



---

(21)申請案號：102102723

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 01 月 24 日

(51)Int. Cl. : **H01M4/38 (2006.01)**

(71)申請人：國立台灣科技大學(中華民國) NATIONAL TAIWAN UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY (TW)

臺北市大安區基隆路 4 段 43 號

(72)發明人：黃炳照 HWANG, BING JOE (TW)；林麗瓊 CHEN, LI CHYONG (TW)；陳貴賢 CHEN, KUEI HSIEN (TW)；王 泓涵 WONG, DENIZ PO (PH)；曾翰平 TSENG, HAN PING (TW)

(74)代理人：蔡清福

(56)參考文獻：

TW 201133983A1

TW 201232896A1

審查人員：李明達

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：6 共 23 頁

---

(54)名稱

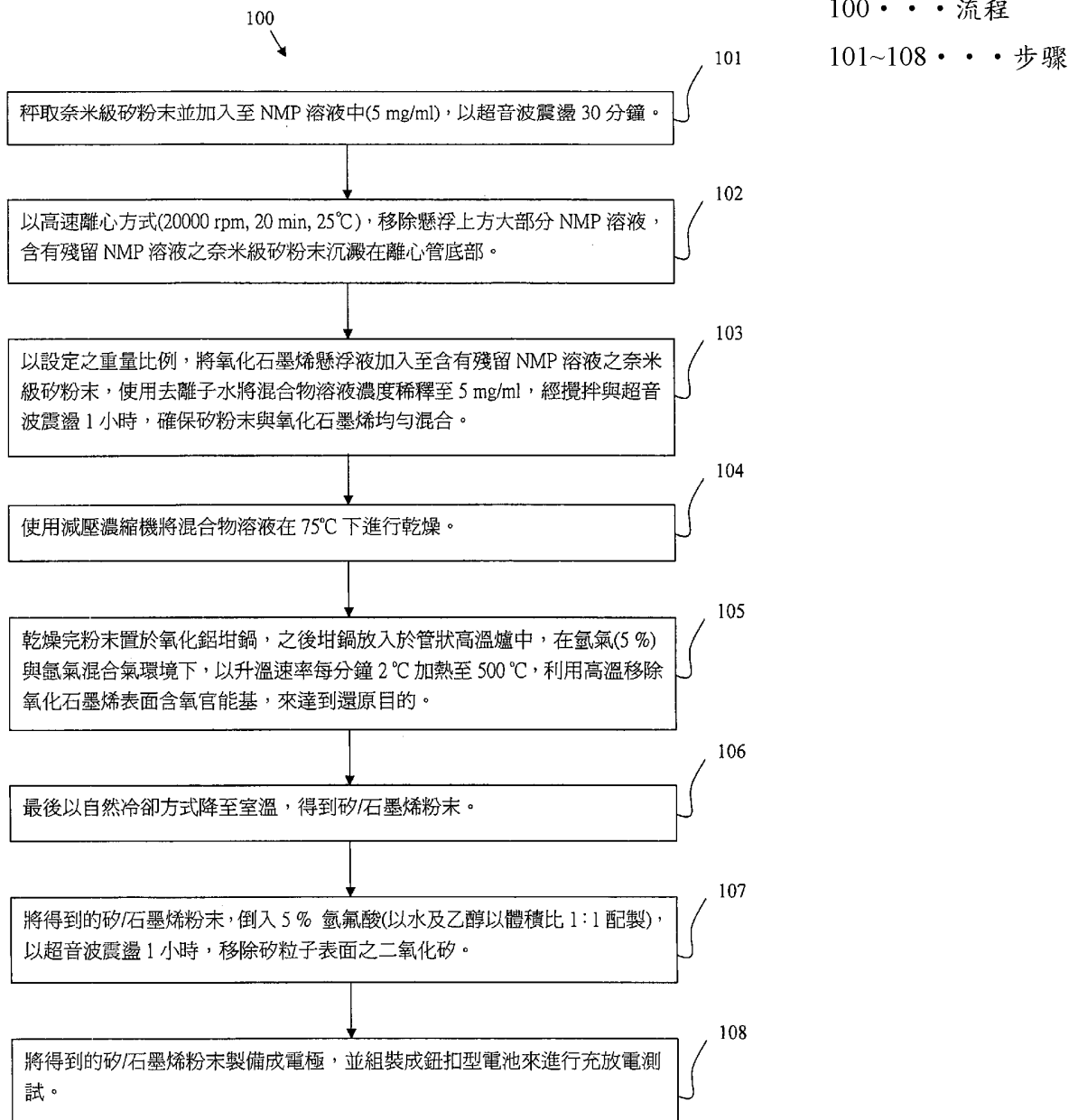
表面改質之粉末

SURFACE-MODIFIED POWDER

(57)摘要

本案係提供一種表面改質之粉末，其中該粉末之表面係殘留有一第一極性非質子溶劑，該第一極性非質子溶劑具有之介電常數為 5 以上，並使得該粉末之表面所具有之表面電位係為 20 毫伏以上。。

A surface-modified powder is provided. The powder has a first polar protic solvent remaining thereon. The first polar protic solvent has a dielectric constant of 5 and above. A zeta potential of the surface-modified powder is 20mV and above.



第 1A 圖

# 發明專利說明書

【發明名稱】 表面改質之粉末

SURFACE-MODIFIED POWDER

【技術領域】

【0001】 本發明係提供一種粉末，尤其係一種表面改質之粉末。

【先前技術】

● 【0002】 目前已商業化的高能量鋰離子電池負極多係以石墨製成，然而其之理論電容量僅止於 372 mAh/g。爲了突破此一容量限制，對於新興負極的研究已廣泛地展開，其中特別是以錫基材料(Sn：998 mAh/g, SnO<sub>2</sub>：780 mAh/g) 與矽基材料(Si：4200 mAh/g)兩者之合金系統最具發展潛力。然而不管錫基或是矽基之負極材料，在充放電過程中鋰離子遷入遷出都伴隨著劇烈的體積膨脹收縮，而往往導致合金材料崩解並大幅降低電池循環壽命，因此已成爲目前之合金負極材料商業化的最大阻礙。其中矽基材料會成爲現今大家所極力開發的鋰電池負極材料之一的主因是地殼含量豐富，加上理論電容量更高達 4200 mAh/g。但由於其在充放電之間的體積膨脹率高達 300%，因而導致負極崩解、碎裂，電極結構易鬆脫與粉化，在幾次充放電循環之下電容量就迅速消耗殆盡，因此限制了其之商業上的應用。

● 【0003】 爲了克服體積變化率過大所造成的問題，在業界上最常使用方式是使用導電碳將奈米 Si 粒子進行包裹。這樣除了可大幅降低矽粒子體積膨脹效應問題，還可改善矽導電性不佳問題，爲最符合成本效應之方式。石墨烯爲單層石墨，其具有完整的 sp<sup>2</sup> 之二維平面結構，近年來已被成功製備出來並且被發現係具有許多特殊性質，例如絕佳的機械強度、高比表面積、高電子導電性與化學穩定性，因此也陸續被應用在能源科技方面。在習知技術中，會將矽與石墨烯進行結合以製備矽/石墨烯複合材料，並應用於鋰離子電池負極上，其中石墨烯在複合材料中可扮演緩衝層的角色並改善 Si 本身較差的導電性，藉以增加其電池之循環充放電穩定性。

【0004】 雖然形成複合材料後可以改善充放電穩定性，但目前所遭遇問題是其仍無法將 Si 粒子均勻分散至至石墨烯層之間，因此導致電容量會隨充放電圈數增加而衰退。

【0005】 爲了克服矽粒子分散問題，可以添加界面活性劑 (surfactant modification)或是以化學改質(chemical functionalization)來改善矽粒子分散不佳問題，但上述這些方式皆會大幅增加材料合成之成本。因此，研發一種簡單且僅需低成本即可改善矽粒子分散之方式，是目前所迫切需要的。

### 【發明內容】

【0006】 本案之一面向係提供一種對一粉末進行表面改質之方法，包含下列步驟：(a) 將該粉末與一第一溶劑混合；以及(b) 將該粉末與該第一溶劑分離。

【0007】 本案之另一面向係提供一種對一粉末進行表面改質之方法，包含下列步驟：提供一改質劑；以及使該改質劑分布於該粉末之表面，使該粉末之表面具有一介電常數。

【0008】 本案之又一面向係提供一種對一粉末進行表面改質之方法，包含下列步驟：提供一改質劑；以及使該改質劑分布於該粉末之表面，使該粉末之表面具有一表面電位。

【0009】 在本發明之一具體例中提供一種經表面改質之粉末，其中該粉末之表面係殘留有一第一極性非質子溶劑，以使得該粉末之表面所具有之介電常數爲 5 以上，並使得該粉末之表面所具有之表面電位係爲 20 毫伏以上，其中該第一極性質子溶劑係爲水、醇類或其等之任意組合，而該粉末可以爲奈米粉末、顆粒、粒子、奈米粒子或其等之任意組合，另外該粉末可以爲矽粉末、鍺粉末或錫粉末。

【0010】 在本發明之上述具體例中，該極性非質子溶劑可以選自於由 N-甲基吡咯烷酮(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP)、乙腈(Acetonitrile)、N-乙基-2-吡咯烷酮 (N-Ethyl-2-pyrrolidone, NEP)或二甲基甲醯胺

(Dimethylformamide, DMF)、乙酸乙酯(Ethyl Acetate)、四氫呋喃(Tetrahydrofuran, THF)、二氯甲烷(Dichloromethane, DCM)、丙酮(Acetone)

或其任意組合所構成的群組。

【0011】 在本發明又一具體例中提供一種矽/石墨烯粉末之製備方法，其包含下列步驟：(a) 將一氧化石墨烯分散於一第二極性質子溶劑中；(b)將如上述之本發明的經表面改質之粉末與該經分散的氧化石墨烯混合，以形成一混合物；以及(c)將該混合物於氫氣與氫氣混合氣之環境下加熱至一特定溫度，以使得該氧化石墨烯還原成一石墨烯，其中該第二極性質子溶劑可以為水、醇類或其等之任意組合，而該特定溫度係介於約 500°C 至 700°C 之間。同時上述之經表面改質之粉末在分散於該第二溶劑之後，以紫外光-可見光分光光譜儀進行分析，其於 600 奈米之波長下，吸收強度係高於約 0.5 任意單位。

【0012】 在本發明再一具體例中提供一種複合材料，其包含有：一經還原石墨烯；以及一如上述之本發明的經表面改質之粉末；其中經表面改質之粉末於該複合材料中所佔之重量百分比係介於 10% 至約 90%。該經表面改質之粉末於該複合材料中所佔之重量百分比係介於 20% 至約 80%。

### 【圖式簡單說明】

【0013】

第 1A 圖:本發明一實施例之流程圖。

第 1B 圖:本發明另一實施例之流程圖。

第 2A 圖:本發明一實施例之循環充放電測試特性示意圖。

第 2B 圖:本發明另一實施例之循環充放電測試特性示意圖。

第 3A 圖:本發明與習知技術之一循環充放電測試特性示意圖。

第 3B 圖:本發明與習知技術之另一循環充放電測試特性示意圖。

第 4 圖:本發明之表面電位特性示意圖。

第 5 圖:本發明之一紫外光-可見光分光光譜儀分析特性示意圖。

第 6 圖:本發明之另一紫外光-可見光分光光譜儀分析特性示意圖。

### 【實施方式】

【0014】 本發明之實施例的詳細描述如下，然而，除了該詳細描述外，本發明還可以廣泛地在其他的實施例施行。亦即，本發明的範圍不受已提出之實施例的限制，而應以本發明提出之申請專利範圍為準。

【0015】 本案係採用溶劑交換法(solvent exchange method)來進行，其係利用表面殘留的分散溶劑，來將待改質材料(例如粉末、奈米粉末、顆粒、粒子、奈米粒子或其等之任意組合)分散至一些原本分散性較差的溶劑中。由於本發明係使用氧化石墨烯當起始材料，氧化石墨烯在水中具有較佳的分散性，然而矽奈米粒子在水中則幾乎無法分散。矽粒子在 N-甲基吡咯烷酮(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP)之有機溶劑中，或是在其他極性非質子溶劑(polar aprotic solvent)中具有較佳的分散性，因此經過溶劑交換法處理以讓矽奈米粒子表面殘留些許分散溶劑，可以讓奈米粒子均勻分散至水以及其它極性質子溶劑(polar protic solvent)中，藉以形成穩定分散溶液。將氧化石墨烯與經過溶劑交換法處理之矽粒子於水中混合，可以達到穩定分散之狀態。接著使用高溫熱還原方式將氧化石墨烯進行還原，以改善氧化石墨烯導電性不佳之問題，最後可以製備得到矽/石墨烯複合材料。

【0016】 與習知技術比較，使用溶劑交換法來幫助矽粒子分散，不需額外添加界面活性劑或是進行任何化學改質，即可達到一個較均勻分散之狀態。本發明係將溶劑交換方式與高溫熱還原法簡單結合，而可以有效降低合成時之所需成本，並符合目前業界所追求之低成本考量，且所形成的複合材料更可有效改善矽電極電容量衰退之問題，藉以大幅增加充放電穩定性。

【0017】 於本發明之一種實施例中，該第一溶劑可以為一極性非質子溶劑，該極性非質子溶劑可以為 N-甲基吡咯烷酮(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP)。

NMP)，該第二溶劑可以為一極性質子溶劑，該極性質子溶劑可以為水或去離子水。本發明所使用之氧化石墨烯可以是由 Hummer 法或是改良之 Hummer 法所製備。

【0018】 Hummer 法所製備的氧化石墨烯，是使用濃硫酸、硝酸鈉及過錳酸鉀之無水混合物來對石墨粉末進行氧化處理而得。而改良式 Hummer 法與 Hummer 法之不同，則在於石墨與硝酸鈉之用量比例不同。

【0019】 請參閱第 1A 與 1B 圖，其中第 1A 圖係為本發明的一實施例之流程圖，而第 1B 圖則為本發明的另一實施例之流程圖。第 1A 圖之流程 100 包含下列步驟：步驟 101：秤取奈米級矽粉末並加入至 NMP 溶液中 (5mg/ml)，以超音波震盪 30 分鐘；步驟 102：以高速離心方式(20000 rpm, 20 min, 25 °C)來移除懸浮於上方之大部分 NMP 溶液，留下在離心管底部的含有殘留 NMP 溶液之奈米級矽粉末沉澱；步驟 103：以不同重量比例，取用以 Hummers 方法或是以改良式 Hummers 方法製備之氧化石墨烯懸浮液，加入至含有殘留 NMP 溶液之奈米級矽粉末，並使用去離子水將混合物溶液濃度稀釋至 5 mg/ml，以攪拌與超音波震盪 1 小時，來確保矽粉末與氧化石墨烯均勻混合；步驟 104：使用減壓濃縮機將混合物溶液在 75°C 下進行乾燥；步驟 105：將乾燥完之粉末置於氧化鋁坩鍋，之後將坩鍋放入管狀高溫爐中，在氫氣(5%)與氬氣混合氣的環境下，以每分鐘 2°C 之升溫速率加熱至約 500°C，或者也可加熱至約 600°C 或約 700°C 等，採用單段式或多段式之升溫曲線，並利用高溫移除氧化石墨烯表面含氧官能基，來達到還原之目的；步驟 106：以自然冷卻方式降至室溫，藉以得到矽/石墨烯粉末；步驟 107：此時將所得到的矽/石墨烯粉末運用 5% 氫氟酸溶液(以水及乙醇以體積比 1:1 配製)，經過超音波震盪 1 小時，以移除矽粒子表面之二氧化矽；以及步驟 108：將所得到的矽/石墨烯粉末製備成電極，並組裝成鈕扣型電池來進行充放電測試。

【0020】 如第 1B 圖所示，去除矽粉末表面之二氧化矽之步驟亦可提前進行。第 1B 圖之流程 200 包含下列步驟：步驟 201：將奈米級矽粉末，倒入至 5% 氫氟酸(以水及乙醇以體積比 1:1 配製)，以超音波震盪 1 小時，來移除矽粒子表面之二氧化矽。步驟 202：秤取奈米級矽粉末並加入至 NMP

溶液中(5 mg/ml)，以超音波震盪 30 分鐘；步驟 203：以高速離心方式(20000 rpm, 20 min, 25 °C)，來移除懸浮上方大部分 NMP 溶液，留下在離心管底部之含有殘留 NMP 溶液之奈米級矽粉末沉澱；步驟 204：以不同重量比例，取用以 Hummers 方法或是以改良式 Hummers 方法來製備之氧化石墨烯懸浮液，並加入至含有殘留 NMP 溶液之奈米級矽粉末，並使用去離子水來將混合物溶液濃度稀釋至 5 mg/ml，藉由攪拌與超音波震盪 1 小時，來確保矽粉末與氧化石墨烯均勻混合；步驟 205：使用減壓濃縮機將混合物溶液在 75 °C 下進行乾燥；步驟 206：將乾燥完粉末置於氧化鋁坩鍋內，之後將坩鍋放入管狀高溫爐中，在氫氣(5%)與氬氣混合氣環境下，以每分鐘 2°C 之升溫速率加熱至約 500°C，或者也可加熱至約 600°C 或約 700°C 等，採用單段式或多段式之升溫曲線，並利用高溫來移除氧化石墨烯表面含氧官能基，以達到還原目的；步驟 207：以自然冷卻方式降至室溫，以得到矽/石墨烯粉末；以及步驟 208：將得到的矽/石墨烯粉末製備成電極，並組裝成鈕扣型電池來進行充放電測試。

【0021】 第 2A 圖是本發明的一實施例之循環充放電測試特性示意圖。本發明藉由調控矽奈米粒子與氧化石墨烯的比例，可以得到最佳的電容值以及穩定的充放電效率。如第 2A 圖所示，在穩定性的測試下，以混合物之電容量，除以混合物之總重為比較基礎，即為其比電容量(specific capacity)。圖中顯示，在不同之矽奈米粒子對氧化石墨烯的比例下，所製造出之矽與氧化石墨烯之複合材料，於經過循環充放電 30 圈測試後，所得比電容量的曲線有明顯不同。其中實心圖例表示充電時的數據；而空心圖例則表示放電時的數據。由第 2A 圖可知，當矽奈米粒子在複合材料中的重量比例超過約 50% 時，其之比電容量衰減的幅度較大，而相較於當矽奈米粒子的比例低於約 50% 時，其之比電容量衰退比例較為緩慢，其等之數據摘要如下列第 1 表所示，可知當矽奈米粒子在複合材料中的重量比例約 10% 至約 90% 時，尤其是為約 20% 至 80% 時，可得較佳之循環充放電特性。

【0022】 第 1 表



矽：氧化石墨烯的混合比(重量比)	矽於複合材料中的含量(重量百分比)，使用溶劑交換法處理	起始電容值(毫安小時/克)	30 圈後之電容值(毫安小時/克)	衰退比例
1 : 0	矽 100%	1284	87	93%
9 : 1	矽 80%	1764	843	52%
3.5 : 1	矽 51%	1250	850	32%
1.5 : 1	矽 36%	791	448	43%
0.5 : 1	矽 13%	404	244	40%

【0023】 如第 2B 圖所示，若以矽奈米粒子之比電容量為基礎，加以常態化(Normalized)表示，可以得知當矽奈米粒子在複合材料中與還原後之石墨烯的重量比為約 51%：49%(即接近 1：1) 時，可以得到最佳的鋰電池效率。

【0024】 請參閱第 3A 及第 3B 圖，其中第 3A 圖為本發明與習知技術之循環充放電測試特性示意圖，而第 3B 圖：本發明與習知技術之循環充放電測試特性示意圖，其等分別顯示以混合物之總重為基礎及以矽奈米粒子為基礎之比電容量。將本發明之使用溶劑交換法來處理之矽奈米之一實施例(矽粒子佔重量比約 51%)、未經溶劑交換法處理之矽奈米粒子(矽粒子佔重量比約 51%)、以及矽粒子佔 100%，分別所製造出之矽與氧化石墨烯之複合材料，並經過循環充放電 30 圈測試。將其測試前後之比電容量數據摘錄於下列第 2 表，可得到本發明之複合材料之比電容量之衰減比例為 32%，其係優於未使用本發明之方法所得之比電容量之衰減比例 46%，由此可證實本發明之改進功效。

【0025】 第 2 表

矽：氧化石墨烯的混合比(重量比)	矽於複合材料中的含量(重量百分比)，及處理方法	起始電容值(毫安小時/克)	30 圈後之電容值(毫安小時/克)	衰退比例
3.5 : 1	矽 51% 溶劑交換法處理	1250	850	32%
3.5 : 1	矽 51% 無溶劑交換法處理	1230	570	46%

1 : 0	矽 100% 溶劑交換法處理	1284	87	93%
-------	-------------------	------	----	-----

【0026】 在改質溶劑的選用上，除了前述所使用的 N-甲基吡咯烷酮 (N-methyl-2-pyrrolidone, NMP) 之外，亦可參考幾項物理特性，例如溶劑之介電常數可以例如大於約 5，而如下列第 3 表所示，進一步選用其他極性非質子溶劑 (polar aprotic solvent)，例如乙腈 (Acetonitrile)、N-乙基-2-吡咯烷酮 (N-Ethyl-2-pyrrolidone, NEP)、二甲基甲醯胺 (Dimethylformamide, DMF)、乙酸乙酯 (Ethyl Acetate)、四氫呋喃 (Tetrahydrofuran, THF)、二氯甲烷 (Dichloromethane, DCM)、丙酮 (Acetone) 或其等之任意組合，亦可得到接近之效果。

【0027】 第 3 表

溶劑	溶劑英文名稱	介電常數
N-甲基吡咯烷酮	NMP	32.20
N-乙基-2-吡咯烷酮	NEP	28.20
二甲基甲醯胺	DMF	38.25
乙腈	Acetonitrile	36.64
乙酸乙酯	Ethyl acetate	6.02
四氫呋喃	THF	7.5
二氯甲烷	DCM	9.1
丙酮	Acetone	21

【0028】 如第 4 圖所示，其顯示使用改質溶劑進行矽粒子的表面改質的效果，左邊的縱座標為粒子經 N-甲基吡咯烷酮表面改質後之表面電位 (又稱界達電位, Zeta potential)，右邊的縱座標為粒子的平均粒徑，橫座標為不同溶劑與粒子的韓森溶解度參數 (Hansen Solubility Parameter, HSP)。根據表面電位的測量結果，可以發現矽奈米粒子的分散性與表面電位有直接的關係，當使用 N-甲基吡咯烷酮來處理後的矽奈米粒子，其表面電位的測量結果為 109.5 毫伏，代表矽奈米粒子在此溶劑處理後，其表面帶有大量的電荷，所造成同性電荷相互排斥的斥力就愈大，因而矽粒子可以形成較為穩定的分散狀況，不容易聚集。此外，當韓森溶解度參數 (Ra) 愈小，分散液的穩定

性就會愈好，其分散液中的粒子粒徑就愈小(即傾向於無聚集情形)，表面電位就愈高(亦即粒子間排斥力愈強)。當然，也可以選用表面電位例如大於約 20 毫伏的其他極性非質子溶劑(polar aprotic solvent)來進行改質，例如以第 4 圖所示，至少包括 N-甲基吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、二甲基甲醯胺、乙腈等溶劑，均適用於矽粒子的表面改質。

【0029】 改質溶劑的選用，還可使用紫外光-可見光分光光譜儀(UV-Visible Spectrophotometer)的分析來進行判斷。如第 5 圖所示，在波長 600 奈米的波長下，比較未使用溶劑改質、以及三種分別使用 NMP、丙酮以及乙腈進行粒子的吸收光譜可以發現，當使用 NMP、丙酮以及乙腈時，其等會有相近之光譜吸收強度，其之強度大約為 0.5 任意單位(arbitrary unit)以上；而未經溶劑改質之粒子，其吸收強度極低，大約為 0.2 任意單位以下，由此可明顯看出不同。由第 3 表及第 5 圖所示，前述之各種極性非質子溶劑均適用於粒子之表面改質。

【0030】 以上所述使用各種不同之極性非質子溶劑，經實際對矽粒子進行表面改質之後，再將粒子分散於極性質子溶劑中，例如水或去離子水中，均可觀察到粒子有效懸浮於該極性質子溶劑中，而不會沉澱於燒杯底部，均佐證本發明方法所達成之效果。

【0031】 由於本發明改質劑選用了極性溶劑，在分散溶劑的選用上，便需搭配選擇極性溶劑，以使得經改質的粒子在分散溶劑中易於分散。除了以前述實施例所使用的去離子水作為分散溶劑(即第二溶劑)之外，再測試醇類，例如異丙醇，以及苯類，例如甲苯等等溶劑。將使用 NMP 改質過的矽粒子分散於這些溶劑中，並以未改質過的粒子為對照組，以紫外光-可見光分光光譜儀分析時，可以得到如第 6 圖所示之結果，當選用異丙醇時，在 600 奈米之波長下，其吸收強度高於約 0.5 任意單位，可預期其可達到良好分散效果；但當選用甲苯作為分散溶劑時，吸收強度則低於約 0.2 任意單位，而預期其無法達到良好的分散效果，最後經實驗證明，亦得到上述預期的結果。因此，也可以選用其他極性質子溶劑，例如乙醇、異丙醇等醇類或其任意組合，作為分散溶劑。

【0032】 除了矽粒子之外，同族的鍍粒子及錫粒子亦可採用相似的方

式進行表面改質，進而製備成所要的複合材料。

【0033】 依據本發明的其他實施例，熟悉此技藝通常知識者亦可輕易得知如何使用非液態之改質劑或分散媒介物，例如氣態或固態(例如粉末、奈米粉末、顆粒、粒子、奈米粒子或其任意組合)之改質劑或分散媒介物，來達成相似功效及結果，其亦無法脫出本發明之構想範圍。

【0034】 本發明以較佳之實施例說明如上，僅用於藉以幫助了解本發明之實施，非用以限定本發明之精神，而熟悉此領域技藝者於領悟本發明之精神後，在不脫離本發明之精神範圍內，當可作些許更動潤飾及等同之變化替換，其專利保護範圍當視後附之申請專利範圍及其等同領域而定。

#### 【符號說明】

##### 【0035】

100 流程

101~108 步驟

200 流程

201~208 步驟

**公告本****發明摘要**

※ 申請案號： 102102723

※ 申請日：

102-01-24

※IPC 分類：H01M 4/38 (2006.01)

**【發明名稱】** 表面改質之粉末

SURFACE-MODIFIED POWDER

**【中文】**

本案係提供一種表面改質之粉末，其中該粉末之表面係殘留有一第一極性非質子溶劑，該第一極性非質子溶劑具有之介電常數為 5 以上，並使得該粉末之表面所具有之表面電位係為 20 毫伏以上。

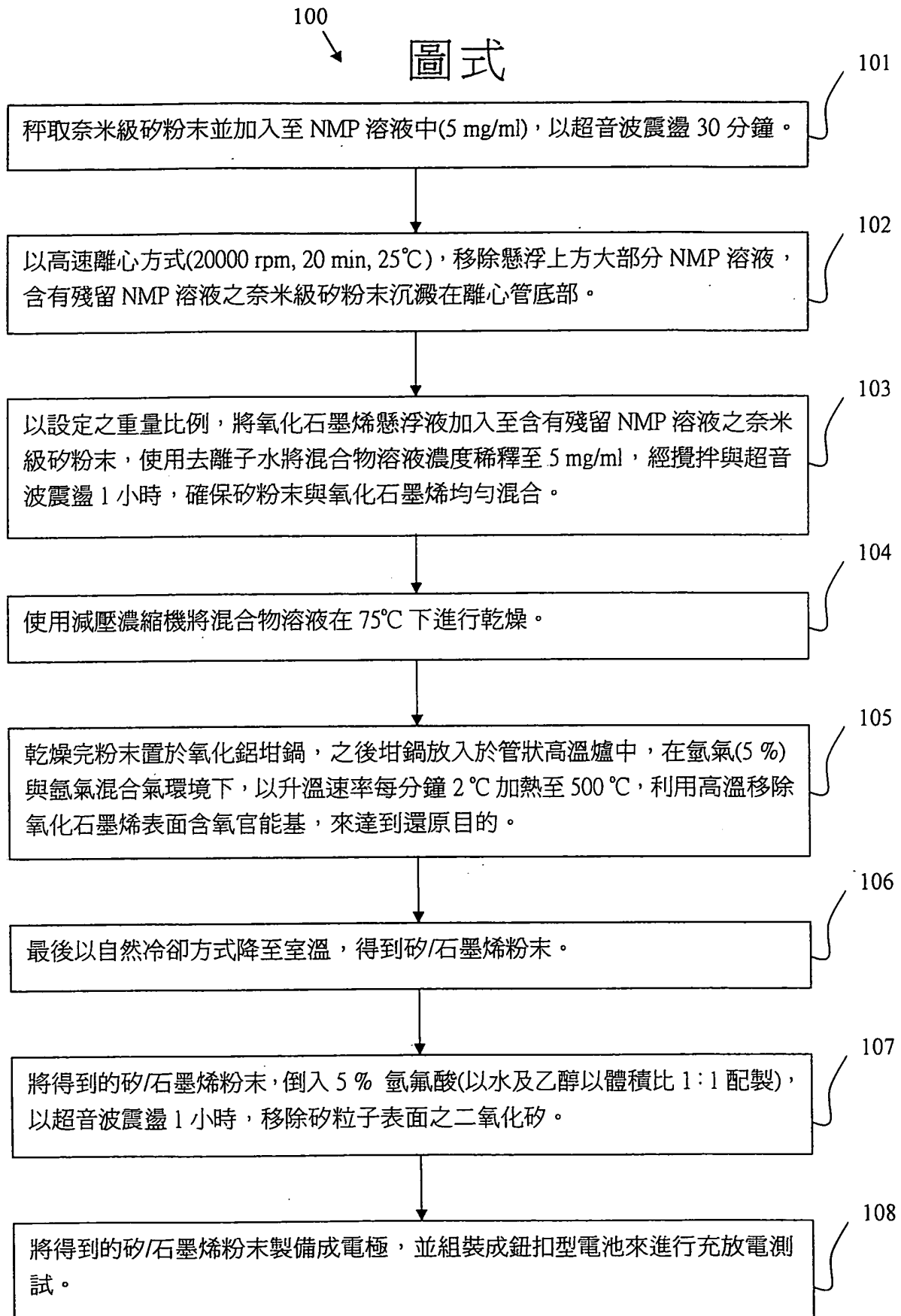
**【英文】**

A surface-modified powder is provided. The powder has a first polar protic solvent remaining thereon. The first polar protic solvent has a dielectric constant of 5 and above. A zeta potential of the surface-modified powder is 20mV and above.

## 申請專利範圍

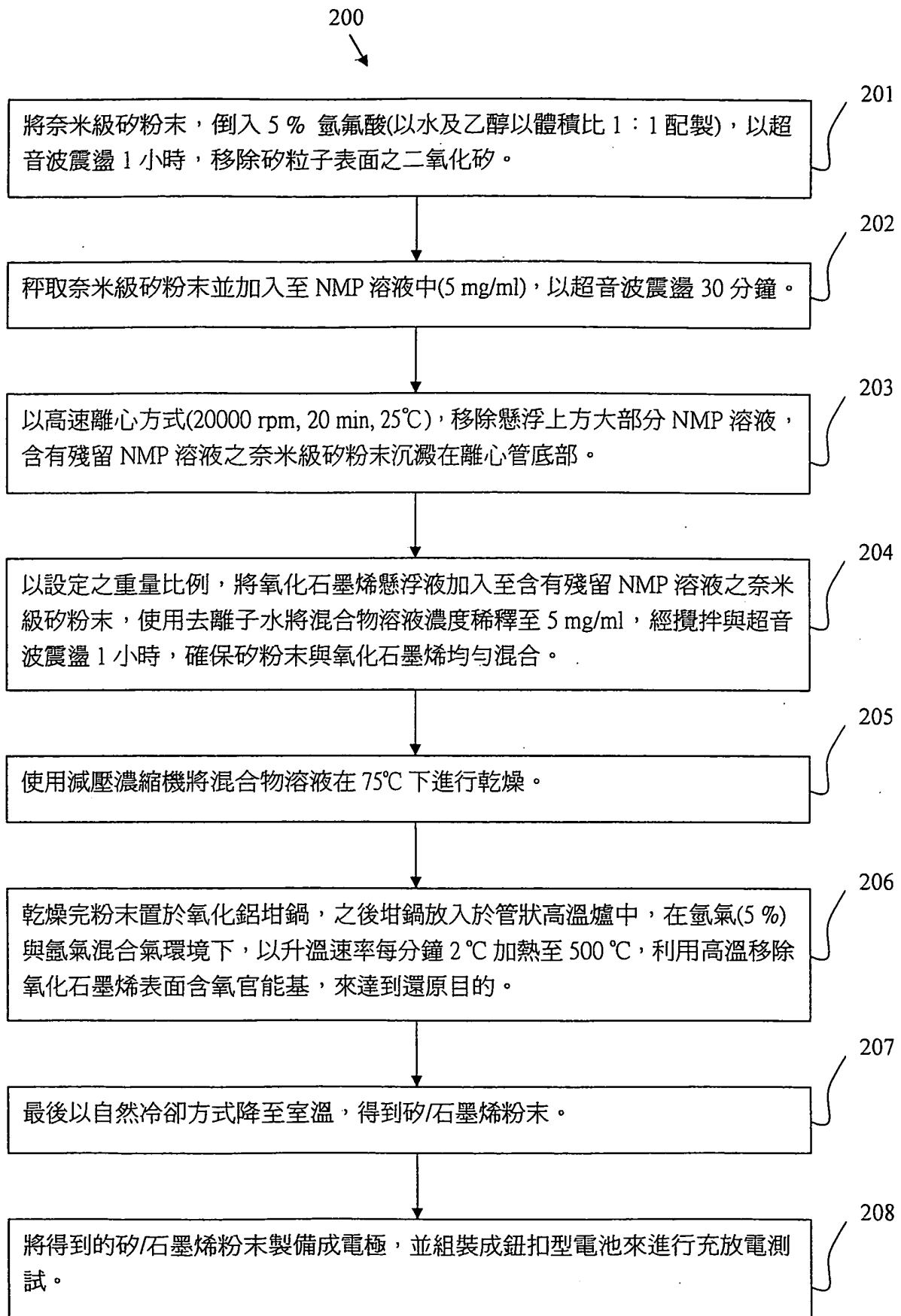
1. 一種經表面改質之粉末，其中：  
該粉末之表面係殘留有一第一極性非質子溶劑，該第一極性非質子溶劑具有之介電常數為 5 以上，並使得該粉末之表面所具有之表面電位係為 20 毫伏以上。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述的經表面改質之粉末，其中該第一極性非質子溶劑係選自於由 N-甲基吡咯烷酮 (N-methyl-2-pyrrolidone, NMP)、乙腈 (Acetonitrile)、N-乙基-2-吡咯烷酮 (N-Ethyl-2-pyrrolidone, NEP) 或二甲基甲醯胺 (Dimethylformamide, DMF)、乙酸乙酯 (Ethyl Acetate)、四氫呋喃 (Tetrahydrofuran, THF)、二氯甲烷 (Dichloromethane, DCM)、丙酮 (Acetone) 或其任意組合所構成的群組。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述的經表面改質之粉末，其中該粉末係為奈米粉末、顆粒、粒子、奈米粒子或其等之任意組合。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述的經表面改質之粉末，其中該粉末係為矽粉末、鍺粉末或錫粉末。
5. 一種矽/石墨烯粉末之製備方法，其包含下列步驟：
  - (a) 將一氧化石墨烯分散於一第二極性質子溶劑中；
  - (b) 將如申請專利範圍第 1~4 項所述的經表面改質之粉末與該經分散的氧化石墨烯混合，以形成一混合物；以及
  - (c) 將該混合物於氫氣與氫氣混合氣之環境下加熱至一特定溫度，以使得該氧化石墨烯還原成一石墨烯。

6. 如申請專利範圍第 5 項所述的矽/石墨烯粉末之製備方法，其中該第二極性質子溶劑係為水、醇類或其等之任意組合。
7. 如申請專利範圍第 5 項所述的矽/石墨烯粉末之製備方法，其中該特定溫度係介於約 500°C 至 700°C 之間。
8. 如申請專利範圍第 5 項所述的矽/石墨烯粉末之製備方法，其中該經表面改質之粉末在分散於該第二溶劑之後，以紫外光-可見光分光光譜儀進行分析，其於 600 奈米之波長下，吸收強度係高於約 0.5 任意單位。
9. 一種複合材料，其包含有：
  - 一經還原石墨烯；以及
  - 一如申請專利範圍第 1~4 項所述的經表面改質之粉末；其中經表面改質之粉末於該複合材料中所佔之重量百分比係介於 10% 至約 90%。
10. 如申請專利範圍第 9 項所述的複合材料，其中經表面改質之粉末於該複合材料中所佔之重量百分比係介於 20% 至約 80%。



第 1A 圖



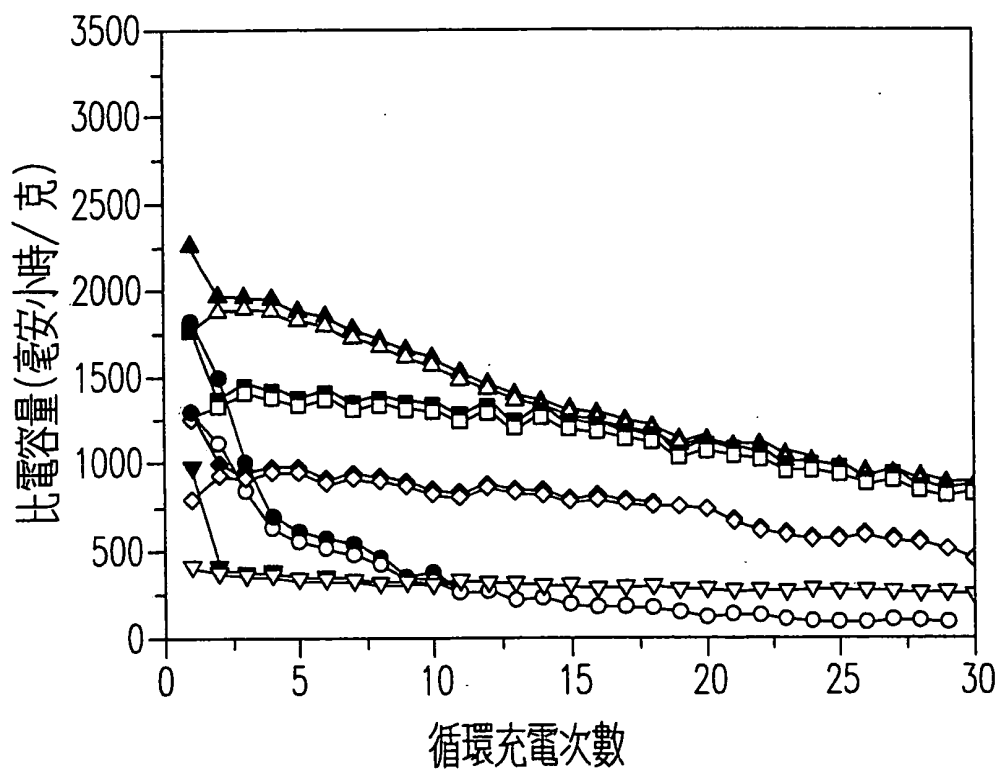


第 1B 圖

- 矽:氧化石墨烯=重量比 100%:0
- ▲ 矽:氧化石墨烯=重量比 80%:20%
- 矽:氧化石墨烯=重量比 51%:49%
- ◆ 矽:氧化石墨烯=重量比 36%:64%
- ▼ 矽:氧化石墨烯=重量比 13%:87%

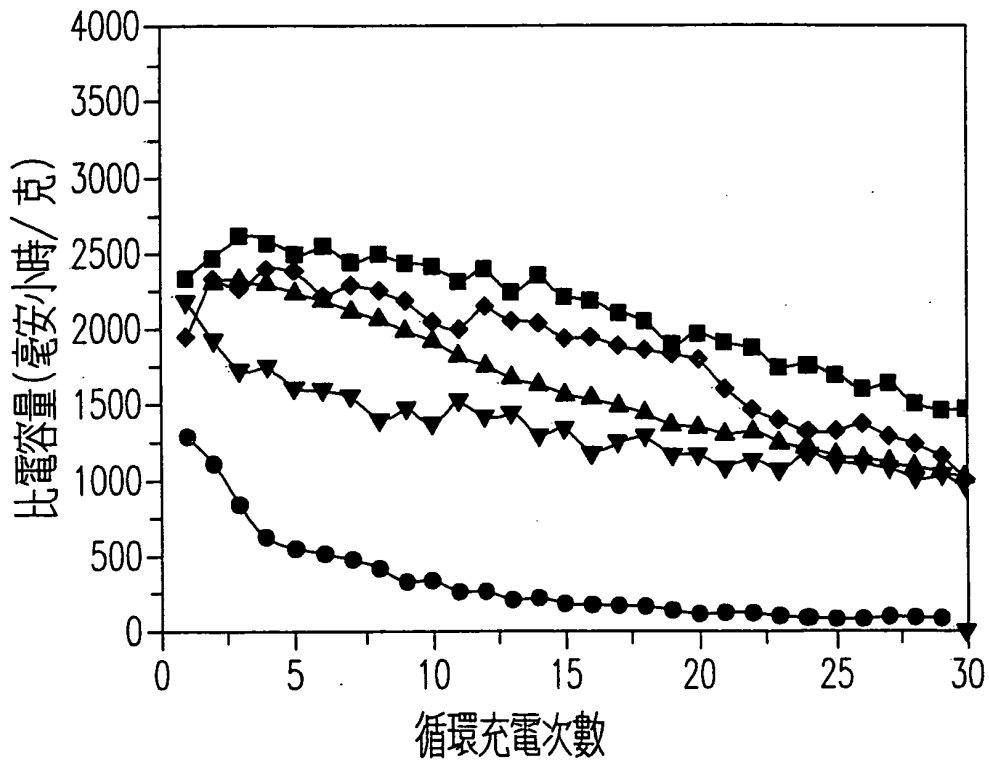
實心圓:充電

空心圓:放電



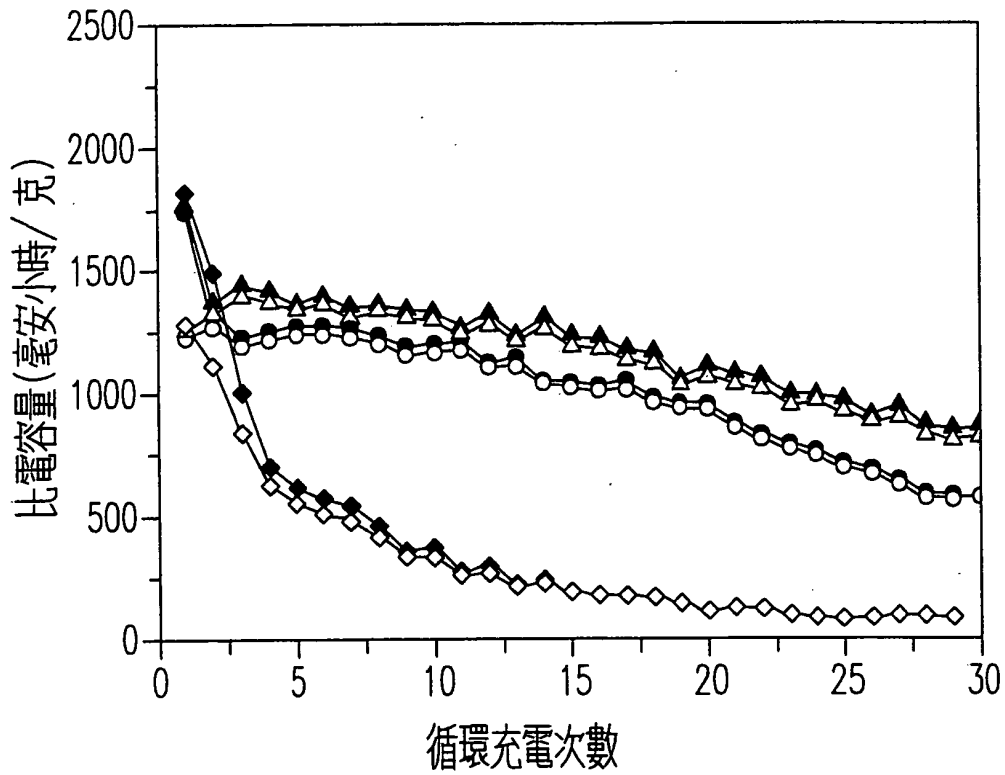
第2A圖

- 矽:氧化石墨烯=重量比 100%:0
- ▲ 矽:氧化石墨烯=重量比 80%:20%
- 矽:氧化石墨烯=重量比 51%:49%
- ◆ 矽:氧化石墨烯=重量比 36%:64%
- ▼ 矽:氧化石墨烯=重量比 13%:87%



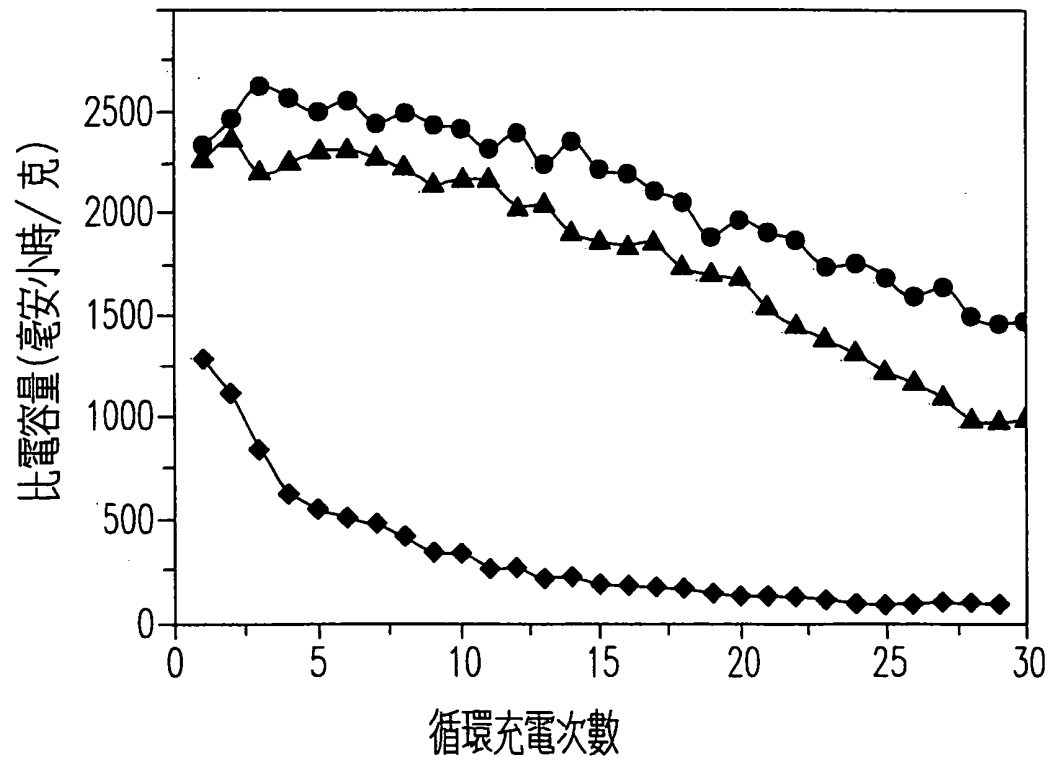
第2B圖

- 本發明 (矽重量比51%)
- ▲ 未使用溶劑交換法
- ◆ 矽 (重量比 51%)
- 實心圓: 充電
- 空心圓: 放電

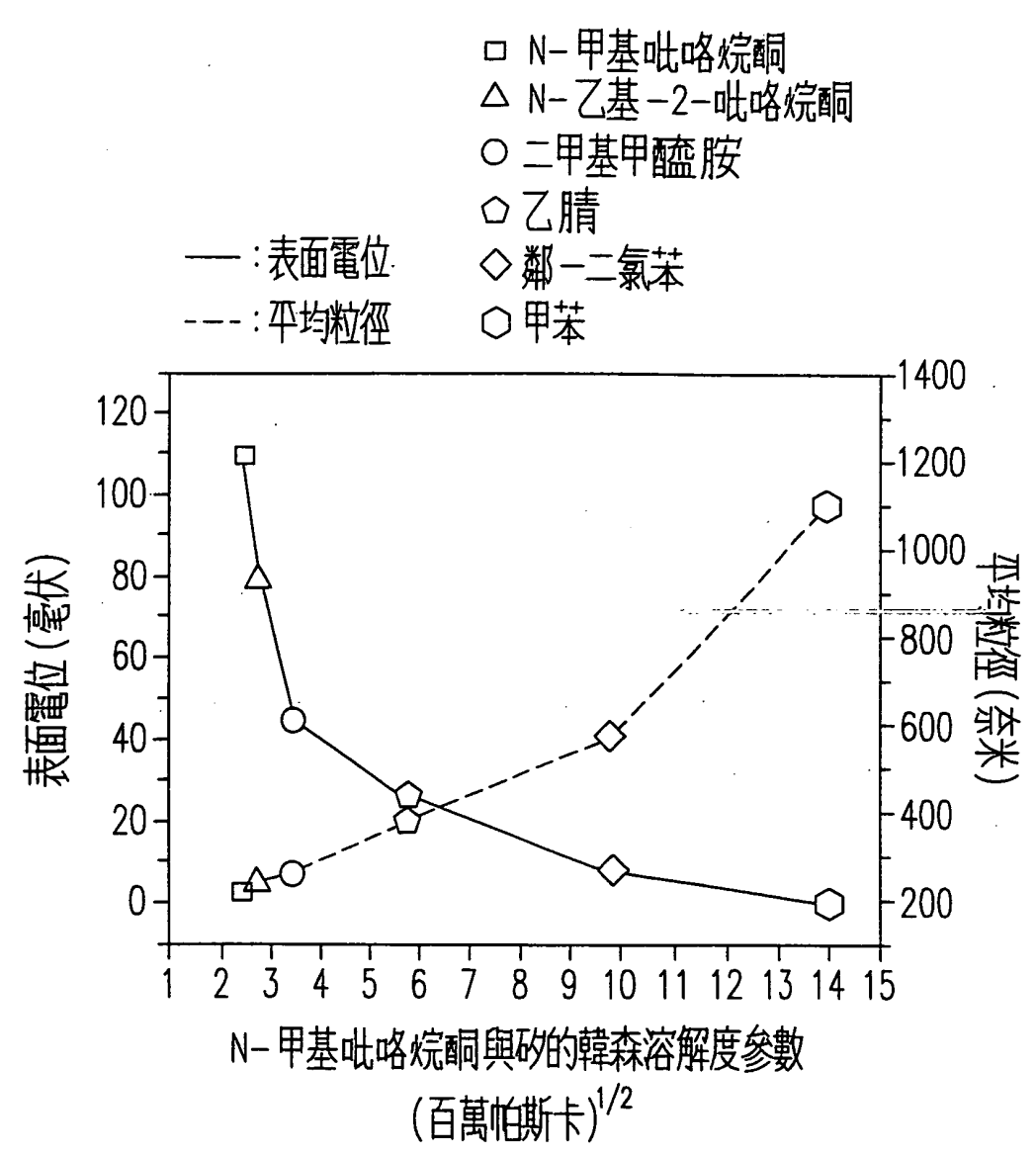


第3A圖

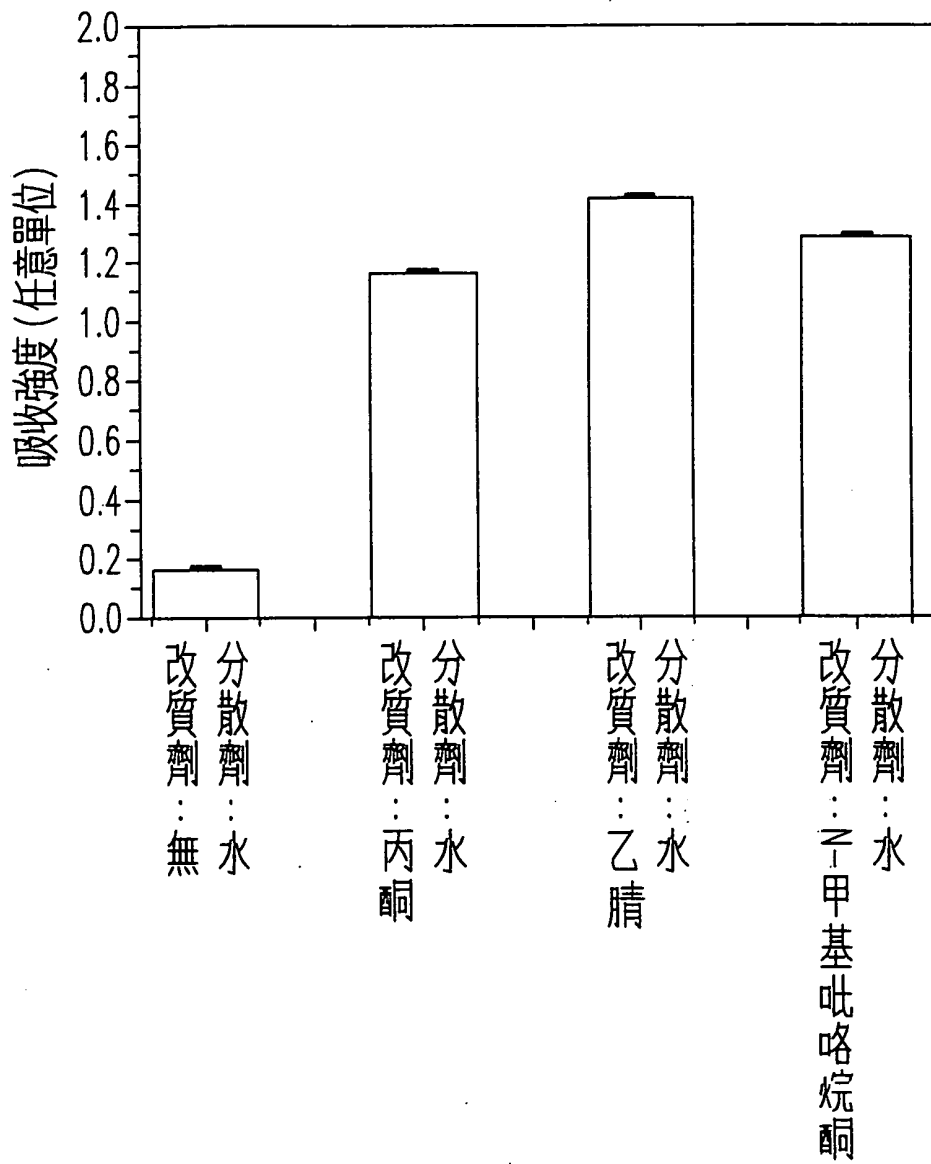
- 本發明 (矽重量比51%)
- ▲ 未使用溶劑交換法
- ◆ 矽 (重量比 100%)



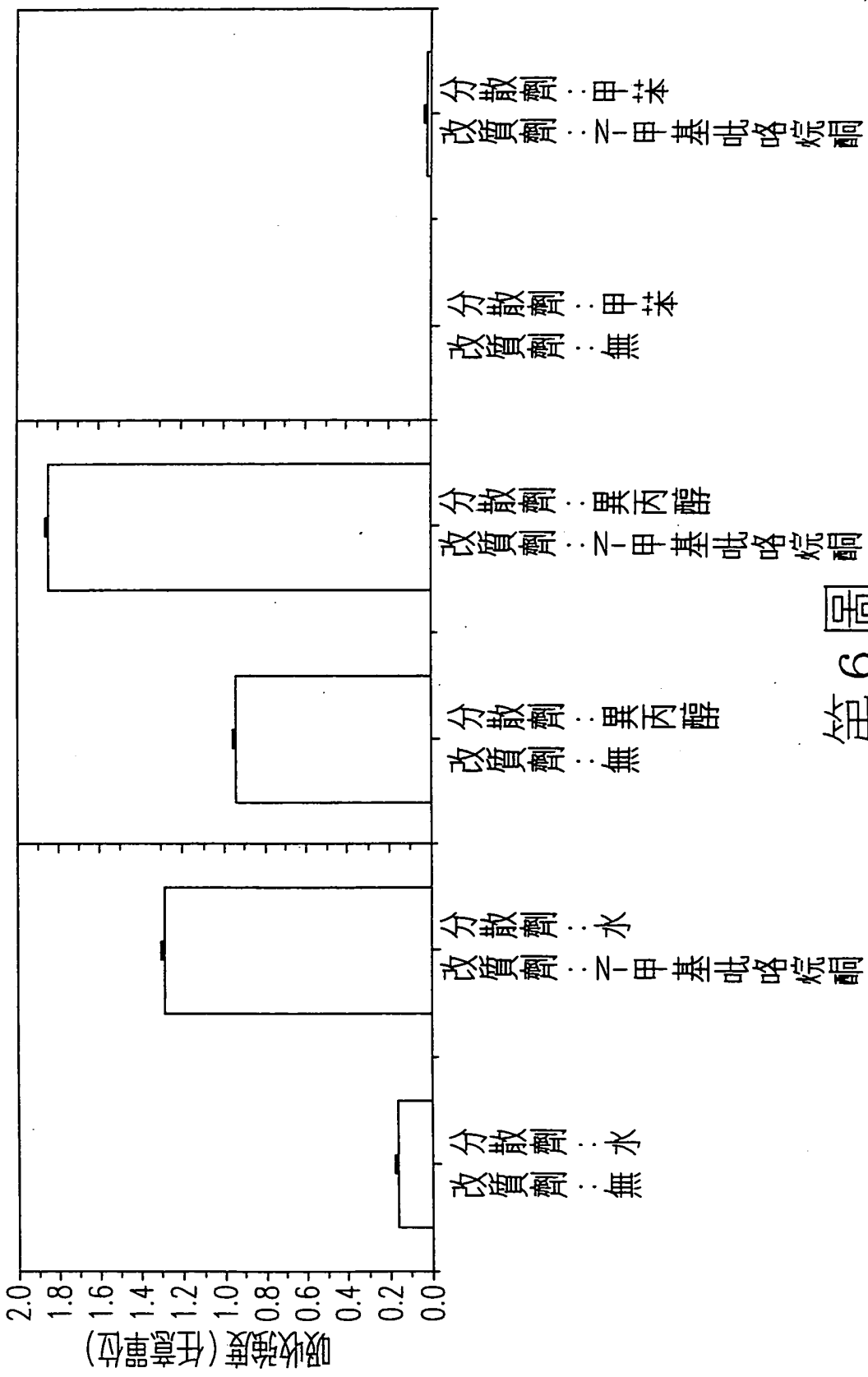
第3B圖



第 4 圖



第5圖



第6圖



**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：第（1A）圖。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：

100 流程

101~108 步驟

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：