

東海大學化學系

Department of Chemistry

Tunghai University

碩士論文

鋁離子電池中氯鋁酸根離子插層或吸附

於不同石墨材料之研究

Investigation of intercalation or adsorption of
 AlCl_4^- anions in the different graphite materials for
aluminum-ion battery

研究生：李天生(Tien-Sheng Lee)

指導教授：賴英煌 博士

中華民國 一百零八年 六月

東海大學碩士班研究生
論文指導教授推薦書

化學系 碩士班 李天生 君所提之論文
鋁離子電池中氯鋁酸根離子插層或吸附於不同石墨
材料之研究

Investigation of intercalation or adsorption of
 AlCl_4^- anions in the different graphite materials for
aluminum-ion battery

係由本人指導撰述，同意提付審查。

指導教授 賴英茂 (簽章)

108年6月6日

東海大學碩士班研究生

論文口試委員審定書

化學系 碩士班 李天生 君所提之論文

鋁離子電池中氯鋁酸根離子插層或吸附於不同石墨

材料之研究

Investigation of intercalation or adsorption of AlCl_4^-
anions in the different graphite materials for
aluminum-ion battery

論文口試委員會 召集人 王世育 (簽章)

委員

洪世仁

鄧聰榮

賴英桂

中華民國 100 年 6 月 21 日

謝誌

在東海大學讀碩士的這兩年裡，十分感謝賴英煌老師和王迪彥老師平時的督導與教誨，並且在實驗上給予良好的環境及豐富的資源，讓我們能夠順利的完成實驗及論文。同時感謝洪偉修老師和郭聰榮老師能夠抽空蒞臨指導學生碩士論文審定，提供寶貴的意見使得本論文更加的完整。

在整個研究過程中，感謝賴英煌老師在分析技術上的指導和協助，還有王迪彥老師在實驗上不厭其煩地給予指導和研究方向。還要感謝國家同步輻射中心光束線的學長們多次協助我們進行實驗，為我們解決實驗上的難題。另外感謝實驗室學長姊們的協助，還有同學延根平時在實驗上的鼓勵及幫助，同時也感謝實驗室的學弟妹，特別是于婷、紀堯在實驗上的討論和陪伴，因為遇見你們讓這兩年的實驗室生活無時無刻充滿歡樂。最後，感謝家人無怨無悔的養育栽培和體諒，讓我能無憂無慮地完成碩士學位。

碩士生活即將告一段落，還需感謝的人太多太多，總之，感謝每位曾經指導過我、幫助過我的人。

摘要

近年來，鋁金屬是電化學存儲裝置的理想材料。由於在電化學氧化還原反應期間涉及三個電子的氧化還原能力($\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Al}$)，且其密度(2.7 g/cm^3)遠大於鋰(0.53 g/cm^3)，因此鋁金屬的體積能量密度(8.06 Ah/cm^3)遠高於鋰(2.04 Ah/cm^3)。此外，鋁是地殼中最豐富的金屬元素，且在空氣中穩定，為電池應用帶來巨大的優勢，從而大大地提高了電化學存儲系統的安全水平。

而本篇研究利用臨場 X 射線繞射分析和臨場拉曼光譜分析探討不同石墨材料作為鋁離子電池之陰極的電化學表現，藉由此兩種方法證明了材料結晶性的強弱會影響其與氯鋁酸根陰離子 AlCl_4^- 的作用機制。

此外，經過簡單的酸處理和高溫鍛燒後得到的膨脹性石墨，結合了插層及吸附兩種機制以達到電容量提升的效果，並透過臨場電化學實驗去探討吸附機制所發生的電位。

關鍵字：臨場 X 射線繞射分析、臨場拉曼光譜、膨脹性石墨

Abstract

In recent years, aluminum has been considered as suitable candidate for electrochemical storage devices due to its high volumetric and gravimetric capacities besides its high abundance. The high capacity of aluminum ion battery is attributed to trivalent electrochemical redox reaction ($\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Al}$). Moreover, it is supported by its density which is around four times the lithium and it can be handled under the air leading to enormous advantages for the battery application, thus extremely improves the safety level of electrochemical storage system.

We investigated the electrochemical performance of different graphite materials as cathode for aluminum-ion battery by using in-situ X-ray diffraction and in-situ Raman techniques. The two analytical methods demonstrated that crystallinity of the graphite materials will influence the storage mechanism of AlCl_4^- .

Furthermore, we synthesized expanded graphite (EG) by simple acid treatment and followed by high temperature annealing. The high capacity displayed by EG can be attributed to integrated intercalation and adsorption mechanisms. In-situ XRD and in-situ Raman techniques were used to speculate the different mechanisms adopted by EG during cycling.

Keyword : *in-situ* XRD, *in-situ* Raman, expanded graphite

總目錄

謝誌.....	I
摘要.....	II
Abstract.....	III
圖目錄.....	VIII
表目錄.....	X
第一章 緒論	1
1.1 前言	1
1.2 鋁離子電池工作原理	2
第二章 文獻回顧與研究動機	4
2.1 鋁離子電池材料介紹	4
2.1.1 鋁離子電池陽極材料介紹	4
2.1.1.1 鋁金屬的活化與抗腐蝕	4
2.1.1.2 鋁枝晶的抑制與改善	5
2.1.2 鋁離子電池陰極材料介紹	6
2.1.2.1 熱裂解石墨	6
2.1.2.2 3D 石墨電極	7
2.1.2.3 天然鱗片石墨	8
2.1.2.4 石墨烯薄膜(graphene film)	9
2.1.2.5 多邊緣的石墨烯紙(edge-rich graphene paper)	10
2.1.3 電解液的介紹	11
2.1.4 隔離膜的選擇條件	12
2.2 離子插層行為介紹	13

2.3 研究動機	14
第三章 儀器設備與實驗內容	15
3.1 實驗藥品與儀器設備	15
3.1.1 實驗藥品	15
3.1.2 儀器設備	16
3.2 材料鑑定與分析	17
3.2.1 同步輻射光束線 ¹³	17
3.2.1.1 樣品製備	17
3.2.2 拉曼光譜分析儀	17
3.2.2.1 實驗參數	17
3.2.2.2 樣品製備	18
3.2.3 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscopy, SEM)	18
3.2.3.1 實驗參數	18
3.2.3.2 樣品製備	18
3.2.4 BET 鑑定	19
實驗參數	19
3.3 膨脹性石墨(Expanded Graphite, EG)的製備	20
3.4 漿料與電極片的製備	21
3.4.1 漿料	21
3.4.1.1 大部分石墨漿料	21
3.4.1.2 膨脹性石墨漿料	21
3.4.2 電極片製備	22
3.4.2.1 石墨電極製備	22
3.4.2.2 無基板(free-standing)石墨電極製備	23

3.5	離子液體電解液的製備	24
3.6	軟包電池(pouch cell)的組裝	25
3.7	電池電化學測試	26
第四章 結果與討論		27
4.1	材料選擇與分析	27
4.1.1	拉曼光譜鑑定	28
4.1.2	BET 鑑定	29
4.2	充放電循環測試	30
4.2.1	SP-1	30
4.2.2	LT-583.....	31
4.2.3	Porous carbon	31
4.2.4	Carbotron.....	32
4.3	臨場電化學行為分析	33
4.3.1	臨場拉曼光譜分析(<i>in-situ raman</i>).....	33
4.3.1.1	SP-1 與 LT-583.....	34
4.3.1.2	Porous carbon 與 carbotron	36
4.3.2	臨場 X 射線繞射分析(<i>in-situ XRD</i>).....	37
4.3.2.1	SP-1	37
4.3.2.2	LT-583	39
4.3.2.3	Porous carbon 與 carbotron	40
4.4	Expanded Graphite (EG)	41
4.4.1	結構鑑定	41
4.4.2	充放電循環測試	43
4.4.3	臨場拉曼光譜及 X 射線繞射分析	46
4.4.4	臨場掃描式電子顯微鏡分析(<i>in-situ SEM</i>).....	48
4.4.5	快充慢放測試.....	50

第五章 結論51
參考文獻.....53



圖目錄

圖 1-1	鋁離子電池放電原理圖	2
圖 2-1	a.天然石墨 b. 熱裂解石墨示意圖	6
圖 2-2	熱裂解石墨之 a.充放電曲線圖 b.循環穩定圖	7
圖 2-3	3D 石墨之 a.SEM 圖 b.充放電曲線圖 c.循環穩定圖	7
圖 2-4	天然鱗片石墨之 a.充放電曲線圖 b.不同速率充放電循環穩定圖 c.高速率 循環穩定圖 d.充放電曲線圖及循環穩定圖	8
圖 2-5	以 3H3C 概念設計石墨烯(GF-HC)之示意圖	9
圖 2-6	GF-HC 之 a.SEM 圖 b.充放電曲線圖	9
圖 2-7	多邊緣石墨烯之 a.TEM 圖 b.充放電曲線圖 c.循環穩定性圖	10
圖 2-8	插層階段機制示意圖。 I_c 為單位晶胞垂直於石墨層方向的大小、 d_i 為 $AlCl_4^-$ 離子嵌入相鄰石墨層後的層間距、 $\Delta d = d_i - d_g$	13
圖 3-1	膨脹性石墨製備方法	20
圖 3-2	大部分石墨漿料製備	21
圖 3-3	膨脹性石墨漿料製備	21
圖 3-4	製備 CFP 電極方法	22
圖 3-5	無基板電極製備方法	23
圖 3-6	不同電解液比例下電化學測試	24
圖 3-7	軟包電池組裝示意圖	25
圖 4-1	各種石墨材料拉曼光譜比較圖	29
圖 4-2	SP-1 之 a. 充放電曲線圖 b. 循環穩定圖	30
圖 4-3	LT-583 之 a. 充放電曲線圖 b. 循環穩定圖	31
圖 4-4	porous carbon 之 a. 充放電曲線圖 b. 循環穩定圖	32
圖 4-5	carbotron 之 a. 充放電曲線圖 b. 循環穩定圖	33
圖 4-6	a. SP-1 b. LT-583 之 <i>in-situ</i> raman 光譜圖 c. SP-1 d. LT-583 之進行 <i>in-situ</i> raman 分析的充放電曲線圖	35
圖 4-7	a. porous carbon b. carbotron 之 <i>in-situ</i> raman 光譜圖 c. porous carbon d. carbotron 之進行 <i>in-situ</i> raman 分析的充放電曲線圖	36

圖 4-8	SP-1 之 a. <i>in-situ</i> XRD 圖 b. 進行 <i>in-situ</i> XRD 分析的充放電曲線圖 ...	37
圖 4-9	LT-583 之 a. <i>in-situ</i> XRD 圖 b. 進行 <i>in-situ</i> XRD 分析的充放電曲線圖	39
圖 4-10	a. porous carbon b. carbotron 之 <i>in-situ</i> XRD 圖 c. porous carbon d. carbotron 之進行 <i>in-situ</i> XRD 分析的充放電曲線圖	40
圖 4-11	SP-1 和 EG 的 a. XRD 圖 b. 拉曼光譜圖	42
圖 4-12	a. SP-1 b. EG 的 SEM 圖及其肉眼下的樣貌	42
圖 4-13	EG 之 a. 20C 充放電曲線圖 b. 20C 循環穩定圖 c. 不同速率下個別的充放電曲線圖 d. 不同速率充放電循環穩定圖	43
圖 4-14	充放電前後 EG 之 SEM 圖	44
圖 4-15	EG 經過 8000 圈充放電循環前後的比較 a. XRD 圖 b. 拉曼光譜圖 c. EG 第 1 圈與 8000 圈後充放電曲線圖比較	45
圖 4-16	EG 之 a. <i>in-situ</i> 拉曼光譜圖 b. <i>in-situ</i> XRD 圖	47
圖 4-17	a. EG 之充放電曲線圖 b. EG 及 SP-1 充放電曲線比較圖	48
圖 4-18	a. <i>In-situ</i> SEM 載台 b. 使用 Al 和 EG 組裝的 <i>in-situ</i> SEM 裝置的示意圖 c. 在充電(C)和放電(D)過程中即時捕獲 EG 薄膜膨脹和收縮的 SEM 圖像。	49
圖 4-19	EG 之 a. 不同低電流密度下充放電時間圖 b. 循環穩定圖	50

表目錄

表 3-1 不同測試之電池材料大小	26
表 4-1 不同石墨的表面積大小	29
表 4-2 離子插層階段對照表	38
表 4-3 SP-1 與 EG 的表面積大小	42



第一章 緒論

1.1 前言

19 世紀末開始電力逐漸普及，而隨著科技不斷的發展，人們對於知識的渴望以及生活的便利，發明了許多不同的電器設備，使得電力的使用越來越多元。然而，現代生活更講求便利性，可攜帶式的電子產品日漸普及，二次電池變得不可或缺，而鋰離子電池能量密度高、循環壽命長、無記憶效應等優點，使之成為市面上主流的二次電池，不過因鋰離子電池使用的有機溶劑十分易燃，且鋰金屬本身反應性強，故其安全性問題有待加強，加上鋰金屬價格昂貴，因此科學家仍在尋找可燃性低、安全性高、成本低、循環穩定性佳的二次電池。

鋁金屬的化學性質相較於鋰金屬安定，地球上的含量高，且其涉及了三個電子的氧化還原能力，是新一代儲能系統的理想材料。目前較多的研究是以鋁金屬作為電池陽極、石墨為電池陰極並透過離子液體作為電解液來組成鋁離子電池，利用這些電極材料的特性和離子液體的性質，使鋁離子電池具有較高的安全性、低可燃性以及較好的穩定性，再加上石墨有優良的導電能力以及三維空間所提供的巨大表面積，使得離子能夠快速穿梭於正負極中以提升鋁離子的充放電速率。綜合上述優點，鋁離子電池是個很有未來可看性的新一代電池。

本篇研究主要利用 *in-situ* X 射線繞射光譜和 *in-situ* 拉曼光譜探討不同石墨材料作為鋁離子電池之陰極，氯鋁酸根陰離子(AlCl_4^-)與材料的作用機制，並尋找提高石墨電容量的方法。

1.2 鋁離子電池工作原理

鋁離子電池與一般電池的構造無異，皆由陽極(Anode)、陰極(Cathode)、隔離膜(Separator)以及電解液(Electrolyte)所組成，如圖 1-1 所示。

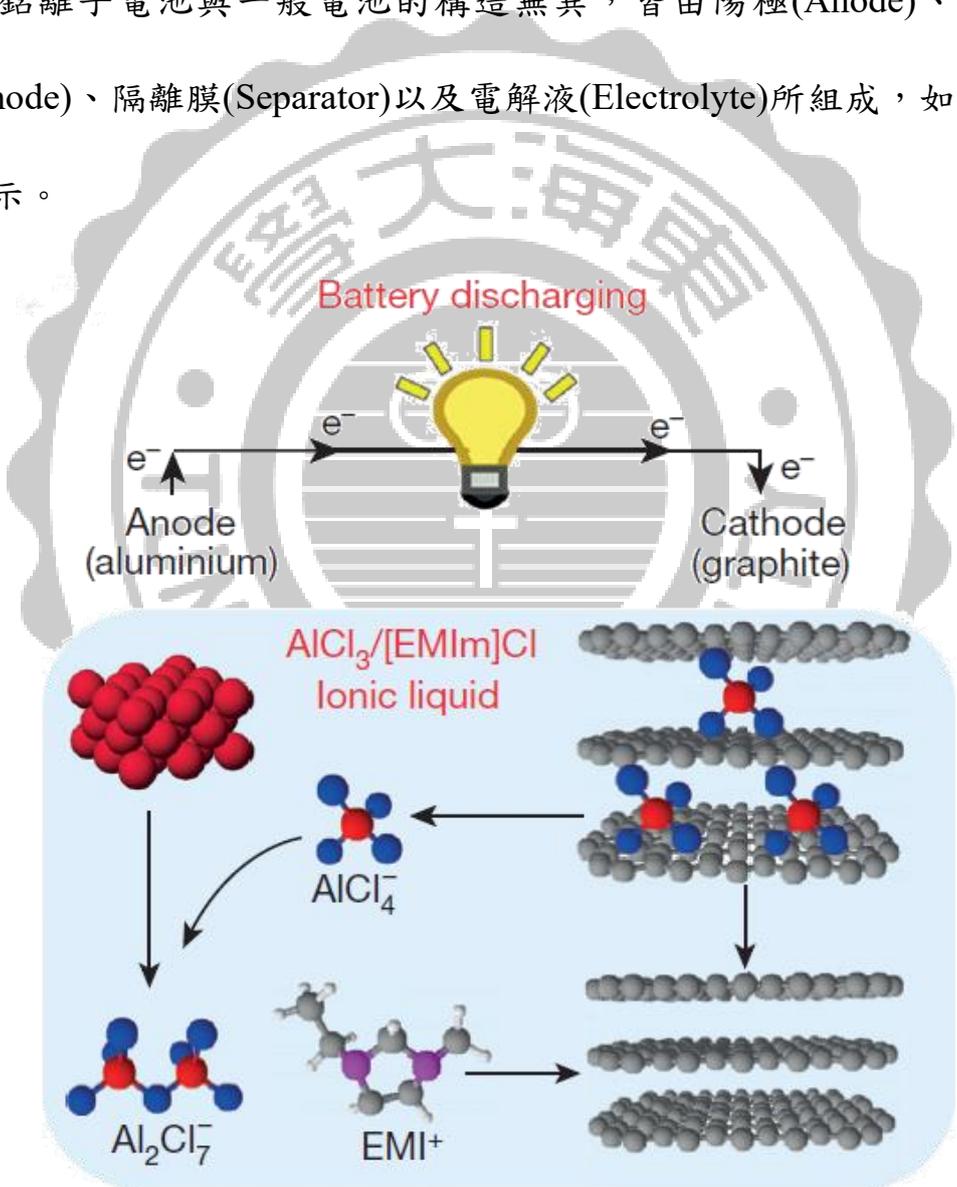
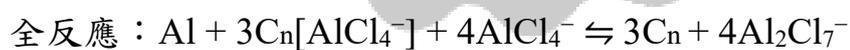
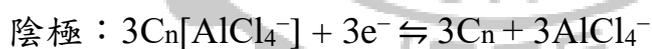


圖 1-1 鋁離子電池放電原理圖¹

圖 1-1 為鋁離子電池的放電反應過程，當電解液中的 Aluminum chloride (AlCl_3)與 1-Ethyl-3-methylimidazolium chloride ($[\text{EMIm}]\text{Cl}$)反應時會形成 AlCl_4^- 和 EMI^+ 。在放電的過程中，陽極行氧化反應釋放電子經外部電路到達陰極，陰離子(AlCl_4^-)從陰極石墨的層狀結構脫嵌出來後與陽極鋁金屬的表面反應得到 Al_2Cl_7^- 離子，此時的陰極行還原反應；相反的，在充電的過程中，電子則是從陰極經外部電路回到陽極，此時陽極表面的 Al_2Cl_7^- 得到電子釋放出 AlCl_4^- 後， AlCl_4^- 在嵌入陰極的石墨層狀結構之中，這時的陰極則是行氧化反應，陽極為還原反應。藉由上述的充放電過程， AlCl_4^- 陰離子不斷在正負兩極中進行氧化還原反應以達到電容量存儲及釋放的目的。

以陽極為鋁金屬薄片(Al foil)和陰極為石墨(Graphite)為例，其充放電的反應機制如下：



反應向右為放電反應機制，向左為充電反應機制。

第二章 文獻回顧與研究動機

2.1 鋁離子電池材料介紹

2.1.1 鋁離子電池陽極材料介紹

以鋁金屬為電極材料的電池已是現今熱門的研究主題，由於鋁金屬容易形成一層鈍化層在其表面，使其電極電位明顯低於理論值，故如何將表面的氧化層去除同時又能不過度腐蝕金屬表面一直都是鋁陽極的研究重點。除此之外，鋁離子二次電池在長圈數的充放下，鋁金屬表面易有鋁枝晶(Al dendrites)的產生，如何抑制枝晶的生長也是影響鋁離子電池發展的重要關鍵之一。

2.1.1.1 鋁金屬的活化與抗腐蝕

作為電池的電極必須具備好的電化學活性，而鋁電極本身的化學活性良好，但在中性的電解液中，鋁金屬表面會形成緻密的氧化層，而在鹼性的電解液中會有析氫腐蝕反應，因此必需要找到一種可以將表面氧化層溶解，同時腐蝕性也不可太強的電解液，避免鋁金屬被過度腐蝕。

因為有上述的限制在，目前主要有兩種方法來改善之。一是使純鋁合金化，也就是在鋁中加入少量的 Sn、Ga、In 等元素，這類金屬會產生極化現象，聚集在鋁金屬表面，可減少鈍化層的產生²⁻³，而加

入少量的 Pb、Hg、Cd 等元素，可使鋁活化，同時降低其腐蝕性。另外，在鹼性電解液中充放電時會有析氫腐蝕現象，可以在電解液中加入緩蝕劑或是利用離子液體作為非水溶性電解液，以改善鋁本身的限制。

2.1.1.2 鋁枝晶的抑制與改善

Holleck 和 Giner⁴ 研究發現 NaCl-AlCl₃ 熔鹽除了需在高溫下使用，AlCl₃ 當作溶劑溶質時也需要在惰性環境下進行，確保熔鹽反應過程順利。熔鹽電沉積過程通常是由擴散來控制過程，當在高電流密度下，容易得到枝晶狀的鋁沉積物，而鋁沉積的形狀還有緊密度對於電池可逆性、安全性都有影響。因此，可透過改進沉積物的擴散過程及改變電荷轉移的速率或是成核的速率來抑制鋁枝晶的形成。

Grjothem⁵ 及 Fellner⁶ 等人利用改變電解液中 AlCl₃ 的莫爾分率來抑制鋁枝晶的產生，他們認為 AlCl₃ 的莫耳分率為 0.6 時，酸性熔鹽中含有 Al₂Cl₇⁻ 而沉積的鋁細小且均勻。然而 Qingfeng⁷ 提出在鹼性的 NaAlCl₄ 熔鹽中，以較低的電流密度(2-10 mA/cm²) 也能平整地沉積鋁金屬，而鹼性熔鹽中主要離子為 AlCl₄⁻，酸性溶液中的則為 Al₂Cl₇⁻，因此推測 Al₂Cl₇⁻ 存在能抑制鋁枝晶的生長。

2.1.2 鋁離子電池陰極材料介紹

石墨為一具有高導電性的層狀結構，且為兩性還原嵌入體，意即能夠被正離子和負離子嵌入，故被廣泛地用在各種電池系統。以下對不同種類的石墨作為陰極應用在鋁離子電池做一些簡單的介紹。

2.1.2.1 熱裂解石墨

Lin 和 Wang¹ 等人於 2015 年，利用熱裂解石墨(pyrolytic graphite, PG)作為鋁離子電池之陰極(圖 2-2)，在 66 mA/g 的電流密度下進行充放，電容量可達 70 mAh/g，經過 200 圈的充放電循環後電容量不會衰退且庫倫效率(Coulombic efficiency)可達 98%。由於熱裂解石墨的層與層之間有共價鍵的鍵結，因此在充放電時，客體插層進入石墨層間所造成的膨脹率較一般的天然石墨低，而不易產生形變，如圖 2-1 所示。

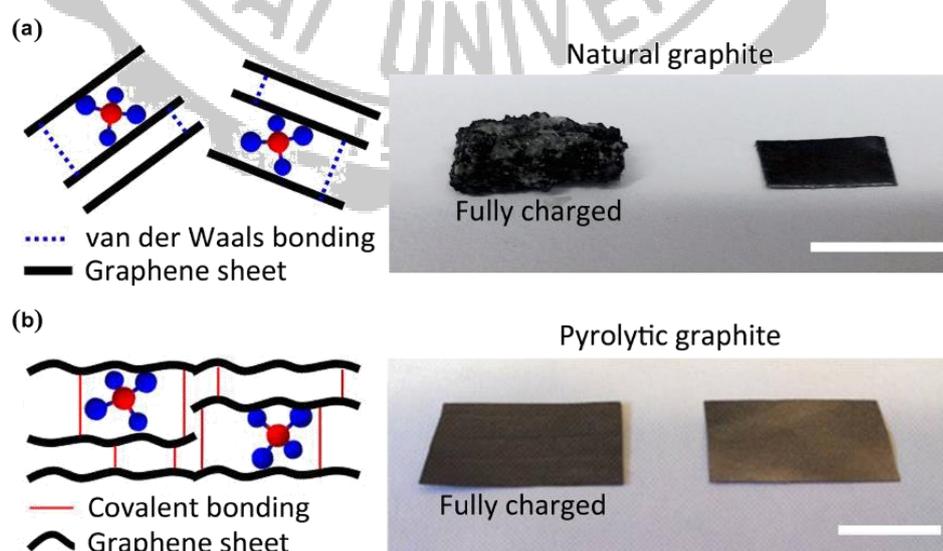


圖 2-1 a.天然石墨 b. 熱裂解石墨示意圖

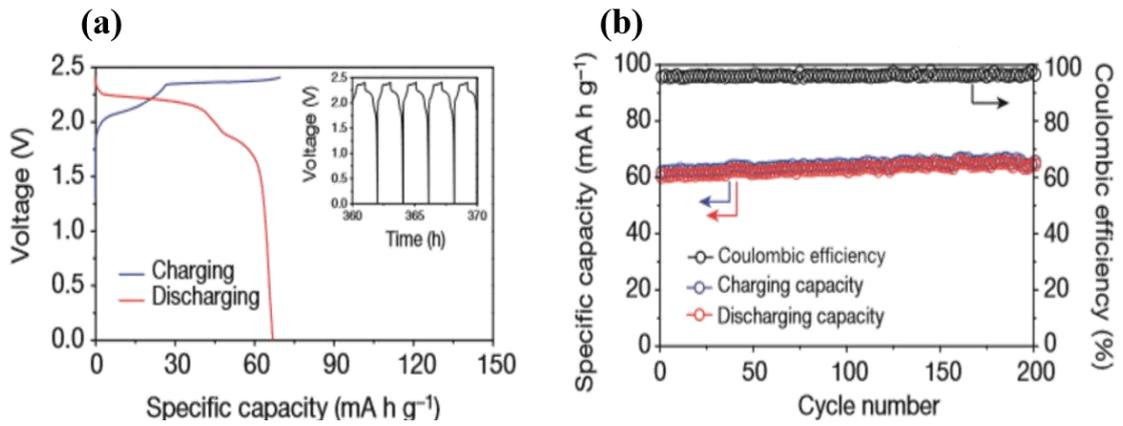


圖 2-2 熱裂解石墨之 a.充放電曲線圖 b.循環穩定圖

2.1.2.2 3D 石墨電極

除了上述所提及的熱裂解石墨外，Lin 和 Wang¹ 等人也嘗試在 Ni foam 上以化學氣相沉積的方式，形成 3D 的石墨電極並作為在鋁離子電池的陰極，此種製備方式使得 3D 石墨電極具有很大的表面積，因此能承載較高的電流密度，如圖 2-3(c)所示，穩定的充放 7500 圈而庫倫效率可達 98%且無電容量衰退的跡象。

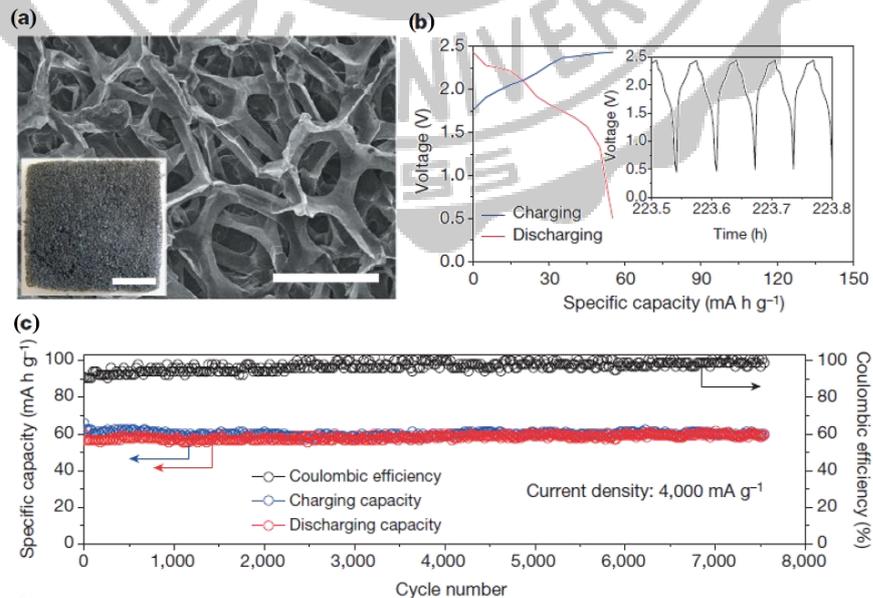


圖 2-3 3D 石墨之 a.SEM 圖 b.充放電曲線圖 c.循環穩定圖

2.1.2.3 天然鱗片石墨

延續前面石墨應用於鋁離子電池上，在 2017 年 Wang 和 Lin⁸ 等人將天然鱗片石墨應用於鋁離子電池中的陰極材料(圖 2-4)，在 99 mA/g 的電流密度下，有 110 mAh/g 放電電容量，因為石墨的結構穩定即便以不同的電流密度做充放電測試，效率也不會有明顯的變化。另外以 660 mA/g 的高電流密度下充放，能夠穩定而不衰退的充放電 6000 圈，放電電容量仍有 60 mAh/g。

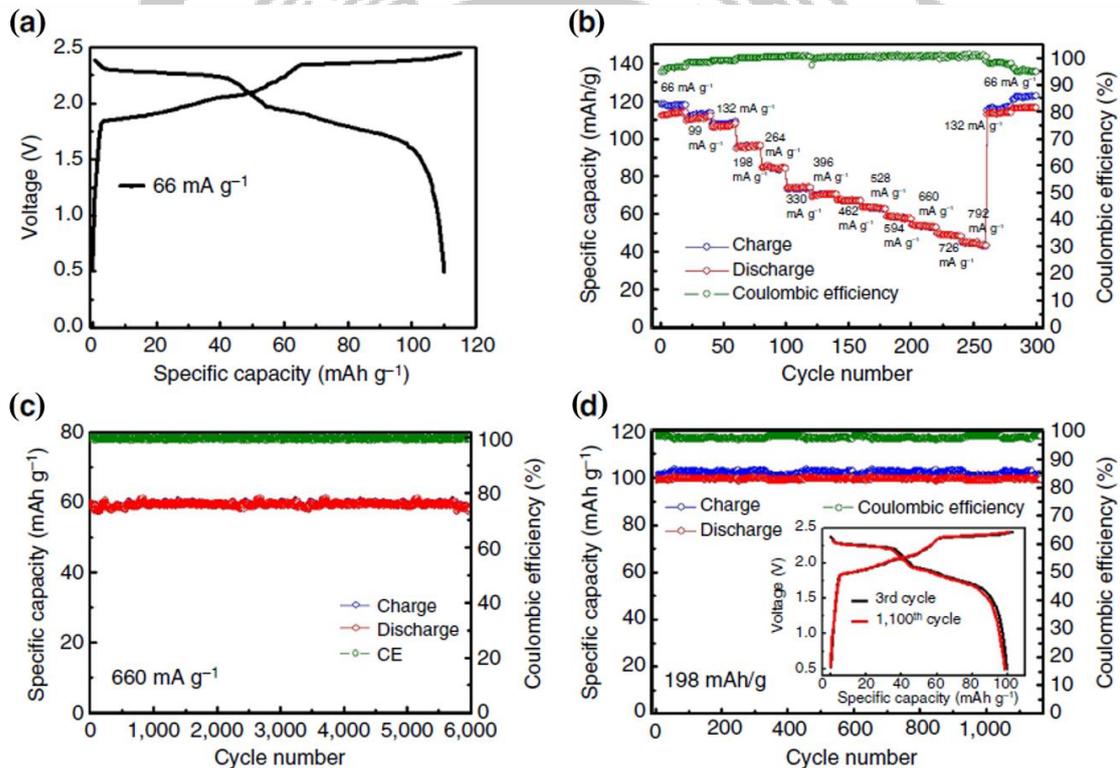


圖 2-4 天然鱗片石墨之 a.充放電曲線圖 b.不同速率充放電循環穩定圖 c.高速率循環穩定圖 d.充放電曲線圖及循環穩定圖

2.1.2.4 石墨烯薄膜(graphene film)

2017 年 Chen⁹ 等人提出了 3H3C 的概念設計了一種石墨烯薄膜 (GF-HC)(圖 2-5)。利用此概念設計的石墨烯擁有高品質及孔道多等優點使得電解液能夠更容易地滲入到材料當中，因此擁有將近 120 mAh/g 的放電電容量及優異的循環穩定性(圖 2-6)。

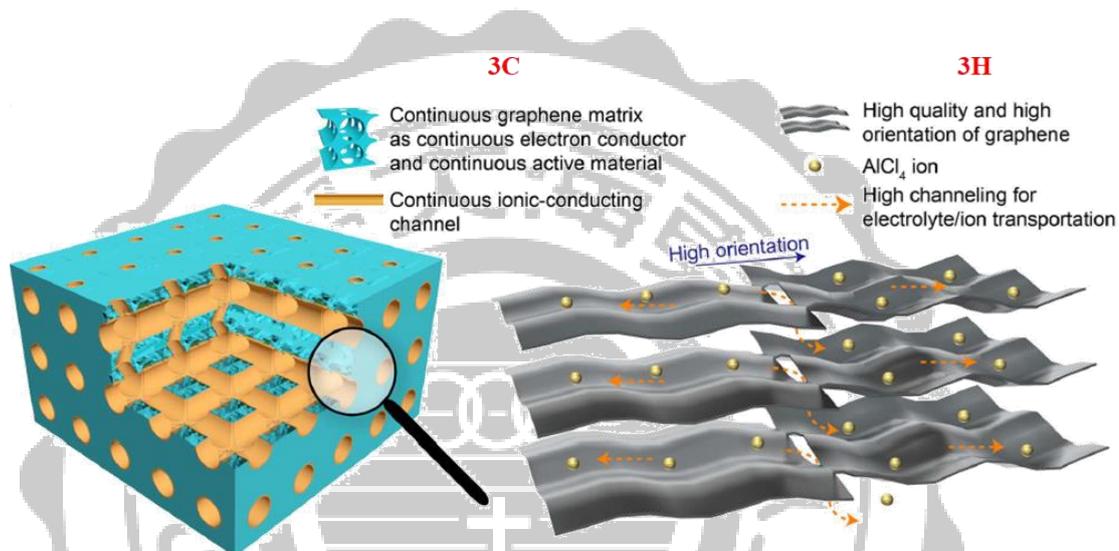


圖 2-5 以 3H3C 概念設計石墨烯(GF-HC)之示意圖

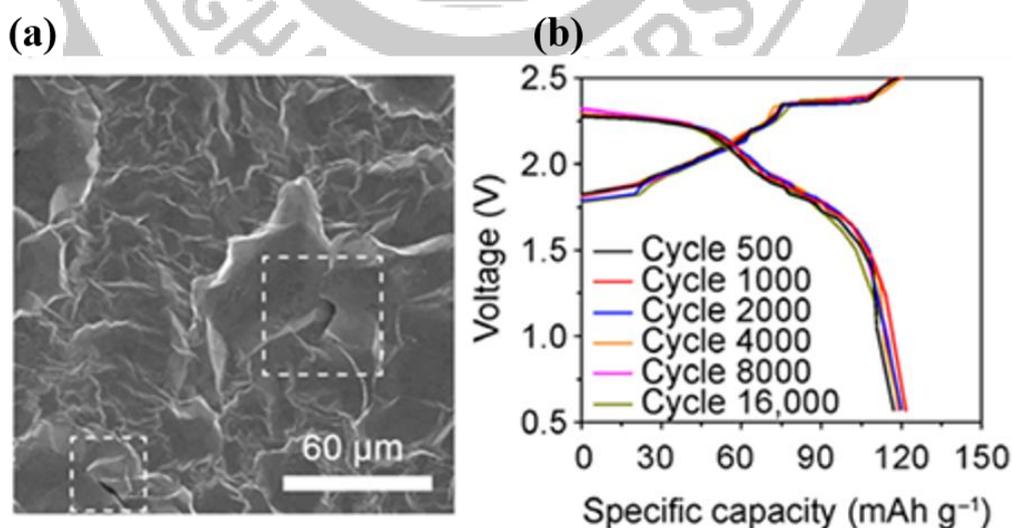


圖 2-6 GF-HC 之 a.SEM 圖 b.充放電曲線圖

2.1.2.5 多邊緣的石墨烯紙(edge-rich graphene paper)

2018 年 Zhang¹⁰ 等人將 Ni particles 作為模板以化學氣相沉積的方式把石墨烯塗佈在 Ni 上。如同先前介紹 3D 石墨一樣，此材料一樣擁有高表面積的特性，因此能夠承受較高的電流密度而無電量損失的現象(圖 2-7)。

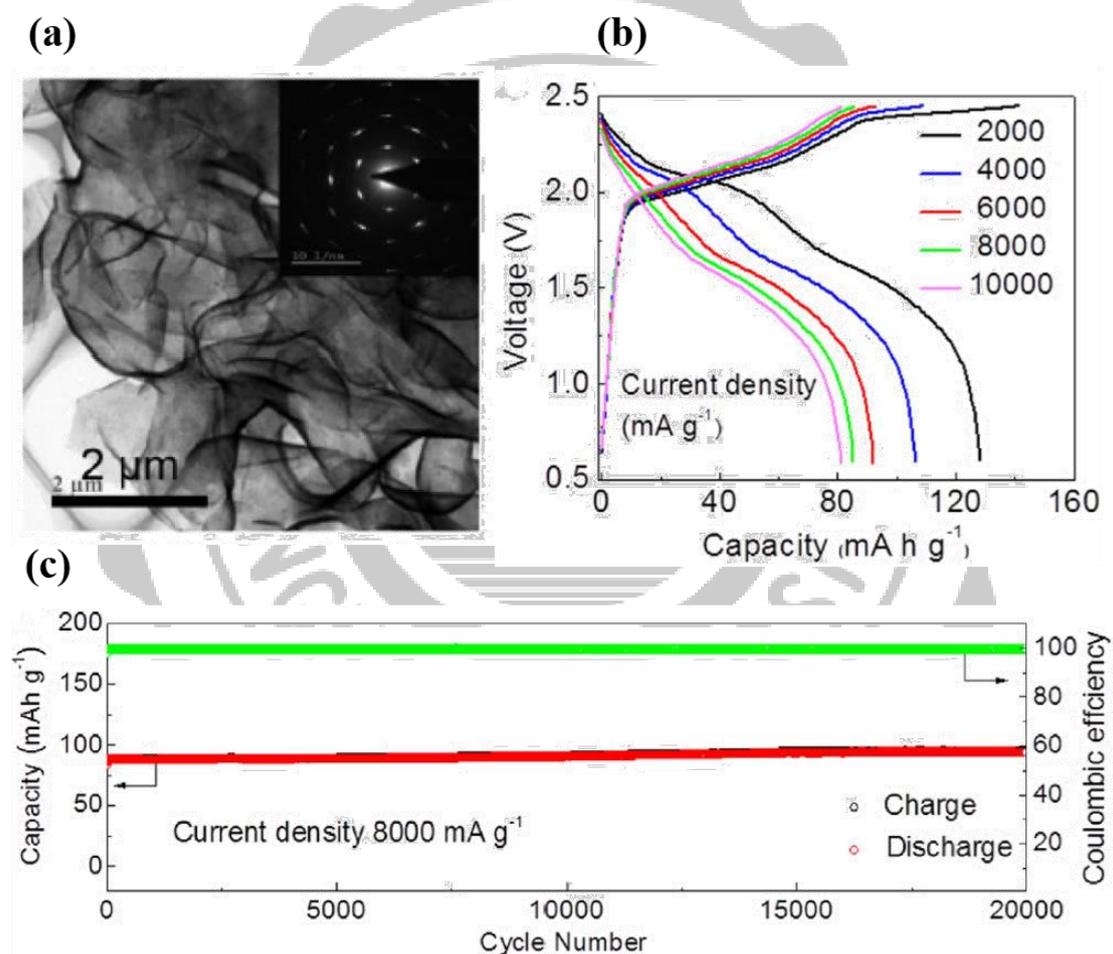


圖 2-7 多邊緣石墨烯之 a.TEM 圖 b.充放電曲線圖 c.循環穩定性圖

2.1.3 電解液的介紹

在鋁離子電池系統中，電解液不僅負責離子的傳輸，還需要有效的沉積鋁金屬並且能可逆的使鋁鹽溶解。另外，還需具備好的離子傳導性、熱穩定性並且需承受不同的工作溫度及電壓範圍。科學家們不斷的研發更多元的電解液來推進鋁電池的發展，在 1982 年 EMIC- AlCl_3 離子液體被發現，離子液體是由有機陽離子及有機陰離子組成，其結構中有不對稱性的取代基，造成陰陽離子的結合力差，在室溫下處於液態，與有機電解液相比，離子液體的蒸氣壓小不易揮發，無毒且不易燃，成為當今的研究焦點。

由於離子液體是由陰陽離子所組成的非水溶液電解液，可藉由不同的陰離子比例來調控電解液的酸鹼，且電解液的酸鹼也會進而影響電池的表現。由 Gale¹¹ 團隊所發表的實驗數據可瞭解，隨著 AlCl_3 莫爾比率不同，可得到不同酸鹼度的電解液，對於鋁電極的氧化還原也會有不同程度的影響。當 $\text{AlCl}_3/\text{EMIC}$ 為 1 時，電解液呈現中性，主要的陰離子為 AlCl_4^- ；而隨著 AlCl_3 增加，電解液呈現酸性，且主要的陰離子變成 Al_2Cl_7^- 。一般將酸性的離子液體應用在二次鋁電池中，因為鹼性電解液中的 AlCl_4^- 是種正四面體結構的陰離子，它的電化學穩定，在電解時的鋁沉積效率低；而 Al_2Cl_7^- 是種不對稱的陰離子，其

電化學活性高，鋁沉積的效率較高。

2.1.4 隔離膜的選擇條件

隔離膜在電池中是個不可或缺的存在，其最主要的功能除了將陰陽兩極隔開防止短路的發生外，還必須要具有傳遞離子的能力。由於隔離膜並不參與電池內激烈的氧化還原反應，因此其對於電極和電解液要有極佳的化學穩定性。另外，隔離膜的厚度、孔隙率多寡與孔徑大小、電解液對其的濕潤性都是會影響電池表現的因素，如果隔離膜太厚會使得電池內部阻力上升；孔隙多寡和孔徑大小則是會影響到離子的傳遞；還有隔離膜對電解液的吸收也是很重要的一點，讓電解液盡可能的填滿孔隙，可降低電池的內部阻抗和提高離子傳導率。

綜合考量上述各點，本研究使用厚度為 0.68 mm、孔徑大小為 2.7 μm 的玻璃纖維作為隔離膜，此種材質的隔離膜化學穩定佳不會參與電池內的氧化還原反應，對於電解液的浸潤性也十分良好。

2.2 離子插層行為介紹

石墨的六方結構是由以 ABAB 形式堆積的石墨烯片組成，這意味著層與層之間間隙可以成為客體(插入物)存儲的空間。但是，客體的嵌入並不會同時發生在每一層，因為在插層期間，客體必須克服相鄰石墨烯層彼此之間的凡得瓦力與不同插入層之間的靜電排斥力，而且比起尚未被插層的石墨烯層，客體更容易嵌入已被插層的石墨烯層，那是因為客體原子之間的吸引力會使更多客體進一步嵌入同一層中，造成還沒被插層的石墨層間不易有客體的嵌入。這些行為被定義為所謂“插層階段機制(stage mechanism)”。

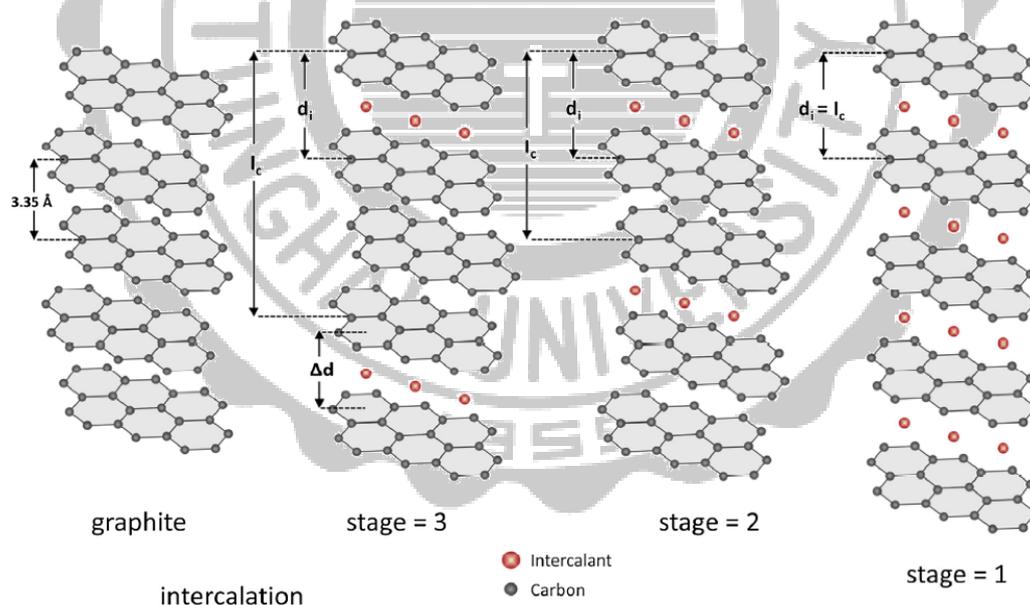


圖 2-8 插層階段機制示意圖¹²。 l_c 為單位晶胞垂直於石墨層方向的大小、 d_i 為 AlCl_4^- 離子嵌入相鄰石墨層後的層間距、 $\Delta d = d_i - d_g$

從上圖 2-8 中可以看到隨著客體插層行為的進行， l_c 會越來越小，直到當 stage = 1 的時候 l_c 會等於 d_i ，這也是插層機制最理想的狀況。

2.3 研究動機

由上述鋁離子電池介紹可知，將石墨作為鋁離子電池的陰極，並選用可在室溫下使用的離子液體作為電解液，組裝成電池充放電後，其電化學表現優異。因此本篇論文想延續此研究，將實驗室內擁有的石墨材料都做為陰極材料比較其電化學表現，並進一步以臨場電化學分析探討電池充放電時 AlCl_4^- 離子與材料的作用機制。

從近期的鋁離子電池陰極材料介紹中發現，增加表面積是個熱門的增加電容量的方法，且其放電曲線在 1.5 V 以下都會有拖尾的情形，我們認為石墨不僅只有提供 AlCl_4^- 離子嵌入於層狀結構中，還有額外電容量是 AlCl_4^- 離子吸附於表面而有的，故我們將天然鱗片石墨(SP-1)透過酸蝕及高溫鍛燒後可以得到膨脹性石墨(expanded graphite)，希望利用此方法達到增加表面積的效果以增加電容量，並探討 SP-1 與 EG 電化學表現的差異。

以臨場電化學分析探討 EG 其作用機制，並驗證我們對拖尾情形的看法，進一步找出吸附行為實際所發生的電位。

第三章 儀器設備與實驗內容

3.1 實驗藥品與儀器設備

3.1.1 實驗藥品

1. 天然鱗片石墨(SP-1)：TED PELLA
2. 活性碳(porous carbon)：ACS Material, LLC
3. 複合石墨(LT-583)：榮炭科技股份有限公司
4. Carbotron：榮炭科技股份有限公司
5. 銅箔：六和化工股份有限公司
6. 鋁箔(99.9%)：優必克科技股份有限公司
7. 氯化鋁 ($\geq 99.9\%$, anhydrous): Fluka
- 1- Ethyl-3-methylimidazolium chloride (EMIC-98%): Ionic Liquid Technologies
8. Polyvinylidene fluoride (PVDF): 六和化工股份有限公司
9. N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP): ACROS
10. 氯化鐵(99.9%)：ACROS
11. 氫氣：東洋氣體公司
12. 鎳極耳 (Ni bar): 優必克科技股份有限公司
13. 導電碳膠帶(W×L 8 mm×20 m, Double Coated): TED PELLA INC
14. 鋁塑膜 (Aluminum pouch): 六和化工股份有限公司

15. 碳纖維紙: 碳能科技股份有限公司
16. 耐酸膠帶(Kapton KT25): 奕普科技股份有限公司
17. 玻璃纖維隔離膜(pore:2.7 μm , diam:4.7 cm): Whatman international Ltd.

3.1.2 儀器設備

1. 真空烘箱 (JOV-40): 博高科儀股份有限公司
2. 微量天平: SHIMADZU
3. 手套箱: Vigor
4. 八頻道充放電儀 (BTS-3000n): 深圳市新威爾電子有限公司
5. 可攜式恆電位儀 (SP-50): Bio-Logic Science Instruments
6. 小角/廣角 X 光散射光束線(BL23A): 國家同步輻射中心
7. X 射線繞射儀之軟包電池載台
8. 熱封口機 (300HI): MERCIER
9. 拉曼光譜儀 (UniDRON): 景鴻科技有限公司
10. 掃描式電子顯微鏡(JSM-7800F): JEOL
11. 管狀高溫爐 (TF55035A): Lindberg Blue M
12. 超音波震盪器 (DC300H): DELTA

3.2 材料鑑定與分析

3.2.1 同步輻射光束線¹³

本論文做的臨場 X 射線繞射分析(*in-situ* XRD)皆在國家同步輻射研究中心 BL023A 光束線進行，其強度為傳統 X 射線繞射儀的百萬倍，使得我們能夠更容易獲得晶面變化的資訊。

3.2.1.1 樣品製備

軟包電池大小為 $8*11\text{ cm}^2$ ，為了使得石墨電極訊號不被影響，需在電池前後兩面電極處開一個小窗口，內部的陽極鋁箔也需挖一個比窗口大的洞並利用耐酸膠帶將窗口密封，以利實驗的進行，將電池架設在載台上即可測量。另外，電池組裝完成後會以低溫保存，實驗前再將其放於室溫以回到常溫。

所有石墨材料進行 *in-situ* XRD 實驗皆以 1 C 的速率(1 C=100 mA/g)並以可攜式恆電位儀進行充放電。

3.2.2 拉曼光譜分析儀

3.2.2.1 實驗參數

實驗中使用的拉曼光譜儀為景鴻科技有限公司的 UniDRON，使用波長為 532 nm 的綠光雷射，其最大輸出功率為 50 mW，實驗條件將雷射控制在 5 mW，偵測範圍為 $1200\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ 。

3.2.2.2 樣品製備

- 粉末測量

將待測石墨粉末放置於載玻片上方，並以蓋玻片蓋上放上載台進行觀測。

- *In-situ* Raman

為了配合拉曼光譜儀內部的顯微鏡空間，軟包電池需調整為 3*4 cm² 的大小，在石墨陰極處的軟包外層開一窗口，最後再用 AB 膠將蓋玻片黏在窗口上以免電解液外漏。膨脹性石墨以 5 C 的速率(1 C=100 mA/g)充放電，其餘材料皆以 1 C 的速率進行測量。

3.2.3 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscopy, SEM)

3.2.3.1 實驗參數

實驗中所使用的為中興大學貴儀中心的掃描式電子顯微鏡(JEOL JSM-7800F)，將電壓設為 3 kV，觀察不同倍率樣品的形貌。

3.2.3.2 樣品製備

未經充放電測試的電極修剪成適當大小即可做後續 SEM 測量；而經過充放電測試的電極需在手套箱內將電池拆解，先以拭淨紙吸乾石墨電極表面的電解液，再將電極泡進酒精去除殘留在石墨電極中的電解液直到酒精不會再因電解液而有顏色變化。待電極乾掉裁成適當

大小便可做後續 SEM 的測量。

3.2.4 BET 鑑定

■ 實驗參數

廠牌與型號為 micromeritics ASAP 2020，清華大學化學工程系提供，量測孔洞尺寸範圍為直徑 0.35 nm~500 nm,比表面積量測範圍為 $\geq 0.0005 \text{ m}^2/\text{g}$ ，以氮氣之吸脫附檢測樣品之比表面積及孔徑分布。



3.3 膨脹性石墨(Expanded Graphite, EG)的製備

1. 將天然鱗片石墨取 5 g 倒入鐵氟龍杯中，加入 20 ml 的硫酸，在冰浴的環境下攪拌 5 分鐘。
2. 緩慢滴入 5 ml 的硝酸後，冰浴攪拌 30 分鐘。
3. 鎖進高壓釜(autoclave)中並放入已預熱至 80 °C 的烘箱內加熱 1 小時。
4. 待其自然冷卻後，以抽氣過濾的方式以二次去離子水清洗至 pH = 7，將過濾後得到的石墨鋪平於培養皿中靜置於大氣中 24 小時。
5. 將裝有石墨的培養皿放入預熱 60 °C 的烘箱 1 小時。
6. 預熱管狀高溫爐至 1000 °C 並在其溫度達 950 °C 時通入氫氣。
7. 當溫度達 1000 °C 時，取 0.5 g 的石墨倒入鎢舟中，並快速送入管狀高溫爐中，30 秒後立刻取出使其自然冷卻，此時便可得到膨脹過的石墨。

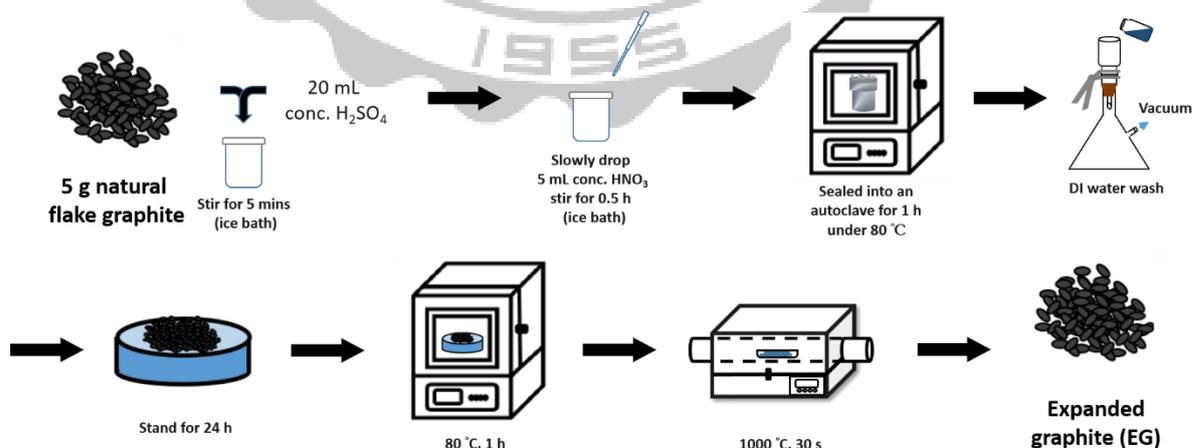


圖 3-1 膨脹性石墨製備方法

3.4 漿料與電極片的製備

3.4.1 漿料

3.4.1.1 大部分石墨漿料

1. 取 270 mg 的石墨材料、30 mg 的黏著劑 PVDF 及 2 ml 的 NMP 溶劑放入樣品瓶中並以磁石攪拌兩小時。
2. 攪拌完即可用來做後續電極製備的部分。

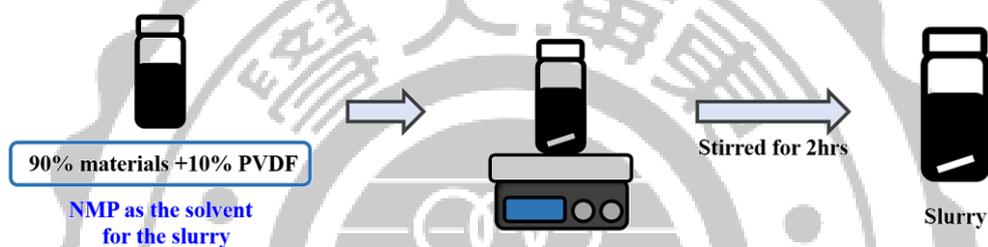


圖 3-2 大部分石墨漿料製備

3.4.1.2 膨脹性石墨漿料

1. 取 27 mg 的膨脹性石墨、3 mg 的黏著劑 PVDF 及 2 ml 的 NMP 溶劑放入樣品瓶中，放進超音波震盪器震盪 3 次，一次 30 分鐘。
2. 震盪完後以磁石攪拌兩小時。
3. 攪拌完即可用來做後續電極製備的部分。

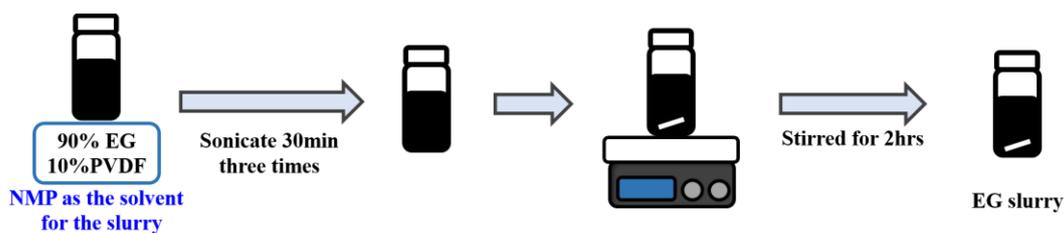


圖 3-3 膨脹性石墨漿料製備

3.4.2 電極片製備

3.4.2.1 石墨電極製備

1. 裁 $2 \times 2.3 \text{ cm}^2$ 的碳纖維紙(carbon fiber paper, CFP)，記錄其重量。
2. 取 0.22 ml 的石墨漿料，均勻塗在碳纖維紙上。
3. 放入 150°C 的真空烘箱 2 個小時，抽乾 NMP 溶劑。
4. 待其自然冷卻後，秤重並扣除碳纖維紙的重量，再乘上 90% 以得到不含黏著劑的石墨電極真實重量。

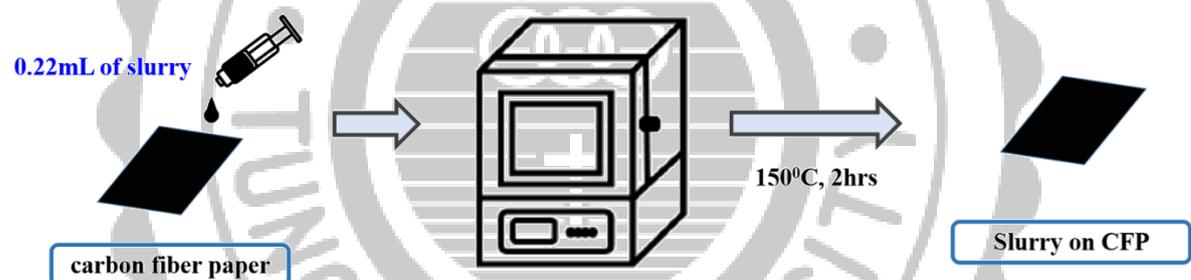


圖 3-4 製備 CFP 電極方法

3.4.2.2 無基板(free-standing)石墨電極製備

1. 洗淨鋼板，放入烘箱預熱。
2. 剪裁一片比鋼板小的銅箔，將其平鋪於鋼板上。
3. 吸取 6 ml 石墨漿料均勻塗佈在銅箔上，鋪成約 $10 \times 20 \text{ cm}^2$ 的大小。
4. 放入 150°C 的真空烘箱一晚，使 NMP 溶劑揮發。
5. 待其冷卻後，裁切適當大小的石墨電極進行蝕刻。
6. 將石墨電極放入 FeCl_3 蝕刻液約 10 分鐘，待銅箔完全被蝕刻後，用載玻片撈出後，再放入清水中清洗三次將殘留蝕刻液清洗掉。
7. 將清洗後的石墨電極放置 80°C 真空烘箱 30 分鐘烘乾。
8. 待石墨電極自然冷卻後，將其秤重並乘上 90% 即可得到不含黏著劑重量的 free-standing 石墨電極之重量。

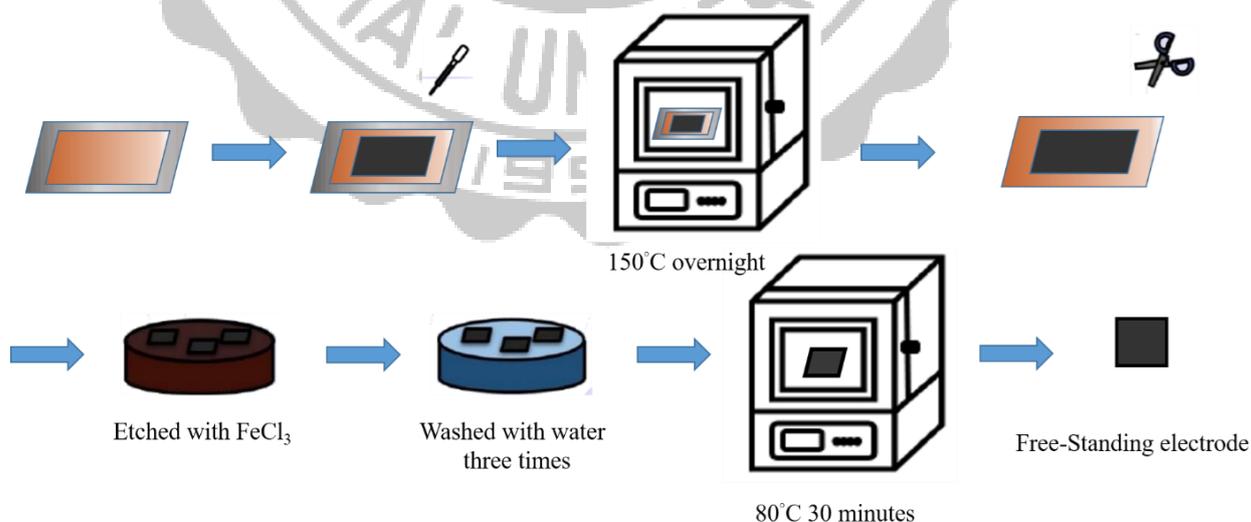
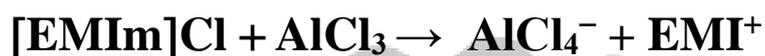


圖 3-5 無基板電極製備方法

3.5 離子液體電解液的製備

離子液體電解液成分為氯化鋁(AlCl_3)及氯化 1-甲基-3-乙基咪唑 (1-Ethyl-3-methylimidazolium chloride, $[\text{EMIm}]\text{Cl}$)。兩者混合後的反應式如下：



而由先前的研究中可得知，當 $[\text{EMIm}]\text{Cl}:\text{AlCl}_3$ 的莫耳比例為 1:1.3 時，其充放電測試的電容量、循環穩定度和庫倫效率都是最佳的結果，因此在本實驗中也是以 1:1.3 的比例來完成所有充放電測試。

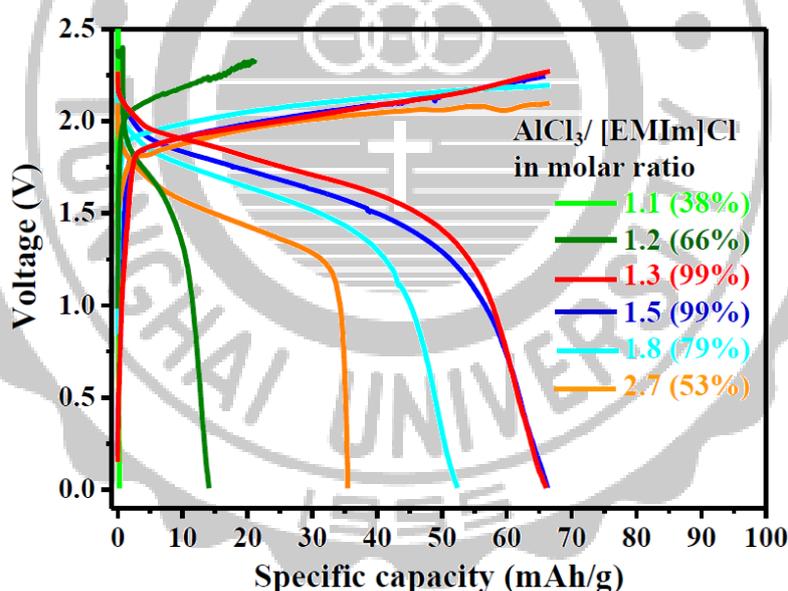


圖 3-6 不同電解液比例下電化學測試¹⁴

3.6 軟包電池(pouch cell)的組裝

1. 裁切一 $11 \times 16 \text{ cm}^2$ 的鋁塑膜，將其對折形成 $11 \times 8 \text{ cm}^2$ 後攤開。
2. 剪一與電極大小差不多的導電碳膠黏在鋁塑模中間偏上方，並將鎳極耳固定在碳膠左側，再將石墨電極黏上。
3. 另取一已事先裁好與石墨電極大小相當的鋁箔放在石墨電極正上方。
4. 確定對好陰極陽極的位置後，以隔離膜將兩極隔開並固定在鋁塑模上。
5. 再將已對好位置的鋁箔固定到另一半的鋁塑模上。
6. 利用熱封機將 A.B 邊緊密封合。
7. 將電池送進手套箱中，從 C 邊加入電解液並以熱封機將 C 邊緊密封合避免又漏液的情形。

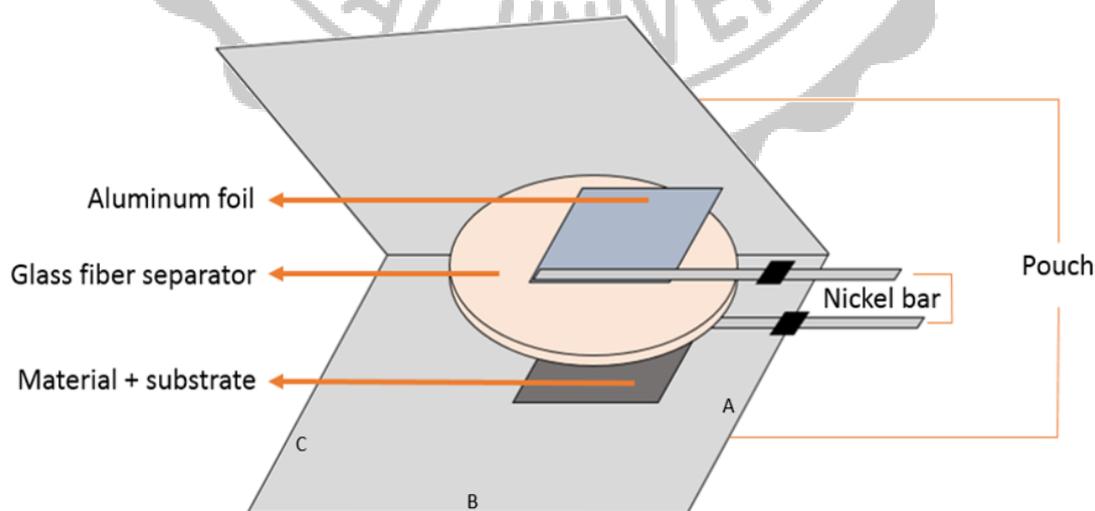


圖 3-7 軟包電池組裝示意圖

- 另外，為了做臨場實驗，會因應不同實驗去改變鋁塑模的大小並在鋁塑模上挖一個 $0.5*0.5\text{ cm}^2$ 的窗口以利觀察，而覆蓋於窗口之上的材料也會依實驗需求改變。

表 3-1 不同測試之電池材料大小

軟包電池總類	電池大小 (cm ²)	石墨電極大小 (cm ²)	鋁電極大小 (cm ²)	隔離膜大小 (cm ²)	窗口大小 (cm ²)	窗口覆蓋物
一般電化學測試	8*11	2*2.3	2*2.3	直徑47mm	X	X
In-situ XRD	8*11	2*2.3	2*2.3	直徑47mm	0.5*0.5	耐酸膠帶
In-situ Raman	3*4	1*1	1*1	1.2*1.2	0.5*0.5	蓋玻片

3.7 電池電化學測試

將組好的軟包電池與充放電儀進行連結後，自開路電位(open circuit potential, OCP)開始充電，採取定電流的方式，以設定之電流密度充電至截止電壓(2450 mV)，再放電至截止電壓(500 mV)，並重複進行此充放電的程序。從電容量和長圈數下電池的穩定性，可得知此材料應用在鋁離子二次電池中的適合與否。

第四章 結果與討論

4.1 材料選擇與分析

SP-1 graphite 是從 TED PELLA,INC.購入的天然鱗片石墨，屬六方晶系呈層狀結構，大小約為 $75\mu\text{m}$ ，其具有很好的導電性、導熱性、高可塑性和耐高溫等特性。而膨脹性石墨(Expanded graphite, EG)，是一種將天然鱗片石墨經酸插層→水洗→乾燥→ $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 高溫膨脹後所得到的疏鬆物質，除了保留天然鱗片石墨的優點外，還增加了柔軟性、耐壓性、吸附性和耐腐蝕性等特點。論文後面會另外將 EG 和 SP-1 放在一起比較其性質及電化學特性。

Porous carbon 則是從 ACS MATERIAL,LLC 購入的活性碳，大小約 $5\text{-}8\mu\text{m}$ ，因其有優異的表面積，有利於離子的吸附，我們想要利用此特性將此材料應用於鋁離子電池中。

而 LT-583 為複合石墨，它和 carbotron 皆是由榮炭科技股份有限公司所製造，原先是作為鋰離子電池陽極材料之應用，而我們將其應用在鋁離子電池裡並與上述 SP-1 及 porous carbon 兩種石墨一起探討其在電池充放電時 AlCl_4^- 離子與石墨層的行為。

4.1.1 拉曼光譜鑑定

石墨在拉曼光譜圖中的特徵峰主要為 1350 cm^{-1} 的 D-band、 1580 cm^{-1} 的 G-band 以及 2700 cm^{-1} 的 2D-band。G-band 為碳原子的平面 sp^2 鍵結振動所引起，而 D-band 為石墨缺陷或非晶質碳及石墨邊緣所產生。我們可以藉由 D-band 和 G-band 的強度比 (I_D/I_G) 來判斷該石墨的結構完整性， I_D/I_G 的值越小表示其結晶性越強，越大的話則表示此種石墨結晶性越差、缺陷較多，結構較不完整，因此我們將實驗中用到的石墨材料做拉曼光譜的鑑定，以判斷其結構的完整性。

圖 4-1 是各種不同石墨材料拉曼光譜比較圖，從圖中可以發現 SP-1 與 LT-583 這兩種材料 G-band 強度都遠高於 D-band，屬於高結晶性的材料；而 Carbotron 和 porous carbon 的 G-band 和 D-band 強度相近，表示兩者皆為結晶性較差的材料。之後的臨場電化學實驗會以拉曼光譜分析的結果作為依據，將材料兩兩一組個別討論其與 AlCl_4^- 離子的作用機制。

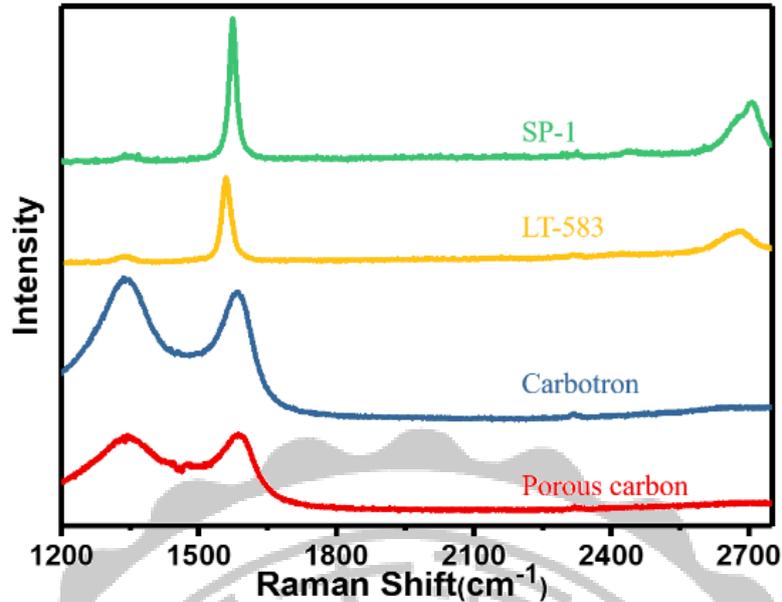


圖 4-1 各種石墨材料拉曼光譜比較圖

4.1.2 BET 鑑定

除了石墨本身的結晶性會影響其電化學表現，表面積的大小也是另一重要的因素，所以另將實驗中會用到的石墨材料做 BET 的鑑定以判斷材料的表面積大小。

表 4-1 不同石墨的表面積大小

Graphite	Surface area (m ² /g)
SP-1	1.6779
LT-583	1.5721
Porous carbon	63.6685
Carbotron	2.2489

4.2 充放電循環測試

依照不同石墨材料特性選定適合的電流密度，以定電流的方式進行充放電測試並將充電截止電壓設在 2.45 V，放電截止電壓測在 0.5 V。藉此觀察電池之電容量與電化學穩定性表現。

4.2.1 SP-1

SP-1 以定電流 $1\text{ C} = 100\text{ mA/g}$ 的電流密度進行充放電測試。從下方充放電曲線圖可以得知，在 1.8 V 及 2.2 V 有相對應的充放電平台，其電容量可以到達 100 mA h/g 。

而循環穩定度的部分，從下方循環穩定圖中看到，以 SP-1 作為電極放電電容量將近 100 mAh/g 可以維持超過 500 圈，且庫倫效率可以穩定在 95% 以上沒有衰退的情形。

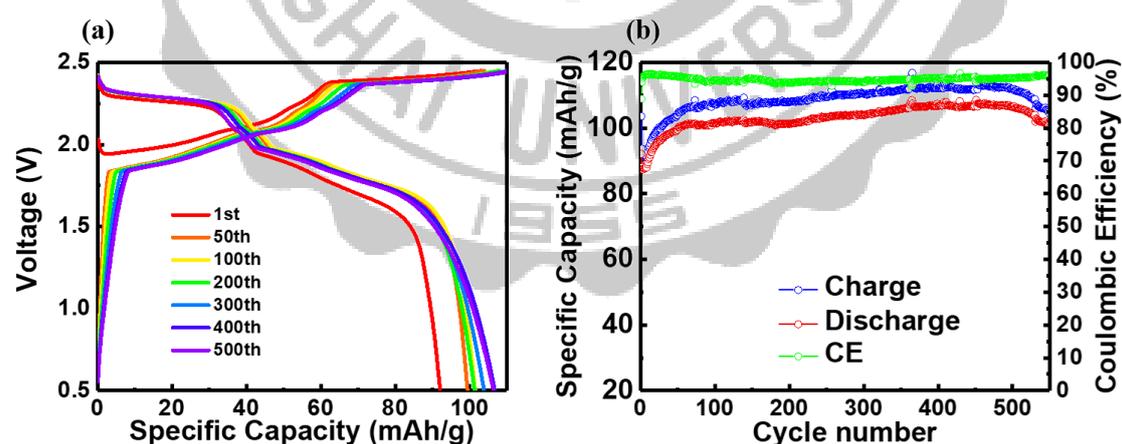


圖 4-2 SP-1 之 a. 充放電曲線圖 b. 循環穩定圖

4.2.2 LT-583

以相同電流密度 $1\text{ C} = 100\text{ mA/g}$ 做充放電測試，從下方圖 4-3 可以看到 LT-583 與前者 SP-1 一樣各有兩個明顯的充放電平台，雖然庫倫效率接近 100% 但電容量卻沒有 SP-1 來的高只有將近 70 mAh/g ，之後會以臨場電化學實驗來解釋為何兩者電容量會有此差距。

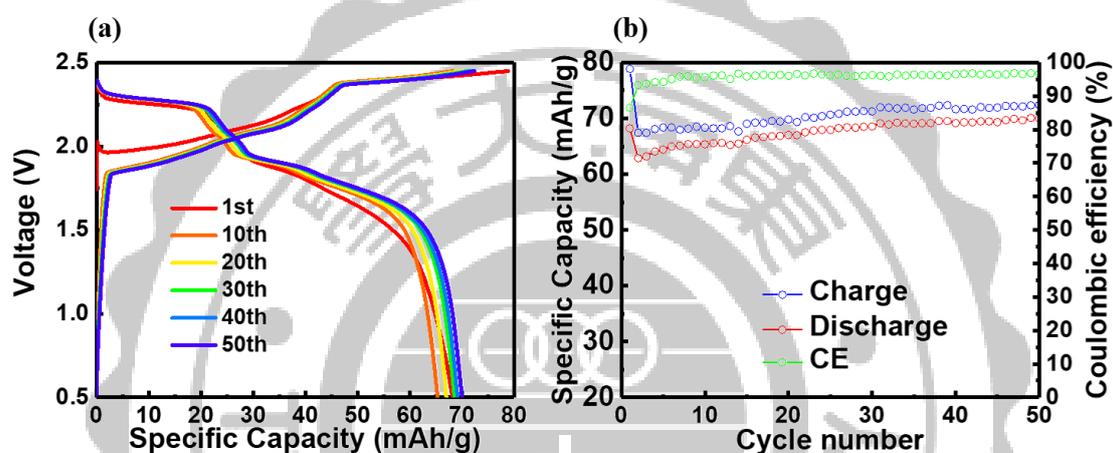


圖 4-3 LT-583 之 a. 充放電曲線圖 b. 循環穩定圖

4.2.3 Porous carbon

一樣以 $1\text{ C} = 100\text{ mA/g}$ 做定電流測試，從下方圖 4-4 可以看到，porous carbon 的充放電曲線並沒有像前兩個材料一樣有明顯的充放電平台，且可以從第一圈充電的情形發現有充不到截止電壓 2.45 V 的情形，有嚴重的拖尾現象導致第一圈的庫倫效率較差，但隨著圈數的提升充放電曲線及庫倫效率趨近穩定，我們推測材料需經過前面圈數的充放電當作活化，活化之後結構穩定電化學表現也會隨之穩定。

由前面拉曼及 BET 結構鑑定的結果可以知道 porous carbon 並不是一個結晶性很好的材料，但藉著其優異的表面積特性讓 AlCl_4^- 能夠吸附在材料表面而達到電容量的存儲與釋放。

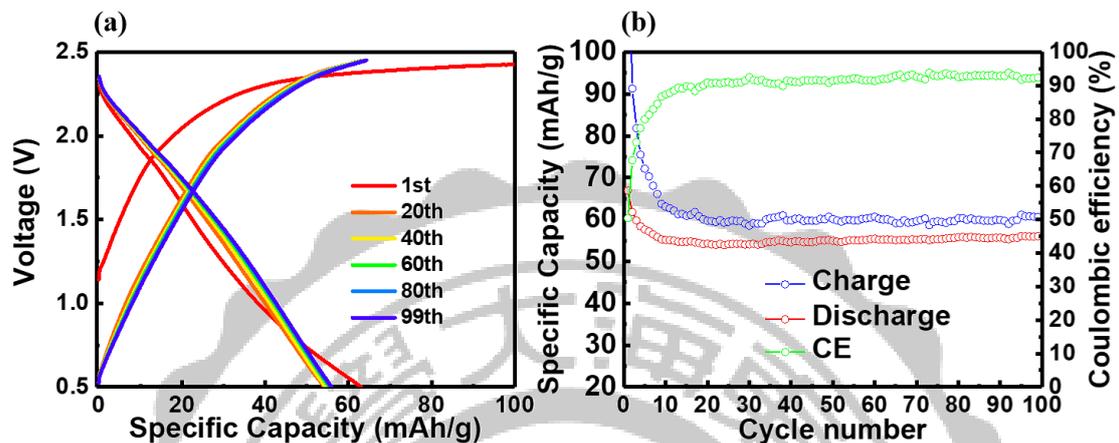


圖 4-4 porous carbon 之 a. 充放電曲線圖 b. 循環穩定圖

4.2.4 Carbotron

由前面結構鑑定的結果可以發現 carbotron 與 porous carbon 一樣是屬於結晶性不好的材料，但從下方圖 4-5 可以發現其電化學表現與後者有明顯的差異，從前面 BET 鑑定結果(錯誤! 找不到參照來源。)推測可能是因為 carbotron 的表面積遠小於後者，影響其表現。

另外，試著將電流密度調低改為原來的一半(50 mA/g)，希望能改善此電極的表現，但從圖 4-5b 可以看到並沒有變好的趨勢反而庫倫效率還降了將近 10%。

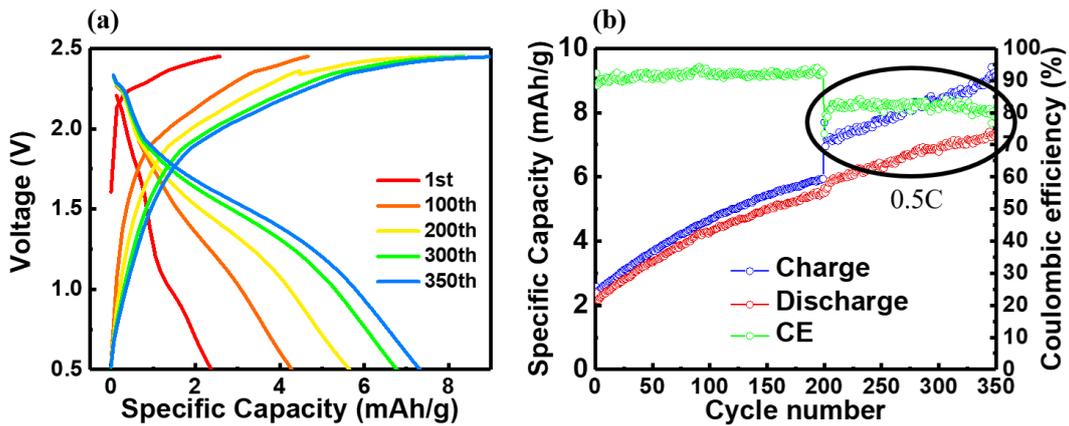


圖 4-5 carbotron 之 a. 充放電曲線圖 b. 循環穩定圖

4.3 臨場電化學行為分析

In-situ(臨場)一詞是指”在反應過程中”，故臨場電化學行為分析意即將待測電池進行充放電並同時以儀器檢測分析，探討石墨電極所產生的變化。

由於鋁離子電池充放電時，會有 AlCl_4^- 離子嵌入嵌出石墨電極的行為發生，而離子的反覆嵌入嵌出會使石墨層間距與結構有些微不同，因此我們以拉曼光譜儀和 X 射線繞射儀進行臨場電化學插層行為分析。

4.3.1 臨場拉曼光譜分析(*in-situ raman*)

電池充放電時， AlCl_4^- 離子會嵌入嵌出石墨層，若 AlCl_4^- 離子嵌入石墨層中，碳與碳之間的振動頻率會隨之改變，故利用拉曼光譜觀察碳與碳之間的振動頻率是否改變並以其特徵鋒位置對應之充放電電位來判斷離子插層之行為。

4.3.1.1 SP-1 與 LT-583

從拉曼光譜圖 4-6a 中觀察到以 SP-1 作為陰極材料，開路電壓 (OCV=1.527 V) 時，在 1577 cm^{-1} 處有一 G-band 的特徵峰，當電池充電到第一個平台(電壓約為 1.947 V)時，拉曼光譜顯示 G-band 由原先單峰開始分裂且位移，分別為 1603 cm^{-1} 的高頻 $E_{2g2}(b)$ 及 1584 cm^{-1} 的低頻 $E_{2g2}(i)$ ¹⁵⁻¹⁷，表示此時 AlCl_4^- 離子正在嵌入石墨層中，高頻的 $E_{2g2}(b)$ 是由石墨層邊界碳原子振動所引起，低頻的 $E_{2g2}(i)$ 則是石墨平面內部碳原子的振動¹⁸。當電池繼續充電至截止電位 2.45 V 左右時，有第二個平台產生，也就是有更多 AlCl_4^- 離子嵌入石墨層間，可以看到 G-band 又由雙峰變回單峰，並且藍位移至 1619 cm^{-1} ，此訊號位移的現象歸因於 AlCl_4^- 離子插層後電荷的轉移。

而當電池放電時， AlCl_4^- 離子會從石墨層間嵌出，隨著電壓下降，原本 1619 cm^{-1} 的高頻 $E_{2g2}(b)$ 逐漸減弱，當電位降至 1.78 V 時高頻的 $E_{2g2}(b)$ 又再度分峰成 1609 cm^{-1} 的 $E_{2g2}(b)$ 和 1586 cm^{-1} 的 $E_{2g2}(i)$ ，最後放電到截止電壓 0.5 V 時，G-band 的訊號回到原先的位置。

圖 4-6b 為 LT-583 之 *in-situ* raman 光譜圖。LT-583 未進行充放電測試時在 1578 cm^{-1} 有 G-band 的特徵峰，隨著電壓上升 AlCl_4^- 離子開始插層時，G-band 訊號會分裂至 1583 cm^{-1} 的低頻及 1606 cm^{-1} 的高

頻，當充電至截止電壓 2.45 V 時雙峰也會合併且位移至 1617 cm^{-1} 的位置。

而電池放電時， AlCl_4^- 離子從石墨層間脫嵌，放電至約 1.8 V 時訊號又會開始分裂成 1606 cm^{-1} 的高頻及 1585 cm^{-1} 的低頻，直到放電至 0.5 V 時，G-band 訊號回到原先單峰的位置。

從臨場拉曼光譜圖及充放電圖得知，SP-1 及 LT-583 這兩種陰極材料在充放電產生的平台會與拉曼光譜兩階段的變化匹配，且可以從中確認石墨層的變化是可逆的，並不會隨著 AlCl_4^- 離子的嵌入嵌出而造成結構破壞。

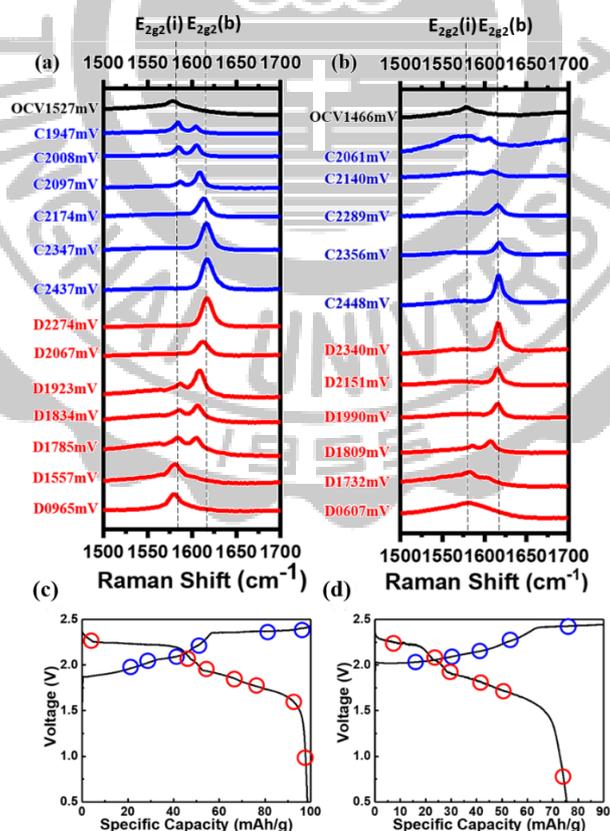


圖 4-6 a. SP-1 b. LT-583 之 *in-situ* raman 光譜圖 c. SP-1 d. LT-583 之進行 *in-situ* raman 分析的充放電曲線圖

4.3.1.2 Porous carbon 與 carbotron

從拉曼光譜圖 4-7a 和 b 發現，以 porous carbon 和 carbotron 作為陰極材料，OCV 分別為 1.007 V 及 1.458 V 時皆有發現 G-band 訊號峰，不過訊號峰並不會像前面介紹的 SP-1 和 LT-583 一樣隨著充放電的進行而有分峰及位移的情形，由此推測，在充放電時陰離子 $AlCl_4^-$ 並沒有嵌入石墨層中，而是利用電壓驅動力(driving force)使 $AlCl_4^-$ 吸附在石墨的表面上以達到電容量存儲的作用。

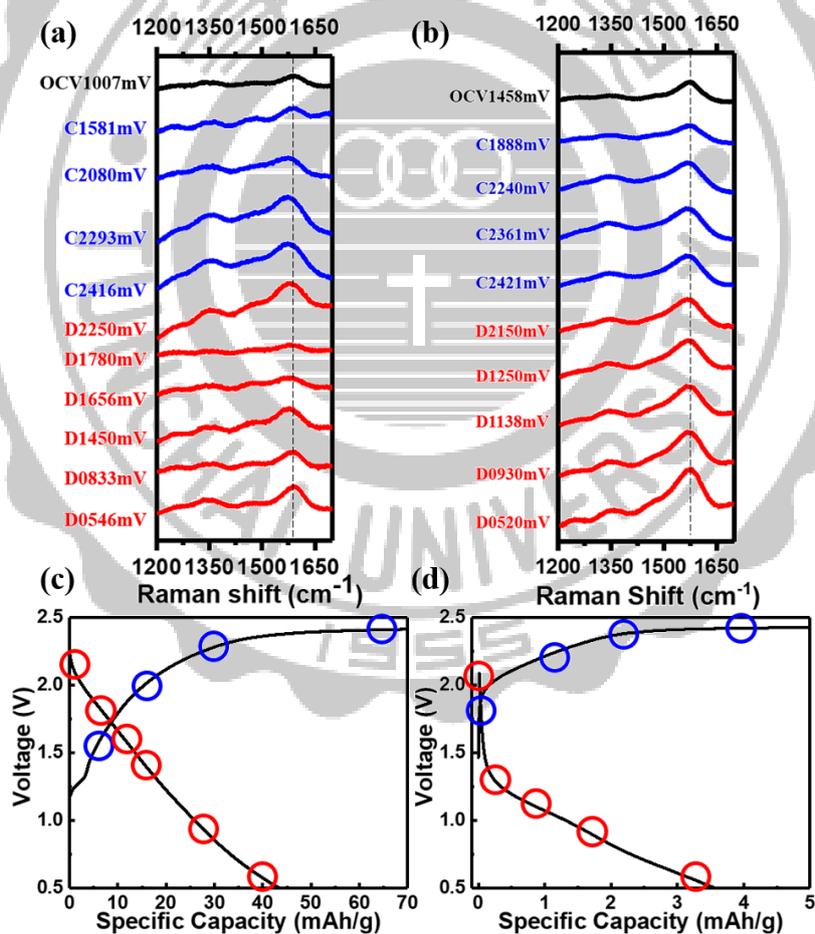


圖 4-7 a. porous carbon b. carbotron 之 *in-situ* raman 光譜圖 c. porous carbon d. carbotron 之進行 *in-situ* raman 分析的充放電曲線圖

4.3.2 臨場 X 射線繞射分析(*in-situ* XRD)

電池充放電時， AlCl_4^- 離子會嵌入嵌出石墨層，石墨層間距會隨之改變，故利用 X-ray 打在石墨電極上產生繞射的現象，並以其測出的特徵峰位置對應充放電電位進一步觀察離子插層之行為。

4.3.2.1 SP-1

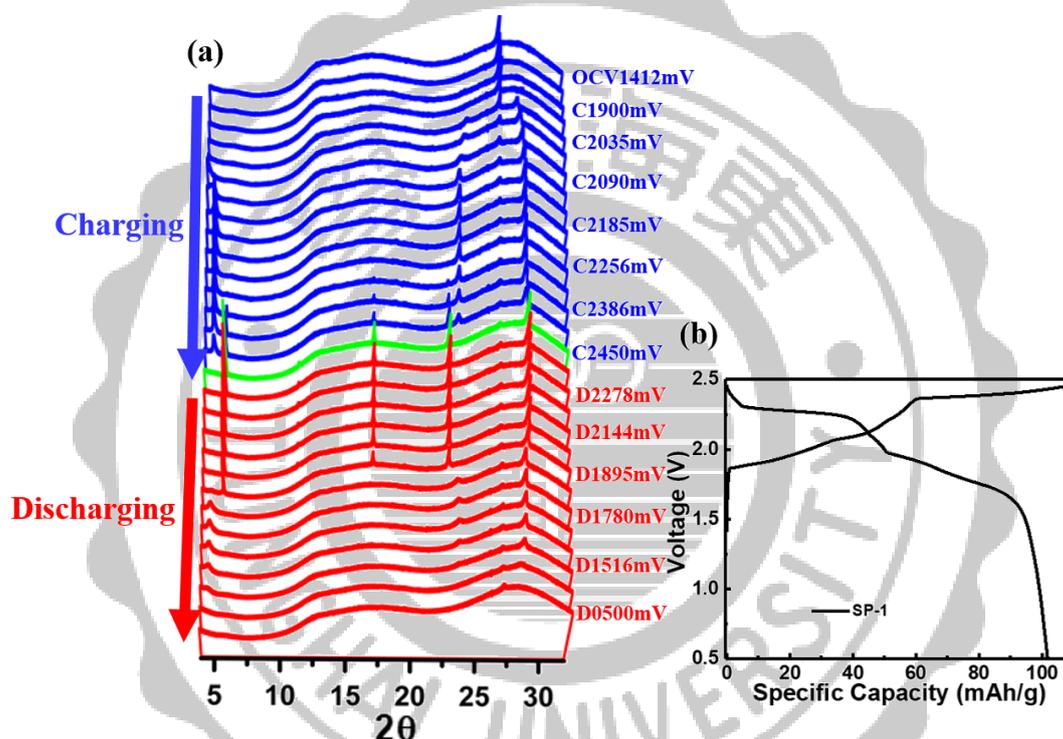


圖 4-8 SP-1 之 a. *in-situ* XRD 圖 b. 進行 *in-situ* XRD 分析的充放電曲線圖

利用 *in-situ* XRD 探討 AlCl_4^- 離子在以 SP-1 作為陰極材料的離子差層階段。圖 4-8a 中，一開始石墨在 26.5° 的位置有一根明顯的(002)特徵峰，隨著電壓上升，(002)特徵峰強度減弱並開始分峰，當電池充到截止電壓時，兩峰會分裂到最大的角度分別為 22.68° 及 28.46° 。Read 在 2015 年發表的研究中¹⁹提到利用布拉格角度之間的關係，可以得

到石墨插層化合物峰值的密勒指數(00n)：

$$d_{00n} = \frac{l_c}{n} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{00n}} \text{ 和 } d_{00n+x} = \frac{l_c}{n+x} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{00(n+x)}} \quad (1)$$

其中， d_{00n} 為(00n)晶面層間距， l_c 為垂直石墨單位晶胞的大小， n 為密勒指數， x 是整數， λ 為 x-ray 的波長， θ_{00n} 則是(00n)晶體的布拉格角度。由方程式(1)又可推導出 n 的公式：

$$n = \frac{x}{\frac{\sin \theta_{00(n+x)}}{\sin \theta_{00n}} - 1} \quad (2)$$

利用公式(2)並將 x 設為 1，計算出 22.68° 為(004)的特徵峰， 28.46° 則是(005)特徵峰。接著代入波長和 θ_{00n} 至公式(1)算出各晶面的層間距後($d_{004}=3.917\text{\AA}$ 、 $d_{005}=3.134\text{\AA}$)。

根據 Bahar 等人對於鋰離子電池插層階段²⁰的推算方法，利用相同方式計算 AlCl_4^- 離子插層晶面層間距比為 $d_{004}/d_{005} = 1.25$ ，對照表 4-2 後推測 AlCl_4^- 離子對 SP-1 的插層階段為 3 (stage 3)。

表 4-2 離子插層階段對照表

Stage	$d_{00n}/d_{00(n+1)}$ peak position ratio
1	1.50
2	1.33
3	1.25
4	1.20
5	1.17
6	1.14

圖 4-8b 為 SP-1 進行 *in-situ* XRD 的充放電曲線圖，放電電容量有 101.7 mAh/g，由此可說明電池在進行觀測時其電性並不會受到臨場實驗影響與一般電化學測試的結果差不多。

4.3.2.2 LT-583

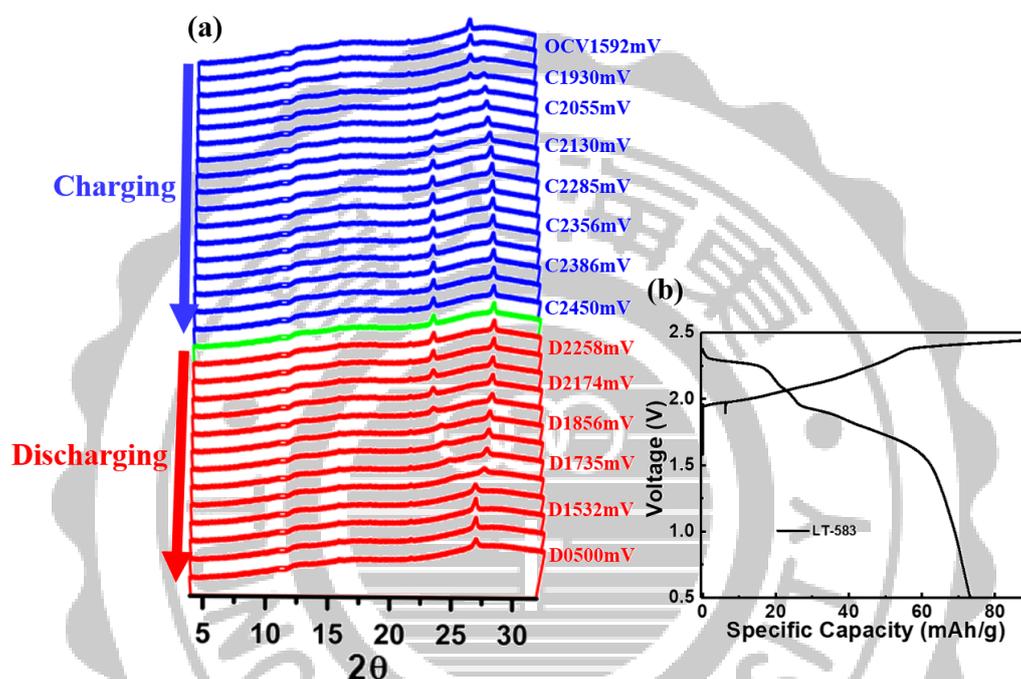


圖 4-9 LT-583 之 a. *in-situ* XRD 圖 b. 進行 *in-situ* XRD 分析的充放電曲線圖

未充放電前，圖 4-9a 顯示 LT-583 石墨的(002)特徵峰出現在 26.5° ，充放電後隨著電位的上升，從原先的 26.5° 慢慢開始分裂成兩獨立峰，至截止電位分裂到最大，分別為 23.20° 及 28.00° ，經計算後知道為(005)及(006)的晶面，其晶面層間距個別為 $d_{005}=3.831\text{\AA}$ 、 $d_{006}=3.184\text{\AA}$ ，兩者的比值 $d_{005}/d_{006} = 1.203$ ，對照表 4-2 得知 AlCl_4^- 離子的插層階段為 4 (stage 4)。

當電池進入放電階段後，分裂的雙峰逐漸靠攏，至截止電位又回到原先(002)晶面 26.5° 的位置。

SP-1 及 LT-583 透過 *in-situ* XRD 再次驗證兩者皆為結晶性優異的石墨，並不會因為充放電的過程而破壞其結構。另外，透過插層階段的計算發現前面做一般充放電循環測試 LT-583 電容量比 SP-1 還低的原因，SP-1 的插層階段比 LT-583 更進一步到 stage 3，因此 SP-1 與 LT-583 才會有電容量上的差異(100 與 70 mAh/g)。

4.3.2.3 Porous carbon 與 carbotron

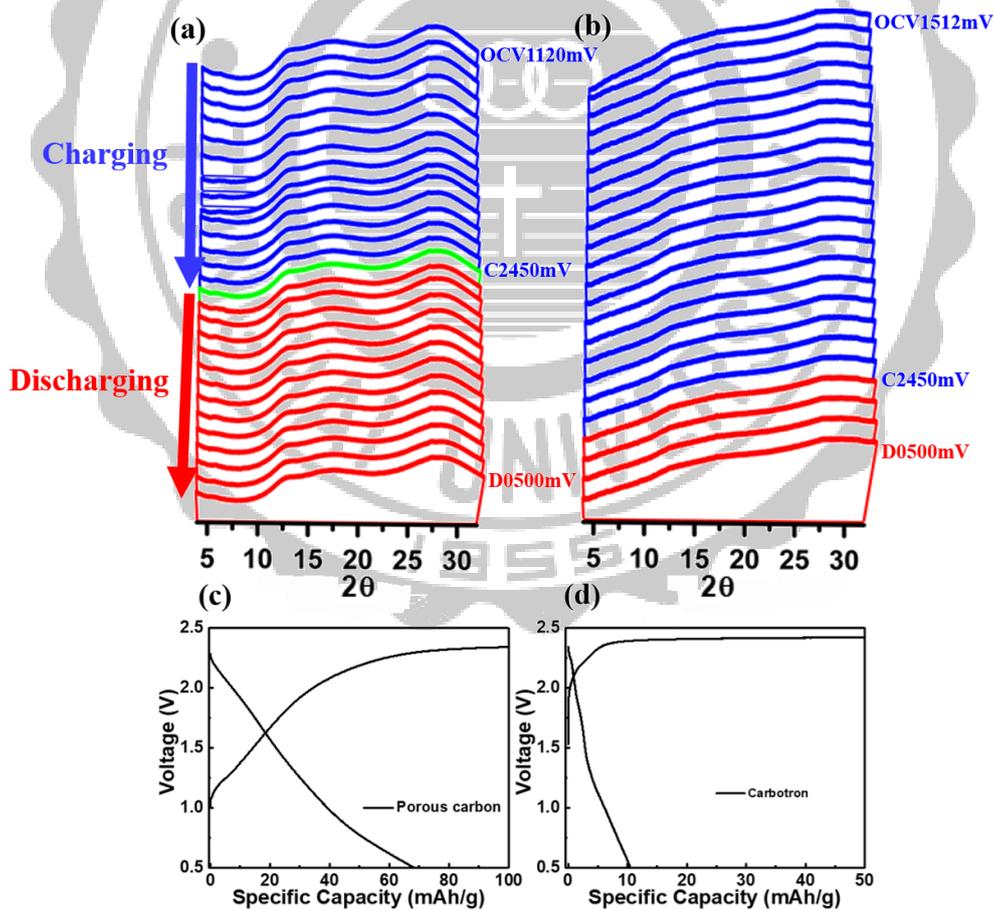


圖 4-10 a. porous carbon b. carbotron 之 *in-situ* XRD 圖 c. porous carbon d. carbotron 之進行 *in-situ* XRD 分析的充放電曲線圖

上圖 4-10a b 分別為 porous carbon 和 carbotron 之 *in-situ* XRD 圖，從圖中可以發現，兩者未充放電前的(002)訊號峰非常微弱，再次驗證兩者皆為結晶性較差的材料。隨著充放電的進行，(002)訊號峰皆沒變化，這意味著石墨的層間距並沒有隨著充放電的過程改變，證明了 AlCl_4^- 離子並沒有插層的行為，這與臨場拉曼光譜分析所推論的結果相同，porous carbon 與 carbotron 是依靠電壓驅動力促使 AlCl_4^- 陰離子吸附在石墨表面以獲得電容量。

4.4 Expanded Graphite (EG)

從前面的研究結果可以發現若是結晶性好的石墨會以插層的機制獲得電容量；而結晶性不好的石墨則是以表面積讓 AlCl_4^- 離子吸附在表面。研究後期將 SP-1 透過簡單的酸處理方法及高溫鍛燒後可得到膨脹性石墨(EG)，希望透過增加表面積的方式及保有原先天然鱗片石墨高結晶性的特性，結合插層及吸附兩種作用機制而達到電容量提高的效果。

4.4.1 結構鑑定

下圖 4-11a 為 SP-1 及 EG 的 XRD 比較圖，可以看到 EG 經過酸處理及鍛燒後，其(002)訊號有小小的往低角度位移，從原先 SP-1 的 26.5° 位移至 EG 的 25.26° ，表示 EG 的層間距因處理過後確實有因膨

脹而變大。圖 4-11b 為兩者的拉曼光譜比較圖，可以看到 EG 其 G-band 的強度依然遠高於 D-band，表示結晶性並沒有太大的變化。

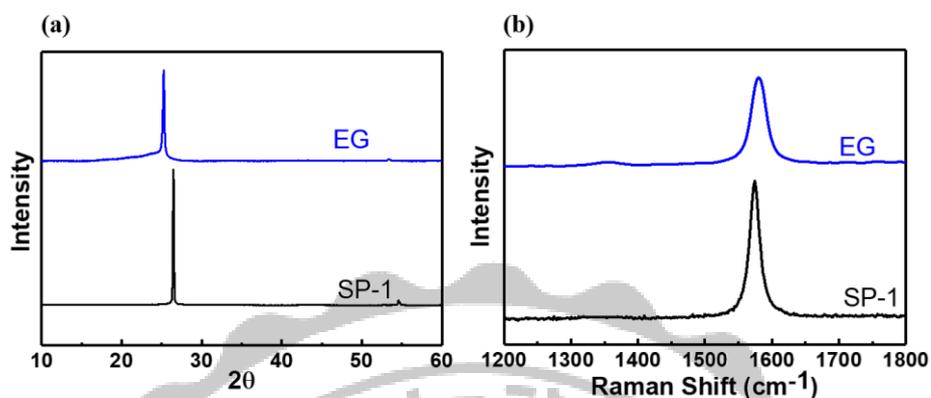


圖 4-11 SP-1 和 EG 的 a. XRD 圖 b. 拉曼光譜圖

藉由掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察兩種石墨材料的表面型態。從圖 4-12 中可以看出 SP-1 和 EG 表面型態明顯不同，進一步地將兩種材料做表面積大小的分析，經過 BET 測試後，經過處理後的 EG 表面積將近為 SP-1 的 77 倍(如表 4-3)。

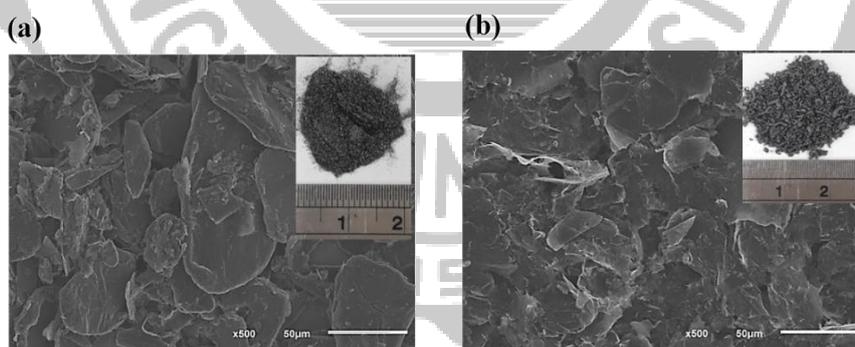


圖 4-12 a. SP-1 b. EG 的 SEM 圖及其肉眼下的樣貌

表 4-3 SP-1 與 EG 的表面積大小

Graphite	Surface area (m ² /g)
SP-1	1.6779
EG	128.76

4.4.2 充放電循環測試

EG 經過一系列的測試之後，發現以 $1\text{C}=150\text{ mA/g}$ 的電流密度做充放電測試有最好的表現。從下圖 4-13a.b 充放電曲線圖及循環穩定圖得知，EG 以 20C 做充放電測試，其放電電容量可達到 140 mAh/g ，且庫倫效率將近 100% 可以維持至 8000 圈都沒有衰退的現象。

圖 4-13c.d 為 EG 以不同速率做充放電測試($10\text{--}50\text{C}$)，可以看到 EG 在一系列高充放電速率的測試下都能有其相對應的表現，另外，隨著充放電速率一路提高至 50C 再以相同變化量降至 10C ，EG 的表現並不會因高充放速率且連續的變化而有衰退。

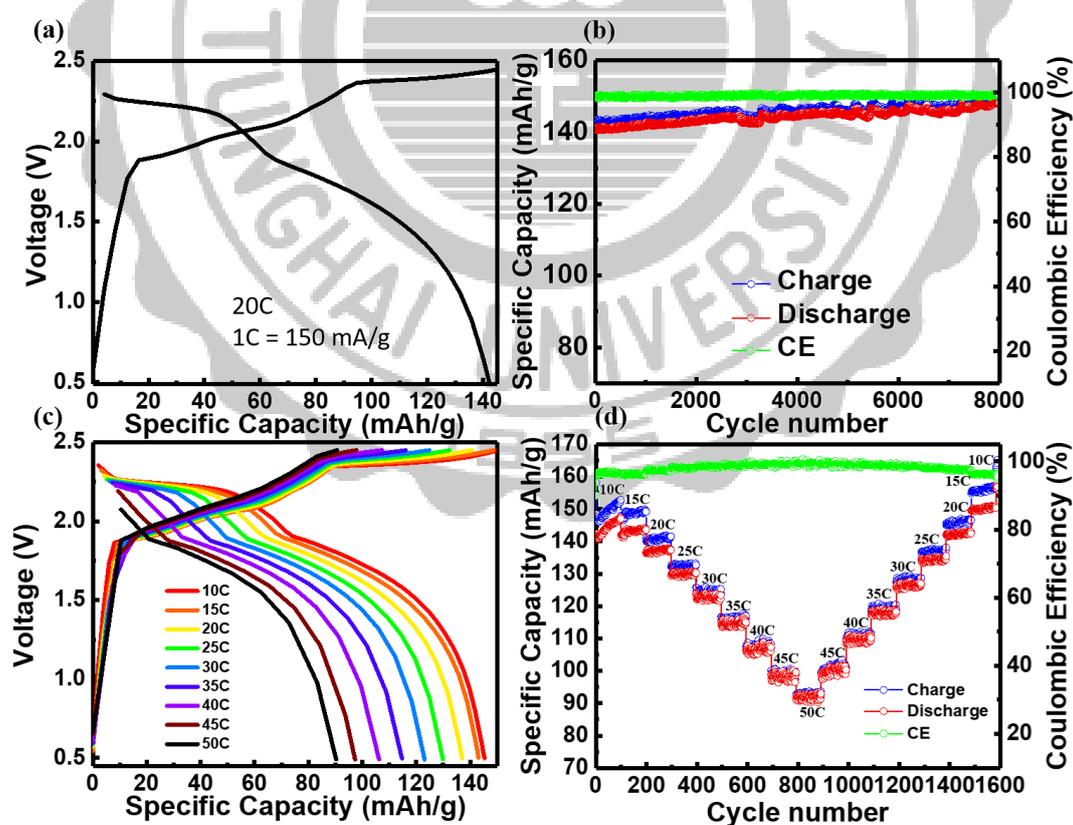


圖 4-13 EG 之 a. 20C 充放電曲線圖 b. 20C 循環穩定圖 c. 不同速率下個別的充放電曲線圖 d. 不同速率充放電循環穩定圖

從 EG 的循環穩定圖中可以發現，隨著充放電的進行到達一定圈數之後電容量有越來越大的情形，我們推測原因可能是 EG 經過長時間的充放電測試後，表面結構變得較碎裂表面積提升而達到電容量提高的結果。將充放電 8000 圈之後的電池拆解後，取出石墨陰極並以 SEM、XRD、拉曼光譜分析其變化。

利用掃描式電子顯微鏡觀察電極的變化，發現經過長圈數充放電後 EG 表面結構變得更碎裂，邊緣變得更多褶皺，驗證了 EG 因表面積提升而電容量提高的說法。

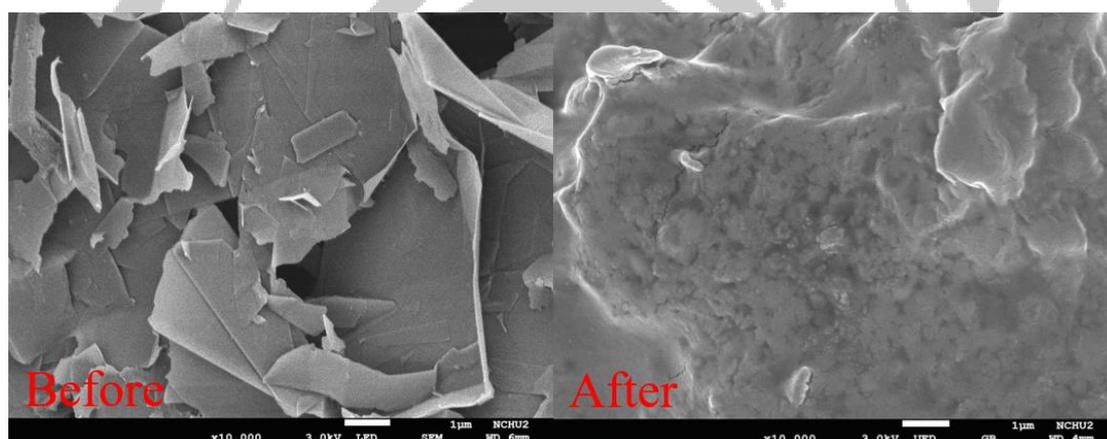


圖 4-14 充放電前後 EG 之 SEM 圖

另外，利用 XRD 及拉曼光譜分析充放電前後 EG 結構的變化。從圖 4-15a XRD 的比較圖中看到，經過 8000 圈充放電循環過後，EG 的(002)訊號峰明顯變寬表示其結晶性相較於充放電前差。從圖 4-15b 拉曼光譜中也可以得知 EG 經過 8000 圈充放電循環過後結晶性明顯變弱，因其除了 G-band 明顯變寬之外，還出現原先結構中並未發現的 D-band。

而從圖 4-15c 充放電曲線比較圖中可以看到，EG 經過 8000 圈充放電循環過後，其曲線 1.8 V 和 2.2 V 左右的平台幾乎消失，表示結構碎裂的 EG 並沒有太多電容量是由插層機制所獲得，而是藉由吸附機制而有電容量的產生。

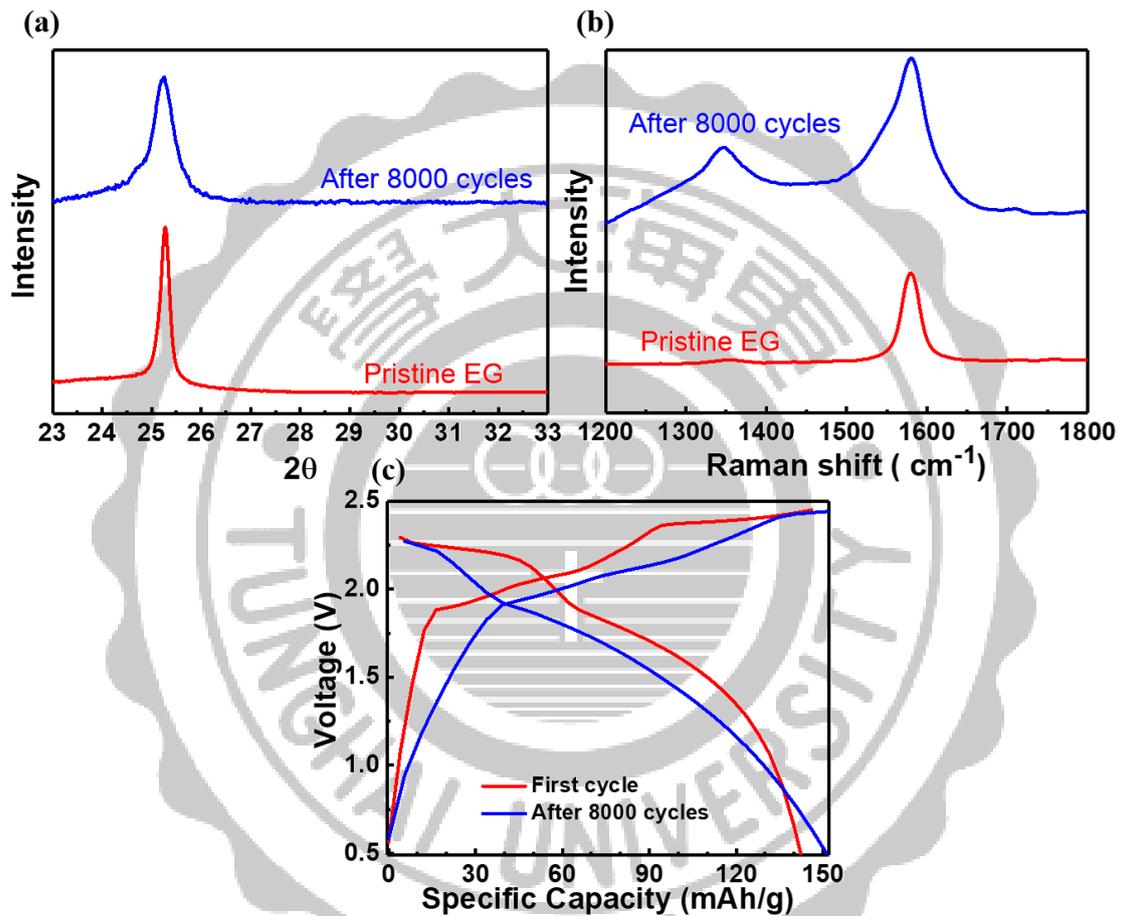


圖 4-15 EG 經過 8000 圈充放電循環前後的比較 a. XRD 圖 b. 拉曼光譜圖 c. EG 第 1 圈與 8000 圈後充放電曲線圖比較

4.4.3 臨場拉曼光譜及 X 射線繞射分析

為了驗證前面陰極材料介紹中從材料的放電曲線看到拖尾的情形是由於吸附而有電容量說法，我們利用臨場拉曼光譜及 X 射線繞射去分析 EG，並找出實際發生吸附的電位。

圖 4-16a.b 分別為 EG 的 *in-situ* 拉曼光譜圖和 *in-situ* XRD 圖，從拉曼光譜圖中得知 EG 隨著電壓上升會像前面提到結晶性強的石墨 (SP-1、LT-583) 一樣，G-band 會有位移及分峰的情形，從原先 1580 cm^{-1} 一路位移至 1631 cm^{-1} 的位置，當放電的時候在一路位移回到原先 1580 cm^{-1} ；而從 *in-situ* XRD 圖中發現 EG 的(002)訊號峰也是有分峰的情形，當充電至截止電壓時分裂至最開，從原先 26.5° 分裂成 22.85° 及 28.60° ，利用先前提到的公式(2)計算出 22.85° 為(004)特徵鋒， 28.60° 則是(005)特徵鋒，將(004)與(005)特徵鋒的晶面層間距比計算後可得 $d_{004}/d_{005} = 3.889/3.119 = 1.25$ ，與表 4-2 對照後可知插層階段為 3 (stage 3)；再隨著放電反應的進行，分裂的兩峰漸漸合併成單一峰回到初始(002)訊號峰的位置。

值得注意的是，在 *in-situ* 拉曼光譜圖中，EG 的 G-band 訊號約在電池放電到 1.55 V 時回到原先的位置；而 *in-situ* XRD 圖中 EG 的(002)訊號峰則是在電池約放電到 1.561 V 時回到原先的位置，從這兩個實

驗結果可以得知約在此電位 AlCl_4^- 離子已完全嵌出 EG 的結構中，表示在此電位之後而有的電容量是以吸附機制而得到的。圖 4-17a 為 EG 的充放電曲線圖，黃色部分是以上面分析的結果 1.56 V 作為標準，計算在此電位之後的電容量，表示透過表面積讓 AlCl_4^- 離子吸附獲得的大約有 40 mAh/g。

圖 4-17b 為 EG 及 SP-1 充放電曲線比較圖，從圖中可以發現兩者的電容量差距也是大約 40 mAh/g，可以說是透過處理後的 EG 得到額外的表面積能夠讓 AlCl_4^- 離子吸附在表面而有額外的電容量。

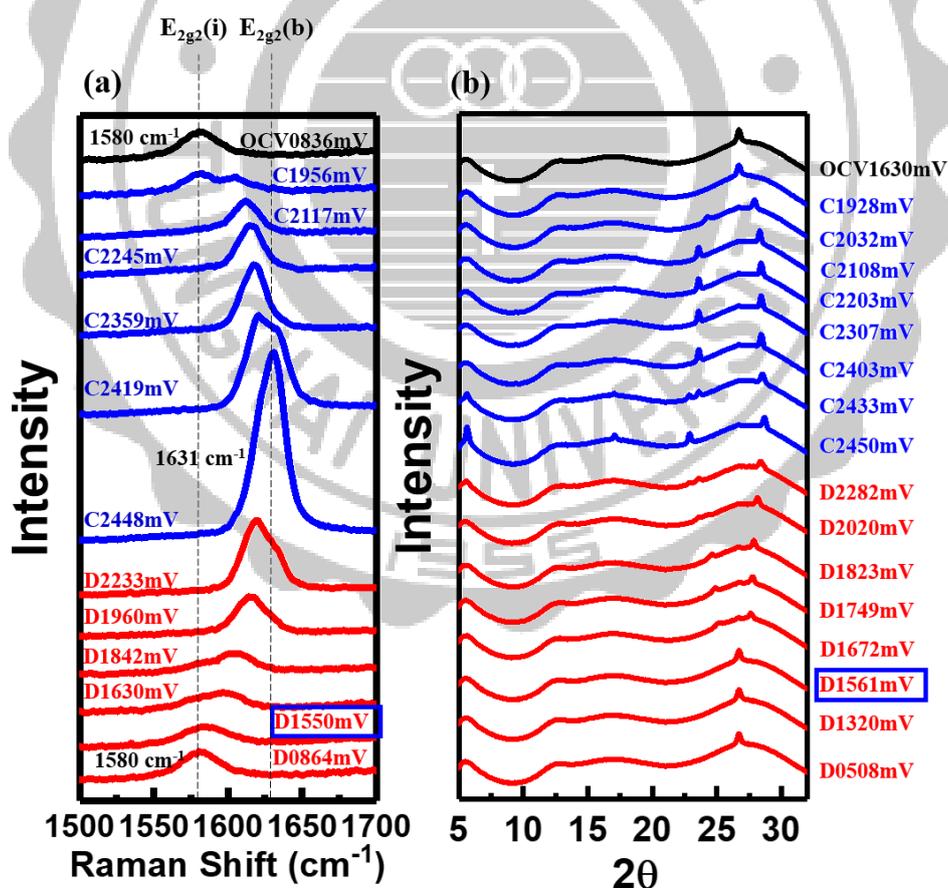


圖 4-16 EG 之 a. *in-situ* 拉曼光譜圖 b. *in-situ* XRD 圖

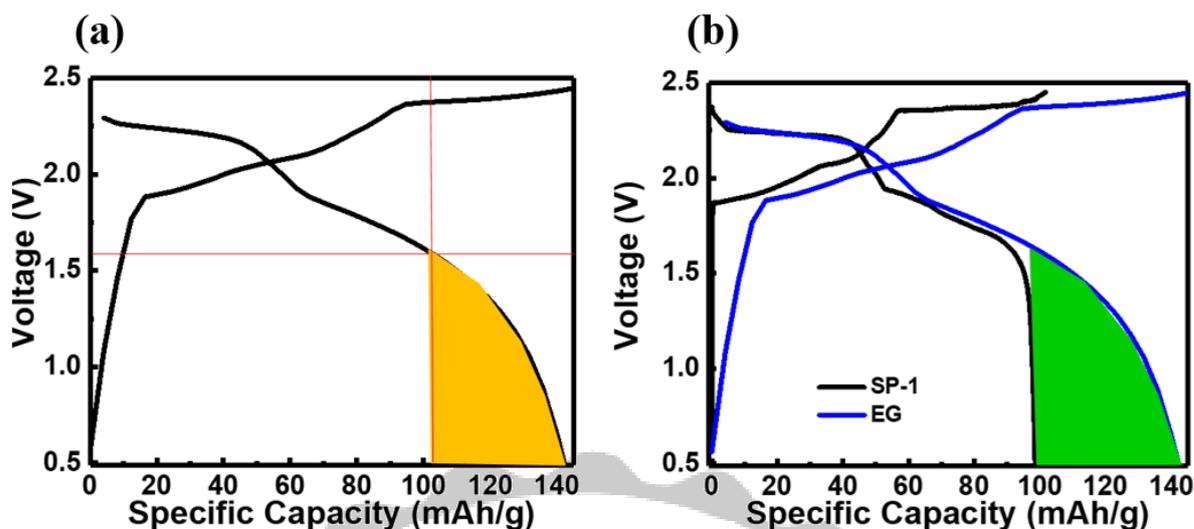


圖 4-17 a. EG 之充放電曲線圖 b. EG 及 SP-1 充放電曲線比較圖

4.4.4 臨場掃描式電子顯微鏡分析(*in-situ* SEM)

為了在充放電過程中即時觀察 Al/EG 電池中的石墨形態變化，使用 SEM 載台設置進行 *in-situ* SEM，如圖 4-18a.b 所示，其中包含 EG 陰極、隔離膜、Al 陽極和極少電解液。

施加定電流(300 mA/cm^2)做充放電測試，從 SEM 影像可以觀察到在不同充放電狀態下石墨的形貌變化(圖 4-18c)，發現 EG 有明顯的膨脹及收縮現象。從 1.54 V 到 2.45 V 的充電過程，EG 的大小從 $13.02 \mu\text{m}$ 擴展到 $15.38 \mu\text{m}$ ，然後在放電過程結束後回到原來的大小，從結果可以得知 EG 作為鋁離子電池的陰極材料，因其有優異的柔韌性，導致 EG 在循環穩定度和高速率的測試能有優異的電化學表現。

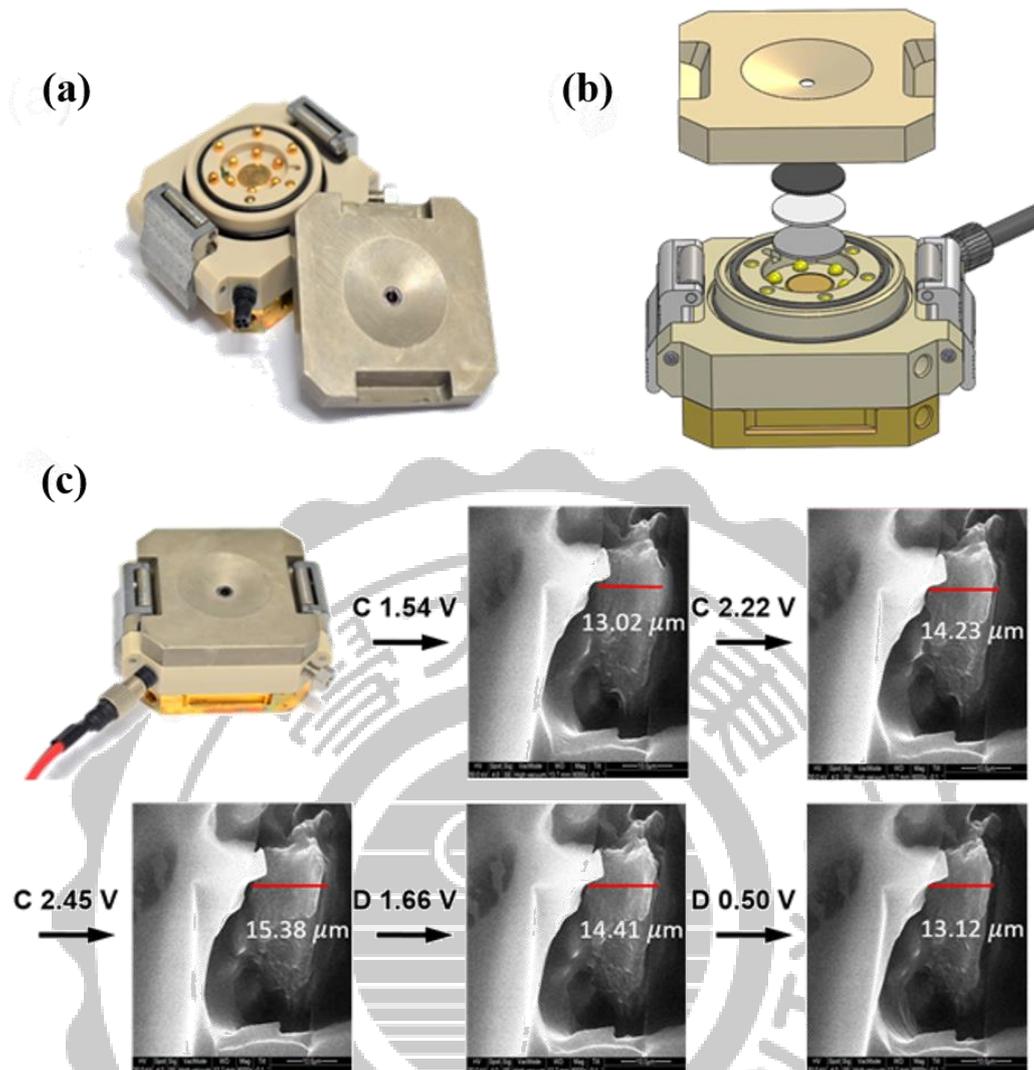


圖 4-18 a. *In-situ* SEM 載台 b. 使用 Al 和 EG 組裝的 *in-situ* SEM 裝置的示意圖
c. 在充電(C)和放電(D)過程中即時捕獲 EG 薄膜膨脹和收縮的 SEM 圖像。

4.4.5 快充慢放測試

最重要的是，電池如果能夠有快充慢放的特性，更能夠滿足現今人們的需求。實驗中以 Al/EG 電池做快充慢放測試，圖 4-19 為 EG 的充放電恆電流曲線圖，以 20 C 做充電測試，分別以 5、4、3、2、1 C 做放電測試(1C=150 mA/g)；換句話說，EG 電池僅在 155 秒內可以充飽，分別可以在不同速率下放電 6135、7875、10725、16295、32933 秒，且無論放電電流密度多少，放電的電容量幾乎保持一致(大於 140 mAh/g)。

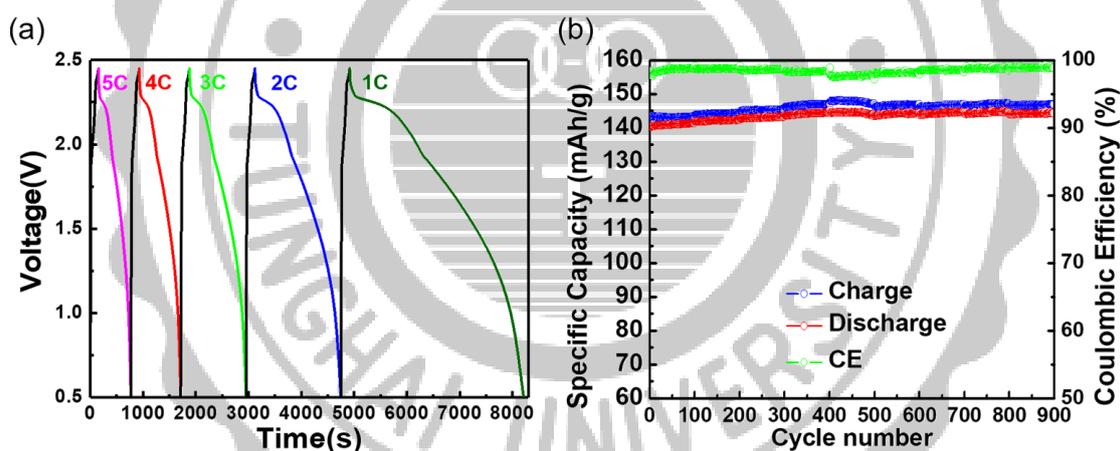


圖 4-19 EG 之 a.不同低電流密度下充放電時間圖 b.循環穩定圖

第五章 結論

本研究使用多種石墨來作為鋁離子電池之陰極，鋁金屬為電池陽極，並將[EMIm]Cl : AlCl₃ = 1 : 1.3 的離子液體作為電解液，探討陰極材料的表現及其與 AlCl₄⁻離子作用的機制。

研究初期已探討機制為主。透過臨場拉曼光譜分析發現石墨材料的結晶性強弱會影響其與 AlCl₄⁻離子作用的機制，結晶性弱的材料缺陷較多，會以吸附的方式來獲得電容量，G-band 並沒有位移的情形；而結晶性強的材料，可以觀察到石墨受 AlCl₄⁻離子插層時因電荷轉移而導致 G-band 位移。利用臨場 X 光繞射分析再次驗證材料的結晶性會影響其與 AlCl₄⁻離子作用的機制之說法。

從石墨的結構鑑定上得知經過膨脹處理的 EG，其結晶性不如 SP-1，缺陷也相對較多，但是因為經過高溫膨脹的關係使得 EG 的表面積較 SP-1 大很多，石墨層數也相對較少，因此 EG 能夠承受較高電流密度的充放，此結果也和 Jung²¹ 等人對於層數少 AlCl₄⁻離子擴散速率較快的理論計算結果相符合。當以 20 C (1 C=150 mA/g) 的速率充放 EG 時電容量能達到 140 mAh/g，且可維持 8000 圈而不衰退，循環穩定度相當優異。

利用臨場實驗分析發現 EG 在約 1.56 V 特徵峰不再位移，表示在

此電位之後的電容量是以吸附機制所獲得的，吸附的電容量約 40 mA h/g，這與 EG 和 SP-1 電容量的差距差不多，表示 SP-1 透過膨脹處理之後得到的 EG 確實有因表面積的提升而達到電容量增加的效果。



參考文獻

1. Lin, M.-C.; Gong, M.; Lu, B.; Wu, Y.; Wang, D.-Y.; Guan, M.; Angell, M.; Chen, C.; Yang, J.; Hwang, B.-J., *Nature* **2015**, *520* (7547), 324.
2. Albert, I. J.; Kulandainathan, M. A.; Ganesan, M.; Kapali, V., *J. Appl. Electrochem.* **1989**, *19* (4), 547-551.
3. Despić, A.; Radošević, J.; Dabić, P.; Kliškić, M., *Electrochim. Acta* **1990**, *35* (11-12), 1743-1746.
4. Holleck, G. L.; Giner, J., *J. Electrochem. Soc.* **1972**, *119* (9), 1161-1166.
5. Grjotheim, K.; Matiasovsky, K., *Acta Chem. Scand.* **1980**, *34*, 666-670.
6. Fellner, P.; Chrenková-Paučířová, M.; Matiašovský, K., *Surf. Coat. Technol.* **1981**, *14* (2), 101-108.
7. Qingfeng, L.; Hjuler, H.; Berg, R. W.; Bjerrum, N. J., *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137* (9), 2794-2798.
8. Wang, D.-Y.; Wei, C.-Y.; Lin, M.-C.; Pan, C.-J.; Chou, H.-L.; Chen, H.-A.; Gong, M.; Wu, Y.; Yuan, C.; Angell, M., *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14283.
9. Chen, H.; Xu, H.; Wang, S.; Huang, T.; Xi, J.; Cai, S.; Guo, F.; Xu, Z.; Gao, W.; Gao, C., *Sci. Adv.* **2017**, *3* (12), eaao7233.
10. Zhang, Q.; Wang, L.; Wang, J.; Xing, C.; Ge, J.; Fan, L.; Liu, Z.; Lu, X.; Wu, M.; Yu, X., *Energy Storage Mater.* **2018**, *15*, 361-367.
11. Gale, R.; Osteryoung, R., *Inorg. Chem.* **1979**, *18* (6), 1603-1605.
12. Schmuelling, G.; Placke, T.; Kloepsch, R.; Fromm, O.; Meyer, H.-W.; Passerini, S.; Winter, M., *J. Power Sources* **2013**, *239*, 563-571.
13. 國家同步輻射中心科教資源.
14. 魏川育, 碩士論文. *國立臺灣師範大學* **2015**.
15. Ikushima, Y.; Hatakeda, K.; Saito, N.; Arai, M., *J. Chem. Phys.* **1998**,

108 (14), 5855-5860.

16. Huang, W.; Frech, R., *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145* (3), 765-770.

17. Alsmeyer, D. C.; McCreery, R. L., *Anal. Chem.* **1992**, *64* (14), 1528-1533.

18. Dresselhaus, M.; Dresselhaus, G., *Adv. Phys* **1981**, *30* (2), 139-326.

19. Read, J. A., *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (16), 8438-8446.

20. Özmen-Monkul, B.; Lerner, M. M., *Carbon* **2010**, *48* (11), 3205-3210.

21. Jung, S. C.; Kang, Y.-J.; Yoo, D.-J.; Choi, J. W.; Han, Y.-K., *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (25), 13384-13389.

