



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102639756 B

(45) 授权公告日 2015. 03. 11

(21) 申请号 201080054872. 6

(22) 申请日 2010. 09. 30

(30) 优先权数据

2009904798 2009. 10. 02 AU

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 06. 04

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/AU2010/001288 2010. 09. 30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/038463 EN 2011. 04. 07

(73) 专利权人 纽卡斯尔创新有限公司

地址 澳大利亚新南威尔士

(72) 发明人 斯科特·W·多恩

(74) 专利代理机构 北京海虹嘉诚知识产权代理

有限公司 11129

代理人 张涛 周晓娜

(51) Int. Cl.

C25D 3/00(2006. 01)

C25D 5/00(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101286418 A, 2008. 10. 15, 全文.

CN 1958856 A, 2007. 05. 09, 全文.

CN 101503805 A, 2009. 08. 12, 全文.

EP 1471348 A1, 2004. 10. 27,

US 2003215712 A1, 2003. 11. 20,

US 2004009400 A1, 2004. 01. 15,

US 3841978 A, 1974. 10. 15,

US 4295943 A, 1981. 10. 20,

GB 977569 A, 1964. 12. 09,

审查员 肖颖

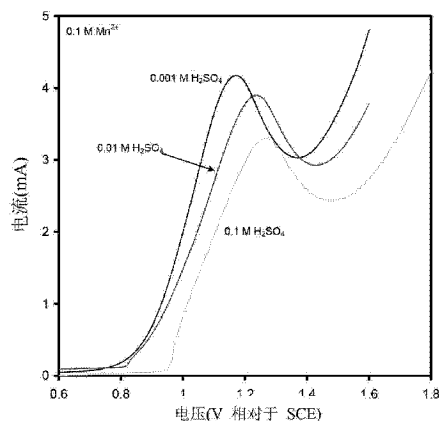
权利要求书8页 说明书14页 附图7页

(54) 发明名称

超级电容器电极

(57) 摘要

本发明涉及一种生产超级电容器电极的电沉积金属氧化物涂层的方法。本发明涉及从几秒钟到最高约 30 秒的期间内的金属氧化物的计时电流电沉积,其导致了优越的性能,这是沉积物表面积增加的结果。根据本发明,获得的电容通常高于 1300F/g,在某些情况下超过 4000F/g。



1. 一种在工作电极上计时电流电沉积金属氧化物的方法,所述方法包括以下步骤:
在电化学池中提供一个工作电极;一个对电极;和一个包括浓度范围由 0.001 到 1.0M 的所述金属的阳离子和浓度高达 1.0M 硫酸的电解质溶液;
在所述电化学池中有机关联所述工作电极、所述对电极和所述电解质溶液;
在一段从 5 秒至 60 秒的期间施加一个或多个预定的计时电流阶跃电压到所述电解池,从而在所述工作电极上产生所述金属氧化物的电沉积;
所述金属为锰、钛或钨;
所述一个或多个预定计时电流阶跃电压是通过分析所述工作电极在所述电解质溶液中相对于参比电极的线性扫描伏安曲线来选择的。
2. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于,所述金属氧化物是二氧化锰。
3. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于,所述工作电极选自自由铂、钛和导电玻璃组成的组。
4. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于,所述工作电极是铂盘工作电极。
5. 根据权利要求 3 的方法,其特征在于,所述工作电极是铂盘工作电极。
6. 根据权利要求 1 或 2 或 5 的方法,其特征在于,所述对电极是碳棒对电极。
7. 根据权利要求 3 的方法,其特征在于,所述对电极是碳棒对电极。
8. 根据权利要求 4 的方法,其特征在于,所述对电极是碳棒对电极。
9. 根据权利要求 1、2、5、7、8 中任一个的方法,其特征在于,所述电解质溶液是一种金属阳离子 / 酸电解质溶液。
10. 根据权利要求 3 的方法,其特征在于,所述电解质溶液是一种金属阳离子 / 酸电解质溶液。
11. 根据权利要求 4 的方法,其特征在于,所述电解质溶液是一种金属阳离子 / 酸电解质溶液。
12. 根据权利要求 6 的方法,其特征在于,所述电解质溶液是一种金属阳离子 / 酸电解质溶液。
13. 根据权利要求 1、2、5、7、8、10-12 中任一个的方法,其特征在于,所述金属阳离子是 Mn^{2+} 。
14. 根据权利要求 3 的方法,其特征在于,所述金属阳离子是 Mn^{2+} 。
15. 根据权利要求 4 的方法,其特征在于,所述金属阳离子是 Mn^{2+} 。
16. 根据权利要求 6 的方法,其特征在于,所述金属阳离子是 Mn^{2+} 。
17. 根据权利要求 9 的方法,其特征在于,所述金属阳离子是 Mn^{2+} 。
18. 根据权利要求 1、2、5、7、8、10-12、14-17 中任一个的方法,其特征在于,所述电解质溶液是 $MnSO_4/H_2SO_4$ 溶液。
19. 根据权利要求 3 的方法,其特征在于,所述电解质溶液是 $MnSO_4/H_2SO_4$ 溶液。
20. 根据权利要求 4 的方法,其特征在于,所述电解质溶液是 $MnSO_4/H_2SO_4$ 溶液。
21. 根据权利要求 6 的方法,其特征在于,所述电解质溶液是 $MnSO_4/H_2SO_4$ 溶液。
22. 根据权利要求 9 的方法,其特征在于,所述电解质溶液是 $MnSO_4/H_2SO_4$ 溶液。
23. 根据权利要求 13 的方法,其特征在于,所述电解质溶液是 $MnSO_4/H_2SO_4$ 溶液。
24. 根据权利要求 1、2、5、7、8、10-12、14-17、19-23 中任一个的方法,其特征在于,所述

方法在 0℃至 40℃之间进行。

25. 根据权利要求 3 的方法,其特征在于,所述方法在 0℃至 40℃之间进行。

26. 根据权利要求 4 的方法,其特征在于,所述方法在 0℃至 40℃之间进行。

27. 根据权利要求 6 的方法,其特征在于,所述方法在 0℃至 40℃之间进行。

28. 根据权利要求 9 的方法,其特征在于,所述方法在 0℃至 40℃之间进行。

29. 根据权利要求 13 的方法,其特征在于,所述方法在 0℃至 40℃之间进行。

30. 根据权利要求 18 的方法,其特征在于,所述方法在 0℃至 40℃之间进行。

31. 根据权利要求 1、2、5、7、8、10-12、14-17、19-23、25-30 中任一个的方法,其特征在于,所述方法在大致环境温度下进行。

32. 根据权利要求 3 的方法,其特征在于,所述方法在大致环境温度下进行。

33. 根据权利要求 4 的方法,其特征在于,所述方法在大致环境温度下进行。

34. 根据权利要求 6 的方法,其特征在于,所述方法在大致环境温度下进行。

35. 根据权利要求 9 的方法,其特征在于,所述方法在大致环境温度下进行。

36. 根据权利要求 13 的方法,其特征在于,所述方法在大致环境温度下进行。

37. 根据权利要求 18 的方法,其特征在于,所述方法在大致环境温度下进行。

38. 根据权利要求 24 的方法,其特征在于,所述方法在大致环境温度下进行。

39. 根据权利要求 1、2、5、7、8、10-12、14-17、19-23、25-30、32-38 中任一个的方法,其特征在于,所述预定期间是 30 秒。

40. 根据权利要求 3 的方法,其特征在于,所述预定期间是 30 秒。

41. 根据权利要求 4 的方法,其特征在于,所述预定期间是 30 秒。

42. 根据权利要求 6 的方法,其特征在于,所述预定期间是 30 秒。

43. 根据权利要求 9 的方法,其特征在于,所述预定期间是 30 秒。

44. 根据权利要求 13 的方法,其特征在于,所述预定期间是 30 秒。

45. 根据权利要求 18 的方法,其特征在于,所述预定期间是 30 秒。

46. 根据权利要求 24 的方法,其特征在于,所述预定期间是 30 秒。

47. 根据权利要求 31 的方法,其特征在于,所述预定期间是 30 秒。

48. 根据权利要求 1、2、5、7、8、10-12、14-17、19-23、25-30、32-38、40-47 中任一个的方法,其特征在于,在所述电沉积之前处理所述电解质溶液。

49. 根据权利要求 3 的方法,其特征在于,在所述电沉积之前处理所述电解质溶液。

50. 根据权利要求 4 的方法,其特征在于,在所述电沉积之前处理所述电解质溶液。

51. 根据权利要求 6 的方法,其特征在于,在所述电沉积之前处理所述电解质溶液。

52. 根据权利要求 9 的方法,其特征在于,在所述电沉积之前处理所述电解质溶液。

53. 根据权利要求 13 的方法,其特征在于,在所述电沉积之前处理所述电解质溶液。

54. 根据权利要求 18 的方法,其特征在于,在所述电沉积之前处理所述电解质溶液。

55. 根据权利要求 24 的方法,其特征在于,在所述电沉积之前处理所述电解质溶液。

56. 根据权利要求 31 的方法,其特征在于,在所述电沉积之前处理所述电解质溶液。

57. 根据权利要求 39 的方法,其特征在于,在所述电沉积之前处理所述电解质溶液。

58. 根据权利要求 48 的方法,其特征在于,所述电解质溶液的处理是通过用湿氮气对所述溶液进行除气十分钟来实现的。

59. 根据权利要求 49-57 中任一个的方法,其特征在于,所述电解质溶液的处理是通过用湿氮气对所述溶液进行除气十分钟来实现的。

60. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于,所述参比电极是饱和甘汞 (SCE) 参比电极。

61. 根据权利要求 1 或 60 的方法,其特征在于,所述工作电极在所述电解质溶液中的所述线性扫描伏安曲线是在 5mV/s 扫描速度下、最高 1.6V 的开路电压提供的。

62. 根据权利要求 1、2、5、7、8、10-12、14-17、19-23、25-30、32-38、40-47、49-58、60 中任一个的方法,其特征在于,所述一个或多个预定计时电流阶跃电压选自非扩散限制的和扩散限制的电压范围。

63. 根据权利要求 3 的方法,其特征在于,所述一个或多个预定计时电流阶跃电压选自非扩散限制的和扩散限制的电压范围。

64. 根据权利要求 4 的方法,其特征在于,所述一个或多个预定计时电流阶跃电压选自非扩散限制的和扩散限制的电压范围。

65. 根据权利要求 6 的方法,其特征在于,所述一个或多个预定计时电流阶跃电压选自非扩散限制的和扩散限制的电压范围。

66. 根据权利要求 9 的方法,其特征在于,所述一个或多个预定计时电流阶跃电压选自非扩散限制的和扩散限制的电压范围。

67. 根据权利要求 13 的方法,其特征在于,所述一个或多个预定计时电流阶跃电压选自非扩散限制的和扩散限制的电压范围。

68. 根据权利要求 18 的方法,其特征在于,所述一个或多个预定计时电流阶跃电压选自非扩散限制的和扩散限制的电压范围。

69. 根据权利要求 24 的方法,其特征在于,所述一个或多个预定计时电流阶跃电压选自非扩散限制的和扩散限制的电压范围。

70. 根据权利要求 31 的方法,其特征在于,所述一个或多个预定计时电流阶跃电压选自非扩散限制的和扩散限制的电压范围。

71. 根据权利要求 39 的方法,其特征在于,所述一个或多个预定计时电流阶跃电压选自非扩散限制的和扩散限制的电压范围。

72. 根据权利要求 48 的方法,其特征在于,所述一个或多个预定计时电流阶跃电压选自非扩散限制的和扩散限制的电压范围。

73. 根据权利要求 59 的方法,其特征在于,所述一个或多个预定计时电流阶跃电压选自非扩散限制的和扩散限制的电压范围。

74. 根据权利要求 61 的方法,其特征在于,所述一个或多个预定计时电流阶跃电压选自非扩散限制的和扩散限制的电压范围。

75. 根据权利要求 1、2、5、7、8、10-12、14-17、19-23、25-30、32-38、40-47、49-58、60、63-74 中任一个的方法,其特征在于,所述一个或多个预定计时电流阶跃电压包括在非扩散限制的电压范围内的至少一个电压和在扩散限制的电压范围内的至少一个电压。

76. 根据权利要求 3 的方法,其特征在于,所述一个或多个预定计时电流阶跃电压包括在非扩散限制的电压范围内的至少一个电压和在扩散限制的电压范围内的至少一个电压。

77. 根据权利要求 4 的方法,其特征在于,所述一个或多个预定计时电流阶跃电压包括在非扩散限制的电压范围内的至少一个电压和在扩散限制的电压范围内的至少一个电压。

78. 根据权利要求 6 的方法,其特征在于,所述一个或多个预定计时电流阶跃电压包括在非扩散限制的电压范围内的至少一个电压和在扩散限制的电压范围内的至少一个电压。

79. 根据权利要求 9 的方法,其特征在于,所述一个或多个预定计时电流阶跃电压包括在非扩散限制的电压范围内的至少一个电压和在扩散限制的电压范围内的至少一个电压。

80. 根据权利要求 13 的方法,其特征在于,所述一个或多个预定计时电流阶跃电压包括在非扩散限制的电压范围内的至少一个电压和在扩散限制的电压范围内的至少一个电压。

81. 根据权利要求 18 的方法,其特征在于,所述一个或多个预定计时电流阶跃电压包括在非扩散限制的电压范围内的至少一个电压和在扩散限制的电压范围内的至少一个电压。

82. 根据权利要求 24 的方法,其特征在于,所述一个或多个预定计时电流阶跃电压包括在非扩散限制的电压范围内的至少一个电压和在扩散限制的电压范围内的至少一个电压。

83. 根据权利要求 31 的方法,其特征在于,所述一个或多个预定计时电流阶跃电压包括在非扩散限制的电压范围内的至少一个电压和在扩散限制的电压范围内的至少一个电压。

84. 根据权利要求 39 的方法,其特征在于,所述一个或多个预定计时电流阶跃电压包括在非扩散限制的电压范围内的至少一个电压和在扩散限制的电压范围内的至少一个电压。

85. 根据权利要求 48 的方法,其特征在于,所述一个或多个预定计时电流阶跃电压包括在非扩散限制的电压范围内的至少一个电压和在扩散限制的电压范围内的至少一个电压。

86. 根据权利要求 59 的方法,其特征在于,所述一个或多个预定计时电流阶跃电压包括在非扩散限制的电压范围内的至少一个电压和在扩散限制的电压范围内的至少一个电压。

87. 根据权利要求 61 的方法,其特征在于,所述一个或多个预定计时电流阶跃电压包括在非扩散限制的电压范围内的至少一个电压和在扩散限制的电压范围内的至少一个电压。

88. 根据权利要求 62 的方法,其特征在于,所述一个或多个预定计时电流阶跃电压包括在非扩散限制的电压范围内的至少一个电压和在扩散限制的电压范围内的至少一个电压。

89. 根据权利要求 1、2、5、7、8、10-12、14-17、19-23、25-30、32-38、40-47、49-58、60、63-74、76-88 中任一个的方法,其特征在于,所述一个或多个预定计时电流阶跃电压包括在非扩散限制的电压范围内的两个电压和在扩散限制的电压范围的两个电压。

90. 根据权利要求 3 的方法,其特征在于,所述一个或多个预定计时电流阶跃电压包括在非扩散限制的电压范围内的两个电压和在扩散限制的电压范围的两个电压。

91. 根据权利要求 4 的方法,其特征在于,所述一个或多个预定计时电流阶跃电压包括在非扩散限制的电压范围内的两个电压和在扩散限制的电压范围的两个电压。

92. 根据权利要求 6 的方法,其特征在于,所述一个或多个预定计时电流阶跃电压包括

在非扩散限制的电压范围内的两个电压和在扩散限制的电压范围的两个电压。

93. 根据权利要求 9 的方法,其特征在于,所述一个或多个预定计时电流阶跃电压包括在非扩散限制的电压范围内的两个电压和在扩散限制的电压范围的两个电压。

94. 根据权利要求 13 的方法,其特征在于,所述一个或多个预定计时电流阶跃电压包括在非扩散限制的电压范围内的两个电压和在扩散限制的电压范围的两个电压。

95. 根据权利要求 18 的方法,其特征在于,所述一个或多个预定计时电流阶跃电压包括在非扩散限制的电压范围内的两个电压和在扩散限制的电压范围的两个电压。

96. 根据权利要求 24 的方法,其特征在于,所述一个或多个预定计时电流阶跃电压包括在非扩散限制的电压范围内的两个电压和在扩散限制的电压范围的两个电压。

97. 根据权利要求 31 的方法,其特征在于,所述一个或多个预定计时电流阶跃电压包括在非扩散限制的电压范围内的两个电压和在扩散限制的电压范围的两个电压。

98. 根据权利要求 39 的方法,其特征在于,所述一个或多个预定计时电流阶跃电压包括在非扩散限制的电压范围内的两个电压和在扩散限制的电压范围的两个电压。

99. 根据权利要求 48 的方法,其特征在于,所述一个或多个预定计时电流阶跃电压包括在非扩散限制的电压范围内的两个电压和在扩散限制的电压范围的两个电压。

100. 根据权利要求 59 的方法,其特征在于,所述一个或多个预定计时电流阶跃电压包括在非扩散限制的电压范围内的两个电压和在扩散限制的电压范围的两个电压。

101. 根据权利要求 61 的方法,其特征在于,所述一个或多个预定计时电流阶跃电压包括在非扩散限制的电压范围内的两个电压和在扩散限制的电压范围的两个电压。

102. 根据权利要求 62 的方法,其特征在于,所述一个或多个预定计时电流阶跃电压包括在非扩散限制的电压范围内的两个电压和在扩散限制的电压范围的两个电压。

103. 根据权利要求 75 的方法,其特征在于,所述一个或多个预定计时电流阶跃电压包括在非扩散限制的电压范围内的两个电压和在扩散限制的电压范围的两个电压。

104. 根据权利要求 1、2、5、7、8、10-12、14-17、19-23、25-30、32-38、40-47、49-58、60、63-74、76-88、90-103 中任一个的方法,其特征在于,所述一个或多个预定计时电流阶跃电压与电解质溶液相关。

105. 根据权利要求 3 的方法,其特征在于,所述一个或多个预定计时电流阶跃电压与电解质溶液相关。

106. 根据权利要求 4 的方法,其特征在于,所述一个或多个预定计时电流阶跃电压与电解质溶液相关。

107. 根据权利要求 6 的方法,其特征在于,所述一个或多个预定计时电流阶跃电压与电解质溶液相关。

108. 根据权利要求 9 的方法,其特征在于,所述一个或多个预定计时电流阶跃电压与电解质溶液相关。

109. 根据权利要求 13 的方法,其特征在于,所述一个或多个预定计时电流阶跃电压与电解质溶液相关。

110. 根据权利要求 18 的方法,其特征在于,所述一个或多个预定计时电流阶跃电压与电解质溶液相关。

111. 根据权利要求 24 的方法,其特征在于,所述一个或多个预定计时电流阶跃电压与

电解质溶液相关。

112. 根据权利要求 31 的方法,其特征在于,所述一个或多个预定计时电流阶跃电压与电解质溶液相关。

113. 根据权利要求 39 的方法,其特征在于,所述一个或多个预定计时电流阶跃电压与电解质溶液相关。

114. 根据权利要求 48 的方法,其特征在于,所述一个或多个预定计时电流阶跃电压与电解质溶液相关。

115. 根据权利要求 59 的方法,其特征在于,所述一个或多个预定计时电流阶跃电压与电解质溶液相关。

116. 根据权利要求 61 的方法,其特征在于,所述一个或多个预定计时电流阶跃电压与电解质溶液相关。

117. 根据权利要求 62 的方法,其特征在于,所述一个或多个预定计时电流阶跃电压与电解质溶液相关。

118. 根据权利要求 75 的方法,其特征在于,所述一个或多个预定计时电流阶跃电压与电解质溶液相关。

119. 根据权利要求 89 的方法,其特征在于,所述一个或多个预定计时电流阶跃电压与电解质溶液相关。

120. 根据权利要求 10-12、14-17、19-23、25-30、32-38、40-47、49-58、60、63-74、76-88、90-103、105-119 中任一个的方法,其特征在于,发生所述金属氧化物电沉积的电压取决于所述电解质溶液中所述阳离子的浓度和所述酸的浓度。

121. 根据权利要求 9 的方法,其特征在于,发生所述金属氧化物电沉积的电压取决于所述电解质溶液中所述阳离子的浓度和所述酸的浓度。

122. 根据权利要求 13 的方法,其特征在于,发生所述金属氧化物电沉积的电压取决于所述电解质溶液中所述阳离子的浓度和所述酸的浓度。

123. 根据权利要求 18 的方法,其特征在于,发生所述金属氧化物电沉积的电压取决于所述电解质溶液中所述阳离子的浓度和所述酸的浓度。

124. 根据权利要求 24 的方法,其特征在于,发生所述金属氧化物电沉积的电压取决于所述电解质溶液中所述阳离子的浓度和所述酸的浓度。

125. 根据权利要求 31 的方法,其特征在于,发生所述金属氧化物电沉积的电压取决于所述电解质溶液中所述阳离子的浓度和所述酸的浓度。

126. 根据权利要求 39 的方法,其特征在于,发生所述金属氧化物电沉积的电压取决于所述电解质溶液中所述阳离子的浓度和所述酸的浓度。

127. 根据权利要求 48 的方法,其特征在于,发生所述金属氧化物电沉积的电压取决于所述电解质溶液中所述阳离子的浓度和所述酸的浓度。

128. 根据权利要求 59 的方法,其特征在于,发生所述金属氧化物电沉积的电压取决于所述电解质溶液中所述阳离子的浓度和所述酸的浓度。

129. 根据权利要求 61 的方法,其特征在于,发生所述金属氧化物电沉积的电压取决于所述电解质溶液中所述阳离子的浓度和所述酸的浓度。

130. 根据权利要求 62 的方法,其特征在于,发生所述金属氧化物电沉积的电压取决于

所述电解质溶液中所述阳离子的浓度和所述酸的浓度。

131. 根据权利要求 75 的方法,其特征在于,发生所述金属氧化物电沉积的电压取决于所述电解质溶液中所述阳离子的浓度和所述酸的浓度。

132. 根据权利要求 89 的方法,其特征在于,发生所述金属氧化物电沉积的电压取决于所述电解质溶液中所述阳离子的浓度和所述酸的浓度。

133. 根据权利要求 104 的方法,其特征在于,发生所述金属氧化物电沉积的电压取决于所述电解质溶液中所述阳离子的浓度和所述酸的浓度。

134. 根据权利要求 1、2、5、7、8、10-12、14-17、19-23、25-30、32-38、40-47、49-58、60、63-74、76-88、90-103、105-119、121-133 中任一个的方法,其特征在于,所述金属阳离子以相对低的浓度存在;所述酸以相对高浓度存在;所述阶跃电压处在非扩散限制区间。

135. 根据权利要求 3 的方法,其特征在于,所述金属阳离子以相对低的浓度存在;所述酸以相对高浓度存在;所述阶跃电压处在非扩散限制区间。

136. 根据权利要求 4 的方法,其特征在于,所述金属阳离子以相对低的浓度存在;所述酸以相对高浓度存在;所述阶跃电压处在非扩散限制区间。

137. 根据权利要求 6 的方法,其特征在于,所述金属阳离子以相对低的浓度存在;所述酸以相对高浓度存在;所述阶跃电压处在非扩散限制区间。

138. 根据权利要求 9 的方法,其特征在于,所述金属阳离子以相对低的浓度存在;所述酸以相对高浓度存在;所述阶跃电压处在非扩散限制区间。

139. 根据权利要求 13 的方法,其特征在于,所述金属阳离子以相对低的浓度存在;所述酸以相对高浓度存在;所述阶跃电压处在非扩散限制区间。

140. 根据权利要求 18 的方法,其特征在于,所述金属阳离子以相对低的浓度存在;所述酸以相对高浓度存在;所述阶跃电压处在非扩散限制区间。

141. 根据权利要求 24 的方法,其特征在于,所述金属阳离子以相对低的浓度存在;所述酸以相对高浓度存在;所述阶跃电压处在非扩散限制区间。

142. 根据权利要求 31 的方法,其特征在于,所述金属阳离子以相对低的浓度存在;所述酸以相对高浓度存在;所述阶跃电压处在非扩散限制区间。

143. 根据权利要求 39 的方法,其特征在于,所述金属阳离子以相对低的浓度存在;所述酸以相对高浓度存在;所述阶跃电压处在非扩散限制区间。

144. 根据权利要求 48 的方法,其特征在于,所述金属阳离子以相对低的浓度存在;所述酸以相对高浓度存在;所述阶跃电压处在非扩散限制区间。

145. 根据权利要求 59 的方法,其特征在于,所述金属阳离子以相对低的浓度存在;所述酸以相对高浓度存在;所述阶跃电压处在非扩散限制区间。

146. 根据权利要求 61 的方法,其特征在于,所述金属阳离子以相对低的浓度存在;所述酸以相对高浓度存在;所述阶跃电压处在非扩散限制区间。

147. 根据权利要求 62 的方法,其特征在于,所述金属阳离子以相对低的浓度存在;所述酸以相对高浓度存在;所述阶跃电压处在非扩散限制区间。

148. 根据权利要求 75 的方法,其特征在于,所述金属阳离子以相对低的浓度存在;所述酸以相对高浓度存在;所述阶跃电压处在非扩散限制区间。

149. 根据权利要求 89 的方法,其特征在于,所述金属阳离子以相对低的浓度存在;所

述酸以相对高浓度存在 ;所述阶跃电压处在非扩散限制区间。

150. 根据权利要求 104 的方法,其特征在于,所述金属阳离子以相对低的浓度存在 ;所述酸以相对高浓度存在 ;所述阶跃电压处在非扩散限制区间。

151. 根据权利要求 120 的方法,其特征在于,所述金属阳离子以相对低的浓度存在 ;所述酸以相对高浓度存在 ;所述阶跃电压处在非扩散限制区间。

152. 根据权利要求 134 的方法,其特征在于,所述金属阳离子是浓度 0.01M 的 Mn^{2+} ;所述酸是浓度 0.1M 的硫酸 ;所述阶跃电压是 1.05V。

153. 根据权利要求 135-151 中任一个的方法,其特征在于,所述金属阳离子是浓度 0.01M 的 Mn^{2+} ;所述酸是浓度 0.1M 的硫酸 ;所述阶跃电压是 1.05V。

154. 一种包覆有权利要求 1-153 中任一个所限定的计时电流电沉积方法得到的金属氧化物的工作电极。

155. 一种具有能量存储单元的电气设备,所述能量存储单元包括包覆了根据权利要求 1-153 中任一个所限定的计时电流电沉积方法得到的金属氧化物的电极。

156. 一种确定工作电极的电容的方法,工作电极包覆有根据权利要求 1 至 155 中任一个的计时电流电沉积方法得到的金属氧化物,所述方法包括以下步骤 :

将所述工作电极置于循环电解质溶液中 ;

在 1 小时的期间平衡所述工作电极 ;并且

在开路电压条件下,循环所述工作电极至少 50 次,从而提供可以计算出所述电容的数据。

157. 根据权利要求 156 的方法,其特征在于,所述循环电解质溶液在第二电化学池中。

158. 根据权利要求 156 或 157 的方法,其特征在于,在所述平衡步骤之前清洁所述工作电极。

159. 根据权利要求 158 的方法,其特征在于,所述清洁包括清洗步骤和干燥步骤。

160. 根据权利要求 156、157、159 中任一个的方法,其特征在于,所述循环电解质溶液是氮气除气的 0.5M Na_2SO_4 。

161. 根据权利要求 158 的方法,其特征在于,所述循环电解质溶液是氮气除气的 0.5M Na_2SO_4 。

162. 根据权利要求 156、157、159、161 中任一个的方法,其特征在于,所述开路条件包括相对于饱和甘汞参比电极在 0-0.8V 电压范围内对碳对电极以 5mV/s 循环至少 50 次。

163. 根据权利要求 158 的方法,其特征在于,所述开路条件包括相对于饱和甘汞参比电极在 0-0.8V 电压范围内对碳对电极以 5mV/s 循环至少 50 次。

164. 根据权利要求 160 的方法,其特征在于,所述开路条件包括相对于饱和甘汞参比电极在 0-0.8V 电压范围内对碳对电极以 5mV/s 循环至少 50 次。

165. 根据权利要求 156、157、159、161、163、164 中任一个的方法,其特征在于,所述数据为伏安曲线形式。

166. 根据权利要求 158 的方法,其特征在于,所述数据为伏安曲线形式。

167. 根据权利要求 160 的方法,其特征在于,所述数据为伏安曲线形式。

168. 根据权利要求 162 的方法,其特征在于,所述数据为伏安曲线形式。

超级电容器电极

发明领域

[0001] 本发明涉及超级电容器电极,特别是氧化锰为基体的超级电容器电极,其中的氧化物通过计时电流法电沉积而覆盖于电极上。虽然将在下文中具体参考某些应用以对本发明进行描述,但是应当了解其并不仅限于该特定应用领域。

[0002] 发明背景

[0003] 专利申请文件中的任何关于现有技术的讨论绝不应被视为承认这些现有技术为本领域所公知或构成本领域公知常识的一部分。

[0004] 现代社会所面临的最大挑战之一是能源的有效供给。目前,大部分能源在化石燃料燃烧发电站中产生,这些发电站是环境中的温室气体排放量的主要贡献者。近来,在“可再生”能源,如水电、太阳能、地热能、风能、生物能等的开发和拓展上已经付出了相当大的努力。但是,目前这些新技术中还没有一种具备实际的能力以经济地替代基于化石燃料的电力 [N. S. Lewis, Scientific Challenges in Sustainable Energy Technology, Plenary Lecture 208th Meeting of the Electrochemical Society, Los Angeles, October 2005]。因此,为了利用这些较小规模的、“可再生”形式的能源,未来的能源生产可能将是更为分散和间断的。

[0005] 持续增长的能源需求的主要驱动力之一,是日益扩大的电子产品如计算机、通信设备和可编程的消费类电子产品的规模。为了提高这些产品及其它电子产品的性能,在这类产品中使用的电容器必须有越来越大的容量和越来越高的稳定性。伴随着消费性产品的革命,对于能源储存和能源效率的重要性的认识得到了提高。能源存储有多种途径,尤其是当存储为化学能时,电池、电容器(包括超级电容器)和燃料电池皆为备选项。

[0006] Ragone 已经总结了电池、超级电容器和燃料电池的相关的特性 [D. Ragone, Proc. Soc. Automotive Engineers Conference, Detroit, May 1968]。概括来说,燃料电池以功率密度为代价提供最高的能量密度,而超级电容器的性能基本上是相反的。电池一般位于介于燃料电池和超级电容器之间的区域,其提供高于超级电容器的能量密度和高于燃料电池的功率密度。已有大量的全球范围的研究致力于优化各种电源的性能,以及确定它们的最佳应用。这类研究的焦点被广义地划分为或是先进材料开发(如在本发明的情况下),或是通过组建更高效、更高性能的设备来进行系统开发。

[0007] 在传统的电容器中,能量是通过电荷载体,通常是电子从一个金属板转移出来并把它们沉积到另一个金属板来储存的。这种电荷分离造成了两个板之间的电势差,其可被外部电路利用。以这种方式存储的总能量与存储的电荷数目和板间电势都是成正比的。储存的电荷数量本质上是板的尺寸和材料性能的函数,而板间的电势受介电击穿限制;板间的不同间隔材料导致了不同的电压。对于任何给定尺寸的电容器,优化间隔会带来更高的能量密度。

[0008] 超级电容器的一种形式可以大致被归类为双电层电容器(EDLC),其采用具有高比表面积颗粒或纤维作为电极材料。其它形式的超级电容器包括金属氧化物或导电聚合物。

[0009] 双电层电容器 EDLC 具有相对长的寿命,但由于电荷积累只在双电层的表面,因此 EDLC 的电容一般低于以金属氧化物为基或以导电聚合物为基的超级电容器的电容。以金属氧化物为基的超级电容器中的金属,具有经受多种价态的变化的能力,这就使得快速的还原和快速的氧化反应可以发生。分别对应于放电和充电过程的氧化还原反应,需要离子和电子在电解质和电极之间快速移动。因此,电极优选地具有高的比表面积,并且电极活性物质理想情况下具有高导电性。

[0010] 本发明涉及正在进行的增加或优化超级电容器的能量密度的技术尝试,从而使超级电容器作为动力源而更加广泛地适用。市售的超级电容器是对称的设备(相同的电极),其采用活性碳电极和水溶液(如硫酸)或非水溶液(例如,四烷基四氟硼酸铵的乙腈溶液(tetraalkylammonium tetrafluoroborate in acetonitrile))电解液[P. Simon 和 Y. Gogotsi, *Nature Materials*, 7(11) (2008) 845]。虽然这些设备的性能总体上表现出高的功率密度和长的循环寿命,但是如上所述,其能量密度是有限的。一个提高超级电容器的能量密度的策略是整合一个赝电容电极[B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer-Plenum Publishing Company, New York (1999)];也就是说,电极不但可以在双层存储电荷(如传统的超级电容器电极那样),而且可以进行快速可逆的表面氧化还原反应。由于“法拉第贡献”,这些类型的电极相比于碳基电极具有更大的电容以及更高的密度。因此,其体积能量密度也提高了。

[0011] 典型的超级电容器的电极材料是无定形水合二氧化钌($\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$),该材料已被报道在硫酸的水性电解液中具有超过 900F/g 的比电容[K. Naoi 和 P. Simon, *Interface*, 17(1) (2008) 34]。然而,二氧化钌 RuO_2 的商用范围是有限的,这主要是因为成本。因此,该技术已经在寻找表现出相似性能的合适的替代物。

[0012] 已有文献报道了基于其他金属氧化物和导电聚合物的替代体系具有类似于二氧化钌的性能。其中,金属氧化物由于其较高的能量密度而作为优选[参见 Conway 和 Naoi 上述各自的文章]。在金属氧化物的种类中,基于二氧化锰的体系目前正受到科学界的极大重视[D. Bélanger, T. Brousse 和 J. W. Long, *Interface*, 17(1) (2008) 49]。二氧化锰引起人们的关注,是因为它可以通过多种人工合成的方法形成各种各样的形貌,同时具有良好的法拉第电化学性能、低的成本和相对的环境友好性[例如, W. Feitknecht 和 W. Marti, *Helv. Chim. Acta*, 28(1945) 129. W. Feitknecht 和 W. Marti, *Helv. Chim. Acta*, 28(1945) 149. O. Glemser, G. Gattow 和 H. Meisiek, *Z. anorg. allg. Chem.*, 309(1961) 1. Y. F. Yao 和 H. S. Wroblowa, *J. Electroanal. Chem.*, 223(1987) 107. R. M. McKenzie, *Miner. Mag.*, 38(1971) 493. J. B. Fernandes, B. D. Desai 和 V. N. Kamat Dalal, *J. Power Sources*, 15(1985) 209. E. Narita 和 T. Okabe, *Bull. Chem. Soc., Japan*, 53(1980) 525. M. H. Rossouw, D. C. Liles 和 M. M. Thackeray, *Prog. Batteries and Battery Mater.*, 15(1996)]。

[0013] 例如,专利号为 US 7,199,997 的美国专利公开了一种非对称超级电容器,其所具有的正极端的材料选自二氧化锰、氧化银、硫化铁及它们的混合物。其负极是含碳的活性物质。在优选的实施例中,至少一个电极包含纳米结构/纳米纤维材料。

[0014] 专利号为 CN101286418 的中国专利公开了一种二氧化锰电化学超级电容器。其正

极为具有高电容的二氧化锰材料,负极为高表面积的材料,电解液是含二价阳离子的水溶液,从而组成非对称电化学电容器。由于在相同电解液的不同电化学窗口采用不同的材料,非对称电化学电容器的单体电压可以高达 2V 或更高,并且由于采用二价阳离子作为电解液中的阳离子,正极和负极的比容量得到了提高。

[0015] 本发明涉及利用电沉积的锰氧化物作为超级电容器电极。虽然通过电沉积法获得锰氧化物不是新发现的 – 事实上,二氧化锰的商业化生产主要靠电沉积 – 但由现有的工艺生产的物质是用于碱性电池的,而不是用于超级电容器。

[0016] 商用超级电容器采用活性炭电极,通常其比电容的最高值大约在 150F/g。二氧化锰电极材料的比电容之前最高报道为 800F/g 左右。此外,迄今为止,所有超级电容器的电极材料的比电容最高的是水合二氧化钨的比电容(~ 1300F/g)。

[0017] 一般来讲,将本发明与之前的技术区别开来的,首先是进行电沉积所用的时间。二氧化锰的商业化生产,一般大约需要三周时间实现。然而,在超级电容器的文献中,已经报道过电沉积经过一分钟左右或更长的时间。相比之下,本申请惊人地显示出二氧化锰的电沉积经过从几秒到最多约 30 秒的时间即达到优异的性能,这可能是由于沉积物表面积增加的结果。其次,本申请所使用的电解质与现有的超级电容器的文献中所使用的电解质不同。第三,在本发明中,就其不涉及干燥步骤而言,电沉积与检测状态之间的转换有着明显的不同。这可能有保留电沉积的二氧化锰孔隙结构的效果,如果它被干燥,效果会大为降低。最后,锰氧化物的电沉积有额外的优势,它生产的电极已经处在一个合适的状态以包含在一个超级电容器设备之中。

[0018] 申请人已注意到在水性电解液中电沉积的二氧化锰薄膜的优异和令人惊讶的性能。该电沉积的材料的主要优点之一是其固有的加工特性,因为相对于需要多个处理步骤的替代的粉末涂布的方法,其只需要极少的额外处理。另一个优势在于通过这样一个工艺所生产的材料的电容。这种材料通常具有的比电容在约 2000F/g 到约 4000F/g 范围内。

[0019] 本发明的一个目的是克服或改善至少一个现有技术的缺陷,或提供一种有用的替代方案。

[0020] 本发明的一个特别优选的形式的一个目的是提供一种为超级电容器的电极进行包覆的方法,该涂层具有相对高的比表面积和相对好的导电性,超级电容器在高速充电和放电周期中能够理想地保持一个相对较高的比电容。

[0021] 本发明的一个附加的优点是使用发明的电沉积工艺提供了一种电极。虽然发明的电沉积工艺的首选基体是铂,但是其它任何合适的基体都可以使用,特别合适的备选项包括钛和导电玻璃。

[0022] 除文意明显另有所指之外,在说明书和权利要求中,“包含”、“包括”及类似的词语被解释为与排它或详尽一切含义相反的含有的意思,也就是说,为“包括但不限于”的意义。

[0023] 虽然发明将参照具体的例子来进行描述,但是本领域的技术人员应当知道本发明也可以其它的形式实施。

[0024] 发明概述

[0025] 根据本发明的第一方面,提供了一种在工作电极上计时电流法电沉积金属氧化物的方法,所述方法包括以下步骤:

[0026] 在电化学池中提供一个工作电极;一个对电极;和包含所述金属的阳离子和酸的

电解液；

[0027] 在所述电化学池中有机关联所述工作电极、所述对电极和所述电解液；在一段预定期间内将一个或多个预定计时电流阶跃电压施加到所述电化学池，从而在所述工作电极上产生所述金属氧化物的电沉积。

[0028] 本发明中使用的术语“工作电极”指向的含义是在其上发生电沉积的基体。

[0029] 在一个实施例中，所述金属选自过渡金属组成的组。更优选地，所述金属选自自由锰、钛和钨组成的组。在一优选的实施例中，所述金属氧化物是二氧化锰。

[0030] 在一个实施例中，所述工作电极选自自由铂、钛和导电玻璃组成的组。优选地，所述工作电极为铂盘工作电极。在一个实施例中，所述对电极为碳棒对电极。

[0031] 在一个实施例中，所述电解液是金属阳离子/酸电解液。优选地，所述电解液包括浓度在约 0.001 至约 1.0M 范围内的所述金属阳离子。在一个实施例中，所述金属阳离子为 Mn^{2+} 。在一个实施例中，所述电解液包含浓度最大为约 1.0M 的所述酸。优选地，所述酸为硫酸 H_2SO_4 。在一优选的实施例中，所述电解液是一种 $MnSO_4/H_2SO_4$ 溶液。

[0032] 在一个实施例中，所述方法在约 0°C 至约 40°C 范围内进行。优选地，所述方法在大致环境温度下进行。

[0033] 在一个实施例中，所述预定期间为约 5 至约 60 秒。优选地，所述预定期间为约 30 秒。

[0034] 在一个特别优选的实施例中，工作电极为铂，对电极为碳，预定期间为约 30 秒，电解液为 0.001M $MnSO_4/0.1M H_2SO_4$ ，并将一个或多个预定计时电流阶跃电压施加到电化学池导致一薄层二氧化锰包覆在铂工作电极的表面。得到的被包覆的电极被发现具有约 2000F/g 至约 4000F/g 范围的比电容。

[0035] 在一个实施例中，在所述电沉积之前处理所述电解液。优选地，所述电解液的处理是通过将所述溶液用湿氮气除气约十分钟来实现的。

[0036] 在一个实施例中，所述一个或多个预定计时电流阶跃电压选自于对所述工作电极在电解液中相对于参比电极的线性扫描伏安曲线的分析。

[0037] 在一个实施例中，所述参比电极为饱和甘汞 (SCE) 参比电极。优选地，所述工作电极在所述电解液中的所述线性扫描伏安曲线是由在 5mV/s 扫描速度下最高 1.6V 的开路电压提供的。

[0038] 在一个实施例中，所述一个或多个预定计时电流阶跃电压选自非扩散限制和扩散限制的电压范围。

[0039] 在一个实施例中，所述一个或多个预定计时电流的阶跃步电压包括至少有一个在非扩散限制的电压范围内和至少一个在扩散限制的电压范围内。优选地，所述一个或多个预定计时电流的阶跃电压包括两个在非扩散限制的电压范围内的和两个在扩散限制的电压范围内的。在一个实施例中，所述一个或多个预定计时电流的阶跃电压与电解液相关。

[0040] 在一个实施例中，所述金属氧化物电沉积发生的电压依赖于所述电解液中的所述阳离子的浓度和所述酸的浓度。

[0041] 在一个实施例中，所述金属阳离子以相对低的浓度存在；所述酸以相对高的浓度存在；所述阶跃电压处在非扩散限制的区间内。最优选地，所述金属阳离子是浓度约为 0.01M 的 Mn^{2+} ；所述酸是浓度约为 0.1M 的 H_2SO_4 ；所述电压为 1.05V。

[0042] 根据本发明的第二个方面,提供了一个包覆有金属氧化物的工作电极,其金属氧化物根据本发明的第一方面定义的计时电流电沉积的方法得到。

[0043] 根据本发明的第三个方面,提供了一个具有能量存储单元的电气设备,该能量存储单元包含的电极被包覆有采用根据本发明的第一方面定义的计时电流电沉积的方法得到的金属氧化物。

[0044] 根据本发明的第四个方面,提供了一个包覆有金属氧化物并且具有大于约 1300F/g 的比电容的电极。优选地,所述比电容在约 2000F/g 至约 4000F/g 之间。

[0045] 在一个实施例中,所述金属氧化物是二氧化锰。在另一个实施例中,所述电极是铂、钛或导电玻璃。优选地,所述电极是铂。

[0046] 在一个实施例中,包覆在所述电极上的金属氧化物的厚度达到约 40nm。在一个实施例中,所述金属氧化物是相对多孔的。优选地,所述金属氧化物以低于约 4.0g/cm³ 的密度包覆在所述电极上。

[0047] 在一个实施例中,所述金属氧化物具有比表面积(BET) $\geq 1000\text{m}^2/\text{g}$ 。优选地,所述金属氧化物具有约 1300m²/g 的比表面积(BET)。

[0048] 根据本发明的第五个方面,提供了一个用于超级电容器的电极,所述电极被金属氧化物包覆并且具有大于约 1300F/g 的比电容。优选地,所述比电容在约 2000F/g 至约 4000F/g 之间。

[0049] 在一个实施例中,所述金属氧化物是二氧化锰。在另一个实施例中,所述电极是铂、钛或导电玻璃。优选地,所述电极是铂。

[0050] 在一个实施例中,包覆在所述电极上的所述金属氧化物的厚度达到 40nm。在一个实施例中,所述金属氧化物是相对多孔的。优选地,所述金属氧化物以低于约 4.0g/cm³ 的密度包覆在所述电极上。

[0051] 在一个实施例中,所述金属氧化物具有比表面积(BET) $\geq 1000\text{m}^2/\text{g}$ 。优选地,所述金属氧化物具有约 1300m²/g 的比表面积(BET)。

[0052] 根据本发明的第六个方面,提供了一种包覆有金属氧化物的电极,当用于电气设备时,所述电极具有大于约 1300F/g 的比电容。优选地,所述比电容在约 2000F/g 至约 4000F/g 之间。

[0053] 根据本发明的第七个方面,提供了一种电极,电极包括基体和其上的过渡金属涂层,所述涂层的厚度约 40nm,且比表面积(BET) $\geq 1000\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0054] 在一个实施例中,所述电极具有约 1300m²/g 的比表面积(BET)。在另一个实施例中,所述金属氧化物为二氧化锰。

[0055] 根据本发明的第八方面,提供了一种确定包覆有金属氧化物的工作电极的电容的方法,其中金属氧化物根据本发明的第一方面定义的计时电流电沉积的方法得到,所述方法包括以下步骤:

[0056] 将所述工作电极置于循环电解液中;

[0057] 在第二段预定期间平衡所述工作电极;以及

[0058] 在开路条件下,将所述工作电极循环预定的循环次数,从而提供可以计算所述电容的数据。

[0059] 在一个实施例中,所述循环电解液置于第二电化学池中。在一个实施例中,所述工

作电极在所述平衡步骤前进行清洁。优选地,所述清洁包括清洗步骤和干燥步骤。

[0060] 在一个实施例中,所述第二预定期间为 1 小时左右。在另一个实施例中,所述循环电解液是氮气鼓泡的 0.5M Na_2SO_4 。

[0061] 在一个实施例中,所述开路条件包括在相对于饱和甘汞参比电极约 0 至约 0.8V 的电压下对碳对电极以 5mV/s 循环至少 50 次。在一个实施例中,所述数据为伏安曲线形式。

[0062] 附图简要说明

[0063] 参考以下附图,仅以举例的方式描述本发明的优选的实施例:

[0064] 图 1 是一个电化学池的示意图。工作电极(铂)被标示为“WE”,对电极(碳)被标示为“CE”,参比电极(饱和甘汞电极)被标示为“RE”。气体输入/气体输出端口是用于采用潮湿氮气为电解液除气的;

[0065] 图 2 是从铂工作电极在 0.1M 的 Mn^{2+} (以 MnSO_4 存在)和浓度从 0.001 到 0.1M 的 H_2SO_4 中扫描得到的线性扫描伏安的实例;

[0066] 图 3 示出了所提出的本发明二氧化锰电沉积的反应途径(见途径 A, B 和 C, 下方)。在实践中,三者的结合是可能的;

[0067] 图 4 显示了在 0.1M Mn^{2+} (以 MnSO_4 存在)和 0.001M H_2SO_4 的电解液的情况下所产生的计时电流数据的典型实例。0.95 和 1.05V 的步骤是活化控制的,而 1.15 和 1.25V 的步骤是传质控制的;

[0068] 图 5 显示了一个在计时电流沉积期间(周期=30 秒)内传输的电荷数量的实例。在该情况下,电解液由在 0.01M H_2SO_4 中不同含量的 Mn^{2+} (0.001-1.0M, 以 MnSO_4 存在)组成;

[0069] 图 6 是根据本发明制造的电沉积二氧化锰的电极的典型的伏安曲线;

[0070] 图 7 描绘了根据本发明在铂电极上电沉积的二氧化锰的循环寿命的实例(相对于循环次数的电容);

[0071] 图 8a 显示电沉积的二氧化锰试样在第 50 次循环时的比电容与 Mn^{2+} 浓度 (0.001M) 相关;

[0072] 图 8b 显示电沉积的二氧化锰试样在第 50 次循环时的比电容与 Mn^{2+} 浓度 (0.01M) 相关;

[0073] 图 8c 显示电沉积的二氧化锰试样在第 50 次循环时的比电容与 H_2SO_4 浓度 (0.1M) 的相关;

[0074] 图 9 表明沉积温度对根据本发明生产的铂电极上电沉积的二氧化锰的电容的影响;

[0075] 图 10 显示了沉积时间对比电容的影响,并证实了本发明相对短的沉积期间提供了相对优化的电容;以及

[0076] 图 11 是在碱性和酸性电解液中的锰放电机理的示意图。

[0077] 本发明的优选实施例

[0078] 仅以举例的方式描述本发明的一个优选的实施例,参考附图中的图 1,其中用于电沉积的池子由 250 毫升的玻璃烧杯和加工的聚四氟乙烯盖子组成。电极为一个环氧体铂盘工作电极(WE) (1.325cm^2)、一个碳棒对电极(CE)、和一个饱和甘汞参比电极(RE),除另有说明外,报告的所有电压均是相对于参比电极的。温度为环境温度(即 $22.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$),然而其可以通过采用冰水浴变为 $0.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$,或通过使用一个恒温控制加热套而变为大约

40℃。

[0079] 首先在酸性过氧化氢浴(0.1M H_2SO_4 +10% H_2O_2)中清洗工作电极以除去从先前的实验中残余的所有的二氧化锰。然后在1 μm 氧化铝颗粒涂覆的湿布上摩擦两分钟左右以对铂进行抛光。然后用 Milli-Q 超纯水彻底冲洗电极以在用无绒纸拍干步骤之前去除所有附着的氧化铝颗粒。然后将洁净的工作电极与对电极和参比电极一起放入电化学池中,加入曾用湿氮气除气约 10 分钟的含 0.01M MnSO_4 和 0.1M H_2SO_4 的电解液,将电解液、WE、CE 和 RE 在池中互相有机关联。

[0080] 为了确定合适的计时电流阶跃电压,以 5mV/s 的速度、最高 1.6V 开路电压下测定电解液中 WE 的线性扫描伏安曲线。对得到的伏安曲线进行分析,并选择适当的阶跃电压;在非扩散限制电压范围中选择两个(即 0.95 和 1.05V),和在扩散限制电压范围中选择两个(即 1.15 和 1.25V)。选定的计时电流电压与 Mn^{2+} 浓度和酸浓度相关。

[0081] 阶跃电压一旦已经确定,WE 即被清洗然后放回池中。然后进行计时电流,将 WE 的电压从开路电压步进到先前确定的一个阶跃电压约 30 秒以在铂 WE 上有效电沉积二氧化锰。在此之后,立即从池子中取出 WE,用 Milli-Q 水彻底清洗以去除所有附着的电解液,然后用无绒纸拍干。

[0082] 然后把包覆了的 WE 直接浸入含有氮气鼓泡的 0.5M Na_2SO_4 的第二个类似的池子中,并允许在开路条件下平衡 1 小时。经过这段时间,二氧化锰包覆的 WE 在 5mV/s 速度下相对于 RE 在 0.0-0.8V 电压范围内循环至少 50 次,再次使用碳 CE 和饱和甘汞 RE。

[0083] 由此产生的二氧化锰包覆 WE 被发现具有大于 1300F/g 并且通常在约 2000F/g 至 4000F/g 范围内的极好的比电容。

[0084] 实验

[0085] 在该工作中所用的主要材料是 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich 公司;>99.5%)、浓 H_2SO_4 (Sigma Aldrich 公司;>98%) 和 Na_2SO_4 (Sigma-Aldrich 公司;>99%)。所有这些化学品的溶液都是用 Milli-Q 超纯水(>18M Ω 电阻)配制的。二氧化锰电沉积在含量范围为 0.001-1.0M Mn^{2+} 和 0.0-1.0M H_2SO_4 组成的电解液中进行。采用 0.5M Na_2SO_4 电解液来评价电沉积的二氧化锰试样作为超级电容器电极的性能。

[0086] 用于电沉积的池子的示意图如图 1 所示。它由加工的聚四氟乙烯盖子和 250 毫升玻璃烧杯组成。所用的电极为一个环氧体铂盘工作电极(1.325 cm^2),一个碳棒对电极,和一个饱和甘汞参比电极(SCE),除另有注明外,报告的所有电压均是相对于参比电极的。大多数实验在室温(22.0 $\pm$ 0.5℃)下进行。但是,一部分实验在冰水浴中 0.0 $\pm$ 0.5℃ 下进行,或通过使用一个恒温控制加热套($\pm$ 1℃)而在提高的温度下进行。

[0087] 任何电沉积实验之前,在酸性过氧化氢浴(0.1M H_2SO_4 +10% H_2O_2)中化学清理铂电极以除去从先前的实验中残余的所有二氧化锰。然后在 1 μm 氧化铝颗粒涂覆的湿布上摩擦(2 分钟)对铂进行机械抛光。然后用 Milli-Q 超纯水彻底冲洗电极以在无绒纸拍干步骤之前去除所有附着的氧化铝颗粒。然后将洁净的工作电极与对电极和参比电极一起放入电化学池中,加入曾用湿氮气除气约 10 分钟的 $\text{MnSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 电解液。

[0088] 发明人采用计时电流法将二氧化锰电沉积在基体上。首先确定合适的计时电流阶跃电压,在 5mV/s 速度、最高 1.6V 开路电压下采用 Echem 软件控制的 Perkin-ElmerVMP 16-channel 恒电位器在选定的电解液中测定铂的线性扫描伏安曲线。从该伏安曲线中选

择适当的阶跃电压；在非扩散限制电压范围中选择两个，和在扩散限制电压范围中选择两个。二氧化锰电沉积所用的电压依赖于电解液中 Mn^{2+} 的浓度和酸的浓度，正因为如此，计时电流电压的选择取决于电解液而有所不同。一旦确定阶跃电压后，清洗铂电极然后将其放回到电沉积池中。然后进行计时电流实验，在一段合适的时间内，通常为 30 秒，将铂电极电压从 OCV 步进到之前确定的一个阶跃电压。在此之后，立即从电化学池中取出铂电极，用 Milli-Q 水彻底清洗以去除所有附着的电解液，然后用无绒纸拍干。然后把它直接浸入含有氮气鼓泡的 0.5M Na_2SO_4 的第二类似的电化学池中并使之在开路条件下平衡 1 小时。经过这段时间，二氧化锰电极在 5mV/s 速度下相对于 SCE 在 0.0-0.8V 电压范围内循环至少 50 次，再次使用碳对电极和 SCE 参比电极。

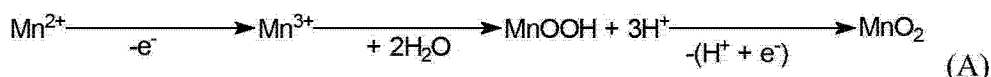
[0089] 图 2 提供了一个测量沉积伏安行为的典型实例。观察到的伏安波对应于 Mn^{2+} 氧化成 MnO_2 和氧气释放的叠加。该预期是考虑到两个氧化还原半反应完全相同的 E° 值的 [M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, National Association of Corrosion Engineers, Houston(1974)]；即，



[0092] $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ 氧化还原对的 E° 值假定为二氧化锰相生成的是热力学稳定的 $\beta\text{-MnO}_2$ ，虽然文献指出这些条件下生成的相为亚稳的 $\gamma\text{-MnO}_2$ [C. B. Ward, A. I. Walker 和 A. R. Taylor, Prog. Batt. Batt. Mater., 11(1992)40]。参考图 2，观察到两个氧化还原过程的电压移向更正的值，并且峰值电流降低，特别是对于 $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ 氧化还原对。考虑每个半反应的能斯特方程，移至更高的电压是有道理的。然而，峰值电流的下降就不那么简单了，需要考虑二氧化锰的电沉积机理。

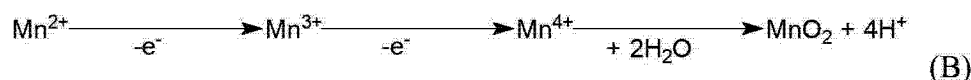
[0093] 二氧化锰电沉积的文献指出过程可能遵循的三个可能的反应途径，其依赖于所采用的实验条件，即电解液组成 (Mn^{2+} 和 H_2SO_4 的浓度)、温度和电流密度；图 3 包含了这些途径的概要。电沉积过程的第一步公认为是 Mn^{2+} 到 Mn^{3+} 的氧化。在此之后，电解液中 Mn^{3+} 的行为决定整个过程将采取的主要反应途径，以下简称途径 A、B 和 C。

[0094]



[0095] 在途径 A 中，可溶性 Mn^{3+} 在非配位水介质中是亚稳的，其水解形成固体 MnOOH 沉淀在电极表面。 MnOOH 可以随后经历拓扑固态氧化形成二氧化锰。当可溶性 Mn^{3+} 是不稳定的，如在弱酸性条件下时，这种途径是优选的。此外，生成的 MnOOH 的结构被认为决定了由此产生的二氧化锰的结构。

[0096]



[0097] 在途径 B 中，在最初发生 Mn^{2+} 到 Mn^{3+} 的氧化过程后，紧接着发生另一单电子氧化过程形成 Mn^{4+} ，鉴于在没有好的配位体的水性电解液中可溶性 Mn^{4+} 的存在还没有被报道过，该 Mn^{4+} 立即水解形成 MnO_2 沉积在电极上。这一途径的存在是可疑的，因为不论采用何种扫描速度，没有电化学证据（参见图 2）显示两个连续的氧化还原过程。

[0098]



[0099] 在途径C中,在第一氧化步骤中产生的亚稳 Mn^{3+} 的寿命是足够长的,这样其就可以与另一 Mn^{3+} 离子反应并且不成比例地形成 Mn^{2+} 和 Mn^{4+} , 其中的后者立即水解以在电极表面沉积 MnO_2 。这些电解液条件通常包括较高酸浓度的电解液。

[0100] 除了这些描述的反应途径,实际上,途径A、B和C的组合也有可能发生,由此产生产物二氧化锰。产物二氧化锰的晶体结构和形貌随电解液条件与主要反应机理而改变。

[0101] 从每个被研究的电解液的线性扫描伏安数据(例如,图2)中,选择了四个阶跃电压;两个为低于峰值电压的电压,在这种情况下反应动力学是活化控制的;还有两个高于峰值电压,其反应动力学是传质控制的(主要是扩散,虽然在某些情况下迁移也可能有贡献)。在 0.001M H_2SO_4 中的 0.1M Mn^{2+} 情况下,所获得的计时电流数据的一个典型实例如图4所示。

[0102] 为了使在不同条件下制备的电极之间得以比较,必须确定沉积在电极表面的二氧化锰的质量。最明显的办法是通过数值积分计时电流沉积期间通过的电荷量来确定,然后将其转化为二氧化锰的质量。图5包含一个在计时电流沉积期间的二氧化锰的理论质量的例子,假定产物是按化学计量的二氧化锰。此外,假设二氧化锰密度为 $4.0\text{g}/\text{cm}^3$, 并且生成致密的沉积物,通过的电荷为 0.05C ($22.5\mu\text{gMnO}_2$) 时电极的厚度为 $\sim 40\text{nm}$ 。这些计算被认为仅是一个粗略的估计,因为电极的许多化学、电化学和形态学特征会偏离理想行为。

[0103] 首先,一个众所周知的事实是,大部分二氧化锰试样实质上是非化学计量的,这意味着,如果 Mn(IV) 不是唯一存在的氧化态,则还必须有某种形式的反离子存在以平衡结构中的电荷。例如,在图3的途径A中, Mn(III) 态的 MnOOH 是一个中间体,其中一个质子被包括进结构中以补偿 Mn(III) , 而不是 Mn(IV) 。在许多情况下,部分氧化是可能的,特别是对于较低的计时电流阶跃电压,这意味着结构中可能有相当大比例的 Mn(III) 。此外,在本发明所用的电沉积电解液中,质子替代是最有可能的电荷补偿形式。当然,在含有碱或碱土金属阳离子的电解液中,它们可以很容易地纳入二氧化锰为主的结构中 [V. M. Burns, R. G. Burns 和 W. K. Zwicker, Proc. MnO_2 Symp., Vol. 1, Eds. A. Kozawa 和 R. J. Brodd (1975) 288. R. G. Burns 和 V. M. Burns, Proc. MnO_2 Symp., Vol. 1, Eds. A. Kozawa 和 R. J. Brodd (1975) 306. R. G. Burns 和 V. M. Burns, Proc. MnO_2 Symp., Vol. 2, Eds. B. Schumm, H. M. Joseph 和 A. Kozawa (1980) 97]。阳离子替代进入二氧化锰结构的实际结果将是分子量的增长,并且进而是沉积物质量的增长。二氧化锰也已知是一种相对水合的物质,随着加热去除的质子,例如,被视为结构水。此外,二氧化锰的表面也是亲水性的,这意味着它会相当有效地吸附并保持大气中的水。虽然并不直接关系到沉积物的分子量,但是这种表面结合水对于电极材料的质量是有贡献的。

[0104] 在图2中也证明了二氧化锰电沉积与析氧反应的交叠,特别是对于较高的阶跃电压。因此,在计时电流实验期间部分通过的电荷会导致析氧,因而对电极的最终质量没有贡献。在这种情况下计算出的质量会大于实际沉积的质量。同样,二氧化锰电沉积的主要途径也可以对生成的沉积物的质量产生重大影响。在图3描述的各途径中,有一步需要可溶的中间体水解或歧化并水解以形成一个可以在电极表面沉淀的物种。当然,这种水解或歧化过程在电极表面的相对位置对于确定锰沉积在电极上所占的分数是至关重要的。如果中

间体的寿命相对较长,它可以在水解或歧化前扩散或迁移以远离电极表面,这意味着它会有效地从沉积物中消失。因此,充电效率会低于 100%,并且沉积质量会低于预期。

[0105] 从形态学来看,产生的二氧化锰形成致密的沉积物也是不可能的。与本发明所产生的二氧化锰薄膜相反,大多数电沉积二氧化锰,可以具有 10–100m²/g 范围内的 BET 表面积,这种表面大部分具有孔洞,尤其是微孔。此外,化学沉淀的二氧化锰倾向于具有更高的 BET 表面积。即使是采用热法生产的二氧化锰的最致密形式 (β -MnO₂; 5.1g/cm³ [G. Aylward 和 T. Findlay, SI Chemical Data, 6th Edition, John Wiley & Sons (2008)]), 其 BET 表面积仍高达 ~10m²/g。因此,按照本发明生产的薄膜材料极有可能是相当多孔的,这导致了比预计的厚得多的沉积物。最终,该多孔性对于超级电容器的性能将是有益的,因为它允许更多的表面积暴露于电解液中。

[0106] 本发明并没有试图表征根据本发明制造的任何沉积物的形貌或晶体结构的原因很简单,当沉积有二氧化锰的电极从镀液中取出并干燥,由于这对于结构分析或成像是必要的,但材料的性能会改变,因此进行结构和形貌的检测是一个悬而未决的问题。有文献表明,当制备并干燥二氧化锰样品时,其形貌变化显著,尤其是材料的多孔性特征大为减弱。此外,相对未知的是干燥对于二氧化锰的表面化学的影响,例如,表面结晶,水合,反应性,结合极性等。

[0107] 沉积后,二氧化锰包覆的铂电极从电解槽中被取出,用 Milli-Q 超纯水彻底清洗,拍干,然后立即转移到一个含有循环电解液的电化学池中。经过一个小时的平衡,电极通过动电位循环以评估其性能。图 6 显示了一个典型的从电沉积二氧化锰的电极得到的伏安曲线;其表现符合对于超电容电极材料的预期。确定在每个周期内通过的阳极和阴极电荷,然后转换为电容。

[0108] 图 7 显示了一个基于循环周期下的电容如何变化的典型的实施例;电容随循环而略有增加,这很可能是由于暴露于电解液的表面的逐步扩展,这或者是更多的电解质渗透到材料孔隙的结果,或者归因于在还原过程中的结构膨胀导致的二氧化锰的某些机械破坏。在后一种情况下,在循环结束后,没有证据证明沉积物丧失了对铂基体的黏附。在图 7 中也直接地显示出电极的非常高的比电容,其是假定所有电荷均与二氧化锰的电沉积有关而计算得到的。

[0109] 图 8 包含了制备的所有电极的比电容数据。如前所述,获得的比电容远远超过先前文献的报道的数据 [S. C. Pang, M. A. Anderson 和 T. W. Chapman, JElectrochem. Soc., 147 (2) (2000) 444]。即使在可能使质量远离其理论值的误差范围内,获得的电容是可观测的。考虑到已考虑的电解质的基体,及其相应的电容,可以得出结论,在本发明所采用的条件下,当使用较高浓度的 H₂SO₄ 和较低浓度的 Mn²⁺ 时,并且也当阶跃电压处在活化控制区而不是传质控制下时,可以得到最大电容。

[0110] 为解释该现象,必须首先假定沉积物可以接触到电解液的比表面积与得到的电容是成正比的。这是一个合理的假设,由于所有电沉积的二氧化锰样品均来自相似的电解液,因此这些材料的化学性质可以预计是相似的;即相比于其它试样,不存在不同的外来阳离子影响某一试样的表面化学性质,同理可以预计材料的晶体结构是类似的。因此,这些电沉积条件被认为会产生最高表面积的沉积物。

[0111] 在 H₂SO₄ 浓度较高的电解液中,可溶性 Mn³⁺ 中间体的稳定性已被证明是提高的,

这意味着其寿命在水解或歧化前更长了。使用较高的硫酸浓度的另一个后果是,它提供了一个支持电解质,使得 Mn^{2+} 的传质主要通过扩散,而不是扩散和迁移的组合(这将使传质更快)。另外,使用低 Mn^{2+} 浓度意味着扩散到电极表面的传质将再次变得相对缓慢。当与活化控制沉积电压相结合时,这种情况下传质的驱动力(体液与电极表面的活性梯度)又没有那么小, Mn^{2+} 到达电极表面的速度会再次变慢。

[0112] 在组合中,体系的上述每个特点表明,对于性能最好的电极,和因此最高表面积的电极,向电极表面的 Mn^{2+} 的传质必须尽可能地慢。作为在这些情况下二氧化锰的生长机理的一种意见,似乎是结晶成核为主,这样在结构中的孔隙填满而形成致密沉积物之前获得最大表面积。

[0113] 为支持这些假设,采用 0.1M H_2SO_4 中 0.01M Mn^{2+} 的电解液、一个活化控制的阶跃电压、在相对于室温的更低和更高两个温度(即 0°C 和 40°C)进行了一系列电化学实验。当然,低温下传质的扩散系数将变低,而在高温下相反。

[0114] 由图 9 中的电容数据显示,通过降低温度以减缓传质具有提高得到的电容的作用,从而支持发明人的关于传质和形貌的理论。此外,也可能是温度升高提高了沉积物形成时的晶体生长的速率。当然,还会有降低可利用的比表面积的效果以及因此降低电容的效果。

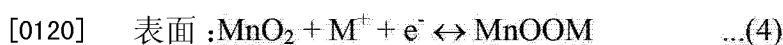
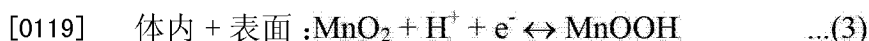
[0115] 进行了另一套实验,以探讨在不同时间段沉积二氧化锰的电沉积期间的晶体生长机理,然后测量从所生成的电极中得到的电容。再次使用 0.1M H_2SO_4 中 0.01M Mn^{2+} 的电解液和活化控制的跨步电压,在 10 秒至 5 分钟范围内的不同时间内进行二氧化锰的电沉积。由此产生的电容数据如图 10 所示。如果随着沉积时间的增加二氧化锰的电沉积以相同的方式继续,人们应该期待一个恒定的比电容。电容减小的事实表明,可得到的表面积也随着时间的推移而减少。如上所述,在分析了电沉积条件的影响后,在沉积的初始阶段结晶成核显然占主导地位。然而,随着时间的推移,不是继续更多的晶体形核和增加表面积,而是代之以以填充或关闭孔隙的方式沉积二氧化锰,从而限制了可得到的表面积。这可能是通过最初沉积的晶体的晶体生长,或者通过孔隙内形核。

[0116] 超级电容电极材料的关键特征是它有能力进行快速可逆的表面氧化还原反应。二氧化锰在电化学循环中的氧化还原化学是非常复杂的,当电解液是酸性、碱性或中性时具有明显不同的反应。这些过程的概要如图 11 所示。在一个碱性电解液中,二氧化锰首先进行质子插入。对于二氧化锰的大部分相态,随后进行所得到的 Mn(III) 物种的溶液化。例外的是水钠锰矿相,其作为质子插入导致晶格应变增加的结果,经过结构重组后形成电化学惰性的 Mn_3O_4 。插入发生的程度(Δ)依赖于二氧化锰相及其在结构中传输质子的能力。然而, Mn(III) 的溶液化程度,取决于二氧化锰表面的放电深度和电解液的碱浓度。例如, $\gamma\text{-MnO}_2$ 可以在其整个结构中非常好地插入和分散质子,所以在溶液化发生前 $\Delta \rightarrow 0.9$ 。然而, $\beta\text{-MnO}_2$ 是缺乏质子的,这意味着其表面成分接近 $\text{MnOOH}_{0.9}$,但其放电的整体深度是相当低的。在任一种情况下,会通过更高浓度的碱性电解液(例如 7M)而加强第二步的溶液化,实际上甚至当浓度为 1M 时电解液中伴随发生非常轻微的分散。如果电极电压适当地低,可溶性 Mn(III) 随后能够还原为 Mn(II) ,其在整个电极中以 Mn(OH)_2 形式立即沉淀。即使发生轻微溶液化,该第二个电子还原可能发生,尽管由于 Mn(OH)_2 实质上是一个绝缘体而在活性物质表面上的程度非常小。溶液化实际上提高了钝化发生前 Mn(OH)_2 在整个电极中的分

散。即使在理想的情况下,该第二电子还原只有 ~40% 有效。

[0117] 在碱性和酸性电解液中二氧化锰的还原有许多相似之处。第一步仍然是质子插入,然后通过许多不同途径形成 Mn^{2+} , 其溶于酸性电解液。途经包括:(i) 固态 Mn(III) 物种的直接还原;(ii) Mn(III) 溶液化,紧跟着其还原为可溶性 Mn(II) ;或者 (iii) 可溶性 Mn(III) 歧化以形成可溶性 Mn(II) 和不溶性 Mn(IV) (如 MnO_2)。在任何情况下,形成 Mn(II) 是有些优势的,因为它避免了电极表面的钝化。但是,它在电解液中释放了电活性离子,这可能产生非常负面的影响。

[0118] 在中性电解液中,二氧化锰经历的还原途径最有可能是一个中间体和有些删节版本的酸性和碱性途径,因为 Mn(II) 或 Mn(III) 物种在这些条件下都没有明显的溶解度。因此,二氧化锰只经历单电子还原的假设是合理的,其在体内涉及质子插入,在表面类似金属阳离子 (M^+) 缔合,即,

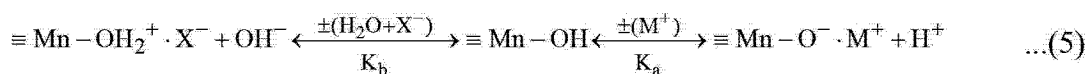


[0121] 文献中大于 H^+ 和 Li^+ 的金属被插入二氧化锰结构中的证据是不能令人信服的。这一过程的理论电容是 1386F/g, 假设起始原料是化学计量的二氧化锰(情况几乎总不是如此,随着低价锰离子的存在,阳离子空位和杂质金属阳离子降低了化学计量),和 0.8V 的电压窗口。鉴于根据本发明测得的电容远高于此,电荷一定以其它某些形式存储在电极内。当然,也有电荷存储在二氧化锰-电解液界面的双层中的可能性,这与快速氧化还原反应的发生相关。如果事实如此,则发明的沉积物的表面积是非常大的,和/或本征电荷存储容量 (F/cm^2) 大于正常值。

[0122] 在表面积方面,在上述实验过程中电沉积的二氧化锰具有大的表面积是非常可能的,特别是考虑到进行沉积的相对短的时间。在图 10 中,在这方面的证据是显而易见的,如前所述,由于晶体在已有孔隙中形核而有效关闭了可利用的表面积,电容随沉积时间而降低。如果事实如此,那么所说的比表面电容为 $15 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, 以及总比电容为 2000F/g, 表面积预计超过 $1.3 \times 10^4 \text{m}^2/\text{g}$ 。从未报道过如此高的二氧化锰比表面积,因此虽然发明的电沉积材料非常有可能具有较高的比表面积,但是假定它有如此之高仍是不现实的。在前面的计算中使用的表面比电容的值对于许多金属(和碳)电极-电解液体系是典型的。然而,它可能不适合于金属氧化物体系,在该情况下氧化物基团表面的结构和极性预计将极为不同。为了证明这一点,必须考虑文献中报道的作为具有比表面积(BET) $\sim 120 \text{m}^2/\text{g}$ 的材料的二氧化锰的“典型”的比电容值为 $\sim 180 \text{F}/\text{g}$ 。这相当于一个 $150 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 的比表面电容,比预计的金属电极的值高一个数量级。采用这个值并重新审视前面的计算,比表面积原来是 $\sim 1300 \text{m}^2/\text{g}$, 虽然有些高,但是并非不合理的。

[0123] 这种增强的比电容的来源可能与本发明人先前解释的水环境中二氧化锰表面由相对高浓度的表面羟基组成而表现出两性行为的事实相关,即,

[0124]



[0125] 其中 K_a 和 K_b 是酸和碱的平衡常数; X^- 和 M^+ 是通用的阴离子和阳离子的对电荷。表面行为是酸性还是碱性方式由二氧化锰的基本晶体结构决定,而特定点功能取决于 K_a 和 K_b

以及二氧化锰所浸入的电解液的 pH 值,在这种情况下,羟基要么释放一个质子到电解液中要么从电解液中抽提一个质子。很明显,这些表面羟基是电荷储存的场所,而代之以把溶液的 pH 值作为一种对表面进行活化或解除活化的方式的,是可以采用电极电势。例如,如果电极电势更负(阴极),二氧化锰表面羟基可以被极化,以使他们可以从电解液中抽取一个质子或金属阳离子作为电荷平衡的一种手段。当然这个过程依赖于二氧化锰的电导率,因为施加到电极的电荷需要寻找到达二氧化锰-电解质界面的路径,而不会产生明显的欧姆极化。此外,当被还原时,二氧化锰(γ -MnO₂),至少体材料形式的,的电导率已被报道大幅降低(约 5 个数量级)。然而,基于本发明使用纳米尺度沉积物的事实,在这种情况下,传导路径长度比体材料中短得多,材料的导电性可能不会是一个问题。已经给出了图 6 的伏安曲线,这是典型的一种理想的超级电容器电极,低电导率或电导变化显然是不明显的。

[0126] 利用该模型来估算比表面电荷,必须参考二氧化锰的晶体结构。首先,考虑结构中一个分子单元 ($A_f; m^2$) 的表面积,即,

$$[0127] \quad A_f = \frac{2(a_0b_0 + a_0c_0 + b_0c_0)}{N} \quad \dots(6)$$

[0128] 其中 a_0 , b_0 和 c_0 是 γ -MnO₂ 的正交晶胞尺寸(分别为 9.32 Å, 4.46 Å 和 2.85 Å), N 是每个晶胞的分子单元数目(对于 γ -MnO₂, $N=4$) [V. M. Burns, R. G. Burns 和 W. K. Zwicker, Proc. MnO₂Symp., Vol. 1, Eds. A. Kozawa and R. J. Brodd(1975) 288. R. G. Burns 和 V. M. Burns, Proc. MnO₂Symp., Vol. 1, Eds. A. Kozawa 和 R. J. Brodd(1975) 306. R. G. Burns 和 V. M. Burns, Proc. MnO₂Symp., Vol. 2, Eds. B. Schumm, H. M. Joseph 和 A. Kozawa(1980) 97]。现在假设化学计量的二氧化锰,因此该面积与总共两个氧离子有关,这两个氧离子假定与表面羟基的形成相关,从而给出每个氧离子的表面积 ($A_O; m^2$),即,

$$[0129] \quad A_O = \frac{A_f}{2} \quad \dots(7)$$

[0130] 现在,可以用下式计算表面电容 ($Q_{OH}; C/m^2$):

$$[0131] \quad Q_{OH} = \frac{q_O}{A_O} \quad \dots(8)$$

[0132] 其中 q_O 是表面的一个氧离子的电荷。如果假定 q_O 与电子电荷 ($q_e=1.6 \times 10^{-19}C$) 相同,则与二氧化锰表面相关的总电容由下式给出

$$[0133] \quad C_T = \frac{Q_{OH}}{V} \quad \dots(9)$$

[0134] 其中 V 是电压窗口(假定为 0.8V)。在这种情况下, C_T 计算为 $\sim 100 \mu F/cm^2$, 这清楚地表明表面羟基可以对整体电容产生贡献。然而,应当指出,这种计算假定每个晶胞都暴露于电解液中,这当然是不可能的。假设一群晶胞产生一个规则的 $10nm \times 10nm \times 10nm$ 晶体(~ 800 晶胞, ~ 3200 分子单元),可利用的面积将减少 ~ 20 倍,这意味着表面电容将下降到 $\sim 5 \mu F/cm^2$ 。当然,如果生成的晶体是针状或车床状的,那么这将影响暴露于电解液的晶胞表面,因此也影响到羟基的表面密度。

[0135] 需要进一步注意所有的氧阴离子都能形成羟基的假设。鉴于锰在溶液中形成水合物的能力,还有 $Mn^{\delta+}-O^{\delta-}$ 键的本征极化,这也许是合理的。进一步指出,该键的极性也会影响表面氧离子与电子电荷完全相关的假设;即,假设锰和氧之间的键合基本上是离子的性质,这当然并非如此。锰和氧之间的共价键将起作用,以减少可用于每个氧离子的总电荷

(q_0), 以及由此产生的总电容(C_T)。此时对该效果的估计是难以获得的。

[0136] 本领域技术人员应当知晓对如具体实施例所示的本发明可以进行不背离大致描述的发明精神和范围的众多的变化和 / 或改进。虽然发明已参考具体实例进行了描述, 本领域技术人员应当知晓本发明可通过很多其它形式来实施。

[0137] 本领域技术人员应当知道贯穿整个说明书和权利要求书的某些术语是交替使用的, 例如, “电解液” 与 “电解质溶液” 是同义词。此外, 本领域技术人员会理解 “扩散限制电压范围” 是 “传质控制电压范围” 的代名词; 以及 “非扩散限制电压范围” 相当于 “活化控制电压范围”。

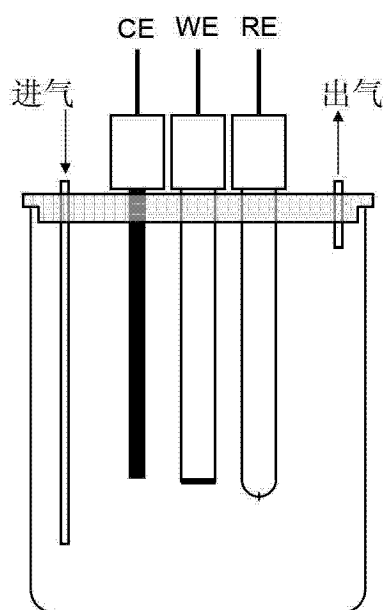


图 1

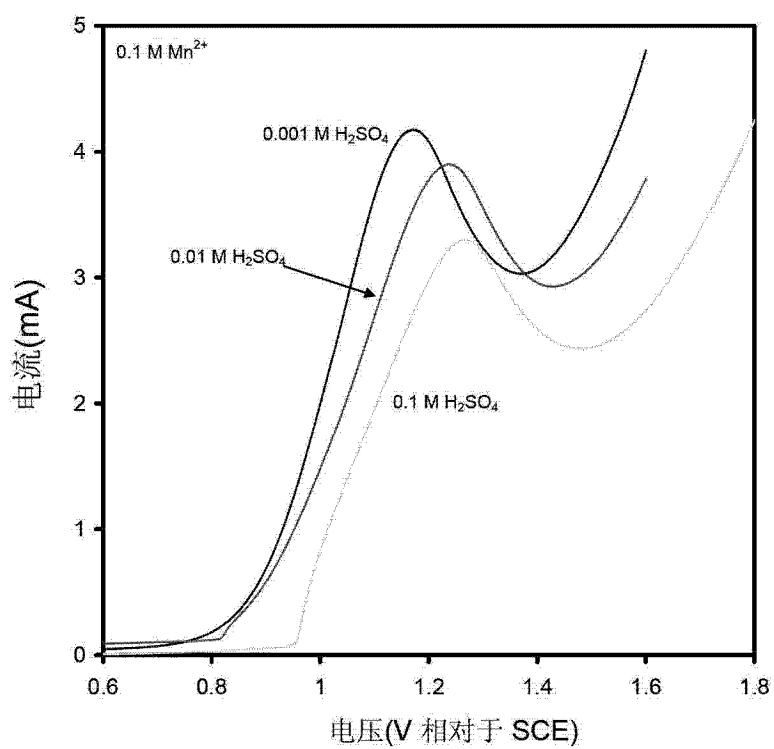


图 2

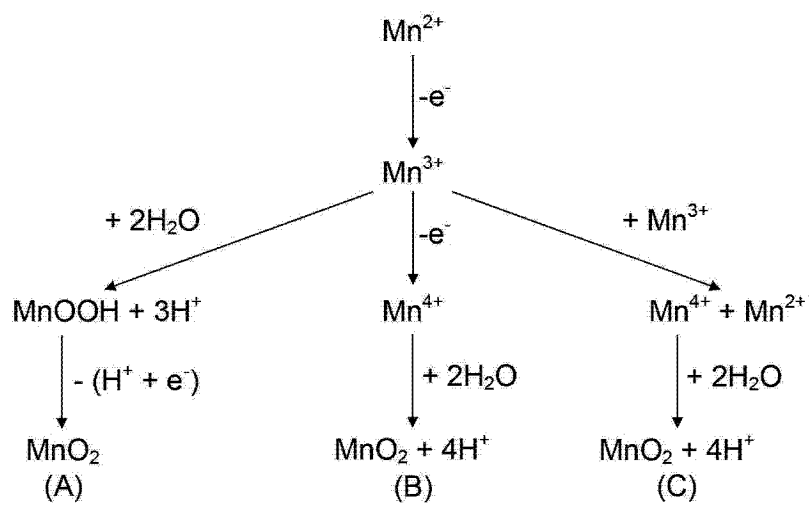


图 3

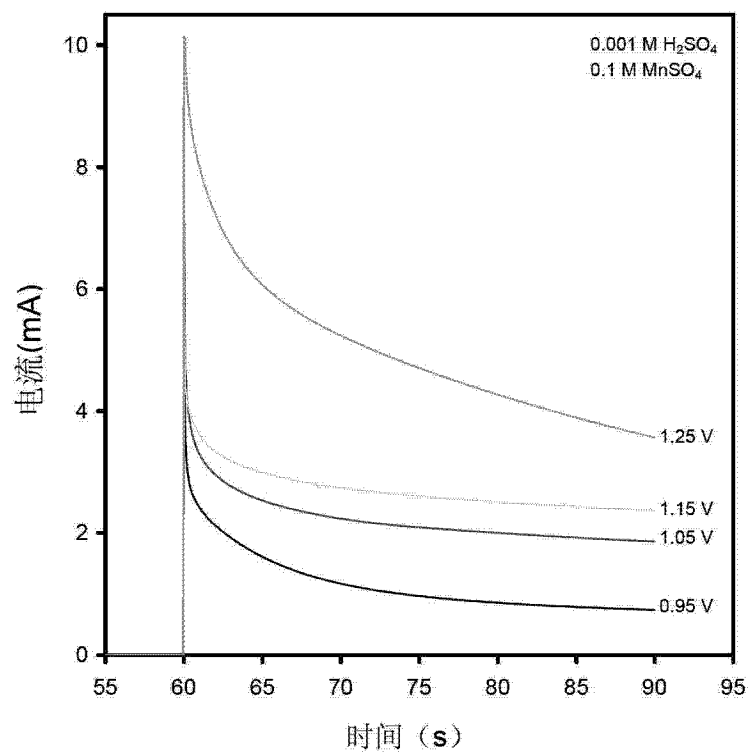


图 4

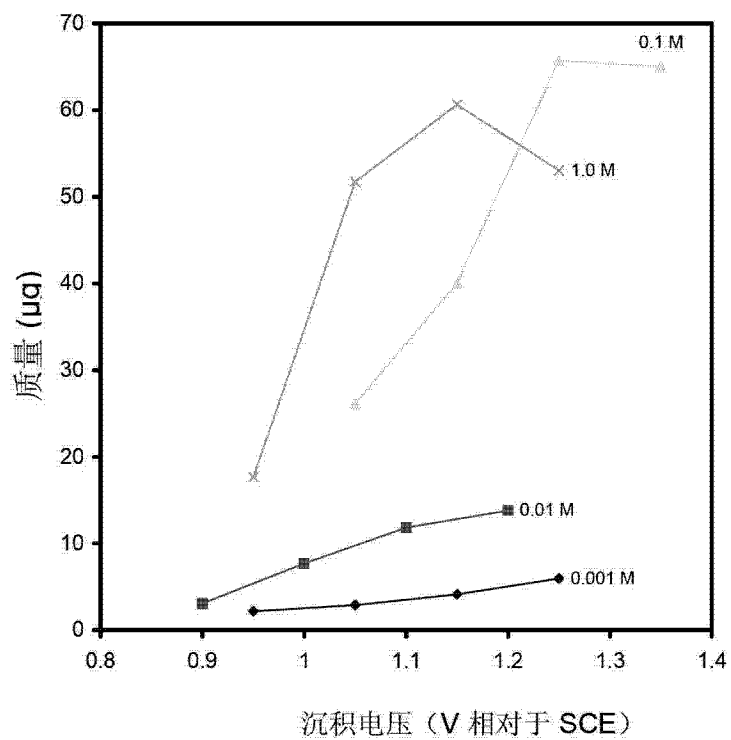


图 5

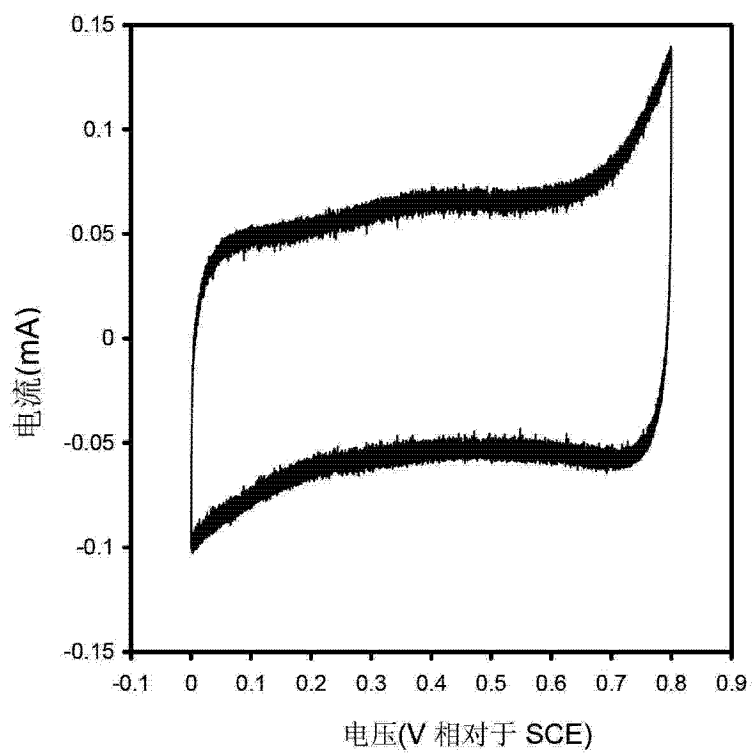


图 6

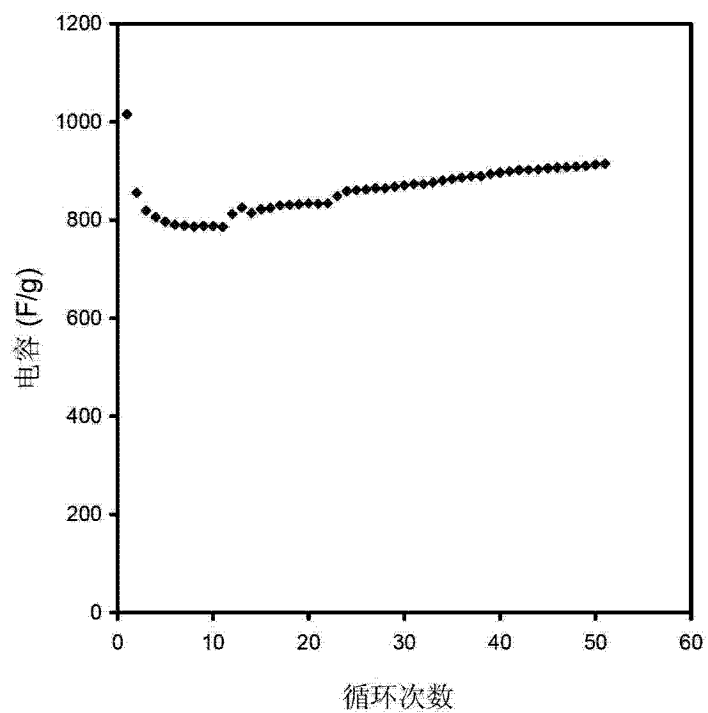


图 7

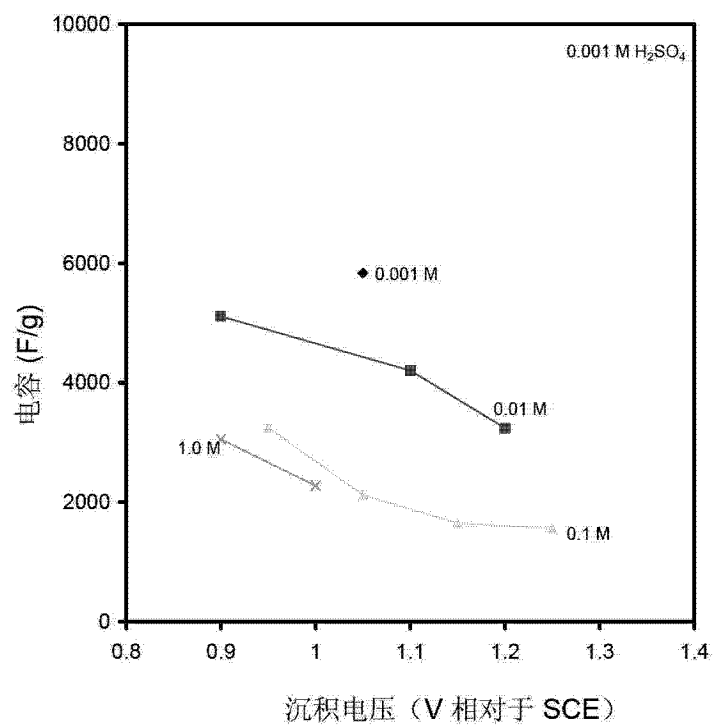


图 8a

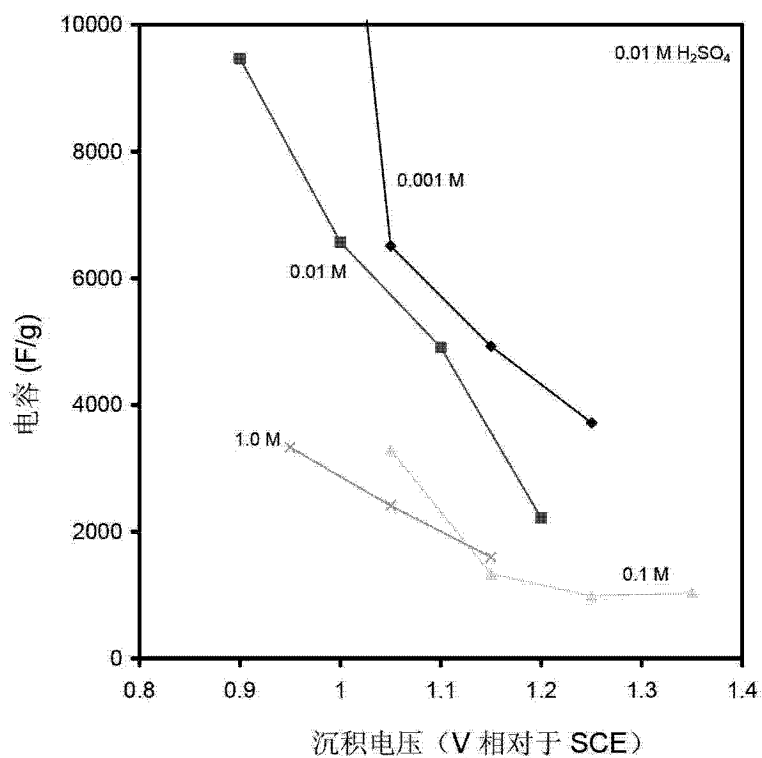


图 8b

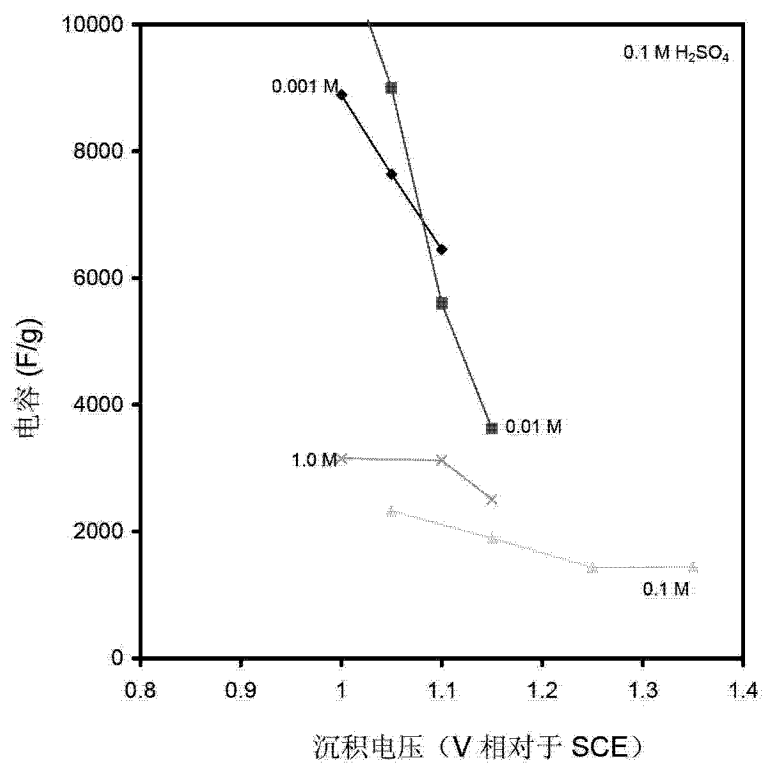


图 8c

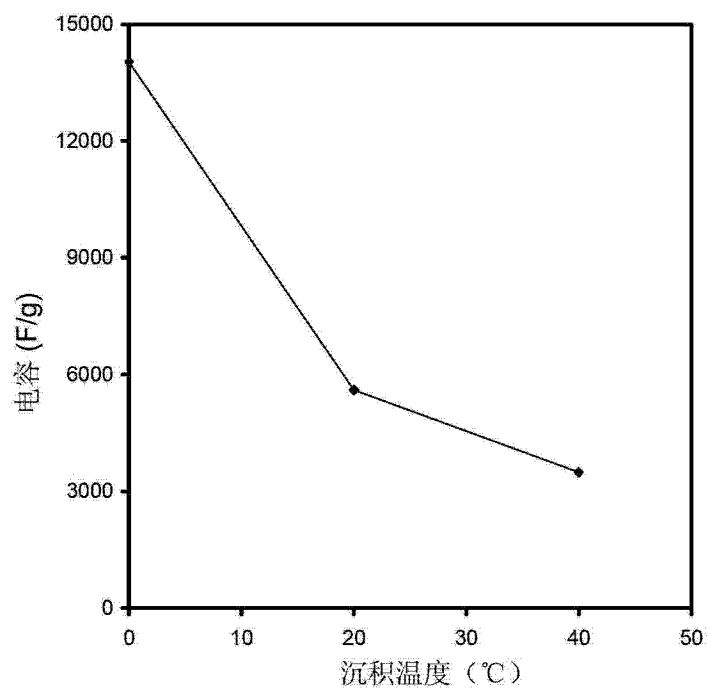


图 9

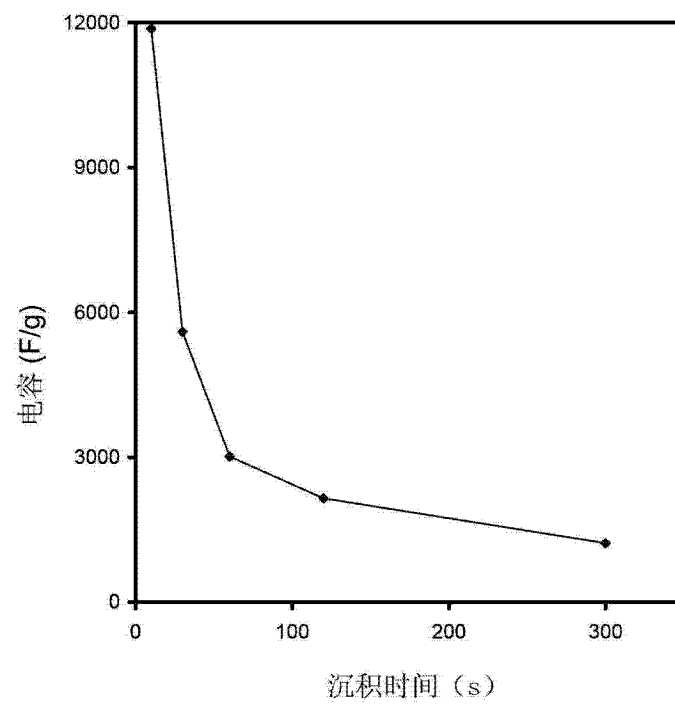
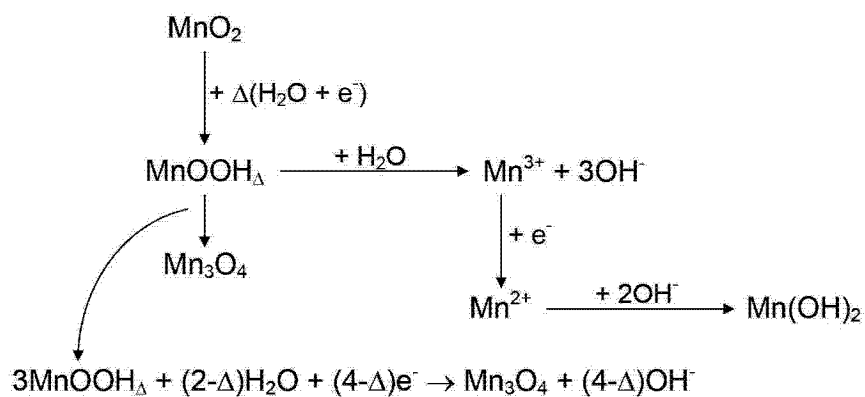


图 10

碱



酸

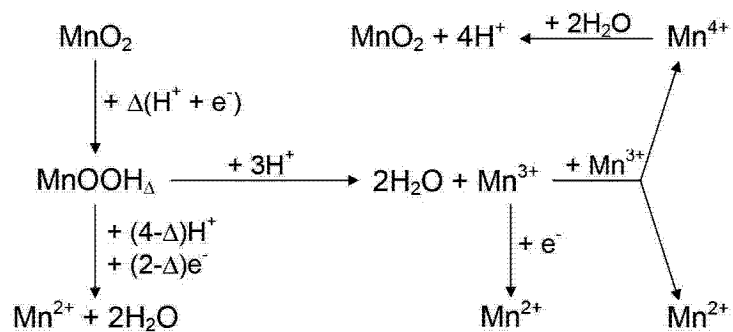


图 11