



# (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107924762 B

(45)授权公告日 2019.12.20

(21)申请号 201680029192.6

(22)申请日 2016.05.20

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 107924762 A

(43)申请公布日 2018.04.17

(30)优先权数据  
14/719,072 2015.05.21 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2017.11.20

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2016/033628 2016.05.20

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02016/187584 EN 2016.11.24

(73)专利权人 电容器科学股份公司

地址 美国加利福尼亚州

(72)发明人 P·I·拉扎列夫

(74)专利代理机构 余姚德盛专利代理事务所  
(普通合伙) 33239

代理人 郑洪成

(51)Int.Cl.

H01G 4/14(2006.01)

H01G 4/06(2006.01)

C07D 471/02(2006.01)

C07D 487/22(2006.01)

审查员 邱臣

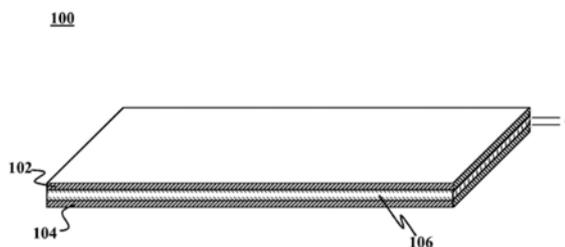
权利要求书6页 说明书26页 附图1页

## (54)发明名称

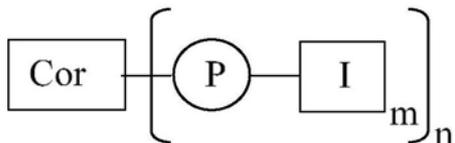
储能分子材料、结晶电介质层和电容器

## (57)摘要

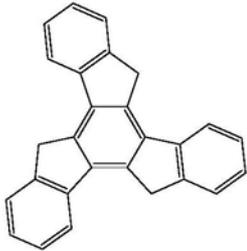
本发明提供一种储能分子材料、结晶电介质层、以及电容器,其能够解决与一些储能器件相关联的进一步提高储存能量的体积和质量密度的问题,同时降低材料的成本。

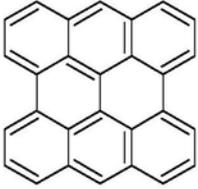
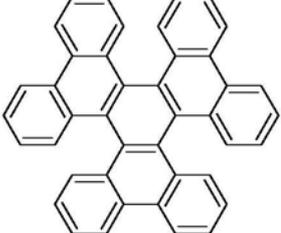
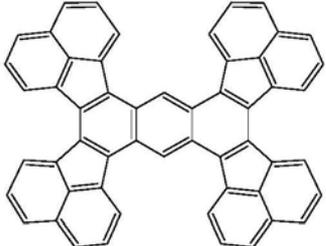
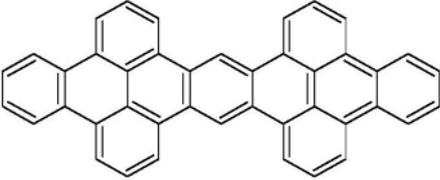
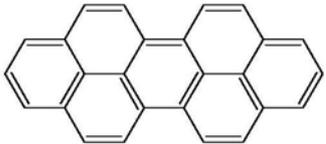
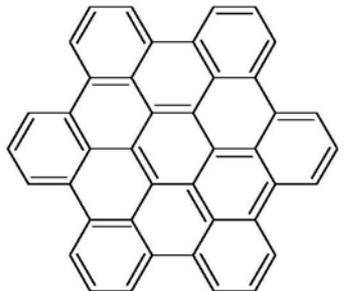


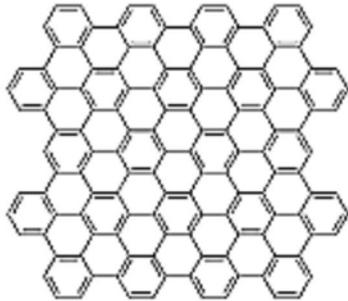
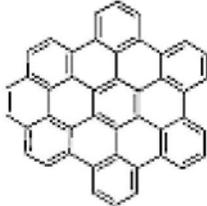
1. 一种储能分子材料,其特征在于,具有以下通式分子结构式:



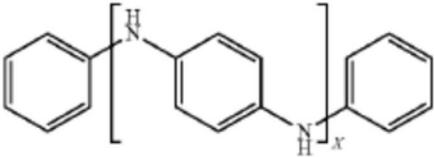
其中Cor是主要为平面的多环分子系统,其通过 $\pi$ - $\pi$ 相互作用形成柱状超分子堆叠,所述平面多环分子系统包含选自三萜烯、十碳环烯、二苯并茈、六苯并菲、1,2,3,4,5,6,7,8-四-(亚萘基)-蒽、二苯并三苯、四苯并庚烯、过茈、六苯并己烯的平面稠合多环烃,并具有选自以下结构7~17的通式结构式:

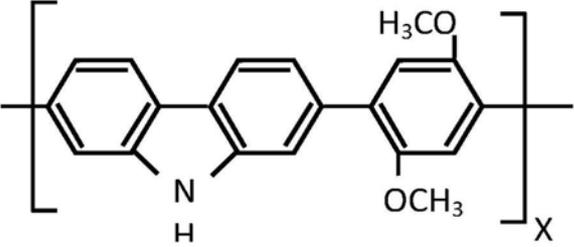
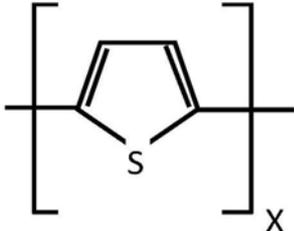
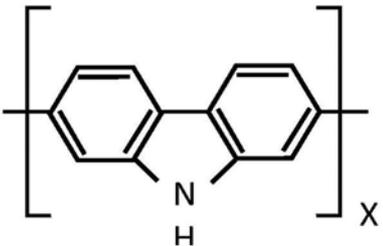
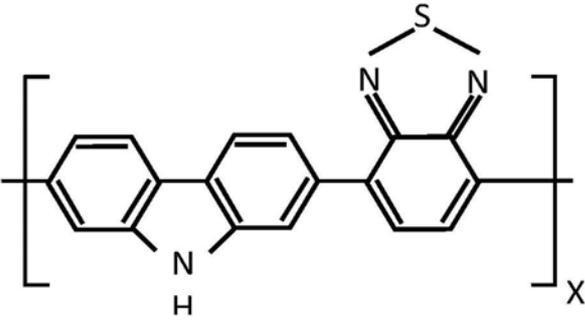
	7
	8
	9

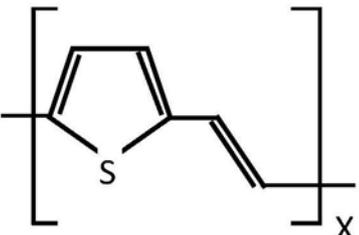
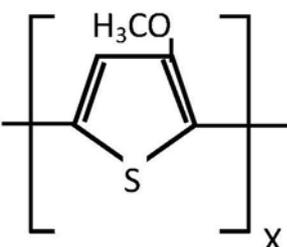
	10
	11
	12
	13
	14
	15

	16
	17

P是极化性单元,所述极化单元选自掺杂的低聚苯胺和对低聚亚苯基,或者包括具有选自以下结构26~32的通式结构式的导电低聚物,其中X=2、3、4、5、6、7、8、9、10、11或12:

	26
---	----

	<p>27</p>
	<p>28</p>
	<p>29</p>
	<p>30</p>

	31
	32

I是高击穿绝缘取代基, n是1、2、3、4、5、6、7或8, m为1、2、3、4、5、6、7或8; 而且其中所述高击穿绝缘取代基中的至少一个独立地选自  $-(CH_2)_n-CH_3$ 、 $-CH((CH_2)_nCH_3)_2$  (其中  $n=1\cdots\cdots 50$ )、烷基、芳基、取代烷基、取代芳基、支链烷基、支链芳基及其任何组合, 其中, 烷基选自甲基、乙基、丙基、丁基、异丁基和叔丁基, 芳基选自苯基、苄基和萘基。

2. 根据权利要求1所述的储能分子材料, 其特征在于,

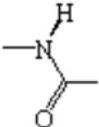
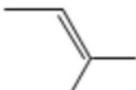
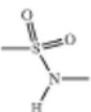
所述掺杂的低聚苯胺是在苯胺苯环上具有  $SO_3^-$  基团或  $COO^-$  基团的自掺杂的低聚苯胺。

3. 根据权利要求1所述的储能分子材料, 其特征在于,

所述掺杂的低聚苯胺通过酸性化合物而混合掺杂, 所述酸性化合物选自烷基- $SO_3H$  酸或烷基- $COOH$  而以氧化态与低聚苯胺混合。

4. 根据权利要求1所述的储能分子材料, 其特征在于,

还包含选自以下结构33~42的至少一个连接单元, 其将主要为平面的多环分子系统 (Cor) 与极化性单元 (P) 连接起来:

	33
	34
	35
	36
	37
	38
	39
	40
	41
	42

o

5. 一种结晶电介质层,其特征在于,  
包含权利要求1、2、3、4中的任意一项所述的储能分子材料。

6. 一种电容器,其特征在于,包括:

第一电极;

第二电极;

设置在所述第一电极和所述第二电极之间的结晶电介质层,其中  
所述结晶电介质层包含权利要求1、2、3、4的任意一项所述的储能分子材料。

## 储能分子材料、结晶电介质层和电容器

### 背景技术

[0001] 电容器是用于以静电场的形式储存能量的无源电子部件,并且包括由电介质层隔开的一对电极。当在两个电极之间存在电位差时,在电介质层中存在电场。理想的电容器的特征在于其电容值的单一恒定值。其是每个电极上的电荷与它们之间的电位差的比值。实际上,位于电极之间的电介质层能够传递少量的漏电流。电极和引线引入等效的串联电阻,并且电介质层对导致击穿电压的电场强度有限制。最简单的储能器件由介电常数为 $\epsilon$ 的电介质层隔开的两个平行的电极组成,每个电极具有面积 $S$ 并且彼此隔开距离 $d$ 地设置。电极被认为均匀地在区域 $S$ 上延伸,并且表面电荷密度可以由下式表示: $\pm\rho=\pm Q/S$ 。由于电极的宽度比间隔(距离) $d$ 大得多,电容器中心附近的电场均匀地为幅度 $E=\rho/\epsilon$ 。电压被定义为电极之间的电场的线积分。理想的电容器的特征在于由公式(1)定义的恒定电容 $C$ ,

$$[0002] \quad C=Q/V \quad (1)$$

[0003] 这表明电容随着面积而增加,随着距离减小。因此,由高介电常数的材料制成的器件的电容最大。

[0004] 被称为击穿强度 $E_{bd}$ 的特征电场是使电容器中的电介质层变为导电性的电场。发生这种情况时的电压被称为器件的击穿电压,由介电强度和电极之间的间隔的乘积给出,

$$[0005] \quad V_{bd}=E_{bd}d \quad (2)$$

[0006] 存储在电容器中的最大体积能量密度被与 $\sim\epsilon\times E_{bd}^2$ 成比例的值所限制,其中 $\epsilon$ 是介电常数, $E_{bd}$ 是击穿强度。因此,为了增加电容器的存储能量,需要增加电介质的介电常数 $\epsilon$ 和击穿介电强度 $E_{bd}$ 。

[0007] 通常在电场的强度变得足够高使得电子从储能分子材料的原子中释放出来并使它们从一个电极传导到另一个电极时,产生电介质层的击穿。储能分子材料中的杂质的存在或结晶电介质层的缺陷可能导致如在电容器中观察到的雪崩击穿。

[0008] 储能分子材料的其他重要特征是其介电常数。不同类型的储能分子材料被用于电容器,包括不同类型的陶瓷、聚合物膜、纸和电解质电容器。最广泛使用的薄膜材料是聚丙烯和聚酯。介电常数的增加能够提高体积能量密度,这使其成为重要的技术任务。

[0009] 用掺杂了磺化十二烷基苯(DBSA)的聚丙烯酸(PAA)的水分散体中的苯胺的原位聚合合成了一种超高介电常数的聚苯胺合成物,PANI-DBSA/PAA(参见Chao-Hsien Hoa等,“High dielectric constant polyaniline/poly(acrylic acid) composites prepared by in situ polymerization”,*Synthetic Metals* 158(2008),pp.630-637)。水溶性PAA被用作聚合物稳定剂,保护PANI颗粒不会宏观聚集。含有30重量%的PANI的复合材料得到了 $2.0\times 10^5$ (在1kHz下)的非常高的介电常数。研究了PANI含量对复合材料的形态、电介质和电学性能的影响。在0.5kHz至10MHz的频率范围内分析了介电常数、介电损耗、损耗角正切和电模量的频率依赖关系。SEM显微照相显示,具有高PANI含量(即20重量%)的复合材料由均匀分布在PAA基质内的许多纳米级PANI颗粒组成。高介电常数归因于PANI颗粒的小电容的总和。这种材料的缺点是可能发生渗透并在电场下形成至少一个连续导电路径,而这种状况的概率随着电场的增加而增加。当在电容器的电极之间形成通过相邻的导电PANI颗

粒的至少一个连续路径(轨道)时,会使得这种电容器的击穿电压变得相对较低。

[0010] 通过一种简单的基于溶解的自组装方法来制造掺杂了苯胺低聚物的单晶体(参见 Yue Wang等,“Morphological and Dimensional Control via Hierarchical Assembly of Doped Oligoaniline Single Crystals”,*J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, pp. 9251-9262)。详细的机械学研究表明通过“自底向上”的分层组装,能够产生不同形态和维度的晶体,由此一维(1-D)的纳米纤维那样的结构能够聚合为更高等级的结构。通过控制晶体的成核以及掺杂的低聚物之间的非共价相互作用,能够得到各种各样的结晶纳米结构,包括一维的纳米纤维和纳米线、二维的纳米带和纳米片、三维的纳米板、层叠片、纳米花、渗透网、空心球、绞线圈。与基于形状的结晶度那样的所关注的结构性能关系一样,这些纳米级的晶体与它们的体材料(bulk counterparts)相比显示出较强的导电性。进而,专业研究表明通过监控分子溶剂作用,能够很大地预测这些结构的形态和维数并使其合理化。通过使用掺杂的四价苯胺作为模型系统,本文所述的结果和策略能够提供一种对有机材料的形状和大小的控制的普通方法。

[0011] 电容器作为储能器件相对于电化学储能器件例如电池具有公知的优点。与电池相比,电容器能够以非常高的能量密度即充电/放电速率来储存能量,具有长生命期而很少退化,并且能够充电和放电(周期性)数十万乃至数百万次。

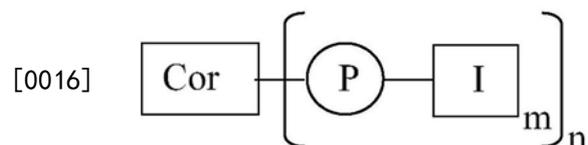
[0012] 然而,电容器经常并不如电池那样小体积或轻量化地、或者低能量储存成本地储存能量,使得电容并不适合于一些应用,例如电动汽车。因此,需要一种能量储存技术的改进,使得相对于单位体积和/或质量而更密集地储存能量。

[0013] 本发明的各方面所要解决的问题是:进一步提高储能器件的容量和所储存的能量的质量密度,同时降低材料和制造工序的成本。

## 发明内容

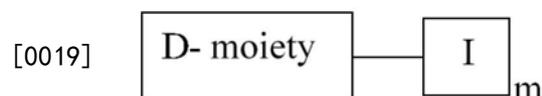
[0014] 本发明提供一种储能分子材料、结晶电介质层和电容器,其能够解决与一些储能器件相关联的进一步提高储存能量的体积和质量密度的问题,同时降低材料的成本。储能分子材料是具有分子结构的分子量较低的结晶电介质材料。其他电介质材料,例如聚合物也是分子,但其特征在于分子量的分布。

[0015] 一方面,本发明提供一种具有以下一般分子结构式的储能分子材料:



[0017] 其中,Cor是主要为平面的多环分子系统,其通过 $\pi$ - $\pi$ 相互作用形成柱状超分子堆叠,P是提供极化的极化性单元,I是高击穿绝缘取代基(high-breakdown insulating substituent group),n是1、2、3、4、5、6、7或8,m为1、2、3、4、5、6、7或8。

[0018] 另一方面,本发明提供一种具有以下一般分子结构式的储能分子材料:



[0020] 其中D-moiety(D-部分)是通过 $\pi$ - $\pi$ 相互作用形成柱状超分子堆叠的极化性单元,I

是高击穿绝缘取代基,  $m$  是 1、2、3、4、5、6、7 或 8。

[0021] 另一方面, 本发明提供一种包含所述的储能分子材料的结晶电介质层。

[0022] 另一方面, 本发明提供一种电容器, 包括第一电极、第二电极和设置在所述第一和第二电极之间的结晶电介质层。电极是平坦且平面并且彼此平行的。结晶电介质层包括所述的储能分子材料。

[0023] 交叉引用

[0024] 在此通过参考同样地合并本说明书中提及的所有出版物、专利和专利申请, 犹如每个单独的出版物、专利或专利申请被具体和单独地引用。

## 附图说明

[0025] 图1是表示基于本发明的一个方面的电容器的示意图。

## 具体实施方式

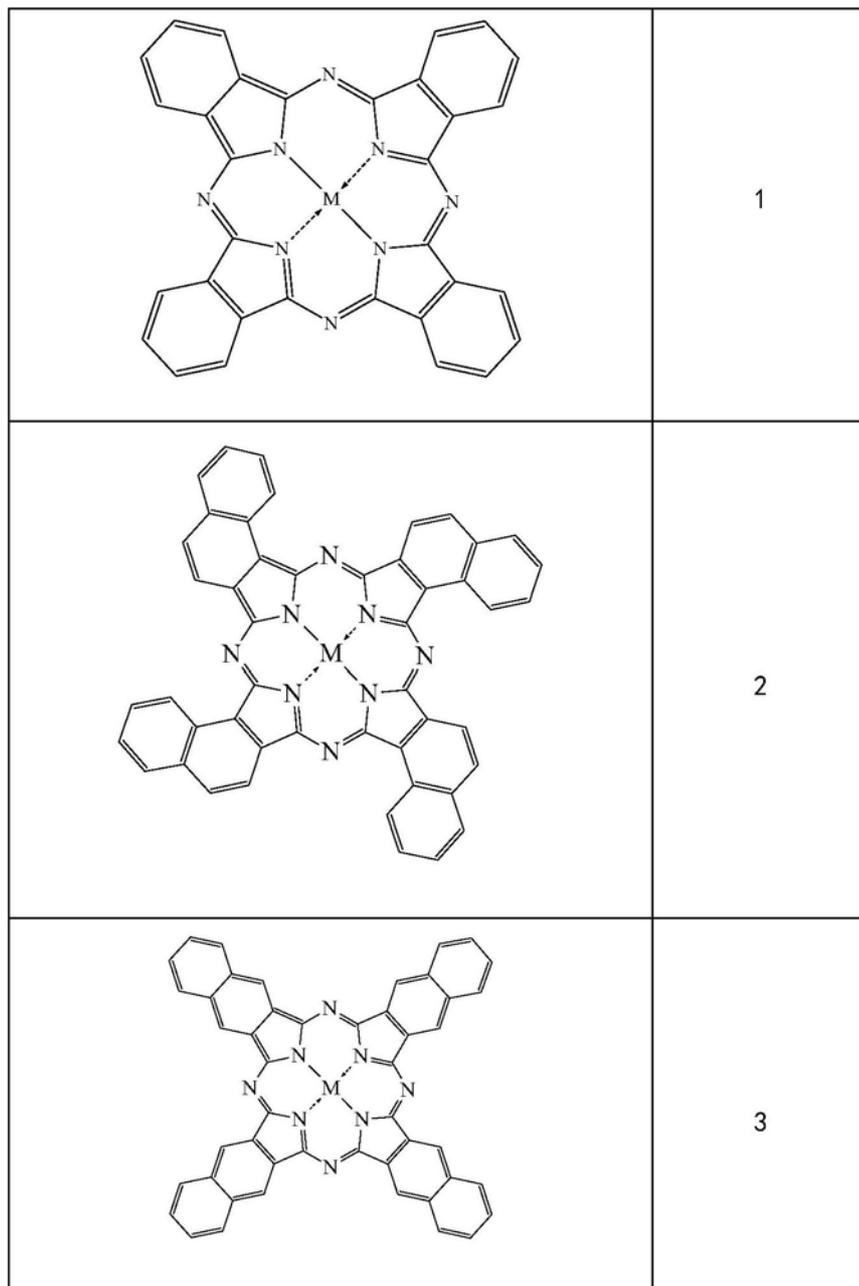
[0026] 尽管在本文中已经示出和描述了本发明的各个方面, 但是对于本领域技术人员显而易见的是, 仅以示例的方式提供这些方面。在不脱离本发明的情况下, 本领域技术人员可以想到许多变更、变化和替换。应当理解为能够采用本文描述的各方面的各种替代方案。

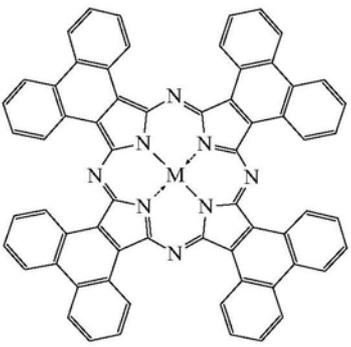
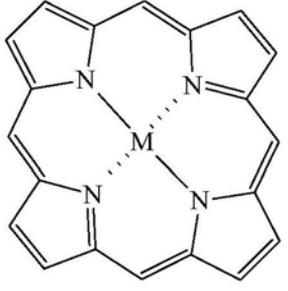
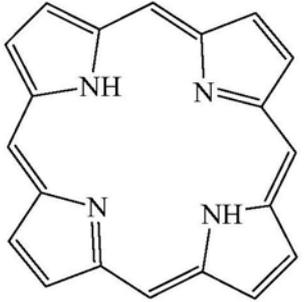
[0027] 本发明提供一种储能分子材料。根据本发明的一个方面, 储能分子材料包含执行不同(各种)功能的三个组分。主要为平面的多环分子系统(Cors)使得储能分子材料具有形成超分子的能力。进而, 超分子使得形成结晶电介质层的晶体结构。极化性单元(P)用于提供具有高介电常数(dielectric permeability)的分子材料。有几种类型的极化, 如具有金属导电性的分子、单体和聚合物的偶极子极化、离子极化和超电子极化。能够在本发明的方面中使用具有列出的极化类型的所有极化性单元。绝缘取代基(I)在结晶电介质层中提供超分子彼此的电隔离, 并提供储能分子材料的高击穿电压。

[0028] 根据本发明的一个方面, 平面多环分子系统可以包含具有选自表1所给出的结构1~6的通式结构式的四环大环片段(tetrapirolic macro-cyclic fragments), 其中M表示金属原子或两个质子(2H)。

[0029] 表1. 包含四环大环片段的多环分子系统的实例

[0030]

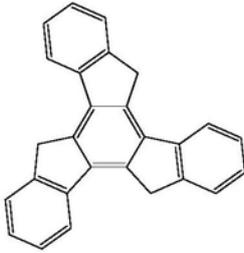
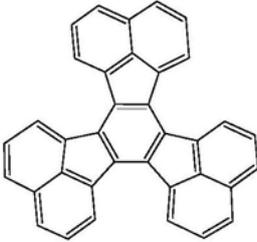
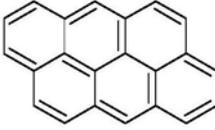
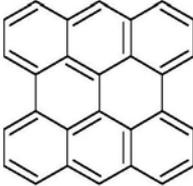
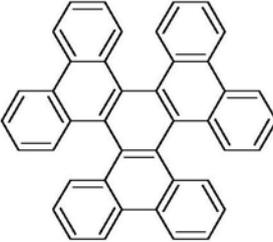
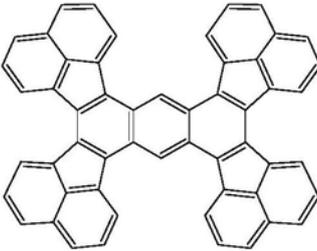


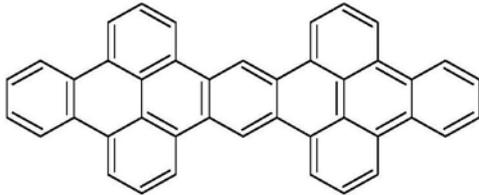
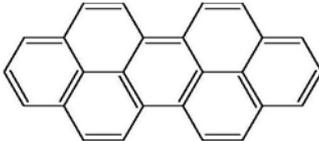
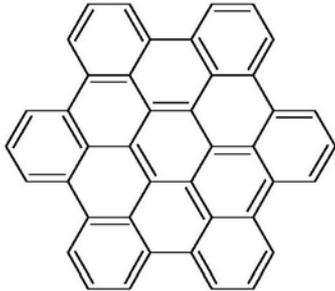
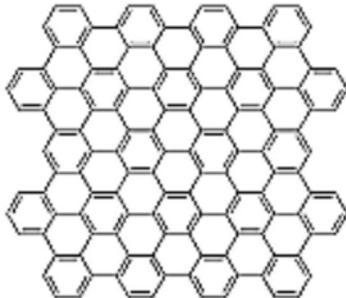
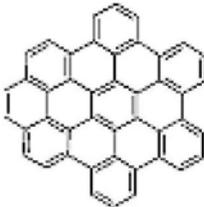
		4
[0031]		5
		6

[0032] 根据本发明的另一方面,平面多环分子系统可以包含选自以下的平面稠合多环烃,即三萘烯、十碳环烯、二苯并芘(antanthrene)、六苯并菲(hexabenzotriphenylene)、1,2,3,4,5,6,7,8-四-(亚萘基)-蒽(1,2,3,4,5,6,7,8-tetra-(peri-naphthylene)-anthracene)、二苯并三苯、四苯并庚烯(tetrabenzooheptacene)、过芘(peropyrene)、六苯并己烯(hexabenzocoronene),并具有选自如表2所示的结构7~17的通式结构式。

[0033] 表2. 包含平面稠合多环烃的多环分子系统的实例

[0034]

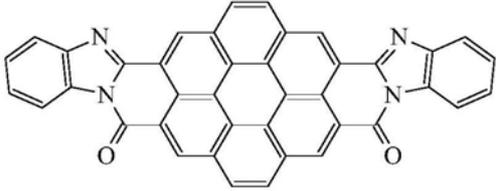
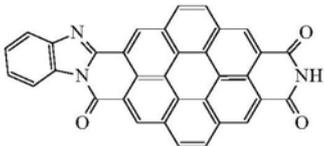
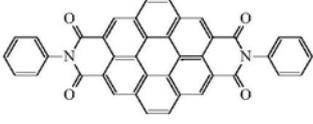
	7
	8
	9
	10
	11
	12

		13
		14
[0035]		15
		16
		17

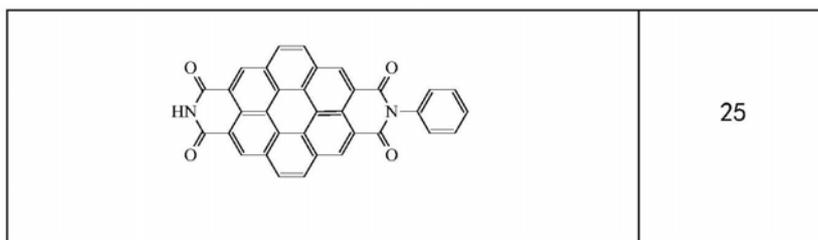
[0036] 根据本发明的另一方面,平面多环分子系统可以包含具有选自如表3中给出的结构18~25的通式结构式的六苯并苯片段(coronene fragments)。

[0037] 表3. 包含六苯并苯片段的多环分子系统的实例

[0038]

	18
	19
	20
	21
	22
	23
	24

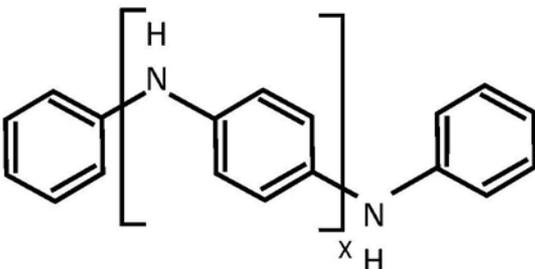
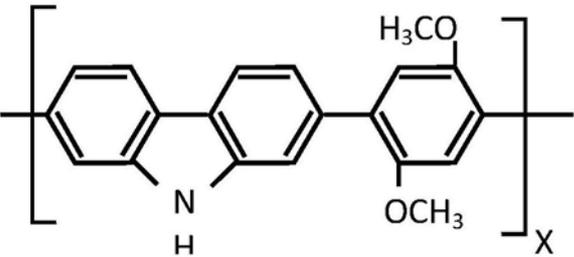
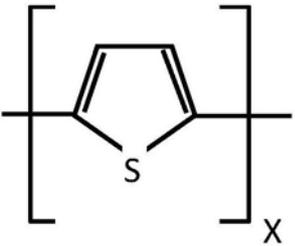
[0039]



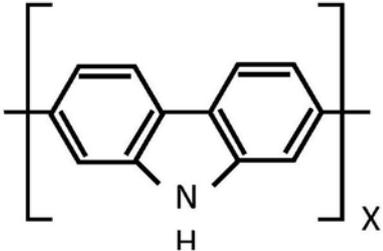
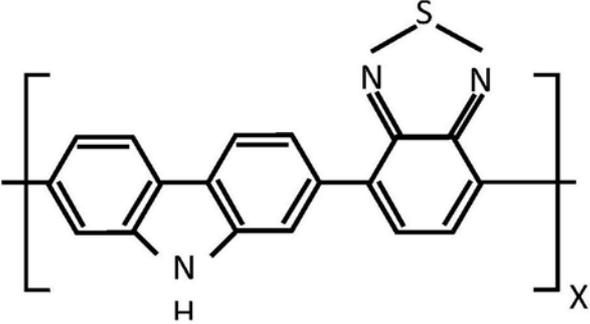
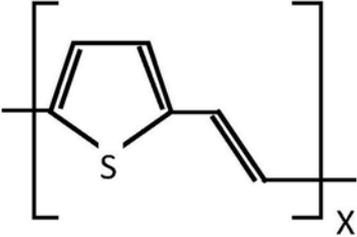
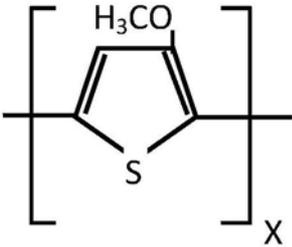
[0040] 在本发明的另一方面中,极化性单元可以包含如表4中给出的结构26~32的导电低聚物,其中X=2、3、4、5、6、7、8、9、10、11或12。

[0041] 表4. 包含导电低聚物的极化性单元的实例

[0042]

	26
	27
	28

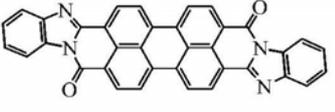
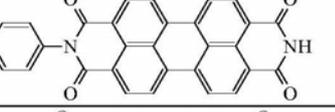
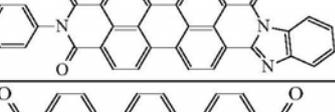
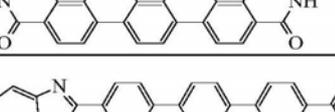
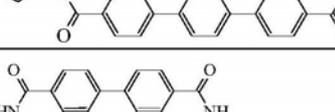
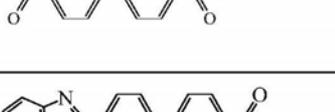
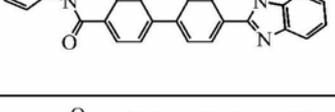
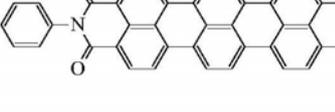
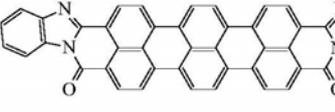
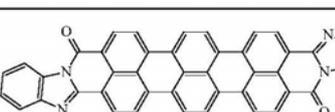
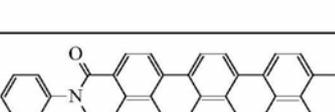
[0043]

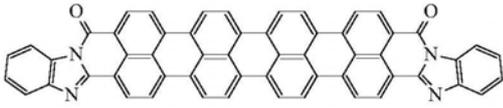
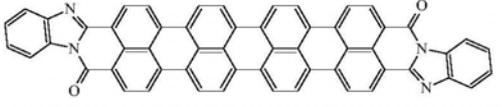
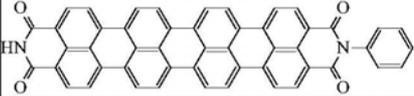
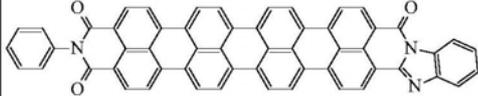
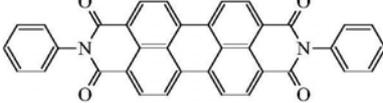
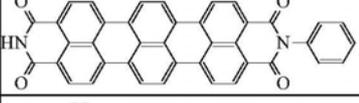
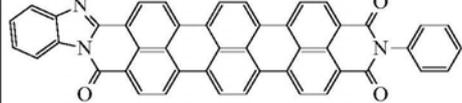
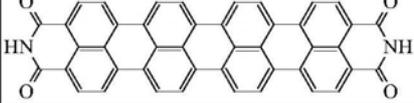
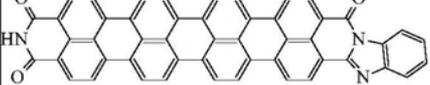
	29
	30
	31
	32

[0044] 在本发明的另一方面中,极化性单元可以包含具有选自如表5中给出的结构33~53的通式结构式的萘嵌苯(rylene)片段。

[0045] 表5. 包含萘嵌苯片段的极化性单元的实例

[0046]

	33
	34
	35
	36
	37
	38
	39
	40
	41
	42
	43
	44

		45
		46
		47
[0047]		48
		49
		50
		51
		52
		53

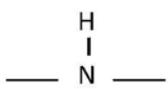
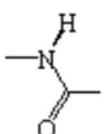
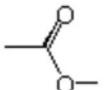
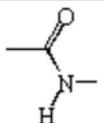
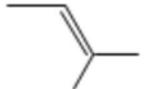
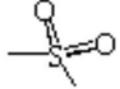
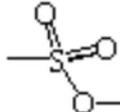
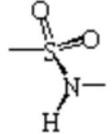
[0048] 根据本发明的一个方面,极化性单元可以选自掺杂的低聚苯胺和对-低聚-亚苯基(p-oligo-phenylene)。在本发明的另一个实施方式中,掺杂的低聚苯胺是在苯胺苯环上具有SO<sub>3</sub>-基团或COO-基团的自掺杂的低聚苯胺。在本发明的另一个实施方式中,掺杂的低聚苯胺通过酸性化合物而混合掺杂,所述酸性化合物选自烷基-SO<sub>3</sub>H酸或烷基-COOH而以氧化态与低聚苯胺混合。

[0049] 在本发明的另一方面中,高击穿绝缘取代基中的至少一个可以独立地选自-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CH<sub>3</sub>、-CH((CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(其中n=1~50)、烷基、芳基、取代烷基、取代芳基、支链烷基、支链芳基及其任何组合,其中,烷基选自甲基、乙基、丙基、丁基、异丁基和叔丁基,芳基选自苯基、苄基和萘基。

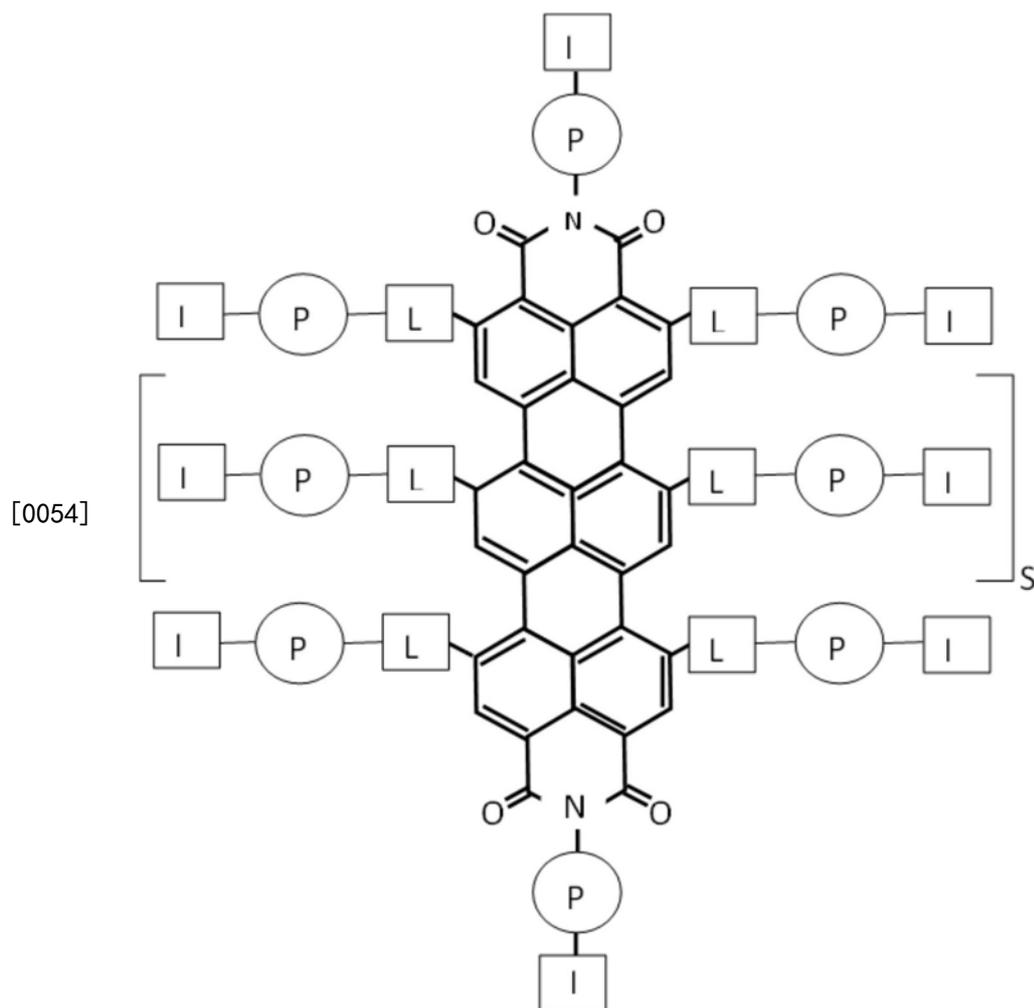
[0050] 在本发明的另一方面中,储能分子材料还可以包含选自如表6中给出的54~63的结构至少一个连接单元,其将主要为平面的多环分子系统(Cor)与极化性单元(P)连接起来。

[0051] 表6. 连接单元的实例

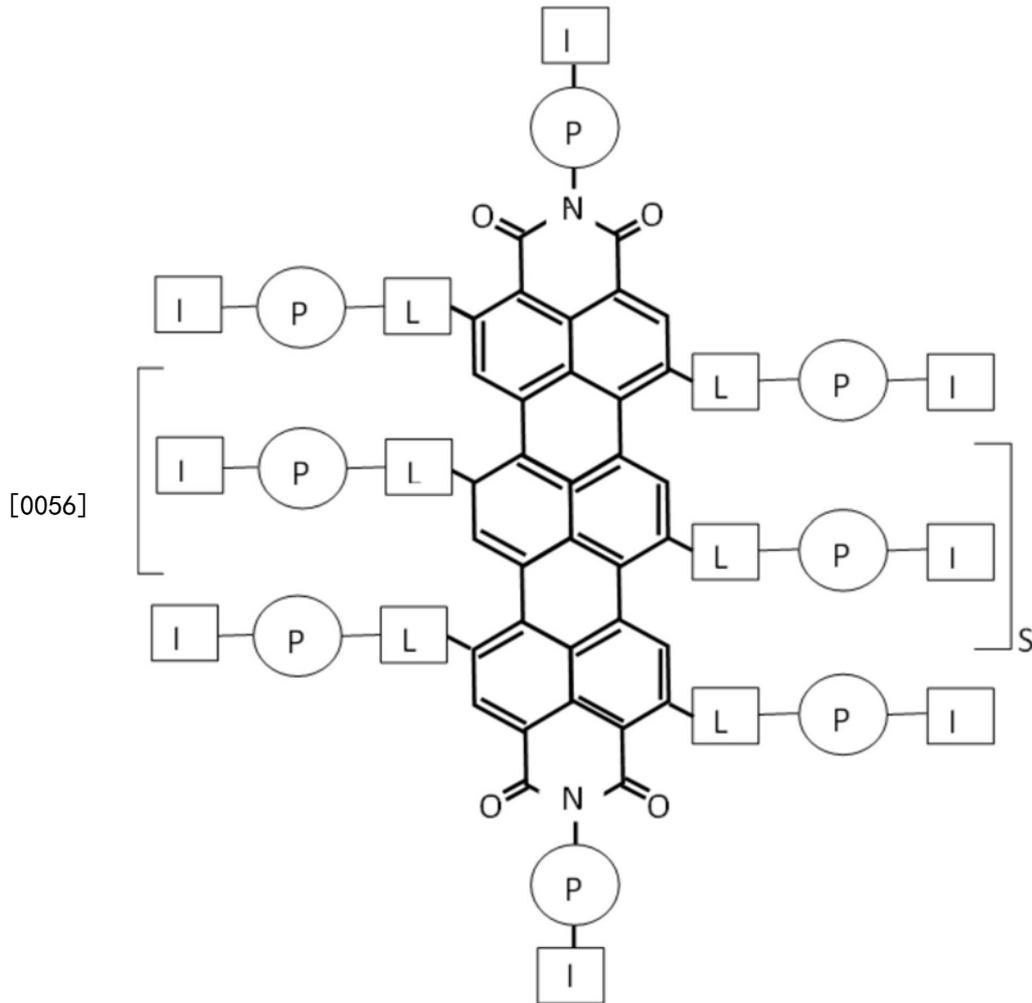
[0052]

	54
	55
	56
	57
	58
	59
	60
	61
	62
	63

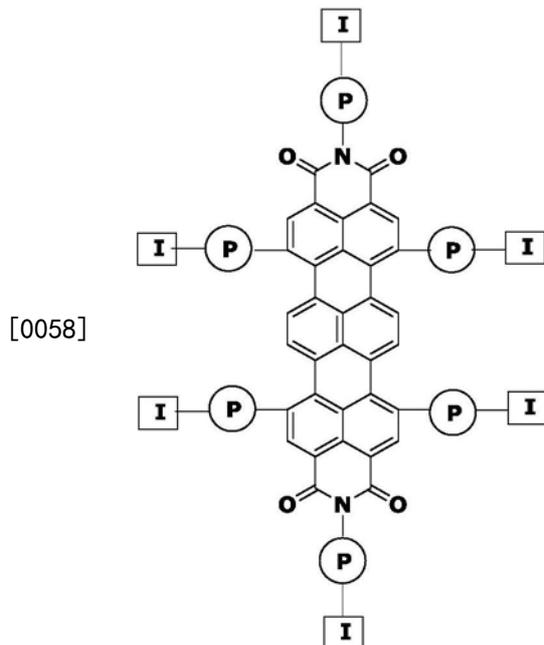
[0053] 根据本发明的另一方面,主要为平面的多环分子系统(Cor)是二萘嵌苯(perylene),其包含通过连接单元(L)连接到二萘嵌苯结构的间位(bay positions)的极化性单元(P),其中s等于0、1、2、3、4、5或6:



[0055] 在本发明的另一方面中,主要为平面的多环分子系统(Cor)可以是二萘嵌苯,其包含通过连接单元(L)连接到二萘嵌苯结构的顶位(apex position)的极化性单元(P),其中s等于0、1、2、3、4、5或6:

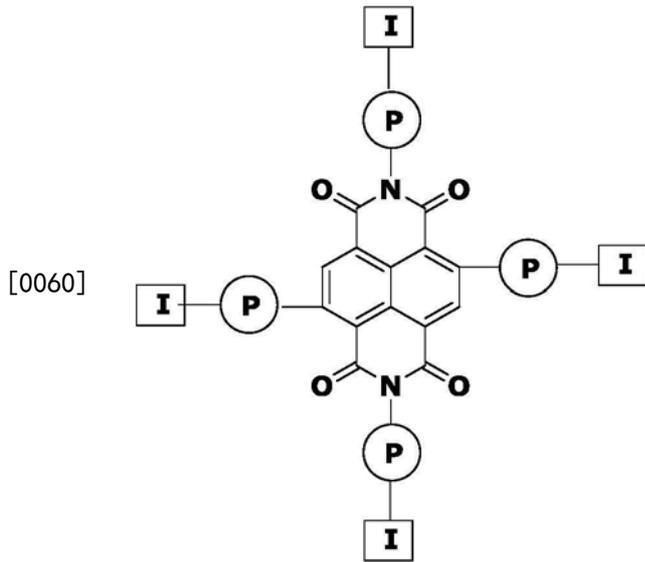


[0057] 在本发明的另一方面中,主要为平面的多环分子系统 (Cor) 可以是以下结构式的二萘嵌苯,其中P是极化性单元,I是高击穿绝缘取代基:



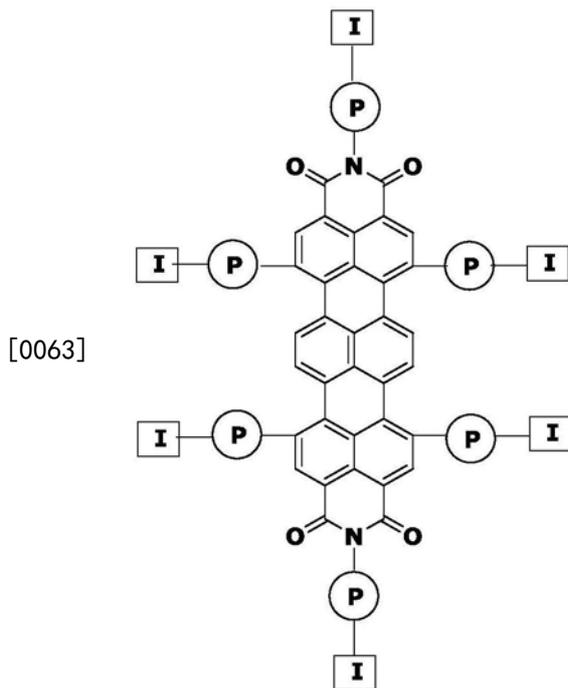
[0059] 在本发明的另一方面中,主要为平面的多环分子系统 (Cor) 可以是以下结构式的

二萘嵌苯：



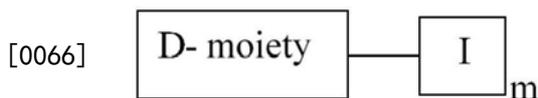
[0061] 其中P是极化性单元,I是高击穿绝缘取代基。

[0062] 在本发明的一个方面中,主要为平面的多环分子系统 (Cor) 可以是以下结构式的二萘嵌苯：



[0064] 其中P是极化性单元,I是高击穿绝缘取代基。

[0065] 本发明的方面还包括具有以下通式分子结构式的储能分子材料：



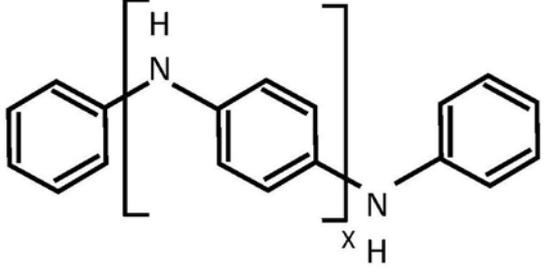
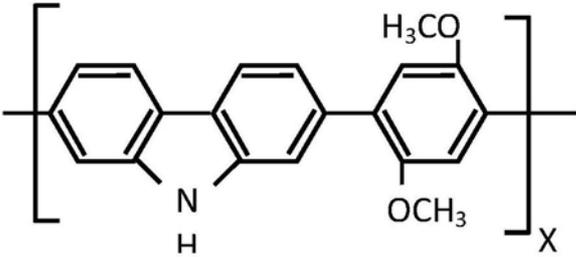
[0067] 其中D-moiety (D-部分) 是通过 $\pi$ - $\pi$ 相互作用形成柱状超分子堆叠的极化性单元,I是高击穿绝缘取代基,m是1、2、3、4、5、6、7或8。因此,储能分子材料含有执行不同(各种)功能的两个组分。D-部分使得储能分子材料具有形成超分子的能力。进而,超分子使得能够形

成结晶电介质层的晶体结构。此外，D-部分还用于提供具有高介电导率的分子材料。有几种类型的极化，如具有金属导电性的分子、单体和聚合物的偶极子极化、离子极化和超电子极化。能够在本发明中利用具有列出的极化类型的所有D-部分。绝缘取代基(I)在结晶电介质层中提供超分子彼此的电隔离并提供储能分子材料的高击穿电压。

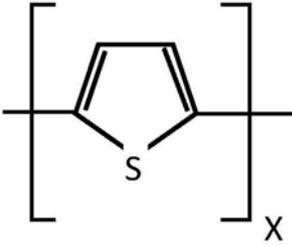
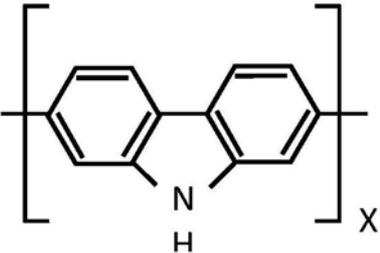
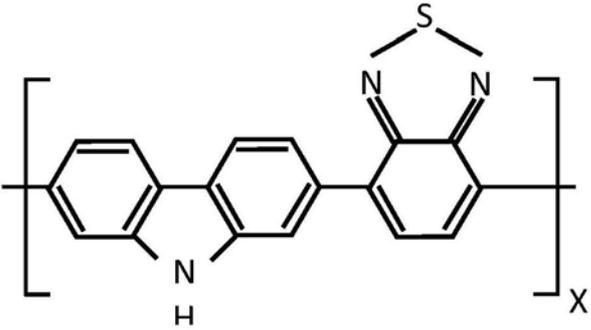
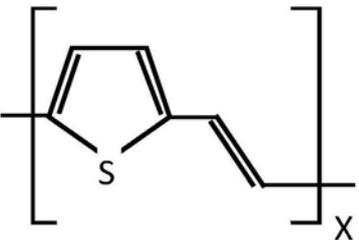
[0068] 在本发明的一个方面中，D-部分包含如表7中给出的结构64~70的导电低聚物，其中X=2、3、4、5、6、7、8、9、10、11或12。

[0069] 表7. 包含导电低聚物的D-部分的实例

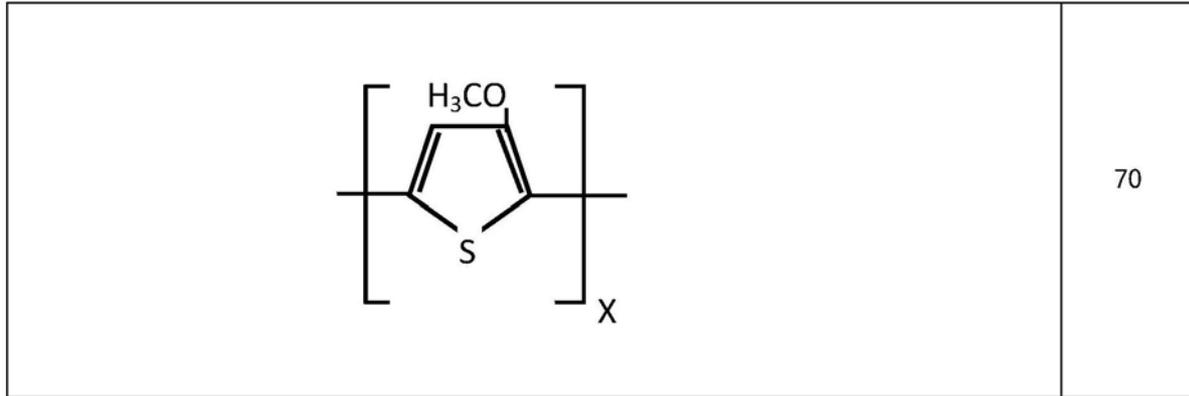
[0070]

	64
	65

[0071]

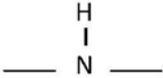
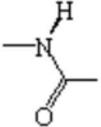
	66
	67
	68
	69

[0072]

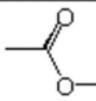
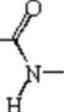
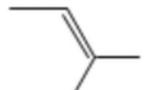
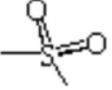
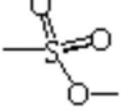
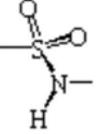


[0073] 在本发明的另一方面中，D-部分可以选自掺杂的低聚苯胺和对-低聚-亚苯基。在本发明的另一个实施方式中，掺杂的低聚苯胺是在苯胺苯环上具有SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-基团或COO<sup>-</sup>-基团的自掺杂的低聚苯胺。在本发明的另一个实施方式中，掺杂的低聚苯胺通过酸性化合物而混合掺杂，所述酸性化合物选自烷基-SO<sub>3</sub>H酸或烷基-COOH而以氧化态与低聚苯胺混合。在本发明的一个实施方式中，高击穿绝缘取代基(I)中的至少一个独立地选自-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CH<sub>3</sub>、-CH((CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (其中n=1……50)、烷基、芳基、取代烷基、取代芳基、支链烷基、支链芳基及其任何组合，其中，烷基选自甲基、乙基、丙基、丁基、异丁基和叔丁基，芳基选自苯基、苄基和萘基。在本发明的另一个实施方式中，储能分子材料进一步包含将极化性单元(D-部分)与高击穿绝缘取代基连接起来的表8中给出的结构71~80所示的至少一个连接单元。

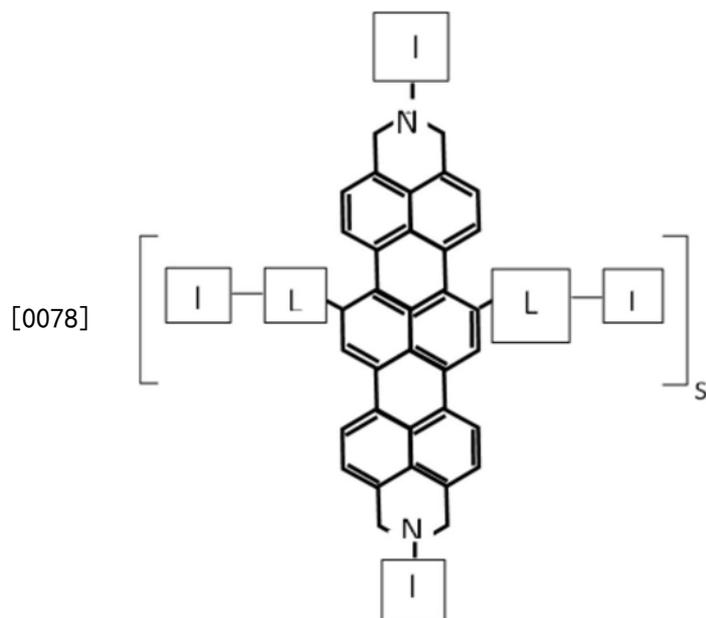
[0074] 表8. 连接单元的实例

	71
	72
	73
	74

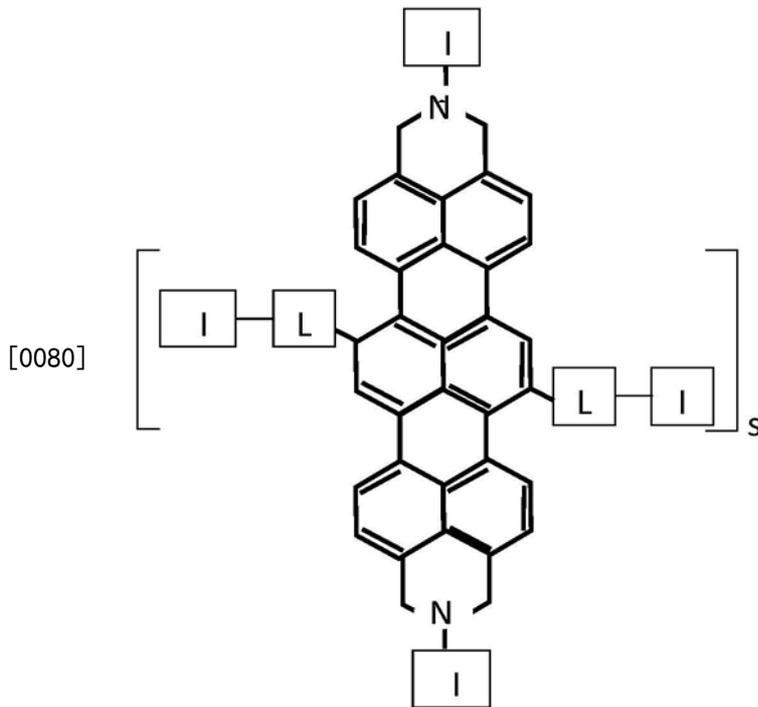
[0075]

		75
		76
		77
[0076]		78
		79
		80

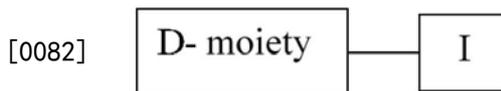
[0077] 在本发明的另一个方面中,储能分子材料可以包含作为D-部分的二萘嵌苯,并且高击穿绝缘取代基(I)可以通过连接单元(L)连接到二萘嵌苯结构的间位,其中s等于0、1、2、3、4、5和6:



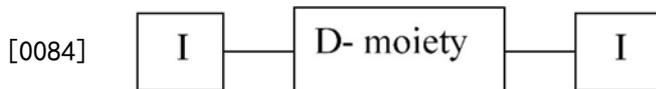
[0079] 在本发明的另一个方面中,储能分子材料可以包含作为D-部分的二萘嵌苯,并且高击穿绝缘取代基(I)可以通过连接单元(L)连接到二萘嵌苯结构的顶位,其中s等于0、1、2、3、4、5和6:



[0081] 在本发明的一个方面中,储能分子材料可具有以下通式结构式,其中m为1:



[0083] 根据本发明的相关方面,储能分子材料可以具有以下通式结构式,其中m为2:



[0085] 本发明的方面包括包含所述的储能分子材料的结晶电介质层。当溶解在合适的溶剂中时,这种储能分子材料形成胶体系统(溶致液晶),其中分子聚集为构成系统的动力学单元的超分子复合物(supramolecular complexes)。该溶致液晶相基本上是系统的有序状态的前体,在超分子复合物的随后的校准(alignment)和除去溶剂的期间,由该前体形成结晶电介质层。

[0086] 作为实例而非限制,用于由具有超分子复合物的胶体系统制备结晶电介质层的方法可以包括以下步骤:

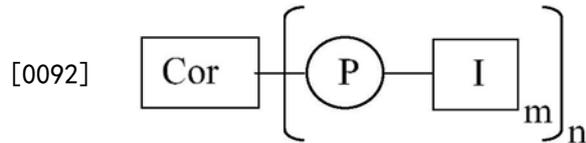
[0087] -将胶体系统应用于基材上。胶体系统通常具有触变特性(thixotropic properties),通过保持预设温度和一定浓度的分散相来提供;

[0088] -对系统进行外部校准,其可以利用机械要素或通过任何其他方式而进行,例如在具有或不具有附加照明、磁场或光场(例如,相干光伏效应)的情况下,在正常或升高的温度下施加外部电场;外部校准的程度应该足以形成必要的取向使得产生胶体系统的动力学单元,并形成一个用作结晶电介质层的晶格的基底的结构;

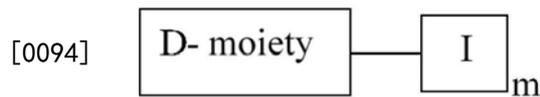
[0089] -干燥以除去溶剂而形成最终的结晶电介质层结构。

[0090] 在所得到的结晶电介质层中,主要为平面的多环分子系统的分子平面彼此平行,储能分子材料的至少部分的晶体形成三维晶体结构。生产技术的优化能够允许形成单晶电介质层。

[0091] 如图1所示,本发明的方面包括电容器100,其包括第一电极102、第二电极104和设置在所述第一和第二电极之间的结晶电介质层106。结晶电介质层106包括所述的储能分子材料,其具有以下的通式分子结构式:



[0093] 或本文所讨论的任何所公开的变化形式或通式分子结构式:



[0095] 或其所公开的任何变形。

[0096] 这种材料的特征在于介电常数 $\kappa$ 在约100和约1000000之间,击穿电场 $E_{bd}$ 在约0.01V/m到约2.0V/nm之间。

[0097] 电极可以由任何合适的导电材料制成,例如金属,例如铝(Al)或铜(Cu)。在一些实施方式中,一个或两个电极可以由泡沫金属制成,例如泡沫铝。电极102、104可以是平坦的并且平面的并且彼此平行。或者,电极可以是平面的并且平行的,但不一定是平坦的,例如,它们可以以盘绕(coiled)、卷绕(rolled)、弯曲、折叠或以其他方式成形,以减小电容器的整体形状因数。电极也可以是非平坦的、非平面的或不平行的、或它们中的两个或更多个的某些组合。作为示例而不是限制,对应于结晶电介质层106的厚度的电极102、104之间的间隔 $d$ 可以在约 $1\mu\text{m}$ 至约 $10000\mu\text{m}$ 的范围内。如上述等式(2)所述,电极102、103之间的最大电压 $V_{bd}$ 近似为击穿电场和电极间距 $d$ 的乘积。例如,如果 $E_{bd}=0.1\text{V/nm}$ ,间距 $d$ 为10000微米(10000nm),则最大电压 $V_{bd}$ 为100000伏。

[0098] 电极可以具有彼此相同的形状、相同的尺寸和相同的面积 $A$ 。作为示例而非限制,每个电极102、104的面积 $A$ 可以在约 $0.01\text{m}^2$ 至约 $1000\text{m}^2$ 的范围内。作为示例而非限制,对于卷绕的电容器,通过类似于用于制造磁带或照相胶片那样的卷对卷(roll-to-roll)工艺,甚至能够制造出例如1000m长和1m宽的电极。

[0099] 这些范围是非限制性的。电极间距 $d$ 和面积 $A$ 的其他范围也处于本发明的各方面的范围内。

[0100] 如果间距 $d$ 与电极的特征线性尺寸(例如长度和/或宽度)相比较小,则电容器100的电容 $C$ 可以近似为公式:

$$[0101] \quad C = \kappa \epsilon_0 A / d \quad (3)$$

[0102] 其中 $\epsilon_0$ 是自由空间的介电常数( $8.85 \times 10^{-12}$ 库仑<sup>2</sup>/ (牛顿·米<sup>2</sup>)), $\kappa$ 是结晶电介质层106的介电常数。电容器100的储能容量 $U$ 可以近似为:

$$[0103] \quad U = 1/2 C V_{bd}^2 \quad (4)$$

[0104] 其可以使用等式(2)和(3)重写为:

$$[0105] \quad U = 1/2 \kappa \epsilon_0 A E_{bd}^2 \quad (5)$$

[0106] 储能容量 $U$ 由介电常数 $\kappa$ 、面积 $A$ 和击穿电场 $E_{bd}$ 决定。通过适当的设计,能够将电容器或电容器组设计成具有任意所需的储能容量 $U$ 。作为示例而非限制,给定介电常数 $\kappa$ 、电极面积 $A$ 和击穿电场 $E_{bd}$ 的上述范围,根据本发明的各方面的电容器,能够具有范围从约500焦

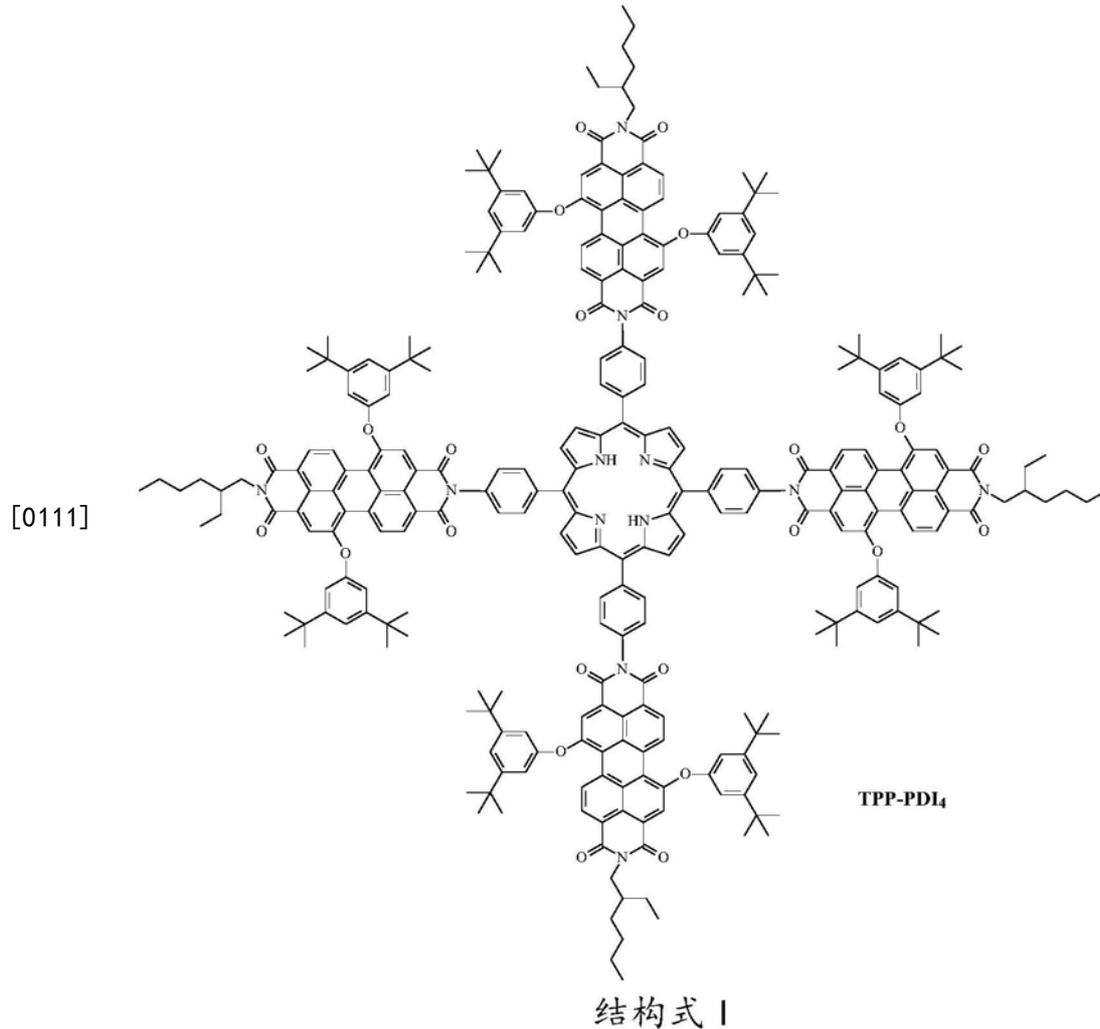
耳至约 $2 \times 10^{16}$ 焦耳的储能容量U。

[0107] 对于例如约100至约1000000的介电常数 $\kappa$ 和例如约0.1至0.5V/nm之间的恒定击穿电场 $E_{bd}$ ,本文所述类型的电容器可以具有约 $10W \times h/kg$ 至高达约 $100000W \times h/kg$ 的每单位质量的比能量容量,但实施并不限于此。

[0108] 为了更容易地理解本发明的各方面,而参考以下用于说明本发明但并不限制范围的实施例。

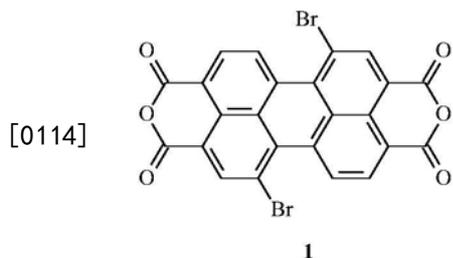
[0109] 实施例1

[0110] 本实施例描述了由通式结构式I表示的包含由结构式6和35表示的片段(表1和5)的卟啉-(苯基-二萘嵌苯二酰亚胺)<sub>4</sub>-化合物(TPP-PDI<sub>4</sub>)的合成方法,



[0112] 所述方法包括几个步骤。

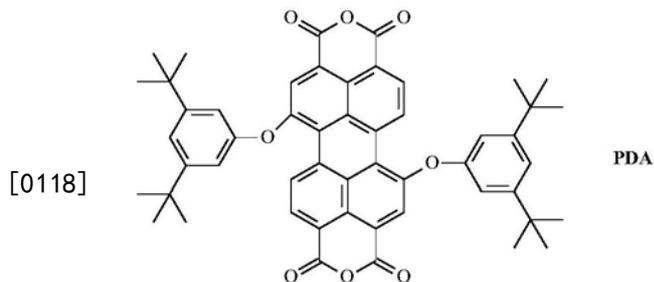
[0113] 在第一步骤中,进行由通式结构式81表示的1,7-二溴联-3,4:9,10-四羧酸二酐的合成:



[0115] 结构式 81

[0116] 为此,将3,4:9,10-萘四羧酸二酐(28.52g,72.7mmol)加入到420ml浓硫酸中,并在55℃下搅拌24小时。向反应混合物中加入碘(0.685g,2.70mmol),在55℃下再搅拌5小时。在超过1小时的时间,将溴(8.3ml,162mmol)滴加到反应烧瓶中,在85℃下搅拌24小时。然后用氮气N<sub>2</sub>将过量的溴置换。将水(66ml)滴加到冷却的混合物中,滤出沉淀。用220ml的86%的H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>对粗产物进行洗涤,然后用水洗涤,该过程重复两次,得到粗产物(32.32g,81%)。该产物进一步使用而无需任何纯化。M.S.:549.0(计算值550.11)。

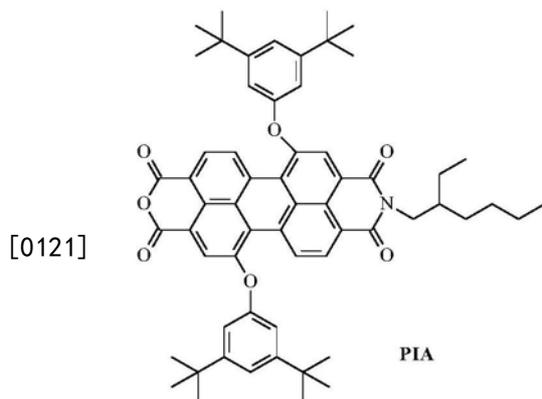
[0117] 在第二步骤中,进行由通式结构式82表示的1,7-(3',5'-二叔丁基苯氧基)二萘嵌苯-3,4:9,10-四羧酸二酐(PDA)的合成。



结构式 82

[0119] 为此,将1,7-二溴联-3,4:9,10-四羧酸二氢化物(0.89g,1.61mmol)、3,5-二叔丁基苯酚(1.0g,4.85mmol)和Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(1.1g,3.38mmol)放入到配备有磁力搅拌棒、空气冷凝器和氩气出口的两颈烧瓶中。然后加入DMF(15mL),所得的悬浮液在剧烈搅拌下回流1.5小时。最初的红色悬浮液变成深紫色。将反应混合物冷却至室温,加入乙酸(10mL)。将形成的沉淀物在室温下搅拌过夜,过滤,用冰冷的乙酸(40mL)和热MeOH(40mL)洗涤,在60℃下真空干燥6小时,得到纯产物1.2g(87%)。M.S.:799.9(计算值800.3)。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ:9.69(d,J=8.4Hz,2H),8.68(d,J=8.4Hz,2H),8.37(s,2H),7.42(t,J=1.7,2H),7.03(d,J=1.7,4H),1.35(s,36H)。

[0120] 在第三步骤中,进行了由通式结构式83表示的N-(2-乙基己基)-1,7-(3',5'-二叔丁基苯氧基)二萘嵌苯-3,4-二羧酸酐-9,10-二甲酰亚胺(PIA)的合成:



结构式 83

[0122] 为此,将1,7-(3',5'-二叔丁基苯氧基)二萘嵌苯-3,4,:9,10-四羧酸二氢化物(PDA)(0.85g,1.06mmol)、咪唑(0.85g,12.4mmol)放入到装有磁力搅拌棒、空气冷凝器、氩气入口管和滴液漏斗的三颈烧瓶中。加入氯仿(250mL,从CaH<sub>2</sub>中新蒸馏)。将所得的悬浮液在剧烈搅拌下回流1小时,将氯仿(8mL)中的2-乙基己胺(0.136g,1.06mmol)滴加1小时,然后滴加5滴CF<sub>3</sub>COOH。将反应混合物回流3天,冷却,减压除去溶剂。产物在硅胶色谱柱上纯化(洗脱剂CHCl<sub>3</sub>-己烷4:1),得到分析纯的单酐(PIA),为红色固体物质(产率:0.24g,24%)。M.S.:911.50(计算值911.48)。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ:9.70(d,J=2.6Hz,1H),9.68(d,J=2.6Hz,1H),8.64(d,J=5.03Hz,1H),8.62(d,J=5.03,1H),8.36(s,1H),8.33(s,1H),7.38(t,J=1.7Hz,1H),7.37(t,J=1.7Hz,1H),7.027(d,J=1.7 2H),7.02(d,J=1.7Hz,2H),4.10(m,2H),1.98(m,1H),1.34(m,6H),1.21(s,18H),1.20(s,18H),0.91(m,8H)。

[0123] 在最后一个步骤中,进行由通式I表示的卟啉-(苯基-二萘嵌苯二酰亚胺)<sub>4</sub>-化合物(TPP-PDI<sub>4</sub>)的最终制备。为此,将5,10,15,20-四(对氨基苯基)卟啉(50mg,0.074mmol)、PIA(334mg,0.36mmol)和咪唑(3.0g)加入到10ml的吡啶中。将反应混合物在干燥氮气下加热回流2天,同时搅拌。反应缓慢(通过MALDI监测),并加入另外的PIA(252mg,0.28mmol)。将反应混合物再回流2天,然后用氯仿稀释,用2N盐酸洗涤1次,用水洗涤2次,用无水碳酸钾干燥,在旋转蒸发器上去除溶剂。残留物经硅胶色谱柱纯化,得到TPP-PDI<sub>4</sub>(130mg,40%)。质谱:4245(计算值4245)<sup>1</sup>H NMR δ(CDCl<sub>3</sub>)9.8(宽,4H),9.7(宽,4H),8.8(宽,4H),8.6(宽,4H),8.5(宽,4H),8.2(宽,4H),7.7(宽,4H),7.5(宽,4H),7.47(宽,8H),7.39(宽,8H),7.15(宽,24H),4.1(m,8H),2.7(s,12H),2.7(宽,24H),2.0(宽,4H),1.3(宽,24H),1.4(宽,144H),0.8(宽,32H)。根据已知的文献程序进行TPP-PDI<sub>4</sub>的合成(参见vander Boom,T.、Hayes,R.T.、Zhao,Y、Bushard,P.J.、Weiss,E.A.、Wasielowski,M.R.J.Am.化工学报2002,124,9582;M.J.Ahrens、L.E.Sinks、B.Rybtchinski、W.Liu、B.A.Jones、J.M.Giaimo、A.V.Gusev、A.J.Goshe、D.M.Tiede、M.R.Wasielowski、J.Am.化工学报,2004,126,8284)。

[0124] 尽管以上是本发明的优选实施例的完整描述,但是可以使用各种替代方案、修改和等价物。因此,不应依照上述描述来确定本发明的范围,而是应参考所附的权利要求以及其等同物的全部范围来确定。无论是否优选,本文描述的任何特征都可以与本文所描述的任何其他特征组合,无论是否优选。在权利要求中,不定冠词“A”或“An”指的是本文中的一个或多个项目的数量,除非另有明确说明。如本文所使用的那样,在替代方案中的元件列表

中,术语“或”用作包括性的含义,例如,“X或Y”单独包括X,单独Y,或X和Y一起,除非明确说明除此以外。作为备选项列出的两个或多个元素可以组合在一起。所附的权利要求不应被解释为包括装置加功能的限定,除非在该权利要求中使用短语“means for”明确地叙述了这种限定。

**100**

