



(21) 申請案號：107131222

(22) 申請日：中華民國 107 (2018) 年 09 月 06 日

(51) Int. Cl. : *H01M4/48 (2010.01)**H01M10/0525(2010.01)**H01M10/052 (2010.01)**B82Y30/00 (2011.01)*

(30) 優先權：2018/01/09 美國

15/866,113

(71) 申請人：沙烏地阿拉伯商沙烏地阿拉伯油品公司 (沙烏地阿拉伯) SAUDI ARABIAN OIL COMPANY (SA)

沙烏地阿拉伯

(72) 發明人：阿薩蘭 穆罕默德 ARSALAN, MUHAMMAD (CA)；亞勒沙瑞 艾德雷斯 ALSHARAEH, EDREESE (US)；穆薩 亞思曼 MUSSA, YASMIN (BE)；艾哈邁德 法海姆 AHMED, FAHEEM (IN)

(74) 代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：31 項 圖式數：13 共 67 頁

(54) 名稱

用於高溫及高壓可充電電池之奈米複合電極材料

(57) 摘要

本發明提出奈米複合材料及可充電電池，其耐熱失控並且係用於在高溫及高壓下操作的可充電電池的安全、可靠且穩定的電極材料。該等奈米複合材料包括複數個過渡金屬氧化物奈米顆粒、第一二維(2D)材料之複數個超薄片材及不同 2D 材料之複數個超薄片材，其以協同方式起作用，從而為該等奈米複合材料提供改良的熱穩定性、增加的表面積及增強的電化學特性。例如，包括該等奈米複合材料作為電極材料的可充電電池在從室溫至高溫之寬溫度範圍內具有增強的效能及穩定性。此等電池藉由為在高溫及高壓下操作的裝置提供安全且可靠的電源而滿足了重要的需求，該裝置諸如石油工業中所使用的井下設備。

Presented in the present disclosure are nanocomposites and rechargeable batteries which are resistant to thermal runaway and are safe, reliable, and stable electrode materials for rechargeable batteries operated at high temperature and high pressure. The nanocomposites include a plurality of transition metal oxide nanoparticles, a plurality of ultrathin sheets of a first two-dimensional (2D) material, and a plurality of ultrathin sheets of a different 2D material, which act in synergy to provide an improved thermal stability, an increased surface area, and enhanced electrochemical properties to the nanocomposites. For example, rechargeable batteries that include the nanocomposites as an electrode material have an enhanced performance and stability over a broad temperature range from room temperature to high temperatures. These batteries fill an important need by providing a safe and reliable power source for devices operated at high temperatures and pressures such as downhole equipment used in the oil industry.

指定代表圖：

符號簡單說明：

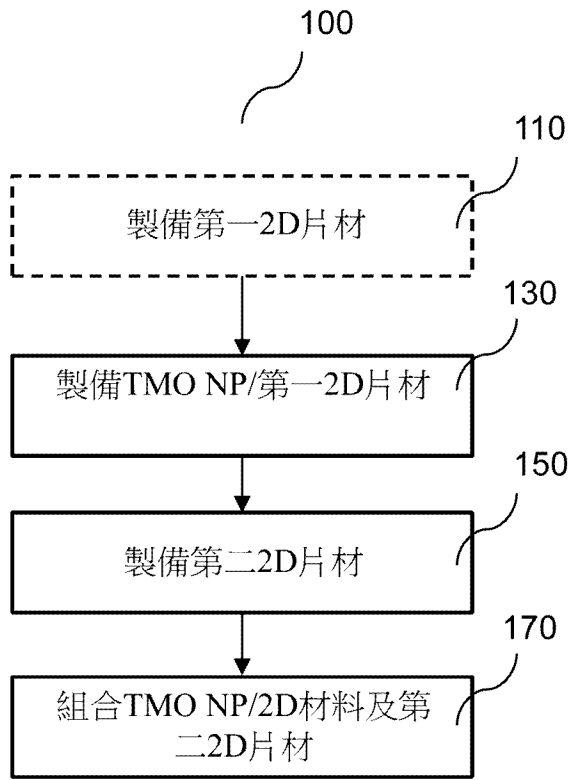
100 . . . 方法

110 . . . 步驟

130 . . . 步驟

150 . . . 步驟

170 . . . 步驟



【圖1A】

【發明說明書】

【中文發明名稱】

用於高溫及高壓可充電電池之奈米複合電極材料

【英文發明名稱】

NANOCOMPOSITE ELECTRODE MATERIALS FOR USE IN
HIGH TEMPERATURE AND HIGH PRESSURE RECHARGEABLE
BATTERIES

【技術領域】

【0001】 本發明大體上係關於奈米複合材料，且更特定言之，係關於用於設計成耐受高溫及高壓條件下之操作的可充電電池(例如鋰離子電池、鋰硫電池或這兩者)之電極材料。

【先前技術】

【0002】 可充電電池用於為廣泛範圍的消費者裝置供電，該等裝置諸如電動車輛及可攜式電子裝置。然而，此等電池容易發生故障，且在「濫用條件」下可能是不安全的，諸如當可充電電池過充電、過放電或是在高溫及高壓下操作時。例如，當在超過臨界溫度之溫度下操作時，可充電電池可能經歷熱失控(thermal runaway)。在熱失控期間，高溫會觸發電池中的一系列放熱反應，導致電池溫度迅速升高。熱失控會導致電池故障，對裝置造成損壞以及對使用者造成傷害。在熱失控期間，諸如鋰離子電池及鋰硫電池之可充電電池可能易於發生火災及爆炸，因為電極材料(例如，陽極及陰極材料)可能具有高反應性且不穩定。當在高溫下操作時，即使沒有發生熱失控，可充電電池中所用的電極材料亦會遭受效能衰減。例如，當在高溫下操作時，鋰基及矽基陽極材料會遭受容量損失。因此，

需要改良的電極材料，其耐熱失控並且在高溫及高壓條件下操作時是安全、可靠且穩定的。

【發明內容】

【0003】 本發明提出奈米複合材料及可充電電池，其耐熱失控並且可用作用於在高溫及高壓下操作之可充電電池的安全、可靠且穩定的電極材料。該等奈米複合材料包括複數個過渡金屬氧化物奈米顆粒、第一二維(2D)材料之複數個超薄片材及第二(且不同) 2D材料之複數個超薄片材，其以協同方式起作用，從而為該等奈米複合材料提供改良的熱穩定性、增加的表面積及增強的電化學特性。例如，包括該等奈米複合材料作為電極材料的可充電電池在從室溫至高溫(例如約100°C)之寬溫度範圍內具有增強的效能及穩定性。此等電池藉由為在高溫及高壓下操作的裝置提供安全且可靠的電源而滿足了重要的需求，在高溫及高壓下操作的裝置諸如石油工業中所使用的井下設備。

【0004】 本發明涵蓋以下認識：當奈米複合材料用作電極材料時，在奈米複合材料中包括第二熱穩定的二維(2D)材料(例如，六方氮化硼)不僅可以改良奈米複合材料之熱穩定性，而且亦可以改良奈米複合材料之電化學效能。因此，本發明中所描述之奈米複合材料可用於同時防止熱失控事件並增強電池之整體電化學效能。2D材料可以包括2D碳材料(例如，石墨烯、氧化石墨烯或還原氧化石墨烯(reduced graphene oxide))、2D氮化物(例如，六方氮化硼)、2D金屬硫族化物(例如 MoS_2 、 SnS_2 、 TiS_2 、 WS_2 、 MoSe_2 或 WSe_2)、2D氧化物(例如， TiO_2 、 ZnO 、 MnO_2 或鈣鈦礦)、2D混合材料(例如， MoS_2 /石墨烯或 MoSe_2 / MnO_2)或其組合。

【0005】 不希望受任何特定理論的束縛，吾人認為，在某些實施例

中，第二熱穩定的2D材料(例如，六方氮化硼)與奈米複合材料中之其他2D材料(例如，還原氧化石墨烯)及複數個過渡金屬氧化物奈米顆粒以協同方式起作用，以增強相應電極材料之(i)熱穩定性，(ii)機械特性(例如，強度)，(iii)物理特性(例如，比表面積)，(iv)及電化學特性(例如，比容量、庫倫效率(coulombic efficiency)及循環效能)。例如，在存在第二(且不同)2D材料之情況下在寬溫度範圍內及在高壓下的操作期間，第一2D材料可能不容易發生再堆疊(restacking)及活性表面積的損失。這可以增加操作壽命並改良對高溫及高壓的耐受性。此外，不希望受任何特定理論的束縛，認為第二2D材料可以充當第一2D材料之「基板」且可有效地增加其載流子遷移率(carrier mobility)並由此改良其作為電極材料在寬溫度範圍內及在高壓條件下的電化學特性。

【0006】 在某些實施例中，本發明中所描述之奈米複合材料比習知電極材料效能好，穩定且成本低。例如，本發明中所描述之奈米複合材料在高溫(約100°C或更高)下穩定且即使在約100°C下的1,000個或更多個充電/放電循環之後仍可具有一致的電化學特性。例如，本發明中所描述之奈米複合材料在高溫下的幾個充電/放電循環之後不會遭受矽基陽極的特徵性容量衰減。例如，本發明中所描述之方法係基於水熱微波照射，因此其成本會比用以製備習知電極材料之現有方法低。

【0007】 在某些實施例中，當在高溫下操作時，本發明中所描述之可充電電池(例如鋰離子電池及鋰硫電池)比習知電池安全。例如，在本發明中所描述之奈米複合材料中不會形成樹枝狀鋰，樹枝狀鋰係習知陽極材料中熱失控事件的主要原因。例如，在本發明中所描述之電池中，在高溫下可能不會發生短路，並且該等電池在約100°C或更高的溫度下可能不會

發生熱失控。因此，本發明中所描述之奈米複合材料及可充電電池可用於安全的能量儲存裝置中以及用於在高溫及高壓下操作的裝置中。例如，本發明中所描述之可充電電池可用於石油工業中為井下設備供電，井下設備諸如用於監測油井中之條件(例如，溫度及壓力)的設備，且可用於其他會遇到高溫及高壓的石油相關應用中。

【0008】 在一個態樣中，本發明係針對一種奈米複合材料，其包括(a)複數個過渡金屬氧化物(例如，氧化鈷)奈米顆粒、(b)第一二維(2D)材料之複數個超薄片材及(c)第二2D材料之複數個超薄片材。第二2D材料屬於與第一2D材料不同的類型。

【0009】 在某些實施例中，第一2D材料為選自由以下組成之群的成員：2D碳材料(例如，石墨烯、氧化石墨烯或還原氧化石墨烯)、2D氮化物(例如，功能化氮化硼或六方氮化硼)、2D金屬硫族化物(例如 MoS_2 、 SnS_2 、 TiS_2 、 WS_2 、 MoSe_2 或 WSe_2)、2D氧化物(例如， TiO_2 、 ZnO 、 MnO_2 或鈣鈦礦)及2D混合材料(例如， MoS_2 /石墨烯或 MoSe_2 / MnO_2)。

【0010】 在某些實施例中，第二2D材料為選自由以下組成之群的成員：2D碳材料(例如，石墨烯、氧化石墨烯或還原氧化石墨烯)、2D氮化物(例如，功能化氮化硼或六方氮化硼)、2D金屬硫族化物(例如 MoS_2 、 SnS_2 、 TiS_2 、 WS_2 、 MoSe_2 或 WSe_2)、2D氧化物(例如， TiO_2 、 ZnO 、 MnO_2 或鈣鈦礦)及2D混合材料(例如， MoS_2 /石墨烯或 MoSe_2 / MnO_2)。

【0011】 在某些實施例中，第一2D材料為石墨烯或還原氧化石墨烯。

【0012】 在某些實施例中，第二2D材料為選自由六方氮化硼、氮化硼及功能化氮化硼組成之群的成員。例如，氮化硼可經由化學氧化功能

化，經由水熱微波照射功能化，或經由這兩者功能化。

【0013】 在某些實施例中，第一2D材料之複數個超薄片材之重量百分比係在0.1%至20%之範圍內。此重量百分比係以複數個過渡金屬氧化物奈米顆粒、第一2D材料之複數個超薄片材及第二2D材料之複數個超薄片材之總重量計。

【0014】 在某些實施例中，第二2D材料之複數個超薄片材之重量百分比係在0.1%至50%之範圍內。此重量百分比係以複數個過渡金屬氧化物奈米顆粒、第一2D材料之複數個超薄片材及第二2D材料之複數個超薄片材之總重量計。

【0015】 在某些實施例中，奈米複合材料具有在(1:0.001:0.001)至(1:0.67:1.67)之範圍內的組分重量比(x:y:z)，其中x為該複數個過渡金屬氧化物奈米顆粒，y為該第一2D材料之該複數個超薄片材，且z為該第二2D材料之該複數個超薄片材。

【0016】 在某些實施例中，複數個過渡金屬奈米顆粒之至少一部分具有小於300奈米(nm)之平均粒度。例如，可使用掃描電子顯微術測定過渡金屬奈米顆粒之大小。

【0017】 在某些實施例中，複數個過渡金屬奈米顆粒之至少一部分具有在30 nm至45 nm範圍內之平均粒度。

【0018】 在某些實施例中，複數個過渡金屬奈米顆粒之至少一部分具有標準差為2 nm之粒度分佈。

【0019】 在某些實施例中，複數個過渡金屬奈米顆粒之至少一部分具有近似矩形的稜柱形狀。例如，可使用掃描電子顯微術測定過渡金屬奈米顆粒之形狀。

【0020】 在某些實施例中，複數個過渡金屬氧化物奈米顆粒之至少一部分包含氧化鈷(例如， Co_3O_4)。

【0021】 在某些實施例中，氧化鈷之至少一部分具有立方-尖晶石晶體結構。例如，可根據複數個過渡金屬氧化物奈米顆粒之X射線繞射(X-ray diffraction, XRD)譜中之峰的強度或相對強度來確定晶體結構。例如，可根據用選區電子繞射(Selected Area Electron Diffraction, SAED)分析測得的晶面間距(interplanar spacing)來確定晶體結構。

【0022】 在某些實施例中，第一2D材料之複數個超薄片材之至少一部分及第二2D材料之複數個超薄片材之至少一部分具有小於20 nm之平均片材厚度。例如，可使用掃描電子顯微術測定超薄片材之厚度。

【0023】 在某些實施例中，第一2D材料之複數個超薄片材之至少一部分及第二2D材料之複數個超薄片材之至少一部分具有在5 nm至20 nm範圍內之平均片材厚度。

【0024】 在某些實施例中，第一2D材料之複數個超薄片材之至少一部分及第二2D材料之複數個超薄片材之至少一部分具有在5 nm至10 nm範圍內之平均片材厚度。

【0025】 在某些實施例中，奈米複合材料具有在10平方公尺/公克(m^2/g)至500 m^2/g 範圍內之比表面積。例如，比表面積可為經由氮氣吸附/脫附等溫線測得的布魯諾爾-艾米特-泰勒(Brunauer-Emmett-Teller, BET)比表面積。在某些實施例中，奈米複合材料具有在10 m^2/g 至200 m^2/g 範圍內之比表面積。

【0026】 在某些實施例中，奈米複合材料進一步包含(i)黏結劑(例如，聚偏二氟乙烯)，(ii)導電添加劑(例如，碳黑)，或(i)及(ii)這兩者。

【0027】 在某些實施例中，該奈米複合材料中該黏結劑及該導電添加劑之總的重量百分比係在5%至20%之範圍內。例如，該黏結劑及該導電添加劑之總的重量百分比可為約10%。總的重量百分比係按以下各者之總重量計：(i)複數個過渡金屬氧化物奈米顆粒；(ii)第一2D材料之複數個超薄片材；(iii)第二2D材料之複數個超薄片材；及(iv)奈米複合材料中所存在之任何黏結劑、導電添加劑或這兩者。例如，奈米複合材料中之黏結劑之量可為零；奈米複合材料中之導電添加劑之量可為零；或奈米複合材料可含有黏結劑及導電添加劑兩者。

【0028】 在某些實施例中，奈米複合材料為厚度在50微米(μm)至200 μm 範圍內之膜。例如，可使用輪廓量測術或掃描電子顯微術來量測膜厚度。

【0029】 在某些實施例中，奈米複合材料為厚度在10 μm 至20 μm 範圍內之膜。

【0030】 在某些實施例中，奈米複合材料亦包括硫。例如，奈米複合材料亦包括單質硫、含硫鹽、含硫及含鋰鹽、硫/石墨烯複合材料或其組合。

【0031】 在某些實施例中，硫之重量百分比係在40%至80%之範圍內。例如，硫之重量百分比可為60%至80%或70%至80%。該重量百分比係按以下各者之總重量計：(i)複數個過渡金屬氧化物奈米顆粒；(ii)第一2D材料之複數個超薄片材；(iii)第二2D材料之複數個超薄片材；(iv)奈米複合材料中所存在之任何黏結劑、導電添加劑或這兩者；及(v)硫。

【0032】 在一個態樣中，本發明係針對一種鋰離子電池，其包括陽極。該陽極包括先前所描述之奈米複合材料。

【0033】 在某些實施例中，鋰離子電池亦包括陰極(例如，鋰金屬或鋰金屬氧化物)；電解質[例如，溶解在一或多種有機溶劑(例如，碳酸仲乙酯或碳酸二甲酯)中之一或多種鋰鹽(例如，六氟磷酸鋰)]；及介於陽極與陰極之間的隔板(例如，聚丙烯隔膜)。

【0034】 在某些實施例中，在約25°C下，鋰離子電池具有在600毫安-小時/公克(mAh/g) (例如，651.4 mAh/g)至至少800 mAh/g (例如，816.5 mAh/g)範圍內之比容量(例如，比充電/放電容量)。例如，可在約200毫安/公克(mA/g)之電流密度下量測比容量。在約100°C下，鋰離子電池具有在1至5 mAh/g範圍內之比容量(例如，充電/放電容量) (例如，1 mAh/g之比充電容量及2 mAh/g之比放電容量)。例如，可在約100 mA/g之電流密度下量測比容量。

【0035】 在某些實施例中，在約100°C下的100個充電/放電循環之後或在約100°C下的1000個充電/放電循環之後，鋰離子電池與在約100°C下在第一充電循環中之初始比充電容量相比，保留其比容量之至少90%。

【0036】 在某些實施例中，在約100°C下的100個充電/放電循環之後或在約100°C下的1000個充電/放電循環之後，鋰離子電池在100°C下之庫倫效率為90%或更大。

【0037】 在一個態樣中，本發明係針對一種鋰硫電池，其包括陰極。該陰極包括先前所描述之奈米複合材料。

【0038】 在某些實施例中，鋰硫電池亦包括陽極(例如，鋰金屬)；電解質[例如，在有機溶劑(例如，1,2-二甲氧基乙烷(DME)或1,3-二氧雜環戊烷(DOL))中之一或多種鋰鹽(例如，雙(三氟甲烷)磺醯亞胺鋰鹽(LiTFSI))]；及介於陽極與陰極之間的隔板(例如，聚丙烯隔膜)。

【0039】 在一個態樣中，本發明係針對一種製備奈米複合材料之方法。該方法包括：藉由向一定體積包含含過渡金屬鹽[例如，四水合乙酸鈷(II) ($\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$)、硝酸鈷或氯化鈷]及氧化石墨烯之第一溶劑施加微波照射，製備複數個過渡金屬氧化物奈米顆粒及複數個超薄還原氧化石墨烯片材。例如，可在至少 140°C 之溫度下施加微波照射。可在 140°C 至 220°C 範圍內之溫度下施加微波照射。可例如在 180°C 下施加微波照射。可例如以至少900瓦(W)之微波功率施加微波照射。可以在900 W至1800 W範圍內之微波功率施加微波照射。可在至少150磅/平方吋(psi)之壓力下或例如在150 psi至350 psi範圍內之壓力下施加微波照射。含過渡金屬鹽之濃度係在0.01莫耳/公升(mol/L)至0.5 mol/L之範圍內。該方法包括：藉由(i)使氮化硼在一定體積之第二溶劑(例如， H_2O_2 及 H_2SO_4 之混合物)中氧化及(ii)向該體積之該第二溶劑施加微波照射(例如，在 120°C 至 180°C 範圍內之溫度下持續15分鐘，微波功率為900 W，且壓力為150 psi)，製備複數個超薄氮化硼片材。該方法包括使(i)該複數個過渡金屬氧化物奈米顆粒之至少一部分、(ii)該複數個超薄還原氧化石墨烯片材之至少一部分及(iii)該複數個超薄氮化硼片材之至少一部分在一定體積之第三溶劑中接觸在一起，由此製備奈米複合材料混合物。該方法包括乾燥奈米複合材料混合物(例如，在 60°C 下乾燥約12小時)，由此製備奈米複合材料。

【0040】 在某些實施例中，該方法包括：在乾燥奈米複合材料混合物之後，使奈米複合材料混合物與硫(例如單質硫、含硫鹽、含硫及含鋰鹽、硫/石墨烯複合材料或其組合)接觸在一起。例如，硫之重量百分比可在50%至80%、60%至80%或70%至80%之範圍內。該重量百分比係以奈米複合材料之總重量計。

【圖式簡單說明】

【0041】藉由結合附圖參考以下描述，本發明之前述及其他目的、態樣、特徵及優勢將變得更加顯而易見且更好理解，在附圖中：

圖1A為顯示根據說明性實施例製備奈米複合材料之方法的方塊圖；

圖1B為顯示根據說明性實施例製備氧化石墨烯之方法的方塊圖；

圖1C為顯示根據說明性實施例製備過渡金屬氧化物/第一2D材料樣品之方法的方塊圖；

圖1D為顯示根據說明性實施例製備第二2D材料之方法的方塊圖；

圖1E為顯示根據說明性實施例將過渡金屬氧化物/第一2D材料樣品與第二2D材料相組合之方法的方塊圖；

圖2A為顯示根據說明性實施例之奈米複合材料的方塊圖；

圖2B為顯示根據說明性實施例之奈米複合材料的方塊圖，該奈米複合材料包含複數個超薄還原氧化石墨烯片材、複數個氧化鈷奈米顆粒及複數個超薄氮化硼片材；

圖3A為顯示根據說明性實施例之鋰離子電池的方塊圖；

圖3B為顯示根據說明性實施例之鋰硫電池的方塊圖；

圖4為根據說明性實施例之X射線繞射(XRD)譜圖，例如 Co_3O_4 奈米顆粒(曲線a)、實例 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ 樣品(曲線b)、實例 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{h-BN}$ 樣品(曲線c)及實例 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO}/\text{h-BN}$ 奈米複合材料(曲線d)；

圖5為根據說明性實施例之實例 Co_3O_4 奈米顆粒、實例 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ 樣品、實例 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{h-BN}$ 樣品及實例 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO}/\text{h-BN}$ 樣品之拉曼光譜(Raman spectra)圖；

圖6A為根據說明性實施例之實例 Co_3O_4 奈米顆粒的掃描電子顯微照

片；

圖6B為根據說明性實施例之實例 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ 樣品的掃描電子顯微照

片；

圖6C為根據說明性實施例之實例 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{h-BN}$ 樣品的掃描電子顯微照

片；

圖6D為根據說明性實施例之實例 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO}/\text{h-BN}$ 樣品的掃描電子顯微照片；

圖7為根據說明性實施例之不同實例樣品之熱重分析(thermogravimetric analysis, TGA)圖；

圖8為圖7中所示之根據說明性實施例之不同實例樣品之TGA曲線的第一導數圖(DTG曲線)；

圖9A為根據說明性實施例之例如 Co_3O_4 奈米顆粒之氮氣吸附-脫附等溫線圖；

圖9B為根據說明性實施例之實例 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ 樣品之氮氣吸附-脫附等溫線圖；

圖9C為根據說明性實施例之實例 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{h-BN}$ 樣品之氮氣吸附-脫附等溫線圖；

圖9D為根據說明性實施例之實例 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO}/\text{h-BN}$ 奈米複合材料之氮氣吸附-脫附等溫線圖；

圖10A為根據說明性實施例之用不同陽極材料製備的鋰離子電池之電壓與比容量的曲線圖；

圖10B為根據說明性實施例用不同陽極材料製備的鋰離子電池之虛阻抗(imaginary impedance, Z'')與實阻抗(real impedance, Z')的尼奎斯特

圖(Nyquist plot)；

圖11為根據說明性實施例之陽極包括 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO}/\text{h-BN}$ 奈米複合材料的實例電池在室溫(約 25°C)下進行100個充電/放電循環的比容量與充電/放電循環次數之圖；

圖12為根據說明性實施例之陽極包括 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO}/\text{h-BN}$ 奈米複合材料的實例電池在約 100°C 下進行100個充電/放電循環的比容量與充電/放電循環次數之圖；及

圖13為根據說明性實施例之陽極包括 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO}/\text{h-BN}$ 奈米複合材料的實例電池在約 100°C 下進行1,000個充電/放電循環的比容量與充電/放電循環次數之圖。

根據下文結合圖式所闡述之實施方式，本發明之特徵及優勢將變得更為顯而易見，在該等圖式中，同樣的附圖標記始終表示相應的要素。在該等圖式中，同樣的附圖標記一般表示相同的要素、功能上相似的要素或結構上相似的要素。

【實施方式】

【0042】

相關申請案之交叉參考

本申請案主張2018年1月9日申請之美國專利申請案第15/866,113號之權益，該申請案之內容特此以全文引用的方式併入本文中。

【0043】

定義

約(About)、大約(Approximately)：除非另有說明或從上下文中明顯看出不同(數字將超過可能值的100%的情況除外)，否則如本發明中關於

數字所使用的術語「約」及「大約」用於包括落在該數字的任一方向(大於或小於)之20%、10%、5%、1%或0.5%的範圍內的數字。

【0044】 **陽極**：如本發明中所使用的術語「陽極」係指電池之負電極。在陽極發生氧化反應。

【0045】 **載流子遷移率**：如本發明中所使用的術語「載流子遷移率」係指在電場存在下電子或電洞能夠多快地傳輸通過材料的度量。例如，與具有減小的載流子遷移率的電極相比，具有增加的載流子遷移率的電極傾向於具有增加的導電性及改良的電化學特性。

【0046】 **陰極**：如本發明中所使用的術語「陰極」係指電池之正電極。在陰極發生還原反應。

【0047】 **容量、比容量、比充電容量**：如本發明中所使用的術語「容量」意謂電池在給定負載下的放電電流(例如，以安培(A)或毫安(mA)為單位)與放電時間(例如，以小時(h)為單位)的乘積。例如，「容量」可以安培-小時(Ah)或毫安-小時(mAh)表示。如本發明中所使用的術語「比容量」意謂對於給定重量的電極材料(例如，對於給定重量的用作電池中之陽極材料的奈米複合材料)，電池在給定負載下的放電電流與放電時間的乘積。例如，「比容量」可以安培-小時/公克(Ah/g)或毫安-小時/公克(mAh/g)表示。在某些實施例中，「比容量」被稱為「比放電容量」。如本發明中所使用的術語「比充電容量」意謂對於給定重量的電極材料(例如，對於給定重量的用作陽極材料的奈米複合材料)，電池在給定負載下的充電電流與充電時間的乘積。例如，「比充電容量」可以Ah/g或mAh/g表示。

【0048】 **充電/放電循環、循環**：如本發明中所使用的術語「充電/

放電循環」及「循環」係指對電池充電、放電或充電及放電的過程。例如，單一「充電/放電循環」包括對電池充電及放電。在某些實施例中，在放電循環期間，電池可完全或部分放電。例如，在放電循環期間，可以放電電池容量之100%、90%、80%、70%或更少。同樣地，在某些實施例中，在充電循環期間，電池可完全或部分充電。例如，在充電循環期間，電池可充電至其全部容量之100%、90%、80%、70%或更少。

【0049】 井下設備：如本發明中所使用的術語「井下設備」係指用於量測油井內之條件的裝置。例如，井下設備可以包括用於量測油井內之壓力的壓力感測器或用於量測油井內之溫度的溫度感測器。如本發明中所使用的術語「油井」意謂土壤中的開孔(例如，鑽孔或隧道)，其被設計成用以將烴(例如，石油)從地下烴儲層帶到地面。

【0050】 氧化石墨烯：如本發明中所使用的術語「氧化石墨烯」係指基本上由碳、氧及氫之化合物的超薄片材構成的材料，其中各片材具有由單層碳環限定之厚度(例如，一層碳環大約一個原子厚，且在碳環之邊緣上、碳環平面上方、碳環平面下方或此等位置之組合處附接有含氧部分)。在某些實施例中，碳、氧及氫可以可變比率存在。氧化石墨烯可例如藉由用強氧化劑處理石墨而獲得。在某些實施例中，氧化石墨烯可以包括摻雜劑；在某些實施例中，不存在摻雜劑。摻雜劑之實例包括硼及氮。

【0051】 高壓：如本發明中所使用的術語「高壓」係指超過大氣壓(1大氣壓)的壓力。例如，因為油井的高溫、從井筒延伸至含油地層的水柱的靜水壓力、將流體泵入及泵出儲層而誘導的壓力及諸如來自儲層中之氣體及流體的內部壓力源，所以油井通常在採油期間處在高壓條件下。高壓之實例為例如至少1大氣壓、至少10磅/平方吋錶壓(psig)、至少50

psig、至少100 psig、至少200 psig、至少500 psig、至少1000 psig、至少2000 psig、至少3000 psig或至少5000 psig。

【0052】 **高溫**：如本發明中所使用的術語「高溫」係指約80°C至約100°C的溫度。例如，儲油層在鑽井或採油期間可以具有80°C至100°C或更高的溫度。

【0053】 **提高、增加、減小、減少**：如本發明中所使用的術語「提高」、「增加」、「減小」、「減少」或其語法等效物表示相對於基線或其他參考量測值的值。在某些實施例中，適當的參考量測值可為或可包含在特定參考條件下(例如，在接近平均環境溫度的溫度下)而不存在此等條件之特定改變(例如溫度改變)時(例如在此之前)的量測值。

【0054】 **穩定**：如本發明中所使用的術語「穩定」係指在可用壽命期間物理特性基本上沒有變化或效能基本上沒有降低。例如，穩定的奈米複合材料在使用了該奈米複合材料之產品的預定可用壽命期間不會出現實質性的物理變化。例如，用於可充電電池之穩定電極在重複使用後基本上保留其充電容量。

【0055】 **基本上**：如本發明中所使用的術語「基本上」係指表現出特徵或特性的總的或接近總的範圍或程度的定性條件，其中「接近總的」意謂在總量之20%、10%、5%、1%或0.5%之內(任一方向上)。

【0056】 **二維(2D)材料**：如本發明中所使用的術語「2D材料」係指基本上由超薄片材構成的材料，該等超薄片材具有由大約一個原子厚的單層限定的厚度。例如，石墨烯、還原氧化石墨烯、六方氮化硼及其類似物為二維材料。在某些實施例中，2D材料可以包括摻雜劑；在某些實施例中，不存在摻雜劑。摻雜劑之實例包括碳、硼及氮。

【0057】 **熱穩定性**：如本發明中所使用的術語「熱穩定性」係指材料在高溫下的穩定程度的量度。例如，具有優異熱穩定性的電極材料在高溫下將保持穩定，而具有較差熱穩定性的電極材料可能發生改變(例如，化學或結構轉變)，導致效能降低。

【0058】 **超薄**：如本發明中所使用的術語「超薄」係指具有由單層限定的在單原子厚度之一個或兩個數量級之內的厚度。例如，複數個超薄片材可以具有不超過20 nm，例如在5 nm至20 nm範圍內的平均片材厚度。在其他實施例中，超薄片材之平均厚度可以等於不超過10個原子、不超過5個原子、不超過3個原子、不超過2個原子或約1個原子之直徑。例如，超薄片材可以具有約0.3 nm至1.5 nm之厚度。

【0059】 預期本發明中所描述的系統、架構、裝置、方法及過程涵蓋使用來自本發明中所描述之實施例的資訊開發的變化及改編。如本說明書所預期的，可對本發明中所描述之系統、架構、裝置、方法及過程進行改變、修改或這兩者。

【0060】 在整個實施方式中，其中物品、裝置、系統及架構描述為具有、包括或包含特定組分，或其中過程及方法描述為具有、包括或包含特定步驟，預期另外存在基本上由所列舉之組分組成或由所列舉之組分組成的本發明之物品、裝置、系統及架構，且存在基本上由所列舉之處理步驟組成或由所列舉之處理步驟組成的根據本發明之過程及方法。

【0061】 應理解，步驟之次序或用於執行某一動作的次序不重要，只要本發明保持可操作即可。此外，可同時進行兩個或更多個步驟或動作。

【0062】 在本發明中提及任何出版物，例如在先前技術部分中，並

不是承認該出版物用作關於本發明中所提出之任何申請專利範圍的先前技術。先前技術部分係為了清楚起見而提出的，並不意味著可當作對關於任何申請專利範圍之先前技術的描述。

【0063】 標題係為了方便讀者而提供的，標題之存在、置放或這兩者不意欲限制本發明中所描述之主題的範疇。

【0064】 本發明涵蓋以下認識：將兩種不同二維(2D)材料與複數個過渡金屬氧化物奈米顆粒組合具有協同作用。例如，包括複數個六方氮化硼片材、複數個還原氧化石墨烯片材及複數個 Co_3O_4 奈米顆粒的奈米複合材料在用作可充電電池中之電極材料時可以提供改良的熱特性及改良的電化學特性。例如，複數個超薄還原氧化石墨烯片材之重量百分比在0.1%至20%範圍內且複數個超薄氮化硼片材之重量百分比在0.1%至50%範圍內的奈米複合材料在室溫(例如約 25°C)下及在高溫下(例如在約 100°C 或更高溫度下)均可以展現出增強的比表面積、改良的比充電/放電容量及穩定的循環效能。

【0065】 在某些實施例中，本發明中所描述之電池(例如鋰離子電池或鋰硫電池)可用於為用於量測油井內之條件的井下設備供電，或用於其他的石油操作期間，例如在石油的發現及採收期間使用。例如，井下設備包括壓力感測器及溫度感測器，其分別用於在鑽井及採油期間量測油井中之壓力及溫度。例如，油井中之條件可以在 80°C 至 100°C 或更高的溫度範圍內變化。監測此等條件的能力允許更有效地進行鑽井及採油，並且可以及早鑑定潛在的安全問題(例如，由溫度、壓力或這兩者的突然增加所引起)，以便大大降低設備損壞及人員受傷的風險。與用於為井下設備供電的習知電池相比，本發明中所描述之可充電電池具有改良的安全性、電化

學特性及穩定性。例如，相比於採用習知電極材料之電池，本發明中所描述之鋰離子電池及鋰硫電池提供具有改良的能量密度、循環壽命及結構穩定性的輕質電源。

【0066】 在某一實施例中，本發明中所描述之可充電電池消除(或降低)了對複雜工程技術及安全裝置的需求，複合工程技術及安全裝置原本係用以試圖限制熱失控的可能性。例如，雖然安全裝置可以減輕電池中的高壓以幫助防止熱失控，但是該等裝置不是100%有效或完全可靠的。相反，本發明中所描述之可充電電池提供了一種不依賴於複雜的安全裝置的更加節省成本且更加安全的防止熱失控的選擇。

【0067】

奈米複合材料

製備2D材料之前驅體

圖1A顯示根據說明性實施例製備奈米複合材料之方法100的示意性實例。在某些實施例中，該方法視情況始於在步驟110中製備第一2D材料之前驅體。作為此步驟之示意性實例，圖1B顯示從石墨製備氧化石墨烯之實例方法102。

【0068】 如圖1B之示意性實例中所示，在硫酸中氧化石墨(步驟112)。石墨濃度為約5毫克/毫升(mg/mL)或更大。例如，所添加之石墨的濃度可在約5 mg/mL至約20 mg/mL之範圍內。硫酸濃度為至少1莫耳/公升(mol/L)。例如，硫酸濃度可在1 mol/L至3 mol/L之範圍內。

【0069】 在步驟114中，向在步驟112中製備的混合物中添加過錳酸鉀。添加過錳酸鉀以達成至少1 mol/L之過錳酸鉀最終濃度。例如，過錳酸鉀濃度可在1 mol/L至2 mol/L之範圍內。在步驟114中，以1:1 (過錳酸

鉀溶液之體積:硫酸溶液之體積)之體積比向在步驟112中製備的混合物中添加過錳酸鉀。在某些實施例中，在添加過錳酸鉀之前，可將在步驟112中製備的混合物冷卻至20°C或更低溫度。

【0070】 在步驟116中，攪拌或混合在步驟114中製備的混合物。例如，可將混合物攪拌5分鐘(min)、10 min、30 min、1小時、12小時或類似時間間隔。例如，混合物可以機械方式攪拌，用磁性攪拌棒攪動，或暴露於超音波照射。可對攪拌方法加以選擇以使其適合用於在步驟112及步驟114中製備混合物之容器的大小。步驟116中之混合或攪拌可在約30°C至40°C範圍內之溫度下進行。

【0071】 在步驟116之後，在步驟118中完成反應。例如，將混合物中之固體與液體分離(例如，經由離心及移除上清液)。隨後將固體再分散於反應流體中以完成氧化反應。在某些實施例中，反應流體可以包括過氧化氫(H₂O₂)。反應流體中之過氧化氫之濃度為至少0.1 mol/L。例如，過氧化氫濃度可在0.1 mol/L至0.3 mol/L之範圍內。在某些實施例中，反應流體可以包括過碳酸鈉。在步驟118之後，產生氧化石墨烯。

【0072】 在步驟118中完成反應之後，在步驟120中將固體產物與反應流體分離且乾燥以獲得氧化石墨烯粉末。材料可使用離心、濾紙、真空過濾或此等方法之組合過濾。例如，可在室溫下或在50°C、60°C、70°C或80°C下乾燥材料以獲得氧化石墨烯乾粉。例如，產物可乾燥1小時、2小時、6小時、12小時、24小時或類似時間間隔。

【0073】 在某些實施例中，可能不需要製備氧化石墨烯。例如，氧化石墨烯可以購買(例如，呈乾粉形式或分散於流體中)且按原樣(as-received)使用。在某些實施例中，氧化石墨烯片材可在使用之前進行改

質。例如，氧化石墨烯可在進一步使用之前進行洗滌、純化、過濾、乾燥或此等操作之組合。

【0074】

製備過渡金屬奈米顆粒/2D材料

返回至圖1A，在實例方法100之步驟130中製備包括複數個過渡金屬氧化物奈米顆粒(transition metal oxide nanoparticle, TMO NP)及第一2D材料之複數個超薄片材的樣品(亦即，TMO NP/第一2D材料樣品)。第一2D材料可為2D碳材料(例如，石墨烯、氧化石墨烯或還原氧化石墨烯)、2D氮化物(例如，功能化氮化硼或六方氮化硼)、2D金屬硫族化物(例如MoS₂、SnS₂、TiS₂、WS₂、MoSe₂或WSe₂)、2D氧化物(例如，TiO₂、ZnO、MnO₂或鈣鈦礦)或2D混合材料(例如，MoS₂/石墨烯或MoSe₂/MnO₂)。例如，第一2D材料可為石墨烯或還原氧化石墨烯。

【0075】圖1C顯示製備TMO NP/第一2D材料樣品之方法104的示意性實例。在實例方法104之步驟132中，向包括含鈷鹽之溶液中添加氧化石墨烯(例如，在圖1A中所示之方法100之步驟104中所製備的或以其他方式獲得的)。例如，含鈷鹽可為四水合乙酸鈷(II) (Co(C₂H₃O₂)₂)、硝酸鈷或氯化鈷。該溶液中含鈷鹽之濃度係在0.01 mol/L至0.5 mol/L之範圍內。該溶液中氧化石墨烯之濃度係在1 mg/mL至3 mg/mL之範圍內。例如，該溶液中氧化石墨烯之濃度可為2 mg/mL。

【0076】在某些實施例中，攪拌或混合在步驟132中獲得之混合物。將該混合物攪拌5分鐘、10分鐘、30分鐘、1小時、12小時或類似時間間隔。例如，該混合物可以機械方式攪拌，用磁性攪拌棒攪動，或暴露於超音波照射。例如，可對攪拌方法加以選擇以使其適合用於在步驟132中

製備 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ 樣品之容器的大小。

【0077】 實例方法104之步驟134包括對來自步驟132之混合物的水熱微波照射。在此步驟中，將混合物在高溫高壓下暴露於微波中。例如，將混合物加熱(例如，在高壓釜中)至至少 140°C 之溫度。例如，可將混合物加熱至在 140°C 至 220°C 範圍內之溫度。例如，可將混合物加熱至 180°C 之溫度。在步驟134期間，將混合物在容器(例如高壓釜)中保持在至少150 psi之壓力下。例如，可將混合物在容器中保持在150 psi至350 psi範圍內之壓力下。在步驟134中，用微波以900 W至1800 W範圍內之功率照射混合物。例如，水熱微波照射可進行30分鐘至60分鐘範圍內的反應時間。

【0078】 在步驟136中，洗滌混合物。例如，基於密度(例如，藉由離心及移除上清液)，將混合物中之固體與液體分離。隨後將固體再分散於洗滌流體中以從固體產物移除殘留材料。此過程可重複多次。洗滌流體可以包括蒸餾水、另一種溶劑(例如有機溶劑)、一或多種鹽、酸(例如稀鹽酸)或其組合。

【0079】 在步驟136中洗滌固體材料之後，在步驟138中將該固體材料與洗滌流體分離且乾燥以獲得過渡金屬奈米顆粒及第一2D材料之奈米複合材料。材料可使用離心、濾紙、真空過濾或此等方法之組合過濾。將材料在室溫下或在 30°C 、 40°C 、 50°C 或 60°C 之溫度下乾燥以獲得TMO NP/2D材料之乾粉。例如，產物可乾燥1小時、2小時、6小時、12小時、24小時或類似時間間隔。

【0080】 實例過渡金屬奈米顆粒之掃描電子顯微照片顯示於圖6A中。如顯微照片中所示，複數個過渡金屬奈米顆粒之至少一部分具有小於300 nm之平均粒度。例如，複數個過渡金屬奈米顆粒之至少一部分具有

在30 nm至45 nm範圍內的平均粒度且具有標準差為2 nm之粒度分佈。平均粒度可以例如使用掃描電子顯微術評定。複數個過渡金屬奈米顆粒之至少一部分可以具有近似矩形的稜柱形狀，如圖6A中所示者。

【0081】 氧化鈷之至少一部分具有立方-尖晶石晶體結構。例如，可根據複數個過渡金屬奈米顆粒之X射線繞射(XRD)譜中之一或多個峰的強度(或相對強度)來確定立方-尖晶石晶體結構。例如，可根據用選區電子繞射(SAED)分析測得的晶面間距來確定立方-尖晶石晶體結構。

【0082】 第一2D材料之複數個超薄片材之重量百分比可在0.1%至20%之範圍內，其中該重量百分比係以奈米複合材料中之複數個過渡金屬氧化物奈米顆粒、第一2D材料之複數個超薄片材及第二2D材料之複數個超薄片材之總重量計。

【0083】 在某些實施例中，第一2D材料之複數個超薄片材(例如，還原氧化石墨烯片材)之至少一部分具有小於20 nm之平均片材厚度。例如，第一2D材料之複數個超薄片材(例如，還原氧化石墨烯片材)之至少一部分具有在5 nm至20 nm範圍內之平均片材厚度。例如，第一2D材料之複數個超薄片材(例如，還原氧化石墨烯片材)之至少一部分具有在5 nm至10 nm範圍內之平均片材厚度。平均片材厚度可以例如使用掃描電子顯微術評定。

【0084】

製備第二2D材料

返回至圖1A，在步驟150中製備第二2D材料之複數個超薄片材。作為此步驟之示意性實例，圖1D顯示製備複數個功能化氮化硼片材之實例方法106。

【0085】 在方法106之步驟152中，使氮化硼氧化。氮化硼可在過氧化氫與硫酸之混合物中氧化。過氧化氫與硫酸之混合物可以具有在1:0.5至1:3範圍內之過氧化氫:硫酸($H_2O_2:H_2SO_4$)體積比。向此溶液中添加氮化硼以達成在0.5 mg/mL至12 mg/mL範圍內之濃度。

【0086】 在步驟152之後，可攪拌或混合混合物。例如，可將混合物攪拌5分鐘、10分鐘、30分鐘、1小時、12小時或類似時間間隔。例如，混合物可以機械方式攪拌，用磁性攪拌棒攪動，暴露於超音波照射，或此等方法之組合。例如，可對攪拌方法加以選擇以使其適合用於在方法106中製備第二2D材料之複數個超薄片材之容器的大小。

【0087】 實例方法106之步驟154包括對來自步驟152之混合物的水熱微波照射。在步驟154中，將混合物在高溫高壓下暴露於微波中。將混合物加熱(例如，在高壓釜中)至至少 $140^\circ C$ 之溫度。例如，可將混合物加熱至在 $140^\circ C$ 至 $220^\circ C$ 範圍內之溫度。例如，可將混合物加熱至 $180^\circ C$ 之溫度。在步驟154期間，將混合物在容器(例如高壓釜)中保持在至少150 psi之壓力下。例如，可將混合物在容器中保持在150 psi至350 psi範圍內之壓力下。在步驟154中，可用微波以900 W至1800 W範圍內之功率照射混合物。步驟154中之水熱微波照射可進行在30分鐘至60分鐘範圍內的或更久的反應時間。

【0088】 在步驟156中，洗滌混合物。例如，可基於密度(例如，藉由離心及移除上清液)，將混合物中之固體與液體分離。隨後可將固體再分散於洗滌流體中以從固體產物移除殘留材料。此過程可重複多次。洗滌流體可以包括蒸餾水、另一種溶劑(例如有機溶劑)、一或多種鹽、酸(例如稀鹽酸)或其組合。

【0089】 在步驟156中洗滌固體材料之後，可在步驟158中將該固體材料與洗滌流體分離且乾燥以獲得功能化氮化硼粉末。材料可使用離心、濾紙、真空過濾或此等方法之組合過濾。例如，可將材料在室溫下或在30℃、40℃、50℃或60℃之溫度下乾燥以獲得2D材料之超薄片材的乾粉。例如，產物可乾燥1小時、2小時、6小時、12小時、24小時或類似時間間隔。

【0090】 第二2D材料可為2D碳材料(例如，石墨烯、氧化石墨烯或還原氧化石墨烯)、2D氮化物(例如，功能化氮化硼或六方氮化硼)、2D金屬硫族化物(例如 MoS_2 、 SnS_2 、 TiS_2 、 WS_2 、 MoSe_2 或 WSe_2)、2D氧化物(例如， TiO_2 、 ZnO 、 MnO_2 或鈣鈦礦)或2D混合材料(例如， MoS_2 /石墨烯或 MoSe_2 / MnO_2)。例如，第二2D材料可為六方氮化硼、氮化硼或功能化氮化硼(例如，經由化學氧化(步驟152)及水熱微波照射(步驟154)功能化，如圖1D中所示)。奈米複合材料中第二2D材料之複數個超薄片材之重量百分比係在0.1%至50%之範圍內，其中該重量百分比係以奈米複合材料中之複數個過渡金屬氧化物奈米顆粒、第一2D材料之複數個超薄片材及第二2D材料之複數個超薄片材之總重量計。

【0091】 第二2D材料之複數個超薄片材(例如，功能化氮化硼片材)之至少一部分具有小於20 nm之平均片材厚度。例如，第二2D材料之複數個超薄片材之至少一部分可以具有在5至20 nm範圍內之平均片材厚度。例如，第二2D材料之複數個超薄片材之至少一部分可以具有在5至10 nm範圍內之平均片材厚度。

【0092】 不希望受任何特定理論的束縛，吾人認為，第二2D材料(例如六方氮化硼)之熱特性、機械特性及化學特性可為本發明中所描述之

奈米複合材料及電池提供益處。例如，與常見碳材料之熱穩定性相比，六方氮化硼之優異的熱穩定性可以幫助防止熱失控事件。例如，六方氮化硼及還原氧化石墨烯之機械特性允許奈米複合材料更好地適應在充電及放電期間過渡金屬氧化物奈米顆粒的體積變化。當第一2D材料與第二2D材料相組合時，第二2D材料(例如，六方氮化硼)之化學特性可以經由基板效應(substrate effect)改良第一2D材料(例如，還原氧化石墨烯)之載流子遷移率(例如，電子遷移率)。例如，與僅包括第一2D材料或僅包括第二2D材料之奈米複合材料相比，包括第一2D材料及第二2D材料之奈米複合材料可以具有增加的載流子遷移率(因此具有改良的電化學特性)。

【0093】不希望受任何特定理論的束縛，吾人認為，在使用奈米複合材料作為陽極材料時，在該奈米複合材料中使用兩種不同的2D材料(例如，還原氧化石墨烯及六方氮化硼)可以防止2D材料之再堆疊。例如，本發明中所描述之奈米複合材料在充電及放電期間不太傾向於再堆疊，使得所期望的物理特性及電化學特性得以保持。例如，即使在多個(例如1,000個或更多個)充電/放電循環之後，奈米複合材料仍能保留其大表面積及其優異的比容量。

【0094】

將材料混合且乾燥

返回至圖1A，在方法100之步驟170中，將來自步驟130之TMO NP/第一2D材料樣品與來自步驟150之第二2D材料接觸在一起(例如，添加至某一溶劑中且混合)。例如，可將在步驟130中製備的過渡金屬氧化物奈米顆粒之至少一部分及第一2D材料之超薄片材之至少一部分連同在步驟150中製備的第二2D材料之超薄片材之至少一部分一起添加至一定體積的溶

劑中。作為此步驟之示意性實例，圖1E顯示將步驟130及步驟150中製備的材料組合以形成奈米複合材料的實例方法108。

【0095】 如圖1E中所示，將TMO NP/第一2D材料樣品分散於溶劑中(步驟172)。溶劑可為乙醇、蒸餾水、異丙醇、丙酮、二甲基甲醯胺或其組合。將TMO NP/第一2D材料樣品以在1 mg/mL至3 mg/mL範圍內之濃度添加至溶劑中。可攪拌或混合在步驟172中獲得之混合物。例如，可將混合物攪拌5分鐘、10分鐘、30分鐘、1小時、12小時或類似時間間隔。混合物可以機械方式攪拌，用磁性攪拌棒攪動，暴露於超音波照射，或此等方法之組合。可對攪拌方法加以選擇以使其適合在步驟172中將TMO NP/第一2D材料添加至溶劑之容器的大小。

【0096】 在步驟174中，將第二2D材料之複數個片材(例如，來自圖1A之步驟150)添加至在步驟172中製備的混合物中。第二2D材料(例如，六方氮化硼)可分散於流體(例如水、鹽溶液或溶劑)中，且可將此混合物添加至來自步驟172之混合物中。或者，可將第二2D材料之乾粉添加至來自步驟172之混合物中。添加第二2D材料以使第二2D材料在混合物中達成至少1 mg/mL之濃度。例如，在步驟174中製備的混合物中第二2D材料之濃度可在1 mg/mL至3 mg/mL之範圍內。

【0097】 實例方法108之步驟176包括對來自步驟174之混合物的水熱微波照射。將來自步驟174之混合物在高溫高壓下暴露於微波中。將混合物加熱(例如，在高壓釜中)至至少140°C之溫度。例如，可將混合物加熱至在140°C至220°C範圍內之溫度。例如，可將混合物加熱至180°C之溫度。將混合物在容器(例如，高壓釜)中保持在至少150 psi之壓力下。例如，可將混合物在容器中保持在150 psi至350 psi範圍內之壓力下。用微

波以900 W至1800 W範圍內之功率照射混合物。水熱微波照射可進行在30分鐘至60分鐘範圍內或更久的反應時間。

【0098】 在步驟178中，洗滌混合物。基於密度(例如，藉由離心及移除上清液)，將混合物中之固體與液體分離。隨後將固體分散於洗滌流體中以從固體產物移除殘留材料。此過程可重複多次。洗滌流體可以包括蒸餾水、另一種溶劑(例如有機溶劑)、一或多種鹽、酸(例如稀鹽酸)或其組合。

【0099】 在步驟178中洗滌固體材料之後，可在步驟180中將該固體材料與洗滌流體分離且乾燥以獲得最終奈米複合材料之粉末。材料可使用離心、濾紙、真空過濾或此等方法之組合過濾。例如，可將材料在室溫下或在30°C、40°C、50°C或60°C之溫度下乾燥以獲得奈米複合材料之乾粉。例如，產物可乾燥1小時、2小時、6小時、12小時、24小時或類似時間間隔。

【0100】 圖2A為顯示根據說明性實施例之奈米複合材料200的方塊圖。例如，奈米複合材料200包括複數個過渡金屬氧化物奈米顆粒220、第一二維(2D)材料之複數個超薄片材210及第二二維(2D)材料之複數個超薄片材230，其中第二2D材料屬於與第一2D材料不同的類型。圖2B中顯示奈米複合材料201之示意性實例。如圖2B中所示，實例奈米複合材料201包括複數個還原氧化石墨烯片材240、複數個過渡金屬氧化物奈米顆粒250及複數個六方氮化硼片材260。

【0101】 奈米複合材料(例如，來自圖1E之步驟180之奈米複合材料)可以具有在(1:0.001:0.001)至(1:0.67:1.67)範圍內的組分重量比(x:y:z)，其中x為複數個過渡金屬氧化物奈米顆粒，y為第一2D材料之複

數個超薄片材，且z為第二2D材料之複數個超薄片材。

【0102】 奈米複合材料(例如，在圖1E之步驟180中獲得)可以具有在 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 範圍內之比表面積。例如，奈米複合材料可以具有在 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 範圍內之比表面積。例如，比表面積可以對應於布魯諾爾-艾米特-泰勒(BET)比表面積，其經由氮氣吸附-脫附等溫線(例如，如圖9D之示意性實例中所示)量測。

【0103】

鋰離子電池及鋰硫電池

先前所描述之奈米複合材料可用作設計成耐受高溫及高壓下之操作的可充電電池(例如鋰離子電池及鋰硫電池)中之電極材料。圖3A為出於此目的設計的實例鋰離子電池300的方塊圖。鋰離子電池300亦包括陽極材料320、電解質330、隔板340及陰極350。陽極包括陽極材料301，其包括TMO NP/第一2D材料/第二2D材料奈米複合材料305(例如，在圖1E之步驟180中獲得)及其他添加劑310。例如，添加劑310可以包括黏結劑、導電添加劑或這兩者。例如，黏結劑可為聚偏二氟乙烯或苯乙烯丁二烯。導電添加劑可為例如碳黑或以碳奈米管為基礎的導電材料。溶劑可為例如N-甲基-2-吡咯啉酮或四氫呋喃。

【0104】 奈米複合材料中添加劑310(例如，黏結劑及導電添加劑)之總的重量百分比係在5%至20%之範圍內，其中該重量百分比係按以下各者之總重量計：(i)複數個過渡金屬氧化物奈米顆粒；(ii)第一2D材料之複數個超薄片材；(iii)第二2D材料之複數個超薄片材；及(iv)奈米複合材料中所存在的任何添加劑310。例如，奈米複合材料中黏結劑之量可為零，或奈米複合材料中導電添加劑之量可為零。或者，奈米複合材料可含

有黏結劑及導電添加劑兩者。奈米複合材料中黏結劑及導電添加劑之總的重量百分比可為約10%。

【0105】 對於鋰離子電池300，陰極350可為例如鋰金屬或鋰金屬氧化物。對於鋰離子電池300，電解質330可為例如溶解在一或多種有機溶劑中的一或多種鋰鹽。例如，一或多種鋰鹽可以包括六氟磷酸鋰。有機溶劑可以包括例如碳酸仲乙酯或碳酸二甲酯。隔板340可為置放於陽極與陰極之間的聚丙烯隔膜。

【0106】 在某些實施例中，鋰離子電池在室溫下(例如，在約25°C下)及在高溫(例如，100°C或更高溫度)下均可以展現改良的電化學效能。例如，鋰離子電池在約25°C下可以具有在60 mAh/g至800 mAh/g範圍內或更大的比容量(例如，比充電/放電容量)。例如，鋰離子電池在約100°C下可以具有在1 mAh/g至5 mAh/g範圍內或更大的比容量(例如，比充電/放電容量)。

【0107】 包括本發明中所描述之奈米複合材料的鋰離子電池在室溫(例如，在約25°C下)及高溫(例如，100°C或更高溫度)下的多個充電/放電循環之後仍能保留有利的電化學特徵。例如，在約25°C或100°C下的100個充電/放電循環之後，該鋰離子電池與在相同溫度下的第一充電循環中測得的初始比容量相比，可以保留其比容量之至少90%。例如，在約25°C或100°C下的1,000個充電/放電循環之後，該鋰離子電池與在相同溫度下的第一充電循環中測得的初始比充電容量相比，可以保留其比容量之至少90%。例如，在約25°C或100°C下的100個充電/放電循環之後，鋰離子電池之庫倫效率可為90%或更大。例如，在約25°C或100°C下的1,000個充電/放電循環之後，鋰離子電池之庫倫效率可為90%或更大。

【0108】 在某些實施例中，本發明中所描述之奈米複合材料可以用作鋰硫電池之陰極材料。圖3B顯示鋰硫電池303之示意性實例。鋰硫電池303包括陰極325、電解質335、隔板345及陽極355。陰極325包括TMO NP/第一2D材料/第二2D材料奈米複合材料305 (例如，在圖1E之步驟180中獲得)及其他添加劑315。為了製備鋰硫電池之陰極材料，奈米複合材料302可進一步包括硫，例如作為添加劑315之一。奈米複合材料302可以包括呈以下形式的硫：單質硫、含硫鹽、含硫及鋰之鹽、硫/石墨烯複合材料或其組合。

【0109】 對於包括硫之奈米複合材料，奈米複合材料中硫之重量百分比係在40%至80%之範圍內，其中該重量百分比係按以下各者之總重量計：(i)複數個過渡金屬氧化物奈米顆粒；(ii)第一2D材料之複數個超薄片材；(iii)第二2D材料之複數個超薄片材；(iv)奈米複合材料中所存在的任何黏結劑、導電添加劑或這兩者；及(v)硫。例如，奈米複合材料中硫之重量百分比可在60%至80%之範圍內。例如，奈米複合材料中硫之重量百分比可在70%至80%之範圍內。

【0110】 對於鋰硫電池303，陽極355可為例如鋰金屬。對於鋰硫電池303，電解質335可為例如溶解在一或多種有機溶劑中的一或多種鋰鹽。例如，鋰鹽可以包括雙(三氟甲烷)磺醯亞胺鋰鹽(LiTFSI)。例如，有機溶劑可以包括1,2-二甲氧基乙烷(DME)或1,3-二氧雜環戊烷(DOL)。隔板345可為置放於陽極與陰極之間的聚丙烯隔膜。

【0111】 在某些實施例中，奈米複合材料為厚度在50 μm 至200 μm 範圍內之膜。例如，奈米複合材料可為厚度在10 μm 至20 μm 範圍內之膜。奈米複合材料之膜可在諸如銅箔之集電器上製備。例如，可將奈米複

合材料(例如，複數個過渡金屬氧化物奈米顆粒；第一2D材料之複數個超薄片材；第二2D材料之複數個超薄片材；奈米複合材料中所存在的任何黏結劑、導電添加劑或這兩者；及奈米複合材料中所存在的任何硫)於溶劑中之均一漿料在銅箔上展開且使其乾燥。

【0112】

實驗實例

實例1：奈米複合材料之X射線繞射及拉曼光譜分析

為了確認組分之協同特性，比較實例奈米複合材料($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO}/\text{h-BN}$ - 樣品d)之特性與單獨的過渡金屬奈米顆粒(Co_3O_4 - 樣品a)、過渡金屬氧化物奈米顆粒與第一2D材料之複合材料($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ - 樣品b)及過渡金屬奈米顆粒與第二2D材料之複合材料($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{h-BN}$ - 樣品c)的特性。表1顯示所研究之奈米複合材料及其組成的概述。

【0113】

表1：所研究之材料及其組成的概述(重量百分比以材料之總重量計)。

樣品	Co_3O_4	RGO	h-BN
(a) Co_3O_4	100%	-	-
(b) $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO}$	85%	15%	-
(c) $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{h-BN}$	85%	-	15%
(d) $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO}/\text{h-BN}$	57%	10%	33%

【0114】 採用Rigaku miniflex 600 X射線繞射儀(Japan)，使用Cu $K\alpha$ 輻射(1.54430埃(\AA))，在30千伏(kV)及40毫安(mA)下，對此等樣品進行XRD研究。首先進行XRD研究以鑑定 Co_3O_4 、還原氧化石墨烯(reduced graphene oxide, RGO)及六方氮化硼(hexagonal boron nitride, h-BN)之特徵峰。

【0115】 Co_3O_4 之繞射峰根據索引為具有立方尖晶石結構之純 Co_3O_4 的繞射峰(粉末繞射標準聯合委員會(Joint Committee on Powder

Diffraction Standards, JCPDS) 卡片編號 76-1802)。在圖 4 中，與 Co_3O_4 之存在相關的峰用星號(*) 標記(如圖 4 之圖例中所示)。還原氧化石墨烯(RGO)片材在約 $2\theta = 23^\circ$ 處顯示出峰，該峰歸因於(002) RGO (如圖 4 之圖例中所示)。對於 h-BN 片材，在 $2\theta = 26^\circ$ 附近觀測到峰，該峰歸因於(002) h-BN (如圖 4 之圖例中所示)。

【0116】 圖 4 中顯示樣品 a、b、c 及 d (參見表 1) 之 XRD 譜。根據此等結果，該等樣品中之每一者均含有相應樣品中存在的組分的適當峰。 Co_3O_4 奈米顆粒(樣品 a) 及 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ 奈米複合材料(樣品 b) 均在 $2\theta = 23^\circ$ 附近顯示出寬繞射峰，其對應於(002)，表明 RGO 之存在，如圖 4 中所示。

【0117】 使用 I-RAMAN® plus 拉曼光譜儀(USA) 進行拉曼光譜分析以測定不同樣品之晶體結構。圖 5 中顯示樣品 a、b、c 及 d 之拉曼光譜。 Co_3O_4 (樣品 a) 之拉曼光譜包括在約 478 cm^{-1} (E_g)、 521 cm^{-1} (F_2g)、 611 cm^{-1} (F_2g) 及 689 cm^{-1} (A_{1g}) 處之譜帶，證實了 Co_3O_4 之立方尖晶石結構。位於 689 cm^{-1} (A_{1g}) 處之峰對應於 Co_3O_4 中之八面體位點，且位於 478 cm^{-1} (E_g)、 521 cm^{-1} (F_2g) 及 611 cm^{-1} (F_2g) 處之峰係歸因於 Co_3O_4 中之四面體位點與八面體氧運動之組合振動。

【0118】 含有 RGO 之奈米複合材料(樣品 b 及 d) 在 1327 cm^{-1} 及 1584 cm^{-1} 處顯示出峰，其分別對應於石墨烯之 D 譜帶及 G 譜帶。D 譜帶可能與具有 A_{1g} 對稱性之 k 點聲子的呼吸模式相關。G 譜帶可能與來自 RGO 中之 sp^2 碳原子的 E_{2g} 聲子相關。對於含有 h-BN 之樣品(樣品 c)，在 1365 cm^{-1} 處觀測到單峰，其對應於面內振動(E_{2g})。

【0119】

實例 2：奈米複合材料之顯微結構

使用掃描電子顯微術 (JEOL SEM (USA) 及 ZEISS FESEM (Germany)) 觀測樣品 a、b、c 及 d 之微尺度形態。圖 6A 為實例 Co_3O_4 奈米顆粒 (樣品 a) 之掃描電子顯微照片。如圖 6A 中所示， Co_3O_4 奈米顆粒顯示矩形稜柱形狀。

【0120】 圖 6B 及圖 6C 分別顯示實例 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ 樣品 (樣品 b) 及實例 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{h-BN}$ 樣品 (樣品 c) 之掃描電子顯微照片。如圖 6B 中所示， $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ 奈米複合材料在 RGO 片材表面上含有矩形稜柱形 Co_3O_4 奈米顆粒。此等顆粒無孔且非球形。同樣地，如圖 6C 中所示，在 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{h-BN}$ 樣品中，在 h-BN 片材之表面上觀測到矩形稜柱形 Co_3O_4 奈米顆粒。

【0121】 圖 6D 顯示實例 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO}/\text{h-BN}$ 奈米複合材料 (樣品 d) 之掃描電子顯微照片。 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO}/\text{h-BN}$ 奈米複合材料顯示矩形稜柱形 Co_3O_4 奈米顆粒，其被錨定於透明的 h-BN 片材與 RGO 片材之間。因此， $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO}/\text{h-BN}$ 奈米複合材料中之 Co_3O_4 奈米顆粒可有效地防止片材再堆疊，為電解質及離子在最終電極材料中之傳輸提供空間並允許在多個充電/放電循環之後相應電極仍留下大的可與電解質接觸的表面積。

【0122】

實例 3：熱特性

進行熱重分析 (TGA) 以測定樣品 a、b、c 及 d 在 25°C 至 550°C 之溫度下的熱穩定性。圖 7 中顯示所得 TGA 曲線，其為重量 (以起始溫度下的初始重量之百分比計) 與溫度之圖。在所研究之溫度範圍內，樣品 a、b、c 及 d 分別損失其初始重量之約 3.5%、10%、4% 及 5%。基於重量損失程度，可以將 TGA 曲線劃分成三個溫度區域。在第一區域 (低於 100°C) 中，觀測到樣品 b ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO}$) 只有 1% 分解。此重量損失係歸因於吸附水之移除。

【0123】 在第二溫度區域(從100°C至300°C)中，樣品c ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{h-BN}$)在約225°C下顯示僅約2%之重量損失。同時，樣品b ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO}$)在約250°C下顯示約4%之重量損失。此等樣品在溫度區域2中之重量損失係歸因於RGO中之環氧基及羥基以及h-BN中之羥基的分解。此等結果證實，初始氧化石墨烯中之大部分含氧基團在RGO片材之合成期間被還原為RGO。同時，樣品a (Co_3O_4)在約300°C下顯示僅約3%之重量損失，且樣品d ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO}/\text{h-BN}$)在550°C下保持相對穩定，總損失為5%。關於樣品d之分解，未觀測到峰。此等結果表明，在功能化過程期間引入h-BN片材之含氧基團在高溫下已不存在。

【0124】 圖8中顯示來自圖7之TGA曲線的導數圖(DTG曲線)。此等圖顯示樣品a、b、c及d之重量隨溫度變化的變化(dW/dT)與溫度。如圖8中所示，樣品a (Co_3O_4)之降解在約300°C下開始。關於樣品b ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO}$)，觀測到在約250°C及約325°C下的兩個降解峰。關於樣品c ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{h-BN}$)，觀測到在約240°C之中間溫度下的單一降解峰。相比之下，樣品d ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO}/\text{h-BN}$)未顯示尖銳的降解峰。樣品d反而僅在約350°C開始顯示出一個低強度峰，表明 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO}/\text{h-BN}$ 奈米複合材料之熱穩定性優於其他樣品(a、b及c)之熱穩定性。 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO}/\text{h-BN}$ 奈米複合材料相比於其他樣品之增強的熱穩定性係歸因於RGO與h-BN之協同作用。

【0125】

實例4：奈米複合材料之表面積

樣品之比表面積使用布魯諾爾-艾米特-泰勒(BET)法來量測。圖9A顯示樣品a (Co_3O_4)之氮氣吸附-脫附等溫線。 Co_3O_4 奈米顆粒之BET比表面

積為約 $41 \text{ m}^2/\text{g}$ 。圖9B顯示樣品b ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO}$)之氮氣吸附-脫附等溫線。 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ 樣品之BET比表面積為約 $54 \text{ m}^2/\text{g}$ 且大於單獨的 Co_3O_4 奈米顆粒之BET比表面積。圖9C顯示樣品c ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{h-BN}$)之氮氣吸附-脫附等溫線。 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{h-BN}$ 樣品之BET比表面積($12 \text{ m}^2/\text{g}$)小於所有其他樣品之BET比表面積。圖9D顯示樣品d ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO}/\text{h-BN}$)之氮氣吸附-脫附等溫線。 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO}/\text{h-BN}$ 奈米複合材料之BET比表面積(約 $191 \text{ m}^2/\text{g}$)大於其他樣品之BET比表面積。因此， $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO}/\text{h-BN}$ 奈米複合材料具有每單位重量材料最大的可用表面積。此增加的表面積能夠促進例如鋰離子電池或鋰硫電池之電極材料中之電荷轉移。

【0126】 樣品a、b、c及d中之每一者的BET比表面積亦與其電化學特性一起呈現於表2中用於比較。

表2：所研究樣品之比充電/放電容量及BET表面積。

樣品	電流密度(mA/g)	比充電/放電容量(mAh/g)	BET表面積(m^2/g)
Co_3O_4	200	6/3	41
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO}$	200	300/280	54
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{h-BN}$	200	19/5	12
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO}/\text{h-BN}$	200	651/817	191

【0127】

實例5：奈米複合材料在室溫下之電化學特性

由樣品a、b、c及d中之每一者製備陽極材料。使用此等陽極材料組裝電池以進行電化學研究。在此實驗實例中，藉由將90重量% (wt.%)之樣品(a、b、c或d)、5 wt.%之導電劑碳黑及5 wt.%之黏結劑聚偏二氟乙烯混合於N-甲基-2-吡咯啉酮溶劑中，以 $100 \text{ mg}/10 \text{ mL}$ 之濃度製造出工作電極。獲得此混合物之均質漿料且將其在銅箔基板上展開成膜，銅箔基板充當集電器。隨後使此膜在 60°C 下真空乾燥。各工作電極含有約 1 mg 之

相應樣品(a、b、c或d)。隨後將工作電極衝壓成圓盤，各圓盤之直徑為約14毫米(mm)。

【0128】 連同鋰金屬(純度99.9%)相對電極一起使用聚丙烯隔膜(Celgard 2325, Celgard, Inc., USA)，該聚丙烯隔膜係用作電池中之隔板。電解質為在以體積計1:1之碳酸伸乙酯(EC)與碳酸二甲酯(DMC)之混合物中的1 mol/L六氟磷酸鋰(LiPF₆)。

【0129】 在室溫下(在約25°C下)及在高溫下(在約100°C下)測試硬幣型電池(coin cell)鋰離子電池組之電化學效能。使用電池組，在200 mA/g之電流密度下，針對單一循環進行恆電流充電/放電量測。圖10A顯示此等量測之結果，其為電壓與鋰離子電池之比容量之圖，該等鋰離子電池包括樣品a、b、c及d作為陽極材料。包括Co₃O₄/RGO/h-BN奈米複合材料(樣品d)之電池顯示增加的充電容量及放電容量，其分別為651 mAh/g及817 mAh/g。包括Co₃O₄/RGO(樣品b)之電池具有第二大的充電容量及放電容量，其分別為300 mAh/g及280 mAh/g。同時，具有Co₃O₄/h-BN(樣品c)之電池之充電容量及放電容量分別僅為19 mAh/g及5 mAh/g，且具有Co₃O₄陽極材料之電池具有最低的充電容量及放電容量，其分別僅為6 mAh/g及4 mAh/g。在表2中報告此等電化學特性。

【0130】 圖10B為包括樣品a、b、c及d作為陽極材料之鋰離子電池的虛阻抗(Z")與實阻抗(Z)的尼奎斯特圖。圖10B中之圖對應於此等電池之第一充電循環。在各圖中，在高頻區域(例如，在x軸上較小的Z值處)觀測到凹陷的半圓，其歸因於固體電解質中間相(solid electrolyte interphase, SEI)層之電阻(R_{SEI})。在中頻區域(例如，在x軸上之中等Z值處)，觀測到寬圓弧，其歸因於Li⁺在電極/電解質界面處之電荷轉移電阻

(R_{ct})。在低頻區域(例如，在x軸上較大的Z值處)，觀測到斜線，其歸因於華堡電阻(Warburg resistance, R_w)。根據圖10B中所示之結果，陽極材料包括 $Co_3O_4/RGO/h-BN$ 奈米複合材料之電池具有最低的電阻。

【0131】

實例6：奈米複合材料在100°C下之電化學特性

在室溫下(在約25°C下)及在約100°C之高溫下測試陽極包括 $Co_3O_4/RGO/h-BN$ 奈米複合材料之硬幣型電池鋰離子電池之循環效能。

【0132】 圖11為陽極包括 $Co_3O_4/RGO/h-BN$ 奈米複合材料(樣品d)之電池在約25°C下進行100個循環的比容量與充電/放電循環次數之圖。該等電池在25°C下展現出穩定的循環效能及大約100%的庫倫效率。

【0133】 圖12及圖13為陽極包括 $Co_3O_4/RGO/h-BN$ 奈米複合材料(樣品d)之電池在約100°C下分別進行100個及1,000個充電/放電循環的比容量與充電/放電循環次數之圖。該等電池在100°C下展現出穩定的循環效能及大約100%的庫倫效率。此等結果與分別從圖7及圖8中所示之TGA圖及DTG圖確定的樣品d之改良的熱穩定性一致。

【0134】 因此，圖11、圖12及圖13中所示之結果證實， $Co_3O_4/RGO/h-BN$ 奈米複合材料係一種在室溫下(在約25°C下)及在高溫(約100°C)下使用均穩定的陽極材料。

【0135】 本發明中所描述之不同實施方案之要素可經過組合，形成先前未具體闡述的其他實施方案。在本發明中所描述之製程中可以省略某些要素而不會不利地影響其操作。此外，圖中所描繪之邏輯流程不一定需要所顯示的特定次序或依序次序來達成所期望的結果。可以將各種各別要素組合成一或多個個別要素來執行本發明中所描述之功能。

【0136】 在整個實施方式中，其中奈米複合材料、材料及系統描述為具有、包括或包含特定組分，或其中過程及方法描述為具有、包括或包含特定步驟，預期另外存在基本上由所列舉之組分組成或由所列舉之組分組成的本發明之設備及系統，且存在基本上由所列舉之處理步驟組成或由所列舉之處理步驟組成的根據本發明之過程及方法。

【0137】 應理解，步驟之次序或執行某些動作之次序不重要，只要本發明中所描述之方法保持可操作即可。此外，可同時進行兩個或更多個步驟或動作。

【0138】 雖然已參考特定的較佳實施例特別地展示並描述了本發明中所描述之方法，但是熟習此項技術者應理解，可在不背離如由隨附申請專利範圍所界定的本發明之精神及範疇的情況下，對其中的形式及細節作出各種改變。

【符號說明】

【0139】

100	方法
102	方法
104	方法
106	方法
108	方法
110	步驟
112	步驟
114	步驟
116	步驟

118	步驟
120	步驟
130	步驟
132	步驟
134	步驟
136	步驟
138	步驟
150	步驟
152	步驟
154	步驟
156	步驟
158	步驟
170	步驟
172	步驟
174	步驟
176	步驟
178	步驟
180	步驟
200	奈米複合材料
201	奈米複合材料
210	第一二維(2D)材料之複數個超薄片材
220	複數個過渡金屬氧化物奈米顆粒
230	第二二維(2D)材料之複數個超薄片材

240	複數個還原氧化石墨烯片材
250	複數個過渡金屬氧化物奈米顆粒
260	複數個六方氮化硼片材
300	鋰離子電池
301	陽極材料
302	奈米複合材料
303	鋰硫電池
305	TMO NP/第一2D材料/第二2D材料奈米複合材料
310	添加劑
315	添加劑
320	陽極材料
325	陰極
330	電解質
335	電解質
340	隔板
345	隔板
350	陰極
355	陽極



201937790

【發明摘要】**【中文發明名稱】**

用於高溫及高壓可充電電池之奈米複合電極材料

【英文發明名稱】

NANOCOMPOSITE ELECTRODE MATERIALS FOR USE IN HIGH TEMPERATURE AND HIGH PRESSURE RECHARGEABLE BATTERIES

【中文】

本發明提出奈米複合材料及可充電電池，其耐熱失控並且係用於在高溫及高壓下操作的可充電電池的安全、可靠且穩定的電極材料。該等奈米複合材料包括複數個過渡金屬氧化物奈米顆粒、第一二維(2D)材料之複數個超薄片材及不同2D材料之複數個超薄片材，其以協同方式起作用，從而為該等奈米複合材料提供改良的熱穩定性、增加的表面積及增強的電化學特性。例如，包括該等奈米複合材料作為電極材料的可充電電池在從室溫至高溫之寬溫度範圍內具有增強的效能及穩定性。此等電池藉由為在高溫及高壓下操作的裝置提供安全且可靠的電源而滿足了重要的需求，該裝置諸如石油工業中所使用的井下設備。

【英文】

Presented in the present disclosure are nanocomposites and rechargeable batteries which are resistant to thermal runaway and are safe, reliable, and stable electrode materials for rechargeable batteries operated at high temperature and high pressure. The nanocomposites include a plurality of transition metal oxide nanoparticles, a plurality of

ultrathin sheets of a first two-dimensional (2D) material, and a plurality of ultrathin sheets of a different 2D material, which act in synergy to provide an improved thermal stability, an increased surface area, and enhanced electrochemical properties to the nanocomposites. For example, rechargeable batteries that include the nanocomposites as an electrode material have an enhanced performance and stability over a broad temperature range from room temperature to high temperatures. These batteries fill an important need by providing a safe and reliable power source for devices operated at high temperatures and pressures such as downhole equipment used in the oil industry.

【指定代表圖】

圖1A

【代表圖之符號簡單說明】

100	方法
110	步驟
130	步驟
150	步驟
170	步驟

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種奈米複合材料，其包含(a)複數個過渡金屬氧化物奈米顆粒、(b)第一二維(2D)材料之複數個超薄片材及(c)第二2D材料之複數個超薄片材，其中該第二2D材料屬於與該第一2D材料不同的類型。

【第2項】

如請求項1之奈米複合材料，其中該第一2D材料為選自由2D碳材料、2D氮化物、2D金屬硫族化物、2D氧化物及2D混合材料組成之群的成員。

【第3項】

如請求項1或2之奈米複合材料，其中該第二2D材料為選自由2D碳材料、2D氮化物、2D金屬硫族化物、2D氧化物及2D混合材料組成之群的成員。

【第4項】

如前述請求項中任一項之奈米複合材料，其中該第一2D材料為石墨烯或還原氧化石墨烯。

【第5項】

如前述請求項中任一項之奈米複合材料，其中該第二2D材料為選自由六方氮化硼、氮化硼及功能化氮化硼組成之群的成員。

【第6項】

如前述請求項中任一項之奈米複合材料，其中該第一2D材料之該複數個超薄片材之重量百分比係在0.1%至20%之範圍內。

【第7項】

如前述請求項中任一項之奈米複合材料，其中該第二2D材料之該複數個超薄片材之重量百分比係在0.1%至50%之範圍內。

【第8項】

如前述請求項中任一項之奈米複合材料，其具有在(1:0.001:0.001)至(1:0.67:1.67)之範圍內的組分重量比(x:y:z)，其中x為該複數個過渡金屬氧化物奈米顆粒，y為該第一2D材料之該複數個超薄片材，且z為該第二2D材料之該複數個超薄片材。

【第9項】

如前述請求項中任一項之奈米複合材料，其中該複數個過渡金屬奈米顆粒之至少一部分具有小於300 nm之平均粒度。

【第10項】

如前述請求項中任一項之奈米複合材料，其中該複數個過渡金屬奈米顆粒之至少一部分具有在30 nm至45 nm範圍內之平均粒度。

【第11項】

如前述請求項中任一項之奈米複合材料，其中該複數個過渡金屬奈米顆粒之至少一部分具有標準差為2 nm的粒度分佈。

【第12項】

如前述請求項中任一項之奈米複合材料，其中該複數個過渡金屬奈米顆粒之至少一部分具有近似矩形的稜柱形狀。

【第13項】

如前述請求項中任一項之奈米複合材料，其中該複數個過渡金屬氧化物奈米顆粒之至少一部分包含氧化鈷。

【第14項】

如請求項13之奈米複合材料，其中該氧化鈷之至少一部分具有立方-尖晶石晶體結構。

【第15項】

如前述請求項中任一項之奈米複合材料，其中該第一2D材料之該複數個超薄片材之至少一部分及該第二2D材料之該複數個超薄片材之至少一部分具有小於20 nm之平均片材厚度。

【第16項】

如前述請求項中任一項之奈米複合材料，其中該第一2D材料之該複數個超薄片材之至少一部分及該第二2D材料之該複數個超薄片材之至少一部分具有在5 nm至20 nm範圍內之平均片材厚度。

【第17項】

如前述請求項中任一項之奈米複合材料，其中該奈米複合材料具有在10 m²/g至500 m²/g範圍內之比表面積。

【第18項】

如前述請求項中任一項之奈米複合材料，該奈米複合材料進一步包含(i)黏結劑，(ii)導電添加劑，或(i)及(ii)兩者。

【第19項】

如請求項18之奈米複合材料，其中該奈米複合材料中該黏結劑及該導電添加劑之總的重量百分比係在5%至20%之範圍內。

【第20項】

如請求項18或19之奈米複合材料，其中該奈米複合材料為厚度在50 μm至200 μm範圍內之膜。

【第21項】

如請求項18至20中任一項之奈米複合材料，其進一步包含硫。

【第22項】

如請求項21之奈米複合材料，其中該硫之重量百分比係在40%至80%之範圍內。

【第23項】

一種鋰離子電池，其包含陽極，其中該陽極包含如請求項18至22中任一項之奈米複合材料。

【第24項】

如請求項23之鋰離子電池，其進一步包含
陰極；
電解質；及
介於該陽極與該陰極之間的隔板。

【第25項】

如請求項23或24之鋰離子電池，其中

- i. 在約25°C下，該鋰離子電池具有在600 mAh/g至至少800 mAh/g範圍內之比容量；且
- ii. 在約100°C下，該鋰離子電池具有在1至5 mAh/g範圍內之比容量。

【第26項】

如請求項23至25中任一項之鋰離子電池，其中，在約100°C下的100個充電/放電循環之後，該鋰離子電池與在約100°C下在第一充電循環中之初始比充電容量相比，保留其比容量之至少90%。

【第27項】

如請求項23至26中任一項之鋰離子電池，其中，在約100°C下的100個充電/放電循環之後，該鋰離子電池在100°C下之庫倫效率(coulombic efficiency)為90%或更大。

【第28項】

一種鋰硫電池，其包含陰極，其中該陰極包含如請求項21或22之奈米複合材料。

【第29項】

如請求項28之鋰硫電池，其進一步包含
陽極；
電解質；及
介於該陽極與該陰極之間的隔板。

【第30項】

一種製備奈米複合材料之方法，該方法包含：

藉由向一定體積包含含過渡金屬鹽及氧化石墨烯之第一溶劑施加微波照射，製備複數個過渡金屬氧化物奈米顆粒及複數個超薄還原氧化石墨烯片材；

藉由(i)使氮化硼在一定體積之第二溶劑中氧化及(ii)向該體積之該第二溶劑施加微波照射，製備複數個超薄氮化硼片材；

使(i)該複數個過渡金屬氧化物奈米顆粒之至少一部分、(ii)該複數個超薄還原氧化石墨烯片材之至少一部分及(iii)該複數個超薄氮化硼片材之至少一部分在一定體積之第三溶劑中接觸在一起，由此製備奈米複合材料混合物；及

乾燥該奈米複合材料混合物，由此製備奈米複合材料。

【第31項】

如請求項30之方法，其包含：在乾燥該奈米複合材料混合物之後，使該奈米複合材料混合物與硫接觸在一起。

