



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202012308 A

(43)公開日：中華民國 109 (2020) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：108126578

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 07 月 26 日

(51)Int. Cl.：

C01B32/158 (2017.01)**C01B32/162 (2017.01)****B01J23/887 (2006.01)****B01J8/24 (2006.01)****H01M4/06 (2006.01)****H01M6/00 (2006.01)****B82Y30/00 (2011.01)****B82Y40/00 (2011.01)**

(30)優先權：2018/07/27 南韓

10-2018-0088010

(71)申請人：南韓商 L G 化學股份有限公司 (南韓) LG CHEM, LTD. (KR)

南韓

(72)發明人：姜京延 KANG, KYUNG YEON (KR)；姜賢俊 KANG, HYUN JOON (KR)；李琪

樹 LEE, KI SOO (KR)；鄭淳基 JEONG, SOON KI (KR)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：1 共 44 頁

(54)名稱

碳奈米管、其製備方法、以及含有該碳奈米管之用於一次電池的正極

(57)摘要

本發明係關於具有 $0.94 \text{ cm}^3/\text{g}$ 或更大之孔隙體積且為纏結型之碳奈米管、其製備方法、以及含有該碳奈米管之用於一次電池的正極。

The present invention relates to carbon nanotubes having a pore volume of $0.94 \text{ cm}^3/\text{g}$ or more and being an entangled type, a method of manufacturing the same, and a positive electrode for a primary battery which comprises the same.

指定代表圖：

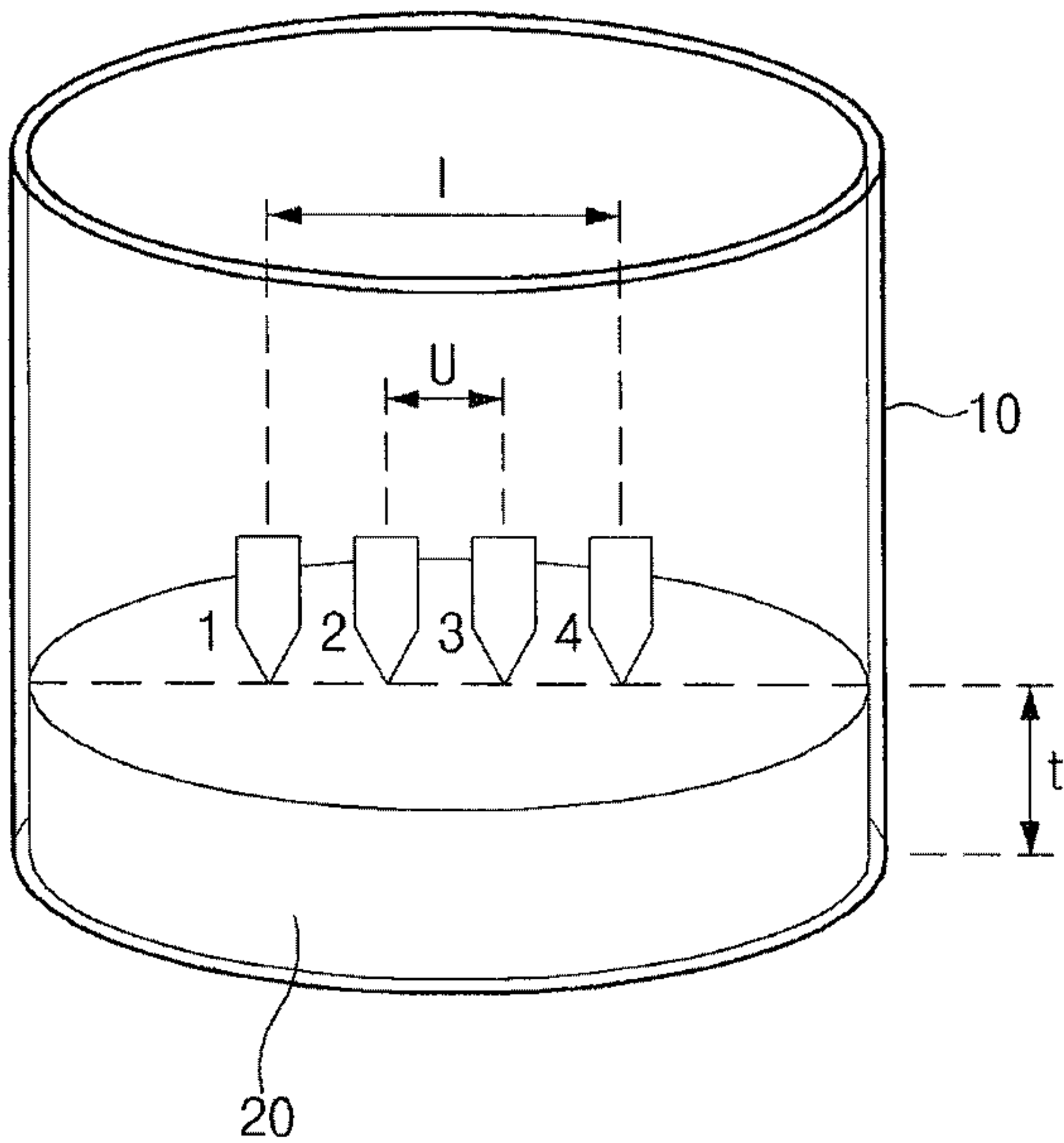
符號簡單說明：

1、2、3、4:探針

I:電流

U:電位差

t:置入圓柱形樣本槽之
CNT 於 20kN
(63.66Mpa)下的厚度



【圖 1】



202012308

【發明摘要】

【中文發明名稱】

碳奈米管、其製備方法、以及含有該碳奈米管之用於
一次電池的正極

【英文發明名稱】

CARBON NANOTUBES, METHOD OF MANUFACTURING SAME,
AND POSITIVE ELECTRODE FOR PRIMARY BATTERY
COMPRISING SAME

【中文】

本發明係關於具有 $0.94 \text{ cm}^3/\text{g}$ 或更大之孔隙體積且為
纏結型之碳奈米管、其製備方法、以及含有該碳奈米管之
用於一次電池的正極。

【英文】

The present invention relates to carbon nanotubes having a pore volume of $0.94 \text{ cm}^3/\text{g}$
or more and being an entangled type, a method of manufacturing the same, and a positive
electrode for a primary battery which comprises the same.

【指定代表圖】第(1)圖。

【代表圖之符號簡單說明】

1、2、3、4：探針

I：電流

U：電位差

t：置入圓柱形樣本槽之CNT於20 kN (63.66 Mpa)下的厚度

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

碳奈米管、其製備方法、以及含有該碳奈米管之用於一次電池的正極

【英文發明名稱】

CARBON NANOTUBES, METHOD OF MANUFACTURING SAME, AND POSITIVE ELECTRODE FOR PRIMARY BATTERY COMPRISING SAME

【技術領域】

相關申請案交互參考

【0001】本申請案主張2018年7月27日申請之韓國專利申請案10-2018-0088010號的優先權及利益，該案係以全文引用的方式併入本文中。

【0002】本發明係關於碳奈米管、其製備方法、及包括該碳奈米管之用於一次電池的正極，更具體而言，係關於其中孔之體積及形狀係經調整的碳奈米管、其製備方法、及包括該碳奈米管之用於一次電池的正極。

【先前技術】

【0003】通常，碳奈米管係指具有數奈米至數十奈米之直徑以及為該直徑的數倍至數十倍之長度的圓柱形碳管。碳奈米管係由數層對準之碳原子組成。

【0004】碳奈米管通常可藉由電弧放電、雷射蒸發、化學氣相合成等製造。其中，電弧放電及雷射蒸發不適合碳奈米管之大量生產，而過高之電弧生成成本及過高之雷射設備購買成本導致經濟效益降低。

【0005】碳奈米管視其獨特手性而展現非傳導、傳導或半傳導性質，以及因碳原子之強共價鍵結而具有具有大於鋼之抗張強度，具有優異之可撓性、彈性等，以及亦呈化學安定性。

【0006】因此等優異物理性質之故，碳奈米管可用在用於一次電池的正極、電磁屏蔽劑、場發射顯示器等。為了應用於一次電池之正極等，碳奈米管需要確保能充分攜帶硫或觸媒之孔隙體積且不應結構性變形。然而，具有該等特性之碳奈米管的發展不夠好。

【發明內容】

技術問題

【0007】本發明目的係提供具有大孔隙體積之纏結型碳奈米管。

【0008】本發明另一目的係提供具有大孔隙體積及大平均孔徑之用於一次電池的正極。

【0009】本發明又另一目的係提供具有增進之放電特性的一次電池。

技術解決方案

【0010】根據本發明一方面，提供具有 $0.94\text{ cm}^3/\text{g}$ 或更大之孔隙體積且為纏結型之碳奈米管。

【0011】本發明亦提供製造碳奈米管之方法，其包括：使包括主觸媒前驅物及輔觸媒前驅物之混合物支撐於 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上以製備活性載體；經由包括真空乾燥之多階段乾燥來乾燥該活性載體；熱處理該經乾燥活性載體以製備受支撐之觸媒；以及在該受支撐之觸媒存在下製造碳奈米管。

【0012】本發明亦提供用於一次電池的正極，其包括：正極活性材料，其包含具有 $0.94\text{ cm}^3/\text{g}$ 或更大之孔隙體積且為纏結型之碳奈米管；以及黏合劑。

【0013】本發明亦提供包括上述用於一次電池的正極的一次電池。

有利功效

【0014】根據本發明一實施態樣之碳奈米管具有大孔隙體積。因而，當該碳奈米管用作用於一次電池的正極時，該碳奈米管展現增進之攜帶硫或觸媒的支撐能力，因而可顯著增進一次電池之放電特性。

【0015】此外，根據本發明一實施態樣之碳奈米管為纏結型，因而即使將其與有機溶劑接觸時其膨脹亦幾乎不會發生。因此，根據本發明一實施態樣之碳奈米管用作用於一次電池的正極時，即使於電池操作期間，結構變形亦最小化，造成顯著增進之電池耐久性。

【圖式簡單說明】**【0016】**

圖1為圖示測量體積電阻係數之方法的圖。

【實施方式】

【0017】下文，將更詳細描述本發明以助瞭解本發明。

【0018】基於發明人可適當界定用語的概念而以最佳方式解釋發明人之發明的原則，本說明書及申請專利範圍所使用之用語或文字不應解釋為局限於一般或字典意義，而是應解釋為與本發明精神一致之意義及概念。

【0019】本文所使用之用語「碳奈米管」係指其中複數個碳奈米管單元係完全或部分彼此纏結之二次結構形式，而該碳奈米管單元為呈具有奈米級直徑之圓柱形形式的石墨片且具有 sp^2 鍵結結構。在這方面，石墨片可根據捲起之角度及結構而展現導體或半導體之特性。碳奈米管單元可根據形成壁之鍵結數而分類成單壁型碳奈米管(SWCNT)、雙壁型碳奈米管(DWCNT)、及多壁型碳奈米管(MWCNT)，且壁愈薄則電阻愈低。本發明中，碳奈米管可包括選自SWCNT單元、DWCNT單元、及MWCNT單元之一或多者。

【0020】本發明中，碳奈米管為「初始碳奈米管(pristine carbon nanotube)」。

【0021】除非本文中另外提及，否則本文所使用之用語「束狀型」係指複數個碳奈米管單元之配置使該等單元的縱軸以實質上相同定向彼此平行，或於該配置之後扭轉或纏結成束狀或繩索形式之二次結構形式。

【0022】除非本文另外提及，否則如本文所使用之用語「纏結型」係指其中複數個碳奈米管單元彼此纏結而無諸如束狀或繩索之特定形式的形式。

【0023】本發明中，碳奈米管及用於一次電池的正極之孔隙體積可根據 ASTM D4641 測量。

【0024】此外，本發明中，碳奈米管及用於一次電池的正極之孔隙體積可藉由使用 BELSORP-mini II (產品名，製造商：BEL Japan) 測量在液態氮溫度 (-196°C) 下將相對壓力 (P/P₀) 從 0.01 變化至 0.99 時之 N₂ 吸附及脫附量，然後使用 BJH 公式測量於脫附水準時之孔隙體積而測量。

【0025】本發明中，體積電阻係數可使用可得自 N&H Technology GmbH 之 MCP-PD51 測量。具體而言，可將 0.5g 之碳奈米管置入於 25°C 之具有 1 cm 直徑的圓柱形樣本槽，然後使用可得自 N&H Technology GmbH 之 MCP-PD51 將壓力依序升高至 4 kN (12.73 MPa)、8 kN (25.46 MPa)、12 kN (38.20 MPa)、16 kN (50.93 MPa)、及 20 kN (63.66 MPa)，以及於壓力為 20 kN (63.66 MPa) 時可測量體積電阻係數。

體積電阻係數 ($\Omega \cdot \text{cm}$) = $R(\Omega) \cdot RCF \cdot t(\text{cm})$

$R(\Omega) = U/I$

U (V)：電位差

I (A)：電流

RCF：校正因子

【0026】本發明中，碳奈米管之比表面積可藉由 BET 法測量。具體而言，比表面積可使用 BELSORP-mini II (產品名，製造商：BEL Japan)從在液態氮溫度(77K)之下吸附的氮氣量計算。

【0027】本發明中，碳奈米管之體密度可根據 ASTM B329-06測量。

【0028】本發明中，平均孔徑可測量為藉由以根據壓力之孔徑(dp)的對數值對根據壓力的孔隙體積(其係使用 BELSORP-mini II (產品名，製造商：BEL Japan)，使用 BJH公式將相對壓力(P/P0)從0.01變化至0.99時在液態氮溫度(-196℃)下於脫附水準時測量)微分所獲得之值為最大值時的孔徑。

【0029】本發明中，碳奈米管之純度可根據 ASTM D1506-15測量。

1. 碳奈米管

【0030】根據本發明一實施態樣之碳奈米管具有0.94 cm³/g或更大之孔隙體積且為纏結型。

【0031】碳奈米管之孔隙體積較佳為0.95 cm³/g或更大，更佳為0.95 cm³/g至2.0 cm³/g。於孔隙體積滿足上述條件的狀況下，使用碳奈米管作為用於一次電池的正極時，碳奈米管展現增進之攜帶硫或觸媒的能力，因而可顯

著增進電池容量特性。孔隙體積小於 $0.94 \text{ cm}^3/\text{g}$ 時，碳奈米管攜帶硫或觸媒的能力相較於現有碳奈米管並未增進，因而電池容量特性未增進。

【0032】因碳奈米管為纏結型，即使與有機溶劑接觸時其膨脹亦幾乎不發生。此外，即使於粉碎程序期間孔隙體積亦幾乎未改變。因此，碳奈米管可用作用於一次電池的正極，即使於電池操作期間其結構變形亦最小，造成顯著增進之電池耐久性。

【0033】然而，於束狀型碳奈米管具有 $0.94 \text{ cm}^3/\text{g}$ 或更大之孔隙體積的情況下，碳奈米管可能於與有機溶劑接觸時膨脹。因而，使用碳奈米管作為用於一次電池的正極時，因電解液導致的結構變形可能發生，因此電池耐久性可能會顯著降低。此外，碳奈米管係經粉碎以加工成用於一次電池的正極時，孔隙體積顯著變小，因而其攜帶硫或觸媒之能力可能會降低，因此，一次電池之放電特性亦可能會劣化。

【0034】當碳奈米管之孔隙體積及體密度彼此相同時，比表面積愈大，則體積電阻係數愈低，因而可增進傳導性。因增進之傳導性緣故，一次電池之放電特性亦會增進。碳奈米管可具有 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ ，較佳為 $210 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $275 \text{ m}^2/\text{g}$ ，及更佳為 $220 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $260 \text{ m}^2/\text{g}$ 之比表面積。碳奈米管之比表面積在上述範圍內時，硫或催化活性材料可均勻分散，因而可進一步促成其具有碳奈米管之電網路 (electrical network)。

【0035】碳奈米管可具有 60 kg/m^3 至 100 kg/m^3 ，較佳為 65 kg/m^3 至 95 kg/m^3 之體密度。碳奈米管之體密度在上述範圍內時，適當地維持碳奈米管之密度，因而硫或觸媒可均勻地支撐於碳奈米管之束中。此外，隨著碳奈米管之體密度降低，碳奈米管單元之分布及結構變得較鬆散，因此，碳奈米管之電網路可進一步增進。

【0036】碳奈米管於 25°C 及 20 kN 之條件下可具有 $0.0187 \Omega \cdot \text{cm}$ 或更低，較佳為 $0.0185 \Omega \cdot \text{cm}$ 或更低之體積電阻係數。碳奈米管之體積電阻係數在上述範圍內時，碳奈米管之傳導性增進，因而可增進一次電池之放電特性。

【0037】碳奈米管可具有 80% 或更高，較佳為 90% 或更高之純度。碳奈米管之純度在上述範圍內時，殘餘觸媒組分在鋰硫電池或燃料電池之操作電壓下參與氧化或還原反應而造成副反應的可能性可降低。

2. 碳奈米管之製造方法

【0038】根據本發明另一實施態樣，碳奈米管之製造方法包括：1) 使包括主觸媒前驅物及輔觸媒前驅物之混合物支撐於 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上以製備活性載體；2) 經由包括真空乾燥之多階段乾燥來乾燥該活性載體；3) 熱處理該經乾燥活性載體以製備受支撐之觸媒；以及 4) 在該受支撐之觸媒存在下製造碳奈米管。

【0039】下文，茲將根據本發明另一實施態樣詳細描述碳奈米管之製造方法。

程序 1)

【0040】首先，將包括主觸媒前驅物及輔觸媒前驅物之混合物支撐於 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上以製備活性載體。

【0041】為使主觸媒前驅物及輔觸媒前驅物能均勻支撐於 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上，混合物可進一步包括溶劑，且主觸媒前驅物及輔觸媒前驅物可呈溶解於溶劑中之狀態。溶劑可為選自由水、甲醇及乙醇組成之群組中之一或多者，較佳係使用水。

【0042】 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 具有高孔隙度及尖晶石結構，因而主觸媒及輔觸媒可不規則配置於 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上，以及可製造呈纏結形式之從不規則配置之主觸媒生長的碳奈米管。

【0043】主觸媒可為選自由鈷、鐵、鎳、錳及鉻所組成之群組中之一或多者，較佳係使用鈷。

【0044】主觸媒前驅物可為選自由主觸媒之硝酸鹽、硫酸鹽、碳酸鹽及乙酸鹽所組成之群組中之一或多者，較佳係使用主觸媒之硝酸鹽。

【0045】主觸媒前驅物可為選自由 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 、 $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{HC}=\text{C}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)]$ 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ 、及 $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ 所組成之群組中之一或多者。較佳係使用 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

【0046】用以增進主觸媒之分散性的輔觸媒可為選自由釩及鉬所組成之群組中之一或多者。

【0047】輔觸媒前驅物可為選自由 NH_4VO_3 、 NaVO_3 、 V_2O_5 、 $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ 、及 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 所組成之群組中之一或多者。較佳係使用選自由 NH_4VO_3 及 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 所組成之群組中之一或多者。

【0048】混合物包括二或更多種輔觸媒前驅物(即，釩前驅物及鉬前驅物二者)時，釩與鉬之總和與釩之莫耳比可在 1:0.45 至 1:0.95 或 1:0.5 至 1:0.9，較佳在 1:0.5 至 1:0.9 之範圍。當該莫耳比在上述範圍內時，可製造具有安定地維持之結構及希望孔隙體積的碳奈米管。

【0049】混合物可包括主觸媒前驅物及輔觸媒前驅物以使主觸媒對輔觸媒之莫耳比在 1:0.01 至 1:0.5，1:0.1 至 1:0.4，或 1:0.1 至 1:0.25，較佳在 1:0.1 至 1:0.25 之範圍。當該莫耳比在上述範圍內時，可增進主觸媒之分散性，以及可製造具有所希望孔隙體積之碳奈米管。

【0050】混合物可進一步包括能抑制主觸媒前驅物及輔觸媒前驅物沉澱之有機酸。

【0051】有機酸可為選自由下列所組成之群組中之一或多者：檸檬酸、酒石酸、反丁烯二酸、蘋果酸、乙酸、丁酸、棕櫚酸、及草酸，較佳係使用檸檬酸。

【0052】混合物可包括莫耳比為 1:1 至 1:20、1:2 至 1:10、或 1:3 至 1:6，較佳為 1:3 至 1:6 的有機酸及輔觸媒前驅物。當莫耳比在上述範圍內時，可於觸媒製備期間製備透

明催化性金屬溶液，因而可製備於浸漬期間抑制形成為細微粉末之觸媒。

【0053】根據本發明一實施態樣，碳奈米管之製造方法可進一步包括於程序1)之後老化。

【0054】老化程序可進行1分鐘至60分鐘或10分鐘至50分鐘，較佳為10分鐘至50分鐘。當老化時間在上述範圍內時，主觸媒前驅物及輔觸媒前驅物可充分支撐於 γ - Al_2O_3 上。此外，可最大程度地去除存在於載體中之氣泡以使主觸媒前驅物及輔觸媒前驅物可充分支撐於載體之微孔中。

程序2)

【0055】隨後，經由包括真空乾燥之多階段乾燥將活性載體乾燥。

【0056】多階段乾燥可意指進行包括真空乾燥之二或更多個乾燥程序。具體而言，多階段乾燥可意指包括環境壓力乾燥及真空乾燥之乾燥程序，或僅包括二或更多次真空乾燥程序。

【0057】纏結型碳奈米管之孔隙體積受主觸媒之均勻性及平均粒度影響。孔隙體積可僅於主觸媒極小且均勻時才增大，但非常難製備大小極小且均勻之主觸媒。然而，進行多階段乾燥時，不只存在於活性載體上之主觸媒前驅物(即，主觸媒之配位化合物)容易分解，而且主觸媒前驅物亦可轉化成具有極小大小及均勻之平均粒徑的主觸媒氧

化物。此外，從主觸媒氧化物衍生之主觸媒係呈極小大小且具有均勻平均粒徑之狀態存在於受支撐之觸媒中，而從此種主觸媒生長之碳奈米管單元具有極小平均直徑，因此其每單位面積之存在量顯著增加。該碳奈米管展現增加之孔隙體積及增進之傳導性。此外，當該碳奈米管用作用於一次電池的正極時，該碳奈米管展現提高之攜帶硫或觸媒的能力及增進之分散性，且於電池操作期間之結構變形最小化，造成顯著增進之電池耐久性。

【0058】此外，真空乾燥促進主觸媒前驅物分解，從而增進受支撐之觸媒之生產力。

【0059】真空乾燥可於80℃至300℃或120℃至250℃進行，較佳係真空乾燥於120℃至250℃進行。當真空乾燥溫度係在上述範圍內時，主觸媒前驅物(即，主觸媒之配位化合物)容易分解，因而可形成主觸媒氧化物以及可最小化能量消耗。

【0060】真空乾燥可於1 mbar至200 mbar或30 mbar至150 mbar進行，較佳係真空乾燥於30 mbar至150 mbar進行。當滿足上述條件時，主觸媒前驅物(即，金屬觸媒之配位化合物)瞬間分解且排出，因而於真空條件下可更容易形成主觸媒氧化物，以及可最小化能量消耗。

【0061】真空乾燥可進行10分鐘至3小時或10分鐘至2小時，較佳係真空乾燥進行10分鐘至2小時。當滿足上述條件時，主觸媒前驅物可容易分解而轉化成主觸媒氧化物，以及可最小化能量消耗。

【0062】同時，當多階段乾燥程序包括環境壓力乾燥及真空乾燥時，環境壓力乾燥可於真空乾燥之前進行，以及使能去除可能存在於活性載體中的溶劑。

【0063】環境壓力乾燥可於80℃至160℃或100℃至140℃進行，較佳係環境壓力乾燥於100℃至140℃進行。當滿足上述條件時，可充分去除存在於活性載體中之溶劑，以及可最小化能量消耗。

【0064】環境壓力乾燥可於900 mbar至1,100 mbar進行，較佳於950 mbar至1,050 mbar進行。當滿足上述條件時，可充分去除存在於活性載體中之溶劑，以及可最小化能量消耗。

【0065】環境壓力乾燥可進行1小時至12小時或較佳進行3小時至9小時。當滿足上述條件時，可充分去除存在於活性載體中之溶劑，以及可最小化能量消耗。

【0066】同時，當多階段乾燥程序僅包括二或更多次真空乾燥程序時，該等真空乾燥程序可包括於不同溫度進行之二或更多次真空乾燥程序，更具體而言，於第一溫度進行之第一級真空乾燥以及於高於第一溫度之第二溫度進行的二級真空乾燥。

【0067】第一級真空乾燥使能去除可能存在於活性載體中之溶劑。

【0068】第一溫度之範圍可為80℃至160℃，較佳為100℃至140℃。當滿足上述條件時，可充分去除存在於活性載體中之溶劑，以及可最小化能量消耗。

【0069】一級真空乾燥可進行1小時至12小時或較佳進行3小時至9小時。當滿足上述條件時，可充分去除存在於活性載體中之溶劑，以及可最小化能量消耗。

【0070】一級真空乾燥可於1 mbar至200 mbar、1 mbar至150 mbar、或80 mbar至150 mbar進行，較佳係一級真空乾燥於80 mbar至150 mbar進行。當滿足上述條件時，可充分去除存在於活性載體中之溶劑，以及可最小化能量消耗。

【0071】二級真空乾燥之描述係與上述真空乾燥之相關描述相同。

【0072】第二溫度之範圍可為175℃至300℃，較佳為180℃至280℃。當真空乾燥溫度係在上述範圍內時，主觸媒前驅物(即，主觸媒之配位化合物)容易分解因而形成主觸媒氧化物，以及可最小化能量消耗。

【0073】二級真空乾燥可於1 mbar至200 mbar、1 mbar至150 mbar、或1 mbar至70 mbar進行，更佳係二級真空乾燥於1 mbar至70 mbar進行。當滿足上述條件時，主觸媒前驅物(即，金屬觸媒之配位化合物)瞬間分解且排出，因而於真空條件下可更容易形成主觸媒氧化物，以及可最小化能量消耗。

【0074】二級真空乾燥可進行10分鐘至3小時或10分鐘至2小時，較佳係二級真空乾燥進行10分鐘至2小時。當滿足上述條件時，主觸媒前驅物可容易分解而轉化成主觸媒氧化物，以及可最小化能量消耗。

程序 3)

【0075】隨後，經乾燥活性載體係經熱處理以製備受支撐之觸媒。

【0076】當進行熱處理程序時，製備其中主觸媒及輔觸媒係呈塗布於 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 之表面上及微孔中的狀態存在之受支撐之觸媒。

【0077】熱處理程序可於 600°C 至 800°C 或 620°C 至 750°C 進行，較佳係熱處理程序於 620°C 至 750°C 進行。當滿足上述條件時，可製備其中主觸媒及輔觸媒係呈均勻塗布於 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 之表面上及微孔中的狀態之受支撐之觸媒，以及可最小化能量消耗。

【0078】熱處理程序可進行1小時至12小時或2小時至8小時，較佳係熱處理程序進行2小時至8小時。當滿足上述時間條件時，可製備其中觸媒前驅物係呈均勻塗布於 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 之表面上及微孔中的狀態存在之受支撐之觸媒。

程序 4)

【0079】隨後，在該受支撐之觸媒存在下製造碳奈米管。

【0080】具體而言，碳奈米管可藉由使受支撐之觸媒與碳系化合物接觸，特別是藉由化學氣相合成而製造。

【0081】茲將詳細描述碳奈米管之製造。首先，可將受支撐之觸媒置入水平固定床反應器或流體化床反應器。

隨後，碳奈米管可藉由化學氣相合成法，經由呈氣態之碳系化合物或呈氣態之碳系化合物、還原氣體(例如氫等)和載體氣體(例如氮等)的氣體混合物在該呈氣態之碳系化合物的熱分解溫度或更高溫度、或於支撐於受支撐之觸媒上的觸媒之熔點或更低溫度下分解而生長。

【0082】藉由化學氣相合成所製造之碳奈米管可具有與其軸幾乎平行之晶體生長方向，以及在其縱向可具有高石墨結構結晶度。結果，可製造具有高傳導性及強度、其單元具有小直徑之碳奈米管。

【0083】化學氣相合成可於 600℃ 至 800℃ 或 650℃ 至 750℃ 進行，較佳係化學氣相合成於 650℃ 至 750℃ 進行。當滿足上述溫度條件時，可製造碳奈米管同時最小化非晶形碳之生成。

【0084】作為上述反應之熱源，可使用感應加熱、輻射熱、雷射、IR、微波、電漿、表面電漿子加熱等。

【0085】此外，碳系化合物無特別限制，只要其能供應碳且於 300℃ 或更高溫度下呈氣態存在即可。

【0086】碳系化合物可為具有 6 或更少個碳原子之碳系化合物，且可為選自由下列所組成之群組中之一或多者：一氧化碳、甲烷、乙烷、乙烯、乙醇、乙炔、丙烷、丙烯、丁烷、丁二烯、戊烷、戊烯、環戊二烯、己烷、環己烷、苯、及甲苯。

【0087】於藉由上述反應生長碳奈米管之後，可視情況進一步進行用於更規則對準碳奈米管之冷卻程序。具體

而言，冷卻程序可根據熱源之去除而使用天然冷卻、冷卻器等。

3. 用於一次電池的正極

【0088】根據本發明又另一實施態樣之用於一次電池的正極包括黏合劑及包括具有 $0.94\text{ cm}^3/\text{g}$ 或更大之孔隙體積的纏結型碳奈米管之正極活性材料。

【0089】由於用於一次電池的正極包括上述碳奈米管，該正極可具有優異傳導性以及大於慣用之用於一次電池的正極之孔隙體積及平均孔徑。因此，用於一次電池的正極可展現顯著增進之攜帶硫或觸媒的能力，因而可顯著增進包括該正極之一次電池的放電容量。此外，由於上述碳奈米管為纏結型，因電解液造成的其結構變形可最小化。因此，包括該正極之一次電池可展現增進之耐久性，因而其壽命全期特性可顯著增進。此外，當一次電池為鋰-亞硫醯氯電池時，於電池操作期間所產生的 LiCl 可最大程度地累積於用於一次電池的正極中，從而最大程度地放電該一次電池的電容量。

【0090】用於一次電池的正極可具有 $0.25\text{ cm}^3/\text{g}$ 或更大之孔隙體積及 13.5 nm 或更大之平均孔徑，較佳為 $0.25\text{ cm}^3/\text{g}$ 至 $1.5\text{ cm}^3/\text{g}$ 之孔隙體積及 13.5 nm 至 50 nm 之平均孔徑，更佳為 $0.25\text{ cm}^3/\text{g}$ 至 $1.1\text{ cm}^3/\text{g}$ 之孔隙體積及 13.5 nm 至 30 nm 之平均孔徑。當滿足上述範圍時，其攜帶硫或觸媒的能力可進一步增進，因此，一次電池之放電容量可顯著

增進。

【0091】在用於一次電池的正極中，孔隙體積愈大，則比表面積愈大，因而能與硫接觸之正極的比表面積會增加，因此，一次電池之放電容量可增進。用於一次電池的正極可具有 $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 或 $70 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $180 \text{ m}^2/\text{g}$ ，較佳為 $70 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $180 \text{ m}^2/\text{g}$ 之比表面積。當滿足上述條件時，放電容量可增進。

【0092】同時，碳奈米管可具有 $0.95 \text{ cm}^3/\text{g}$ 或更大，更佳為 $0.95 \text{ cm}^3/\text{g}$ 至 $2.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 之孔隙體積。於孔隙體積滿足上述條件的狀況下，使用碳奈米管作為用於一次電池的正極時，其攜帶硫或觸媒的能力可增進，造成顯著增進之電池容量特性。當孔隙體積小於 $0.94 \text{ cm}^3/\text{g}$ 時，碳奈米管攜帶硫或觸媒的能力相較於現有碳奈米管並未增進，因而電池容量特性未增進。

【0093】因碳奈米管為纏結型，即使與有機溶劑接觸時其膨脹亦幾乎不發生。此外，即使於粉碎程序期間孔隙體積亦幾乎未改變。因此，當碳奈米管作用於一次電池的正極時，即使於電池操作期間其結構變形亦最小化，因而電池耐久性可顯著增進。

【0094】然而，於束狀型碳奈米管具有 $0.94 \text{ cm}^3/\text{g}$ 或更大之孔隙體積的情況下，當使其與有機溶劑接觸時發生大幅膨脹。因而，當該碳奈米管作用於一次電池的正極時，顯著發生其因電解液造成的結構變形，因而電池耐久性會顯著降低。此外，當進行粉碎程序以將碳奈米管加工

成用於一次電池的正極時，孔隙體積顯著變小，因而其攜帶硫或觸媒的能力會顯著降低，因而一次電池之放電特性亦會劣化。

【0095】當碳奈米管之孔隙體積及體密度彼此相同時，比表面積愈大，則體積電阻係數愈低，造成增進之傳導性。因增進之傳導性緣故，一次電池之放電特性亦會增進。碳奈米管可具有 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 至 $300\text{ m}^2/\text{g}$ ，較佳為 $210\text{ m}^2/\text{g}$ 至 $275\text{ m}^2/\text{g}$ ，及更佳為 $220\text{ m}^2/\text{g}$ 至 $260\text{ m}^2/\text{g}$ 之比表面積。當滿足上述範圍時，硫或催化活性材料可均勻分散以促成具有碳奈米管之電網路。

【0096】碳奈米管可具有 $60\text{ kg}/\text{m}^3$ 至 $100\text{ kg}/\text{m}^3$ ，較佳為 $65\text{ kg}/\text{m}^3$ 至 $95\text{ kg}/\text{m}^3$ 之體密度。當滿足上述範圍時，適當地維持碳奈米管之密度，因而硫或觸媒可均勻地受支撐於碳奈米管之束中。此外，隨著碳奈米管之體密度降低，碳奈米管單元之分布及結構變得較鬆散，因而碳奈米管之電網路可進一步增進。

【0097】碳奈米管於 25°C 及 20 kN 之條件下可具有 $0.0187\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ 或更低，較佳為 $0.0185\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ 或更低之體積電阻係數。當滿足上述條件時，碳奈米管之傳導性增進，因而一次電池之放電特性可增進。

【0098】碳奈米管可使用如前述「2. 碳奈米管之製造方法」之相同方法製造。

【0099】同時，當一次電池為鋰-硫電池時，正極活性材料可進一步包括硫。

【0100】正極活性材料可進一步包括乙炔黑以抑制正極中形成龜裂。

【0101】同時，黏合劑用以將碳奈米管彼此固定以使用於一次電池的正極維持安定結構。因而，於一次電池操作期間該用於一次電池的正極之結構變形可最小化，以及該用於一次電池的正極可展現進一步增進之耐久性。此外，黏合劑可使碳奈米管之間的電觸點數目增加，因此，該用於一次電池的正極可展現顯著增進之傳導性。

【0102】黏合劑可為選自下列之一或多者：聚乙烯醇、聚醯亞胺、乙烯-丙烯-二烯三元共聚物、苯乙烯-丁二烯橡膠、聚偏二氟乙烯(PVdF)、聚四氟乙烯、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、及羧甲基纖維素(CMC)。其中，較佳係使用苯乙烯-丁二烯橡膠及聚四氟乙烯。

【0103】正極活性材料和黏合劑之重量比可在1:0.3至1:1或1:0.4至1:0.9，較佳為1:0.4至1:0.9之範圍。當滿足上述範圍時，可防止用於一次電池的正極表面中形成龜裂，以及可防止因正極活性材料之量減少而導致一次電池之放電特性劣化。

【0104】同時，用於一次電池的正極可進一步包括電流收集器。電流收集器無特別限制，但可為選自由下列所組成之群組中之一或多者：鋁薄膜、不鏽鋼薄膜、銅薄膜、及鎳薄膜。

4. 一次電池

【0105】本發明之一次電池包括上述用於一次電池的正極，且進一步包括負極及電解液。

【0106】負極無特別限制，以及可為鋰薄膜，而電解液可包括鋰鹽及有機溶劑。鋰鹽可為選自由下列所組成之群組中之一或多者： LiAlCl_4 、 LiTFSI 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAlO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiCl 、 LiI 、及 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 。有機溶劑可為選自由下列所組成之群組中之一或多者：亞硫醯氯、四乙二醇二甲基醚、乙酸甲酯、乙酸乙酯、 γ -丁內酯、 ϵ -己內酯、二丁基醚、四氫呋喃、環己酮、苯、氟苯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲酯乙酯、碳酸乙酯甲酯、碳酸乙二酯、碳酸丙二酯、乙醇、異丙醇、二甲基甲醯胺、及1,3-二噁啉。

【0107】一次電池可為鋰-硫電池、鋰-亞硫醯氯電池、或燃料電池。

【0108】下文茲將以可由具有本發明所屬領域的普通技術之人士容易進行本發明的方式更詳細說明本發明實施例。然而，本發明可以不同形式具體化，且不局限於下述實施例。

5. 碳奈米管之製造及評估

1)碳奈米管之製造

實施例 1-1

<受支撐之觸媒之製備>

【0109】添加 25.68g 之 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Co：約 88.2 mmol) 作為主觸媒前驅物、1.23g 之 NH_4VO_3 (V：約 10.5 mmol) 及 0.76g 之 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Mo：約 4.3 mmol) 作為輔觸媒前驅物、0.61g 之檸檬酸、及 60 ml 之蒸餾水以製備觸媒前驅物溶液。將全部量之觸媒前驅物溶液支撐於 20g (約 196.15 mmol) 之 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (產品名：SCCa 5/200，製造商：SASOL) 以製備活性載體。該活性載體係於 80℃ 之恆溫浴中攪拌 30 分鐘以製備老化之活性載體。

【0110】然後該老化之活性載體係於 120℃ 及 130 mbar 下經一級真空乾燥 60 分鐘。該已經歷一級真空乾燥之活性載體係於 200℃ 及 50 mbar 下經二級真空乾燥 60 分鐘。於 690℃ 下對該已經歷二級真空乾燥之活性載體熱處理 120 分鐘以製備受支撐之觸媒。

<碳奈米管之製造>

【0111】將 1g 之所獲得之受支撐之觸媒安裝於位於流體化床反應器中之具有 55 mm 內徑的石英管底部。流體化床反應器內部係於氮氣氛中以恆定速率加熱至 690℃，然後維持之。於氮氣、氫氣、及乙烯氣係以 2:0.5:1 之體積比以 2 L/min 之流速流入其中時，使合成發生 60 分鐘，從而完成碳奈米管 (23.3g) 之製造。

實施例 1-2

【0112】以與實施例 1 相同方式製備受支撐之觸媒及

製造碳奈米管 (19.1g)，但添加 25.68g 之 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Co：約 88.2 mmol) 作為主觸媒前驅物、0.79g 之 NH_4VO_3 (V：約 6.8 mmol) 及 1.14g 之 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Mo：約 6.5 mmol) 作為輔觸媒前驅物、0.58g 之檸檬酸、及 60 ml 之蒸餾水，以製備觸媒前驅物溶液。

實施例 1-3

【0113】以與實施例 1 相同方式製備受支撐之觸媒及製造碳奈米管 (20.4g)，但添加 25.68g 之 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Co：約 88 mmol) 作為主觸媒前驅物、0.89g 之 NH_4VO_3 (V：約 7.6 mmol) 及 0.38g 之 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Mo：2.2 mmol) 作為輔觸媒前驅物、0.38g 之檸檬酸、及 60 ml 之蒸餾水，以製備觸媒前驅物溶液。

實施例 1-4

【0114】以與實施例 1 相同方式製備受支撐之觸媒及製造碳奈米管 (28g)，但添加 25.68g 之 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Co：約 88.2 mmol) 作為主觸媒前驅物、1.75g 之 NH_4VO_3 (V：約 15 mmol) 及 0.76g 之 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Mo：4.3 mmol) 作為輔觸媒前驅物、0.76g 之檸檬酸、及 60 ml 之蒸餾水，以製備觸媒前驅物溶液。

實施例 1-5

【0115】以與實施例 1 相同方式製備受支撐之觸媒及

製造碳奈米管 (18g)，但添加 29.30g 之 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Co：約 100.7 mmol) 作為主觸媒前驅物、0.6g 之 NH_4VO_3 (V：約 5.1 mmol) 及 0.95g 之 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Mo：約 5.4 mmol) 作為輔觸媒前驅物、0.45g 之檸檬酸、及 60 ml 之蒸餾水，以製備觸媒前驅物溶液。

實施例 1-6

【0116】以與實施例 1 相同方式製備受支撐之觸媒及製造碳奈米管 (14g)，但老化之活性載體係在 120°C 下經一級環境壓力乾燥 60 分鐘，以及該已經歷一級環境壓力乾燥之活性載體係在 200°C 及 50 mbar 下經二級真空乾燥 60 分鐘。

實施例 1-7

<受支撐之觸媒之製備>

【0117】添加 29.63g 之 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Co：約 101.9 mmol) 作為主觸媒前驅物、2.38g 之 NH_4VO_3 (V：約 20.3 mmol) 作為輔觸媒前驅物、1.19g 之檸檬酸、及 80 ml 之蒸餾水以製備觸媒前驅物溶液。將全部量之觸媒前驅物溶液支撐於 20g (約 196.15 mmol) 之 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (產品名：SCCa 5/200，製造商：SASOL) 以製備活性載體。該活性載體係於 80°C 之恆溫浴中攪拌 30 分鐘以老化。

【0118】然後該老化之活性載體係於 120°C 及 130 mbar 下經一級真空乾燥 60 分鐘。該已經歷一級真空乾燥之

活性載體係於 200℃ 及 50 mbar 下經二級真空乾燥 60 分鐘。
於 690℃ 下對該已經歷二級真空乾燥之活性載體熱處理 120 分鐘以製備受支撐之觸媒。

<碳奈米管之製造>

【0119】將 1g 之所獲得之受支撐之觸媒安裝於位於流體化床反應器中之具有 55 mm 內徑的石英管底部。流體化床反應器內部係於氮氣氛中以恆定速率加熱至 690℃，然後維持之。於氮氣、氫氣、及乙烯氣係以 2:0.5:1 之體積比以 2 L/min 之流速流入其中時，使合成發生 60 分鐘，從而完成碳奈米管 (27.0g) 之製造。

比較例 1-1

【0120】以與實施例 1 相同方式製備受支撐之觸媒及製造碳奈米管 (21.6g)，但老化之活性載體係在 120℃ 下經一級環境壓力乾燥 240 分鐘，以及該已經歷一級環境壓力乾燥之活性載體在 200℃ 下經二級環境壓力乾燥 360 分鐘。

比較例 1-2

【0121】以與實施例 1 之相同方式製備受支撐之觸媒及製造碳奈米管 (20g)，但老化之活性載體於 175℃ 及 10 mbar 下經一級真空乾燥 1 小時，且未對其進行二級真空乾燥。

比較例 1-3

【0122】以與實施例1之相同方式製備受支撐之觸媒及製造碳奈米管(21.3g)，但老化之活性載體於120℃及150 mbar下經一級真空乾燥120分鐘，且未對其進行二級真空乾燥。

比較例 1-4

【0123】使用束狀型碳奈米管(產品名：BT1001M，製造商：LG Chem)。

【0124】此處，實施例1-1至1-7及比較例1-1至1-3之製造條件彙總於下表1及2。

[表1]

分類		實施例							比較例		
		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-1	1-2	1-3
活性載體	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (g)	25.68	25.68	25.68	25.68	29.30	25.68	29.63	25.68	25.68	26.58
	Co (mmol)	88.2	88.2	88.2	88.2	100.7	88.2	101.8	88.2	88.2	88.2
	NH ₄ VO ₃ (g)	1.23	0.79	0.89	1.75	0.6	1.23	2.38	1.23	1.23	1.23
	V (mmol)	10.5	6.8	7.6	15	5.1	10.5	20.3	10.5	10.5	10.5
	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·6H ₂ O(g)	0.76	1.14	0.38	0.76	0.95	0.76	-	0.76	0.76	0.76
	Mo (mmol)	4.3	6.5	2.2	4.3	5.4	4.3	-	4.3	4.3	4.3
	檸檬酸 (g)	0.61	0.58	0.38	0.76	0.45	0.61	1.19	0.61	0.61	0.61
	蒸餾水 (ml)	60	60	60	60	60	60	80	60	60	60
	Al ₂ O ₃ (g)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	Al ₂ O ₃ (mmol)	196.15	196.15	196.15	196.15	196.15	196.15	196.15	196.15	196.15	196.15
組成	Al ₂ O ₃ (mol%)	65.6	65.9	66.7	64.6	63.7	65.6	61.6	65.6	65.6	65.6
	Co (mol%)	29.5	29.6	30	29.1	32.8	29.5	32	29.5	29.5	29.5
	V (mol%)	3.5	2.3	2.6	4.9	1.7	3.5	6.4	3.5	3.5	3.5
	Mo (mol%)	1.4	2.2	0.7	1.4	1.8	1.4	-	1.4	1.4	1.4
	總計 (mol%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
莫耳比	Al ₂ O ₃	0.45	0.45	0.45	0.45	0.52	0.45	0.52	0.45	0.45	0.45
	V/(Mo+V)	0.73	0.54	0.54	0.79	0.50	0.73	1	0.73	0.73	0.73
	(Mo+V)/Co	0.17	0.15	0.11	0.22	0.10	0.17	0.2	0.17	0.17	0.17
一級環境壓力乾燥	溫度 (°C)	-	-	-	-	-	120	-	120	-	-
	時間 (min)	-	-	-	-	-	60	-	240	-	-
二級環境壓力乾燥	溫度 (°C)	-	-	-	-	-	-	-	200	-	-
	時間 (min)	-	-	-	-	-	-	-	360	-	-
一級真空乾燥	溫度 (°C)	120	120	120	120	120	-	120	-	175	120
	壓力(mbar)	130	130	130	130	130	-	130	-	10	150
	時間 (min)	60	60	60	60	60	-	60	-	60	120
二級真空乾燥	溫度 (°C)	200	200	200	200	200	200	200	-	-	-
	壓力(mbar)	50	50	50	50	50	50	50	-	-	-
	時間 (min)	60	60	60	60	60	60	60	-	-	-
熱處理	溫度 (°C)	690	690	690	690	690	690	690	690	690	690
	時間 (min)	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120

2)用於評估物理性質之實驗例 1-1：碳奈米管之物理性質評估

【 0125 】 所製造之碳奈米管係針對下列項目進行評估，其結果顯示於下表 2。

(1)二次結構形狀：使用掃描式電子顯微鏡以 10,000x 放大倍率觀察

(2)孔徑 (cm^3/g)：根據 ASTM D4641 測量。

(3)比表面積 (m^2/g)：藉由 BET 法，使用 BELSORP-mini II (產品名，製造商：BEL Japan) 測量。

(4)體密度 (kg/m^3)：根據 ASTM B329-06 測量

(5)製造產率：[(所製造之碳奈米管總重)-(所使用之受支撐之觸媒總重)]/(所使用之受支撐之觸媒總重)

(6)體積電阻係數 ($\Omega \cdot \text{cm}$)：使用可得自 N&H Technology GmbH 之 MCP-PD51 製造。具體而言，將 0.5g 之 CNT 置入於 25°C 之具有 1 cm 直徑的圓柱形樣本槽，然後將壓力依序升高至 4 kN (12.73 MPa)、8 kN (25.46 MPa)、12 kN (38.20 MPa)、16 kN (50.93 MPa)、及 20 kN (63.66 MPa)，且於壓力為 20 kN (63.66 MPa) 時 CNT 之厚度為 1.4 mm，以及測量此時之體積電阻係數。

體積電阻係數 ($\Omega \cdot \text{cm}$) = $R(\Omega) \cdot RCF \cdot t(\text{cm})$

$R(\Omega) = U/I$

$U(\text{V})$ ：電位差

$I(\text{A})$ ：電流

RCF：校正因子

【0126】同時，圖 1 為圖示測量體積電阻係數之方法的圖。

【0127】圖 1 顯示套用至體積電阻係數方程式之電位差 U 及電流 I 之測量位置。電位差 U 表示於探針 1 與 4 之間測

量的電位差，而電流I表示於探針2與3之間測量的電流。此外，t表示置入圓柱形樣本槽之CNT於20 kN (63.66 Mpa)下的厚度。

(7)平均孔徑(nm)：N₂吸附及脫附量係使用BELSORP-mini II (產品名，製造商：BEL Japan)及AFSMTM在液態氮溫度(-196℃)下將相對壓力(P/P0)從0.01變化至0.99時測量，然後藉由以根據壓力之孔徑(dp)的對數值對使用BJH公式於脫附水準時之根據壓力的孔隙體積微分所獲得之值為最大值時的孔徑係測量為平均孔徑。

(8)體積平均粒度(μm)：樣本係使用得自Microtrac之Blue wave設備注射，然後以40W之超音波強度處理2分鐘，然後測量體積平均粒度。

[表2]

分類	實施例							比較例			
	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-1	1-2	1-3	1-4
二次結構形狀	纏結	纏結	纏結	纏結	纏結	纏結	纏結	纏結	纏結	纏結	束狀
孔隙體積	0.96	1.33	1.21	1.12	1.12	0.95	0.96	0.85	0.92	0.72	0.97
比表面積	238.0	235.5	236.6	236.7	230.7	236	219.7	190.0	190.0	183.0	253.0
體密度	84.4	70.9	81.8	93.8	93.8	85.5	100	73.6	85.0	95.0	24.0
製造產率	22.3	18.1	19.4	27.0	17	13	26	20.6	19.0	20.3	-
體積電阻係數	0.0147	0.0164	0.0184	0.0174	0.0184	0.0149	0.0150	0.022	0.025	0.027	0.013

【0128】參考表2，實施例1-1至1-7及比較例1-1至1-3之碳奈米管具有纏結型二次結構形狀，因而於球磨處理前/後之孔隙體積之變化微不足道。然而，比較例1-4之碳奈

米管具有束狀型二次結構形狀，因而於球磨處理前/後之孔隙體積顯著縮減。

6. 使用碳奈米管之一次電池的製造及評估

1) 粉碎之碳奈米管及一次電池(鋰-硫電池)之製造

實施例 2-1至 2-6

【0129】實施例 1-1至 1-6之碳奈米管係在下列條件之下藉由球磨程序粉碎。

球類型：氧化鋯球，

球直徑：3 mm，

球重：1 kg，

球旋轉速度：230 rpm，

球磨時間：15分鐘

添加之碳奈米管量：60g

容器：2L PE瓶

【0130】粉碎之碳奈米管與硫係以重量比為1:2藉由球磨方式予以混合，然後於80℃之溫度下熱處理以製備碳奈米管-硫複合物。作為黏合劑之苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)、作為傳導材料之碳黑、及碳奈米管-硫複合物係以重量比為5:20:75予以混合以製造正極。使用鋰金屬薄膜作為負極，將電解液注入聚乙烯隔板，從而完成硬幣型電池(coin cell-type)一次電池之製造。此時，電解液係藉由將0.1M之雙-三氟甲烷磺醯亞胺鋰(LiTFSI)溶解於由四乙二醇二甲基醚(TEGDME)/二噁啉(DOL)/二甲基醚(DME) (體積

比=1:1:1)組成之有機溶劑中所製備，並施加至實施例1-1至1-6之碳奈米管，從而完成實施例2-1至2-6之個別一次電池的製造以供評估。

實施例 2-7

【0131】實施例1-7之碳奈米管係在下列條件下藉由球磨程序粉碎。

球類型：氧化鋨球，

球直徑：3 mm，

球重：1 kg，

球旋轉速度：230 rpm，

球磨時間：5分鐘

添加之碳奈米管量：60g

容器：2L PE瓶

一次電池係以與實施例2-1相同方式製造。

實施例 2-8

【0132】實施例1-7之碳奈米管係在下列條件下藉由球磨程序粉碎。

球類型：氧化鋨球，

球直徑：3 mm，

球重：1 kg，

球旋轉速度：230 rpm，

球磨時間：15分鐘

添加之碳奈米管量：60g

容器：2L PE瓶

一次電池係以與實施例2-1相同方式製造。

比較例2-1至2-4

【0133】粉碎之碳奈米管及一次電池係以與實施例2-1相同方式，使用比較例1-1至1-4之碳奈米管製造。

2)物理性質之評估

實驗例2-1：粉碎之碳奈米管及一次電池(鋰-硫電池)之物理性質評估

【0134】實施例2-1至2-8及比較例2-1至2-4之粉碎之碳奈米管的物理性質係使用與實驗例1-1相同方法評估，而作為一次電池之各鋰-硫電池的初始放電容量係在下列條件之下測量且其結果係示於下表3。

(1)初始放電容量(mAh/g)：放電實驗係於在1.5 V至2.8 V之電壓範圍於0.1 C之條件下進行，且測量於1.5 V之放電容量。

[表3]

分類	實施例								比較例			
	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8	2-1	2-2	2-3	2-4
球磨時間 (min)	5	5	5	5	5	5	5	15	5	5	5	5
孔隙體積	0.97	1.34	1.24	1.22	1.13	0.96	1.1	0.93	0.83	0.90	0.74	0.72
比表面積	245.0	-	-	-	-	243.0	220	233	194.0	201.0	187.0	276.0
體密度	68	60	67	75	74	69	-	-	63	69	75	90
體積電阻係數	-	-	-	-	-	-	0.012	0.012	-	-	-	-
平均孔徑	-	-	-	-	-	-	37.44	32.28	-	-	-	-
體積平均粒度	-	-	-	-	-	-	47	20	-	-	-	-
初始放電容量	1,103	1,295	1,215	1,205	1,155	1,108	-	-	911	824	789	864

【0135】參考表3，應用於實施例2-1至2-8及比較例2-1至2-3之碳奈米管具有纏結型二次結構形狀，因而於球磨處理前/後之孔隙體積之變化微不足道。然而，應用於比較例2-4之碳奈米管具有束狀型二次結構形狀，因而於球磨處理前/後之孔隙體積顯著縮減。實施例2-1至2-6之一次電池使用具有0.94 cm³/g或更大之孔隙體積的碳奈米管作為正極，因而該等正極具有優異的攜帶能力。因此，該等正極能充分攜帶硫，因而一次電池展現提高之初始放電容量。

【0136】此外，比較實施例2-1至2-6之一次電池的結果確認於球磨處理後之碳奈米管的孔隙體積愈大，則一次電池之初始放電容量愈高。

【0137】比較其中碳奈米管之孔隙體積和體密度彼此相同之實施例2-4及2-5的情況，比表面積愈大，則體積電

阻係數愈低，以及孔隙體積於球磨處理後進一步增大且一次電池展現提高之初始放電容量。從該等結果確認碳奈米管之比表面積亦影響一次電池之初始放電容量。

【0138】同時，比較例2-1至2-3之一次電池使用具有小於 $0.94\text{ cm}^3/\text{g}$ 之孔隙體積的碳奈米管作為正極，因而該等正極展現不良攜帶能力。因此，該等正極無法充分攜帶硫，因而一次電池展現低初始放電容量。亦確認，不像實施例之一一次電池，在比較例2-1至2-3之一次電池中，於球磨處理後之碳奈米管之孔隙體積對一次電池之初始放電容量無重大影響。

【0139】雖然比較例2-4之一次電池使用具有與實施例相等的孔隙體積之碳奈米管作為正極，但該等碳奈米管具有束狀型二次結構形狀，因而孔隙體積因球磨處理而顯著縮減。因此，當該正極應用於鋰-硫電池時，無法充分攜帶硫，因而該鋰-硫電池之初始放電容量會顯著降低。

7. 用於一次電池的正極之製造及評估

1)正極及一次電池(鋰-亞硫醯氯電池)之製造

實施例3-1至3-7以及比較例3-1及3-2

<正極之製造>

【0140】正極活性材料、黏合劑、及溶劑係如下表4所示之組分及用量條件下混合及攪拌以製備正極組成物。將所製備之正極組成物塗布至膨脹之鎳(expanded nickel)基板，然後於 120°C 及 100 mbar 下真空乾燥240分鐘，從而

完成具有厚度 0.8 mm之正極的製造。

<一次電池之製造>

【0141】使用實施例及比較例之各正極、作為負極之鋰金屬薄膜、及藉由將LiAlCl₄鹽溶解於SOCl₂溶劑中所製備之(1.25M)電解液以製造捲繞型電池。

[表4]

分類		實施例							比較例	
		3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7	3-1	3-2
(A) 正極活性材料 (重量份)	A-1	1	0.7	0.5	0.3	1	-	-	-	-
	A-2	-	-	-	-	-	0.5	0.3	-	-
	A-3	-	0.3	0.5	0.7	-	0.5	0.7	1	0.3
	A-4	-	-	-	-	-	-	-	-	0.7
(B)黏合劑 (重量份)		0.8	0.8	0.8	0.8	0.405	0.8	0.8	0.8	0.8
(C) 溶劑 (重量份)	C-1	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2
	C-2	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1

(A-1)實施例 2-7之粉碎之碳奈米管

(A-2)實施例 2-8之粉碎之碳奈米管

(A-3)乙炔黑(AB)：可得自 Denka之 SB50L

(A-4) Ketjen黑(KB)：可得自 LION之 EC3001J

(B) PTFE-D，可得自 DAIKIN (聚四氟乙烯，PTFE)

(C-1)異丙醇(IPA)

(C-2)水

2)正極組成物、正極、及一次電池(鋰-亞硫鹽氯電池)之評估

實驗例 3-1

【0142】根據實施例及比較例之正極組成物、正極、及一次電池的物理性質係使用以下所述方法測量，且其結果係示於下表5。

(1)體積電阻係數($\Omega \cdot \text{cm}$)：使用可得自 N&H Technology GmbH之MCP-PD51測量。具體而言，將0.4g之各正極組成物置入於25℃之具有1 cm直徑的圓柱形樣本槽，然後將壓力依序升高至4 kN (12.73 MPa)、8 kN (25.46 MPa)、12 kN (38.20 MPa)、16 kN (50.93 MPa)、及20 kN (63.66 MPa)，且於壓力為20 kN (63.66 MPa)時正極組成物之厚度為0.1 cm，並測量此時之電位差、電流、及電阻，然後套用至方程式以獲得體積電阻係數。此外，使用趨勢線計算於1 g/cc密度之體積電阻係數。

(2)比表面積(m^2/g)：以與實驗例 1-1中之相同方式測量。

(3)孔隙體積(cm^3/g)：以與實驗例 1-1中之相同方式測量。

(4)平均孔徑(nm)：以與實驗例 1-1中之相同方式測量。

(5)厚度(mm)：使用游標卡尺測量

(6)是否形成龜裂：使用光學顯微鏡對各正極表面拍照。

×：無龜裂，○：形成龜裂

(7)放電時間(sec)：電流密度條件如下：於30秒之初始休息期間之後(於1A達30秒→30秒休息期間→於0.25A達600秒→30秒休息期間→於0.6A達300秒)，且重複該過程以進行放電實驗直到最終電壓(2.0V)，從而測量放電時間。

(8)放電容量(mAh/g)：放電實驗係對各一次電池以0.6A之電流密度及恆定電流進行直到最終電壓(2.0V)，從而測量放電容量。

[表5]

分類		實施例							比較例	
		3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7	3-1	3-2
體積電阻係數		0.0191	0.0185	0.0313	0.0316	-	-	0.0185	0.0414	0.0281
正極	比表面積	166	122	114	77	-	-	77	43	178
	孔隙體積	1.06	0.69	0.55	0.37	-	-	0.29	0.14	0.34
	平均孔徑	23.4	20.7	19.5	18.1	-	-	14.0	13.0	8.4
	厚度(mm)	0.8	0.8	-	-	0.8	0.8	-	0.8	0.8
	發生龜裂	×	×	×	×	×	×	×	×	×
一次電池	放電時間	11,030	11,020	-	-	11,305	10,069	-	8,650	9,142
	放電容量	1,047	1,040	-	-	1,085	1,035	-	927	1,026

【0143】參考表5，實施例3-1至3-7之用於一次電池的正極具有比起比較例3-1及3-2之用於一次電池之正極更大之孔隙體積及更大之平均孔徑，因而該等正極之攜帶硫的能力優異。從該等結果確認實施例之一次電池展現顯著

增進之放電時間及放電容量。

【0144】同時，比較例3-1之用於一次電池的正極具有小孔隙體積，因而其攜帶硫的能力不佳。因此，該正極無法充分攜帶硫，因而該一次電池展現低放電容量及短放電時間。

【0145】此外，比較例3-2之用於一次電池的正極儘管具有適當孔隙體積，但具有小平均孔徑，因而其攜帶硫的能力不佳。因此，由於該正極無法充分攜帶硫，該一次電池展現低放電容量及短放電時間。

【符號說明】

【0146】

1、2、3、4：探針

I：電流

U：電位差

t：置入圓柱形樣本槽之CNT於20 kN (63.66 Mpa)下的厚度

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種碳奈米管，其具有 $0.94 \text{ cm}^3/\text{g}$ 或更大之孔隙體積且為纏結型。

【第2項】

如申請專利範圍第1項之碳奈米管，其中，該碳奈米管具有 $0.95 \text{ cm}^3/\text{g}$ 或更大之孔隙體積。

【第3項】

如申請專利範圍第1項之碳奈米管，其中，該碳奈米管在 25°C 之溫度及 20 kN 之壓力下具有 $0.0187 \Omega \cdot \text{cm}$ 或更低之體積電阻係數。

【第4項】

如申請專利範圍第1項之碳奈米管，其中，該碳奈米管具有 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 之比表面積。

【第5項】

一種製造碳奈米管之方法，該方法包含：

使包含主觸媒前驅物及輔觸媒前驅物之混合物支撐於 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上以製備活性載體；

經由包含真空乾燥之多階段乾燥來乾燥該活性載體；

熱處理該經乾燥活性載體以製備受支撐之觸媒；以及

在該受支撐之觸媒存在下製造碳奈米管。

【第6項】

如申請專利範圍第5項之方法，其中，該多階段乾燥包含環境壓力乾燥及真空乾燥。

【第7項】

如申請專利範圍第6項之方法，其中，該環境壓力乾燥係於在80℃至160℃之範圍的溫度進行。

【第8項】

如申請專利範圍第6項之方法，其中，該真空乾燥係於在80℃至300℃之範圍的溫度及在1 mbar至200 mbar之範圍的壓力進行。

【第9項】

如申請專利範圍第5項之方法，其中，該多階段乾燥包含一級真空乾燥及二級真空乾燥，其中該一級真空乾燥係於第一溫度進行而該二級真空乾燥係於高於該第一溫度之第二溫度進行。

【第10項】

如申請專利範圍第9項之方法，其中，該第一溫度係在80℃至160℃之範圍，而該第二溫度係在175℃至300℃之範圍。

【第11項】

如申請專利範圍第5項之方法，其中，輔觸媒包含選自由釩及鉬所組成之群組中之一或多者。

【第12項】

如申請專利範圍第11項之方法，其中該混合物包含該輔觸媒前驅物以使釩與鉬之總和對釩之莫耳比在1:0.45至1:0.95之範圍。

【第13項】

一種用於一次電池之正極，該正極包含：

正極活性材料，其包含具有 $0.94 \text{ cm}^3/\text{g}$ 或更大之孔隙體積且為纏結型之碳奈米管；以及
黏合劑。

【第14項】

如申請專利範圍第13項之正極，其中，該用於一次電池之正極具有 $0.25 \text{ cm}^3/\text{g}$ 或更大之孔隙體積以及 13.5 nm 或更大之平均孔徑。

【第15項】

如申請專利範圍第13項之正極，其中，該用於一次電池之正極具有 $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 之比表面積。

【第16項】

如申請專利範圍第13項之正極，其中，該碳奈米管具有 $0.95 \text{ cm}^3/\text{g}$ 或更大之孔隙體積。

【第17項】

如申請專利範圍第13項之正極，其中，該碳奈米管在 25°C 之溫度及 20 kN 之壓力下具有 $0.0187 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ 或更低之體積電阻係數。

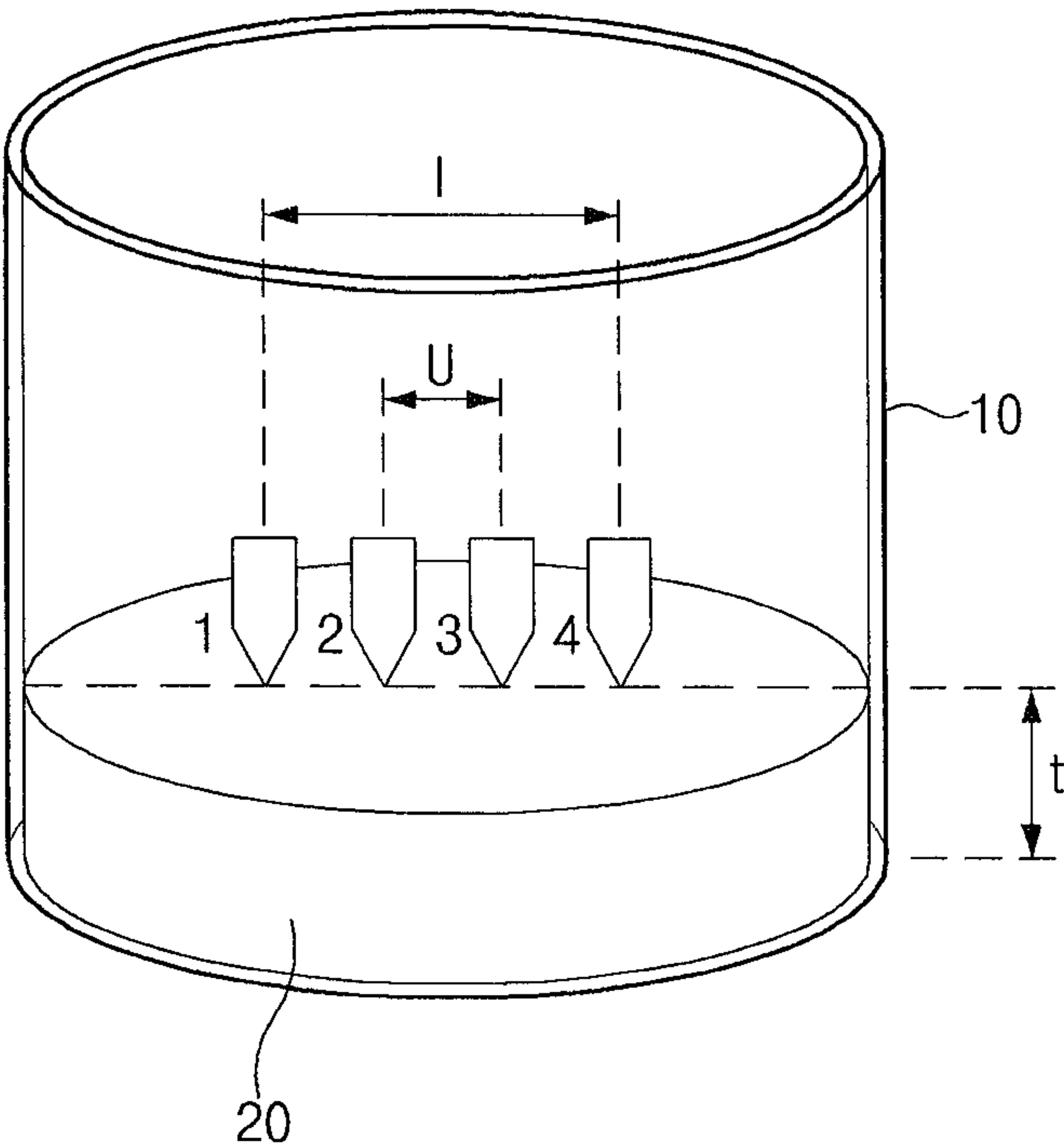
【第18項】

如申請專利範圍第13項之正極，其中，該碳奈米管具有 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 之比表面積。

【第19項】

一種一次電池，其包含如申請專利範圍第13項之正極。

【發明圖式】



【圖 1】