

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H01M 4/60 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200880007725.6

[43] 公开日 2010 年 1 月 20 日

[11] 公开号 CN 101632189A

[22] 申请日 2008.3.14

[21] 申请号 200880007725.6

[30] 优先权

[32] 2007.3.14 [33] US [31] 60/906,915

[86] 国际申请 PCT/US2008/057092 2008.3.14

[87] 国际公布 WO2008/113023 英 2008.9.18

[85] 进入国家阶段日期 2009.9.9

[71] 申请人 加州理工学院

地址 美国加利福尼亚

[72] 发明人 R·亚扎米 史清芳

[74] 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司

代理人 吴晓萍 钟守期

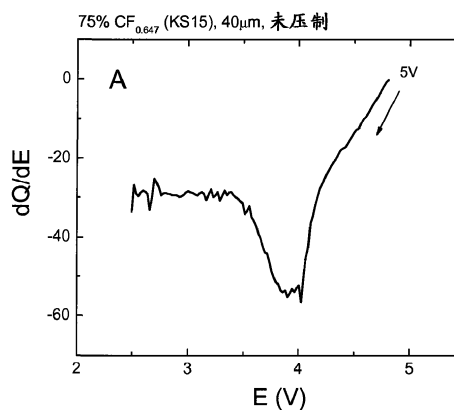
权利要求书 3 页 说明书 26 页 附图 32 页

[54] 发明名称

高放电率的电池

[57] 摘要

包含氟化的碳材料的改善的电极组合物。所述电极组合物可包括低氟化的碳材料和大于 10 重量%的导电材料的结合物。所述电极组合物也可包括低氟化的碳材料与不同的氟化的碳材料的结合物。这些电极组合物适用于电化学装置中，例如原电池、二次电池和超级电容器，并且与常规 CF_1 阳极组合物相比，可提供高放电率下增强的性能。



1. 一种电极组合物，该组合物含有：

- a) 一种低氟化的碳质材料，其中氟对碳的平均比率大于 0.5；和
- b) 一种导电材料

其中将所述低氟化的碳质材料和所述导电材料相互混合，以所述低氟化的碳质材料和所述导电材料的总重计，所述低氟化的碳质材料的量为 10 重量%至 88 重量%，并且所述导电材料的量为 12 重量%至 90 重量%。

2. 权利要求 1 的电极组合物，其中所述导电材料的量对所述导电材料和所述低氟化的碳质材料的量的比率为 15%至 85%。

3. 权利要求 1-2 之一的电极组合物，其中以所述电极组合物的总重计，所述电极组合物还含有 1 重量%至 20 重量%的粘合剂，并且所述导电材料的量大于 10 重量%。

4. 权利要求 3 的电极组合物，其中以所述电极组合物的总重计，所述导电材料的量大于或等于 25 重量%。

5. 权利要求 1-4 之一的电极组合物，其中所述导电材料为一种碳质材料。

6. 一种含有权利要求 5 的电极组合物的电极，其中所述电极组合物的密度大于 1.0 g/cm^3 。

7. 权利要求 6 的电极，其中所述电极组合物的密度大于或等于 1.5 g/cm^3 。

8. 一种电化学电池，该电池包括：

- a) 含权利要求 1-7 之一的电极组合物的第一电极；
- b) 含锂或锂合金的第二电极；和
- c) 一种电解质；

其中所述第一电极和第二电极被分隔开。

9. 权利要求 8 的电化学电池，所述电化学电池已在不超过 C/10 的速率下经过至少半小时的不超过该电池初始容量的 10%的放电。

10. 一种电极组合物，该组合物含有：

- a) 含一种低氟化的碳质材料的第一氟化碳质材料；和
- b) 与所述第一氟化碳质材料不同的第二氟化碳质材料；

其中将所述第一氟化碳质材料和所述第二氟化碳质材料相互混合，并且以所述第一材料和第二材料的总重计，所述第一材料的量为5重量%至95重量%。

11. 权利要求10的电极组合物，其中所述第一氟化碳质材料的量为25重量%至75重量%。

12. 权利要求10-11之一的电极组合物，其中所述低氟化的碳质材料的氟对碳的平均比率大于0.5。

13. 权利要求10-12之一的电极组合物，其中所述第二氟化碳质材料的氟对碳的平均比率大于或等于1.0。

14. 权利要求10-12之一的电极组合物，其中所述第二氟化碳质材料为 C_2F 。

15. 权利要求10-12之一的电极组合物，其中所述第二氟化碳质材料含有另一种低氟化的碳质材料，所述两种低氟化的碳质材料的氟对碳的平均比率不同，且第一种低氟化的碳质材料的氟对碳的平均比率大于0.5。

16. 权利要求10-15之一的电极组合物，其中以所述电极组合物的总重计，所述电极组合物还含有1重量%至20重量%的粘合剂材料。

17. 权利要求10-16之一的电极组合物，其中所述电极组合物还含有一种导电材料；以所述电极组合物的总重计，所述导电材料的量为5重量%至50重量%。

18. 权利要求17的电极组合物，其中所述导电材料为一种碳质材料。

19. 一种含有权利要求18的电极组合物的电极，其中所述电极组合物的密度大于 1.0 g/cm^3 。

20. 一种含有权利要求19的电极组合物的电极，其中所述电极组合物的密度大于或等于 1.5 g/cm^3 。

21. 一种电化学电池，该电池含有

- a) 含权利要求10-20之一的电极组合物的第一电极；
- b) 含锂或锂合金的第二电极；和
- c) 一种电解质；

其中所述第一电极和第二电极被分割开。

22. 权利要求 21 的电化学电池, 所述电化学电池已在不超过 $C/10$ 的速率下经过至少半小时的不超过该电池初始容量的 10% 的放电。

高放电率的电池

相关申请的互相参引

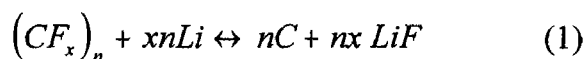
本申请要求于 2007 年 3 月 14 日提交的美国临时申请 No. 60/906,915 的优先权, 该临时申请的内容通过引用纳入本说明书中, 只要与本说明书的公开内容不相抵触。

背景技术

氟化碳在商业上用作锂原电池的阳极材料。石墨的氟化使得氟可嵌入碳层之间。已知 Li/CF_x 电池系统在室温下能以 $\text{C}/100$ 的速率 (即每小时电池电流为电池容量的 $1/100$) 传送最高达 700 Wh/kg 、 1000 Wh/l 的能量密度 (参见, 例如 Bruce, G. Development of a CF_x D Cell for Man Portable Application. in Joint Service Power Expo. 2005; 以及 Gabano, J.P., ed. Lithium Batteries, by M. Fukuda & T. Iijima. 1983, Academic Press: New York)。在这些系统中阴极通常具有通常在 $\text{CF}_{1.05}$ 至 $\text{CF}_{1.1}$ 范围内的碳-氟化物的化学计量。然而, 已知这种阴极材料放电率有限, 而且经常需使电流低于 $\text{C}/50$ (每小时电池电流为电池容量的 $1/50$) 以避免电池极化和大的容量损耗。 CF_x 的高达 $10^{15} \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ 的高电阻率是所观测到的放电率有限的一个可能原因, 因为阴极厚度和性能之间存在很强的关联作用; 阴极越厚越倾向于速率越有限 (参见, 例如, V.N.Mittkin, J. Structural Chemistry, 2003, Vol 44, 82-115, 译自 Zhurnal Structunoi Khimii, 2003, Vol 44, 99-138)。

氟化碳的其他工业应用包括用作固体润滑剂或用作极活泼的分子氧化剂例如 BrF_3 和 ClF_3 的储存器。

在锂/ CF_x 电池中, 电池的总放电反应——最早由 Wittingham (1975) *Electrochem. Soc.* 122:526 提出, 可由以下方程式(1)表示:



由此, 理论放电比容量 Q_{th} , 以 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 表示, 由以下方程式(2)给出:

$$Q_{th}(x) = \frac{xF}{3.6(12 + 19x)} \quad (2)$$

其中 F 为法拉第 (Faraday) 常数, 且 3.6 为单位换算常数。

因此, 具有不同化学计量的 $(CF_x)_n$ 材料的理论容量如下: $x=0.25$, $Q_{th}=400 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$; $x=0.33$, $Q_{th}=484 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$; $x=0.50$, $Q_{th}=623 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$; $x=0.66$, $Q_{th}=721 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$; 及 $x=1.00$, $Q_{th}=865 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

已提出用于电池用途的多种氟化碳质材料。授予 Watanabe 等人的美国专利 3,536,532 记载了一种包括如下阳极的原电池, 所述阳极含有一种由式 $(CF_x)_n$ 表示的晶体氟化碳作为主要活性材料, 其中 x 不小于 0.5 但不大于 1。授予 Watanabe 等人的美国专利 3,700,502 记载了一种包括如下阳极的电池, 所述阳极含有由式 $(CF_x)_n$ 表示的无定形或部分无定形的固体氟化碳作为其活性材料, 其中 x 在大于 0 至 1 的范围内。授予 Watanabe 等人的美国专利 4,247,608 记载了一种包括如下阳极的电解电池, 所述阳极含有一种由式 $(C_2F)_n$ 表示的聚单氟化二碳作为主要活性材料, 式中 n 为整数。授予 Yazami 等人的美国专利申请公开文本 2007/0231696 记载了用于构成电化学装置的多层氟化纳米材料例如多壁纳米管的氟化。所述氟化材料可含有未氟化的和/或“轻度氟化的”相。氟化纳米管材料还被 Chamssedine 等人和 Yazami 等人所记载 (F.Chamssedine, Reactivity of Carbon Nanotubes with Fluorine Gas Chem. Mat. 19(2007)161-172; Fluorinated Carbon Nanotubes for High Energy and High Power Densities Primary Lithium Batteries Electrochem. Comm. 9(2007)1850-1855)。授予 Yazami 等人的美国专利申请公开文本 2007/0231697 记载了低氟化的石墨和焦炭的制备, 其中所述低氟化的材料含有未氟化的相和/或“轻度氟化的”相, 并且记载了这些材料在电化学装置中的用途。授予 Yazami 等人的美国专利申请公开文本 No.2007/0077495 和 US2007/0077493 以及国际专利公开文本 WO/2007/040547 也记载了低氟化石墨材料的制备和用途。

掺入了氟化的碳材料的电极组合物还可掺入一种导电性材料, 例如炭黑或石墨。授予 Kozawa 等人的美国专利 6,956,018 记载了将以活性及导电材料重量计的 5-40 重量%的导电材料掺入含聚氟化碳 $(CF_x)_n$ 的电极组合物中; 所述电极组合物与锌阳极和碱性水溶液电解

质联合使用。授予 Watanabe 等人的美国专利 5,753,786 记载了将最高达 100 重量%的导电材料（以活性材料的量计）掺入一种电极组合物中。所述活性材料为一种通过将分解的残碳氟化而获得的氟化石墨。授予 Watanabe 等人的美国专利 4,247,608 报道了掺入一种导电剂并含有 C_2F 的电极组合物。具有低至 25 重量%的 C_2F 的电极组合物也被报道。

结合不同氟化碳质材料的电极组合物也已被报道。授予 Shia 等人的美国专利 4,686,161 和 4,765,968 报道了通过将不显示明显电压抑制的添加剂 CF_x 与确实显示电压抑制的主体 CF_x 混合来消除电压抑制。授予 Tung 等人的美国专利 4,681,823 报道了一种用于消除电压抑制的全氟化或过氟化的 CF_x 与少量低氟化（underfluorinated）材料的混合物。授予 Pyszczyk 的美国专利申请 US 2007/0281213 报道了氟化碳材料的混合物，所述混合物提供了一种可用于预测在使用期间随电化学电池放电的剩余能量容量的电化学电池电压特性。

发明内容

在本发明的不同实施方案中，本发明提供包含不同活性材料的混合物和/或活性材料与大于常用量的导电材料的混合物的电极组合物。在一个实施方案中，本发明提供含有氟化的碳活性材料的改善的电极组合物。这些电极组合物适于用在例如原电池、二次电池和超级电容器等电化学装置中。同常规 CF_1 阳极组合物相比，这些电极可提供高放电率下的增强的性能。例如，本发明的电极组合物能够达到使用 CF_1 所不能达到的比功率密度。

氟化的碳材料包括聚一氟化碳（ CF_1 ）和聚（一氟化二碳）（ C_2F ）。氟化的碳材料还包括低氟化的碳质材料。本文所用表述“低氟化的碳质材料”是指一种多组分的碳质材料，该碳质材料含有其中至少一些碳牢固地键合至氟上的氟化的碳质组分，和未氟化的碳质组分，和/或其中氟未牢固地键合至碳上的“轻度氟化的”碳质组分。氟化的碳材料还包括氟与碳的比率为约 1 的“全氟化的”材料。在一个实施方案中，所述氟化的碳质材料为颗粒形式；所述颗粒的平均尺寸可为 1 微米至 100 微米。

在一个实施方案中，本发明提供一种电化学电池，其包括一个含有一种本发明电极组合物的第一电极；一个含有锂或锂合金的第二电极；以及一种电解质。在一个实施方案中，第一电极组合物含有一种低氟化的碳质材料、一种碳质的导电材料和一种粘合剂，并且其中该第一电极组合物的密度大于约 1.25。在一个实施方案中，所述电池通过在低于约 C/10 的放电率下经过至少半小时放电最多至电池初始容量的 10% 而进行预处理。其后电池的放电通常在更高速率下发生。

在本发明的一方面中，所述电极组合物除氟化的碳活性材料外还包含大量的导电材料。在该实施方案中， Li/CF_x 电池中包含的导电材料的量通常超过 10 重量%（以电极组合物的总重量计）。合适的导电材料包括，但不限于，碳质材料，例如乙炔黑、炭黑、粉状石墨、焦炭、碳纤维和碳纳米管。当该电极组合物用于原电池的阴极时，可获得高的电池放电率。在不同的实施方案中，最大电池放电率大于或等于 1C、5C、10C、25C 或 50C。相比而言， Li/CF_1 的常规放电率可为约 C/50。这些电极组合物还可承受较高的比功率密度。在一个实施方案中，单位活性材料重量的比功率密度大于或等于 10 kW/kg、20 kW/kg、30 kW/kg 或 40 kW/kg。

在一个实施方案中，本发明提供一种包含低氟化的碳质材料和导电材料的电极组合物，其中所述低氟化的碳质材料和所述导电材料相互混合，且以导电材料和低氟化的碳质材料的重量计，所述导电材料的重量%为 12% 至 90%。在另一个实施方案中，电极组合物还含有 1 重量% 至 20 重量% 的粘合剂材料，且以电极组合物的总重计，所述导电材料的量大于 10 重量%。在不同的实施方案中，氟化水平 x 为 0.5 至 0.95、0.63 至 0.95、0.66 至 0.95，或 0.7 至 0.95。

在另一个实施方案中，本发明提供一种电极，该电极含有一种氟化的碳质材料、一种导电材料和一种粘合剂材料，其中所述氟化的碳质材料、导电材料和粘合剂相互混合，且以导电材料和低氟化的碳材料的重量计，所述导电材料的重量%大于 50% 且小于或等于 90%。在另一个实施方案中，导电材料的量大于 75%。所述氟化的碳质材料可为一种低氟化的材料， CF_x （其中 x 大于或等于 1），或 C_2F 。在一个实施方案中，所述氟化的碳质材料为一种低氟化的材料。在另一个实

施方案中，所述氟化的材料为全氟化的。

在本发明的另一方面中，所述电极组合物包含不同的氟化的碳材料的混合物。在一个实施方案中，所述不同的氟化的碳材料具有不同的氟化水平。在另一个实施方案中，所述不同的氟化的材料可基于不同的碳质材料（例如，电极组合物可为氟化的碳和氟化的焦炭的混合物，所述氟化的材料可具有相同或不同的氟化水平）。氟化的碳材料的组合可用于调节装置的性能。例如，具有相对较高能量密度和相对较低功率性能的氟化的碳质材料可与具有较高功率性能的氟化的碳质材料混合，从而得到一种适于相对较高的能量密度和功率密度用途的混合物。这种混合物包括 CF_1 和低氟化的碳质材料的混合物，以及两种低氟化的碳质材料——其中之一具有相对较高的氟对碳的比率——的混合物。

在一个实施方案中，本发明提供一种电极组合物，该组合物含有：

- a) 一种含有低氟化的碳质材料的第一氟化碳质材料；和
- b) 一种与所述第一氟化碳质材料不同的第二氟化碳质材料；

其中所述第一和第二氟化碳质材料相互混合，且以第一和第二材料的总重计，第一材料的量为 5 重量%至 95 重量%。

在另一个实施方案中，所述电极组合物还包括一种与所述氟化的碳质材料相互混合的导电材料，其中导电材料的量为总电极组合物的 5 重量%至 50 重量%。如前所述，向电极组合物中掺入高于常用量的导电材料可提高电极组合物的最大放电率和/或最大比功率密度。

在本发明的另一个方面中，本发明提供使用本发明电极组合物制备具有选定的能量和功率特性的电极的方法。在不同的实施方案中，本发明方法还可使用本文所述的电极致密化技术和预放电技术。在一个实施方案中，这些方法包括以下步骤：选择在一个特定的比功率密度时所需的电极的比能量密度，然后选择一种满足上述指定条件的本发明电极组合物。在一个实施方案中，这种电极组合物包括至少一种低氟化的碳质材料。在一个实施方案中，所指定的比功率密度大于用全氟化焦炭材料通常所能达到的比功率密度。

附图说明

图 1 示出了使用含有 CF1 活性材料的 120 微米厚的电极（未致密化）获得的放电曲线。

图 2 示出了电池预放电后对电压延迟的抑制；阴极组合物包含 50% CF1。

图 3 示出了在 1C 放电率下电极厚度对含 75%CF1 活性材料的阴极组合物的放电曲线的影响。

图 4 示出了较薄电极和 C/30 下的 2%预放电对含有 75%CF1 活性材料的阴极组合物所得放电曲线的综合影响。

图 5 示出了致密化对含有 75%CF1 活性材料的 60-80 微米厚阴极（初始厚度）所得放电曲线的影响。

图 6 示例说明致密化对含有 75%CF1 活性材料的 40 微米厚阴极所得放电曲线的影响。

图 7 比较电极厚度和致密化对三种不同电池构造的 Ragone 图的影响。

图 8 示出了致密化对含有 CF0.744 活性材料的阴极所得放电曲线的影响。

图 9 示出了用于纽扣电池构造中的阻抗测量的三电极电化学电池的示意图。

图 10 示出了阻抗测量的相关放电 OCV 曲线。

图 11 示出了在不同的电池放电状态（以%计）下获得的阻抗 Nyquist 图。

图 12a-12e 示出了含有以下各阴极组合物的电池的放电曲线：
50%CF: 35%ABG: 15%PVDF; 40%CF: 45%ABG: 15%PVDF;
30%CF: 55%ABG: 15%PVDF; 20%CF: 65%ABG: 15%PVDF;
10%CF: 75%ABG: 15%PVDF。

图 13 示出了含有不同 CF1 活性材料量的阴极的能量密度对功率密度的 Ragone 图。计算基于纯 CF 材料的量。上 x-轴刻度为以 kW/Kg 计的实际功率密度。

图 14 示出了含有不同 CF1 活性材料量的阴极的能量密度对功率密度的 Ragone 图。计算基于(CF+碳材料)的量。上 x-轴刻度为以 kW/Kg 计的实际功率密度。

图 15 示出了最大放电率和最大功率密度相对于电极中碳的百分比的图。功率密度的计算基于(CF+碳材料)的量。

图 16 示出了最大放电率和最大功率密度相对于电极中碳的百分比的图。功率密度的计算基于 CF 的量。

图 17 示出了对于含有 75%CF_x (x=0.647) 且未致密化的电极组合物的微分放电容量对电压的图。可充电电池在放电之前充电至 5 V。

图 18 示出了对于含有 75%CF_x (x=0.647) 的致密化电极组合物的微分容量对电压的图。可充电电池在放电之前充电至 4.5 V、4.8 V 和 5 V。

图 19 示出了对于含有 50%CF_x (x=0.647) 的致密化电极组合物的微分容量对电压的图。可充电电池在放电之前充电至 4.5 V、4.8 V 和 5 V。

图 20 示出了可耗功率测试方案 (wearable power test protocol) 的开始 24 小时的功率曲线。

图 21 示出了在可耗功率测试方案中使用的每个放电功率占总能量的百分比。

图 22 示出了具有含 CF1 活性材料的阴极的电池的电压对时间的图。

图 23 示出了具有含 CF_x (x=0.74) 活性材料的阴极的电池的电压对时间的图。

图 24 示出了具有含重量比为 1:1 的 CF1 和 CF_x (x=0.74) 活性材料的混合物的阴极的电池的电压对时间的图。

图 25 示出了以下三种不同电池的平均工作电压随时间的变化: 1: CF_x (x=0.74); 2: CF1; 3: 重量比为 1:1 的 CF1:CF_x。

图 26 示出了以下四种不同电池在 C/20 的放电曲线: 1: CF1; 2: CF_x (x=0.74); 3: 重量比为 2:1 的 CF1:CF_x; 4: 重量比为 1:1 的 CF1:CF_x。

图 27 示出了阴极组合物含 75%的来自氟化多壁纳米管的 CF_x (x=0.76) 的电池的放电曲线。

图 28 示出了阴极组合物含 40%的来自氟化多壁纳米管的 CF_x (x=0.76) 的电池的放电曲线。

图 29 示出了将 75%CF_x (x=0.76)、40%CF_x (x=0.76) 和 40%CF 的情形进行比较的 Ragone 图。

具体实施方式

术语“电化学电池”是指将化学能转换为电能或将电能转换为化学能的装置和/或装置部件。电化学电池通常具有两个或多个电极（例如正极或负极），其中发生在电极表面的电极反应导致了电荷转移过程。电化学电池包括但不限于，原电池、二次电池、锂电池和锂离子电池。常规电池和/或电池组的构造是本领域已知的，参见例如美国专利 No.6,489,055、4,052,539、6,306,540、Seel and Dahn J. Electrochem. Soc. 147(3) 892-898 (2000)。电化学双层电容器 (EDLC) 和混合电池-EDLC 体系也被认为是这类用途的电化学电池 (Conway, B, Journal of Solid State Electrochemistry, 7: 637(2003); Hu X et al. J. Electrochem. Soc., 154(2007)A1026-1030)。本公开内容也包括二次电化学电池串联和/或并联作为电池组和/或超级电容器的组合。

术语“容量”是电化学电池的一个特征，其指一个电化学电池例如蓄电池所能够容纳的电荷总量。容量通常以安培-小时为单位表示。术语“比容量”是指一个电化学电池例如蓄电池每单位重量的容量输出量。比容量通常用安培-小时 kg⁻¹ 为单位表示。理论比容量称为 Q_{th} 。

术语“放电率”是指电化学电池放电时的电流。放电电流可以安培为单位表示。或者，放电电流可表示为“C/n”速率，其中 n 为使电池完全放电在理论上所需的小时数。例如，在 C/5 和 3C 速率下，预计分别在 5 小时和 20 分钟内达到完全放电。在强度 I_x 的恒定放电电流下，理论放电时间 t_d 通过 $Q_{th}(x)=I_x t_d$ 得出。 I_x 为以电流每单位重量（例如 mA/g）为单位的放电电流强度。相应地，C/n 速率下的放电电流通过方程 (3) 得出：

$$I_x = \frac{Q_{th}(x)}{n}, \quad (3)$$

I_x 以 mA/g 计， $Q_{th}(x)$ 以 mAh/g 计，且 n 以小时计。

“电流密度”是指每单位电极面积的电流流量。

“活性材料”是指电极中参与电化学电池中存储和/或传输能量的

电化学反应的材料。本发明提供具有含氟化或低氟化的碳质活性材料的正极的电化学电池。

Li/CF_x 电池与其他类型的电池相比，可具有高能量密度、平稳的电流曲线和长贮藏寿命。然而，常规 Li/CF_x 电池的放电曲线在初始放电阶段显示出一种特征性的电压延迟（有时也称为电压抑制）。在所述电压延迟期间，电池电压小于其平稳值。这种效应可通过对电池电容的一部分（例如，小于或等于 10%）预放电而加以抑制。在一个实施方案中，所述预放电过程包括放电不超过电池初始容量的 10%。在一个实施方案中，所述预放电率小于或等于电池初始容量的 5%。在不同的实施方案中，放电时间可为 0.5 小时至 5 小时，或 1 小时至 3 小时。在一个实施方案中，放电率不大于 C/10。放电电流可恒定或变化。因此，本发明还提供一种在不大于 C/10 的速率下经过至少 1 小时使不超过电池初始容量的 10% 放电之后的电化学电池。

在一个实施方案中，本发明提供一种电化学装置，该装置含有一个第一电极和一个第二电极，以及一种置于二者之间的离子传导材料，其中所述第一电极含有一种氟化的碳质材料。在一个实施方案中，所述电化学装置为一种电化学电池或电池组。在一个实施方案中，对所述电化学装置进行预充电。

所述氟化的碳质材料通常存在于一种还包含导电材料的组合物中，所述导电材料可选自例如以下物质，例如乙炔黑、炭黑、粉状石墨、焦炭、碳纤维、碳纳米管、石墨晶须、和金属粉末如粉状的镍、铝、钛和不锈钢。在一个实施方案中，所述导电材料为一种碳质材料。在一个实施方案中，该材料的导电性大于所述氟化的碳质材料的导电性。所述导电材料可为颗粒形式，以利于其与电极组合物中的其他组分的混合。在一个实施方案中，所述导电材料的颗粒尺寸为 1 微米至 100 微米。

所述导电材料可改善电极组合物的导电性。在一个实施方案中，所述导电材料存在的量为组合物的约 1 重量%至约 10 重量%，或约 3 重量%至约 8 重量%。掺入最高达 10 重量%的导电材料是本领域已知的。

在本发明的另一方面，所述电极组合物含有明显更大量的导电材

料。掺入这样的量可改善高放电率下的电极性能。

在一个实施方案中，所述电极组合物含有一种低氟化的碳质材料和一种导电材料，其中导电材料的重量%为 12%至 90%，其中所述重量百分比基于导电材料的重量除以导电材料和氟化的碳质材料的重量的总和计。在其他实施方案中，以导电材料和氟化的碳质材料的重量计，导电材料的量为 15 重量%至 85 重量%、20 重量%至 80 重量%、30 重量%至 70 重量%、或 40 重量%至 60 重量%。在不同的实施方案中，所述低氟化的碳质材料的氟对碳的比率为 0.5-0.95、0.63-0.95、0.66-0.95 或 0.7-0.95。

含氟化的碳质材料和导电材料的组合物通常还含有一种聚合物粘合剂，优选的聚合物粘合剂至少部分氟化。因而，示例性粘合剂包括但不限于，聚环氧乙烷 (PEO)、聚偏 1,1-二氟乙烯 (PVDF)、聚丙烯腈 (PAN)、聚四氟乙烯 (PTFE) 和聚(乙烯-共-四氟乙烯) (PETFE)。

在一个实施方案中，除所述低氟化的碳质材料和所述导电材料外，所述电极组合物还含有一种粘合剂材料。在一个实施方案中，以电极组合物 (低氟化的碳质材料、导电材料和粘合剂) 的总重计，粘合剂材料的量为 1 重量%至 20 重量%，且导电材料的量大于 10 重量%。在另一个实施方案中，粘合剂的量为电极组合物总重量的 5 重量%至 15 重量%，其余为电极组合物。在其他实施方案中，以电极组合物的总重计，导电材料的量大于或等于 25 重量%、30 重量%、40 重量%、50 重量%、60 重量%、70 重量%或 75 重量%。其余的电极组合物为低氟化的材料。在不同的实施方案中，以电极组合物的总重计，所述低氟化的材料的量为 10 重量%至 80 重量%、10 重量%至 70 重量%、10 重量%至 60 重量%、10 重量%至 50 重量%、20 重量%至 70 重量%、或 30 重量%至 70 重量%。

在一个实施方案中，掺入大量的导电材料可改善电极在高放电率下的性能。在不同的实施方案中，最大电池放电率大于或等于 1C、2C、4C、6C、10C、15C、20C、30C、40C、50C、60C、70C、80C、90C 或 100C。在不同的实施方案中，每单位重量的活性材料和导电材料的比功率密度大于或等于 5 kW/kg、6 kW/kg、7 kW/kg、8 kW/kg、9 kW/kg 或 10 kW/kg。在不同的实施方案中，每单位重量的活性材料和导电材

料的最大功率密度大于或等于 6 kW/kg、8 kW/kg、10 kW/kg、12 kW/kg 或 14 kW/kg。在一个实施方案中，每单位重量的活性材料的比功率密度大于或等于 10 kW/kg、20 kW/kg、30 kW/kg 或 40 kW/kg。在不同的实施方案中，每单位重量活性材料的最大功率密度大于或等于 10 kW/kg、20 kW/kg、30 kW/kg、40 kW/kg、50 kW/kg、60 kW/kg 或 80 kW/kg。

在另一方面中，本发明提供一种电极组合物，该组合物含有：

- a) 含一种低氟化的碳质材料的第一氟化碳质材料；以及
- b) 与所述第一氟化碳质材料不同的第二氟化碳质材料；

其中所述第一和第二氟化碳质材料相互混合，且以第一和第二材料的总重计，第一材料的量为 5 重量%至 95 重量%，在不同的实施方案中，以第一和第二材料的总重计，第一材料的量为 10 重量%至 90 重量%、20 重量%至 80 重量%、30 重量%至 70 重量%、40 重量%至 60 重量%、30 重量%至 95 重量%、40 重量%至 95 重量%、50 重量%至 95 重量%、大于 50 重量%至 95 重量%、60 重量%至 95 重量%、70 重量%至 95 重量%、40 重量%至 90 重量%、50 重量%至 90 重量%、大于 50 重量%至 90 重量%、60 重量%至 95 重量%、70 重量%至 90 重量%。在不同的实施方案中，所述低氟化的碳质材料中氟对碳的比率为 0.18 至 0.95、0.33-0.95、0.36-0.95、0.5-0.95、大于 0.5 至 0.95、0.63-0.95、0.66-0.95、0.7-0.95 或 0.7-0.9。

在一个实施方案中，除所述氟化的碳质材料和可能存在的导电材料之外，所述电极组合物还包括一种粘合剂材料。在一个实施方案中，以电极组合物（氟化的碳质材料、导电材料（如果存在）和粘合剂）的总重计，粘合剂材料的量为 1 重量%至 20 重量%。在另一个实施方案中，粘合剂的量为电极组合物总重的 5 重量%至 15 重量%，其余为氟化材料和导电材料（如果存在）。

在另一个实施方案中，除氟化的碳质材料和可能存在的粘合剂材料之外，所述电极组合物还含有一种导电材料。在不同的实施方案中，以电极组合物的总重计，导电材料的量为 5 重量%至 50 重量%、小于或等于 5 重量%、小于或等于 10 重量%、大于 10 重量%，或者大于或等于 20 重量%、25 重量%、30 重量%、40 重量%、50 重量%、60

重量%、70重量%或75重量%。其余的电极组合物为氟化材料和粘合剂（如果存在）。

在一个实施方案中，本发明提供一种电极组合物，该组合物含有氟对碳的平均比率大于0.5的第一低氟化材料和氟对碳的平均比率大于或等于1的第二氟化碳质材料的混合物。在该情况下，与相同放电条件下第一材料的能量密度相比，第二材料的加入可增加混合物的能量密度。此外，由于低氟化材料通常比全氟化材料具有更好的功率性能，因此所述混合物的功率性能可优于全氟化材料的功率性能。在一个实施方案中，以两种材料的总重计，第一材料的量为40重量%至60重量%，第二材料的量为60重量%至40重量%。在其他的实施方案中，第一材料中氟对碳的平均比率为0.63-0.95、0.66-0.95、0.7-0.95或0.7-0.9。

在另一个实施方案中，本发明提供一种电极组合物，该组合物含有一种至少两种低氟化材料的混合物。在一个实施方案中，只将两种低氟化材料进行混合。在一个实施方案中，第一材料中氟对碳的平均比率大于0.5且大于第二材料中氟对碳的平均比率。在该情况下，与相同放电条件下第一材料的功率密度相比，第二材料的加入可增加功率密度。在一个实施方案中，以两种材料的总重计，第一材料的量为60至95重量%，第二材料的量为5%至40重量%。在不同的实施方案中，第一材料中氟对碳的平均比率为0.63-0.95、0.66-0.95、0.7-0.95或0.7-0.9。在不同的实施方案中，第二材料中氟对碳的平均比率大于或等于0.18、0.33、0.36、0.5、0.63、0.66或0.7。在另一个实施方案中，第一材料的氟水平为0.7-0.95，且第二材料的氟水平为0.33-0.5，一个示例性的组合物含有80重量%的 $x=0.85$ 的第一材料和20%的 $x=0.36$ 的第二材料。在这一示例性组合物中， $x=0.85$ 的材料可为氟化石墨，且 $x=0.36$ 的材料可为氟化焦炭。

在一个实施方案中，在给定的放电率下，添加剂材料的容量可大于原材料的容量。如果存在足量的添加剂，则两种材料的混合物的容量可大于原材料的容量（如对选定的截止电压所测得的）。对于更复杂的放电条件例如可耗功率测试方案，使用所述混合物的电池还可具有比使用原始材料的电池更长的寿命。

在本发明的另一方面中,所述电极组合物可包含除碳氟化物外的活性材料。这种材料包括但不限于,锂电池的阳极材料,例如 Li_xC_6 、 Li_xSi 、 Li_xGe 、 Li_xSn 、 LiTi_yO_z (钛酸锂);碱性电池的阳极材料,例如 Zn ;锂原电池和锂可充电电池的阴极材料,例如 MnO_2 、 FeS 、 FeS_2 、 S (硫)、 $\text{AgV}_2\text{O}_{5.5}$ (银钒氧化物或 SVO)、 LiMO_2 ($\text{M}=\text{Co}$ 、 Ni 、 Mn 、 Al 、 Li 或其结合物)、 LiMn_2O_4 、 LiMPO_4 ($\text{M}=\text{Co}$ 、 Ni 、 Mn 、 Al 、 Li 或其结合物);以及干电池、盐电池或碱性锌电池的阴极材料,例如 MnO_2 、 Ag_2O 、 AgO 。在一个实施方案中,这些材料可与大于 10 重量%的导电材料结合。在另一个实施方案中,这些阳极材料的混合物可用于电极组合物中。在又一个实施方案中,这些阴极材料彼此和碳氟化物的混合物可用于电极组合物中。这些混合物还可与大于 10%的导电材料结合。这些电极组合物还可在使用前致密化,并将掺入这些电极组合物的电池在使用前预放电。

通常地,将一种或多种氟化碳质材料、导电材料(如果存在)和粘合剂(如果存在)与一种溶剂混合而形成一种浆料。然后使所述浆料沉积或涂覆在传导基质上从而形成电极。如果氟化颗粒为长形的,则它们在沉积过程中可至少部分地进行排列。例如,剪切排列可用于使低氟化颗粒进行排列。特别优选的导电基质为铝,虽然也可使用许多其他导电基质例如不锈钢、钛、铂、金等。

然后可蒸除浆料中的溶剂,形成一层电极组合物的薄膜。所述薄膜可加工至所需密度。加工所述电极组合物的合适的方法包括用于转移机械能的多种方法,例如但不限于,对膜的压制、冲压、压花

(*embossing*)或轧制。还可在加工过程中加热所述电极组合物。加工时间也是一个影响最终密度的重要因素。在不同的实施方案中,加工后薄膜的最终密度大于 1.0 g/cm^3 、大于或等于 1.25 g/cm^3 、或者大于或等于 1.5 g/cm^3 。电极的厚度可根据具体用途的需要进行调节。对于需要较高功率密度的用途,可能需要使用较薄的电极。密度使用下式计算:

$$d = \frac{4m}{\pi D^2 h} \quad (4)$$

其中 m =阴极盘的重量,以克计; D =阴极(薄膜或片状)的直径,

以厘米计；且 h =电极厚度，以厘米计。

例如，在锂原电池中，前述电极充当阴极，阳极提供锂离子源，其中离子传导性材料通常为一种被非水电解质浸透的微孔材料或非织造材料。所述阳极可含有，例如一种锂或锂金属合金（例如 LiAl ）或碳-锂的箔片或薄膜，优选锂金属箔片。所述离子传导性材料含有一种具有低电阻并显示较高强度、良好的化学及物理稳定性以及整体均一性的常规“隔膜”材料。如上所述，本文优选的隔膜材料为微孔性或非织造材料，例如非织造聚烯烃，如非织造聚乙烯和/或非织造聚丙烯；以及微孔聚烯烃膜，如微孔聚乙烯、聚四氟乙烯（PTFE）和玻璃纤维。一种示例性微孔性聚乙烯材料为从 Hoechst Celanese 购得的名为 Celgard.RTM（例如 Celgard.RTM. 2400、2500 和 2502）的材料。所述电解质必须为非水的，因为锂在含水介质中具有反应性。合适的非水电解质由溶于疏质子有机溶剂的锂盐组成，所述疏质子有机溶剂例如碳酸亚丙酯（PC）、碳酸亚乙酯（EC）、碳酸甲乙酯（EMC）、二甲醚（DME）及其混合物。PC 和 DME 的混合物是常用的，通常其重量比为约 1:3 至约 2:1。适用于该目的的锂盐包括但不限于， LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、 LiAlCl_4 等。应认识到，在使用中，电压的变化导致阳极处锂离子的产生，并且所述离子通过电解质浸渍的隔膜向阴极的低氟化碳质材料迁移，使电池“放电”。

低温电解质已被 Whitacre 等人所提及（Low Temperature Li-CF_x Batteries Based on Sub-Fluorinated Graphitic Materials J. Power Sources 160(2006)577-584; Enhanced Low-Temperature Performances of Li-CF_x Batteries Electrochem. Solid State Let. 10(2007)A166-A170）。

在一个实施方案中，本发明提供一种电化学装置，其中所述装置为一种锂原电池，其中第一电极用作阴极，第二电极用作阳极并含有锂离子源，且离子传导性材料将第一和第二电极物理分隔，防止它们之间的直接电接触。

在另一个实施方案中，所述氟化碳质材料用于二次电池，即可充电电池例如可充电锂电池中。在这种情况下，阳离子例如锂离子通过一种固体或凝胶聚合物电解质——其也用作物理隔膜——传导至低氟化的电极，在此藉由低氟化材料进行嵌入或脱出。固体聚合物电解质

的实例包括化学惰性的聚醚，例如聚环氧乙烷（PEO）、聚环氧丙烷（PPO）以及其他聚醚，其中所述聚合材料中浸渍或结合有盐，所述盐例如锂盐，如前述段落中所述的锂盐。凝胶聚合物电解质的实例包括浸渍或结合有诸如上文所述的非水性电解质的聚 1,2-二氟乙烯（PVDF）均聚物或共聚物。

在另一个实施方案中，本发明提供一种电化学装置，其中所述装置为一种二次电池，其中第二电极含有一种选自元素周期表第 1、2 和 3 族的金属的离子源，且所述离子传导性材料含有一种能够传导所述金属阳离子并使第一和第二电极物理分隔的固体聚合物电解质。

在本发明的又一方面中，提供一种可充电电池，该电池包括：一个含有低氟化碳质材料的第一电极，所述电极能够接收和释放选自元素周期表第 1、2 和 3 族的金属阳离子；一个含有所述金属阳离子源的第二电极；以及一种能传导所述金属阳离子并物理分隔所述第一和第二电极的固体或凝胶聚合物电解质。

在另一个实施方案中，本发明提供一种电化学装置，其中所述装置为一种超级电容器。电化学超级电容器是一种含有电极和电解质的电存储装置，其通常具有较高的充电率和放电率。超级电容器是一种电能存储单元，其中离子储存于电极表面上或电极表面附近。与每一个存储的离子相关的是可中和电极表面总电荷的存储的电荷（电子或空穴）；电荷通常存储于电极/电解质界面处的“双层”中。因此，超级电容器也被称为电化学双层电容器。放电时，储存于表面的离子迁移至电解质中，而相关的电荷释放至外电路，从而提供电流。与电池不同，每单位重量的超级电容器通常储存较少能量，但通常可在短得多的时间范围内充电和放电。电化学超级电容器的电极通常使用较高活性表面积的材料，例如碳和金属氧化物。

本文所用的氟化碳质材料是一种其中已引入氟的碳质材料。在本发明中，这种氟化通常包括碳和氟之间键的形成。氟与碳既能形成离子键也能形成共价键。在一些情况下，C-F 键也被归为强度介于离子键和共价键之间的中间态（例如部分离子、半离子、半共价）。氟化方法可影响存在于氟化产品中的键的类型。

氟对碳（F/C）的平均比率可作为对氟化的程度和水平的度量。该

平均比率可通过增重测量法 (weight uptake measurements) 或通过定量 NMR 测量法而确定。当氟沿碳材料的壁厚不均匀分布时, 该平均比率可能与可通过 X-射线光电子能谱法 (XPS) 或 ESCA 获得的表面的氟对碳的比率不同。在一些实施方案中, 氟对碳的平均比率 (F/C) 可大于或等于 1。术语 CF1 或 CF 可在本文中用于指代氟对碳的公称比率约为 1 或更大的氟化的碳。

在一个实施方案中, 所述碳质材料是低氟化的, 且包括未氟化的碳质组分和/或其中氟未牢固地与碳键合的“轻度氟化的”碳质组分。多相低氟化碳质材料可包括碳质相的混合物, 所述碳质相包含: 未氟化的碳质相 (例如石墨或焦炭)、“轻度氟化的”相和一种或多种氟化的相 (例如, 聚一氟化碳 (CF_1); 聚一氟化二碳等)。在一个实施方案中, 低氟化的石墨或焦炭材料通过授予 Yazami 等人的美国专利申请公开文本 20070231697 中记载的方法制备, 并且比用本领域已知的其他类型的氟化方法制备的具有相同平均 F/C 比率的材料保留了更大量的未氟化的碳、“轻度氟化的”碳或其结合物。在不同的实施方案中, 所述低氟化的材料的平均化学组成为 CF_x , 其中 $0.18 \leq x \leq 0.95$ 、 $0.33 \leq x \leq 0.95$ 、 $0.36 \leq x \leq 0.95$ 、 $0.5 \leq x \leq 0.95$ 、 $0.63 \leq x \leq 0.95$ 、 $0.66 \leq x \leq 0.95$ 、 $0.7 \leq x \leq 0.95$ 或 $0.7 \leq x \leq 0.9$ 。在一个实施方案中, 所述低氟化的材料的氟对碳比率大于 0.63 且小于或等于 0.95。在不同的实施方案中, 所述低氟化的材料中未氟化的和“轻度氟化的”碳的量介于 5% 至 40% 之间、5% 至 37% 之间、5% 至 25% 之间、10% 至 20% 之间, 或约为 15%。

在一个实施方案中, 所述低氟化的碳质材料为一种低氟化的石墨材料, 该石墨材料的平均化学组成为 CF_x , 其中 $0.63 \leq x \leq 0.95$, 其中所述低氟化的石墨的 ^{13}C 核磁共振波谱法分析提供的波谱含有至少一个相对于四甲基硅烷 (TMS) 中心在约 100 至 150 ppm 之间的化学位移峰和另一个相对于 TMS 中心在约 84-88 ppm 处的化学位移峰。

在一个实施方案中, 所述低氟化的碳质材料是一种通过使相干长度 L_c 介于 5 nm 和 20 nm 之间的焦炭直接氟化而制得的低氟化的焦炭材料, 所述低氟化的焦炭材料的平均化学组成为 CF_x , 其中 $0.63 \leq x \leq 0.95$, 所述低氟化的焦炭的 ^{13}C 核磁共振波谱法分析提供的波谱含有至少一个相对于四甲基硅烷 (TMS) 中心介于约 100 至 150 ppm

之间的化学位移峰和另一个相对于 TMS 中心在约 84-88 ppm 处的化学位移峰。

在另一个实施方案中，所述低氟化的材料为一种如授予 Yazami 等人的美国专利申请公开文本 2007/0231696 中记载的氟化的碳纳米材料。这些氟化的碳纳米材料可含有未氟化的碳相，和至少一种其中至少一些碳共价键合或接近共价键合至氟上的氟化的碳产品；其中所述碳纳米材料在氟化前具有基本有序的多层结构。在不同的实施方案中，氟对碳的平均比率介于 0.06 至 0.68 之间、0.3 至 0.66 之间或 0.3 至 0.6 之间。

在另一个实施方案中，所述氟化的碳纳米材料可含有至少一种如下的氟化的碳产品，即其中至少一些碳共价键合或接近共价键合至氟上，并且其平均层间距介于石墨聚一氟化二碳的平均层间距和石墨聚一氟化碳的平均层间距之间，其中所述碳纳米材料在氟化之前具有多层结构。在不同的实施方案中，氟对碳的平均比率为小于 1.0、0.3 至 0.8 之间或 0.6 至 0.8 之间、0.39 至 0.95 之间、0.39 至 0.86 之间、0.39 至 0.68 之间、0.68 至 0.86 之间，或 0.74 至 0.86 之间。

在一个实施方案中，所述氟化的碳纳米材料与通过一种石墨氟化物 $(C_2F)_n$ 和 $(CF)_n$ 的混合物制备的材料具有一些相似特性。X-射线衍射法分析表明，该产品具有中心位于 12.0 度和 41.5 度处的 2 θ 峰。这种化合物的层间距约为 0.72nm。这种化合物的 ^{13}C -NMR 波谱在 42 ppm 处存在共振，这表示未氟化的 sp^3 碳原子。NMR 分析还表明，碳和氟之间是共价键合。还可存在少量的 CF_2 和 CF_3 组分。另一种氟化的碳产品可具有类似于 $(CF)_n$ 的结构。X-射线衍射分析表明，该化合物具有中心位于大于 12.0 度且小于 41.5 度的 2 θ 峰。该化合物的层间距约为 0.60 nm。NMR 分析还表明，碳和氟之间为共价键合。还可存在少量的 CF_2 和 CF_3 组分。

许多碳质材料可用于本发明电极中的氟化材料，所述碳质材料包括石墨、焦炭和碳质纳米材料，如多壁碳纳米管、碳纳米纤维、多层碳纳米颗粒、碳纳米晶须和碳纳米棒。在一个实施方案中，本发明使用通过石墨或焦炭颗粒或碳纳米材料直接氟化得到的低氟化的碳质材料。通过石墨颗粒氟化得到的低氟化的碳质材料在本文中也可称为低

氟化石墨或低氟化石墨材料。类似地,通过焦炭颗粒的氟化而得到的低氟化的碳质材料在本文中也可称为低氟化焦炭或低氟化焦炭材料。

碳同素异形体与氟气的反应性由于石墨化程度或碳材料的类型而大不相同 (Hamwi A. et al; *J. Phys. Chem. Solids*, 1996, 57(6-8), 677-688)。通常,石墨化程度越高,反应温度就越高。碳氟化物已通过氟、或氟和惰性气体的混合物的存在下直接氟化而得到。当使用石墨作为原料时,300℃以下未观察到明显氟化。从350至640℃,形成两种在晶体结构和组成方面存在较大不同的石墨氟化物:聚一氟化二碳 $(C_2F)_n$ 和聚一氟化碳 $(CF)_n$ (Nakajima T.; Watanabe N. *Graphite fluorides and Carbon-Fluorine compounds*, 1991, CRC Press, Boston; Kita Y.; Watanabe N.; Fujii Y.; *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, 101, 3832)。在两种化合物中,碳原子都呈 sp^3 杂化,并且碳六边形由平面构型变形为“椅式”或“船式”构型。聚一氟化二碳在约350℃获得并且具有特征结构,其中沿六方晶格的c-轴,相邻的两个氟层通过强共价C-C键合的两个碳层分开(2阶(stage))。另一方面,在约600℃得到的聚一氟化碳的结构中在相邻的两个氟层之间仅有一个碳层(1阶)。在350至600℃之间得到的石墨氟化物具有介于 $(C_2F)_n$ 和 $(CF)_n$ 之间的组成,并由这两项的混合物组成(Kita, 1979, 如上)。阶s表示分隔两个连续氟层的碳层数。由此1阶化合物的层堆叠顺序为FCF/FCF.....,而2阶化合物的顺序为FCCF/FCCF.....。已知聚一氟化二碳和聚一氟化碳均具有较差的导电性。低氟化的碳质材料包括在导致碳质原料不完全或部分氟化的条件下暴露于氟源的碳质材料。部分氟化的碳材料包括其中外部部分已基本与氟反应而内部区域保持大部分未反应的材料。

碳-氟插层化合物也已通过向气体混合物中掺入其他能用作氟化催化剂的化合物而得到,所述氟化催化剂例如HF或其他氟化物。这些方法可允许氟化在较低温度进行。这些方法还可制备除 $(C_2F)_n$ 和 $(CF)_n$ 之外的插层化合物(N. Watanabe et al., “Graphite Fluorides”, Elsevier, Amsterdam, 1988, 第240-246页)。在HF或金属氟化物的存在下制备的这些插层化合物在氟含量很低时($F/C < 0.1$)具有离子特性,或在较高氟含量($0.2 < F/C < 0.5$)下具有离子-共价键

(iono-covalent)特性。在任意情况下,通过电子能谱化学分析(ESCA)

测定的键合能给出了对于 F_{1s} 线的最主要峰小于 687 eV 且对于 C_{1s} 线的最主要峰小于 285 eV 的值 (T. Nakajima, Fluorine-carbon and Fluoride-carbon, Chemistry, Physics and Applications, Marcel Dekker 1995 p. 13)。

在一个实施方案中, 用于本发明的低氟化的碳质材料为一种含有氟化的碳质组分和未氟化的碳质组分和/或其中氟未牢固地键合至碳上的“轻度氟化的”碳质组分的多组分材料。与仅由氟化相聚一氟化二碳、聚一氟化碳及其结合物组成的材料所获得的电导率相比, 未氟化的和/或“轻度氟化的”碳质组分的存在可提供更高的电导率。

在一个实施方案中, 所述低氟化的碳质材料含有多个纳米结构颗粒; 其中每个纳米结构颗粒均包含多个氟化域 (domain) 和多个未氟化域。在本说明书中, “域”为材料的一种结构组分 (structural component), 其具有特征组成 (例如未氟化的或氟化的)、相 (例如无定型、晶型、 C_2F 、 CF_1 、石墨、焦炭、碳纤维、碳纳米材料例如多壁碳纳米管、碳晶须、碳纤维等) 和/或形态。可用于正极活性材料的低氟化碳质材料含有多个不同的域。各氟化域和未氟化域对于某些用途而言优选具有至少一个小于约 50 纳米的物理尺寸 (例如长度、深度、截面尺寸等), 并且对于某些用途而言更优选具有至少一个小于约 10 纳米的物理尺寸。特别用于在低温下提供高性能的电化学电池的正极活性材料包含具有氟化域和未氟化域的纳米结构颗粒, 且所述氟化域和未氟化域遍布在所述活性材料的每一个纳米结构颗粒中, 并且在一些实施方案中基本均匀地遍布于所述活性材料的每一个纳米结构颗粒中。在一些实施方案中, 正极活性材料颗粒的氟化域含有一种平均化学计量为 CF_y 的低氟化的碳质材料, 其中 y 为氟原子对碳原子的平均原子比率且选自约 0.8 至约 0.9 范围内, 并且正极活性材料颗粒的未氟化域含有未氟化的碳质相, 例如石墨、焦炭、多壁碳纳米管、多层碳纳米纤维、多层碳纳米颗粒、碳纳米晶须和碳纳米棒。

“室温”是指选自约 293 至 303 K 范围内的温度。

通过以下非限制性实施例可进一步理解本发明。

本申请通篇中所有参考文献, 例如专利文件, 包括公布或授权的专利或等同物; 专利申请公开文本; 和非专利文献文件或其他来源的

材料；在此通过引用的方式整体纳入本文，如同通过引用的方式单独纳入一般，只要每篇参考文献与本申请的公开内容至少部分不相抵触（例如，将部分抵触的参考文献除该文献中部分抵触的部分外通过引用的方式纳入）。

本说明书中提及的所有专利和出版物表明了本发明所属领域的技术人员的技术水平。本文所引用的参考文献通过引用的方式整体纳入本文以表明本领域的现状，在某些情况下为它们的提交日时的状态，并且如果需要，也可将此信息应用于本发明，以排除（例如放弃）现有技术中的具体实施方案。例如，当要求保护一种化合物时，应理解的是，现有技术中已知的化合物、包括在本文公开的参考文献（特别是所参考的专利文件）中公开的某些化合物，并不意欲包括在本权利要求书中。当要求保护一种化合物时，应理解的是，本领域已知的化合物、包括本文公开的参考文献中公开的化合物，并不意欲包括在内。当本文使用马库什（Markush）组或其他分组时，该组中的所有各元素和该组中可能的所有组合及亚组合均意欲逐一包括在本公开文本中。

除非另有声明，所描述或示例的每种制剂或组分的组合均可用于实施本发明。化合物的具体名称仅为示例性的，如所知，本领域普通技术人员可对该相同化合物进行不同的命名。当本发明描述一种化合物而未指明该化合物的具体异构体或对映体，例如在化学式或化学名中，该描述意欲包括单独或以任意结合形式存在的所述化合物的每一个异构体和对映体。本领域普通技术人员将认识到的是，除具体示例出的以外的方法、装置元件、原料和合成方法均可用于本发明的实施而无需借助过多实验。任何所述方法、装置元件、原料和合成方法的所有本领域已知的功能等效物均意欲包括在本发明内。只要本说明书中给出一个范围，例如温度范围、时间范围，或组成范围，所有中间范围和子范围，以及包括在所给范围中的所有各值均意欲包括在本公开内容内。

本文所用的“包括”与“包含”、“含有”或“特征在于”同义，并且是包括型的或开放式的，并不排除另外的、未描述的元素或方法步骤。本文所用的“由……组成”排除要求保护的元素中未指出的任何元素、

步骤或成分。本文所用“主要由.....组成”不排除实质上不影响要求保护的内容的基本特征和新特征的材料或步骤。本文中提及术语“包括”时，特别是对组合物中的组分进行说明或对装置中的元件进行说明时，应理解为包括那些主要由所述组分或元件组成的和由所述组分或元件组成的组合物和方法。本文所适当地示例性描述的本发明可在缺少本文未具体公开的任意一种或多种元素、一个或多个限制的情况下实施。

所用术语和表述作为说明性术语使用，而不具有限制性，并且这种术语和表述的使用不意于排除所示出或描述的特征的任意等效物或其部分，而应认识到，可在要求保护的本发明范围内进行多种改进。因此，应理解的是，尽管本发明已通过优选实施方案和任选特征进行了具体公开，但是本领域技术人员也可采用本文所公开概念的改进和变型方案，并且所述改进和变型方案被认为在所附权利要求书限定的本发明范围内。

通常，本文所用术语和短语具有其在本领域公认的含义，所述公认含义可参见本领域技术人员已知的标准书本、期刊文献和文章。提供前述定义是为了阐明它们在本发明中的具体应用。

虽然本文的描述包含许多具体特征，但是这些特征不应解释为限制本发明的范围，而应解释为仅提供对本发明目前一些优选实施方案的示例说明。例如，由此本发明的范围应由所附权利要求及其等同方式确定，而非由所给实施例确定。

实施例 1：预放电和电极致密化对具有 CF1 和 CF_x (x=0.744) 活性材料的电极的影响

所用的碳氟化物为一种获自 Lodestar PC10 产品的氟化焦炭（石油基焦炭 CF1）和 CF_x (x=0.744，由石墨制得)。制备含有一个 CF 阴极和一个金属锂阳极的 2016-型纽扣电池。作为一种典型的阴极组合物，将 CF1/CF_x 粉末与乙炔黑石墨(ABG)和 PVDF 粘合剂以 75:10:15 的重量比在丙酮溶液中混合 2 小时。将混合物溶液在空气中蒸发，得到一种厚度为约 120 μm 的薄膜。再根据类似技术制备厚度约 60-80 μm 的多个薄膜。将一些 60-80 μm 薄膜通过冲压致密化至约 35 μm 的厚度。未经致密化的薄膜的初始密度为约 0.8+/-0.1 g/cm³，而致密化薄膜的密

度为约 $1.6 \pm 0.1 \text{ g/cm}^3$ 。将薄膜切割成直径为 10 mm 的电极,并在 100°C 真空干燥过夜。在测试电池中,将一个 Celgard 2400 隔膜置于 CF 阴极和 Li 阳极之间。电解质为 1M LiBF_4 的 EC/DME (1:1) 溶液。

图 1 示出了使用含有 CF1 活性材料 (Lodestar, PC/10, 75%) 的 120 微米厚电极 (未致密化) 获得的放电曲线。在该电池构造中,可接受的最快放电率为 C/2; 1C 速率时性能较差。

图 2 示出了电池预放电后对电压延迟的抑制; 阴极组合物包括 50% 的 CF1 活性材料。在 10C 放电率下的电压延迟效应通过在低放电率下预放电 2% 的电池容量而进行抑制。

图 3 示出了在 1C 放电率下对于含 75%CF1 活性材料的阴极组合物的电极厚度对放电曲线的影响。具有较薄电极的电池的能量是具有较厚电极的电池能量的 2.7 倍。

图 4 示出了较薄电极和 C/30 下 2% 预放电对含有 75%CF1 活性材料的阴极组合物所得放电曲线的综合影响。最快速率提高至 4C (未预放电的较厚电极的速率的 4 倍)。

图 5 示出了致密化对含有 75%CF1 活性材料的 60-80 微米厚阴极 (初始厚度) 所得放电曲线的影响。放电率为 4C。具有致密化电极的电池的能量是具有未致密化电极的电池能量的 4.5 倍。

图 6 示例说明致密化对含有 75%CF1 活性材料的 40 微米厚阴极所得放电曲线的影响。最快放电率为 6C (是具有未致密化电极的电池速率的 1.5 倍)。

图 7 比较电极厚度和致密化对三种不同电池构造的 Ragone 图的影响。曲线 a) 所示为 120 微米厚 CF 电极的结果, 曲线 b) 所示为 40 微米厚 CF 电极的结果, 曲线 c) 所示为致密化的 40 微米厚 CF 电极的结果。电极厚度减小时, 快速放电性能得到改善, 并且当对电极施加脉冲压力以使其致密化时快速放电性能得到进一步改善。从较厚的 120 μm 电极到较薄的 40 μm 压制电极, 功率密度增加了 4 倍。

图 8 示出了致密化对含有 CF0.744 活性材料的阴极所得放电曲线的影响。功率密度增加了约 40% 之多。

改变预放电量对电池阻抗的影响使用具有纽扣电池构造的三电极电化学电池进行测试 (图 9)。工作电极 (100) 为 CF0.74 与 ABG 和

PVDF(重量比: 75:10:15), 对电极(200)为 Li 箔, 且参比电极(300)也为 Li 箔。电解质为 1M LiBF_4 的 PC/DME (1:1) 溶液。隔膜(400)为多孔 TPE 薄膜。频率范围为 100kHz - 0.1Hz。AC 信号振幅为 10mV。电池在 C/10 速率进行放电, 每一个放电阶段均为 3%至 90%。在每一个放电阶段结束后, 电池停止工作一天。每一个放电阶段结束后对停止工作的电池进行阻抗谱测量。

图 10 示出了阻抗测量的相关放电 OCV 曲线。测量在放电 3%、10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%和 90%后进行。图 11 示出了对于不同电池放电状态(以%计)所得的 Nyquist 图。在仅 3%预放电后, 电荷转移电阻 RCT 降低了 2.66 倍, 然后随着放电状态(SOD)达到 90%而缓慢降低。

实施例 2: 碳稀释对具有氟化的碳活性材料的电极的影响

通过在保持总重量和厚度不变的情况下添加 ABG 而制备一系列经稀释的 CF 电极。CF1 为市售一氟化碳(源自焦炭)。所有电极均制成 40 μm 、在测试前进行脉冲压制和 2%预放电。出乎意料的是, 发现最大放电率和比功率密度随导电材料浓度的增加而有较大增加。在图 12a-12e 的放电曲线中, 基于活性材料的重量计算容量。

图 12a 示出了具有如下阴极组合物的电池的放电曲线: 50% CF: 35% ABG: 15%PVDF(基于导电材料和活性材料的总重计, 约 41 重量%的 ABG)。

图 12b 示出了具有如下阴极组合物的电池的放电曲线: 40% CF: 45% ABG: 15%PVDF(基于导电材料和活性材料的总重计, 约 53 重量%ABG)。

图 12c 示出了具有如下阴极组合物的电池的放电曲线: 30% CF: 55% ABG: 15%PVDF(基于导电材料和活性材料的总重计, 约 65 重量%ABG)。

图 12d 示出了具有如下阴极组合物的电池的放电曲线: 20% CF: 65% ABG: 15%PVDF(基于导电材料和活性材料的总重计, 约 76 重量%ABG)。

图 12e 示出了具有如下阴极组合物的电池的放电曲线: 10% CF:

75% ABG: 15%PVDF (基于导电材料和活性材料的总重计, 约 88 重量%ABG)。该电池可达到高达 100C 的放电率。

图 13 示出了具有不同的 CF1 活性材料量的阴极的能量密度对功率密度的 Ragone 图。计算基于纯 CF 材料的量, 因此功率密度和能量密度是针对每千克 CF 材料。曲线 1: 75%CF; 曲线 2: 50%CF; 曲线 3: 40%CF; 曲线 4: 30%CF; 曲线 5: 20%CF; 曲线 6: 10%CF。最稀的材料的功率密度高达 CF 功率密度的 14 倍。

图 14 示出了具有不同的 CF1 活性材料量的阴极的能量密度对功率密度的 Ragone 图。计算基于(CF+碳)材料的量, 因此功率密度和能量密度是针对每千克 CF+碳。曲线 1: 75%CF; 曲线 2: 50%CF; 曲线 3: 40%CF; 曲线 4: 30%CF; 曲线 5: 20%CF; 曲线 6: 10%CF。最稀的材料的功率密度高达 CF 功率密度的 2 倍。

图 15 示出了最大放电率和最大功率密度对电极中碳的百分比的图。功率密度的计算基于(CF+碳材料)的量。最大功率在约 50%碳稀释程度下获得。

图 16 示出了最大放电率和最大功率密度对电极中碳的百分比的图。功率密度的计算是基于 CF 的量。

实施例 3: 碳稀释和致密化对含有 CF_{0.647} 活性材料的电极的影响

制备了三个 CF_x ($x=0.647$) 电极并对它们的可充电能力进行测试。电极 A: 未致密化的 75% CF_x 材料。电极 B: 致密化的 75% CF_x。电极 C: 致密化的碳稀释的 50% CF_x 电极。将这三种电极组装成具有锂箔阳极的 2016 纽扣电池。电解质为 1M LiPF₆+0.5M LiF 的 EC/DEC 溶液。在初始充分放电 (C/10) 至 1.5 V 后, 使电极在 2.5 V 和 4.5 至 5V 的上限之间循环。

图 17 示出了电极 A 的微分容量对电压的图。该可充电电池在放电之前充电至 5 V。图 18 展示电极 B 的微分容量对电压的图。可充电电池在放电之前充电至 4.5 V、4.8 V 和 5 V。图 19 示出电极 C 的微分容量对电压的图。经过致密化和碳稀释的电极随着峰电流的增加显示出更好的放电特性。发现显示出增强动力学的致密化阴极具有较好形状

的放电曲线平稳段 (discharge plateaus)。递增的容量曲线在约 4 V 处显示出尖锐的放电峰。可充电电池在放电之前充电至 4.5 V、4.8 V 和 5 V。

实施例 4: 混合 CF1 和 CF0.74 活性材料的影响

CF1 为市售的一氟化碳(此处为由 Lodestar, USA 生产的 PC10), CF_x 为由 CNRSCALTECH 制备的低氟化的氟化碳($x < 1$); “x”值为 0.74。阴极组合物为: 含有传导性炭黑和 PTFE 粘合剂的 CF1、CF_x, 或 CF1+CF_x 的混合物。电解质为 1M LiBF₄ 的 PC/DME 溶液。使用 2016 锂纽扣电池进行放电试验。

将可耗功率测试方案 (WPTP) 应用于 Li 纽扣电池。图 20 示出了 WPTP 前 20 小时的功率曲线。将该 24 小时模式重复 3 次以达到 96 小时的操作时间。所述 WPTP 由 133W/kg、35W/kg、15W/kg 和 2W/kg 的恒定功率密度放电序列组成。截止电压为 2 V; 在 96 小时之前达到 2V 的电池未通过测试。图 21 示出了每个应用的放电功率占总能量的百分比。所消耗能量的主要部分 (68.58%) 在 133W/kg 的最高功率密度下达到。

图 22 示出了具有含 CF1 活性材料的阴极的电池的电压对时间的图。2 V 截止处的操作时间为 79 小时; 该电池未通过该测试。由于导电性差, CF1 具有较低的工作电压, 因此该测试无法达到 96 小时。

图 23 示出了具有含 CF_x ($x=0.74$) 活性材料的阴极的电池的电压对时间的图。2V 截止处的操作时间为 96 小时; 该电池勉强通过测试。尽管该材料具有较高的平均工作电压, 但在最后测试阶段电压仍迅速下降。虽然 CF_x 比 CF1 具有更高的放电电势和更好的功率性能, 但是 CF_x 具有较小的放电容量 (mAh/g)。

图 24 示出了具有含重量比为 1:1 的 CF1 和 CF_x ($x=0.74$) 活性材料混合物的电极的电池的电压对时间的图。2 V 截止处的操作时间为 100 小时。电池通过了测试并具有平稳的工作曲线。最终阶段的工作电压远在截止电压 2 V 之上。2 V 的截止电压在 WPTP 下经较长放电时间后达到。该混合物平衡了 CF1 的高能量密度和 CF_x 的高功率性能。该荷载测试显示出高且稳定的工作电压。所述混合物是高能量和高功

率体系的阴极的良好候选材料。

图 25 示出了三种不同电池的平均工作电压随时间的变化: 1: CF_x ($x=0.74$); 2: CF1 ; 3: 重量比为 1:1 的 $\text{CF1}:\text{CF}_x$ 。

图 26 示出了四种不同电池在 $\text{C}/20$ 下的放电曲线: 1: CF1 ; 2: CF_x ($x=0.647$); 3: 重量比为 2:1 的 $\text{CF1}:\text{CF}_x$; 4: 重量比为 1:1 的 $\text{CF1}:\text{CF}_x$ 。所述 1:1 混合物的放电电压介于 CF1 和 CF_x 的放电电压之间。 $\text{CF}_x:\text{CF1}$ 混合物比 CF1 具有更高的放电电压, 并且与 CF_x 具有更高的容量。

实施例 5: 碳稀释和致密化对含有 $\text{CF}_{0.76}$ 活性材料的电极的影响

氟化碳为氟化多壁纳米管 CF_x ($x=0.76$)。制造了包含 CF_x 阴极和金属锂阳极的 2016 型纽扣电池。将 CF_x 粉末与乙炔黑石墨 (ABG) 和 PVDF 粘合剂以 75:10:15 或 40:45:15 的重量比混合作为阴极组合物。将该 40 重量%的材料进行压制并预放电, 而 75 重量%的材料不进行压制和预放电。 CF1 为市售的一氟化碳 (源自焦炭)。

图 27 示出了 75% CF_x ($x=0.76$) 的放电曲线。图 28 示出了 40% CF_x ($x=0.76$) 的放电曲线。图 29 示出了将 75% CF_x ($x=0.76$)、40% CF_x ($x=0.76$) 和 40% CF 进行比较的 Ragone 图。在放电曲线中, 容量基于活性材料的重量计。在 Ragone 图中, 计算也基于活性材料的重量计。

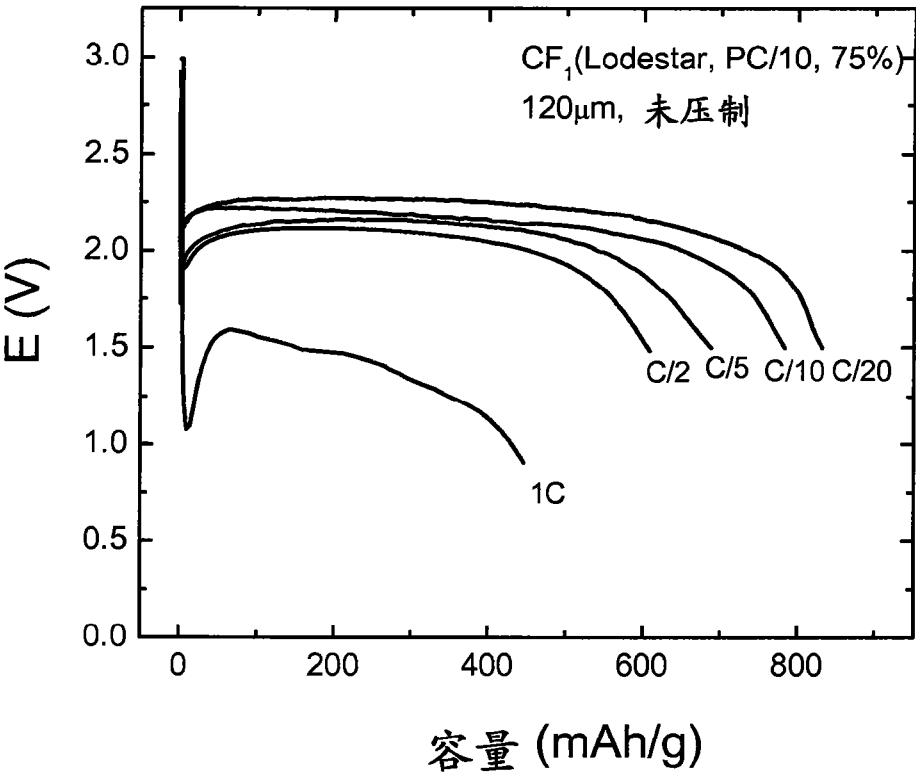


图 1

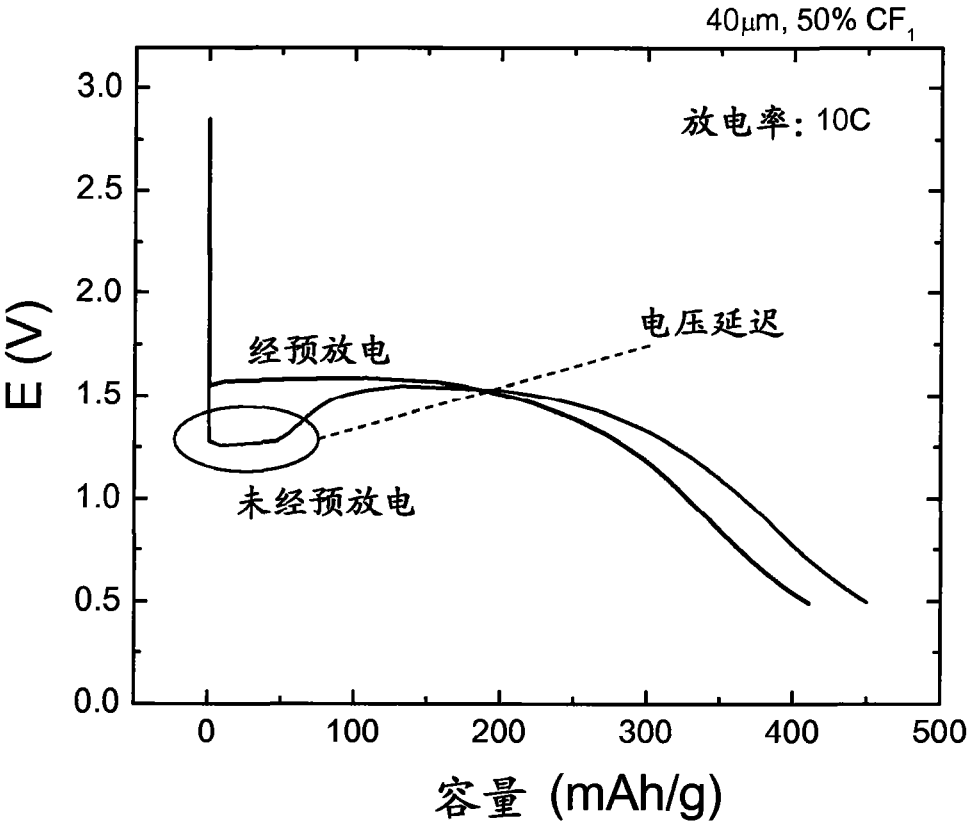


图 2

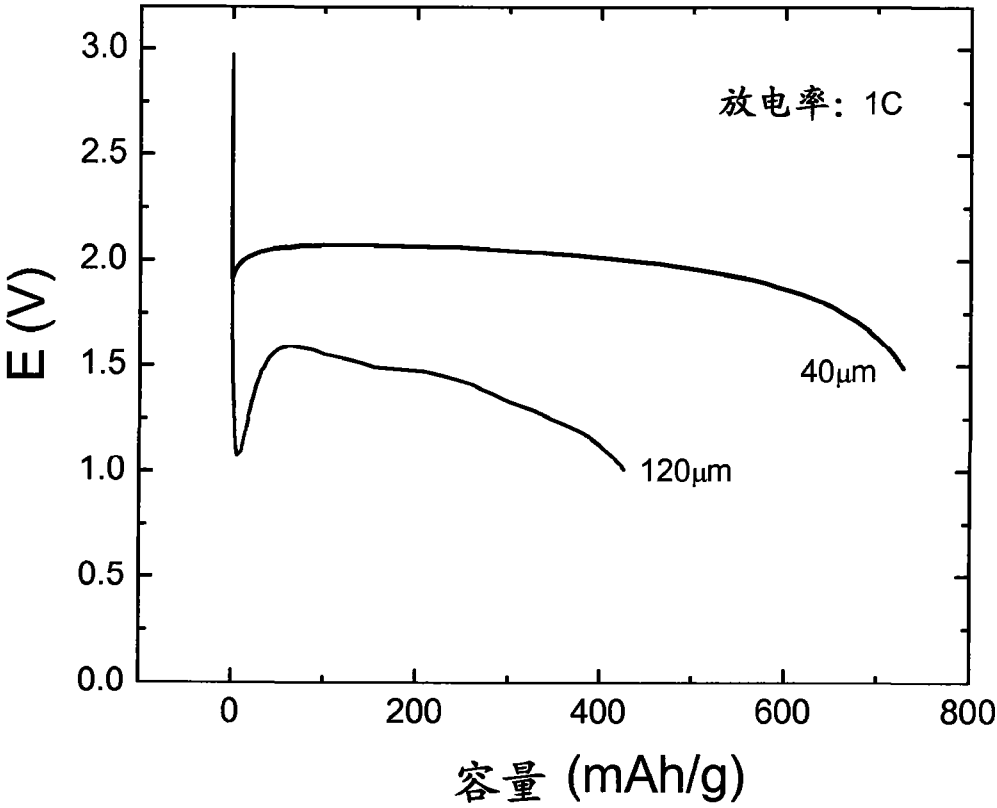


图 3

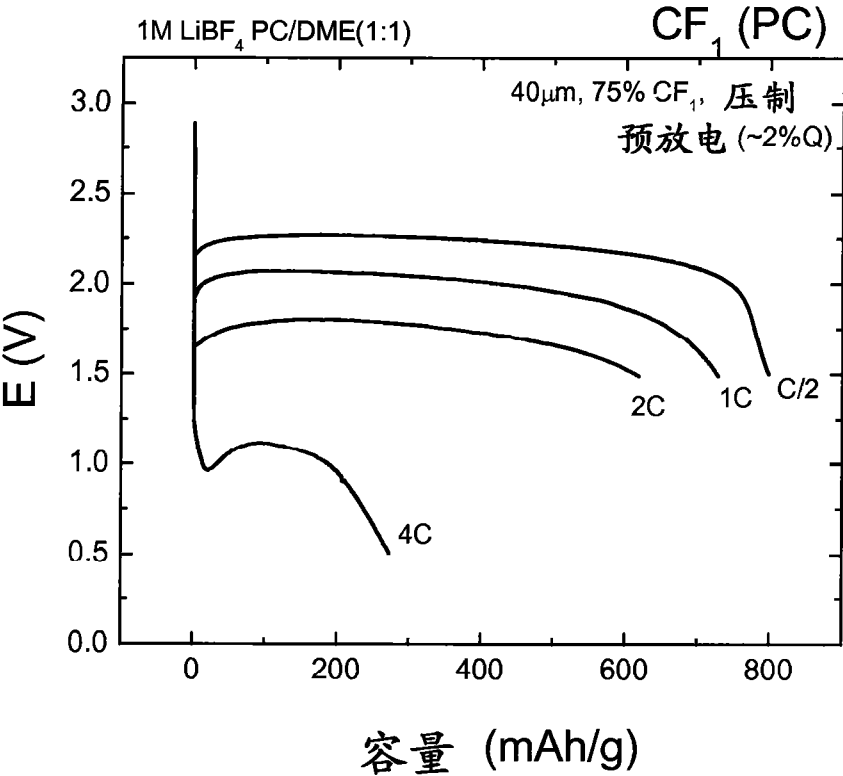


图 4

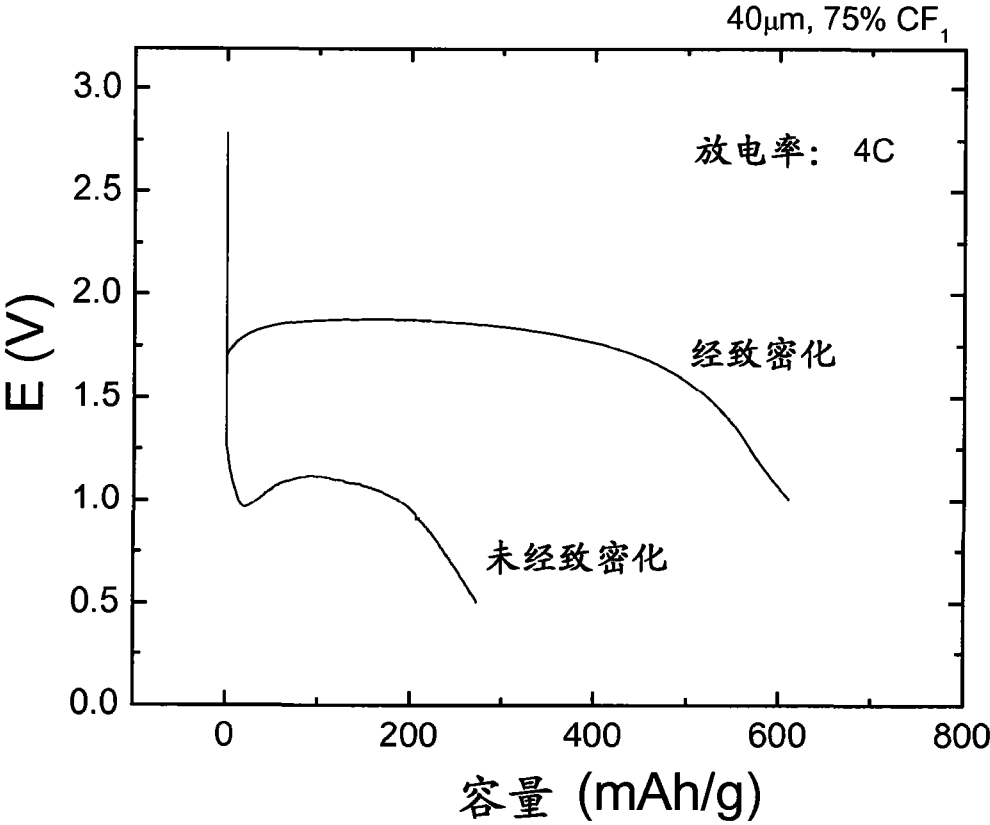


图 5

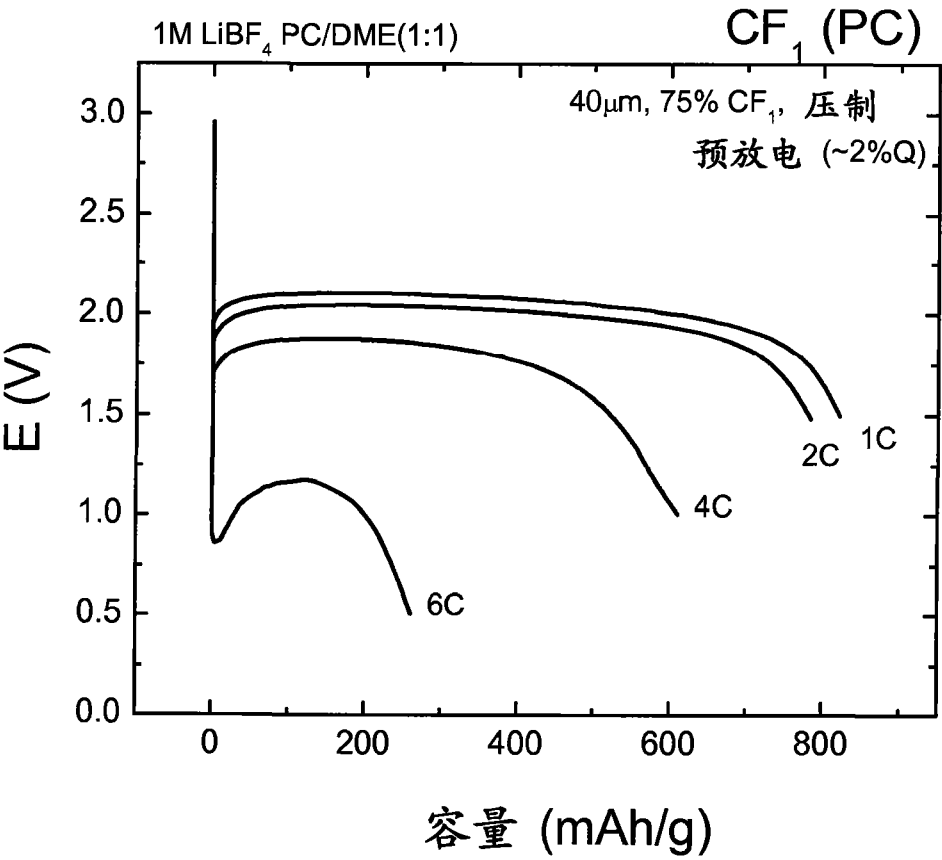


图 6

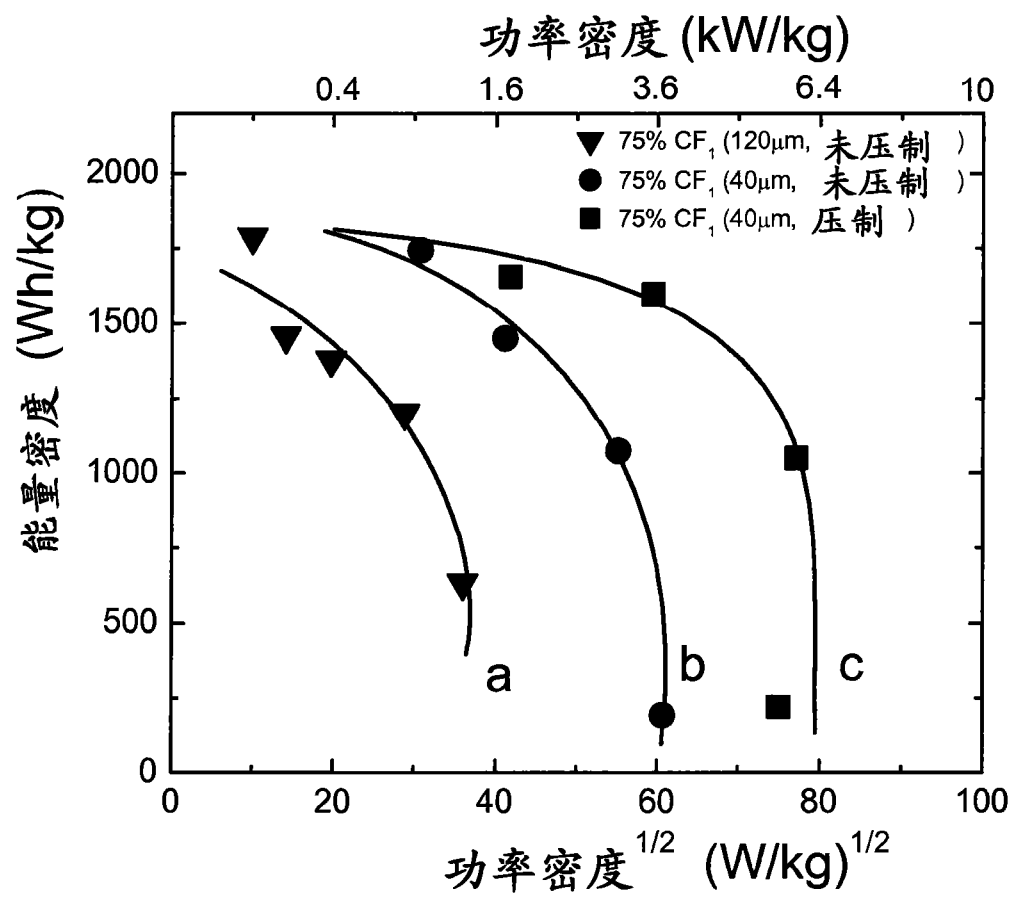


图 7

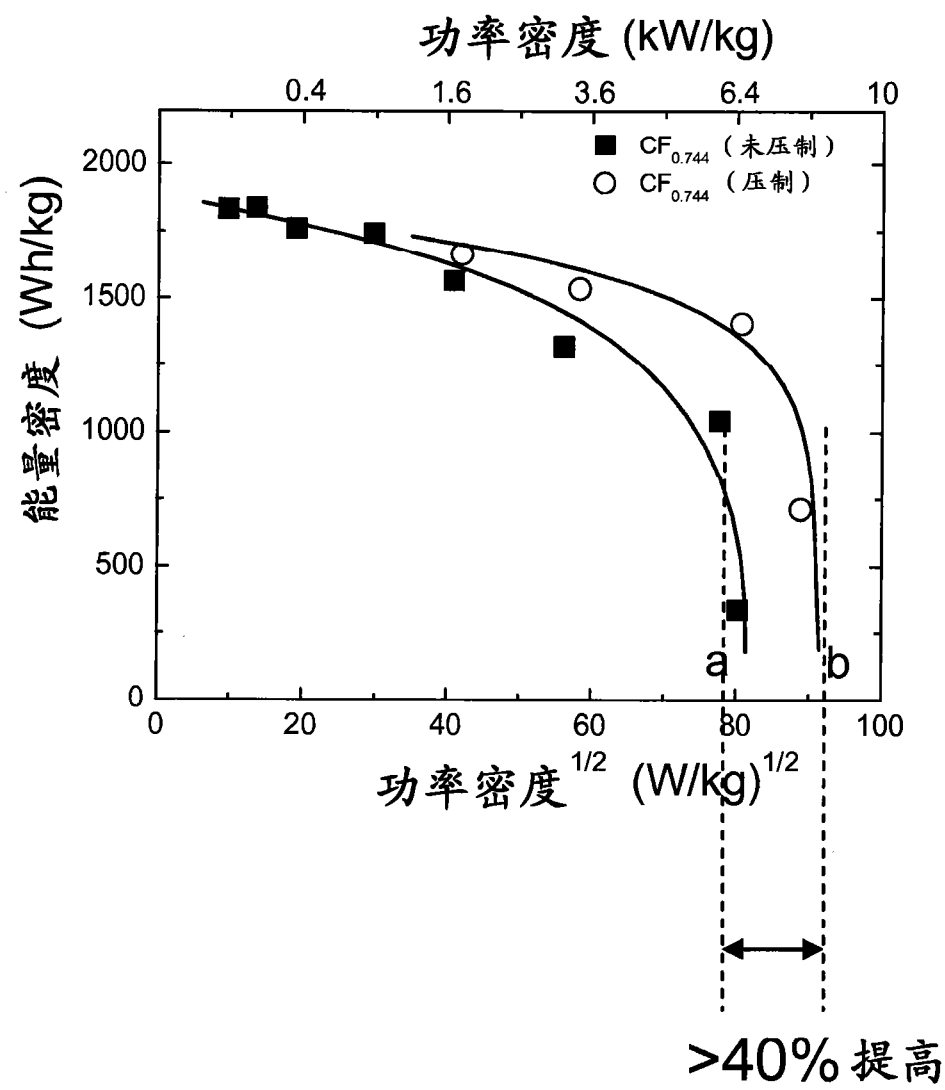


图 8

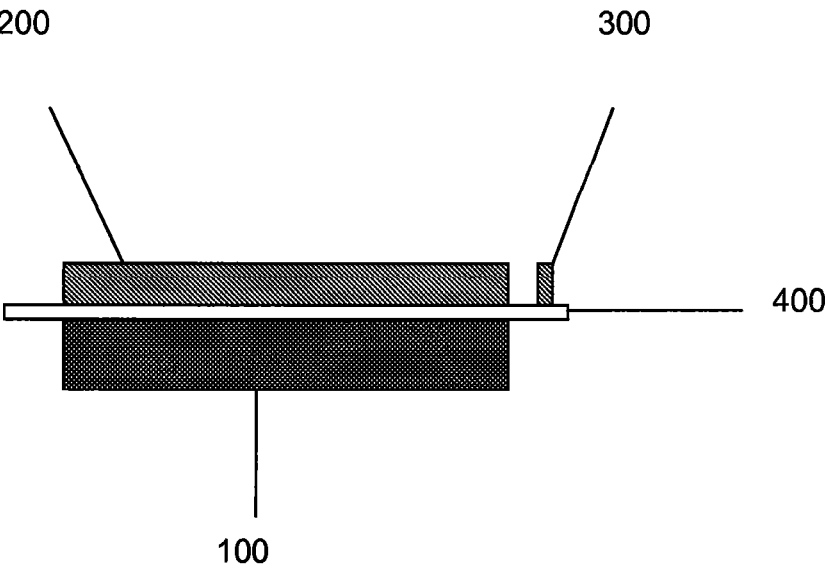


图 9

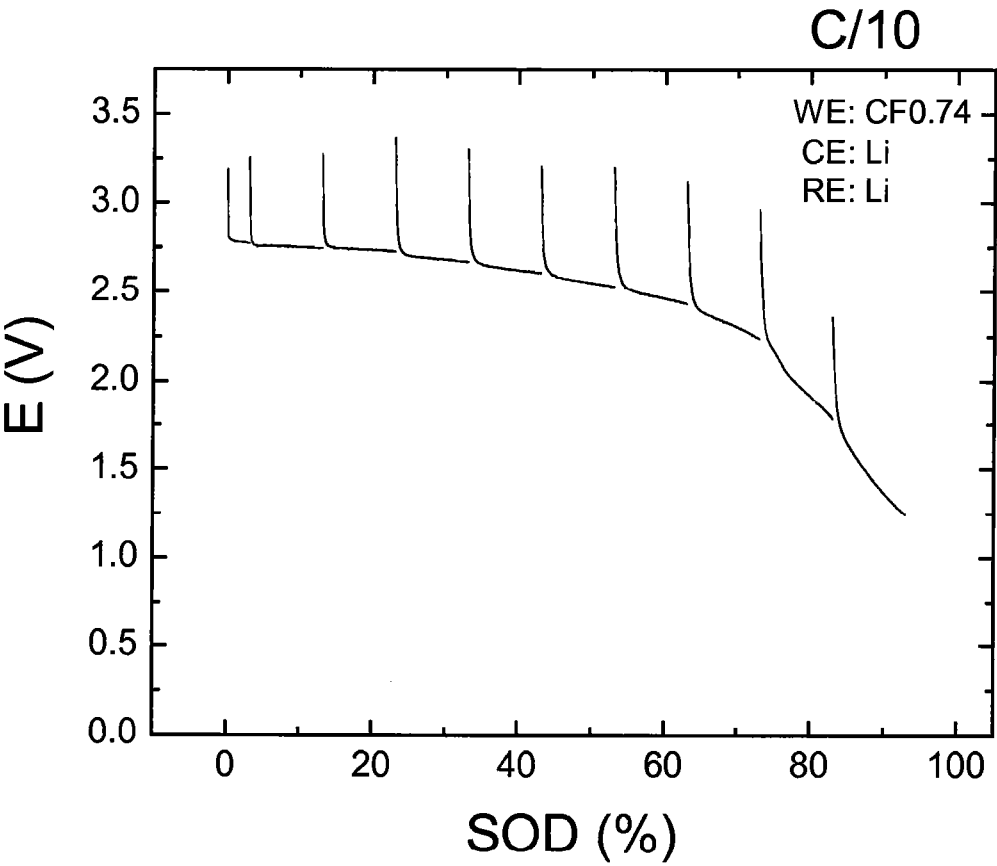


图 10

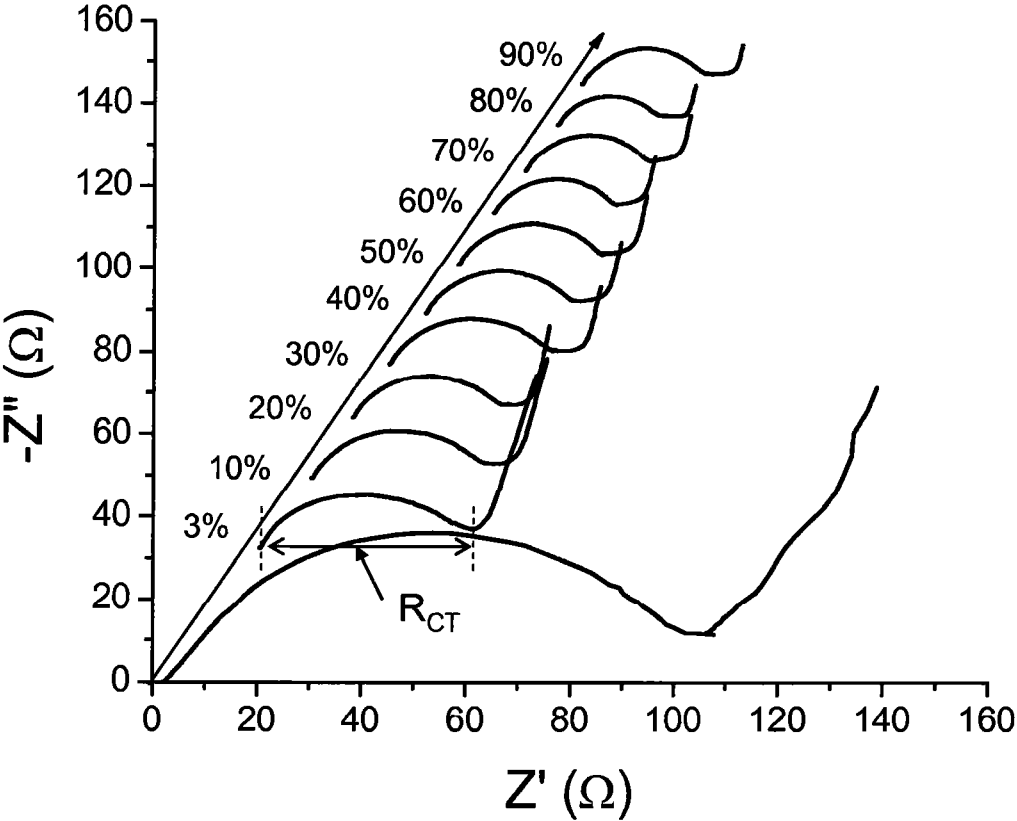


图 11

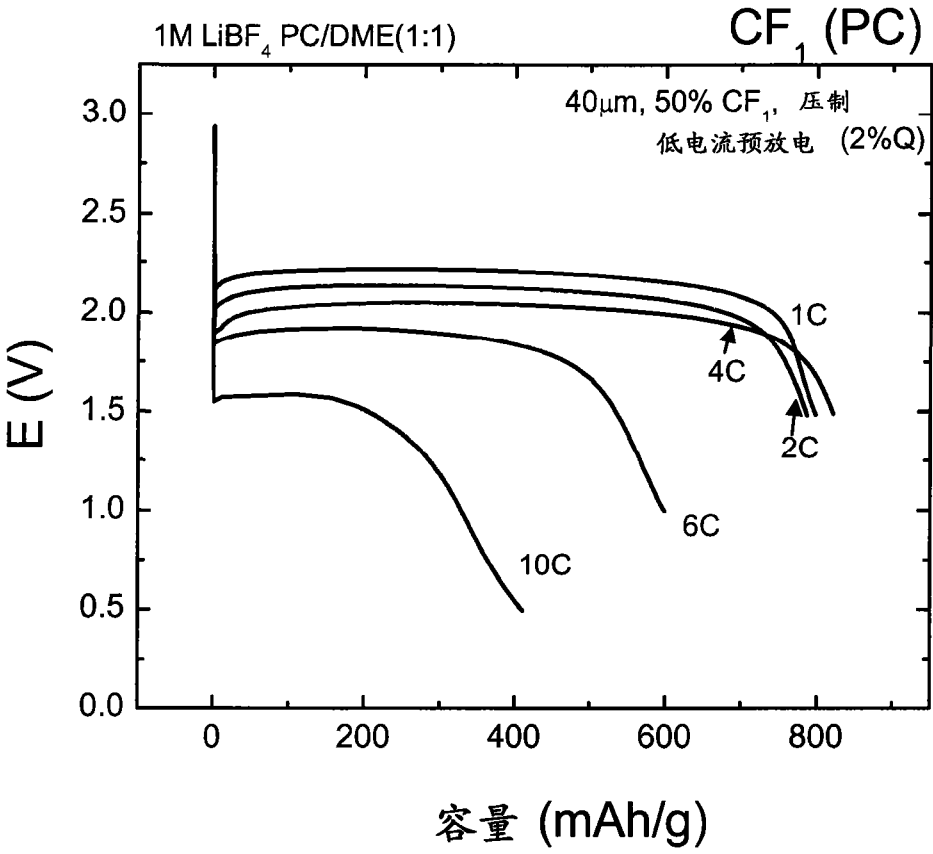


图 12a

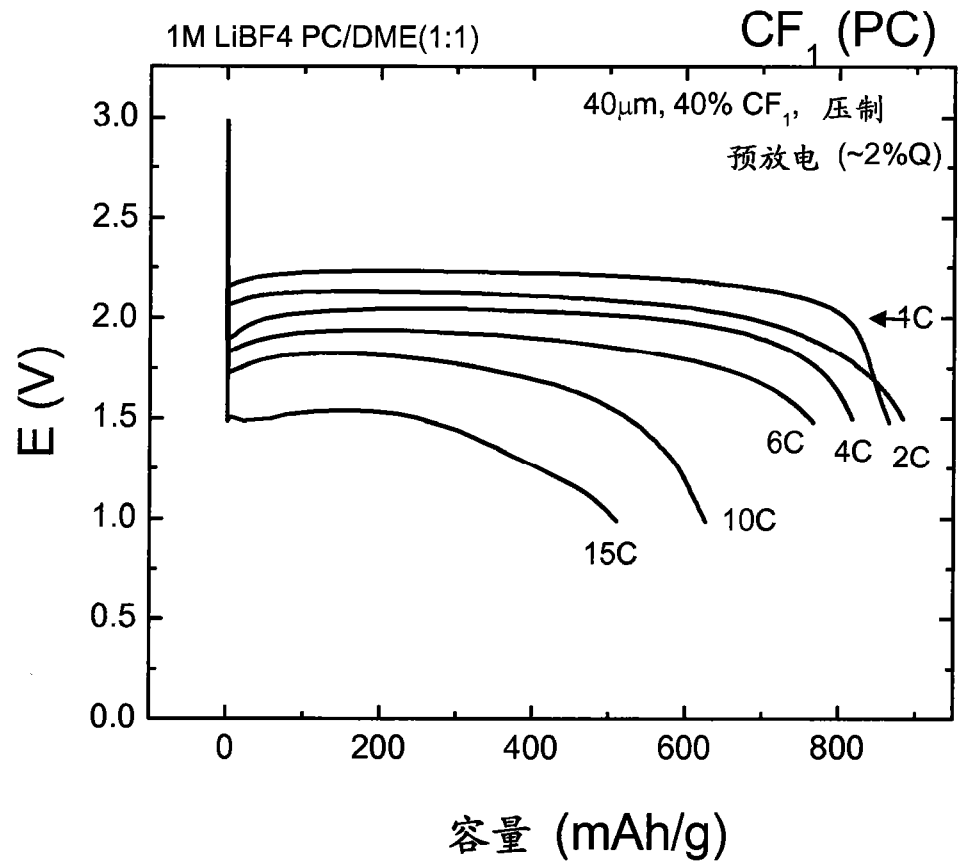


图 12b

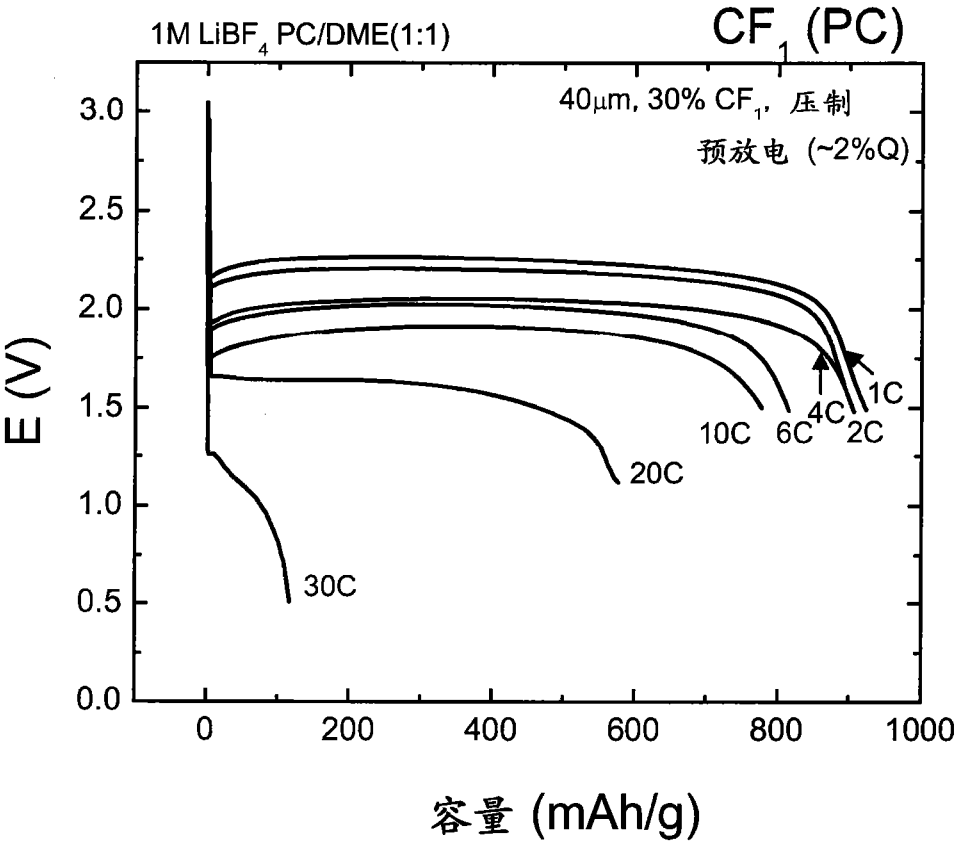


图 12c

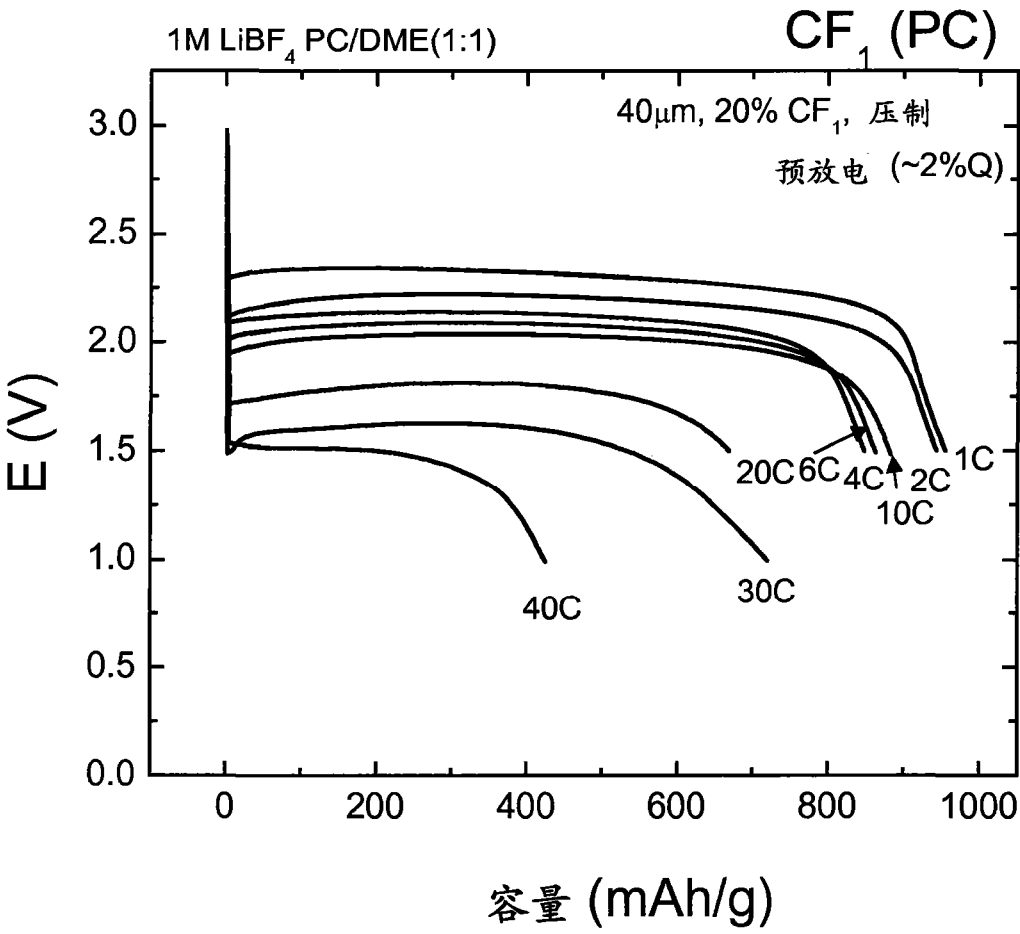


图 12d

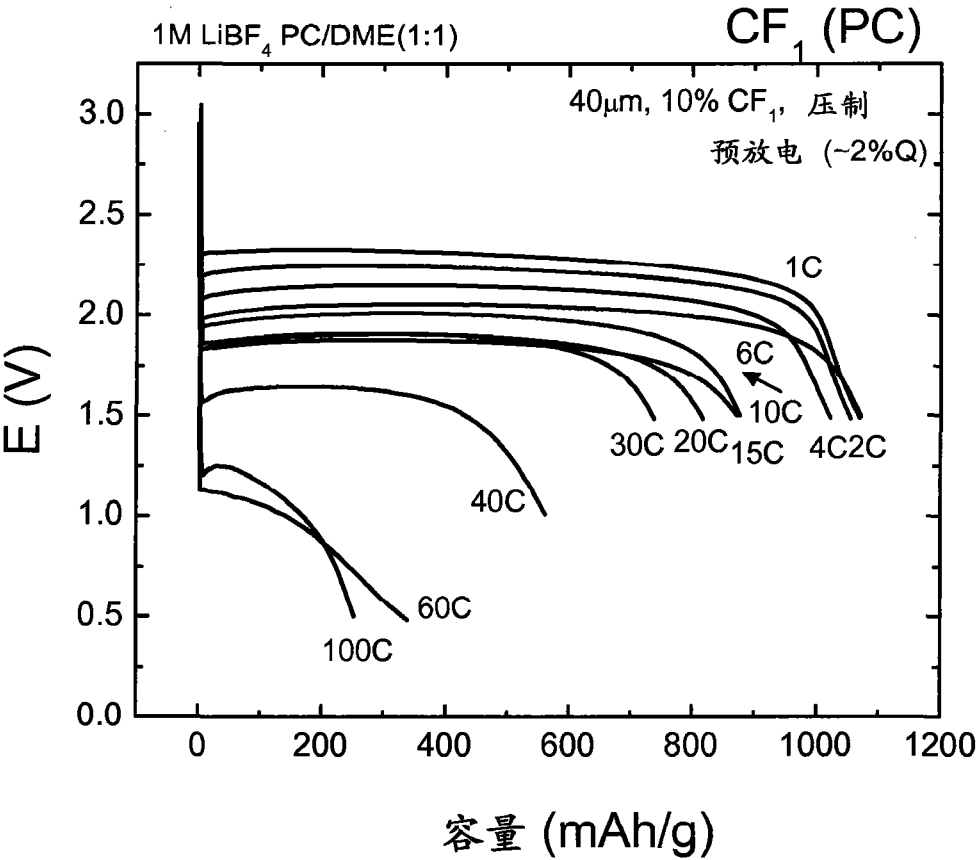


图 12e

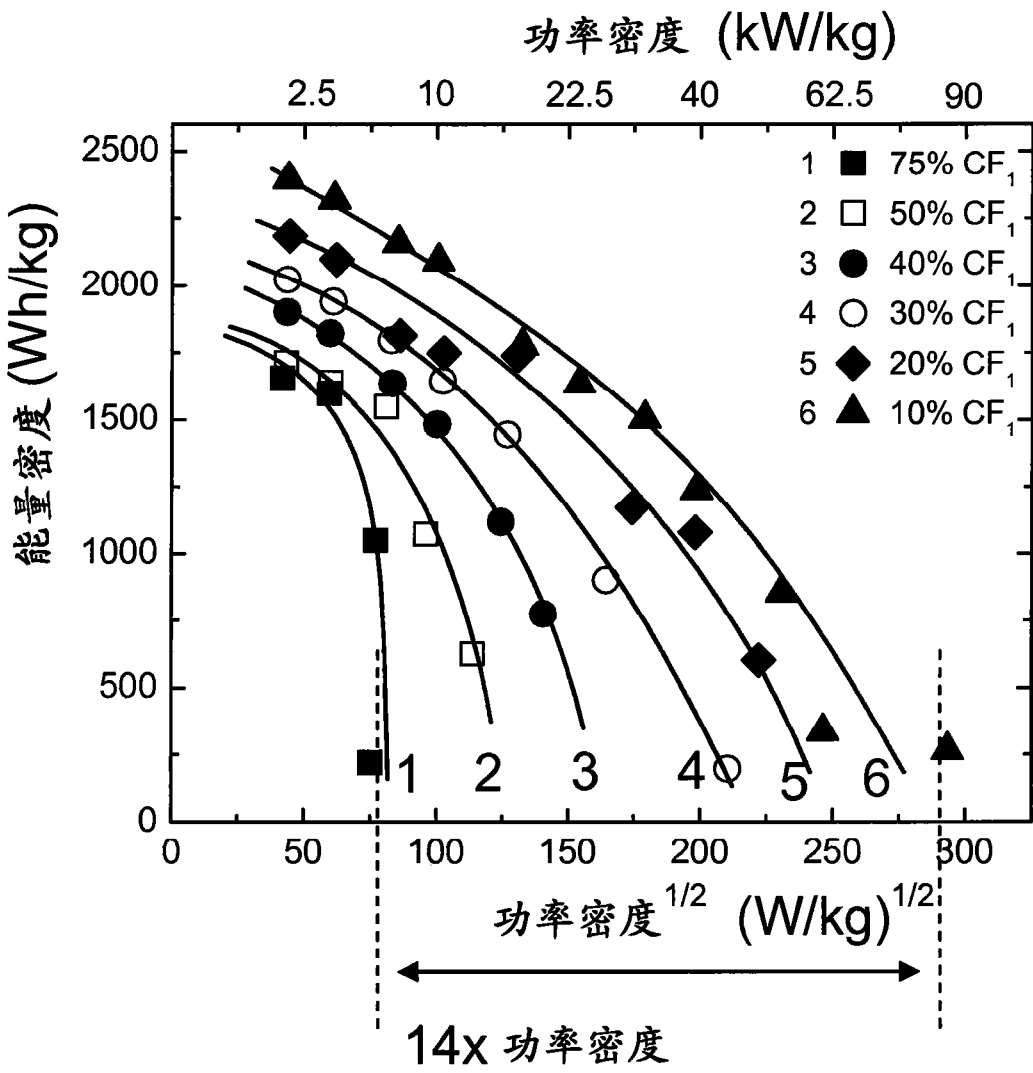


图 13

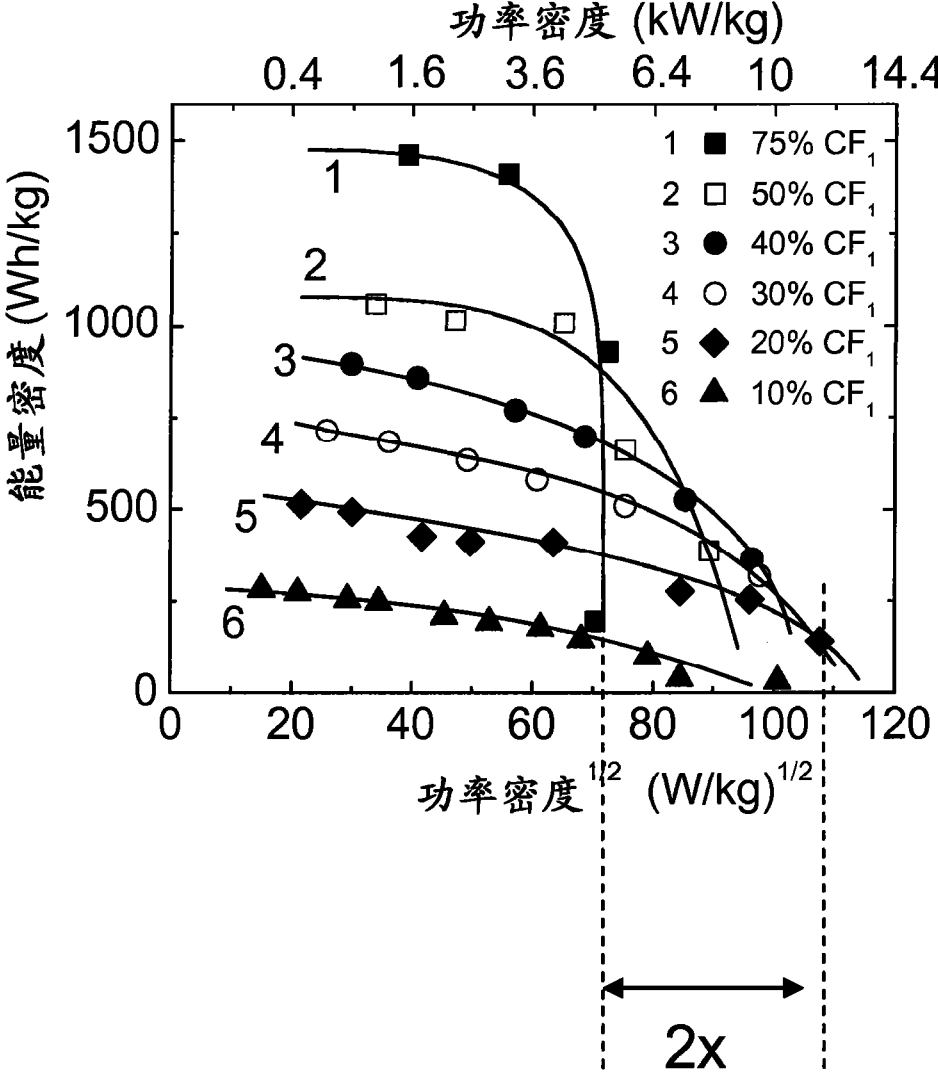


图 14

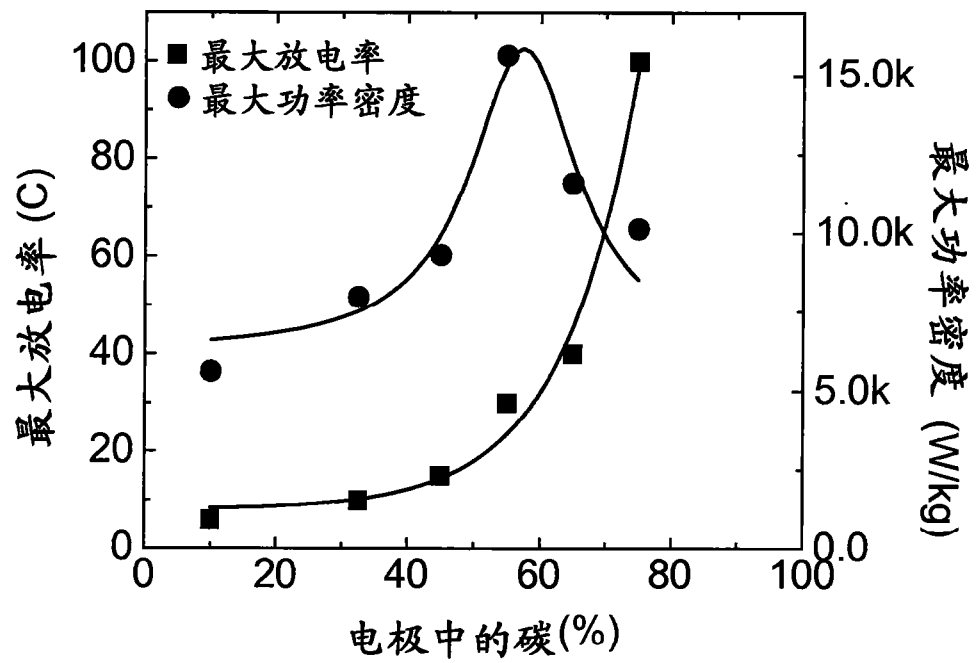


图 15

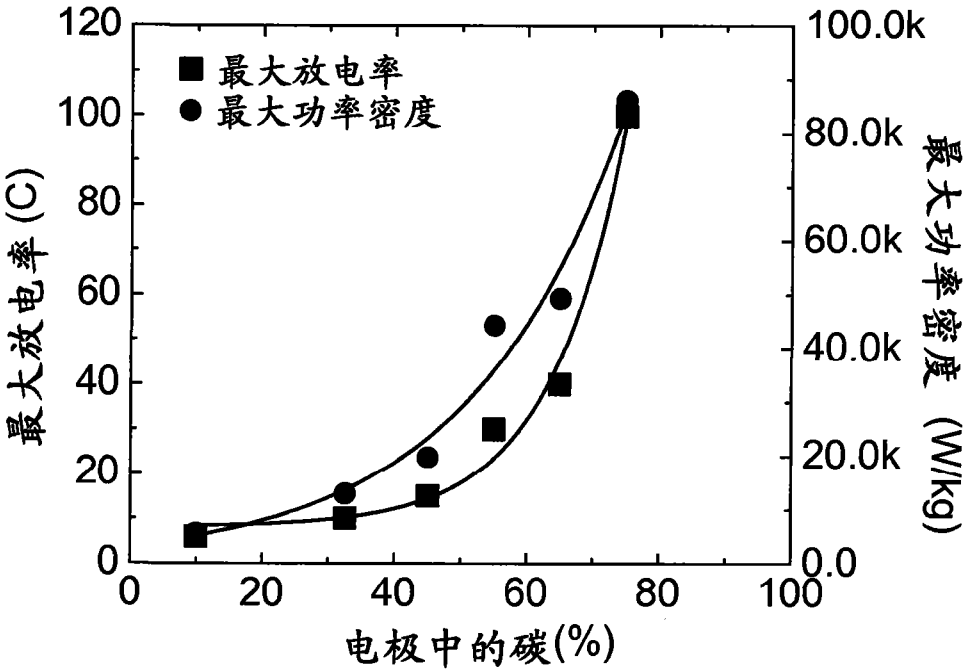


图 16

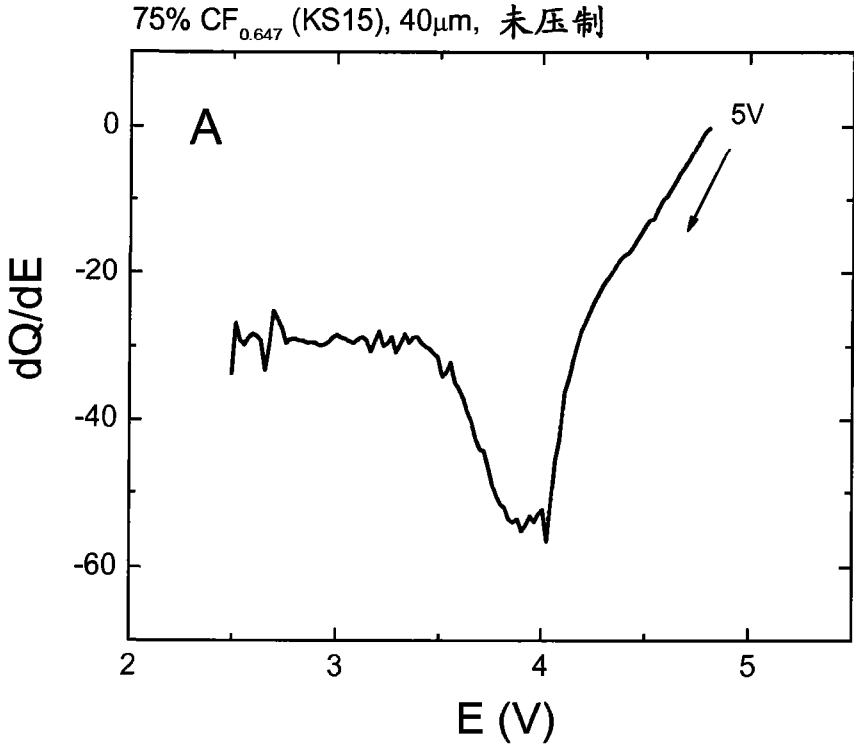


图 17

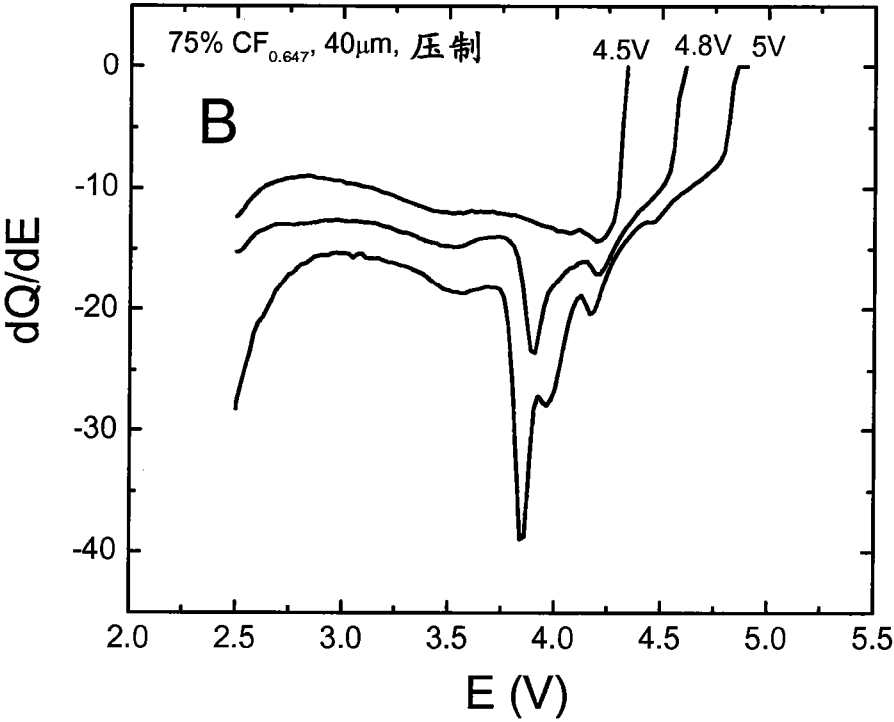


图 18

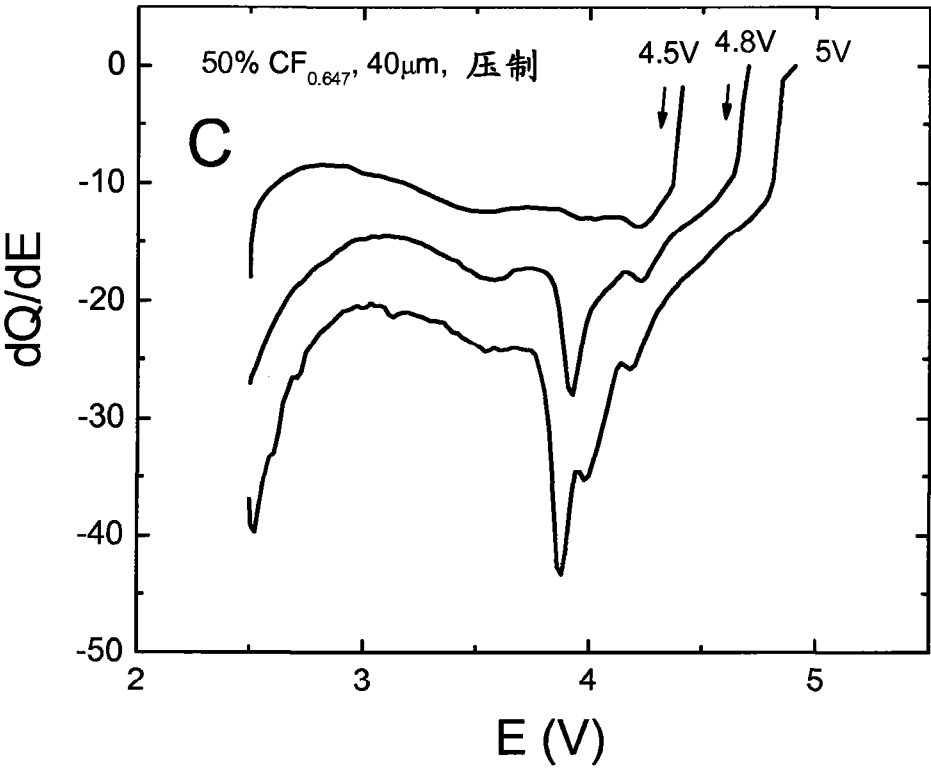


图 19

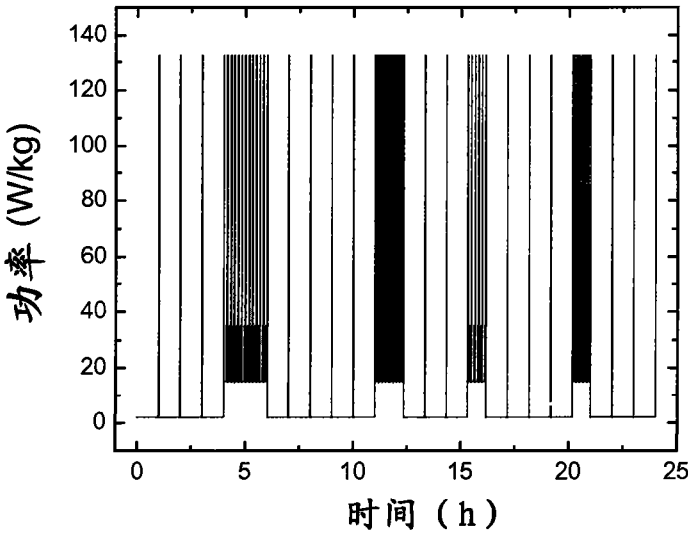


图 20

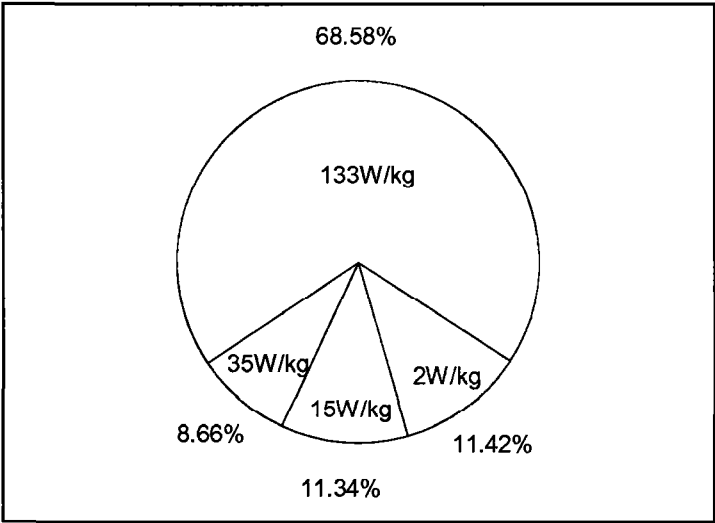


图 21

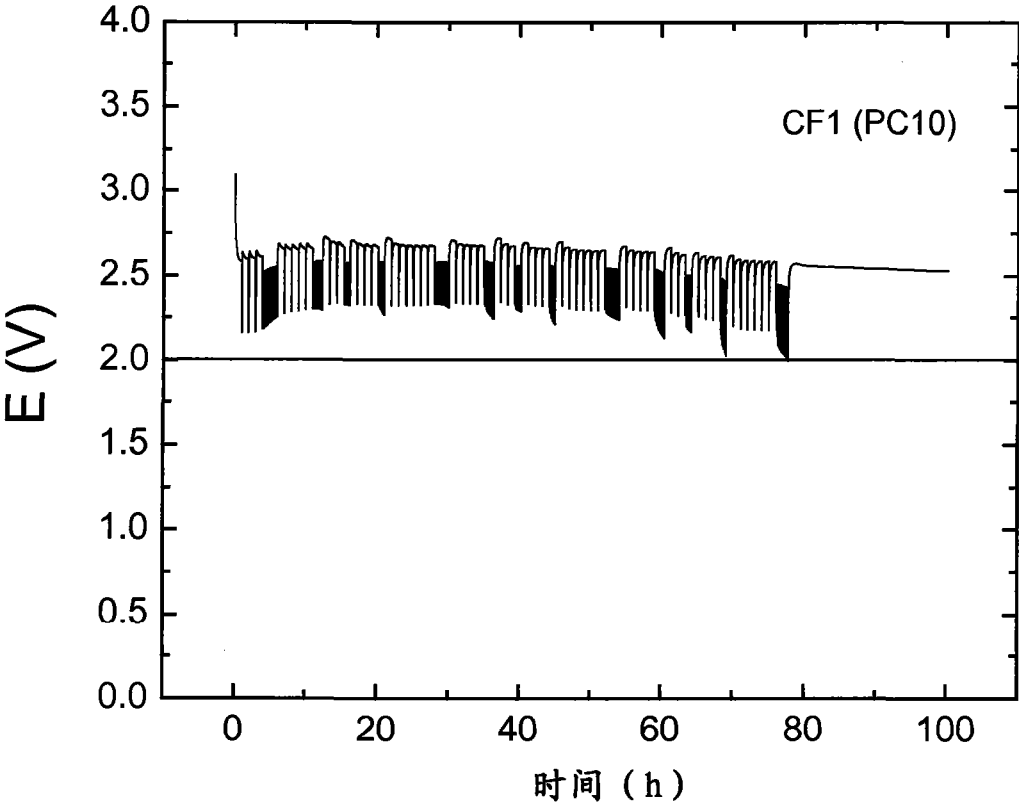


图 22

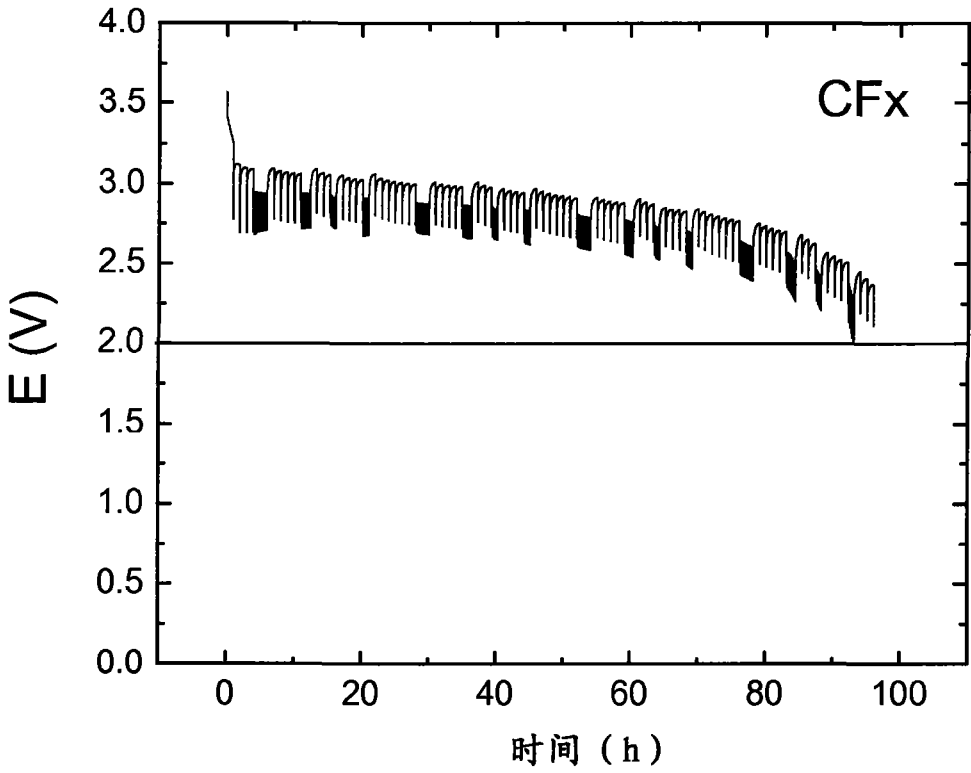


图 23

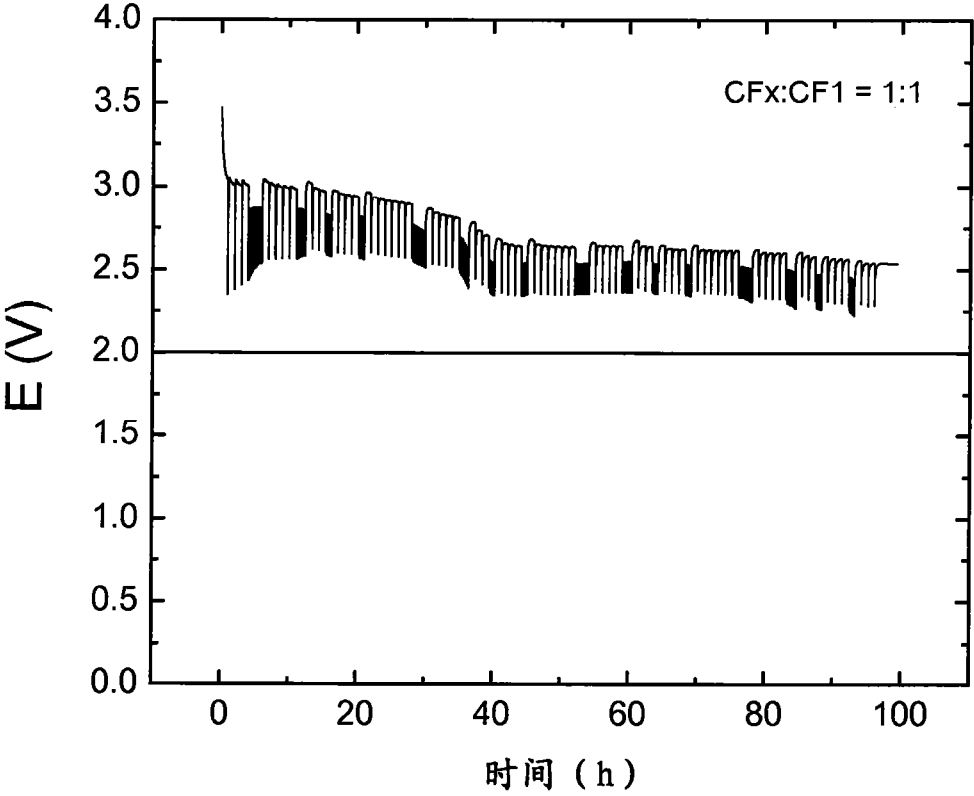


图 24

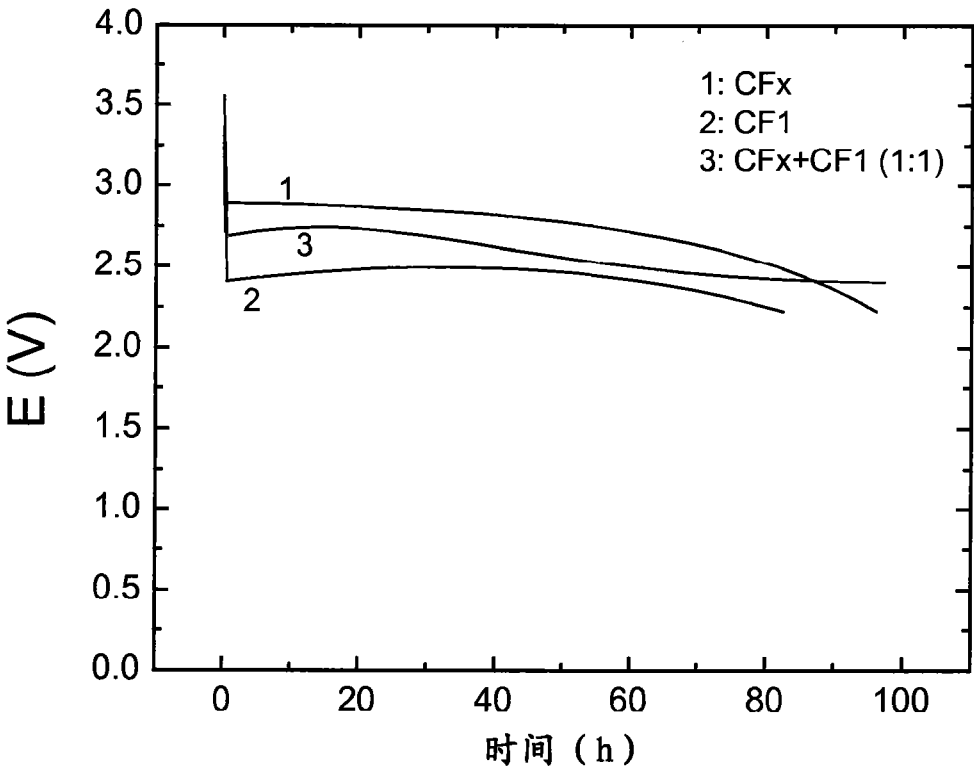


图 25

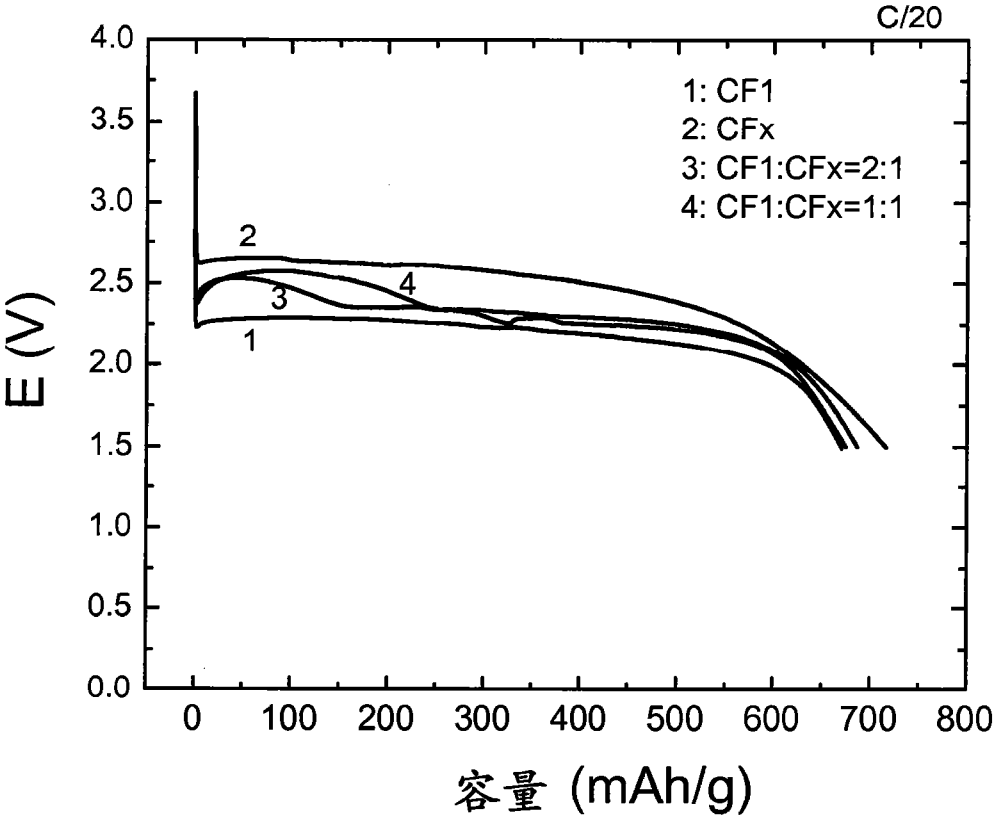


图 26

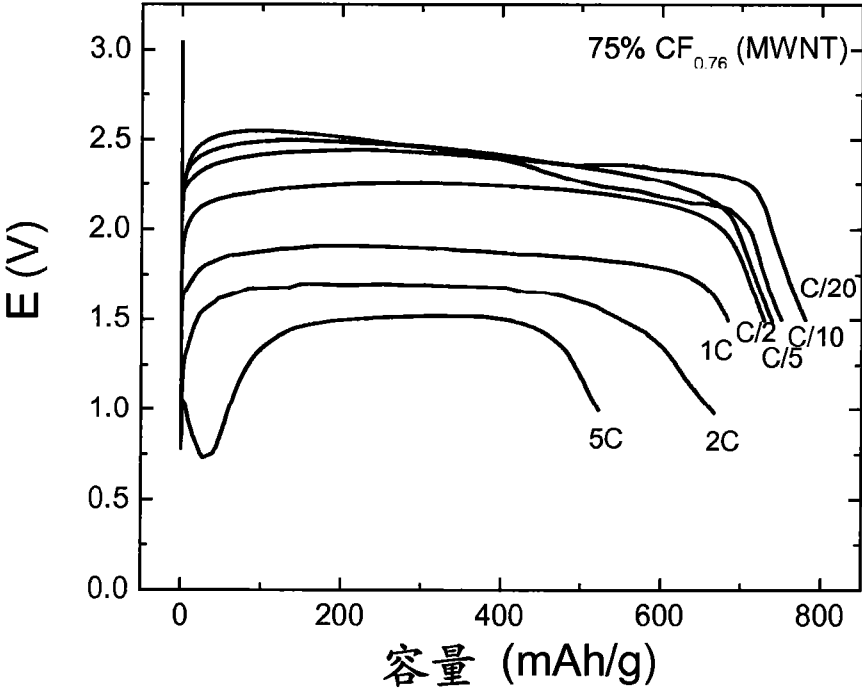


图 27

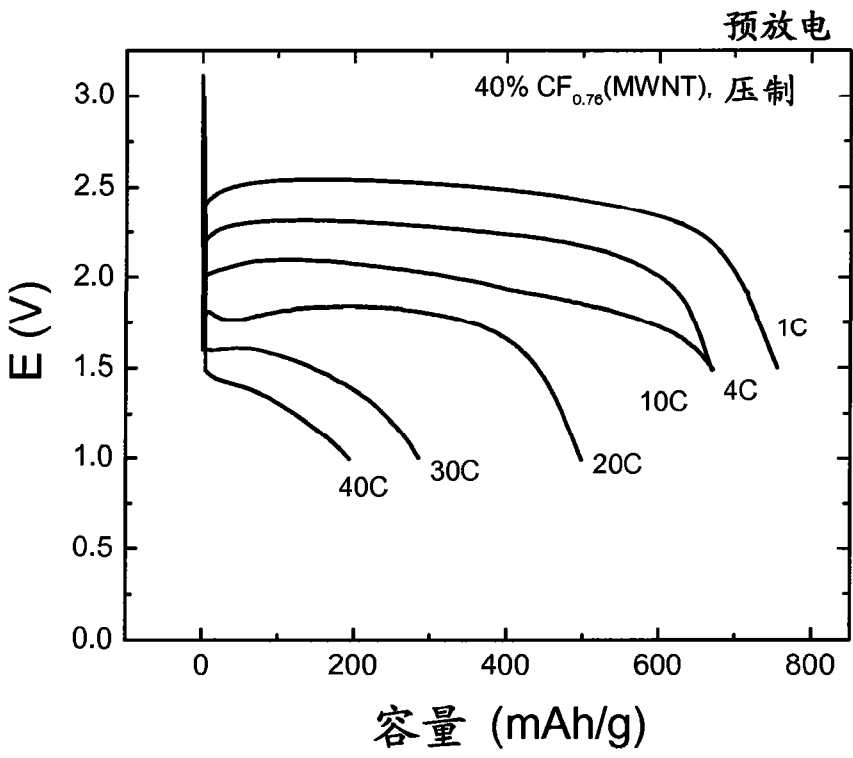


图 28

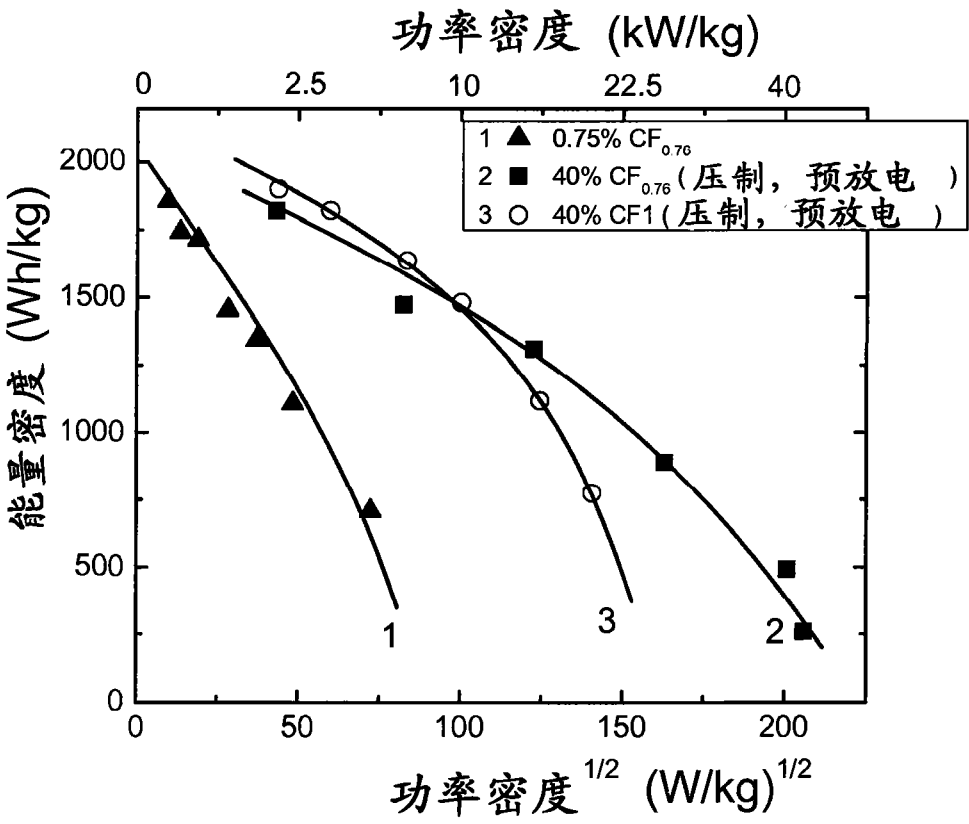


图 29