



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103733290 B

(45)授权公告日 2017.06.30

(21)申请号 201280028163.X

(22)申请日 2012.04.17

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 103733290 A

(43)申请公布日 2014.04.16

(30)优先权数据
1155048 2011.06.09 FR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2013.12.09

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/FR2012/050837 2012.04.17

(87)PCT国际申请的公布数据
W02012/172211 FR 2012.12.20

(73)专利权人 蓝色解决方案
地址 法国埃尔盖加贝里克
专利权人 科学研究国家中心
弗朗索瓦·拉伯雷大学
法国国立奥尔良大学

(72)发明人 M·阿努提 D·勒莫丹特
G·洛塔 C·德科-穆埃
E·雷蒙德-皮内罗 F·贝吉
P·阿扎伊斯

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247
代理人 杨晓光 于静

(51)Int.Cl.
H01G 11/62(2013.01)

(56)对比文件
CN 1400614 A, 2003.03.05,
CN 101335364 A, 2008.12.31,
WO 2010/023185 A1, 2010.03.04, (续)
审查员 马海燕

权利要求书3页 说明书11页 附图6页

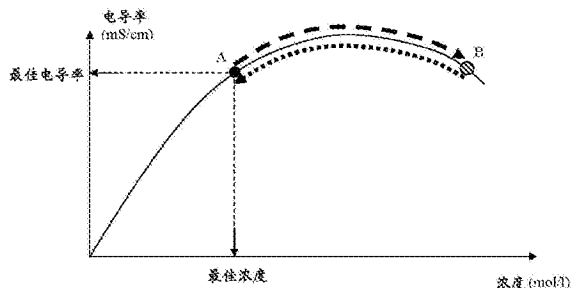
(54)发明名称

用于组装混合电化学系统的方法

(57)摘要

本发明涉及用于开发混合超级电容器的方法,所述方法包括:至少一个将由至少一种无孔碳材料构成的负电极和由至少一种多孔碳材料构成的正电极组装到一起的阶段,所述电极通过用包括溶解在至少一种溶剂中的至少一种锂盐的液体电解质浸渍的至少一个分隔器互相分离;以及,随后至少一个第一充电阶段,其中所述方法的特征在于:a)在第一充电阶段之前液体电解质中的锂离子浓度大于或等于1.6mol/L;b)液体电解质的锂盐的至少50wt%包含选自LiTFSI及其衍生物的盐;c)液体电解质的溶剂的至少80vol%包含选自环状烷基碳酸酯、无环烷基碳酸酯、内酯、酯、oxalanes及其混合物,应理解的是,所述溶剂的至少20vol%包括碳酸亚乙酯;d)正电极的多孔碳材料选自这样的材料:孔的平均尺寸大于

0.7nm并且该材料具有大于约700m²/g的比表面;e)负电极的无孔碳材料选自能够插入离子并且具有不大于150m²/g的比表面的材料;以及f)在所述组装步骤之后,以高至在4和5伏特之间的最大电压(U_{max})和从10mA/g到400mA/g的电流密度的多个连续充电步骤进行超级电容器的充电。每个充电步骤都通过在小于5mA/g的电流下的自放电或放电的中间阶段与随后的充电步骤分离。



CN 103733290 B

[接上页]

(56)对比文件

CN 101385183 A,2009.03.11,
Philippe Azais等.“Causes of

supercapacitors ageing in organic
electrolyte”.《Journal of Power Sources》
.2007,第171卷(第2期),

1. 一种用于制备混合超级电容器的方法,所述方法包括至少一个组装基于至少一种基于无孔碳的材料的负电极和基于至少一种基于多孔碳的材料的正电极的阶段,所述电极通过用液体电解质浸渍的分离体互相分离,所述液体电解质包括至少一种溶剂中的至少一种锂盐的溶液;然后至少一个第一充电阶段,所述方法的特征在于:

a) 在所述第一充电阶段之前,在所述液体电解质中的锂离子的浓度大于或者等于1.6mol/L,

b) 所述液体电解质的所述锂盐包括至少50重量%的选自二(三氟甲基磺酰)亚胺锂(LiTFSI)及其衍生物的锂盐;

c) 所述液体电解质的所述溶剂包括至少80体积%的这样的溶剂,该溶剂选自环状烷基碳酸酯;无环烷基碳酸酯;内酯;乙酸乙酯和丁酸乙酯;乙二醇二甲醚(DME)及其混合物,所述溶剂包括至少20体积%的碳酸亚乙酯;

d) 所述正电极的所述基于多孔碳的材料选自这样的材料,其中所述孔的平均尺寸大于0.7nm并且该材料具有通过B.E.T.方法获得的大于700m²/g的比表面;

e) 所述负电极的所述基于无孔碳的材料选自这样的材料,该材料能够插入所述锂离子并且具有小于或等于150m²/g的比表面;

f) 在所述组装阶段之后,以高至在4和5伏特之间的最大电压 U_{max} 和从10mA/g到400mA/g的电流密度下的几个连续充电阶段进行所述超级电容器的充电,每个充电阶段都通过在小于5mA/g的电流密度下的自放电或放电的中间阶段与随后的充电阶段分离。

2. 根据权利要求1的方法,其特征在于,在所述第一充电阶段之前,所述液体电解质中的锂离子的浓度大于或者等于2.0mol/L。

3. 根据权利要求1的方法,其特征在于,所述液体电解质选自如下锂盐/溶剂对:

i) 1/1的体积比率的LiTFSI-EC/DMC混合物;

ii) 1/1的体积比率的LiFSI-EC/DMC混合物;

iii) 1/1的体积比率的LiBETI-EC/DMC混合物;

iv) 1/1/3的体积比率的LiTFSI-EC/EB/DMC混合物;

v) 2/1/3的体积比率的LiTFSI-EC/MiPC/DMC混合物;

vi) 1/2的体积比率的LiTFSI-EC/DMC混合物。

4. 根据权利要求1-3中的任一个的方法,其特征在于,所述液体电解质附加地包括LiPF₆作为附加的锂盐。

5. 根据权利要求4的方法,其特征在于,所述LiPF₆以最大为所述液体电解质的所述锂盐的摩尔量的四分之一的摩尔量存在于所述液体电解质中。

6. 根据权利要求1-3中的任一个的方法,其特征在于,所述正电极的所述基于多孔碳的材料选自碳化物衍生碳(CDC)、多孔碳纳米管、多孔碳黑、多孔碳纤维、碳洋葱以及由焦炭产生的碳。

7. 根据权利要求1-3中的任一个的方法,其特征在于,所述正电极的所述基于多孔碳的材料的通过B.E.T.方法获得的所述比表面从1200变化到1800m²/g。

8. 根据权利要求1-3中的任一个的方法,其特征在于,所述正电极的所述基于多孔碳的材料的密度从0.5变化到0.8g/m³。

9. 根据权利要求1-3中的任一个的方法,其特征在于,所述正电极的所述基于多孔碳的

材料的氧含量小于2重量%。

10. 根据权利要求1-3中的任一个的方法,其特征在于,所述正电极具有从70到120 μm 的厚度。

11. 根据权利要求1-3中的任一个的方法,其特征在于,所述负电极的所述基于无孔碳的材料选自石墨、低温碳、碳黑、无孔碳纳米管和无孔碳纤维。

12. 根据权利要求1-3中的任一个的方法,其特征在于,所述负电极的所述基于无孔碳的材料的密度从1.0变化到1.9 g/m^3 。

13. 根据权利要求1-3中的任一个的方法,其特征在于,所述负电极的所述基于无孔碳的材料的所述比表面小于50 m^2/g 。

14. 根据权利要求1-3中的任一个的方法,其特征在于,所述负电极具有从40到70 μm 的厚度。

15. 根据权利要求1-3中的任一个的方法,其特征在于,所述正电极的重量对所述负电极的重量的比率大于或等于1。

16. 根据权利要求15的方法,其特征在于,所述正电极的所述重量对所述负电极的所述重量的所述比率大于等于1且小于等于5。

17. 根据权利要求1-3中的任一个的方法,其特征在于,所述正电极和/或所述负电极的所述材料附加地包括至少一种接合剂。

18. 根据权利要求17中的任一个的方法,其特征在于,所述正电极和/或所述负电极的所述材料附加地包括赋予电子电导率的至少一种导电剂。

19. 根据权利要求1-3中的任一个的方法,其特征在于,所述方法在环境温度或者在25 $^{\circ}\text{C}$ 和70 $^{\circ}\text{C}$ 之间的温度下进行。

20. 根据权利要求1-3中的任一个的方法,其特征在于,在阶段f)的所述连续充电阶段的每一个之间的所述中间阶段的时长从1变化到3小时。

21. 根据权利要求1-3中的任一个的方法,其特征在于,在阶段f)中描述的所述中间阶段是自放电。

22. 根据权利要求1-3中的任一个的方法,其特征在于,阶段f)包括下面的子阶段:

1) 子阶段1,以在10和400 mA/g 之间的电流密度充电至高至大于等于4.0V且小于等于5V的电压 $U_{\text{max}1}$,接着为最小时长为1小时的弛豫周期;

2) 子阶段2,以在10和400 mA/g 之间的电流密度充电至高至大于 $U_{\text{max}1}$ 且小于等于5V的电压 $U_{\text{max}2}$,接着为最小时长为1小时的弛豫周期;

3) 子阶段3,以在10和400 mA/g 之间的电流密度充电至高至大于 $U_{\text{max}2}$ 且小于等于5V的电压 $U_{\text{max}3}$,接着为最小时长为1小时的弛豫周期;

4) 子阶段4,以在10和400 mA/g 之间的电流密度充电至高至大于 $U_{\text{max}3}$ 且小于等于5V的电压 $U_{\text{max}4}$,接着为最小时长为1小时的弛豫周期;

5) 子阶段5,以在10和400 mA/g 之间的电流密度充电至高至大于 $U_{\text{max}4}$ 且小于等于5V的电压 $U_{\text{max}5}$,接着为最小时长为1小时的弛豫周期。

23. 根据权利要求1的方法,其特征在于,二(三氟甲基磺酰)亚胺锂(LiTFSI)的衍生物选自双(氟磺酰)亚胺锂(LiFSI)和双(五氟乙基磺酰)亚胺锂(LiBETI)。

24. 根据权利要求1的方法,其特征在于,环状烷基碳酸酯选自碳酸亚乙酯(EC)和碳酸

亚丙酯 (PC)。

25. 根据权利要求1的方法, 其特征在于, 无环烷基碳酸脂选自碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸二乙酯 (DEC) 和碳酸异丙基甲基酯 (MiPC)。

用于组装混合电化学系统的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于组装混合电化学系统的方法。

背景技术

[0002] 已公知,在现有技术中,结合锂离子二次电池和电化学双层电容器(EDLC)的存储原理的混合超级电容器具有比标准EDLC更高的能量密度,一般地在 7Whkg^{-1} 的量级。标准EDLC的对称电池元(cell)由两个相同的电容电极构成。这样的未充电电池元的电势差是0V并且在电池元的恒电流(galvanostatic)充电期间随着时间线性增加。在充电期间,正电极的电势线性增加并且负电极的电势线性减小。在放电期间,电池电压线性减小。在有机介质中操作的工业对称EDLC一般具有2.7V的标称电压,对应地,在系统充电和放电期间,锂电池类型的电极通过实际稳定的电势表征。为了增加超级电容的操作电压,可以用“锂电池”类型的基于碳的电极替代EDLC的负电极。

[0003] 在此类型的混合超级电容器中要解决的主要问题是钝化层的形成和锂向负电极的嵌入/插入。在第一步骤中,负电极的钝化使得在第一特定充电循环期间在该电极上形成中间层。当存在层时,锂离子在嵌入/插入负电极之前被去溶剂化(desolvate)。存在良好形成的钝化层使得可以在系统循环期间防止负碳电极的脱落。锂被嵌入/插入负电极中直到获得 $\text{Li}_{\sim 0.5}\text{C}_6$ 成分。因此,在混合超级电容器的连续充电/放电期间,负电极的电势保持相对稳定。

[0004] 在现有技术状态下,一般地选择不同的溶液产生钝化层并且向负电极嵌入/插入足够量的锂离子。

[0005] i) 使用锂金属源以便防止电解质被耗尽,例如,在发明专利EP-A1-1 400 996中描述的。

[0006] ii) 进行锂向电极活性材料的非原位嵌入/插入,例如通过反应性研磨。

[0007] iii) 通过包含锂离子的电解质溶液,例如通过在发明JP2008-177263中提供的LiOH水溶液饱和和激活的正碳电极的表面官能团。在正电极中存在的锂随后可以进行向负电极中的嵌入/插入而不耗尽电解质。

[0008] 使用锂金属的缺点是特别昂贵并且工业化受限制。另外,在目前的有机溶剂中,锂金属可以导致热失控并因此存在安全性问题。

[0009] 用于锂的嵌入/插入的化合物的非原位产生同样具有问题:为用于制造能量存储系统的目的,随后材料必须能够被处理。实际上,已公知这些材料容易与氧、水和氮气发生反应。

[0010] 因此,这三种解决方法不经济和/或在技术上不令人满意。

[0011] 从出现在Journal of Power Sources,177(2008),643-651的出版物“High-energy density graphite/AC capacitor in organic electrolyte”(V.Khomenko, E.Raymundo-Pinero and F.Béguin),还已知一种用于组装混合超级电容器的方法,即一种电化学能量存储系统包括,一方面,基于无孔或者仅轻微多孔碳(例如,石墨)的负电极,所

述电极是通常用作锂电池中的阳极的电极,以及,另一方面,典型地用于电化学双层电容器中的正电极,即基于纳米孔碳,其中使用在电解质中存在的锂盐进行锂在负电极处的嵌入/插入。然而,使用的电池元是为用于导电的电解质提供充分大的储存器的实验室电池元,并且在锂嵌入/插入负电极期间电解质的成分保持不变。在更紧凑系统的情况下,电解质的体积受限制并且锂嵌入/插入负电极会耗尽电解质,这导致系统性能的下降。

发明内容

[0012] 发明人开发了一种混合超级电容器,其使得可以克服现有状态技术的缺点。

[0013] 具体地,根据本发明的工艺克服了现有技术中提供解决方案的缺点,即,通过使用,例如在最终的出版物中引用的,电解质的锂盐进行锂在负电极处的嵌入/插入但是通过大量增加电解质中的锂离子浓度以随后接受耗尽。当离子的耗尽影响电导率时,选择电解质的量和浓度以使得可以接受该耗尽同时保持电解质的电导率与用于储能的功率系统匹配。在电解质中存在的 Li^+ 离子的一部分被用于在负电极处形成钝化层和用于嵌入/插入 $\text{Li}_{\sim 0.5}\text{C}_6$ 的化合物。

[0014] 此发明之前没有被本领域的技术人员设想,他们从来没有采用过此路线,具体地,用常规电解质(例如,用常规离子复合物 LiPF_6 ,常规电解质的溶剂在标准条件下在约 1.5mol/l 下饱和,这对溶液的耗尽而言浓度太低,以至于在电导率和在溶液中存在的离子的量方面是不可接受的)明显获得足够高的 Li^+ 离子浓度不是显而易见的。

[0015] 因此,本发明的主题是一种用于制备混合超级电容器的方法,所述方法包括至少一个组装基于至少一种基于无孔碳的材料的负电极和基于至少一种基于多孔碳的材料的正电极的阶段,所述电极互相之间通过用液体电解质浸渍的分离体分离,所述液体电解质包括至少一种溶剂的溶液中的至少一种锂盐;然后至少一个第一充电阶段,所述方法的特征在于:

[0016] a) 在所述第一充电阶段之前,在所述液体电解质中的离子锂的浓度大于或者等于 1.6mol/l ,

[0017] b) 所述液体电解质的所述锂盐包括至少50重量%的盐,所述盐选自二(三氟甲基磺酰)亚胺锂(LiTFSI)及其衍生物,例如双(氟磺酰)亚胺锂(LiFSI)和双(五氟乙基磺酰)亚胺锂(LiBETI);

[0018] c) 所述液体电解质的所述溶剂包括至少80体积%的这样的溶剂,该溶剂选自环状烷基碳酸酯,具体地选自碳酸亚乙酯(EC)和碳酸亚丙酯(PC);无环烷基碳酸酯,具体地选自碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)和碳酸异丙基甲基酯(MiPC);内酯(例如 β -和 γ -内酯以及己内酯);酯,例如乙酸乙酯和丁酸乙酯(EB);oxalanes,例如乙二醇二甲醚(DME);及其混合物,应理解的是,所述溶剂包括至少20体积%的碳酸亚乙酯;

[0019] d) 所述正电极的所述基于多孔碳的材料选自这样的材料,其中所述孔的平均尺寸大于 0.7nm 并且该材料具有大于约 $700\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面,特别地,从 700 到 $2000\text{m}^2/\text{g}$ (B.E.T.方法)。

[0020] e) 所述负电极的所述基于无孔碳的材料选自这样的材料,该材料能够嵌入/插入所述锂离子并且具有小于或等于 $150\text{m}^2/\text{g}$,特别地 $80\text{m}^2/\text{g}$,的比表面;

[0021] f) 在所述组装阶段之后,以高至在4和5伏特之间的最大电压(U_{max})和从 10mA/g 到

400mA/g的电流密度下的几个连续充电阶段进行超级电容器的充电,每个充电阶段都通过小于5mA/g的电流下的自放电或放电的中间阶段与随后的充电阶段分离。

[0022] 在变化的实施例中,连续充电阶段进一步通过自放电阶段分离。

[0023] 根据本发明,阶段f)的连续充电阶段和低电流下的自放电或放电阶段(还公知为弛豫阶段)的组合称为形成循环。根据本发明的方法,形成循环导致钝化层的形成并且导致锂离子嵌入/插入负电极。连续充电阶段导致在电解质中存在的锂离子的消耗并且导致其浓度下降。

[0024] 进行选择以进行极低电流下的放电或者自放电的几个连续阶段以便能够获得总的充电时间,这使得锂扩散/插入负电极。在石墨的特定情况下,锂的插入导致插入化合物 $\text{Li}_{\sim 0.5}\text{C}_6$ 的形成。因此,当超级电容器在操作时,负电极的电势保持相对稳定。

附图说明

[0025] 图1示出了在根据本发明的超级电容器的能量存储过程期间,包括在EC/DMC(1/1, v/v)混合物中的LiTFSI的液体电解质的电导率(mS/cm)作为浓度(mol/l)的函数的变化图。

[0026] 图2示出:根据本发明的超级电容器,在组装后,通过计时电位法(chronopotentiometry),经由包括充电阶段的根据本发明的形成循环对系统充电,接着2小时的弛豫周期。

[0027] 图3示出根据本发明的超级电容器的循环的结果。

[0028] 图4示出根据本发明的超级电容器的作为时间(秒)的函数两个电极的电势(V)和电压(V)的变化。

[0029] 图5示出根据本发明的超级电容器的循环的结果。

[0030] 图6示出根据比较实例的超级电容器的作为时间(秒)的函数两个电极的电势(V)和电压(V)的变化。

[0031] 图7示出根据比较实例的超级电容器的循环的结果。

[0032] 图8示出根据比较实例的超级电容器的作为时间(秒)的函数的在形成循环期间的电极的电压和电势变化(V)。

[0033] 图9示出根据比较实例的超级电容器的循环的结果。

[0034] 图10示出了根据本发明的超级电容器在形成循环期间的作为时间(秒)的函数的电压(V)的变化。

[0035] 图11示出根据本发明的超级电容器的循环的结果。

具体实施方式

[0036] 附图1示出了在根据本发明的超级电容器的能量存储过程期间,包括在EC/DMC(1/1, v/v)混合物中的LiTFSI的液体电解质的电导率(mS/cm)作为浓度(mol/l)的函数的变化图。此图示出了相比于最佳浓度(点A)选择作为极高的(点B)电解质的锂离子的浓度。阶段f)的充电/弛豫循环使得可以形成钝化层并且使得锂离子可以嵌入/插入负电极。这些循环导致电解质的浓度下降到点A(最佳)。因此通过根据本发明的方法可以获得正确操作并具有未破坏的性能同时耐受明特别地大于4V的显著电势差的超级电容器。因此,在形成阶段的最后,锂离子插入负电极的量足以使得在其操作期间,系统的电势保持相对恒定。根据本

发明的方法可以获得比现有技术状态的电化学双层超级电容器具有更大能量密度的超级电容器。

[0037] 根据本发明的优选实施例,在第一充电阶段之前,在液体电解质中的离子锂的浓度大于或者等于约2.0mol/l。

[0038] 同样根据本发明的优选实施例,液体电解质选自如下锂盐/溶剂对:

[0039] i) LiTFSI-EC/DMC (1/1;v/v) 混合物;

[0040] ii) LiFSI-EC/DMC (1/1;v/v) 混合物;

[0041] iii) LiBETI-EC/DMC (1/1;v/v) 混合物;

[0042] iv) LiTFSI-EC/EB/DMC (1/1/3;v/v/v) 混合物;

[0043] v) LiTFSI-EC/MiPC/DMC (2/1/3;v/v/v) 混合物;

[0044] vi) LiTFSI-EC/DMC (1/2;v/v) 混合物;

[0045] 一般地,含锂的离子化合物(在溶剂中分离以形成Li⁺离子的化合物)并且选择溶剂以便电解质在材料被聚在一起的温度处(具体地20°C到25°C)具有最大可能的Walden积。Walden积 $\Lambda \eta$ 是粘度(η 单位为mPa.s)乘以化合物的摩尔电导率($\Lambda = \sigma/C$ 单位为mS.cm⁻¹(mol.l⁻¹)⁻¹)的积。在下面的表1中示出了在已知溶剂混合物中的用于根据本发明的方法的基于LiTFSI的不同液体电解质的Walden积,以及与仅基于LiPF₆的液体电解质的比较:

[0046] 表1

[0047]

盐:LiTFSI	20°C时的电导率	25°C时的粘度	$\Lambda \eta$
EC/DMC	9.3	3.52	32.7
EC/EB/3DMC	9.08	3.58	32.5
2EC/MiPC/3DMC	9.83	3.46	34.0
EC/2DME	18.1	3.0	54.3
EC/DEC	6.8	3.25	22.1
EC/PC/3DMC	8	3.56	28.5
盐:LiPF ₆	20°C时的电导率	25°C时的粘度	$\Lambda \eta$
EC/DMC	11.20	3.50	39.2
EC/PC/3DMC	10.58	3.56	37.6

[0048] 注意:在此表中,在混合物中使用的溶剂的比例通过体积给出;例如,EC/DMC意味着溶剂由等体积的EC和DMC的混合物构成。

[0049] 如此表中所示,选择的对的值具有与普通电解质具有相同的量级,这确认了它们的应用优点。

[0050] 除了在本发明的陈述期间上述在点b)中提到的锂盐(主要是锂盐)之外,根据本发明的方法可以使用的液体电解质可以附加地包括LiPF₆作为附加的锂盐。

[0051] 当液体电解质包括LiPF₆作为附加的锂盐时,后者以重量低于上面在点b)中限定的锂盐的量存在于电解质中,这个量代表上述点b)中提及的锂盐的摩尔量的最多四分之一并且相对于在上述点b)中提及的锂盐的重量优选从1重量%到10重量%。此附加的锂盐的存在是有利的,因为可以钝化正电极的铝集电器。

[0052] 正电极的基于多孔碳的材料优选地选自碳化物衍生碳(CDC)、多孔碳纳米管、多孔

碳黑、多孔碳纤维、碳洋葱(carbon onion)或者从焦炭产生的碳(其孔隙率通过充电增加)。根据本发明的优选实施例,正电极的基于多孔碳的材料的比表面从约1200变化到约1800m²/g(B.E.T.方法)。

[0053] 正电极的基于多孔碳的材料的密度优选从0.5变化到0.8g/cm³

[0054] 在正电极的基于多孔碳的材料中的氧含量优选小于2重量%。

[0055] 优选正电极具有从约70到约120μm的厚度。

[0056] 负电极的基于无孔碳的材料选自能够嵌入/插入锂的材料。负电极的基于无孔碳的材料优选选自石墨、低温碳(硬或软)、碳黑、无孔碳纳米管和无孔碳纤维。

[0057] 负电极的基于无孔碳的材料的密度优选从1.0变化到1.9g/cm³。负电极的基于无孔碳的材料的比表面(B.E.T.方法)优选小于约50m²/g。

[0058] 优选负电极具有从约40到约70μm的厚度。

[0059] 根据本发明的优选实施例,正电极的重量与负电极的重量的比率大于或者等于1。此比率M_{E+}/M_{E-}优选大于等于1且小于等于5。根据本发明的特别优选的实施例,比率M_{E+}/M_{E-}等于1。优选地,优化此比率以便在正和负电极处具有相同充电数。

[0060] 除了基于碳的材料(正电极的基于多孔碳的材料和负电极的基于无孔碳的材料)外,正和/或负电极一般地还包括至少一种接合剂以及可选的赋予电子电导率(electron conductivity)的至少一种药剂。

[0061] 接合剂可以选自在本领域的技术人员中已公知并且直到相对于Li的5V的电势是电化学稳定的有机接合剂。在这样的接合剂中,特别地提及:

[0062] -偏氟乙烯的均聚物和共聚物例如,聚偏氟乙烯(PVDF),

[0063] -乙烯、丙烯和二烯的共聚物,

[0064] -四氟乙烯的均聚物和共聚物,

[0065] -N-乙烯基吡咯烷酮的均聚物和共聚物,

[0066] -丙烯腈的均聚物和共聚物,

[0067] -甲基丙烯腈的均聚物和共聚物,

[0068] 等等。

[0069] 当其存在时,优选地,接合剂相对于电极的总重量占从约5重量%到约15重量%。

[0070] 赋予电子导电性能的药剂可以是碳,优选选自碳黑(例如乙炔黑)、具有高比表面的碳黑,如Akzo Nobel在名为**Ketjenblack®**EC-600JD的出售产品、碳纳米管、石墨或者这些材料的混合物。该药剂还可以是碳黑或石墨的水分散体,例如Acheson在名为**Electrodag®**EB-012的出售产品。还可以使用其它产品。

[0071] 根据本发明,赋予电子导电性的材料优选相对于电极的总重量占从约1重量%到约10重量%。

[0072] 根据本发明,构成电极的复合材料优选沉积在电流集电器上,例如用于负电极的铜电流集电器和用于正电极的铝电流集电器。

[0073] 用于执行根据本发明的方法的温度可以是环境温度但是还可以高于环境温度(例如,在25℃和70℃)之间以便增加在使用的溶剂中的含锂化合物的溶解度。根据备选形式,可以在大于或等于35℃的温度下进行根据本发明的方法。因此,可以在大于或等于35℃的

温度下进行用于形成钝化层和锂向负电极的嵌入/插入的充电/弛豫循环。这可以加速钝化层的形成。

[0074] 根据本发明的方法可以使用的液体电解质可以附加地包括一种或多种共溶剂,其旨在增加离子导电性并且延伸使用温度,这样的共溶剂选自烷基脂,例如乙酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丁酸乙酯、丁酸甲酯等等及其混合物。当使用它们时,共溶剂优选相对于液体电解质的总重量占从约20体积%到约80体积%。这些共溶剂可以提高超级电容器的冷态性能。

[0075] 根据本发明的优选实施例,在阶段f)的连续充电阶段的每一个之间的弛豫阶段的时长从约1变化到约3小时。

[0076] 根据本发明的优选实施例,阶段f)包括如下子阶段:

[0077] 1) 子阶段1,以在10和400mA/g之间的电流密度充电至高至大于等于4.0V且小于等于5V的电压 $U_{\max 1}$,接着为最小时长为1小时的弛豫周期。

[0078] 2) 子阶段2,以在10和400mA/g之间的电流密度充电至高至大于 $U_{\max 1}$ 且小于等于5V的电压 $U_{\max 2}$,接着为最小时长为1小时的弛豫周期。

[0079] 3) 子阶段3,以在10和400mA/g之间的电流密度充电至高至大于 $U_{\max 2}$ 且小于等于5V的电压 $U_{\max 3}$,接着为最小时长为1小时的弛豫周期。

[0080] 4) 子阶段4,以在10和400mA/g之间的电流密度充电至高至大于 $U_{\max 3}$ 且小于等于5V的电压 $U_{\max 4}$,接着为最小时长为1小时的弛豫周期。

[0081] 5) 子阶段5,以在10和400mA/g之间的电流密度充电至高至大于 $U_{\max 4}$ 且小于等于5V的电压 $U_{\max 5}$,接着为最小时长为1小时的弛豫周期。

[0082] 形成循环中的子阶段5)可以重复,直到在3-电极电池元的情况下,在负电极处获得约0V的稳定电势,其中可以监视系统的每个电极的电势。在2-电极电池元的情况中,根据在3-电极电池元中获得的结果或者当从一个子阶段到另一子阶段的弛豫周期结束时的电压相同(表示负电极的电势的稳定化)时暂停形成循环。

[0083] 在石墨的特定情况中,可以重复子阶段5)直到获得相对于 Li^+/Li 约0.1V的稳定负电极电势。根据本发明进行方法的阶段f)使得在负电极处形成嵌入化合物 $\text{Li}_{\sim 0.5}\text{C}_6$ 。

[0084] 充电/弛豫循环还可以包括比这里描述的阶段更多或更少的阶段,还可能变化充电电压。

[0085] 通过随后的实例示出了本发明,然而,其不在于限制。

[0086] 注意,从根据本发明的方法得到的产品包括在点d)和e)中描述的电极和包括在点b)和c)中描述的锂盐和溶剂的电解质。另一方面,在最终产品的电解质中的锂的浓度可以小于在本公开中限定的阈值。

[0087] 还应该注意,最终产品的负电极是石墨电极并且形成的嵌入化合物优选约具有阶段2嵌入,即 $\text{Li}_{\sim 0.5}\text{C}_6$ 。

[0088] 实例1

[0089] 根据本发明,根据随后的方法制备了混合超级电容器:

[0090] -正电极:80重量%的多孔激活碳(比表面(S_{BET}) = $1670\text{m}^2/\text{g}$),10重量%的PVDF和10重量%的碳黑。此复合物电极材料被涂敷到具有 $30\mu\text{m}$ 的厚度的铝电流集电器上。涂层的厚度(干燥并且压制后): $100\mu\text{m}$ 。

[0091] -负电极:91重量%的Timcal销售的名称为SLP30的石墨,8重量%的PVDF和1重量%的碳黑。此复合物电极材料被涂敷到铜集电器上。涂层的厚度:50 μm 。

[0092] -使用的电解质:在1:1 (v/v) EC/DMC混合物中的2mol/l LiTFSI。

[0093] -添加Li⁺/Li参考电极以便监视正和负电极的电势变化。注意,在组件中包括此电极仅用于进行测量目的并且没有形成本发明的完整部分。

[0094] 在组装后,通过计时电位法 (chronopotentiometry),经由包括充电阶段的根据本发明的形成循环对系统充电,接着2小时的弛豫周期,如在附图2中描述的,其中电极的电压和电势 (伏特) 是时间 (秒) 的函数。关注充电 (在37.2mA/g) /自放电的循环。在循环结束时的系统的电压是4.2V。

[0095] 选择负电极的特征以便在充电/自放电循环结束之后其相对于Li⁺/Li的电势约0.1V,近似对应于锂到石墨中的阶段2嵌入。

[0096] 随后,在环境温度下,在 $U_{\text{max}}=4.2\text{V}$ 和 $U_{\text{min}}=1.5\text{V}$ 之间对系统进行 $\pm 0.65\text{A/g}$ 的恒电流循环。恒电流循环对应于系统的充电和放电。

[0097] 附图3中示出了此循环的结果,其中重量容量 ($\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$) 表达为循环次数的函数。附图4示出了在第一循环期间和在500次循环之后作为时间 (秒) 的函数两个电极的电势 (V) 和电压 (V) 的变化。

[0098] 还测量了500次循环之后的两电极系统的自放电。然后,电压在4.2V保持30分钟并且随后记录自放电 (附图5,其中电压 (V) 是时间 (小时) 的函数)。

[0099] 在下面的表2中表示了系统的形成循环之后的性能。

[0100] 比较实例1

[0101] 根据随后的方法制备了没有根据本发明的对称超级电容器。

[0102] -正电极:80重量%的多孔激活碳 (比表面 ($S_{\text{BET}}=1670\text{m}^2/\text{g}$), 10重量%的PVDF和10重量%的碳黑。此复合物电极材料被涂敷到具有约30 μm 的厚度的铝电流集电器上。涂层的厚度:100 μm 。

[0103] -负电极:与正电极相同,80重量%的多孔激活碳 (比表面 ($S_{\text{BET}}=1670\text{m}^2/\text{g}$), 10重量%的PVDF和10重量%的碳黑。此复合物电极材料被涂敷到具有约30 μm 厚度的铝电流集电器上。涂层的厚度:100 μm 。

[0104] 注意这里两个电极与实例1的正电极相同。

[0105] -使用的电解质:在1:1 (v/v) EC/DMC混合物中的2mol/l LiTFSI。

[0106] -添加Li⁺/Li参考电极以便监视正和负电极的电势变化。

[0107] 组装后,在环境温度下,在 $U_{\text{max}}=4.2\text{V}$ 和 $U_{\text{min}}=1.5\text{V}$ 之间对系统进行 $\pm 0.65\text{A/g}$ 的恒电流循环。因为在正电极处的电解质的高分解性,不能进行恒电流循环 (0.65A/g)。相对于Li⁺/Li的正电极的电势高于5V,如附图6所示,其中电极的电压和电势 (伏特) 是时间 (秒) 的函数。

[0108] 在下表2中示出了系统的性能。

[0109] 比较实例2

[0110] 根据随后的方法制备了没有根据本发明的对称超级电容器,根据在比较实例1中的描述。

[0111] -正电极:80重量%的多孔激活碳 (比表面 ($S_{\text{BET}}=1670\text{m}^2/\text{g}$), 10重量%的PVDF和

10重量%的碳黑。此复合物电极材料被涂敷到具有约30 μm 厚度的铝电流集电器上。涂层的厚度:100 μm 。

[0112] -负电极:与正电极相同,80重量%的多孔活性炭(比表面(S_{BET}) = 1670 m^2/g),10重量%的PVDF和10重量%的碳黑。此复合物电极材料被涂敷到具有约30 μm 厚度的铝电流集电器上。涂层的厚度:100 μm 。

[0113] -使用的电解质:在1:1 (v/v) EC/DMC混合物中的2 mol/l LiTFSI。

[0114] 添加 Li^+/Li 参考电极以便监视正和负电极的电势变化。

[0115] 组装后,在环境温度下,在 $U_{\text{max}}=2.5\text{V}$ 和 $U_{\text{min}}=0\text{V}$ 之间对系统进行 $\pm 0.65\text{A}/\text{g}$ 的恒电流循环。附图7中示出了此循环的结果,其中重量容量($\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$)表达为循环次数的函数(最上面的曲线)。

[0116] 在下表2中示出了系统的性能。

[0117] 比较实例3

[0118] 在此实例中,制备了没有根据本发明并且与比较实例2相同的对称超级电容器,但是其中用在1:1 (v/v) EC/DMC混合物中的1.6 mol/l 的(LiTFSI+1 $\text{mol}\%$ 的 LiPF_6)替代电解质。同样,电压限定到2.5V。在环境温度下对系统进行 $\pm 0.65\text{A}/\text{g}$ 恒电流循环。在图7中示出了结果(中间曲线)。

[0119] 在下表2中示出了系统的性能。

[0120] 比较实例4

[0121] 在此实例中,制备了没有根据本发明并且与比较实例2相同的对称超级电容器,但是其中用在1:1 EC/DMC混合物中的2 mol/l 的(LiTFSI+1 $\text{mol}\%$ 的 LiPF_6)替代电解质。电压同样限定到2.5V,在环境温度下对系统进行 $\pm 0.65\text{A}/\text{g}$ 恒电流循环。在图7中示出了结果(最下面的曲线)。

[0122] 在下表2中示出了系统的性能。

[0123] 比较实例5

[0124] 在此实例中,制备了没有根据本发明并且与比较实例2相同的对称超级电容器,但是其中用乙腈中的1 mol/l 的TEABF₄替代电解质。

[0125] 组装后,系统被充电同样限定电压到2.5伏特。在环境温度下对系统进行 $\pm 0.65\text{A}/\text{g}$ 恒电流循环。

[0126] 在下表2中示出了系统的性能。

[0127] 比较实例6

[0128] 根据随后的方法制备了没有根据本发明的混合超级电容器。

[0129] -正电极:80重量%的多孔活性炭(比表面(S_{BET}) = 1670 m^2/g),10重量%的PVDF和10重量%的碳黑。此复合物电极材料被涂敷到具有约30 μm 厚度的铝电流集电器上。涂层的厚度:100 μm 。

[0130] -负电极:91重量%的Timcal出售的名称为SLP30的石墨,8重量%的PVDF和1重量%的碳黑。此复合物电极材料被涂敷到铜集电器上。涂层的厚度:50 μm 。

[0131] 注意,正和负电极与实例1的相同。

[0132] -使用的电解质:在1:1 (v/v) EC/DMC混合物中2 mol/l LiTFSI+1% LiPF_6 。

[0133] -添加 Li^+/Li 参考电极以便监视正和负电极的电势变化。

[0134] 组装后,由高达4.4V的直流充电构成没有根据本发明的形成循环,接着2小时的自放电周期。在附图8中示出了作为时间(秒)的函数的在形成循环期间的电极的电压和电势变化(V)。

[0135] 在环境温度下,在 $U_{\max}=4.4\text{V}$ 和 $U_{\min}=1.5\text{V}$ 之间对系统进行 $\pm 0.65\text{A/g}$ 恒电流循环。附图9中示出了恒电流循环的结果,其中重量容量($\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$)表达为循环次数的函数。

[0136] 在下面的表2中表示了系统的形成循环之后的性能。

[0137] 根据本发明的实例2

[0138] 根据随后的方法制备了根据本发明的混合超级电容器。

[0139] -正电极:80重量%的多孔激活碳(比表面(SBET)= $1670\text{m}^2/\text{g}$),10重量%的PVDF和10重量%的碳黑。此复合物电极材料被涂敷到具有约 $30\mu\text{m}$ 厚度的铝电流集电器上。涂层的厚度: $100\mu\text{m}$ 。

[0140] -负电极:91重量%的Timcal销售的名称SLP30的石墨,8重量%的PVDF和1重量%的碳黑。此复合物电极材料被涂敷到铜集电器上。涂层的厚度: $50\mu\text{m}$ 。

[0141] 注意,正和负电极与实例1的相同并且与实例1相反的是,在系统中没有出现锂金属构成的参考电极。

[0142] -使用的电解质:在1:1(v/v)EC/DMC混合物中的 2mol/l LiTFSI+ $1\text{mol}\%$ LiPF₆。

[0143] 组装后,通过计时电位法,经由包括充电阶段的根据本发明的形成循环对系统充电,接着2小时的弛豫周期,如在附图2中描述的,其中电压(伏特)是时间(秒)的函数。关注充电(在 37.2mA/g)/自放电循环。系统的最大电压是4.4V。

[0144] 在附图10中示出了在形成循环期间的作为时间(秒)的函数的电压(V)的变化。

[0145] 在环境温度下,在 $U_{\max}=4.4\text{V}$ 和 $U_{\min}=1.5\text{V}$ 之间对系统进行 $\pm 0.65\text{A/g}$ 恒电流循环。附图11中示出了此循环的结果,其中重量容量($\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$)表达为循环次数的函数。

[0146] 在下面的表2中表示了系统的形成循环之后的性能。

[0147] 在上述实例中制备的不同系统的性能列于下表2中:

[0148] 表2

[0149]

实例	系统	电解质	重量容量 (F/g) 对于1电极	U_{\min} - U_{\max} 操作范围 (V)	最大能量 密度 (Wh/kg)	在 U_{\max} 处充电 后 E^-/E^+ (V vs Li)
实例 1	混合(活性炭 /石墨)	2M LiTFSI EC/DMC	156 (稳定)	1.5-4.2	83	0.105/4.305
比较例 1	对称(活性炭 /活性炭)	2M LiTFSI EC/DMC	没有计算-不操作	0-4.2 V	没有计算- 不操作	1.0/5.2
比较例 2	对称(活性炭 /活性炭)	2M LiTFSI EC/DMC	下降: 99 在 500 循环之后 95	0-2.5 V	18.	1.88/4.31
比较例 3	对称(活性炭 /活性炭)	1.6M LiTFSI +1M% LiPF ₆	下降: 98 在 500 循环之后 94	0-2.5 V	18.	-

[0150]

		EC/DMC				
比较例 4.	对称(活性炭 /活性炭)	2M LiTFSI + 1M% LiPF ₆ EC/DMC	下降: 95 在 500 循环之后 89	0-2.5 V	17.	
比较例 5.	对称(活性炭 /活性炭)	1M TEABF ₄ ACN	98 在 500 循环之 后 95	0-2.5 V	21.	
比较例 6.	混合(活性炭 /石墨)	2M LiTFSI + 1M% LiPF ₆ EC/DMC	80-160: 不稳定 500 次循环之后, 优选 95	1.5-4.4	不能可靠 测量(容量 不稳定)	
实例 2.	混合(活性炭 /石墨)	2M LiTFSI + 1M% LiPF ₆ EC/DMC	197 然后在几个 循环后增加在 500 次循环后 210	1.5-4.2	140.	-

[0151] 这些结果的组合显示,首先,根据本发明的超级电容器可以获得比其它电容器更高的重量容量(通过实例1和2与比较例1和5比较)。另外,它们可以以更高的电压操作(4.2V)。这两个因素使得这些超级电容器的能量密度显著增加(5到10倍)。后者使得对于相同尺寸,可以传递更大的功率并因此特别有利。

[0152] 另外,这些混合超级电容器寿命好,因为对于至少500次循环,他们的重量容量(并且因此它们的能量密度)保持相对恒定,而相同电解质的对称超级电容器的情况不同。

[0153] 在实例2中的初始容量比实例1中的更高,因为最大电压同样更高。另一方面,注

意,在循环期间,可能因为铝的侵蚀,实例2的情况下容量的下降更大,尽管轻微添加LiPF₆到电解质,情况依旧。

[0154] 另外,注意,在阶段f)中描述的形成循环使得可以确保超级电容器在时间上稳定(不像其他充电过程,如根据比较例6注意到的)并且可以获得具有高能量密度并同样可靠的超级电容器。

[0155] 另外,可以更好操作混合超级电容器的电解质的选择对于本领域的技术人员不是显而易见的选择。这是因为,可以明显看出这些电解质对与对称超级电容器不是最佳的。比较例2到4的重量容量和能量密度低于在典型的乙腈中的1mol/l TEABF₄的常规电解质(比较实例5)中获得的。

[0156] 因此,本发明使得可以获得混合超级电容器,这使得相比于现有技术状态的对称超级电容器,增加工作电压并因此传递更高能量密度。

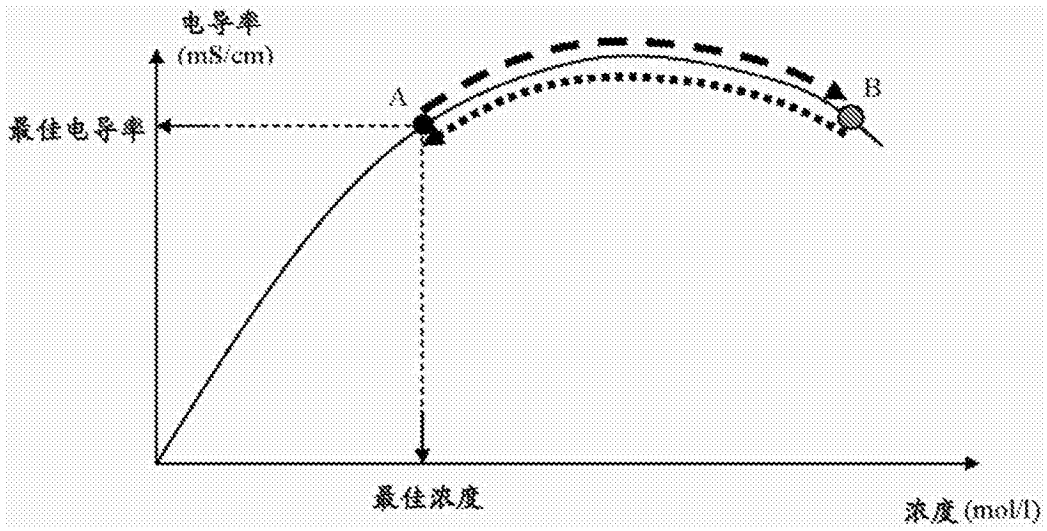


图1

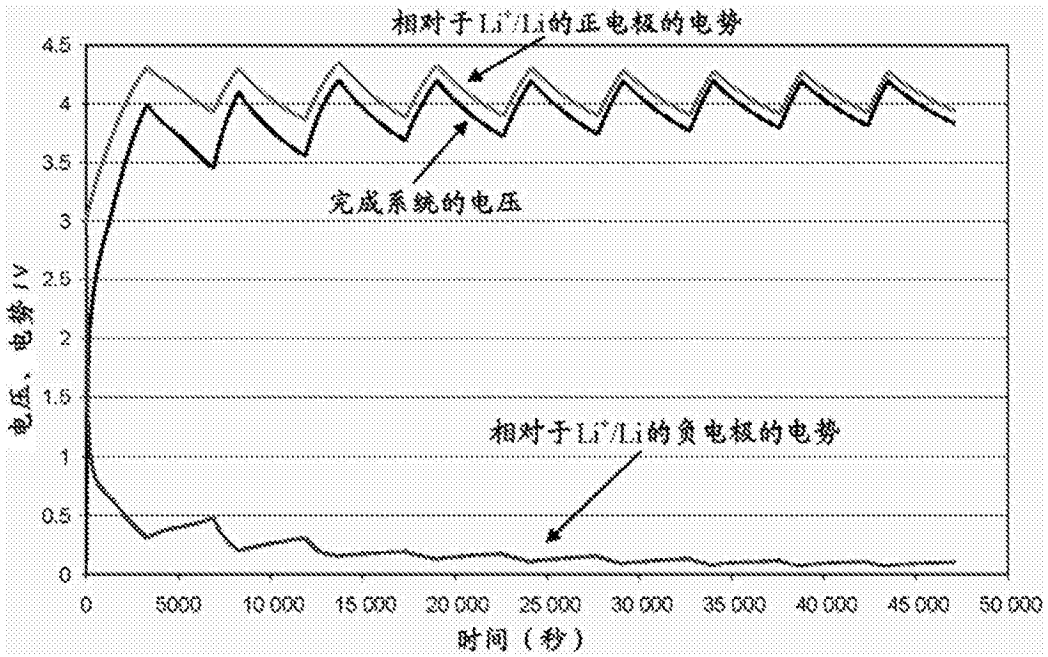


图2

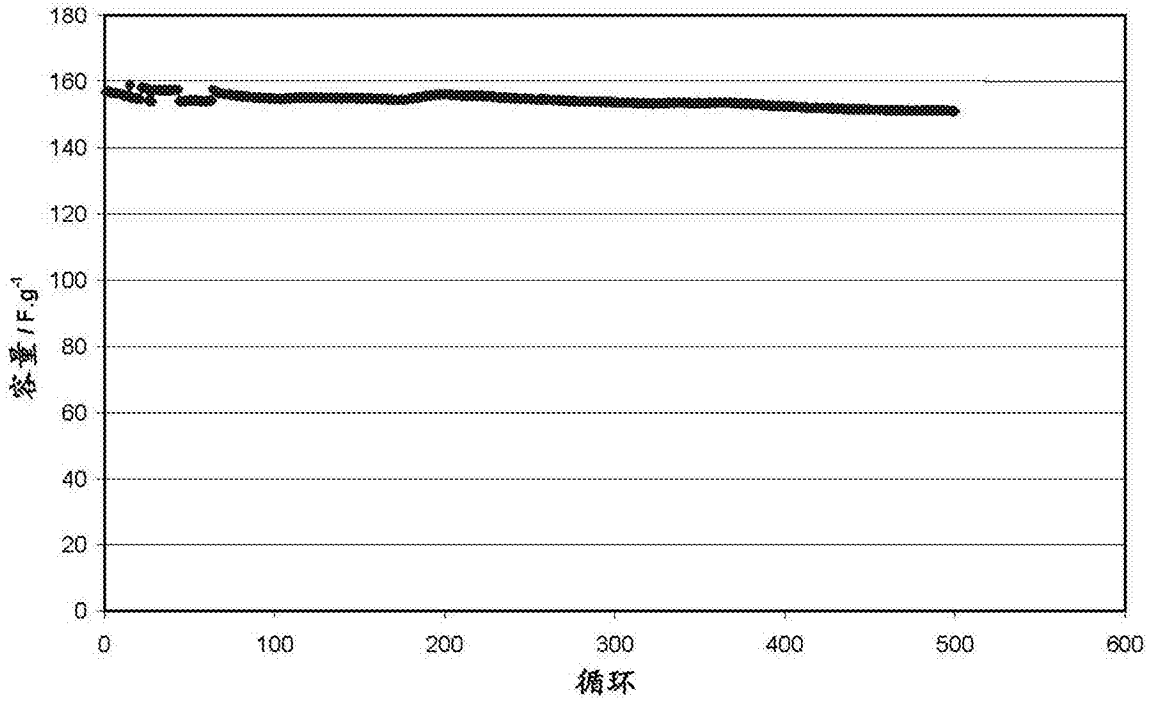


图3

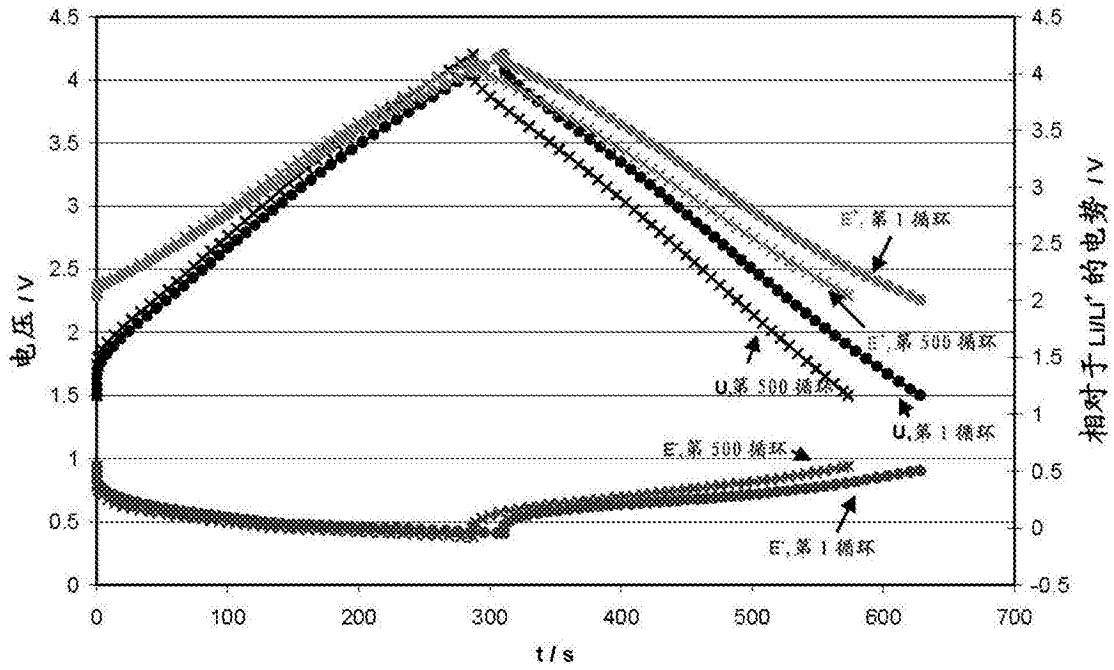


图4

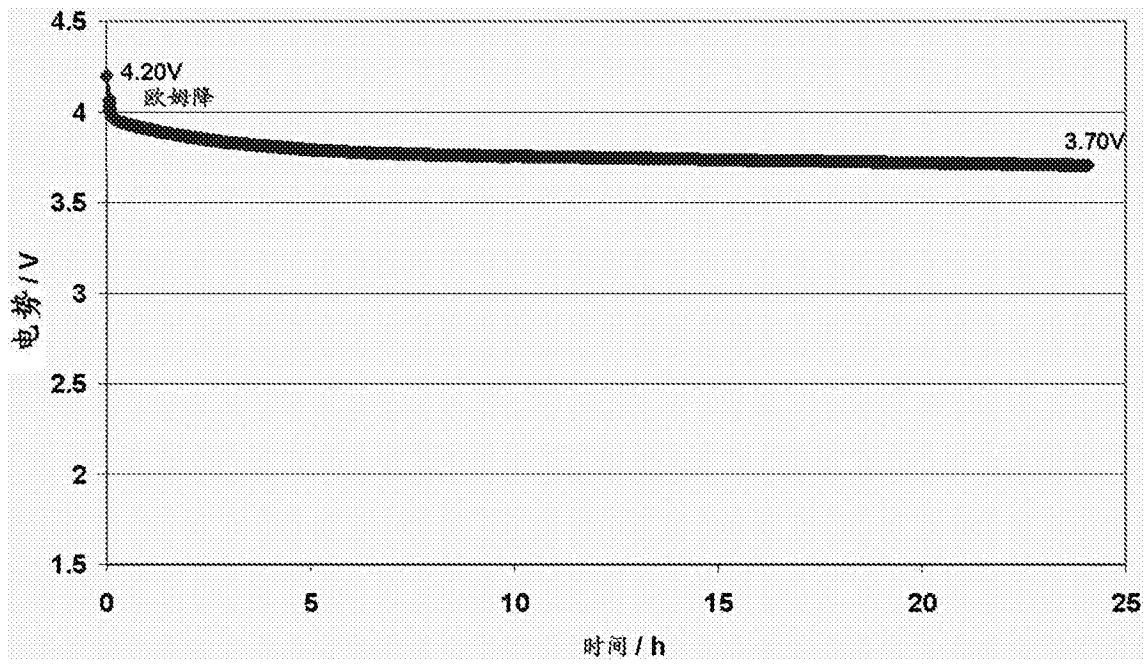


图5

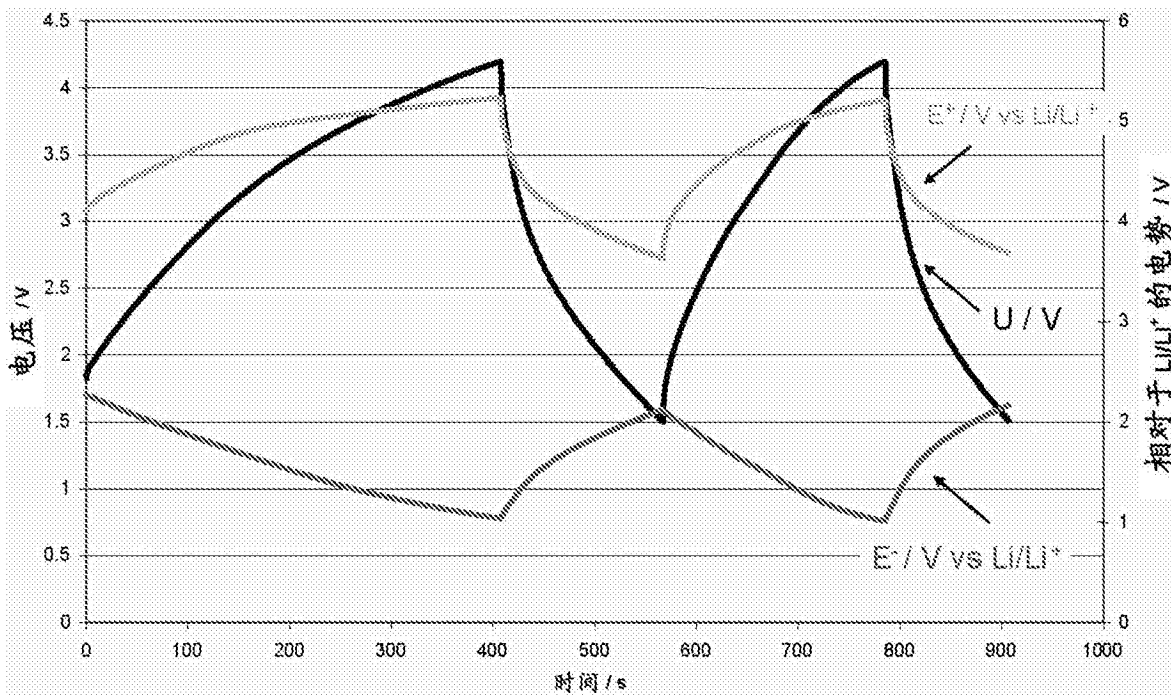


图6

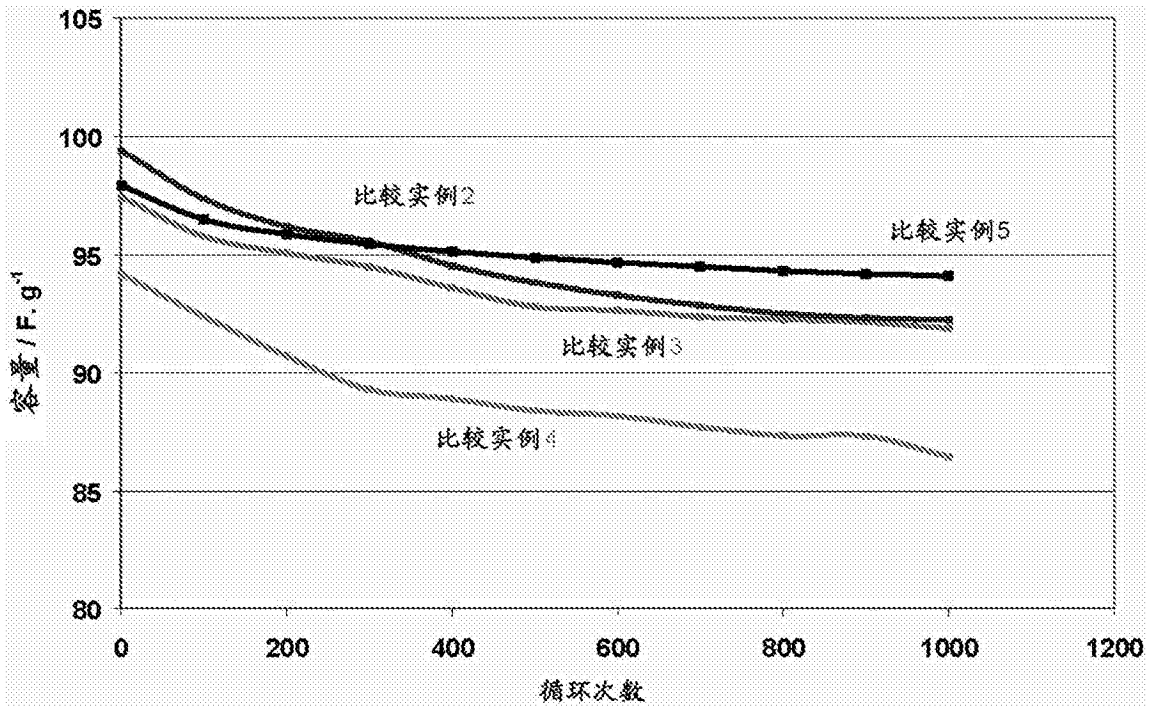


图7

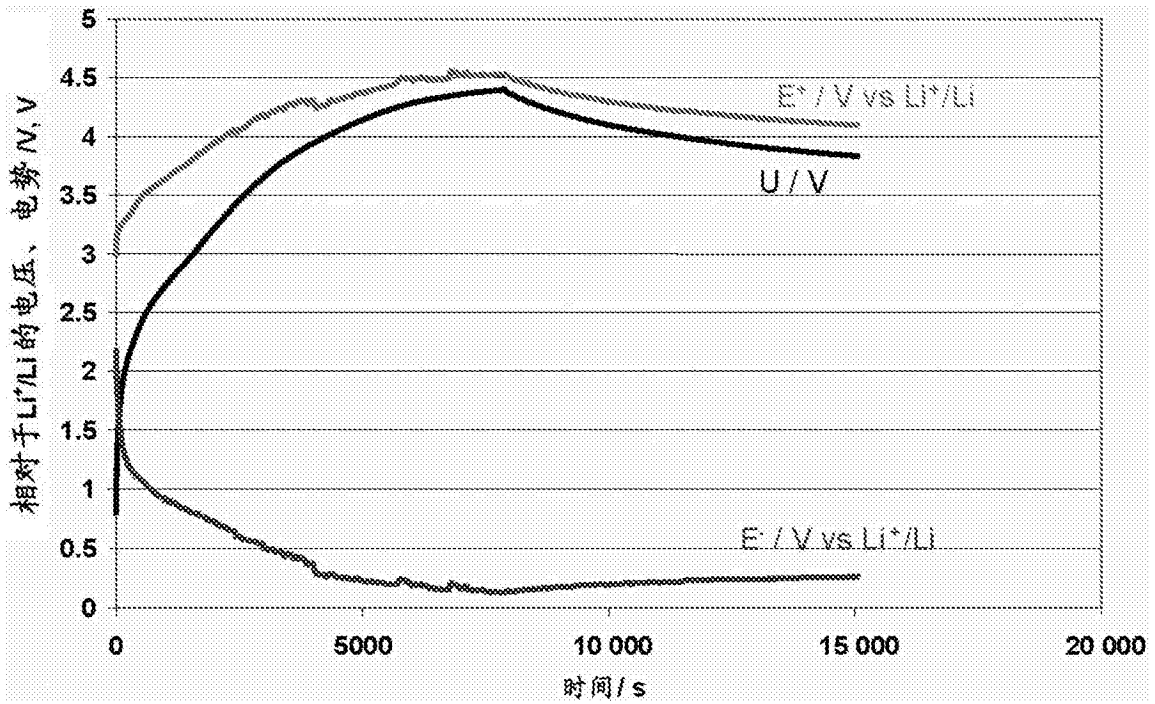


图8

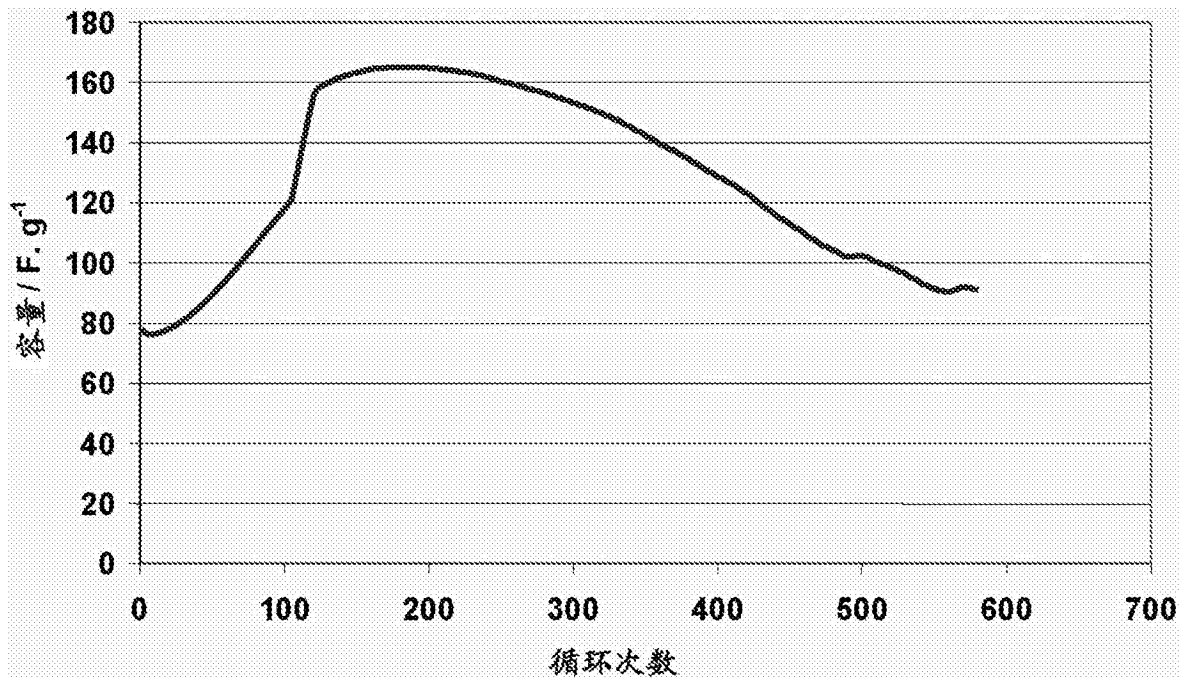


图9

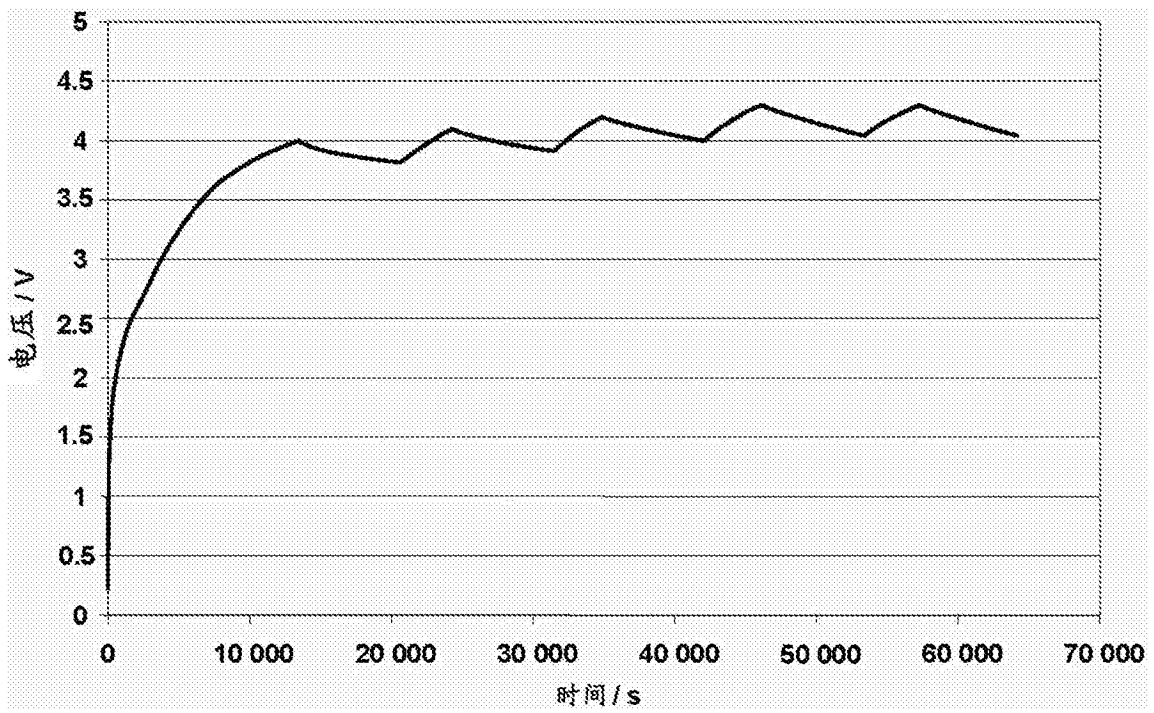


图10

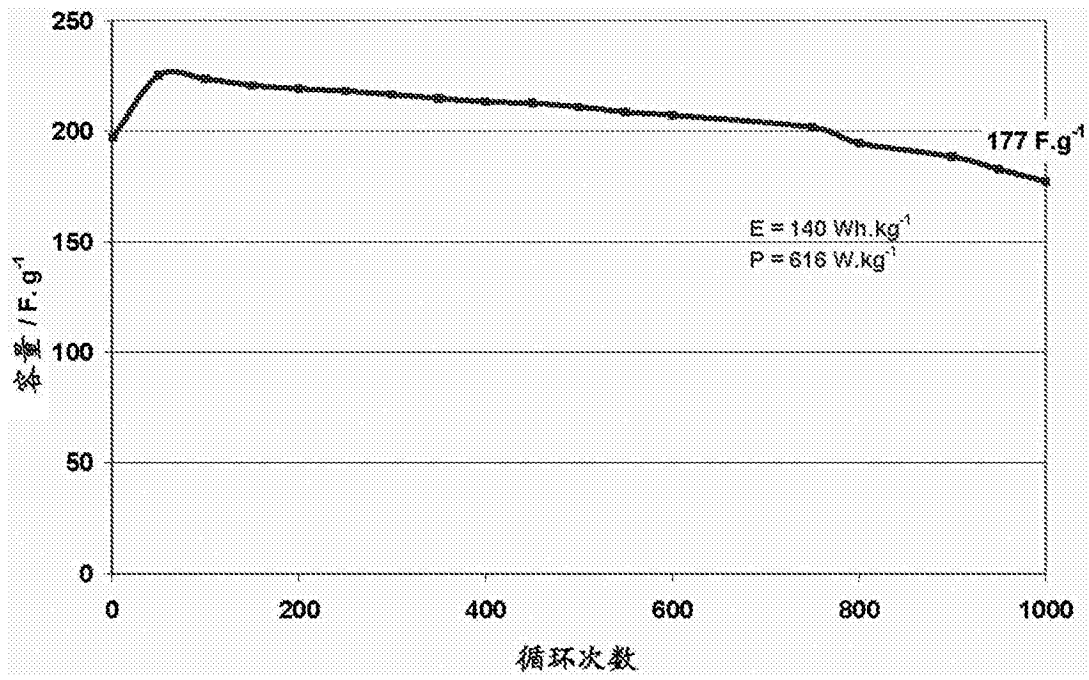


图11