

2023 年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

作品編號 030017

參展科別 化學

作品名稱 製備碳化棋盤腳樹葉夾層抑制鋰硫電池穿梭效應之研究

得獎獎項

就讀學校 屏東縣立枋寮高級中學

指導教師 李承典、張簡琦麗

作者姓名 卓政賢、鄭至棠、蔡易殷

關鍵詞 鋰硫電池、棋盤腳樹、穿梭效應

作者簡介



我們是就讀枋寮高中高二雙語實驗班的卓政賢、鄭至棠、蔡易殷。透過積極與大學端聯繫的機會，有幸在中山大學的實驗室學習。我們研究有關電池的穿梭效應，為了能達到學習設定的目標，每一步都須注意其中的細節。在過程中認識了很多相關領域的知識，更重要的是訓練了耐心與細心，也培養出了三個人之間的默契，成長了很多。

摘要

本研究利用在地取材的棋盤腳樹葉片經過高溫碳化後應用於鋰硫電池，並探討其電化學性能，並檢視其降低穿梭效應發生之成效。

利用三種不同碳化溫度探討溫度對棋盤腳樹葉結構的影響，由 SEM 圖中我們可以發現，隨著碳化溫度的升高，葉片表面呈現越光滑且越少雜質的樣貌，代表其碳化程度越高，導電性也隨著提升。電化學性能部分 1000 °C 中間層在首圈 0.2 C 速率放電表現出 1702.8 mA h g⁻¹ 高電容量，而經過 100 圈 0.2 C 充放電循環後仍保有 82.63% 最高的電容保留率。在倍率性能部分，1000 °C 中間層在 1 C 高電流密度下仍保有 450.5 mA h g⁻¹ 超高電容量，遠高於其他樣品。CV 分析中可以看到 1000 °C 中間層其還原峰重疊程度良好，且未發現較嚴重的偏移，代表其抑制穿梭效應能力較佳，且反應動力學良好。EIS 分析中，1000 °C 中間層具有最低的總阻抗，使鋰離子在高倍率時具有良好的導電性，是倍率性能提升的關鍵。

Abstract

In this study, the leaves of the barringtonia tree were obtained from local materials. These leaves were carbonized at high temperature and then prepared as an interlayer for lithium-sulfur batteries to investigate their effect of suppression of the shuttle effect. Three different carbonization temperatures were used to explore the effect of temperature on the structure of the barringtonia leaves.

The SEM images show that the leaf surface appears smoother and less impurities at higher of carbonization temperature, which represents the degree of carbonization. The higher the conductivity increases, the higher the carbonization temperature will be. In the electrochemical performance, the 1000 °C interlayer showed the highest capacity of 1702.8 mA h g⁻¹ at the first cycle at 0.2 C rate. And after 100 cycles, it still maintained the highest 82.63% capacity retention. In the C-rate test, the 1000 °C interlayer still retains an ultra-high capacitance of 450.5 mA h g⁻¹ at 1 C rate, which is much higher than other samples. In the cyclic voltammetry analysis, the reduction peak of the 1000 °C interlayer overlaps well, and there is no serious shift, which means that its ability to inhibit the shuttle effect, and good kinetics of electrochemistry reaction. In the EIS analysis, the 1000 °C interlayer has the lowest total impedance, which means that the 1000 °C interlayer has better conductivity.

壹、前言

一、研究動機：

隨著十八世紀工業革命後，工業進步和科技發展帶動經濟活絡，人們對於能源的依賴日漸增加，大規模使用石化燃料所釋放的溫室氣體造成環境的變遷。例:溫室效應、全球暖化、極端氣候。此外，石化燃料地球含量有限，無法無限制地運用在現在的生活之中，在此兩者的壓力之下，迫使人們將注意力轉移到儲能裝置，最常見的儲能裝置為電池。

然而近年來，電池的續航力並沒有一個爆炸性的成長，以及鋰離子電池中的鈷價格昂貴，對於目前主流的鋰離子電池陰極(鋰鈷氧化物、鋰錳氧化物、磷酸鋰鐵氧化物)及陽極(石墨)材料能量密度已無法滿足現在人的需求，儲能技術迫切發展，以發展其他電極材料、提升能量密度、及提升續航力，來滿足現在人的需求。

我們選擇鋰硫電池的原因是考慮到相較於鋰離子電池有較高理論電容量和較高能量密度，且硫因地球蘊藏量豐富、價格低廉、環境友善等，為一種優良的陰極材料。然而鋰硫電池雖然相比起來有更多優勢，但仍然存在許多缺點：硫與放電最終產物有極差的導電率、在充放電時有 80% 體積改變及穿梭效應(Shuttle effect)等等問題需要解決。

為了減少穿梭效應所帶來的影響，我們希望找到生物質碳中間層來降低穿梭效應的發生，而使用生物質做為碳中間層是具有成本低廉、取得方便等環保優勢，不但能提升電化學性能，還能擴大鋰硫電池成本低廉之優勢。

棋盤腳樹是一種海濱植物，為防風林的樹種之一，生長在台灣南部以及東部，植物葉片大、厚實且表面光滑防風砂，有豐富孔洞結構，又具耐鹽分，且屬於在地方便取得的樹種，因此我們選擇其葉片用以研究其特性。

二、研究目的：

- (一) 利用棋盤腳樹製備不同碳化溫度之中間層
- (二) 比較不同溫度各碳化中間層的物理及化學測試

貳、研究過程或方法

一、研究原理

(一) 鋰硫電池充放電機制

1. 鋰硫電池在組裝完後，在放電狀態時，鋰離子會從陽極擴散到陰極與硫反應。同時，流動的電子通過外部電路傳遞能量。在充電過程中，鋰離子和電子以相反的方向返回到陽極[一]，整體氧化還原反應式可簡化為： $16 \text{Li}^+ + \text{S}_8 \rightarrow 8 \text{Li}_2\text{S}$

2. 根據相變化機制，放電過程可以分成四個階段(如圖 2-1)

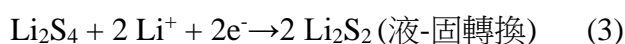
I 區：從元素硫轉變為 Li_2S_8 固液兩相還原，位於 2.3 – 2.2 V 處的一個較高電壓平台。在此區域中， Li_2S_8 溶解到液體電解液中形成液體陰極，該過程在陰極中留下許多空隙，反應方程式如下：

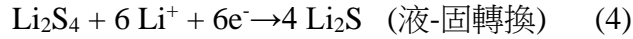


II 區：溶解的 Li_2S_8 到低階多硫化鋰(PS)的液-液單相還原，在此區中，電壓急劇下降，溶液的黏度隨著 S-S 鍵長度減小而逐漸增加，溶液黏度在此區域的末端達最大值。

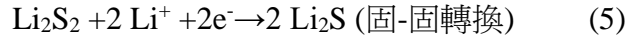


III 區：可溶性的低階 PS 到不溶的 Li_2S_2 或 Li_2S 的液-固兩相還原，該區域在 2.1 – 1.9 V 處形成第二個較低的電壓平穩區，有助於 LSB 電池的大容量。





IV 區：不溶性的 Li_2S_2 到 Li_2S 的固-固還原。由於 Li_2S_2 和 Li_2S 的非導電性和不溶性，該過程動力學上較慢，將阻礙電化學反應。



3. 區域 I 和 II 有最大氧化還原穿梭效應，也是電池自放電效應最易發生的區域，並且很少獲得理論容量。III 區有助於提高 Li / S 電池的容量。

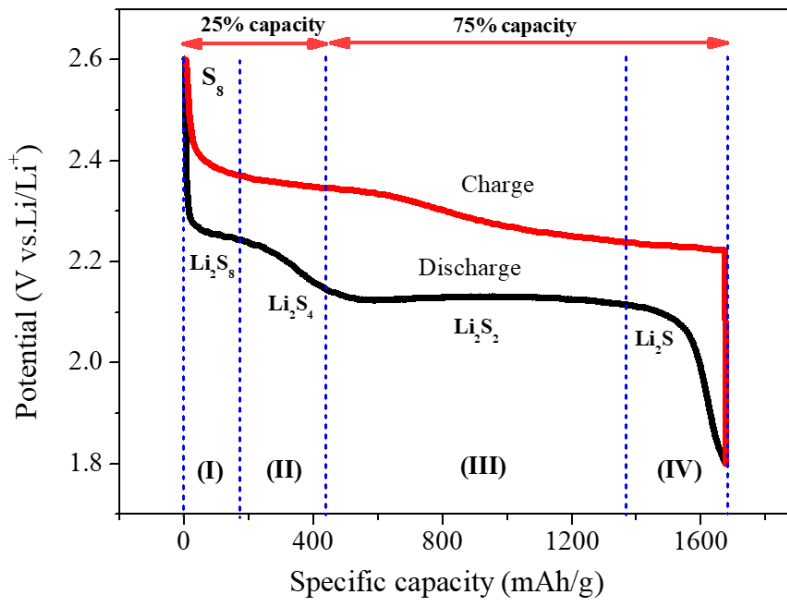


圖 2.1、鋰硫電池充放電效能圖[一]

(二) 生物質碳材料

天然生物質的碳材料是通過對生物質材料(如草，木材，葉片，其他農作物或農作物廢料)進行碳化，因其來源廣泛，成本低廉且無害環境。生物質衍生的碳質材料通常保持其獨特的原始結構，例如葉片的固有結構包含由表皮和薄壁組織細胞組成的分級孔隙結構，以發揮其生物學功能，特別是葉片碳化後，產生了孔徑梯度，上表皮和柵欄組織的葉細胞堆積形成鎖水膜，而海綿組織和下表皮的為中孔空間可充當貯水器有助於阻擋多硫化物擴散[二、三、四]

(三) 穿梭效應

鋰硫電池中的穿梭效應主要是放電反應時，長鏈多硫化鋰 ($\text{Li}_2\text{S}_x, 4 \leq x \leq 8$) 溶解在電解液中並擴散到鋰陽極，在鋰陽極中多硫化鋰與鋰直接反應，生成低鏈多硫化物 (Li_2S_2 & Li_2S)。這些物質擴散回到硫陰極，再次產生長鏈的多硫化物，因此形成了穿梭效應 (Shuttle effect) (如圖 2.2)，穿梭現象不僅引起鋰的腐蝕，而且導致自放電和低庫侖效率，長鏈多硫化鋰 ($\text{Li}_2\text{S}_x, 4 \leq x \leq 8$) 可溶於電解液中，短鏈多硫化鋰 ($\text{Li}_2\text{S}_x, 2 \leq x \leq 3$) 則為溶解度較低固體，易於電化學過程中產生化學沉澱/溶解反應，導致活性物質在液相和固相之間轉變。

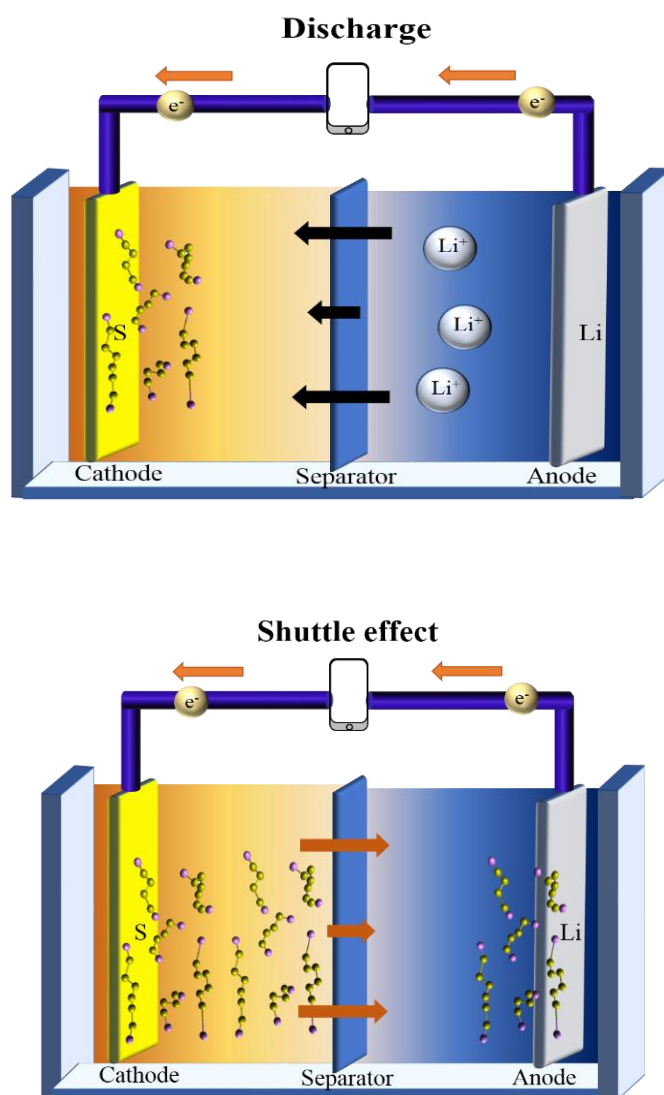


圖 2-2：上圖為放電鋰離子流動圖，下圖為穿梭效應流動圖。

二、研究設備及器材

(一) 藥品及材料

- | | | |
|----------------|--------------------|----------------|
| (1) 硫代硫酸鈉 | (2) Super-p Carbon | (3) #1120 PVDF |
| (4) N-甲基吡咯烷酮 | (5) 鹽酸 | (6) 異丙醇 |
| (7) 硝酸鋰 | (8) 雙三氟甲基磺醯基醯 | (9) 乙二醇二甲醚 |
| (10) 二噁戊烷環 | (11) 鋁箔 | (12) 鋰金屬片 |
| (13) 鈕扣型電池組裝配件 | (14) 泡沫鎳 | |

(二) 設備及器材

- | | | |
|----------------|----------------|-----------|
| (1) P320 管狀高溫爐 | (2) 熱風循環精密烘箱 | (3) 真空烘箱 |
| (4) 熱重分析儀 | (5) 八通道充放電儀 | (6) 氬氣手套箱 |
| (7) 電化學工作站 | (8) 電化學交流阻抗分析儀 | |

三、實驗流程與研究方法

(一) 利用棋盤腳樹製作碳化中間層並尋求最佳碳化溫度

首先挑選在地生長的棋盤腳樹葉片，選擇將其裁剪成長大約 10cm，寬 5cm 大小，將其用去離子水清洗表面，再將葉片浸入酒精水溶液中，震盪 30 分鐘使其軟化，將葉片拿出平鋪於乾淨拭淨紙上並以重物壓後放入 80 °C 烘箱內 24 小時，使

其乾燥，再將乾燥後的葉片放入石墨板內，使其在高溫下不捲曲，最後置入管式爐中在氫氣氣氛下，分別以 600°C、800°C、1000°C 下燒結 3 小時。升溫速率為每分鐘 2°C，自然冷卻後，將之裁成隔離膜尺寸使用(圖 2.3)。



圖 2.3 棋盤腳樹葉片中間層的製備

(二) 硫碳複合物的製備

將 0.02 莫耳的硫代硫酸鈉加入 500ml DI 水，在攪拌時加入少量異丙醇，在超聲波震動下加入 0.1 克的 Super-P，最後將 2mL 的鹽酸緩慢滴入水溶液中，將反應混合物攪拌 24 小時，得到的產物用去離子水、乙醇和丙酮洗滌數次，在 50 °C 的烘箱乾燥後獲得硫碳複合物。

(三) 硫碳複合物試片之製備

陰極則是將硫碳複合物、碳黑、PVDF，以 76.5 % : 13.5 % : 10 % 混合，並加入 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 中來幫助製造均勻漿料。將漿料混合均勻兩天後塗佈於在鋁箔上，在烘箱中 50°C 乾燥 12 小時，並裁切陰極試片。硫在每個電極含量為 1.0 - 1.5 mg cm⁻²，

(四) 鈕扣型電池之組裝

將 LiTFSi (1.85 M) (Acros Organics) 和 LiNO₃ (0.1 M) 加入到 1,2-二甲氧基乙烷 (DME, Acros Organics) 和 1,3-二氧戊環 (DOL, Acros Organics) (1 : 1, v / v) 來製備電解液。然後將 CR2032 鈕扣型電池與製備的陰極試片、棋盤腳樹中間層、電解質、聚丙烯隔離膜，鋰金屬陽極和鎳泡沫組裝在一起。電池組裝均在充滿氫氣的手套箱 (O₂ < 0.1 ppm ; H₂O < 0.1 ppm) 中進行。

(五) 場發掃描式電子顯微鏡 (FE-SEM)

本實驗使用場發掃描式電子顯微鏡觀察所製備中間層的表面形貌 (圖 2.4)，由於所製備出來的中間層導電性不佳所以會在觀測前先將試片表面鍍一層金增加導電性，以避免試片表面產生電荷累積效應 (Charge effect) 而影響影像的品質。掃描式電子顯微鏡其成像原理是利用一束具有 5~30 kV 之電子束掃描試片的表面，高能電子束與物質之交互作用，即電子彈性與非彈性碰撞，其結果產生各種訊號如二次電子 (Secondary Electrons)、背向散射電子 (Backscattered Electrons)、吸收電子 (Absorbed Electrons) 等等，這些訊號經由偵測器 (Detector) 接收後，放大器放大，送到顯像管上，以顯現試片圖形之影像，其長景深對於物體表面之三度空間微細結構提供了真實及方便的觀察。



圖 2.4、掃描式電子顯微鏡(JEOL-6330TF)

(六) 熱重分析儀 (TA Instrument TGA2950)

本實驗利用熱重分析儀 (TA Instrument TGA2950)觀察不同溫度下硫碳複合物的失重比例，以了解硫碳複合物之硫含量，實驗參數：在氮氣氣氛中，將硫碳複合物以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升溫速率從 30°C 升至 500°C ，其中 $200^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ 的失重為硫元素的失重，將其燒掉後，剩餘的物質為在氮氣下不反應的碳，因此可算出硫碳之間的比例。

(七) 首次充放電、循環與倍率測試

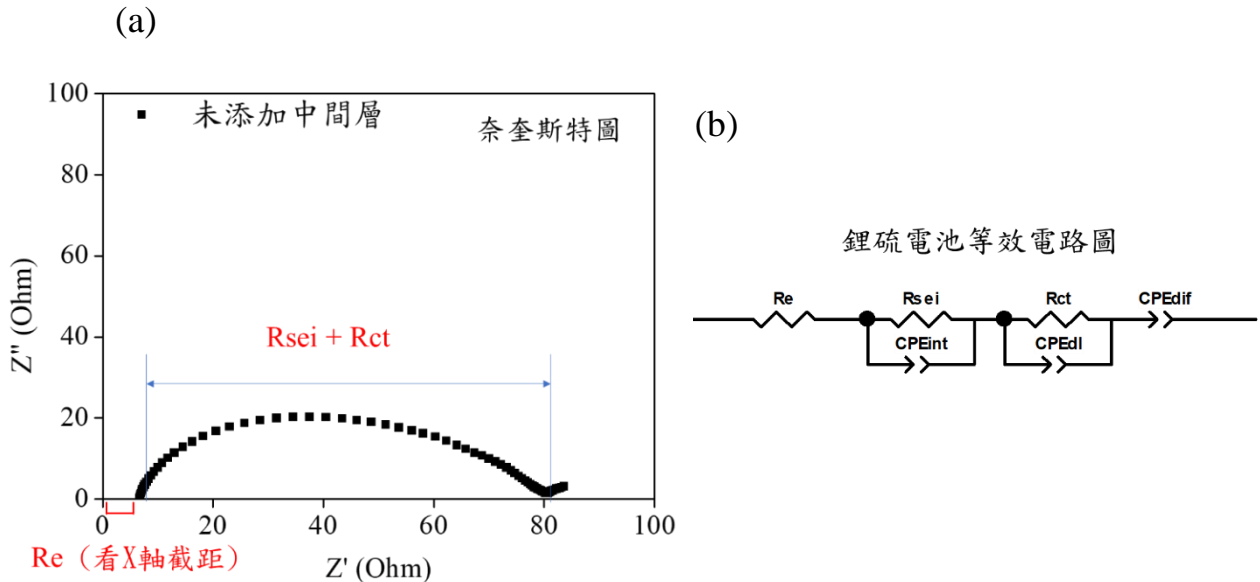
本實驗使用之充放電及循環性能測試機台為八通道充放電儀來量測，可應用於定電流充放電、定電壓充電等分析。工作電極為硫碳複合物，輔助電極與參考電極皆為鋰金屬，進行充放電實驗，並以電腦記錄電壓與電流隨時間之變化關係。電壓設定區間為 1.8 V 到 2.7 V ，循環性能測試充放電部分固定為 0.2 C ，倍率性能充放電電流設定為 0.2 C 、 0.3 C 、 0.5 C 、 1 C 循環至 100 圈、透過電容量的大小來了比較不同參數之間的優異，其中充放電實驗是根據理論電容量與活性物重量推算出電池充電之電流。

(八) 循環伏安測試 (Cyclic Voltammetry, CV)

本實驗使用 Jiehan 進行循環伏安測試，是控制電極電壓，在電壓改變之間有氧化或還原反應發生，則會有電流產生，可得電流對電壓之關係圖。測試條件：掃描速率為 0.01 mV S^{-1} ，電壓區間為 1.5 V 到 3 V 循環 10 次，藉由氧化還原峰的位置來討論電池極化現象和電化學反應機制。

(九) 電化學交流阻抗測試

本實驗使用 CH Instruments 進行電化學阻抗測試，電化學阻抗結果可以轉換為複數平面的奈奎斯特圖 (Nyquist Plot) (如圖 2.5(a))，其中分為高頻區 ($> 1\text{ kHz}$)、中頻區 ($10\text{ Hz} \sim 1\text{ kHz}$)、低頻區 ($< 1\text{ kHz}$)。高頻區的半圓對應到電荷轉移阻抗，其圓半徑越大，阻抗越大。等效電路圖(圖 2.5(b))中 R_s 為電解液阻抗， R_{ct} 為電荷轉移阻抗。測試條件：在 1 MHz 至 100 mHz 的頻率範圍內進行電化學阻抗譜 (EIS) 測量，並在充電到 2.7 V 後測其在第 1 圈之交流阻抗。



參、研究結果與討論

一、利用棋盤腳樹製作碳化中間層並尋求最佳碳化溫度

(一)分別改變三種不同碳化溫度 600°C 、 800°C 、 1000°C 的上表皮和下表皮並比較不同溫度熱經處理的天然葉片結構。

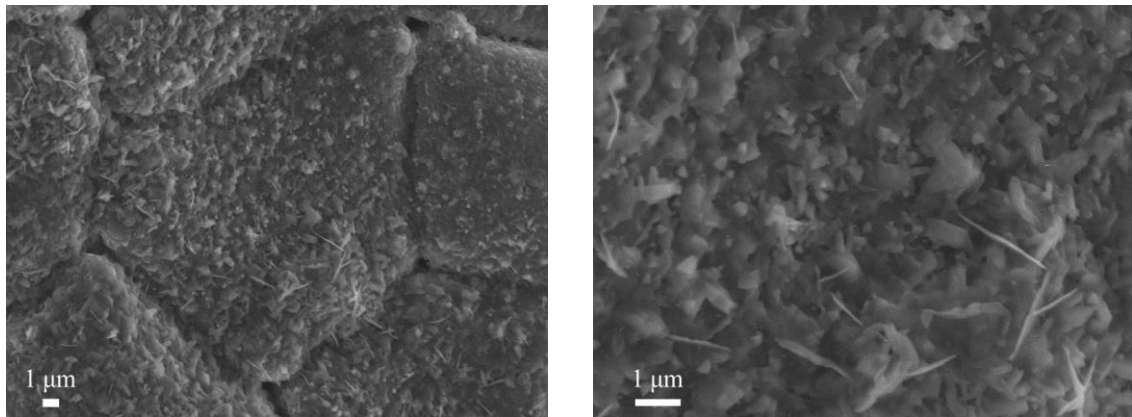


圖 3.1：棋盤腳樹上表皮 600°C 碳化 SEM 圖

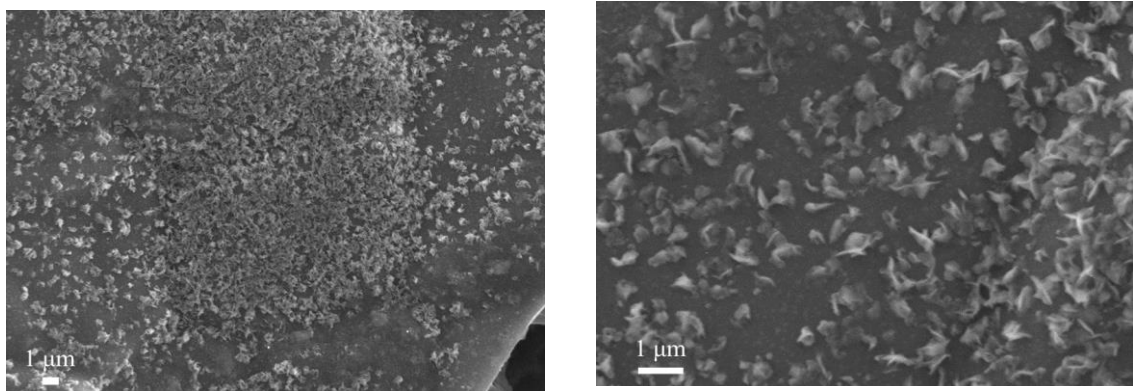


圖 3.2：棋盤腳樹上表皮 800°C 碳化 SEM 圖

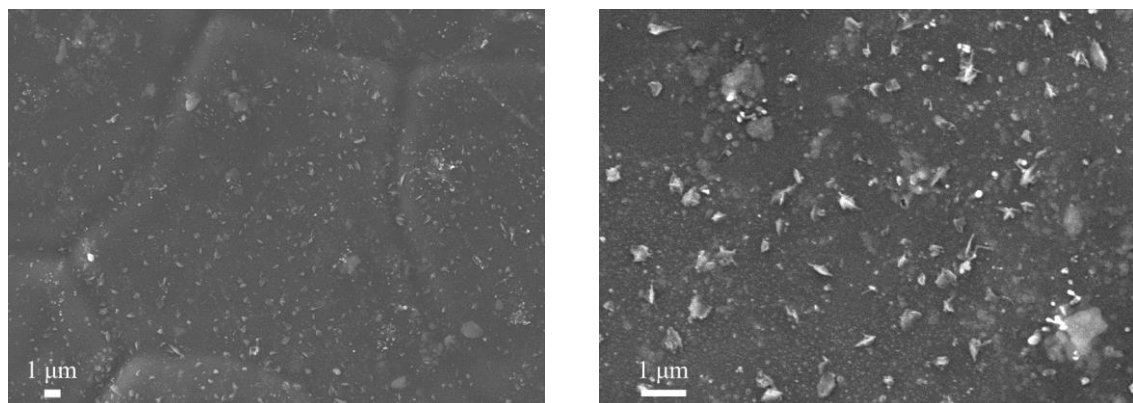


圖 3.3：棋盤腳樹上表皮 1000°C 碳化 SEM 圖

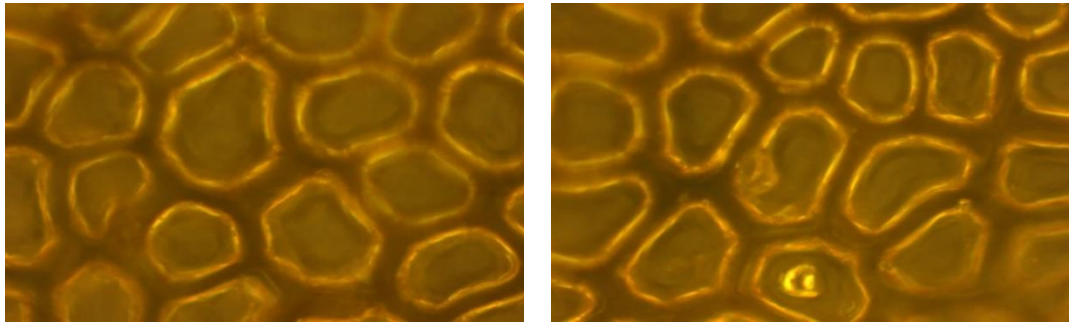


圖 3.4：棋盤腳樹上表皮未經熱處理的結構圖(光學顯微鏡)

討論：結果顯示天然葉片上表皮細胞出現的典型結構(光學顯微鏡)，呈現平整且光滑的型態(圖 3.4)；當分別使用不同碳化溫度，碳化葉仍保持棋盤腳樹的近似表面形態，上表皮 600°C 呈現含蠟質的角質層明顯還存在，有局部因高溫碳化消失，800°C 較為明顯範圍碳化消失，而以 1000°C 的碳化溫度在高倍率下可以發現含蠟質的角質層幾乎在高溫下揮發。

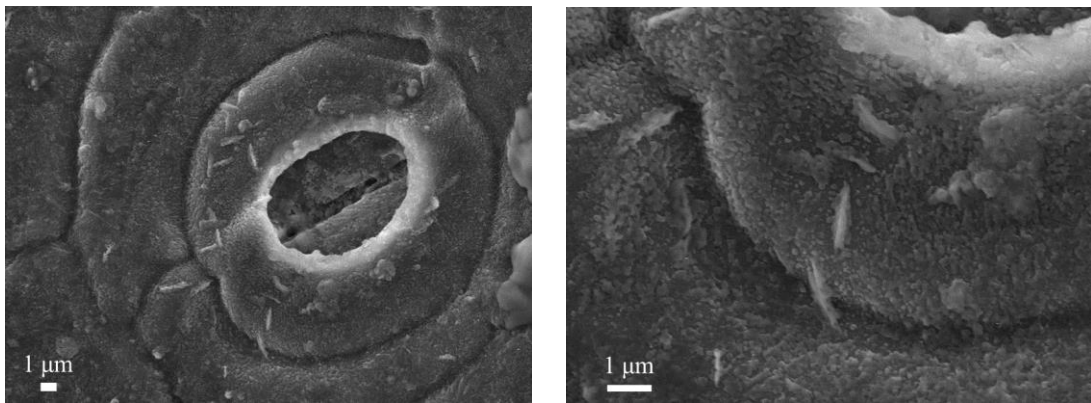


圖 3.5：棋盤腳樹下表皮 600°C 碳化 SEM 圖

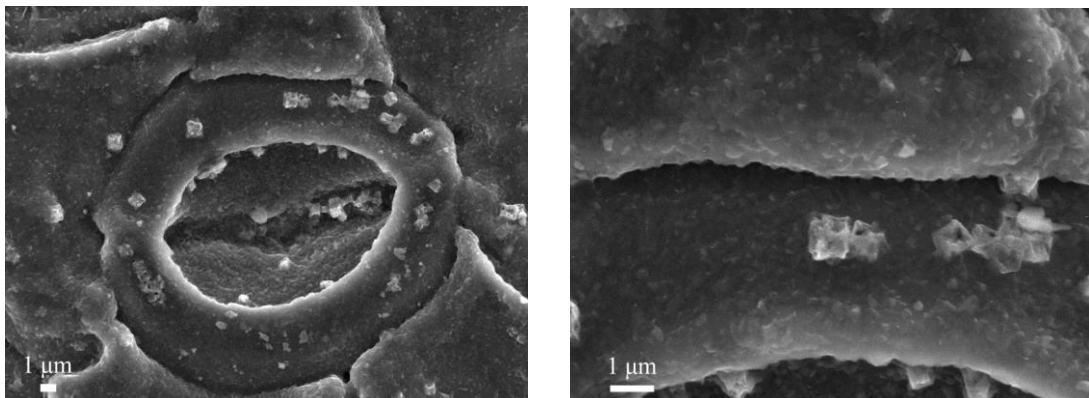


圖 3.6：棋盤腳樹下表皮 800°C 碳化 SEM 圖

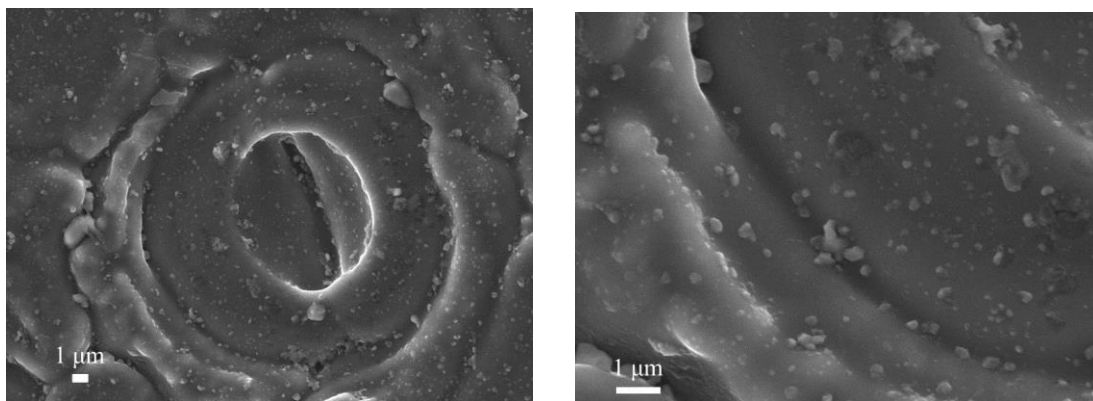


圖 3.7：棋盤腳樹下表皮 1000°C 碳化 SEM 圖

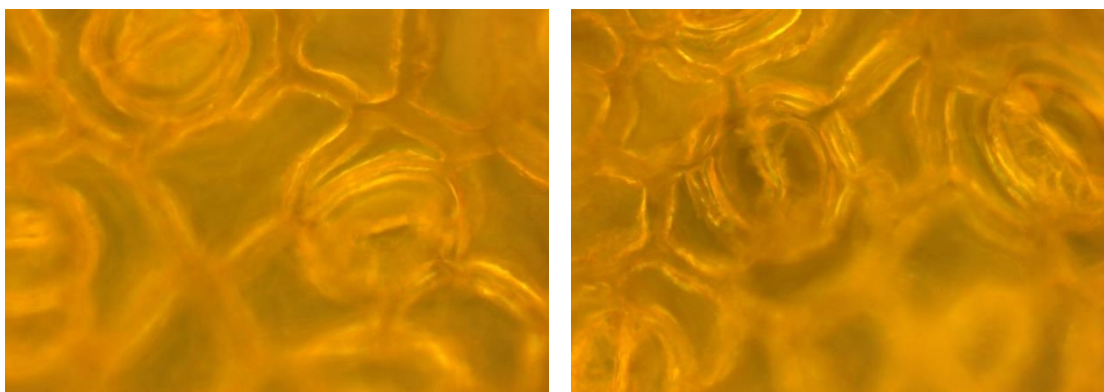


圖 3.8：棋盤腳樹下表皮未經處理的結構圖(光學顯微鏡)

討論：天然葉片下表皮則能觀察到凹凸不平的結構且有氣孔分佈(如圖 3.8)；當在 600°C 碳化溫度下能觀察到表面仍有許多粗糙顆粒(亦即角質層)(如圖 3.5)；但在 800°C 和 1000°C 下能發現粗糙顆粒減少，並且表面平滑，尤以 1000°C 更加平滑，藉以達到攔截溶解的多硫化物功用(如圖 3.6，3.7)。

二、比較不同溫度各碳化中間層的物理及化學測試

(一)恆電流充放電測試

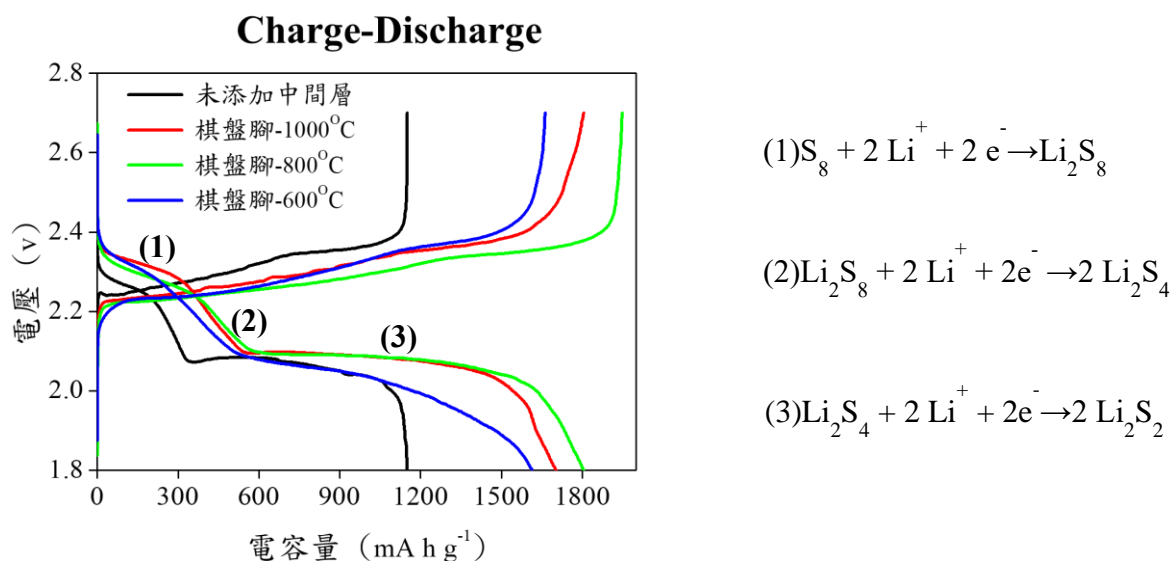
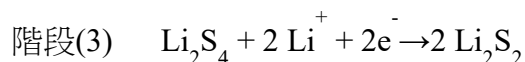
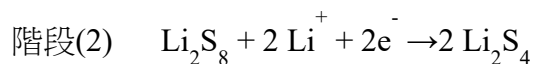
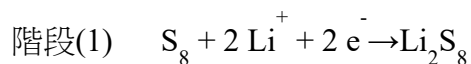


圖 3.9 不同碳化溫度棋盤腳樹及未添加中間層在 0.2 C 下的首次充放電

討論：

(1)圖 3.9 顯示了不同溫度棋盤腳樹中間層材料在 0.2 C 下的首圈充放電，未添加中間層及三種中間層 1000°C、800°C、600°C 在 0.2 C 的電流密度下首圈充放電電容量分別為 1151.16、1702.84、1806.28、1608.94 mA h g⁻¹，根據相變化機制，鋰硫電池放電過程可以分成兩個階段，在電壓 2.3 V 附近有一個較高的放電平台以及電壓 2.1 V 附近較低的放電平台。其反應在圖 3.9 中分別為



(2)碳化溫度 600°C 其在 2.1V 的放電平台呈現不穩定下降情形，其原因可能為碳化溫度不夠高，呈現表面雜質較多影響導電度，造成導電性較差，800°C、1000°C 的碳化溫度較高其表面雜質較少，使得導電性較佳。

(二)不同溫度循環性能

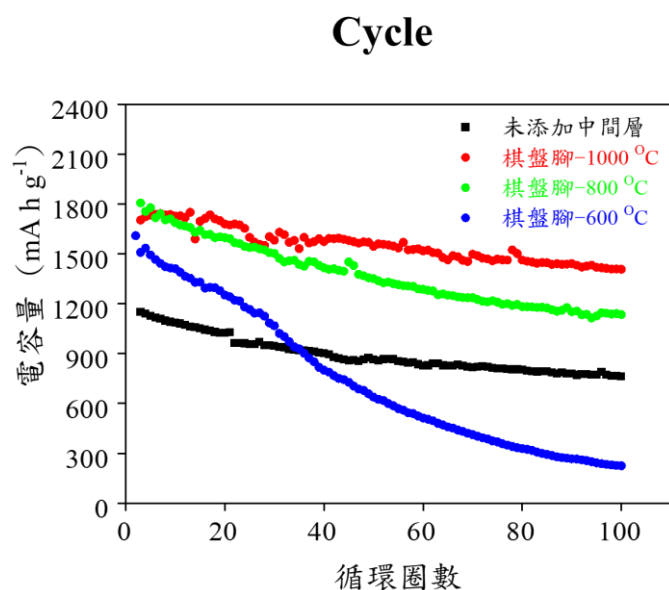


圖 3.10 不同碳化溫度棋盤腳樹及未添加中間層在 0.2 C 下的循環性能

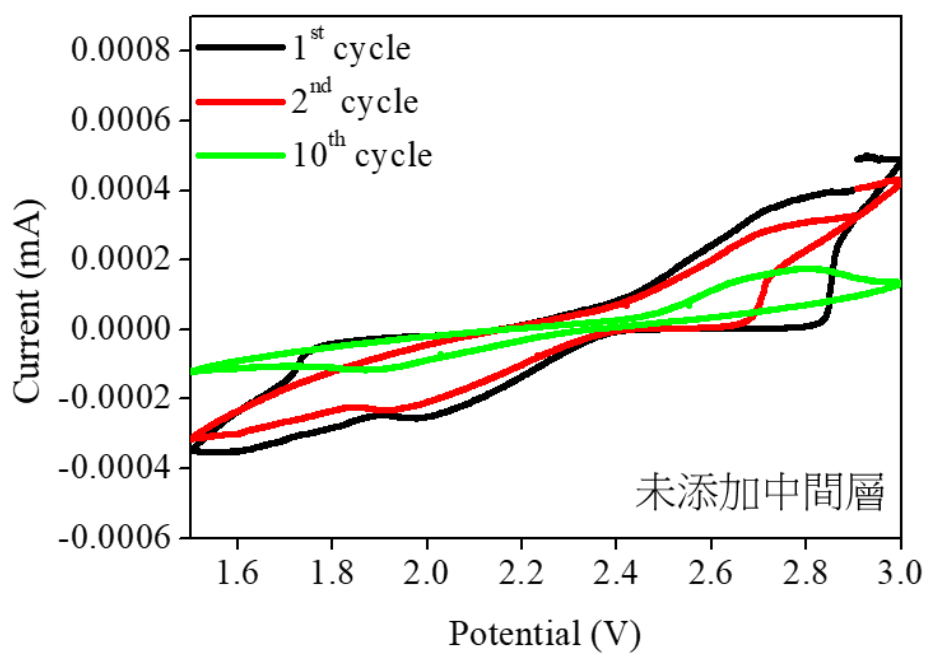
Sample	1 st cycle (0.2 C)	100 th cycle (0.2 C)	電容保留率
未添加中間層	1151.2	762.5	66.24%
棋盤腳-1000 °C	1702.8	1407.1	82.63%
棋盤腳-800 °C	1806.3	1134.8	62.82%
棋盤腳-600 °C	1608.9	224.4	13.94%

Table-I 不同溫度循環性能的電容量

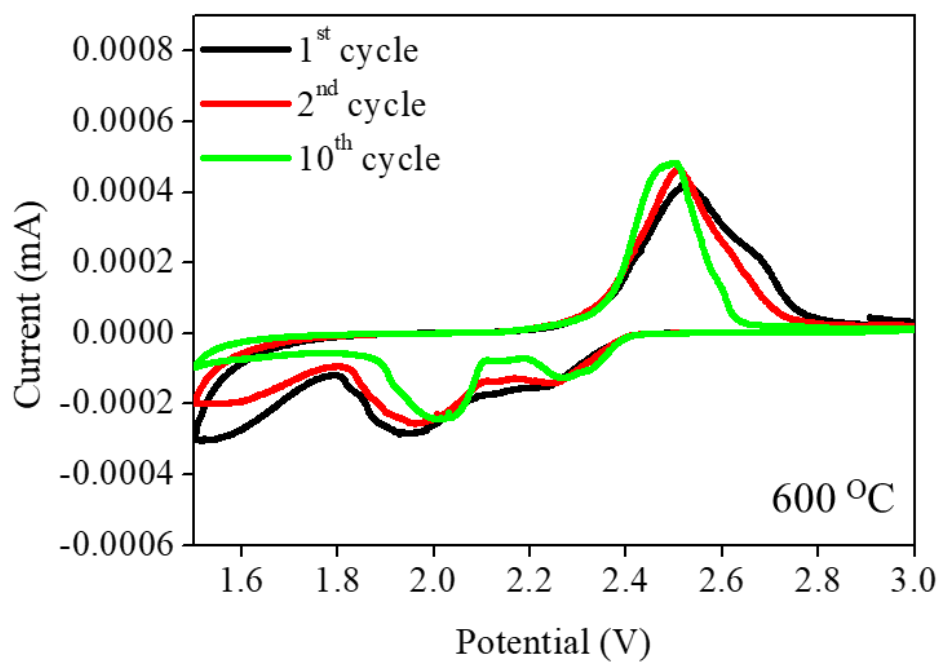
討論：圖 3.10 顯示具有不同溫度的中間層電池以 0.2 C 的速率在 2.7 V 和 1.8 V 之間的循環性能，在 0.2 C 速率下進行 100 次循環後，其電容數值整理於 Table-I，碳化溫度 1000 °C 其電容保留率達 82.63%，電容保留率越高，穩定性越好，電池壽命越持久，受到穿梭效應的影響較小，而碳化溫度 600 °C 其電容保留率僅 13.94%，相較比無添加中間層來的低許多，推測可能因為碳化溫度不夠高，使得內部雜質多，其雜質與電解液產生負反應，使得穿梭效應大幅增加，電容保留率降低。

(三)循環伏安法之分析

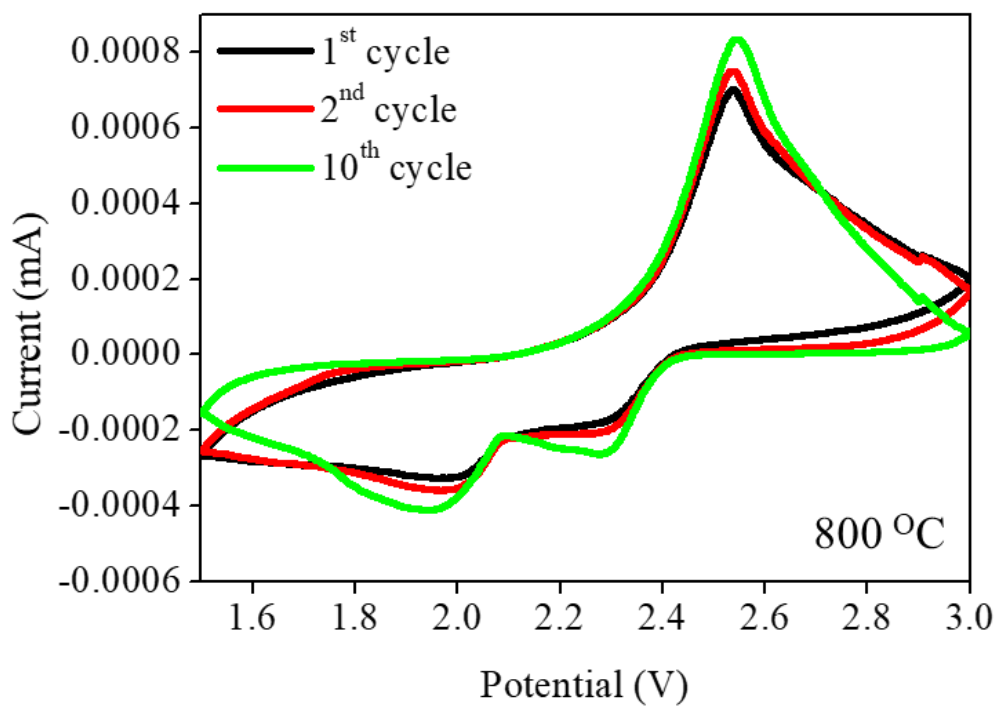
(a)



(b)



(c)



(d)

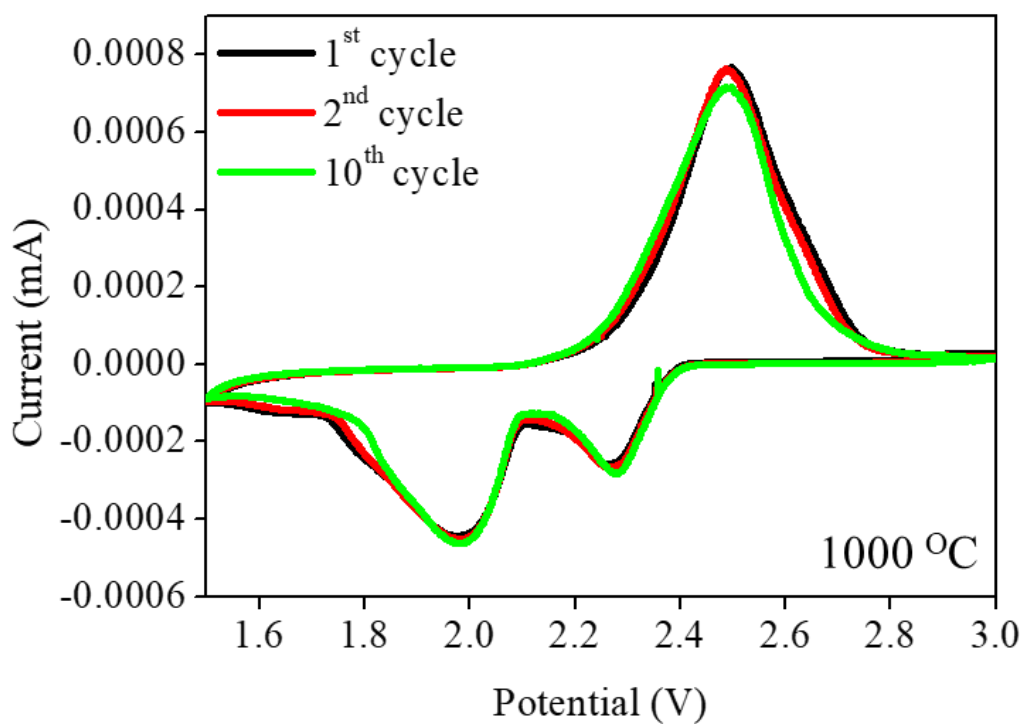


圖 3-11 : (a)~(d)四種不同溫度中間層及未添加中間層 CV 圖

討論：圖 3-11 顯示不同碳化溫度的循環伏安曲線(CV)，除未添加中間層外所有樣品於 2.0 V 和 2.3 V 附近出現兩個明顯的還原峰，分別對應於鋰硫電池的兩個標準放電平台。在~ 2.30 V 中的峰是元素硫轉化為可溶性多硫化鋰(Li_2S_x , $4 \leq x \leq 8$)，在~2.00 V 中的還原峰涉及多硫化鋰還原為不溶的 Li_2S_2 和 Li_2S ，在隨後的陽極掃描中，在 2.38 – 2.45 V 的電勢範圍內觀察到一個寬的氧化峰，對應於 Li_2S_2 或 Li_2S 轉化為可溶性多硫化鋰和元素硫。

未添加中間層的電池，循環的重疊性小，CV 呈現的氧化及還原峰產生偏移，表示反應動力學極差，其穿梭性嚴重。

棋盤腳樹碳化 600°C 的電池循環的氧化及還原峰重疊度小，穿梭效應也屬於明顯的情形且在還原電位約為 1.5 V 處可能有些負反應發生。而 800°C 的碳化中間層相較於 600°C 的碳化層，在掃描圈的重疊性稍微變高，穿梭效應程度變小，但在低電位勢可能有些負反應發生，而 800°C 的碳化層在 CV 第十圈可以發現經過多圈掃描後，極化現象減輕，電容量恢復，另外有出現氧化峰較寬的情況，表示其反應動力學屬於較慢的情形。1000°C 的碳化中間層兩個還原峰其峰型較為完整，電位勢也較高其反應性較好，而氧化峰較尖，表示其反應動力學較快，明顯可以發現所有掃描圈的重疊性更高，代表其受到穿梭效應較小，在循環中極化較小，可逆性電量較高。

(四)倍率性能測試

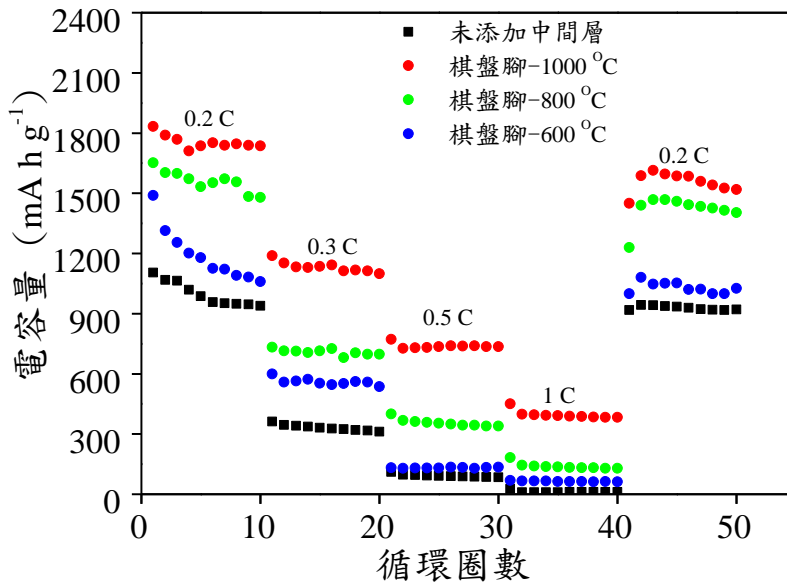


圖 3-12：三種不同溫度中間層及未添加中間層在 0.2 C 至 1 C 的倍率循環性能曲線

Sample	0.2 C	0.3 C	0.5 C	1 C	0.2C ^{2nd}
棋盤腳-1000 °C	1833.6	1189.0	772.00	450.5	1587.5
棋盤腳-800 °C	1652.2	732.1	400.5	183.0	1440.4
棋盤腳-600 °C	1488.6	599.8	131.3	68.7	1080.8
未添加中間層	1151.2	362.3	111.6	26.3	943.8

Table-II 三種不同溫度中間層及未添加中間層在 0.2 C 至 1 C 的倍率循環性能電容量

討論：圖 3-12 顯示了在 0.2 C 至 1 C 的各種電流密度下具有不同中間層的所有鋰硫電池的倍率能力，可以發現棋盤腳樹碳化溫度 1000 °C 表現出最佳的倍率性能，如 Table-II 所示，1000 °C 碳化中間層承受高電流密度能力較佳，且再返還 0.2 C 時仍保有較高的電容量，主要可能歸因於碳化溫度較高，其碳化表面雜質較少，可有效吸收可溶性多硫化物，從而減少活性物質的損失，並抑制鋰硫電池中多硫化鋰的穿梭現象。Table-II 可以發現 600 °C 碳化中間層在 0.5 C 時表現就已不具充放電能力，導電度明顯呈現相對較差的情形。

(五)電化學交流阻抗分析 EIS

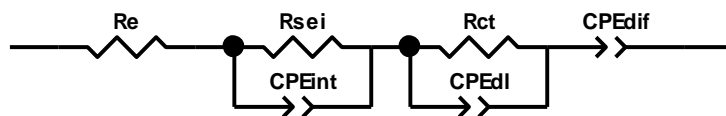


圖 3-13、鋰硫電池等效阻抗示意圖

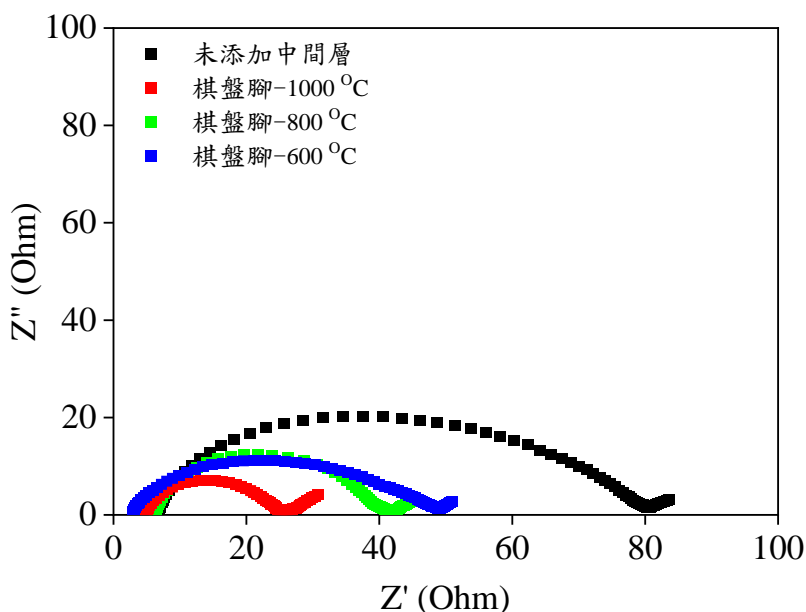


圖 3-14、不同碳化溫度棋盤腳樹與對照組的電化學阻抗

Sample	R_e (Ω)	R_{SEI} (Ω)	R_{CT} (Ω)	Total (Ω)
未添加	6.4	31.6	38.9	76.9
1000 °C	5.2	6.8	12.3	24.3
800 °C	6.1	11.4	19.6	37.1
600 °C	3.6	16.9	26.2	46.7

Table-III 四種電極以 0.1 C 循環 1 圈之 EIS

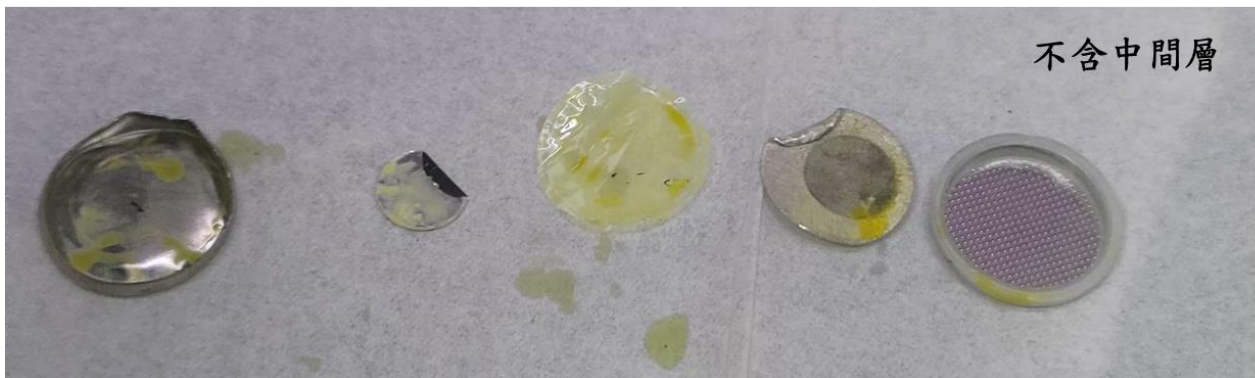
討論：為了解不同碳化溫度棋盤腳樹中間層之倍率性能，在 0.1 C 第 1 次循環後進行，圖 3-14 所示為等效電路，其中(R_e)代表電解液之阻抗，高頻區半圓(R_{sei})與表面層電阻有關、中頻半圓(R_{ct})為電荷轉移電阻，而低頻區線性斜率與 Li^+ 離子在電極中的擴散相關聯，透過等效電路擬合分析後所得知阻抗大小數值，阻抗越小越好，阻抗(電阻)越低，導電

性越好、電子傳導性越佳，對應到倍率性能越好，其中以 1000 °C 碳化中間層最佳，其原因可能為進行碳化溫度越高，碳化程度越完整，使得導電性提升。

(六)多硫化物吸收

利用不含中間層以及 1000 °C 碳化後的棋盤腳樹葉片作為中間層進行電池組裝，經過 100 圈 0.2 C 速率下進行充放電測試後，將其拆解觀察其內部變化如下

對照組



實驗組

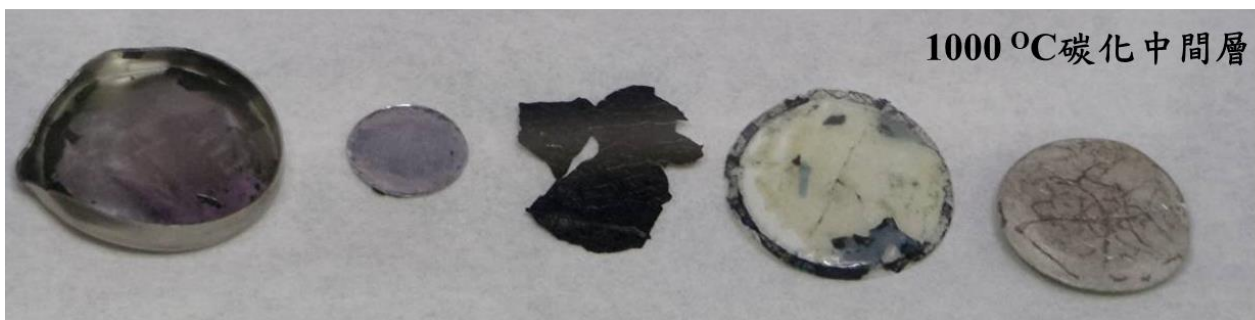


圖 3.15、(a)不含中間層電池拆解情形，(b)含棋盤腳樹碳化中間層電池拆解情形

討論：由圖 3.15 中可以發現，未放置中間層的電池，因為穿梭效應嚴重，所以造成多硫化物充滿了整個電池；而實驗組放置了 1000 °C 碳化棋盤腳樹葉片中間層可有效吸收充放電過程中的多硫化物，降低穿梭效應造成的鋰腐蝕，增加活性物質利用率。

(七)不同葉片的分析討論

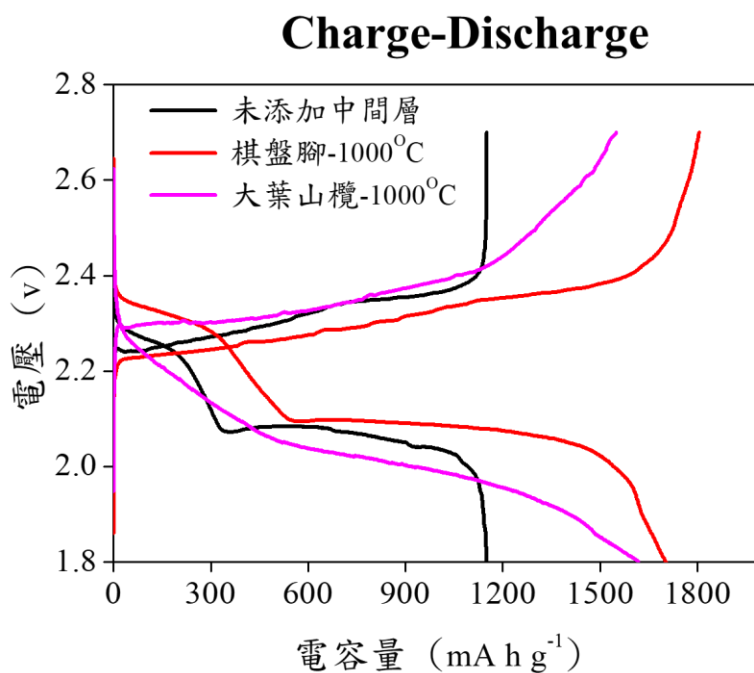


圖 3.16、未添加中間層、棋盤腳樹碳化中間層以及大葉山欖的恆電流充放電比較

討論：除了研究主題使用的棋盤腳樹以外，也找了在地常見的樹種——大葉山欖葉片以 1000°C 碳化後進行恆電流充放電測試，並與 1000°C 碳化後棋盤腳樹葉片做比較，可以發現在 2.3 V 有一個較高的放電平台和 2.1 V 較低的放電平台中，大葉山欖的兩個平台的下降趨勢很快，呈現不穩定下降情形，推測為大葉山欖葉片較薄，且容易造成碳化葉片破裂，影響導電度。

肆、結論

- 一、棋盤腳樹葉片碳化在 SEM 圖可以發現 1000 °C 的表面物質經由高溫的碳化後呈現比較平滑且原始角質層結構幾乎揮發，而 600 °C 的溫度尚還保留表面的原始結構存在。
- 二、恆電流的充放電測試中可以發現鋰硫電池放電過程中，在電壓 2.3 V 附近有一個較高的放電平台以及電壓 2.1 V 附近較低的放電平台，800 °C、以及 1000 °C 表面雜質較少，使得導電性較佳，而 600 °C 表面雜質較多進而影響導電度。
- 三、不同溫度循環性能測試，碳化溫度 1000 °C 其電容保留率達 82.63%，電容保留率越高，穩定性越好，電池壽命越持久。
- 四、循環伏安法之分析 1000 °C 的碳化中間層，所有掃描圈的重疊性最高，所受到穿梭效應最小，在循環中極化也較小，可逆性電量較高，而 600 °C 因為碳化表面雜質較多，所以在 CV 測試上其穿梭效應明顯，且有較多負反應產生。
- 五、棋盤腳樹碳化溫度 1000 °C 表現出最佳的倍率性能，其承受高電流密度能力較佳，且再返還 0.2 C 時仍保有較高的電容量，600 °C 碳化中間層受到表面雜質較多的影響，其倍率性能表現不佳，在 0.5C 時就呈現不具充放電能力的情形。
- 六、EIS 分析中，阻抗越小越好，阻抗(電阻)越低，導電性越好、電子傳導性越佳，阻抗大小為 1000 °C 碳化中間層 < 800 °C 碳化中間層 < 600 °C 碳化中間層 < 未添加中間層。
- 七、碳化中間層在組裝電池測試下確實可以吸收多硫化物，降低穿梭效應的產生，有效避免鋰腐蝕，增加活性物質利用率。
- 八、葉片的選擇上可以發現棋盤腳樹碳化中間層相較於大葉山欖有更佳的恆電流充放電效果，比較兩者葉片特性，大葉山欖葉片較薄，容易造成碳化葉片破裂，也可以作為之後選擇測試葉片種類上有進一步的參考。

伍、未來展望

透過本研究可以了解利用天然的植物葉片充當中間層來吸收鋰硫電池反應產生的多硫化物，並且在一定的碳化溫度時可以提升電化學性能，可當作物理屏障等優點，未來選擇在地其他植物葉片的研究，期望可以開發出更簡便、低成本以及環保等材料，讓更多原本沒有價值的植物葉片可以有再利用的功能。

陸、參考資料及其他

- 一、Kang W, Deng N, Ju J, et al. A review of recent developments in rechargeable lithium-sulfur batteries. *Nanoscale*. 2016;8:16541-16588.
- 二、Chung S-H, Manthiram A. A Natural Carbonized Leaf as Polysulfide Diffusion Inhibitor for High-Performance Lithium-Sulfur Battery Cells. *ChemSusChem*. 2014;7:1655-1661.
- 三、Qin F, Zhang K, Fang J, et al. High performance lithium sulfur batteries with a cassava-derived carbon sheet as a polysulfides inhibitor. *New J Chem*. 2014;38:4549-4554.
- 四、Manoj M, Muhamed Ashraf C, Jasna M, et al. Biomass-derived, activated carbon-sulfur composite cathode with a bifunctional interlayer of functionalized carbon nanotubes for lithium-sulfur cells. *J Colloid Interface Sci*. 2019;535:287-299.

【評語】 030017

本作品是利用在地取材的棋盤腳樹葉片經過高溫碳化後應用於鋰硫電池，檢視其降低穿梭效應發生之成效，研究針對產生碳膜的燒結溫度作探討，實驗簡單且得到不錯的結果。

有幾點建議給作者參考：

1. 棋盤腳樹葉片高溫碳化的實驗僅止於三個溫度，應可增加其他實驗變因，此外，產物應做成分鑑定。
2. 有不少的文獻報導使用不同型態的碳材料改善鋰硫電池穿梭效應，應該將此作品的研究結果與這些文獻數據做比較。