

奈米碳管之分散及其在高性能鋰電池之應用

研究生：林榮正

指導教授：謝宗雍

國立交通大學 理學院應用科技學程

摘要

本論文研究奈米碳管 (carbon nanotube, CNT) 之分散及其應用於提升鋰離子電池中的鋰鈷氧化物 (LiCoO_2) 正極內的導電度及電池的性能。流變分析顯示當奈米碳管分散均勻時，含有碳管的漿料流變特性將從觸受態 (thixotropy) 轉變為剪切稀化流體 (shear thinning fluid)，流變分析亦顯示最佳的分散劑添加量約為2 wt.%。SEM分析顯示以分散最均勻的碳管加入鋰鈷氧化物可形成類網狀之導電結構而增加離子通路，電極板因此有最低的阻抗；交流阻抗分析結果亦顯示，含有最佳分散劑的半電池阻抗由無添加的 287Ω 降低到 161Ω 。循環伏安法的圖形證明了分散劑的添加能有效地促成碳管分散，但對電池整體電化學特性無劣化影響。添加了分散劑與奈米碳管的鋰離子電池放電數據顯示，8C的大電流密度放電電容量達到 101 mAh/g ，高達原始0.2C放電電容量的74%。電池循環壽命於50次循環後仍維持在 128 mAh/g 左右，約為其起始電容量的93%，此證實奈米碳管之添加與分散確實為提升鋰電池性能之有效方法之一。

Dispersion of Carbon Nanotubes and Its Applications in High-Power Lithium-ion Battery

Student : Jung-Cheng Lin

Advisor : Tsung-Eong Hsieh

Degree Program of Applied Science and Technology

National Chiao Tung University

Abstract

This work studies the dispersion of carbon nanotube (CNT) which serves as a conducting agent in LiCoO_2 electrode for lithium-ion battery (LIB). The CNT slurry changes its rheological state from thixotropy to shear thinning when CNTs are well dispersed. Rheological analysis also indicated that the optimum content of chemical dispersant is about 2 wt.%. Scanning electron microscopy (SEM) characterization revealed that the well-dispersed CNTs form a net-like structure which enhances the charge transport in the electrode. It effectively reduce the resistance of electrode and, as indicated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) analysis, the ac impedance of electrode also decreases from 287Ω to 161Ω when 2wt.% of dispersant was added in electrode. Cyclic Voltammetry (CV) showed that the addition of dispersant has no obvious effects to the overall LIB electrochemical performance. Discharge data shows that LIB with dispersant-and-CNT-addition possesses an 8C discharge capacity of 101 mAh/g, which is about 74% of its 0.2C discharge capacity. Cycle life performance has been improved; 50-cycle capacity of 128 mAh/g is approximately 93% of its original capacity. Experimental results presented above clearly indicated the addition of CNTs and its dispersion can be an effective way to enhance the performance of LIBs.

誌 謝

感謝工作上的主管陳金銘主任及許家豪博士給我實驗上充分的援助，並適時的提供資源及寶貴的意見。才使得專題研究順利完成，再次致上誠摯的謝意。

也感謝學長應國良及麥宏全在整個專題研究過程的協助，也提供實驗上的意見。也跟我說實驗室行程及活動，讓我感覺是實驗室的一份子。特別感謝學姊江姿萱在實驗上的協助及幫忙，尤其在實驗碰到困難時所提拱實驗上的寶貴經驗。

最後，感謝我的父母及家人對我的鼓勵及支持，使我得以順利修完碩士學業與課程。



目 錄

摘要.....	i
英文摘要.....	ii
誌謝.....	iii
目錄.....	i v
圖目錄.....	v iii
表目錄.....	x
第一章 緒論.....	1
第二章 文獻回顧.....	3
2.1、分散原理.....	3
2.1.1、 粒子之特性.....	3
2.1.2、 粒子間之作用.....	4
2.1.3、 分散機構.....	5
2.2、流變結構分析.....	8
2.2.1 準靜態(steady-state).....	9
2.2.2 觸受態(thixotropy).....	10
2.3、 鋰離子電池.....	12
2.3.1、 鋰離子電池充放電之原理.....	12
2.3.2 交流阻抗(ac impedance).....	14

2.3.3 循環伏安分析(Cyclic Voltammetry , CV).....	15
2.3.4 電池放電能力測試(C-Rate test).....	17
2.3.5、電池循環壽命測試(Cycle).....	18
第三章 實驗方法	19
3.1、藥品及材料.....	19
3.2、表面電位量測儀分析.....	20
3.3 分散結構分析.....	20
3.3.1、傅氏轉換紅外線光譜儀分析.....	20
3.3.2、核磁共振譜分析.....	21
3.4 奈米碳管之分散.....	21
3.4.1、奈米碳管漿料之流程.....	21
3.4.2、光學顯微鏡分析.....	21
3.4.3、紫外光/可見光光譜分析.....	22
3.4.4、流變儀分析.....	22
3.5 鋰離子電池電極製備及流程.....	22
3.5.1、鋰離子電池漿料混製流程.....	22
3.5.2、鋰離子電池極板塗佈製程.....	23
3.5.3、鋰離子電池極板碾壓製程.....	24
3.6 鋰離子電池極片製備.....	24

3.6.1、	鋰離子電池極片製備.....	24
3.6.2、	鋰離子電池阻抗量測.....	24
3.6.3、	掃描式電子顯微鏡分析.....	24
3.7、	鋰離子鈕扣型電池組裝流程.....	25
3.8、	鋰離子電池電性測試.....	27
3.8.1、	交流阻抗分析.....	27
3.8.2、	循環伏安分析.....	27
3.8.3、	電池放電能力測試.....	27
3.8.4、	電池循環壽命.....	28
第四章、	結果與討論.....	29
4.1、	奈米碳管表面電位分析.....	29
4.2、	分散劑結構分析.....	30
4.2.1、	FTIR分析.....	30
4.2.2、	NMR分析.....	31
4.3、	奈米碳管之分散分析.....	32
4.3.1、	光學顯微鏡分析.....	32
4.3.2、	流變分析.....	33
4.3.3、	紫外光/可見光光譜分析.....	35
4.4、	電池電極片分析.....	36



4.4.1、SEM分析.....	36
4.4.2、電極片阻抗分析.....	37
4.5、電池電性分析.....	38
4.5.1、交流阻抗分析.....	38
4.5.2、循環伏安分析.....	40
4.5.3、電池放電能力分析.....	40
4.5.4、電池循環壽命分析.....	41
第五章 結論.....	43
參考文獻.....	44



圖目錄

圖 2-1 基本粒子示意圖	4
圖 2-2 凝結體(a)和凝結塊(b)示意圖	4
圖 2-3 粒子能量與距離關係圖	6
圖2-4 高分子吸附粒子表面提供立體障礙	7
圖 2-5 粒子與高分子之作用方式	8
圖2-6 高分子與粒子產生架橋現象	8
圖 2-7 常見不同流體剪切力與剪切速率之關係圖	9
圖2-8 非牛頓流體準靜態(Steady State)圖	10
圖2-9 觸受態之剪切速率-剪切力圖	11
圖2-10 觸受態粒子在剪切打散之(a)前與(b)後的狀態	11
圖 2-11 鋰離子電池充放電時之內部離子運動	14
圖 2-12 交流阻抗示意圖	15
圖2-13 循環伏安示意圖	16
圖3-1 鋰離子電池漿料混製流程	23
圖3-2 鋰離子鈕扣型電池組裝流程	27
圖4-1 奈米碳管表面電位隨溶液pH值之變化	29
圖 4-2 本實驗使用分散劑之 FTIR 圖譜	30

圖4-3 本實驗使用分散劑之NMR氫譜圖	31
圖 4-4、不含與含 0.15 wt.%分散劑之碳管漿料 (a) 剛滴在載玻片及 (b)二片載玻片壓合之後分散的碳管擴散形貌	32
圖 4-5、(a) 不含與 (b) 含 0.15 wt.%分散劑碳管漿料之 OM 形貌 (500×)	33
圖4-6 不同分散劑含量的碳管漿料的準靜態流變圖	34
圖4-7 不含與含2 wt.%的碳管漿料之觸受態流變分析結果	35
圖4-8 奈米碳管吸附劑量隨分散劑添加量之變	36
圖4-9、(a) 不含與含 (b) 1 wt.% (c) 2 wt.% (d) 3.5 wt.%分散劑電 池電極片的SEM形貌	37
圖4-10、電極片阻抗隨分散劑含量之變化	38
圖4-11、電極片交流阻抗隨分散劑含量之變化	39
圖 4-12 不含與含 2 wt.%分散劑的電池循環伏安圖	40
圖 4-13 不含與含 2 wt.%分散劑的電池在不同電流密度的放電圖 ...	42
圖 4-14 不含與含 2 wt.%分散劑的電池循環壽命測試結果	42

表目錄

表 3.1 本研究使用之化學藥品及材料	19
---------------------------	----

