



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201826596 A

(43) 公開日：中華民國 107 (2018) 年 07 月 16 日

(21) 申請案號：106145468

(22) 申請日：中華民國 106 (2017) 年 12 月 25 日

(51) Int. Cl.：

*H01M4/133 (2010.01)**H01M4/1393 (2010.01)**H01M10/0525 (2010.01)**H01G11/32 (2013.01)**H01G11/50 (2013.01)*

(30) 優先權：2016/12/28

美國

62/439,560

(71) 申請人：美商亞比馬利股份有限公司 (美國) ALBEMARLE CORPORATION (US)

美國

(72) 發明人：張 吟之 ZHANG, YINZHI (US)

(74) 代理人：王彥評；賴碧宏

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：18 項 圖式數：7 共 36 頁

(54) 名稱

基於鹵化鋰離子之能量儲存裝置及相關方法

HALOGENATED LITHIUM ION-BASED ENERGY STORAGE DEVICE AND RELATED METHOD

(57) 摘要

本發明闡述一種能量儲存裝置，其具有：陰極，該陰極包含一或多個層，該一或多個層包含鹵化活性碳；陽極，該陽極包含一或多個層，該一或多個層包含鹵化石墨烯；及鋰離子源。進一步闡述形成陰極或形成能量儲存裝置之相關方法。

An energy storage device having a cathode comprised of one or more layers that are comprised of a halogenated activated carbon, an anode comprised of one or more layers that are comprised of a halogenated graphene, and a lithium ion source. Related methods of forming a cathode or forming an energy storage device are further described.

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

基於鹵化鋰離子之能量儲存裝置及相關方法

HALOGENATED LITHIUM ION-BASED ENERGY
STORAGE DEVICE AND RELATED METHOD

【技術領域】

【0001】 本發明係基於鋰離子之能量儲存裝置的技術領域。

【先前技術】

【0002】 來自此背景部分所闡述之相關技術領域的資訊可涉及或提供本文闡述及/或下文請求保護之裝置及/或技術的一些態樣之境況。此資訊係背景資訊，其促進在本揭示案中別處所闡述內容之更好理解。此背景可包括「相關」技術之論述，但是此論述決不意味著其亦為「先前」技術。相關技術可或可不為先前技術。此背景部分中之論述應鑒於此來解讀，並且不應視為承認先前技術。

【0003】 諸如鋰離子電容器(LIC)等能量儲存裝置係使用混合設計之一種類型之能量儲存裝置，與習知電雙層電容器相比，其提供相對更高輸出電壓及更大能量密度，並且與習知鋰離子電池相比，提供相對更高功率密度。與習知鋰離子電池相比，LIC亦在放電方面更安全。此等電容器具有以不同材料來製造之陽極及陰極，陽極通常藉由以一或多層(例如)石墨材料塗佈之集電器

來製造，該石墨材料用鋰源來嵌入或預摻雜，陰極通常藉由以一或多層例如碳質材料例如像活性碳塗佈之集電器來製造。在一些設計中，陽極亦可僅包含石墨材料而不存在單獨集電器。存在各種陽極及陰極材料及設計，但是顯著增加之電容仍然係難以達到之目標。

【0004】 因此，繼續存在改良能量儲存裝置之能量儲存及功率輸出能力之需要。

【發明內容】

【0005】 本揭示案涉及以意外有效方法來解決此及其他需要的發明。在一態樣中，本發明提供一種能量儲存裝置，其包含：陰極(在此實例中係帶正電荷電極)，該陰極包含由鹵化活性碳構成之一或多個表面層；陽極(在此實例中係帶負電荷電極)，該陽極包含由鹵化石墨烯構成之一或多個表面層；及鋰離子源。此裝置或電池可為獨立的或例如以習知方式來串聯排列、纏繞或堆疊之複數個電池中之一者以便提供高容量能量儲存裝置。

【0006】 本發明之另一態樣提供一種用於形成供在能量儲存裝置中使用之陰極的製程。製程包含形成陰極以便提供至少一個陰極表面層，陰極表面層包含氣相溴化活性碳。在本發明之一些特定態樣中，以總溴化活性碳之重量計，氣相溴化活性碳中之溴之量在約 0.1 wt.%至約 15 wt.%範圍內變化。

【0007】 在本發明之另一態樣中，提供一種用於產生能量儲存裝置之製程。此製程包含執行上述形成陰極之製程，形成陽極以便提供至少一個陽極表面層，陽極

表面層包含鹵化石墨烯，在陽極中或與陽極毗鄰來提供鋰離子源，並且將陽極及陰極彼此毗鄰安置，並且在其之間存在傳導介質，以便形成能量儲存裝置。應瞭解，如本文使用，在闡述相對於陽極之鋰離子源之位置時，「毗鄰」意味著鋰離子源至少包含在封裝陽極、陰極及傳導介質之能量儲存裝置殼體中並且與陽極充分緊鄰，以使得在使用裝置期間，來源以電化學方式貢獻鋰離子。

【0008】本發明之另一態樣提供一種能量儲存裝置，其包含第一電極、第二電極、鋰離子源及安置在第一與第二電極之間之傳導介質，電極中之一者包含至少一個表面層，其中表面層包含氣相溴化活性碳。在本發明之特定態樣中，以總溴化活性碳之重量計，氣相溴化活性碳中之溴之量在約 0.1 至約 15 wt.%範圍內變化。

【0009】在本發明之一些態樣中，鹵化活性碳係氣相溴化活性碳。在本發明之一些態樣中，鹵化石墨烯包含溴化石墨烯。在本發明之其他態樣中，溴化石墨烯包含溴化石墨烯奈米片。在本發明之其他態樣中，溴化石墨烯奈米片包含一或多個石墨烯層並且除了碳原子形成奈米片之石墨烯層之周邊以外，藉由以下方面來表徵：(i)不具有除了 sp^2 碳以外的任何元素或組分，及(ii)實質上無缺陷石墨烯層，其中以溴計算並且基於奈米片之總重量，奈米片中之鹵素之總含量係約 5 wt%或更少。

【0010】據以下說明書、圖式及所附申請專利範圍中，本發明之此等及其他態樣及特徵將更進一步顯而易知。

【圖式簡單說明】

【0011】 圖 1 係以下兩種陰極之一組循環伏安法 (CV) 曲線：根據實例 1 所闡述之本發明之一實施例的鋰離子電容器之陰極，其中陰極具有以氣相溴化粉末活性碳塗佈之表面；及比較實例 2 所闡述之比較陰極，該比較陰極具有以未溴化之粉末活性碳塗佈之表面。

【0012】 圖 2A 係根據實例 3 所闡述之本發明之一實施例之鋰離子電容器之陰極之一組 CV 曲線，陰極具有以氣相溴化粉末活性碳塗佈之表面，該等曲線在三個不同掃描速率 (20、50 及 100 mV/s) 下獲得。

【0013】 圖 2B 係在比較實例 4 中製成之比較鋰離子電容器之陰極之一組 CV 曲線，陰極具有以先前未溴化之粉末活性碳塗佈之表面，該等曲線在三個不同掃描速率 (20、50 及 100 mV/s) 下獲得。

【0014】 圖 3 係以下兩種陽極之一組 CV 曲線：根據實例 5 所闡述之本發明之一態樣之陽極，陽極具有以溴化石墨烯奈米片塗佈之表面；及比較實例 6 所闡述之比較陽極，該比較陽極具有以商購石墨塗佈之表面。

【0015】 圖 4 係兩個不同鋰離子電容器之一組 CV 曲線，一個鋰離子電容器根據實例 7 所闡述之本發明之一態樣，其中陰極具有以溴化粉狀活性碳塗佈之表面，另一個鋰離子電容器如比較實例 8 所闡述並且具有表面以先前未溴化之粉狀活性碳塗佈的比較陰極，其中電容器中之每一者之陽極具有以預鋰化之商購石墨塗佈之表面。

【0016】圖 5 係將實例 9 及實例 9A 所闡述之各種陰極之判定電容值進行比較之條形圖。

【0017】圖 6 係將實例 10，連同實例 9 及實例 9A 所闡述之各種陰極之判定電容值進行比較之條形圖。

【0018】圖 7 係根據本發明之一態樣之鋰離子電容器之橫截面視圖。

【0019】適當時，存在於圖式中之相同參考數字或其他符號用於指代在多個圖式之中示出之相同部件或組件。

【實施方式】

【0020】現在揭示在下文請求保護之標的物之示例性態樣。爲了清楚，在本說明書中未闡述實際實行方案之所有特徵。應認識到在任何此實際實行方案之研發中，必須作出許多實行方案特定決策以便達成研發者之特定目標，諸如順應系統相關及業務相關限制條件，該等限制條件在各個實行方案之間各不相同。此外，應認識到，儘管此研發工作複雜且耗時，但是該研發工作係受益於本揭示案之一般技藝人士之例行任務。

【0021】本文適當例示之態樣可在缺少本文未特定揭示之任何元件及/或本文揭示之任何可選元件的情況下實踐。儘管組合物及方法被闡述成「包含」、「含有」或「包括」各種組分或步驟，但組合物及方法亦可「基本上由」或「由」多種組分或步驟組成。此外，各種範圍及/或數值限制可在本文中明確陳述，並且應認識到除非另外陳述，否則規定端點係可互換的。此外，任何範

圍包括屬本文揭示之明確陳述範圍或限制內的相同幅值之重複範圍並且該等範圍應理解為闡明在值之更廣泛範圍內所涵蓋的每個數字及範圍。應注意，如本文使用之術語「範圍」及「在...範圍內變化」總體上係指指定範圍內之值並且涵蓋此整個指定範圍內之所有值，包括此範圍之端點。

【0022】 如在此文件中通篇使用，「能量儲存裝置」意謂可再充電之電化學裝置，其包含至少兩個電極及安置在電極之間之傳導介質。同樣地，術語「鋰離子源」意謂鋰離子本身或可經歷反應或轉變以形成鋰離子本身之組合物。術語「活性碳」意謂顆粒活性碳並且「氣相溴化活性碳」意謂用含溴氣體來溴化之顆粒活性碳。術語「傳導介質」意謂一種導電介質，其中電流之流動伴隨著呈離子形式之物質之運動。對於相關技術領域之一般技藝人士而言，截至本揭示案之最早有效申請日期，在本揭示案中使用的未另外專門定義之所有其他術語具有其通常及習用含義。

陽極

【0023】 本發明之能量儲存裝置之負電極(陽極)通常包含具有至少一個表面之集電器，該至少一個表面以包含鹵化石墨烯之一或多層組合物來塗佈。組合物可進一步包含與鹵化石墨烯混合的黏合劑。在本發明之一些態樣中，組合物進一步包含以下中之一或多者：

選自碳、矽及/或另一個矽氧化物之至少一個物質；
黏合劑；

導電助劑；及/或
碳黑。

【0024】 合適黏合劑之非限制性實例包括基於氟化物之樹脂，諸如聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯(PVdF)及類似物質，熱固性樹脂，諸如聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)及類似物質，基於纖維素之樹脂，諸如羧甲基纖維素(CMC)及類似物質，基於橡膠之樹脂，諸如苯乙烯丁二烯橡膠(SBR)及類似物質，乙烯丙烯二烯單體(EPDM)，聚二甲基矽氧烷(PDMS)及聚乙基吡咯啉酮(PVP)。合適導電助劑之非限制性實例包括 Ketjenblack®碳黑、乙炔黑、碳纖維或前述物質之複合材料。

【0025】 陽極可以不同的方式來製造。陽極可完全由一或多個包含鹵化石墨烯之層來構成，該等層在不使用集電器的情況下來製造。但是更典型地，陽極具有具備一或多個表面之集電器，該一或多個表面以包含鹵化石墨烯、溶劑及黏合劑之混合物來塗佈，混合物以液體或糊料形式來塗覆至集電器表面並且允許乾燥以便形成至少一個陽極表面層。在本發明之一態樣中，鹵化石墨烯係溴化石墨烯。在本發明之另一態樣中，溴化石墨烯係溴化石墨烯奈米片。所使用之溶劑不受到限制，並且係例如充當增稠劑之聚乙烯醇水溶液或水性溶劑黏合劑，諸如氟樹脂分散液、聚四氟乙烯、聚乙烯醇、聚偏二氟乙烯或水。當聚四氟乙烯、聚乙烯醇或類似物質用作黏合劑時，水可用作溶劑。在使用水性溶劑時，中性

界面活性劑諸如聚醚界面活性劑較佳以 0.1 至 0.5 重量 % 之量添加以便增強在集電器中之填充能力。在另一個可用實例中，作為黏合劑之聚偏二氟乙烯溶解在有機溶劑諸如 N-甲基-2-吡咯啉酮中。

【0026】 在本發明之一個特定態樣中，石墨烯呈石墨烯奈米片形式。在本發明之另一態樣中，石墨烯奈米片係鹵化的。鹵化石墨烯奈米片包含石墨烯層並且除了碳原子形成奈米片之石墨烯層之周邊以外，藉由以下方面來表徵：(i)石墨烯層不具有除了 sp^2 碳以外的任何元素或組分，及(ii)實質上無缺陷石墨烯層。以溴計算並且基於鹵化石墨烯奈米片之總重量，鹵化石墨烯奈米片中之鹵素之總含量係約 5 wt%或更少。在本發明之一態樣中，基於陽極活性材料之總重量，在陽極中存在約 0.1 wt%或更大之量，或約 0.1 至約 98 wt.%範圍內之鹵化石墨烯奈米片。在此等情況下，陽極較佳包含黏合劑。在本發明之另一態樣中，在陽極中，鹵化石墨烯奈米片，較佳溴化石墨烯奈米片，代替約 10 wt.%至約 100 wt.%之導電助劑及/或碳黑，或代替約 1 wt.%或更大之碳、矽及/或另一個矽氧化物。

【0027】 片語「不具有除了 sp^2 碳以外的任何元素或組分」指示基於奈米片之總重量，雜質通常等於或低於百萬分率(ppm；wt/wt)水準。通常，鹵化石墨烯奈米片具有約 3 wt%或更少之氧，較佳約 1 wt%或更少之氧；在鹵化石墨烯奈米片中觀察到之氧感信係來源於石墨起始材料之雜質。

【0028】片語「實質上無缺陷」指示鹵化石墨烯奈米片之石墨烯層實質上不含結構缺陷，包括孔、五員環及七員環。

【0029】在本發明之一些態樣中，鹵化石墨烯奈米片在奈米片之石墨烯層之周邊處包含化學結合鹵素。可在鹵化石墨烯奈米片之石墨烯層之周邊處化學結合之鹵素原子包括氟、氯、溴、碘及其混合物，在本發明之至少一些態樣中，溴係較佳的。

【0030】雖然存在於奈米片中之鹵素之總量可變化，但是奈米片中之鹵素之總含量係約 5 wt.%或更少，並且基於奈米片之總重量，較佳在與約 0.001 wt.%至約 5 wt.%溴範圍內之總溴含量(或以溴計算)等效之範圍內，該範圍藉由所使用之特定雙原子鹵素組合物之量及原子量來判定。更佳地，基於奈米片之總重量，奈米片中之鹵素之總含量在與約 0.01 wt.%至約 4 wt.%溴範圍內之總溴含量等效的範圍內。在一些實施例中，基於奈米片之總重量，奈米片中之鹵素之總含量在與約 0.001 wt.%至約 5 wt.%溴，更佳約 0.01 wt.%至約 4 wt.%溴範圍內之總溴含量等效的範圍內。

【0031】如在此文件中通篇使用，用於鹵素之片語「以溴形式」、「以溴報告」、「以溴計算」及類似片語係指鹵素之量，其中數值針對溴來計算，除非另外說明。例如，可使用元素氟，但是鹵化石墨烯奈米片中之鹵素之量以溴之值來陳述。

【0032】 鹵化石墨烯奈米片可根據 PCT 專利申請案第 PCT/US2016/040369 號所闡述之製程來形成，其揭示內容以引用方式併入本文。通常，製程涉及：

- I) 使選自元素溴 (Br_2)、元素氟 (F_2)、一氯化碘 (ICl)、一溴化碘 (IBr)、一氟化碘 (IF) 之雙原子鹵素及此等鹵素中之任何兩者或兩者以上之混合物與石墨薄片接觸以形成固體，該等固體包含嵌入鹵素之石墨；及
- II) 將嵌入鹵素之石墨饋給至不具有氧及水蒸氣之反應區中，同時
 - (a) 將嵌入鹵素之石墨快速加熱至約 400°C 或更高之溫度，並且將嵌入鹵素之石墨保持在該溫度下，及
 - (b) 在該反應區內，保持選自 Br_2 、 F_2 、 ICl 、 IBr 、 IF 之雙原子鹵素或此等鹵素中之任何兩者或兩者以上之混合物與嵌入鹵素之石墨之接觸；及將鹵化層脹石墨從反應區中取出，鹵化層脹石墨具有約 5wt% 或更少之總鹵素含量；
- III) 視需要依序重複步驟 I) 及 II) 一次或多次；
- IV) 視需要使該鹵化層脹石墨經受鹵化石墨烯奈米片釋放程序以形成鹵化石墨烯奈米片；
- V) 在執行步驟 IV) 時，視需要依序重複步驟 I)、II) 及視需要 IV) 一次或多次。

【0033】 在鹵化石墨烯奈米片之此產生過程中，石墨起始材料通常呈粉末或較佳薄片形式。石墨之特定形式(粉末、薄片等)及石墨之來源(天然或合成)似乎不影響所獲得之結果。石墨具有約 $50\text{ }\mu\text{m}$ (~270 標準美國篩目)或更大之平均粒徑。較佳地，石墨具有約 $100\text{ }\mu\text{m}$ (~140 標準美國篩目)或更大之平均粒徑。更佳，石墨具有約 $200\text{ }\mu\text{m}$ (70 標準美國篩目)或更大，仍然更佳約 $250\text{ }\mu\text{m}$ (60 標準美國篩目)或更大之平均粒徑。發現具有較大平均粒徑之石墨允許更大量之雙原子鹵素嵌入石墨中，層脹更容易發生，並且獲得含有較少石墨烯層之產物(與較小尺寸石墨薄片相比)。亦發現在經受本發明之製程時，具有約 $20\text{ }\mu\text{m}$ 或更小之平均粒徑之石墨不明顯膨脹。石墨起始材料中之缺陷及/或雜質保留在產物鹵化層脹石墨及鹵化石墨烯奈米片中。

【0034】 膨脹石墨係商購產物，並且係藉由一組嵌入及層脹步驟來產生，並且可含有來自其產生過程之一些氧。可使用商購膨脹石墨。

【0035】 由此產生之鹵化石墨烯奈米片具有高純度並且幾乎沒有可偵測之化學結合氧雜質。因此，由此獲得之鹵化石墨烯奈米片適合於被闡述或歸類為「原始狀態」。如本文使用之「原始狀態或幾乎原始狀態」意味著沒有可觀察到之破壞，或若如藉由高解析度透射電子顯微術(TEM)或原子力顯微術(AFM)示出，存在對於石墨烯層之任何破壞，此破壞係可忽略的，即，其如此輕微以致於不值得考慮。例如，任何此破壞對於鹵化石墨烯

奈米片之奈米電子性質沒有可觀察到之有害效果。總體上，鹵化石墨烯奈米片中之任何破壞來源於存在於產生鹵化石墨烯奈米片之石墨中之破壞；來自石墨起始材料之任何破壞及/或雜質保留在產物鹵化石墨烯奈米片中。

【0036】 另外，鹵化石墨烯奈米片實際上不具有任何結構缺陷。此可至少部分地歸因於鹵化石墨烯奈米片之 sp^2 石墨烯層之顯著均勻性及結構完整性。與商購含有鹵素之石墨烯奈米片相比，此等奈米片之額外有利特徵之中者係極好電導性及極好物理性質。此外，在合成鹵化石墨烯奈米片期間不需要溶劑，亦不需要形成石墨氧化物以便形成鹵化石墨烯奈米片之中間步驟。

【0037】 用於形成本發明之鹵化石墨烯奈米片之雙原子鹵素分子總體上包括元素溴 (Br_2)、元素氟 (F_2)、一氯化碘 (ICl)、一溴化碘 (IBr)、一氟化碘 (IF)，或此等鹵素化合物中之任何兩者或兩者以上之混合物。溴 (Br_2) 係較佳雙原子鹵素分子。如在此文件中通篇使用之術語「雙原子鹵素分子」及「雙原子鹵素」包括元素鹵素化合物及雙原子鹵素間化合物。

【0038】 如在此文件中通篇使用之鹵化石墨烯奈米片中之術語「鹵化」係指石墨烯奈米片，其中 Br_2 、 F_2 、 ICl 、 IBr 、 IF 或其任何組合用於製備石墨烯奈米片。

【0039】 在本發明之一個態樣中，鹵化，尤其溴化奈米片包含若干層石墨烯。「若干層石墨烯」意味著一組堆疊分層石墨烯奈米片含有多達約 10 個石墨烯層，較佳約 1 至約 5 個石墨烯層。與由較大數目之石墨烯層組成

之對應奈米片相比，此等若干層石墨烯通常具有極好性質。包含兩層石墨烯之鹵化石墨烯奈米片係尤其較佳的，尤其兩層溴化石墨烯奈米片。

【0040】 尤其較佳鹵化石墨烯奈米片係溴化石墨烯奈米片，其包含若干層或兩層溴化石墨烯奈米片，如藉由高解析度透射電子顯微術(TEM)判定，層之間之距離係約 0.335 nm。其中該等奈米片包含兩層石墨烯的溴化石墨烯奈米片亦係尤其較佳的，其中如藉由原子力顯微術(AFM)判定，該兩層之厚度係約 0.7 nm。

【0041】 此外，如藉由原子力顯微術(AFM)判定，鹵化石墨烯奈米片經常具有約 0.1 至約 50 微米、較佳約 0.5 至約 50 微米、更佳約 1 至約 40 微米範圍內之橫向尺寸。在一些應用中，對於鹵化石墨烯奈米片而言，約 1 至約 20 微米之橫向尺寸係較佳的。對於鹵化石墨烯奈米片而言，較大橫向尺寸經常提供更好導電性及增加物理或機械強度。橫向尺寸係鹵化石墨烯奈米片在垂直於層厚度之方向上之線性尺寸。

【0042】 在本發明之特定態樣中，鹵化石墨烯奈米片，尤其溴化石墨烯奈米片具有在水中之增強可分散性。推理此性質藉由奈米片之石墨烯層之周邊處之化學結合鹵素來提供。

【0043】 在本發明之特定態樣中，鹵化石墨烯奈米片，尤其溴化石墨烯奈米片之另一個有利特徵係極好熱穩定性。具體而言，在惰性氣氛下、在高達約 800℃ 之溫度下經受熱解重量分析(TGA)時，溴化石墨烯奈米片展

現可忽略的重量損失。在惰性氣氛下、在 900°C 下，溴化石墨烯奈米片之 TGA 重量損失係通常約 4 wt% 或更少，通常約 3 wt% 或更少。此外，觀察到在惰性氣氛下之溴化石墨烯奈米片之 TGA 重量損失溫度隨著溴量增加而降低。惰性氣氛可為例如氫、氫或氮；氮通常使用並且經常係較佳的。

陰極

【0044】 本發明之能量儲存裝置之正電極(陰極)通常包含具有至少一個表面之集電器，該至少一個表面以包含鹵化活性碳之一或多個表面層來塗佈。組合物可進一步包含與鹵化活性碳混合的黏合劑及/或一或多個添加劑；導電助劑及/或碳黑，如以上關於陽極所教示。

【0045】 陰極可以不同的方式來製造。典型地，陰極具有具備一或多個表面之集電器，該一或多個表面表面以包含鹵化活性碳、溶劑及黏合劑之混合物來塗佈，混合物以液體或糊料形式來塗覆至集電器表面並且允許乾燥以便形成至少一個陰極表面層。

【0046】 鹵化活性碳係鹵化顆粒活性碳，較佳粉狀活性碳。此粉末可具有各種特定尺寸屬性，但是典型平均粒徑在約 1 至約 100 μm 範圍內，及至少 100 m^2/g 之表面積。鹵化，較佳溴化活性碳可根據美國專利案 6,953,494 之教示來有利地產生，其揭示內容以引用方式併入本文。因此，例如，溴化活性碳可藉由在合適反應器或反應區中使一定數量之乾燥粉末活性碳暴露於含溴氣體諸如氣相 Br_2 或另一個含溴氣體諸如溴化氫(HBr)氣

體來溴化。當氣體接觸固體時，其快速地吸附並且與材料反應。在一些情況下，此在高溫下(例如，在約 50 至約 250°C 範圍內)進行，並且活性碳與含溴氣體一樣熱。在本發明之另一態樣中，與活性碳之此接觸在等於或高於約 150°C 之溫度下進行。含溴氣體及活性碳之接觸可在任何有利壓力，包括大氣壓下執行。執行製程以便基於鹵化活性碳之重量，達成具有約 0.02 至約 22 wt.% 範圍內之鹵素之鹵化活性碳。在本發明之一態樣中，當溴係鹵素時，基於總溴化活性碳之重量，氣相溴化活性碳中之溴之量在約 0.1 wt.% 至約 15 wt.% 範圍內。

其他裝置部件

【0047】存在的相應陽極及陰極之集電器可相應地包含相同或不同材料，但是通常包含不同材料。存在的陽極之集電器通常由例如呈箔或絲網形式之銅、鎳或不銹鋼來製成，而存在的陰極之集電器通常由例如呈箔或絲網形式之鋁、不銹鋼、銅、鎳、鈦、鉭或鈮來製成。

【0048】根據本發明之傳導介質通常包含單獨或與水性或非水性溶劑結合的合適電解質。合適電解質通常係鋰或銨鹽。在使用鋰鹽時，其通常選自 LiPF_6 、 LiBF_4 及 LiClO_4 等，或固體電解質 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) 等。電解質可提供有利於鋰離子遷移之介質，並且鋰鹽亦可在裝置充電期間發揮作為鋰離子之供給源的作用。

【0049】當安置在陽極與陰極之間之分離器存在時，該分離器可採用任何合適形式，但是通常係滲透性、聚合物膜，或非織造物，該非織造物由所製造片材、網

片或方向性或隨機定向纖維之墊料(例如，紙)組成，或支撐液體膜，該液體膜包含在微孔性分離器內包含之固體及液體相。另外，聚合物電解質可充當分離器，該等電解質可與不同類型之鹼金屬鹽形成複合物，以形成充當固體電解質之離子導體。另一個類型之分離器，固體離子導體，可同時充當分離器及電解質。

【0050】根據本發明之鋰離子源可為鋰離子本身，或可在裝置使用期間轉變以便產生鋰離子之化合物。如以上提及，在本發明之一些態樣中，鋰離子源係電解質。當鋰離子源並非傳導介質本身之組分時，該鋰離子源可藉由各種方法來引入裝置，該等方法包括但不限於金屬鋰之犧牲帶材，在陽極或陰極中預摻雜之鋰粉末，或任何預鋰化材料。

【0051】現在參看圖式，如上所述，圖 7 係根據本發明之一個特定態樣之鋰離子電容器電池之橫截面視圖。示出電容器電池包括：陽極，該陽極包含陽極集電器 1 及至少一個陽極表面層 2；陰極，該陰極包含集電器 6 及至少一個陰極表面層 5；傳導介質 3 及分離器 4，該分離器安置在介質 3 內並且在陽極表面層 2 與陰極層 5 之間。示出設計之變化可藉由受益於本揭示案之一般技藝人士來預想。例如，另外，在裝置中可存在複數個電池，該等電池例如以串聯或平行方式來排列、堆疊或纏繞/捲起，以便增加儲存及輸出能力。此等電池通常包含在殼體(未在圖式中描繪)內，該殼體封裝複數個電池並且提供與來自電池中之每一者之相應正及負電極相關

聯的正及負端子。殼體通常由層壓薄膜或金屬物質形成。應瞭解附圖 7 不一定按比例繪製，尤其因為傳導介質 3 可本身浸滲在分離器 4 內，而非形成圍繞分離器 4 之單獨層。

【0052】 提呈以下實驗實例以達說明目的，且不意欲對本發明之範疇加以限制。

實例 1

【0053】 將具有約 $1300 \text{ m}^2/\text{g}$ 之表面積之商購粉狀活性碳(PAC)在 120°C 下預乾燥，然後根據美國專利案 6,953,494 之方法，暴露於預定量至約 6 wt.% 溴之氣相溴，由此產生溴化 PAC (Br-PAC)。將所得 Br-PAC (0.8 g) 與黏合劑(聚偏二氟乙烯；PVDF, 0.1 g)及 N-甲基吡咯啉酮(NMP)中之導電碳黑(0.1 g)混合。使用例如可從 MTI Corporation of Richmond, California 獲得之刮刀，將所得糊料塗佈在氧化鋁箔上，由此組裝約 2 cm 直徑之多個鈕扣電池，其中鋁箔作為反電極並且碳酸伸乙酯/碳酸二甲酯(亦被稱為「EC/DMC」，1:1 比率)中之 1M 六氟磷酸鋰(LiPF_6)作為電解質。

【0054】 循環伏安法(CV)曲線使用恆定電位器(型號 SP-150, Bio-Logic Science Instruments SAS, Claix, France)以 10 mV/s 掃描速率來量測並且重複 5 次，並且從第 5 個放電曲線之積分來計算電容。如圖 1 中示出，Br-PAC 之電容係每 g 活性材料 47.3 F。

比較實例 2

【0055】 將另一數量之如實例 1 使用之相同商購粉狀活性碳(PAC, 0.8 g)與黏合劑(聚偏二氟乙烯; PVDF, 0.1g))及 N-甲基吡咯啉酮(NMP)中之導電碳黑(0.1g)混合。使用例如可從 MTI Corporation of Richmond, California 獲得之刮刀, 將所得糊料塗佈在氧化鋁箔上, 由此組裝約 2 cm 直徑之多個鈕扣電池, 其中鋁箔作為反電極並且 EC/DMC(1:1 比率)中之 1M 六氟磷酸鋰(LiPF_6)作為電解質。

【0056】 循環伏安法(CV)曲線使用恆定電位器(型號 no. SP-150, Bio-Logic Science Instruments SAS, Claix, France)以 10 mV/s 掃描速率來量測並且重複 5 次, 並且從第 5 個放電曲線之積分來計算電容。如圖 1 中示出, PAC 之電容係每 g 活性材料 31.4 F。

【0057】 如可從圖 1 描繪之半電池結果中發現, 以氣相溴化粉狀活性碳塗佈之電極具有意外改良之電容(每克活性材料 47.3 F), 優於以未溴化粉狀活性碳塗佈之類似電極(每克活性材料 31.4 F)。

實例 3

【0058】 另一數量之如實例 1 之相同 Br-PAC 在第二實驗室中測試。達成與實例 1 相似之結果。

【0059】 將 Br-PAC(0.8g)與黏合劑(聚偏二氟乙烯; PVDF, 0.1g)及 N-甲基吡咯啉酮(NMP)中之導電碳黑(0.1g)混合。使用例如可從 MTI Corporation of Richmond, California 獲得之刮刀, 將所得糊料塗佈在氧化鋁箔上,

由此組裝約 2 cm 直徑之多個鈕扣電池，其中鋰箔作為反電極並且 EC/DMC(1:1 比率)中之 1M 六氟磷酸鋰(LiPF_6)作為電解質。

【0060】 循環伏安法(CV)曲線使用恆定電位器以不同掃描速率(20、50 及 100 mV/s)來量測並且重複 5 次，如圖 2A 中示出，並且從第 5 個放電曲線之積分來計算電容。在 50 mV/s 之掃描速率下，Br-PAC 之電容係每 g 活性材料 45.3 F。

比較實例 4

【0061】 與實例 1 及比較實例 2 相同之商購 PAC 在第二實驗室中測試。

【0062】 將商購粉狀活性碳(PAC, 0.8g)與黏合劑(聚偏二氟乙烯；PVDF, 0.1g)及 N-甲基吡咯啉酮(NMP)中之導電碳黑(0.1g)混合。使用例如可從 MTI Corporation 獲得之刮刀，將所得糊料塗佈在氧化鋁箔上，由此組裝約 2 cm 直徑之多個鈕扣電池，其中鋰箔作為反電極並且 EC/DMC(50/50)中之 1M 六氟磷酸鋰(LiPF_6)作為電解質。

【0063】 循環伏安法(CV)曲線使用恆定電位器以不同掃描速率(20、50 及 100 mV/s)來量測並且重複 5 次，如圖 2B 中示出，並且從第 5 個放電曲線之積分來計算電容。在 50 mV/s 之掃描速率下，PAC 之電容係每 g 活性材料 22.7 F。

實例 5

【0064】 在室溫下，將天然石墨(Asbury Carbons, Asbury, New Jersey, 4 g)與 6 g 液體溴接觸 48 小時。存在過量液體溴以便確保形成第 2 階段溴嵌入石墨。在 60 分鐘時間期間，將所有第 2 階段溴嵌入石墨連續饋給至用氮預淨化之落管反應器(5 cm 直徑)中，雖然將反應器保持在 900℃ 下。保持掉落反應器中之溴蒸氣壓歷時 60 分鐘，同時將反應器之溫度保持在 900℃ 下。反應器中之固體材料使用氮流來冷卻。

【0065】 在室溫下，將一些冷卻固體材料(3 g)與液體溴(4.5 g)接觸歷時 16 小時，並且存在過量液體溴以便確保形成第 2 階段溴嵌入石墨。然後在 30 分鐘期間，將所有此第 2 階段溴嵌入石墨連續饋給至用氮預淨化之落管反應器(5 cm 直徑)中。在饋給第 2 階段溴嵌入石墨期間，將反應器保持在 900℃ 下。保持掉落反應器中之溴蒸氣壓歷時 30 分鐘，同時將反應器之溫度保持在 900℃ 下。反應器中之固體材料使用氮流來冷卻。

【0066】 在室溫下，將剛剛獲得之一些冷卻固體材料(2 g)與液體溴(3 g)接觸歷時 24 小時，並且存在過量液體溴以便確保形成第 2 階段溴嵌入石墨。然後在 20 分鐘期間，將所有此第 2 階段溴嵌入石墨連續饋給至用氮預淨化之落管反應器(5 cm 直徑)中。在饋給第 2 階段溴嵌入石墨期間，將反應器保持在 900℃ 下。保持掉落反應器中之溴蒸氣壓歷時 60 分鐘，同時將反應器之溫度保持在 900℃ 下。反應器中之固體材料使用氮流來冷卻。

【0067】 將來自第三組嵌入及層脹步驟之冷卻固體材料之一部分(1g)與 50 mL 之 NMP 混合，超聲波處理，然後過濾以獲得溴化石墨烯奈米片。濾餅在 130℃ 下真空乾燥 12 小時。將所得 Br-GNP (0.8 g)與黏合劑(聚偏二氟乙烯；PVDF，0.1g)及 N-甲基吡咯啉酮(NMP)中之導電碳黑(0.1 g)混合。使用例如可從 MTI Corporation of Richmond, California 獲得之刮刀，將所得糊料塗佈在銅箔上，由此組裝約 2 cm 直徑之多個鈕扣電池，其中鋰箔作為反電極並且 EC/DMC(1:1 比率)中之 1M 六氟磷酸鋰(LiPF₆)作為電解質。

【0068】 循環伏安法(CV)曲線使用恆定電位器(型號 no. SP-150, Bio-Logic Science Instruments SAS, Claix, France)以 50 mV/s 掃描速率來量測並且重複 10 次，並且從第 10 個放電曲線之積分來計算電容。如圖 3 中示出，Br-GNP(在圖式之圖例中，指示為「Alb #53」)之電容係每 g 活性材料 109.7 F。

比較實例 6

【0069】 將商購石墨(0.8g)與黏合劑(聚偏二氟乙烯；PVDF，0.1g)及 N-甲基吡咯啉酮(NMP)中之導電碳黑(0.1g)混合。使用例如可從 MTI Corporation of Richmond, California 獲得之刮刀，將所得糊料塗佈在銅箔上，由此組裝約 2 cm 直徑之多個鈕扣電池，其中鋰箔作為反電極並且 EC/DMC(1:1 比率)中之 1M 六氟磷酸鋰(LiPF₆)作為電解質。

【0070】 循環伏安法(CV)曲線使用恆定電位器(型號 no. SP-150, Bio-Logic Science Instruments SAS, Claix, France)以 50 mV/s 掃描速率來量測並且重複 10 次，並且從第 10 個放電曲線之積分來計算電容。如圖 3 中示出，石墨(在圖式之圖例中，指示為「基線石墨」)之電容係每 g 活性材料 27.9 F。

【0071】 圖 3 描繪之結果指示與以商購石墨塗佈之類似電極(每克活性材料 27.9 F)相比，以溴化石墨烯奈米片塗佈之半電池電極達成意外更高電容(每克活性材料 109.7 F)。

實例 7

【0072】 石墨陽極之預鋰化：將如比較實例 5 之石墨塗層在 1.2 mA 下、保持在 EC/DMC(1:1 比率)中之 1M LiPF₆ 電解質中歷時 24 小時，使用 Li 晶片作為反電極及參考電極。在此預鋰化處理之後觀察金色顏色。

【0073】 以預鋰化石墨作為陽極並且如實例 1 中之 Br-PAC (Br-PAC1)作為陰極，以 EC/DMC(1:1 比率)中之 1M 六氟磷酸鋰(LiPF₆)作為電解質，組裝約 2 cm 直徑之多個 LIC 鈕扣電池。

【0074】 鈕扣電池之初始電壓用電壓計來量測。循環伏安法(CV)曲線使用恆定電位器以 100 mV/s 之掃描速率、以 2 V 窗口來量測並且重複 10 次，如圖 4 中示出，從第 10 個放電曲線之積分來計算電容。對於 100 mV/s 掃描速率下之 Br-PAC1，電容係每 g 活性材料 89.4 F。

比較實例 8

【0075】 以如實例 7 中之相同預鋰化石墨作為陽極並且如比較實例 2 中之粉狀活性碳(PAC 1)作為陰極，以 EC/DMC(1:1 比率)中之 1M 六氟磷酸鋰(LiPF₆)作為電解質，組裝約 2 cm 直徑之多個 LIC 鈕扣電池。

【0076】 鈕扣電池之初始電壓用電壓計來量測。循環伏安法(CV)曲線使用恆定電位器以 100 mV/s 之掃描速率、以 2 V 窗口來量測並且重複 10 次，如圖 4 中示出，並且從第 10 個放電曲線之積分來計算電容。對於 100 mV/s 掃描速率下之 PAC 1，電容係每 g 活性材料 19.8 F。

【0077】 與具有以未溴化粉狀活性碳塗佈之陰極之類似電池(每克活性材料 19.8 F)相比，圖 4 描繪之結果示出具有以溴化粉狀活性碳塗佈之陰極之鋰離子電容器電池之意外極好電容(每克活性材料 89.4 F)。

實例 9

【0078】 約 800 m²/g 之表面積之商購 PAC 在 120 °C 下預乾燥，然後根據美國專利案 6,953,494 之方法，暴露於預定量至約 5.5 wt% 溴之氣相溴，將所得 Br-PAC1 (0.8 g)與黏合劑(聚偏二氟乙烯；PVDF，0.1 g)及 N-甲基吡咯啉酮(NMP)中之導電碳黑(0.1 g)混合。使用例如可從 MTI Corporation of Richmond, California 獲得之刮刀，將所得糊料塗佈在銅箔上，由此組裝約 2 cm 直徑之對稱鈕扣電池，並且 EC/DMC(1:1 比率)中之 2M 雙-(三氟甲磺基)亞胺鋰(LiTFSI)作為電解質。

【0079】 循環伏安法(CV)曲線使用恆定電位器(型號 no. SP-150, Bio-Logic Science Instruments SAS, Claix, France)以 20 mV/s 掃描速率、以 0 ~2.5V 電壓窗口來量測並且重複 100 次，並且從第 100 個放電曲線之積分來計算電容。如圖 5 中示出，Br-PAC 之電容係每 g 活性材料 71.5 F。

實例 9A

【0080】 將用作起始成分之實例 9 中之相同商購 PAC 在 120°C 下預乾燥，然後安置在相應燒杯中。將預定量之相應 NaBr 或 HBr 溶液逐滴地添加至相應燒杯，同時將 PAC 充分地攪拌，然後在 120°C 下乾燥 12 小時。分別以 NaBr 溶液或 HBr 溶液溴化之所得溴化 PAC 各自包含約 5.5wt.% 溴。在每一種情況下，將所得溴化碳之一部分(0.8 g)與黏合劑(聚偏二氟乙烯；PVDF，0.1 g)及 N-甲基吡咯啉酮(NMP)中之導電碳黑(0.1g)混合。在每一種情況下，使用例如可從 MTI Corporation of Richmond, California 獲得之刮刀，將所得糊料塗佈在銅箔上，由此組裝約 2 cm 直徑之對稱鈕扣電池，並且 EC/DMC(1:1 比率)中之 2M 雙-(三氟甲磺基)亞胺鎂(LiTFSI)作為電解質。

【0081】 循環伏安法(CV)曲線使用恆定電位器(型號 no. SP-150, Bio-Logic Science Instruments SAS, Claix, France)以 20 mV/s 掃描速率、以 0 ~2.5V 電壓窗口來量測並且重複 100 次，並且從第 100 個放電曲線之積分來計算電容。如圖 5 中示出，空格 PAC 之電容係每 g 活性

材料 57.9 F，以 NaBr 處理之 PAC 之電容係每 g 活性材料 57.9 F，並且具有 HBr 之樣本之電容係每 g 活性材料 60.3 F。

實例 10

【0082】 用作起始成分的實例 9 及 9A 中之相同商購 PAC 用 HCl 溶液處理至約 1.8 wt% 氯，並且所得氯化碳 (0.8g) 與黏合劑 (聚偏二氟乙烯；PVDF，0.1g) 及 N-甲基吡咯啉酮 (NMP) 中之導電碳黑 (0.1 g) 混合。使用例如可從 MTI Corporation of Richmond, California 獲得之刮刀，將所得糊料塗佈在銅箔上，由此組裝約 2 cm 直徑之對稱鈕扣電池，並且 EC/DMC (1:1 比率) 中之 2M 雙-(三氟甲磺醯基) 亞胺鎂 (LiTFSI) 作為電解質。

【0083】 循環伏安法 (CV) 曲線使用恆定電位器 (型號 no. SP-150, Bio-Logic Science Instruments SAS, Claix, France) 以 20 mV/s 掃描速率、以 0 ~ 2.5V 電壓窗口來量測並且重複 100 次，並且從第 100 個放電曲線之積分來計算電容。如圖 6 中示出，具有 HCl 之樣本之電容係每 g 活性材料 60.2 F。

【0084】 如可從實例 9、9A 及 10 中之電化學測試結果觀察到，如與以未溴化 PAC 塗佈或以藉由其他手段鹵化之溴化或氯化 PAC 塗佈之電極相比，使用溴之氣相溴化粉狀活性碳提供意外極好電容。

【0085】 本說明書或其申請專利範圍中任何處的由化學名稱或化學式提及之組分，無論以單數抑或複數來提及，均係識別為其與由化學名稱或化學型提及之另

一物質(例如，另一組分、溶劑等等)接觸之前之存在狀態。不必考慮所得混合物或溶液發生化學改變、轉變及/或反應(若存在)，因為該等改變、轉變及/或反應乃是將指定組分按照本揭示案於要求之條件下彙集於一起時之自然結果。因此，該等組分確認為與進行所要操作或形成所要組合物有關的欲彙集於一起之成分。此外，即使下文之申請專利範圍可以現在時(「包括」、「為」等等)來提及物質、組分及/或成分，但是該提及係指該物質、組分或成分在其與根據本揭示案之一或多種其他物質、組分及/或成分首次接觸、摻合或混合之前的時間已存在。因此，物質、組分或成分可能經由在接觸、摻合或混合操作(若根據本揭示案且由一般技藝人士來進行)過程期間之化學反應或轉變失去其原始身份(identity)之事實實際上並無關係。

【0086】如本文中所使用，修飾本發明之該等組合物之成分或用於本發明之該等方法中之成分的量的術語「約」係指數量之變化，其可經由以下而發生：例如，經由用於在現實中製造濃縮物或使用溶液之典型量測及液體處理程序；經由在該等程序中之偶然誤差；經由用於製造該等組合物或進行該等方法之成分之製造、來源或純度之差異；及類似物。術語約亦涵蓋由於由特定起始混合物產生之組合物之不同平衡條件而不同的量。無論是否藉由術語「約」修飾，申請專利範圍包括該等數量之等效值。

【0087】 除非另外明確指出，否則本文中使用的(若有)之冠詞「一(個或種)」不欲使說明書或申請專利範圍限制(且不應解釋為限制)於該冠詞所指之單個要素。相反，除非文中另外明確指出，否則如本文中使用的(若有)之冠詞「一(個或種)」意欲涵蓋一或多個該等要素。

【0088】 本發明之實踐易傾向諸多顯著改變。因此，先前之闡述不欲將本發明限制(且不應解釋為限制)於上文提呈之特定範例。

【符號說明】

無。

發明摘要

【發明名稱】(中文/英文)

基於鹵化鋰離子之能量儲存裝置及相關方法

HALOGENATED LITHIUM ION-BASED ENERGY STORAGE
DEVICE AND RELATED METHOD

【中文】

本發明闡述一種能量儲存裝置，其具有：陰極，該陰極包含一或多個層，該一或多個層包含鹵化活性碳；陽極，該陽極包含一或多個層，該一或多個層包含鹵化石墨烯；及鋰離子源。進一步闡述形成陰極或形成能量儲存裝置之相關方法。

【英文】

An energy storage device having a cathode comprised of one or more layers that are comprised of a halogenated activated carbon, an anode comprised of one or more layers that are comprised of a halogenated graphene, and a lithium ion source. Related methods of forming a cathode or forming an energy storage device are further described.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

申請專利範圍

1.一種能量儲存裝置，其包含：

一陰極，該陰極包含一或多個層，該一或多個層包含一鹵化活性碳，

一陽極，該陽極包含一或多個層，該一或多個層包含一鹵化石墨烯，及

一鋰離子源。

2.如申請專利範圍第 1 項之裝置，其進一步包含安置在該陰極與該陽極之間的至少一個傳導介質。

3.如申請專利範圍第 2 項之裝置，其進一步包含安置在該陰極與該陽極之間的一分離器。

4.如申請專利範圍第 1 項之裝置，其中該鹵化活性碳係一氣相溴化活性碳。

5.如申請專利範圍第 4 項之裝置，其中該鹵化石墨烯包含一溴化石墨烯。

6.如申請專利範圍第 5 項之裝置，其中該溴化石墨烯包含溴化石墨烯奈米片。

7.如申請專利範圍第 6 項之裝置，其中該等溴化石墨烯奈米片包含一或多個石墨烯層並且除了碳原子形成該等奈米片之該等石墨烯層之周邊以外，該等奈米片藉由以下方面來表徵：(i)不具有除了 sp^2 碳以外的任何元素或組分，及(ii)實質上無缺陷石墨烯層，其中以溴計算並且基於該等奈米片之總重量，該等奈米片中之鹵素之總含量係約 5 wt%或更少。

- 8.如申請專利範圍第 1 項之裝置，其中該鹵化石墨烯包含一溴化石墨烯。
- 9.如申請專利範圍第 8 項之裝置，其中該溴化石墨烯包含溴化石墨烯奈米片。
- 10.如申請專利範圍第 9 項之裝置，其中該等溴化石墨烯奈米片包含一或多個石墨烯層並且除了碳原子形成該等奈米片之該等石墨烯層之該等周邊以外，該等奈米片藉由以下方面來表徵：(i)不具有除了 sp^2 碳以外的任何元素或組分，及(ii)實質上無缺陷石墨烯層，其中以溴計算並且基於該等奈米片之總重量，該等奈米片中之鹵素之總含量係約 5 wt%或更少。
- 11.一種用於形成供在一能量儲存裝置中使用之一陰極的方法，該方法包含：

形成該陰極以便提供至少一個陰極表面層，該陰極表面層包含一氣相溴化活性碳。
- 12.如申請專利範圍第 11 項之方法，其中基於該總溴化活性碳之重量，該氣相溴化活性碳中之溴之量在約 0.1 wt.%至約 15 wt.%範圍內。
- 13.一種用於產生一能量儲存裝置之方法，該方法包含

執行如申請專利範圍第 11 項之方法，

形成一陽極以便提供至少一個陽極表面層，該陽極表面層包含一鹵化石墨烯，

在該陽極中或與該陽極毗鄰來提供一鋰離子源，

及

將該陽極及該陰極彼此毗鄰安置，並且在其之間存在一傳導介質。

- 14.如申請專利範圍第 13 項之方法，其中該鹵化石墨烯包含一溴化石墨烯。
- 15.如申請專利範圍第 14 項之方法，其中該溴化石墨烯包含溴化石墨烯奈米片。
- 16.如申請專利範圍第 15 項之方法，其中該等溴化石墨烯奈米片包含一或多個石墨烯層並且除了碳原子形成該等奈米片之該等石墨烯層之周邊以外，該等奈米片藉由以下方面來表徵：(i)不具有除了 sp^2 碳以外的任何元素或組分，及(ii)實質上無缺陷石墨烯層，其中以溴計算並且基於該等奈米片之總重量，該等奈米片中之鹵素之總含量係約 5 wt%或更少。
- 17.一種能量儲存裝置，其包含一第一電極、一第二電極、一鋰離子源及安置在該第一電極與該第二電極之間之一傳導介質，該等電極中之一者包含至少一個表面層，其中該表面層包含一氣相溴化活性碳。
- 18.如申請專利範圍第 17 項之裝置，其中基於該總溴化活性碳之重量，該氣相溴化活性碳中之溴之量在約 0.1 wt.%至約 15 wt.%範圍內。

圖式

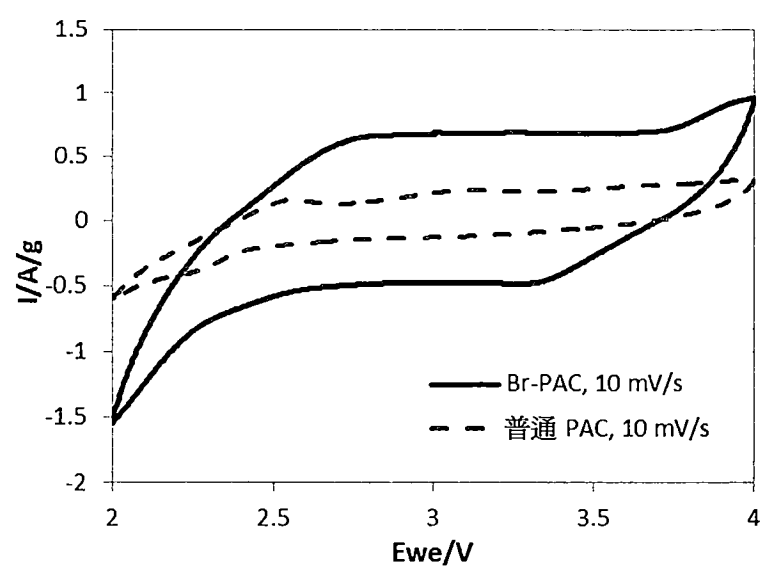


圖 1

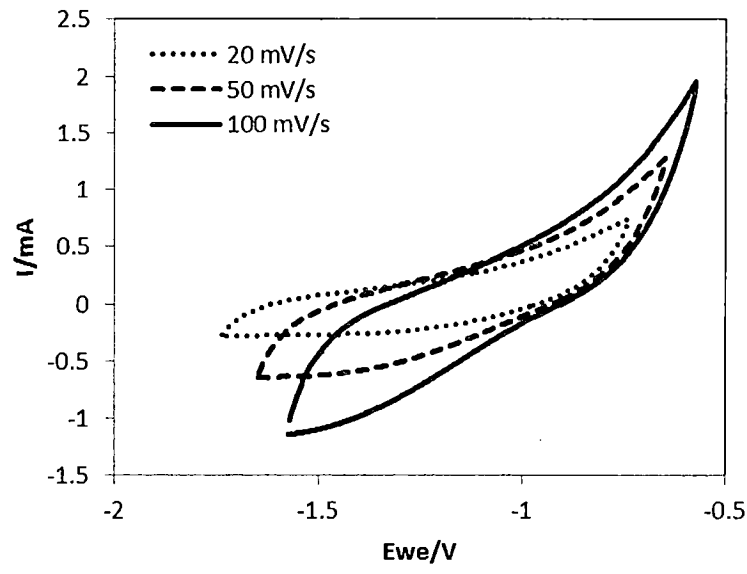


圖 2A

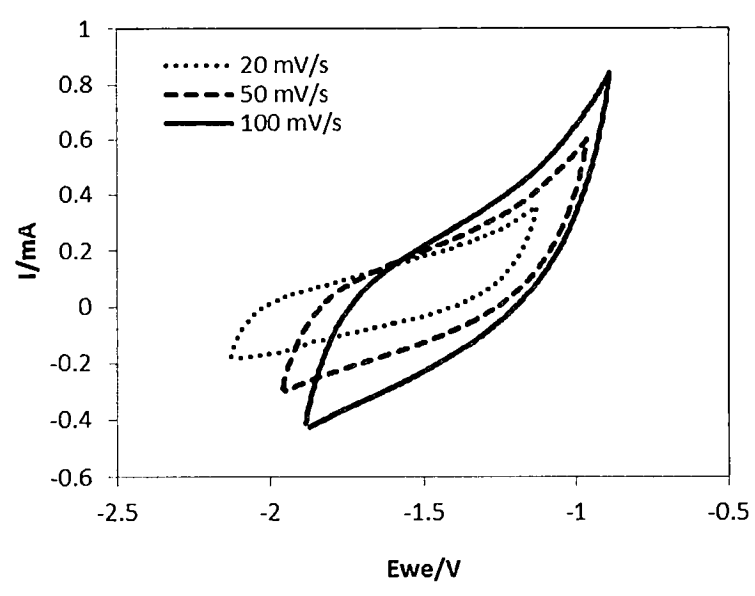


圖 2B

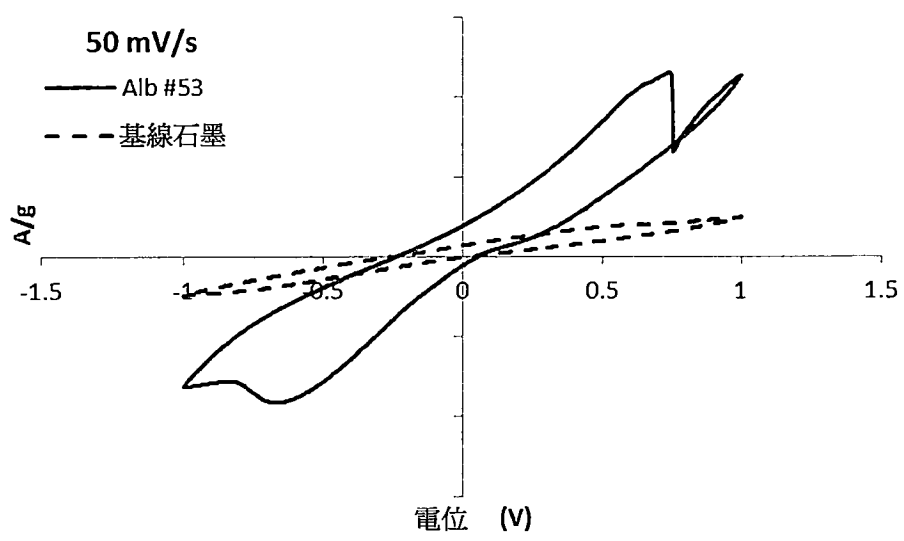


圖 3

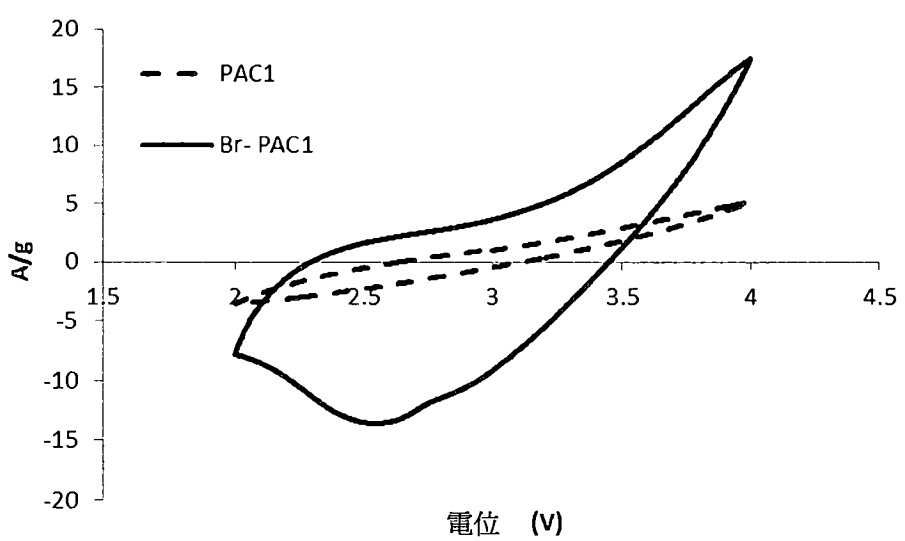


圖 4

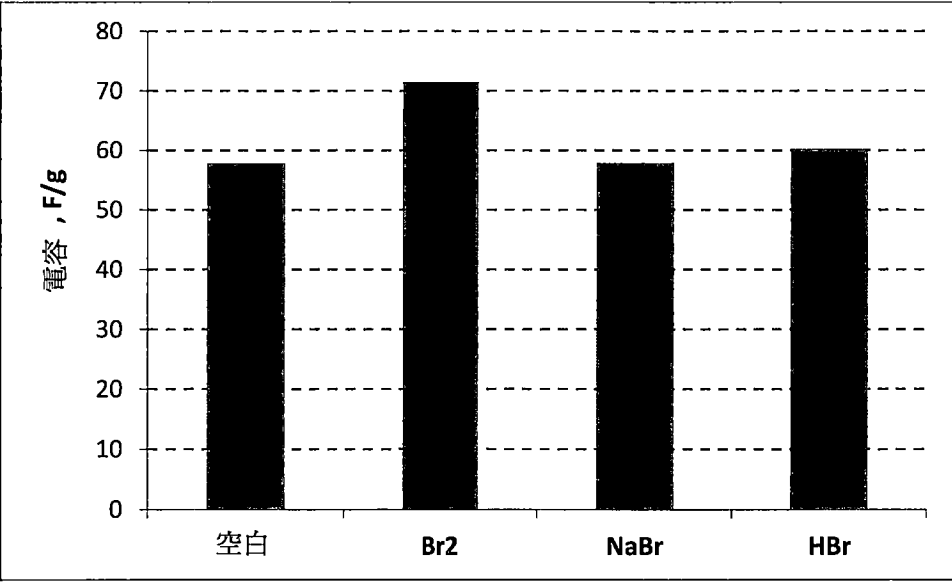


圖 5

