

2021 年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

作品編號	200014
參展科別	環境工程
作品名稱	將廢矽泥製成奈米矽以及進一步應用於鋰離子 電池負極材料之研究
得獎獎項	大會獎 四等獎

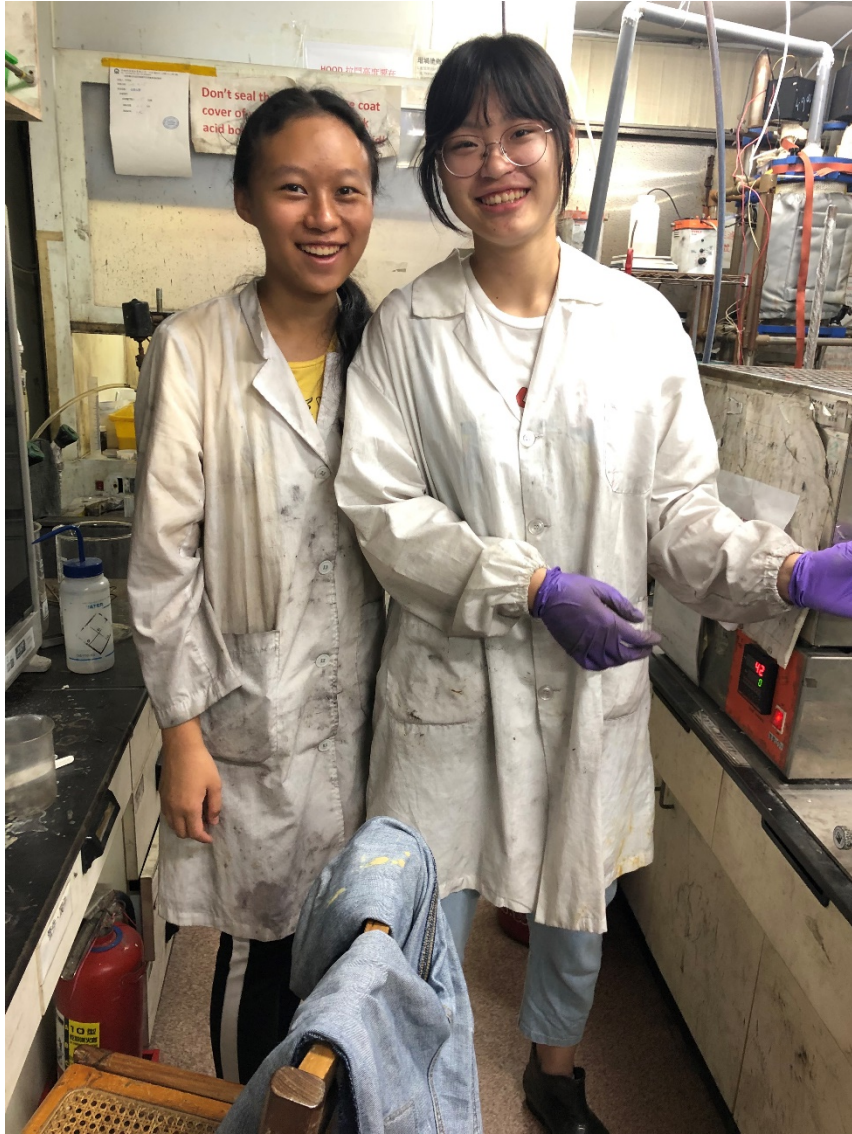
就讀學校 臺北市立第一女子高級中學

指導教師 藍崇文、陳祖望

作者姓名 陳妍姍、陳品璇

關鍵詞 廢矽泥、奈米矽、鋰電池負極材料

作者簡介



大家好，我們是北一女中科學班的陳妍姍、陳品璇。高二以來做實驗最深的感觸就是「實驗失敗是常態，不要抱太高期待，計畫趕不上變化，只能調整自我心態」。

但在這過程中我們卻體驗了研究生活最真實的面貌，感謝超級照顧我們的藍崇文教授、總是解救很雷的我們的楊乃維學長、在報告上給我們許多建議的陳祖望老師。有了您們，我們才有機會和大家分享研究的成果。

摘要

矽元素因具有極高的理論電容和鋰攝取量(Li Uptake)而被認為是有潛力的鋰電池負極材料，然而該材料的特性使其在充放電時體積巨幅脹縮，造成結構碎裂，縮短了電池壽命。

本研究設計一套低耗能、低成本的製程，以現今台灣光伏產業大量難以回收之廢矽泥及鎂金屬為原料，將矽之粒徑縮小為奈米級以解決上述體積膨脹問題而成為極佳的鋰電池負極材料。我們先將矽合成矽化鎂，再利用二氧化碳及氫氣的氧化還原反應製成多孔矽，隨後再利用創新的化學蝕刻法產出奈米矽。目前業界奈米矽的製備仍以高功率研磨為主，本研究首度使用銅離子、過氧化氫及氫氟酸作為蝕刻液，成功製造出平均粒徑 100nm 之負極材料。而過程中所使用的鎂粉可回收再使用，回收率高達 94%，故幾乎無成本廢料排放，大幅降低當今鋰電池的生產成本，也落實防廢、再生、節能等綠色化學原則。

Abstract

Silicon is a promising material for lithium ion battery anodes due to its high theoretical capacity (3600 mAh g⁻¹) and high Li uptake, but its applications remain limited because the significant volume change and the formation of an unstable solid electrolyte interphase (SEI) layer during the electrochemical cycling process lead to a fast degradation in capacity when batteries are charged.

Herein, we use waste silicon slurry produced in Taiwan's photovoltaic industries as raw material to synthesize nanosilicon. The silicon is first transformed into porous silicon then further reduced to be nanoscale by an innovative chemical etching method.

At present, high-speed grinding is still the main method for manufacturing nanosilicon. In our project, copper sulfate/copper nitrate, hydrogen peroxide and hydrofluoric acid is successfully used, for the first time, as etching solutions to prepare nanosilicon (under 100 nm), which not only reduces energy consumption but also saves time and cost. Meanwhile, the magnesium powder used in the process can be recycled and reused by 94%, discharging nearly zero waste and significantly reducing the current cost of the production of lithium-ion batteries. Finally, battery testing results have shown superior performance in Coulombic efficiency (74% in the first cycle) and battery circularity (20 cycles more than normal silicon anodes).

In this design, a large amount of silicon slurry is recycled. It consumes much less energy and utilizes renewable feedstocks, which are green chemistry principles. This approach could boost the performance of lithium batteries for energy storage and reduce the cost significantly.

壹、前言

一、研究動機

近年來環保意識高漲，發電方式也漸漸成為人民關注的議題。根據台灣電力公司統計，目前臺灣發電結構仍以核能、燃煤、天然氣等不可再生能源為主。據此，政府擬推廣太陽能光電產業，並於 2016 年訂出 2025 年綠能發電佔比兩成目標。然而太陽能板雖能供應大量能量，但其發電時間過度集中於中午，每日等效日照時數僅約為 3.0~4.7 小時。故除了單位時間發電量提升，發展太陽能更關鍵的課題是如何有效將中午過剩電力儲存起來，而我們想要利用污染防治公司的廢矽泥經處理作為鋰離子電池負極材料以達成儲電目的。

半導體工業大國台灣的晶圓廠每年產生大量廢矽泥，就連被視為綠能產業的太陽能板製程亦是，然而這些廢矽泥至今仍鮮少回收再生的處置方式，若將其任意傾倒掩埋對環境是極大的負荷。故本研究嘗試將廢矽泥轉換成鋰電池極佳的負極材料，望能解決此廢棄物過剩之問題，降低鋰電池成本，同時提升其效能。

二、研究目的

藉由將半導體工業產生之大量廢矽泥加工為奈米矽以作為鋰電池負極材料，藉此提升其電容值及儲能效率並達成環境資源永續利用之目的。

三、研究背景

矽是地表含量最豐富的非金屬元素之一，而它極高的理論電容、高鋰攝取量(Li Uptake)的特性使其在作為電池負極材料相當具競爭力。矽可和鋰形成多種合金相，最高鋰含量的合金相為 $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ ，而該理論電容值高達~4200 mAh/g。但該材料目前還無法商業化之故，乃因其於充放電期間可產生高達 300% 體積變化，而由於矽延展性不佳，頻繁的脹縮造成結構碎裂而降低電池壽命、提高傳導屏障。因此，本研究提出兩種主要策略克服此材料的劣勢，其一為將廢矽泥轉換成顆粒較小的奈米矽，減緩形變對其結構穩定性造成之效應；其二為在該材料表層包覆一層石墨殼，藉外在硬殼壓迫限制其膨脹程度。

貳、研究方法或過程

一、研究設備或器材

(一) 研究設備: 穿隧式電子顯微鏡(TEM)、掃描式電子顯微鏡(SEM)、X 射線繞射儀(XRD)、能量色散 X-射線光譜儀(EDS)、高溫真空爐、封閉式高溫管狀旋轉爐、掀蓋式高溫管狀爐、高溫爐、離心機

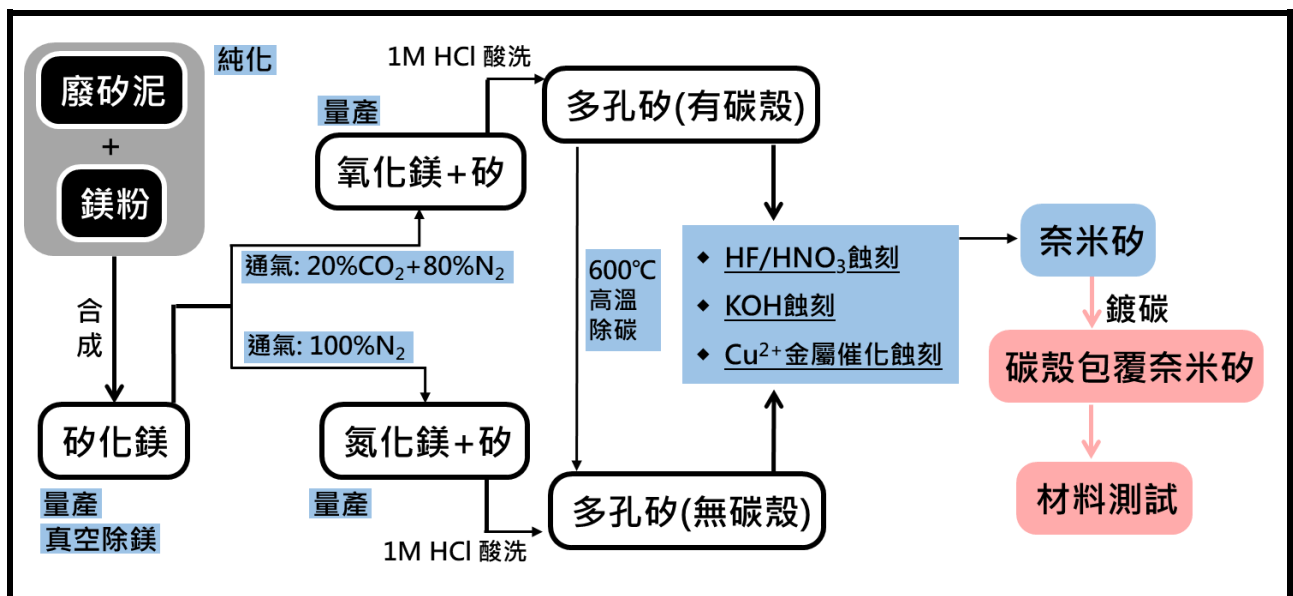


圖 2-1 (a)掀蓋式高溫管狀爐、(b)封閉式高溫管狀旋轉爐、(c)高溫爐。

[註] 由於儀器眾多，僅列本實驗室特有之爐子及反應器

(二) 藥品: NaOH、10M HCl、金剛污染防治股份有限公司廢砂泥、鎂粉、49%HF、68% HNO_3 、30% H_2O_2 、KOH、 $5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CuSO}_4$ 、多巴胺、 LiPF_6 (作為製作鋰電池之電解液)

二、研究流程



三、研究方法

(零) 前置作業：將原始廢矽泥製備為矽粉

由於原先廢棄矽泥的顆粒較大且含碳元素，無法直接反應，故本實驗先將原矽泥磨製成粉末狀，並且放入高溫爐 300 度持溫 3 小時除碳，如圖 2-1。

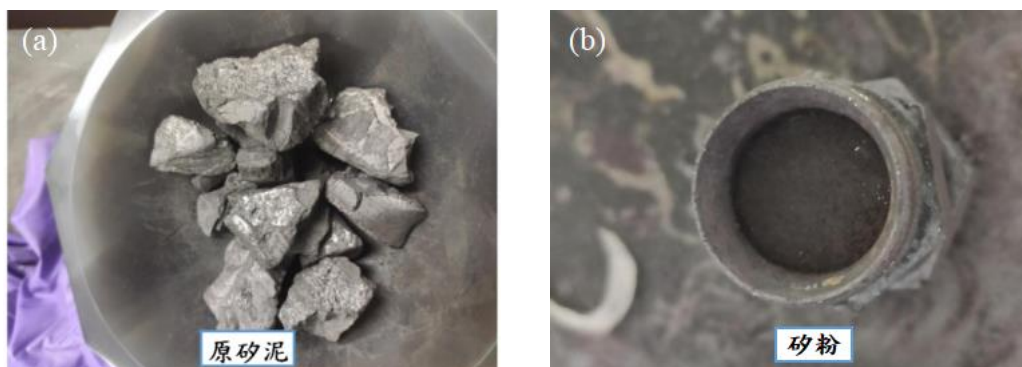


圖 2-1 (a)原始廢矽泥及(b)經高溫爐除碳後的矽粉。

(一) 矽化鎂合成

1. 原理

本實驗將過量金屬鎂粉與矽泥置入坩堝並以一層篩網隔絕，利用高溫使鎂金屬汽化成蒸氣通過篩網，與矽接觸而發生氣固反應，藉此控制反應產物粒徑大小與矽粉相近。其化學反應式與裝置設計如下：

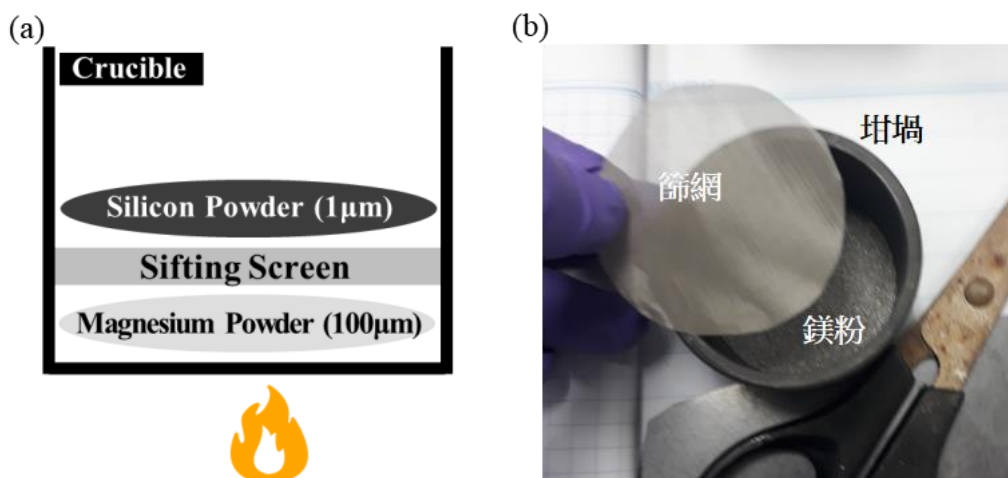
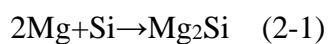


圖 2-2 (a)矽化鎂合成反應裝置示意圖及(b)自製反應器實際照片。

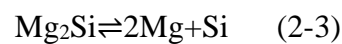
2. 步驟

- (1) 在坩堝內由下而上依序裝入過量鎂金屬及一層隔絕用的篩網
- (2) 秤取廢矽泥置於篩網之上
- (3) 設定氣流、各區段溫度、升溫速率、持溫時間等後按下啟動鍵

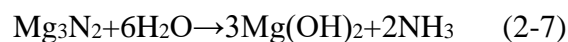
(二) 以不同濃度之氣體還原矽化鎂並酸洗得到多孔矽

1. 原理

矽化鎂可加熱分解為矽與鎂，而在高溫情況下，鎂金屬能還原二氧化碳中的碳原子並和氧原子結合形成氧化鎂。類似地，鎂金屬也能與氮氣反應，形成氮化鎂。反應式如下：

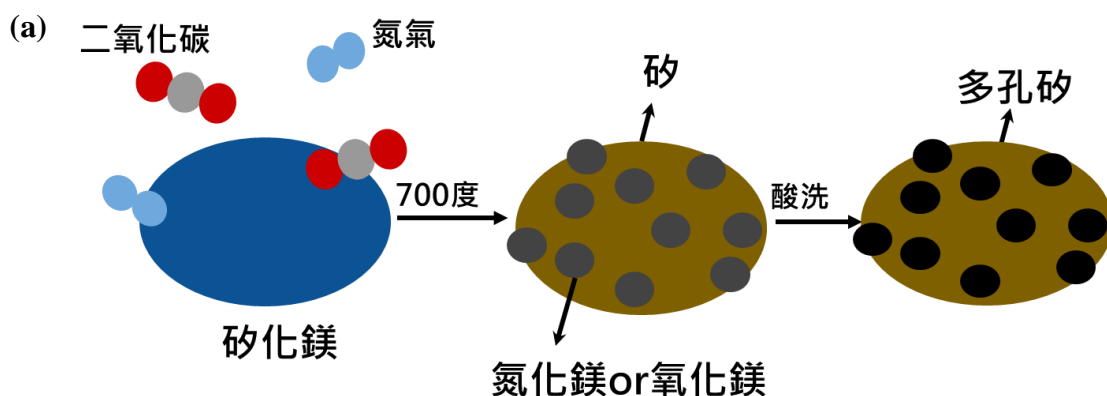


上述兩反應的產物氧化鎂與氮化鎂可接著利用鹽酸酸洗形成氯化鎂及銨鹽，其中氮化鎂亦可用水洗形成氫氧化鎂與氨氣，其反應方程式如下：



而在將上述鎂化物由原先矽化鎂結構分離出來後，即得到多孔矽，相關圖示如下頁圖。

由 SEM 分析可看出酸洗後孔洞結構明顯增加。



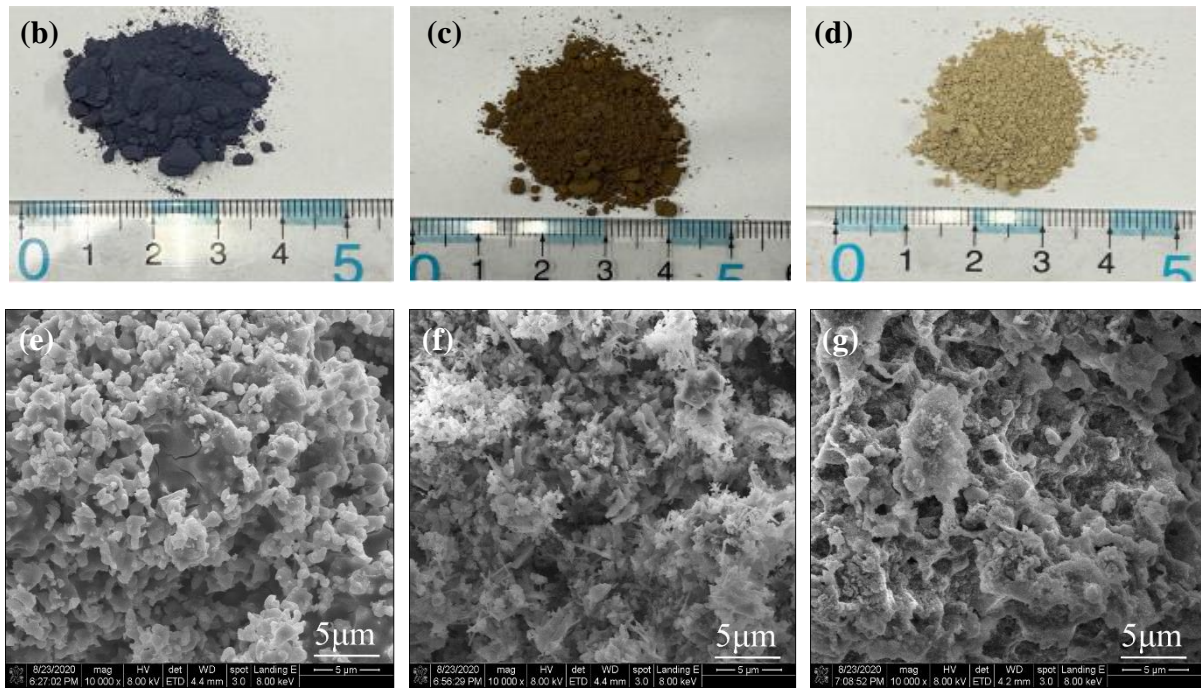


圖 2-3 還原出矽化鎂中鎂化物並酸洗得到多孔矽之 (a)示意圖

(b)矽化鎂(SEM 圖如(e))、(c)酸洗前多孔矽(SEM 圖如(f)) (d)酸洗後多孔矽(SEM 圖如(g))。

2. 步驟

※矽化鎂還原實驗

- (1) 秤取矽化鎂並將其以漏斗填入樣品管
- (2) 設定氣流、升溫區段及持溫時間並啟動馬達

※酸洗分離出鎂化物產生多孔矽結構

- (1) 配置 1M 鹽酸並將取出之樣品緩緩倒至鹽酸溶液中
- (2) 將攪拌子置入小燒杯並放到加熱板上，隔夜攪拌

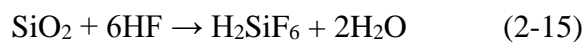
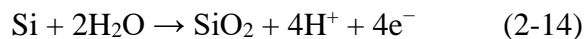
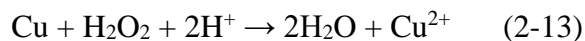
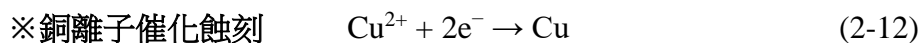
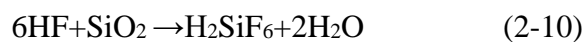
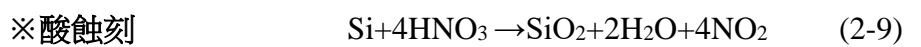
[註] 雖然氫化鎂可溶於水，為避免矽化鎂未完全反應，我們皆以鹽酸酸洗將未用完的反應物清除，其反應式如下：



(三) 將多孔矽藉由化學蝕刻反應加工成奈米矽

1. 原理

本研究提出化學蝕刻反應將多孔矽加工成奈米矽，藉由破壞多孔矽結構較脆弱處而得到奈米矽，而提出的三種蝕刻方法分別為酸蝕刻、鹼蝕刻和金屬離子催化蝕刻。酸蝕刻中，矽先與硝酸反應形成二氧化矽，氫氟酸再和二氧化矽反應形成可溶性的氟矽酸。鹼蝕刻中，矽和氫氧化鉀反應形成可溶性的氟矽酸。金屬離子催化蝕刻中，銅離子還原成銅並使多孔矽氧化成二氧化矽。二氧化矽再接著和氫氟酸形成可溶性的氟矽酸。同時，溶液中的銅可以再被過氧化氫氧化成銅離子，並被重複使用。其反應式與濃度條件如下：



[註] 矽晶片酸蝕刻最佳蝕刻液由硝酸(69.51%)、氫氟酸(49.2%)與水混合而成，為避免蝕刻過快導致多孔矽變為奈米矽後仍繼續減小體積，故先由矽蝕刻三相圖選定蝕刻速率最慢的條件(5.75 $\mu\text{m}/\text{min}$)，此時三者質量比硝酸(69.51%)：氫氟酸(49.2%)：水/醋酸=16：1：3。矽蝕刻三相圖如下：

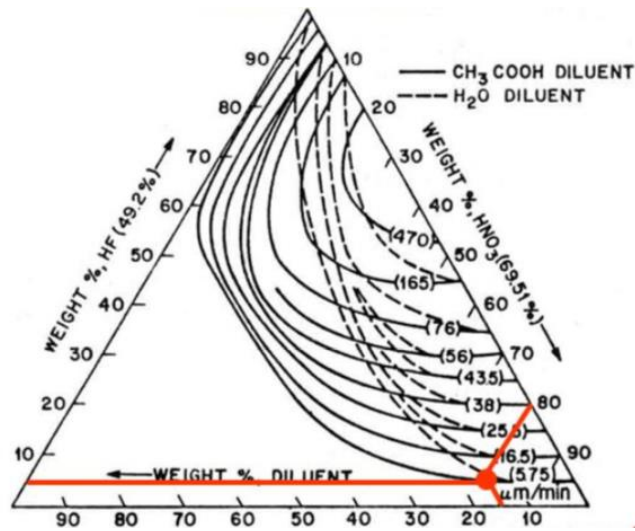


圖 2-4 矽蝕刻條件三相圖。

2. 步驟

※酸蝕刻

- (1) 秤取硝酸、氫氟酸、1 水或醋酸質量比 16:1:3 混合成水溶液
- (2) 將攪拌子放入容液，並以轉速 300 rpm 均勻攪拌
- (3) 秤取 1g 多孔矽粉置入水溶液，每過固定時距以滴管吸取溶液並抽濾、烤乾，以 SEM 拍攝，檢測矽體積隨時間之變化

※鹼蝕刻

- (1) 配置 50ml KOH 50% 水溶液至於加熱板上，設定持溫 60 度
- (2) 將矽粉加入使之反應，結束時，溶液呈現澄清透明

※銅離子金屬催化蝕刻

- (1) 先將蝕刻液泡入水浴中，並加熱至反應溫度 60°C
- (2) 將矽粉加入蝕刻液並蓋上蓋子避免雙氧水蒸發
- (3) 待反應完成，因樣品有紅棕色的銅包裹，此時離心後需加入硝酸攪拌 6 hr 以分離銅離子

(四) 利用多巴胺聚合方法在奈米矽外包覆一層碳殼

1. 原理

為克服矽易於充放電過程中劇烈脹縮而導致結構碎裂之材料性質，除了前述將其改為奈米級之外，另一方法為從外在包覆一層碳殼壓迫其結構膨脹。我們想將含碳之高分子液珠(例如聚多巴胺)包裹於奈米矽顆粒外，再藉由高溫裂解將 H, O, N 等元素分離出來，僅留下碳元素作為外殼。其中，液珠的直徑約為 1-20 μm 。

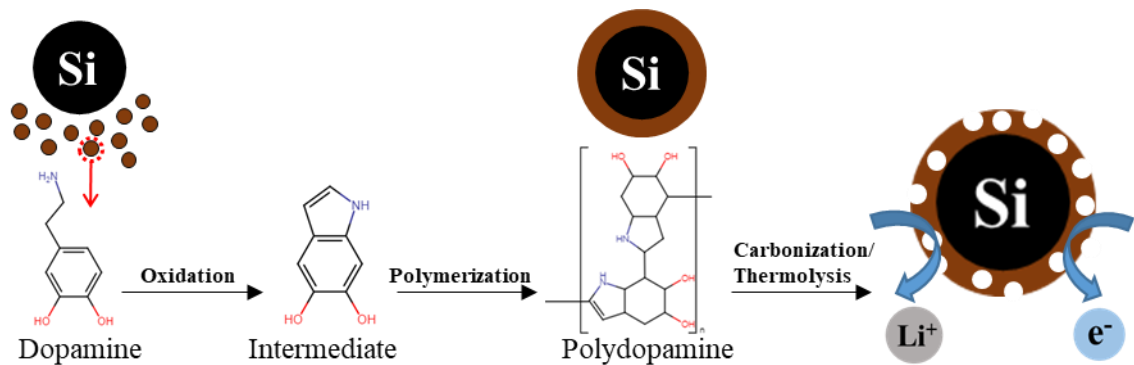


圖 2-5 多巴胺鍍碳示意圖

2. 步驟

- (1) 加入 tris(三羥甲基胺基甲烷)-acid 與 tris-base 調配成 pH+8.5 溶液
- (2) 加入奈米矽樣品並用超聲波震盪 30 分鐘
- (3) 常溫下加入多巴胺並攪拌
- (4) 兩天後取出並進行高溫煅燒

(五) 將包覆碳殼之奈米矽塗在鋰電池負極，測試其電容值

1. 步驟

- (1) 將奈米矽材料塗在銅片表面並以流延塗覆機均勻壓平
- (2) 待其乾燥後以打洞機切割出適合鋰電池負極的大小
- (3) 組裝鋰電池，包括正/負極殼、正/負極片、隔膜、墊片、彈片、電解液等
- (4) 測量不同負極材料經數次循環後電容衰退情形

參、研究結果與討論

一、矽化鎂合成

(一) 最適溫度及反應物莫耳比

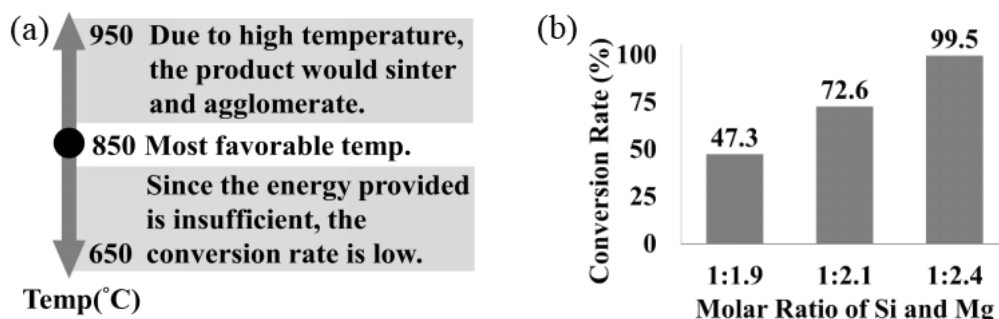


圖 3-1 (a)溫度對矽化鎂合成反應之影響及(b)矽鎂莫耳比對反應轉化率之影響。

本實驗反應最適溫度經測試為 850 度(圖 3-1)。另外，已知矽化鎂合成反應式中 Si : Mg 莫耳比為 1 : 2，但本實驗中 Mg 需先蒸發再通過篩網以氣相與 Si 結合，而 Mg 不會完全蒸發(會達飽和蒸汽壓)，故應取過量鎂。經測試，知 Si : Mg 莫耳比為 1 : 2.4 時轉化率最接近 100%且剩餘鎂量最少。

(二) 固固相反應與氣固相反應之差異

本實驗起初將矽粉與鎂粉置於同一個坩堝中共熱使其於固固相開始反應，然而此法使得生成物之粒徑以鎂粉之粒徑為主(約 100 μm ，即矽原子包裹在鎂原子之外)。改良後將鎂粉、篩網、廢矽泥依序放入坩堝中，利用鎂(熔點 650°C)蒸發成氣態後通過篩網與矽粉(熔點 1410°C)反應，形成矽化鎂，此時生成物結構為透過鎂原子包裹矽顆粒，因此粒徑以矽粉之粒徑為主(約 1-10 μm)，較利後續反應進行。

(三) 真空除鎂

綠色化學中有原子經濟之概念，使生成物儘量以目標產物為主，減少副產物。鎂為本實驗中較昂貴的原料。因此本研究在矽化鎂合成後，隨即又將鎂還原出來以得到多孔矽，故鎂若具循環利用特性，將大幅減少反應廢料及成本。此步驟中我們利用真空氣氛將鎂從矽化鎂分離出來。

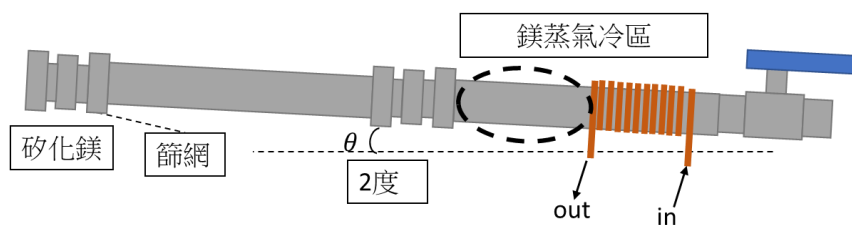


圖 3-2 真空除鎂自製反應器示意圖。

實驗結果顯示收集率高達 94%，而根據矽原料氧值計算，在 100% 轉化率中，MgO 會佔 3% 左右，實際進行氧氮分析後氧值約 1.11%，和預估大致相符。而冷區收集物做 XRD 分析，產物主要是 Mg 和 MgO，氧值是 28%，氧化鎂佔 70%，鎂佔 30%，沒有 Si 的峰值，表示收集物與目標一致。

矽化鎂原重	熱處理	產物重	冷區產物重	除鎂率	收集率
1.00 (g)	1050°C, 1hr	0.50 (g)	0.47g	78%	94%

表 3-1 真空除鎂實驗鎂的收集率測試

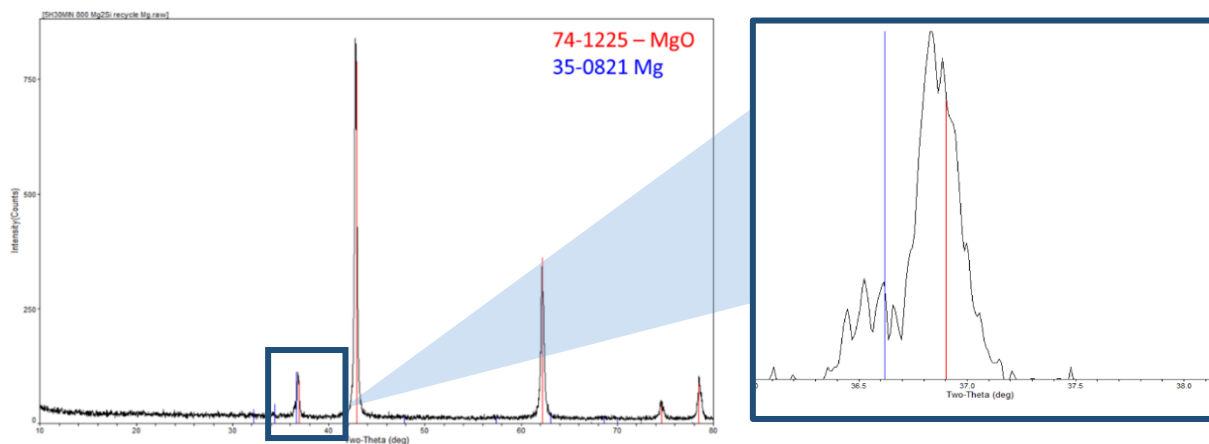


圖 3-3 真空除鎂後矽化鎂的 XRD 分析及其局部放大圖(右)

(四) 反應器改良與產量放大

由於原先容器製作的矽化鎂單次僅能合成 1.5 克，使得在之後的實驗無法使用同一批樣品做相關數據及送樣，故本研究改良反應器，提升樣品克數。因反應體積及質量皆增加，需更多時間讓鎂蒸發及傳熱，故延長反應時間至 12 小時並提高溫度至 950°C 以求反應完全。另可發現系統氣密性良好，經由氧值分析發現氧含量不高，且無氨味(若漏氣會生成氮化鎂)。

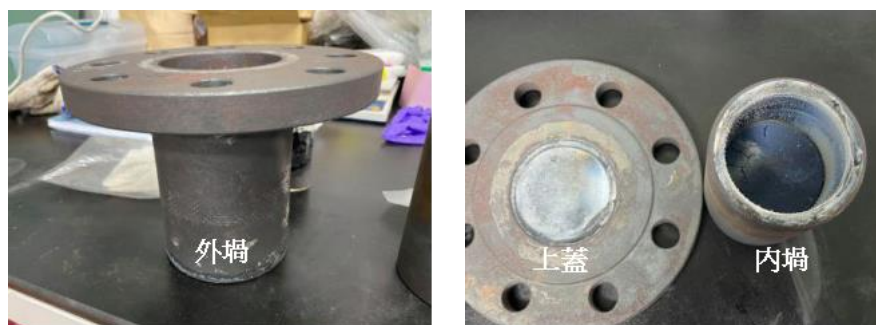


圖 3-4 改良後自製反應器外觀樣貌。

二、以不同濃度之氣體還原矽化鎂並酸洗得到多孔矽

我們推測本步驟合成之多孔矽的比表面積為影響下一步蝕刻出奈米矽反應速率的關鍵因子，且當多孔矽中孔洞少但個別孔洞大時，其蝕刻效率應較孔洞小而數量多之多孔矽佳。這是因為前者連接處結構較脆弱，其示意圖如下所示。因此，接下來系列實驗的目的便是找出適合蝕刻的多孔矽結構及其反應條件。

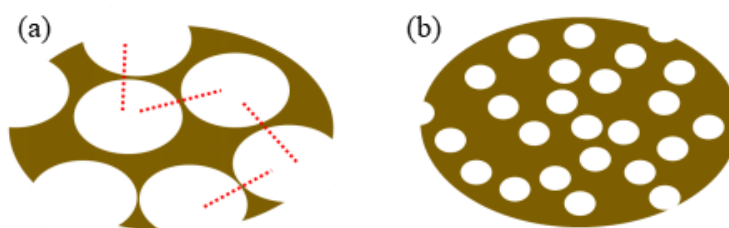


圖 3-5 不同多孔結構之蝕刻難易示意圖。(a)孔洞較大但數量較少 (b)為孔洞較小而數量多。

由上圖可看出前者較容易破碎

(一) 反應氣氛對產物比表面積之影響

樣品通氣條件	比表面積(m ² /g)	相關係數
20%CO ₂ +80%N ₂	179.4500±2.4048	0.9997365
100% CO ₂	190.5500±2.6322	0.9997231

表 3-2 通氣條件對產物比表面積之影響

(二) 反應氣氛對產物形貌之影響

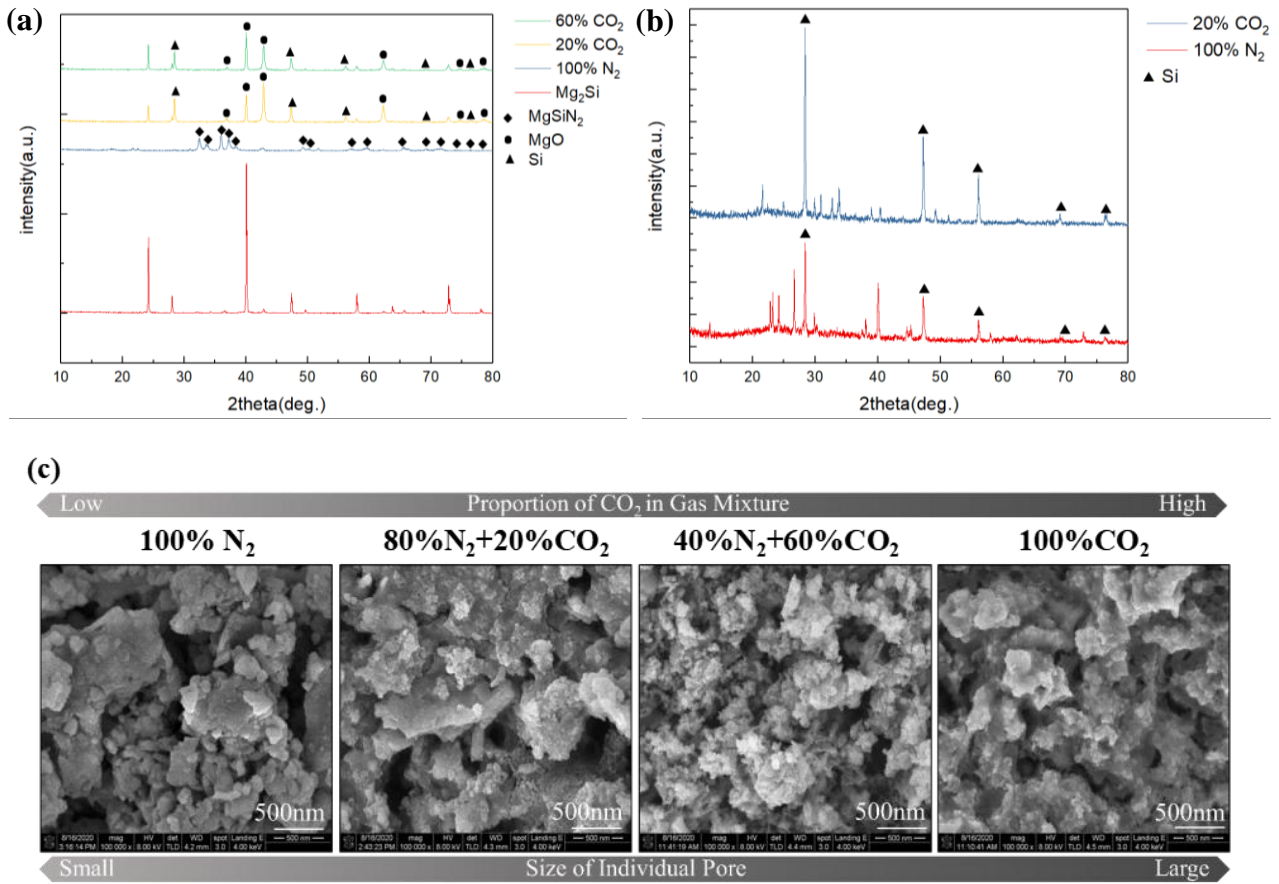


圖 3-6 多孔矽通氣條件對產物形貌之影響 (a)酸洗前多孔矽 XRD 分析

(b)酸洗後多孔矽 XRD 分析 (c)SEM 微觀形貌圖。

1. 從圖 3-6 可發現 CO₂ 混氣比例越高，樣品的孔洞越大，造成比表面積較高，為本實驗欲獲得的樣品形貌。
2. 從表 3-2 可推論 CO₂ 反應性較低，所需反應時間長；N₂ 較活潑，反應速率越快，故反應時間短。以 100% CO₂ 及 100% N₂ 的反應為例，若 700 度反應 10 小時，N₂ 的轉化率已接近 100%，而 CO₂ 的反應則尚有矽化鎂殘留。
3. 綜合 1、2 點所述，利用二氧化碳及氮氣混氣反應，可在反應速率及樣品孔洞大小間取得最佳平衡。本實驗找出之最佳條件為 80%N₂+20%CO₂ 氣氛下所製備之多孔矽。

(三) 反應溫度對樣品形貌之影響

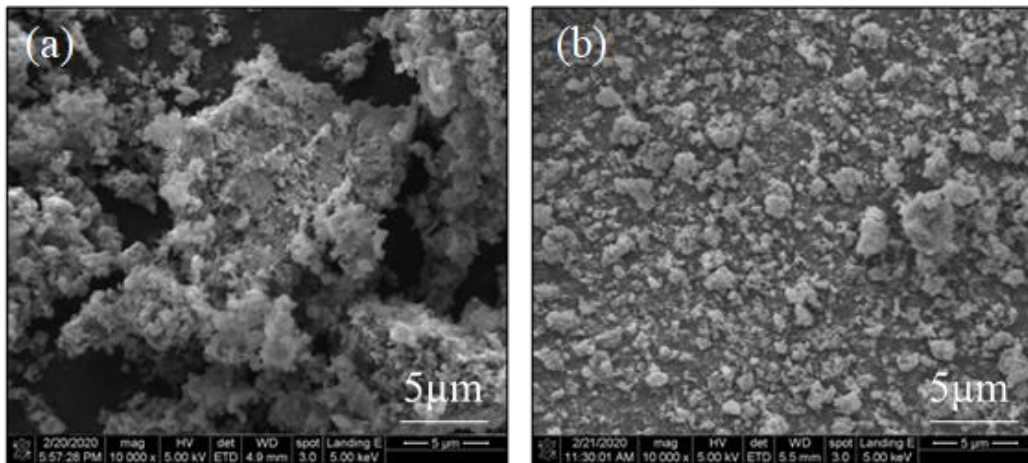


圖 3-7 反應溫度對樣品形貌之影響，反應溫度(a) 650°C (b) 750°C。

1. 由圖 3-7 觀察出低溫時產物孔洞結構較大，有利於下一步之蝕刻(見圖 3-5 說明)。推測是因低溫時反應性較弱故從特定幾處開始反應後慢慢擴張；高溫時整塊材料則較平均地反應。
2. 由產物重量變化推估，750°C 時反應較完全。
3. 綜合 1、2 所述，利用調控反應溫度，可在產物形貌及反應速率間取得最佳平衡。本實驗找到最佳條件為 700°C。

(四) 反應有無旋轉對樣品形貌之影響

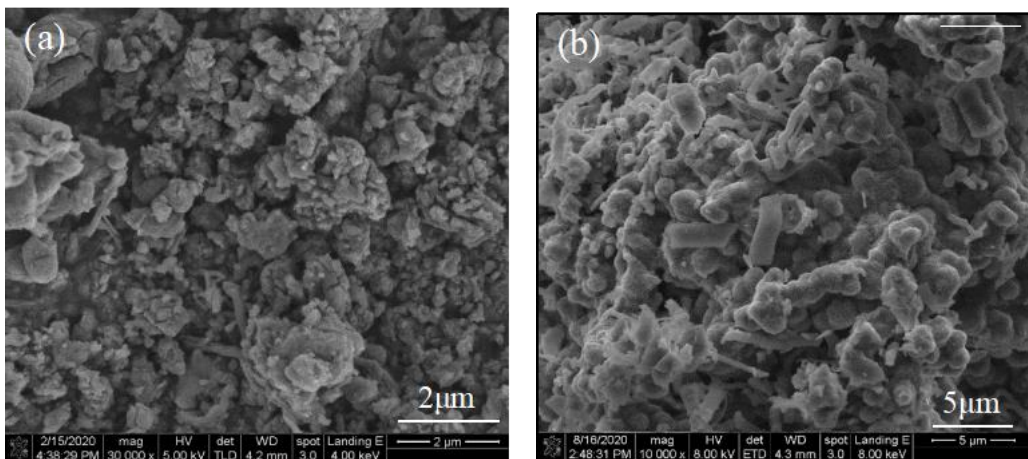


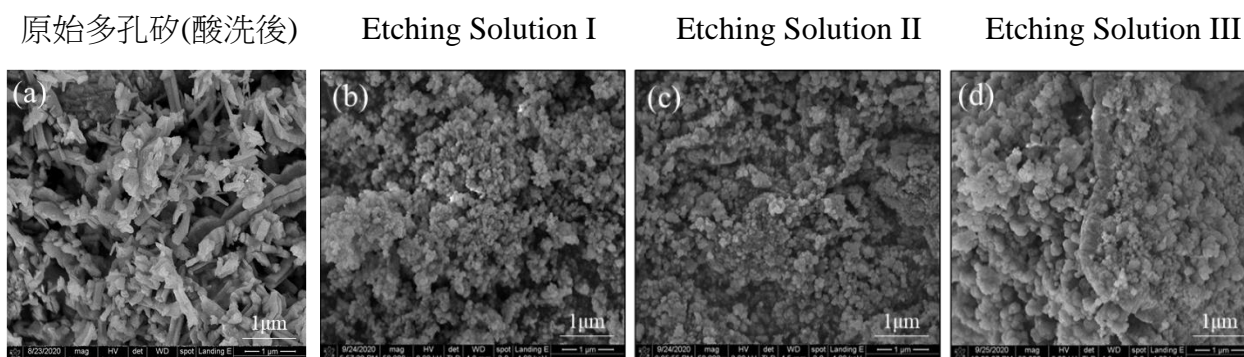
圖 3-8 反應過程中(a)未旋轉與(b)旋轉對產物形貌之影響。

由圖 3-8，可看出樣品未旋轉時團聚嚴重，故後續實驗皆在旋轉條件下進行多孔矽之合成。

三、將多孔矽藉由化學蝕刻反應加工成奈米矽

(一) 不同通氣比例對樣品之產品形貌的影響

A. 製備多孔矽時通氣條件：100%N₂



B. 製備多孔矽時通氣條件：80%N₂+20%CO₂

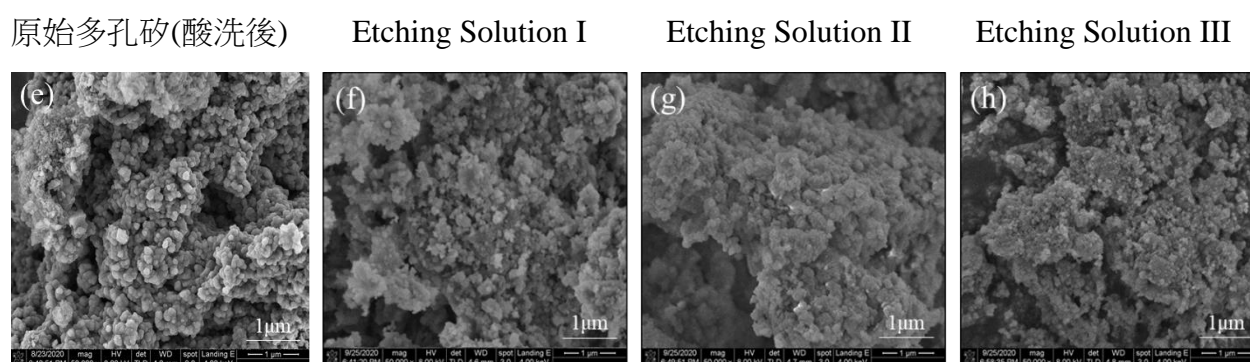


圖 3-9 不同通氣條件所產生之多孔矽樣品的化學蝕刻微觀結構。

(a)(b)(c)(d)通氣條件為 100%N₂ (e)(f)(g)(h)通氣條件為 80%N₂+20%CO₂。

[註] Etching Solutions	I	0.08M Cu ²⁺ , 1M H ₂ O ₂ , 2M HF
	II	0.06M Cu ²⁺ , 0.5M H ₂ O ₂ , 2M HF
	III	0.08M Cu ²⁺ , 0.5M H ₂ O ₂ , 2M HF

1. 巨觀來看，當取用通氣條件 80%N₂+20%CO₂所製備之多孔矽進行蝕刻反應時，不同濃度/反應時間之樣品其結果大致相同：反應之初非常激烈（判斷方式如酸蝕刻第一步驟產生二氧化氮，以肉眼觀察紅棕色煙霧之濃密與否即可推估反應速率），但約 30 秒後就停止反應。

2. 微觀來看，由圖 3-9 之 SEM 圖分析，銅催化蝕刻在 100%N₂ 和 80%N₂+20%CO₂ 的多孔矽蝕刻表現不同，在 100%N₂ 的多孔矽中，產物有奈米級的顆粒；在 80%N₂+20%CO₂ 多孔矽中則僅有表面凹凸不平而未進一步被破壞為更小結構。
3. 根據兩者碳值的差異，推測在 20%CO₂ 的多孔矽有碳膜隔離蝕刻液和矽表面的接觸造成無法反應，理論上只要經過 500、600 度三小時的除碳，結果就會如同 100% 氮氣的實驗結果。
4. 因兩多孔矽樣品比表面積分別為 190 及 179 (m²/g) 差異不大，故排除因反應接觸面積差異導致蝕刻速率不同之可能。
5. 由上述結果得知製造多孔矽的通氣條件若非 100%N₂，加上高溫除碳步驟後即可使蝕刻出奈米矽粒子。

(二) 三種蝕刻液蝕刻效果比較

1. 酸蝕刻

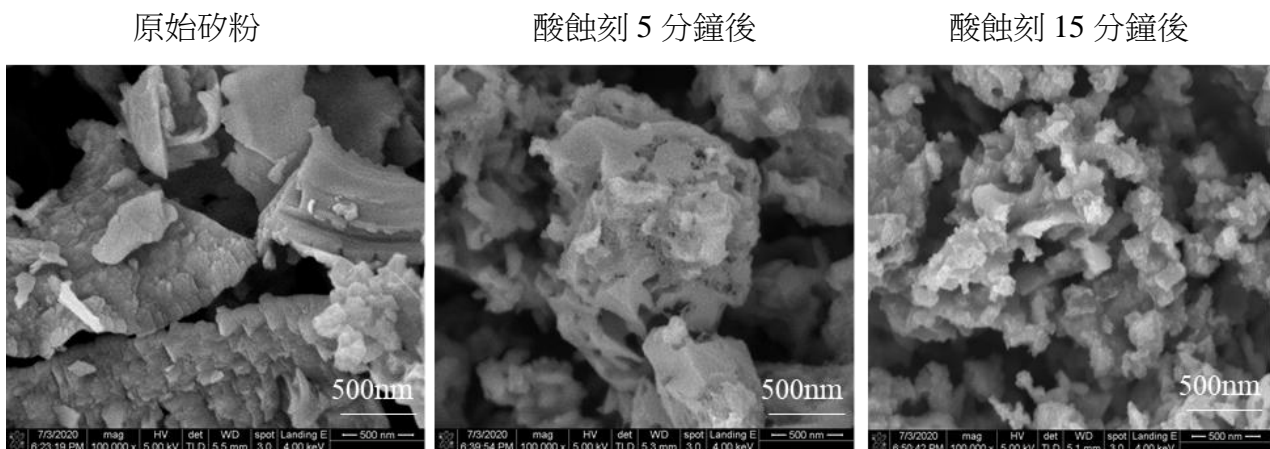


圖 3-10 HNO₃/HF/H₂O 溶液蝕刻樣品微結構圖。

蝕刻液條件：質量比 HNO₃(69.51%)：HF(49.2%)：H₂O=16：1：3

巨觀來說，蝕刻反應開始後不久矽粒子由棕色轉為灰色後顏色便不再有明顯變動；而微觀來說，由圖 3-10 可發現蝕刻時間越長，則多孔矽之孔洞愈多，但許久時間後仍未出現奈米粒子，蝕刻效果不如預期。

2. 鹼蝕刻

原始矽粉

鹼蝕刻 5 分鐘後

鹼蝕刻 15 分鐘後

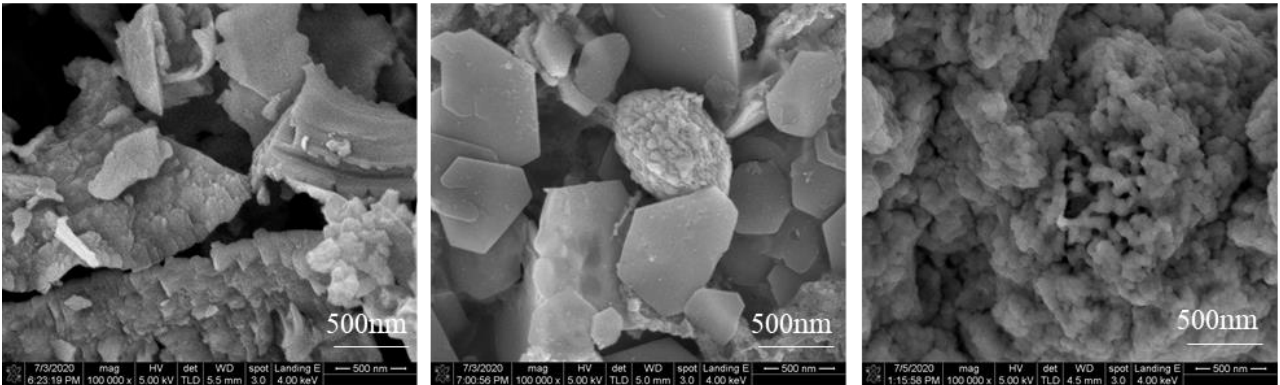


圖 3-11 KOH 溶液蝕刻表現 (蝕刻液條件：50% KOH)。

巨觀來說，蝕刻反應開始後矽粒子從頭到尾維持棕色無明顯變動；而微觀來說，由圖 3-11 可知經 KOH 蝕刻，短時間出現片狀物，長時間則又出現數十微米的聚集，同樣地，許久時間後仍未出現奈米粒子，蝕刻效果不如預期。

3. 銅離子催化蝕刻

初步測試後發現銅離子催化蝕刻之切削效果良好(圖 3-12(b))，故我們鎖定目標，欲藉由調配不同濃度比例之 Cu^{2+} , H_2O_2 , HF 蝕刻液製造奈米矽。

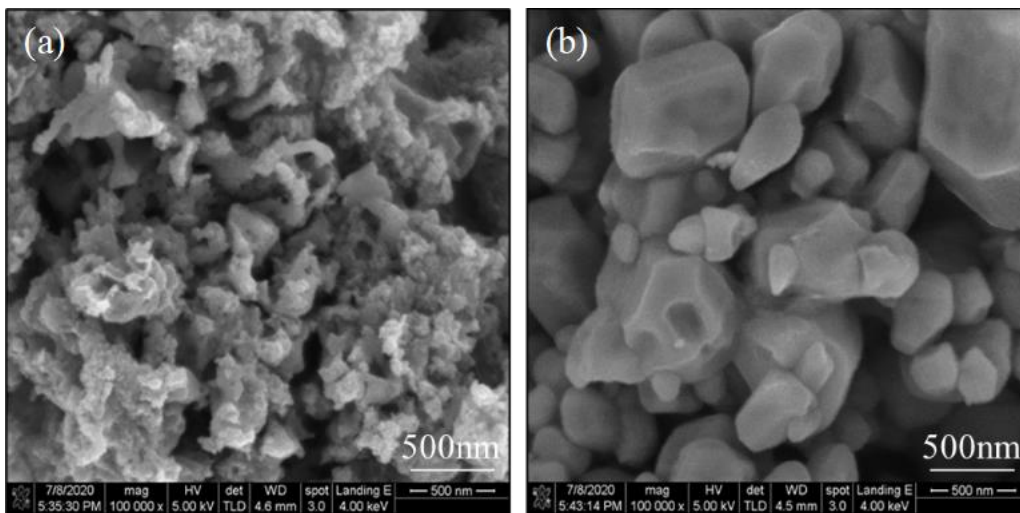


圖 3-12 初步測試銅離子催化蝕刻液 (a)蝕刻前 (b)蝕刻後

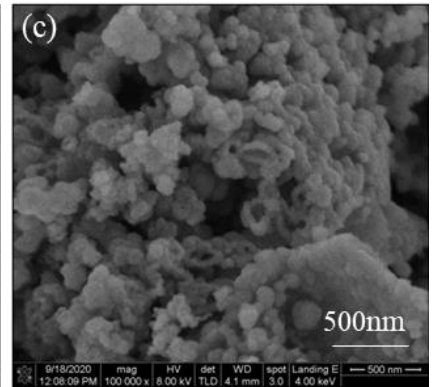
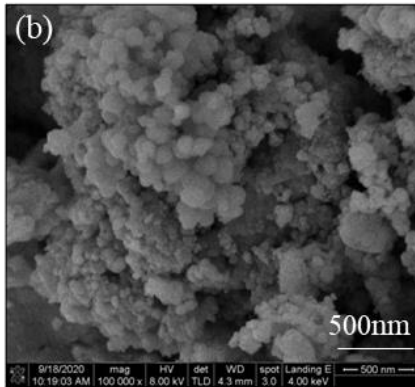
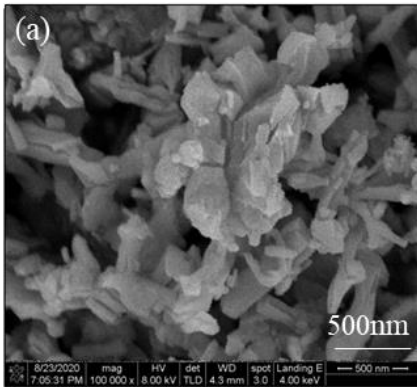
(選用蝕刻液：2M HF/ 1M H_2O_2 / 0.06M Cu^{2+} ；多孔矽樣品通氣條件：100% N_2)。

A. Cu^{2+} , HF, H_2O_2 蝕刻—操縱變因： H_2O_2 濃度

100% N_2 多孔矽

Etching Solution I (低 $[\text{H}_2\text{O}_2]$)

Etching Solution II (高 $[\text{H}_2\text{O}_2]$)



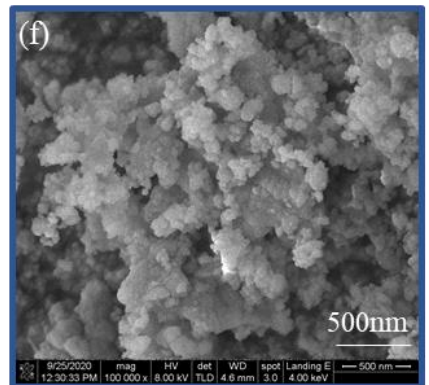
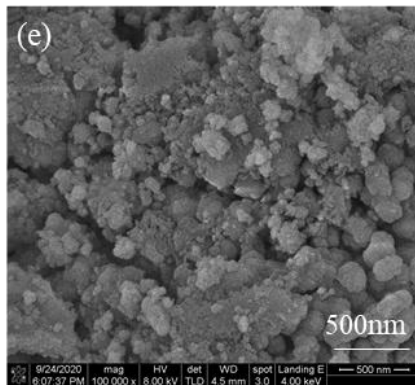
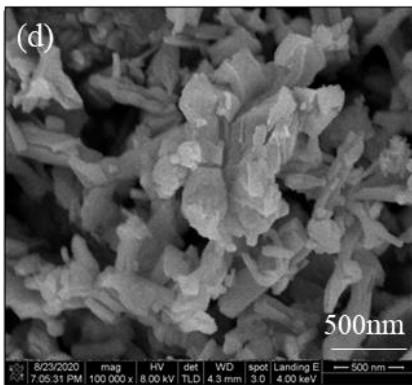
B. 嘗試 Cu^{2+} , HF, H_2O_2 蝕刻：以氧化力較高之酸根取代

a. 操縱變因： Cu^{2+} 濃度

100% N_2 多孔矽

Etching Solution III (低 $[\text{Cu}^{2+}]$)

Etching Solution IV (高 $[\text{Cu}^{2+}]$)



b. 操縱變因： H_2O_2 濃度

100% N_2 多孔矽

Etching Solution IV (低 $[\text{H}_2\text{O}_2]$)

Etching Solution V (高 $[\text{H}_2\text{O}_2]$)

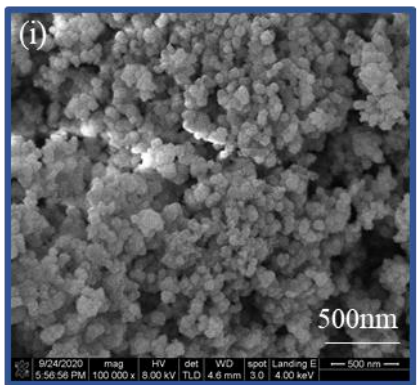
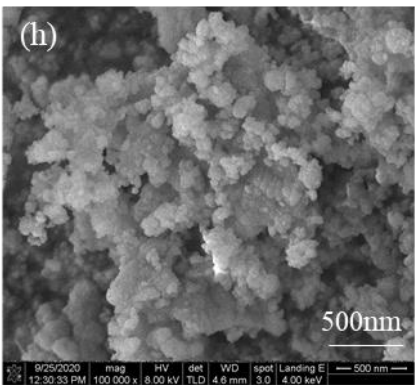
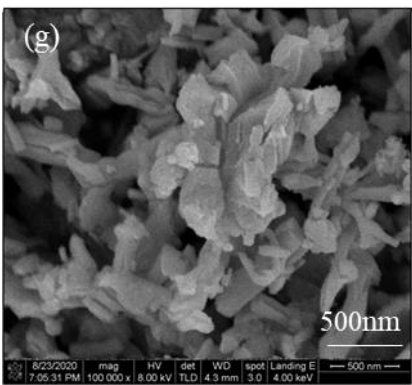


圖 3-12 銅離子催化蝕刻溶液中 H_2O_2 , HF, Cu^{2+} 比例及所搭配之酸根對產物形貌之影響。

[註] Etching Solutions	I	II	III	IV	V	
	0.06M Cu^{2+} , 0.5M H_2O_2 , 2M HF	0.06M Cu^{2+} , 1M H_2O_2 , 2M HF	0.06M Cu^{2+} , 0.5M H_2O_2 , 2M HF	0.08M Cu^{2+} , 0.5M H_2O_2 , 2M HF	0.08M Cu^{2+} , 1M H_2O_2 , 2M HF	低氧化力酸根
						低氧化力酸根
						高氧化力酸根
						高氧化力酸根
						高氧化力酸根

觀察圖 3-12，可以得知當蝕刻液在， Cu^{2+} 與 H_2O_2 濃度較高，依序為 0.08M, 1M 時 (如圖 3-12(i))有極佳蝕刻效果，有均勻顆粒狀之奈米矽生成。

(三) 奈米粒子快速收集之方法探討

為更有效率的收集蝕刻完畢之奈米矽由溶液中分離，本研究提出利用超聲波造霧來收集奈米矽，將分散於水中的奈米矽自溶液中震出。在收集瓶中，我們加了少許氨水改變奈米矽粒子的表面電性使其分散。我們也在此步驟發現溶液中分散的奈米矽是藍色的(文獻中幾乎未見過奈米矽之照片)!

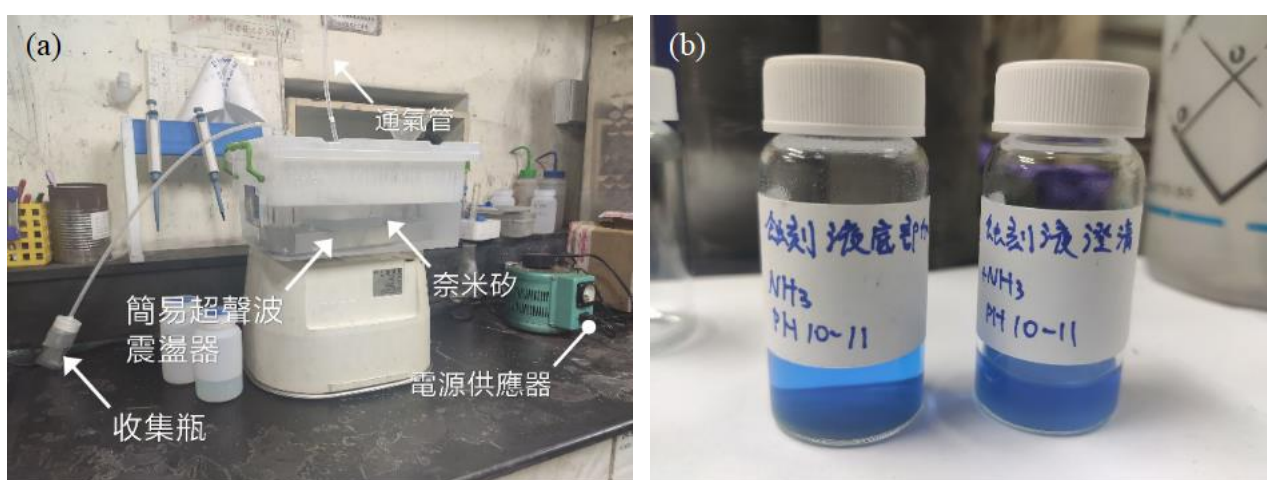


圖 3-13 超聲波震盪分離奈米矽 (a)反應裝置及(b)收集之樣品。

四、電池表現測試

為了測量所製備之奈米矽或多孔矽作為鋰電池負極材料之電池表現，我們將其塗抹於電池負極，測試經過數次充放電循環後電容衰退情形，其結果如下：

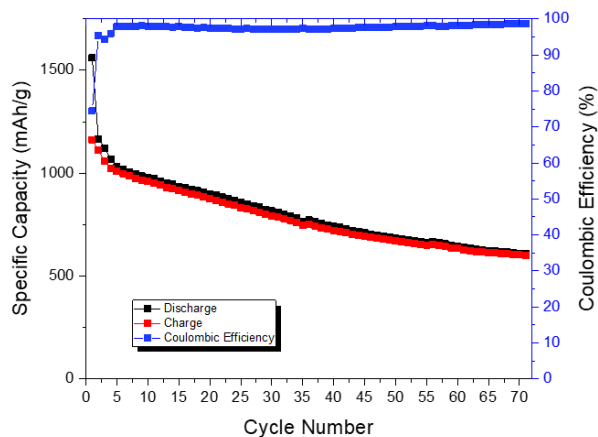


圖 3-14 多孔矽電池之比電容與庫倫效率在數次充放電循環後的變化。

由上圖可知，多孔矽電池之首圈庫倫效率高達 74%，與石墨電極相近，效果良好，而循環性則較一般矽電極所製成之鋰電池較具持久性。而因為奈米矽相較於多孔矽更可容納充放電時的體積變化，我們預期奈米矽電池的循環性將比多孔矽電池更佳，期望能媲美一般石墨電池，使鋰電池兼具高電容與高穩定性之優點。

五、討論

(一) 氫氟酸廢液處理

本研究在化學蝕刻製造奈米矽時，使用氫氟酸作為蝕刻液，而眾所皆知氫氟酸的廢液處理一直是業界所重視的問題，經過蒐集相關資料後，發現目前的處理方式主要為與氫氧化鈣和氯化鈣反應生成氟化鈣沉澱，並應用於水泥的相關原料。因此，透過上述方式即能處理相關廢液問題，以降低實驗的污染性。

(二) 廢熱回收

本實驗在合成矽化鎂以及製造多孔矽的程序中，常以高溫加熱，故在實驗中所產生的廢熱及損耗的能源亦為本實驗欲解決的問題。查詢相關文獻後，我們目標在放大實驗時搭配「汽電共生」等能源再生技術，以達熱電共同使用最佳效益。其原理大致為：廢熱回收後以蒸汽帶動發電機的方式轉化成電能，而這些電能既可再度投入製程中使用，亦可賣回給台電公司併入電網使用，落實能源永續之準則。而目前台灣業界在處理 700 度以上的高溫回收已有相當完整的系統，主要採用熱電溫差發電等相關技術，因此我們亦會考慮採用相關方法回收熱能。

肆、結論與應用

一、結論

- (一) 本研究的第一步為尋找矽化鎂的最佳反應溫度及氣體流量，溫度控制大致已達穩定，在氣固相反應、真空、850°C、持溫 6hr、矽鎂莫耳比 1:2.4 時反應效果最佳；而大量反應因傳導較慢，故需延長持溫時間及提高溫度來達到相同產量。
- (二) 利用真空除鎂回收率高達 94%，可有效落實原子經濟之綠色化學原則。
- (三) 多孔矽之形貌受到製備時反應氣氛、溫度等因子影響，本實驗得到最佳條件為：
700°C、80%N₂+20%CO₂ 或 100%N₂、有旋轉
- (四) 利用 0.08M Cu²⁺, 1M H₂O₂, 2M HF 作為蝕刻液將多孔矽製為奈米矽效果佳，有均勻之顆粒生成
- (五) 利用超聲波造霧可有效將分散於溶液中的奈米矽粒子分離出來
- (六) 本研究成功將台灣半導體工業每年產出大量無用之廢矽泥轉換為適合作為鋰電池負極材料之奈米矽，且過程中幾乎無廢料排放

二、本研究之新創性

(一) 由多孔矽製造奈米矽的創新手法

本研究首度提出藉由化學蝕刻法來製造奈米矽。此模式目前應用在工業界矽晶片的蝕刻，而尚未見到蝕刻多孔矽粒子的相關論文。相對於透過研磨大量消耗能源並且樣品微觀形貌破碎。透過蝕刻可以製造出球狀並且形貌穩定的樣品。而其所需的材料氫氟酸、硝酸成本低，再加上反應所需時間極短，適合工業上大量生產。

(二) 成本低廉，回收大批原本難以利用的廢棄物，無廢料排放

本實驗使用之原物料僅現今台灣晶圓廠產生之廢矽泥和鎂粉，其中鎂用以幫助矽形成多孔結構且可反覆利用，為循環經濟成本。因此，本製程主要生產成本僅以電費為主。而透過計算得知：每次利用 40 克廢矽粉進行實驗約能產 10 克的奈米矽，過程中具合成矽化鎂以及還原矽化鎂的加溫處理，高溫爐因有包覆隔熱材料，因此在持溫段(10 小時)功率約為升溫段的十分之一，總計每次約需消耗 11.1 度電，而以每度電 3 元來計算，每 1g 的奈米矽成本僅需 1.11 度電等同於 3.33 元。

我們將過去台灣難以處置的廢棄物經簡易處理後，使其成為高附帶價值的鋰電池負極材料，原本一文不值的矽泥便躍升為日常必需品的關鍵材料。

(三) 支持綠能發展，邁向非核家園

一個矽平均可與 4.4 個鋰結合，故一公斤的矽可儲存 157 莫耳的鋰，相當於 4212 安培小時的電量。若鋰電池電壓以 3.6 伏特計，則一公斤的矽即可儲存約 15 度電，可供應一個家庭一天的電。台灣工業平均每年產生 2.4 萬噸廢矽泥，意即可一次儲存約 3.6 億度電，而這些材料可循環利用，若每天均把握太陽普照的中午 3 小時密集儲存電能，一年可產生 1314 億度電，有望達到非核家園的目標。

三、未來展望

(一) 雙尺度結構

由於負極材料一般會與石墨混合提高電容，矽應與石墨體積相近之微米尺度為佳；然而微米矽易在充放電時劇烈膨脹造成結構碎裂、電容值下降，故本研究目標朝雙尺度結構發展，整併兩者之優點。本研究欲於將數粒奈米矽藉由多巴胺包覆碳殼，此碳殼之尺度與石墨顆粒相當，故有利兩者均勻相摻；另一方面，此碳殼僅對鋰離子等少數原子半徑小的

離子具通透性，故可防治電解液內其他雜質干擾反應，降低反應效率。而此碳殼內的奈米矽粒徑較小，擁有極高的理論電容、低原子量、高鋰攝取量(Li Uptake)而更有作為電池負極材料的潛力。

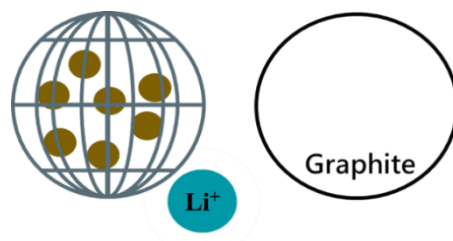


圖 4-1 雙尺度結構示意圖。

(二) 本研究之目的為將廢矽泥加工處理為適合作為鋰電池負極材料之型態，在材料製備達穩定後，更希望能實際塗抹於電池負極測試材料經數次充放電循環後電容衰退情形並加以改良以得到最佳電池表現。

(三) 藉由將部分步驟合併來簡化製程，增加反應工業化的可行性

伍、參考文獻

1. Chao Yang, Yelong Zhang, Jinhui Zhou, Chunfu Lin, Fan Lv, Kai Wang, Jianrui Feng, Zhikun Xu, Jianbao Li and Shaojun Guo, 2018, Hollow Si/SiO_x nanosphere/nitrogen-doped carbon superstructure with a double shell and void for high-rate and long-life lithium-ion storage, *J.Mater. Chem. A*, 6, 8039.
2. Fengshuo Xi, Hongqi Cui, Zhao Zhang, Zhenmiao Yang, Shaoyuan Li, Wenhui Ma, Kuixian Wei, Zhengjie Chen, Yun Lei, Jijun Wu, 2019, High-Performance Porous Silicon/Nanosilver Anodes from Industrial Low-Grade Silicon for Lithium-Ion Batteries, *Ultrasonics Sonochemistry* Volume 56, 474-480.
3. Linqi Zong, Yan Jin, Chang Liu, Bin Zhu, Xiaozhen Hu, Zhenda Lu, and Jia Zhu, 2016, Precise Perforation and Scalable Production of Si Particles from Low-Grade Sources for High-Performance Lithium Ion Battery Anodes, *Nano Lett.* 7210–7215.
4. M Ge et al., 2013, Review of porous silicon preparation and its application for lithium-ion battery anodes, *Nanotechnology*, 24 422001.
5. Rigved Epur, Luke Minardi, Moni K. Datta, Sung Jae Chung, Prashant N. Kumta, 2013, A simple facile approach to large scale synthesis of high specific surface area silicon nanoparticles, *Journal of Solid State Chemistry* 208, 93-98.

6. Tuomo Nissinen, Timo Ikonen, Meior Lama, Joakim Riikonen, Vesa-Pekka Lehto, 2016, Improved production efficiency of mesoporous silicon nanoparticles by pulsed electrochemical etching, *Powder Technology* 288, 360-365.
7. Ultra-high-performance Porous Silicon@Carbon Anode for Practical Li-Ion Batteries Application, TECO Green Tech Contest.
8. Xiang Han, Ziqi Zhang, Guorui Zheng, Run You, Jianyuan Wang, Cheng Li, Songyan Chen, and Yong Yang, 2019, Scalable Engineering of Bulk Porous Si Anodes for High Initial Efficiency and High-Areal-Capacity Lithium-Ion Batteries, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 714-721.
9. Yaguang Zhang; Ning Du; Yifan Chen; Yangfan Lin, 2018, Carbon dioxide as a green carbon source for the synthesis of carbon cages encapsulating porous silicon as high performance lithium-ion battery anodes, *Nanoscale*, 5626.
10. Yibin Zhang, Minghui Yuan, Bin Cai, Dongsheng Zhang, Hongyan Chen, Yiming Zhu, 2016, Morphologies of porous silicon etched by the electrochemical etching method with alcohols additives, *Optik* 127, 3009–3012.
11. Ying Han, Ning Lin, Yuying Qian, Jianbin Zhou, Jie Tian, Yongchun Zhu, Yitai Qian, 2016, A scalable synthesis of N-doped Si nanoparticles for high-performance Li-ion batteries, *Chem Commun.*, 52, 3813.
12. Yongling An, Huifang Fei, Guifang Zeng, Lijie Ci, Shenglin Xiong, Jinkui Feng, and Yitai Qian, 2018, Green, Scalable, and Controllable Fabrication of Nanoporous Silicon from Commercial Alloy Precursors for High-Energy Lithium-Ion Batteries, *ACS Nano*, 4993-5002.
13. 2019, 【鋰電池】與【LED 照明】技術專題工業材料雜誌 267 期, 60-71.
14. 台灣電力公司_電力供需資訊_電源開發規劃_歷年發購電量及結構.html

【評語】 200014

本研究以回收之廢矽泥及鎂金屬為原料，合成矽化鎂後，以二氧化碳及氮氣氧化還原反應製成多孔矽，隨後使用銅離子、過氧化氫、氫氟酸做為蝕刻液將多孔矽奈米化，解決體積膨脹的問題製成鋰電池負極材料。建議應針對材料的孔洞大小及分布進行討論，有助於解釋後續奈米化矽的形成。後續的應用亦應加以驗證。