



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103403922 B

(45)授权公告日 2016.10.12

(21)申请号 201180067866.9

(22)申请日 2011.12.14

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103403922 A

(43)申请公布日 2013.11.20

(30)优先权数据

12/928,927 2010.12.23 US

12/930,294 2011.01.03 US

13/199,450 2011.08.30 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2013.08.19

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/064827 2011.12.14

(87)PCT国际申请的公布数据

W02012/087698 EN 2012.06.28

(73)专利权人 纳米技术仪器公司

地址 美国俄亥俄

(72)发明人 A·扎木 刘辰光 D·内夫

B·Z·张 于振宁 王喜庆

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 王海宁

(51)Int.Cl.

H01M 4/02(2006.01)

(56)对比文件

CN 101385167 A, 2009.03.11,

JP 特开2009-245903 A, 2009.10.22,

CN 101849302 A, 2010.09.29,

WO 2005/022666 A2, 2005.03.10,

US 2010/0178531 A1, 2010.07.15,

US 2010/0028681 A1, 2010.02.04,

US 2004/0048157 A1, 2004.03.11,

审查员 焦玉娜

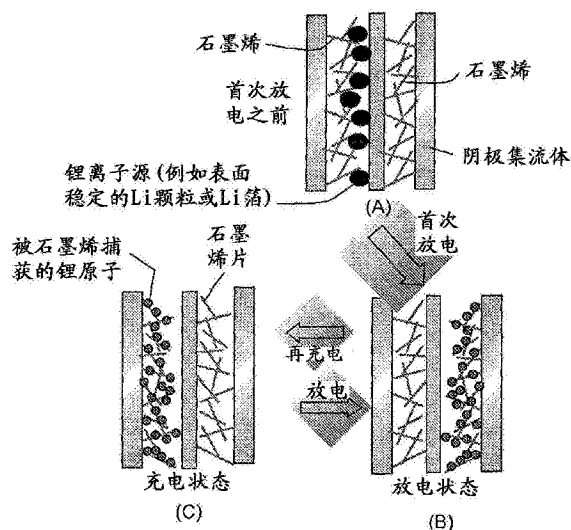
权利要求书3页 说明书28页 附图12页

(54)发明名称

表面介导的锂离子交换能量存储装置

(57)摘要

一种表面介导的锂离子交换能量存储装置，所述装置包括：(a)正极(阴极)，其包含官能的或非官能化的阴极活性材料，但所述阴极活性材料在其上具有捕获或者存储锂的表面面积；(b)负极(阳极)，其包含官能化的或非官能化的阳极活性材料，所述阳极活性材料具有在其上捕获或者存储锂的表面面积；(c)设置于两个电极之间的多孔分隔体；以及(d)与两个电极物理接触的含锂的电解质。在一种实施方案中，在该能量存储装置的第一次充电或者第一次放电循环之前，两个电极中的至少一个其中包含锂源。



1. 一种表面介导的锂离子交换能量存储装置,其包括:

(a)包含阴极活性材料的阴极,所述阴极活性材料具有能够在其上捕获或存储锂的表面面积;

(b)包含阳极活性材料的阳极,所述阳极活性材料具有能够在其上捕获或存储锂的表面面积;

(c)设置在两个电极之间的多孔分隔体;和

(d)与两个电极物理接触的含锂的电解质,其中所述阳极活性材料和/或所述阴极活性材料具有不小于 $100\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积,其与所述电解质直接物理接触,以由此接收锂离子或者向此提供锂离子,并且其中当该装置处于充电状态时,至少80%的锂存储在所述阳极活性材料的表面上,或者当该装置处于放电状态时,至少80%的锂存储在所述阴极活性材料的表面上;

其中阳极活性材料和阴极活性材料中的一种或两种是官能化的或者不是官能化的,并且在所述能量存储装置的第一次充电或者第一次放电循环之前,两个电极中的至少一个其中包含锂源,并且其中至少所述阴极活性材料由选自如下的材料构成:

(A)多孔的无序碳材料,选自软碳或硬碳;

(B)石墨烯材料,选自原生石墨烯、石墨烯氟化物、氢化石墨烯、氮化石墨烯、硼掺杂石墨烯、氮掺杂石墨烯、或者化学还原的石墨烯氧化物的单层片或多层板片;

(C)膨化石墨;

(D)中孔碳;

(E)碳纳米纤维、金属纳米线、金属氧化物纳米线、或者导电聚合物纳米纤维;

或它们的组合。

2. 根据权利要求1所述的能量存储装置,其中所述多孔的无序碳材料选自聚合碳,碳化树脂、中间相碳、焦炭、碳化沥青、活性碳或部分石墨化碳。

3. 根据权利要求1所述的能量存储装置,其中至少阴极活性材料不是官能化的材料。

4. 根据权利要求1所述的能量存储装置,其中所述装置具有至少0.6伏特的开路电压。

5. 根据权利要求1所述的能量存储装置,其中电解质是包含第一数量的锂离子的液体电解质或凝胶电解质。

6. 根据权利要求1所述的能量存储装置,其中两个电极中的至少一个上的活性材料包括与锂离子可逆反应的官能团。

7. 根据权利要求6所述的能量存储装置,其中用官能团对所述阳极活性材料和阴极活性材料进行官能化,所述官能团与锂离子可逆反应。

8. 根据权利要求1所述的能量存储装置,其中当所述装置操作时,所述阳极活性材料不插嵌锂或脱嵌锂。

9. 根据权利要求1所述的能量存储装置,其中所述装置在从1.0伏特至4.5伏特的电压范围内操作。

10. 根据权利要求1所述的能量存储装置,其中两个电极中的至少一个与所述电解质直接接触并且具有不小于 $500\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积。

11. 根据权利要求1所述的能量存储装置,其中当该装置处于充电状态时,不超过20%的锂存储在所述阳极活性材料的本体中,或者当该装置处于放电状态时,不超过20%的锂

存储在所述阴极活性材料的本体中。

12. 根据权利要求1所述的能量存储装置,其中该装置的操作不涉及锂的插嵌或脱嵌。

13. 根据权利要求1所述的能量存储装置,其中所述阳极活性材料预加载有锂。

14. 根据权利要求1所述的能量存储装置,其中所述阳极活性材料选自:

(a) 多孔的无序碳材料,选自软碳或硬碳;

(b) 石墨烯材料,选自石墨烯、石墨烯氧化物、石墨烯氟化物、氢化石墨烯、氮化石墨烯、硼掺杂石墨烯、氮掺杂石墨烯、或者化学或热还原的石墨烯氧化物的单层片或多层板片;

(c) 膨化石墨;

(d) 中孔碳;

(e) 碳纳米管,选自单壁碳纳米管或多壁碳纳米管;

(f) 碳纳米纤维、金属纳米线、金属氧化物纳米线、或者导电聚合物纳米纤维;

(g) 含羰基的有机分子;

(h) 含羰基、羧基或者胺基的官能化石墨烯材料;以及

(i) 它们的组合。

15. 根据权利要求14所述的能量存储装置,其中所述多孔的无序碳材料选自聚合碳或碳化树脂、中间相碳、焦炭、碳化沥青、活性碳或部分石墨化碳。

16. 根据权利要求1所述的能量存储装置,其中所述阳极活性材料或者阴极活性材料是不含官能团的石墨烯材料。

17. 根据权利要求1所述的能量存储装置,其中官能材料选自聚(2,5-二羟基-1,4-苯醌-3,6-亚甲基), $\text{Li}_x\text{C}_6\text{O}_6$, $\text{Li}_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4)$, Li的对苯二酸盐 $\text{Li}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$, Li的反式-反式-粘康酸盐 $\text{Li}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4$, 3,4,9,10-花四羧酸-二酐硫醚聚合物, 3,4,9,10-花四羧酸-二酐, 1,4,5,8-萘-四羧酸-二酐, 苯-1,2,4,5-四羧酸二酐, 1,4,5,8-四羟基蒽醌, 四羟基对苯醌, 以及它们的组合, 其中 $x=1-3$ 。

18. 根据权利要求1所述的能量存储装置,其中官能材料选自聚(2,5-二羟基-1,4-苯醌-3,6-亚甲基), $\text{Li}_x\text{C}_6\text{O}_6$, $\text{Li}_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4)$, Li的对苯二酸盐 $\text{Li}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$, Li的反式-反式-粘康酸盐 $\text{Li}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4$, 3,4,9,10-花四羧酸-二酐硫醚聚合物, 3,4,9,10-花四羧酸-二酐, 1,4,5,8-萘四羧酸-二酐, 苯-1,2,4,5-四羧酸二酐, 1,4,5,8-四羟基蒽醌, 四羟基对苯醌, 以及它们的组合, 其中 $x=1-3$; 并且该官能材料与纳米结构材料结合或由其支持, 所述纳米结构材料选自纳米石墨烯、碳纳米管、无序碳、纳米石墨、导电纳米线、碳纳米纤维、聚合物纳米纤维。

19. 根据权利要求18所述的能量存储装置,其中所述纳米结构材料是金属纳米线。

20. 根据权利要求16所述的能量存储装置,其中所述阳极活性材料或阴极活性材料是选自如下的非官能化石墨烯材料: 原生石墨烯、石墨烯氟化物、氢化石墨烯、氮化石墨烯、硼掺杂石墨烯、氮掺杂石墨烯、或者化学或热还原的石墨烯氧化物的单层片或多层板片。

21. 根据权利要求1所述的能量存储装置,其中所述活性材料中的至少一种是单壁或多壁碳纳米管。

22. 根据权利要求1所述的能量存储装置,其中所述官能材料中的至少一种具有选自如下的官能团: $-\text{COOH}$, $=\text{O}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OR}$, 或者 $-\text{COOR}$, 或者它们的组合, 其中R是烷基。

23. 根据权利要求14所述的能量存储装置,其中所述无序碳材料由两相形成,第一相为石墨晶体或石墨烯平面的堆叠体,以及第二相为非晶态碳,并且其中第一相分散于第二相

内或被第二相结合。

24. 根据权利要求1所述的能量存储装置,其中所述阳极活性材料或所述阴极活性材料是非官能化的单壁或多壁碳纳米管、氧化的碳纳米管、氟化的碳纳米管、氢化碳纳米管、氮化的碳纳米管、或掺杂的碳纳米管。

25. 根据权利要求24所述的能量存储装置,其中所述掺杂的碳纳米管是硼掺杂的碳纳米管或氮掺杂的碳纳米管。

26. 根据权利要求1所述的能量存储装置,其中所述电解质包含掺杂锂盐的离子液体。

27. 根据权利要求1所述的能量存储装置,其中所述装置提供不低于300Wh/kg的能量密度和不低于5Kw/kg的功率密度,均基于总电极重量。

28. 根据权利要求2所述的能量存储装置,其中在电极处的捕获或存储包括与活性材料表面上的石墨烯实体相互作用。

29. 根据权利要求28所述的能量存储装置,其中所述电极是阴极。

30. 根据权利要求1所述的能量存储装置,其中所述装置具有至少1.5伏特的开路电压。

31. 权利要求1的能量存储装置,其中所述阳极包含阳极活性材料,所述阳极活性材料与所述电解质直接接触并且具有不小于 $500\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积。

32. 权利要求1的能量存储装置,其中两个电极中至少一个与所述电解质直接接触并且具有不小于 $1500\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积。

33. 一种操作权利要求1所述的表面介导的锂离子交换能量存储装置的方法,所述方法包括:在阳极处实施锂源并使所述锂源离子化以便在所述装置的第一次放电循环期间释放锂离子进入所述电解质;或者在阴极处实施锂源并操作所述锂源以便在所述装置的第一次充电循环期间释放锂离子进入所述电解质,其中所述装置的充电和放电均不涉及锂插嵌或固态扩散。

34. 一种操作权利要求1所述的表面介导的锂离子交换能量存储装置的方法,其中所述方法包括:

(A)提供表面介导的电池,其包含阳极、锂源、多孔分隔体、具有初始量锂离子的电解质、以及阴极,其中阳极和阴极具有的材料均拥有与所述电解质接触的捕锂表面;

(B)在所述装置的第一次放电期间从所述锂源向所述电解质中释放锂离子;

(C)操作所述阴极以从所述电解质中捕获锂离子并将所述捕获的锂存储在阴极表面上;并且

(D)在随后的充电或者放电操作期间在所述阳极的捕锂表面和所述阴极的捕锂表面之间交换一定量的锂离子,所述量大于所述初始量,其中所述充电操作不涉及锂插嵌。

表面介导的锂离子交换能量存储装置

[0001] 本发明是基于由美国国家科学基金SBIR-STTR计划赞助的项目的研究成果。

[0002] 本申请要求以下美国专利申请的权利：

[0003] (a)Aruna Zhamu,C.G.Liu,David Neff,和Bor Z.Jang,“Surface-Controlled Lithium Ion-Exchanging Energy Storage Device,”美国专利申请号12/928,927(12/23/2010);

[0004] (b)Aruna Zhamu,C.G.Liu,David Neff,Z.Yu,和Bor Z.Jang,“Partially and Fully Surface-Enabled Metal Ion-Exchanging Battery Device,”美国专利申请号12/930,294(01/03/2011);以及

[0005] (c)Aruna Zhamu,C.G.Liu,Xiqing Wang,和Bor Z.Jang,“Surface-Mediated Lithium Ion-Exchanging Energy Storage Device,”美国专利申请号13/199,450(08/30/2011)。

发明领域

[0006] 本发明大体涉及电化学能量存储装置领域,并且更具体涉及一种全新的锂离子交换能量存储装置,其中阳极和阴极都不涉及进出固体电极活性材料本体的锂扩散(也就是说,不需要锂的插嵌或脱嵌)。阳极和阴极中的锂存储机制都是表面控制的,消除了对锂的固态扩散(插嵌或脱嵌)的需求,否则其是极低的。该装置具有锂离子电池的高能量密度和超级电容器的高功率密度(通常甚至高于超级电容器的功率密度)。在本文中将该装置称为表面介导的(mediated)锂离子交换电池装置。

[0007] 发明背景

[0008] 超级电容器(超电容器或电化学电容器):

[0009] 超级电容器正在被考虑用于电动车辆(EV)、可更新能量存储和现代电网应用。超级电容器的高体积电容密度源于使用多孔电极以产生有助于扩散双层电荷形成的大表面积。当施加电压时,在电极表面附近的电解质中形成这种电荷双电层(EDL)。电极附近的这种EDL机制所需的离子预先存在于制造电池时的液体电解质中或者存在于放电状态中,并且几乎不来自于对电极。换言之,有待在负极(阳极)活性材料(例如,活性的碳颗粒)表面附近的EDL中形成的所需离子并非必须来自于正极(阴极);也就是说,并非捕获或者存储在阴极活性材料表面中或内部。类似地,有待在阴极活性材料表面附近的EDL中形成的所需离子并非必须来自于阳极活性材料的表面或者内部。

[0010] 当超级电容器被再次充电,已处在液体电解质中的离子(阳离子和阴离子)在它们各自的局部电极附近形成为EDL(典型地通过局部分子或电荷的离子极化)。在阳极活性材料和阴极活性材料之间不存在主要的离子交换。可被存储的电荷量(电容量)仅由电解质中可用的阳离子和阴离子的浓度决定。这些浓度典型非常低(受溶剂中盐的溶解度限制),导致低的能量密度。此外,锂离子通常不是优选或者常用的超级电容器电解质。

[0011] 在一些超级电容器中,存储的能量通过因一些电化学反应(例如,氧化还原反应)而致的伪电容效应而进一步增加。在这样的伪电容器中,涉及氧化还原对的离子也预先存

于电解质中。同样,在阳极活性材料和阴极活性材料之间没有主要的离子交换。

[0012] 由于EDL的形成不涉及化学反应或者两个相对电极之间的离子交换,EDL超级电容器的充电或者放电过程可以非常快速,典型地在几秒钟内,导致很高的功率密度(典型地5,000-10,000W/Kg)。与蓄电池相比,超级电容器提供更高的能量密度,不需要维护,提供高得多的循环寿命,需要非常简单的充电电路,以及通常安全得多。物理而非化学的能量存储是它们的安全操作和格外高的循环寿命的关键原因。

[0013] 尽管超级电容器有积极属性,但是将超级电容器广泛用于各种工业应用仍然存在若干技术障碍。举例来说,当与蓄电池比较时,超级电容器具有很低的能量密度(例如,商业超级电容器的5-8Wh/kg相比于铅酸蓄电池的10-30Wh/Kg和NiMH蓄电池的50-100Wh/kg)。锂离子蓄电池具有高得多能量密度,典型地在100-180Wh/kg范围内,基于电池重量。

[0014] 锂离子电池:

[0015] 虽然具有高得多的能量密度,锂离子电池提供很低的功率密度(典型地100-500W/Kg),典型地需要几小时来再充电。常规的锂离子电池也造成一些安全问题。

[0016] 锂离子电池的低功率密度或者长再充电时间是由于在阳极内部和阴极内部之间的锂离子往复运动机制,其需要锂离子在再充电期间进入或者插嵌到阳极活性材料颗粒的本体中,并且在放电期间进入阴极活性材料颗粒的本体中。例如,如图1(A)所示,在以石墨颗粒作阳极活性材料作为其特色的最常用的锂离子电池中,需要锂离子在再充电期间扩散到阳极处的石墨晶体的面间空间中。大多数这些锂离子必须一直从阴极侧通过扩散离开阴极活性颗粒本体、穿过固体分隔体的孔隙(孔隙被填充以液体电解质)、并进入阳极处的石墨颗粒本体中。

[0017] 在放电期间,锂离子扩散出阳极活性材料(例如脱嵌离开石墨颗粒),迁移穿过液体电解质相,并然后扩散进入复合阴极晶体的本体中(例如插嵌到颗粒状锂钴氧化物、磷酸铁锂、或其它锂插入化合物中)。换言之,液体电解质仅到达固体颗粒的外表面(例如10 μ m直径的石墨颗粒),并且在液体电解质中游动的锂离子只能迁移(通过快速的液态扩散)到石墨表面。要透入固体石墨颗粒本体将需要锂离子的缓慢固态扩散(通常被称为“插嵌”)。锂金属氧化物的固体颗粒中的锂扩散系数典型为10⁻¹⁶-10⁻⁸cm²/sec(更典型为10⁻¹⁴-10⁻¹⁰cm²/sec),而液体中的锂扩散系数为约10⁻⁶cm²/sec。

[0018] 换言之,这些插嵌或者固态扩散过程需要长的时间来完成,因为固态扩散(或者固体内的扩散)困难且缓慢。这就是为何例如用于插电式混合动力汽车的目前锂离子电池需要2-7小时的再充电时间,这与超级电容器的仅几秒钟截然相反。上述讨论表明,能够存储与蓄电池中同样多的能量并且仍能够像超级电容器那样在一或两分钟内完全再充电的能量存储装置将会视为能量存储技术中的革命性进步。

[0019] 更新发展:

[0020] 近年来, Lee等人使用包含羰基的多壁碳纳米管(CNT)作为锂离子电容器(LIC)的阴极材料,该锂离子电容器包含钛酸锂作为阳极材料[S.W.Lee et al, "High Power Lithium Batteries from Functionalized Carbon Nanotubes," Nature Nanotechnology, 5(2010)531-537]。在半电池构造中,使用锂箔作为阳极并且使用官能化的CNT作为阴极,其提供相对高的功率密度。然而,通过逐层(LBL)方法制备的CNT基电极除高成本之外还遭遇若干技术问题。这些问题中的一些为:

[0021] (1)已知CNT包含大量杂质,特别是用作化学气相沉积工艺所需催化剂的那些过渡金属或者贵金属颗粒。由于这些催化材料具有高的倾向引起与电解质的有害反应,因此它们在电池电极中非常不受欢迎。

[0022] (2)CNT倾向于形成像毛球的缠结团,该缠结团难以在电极制造期间处理(例如,难以分散在液体溶剂或树脂基质中)。

[0023] (3)Lee等人使用的所谓的“逐层”方法(LBL)是缓慢且昂贵的工艺,其不适合于电池电极的大规模制造,或者具有合适厚度的电极(大多数电池具有100–300 μm 的电极厚度)的大量生产。Lee等人(著名的MIT研究小组)制造的LBL电极的厚度被限制在3 μm 或更小。

[0024] (4)人们可能想知道LBL CNT电极的厚度如何影响它们的性能。Lee等人(例如Lee等人的支持材料的图S-7)提供的数据的仔细检查表明:当LBL CNT电极厚度从0.3 μm 增加到3.0 μm 时,功率密度降低一个数量级。如果电极厚度增加到有用的电池或者超级电容器电极的厚度(例如100–300 μm),性能可能进一步降低。

[0025] (5)虽然超薄LBL CNT电极提供高功率密度(因为Li离子只需要行进极短的距离),但是没有数据证明实际厚度的CNT基电极仍能工作,因为有不良的CNT分散和电解质难以达到的问题。Lee等人表示不使用LBL方法制备的CNT基复合电极没有展现出良好的性能。

[0026] (6)CNT具有非常有限的合适位点来接受官能团而不损害基面结构。CNT仅有一端易于官能化,并且该端是整个CNT表面的极小比例。通过使外部基面化学官能化,能够显著地平衡CNT的电子导电性。

[0027] 近来,我们的研究小组已经在两篇专利申请中报道了两种新类型的高传导阴极活性材料的发展,所述材料具有能快速且可逆地与锂离子形成氧化还原反应的官能团。这些材料为纳米石墨烯(单层石墨烯和多层石墨烯片,共同被称为纳米石墨烯板片(platelet)或者NGP)和无序碳(包括软碳、硬碳、碳黑、活性碳、非晶态碳等等)。这两篇专利申请为:C.G.Liu等人的“Lithium Super-battery with a Functionalized Nano Graphene Cathode,”美国专利申请12/806,679(08/19/2010)和C.G.Liu等人“Lithium Super-battery with a Functionalized Disordered Carbon Cathode,”美国专利申请12/924,211(09/23/2010)。

[0028] 这些新型的阴极活性材料(用于所称的“锂超级电池”)包括化学官能化的纳米石墨烯板片(NGP)或者官能化的无序碳材料,其具有某些特定的官能团,所述官能团能够在蓄电池单元的充电和放电循环期间可逆且快速地与锂离子形成氧化还原对。在这两篇专利申请中,将官能化的无序碳或者官能化的NGP用于锂超级电池的阴极(而非阳极)。在该阴极中,液体电解质中的锂离子仅须迁移到石墨烯片的边缘或表面(在官能化的NGP阴极的情况下)、或无序碳基质中的芳族环结构(小的石墨烯片)的边缘/表面。在该阴极处不需要固态扩散。其上存在具有官能团的官能化石墨烯或者碳使得能够在阴极材料表面(包括边缘)而非本体上实现可逆的锂存储。这样的阴极材料提供了一种锂存储或者捕锂表面。

[0029] 在常规的锂离子电池中,锂离子必须扩散进入和离开阴极活性材料的本体,例如锂钴氧化物(LiCoO_2)和磷酸铁锂(LiFePO_4)。在这些常规的锂离子电池中,锂离子还必须扩散进入和离开担当阳极活性材料的石墨晶体中的面间空间。阴极和阳极处的锂插入和移出过程都非常缓慢。由于锂扩散进入和离开这些插层化合物的缓慢过程(通常被称为固态扩散或者插嵌过程),常规的锂离子电池没有展现高功率密度,并且这些电池需要长的再充电

时间。这些常规装置均不依赖于且可逆地与来自含锂电解质的锂离子形成氧化还原反应的选定官能团(例如连接在石墨烯片的边缘或者基面)。

[0030] 与此相反,在两篇较早的专利申请(美国申请12/806,679和12/924,211)中报道的超级电池依赖于在官能团(连接或键合于阴极处的石墨烯结构)和电解质中的锂离子之间的快速且可逆反应的操作。通过分隔体来自阳极侧的锂离子仅须在位于阴极中的液体电解质中扩散以达到石墨烯平面的表面/边缘。这些锂离子不需要扩散进入或离开固体颗粒的体积。由于在阴极处不涉及扩散限制的插嵌,该过程快速且可发生在几秒钟内。因此,这是一种全新类型的混合超级电容器-蓄电池,其展现出无与伦比且前所未有的联合性能:优异的功率密度、高的能量密度、长且稳定的循环寿命以及宽的操作温度范围。该装置具有蓄电池和超级电容器领域的最佳之处。

[0031] 在这两篇专利申请中描述的锂超级电池中,阳极要么包含钛酸锂型阳极活性材料的颗粒(仍然需要固态扩散,在图1(B)中示意显示),要么只包含锂箔(没有纳米结构材料以支持或者捕获锂离子/原子,在图1(C)中示意显示)。在后一情形中,当对电池再充电时,锂必然只沉积到阳极集流体的前表面上(例如铜箔)。由于集流体的比表面积很低(典型地 $<1\text{m}^2/\text{克}$),总体的锂再沉积速率相对低(该问题在本发明中得以克服)。

[0032] 发明概述

[0033] 本发明的一个实施方案公开于下列申请中:Aruna Zhamu,C.G.Liu,David Neff和Bor Z.Jang,“Surface-Controlled Lithium Ion-Exchanging Energy Storage Device,”美国专利申请12/928,927(12/23/2010)。在该装置中,阴极和阳极中的至少一个(不只是阴极)具有锂捕获或者锂存储功能表面(典型地具有与锂可逆反应的官能团)并且两个电极都(不只是阴极)排除了对进行固态扩散的需要。图1(D)和图2对此进行了说明。阳极和阴极都具有大数量的表面积以允许锂离子同时沉积于其上,使得能够实现显著更高的充电和放电速率以及更高的功率密度。电极中的纳米结构材料(例如石墨烯、CNT、无序碳、纳米线和纳米纤维)的这些表面的均匀分散还在电极中提供了更均匀的电场,锂能够更均匀地沉积在该电极中而不构成枝晶(dendrite)。这样的纳米结构消除了枝晶的潜在形成,所述枝晶是常规锂金属电池中的问题(在被锂离子电池代替之前通常用于1980年代和1990年代早期)。在本文中将该装置称为表面控制的、锂离子交换电池。

[0034] 另一个实施方案公开于2011年8月30日提交的美国专利申请13/199,450,其中阳极表面和阴极表面不承载带有能与锂形成氧化还原对的任何官能团的材料。相反,已经观察到,没有任何官能团时,一些石墨烯表面能够在无需固态扩散的情况下捕获或者俘获锂原子。无论这些表面是否含有官能团,倘若这些表面可接近含锂离子的电解质并且与所述电解质直接接触,石墨烯表面能够以稳定且可逆的方式存储锂原子。锂存储容量与直接暴露于含锂离子的电解质的总表面积成正比,如图13所示。例如,图13中具有最高比容量的数据点是关于含有石墨烯电极的电池($>98\%$ C),所述石墨烯电极基本上只完全由碳原子构成,没有诸如-OH或者-COOH的官能团。因此,在该实施方案中,Li官能团氧化还原反应机制不是主导的锂存储机制。为了定义本申请权利要求的范围,术语“表面介导电池”(SMC)不包括任何锂空气(锂-氧)电池、锂-硫电池、或者其中能量存储装置的操作涉及从装置外部引入氧气或者涉及在阴极处形成金属氧化物、金属硫化物、金属硒化物、金属碲化物、金属氢氧化物或金属-卤素化合物的任何电池。

[0035] 本发明提供了表面介导的锂离子交换能量存储装置(SMC),其包含:(a)正极(阴极),该正极包含官能化的或非官能化的阴极活性材料,所述阴极活性材料具有在其上捕获或存储锂的表面面积;(b)负极(阳极),所述负极包含官能化的或非官能化的阳极活性材料,所述阳极活性材料具有在其上捕获或者存储锂的表面面积;(c)设置于两个电极之间的多孔分隔体;以及(d)与两个电极物理接触的含锂电解质。在一个实施方案中,所述阳极活性材料和/或阴极活性材料具有不小于 $100\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积,其与电解质直接物理接触,以便由此接收锂离子或者向此提供锂离子。

[0036] 在一个实施方案中,在能量存储装置的第一次充电或者第一次放电循环之前,两个电极种的至少一个其中包含锂源,并且至少阴极活性材料不是官能化材料(也就是说该材料不具有能够与Li氧化还原反应的官能团)。该锂源可优选为固体锂箔、锂屑、锂粉或者表面稳定的锂颗粒的形式。锂源可以是预加载于阳极活性材料表面上的一层锂薄膜。

[0037] 在另一个实施方案中,SMC电极材料(例如,包含基本上>99%碳的原生石墨烯)的表面,没有键合在其上的官能团,能够直接从液体电解质相捕获锂离子并且以可逆且稳定的方式将锂原子存储在所述表面上,即使锂原子的这个单层保持浸于电解质中。

[0038] 在一个实施方案中,电解质包含液体电解质(例如有机液体或者离子液体)或者凝胶电解质,其中锂离子具有高扩散系数。固体电解质通常是不合意的,但是可以使用固体电解质的一些薄层如果其表现出相对高的扩散率的话。

[0039] 为了说明该电池或存储装置(图2(A))的工作原理,可以考虑如下情形:其中在制造电池装置时将锂源(例如小片的锂箔)应用于纳米结构的阳极(例如包括非官能化的石墨烯片)和多孔聚合物分隔体之间,并且其中纳米结构的阴极包含被互连孔隙围绕的非官能化的石墨烯片,所述孔隙优选为介观尺度(2nm-50nm),但可以小于2nm。参照图2(A)-(C),在第一次放电循环中,将锂箔离子化以在液体电解质中产生锂离子。锂离子迅速迁移穿过聚合物分隔体的孔进入阴极侧。由于阴极也是介观多孔的具有互连孔隙以便在其中容纳液体电解质,因此锂离子实际上只须穿过液体到达阴极上的活性位点。在一个实施方案中,该活性位点是官能团,在另一个实施方案中,其可以是石墨烯片的边缘或者表面。在前一情形中,随后的在锂离子和表面携带的官能团(例如羰基 $\text{C}=\text{O}$)之间的表面氧化还原反应是快速且可逆的;在后一情形中,石墨烯表面与电解质直接接触并且易于从电解质接收锂离子。两种实施方案都能实现SMC的快速放电以及高功率密度。这与常规锂离子电池形成鲜明对比,在常规锂离子电池中要求锂离子在放电期间扩散进入固体阴极颗粒(例如微米尺寸的锂钴氧化物)的本体中,这是非常缓慢的过程。

[0040] 在上述实例中,放电过程持续直到或者锂箔完全离子化或者阴极活性材料上的活性位点被锂原子占据。在再充电期间,在一个实施方案中锂离子从阴极活性材料的大表面释放,扩散通过液体电解质,并且被表面携带的官能团捕获或者在无官能团实施方案中被阳极活性材料的表面俘获(例如仅电化学沉积在纳米结构的阳极材料的表面上)。同样,不需要固态扩散,并且因此整个过程非常快速,需要短暂的再充电时间。这与在常规锂离子电池阳极处锂离子进入石墨颗粒所需的固态扩散相反。

[0041] 显然,电池或者能量存储装置在阳极的大表面和阴极的大表面之间提供了非常独特的交换锂离子的平台,其不需要在两个电极中的固态扩散。该过程主要受锂的表面捕获决定,外加液相扩散(这些都非常快)。因此,该装置在本文中被称为表面介导的锂离子交换

电池。这与常规锂离子电池相比是完全不同并且明显有区别类型的能量存储装置,在所述常规锂离子电池中在充电和放电循环期间阳极和阴极都需要锂的固态扩散(插嵌和脱嵌)。

[0042] 这种表面介导的锂离子交换电池装置还明显地区别于基于双电层(EDL)机制或者伪电容机制的常规超级电容器同。在两种机制中,两个电极间不交换锂离子(因为锂不是存储于电极的本体或者表面中;相反,它们被存储在电极表面附近的双电层中)。当对超级电容器再充电时,在阳极侧和阴极侧的活性碳表面附近都形成双电层。每个以及各个EDL由电解质中的带负电荷物种的层和带正电荷物种的层构成(除电极材料(比如活性碳)表面上的电荷之外)。当将超级电容器放电时,带负电荷物种和带正电荷物种在电解质中变得随机化(进一步远离电极材料表面)。与此相反,当对SMC再充电时,基本上所有的锂离子被捕获或者电镀到阳极活性材料表面,并且阴极侧基本上无锂。当将SMC放电时,基本上所有的锂离子被阴极活性材料表面捕获(储存于缺陷中或者键合到苯环中心或者与官能团反应)。极少的锂存留于电解质中。

[0043] 值得注意地,在先前的超级电容器中,超级电容器的电荷存储容量(即使当使用含Li电解质时)受限于参与EDL电荷形成的阳离子和阴离子的数量。这些量由来自锂盐的 Li^+ 离子以及它们的抗衡离子(阴离子)的原始浓度决定,这进而由这些离子在电解质溶剂中的溶解度极决定。为了说明这一点,让我们假设仅有至多1摩尔的 Li^+ 离子可以溶解在1mL溶剂中并且总共有5mL溶剂添加到特定的超级电容器单元中。这时,有最大5摩尔的 Li^+ 离子可以存在于整个单元中,并且该数量决定了可以储存于该超级电容器中的电荷的最大数量。

[0044] 相比之下,可以在SMC的阳极表面与阴极表面之间穿梭往返的锂离子数量不受该相同溶剂中的锂盐的化学溶解度限制。假设在SMC中使用相同的5mL溶剂(含5摩尔 Li^+ 离子,如上关于超级电容器所述)。因为该溶剂已被锂盐充分饱和,因此人们会预期该溶剂不能也不会从额外的锂源(5摩尔是最大值)接受任何更多的 Li^+ 离子。因此,人们会预期这5摩尔 Li^+ 离子是我们可以用来储存电荷的最大锂数量(即,在放电期间可以被阴极捕获的最大 Li^+ 离子数量,或在再充电期间可以被阳极捕获的最大 Li^+ 离子数量)。与在电化学领域中的普通人员或甚至杰出技术人员的这种预期相反,我们出乎预料地发现,可以被SMC中任一电极的表面捕获的 Li^+ 离子的数量(或者可以在两个电极之间穿梭往返的 Li^+ 离子的数量)典型地远远超过该溶解极限1或2个数量级。阳极处锂源的实现似乎通过提供显著多于溶剂可以在其中溶解的锂离子从而违反了该期望。

[0045] 此外令人意外地是,在SMC中,能够有助于电荷存储的锂数量受能够从电解质捕获锂离子的阴极表面活性位点的数量控制(限制)。甚至当表面活性位点的数量远远超出溶剂可以一次容纳的 Li^+ 离子的数量时(例如本讨论中的5摩尔)也是如此,条件是实施的锂源可以提供额外数量的锂离子。如上所述,在一个实施方案中这些活性位点可以是官能团,或者它们可以是石墨烯的表面缺陷,或者是石墨烯平面上的苯环中心(图3(D)和(E))。此外相当出乎预料的是,发现锂原子能够强烈且可逆地结合到构成石墨烯片的苯环(碳原子的六边形)的各个中心,或者能够被石墨烯表面缺陷部位可逆地俘获。

[0046] 该表面介导的锂离子交换电池装置也明显不同于我们的两篇较早申请(美国申请12/806,679和12/924,211)中所公开的超级电池,该超级电池在阳极处没有阳极活性材料(阳极侧只含阳极集流体)。

[0047] 在本发明的能量存储装置中,不仅阴极而且阳极都具有大量的表面积以允许锂离子

子同时沉积在其上,使得能够实现显著更高的充电和放电速率以及更高的功率密度。换言之,在高电流密度情形中(在快速再充电期间),大量的锂离子快速涌入阳极侧,且每个锂离子寻找位点以沉积或反应到其上。阳极集流体(例如Cu箔)独自一次仅具有少量的可用表面积,无法容纳这样高的锂离子通量。相比之下,纳米结构阳极和任选官能化的材料(例如石墨烯或CNT或它们的官能化形式)的大比表面积能够同时容纳大量的锂离子。此外,电极中纳米材料(如石墨烯或CNT)的这些表面的均匀分散还在电极中提供了更均匀的电场,其中锂能够更均匀地沉积而不形成枝晶。更多的表面积也意味着更多的沉积点,并且每个点只有少量的锂,不足以形成危险的枝晶。这样的纳米结构消除了潜在的枝晶形成,所述枝晶形成在常规的锂金属电池中是最严重的问题。

[0048] 在该SMC装置的一个实施方案中,两个电极中的至少阴极具有为非官能化材料(即,没有附着在其接触电解质的表面的官能团)的活性材料。术语“官能化的材料”是指具有官能团的材料(例如羰基),该官能团能够与锂原子或离子反应而形成氧化还原对。阴极活性材料具有高的比表面积($>100\text{m}^2/\text{g}$),所述比表面积与电解质直接接触(例如直接浸在电解质中)并且能够与来自电解质的锂离子反应和由电解质捕获锂离子,以及将锂原子储存在表面活性位点(例如表面缺陷和苯环中心)。

[0049] 优选地,两电极都具有高比表面积($>100\text{m}^2/\text{g}$),其与电解质直接接触,并且能够将锂原子/离子捕获/储存在它们的表面活性位点。优选地,两电极中的至少一个具有纳米结构的非官能材料,其具有不小于 $500\text{m}^2/\text{克}$ (优选 $>1,000\text{m}^2/\text{克}$,更优选 $>1,500\text{m}^2/\text{克}$,且最优选 $>2,000\text{m}^2/\text{克}$)的高比表面积以便在其上存储或支持锂离子或原子。

[0050] 优选地,锂源包括锂屑、锂箔、锂粉、表面钝化或稳定的锂颗粒,或者它们的组合。可以在该电池装置上的第一次放电过程进行前将锂源实施在阳极侧。作为替代,可以在对该电池装置进行第一次充电过程之前将锂源实施在阴极侧。作为另一种选择,可以在电池制造过程期间将阴极和阳极两者均制造成包含一些锂源。重要的是要注意,该固体锂源提供了有待于充电-放电循环期间在阳极表面和阴极表面之间交换的大部分锂离子。尽管含锂电解质自然提供一些所需的锂离子,但该数量太小以致于不能使电池装置提供高能量密度。这正是为什么任何对称超级电容器(即使含有基于锂的电解质)并不表现出高能量密度。

[0051] 在该SMC装置的一种实施方案中,阳极活性材料和阴极活性材料中的至少一种(优选两者)选自以下:

[0052] (a)多孔的无序碳材料,选自软碳、硬碳、聚合碳或碳化树脂、中间相碳、焦炭、碳化沥青、碳黑、活性碳或部分石墨化碳;

[0053] (b)石墨烯材料,选自石墨烯、石墨烯氧化物、石墨烯氟化物、氢化石墨烯、氮化石墨烯、硼掺杂石墨烯、氮掺杂石墨烯、或者化学或热还原的石墨烯氧化物的单层片或多层板片;

[0054] (c)膨化石墨;

[0055] (d)中孔碳(例如通过中间相碳的模板辅助合成或者化学活化得到);

[0056] (e)碳纳米管,选自单壁碳纳米管或多壁碳纳米管;

[0057] (f)碳纳米纤维、金属纳米线、金属氧化物纳米线或纤维、或者导电聚合物纳米纤维;或者

[0058] (g)它们的组合。

[0059] 尽管CNT由于高成本和其它技术问题而不是优选的纳米结构材料,但是CNT(单独或与其它纳米结构材料结合)仍然可用于本发明的表面控制的锂离子交换电池。

[0060] 对于其中阳极和阴极之一或两者包括官能团的实施方案,代表性的材料可以选自如下:聚(2,5-二羟基-1,4-苯醌-3,6-亚甲基)、 $\text{Li}_x\text{C}_6\text{O}_6$ ($x=1-3$)、 $\text{Li}_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{Li}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$ (Li的对苯二酸盐)、 $\text{Li}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4$ (Li的反式-反式-粘康酸盐)、3,4,9,10-茈四羧酸-二酐(PTCDA)硫醚聚合物、PTCDA、1,4,5,8-萘-四羧酸-二酐(NTCDA)、苯-1,2,4,5-四羧酸二酐、1,4,5,8-四羟基蒽醌、四羟基对苯醌、以及它们的组合。在一个实施方案中,官能材料中的至少一种具有选自 $-\text{COOH}$ 、 $=\text{O}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OR}$ 、和 $-\text{COOR}$ 的官能团,其中R是烃基(例如1至6个碳原子)。这些有机或聚合物材料(分子或盐)具有能够与锂进行可逆且快速的氧化还原反应的官能团(如羰基)。这些官能材料往往有相对较低的电子导电性,因此优选将选自该组的官能材料与(例如化学键合或附着到纳米结构材料,如纳米石墨烯、碳纳米管、无序碳、纳米石墨,选自纳米石墨烯、碳纳米管、无序碳、纳米石墨、金属纳米线、导电纳米线、碳纳米纤维、和聚合物纳米纤维的材料)结合。例如,石墨烯和无序碳(软碳、硬碳、活性碳、碳黑等)的组分芳族环都可以在它们的边缘或表面上具有官能团,所述官能团能够与上述官能材料上的铺垫(matting)官能团(例如在四羟基对苯醌上的羟基)反应。

[0061] 作为替代,纳米结构的碳材料(如非官能化的纳米石墨烯、碳纳米管、无序碳或者纳米石墨)可能仅提供锂原子可以沉积于其上的表面,例如通过缺陷位捕获或者苯环中心捕获。仅存在纳米结构材料,即使没有反应性官能团,仍然能够提供大量的锂存储表面。

[0062] 在一个实施方案中,无序碳材料可以由两个相组成,第一相为石墨晶体或石墨烯平面的堆叠体以及第二相为非晶态碳,并且其中第一相分散在第二相内或被第二相结合。该无序碳材料可以包含按少于90体积%的石墨晶体和至少10体积%的非晶态碳。

[0063] SMC的阳极活性材料或阴极活性材料可以包含选自单层石墨烯片或者多层石墨烯板片的非官能化纳米石墨烯。作为替代,活性材料可以包含单壁或多壁碳纳米管。

[0064] 因此,在本发明的一个实施方案中,SMC的阳极活性材料和/或阴极活性材料是非官能化的石墨烯材料,其选自选自石墨烯氧化物、石墨烯氟化物、氢化石墨烯、氮化石墨烯、硼掺杂石墨烯、氮掺杂石墨烯、掺杂石墨烯、化学或热还原的石墨烯氧化物、或者石墨烯的单层片或多层板片。作为替代,阳极活性材料和/或阴极活性材料是非官能化的单壁或多壁碳纳米管(CNT)、氧化CNT、氟化CNT、氢化CNT、氮化CNT、硼掺杂CNT、氮掺杂CNT、或掺杂的CNT。

[0065] 锂源可以选自锂金属(例如为薄片或粉末形态,优选稳定的或表面钝化的)、锂金属合金、锂金属或锂合金与锂插层化合物的混合物、锂化的化合物、锂化的二氧化钛、钛酸锂、锰酸锂、锂过渡金属氧化物、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、或它们的组合。具体而言,锂插层化合物或锂化合物可以选自下列材料组:

[0066] (a)锂化的硅(Si)、锗(Ge)、锡(Sn)、铅(Pb)、铋(Sb)、铋(Bi)、锌(Zn)、铝(Al)、钛(Ti)、钴(Co)、镍(Ni)、锰(Mn)、镉(Cd)、和它们的混合物;

[0067] (b)Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Zn、Al、Ti、Co、Ni、Mn、Cd和它们的混合物的锂化合金或者金属间化合物;

[0068] (c)Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Zn、Al、Fe、Ti、Co、Ni、Mn、Cd和它们的混合物或复合物的

锂化的氧化物、碳化物、氮化物、硫化物、磷化物、硒化物、碲化物或者铋化物,以及

[0069] (d)Sn的锂化盐或氢氧化物。

[0070] 电解质可以选自常规锂离子电池或锂金属电池中所用的任何电解质。电解质优选是液体电解质或凝胶电解质。电解质可以包含掺杂锂盐的离子液体。在电池装置中,正极优选具有大于 $5\mu\text{m}$ 的厚度,优选大于 $50\mu\text{m}$,并且更优选大于 $100\mu\text{m}$ 。

[0071] 在一个实施方案中,在SMC中,当该装置处于充电状态时至少90%的锂存储在阳极活性材料的表面上(锂与阳极表面直接物理接触),或当该装置处在放电状态时至少90%的锂存储在阴极活性材料的表面上(锂与阴极表面直接物理接触)。

[0072] 该SMC典型地在从1.0伏特到4.5伏特的电压范围内操作,但可以规定其在该范围的子集内(例如从1.5伏特至4.0伏特或从2.0伏特到3.9伏特,等等)操作。也可以在4.5伏特以上或略低于1.0伏特(不优选)操作。可以提及的是,以有机电解质为特征的对称超级电容器只能在至多3.0伏特操作并且典型在0到2.7伏特下操作。相比之下,使用完全相同的有机电解质的SMC典型在1.5伏特到4.5伏特下操作。这是SMC和超级电容器是两种根本不同种类的能量存储装置的另一件证据,它们的操作时基于不同的机制和原理。

[0073] 优选地,SMC的充电和/或放电操作不涉及锂插嵌或固态扩散。通常都是这种情形,即使将多层石墨烯板片用于阳极或阴极中。向两个石墨烯平面之间的间隙空间中的锂插嵌典型发生在低于1.5伏特(相对于 Li/Li^+)的电压,大多低于0.3伏特。本发明的锂离子交换电池其涉及在阳极表面和阴极表面之间穿梭往复的锂离子,其在1.5附图到4.5伏特的范围进行。

[0074] 非常令人意外的是,该SMC装置提供典型不低于 150Wh/kg 的能量密度和不低于 25Kw/kg 的功率密度,均基于总电极重量。更典型地,该电池装置提供了大于 300Wh/kg 的能量密度和大于 20Kw/kg 的功率密度。在许多情况下,该电池装置提供大于 400Wh/kg 的能量密度和大于 10Kw/kg 的功率密度。最典型的,该电池装置提供大于 300Wh/kg 的能量密度和大于 100Kw/kg 的功率密度。在某些情况下,功率密度显著高于 200Wh/kg ,或者甚至高于 400Wh/kg ,这比常规超级电容器的功率密度($1\text{--}10\text{Kw/kg}$)高1-3个数量级。

[0075] 在该SMC中,正极优选具有大于 $5\mu\text{m}$ 的厚度,更优选大于 $50\mu\text{m}$,最优选大于 $100\mu\text{m}$ 。

[0076] 本发明还提供了操作所述能量存储装置(SMC)的方法。该方法包括在阳极处实施锂源和离子化所述锂源以在该装置的第一次放电循环期间向电解质中释放锂离子。该方法进一步包括电化学驱动所释放的锂离子到阴极上,所释放的锂离子在这里被阴极活性材料表面捕获,例如通过与官能团相互作用或者与石墨烯相互作用。该方法可以进一步包括步骤:在所述装置的再充电循环期间从所述阴极表面释放锂离子,使用外部电池充电装置将所述被释放的锂离子电驱动至所述阳极活性材料表面。

[0077] 作为替代,该方法可以包括在阴极处实施锂源和操作所述锂源来在该装置的第一次充电循环期间释放锂离子进入电解质。

[0078] 本发明进一步提供了操作表面介导的能量存储装置的方法,该方法包括:(a)提供表面介导的电池,其包含阳极、锂源、多孔分隔体、液体或凝胶电解质、以及阴极,其中在一个实施方案中,阳极和/或阴极是官能化的并且在第二实施方案中阳极和/或阴极是具有捕锂表面的非官能化材料;(b)在该装置的第一次放电期间从锂源释放锂离子;以及(c)在随后的充电或放电操作期间在阳极的捕锂表面和阴极的捕锂表面之间交换锂离子。优选地,

该装置的充电和放电都不涉及锂插嵌或者固态扩散。

[0079] 本申请公开了另一种操作表面介导能量存储装置的方法。该方法包括:(a)提供表面介导电池,其包含阳极、锂源、多孔分隔体、电解质(具有初始数量的锂离子)和阴极,其中阳极和阴极都有与电解质接触的捕锂表面的材料;(b)在该装置的第一次放电期间从锂源释放锂离子进入电解质中;(c)操作阴极以从电解质中捕获锂离子和将捕获的锂存储在阴极表面上(优选具有大于 $100\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积,更优选大于 $1,000\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积,最优选大于 $2,000\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积);以及(d)在随后的充电或者放电操作期间在阳极的捕锂表面和阴极的捕锂表面之间交换一定数量的锂离子(大于初始数量),其中充电操作不涉及锂插嵌。

[0080] 附图简述

[0081] 图1(A)现有技术的锂离子电池单元,其使用石墨、Si或钛酸锂作为阳极活性材料以及磷酸铁锂(或锂钴氧化物等)作为阴极活性材料;(B)现有技术的锂超级电池单元,其以钛酸锂作为阳极活性材料并且阴极由官能材料制成(如官能化的纳米石墨烯、CNT或无序碳粉);(C)现有技术的锂超级电池单元,其具有锂箔阳极(但没有纳米结构的官能材料)和官能化石墨烯、CNT或无序碳制成的阴极;(D)根据本发明一个实施方案的表面介导锂离子交换电池装置的一个例子,其包含:在阳极处的纳米结构材料(具有或不具有能与锂离子或原子反应的官能团)、锂源(例如锂箔或者表面钝化的锂粉)、多孔分隔体、液体或凝胶电解质(液体为优选)、在阴极处的纳米结构官能材料。

[0082] 图2(A)表面介导的锂离子交换电池装置的结构,当制造时(在第一次放电或者充电循环之前)其包含在阳极处的纳米结构材料、锂源(例如锂箔或者表面稳定的锂粉)、多孔分隔体、液体电解质、在阴极处的纳米结构非官能化材料;(B)在第一次放电操作之后该电池装置的结构(锂被离子化且锂离子扩散通过液体电解质从而到达(官能化或非官能化的)纳米结构阴极的表面并快速被这些表面捕获);(C)在再充电之后该电池装置的结构(锂离子从阴极表面释放,通过液体电解质扩散到达(官能化或非官能化的)纳米结构阳极的表面并且快速镀覆到这些表面上)。巨大的表面面积可以充当支撑衬底,大量的锂离子可以同时电沉积到该衬底上。不能使用具有低比表面积阳极集流体单独完成如此大量、同时的沉积。

[0083] 图3(A)锂存储机制的示意图,其中附着到芳环或石墨烯片的边缘或表面的官能团能够易于与锂离子反应形成氧化还原对;(B)双电层的理论形成,作为次要或可忽略的电荷存储机制;(C)石墨烯平面的在苯环中心处捕获的锂;(D)被俘获在石墨烯表面缺陷中的锂原子。

[0084] 图4可以在阳极和/或阴极处用作具有高表面积的纳米结构材料的无序碳(与电解质直接接触)的例子:(A)软碳的示意图,其中石墨烯片或小的芳族环的邻近堆叠体彼此以小角度择优取向,这有益于生长或合并(可石墨化);(B)硬碳(不非石墨化);(C)碳黑,具有大量的排列形成纳米级球形颗粒的小芳族环区域。优选地,个体碳黑颗粒被活化以而打开小门,所述小门使得液体电解质能到达颗粒内部的边缘或表面携带的官能团,如(D)所示。

[0085] 图5(A)弯曲的纳米石墨烯片的SEM图像;(B)另一种石墨烯形貌的SEM图像。这些石墨烯形貌能够提供非常高的比表面积(典型地从 300 到 $2,000\text{m}^2/\text{g}$)。

[0086] 图6(A)五类电池的Ragone图:两类表面介导的锂离子交换电池单元(一类在两种

电极活性材料中都具有官能团而另一类具有非官能化的活性材料),现有技术的锂超级电池(由Li金属阳极和官能化的无序碳阴极形成),由两种官能化无序碳电极构成的现有技术的对称超级电容器(未以锂箔作为锂源),和基于LBL-CNT的对称超级电容器(CNT基超级电容器的数据读取自Lee等人的图中)。(B)对于官能化表面电池和非官能化SMC,作为充/放电循环数的函数绘制的能量密度值。

[0087] 图7(A)官能化的NGP基锂超级电池和两种相应的表面介导锂离子交换电池装置(一种具有官能团且一种没有官能团)的Ragone图。这些数据进一步证明表面介导装置的性能优于超级电池,特别是在较高密度下(较高的功率密度区域)。(B)依照本申请一个实施方案的SMC的长期循环稳定性,相比于先前申请的SMC(在其电极中具有官能团)的长期循环稳定性。

[0088] 图8(A)三种表面激活(surface-enabled)的电池的充/放电曲线(M=来自石墨的NGP,C=来自碳纤维的NGP,G=膨化石墨,EG)。放电电流密度是1A/g,(B)以扫描速率25mV/s的相同电池的CV图,(C)具有厚阴极(200 μ m)的这些电池的Ragone图,(D)NGP、CB(碳黑)、t-CB(化学处理的CB)、和具有厚阴极的基于AC的表面介导电池的Ragone图。所有的能量密度和功率密度值均是基于总电池重量计算的电池级数值。

[0089] 图9基于石墨烯的对称超级电容器(左侧曲线)和相应的具有实施在阳极处的锂源的本发明表面介导电池(右侧曲线)的循环伏安(CV)图。

[0090] 图10具有不同电极厚度的石墨烯表面激活Li离子交换电池的Ragone图:能量密度和功率密度值是基于总的电池重量(A)和仅基于阴极重量(B)计算。

[0091] 图11几种SMC的循环性能:电池N(化学还原的石墨烯基)、电池AC(活性碳)和电池M(来自人造石墨的膨化石墨)。

[0092] 图12几种电池的作为电极比表面积的函数绘出的比容量。所述电极是从不同的石墨烯相关材料制备。

[0093] 优选实施方案描述

[0094] 通过参照下面的结合附图(其构成本公开的一部分)进行的发明详细描述,可更容易地理解本发明。应理解本发明不限于本文描述和/或显示的特定的装置、方法、条件或者参数,并且本文使用的术语仅仅是为了通过举例方式来描述特定的实施方案,而不打算限制所要求保护的发明。

[0095] 本发明提供了一种电化学能量储存装置,在本文中将其称为表面介导的锂离子交换电池(或简称为表面介导电池,SMC)。在许多实施方案中,该SMC装置能够提供的功率密度明显高于常规超级电容器功率密度,并且显著高于常规的锂离子电池的功率密度。该装置能够表现出与蓄电池相当的能量密度,并且明显高于常规的超级电容器。

[0096] 该表面介导的离子交换电池由以下构成:正极,其包含具有储锂或捕锂表面的官能化或非官能化材料(该官能化或非官能化材料优选为纳米结构的,具有纳米级或介观尺度孔隙和大量的表面积);负极,其包含具有储锂或捕锂表面的高表面积材料(优选为纳米结构的,具有纳米级或介观尺度孔隙);设置于两个电极之间的多孔分隔体;与两个电极物理接触的含锂电解质;以及实施在阳极或阴极处的锂离子源。这些捕锂表面与电解质直接接触以便由此捕获锂离子或者向此释放锂离子。优选电解质类型包括有机液体电解质、凝胶电解质和离子液体电解液(优选含有锂离子),或它们的组合,然而可以选择使用水性或

固体电解质。

[0097] 锂离子源可以选自锂屑、锂箔、锂粉、表面稳定的锂颗粒、涂覆于阳极活性材料或阴极活性材料表面上的锂膜,或者它们的组合。在一个优选的实施方案中,阳极活性材料是预先锂化的,或者用锂预先涂覆或预先镀覆。除了相对纯的金属锂之外,锂源可以选自锂金属合金、锂金属或锂合金与锂插嵌化合物的混合物、锂化合物、锂化二氧化钛、钛酸锂、锰酸锂、锂过渡金属氧化物、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,或者它们的组合。锂插嵌化合物或者锂化合物可以选自下述材料组:(a)锂化的硅(Si)、锗(Ge)、锡(Sn)、铅(Pb)、锑(Sb)、铋(Bi)、锌(Zn)、铝(Al)、钛(Ti)、钴(Co)、镍(Ni)、锰(Mn)、镉(Cd)和它们的混合物;(b)Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Zn、Al、Ti、Co、Ni、Mn、Cd和它们的混合物的锂化合金或者金属间化合物;(c)Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Zn、Al、Fe、Ti、Co、Ni、Mn、Cd和它们的混合物或复合物的锂氧化物、碳化物、氮化物、硫化物、磷化物、硒化物、碲化物或锑化物;或者(d)Sn的锂化盐或者氢氧化物。

[0098] 虽然对电极厚度没有限制,但是正极的厚度优选大于 $5\mu\text{m}$,更优选大于 $50\mu\text{m}$,且最优选大于 $100\mu\text{m}$ 。图1(D)和图2中给出了这样的表面介导的离子交换电池装置的例子。

[0099] 虽然不希望受任何理论约束,但下列理论思考也许是有帮助的。

[0100] 常规的锂离子电池的内部结构可以示意显示在图1(A)中。在电池放电情况下,锂离子必须从阳极活性材料颗粒(如石墨、硅和钛酸锂)本体扩散(脱嵌)出来(颗粒直径= d_a 以及平均固态扩散距离= $d_a/2$),并然后在液体电解质中迁移穿过阳极厚度(阳极层厚度= L_a 以及平均扩散距离= $L_a/2$)。随后,锂离子必须移动(在液体电解质中)穿过多孔分隔体(厚度= L_s),在液体电解质中扩散穿过部分阴极厚度(厚度= L_c)到达特定的阴极活性材料颗粒(平均扩散距离= $L_c/2$),并然后扩散(插嵌)到颗粒的本体中(直径= d_c 以及需要的平均固态扩散距离= $d_c/2$)。在再充电情况下,锂离子以相反的方向移动,但必须行进大致相同的距离。

[0101] 换言之,常规锂离子电池的操作涉及从一个电极(如阳极,在放电期间)中的电极活性材料颗粒本体(不是表面)的锂离子脱嵌,以及向相对电极中(如阴极)中的电极活性材料颗粒本体中的锂离子插嵌。一般而言,通过液体电解质的扩散是快速的,但通过固体的扩散显著较慢(约3-8数量级)。本发明的表面介导电池(SMC)的操作本质上是基于多孔电极的表面之间的大量锂离子的交换(而不是在电极的本体中,如锂离子电池中那样)。该策略完全除去了对锂插嵌和脱嵌的耗时过程的需要。SMC基本上是无插嵌的,大多数锂存储在电极活性材料的巨大表面积上。典型地>90%的锂原子被捕获在石墨烯表面上,且更典型地小于1%的锂可能偶然地进入多层石墨烯结构的内部。SMC的充电/放电时间仅受通过液体电解质(有机或离子液体)的锂离子迁移限制,该迁移非常快并且导致甚至超级电容器(其以高功率密度而闻名)也无法匹敌的超高功率密度。在下文中对此进一步解释:

[0102] 假设锂离子在特定介质中的扩散系数是D并且所需的行进距离是x,则根据公知的动力学方程所需的扩散时间可近似为 $t \sim x^2/D$ 。作为一阶近似,锂离子完成充电或放电过程所需的总时间尺度可以估计为:

$$[0103] \quad t_{\text{总}} = (L_a/2)^2/D_{\text{电解质}} + (d_a/2)^2/D_a + (L_s)^2/D_s + (L_c/2)^2/D_{\text{电解质}} + (d_c/2)^2/D_c \quad (1)$$

[0104] 其中 $D_{\text{电解质}}$ =电解质中的Li离子扩散系数, D_a =阳极活性材料颗粒中的Li离子扩散系数, D_s =通过多孔分隔体的Li离子扩散系数,以及 D_c =阴极活性材料颗粒中的Li离子扩散系数。

[0105] 下面给出 Li^+ 在各种液体介质或固体膜或颗粒中或者通过它们的典型扩散系数

(基于公开文献数据):液体电解质($2 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$);分隔体($7.5 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$); LiFePO_4 阴极($10^{-13} \text{cm}^2/\text{s}$); $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 阴极(10^{-13} 到 $10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$);纳米Si阳极($10^{-12} \text{cm}^2/\text{s}$);石墨阳极($1-4 \times 10^{-10} \text{cm}^2/\text{s}$);和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 阳极($1.3 \times 10^{-11} \text{cm}^2/\text{s}$)。这意味着,对于其中使用 LiFePO_4 颗粒作为阴极活性材料的常规锂离子电池单元,方程(1)中的末项, $(d_c/2)^2/D_c$ 由于其极低的扩散系数从而决定了所需的总扩散时间。实际上,扩散系数的值在 10^{-10} 和 $10^{-16} \text{cm}^2/\text{s}$ 之间变化,这取决于在固溶体 Li_xFePO_4 和 $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ ($x < 0.02$)中的锂含量或者 $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ 相的比例。

[0106] 相比之下,在包含官能化纳米碳材料(如石墨烯、CNT或无序碳)的中孔阴极以及锂金属箔作为阳极(在图1(C)中示意显示)的超级电池(部分表面介导的电池)中,Li离子不需要扩散通过固态阴极颗粒,且因此不经受阴极处的低固态扩散系数的限制(例如 LiFePO_4 颗粒中的 $10^{-13} \text{cm}^2/\text{s}$)。相反,阴极活性材料是高度多孔的,允许液体电解质到达孔隙内部,官能团存在于此处,从而易于且可逆地与通过液体介质(而非固体介质)以高扩散系数(如 $2 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$)扩散进入这些孔隙的锂离子发生反应。在这样的超级电池中,方程(1)中的末项 $(d_c/2)^2/D_c$ 实际上是不存在的。所需的总扩散时间现在由电极和分隔体的厚度决定。上面的讨论是基于如下前提:官能团与电解质中的锂离子之间的可逆反应是快速的,并且整个充电-放电过程不是控制反应的。

[0107] 在现有技术的锂离子电容器(LIC)中,阴极是中孔结构的纳米碳材料(如活性碳),但是钛酸锂或石墨颗粒构成阳极(示意显示在图1(B)中)。在电池放电的情况下,锂离子必须扩散出钛酸锂颗粒或石墨颗粒(缓慢的脱嵌步骤),然后在液体电解质中迁移穿过阳极厚度。随后,锂离子必须(在液体电解质中)移动穿过多孔分隔体,在液体电解质中扩散穿过一部分阴极厚度到达接近纳米结构阴极活性材料的表面面积的位置。在阴极侧无需固态扩散。整个过程基本上由阳极处的固态扩散决定。因此,与超级电池(部分表面介导)和本文所公开的完全表面介导电池(SMC)相比,该LIC应表现出较慢的动力学过程(因此,较低的功率密度)。

[0108] 通过使用方程(1)中各个参数的代表值,我们获得了几种常规锂离子电池类型和几种现有技术的锂超级电池单元以及LIC的电池充电或放电过程所需的总的锂迁移时间。第一组是具有石墨颗粒阳极和磷酸铁锂阴极($\text{Gr}/\text{LiFePO}_4$)的常规锂离子电池。第二和第三组都是常规的Li离子电池,具有 LiFePO_4 阴极和基于Si颗粒或基于钛酸锂的阳极,分别为(纳米-Si/ LiFePO_4 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiFePO}_4$)。第四组是LIC($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{f-CNM}$),其中阳极由 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 颗粒构成以及阴极是官能化的碳纳米材料(f-CNM),例如CNT或活性炭(AC)。第五组是部分表面介导的电池(锂箔/f-CNM),其中阳极是锂箔并且阴极是碳纳米材料。这些数据如下显示在下表1(a)和(b)中:

[0109] 表1(a):用于本计算的参数(CNM=碳纳米材料,包括碳纳米管(CNT)、纳米石墨烯板片(NGP),无序碳等;Gr=石墨)。

[0110]

电池类型	电解质 中的 D_{H}	L_{a}	阳极 颗粒 直径, d_{a} (μm)	阳极颗粒 中的 D_{H}	分隔体 厚度, (μm)	分隔体 中的 D_{H}	L_{c}	阴极 颗粒 直径, d_{c} (μm)	阴极 颗粒 中的 D_{H}	总扩散 时间 (sec)
(阳极/阴极)	cm^2/s	(μm)		cm^2/s		cm^2/s	(μm)		cm^2/s	
Gr/LiFePO ₄	1.00E-06	200	20	2.00E-10	100	7.50E-07	200	1	1.0E-13	3.02E+04
Gr/LiFePO ₄ -纳米	1.00E-06	200	20	2.00E-10	100	7.50E-07	200	0.1	1.0E-13	5.48E+03
Gr/LiFePO ₄ -纳米	1.00E-06	200	1	2.00E-10	100	7.50E-07	200	0.1	1.0E-13	4.96E+02
Nano-Si/LiFePO ₄	1.00E-06	200	0.1	1.00E-12	100	7.50E-07	200	0.1	1.0E-13	5.08E+02
Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ /LiFePO ₄	1.00E-06	200	0.1	1.30E-11	100	7.50E-07	200	0.1	1.0E-13	4.85E+02
Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ /LiFePO ₄	1.00E-06	100	0.05	1.30E-11	50	7.50E-07	100	0.05	1.0E-13	1.21E+02
Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ /f-CNM	1.00E-06	200	0.1	1.30E-11	100	7.50E-07	200	0.1	1.0E-6	2.35E+02
Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ /f-CNM	1.00E-06	20	0.1	1.30E-11	20	7.50E-07	20	0.1	1.0E-6	5.26E+00
Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ /f-CNM	1.00E-06	2	0.1	1.30E-11	2	7.50E-07	2	0.1	1.0E-6	1.96E+00
Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ /f-CNM	1.00E-06	2	0.1	1.30E-11	2	1.00E-06	0.2	0.1	1.0E-6	1.94E+00
Li 箔/f-CNM	1.00E-06	10	0	1.30E-11	10	7.50E-07	0.3	0.1	1.0E-6	5.84E-01
Li 箔/f-CNM	1.00E-06	10	0	1.30E-11	10	7.50E-07	3	0.1	1.0E-6	6.06E-01
Li 箔/f-CNM	1.00E-06	30	0	1.30E-11	10	7.50E-07	30	0.1	1.0E-6	4.83E+00
Li 箔/f-CNM	1.00E-06	30	0	1.30E-11	10	7.50E-07	200	0.1	1.0E-6	1.03E+02

[0111] 表1(b):到达阳极中的颗粒所需的扩散时间(t_{La}),在阳极颗粒中的扩散(t_{a}),通过分隔体的扩散时间(t_{s}),到达阴极颗粒的扩散时间(t_{Lc}),以及在阴极颗粒中的扩散时间(t_{c})。

[0112]

t_{La}	T_{a}	T_{s}	t_{Lc}	T_{c}	总时间	总时间	电池类型
(秒)	(秒)	(秒)	(秒)	(秒)	(秒)	(小时)	
1.00E+02	5.00E+03	3.33E+01	1.00E+02	1.39E+05	3.02E+04	8.40	Gr/LiFePO ₄
1.00E+02	5.00E+03	3.33E+01	1.00E+02	1.39E+03	5.48E+03	1.52	Gr/LiFePO ₄ -纳米
1.00E+02	1.25E+01	3.33E+01	1.00E+02	1.39E+03	4.96E+02	0.138	Gr/LiFePO ₄ -纳米
1.00E+02	2.50E+01	3.33E+01	1.00E+02	1.39E+03	5.08E+02	0.141	Nano-Si/LiFePO ₄ -n
1.00E+02	1.92E+00	3.33E+01	1.00E+02	1.39E+03	4.85E+02	0.135	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ /LiFePO ₄ -n
2.50E+01	4.81E-01	8.33E+00	2.50E+01	3.47E+02	1.21E+02	0.00337	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ /LiFePO ₄ -n
1.00E+02	1.92E+00	3.33E+01	1.00E+02	2.50E-05	2.35E+02	6.53E-02	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ /f-CNM
1.00E+00	1.92E+00	1.33E+00	1.00E+00	2.50E-05	5.26E+00	1.46E-03	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ /f-CNM
1.00E-02	1.92E+00	1.33E-02	1.00E-02	2.50E-05	1.96E+00	5.43E-04	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ /f-CNM
1.00E-02	1.92E+00	1.00E-02	1.00E-04	2.50E-05	1.94E+00	5.40E-04	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ /f-CNM
2.50E-01	0.00E+00	3.33E-01	2.25E-04	2.50E-05	5.84E-01	1.62E-04	Li 箔/f-CNM
2.50E-01	0.00E+00	3.33E-01	2.25E-02	2.50E-05	6.06E-01	1.68E-04	Li 箔/f-CNM
2.25E+00	0.00E+00	3.33E-01	2.25E+00	2.50E-05	4.83E+00	1.34E-03	Li 箔/f-CNM
2.25E+00	0.00E+00	3.33E-01	1.00E+02	2.50E-05	1.03E+02	2.85E-02	Li 箔/f-CNM

[0113] 从表1(a)和(b)的数据可以得出几个重要的观察结果:

[0114] (1)常规的锂离子电池(上述第一组)的特征为微米尺寸的石墨颗粒阳极(石墨直径=20 μm)以及微米尺寸的LiFePO₄阴极(颗粒直径=1 μm),其需要若干小时(如8.4h)来完成所需的锂离子扩散过程。这就为什么常规锂离子电池表现出非常低的功率密度(典型地100—500W/Kg)和非常长的再充电时间的原因。

[0115] (2)这种长扩散时间的问题可以通过使用纳米级颗粒得以部分缓解,如上述第二和第三组(例如如果阳极和阴极活性材料颗粒都具有100纳米的直径则为8分钟)。

[0116] (3)相比之下,对于特征在于碳阴极(例如f-CNT)和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纳米颗粒阳极的LIC,所需的扩散时间在200 μm 阴极厚度时的235秒(<4分钟)和超薄阴极(例如通过MIT研究小组[S.W.Lee,等人,Nature Nanotechnology,5(2010)531-537]的逐层方法制备的0.3 μm LBL f-CNT)的1.96秒之间。遗憾的是,这样的超薄电极(0.3–3 μm)具有极其有限的实用价值。

[0117] (4)对于锂超级电池(部分表面介导),电极厚度是主导因素。例如,在使用锂金属箔作为阳极(第一类型)的情况下,总扩散时间可以短达<0.6秒(当阴极厚度是0.3 μm 或3 μm 时),当阴极厚度是200 μm 时,总扩散时间增加到103秒(仍然小于2分钟)。

[0118] (5)上述观察结果意味着锂超级电池应当具有杰出的功率密度,特别是当电极超薄时。这就是为什么MIT的Lee等人能够关于他们具有0.3 μm 厚度的LBL f-CNT阴极的超级锂电池单元所报导的100Kw/Kg的功率密度。然而,有用的电极尺寸是厚度至少为50 μm (典型地在100和300 μm 之间),并且再者,这些具有0.3–3.0 μm 阴极厚度的电池具有非常有限的实际利用价值。对于Lee等人所报道的具有LBL f-CNT阴极的锂超级电池所观察到的格外高的功率密度是由于超薄的阴极厚度(0.3 μm)。

[0119] 如图11显示,我们的基于石墨烯的表面介导电池(典型地具有100–300 μm 的电极厚度)的性能比基于薄电极的LBL f-CNT电池(部分表面介导)更好。

[0120] 可以注意到,上述关于含锂箔作为阳极的超级电池的计算也适用于本发明的表面介导能量存储装置,除了锂箔厚度可以用纳米结构阳极的厚度替换。锂源(锂颗粒或锂箔片)在时间计算中不会增加额外的阳极厚度值,因为纳米结构的阳极是“弹性”或可压缩的。可以将锂箔压靠在纳米结构的阳极,或者当制造电池装置时,可以将锂颗粒纳入到纳米结构的阳极中。在第一次放电循环期间一旦锂颗粒或者锂箔被离子化,纳米结构的阳极(例如NGP或CNT基的垫片)将迅速恢复成接触分隔体。

[0121] 可以注意到,对于其中阳极是锂箔的锂超级电池(Li箔/f-CNM),没有阳极颗粒,且因此没有颗粒直径(在上述计算中 d_a 被指定为零)。在第一次放电期间,将Li箔被电化学离子化以释放离子。在上述计算中,该表面控制的反应被假定是快速的和非倍率限制的。实际上,当需要高放电倍率时(即当外部电路或负载要求高的电流密度时),该表面反应可以成为倍率限制的。这种限制可能不受表面电离速率自身控制,而是由第一次放电循环期间锂箔的有限数量的表面面积控制。换句话说,在第一次放电期间的给定时刻,只存在这么多的可以从其同时释放锂离子的表面面积。

[0122] 在再充电循环期间,锂离子从阴极移动回到阳极侧,试图重新沉积到阳极集流体的表面(例如铜箔)上,该表面是在超级电池的阳极处可用的仅有表面(部分表面介导电池)。在再充电期间,对于单独使用集流体(例如铜箔)来接纳大量锂离子的通量存在两个问题:

[0123] (1)如果再充电倍率高(具有高的电流密度),快速迁移回到阳极侧的大量锂离子都试图同时沉积到集流体的表面,该表面典型地具有很低的表面面积(对于Cu箔而言比表面积典型地 $\ll 1\text{m}^2/\text{g}$)。该有限的表面面积成为沉积速度限制。

[0124] (2)如果再充电倍率低(具有低的电流密度),返回的锂离子可以找到出路以不均匀的方式沉积到集流体表面上。某些有利位点将首先接收更多的沉积锂原子,并且这些位

点能够以较高的速度继续沉积。这样的不均匀锂沉积可在阳极处导致枝晶形成,该枝晶可随着循环次数增加而变得越来越长,并最终穿透分隔体到达阴极侧,从而导致内部短路。这种可能性会造成与在1980年代晚期困扰锂金属电池行业的问题相似的问题,该问题最终导致基本上所有的锂金属电池产品在1990年代早期的终结。

[0125] 这两个问题可以通过在阳极集流体和多孔分隔体之间实施纳米结构阳极来解决。该纳米结构的阳极优选由具有高比表面积(优选大于 $100\text{m}^2/\text{g}$)的纳米碳材料组成,如纳米石墨烯板片(NGP,统一表示单层和多层形式的石墨烯、石墨烯氧化物、石墨烯氟化物、掺杂石墨烯等)、碳纳米管(单壁的或者多壁的)、碳纳米纤维(气相生长的、电纺聚合物衍生的,等等)、无序碳、金属纳米线、导电纳米线,等等。该纳米结构的阳极的比表面积优选大于 $100\text{m}^2/\text{g}$,更优选大于 $500\text{m}^2/\text{g}$,进一步优选大于 $1,000\text{m}^2/\text{g}$,甚至更优选大于 $1,500\text{m}^2/\text{g}$,并且最优选大于 $2,000\text{m}^2/\text{g}$ 。这些表面优选与电解质(优选有机液体电解质)直接接触以便由此直接捕获锂离子或向此直接释放锂离子。

[0126] 该纳米结构阳极的实施不仅显著增加该表面介导锂离子交换能量储存装置的功率密度(Kw/Kg),而且增加其能量密度(Wh/Kg)。不希望受理论限制,我们认为该新实施的纳米结构阳极起到至少以下三种作用:

[0127] (1)在再充电循环期间,该纳米结构阳极的巨大表面面积使大量锂离子能够在高电流密度情形中(高充电倍率)同时快速沉积。这使得该能量存储装置有可能在数秒或分之一秒内再充电。

[0128] (2)在新制造的本发明的表面介导能量存储装置的第一次放电操作期间,锂箔或锂颗粒被离子化,在阳极处释放锂离子,所述锂离子移动进入阴极侧并被阴极的石墨烯表面捕获。在再充电时,这些锂离子返回阳极并且均匀沉积到纳米结构阳极的巨大表面上,在其上形成超薄的锂涂层。饰锂表面的如此巨大的表面面积允许在随后的放电循环期间同时释放大量的锂离子。在只具有比表面积通常远低于 $1\text{m}^2/\text{g}$ 的阳极集流体的电池中,这种同时、大量的锂离子释放是不可行的。纳米结构阳极的高比表面积的($>>100\text{m}^2/\text{g}$)使到既能快速充电又能快速放电,实现了高的功率密度。

[0129] (3)纳米结构的阳极,其电子连接到集流体,还在阳极空间中提供了均匀电场,从而允许返回的锂离子更均匀地沉积到纳米材料的表面(如石墨烯)。因为大的表面面积可用于该目的,因此只有极少量的锂沉积到任何单一点,不足以形成枝晶生长。这些原因意味着本发明的表面控制的能量存储装置是一种更安全的能量存储装置。

[0130] 该表面介导的锂离子交换电池装置还在以下方面明显区别于常规的超级电容器:

[0131] (1)常规的或现有技术的超级电容器不具有当制造电池时在阳极处实施的锂离子源。

[0132] (2)用于这些现有技术超级电容器中的电解质主要是无锂的或者非锂基的。甚至当在超级电容器电解质中使用锂盐的时候,锂盐在溶剂中的溶解度实质上设定了能够参与在电解质相内部形成电荷双电层的锂离子量的上限(接近但不在电极材料表面上,如图3(B)所示)。因此,所得超级电容器的比电容和能量密度是相对低的(例如典型地 $<6\text{Wh/kg}$,基于总电池重量),这与例如本发明的表面介导电池的 160Wh/kg (基于总电池重量)形成对照。

[0133] (3)现有技术的超级电容器是基于双电层(EDL)机制或者伪电容机制来存储它们的电荷。在这两种机制中,在两个电极之间没有大量的锂离子被交换(即使当电解质中使用

锂盐的时候)。在EDL机制中,例如,电解质中的阳离子和阴离子配对在电极活性材料的表面附近(但不是在表面上)形成电荷双电层。阳离子未被捕获或存储在电极活性材料之中或之上。相比之下,使用石墨烯作为在本发明的表面介导电池中的电极活性材料的例子,锂原子可以被捕获或俘获在缺陷位、石墨烯边缘、石墨烯平面的苯环中心、或石墨烯表面上的官能团。

[0134] (4)在EDL中,当超级电容器处在充电状态时阳离子和阴离子两者共存于阳极和阴极中。例如,在对称超级电容器的两个电极之一中,负电荷存在于活性炭颗粒的表面上,其吸引带正电的物类从而在这些表面附近形成一层正电荷。然而,依次地,存在被这些正电荷吸引的带负电的物类从而在附近形成一层负电荷。超级电容器的对电极具有类似的排布,但电荷在极性上是相反的。这是电化学中众所周知的Helmholtz扩散电荷层的概念。当超级电容器放电时,活性碳颗粒表面上的电荷被使用或消失,并且因此盐的带负电物类和带正电物类变为随机化并留在电解质相内(而非活性碳颗粒的表面上)。与此相反,当SMC处在充电状态时,大多数锂离子被吸引从而附着或电镀在阳极的石墨烯表面上并且阴极侧基本没有任何锂。在放电之后,基本上所有的锂原子被阴极活性材料表面捕获,没有或几乎没有锂留在电解质内。

[0135] (5)使用基于锂盐的有机电解质的现有技术对称超级电容器(EDL超级电容器)仅在0-3伏特的范围内操作。它们不能在3伏特以上操作;超出3伏时没有额外的电荷储存能力并且实际上有机电解质通常在2.7伏特开始分解。相比之下,本发明的表面介导电池的操作典型在1.0-4.5伏特的范围内,最典型地在1.5-4.5伏特的范围内(例如请参阅图9),但优选在1.5-4.0伏特的范围内。操作电压的这两个范围反映了完全不同的电荷存储机制。虽然,在书面上这两个电压范围之间似乎有1.5-3.0伏特的重叠(1-3伏的范围和1.5-4.5伏特的范围),但该重叠是人为的,偶然的,而不是科学意义的,因为电荷存储机制是根本上不同的,如图9中的两个截然不同的循环伏安(CV)图所证实。

[0136] (6)现有技术的EDL超级电容器典型地具有0-0.3伏特的开路电压。相比之下,所述SMC典型地具有>0.6伏特的开路电压,更常见地>0.8伏特,并且最常见地>1.0伏特(一些>1.2伏特或甚至>1.5伏特,这取决于阳极活性材料的类型和相对于阴极的数量,以及锂源的数量)。

[0137] (7)图10(A)和(B)的Ragone图已经很好地证实了本发明的表面介导电池自身是一类能量存储电池,既不同于超级电容其也不同于锂离子电池。

[0138] (8)图11显示了几种SMC的循环性能:电池N(基于石墨烯)、电池AC(活性炭)和电池M(来自人造石墨的膨化石墨)。一些SMC显示出容量随充电/放电循环数的持续增加(在一些较小的初始衰减之后),该观察结果进一步证实了SMC不同于超级电容器或锂离子电池的独特性。

[0139] 电荷存储机制和能量密度考虑因素

[0140] 不愿受限于理论,Li离子交换的表面介导电池(SMC)中电极的比容量似乎取决于纳米结构碳材料的石墨烯表面上的活性位点的数目,所述石墨烯表面能够在其中或其上捕获锂离子。正如前面所公开的,该碳纳米结构材料可以选自活性炭(AC)、碳黑(CB)、硬碳、软碳、膨化石墨(EG)、和来自天然石墨或人造石墨的分离的石墨烯片(纳米石墨烯板片或者NGP)。这些碳材料具有共同的构造块—石墨烯或类石墨烯的芳环结构。我们认为存在四种

可能的锂存储机制,如下所述:

[0141] 机制1:石墨烯平面中苯环的几何中心是锂原子吸附到其上的活性位点;

[0142] 机制2:石墨烯片上的缺陷位能够捕获锂离子;

[0143] 机制3:液体电解质中的阳离子(Li^+)和阴离子(来自锂盐)能够在电极材料表面附近形成电荷的双电层;

[0144] 机制4:石墨烯表面/边缘上的官能团能与锂离子形成氧化还原对。

[0145] 表面键合机制(机制1):当不存在电解质争夺锂的时候,锂原子能够与石墨烯平面上的C原子形成稳定的相互作用。在这样层中(没有官能团)的Li-C键不会导致碳轨道的 sp^2 到 sp^3 的转变。能量计算已表明这样的吸附锂原子的石墨烯层(具有键合到石墨烯平面的苯环中心的锂原子)在不存在电解质情况下的可能稳定性。我们已意外观察到吸附Li的石墨烯层(图3(D))可以在电解质存在的情况下自发形成。这是出乎预料的,因为锂离子与电解质中其它成分具有良好的化学兼容性(这就是它们自然存在于电解质中的原因),并且这些成分(例如溶剂)会与石墨烯表面竞争以试图将锂离子保持在溶剂相中,而不是被石墨烯表面“劫持”。锂原子和石墨烯表面之间的键合已非常令人意外地强。

[0146] 在缺陷位的锂离子俘获(机制2):碳质材料中的活性缺陷如边缘和空位(例如图3(D))可以有能力接纳额外的锂。在NGP中存在不可避免地由石墨烯生产常用的氧化和还原过程引起的大量这些缺陷或者无序位点。

[0147] 双电层(EDL)(机制3):SMC电解质典型地由溶解在溶剂中的锂离子盐构成。电解盐可以选自高氯酸锂(LiClO_4)、六氟磷酸锂(LiPF_6)、氟硼酸锂(LiBF_4)、六氟砷酸锂(LiAsF_6)、以及三氟甲磺酸锂(LiCF_3SO_3)等。原则上,如图3(B)所示,一些双电层(EDL)可以在概念上由阳离子(例如 Li^+)和它们的反荷离子(例如 PF_6^- 和 BF_4^- 阴离子)形成,并且对于SMC电池能量存储容量的这种EDL贡献受溶剂中的电解盐浓度控制。

[0148] 给予足够数量的电极表面面积,机制3对总体电荷存储容量的最大贡献由阳离子或阴离子的浓度决定。EDL机制典型地贡献小于约10%(更典型<5%)的SMC的总锂离子储存容量,解释如下:我们已经制备并测试了几种对称超级电容器,每种由两个完全相同的石墨烯结构或其他纳米结构电极构成(阳极和阴极具有相同组成),但是阳极没有锂金属箔/粉末作为锂源并且没有预锂化。例如,图9所示是基于石墨烯的超级电容器和相应SMC的CV坐标图。在两种单元中,电解质是1M $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$ 并且扫描速率是25mV/s。令人感兴趣的是注意到,该有机电解质在对称超级电容器构造中只能操作于0到<2.7伏特,但在SMC构造中可以操作于1.5到4.5伏特。这是最令人意外的因为在超级电容器中没有有机电解质(基于有机溶剂)能够在高达4.0伏特下操作(典型地<3.5伏特和更典型地<<3.0伏特)。有机电解质被定义为不是基于水或离子液体的那些电解质,但含有有机溶剂。代表从1.5伏特到2.7伏特的重叠电压范围的容量占SMC总容量的小于5%。实际上,SMC的操作,即使在1.5-2.7伏特的电压范围以内,也主要是通过表面捕获,而不是双电层的形成。

[0149] 氧化还原对的形成(机制4):表面的氧化还原反应可以发生在锂离子和官能团之间(如果有的话),例如羰基($>\text{C}=\text{O}$)或羧基($-\text{COOH}$),如图3(A)所示。官能团的存在,例如 $-\text{COOH}$ 和 $>\text{C}=\text{O}$,在化学制备的石墨烯氧化物中已有据可查。这些官能团的形成是石墨通过硫酸和强氧化剂(例如通常用于石墨烯氧化物制备的硝酸和高锰酸钾)的氧化反应的自然结果。未分离的石墨蠕虫(膨化石墨)和分离的石墨烯片(NGP)两者均可以拥有表面或边缘携

带的官能团。在一个实施方案中,本申请中SMC主要基于机制1和2。

[0150] 通常,双电层机制贡献低于10%(大多低于5%)的SMC电荷储存容量。当阳极或阴极包含一些多层石墨烯板片时,如果SMC操作电压下降到低于1.5伏特,可能有一些锂插嵌到活性材料的本体中。即使在这种情况下,当该装置处在充电状态时,不多于20%的锂被储存在阳极活性材料的本体中,或者当该装置处在放电状态时,不超过20%的锂被储存在阴极活性材料的本体中。典型地,当该装置处在充电状态时,不超过10%的锂被储存在阳极活性材料的本体中,或者当该装置处在放电状态时,不超过10%的锂被储存在阴极活性材料的本体中。

[0151] 本发明的阳极或阴极中使用的纳米结构材料可以优选含有纳米石墨烯板片(NGP)、碳纳米管(CNT)或者无序碳。这些纳米结构碳材料可以用作具有有用官能团(例如羰基)但不导电的其他有机或聚合物官能材料的支撑基底。CNT是在纳米材料产业中熟知的材料,并且因此,本文不再对其进行讨论。下面是NGP和纳米结构的无序碳的描述:

[0152] 纳米石墨烯板片(NGP)

[0153] 申请人的研究小组一直积极开发单层石墨烯的应用[B. Z. Jang和W. C. Huang, “Nano-scaled Graphene Plates,” 美国专利申请号10/274,473(10/21/2002); 现在为美国专利US7,071,258(07/04/2006)], 包括石墨烯在超级电容器中的使用[L. Song, A. Zhamu, J. Guo, 和B. Z. Jang “Nano-scaled Graphene Plate Nanocomposites for Supercapacitor Electrodes” 美国专利申请号11/499,861(08/07/2006), 现在为美国专利US7,623,340(11/24/2009)], 以及在锂离子电池中的应用[A. Zhamu和B. Z. Jang, “Nano Graphene Platelet-Based Composite Anode Compositions for Lithium Ion Batteries,” 美国专利申请号11/982,672(11/05/2007), 现在为美国专利US7,745,047(06/29/2010)]。

[0154] 单层石墨烯或者石墨烯平面(形成六角形或蜂窝状结构的一层碳原子)是大量石墨材料的共同构造块,包括天然石墨、人造石墨、软碳、硬碳、焦炭、活性碳、碳黑等。在这些石墨材料中,通常多个石墨烯片沿石墨烯厚度方向堆垛从而形成石墨烯平面的有序畴或微晶。畴中的多个微晶然后与无序或无定形碳物类连结。在本申请中,我们能够提取或分离这些微晶或畴以从无序碳种类中获得多层石墨烯板片。在某些情况下,我们剥落并且分离这些多重石墨烯板片成为孤立的单层石墨烯片。在其他情况下(例如在活性碳、硬碳和软碳中),我们化学去除一些无序碳物类以打开小门,从而允许液体电解质进入内部(将石墨烯表面暴露到电解质)。

[0155] 在本申请中,纳米石墨烯板片(NGP)或者“石墨烯材料”统一表示单层和多层形式的石墨烯、石墨烯氧化物、石墨烯氟化物、氢化石墨烯、氮化石墨烯、掺杂的石墨烯,等等。

[0156] 为了限定NGP的几何形状,将NGP描述成具有长度(最大尺寸)、宽度(第二大尺寸)和厚度。该厚度是最小的尺寸,其不大于100nm,并且在本申请中,不大于10nm(优选不大于5nm)。NGP可以是单层石墨烯。当板片在外形上近似为圆形时,长度和宽度被称为直径。在目前限定的NGP中,对长度和宽度没有限制,但是它们优选小于10 μ m以及更优选小于1 μ m的。我们已经能够生产长度小于100nm或者大于10 μ m的NGP。该NGP可以是原生石墨烯(具有基本上0%的氧含量,典型地<2%氧)或者石墨烯氧化物(典型地从10重量%至约45重量%的氧)。石墨烯氧化物可以被热或化学还原成为还原的石墨烯氧化物(典型地氧含量为1-20%,大多数低于5重量%)。为了用于我们较早申请中公开的锂超级电池和基于官能材料的表面控制电池

的阳极和/或阴极,氧含量按重量优选在5%到30%的范围内,以及按重量更优选在10%到30%的范围内。然而,在本申请中,SMC电极典型地具有小于5%的氧(因此,基本上无官能团),并且在许多情况下小于2%。液体电解质可及的比表面积是决定SMC的能量密度和功率密度的一项最重要的参数。

[0157] 尽管个体石墨烯片具有格外高的比表面积,但是通过常规路线制备的扁平形状的石墨烯片具有大的倾向一起再堆叠或彼此重叠,由此显著降低了电解质可及的比表面积。图5(A)显示了本文中称为弯曲石墨烯板片或者片的石墨烯。当弯曲的NGP堆叠在一起从而形成电极时,它们能够形成具有期望的孔隙尺寸范围(例如略微 $>2\text{nm}$)的中孔结构。这个尺寸范围似乎有助于被常用的含锂电解质接近。

[0158] 可以通过以下生产弯曲NGP:

[0159] (a)将层状石墨材料(例如天然石墨粉)分散或浸入插层剂和氧化剂的混合物中(例如分别为浓硫酸和硝酸)以获得石墨层间化合物(GIC)或者石墨氧化物(GO);

[0160] (b)将所得GIC或者GO暴露于热冲击,优选在 $600-1100^{\circ}\text{C}$ 的温度范围持续短的时段(典型为15到60秒),以获得膨化石墨或石墨蠕虫(如果允许插层/氧化步骤进行足够长的持续时间,则在该阶段可形成厚度 $<100\text{nm}$ 的一些氧化NGP;例如 >24 小时);

[0161] (c)将膨化石墨分散到任选包含官能化试剂(例如:氧化剂如硫酸、硝酸、过氧化氢或者优选羧酸、甲酸等,其为 $-\text{COOH}$ 基团的来源)的液体介质以形成悬浮液。搅拌、机械剪切或声波破碎法,和/或温度可被用来打碎石墨蠕虫从而形成分离/孤立的NGP和/或帮助将期望的官能团附着到氧化NGP,导致官能化NGP的形成以获得石墨烯-液体悬浮液;

[0162] (d)将所述石墨烯-液体悬浮液雾化成液滴,所述液体任选含有化学官能化的单一或多个NGP,且同时除去液体以回收弯曲的NGP。没有雾化步骤,则产生的石墨烯板片往往是平面形状。

[0163] 可注意到的是,步骤(a)至(b)是在本领域中获得膨化石墨(图5B)和石墨烯氧化物板片的最常用的步骤。在化学官能化之前、期间或之后,可以使用肼为还原剂将氧化的NGP或GO板片化学还原以恢复导电性特性。

[0164] 在一种实施方案中,对于将羰基或羧基赋予NGP而言羧酸(其是环保的)是特别合意的官能化试剂。羧酸可以选自芳香族羧酸、脂肪族或者脂环族的羧酸、直链或支链羧酸、具有1-10个碳原子的饱和及不饱和的一元羧酸、二元羧酸和多元羧酸、它们的烷基酯、以及它们的组合。优选的,羧酸选自式 $\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ 的饱和脂肪族羧酸,其中 n 是从0到5的数字,包括甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸和己酸,它们的酸酐,它们的反应性羧酸衍生物,以及它们的组合。最优选的羧酸是甲酸和乙酸。

[0165] 在官能化操作之前或之后,NGP可经受以下处理(单独或组合):

[0166] (i)用不同的官能团化学官能化。其他有用的表面官能团可以包括醌、氢醌、季铵化芳香胺或者硫醇;

[0167] (ii)用聚合物涂布或枝接,该聚合物含期望的官能团(如羰基);

[0168] (iii)经受活化处理(类似于碳黑材料的活化)来产生额外的表面以及可能将官能性化学基团赋予这些表面。可通过如下方式来实现该活化处理: CO_2 物理活化, KOH 化学活化或接触硝酸、氟、或氨等离子体。

[0169] 上述的过程产生石墨烯氧化物板片或者氧化NGP。这些过程涉及的重度氧化步骤

本质上向NGP的边缘表面和基面表面(顶部和底部表面)引入的含氧基团。这可以是好的或是坏的。一方面,我们想产生尽可能多的官能团以最大化捕锂容量。但是另一方面,在基面或石墨烯平面上的官能团必然对该平面造成损坏从而显著降低NGP的整体导电性。以这种方式形成官能团,没有以上的步骤(c),不是良好控制的过程。

[0170] 以更可控的方式将官能团赋予NGP的一种替代方法涉及在不经过程序化学插层/氧化过程的情况下产生原生NGP。产生的非氧化石墨烯(自然具有更加化学活性的边缘表面)然后进行受控的氧化或者受控的官能化。在任何大量的官能团开始附着于基面之前,官能团首先附着到边缘表面并且基本上耗尽边缘表面的所有活性位点。

[0171] 在2007年,我们报道了直接从分散在表面活性剂-水的悬浮液中的石墨颗粒产生原生纳米石墨烯的直接超声波碎法[A.Zhamu等人,“Method of Producing Exfoliated Graphite, Flexible Graphite, and Nano-Scaled Graphene Plates,”美国专利申请号11/800,728(05/08/2007)]。该方法需要在低表面张力液体如丙酮或己烷中分散天然石墨颗粒。所得悬浮液然后经受10-120分钟的直接超声处理,该操作以相当于每秒每颗粒20000次剥离石墨烯片的速度来产生石墨烯。石墨从未被插层或氧化,且因此不需要后续的化学还原。该方法是快速的、环保的,并且能易于按比例放大,从而为原生纳米石墨烯材料的大规模生产铺平了道路。同样的方法后来被其他人研究并且现在更普遍被称为“液相生产”。一旦产生原生石墨烯,然后可使该材料暴露于氧化或官能化处理,例如,使用气相或液体酸或酸混合物。还可以将原生NGP浸没在期望温度的羧酸中持续一段时间以获得具有所需官能化水平的NGP。

[0172] 具体来说,氧化处理包含使原生NGP材料经受氧化剂,该氧化剂优选地选自臭氧、磺酸(SO₃)蒸气、含氧气体、过氧化氢蒸气、硝酸蒸气或它们的组合。优选地,该处理包括使原生NGP材料经受在含氢环境中的氧化剂。尽管可以通过将NGP浸入液体酸和/或氧化剂环境来进行氧化处理,然而这样的过程需要后续水洗涤和净化步骤(不过这样的洗涤过程不如常规硫酸插层石墨情形中所需那样冗长)。因此,不需要后处理洗涤的气体处理是优选的。

[0173] 可以产生氧含量按重量计不大于25%的导电官能化的NGP,优选按重量计在5%到25%之间。据推测,大多数官能团位于NGP的边缘表面,因为导电性不会被显著降低。对于超过25%的全部氧含量,官能团开始出现在石墨烯平面表面,打断电子传导路径。使用化学元素分析和X射线光电子能谱(XPS)测定氧含量。

[0174] 可以通过进行下述的另外步骤使部分氧化NGP进一步官能化:将部分氧化NGP与反应物接触,以便将官能团添加到纳米石墨烯板片的表面或边缘。所述官能团可以包含烷基硅烷或芳基硅烷、烷基或芳烷基、羟基、胺基、碳氟化合物,或者它们的组合。

[0175] 在部分氧化处理后,NGP将具有反应性石墨烯表面(RGS)或反应性石墨烯边缘(RGE)。它们可以被描述为发生下列反应:

[0176] (a) $RGS/RGE + CH_2=CHCOX \xrightarrow{1000^\circ C} \text{石墨烯}-R'COH$ (其中X=-OH、-Cl、或-NH₂); 例如, $RGS/RGE + CH_2=CHCOOH \rightarrow G-R'CO-OH$ (其中G=石墨烯);

[0177] (b) $RGS/RGE + \text{顺丁烯二酐} \rightarrow G-R'(COOH)_2$;

[0178] (c) $RGS/RGE + CH_2=CH-CH_2X \rightarrow G-R'CH_2X$ (其中X=-OH、-卤素、或-NH₂);

[0179] (d) $RGS/RGE + H_2O \rightarrow G=O(\text{Quinoidal})$;

[0180] $(e)RGS/RGE+CH_2=CHCHO \rightarrow G-R'CHO(\text{Aldehydic})$;

[0181] 在上面列出反应中, R' 是烃基(烷基、环烷基等等)。原生NGP的部分氧化能可导致一些官能团附着在石墨烯平面的表面上或边缘, 包括羧酸和羟基。可以单独从羧酸制备大量的衍生物。例如, 醇或胺可以容易地连接到酸以提供稳定的酯类或者酰胺类。能将羰基($C=O$)或胺($-NH_2$)基附着于石墨烯边缘或基面表面的任何反应均可以用来实施本发明。

[0182] 纳米结构的无序碳

[0183] 无序碳材料可以选自宽广范围的碳质材料, 如软碳、硬碳、聚合碳(或碳化树脂)、中间相碳、焦炭、碳化沥青、碳黑、活性碳、或部分石墨化碳。如图3(A)和(B)中示意性所示, 无序碳材料典型地由两相形成, 其中第一相是石墨平面的小石墨晶体或小堆积物(典型地至多10个石墨平面或芳环结构叠加在一起从而形成小的有序畴)以及第二相是非晶态碳, 并且其中该第一相分散在第二相中或被第二相结合。第二相主要由较小的分子、较小的芳香环、缺陷和无定形碳构成。可选的期望官能团(例如图3(B)中的 $-COOH$ 和 NH_2 基团)附着于芳环结构的边缘或者平面表面。典型地, 无序碳是高孔隙度的(例如活性碳)或者存在于拥有纳米级特征(因此具有高的比表面积)的超细粉末形态(如碳黑)。

[0184] 软碳是指由小石墨晶体组成的含碳物质, 其中这些石墨晶体或者石墨烯片堆叠体的取向有利于邻近石墨烯片的进一步合并或者利用高温热处理(石墨化)这些石墨晶体或石墨烯片堆叠体的进一步生长(图4(A))。因此, 称软碳是可石墨化的。

[0185] 硬碳(图4(B))是指由小石墨晶体组成的碳质物质, 其中这些石墨晶体或石墨烯片堆叠体未以有利的方向取向(例如几乎互相垂直)因此不利于邻近石墨烯板片的进一步合并或者这些石墨晶体或石墨烯片堆叠体的进一步生长(即, 不是可石墨化的)。

[0186] 如图4(C)中示意所示, 碳黑(CB)、乙炔黑(AB)和活性碳(AC)典型地由芳香环或小的石墨烯片的畴构成, 其中邻近域中的芳香环或石墨烯片通过一些化学键以某种方式连接在无序相(基质)中。这些碳材料通常获自烃类气体或液体、或天然产品(木材、椰子壳等)的热分解(热处理、热解或燃烧)。

[0187] 通过聚合物或石油/煤焦沥青材料的简单热解制备聚合碳为人们所知已有大约三十年。当聚合物如聚丙烯腈(PAN)、人造丝(rayon)、纤维素和苯酚-甲醛(phenol formaldehyde)在惰性气体中被加热到 300°C 以上时, 它们逐渐失去其大部分的非碳含量。所得结构通常被称为聚合碳。根据热处理的温度(HTT)和时间, 可以将聚合碳制作成绝缘的、半导电的或者导电的, 具有覆盖约12个数量级的电导率范围。这种宽范围的电导率值可以通过用电子施主或受主掺杂聚合碳来进一步延伸。这些特征独特地证实聚合碳有资格作为新颖的、容易加工类别的活性材料, 能够容易地定制所述材料的结构和物理性质。

[0188] 聚合碳可以呈现基本上无定形结构, 或者具有分散在非晶态碳基质中的多个石墨晶体或石墨烯堆叠体。根据使用的HTT, 各种比例和尺寸的石墨晶体和缺陷分散于无定形基质中。可以在热处理的聚合物如PAN纤维的显微结构内发现不同量的二维稠合芳香环或六边形(石墨烯平面的前体)。认为在 $300-1000^\circ\text{C}$ 下处理的PAN基的聚合碳中存在可观数量的小尺寸石墨烯片。利用较高的HTT或者较长的热处理时间(例如 $>1500^\circ\text{C}$), 这些物质稠合成更宽的芳环结构(更大尺寸的石墨烯片)和更厚的板状物(更多石墨烯片堆叠在一起)。这些石墨烯板片或石墨烯片(基面)的堆叠体分散在非晶态碳基质中。这样的两相结构是一些无序碳材料的特征。

[0189] 对于本专利申请中的无序碳材料,存在几种类型的前体材料。例如,第一类包括纤维形态的半晶态PAN。相比于酚醛树脂,热解PAN纤维具有更高的倾向形成分散在无序基质中的小微晶。第二类,以苯酚-甲醛为代表,是更加各向同性的,基本上非晶态且高度交联的聚合物。第三类包括块状或纤维形式的石油和煤焦沥青材料。前体材料组成、热处理温度(HTT)和热处理时间(Htt)是决定了所得无序碳材料的长度、宽度、厚度(石墨晶体中石墨烯平面的数目)和化学组成的三个参数。

[0190] 在本研究中,在张力作用下使PAN纤维在200-350℃经受氧化,然后在350-1500℃部分或完全碳化以获得具有各种纳米晶体石墨结构(石墨微晶)的聚合碳。对这些聚合碳的挑选样品在1500-2000℃范围内的温度下进一步热处理,以使该材料部分石墨化,但仍保留所需数量的无定形碳(不低于10%)。苯酚甲醛树脂以及石油和煤焦沥青材料在500到1500℃的温度范围内经受类似的热处理。从PAN纤维或酚醛树脂得到的无序碳材料优选经受活化,利用生产活性炭所常用的工艺(如在900℃的KOH熔体中处理1-5小时)。该活化处理目的是使无序碳中孔化,使液体电解质能到达组分芳香环SMC装置的边缘或表面。这样的安排使得液体中的锂离子在不必经历固态扩散的情况下易于沉积到石墨烯表面。

[0191] 可以对某些等级的石油沥青或者煤焦沥青进行热处理(典型地在250-500℃)以获得液晶类型的、任选各向异性的结构,该结构通常被称为中间相。可以将该中间相材料从混合物的液体成分中提取出来以产生中间相颗粒或球体。任选地,这些中间相颗粒或球体可以经受进一步的热处理以便石墨化。

[0192] 可以对各种无序碳(例如软碳、硬碳、聚合碳或碳化树脂、中间相碳、焦炭、碳化沥青、碳黑、活性碳或部分石墨化碳)进行物理或化学活化以获得活化的无序碳。例如,可以通过氧化、CO₂物理活化、KOH或NaOH化学活化、或者暴露于硝酸、氟或氨等离子体来实现该活化处理(为了产生电解质可进入的孔隙,而不是为了官能化)。

[0193] 纳米结构无序碳的官能化程序类似于用于NGP的那些程序,因此这里不再赘述。特别地,能将羰基(>C=O)或胺(-NH₂)基连接到无序碳材料的石墨烯边缘或基面表面的任何反应均可以用于实施本发明。

[0194] 含有锂反应官能团的有机和聚合官能材料

[0195] 许多有机基官能材料或聚合物基官能材料可含有官能侧基,所述官能侧基能够快速且可逆地与液体电解质或凝胶电解质中的锂离子反应。例子包括聚(2,5-二羟基-1,4-苯醌-3,6-亚甲基),Li_xC₆O₆(x=1-3),Li₂(C₆H₂O₄),Li₂C₈H₄O₄(Li的对苯二酸盐),Li₂C₆H₄O₄(Li的反式-反式-粘康酸盐),3,4,9,10-花四羧酸-二酐(PTCDA)硫醚聚合物,PTCDA,1,4,5,8-萘-四羧酸-二酐(NTCDA),苯-1,2,4,5-四羧酸二酐,1,4,5,8-四羟基蒽醌,四羟基对苯醌,以及它们的组合。这些官能分子、聚合物或盐通常具有相对较低的电子导电性,使其本身不适合充当电极材料。一个例外是硫交联的PTCDA(PTCDA硫醚聚合物)。

[0196] 任何这些不导电的官能材料可优选与纳米结构材料结合(例如化学键合或连接),如NGP、CNT、无序碳、纳米线和纳米纤维。例如,石墨烯和无序碳(软碳、硬碳、活性碳、碳黑等)的构成芳环都能在其边缘或表面上具有官能团,所述官能团能与上述官能材料的铺垫官能团反应(如在四羟基对苯醌上的羟基)。作为替代,这些有机或聚合的官能材料可被简单支撑在纳米结构材料的表面上(例如,石墨烯或纳米线表面)。该纳米结构材料(例如石墨烯和无序碳)也可被官能化,使得它不仅提供对有机或聚合材料的支持(赋予导电性)而且

提供能够与锂反应的官能团。

[0197] 总之,本发明的SMC的阴极活性材料和/或阳极活性材料可以选自:(a)多孔无序碳材料,其选自软碳、硬碳、聚合碳或碳化树脂、中间相碳、焦炭、碳化沥青、碳黑、活性碳或部分石墨化碳;(b)石墨烯材料,其选自石墨烯、石墨烯氧化物、石墨烯氟化物、氢化石墨烯、氮化石墨烯、硼掺杂石墨烯、氮掺杂石墨烯、官能化石墨烯或者还原的石墨烯氧化物的单层片或多层板片;(c)膨化石墨;(d)中孔碳;(e)碳纳米管,其选自单壁碳纳米管或者多壁碳纳米管;(f)碳纳米纤维、金属纳米线、金属氧化物纳米线或纤维、或者导电聚合纳米纤维,或者(g)它们的组合。这些材料可以是官能化的或非官能化的。

[0198] 下面的实施例用来说明本发明的优选实施方案并且不应被解释为限制本发明的范围:

[0199] 实施例1:官能化和非官能化的软碳(一种类型的无序碳),软碳基超级电池和表面介导电池。

[0200] 从液晶芳香族树脂制备非官能化和官能化的软碳材料。将树脂研钵研磨,并且在900℃于N₂气氛中煅烧2小时以制备可石墨化碳或软碳。在氧化铝坩埚中将产生的软碳与KOH小片(4倍重量)混合。随后,在N₂中将含KOH的软碳在750℃加热2小时。冷却后,将富碱的残留碳用热水洗涤,直到排水的pH值达到7。所得材料是活化、但非官能化的软碳。

[0201] 然后单独地,将一部分活化的软碳浸入45℃的在90%H₂O₂-10%H₂O溶液以便进行持续2小时的氧化处理。然后,将生成的部分氧化软碳浸入室温下的甲酸以官能化24小时。产生的官能化软碳通过于真空炉中在60℃加热24小时来干燥。

[0202] 被制造并测试如下硬币电池:使用官能化软碳作为阴极以及官能化软碳作为纳米结构阳极(加上实施在集流体和分隔体层之间的作为锂源的锂箔薄片,样品-1)。制备相应的没有官能化的电池(样品-1b)并测试用于比较。在所有电池中,使用的分隔体是一片微孔膜(Celgard2500)。两个电极中每一个的集流体是一片碳涂覆的铝箔。电极为由85重量%的软碳(+涂覆在Al箔上的5%Super-P和10%PTFE粘结剂)构成的复合物。电解质溶液是溶解在碳酸亚乙酯(EC)和碳酸二甲酯(DMC)的体积比为3:7的混合物中的1M LiPF₆。用最少量的电解质湿润分隔体以减少背景电流。在室温下(在某些情况下,在低至-40℃和高至60℃的温度)采用Arbin32通道超级电容器-蓄电池测试仪来进行锂电池的循环伏安法和恒电流测量。

[0203] 作为参考样品(样品-1-CA),制造并测试类似的硬币电池,该电池在阳极处含有一片锂箔但没有纳米结构的碳层。这是现有技术的锂超级电池。此外,也制造和评价对称超级电容器(样品-1-CB),其两个电极都是由官能化的软碳材料构成,但是在液体电解质中可用的之外不包含另外的锂源。将数据与Lee等人的现有技术对称超级电容器(f-LBL-CNT/f-LBL-CNT)的数据进行比较。

[0204] 具有这样的官能化软碳基块体材料(厚度>200μm)作为阴极活性材料的超级电池(样品-1-CA)、以及相应的表面控制的电池单元(样品1)和非官能化表面介导电池(样品-1b)的恒电流研究使我们能够获得汇总在图6(A)的Ragone图中的重要数据以及循环稳定性数据(图6(B))。这些图让我们做出以下的观察结果:

[0205] (a)官能化和非官能化的表面控制、锂离子交换电池装置表现出比相应的超级电池明显更高的能量密度和功率密度,特别是在相对高的电流密度下(该图中的较高功率密

度数据点)。这证实了纳米结构阳极的存在(除纳米结构的阴极之外)使得在再充电和放电循环期间锂离子能够以高速率分别沉积到阳极的巨大表面面积上和由阳极的巨大表面面积释放。现有技术的超级电池具有集流体以及有限比表面积的阳极,其不能提供足够量的表面面积以供试图在同一时间沉积到有限的表面面积或从有限的表面面积释放的锂离子使用。整个充电或者放电过程变为表面限制。

[0206] (b)表面控制的锂离子交换电池装置地表现出比相应的对称超级电容器(样品-1-CB)和Lee等人的现有技术超级电容器显著更高的能量密度和功率密度,所述Lee等人的现有技术超级电容器由官能化的LBL CNT阳极和官能化的LBL-CNT阴极构成,这两种超级电容器都没有锂箔作为锂源。实际上,这两种对称超级电容器(无锂源)(要么基于无序碳要么基于LBL-CNT)展现了几乎相同的Ragone图,尽管两个电极在厚度上是显著不同的(对于无序碳电极为 $>100\mu\text{m}$ 以及对于LBN-CNT电极为 $<3.0\mu\text{m}$)。这可能是局部表面吸附或与常规超级电容器相联系的双电层机制的表现,所述双电层机制不要求电荷的长程传递(特别地,不需要在阳极和阴极之间交换锂离子)。锂离子以及它们的反离子(阴离子)的数量受锂盐在溶剂中的溶解度限制。可以被捕获并存储在任一电极的活性材料表面的中锂数量显著高于该溶解度极限。

[0207] (c)如前面提到的,已知超级电容器的功率密度典型是 $5,000\text{--}10,000\text{W/Kg}$,但是,锂离子电池的功率密度是 $100\text{--}500\text{W/kg}$ 。这意味着该表面介导锂离子交换电池具有与现代电池相当的能量密度,其是常规超级电容器能量密度的5-16倍。该SMC还表现出明显高于常规电化学超级电容器功率密度的功率密度(或充电-放电倍率)。

[0208] (d)基于非官能化表面的SMC在能量密度和功率密度两方面均表现地明显好于相应的官能化表面控制电池。

[0209] (e)最重要的是,非官能化表面介导电池表现出比基于官能材料的电池好得多的循环稳定性。如图6(B)中所证实,非官能化表面电池即使在2500次充电/放电循环之后仍然保持高能量密度。然而,官能化表面控制电池随着反复充电/放电遭受较快的衰减。

[0210] (f)从所得数据的进一步计算表明这种现有技术超级电池在 10A/g 的电流密度下的放电时间是19秒。相比之下,相应SMC在相同电流密度下的放电时间小于5秒。

[0211] 样品1和样品-1-CA的电池影响锂离子与所选官能团的氧化还原反应,所述官能团在阴极侧(样品-1-CA)以及在阴极和阳极两者(示例1)的芳香环的表面/边缘上。这些连接在芳香环(小的石墨烯片)的边缘和平面表面的官能团能够快速且可逆地与锂反应。在许多情况下,基于非官能化表面的SMC表现得更好。本发明的表面介导的锂离子交换电池是一种革命性的新型能量存储装置,其从根本上不同于超级电容器和锂离子电池。在能量密度和功率密度两方面,两种常规装置都无法比拟。

[0212] 实施例2:来自MCMB的硫酸插层和膨化的NGP

[0213] MCMB2528微球(Osaka Gas Chemical Company,日本)具有约 2.24g/cm^3 的密度、约22.5微米的中值尺寸和约0.336nm的面间距离。用酸溶液(比率为4:1:0.05的硫酸、硝酸和高锰酸钾)对MCMB2528(10克)插层24小时。在完成反应时,将该混合物倒入去离子水并过滤。将插层的MCMB在5% HCl 溶液中反复洗涤以去除大部分的硫酸根离子。然后用去离子水反复洗涤该样品,直到滤液的pH值是中性。使浆料干燥并存储在 60°C 真空烘箱中24小时。将干燥的粉末样品放入石英管中并插入到预设所需温度即 600°C 的水平管式炉中持续30秒以

获得膨化石墨。在超声处理浴中,使膨化的MCMB样品在25℃甲酸中进行进一步官能化30分钟以获得官能化石墨烯(f-NGP)。还通过没有任何官能化试剂的水中对膨化MCMB的超声处理获得非官能化NGP。

[0214] 对于官能化或非官能化的表面控制的电池,使用NGP作为阴极材料并且作为阳极材料。在阳极和分隔体之间添加锂箔。对于参考超级电池,阳极是锂箔(没有纳米结构的NGP)而阴极是f-NGP。这三种类型电池的Ragone图显示于图7中。两种基于NGP的表面介导的锂离子交换电池装置表现出比相应超级电池显著更高的能量密度和功率密度,特别是在相对高的电流密度下(图中较高的功率密度数据点)。这再次证明了该SMC相比于超级电池的优越性能。非官能化表面介导电池在能量密度和功率密度方面的性能好于官能化表面控制的电池。此外非常重要且令人意外的是,与官能化表面介导电池相比,非官能化表面介导电池随着反复的充电/放电继续表现出好得多的长期稳定性(图8)。

[0215] 实施例3:有机3,4,9,10-萘四羧酸-二酐(PTCDA)、PTCDA硫醚聚合物和纳米结构NGP-支持的PTCDA。

[0216] 烯醇化是重要的羰基双键反应,其可以通过共轭结构被稳定。当羰基被还原或氧化时,烯醇化使得Li离子能够在氧原子的位置上被可逆地捕获或释放,这意味着它可在Li离子电池中被用作一种新颖的有机能量存储系统。

[0217] 在PTCDA的还原过程中,每个羰基可以接收一个电子并捕获一个Li离子从而形成锂烯醇化物,并且在相反的氧化过程中可释放Li离子。

[0218] 制备用作表面控制的锂离子交换电池装置的阳极和/或阴极的三种类型的电极。第一类是PTCDA和碳黑(约20重量%)的简单混合物,通过PVDF结合(样品3-A)。

[0219] 第二类型(样品4-B)是PTCDA硫醚聚合物再一次与作为导电填料的碳黑的类似混合物。通过使用PTCDA(亮红色)和升华硫作为起始材料合成PTCDA硫醚聚合物,以1:1的质量比通过研磨而将其充分混合。所述混合物在500℃下于流动的氩气氛中反应3小时以获得PTCDA硫醚聚合物的暗红色粉末。该合成路线是由X.Y.Han等人[“Aromatic carbonyl derivative polymers as high-performance Li-ion storage materials,” Adv. Material, 19, 1616-1621(2007)]最初提出。

[0220] 实施例4:基于来自天然石墨、碳纤维和人造石墨的石墨烯材料(NGP)以及基于碳黑(CB)和处理CB的SMC。

[0221] 使用改进的Hummers方法制备氧化NGP或石墨烯氧化物(GO),该方法涉及将起始石墨材料暴露到比率为4:1:0.1的硫酸、硝酸钠和高锰酸钾的混合物72小时。然后将产生的GO用水充分洗涤以获得GO悬浮液,此后是两种不同的材料制备路线。一种路线涉及使GO悬浮经受超声处理以获得悬浮在水中的分离石墨烯氧化物片(用于电池-N)。另外一种路线涉及喷雾干燥GO悬浮液以获得石墨层间化合物(GIC)或GO粉末。然后将GIC或GO粉末在1050℃热膨化45秒以获得膨化石墨或石墨蠕虫(电池-G)。来自人造石墨和碳纤维的膨化石墨蠕虫然后进行超声处理,以分离或离解氧化石墨烯片(分别对于电池-M和电池-C)。碳黑(CB)经受类似于Hummers方法的化学处理从而打开纳米门,使电解质能进入内部(电池t-CB)。

[0222] 在Al箔涂覆每种电极,所述电极由85%的石墨烯、5%Super-P(AB-基导电添加剂)和10%PTFE组成。电极的厚度典型是约150-200μm,但制备了厚度为约80、100、150μm的额外系列的样品以评价电极尺寸对所得超级电容器-蓄电池单元的功率密度和能量密度的影响。

还制作薄至20 μm 的电极用于比较。在使用前于120 $^{\circ}\text{C}$ 的真空炉中将电极干燥12小时。负电极是在支持在一层石墨烯片上的Li金属。在手套箱中组装硬币尺寸的电池,使用1M $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$ 作为电解质。

[0223] 实施例5:官能化和非官能化的活性碳

[0224] 将活性炭(AC,来自Ashbury Carbon Co.)用酸溶液处理(比例为4:1:0.05的硫酸、硝酸和高锰酸钾)24小时。在反应完成时,将该混合物倒入去离子水并过滤。将处理过的AC在5%的HCl溶液中反复洗涤以去除大部分的硫酸根离子。然后用去离子水反复洗涤该样品,直到滤液的pH值为中性。在超声处理浴中,使浆料在25 $^{\circ}\text{C}$ 甲酸中进行进一步官能化30分钟。随后,使用浸涂以获得化学官能化活性碳(f-AC)的薄膜,所述薄膜的厚度典型地介于20和150 μm 之间,涂覆在作为集流体的镀铝碳层的表面上。使用这样的电极作为阳极并且使用相同类型的材料作为阴极,在多孔分隔体和一个电极之间实施有锂箔作为锂源。还制备相应的没有官能化处理的SMC电池并测试。

[0225] 使用Arbin SCTS电化学测试仪利用恒电流实验测量容量。在CHI660Instruments电化学工作站上进行了循环伏安法(CV)。使用扫描电子显微镜(SEM,Hitachi S-4800)、透射电子显微镜(TEM,Hitachi H-7600)、FTIR(PerkinElmer GX FT-IR)、拉曼光谱(Renishaw inVia Reflex Micro-Raman)和原子力显微镜来表征NGP和膨化石墨样品的化学组成和微观结构。

[0226] NGP介导的电极在电流密度为1A/g时为电池(例如电池M)提供127mAh/g的比容量,在电流密度为0.1A/g时达到85Wh/kg_{电池}(图8(C))的电池级能量密度,这是商业AC-基对称超级电容器的典型值5Wh/kg_{电池}的17倍。

[0227] 另一种石墨烯表面介导电池(电池N,图8(D))表现出甚至更高的能量密度即160Wh/kg_{电池},这比得上锂离子电池的能量密度。电池N的能量密度即使在高达10A/g的电流密度下仍维持超过51.2Wh/kg_{电池}的值,提供4.55kW/kg_{电池}的功率密度。在5Wh/kg_{电池}的能量密度下,商业AC基对称超级电容器的功率密度典型在1-10kW/kg_{电池}范围内,这意味着,与相同功率密度的常规超级电容器相比,该表面介导装置能提供>10倍的能量密度。

[0228] 在50A/g时的功率密度是25.6kW/kg_{电池},并且能量密度是24Wh/kg_{电池}。在200A/g时功率密度增加到93.7kW/kg_{电池},并且能量密度为12Wh/kg_{电池}(图8(D))。该功率密度高于以高功率密度闻名的常规超级电容器一个数量级,并且比常规的锂离子电池的功率密度(典型为0.1-1.0kW/kg_{电池})高2-3个数量级。这些数据清楚地证明了该表面激活电池本身是一类能量存储电池,不同于常规的超级电容器和锂离子电池两者。

[0229] 图8(B)包含CV数据的比较,显示了碳纤维衍生的石墨烯作为电极活性材料比石墨衍生的石墨烯略微更好的性能。这可能是由于纤维衍生的石墨烯的更大弯曲或皱折的形状,这避免了在电极制备期间石墨烯片的完全的面对面再堆叠。基于膨化石墨的电池(电池-G)相对于完全分离的NGP基电池(电池M和C)的较低能量密度和功率密度可以归因于EG的较低比表面积(基于BET测量典型为200-300m²/g),相比于大多数分离的单层石墨烯片的典型值600-900m²/g。

[0230] 图8(D)表明,碳黑(CB)的能量密度和功率密度值可以通过使CB经受活化/官能化处理而得到显著增加,所述活化/官能化处理涉及接触硫酸、硝酸钠和高锰酸钾的混合物24小时。发现BET表面积从约60m²/g增加到约300m²/g,导致容量由8.47mAh/g上升到46.63mAh/

g.具有处理过的碳黑电极的电池显示出与活性碳电极相当的功率密度和能量密度。

[0231] 图10显示了具有不同电极厚度的石墨烯表面激活的Li离子交换电池的Ragone图。在图10(A)中基于总电池重量并且在图10(B)仅基于阴极重量来计算能量密度和功率密度值。这些数据表明电极厚度在决定SMC的能量密度和功率密度中起到至关重要的作用。最为重要的是,这些数据已清楚地证明,我们的具有厚电极的SMC的性能可以非常好,不必使用昂贵且和缓慢的工艺(如由Lee等人提出的逐层,LBL)来制造用于CNT基超级电池中的超薄电极。图10还清楚地证明了该表面介导电池自身是一类能量存储电池,不同于超级电容器和锂离子电池两者。

[0232] 图12表明电极的比表面积在决定锂存储容量上是最重要的参数。该图中具有最高比容量的数据点是由化学还原石墨烯氧化物获得的。我们的化学分析数据表明,这种高度还原的石墨烯材料具有小于2.0%的氧含量,表明基本上没有官能团存在。高度氧化的石墨烯,在化学或热还原时,已知具有相当数量的表面缺陷位。这个以及其他几个数据点证实了表面俘获机制的重要性。四个数据点(用“x”表示)是关于原生石墨烯电极,其中石墨烯材料获得自纯石墨(>99.9%碳)的直接超声处理。这些数据点显示了纯石墨烯表面(具有苯环中心,并且没有表面缺陷或官能团)也同样能够从电解质捕获锂离子以及在每单位表面面积基础上储存相当数量的锂。

[0233] 这些SMC电池的长期稳定性是显著的(图11)。最令人意外的是,那些基于非官能化表面的SMC电池(电池N和AC)表现出这样的容量:该容量在最初300循环期间的一些轻微衰退后,其后随循环数而增加。这是相当独特且出乎预料的。对于任何常规的超级电容器、锂离子电容器、锂离子电池、锂超级电池或官能化表面控制的电池,这从未被观察到。

[0234] 综上所述,本发明提供了一种能量存储装置,其具有超级电容器和锂离子电池两者的特点。这些完全表面激活、锂离子交换的电池已经能够存储至少160Wh/kg_{电池}的能量密度,这显著高于常规的双电层(EDL)超级电容器。至少100kW/kg_{电池}的功率密度显著高于常规EDL超级电容器并且远高于常规的锂离子电池。这些表面介导的电池可以被快速再充电,以便如常规锂离子电池那样使用。

[0235] 已经详细并且参照具体实施方案描述了本发明,显然在不背离本发明的精神和范围的情况下许多变化和修改是可能的,本发明的范围通过下面的权利要求书来限定:

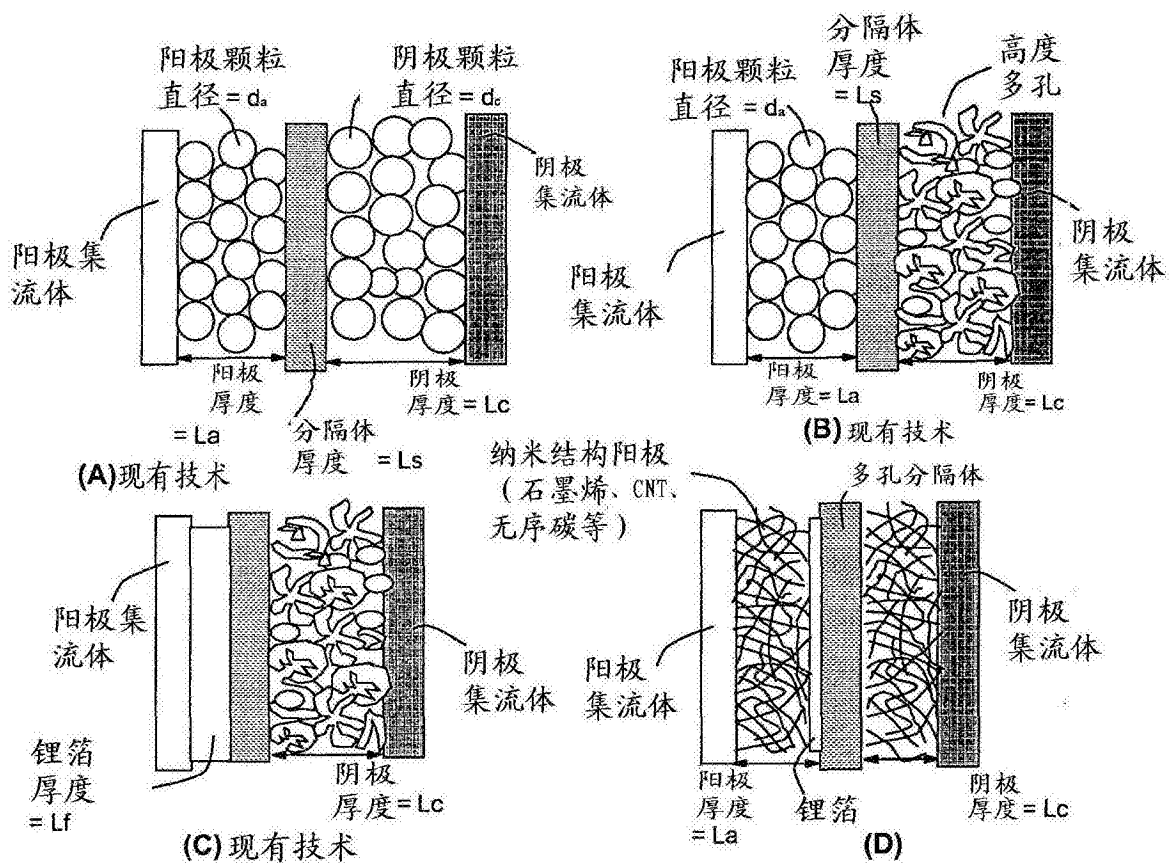


图1

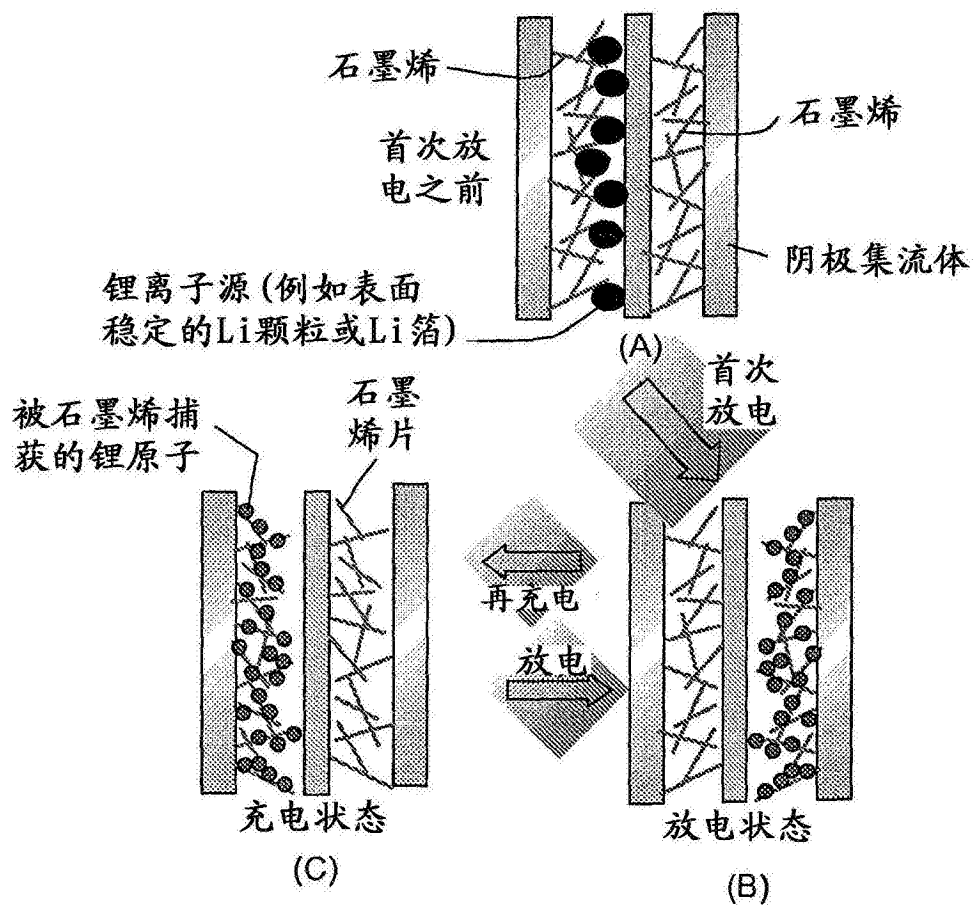


图2

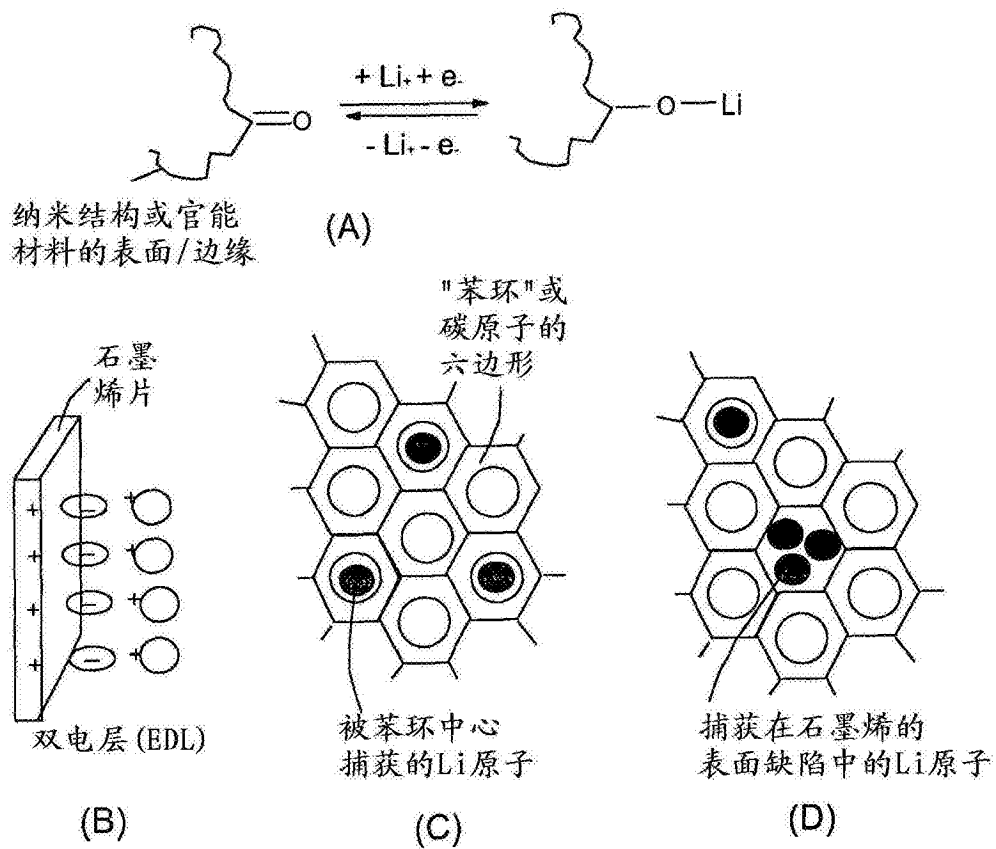


图3

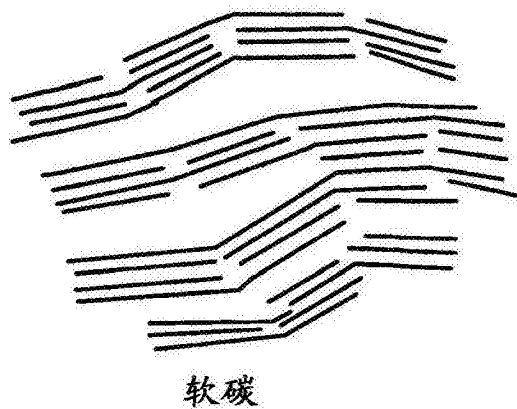


图4(A)

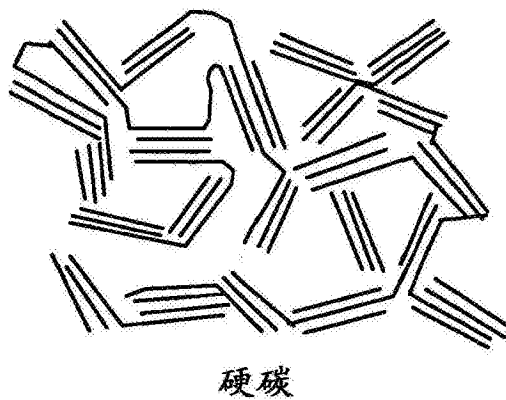
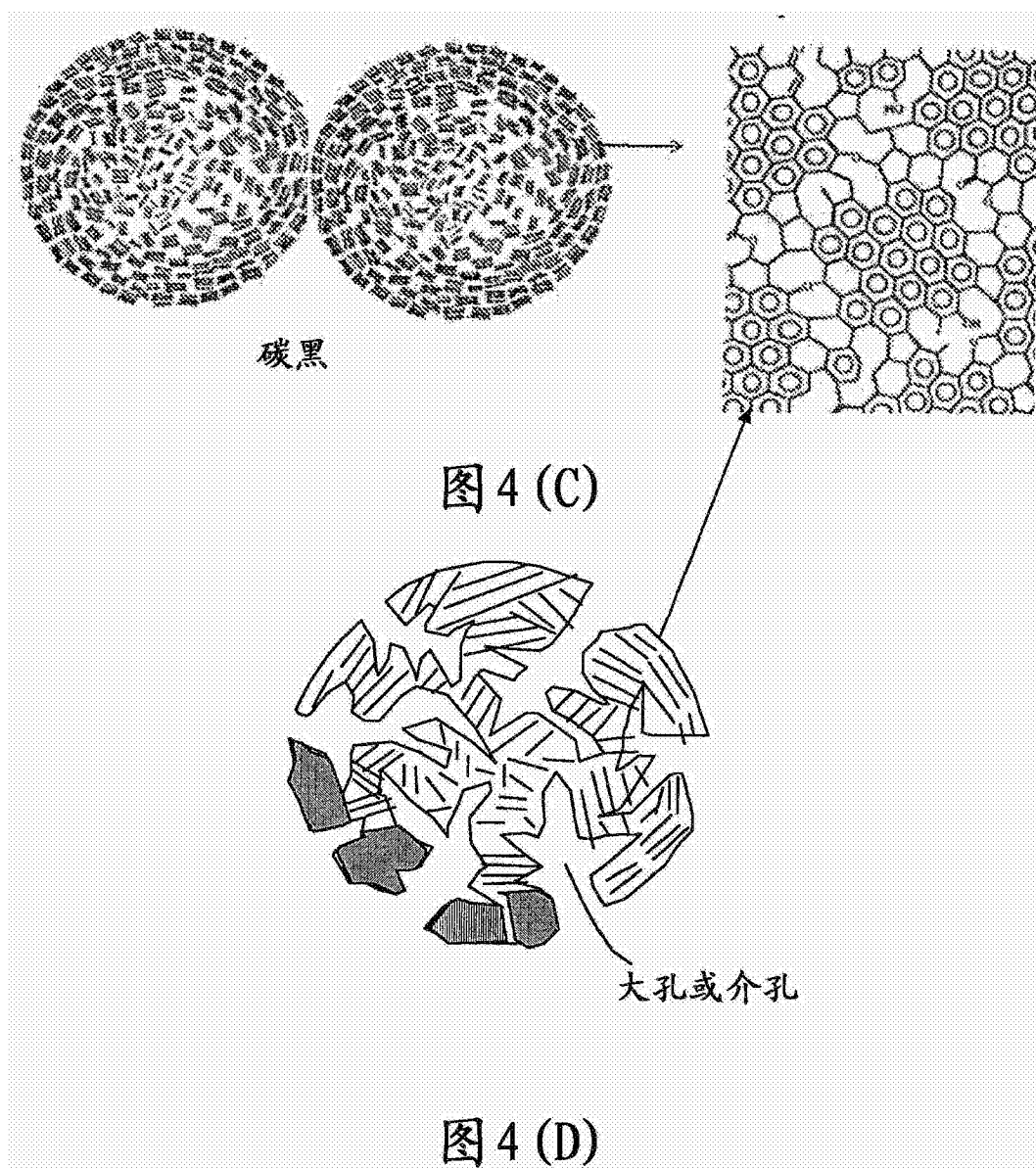
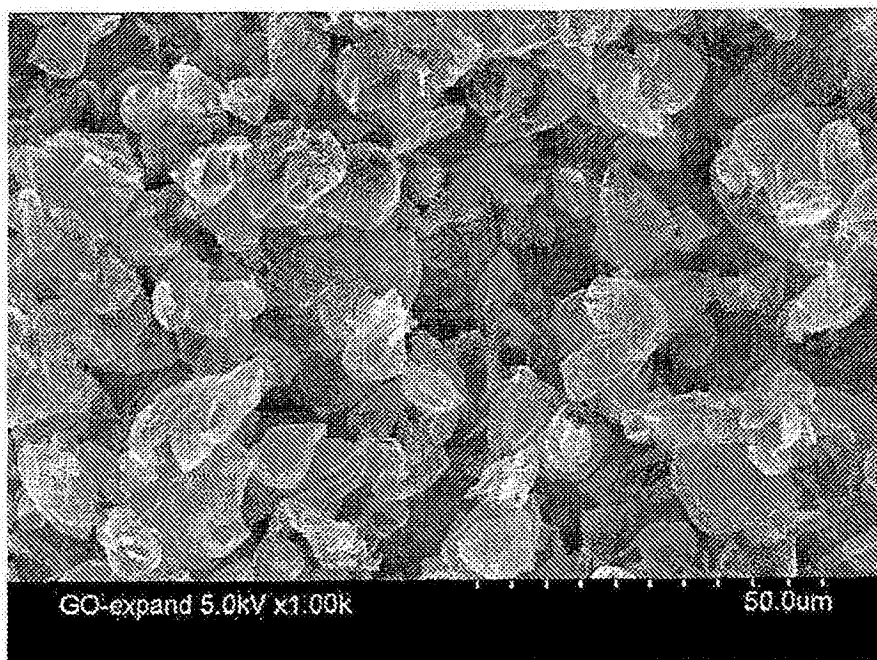
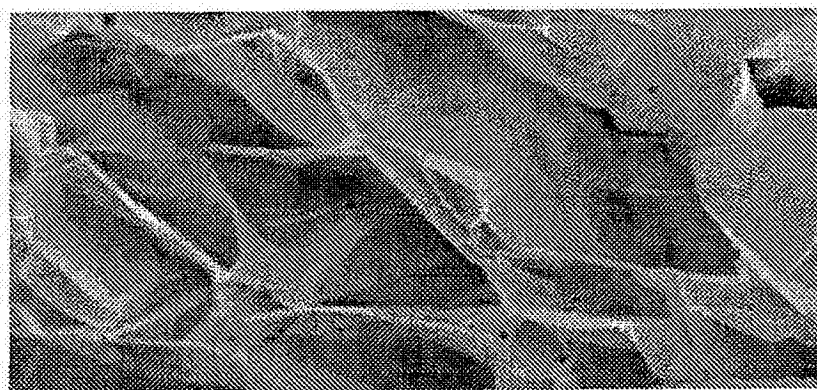


图4(B)





(A)



(B)

图5

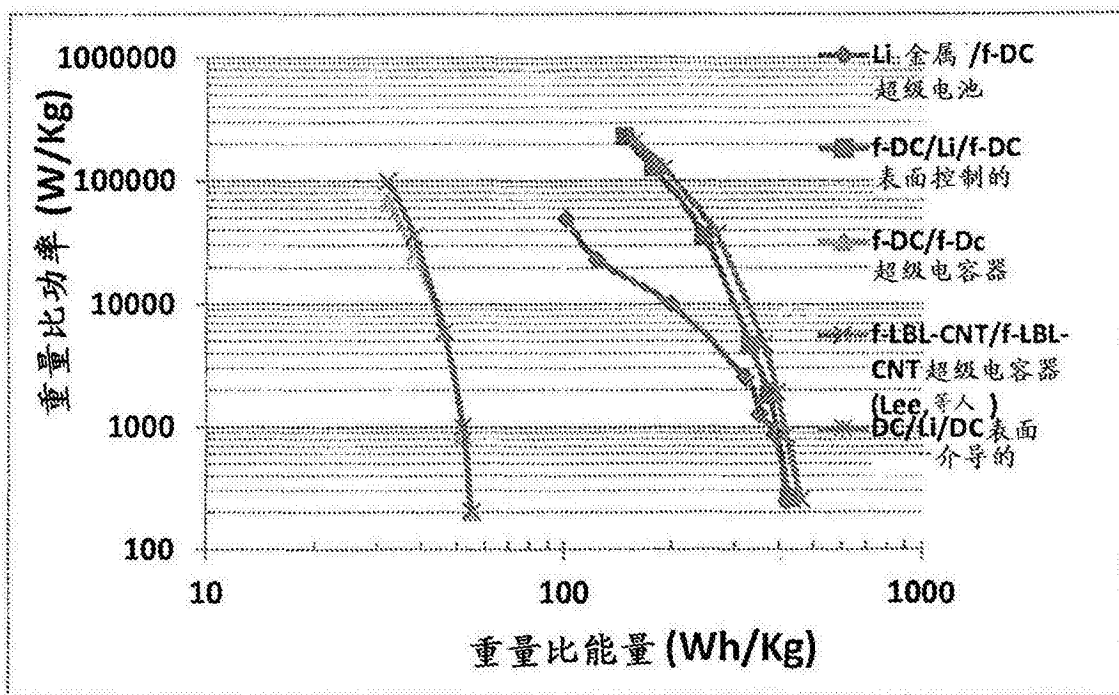


图6(A)

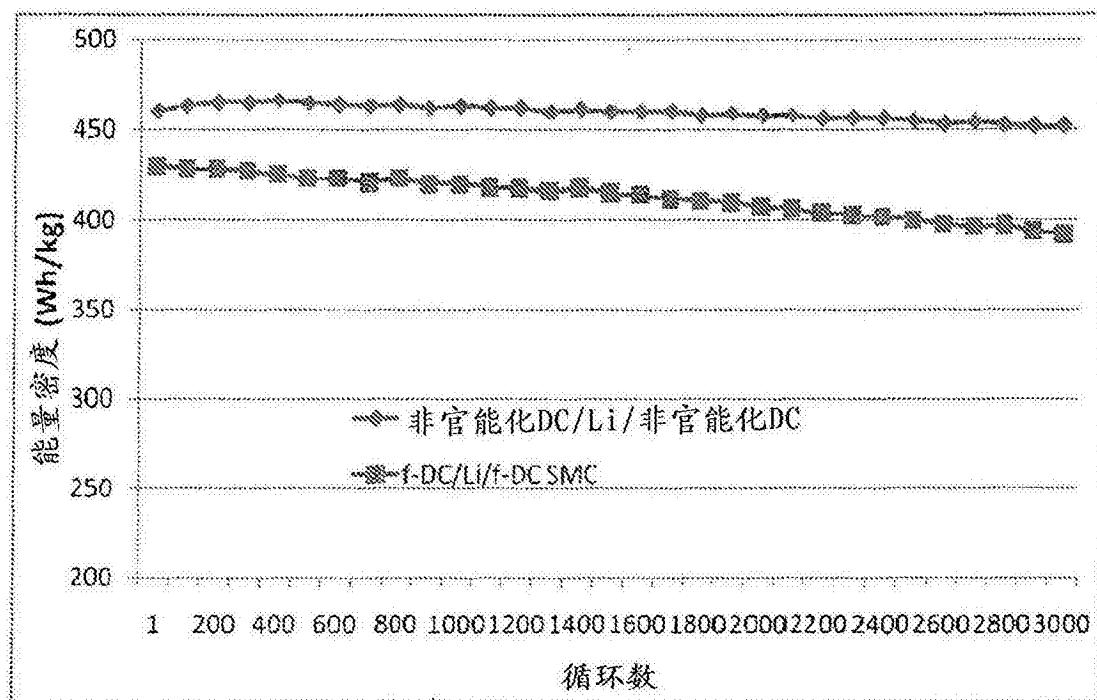


图6(B)

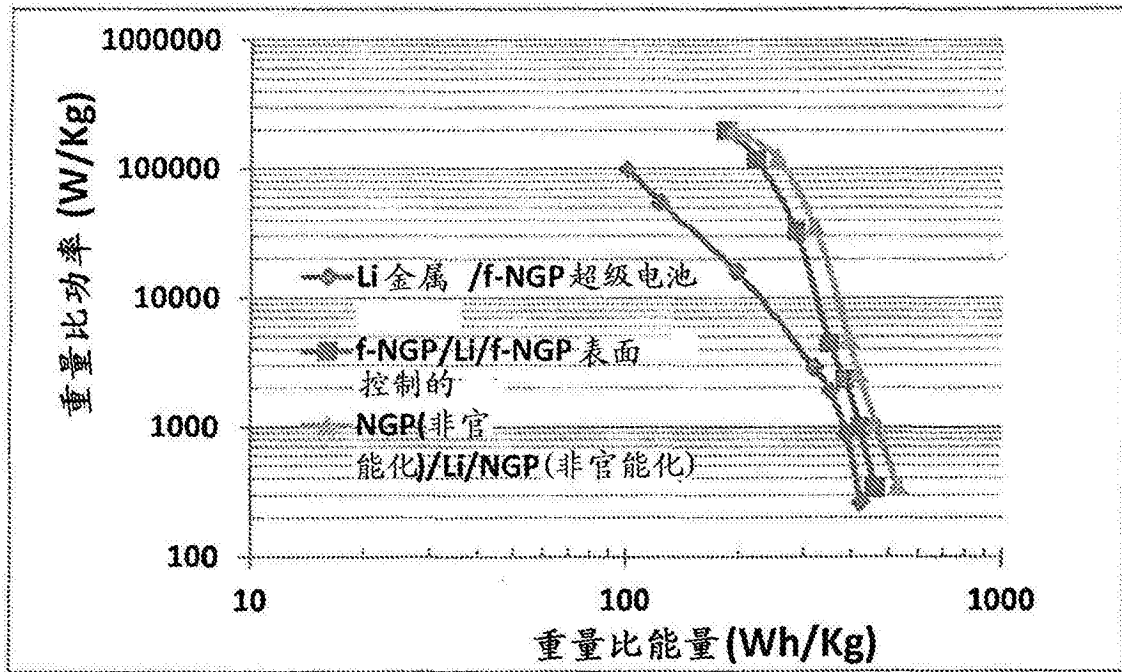


图7(A)

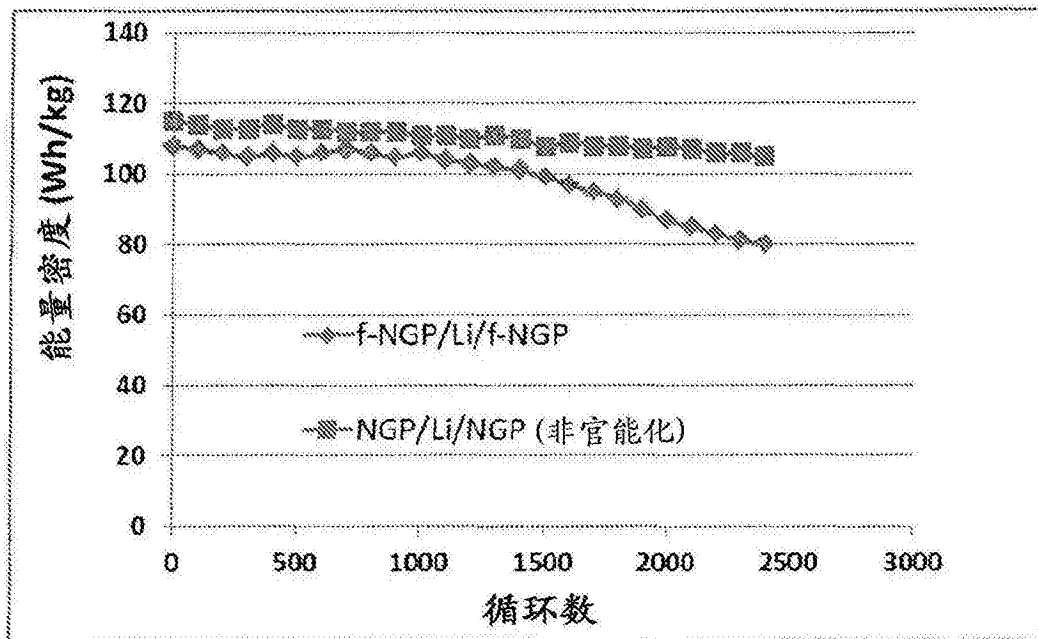


图7(B)

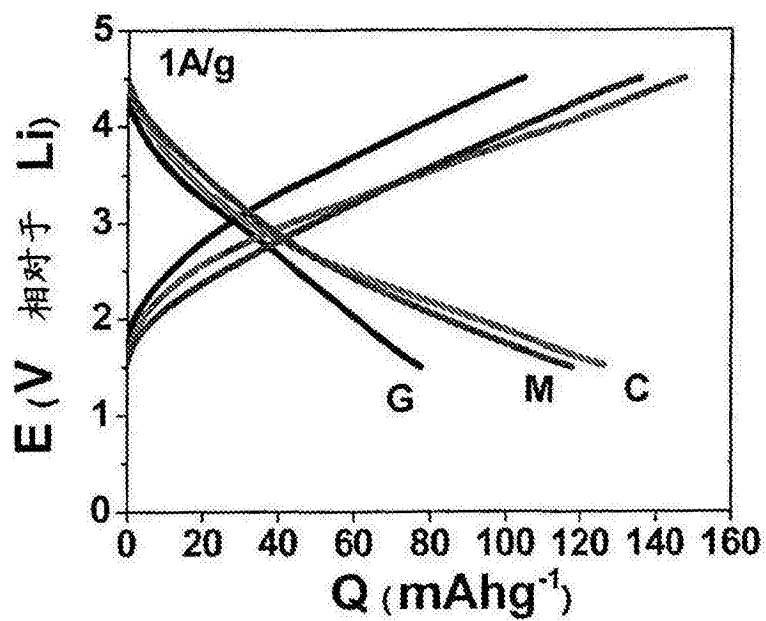


图8(A)

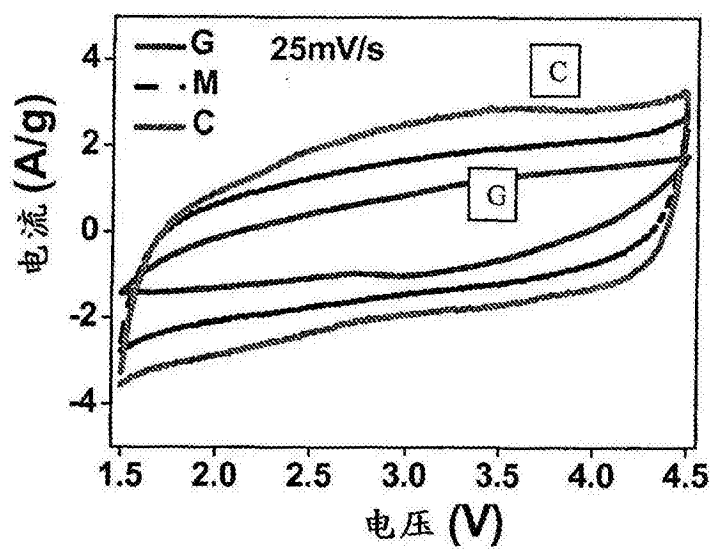


图8(B)

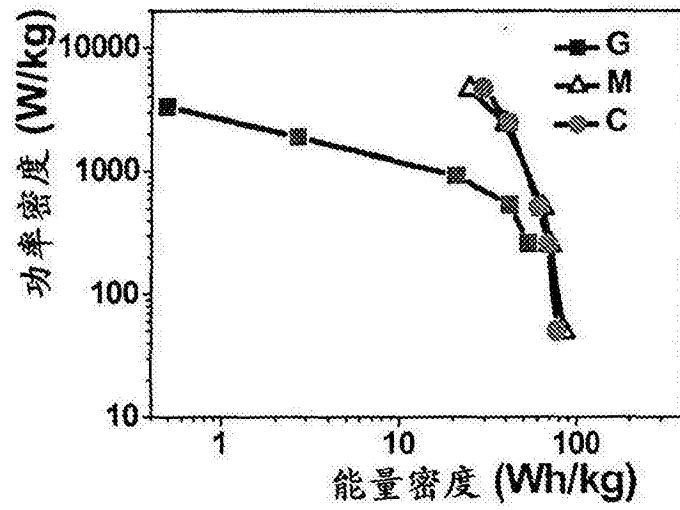


图8(C)

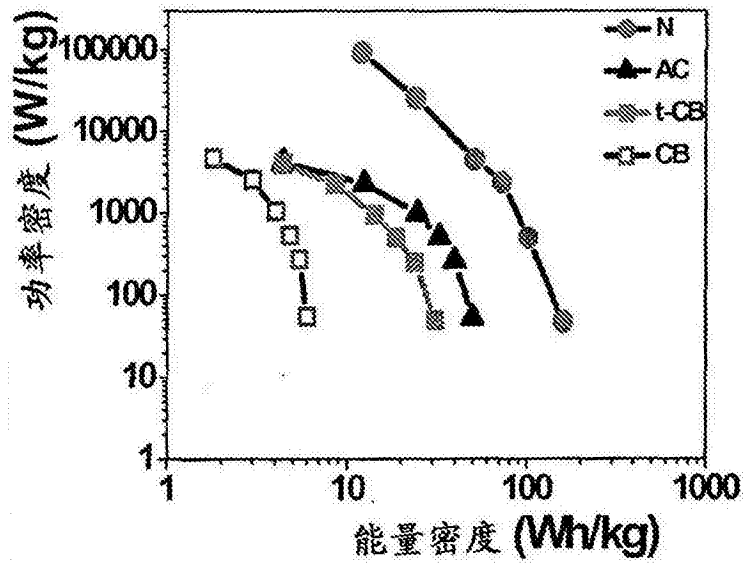


图8(D)

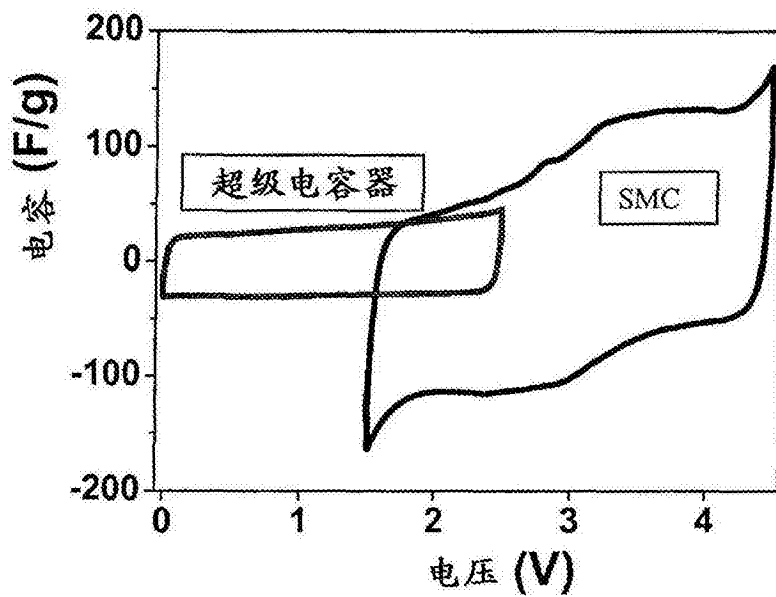


图9

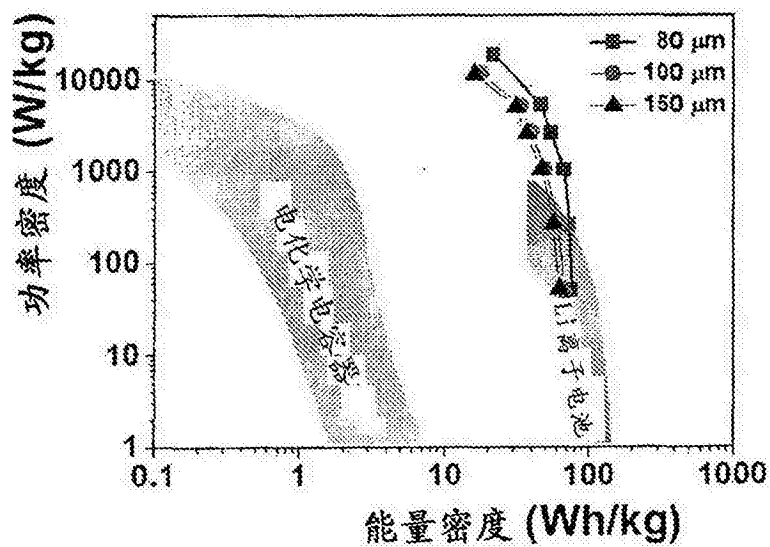


图10(A)

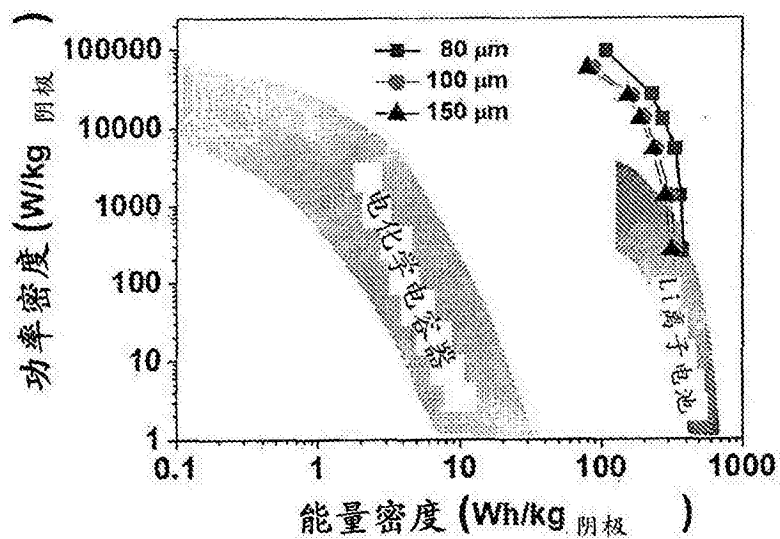


图10(B)

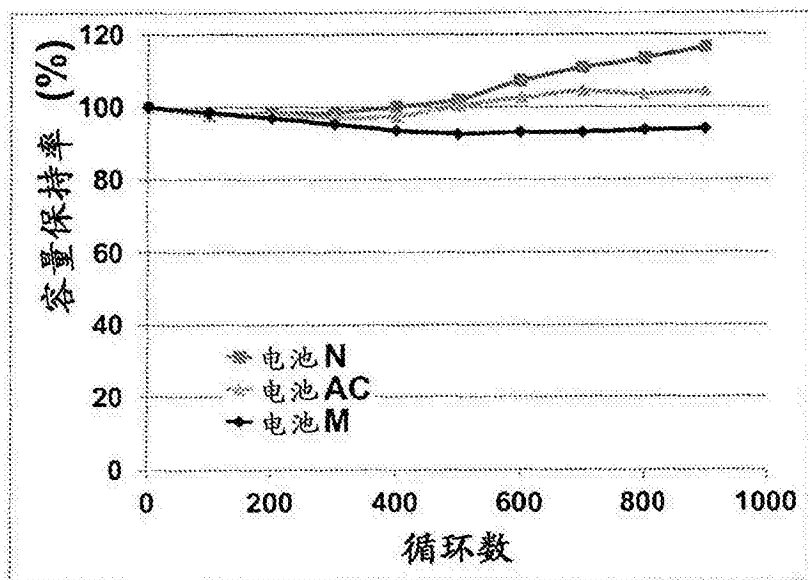


图11

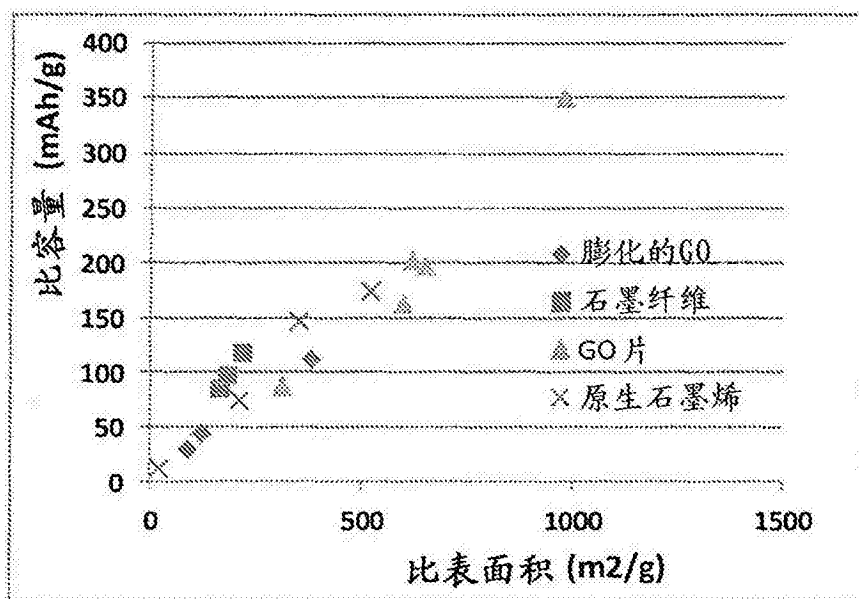


图12