

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

石墨烯複合物、石墨烯複合物之製造方法及用於含石墨烯複合物的鋰離子電池之電極

GRAPHENE COMPOSITE, METHOD FOR PRODUCING
GRAPHENE COMPOSITE AND ELECTRODE FOR LITHIUM ION
BATTERY CONTAINING GRAPHENE COMPOSITE

【技術領域】

【0001】本發明係有關於石墨烯複合物、石墨烯複合物之製造方法、含有該石墨烯複合物之鋰離子電池之導電性添加劑、含有該石墨烯複合物之鋰離子電池之糊料、及含有該石墨烯複合物之鋰離子電池之電極。

【先前技術】

【0002】鋰離子蓄電池具有比習知蓄電池(諸如，鎳-金屬氫化物電池及鎳-鎘電池)更大的容量及更高的電壓，及具有極少自放電特性及無記憶效益特徵。近年來，鋰離子蓄電池係應用於各種領域，諸如電氣產品、運輸設備及航空太空，於此種情況下，對鋰離子電池之容量加大及功率增高的預期不斷地增長。

【0003】鋰離子蓄電池之電極活性材料具有極高理論容量；但其難以達到如理論容量高的電池容量充放電。原因中之一者為正電極內部之內電阻，努力試圖藉將導電性添加劑導入正電極內部而將該電池容量調整至接近理論容量。目前主要使用的導電性添加劑為碳黑。但因碳黑為非晶形碳，故對導電性質之改良不足。又，碳奈米管經研究作為具有較高導電性質之材料，但其極為昂貴。

【0004】石墨烯乃具有高導電性質、高導熱率及優異可撓性之

材料，近年來特別引人注目。石墨烯為具有大的比表面積之極薄材料，每單位重量的石墨烯薄片之數目高，因此石墨烯作為電池電極之導電性添加劑有高度潛力。但因石墨烯表面具有一結構，其中苯環連續地鏈接，石墨烯薄片傾向於透過 π - π 鍵堆疊，因此難以將石墨烯良好地分散於極性溶劑。因此，該石墨烯有分散於電極糊料或樹脂之問題。

【0005】 為了改良石墨烯於極性溶劑之分散性，已經廣泛地研究有關對石墨烯施用表面處理。表面處理之方法廣義地劃分成運用共價鍵之表面處理及運用分散劑之表面處理以透過非共價鍵黏著至石墨烯表面。

【0006】 於前一方法中，石墨烯氧化物上的羧基、羥基及環氧基變成與表面處理劑反應之活性部位。藉由該表面處理劑與此等活性部位經由共價鍵反應而將一新官能基導入石墨烯內。此種方法可藉導入新穎官能基而改良分散性，但其缺點為產生石墨烯之結構缺陷而減低了導電性質。

【0007】 於後述方法中，可能防止石墨烯-石墨烯堆疊，同時保有石墨烯之導電性質，原因在於分散劑係藉非共價鍵諸如， π - π 交互作用、凡得瓦爾力及氫鍵之作用而吸附在該石墨烯表面上之故。舉例言之，非專利文獻1描述使用茈衍生物作為分散劑。又，至於其它分散劑，6-胺基-4-羥基-2-萘、茈丁酸及茈磺酸、四氰基鎳酸苯醌、及茈二醯亞胺衍生物係為眾所周知(非專利文獻2及3)。再者，專利文獻1及2揭示使用胺基嘧啶及鹽酸多巴胺作為分散劑。

[引述列表]

[專利文獻]

[PTL 1]

WO 2013/181994 A

[PTL 2]

CN 103137975 B

[非專利文獻]

[NPL 1]

X. Zhang et al. Materials Science and Engineering C 33 (2013)
3851-3857

[NPL 2]

R. Hao et al. Chem. Commun., 2008, 6576-6578

[NPL 3]

S. Wang et al. ACS Nano., 2010, 6180-6186

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

【0008】 但該引述列表中描述的該等分散劑為昂貴化合物，因而有鋰離子蓄電池之生產成本顯著增高的問題。本發明之一目的係提供一種石墨烯複合物，該石墨烯複合物具有等於或高於使用前述該等分散劑之石墨烯的效能，及藉由使用價廉易得的分散劑而減低了成本。

(解決問題之技術手段)

【0009】 本發明人發現藉由採用一種複合物包括石墨烯粉末及具有二氫吡唑酮結構之化合物，可賦與該石墨烯粉末高導電性質及高度分散性。

(對照先前技術之功效)

【0010】 本發明中之石墨烯複合物可賦與於極性溶劑之分散性，同時維持高導電性質。再者，藉由使用具有高度分散性及高導電性質之此種石墨烯連同黏結劑及電極活性材料，變成可能提供具有優異放電效能之鋰離子電池電極。

【圖式簡單說明】

【0011】 無

【實施方式】

<石墨烯複合物>

【0012】 本發明之石墨烯複合物為一種包括石墨烯粉末及具有二氫吡唑酮結構之化合物之複合物。於本發明之一較佳具體例中，該石墨烯粉末與該具有二氫吡唑酮結構之化合物彼此混合，及至少部分的具有二氫吡唑酮結構之化合物係呈黏附至該石墨烯粉末表面狀態。

[石墨烯]

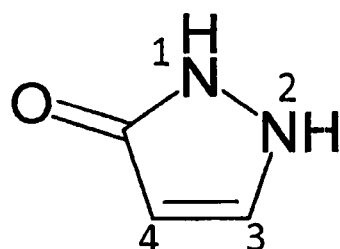
【0013】 本發明中之石墨烯為其中層疊一塊或數塊單層石墨烯且具有薄片狀形狀的結構體。石墨烯之結構體厚度並無特殊限制，較佳地為100奈米以下，更佳地為50奈米以下，及又更佳地為20奈米以下；及該厚度之下限較佳地為0.3奈米以上，更佳地為1.0奈米以上，及又更佳地為1.5奈米以上。於該石墨烯之平面方向之尺寸並無特殊限制；但該尺寸之下限較佳地為0.5微米以上，更佳地為0.7微米以上，及又更佳地為1微米以上，及上限較佳地為50微米以下，更佳地為10微米以下，及又更佳地為5微米以下。此處，於該石墨烯之平面方向之尺寸係指一石墨烯薄片之表面的最長直徑與最短直徑之一平均值。

[具有二氫吡唑酮結構之化合物]

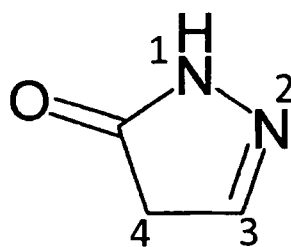
【0014】 本發明之石墨烯複合物包括具有二氫吡唑酮結構之化合物。如所描述之二氫吡唑酮具有其中電子軛合五員環含有兩個氮原子之結構。另一方面，該石墨烯具有一種其中許多同平面苯環連續地鏈接之結構，及也具有高度吸附性質，原因在於傾向於引發與電子軛合環系化合物之 π - π 交互作用之故。又，藉還原石墨氧化物獲得的石墨烯含有某個酸官能基，諸如羥基、羧基及環氧基，及對含氮化合物具有高度親和力。因此，含有多個氮原子且為電子軛合環系化合物的該二氫吡唑酮結構對該石墨烯具有極度高的親和力。再者，因二氫吡唑酮之結構具有醯胺鍵於其結構中，故其對極性溶劑具有高親和力。如前文描述，該二氫吡唑酮結構組合了對石墨烯之親和力與對極性溶劑之親和力，及具有適用以將該石墨烯分散於該極性溶劑之性質。

【0015】 二氫吡唑酮的兩個異構物為3-二氫吡唑酮型及5-二氫吡唑酮型，其結構及位置係如化學式1顯示。於該二氫吡唑酮結構中，發明人定義第一位置在酮基旁的該氮原子上，及第三位置在接近第二氮原子的該碳原子上。

[化學式1]



3-二氫吡唑酮



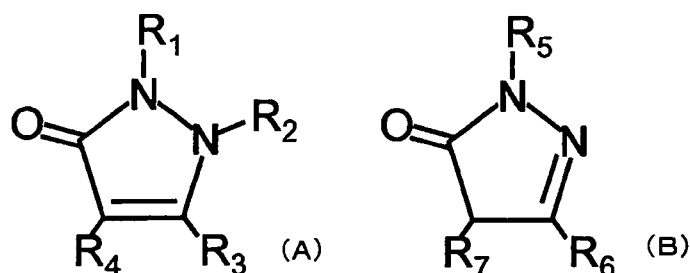
5-二氫吡唑酮

【0016】 具有任一結構之化合物可用於本發明；但較佳地係使用比5-二氫吡唑酮型化合物更多個位置之3-二氫吡唑酮型化合物用

以增加官能基及容易地提升對石墨烯之親和力。又，該化合物中之二氫吡唑酮結構之數目可為一個或多個(例如，兩個)來更提升對石墨烯之親和力。

【0017】 至於該具有二氫吡唑酮結構之化合物，較佳地為由如下通式(A)或(B)表示之化合物：

[化學式2]



其中R₁至R₇中之任一者獨立地表示氫原子或任何取代基。

【0018】 當R₁至R₇中之任一者為取代基時，該取代基之種類並無特殊限制；但該取代基較佳地含有30個以下之原子以免損害該二氫吡唑酮結構對石墨烯之親和力。

【0019】 具有二氫吡唑酮結構之化合物較佳地含有芳香族基作為二氫吡唑酮結構之取代基，以便改良對石墨烯之吸附性質。換言之，於由如上通式(A)或(B)表示之化合物中，較佳地，R₁至R₄中之至少一者或R₅至R₇中之至少一者為芳香族基。至於該取代基芳香族基，以苯基及萘基為佳，原因在於該等基團容易吸附至石墨烯上。於此一取代基芳香族基中，該芳香族基可進一步有一取代基。於此種情況下，以對提升極性溶劑之親和力觀點，較佳係使用磺酸基、羧基、酮基、羥基、胺基、或氯基作為該取代基。再者，特佳地適合使用磺基苯基或氯苯基，原因在於其對極性溶劑具有高親和力。又，於一分子之具有二氫吡唑酮結構之化合物中的取代基芳香

族基之數目可為一個或多個(例如，兩個)來進一步提升對石墨烯之親和力。

【0020】 當該取代基芳香族基直接地鍵結至作為對石墨烯之酸官能基的吸附部位之氮時，因該取代基芳香族基能夠更加改良對石墨烯之吸附性質，故該取代基芳香族基較佳地係存在於該二氫吡唑酮結構之第一位置或第二位置，及特別較佳地係存在於該二氫吡唑酮結構之第一位置，原因在於能夠更進一步有效運用與酮基($C=O$)之交互作用故。換言之，於由如上通式(A)或(B)表示之化合物中， R_1 、 R_2 或 R_3 較佳地為芳香族基，及 R_1 或 R_3 特別較佳地為芳香族基。

【0021】 又，具有二氫吡唑酮結構之化合物較佳地具有甲基及/或羧基作為二氫吡唑酮結構之取代基。換言之，於由如上通式(A)或(B)表示之化合物中，較佳地， R_1 至 R_7 中之至少一者為甲基或羧基。該甲基為小型官能基且為電子釋放作用取代基。因此，甲基可有效地施捨電子給具有極少立體封阻的該二氫吡唑酮結構，及結果可進一步提升具有二氫吡唑酮結構之化合物本身對石墨烯之親和力。又，該羧基藉由與二氫吡唑酮結構電子軛合，能夠提升具有二氫吡唑酮結構之化合物本身對石墨烯之親和力。又，於一分子之具有二氫吡唑酮結構之化合物中的取代基甲基及/或取代基羧基之數目可為一個或多個(例如，兩個)來進一步提升對石墨烯之親和力。

【0022】 取代基甲基或取代基羧基較佳地係取代該二氫吡唑酮結構之第三位置，使得該二氫吡唑酮結構對石墨烯可具有更高親和力。換言之，於由如上通式(A)或(B)表示之化合物中， R_3 或 R_6 較佳地為甲基或羧基。

【0023】 同時具有前述取代基芳香族基及取代基甲基及/或取

代基羧基之化合物用作為用於本發明之具有二氫吡啶酮結構之化合物為特佳。

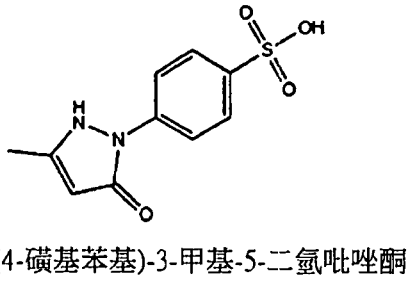
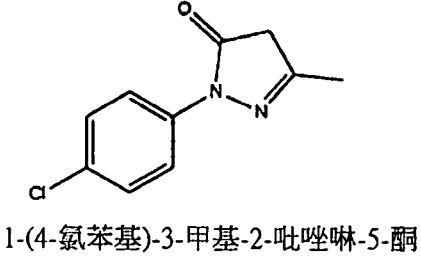
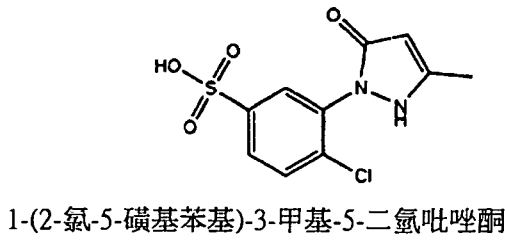
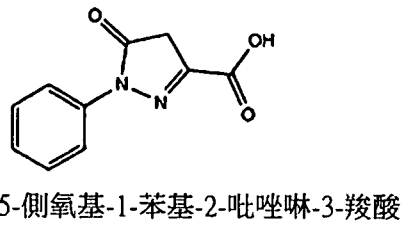
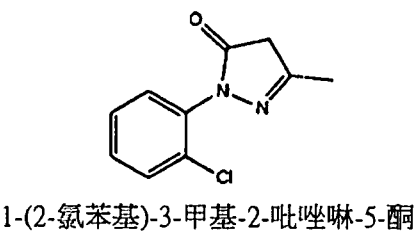
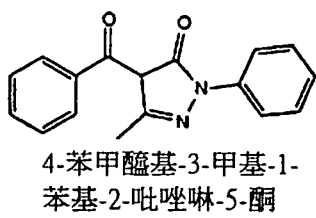
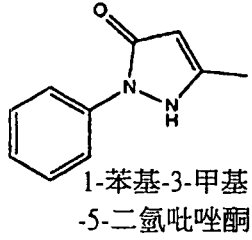
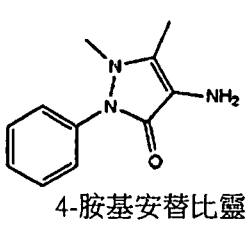
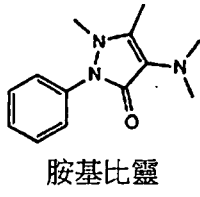
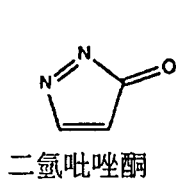
【0024】於本發明中該具有二氫吡啶酮結構之化合物可具有前述作為該二氫吡啶酮結構之取代基之基團以外的其它取代基，只要該取代基不干擾本發明之效果即可。換言之，於由如上通式(A)或(B)表示之化合物中，該化合物可具有前述於R₁至R₇所述基團以外的其它取代基。至於其它取代基，以電子釋放作用取代基為佳，及其特定實例包括胺基、烷基胺基、二烷基胺基、羥基、烷氧基、氯基、溴基、碘基、硝基、氰基、醛基、及酮基。

【0025】於此等基團中，以胺基、烷基胺基、二烷基胺基、及氯基為更佳，原因在於其更進一步提升具有二氫吡啶酮結構之化合物本身對石墨烯之親和力；及以胺基、烷基胺基、及二烷基胺基為特佳，原因在於其立體封阻小之故。又，以此等胺基、烷基胺基、及二烷基胺基之鹽，亦即銨鹽其抗衡離子為鹵素陰離子(氯化銨、溴化銨、及碘化銨)者為特佳。此處，至於鹵素之陰離子，以氯離子(氫氯酸銨)為特佳，原因在於其幾乎不會造成立體封阻之故。

【0026】具有二氫吡啶酮結構之化合物之一特佳態樣，換言之，具有芳香族基作為於該二氫吡啶酮結構之一第一位置之取代基及具有甲基或羧基作為一第三位置之取代基之該化合物之實例包括安替比靈(antipyrine) (CAS：60-80-0)、胺基比靈(aminopyrine) (CAS：58-15-1)、4-胺基安替比靈(CAS：83-07-8)、1-苯基-3-甲基-5-二氫吡啶酮(CAS：89-25-8)、4-苯甲醯基-3-甲基-1-苯基-2-吡啶啉-5-酮(CAS：4551-69-3)、1-(2-氯苯基)-3-甲基-2-吡啶啉-5-酮(CAS：14580-22-4)、5-側氧基-1-苯基-2-吡啶啉-3-羧酸(CAS：

119-18-6)、1-(2-氯-5-磺基苯基)-3-甲基-5-二氫吡唑酮(CAS : 88-76-6)、1-(4-氯苯基)-3-甲基-2-吡唑啉-5-酮(CAS : 13024-90-3)、及1-(4-磺基苯基)-3-甲基-5-二氫吡唑酮(CAS : 89-36-1), 其分別地以下式表示, 及其鹽酸鹽。

[化學式3]



【0027】 其中, 以安替比靈、胺基比靈、4-胺基安替比靈及其鹽酸鹽(安替比靈鹽酸鹽、胺基比靈鹽酸鹽、及4-胺基安替比靈鹽酸

鹽)為特佳。

【0028】 本發明之石墨烯複合物之分散性係藉二氫吡唑酮結構中之氮原子與石墨烯中之酸基諸如羥基或羧基之交互作用改良。結果，藉X光光電子分光術(XPS)測量得之氮對碳之原子比變成針對石墨烯表面上具有二氫吡唑酮結構之化合物塗膜之數量的一參數，及原子比過高有時造成導電性質劣化，及原子比過低可能造成分散性劣化。因此，藉X光光電子分光術(XPS)測量得之於本發明之石墨烯複合物中氮對碳之原子比較佳地為0.010以上至0.080以下，更佳地為0.020以上至0.070以下，及特佳地為0.025以上至0.050以下。

【0029】 於本發明之石墨烯複合物中，因鍵結至該石墨烯之官能基影響分散性，氮對碳之原子比愈高，則分散性愈高。另一方面，當氮對碳之原子比過高時，導電性質可能劣化，因此，藉XPS測量得的氮對碳之原子比較佳地為0.01以上至0.10以下，更佳地為0.03以上至0.08以下，及特佳地為0.05以上至0.07以下。

【0030】 具有二氫吡唑酮結構之化合物對石墨烯之重量比並無特殊限制；但當具有二氫吡唑酮結構之化合物之比值過小時，可能造成石墨烯粉末之分散性不足。另一方面，當具有二氫吡唑酮結構之化合物之比值過大時，石墨烯複合物之導電性質可能劣化。於該石墨烯複合物中具有二氫吡唑酮結構之化合物之比值較佳地為10%重量比以上，及更佳地為15%重量比以上。又復，該比值較佳地為30%重量比以下，及更佳地為25%重量比以下。

【0031】 具有二氫吡唑酮結構之化合物係包含在該石墨烯複合物內之事實可藉使用TOF-SIMS方法分析。於該TOF-SIMS方法

中，於試樣表面之物質係藉使用脈衝化離子(一次離子)照射置於超高真空的試樣表面，及自該試樣表面釋放的離子(二次離子)接受質量分析進行分析。當含有該具有二氫吡唑酮結構之化合物之該石墨烯複合物係藉此項技術分析時，獲得衍生自具有二氫吡唑酮結構之化合物之峰。

<製備石墨烯複合物之方法>

【0032】 本發明之石墨烯複合物可藉混合石墨烯粉末與具有二氫吡唑酮結構之化合物製備。具有二氫吡唑酮結構之化合物與石墨烯粉末之混合方法並無特殊限制，及眾所周知之混合器或混練機可用於混合。該方法之特定實例包括使用自動研砵、三輥磨機、珠磨機、軌道球磨機、均化器、軌道混合機、雙螺桿混練機等之方法。

【0033】 本發明之石墨烯複合物也可經由一種於具有二氫吡唑酮結構之化合物存在下還原石墨氧化物之方法製備。此種方法為較佳的原因在於：具有二氫吡唑酮結構之化合物可良好地吸附在石墨烯上。後文中，將以細節描述該種於具有二氫吡唑酮結構之化合物存在下還原石墨氧化物之方法。

[石墨氧化物]

【0034】 本發明之石墨氧化物為經氧化的一種石墨，其於X光繞射測量具有9度至13.0度之峰，此乃石墨氧化物之特異性峰。於此種石墨氧化物中，取決於分散液之pH條件，其結構塌陷；及取決於其氧化程度，該石墨氧化物變成具有一層或數層的石墨烯氧化物。

【0035】 製備石墨氧化物之方法並無特殊限制，可採用眾所周知之方法，諸如休默斯(Hummers)方法。又，可購買市售石墨氧化物。休默斯(Hummers)方法用於製備本發明之石墨氧化物之案例容

後詳述。

【0036】 用作為石墨氧化物之原料的石墨可為人工石墨或天然石墨；但較佳地使用天然石墨。原料石墨之篩號較佳地為300至20000，及更佳地為500至5000。

【0037】 石墨(石墨粉末)及硝酸鈉置於濃硫酸，及徐緩添加高錳酸鉀同時攪拌所得混合物，以免造成溫度升高，及所得混合物於25℃至50℃之溫度下攪拌/反應0.2小時至5小時。其後，所得混合物藉添加去離子水稀釋以形成懸浮液，及懸浮液於80℃至100℃之溫度下反應5分鐘至50分鐘。最後，加入過氧化氫及去離子水，及所得混合物反應1分鐘至30分鐘以獲得石墨氧化物分散液。所得石墨氧化物分散液經過濾及洗滌而獲得石墨氧化物凝膠。藉凍乾法、噴乾法等自石墨氧化物凝膠去除溶劑而獲得石墨氧化物粉末。

【0038】 舉例言之，個別反應物以150毫升至300毫升濃硫酸、2克至8克硝酸鈉、10克至40克高錳酸鉀及40克至80克過氧化氫之比率添加至10克石墨。當添加硝酸鈉及高錳酸鉀時，溫度係藉冰浴控制。當添加過氧化氫時，去離子水之重量比過氧化氫之重量高10倍至20倍。使用濃硫酸之重量含量較佳地為70%以上，及更佳地為97%以上。

【0039】 雖然石墨氧化物具有高度分散性，但其為絕緣性而無法用作為導電性添加劑或其類。當石墨氧化物之氧化程度過高時，藉還原所得的石墨烯複合物之導電性質可能劣化。如此，於該石墨氧化物中之氧對碳之原子比較佳地為0.5以下。若該石墨並未氧化深入其內部，則藉還原該石墨氧化物幾乎不會獲得薄片狀石墨烯複合物。據此，當藉X光繞射法分析石墨氧化物時，較佳地無檢測得石

墨之特異性峰。

[還原步驟]

【0040】雖然已經氧化，但比較石墨烯，石墨氧化物含有剩餘大量芳香環，因此該具有二氫吡唑酮結構之化合物將容易地吸附在石墨氧化物上。因此，當該石墨氧化物係於石墨氧化物與具有二氫吡唑酮結構之化合物混合之狀態下還原時，可能製備具有二氫吡唑酮結構之化合物良好地吸附於其上的一種石墨烯複合物。

【0041】當該石墨氧化物係於具有二氫吡唑酮結構之化合物存在下還原時，該還原可於該具有二氫吡唑酮結構之化合物與該石墨氧化物適度地混合之狀態下進行。舉例言之，該還原可於該石墨氧化物及該具有二氫吡唑酮結構之化合物分散於溶劑內或溶解於溶劑內之狀態下進行。於此種情況下，該石墨氧化物及該具有二氫吡唑酮結構之化合物兩者較佳地完全地溶解於溶劑內，但其部分可維持固體不被溶解。至於溶劑，以極性溶劑為佳，不限於下列溶劑，其實例包括水、乙醇、甲醇、1-丙醇、2-丙醇、N-甲基-2-吡咯啉酮、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、二甲亞砷、 γ -丁內酯等。又，溶劑並非必要，只要該石墨氧化物與該具有二氫吡唑酮結構之化合物為適度地混合即可，及只要該石墨氧化物與該具有二氫吡唑酮結構之化合物可藉混練原樣呈固體混合即可。

【0042】還原劑之較佳實例包括二亞硫磺酸鈉、二亞硫磺酸鉀、亞硫酸鈉、亞硫酸鉀、硫代硫酸鈉、硫代硫酸鉀、亞磷酸、硼氫化鈉、鐵粉、鋁粉、胼水合物、抗壞血酸鈉、抗壞血酸鉀、抗壞血酸等。本發明之還原劑較佳地為無機還原劑，原因在於還原之後幾乎不會殘留氧化物，及以二亞硫磺酸鈉、二亞硫磺酸鉀、亞硫酸

鈉、亞硫酸鉀、硫代硫酸鈉、硫代硫酸鉀、亞磷酸、硼氫化鈉、鐵粉、鋁粉、及胼水合物用作為還原劑為較佳。其中以容易於周溫還原石墨氧化物的二亞硫磺酸鈉及二亞硫磺酸鉀為特佳。

【0043】 還原劑之用量並無特殊限制；但還原劑與石墨氧化物間之重量比較佳地為1:1至3:1，原因在於較佳地能夠充分還原石墨氧化物。

【0044】 石墨氧化物於其中被還原的分散液之濃度並無特殊限制；但石墨氧化物之濃度較佳地為0.1毫克/毫升至100毫克/毫升。

【0045】 還原石墨氧化物之分散液之溫度並無特殊限制；但該溫度較佳地為40°C以上，及更佳地為50°C以上，原因在於若溫度過低，則反應之進行變不足。當於還原期間分散液之濃度藉溶劑之蒸發而變成不均勻時，還原反應可能變得不均勻，因此溫度較佳地為90°C以下，及更佳地為80°C以下。

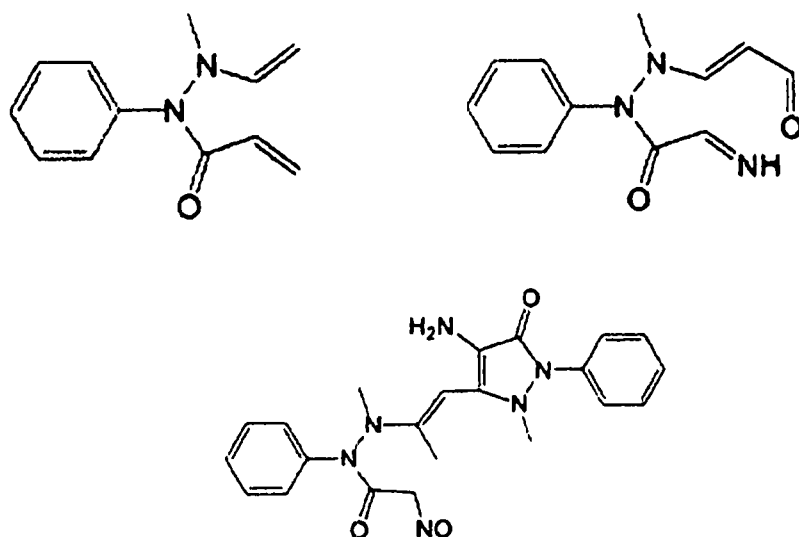
【0046】 還原石墨氧化物時，該具有二氫吡唑酮結構之化合物對該石墨氧化物之重量比並無特殊限制；但該比值較佳地為0.2以上至4以下，及更佳地為0.5以上至2以下，原因在於該比值可能對具有二氫吡唑酮結構之化合物殘留在該石墨烯表面上之數量有影響。

【0047】 如前文描述，藉於該具有二氫吡唑酮結構之化合物存在下還原該石墨氧化物所得的石墨烯具有高度分散性，且可合宜地分散在特別是極性溶劑內。適合用於分散之溶劑之實例包括N-甲基-2-吡咯啉酮、 γ -丁內酯、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、羧甲基纖維素等。由於該石墨烯複合物於此等溶劑內具有高度分散性，故該石墨烯複合物可較佳地用作為電池材料。

【0048】 當於該具有二氫吡唑酮結構之化合物存在下進行還

原時，部分該具有二氫吡唑酮結構之化合物可被變性；但此種變性產物也促成分散狀態的改良。舉例言之，當使用胺基安替比靈時，有時會製造出下述化合物。此種化合物之存在可藉TOF-SIMS檢測。

[化學式4]



[洗滌及乾燥步驟]

【0049】於進行還原步驟之後，殘留表面處理劑及殘留還原劑係以溶劑洗滌，及然後藉凍乾、噴乾等去除溶劑，最後進行乾燥，及因而獲得石墨烯複合物。洗滌方法並無特殊限制，只要殘留成分可藉該方法去除即可，及洗滌之進行方式可藉於還原處理之後過濾或離心分離去除上清液，及重複再分散於溶劑及過濾。藉乾燥法包括凍乾、噴乾等去除水或溶劑，可獲得石墨烯複合物。

<鋰離子電池之導電性添加劑>

【0050】該導電性添加劑可為單獨使用本發明之石墨烯複合物，或可進一步添加另一成分至該石墨烯複合物。進一步添加的該導電性添加劑並無特殊限制，及其實例包括碳黑諸如爐黑、Ketjen Black碳黑、及乙炔黑；石墨諸如天然石墨(鱗片狀石墨等)及人工石

墨；導電纖維諸如碳纖維及金屬纖維；及金屬粉末，諸如銅、鎳、鋁及銀。

<鋰離子電池之電極糊料>

【0051】 鋰離子電池之電極糊料通常包含正電極之活性材料或負電極之活性材料、導電性添加劑、黏結劑及溶劑。部分本發明之導電性添加劑包含至少前述石墨烯複合物，及該導電性添加劑可用於負電極及正電極兩者。

【0052】 正活性材料並無特殊限制，及其實例包括鋰與過渡金屬之複合氧化物諸如，鈷酸鋰(LiCoO_2)、鎳酸鋰(LiNiO_2)、尖晶石型錳酸鋰(LiMn_2O_4)、三元系統其中部分鈷係以鎳及錳置換($\text{LiMn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$)及尖晶石型錳酸鋰(LiMn_2O_4)；以橄欖石為主(以磷酸為主)之活性材料諸如，磷酸鋰鐵(LiFePO_4)及磷酸鋰錳(LiMnPO_4)；金屬氧化物諸如 V_2O_5 ；及金屬化合物諸如 TiS_2 、 MoS_2 及 NbSe_2 。

【0053】 負活性材料並無特殊限制，及其實例包括以碳為主之材料諸如，天然石墨、人工石墨及硬質碳、本發明之石墨烯複合物；其中 SiO 、 SiC 、或 SiOC 為基本組成元體之矽化合物；能夠與鋰進行轉化反應之金屬氧化物諸如，氧化錳(MnO)及氧化鈷(CoO)。

【0054】 該黏結劑可選自以氟為主的聚合物諸如，聚亞乙烯基氟(PVDF)及聚四氟乙烯(PTFE)；及橡膠類諸如，苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)及天然橡膠。

【0055】 該鋰離子電池之電極糊料之製法可藉混合前述活性材料、黏結劑及導電性添加劑與適量溶劑以製備電極糊料。該溶劑之實例包括N-甲基-2-吡咯啉酮、 γ -丁內酯、羧甲基纖維素、二甲基

乙醯胺等，及較佳地使用N-甲基-2-吡咯啉酮。

<鋰離子電池電極>

【0056】 鋰離子電池電極通常包含集流器、正電極之活性材料或負電極之活性材料、導電性添加劑、及黏結劑。該導電性添加劑、正活性材料、負活性材料、導電性添加劑、及黏結劑係如前文說明。正電極之集流器可為由鋁等形成的金屬箔。正電極之集流器可為由銅等形成的金屬箔。

【0057】 鋰離子電池電極之製法可藉施用電極糊料至集流器上及乾燥該糊料製備。

[實施例]

[原料]

【0058】 天然石墨粉末(1500篩號)係購自 Shanghai Yifan Graphite Co., Ltd.。

【0059】 安替比靈(antipyrine)、胺基比靈(aminopyrine)、4-胺基安替比靈、1-苯基-3-甲基-5-二氫吡唑酮、4-苯甲醯基-3-甲基-1-苯基-2-吡唑啉-5-酮、1-(2-氯苯基)-3-甲基-2-吡唑啉-5-酮、5-側氧基-1-苯基-2-吡唑啉-3-羧酸、1-(2-氯-5-磺基苯基)-3-甲基-5-二氫吡唑酮、1-(4-氯苯基)-3-甲基-2-吡唑啉-5-酮、1-(4-磺基苯基)-3-甲基-5-二氫吡唑酮、濃硫酸、硝酸鈉、高錳酸鉀、過氧化氫、鹽酸多巴胺、二亞硫磺酸鈉、二亞硫磺酸鉀、胼水合物、及N-甲基-2-吡咯啉酮係購自Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd或Aladdin Reagents Co., LTD。

【0060】 活性材料、導電性添加劑及聚亞乙烯基氟(PVDF)係購自下列。

LiFePO₄ : TATUNG CO

LiMn₂O₄ : Hohsen Corp.

導電性添加劑 : Denka (商品名 : 乙炔黑 , 粉末級)

PVDF : ARKEMA K.K. (商品名 : Kynar (註冊商標) , HSV-900)

[度量實施例1 : X光光電子分光術(XPS)度量]

【0061】 各個試樣之X光光電子分光術之度量係使用Quanter SXM (Physical Electronics, Inc. (PHI)製造)進行。X光之激勵光源為單色Al K α 1及K α 2線(1486.6 eV), 直徑設定為200微米, 及光電子脫逃角設定為45度。偵測該石墨烯複合物中之碳元素及氮元素, 及自偵測峰面積測定氮對碳之原子比(N/C比)。

[度量實施例2 : 電池效能評估]

【0062】 100份重量比磷酸鋰鐵(LiFePO₄)或高錳酸鋰(LiMn₂O₄)作為鋰電極活性材料, 5份重量比PVDF作為黏結劑, 1.5份重量比導電性添加劑, 適量黏度調整用之N-甲基-2-吡咯啉酮經添加以製備電極糊料。該電極糊料藉使用刮平刀片(300微米)施用至鋁箔上(厚度 : 18微米)及於200°C 乾燥15分鐘以製備電極板。該導電性添加劑係由0.75份重量比碳黑及0.75份重量比本發明之石墨烯複合物組成。正電極之厚度約為50微米。

【0063】 製成的電極板切割成15.9毫米直徑塊作為正電極, 鋰箔切割成16.1毫米直徑及0.2毫米厚度尺寸用作為負電極, Celgard #2400 (Celgard, LLC製造)切割成17毫米直徑尺寸用作為隔板, 含有1 M濃度之LiPF₆之由7:3比例之碳酸仲乙酯及碳酸二仲乙酯組成的溶劑用作為電解液以製備2042型錢幣型電池之半電池, 及評估電池效能。

【0064】 當使用磷酸鋰鐵(LiFePO_4)於活性材料時，電壓上限設定為4.0伏特及電壓下限設定為2.5伏特。當使用高錳酸鋰(LiMn_2O_4)於活性材料時，電壓上限設定為4.3伏特及電壓下限設定為3.0伏特。

【0065】 各個週期之充電速率設定為1C，第一週期及第二週期之放電速率設定為0.1C，第三週期及第四週期為0.5C，第五週期及第六週期為1C，第七週期及第八週期為3C，第九週期及第十週期為5C，及第十一週期及第十二週期為10C，及第十二週期之放電容量經測定。

[石墨氧化物之製備]

【0066】 1500篩號之天然石墨粉末(Shanghai Yifan Graphite Co., Ltd.生產)用作為原料，及於冰浴內於10克天然石墨粉末中添加220毫升98%濃硫酸，3.5克硝酸鈉及21克高錳酸鉀，及所得混合物機械式攪拌1小時，及混合液之溫度維持於20℃以下。混合液自冰浴中取出，及於35℃水浴中攪拌4小時，及其後藉添加500毫升離子交換水所得懸浮液進一步於90℃反應15分鐘。最後，添加600毫升離子交換水及50毫升過氧化氫，及所得混合物反應歷時5分鐘時間以獲得石墨氧化物分散液。該分散液在變冷之前趁熱過濾，金屬離子以稀鹽酸溶液洗滌，其中所含酸以離子交換水反復洗滌直到水的pH變成7以製備石墨氧化物凝膠。所製備之石墨氧化物凝膠之氧對碳之元素原子比為0.45。於後文實施例及比較例中，使用藉本方法製備之石墨氧化物。

[實施例1]

【0067】 100份重量比石墨氧化物，10份重量比安替比靈，及300份重量比二亞硫磺酸鈉添加至水中，及所得混合物維持於25℃

歷時50分鐘同時攪拌使其變均勻。所得混合物以離子交換水及乙醇洗滌及過濾。藉過濾所得濕濾餅經凍乾而獲得石墨烯複合物。

[實施例2]

【0068】 100份重量比石墨氧化物，28份重量比安替比靈，及300份重量比二亞硫磺酸鈉添加至水中，及所得混合物維持於40℃歷時10分鐘同時攪拌使其變均勻。其後，所得混合物以實施例1之相同方式經洗滌及過濾而獲得石墨烯複合物。

[實施例3]

【0069】 100份重量比石墨氧化物，27份重量比4-胺基安替比靈，及300份重量比二亞硫磺酸鈉添加至水中，及所得混合物維持於35℃歷時10分鐘同時攪拌使其變均勻。其後，所得混合物以實施例1之相同方式經洗滌及過濾而獲得石墨烯複合物。

[實施例4]

【0070】 100份重量比石墨氧化物，24份重量比1-苯基-3-甲基-5-二氫吡唑酮，及300份重量比二亞硫磺酸鈉添加至水中，及所得混合物維持於85℃歷時15分鐘同時攪拌使其變均勻。其後，所得混合物以實施例1之相同方式經洗滌及過濾而獲得石墨烯複合物。

[實施例5]

【0071】 100份重量比石墨氧化物，28份重量比5-側氧基-1-苯基-2-吡唑啉-3-羧酸，及300份重量比二亞硫磺酸鈉添加至水中，及所得混合物維持於45℃歷時50分鐘同時攪拌使其變均勻。其後，所得混合物以實施例1之相同方式經洗滌及過濾而獲得石墨烯複合物。

[實施例6]

鈉添加至水中，及所得混合物維持於40℃歷時10分鐘同時攪拌使其變均勻。所得混合物以離子交換水及乙醇洗滌及過濾。藉過濾所得濕濾餅經凍乾而獲得石墨烯複合物。

[比較例3]

【0081】 100份重量比石墨氧化物，30份重量比鹽酸多巴胺，及300份重量比二亞硫磺酸鈉添加至水中，及所得混合物維持於40℃歷時10分鐘同時攪拌使其變均勻。所得混合物以離子交換水及乙醇洗滌及過濾。藉過濾所得濕濾餅經凍乾而獲得石墨烯複合物。

【0082】 於如文描述之實施例及比較例中製備的石墨烯複合物上，根據度量實施例1測量氮對碳之比，及根據度量實施例2評估電池效能。度量之結果顯示於表1。

【0083】 此處引述之全部專利參考文獻及非專利參考文獻係爰引於此並融入本說明書之揭示。引述列表係顯示於[發明內容]章節之前。

【0084】

[表1]

	分散劑類別	還原反應材料之重量比 (份重量比)			還原反應條件		XPS度量	電池效能評估結果 (第12週期)	
		分散劑	石墨氧化物	還原劑 (二亞硫磺酸鈉)	反應溫度 (°C)	反應時間 (分鐘)		LiMn ₂ O ₄	LiFePO ₄
實施例1	安替比靈	10	100	300	25	50	0.019	22	52
實施例2	胺基比靈	28	100	300	40	10	0.041	40	85
實施例3	4-胺基安替比靈	27	100	300	35	10	0.040	44	66
實施例4	1-苯基-3-甲基-5-二氫吡唑酮	24	100	300	85	15	0.023	39	72
實施例5	5-側氧基-1-苯基-2-吡唑啉-3-羧酸	28	100	300	45	50	0.015	35	69
實施例6	1-(2-氯-5-磺基苯基)-3-甲基-5-二氫吡唑酮	31	100	300	80	60	0.012	36	-
實施例7	1-(4-氯苯基)-3-甲基-2-吡唑啉-5-酮	29	100	300	35	60	0.016	29	-
實施例8	1-(4-磺基苯基)-3-甲基-5-二氫吡唑酮	50	100	300	50	10	0.018	24	-
實施例9	安替比靈+4-胺基安替比靈	5+5	100	300	40	10	0.026	-	78
實施例10	安替比靈	30	100	300	40	10	0.028	46	75
實施例11	安替比靈+4-胺基安替比靈	15+15	100	300	40	10	0.035	48	88
實施例12	鹽酸4-胺基安替比靈	27	100	300	35	10	0.035	45	70
比較例1	胺基嘧啶	5	100	300	50	60	0.008	0	0
比較例2	-	-	100	300	40	10	0.000	0	0
比較例3	鹽酸多巴胺	30	100	300	40	10	0.013	8	15

I644860

發明摘要

※ 申請案號：104104211

※ 申請日：104/02/09

※ I P C 分類：

C01B 32/20 (2017.01)
C07D 231/08 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01B 1/20 (2006.01)
H01B 5/00 (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01)

【發明名稱】(中文/英文)

石墨烯複合物、石墨烯複合物之製造方法及用於含石墨烯複合物的鋰離子電池之電極

GRAPHENE COMPOSITE, METHOD FOR PRODUCING
GRAPHENE COMPOSITE AND ELECTRODE FOR LITHIUM ION
BATTERY CONTAINING GRAPHENE COMPOSITE

【中文】

本發明提供一種石墨烯複合物主要用作為製造鋰離子電池用之電極的導電性添加劑，其效能係等於或高於習知分散劑，而藉由使用價廉易得的分散劑而減低了成本。石墨烯複合物包括石墨烯粉末及具有二氫吡唑酮結構之化合物。

【英文】

Provided is a graphene composite primarily used as a conductive additive for forming an electrode for lithium ion batteries, which has performance equal to or higher than conventional dispersants and is decreased in cost by using an inexpensive and easily available dispersant. The graphene composite includes a graphene powder and a compound having a structure of pyrazolone.

【代表圖】

【本案指定代表圖】： 無

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

【0072】 100份重量比石墨氧化物，31份重量比1-(2-氯-5-磺基苯基)-3-甲基-5-二氫吡唑酮，及300份重量比二亞硫磺酸鈉添加至水中，及所得混合物維持於80℃歷時60分鐘同時攪拌使其變均勻。其後，所得混合物以實施例1之相同方式經洗滌及過濾而獲得石墨烯複合物。

[實施例7]

【0073】 100份重量比石墨氧化物，29份重量比1-(4-氯苯基)-3-甲基-2-吡唑啉-5-酮，及300份重量比二亞硫磺酸鈉添加至水中，及所得混合物維持於35℃歷時60分鐘同時攪拌使其變均勻。其後，所得混合物以實施例1之相同方式經洗滌及過濾而獲得石墨烯複合物。

[實施例8]

【0074】 100份重量比石墨氧化物，50份重量比1-(4-磺基苯基)-3-甲基-5-二氫吡唑酮，及300份重量比二亞硫磺酸鈉添加至水中，及所得混合物維持於50℃歷時10分鐘同時攪拌使其變均勻。其後，所得混合物以實施例1之相同方式經洗滌及過濾而獲得石墨烯複合物。

[實施例9]

【0075】 100份重量比石墨氧化物，5份重量比安替比靈，5份重量比4-胺基安替比靈，及300份重量比二亞硫磺酸鈉添加至水中，及所得混合物維持於40℃歷時10分鐘同時攪拌使其變均勻。其後，所得混合物以實施例1之相同方式經洗滌及過濾而獲得石墨烯複合物。

[實施例10]

【0076】 100份重量比石墨氧化物，30份重量比安替比靈，及300份重量比二亞硫磺酸鈉添加至水中，及所得混合物維持於40℃歷時10分鐘同時攪拌使其變均勻。其後，所得混合物以實施例1之相同方式經洗滌及過濾而獲得石墨烯複合物。

[實施例11]

【0077】 100份重量比石墨氧化物，15份重量比安替比靈，15份重量比4-胺基安替比靈，及300份重量比二亞硫磺酸鈉添加至水中，及所得混合物維持於40℃歷時10分鐘同時攪拌使其變均勻。其後，所得混合物以實施例1之相同方式經洗滌及過濾而獲得石墨烯複合物。

[實施例12]

【0078】 藉以實施例3之相同方式經洗滌及過濾而獲得石墨烯複合物，但用於製備使用經由先前添加1M鹽酸水溶液至4-胺基安替比靈所得的鹽酸4-胺基安替比靈水溶液，因而為3倍當量，及所得混合物與石墨氧化物及二亞硫磺酸鈉一起攪拌1小時以製備實施例3之石墨烯複合物。

[比較例1]

【0079】 100份重量比石墨氧化物，5份重量比胺基嘧啶，及300份重量比二亞硫磺酸鈉添加至水中，及所得混合物維持於50℃歷時60分鐘同時攪拌使其變均勻。其後，所得混合物以實施例1之相同方式經洗滌及過濾而獲得石墨烯複合物。

[比較例2]

【0080】 100份重量比石墨氧化物及300份重量比二亞硫磺酸

【符號說明】

【0085】

無

ㄟ

申請專利範圍

1. 一種石墨烯複合物，包括具有羥基、羧基或環氧基的石墨烯粉末及具有二氫吡唑酮結構之化合物；

石墨烯複合物中藉X光光電子分光術測得氮對碳之原子比為0.010以上至0.080以下。

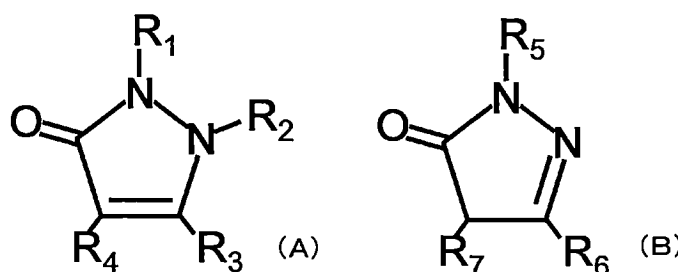
2. 如申請專利範圍第1項之石墨烯複合物，其中，該具有二氫吡唑酮結構之化合物具有芳香族基作為該二氫吡唑酮結構之取代基。

3. 如申請專利範圍第1或2項之石墨烯複合物，其中，該具有二氫吡唑酮結構之化合物具有甲基及/或羧基作為該二氫吡唑酮結構之取代基。

4. 如申請專利範圍第3項之石墨烯複合物，其中，該具有二氫吡唑酮結構之化合物具有芳香族基作為於該二氫吡唑酮結構之一第一位置之取代基及具有甲基或羧基作為該二氫吡唑酮結構之一第三位置之取代基。

5. 如申請專利範圍第1項之石墨烯複合物，其中，該具有二氫吡唑酮結構之化合物為由如下通式(A)或(B)表示之化合物：

[化學式1]



其中R₁至R₇中之任一者獨立地表示氫原子或任何取代基。

6. 如申請專利範圍第5項之石墨烯複合物，其中，於由通式(A)或(B)表示之化合物中之R₁、R₂或R₅為芳香族基。

7. 如申請專利範圍第5或6項之石墨烯複合物，其中，於由通式(A)或(B)表示之化合物中之 R_3 或 R_6 為甲基或羧基。

8. 如申請專利範圍第7項之石墨烯複合物，其中，該具有二氫吡唑酮結構之化合物係選自於由下列所組成之組群：安替比靈(antipyrine)、胺基比靈(aminopyrine)、4-胺基安替比靈、1-苯基-3-甲基-5-二氫吡唑酮、4-苯甲醯基-3-甲基-1-苯基-2-吡唑啉-5-酮、1-(2-氯苯基)-3-甲基-2-吡唑啉-5-酮、5-側氧基-1-苯基-2-吡唑啉-3-羧酸、1-(2-氯-5-磺基苯基)-3-甲基-5-二氫吡唑酮、1-(4-氯苯基)-3-甲基-2-吡唑啉-5-酮、1-(4-磺基苯基)-3-甲基-5-二氫吡唑酮、及此等化合物之鹽酸鹽。

9. 一種用於鋰離子電池電極之導電性添加劑，包含至少一申請專利範圍第1至8項中任一項之石墨烯複合物。

10. 一種用於鋰離子電池電極之糊料，包含至少一申請專利範圍第9項之用於鋰離子電池電極之導電性添加劑、一活性材料及一黏結劑。

11. 一種用於鋰離子電池之電極，該電極係經由使用申請專利範圍第9項之用於鋰離子電池電極之導電性添加劑或申請專利範圍第10項之用於鋰離子電池電極之糊料製成。

12. 一種石墨烯複合物之製造方法，該方法包含於具有二氫吡唑酮結構之化合物存在下還原石墨氧化物之步驟；其中，

石墨烯複合物中藉X光光電子分光術測得氮對碳之原子比為0.010以上至0.080以下。

13. 如申請專利範圍第12項之石墨烯複合物之製造方法，其中，該具有二氫吡唑酮結構之化合物係選自：安替比靈(antipyrine)、胺

基比靈(aminopyrine)、4-胺基安替比靈、1-苯基-3-甲基-5-二氫吡唑酮、4-苯甲醯基-3-甲基-1-苯基-2-吡唑啉-5-酮、1-(2-氯苯基)-3-甲基-2-吡唑啉-5-酮、5-側氧基-1-苯基-2-吡唑啉-3-羧酸、1-(2-氯-5-磺基苯基)-3-甲基-5-二氫吡唑酮、1-(4-氯苯基)-3-甲基-2-吡唑啉-5-酮、1-(4-磺基苯基)-3-甲基-5-二氫吡唑酮、及此等化合物之鹽酸鹽。

14. 如申請專利範圍第12或13項之石墨烯複合物之製造方法，其中，使用選自於下列中之一或多者作為石墨氧化物之還原劑：二亞硫磺酸鈉、二亞硫磺酸鉀、亞硫酸鈉、亞硫酸鉀、硫代硫酸鈉、硫代硫酸鉀、亞磷酸、硼氫化鈉、鐵粉、鋁粉、胼水合物、抗壞血酸鈉、抗壞血酸鉀、及抗壞血酸。