(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 102171870 A
(43)申请公布日 2011.08.31

(21)申请号 200980131862.5

(22)申请日 2009.08.14

(30)优先权数据
61/089,406 2008.08.15 US

(85)PCT申请进入国家阶段日
2011.02.15

(86)PCT申请的申请数据
PCT/US2009/004682 2009.08.14

(87)PCT申请的公布数据
WO2010/019272 EN 2010.02.18

(71)申请人 麻省理工学院
地址 美国马萨诸塞州

(72)发明人 邵阳 李承祐 薮内直明
保拉·T·哈蒙德-坎宁安

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
代理人 蔡胜有 顾晋伟

(51)Int.Cl.
H01M 4/88(2006.01)
H01M 4/04(2006.01)
H01M 4/1393(2006.01)
B05D 1/00(2006.01)
H01L 31/00(2006.01)
H01M 4/36(2006.01)
H01M 4/86(2006.01)
H01M 4/92(2006.01)
H01M 10/0525(2006.01)
H01M 10/052(2006.01)
H01G 9/155(2006.01)

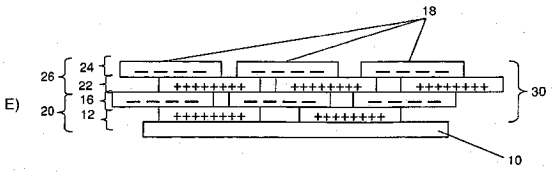
权利要求书 8 页 说明书 23 页 附图 30 页

(54)发明名称

碳基纳米结构的层-层组装及其在储能和产能装置中的应用

(57)摘要

本文描述的实施方案一般性地涉及与碳基纳米结构和相关结构的层-层组装和/或官能化相关的方法、组合物、制品和装置。在一些实施方案中，本发明提供在表面(10)上形成碳基纳米结构(14,18)组合件的方法。所述碳基纳米结构组合件可以表现出增强的性质，例如改善的碳基纳米结构(例如碳纳米管)的排列和/或增强的电子和/或离子电导率和/或其他有用特征。在一些情况下，由于官能团附着于碳基纳米结构的表面，可以观察到改善的性质。使用本文所述的方法可以控制碳基纳米结构组合件的形成，来产生具有增强性质的结构。



CN 102171870 A

1. 一种形成电极的方法，包括：

提供包含碳基纳米结构的第一流体，所述第一流体中的碳基纳米结构包含带正电的官能团；

提供包含碳基纳米结构的第二流体，所述第二流体中的碳基纳米结构包含带负电的官能团；

将基底表面的第一部分暴露于所述第一流体，并且贴近所述基底表面的第一部分沉积第一组碳基纳米结构；和

单独地将与所述基底表面的第一部分可相同或不同的所述基底表面的第二部分暴露于所述第二流体，并且贴近所述基底表面的第二部分沉积第二组碳基纳米结构。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述基底包括硅。

3. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述基底包括玻璃。

4. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述基底包括聚合物。

5. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述基底为平面的。

6. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述基底为非平面的。

7. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述带正电的官能团包含胺。

8. 根据权利要求 7 所述的方法，其中所述胺包括 $NH2(CH_2)_2NH_2$。

9. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述带负电的官能团包含羧基。

10. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述第二流体的 pH 为约 2.5。

11. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述第二流体的 pH 为约 4.5。

12. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述第一流体的 pH 为约 2.5。

13. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述第一流体的 pH 为约 4.5。

14. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述第一流体的 pH 为约 1 至约 7。

15. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述第一流体的 pH 为约 2 至约 6。

16. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述第一流体的 pH 为约 2.5 至约 4.5。

17. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述第二流体的 pH 为约 1 至约 7。

18. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述第二流体的 pH 为约 2 至约 6。

19. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述第二流体的 pH 为约 2.5 至约 4.5。

20. 根据权利要求 1 所述的方法，还包括：

将所述基底表面的第二部分暴露于所述第二流体之后，单独地将与所述基底表面的第一和 / 或第二部分可相同或不同的所述基底表面的第三部分暴露于所述第一流体，并且贴近所述基底表面的第三部分沉积第三组碳基纳米结构。

21. 根据权利要求 1 所述的方法，还包括：

将所述基底表面的第二部分暴露于所述第二流体之后，单独地将与所述基底表面的第一和 / 或第二部分可相同或不同的所述基底表面的第三部分暴露于包含碳基纳米结构的第三流体，所述第三流体中的碳基纳米结构包含带负电的官能团，并且贴近所述基底表面的第三部分沉积第三组碳基纳米结构。

22. 根据权利要求 1 所述的方法，还包括使所述基底表面与所述碳基纳米结构分离。

23. 根据权利要求 16 所述的方法，其中所述分离步骤包括将所述组合件暴露于水。

24. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述第一和 / 或第二组碳基纳米结构包含碳纳米

管。

25. 根据权利要求 24 所述的方法，其中所述碳纳米管包含多壁碳纳米管。

26. 根据权利要求 2 所述的方法，其中所述第一流体包含其中悬浮了包含带正电的官能团的碳基纳米结构的第一载体流体，并且所述第二流体包含其中悬浮了包含带负电的官能团的碳基纳米结构的第二载体流体。

27. 根据权利要求 26 所述的方法，其中所述第一载体流体和第二载体流体相同。

28. 根据权利要求 26 所述的方法，其中所述第一载体流体和第二载体流体不同。

29. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述碳基纳米结构具有约 10 微米的长度。

30. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述碳基纳米结构具有 1 至 5 微米的长度。

31. 一种方法，包括：

使用包括含有碳基纳米结构的电极的装置，以在所述电极上达到至少约 300 法拉 / 立方厘米电极的电容。

32. 根据权利要求 31 所述的方法，其中所述装置为储能装置。

33. 根据权利要求 32 所述的方法，其中所述储能装置包括电容器。

34. 根据权利要求 32 所述的方法，其中所述储能装置包括燃料电池。

35. 根据权利要求 32 所述的方法，其中所述储能装置包括光电池。

36. 根据权利要求 32 所述的方法，其中所述储能装置包括电化学电池。

37. 根据权利要求 31 所述的方法，其中所述碳基纳米结构包含碳纳米管。

38. 根据权利要求 31 所述的方法，其中使所述装置交替充电和放电 10 次之后，所述装置在第 10 次循环结束时表现出的电容为所述装置的初始电容的至少约 50％。

39. 根据权利要求 31 所述的方法，其中使所述装置交替充电和放电 100 次之后，所述装置在第 100 次循环结束时表现出的电容为所述装置的初始电容的至少约 50％。

40. 根据权利要求 31 所述的方法，其中使所述装置交替充电和放电 1000 次之后，所述装置在第 1000 次循环结束时表现出的电容为所述装置的初始电容的至少约 50％。

41. 根据权利要求 31 所述的方法，其中使用所述装置以在所述电极上达到至少约 400 法拉 / 立方厘米电极的电容。

42. 根据权利要求 31 所述的方法，其中使用所述装置以在所述电极上达到至少约 450 法拉 / 立方厘米电极的电容。

43. 根据权利要求 31 所述的方法，其中所述装置还包含化学吸附到所述碳基纳米结构的表面上的锂。

44. 根据权利要求 31 所述的方法，其中所述装置在约 0 至约 8 伏的电压下操作。

45. 一种方法，包括：

使用包括含有碳基纳米结构的电极的装置，以在所述电极上达到至少约 400 瓦时 / 升电极的能量密度。

46. 根据权利要求 45 所述的方法，其中所述装置在所述电极上以至少约 1 千瓦 / 千克电极的比率提供功率。

47. 根据权利要求 45 所述的方法，其中所述装置包括储能装置。

48. 根据权利要求 47 所述的方法，其中所述储能装置包括电容器。

49. 根据权利要求 47 所述的方法，其中所述储能装置包括燃料电池。

50. 根据权利要求 47 所述的方法，其中所述储能装置包括光电池。

51. 根据权利要求 47 所述的方法，其中所述储能装置包括电化学电池。

52. 根据权利要求 45 所述的方法，其中所述碳基纳米结构包含碳纳米管。

53. 根据权利要求 45 所述的方法，其中使所述装置交替充电和放电 10 次之后，所述装置在第 10 次循环结束时表现出的能量密度为所述装置的初始能量密度的至少约 50％。

54. 根据权利要求 45 所述的方法，其中使所述装置交替充电和放电 100 次之后，所述装置在第 100 次循环结束时表现出的能量密度为所述装置的初始能量密度的至少约 50％。

55. 根据权利要求 45 所述的方法，其中使所述装置交替充电和放电 1000 次之后，所述装置在第 1000 次循环结束时表现出的能量密度为所述装置的初始能量密度的至少约 50％。

56. 根据权利要求 45 所述的方法，其中使用所述装置以在所述电极上达到至少约 500 瓦时 / 升电极的能量密度。

57. 根据权利要求 45 所述的方法，其中使用所述装置以在所述电极上达到至少约 600 瓦时 / 升电极的能量密度。

58. 根据权利要求 45 所述的方法，其中使用所述装置以在所述电极上达到至少约 700 瓦时 / 升电极的能量密度。

59. 根据权利要求 45 所述的方法，其中使用所述装置以在所述电极上达到至少约 750 瓦时 / 升电极的能量密度。

60. 根据权利要求 45 所述的方法，其中所述装置还包含化学吸附到所述碳基纳米结构的表面上的锂。

61. 根据权利要求 45 所述的方法，其中所述电极能够透射至少约 15％的约 500 至约 600 纳米范围内的入射可见光。

62. 根据权利要求 45 所述的方法，其中所述电极能够透射至少约 20％的约 500 至约 600 纳米范围内的入射可见光。

63. 根据权利要求 45 所述的方法，其中所述电极能够透射至少约 30％的约 500 至约 600 纳米范围内的入射可见光。

64. 根据权利要求 45 所述的方法，其中所述装置还包括含有碳基纳米结构的第二电极。

65. 根据权利要求 64 所述的方法，其中所述第一电极为负电极，且所述第二电极为正电极。

66. 根据权利要求 64 所述的方法，其中所述第一电极为正电极，且所述第二电极为负电极。

67. 根据权利要求 45 所述的方法，其中所述装置在约 0 至约 8 伏的电压下操作。

68. 一种厚度为至少约 10 纳米的含有碳基纳米结构且限定组合物体积的电极，各个所述碳基纳米结构限定纳米结构体积，其中所述纳米结构的总体积限定至少约 60％的所述组合物体积。

69. 根据权利要求 68 所述的电极，其中所述组合物基本不含粘合剂。

70. 根据权利要求 68 所述的电极，其中所述组合物是储能装置的一部分。

71. 根据权利要求 70 所述的电极，其中所述储能装置包括电容器。

72. 根据权利要求 70 所述的电极，其中所述储能装置包括燃料电池。

73. 根据权利要求 70 所述的电极，其中所述储能装置包括光电池。

74. 根据权利要求 70 所述的电极，其中所述储能装置包括电化学电池。

75. 根据权利要求 68 所述的电极，其中碳限定所述组合物中至少约 50％的固体质量。

76. 根据权利要求 68 所述的电极，其中所述碳基纳米结构包含碳纳米管。

77. 根据权利要求 68 所述的电极，其中所述组合物使用层 - 层技术制造。

78. 根据权利要求 68 所述的电极，其中所述组合物还包含金属原子。

79. 根据权利要求 68 所述的电极，其中所述纳米结构的总体积限定至少约 65％的所述组合物体积。

80. 根据权利要求 68 所述的电极，其中所述纳米结构的总体积限定至少约 70％的所述组合物体积。

81. 根据权利要求 68 所述的电极，其中所述纳米结构的总体积限定至少约 75％的所述组合物体积。

82. 根据权利要求 68 所述的电极，其中所述纳米结构的总体积限定至少约 80％的所述组合物体积。

83. 根据权利要求 68 所述的电极，其中所述纳米结构的总体积限定至少约 85％的所述组合物体积。

84. 根据权利要求 68 所述的电极，其中所述纳米结构的总体积限定约 60％至约 90％的所述组合物体积。

85. 根据权利要求 68 所述的电极，其中所述组合物能够透射至少约 15％的约 500 至约 600 纳米范围内的入射可见光。

86. 根据权利要求 68 所述的电极，其中所述组合物能够透射至少约 20％的约 500 至约 600 纳米范围内的入射可见光。

87. 根据权利要求 68 所述的电极，其中所述组合物能够透射至少约 30％的约 500 至约 600 纳米范围内的入射可见光。

88. 一种装置，包括 ：

含有碳基纳米结构的电极，能够在所述电极上达到至少约 300 法拉 / 立方厘米电极的电容。

89. 根据权利要求 88 所述的装置，其中所述电极基本不含粘合剂。

90. 根据权利要求 88 所述的装置，其中所述装置为储能装置。

91. 根据权利要求 90 所述的装置，其中所述储能装置包括电容器。

92. 根据权利要求 90 所述的装置，其中所述储能装置包括燃料电池。

93. 根据权利要求 90 所述的装置，其中所述储能装置包括光电池。

94. 根据权利要求 90 所述的装置，其中所述储能装置包括电化学电池。

95. 根据权利要求 88 所述的装置，其中碳限定所述组合件中至少约 50％的固体质量。

96. 根据权利要求 88 所述的装置，其中所述碳基纳米结构包含碳纳米管。

97. 根据权利要求 88 所述的装置，其中所述电极使用层 - 层技术制造。

98. 根据权利要求 88 所述的装置，还包含水性电解质。

99. 根据权利要求 88 所述的装置，还包含非水性电解质。

100. 根据权利要求 88 所述的装置，其中所述电极包含薄膜。

101. 根据权利要求 100 所述的装置，其中所述薄膜为至少约 1 微米厚。

102. 根据权利要求 100 所述的装置，其中所述薄膜为至少约 10 微米厚。

103. 根据权利要求 100 所述的装置，其中所述膜为小于约 100 纳米厚。

104. 根据权利要求 88 所述的装置，其中使所述装置交替充电和放电 10 次之后，所述装置在第 10 次循环结束时表现出的电容为所述装置的初始电容的至少约 50％。

105. 根据权利要求 88 所述的装置，其中使所述装置交替充电和放电 100 次之后，所述装置在第 100 次循环结束时表现出的电容为所述装置的初始电容的至少约 50％。

106. 根据权利要求 88 所述的装置，其中使所述装置交替充电和放电 1000 次之后，所述装置在第 1000 次循环结束时表现出的电容为所述装置的初始电容的至少约 50％。

107. 根据权利要求 88 所述的装置，其中所述装置能够在所述电极上达到至少约 400 法拉 / 立方厘米电极的电容。

108. 根据权利要求 88 所述的装置，其中所述装置能够在所述电极上达到至少约 450 法拉 / 立方厘米电极的电容。

109. 根据权利要求 88 所述的装置，还包含化学吸附到所述碳基纳米结构的表面上的锂。

110. 根据权利要求 88 所述的装置，其中所述电极能够透射至少约 15％的约 500 至约 600 纳米范围内的入射可见光。

111. 根据权利要求 88 所述的装置，其中所述电极能够透射至少约 20％的约 500 至约 600 纳米范围内的入射可见光。

112. 根据权利要求 88 所述的装置，其中所述电极能够透射至少约 30％的约 500 至约 600 纳米范围内的入射可见光。

113. 根据权利要求 88 所述的装置，其中所述装置还包括含有碳基纳米结构的第二电极。

114. 根据权利要求 113 所述的装置，其中所述第一电极为负电极，且所述第二电极为正电极。

115. 根据权利要求 113 所述的装置，其中所述第一电极为正电极，且所述第二电极为负电极。

116. 一种装置，包括 ：

含有碳基纳米结构的电极，能够在所述电极上达到至少约 400 瓦时 / 升电极的能量密度。

117. 根据权利要求 116 所述的装置，其中当所述装置在所述电极上以至少约 1 千瓦 / 千克电极的比率提供功率时达到所述能量密度。

118. 根据权利要求 116 所述的装置，其中所述电极基本不含粘合剂。

119. 根据权利要求 116 所述的装置，其中所述装置为储能装置。

120. 根据权利要求 119 所述的装置，其中所述储能装置包括电容器。

121. 根据权利要求 119 所述的装置，其中所述储能装置包括燃料电池。

122. 根据权利要求 119 所述的装置，其中所述储能装置包括光电池。

123. 根据权利要求 119 所述的装置，其中所述储能装置包括电化学电池。

124. 根据权利要求 116 所述的装置，其中碳限定所述组合件中至少约 50％的固体质量。

125. 根据权利要求 116 所述的装置，其中所述碳基纳米结构包含碳纳米管。

126. 根据权利要求 116 所述的装置，其中所述电极使用层 - 层技术制造。

127. 根据权利要求 116 所述的装置，还包含水性电解质。

128. 根据权利要求 116 所述的装置，还包含非水性电解质。

129. 根据权利要求 116 所述的装置，其中所述电极包含薄膜。

130. 根据权利要求 129 所述的装置，其中所述薄膜为至少约 1 微米厚。

131. 根据权利要求 129 所述的装置，其中所述薄膜为至少约 10 微米厚。

132. 根据权利要求 129 所述的装置，其中所述膜为小于约 100 纳米厚。

133. 根据权利要求 116 所述的装置，其中使所述装置交替充电和放电 10 次之后，所述装置在第 10 次循环结束时表现出的能量密度为所述装置的初始能量密度的至少约 50％。

134. 根据权利要求 116 所述的装置，其中使所述装置交替充电和放电 100 次之后，所述装置在第 100 次循环结束时表现出的能量密度为所述装置的初始能量密度的至少约 50％。

135. 根据权利要求 116 所述的装置，其中使所述装置交替充电和放电 1000 次之后，所述装置在第 1000 次循环结束时表现出的能量密度为所述装置的初始能量密度的至少约 50％。

136. 根据权利要求 116 所述的装置，其中所述装置能够在所述电极上达到至少约 500 瓦时 / 升电极的能量密度。

137. 根据权利要求 116 所述的装置，其中所述装置能够在所述电极上达到至少约 600 瓦时 / 升电极的能量密度。

138. 根据权利要求 116 所述的装置，其中所述装置能够在所述电极上达到至少约 700 瓦时 / 升电极的能量密度。

139. 根据权利要求 116 所述的装置，其中所述装置能够在所述电极上达到至少约 750 瓦时 / 升电极的能量密度。

140. 根据权利要求 116 所述的装置，还包含化学吸附到所述碳基纳米结构的表面上的锂。

141. 根据权利要求 116 所述的装置，其中所述电极能够透射至少约 15％的约 500 至约 600 纳米范围内的入射可见光。

142. 根据权利要求 116 所述的装置，其中所述电极能够透射至少约 20％的约 500 至约 600 纳米范围内的入射可见光。

143. 根据权利要求 116 所述的装置，其中所述电极能够透射至少约 30％的约 500 至约 600 纳米范围内的入射可见光。

144. 根据权利要求 116 所述的装置，其中所述装置还包括含有碳基纳米结构的第二电极。

145. 一种装置，包括 ：

含有碳基纳米结构的电极，能够在所述电极上达到至少约 400 法拉 / 克电极的电容。

146. 根据权利要求 145 所述的装置，其中所述装置能够在所述电极上达到至少约 500 法拉 / 克电极的电容。

147. 根据权利要求 145 所述的装置，其中所述装置能够在所述电极上达到至少约 550 法拉 / 克电极的电容。

148. 根据权利要求 145 所述的装置，其中使所述装置交替充电和放电 10 次之后，所述装置在第 10 次循环结束时表现出的电容为所述装置的初始电容的至少约 50％。

149. 根据权利要求 145 所述的装置，其中使所述装置交替充电和放电 100 次之后，所述装置在第 100 次循环结束时表现出的电容为所述装置的初始电容的至少约 50％。

150. 根据权利要求 145 所述的装置，其中使所述装置交替充电和放电 1000 次之后，所述装置在第 1000 次循环结束时表现出的电容为所述装置的初始电容的至少约 50％。

151. 根据权利要求 145 所述的装置，其中所述电极基本不含粘合剂。

152. 根据权利要求 145 所述的装置，其中所述装置还包括含有碳基纳米结构的第二电极。

153. 一种装置，包括 ：

含有碳基纳米结构的电极，能够在所述电极上达到至少约 500 瓦时 / 千克电极的比能。

154. 根据权利要求 153 所述的装置，其中当所述装置在所述电极上以至少约 1 千瓦 / 千克电极的比率提供功率时达到所述能量密度。

155. 根据权利要求 153 所述的装置，其中所述装置能够在所述电极上达到至少约 600 瓦时 / 千克电极的比能。

156. 根据权利要求 153 所述的装置，其中所述装置能够在所述电极上达到至少约 700 瓦时 / 千克电极的比能。

157. 根据权利要求 153 所述的装置，其中所述装置能够在电极上达到至少约 800 瓦时 / 千克电极的比能。

158. 根据权利要求 153 所述的装置，其中所述装置能够在电极上达到至少约 850 瓦时 / 千克电极的比能。

159. 根据权利要求 153 所述的装置，其中所述装置能够在电极上达到至少约 900 瓦时 / 千克电极的比能。

160. 根据权利要求 153 所述的装置，其中使所述装置交替充电和放电 10 次之后，所述装置在第 10 次循环结束时表现出的比能为所述装置的初始比能的至少约 50％。

161. 根据权利要求 153 所述的装置，其中使所述装置交替充电和放电 100 次之后，所述装置在第 100 次循环结束时表现出的比能为所述装置的初始比能的至少约 50％。

162. 根据权利要求 153 所述的装置，其中使所述装置交替充电和放电 1000 次之后，所述装置在第 1000 次循环结束时表现出的比能为所述装置的初始比能的至少约 50％。

163. 根据权利要求 153 所述的装置，其中所述电极基本不含粘合剂。

164. 根据权利要求 153 所述的装置，其中所述装置还包括含有碳基纳米结构的第二电极。

165. 一种方法，包括 ：

使用包括含有碳基纳米结构的电极的装置，以在所述电极上达到至少约 400 法拉 / 克电极的电容。

166. 根据权利要求 165 所述的方法，其中所述装置在约 1 至约 8 伏的电压下操作。

167. 一种方法，包括 ：

使用包括含有碳基纳米结构的电极的装置，以在所述电极上达到至少约 500 瓦时 / 千克电极的比能。

168. 根据权利要求 167 所述的方法，其中当所述装置在约 1 至约 8 伏的电压下操作时达到所述比能。

169. 根据权利要求 167 所述的方法，其中当所述装置在所述电极上以至少约 1 千瓦 / 千克电极的比率提供功率时达到所述比能。

170. 一种包括电极的装置，其能够将充电步骤过程中输入所述装置的能量的至少约 60％转化为储存在所述装置中的能量，进行所述充电步骤从而在 1 秒之内使所述装置充电到至少约 50％的容量。

171. 根据权利要求 170 所述的装置，其中所述装置能够转化输入所述装置的能量的至少 70％。

172. 根据权利要求 170 所述的装置，其中所述装置能够转化输入所述装置的能量的至少 75％。

173. 根据权利要求 170 所述的装置，其中所述装置能够转化输入所述装置的能量的至少 80％。

174. 根据权利要求 170 所述的装置，其中所述电极含有碳基纳米结构。

175. 一种包括电极的装置，其能够在放电步骤过程中将充电步骤之后储存的能量的至少约 60％转化为电，进行所述放电步骤从而在 1 秒之内使所述装置放出至少约 50％的容量。

176. 根据权利要求 175 所述的装置，其中所述装置能够转化充电步骤之后储存的能量的至少约 70％。

177. 根据权利要求 175 所述的装置，其中所述装置能够转化充电步骤之后储存的能量的至少约 75％。

178. 根据权利要求 175 所述的装置，其中所述装置能够转化充电步骤之后储存的能量的至少约 80％。

179. 一种包括电极的装置，其能够将充电步骤过程中输入所述装置的能量的至少约 60％转化为储存在所述装置中的能量，所述充电步骤以至少约 1 千瓦 / 千克电极的比率进行。

180. 一种包括电极的装置，其能够在放电步骤过程中将充电步骤之后储存的能量的至少约 60％转化为电，所述放电步骤以至少约 1 千瓦 / 千克电极的比率进行。

碳基纳米结构的层 - 层组装及其在储能和产能装置中的应用

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求 Shao-Horn 等人于 2008 年 8 月 15 日提交的标题为“Layer-By-Layer Assemblies of Carbon-Based Nanostructures and their Applications in Energy Storage and Generation Devices”的美国临时专利申请系列号 61/089,406 的权益，其全部内容以引用的方式并入本文。

技术领域

[0003] 本发明一般性地涉及碳基纳米结构，更具体而言，涉及与碳基纳米结构的层 - 层 (layer-by-layer) 组装和 / 或官能化相关的方法和装置。

背景技术

[0004] 由于传统能源和储存方法的持久性已成为问题，所以最近的研究集中于研发新型能量转化和储存装置。碳基纳米结构（例如石墨、碳纳米管和富勒烯）由于其独特的机械和电子性质而在该领域中受到关注。例如，碳纳米管可以表现出高电子迁移率，使其可能用于制造不同能量转化装置（例如尤其是光电池、燃料电池、蓄电池和超级电容器）的电极。碳基纳米结构具有数种对于这类应用来说可能期望的物理性质，包括高电导率、优越的化学和机械稳定性以及大的表面积。然而，由于碳基纳米结构之间强的范德华相互作用，碳基纳米结构从溶液中的沉淀可能难以控制且经常导致表现不佳的结构的形成。

[0005] 因此，需要改善的方法。

发明内容

[0006] 本发明一般性地涉及用于碳基纳米结构的层 - 层组装和 / 或官能化的组合物 (composition) 和方法。在一些情况下，本发明的主题涉及相关产品，特定问题的替代解决方案，和 / 或一种或多种系统和 / 或制品的多个不同用途。

[0007] 在一个方面，本发明涉及一种方法。在一组实施方案中，所述方法包括提供包含碳基纳米结构的第一流体，所述第一流体中的所述碳基纳米结构包含带正电的官能团；提供包含碳基纳米结构的第二流体，所述第二流体中的所述碳基纳米结构包含带负电的官能团；将基底表面的第一部分暴露于第一流体，并贴近基底表面的第一部分沉积第一组碳基纳米结构；以及单独地将与基底表面的第一部分可相同或不同的基底表面的第二部分暴露于第二流体，并贴近基底表面的第二部分沉积第二组碳基纳米结构。

[0008] 在一组实施方案中，所述方法包括使用包括电极的装置，该电极含有碳基纳米结构，以在电极上达到至少约 300 法拉 / 立方厘米电极的电容。在一组实施方案中，所述方法包括使用包括电极的装置，该电极含有碳基纳米结构，以在电极上达到至少约 400 瓦时 / 升电极的能量密度。在一组实施方案中，所述方法包括使用包括电极的装置，该电极含有碳基纳米结构，以在电极上达到至少约 400 法拉 / 克电极的电容。在一组实施方案中，所述方法

包括使用包括电极的装置，该电极含有碳基纳米结构，以在电极上达到至少约 500 瓦时 / 千克电极的比能。

[0009] 在一个方面，本发明涉及一种组合物。在一组实施方案中，所述组合物包括具有至少约 10 纳米厚度的电极，所述电极含有碳基纳米结构且限定该组合物体积，每个碳基纳米结构限定纳米结构体积，其中所述纳米结构的总体积限定至少约 60％的所述组合物体积。

[0010] 在一个方面，本发明涉及一种装置。在一组实施方案中，所述装置包括含有碳基纳米结构的电极，能够在电极上达到至少约 300 法拉 / 立方厘米电极的电容。在一组实施方案中，所述装置包括含有碳基纳米结构的电极，能够在电极上达到至少约 400 瓦时 / 升电极的能量密度。在一组实施方案中，所述装置包括含有碳基纳米结构的电极，能够在电极上达到至少约 400 法拉 / 克电极的电容。在一组实施方案中，所述装置包括含有碳基纳米结构的电极，能够在电极上达到至少约 500 瓦时 / 千克电极的比能。在一组实施方案中，所述装置包括电极，能够在充电步骤过程中将输入装置的能量的至少约 60％转化为储存在所述装置中的能量，进行所述充电步骤从而在 1 秒之内使所述装置充电到至少 50％的容量。在一组实施方案中，所述装置包括电极，能够在放电步骤过程中将充电步骤之后储存的能量的至少约 60％转化为电，进行所述放电步骤从而在 1 秒之内使所述装置放出至少 50％的容量。在一组实施方案中，所述装置包括电极，能够在充电步骤过程中将输入装置的能量的至少约 60％转化为储存在所述装置中的能量，所述充电步骤以至少约 1 千瓦 / 千克电极的比率进行。在一组实施方案中，所述装置包括电极，能够在放电步骤过程中将充电步骤之后储存的能量的至少约 60％转化为电，所述放电步骤以至少约 1 千瓦 / 千克电极的比率进行。

[0011] 通过如下的详细描述结合考虑附图，将使本发明的其他方面、实施方案和特征变得明显。附图是示意性的并且并无意于按比例绘制。为了清楚起见，当无需说明即可使本领域技术人员理解本发明时，没有在每幅图中标注每一个元件，也没有显示本发明每个实施方案的每一个元件。所有专利申请和专利均以全文引用的方式并入本文。在有冲突的情况下，以本说明书（包括定义）为准。

附图说明

[0012] 将通过举例的方式参考附图描述本发明的非限制性实施方案，所述附图是示意性的并且并无意于按比例绘制。在图中，所示的每个相同或几乎相同的元件通常用单一数值表示。为了清楚起见，当无需说明即可使本领域技术人员理解本发明时，没有在每幅图中标注每一个元件，也没有显示本发明每个实施方案的每一个元件。在图中：

[0013] 图 1A-1E 包括根据一组实施方案的制备碳基纳米结构组合件的方法的示意图；

[0014] 图 2A-2D 包括根据一组实施方案的 (A) 官能化的 MWNT 的 X- 射线光电子能谱 (XPS) 的谱图，(B)MWNT-COOH(2 小时氧化）的 O_{1s} 区，(C)500℃ H_2- 处理之前和之后的 LBL-MWNT 电极的循环伏安图数据；和 (D)500℃ H_2- 处理之前和之后的 LBL-MWNT 电极的 XPS C 1s 谱图；

[0015] 图 3A-3B 包括根据一组实施方案的悬浮于溶液中的碳基纳米结构的照片；

[0016] 图 4A-4C 包括根据一组实施方案的 (A) 碳基纳米结构膜的厚度针对双层 (BL) 数目的图，(B)zeta 电势随 pH 的变化，和 (C) 碳基纳米结构膜的厚度针对双层数目的图；

[0017] 图 5 包括根据一组实施方案的不同碳基纳米结构膜的照片；

[0018] 图 6A-6B 包括根据一组实施方案的在不同 pH 条件下沉积的碳基纳米结构组合件的原子力显微镜 (AFM) 高度图；

[0019] 图 7A-7C 包括根据一组实施方案的碳基纳米结构组合件的扫描电子显微镜 (SEM) 图；

[0020] 图 8A-8F 包括根据一组实施方案的碳基纳米结构组合件的照片；

[0021] 图 9 包括根据一组实施方案的碳基纳米结构组合件的 N_{1s} 区的 XPS 谱图；

[0022] 图 10 包括根据一组实施方案的碳基纳米结构组合件的薄层电阻随双层数目变化的图；

[0023] 图 11 包括根据一组实施方案的碳基纳米结构组合件的循环伏安图；

[0024] 图 12 包括根据一组实施方案的碳基纳米结构组合件的集成电荷随膜厚变化的图；

[0025] 图 13 包括根据一组实施方案的碳基纳米结构组合件表面上的 Pt 的 TEM 显微照片；

[0026] 图 14 包括根据一组实施方案的碳基纳米结构组合件表面上的 Pt 的 TEM 显微照片；

[0027] 图 15 包括根据一组实施方案的厚度和透射率随双层数目变化的图；

[0028] 图 16 包括根据一组实施方案的质量随厚度变化的图；

[0029] 图 17 包括根据一组实施方案的概述电化学测试装置的示意图；

[0030] 图 18A-18D 包括根据一组实施方案的装置性能的图；

[0031] 图 19A-19B 包括根据一组实施方案的 O1s 和 N1s 谱图；

[0032] 图 20 包括根据一组实施方案的概述示例性电极的组成的表格；

[0033] 图 21 包括根据一组实施方案的电极的 HRTEM 图；

[0034] 图 22A-22D 包括根据一组实施方案的装置性能的图；

[0035] 图 23 包括根据一组实施方案的容量保持率随 C- 倍率 (C-rate) 变化的图；

[0036] 图 24 包括根据一组实施方案的比能随比功率变化的图；

[0037] 图 25 包括厚度随双层数目变化的示例性图；

[0038] 图 26A-26B 包括根据一组实施方案的电化学电池的多个循环期间不同性能参数的图；

[0039] 图 27A-27B 包括根据一组实施方案的充电和放电电压随比电流密度变化的图；

[0040] 图 28A-28B 包括对于根据一组实施方案的 LBL 电极的不同厚度所得到的 Ragone 图；和

[0041] 图 29A-29C 包括根据一组使用 LTO 对电极的实施方案的 (A 和 B) 充电和放电电压随比电流密度变化的图，和 (C) 比电流密度随充电循环变化的图。

具体实施方式

[0042] 本文描述的实施方案一般性地涉及与碳基纳米结构和相关结构的层 - 层组装和 / 或官能化相关的方法、组合物、制品和装置。在一些实施方案中，本发明提供在表面上形成碳基纳米结构组合件的方法。所述碳基纳米结构组合件可表现出增强的性质，例如改善的碳基纳米结构（例如碳纳米管）的排列和 / 或增强的电子和 / 或离子电导率和 / 或其他有

用特性。在一些情况下，至少部分由于官能团附着于碳基纳米结构的表面，可以观察到改善的性质。使用本文描述的方法，可以控制碳基纳米结构组合件的形成，以制备具有增强性质的结构。

[0043] 本文描述的实施方案还可以涉及能够表现出增强性质的装置。例如，本文描述的装置能够获得高电容（每单位体积和/或质量）、高能量密度和/或高比能。本发明的碳基纳米结构组合件可包含能够改善组合件传导电子的能力同时保持组合件传导离子的能力的特征和/或元件。本文描述的碳基纳米结构组合件可用于不同装置，例如，传感器、晶体管、光伏装置（例如光电池）、电极、半导体、高强度聚合物材料、透明导体、阻挡材料、储能装置（例如电容器）和产能装置（例如光伏装置、燃料电池、电化学电池等）。所述装置可用于不同应用，包括高功率应用例如动力工具和混合动力车。

[0044] 本文描述的一些实施方案有利地提供与先前方法相比易于沉积薄膜的处理碳基纳米结构的方法。在一些实施方案中，与先前方法相比，可降低碳基纳米结构在溶液中沉淀或团聚的水平。不希望受缚于任何理论，据信，在关注的时间段期间可能出现显著量的团聚之前，具有相似电荷的碳基纳米结构在流体中相互排斥。在一些情况下，以这种方式沉积碳基纳米结构的能力可导致结合有碳基纳米结构组合件的装置中性能的改善。

[0045] 本文所使用的术语“层-层”(LBL)组装是指形成多层结构的薄膜制造技术，其中所述技术涉及将基底表面的一个或多个部分重复、顺序地暴露于一种或多种流体（例如溶液），每种流体包含待形成于基底上的材料。通常，所述过程导致在部分基底表面上产生共形薄膜。在一些情况下，基底表面的一个或多个部分可以以交替方式暴露于包含互补官能化材料的流体（例如水溶液），从而形成具有互补官能化材料的交替层的多层结构。LBL 组装技术使得能够形成含有不同纳米材料的超薄、高度可调的功能膜。

[0046] 在一个方面，描述一种形成碳基纳米结构组合件的方法。本文所使用的“碳基纳米结构”包括这样的结构，即含有至少约 30 质量%的碳并且包含平均最大横截面尺寸不超过约 1000 纳米的结构。在一些实施方案中，碳基纳米结构可包含至少约 40 质量%、至少约 50 质量%、至少约 60 质量%、至少约 70 质量%、至少约 80 质量%、至少约 90 质量%、或至少约 95 质量%或更多的碳。本文所使用的“最大横截面尺寸”是指可测量的单个结构的两个相对边界之间的最大距离。在一组实施方案中，碳基纳米结构为具有碳原子的至少 5 个芳环的网络的颗粒、棒、管等。这些稠环碳基纳米结构通常可包含环（例如芳环）的稠合网络。在一些实施方案中，碳基纳米结构包含至少 10 个、至少 20 个、至少 30 个、至少 40 个，或在一些情况下，至少 50 个芳环的稠合网络。碳基纳米结构可以为基本平面的或基本非平面的，或者可以包含平面部分或非平面部分。碳基纳米结构可任选包含稠合网络封端的边缘。例如，石墨片为包含稠合网络封端的边缘的平面含碳分子，而富勒烯是缺少这样的边缘的非平面碳基纳米结构。在一些情况下，所述边缘可被氢原子取代。在一些情况下，所述边缘可被包含氧原子的基团（例如羟基）取代。在其他情况下，所述边缘可如本文所述被取代。术语“稠合网络”可不包括，例如其中两个苯环通过单键结合且不稠合的联苯基。在一些情况下，稠合网络可基本包含碳原子。在一些情况下，稠合网络可包含碳原子和杂原子。碳基纳米结构的一些实例包括石墨烯、碳纳米管（例如单壁碳纳米管 (SWNT)、多壁碳纳米管 (MWNT))、富勒烯等。

[0047] 在一些情况下，碳基纳米结构可包括具有纳米级直径和微米级（例如数十微米、

数百微米等）长度的伸长化学结构，导致大于 10、100、1000、10,000 或更大的长径比。在一些情况下，纳米结构可具有小于 1 微米、小于 100 纳米、小于 50 纳米、小于 25 纳米、小于 10 纳米，或在一些情况下小于 1 纳米的直径。例如，碳基纳米结构可具有圆柱或拟圆柱形状，例如碳纳米管。

[0048] 本文所使用的术语“碳基纳米结构组合件”是指多个互连的碳基纳米结构。在一些情况下，碳基纳米结构可经由键互连，所述键包括例如共价键（例如碳 - 碳、碳 - 氧、氧 - 硅、硫 - 硫、磷 - 氮、碳 - 氮、金属 - 氧或其他共价键）、离子键、氢键（例如羟基、胺基、羧基、硫羟基和 / 或相似官能团之间的氢键）、配位键（例如金属离子和单齿配体或多齿配体之间的络合或螯合）等。在一些情形中，相互作用也可以包括例如范德华相互作用或分子（例如生物分子）对之间的结合情况。在一些实施方案中，不超过约 2%、不超过约 5%、不超过约 10% 或者不超过约 20% 的碳基纳米结构可包含除了碳、与碳共价结合的官能团和 / 或与碳离子结合的离子之外的实体。

[0049] 在一组实施方案中，如下形成碳基纳米结构组合件 ：将基底表面的第一部分暴露于包含带电碳基纳米结构的第一流体（从而贴近基底表面的第一部分沉积第一组碳基纳米结构），和单独地将与基底表面的第一部分可相同或不同的基底表面的第二部分暴露于包含带相反电荷的碳基纳米结构的第二流体（从而贴近基底表面的第二部分沉积第二组碳基纳米结构。本文所使用的术语“单独地”意指基底表面的部分在不同时间暴露于不同流体（例如第一流体、第二流体等）。例如，基底表面的第一部分可暴露于第一流体，与第一流体脱离接触且使其也不与第二流体接触，然后第二部分可暴露于第二流体。作为另一实例，第一流体和第二流体可以顺序流经基底表面（例如，作为连续过程）而在两个流体之间基本没有混合。

[0050] 图 1 包括不同形成状态下的碳基纳米结构组合件的示意图。在一些情况下，组合件形成于基底 10 上（图 1A）。基底（例如其上形成组合件的基底表面部分，整个基底，等）可以包括任意合适的材料，尤其包括例如金属（例如铝、钢、铜、金、钨等）、半导体（例如硅、锗、GaN 等）、聚合物等。在一些情况下，可选择基底材料使其能够经受暴露于包含带电碳基纳米结构的流体中。

[0051] 组合件可形成于具有大范围表面积的基底表面的部分上。在一些情况下，所述方法可允许在大的表面积（例如数平方厘米以上）上简单快速地沉积碳纳米管。在一些情况下，碳纳米管的组合件可形成于 1 平方厘米、10 平方厘米、100 平方厘米、1000 平方厘米或更大的表面积上。在一些情况下，所述方法可允许在小的表面积（包括 100 平方微米以下、50 平方微米以下、10 平方微米以下，或在一些情况下 5 平方微米以下、）上形成碳纳米管的组合件。

[0052] 可将基底选择为具有任意合适的厚度。例如，在一些实施方案中，基底或其任意部分可为约 10 微米、约 100 微米、约 500 微米、约 1000 微米、约 10 毫米或约 100 毫米厚，或更厚。基底可包含适用于特定应用的任意形状。例如，在一些实施方案中，基底可以包括圆形晶片或矩形板。在一些实施方案中，基底可包含三维形状，例如，包含孔的复杂网络的固体。在一些实施方案中，基底可为基本平坦的，而在其他实施方案中，表面可包含一个或更多个不平坦的表面。

[0053] 在一些实施方案中，基底表面的一个或更多个部分可暴露于一种或更多种流体

（例如，包含带电碳基纳米颗粒的流体）。本文所使用的术语“流体”通常是指有趋于流动倾向且顺应其容器轮廓的物质，例如液体、气体、粘弹性流体等。流体通常为不能经受静态剪切应力的材料，并且当施加剪切应力时，流体经历连续且持久的变形。流体可具有允许流动的任意合适的粘度。流体尤其可以为溶液、悬浮液或乳液的部分。在流体包含溶剂的情况下，可使用任意合适的溶剂，例如水性溶剂或有机溶剂。适用于本发明的溶剂的实例包括水、甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇、丙酮、丁酮、醚类（例如二乙醚、四氢呋喃）、二甲亚砜、烃类（例如戊烷、己烷、甲苯等）、二氯甲烷、氯仿等。在一些实施方案中，可有利地搅拌流体以例如形成基本均匀的组分混合物，从而达到微量组分（例如，溶液中溶解的盐、悬浮液中的碳基纳米结构等）的基本一致的浓度，和 / 或降低盐或团聚结构（例如碳基纳米结构）的沉淀。在一些实施方案中，流体包含载体流体（例如在流体包含悬浮液的情况下）。可使用任意合适的载体流体，例如，上述可能作为溶剂的任意流体。

[0054] 在一些实施方案中，基底表面的第一部分可以暴露于包含碳基纳米结构的第一流体，所述碳基纳米结构含有带电荷的官能团。第一流体可以包含含有带负电的或带正电的官能团的碳基纳米结构。在一些情况下，第一流体可包含其中悬浮了碳基纳米结构的载体流体。如图 1B 所示，将基底表面的第一部分暴露于第一流体导致贴近基底表面的第一部分沉积包含带正电的官能团的碳基纳米结构 14 的层 12。在一些实施方案中，包含带负电的官能团的碳基纳米结构可沉积为第一层。基底表面的第一部分可暴露于第一流体达任意合适的时间量。在一些实施方案中，基底表面的第一部分可暴露于第一流体小于约 12 小时、小于约 5 小时、小于约 1 小时，或小于约 30 分钟。在一些情况下，基底表面的第一部分可暴露于第一流体多次（例如 2 次、3 次、多于 3 次等）。

[0055] 暴露于第一流体之后，可以将与基底表面的第一部分可相同或不同的基底表面的第二部分暴露于包含碳基纳米结构的第二流体，所述碳基纳米结构含有带电的官能团。在一些实施方案中，基底表面的第一部分和基底表面的第二部分（和 / 或基底表面的随后部分）可以重叠。在一些情况下，至少约 20％、至少约 35％、至少约 50％、至少约 70％、至少约 80％、至少约 90％或更多的基底表面的第一和 / 或第二（和 / 或随后）部分可以相互（和 / 或与随后的表面部分）重叠。在一些实施方案中，可在任一基底表面部分和任一其他基底表面部分之间存在少量重叠。在一些情况下，第二流体可包含其中悬浮了碳基纳米结构的载体流体。在第一流体包含第一载体流体且第二流体包含第二载体流体的情形中，第一载体流体和第二载体流体可相同或不同。在一些实施方案中，第二流体可包含碳基纳米结构，所述碳基纳米结构相对于第一流体中的碳基纳米结构包含带相反电荷的官能团。如图 1C 中所示，将基底表面的第二部分暴露于第二流体导致贴近基底表面的第二部分沉积包含带负电的官能团的碳基纳米结构 18 的层 16。层 12 和 16（相反电荷）形成双层 20。如在一些实施方案中所述，包含带正电的官能团的碳基纳米结构可首先沉积。基底表面的第二部分（和 / 或表面的任意随后部分）可以暴露于第二流体（和 / 或任意随后流体）任意次数和任意合适的时间量。

[0056] 在一些情形下，沉积最初两层 12 和 16 之后，可以将与基底表面的第一和 / 或第二部分可相同或不同的基底表面的第三部分暴露于第一流体，从而贴近基底表面的第三部分沉积碳基纳米结构的第三层。如图 1D 所示，沉积最初两层之后，将基底表面的第三部分暴露于第一流体导致形成包含带正电的官能团的碳基纳米结构 14 的层 22。随后将与基底表

面的第一、第二和 / 或第三部分可相同或不同的基底表面的第四部分暴露于第二流体可导致形成碳基纳米结构的第四层。在图 1E 中所示的一组实施方案中，其导致形成包含带负电的官能团的碳基纳米结构 18 的层 24。在图 1E 中，层 22 和 24 形成双层 26。

[0057] 应当指出，图 1A-1E（以及所有图）是示意性的并且无意于按比例绘制。在该组图示中，尽管碳基纳米结构的最长尺寸显示为基本平行于基底且相互平行，但是纳米结构可以相对于基底和 / 或其他纳米结构取向为任意方向。此外，虽然图 1A-1E 中的层和双层被图示为不同和独立的实体，但在一些情况下所述层和 / 或双层可以互混。在一些情况下，例如，层和 / 或双层可以互混至这样的程度，使得组装之后单个的层和 / 或双层在显微镜下不可见。其中纳米结构互混的碳基纳米结构的示例性膜显示于图 7C 中，其将在下文更详细地描述。

[0058] 在一些实施方案中，不是将基底表面的部分交替暴露于两种包含互补官能化材料的流体之间，而是可以将基底表面的部分暴露于第三、第四、第五和 / 或更多的流体。所述第三、第四、第五等流体可以包含与第一和 / 或第二流体中的纳米结构和 / 或实体不同的官能化碳基纳米结构和 / 或其他实体（例如，溶质、载体流体等）。例如，在一些实施方案中，另外的流体可以包含聚合物、二氧化钛纳米颗粒、粘土纳米颗粒等。将这类流体结合进制造过程可允许在碳基纳米结构材料的层之间形成例如层状电容结构。作为另一实例，另外的流体可以使得能够利用具有变化的功能性的碳基纳米结构层（例如，将蛋白质受体结合在碳基纳米结构组合件的表面上）。

[0059] 通过随后将基底表面的部分暴露于第一和第二（或者，在一些情况下，第三、第四、第五等）流体任意次数可以形成任意数目的层或双层（例如，至少 1 个、至少 2 个、至少 3 个、至少 4 个、至少约 10 个、至少约 100 个、至少约 1000 个等）。在基底表面的部分上形成的任意层或双层可以具有任意合适的厚度。例如，在一些实施方案中，任一层或双层可以是至少约 10 纳米、至少约 100 纳米、至少约 1 微米、至少约 2 微米、至少约 5 微米、至少约 10 微米或更厚。在一些实施方案中，可有利地形成薄的层或双层。在一些情形下，任一层或双层可以小于约 10 微米、小于约 5 微米、小于约 2 微米、小于约 1 微米、小于约 100 纳米、小于约 10 纳米或更薄。碳基纳米结构的一个或更多个层和 / 或双层的膜（例如图 1E 中的 30）也可以具有任意合适的厚度（例如，至少约 10 纳米、至少约 100 纳米、至少约 1 微米、至少约 2 微米、至少约 5 微米、至少约 10 微米、至少约 100 微米、至少约 500 微米、至少约 1000 微米或更厚）或薄度（小于约 1000 微米、小于约 500 微米、小于约 100 微米、小于约 10 微米、小于约 5 微米、小于约 2 微米、小于约 1 微米、小于约 100 纳米、小于约 10 纳米或更薄）。

[0060] 在一些情况下，在用于本文描述的层 - 层方法之前，即，将基底表面的部分暴露于包含碳基纳米结构的流体之前，处理纳米结构涂布的基底。所述处理可以包括暴露于一种或更多种化学试剂以增强基底表面的部分与特定流体或材料的相容性。例如，在一些实施方案中，在暴露于包含碳基纳米结构的流体（例如，第一次暴露于包含碳基纳米结构的第一流体）之前可清洗基底表面的部分。例如，基底表面的部分可暴露于清洗液，例如食人鱼溶液 (piranha solution)(H_2SO_4/H_2O_2)。在一些实施方案中，基底表面的部分可暴露于氧等离子体。在一些实施方案中，基底表面的部分的清洗可导致在基底表面的部分上形成官能化表面。在一些实施方案中，可以在第一次暴露于包含碳基纳米结构的第一流体之前和 / 或在随后暴露于包含碳基纳米结构的流体之前，例如在去离子水中冲洗基底表面的部分。

[0061] 在一些实施方案中，碳基纳米结构组合件（例如，一个或更多个层，一个或更多个双层，膜等）在其形成之后（例如，沉积至基底表面的部分上之后和/或从基底表面的部分分离之后）可被加热（例如退火）。在一些情况下，加热步骤可以导致碳基纳米结构之间的交联。在一些情况下，加热组合件可以产生组合件的一个或更多个性质的变化（例如，提高或降低）。加热组合件后可被改变的组合件性质的实例包括但不限于薄层电阻、厚度、拉伸强度、弹性和/或展性。组合件可被加热至任意温度并维持任意时间。例如，在一些实施方案中，组合件被加热到至少约 50℃、至少约 100℃、至少约 150℃、至少约 200℃、至少约 300℃、至少约 400℃、至少约 500℃或更高。在一些情况下，组合件被加热约 1 分钟、约 5 分钟、约 15 分钟、约 30 分钟、约 1 小时、约 2 小时、约 12 小时、约 24 小时或更久。本文描述的加热温度和时间是指组合件或其他装置暴露于规定温度下并维持规定的时间，无需使整个组合件的所有部分达到规定温度并维持规定的时间。在一些实施方案中，加热碳基纳米结构组合件可导致在碳基纳米结构的表面生成氧化物类（例如 C-O 键等）。

[0062] 如上所述，碳基纳米结构组合件可包含一种或更多种另外的组分。例如，组合件可包含聚合物、金属、纳米颗粒、催化剂、染料、稳定剂、粘合剂等。在一些实施方案中，碳基纳米结构组合件可以基本不含一种或更多种另外的组分（例如，组合件可基本不含粘合剂）。

[0063] 在一些实施方案中，碳基纳米结构可被适当官能化以赋予碳基纳米结构和/或碳基纳米结构组合件所需的性质（例如表面性质）。例如，碳基纳米结构可被官能化或被衍变以包含可改善或促进碳基纳米结构组合件的形成的化合物、官能团、原子或材料。在一些实施方案中，碳基纳米结构可包含能够具体与另一碳基纳米结构相互作用来形成共价键的官能团。在一些实施方案中，碳基纳米结构可包含能够改变或改善表面（例如，基底表面的部分，基底上形成的层的表面的部分）的性质（例如与悬浮介质的相容性（例如水溶性、水稳定性））或亲和性的化合物、原子或材料。例如，亲水物质可以与碳基纳米结构结合从而为碳基纳米结构提供更大的亲水性。所述亲水物质可以包括例如胺类、硫醇类、醇类、羧酸类和羧酸盐类、硫酸盐类、磷酸盐类、聚乙二醇 (PEG) 或聚乙二醇的衍生物。碳基纳米结构还可以包含能够结合（例如，通过形成键、通过生物分子对之间的相互作用等）分析物（例如生物或化学分子）的官能团。

[0064] 在一些实施方案中，本发明提供合成带电的碳基纳米结构的方法。在一些情况下，带电的碳基纳米结构可通过取代或官能化纳米结构而合成。本文所使用的术语“取代”和“官能化”具有其在本领域中的普通含义，是指物类已改变（例如反应）从而将新的官能团（例如，原子或化学基团）键合至该物类。在一些情况下，官能团可以与碳基纳米结构的至少一个原子成键。在一些情况下，官能团可替代已经键合至碳基纳米结构的另一基团，例如氢原子。在一些情况下，官能团（例如环）可通过碳基纳米结构的至少两个原子稠合至碳基纳米结构。本发明的方法可允许使用宽范围的原子或化学基团来官能化碳基纳米结构。在一些情况下，本发明可允许多个基团的官能化和/或在碳基纳米结构上的选定位置官能化。

[0065] 在一些情况下，碳基纳米结构被官能化以包含一个或更多个带负电的原子或基团或其前体，从而产生带负电的碳基纳米结构。带负电的基团或其前体的实例包括羧酸根、硫酸根、磷酸根、羟基等。例如，带负电的碳基纳米结构可以通过引入含氧基团（例如尤其是羧基、羰基、酚基和磺酸基团等）而合成。碳基纳米结构可通过例如将纳米结构暴露于酸

（例如强酸）用带负电的官能团官能化，所述酸包括但不限于盐酸、硫酸、硝酸、磷酸等。

[0066] 在一些情况下，碳基纳米结构被官能化以包含一个或更多个带正电的原子或基团或其前体，从而产生带正电的碳基纳米结构。带正电的碳基纳米结构可通过引入例如胺基（例如伯胺、仲胺和/或叔胺）而合成。碳基纳米结构可通过例如将纳米结构暴露于 $NH_2(CH_2)_2NH_2$ 用带正电的官能团（例如胺基）官能化。在一些情况下，在用带正电官能团（例如胺基）官能化纳米结构之前，碳基纳米结构可以首先用含氧基团（例如羧基等）官能化。

[0067] 引入预先取代的官能团之后，可通过使用预先取代的官能团作为另外的官能团和碳基纳米结构之间的中间链接从而用另外的官能团官能化本文所述的碳基纳米结构。可连结的另外的官能团的实例尤其包括但不限于吡啶基、吡咯 (pyrolle)、苯胺、共轭聚合物前体。

[0068] 在一些实施方案中，可能期望控制包含带电的碳基纳米结构的任意流体的 pH。例如，在一些情况下，可通过控制 pH（例如，包含碳基纳米结构的流体的 pH）来控制层、双层和/或组合件的厚度。在一些实施方案中，可通过在至少一个流体暴露步骤过程中将包含带正电的碳基纳米颗粒的流体保持在相对低的 pH 下，增加层、双层和/或组合件的厚度。在一些实施方案中，可通过在至少一个流体暴露步骤过程中将包含带负电的碳基纳米颗粒的流体保持在相对低的 pH 下，增加层、双层和/或组合件的厚度。可在任意流体暴露步骤过程中将包含碳基纳米结构的任意流体（例如，第一流体、第二流体等）保持在任意期望的 pH 下。在一些情况下，可在任意流体暴露步骤过程中将流体（例如，第一流体、第二流体等）保持在约 1、约 1.5、约 2.5、约 3.5、约 4.5、约 6.0 或约 7.0 的 pH 下。在一些实施方案中，流体（例如，第一流体、第二流体等）的 pH 可以为约 1 至约 7、约 2 至约 6 或约 2.5 至约 4.5。

[0069] 使用本文描述的方法，能够以任意大小、形状、厚度或其他尺寸制备含有碳基纳米结构的组合物以适应特定应用。在一些实施方案中，可从基底表面的部分（其上形成碳基纳米结构组合件）移除碳基纳米结构组合件。纳米结构的移除可以包括对组合件和/或组合件生长于其上的基底表面的部分施用机械工具、机械或超声振动、化学试剂、热或其他外部能量源。在一些情况下，可通过例如将组合件暴露于水从而分离组合件。在一些情况下，这可能导致组合件溶胀且与组合件生长于其上的基底表面的部分分层。在一些实施方案中，部分基底表面和/或基底与组合件之间的结合可被选择性蚀刻。在一些情形中，可从部分基底表面牵拉组合件。在一些实施方案中，纳米结构可移除（例如分离）并成批收集，而不使纳米结构附着于接收基底的任意部分，并且从生长基底移除之后，纳米结构可保持其初始或“生长后”的取向和构造（例如，作为层组合件）。

[0070] 在另一方面，描述含有碳基纳米结构的制品、组合物和装置。在一些实施方案中，本文描述的制品、组合物和装置可通过上述层 - 层组装过程来形成。

[0071] 在一些实施方案中，组合物可具有碳基纳米结构之间的相对低的空隙体积。包含碳基纳米结构的组合物可限定该组合物体积，而各个碳基纳米结构可限定纳米结构体积，所述纳米结构体积可包含某一空隙空间，例如纳米管中限定的空间。在一些实施方案中，纳米结构的总体积限定至少约 60%、至少约 65%、至少约 70%、至少约 75%、至少约 80%、至少约 85% 或至少约 90% 的组合物体积。在一些实施方案中，纳米结构的总体积限定约 60% 至约 90% 的组合物体积。

[0072] 在一些实施方案中，碳基纳米结构组合件可基本不含粘合剂和 / 或其他非碳材料，从而导致高堆积密度的碳基纳米结构。在一些实施方案中，碳限定组合件中至少约 50％、至少约 60％、至少约 70％、至少约 80％、至少约 90％或至少约 95％的固体质量。

[0073] 在一些实施方案中，本文描述的制品、组合物和装置能够达到一个或更多个性能指标。例如，能够达到一个或更多个性能指标（例如，预定电容、能量密度、比能、功率、充电效率、放电效率等，或其任意相互结合）的装置的元件（例如一个或更多个电极）可含有碳基纳米结构组合件。作为一个实例，在一些实施方案中，包括含有碳基纳米结构的电极的装置可显示出超级电容器行为。在一些实施方案中，包括含有碳基纳米结构的电极的装置能够在电极上达到至少约 100、至少约 200、至少约 300、至少约 400 或至少约 450 法拉 / 立方厘米电极的电容。在一些情况下，包括含有碳基纳米结构的电极的装置能够在电极上达到至少约 100、至少约 200、至少约 300、至少约 400、至少约 500 或至少约 550 法拉 / 克电极的电容。作为另一实例，在一些情形中，包括含有碳基纳米结构的电极的装置能够在电极上达到至少约 400、至少约 500、至少约 600、至少约 700 或至少约 750 瓦时 / 升电极的能量密度。在一些情况下，包括含有碳基纳米结构的电极的装置能够在电极上达到至少约 500、至少约 600、至少约 700、至少约 800、至少约 850 或至少约 900 瓦时 / 千克电极的比能。

[0074] 在一些实施方案中，包括含有碳基纳米结构的电极的装置能够在电极上达到至少约 50、至少约 75、至少约 100、至少约 125 或至少约 150 法拉 / 立方厘米装置的电容。在一些情况下，包括含有碳基纳米结构的电极的装置能够在电极上达到至少约 50、至少约 75、至少约 100、至少约 125、至少约 160 或至少约 185 法拉 / 克装置的电容。作为另一实例，在一些情形中，包括含有碳基纳米结构的电极的装置能够在电极上达到至少约 125、至少约 150、至少约 200、至少约 225 或至少约 250 瓦时 / 升装置的能量密度。在一些情况下，包括含有碳基纳米结构的电极的装置能够在电极上达到至少约 175、至少约 200、至少约 225、至少约 250、至少约 275 或至少约 300 瓦时 / 千克装置的比能。本领域技术人员将知晓何种元件包含于上述装置的体积或质量中。在一些实施方案中，本文描述的装置的体积或质量可以包括工作电解池、工作电化学电池、工作电容器等的体积和质量。在电化学电池的情况下，作为非限制性的实施例，装置的体积或质量可以包括电极、对电极、电解质和装置包装的体积或质量。可不包含于装置的体积或质量中的元件的实例包括但不限于装置包装外部的线路、用于容纳装置的包装外部的元件等。

[0075] 在一些实施方案中，本文描述的制品、组合物和装置可以包括足够薄从而在可见光（例如，550 纳米的光，380 至 750nm 范围内的任意 100nm 的波长范围）下透明的碳基纳米结构组合件。在一些实施方案中，25 个双层的碳基纳米结构组合件可以透射至少约 10％、至少约 15％、至少约 20％或至少约 25％的入射可见光。在一些实施方案中，20 个双层的碳基纳米结构组合件可以透射至少约 15％、至少约 20％或至少约 30％的入射可见光。在一些实施方案中，15 个双层的碳基纳米结构组合件可以透射至少约 15％、至少约 20％、至少约 30％、至少约 40％或至少约 50％的入射可见光。在一些实施方案中，10 个双层的碳基纳米结构组合件可以透射至少约 15％、至少约 20％、至少约 30％、至少约 40％、至少约 50％或至少约 60％的入射可见光。在一些情况下，5 个双层的碳基纳米结构组合件可以透射至少约 40％、至少约 50％、至少约 60％、至少约 70％或至少约 75％的入射可见光。在一些情形中，单层的碳基纳米结构组合件可以透射至少约 60％、至少约 70％、至少约 80％或至少约 90％

的入射可见光。

[0076] 在一些实施方案中，厚度至多为约 250 纳米的碳基纳米结构组合件可以透射至少约 15％、至少约 20％或至少约 30％的入射可见光。在一些实施方案中，厚度至多为约 200 纳米的碳基纳米结构组合件可以透射至少约 15％、至少约 20％或至少约 30％的入射可见光。在一些实施方案中，厚度至多为约 150 纳米的碳基纳米结构组合件可以透射至少约 15％、至少约 20％或至少约 30％、至少约 40％或至少约 50％的入射可见光。在一些实施方案中，厚度至多为约 100 纳米的碳基纳米结构组合件可以透射至少约 15％、至少约 20％、至少约 30％、至少约 40％、至少约 50％或至少约 60％的入射可见光。在一些情况下，厚度至多为约 50 纳米的碳基纳米结构组合件可以透射至少约 40％、至少约 50％、至少约 60％、至少约 70％或至少约 75％的入射可见光。在一些情形中，厚度至多为约 10 纳米的碳基纳米结构组合件可以透射至少约 60％、至少约 70％、至少约 80％或至少约 90％的入射可见光。碳基纳米结构组合件可表现出随上述厚度和 / 或双层数目变化的透射性质，该性质与本文描述的组合件、组合物和装置相关的任意性能指标（例如上述电容、能量密度、比能指标等和 / 或下文将描述的供应功率、充电速率、放电速率、低能损失、多次充电 / 放电循环期间性质的保持性等）和 / 或材料性质（例如，碳基纳米结构之间的低空隙体积，不含粘合剂等）相配合。

[0077] 在一些实施方案中，包括含有碳基纳米结构的电极的装置可表现出快的充电速率和 / 或放电速率。例如，在一些实施方案中，包括含有碳基纳米结构的电极的装置可以在约 1 秒之内、约 10 秒之内、约 30 秒之内、约 1 分钟之内、约 5 分钟之内、约 10 分钟之内、约 30 分钟之内、约 1 小时之内、约 2 小时之内或约 6 小时之内充电至预定容量（例如，至少约 50％、至少约 75％、至少约 90％、至少约 95％或至少约 99％）。在一些实施方案中，包括含有碳基纳米结构的电极的装置可以在约 1 秒之内、约 10 秒之内、约 30 秒之内、约 1 分钟之内、约 5 分钟之内、约 10 分钟之内、约 30 分钟之内、约 1 小时之内或约 2 小时之内放出其预定百分比的容量（例如，至少约 50％、至少约 75％、至少约 90％、至少约 95％、至少约 99％）。

[0078] 在一些实施方案中，本文描述的装置能够提供高的功率输出。在一些情况下，本文描述的装置能够在电极上以至少约 100 瓦 / 千克电极、至少约 1 千瓦 / 千克电极、至少约 10 千瓦 / 千克电极、至少约 30 千瓦 / 千克电极、至少约 300 千瓦 / 千克电极或更高的比率提供功率。在一些实施方案中，本文描述的装置能够在电极上以至少约 80 瓦 / 升电极、至少约 800 瓦 / 升电极、至少约 8 千瓦 / 升电极、至少约 25 千瓦 / 升电极、250 千瓦 / 升电极或更高的比率提供功率。含有碳基纳米结构的装置可以提供与本文描述的组合件、组合物和装置相关的任意性能指标和 / 或材料性质相配合的上述功率输出。

[0079] 在一些实施方案中，在包括含有碳基纳米结构的电极的装置的充电和 / 或放电过程中，能量损失（例如作为损失的热）的量可相对较低。在一些情况下，包括含有碳基纳米结构的电极的装置可以在充电之后将充电过程中输入装置的至少约 60％、至少约 70％、至少约 75％或至少约 80％的能量转化为装置中的储能。在一些情况下，包括含有碳基纳米结构的电极的装置可以在放电过程中将充电之后储存的至少约 60％、至少约 70％、至少约 75％或至少约 80％的能量转化为电。

[0080] 在一些实施方案中，装置以高速率充电和 / 或放电过程中可损失少量的能量。例如，在一些实施方案中，当装置以上述任意速率（例如，在少至 1 秒内充电和 / 或放电装置

的容量的至少约 50％、至少约 75％、至少约 90％、至少约 95％或至少约 99％）充电和 / 或放电时，装置可以转化输入和 / 或储存在装置中的至少约 60％、至少约 70％、至少约 75％或至少约 80％的能量。在一些实施方案中，当装置以上述任意比率（例如，每单位质量和 / 或每单位体积的电极）提供功率时，装置可以转化输入和 / 或储存在装置中的至少约 60％、至少约 70％、至少约 75％或至少约 80％的能量。在一些情况下，含有碳基纳米结构的装置可以在充电和 / 或放电过程中表现出与本文描述的组合件、组合物和装置相关的任意性能指标和 / 或材料性质相配合的低能量损失。

[0081] 在一些实施方案中，包括含有碳基纳米结构的电极的装置可以在重复循环之后表现出一致的电容、能量密度和 / 或比能。例如，在一些实施方案中，在使包括含有碳基纳米结构的电极的装置交替充电和放电 10 次之后，该装置在第 10 次循环结束时可以表现出的电容、能量密度和 / 或比能为所述装置的初始电容、能量密度和 / 或比能的至少约 50％、至少约 65％、至少约 80％、至少约 90％、至少约 95％或至少约 99％。在一些实施方案中，在使包括含有碳基纳米结构的电极的装置交替充电和放电 100 次之后，该装置在第 100 次循环结束时可以表现出的电容、能量密度和 / 或比能为所述装置的初始电容、能量密度和 / 或比能的至少约 50％、至少约 65％、至少约 80％、至少约 90％、至少约 95％或至少约 99％。在一些实施方案中，在使包括含有碳基纳米结构的电极的装置交替充电和放电 1000 次之后，该装置在第 1000 次循环结束时可以表现出的电容、能量密度和 / 或比能为所述装置的初始电容、能量密度和 / 或比能的至少约 50％、至少约 65％、至少约 80％、至少约 90％、至少约 95％或至少约 99％。

[0082] 碳基纳米结构组合件可以结合到多个装置中，所述装置包括但不限于传感器、晶体管、光伏装置、电极、半导体、高强度聚合物材料、透明导体、阻挡材料、储能装置（例如电容器）和 / 或产能装置（例如光伏装置、燃料电池、电化学电池等）。在一些实施方案中，装置可包括一个或多个含有碳基纳米结构组合件的电极。例如，在一些实施方案中，装置可以包括含有碳基纳米结构的正电极和 / 或负电极（例如，阴极和 / 或阳极）。当包含具有本文描述的一种或多种材料性质的组合件和 / 或组合物时，本文描述的装置能够达到本文描述的任意一个或更多个性能指标。

[0083] 在一些实施方案中，相对于包含官能化至较低程度或基本未官能化的碳基纳米结构的组合物和 / 或装置，包含官能化的碳基纳米结构的组合物和 / 或装置可以表现出增强的性质（例如，上述任意一个或更多个性能指标和 / 或材料性质）。在一些情况下，包含含有例如高百分比的氮和 / 或氧的碳基纳米结构的装置可以表现出增强的性质。

[0084] 碳基纳米结构（例如，单独的碳基纳米结构、碳基纳米结构组合件和 / 或组合物）可在制造过程中的不同点官能化。例如，装置可包含在层 - 层过程中在溶液中官能化并沉积的碳基纳米结构，所述碳基纳米结构具有附着的官能团。在一些情形中，碳基纳米结构组合件可在其组装和 / 或沉积之后官能化（例如，在退火步骤、氧化步骤、化学处理步骤等过程中）。例如，在一些情况下，碳基纳米结构组合件可在炉中加热，组合件在炉中暴露于氧气，从而在纳米结构的表面上形成碳 - 氧键。作为另一具体实施例，可通过将组合件暴露于一种或更多种酸（例如，盐酸、硫酸等）使含氧的官能团附着于碳基纳米结构组合件上。在又一实例中，可通过将组合件暴露于 $NH_2(CH_2)_2NH_2$ 使含氮的官能团附着于碳基纳米结构组合件上。

[0085] 在一些实施方案中，包含含有相对高的氧和 / 或氮量的碳基纳米结构组合件的装置可以提供增强的性能。在一些情况下，氧限定组合件中至少约 10％、至少约 15％、至少约 25％、至少约 40％、至少约 50％或至少约 58％的固体质量。在一些情形中，氮限定组合件中至少约 10％、至少约 15％、至少约 25％、至少约 40％、至少约 50％或至少约 54％的固体质量。

[0086] 在一些实施方案中，包含官能化的碳基纳米结构的组合件可暴露于含有离子的流体。官能团可与阳离子和 / 或阴离子相互作用，并且离子可以处于任意氧化态。在一些情况下，官能团可通过质子交换、电子交换或其他离子交换与离子相互作用。离子可与碳基纳米结构的任意原子（例如 C、O、N 等）相互作用。可与官能化的碳基纳米结构相互作用的离子的实例包括但不限于 Li^+、Pt^{2+}、Pt^{4+}、V^{2+}、V^{3+}、PF_6^-、Cl^- 或任意其他合适的离子。在一些实施方案中，官能化的碳基纳米结构和离子之间可能发生的相互作用的一般实例可以阐明为：

[0087] $$[CBNS]=O + [X]^+ + e^- \leftrightarrow [CBNS]\text{-}O\text{-}[X] \quad (1)$$

[0088] $$[CBNS]=O\text{-}(NH)\text{-}C + [Y]^- \leftrightarrow [CBNS]=O\text{-}(NH)\text{-}[Y]\text{-}C + e^- \quad (2)$$

[0089] 其中 [CBNS] 代表任意碳基纳米结构，$[X]^+$ 代表任意阳离子，且 $[Y]^-$ 代表任意阴离子。

[0090] 在一些实施方案中，相对于含有以较低程度与离子相互作用或基本不与离子相互作用的官能化碳基纳米结构的组合物和 / 或装置，包含与离子相互作用的官能化碳基纳米结构的组合物和 / 或装置可以表现出增强的性质（例如上述任意性能指标和 / 或材料性质）。

[0091] 例如，在一些实施方案中，一个或更多个碳基纳米结构组合件可纳入电化学电池（例如作为一个或更多个电极）中。电化学电池可包含例如水性或非水性电解质。例如，在一些情况下，电池的一个或更多个电极可包含碳基纳米结构组合件。在电池的电解质包含一种或更多种电解质离子的一些情况下，所述一种或更多种电解质离子可以与包含碳基纳米结构组合件的一个或更多个电极（例如正电极）相互作用。一种或更多种电解质离子（阳离子和 / 或阴离子）可以，例如化学吸附于碳基纳米结构组合件的表面上。在一些情况下，化学吸附过程在电池的充电和 / 或放电过程中可逆。在一些实施方案中，一种或更多种电解质离子（阳离子和 / 或阴离子）可插入碳基纳米结构组合件中。在一些情况下，插入过程在电池的充电和 / 或放电过程中基本可逆。在一些情况下，由于在一些实施方案中，当插入离子时例如可能发生碳基纳米结构组合件的结构受损，因此在不发生插入的条件下运行电池可能是有利的。在一些情况下，电解质离子化学吸附和 / 或插入碳基纳米结构组合件中可导致电化学电池的性能增强（例如，较高的比能、能量密度、电容等）。

[0092] 电化学电池或电解池可以包括与含有碳基纳米结构的电极相对使用的任意合适的对电极。在一些实施方案中，对电极可包含锂。例如，对电极可包含锂金属或锂基化合物（例如 $Li_4Ti_5O_{12}$(LTO)）。电化学电池可以在任意合适的电压下操作。在一些实施方案中，电化学电池可以在相对低的电压（例如，小于约 10 伏、小于约 5 伏、小于约 1 伏、约 0 至约 8 伏或约 1.5 伏至约 4.5 伏）下操作。

[0093] 作为一个具体实例，碳基纳米结构组合件可以结合到其中电解质包含 Li^+ 离子的电化学电池中。在一些情形中，所述 Li^+ 离子可化学吸附到碳基纳米结构组合件的表面上。

不希望受缚于任何理论，Li^+ 离子可以与带负电的原子（例如氧原子）和 / 或官能团（例如，羧酸根、硫酸根、磷酸根、羟基、退火过程中产生的氧化物类等）反应。

[0094] 作为另一实例，碳基纳米结构组合件可以结合到其中电解质包含 PF_6^- 离子的电化学电池中。在一些情形中，所述 PF_6^- 离子可以插入碳基纳米结构组合件中。不希望受缚于任何理论，PF_6^- 离子可以与带正电的原子和 / 或官能团（例如胺等）反应。

[0095] 在一组实施方案中，电化学电池包括含有碳基纳米结构组合件的正电极。该组实施方案的电化学电池的电解质包含溶解在溶液中的 $LiPF_6$ 盐以形成 Li^+ 和 PF_6^- 离子。在一些情况下，在相对低的操作电压（例如至多 3V）下，Li^+ 离子可以可逆地化学吸附到正电极内的碳基纳米结构组合件的表面上。在一些情形中，在相对低的操作电压下，基本没有 PF_6^- 离子插入正电极中。在该组实施方案中，在相对高的操作电压（例如高于 3V）下，PF_6^- 离子可以基本不可逆地插入正电极中。在一些情况下，在相对高的操作电压下，基本没有 Li^+ 离子化学吸附到正电极上。

[0096] 在一些情况下，PF_6^- 离子在第一次充电 / 放电循环过程中的插入（在一些情况下可能基本不可逆）可以降低在随后充电循环过程中储存的能量大小。在一些实施方案中，PF_6^- 离子在第一次充电 / 放电循环过程中的插入可以降低在随后放电循环过程中能量释放的速率。

[0097] 在一些实施方案中，本文描述的碳基纳米结构组合件可用作原位合成催化剂（例如，用于能量转化装置的电催化剂）的基质和 / 或基底。在一些实施方案中，催化剂金属前体可以附着于组合件中的带电的碳基纳米结构。在一些情况下，粘附的 (anchored) 前体可被原位还原。作为具体的实例，带负电的 Pt 前体（例如 $PtCl_6^{2-}$）可以附着于带正电的碳基纳米管结构（例如，正电性 MWNT 薄膜中的胺基）。然后，可以例如通过流动的 H_2 气在 300℃下还原 Pt 前体以制备 Pt 颗粒。图 13-14 包括在 MWNT 薄膜上合成的 Pt 纳米颗粒在 (a) 低放大倍数和 (b) 高放大倍数下的 TEM 图。

[0098] 在一些实施方案中，碳基纳米结构组合件可以包含碳纳米管。本文所描述的术语“碳纳米管”是指包含芳环的稠合网络的基本圆柱状的分子。在一些情况下，碳纳米管可类似于卷曲成无缝圆柱结构的石墨片。碳纳米管主要包含六元环，但是应理解，在一些情况下，碳纳米管也可包含除六元环之外的环。通常碳纳米管的至少一端可被封帽，即，用弯曲或非平面的芳族基团封帽。碳纳米管可具有纳米级直径和毫米级长度，产生大于 100、1000、10,000 或更大的长径比。术语“碳纳米管”包括单壁纳米管 (SWNT)、多壁纳米管 (MWNT)（例如同轴碳纳米管）、其无机衍生物等。在一些实施方案中，碳纳米管是单壁碳纳米管。在一些情况下，碳纳米管是多壁碳纳米管（例如，双壁碳纳米管）。在一些情况下，碳纳米管可表现出金属和 / 或半导体性质。

[0099] 在一些情况下，碳基纳米结构组合件可以在大的表面积（例如大于 200 平方纳米）上具有基本均一的厚度。具有“基本均一”的厚度的材料可以指的是厚度偏离材料的平均厚度小于 10%、小于 5%或在一些情况下小于 2%的材料。在一些情况下，材料可以在至少 200 平方纳米的表面积上具有基本均一的厚度。在一些情况下，材料可以在至少约 1000 平方纳米、至少约 0.1 平方微米、至少 1 平方微米、至少 1 平方毫米、至少 1 平方厘米或在一些情况下更大的表面积上具有基本均一的厚度。在一些情况下，可形成碳基纳米结构的一个或更多个层从而使它们共形涂布基底表面的部分。

[0100] 如下实施例旨在说明本发明的某些实施方案，而并非例举本发明的全部范围。

[0101] 实施例 1

[0102] 在该实施例中，描述使用层 - 层 (LBL) 组装方法产生的化学改性的多壁碳纳米管 (MWNT)。此外，分析 MWNT 薄膜以用于储能装置和能量转化装置。通过 MWNT 的表面官能化获得带负电和带正电的 MWNT 溶液的稳定分散液，使其基于静电相互作用通过 LBL 自组装。MWNT 薄膜的厚度和表面拓扑结构取决于溶液的 pH。使用原子力学显微镜 (AFM)、扫描电子显微镜 (SEM) 和溶胀实验说明 MWNT 薄膜的表面拓扑结构和内部结构包含允许物理缠结的互连无规网络。薄层电阻和循环伏安法测量结果表明，MWNT 薄膜可为具有宽范围的电极结构设计的有前途的电极材料。

[0103] MWNT 的表面官能化

[0104] 为了制备用于 LBL 系统的 MWNT，通过其外表面的化学官能化产生带负电和带正电的 MWNT。通过用侵蚀性酸 (H_2SO_4/HNO_3) 氧化制备带负电的 MWNT，所述侵蚀性酸为 MWNT 的壁引入含氧基团 (例如，羧基、羰基和酚基)。MWNT 表面上的羧酸基团 (COOH) 作为羧酸根阴离子 (COO^-) 存在于水溶液中，产生带负电的 MWNT(MWNT-COOH) 的。通过引入胺基 (NH_2) 通过从 COOH 官能化的 MWNT 形成酰胺键制备带正电的 MWNT。MWNT 表面上的胺基转化为铵阳离子 (NH_3^+)，产生带正电的 MWNT(MWNT-NH_2)。

[0105] 首先，从 NANOLAB 购买用传统 CVD 方法制备的 MWNT(95％纯度，长度 1-5 微米，外径 15±5 纳米)。在浓 H_2SO_4/HNO_3(3/1 体积 / 体积，分别为 96％和 70％) 中在 70℃下使 MWNT 回流，以制备羧酸官能化的 MWNT(MWNT-COOH)，然后使用尼龙膜过滤器 (0.2 微米) 用去离子水清洗数次。通过用 $SOCl_2$ 在 70℃下回流 12 小时，来氯化干燥的羧化 MWNT。蒸发任何剩余的 $SOCl_2$ 之后，通过在 70℃下在脱水甲苯中与 $NH_2(CH_2)_2NH_2$ 反应 24 小时得到胺官能化的 MWNT(MWNT-NH_2)。用乙醇和去离子水清洗数次之后，在干燥炉中制备粉末形式的 MWNT-NH_2。

[0106] MWNT 薄膜的层 - 层组装

[0107] 在 Milli-Q 水 (18MΩ.cm) 中对干燥的 MWNT-COOH 和 MWNT-NH_2 粉末超声处理数小时以形成稳定的分散液。这些溶液针对 Milli-Q 水进行渗析数日以除去官能化过程中的副产物和残余物。渗析之后，预先调节溶液的浓度 (0.5 毫克 / 毫升) 和 pH，在 LBL 组装之前对所得的溶液进行短暂超声处理。用改进的 Carl Zeiss DS50 可编程涂片染色机 (slide stainer) 在不同的基底上制造 MWNT 膜。在 MWNT 溶液下安装薄而扁平的磁力搅拌器以在 LBL 过程中循环 MWNT 悬浮液。

[0108] 首先将基底在 MWNT-NH_2 溶液中浸泡 30 分钟，然后分别在三个 Milli-Q 水浴中浸泡 2、1 和 1 分钟。接着，将基底暴露于 MWNT-COOH 溶液 30 分钟，并分别在三个 Milli-Q 水浴中清洗 2、1 和 1 分钟。该循环产生一个 MWNT-NH_2 和 MWNT-COOH 双层，表示为 (MWNT-NH_2/MWNT-COOH)。重复该循环以产生所需数目的 MWNT 薄膜的双层。

[0109] 表面官能化的 MWNT :XPS 和 zeta 电势结果

[0110] 如图 2A 所示，进行 X- 射线光电发射光谱 (XPS) 元素分析以探测 MWNT 上的表面官能团。使用具有单色化 Al Kα X 射线源的 Kratos Axis Ultra XPS 仪器 (Kratos Analytical，曼彻斯特)。相对于样品基底的出射角 (take-off angle) 为 90° 。根据 Shirley 型背景差法 (Shirley type background subtraction) 进行光电发射谱图的曲线拟合。对于原 MWNT 形成中心在 284.5eV 的来自 sp^2 杂化碳的不对称的 C1s 峰。使用该不

对称峰作为参比，通过高斯-洛仑兹函数拟合所有其他的峰。XPS 结合能的实验不确定性为±0.1eV。用于计量 C 1s、O 1s 和 N 1s 峰的相对敏感因子分别为 0.278、0.780 和 0.477。

[0111] 在 COOH 官能化的 MWNT 和胺官能化的 MWNT 上清楚观察到通过表面氧化所引入的 O_{1s} 信号。仅 NH_2 官能化的 MWNT 显示 N_{1s} 信号，表明成功形成酰胺键和引入伯胺基团。可通过氧化时间控制表面官能团的量，如 O_{1s} 信号的峰强度随氧化时间从 1 小时增加至 2 小时时的提高所示那样。如图 2B 中所示，O_{1s} 谱图拟合为归因于羧基 (533.33eV)、羰基 (531.70eV) 和酚基 (529.84eV) 的三个峰。氧化 2 小时之后，MWNT-COOH 通过 MWNT 之间的静电排斥而显示出在水中的稳定分散 (图 3A)。然而，氧化仅 1 小时之后，负电荷的数量不足以防止由于 MWNT 之间的范德华相互作用而导致的重力沉淀。超声波处理数小时之后，MWNT-NH_2 在水中产生稳定的分散液。浓缩和稀释的胺官能化的 MWNT 溶液的实施例也显示于图 3B 中。在稀释的 MWNT 的情况下数天没有沉淀，但是数天后在浓缩的 MWNT 溶液中观察到少量沉淀。该结果表明带正电的 MWNT 的沉淀比带负电的 MWNT 快得多，这也许是由于 MWNT-NH_2 之间相对弱的静电排斥。

[0112] 通过比较在 500℃下暴露于 4 体积％的 H_2 和 96 体积％的 Ar 达 10 小时之前和之后的 LBL-MWNT 的性能，进一步研究表面氧和氮官能团对 LBL-MWNT 的高储能密度的贡献。如图 2C 中所示，H_2 处理之后，LBL-MWNT 电极的比重电流 (gravimetric current) 和电容值明显降低 (约 40％)。XPS C 1s 谱图分析表明该 H_2 处理步骤降低了 MWNT 上的表面氧和氮官能团的量。如图 2D 所示，sp^2 和 sp^3 杂化碳原子分别拟合为在 284.5eV 和 285.2eV 的两个峰。H_2 处理之后，指认为中心在 285.9±0.1eV 的 C-N 或 C-O 中的碳原子，中心在 286.7±0.1eV 的羰基 C ＝ O 和中心在 288.4±0.1eV 的酰胺 N-C ＝ O 或羧基 COOR 的较高结合能的不同峰的强度大大降低 (约 70％)。因此，该实验提供进一步的证据，即表面氧和氮官能团的氧化还原能够有助于 LBL-MWNT 电极在非水体系中的大的比重电容。

[0113] MWNT 的表面电荷可以为产生稳定胶状分散液并随后控制 LBL- 组装膜的质量的关键因素。测量 zeta 电势随 pH 的变化以研究 MWNT 分散液的表面电荷对稳定性的影响。如图 4B 中所示，MWNT-COOH 的 zeta 电势随 pH 的降低而降低，这是因为 MWNT 的离子化程度也降低。另一方面，MWNT-NH_2 的 zeta 电势随 pH 的升高而降低，这是因为 MWNT 的离子化程度降低。该行为与在弱的聚合电解质 (例如聚 (丙烯酸)(PAA) 和聚 (烯丙基胺盐酸盐)(PAH)) 中观察到的行为相似。因此，据信 MWNT 能够通过静电相互作用而直接结合到多层膜中，并且也预期能够通过改变组装 pH(可通过使用弱的聚合电解质进行) 来控制所得到的 LBL 膜的厚度和形貌。为了排除长时间段 (例如数天) 内 MWNT 在溶液中缓慢沉淀的影响，安装扁平搅拌器来循环 MWNT 溶液同时在基底上成层。这允许在基底上制备均一的优质 MWNT 薄膜。

[0114] 图 4A 说明 MWNT 薄膜在不同的 pH 条件下随双层数目而变化的生长行为。为方便比较，采取如下标注 :从 pH 为 2.5 的 MWNT-NH_2 和 pH 为 3.5 的 MWNT-COOH 组装的 MWNT 膜将表示为 pH 2.5(+)/3.5(-)。MWNT-COOH 的 pH 从 2.5 变为 4.5，而将 MWNT-NH_2 的 pH 固定为 2.5 使其具有足够的表面电荷。MWNT 膜的每个双层的厚度随着 MWNT-COOH 的 pH 的降低而增加。不希望受缚于任何理论，由 pH4.5 至 2.5 而导致的厚度增加是由于从 pH4.5 至 pH2.5，羧酸官能化的 MWNT 的电荷显著降低，从而需要吸附更多带负电的 MWNT 以平衡每个双层的电荷。该假设得到 zeta 电势测量结果的支持 (图 4B)。测量以带正电的 MWNT 的 pH 变化 (同时维持带负电的 MWNT 的恒定 pH) 为函数的厚度变化作为比较，其结果显示于图 4C。图

4C 显示厚度随带正电的 MWNT 溶液的 pH 的降低而增加，但是厚度的增加不如图 4A 中观察到的厚度增加那么大。

[0115] 在一些情形中，碳基纳米结构组合件对于可见光至少部分透明。图 15 包括对于一组实施方案，随双层数目而变化的碳基纳米结构组合件的厚度和 550 纳米电磁辐射透过该碳基纳米结构的透射率的图。从该图可以看出，碳基纳米结构组合件能够透射多于 50％的波长为 550 纳米的光。

[0116] 图 5 包括来自 pH 2.5(+)/4.5(-) 的 Si 晶片上的 MWNT 薄膜的相应数码图片。从图 5 可看出，各膜具有对应于其厚度的特征反射颜色。

[0117] 表面官能化的 LBL MWNT 的微结构和溶胀行为

[0118] 使用原子力显微镜 (AFM) 和扫描电子显微镜 (SEM) 研究 MWNT 薄膜的表面形貌和内部结构。图 6 显示了在不同 pH 条件下组装的具有增加的双层数目的 MWNT 薄膜的轻敲模式的 AFM 图。所有的 AFM 图清楚显示具有包括单独的 MWNT（具有约 15±5 纳米的平均直径）的互连网络结构的 MWNT 薄膜。均方根 (RMS) 粗糙度随双层数目的增加而增加。对于不同的 pH 条件，在早期阶段观察到相似的行为，但是从 9 个双层到 15 个双层，相对于其他 pH 条件下的组合件，来自 pH 2.5(+)/2.5(-) 的组合件造成 RMS 粗糙度的急剧增加。不希望受缚于任何理论，其原因可能在于 pH2.5 下 MWNT-COOH 不足的表面电荷密度，导致大量 MWNT 的松散吸附，从而产生相对粗糙的表面。相反，较高 pH 下 MWNT-COOH 的组合件显示相对均一且致密堆积的 MWNT 网络结构。（由于与在 pH 2.5(+)/4.5(-) 条件下制备的 MWNT 的拓扑结构相似，在此省略在 pH 2.5(+)/3.5(-) 条件下制备的 MWNT 的图。）

[0119] 使用俯视 SEM 观察到由单独的 MWNT 交织的 MWNT 薄膜的多孔网络结构（图 7A）。图 7A 的放大图显示 MWNT 之间的纳米级的孔。这可以使得 MWNT 薄膜相对更适用于电极结构，因为它们提供混合的离子和电子导电通道。MWNT 薄膜的截面图（图 7B）显示硅晶片上 MWNT 的共形和均一涂布。这暗示 MWNT 可应用于不同的基底形状而不受几何限制。有趣的是，图 7B 的放大图中的膜显示膜中大部分的 MWNT 不与基底平行，而是倾斜的，形成具有指向垂直和水平方向的成分的贯穿结构。图 7C 包括通过倾斜切割薄膜而产生的中间视图，更清楚地显示薄膜的内部结构。由于 MWNT 具有固有的高电导率和表面积，这些多孔网络结构可以提供快速的电子和离子导电通道。这可以为如何对能量转换装置和储能装置设计理想的基质结构提供线索。

[0120] 也研究 MWNT 薄膜在水中随时间的溶胀行为。将在 pH 2.5(+)/4.5(-) 下组装至 Si 基底上的 MWNT 薄膜（约 156±6 纳米厚度）浸入去离子水中。在膜的中心区域立即形成小水泡。水泡随后快速生长并合并形成大水泡，该大水泡的边界达到基底的边缘（如图 8A-D 中所示）。不希望受缚于任何理论，由于通过提高水 (pH ～ 6.0) 中 $NH_2(NH_3+)$ 基团的离子化程度和降低 COOH(COO-) 基团的离子化程度而引起的电荷不平衡，膜中带负电的 MWNT 之间可能存在静电排斥。不希望受缚于任何理论，当膜在水中溶胀时，膜可能能够在其厚度上自由膨胀，但是由于通过基底结合而水平膨胀受限。这可在水平方向上产生张力。因此，可能出现水泡的产生和膜与基底分层，从而释放膜中过量的应变能。这可在应变能大于膜和基底之间的粘合能的任意点处开始。尽管单独的 MWNT 相当有弹性，但由于其刚性而难以达到其一致变化。由于其大的长径比和蜿蜒的结构，膜中可存在物理缠结。这导致 MWNT 在溶胀过程中的粘性流动。在 MWNT 的粘性流动过程中的能量消耗可与释放膜中的应变能的机

制相似。添加水之后，自立的 MWNT 膜在摇动基底之后分离。图 8E 包括溶胀和随后膜与基底分层之后的自立 MWNT 薄膜的照片。如图中所示，膜的结构完整性得以保持。

[0121] 为了增加机械完整性，加热处理 MWNT 薄膜。不希望受缚于任何理论，热处理可引起 MWNT 薄膜的交联，这可产生例如 NH_3^+ 和 COO^- 基团之间的酰胺键。热处理之前和之后 N_{1s} 区的 XPS 峰（示于图 9 中）显示热处理之后铵峰的显著下降，表明由带电荷的铵基形成酰胺键。图 8F 显示，一旦交联，MWNT 薄膜抗溶胀，在水中维持其原始形状。在一个实施例中，MWNT 电极在 150℃下在真空中进行 12 小时，并且在 300℃下在 H_2 中进行 2 小时的顺序热处理以提高机械稳定性。在该实施例的热处理过程中，MWNT 电极的厚度降低约 10％，从而产生更紧密堆积的 MWNT 网络结构。

[0122] 热处理之后，测定 MWNT 电极的密度为约 0.83 克 / 立方厘米，其是通过如图 16 中所示的质量对厚度的图的斜率确定的。在该实施例中，使用石英晶体微量天平 (Masscal G1 QCM/HCC) 确定测得的质量，并且使用 Tencor P-10 轮廓测定仪确定厚度。通过使用轮廓测定仪取在每个电极的至少三个不同位置的厚度平均值来确定每个 MWNT 电极的厚度。通过平均厚度乘以电极的几何面积确定每个电极的体积，并使用密度将其转换为质量。

[0123] MWNT 电极的孔隙率估计为约 30％。通过对比 MWNT 粉末的密度（约 1.2 克 / 立方厘米）与电极密度 (0.83 克 / 立方厘米）计算孔隙率。

[0124] 表面官能化的 LBL MWNT 的电阻

[0125] 用 4 点探针法测量随双层数目变化的 MWNT 薄膜的薄层电阻。图 10 包括在 pH 2.5(+)/3.5(-) 下在玻璃基底上组装的 MWNT 薄膜的测量结果。所制备的样品的薄层电阻显示高的值。不希望受缚于任何理论，其原因可能在于 MWNT 外表面上 sp2 键的断裂以及表面官能团的形成。薄层电阻随双层数目的增加而降低。在 150℃下在真空中化学交联 MWNT 薄膜使薄层电阻减半。不希望受缚于任何理论，这可以解释为电子流经酰胺键的简易性。在 300℃下在氢气气氛中热处理 2 小时之后，MWNT 薄膜的薄层电阻进一步降低，显示与所制备的样品相比平均 82％的下降。由于热处理过程中厚度的降低（～ 10％），热处理的 MWNT 薄膜的归一化电导率是所制备的 MWNT 薄膜的大约 6 倍。通过进一步提高热处理温度可以实现电导率进一步增加，但是也应考虑厚度压缩的影响。总的来说，这些结果表明 MWNT 薄膜的后 - 热处理能够提高电导率以及机械完整性。

[0126] LBL-MWNT 电极的电化学性质

[0127] 图 11 中显示了随双层数目变化的热处理的 MWNT 薄膜的循环伏安图。用于这些测量的样品为在 ITO 涂布的玻璃上形成的 0.7 厘米 ×2 厘米的薄膜。这些膜在 pH 2.5(+)/3.5(-) 下组装且浸泡在 1.0M H_2SO_4 溶液中。厚度依赖的伏安曲线在高的扫描速率（～ 100mV/s) 下为矩形，这是碳材料的一般电容器行为的共同特性。如图 12 中所示，来自 MWNT 薄膜电极上的吸附和解吸离子的表面集成电荷针对膜厚度作图。该图的线性表明通过控制双层的数目可以精确控制电极的电容。LBL 组合件可特别适用于所述目的，因为其提供随双层数目缩放的高度可控的膜厚度。

[0128] 在另一组实施例中，检测 LBL-MWNT 电极的电化学性质。使用与在实施例 1 中描述的相似的技术形成 LBL-MWNT 电极。图 17 包括该组实施例中使用的电化学测试装置的示意图。该测试通过使用双电极电化学电池 (Tomcell Co.Ltd.，日本）进行。使用 ITO 玻璃 (0.7 厘米 ×1.5 厘米）上的 LBL 多壁碳纳米管 (LBL-MWNT) 电极作为正电极，而使用锂金

属作为负电极。Al 箔附着于 LBL-MWNT 电极的一侧并被用作电池的电引线。使用两片微孔膜 (Celgard 2500,Celgard Inc.,美国) 作为隔离器。电解质溶液包含溶解在碳酸乙烯酯 (EC) 和碳酸二甲酯 (DMC)(体积 3/7,3.5ppm H_2O 杂质 ;Kishida Chem., Corp.Ltd.,日本) 中的 1 摩尔 / 升的 $LiPF_6$。使用足以达到可接受的润湿性的最小量的电解质溶液润湿隔离器,从而最小化基值电流。使用 Solartron 4170 在室温下进行锂电池的循环伏安法和恒电流测量。

[0129] 检测 ITO 涂布玻璃上的 MWNT 的电化学性质,结果示于图 18A-18D 中。相对于 Li 金属负电极在 1.5 至 4.5V 的电压范围内以 1mV/s 测量慢扫描循环伏安图 (图 18A)。由于电流的绝对值小于 20μA,所以锂负电极的极化视为最小。电流随电极厚度的增加而增加。观察到阳极扫描和阴极扫描中的峰值电流。此外,对于阳极扫描和阴极扫描,分别在 4.5V 和 1.5V 附近观察到急剧的电流增值。通过积分该电势范围内观察到的电流计算总容量 (和 / 或电容) 为 160mAh/g(平均 210F/g)。基于包含 MWNT 的传统碳材料的报告值来说,这些值反常地高。如果假设所有电容都源自在 LBL-MWNT 和电解质溶液之间的不均匀界面处的电化学双层充电,则计算的每单位面积的比电容为 100μF/cm^2,按在传统 MWNT 所观察到的表面积 (～ $400\times10^4 cm^2/g$) 计。由于对于平面电极通常观察到的值为 20-30μF/cm^2,所以该值的原因很可能不仅仅由于在电极表面的电化学双层充电。

[0130] 为了研究作为碳材料的反常容量的起因,以较高扫描速率 (5 至 500mV/s,示于图 18B 中) 进行循环伏安法。以 1mV/s 的速率观察到的相似峰在 500mV/s 下仍然存在,然而随着电流密度增加,4.5 和 1.5V 附近的峰变得不清楚。这些结果表明,一些可逆的氧化还原反应导致在 3V 附近观察到的峰值电流。不希望受缚于任何理论,作为碳材料的大容量可能因而不仅源于电双层充电,也源于具有相对快速动力学的可逆氧化还原反应 (换句话说,所谓的“拟电容”)。

[0131] 通过恒电流测量进一步检测 LBL-MWNT 的电化学性质。图 18C 显示相对于 Li 金属在 1.5 至 4.5V 的电压范围内 LBL-MWNT 样品在 10μA 速率下的充电和放电曲线。通过轮廓测定仪测得的样品厚度为 100、200 和 400 纳米。从图 18C 中可以看出,容量几乎随样品厚度的增加而线性增加。尽管充电和放电曲线的线性分布图类似于传统的电化学电容器,但是详细分析表明固有特征可能相当不同。图 18D 说明 Li/LBL-MWNT 电池在 10-5,000μA(对应于 0.25-127A/g) 的恒电流下的充电 / 放电速率 - 容量性能。在每次充电 / 放电测量之前,分别在 4.5V 的恒定电压下使电池充电和放电,并在 1.5V 下放电 30 分钟。在 10μA 下约 45 分钟后获得 200mAh/g 的放电容量。在放电过程中,电池可在小于 3 秒的短时间内以 5,000μA 输出约 40％的容量。放电曲线的斜率几乎为线性,由此计算出电容为约 400F/g。充电动力学看来与放电动力学相似。电池能够在 20 秒之内储存约 60％的容量。

[0132] LBL-MWNT 电极的高容量的起因

[0133] 由于利用 CNT 基面 (外面) 的化学官能化用于 LBL 组装,据信基平面上的官能团可能是循环伏安图所表明的氧化还原反应的原因。为了理解样品的化学改性基面的性质,收集热处理之后的 MWNT 电极的 X 射线光电发射谱图。O 1s 和 N 1s 谱图示于图 19A-B 中,原子组成示于图 20 中。热处理之后 MWNT 电极的原子组成 (图 20) 为 :C = 84.45％、O = 11.81％和 N = 3.74％,表明通过表面官能化在 MWNT 中引入显著量的氧和氮基团。据信,热处理之后存在的氧和氮衍生物的实例为羰基 (531.75eV) 和酰胺基 (400.19eV)。通过在

水性和非水性电解质二者中的氧化还原反应，氧和氮衍生物可以造成拟电容；不希望受缚于任何理论，MWNT 电极的高容量的一部分可能在于氧和氮衍生物的存在。通过 HRTEM（JEOL 2010F 电子显微镜）图（图 21）研究热处理之后的 MWNT 电极的表面结构，其表明可能由表面官能化过程中的强烈氧化所引起石墨烯片上的外层缺陷以及无定形涂层的形成。MWNT 表面上的横向缺陷可能有助于 PF_6^- 离子的嵌入和脱出，并增加对于电解质可用的界面面积。

[0134] 为了检测固有的电化学双层电容并区分拟电容和总电容，在 1mol/L H_2SO_4 中进行循环伏安法，结果与使用基于标准氢电极（SHE）的相似电势范围由非水体系获得的结果对比。测得的电势范围在 1mol/L H_2SO_4 中相对于 SHE（在该情况下与 RHE 相同）为 0-1.23V，与在 1mol/L $LiPF_6$ EC/DMC 溶液中相对于 Li 金属为 3.00-4.25V 的范围形成对比。在 H_2SO_4 中在 10mV/s 下计算出电容为 200F/g，而在非水体系中在 10mV/s 下计算出电容为 190F/g。由于 LBL-MWNT 中的三维路径和均一的孔径分布，LBL-MWNT 和电解质溶液之间的不均匀界面可能特别大。不希望受缚于任何理论，每体积的高电容可能与多个因素相关，所述因素尤其包括例如 MWNT 的致密化、用于离子传输的互连多孔网络的形成和 / 或 MWNT 表面上氧和胺衍生物之间的拟电容的存在。观察到电容随着扫描速率的增加而降低，这能够支持拟法拉第（pseudo-faradic）电荷转移反应的存在，例如如下反应（其中 MWNT 代表多壁纳米管结构）：

[0135] $\mathbf{MWNT\text{-}C{=}O + H^+ + e^- \leftrightarrow MWNT\text{-}C\text{-}OH}$ (3)

[0136] $\mathbf{MWNT\text{-}C{=}O + e^- \leftrightarrow MWNT\text{-}C\text{-}O^-}$ (4)

[0137] $\mathbf{MWNT\text{-}CONH\text{-} \leftrightarrow MWNT\text{-}CONH^+ + e^-}$ (5)

[0138] 在 3.00-4.25V 的电压内获得的电容（和 / 或容量）明显小于在较宽的电势范围中观察到的电容（和 / 或容量）（图 18A-B）。通过慢扫描循环伏安法以 1mV/s 进一步研究容量对于电势范围的依赖性，结果示于图 22A 中。当阳极截止电势固定为 4.2V 且阴极截止电势从 3.0V 反向改变至 1.5V 时，在阳极扫描过程中电流在 3.0-4.2V 的范围内大致增倍，而阴极电流在相同的电势范围内几乎相同。此外，当阳极截止电势从 4.2V 正向改变至 4.5/4.8V 时，在 4.2V 以上在阳极电流上观察到大的梯度，且对于随后的循环，在 4V 以下阴极电流增加。不希望受缚于任何理论，这些结果能够支持如下理念：碳材料的大容量部分源于 (a) 电化学双层充电，(b) 相对于 Li 在 3V 以下的还原过程，和 / 或 (c) 相对于 Li 在 4.2V 以上的氧化过程。作为体系中可能发生的还原过程的实例，MWNT 上的表面氧可被还原，且带正电的 Li 离子可例如被吸附以抵消氧的电荷。示例性反应显示如下：

[0139] $\mathbf{C{=}O + Li{+} + e{-} \leftrightarrow C\text{-}OLi}$ (6)

[0140] 其中 C ＝ O 表示 MWNT 基面处的羰基。羰基可随着从 3.0 至 1.8V 的倾斜电压曲线而被还原，并可逆地氧化。方程式 (6) 的放电（还原反应）动力学速度适中。然而充电（氧化）反应可以比放电过程相对较慢，并且可能需要更大的极化，导致能量损失。

[0141] 体系中可能发生的氧化过程的实例包括：PF_6^- 阴离子吸附到表面处的酰胺基和 / 或 PF_6^- 插入 MWNT 层。它们均为法拉第反应。对于前一种情况，可发生如下反应：

[0142] $\mathbf{C\text{-}(NH)PF_6\text{-}(C{=}O)\text{-}C + e{-} \leftrightarrow C\text{-}(NH)\text{-}(C{=}O)\text{-}C + PF_6{-}}$ (7)

[0143] 此外，MWNT 的基面可通过图 21 所讨论的方法部分破裂。这些破裂可以使得 PF_6^- 能够吸附 / 插入到破裂的基面，或者从破裂的基面吸附 / 插入，并进一步增加样品的容量。从

图 22A 中可以看出，PF_6^- 吸附 / 插入的反应通常是能量不可逆反应。

[0144] 图 22B 显示了在 10μA 的恒定电流下充电电势对充电 / 放电容量的依赖性。当充电电势从 4.2V 升高至 4.5/4.8V 时，容量从 170 增加至 240/350mAh/g，对应于 450/600F/g。在放电过程中，可同时发生两个不同的还原过程 :PF_6^- 解吸附和 Li^+ 吸附至羰基。此外，充电至高电压进一步促进 PF_6^- 吸附和 / 或插入，产生较高容量。也检测不同电势范围的可循环性，结果示于图 22C-D 中。

[0145] 图 23 说明 4.2、4.5 和 4.8V 下的倍率性能。图 24 是 4.2、4.5 和 4.8V 下的比能对比功率的图 (Ragone 图)。高电压电解质分解的一个缺点在于，在一些情况下，可以降低装置的可循环性。

[0146] 实施例 2

[0147] 在该实施例中描述相对厚 (例如 1 微米和更厚的) 的 LBL-MWNT 电极的性能。使用与实施例 1 所描述的相似的技术制造本实施例中的电极。这些电极的厚度随双层数目的变化示于图 25 中。对于相对薄的电极来说，厚度随双层数目线性变化。此外，相对厚的电极在 1000 个循环期间表现出一致的性能，如图 26A-26B 中所示。

[0148] 图 27A-27B 包括使用 Li 作为对电极，在宽的比电流密度范围内在 1.5V 至 4.5V 的电压范围中分别对于 1.5 微米 (A) 和 3.0 微米 (B) 的 LBL-MWNT 电极所获得的充电和放电电压的图。对于具有大于约 1.5 微米的厚度的电极，倍率性能稍低于更薄的电极。然而，据信观察到的依赖于厚度的倍率性能可能并非必然是 LBL-MWNT 电极的特性。而是，倍率性能可能受限于用于双电极测量的锂箔负电极 (其具有比 LBL-MWNT 电极小得多的电极面积) 的缓慢动力学。应注意，发现与具有约 0.2 微米以上的厚度的 LBL-MWNT 电极相比，来自电池设备和 ITO 涂布玻璃的基值电流可以忽略不计。

[0149] 实施例 3

[0150] 在该实施例中描述包含锂基化合物的 LBL-MWNT 电极的性能。还研究了作为 LBL-MWNT 电极的对电极的完全锂化的 $Li_4Ti_5O_{12}$(LTO) 复合电极。使用固态方法用 Li_2CO_3(Alfa Aesar,99.998％) 和 TiO_2(Anataze, MTI 公司，99.99％，粒度 :5-10 纳米) 制备 LTO。均匀混合 Li_2CO_3 和 TiO_2(Li 和 Ti 的重量比为 4.2/5.0)，在干燥空气中将混合物在 600℃预热 1 小时。来自预热处理的产品进行再研磨、制粒，然后在干燥空气中再次加热至高达 850℃。为了制造电极，将 80 重量％的 LTO 与 10 重量％的 SUPER-P®炭黑和 10 重量％的聚偏二氟乙烯 (PVdF) 在 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮 (NMP) 中混合。用刮刀将混合物抹 (cast) 在铝箔上，其随后在真空炉中在 60℃下干燥 2 小时，然后在 110℃下干燥 12 小时。在用 MWNT 电极电化学测试之前，使用 Li 金属预锂化面积为 2.36cm^2 的 LTO 电极 (平均重量 :9.24mg)。通过在 0.2C(35mA/g) 下重复锂化和脱锂化数次预处理 LTO 之后，在约 70％的全容量处停止锂化以用于 LTO/MWNT 电池。

[0151] 图 28A-28B 包括概述 LBL-MWNT 电极对于锂和 LTO 对电极的性能的 Ragone 图。由于较低的质量密度 (LBL-MWNT 为约 0.8g/cm^3，复合 $LiCoO_2$ 电极为约 4.0g/cm^3)，LBL-MWNT 电极的体积比能量密度比 $LiFePO_4$ 和 $LiCoO_2$ 电极小约 2 至约 5 倍。尽管 LTO/MWNT 电池由于较低的电池电压而表现出较低的电极比重能量和功率，但是其倍率性能、比重容量和容量保持率均与使用 Li 负电极的电池相当，如图 29A-29C 中所示。使用公知经验法则 (其涉及实际装置的封装 (packaged) 比重能量密度大致为电极的 1/3)，估计 LTO/MWNT 储存装置能

够输出约 50Wh/kg。

[0152] 虽然本文中描述和说明了本发明的若干实施方案，但本领域普通技术人员将易于想到多种实现本文中所述功能和 / 或获得本文中所述结果和 / 或一种或多种所述优点的其他措施和 / 或结构，各个这类变化和 / 或修改均被视为在本发明的范围之内。更普遍地，本领域技术人员将易于理解本文中所描述的所有参数、尺寸、材料和构造是示例性的，实际的参数、尺寸、材料和 / 或构造将取决于使用本发明的教导的具体应用。本领域技术人员会认识到或能仅用常规实验方法确定本文所述本发明的具体实施方案的许多等价物。因此，应理解前述实施方案仅是以实例的方式给出的，在附随的权利要求书及其等价物的范围内，本发明可以采取除了具体描述和要求保护的方式之外的方式实施。本发明旨在提供本文中所述的各个特征、系统、制品、材料、成套工具和 / 或方法。此外，两种或多种这类特征、系统、制品、材料、成套工具和 / 或方法的组合也包括在本发明的范围之内，如果这类特征、系统、制品、材料、成套工具和 / 或方法互不矛盾的话。

[0153] 除非有明确的相反指示，否则本说明书和权利要求书中没有限定数量词应理解为指“至少一个”。

[0154] 本说明书和权利要求书中用到的表述“和 / 或”应理解为指所连结的要素的“任一或二者”，即要素有时连在一起出现、有时分开出现。除“和 / 或”从句明确指出的要素外，其他要素也可任选存在，无论与那些明确指出的要素相关还是不相关。因此，作为非限制性的实例，当与开放式语言如“包含”一起使用时，“A 和 / 或 B”的提及在一个实施方案中可仅指 A 没有 B（任选包括 B 之外的要素）；在另一个实施方案中可仅指 B 没有 A（任选包括 A 之外的要素）；而在又一个实施方案中可指 A 和 B（任选包括其他要素）；等等。

[0155] 本说明书和权利要求书中所用的“或”应理解为具有与上面定义的“和 / 或”相同的含义。例如，在列表中分开列举项目时，“或”或“和 / 或”应理解为包括性的，即包括许多要素或要素列表中的至少一个但也包括一个以上，并任选包括另外的未列出的项目。只有明确指出相反的术语例如“仅……之一”或“确切地……之一”或当在权利要求书中使用“由……组成”时指包括许多要素或要素列表中的恰好一个要素。通常，当前面有排他性的术语如“任一”、“……中之一”、“仅……中之一”或“……中确切之一”时，本文中用到的术语“或”应仅理解为表示排他的或者（即“一个或另一个而非二者”）。用于权利要求书中时，“基本由……组成”应具有其在专利法领域中所用的普通含义。

[0156] 本说明书和权利要求书中指代一个或多个要素的列表所用到的表述“至少一个”应理解为意指选自要素列表中任何一个或多个要素中的至少一个要素，但不一定包括要素列表内明确列出的至少每一个要素，也不排除要素列表中要素的任何组合。在该定义下，除要素列表内由表述“至少一个”所明确指出的要素外的要素也可任选存在，而无论其与那些明确指出的要素相关还是不相关。因此，作为非限制性的实例，“A 和 B 中的至少一个”（或等价于“A 或 B 中的至少一个”或等价于“A 和 / 或 B 中的至少一个”在一个实施方案中可指至少一个、任选包括一个以上 A 而无 B 存在（并任选包括 B 之外的要素）；在另一个实施方案中可指至少一个、任选包括一个以上 B 而无 A 存在（并任选包括 A 之外的要素）；而在又一个实施方案中可指至少一个、任选包括一个以上 A 和至少一个、任选包括一个以上 B（并任选包括其他要素）；等。

[0157] 在权利要求书和以上说明书中，所有过渡词语如“包含”、“包括”、“带有”、“具有”、

“含有”、“涉及”、“持有”、“包括”等均应理解为开放式的，即指包括但不限于。仅过渡词语“由……组成”和“基本由……组成”分别对应于封闭或半封闭式的过渡词语，如美国专利局专利审查程序手册第 2111.03 部分中所规定的。

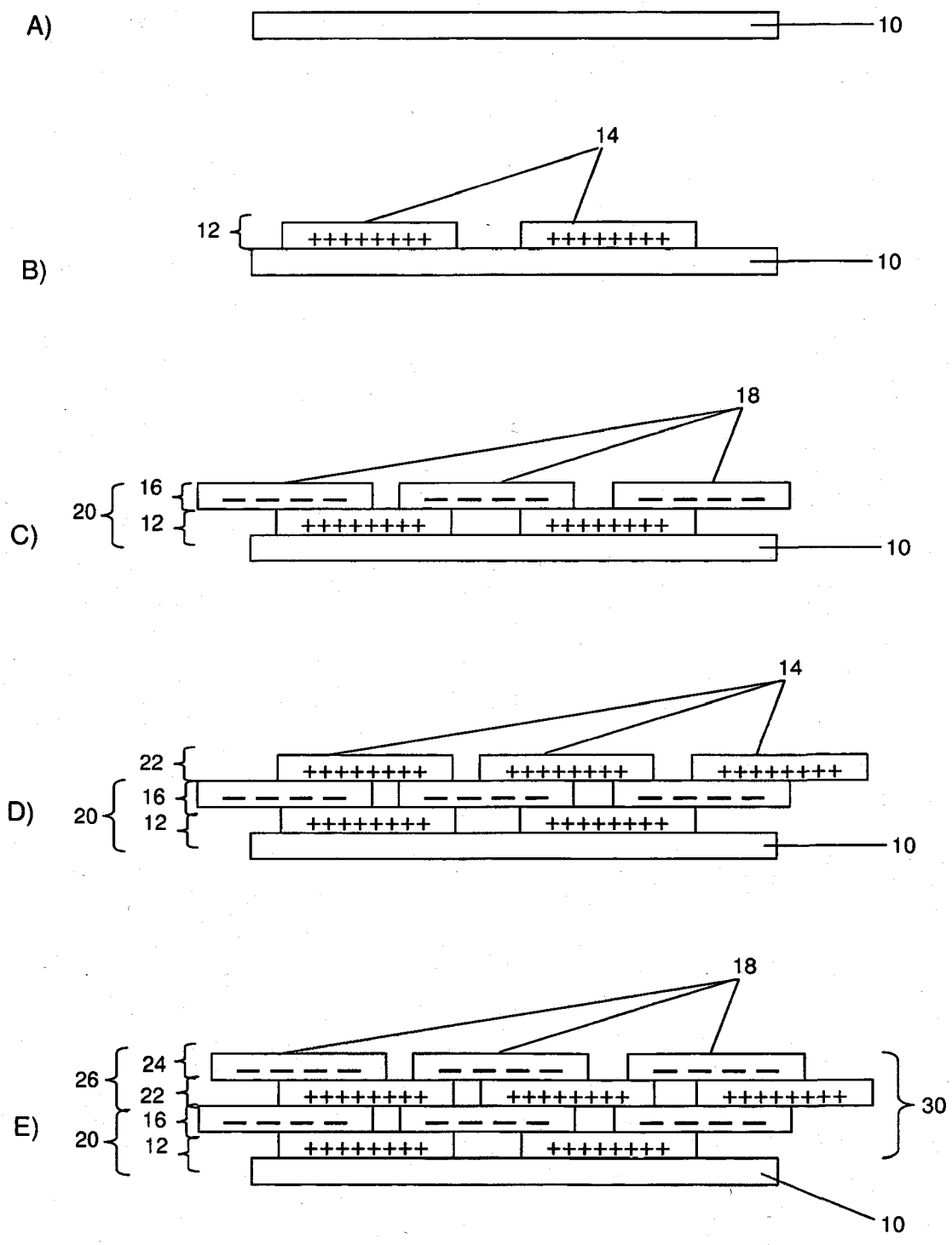

A)
10
B)
14
12
10
C)
18
16
20
12
10
D)
14
22
16
20
12
10
E)
18
24
26
22
16
20
12
30
10

图 1

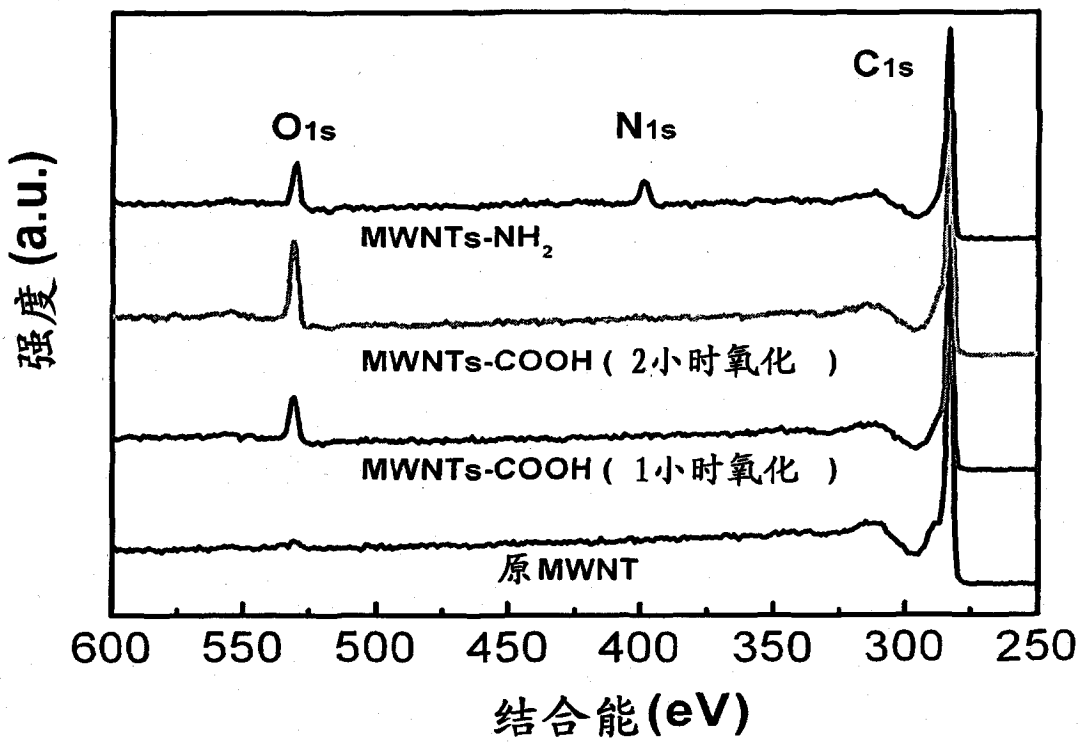

C1s
O1s
N1s
MWNTs-NH2
MWNTs-COOH (2小时氧化)
MWNTs-COOH (1小时氧化)
原MWNT
强度 (a.u.)
600 550 500 450 400 350 300 250
结合能(eV)

图 2A

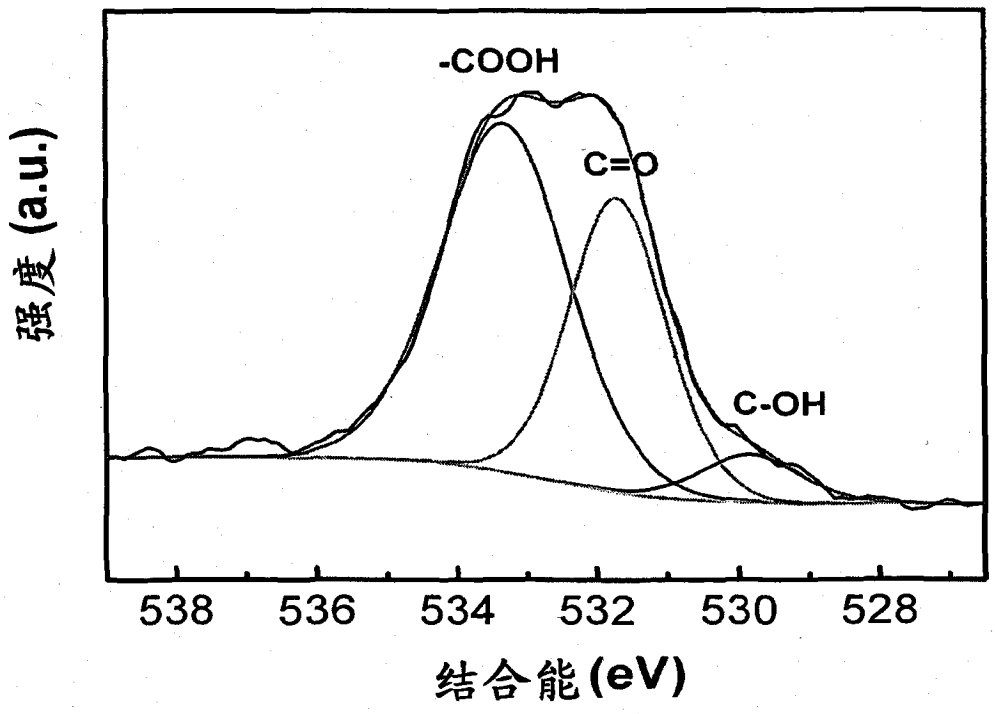

-COOH
C=O
C-OH
强度 (a.u.)
538 536 534 532 530 528
结合能(eV)

图 2B

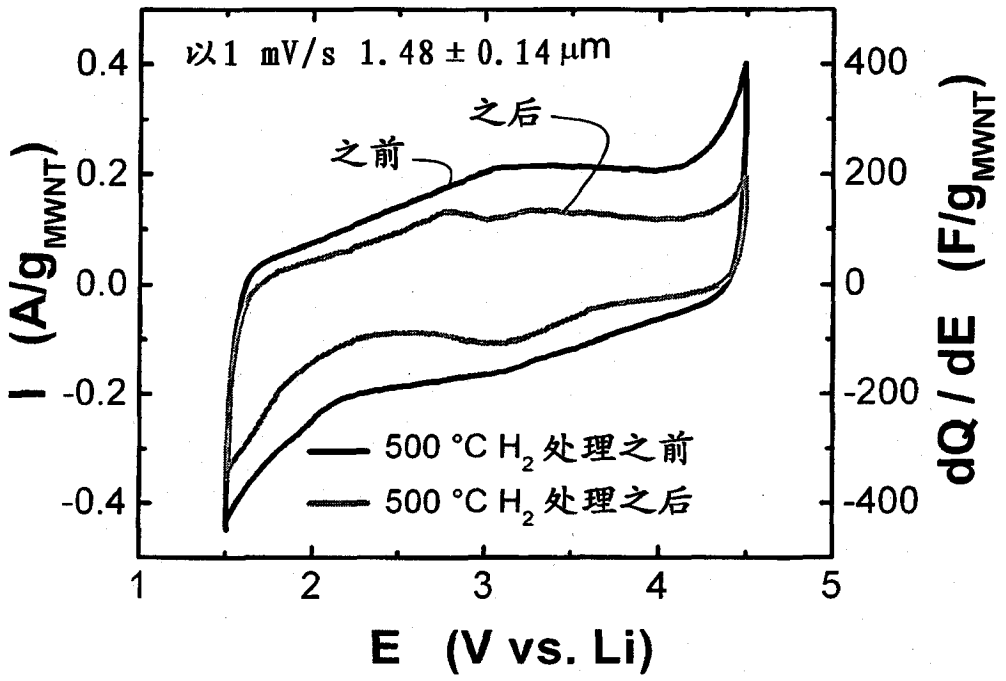

以1 mV/s 1.48 ± 0.14 μm
之后
之前
500 °C H2 处理之前
500 °C H2 处理之后
I (A/gMWNT)
dQ / dE (F/gMWNT)
E (V vs. Li)

图 2C

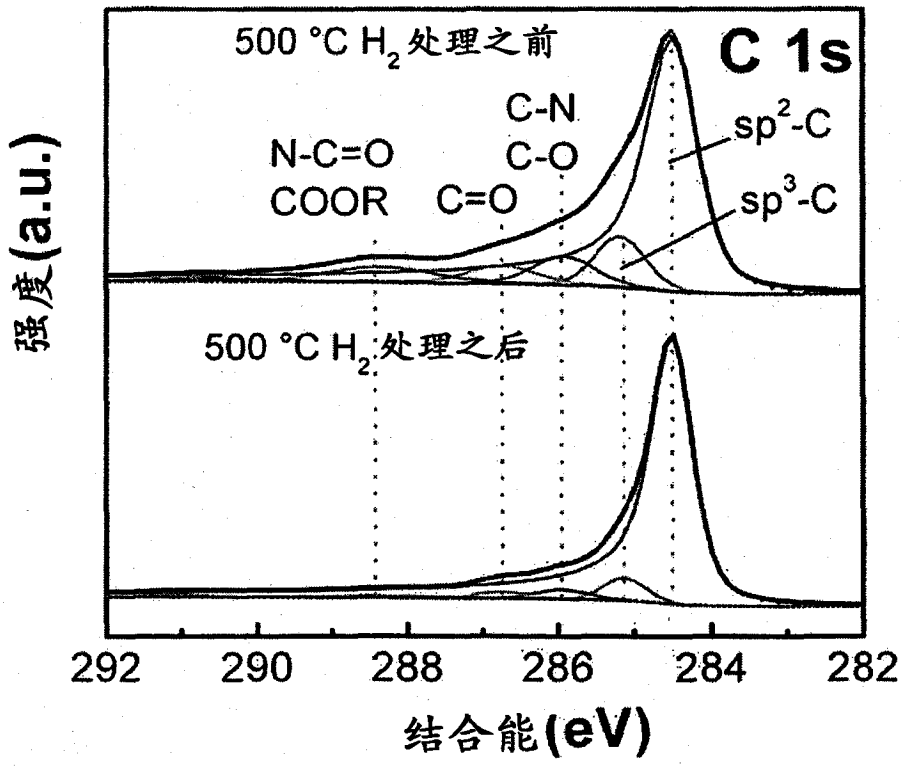

500 °C H2 处理之前
C 1s
C-N
C-O
N-C=O
COOR
C=O
sp2-C
sp3-C
500 °C H2 处理之后
强度(a.u.)
结合能(eV)

图 2D

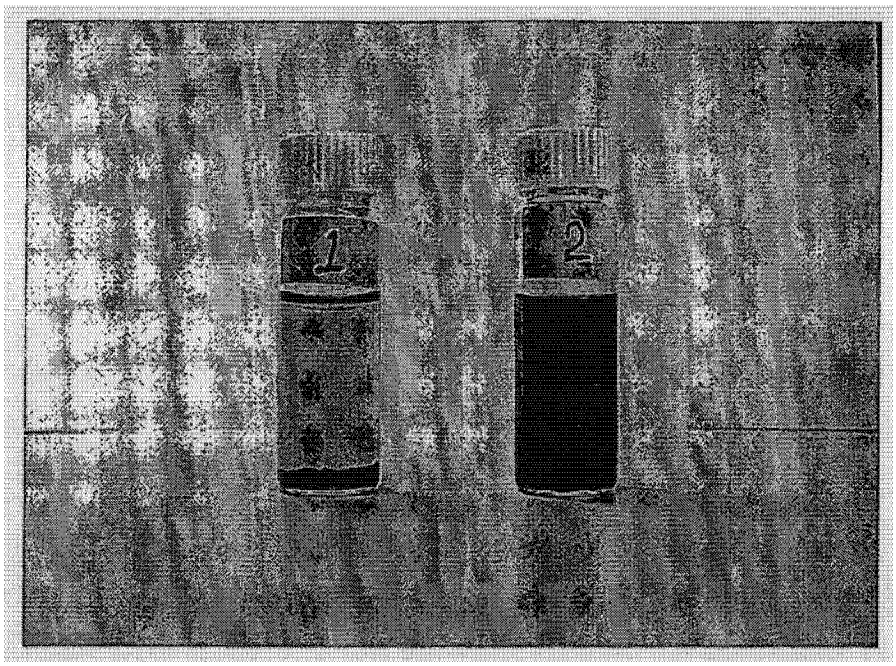


图 3A

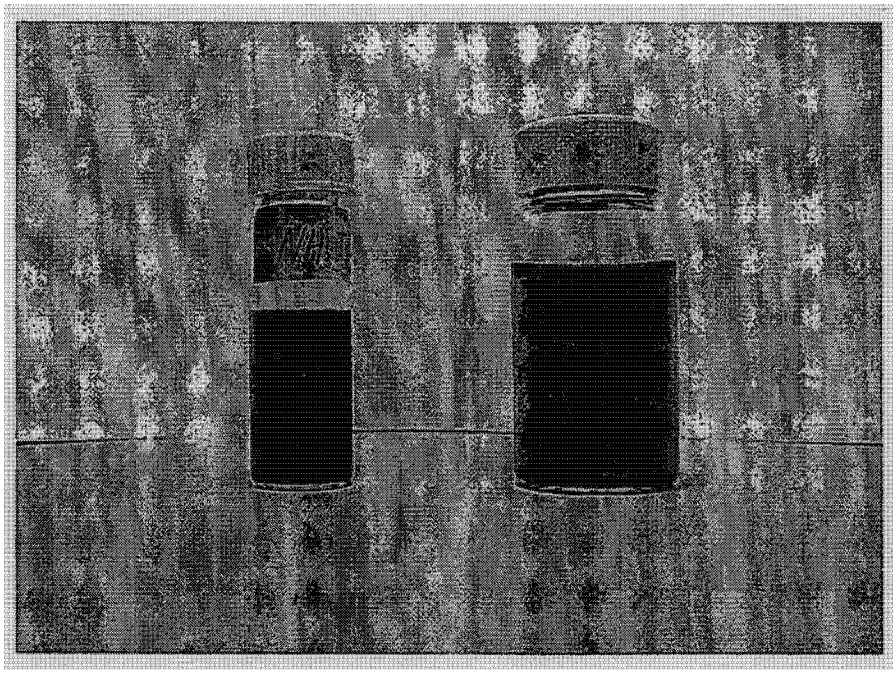


图 3B

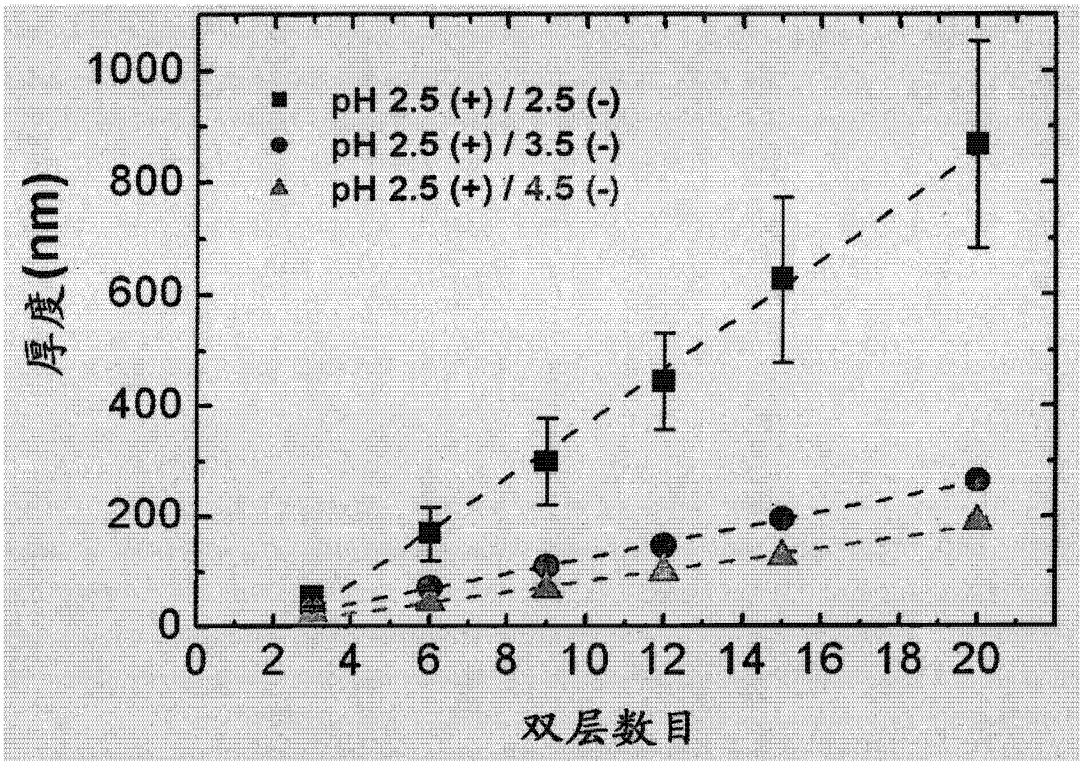

1000
800
600
400
200
0
厚度(nm)
pH 2.5 (+) / 2.5 (-)
pH 2.5 (+) / 3.5 (-)
pH 2.5 (+) / 4.5 (-)
0 2 4 6 8 10 12 14 16 18 20
双层数目

图 4A

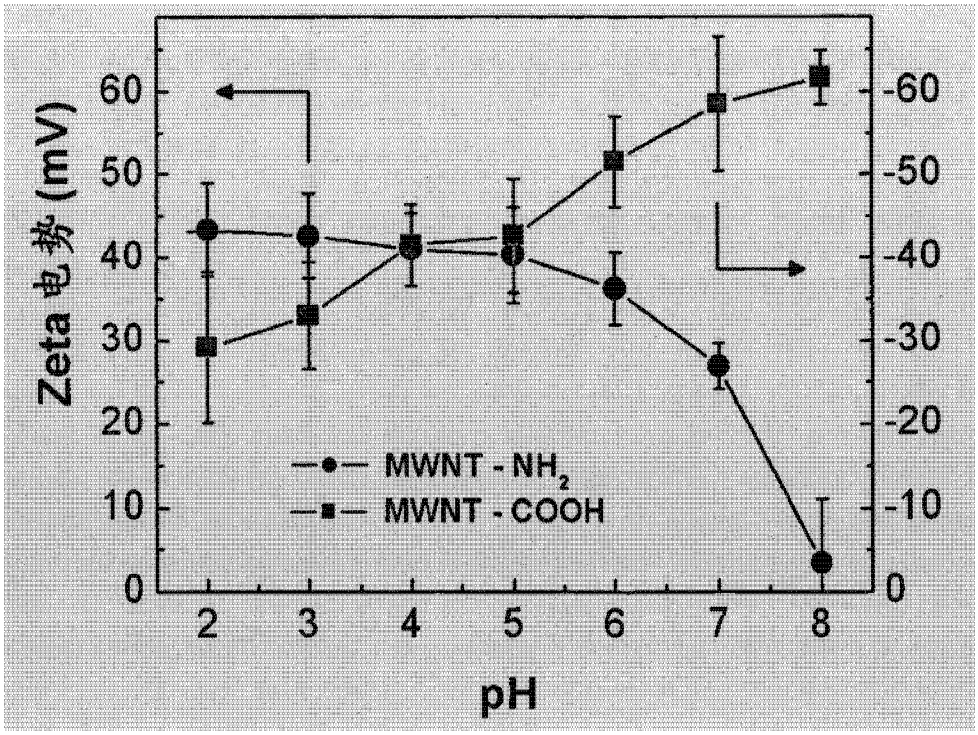

Zeta 电势 (mV)
60
50
40
30
20
10
0
-60
-50
-40
-30
-20
-10
0
MWNT - NH2
MWNT - COOH
2 3 4 5 6 7 8
pH

图 4B

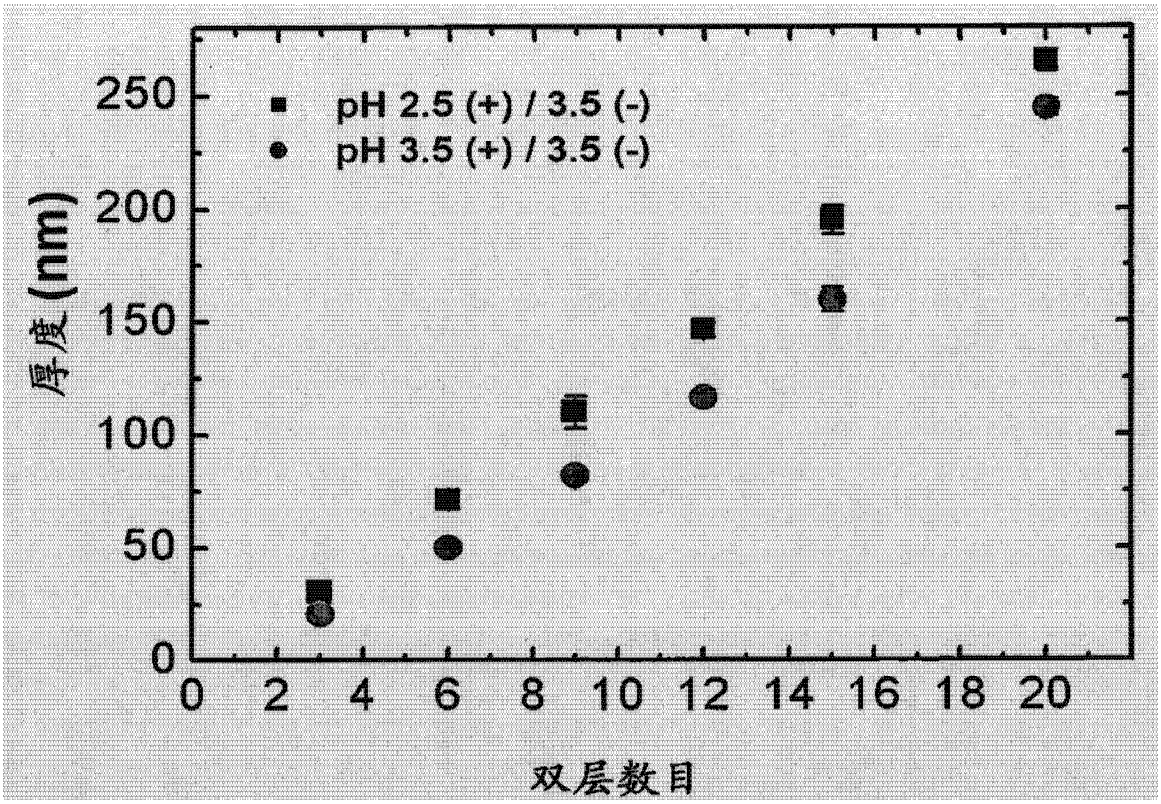

pH 2.5 (+) / 3.5 (-)
pH 3.5 (+) / 3.5 (-)
厚度 (nm)
0
50
100
150
200
250
0 2 4 6 8 10 12 14 16 18 20
双层数目

图 4C

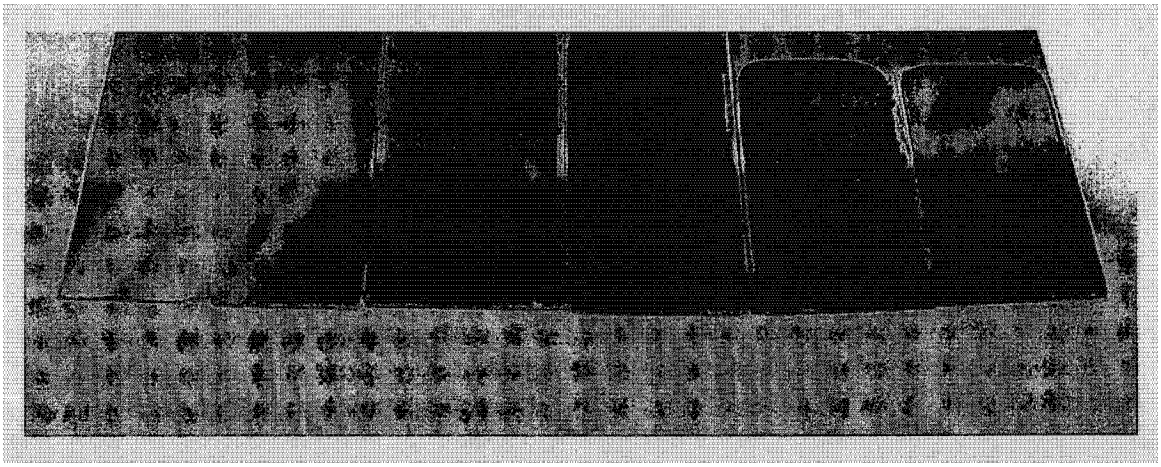


图 5

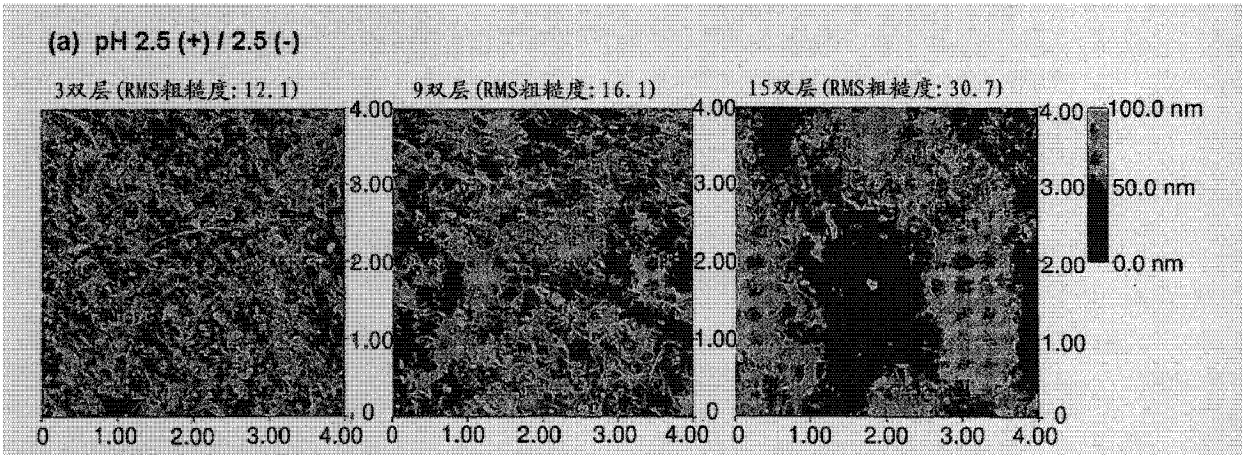

(a) pH 2.5 (+) / 2.5 (-)
3双层 (RMS粗糙度: 12.1)
9双层 (RMS粗糙度: 16.1)
15双层 (RMS粗糙度: 30.7)
100.0 nm
50.0 nm
0.0 nm
0
1.00
2.00
3.00
4.00

图 6A

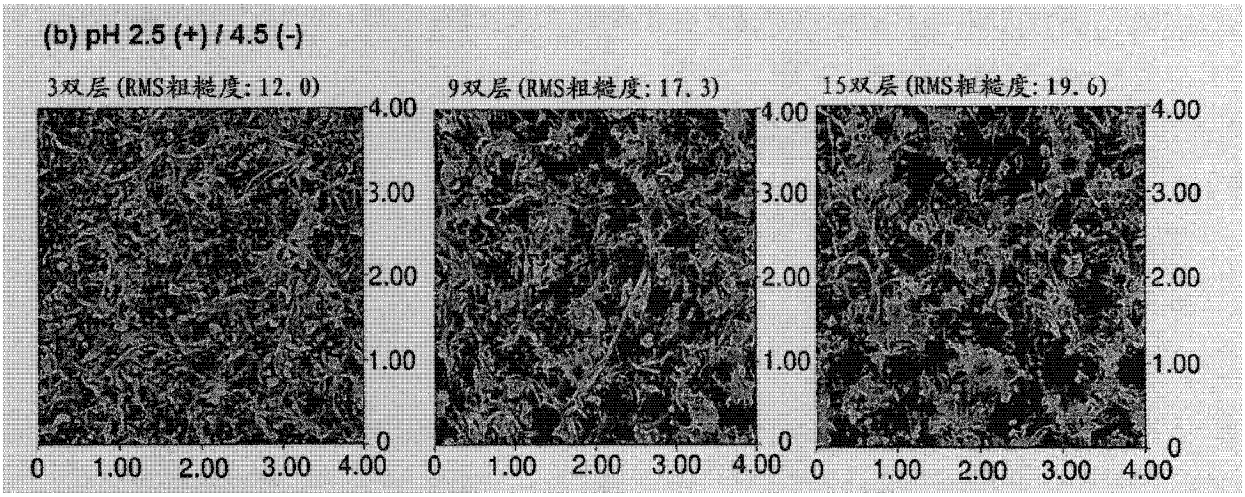

(b) pH 2.5 (+) / 4.5 (-)
3双层 (RMS粗糙度: 12.0)
9双层 (RMS粗糙度: 17.3)
15双层 (RMS粗糙度: 19.6)
0
1.00
2.00
3.00
4.00

图 6B

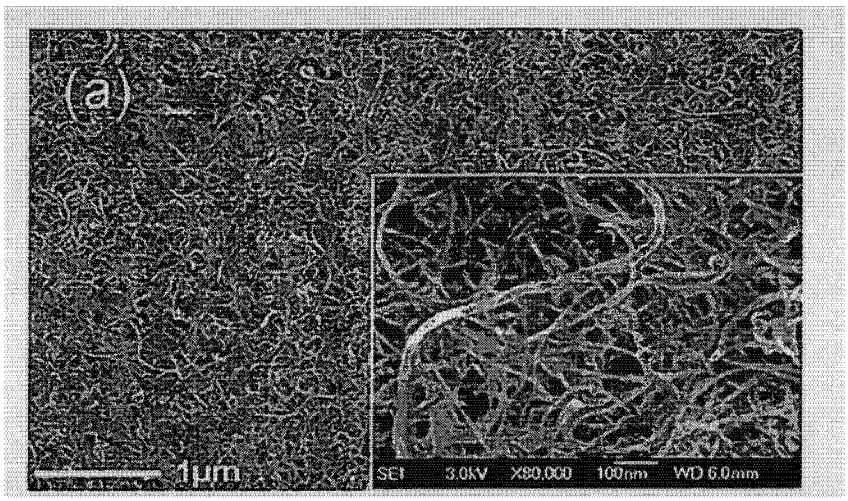

(a)
1μm
SEI 3.0kV X80,000 100nm WD 6.0mm

图 7A

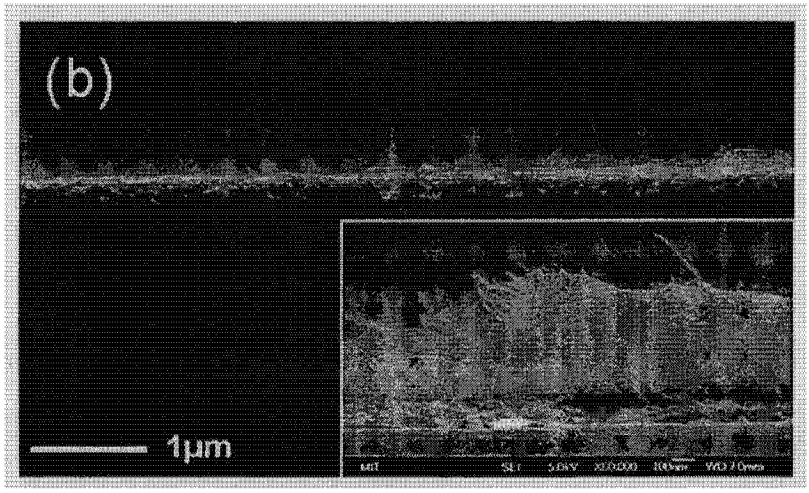


图 7B

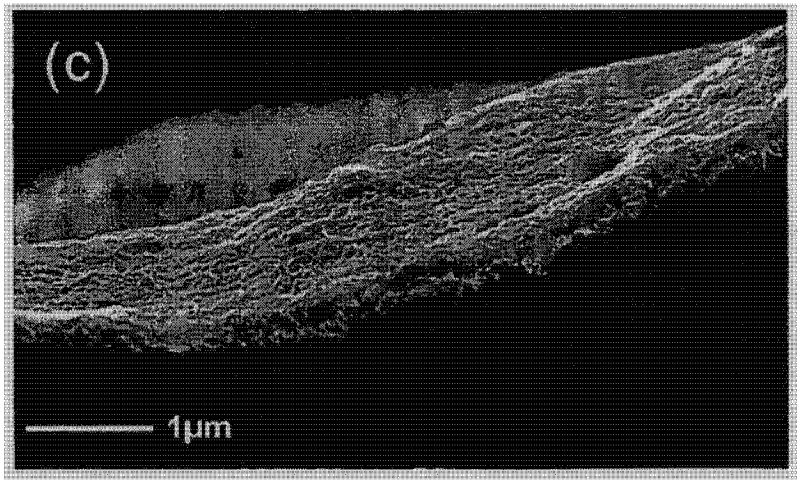


图 7C

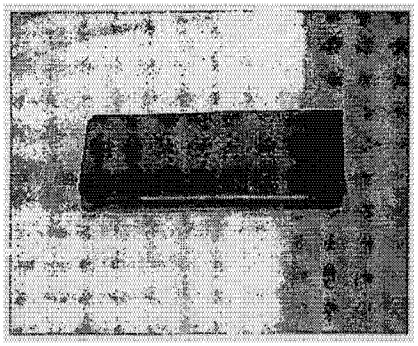


图 8A

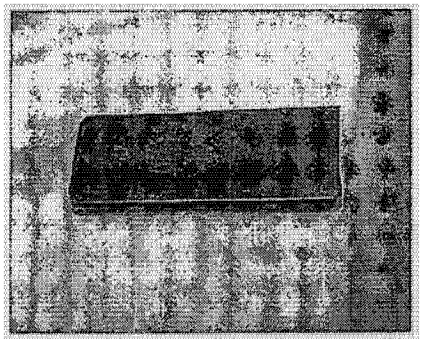


图 8B

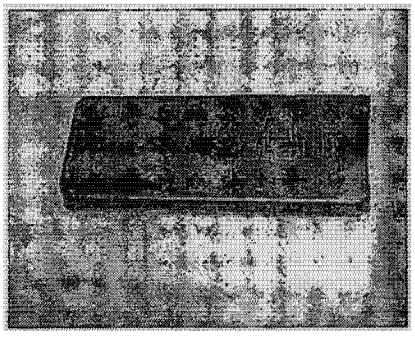


图 8C

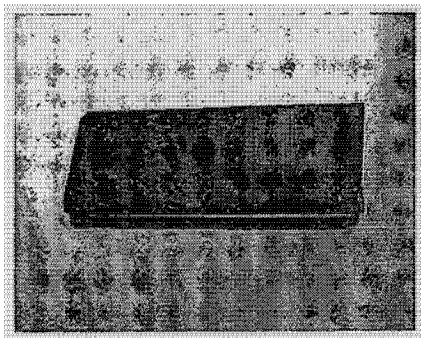


图 8D

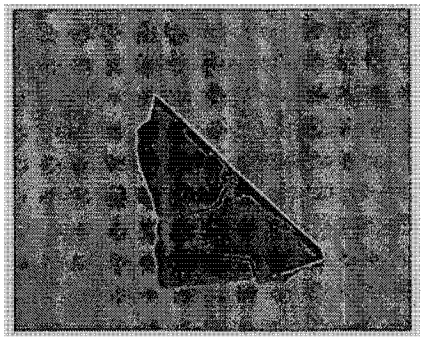


图 8E

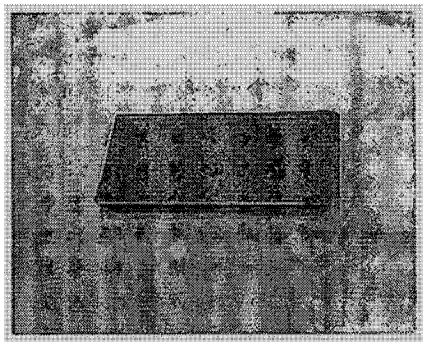


图 8F

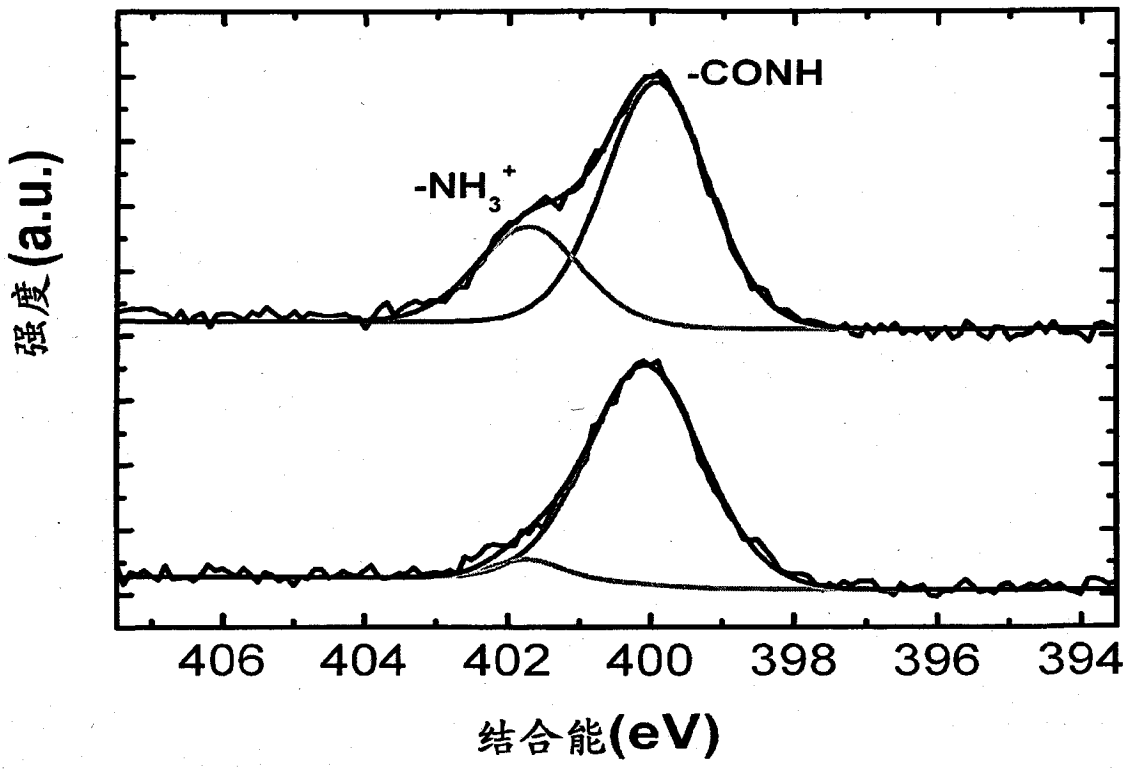


图 9

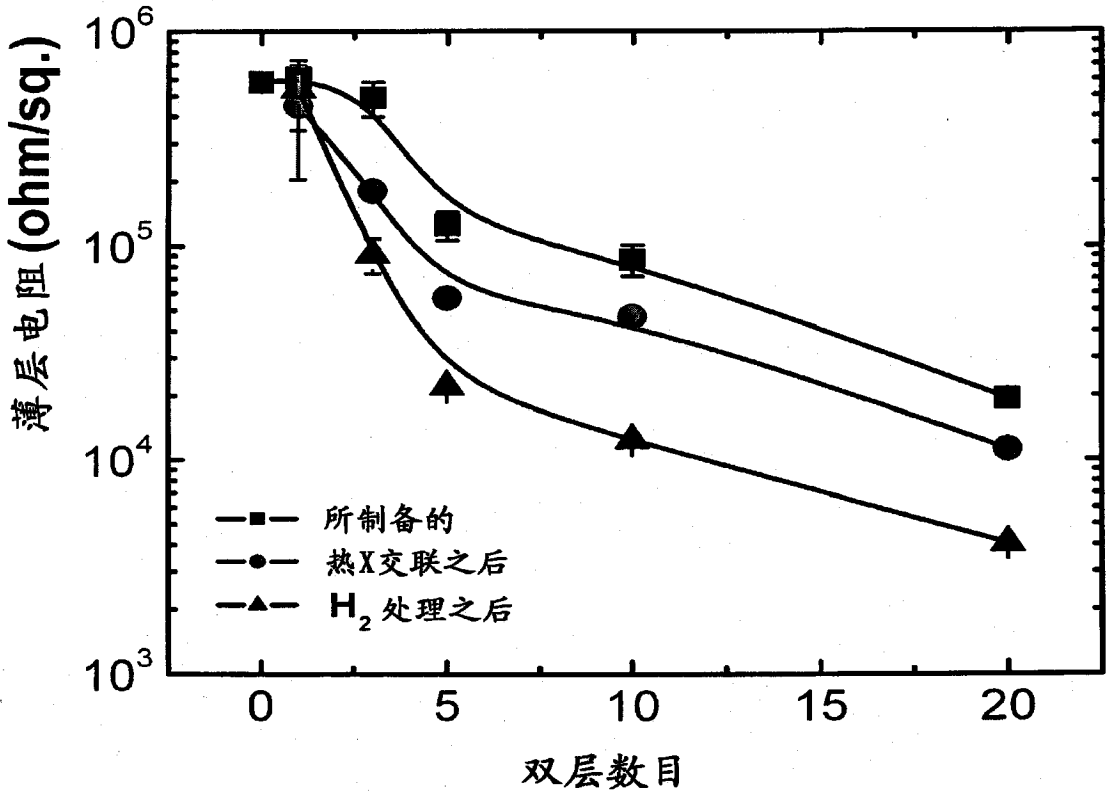


图 10

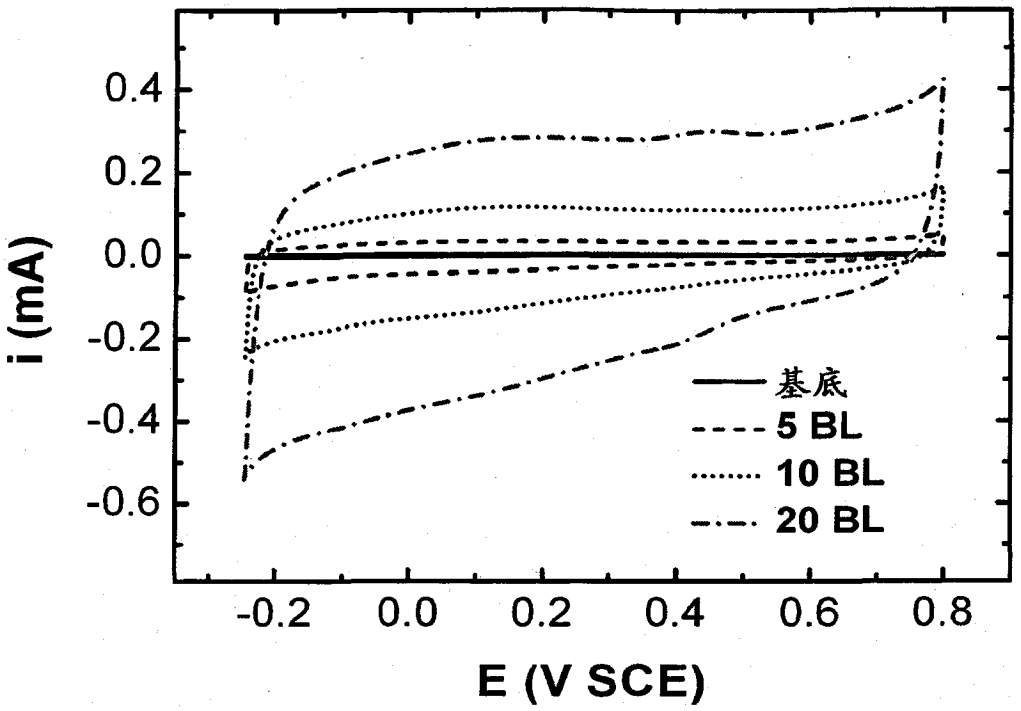

i (mA)
0.4
0.2
0.0
-0.2
-0.4
-0.6
-0.2
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
E (V SCE)
基底
5 BL
10 BL
20 BL

图 11

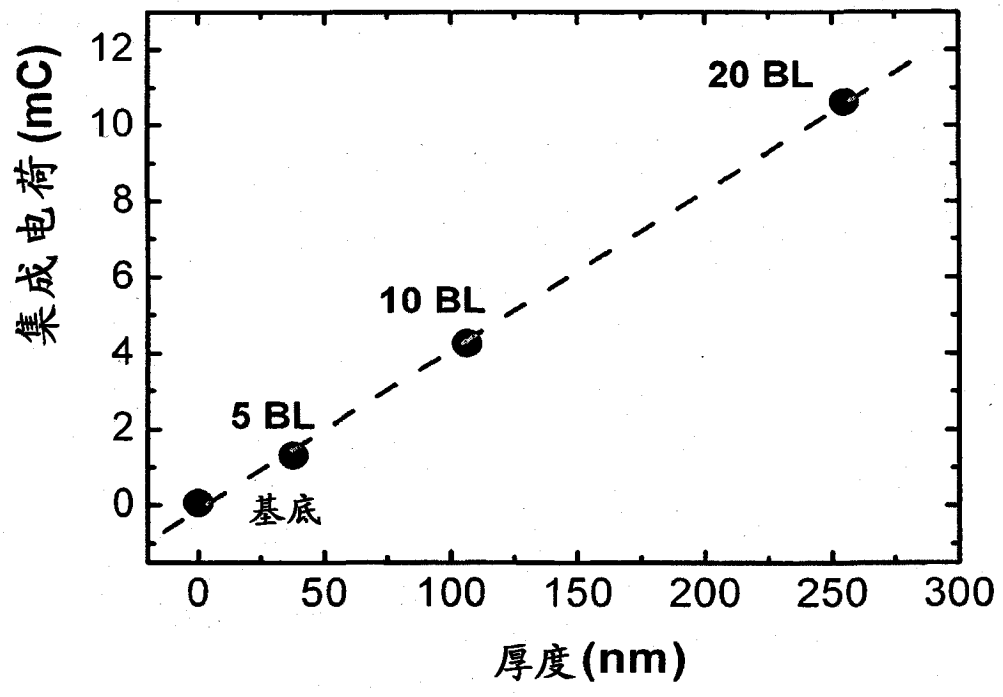

集成电荷(mC)
12
10
8
6
4
2
0
0
50
100
150
200
250
300
厚度(nm)
20 BL
10 BL
5 BL
基底

图 12

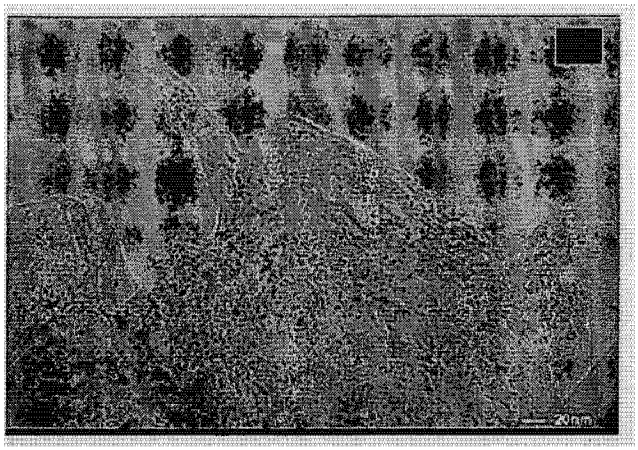


图 13

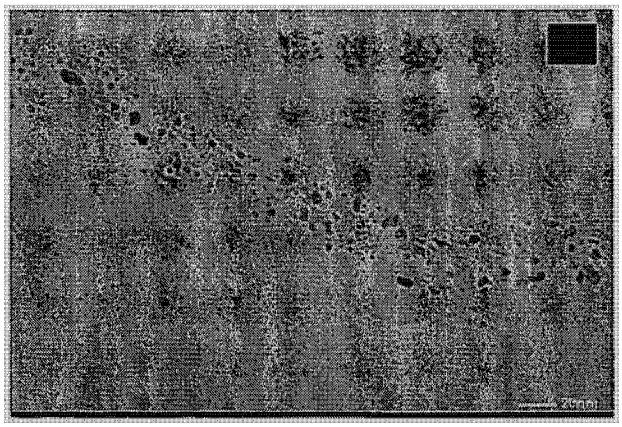


图 14

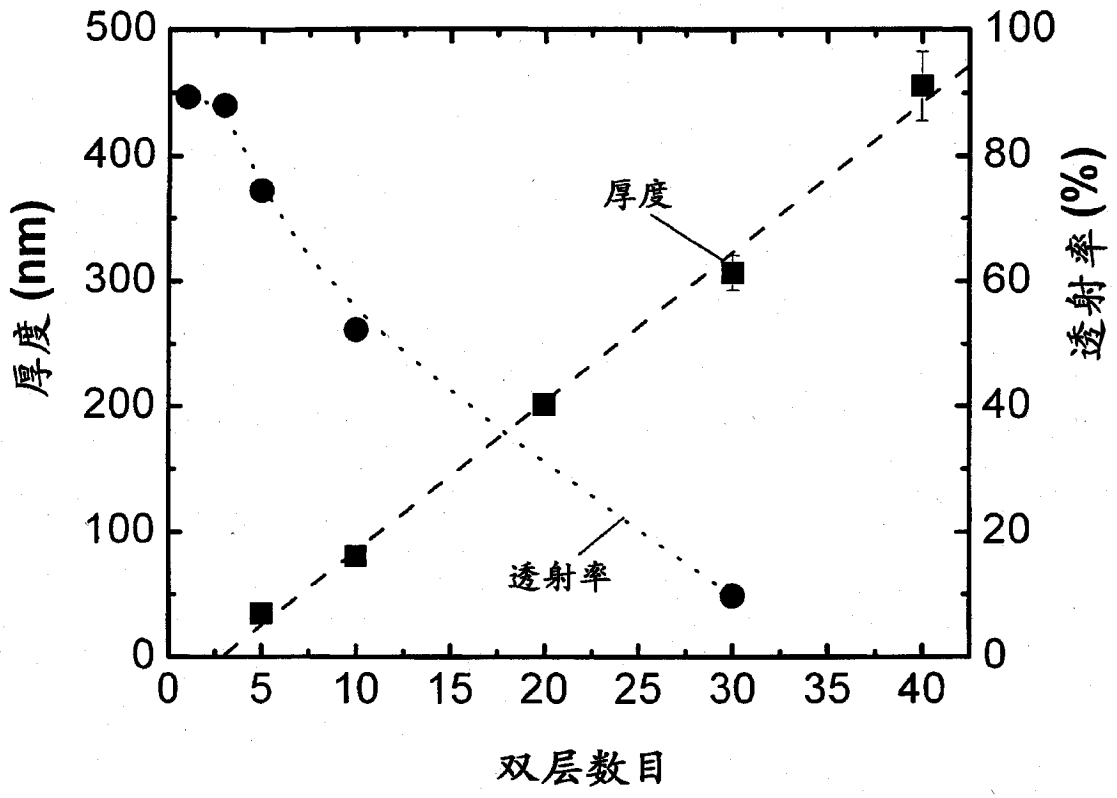

500
400
300
200
100
0
厚度 (nm)
100
80
60
40
20
0
透射率 (%)
厚度
透射率
0
5
10
15
20
25
30
35
40
双层数目

图 15

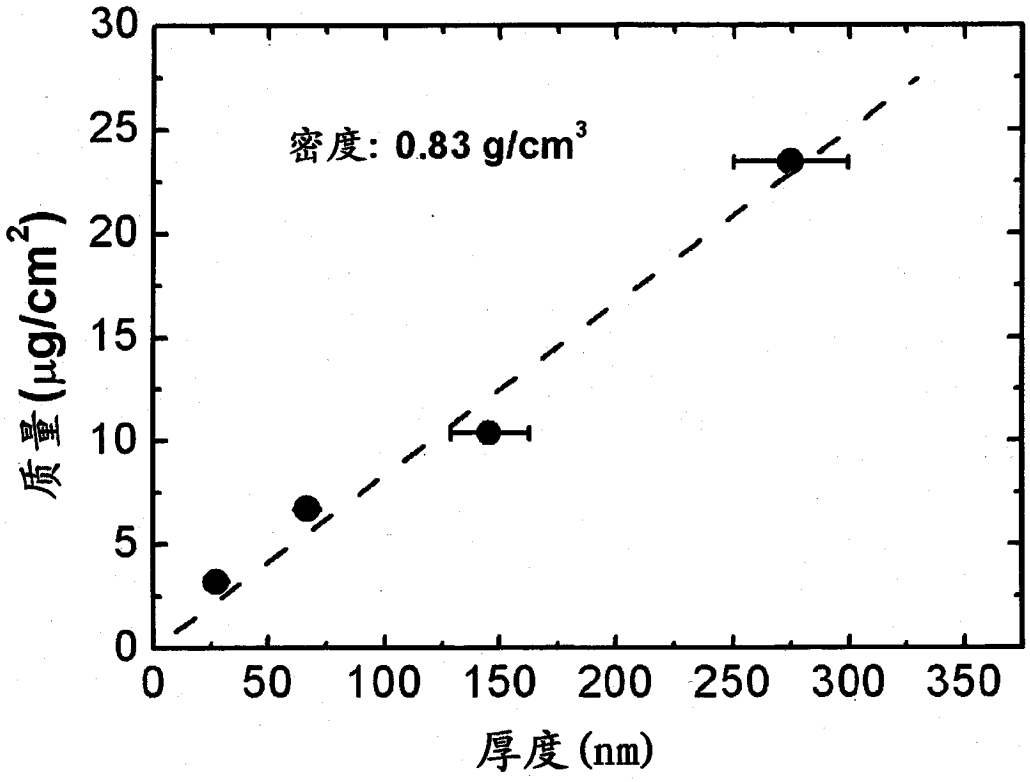

密度: 0.83 g/cm3
质量 (μg/cm2)
厚度 (nm)
0
5
10
15
20
25
30
0
50
100
150
200
250
300
350

图 16

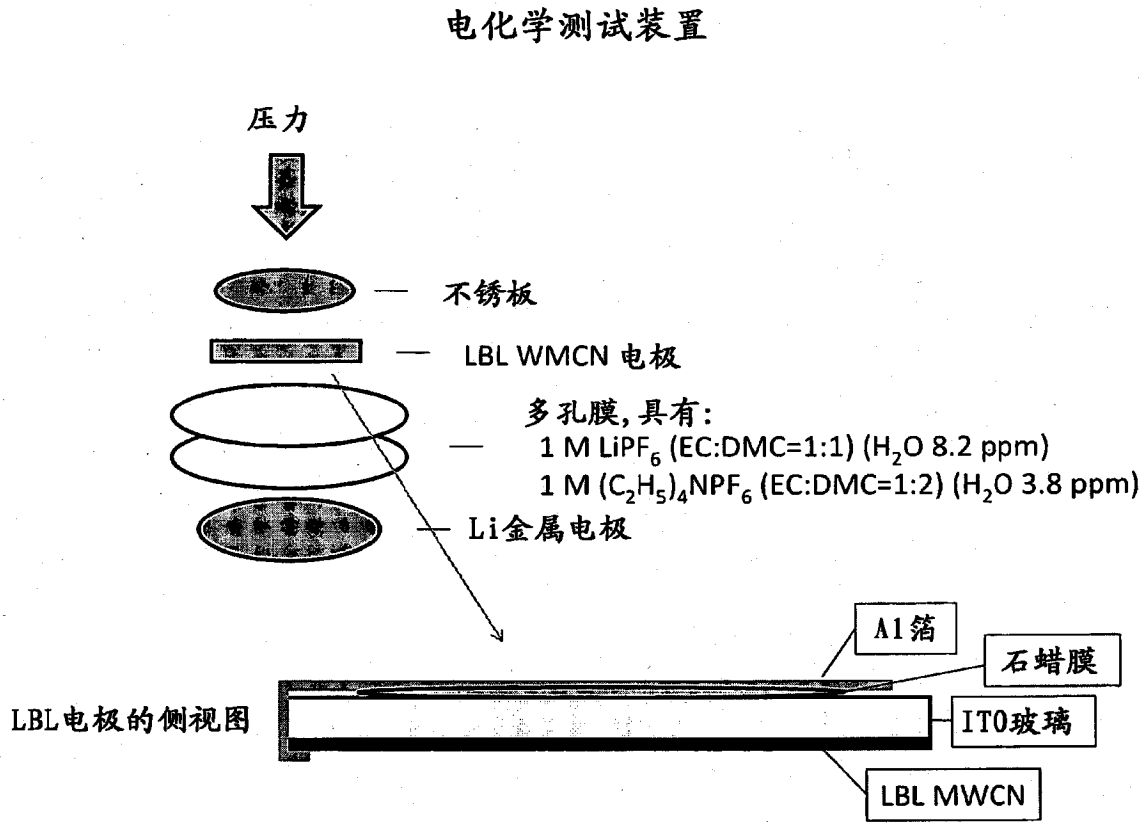

电化学测试装置
压力
不锈板
LBL WMCN 电极
多孔膜，具有：
1 M $LiPF_6$ (EC:DMC=1:1) (H_2O 8.2 ppm)
1 M $(C_2H_5)_4NPF_6$ (EC:DMC=1:2) (H_2O 3.8 ppm)
Li金属电极
LBL电极的侧视图
Al箔
石蜡膜
ITO玻璃
LBL MWCN

图 17

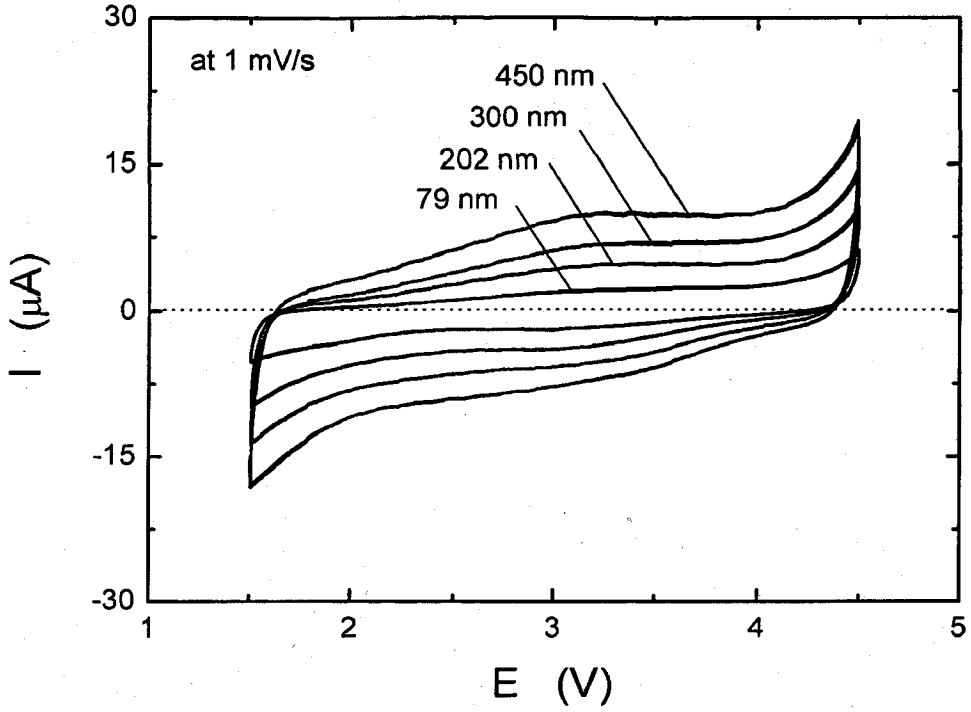

at 1 mV/s
450 nm
300 nm
202 nm
79 nm
I (μA)
E (V)
30
15
0
-15
-30
1
2
3
4
5

图 18A

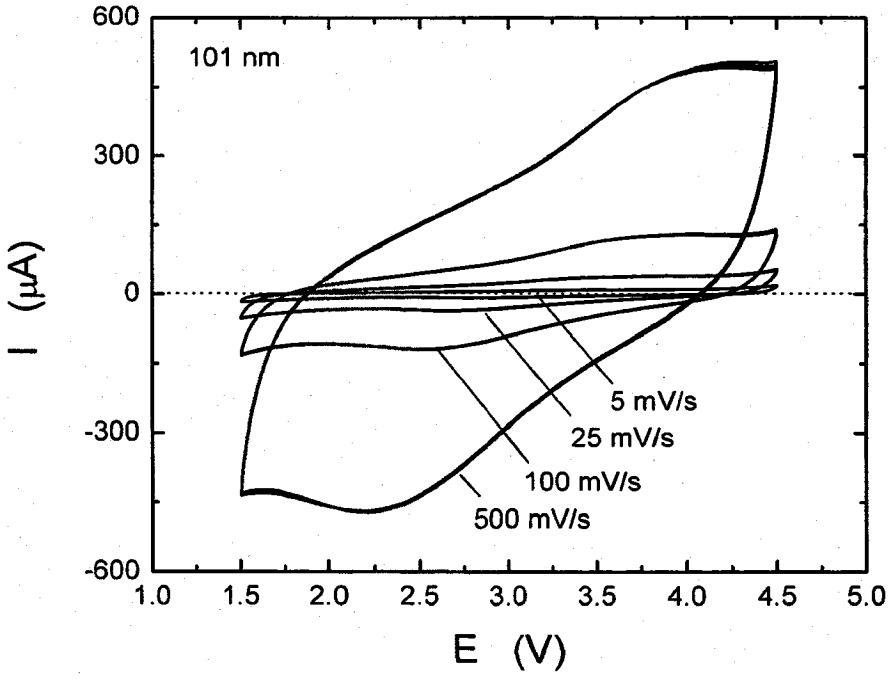

101 nm
5 mV/s
25 mV/s
100 mV/s
500 mV/s
I (μA)
E (V)
600
300
0
-300
-600
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
3.5
4.0
4.5
5.0

图 18B

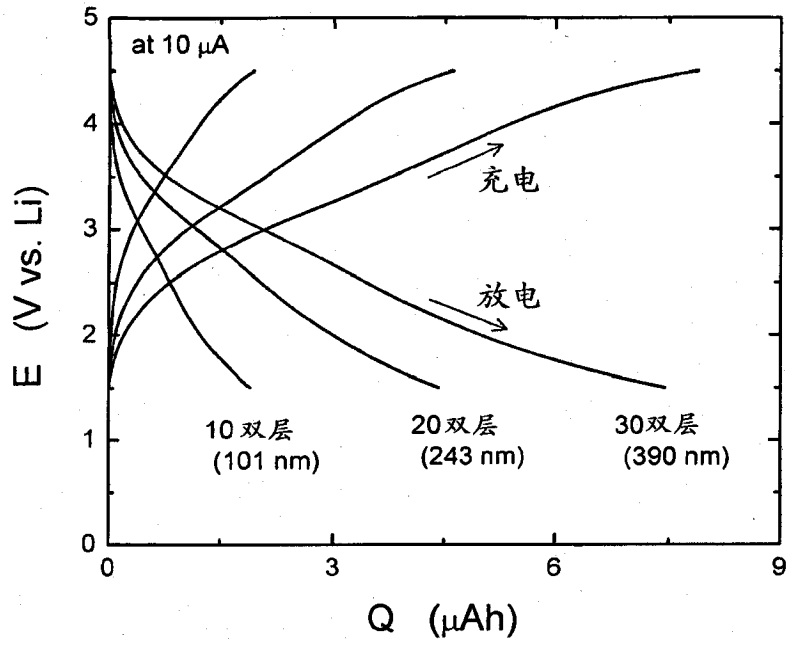

at 10 μA
充电
放电
10 双层
(101 nm)
20 双层
(243 nm)
30 双层
(390 nm)
E (V vs. Li)
Q (μAh)
0
1
2
3
4
5
0
3
6
9

图 18C

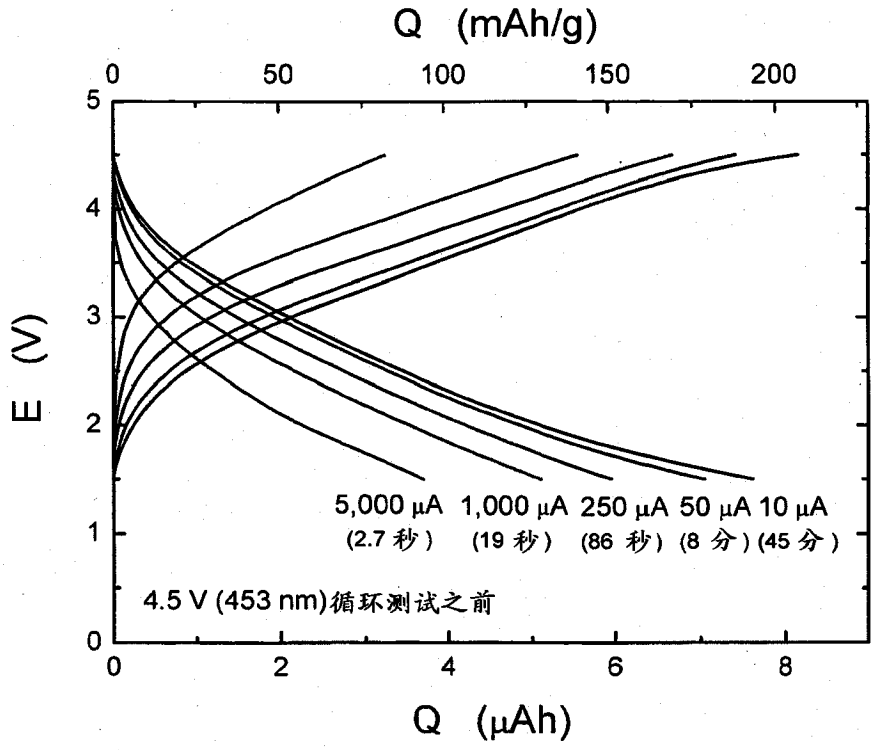

Q (mAh/g)
0
50
100
150
200
5,000 μA (2.7 秒)
1,000 μA (19 秒)
250 μA (86 秒)
50 μA (8 分)
10 μA (45 分)
4.5 V (453 nm)循环测试之前
E (V)
Q (μAh)
0
1
2
3
4
5
0
2
4
6
8

图 18D

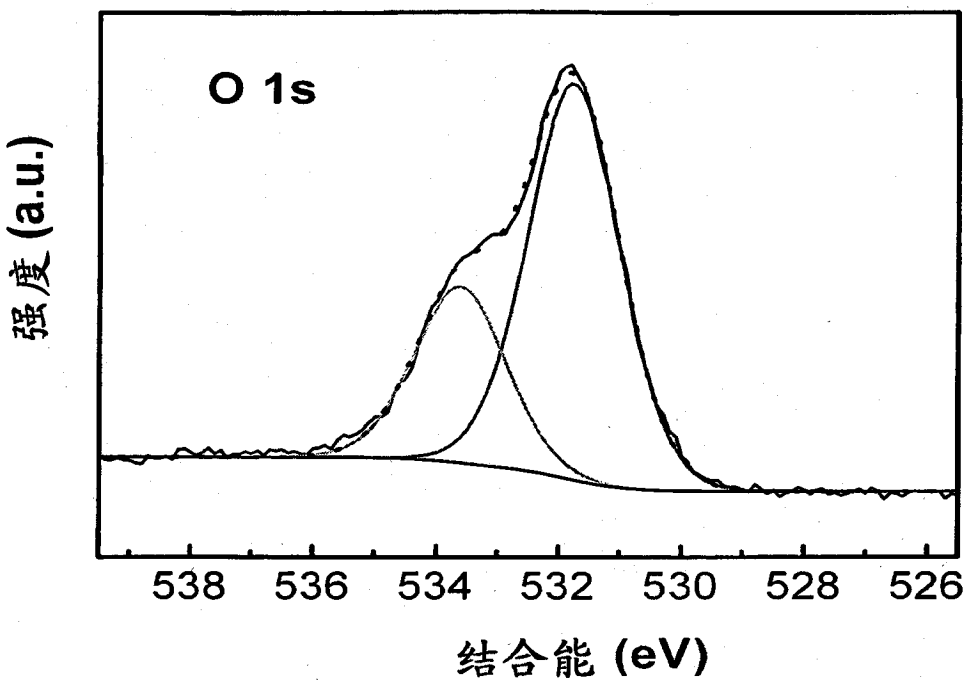

O 1s
强度 (a.u.)
538
536
534
532
530
528
526
结合能 (eV)

图 19A

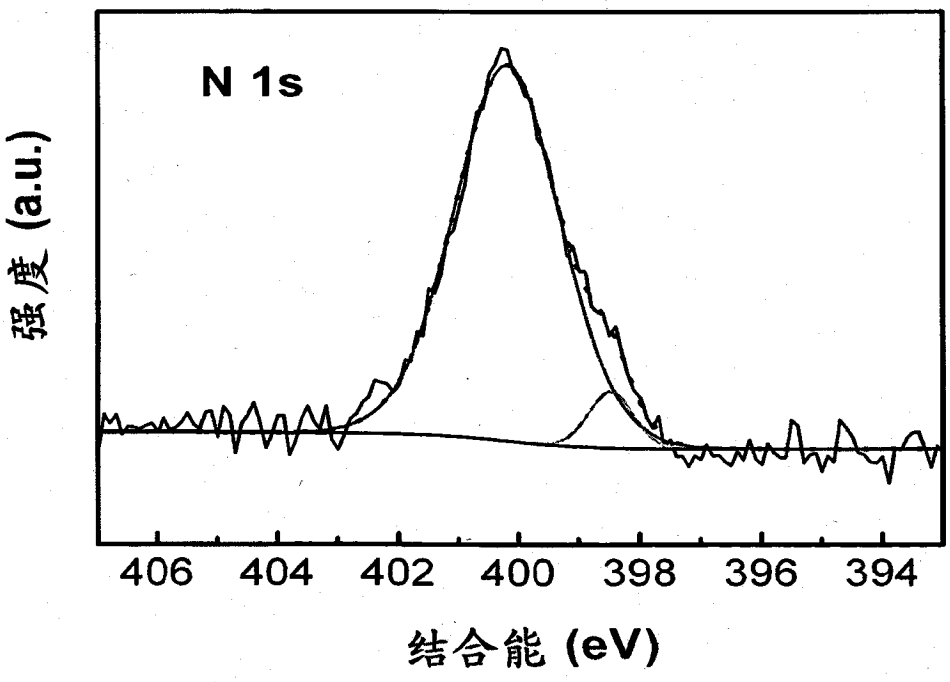

N 1s
强度 (a.u.)
406
404
402
400
398
396
394
结合能 (eV)

图 19B

峰	原子百分比(%)	基团	BE (eV)
C 1s	84.45		
O 1s	11.81	- C=O	531.75
		- C- O-	533.61
N 1s	3.74	吡啶（N-6）型	398.47
		NH- C=O	400.19

图 20

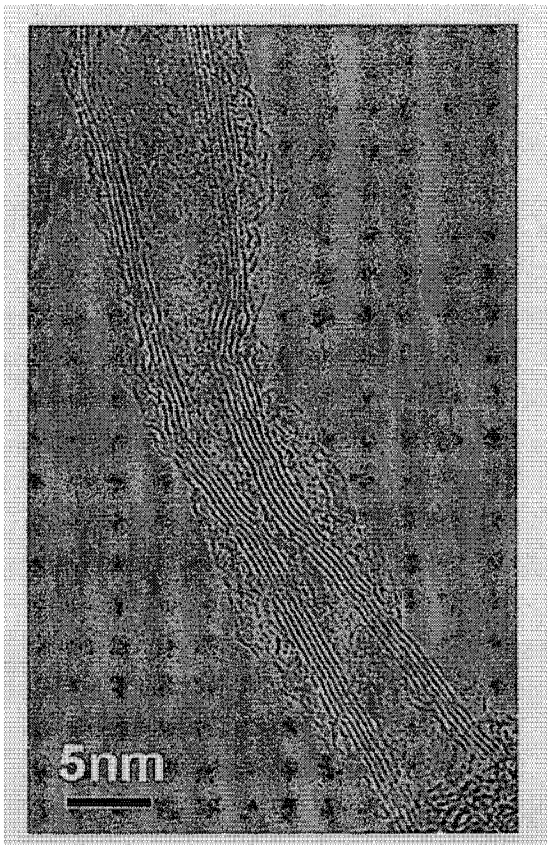


图 21

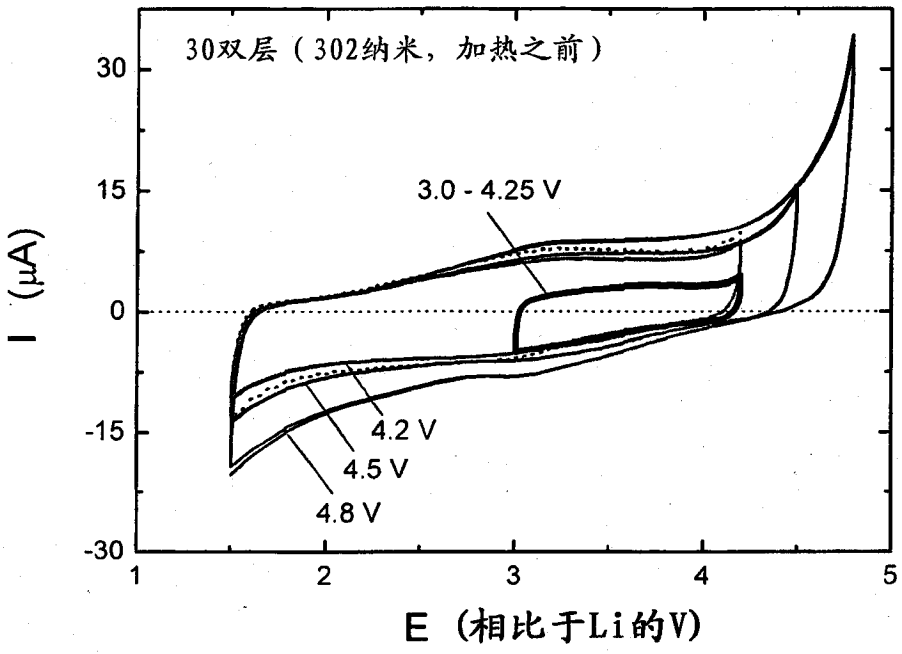

30双层（302纳米，加热之前）
3.0 - 4.25 V
4.2 V
4.5 V
4.8 V
I (μA)
E (相比于Li的V)
30
15
0
-15
-30
1
2
3
4
5

图 22A

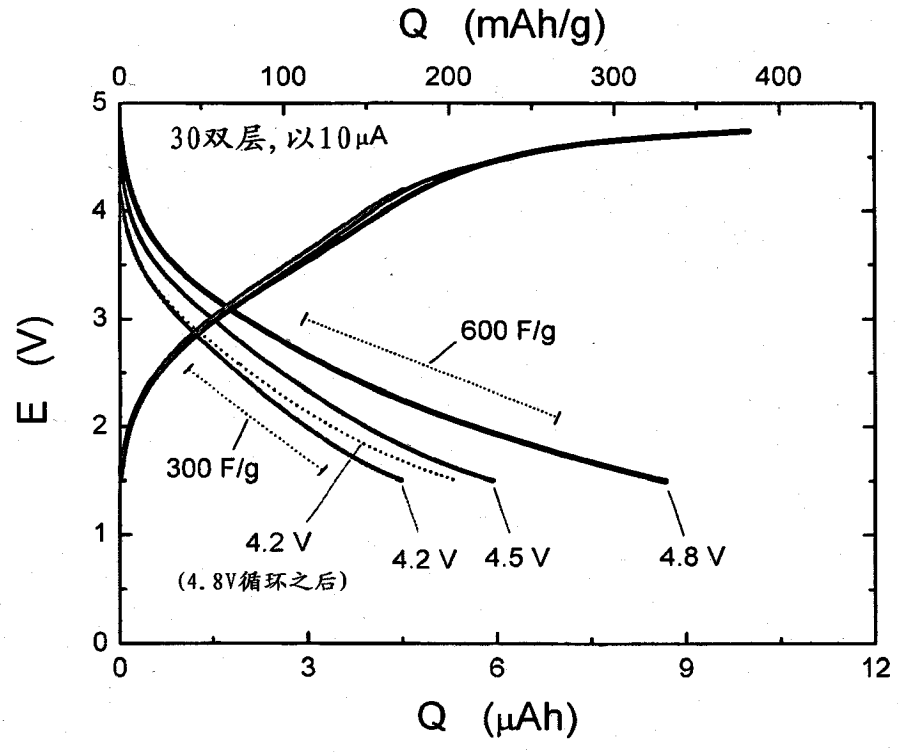

Q (mAh/g)
0
100
200
300
400
30双层，以10μA
600 F/g
300 F/g
4.2 V
(4.8V循环之后)
4.2 V
4.5 V
4.8 V
E (V)
Q (μAh)
0
3
6
9
12
1
2
4
5

图 22B

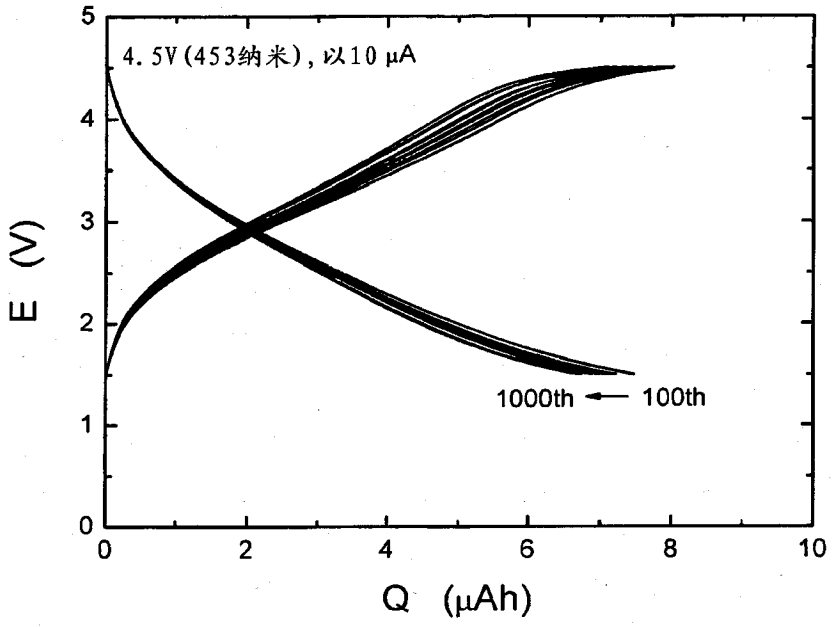

4.5V(453纳米),以10 μA
E (V)
Q (μAh)
1000th
100th
0
1
2
3
4
5
0
2
4
6
8
10

图 22C

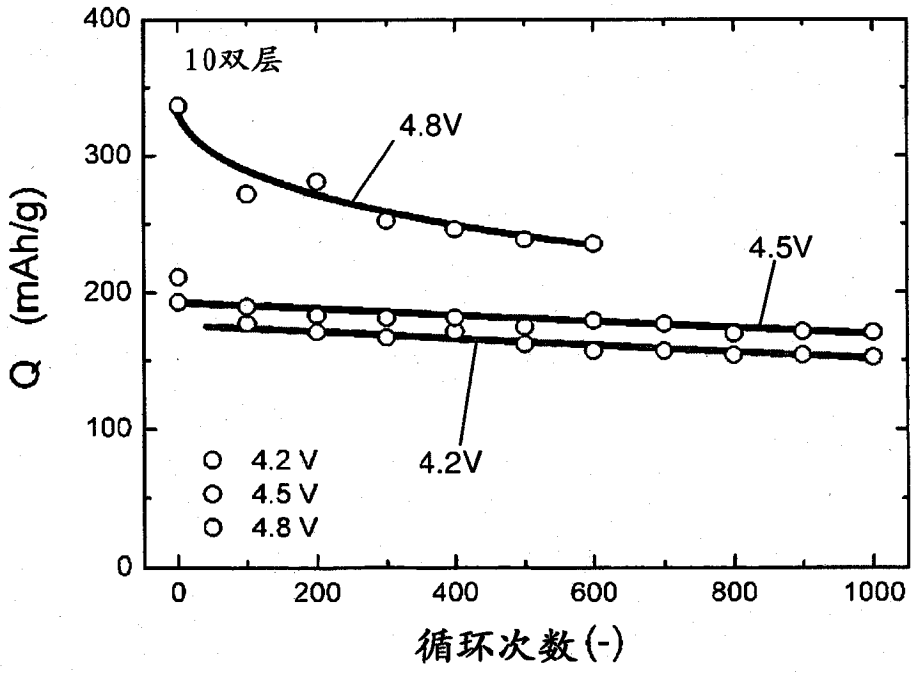

10双层
4.8V
4.5V
4.2V
4.2 V
4.5 V
4.8 V
Q (mAh/g)
循环次数(-)
0
100
200
300
400
0
200
400
600
800
1000

图 22D

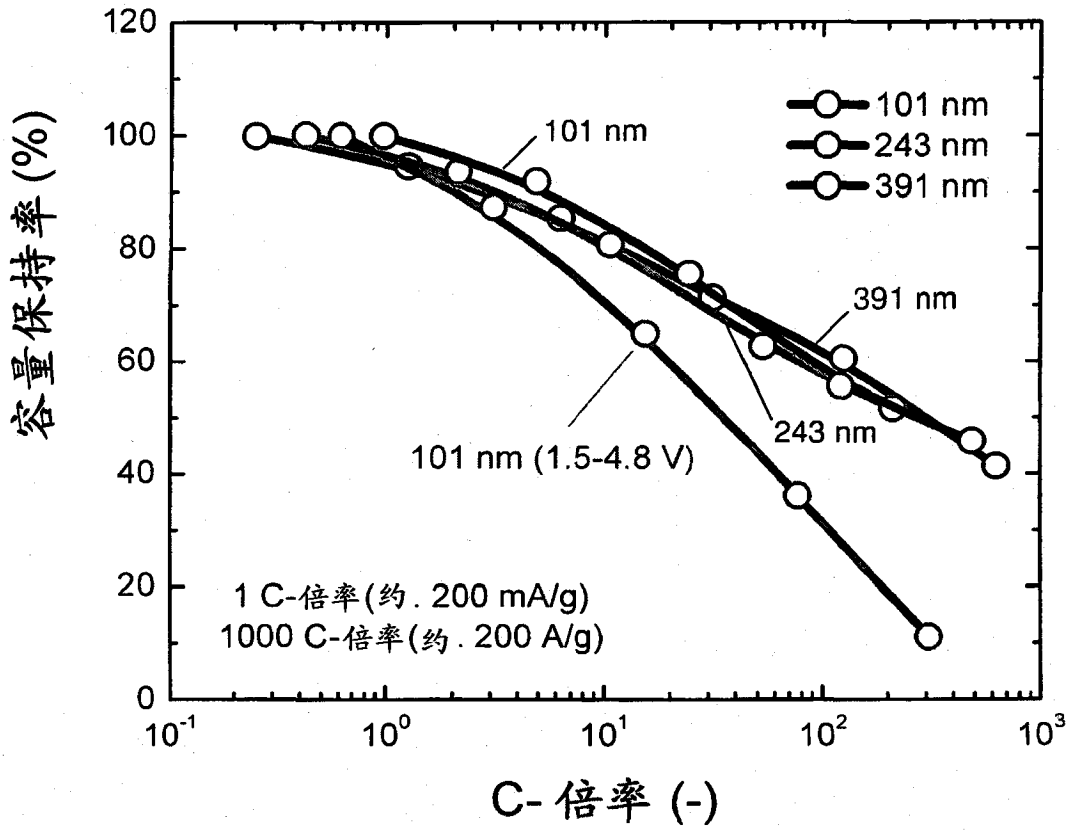

120
100
80
60
40
20
0
容量保持率 (%)
101 nm
243 nm
391 nm
101 nm
391 nm
243 nm
101 nm (1.5-4.8 V)
1 C-倍率(约 . 200 mA/g)
1000 C-倍率(约 . 200 A/g)
10-1
100
101
102
103
C- 倍率 (-)

图 23

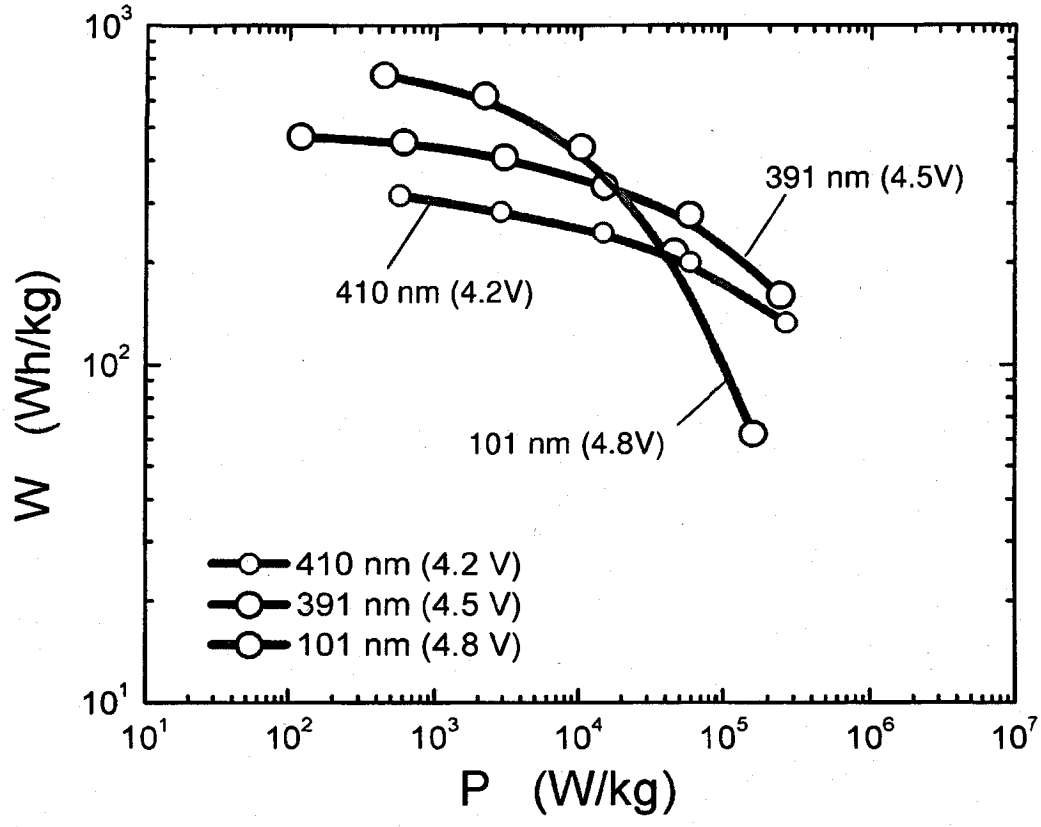

W (Wh/kg)
P (W/kg)
391 nm (4.5V)
410 nm (4.2V)
101 nm (4.8V)
410 nm (4.2 V)
391 nm (4.5 V)
101 nm (4.8 V)

图 24

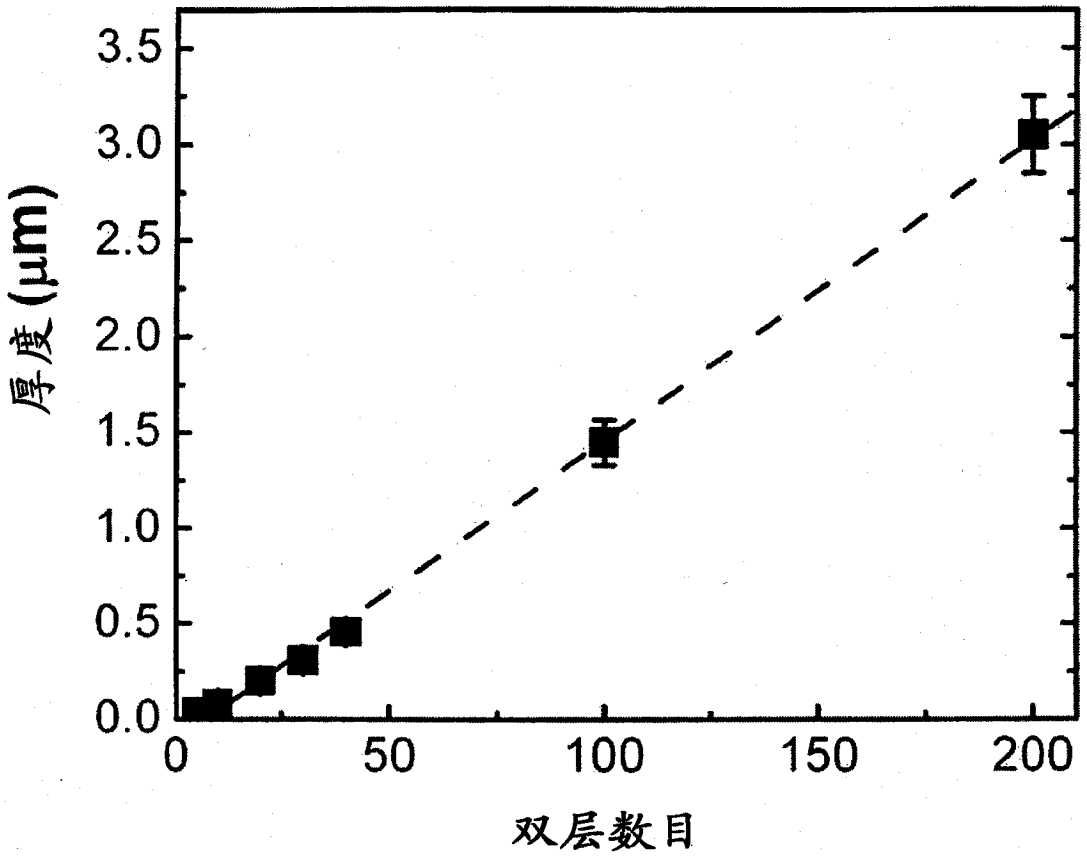


图 25

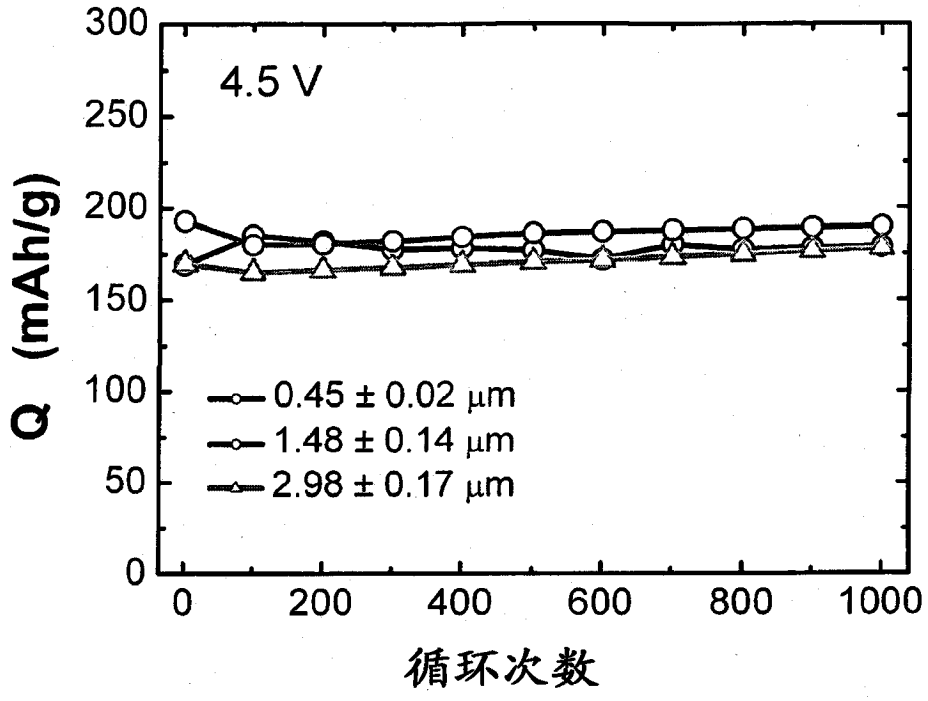

4.5 V
Q (mAh/g)
300
250
200
150
100
50
0
0.45 ± 0.02 μm
1.48 ± 0.14 μm
2.98 ± 0.17 μm
0
200
400
600
800
1000
循环次数

图 26A

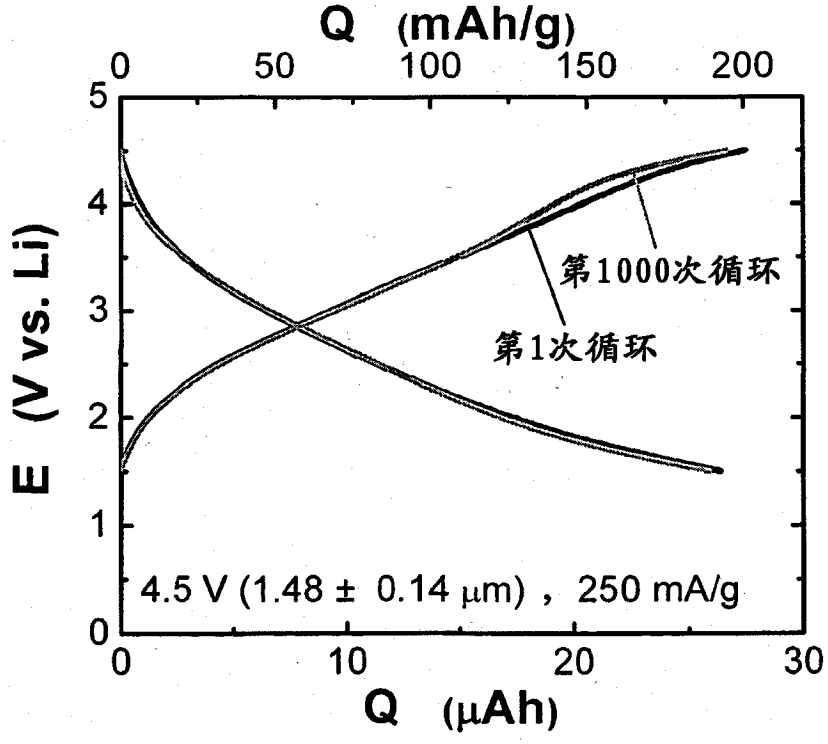

Q (mAh/g)
0
50
100
150
200
E (V vs. Li)
5
4
3
2
1
0
第1000次循环
第1次循环
4.5 V (1.48 ± 0.14 μm) , 250 mA/g
0
10
20
30
Q (μAh)

图 26B

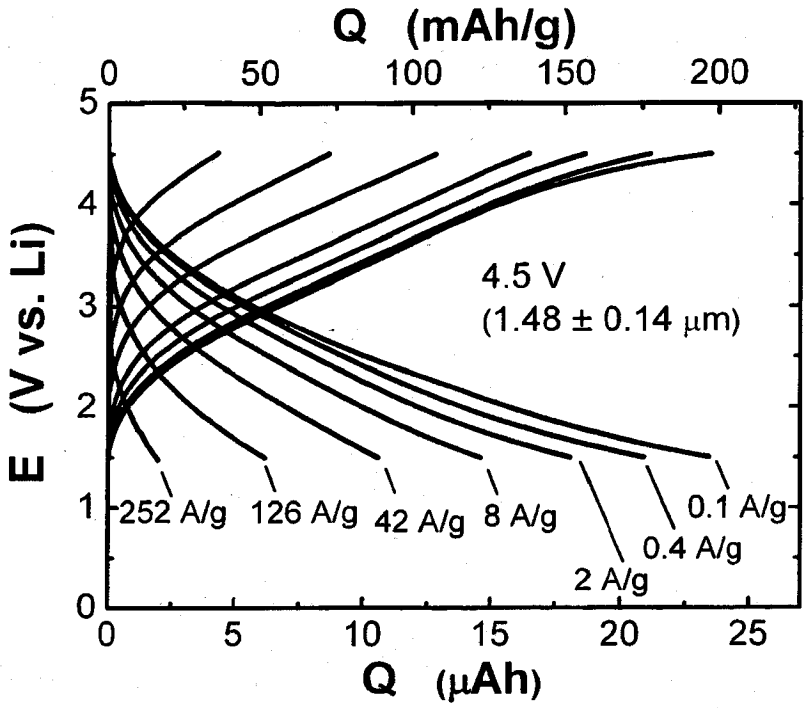

Q (mAh/g)
0
50
100
150
200
E (V vs. Li)
0
1
2
3
4
5
4.5 V
(1.48 ± 0.14 μm)
252 A/g
126 A/g
42 A/g
8 A/g
2 A/g
0.4 A/g
0.1 A/g
0
5
10
15
20
25
Q (μAh)

图 27A

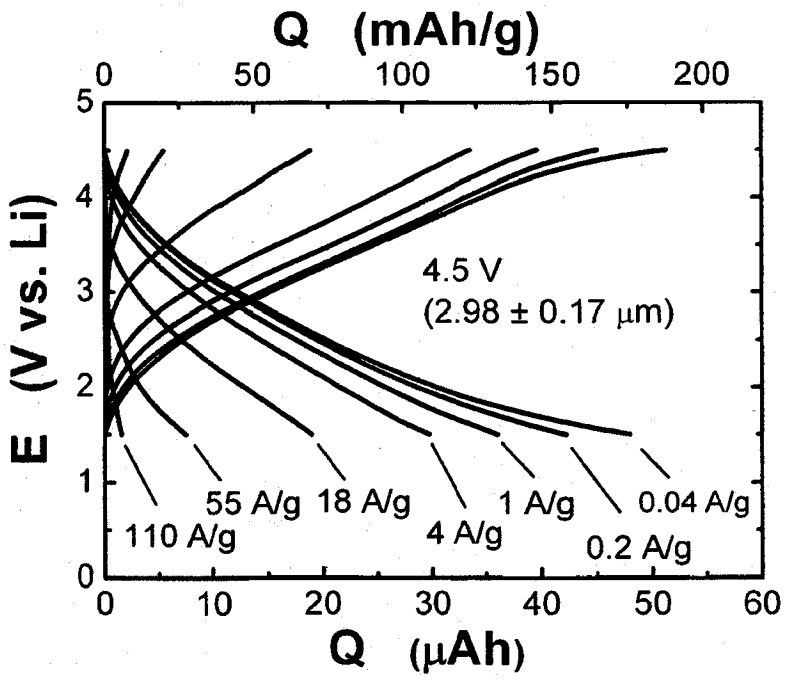

Q (mAh/g)
0
50
100
150
200
E (V vs. Li)
0
1
2
3
4
5
4.5 V
(2.98 ± 0.17 μm)
110 A/g
55 A/g
18 A/g
4 A/g
1 A/g
0.2 A/g
0.04 A/g
0
10
20
30
40
50
60
Q (μAh)

图 27B

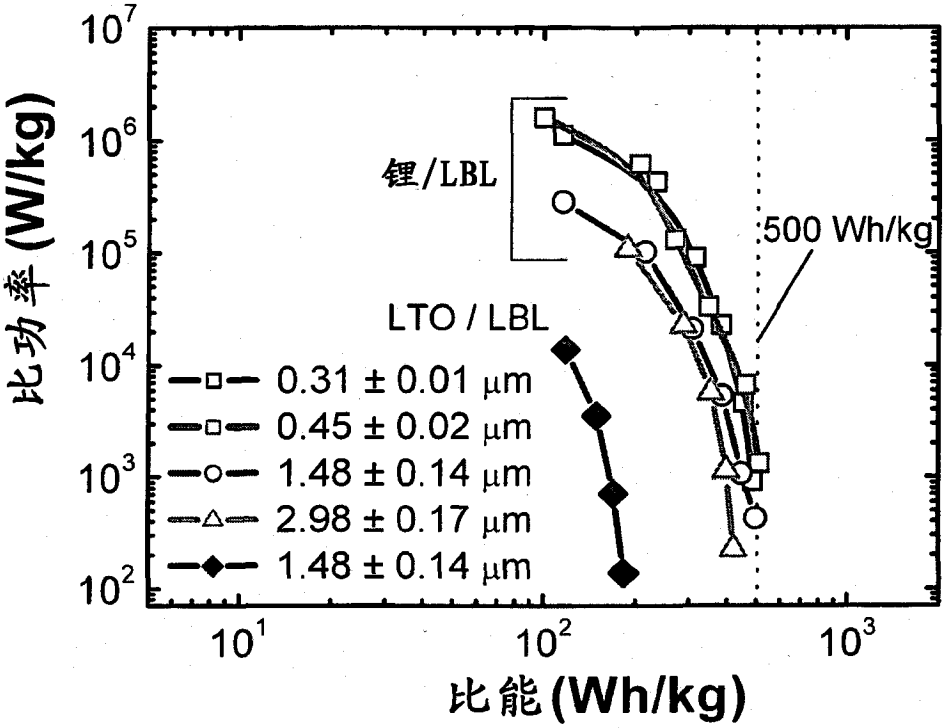

比功率 (W/kg)
比能 (Wh/kg)
锂/LBL
500 Wh/kg
LTO / LBL
0.31 ± 0.01 μm
0.45 ± 0.02 μm
1.48 ± 0.14 μm
2.98 ± 0.17 μm
1.48 ± 0.14 μm

图 28A

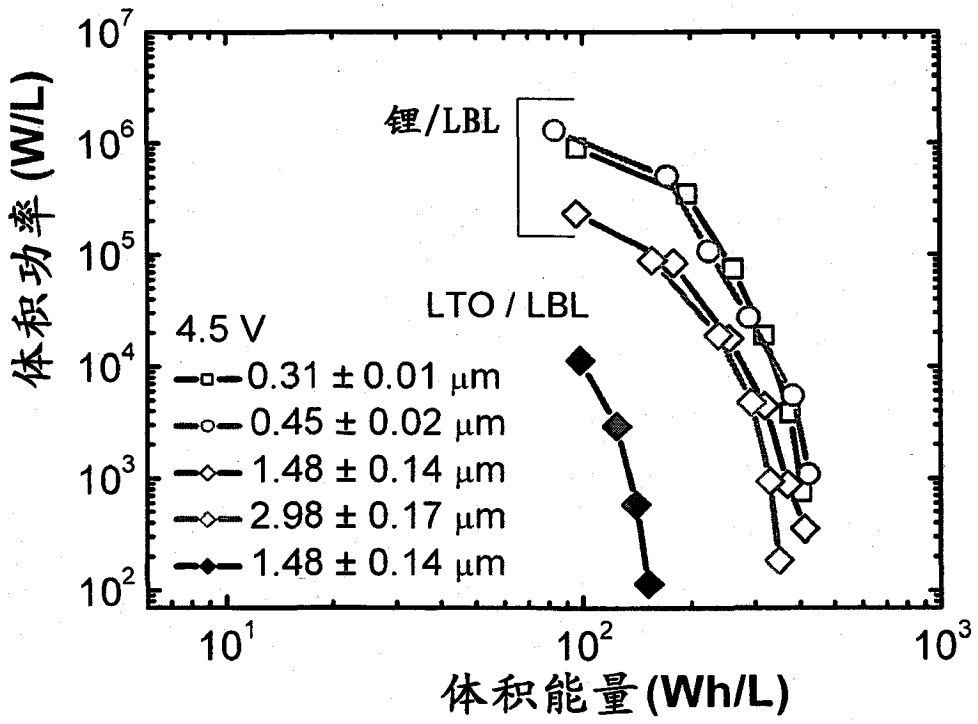

体积功率 (W/L)
体积能量 (Wh/L)
锂/LBL
LTO / LBL
4.5 V
0.31 ± 0.01 μm
0.45 ± 0.02 μm
1.48 ± 0.14 μm
2.98 ± 0.17 μm
1.48 ± 0.14 μm

图 28B

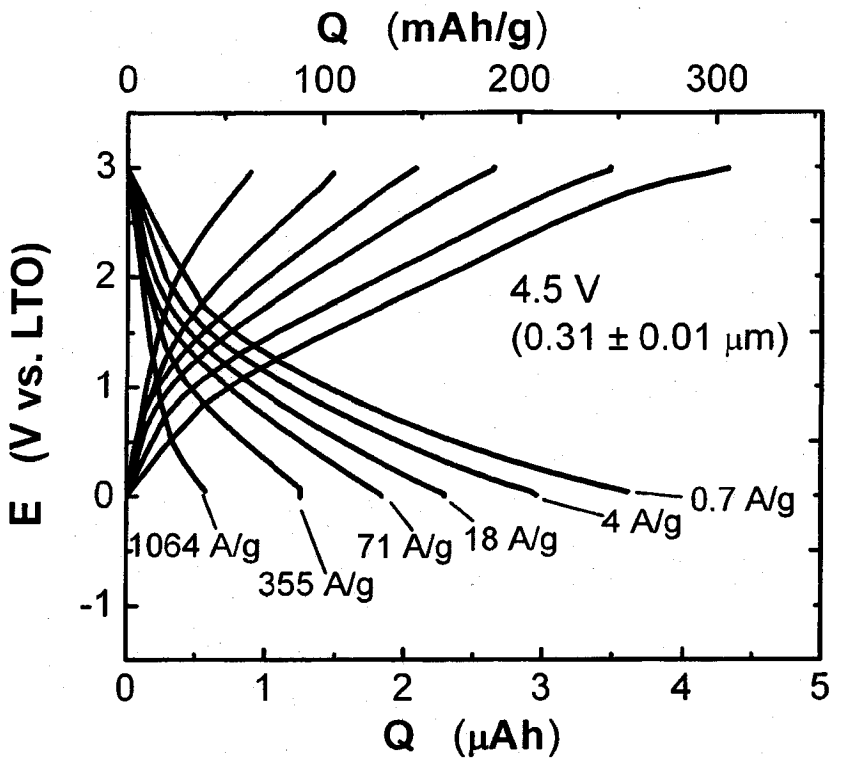

Q (mAh/g)
0
100
200
300
3
2
1
0
-1
E (V vs. LTO)
4.5 V
(0.31 ± 0.01 μm)
0.7 A/g
4 A/g
18 A/g
71 A/g
1064 A/g
355 A/g
0
1
2
3
4
5
Q (μAh)

图 29A

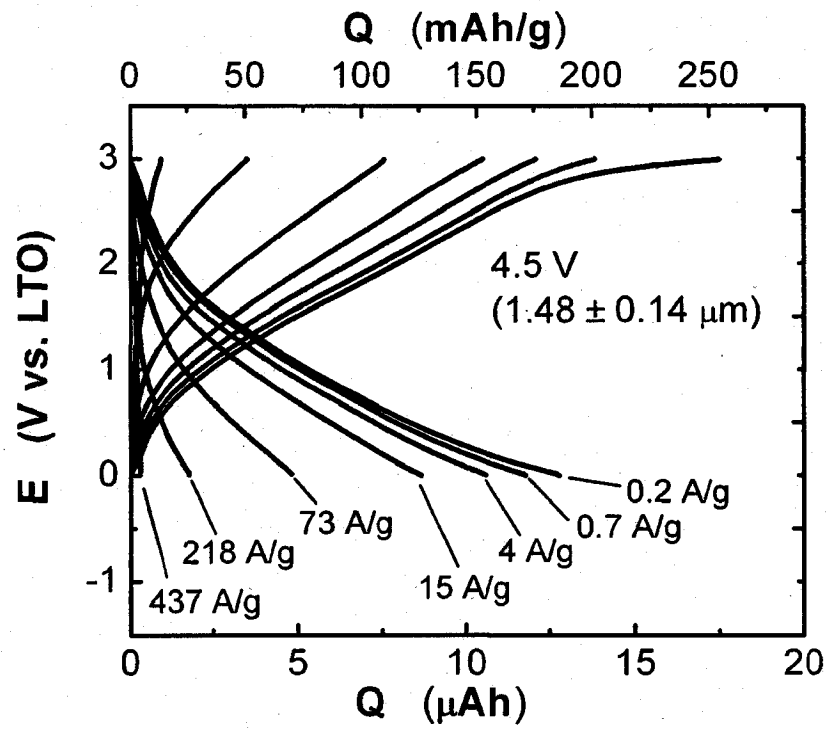

Q (mAh/g)
0
50
100
150
200
250
3
2
1
0
-1
E (V vs. LTO)
4.5 V
(1.48 ± 0.14 μm)
0.2 A/g
0.7 A/g
4 A/g
15 A/g
73 A/g
218 A/g
437 A/g
0
5
10
15
20
Q (μAh)

图 29B

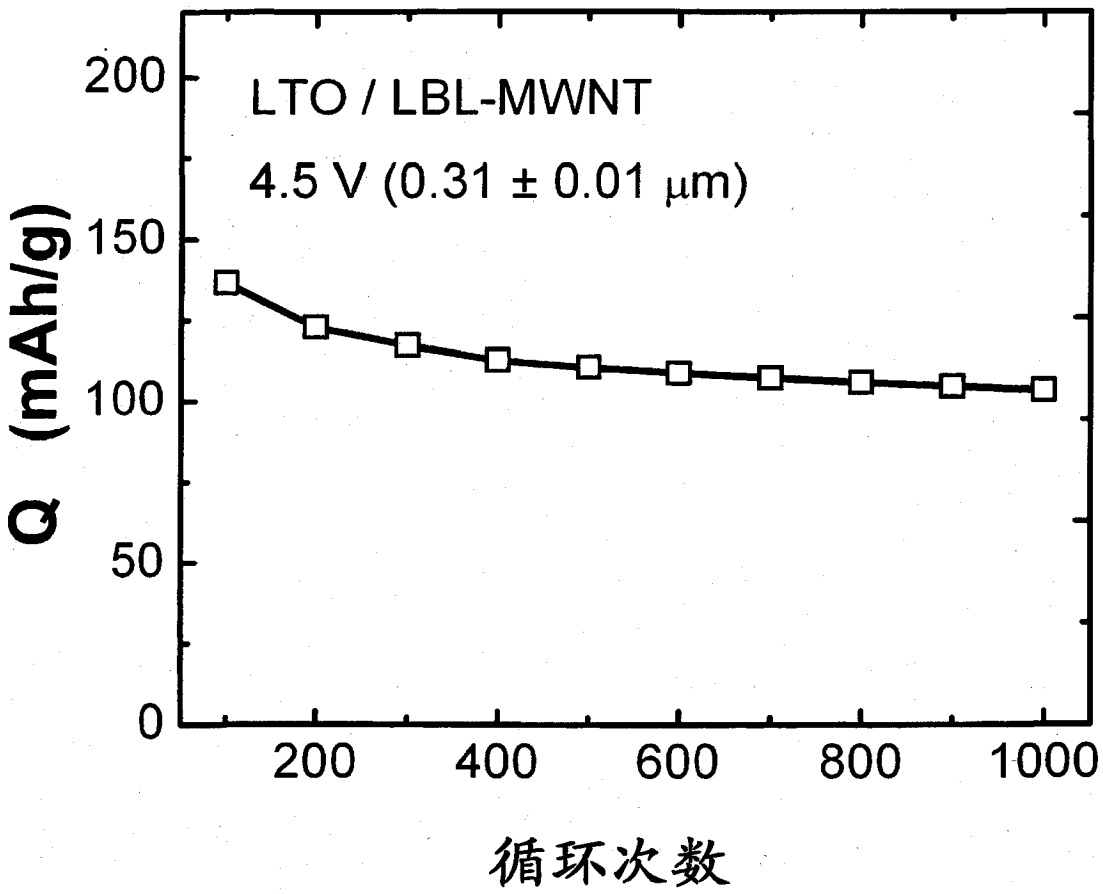

LTO / LBL-MWNT
4.5 V (0.31 ± 0.01 μm)
Q (mAh/g)
200
150
100
50
0
200
400
600
800
1000
循环次数

图 29C