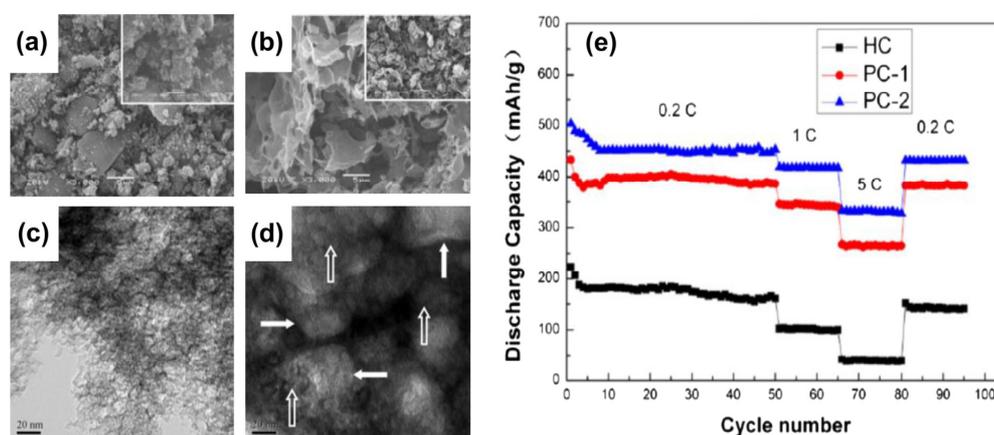
目前石墨材料是商品化產品，具有 350-370mAh/g 之可逆電容量，高庫倫效率 (>90%)，從石墨結構觀之，鋰離子進出只能遵循著 2D 方向，離子移動速率受到限制，因此石墨負極在車端應用性受到限制尤其在高功率輸出，所以較多應用在

低功率輸出之手機與筆記型電腦。最近，比較多研究投入多孔性碳材、奈米碳管、石墨烯等，將粒子大小減小並調控外觀形貌發展新型結構之碳材料，例如，製作出外徑 20nm 厚度 3.5nm 大小之奈米碳圈(carbon nanoring)，電容量高達 1200mAh/g，即使電流高達 45A/g，電容量仍然有大於 500mAh/g。高電容量與高倍率的能力來自於奈米化碳後，鋰離子移動距離變短速度變快。另外，石墨烯來自於石墨氧化後，透過急速溫度上升，使氧化石墨上官能基還原成氣體，造成石墨剝離進而形成石墨烯。第一、石墨烯擁有較高的充放電電容量，比起現在的天然石墨高出 20%-60%。第二、石墨烯在不同 C-rate 下，電容量衰退幅度較小，在 5C 下還可以保有 80%以上的電容量，相對於天然石墨 C-rate 則受限於 2C。第三、石墨烯粉末結構為少層之石墨結構，在鋰離子遷入遷出之際，體積膨脹幅度較小，換句話說，石墨曾受到應力較小，可以有效增加電池特性的循環壽命。但是，石墨烯應用在電池具有兩個致命缺點，第一，如果顯現石墨烯的優異特性，必須是少層的石墨烯，而少層石墨烯則具有較高比表面積，易與電解液形成 SEI，形成較高的不可逆性。然而必須思考的是，如何在保有石墨烯優異特性下，又具有較低或可以接受的比表面積，所以必須考量到層數、石墨烯特性與比表面積之 compromise，如圖三所示。第二、石墨烯粉末因層數少，體積呈現較為膨鬆，不利於體積電容量。



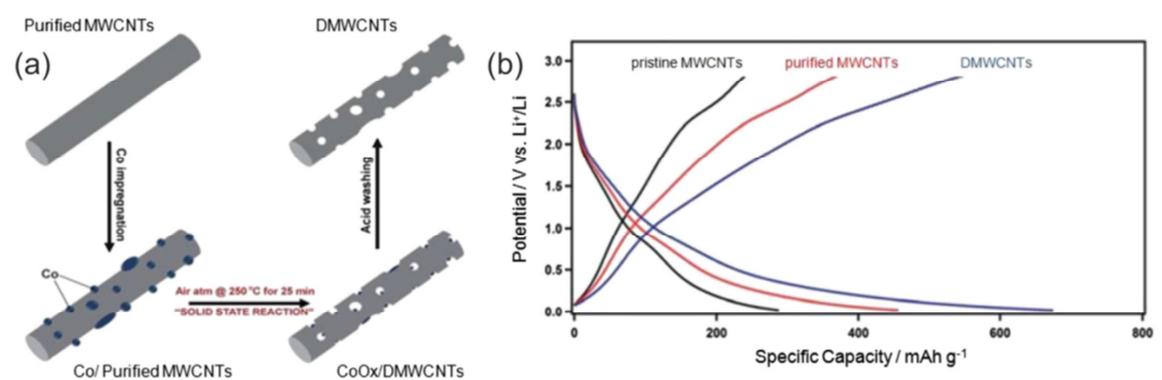
圖三 層數、石墨烯特性與比表面積之關係與碳系負極之操作對應位置。

軟碳在其應用上仍然有其限制，如低電容量(非奈米化製程)、高放電電位遲滯現象(high voltage hysteresis)，這些缺點會使其在高容量/高能量鋰電池應用受到限制。另外一種選擇則是硬碳(hard carbon)，由日本 Kureha 公司在 1991 年開發之碳系材料，硬碳材料為結構類似少層石墨烯碳層排列，此排列为隨意排列，會有多餘微孔空間可以容納鋰離子，一般硬碳材料電容量大於 500mAh/g。但因微孔中的鋰離子移動速度慢，造成硬碳在不同放電倍率下，電容量呈現較低，另外也因鋰離子不易從微孔中脫出，造成第一圈不可逆電容量過高。目前也有很多電池廠商研究發展應用在電動車用具有高可逆電容量之硬碳，電容量可以控制在 200mAh/g-600mAh/g。可以呈現高電容量硬碳來自於多孔隙結構、控制硬碳石墨烯微結構層數、或是控制比表面積大小，然而，硬碳還是呈現有兩個缺點，低庫倫效率(高不可逆電容量)與低的振實密度(low tap density)。為了改善這些材料缺點，可以藉由表面氧化、氟化或金屬修飾或瀝青修飾，雖然庫倫效率與電容量有所改善，但硬碳循環壽命仍需要改善。Huang⁽³⁾ et al.從 potato starch 合成出具有微米結構之硬碳，電容量超過 400mAh/g。相類似的方法從 pyrolyzed sucrose 合成出具有奈米孔洞結構硬碳，第一圈電容量接近 530mAh/g，經過 100 次充放電後電容量還能維持在 500mAh/g，在 5C 的放電倍率電容量還可以維持在 350mAh/g 如圖四所示，高倍率放電能力來自快速鋰離子移動速度所造成。



圖四 具奈米孔洞之硬碳與高倍率放電電容量及循環壽命特性

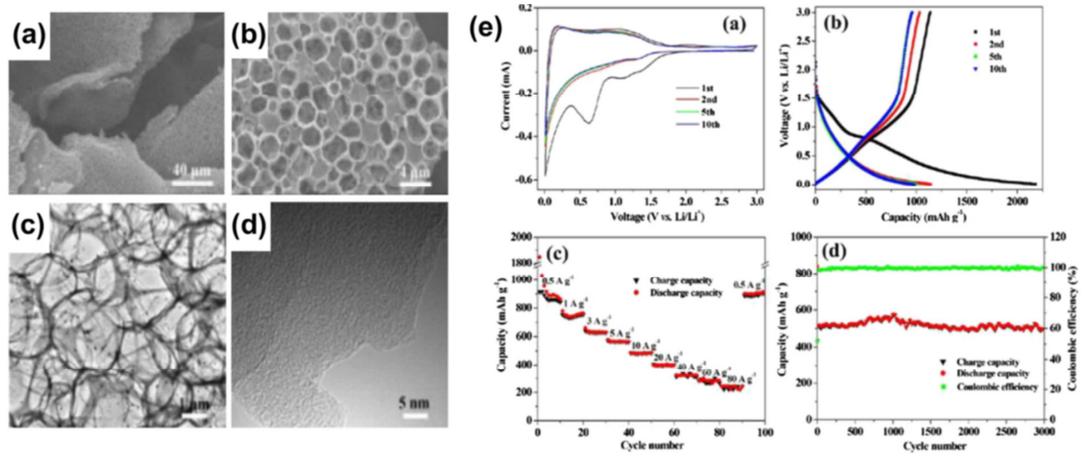
奈米碳管是具有高度有序排列結構管狀外觀，根據同心圓碳層數厚度有分為單壁奈米碳管與多壁奈米碳管。特別的是奈米碳管具有優異導電性、機械性、熱穩定性，在與其他負極活物材料搭配使用具有較佳電池性能輸出。從理論預估奈米碳管電容量形成 LiC_2 可以達到 1116mAh/g ，原因主要歸咎於奈米碳管表面穩定儲鋰空間與管與管之間的儲鋰位置。最近有使用雷射氣化法生成之單壁奈米碳管，其電容量高達 1050mAh/g ，但由於表面存在太多缺陷，充放電間的庫倫效率低，充放電位的遲滯現象也易導致能量密度低。為了解決這些問題，從奈米碳管的管厚、管徑、多孔性、外觀著手改變形貌，藉以調控奈米碳管活物負極性能。Oktaviano et al.⁽⁴⁾發表利用化學方式在奈米碳管上鑽出奈米洞，實驗步驟如圖五所示。將 Co 金屬嵌在管壁上，利用在空氣氣氛下形成 CoO_x ，再利用酸洗將 CoO_x 給移除掉，可以形成約 4nm 大小之孔洞結構，此材料特性可以表現出高容量、高壽命與較高庫倫效率。



圖五 (a)奈米碳管表面孔洞之製作流程；(b)Drilled MWCNT 之充放電圖。

由於奈米碳管有優異導電性能，搭配其他奈米結構材料或是金屬氧化物，形成的奈米 hybrid 系統有助於整體電性提升或是減少充放電過程中體積膨脹。有文獻報導指出，將氧化鐵均勻地塗布在奈米碳管上，可以使氧化鐵電容量達到 800mAh/g ，同時具有超過 100 次充放電之穩定性。雖然，奈米碳管從很多文獻之研究成果顯示，具有優異性質又扮演著基本的添加劑功能，但其量化、價格問題仍然是奈米碳管是否可以導入鋰離子電池要素之一。

石墨烯目前採用不同方式製作如插層法、低溫裂解法、電子剝離法等，電容量約落在 790mAh/g-1050mAh/g，主要來自於額外的活性位置供鋰儲存，活性位置來自石墨烯層之表面缺陷與邊緣結構(edge)之 dangling bond。雖然，這些位置可以提供額外的電容量提升，但卻破壞了石墨烯表面結構完整性，電子導電性不完整，類似的結果(Lian et al.)顯示，4 層的石墨烯比表面積~490m²/g 在第一圈電容量達到 1200mAh/g，但經過 40 次充放後，電容量降低至 848mAh/g。Wang et al.⁽⁵⁾發表摻雜、多孔性石墨烯如圖六所示，其特性具有高倍率充放電能力及超長使用壽命(3000 次)。優異的性質來自於多孔性、摻雜額外原子(氮)增加導電性等之協同作用，幫助離子導電性，加速電化學之反應性(高功率輸出)，此外，多孔性材料體積較為膨鬆，也助於減緩充放電過程，因鋰離子嵌入體積膨脹進而達到壽命增加之功效。正因為如此，石墨烯負極目前最為人詬病在於體積電容量過低，而且因石墨烯結構比表面積通常過高，造成第一圈 SEI 成長過快，第一圈效率過低落在 50%-60%，遠低於石墨負極(>90%)。

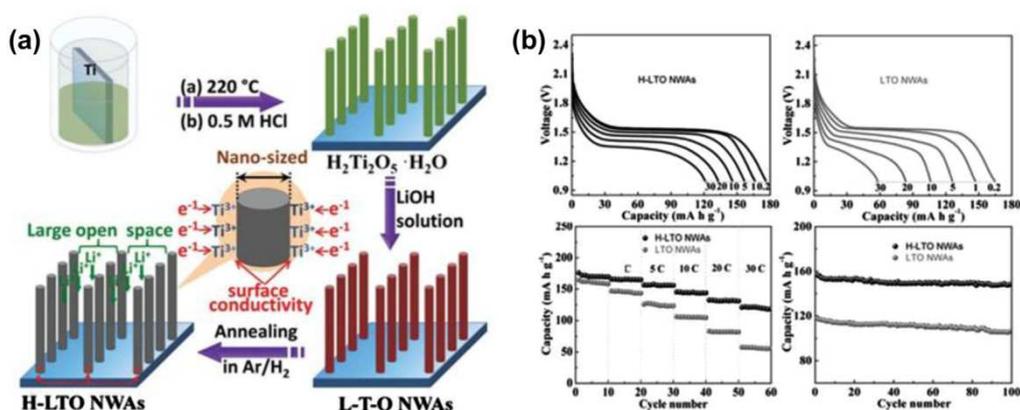


圖六 摻雜之高純度多孔性石墨烯及其相關電化學性質。

鈦系負極材料

鈦系負極相較於其他負極材料有較高安全性，且具有低毒性、鋰離子嵌入/嵌出時體積膨脹 2%-3%變化，因而具有優異之循環壽命。其缺點在於材料本身導電性不佳，還有電容量偏低 175mAh/g(鋰鈦氧, Li₄Ti₅O₁₂)與 335mAh/g(二氧化鈦, TiO₂)。發展鈦系負極關鍵技術在於如何控制其結構、外觀形貌與粒子大小。尤其很多文

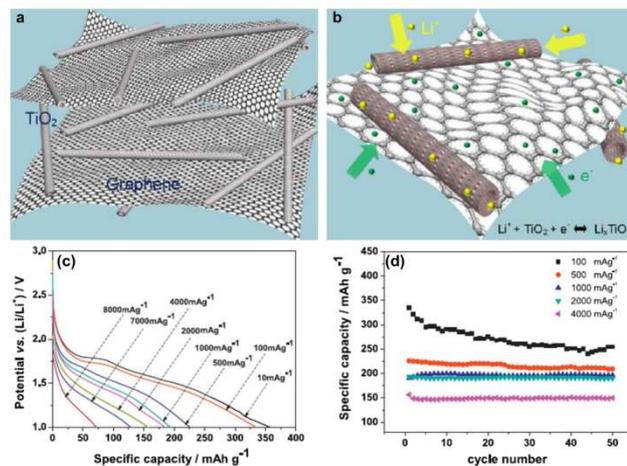
獻資料顯示，奈米結構鈦系負極具有高電容量、長壽命、高功率等較優異之電池特性表現。鋰鈦氧($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)對鋰離子電位為 1.55V，這麼高的操作電位可以避免 SEI 的生成與鋰金屬析出之危險性，所以此材料在鋰離子電池應用是相當安全。但電子導電性差與電容量低限制了在高功率輸出特性及高能量密度應用。有兩種方式嘗試改善這些缺點，第一，利用表面修飾增加鋰鈦氧導電性；第二，為增加鋰離子的離子導電性，將粒子大小降低至奈米等級。在降低至 20-50nm 時，電容量 170mAh/g 非常接近理論電容量 175mAh/g，同時在 10C 放電倍率電容量 140mAh/g，100C 放電倍率 70mAh/g。Shen et al.⁽⁶⁾ 直接在鈦的基板上成長鋰鈦氧奈米線，並藉由氫化反應將鈦離子嵌入進鋰鈦氧奈米線內如圖七。鈦金屬板直接當電極，無須任何黏結劑與導電添加劑，電容量 173mAh/g 非常接近理論電容量，在 30C 倍率下，電容量還可以達到 121mAh/g，主要原因來自於氫化後材料電子導電性相較於為氫化前提升。Xia 研究團隊開發二元複合材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 為了改善 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 在充放電過程時前後端電位突然下降之問題。複合材料呈現層狀結構，而兩者之間靠著約 20nm 晶粒連結。複合材料特性也顯現優異電容量與循環壽命，充放電位曲線也可以藉由兩者 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 比例可以得到調控，防止因為太過平緩電位而造成過充或過放。



圖七 氫化鋰鈦氧製作流程與其相關電化學特性

日本 Toshiba Norio Takami⁽⁷⁾發表將鋰鈦氧搭配正極鋰錳氧(LiMnO)製作成 3Ah 具有高功率應用電池，在 10 秒脈衝放電功率 3600W/kg；在 10C 全充放電位下經過 30000 次循環後電容量維持率 95%，在 35°C 下經過 15 年後，預測電容量維持率有 93%，

因此，LTO/LMO 系統具有高功率輸出與超長壽命表現，非常適合於油電混合車(HEV)與啟動裝置(idling-stop system, ISS)用電池的導入。在 LTO 搭配高容量三元正極(NCM)製作成 20Ah 電芯具有能量密度 90Wh/kg；功率密度 2200W/kg，以 3C 倍率在全充放狀況下循環壽命可以達到 10000 次，在 35°C 下使用時間可以超過 10 年，LTO/NCM 系統具有高功率/高能量之兼具特性，同時低溫放電佳、超長壽命等特性，可以應用導入插電式油電混合車(PHEV)與純電動車(EV)。二氧化鈦(titanium dioxide, titania)因非常容易量化、價格便宜等在鋰電池應用也相當受到矚目，與鋰離子相對電位 1.5V 具優異安全性與穩定性，其他特性電子活性、強氧化能力、化學穩定性、結構多樣性都非常適合鋰離子負極開發應用。二氧化鈦可以儲存 1 莫耳的鋰而理論電容量達 330mAh/g。然而，如何達到理論電容量仍然是一個挑戰。主要還是去控制二氧化鈦的結晶度、粒子大小、結構與表面積大小。二氧化鈦有 rutile、anatase、brookite 三種結構。在 rutile 結構下，將其粒子大小降低至 15nm，可以得到較第一圈充放電特性之高電容量 378mAh/g，經過 20 次循環後，電容量降低至 200mAh/g；當粒子大小放大到 300nm 時經過 20 次循環後，電容量降低至 110mAh/g 與 50mAh/g。目前許多文獻指出，利用其他方式如 hydrothermal、solvothermal 等，可以製作出超小奈米晶粒 6-8nm 或是管狀物，都可以達到增加電容量之功效接近 300mAh/g，再經過 100 次充放電之後，電容量衰退至 250mAh/g。



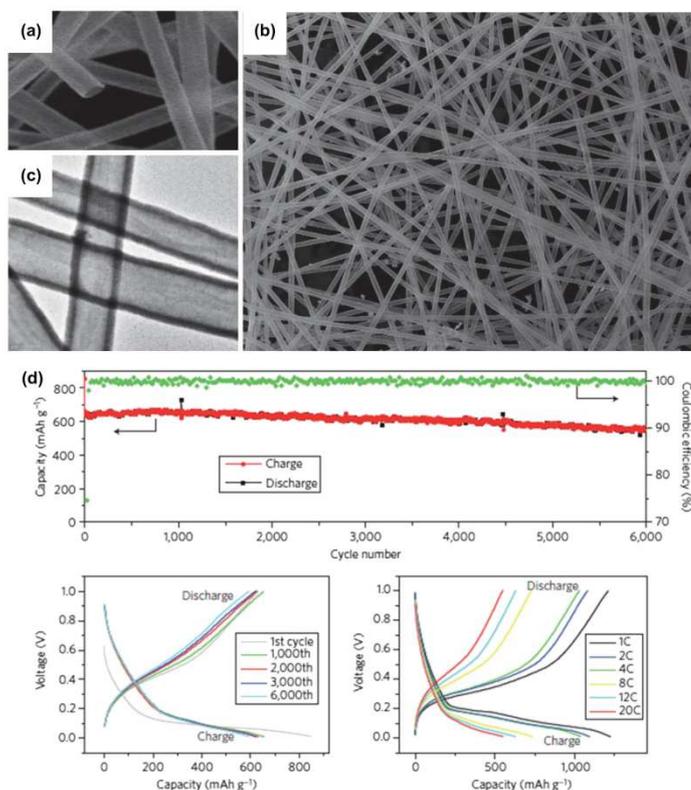
圖八 管狀二氧化鈦與石墨烯複合材料之電子/離子傳輸示意圖與電化學特性。

Wang et al.⁽⁸⁾ 為了增加二氧化鈦輸出功率與其循環壽命特性，結合二氧化鈦之奈米結構與導電性添加劑如奈米碳管、碳材、石墨烯等如圖八，合成出奈米二氧化鈦管在石墨烯基材上具有良好導電性與因其本身管狀物亦具有良好電子導通性，此複合式電極電容量可以超過 300mAh/g，在高放電電流密度下 4000mAh/g 電容量可以達到 150mAh/g，同時循環壽命亦得到改善。

合金系負極材料

下世代鋰電池技術除了高容量並須有高功率輸出，主要能驅動混合式油電車或純電動車，另外，也須使用在定置型儲電供應系統應用。在全電池的設計中，電池能量密度的提升，在於正極材料電容量提升為主，以全電池觀點，如果負極材料電容量沒有逐步提升從 372mAh/g 提升到至少 600mAh/g，此時，正極材料電容量從 140mAh/g 提升至 200mAh/g，電容量提升約 43%而如搭配 300mAh/g 負極電容量則全電池能量密度提升約 10%；如搭配 600mAh/g 則提升約 30%。因此，考慮到下世代鋰離子電池應用技術發展，除了正極特性提升之外，更須有高容量之負極材料搭配使用。目前可以滿足此需求之材料有矽、鋳、一氧化矽、氧化錫等與鋰離子反應形成合金反應與逆反應。理論電容量從氧化錫 783mAh/g 到矽 4211mAh/g，皆遠大於下世代負極電容量(600mAh/g)之需求。這些材料主要缺點由充放電時體積過於膨脹，使循環壽命過短及第一圈不可逆電容量過高。文獻上提出的改善方法有將材料從微米等級大小製作成奈米等級；與鋰金屬形成活物和鋰金屬形成非活物之複合材料，非活物部分可以形成緩衝體藉以減緩體積膨脹效應。奈米化合金系材料且具有不同形貌呈現如奈米線、奈米管等，可以達到高容量與高壽命之特性方式之一。矽相對於鋰的電位為 0.4V，當鋰與矽形成不同鋰化程度介金屬時，呈現不同電容量。當形成 $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ 時體積膨脹 400%電容量達約 4200mAh/g，當體積膨脹時，活物材料與集電極脫離、導電劑中電子通路中斷，導致第一圈不可逆電容量高及使用壽命低。奈米化矽後與鋰形成合金，因在奈米尺度具有自由體積可以容納矽材合金化之體積膨脹，發現可逆電容量達 2000mAh/g 與較佳循環穩定性。雖然以 CVD 方式成長奈米矽線，可以得到優異

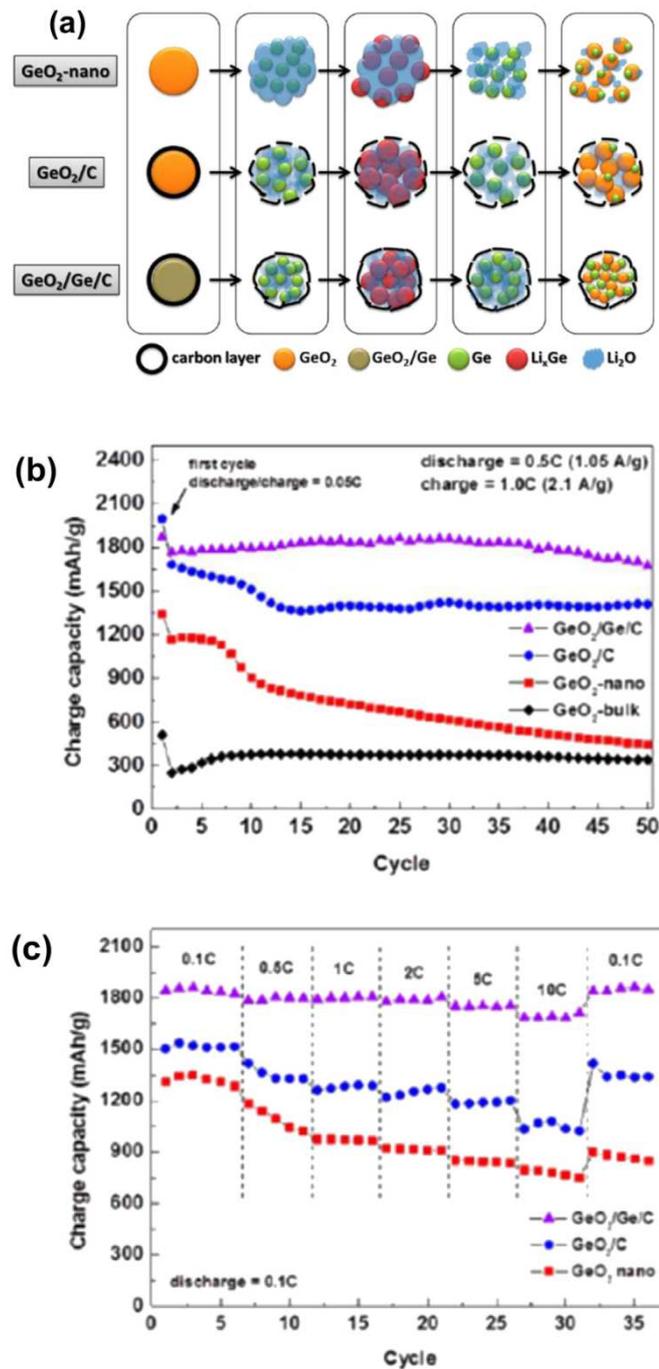
之電化學特性表現。但是製作的成本太高，不符合經濟效益。Chen et al.利用化學方式如 hydrothermal 與 solvothermal，較為經濟方式生產奈米線並進一步與在矽材表面塗佈一層碳材或是添加奈米碳管或非晶質碳材，提升活物矽材導電性，可以達到在經過 100 次循環後，可逆電容量 1500mAh/g。Wu et al.⁽⁹⁾合成出雙層壁之矽奈米管圖九所示，在管壁外還有一層具離子穿透性 SiO_x 層，此層的作用可以使鋰離子穿過，同時，有能同時防止與電解液的直接接觸，減少充放電過程中之 SEI 生成。此複合式矽/一氧化矽具有超過 6000 次循環壽命，電容量維持率高達 88%之優異特性。



圖九 矽/一氧化矽雙層奈米管之 SEM、TEM 及充放電特性與循環壽命。

鋅負極目前也是被廣泛研究開發材料之一，鋅與鋰形成合金 Li₂₂Ge₅ 電容量高達 1623mAh/g，與矽比較具有較高本質導電性，高於矽材 10000 倍，鋰離子擴散入鋅金屬速度在室溫下大於矽金屬 400 倍。因此，比矽更容易開發成為高功率/高容量之車用負極應用，但如同矽一樣，在形成合金化鋅鋅時，體積膨脹約 300 倍，同樣會有第一圈不可逆電容量過高及壽命問題。

類似於矽材開發近況，近期 Seng et al.⁽¹⁰⁾嘗試改善二氧化鍺(GeO₂)之電化學性能，除了加入 Ge 與 GeO₂形成複合材外，也用 CVD 方式裂解乙炔氣，在複合材表面進行塗步碳材製作 GeO₂/Ge/C 之三層結構。圖十呈現三種複合材之循環壽命和充放倍率與充放次數對應圖。



圖十 (a)三種複合才知示意圖；(b)與(c)循環壽命與高倍率之特性

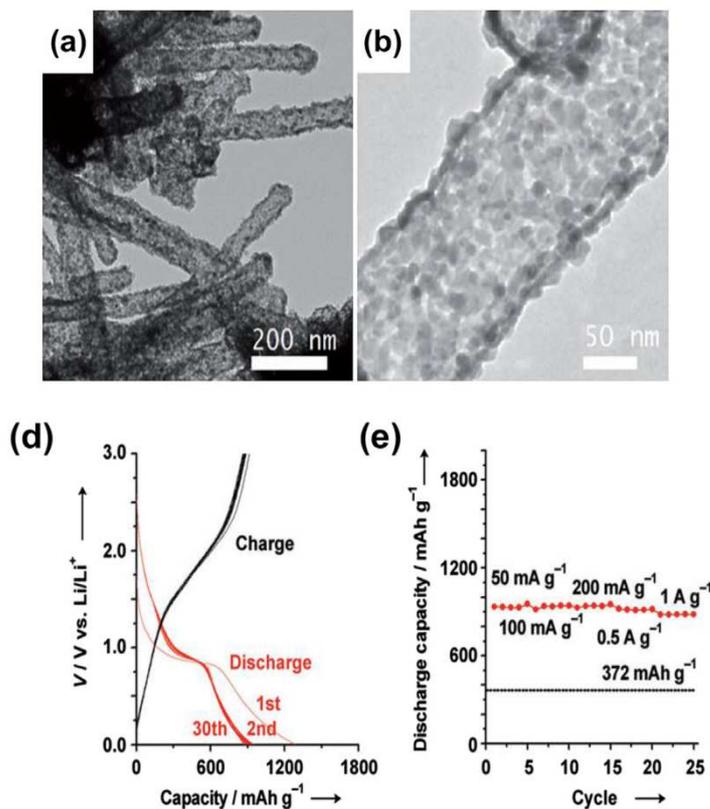
轉化系負極材料

過度金屬中氧化物、磷化物、硫化物、氮化物如 M_xN_y ; $M=Fe, Co, Cu, Mn, Ni$ and $N=O, P, S$ and N 。這些化合物與鋰產生電化學反應之氧化與還原作用，並伴隨著有鋰化合物之生成或是分解(Li_xN_y ; $N=O, P, S$ and N)。這些化合物顯現出高可逆電容量 500-1000mAh/g，原因在於轉化反應中較多電子參與反應，電化學轉化反應如下：



氧化鐵因為價格低、低毒性、自然中鐵礦含量豐富，已經被廣泛的研究開發成鋰電負極。氧化鐵有兩種結構 haematite($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)與 magnetite(Fe_3O_4)，可以提供的理論電容量 1007mAh/g 與 926mAh/g。但氧化鐵因電子導電性差、鋰離子擴散速率低、高體積膨脹、及充放電過程會有鐵聚集問題，導致較差之電化學性能表現。很多近期研究注重在調控氧化鐵大小、外觀、多孔性；另外也有開發較穩定之結構，改善它的電化學反應動力與功率輸出，也進一步藉由碳材修飾或與碳系材料形成複合式材料，提升此材料之電子導電性。Wang 發表用用模板方式合成具有中空球體之 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ，在相對於鋰離子電位 0.005-3V 之間，在經過 100 次充放電後電容量高於 700mAh/g，原因在奈米尺度下微晶 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 扮演著與鋰離子的反應性提升所致。Liu et al.也利用 ZnO 當模板合成出 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 奈米管，外徑尺寸在 200-300nm，接著以葡萄糖為碳源進行碳修飾，電容量在經過 150 次循環還高達 750mAh/g。類似的結果，形成的 Fe_3O_4 奈米線，直徑尺寸 20-50nm 長度微米尺度，然後以 polysaccharide 為碳源進行碳修飾，亦顯示優異電容量特性 830mAh/g，同時經過 50 次充放後，電容量絲毫沒有衰退，歸咎於表面碳材提供較好導電性使 Fe_3O_4 與鋰離子反應加強亦增加其穩定性。Xu et al.發表 spinel-like 多孔性 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 結構，在 0.2C 電容量高達 911mAh/g，在 10C 高倍率下，電容量還有 424mAh/g，因為大小、多空性兩這者影響到鋰離子儲存空間及移動速度。Sohn et al.透過溶膠輔助方式合成具有碳修飾之多孔性材料，碳層修飾可以增加材料導電性與減緩充

電過程時，氧化鐵粒子聚集問題。電容量表現可以達 900mAh/g，經過 50 圈充放電後庫倫效率仍非常接近 100%。Kang et al.⁽¹¹⁾先合成 Fe₂O₃ 奈米粒子，再利用有機多孔性當模板，可以製作出多孔性奈米 Fe₂O₃ 管狀物如圖十一所示 TEM 圖。在電流密度 0.5A/g 與 1.0A/g 時，電容量可以高達 918mAh/g 與 882mAh/g。



圖十一 多孔性奈米 Fe₂O₃ 管狀物 TEM 及充放電特性圖。

兩種型態氧化鈷 Co₃O₄ 與 CoO 電容量 890mAh/g 與 715mAh/g。合成的方法有濕式化學法、固態合成法、熱化學法、微波輔助法。其中利用氨氣當蝕刻氣體，可以不使用模板而得到純相 CoO 八面體 nanocages，大小約 100-200nm，在 5C 倍率下，電容量高達 474mAh/g。

心得及建議

這次會議中就鋰離子電池正極與負極材料討論議程相當多，可見其重要性；而大電池電性測試、溫度測試、穩定性測試及安全性測試，尤其是針對車用電池大方罐檢測方式與評估，各家電池廠或是車廠都各自發展出一套導入各家電池設計時的測試方式，須符合其基本要求才有可能進行下一步驗證。另外，新型鈉離子電池討論篇幅也相當多，其相關的電解液開發搭配也陸續被發表提出。而今年比較特殊的是鋰空氣/鋰硫電池討論篇幅大為減少，這可能有兩個原因，第一、硫正極材料特性缺點技術不易突破，如在放電/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(Li₂S)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。第二、金屬氧化物正極材料開發，主要朝向高電壓(>5V)與高容量開發，可由過度金屬成分調控、摻雜/取代、固溶體方式，藉以達到高電壓或是高容量(>200mAh/g)。此次會議各式新型負極被開發、研究、發表，可以了解負極材料之最新趨勢發展與材料之電化學基本特性，另外各車廠也提出電動車發展藍圖與願景，未來電池壽命至少 10 年以上，並朝 15 年邁進，同時具有高安全性；電池成本價格優勢，方便於未來電動車之推廣。其中相當重要之電池壽命與負極材料特性習習相關，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. 各式新型負極材料開發主要朝向高容量發展，目前較有可能成為下世代負極材料之合金系/轉化系負極，許多研究單位均遇到一個關鍵性問題，奈米化後負極材料可以提供優異電化學特性，但在應用端導入卻無法使用，在於奈米化後比表面積增加，材料體積電容量密度低，無法實際應用於產品端，石墨烯為一例子，建議中油可以開發奈米化造粒技術，將奈米化粒子透過製程轉

化成微米粒子，同時，又保有奈米粒子之優異特性。

2. 目前正極材料往高容量與高電壓發展，對應的負極材料也須考慮到高容量發展，中油這部分軟碳材料已有 A+計畫目標，要將現行軟碳電容量從 275mAh/g 提升至 320mAh/g。而高電壓部分負極材料則也須積極投入開發，因為高電壓正極搭配使用，會影響到負極材料特性與壽命，中油也須積極投入研究。
3. 鋰鈦氧負極具有高充放電特性(100C)與長壽命(>30000)，非常適合於導入非對稱性超級電容器使用，中油目前正開發高比表面積碳材用電容材料，可以嘗試導入鋰鈦氧負極一起測試與研究開發。

參考文獻

1. Journal of Power Sources, Vol.257, 421(2014)
2. Carbon 44, 2212(2006)
3. Solid State Ionics, 176, 1151(2005)
4. J. Mater. Chem. 22, 25167(2012)
5. ACS Nano 7, 2422(2013)
6. Adv. Mater. 24, 6502(2012)
7. Journal of Power Sources, Vol.244, 469(2013)
8. Electrochim Acta 88, 847(2013)
9. Nat. Nano 7, 310(2012)
10. Nano Lett. 13, 1230(2013)
11. Angew. Chem. Int. Ed. 51, 6626(2012)