

出國報告(出國類別：開會)

參加國際碳材料相關應用研討會議

服務機關：台灣中油公司新材料試量產及認證中心

姓名職稱：朱紹西 試驗工場組經理

派赴國家：日本

出國期間：102 年 10 月 06 日~102 年 10 月 12 日

報告日期：102 年 12 月 17 日

摘要

2013 年 The 54th Battery Symposium in Japan 於 10/7- 10/9 在大阪市北區中之島的國際會議場舉辦，此研討會說明日本相關能源技術發展的研究方向。會議內容分為研討會及展場兩部份，研討會主題部份涵蓋鋰電池正極材料、鋰電池負極材料、電解液、大型鋰電池(測試、安全)、鈉電池、空氣電池、燃料電池、超電容等領域，展場部份主要為電池相關設備商、材料商與研究過程需用分析儀器展出。第 54 屆電池研討會共分成 8 個會場同時進行，因本中心現階段積極投入電池非晶型碳材負極材料的試量產研究，故選擇參與負極材料有關的議題，以觀察目前日本鋰電池負極材料、電池劣化分析及電池製程與安全的研究，以了解其發展趨勢。另拜會日本三井公司，了解目前國際碳材料供需情形，作為未來市場開發的參考。

參加國際碳材料相關應用研討會議出國報告書

目次:

摘要.....	P.2
---------	-----

本文

一、緣起.....	P.4
二、目的.....	P.5
三、鋰電池構成與作動簡述.....	P.5
四、過程.....	P.8
(一)、參加第 54 屆電池研討會.....	P.8
(二)、拜會三井總公司.....	P.27
五、心得與建議.....	P.29
六、附錄.....	P.32

一、緣起

1. 石油工業一直主宰全世界能源區塊，許多業者擴展範圍並增加產量來達成消費需求，依據 OPEC 的報導，原油產量由 2009 年的 68,684,700 桶增加至 2011 年的 70,436,700 桶，不可避免地，副產品亦隨之增加。如此大量的副產品，擁有經處理或直接作為有價值的產品的潛力，如針狀焦製成石墨便是。鍛燒後的針狀焦是製造石墨電極的原料，可作為鋼鐵熔爐的電極。
2. 碳素材料具有優良的導電與導熱性能、高溫力學性能及化學穩定性，在工業和研究界扮演了越來越重要的角色，例如碳纖維、核石墨、超高功率石墨電極，能源與環保用碳材料，已在電子、冶金、機械、化工、核能、軍事、航太等方面得到廣泛的應用，特別是在某些尖端科學技術領域中占有極重要的地位。
3. 本公司煉製研究所在 100 及 101 年度研究使用煉油重質油料，以不同條件實驗成功製備非晶型碳材，成本比石墨碳材低很多，很適合作為車用大型鋰電池的負極材料。經檢測其克電容量及不可逆百分比範圍，不但大於目前商用產品，且材料的快充能力、循環壽命都顯示較商用非晶型碳材和商用石墨為優。
4. 本中心為配合煉製研究所精碳材料之開發研究，進一步發展其商用製程及驗證其車輛應用性，建立 Delay Coker 試驗工場(Pilot Plant)以試量產製備非晶型碳材，配合煉研所之研究結果，嘗試開發重質油轉化為非晶型碳材之製程參數。此外，根據試量產平台之操作、化驗數據，結合方法與製程模擬進行最適化，最終結果可作為放大生產的設計基礎。
5. 延遲結焦(Delayed Coking)製程即是廣泛運用於將重質油轉化為高價值碳材料的一種方法，尤其用以生產非晶型碳材、針狀焦等中高階碳材，並已行之多年。目前全球石油系針狀焦製程專利及產能集中於美、英、日。2009 年之後，隨針狀焦下游行業逐漸復甦，全球針狀焦需求量迅速回升，至 2012 年全球針狀焦缺口達 10 萬噸，預計此趨勢仍會延續。本中心利用延遲結焦製程，配合煉研所之研究結果，嘗試開發重質油轉化為中高階碳材，期許在美、日等國壟斷之市場中能有所突破。

二、 目的

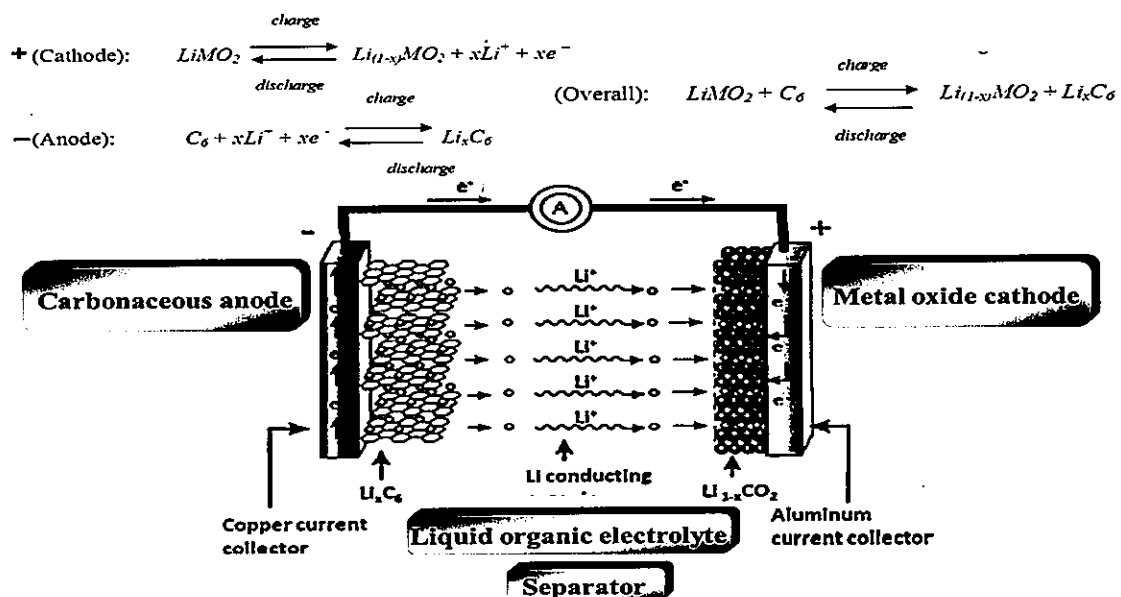
藉由參加日本第 54 屆電池研討會，收集鋰電池負極碳材發展之最新資訊，特別是非晶型碳材及合金系鋰電池負極，並了解目前國際碳材料相關運用情形，與本中心目前進行之多功能試驗裝置第一期設置均有關聯，可作為相關研究之參考。另拜會日本三井公司，了解目前國際碳材料供需情形，作為未來市場開發的參考。

透過本次出國，預計將可獲致如下效益：

1. 帶回本研討會論文資料手冊。
2. 收集鋰電池市場相關資訊。
3. 收集國外鋰電池在 EV/HEV/PHEV 的最新發展趨勢，特別著重在負極材料之發展。
4. 收集與煉油/石化相關之電池發展情形。

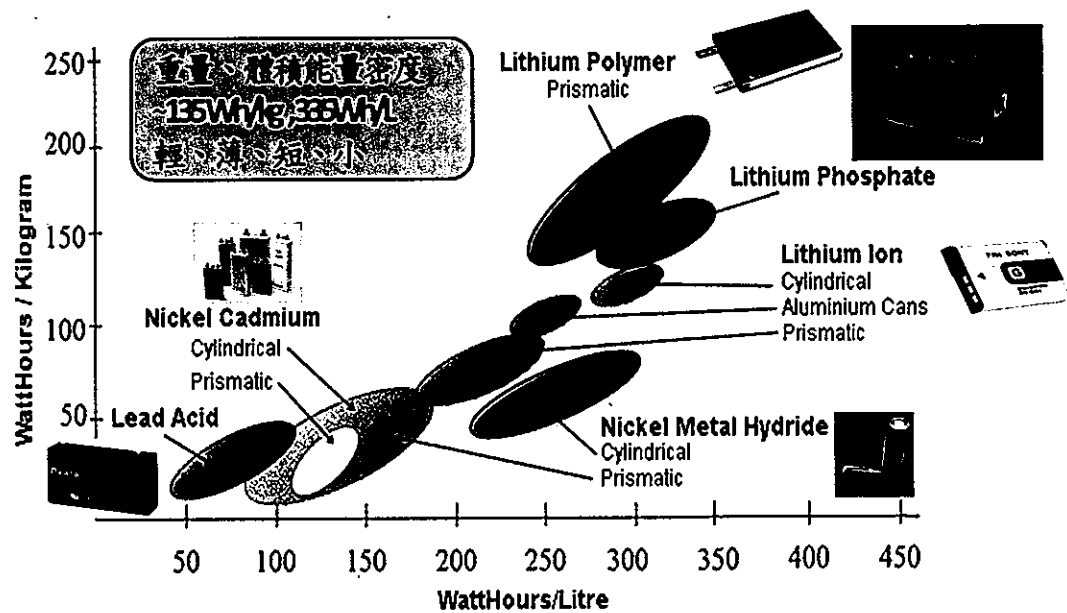
三、 鋰電池構成與作動簡述

鋰離子二次電池(Lithium ion secondary battery)可分為三個最主要的部分:正極(Positive electrode)，負極(Negative electrode)和電解質(electrolyte)，正極材料是由金屬氧化物 LiMO_2 ($M = \text{金屬}$) 構成，而負極材料則通常以碳為主，當充電時，電子將經由外電路由正極送往負極，而鋰離子則經由內部的電解質由正極擴散往負極，當放電時則往相反方向，其化學反應方程式可表示下:

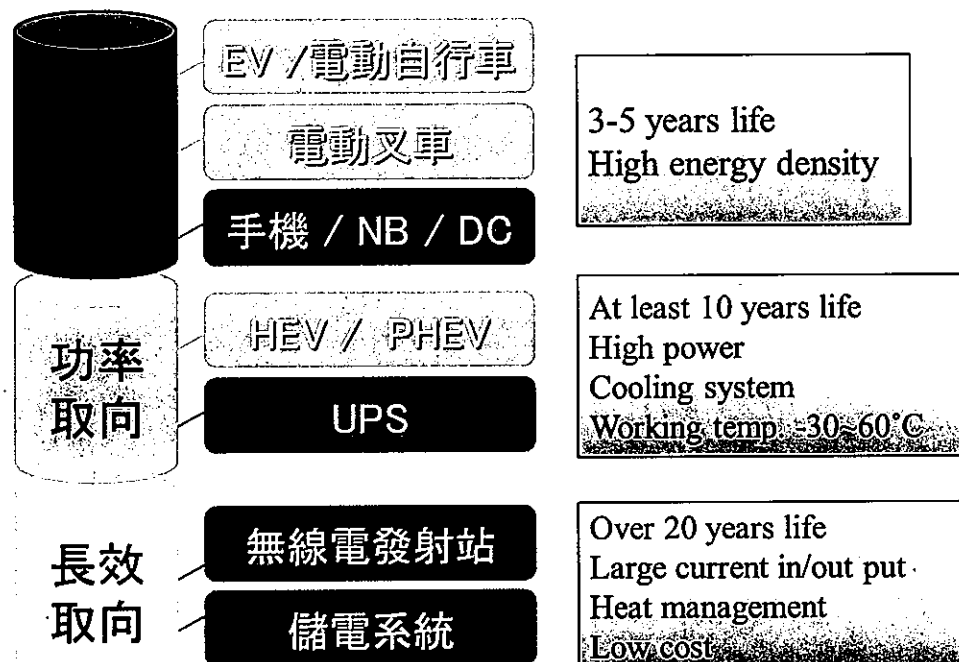


鋰離子電池相對其他種類的二次電池具有以下的優點如:

- (1) 較高的工作電壓
- (2) 較高的體積能量密度及重量能量密度
- (3) 高電容量
- (4) 可較高速率充放電及有較長的循環壽命
- (5) 沒有記憶效應

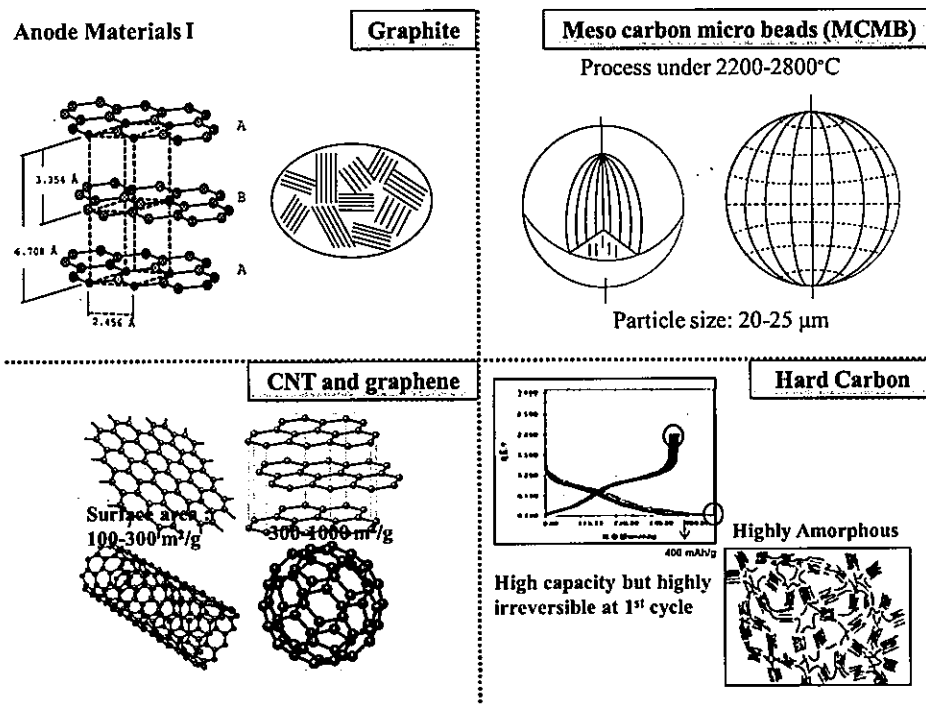


圖、各種二次電池能量密度分布



圖、鋰離子電池的三個主要應用面向

最早用在鋰離子二次電池負極材料的是金屬鋰，雖然這樣可以有很高的能量密度，但鋰金屬在循環多次之後表面會有樹枝狀物析出的狀況，如此一來會縮短循環壽命以及會有安全上的問題產生，於是針對各種負極材料的研究展開了，首先在 1842 年，Bunsen 把碳應用在電池的負極中，而之後碳也成為鋰離子二次電池主要的負極材料時至今日。碳有很多的種類，他們的結構會因為來源不同和合成方法的差異而有所不同：石墨碳(Graphite carbon)，非石墨碳(Non-graphite carbon)及摻雜碳(doped carbon)是三種主要的碳材料，在二十世紀的數十年間，有很多研究是將不同形式的碳材料以混合的方式使其電容量或其他電性的優缺點能夠相輔相成，此外針對碳材的形狀及顆粒大小來探討電性也是普遍的研究方向，例如針對石墨的層狀結構可能影響導電方向的推測，於是合成出球狀石墨或是造出奈米級的顆粒等等，奈米碳管 CNT(包含多壁奈米碳管 MWCNT)也被研究作為負極材料，推測可因為增加表面積而加速鋰離子的進出進而提升導電性。



最普遍且成本低廉的商用負極材料為石墨，包含人工石墨與天然石墨；石墨為六方型結構($\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$)，晶體結構參數 L_a, L_c 隨石墨化程度增大而增大；層間距 $d_{002} = 0.3354 \text{ nm}$ 。中間相碳球(meso-carbon micro beads, MCMB)是人工石墨的一種，在 2200°C - 2800°C 的石墨化條件合成出的負極材料，其將石墨層排列成同心球結構，更有效利用石墨的空間，補足原本 2D 的缺陷。硬碳(hard carbon)俗稱難石墨化碳，即使在 2500°C 仍難以石墨化，以非晶相(amorphous)狀態存在，所以其晶格 L_c 高溫處理後沒有太明顯的變化，且其 d_{002} 大於石墨，有助於提升快速充電的穩定性及多層鋰的嵌入機制(提高單位電容量)，是故硬碳材料被認為是

一種優良且具有潛力的負極材料，惟其表面基團雜且多，容易在電解液/電極表面造成劇烈 SEI 反應(solid electrolyte interphase)，造成高不可逆電容量和放電平台不穩的問題。

四、 過程

(一)、 參加第 54 屆電池研討會

1. 時間：102.10.7~102.10.9 共 3 日
2. 地點：日本大阪市
3. 重點摘要：

第 54 屆電池研討會共分成 8 個會場同時進行，僅能選擇與負極材料有關的議題，故第 1、2 天參加 D 會場，第 3 天參加 B 會場。各發表主題摘述如下：(說明—XDYZ 代表第 X 天第 YZ 篇發表文章)

1D03--Atomistic Structure of Spinel Lithium Titanate (尖晶石鈦酸鋰) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$: A Surface Science Approach

本篇在探討 Spinel Lithium Titanate (LTO) · 尖晶石鈦酸鋰與電解質介面間的現象：表面氣體的產生會影響鋰離子電池的表現及安全性。

藉由對 LTO(111) 的表面研究得知，其原子構造是由上層的六角形鋰原子層疊在氧原子層上所組成。且 LTO 表面富含氧原子，有可能是與電解質分子氧化還原作用產生 CO_2 的來源。

1D04--Atomistic and Electronic Structures of Spinel Lithium Titanate Surface by First-principles Calculations

本篇在比較由觀察而得之 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) 表面與計算 LTO 及 $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (Li-LTO) 原子及電子結構的結果。計算 ELNES/XANES (能量損失近緣結構/x 射線吸收近能帶緣結構) 所得之 Oxygen-K edge 與觀察結果相符合。LTO(111) 表面具有穩定的鋰末端 (Li-terminated) 結構。此結果有助於了解鋰離子電池藉由鋰離子嵌入嵌出與電解質化學反應的充放電過程。

1D05--The Synthesis and Lithium-ion/ Deintercalation Properties of $\text{TiO}_2(\text{R})$ as a High Potential Negative Electrode

直錳礦類 (ramsdellite type) 的鈦酸鋰 (R-TiO_2 , 335 mAh g^{-1}) 較尖晶石類 (spinel type) 的鈦酸鋰 (175 mAh g^{-1}) 有較高的理論電容量。本篇利用碳酸鋰 (Li_2CO_3) 及銳鈦礦 (Anatase, TiO_2) 為原料來合成 R-TiO_2 ，並探討其鋰離子/嵌出性質來調查其作為負極的放電能力。

1D06--Improvement of Rate Performance of $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ Anode Material

本篇利用蔗糖為碳來源，合成碳包覆的 $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ 負極材料。儘管非晶形碳層斷斷續續在 $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ 顆粒上形成，被碳包覆的 $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ 呈現較一般合成之 $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ 有較佳的表現。 $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ 比 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 有更高的電容量，但二者運作時的電位卻極為相近 ($=1.6\text{-}1.7 \text{ V vs. Li/Li}^+$)。

1D07--Synthesis and Crystal Structure of a Novel Hydrogen Titanate $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$

利用 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 為原料，經由溫和化學合成途徑合成 $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ 。首先以 HCl 溶液進行 Na^+/H^+ 離子交換反應，製備 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 。接著將其在空氣中加熱至 260°C 五小時來獲得 $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ 。以化學分析、TG-DTA (熱重/差熱) 分析，與密度測量將產物定性。結構則以 X 光粉末繞射及電子繞射法進行評估，而光譜研究則包含 FT-IR (傅立葉轉換紅外線光譜) 與 ^1H -MAS-NMR (魔角旋轉核磁共振)。 $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ 的平均晶體結構則以 Monte Carlo 法來得出。

1D08--Electrochemical Properties of Hollandite- type Titanium Oxides with Tunnel Structure

利用 HNO_3/HCl 溶液將 K^+ 離子析出，得到在隧道結構中具不同 K 含量的三種產物。一開始鋰的插入容量，隨著 K^+ 離子的減少，從 63 mAh/g 增加到 158 mAh/g 。在 0.1 C 下的再充電容量約為 150 mAh/g ，且電容保留率在 2-50 個循環間為 97 %。甚者，在 10 C

下，其電容大於 100 mAh/g。在錳鋇礦類 (Hollandite-type) TiO_2 中的空隧道，可充當鋰離子的儲存空間。

1D09--Synthesis and Charge/discharge Properties of Li-Na-Ti-O Negative Electrode Materials for Lithium Secondary Batteries

Li-Na-Ti-O 系統中的負極材料是透過 TiO_2 銳鈦礦類 (Anatase-type) 粉末的混合鹼性水溶液來製備。Li-Na-Ti-O 粉末在鋰電池中作為鋰插入電極材料。Li-Na-Ti-O 電極材料在第一次循環中表現出高放電電容量 (178 mAh g^{-1})，並在充放電流密度 0.5 mA cm^{-2} 下持續良好的循環表現至第一百個循環 (92%)。

1D13--Synthesis and Electrode Properties of $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ Composite with Polyvinyl Alcohol as a Carbon Source by Spray-drying Method

本篇旨在探討以不同聚乙炔醇 (PVA) 為碳來源所合成之 $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 複合物 ($\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$) 的合成與電極特性。首先利用噴霧乾燥法，接著在氮氣中 800°C 下煅燒來製備 $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 。 $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 的物理特性以 XRD (X 光繞射法)、氮吸附法、元素分析、SEM (掃描式電子顯微鏡) 及 TEM (穿透式電子顯微鏡) 來分析。TEM 的觀察結果顯示， $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 粒子的表面均勻覆蓋一層平滑的非晶形碳。在 10 C 下有極良好的表現，最高放電電容達 126 mAh g^{-1} 。

1D14--Electrochemical Property of Surface Modification $\text{TiO}_2(\text{B})$ Prepared from Lepidocrocite-type Precursor as an Anode Material in the Lithium-ion Battery

本篇將矽烷以單寧酸 (titanic acid) 包覆，在最初的循環期間增進庫倫效率。因為被單寧酸包覆的矽烷，其 FT-IR (傅立葉轉換紅外線光譜) 具有 C-H stretch 的訊號，可知矽烷聚合物是被固定在固態單寧酸上。加熱將產物轉換成 SiO_2 覆蓋的 $\text{TiO}_2(\text{B})$ ，最終產物在 0.9-3.0 V 間具有 256 mAh g^{-1} 的放電電容，其庫倫效率在 3-35 個循環內達 99.1 %。

1D15--Synthesis and Electrochemical Property of Plate-like $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Prepared from Titanic Acid as an Anode Material in the Lithium-ion Battery

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 可在鋰過量的條件下，將單寧酸與醋酸鋰加熱超過 400 °C來製備。產物的形態為 1-10 μm 的顆粒大小，與單寧酸相似。尖晶石化合物的可逆電容量為 150 mAh g^{-1} ，並有良好的表現。

1D16--In Situ Neutron Reflectivity Analysis of Electrode/electrolyte Interface

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 電極/電解質介面是利用外延薄膜電極的中子反射技術來定性。典型的外延 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (111) 薄膜是採用雷射脈衝沉積法所製造出來的。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的散射長度密度 (scattering length density) 會在鋰嵌入過程中改變。在電解質側，介面區域的散射長度密度較主體部分的散射長度密度來得小，表示在介面處有較高的鋰含量。散射長度密度的值，可能與 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的能量性質有相關。

1D17--Characteristics of Nano-crystalline $\text{TiO}_2(\text{B})/\text{Carbon}$ Composite as a Negative Electrode for Battery and Capacitor Synthesized by Ultra-Centrifuging (UC) and Hydrothermal Treatments

本篇利用首創的原位物質處理技術“超離心 (Ultra-Centrifugation, UC)”製備新的可表現出令人驚豔的充電速率及高電容量之超快奈米結晶 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (nc-LTO)/CNF 複合電極。因為 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 具有兩倍 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的理論電容、便宜的原料與僅使用水溶液而無任何鋰來源之對環境友善的合成過程，故將 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 作為 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的另一選擇。本篇成功利用 UC 技術結合水熱處理來合成奈米- $\text{TiO}_2(\text{B})/\text{CNF}$ 複合物。此複合物在 1 C 的充電速率下，表現出 295 mAh g^{-1} 的高可逆電容 (每一活性物質)；在 120 C 的高充電速率下，則仍有 233 mAh g^{-1} 的高電容量。

1D18--Study of Electrodeposition Process of Li Metal

鋰金屬是可充電鋰電池負極活性材料的理想物質，但一直以來無法完全避免鋰金屬的枝晶生長 (dendritic growth)。本篇為了解鋰沉積的關鍵參數，採用交流阻抗譜 (ac impedance spectroscopy) 的電化學分析。製作出可使用 EC : DEC 溶液 (可含或不含 5 vol % 的 FEC) 中含 $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ 的三極式 Swagelok 電池。由計算出的活化能可知，鋰的電荷轉移過程約為 40 kJ mol^{-1} 。

1D19--Anode Performance of Nanocrystalline Mn_3O_4 /Carbon Composites Prepared by Ultra-Centrifugation

奈米級的 Mn_3O_4 /Ketjen Black EC600JD (KB) 複合物利用本篇首創的奈米混合法 (超離心) 來合成。HRTEM (高解像能電子顯微鏡) 影像顯示出 Mn_3O_4 奈米粒子是高度分散的，並被包裹在中空的 KB 構造中。 Mn_3O_4 /KB 複合物在超過 400 個循環後表現出 800 mAh g^{-1} 的可逆電容。由原位 XAFS (X 光吸收光譜精細結構) 測量值可得證，如此優良的循環能力源於 Mn_3O_4 的高度可逆轉換反應與 Mn 價電位從 0.21 至 2.59 的改變。

1D20--Morphology Control of Electrodeposited Lithium in Room Temperature Ionic Liquids

使用鋰負極的二次電池有著高電容量及能量密度，但在充電時會形成 Li 枝晶而無法大規模商業化。目前的研究在探討電流密度對於在液態電解質中電沉積的鋰形態的影響，以此來了解抑制枝晶的條件。在 $[\text{C}_4\text{mpyr}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 電解質中，鋰電沉積的大小，隨著電流密度由 $5 \mu\text{A cm}^{-2}$ 增加到 $200 \mu\text{A cm}^{-2}$ 而減少。在 $[\text{C}_3\text{mpip}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 電解質中， $5 \mu\text{A cm}^{-2}$ 到 $200 \mu\text{A cm}^{-2}$ 的範圍內亦有相同的趨勢。在 $200 \mu\text{A cm}^{-2}$ 的電流密度下，可觀察到較大的枝晶沉積。

1D21--Conversion Anode Properties of Al^{3+} Introduced NiO Solid-solution

多種金屬氧化物是將由共沉澱法合成的 Ni-Al 層狀複合金屬氫氧化物 (layered double hydroxide) 煅燒來製備的。本篇將 Ni/Al (=1~3) 的莫耳比例改變，並探討其電容量對於轉換負極組成的依

賴性。結果顯示， $\text{Ni}_2\text{-Al}$ 比其他 Ni-Al 有較高的放電 (1262 mAh/g: 0.03-3.0 V) 及充電 (788 mAh/g: 0.03-1.5 V) 電容量。固態溶液形態的 Ni-Al 循環伏安圖相對 NiO 在較低的氧化還原電位有極大值。

1D22--Novel Water-based Fluorinated Binder for Improved Life-time Stability of Batteries

Solvay 公司研發出新一代氟化水性 PVDF 接著劑，並與 SBR (丁苯橡膠) 在機械力方面 (黏著力、韌性、彈回) 與電化學方面 (電解液中的膨脹現象及循環) 作對照。新一代 PVDF 如同 SBR，可保證在活性物質顆粒間有一層同類型的接著劑薄膜，且其化學改良更確保在結合最後電極的韌性時有著更穩定的黏著力。一般的 PVDF 聚合物在室溫下即會膠化，並在 90°C 時溶解。但新的 PVDF 在兩種應力測試下仍舊相當穩定，與 SBR 電極有相似的表現。在同樣重量下，PVDF 接著劑較 SBR 有更高的黏著力與更小的體積。因此可減少接著劑使用的量，並增加活性物質的使用量。此外，含聚烯烴隔離膜的 PVDF 化學親和力可確保較好的介面來製成薄片。

1D23--The Atomic Configurations and Electronic States of Graphite Step Edge Terminated by Oxidized Sulfurs Used for the Rechargeable Battery Anodes

將氧化硫加在石墨邊緣尾端，常用來製備用作電池負極的石墨。氧化硫的吸附可打開石墨內層邊緣間的距離，雖然石墨邊緣簡單的氧化作用並不會改變內層的距離。此結構上的改變可由邊緣末端的電荷重組來解釋。原子組態的改變會影響鹼金屬嵌入的屏障。

1D24--Anode Properties of Cokes Based Graphite for Lithium Ion Battery

一般而言，合成石墨如 MCMB 和焦碳常被用作鋰離子電池的負極活性材料，因其具有很好的初始電容量，但因其堅硬造成粒子大小與形成過程很難獲得控制。本篇探討石墨材料是最適合用來作為負極活性的材料，並將由薄片狀石墨與石墨顆粒所組成的新型負極電極商業化。使用此種電極的電池有良好表現。

1D25--Feasibility Study of Blend Dependence of Dispersion Property for Carbon Particle by Particle Characterization Approach

先前的研究顯示，碳顆粒在接著劑 (PVDF/NMP) 內的電子遷移率在混合步驟中以都卜勒雷射轉移技術測量 (Doppler laser shift method) 有著相當大的差異性。顆粒電子遷移率可反映在液體中的分佈及其他性質。

1D26--Li-Intercalation of Graphite Electrode in Solvate Ionic Liquid Electrolytes

石墨電極的鋰離子嵌入是在 $[\text{Li}(\text{glyme})_1]\text{X}$ 溶合離子溶液 (ILs) 及其與乙二醇二甲醚 (glyme) 或氫氟醚 (hydrofluoroether) 的稀釋溶液中研究的。溶合的 IL 電解質讓石墨負極在共同嵌入的溶劑中含有過量乙二醇二甲醚的狀況下，仍能成功充放電。本篇針對鋰鹽濃度、稀釋溶劑種類、溶合離子液體中的相對陰離子探討對於石墨嵌入反應的影響。石墨電極的鋰離子在這種電解質裡的嵌入與鋰離子溶合的環境具有相關性。

1D27--HAXPES Analysis on Structure Change of Solid Electrolyte Interphase Formed on a Carbon Negative Electrode

利用硬 X 光光電子光譜 (HAX-PES) 技術分析碳負極電極在電化學鋰化及去鋰化反應中固態電解質介面膜 (SEI) 的行為。HAX-PES 的測量結果顯示，鋰化狀態下 SEI 的結構與去鋰化狀態的結構不同，甚至在最初充放電處理時 SEI 形成後亦如此。

2D01--Surface Modification of a Graphite with Silane Coupling Agents

石墨表面以烷基矽烷耦合劑作修飾，來增加鋰離子充電電池在高溫儲存時的電容保持率。循環電位儀的結果顯示，有長烷基鍊矽烷耦合劑的石墨表面可防止電解質溶液的還原分解。這有可能是因為烷基鍊可避免電解質溶液與石墨表面接觸。在負極電極的充放電測量中，不可逆電容會因為這樣的修飾而減少 27 %。

2D02--Study on Properties of Li Doping into Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) - Analysis of Electronic States of Carbon by Electron Spin Resonance (ESR) Method

以電子自旋共振測量法 (ESR) 來探討多環芳香烴的電子狀態。利用摻雜鋰與去摻雜鋰樣品的自旋密度 (定域性電子及載子) 會隨著 ESR 光譜的溫度而改變來量化。多環芳香烴的自旋密度相較石墨來說相當地高。一般認為這與摻雜的含量高有相關。載子的自旋密度在去摻雜化後會減少，表示餘下的鋰與載子間有著交互作用。

2D03--Li Deposition Resistance of Non-graphitizable Carbon as a Negative Electrode Material at Low Temperature

在高速充電後的脈衝放電時，以閉路電壓 (CCV) 來勾勒出具有各類型碳結構的負極電極材料的積鋰阻抗性。當鋰的沉積肇因於充電，可在放電脈衝形態上觀察到因鋰的溶解反應而產生的高原區。石墨與軟碳在室溫下即會表現出高原區，但非石墨化碳可在更低的溫度表現出高原區。非石墨化碳具有良好的積鋰阻抗性，比石墨與軟碳來得更佳。

2D04--Structural Characterization of Charged Graphite Negative Electrode for All-solid Lithium Ion Battery Using Ar Ion Milling

藉著掃描式電子顯微鏡 (SEM) 與歐傑電子能譜研究 (AES) 以氬離子研磨系統製備的樣品截面，來探討固態鋰高分子電池的電容量衰退。在石墨顆粒周圍的高分子電解質內，可觀察到許多空隙，且石墨顆粒中亦有許多高亮度區域。由 AES 的分析結果可知，在石墨顆粒中，這些高亮度區域的鋰濃度較其他區域來得高。而這些現象可能與電容量衰退有關。

2D05--Improvement of Interfacial Ionic Transfer by Using Alginate Binder in Carbon Anodes

在有機電解質式鋰離子電池中，藻酸鹽被用來作為碳負極的接著

劑。在本篇研究中，使用了兩種不同的藻酸鹽：Alg-Li 與 Alg-Mg。Alg-Li 全電池或鋁箔 Alg-Mg 半電池比起使用傳統 SBR 接著劑的電池表現更佳，顯示 Alg 對於碳負極活性物質的高親和力可減少電極/電解質介面間的阻力。

2D06--In-situ Synchrotron X-ray Diffraction Studies of Laminated Lithium Ion Batteries

積層鋰離子電池中的活性物質在充放電時，利用入射光與積層板表面垂直的原位同步輻射繞射可成功觀察到結構性的變化。石墨負極源於鋰的嵌入/嵌出的結構變化，甚至可在 2 C 的高充電速率下被及時觀察到。

2D07--The Mechanism Elucidation of the Various Characteristics in Artificial Graphite and Natural Graphite (1)

人造石墨與天然石墨都經過循環測試與高溫儲存測試。人造石墨在經過 500 個循環後的電容量比例，比起天然石墨高了 5 %。在高溫儲存測試中，人造石墨的電容比例亦比天然石墨高了 2 %。對於這些差異性，著重在負極表面作詳細的分析。

2D08--The Mechanism Elucidation of the Various Characteristics in Artificial Graphite and Natural Graphite (2)

在天然石墨的 SEM 影像中，可以觀察到一些孔洞的存在，但在人造石墨中則觀察不到這樣的現象。意味著天然石墨在充放電過程中，會發生較大程度的膨脹及收縮。此外，天然石墨與人造石墨對於沒有鋁箔層封裝的 X 光繞射測量所得的差異性也同樣受到評估。

2D09--The Mechanism Elucidation of the Various Characteristics in Artificial Graphite and Natural Graphite

負極利用差式掃描量熱法測量顯示，隨著樣品不同，其所產生的總熱量也會跟著改變。這樣的變化可能與負極內的鋰含量有關。樣品

經過 500 個循環測試後，表面會結成一層新的附著物。此外，樣品的表面狀況在經過高溫儲存測試後，會與循環測試與老化後的結果不同。

2D13--Study on the Dispersed State of CNT in Anode Film of Lithium-ion Battery

一般來說，碳奈米管 (CNT) 具有電子傳導性高，但分散性能差的特性。去年，本篇作者們利用 CNT 可在 NMP 溶劑或水中分散，來解決 CNT 的低分散性。但在 NMP 或水中分散的 CNT，具有不確定的電化學穩定性，以及分散物的低導電性和生命週期。另一方面，本篇研究集中在鋰離子電池負極膜內 CNT 粉末的分散狀態。CNT 粉末有著高度結晶性、純度，以及良好的分散性。

2D14--Mechanical and Chemical Influences on the Stability of Sb_2S_3 Anode for Li-ion Batteries

以 Sb_2S_3 作為鋰離子電池負極，相當有意思。因為其會與 Li_2S ($>1\text{V}$ vs. Li/Li^+) 的形成發生轉換反應，並在 Li 及 Sb ($>1\text{V}$ vs. Li/Li^+) 間發生合金反應，而產生 946 mAh g^{-1} 的理論電容量。初步結果顯示， Sb_2S_3 本體與 PVdF 接著劑在 $1\text{M LiPF}_6 \text{ EC/DEC} = 1:1$ 電解質中測試時的電容衰退最為嚴重。為了瞭解電容衰退的原因，充放電的條件以及接著劑種類與電解質種類都經過調整測試。物質的循環穩定性受到電池內部機械性與化學性作用的影響。

Sb_2S_3 本體最初的電化學評估是在 EC/DEC 電解質中，以 20 wt % PVdF 作為接著劑的狀況下進行的。此時物質表現出 983 mAh g^{-1} 的放電電容，但在 100 mAh g^{-1} 下，只有 436 mAh g^{-1} 的充電電容。當電極在循環時，電容的衰退相當嚴重，在 250 mAh g^{-1} ，50 個循環後，有超過 50 % 的損失。有趣的是，相同的電極卻能在 1 到 2.5 V 間 (只有轉換反應發生) 循環時維持循環的穩定性。意謂著 Sb/Li 的合金反應是造成在 50 個循環內，其循環穩定性差的原因，而不是多硫化物的溶解導致。當 FEC/DEC 作為電解質時，可觀察到電容保留率的改善。先前的研究顯示，使用 FEC 可以加強合金物質如 Si 與 Sb 的固態電解質介面 (SEI)。但 PVdF 在這個狀況並不是適合的結著劑。電容衰退依然會發生。

接著測試使用羧甲基纖維素 (CMC) 與聚亞醯胺為接著劑的電解質。將接著劑改成 CMC 會使電極在 EC/DEC 電解質內有較佳的循環穩定性，且其電容量會維持在約 400 mAh g^{-1} 。聚亞醯胺接著劑則會加強充電電容，但仍舊會在 EC/DEC 內觀察到電容衰退的現象。只有在使用聚亞醯胺接著劑與 FEC/DEC 電解質時，才能達到約 800 mAh g^{-1} 的穩定充電電容。同時抑制電極內機械性與化學性的衰變機制，可使材料本體也表現出極好的電容、充電速率與循環穩定性。

2D15--Nano-sized (Ti, Sn)O₂ Composites as Anode Material for Lithium Ion Battery

利用還原反應及熱裂解技術所製備的奈米-(Ti, Sn)O₂ 複合體可作為鋰離子電池的負極材料，並透過循環伏安法、交流阻抗法、穿透式電子顯微鏡、化學分析用電子能譜，以及感應耦合電漿放射光譜儀對其定性與了解其電化學行為。本篇提供簡便的方式合成奈米棒構造的金紅石類 (Ti, Sn)O₂ 固態溶液。X 光繞射圖顯示，所有如此製備的 (Ti, Sn)O₂ 固態溶液都為單一相，且不會受到太多溫度提高的影響。HRTEM-EDX 分析出 Ti 與 Sn 的原子比例為 9/1，與 ICP-AES 結果相符。ST-500 經過 50 個循環後有最高的比電容，並在去鋰化過程中，就算在 3 A g^{-1} 的高電流密度狀況下，表現出最少的電容衰退。重要的是，根據 DSC 分析，鋰化的 ST-500，其熱穩定性較鋰化的石墨來得優越。

2D16--*In-situ* Study of Sn Anode in Li Ion Battery by Acoustic Emission

以音射 (acoustic emission) 技術來量測浸泡在由碳酸乙烯酯 (EC)、二甲基碳酸及 LiPF₆ 組成的傳統液態電解質中 Sn 負極薄膜，鋰的插入與提取反應。第一次的插入反應中，可在 1.5~1.2 V 區間觀察到大量的低頻 (50~50 kHz) AE 訊號。有研究指出，此時會有 EC 的錫催化分解形成 SEI 的現象發生。另一方面，在鋰插入的過程中，SnO 薄膜負極的 AE 訊號極少，但主要在鋰提取過程中因體積縮小而形成裂解時被偵測到。

2D17--Fabrication of SnO₂ Nanoparticle Negative Electrode by Electrophoretic Deposition Method-Examination of Electrodeposition Conditions-

以乙烯腈浴加入三乙基胺的電泳沉積法 (EPD) 來製作由 SnO₂ 奈米粒子 (LPD-SnO₂)、乙炔黑 (AB) 及聚丙烯酸 (PAA) 所組成的共鍍薄膜電極。隨著沉積時間的縮短，共鍍膜的密度增加，循環表現也改善了。

2D18--Preparation and Electrochemical Properties of Fe-Sn Alloy Film as Negative Electrode for Lithium Secondary Batteries

因應近年來電動載具的推廣與小型電子產品的發展，對鋰充電電池高電容負極電極的需求大增。Sn (理論電容：994 mAh g⁻¹) 被視為可當作石墨 (理論電容：372 mAh g⁻¹) 的替代材料。但因其體積變化大，以及充放電反應時會從電流收集器上剝落，使得 Sn 電極的循環性差。本篇利用脈衝電解法製作 Fe-Sn 合金薄膜的負極電極，來改善這些電化學特性。

2D19--Influence of Conductive Agents on Electrochemical Characteristics of SnO₂ Nanoparticle as Negative Electrode for Lithium Secondary Batteries

SnO₂ 的理論電容 (783 mAh g⁻¹) 大約是石墨 (372 mAh g⁻¹) 的兩倍。但 SnO₂ 電極在充放電循環時會發生嚴重的電容衰退現象是主要的問題。有效的導電劑，除了必須增進導電能力，也要能夠緩衝合金類活性物質的體積變化。本篇在探討導電劑對於 SnO₂ 奈米粒子電化學特性與分散狀態的影響。

2D20--Development of a Novel Tin-alloy Dispersed Carbon Composite for LIB Anode

本篇以化學方式發展新的錫碳複合體。此複合物有獨特的結構特性，例如奈米級的合金顆粒、在碳基中均勻相分佈及金屬的多晶性。其作為鋰離子電池負極，經評估後具有高電容量與優越的循環表現。

2D21--Nanohybridization of nc-SnO₂ with Hollow-structured Carbon for High Performance Li-ion Battery Anodes

本篇利用首創的超離心處理製備被包覆並連結在空心結構碳黑中的奈米晶單相 SnO₂。這獨特的奈米點複合體在超過 1200 次的循環後表現出 1263 mAh g⁻¹ 超高可逆電容 (每一 SnO₂)。原位 XAFS 與 HRTEM 觀察結果顯示的 SnO₂ 轉換反應本身，因為 SnO₂/碳特殊的奈米級巢狀結構而具有可逆性。

2D22--Charge-discharge Properties of SnO₂ Embedded in Carbon Nanospace

將 Sn 填充進多孔碳中並經熱處理，可合成嵌有 SnO₂ 的多孔碳。奈米晶主要沉積在多孔碳的奈米孔隙中，可藉由 SnCl₂ 蒸氣來得到此複合體，並較其外層表面含 SnO₂ 奈米晶的複合體具有更好的充放電特性。SnO₂-Sn 轉換反應及 Sn-Li 合金態與去合金態反應的可逆性，因將 SnO₂ 奈米晶結合到碳的奈米空間中而得到改善。具有較小孔隙的奈米多孔碳，對於加強奈米複合體充放電表現更有效力。

2D23--Development of Li-ion Battery Using SnO-P₂O₅/Si-based Anode without Li Pre-doping Process and Its Safety Evaluation

將沒有經過預摻雜處理的鋰離子電池 GSPO-Si 負極與富含 Li 的正極結合，以補償負極的不可逆電容。沒有預摻雜的電池有好的循環表現。在穿透測試中，鋼針的內部溫度僅上升到 65°C。

2D24--Development of High-capacity, Long-life Anode Using Tin-antimony Sulfide Glass

將錫銻硫化玻璃負極 (550 mAh/g) 與使用 LiMn₂O₄、LiCoO₂、LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 及 LiFePO₄ 作為電池正極進行測試。LiFePO₄/Sn-Sb 硫化玻璃電池有高充電電容及良好循環表現，並可按比例放大成 1 Ah 電池。

2D25--Microstructural Observation in Charged and

Discharged Silicon Anode of Lithium Ion Battery

利用 SEM 及球面像差修正掃描穿透式電子顯微鏡來觀察充放電後的矽負極。在活性物質內與裂隙周圍有富含鋰的區域。STEM 影像及 EELS 光譜顯示裂隙周圍有鋰化合物的存在。

2D26--Cu Embedded Si-O-C Composite Anode Synthesized by Electrochemical Method for Thick Deposition of Active Material

矽基負極材料 ($\text{Li}_{4.4}\text{Si}$, 4200 mAh g^{-1}) 是增進商業石墨負極 (LiC_6 , 372 mAh g^{-1}) 低理論電容的好選擇。先前已成功合成出極耐久的 Si-O-C 複合負極, 矽在第 2000 個循環時仍達到 1045 mAh g^{-1} , 在第 7200 個循環時則有 842 mAh g^{-1} 。本篇將銅嵌入到 Si-O-C 複合負極中, 提高厚膜的幾何電容量。因為只有矽的厚膜導電度低會增加內部電阻。因此將銅嵌入可表現出非常高的導電性 ($16.78 \text{ n}\Omega \cdot \text{m}$, 20°C), 並對於鋰離子沒有活性。

2D27--*In-situ* Observation of Silicon Composite Anodes of Lithium-ion Batteries Using the Real Color Confocal System

具鋰離子嵌入的矽複合負極會有極大的體積變化, 而接著劑的彈性則有限。若是矽複合負極膨脹的程度超過彈性限度, 將會導致不可逆電容並縮短電池壽命。藉著 Lasertec 真色共焦系統及具石英窗的特殊電池, 可以清楚觀察到微型矽複合負極的膨脹, 並配合二元搜索法找出負極膨脹的不可逆限度。根據觀察, 光學的可逆性對充電電池相當重要。

3B01--NMR Research for Degradation of Graphite Used in Si/C Composite Anode

藉由數種不同活性物質的複合, 是提升電池性能或彌補缺陷的可行方案之一, 將石墨加到矽中, 可增加電池容量與循環壽命。以 NMR 分析 Li^+ 充電到 Si/C 複合負極的機制, 當約有 20 % 的負極電容量衰退時, 大部份石墨第一階段波峯消失而出現 Si 的波峯, 表示電容的衰退與矽的衰解無直接關連。

3B02--Fatigue Resistance of Copper Alloy Foil for Negative Electrode Current Collector

本研究在調查高強度銅合金箔作為鋰離子電池(LIBs)的高容量負極活性物質的適用性，對於高容量負極活性物質於充放電過程中，大容積變化造成電流收集器的負擔。本報告陳述軸向負荷的耐疲勞測試，顯示愈高強度與厚度的銅箔有較長的耐疲勞壽命。

3B03--Fabrication and Electrochemical Characteristics of Si Nanoparticle Negative Electrode by Electrophoretic Deposition Method

作者嘗試以泳動電著法(EPD)製備無黏著劑膜的 Si 奈米粒子電極，沉積量隨著沉積時間與沉積電壓而增加。依照 Helmholtz-Smoluchowski 方程式，沉積時間與沉積電壓控制沉積量，FE-SEM(Field-emission scanning electron microscope)影像顯示奈米 Si 一致地沉積在銅箔上，這樣的結果似可將無黏著劑的奈米矽薄膜用作鋰二次電極的負極。

3B04--Effects of Conditions for Carbon Composite Processing and Electrolyte Additives on SiO Negative Electrode for Li-ion Batteries

SiO/碳複合體是以熱裂解法處理 SiO 及含鈉聚合物，CMCNa，為碳源的混合物來製備的。CMCNa 中的鈉離子會影響 SiO 中矽晶體的成核與生長，假設其與矽酸鈉的形成有關。矽的結晶溫度相較使用傳統碳源如 PVA 而非 CMCNa 來得降低許多。SiO/C 複合電極的表現也在使用 CMCNa 作為碳源後大幅改善。本篇亦討論 FEC 作為電解質添加劑，對於 SiO/C 電極表現的影響。

3B05--Analysis of the Capacity Fading Mechanism and an Investigation into Improving the Cycle Performance of an Si-based Anode

本文作者分析矽系負極在充放電反應中電容量劣化機制，循環測試顯示在放電時電容量隨著整體電流增加而呈現直線減少，這意味著

一個對於充放電不具有貢獻的電化學反應，是矽系負極電容量衰退的主要原因。由一張 SiO 橫切面的影像可知，在 SiO 活性物質的表面有一新的表層形成。本篇亦探討此新表層的形成機制，與聚亞醯胺接著劑會增進 SiO 負極的循環表現。

3B06--Silicon/carbon Composite Anode Using a Carbon Paper for Polymer Lithium-ion Batteries

矽/碳複合物分散在一碳紙(CP)上形成負極，並測試作為固體聚合物鋰離子電池的負極。該複合物是藉由含矽粒子與 PVC 的 THF 溶液的熱裂解生成。Si/C:CP 重量百分比=20:100 的負極顯示 Si/C 有高的初始電容量 980mAhg^{-1} 及 98%庫倫效率，同時 Si/C 也展現優越的可逆電容量，甚至在 100 個循環後仍有 960mAhg^{-1} 可逆電容量。在碳紙上三次元碳纖維組織似乎在鋰嵌入與剝離過程吸收矽產生的體積變化。

3B07--*In Situ* SEM Observation of Silicon Negative Electrode for Solid-state Lithium Polymer Batteries

為探討電容衰退機制，在掃描式電子顯微鏡 (SEM) 內做出全固態高分子電池，並觀察矽負極電極與固態高分子電極介面間在充放電循環時，存在原位變化的現象。製備矽負極電極時，在銅箔上覆蓋一層矽粉、羧甲纖維素溶液 (CMC)、丁苯橡膠 (SBR) 及碳奈米纖維 (CNF) 的混合物。觀察電極/電解質介面間的切面發現，充電後電極的厚度增加約 200 %。但在放電過程中，負載的電極厚度僅縮小 10 %。這也許是因為裂隙的擴大而使電極內的導電網絡被破壞所致。

3B08--Effect of the Addition of CNF (Multi-Wall CNT) to SiO Anode as a Conductive Additive of LIB

將碳奈米纖維 (多壁奈米碳管) 視為鋰離子電池導電添加劑加入石墨 SiO 負極，會有不錯的表現。SiO 活性物質在複合電極中添加劑佔 10 %重量比的狀況下，有 1500mAh/g 的高度電容。CNF 在 SiO 及石墨上的高度散佈可歸因於高電容與循環表現。

3B09--Enhanced Charge-discharge Properties of Si Loaded in Carbon Nanospace

把經過 NaOH-及 HF-蝕刻處理的 Mg. Si/孔碳奈米複合體與 SiO₂/碳複合體前驅物一同還原，合成 Si/孔碳奈米複合體。此複合體有著超過 1000 mAh/g 基於複合體重量的初始放電電容，大約 4000 mAh/g 基於 Si+SiO_x 重量，以及良好的循環表現。這些結果顯示碳奈米空間中矽奈米粒子的塗裝，可有效提供矽良好的充放電特性。

3B13--Anode Properties of Rare-earth Metal Silicides/Si Composite Electrodes for Li-ion Battery

先以電弧熔合法接著氣體沉積法來製備 M-Si/Si 複合厚膜電極 (M : Sm 及 Gd) 作為鋰離子電池的新負極。其中 Gd-Si/Si 複合電極的表現最好，例如在第一千個循環時可逆電容達到 840 mA h g⁻¹。本篇利用壓痕試驗來探討 M-Si 電極的機械性能。Gd-Si 電極的彈性性能最好，表示 Gd-Si 相可作為減緩矽體積變化負擔的基質。

3B14--Anode Properties of Ni-P-coated Si Composite Thick-film Electrodes for Li-ion Battery

利用無電極置換法來合成 Ni-P 覆蓋的矽複合體，為達到 Ni-P 及矽粒子間的強黏附力，本篇嘗試將矽粉作化學蝕刻處理，Ni-P/Si 則作退火處理。所得到的負極材料，利用氣體沉積法來製備厚膜電極並探討其表現。經退火處理的 Ni-P/Si 電極，在第 1000 個循環呈現 680 mA h g⁻¹ 的放電電容，相較經矽蝕刻處理的 Ni-P/Si 來得大。此外，電極在 10 C 的充電速率下，表現出 460 m Ah g⁻¹ 的高充電電容。

3B15--Estimation of Organic Solvent-based Electrolytes Suitable for Si-based Anodes in Li-ion Battery

本篇探討多種電極添加劑對於鋰離子電池矽電極電化學特性的影響。相較其他添加劑，添加乙烯碳酸酯 (VC) 到電極中可以有效提高矽負極的放電電容，在第一千個循環時達到 790 mA h g⁻¹。甚

者，在含有 5 % 體積百分比的 VC 中，充電電容限制在 1000 mA h g^{-1} 內，經過 700 個循環沒有觀察到電容衰退的現象。

3B16--Observation of Charge and Discharge Behavior of One Silicon Particle by Single Particle Measurement Technique

矽的高能量密度最適合作為負極電極材料，但充放電時快速的電容衰退卻是將其商業化的主要問題。循環時的體積變化導致電容衰退，因此必須要了解體積變化的機制。本篇利用單粒子測量法在位觀察鋰化及去鋰化時，單顆矽顆粒體積的膨脹與收縮。

3B17--Electrochemical Property of Si Anode Prepared on Roughened Current Collector

在電流收集器上製備表面型態經過修飾的矽負極，其充電速率特性可能因為收集器及活性物質介面間，電子轉移阻力的降低而得到改善。表面型態的修飾並不會影響循環壽命，因為電容衰退主要肇因於矽顆粒的粉碎，而非負極的毀壞。

3B18--Effect of Additive for Si Leaf Powder Negative Electrode Properties for Li-ion Batteries

本篇主旨探討 VC、FEC 及 DFEC 等添加劑對於鋰離子電池中 Si-LP 負極電極特性的影響。Si-LP 電極的循環能力會因為使用添加劑而獲得改善，但 DFEC 在 50 個循環時的庫倫效率較使用 VC 與 FEC 時來得低。添加劑的使用對 Si-LP 在 50 個循環內的電極特性並沒有顯著的變化，但卻會影響循環之初及期間的庫倫效率。

3B19--Analysis of Electrode/electrolyte Interfacial Behavior of an a-Si Thin Film Negative Electrode with EMImFSI Ionic Liquid-based Electrolytes

本篇分析了 a-Si 薄膜負極電極與 EMImFSI 液基離子電解質，其電極/電解質介面間的現象。儘管離子液體黏度高，在 EMImFSI 液基離子電解質中的 a-Si 薄膜負極電極較處在典型有機溶劑電解質中的相同電極，有更好的高充電速率表現，尤其是在低溫 (273K) 下。

3B20--Relationship between Electric Characteristics and Particle Size of Si Alloy Powder Prepared Gas Atomizing Method

本篇利用氣體霧化製備矽-合金粉末來改善鋰離子電池負極電極的循環特性，並探討矽-合金粉末粒子大小與電特性間的關係。

3B21--Deterioration Analysis of Si Anode for Lithium Ion Batteries

透過驗證以濺鍍法製備的矽薄膜循環特性受到添加劑的影響，來了解鋰離子電池矽負極的循環衰退機制。FEC 會形成一層薄的有機膜以及厚的 SiO_2 膜作為 SEI 層，VC 則是形成薄的 SiO_2 膜與厚的有機膜作為 SEI 層。

3B22--Development of High-capacity Negative Electrodes Using DG Silicon and its Battery Performances

沒有經過研磨的矽粉（也稱作 DG 矽）的平均顆粒大小為 $1.3 \mu\text{m}$ ，可作為鋰離子電池高電容負極電極。DG 矽電極與傳統經機械研磨的矽粉（MM 矽）有同樣的電容，且在 1000 mAhg^{-1} 的充放電電容範圍內，超過 250 個循環時循環表現相當穩定。由 LiFePO_4 正極與 DG 矽負極所組成的完整電池，在超過 100 個循環時循環穩定性依舊良好。

3B23--Development of Si-based Lithium-ion Batteries Using Lithium-dope-free Technique, Their High Temperature Performance and Safety Evaluation

利用無摻雜鋰法來發展具 4V 級正極與矽基負極的新一代電池，此電池在 60 至 80 °C 高溫下的循環表現相當穩定。1.0 Ah-級的層疊式電池被用來評估其安全性。穿透測試中，鋼針溫度在無煙無火下升高到不超過 44 °C，因此沒有發生熱失控現象。

3B24--Improvement of the Li-extraction Capability on SiO Anode Material for Lithium-ion Batteries

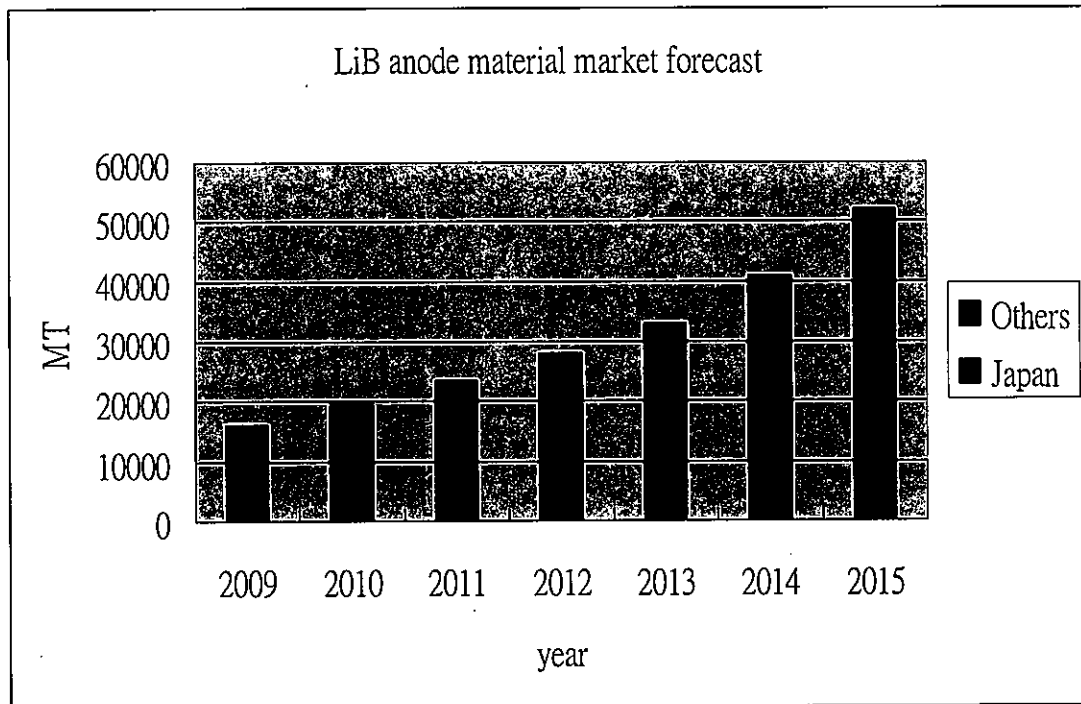
因為具有高理論電容與好的循環穩定性， SiO 被認為是新一代的負極材料。但最大的問題在於其第一次充放電過程中不可逆電容過大。本篇試圖分析此反應機制並減少不可逆電容，且利用與 Fe_2O_3 反應成功降低不可逆電容。反應產物經表面及構造修飾後，在第一次循環時充放電效率達到 90.6 %。然而減少不可逆電容的效應尚未完全明朗。本篇亦嘗試闡明利用與其他氧化物 (Mn_2O_3 、 Co_3O_4 及 V_2O_3) 反應來改善不可逆電容。

(二)、 拜會三井日本總公司

1. 時間：102.10.10~102.10.11
2. 地點：日本東京市
3. 會談記要：
 - (1) 151 個辦公室散佈在全球 67 個國家
 - (2) 員工總人數 44,805 人(截至 101.3.31)
 - (3) 101 至 102 年年淨收益 JPY434,497mil
 - (4) 至 102.4.10 市值 JPY2,443,749mil
 - (5) 信用評等：Moody' s A2；S&P A+
 - (6) 三井有限公司轄下 12 個事業部，特用化學事業部為其中之一，其下又分成先進材料、礦產資源及農業化學品三個單位。其中先進材料單位細分成八個部門，新能源與綠色物質部門為本次參訪單位。
 - (7) 新能源與綠色物質部門部份參與或獨力完成兩大太陽能生產計畫，最近完成的是在宮城東松島。在這個兩年前受地震與海嘯摧殘的城市，三井本著回饋的心，善盡企業責任，將原本滿目瘡痍的地方，改建成一座綠意盎然的發電廠，使得其供電系統迅速恢復，並提供了三座公共停車場。
 - (8) 三井公司投入鋰電池領域的能量，涉及單位包括礦產及金屬資源事業部、特用化學事業部、研發合作事業部、整合運輸事業部等四個事業部，投資於原物料生產、鋰電池材料生產、鋰電池製作、鋰電池租用與再利用、鋰電池銷售等公司，故合作對象有汽車公司、鋰電池製造廠等。
 - (9) 三井公司投資鋰電池負極材料主要為天然石墨，合作對象包括中國河南省洛陽市的冠奇工業與貿易有限公司，生產球形天然石墨，年產量為 70 億噸。正極含矽金屬材料合作廠家有二：1.為中國湖北省豫昌市三新硅業有限公司；2.中國甘肅省 Guazhou 市三新硅業有限公司，年產含矽金

屬共 340,000 公噸。

(10) 由於粗鋼冶煉需要電極，三井提供之預估煉鋼生產走勢也可預測未來負極需求趨勢。依據日本的預測，未來呈正向成長趨勢(如下圖所示)。



五、心得及建議

- (一)、 電動車主要包括純電池電動車(BEV)、混插電式電動車(PHEV)、混成電動車(HEV)、燃料電池電動車(FCEV)四種。依據日本矢野經濟研究所調查結果顯示，全球油電混合車輛銷售量從 2005 年的 32 萬輛，將大幅成長至 2015 年的 530 萬輛，並從小型車擴大到大型車，且 2/3 採用鋰電池為動力電源。電動車的三大關鍵零組件，包括動力鋰電池、電源模組管理與控制系統(BMS)、電動馬達。而動力鋰電池的關鍵材料主要包括高功率正極材料、快速充電負極材料、低價高安全動力鋰電池隔離膜與機能電解液。台灣是美國 IT 產品零組件的長期供應者，面對電動車可能帶動人類另一波的工業革命之際，如何掌握先機來佈局電動車的關鍵核心-動力鋰電池與材料技術，將是國內電動車與電動機車產業發展的重點。
- (二)、 台灣儲電產業從材料、電池製作至電池模組之上中下游產業已具相當規模，有機會成為世界電動車零組件大廠。相較於美國、日本、中國大陸等國家，台灣在電動車動力鋰電池投入的研發經費真是鳳毛麟角，面對此波全球電動車的產業革命機會，台灣能否利用已建立 13 年的 3C 鋰電池與材料產業基礎，再經由政府的加碼投資，轉型跨入電動車動力鋰電池與材料產業，將是一大關鍵。如此才有足夠能量開發下世代電動車動力鋰電池、模組與材料技術，進而協助國內電動車、動力鋰電池、模組與材料產業增加其競爭力，成為國際電動車動力鋰電池、模組與材料的主要基地。
- (三)、 高功率磷酸鋰鐵正極材料

鋰電池可依正極材料的不同，分為鋰鈷電池、鋰錳電池、鋰鎳電池及磷酸鋰鐵電池。其中鋰鈷電池以應用於手持式裝置電子產品為主，而鋰鎳電池因為安全性尚未克服，所以目前生產者以及使用者都很少，而鋰錳電池因為具有的電容量、安全…等特性，讓其目前廣泛應用在手工具中，至於最近發展的磷酸鋰鐵電池，雖然有相當良好的安全性，且被視為應用在車輛的明日之星，不過因為燒結

不易以及電動車市場未普及的問題，所以目前市場比重仍低。

工研院材化所預估2018年全世界正極材料年需求量高達174,279噸，市場年需求值達61億美元。未來主要的成長動力為電動車動力鋰電池所需的正極材料，此正極材料主要以磷酸鋰鐵材料產量大幅成長為最具潛力市場。

(四)、快速充電負極材料

高能量鋰電池技術的突破與發展不僅只有正極材料，在電極材料中較關鍵且具挑戰性的是負極材料，特別是高能量複合負極材料與高安全快速充電負極材料。高能量複合負極材料主要是發展高克電容量(>500mAh/g)，循環壽命是技術挑戰重點。

目前鋰電池之負極材料以石墨碳為主，依材料特性可分為三大類，分別為天然石墨(Natural Graphite；NG)、人造石墨(Massive Artificial Graphite；MAG)及中間相碳微球(Mesocarbon Microbeads；MCMB)，總計約佔95%負極材料市場，而新型負極材料包括非石墨化無定形碳、鈦酸鋰氧化物、矽基、錫基合金等。比較負極材料種類特性如下：

1. 天然石墨循環壽命較短，而人造石墨及 MCMB 經碳化改質後提升耐電流之穩定度。

在鋰離子電池初次充放電時，石墨碳表面因與電解液直接接觸而產生氧化還原分解反應，形成電子結緣結構，稱之為固態電解質介面膜(Solid Electrolyte Interface)，增加其不可逆反應，能有效防止電解液和碳負極材料進一步反應及溶劑分子對碳負極的破壞，提高對電池循環效率和可逆性電容量，故改質石墨類碳負極材料表面結構為石墨化碳材料之製造重點。

天然石墨顆粒為鱗片狀，在充電過程溶劑分子隨鋰離子共嵌入墨片層致易發生墨片面剝離，大電流放電時容量降低。改善方法為透過改質製程，如表面包覆或摻雜方式可有效防止。而人造石墨是將石墨化炭經約2800℃以上高溫爐石墨化處

理製成扁平狀高度均一的粒子構造，二次粒子以隨機方式排列聚成，其間有許多細孔，細孔浸滿了電解液，有利於鋰離子擴散，因此人造石墨粒子可以利用瞬間大量離子擴散達到大電流放電的要求，而天然石墨粒子則無法做到。而MCMB係透過煤焦油瀝青進行處理，接著以3000℃以上高溫爐石墨化熱處理。MCMB為球型片層顆粒，具有高密度電極，可逆電容量高及可大倍率充放電等材料優勢，而主要缺點在於製造成本較其它石墨碳為高。

2. 氧化物及合金等新型負極材料，電容量較石墨化碳為高，唯穩定性仍需經時間驗證

新型的負極材料包括非石墨化無定形碳之硬碳、氧化物及矽、錫基等合金等目前非石墨化碳之硬碳逐漸被應用在油電混合車之動力電池，因其結構晶面間距適當，利於鋰離子的嵌入而不會引起結構性的膨脹，且充放電循環性佳。

(五)、 新型合金負極材料，包括錫基及矽基合金。錫基合金電容量約400mAh/g，惟成本太貴且循環次數僅約 400 次。而矽基合金電容量約 10 倍於石墨化碳負極材料，但矽基合金會因鋰離子的嵌入導致體積膨脹 4 倍，容易因反覆充放電而使結構破壞，導致內部阻抗增加及循環壽命變差。至於改良之氧化矽-碳(SiO-C)複合材料之純奈米矽理論電容量可達 4,000mAh/g。另外，具快速充電特性之鈦酸鋰($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)氧化物負極材，不會與電解液形成介面 SEI 膜，材料內阻低，充電過程中不會產生鋰結晶，安全性佳。惟電池芯廠商若想轉換使用新型負極材料，除需注重材料安全性外，也需考慮製程改變對生產成本增加的影響。

(六)、 負極材料選用以安全及壽命為主要目標，電池充放電過程產生的高溫衍生安全問題，而經歷多次的充放電，電池電容量衰退衍生壽命問題，各種以複合材料或奈米材料製成的負極材料研究是本次研討會主要內容之一。而電容量、快充快放等的需求則隨著用途而異，用在電動車、3C 產品的電池各有不同。

(七)、 依據研討會論文發表人員與三井公司的預測，未來鋰電池仍會在

能源運用上佔有一席之地，故負極材料亦呈正向成長，非晶型碳材是其中之一。

- (八)、 石油工業一直主宰全世界能源區塊，許多業者擴展範圍並增加產量來達成消費需求，依據 OPEC 的報導，原油產量由 2009 年的 68,684,700 桶增加至 2011 年的 70,436,700 桶，不可避免地，副產品亦隨之增加。如此大量的副產品，擁有經處理或直接作為有價值的產品的潛力，如針狀焦鍛燒後製成石墨電極的原料便是。本公司為能源供應者，隨著煉量的提升，低價的副產品轉化成高價產品正符合「石化高值化」的政策。本中心以低價的 PFO 經由類似延遲結焦製程產出非晶型碳，再經過鍛燒、研磨可製成高價的的負極材料。
- (九)、 未來面對全球電池產業的競爭，本公司除了積極開發製造技術能力外，其他加工、生產、組裝等應在近程中有明確的分工模式，並結合日本材料技術，建立台灣的電池產業，以上均需政府的參與及輔導。

六、附錄

第 54 屆電池研討會論文集