



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103384905 B

(45)授权公告日 2017.03.22

(21)申请号 201180039873.8

(22)申请日 2011.10.11

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 103384905 A

(43)申请公布日 2013.11.06

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2013.02.18

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2011/054470 2011.10.11

(87)PCT国际申请的公布数据
W02012/020393 EN 2012.02.16

(73)专利权人 诺丁汉大学
地址 英国诺丁汉

(72)发明人 彭创 陈政

(74)专利代理机构 上海旭诚知识产权代理有限公司 31220

代理人 郑立 王萍萍

(51)Int.Cl.
H01G 11/24(2013.01)
H01G 11/22(2013.01)
H01G 11/86(2013.01)

(56)对比文件
CN 1941238 A,2007.04.04,
CN 1941238 A,2007.04.04,
CN 101989499 A,2011.03.23,
US 6222723 B1,2001.04.24,
US 7199997 B1,2007.04.03,

审查员 纪婉雪

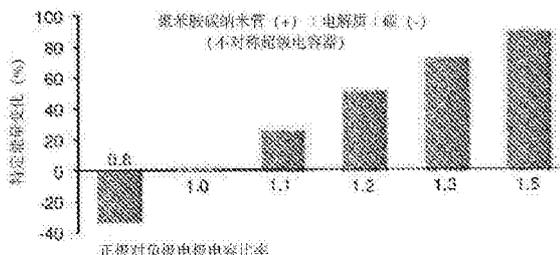
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54)发明名称

电荷存储设备及其制造方法

(57)摘要

本发明提供了一种电荷存储装置,包括一对电极,每个电极可操作以存储电荷并具有各自的电容 C_p 、 C_N , C_p 、 C_N 是不同的,电容的比率 C_p/C_N 大于1。在示范性实施例中,电荷存储设备可以是一种不对称的超级电容器,通过使电极电容不相等增加电池电压,它是可操作的以提供增强的能量容量。因此,通过增加 C_p/C_N 比率,比传统的设备可以实现改进的功率能力,同时提供一个简单的、低成本的制造策略。本发明具有用于摄像机、电动汽车、电梯、可再生能源存储、燃料电池、电池和许多形式的电子设备的特定的应用程序。



1. 一种不对称超级电容器,包括:

一对电极,一个电极是以导电性聚合物的纳米复合材料形式的正极,另一个电极是以碳电极形式的负极,每个电极可操作以存储电荷并具有各自的电容 C_P 、 C_N , C_P 、 C_N 是彼此不同的,电容的比率 C_P/C_N 大于1;

其中所述超级电容器具有依赖于至少一个电极上施加的操作电压 U 的充电特性,使得峰值电压 U_{peak} 由所述电容的比率 C_P/C_N 决定,所述正极的电势在所述峰值电压 U_{peak} 以下时保持恒定的峰值电压 E_p 并伴有增大的电容的比率 C_P/C_N ,直到所述正极的氧化开始。

2. 如权利要求1所述的不对称超级电容器,其中所述电容的比率 C_P/C_N 在 $1.0 < C_P/C_N \leq 1.5$ 的范围内。

3. 如权利要求2所述的不对称超级电容器,其中所述电容的比率是 C_P/C_N 为1.3。

4. 如权利要求1所述的不对称超级电容器,其中增加所述电容的比率 C_P/C_N 扩大所述超级电容器的所述操作电压 U 。

5. 如权利要求1所述的不对称超级电容器,其中还包括设置在所述正极和所述负极之间的电解质。

6. 如权利要求1所述的不对称超级电容器,其中所述正极包括碳纳米管和聚苯胺的复合物。

7. 如权利要求1所述的不对称超级电容器,其中所述负极包括卡博特碳黑。

8. 一种权利要求1-7中任一所述的不对称超级电容器的制造方法,所述方法包括步骤:

通过电共沉积导电性聚合物和碳纳米管制备正极;

通过水相碳沉积制备负极;且

通过改变沉积时施加的电势来选择至少所述正极的电性能,使得所述超级电容器采用依赖于至少一个所述电极上施加的操作电压 U 的充电特性,峰值电压 U_{peak} 由所述电容的比率 C_P/C_N 决定,且所述正极的电势在所述峰值电压 U_{peak} 以下时保持恒定的峰值电压 E_p 并伴有增大的电容的比率 C_P/C_N ,直到所述正极的氧化开始。

电荷存储设备及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电荷存储设备,特别是涉及到一种改进的电容器和制造这种电容器的方法。

背景技术

[0002] 电容器通常用在电子和电气电路中,用于存储电荷,并给电路内的其他组件提供电能。一种特定形式的电容器被称为“超级电容器”(SP)。

[0003] 超级电容器(SPs)能够提高电子电路内的功率并被广泛应用于,例如,摄像机、电动汽车、电梯、可再生能源储备和电网负载均衡系统等。但是,常规SPs的一个已知缺点是,与电池和电池组等相比,它们通常具有较低的能量容量。因此它们可能不适用于特定的设备和应用,特别是那些具有相对较高功率需求的设备和应用。

[0004] 在SP中存储的能量(事实上,一般在所有的电容中),E,是和其电容,C,和电压,U,有关的,通过公式(1):

$$[0005] \quad E=CU^2/2 \quad (1)$$

[0006] 对于“对称的SPs”,正电极和负电极具有相同的工作电势范围,而在所谓的“不对称的SPs”中,存储在每个正电极和负电极中的电荷量,Q,必须是相同的。该要求由以下等式约束:

$$[0007] \quad Q=C_P U_P=C_N U_N \text{ 或 } U_N=U_P C_P/C_N \quad (2)$$

$$[0008] \quad C = \frac{C_P C_N}{C_P + C_N} = \frac{C_P}{1 + C_P/C_N} \quad (3)$$

$$[0009] \quad U=U_P+U_N=U_P(1+C_P/C_N) \quad (4)$$

[0010] 其中 C_P 和 C_N 是电容, U_P 和 U_N 分别是电池中正电极和负电极的“工作电势范围”。请注意 U_P 或 U_N 被定义成工作电势范围的较多正极性的(或较少负极性的)电势界限和较少正极性的(或较多负极性的)电势界限之间的差值。这意味着不考虑电极的极性时, U_P 或 U_N 始终是正极性的。

[0011] 通常,一个SP的工作电压被任何不可逆的电极反应,例如溶剂分解和电极材料的过度氧化或还原,所限制。因此,在实践中,这分别设置了电极的“可利用电势范围”的上限和下限。 U_P^0 或 U_N^0 分别表示正电极和负电极。

[0012] 因此,其情况是 $U_P \leq U_P^0$,并且 $U_N \leq U_N^0$ 。然而,应该可以理解的是,沿着电势轴, U_N 和 U_P 是彼此相邻的,但是 U_P^0 和 U_N^0 可以是相连接的,或者是部分或完全地重叠。因此,参照公式(2),显而易见的是如果 C_P 增加, U_P 因此必须减少, C_N 和 U_N 具有相同的关系。

[0013] 在具有相等的电极电容(即 $C_N=C_P$)的对称SP中,这种情况是可以避免的。然而,作为一个不对称SP,两个电极将可能有不同的 U_P^0 和 U_N^0 值。因此,根据方程(2)及(4),当正极和负极的电容相等时,如果 $U_P^0 < U_N^0$,电池电压将被正电极限制,或者如果 $U_P^0 > U_N^0$,则被负电极限制。(在 U_P^0 和 U_N^0 重叠的情形中,它们应该分别被替换成 U_P 和 U_N)。因此,很明显的是SP的能量和功率特性主要由SP的操作电压确定,而这反过来又被溶剂分解和电极材料的过度氧化/

还原所限制。由于在一个不对称SP的正电极和负电极中存储的电荷必须是相同的(参见方程(2)),当一个电极的电容(C_P 或 C_N)增加时,其工作电势范围(U_P 或 U_N)将会降低,从而抑制不可逆的电极反应。因此,这将显著地限制SP的能量容量,限制了其在电子或电气电路内的功率提升和存储性能。

[0014] 因此,本发明的一个目标是,通过提供一种改进的电容器,其相比传统的不对称SP而言,具有增强的能量容量和改进的存储性能,并且还允许低成本的设计和制造/生产策略,来解决上述所有或某些问题。

发明内容

[0015] 根据本发明的第一方面,提供了一种电荷存储装置,其包括:

[0016] 一对电极,每个电极可用来存储电荷,并具有各自不相同的电容 C_P 、 C_N ,电容的比率 C_P/C_N 大于1。

[0017] 提供一对各自电容互不相同的电极,使得它们的电容的比率大于1,这是特别有利的,因为这允许设备的电池电压可以被延长(或增加),从而增强了设备的能量容量和功率能力。

[0018] 对于“电池电压”,我们的意思特别是指,设备的工作电压或设备的工作电势范围。

[0019] 因此,通过将电极的电容变得不相同,由于增加了电极电容的比率,由此发现电池电压可以被显著增加,以得到用于该设备的更大特定能量容量。

[0020] 在特别优选的实施例中,电荷存储设备可以是一个电容,在示例性实施例中,电荷存储设备可以是一个不对称的超级电容器(SP)。

[0021] 电极对优选包括一个正电极和一个负电极。

[0022] 在示范性实施例中,电池电压可能会增加,通过增加“电池电压限制电极”的电容,同时保持另一电极的电容(即另一电极电容可以是固定的)。例如,再次参考上述方程(1)至(4),可以得出下面的等式:

$$[0023] \quad E = \frac{CU^2}{2} = \frac{1}{2} C_P U_P^2 (1 + C_P/C_N) \quad (5)$$

[0024] 因此,方程(2)、(4)和(5)表明,如果给定值 C_P 和 U_P 的正电极,限制了电池电压(即 $U_P < U_N$),一个不对称SP的电池电容随 C_P/C_N 的增加而减少。然而,负电极的工作电势范围, U_N ,电池电压, U ,和能量(存储)容量, E ,将随 C_P/C_N 的增加而线性增加。

[0025] 然而应该理解的是,因为公式(2)对正电极和负电极而言都是对称的,将负电极作为电池电压限制电极(即 $U_P > U_N$),其他方程同样可以重写。

[0026] 电容的比率 C_P/C_N 的优选范围为 $1.0 < C_P/C_N \leq 1.5$,在示范性实施例中,电容的比率 C_P/C_N 基本上是1.3。

[0027] 然而应该理解的是,任何大于1的电容的比率可以与本发明结合使用,取决于特定的设备、应用程序和电极材料。当然,在实践中,不平衡电容的实际范围将会被溶剂分解和电极材料的过度氧化/还原程度所限制。

[0028] 正电极可以用导电性聚合物材料制造。然而,在示范性实施例中,正电极可以用导电性聚合物的复合材料制造,最优选的是聚苯胺(PAN),以及优选的碳纳米管(CNT),得到的

纳米复合材料被认为是PAN-CNT。

[0029] 负极优选由碳制成,最优选由卡博特M-1300碳黑(Cabot Monarch1300pigment black,CMPB)和PTFE的混合制备,其可以被沉积到石墨盘上。

[0030] 优选将电解质布置到正电极和负电极之间,可以是酸性含水的电解质(如1.0摩尔每升的HCl)。

[0031] 然而,可以理解的是任何合适的电极材料和/或电解质可以与本发明相结合,取决于特定的应用和所需的能量容量特征和性能。

[0032] 本发明还涉及一种电气设备,包括至少一个电荷存储装置,根据任何前述实施例,该装置可以操作以提供电能给该设备。

[0033] 根据本发明的第二方面,提供了一种制造电荷存储装置的方法,包括:

[0034] 提供一对电荷存储电极;

[0035] 并配置电极使得电极各自的电容 C_P 、 C_N 是彼此不同的,电容的比率 C_P/C_N 大于1。

[0036] 该电极可以从与前述任何实施例中有关材料中制作。

[0037] 该方法可以进一步包括布置在电极对之间的电解质。电解质可以是酸性含水电解质(如1.0摩尔每升的HCl)。

[0038] 应该理解的是,没有一个前述方面和/或实施例的目的是想要相互排斥的,因此,与任何特定实施例相关的描述特征,可以被额外使用,和/或与任何其他实施例中的相关描述无限制的互换使用。

附图说明

[0039] 通过举例方式并参照其中的附图,本发明的实施例将被详细描述:

[0040] 图1示出了(a)CMPB,(b)PAN-CNT,和(c)它们的循环伏安法(CVs)在不同电势范围的示例扫描电子显微镜图像,即CMPB:-0.5~0.5伏(粗虚线)和-0.7~0.8伏(细虚线);PAN-CNT:0~0.7伏(粗实线)和0.05~0.8伏(细实线)。(CMPB:0.3毫克;PAN-CNT:208毫库的沉积电荷)在1摩尔每升的HCl(水溶液)中。扫描速率:50mV每秒;

[0041] 图2显示了(a)具有一个PAN-CNT(Q_{dep} :208毫库)正极和CMPB(0.3毫克)负电极的不对称SP,和(b)刚制备的PAN-CNT(虚线),和如在(a)中所示动电位循环后的PAN-CNT(实线),示例的CVs。扫描速率:20毫伏每秒;

[0042] 图3显示了不对称SP的示例性CVs,根据在不同的 C_P/C_N 比率下,具有一个0.3毫克CMPB负电极和一个PAN-CNT正电极的本发明(参见图4),有(a)和无(b)的充电电流峰值。扫描速率:20毫伏每秒;

[0043] 图4是使用图表形式说明本发明的具有PAN-CNT复合正电极和CMPB负电极的示例性不对称SP之间的性能比较(数据来自在图2及图3中的CVs)。

[0044] 图5显示了作为改变 C_P/C_N 比率的函数的百分比特定能量变化,根据本发明的一个实施例中具有PAN-CNT的示例性不对称SP。

具体实施方式

[0045] 参照图1,示出了实验数据的显示结果,以评估电池电压限制电极和对传统超级电容器的能量容量有什么影响。该数据来自基于导电聚合物的电极,由于它们大的赝电容和

相对低的成本,常用在超级电容器上。当与纳米级的碳纳米管(CNTs)结合时,导电聚合物表现出了许多改进性质,包括电极电容、可被利用的电势范围和循环稳定性。一种特殊情况是聚苯胺(PAN),它具有非常高的理论比电容(750法/克)和优异的充电-放电循环稳定性。然而,PAN在酸性水溶液电解质中,有一个0.7~0.8伏的小的可利用的电势范围。结果是尽管聚合物有超高比电容,基于PAN的对称SP的能量容量和功率能力被抑制,如公式(1)所示。通过将PAN和碳纳米管电共沉积到纳米复合材料(PAN-CNT),充电-放电容量和速率得到改善,但对工作电势范围的影响不大。

[0046] 人们普遍认为,不对称SP应该比对称SP具有更高的电池电压。然而,如下面所讨论,这可能不总是这种情况。为了测试这个说法,一个套在环氧树脂中的石墨棒(直径6.0毫米)被研磨和抛光,以暴露端面(圆盘)并作为加载活性物质的基板和集电体。

[0047] 负电极通过将0.3毫克的卡博特M-1300碳黑(CMPB)和40微克的PTFE的30微升的水悬浮液浇铸到石墨盘上,然后在空气中干燥来制备。PAN-CNT正电极通过在相对于Ag/AgCl(3mol L KCl^{-1})0.9伏恒定电势上电共沉积来制备。拍摄到的纳米结构CMPB(结块约10纳米的颗粒)和PAN-CNT(纳米原纤)电极的扫描电子显微镜(SEM)图像在图1的(a)及(b)部分中显示。

[0048] 图1的(c)部分在不同电势范围内比较两个电极的循环伏安(CVs)。在更广泛的电势范围末端附近,CV显示了在HCl水溶液中不希望的反应。CMPB电极,像其他的碳电极,为减少 H^+ 离子表现出高的过电位,使电势比 <-0.65 伏更负极性。靠近正极电势端(>0.72 伏), H_2O 的氧化发生与标准电极电势一致,使 H_2O 氧化比 Cl^- 氧化要少正极性0.13伏。

[0049] 在图1(c)部分中较窄电势范围内非常接近矩形的CVs,可以用来推导电容: $C=I/v$,其中I是电流,v是电势扫描速率。CMPB的电极电容和比电容的值被认为是34.2毫法和114法/克。对于PAN-CNT,电容是与沉积电荷 Q_{dep} 成正比的, $C/Q_{\text{dep}}=0.164$ 法/库。因此,为了达到与负极相同的电容,即34.2毫法,沉积电荷应为208毫库。

[0050] 正如预期的那样,图1(c)部分中的CVs表明CMPB和PAN-CNTs电极的电容是类似的。(c)部分还表示两个电极的两个相当不同电势范围是保持电容性的(即对于CMPB,0.65至0.72伏或 $U^{\circ}_{\text{N}}=1.37$ 伏,对于PAN-CNT,0至0.75伏或为 $U^{\circ}_{\text{P}}=0.75$ 伏)。然而,这两个电势范围在0和0.72伏之间重叠,提示构造一个具有扩展电池电压到1.4伏(-0.65到0.75伏)或更高的不对称SP的可能性。然而,如下面将描述的那样,这种增加的电池电压只能通过不相等的电极电容,通过增加 $C_{\text{P}}/C_{\text{N}}$ 的比率来达到,与本发明的规定一致。

[0051] 上述相等电容的正电极和负电极在实验室SP用HCl水溶液(1.0摩尔/升)作为电解质进行了测试。三个不同的电压范围应用在测试中,并且CVs显示在图2的(a)部分中。显而易见的是,在0和1.0伏之间(即 $U=1.0$ 伏),则CV基本上是矩形的形状没有任何的不可逆反应的迹象。然而,当电池电压增加时,一个小的充电电流峰值出现在约为1.15伏处。进一步将电压提高到1.4伏,CV上的充电和放电电流松开了快速切换的电容功能,在高电压端的尾部加入。图2的(a)部分中约1.15伏处的小的充电峰值,可以归因于PAN过度氧化为聚苯胺(nigraniline)或聚对苯亚胺(permigraniline),这是非电容性的和少得多的导电性。为了证明这一假设,PAN-CNT电极,在两电极不对称SP的电压循环(0至1.4V)之前和之后都在三电极电池中。如在图2的(b)部分提出的,新鲜电沉积PAN-CNT的CV主要包括翠绿亚胺。在此氧化水平,PAN的特征在于,氧化还原峰(参见虚线)3对,反映在不同电势的不同氧化态的

PAN或掺杂水平之间的过渡。然而,在图2(a)部分的电压循环后,峰a3和c3大幅减少。此外,a1和c1峰衰减,而a2和c2得到加强。

[0052] 如图2的(a)部分所示,这些峰强度的变化由当不对称SP充电至太高电池电压时,PAN过氧化到聚苯胺(nigraniline)或聚对苯亚胺(permigraniline)造成。两个不同形状的新鲜制备的和过氧化PAN先前已被观察到,这证明了图2的(a)部分中大约1.15伏处的充电峰值确实是由于正电极过度氧化的假设。因此,在PAN-CNT(+)|HCl(1.0摩尔/升)|CMPB(-)的不对称SP中,正电极是“电池电压限制电极”。

[0053] 因此,在根据本发明的实施例中,我们已发现,不对称SP的电压可以有利地扩大,通过增加“电池电压限制电极”的电容,另一电极的电容固定。在一个示例中,几个PAN-CNT正电极在166至312毫库的沉积电荷制备,对应的 C_P/C_N 比为0.8~1.5。这些PAN-CNT(+)|HCl(1.0摩尔/升)|CMPB(-)不对称SPs的CVs,示于图3的(a)部分。可以识别所有这些CV附近的高电压端充电峰,但峰值电压变化为较高的值随着增加 C_P/C_N 比。此变化不仅表示过度氧化的PAN被推到更高的电势,也允许两个电极的电势的估计。

[0054] 例如,图3的(a)部分示出,在 $C_P/C_N=1.3$ 时,充电峰值发生在电池电压 $U_{peak}=1.47$ 伏(参见图4的表),此处PAN-CNT电极的电势, E_P ,对于在图2(b)部分的峰值a3应该是0.78伏相对Ag/AgCl。因此,CMPB电极相应的电势为 $E_N=-0.69$ 伏相对Ag/AgCl。假设正、负电极的电势为 E_0 相对Ag/AgCl,当电池完全放电时,即 $U=0$,也铭记定义了 $U_P=E_P-E_0$ 和 $U_N=E_0-E_N$,可以从方程(2)计算出, $E_0=0.14$ 伏。

[0055] 图4的表中列出的其它 C_P/C_N 比的 E_N 和 E_0 值。值得注意的是,虽然如图3(a)部分所示 U_{peak} 随着 C_P/C_N 比增加,正电极经历了相同的反应,如在图2的(b)部分中的峰值a3表示。因此, $E_P=常数=0.78$ 伏相对Ag/AgCl。

[0056] 为了进一步显示 C_P/C_N 比率对不对称SP的性能上的影响,图3的(a)部分示出了CVs,其在0和一个选定的电压之间记录,在选定的电压处充电峰值正好即将出现。这是为了确保PAN的微小的过度氧化。由此产生的CVs表现出非常电容性的特性,在 C_P/C_N 比率0.8~1.3。请注意,在 $C_P/C_N=1.3$ 时,电池电压已经达到1.4伏,如图1的(c)部分导出。当 C_P/C_N 比达到1.5,然而,扩大的电池电压为1.5伏导致充电电流从约1.4伏开始显著增加。此外,高电压端(1.5伏)处的切换变得倾斜,反映非电容性的贡献。这些变化可能是由高电压触发的PAN过度氧化引起,虽然充电峰值还没有出现。

[0057] 图4表中列出了PAN-CNT(+)|HCl(1.0摩尔/升)|CMPB(-)不对称SP的性能参数,其由图3的(b)部分的CVs得到的。该数据显示不对称电池的电压大幅增加(0.9到1.4伏)随着 C_P/C_N 从0.8增加至1.3。在表中的电容值的计算根据 $C=Q_{cv}/U$,其中 Q_{cv} 是CV的正电荷和负电荷的平均值。质量 m ,是CMPB(0.3毫克)和PAN-CNT复合材料的总和。后者从质量和沉积电荷(约0.50毫克/库)之间的相关性计算。

[0058] 具体的能量和功率, E_m 和 P_m ,按照 $E_m=CU^2/2m$, $P_m=E_m/t$,和 $t=U/v$ 计算。因此,如图4中所示,改变 C_P/C_N 比从1.0到1.3增加了72.6%特定能量和29.3%的特定功率。这些改进是相当显著的,因为只有电极材料的总质量的7.7%的小的增加。

[0059] 因此,本发明提供了一种有效的技术来扩大不对称超级电容器的电池电压。因此,通过增加“电池电压限制电极”的相对电容,不对称的超级电容器的能量容量和功率的能力可以显著增强。因此,如在图5中示出,有一个相当大的变化在SP的能量容量随着增加 C_P/C_N

比率,这迄今在现有技术中尚未确认。

[0060] 虽然本发明非常适合用于制造具有增强的能量容量和功率能力的不对称超级电容器,将认识到一个或更多的本发明的原则也可扩大到其它不对称的电化学装置,例如燃料电池、电池组和电池等,除了增加发电能力,低成本的设计和经济的制造策略也是需要的。

[0061] 上述实施例仅作为示例的方式描述。不脱离本发明的情况下,许多变化是可能的。

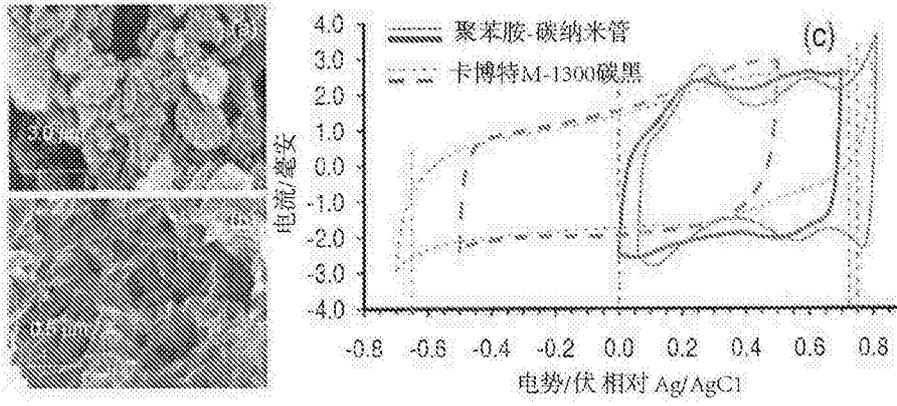


图1

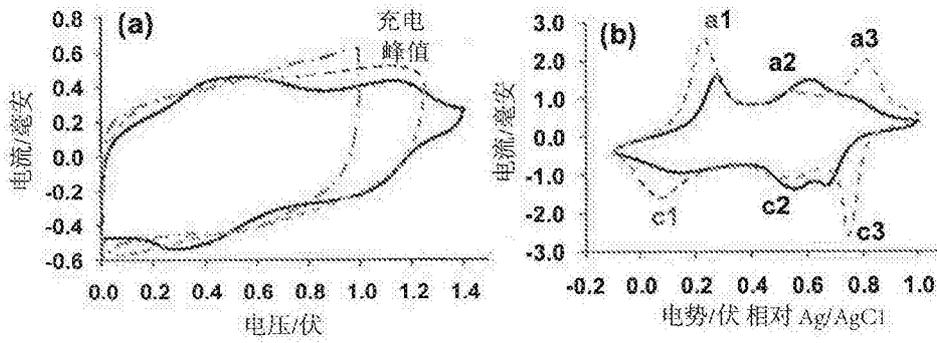


图2

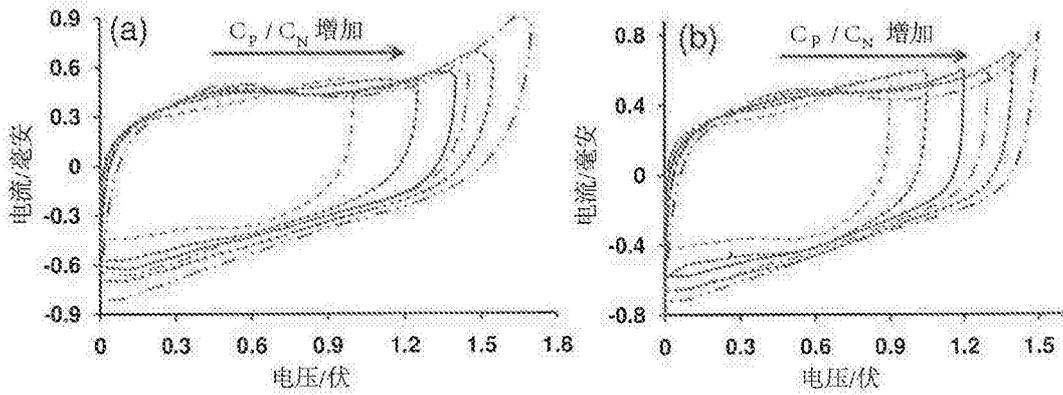


图3

$\frac{C_p}{C_c}$	U_{peak} 伏	E_N^{**} 伏	E_D^{**} 伏	U 伏	C 毫法	m 毫克	E_w 焦/克	P_w 瓦/克
0.8	0.97	-0.19	0.24	0.90	17.0	0.383	18.0	0.399
1.0	1.15	-0.37	0.21	1.05	19.8	0.404	27.0	0.515
1.1	1.34	-0.56	0.14	1.20	19.6	0.415	34.0	0.567
1.2	1.40	-0.62	0.14	1.30	20.5	0.425	40.8	0.627
1.3	1.47	-0.69	0.14	1.40	20.7	0.435	46.6	0.666
1.5	1.65	-0.87	0.12	1.50	20.8	0.456	51.3	0.684

** 电势相对 Ag/AgCl

图4

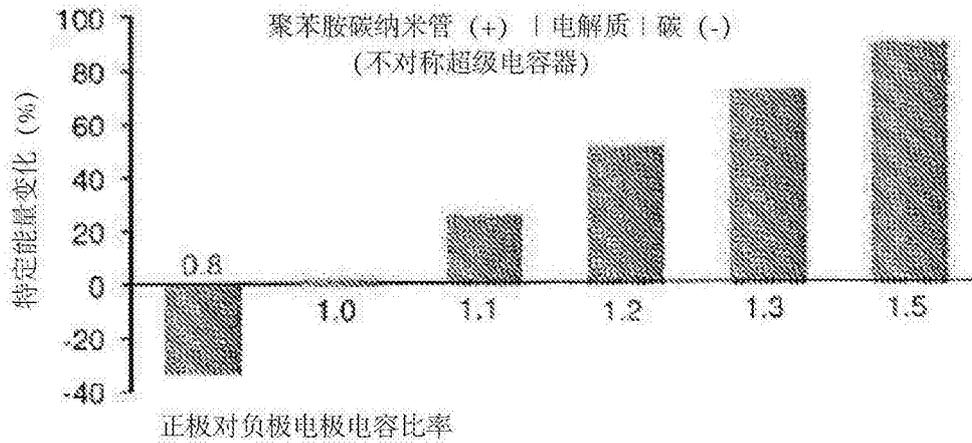


图5