



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103875050 A

(43) 申请公布日 2014. 06. 18

(21) 申请号 201280035757. 3

H01G 11/34(2013. 01)

(22) 申请日 2012. 07. 18

H01G 11/46(2013. 01)

(30) 优先权数据

H01M 10/22(2006. 01)

2441/CHE/2011 2011. 07. 18 IN

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 01. 17

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2012/053658 2012. 07. 18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/011464 EN 2013. 01. 24

(71) 申请人 印度科学理工学院

地址 印度卡纳塔克邦

(72) 发明人 A·K·舒克拉 A·班纳吉

M·K·拉维库玛 S·A·加富尔

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公  
司 31100

代理人 沙永生

(51) Int. Cl.

H01G 11/56(2013. 01)

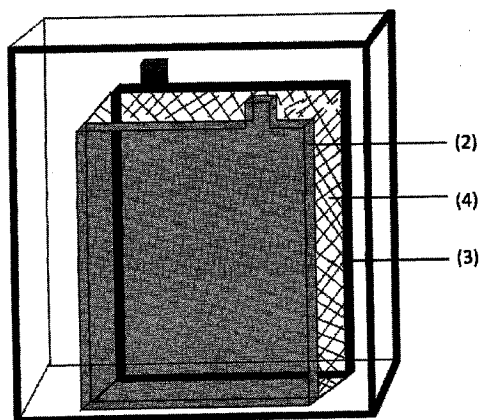
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

能量存储装置、无机凝胶电解质及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及混合电容器,具体涉及PbO<sub>2</sub>/活性碳混合超级电容器,该电容器具有无机触变凝胶聚合物电解质。本发明的混合超级电容器容易组装、无杂质并可以以高法拉第效率快速充/放电。



1. 一种能量存储装置 (1), 包含:
  - a) 基底集成二氧化铅电极 (2),
  - b) 活性碳电极 (3), 以及
  - c) 位于该基底集成二氧化铅电极和该碳电极之间的无机触变凝胶聚合物电解质 (4)。
2. 如权利要求 1 所述的能量存储装置, 其中该能量存储装置 (1) 是混合电容器。
3. 如权利要求 1 所述的能量存储装置, 其中该电解质作为隔膜。
4. 如权利要求 1 所述的能量存储装置, 其中该电解质选自硫酸、甲磺酸和全氟磺酸, 优选硫酸。
5. 如权利要求 4 所述的能量存储装置, 其中该电解质是通过用硫酸交联二氧化硅得到的触变凝胶。
6. 如权利要求 4 所述的能量存储装置, 其中该硫酸具有约 4M 至约 7M 的浓度, 优选约 6M。
7. 如权利要求 1 所述的能量存储装置, 其中该能量存储装置 (1) 具有约 88% 至约 90% 的法拉第效率, 优选约 89%。
8. 一种能量存储单元, 包括串联连接的多个权利要求 1 的能量存储装置 (1)。
9. 一种制造能量存储装置 (1) 的方法, 包括以下步骤:
  - a) 制备基底集成二氧化铅电极 (2),
  - b) 制备活性碳电极 (3), 以及
  - c) 安装该基底集成二氧化铅电极 (2)、该活性碳电极 (3), 在该基底集成二氧化铅电极和该碳电极之间提供无机触变凝胶聚合物电解质 (4), 以此制造该能量存储装置。
10. 如权利要求 9 所述的方法, 其中该电解质作为隔膜。
11. 权利要求 1 所述的能量存储装置 (1) 或权利要求 7 所述的能量存储单元的使用方法, 所述方法包括以下步骤: 使所述能量存储装置或单元与电装置结合, 用于产生电能, 以为需要能量的装置供能量。
12. 一种无机触变凝胶聚合物电解质。
13. 如权利要求 12 所述的电解质, 其中该电解质是通过用硫酸交联气相二氧化硅来制备。
14. 如权利要求 13 所述的电解质, 其中该硫酸具有约 4M 至约 7M 的浓度, 优选约 6M; 并且其中该电解质能作为能量存储装置的电极之间的隔膜。

## 能量存储装置、无机凝胶电解质及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种混合电容器，具体涉及一种  $\text{PbO}_2$  / 活性炭混合超级电容器，所述混合超级电容器具有无机触变凝胶聚合物电解质。本发明的混合超级电容器容易组装、无杂质并可以以高法拉第效率快速充 / 放电。

[0002] 发明背景

[0003] 超电容器（也称为超级电容器）被认为是能够使能量存储取得重大进展的装置。超电容器由与常规电容器相同的物理特性约束，但是利用了高表面积电极和更薄的电介质以获得更高的电容量，允许能量密度高于常规电容器并且功率密度高于电池。超电容器分为三个普通类型，即电双层电容器、赝电容器和混合电容器。每种类型都由其存储电荷的独特机制来表征，即法拉第机制、非法拉第机制以及二者的组合。法拉第过程，例如氧化还原反应，涉及电荷在电极和电解质之间传输，如同在电池电极中，而非法拉第机制不是采用化学机制，而是电荷通过物理过程分布在表面上，该物理过程不涉及化学键的建立或中断，类似于“电双层”。混合超电容器组合了能量以化学形式储存的电池电极和能量以物理形式储存的电双层电极。一种  $\text{PbO}_2$  / 活性炭超电容器包括一个类似于铅酸电池的正极板和采用高表面积活性炭电极的负极板。这种混合超电容器的正极板和负极板的充放电反应如下所示：

[0004] (+) 板： $\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

[0005] (-) 板： $2\text{C} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2(\text{CH}_{\text{ads}}^+)_{\text{dl}}$

[0006] 因此，该混合超电容器的纯充放电反应可写为如下形式：

[0007]  $\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{C} \leftrightarrow \text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2(\text{CH}_{\text{ads}}^+)_{\text{dl}}$

[0008] 该 (+) 板由电化学化成 (electrochemical formation) 实现并随后在硫酸 / 高氯酸中循环，同时该 (-) 板通过将活性炭粘到石墨板上制备。所述混合超电容器以化学和物理形式存储能量。

[0009] 现有技术已知的混合电容器采用常规  $\text{PbO}_2$  板，其需要对合适组成的活性材料进行筛分 (sizing)、混合、制糊、干燥、固化以及化成。这样的电极不完全适合电容器中所期望的快速充放电过程。

### 发明内容

[0010] 因此，本发明涉及一种能量存储装置 (1)，如图 1 所示，包括：a) 基底集成二氧化铅电极 (2)，b) 活性炭电极 (3)，以及 c) 位于该基底集成二氧化铅电极和该碳电极之间的无机触变凝胶聚合物电解质 (4)；一种能量存储单元，包括串联连接的多个上述能量存储装置 (1)；一种制备能量存储装置 (1) 的方法，所述方法具有以下步骤：a) 制备基底集成二氧化铅电极 (2)，b) 制备活性炭电极 (3)，以及 c) 安装该基底集成二氧化铅电极 (2)、该活性炭电极 (3)，并在该基底集成二氧化铅电极和该碳电极之间提供无机触变凝胶聚合物电解质 (4)，以此制造该能量存储装置；上述能量存储装置 (1) 或能量存储单元的使用方法，所述方法包括以下步骤：使所述能量存储装置或单元与电装置结合，用于产生电能，以为需要

能量的装置提供能量；以及一种无机触变凝胶聚合物电解质。

### 附图说明

[0011] 图 1 显示了一个电池 [ 能量存储装置 (1) ] 的示意图,为具有无机触变凝胶电解质的 12V 基底集成  $\text{PbO}_2$ / 活性炭超级电容器。

### 具体实施方式

[0012] 本发明涉及一种能量存储装置 (1), 包括:

[0013] a) 基底集成二氧化铅电极 (2),

[0014] b) 活性炭电极 (3), 以及

[0015] c) 位于该基底集成二氧化铅电极之间的无机触变凝胶聚合物电解质 (4)。

[0016] 本发明的一个实施方式中, 该能量存储装置 (1) 是混合电容器。

[0017] 在本发明的另一个实施方式中, 该电解质作为隔膜。

[0018] 在本发明的又一个实施方式中, 该电解质选自硫酸、甲磺酸和全氟磺酸构成, 优选硫酸。

[0019] 在本发明的又一个实施方式中, 该电解质是通过用硫酸交联二氧化硅得到的触变凝胶。

[0020] 在本发明的又一个实施方式中, 该硫酸具有约 4M 至约 7M 的浓度, 优选约 6M。

[0021] 在本发明的又一个实施方式中, 该能量存储装置 (1) 具有约 88% 至约 90% 的法拉第效率, 优选约 89%。

[0022] 本发明涉及一种能量存储单元, 包括串联连接的多个上述能量存储装置 (1)。

[0023] 本发明涉及一种制造能量存储装置 (1) 的方法, 所述方法包括以下步骤:

[0024] a) 制备基底集成二氧化铅电极 (2),

[0025] b) 制备活性炭电极 (3), 以及

[0026] c) 安装该基底集成二氧化铅电极 (2)、该活性炭电极 (3), 在该基底集成二氧化铅电极和该碳电极之间提供无机触变凝胶聚合物电解质 (4), 以此制造该能量存储装置。

[0027] 在本发明的另一个实施方式中, 该电解质作为隔膜。

[0028] 本发明涉及上述能量存储装置 (1) 或能量存储单元的使用方法, 所述方法包括以下步骤: 使所述能量存储装置或单元与电装置结合, 用于产生电能, 以为需要能量的装置提供能量。

[0029] 本发明涉及一种无机触变凝胶聚合物电解质。

[0030] 在本发明的一个实施方式中, 该电解质是通过用硫酸交联气相二氧化硅 (fumed silica) 来制备。

[0031] 在本发明的另一个实施方式中, 该硫酸具有约 4M 至约 7M 的浓度, 优选约 6M; 并且其中该电解质能作为能量存储装置的电极之间的隔膜。

[0032] 本发明涉及实现无杂质的基底集成  $\text{PbO}_2$  / 活性炭混合超级电容器。本发明的混合超级电容器易于组装、无杂质并能以高达 89% 的法拉第效率快速充 / 放电。

[0033] 在本发明中, 正极, 即基底集成  $\text{PbO}_2$ , 通过对预抛光和蚀刻的铅金属片进行电化学化来制备。具体的, 该基底集成  $\text{PbO}_2$  通过氧化在铅片与硫酸接触时形成的  $\text{PbSO}_4$  得到。

在电极形成之后,用去离子水充分清洗电极以洗去所有杂质。

[0034] 一般的,电池中的电极以  $C / 10$  的速率(持续 10 小时)充电并以  $C / 5$  的速率(持续 5 小时)放电。如果电池电极以速率  $C$ (1 小时)或更高速率充/放电,它们的循环寿命会受到影响。电池电极的法拉第效率依赖于活性材料的颗粒尺寸、电极的孔隙率、电极的内阻等。电池电极具有低的法拉第效率。

[0035] 本发明提供电化学化成且基底集成的  $PbO_2$  作为电池型电极,并提供触变凝胶聚合物电解质,所述电极能以更高的速率充放电,同时保持高达 89% 的法拉第效率。

[0036] 用下面的公式由放电曲线计算容量:

$$[0037] \quad C(F) = I(A) \times t(s) / (V_2 - V_1)$$

[0038] 这里  $V_2$  是放电的起始电压,  $V_1$  是放电的结束电压。

[0039] 脉冲循环寿命测试包括以下四个步骤:

[0040] 步骤 1. 以 3A 对超级电容器充电 1s。

[0041] 步骤 2. 测量开路电压 5s。

[0042] 步骤 3. 超级电容器以恒定电流 3A 放电。

[0043] 步骤 4. 测量开路电压 5s。

[0044] 本发明的混合电容器串联连接以获得多个电容器,其中电池电压增加,同时有效容量减小,类似于常规电容器。

[0045] 基底集成  $PbO_2$ / 活性炭混合超级电容器 (1) 的制造方法主要包括:制备基底集成二氧化铅电极 (2),制备活性炭电极 (3),以及安装该基底集成二氧化铅电极 (2)、该活性炭电极 (3),在该基底集成二氧化铅电极和该碳电极之间提供无机触变凝胶聚合物电解质 (4),以此制造该能量存储装置。

[0046] 本发明公开了基底集成  $PbO_2$  / 活性炭混合超级电容器 (HUC),该电容器具有无机触变凝胶聚合物电解质,其也作为隔膜。该凝胶隔膜在此提高了该 HUC 的涉及关键参数的整体性能,例如电容量和循环寿命。

[0047] 本发明的装置容易与电装置结合,用来产生电能,为需要能量的装置提供能量。

[0048] 借助以下实施例详细阐述了本发明的技术。然而,这些实施例不应理解为对本发明的范围构成限制。

[0049] 实施例:

[0050] 基底集成  $PbO_2$  / 活性炭混合超级电容器的制备

[0051] A. 基底集成  $PbO_2$  电极的制备

[0052] 通过在 1M  $HNO_3$  中蚀刻预抛光铅片(厚约  $300 \mu m$ )60s 并随后用去离子水充分清洗来制备基底集成  $PbO_2$  电极。然后在室温将该片浸入含有作为添加剂的 0.1M  $HClO_4$  的 6M  $H_2SO_4$  水溶液中。在浸入硫酸水溶液期间,在铅片的表面形成硫酸铅薄层,在配有反电极的电化学电池中将该铅片用作阳极,由此将硫酸铅氧化成  $PbO_2$ 。将该过程重复五次,以制备完全化成的基底集成  $PbO_2$  电极。

[0053] B. PVDF 粘合活性炭电极的制备

[0054] 通过将含有作为粘合剂的聚偏氟乙烯 (PVDF) 的活性炭墨水糊化来制备活性炭电极。简要来说,通过将 85wt% 的高表面积碳 (BET 表面积约为  $2000 m^2 / g$  且粒径为约  $10 \mu m$ ) 与 10wt% 的炭黑(粒径  $\sim 1 \mu m$ ) 以及 5wt% 的粘合剂混合来获得碳糊,粘合剂例如为溶

解在适量的二甲基甲酰胺溶剂或特氟龙 (PTFE, 聚四氟乙烯) 中的 PVDF。典型的, 0.1gPVDF 溶解在 10ml DMF 中并且加入 1.7g 高表面积碳 [美德维实伟克公司 (Meadwestvaco) 产品批号 090177] 和 0.2g 炭黑。在超声发生器中充分混合该混合物 5 分钟。将得到的碳墨水刷涂在两个 4.5cm×7cm 面积的石墨电极上, 所述电极具有 0.5cm 宽和 0.5cm 长的极耳区域。该碳糊施加于碳电极的两侧, 使得电极的每一面都得到 0.5g 的活性材料。然后, 该电极在空气烘炉中于 80℃干燥一夜 (约 10 小时)。

[0055] C. 12V 基底集成 PbO<sub>2</sub>-AC 混合超级电容器 (HUCs) 的组装

[0056] 通过在一个商业铅酸电池容器中串联连接六个单独单元来实现一个 12V 基底集成 PbO<sub>2</sub>/ 活性炭混合超级电容器。该 12V 混合超级电容器的每个单元包括 9 个正极板和 8 个负极板, 每个的尺寸为 4.5cm×7cm, 具有 0.5cm×0.5cm 的极耳区域, 并且正极板具有 0.3mm 的厚度, 负极板具有 0.8mm 的厚度。通过用 6M 硫酸交联气相二氧化硅来制备一种也被用作隔膜的无机触变凝胶聚合物电解质。一种独特的方法用于互连石墨电极。用锡电镀负极的极耳部分, 然后电镀铅, 这有助于石墨电极极耳彼此焊接。通过火炬熔融法 (torch-melt method), 采用适当设计的成组燃烧夹具 (group-burning fixture), 用铅焊接每个单元中的石墨电极。然后, 通过串联方式互连这些单元。

[0057] 在此采用的凝胶电解质隔膜提高了 HUC 的涉及关键参数的整体性能, 例如循环寿命和电容量。下面的表 1 给出了 12V 吸收玻璃纤维毡 (AGM)-HUC 和 12V 凝胶 HUC 的对比数据。

[0058]

	AGM-HUC	凝胶 HUC
内阻	90 毫欧姆	120 毫欧姆
法拉第效率	91%	89%
电容量		
300mA	184F	269F
600mA	163F	255F
900mA	150F	239F
1.2A	138F	222F
1.5A	130F	208F
24 小时后的漏电流	15mA	35mA
24 小时后的自放电	13%	16%

[0059] 表 1 :AGM-HUC 和凝胶 HUC 的对比

[0060] 虽然在此已经公开了本发明的各个方面和实施方式, 但是其他方面和实施方式对

于本领域技术人员是显而易见的。在此公开的各个方面和实施方式是为了描述的目的而不是为了限制,下面的权利要求显示了实际的范围和精神。

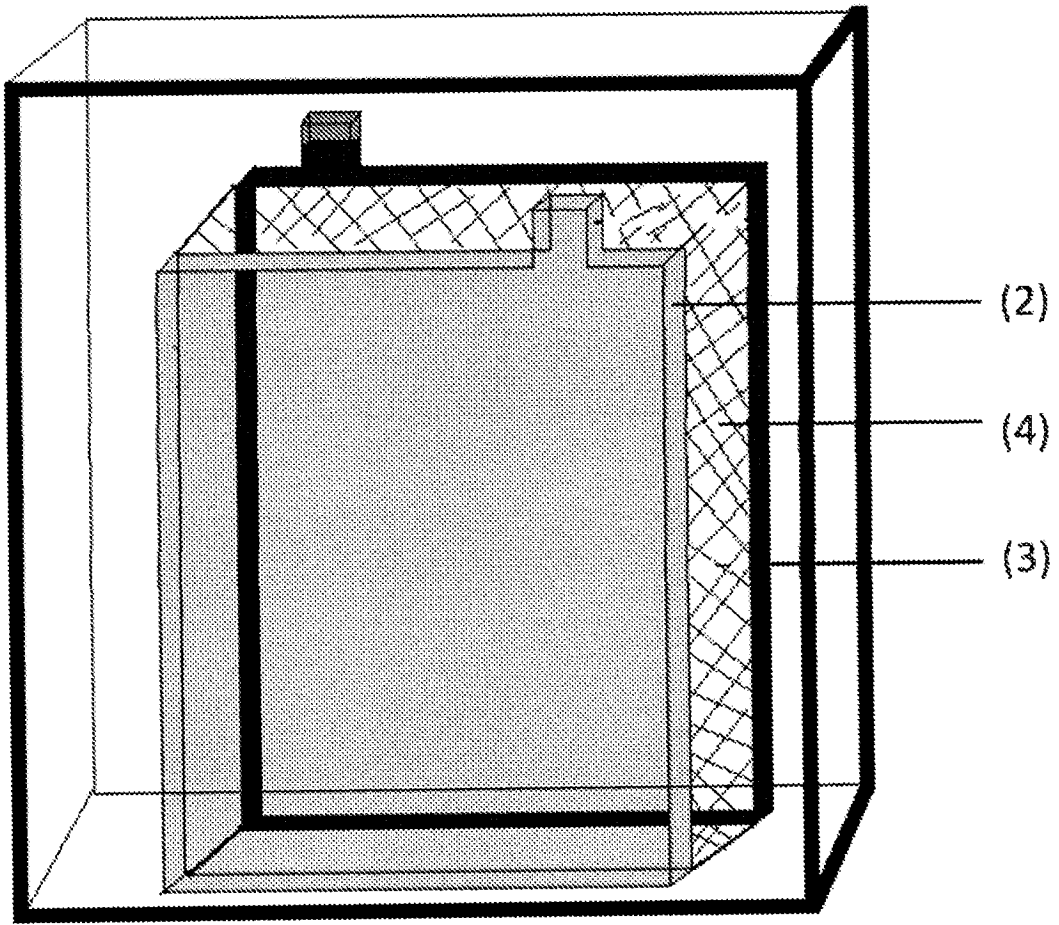


图 1