



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102496675 A

(43) 申请公布日 2012. 06. 13

(21) 申请号 201110423451. 2

(22) 申请日 2011. 12. 16

(71) 申请人 深圳市纳碳科技有限公司

地址 518000 广东省深圳市罗湖区国威路国
威公司工业厂房 126 栋 2105 室

(72) 发明人 许子寒 台国安

(74) 专利代理机构 深圳市嘉宏博知识产权代理
事务所 44273

代理人 李杰

(51) Int. Cl.

H01L 35/02 (2006. 01)

H01L 35/00 (2006. 01)

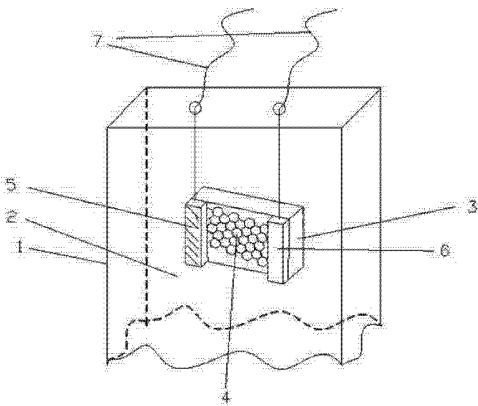
权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 3 页

(54) 发明名称

一种离子热运动原理发电方法及其石墨烯电
池

(57) 摘要

一种离子热运动原理的发电方法，包括以下步骤：步骤1：将石墨烯转移至一衬底上，将石墨烯薄膜粘接在衬底上；步骤2：在石墨烯薄膜的一端沉积比石墨烯的功函数高的导电材料，制成第一电极，在石墨烯薄膜的另一端沉积比石墨烯的功函数低的导电材料，制成第二电极；步骤3：将两端的第一电极和第二电极使用两根金属导线导出；步骤4：在一容器外壳中盛放有离子盐溶液，将衬底、石墨烯薄膜、第一电极、第二电极、两根金属导线整体浸入该离子盐溶液中，该两根金属导线引到该容器外壳的外部。本发明还提供了利用该方法制作的石墨烯电池。本发明离子热运动原理发电方法及其石墨烯电池安全可靠、不需要使用电充电、使用寿命长、对人体和环境无危害。



1. 一种离子热运动原理的发电方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤 1:将石墨烯转移至一衬底上,将石墨烯薄膜粘接在衬底上;

步骤 2:在石墨烯薄膜的一端沉积比石墨烯的功函数高的导电材料,制成第一电极,在石墨烯薄膜的另一端沉积比石墨烯的功函数低的导电材料,制成第二电极;

步骤 3:将两端的第一电极和第二电极使用两根金属导线导出;

步骤 4:在一容器外壳中盛放有离子盐溶液,将衬底、石墨烯薄膜、第一电极、第二电极、两根金属导线整体浸入该离子盐溶液中,该两根金属导线引到该容器外壳的外部,将容器外壳进行密封,避免离子盐溶液的泄露。

2. 根据权利要求 1 所述的离子热运动原理的发电方法,其特征在于,在步骤 3 与步骤 4 之间,还包括如下步骤:将第一电极和第二电极本身以及第一电极、第二电极与石墨烯薄膜的边缘封装起来,形成一封胶层,避免离子盐溶液腐蚀第一电极和第二电极,同时避免石墨烯薄膜的脱落。

3. 根据权利要求 1 所述的离子热运动原理的发电方法,其特征在于,该离子盐溶液的正价离子由含有下列离子中的一种、两种或者多种离子的盐制成:铜离子、铁离子、钴离子、镍离子、锌离子、钾离子、钠离子、锰离子、铝离子、钙离子、镁离子、锂离子。

4. 根据权利要求 1 所述的离子热运动原理的发电方法,其特征在于,该第一电极的导电材料是由含有下列物质中的一种、两种或者多种导电材料制成:铂、金、镍、铁、石墨、碳、钴、硅;该第二电极的导电材料是由含有下列物质中的一种、两种或者多种导电材料制成:银、铝、锰、铜、铁、钼、钨、锌。

5. 根据权利要求 1 所述的离子热运动原理的发电方法,其特征在于,该石墨烯薄膜为一层、两层、三层、四层以及前述两种、多种薄膜的混合薄膜。

6. 一种石墨烯电池,其特征在于,其包括一个容器外壳、盛放在该容器外壳中的离子盐溶液、一个衬底、一层石墨烯薄膜、一个第一电极、一个第二电极、两根金属导线、一层封胶层;

该层石墨烯薄膜粘接在该衬底的一面上;

该第一电极由比石墨烯的功函数高的导电材料制成,该第一电极沉积在该石墨烯薄膜的一端;

该第二电极由比石墨烯的功函数低或相近的导电材料制成,该第二电极沉积在该石墨烯薄膜的另一端;

该两根金属导线分别连接该第一电极和该第二电极;

该封胶层包覆在该第一电极以及该第二电极的外部;

上述衬底、石墨烯薄膜、第一电极、第二电极、两根金属导线、封胶层成为一个整体,浸入该离子盐溶液中,该两根金属导线引到该容器外壳的外部。

7. 根据权利要求 6 所述的一种石墨烯电池,其特征在于,该离子盐溶液的正价离子由含有下列离子中的一种、两种或者多种离子的盐制成:铜离子、铁离子、钴离子、镍离子、锌离子、钾离子、钠离子、锰离子、铝离子、钙离子、镁离子、锂离子。

8. 根据权利要求 6 所述的一种石墨烯电池,其特征在于,该衬底是由二氧化硅、硅片、PET 板、塑料板或料膜材料制成的。

9. 根据权利要求 6 所述的一种石墨烯电池,其特征在于,该第一电极的导电材料是由

含有下列物质中的一种、两种或者多种金属的导电材料制成：铂、金、镍、铁、石墨、碳、钴、硅；该第二电极的导电材料是由含有下列物质中的一种、两种或者多种的导电材料制成：银、铝、锰、铜、铁、钼、铅、钨、锌。

10. 根据权利要求 6 所述的一种石墨烯电池，其特征在于，该石墨烯薄膜为一层、两层、三层、四层以及前述两种、多种薄膜的混合薄膜。

一种离子热运动原理发电方法及其石墨烯电池

技术领域

[0001] 本发明涉及石墨烯薄膜材料在发电和电池领域的应用，尤其涉及一种新的发电方法和一种新的非化学反应类电池。

背景技术

[0002] 在 2004 年英国科学家发现石墨烯材料以来，由于其优异的电学、光学、热学和力学性能，以及优良的耐酸碱能力，该材料具有巨大的的应用潜力。

[0003] 在目前已知的材料中，石墨烯薄膜材料具有最高的电子传导速度，大约为光速的 1/300。目前，对于石墨烯材料在发电和储能领域的研究主要集中于利用石墨烯替代碳作为锂电池和超级电容器的电极材料。但是，还未有直接利用石墨烯作为发电和电池器件主要功能部件的研究。

[0004] 在纳米发电和热电发电领域，目前的研究有温差发电，压电材料发电等技术，但是这些技术面临着发电效率不高、制造成本高、工艺复杂、器件稳定性差、难以回收利用、对环境造成污染等问题。所以，寻找性能更佳的高效能量转换技术，必须要新原理突破，发电材料和结构设计已成为纳米发电、热电发电以及电池行业的主要研究方向。

发明内容

[0005] 本发明要解决的技术问题是：克服传统的电池安全隐患多、需要使用电充电、寿命短、对人体和环境有危害的缺陷，提供一种安全可靠、不需要使用电充电、使用寿命长、对人体和环境无危害的离子热运动原理发电方法及其石墨烯电池。

[0006] 为了解决上述技术问题，本发明提出以下技术方案：一种离子热运动原理的发电方法，包括以下步骤：

步骤 1：将石墨烯转移至一衬底上，将石墨烯薄膜粘接在衬底上；

步骤 2：在石墨烯薄膜的一端沉积比石墨烯的功函数高的导电材料，制成第一电极，在石墨烯薄膜的另一端沉积比石墨烯的功函数低的导电材料，制成第二电极；

步骤 3：将两端的第一电极和第二电极使用两根金属导线导出；

步骤 4：在一容器外壳中盛放有离子盐溶液，将衬底、石墨烯薄膜、第一电极、第二电极、两根金属导线整体浸入该离子盐溶液中，该两根金属导线引到该容器外壳的外部，将容器外壳进行密封，避免离子盐溶液的泄露。

[0007] 上述技术方案的进一步限定在于，在步骤 3 与步骤 4 之间，还包括如下步骤：将第一电极和第二电极本身以及第一电极、第二电极与石墨烯薄膜的边缘封装起来，形成一封胶层，避免离子盐溶液腐蚀第一电极和第二电极，同时避免石墨烯薄膜的脱落；

上述技术方案的进一步限定在于，该离子盐溶液的正价离子由含有下列离子中的一种、两种或者多种离子的盐制成：铜离子、铁离子、钴离子、镍离子、锌离子、钾离子、钠离子、锰离子、铝离子、钙离子、镁离子、锂离子。

[0008] 上述技术方案的进一步限定在于，该第一电极的导电材料是由含有下列物质中的

一种、两种或者多种导电材料制成的：铂、金、镍、铁、石墨、碳、钴、硅；该第二电极的导电材料是由含有下列物质中的一种、两种或者多种导电材料制成的：银、铝、锰、铜、铁、钼、铅、钨、锌。

[0009] 上述技术方案的进一步限定在于，该石墨烯薄膜为一层、两层、三层、四层以及前述两种、多种薄膜的混合薄膜。

[0010] 为了解决上述技术问题，本发明提出以下技术方案：一种石墨烯电池，其包括一个容器外壳、盛放在该容器外壳中的离子盐溶液、一个衬底、一层石墨烯薄膜、一个第一电极、一个第二电极、两根金属导线、一层封胶层；

该层石墨烯薄膜粘接在该衬底的一面上；

该第一电极由比石墨烯的功函数高的导电材料制成，该第一电极沉积在该石墨烯薄膜的一端；

该第二电极由比石墨烯的功函数低或相近的导电材料制成，该第二电极沉积在该石墨烯薄膜的另一端；

该两根金属导线分别连接该第一电极和该第二电极；

该封胶层包覆在该第一电极以及该第二电极的外部；

上述衬底、石墨烯薄膜、第一电极、第二电极、两根金属导线、封胶层成为一个整体，浸入该离子盐溶液中，该两根金属导线引到该容器外壳的外部。

[0011] 上述技术方案的进一步限定在于，该离子盐溶液的正价离子由含有下列离子中的一种、两种或者多种离子的盐制成：铜离子、铁离子、钴离子、镍离子、锌离子、钾离子、钠离子、锰离子、铝离子、钙离子、镁离子、锂离子。

[0012] 上述技术方案的进一步限定在于，该衬底是由二氧化硅、硅片、PET板、塑料板或料膜材料制成的。

[0013] 上述技术方案的进一步限定在于，该第一电极的导电材料是由含有下列物质中的一种、两种或者多种导电材料制成：铂、金、镍、铁、石墨、碳、钴、硅；该第二电极的导电材料是由下列物质中的一种、两种或者多种混合制成的：银、铝、锰、铜、铁、钼、铅、钨、锌。

[0014] 上述技术方案的进一步限定在于，该石墨烯薄膜为一层、两层、三层、四层以及前述两种、多种薄膜的混合薄膜。

[0015] 本发明具有如下有益效果：

1、本发明提出的发电方法及石墨烯电池，利用石墨烯薄膜电池的不对称电极结构，采用该发电原理从离子热运动中收集能量将其转换为电能，并通过该电极结构将电能传导出来；

2、本发明石墨烯电池是一种不需要化学反应的安全电池，所用的发电原理是将离子运动的能量转化为电能输出，不同于普通的电化学电池，此过程中不涉及化学反应，也不涉及材料的结晶性能的改变，因此，减少了传统电池带来的安全隐患；

3、本发明石墨烯电池是一种不需要使用电充电的电池，本发明利用环境温度发电，使用 $0.05m^2$ 的石墨烯电池暴露面积的情况下，在25摄氏度的温度下，可以使正三价铁离子的溶液中，石墨烯电池产生0.3 V的开路电压，在37摄氏度的温度下，可使氯化铁($FeCl_3$)溶液产生0.38 V的开路电压，如图4所示；

4、本发明石墨烯电池是一种长寿命的电池，由于不含化学反应，避免了发电时活性物

质的损耗,从而使本发明中的电池在使用过程中不会因为活性物质的减少而发电量减少,故电池性能衰减很小,从而可以长时间使用,避免频繁的维护;

5、本发明石墨烯电池是一种环境友好型的电池,使用的电极材料均对环境无害,使用的溶液均不含有毒物质,从而减少电池行业对人体和环境带来的危害;

6、本发明石墨烯电池利用离子的热运动发电,无需额外充电,是一种自能器件,本发明基于离子的热运动作为能量来源,而离子的热运动由溶液的温度决定,故本发明的能量转换方式是将热能最终转换为电能,本发明只需将电池所处的溶液环境置于具有一定温度的环境中中,即可由空气和溶液壁的热交换来补充溶液中离子由于转换电能而损失的能量,故本发明的器件为一种自能器件,不需额外充电,即可持续工作;

7、石墨烯材料本身的功函数为 4.5-4.8ev。通过单种导电材料会导致电子在石墨烯表面的运动方向无法确定,从而使器件的正负极有随机性,无法准确确定,本发明使用不同功函数的导电材料来调控电子流动方向,使用两种不同功函数的导电材料,可以建立电子定向流动的通道,从而使器件的正负极确定。

[0016] 8、本发明的另一特征是使用单层、双层、三层或四层的少层石墨烯薄膜,或者前述两种或多种混合的石墨烯薄膜材料,使用单层石墨烯、双层石墨烯和三层石墨烯材料所产生的开路电压相当。当石墨烯的层数继续增多时,电池开路电压开始下降。

附图说明

[0017] 图 1 为本发明石墨烯电池部分组件的立体图。

[0018] 图 2 为本发明石墨烯电池的立体图。

[0019] 图 3 为本发明使用 CoCl_2 , FeCl_3 , CuCl_2 , NaCl , KCl 溶液所得到的开路电压。

[0020] 图 4 为本发明石墨烯电池在不同温度下的开路电压箱型图。

具体实施方式

[0021] 本发明提出一种离子热运动原理的发电方法,包括以下步骤:

步骤 1:将石墨烯转移至一衬底上,将石墨烯薄膜粘接在衬底上;

步骤 2:在石墨烯薄膜的一端沉积比石墨烯的功函数高的导电材料,制成第一电极,在石墨烯薄膜的另一端沉积比石墨烯的功函数低的导电材料,制成第二电极;

步骤 3:将两端的第一电极和第二电极使用两根金属导线导出;

步骤 4:将第一电极和第二电极本身以及第一电极、第二电极与石墨烯薄膜的边缘封装起来,形成一封胶层,避免离子盐溶液腐蚀第一电极和第二电极,同时避免石墨烯薄膜的脱落;

步骤 5:在一容器外壳中盛放有离子盐溶液,将衬底、石墨烯薄膜、第一电极、第二电极、两根金属导线、封胶层整体浸入该离子盐溶液中,该两根金属导线引到该容器外壳的外部,将容器外壳进行密封,避免盐溶液的泄露。

[0022] 上述发电方法形成一种“低功函数导电材料 / 石墨烯薄膜材料 / 高功函数导电材料”的结构,利用离子在热运动的驱使下,在石墨烯表面的吸附和脱附,从而引发电子在石墨烯表面转移的原理发电。

[0023] 在石墨烯薄膜材料具有高的比表面积,大约 $2640 \text{ m}^2/\text{g}$,在其表面形成双电层。当

溶液中的离子处于高于绝对零度的环境中,处于热运动的离子便具有一定的动能。使离子并非固定在石墨烯薄膜材料的表面,而是处于不断无规运动过程中,但是作用于石墨烯表面的局域空间内,可以认为,大量离子在不停的与石墨烯表面有效碰撞。离子在石墨烯的不停碰撞便使得石墨烯本身的载流子浓度发生含时变化,从而在外部特征上会表现出持续的电输出。

[0024] 使用两种功函数材料做电极,将所发的电导出,形成电池。在石墨烯的一端使用功函数高于石墨烯的材料。在石墨烯的另一端使用功函数低于或等于石墨烯的材料。这样就形成一个电子的定向流动通道,从而将所发的电量定向导出。

[0025] 下面举例说明上述离子热运动原理的发电方法的具体实例,首先介绍利用该方法制作的一种石墨烯电池,请参阅图1至图2,该石墨烯电池包括一个容器外壳1、盛放在该容器外壳1中的离子盐溶液2、一个衬底3、一层石墨烯薄膜4、一个第一电极5、一个第二电极6、两根金属导线7、一层封胶层(图未示)。

[0026] 该离子盐溶液2的正价离子由含有下列离子中的一种、两种或者多种离子的盐制成:铜离子、铁离子、钴离子、镍离子、锌离子、钾离子、钠离子、锰离子、铝离子、钙离子、镁离子、锂离子。

[0027] 该衬底3是由二氧化硅、硅片、PET板(PET即聚对苯二甲酸乙二酯)、塑料板、塑料膜等材料制成的。

[0028] 该层石墨烯薄膜4粘接在该衬底3的一面上。

[0029] 该第一电极5由比石墨烯的功函数高的导电材料制成,该第一电极5沉积在该石墨烯薄膜4的一端。

[0030] 该第一电极5的导电材料是由含有下列物质中的一种、两种或者多种导电材料制成:铂、金、镍、铁、石墨、碳、钴、硅。

[0031] 该第一电极5是电池负极。

[0032] 该第二电极6由比石墨烯的功函数低或相近的导电材料制成,该第二电极6沉积在该石墨烯薄膜4的另一端。

[0033] 该第二电极6的导电材料是由含有下列物质中的一种、两种或者多种导电材料制成:银、铝、锰、铜、铁、钼、铅、钨、锌。

[0034] 该第二电极6是电池正极。

[0035] 该两根金属导线7分别连接该第一电极5和该第二电极6。

[0036] 该两根金属导线7通过导电胶(图未示)或者锡焊(图未示)固定在该第一电极5和该第二电极6上,将电池的正负极导出。

[0037] 该封胶层包覆在该第一电极5以及该第二电极6的外部,避免离子溶液2腐蚀第一电极5和第二电极6,同时避免石墨烯薄膜4脱落。

[0038] 该封胶层是用胶水将第一电极5和第二电极6本身以及第一电极5和第二电极6与石墨烯薄膜4的边缘封装而成。

[0039] 上述衬底3、石墨烯薄膜4、第一电极5、第二电极6、两根金属导线7、一层封胶层成为一个整体,浸入该离子盐溶液2中,该两根金属导线7引到该容器外壳1的外部。

[0040] 使用上述石墨烯电池发电的方法,其包括以下步骤:

步骤1:将石墨烯转移至衬底3上:首先将衬底3清洗干净,然后在衬底3上旋涂一层

有机胶，然后将生长有石墨烯的铜箔(图未示)裁剪成和衬底3匹配的大小，并将铜箔生长有石墨烯薄膜的一面覆压在有机胶上，待有机胶固化后，将铜箔使用氯化铜溶液(FeCl_3)或者硝酸铁溶液($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$)或者溴化铁(FeBr_3)溶解掉，而石墨烯薄膜4粘接在衬底3上；

步骤2：在石墨烯薄膜4的一端沉积比石墨烯的功函数高的导电材料，制成第一电极5，在石墨烯薄膜4的另一端沉积比石墨烯的功函数低的导电材料，制成第二电极6；

步骤3：将两端的第一电极5和第二电极6使用金属导线7导出；使用导电胶(图未示)或者使用锡焊(图未示)将金属导线7固定在第一电极5和第二电极6上，将正负极导出；

步骤4：使用胶水将第一电极5和第二电极6本身以及第一电极5、第二电极6与石墨烯薄膜4的边缘封装起来，形成上述封胶层，避免离子盐溶液2腐蚀第一电极5和第二电极6，同时避免石墨烯薄膜4的脱落；

步骤5：在容器外壳1中盛放有离子盐溶液2，将衬底3、石墨烯薄膜4、第一电极5、第二电极6、两根金属导线7、封胶层整体浸入该离子盐溶液2中，该两根金属导线7引到该容器外壳1的外部，将容器外壳1进行密封，避免盐溶液的泄露。

[0041] 实施例 1

使用银电极和金电极分别形成器件的正极和负极。首先将石墨烯薄膜转移至玻璃衬底上，图1中3为玻璃衬底，4为石墨烯薄膜，使用蒸镀的方式分别形成图1中两个不接触的电极即第一电极5、第二电极6。图1中第一电极5为使用金蒸镀的电极，图1中第二电极6为使用银蒸镀制作的电极。其次使用导电胶或者锡焊将两根导线7固定在电极上。然后将其浸入离子盐溶液2中，如图2所示。分别使用 CoCl_2 , FeCl_3 , CuCl_2 , NaCl , KCl ，得到效果如图3所示。将装有离子盐溶液2和器件的容器外壳1放入具有一定温度的环境中，得到不同温度下氯化铁溶液的开路电压，如图4所示。

[0042] 实施例 2

将两个电极(5、6)分别使用含银和含镍导电材料替代，其余操作如实施例1。

[0043] 实施例 3

将两个电极(5、6)分别使用含石墨和含镍导电材料替代，其余操作如实施例1。

[0044] 实施例 4

将两个电极(5、6)分别使用含银和含铂导电材料替代，其余操作如实施例1。

[0045] 实施例 5

将两个电极(5、6)分别使用含银和含铜导电材料替代，其余操作如实施例1。

[0046] 实施例 6

将两个电极(5、6)分别使用含金和含铝导电材料替代，其余操作如实施例1。

[0047] 实施例 7

将两个电极(5、6)分别使用含铝和含镍导电材料替代，其余操作如实施例1。

[0048] 实施例 8

将两个电极(5、6)分别使用含铝和含石墨导电材料替代，其余操作如实施例1。

[0049] 实施例 9

将两个电极(5、6)分别使用含铝和含铜导电材料替代，其余操作如实施例1。

[0050] 实施例 10

将两个电极(5、6)分别使用含锰和含镍导电材料替代，其余操作如实施例1。

[0051] 实施例 11

将两个电极(5、6)分别使用含锰和含铜导电材料替代,其余操作如实施例 1。

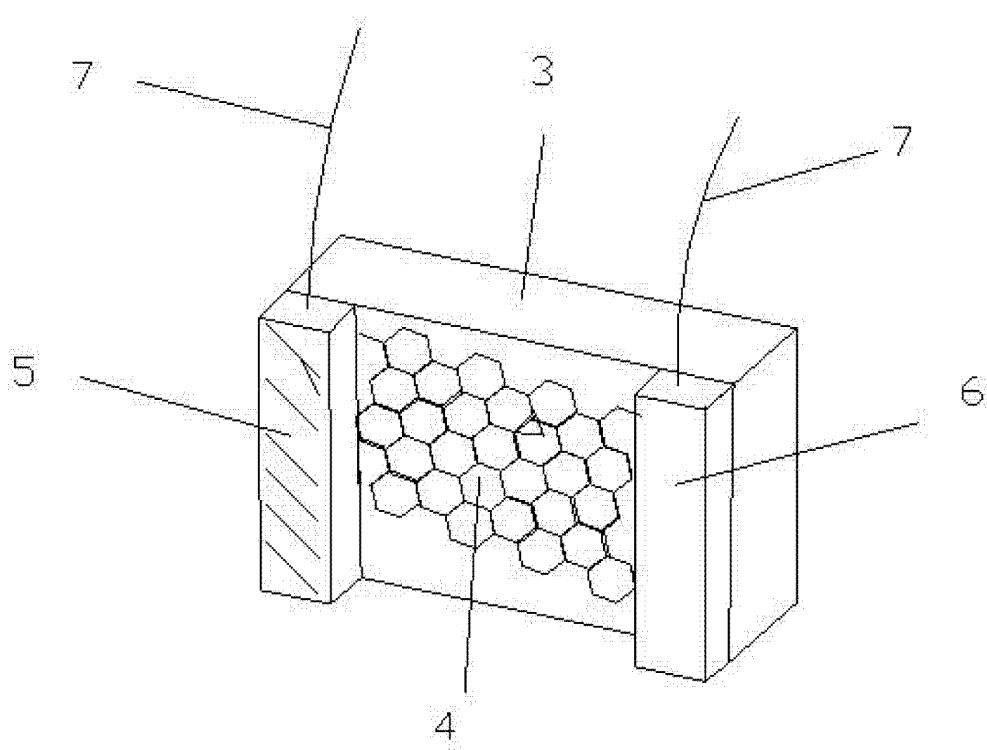


图 1

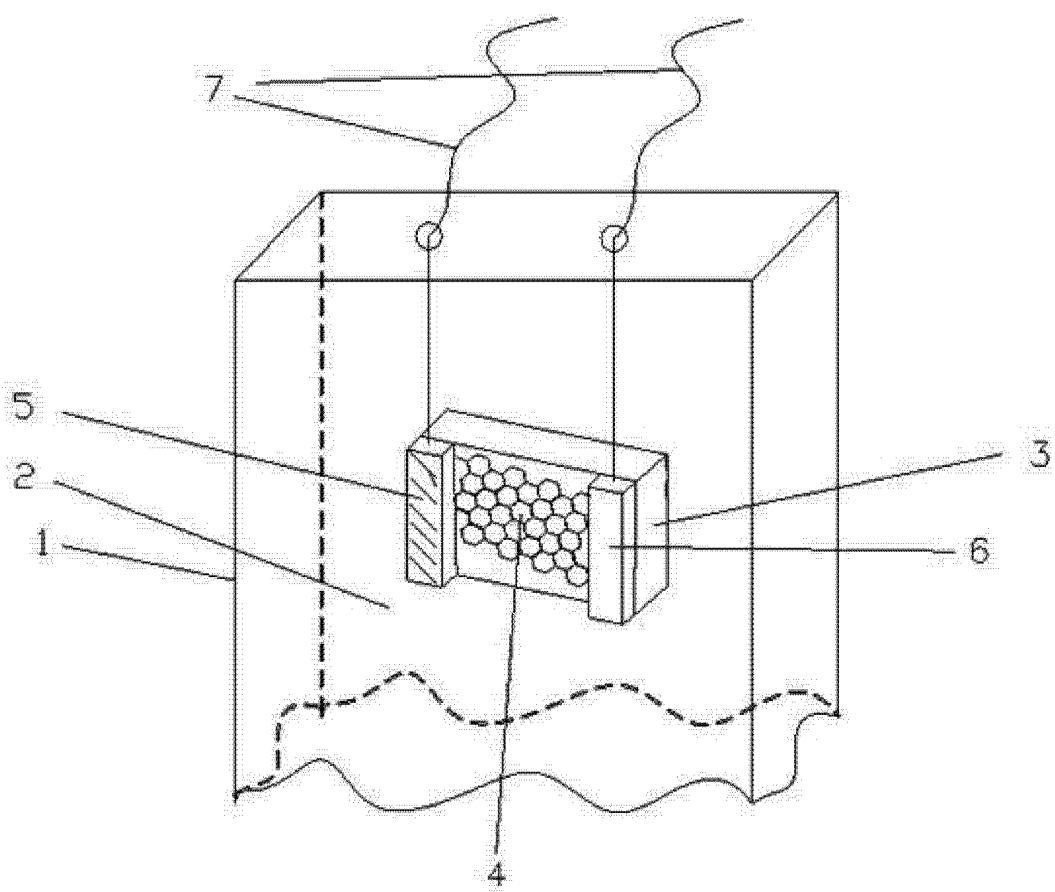


图 2

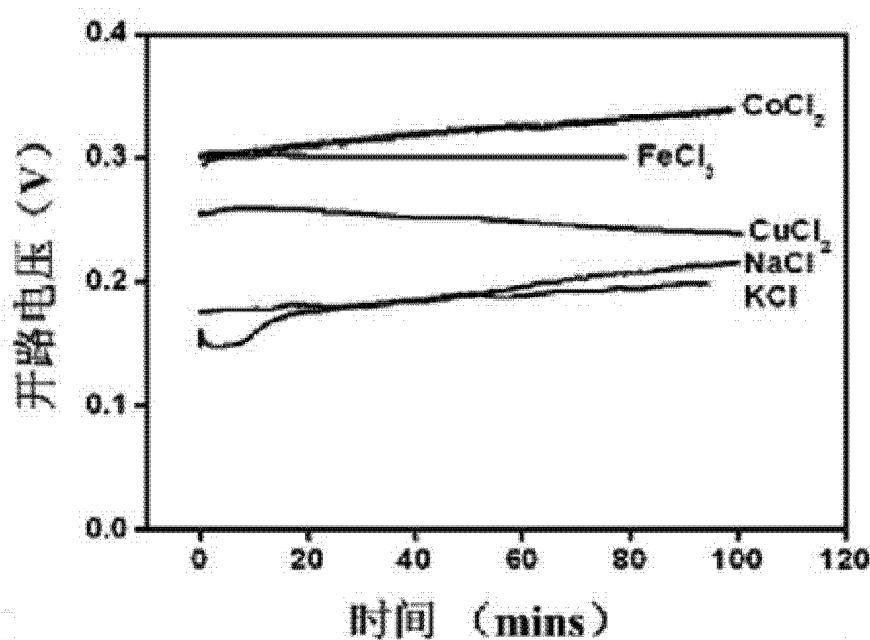


图 3

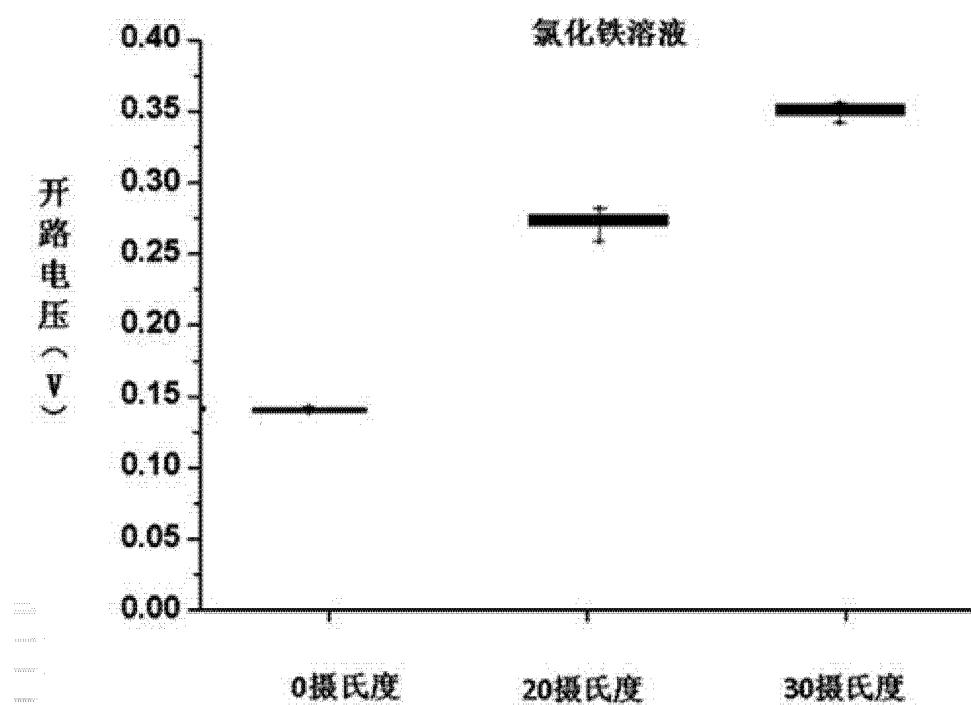


图 4