

逢甲大學學生報告 ePaper

報告題名：鋰電池之研究探討

作者：陳泰佑、莊効霏、林正偉、吳建昇

系級：電子四甲

學號：D9480515、D9366114、D9480490、D9480808

開課老師：李景松

課程名稱：化合物半導體元件

開課系所：電子工程系

開課學年： 96 學年度 第一 學期



中文摘要

目前商業化的鋰離子電池之能量密度約為鎳鎘鹼性電池的二倍以上。而高能量密度電池的關鍵在於高負載容量之電極材料的開發，對於可逆的電極材料而言，具有層狀或隧道結構等開放性結構材料為最適用。在鋰離子二次電池中，此類結構提供了鋰離子容易進出的管道與快速的遷移率，可增加電池的循環壽命。

關鍵字：鋰電池、電解液、隔離膜、正極材料、負極材料

目 次

第一章 正極材料

1-1 研究動機-----	3
1-2 正極材料簡介-----	3
1-3 正極製造技術-----	5
1-4 工作原理-----	5
1-5 好處-----	8
1-6 新式奈米負極材料-----	8

第二章 負極材料

2-1 負極材料介紹-----	10
2-2 負極的製作技術-----	10

第三章 薄膜材料

3-1 電池薄膜介紹-----	12
3-2 隔離膜電阻-----	12
3-3 隔離膜材料與製備-----	13
3-4 濕式製程-----	15
3-5 乾式製程-----	15
3-6 凝膠電解質隔離膜-----	15
3-7 隔離膜之安全機制-----	15
3-8 鋰電池系統適用之隔離膜的特殊考量-----	16
3-9 隔離膜機械強度-----	16

第四章 電解液

4-1 電解液介紹-----	20
4-2 固態高分子電解質-----	20
4-3 膠態高分子電解質-----	23
4-4 聚矽氧烷-----	24
4-5 共聚合物-----	25

第五章 鋰電池回收與再處理

5-1 鋰電池可能造成的污染與危害-----	26
5-2 回收與再處理-----	26

參考文獻

第一章 正極材料

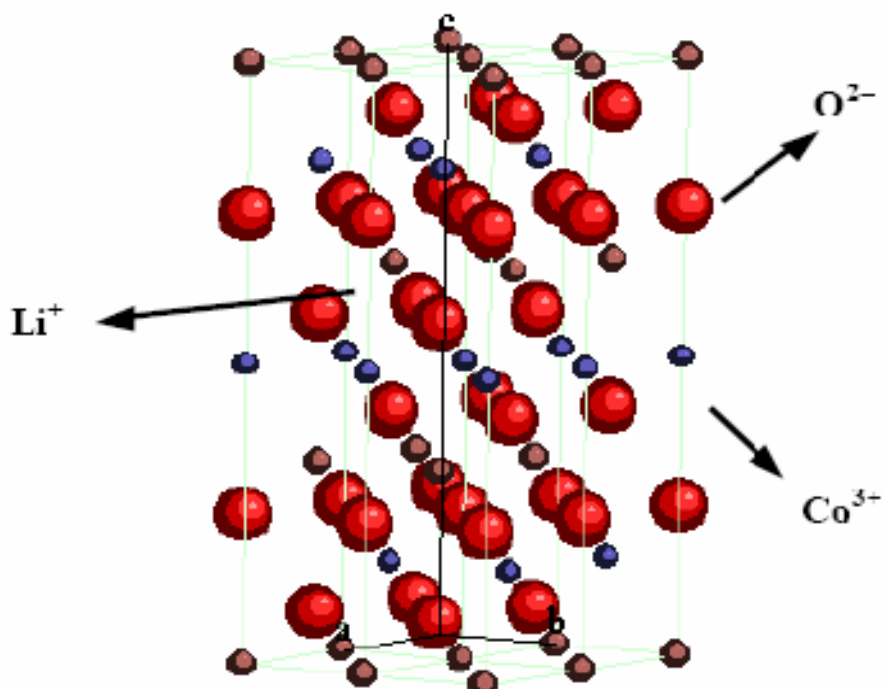
1-1 研究動機

鋰離子二次電池相較於其他電池，具有高能量密度、高工作電壓及放電特性平穩等優點，現今的缺點則在於價格高及安全性較低，因此世界各國正積極研發，以期改善性能並降低成本以符合市場需求。

1-2 正極材料簡介

種類		LiCoO ₂	LiNiO ₂	LiMn ₂ O ₄
重量能量密度 〔mAh/g〕	開發 階段	135~145	135~180	110~120
	實用 階段	120~130	***	110~120
熱安定性		稍微安定	較不安定	不安定
安全性		複雜設計	複雜設計	簡單
蘊藏量		稀少	較多	豐富
價格		高	中	低
合成困難度		合成容易	合成較難	合成困難
電池性能		佳	尚可	差
工作電壓〔V〕		3.7~4.1	3.6~4.0	3.8~4.3
密度 g/cm ³		5.00	4.78	4.28

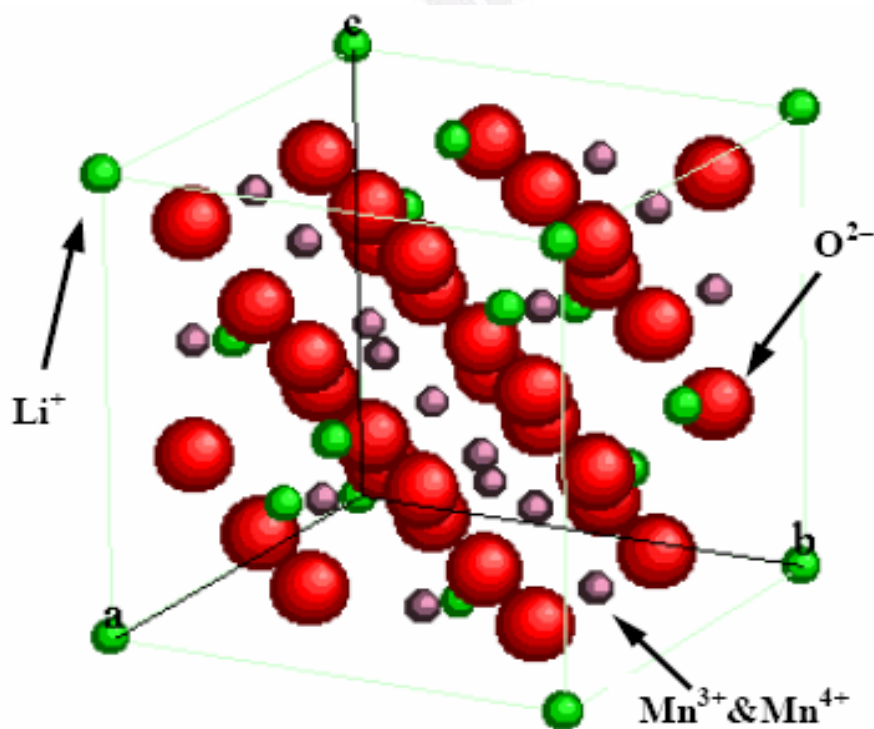
在結構方面，鋰鈷氧化物(LiCoO_2) (圖 1-1) 和鋰鎳氧化物(LiNiO_2)具有極為相同的構造，均可視為類似 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 的層狀結構。



(圖 1-1)

(LiCoO_2)

鋰錳氧化物(LiMn_2O_4) (圖 1-2) 則是類似尖晶石構造，具有尖晶石構造的鋰錳氧化物(LiMn_2O_4)在充放電下的結構安定性較佳，大的放電速率與放電深度(depth of discharge, DOD)下最為穩定，較不易崩潰而使結構產生變化。



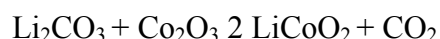
(圖 1-2)

(LiMn_2O_4)

1-3 正極製作技術

- 鋰鈷氧化物：

最常見的製法是直接以鋰的碳酸鹽和鈷的碳酸鹽類或鈷的氧化物混合後，在空氣中將溫度加熱至 850°C 鍛燒 20 小時。



- 鋰鎳氧化物：

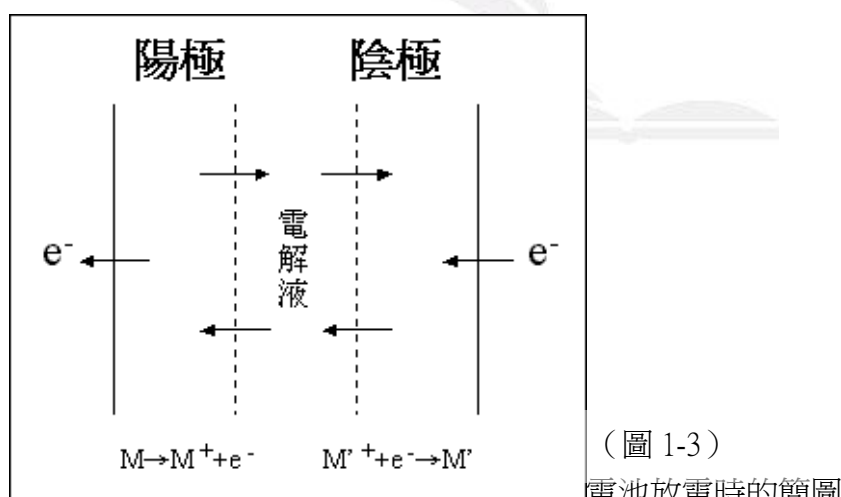
它的合成方法可以由 lithium hydroxides [LiOH]、Li₂CO₃、nickel hydroxide [Ni(OH)₂]、nickel carbonate [NiCO₃] 及 nickel oxide [NiO] 來製備。一般有兩種製造方法，一為固態燒結法：將上述的鋰和鎳的化合物混合，在約 750°C 的溫度下通入空氣燒結而成。二為溶液法：是將鋰化合物溶在鎳的溶液中，經乾燥鍛燒即可合成。

- 鋰錳氧化物：

LiMn₂O₄ 在自然界中蘊藏量比起 LiCoO₂ 和 LiNiO₂ 的含量算是相當豐富了，因此只要經過適當的處理便可以得到。但一般要得到較純的 LiMn₂O₄ 常以兩種方法來製備，一為固態法：混合 MnO₂ 及鋰化合物，在適當溫度鍛燒而成。二為溶液法：將鋰鹽及錳鹽溶於水中，控制 pH 值使之完全溶解或形成凝膠，再利用噴霧乾燥或直接鍛燒形成。

1-4 工作原理

電池工作原理

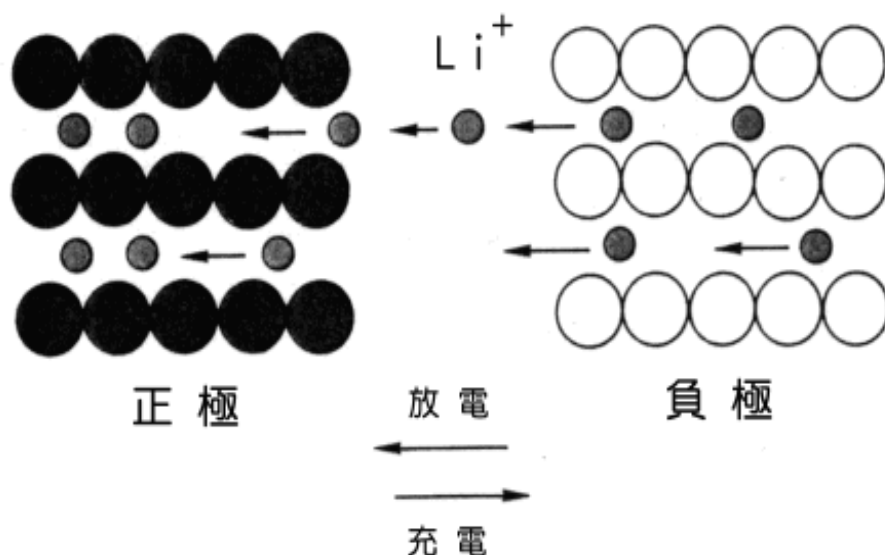


(圖 1-3)是一個電池放電時的簡圖，在陽極的反應是為氧化反應，由於物質 M 氧化而放出電子，在陰極的反應是為還原反應，電子透過外部的電路傳導到陰極而使得物質 M'+ 還原成 M'，而中間電解液的目的是負責維持兩極的電中性或負責傳遞離子。一般的電池反應基本原理都如此，對於鋰離子二次電池的放電反應而言亦是如此，因此以下將以鋰鈷氧電池的充放電反應來說明：

鋰電池工作原理

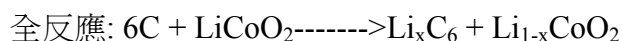
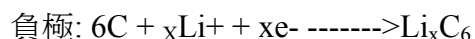
鋰鈷氧電池的反應並不會脫離電池的基本原理，它所不同的只是在於碳極(負極)是屬於一種嵌入型的反應。從負極的結構來看碳極是以石墨結構的排列為主，在充電過程中，鋰離子是嵌在石墨結構中的。另外從(圖 1-4)可以發現此一系統可以說是一濃度電池，因為鋰離子會由一極經由電解質跑到另一極，因此要設計一成功的鋰離子電池並使之與鋰金屬電池的效益相當必須符合幾項原則：

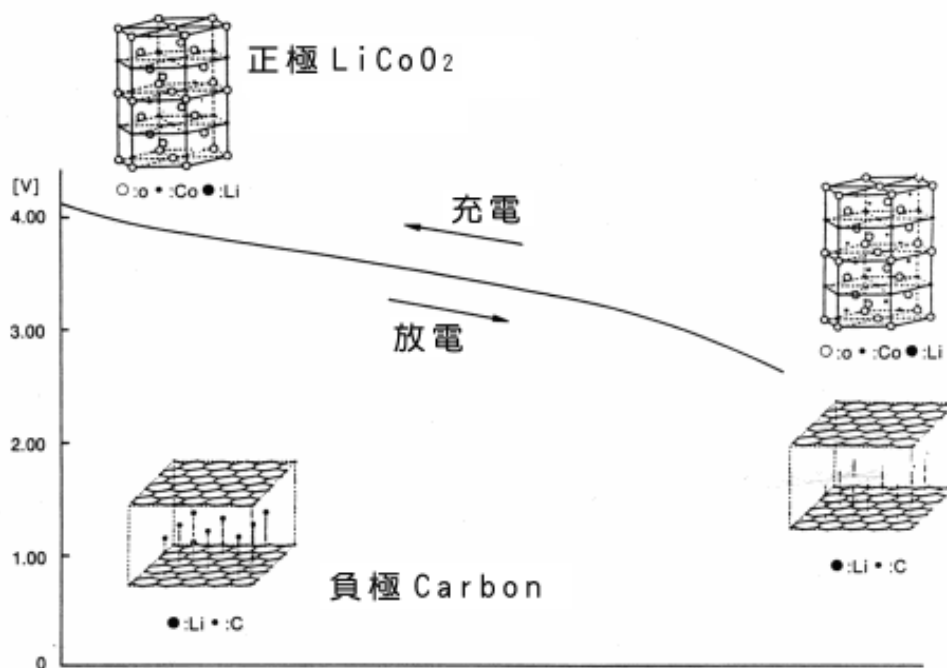
1. 在陽極的鋰活性須接近 1，以確定此電池之開路電位與原鋰金屬電池接近。
2. 兩極的等效重量須低，如此才有應用的價值。
3. 鋰離子在兩極之擴散係數須高，以使電池在充放電時能夠即時快速反應。
4. 兩極須容易製作且無毒性，以確保價格低廉與環境保護。



(圖 1-4)鋰離子在充放電過程中往返於正負極之間

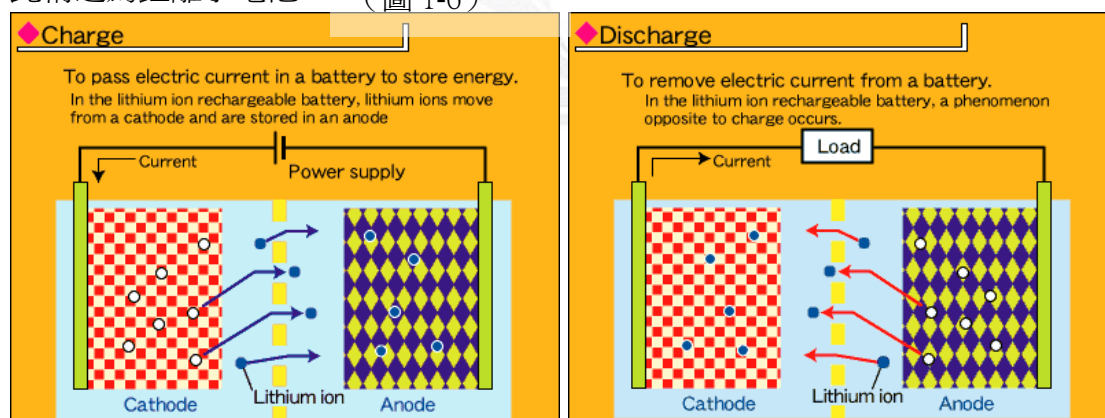
鋰離子電池的材料系統在已商業化成功的鋰離子二次電池中，其正極與負極皆使用層間化合物(層間可插入有機或無機分子)，而這些層間化合物必須要能夠容許鋰離子的進出，而不使材料結構發生不可逆的變化，如此才能讓鋰離子在充放電過程中往返於正負極之間如(圖 1-4)，充電反應式可寫為：





(圖 1-5)當充電時由外界輸入能量(電能)，鋰離子由能量較低的正極材料被趕往負極材料中而成為能量較高的狀態。

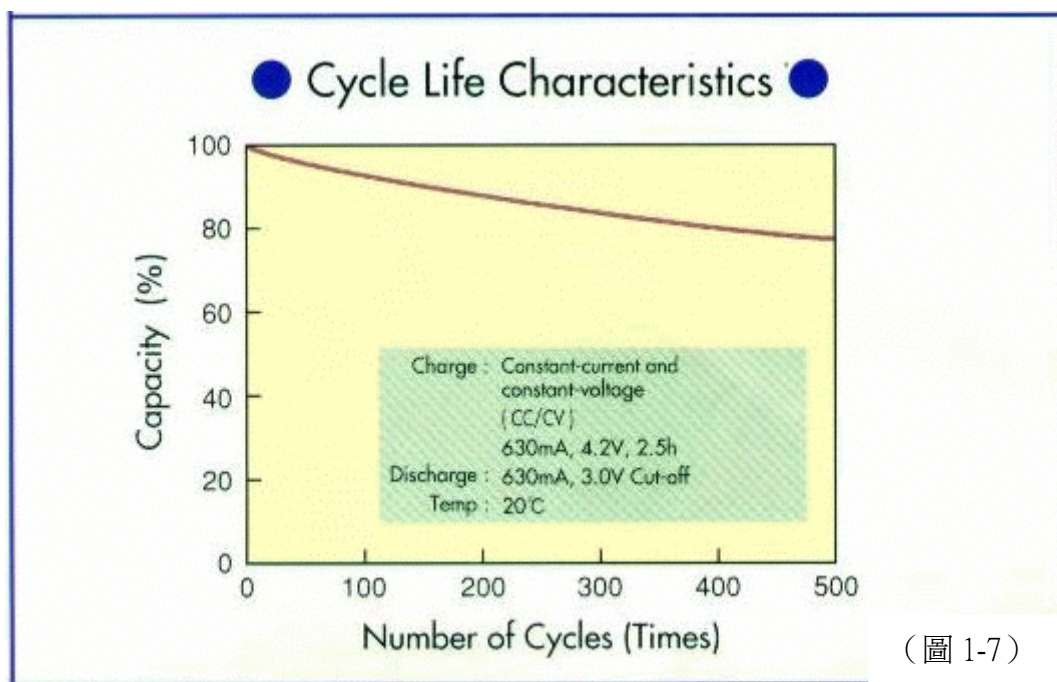
由(圖 1-5)可適切地表達出這樣的概念，當充電時由外界輸入能量(電能)，鋰離子由能量較低的正極材料被趕往負極材料中而成為能量較高的狀態。進行放電時，鋰離子自然地由能量較高的負極材料移往能量較低的正極材料而對外釋放能量(電能)。另外，從全反應式中也可瞭解到整個反應過程中沒有鋰金屬的存在，因此稱之為鋰離子電池。(圖 1-6)



主要只是在於鋰離子鑽進了負極裡面，和離開了負極而回到原來的鋰鈷氧化物。那相當說，如果負極可以產生更多的空洞，而讓鋰離子可以鑽入的更多，那不就可以有效的增加電量嗎!(圖 1-6)

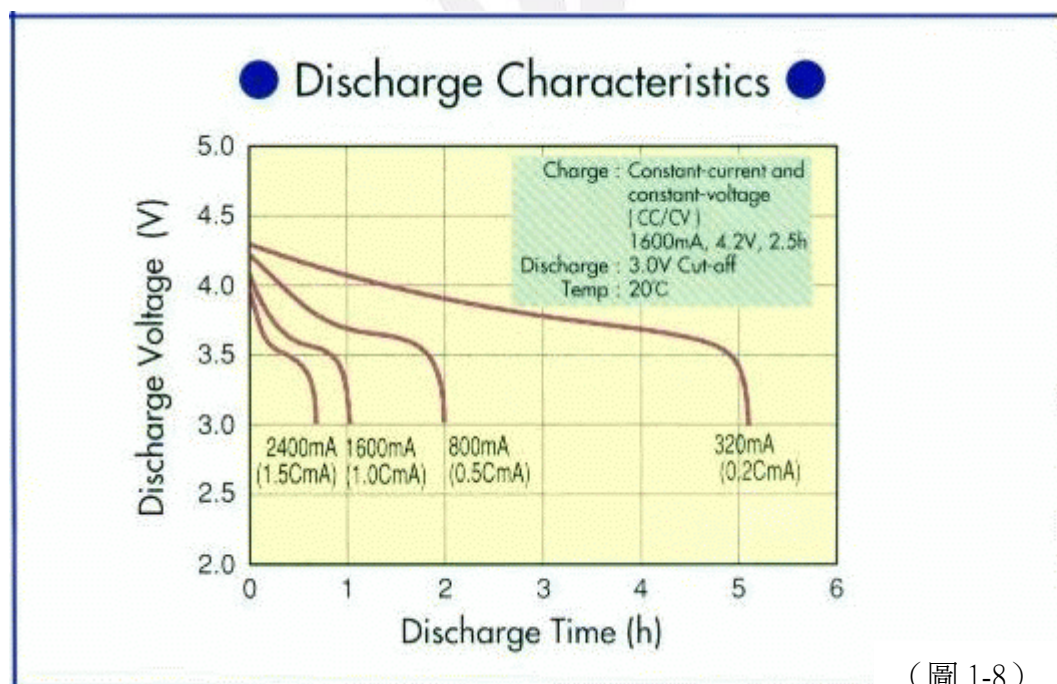
1-5 好處

- 鋰離子電池 Cycle Life 測試，充放 500 次後電容量。(圖 1-7)



(圖 1-7)

- 鋰離子電池 DISCHARGER 測試，不同的放電系數的曲線圖。(圖 1-8)

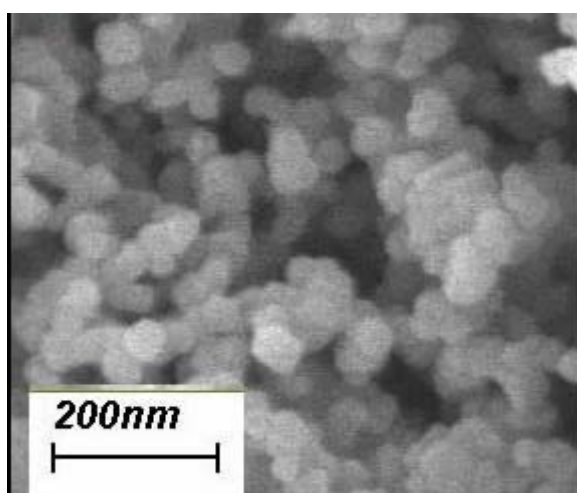


(圖 1-8)

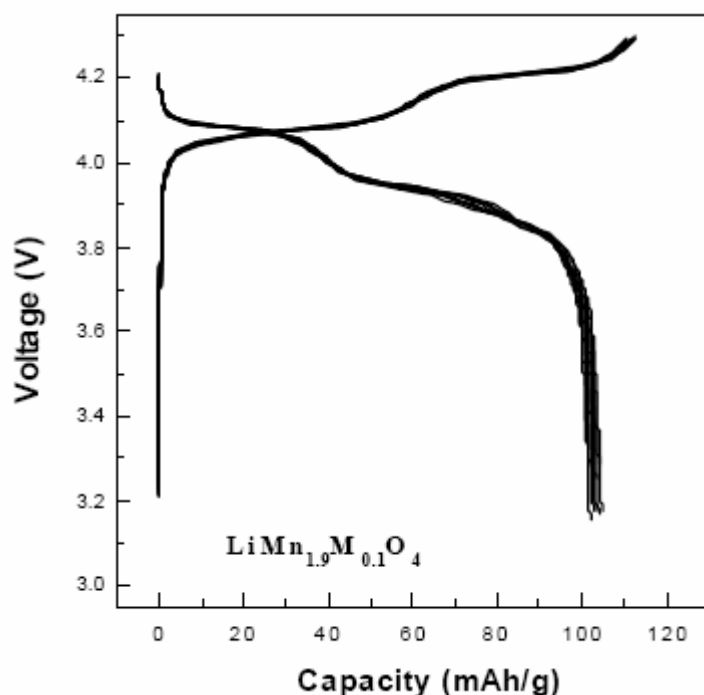
1-6 新式奈米陰極材料

陰極材料通常是藉由傳統固相法之過程合成的。然而以固相法製備陰極材料，有著浪費能源、粉體混合不均、粒徑大、粒子大小分布不均、形態不易控制等缺點。混合不均易出現雜相，粒徑大使粉體的比表面積小而限制電池的充放

電速率，粒子形態、分布不均易於製作極片時，粉體堆積不密而造成有效電容下降。因此爲了製備奈米陰極材料而開發新式乳膠法製程。乳膠法的原理即是將系統中的微胞視爲一獨立的微反應器(Micro-reactor)，容易在極短的時間內即達到均勻的混合效果，因此合成單相粉體的溫度及時間便可有效地降低及縮短。奈米正極材料在鋰離子二次電池的應用上極具發展潛力，正極材料粉體的電化學特性會因爲粉體表面比表面積的增加而提升。此實驗嘗試利用多種新式溶液法期望提升奈米正極材料的電化學特性。對於奈米正極材料的改質部分，本實驗室目前亦積極地進行開發與研究。由(圖1-9)可發現：利用新式溶液法的合成方式添加摻入物之後，此改質之鋰錳氧化物粉體粒徑亦可控制在100nm以下並具有優良的電容量維持度(圖1-10)，顯示奈米科技在合成鋰離子二次電池正極材料的用途上具有極高的應用價值。



(圖 1 -9)新式溶液法製備改質之奈米鋰錳氧化物粉體



(圖 1-10)新式改質奈米鋰錳氧化物粉體之充放電測試結果

第二章 負極材料

2-1 負極材料

陽極材料，長久以來一直是以使用碳材料為主，而其中又可分為石墨系碳材〔graphite〕與非石墨碳材〔如焦炭系，coke〕。在石墨類負極材料具有平穩工作變壓的功能，故採用於電池上，對於電子產品能產生較好的保護；石墨系負極材料可分為三種：〔1〕天然石墨〔2〕人工石墨〔3〕類石墨〔如 MCMB, Meso carbon micro beads〕。由於石墨系的重量能量密度較高且材料本身的結構具有較高的規則性，所以第一次放電的不可逆電容量會較低，另外石墨系負極材料具有平穩工作電壓作用，對電子產品的使用和充電器的設計較具優勢。

另一種類之焦炭系與碳黑系〔carbon black〕的負極材料在第一次充放電反應的不可逆電容量很高，但是此材料可以在較高的 C-rate 下作充放電，另外此材料的放電曲線較斜，有利於使用電壓來監控電池容量的消耗。而以焦炭為負極的鋰電池，則由於擁有較斜的放電曲線，可方便使用者根據電壓來監控電池的消耗情形，因此石墨及焦炭兩者材料各有其特點。目前在碳材料之外，具備更高的能量密度，同時保有高安全性 $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$ 為近年來受到矚目的新選擇，只是其現在尚處於初步研究階段。

種類		重量能量密度 〔 mAh/g 〕	理論值 〔 mAh/g 〕
石墨	天然和人工	320 ~ 340	372
	類石墨	240 ~ 360	
非石墨	焦炭	180 ~ 220	***
	碳黑	150 ~ 280	***
鋰金屬		966	353

負極材料特性表

2-2 負極的製作技術

石墨類

1. 介穩相球狀碳〔Mesophas Carbon Micro Beads, MCMB〕
一般是在低溫下將煤球和熔融瀝青反應，再於不同溫度下經熱處理而成。是一種低表面積高緊密度堆積的球狀碳。

2. 氣相成長碳纖〔 Vapor-Grown Carbon Fiber, VGCF 〕
以碳氫化合物經化學蒸鍍〔 CVD 〕反應，再用不同溫度經熱處理而成。

非石墨類

3. 可石墨化碳類 ---- 軟碳
主要為焦炭〔 Coke 〕類，可由瀝青或煤渣而來。
4. 不可石墨化類 ---- 硬碳
利用高分子先驅物〔 polymer precursor 〕，在不同溫度下經熱解所形成的無次序碳材。

鋰電池負極的製作是將碳材料、黏結劑、添加劑等經混拌成糊狀膠合劑均勻塗抹在銅箔兩側，再經乾燥、滾壓而成。目前使用的負極材料包括天然石墨、人工石墨、及介相瀝青微球珠（MCMB）等產品。由於鋰在碳材料中的嵌入反應電位接近鋰的電位，並且在充放電過程中碳材料體積變化穩定結構不易被破壞，所以自1991年SONY將鋰電池商業化以來碳材料一直被應用作為負極材料。然而隨著消費性電子產品對「輕薄短小」特性的要求愈來愈迫切，鋰電池廠商因此不斷的在研發新的電池結構以提升電池的能量密度。其中金屬錫不但理論可逆電容量為990 mAh/g 或7200mAh/cm³ 較石墨372mAh/g 或800 mAh/cm³ 為高，而且生產成本也較便宜，因此一直被列為是下一代新型負極材料的首選。惟金屬錫在充放電過程中體積變化過大導致負極材料結構的破壞，故電池業者乃朝向錫合金方向努力。SONY公司推出全球第一款商標名叫Nexelion™的新型複合鋰離子充電電池（Hybrid Lithium Ion Battery）。該款電池使用了錫合金當作負極材料，與傳統石墨材料相比較，可將每單位體積的鋰離子儲存容量提高50%，從而使電池的電容量提高30%，將優先搭配Handycam®攝像機產品的電池組來銷售。SONY新開發的非晶型錫負極材料是以錫鈷合金作為活性份子，摻配錫鈷碳作為非活性份子以毫微米大小進行混合。如此不但可降低電極的不可逆容量，又能保持負極材料的穩定性。Nexelion™電池能量密度為478Wh/l 或158Wh/kg；電容量為900mAh 或3.1W，而傳統電池如14430G6 能量密度為395Wh/l 或144Wh/kg；電容量為700mAh 或2.6W。Nexelion™重20g，約在30分鐘內達到充電90%。

第三章 薄膜材料

3-1 電池薄膜介紹

隔離膜在電池算是一種「鈍性元件」，本身並不參予正負極的電化學反應，所以長久以來很少成為學術界的研究焦點，與一般電極或電解液相比，除少數專利資料之外，有關電池薄膜研究是較少的。

3-2 隔離膜電阻

傳統上，電池隔離膜功用有兩種，(1) 阻隔電池正負極，避免兩者直接接處而造成電子流，(2) 讓離子電流通過，但阻力要盡可能的小。若要同時要符合這兩個要求，「具多孔結構的非導體」無疑就是最佳的選者。因此，電池隔離膜在吸收電解液所表出來的離子導電度便與 (1) 隔離膜孔隙度 (2) 孔洞彎曲度 (3) 電解液導電度 (4) 隔離膜厚度 (5) 電解液對隔離膜的潤溼程度等因素有關。

確切的說，隔離膜的引入對離子傳導所額外的產生電阻，因該是隔離膜吸收電解液之後的電阻減去與隔離膜相同面積和厚度之純電解液的電阻。

$$R(\text{隔離膜})=R(\text{隔離膜}+\text{電解液})-R(\text{電解液})\dots\dots(1)$$

根據電化學基本公式，電阻 R 的定義：

$$R=\frac{1}{\sigma} \times \frac{L}{A} \dots\dots(2)$$

其中 L 是離子傳導途徑的長度，A 是離子傳導的有效面積， σ 是離子導電度。

多孔薄膜的孔度彎曲度 T 表示如下：

$$T=\frac{ls}{D} \dots\dots(3)$$

其中的 ls 是離子經由隔離膜所必行經長度，D 則是隔離膜厚度。

多孔薄膜孔隙度 P 定義，孔洞體積和隔離膜外觀幾何體積比值。

$$P=\frac{As \times ls}{A \times D} \dots\dots(4)$$

其中 A_s 代表隔離膜負責離子傳導有效面積。

由公式 (3) (4) 得知

$$A_s = A \times \frac{T}{P} \dots\dots(5)$$

帶入 (2)

$$R_{\text{隔離膜}} = R_{\text{電解液}} \times \left(\frac{T^2}{P} - 1 \right) \dots\dots(6)$$

換句話說，吸收電解液的隔離膜，是原先沒有隔離膜存在的 (T^2/P) 倍。當孔隙彎曲 T 度越大，薄膜孔隙度 P 越小，隔離膜電阻就越大。

3-3 隔離膜材料與製備

由於電池隔離膜具有多孔性的結構，孔徑範圍約在 $0.1\mu\text{m}$ 或 100nm ，所以他的表面積非常大，受到電解液的侵蝕機率也跟著提高，因此材料選擇是相當重要的一環。目前可供作為隔離膜的材質有很多種，例如：塑膠類、玻璃類、纖維素等等，但其中以塑膠類為大宗，最常見的有聚氯乙烯、聚醯胺、聚乙烯、聚丙烯。塑膠類隔離膜之所以應用最廣，除了它是比較容易控制厚度之外，也跟著 1960 年高分子科學與加工技術密不可分。

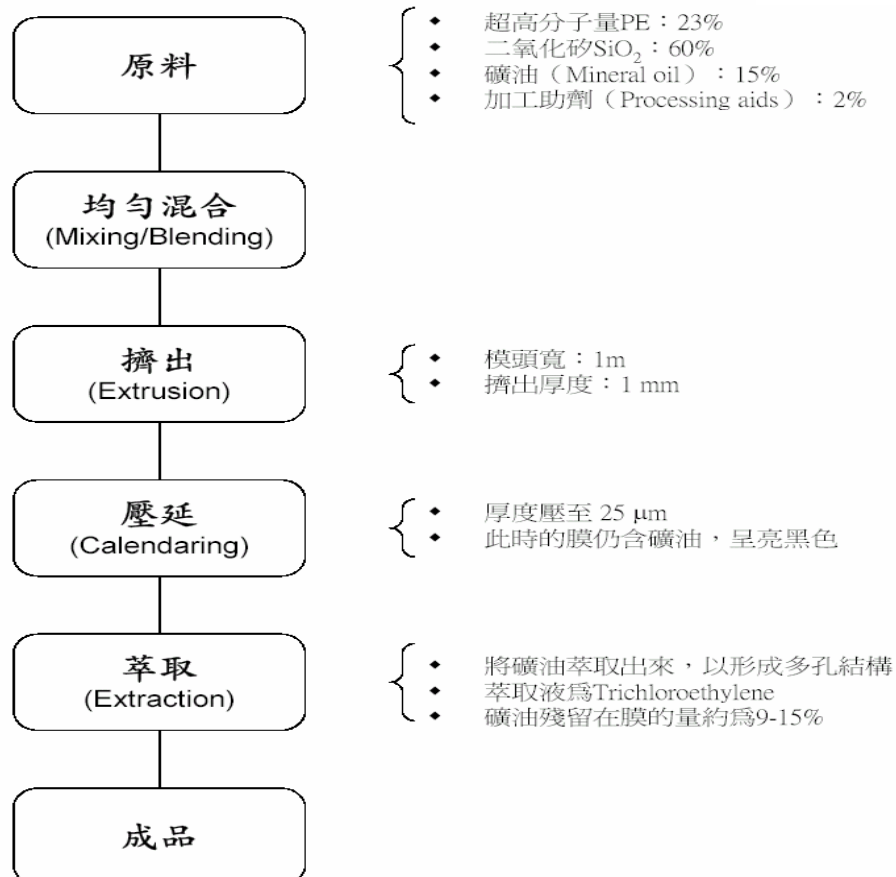
目前看來，幾乎所有商業化的鋰離子電池都是採用聚烯烴類的多孔高分子薄膜做為隔離膜，有的是 PP，有的是 PE，也有用 PP/PE/PP 三成合一的 (圖 3-1)。聚烯烴類的隔離膜不僅成本較低廉，而且有優良的機械強度和化學定度。關於高分子隔離膜的生產方法則可分為乾式和溼式兩種，其中乾式製程中雖不使用溶劑，具有不污染電池的優點，但是實際上是以溼式法較為普遍。

此外，兩種製程最後均採取至少一個方向的拉伸動作，以便提升孔隙度與薄膜強度，若以多孔性聚乙烯隔離膜為例，其溼式法的製造程序就是先將超高分子量的 PE、二氧化矽、礦油、和其他如抗氧化劑的加工助劑混合一起，帶均勻之後進行擠出程序，所得的膜在壓延到所要的厚度，通常是 $25\mu\text{m}$ 左右 (流程如圖 3-2)。此時膜內部還有很多礦油，所以呈現亮黑色。接這再用三氯乙烯當作萃取液將礦油從 PE 膜裡萃取出來，以便留下孔洞結構。最後，成品中仍舊有絕大部分的二氧化矽和礦油，前者功用是鞏固孔洞以免崩塌，而後者則有助於成品保持柔軟性。

表 1.4 現今鋰離子二次電池系統常用之隔離膜產品[17] c (圖 3-1)

製造商	材料 (暨商標)
Hoechst Celanese Corp.	PP、PE、或 PP/PE/PP 三層，商標為 Celgard [®]
Tonen Corp.	PE，商標為 Setela [®]
Asahi Chemical Industries	PE，商標為 HiPore [®]
Mitsubishi	PE，商標為 Exepol [®]
Ube Industries Ltd.	PP

(圖 3-2)



3-4 濕式製程

濕式製程必須先利用碳氫溶劑或是其他低分子量分子和聚烯混合加熱熔融之後加工成片狀，然後拉伸成薄膜，最後將之前的溶劑以揮發性容萃取出來。

製造商多使用超高分子量的 PE 作為材料，由於超高分子量 PE 的黏度很高無法連續押出，因此鋰離子電池所用的超高分子量 PE 皆採用濕式製程。超高分子量 PE 具有良好的機械性質，所以即使熔融也可以維持形狀。一般質式製程所製造的超高分子量 PE，在萃取出溶劑之後，沿著兩軸方向拉伸。兩軸拉伸的缺點是隔離膜受熱時，拉伸方向會產生收縮。

3-5 乾式製程

乾式製程是先將聚烯樹酯熔融之後押出成薄膜狀，退火之後先在低溫下拉伸使其產生空孔，然後再進一步在高溫下拉伸得到微多孔性的材料。由於乾式製程不需要使用溶劑，所以製程比濕式製程簡單。而且，由於乾式製程只使用聚烯材料而不需要混合其他溶劑所以不容易含有雜質。

3-6 凝膠電解質隔離膜

鋰離子電池可以藉由添加高分子、二氧化矽、單體交連等方式到電解液中形成凝膠電解質。凝膠電解質可以利用微多孔膜、不織布或是具有穿孔的塑膠薄膜作為基材，或是直接與電極配合使用。凝膠電解質和電解液相比具有下列優點。

由於凝膠電解質與電極之間有良好的接著性，因此藉由電極與電解質間接著性提昇，可以獲得良好的界面導電性，並輕易地將電極和電解質所形成的複合材料放入具有電鍍金屬的塑膠袋中。而且形成凝膠的電解質也具有不容易外漏的優點，因此可以進一步提高電池的安全性。

雖然凝膠電解質的電阻值大小與微多孔模中的電解液相當，但是位於電極孔隙中的凝膠電解質電阻卻遠大於自由狀態的電解液。如果鋰離子電池所使用的微多孔電極中的凝膠電解質電阻增加時，會限制放電速率而使得電池的安全性增加。雖然凝膠電解質的安全性較佳但也會造成電池放電速率降低。放電速率降低的原因則與凝膠電解質的電阻較大有關。由於安全性的要求因此凝膠電解質的所製程的電池體積較大。

3-7 隔離膜之安全機制

多孔性的 PP 或 PE 隔離膜有一項利於電池安全性的特點，一般稱為「關閉機制」，亦即萬一電池內部溫度接近，或超過隔離膜的熔點 T_m ，PP 或 PE 結構中的結晶相會瓦解，大部分的孔洞會因塌陷而被阻塞，負責離子傳導的通道突然中斷，電池的內部電阻於是急速上升，從而抑製甚至完全阻絕電池作進一步的電極

反應，藉此達到保護電池的安全目的。PP/PE/PP 三合一設計，其動機即是希望中間的那一層 PE 被融結後(約 140°C)，外層熔點較高的 PP(約 165°C)還能夠保持原有的機械強度，以避免隔離膜再進一步被溶解之後所可能導致兩極接觸而發生內部短路的情形。

3-8 鋰電池系統適用之隔離膜的特殊考量

事實上，現今鋰電池系統所採用的隔離膜並非是完全針對特定量需求而設計製造的，甚至是取自較早期的含水系電解液的電解統。到目前為止，除了對現行已經在商品上採用的隔離膜有在孔洞結構和熱性質上分析之外，關於隔離膜是否適用於鋰電池系統的探討仍然不多。

對鋰電池系統而言，因聚烯烴類材料的極性低，而鋰電池常用的電解液成分多半是內含促進鋰鹽溶解的高介電係數，高極性的有機溶劑，除非有扮演有「潤濕劑」角色的溶劑存在，否則這兩者之間的親合性在許多狀況下會不盡理想。影響所及，即是電解液很可能因為對隔離膜的潤溼的效果不好，所以整體表現出來的離子導電度就遠不如原電解液的本質導電度，而且下降程度還因電解液種類而有很大的差異。為了提昇隔離膜的可潤溼性，近年來已出現對 PP 隔離膜進行表面改質的研究，希望藉由把例如丙烯酸或 DEGDM 等親水性單體接枝到 PP 主幹來改善潤溼性效果。針對改良潤溼性的另一個解決知道，就是將隔離膜的材質直接改為和溶劑之間有某種程度親和力的材料，只不過這一個想法在無形之中已將傳統電池隔離膜和新型膠態高分子電解質兩系統之間的界線模糊化，許多問題都需要更進一步探討，而就是研究的出發點之一。

再者，我們知道在負極為鋰金屬的鋰二次電池有可能會在反覆充放電過程中產生鋰的樹枝狀結晶，而導致電池內部短路。事實上，對於充電條件不佳或循環次數夠多的鋰離子二次性電池，類似情況亦可能發生。為了避免樹枝狀的鋰金屬輕易的透過隔離膜孔洞而碰觸到另一極，隔離膜的孔徑大小最好能降低。合理程度的孔洞彎曲度和更大的孔隙度以利達到更均勻的電流分布，因該有助於降低枝晶鋰的成長。

3-9 隔離膜機械強度

隔離膜的機械強度通常必須特別注意拉伸強度和耐刺穿強度。(圖 3-3. 3-4 流程圖) 拉伸強度具有標準測試程序，而且拉伸強度與製程有關，例如單軸向拉伸的薄膜，在拉伸方向的強度會增強，如果是雙軸向拉伸的薄膜，則機械方向和橫方向的較高。

和單軸向拉伸的薄膜比較起來，雙軸向拉伸薄膜並沒有特別優點，而且受熱時，由於雙軸向拉伸薄膜的橫方向會產生收縮，有可能因此造成電極之間接觸而

產生短路。相對而言，單軸向拉伸的薄膜較不會因溫度增加而產生橫向收縮。

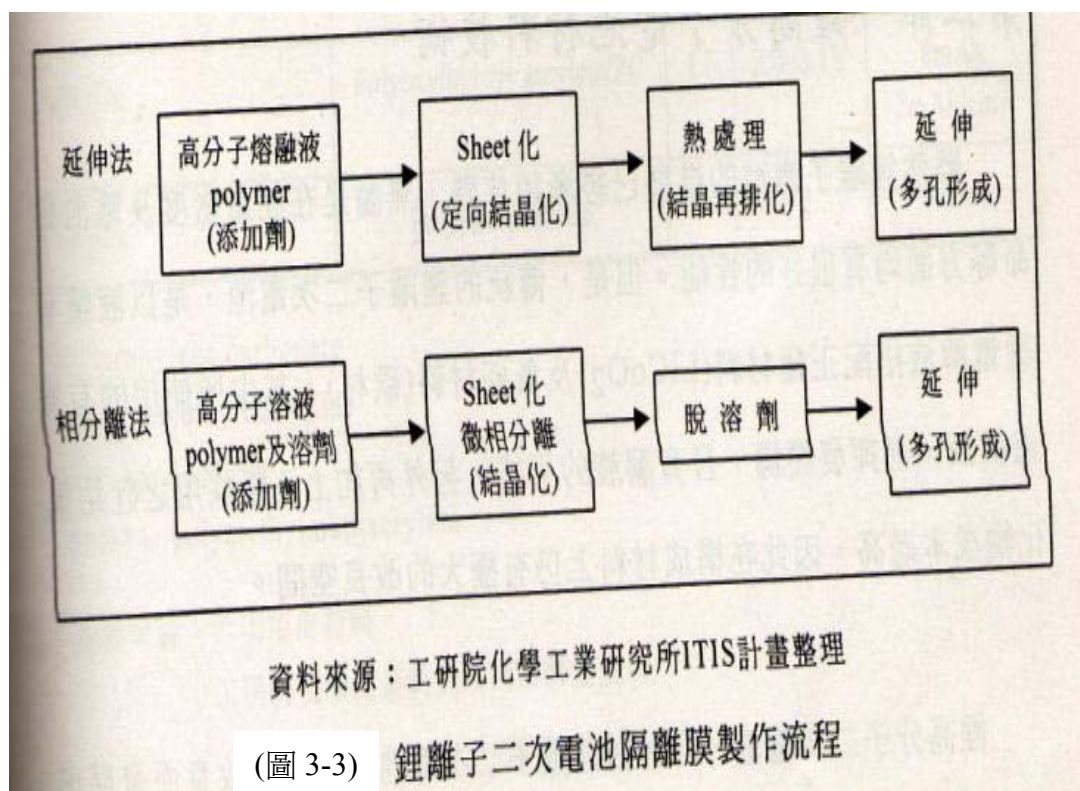
隔離膜的耐穿刺強度可視為式電池製造時是否容易產生短路指標。因為鋰離子電池的隔離膜必須承受較粗糙的正負極表面，因此鋰離子電池所要求的隔離膜穿刺強度會比鋰金屬電池更高。

隔離膜材料的離子傳導電阻要求越小越好。由於隔離膜材料的電阻遠小於離子在電極中移動時所受到的限制，因此通常可以忽略。隔離膜的滲透性一般是以通氣率來評估。所謂 Gurley 值是指在定面積定壓下通過定量的空氣所需的時間。Gurley 值會隨這材料的空孔率、空孔孔徑、膜厚等參數的不同而不同。(圖 3-5)

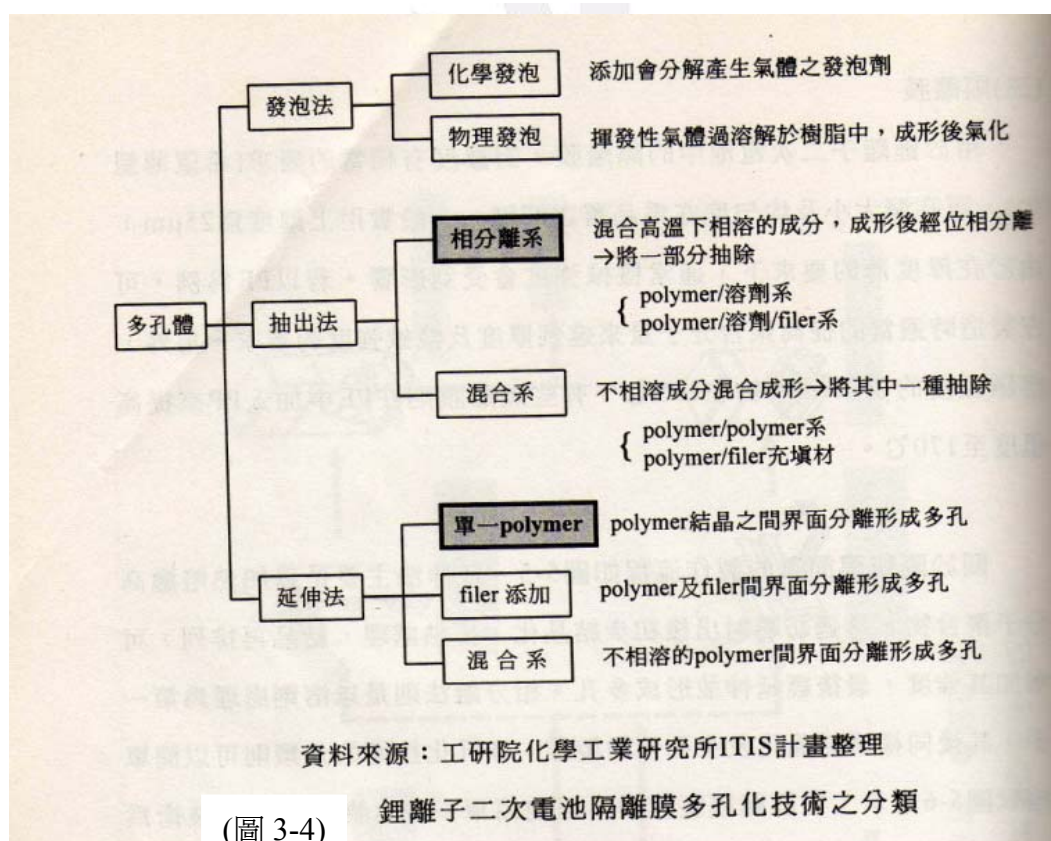
在隔離膜部分，一般是以 PP 或 PE 為主要的材料。

種類	Celgard 2400	Celgard 2300	Celgard 2700
構造	PP 單層	PP/PE/PP 三層	PE 單層
厚度 〔 μm 〕	25.4	25.4	27.4
空孔率	35%	36%	41%
孔洞大小 〔 W*L 〕 μm	0.04*0.12	0.05*0.095	0.06*0.12
通氣度 〔 sec-in ² 〕	25	25	37
機械抗拉強度 〔 Kg/cm ² 〕	1400	1600	1300
收縮率 〔 90°C , 60min 〕	1.3%	4%	27%

商品化隔離膜產品



(圖 3-3) 鋰離子二次電池隔離膜製作流程



(圖 3-4) 鋰離子二次電池隔離膜多孔化技術之分類

(圖 3-5) 隔膜的性质 (电解液: 1M LiClO₄-丙烯碳酸酯溶液; 电池: 由 2 片
 鋰负极和 1 片氟化铜正极组成; 放电: 用 2 毫安/厘米²的电流密度放电至 0 伏)

隔 膜 材 料	厚度 (密耳)		电 解 液		比电阻 (欧·厘米)	电 池 试 验			
	干燥	湿润	吸收 (%)	保持 (%)		隔膜厚度 (密耳)		内电阻 (欧)	负极的电量 效率 (%)
						片数	1 片厚度		
石棉滤纸	15	19	945	94	90	2	15	—	84
聚丙烯不织布 (Kendall Milla H-612)	50	100	1920	97	434	1	50	10.1	70
玻璃滤纸 (Hurlout, 934-AH)	15	15	710	90	110	2	15	7.4	69
聚苯乙烯有机玻璃纸 (Hydromatic packing)	30	32	1130	97	100	1	30	1.3	68
聚丙烯纸 (Pellen Fr-2140)	10	10	345	76	415	1	10	3.8	64
聚丙烯纸 (Pellon 34-235)	15	15	620	93	208	2	15	—	64
多孔性聚丙烯膜 (ESB, Porothene)	2	2	368	27	1611	1	2	3.0	63
基姆威佩斯 (Kimwipes) #900-S膜 (Kimberly-Clark)	5	6	735	50	281	3	5	4.4	63
滤纸 (S 和 S #589)	8	8	162	88	710	2	8	4.7	49
燃料电池用石棉纸 (Johns Mansville)	15	35	448	96	88	1	15	8.6	16
莱克桑薄膜 (CE) (Lexan Film)	1	2	199	43	>35000	1	1	4.7	16
CdS离子交换膜 (ESB #1021)	8	13	29	69	>5500	1	12	7.2	7

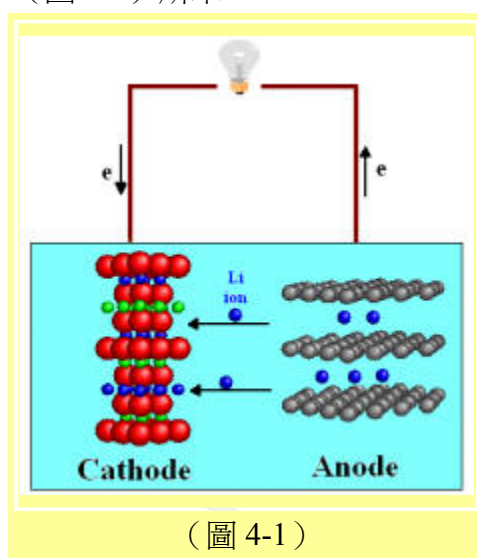
第四章 電解液

4-1 電解液介紹

電解液分佈在正極與負極之間，它所扮演的功能，為傳導鋰離子以及隔離正負極直接接觸。其組成有鋰的鹽類與非質子系的溶劑，常用的鋰鹽有 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 與 LiCF_3SO_3 ，而溶劑則有 EC(Ethylene Carbonate)、PC(Propylene Carbonate)、THF(Tetrahydrofuran)、DMC(Dimethyl Carbonate)、DEC(Diethyl Carbonate)。

通常在電池薄形化或需捲繞成圓桶型時，都會以一層多孔性的高分子薄膜隔離正負極，而通孔內的電解液則作為鋰離子傳輸的媒介。常使用的材質種類有 PE(Polyethylene)及 PP(Polypropylene)。

電池充放電的運作如下（圖 4-1）所示：



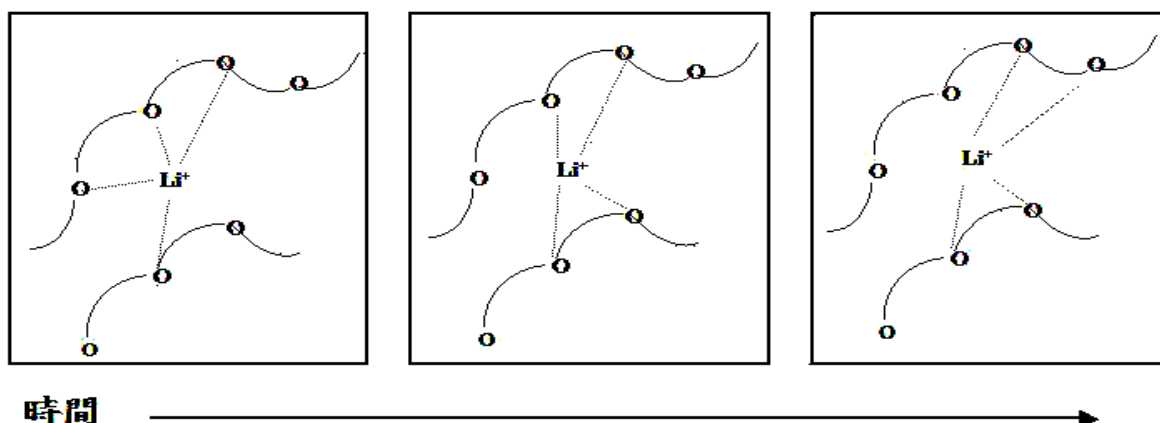
(圖 4-1)

4-2 固態高分子電解質 (Solid Polymer Electrolytes)

1975 年，Wright 等人提出聚氧化乙烯 (Polyethylene Oxide, PEO) 和鹽類的錯合物 (PEO-LiX) 在高溫下具有離子導電性，1978 年，

Armand 指出此種特性在電池製作上的實用價值，並稱之為固態高分子電解質 (Solid Polymer Electrolyte, SPE)。1983 年，由 Berthier 等人以核磁共振的方法研究發現高導電度高分子電解質是發生在非結晶相 (Amorphous) 區域。而目前廣泛被接受的導電機構是液體狀 (Liquid-like) 機構：高分子鏈上之高陰電性原子 (O、N、S) 具有未共用電子對可與鋰鹽中所解離出的陽離子 (Li^+) 形成暫時性配位鍵 (Coordination Bond)，藉由高分子本身的局部運動 (Local Motion) 及轉動 (Rotation)，帶動整條高分子鏈的扭動，使得陽離子得以在分子間和分子內移動，造成離子導電，也就是說當金屬陽離子與高分子間的孤對電子形成配位後，在電場的驅動下，鋰陽離子將從電池的陰極轉移到陽極介面。再藉由高分子本身的擾動使得陽離子得以在分子間和分子內移動，造成導電，如（圖 4-2）以 PEO

為例。



(圖 4-2) PEO 高分子電解質中鋰陽離子之傳導機制

由上述所得到的導電機構可以歸納出，做為固態高分子電解質之高分子基材的選擇需要具有下列幾點特性：

- (1) 高分子鏈上之原子必須具有未共用電子對，以便和陽離子 (Li^+) 形成配位鍵，以增加陽離子和高分子間的媒合力 (Solvation Ability) 及鹽類正、負離子的解離效果。
- (2) 高分子必須具有較低的玻璃轉換溫度 (T_g) 以利於離子的移動。一般的高分子若處於 T_g 以下之溫度則呈現玻璃態，不利於分子之局部運動；在 T_g 以上， T_m 以下的溫度則呈現橡膠態，分子可局部運動；在 T_m 以上之溫度則高分子為液體狀態，分子容易運動。
- (3) 鏈結旋轉能障低，使得分子得以局部運動。
- (4) 分子內各旋轉中心的距離適當，以便在旋轉過程中陽離子能得以順利换位。

而相對於傳統二次電池，以高分子作為電解質而製成的高分子鋰電池的優點整理如下：

- (1) 安全性的提升：傳統二次鋰離子電池是採用有機液態電解質，而採用有機液態電解質容易造成漏液、內部短路以及因為充電過度而造成爆炸等等危險。乾式固態高分子鋰離子電池則無液態溶劑，也因此減少了上述的危險性，增加使用的安全。
- (2) 抑制鋰針狀物 (Dendrite)：鋰離子電池在充電時，其表面會有樹枝狀鋰金屬針狀物的生成，進而引起內部的短路同時降低鋰離子電池使用的循環次數 (Cycle Life)。使用高分子電解質取代傳統液態電解液可以造成鋰沉積的均勻化進一步達到抑制樹枝狀鋰金屬針狀物的生成。
- (3) 減少與電極反應的機率：由於溶劑與鋰金屬或者與碳材料負極其熱力學都是非穩定的，當使用高分子電解質替代溶劑後，也就可以減少電解

液與電極反應的機率。

- (4) 形狀設計易於控制：除了傳統的 18650 圓筒型電池之外，高分子鋰離子電池不但不需要使用金屬外殼包裝，更能進一步製成厚度只有 100 μm 的薄型電池，對於現今要求輕、薄、短、小的電子器材（行動電話、手提電腦等），其供應動力來源的電池在空間設計應用方面也可以更有效率。

同時，高分子電解質的主要功能是提供離子在正負極間之傳導，並且將正、負極加以隔離。一般而言，應用於高分子二次電池之電解質應該符合以下幾個特性：

- (1) 高離子導電度以及低電子導電度：鋰電池液態電解液在室溫的導電度約為 $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ S/cm}$ 之間，爲了讓高分子鋰電池能夠達到與傳統鋰電池放電時，相同的電流密度，高分子電解質在室溫的導電度應該達到 10^{-3} S/cm 。
- (2) 良好的化學穩定性、熱穩定性與電化學穩定性：電解質的主要功能是提供離子在正負電極之間的傳導，所以電解質本身應該是惰性的，甚至當電池內部發生短路時也不會和電池中的物質產生化學反應，或被熱解。另外在 Li/Li^+ 的氧化電位 0.0 V 到 4.5 V 之間具有良好的電化學穩定性。
- (3) 機械強度：高分子電解質應該擁有良好的機械強度，除了用來隔離正負電極之外，在製程中的程序亦需要足夠的機械強度。
- (4) 陽離子轉移係數：在電解質中，陰陽離子均是可以移動而形成離子流，而在導電度的測量時仍有過半的電流是依賴陰離子轉移而來的，然而對於鋰電池電解質而言，陰離子的傳導並不能真正提供電極表面所需的鋰離子平衡；同時提高陽離子轉移係數可以降低鋰電池在充放電時電解質與表面濃度極化的現象，進而提高可使用的功率密度 (Power Density)。

爲了達到上述目標，既然離子是經由非結晶區的路徑移動來導電，而且是由高分子移動的幫助，所以減低高分子的結晶特性成爲各研究者努力的方向，許多有關固態電解質的研究都著重於高分子本身結構之改良，因爲鹽類要在高分子內解離，並與高分子形成錯合物 (ion-polymer complexes)，在熱力學上，錯合放出的能量必須大於鹽類解離所需能量，所形成之錯合物才會穩定，而在聚醚類高分子中以 PEO 與鹽類複合物最爲穩定，故多數新設計、合成的高分子內仍保留 (C-C-O) 的結構，依設計原理不同可分類爲：

- (1) 單一高分子改質

以較柔軟的高分子爲主幹，用共聚合的方式植入 PEO，包括了合成 PEO 之區段式高分子 (Block Polymer)、梳狀支鏈高分子 (Comb-branched Polymer)，及交聯網狀高分子 (Crosslinked Network)；單一高分子改質的設計理念主要在以共聚合的方式增加主

鏈柔軟度，並降低 T_g 及結晶度，以提高導電度。

(2) 摻合式高分子電解質

將不同性質之高分子以物理方式混合，以增加其亂度，降低結晶性，並藉高分子之間性質的差異達到互補的功效，或加入適當添加劑以改變某性質，但是此方法很難歸納出最佳組成，且化學穩定性較差。

(3) 有機無機複合式高分子電解質

利用化學或物理方法將有機高分子與無機物混合形成有機無機複合式高分子電解質，加入無機物可彌補有機高分子不耐高溫的缺點，亦可強化高分子薄膜的機械性質，其所製成之高分子電解質兼具有機物和無機物的優點，為近年來研究 SPEs 之潮流，但由於有機物和無機物相容性的問題，使得此方法容易發生相分離的情形。

(4) 單離子傳導體

在 SPEs 中，陰、陽離子均可移動而形成離子流，事實上 Cherdame 等人證明對電流傳導最有貢獻的是陰離子，然而，就鋰電池電解質而言，陰離子傳導並不能真正提供電極表面反應所需的鋰離子平衡，為提高陽離子轉移係數，可選擇陰離子團較大的鹽類或將陰離子固定在高分子主鏈上，使解離時僅有陽離子可自由移動，可增加導電度，惟這類電解質在使用上必須加入適量塑化劑，否則一般離子對會緊密結合而依然難以解離出陽離子。

4-3 膠態高分子電解質 (Gel Polymer Electrolytes)

在電池系統中，電解質的主要功能是提供離子在正負電極之間的傳導，也因此它需要具備高離子導電度、低電子導電度而且不與電極反應等性質，而再進一步的應用方面則是要求電解質的熱穩定性以及電解質本身的尺寸安定性。高分子電解質則因具有上述的特性而被應用在鋰離子二次電池的系統當中，其中以膠態電解質是最早被使用於工業製程上，此類的高分子電解質是為了改善固態高分子電解質導電度無法達到實用階段而發展出來的。其特性主要是因為含有高介電常數之溶劑，一般稱為可塑劑 (Plasticizer)，如下 (圖 4-3) 中常見的溶劑，可幫助鹽類解離，增加電荷載體的濃度；另一方面，由於可塑劑本身會與鋰離子產生媒合 (Solvation)，而使鋰離子得以脫離高分子鏈，有助於離子的移動。高分子電解質的製備若是利用鹼金屬鹽類和高分子主體溶於有機溶劑，然後將溶劑除去，所得到的即是固態高分子電解質。在製備過程中未將溶劑除去而直接冷卻至室溫，根據此製造法所得到的高分子電解質，則為膠態電解質 (Gel Polymer Electrolyte)。一般膠態高分子電解質的導電度在室溫時可以達到 10^{-3} S/cm，其中以 PAN 為最具代表性，以 PAN-EC-PC-LiClO₄ 電解質而言，其導電度約為 10^{-3} S/cm (25 °C)，遠比固態高分子電解質的 PEO-LiCF₃SO₃ 所測得的 10^{-7} S/cm (20 °C) 之導電度還要高的許多，但在應用上面臨了加工的困難，導致許多產業界傾向放棄，或著重於容器封裝上的遷就，失去了高分子電解質的幾個優

勢：加工容易、儲存壽命長、化學安定性佳、高電化學穩定性以及機械性質優越等特質，因此，雖然固態高分子電解質室溫導電度低，若能以固態高分子電解質為基礎，額外加上少量電解液，或改變目標，朝向在不影響機械強度及電化學穩定度的前提下，如何使電解液能完全吸附於高分子內，則不失為在固態高分子電解質導電度趨近液態前，一個過渡時期的折衷辦法，即研發一種具備如固態般的物性、穩定性，同時室溫導電度又能滿足目前電池需要的濕式固態高分子電解質，以期早日達到商業化需求。

(圖 4-3) 常用之電解液的特性

Solvent	Code used	m.p.(C)	b.p.(C)	Viscosity (25 C)(CP)	Dielectric constant (25 C)
Ethylene Carbonate	EC	34.6	238	1.9 (40 C)	95.3
Propylene Carbonate	PC	-49	241	2.54	64.4
1,2-Dimethoxyethane	DME	-69	85.2	0.45	7.2
Dimethylsulfoxide	DMSO	18.5	189	1.99	46.5
Dimethylformamide	DMF	-61	158	0.79	36.7
Dimethylsulfitite	DMS	-141	126	0.77 (30 C)	22.5
Acetonitrile	CAN	-45.7	81.6	0.34	35.9
Tethahydrofuran	THF	-108	65	0.46	7.39
Diethylcarbonate	DEC	-43	118.1	075	2.82

4-4 聚矽氧烷

聚矽氧烷是以矽氧鍵為骨架所衍生的各種聚合物的統稱。而含矽的有機物則是近 50 年來才開始受人注意並且迅速發展，含矽有機物可以迅速竄起的原因是因為其聚矽氧烷可在 $-60\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的環境下使用，也就是溫度穩定性佳，更因為其絕緣性好，所以也應用於電子零件之類的物品。上述都只是單純聚矽氧烷骨架本身即具有的特性，如果在矽氧烷上加入一些官能基團，可以發現矽氧烷類高分子能與其他高分子結合而生成嵌段性 (Block)、交替性 (Alternating) 以及接枝性 (Graft) 之類的共聚物。

矽氧烷的分子鏈主要的化學鍵有 Si-O 與 Si-C 兩種，而矽氧烷的鏈長與鍵角與一般有機高分子並不相同，在鏈長方面 Si-C 鍵的鏈長約是 1.87 \AA ，Si-O 鍵鏈長則是 1.63 \AA ；而一般有機高分子的 C-C 鍵的鏈長是 1.53 \AA ，C-O 鍵的鏈長是 1.41 \AA ，而 Si-O-Si 的鍵角為 144.1° ，Si-O-C 的鍵角則是 120.6° ，至於一般有機高分子的 C-O-C 的鍵角只有 111.5° ，相比較之下，因為 Si-O 鍵的鏈長較長，所以 Si-O 鍵側基的轉動位阻較小，也使得其側基與其他官能基較容易發生反應，而在鍵角部份，因為 Si-O-Si 的鍵角很大，導致 Si-O 之間可以很容

易的旋轉，所以說 Si-O 鍵非常的柔軟；由於 Si-C 鍵的鍵能高達 536 (kJ/mol)，而 Si-O 鍵的鍵能也有 369 (kJ/mol)，比起一般有機高分子的 C-C 鍵的 334 (kJ/mol) 與 C-O 鍵的 340 (kJ/mol) 要為高，顯示出 Si-C 鍵與 Si-O 鍵在聚矽氧烷的穩定性方面有著一定的貢獻。

4-5 共聚合物

聚合物 (Polymer) 是由許多單體 (Monomer) 組合而成，如果再進一步加以分類，則可以約略分成兩類；一種是只由單一種類單體所聚合而成的單聚合物 (Homopolymer)，另外一種則是由兩種或兩種以上不同單體組成的共聚合物 (Copolymer)。依照不同的單體排列可以將共聚合物分成：

- (1) 無規則性 (Random)：共聚合物中的各種單體並沒有一定的排列順序，所以其單體排列是雜亂無章的。
- (2) 交替性 (Alternating)：在共聚合物中的各種單體是以交替式的順序排列，就如同 ABABAB 一般的排列，其中 A、B 各代表一種單體。
- (3) 嵌段性 (Block)：其單體排列是以大的區域來看，也就是說單體是先連結成一段後，再分段排列。
- (4) 接枝性 (Graft)：其中是以各單體中連結最長的當作主鏈，而其餘連結較短的單體則為支鏈，其中鏈的長度並無限制。

三嵌段共聚合物 (Triblock Copolymer)，其包含的單體分成兩種，分別是環氧乙烷 (Ethylene Oxide, EO) 以及環氧丙烷 (Propylene Oxide, PO)，例如中心部分是由親水端的 PEO 所組成，而兩端則是由相同單體數，較疏水的 PPO 加以連接，可以用 $-(PPO)_a(PEO)_b(PPO)_a-$ 加以表示，a、b 則是單體數目。在此使用的是 D2000 分子式是 $H_2N-(PPO)_{40}(PEO)_5(PPO)_{40}-NH_2$ ，因兩端具有 $-NH_2$ 可與 GLYMO 鍵結緊密，不易與無機填充物產生相分離，且 PPO 本身較 PEO 疏水，即使加入電解液作為濕式高分子電解質，亦不易因吸附過多電解液而失去機械強度。

第五章 鋰電池回收與再處理

隨著行動電話、筆記型電腦等各項 3C 電用品使用量的迅速成長以及環保電動汽車應用的發展趨勢，各種不同種類的高性能鋰電池使用量亦隨之增。估計西元 2005 年全球小型鋰二次電池需求用量將達到 610 百萬顆。有鑒於鋰二次電池市場需求的發展潛力可觀，國內已經陸續有太陽電能、與能科技、能元科技等各廠商投入二次鋰電池的研究及設廠生產計劃。然而在這一片看好鋰電池發展潛力之際，目前政府相關單位及鋰電池廠商並未針對於如何處理這與日俱增的廢鋰電池處理做一妥善的規劃。由於廢鋰電池相較傳統電池具有較高的危害性，在未來很有可能形成公害污染與資源浪費等的問題。

5-1 鋰電池可能造成的污染與危害

材料種類	材料名稱	危險性
正極材料	LiCoO ₂	皮膚接觸會引起過敏，呼吸接觸會引起肺部病狀，燃燒後會產生有毒的氣體
	LiMn ₂ O ₄	皮膚接觸會引起過敏，呼吸接觸會引起肺部病狀，燃燒後會產生有毒的氣體
	LiNiO ₂	皮膚接觸會引起過敏，呼吸接觸會引起肺部病狀，燃燒後會產生有毒的氣體

另外，一些常作為鋰電池電解質的物質如 (LiPF₆、LiClO₄、LiSO₄、LiBF₄) 接觸到空氣或水分時，都會產生高危險性的物質而造成自然環境的污染破壞及個人安全的威脅。目前已經商業化產量的二次鋰電池種類中，主要是以鋰鈷氧化物為主，由於自然界中的鈷金屬蘊藏量少，基於資源有限的考量，有必要予以進行再生處理。

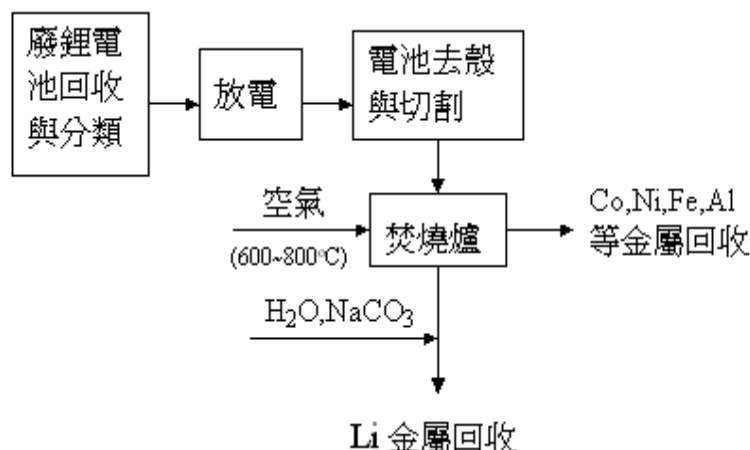
5-2 回收與再處理

鋰電池回收再生處理的方式主要可為兩種：

1. 乾式法：

乾式法是將鋰電池以高溫進行焚燒後，分離出各種金屬而回收。如前所述，各式的鋰電池具有較高的危險性，因此再製程處理時，必須將電池保持在隔絕水分與空氣的環境中，一般是在氮氣或氬氣的氣氛環境中進行。處理的主要流程如

(圖 5-1)所示。



(圖 5-1)乾式電池處理法

廢棄的鋰電池由回收站收集後，一電池的種類與大小先進行分類。分類過後的鋰電池可能有大部分仍未完全放電完畢，因此必須先施予放電的程序，以避免其後製程因外力操作不當而產生燃燒或爆炸的危險。

經過放電處理後的廢電池，再將其進行去殼與切割的步驟。此步驟除了有利於焚燒製程時的方便性外，並可分散焚燒處理時劇烈反應中的危險性。經過此步驟處理過後，已經被切割減積成電池碎片的部分則被導入焚化爐中，予以高溫(約 600~800°C)處理。

在焚燒爐處理過程中，藉由熔點與比重的差異，分別將 Co、Ni、Fe、Al 等金屬回收。至於鋰金屬，則是以 Li₂O 的氣體形式逸出，然後再與 H₂O、Na₂CO₃ 反應形成 Li₂CO₃ 予以回收。(Li₂CO₃ 為製造 LiCoO₂ 活性物的中間原料)。

值得注意的是，若是所欲處理的鋰電池為使用鋰金屬當作負極材料的電池，則在去殼與切割的步驟中，一旦操作不當，極易會有火災甚至爆炸的危險性。因此為了避免此危險，亦有學者研究將經過放電程序的鋰電池先冰凍至 -180°C 的環境後再進行去殼與切割的動作，藉著低溫降低鋰金屬的活性外，且由於此低溫已經在電池所使用的黏結劑(如 PVDF)及所含塑膠配件的玻璃轉化點〔T_g〕溫度範圍之下，將更有利於電池切割減積工作之進行。

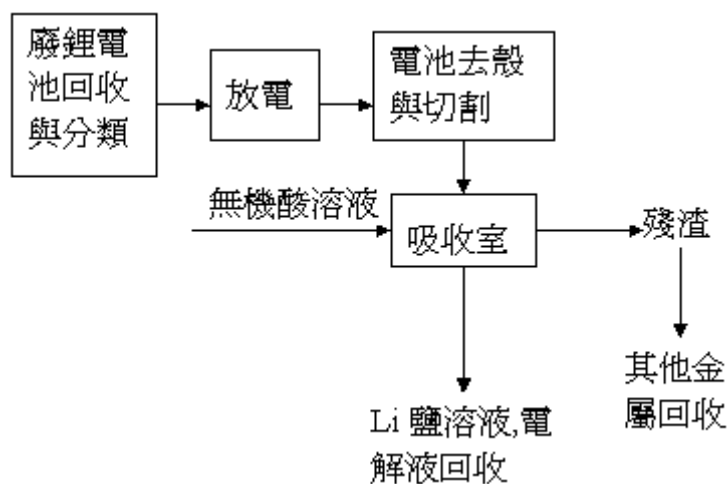
2. 濕式法

濕式法主要是以處理液(無機酸溶液)將廢電池中的各個所欲回收成分進行萃取後再予以純化回收。如同乾式法一樣在進行廢電池處理時，亦必須將電池保持在隔絕水分與空氣的環境中進行。

主要流程(圖 5-2)為廢棄的鋰電池經過放電處理及電池去殼與切割程序後，

將電池碎片放進吸收室再以無機酸溶液噴淋，然後將鋰電池所含的電解液及鋰金屬成分予以萃取吸收，在分別進行純化後供再生使用。而其餘的殘渣部分則依各種金屬的特性不同進行分離，純化後供再生使用。

在進行放電處理時，可採用將電池置於食鹽水溶液中進行放電或接上負載放電方法。一般而言，進行濕式法每批次在吸收室進行處理所需時間約為 30min ~ 120min，可用物質回收率估計可達到 80% 以上。



(圖 5-2)濕式電池處理法

目前台灣的廢電池處理室由行政院環保署廢棄物管理處(以下簡稱廢管處)統籌負責，廢管處下編制有回收基金管理委員會，其中業務一組負責廢乾電池(水銀電池、氧化銀電池、鹼錳電池、鎳鎘廢電池)回收業務，業務三組負責廢鉛蓄電池回收業務，至於鎳氫電池及鋰電池則未規劃在回收項目範圍中。

從目前環保署對於廢電池的相關規定條文及作業上看來，其主要是著重於廢電池的回收上，至於回收廢電池後是否積極的進行資源再生工作，在態度與作為上並不是很清楚。這可從目前市面上有廠商極力促銷的「環保電池」(不會造成環境污染，不需要回收處理之電池?)，及有重污染之餘的鎳-鎘電池每公斤政府僅向廠商收取 50.52 元、廢鉛蓄電池 1.992 元/公升的低處理費用可略知一二。

參考文獻

- [1] J. M. Tarascon and D. Guyomard, "The $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{C}$ rocking-chair system: a review," *Electrochimica Acta*, Vol. 38, No. 9, September 1993, pp. 1221–1231.
- [2] A. R. Armstrong and P. G. Bruce, "Synthesis of layered LiMnO_2 as an electrode for rechargeable lithium batteries," *Nature*, Vol. 381, No. 6, June 1996, pp. 499–450.
- [3] Y. M. Chiang, D. R. Sadoway, Y. I. Jang, B. Y. Hwang and H. F. Wang, "High capacity, temperature-stable lithium aluminum manganese oxide cathodes for rechargeable batteries," *Electrochemical and Solid-State Lett.*, Vol. 2, No. 3, March 1999, pp. 107–110.
- [4] A. Ueda and T. Ohzuku, "Solid-state redox reactions of $\text{LiNi}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{O}_2$ ($\text{R}3\text{m}$) for 4 volt secondary lithium cells," *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 141, No. 8, August 1994, pp. 2010–2014.
- [5] R. V. Chebiam, F. Prado and A. Manthiram, "Structural instability of delithiated $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ cathodes," *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 148, No. 1, January 2001, pp. A49–A53.
- [6] J. B. Goodenough, A. Manthiram, and B. Wnetrzewski, *J. Power Sources*, Vol. 70, 1993, p. 16.
- [7] R. Koksang, J. Barker, H. Shi and M. Y. Sadai, "Cathode materials for lithium rocking chair batteries," *Solid State Ionics*, Vol. 84, No. 1-2, April 1996, pp. 1–21.
- [8] T. Ohzuku, A. Ueda and M. Nagayama, "Electrochemistry and Structural Chemistry of LiNiO_2 ($\text{R}3\text{m}$) for 4 Volt Secondary Lithium Cells," *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 140, No. 7, July 1993, pp. 1862–1869.
- [9] D. Larcher, M. R. Palacin, G. G. Amatucci and J. M. Tarascon, "Electrochemically Active LiCoO_2 and LiNiO_2 Made by Cationic Exchange under Hydrothermal Conditions," *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 144, No. 2, February 1997, pp. 408–417.
- [10] H. J. Orman and P. J. Wiseman, *Acta. Crys.*, Vol. C40, 1984, pp. 12.
- [11] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman and J. B. Goodenough, " Li_xCoO_2 ($0 < x \leq 1$): A new cathode material for batteries of high energy density," *Mater. Res. Bull.*, Vol. 15, No. 6, June 1980, pp. 783–789.
- [12] C. H. Lu and P. Y. Yeh, "Ultrafine lithium cobalt oxide powder derived from a water-in-oil emulsion process," *J. Mater. Chem.*, Vol. 10, October 2000, pp. 599–601.
- [13] C. Delmas, J. P. Peres, A. Rougier, A. Demourgues, F. Weill, A. Chadwick, M. Broussely, F. Pertion, P. Biensan and P. Willmann, "On the behavior of the Li_xNiO_2

system: an electrochemical and structural overview,” J. Power Sources, Vol. 68, No. 1, September 1997, pp. 120–125.

[14] C. C. Chang, N. Scarr, and P. N. Kumta, “Synthesis and electrochemical characterization of LiMO_2 ($M = \text{Ni}, \text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}$) for rechargeable lithium ion batteries,” Solid State Ionics, Vol. 112, No. 3-4, October 1998, pp. 329–344.

[15] R. K. B. Gover, R. Kanno, B. J. Mitchell, M. Yonemura, and Y. Kawamoto, “Effects of sintering temperature on the structure of the layered phase $\text{Li}_x(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$,” J. Electrochem. Soc., Vol. 147, No. 11, November 2000, pp. 4045–4051.

[16] J. Cho and G. B. Kim, “Enhancement of thermal stability of LiCoO_2 by LiMn_2O_4 coating,” Electrochem. and Solid-State Lett., Vol. 2, No. 6, June 1999, pp. 253–255.

[17] R. Koksang, J. Barker, M. Y. Sadai, K. West, B. Z. Christiansen and S. Skaarup, “Lithium insertion in $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, $0 < x < 4$,” Solid State Ionics, Vol. 83, No. 1-2, January 1996, pp. 151–157.

[18] L. Sanchez and J. L. Tirado, “Synthesis and electrochemical characterization of a new Li-Co-Mn-O spinel phase for rechargeable lithium batteries,” J. Electrochem. Soc., Vol. 144, No. 6, June 1997, pp. 1939–1943.

[19] Y. Xia and M. Yoshio, “Optimization of spinel $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ as a 4 V Li-cell cathode in terms of a Li-Mn-O phase diagram,” J. Electrochem. Soc., Vol. 144, No. 12, December 1997, pp. 4186–4194.

[20] S. Franger, S. Bach, J. P. P. Ramos and N. Baffier, “Chemistry and electrochemistry of low-temperature manganese oxides as lithium intercalation compounds,” J. Electrochem. Soc., Vol. 147, No. 9, September 2000, pp. 3226–3230.

[21] C. H. Lu and S. W. Lin, “Emulsion-derived lithium manganese oxide powder for positive electrodes in lithium-ion batteries,” J. Power Sources, Vol. 93, No. 1-2, February 2001, pp. 14–19.

[22] C. H. Lu and S. W. Lin, “Influence of the particle size on the electrochemical properties of lithium manganese oxide,” J. Power Sources, Vol. 97-98, July 2001, pp. 458–460.

[23] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont and J.M. Tarascon, “Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries,” Nature, Vol. 407, No. 28, September 2000, pp. 496–499.

[24] C. H. Lu and H. C. Wang, “Effects of cobalt-ion doping on the electrochemical properties of spinel lithium manganese oxide prepared via a reversemicelle route,” J. Europ. Ceram. Soc., in revise.

[25] <http://www.nsc.gov.tw/dept/acro/version01/battery/electric/types/liplus.htm>

鋰電池之研究探討

[26] 國立台灣大學「台大工程」學刊 第八十四期

[27] New Energy Materials

