

2021 年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

作品編號 030017

參展科別 化學

作品名稱 超越極限的鋰離子二次電池

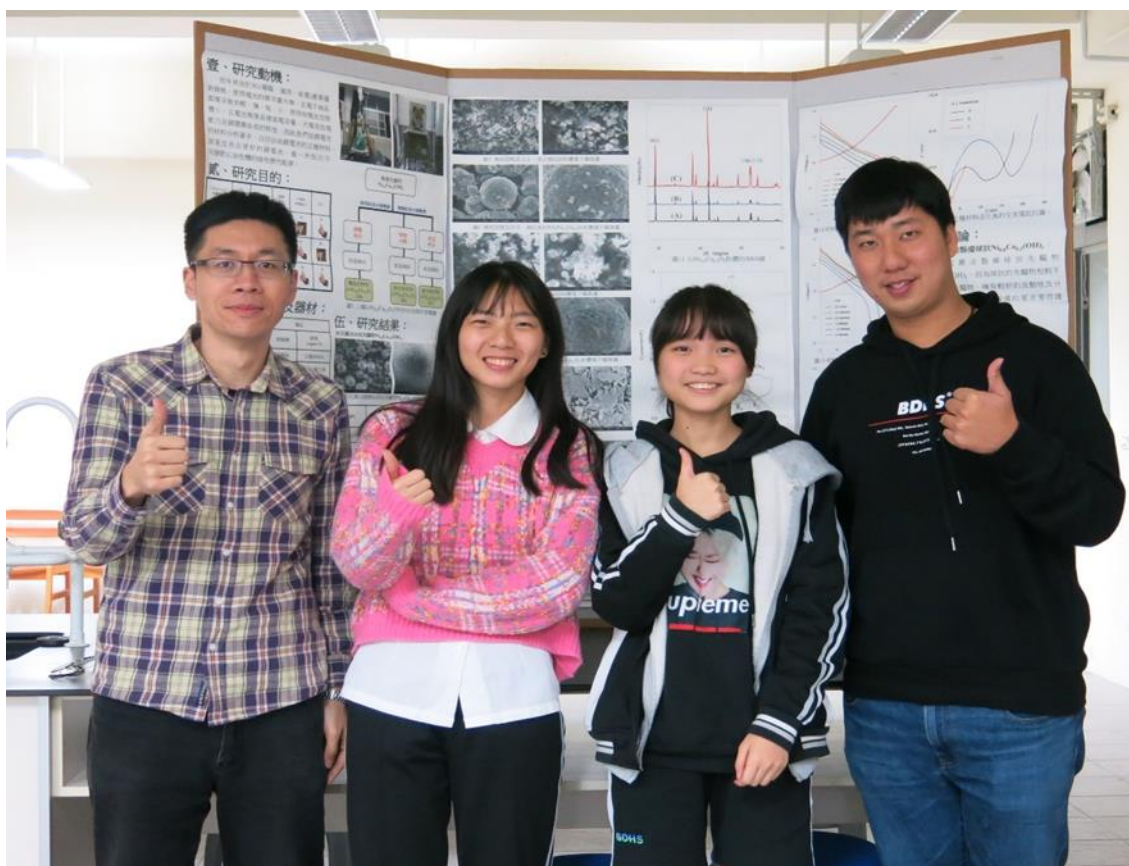
就讀學校 新北市立北大高級中學(高中部)

指導教師 陳宏明、林湧傑

作者姓名 翁珮華、任羽淇

關鍵詞 鋰電池正極材料、電容量、循環壽命

作者簡介



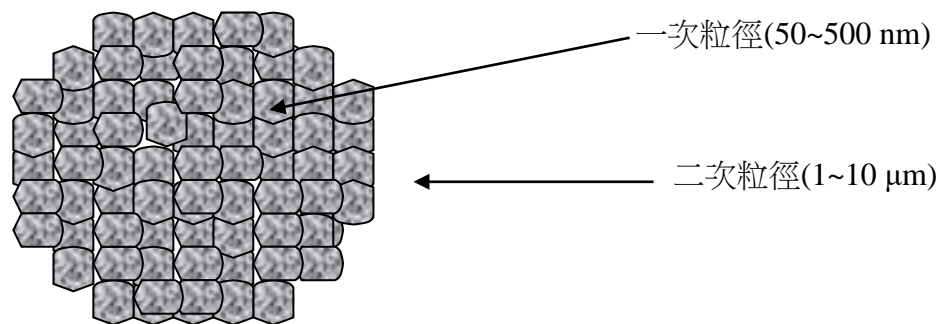
圖左起依序為指導老師陳宏明、學生翁珮華、學生任羽淇、指導老師林湧傑。

我是翁珮華，國中以來一直對於做研究有一定的嚮往，但一直都沒有機會。於是在高一的时候有探究與實作課來教導我們如何設計一個實驗，且也有許多課程讓我們接觸到實驗和各式論文撰寫。到了高二就有足夠資源和知識可以來進行實驗及研究。而研究的過程之中總是跌跌撞撞，像是訂定實驗流程就思索了許久，確定了各式變因後需要來做實驗，不過實驗過後的結果或許會不太理想，沒達到目的需要再查詢一次資料重新訂定實驗。可說在做實驗時是一波三折，且又要兼顧到學校課業，很常忙得不可開交，有時只能兩者取其一，有時也需使用到假日時間，像是暑假等朋友們出去玩的時光，我們就需要待在實驗裡不停的尋找實驗的缺陷，最後還要寫研究報告等。但也讓我們更知道要如何撰寫研究報告、實驗日誌和如何做實驗，也對於設計實驗有更多的概念，知道難在哪，也更理解如何時間分配。

我是任羽淇，還記得在化學實驗室製作先驅物的我們，從暑假到寒假不停地在失敗中學習新的經驗，況且也不是每一個失敗裡都能找到克服的方法，因此這些新的經驗，從一開始的初構想法、實驗設計和檢討實驗失敗的原因等等，對我而言是非常珍惜且寶貴的。當時我只是抱持著嘗試、求知的心態投入在實驗中，也曾經基於現實與理想的差距而想放棄掉這個機會，因為要利用學校現有的資源調配出工業的配方，是具有一定挑戰的，且這是我第一次接觸鋰電池的產出過程，所幸在指導老師細心的指導，還有一些心態上的調整，我才重新找回做實驗的動力。我能堅持到現在，並且榮獲國際科展的參賽資格，都要歸功於指導老師給我的資源與夥伴的鼓舞，相信這股力量會支持我到完成比賽的那一刻。

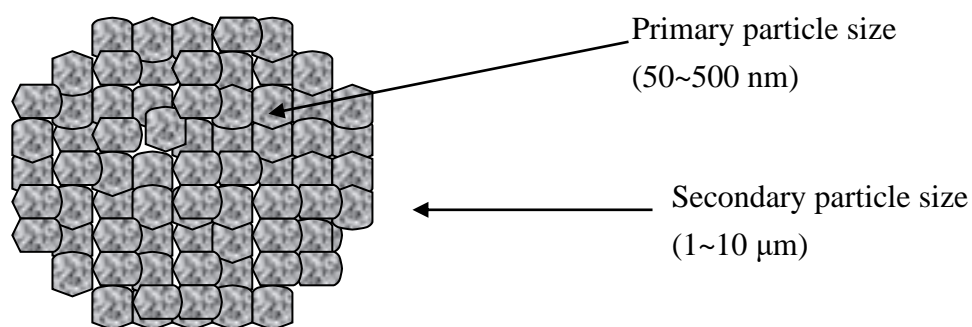
摘要：

本科展在於改良鋰電池正極材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的物理性質及電化學性質。一般商業化的粉體材料，通常經由傳統的固態混合法，將 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 與 Li_2CO_3 混合燒結而產生的材料粉體，此粉體呈現不規則的粒子形態及表面結晶顆粒不均。一般來說，不規則粒子內部有嚴重的結塊與橋構，這現象導致粉體有很多空隙及流動性不佳。此外，球狀粉體比不規則狀粉體容易覆膜均勻。因此球狀結構將變成一個改善材料粉體 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的期望方法，本科展利用共沉澱法製備球狀先驅物 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ ，然後再比較傳統的固態混合法，與本科展設計的溶液分散法及共沉析出法，三種不同方法所製備出來的粉體材料的優劣性，經過實驗證實，共沉析出法所製備出來的材料粉體，有最好的電容量與大電流放電能力及循環壽命，是個良好的改善材料的方法；反觀溶液分散法，不但材料沒有改善，反而造成更多的缺陷。



Abstract :

The purpose of the research was to improve physical and electrochemical performances for $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ cathode material. The commercialized $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ powders are usually prepared via conventional solid state reaction of mechanically mixed $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ and Li_2CO_3 were sintered. The obtained $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ powders show irregular particle morphology with broad particle size distribution. In general, there are agglomeration and bridge formation within the irregular particles. The phenomena result in a lot of vacancies among the particles and the poor fluidity of the powders. In addition, it's easier to coat spherical particles than irregular particles. Thus, to obtain high-density $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ cathode material, preparing spherical powders is expected as an effective way. In this research, initial spherical precursor $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ powders were prepared via a co-precipitation method, then we had synthesized $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ by solid state mixing, and our study to design solution-dispersion and co-precipitation coating methods, in which co-precipitation coating method had best electrochemical performances. On the contrary, the solution-dispersion method was the worst, and it led to more defects.











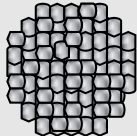






壹、前言：

一、研究動機：

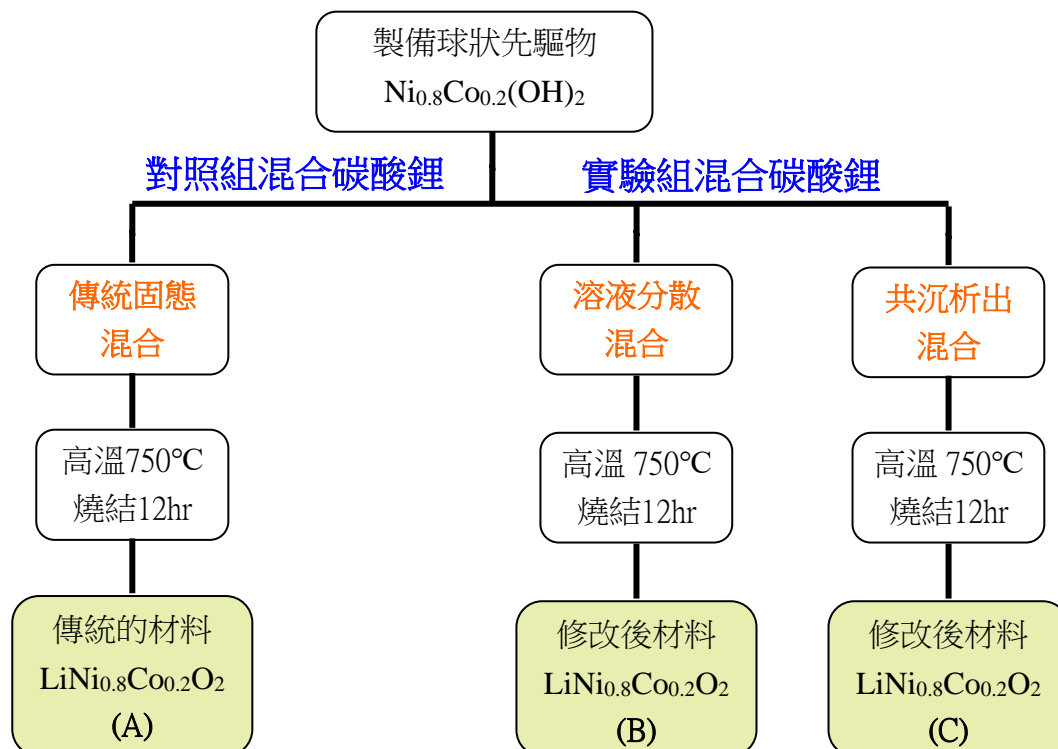
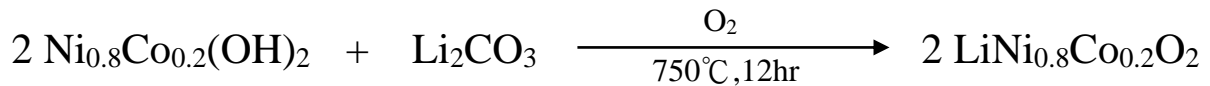
近年來由於3C(電腦、通訊、家電)產業蓬勃發展，使得電池的需求量大增，且電子商品都要求做到輕、薄、短、小，使得放電池空間變小，且電池需要具備高電容量、大電流放電能力及循環壽命長的特性，因此我們從鋰電池的材料分析改良著手，自行合成鋰電池的正極材料，試著改良其缺點，進一步找出可以搶救石油危機的綠色替代能源。

二、研究目的：

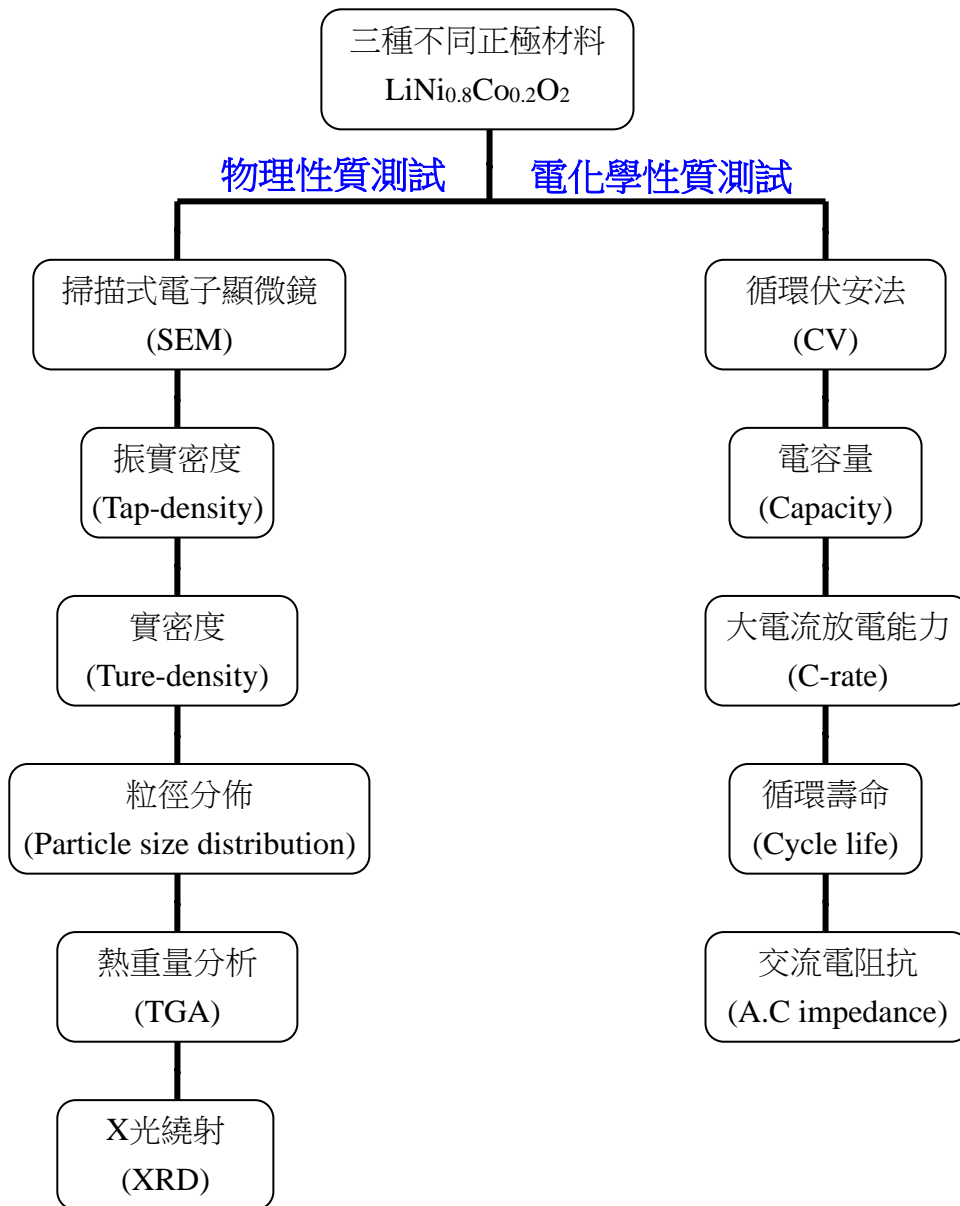
$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 粉體材料	外貌	安全性	循環壽命	大電流 放電能力	加工
微米粒徑		佳 	佳 	差 	佳 
奈米顆粒		差 	差 	佳 	差 
奈米結構粉體 (本次科展目標)		佳 	佳 	佳 	佳 

貳、研究方法與過程：

本科展先以共沉澱法製備球狀 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 如下左圖所示，此為正極材料的先驅物，再分別比較經由傳統固態混合法、溶液分散法及共沉析出法混合碳酸鋰，將粉體放入燒結爐，通入氧氣以 750°C 燒結 12 小時，如下右圖所示，可得到 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 粉末材料，此即為鋰離子二次電池的正極材料，反應方程式如下所示，再探討比較粉體材料的物性及電化學特性。



LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂正極材料的物理性質及電化學性質鑑定架構圖：



操作說明：

(一)共沉澱合成球狀正極材料的先驅物 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 。

(1)依計量比秤取硫酸鈷及硫酸鎳，並溶於去離子水中。

(2)秤取氫氧化鈉並溶於去離子水。

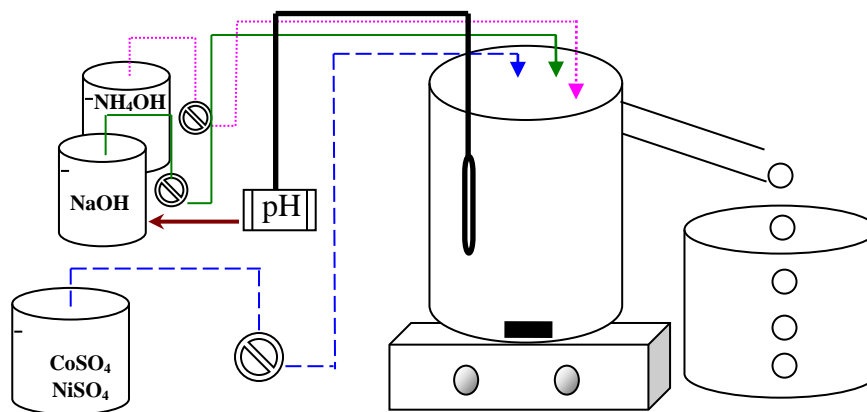
(3)依計量比配製氨水溶液，在反應進行前先於反應槽中加入適量氨水溶液。

(4)將其溶液通入錐形瓶中，並利用磁石攪拌機攪拌，並控制溫度於 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 及控制溶液 pH 值在 10.5。

(5)待反應槽中之總溶液體積達到所預設的溢流口，則溶液將會挾帶粉體溢流。

(6)將所溢流之溶液收集，並水洗烘乾，即可得到正極材料的先驅物 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 。

(7)如下示意圖。



共沉澱法合成球狀先驅物 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 示意圖。

(二)先驅物 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 與碳酸鋰混合並燒結出 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 正極材料：

1.固態混合法：

(1)依計量比秤取以共沉澱法所備製之球狀先驅物 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 粉末與碳酸鋰粉末進行混合。

(2)待兩粉體均勻混合後，放入燒結爐裡，通入氧氣，以 750°C 之溫度進行燒結 12 小時，即可獲得正極材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 。

※ 後文將以 **A** 代表利用固態混合法所製備出的正極材料。

2. 溶液分散混合法：

(1)依計量比秤取以共沉澱法所備製之球狀先驅物 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 粉末與碳酸鋰粉末。

(2)將碳酸鋰粉末加入適量的去離子水中進行攪拌混合分散。

(3)再將以共沉澱法所備製之球狀先驅物 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 粉體慢速加入該溶液中並持續進行攪拌混合。

(4)混合均勻之溶液，將水分完全去除，並收集產物。

(5)將粉體產物放入燒結爐裡，通入氧氣，以 750°C 之溫度進行燒結 12 小時，即可獲得正極材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 。

※ 後文將以 **B** 代表利用溶液分散法所製備出的正極材料。

3 共沉析出混合法：

(1)依計量比秤取氫氧化鋰及碳酸氫銨，並溶於去離子水中。

(2)將以共沉澱法所備製之球狀先驅物 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 粉體置入反應槽中，並加入少量的去離子水進行高速攪拌分散。

(3)待反應槽中粉體與水溶液分散均勻後，再利用點滴瓶分別注入氫氧化鋰溶液及碳酸氫銨溶液進入反應槽，並持續進行混合，而此兩溶液混合反應將會析出碳酸鋰，並能均勻鍍在先驅物表面上。

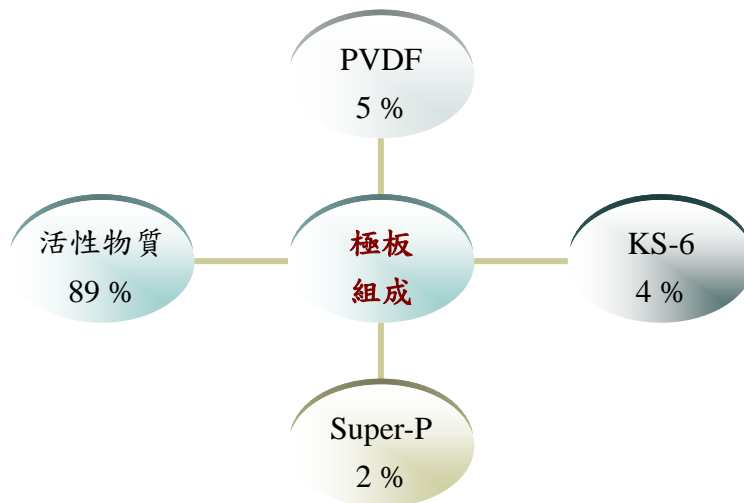
(5)混合均勻之溶液，將水分完全去除，並收集產物。

(6)將粉體產物放入燒結爐裡，通入氧氣，以 750°C 之溫度進行燒結 12 小時，即可獲得正極材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 。

※ 後文將以 **C** 代表利用共沉析出法所製備出的正極材料。

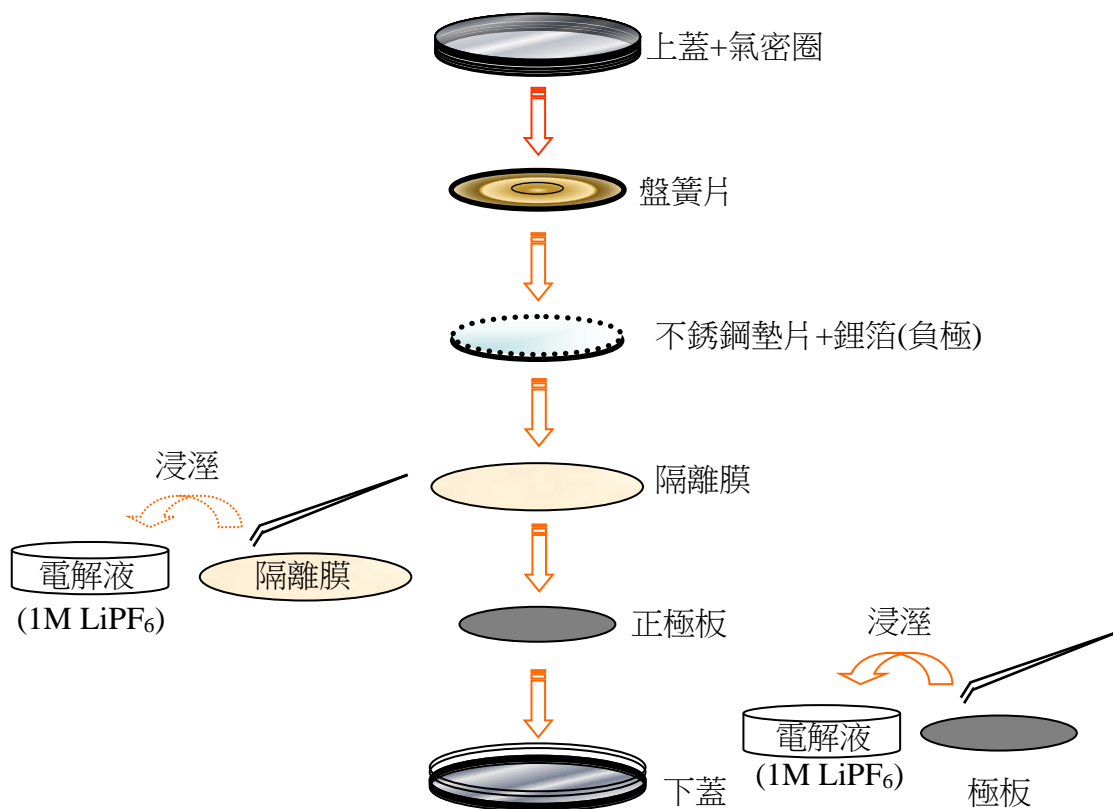
(三)鈕扣型電池正極極板之製作：

- (1)本製程流程如下示意圖。
- (2)秤取依重量比例為 89：4：2 之正極材料粉末、KS-6 及 Super P，放入墨罐中以 3D Mixer 均勻混合。
- (3)黏著劑(PVDF+NMP)秤取所需量加入於另一墨罐中，同樣以 3D Mixer 均勻混合。
- (4)當粉體與黏著劑皆已充分混合，則將粉體與黏著劑倒在一起，以行星式球磨機離心混漿。
- (5)裁取適當長度之鋁箔舖在加熱板上，並設定溫度為 70°C。
- (6)利用 200 μm 之刮刀，把漿料塗佈在鋁箔上。
- (7)等數分鐘讓漿料乾固，此為正極板。
- (8)把正極板切割成小圓片，後續組裝鈕扣型電池備用。
- (9)示意圖如下。



(四)鈕釦型電池之組裝：

- (1)零組件(上蓋、下蓋、盤簧片、不鏽鋼墊片、氣密圈)使用前置於真空烘箱內烘乾備用。
- (2)將 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 極板以電解液充分浸濕，正面朝上置於下蓋之正中央位置。
- (3)將隔離膜也以電解液完全浸濕，置於極板之上並將多餘空氣擠出。
- (4)將不鏽鋼墊片上以鋰金屬包覆，鋰金屬面置於隔離膜上,並完全覆蓋極板。
- (5)將盤簧片置於不鏽鋼墊片之上。
- (6)上蓋與氣密圈扣緊後壓於下蓋之上，以卯合機進行卯合，即為電化學測試的鈕扣型電池。
- (7)如下示意圖。



參、研究結果與討論：

(一)合成球狀先驅物 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 的物性

以共沉澱法製備先驅物 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ ，在反應槽緩慢滴入硫酸鎳及硫酸鈷，以氨水當螯合劑，及氫氧化鈉當沉澱劑，並控制 pH 值在 10.50 的緩衝溶液條件下，劇烈攪拌反應溶液，可以製造出球狀 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ ，照電子顯微鏡，在 2000 及 20000 的放大倍率，可看出微結構的表面形態，如下圖 1 所示，並且可以觀察到球狀結構及針狀表面結晶。

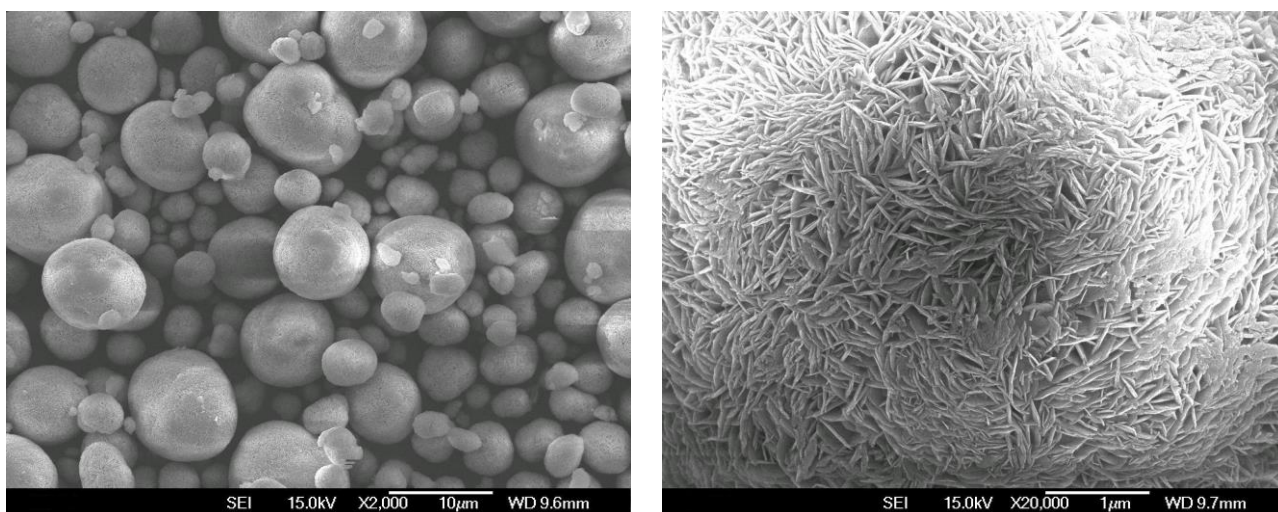
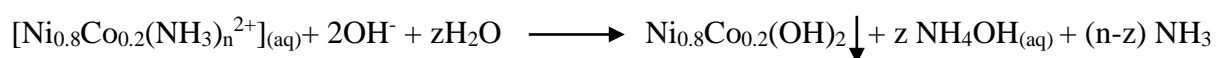
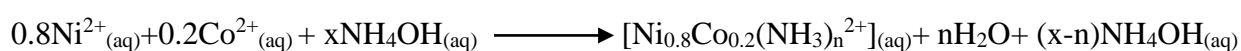


圖 1 共沉澱法製備出球狀先驅物 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 粉體的影像。

共沉澱反應機構：



共沉澱的反應機構可區分為兩個競爭機構；核心形成(nucleation)及粒子成長(particle growth)來解說，核心形成與粒子成長的機制是受到相對過飽合度來控制，相對飽合度被定義為： $[(Q-S)/S]$ 。在此方程式中，Q 為溶質在任一時刻濃度，而 S 為其平衡溶解度。其核心形成與粒子成長的速率如圖 2 所示。實際上減少過飽和度而使之形成晶態沉澱物之形成因素包含：增加溫度(提高 S)、略為稀釋的溶液(減少 Q)，以及緩慢加入沉澱劑並充分攪拌(以減少 Q 之平均值)。

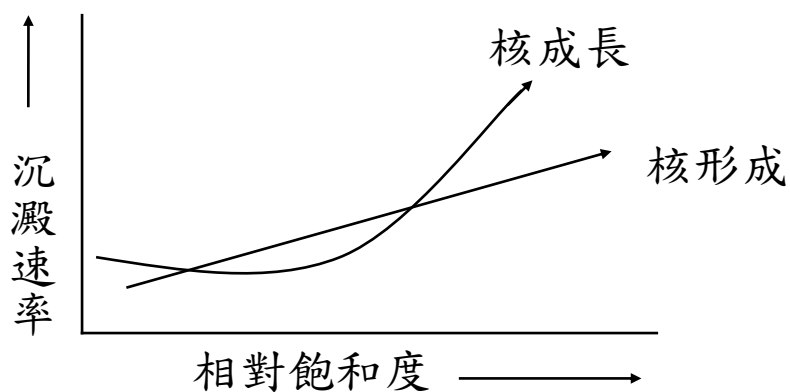


圖 2 核形成與核成長的相對關係圖。

由表 1 實驗測量結果可知道，共沉澱法所製造出來的球狀 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 顆粒具有良好的堆積密度，可增加鋰電池的能量密度，是目前較被廣泛的應用在製造鋰離子二次電池的主要原料。

表1 共沉澱法所製備出先驅物 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 粉體的物理性質。

先驅物	振實密度 (g/cm^3)	粒徑分佈 (μm)			外貌
		d(10)	d(50)	d(90)	
$\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$	2.02	3.62	9.53	14.68	大且緻密

(二)熱重量分析

圖 3 為碳酸鋰與先驅物 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 均勻混合後所測得的熱重量損失圖，在熱重量損失圖中，溫度上升速率為 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ，截止溫度為 900°C ，我們觀察到在溫度約 $300\sim 700^\circ\text{C}$ 的重量損失為 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 的熱裂解，最主要以 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的形式釋放重量，而溫度需要達到 680°C 以上才能使碳酸鋰分解成氧化鋰，重量損失以 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的形式釋放。而溫度需達到 700°C 以上才能燒出結晶相，其反應機構如下：

反應機構:

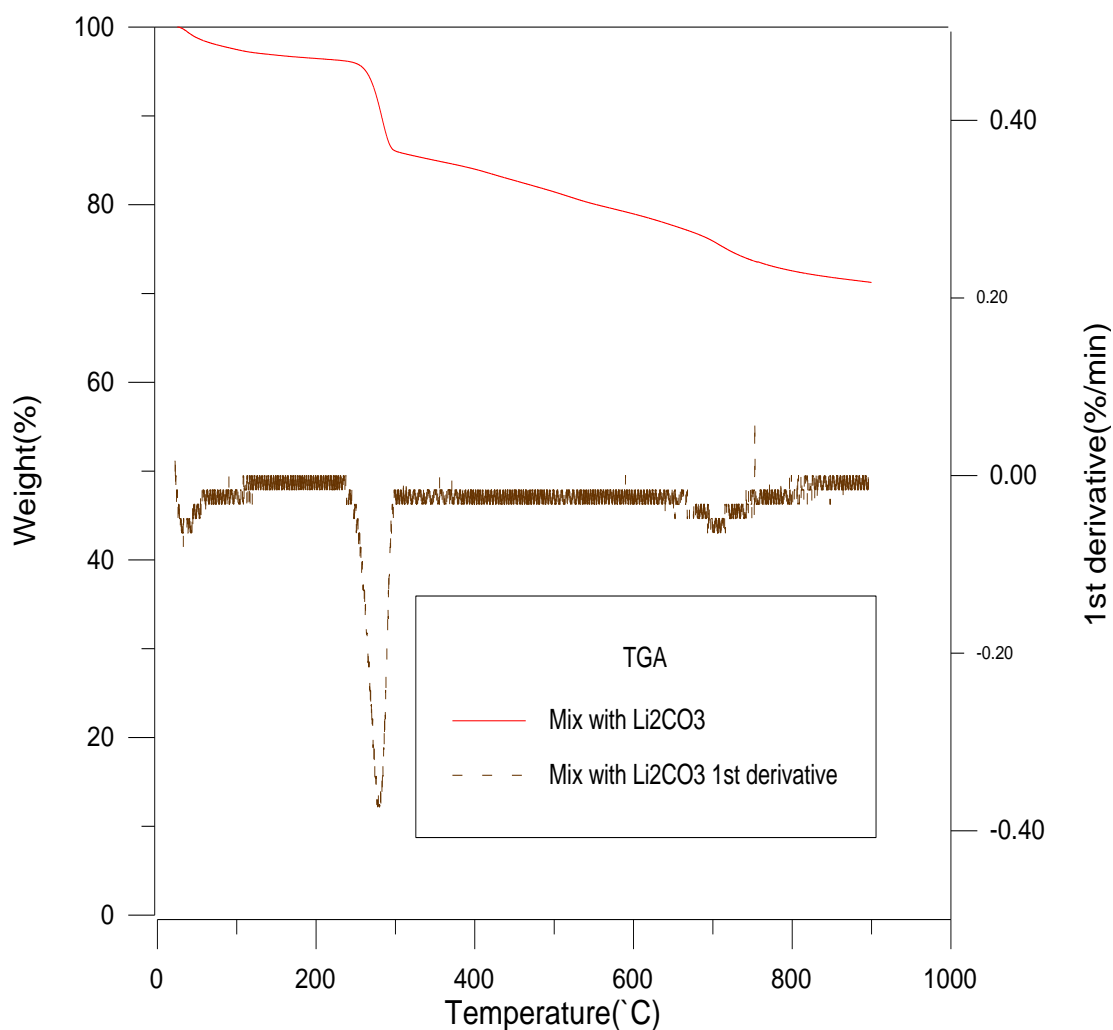
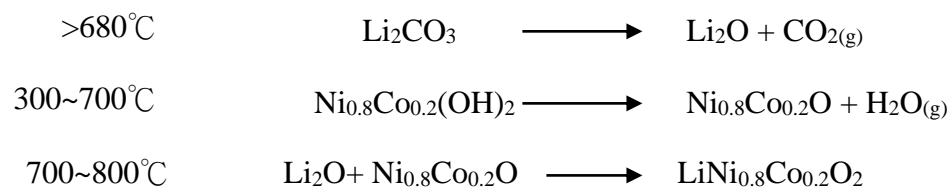


圖 3 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 與 Li_2CO_3 混合後，所測的熱重量分析圖。

(三)比較三種不同方法製備的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 正極材料的物理性質

一般傳統固態混合法，直接將先驅物 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 與 Li_2CO_3 混合，從圖 4 中，我們很明顯觀察到， Li_2CO_3 的顆粒相當大，從低倍率的顯微鏡觀察下，分佈相當不均勻。然而燒結後的材料，經電子顯微鏡觀測如圖 5 所示，可觀察到燒結反應並不完全，表面的奈米結晶顆粒，殘存的 Li_2O 為白色亮點，因此而造成材料的缺陷。

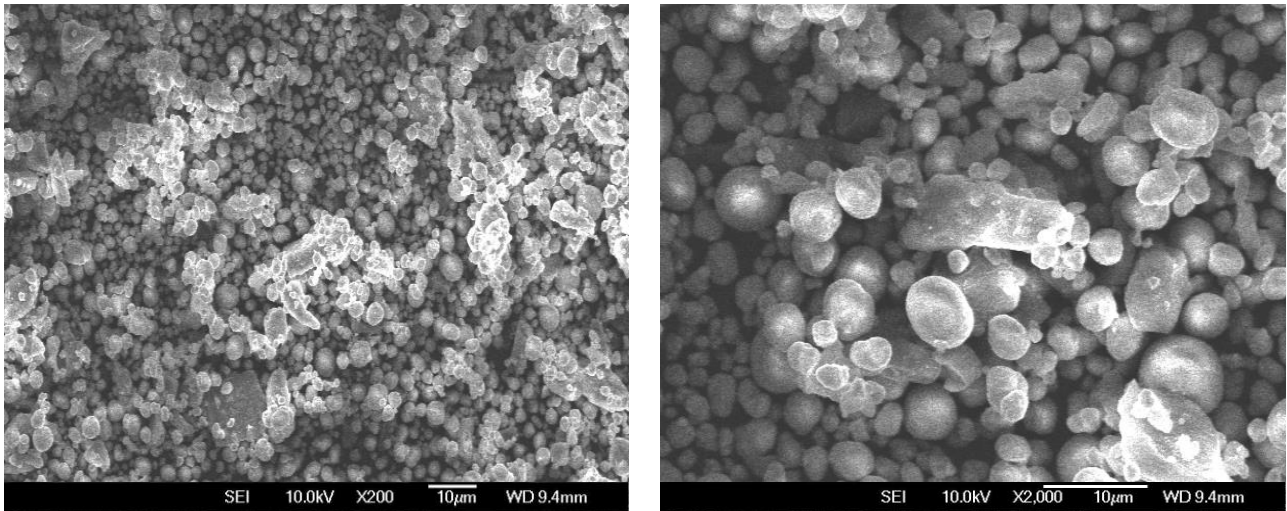


圖 4 傳統固態混合法，混合燒結前粉體電子影像圖。

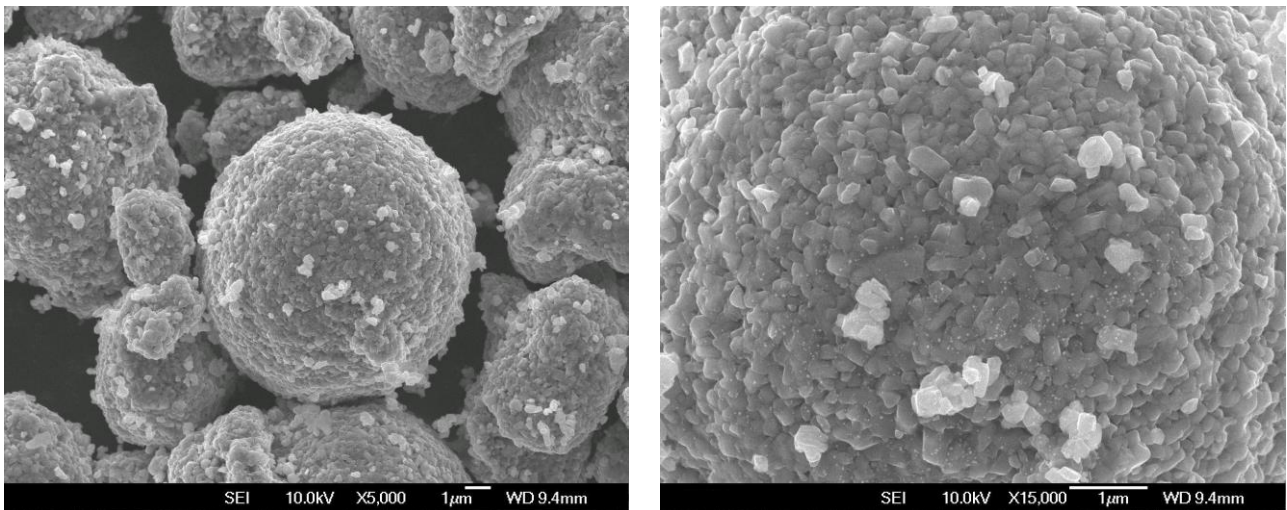


圖 5 傳統固態混合法，燒結後材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 粉體的電子影像圖。

我們為了修飾傳統固態混合法所造成混合不均勻的問題，我們實驗以溶液分散法，將先驅物 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 與 Li_2CO_3 混合，以期望改善混合不均勻的問題，但從圖 6 中，我們很明顯觀察到， Li_2CO_3 溶於水再結晶的顆粒相當龐大，表面結構凝聚成一整坨，從低倍率的顯微鏡觀察下，分佈更加不均勻，因此溶液分散法的效果，與我們所期望的背道而馳。然而燒結後的材料，經電子顯微鏡觀測如圖 7 所示，可觀察到奈米結晶顆粒並未完全成長，因此推測可能會造成更多的材料缺陷。

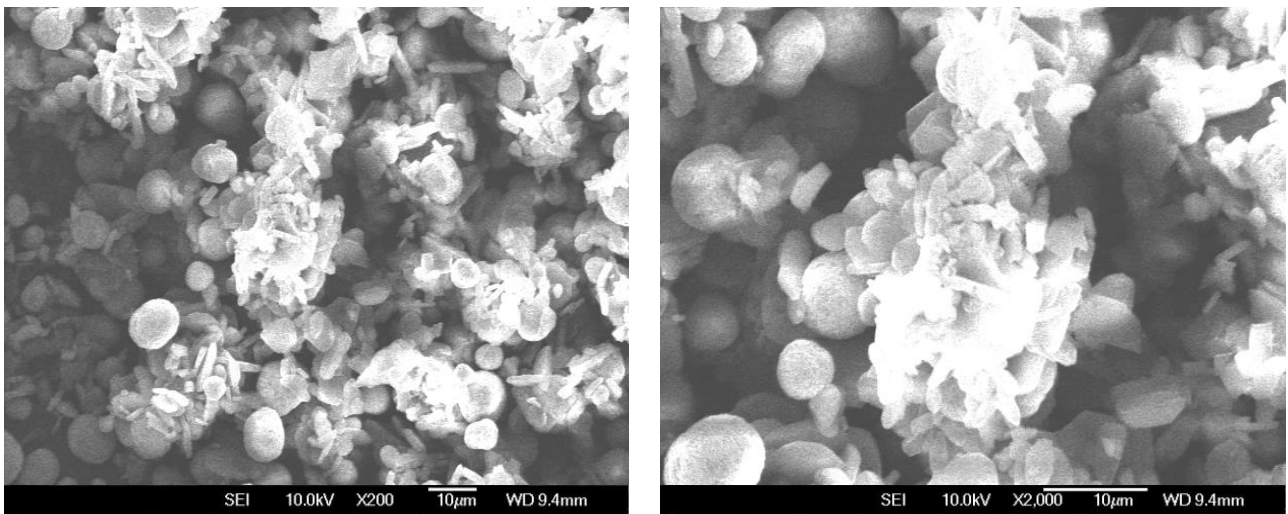


圖 6 溶液分散混合法，混合燒結前粉體電子影像圖。

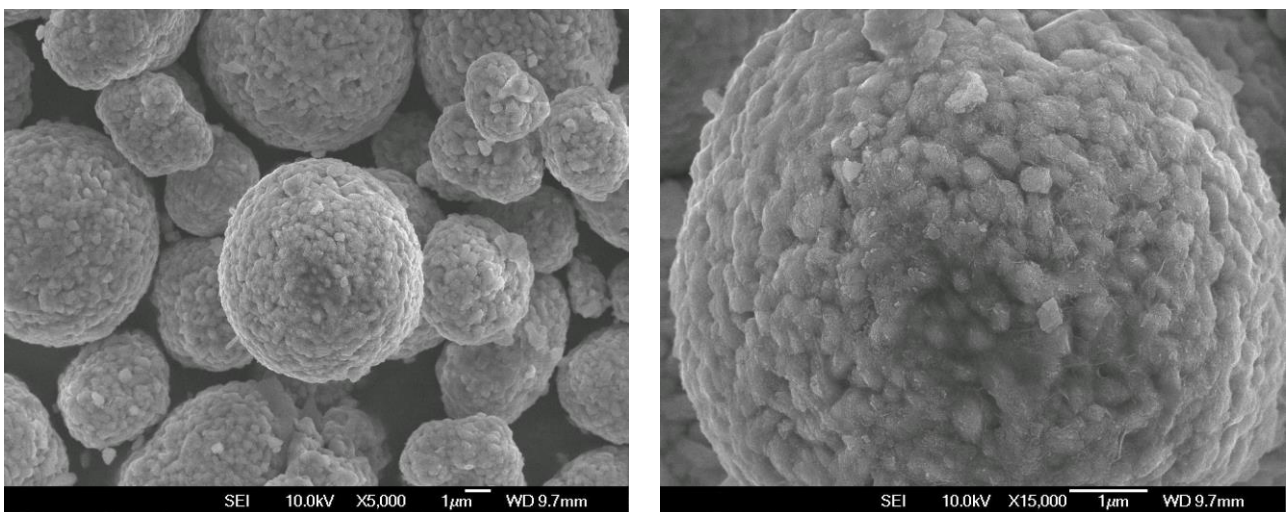


圖 7 溶液分散混合法，燒結後材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 粉體的電子影像圖。

接續我們實驗再以新的方法混合，以期望改善混合不均勻的問題，我們以共沉析出法混合，先將先驅物 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 與加入少許的水，並在反應槽激烈攪拌，同時緩慢注入氫氧化鋰及碳酸氫銨，反應後會有碳酸鋰沉澱析出，反應式如下，此時碳酸鋰可均勻的覆膜在先驅物表面，從圖 8 電子顯微圖，可觀察到分散相當均勻，經過燒結後，材料的奈米結晶顆粒相當完美，如圖 9 所示，因此改良材料的電性，是相當受期望的。

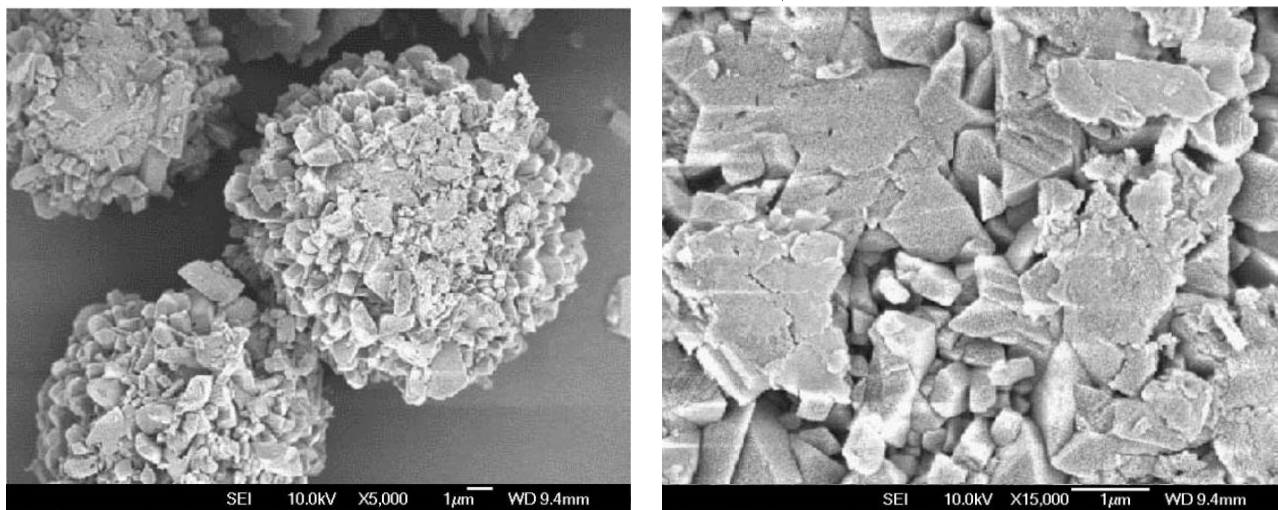
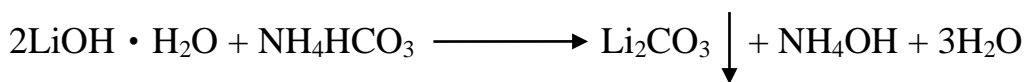


圖 8 共沉析出法，混合燒結前粉體電子影像圖。

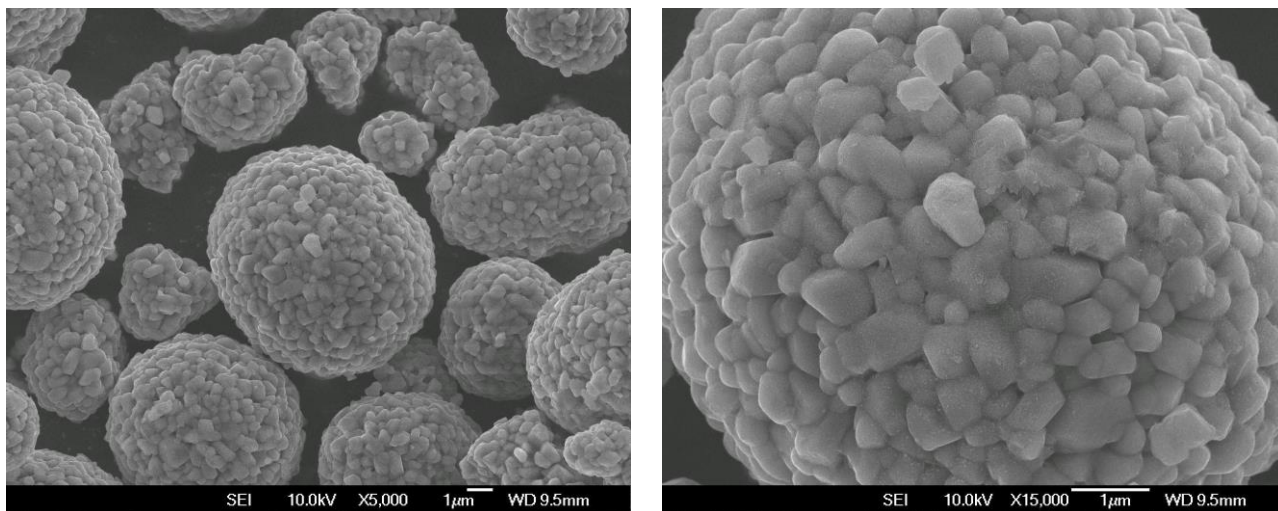


圖 9 共沉析出法，燒結後材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 粉體的電子影像圖。

表 2 三種 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 粉體材料的物理性質。

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	實密度 (g/cm^3)	振實密度 (g/cm^3)	粒徑分佈 (μm)			pH 值	一次粒徑
			d(10)	d(50)	d(90)		
A(固態混合)	4.75	2.47	5.24	10.05	19.03	11.03	有白點
B(溶液分散)	4.77	2.51	5.38	10.12	19.22	10.88	成長不全
C(共沉析出)	4.94	2.55	5.79	10.20	18.35	10.79	完整均勻
備註	六方晶結構	球型粉體堆積	粒徑需 $<20 \mu\text{m}$ ，才 適合作電化學偵測			殘存鋰	奈米結 晶顆粒

在表 2 中實密度的測試可初步探討物質的結晶性，一般而言，高結晶性 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的實密度約在 $4.7\sim 4.9 \text{ g}/\text{cm}^3$ 之間，為形成層狀六方晶結構的密度，其結晶性越高，實密度越高；堆積密度越高代表粉體單位體積堆疊的量越密集，以球形粉體的堆積密度較高；而粒徑分佈在觀察平均粉體顆粒的大小，通常以 d(50)為基準，d(10)與 d(90)是用來輔助說明粒徑分佈的寬廣，而且適當的粒徑才適合做電化學分析，一般粒徑要 $<20 \mu\text{m}$ 。材料的 pH 的量測可以知道材料上有多少殘存鋰，而殘存的鋰主要是以碳酸鋰的形式存在，我們取 1 公克的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 材料粉末加入 100 公克的水中，均勻攪拌後來測其 pH 值，以藉由材料溶於水中的 pH 值高低，可以判斷材料中鋰的殘存量，通常 pH 值越高，表示鋰燒入結構不完全。接續如果要混漿製作鈕扣型電池正極極板，需要加入一點點草酸來中和，避免破壞黏著劑。

XRD 操作方式：我們為了要判斷結晶性，將 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 材料粉末拿來照 X 光繞射，首先將正極材料填入試片(Holder)中壓平，使其粉末緊實平貼於試片並切齊。避免因與儀器角度偏差造成實驗誤差，再放入分析儀器中，X 光繞射使用銅靶($\text{Cu K}\alpha$)射線為光源，波長為 $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ，並設定 2θ 掃瞄角度範圍 $15\sim 85^\circ$ ，掃描速率為 $2^\circ/\text{min}$ ，偵測間隔為每秒 0.02° ，並遵守布拉格定律，其等式為 $2d\sin\theta=n\lambda$ ，且配合 JCPDS 標準圖譜，如圖 10 所示進行比對分析，即可鑒別樣品的結晶性及不純物的相。晶體繞射 X 光時，布拉格方程式之幾何關係如下所示：

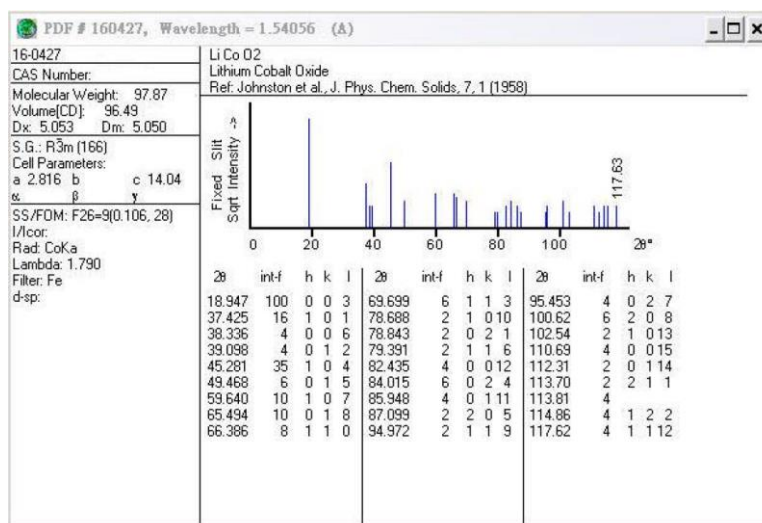
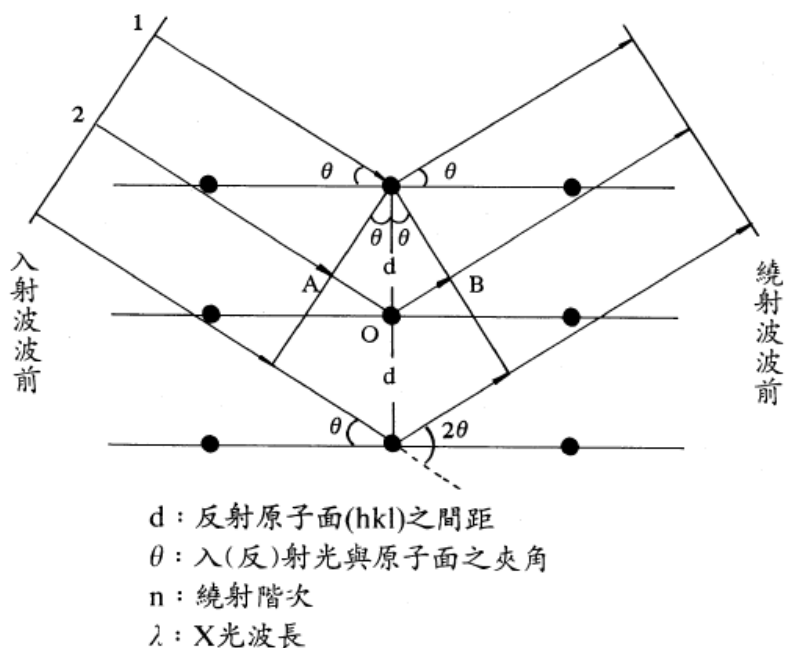


圖 10 LiCoO_2 的 JCPDS 標準圖[七]

圖 11 為 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 材料的 XRD 圖，在圖中我們可以觀察到六方晶結構所有的繞射峰。而三種材料的繞射峰彼此互相重疊，比對標準圖譜時可觀察到皆有 003 及 104 的繞射峰，代表這些材料都是具有六方晶結構的結晶相，而 106/110 的峰，彼此分離越明顯，則代表有較好的結晶性，因此初步證實共沉析出法(C)製備的材料，其結晶性最好。

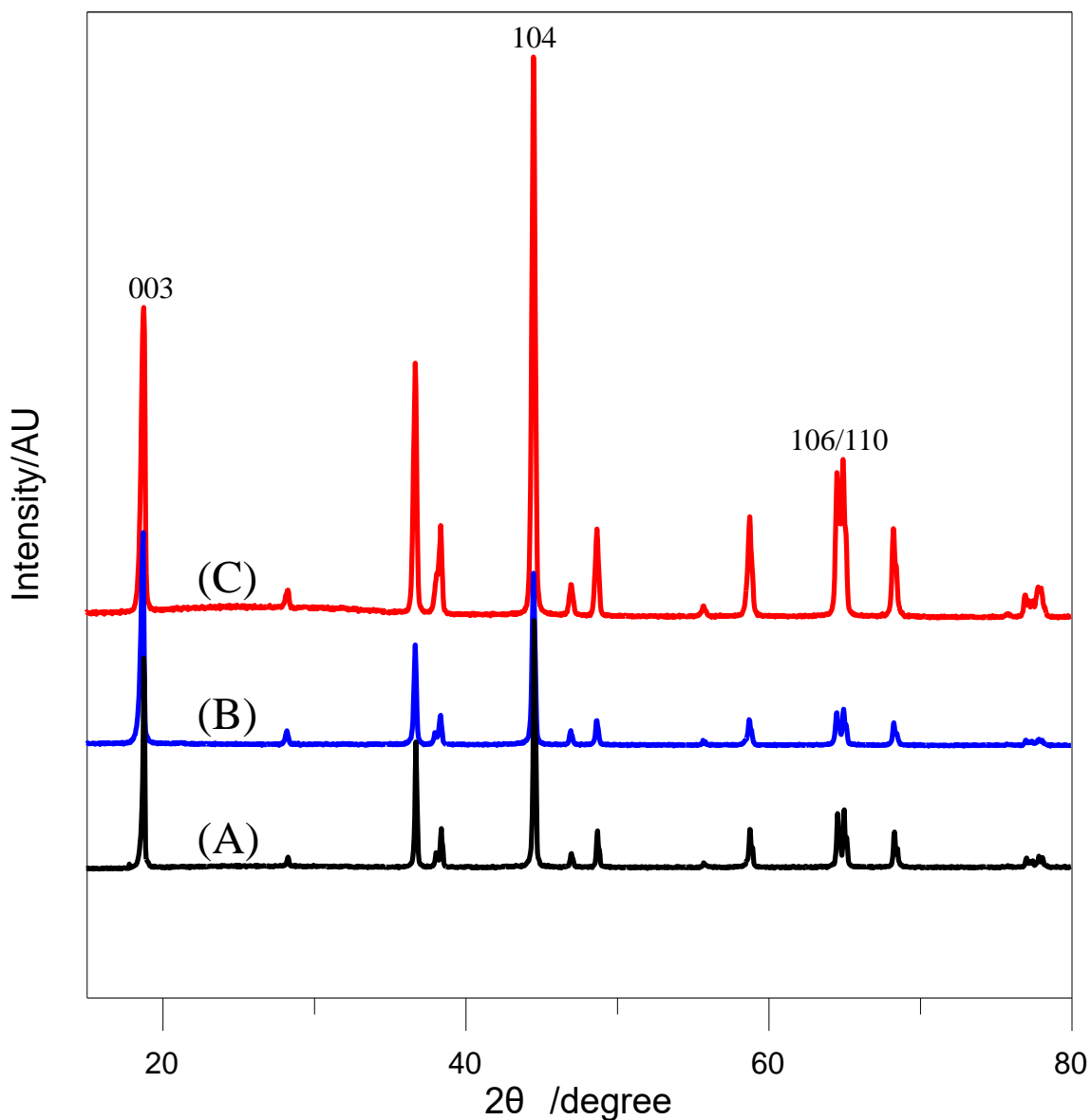


圖 11 不同方法製備的三種材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 粉體的 XRD 圖。

(四)比較不同方法製備鋰鈷鎳材料之電化學特性

1.循環伏安法

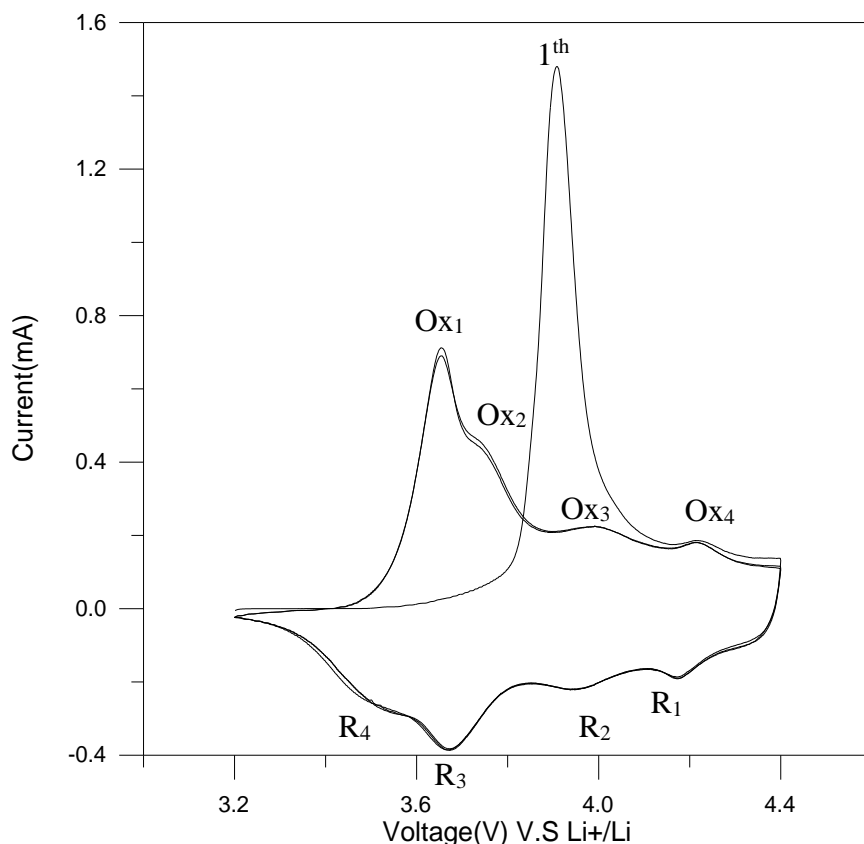
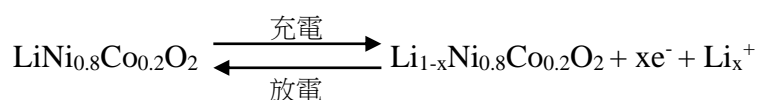


圖 12 為 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 粉體的循環伏安法分析圖。

由圖 12 為鈹鈷型電池循環伏特安培法，電壓範圍為 3.2~4.4V，掃描速率為 1.67×10^{-5} v/s，

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的氧化還原行為可由下式表示：



觀察圖 12 循環伏安圖可見到相對的 4 個氧化峰及 4 個還原峰，整個氧化還原的過程中，中心金屬價數的變化由 $\text{Ni}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ni}^{4+}$ 及 $\text{Co}^{3+} \rightleftharpoons \text{Co}^{4+}$ ，還有六方晶體結構因金屬離子氧化還原使得產生相變化，所以可觀察出來多個氧化還原峰。在第一次電壓掃描時，因有過電壓存在，所以至 3.9V 時才有氧化峰出現。但在第 2 至第 3 次氧化過程中，因材料已活化，所以沒有明顯的過電壓現象存在，而第二及第三次循環掃描時，因圖形重疊，代表此材料有很好的氧化還原可逆性，適合作為充放電的材料。

2.活化(開光點眼)

已組裝完成的鈕扣型電池須以 0.1C 低電流充放電，稱作電池活化(Formation)，以減少過電壓的現象影響。如圖 13 所示，比較三不同方法製造出來的材料所得到的第一次充放電結果。從表 3 比較結果來看，共沉析出法(C)改良的材料確實表現得比較好，因有較低的不可逆電容量；反觀溶液分散法(B)所製備出的材料效果最差，不可逆電容量最高，因此初步推測，電性的表現上，可能不太理想。

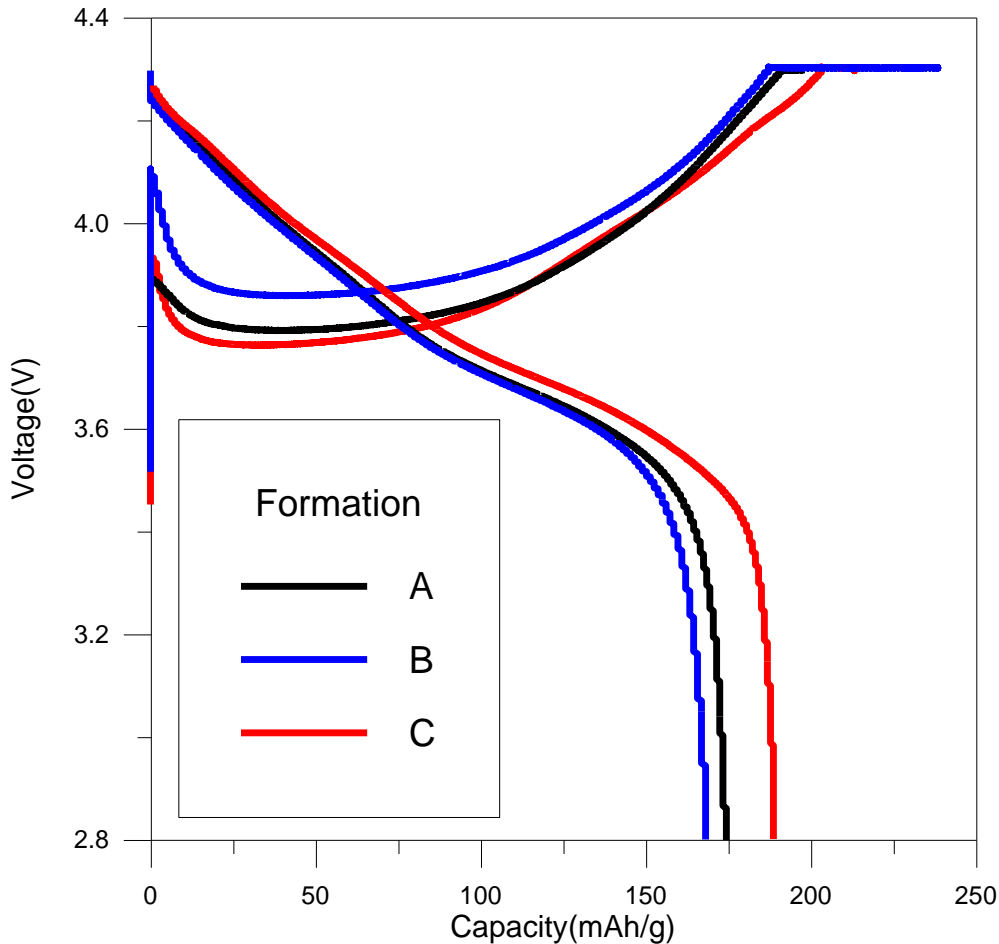


圖 13 三種不同方法製備的材料在 0.1C 活化的充放電曲線圖。

表 3 三種不同方法製備的材料在 0.1C 活化的電容量。

活化	A(固態混合)	B(溶液分散)	C(共沉析出)
0.1C 充電電容量	198 (mAh/g)	235(mAh/g)	208 (mAh/g)
0.1C 放電電容量	174 (mAh/g)	171(mAh/g)	190 (mAh/g)
不可逆電容量	24 (mAh/g)	64(mAh/g)	18 (mAh/g)

3.大電流放電能力(C-rate)

將組裝完成後之鈕釦型電池與充放電機連接，設定不同充放電流(0.1C、0.2 C、0.5 C、1.0 C、1.5 C、2.0 C)，充放電截止電壓(2.8 ~ 4.3V)，進行連續充放電測試，由充放電曲線計算電容量及其容量比率。在圖 14、圖 15 及圖 16 可分別觀察到三種不同方法製備出材料的 C-rate 充放電圖，在圖中皆可觀察到在大電流放電時，其材料的電容量降低。主要是由於在大電流放電時，易造成電極之極化行為。由表 4 的放電電容量表比較當中，我們可以發現以共沉析出法(C)製備的材料在 2C 的大電流放電下擁有最高的放電電容量；反觀溶液分散法(B)所製備出的材料在 2C 大電流放電下，其放電電容量最低。雖然材料在大電流放電下，電容量會降低，可能是受到材料的電傳與質傳的電化學行為所影響，我們將會在後面的交流電阻抗分析中再分析追蹤。

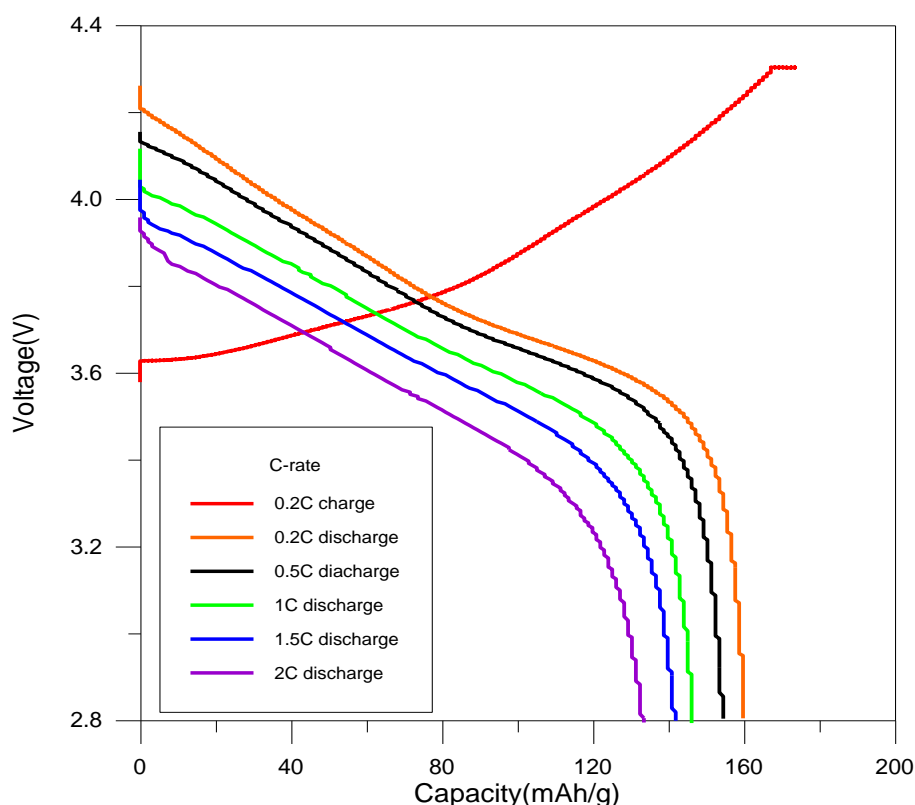


圖 14 材料 A(固態混合)的充放電曲線圖。

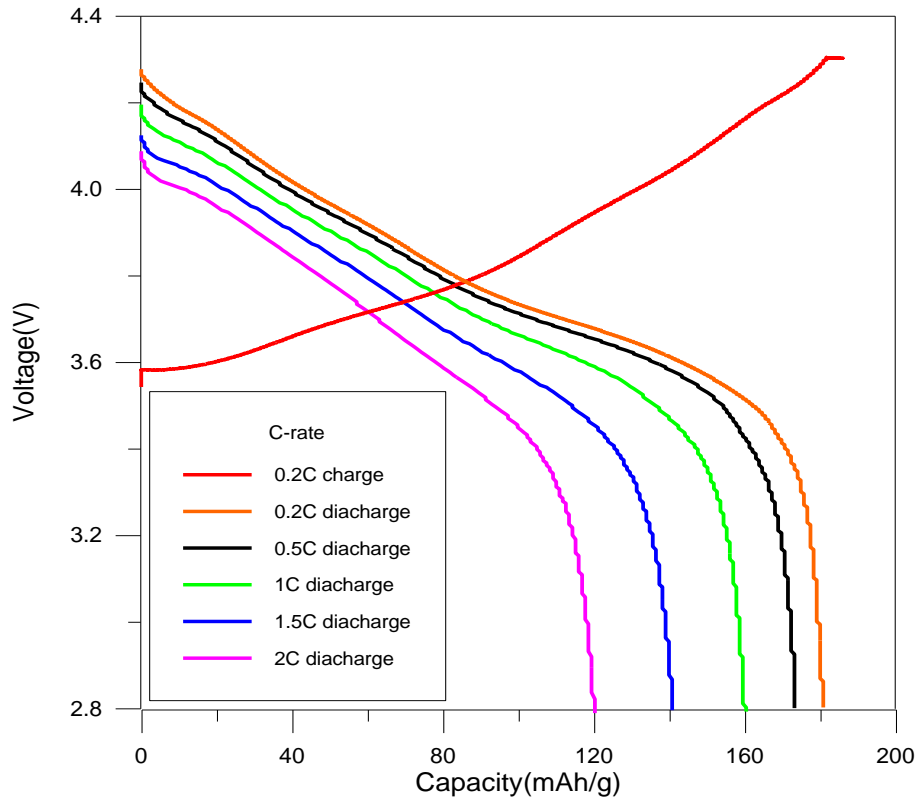


圖 15 材料 B(溶液分散)的充放電曲線圖。

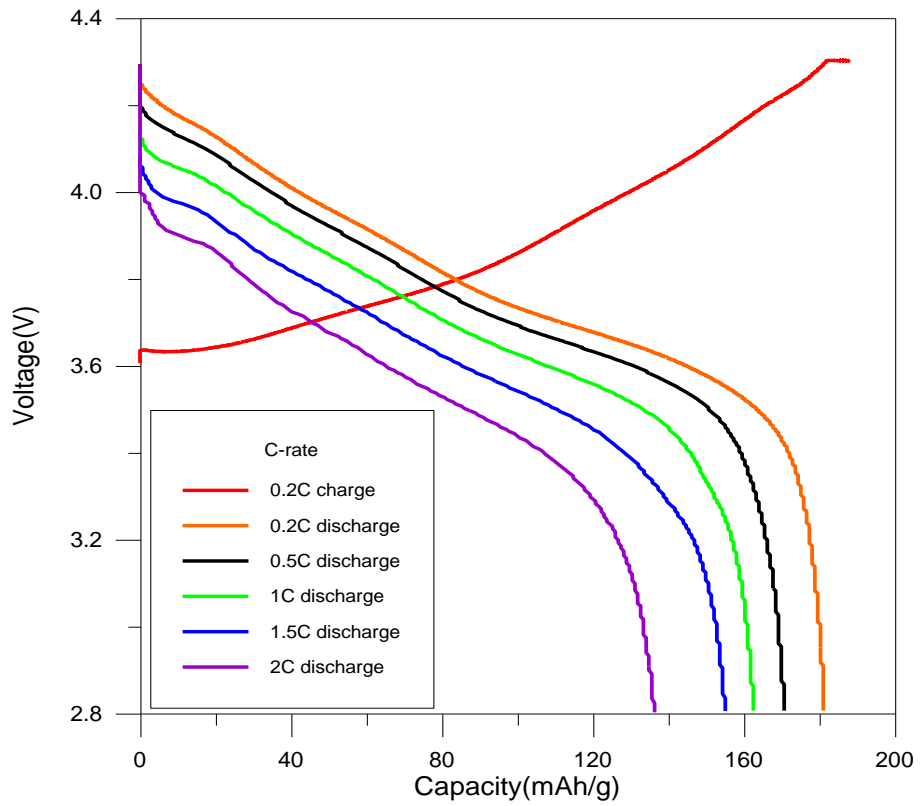


圖 16 材料 C(共沉析出)的充放電曲線圖。

表 4 三種材料粉體在不同的 C-rate 的放電電容量。

材料	0.2C 放電電容量 (mAh/g)	0.5C 放電電容量 (mAh/g)	1C 放電電容量 (mAh/g)	1.5C 放電電容量 (mAh/g)	2C 放電電容量 (mAh/g)
A(固)	159.71	153.98	145.93	141.08	132.93
B(溶)	180.22	170.27	160.12	140.58	119.79
C(共)	182.15	171.04	163.84	155.77	137.55

4.循環壽命

將組裝完成後之鈕釦型電池與充放電機連接，經 0.1C 活化後，設定充放電流(0.5 C)，充放電截止電壓 (2.8 ~ 4.3V)，進行連續充放電 50 次作測試，由充放電曲線計算電容量及其衰退率。圖 17 為在定電流 0.5C 下，充放電的循環壽命圖，在圖中可以觀察到共沉析出法製備的材料(C)，符合我們的期望，擁有最好的電化學循環壽命，衰退率較低；反觀溶液分散法(B)所製備出的材料，循環壽命衰竭是最嚴重的。

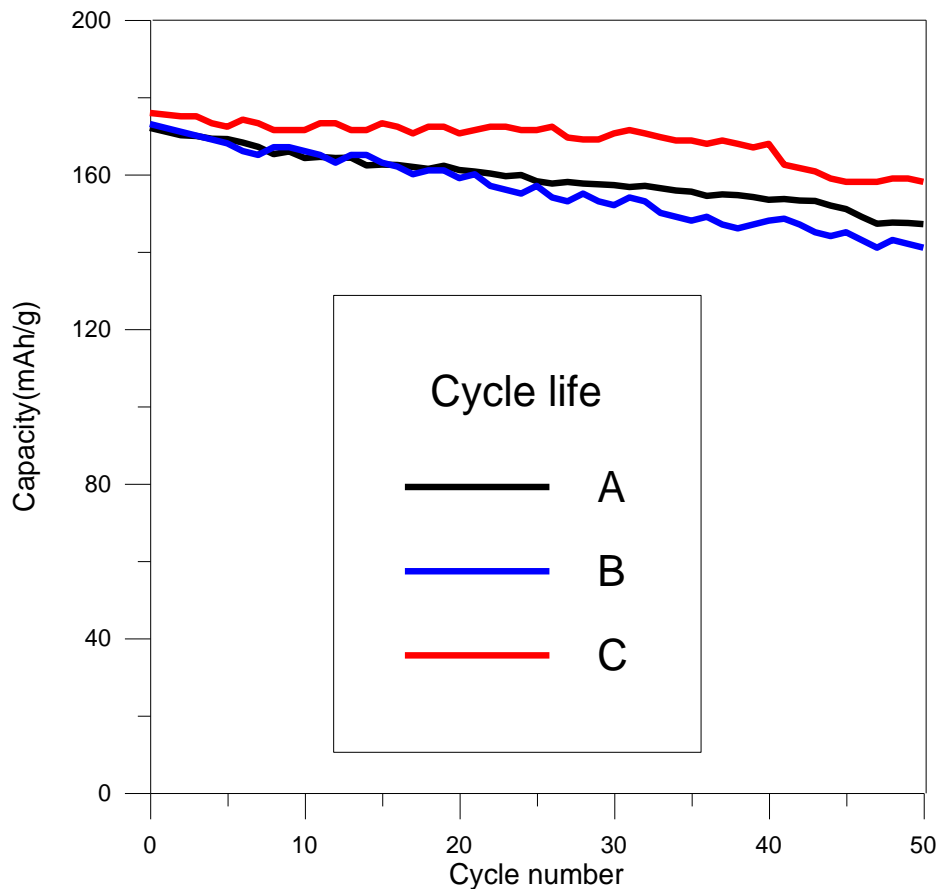


圖17 三種不同方法所製備出的材料在定電流0.5C下充放電的循環壽命圖。

表 8 循環壽命衰退率。

材料 衰退率	A(傳統混合)	B(溶液分散)	C(共沉析出)
10 th	2.67%	3.12%	2.03%
20 th	4.83%	5.58%	3.03%
30 th	7.20%	8.12%	3.03%
40 th	8.67%	10.77%	4.56%
50 th	12.62%	14.18%	8.15%

5.交流電阻抗分析

以三電極法做為阻抗分析的基本測試槽，以鋰金屬為陽極和參考電極，極板為陰極，頻率範圍 100KHz ~ 0.0001Hz，即可得到阻抗圖。圖 18 為比較三種不同方法製造出材料的交流電阻抗圖，在圖中我們可以觀察到共沉析出法(C)所製備出的材料因為有較短的半圓直徑，因此電荷轉移阻抗最小，所以電傳效果較好；而溶液分散法(B)所製備出的材料效果最差，有很大的電荷轉移阻抗，因此證實大電流放電能力及循環壽命皆受到影響。

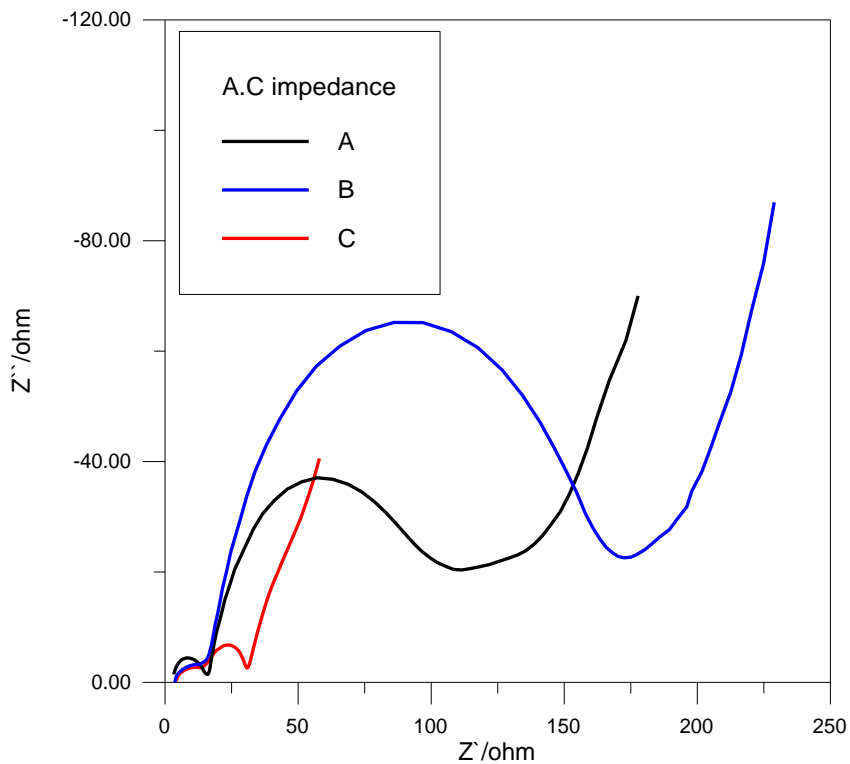


圖18 為三種不同方法製備出材料的交流電阻抗圖。

肆、結論與應用：













一、以共沉澱製備球狀 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ ：

以共沉澱法製備球狀先驅物 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ ，因為球狀的先驅物相較不規則狀的先驅物，擁有較好的流動性及分散性，因此對先驅物製備的要求要很謹慎，來提高材料的能量密度。

二、比較材料：

本科展為了改良傳統固態混合法，所面臨的混合不均勻的問題，我們實驗設計了溶液分散法及共沉析出法，以這兩種新方法試圖改善混合不均的問題，但使用溶液分散法不但沒有改善，反而會更加的嚴重；然而使用共沉析出法，發現了它不但改善了混合不均勻之外，還有使粉體更容易燒結完全，且奈米結晶顆粒明顯均勻很多，同時大電流放電能力及循環壽命，皆獲得明顯改善。

三、材料性能總比：

混合方法	電容量	大電流放電	循環壽命
固態混合			
溶液分散			
共沉析出			
 ：最佳狀態  ：良好狀態  ：普通狀態			

四、應用：

我們設計的共沉析出法，在粉體材料混合技術的應用，是相當具有成效的，如此可以改善混合不均勻的問題，除此之外，其他各類材料的混合，也可以藉由此方法獲得改善，進而製造出更有效的材料，在此科展也印證了慢工出細活的實際案例。

伍、參考資料：

一、認識新一代電池材料：鋰金屬

<http://www.mirdc.org.tw/FileDownload%5CIndustryNews/20144109541941.pdf>

二、維基百科。

<https://zh.wikipedia.org/wiki/%E9%94%82%E7%A6%BB%E5%AD%90%E7%94%B5%E6%B1%A0>

三、陶瓷技術手冊(上)，金華科技圖書出版。

四、許家興，電動車電池類型與電池基礎介紹。

五、分析化學，滄海圖書。

六、儀器分析，滄海圖書。

七、鋰離子電池混合型鋰鎳鈷氧化物陰極材料製程與國內研究近況(上)，費定國、呂承璋，工業材料雜誌，180期，p.162~169

八、鋰離子電池混合型鋰鎳鈷氧化物陰極材料製程與國內研究近況(下)，費定國、呂承璋，工業材料雜誌，181期，p.147~153

九、林月微，高性能電池正極材料介紹，工業材料 157 期 p.152-158。

十、電池活用手冊，李世興編譯，全華科技圖書出版。

陸、其他：

特別感謝老師的學弟(交通大學助教)，為我們安排貴重儀器操作及教學，電子顯微鏡、熱重量分析儀、X 光繞射儀、交流電阻抗分析儀及充放電機，除了跟我們詳細介紹機台原理，也教導我們如何正確操作儀器及注意的細節，使我們的科展可以把材料的物性及電性順利的作完，也讓我們學到很多課本上沒有教的知識，作了這次的科展，讓我們對鋰電池的材料特質更深入了解，也熱愛探究科學的奧祕，謝謝老師們的辛苦指導。

【評語】 030017

鋰離子電池為現今重要的產品之一，製造更有效率的鋰離子電池影響非常深遠。本研究比較著重在製程部分，所以應該要將製造的細節說明、解釋清楚，才有辦法比較差異。此外又因製程誤差較大，所以各實驗結果應述明做過幾批樣品，是否用平均值表達？