

# (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 2012/083538 A1

- (51) 国际专利分类号:  
H01M 4/58 (2010.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2010/080139
- (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)。

[见续页]

(54) Title: ELECTRODE SHEET AND ITS PREPARATION METHOD AND 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

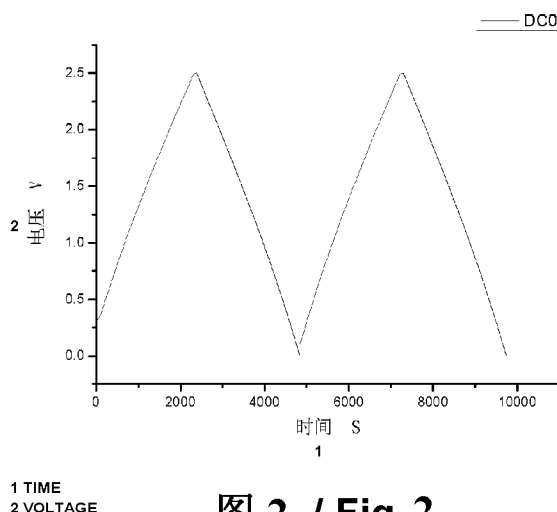


图 2 / Fig. 2

(57) Abstract: An electrode sheet is provided. The electrode sheet includes a substrate and a coating layer coated on the substrate. The coating layer includes a graphene fluoride stuff, the graphene fluoride stuff has excellent conductivity. An electrode material produced by the graphene fluoride stuff has higher energy density and higher conductivity. Furthermore, a preparation method of the electrode sheet, a super capacitor and a lithium ion battery used the electrode sheet are 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, 所述涂层含有氟化石墨烯材料。氟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 2012/083538 A1

**本国际公布:**

- 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

# 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  $x$ 、 $y$ 、 $z$ ， $x+y+z=1$ ， $2\%<x<15\%$ ， $3\%<y<15\%$ ， $70\%<z<95\%$ 。

[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等电池粘结剂的至少一种

- 。
- [11] 优选的，涂层的厚度为 10~200 $\mu\text{m}$ 。
- [12] 上述电极片中采用具有优良导电性能的氟化石墨烯制作，具有较高的能量密度及电传导效率。同时，氟化石墨烯与电解液材料的浸润性好，且氟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：制备或提供氟化石墨烯材料，将所述氟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；液相还原所述氧化石墨烯制得石墨烯；所述石墨烯与由  $\text{N}_2$  和  $\text{F}_2$  组成的混合气体在 50~500 $^\circ\text{C}$  下反应制得所述氟化石墨烯材料。
- [16] 优选的，所述导电剂、粘结剂与氟化石墨烯材料的质量百分数分别为  $x$ 、 $y$ 、 $z$ ， $x+y+z=1$ ， $2\%<x<15\%$ ， $3\%<y<15\%$ ， $70\%<z<95\%$ ；更优选导电剂、粘结剂与氟化石墨烯材料的质量比为 1:1:8，1:1:18，2:1:8.5；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 $\mu\text{m}$ ，更优选涂层的厚度为 50~100 $\mu\text{m}$ 。
- [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 为本发明实施方式的电极片制备流程图；
- [22] 图 2 为实施例一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] 本发明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 $\mu\text{m}$ 。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  $x$ 、 $y$ 、 $z$ ， $x+y+z=1$ ， $2\%<x<15\%$ ， $3\%<y<15\%$ ， $70\%<z<95\%$ 。更优选导电剂、粘结剂与氟化石墨烯材料的质量比为 1:1:8，1:1:18，2:1:8.5。导电剂可以为乙炔黑、碳纳米管、气相生长碳纤维、导电石墨及导电炭黑中的至少一种；粘结剂可以为聚偏氟乙烯及聚四氟乙烯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石墨烯制作，具有较高的能量密度及电传导效率。同时，氟化石墨烯与电解液材料的浸润性好，且氟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：提供氟化石墨烯材料，将所述氟化石墨烯材料与导电剂、粘结剂混合配置成涂层液。
- [31] 其中，氟化石墨烯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，液相还原所述氧化石墨烯制得石墨烯：将上述制得的氧化石墨烯溶于去离子水中得到氧化石墨烯的悬浊液，超声分散悬浊液，向其中加入水合肼并加热到 90~120 $^{\circ}\text{C}$  反应 24~48h，过滤，所得沉淀物依次用水和甲醇洗涤，真

空干燥得到石墨烯。

[34] 步骤 S13，所述石墨烯与由  $N_2$  和  $F_2$  组成的混合气体在  $50\sim 500^\circ\text{C}$  下反应制得所述氟化石墨烯：将干燥后的石墨烯装入反应器中通入干燥的氮气  $0.5\sim 4\text{h}$  后通入氟氮混合气体， $50\sim 500^\circ\text{C}$  下反应  $3\sim 120\text{h}$ ，即得到氟化石墨烯，其中，氟氮混合气体中氟气占体积比的  $10\sim 30\%$ 。

[35] 导电剂、粘结剂与氟化石墨烯材料的质量百分数分别为  $x$ 、 $y$ 、 $z$ ， $x+y+z=1$ ， $2\%<x<15\%$ ， $3\%<y<15\%$ ， $70\%<z<95\%$ ；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。

[36] 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  $10\sim 200\mu\text{m}$ 。

[37] 步骤 S3：将所述极片辊压、裁剪成电极片。

[38] 该制备方法操作简便，对设备要求低，可广泛应用。

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

[40] 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  $\text{KOH}$  等，有机系的  $\text{NMe}_4\text{BF}_4$  等），也可以为离子液体电解液（如  $\text{LiTFSI/EMITFSI}$  等）。

[41] 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  $\text{LiTFSI/BMITFSI}$ ）。电池组装完后，静置  $24\text{h}$  后检测性能。

[42] 以下为具体实施例部分：

[43] 实施例1

- [44] (1) 电极材料氟化石墨烯的制备：石墨粉 → 氧化石墨烯 → 石墨烯 → 氟化石墨烯。其中，所用石墨粉的纯度为 99.5%。
- [45] 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。
- [46] 石墨烯的制备：将 100mg 氧化石墨烯和 100mL 去离子水加入到 250mL 的圆底烧瓶中，此时溶液为棕黄色的悬浊液。然后将悬浊液用 150W 的超声波超声分散。最后向其中加入水合肼（1mL，浓度为 98%）并加热到 100°C 反应 48h。所得石墨烯过滤后依次用水 300mL 和甲醇 300mL 洗涤，在 80°C 下真空干燥箱中干燥 48h。
- [47] 氟化石墨烯的制备：将干燥的石墨烯装入反应器中，首先通入干燥的氮气 3h，然后通入氟氮混合气体与石墨烯在 250°C 下反应 6h，即可得到氟化石墨烯。其中，氟氮混合气体中氟气占混合气体的 30%，氮气作为氟气的稀释气体。
- [48] (2) 电极片的制备：极片 → 极片辊压 → 电极片。
- [49] 极片的制备：称取氟化石墨烯 1.25g，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 $\mu$ m，然后 100°C 真空干燥 12h 后取出，形成所述极片。
- [50] 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 $\mu$ m。
- [51] 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。
- [52] (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 0.5 mol/L 的 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐溶液。

[53] 图 2 为制得的超级电容器衡流充放电曲线图（横轴：时间（time），单位秒（S）；纵轴：电压（Voltage），单位伏（V）），其中电压范围为 0~2.5 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，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 111.32 F/g。由表 1 可以看出该超级电容器的充电比容量为 118.48 F/g，放电比容量为 111.32 F/g，充放电效率为 93.96%，充放电效率较高。

[54] **实施例 2**

[55] （1）电极材料氟化石墨烯的制备：同实施例一。

[56] （2）电极片的制备：极片 → 极片辊压 → 电极片。

[57] 极片的制备：称取氟化石墨烯 2.5g，碳纳米管 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 $\mu\text{m}$ ，然后 100 $^{\circ}\text{C}$  真空干燥 12h 后取出，形成所述极片。

[58] 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 $\mu\text{m}$ 。

[59] 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。

[60] （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。

[61] 由表 1 可以看出该超级电容器的充电比容量为 239.56 F/g，放电比容量为 230.69 F/g，充放电效率为 96.30%，充放电效率较高。

[62] **实施例 3:**

[63] （1）电极材料氟化石墨烯的制备：同实施例一。

[64] （2）电极片的制备：极片 → 极片辊压 → 电极片。

[65] 极片的制备：称取氟化石墨烯 3.75g，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 $\mu\text{m}$ ，然后 100 $^{\circ}\text{C}$  真空干燥 12h 后取出，形成所述极片。

[66] 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 $\mu\text{m}$ 。

[67] 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。

[68] (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  $\text{NMe}_4\text{BF}_4/\text{PC}$  溶液。

[69] 由表 1 可以看出该超级电容器的充电比容量为 98.53 F/g，放电比容量为 95.96 F/g，充放电效率为 97.39%，充放电效率较高。

[70] 实施例 4：

[71] (1) 电极材料氟化石墨烯的制备：同实施例一。

[72] (2) 电极片的制备：极片 → 极片辊压 → 电极片。

[73] 极片的制备：称取氟化石墨烯 9.5g，气相生长碳纤维 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 10 $\mu\text{m}$ ，然后 100 $^\circ\text{C}$  真空干燥 12h 后取出，形成所述极片。

[74] 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 $\mu\text{m}$ 。

[75] 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。

[76] (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  $\text{NMe}_4\text{BF}_4/\text{PC}$  溶液。

[77] 由表 1 可以看出该超级电容器的充电比容量为 106.85 F/g，放电比容量为 102.29 F/g，充放电效率为 95.73%，充放电效率较高。

[78] 实施例 5：

[79] (1) 电极材料氟化石墨烯的制备：同实施例一。

[80] (2) 电极片的制备：极片 → 极片辊压 → 电极片。

[81] 极片的制备：称取氟化石墨烯 6.25g，导电碳黑 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 $\mu\text{m}$ ，然后 100 $^\circ\text{C}$  真空干燥 12h 后取出，形成所述极片。

[82] 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 $\mu\text{m}$ 。

[83] 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。

[84] (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  $\text{NMe}_4\text{BF}_4/\text{PC}$  溶液。

[85] 由表 1 可以看出该超级电容器的充电比容量为 87.81 F/g，放电比容量为 83.24 F/g，充放电效率为 94.80%，充放电效率较高。

[86] 实施例6：

[87] (1) 电极材料氟化石墨烯的制备：同实施例一。

[88] (2) 电极片的制备：极片 → 极片辊压 → 电极片。

[89] 极片的制备：称取氟化石墨烯 7.5g，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 40 $\mu\text{m}$ ，然后 100 $^\circ\text{C}$  真空干燥 12h 后取出，形成所述极片。

[90] 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 35 $\mu\text{m}$ 。

[91] 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。

[92] (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  $\text{NMe}_4\text{BF}_4/\text{PC}$  溶液。

[93] 由表 1 可以看出该超级电容器的充电比容量为 120.03 F/g，放电比容量为 116.26 F/g，充放电效率为 96.86%，充放电效率较高。

[94] 实施例7：

[95] (1) 电极材料氟化石墨烯的制备：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：称取氟化石墨烯 9g，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 120 $\mu\text{m}$ ，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 100 $\mu\text{m}$ 。

[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  $\text{NMe}_4\text{BF}_4/\text{PC}$  溶液。

[101] 由表 1 可以看出该超级电容器的充电比容量为 103.84 F/g，放电比容量为 100.33 F/g，充放电效率为 97.10%，充放电效率较高。

[102] 实施例8:

[103] (1) 电极材料氟化石墨烯的制备：同实施例一。

[104] (2) 电极片的制备：极片 → 极片辊压 → 电极片。

[105] 极片的制备：称取氟化石墨烯 2.125g，导电石墨 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 180 $\mu\text{m}$ ，然后 100 $^\circ\text{C}$  真空干燥 12h 后取出，形成所述极片。

[106] 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 160 $\mu\text{m}$ 。

[107] 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。

[108] (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  $\text{NMe}_4\text{BF}_4/\text{PC}$  溶液。

[109] 由表 1 可以看出该超级电容器的充电比容量为 95.66 F/g，放电比容量为 92.92 F/g，充放电效率为 97.13%，充放电效率较高。

[110] 实施例9:

[111] (1) 电极材料氟化石墨烯的制备：同实施例一。

[112] (2) 电极片的制备：极片 → 极片辊压 → 电极片。

[113] 极片的制备：称取氟化石墨烯 8.5g，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 30 $\mu\text{m}$ ，然后 100 $^\circ\text{C}$  真空干燥 12h 后取出，形成所述极片。

[114] 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 25 $\mu\text{m}$ 。

[115] 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。

[116] (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  $\text{NMe}_4\text{BF}_4/\text{PC}$  溶液。

[117] 由表 1 可以看出该超级电容器的充电比容量为 110.18 F/g，放电比容量为

101.32 F/g，充放电效率为 97.96%，充放电效率较高。

[118] 实施例10:

[119] (1) 电极材料氟化氧化石墨烯的制备: 同实施例一。

[120] (2) 电极片的制备: 极片 → 极片辊压 → 电极片。

[121] 极片的制备: 称取氟化氧化石墨烯 5.0g, 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 $\mu$ m, 然后 100 $^{\circ}$ C 真空干燥 12h 后取出, 形成所述极片。

[122] 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 $\mu$ m。

[123] 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。

[124] (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。

[125] 表 1 超级电容器充放电比容量及充放电效率

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	118.48	111.32	93.96%
实施例 2	239.56	230.69	96.30%
实施例 3	98.53	95.96	97.39%
实施例 4	106.85	102.29	95.73%
实施例 5	87.81	83.24	94.80%
实施例 6	120.03	116.26	96.86%
实施例 7	103.84	100.33	97.10%
实施例 8	95.66	92.92	97.13%
实施例 9	110.18	101.32	97.96%

[127] 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，本发明专利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 $x$ 、 $y$ 、 $z$ ， $x+y+z=1$ ， $2\%<x<15\%$ ， $3\%<y<15\%$ ， $70\%<z<95\%$ 。
- [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 $\mu\text{m}$ 。
- [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：  
制备或提供氟化石墨烯材料，将所述氟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，所述氟化石墨烯材料的制备包括如下步骤：  
使用石墨原料制备氧化石墨烯；  
液相还原所述氧化石墨烯制得石墨烯；  
所述石墨烯与由 $\text{N}_2$ 和 $\text{F}_2$ 组成的混合气体在50~500 $^{\circ}\text{C}$ 下反应制得所述氟化石墨烯材料。
- [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 $x$ 、 $y$ 、 $z$ ， $x+y+z=1$ ， $2\%<x<15\%$ ， $3\%<y<15\%$ ， $70\%<z<95\%$ ；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 $\mu\text{m}$ 。
- [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。

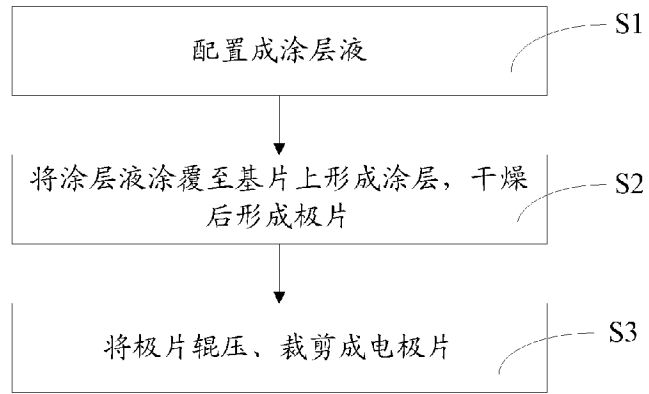


图 1

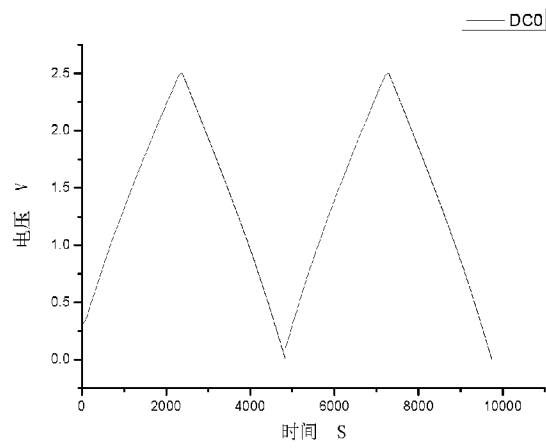


图 2

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/CN2010/080139

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
H01M4/58(2010.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC:H01M2,H01M4,H01M10		
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) EPODOC; WPI; CNPAT: electrode, positive, negative, cathode, anode, graphite, graphene, carbon, fluorid?, fluorin, F		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN101385168A (CALIFORNIA INST OF TECHNOLOGY etc) 11 Mar.2009 (11.03.2009) claims, description pages 6-8, 18, 21, 28	1-10
X	CN101796673A (PANASONIC CORP) 4 Aug.2010 (04.08.2010) claims, examples	1-10
X	CN101632189A (CALIFORNIA INST OF TECHNOLOGY) 20 Jan. 2010 (20.01.2010) claims, examples	1-10
A	CN101383231A (UNIV NANKAI) 11 Mar.2009 (11.03.2009) the whole document	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:	"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 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "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) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "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 "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 "&" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search 16 Aug.2011 (16.08.2011)	Date of mailing of the international search report <b>01 Sep. 2011 (01.09.2011)</b>	
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  <b>Zhang Xiaolin</b> Telephone No. (86-10)62411560	

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
PCT/CN2010/080139

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN101385168A	11.03.2009	WO2007098369A2	30.08.2007
		WO2007098369A3	10.07.2008
		EP1992028A2	19.11.2008
		KR20080111011A	22.12.2008
		JP2009527875T	30.07.2009
CN101796673A	07.08.2010	WO2009031293A1	12.03.2009
		JP2009152174A	09.07.2009
		EP2202829A1	30.06.2010
		JP4510912B2	28.07.2010
		US2010203390A1	12.08.2010
CN101632189A	20.01.2010	WO2008113023A1	18.09.2008
		US2009111021A1	30.04.2009
		EP2132811A1	16.12.2009
		CA2679635A1	18.09.2008
		JP2010521782T	24.06.2010
CN101383231A	11.03.2009	WO2010045888A1	29.04.2010

国际检索报告

国际申请号  
**PCT/CN2010/080139**

<b>A. 主题的分类</b>		
H01M4/58(2010.01)i		
按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类		
<b>B. 检索领域</b>		
检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)		
IPC:H01M2,H01M4,H01M10		
包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献		
在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) EPODOC; WPI; CNPAT: 电极, 正极, 负极, 阴极, 阳极, 石墨, 石墨烯, 碳, 氟, electrode, positive, negative, cathode, anode, graphite, graphene, carbon, fluorid?, fluorin, F		
<b>C. 相关文件</b>		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN101385168A (加州理工学院等) 11.3 月 2009 (11.03.2009) 权利要求, 说明书第 6—8、18、21、28 页	1—10
X	CN101796673A (松下电器产业株式会社) 4.8 月 2010 (04.08.2010) 权利要求, 实施例	1—10
X	CN101632189A (加州理工学院) 20.1 月 2010 (20.01.2010) 权利要求, 实施例	1—10
A	CN101383231A (南开大学) 11.3 月 2009 (11.03.2009) 全文	1—10
<input type="checkbox"/> 其余文件在 C 栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件		“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件
国际检索实际完成的日期 16.8 月 2011 (16.08.2011)		国际检索报告邮寄日期 <b>01.9 月 2011 (01.09.2011)</b>
ISA/CN 的名称和邮寄地址: 中华人民共和国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088 传真号: (86-10)62019451		授权官员  <b>张晓琳</b>  电话号码: (86-10) <b>62411560</b>

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号  
**PCT/CN2010/080139**

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN101385168A	11.03.2009	WO2007098369A2	30.08.2007
		WO2007098369A3	10.07.2008
		EP1992028A2	19.11.2008
		KR20080111011A	22.12.2008
		JP2009527875T	30.07.2009
CN101796673A	04.08.2010	WO2009031293A1	12.03.2009
		JP2009152174A	09.07.2009
		EP2202829A1	30.06.2010
		JP4510912B2	28.07.2010
		US2010203390A1	12.08.2010
CN101632189A	20.01.2010	WO2008113023A1	18.09.2008
		US2009111021A1	30.04.2009
		EP2132811A1	16.12.2009
		CA2679635A1	18.09.2008
		JP2010521782T	24.06.2010
CN101383231A	11.03.2009	WO2010045888A1	29.04.2010