

# 第一章

## 緒 論

鋰離子二次電池 (secondary lithium ion batteries, LIBs) 已普及地融入人們日常生活中。一顆鋰離子電池的完整製程包含：原物料混合、極板 (electrode) 製作、電池組裝、與性能測試。大部份鋰離子電池研究著重於電池的材料與性能分析探討，極板製作普遍被歸類於工程議題，因而研究所獲得的青睞不多；然而它是影響性能的關鍵因素之一。極板製作過程中，混漿與塗佈兩大步驟決定了極板的主要性能；固體與液體的原料混合決定漿料的均勻度 (沉降、分散與聚合)，基材上的漿料塗佈則決定極板的一致性與物理特性。本研究探討漿料中不同性質的原材料混合如何經由分散劑的導入而均一化，以及其對電池性能提升的效益。

鋰離子電池零組件主要分為正極、負極、隔離膜、與電解液四大項。正極主要成份為含鋰的鋰金屬氧化物，如：鋰鈷氧化物 ( $\text{LiCoO}_2$ )、鋰鎳氧化物 ( $\text{LiNiO}_2$ )、鋰錳氧化物 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) 及其他氧化物。負極主要成份為石墨及非石墨材料。正極氧化物本身導電性差，因此通常以加入些許碳粒子來提升正極的整體導電性，藉此增加電池的電性及使用壽命。負極則因本身碳材已擁有高導電性，故無此劣勢。

奈米碳管有良好的高結晶性、耐化學性、強機械度與良好的導電性；本研究利用奈米碳管的高導電性來提升正極極板整體的導電性。但奈米碳管會如同頭髮一樣糾結，若不經由特殊方法則不易分散在電池漿料裡，本論文研究奈米碳管的分散及其對鋰電池正極導電性之改善，並將最佳之改善配方植入鋰電池之製程中，以釐清其對提升鋰電池性能之效益。

流變實驗求得的分散劑最佳添加量為 2 wt.%。分散劑使得奈米碳管在鋰鈷氧化物等正極材料中均勻分散形成類網狀的導電結構而提升極板導電度，交流阻抗由無添加的 287Ω 降到 161Ω。電化學量測數據顯示分散劑的添加沒有改變電池本身的化學機制，還提升了循環壽命由 79% 衰退變成僅 93% 衰退，8C 大電流放電的性能由起始電容量的 25% 陡增到 74%。


## 第二章

### 文獻回顧

#### 2.1、分散原理

##### 2.1.1、粒子之特性

固體粒子於未分散前是由基本粒子（primary particle）形成，如圖 2-1 所示；各種大小不同長短不一的固體粒子聚集後形成凝結體（aggregate）或凝結塊（agglomerate），如圖 2-2 所示；兩種凝結型態區別為[1-3]：

- 
- (1) 凝結體：由數個基本粒子以面對面（face to face）的接觸方式凝結而成，因此結合力較強且結構較為緊密；粒子之總表面積較小而較難分散；
  - (2) 凝結塊：由數個基本粒子以角對角（corner-to-corner）或邊對邊（edge-to-edge）的方式形成，因此結合力較弱且結構較為鬆散，而較容易分散。

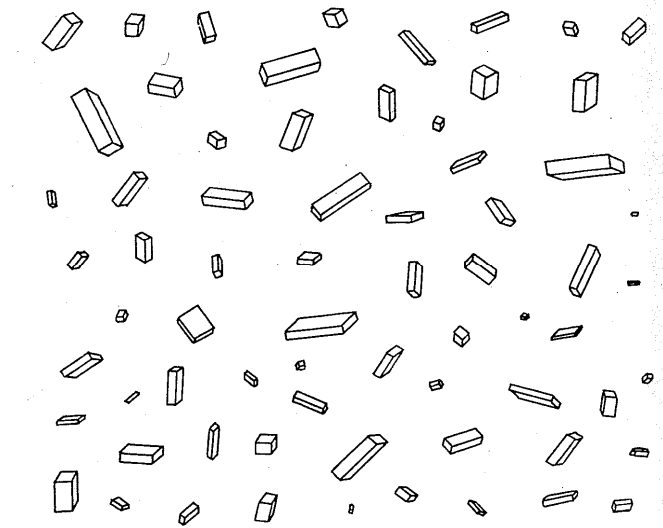


圖 2-1、基本粒子示意圖。[1]

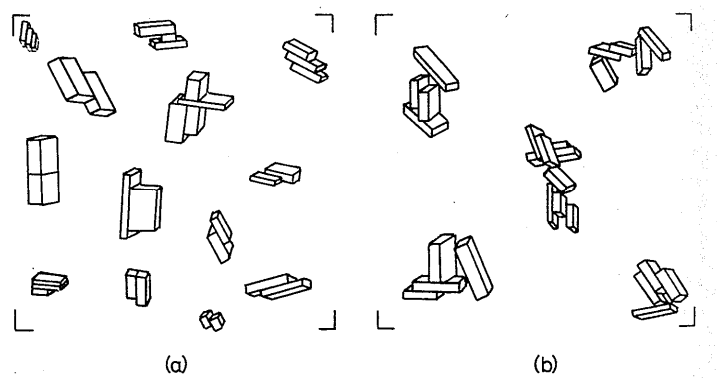


圖 2-2、(a) 凝結體和 (b) 凝結塊示意圖。[1]

### 2.1.2、粒子間之作用力

粒子與粒子間的作用力大致可分為以下幾種模式[2、3、4]：

- (1) 靜電力 (electrostatic forces)：由粒子間之表面位能所引起；
- (2) 凡得瓦力 (van der Waals forces)：由電磁變動所造成；
- (3) 自然力 (born forces)：當粒子間距離很接近時，作用較明顯；
- (4) 立體力 (steric forces)：主要和吸附於固體粒子表面之分子模式

有關；

(5) 媒合作用力 (solvation forces)：由溶液分子在固體粒子間之移動、重排等所引起；

(6) 磁力 (magnetic forces)：僅發生在特定粒子間。

良好的分散劑必須達到使固體粒子維持小尺寸且穩定地分散於分散溶劑中。然而，由於粒子間的相互作用力、布朗運動及降低總表面能之趨勢，往往會造成粒子自發性之凝聚，因此必須經由添加化學分散劑 (chemical dispersant) 或物理性的分散方式來達到分散效果。

### 2.1.3、分散機構

粉體粒子的分散機構概述如下：

(1) 靜電排斥穩定理論[1、3、4]：

當粒子表面帶有相同電性之電荷時，粒子會因電荷斥力而相互排斥分開，如此一來則可達到分散目的；這種機構稱為靜電排斥穩定理論，主要是由 Deriaguin、Landau、Verway 及 Overbeek 等人所建立，故被稱為 DLVO 理論。

假設分散的固體粒子平衡處於相互間的吸引力與排斥力。排斥力主要是固體表面電雙層帶有相同電荷所造成；當粒子相互接近時必然會產生強烈之電荷斥力，而總能量增加。吸引力則由粒子間之凡得瓦

力所造成，當兩粒子相互接近時其值減少，總能量也因而減少。圖 2-3 為總能量與距離之關係圖。總能量 ( $V_T$ )、排斥力 ( $V_R$ ) 與吸引力 ( $V_A$ ) 之間關係可以下列表示之：

$$V_T = V_R + V_A$$

如圖顯示，總能量曲線存在一最大能障  $V_{max}$  (energy barrier)；當粒子互相接近時，有些粒子能量可越過此一能障形成粒子間距離較小且較安定之凝聚狀態。分散劑之作用即為提高排斥力以增加  $V_{max}$  值，而降低粒子間凝聚。

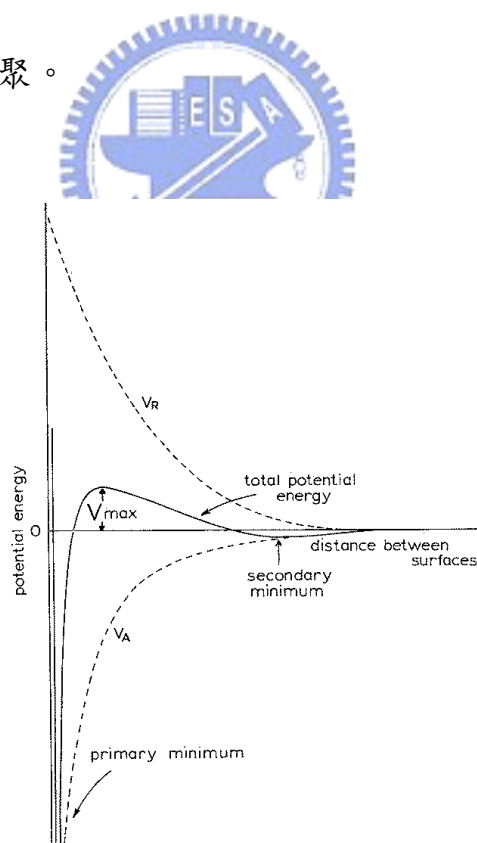


圖 2-3、粒子能量與距離關係圖。[1、4]

(2) 立體阻障或穩定 (steric hindrance 或 steric stabilization) :

粒子表面若有吸附高分子物質，藉著高分子鏈的延伸而阻礙固體粒子的凝聚則稱為立體阻障。若固體表面吸附一層高分子，高分子鏈一部份在固體表面，一部份則延伸於液相中，而延伸於液相中之高分子鏈則提供立體阻障以阻止另一粒子與之凝聚，如圖 2-4 所示。

立體障礙之因素並非只是和吸附量大小有關，與吸附層分子和固體粒子表面之作用方式也有關，高分子吸附在固體粒子表面之吸附方式有下列三種 (見圖 2-5) :

(i) trains : 高分子以串連方式吸附於固體表面 ;

(ii) loops : 高分子兩端接於固體表面，其他部分則伸展於分散劑中 ;

(iii) tails : 高分子只有一末端接於固體粒子表面。

以上三種吸附方式可使粒子間達到分散效果，但如高分子分子量太大時，可能會在粒子間形成架橋 (bridging) 現象，反而會造成粒子間發生凝聚現象 (見圖 2-6)。

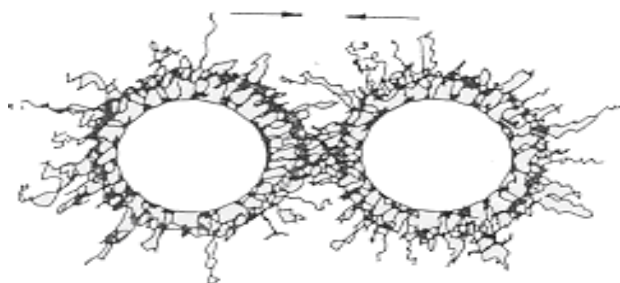


圖 2-4、高分子吸附粒子表面提供立體阻障。[2、4]

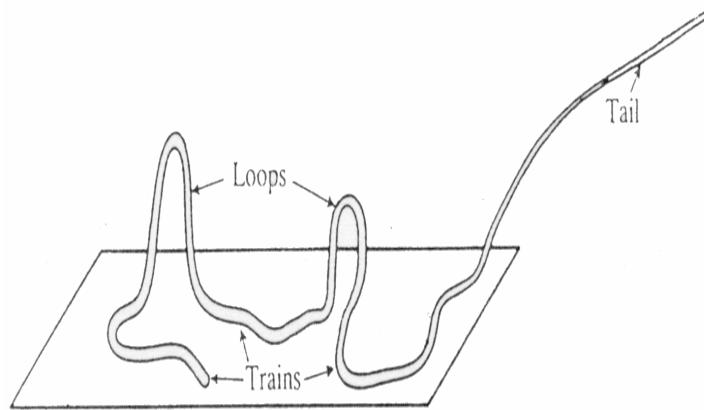


圖 2-5、粒子與高分子之作用方式。[2、4]

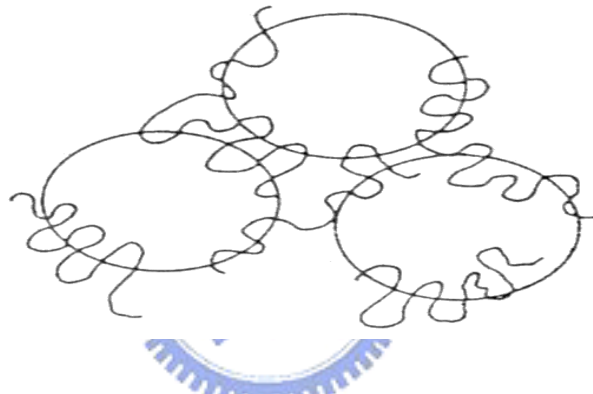


圖 2-6、高分子與粒子產生架橋現象。[2、4]

## 2.2、流變結構分析

在許多分散系統之流體中，若其剪切力（shear stress）與剪切速率（shear rate）之比值並非固定數字，則此流體系統屬於非牛頓流體（Non-Newtonian fluid）[3、5]，非牛頓流體可分為：

- (1) 不受時間影響（time-independent）之流體：如賓漢（Bingham）流體、擬塑性（pseudoplastic）流體和膨脹性（dilatant）流體；
- (2) 受時間影響（time-dependent）之流體：如觸受性（thixotropic）



與流變性 (rheopectic) 流體。

當剪切力大於降伏應力 (yield stress) 時，此流體稱為賓漢流體。

若黏度隨剪切速率增加而減少，則稱為擬塑性流體；反之，若黏度隨剪切速率增加而增加，此流體則為膨脹性流體，如圖 2-7 所示。

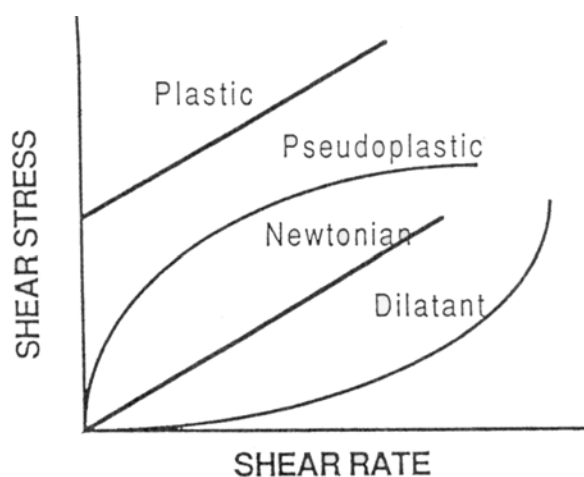


圖 2-7、常見不同流體剪切力與剪切速率之關係圖。[1、3、5]

流變學 (Rheology) 為流體流動 (flow) 與變形 (deformation) 的科學。其原理為，藉由施予一個流體外界的應力，來量測流體的力學影響，與分析其流體的性質、分子結構、分散行為等等的交互作用力學。

### 2.2.1、準靜態 (steady-state)

一般鋰離子電池漿料皆呈現非牛頓流體的特性，也就是漿料黏度會隨著剪切力而改變。先提供一個固定的剪切速率，待其剪切力進入

穩定狀態後記錄黏度數值，之後再逐漸增加剪切速率，持續紀錄不同穩定剪切力狀態時的黏度數值。這個模式所測得的數值意義為，在此穩定流速下，漿料內粉體粒子的分散程度。分散程度越佳者，其流體的流動阻力越小，即黏度越低，如圖 2-8 所示。

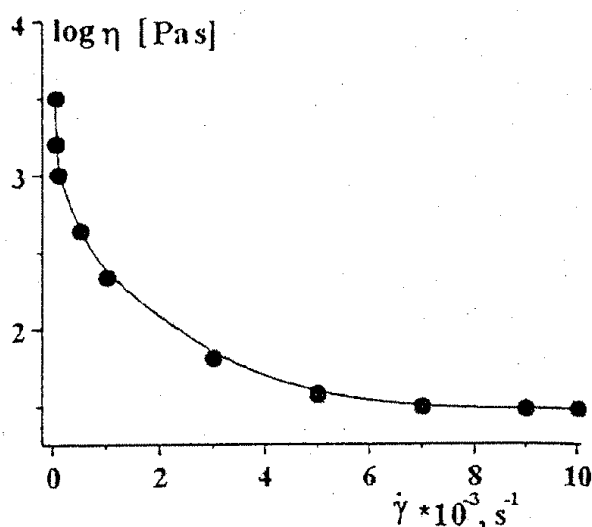


圖 2-8、非牛頓流體準靜態 (steady-state) 圖。[5、6]

### 2.2.2、觸受態 (thixotropy)

由觸受態曲線能看出漿料內的粒子被打散後是否能再重新聚集。實驗做法是將剪切速率於短時間內快速的拉高，再慢慢降低剪切速率，經由對應到的剪切力反應改變，來觀察漿料粒子是否能被打散後再度重新聚集 (見圖 2-9)。剪切力曲線完全重疊表示粒子能重新聚集，粒子跟粒子之間分散與相互制衡作用力很好，並沒有受到破壞，漿料也保持原有的分散情形及特性。若粒子無法重新聚集，對應之剪

切力的曲線則不會重疊，粒子間受到強烈剪切速率改變後則遭到破壞

無法恢復，此表示粒子與粒子之間的分散不佳（見圖 2-10）。

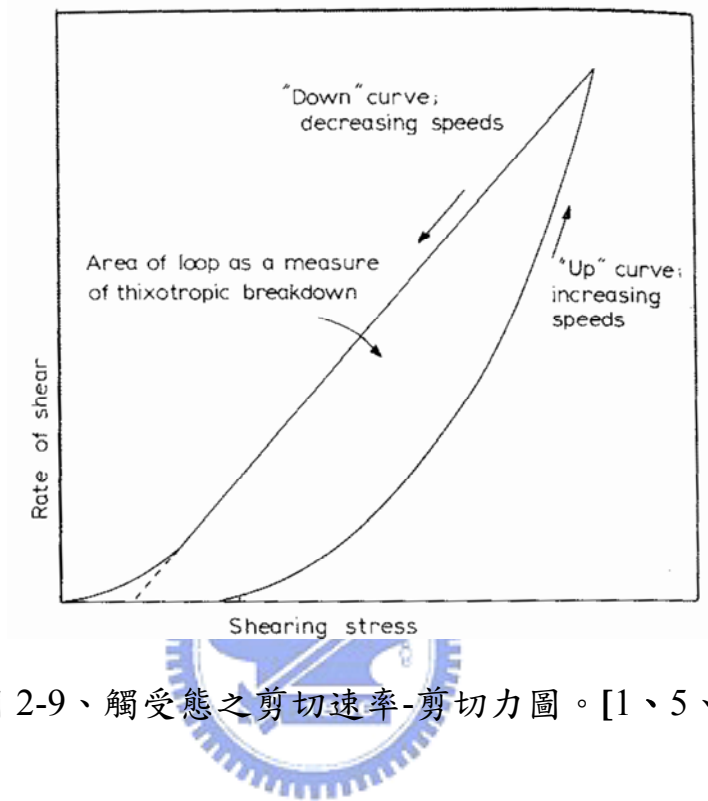


圖 2-9、觸受態之剪切速率-剪切力圖。[1、5、6]

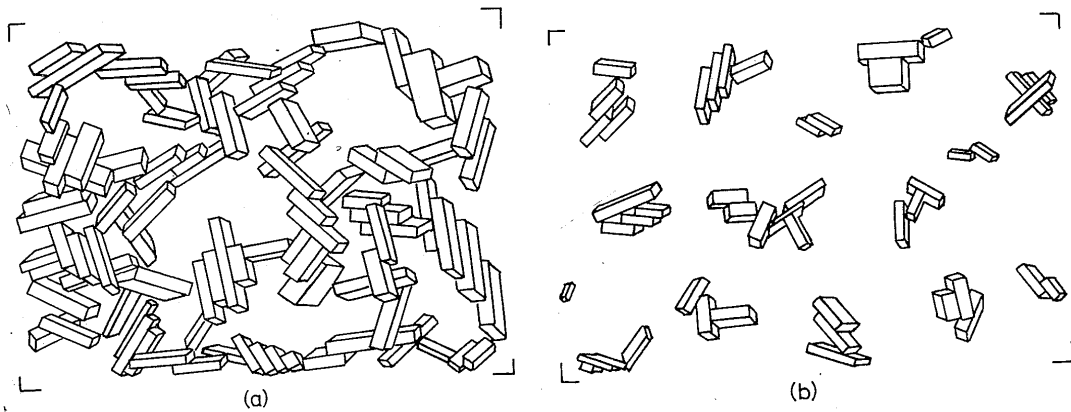


圖 2-10、觸受態粒子在剪切打散之 (a) 前與 (b) 後的狀態。[1、4]

於短時間內（1 個 loop < 1 min）將剪切速率拉高後再降低，相對

之剪切力變化的紀錄，就是為了測出漿料內粒子聚集的強度。當粒子分散不穩定，被輕易打散後就無法復原，loop 曲線間的差異則大；當粒子分散穩定不易聚集，loop 曲線幾乎重疊。

## 2.3、鋰離子電池

### 2.3.1、鋰離子電池充放電之原理[7]

鋰離子電池主要組成為鋰氧化物的正極、碳材的負極、有機電解液、與高分子隔離膜。初期鋰電池是含鋰的金屬氧化物為正極搭配鋰金屬為負極；這種搭配能保證鋰離子的供需源源不斷而達到優良壽命性能。然而鋰離子從正極抽出附著在鋰金屬的負極上時，會產生鋰金屬沈積堆疊而產生樹枝狀突起物，並隨時間而增長並刺穿隔離膜，造成正負極連接與電池內部短路。從此之後則全數使用碳材為負極。

於目前鋰離子電池系統，普遍使用的電解液皆為有機溶劑。原因之一為鋰金屬與水的活性極高，使用水系電解液漿直接造成鋰離子反應。高分子隔離膜是為了要隔開正極與負極，不讓兩者直接接觸而造成短路；隔離膜具有的微小孔洞則可讓電解液與鋰離子通過進行化學反應。

一開始鋰離子電池於組裝完畢後，須先經過一道活化過程，也就是喚醒沉服於正極內的鋰離子脫離正極，藉由液態的電解液經過含有

微小孔洞的隔離膜，遷入片層狀結構的碳材負極。於帶有正電荷的鋰離子從正極移向負極同時，帶有負電荷的電子則透過外部電路接線從正極移向負極，而此電子移動也就是電流。鋰離子不斷遷移直到塞滿碳材負極的片層狀結構為止。鋰離子於第一次遷移時，會與電解液中的水份與雜質產生化學反應，此產物將沉積於碳材表面上形成薄薄一層鈍性膜 (passivation film)。有了這層鈍性膜的保護，負極的片層狀結構即可受到相當程度的保護。但此保護層會隨著重複的充放電過程，鋰離子與電解液不斷產生化學反應而增加厚度，直到最終鋰離子消耗殫盡，電解液也乾枯，此電池將正式結束壽命。鋰離子電池在於經過這第一次充放電，也就是化成的喚醒，鋰離子電池才可正式開始被消費者使用。



鋰離子的遷移 (與其相對應的電子移動)，隨著時間累計，而產出電容量，單位安培小時 (Ah)。此數越高則表示有越多含量的鋰或更多的「電」，相同電流下擁有更長的放電時間。

目前鋰離子二次電池，利用鋰離子在電池內具有電化學可逆性，也就是鋰離子於正負極間能重複的抽出和嵌入 (見圖 2-11)，而達到儲存電力及放出電力的效果。鋰離子電池充電-放電時總化學反應如下[7、8]：

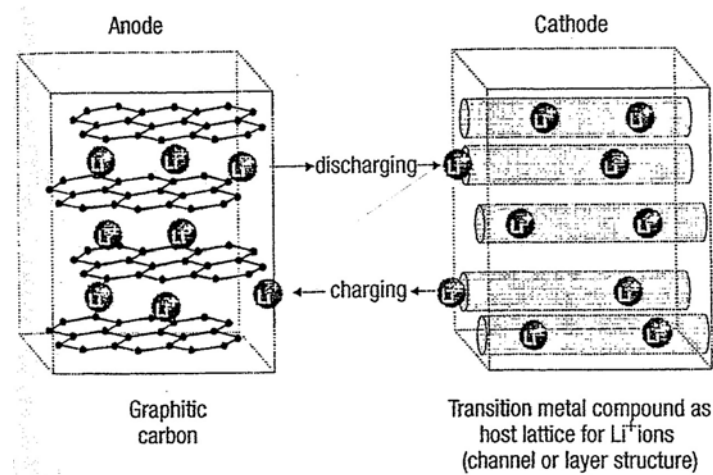
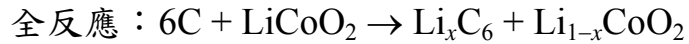
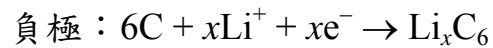
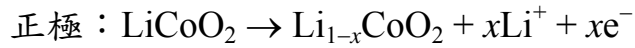


圖 2-11、鋰離子電池充放電時之內部離子運動。[7]

### 2.3.2、交流阻抗 (ac impedance)

如前述鋰離子電池的原理，離子與電子的遷移為主要運作機制 [7]；而所有運作都造成電池的壓降。簡化複雜的電化學過程與運作，基本要素則可列為原物料阻抗、電子遷移 (electron transport) 阻抗、擴散或 Warburg 阻抗 (diffusion or Warburg impedance)；而且這些皆屬交流電通過下的產物。原物料阻抗包含了來自不同部位所提供的阻抗，如電解液、隔離膜、極板基材等，這個阻抗只會顯示於高頻區 (交流電除了電流還有頻率)。電荷轉移阻抗主要來自於鋰離子於內部遷入遷出時所形成的阻抗，該阻抗通常顯示於高頻-中頻區。擴散或

Warburg 阻抗則為極板內擴散所造成的阻抗，該阻抗通常顯示於低頻區。根據不同阻抗大小與相對應的等效電路，鋰離子電池的動力學、電池性能、極板孔狀結構等皆能被大略解析與研究。

交流阻抗分析通常透過 Nyquist plot 來表達：縱軸為阻抗的 imaginary component，橫軸為阻抗的 real component，如圖 2-12 所示。

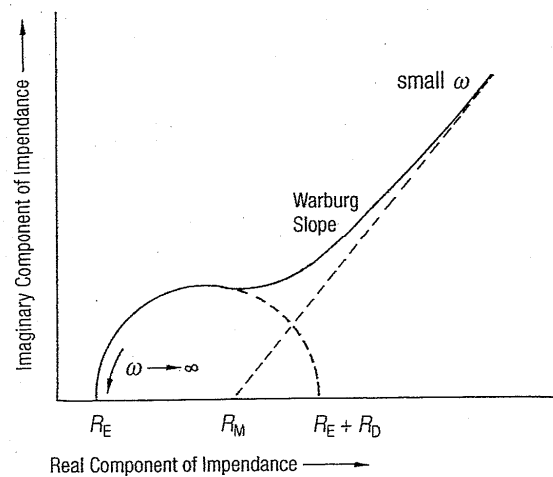


圖 2-12、交流阻抗示意圖。[7]

### 2.3.3、循環伏安分析 (cyclic voltammetry, CV)

鋰離子電池如所有化學性電池般，內部的運作機制為化學與電化學反應[7、8]，其中一種普遍應用於化學測試的就是循環伏安分析 (CV，見圖 2-13)；量測原理為提供一個外界電源來改變電池的電壓，觀察其相對應電流的改變，其數據表示方法為橫軸電壓，縱軸電流。若一個電池系統中存在雜質，於電壓改變而強迫造成的氧化還原

反應即會顯示出來。一個正常的鋰電池系統於第一次掃描（電壓改變而改變電流）所得到的曲線都會出現與後續掃描曲線不可重複的現象，那是因為鋰離子與電解液反應而形成鈍性膜於負極極板上。從數據中的波峰（peak）即可得知系統中含有那種成份或含量會造成內部反應，也可得知這些反應是否可逆或不可逆（重複或不重複）。但必須注意的是，若反應速度過快，則波峰可能會消失而讀取不到正確的訊息。

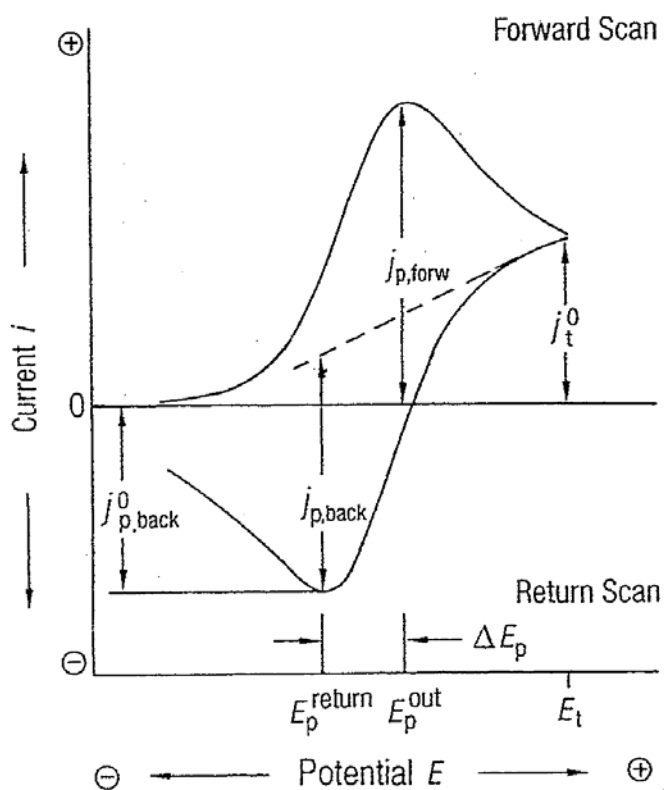


圖 2-13、循環伏安示意圖。[7]



### 2.3.4、電池放電能力測試 (C-rate test)

鋰離子電池的鋰離子於正負極內遷進遷出隨著時間累積了電容量，因此電容量即是此顆電池可自由遷移的總累積電流量。一顆鋰電池的電容量希望能累積到最大極限，也就是讓最多的鋰離子從正極遷移到負極；而在負極成片層狀結構的狀況下，最好的進入方式即是緩慢的讓每一顆鋰離子排列似的遷入每片層間的空隙，才能將所有空隙填滿[7、8]。在電容量累積測試中，充放電過程中都會設定小電流，例如 0.2C-rate。C-rate 的定義為，一小時內可完全將一顆鋰離子電池放完電的電流即為 1C-rate；因此 0.2C-rate 的電流數需要 5 小時才會放完電、0.5C-rate 的電流數需要 2 小時才會放完電、以此類推。小電流放電使堆積在負極片層狀結構中逐漸釋出，大電流放電則快速抽出堆積鋰離子釋入電解液回到正極。快速抽離容易造成阻塞而無法完全數釋出，因此造成不完全放電。如同交通道路，大量的汽車由各處家庭與小巷道中快速湧出於短時間內要進入高速公路，一定會造成道路嚴重阻塞，許多車會因此而被擋在一般道路而上不去高速公路；高電流高 C-rate 放電即是這種現象。若希望確認所有鋰離子都能完全由負極抽離回正極，希望所有汽車都能完全由每戶家庭上到高速公路，則應將容許時間放長，讓鋰離子流量/汽車流量降低，才能順利成功；這就是小電流放電的現象。然而，這種為理想使用狀態。於實際鋰離

子電池的使用中，很多情況下無法容許緩慢的等待與小量電流的提供；手機在接起訊號的一瞬間會需要大量電流啟動所有相關電子零件，因此電池仍須具備能大電流放電的功能。因此放電能力也是評斷鋰離子電池的標準之一。

### 2.3.5、電池循環壽命測試 (cycle life test)

鋰離子電池在現實生活中，應用會經歷無數次的充放電；放電提供電量給應用端，而充電是為了下一次的放電。循環壽命的方式是以相同電流充電與放電不斷重複的循環，直到電容量低於一個可接受的這定值，通常為起始電容量的百分之八十。若一顆電池充放電僅僅數十次後，便因鋰離子與電解液的化學反應而消耗殫盡，而正式結束此顆電池的使用壽命，任何消費者都不會樂意使用。因此於鋰離子電池出廠前的測試端，循環壽命測試也是評斷標準之一。

## 第三章

### 實驗方法

#### 3.1 藥品及材料

本研究使用之化學藥品及材料如表 3.1 所列。

名稱	化學式	供應商	純度
聚氟化亞乙烯 Polyvinylidene Fluoride (PVDF)	-CH <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -	Kuraha Chemical	99.9%
電解液 Electrolyte	1.15M LiPF <sub>6</sub> EC/PC/EMC/DMC = 3/1/4/2 (by vol.)	Samsung	99.8%
N-甲基吡咯烷酮 N-Methyl-2-Pyrrolidone (NMP)	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO	ASIA UNION Electro. Chem. Corp.	99.8%
鋰鈷氧	LiCoO <sub>2</sub>	Nippon	99%
石墨	KS-4	TIMCAL	99%
奈米碳管	C	Showa Denko	99%
鋁箔	20 μm	SAMBO	99%
鋁金屬	Al	FGC	99%
鈕釦形電池	CR 2032	Aloha (浩聚)	
隔離膜 (separator)	PE/PP/PE	Celgard	
分散劑		實驗室合成	

### 3.2、表面電位量測儀分析

本實驗使用表面電位儀 (Zeta potential, NICOMP 380ZLS) 量測，主要是藉由雷射光來測量電泳效應。電場以正負電極來量測粒子的電泳速度，在利用 Helmholtz-Smoluchowski equation 來計算

$$\xi = 4 \pi \eta \mu / \varepsilon$$

$\mu$ : 粒子的電泳速度

$\eta$ : 溶劑黏度

$\varepsilon$ : 溶劑介電常數

操作步驟為將少量的 CNT 與 NMP 混合倒入 cell 中，利用 pH 計量測混合溶液之 pH 值，然後置於超音波振盪器中振盪 2 分鐘，此時 CNT 均勻分散於 NMP 中(此混合液必須光線能透過)，然後置於表面電位儀量測其電位。此外，利用 HCl 溶液或 NaOH 溶液調整混合溶液之不同 pH 值，測量混合溶液在不同 pH 值下的表面電位[9]。

### 3.3、分散劑結構分析

#### 3.3.1、傅氏轉換紅外線光譜儀分析

本實驗使用之傅氏轉換紅外線光譜儀 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) 型號為 Perkin Elmer spectrum 100，將微量分散劑與 KBr 粉末混合研磨後加壓製成錠，再放入儀器中測定之紅外線


吸收光譜。光譜掃瞄波數範圍 450 至 4000  $\text{cm}^{-1}$ ，掃瞄次數為 1500 次，解析度為 1  $\text{cm}^{-1}/\text{s}$ 。

### 3.3.2、核磁共振譜儀分析

本實驗使用之核磁共振光譜儀 (Nuclear Magnetic Resonator, NMR) 型號為 VARIAN INOVA500，將分散劑溶在  $\text{CDCl}_3$  去 NMR 氫譜以分析分散劑中的氫原子的位置[10]。

### 3.4、奈米碳管之分散

#### 3.4.1、奈米碳管漿料之流程



在 100 ml PE 瓶中放入 6 顆的氧化鋁球，取 27 克 NMP 加入瓶中，並加入不同的分散劑量 (0 至 6 wt.%)，加 3 g 奈米碳管於 PE 瓶內，蓋上瓶蓋後以 3D 乾粉預混機以轉速 120 rpm，操作時間 2 小時混合之；完成奈米碳管漿料之製備後，進行以下分析以求得最佳分散劑量。

#### 3.4.2、光學顯微鏡分析

本實驗使用 OLYMPUS-Mx40 光學顯微鏡觀察奈米碳管分散情況，觀察放大倍率為 500 倍。

### 3.4.3、紫外光/可見光光譜分析

本實驗使用 JASCO V-600 紫外光/可見光光譜儀 (UV-visible spectrometer) 分析 NMP 漿料的吸收光譜；因分散劑會產生吸收峰波形，即可利用波形高低來計算出 NMP 中含有多少濃度的分散劑含量。

### 3.4.4、流變儀分析

本實驗使用 TA INSTRUMENTS 之 ARES-LS1 流變儀測量漿料的流體行為模式，例如流體在不同剪切速率下的黏度變化。測試時使用 50 mm 平板、操作溫度於 25°C、轉速範圍 0.1 至 1000 1/sec。本實驗利用流變儀中的準靜態與觸受態二種模式分析奈米碳管於漿料內的分散情形。



## 3.5、鋰離子電池電極製備及流程

### 3.5.1、鋰離子電池漿料混製流程

依 3.3.1 節所述之方法完成奈米碳管漿料之製備，加入 1 g 的 KS-4 石墨，以 3D-乾粉預混機混合 1 小時；加入 1 g 的 PVDF，以 3D-乾粉預混機混合 1 小時；加入 22.5 g 鋰鈷氧化物，以 3D-乾粉預混機混合 1 小時完成鋰離子電池漿料的製備。鋰離子電池漿料混製流程如圖 3-1 所示。

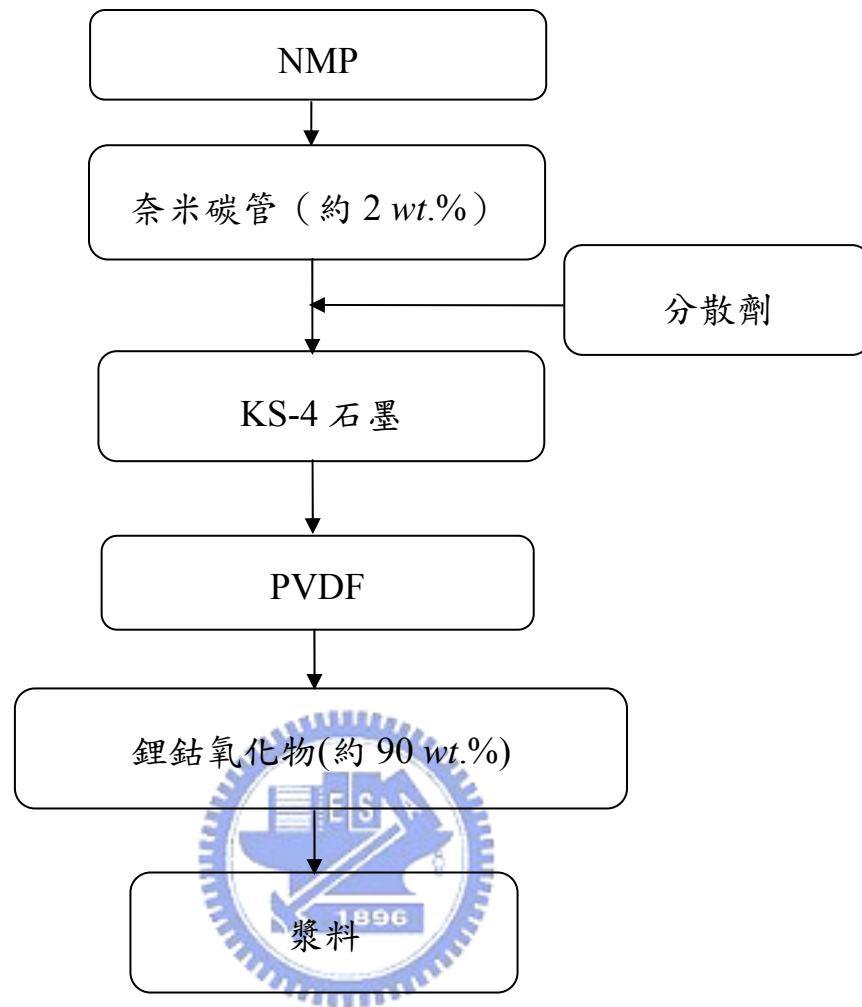


圖 3-1、鋰離子電池漿料混製流程。

### 3.5.2、鋰離子電池極板塗佈製程

塗佈流程使用之機台型號為 MULTI COATER，TM-MC/JAPAN，塗佈速度 1 m/min、塗物濕膜厚 150  $\mu\text{m}$ 、塗佈溫度（前段溫度 110°C、後段溫度 130°C）、送風速（前段 15 m/min、後段 20 m/min）。

### 3.5.3、鋰離子電池極板碾壓製程

碾壓製程使用之機台型號為 ONO，350DRR/JAPAN，搭配螺旋測微器量測輾壓前與後的極板厚度，扣掉本身鋁箔基材厚度，計算出的碾壓率為 75%。輾壓壓力根據期望輾壓率而隨時調整。

### 3.6、鋰離子電池極片製備

#### 3.6.1、鋰離子電池極片製備

電池極片製備之機台型號為 HOHSEN CORPORATION， $\psi$ 12/JAPAN，碾壓後的極板置於衝壓機（Punch）上，衝壓成型出一個個直徑 1.2 公分的圓形極片，即可控制組裝電池用的正極極板面積。



#### 3.6.2、鋰離子電池阻抗量測

阻抗量測之機台型號為 Chen Hwa，502BC/TAIWAN，儀器為四點碳針量測，量測碾壓完成後的正極極片阻抗。

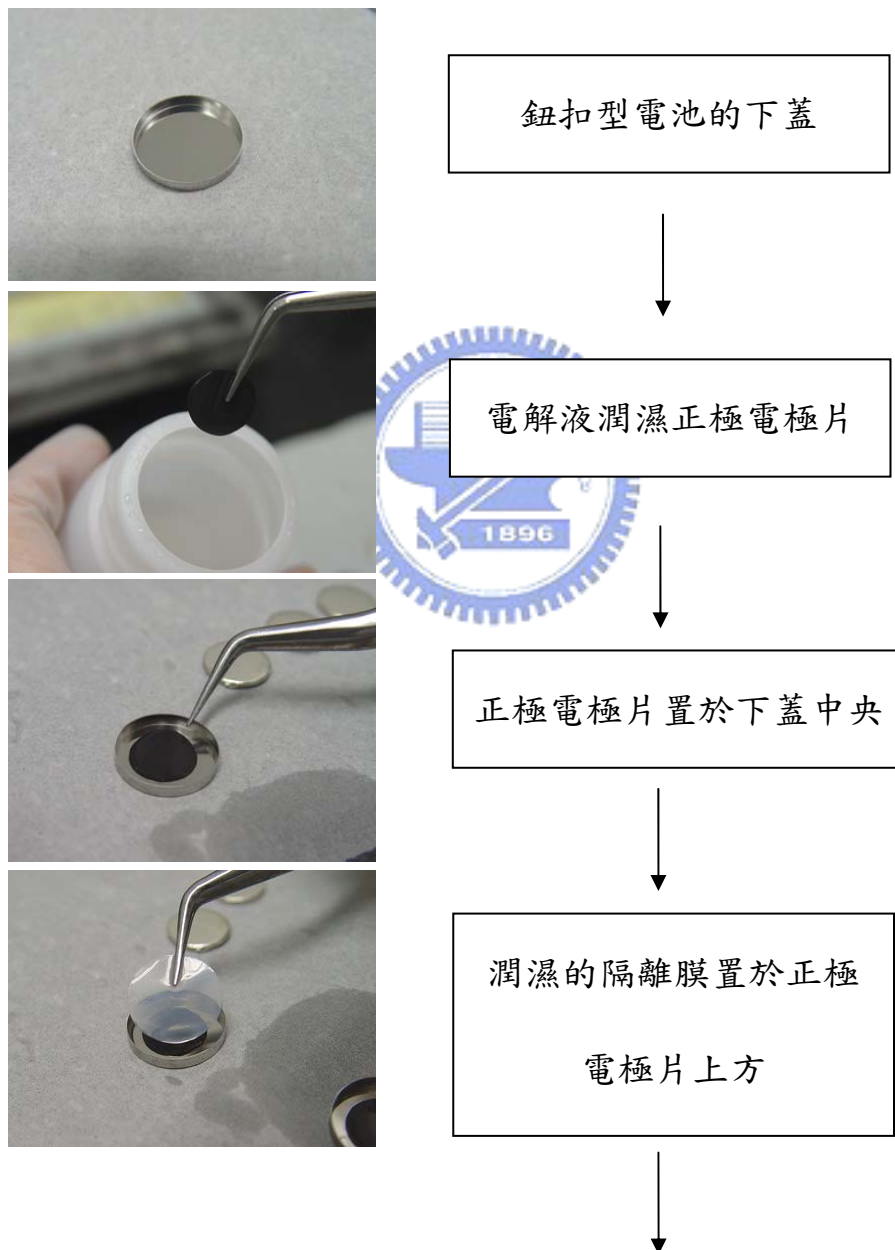
#### 3.6.3、掃描式電子顯微鏡分析

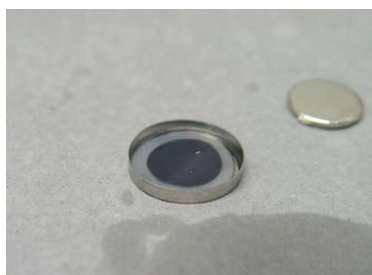
掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscopy, SEM)型號為：Hitachi 4700，觀察奈米碳管於電極片表面分佈的情形，放大倍率為 5000 倍。



### 3.7、鋰離子鈕扣型電池組裝流程

鋰離子鈕扣型電池組裝流程如圖 3-2 所示。鈕扣型電池封裝機型為 JAM，GPN305S/JAPAN；鈕扣型電池組乾燥室環境溫度為 21°C、露點溫度-36°C 以上。





隔離膜覆蓋正極電極片



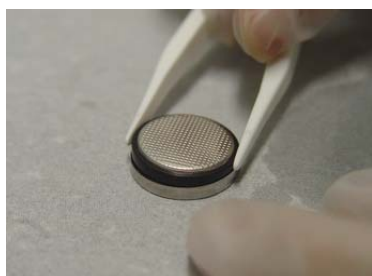
負極的鋰金屬完全包覆  
於金屬墊片上



鋰金屬面向正極電極片  
的置於隔離膜上



金屬彈簧片置於以確保  
所有材料的緊密接觸



放上上蓋鎖住所有材料



送到鈕扣型電池封裝機  
加壓密封

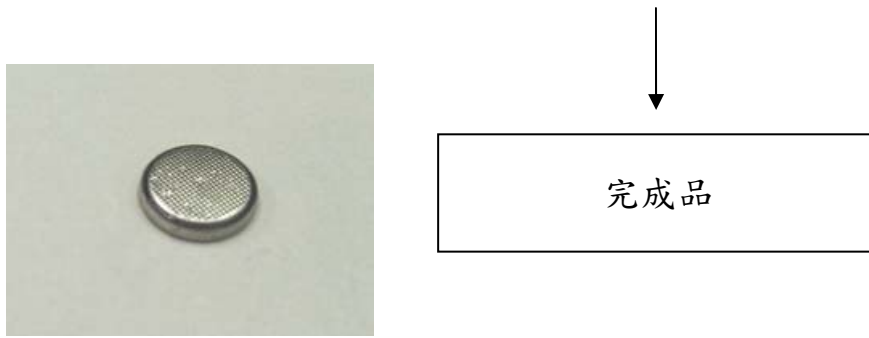


圖 3-2、鋰離子鈕扣型電池組裝流程。

### 3.8、鋰離子電池電性測試

#### 3.8.1、交流阻抗分析

交流阻抗儀器型號為EIS，Schlumberger，SI 1286及SI 1255，England，其提供一交流振盪電位10 mV，掃描頻率範圍0.01 Hz至50 kHz，組裝完成之鈕扣型電池半電池於開路電壓為3.5V時進行測試，以測量電池內部的阻抗。

#### 3.8.2、循環伏安分析

循環伏安儀器型號為 Biologic，Mac Pile II/USA，掃描速度為 0.03 mV/s，掃描電壓 2.9 至 4.2 V。

#### 3.8.3、電池放電能力測試

充放電機型號為 Arbin，BT2042/ USA。充電壓 4.2V 放電壓 2.75V，充放電條件：0.2C 充電，0.2C、1C、2C、5C、8C 放電。進行不同電流放電以分析電池於大電流放電性能。

### 3.8.4、電池循環壽命

充放電機型號為 Arbin, BT2042/USA, 充電壓 4.2V 放電壓 2.75V,  
充放電條件: 1C 充電, 1C 放電。測試電池的充放電次數及使用壽命。



## 第四章

### 結果與討論

#### 4.1、奈米碳管表面電位分析

圖 4-1 為奈米碳管溶液在 pH 值 = 2 至 10 環境下之表面電位，右圖可知表面電位為零時之 pH 值約為 3，故可知奈米碳管表面帶酸性官能基 (acidic surface groups) [9]，故知奈米碳管表面帶正電荷。

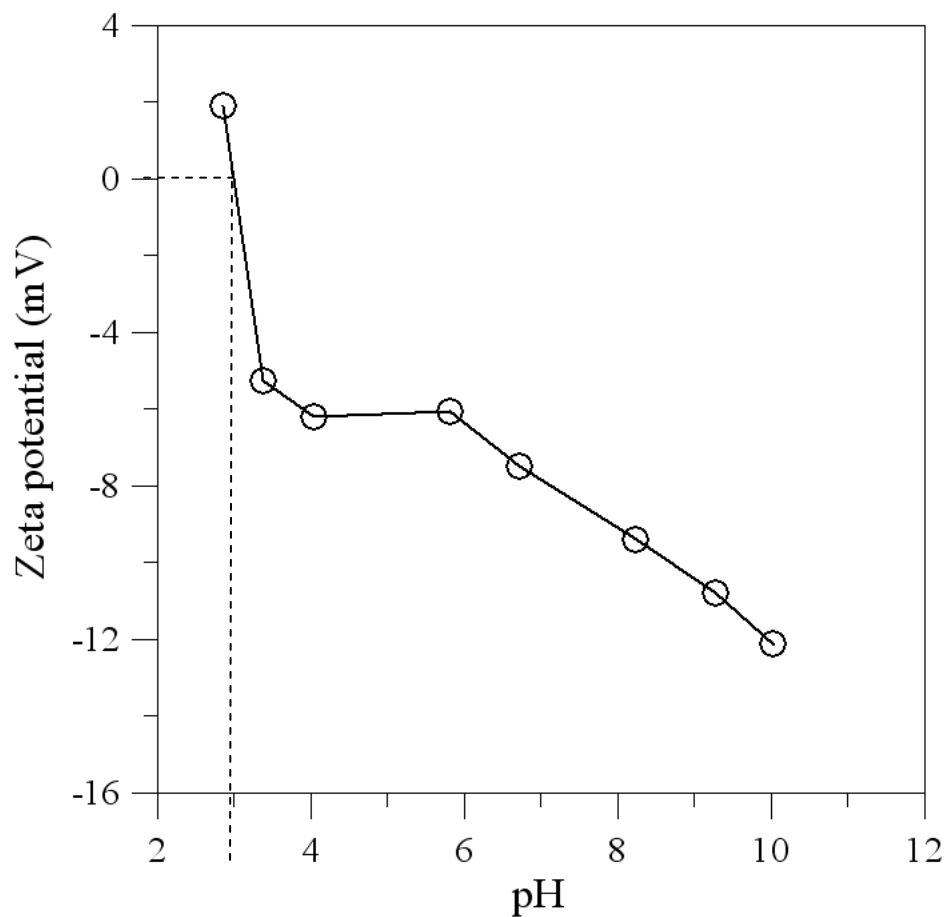


圖 4-1、奈米碳管表面電位隨溶液 pH 值之變化。

## 4.2、分散劑結構分析

### 4.2.1、FTIR 分析

圖 4-2 所示為本實驗所使用之分散劑的 FTIR 光譜，其顯示分散劑含有的官能基為：在  $1750\text{ cm}^{-1}$  為 C=O 鍵結； $2870$  至  $2950\text{ cm}^{-1}$  為飽和的 C-H 鍵結； $1250\text{ cm}^{-1}$  為 R-CO-OR' 鍵結[10]； $1187\text{ cm}^{-1}$  為 C-O-C 鍵結； $1600\text{ cm}^{-1}$  為 C=C 共軛雙鍵結構。 $3400$  至  $3200\text{ cm}^{-1}$  為  $\text{NH}_2$  鍵結[10]。

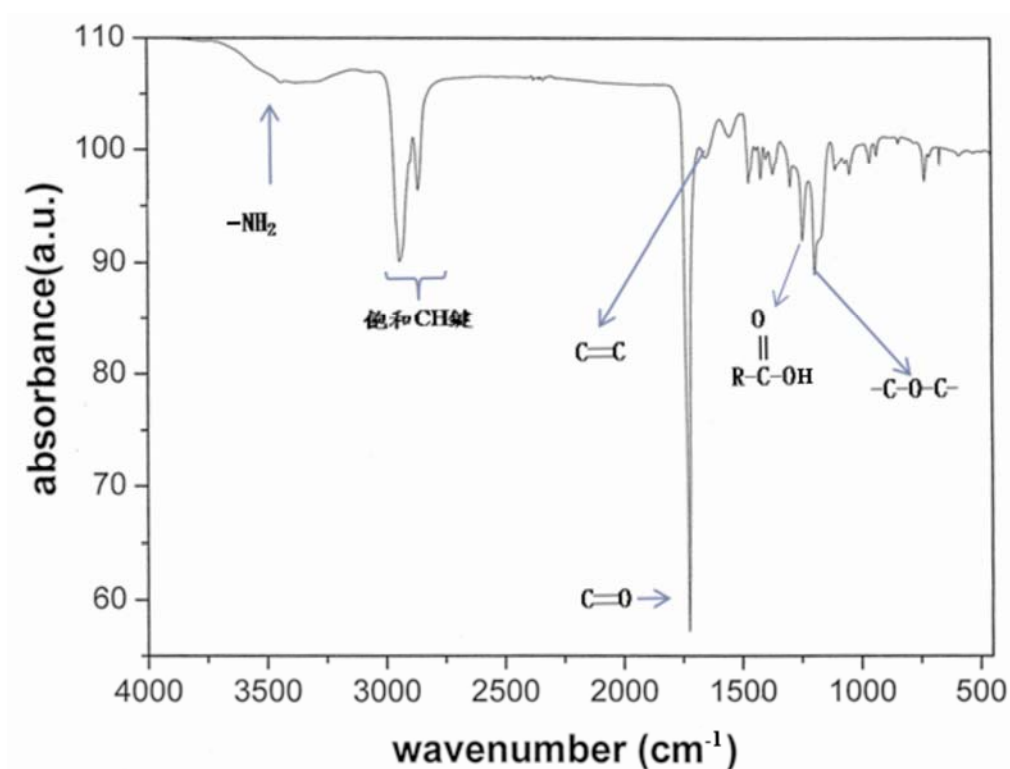


圖 4-2、本實驗使用分散劑之 FTIR 圖譜。

由 FTIR 圖譜可知分散劑是一個長碳鏈的結構，碳鏈末端結構為 R-COOH（酯類或酸類結構）。分散劑屬於陰離子型分散劑，分散劑

溶於 NMP 中會解離出帶負電荷 ( $-\text{COO}^-$ ) 酸結構。分散劑的負電荷可與奈米碳管表面上正電荷[9、11]結合，並利用長碳鏈的結構而產生立體障礙，達到分散奈米碳管的效果。

#### 4.2.2、NMR 分析

圖 4-3 為本實驗使用分散劑之 NMR 氫譜；圖譜上 6 至 9 ppm 是雜環芳香類(heteroaromatic)化合物，1 至 4 ppm 是直碳鏈化合物[10]，在 7.2597 ppm 為  $\text{CDCl}_3$  溶劑的吸引峰。NMR 圖譜中 1 至 4 ppm 有很多支很強的吸收峰，故可知分散劑為長碳鏈結構。

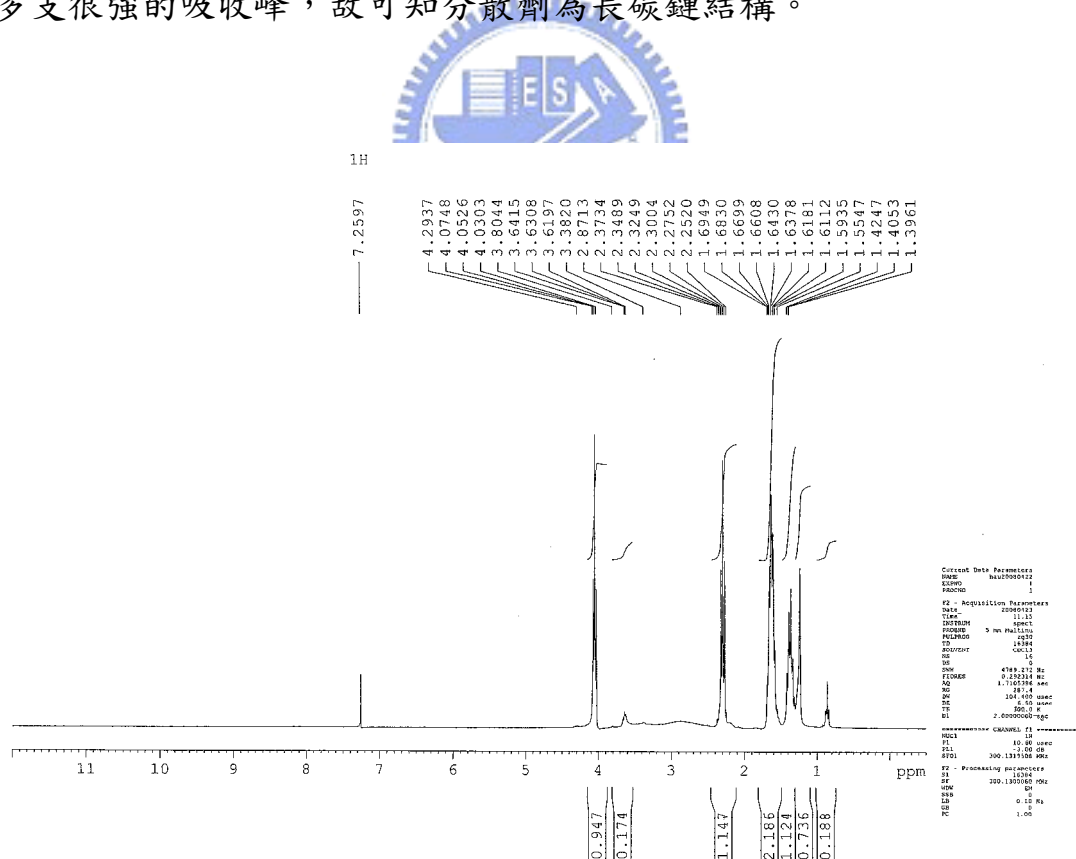


圖 4-3、本實驗使用分散劑之 NMR 氫譜圖。

### 4.3、奈米碳管之分散分析

#### 4.3.1、光學顯微鏡分析

圖 4-4 (a) 為不含與含 0.15 wt.%分散劑之碳管漿料剛滴在載玻片上之形貌，圖 4-4 (b) 為二片載玻片壓合碳管漿料之後擴散形貌，可以看出不含分散劑者則流動性不佳，含有分散劑之漿料呈現如水一般的流動性[9]，並有良好之擴散能力。

圖 4-5 為不含與含 0.15 wt.%分散劑的碳管漿料之高倍率 OM 影像，在沒有分散劑的漿料中奈米碳管嚴重糾結（見圖 4-5 (a)）；而有添加分散劑的漿料則顯出分散均勻的奈米碳管（見圖 4-5 (b)）。

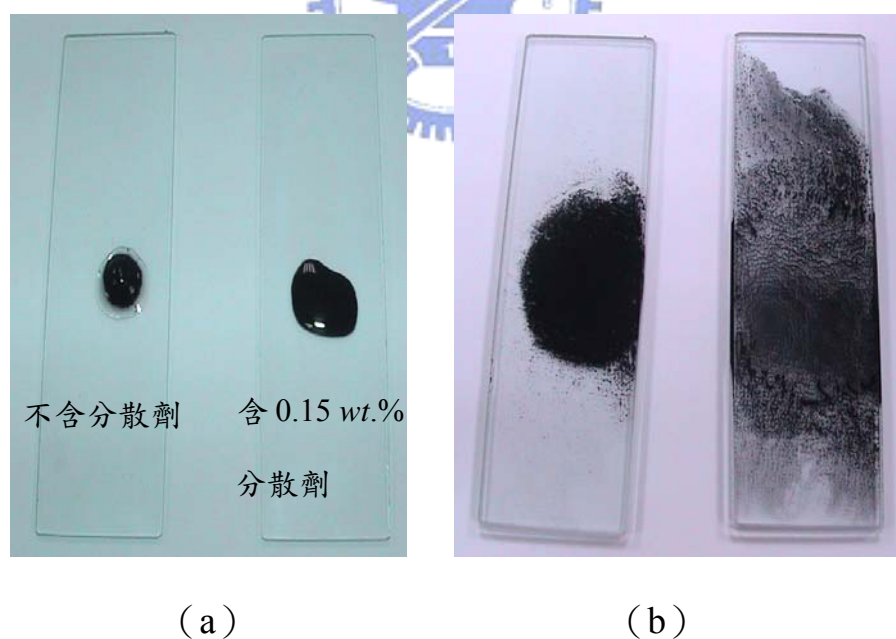
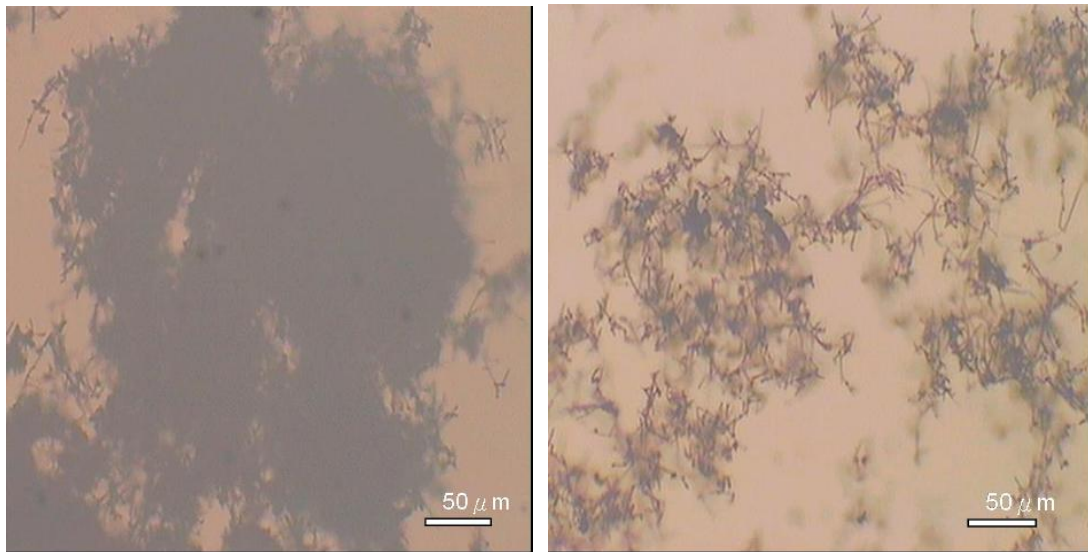


圖 4-4、不含與含 0.15 wt.%分散劑之碳管漿料 (a) 剛滴在載玻片及 (b) 二片載玻片壓合之後分散的碳管漿料擴散形貌。





(a)

(b)

圖 4-5、(a)不含與(b)含 0.15 wt.%分散劑碳管漿料之 OM 形貌(500×)。

#### 4.3.2、流變分析



本實驗利用流變量測與數據來決定分散奈米碳管的最佳分散劑添加量[5、6、11]。圖 4-6 所示為不同分散劑添加量的準靜態流變曲線，其顯示漿料黏度隨著剪切速率而改變。圖 4-6 並無呈現未添加分散劑的漿料流變曲線，因為此漿料內含物的沉降率太高並遠超過此儀器的可量範圍。如圖 4-6 所示，有添加分散劑的奈米碳管漿料呈現了 L 形狀之曲線於，此曲線也代表了剪切稀化 (shear thinning) 行為，是聚集物改變尺寸的現象，黏度越低表示含的聚集物尺寸越小，也就是分散越好，故無大量聚集物或聚集物尺寸極小。最低黏度發生在添加劑量為 2 wt.%時，其表示在此分散劑含量時，漿料之分散效果最

好。圖 4-7 所示則為無添加與添 2 wt.% 分散劑的奈米碳管漿料於剪切速率對觸受態剪切力的關係圖，無添加分散劑的漿料呈現類似黏土狀懸浮液 (clay suspension) 之行為，在剪切速率改變時，其有明顯的剪切力恢復原本狀態時之遲緩 (shear stress restoration) 行為；有添加分散劑的漿料則無論剪切速率如何改變，曲線保持固定，呈現剪切稀化流體之行為。這種良好分散的現象主要是由分散劑長鏈結構吸附在粒子表造成立體阻障效應，而達到分散效果[12、13]。當分散劑吸附奈米碳管同時，能有效的改變奈米碳管的表面極化，因為有  $\text{NH}_2$  及  $\text{COO}^-$  的官能基本身的極性很強，會產生氫鍵的鍵結 (N-H、O-H) [4、11]，而增加 NMP 的濕潤效果。因此搭配上立體阻障效果後，奈米碳管在漿料內即能達到良好的分散效果[13]。

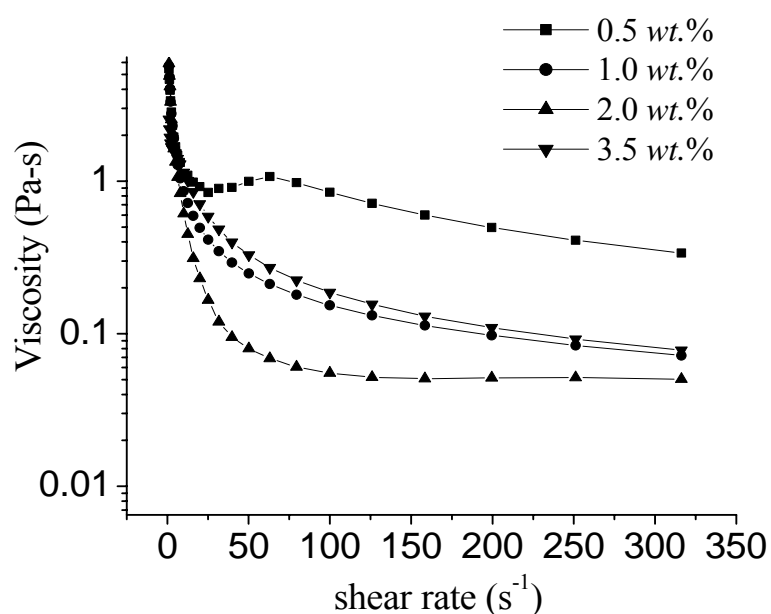


圖4-6、不同分散劑含量的碳管漿料的準靜態流變圖。

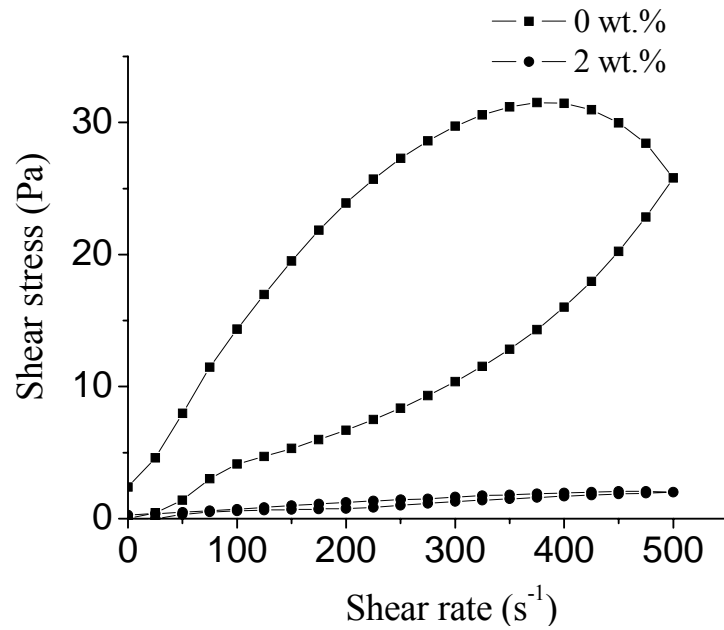


圖4-7、不含與含2 wt.%的碳管漿料之觸受態流變分析結果。

### 4.3.3、紫外光/可見光光譜分析

圖 4-8 所示為奈米碳管吸附劑量隨分散劑添加量之變化。由圖中可見吸附量一開始是隨著於漿料內的含量而上升，到 3 wt.%時上升趨勢則逐漸減緩。在分散劑 4~6 wt.%時，奈米碳管吸附分散劑量差異不大。已知研究報導分散劑與粉體間的靜電交互作用會提升了分散劑的吸附[14, 15]，在本研究中的分散劑帶負電荷與奈米碳管帶正電荷[9、11]，此一靜電交互作用導致分散劑吸附量之上升，且因奈米碳管擁有大表面積與孔洞結構，亦能提升吸附量[9、12]。

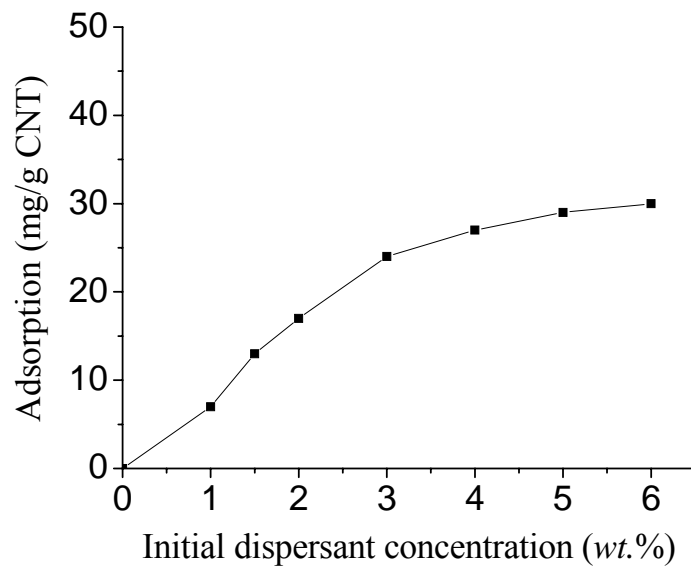


圖 4-8、奈米碳管吸附劑量隨分散劑添加量之變化。

#### 4.4、電池電極片分析

##### 4.4.1、SEM 分析



圖 4-9 (a) 至 (d) 顯示不同含量分散劑於鋰鈷氧化物電極結構的 SEM 形貌，流變分析顯示奈米碳管漿料最佳的分散劑量為 2 wt.%，如圖 4-9 (c) 照片所呈現，該極板擁有各方向性皆均勻分佈且類似網狀結構的奈米碳管。分散劑含量較低的極板則都可清晰見到一束束聚集的奈米碳管 (圖 4-9 (a) 與 (b))，而非一根根分散開；一般來說，若鋰電池正極極片無添加任何分散劑，奈米碳管會因本身材料特性與形狀而聚集在一起；至於分散劑含量超過的極板，奈米碳管也會有分散不均勻的現象發生：過量分散劑容易因高分子架橋效應而聚集形成微胞，不但不提供分散作用，反而導致正極漿料的黏度與濃

度降低，造成奈米碳管因重量輕而浮到表面。如此一來，奈米碳管的高導電只有加強到極板表面的電子通路，極板內部則仍維持低導電狀態，過量分散劑形成的微胞於正極極板也同時因高分子的低導電特性而降低極板本身的導電能力。

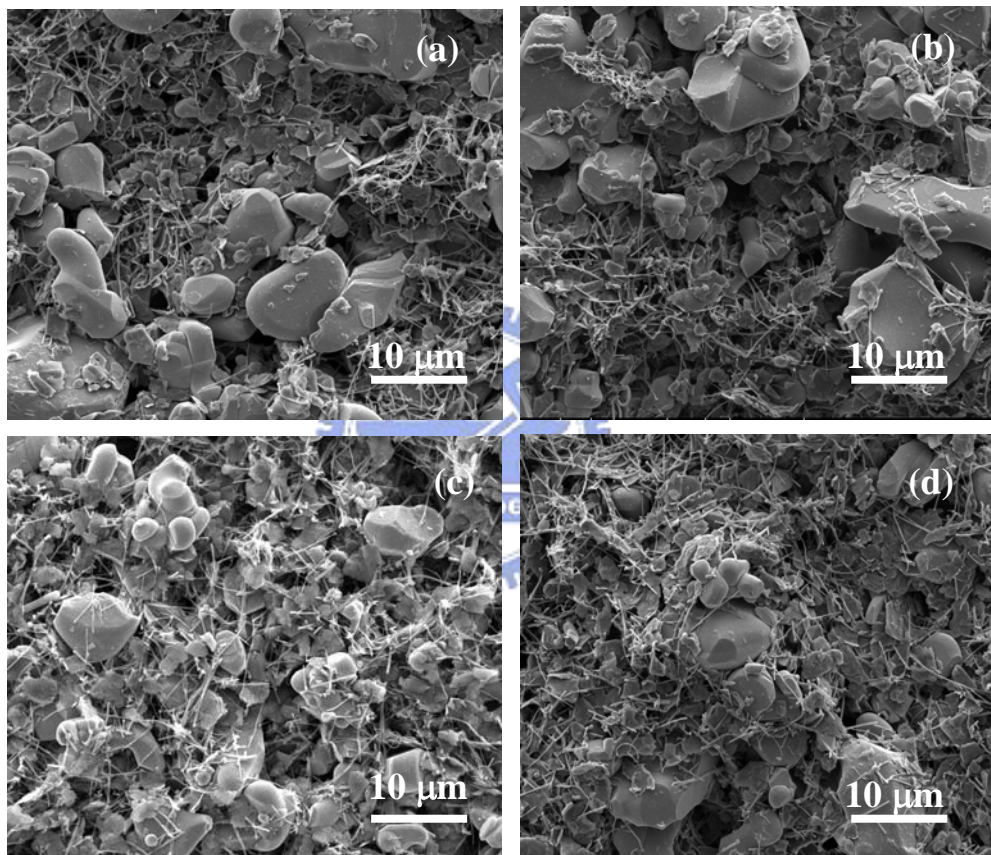


圖 4-9、(a) 不含與含 (b) 1 wt.% (c) 2 wt.% (d) 3.5 wt.%分散劑電池電極片的 SEM 形貌。

#### 4.4.2、電極片阻抗分析

圖 4-10 是以四點碳針量測含不同劑量分散劑的電極片阻抗變

化，分散效果愈好阻抗愈低。沒有添加分散劑，奈米碳管會一一束束聚集，不易分佈在電極內，使得阻抗變大。圖 4-9 顯示中約 2 wt.% 的分散劑的阻抗為最低，結合上述 SEM 觀察結果可知含此一劑量分散劑之奈米碳管漿料之分散最均勻，因奈米碳管形成類網狀結構，故有最低的電極片阻抗。

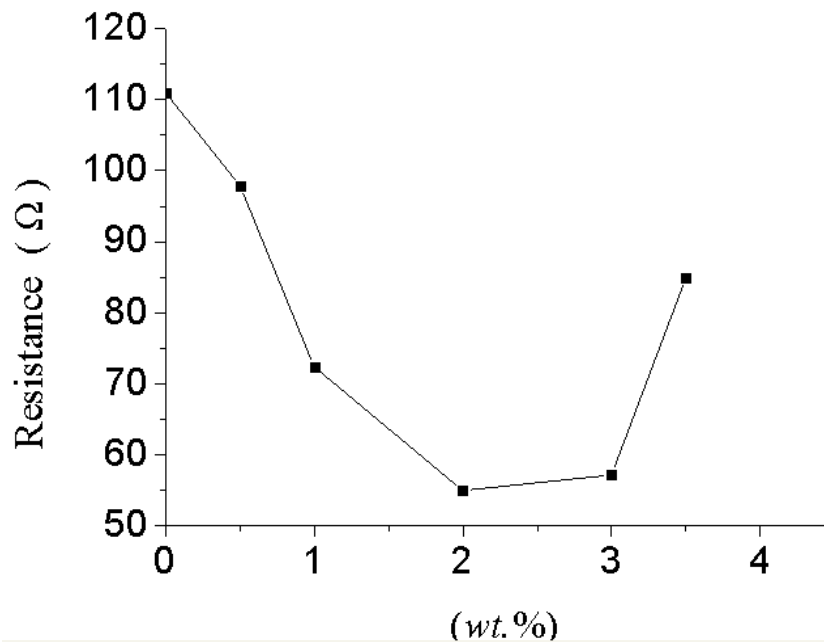


圖 4-10、電極片阻抗隨分散劑含量之變化。

## 4.5、電池電性分析

### 4.5.1、交流阻抗分析

將含不同分散劑添加量的鋰鈷氧正極極板分別搭配鋰金屬負極組裝成為鈕扣型半電池，並測試其交流阻抗，結果如圖4-11所示，沒有添加分散劑的半電池交流阻抗值為287Ω，而有添加2 wt.%分散劑的半

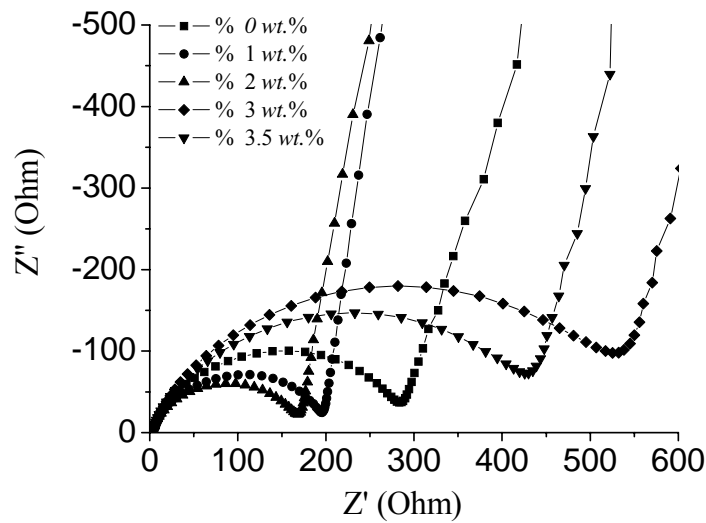


圖 4-11、電極片交流阻抗隨分散劑含量之變化。

電池則為 $161\Omega$ ；阻抗降低曲線並非線性關係，過多分散劑的添加（例如，3 wt.%）並沒因此得到更低的阻抗，相反的，阻抗反而提升。依圖4-11，此阻抗降低可設想為是分散均勻的奈米碳管形成類網狀結構而大幅增加導電路徑而造成的，奈米碳管有些環繞粒子、有些覆蓋於粒子上方、有垂直方向也有平行方向，提供更多導電路徑因此提升正極極板的導電度。過多或過少的分散劑無法均勻分散奈米碳管於極板內，無法建立起完整密集的導電路徑，因而導致極板阻抗上升。相反的，成束糾纏的奈米碳管反而還隔開正極內的鋰鈷氧化物，更加的提升了阻抗。除此之外，多餘的分散劑成份會將鋰鈷氧化物包覆遮住，使得電解液無法滲透潤濕而降低活物本身的性能，甚至影響鋰離子的傳輸。分散劑量不足無法分散奈米碳管來提升其極板之導電度，但不

像過多的分散劑一般的還帶有其它負面影響。

#### 4.5.2、循環伏安分析

圖 4-12 是不含與含 2 wt.%分散劑的鋰鈷氧正極極板組成電池的循環伏安圖，由圖中可見到兩條循環伏安曲線幾乎完全互相重疊，代表本實驗之分散劑添加與否對於電池的整體電化學特性並無顯著影響，此證實所添加的分散劑量確實可達成碳管分散的目的，但不影響電池的性能[7、16]。

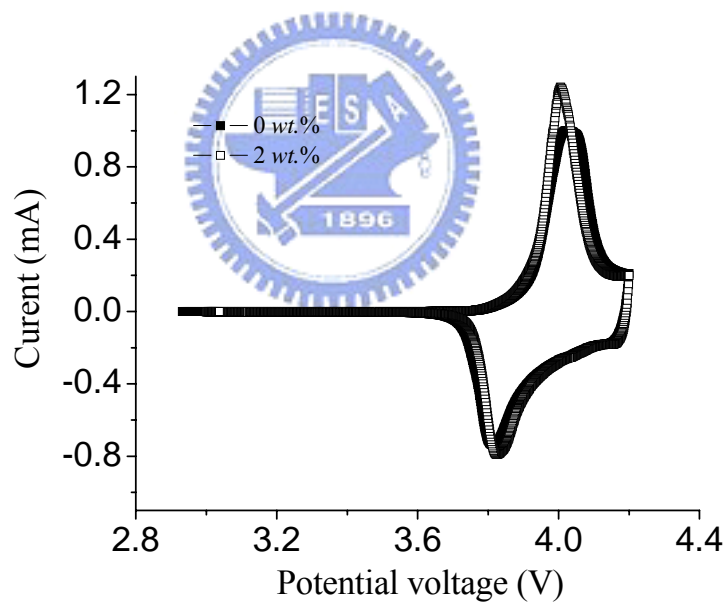


圖 4-12、不含與含 2 wt.%分散劑的電池循環伏安圖。

#### 4.5.3、電池放電能力分析

圖4-13為不含與含2 wt.%分散劑的鋰鈷氧正極極板組成的電池以不同電流密度的放電圖；放電電流密度包含0.2C、1.0C、2.0C、5.0C



與8.0C。用0.2C電流密度放電的兩條曲線幾乎完全互相重疊，代表分散劑添加對小電流放電無任何影響。然而，隨著放電電流的增加，添加與無添加分散劑的兩條曲線開始出現差異。由圖中可見，當放電電流密度為8C時，無添加分散劑的電池電容量僅達36 mAh/g，約是該電池0.2C放電電容量的25%。添加了分散劑的電池電容量於8C放電高達101 mAh/g，為該電池0.2C電容量的74%，此顯示因為極片內的鋰離子傳輸效率高，故以分散均勻奈米碳管的極片製作成的電池擁有較高放電電容量。電容量為電流與時間的產物；鋰離子傳輸快會有高電容量，離子傳輸慢則形成較低電容量。以0.2C電流密度放電時，分散劑添加與否對電池影響不顯著，此乃因為電流小時離子傳輸量低，即使導通路線少，效率高低不容易被突顯出來。相反地，隨著放電電流密度的提高，離子傳輸量相對的需要增加，若缺乏足夠導通路線，電容量衰減就極為顯著。故以分散均勻奈米碳管形成的類網狀結構提供離子與電子串聯與並聯共存的導通路線，降低塞車狀況，故提升電容量的效果顯著[17]。

#### 4.5.4、電池循環壽命分析

以不含與含2 wt.%分散劑的鋰鈷氧正極極板組成的電池循環壽命測試結果如圖4-14所示。含有分散劑的電池明顯擁有較佳的循環電容

量；於50次循環之後仍維持在128 mAh/g左右，約為起始電容量的93%  
 （起始電容量為137 mAh/g）。沒有添加分散劑的電池，循環電容量  
 於50次循環之後剩下106 mAh/g，僅為起始電容量133 mAh/g的  
 79%[17、18]。

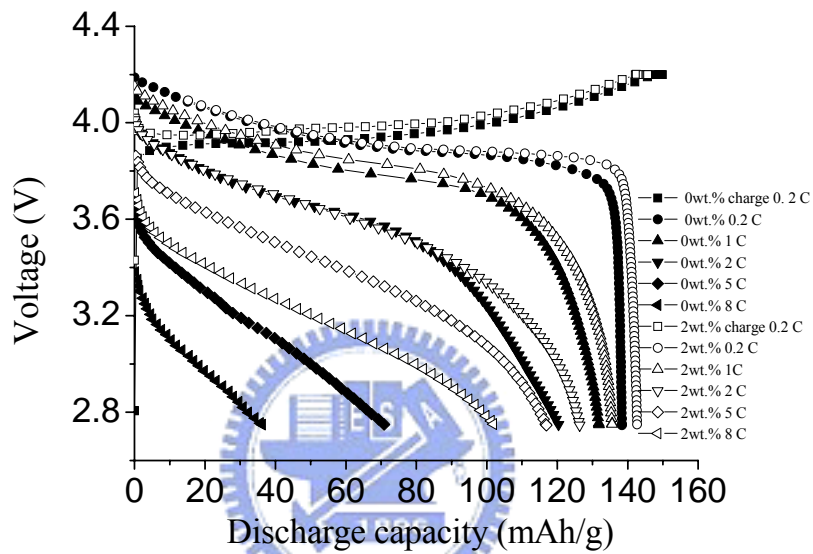


圖 4-13、不含與含 2 wt.% 分散劑的電池在不同電流密度的放電圖。

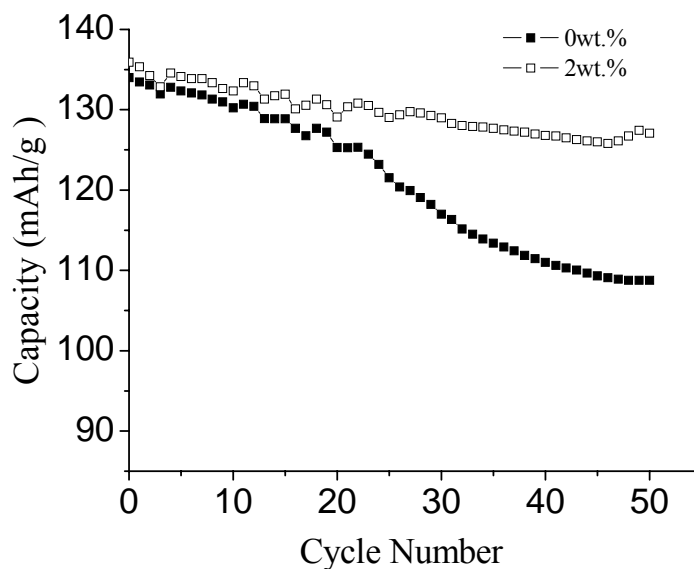


圖 4-14、不含與含 2 wt.% 分散劑的電池循環壽命測試結果。

## 第五章

### 結 論

分散劑在高極性NMP溶劑中，分散奈米碳管的能力於此研究中被研究與證明。流變分析證實含有最佳含量2 wt.%分散劑的奈米碳管漿料從觸受態改變為剪切稀化流體，光學顯微鏡觀察亦證實分散劑可有效地促成碳管之分散；奈米碳管的分散均勻是因為分散劑本身含有長鏈結構導致立體障礙造成的，分散劑的極性官能基同時能增加其在NMP溶液之溶解度而增加其潤濕性。SEM觀察顯示將分散均勻的奈米碳管加入鋰鈷氧正極中可形成類網狀的導電結構，而有效地降低極板阻抗，從沒有添佳分散劑的 $287\Omega$ 降到添加了2 wt.%分散劑的 $161\Omega$ 。循環伏安數據顯示分散劑的添加不僅沒有改變鋰離子電池本身於充放電時的化學機制，甚至還提升了循環壽命電容量與大電流放電電容量。分散劑除了協助導電物質於極板內的均勻分散，使其形成類網狀結構增加導電通路、增加電池電容量、增長電池循環壽命、還也提升了電池於大電流放電時的表現。分散劑的添加提升電池性能，也簡化了實際應用上複雜的製作過程，因此此分散劑可為鋰離子電池製作時可添加新材料選擇之一。

## 參考文獻

1. G.D. Parfitt, *Dispersion of Powders in Liquids*, 3rd. ed. Applied Science Publishers, Inc., New Jersey (1981).
2. D.H. Napper, *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions*, Academic Press Inc., San Diego (1983).
3. 流變學，林健樑譯，復文書局，108~112 頁。
4. 高濂、孙靜、刘阳桥著，*納米粉体的分散及表面改性*，化學工业出版社。
5. A.Y. Malkin and A.I. Isayev, *Rheology*, ChemTEC Publishing, Toronto, (2006).
6. Tharwat Tadros, “Application of rheology for assessment and prediction of the long-term physical stability of emulsions”, *Advances in Colloid and Interface Science*, (2004) 227–258.
7. C.H. Hamann, A. Hamnett and W. Vielstich, *Electrochemistry*, WILEY-VCH (1998).
8. 陳金銘，“*鋰離子二次電池行為電極材料之電化學行為研究*”，國立清華大學材料科學工程研究所博士論文，(1997)。
9. J. Sun, L. Gao, “Development of a dispersion process for carbon nanotubes in ceramic matrix by heterocoagulation”, *Carbon* **41**(2003), p.1063-1068.
10. R.M. Silverstein and F. X. Webster, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, United States of America,

- (1998).
11. B. Kinm, H. Park and W.M. Sigmund, “Rheological behavior of multiwall carbon nanotubes with polyelectrolyte dispersants”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **256**(2005), p.123–127.
  12. W.C.Wei, S.J.Lu and B.K.Yu, “Characterization of Submicro Alumina Dispersions with Poly(methacrylic acid) Polyelectrolyte”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **15**(1995), p.155- 164.
  13. B.J.Briscoe and P.F.Luckham, “Optimising the Dispersion on Alumina Suspension Using Commercial Polyvalent Electrolyte Dispersants”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18**(1998), p.2141- 2147.
  14. J. Cesarno and I. A. Aksay, “Stability of aqueous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suspensions with poly(methacrylic acid) polyelectrolyte”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(1988), p.250-255.
  15. V. A. Hackley, “Colloidal process of silicon nitride with poly(acrylic acid): 1 adsorption and electrostatic interactions”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(1997), p.2315-2325.
  16. A.J. Bard and L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New York, (2000).
  17. K. Sheen, Y.H. Lee and H.S. Lin, “High-density positive electrodes containing carbon nanotubes for use in Li-ion cells”, *J. Power Sources*, **158**(2006), p.1425-1430.
  18. J. Chen, A.I. Minett, Y. Liu, C. Lynam, P. Sherrell, C. Wang and G.G. Wallace, “Direct Growth of Flexible Nanotube Electrodes”, *Adv.*

*Mater*, **20**(2008), p.566-570.

