

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2012年6月28日 (28.06.2012)



(10) 国际公布号
WO 2012/083537 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01M 4/133 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/1393 (2010.01) H01G 9/00 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2010/080134
- (22) 国际申请日: 2010年12月22日 (22.12.2010)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 海洋王照明科技股份有限公司 (OCEAN'S KING LIGHTING SCIENCE & TECHNOLOGY CO., LTD) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区南海大道海王大厦A座22楼潘军, Guangdong 518054 (CN)。
- (72) 发明人; 及
- (75) 发明人/申请人 (仅对美国): 周明杰 (ZHOU, Mingjie) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区南海大道海王大厦A座22楼潘军, Guangdong 518054 (CN)。 潘军 (PAN, Jun) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区南海大道海王大厦A座22楼, Guangdong 518054 (CN)。 王要兵 (WANG, Yaobing) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区南海大道海王大厦A座22楼潘军, Guangdong 518054 (CN)。
- (74) 代理人: 广州华进联合专利商标代理有限公司 (ADVANCE CHINA I.P.LAW OFFICE); 中国广东省

广州市先烈中路69号东山广场918-920室, Guangdong 510095 (CN)。

- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(54) Title: ELECTRODE PLATE, PREPARING METHOD THEREFOR, SUPER CAPACITOR AND LITHIUM ION BATTERY

(54) 发明名称: 电极片及其制备方法及超级电容器和锂离子电池

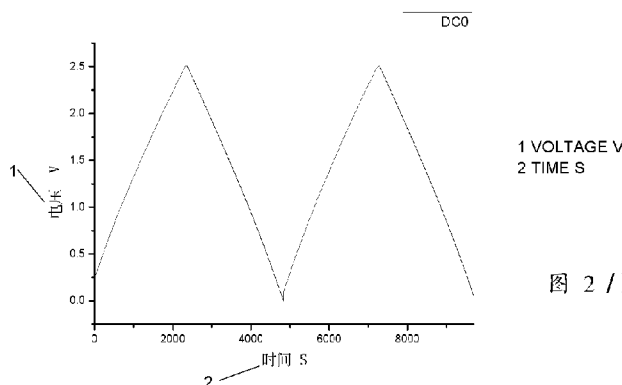


图 2 / Fig. 2

(57) Abstract: An electrode plate is provided. The electrode plate includes a substrate and a coating coated on the substrate plate, wherein the coating includes fluoride oxide graphene materials. The fluoride oxide graphene material has excellent conductivity, so that the electrode material which is made of the graphene material has high energy density and electrical conduction efficiency. A preparing method for the electrode plate, and a super capacitor and a lithium ion battery both prepared with the electrode plate are also provided.

(57) 摘要: 本发明涉及一种电极片, 该电极片包括基片及涂覆在所述基片上的涂层, 所述涂层含有氟化氧化石墨烯材料。氟化氧化石墨烯具有优良的导电性能, 从而利用其制作的电极材料具有较高的能量密度及电传导效率。此外, 本发明涉及一种电极片的制备方法, 及采用该电极片制作的超级电容器和锂离子电池。

WO 2012/083537 A1

说明书

发明名称：电极片及其制备方法及超级电容器和锂离子电池

[1] 【技术领域】

[2] 本发明涉及一种电极片及其制备方法，同时，本发明还涉及一种采用该电极片的超级电容器和锂离子电池。

[3] 【背景技术】

[4] 超级电容器又被叫做超大容量电化学电容器，是一种介于普通电容器和二次电池之间的新型储能装置。超级电容器存储的能量密度为传统电容器的 10 倍以上，与电池相比，具有更高的功率密度、充放电时间短、充放电效率高、循环使用寿命长等优点，同时超级电容器还具有工作温度范围宽 (-40~75°C)，可靠性好，节约能源和绿色环保等特点，因此可被广泛用作微机的备用电源、太阳能充电器、报警装置、家用电器、照相机闪光灯和飞机的点火装置等，尤其是在电动汽车领域中的开发应用已引起举世的广泛重视。

[5] 超级电容器及锂离子电池的基本要求为容量大、体积小、能量密度和功率密度高。根据能量密度公式 $E=1/2CU^2$ 可知，要提高能量密度，可通过提高比电容的方式来达到，其中比电容主要与其电极材料有关。但传统的用于制造超级电容器及锂离子电池的电极材料普遍存在导电性能有限等问题，导致生产的超级电容器及锂离子电池的能量密度难以进一步提高。

[6] 【发明内容】

[7] 基于此，有必要提供一种导电性优良的电极片。

[8] 一种电极片，包括基片及涂覆在基片上的涂层，其中，涂层含有氟化氧化石墨烯材料。

[9] 优选的，涂层还包括导电剂及粘结剂，且导电剂、粘结剂与氟化氧化石墨烯材料的质量百分数分别为 x 、 y 、 z ， $x+y+z=1$ ， $2\%<x<15\%$ ， $3\%<y<15\%$ ， $75\%<z<95\%$ ，更优选导电剂、粘结剂与氟化石墨稀材料的质量比为 1:1:8，1:1:18，2.5:1:8.5。

[10] 优选的，导电剂为乙炔黑、碳纳米管、气相生长碳纤维、导电石墨及导电碳黑

中的至少一种；粘结剂为聚偏氟乙烯及聚四氟乙烯中的至少一种。

[11] 优选的，涂层的厚度为10~200 μm 。

[12] 上述电极片中采用具有优良导电性能的氟化氧化石墨烯制作，具有较高的能量密度及电传导效率。同时，氟化氧化石墨烯与电解液材料的浸润性好，耐高压，且氟化氧化石墨烯在放电反应过程中生成碳，材料的利用率几乎为100%，放电时内阻并不增加，放电电压稳定到放电末期，从而整个电极片具有较高的稳定性。

[13] 同时还有必要提供一种导电性优良的电极片的制备方法。

[14] 一种电极片的制备方法，包括如下步骤：制备或提供氟化氧化石墨烯材料，将所述氟化氧化石墨烯材料与导电剂、粘结剂混合配置成涂层液；将所述涂层液涂覆至基片上形成涂层，干燥后形成极片；将所述极片辊压、裁剪成电极片。

[15] 优选的，氟化氧化石墨烯材料的制备过程包括如下步骤：使用石墨原料制备氧化石墨烯；将所述氧化石墨烯与由 N_2 和 F_2 组成的混合气体在20~200 $^\circ\text{C}$ 下反应0.5~24小时制得所述氟化氧化石墨烯材料。

[16] 优选的，所述导电剂、粘结剂与氟化氧化石墨烯材料的质量百分数分别为 x 、 y 、 z ， $x+y+z=1$ ， $2\%<x<15\%$ ， $3\%<y<15\%$ ， $75\%<z<95\%$ ；更优选导电剂、粘结剂与氟化石墨稀材料的质量比为1:1:8，1:1:18，2.5:1:8.5；所述导电剂为乙炔黑、碳纳米管、气相生长碳纤维、导电石墨及导电碳黑中的至少一种；所述粘结剂为聚偏氟乙烯及聚四氟乙烯等电池粘结剂中的至少一种。

[17] 优选的，所述涂层的厚度为10~200 μm 。

[18] 上述制备方法操作简便，对设备要求低，可广泛应用。

[19] 此外，还有必要提供一种能量密度较高的超级电容器及锂离子电池。该超级电容器采用上述电极片制作而成，具有较高的能量密度和电传导效率。上述电极片还可以作为锂离子电池的负极，制得的锂离子电池能量密度较高、稳定性较好。

[20] 【附图说明】

[21] 图1为一实施方式的电极片制备流程图；

[22] 图2为实施例1所制得的超级电容器的衡流充放电曲线图。

[23] 【具体实施方式】

[24] 下面主要结合附图及具体实施例对电极片及其制备方法及超级电容器和锂离子电池作进一步详细的说明。

[25] 一实施方式的电极片包括基片及涂覆在基片上的涂层，其中，涂层含有氟化氧化石墨烯材料。

[26] 基片优选导电性能良好的金属基片，如铝基片、铜基片及镍基片等。

[27] 涂层的厚度为 10~200 μm 。优选的，涂层还包括导电剂及粘结剂，其中，导电剂、粘结剂与氟化氧化石墨烯材料的质量百分数分别为 x 、 y 、 z ， $x+y+z=1$ ， $2\%<x<15\%$ ， $3\%<y<15\%$ ， $75\%<z<95\%$ ；更优选导电剂、粘结剂与氟化氧化石墨烯材料的质量比为 1:1:8，1:1:18，2.5:1:8.5；导电剂可以为乙炔黑、碳纳米管、气相生长碳纤维、导电石墨及导电碳黑中的至少一种；粘结剂可以为聚偏氟乙烯（PVDF）及聚四氟乙烯（PFTE）等电池粘结剂中的至少一种。

[28] 该电极片因采用具有优良导电性能的氟化氧化石墨烯制作，具有较高的能量密度及电传导效率。同时，氟化氧化石墨烯与电解液材料的浸润性好，且氟化氧化石墨烯在放电反应过程中生成碳，材料的利用率几乎为 100%，放电时内阻并不增加，放电电压稳定到放电末期，从而整个电极片具有较高的稳定性。

[29] 如图 1 所示，一种上述电极片的制备方法，包括如下步骤：

[30] 步骤 S1：制备或提供氟化氧化石墨烯材料，将所述氟化氧化石墨烯材料与导电剂、粘结剂混合配置成涂层液。

[31] 其中，氟化氧化石墨烯可以采用传统方法制备，也可以采用如下方法制备：

[32] 步骤 S11，提供石墨原料，使用所述石墨原料制备氧化石墨烯：将石墨粉、过硫酸钾及五氧化二磷加入至 70~100 $^{\circ}\text{C}$ 的浓硫酸中，搅拌均匀后冷却 6h 以上，过滤，将沉淀物洗涤至中性，干燥后加入至 0 $^{\circ}\text{C}$ 的浓硫酸中，然后加入高锰酸钾，并控制反应体系的温度在 20 $^{\circ}\text{C}$ 以下 2~4h，再在 35 $^{\circ}\text{C}$ 的油浴中保持 2~4h，然后向反应体系中缓慢加入含双氧水的去离子水溶液直至反应体系的颜色变为亮黄色，抽滤，用盐酸洗涤沉淀物，真空干燥后得到氧化石墨烯。

[33] 步骤 S12，将所述氧化石墨烯与由 N_2 和 F_2 组成的混合气体（以下称氟氮混合气体）在 20~200 $^{\circ}\text{C}$ 下反应 0.5~24h 制得所述氟化氧化石墨烯：将干燥后的氧化

石墨烯装入反应器中通入干燥的氮气 0.5~4h 后通入氟氮混合气体，20~200°C 下反应 0.5~24h，即得到氟化氧化石墨烯，其中，氟氮混合气体中氟气占体积比的 5~30%。

[34] 导电剂、粘结剂与氟化氧化石墨烯材料的质量百分数分别为 x 、 y 、 z ， $x+y+z=1$ ， $2%<x<15%$ ， $3%<y<15%$ ， $75%<z<95%$ ；更优选导电剂、粘结剂与氟化石墨稀材料的质量比为 1:1:8，1:1:18，2.5:1:8.5。导电剂可以选用乙炔黑、碳纳米管、气相生长碳纤维、导电石墨及导电碳黑中的至少一种；粘结剂可以选用聚偏氟乙烯及聚四氟乙烯中的至少一种。

[35] 步骤 S2：将所述涂层液涂覆至基片上形成涂层，干燥后形成极片。优选的，涂层的厚度为 10~200 μm 。

[36] 步骤 S3：将所述极片辊压、裁剪成电极片。

[37] 该制备方法操作简便，对设备要求低，可广泛推广应用。

[38] 上述电极片因其具有及优良的导电性能，可以广泛应用在超级电容器及锂离子电池的制造领域。

[39] 如，应用上述电极片制作的超级电容器，该超级电容器具有较高的能量密度和电传导效率。该超级电容器在制备时，在手套箱中将电极片及相应的隔膜和电解液按照超级电容器的制作工艺进行组装，然后静置一天后进行充放电试验。其中，应用于超级电容器的隔膜优选为聚丙烯隔膜，也可以用本领域常用的其他隔膜替代，应用于超级电容器的电解液可以为常规电解液（如水系的 KOH 等，有机系的 NMe_4BF_4 等），也可以为离子液体电解液（如 LiTFSI/EMITFSI 等）。

[40] 应用上述电极片作电池负极的锂离子电池，能量密度较高、稳定性较好。其中，锂离子电池中常用的电解液可以为有机体系电解液（如 $\text{LiF}_6\text{PC EC}$ 等）也可以为离子液体电解液（如 LiTFSI/ BMITFSI）。电池组装完后，静置 24h 后检测性能。

[41] 以下为具体实施例部分：

[42] 实施例 1

[43] （1）电极材料氟化氧化石墨烯的制备：石墨粉 \rightarrow 氧化石墨烯 \rightarrow 氟化氧化石

墨烯。其中，所用石墨粉的纯度为 99.5%。

- [44] 氧化石墨烯的制备：通过改进的 Hummers 法制备氧化石墨烯，首先将 20g 50 目的石墨粉、10g 过硫酸钾和 10g 五氧化二磷加入至 80°C 的浓硫酸中，搅拌均匀，冷却 6h 以上，过滤，洗涤沉淀至中性后干燥。将干燥后的沉淀加入至 0°C、230mL 的浓硫酸中，再加入 60g 高锰酸钾，混合物的温度保持在 20°C 以下，然后在 35°C 的油浴中保持 2h 后，缓慢加入 920mL 去离子水。15 分钟后，再加入 2.8L 去离子水（其中含有 50mL 浓度为 30% 的双氧水），之后混合物颜色变为亮黄色，趁热抽滤，再用 5L 浓度为 10% 的盐酸进行洗涤、抽滤、在 60°C 真空干燥 48h 即得到氧化石墨烯。
- [45] 氟化氧化石墨烯的制备：将干燥的氧化石墨烯装入反应器中，首先通入干燥的氮气 1.5h，然后通入氟氮混合气体与石墨烯在 100°C 下反应 1h，即可得到氟化氧化石墨烯。其中，氟氮混合气体中氟气占混合气体的 10%，氮气作为氟气的稀释气体。
- [46] （2）电极片的制备：极片 → 极片辊压 → 电极片。
- [47] 极片的制备：称取氟化氧化石墨烯 1.5g，乙炔黑 0.25g、聚偏氟乙烯 0.25g，混合，滴加 NMP（N-甲基吡咯烷酮）使上述混合物变为浆状，充分搅拌使之混合均匀后涂覆到金属铝箔上，涂覆厚度为 200 μ m，然后 100°C 真空干燥 12h 后取出，形成所述极片。
- [48] 极片辊压：将所得的极片用辊压机进行辊压，辊压后的厚度为 165 μ m。
- [49] 裁片：将辊压过的极片用打孔器打成直径为 10mm 的圆形电极片，准确称重。
- [50] （3）超级电容器的组装：在手套箱中将电极片，隔膜及电解液按照超级电容器制作工艺组装成超级电容器，其中隔膜为 celgard2000（美国纳德公司产品），电解液为 0.5mol/L 的 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐溶液。
- [51] 图 2 为制得的超级电容器衡流充放电曲线图（横轴：时间，单位：秒（S）；纵轴：电压，单位：伏（V）），其中电压范围为 0~2.0 伏，电流为 1A/g 电极片。从图 2 中可以看出，该超级电容器充放电曲线呈现较好的线性特征，恒流充放电曲线可以看出，充放电曲线近似等腰三角形，放电曲线的电位与时间成线性关系，呈现明显的双电层特征，且电压降很小，说明材料的内阻很小，适

合快速充放电，容量为 90.38 F/g。由表 1 可以看出该超级电容器的充电比容量为 98.75 F/g，放电比容量为 90.38 F/g，充放电效率为 91.52%，充放电效率较高。

[52] 实施例2

[53] (1) 电极材料氟化氧化石墨烯的制备：同实施例一。

[54] (2) 电极片的制备：极片 → 极片辊压 → 电极片。

[55] 极片的制备：称取氟化氧化石墨烯 2.5g，气相生长碳纤维 0.25g、聚四氟乙烯 0.25g，混合，滴加乙醇使上述混合物变为浆状，充分搅拌使之混合均匀后涂覆到泡沫镍上，涂覆厚度为 160 μ m，然后 100 $^{\circ}$ C 真空干燥 12h 后取出，形成所述极片。

[56] 极片辊压：将所得的极片用辊压机进行辊压，辊压后的厚度为 120 μ m。

[57] 裁片：将辊压过的极片用打孔器打成直径为 8mm 的圆形电极片，准确称重。

[58] (3) 超级电容器的组装：在手套箱中将电极片，隔膜及电解液按照超级电容器制作工艺组装成超级电容器，其中隔膜为 celgard2000（美国纳德公司产品），电解液为 1mol/L 的氢氧化钾溶液。由表 1 可以看出该超级电容器的充电比容量为 185.69 F/g，放电比容量为 182.36 F/g，充放电效率为 98.21%，充放电效率较高。

[59] 实施例3:

[60] (1) 电极材料氟化氧化石墨烯的制备：同实施例一。

[61] (2) 电极片的制备：极片 → 极片辊压 → 电极片。

[62] 极片的制备：称取氟化氧化石墨烯 3.75g，碳纳米管 0.25g、聚偏氟乙烯 0.25g，混合，滴加 NMP 使上述混合物变为浆状，充分搅拌使之混合均匀后涂覆到金属铜箔上，涂覆厚度为 80 μ m，然后 100 $^{\circ}$ C 真空干燥 12h 后取出，形成所述极片。

[63] 极片辊压：将所得的极片用辊压机进行辊压，辊压后的厚度为 50 μ m。

[64] 裁片：将辊压过的极片用打孔器打成直径为 12mm 的圆形电极片，准确称重。

[65] (3) 超级电容器的组装：在手套箱中将电极片，隔膜及电解液按照超级电容器制作工艺组装成超级电容器，其中隔膜为 celgard2000（美国纳德公司产品）

，电解液为 1mol/L 的 $\text{NMe}_4\text{BF}_4/\text{PC}_6$ 溶液。由表 1 可以看出该超级电容器的充电比容量为 101.35 F/g，放电比容量为 95.36 F/g，充放电效率为 94.09%，充放电效率较高。

[66] 实施例4:

[67] (1) 电极材料氟化氧化石墨烯的制备: 同实施例一。

[68] (2) 电极片的制备: 极片 → 极片辊压 → 电极片。

[69] 极片的制备: 称取氟化氧化石墨烯 5.0g，导电石墨 0.25g、聚偏氟乙烯 0.25g，混合，滴加 NMP 使上述混合物变为浆状，充分搅拌使之混合均匀后涂覆到金属铜箔上，涂覆厚度为 50 μm ，然后 100 $^\circ\text{C}$ 真空干燥 12h 后取出，形成所述极片。

[70] 极片辊压: 将所得的极片用辊压机进行辊压，辊压后的厚度为 40 μm 。

[71] 裁片: 将辊压过的极片用打孔器打成直径为 12mm 的圆形电极片，准确称重。

[72] (3) 超级电容器的组装: 在手套箱中将电极片，隔膜及电解液按照超级电容器制作工艺组装成超级电容器，其中隔膜为 celgard2000 (美国纳德公司产品)，电解液为 1mol/L 的 $\text{NMe}_4\text{BF}_4/\text{PC}_6$ 溶液。由表 1 可以看出该超级电容器的充电比容量为 112.69 F/g，放电比容量为 108.63 F/g，充放电效率为 96.40%，充放电效率较高。

[73] 实施例5:

[74] (1) 电极材料氟化氧化石墨烯的制备: 同实施例一。

[75] (2) 电极片的制备: 极片 → 极片辊压 → 电极片。

[76] 极片的制备: 称取氟化氧化石墨烯 6.25g，导电石墨 0.25g、聚偏氟乙烯 0.25g，混合，滴加 NMP 使上述混合物变为浆状，充分搅拌使之混合均匀后涂覆到金属铜箔上，涂覆厚度为 100 μm ，然后 100 $^\circ\text{C}$ 真空干燥 12h 后取出，形成所述极片。

[77] 极片辊压: 将所得的极片用辊压机进行辊压，辊压后的厚度为 80 μm 。

[78] 裁片: 将辊压过的极片用打孔器打成直径为 12mm 的圆形电极片，准确称重。

[79] (3) 超级电容器的组装: 在手套箱中将电极片，隔膜及电解液按照超级电容器制作工艺组装成超级电容器，其中隔膜为 celgard2000 (美国纳德公司产品)

，电解液为 1mol/L 的 $\text{NMe}_4\text{BF}_4/\text{PC}_6$ 溶液。由表 1 可以看出该超级电容器的充电比容量为 98.87 F/g，放电比容量为 90.65 F/g，充放电效率为 91.69%，充放电效率较高。

[80] 实施例6:

[81] (1) 电极材料氟化氧化石墨烯的制备: 同实施例一。

[82] (2) 电极片的制备: 极片 → 极片辊压 → 电极片。

[83] 极片的制备: 称取氟化氧化石墨烯 7.5g，碳纳米管 0.25g、聚偏氟乙烯 0.25g，混合，滴加 NMP 使上述混合物变为浆状，充分搅拌使之混合均匀后涂覆到金属铜箔上，涂覆厚度为 50 μm ，然后 100 $^\circ\text{C}$ 真空干燥 12h 后取出，形成所述极片。

[84] 极片辊压: 将所得的极片用辊压机进行辊压，辊压后的厚度为 45 μm 。

[85] 裁片: 将辊压过的极片用打孔器打成直径为 12mm 的圆形电极片，准确称重。

[86] (3) 超级电容器的组装: 在手套箱中将电极片，隔膜及电解液按照超级电容器制作工艺组装成超级电容器，其中隔膜为 celgard2000 (美国纳德公司产品)，电解液为 1mol/L 的 $\text{NMe}_4\text{BF}_4/\text{PC}_6$ 溶液。由表 1 可以看出该超级电容器的充电比容量为 92.98 F/g，放电比容量为 88.56 F/g，充放电效率为 95.25%，充放电效率较高。

[87] 实施例7:

[88] (1) 电极材料氟化氧化石墨烯的制备: 同实施例一。

[89] (2) 电极片的制备: 极片 → 极片辊压 → 电极片。

[90] 极片的制备: 称取氟化氧化石墨烯 9.5g，碳纳米管 0.25g、聚偏氟乙烯 0.25g，混合，滴加 NMP 使上述混合物变为浆状，充分搅拌使之混合均匀后涂覆到金属铜箔上，涂覆厚度为 20 μm ，然后 100 $^\circ\text{C}$ 真空干燥 12h 后取出，形成所述极片。

[91] 极片辊压: 将所得的极片用辊压机进行辊压，辊压后的厚度为 15 μm 。

[92] 裁片: 将辊压过的极片用打孔器打成直径为 12mm 的圆形电极片，准确称重。

[93] (3) 超级电容器的组装: 在手套箱中将电极片，隔膜及电解液按照超级电容器制作工艺组装成超级电容器，其中隔膜为 celgard2000 (美国纳德公司产品)

，电解液为 1mol/L 的 $\text{NMe}_4\text{BF}_4/\text{PC}_6$ 溶液。由表 1 可以看出该超级电容器的充电比容量为 103.29 F/g，放电比容量为 98.46 F/g，充放电效率为 95.32%，充放电效率较高。

[94] 实施例8:

[95] (1) 电极材料氟化氧化石墨烯的制备: 同实施例一。

[96] (2) 电极片的制备: 极片 → 极片辊压 → 电极片。

[97] 极片的制备: 称取氟化氧化石墨烯 3g，碳纳米管 0.5g、聚偏氟乙烯 0.25g，混合，滴加 NMP 使上述混合物变为浆状，充分搅拌使之混合均匀后涂覆到金属铜箔上，涂覆厚度为 10 μm ，然后 100 $^\circ\text{C}$ 真空干燥 12h 后取出，形成所述极片。

[98] 极片辊压: 将所得的极片用辊压机进行辊压，辊压后的厚度为 8 μm 。

[99] 裁片: 将辊压过的极片用打孔器打成直径为 12mm 的圆形电极片，准确称重。

[100] (3) 超级电容器的组装: 在手套箱中将电极片，隔膜及电解液按照超级电容器制作工艺组装成超级电容器，其中隔膜为 celgard2000 (美国纳德公司产品)，电解液为 1mol/L 的 $\text{NMe}_4\text{BF}_4/\text{PC}_6$ 溶液。由表 1 可以看出该超级电容器的充电比容量为 104.37 F/g，放电比容量为 95.26 F/g，充放电效率为 91.27%，充放电效率较高。

[101] 实施例9:

[102] (1) 电极材料氟化氧化石墨烯的制备: 同实施例一。

[103] (2) 电极片的制备: 极片 → 极片辊压 → 电极片。

[104] 极片的制备: 称取氟化氧化石墨烯 4.0g，碳纳米管 0.5g、聚偏氟乙烯 0.25g，混合，滴加 NMP 使上述混合物变为浆状，充分搅拌使之混合均匀后涂覆到金属铜箔上，涂覆厚度为 80 μm ，然后 100 $^\circ\text{C}$ 真空干燥 12h 后取出，形成所述极片。

[105] 极片辊压: 将所得的极片用辊压机进行辊压，辊压后的厚度为 50 μm 。

[106] 裁片: 将辊压过的极片用打孔器打成直径为 12mm 的圆形电极片，准确称重。

[107] (3) 锂离子电池的组装: 在手套箱中将电极片作为电池负极，再配合相应的电池正极、外壳及电解液按照锂离子电池制作工艺组装成锂离子电池，电解液为离子液体电解液 LiTFSI / BMITFSI。

[108] 表 1 超级电容器充放电比容量及充放电效率

[109]

实施例	充电比容量 (F/g)	放电比容量 (F/g)	充放电效率
实施例 1	98.75	90.38	91.52%
实施例 2	185.69	182.36	98.21%
实施例 3	101.35	95.36	94.09%
实施例 4	112.69	108.63	96.40%
实施例 5	98.87	90.65	91.69%
实施例 6	92.98	88.56	95.25%
实施例 7	103.29	98.46	95.32%
实施例 8	104.37	95.26	91.27%

[110] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式，其描述较为具体和详细，但并不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。应当指出的是，对于本领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明构思的前提下，还可以做出若干变形和改进，这些都属于本发明的保护范围。因此，本发明的保护范围应以所附权利要求为准。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种电极片，包括基片及涂覆在所述基片上的涂层，其特征在于，所述涂层含有氟化氧化石墨烯材料。
- [权利要求 2] 如权利要求1所述的电极片，其特征在于，所述涂层还包括导电剂及粘结剂，且所述导电剂、粘结剂与所述氟化氧化石墨烯材料的质量百分数分别为 x 、 y 、 z ， $x+y+z=1$ ， $2\%<x<15\%$ ， $3\%<y<15\%$ ， $75\%<z<95\%$ 。
- [权利要求 3] 如权利要求2所述的电极片，其特征在于，所述导电剂为乙炔黑、碳纳米管、气相生长碳纤维、导电石墨及导电碳黑中的至少一种；所述粘结剂为聚偏氟乙烯及聚四氟乙烯中的至少一种。
- [权利要求 4] 如权利要求1所述的电极片，其特征在于，所述涂层的厚度为10~200 μm 。
- [权利要求 5] 一种电极片的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：
制备或提供氟化氧化石墨烯材料，将所述氟化氧化石墨烯材料与导电剂、粘结剂混合配置成涂层液；
将所述涂层液涂覆至基片上形成涂层，干燥后形成极片；
将所述极片辊压、裁剪成电极片。
- [权利要求 6] 如权利要求5所述的电极片的制备方法，其特征在于，所述制备氟化氧化石墨烯材料包括如下步骤：
使用石墨原料制备氧化石墨烯；
将所述氧化石墨烯与由 N_2 和 F_2 组成的混合气体在20~200 $^\circ\text{C}$ 下反应0.5~24小时制得所述氟化氧化石墨烯材料。
- [权利要求 7] 如权利要求5所述的电极片的制备方法，其特征在于，所述导电剂、粘结剂与氟化氧化石墨烯材料的质量百分数分别为 x 、 y 、 z ， $x+y+z=1$ ， $2\%<x<15\%$ ， $3\%<y<15\%$ ， $75\%<z<95\%$ ；所述导电剂为乙炔黑、碳纳米管、气相生长碳纤维、导电石墨及导电碳黑中的至少一种；所述粘结剂为聚偏氟乙烯及聚四氟乙烯中的至少一种。
- [权利要求 8] 如权利要求5所述的电极片的制备方法，其特征在于，所述涂层的

厚度为10~200 μm 。

[权利要求 9] 一种超级电容器，其特征在于，包括权利要求1~4中任一项所述的电极片。

[权利要求 10] 一种锂离子电池，包括电池负极，其特征在于，所述电池负极为权利要求1~4中任一项所述的电极片。

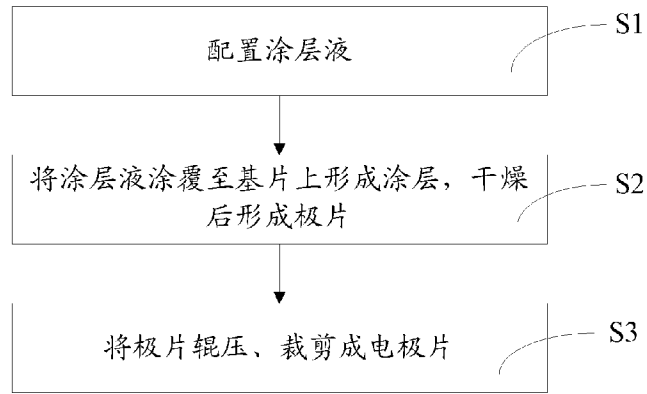


图 1

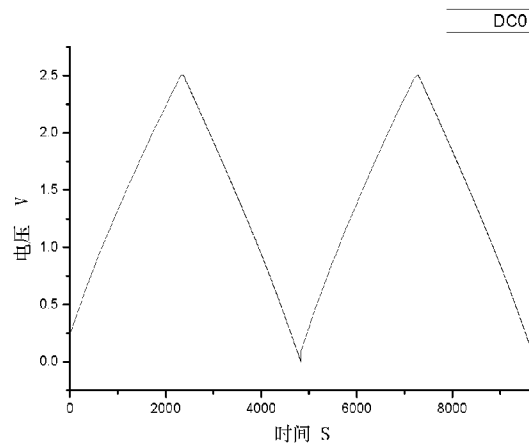


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2010/080134

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C01B31/-; H01M4/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT,WPI,EPODOC,EPTXT,USTXT,WOTXT,CNTXT: oxide, grapheme, fluorin, fluoride

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN101572327A (UNIV TIANJIN) 4 Nov.2009 (04.11.2009) page 3 line 11 to page 5 line 5 of the description	1-10
A	US2010/0055025A1 (Bor Z. Jang et.al) 4 Mar. 2010 (04.03.2010) the whole document	1-10
A	US2004/0197638A1 (Kenneth O. McElrath et.al) 7 Oct. 2004 (07.10.2004) the whole document	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&”document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search
29 Aug.2011 (29.08.2011)

Date of mailing of the international search report
29 Sep. 2011 (29.09.2011)

Name and mailing address of the ISA/CN
The State Intellectual Property Office, the P.R.China
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China
100088
Facsimile No. 86-10-62019451

Authorized officer
WU,Xuli
Telephone No. (86-10)62411542

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2010/080134

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN101572327A	04.11.2009	NONE	
US2010/0055025A1	04.03.2010	NONE	
US2004/0197638A1	07.10.2004	WO2004109837 A2	16.12.2004
		AU2003304194 A1	04.01.2005
		EP1570539 A2	07.09.2005
		JP2006511927T	06.04.2006

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2010/080134

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/133 (2010.01) i

H01M4/1393 (2010.01) i

H01M10/052 (2010.01) i

H01G 9/00 (2006.01) i

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2010/080134

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN101572327A	04.11.2009	无	
US2010/0055025A1	04.03.2010	无	
US2004/0197638A1	07.10.2004	WO2004109837 A2	16.12.2004
		AU2003304194 A1	04.01.2005
		EP1570539 A2	07.09.2005
		JP2006511927T	06.04.2006

A. 主题的分类

H01M4/133 (2010.01) i

H01M4/1393 (2010.01) i

H01M10/052 (2010.01) i

H01G 9/00 (2006.01) i