



(21) 申請案號：106130521

(22) 申請日：中華民國 106 (2017) 年 09 月 06 日

(51) Int. Cl. : **H01M4/583 (2010.01)**

(71) 申請人：國立交通大學 (中華民國) NATIONAL CHIAO TUNG UNIVERSITY (TW)
新竹市東區大學路 1001 號

(72) 發明人：曾俊元 TSENG, TSEUNG-YUEN (TW)；楊智傑 YANG, CHIEH-CHIH (TW)；蔡弘毅 TSAI, HUNG-YI (TW)；曹正熙 TSAO, CHENG-SI (TW)；黃裕清 HUANG, YU-CHING (TW)；陳政佑 CHEN, CHENG-YU (TW)；郭冠利 KUO, GUANLI (TW)

(74) 代理人：楊長峯

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：13 共 26 頁

(54) 名稱

電極用複合組成物及其製造方法

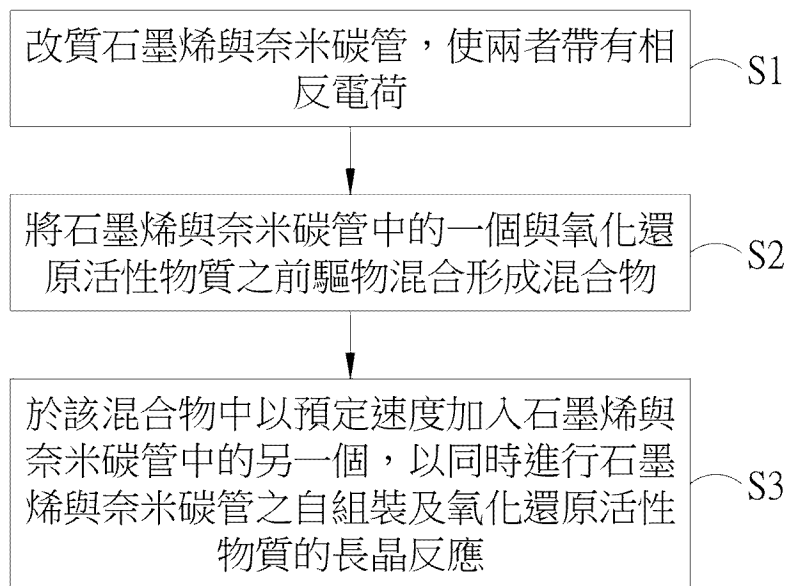
COMPOSITE COMPOSITION FOR ELECTRODES AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(57) 摘要

本發明提供一種電極用複合組成物及其製造方法，其中該製造方法包含：改質一石墨烯與一奈米碳管，使兩者帶有相反電荷；將該石墨烯與該奈米碳管中的一個與一氧化還原活性物質之前驅物混合形成一混合物；以及於該混合物中以一預定速度加入該石墨烯與該奈米碳管中的另一個，以同時進行該石墨烯與該奈米碳管之自組裝及該氧化還原活性物質的長晶反應。

Provided is a composite composition for electrodes and the manufacturing method thereof, wherein the manufacturing method comprises: modifying graphene and carbon nanotubes to bare opposite electrical charges; mix one of the graphene and the carbon nanotubes with a precursor of a redox active substance to form a mixture; and adding the other one of the graphene and the carbon nanotubes to the mixture at a predetermined rate to simultaneously perform self-assembly of the graphene and the carbon nanotubes and crystal growth of the redox active substance.

指定代表圖：



第 1 圖



201914090

申請日: 106/09/06

IPC分類: H01M 4/583 (2010.01)

【發明摘要】

【中文發明名稱】 電極用複合組成物及其製造方法

【英文發明名稱】 COMPOSITE COMPOSITION FOR ELECTRODES AND

MANUFACTURING METHOD THEREOF

【中文】本發明提供一種電極用複合組成物及其製造方法，其中該製造方法包含：改質一石墨烯與一奈米碳管，使兩者帶有相反電荷；將該石墨烯與該奈米碳管中的一個與一氧化還原活性物質之前驅物混合形成一混合物；以及於該混合物中以一預定速度加入該石墨烯與該奈米碳管中的另一個，以同時進行該石墨烯與該奈米碳管之自組裝及該氧化還原活性物質的長晶反應。

【英文】 Provided is a composite composition for electrodes and the manufacturing method thereof, wherein the manufacturing method comprises: modifying graphene and carbon nanotubes to bare opposite electrical charges; mix one of the graphene and the carbon nanotubes with a precursor of a redox active substance to form a mixture; and adding the other one of the graphene and the carbon nanotubes to the mixture at a predetermined rate to simultaneously perform self-assembly of the graphene and the carbon nanotubes and crystal growth of the redox active substance.

【指定代表圖】 第1圖。

【代表圖之符號簡單說明】

無。

【特徵化學式】無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】 電極用複合組成物及其製造方法

【英文發明名稱】 COMPOSITE COMPOSITION FOR ELECTRODES AND
MANUFACTURING METHOD THEREOF

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種電極用複合組成物及其製造方法，特別是一種具有由石墨烯與奈米碳管自組裝形成的三維結構之電極用複合組成物及其製造方法。

【先前技術】

【0002】 隨著攜帶裝置的進步，提供攜帶裝置所需電能的蓄電池的重要性不斷提昇，特別是能重複充放電的二次電池已是目前攜帶裝置運用的主流。然而，相較於攜帶裝置中其他硬體設備與技術的進步，二次電池的蓄電能力卻長久未見明顯的突破，逐漸趕不上越來越複雜的攜帶裝置的用電需求，影響高端攜帶裝置的續航力，成為目前急需改良的重要技術。

【0003】 一般而言，二次電池的蓄電能力大部分取決於電極使用的儲能材料，因此，如何開發出具有高蓄電能力與低電阻的儲能材料已成為本領域的重要課題之一。對此，一般習知用於製作電極的方法為漿料法，其配方大多為聚偏二氟乙烯(polyvinylidene difluoride, PVDF)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、碳黑及氧化還原活性物質的混合物，其中碳黑及氧化還原活性物質為電極中的儲能材料，而PVDF與NMP則分別作為漿料的黏著劑與溶劑。

【0004】 就儲能材料的改良而言，目前已有將習知的碳黑取代為能提升導電度及三維空間的石墨烯(Graphene)或奈米碳管(Carbon nanotubes, CNT)的改良技術方案。然而，由於習知的製造方法中石墨烯或奈米碳管與氧化還原活性物質的排列本身不具有方向性，氧化還原活性物質只能附著在石墨烯或奈米碳管結構層的表面，因此對儲能材料的蓄電能力提昇效果仍然有限。另一方面，在製作電極的漿料中，由於PVDF及NMP與水的相容性較差，使得兩者在電池系統中作為電解液的氫氧化鉀(KOH)水溶液中，KOH難以有效的與擬電容材料（氧化還原活性物質）接觸與反應，以致於影響電解液與電極的接觸，導致電池性能較低。

【發明內容】

【0005】 有鑑於上述習知技藝之問題，本發明之目的在於提供一種具有高蓄電能力與低電阻的電極用複合組成物及其製造方法，以及包含其之電極用複合組成物，以解決習知二次電池蓄電能力不足的問題，並提昇電池的整體性能。

【0006】 根據本發明之一目的，提供一種電極用複合組成物之製造方法，其包含下述步驟：改質一石墨烯與一奈米碳管，使兩者帶有相反電荷；將該石墨烯與該奈米碳管中的一個與一氧化還原活性物質之前驅物混合形成一混合物；以及於該混合物中以一預定速度加入該石墨烯與該奈米碳管中的另一個，以同時進行該石墨烯與該奈米碳管之自組裝及該氧化還原活性物質的長晶反應。

【0007】 較佳地，其中該改質步驟中所選用的一改質劑包含一強氧化劑、一界面活性劑或其組合。

【0008】較佳地，其中該界面活性劑包含陽離子型界面活性劑或陰離子型界面活性劑。

【0009】較佳地，其中該氧化還原活性物質係包含 $A_xB_yO_z$ 、 $A_xB_yS_4$ 、 $A_xB_yF_4$ 、AB氫氧化物或AB氫硫化物，其中A及B係分別選自由錳(Mn)、鐵(Fe)、鈷(Co)、鎳(Ni)、銅(Cu)、鋅(Zn)、鋰(Li)、鋁(Al)、鎂(Mg)、鉀(Rb)組成之群組；x及y為0~3之整數且不同時為0，z為1~4之整數。

【0010】較佳地，其中該預定速度之範圍係為0.001~600 ml/min（入料時間約為5秒至10小時）。

【0011】根據本發明之另一目的，提供一種電極用複合組成物，其係由上述之製造方法所製得。

【0012】較佳地，其中該氧化還原活性物質佔該電極用複合組成物中固含量總重之50~95wt%，該石墨烯與該奈米碳管佔該電極用複合組成物中固含量總重之5~50wt%。

【0013】較佳地，其中該電極用複合組成物係具有一石墨烯層與一奈米碳管層交互堆疊複數層構成之三維結構，該石墨烯層及該奈米碳管層係含有該氧化還原活性物質，其中該氧化還原活性物質與該石墨烯或該奈米碳管的排列為無序結構，該石墨烯層與該奈米碳管層的排列為有序結構。

【0014】承上所述，本發明之電極用複合組成物及其製造方法可具有下述一或多個優點：

【0015】(1) 透過使石墨烯與奈米碳管分別帶有正負相反的電荷，當其中一者的溶液滴入另一者的溶液時，正負電荷相吸產生自組裝作用而堆疊出一層石

墨烯、一層奈米碳管交互堆疊複數層構成的三維結構，比習知技術中無方向性的結構能有效降低材料的電阻。

【0016】 (2) 由於在單一步驟中使石墨烯與奈米碳管之自組裝及氧化還原活性物質的長晶反應同時進行，使氧化還原活性物質能嵌入上述自組裝的三維結構中，而不是僅附著於三維結構的表面上，可有效的分散氧化還原活性物質且幫助電子傳導，可提升鎳鈷氧比電容值至約1649F/g（純鎳鈷氧為521 F/g），串聯阻抗可低於約0.74 歐姆（純鎳鈷氧為0.83歐姆）。

【圖式簡單說明】

【0017】

第1圖 係為本發明之電極用複合組成物之製造方法的流程圖。

第2圖 係為本發明之電極用複合組成物之SEM圖。

第3圖 係為習知純鎳鈷氧組成物(比較例1)的電化學量測結果。

第4圖 係為習知純鎳鈷氧組成物(比較例2)的電化學量測結果。

第5圖 係為習知純鎳鈷氧組成物(比較例3)的電化學量測結果。

第6圖 係為習知純鎳鈷氧組成物(比較例1~3)的阻抗量測與電容值計算結果。

第7圖 係為本發明之複合組成物(實施例1)的電化學量測結果。

第8圖 係為本發明之複合組成物(實施例2)的電化學量測結果。

第9圖 係為本發明之複合組成物(實施例3)的電化學量測結果。

第10圖 係為本發明之複合組成物(實施例4)的電化學量測結果。

第11圖 係為本發明之複合組成物(實施例5)的電化學量測結果。

第12圖 係為本發明之複合組成物(實施例6)的電化學量測結果。

第13圖 係為本發明實施例之複合組成物(實施例1~6)的阻抗量測與電容值計算結果。

【實施方式】

【0018】 以下將配合圖式對本發明進行更詳細的說明。然而，後述實施方式係僅用於增進該領域具通常知識者的理解，而非用於限制本發明所主張之範圍。

【0019】 請參照第1圖，其係本發明之電極用複合組成物之製造方法的流程圖。如第1圖所示，本發明之製造方法首先（S1）對石墨烯與奈米碳管進行改質，使兩者帶有相反電荷。在此步驟中，改質所選用的改質劑可包含強氧化劑以及任何陽離子型或陰離子界面活性劑，目的是使石墨烯與奈米碳管帶有正負相反的電荷，例如以濃硫酸等強氧化劑處理石墨烯製成帶負電荷的氧化石墨烯，並以陽離子型界面活性劑如溴化十六烷基三甲銨 (cetyltrimethylammonium bromide, CTAB) 改質奈米碳管使奈米碳管帶正電荷。

【0020】 在改質完成之後，（S2）將改質後的石墨烯與奈米碳管中的一個與氧化還原活性物質之前驅物混合形成一混合物；在此步驟中，可將石墨烯與奈米碳管個別配製成溶液，再將所需的氧化還原活性物質之前驅物混入其中一個溶液中形成混合溶液，例如將氧化還原活性物質前驅物與氧化石墨烯溶液混合。此處使用的氧化還原活性物質可包含通式 $A_xB_yO_z$ 、 $A_xB_yS_4$ 、 $A_xB_yF_4$ 表示的化合物、AB氫氧化物或AB氫硫化物，其中A及B

可分別選自由錳(Mn)、鐵(Fe)、鈷(Co)、鎳(Ni)、銅(Cu)、鋅(Zn)、鋰(Li)、鋁(Al)、鎂(Mg)、銣(Rb)組成之群組，且x及y為0~3之整數且不同時為0，z為1~4之整數，例如NiCo₂S₄。

【0021】 最後，(S3)於該混合物中以預定速度加入石墨烯與奈米碳管中的另一個，以同時進行石墨烯與奈米碳管之自組裝及氧化還原活性物質的長晶反應。在此步驟中，例如將奈米碳管溶液以一定流速滴入氧化還原活性物質前驅物與氧化石墨烯的混合溶液中。此時，由於帶有相反電荷之石墨烯與奈米碳管首次接觸，藉由相反電荷彼此吸引的作用使石墨烯與奈米碳管開始進行自組裝，形成本發明之電極用複合組成物的基本骨架，且氧化還原活性物質之前驅物也同時進行長晶反應而使氧化還原活性物質附著於石墨烯與奈米碳管組裝成的基本骨架當中，因此，能夠在單一步驟中使石墨烯與奈米碳管之自組裝與氧化還原活性物質的長晶反應同時進行，使氧化還原活性物質能嵌入上述自組裝基本骨架的三維結構中，而不是僅附著於基本骨架的表面上，可有效的分散氧化還原活性物質以幫助電子傳導。

【0022】 請參照第2圖，其為本發明通過上述步驟製成之電極用複合組成物之SEM圖。第2圖所示的實施例中，石墨烯與奈米碳管之重量比為3：1，於水溶液中自組裝沉降而形成。

【0023】 如該SEM圖所示，本發明之電極用複合組成物透過石墨烯與奈米碳管之自組裝作用，形成由石墨烯層與奈米碳管層交互堆疊複數層組成的多層結構，加上氧化還原活性物質分散分布於其中而非只附著在石墨烯層或奈米碳管層表面，可幫助電子的傳導與電阻的降低，提昇儲能材料之性能。

【0024】 以下將習知的純鎳鈷氧組成物作為比較例與本發明之複合組成物的實施例進行電化學量測結果的比較。

【0025】 比較例1~3

【0026】 將5 mmole $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、10 mmole $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及22.5 mmole 環六亞甲基四胺加入不同比例的去離子水/乙醇溶液中均勻攪拌至溶解，再倒入反應瓶中，以90°C反應4小時，取得溶液噴塗於泡沫鎳基板上，並在真空烘箱中烘乾，比較例1~3分別為去離子水(DL)：乙醇溶液(EtOH)之重量比為3：1(比較例1)、5：1(比較例2)、8：1(比較例3)的溶液，其電化學性質結果如第3圖~第6圖所示。

【0027】 實施例1~6

【0028】 將5 mmole $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、10 mmole $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、22.5 mmole 環六亞甲基四胺及石墨烯加入去離子水/乙醇溶液(比例8：1)中均勻攪拌至溶解形成石墨烯混合液，再倒入反應瓶中；接著配置奈米碳管分散液體，奈米碳管分散液體是將奈米碳管與溴化十六烷基三甲胺以重量比1：1加入去離子水/乙醇溶液(比例8：1)中均勻攪拌至溶液均相，將奈米碳管分散液體40ml以2~4小時之時間滴入前述石墨烯混合液，以90°C反應4小時，取得溶液噴塗於泡沫鎳基板上，並在真空烘箱中烘乾。各實施例中固定 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 與碳材重量比9：1，而實施例1~6之差異為改變石墨烯(GO)：奈米碳管(CNT)之重量比(1：3、1：1、及3：1)及滴入時間(2小時、4小時)，其電化學性質結果如第7圖~第13圖所示。

【0029】對上述各比較例及實施例利用CHI 608 電化學工作站量測電化學特性，標準甘汞電極為參考電極，白金電極為輔助電極，進行循環伏安法、定電流充放電法、交流阻抗分析，並利用式1 計算比電容值：

$$C = \frac{I \cdot \Delta t}{\Delta V \cdot m} \dots\dots\dots(式 1)$$

其中 I 為電流密度*i*， Δt 為充放電時間，*m* 為樣品質量， ΔV 為電壓工作範圍。

【0030】量測結果分別如第3圖～第13圖所示，其中第3~5、7~12圖中(a)為循環伏安法(CV)、(b)為定電流充放電法(CP)、第6圖及第13圖中(a)為阻抗分析(EIS)、(b)為依CP所計算出的比電容值。

【0031】請參照第3~5圖及第7~12圖，其為上述各比較例與實施例的電化學量測結果。從第3~5圖(a)可看出習知組成物在0.3~0.45V及0~-0.2V有一氧化和還原峰，而更改為本發明之複合組成物後，從第7~12圖(a)可看出氧化峰及還原峰皆變寬廣，氧化峰約在0.2~0.45V，還原峰約在-0.1~0.2V，代表本發明之複合組成物反應性較高，充分表現其擬電容的氧化還原性質。此外，從第6圖(a)及第13圖(a)可知，在1A/g的定電流充放電時，比電容值從521 F/g（習知鎳鈷氧組成物）提升至1649 F/g（本發明之複合組成物），有將近3倍的成長。

【0032】另一方面，從第4圖(a)及第7圖(a)的阻抗分析來看，習知組成物之內阻抗約為0.83 Ω ，而本發明之複合組成物可降至0.74 Ω ，比習知組成物更低約0.1 Ω ，同樣證明本發明之複合組成物的相容性比習知組成物更佳。

【0033】由上述結果可知，本發明之電極用複合組成物確實可有效提升鎳鈷氧電池的比電容值，同時降低串聯阻抗，能大幅提昇二次電池的蓄電能力。

【0034】另外，上述各實施例雖是以石墨烯與奈米碳管作為複合組成物的導電材，但本發明不以此為限。如本領域具通常知識者所知，上述石墨烯與奈米碳管也能替換為其他導電材如活性碳、導電高分子、奈米金屬及其衍伸物等，或是由上述兩種或兩種以上材料之組合，也能發揮本發明至少一部分的效果。

【0035】以上所述僅為舉例性，而非為限制性者。任何未脫離本發明之精神與範疇，而對其進行之等效修改或變更，均應包含於後附之申請專利範圍中。

【符號說明】

無。

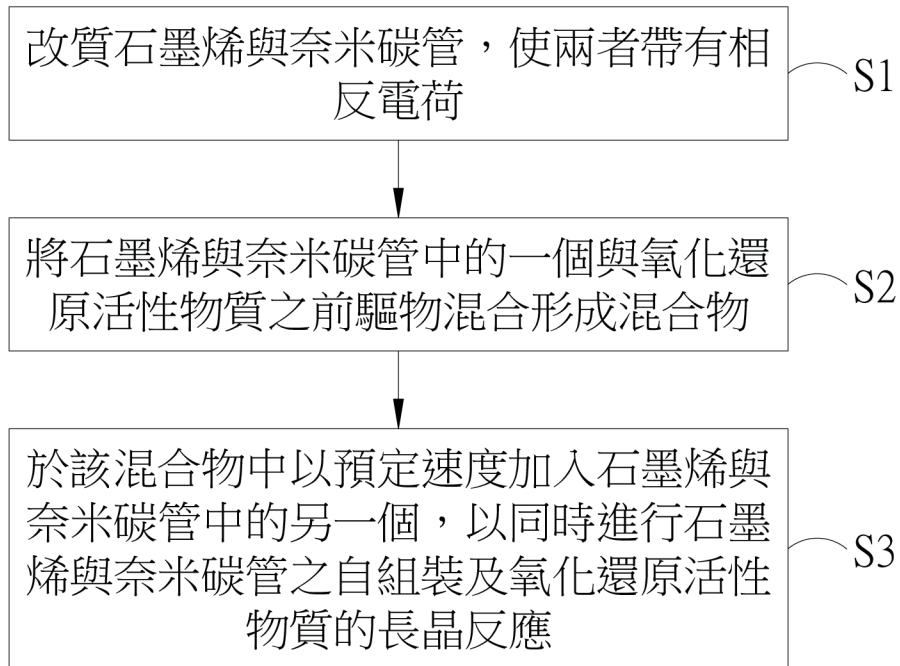
【發明申請專利範圍】

- 【第1項】一種電極用複合組成物之製造方法，其包含下述步驟：
- 改質一石墨烯與一奈米碳管，使兩者帶有相反電荷；
- 將該石墨烯與該奈米碳管中的一個與一氧化還原活性物質之前驅物混合形成一混合物；以及
- 於該混合物中以一預定速度加入該石墨烯與該奈米碳管中的另一個，以同時進行該石墨烯與該奈米碳管之自組裝及該氧化還原活性物質的長晶反應。
- 【第2項】如申請專利範圍第 1 項所述之製造方法，其中該改質步驟中所選用的一改質劑包含一強氧化劑、一界面活性劑或其組合。
- 【第3項】如申請專利範圍第 2 項所述之製造方法，其中該界面活性劑包含陽離子型界面活性劑或陰離子型界面活性劑。
- 【第4項】如申請專利範圍第 1 項所述之製造方法，其中該氧化還原活性物質係包含 $A_xB_yO_z$ 、 $A_xB_yS_4$ 、 $A_xB_yF_4$ 、AB 氫氧化物或 AB 氫硫化物，其中 A 及 B 係各別地選自由錳、鐵、鈷、鎳、銅、鋅、鋰、鋁、鎂及銻所組成群組之一；x 及 y 為 0~3 之整數且不同時為 0，z 為 1~4 之整數。
- 【第5項】如申請專利範圍第 1 項所述之製造方法，其中該預定速度之範圍係 0.001~600 ml/min。
- 【第6項】一種電極用複合組成物，其係由如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項所述之製造方法所製得。
- 【第7項】如申請專利範圍第 6 項所述之電極用複合組成物，其中該氧化還原活性物質佔該電極用複合組成物中固含量總重之 50~

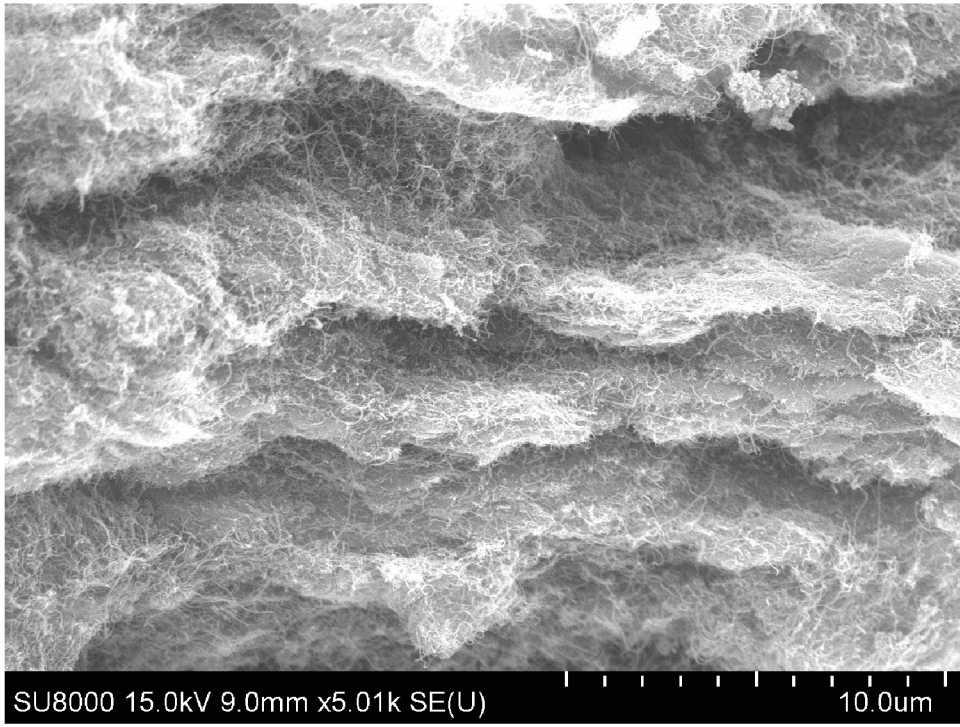
95wt%，該石墨烯與該奈米碳管佔該電極用複合組成物中固含量總重之 5～50wt%。

【第8項】如申請專利範圍第 6 項所述之電極用複合組成物，其中該電極用複合組成物係具有一石墨烯層與一奈米碳管層交互堆疊複數層構成之三維結構，該石墨烯層及該奈米碳管層係含有該氧化還原活性物質，其中該氧化還原活性物質與該石墨烯或該奈米碳管的排列為無序結構，該石墨烯層與該奈米碳管層的排列為有序結構。

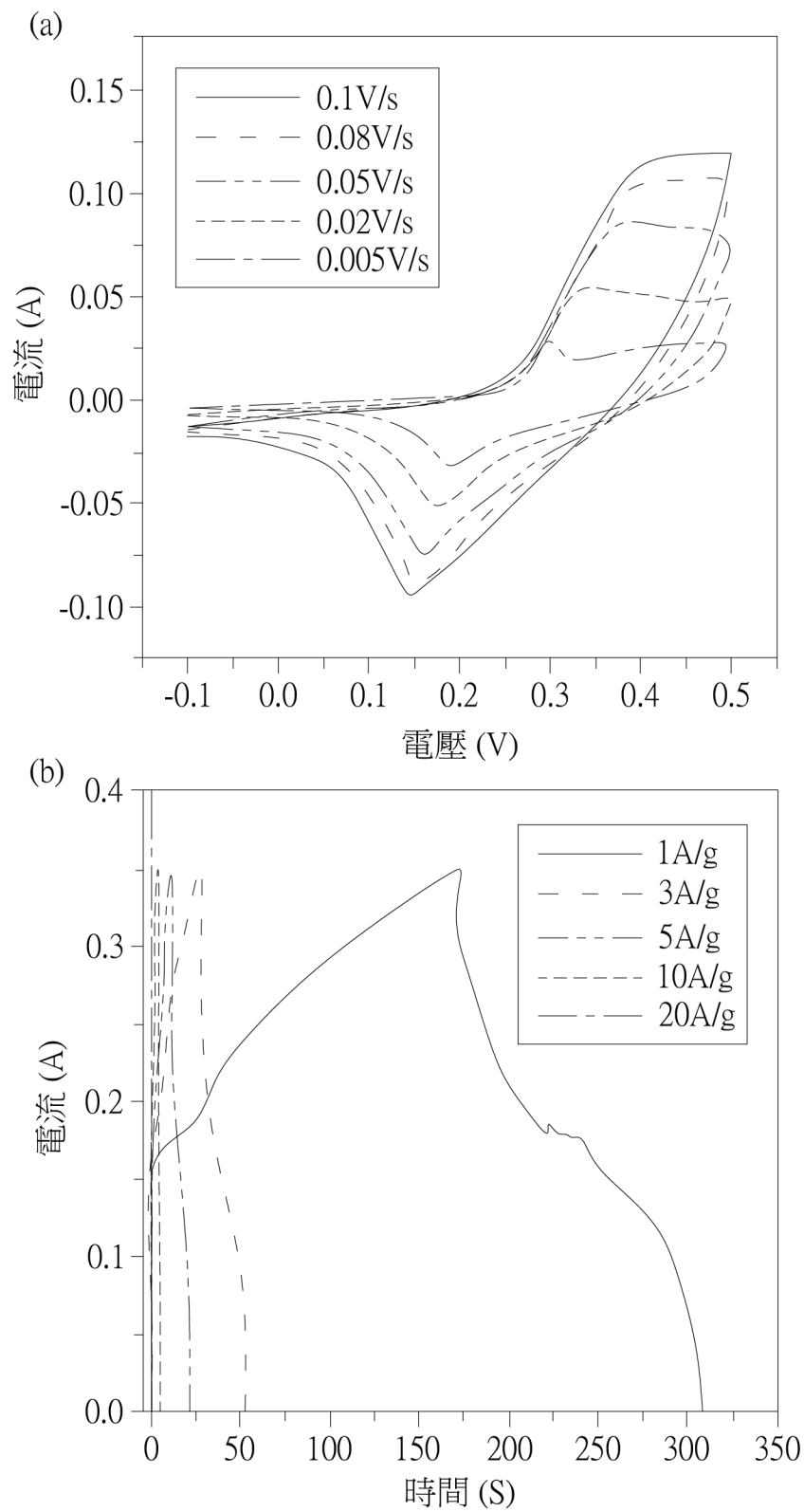
【發明圖式】



第 1 圖

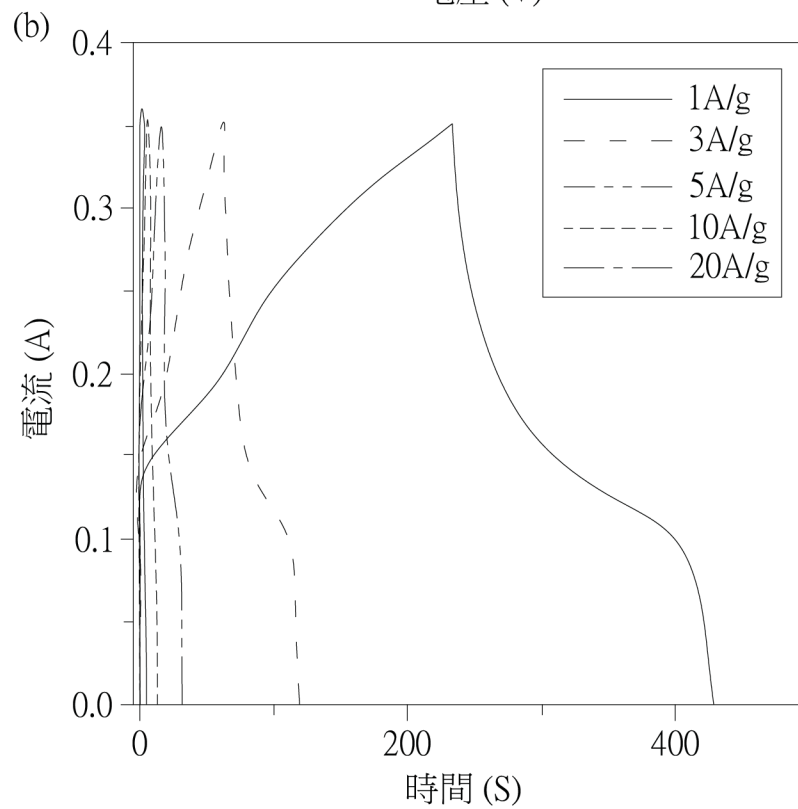
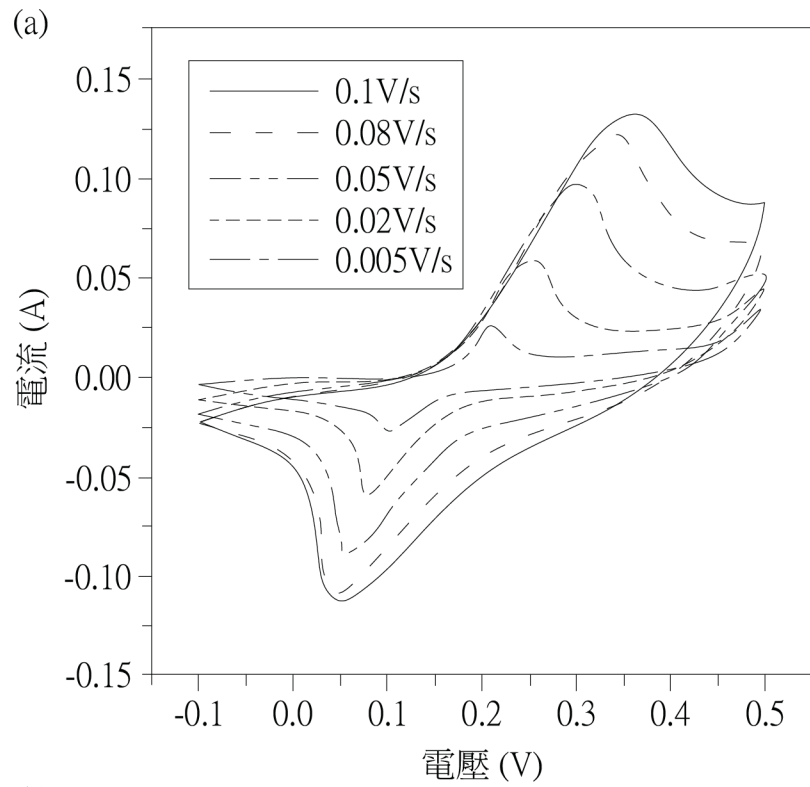


第 2 圖



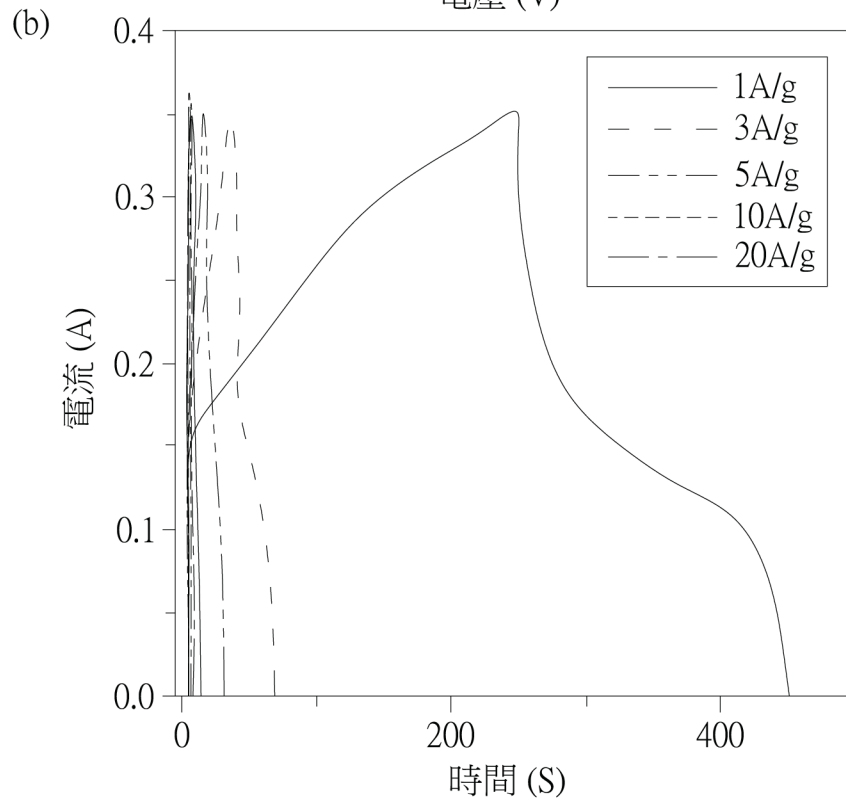
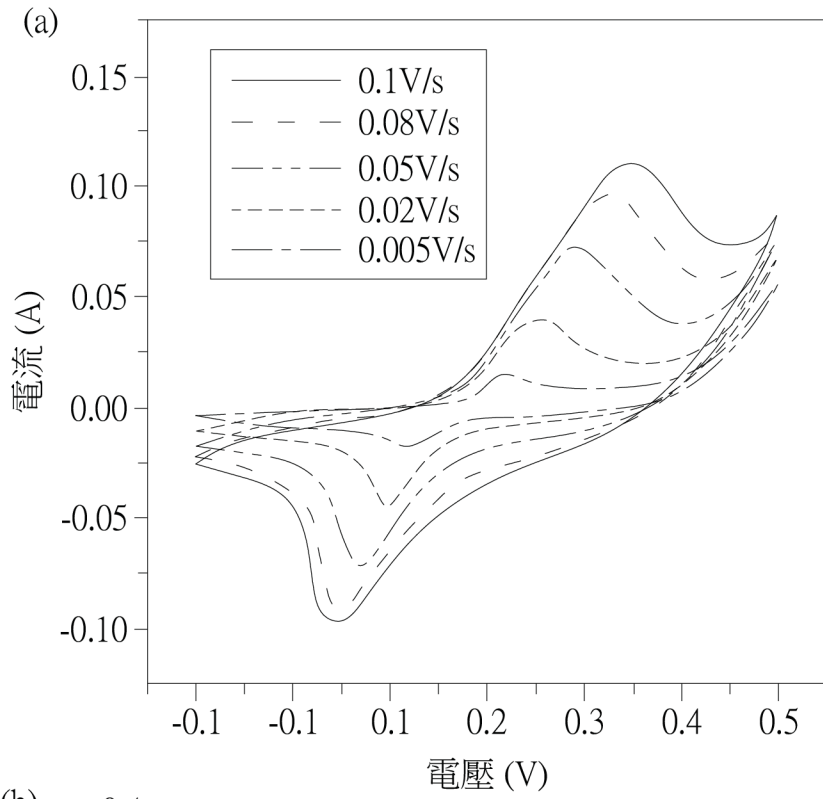
DI : EtOH=3:1

第 3 圖



DI : EtOH=5:1

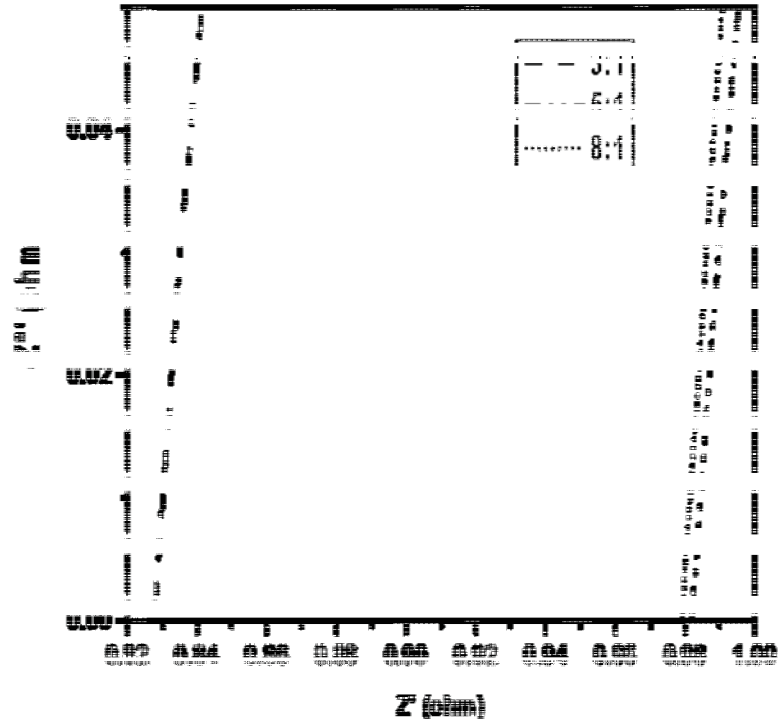
第 4 圖



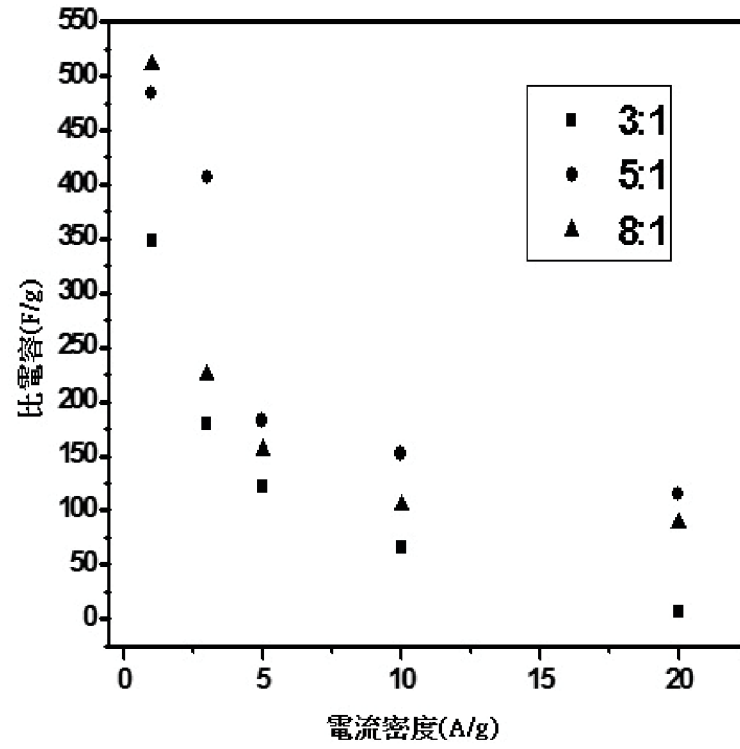
DI : EtOH=8:1

第 5 圖

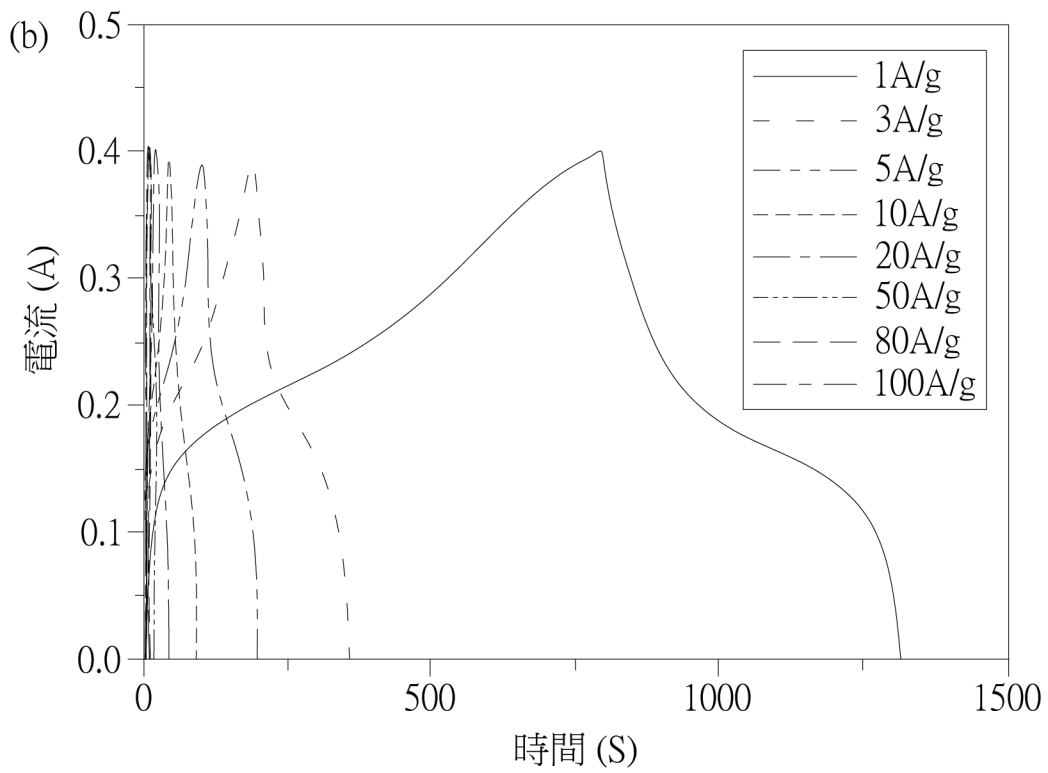
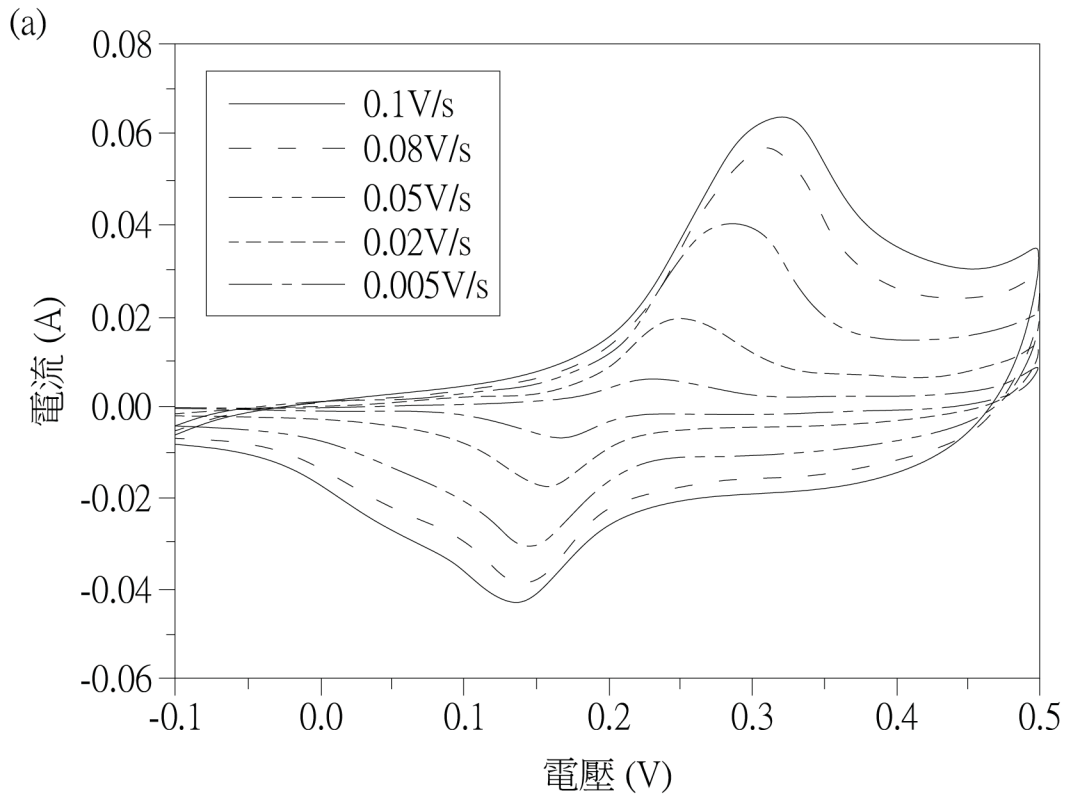
(a)



(b)

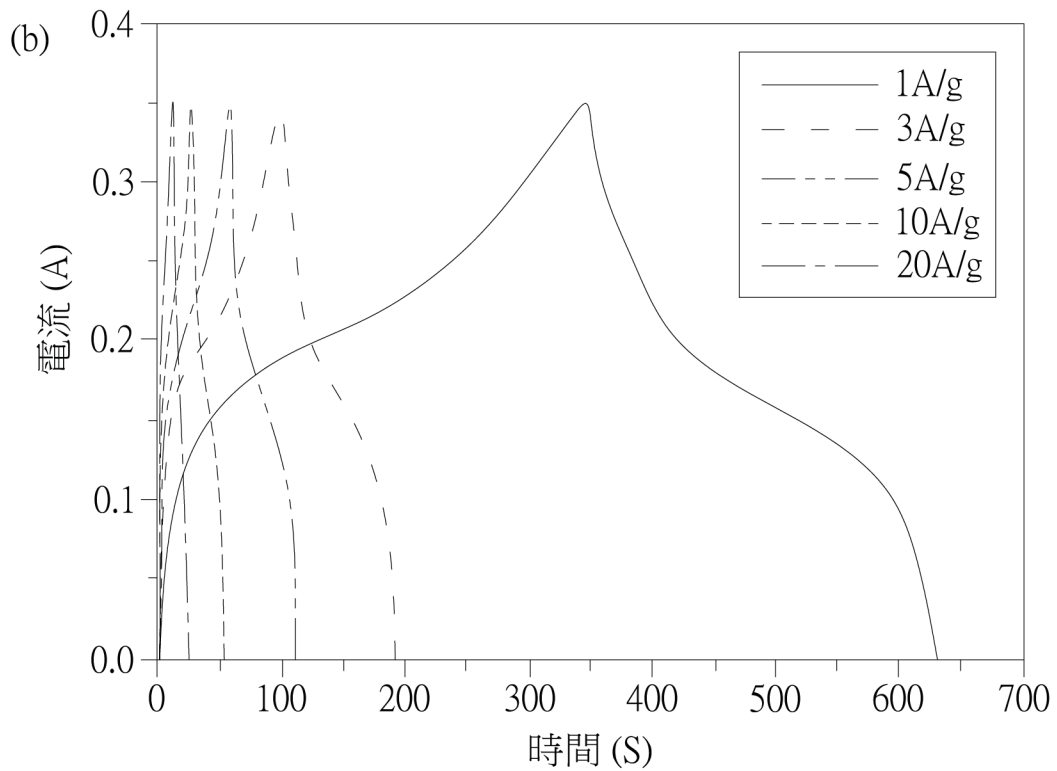
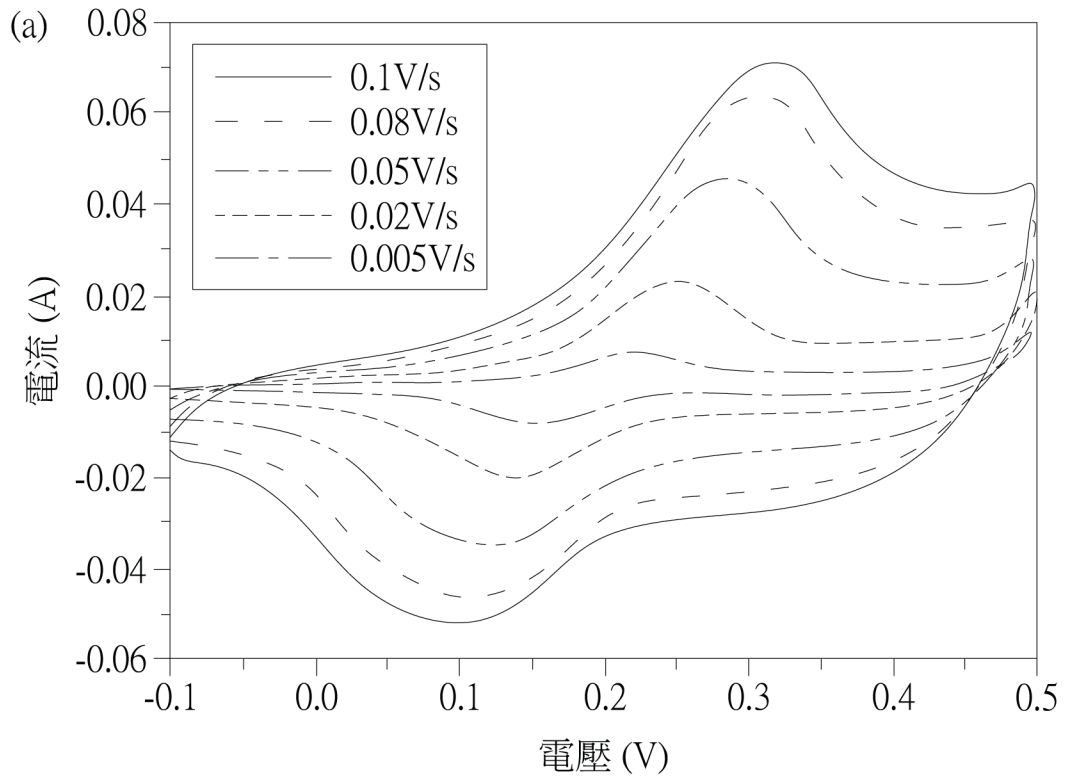


第 6 圖



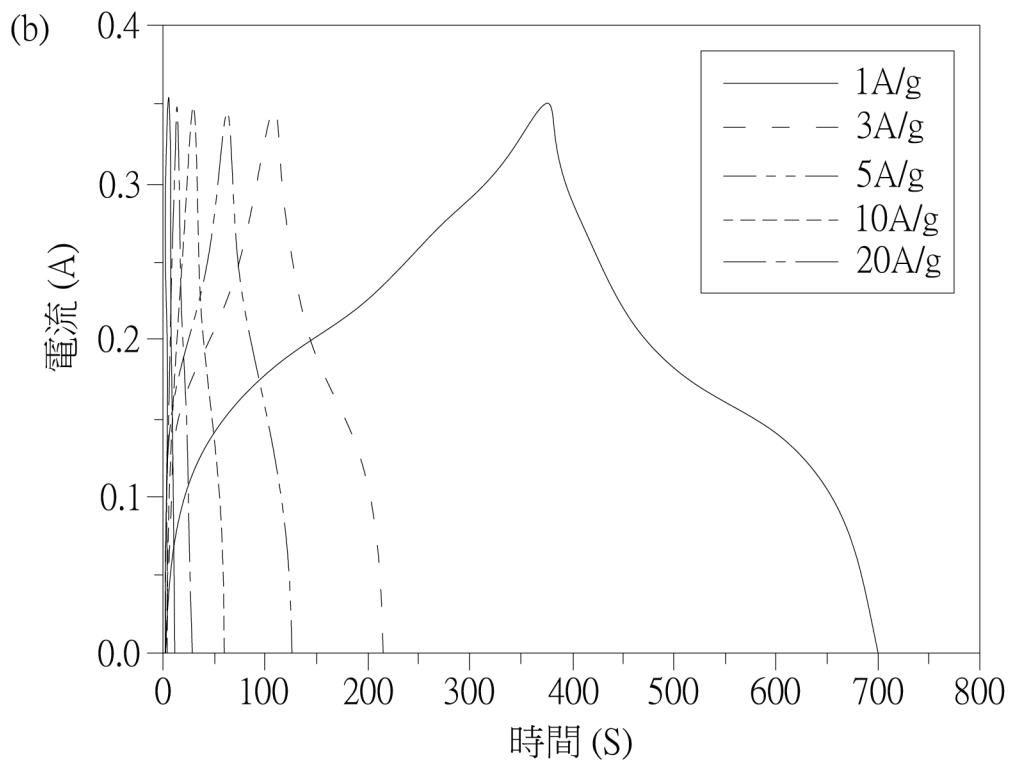
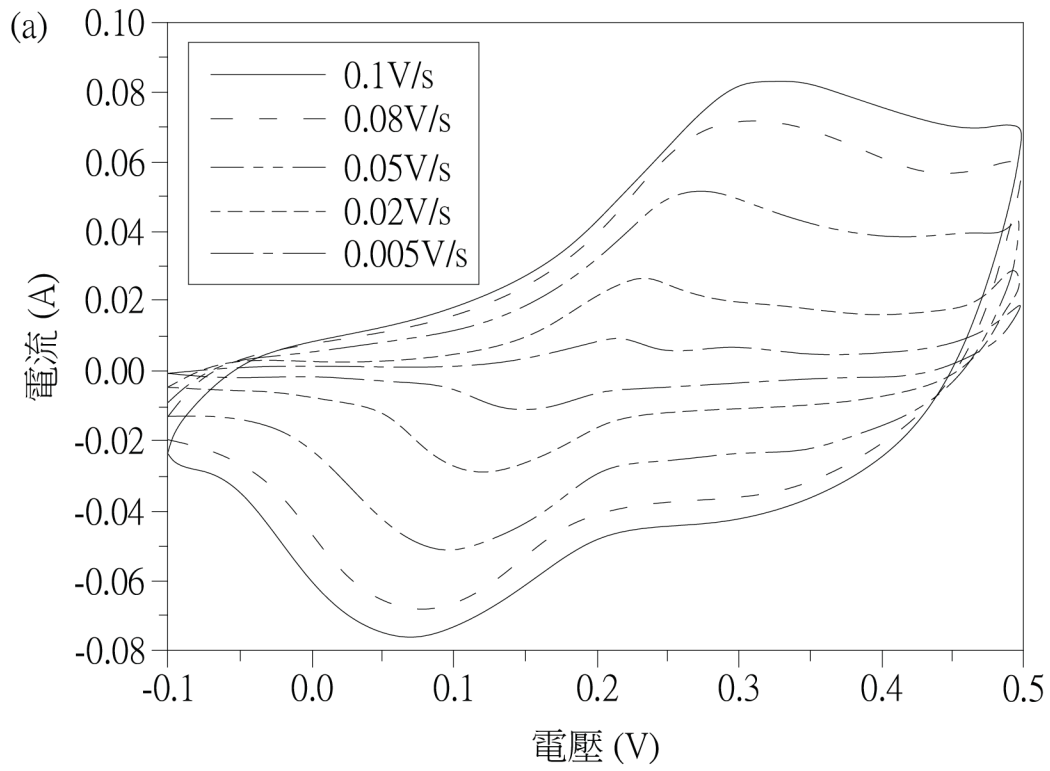
GO : CNT=1:3_2HR

第 7 圖



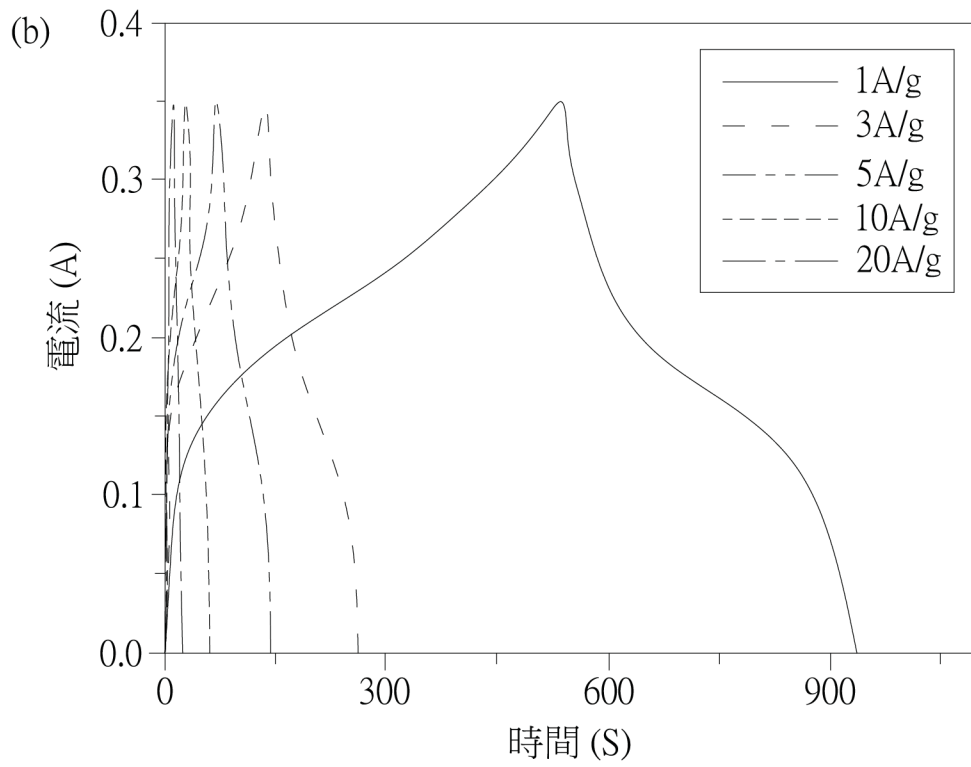
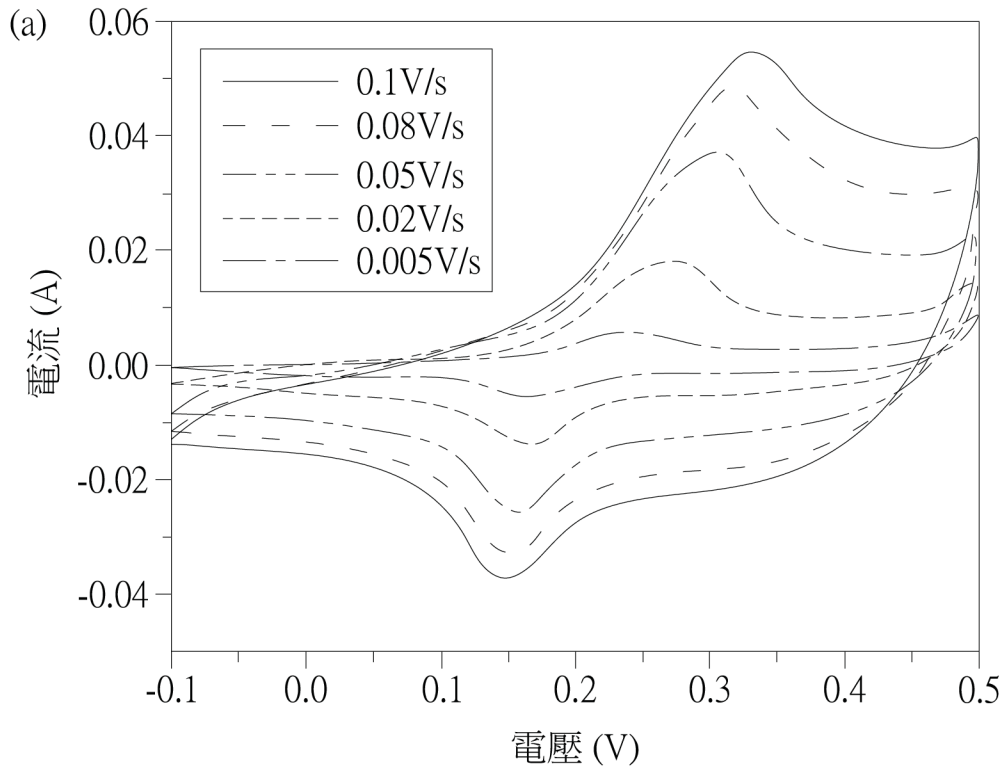
GO : CNT=1:1_2HR

第 8 圖



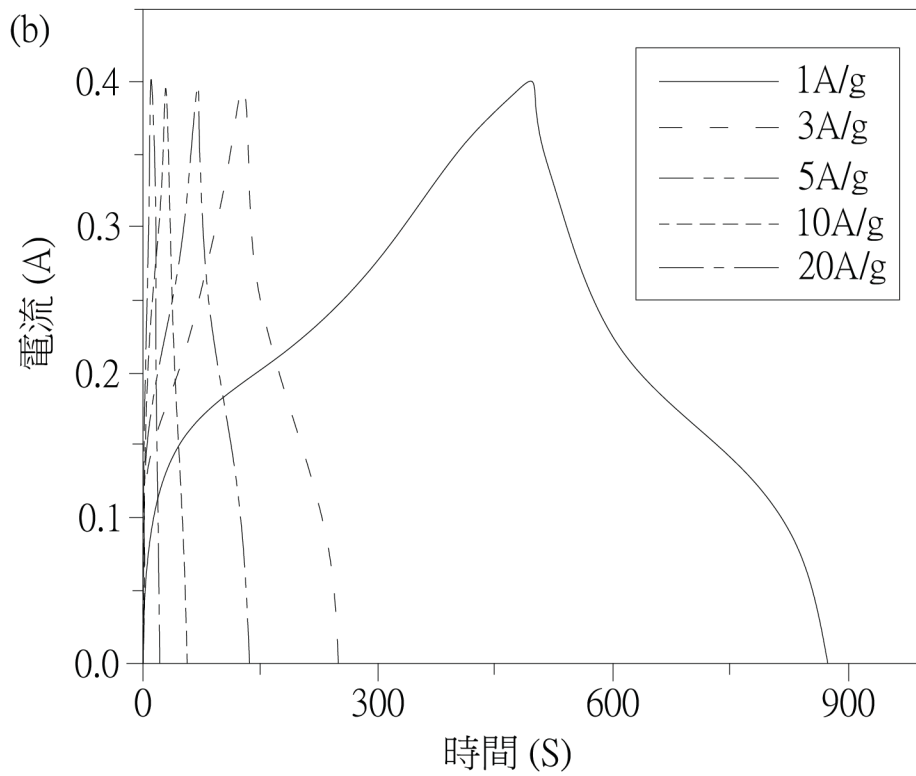
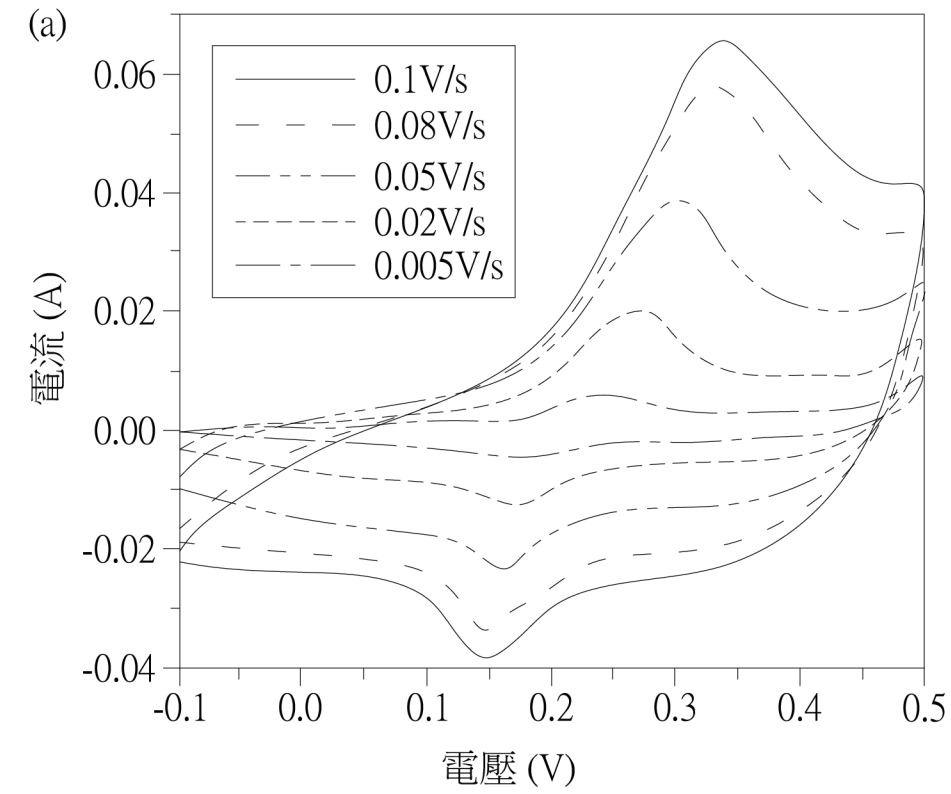
GO : CNT=3:1_2HR

第 9 圖



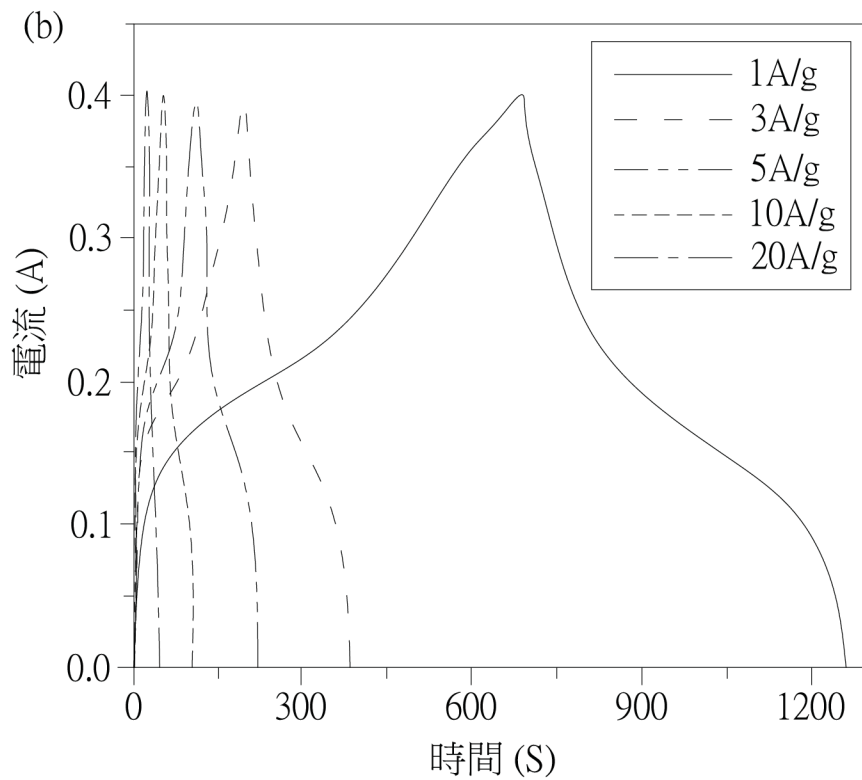
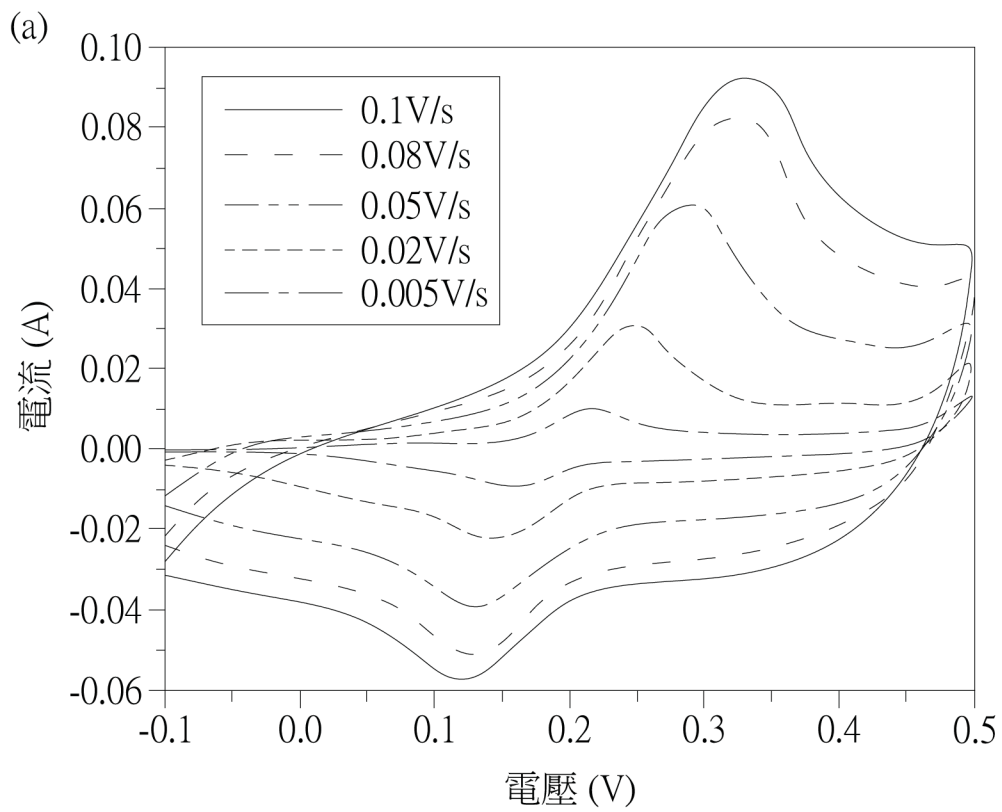
GO : CNT=1:3_4HR

第 10 圖



GO : CNT=1:1_4HR

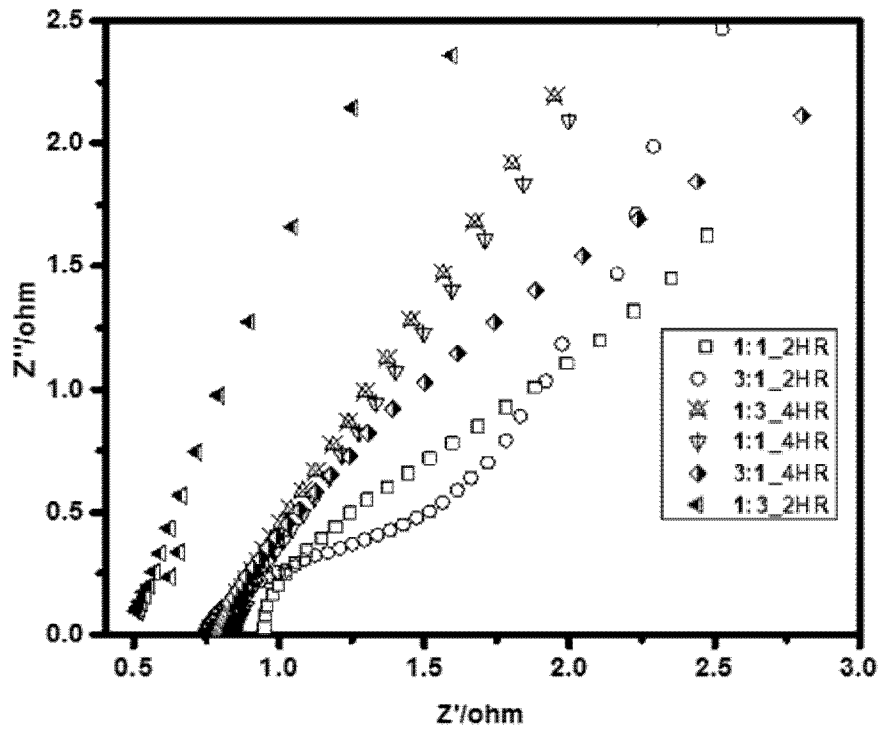
第 11 圖



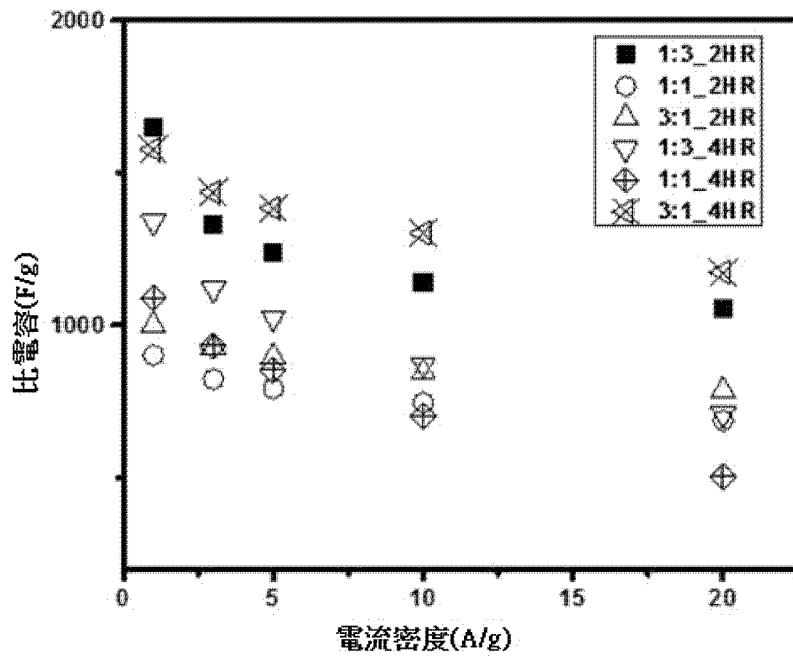
GO : CNT=3:1_4HR

第 12 圖

(a)



(b)



第 13 圖