

石墨陽極的腐蝕性能研究

李源弘、高大偉、林傳宗*

The Corrosion Phenomena Research of Graphite Electrode

Y. H. Lee, T. W. Kao, C. Z. Lin*

摘 要

本實驗使用 DPG (Dissolution Precipitation Graphite)製程製備人工石墨，分別經過氫氟酸及氫氯酸處理過後而製作而成的鋰離子二次電池陽極材料，探討在經過不同濃度的酸洗之後，對碳負極材料產成的腐蝕情形。利用循環伏安法量測其氧化還原之行爲，並求取其中氧化峰方向與還原峰方向的鐵弗斜率，經由電化學循環伏安法所得結果求取腐蝕電流密度與酸濃度之間的關係，比較氫氟酸與氫氯酸兩種系統下的不同，發現兩者之間有一氟離子與氯離子特異吸著(specific adsorption)現象的差異。

關鍵詞：DPG；鐵弗斜率；人工石墨；特異吸著；腐蝕電流密度。

ABSTRACT

The conception of experiments is to find the different corrosion behaviors between hydrochloric and hydrofluoric acid rinsed artificial graphite (DPG) as anode material in lithium ion secondary battery. The electrochemical results such like Tafel slope were confirmed by cyclic voltammetry. According to the corrosion current density analyzed from the results of cyclic voltammetry, there is a distinction between two different systems and suggested by the specific adsorption between fluorine ion and chloride ion.

Keywords: DPG; Tafel slope; Artificial graphite; Specific adsorption; Corrosion current density.

1. 前言

目前一般的商用鋰離子二次電池的負極材料為石墨碳材，可分為人工石墨與天然石墨(Natural graphite)。人工石墨一般皆使用液晶介相球狀碳(Meso carbon micro beads, MCMB)，MCMB 則是一種比表面積大、高緊密堆積的球狀碳，其結構規則性高，有利於鋰離子之可逆進出碳材料，所以其有庫倫效率高，第一次不可逆小等優點。

由先前的研究成果得知^[1]，本實驗室自製的 DPG 人工石墨粉經由氫氟酸處理，電池性能隨著濃度增加而提升，但不可逆仍高達 30%以上。鑑於此，本實驗採用氫氟酸處理 DPG 粉末與氫氯酸處理所得之實驗數據做比較，發現氯離子與氟離子特異吸著性質的差異對鋰離子二次電池有顯著的影響。

2. 實驗方法

2.1 以不同濃度的氫氟酸進行酸洗處理

分別將 4 克的自製 DPG 粉末加入 4 N、9 N 及 14 N 的 200 mL 的氫氟酸中進行酸洗處理。因為使用氫氟酸酸洗會將石墨結構破壞得較徹底，所以酸洗時間設定為較短的 10 分鐘。酸洗完之後，利用抽氣過濾將粉末由溶液中分離出來，之後再以太離子水清洗，放入烘箱烘乾。

2.2 以不同濃度的氫氯酸進行酸洗處理

分別將 4 克的自製 DPG 粉末加入 7 N、9 N 及 12 N 的 1200 mL 的氫氯酸中進行酸洗處理。混合溶液均勻攪拌 6 小時之後，利用抽氣過濾將粉末由溶

液中分離出來，之後再以太離子水清洗，放入烘箱烘乾。

2.3 塗佈

將微量草酸與黏結劑(Binder) Poly-vinylidene fluoride (PVDF)混入溶劑 n-Methyl pyrrolidinone (NMP)之混合液中，均勻攪拌 15 min。接著將粉末置入混合液中攪拌 30 min 成泥漿狀物(Slurry)。最後將泥漿狀物以 200 μm 刮刀均勻塗佈到銅箔上，以 90°C 烘乾去除殘留溶劑。

2.4 電池組裝

將製好之石墨陽極極片裁成 1 cm^2 ，陰極採用鋰金屬箔片。將硬幣型電池所需組件，於氣氛控制室中依序組裝各個組件，並注入電解質液(1M LiPF₆, EC + EMC, vol. 1:2)，即完成硬幣型電池之組裝。將組裝完成之硬幣型電池進行連續充放電電池性能測試。

3. 結果與討論

3.1 交流阻抗分析測試

本實驗所採用的等效電路模型如圖 1 所示， R_e 代表電解質液所提供之電阻， R_d 表示電雙層產生之電阻， R_{ct} 表示鋰離子嵌入石墨進行電荷轉移之電阻，CPE1 及 CPE2 分別用以模擬高頻與中頻時電容所產生的效應。CPE 為常相元素，其性質與電容十分相近，當 Nyquist 圖譜中的半圓圖形圓心不在實數軸上時，則等效電路上須利用 CPE 取代電容。

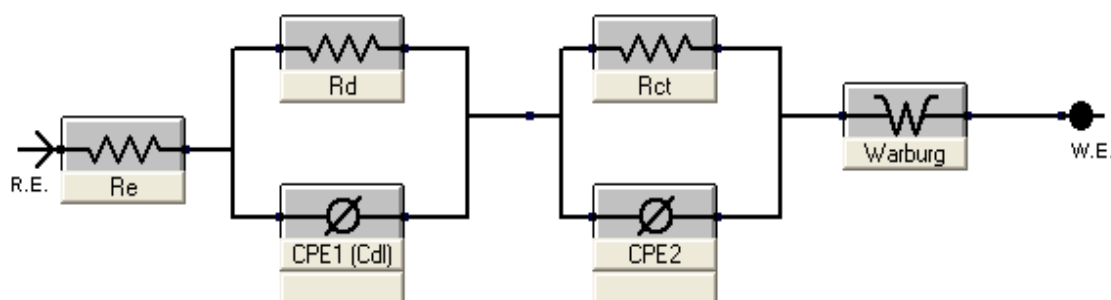


圖 1 氫氟酸及氫氯酸系統採用之等效電路圖。

Figure 1 The modeling equivalent circuit for both HCl and HF systems.

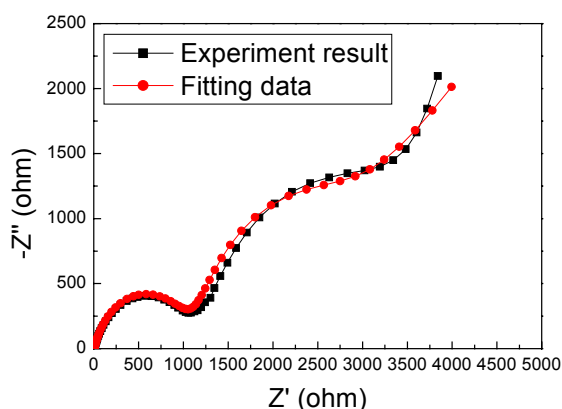


圖 2 HCl 12N 處理過之人工石墨 Nyquist 圖譜。
Figure 2 The Nyquist plot of HCl 12N rinsed graphite

CPE 數學上的定義可表示為 $Z(\omega) = 1/B(j\omega)^{-\alpha}$ ，當 $\alpha=1$ 時，CPE 即可表示為電容^[2]；W 則表示鋰離子向人工石墨中心擴散的 Warburg 阻抗，即低頻時所觀察到的斜直線^[3]，所得之 Nyquist 圖譜如圖 2 所示。

本模擬所採用之等效電路利用 CPE 取代電容進行模擬，而電雙層電容量大小與特異吸著存在與否又有絕對的關係存在。因此，利用 $C_{dl} = A_{dl}(\omega'_{max})^{\alpha-1}$ 公式將高頻時模擬出之 CPE 值轉換為真實電雙層電容量大小^[4]。其中 A_{dl} 為模擬出之 CPE 值， α 為模擬時所得到之一係數， ω'_{max} 為半圓虛數部最

高點所對應之頻率大小，如圖 3(a)所示。氫氟酸系統下之電雙層電容量，較氫氯酸系統下來的小，此意味氯離子特異吸著於石墨電極表面，使得相同面積大小下，電荷數增多，以致於電雙層電容量較大，此即證明特異吸著的存在。

由圖 3(b)可以得知，在使用氫氯酸處理過後的粉末，其 R_d 隨著濃度上升而增加，而經過氫氟酸處理過的粉末卻沒有這種情形。顯示當粉末經過兩種酸處理之後，氯離子是 doping 到粉末的結構之中，所以會影響粉末的 R_d 值，而氫氟酸只是單純酸洗粉末，所以 R_d 值並沒有一定的趨勢。

在交流阻抗的分析之中，如圖 4 所見，氫氯酸處理過後的粉末之 Warburg 阻抗，隨氫氯酸濃度之上升而下降；在中低濃度氫氟酸系統時，也有相同趨勢，但隨著氫氟酸濃度達到 9 N 時，會產生一折曲現象，和腐蝕電流與酸濃度變化有相同之趨勢。

3.2 循環伏安法測試

圖 5 為氫氟酸以及氫氯酸兩系統中，取得之氧化峰及還原峰 Tafel 斜率與酸濃度之關係圖。由圖 5(b)所見，氫氯酸及氫氟酸系統中之陰極 Tafel 斜率皆維持於 200 mV 左右，而當陰極 Tafel 斜率為 120 mV 時，代表著石墨所塗佈的銅箔產生腐蝕，故本實驗所得數據皆由石墨腐蝕所得，與銅箔無關。

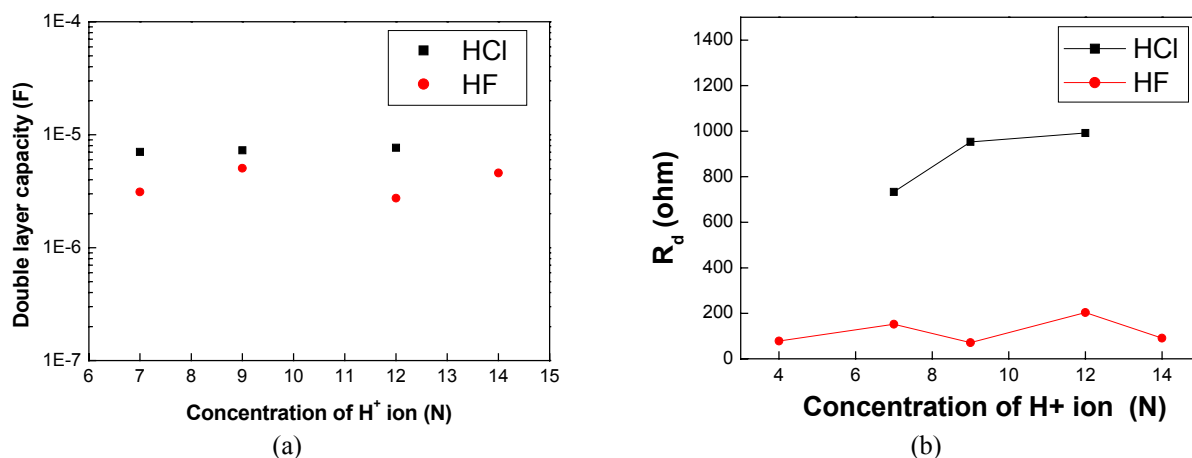


圖 3 不同濃度氫氯酸與氫氟酸處理之電性，(a) 電雙層電容量，(b) R_d 值。
Figure 3 The electric properties of two different acid rinsed systems, (a) double layer capacity, (b) double layer resistance。

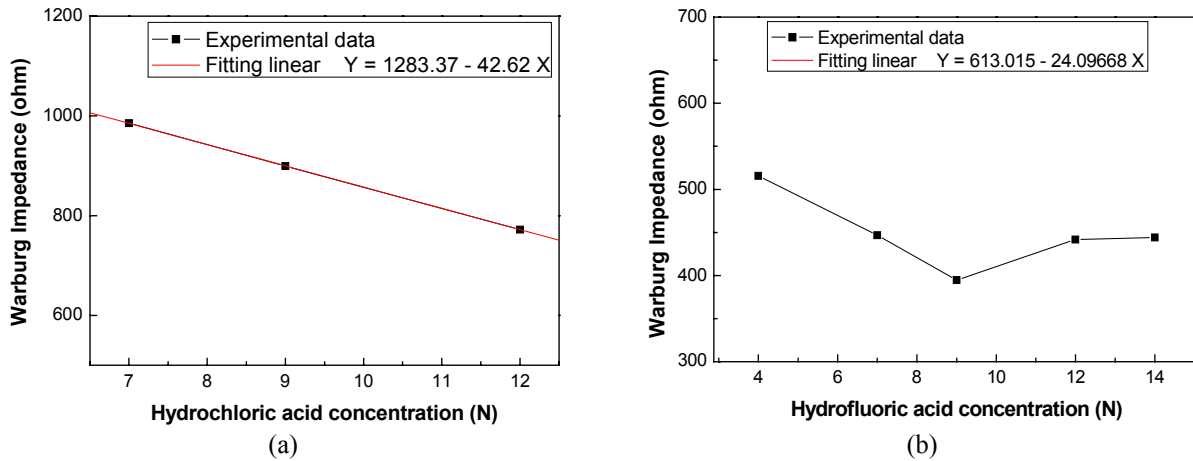


圖 4 Warburg Impedance 與酸濃度之關係圖，(a) 氫氯酸，(b) 氫氟酸。

Figure 4 The relationship between Warburg impedance and the acid concentration, (a) hydrochloric acid, (b) hydrofluoric acid.

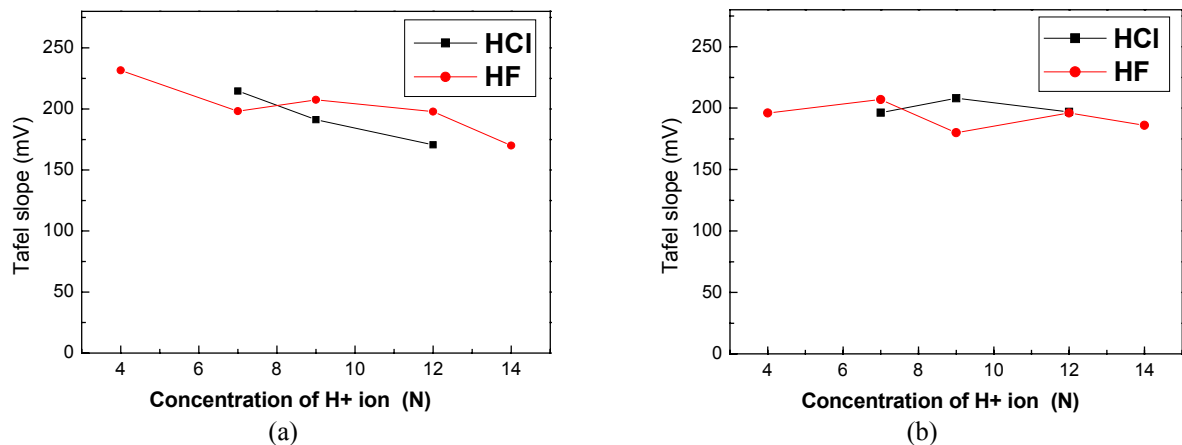


圖 5 氫氯酸及氫氟酸之鐵弗斜率與酸濃度之關係圖，(a) 氧化峰，(b) 還原峰。

Figure 5 The tafel slopes of the two different acid rinsed systems, (a) oxidation peak, (b) reduction peak.

為了驗證特異吸著存在對石墨腐蝕的影響。圖 6 為氫氟酸以及氫氯酸系統腐蝕電流密度與濃度的關係圖，利用此圖之腐蝕電流密度外插至當量濃度為 0 N 時，求取其腐蝕電流密度，可作為氟離子與氯離子比較之基準值。如圖 6(b)所見，在氫氯酸系統中，腐蝕電流密度隨酸濃度而上升。在氫氟酸系統中，如圖 6(a)所見，低濃度也是有相同樣的情況，但在濃度高過 9 N 時，腐蝕電流密度出現了轉折，形成兩條幾近相互平行的直線，此現象在氫氯酸系統中並沒有發現。因此，推測此現象可能是由於高濃度下氟化碳的生成所致，由於氟化碳是具有絕緣體性質的化合物，故會使腐蝕電流密度降低。另外

在外插至 0 N 之腐蝕電流密度，氫氯酸系統下為 0.0314 mA/cm^2 ；氫氟酸系統下則有兩個數值，分別為 4 ~ 9 N 所得之外插值的 0.015 mA/cm^2 以及 12 ~ 14 N 外插所得 0.001 mA/cm^2 。兩者均遠小於氫氯酸系統下所得之值，此即為特異吸著產生的影響。

如利用交流阻抗分析所得到的電雙層阻抗與循環伏安法所得到之腐蝕電流做一比較，如圖 7 所示。圖 7(a)可以看出氫氟酸因為特異吸著現象很小，所以只會在石墨表面形成一層原子層級的吸附。而氟離子的特性，也造成其和石墨表層穩定的結合並且阻擋其他離子的吸附造成表面清潔的效果，酸洗之後只是單純的使石墨結構崩解，所以腐蝕電流和濃

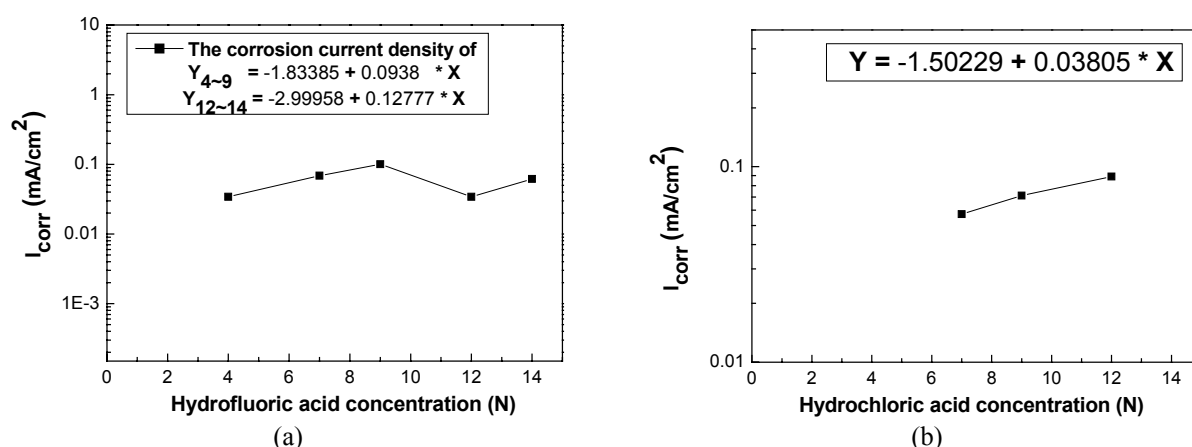


圖 6 腐蝕電流密度與濃度關係圖，(a) 氫氟酸系統，(b) 氫氯酸系統。
Figure 6 The corrosion current density of different acidic concentration rinsed graphite, (a) hydrofluoric system, (b) hydrochloric system.

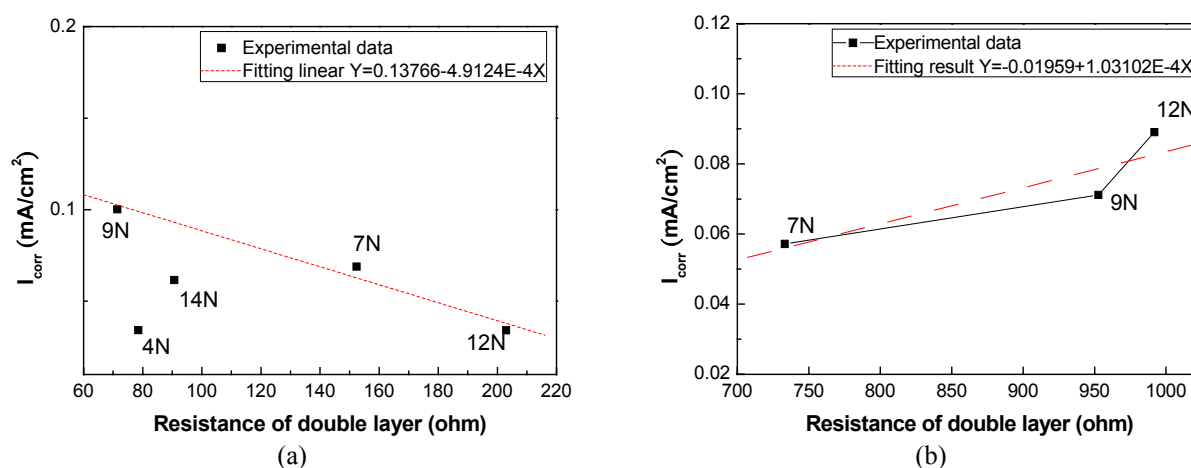


圖 7 腐蝕電流密度與 R_d 的關係圖，(a) 氫氟酸，(b) 氫氯酸。
Figure 7 The relationship between resistance of double layer and corrosion current density for (a) hydrofluoric acid rinsed graphite, (b) hydrochloric acid rinsed graphite.

度並沒有特殊線性關係。且因為氟離子吸附在表面，造成電雙層的阻抗很小，所以電雙層的阻抗和濃度也沒有一個很明顯的關係，而是呈現混亂的狀態。由圖 7(b)所見，氯離子有顯著特異吸著，因為當濃度上升，吸附在石墨表面的離子濃度也跟著上升，所以電雙層阻抗也隨之升高。當吸附層在石墨表面形成時，會造成石墨表面的腐蝕，當吸附量越多，腐蝕電流就越大，所以由電雙層阻抗及循環伏安的測試，可以得知氯離子相對於氟離子有較大特異吸著現象。

3.3 場發射槍掃描式電子顯微鏡

以氫氟酸 4 N 及 9 N 做摻雜處理之後，如圖 8 所見，DPG 粉末呈現出石墨的層狀結構，而以 14 N 處理過後的 DPG 粉末，其結構較 4 N 和 9 N 破碎。據此推斷出，過高的氫氟酸濃度會破壞石墨的層狀結構，使石墨化度降低，不可逆性也較高，且因為其破碎的結構，導致電容量高於石墨的理論電容量。

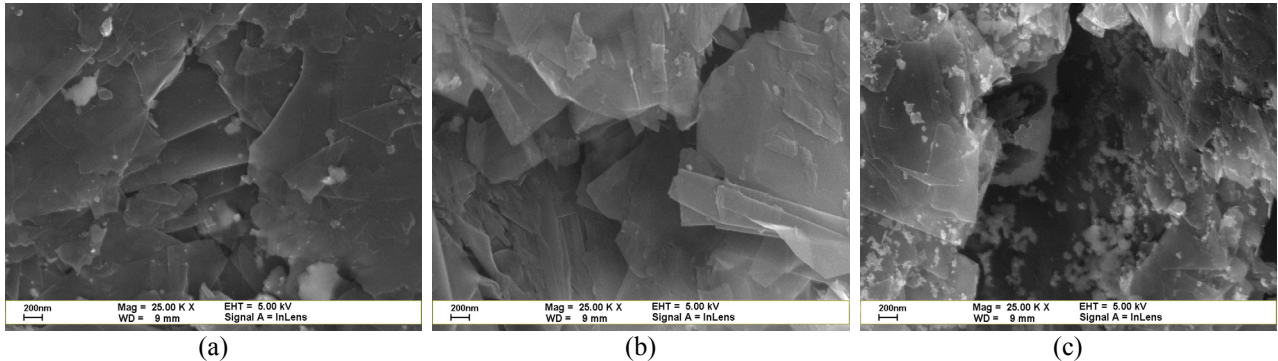


圖 8 DPG 經不同 HF 濃度處理後之 SEM 照片，(a) 4 N，(b) 9 N，(c) 14 N。

Figure 8 SEM micrographs of HF rinsed graphite with different concentrations, (a) 4 N, (b) 9 N, (c) 14 N.

4. 結論

1. 經由交流阻抗分析得知，DPG 粉末經過氫氟酸處理過後所得之電雙層電容量明顯比使用氫氯酸處理後來得小。使用氫氯酸處理過的粉末，氯離子會有特吸著於石墨表面的現象，氟離子則沒有此種現象。在氫氯酸系統，電雙層所產生之電阻 R_d 隨著酸濃度上升而產生下降，但氫氟酸系統則無此關係。氯離子特異吸著表現出 doping 之效應，氫氟酸則為一般酸洗之處理。
2. 腐蝕電流與酸濃度的關係顯示氫氟酸在 7 ~ 9 N 以及 12 ~ 14 N 時出現兩條幾近平行的外插線，且在 9 ~ 12 N 時出現一折曲現象。其原因是在高濃度時由於氟化碳的生成所致。
3. 腐蝕電流密度與電雙層電阻之間關係顯示，氯離子可產生特異吸著效應，而氟離子則無此現象。
4. 經由高濃度的氫氟酸處理過後，石墨結構明顯較為破碎，電池穩定性較差。此結構破損之現象並未於氫氯酸系統中發現，此原因推斷為氟離子由於活性較強，且不具有特異吸著特性，故會直接侵蝕石墨結構，造成破壞。

參考文獻

1. 李富生，「液相反應 DPG(溶解偏析石墨)製程之奈米碳管形成機制研究」，國立台灣大學材料科學與工程學研究所碩士論文，2004 年，第 72 頁。
2. C. H. Kim, S. I. Pyun, and J. H. Kim, *Electrochimica Acta*, 48 (2003) 3455.
3. E. Barsoukov, J. H. Kim, C. O. Yoon, and H. Lee, *Solid State Ionics*, 116 (1999) 249.
4. C. S. Hsu and F. Mansfeld, *Corrosion*, 57 (2001) 747.

收到日期：2005 年 8 月 25 日

修訂日期：2006 年 4 月 18 日

接受日期：2006 年 5 月 20 日