

應用在鋰離子電池中矽-氧化鈷陽極材料之研究

Study on the application of silicon-cobalt oxide anode material in lithium-ion batteries

杜景順¹、詹明憲、劉文龍、蔡明瞭
Jing-Shan Do¹, Ming-Sian Jhan, Wen-long Liu, Ming-Liao Tsa

¹ 國立勤益科技大學化工與材料工程系
¹ Department of Chemical and Materials Engineering,
National Chin-Yi University of Technology
E-mail: jsdo@ncut.edu.tw

摘要

本實驗利用半導體製程中的蝕刻技術，以氫氟酸及硝酸銀溶液製備出多孔矽，以多孔矽來緩衝矽負極材料在充放電過程中所造成體積的劇烈變化。其主要研究目的是以矽為主體添加氧化鈷及碳當作修飾，來改善矽材料在充放電所生成的固態電解質層及較差的導電度。本實驗成功在矽表面創造多孔矽，在多孔矽表面披覆氧化鈷形成複合材料，並探討不同氧化鈷沉積時間對多孔矽披覆之影響，以掃描式電子顯微鏡、比表面積分析儀、XRD 繞射儀和充放電儀進行特性分析。

關鍵字: 鋰離子電池、多孔矽、氧化鈷、多孔結構、固態電解質層

Abstract

To help in accommodating volume expansion arising from the silicon, porous silicon were prepared applies etching technology used typically in semiconductor manufacturing as well as the use of silver nitrate and hydrofluoric acid solution. The main objective of this research is using cobalt oxide as a modifier to decrease generation of thick solid electrolyte layer produced in the process of charge and discharge. In this paper, porous silicon was created successfully in the silicon surface, and cobalt oxide was deposited on the surface of porous silicon, the effect of cobalt oxide deposition time was discussed. The prepared composite materials were characterized by Scanning electron microscope(SEM), Brunauer-Emmett-Teller(BET), X-ray diffraction(XRD), and charge and discharge device was used to analysis the electrochemical performance.

Keywords: Lithium ion batteries, porous silicon, cobalt oxide, porous structure, solid electrolyte layer

1. 前言

鋰離子電池的發展至今已有十幾年，目前已經成為一些常見便攜式 3C 商品的主要能量供應系統，如：筆電、手機、數位相機等。近幾年更被運用在混合動力車及電動機車的動力來源。目前廣泛使用的商業化的鋰離子電池主要以石墨作為電池的陽極材料，石墨作為陽極材料具備穩定的循環性能，但其比電容量理論值為 372 mAh/g，造成鋰離子電池有比電容量低的缺點。目前有許多研究來找尋具有高比電容量的材料

來替代碳陽極材料，其中矽具有非常高的電容量（理論值約為 3600 mAh/g）[1,2]，使其成為最有希望替代碳的陽極材料之一，可惜的是矽材料至今還無法商品化，其主要的障礙在電池充/放電循環過程中，有體積嚴重膨脹、電子電導率低、會生成很厚的固態電解質層等缺點，限制了矽材料在鋰電池的應用。為了解決上述矽材料的缺點，現今大多數的主要研究是把矽材料改良或修飾成矽奈米線[3-5]、矽奈米管[6-7]、微多孔矽[8-9]、矽表面披覆碳層[10]的結構，研究結果顯

示通過此類方法處理能有效的減低矽的膨脹和電容量快速衰減的缺點。然而有關於如何減低生成厚的固態電解質層方面的研究，相對來說較為少量。

2002 年時 Dolle[11]等人發現氧化鈷材料於鋰二次電池中除了氧化鈷的氧化還原反應之外，同時伴隨著另一反應的發生。文獻中敘述該放電過程中所生的固態電解質層，在充電過程時則會消失，其原因仍未完全瞭解。同年 Laruelle[12]等人藉由高解析電子顯微鏡亦發現活性物氧化鈷在鋰/氧化鈷電池中，此固態電解質層在充電時會消失，其推測為觸媒催化增強電解液還原所致。

本研究目的是希望藉由預留多孔洞矽來減緩矽在充放電時的體積膨脹，並披覆氧化鈷來消滅矽所生成厚的固態電解質層，進而提高矽材料應用在鋰離子電池在充放電循環的穩定性。

2. 實驗步驟

首先矽粉(Acros, ~325 mesh)經球磨機球磨十二小時後過篩，目的是將矽粉顆粒以物理減積的方法盡量減至減小。然後將球磨後的矽粉倒入含有 5.4 M 氫氟酸(聯工化學, 48 wt %)和 0.1 M 硝酸銀(Showa, 99.8 %)的蝕刻液中，在室溫中反應六小時，離心過濾並以去離子水清洗三次，將所得沉澱物倒入 2 N 硝酸溶液中把銀溶解，得到多孔洞矽粉。

把多孔洞矽粉加入含有 0.1 M、100 mL 氫氧化鈉水溶液中攪拌抽真空，然後緩慢加入 0.25 M、500 mL 硝酸鈷溶液反應，過濾沉澱物並以去離子水清洗數次，在真空烘箱以 50°C 乾燥十二小時得到多孔矽/氫氧化鈷，在以研鉢研磨成粉末。將多孔矽/氫氧化鈷致入氫氣環境之高溫爐中，煅燒溫度 600°C、持溫一小時，得矽/氧化鈷粉末，以研鉢研磨成細微粉末放入手套箱平衡備用。所得複合材料以 SEM 分析表面形態、XRD 分析成分、BET 分析比表面積和孔洞、組裝成鈕鈷形電池分析充放電之能力。

秤取一定比例:矽/氧化鈷活性物：導電碳黑：聚偏二氟乙烯(PVDF)粉末(62:30:8 wt%)並加入溶劑 N-甲基-2-四氫吡咯酮(NMP)混成漿料，塗佈在銅箔，將塗佈好之銅箔放入真空烘箱以 80°C 乾燥。裁切成圓形極片，放入手套箱中平衡十二小時，然後組裝成鈕鈷形電池，以定電流 3 mA/mg 進行充放電、電壓範圍第一次由開路電壓放電至

0 V;其他循環:1.2 ~0.0 V。

3. 結果與討論

3.1 矽之電子顯微鏡分析

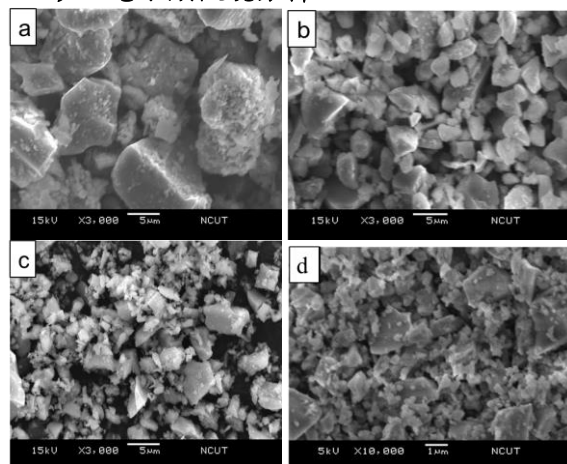


圖 1. (a)未經過球磨、(b)球磨 6 h、(c)球磨 12 h、(d) 24 h 之矽粉表面形態

由電子顯微鏡分析得之，圖 1.(a)矽粉未經過球磨顆粒大小約 5~20 µm，隨著研磨時間增加，顆粒逐漸減小，當球磨十二小時圖 1.(c)顆粒大小降至~3 µm 與圖 1.(d)顆粒大小沒有太大的差別，後面實驗所用之矽粉都採用球磨十二小時之矽粉。

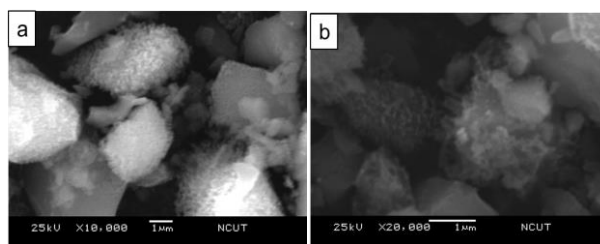
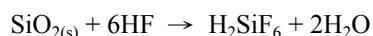
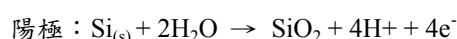
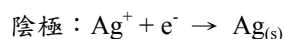


圖 2. 經過氫氟酸及硝酸銀蝕刻液蝕刻之多孔矽(a) × 10000、(b) × 20000

由圖 2.(a)、(b)可明顯看到矽顆粒表面創造出多孔洞矽，其反應機制如下：



陽極矽氧化成二氧化矽，並提供電子給蝕刻液中的銀離子，在矽表面進行陰極還原成核反應，在矽表面的銀，以硝酸溶液溶解。

並可藉由此孔洞來緩衝矽在鋰離子電池中體積膨脹的缺點。

3.2 比表面積分析

表 1. BET 分析矽粉及多孔矽之比表面積。

種類	表面積 (m ² /g)
矽粉(球磨:12 hr)	1.87
多孔矽粉(蝕刻:2 hr)	2.62
多孔矽粉(蝕刻:4 hr)	2.22
多孔矽粉(蝕刻:6 hr)	6.65
多孔矽粉(蝕刻:8 hr)	2.56

由表 1.得知經過蝕刻之矽粉比表面積確實增加，隨著蝕刻時間的增加比表面積也跟著提高，蝕刻時間六小時擁有最大比表面積 6.65 m²/g，而蝕刻時間八小時比表面積下降，其原因為蝕刻過度把原本創造的孔洞被蝕刻掉，剩下較大的大孔洞，後續實驗的多孔矽都採用蝕刻六小時之矽粉。

3.3 矽-氧化鈷之電子顯微鏡分析

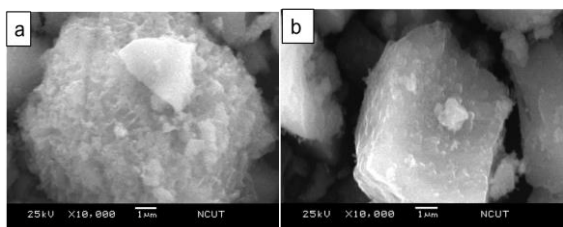


圖 3. 氫氧化鈷-矽:反應時:4 h、8 h 之表面形態。

圖 3.為氫氧化鈷披覆多孔矽之表面形態，可得知氫氧化鈷沉積時間為八小時，矽孔洞幾乎被氫氧化鈷給塞滿。

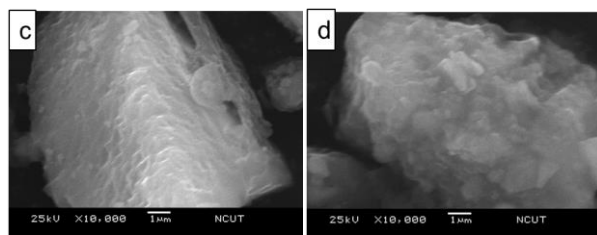
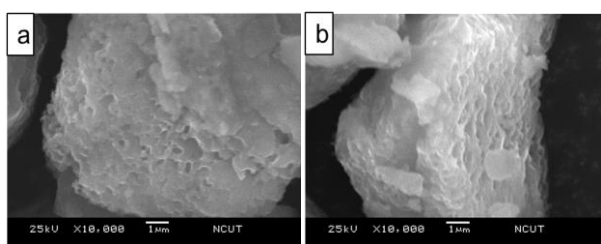


圖 4. (a)、(b) 氧化鈷/多孔矽;反應時間 4 h、(c)、(d) 氧化鈷/多孔矽;反應時間 8 h 之表面形態圖。

圖 4.為氧化鈷在多孔矽表面沉積，隨著沉積的時間增加，多孔矽表面的孔洞逐漸被填滿，當反應時間增加至八小時，矽表面的孔洞幾乎填滿，當沉積過多的氧化鈷在矽表面，由於矽表面的孔洞被填滿和氧化鈷本身導電性差的影響，可能會不利於矽材料在組成鈕鈷形電池，充放電電容量不佳。

3.4 元素分析

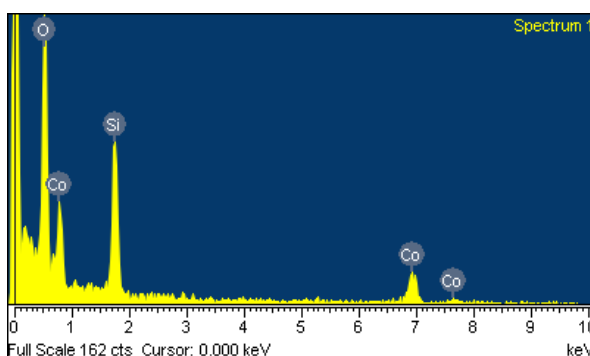


圖 5. 氧化鈷/多孔矽之元素定性分析。

圖 5.為沉積時間八小時之氧化鈷/多孔矽材料元素定性分析，證實經過煅燒後的產物為氧化鈷及矽，沒有其他元素存在。

表 2. 氧化鈷/多孔矽之元素定量分析

元素	重量%	原子比%
O	46.33	70.79
Si	15.26	13.28
Co	38.41	15.93
Totals	100.00	

由表 2.得知，鈷：矽：氧之原子比為 1：1：4.5；其中氧元素比例較高可能是因為材料久置在空氣中吸附了遊離態的氧所致。

3.5 XRD 繞射分析

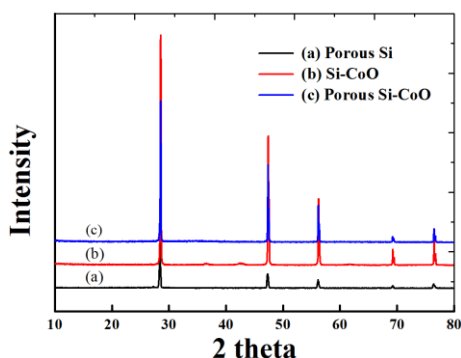


圖 6.(a)多孔矽、(b)矽/氧化鈷、(c)多孔矽/氧化鈷 之 XRD 圖譜

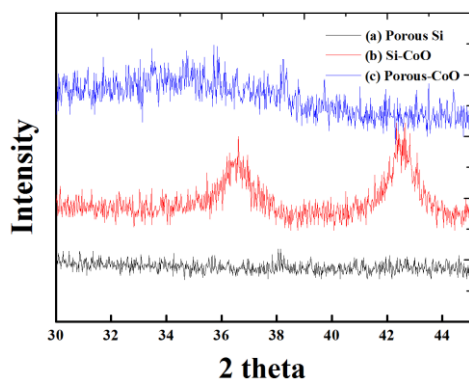


圖 7. 為圖 6 之 2 theta = 30~45 度放大圖，(a)多孔矽、(b)矽/氧化鈷、(c)多孔矽/氧化鈷 之 XRD 圖譜

由圖 6.及圖 7.XRD, 2 theta = 30 ~ 45 度放大圖，證實經過共沉積法沉積，所得到之無蝕刻矽-氧化鈷 (b)有矽以及氧化鈷之晶相，而(c)只出現矽的晶相，卻沒有氧化鈷之晶相，推測可能是由於矽多孔洞的關係，使沉積在孔洞裡的氧化鈷含量減少所致。

3.6 電池充放電分析

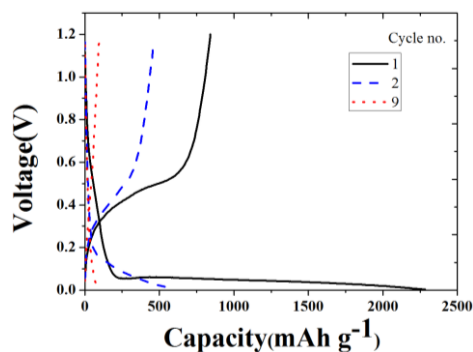


圖 8. 鋰/矽(未蝕刻)電池之充放電曲線圖

圖 8.為矽電池充放電行為，在較低電位約 0.05V 時有一穩定的放電平台，其第一次放電電容量為 2283 mAh/g，在第二次放電快速衰退剩下 620 mAh/g，快速衰退原因為矽材料在充放電時，巨大的體積膨脹所導致，在其他研究中也得到證實 [13]。

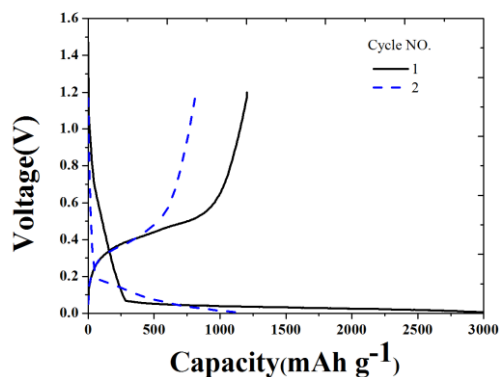


圖 9. 鋰/多孔矽電池之充放電曲線圖。

藉由蝕刻法，所製備得到之多孔洞矽粉，其第一次放電電容量 3058 mAh/g，其電容量與未經過蝕刻矽電池 (2283 mAh/g)相比大大提升，但在第二次放電電容量剩 1171 mAh/g，與未蝕刻矽相比，電容量有提升，但在第二次放電電容量還是快速衰退。

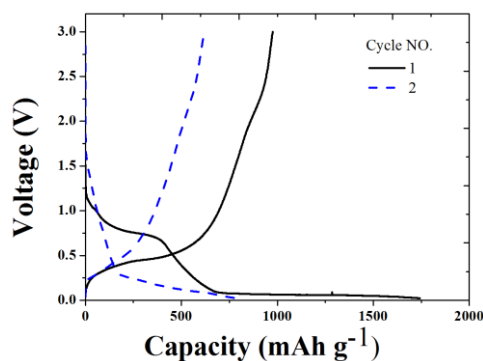


圖 8. 鋰/多孔矽-氧化鈷電池之充放電曲線圖。

圖 8.以多孔矽披覆氧化鈷之充放電曲線，電池在第一次放電電容量 1750 mAh/g，電位 0.9 V~0.13 V 為氧化鈷的放電平台，持續放電至 0.13 V 為矽穩定的放電平台，第二次放電電容量衰退至 770 mAh/g，與實驗預計以氧化鈷來減少矽材料的衰退率有很大的距離。

4. 結論

本實驗成功的在矽表面創造出多孔洞矽，來減緩矽在充放時得體積膨脹，矽與多孔矽在充放電電容量上，有提升之效果，但在第二次放電電容量依然衰退還是衰退很快。

而多孔矽披覆氧化鈷之複合材料成功披覆在矽材料的表面，但在電池充放電上，矽-氧化鈷材料俱備了矽及氧化鈷之特性曲線。然而在第二次放電電容量還是衰退的相當快，後續之改善的研究，把共沉積溶液中氧化鈷含量降低或減少共沉積之反應時間，來達到減少矽材料充放電之衰退率和穩定性的目標。

5. 參考文獻

1. W.R. Liua, Z.Z. Guo, W.S. Young, D.T. Shieh, H.C. Wu, M.H. Yang, N.L. Wu, "Effect of electrode structure on performance of Si anode in Li-ion batteries: Si particle size and conductive additive," *J. Power Sources* 140 (2005) 139–144 (1)
2. Obrovac, M. N.; Christensen, L. Structural changes in silicon anodes during lithium insertion/extraction. *Electrochim. Solid-State Lett.* 2004, 7, A93-A96.
3. Peng, K. Q.; Jie, J. S.; Zhang, W. J.; Lee, S. T. Silicon nanowires for rechargeable lithium-ion battery anodes. *Appl. Phys. Lett.* 2008, 93, 033105-033107
4. Chan, C. K.; Patel, R. N.; O'Connell, M. J.; Korgel, B. A.; Cui, Y. Solution-grown silicon nanowires for lithium-ion battery anodes. *ACS Nano* 2010, 4, 1443-1450.
5. Chan, C. K.; Peng, H. L.; Liu G.; McIlwrath,

- K.; Zhang, X.F.; Huggins, R. A.; Cui, Y. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires. *Nat. Nanotechnol.* 2008, 3, 31-35.
6. Park, M. H.; Kim, M. G.; Kim, Joo, J.; Kim, J.; Ahn, S.; Cui, Y.; Cho, J. Silicon nanotube battery anodes. *Nano Lett.* 2009, 9, 3844-3847.
7. Song, T.; Xia, J. L.; Lee, J. H.; Lee, D. H.; Kwon, M. S.; Choi, J. M.; Wu, J.; Doo, S. K.; Chang, H.; Park, W.; Zhang, D. S.; Kim, H.; Huang, Y. G.; Hwang, K. C.; Rogers, J. A.; Paik, U. Arrays of sealed silicon nanotubes as anodes for lithium ion batteries. *Nano Lett.* 2010, 10, 1710-1716.
8. Qu, Y. Q.; Liao, L.; Li, Y. J.; Zhang, H.; Huang, Y.; Duan, X. F. Electrically conductive and Optically Active Porous Silicon Nanowires. *Nano Lett.* 2009, 9, 4539-4543.
9. Magasinski, A.; Dixon, P.; Hertzberg, B.; Kvit, A.; Ayala, J.; Yushin, G. High-performance lithium-ion anodes using a hierarchical bottom-up approach. *Nat. Mater.* 2010, 9, 353-358.
10. 吳憲昌，合成 Si/C 複合材料，國立台灣大學化學工程學研究所，碩士論文，2006 年。
11. M. Dolle, P. Poizot, L. Dupont and J-M. Tarascon, "Experimental Evidence for Electrolyte Involvement in the Reversible Reactivity of CoO toward Compounds at Low Potential", *Electrochemical and Solid-State Letters*, 5(1)(2002),A18-A21.
12. S. Laruelle; S. Grugeon; P. Poizot; M. Dolle; L. Dupont and J-M. Tarascon, On the Origin of the Extra Electrochemical Capacity Displayed by MO/Li Cells at Low Potential, *Journal of The Electrochemical Society*, 149(5)(2002),A627-A634.
13. Matthew T. McDowella, Seok Woo Leea, Chongmin Wangb, Yi Cuia. The effect of metallic coatings and crystallinity on the volume expansion of silicon during electrochemical lithiation/delithiation. *Nano Energy* (2012) 1, 401–410