



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107210144 B

(45)授权公告日 2020.05.19

(21)申请号 201680007053.3

(22)申请日 2016.01.21

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107210144 A

(43)申请公布日 2017.09.26

(30)优先权数据
14/605,114 2015.01.26 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.07.25

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2016/014221 2016.01.21

(87)PCT国际申请的公布数据
W02016/122952 EN 2016.08.04

(73)专利权人 IOXUS公司
地址 美国纽约

(72)发明人 G·H·莱恩 K·鲁迪苏拉
S·C·多纳迪奥

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038

代理人 谭冀

(51)Int.Cl.
H01G 11/54(2006.01)
H01G 11/64(2006.01)
H01G 11/84(2006.01)

(56)对比文件
US 4725927 A, 1988.02.16, 说明书第1栏第
45行至第10栏第55行和图1-2.

US 4725927 A, 1988.02.16, 说明书第1栏第
45行至第10栏第55行和图1-2.

US 2015016021 A1, 2015.01.15, 全文.

CN 103620714 A, 2014.03.05, 说明书第
0054-0110段.

CN 1801518 A, 2006.07.12, 全文.

US 3489663 A, 1970.01.13, 全文.

CN 103620714 A, 2014.03.05, 全文.

CN 104246942 A, 2014.12.24, 全文.

审查员 陈兴来

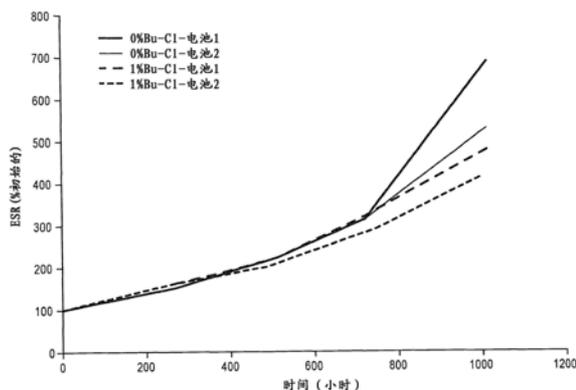
权利要求书3页 说明书11页 附图16页

(54)发明名称

用于减小电化学双层电容器中的ESR增益的
添加剂

(57)摘要

在本文中描述了包括烷基化剂或芳基化剂
的双电层电容器(EDLC)。烷基化试剂或芳基化试
剂包含式I的化合物:R-X(I),其中本文描述了R
和X。



1. 电化学双层电容器,其包含:
阴极;
阳极;
分隔体;
电解质;和
添加剂,该添加剂包含式I的化合物:
R-X
其中:
R是饱和烷基、不饱和烷基、或芳基;
X是I、Br、Cl、 $-\text{SO}_2\text{F}$ 、 $-\text{SO}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $-\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{N}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{O}-\text{S}(0)_2-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{S}(0)_2-\text{O}-\text{CF}_3$ 或甲苯磺酸酯基,其中在该电解质中包括该式I的化合物,该电解质包含离子物质和溶剂,该溶剂选自以下至少一者:乙腈、丙腈和丁腈或者选自以下至少一者: γ -丁内酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯和碳酸二乙酯;
其中在该电化学双层电容器中的电解质中该式I的化合物的浓度小于9体积%。
2. 权利要求1的电化学双层电容器,其中R是饱和支链烷基、取代的芳基或取代的烷基。
3. 权利要求1的电化学双层电容器,其中该式I的化合物是烷基氯。
4. 权利要求1的电化学双层电容器,其中该式I的化合物是芳基氯。
5. 权利要求1的电化学双层电容器,其中该式I的化合物是以下至少一者:氯苯、1-氯正丁烷、溴苯、1-溴正丁烷、1-氯丙烷和1-溴丙烷。
6. 权利要求5的电化学双层电容器,其中该式I的化合物是氯苯。
7. 权利要求5的电化学双层电容器,其中该式I的化合物是1-氯正丁烷。
8. 权利要求1的电化学双层电容器,其中在该电解质中式I的化合物的浓度为0.1体积%至9体积%。
9. 权利要求1的电化学双层电容器,其中该离子物质是季铵盐。
10. 权利要求9的电化学双层电容器,其中该季铵盐是以下至少一者:四氟硼酸螺-双吡咯烷鎓(SBP BF_4)、四氟硼酸四乙铵(TEA TFB)和四氟硼酸三乙基(甲基)铵。
11. 权利要求1的电化学双层电容器,其中该电解质还包含稳定剂。
12. 权利要求11的电化学双层电容器,其中该稳定剂是苯甲腈。
13. 权利要求1的电化学双层电容器,其中在该分隔体中包括该式I的化合物。
14. 权利要求1的电化学双层电容器,其中在该阳极和该阴极的至少一者中包括该式I的化合物。
15. 权利要求14的电化学双层电容器,其中在该阴极和该阳极的至少一者的粘合剂中包括该式I的化合物。
16. 权利要求1的电化学双层电容器,其具有大于2.7V的工作电压。
17. 权利要求1的电化学双层电容器,其具有大于50°C的额定最大温度。
18. 电化学双层电容器,其包含:
阴极;
阳极;
分隔体;

电解质；
稳定剂；和
添加剂，该添加剂包含式I的化合物：

R-X (I)

其中

R是饱和烷基、不饱和烷基、或芳基；

X是I、Br、Cl、FSO₂、CF₃SO₂、OCH₃、N(SO₂F)₂、N(SO₂CF₃)₂、N(CN)₂、Si(CH₃)₃、SO₄CH₃、CF₃SO₃或
甲苯磺酸酯基，

其中在该电解质中包括该式I的化合物，该电解质包含离子物质和溶剂，该溶剂选自以下至少一者：乙腈、丙腈和丁腈或者选自以下至少一者：γ-丁内酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯和碳酸二乙酯；

其中在该电化学双层电容器中该式I的化合物和该稳定剂的总浓度小于或等于9体积%。

19. 权利要求18的电化学双层电容器，其中R是饱和支链烷基、取代的芳基或取代的烷基。

20. 权利要求18的电化学双层电容器，其中该稳定剂的总浓度和该添加剂的总浓度相同。

21. 权利要求18的电化学双层电容器，其中该稳定剂的总浓度和该添加剂的总浓度为5%。

22. 权利要求18的电化学双层电容器，其中该稳定剂为苯甲腈。

23. 权利要求18的电化学双层电容器，其中该式I的化合物是氯苯。

24. 权利要求18的电化学双层电容器，其中该式I的化合物是1-氯正丁烷。

25. 制造EDLC电池的方法，该方法包括：

将阴极设置在正集流体上；

将阳极设置在负集流体上；

在该正集流体和该负集流体之间设置分隔体以形成EDLC电池；

将该EDLC电池设置在容器中；和

用电解质制剂浸润该EDLC电池，该电解质制剂包含：离子物质、溶剂和添加剂，该溶剂选自以下至少一者：乙腈、丙腈和丁腈或者选自以下至少一者：γ-丁内酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯和碳酸二乙酯，该添加剂包含式I的化合物：

R-X

其中

R是饱和烷基、不饱和烷基、或芳基；

X是I、Br、Cl、FSO₂、CF₃SO₂、OCH₃、N(SO₂F)₂、N(SO₂CF₃)₂、N(CN)₂、Si(CH₃)₃、SO₄CH₃、CF₃SO₃或
甲苯磺酸酯基，和

在该电解质中该式I的化合物的浓度小于5体积%。

26. 权利要求25的方法，其中R是饱和支链烷基、取代的芳基或取代的烷基。

27. 权利要求25的方法，其中该电解质还包含稳定剂。

28. 权利要求27的方法，其中该稳定剂是苯甲腈。

29. 权利要求25的方法,其中配制该式I的化合物以烷基化或芳基化在该EDLC电池内存在的叔胺。

30. 权利要求25的方法,其中该式I的化合物是烷基氯。

31. 权利要求25的方法,其中该式I的化合物是芳基氯。

32. 权利要求25的方法,其中该式I的化合物包括以下至少一者:氯苯、1-氯正丁烷、溴苯、1-溴正丁烷、1-氯丙烷和1-溴丙烷。

33. 权利要求32的方法,其中该式I的化合物是氯苯。

34. 权利要求25的方法,其中该溶剂包括以下至少一者:乙腈、丙腈和丁腈。

35. 权利要求25的方法,其中该离子物质是以下至少一者:四氟硼酸螺-双吡咯烷鎓(SBP BF₄)、四氟硼酸四乙铵(TEA TFB)和四氟硼酸三乙基(甲基)铵。

36. 权利要求25的方法,其中该EDLC电池具有大于2.7伏特的工作电压。

37. 权利要求25的方法,其中该EDLC电池具有大于50摄氏度的工作温度。

38. 电化学双层电容器,其包含:

阴极;

阳极;

分隔体;

电解质;和

添加剂,该添加剂包含式I的化合物:

R-X (I)

其中

R是饱和烷基;且

X是Cl,

其中在该电化学双层电容器中该式I的化合物的浓度小于9体积%。

39. 权利要求38的电化学双层电容器,其中该式I的化合物是以下至少一者:1-氯正丁烷或1-氯丙烷。

用于减小电化学双层电容器中的ESR增益的添加剂

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 此申请要求2015年1月26日提交的题目为“ADDITIVES FOR REDUCING ESR GAIN IN ELECTROCHEMICAL DOUBLE LAYER CAPACITORS”的美国申请序列号14/605,114的优先权,其公开内容通过引用以其整体并入本文。

背景技术

[0003] 本公开内容涉及双电层电容器(EDLC),其包括能够清除在EDLC工作期间产生的亲核物质的烷基化剂或芳基化剂添加剂。电容器典型地用作电路部件,其能够静电地保持电荷,并迅速将其放出。EDLC(还被称为超电容器或超级电容器)是一种类型的电容器,其具有由离子可渗透膜(分隔体)分隔的两个电极和电连接两个电极的电解质溶液。

[0004] 虽然EDLC典型地具有比传统的蓄电池低的能量密度,但是它们经常可具有多得多的功率密度。例如,一些EDLC可具有比传统的蓄电池高达100倍高的功率密度。这允许它们用于许多商业应用例如电动汽车或混合动力汽车。

[0005] 目前的EDLC的一个缺点是由于电池的正常运行,可在电解质溶液中产生亲核物质。例如,源自EDLC电解质溶液内外来水的痕量氢氧根离子可通过霍夫曼消除机制与氯化四乙铵反应从而产生三乙胺。三乙胺或其他因此产生的亲核物质可然后进一步在电池内反应并妨碍EDLC的正常运行。

[0006] 概述

[0007] 本公开内容涉及包括EDLC的系统、装置和方法,该EDLC具有能够清除在EDLC工作期间产生的亲核物质的烷基化剂或芳基化剂添加剂。在一些实施方案中,电化学双层电容器包括阴极、阳极、分隔体、电解质和添加剂,该添加剂包含式I的化合物:

[0008] R-X (I)

[0009] 在一些实施方案中,R可为饱和烷基、不饱和烷基、饱和支链烷基、不饱和支链烷基、芳基、杂芳基、取代的芳基或取代的烷基,并且X可为I、Br、Cl、 $-SO_2F$ 、 $-SO_2CF_3$ 、 $-OCH_3$ 、 $-N(SO_2F)_2$ 、 $-N(SO_2CF_3)_2$ 、 $-N(CN)_2$ 、 $-Si(CH_3)_3$ 、 $-O-S(O)_2-OCH_3$ 、 $-S(O)_2-O-CF_3$ 或甲苯磺酸酯基。在该电化学双层电容器中该式I的化合物的浓度小于约10体积%。

[0010] 附图简要描述

[0011] 图1显示对于具有添加至电解质的0%和1%(v:v)三乙胺的4.4F袋状电池(pouch cell)而言的充电和放电曲线。

[0012] 图2显示对于具有添加至电解质的0%和1%(v:v)N-甲基-2-吡咯烷酮(N-methylpyrrolidine)的4.4F袋状电池而言的充电和放电曲线。

[0013] 图3显示对于具有添加至电解质的0%、0.5%和1%(v:v)三乙胺的4.4F袋状电池而言的ESR增益。

[0014] 图4显示对于具有添加至电解质的0%、0.5%和1%(v:v)N-甲基-2-吡咯烷酮的4.4F袋状电池而言的ESR增益。

[0015] 图5显示对于具有添加至电解质的0%、0.5%和1%(v:v)三乙胺的4.4F袋状电池

而言的电容保持。

[0016] 图6显示对于具有添加至电解质的0%、0.5%和1% (v:v) N-甲基-2-吡咯烷酮的4.4F袋状电池而言的电容保持。

[0017] 图7显示对于具有0%芳基卤、1%Ph-I、1%Ph-Br、1%Ph-Cl和1%Ph-F (v:v) 的未调节(unconditioned)的袋状电池而言的电压对时间的分布图。

[0018] 图8显示对于具有0%芳基卤、1%Ph-I、1%Ph-Br、1%Ph-Cl和1%Ph-F (v:v) 的预调节的袋状电池而言的电压对时间的分布图。

[0019] 图9显示具有以0%和1% (v:v) 添加的Ph-Cl的袋状电池的ESR增益。

[0020] 图10显示用0%和1%Ph-Cl (v:v) 处理的袋状电池的电容保持。

[0021] 图11显示用0%芳基卤、1%Ph-Cl和1%Ph-F (v:v) 处理的袋状电池的电容保持。

[0022] 图12显示用0%Bu-Cl和1%Bu-Cl (v:v) 处理的袋状电池的ESR增益。

[0023] 图13显示用0%Bu-Cl和1%Bu-Cl (v:v) 处理的袋状电池的电容保持。

[0024] 图14显示用5%苯甲腈 (v:v) 和用3%苯甲腈/2%Ph-Cl (v:v) 混合物处理的柱状电池的ESR增益。

[0025] 图15显示在80%至40%之间的额定电压测量的在电池中 (in cells) 用5%苯甲腈 (v:v) 和用3%苯甲腈/2%Ph-Cl (v:v) 混合物处理的柱状电池的电容保持。

[0026] 图16显示在跨全电压范围测量的在电池中用5%苯甲腈 (v:v) 和用3%苯甲腈/2%Ph-Cl (v:v) 混合物处理的柱状电池的电容保持。

[0027] 详细描述

[0028] 本公开内容涉及包括EDLC的系统、装置和方法,该EDLC具有能够清除在EDLC工作期间产生的亲核物质的烷基化剂或芳基化剂添加剂。该烷基化剂或芳基化剂可在高温下为特别活性的,并且与不具有烷基化剂或芳基化剂的电池相比,可具有降低等效串联电阻(ESR)增益和降低EDLC中的电容损失的效果。在一些实施方案中,电化学双层电容器包括阴极、阳极、分隔体、电解质和添加剂,该添加剂包含式I的化合物:

[0029] R-X (I)

[0030] 其中R是饱和烷基、不饱和烷基、饱和支链烷基、不饱和支链烷基、芳基、取代的芳基或取代的烷基,并且X是I、Br、Cl、 $-SO_2F$ 、 $-SO_2CF_3$ 、 $-OCH_3$ 、 $-N(SO_2F)_2$ 、 $-N(SO_2CF_3)_2$ 、 $-N(CN)_2$ 、 $-Si(CH_3)_3$ 、 $-O-S(O)_2-OCH_3$ 、 $-S(O)_2-O-CF_3$ 或甲苯磺酸酯基。在该电化学双层电容器中式I的化合物的浓度小于约10体积%。

[0031] 在一些实施方案中,电化学双层电容器包括阴极、阳极、分隔体、电解质、稳定剂和添加剂,该添加剂包含式I的化合物:

[0032] R-X (I)

[0033] 其中R是饱和烷基、不饱和烷基、饱和支链烷基、芳基、取代的芳基或取代的烷基,并且X是I、Br、Cl、 $-SO_2F$ 、 $-SO_2CF_3$ 、 $-OCH_3$ 、 $-N(SO_2F)_2$ 、 $-N(SO_2CF_3)_2$ 、 $-N(CN)_2$ 、 $-Si(CH_3)_3$ 、 $-O-S(O)_2-OCH_3$ 、 $-S(O)_2-O-CF_3$ 或甲苯磺酸酯基。在该电化学双层电容器中式I的化合物和稳定剂的总浓度小于或等于约10体积%。

[0034] 在一些实施方案中,制造EDLC电池的方法包括将阴极设置在正集流体上,将阳极设置在负集流体上,在该正集流体和该负集流体之间设置分隔体以形成EDLC电池,将该EDLC电池设置在容器中,和用电解质制剂浸润该EDLC电池,该电解质制剂包含:离子物质、

溶剂和添加剂,该添加剂包含式I的化合物:

[0035] R-X (I)

[0036] 其中R是饱和烷基、不饱和烷基、不饱和支链烷基、芳基、取代的芳基或取代的烷基,并且X是I、Br、Cl、 $-SO_2F$ 、 $-SO_2CF_3$ 、 $-OCH_3$ 、 $-N(SO_2F)_2$ 、 $-N(SO_2CF_3)_2$ 、 $-N(CN)_2$ 、 $-Si(CH_3)_3$ 、 $-S(O)_2-OCH_3$ 、 $-S(O)_2-O-CF_3$ 或甲苯磺酸酯基。在电解质中式I的化合物的浓度小于约10体积%。

[0037] 本公开内容以烷基化剂或芳基化剂为特征,其能够清除作为EDLC的正常工作的副产物而产生的亲核物质。该亲核物质例如可为叔胺、羧酸、例如用作电极涂层中的粘合剂或胶黏剂的纤维素类材料(例如羧甲基纤维素(CMC))、或任何其他由电化学反应、化学副反应或热副反应所致的在电池中产生的亲核物质。这些物质可为反应性的并且可干扰EDLC的正常运行。通过清楚反应性物质,本公开内容的实施方案可减小亲核物质负面影响EDLC运行的能力,并且因此导致较长的寿命和改进的电池性能。例如在一些实施方案中,添加本文公开的烷基化试剂或芳基化试剂可导致较大的电容保持和较低的ESR增益。

[0038] 本文使用的术语“等效串联电阻(ESR)”应理解为近似于EDLC的内电阻的参数。在一些实施方案中,与较高的ESR相比,更需要具有较低的ESR。

[0039] “电容稳定性”指的是电容器的电容随时间的保持。在一些实施方案中,需要具有高电容稳定性。

[0040] 本文使用的“叔胺”应理解为意指包含与三个不同的碳原子结合的氮原子的有机化合物。

[0041] “羧酸”应理解为意指具有式 $-C(O)OH$ 的官能团。“羧酸根”应理解为意指具有式 $-C(O)O^-$ 的去质子化的羧酸,其中应理解羧酸根的负电荷由对应的相反阳离子平衡。

[0042] “亲核物质”应理解为意指例如存在烷基化剂的情况下可充当亲核试剂的化学部分(例如叔胺或羧酸根)。本领域技术人员将理解亲核试剂能够向亲电子试剂贡献电子对以形成键。

[0043] 术语“取代的”或原子的“取代”意味着用不同的原子代替在指定原子上的一個或多个氢,该不同的原子包括但不限于碳、氮、氧、硫或卤素原子,条件是不超过该指定原子的正常化合价。“未取代的”原子带有由它们的化合价决定的所有氢原子。

[0044] 术语“饱和的”应理解为意指不含有双键或三键的脂族基。饱和基应理解为处于最大的正常化合价。

[0045] 术语“不饱和的”意指含有碳-碳双键(例如烯烃)或碳-碳三键(例如炔烃)的脂族烃基,并且其可为在链中具有约2个至约6个碳原子的直链的或支链的。在一些实施方案中,烯基在链中具有2个至约4个碳原子。支链的意味着将一个或多个较低级烷基例如甲基、乙基或丙基附接至线状的烯基链。示例性的烯基包括乙烯基、丙烯基、正丁烯基和异丁烯基。

[0046] 术语“烷基”意指可在链中具有约1个至约6个碳原子的直链的或支链的脂族烃基。支链意味着将一个或多个较低级的烷基例如甲基、乙基或丙基附接至线状的烷基链。示例性的烷基包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、正戊基和3-戊基。

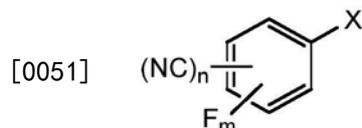
[0047] 如本文使用的,“芳基”指的是含有从6个至19个碳原子的芳香单环或多环的环系统,其中该环系统可被任选地取代。本公开内容的芳基包括但不限于以下基团,例如苯基、萘基、蒽基、菲基、蒽基、芴基、茚基、芘基、三亚苯基(triphenylenyl)、蒽基和并四苯基

(naphthaceny1)。

[0048] 如本文使用的,缩写“Ph-X”应理解为代表芳基卤。在一些实施方案中,该芳基卤是苯基卤。应理解“Ph”为苯基的缩写。还应理解为“X”是卤素原子(例如碘、溴、氯或氟)的缩写。因此,例如Ph-Br应理解为代表苯基溴。

[0049] 在一些实施方案中,式I的化合物为烷基氯或芳基氯。例如,式I的化合物可选自氯苯、1-氯正丁烷、溴苯、1-溴正丁烷、1-氯丙烷和1-溴丙烷。在一些实施方案中,式I的化合物是氯苯或1-氯正丁烷。

[0050] 在一些实施方案中,可通过添加官能团至式I的“R”组分来改进式I的化合物的电化学稳定性。代表性的官能团可为例如-CN或-F。例如,可由以下代表式I的化合物:



[0052] 其中 $n+m \leq 5$ 。在一些实施方案中,Ph-Cl和Ph-F是电化学最稳定的添加剂。然而,在一些实施方案中,Ph-F对亲核物质的反应性不如Ph-I、Ph-Br和Ph-Cl。

[0053] 在一些实施方案中,在电解质中包括式I的化合物,并且该电解质包含离子物质和溶剂。在电解质中式I的化合物的浓度可为约0.1体积%至约10体积%。例如,在电解质中式I的化合物的浓度可为约0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%、0.6%、0.7%、0.8%、0.1%、1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%或10%。

[0054] 在一个或多个实施方案中,溶剂是以下至少一者:乙腈、丙腈和丁腈。或者,溶剂可选自 γ -丁内酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯和碳酸二乙酯。

[0055] 在一些实施方案中,离子物质是季铵盐。该季铵盐可为以下一者:四氟硼酸螺-双吡咯烷鎓(SBP BF₄)、四氟硼酸四乙铵(TEA TFB)和四氟硼酸三乙基(甲基)铵。

[0056] 在一个或多个实施方案中,电解质还包含稳定剂。该稳定剂可为例如苯甲腈。

[0057] 在一些实施方案中,可在分隔体中包括式I的化合物。还可在阳极和阴极的至少一者中包括式I的化合物,或者可在阴极和阳极的至少一者的粘合剂中包括式I的化合物。

[0058] 在一些实施方案中,粘合剂可包括羧甲基纤维素。

[0059] 在一个或多个实施方案中,本公开内容的EDLC具有大于约2.7V的工作电压。本公开内容的EDLC还可具有大于约50°C的额定最大温度。

[0060] 在一些实施方案中,EDLC还可包括稳定剂。该稳定剂可为苯甲腈。稳定剂的总浓度和添加剂的总浓度可大约相同。

[0061] 例如,稳定剂和添加剂的总浓度可为约5%,例如,稳定剂的浓度可为约1%并且添加剂的浓度可为约4%;稳定剂的浓度可为约2%并且添加剂的浓度可为约3%;稳定剂的浓度可为约2.5%并且添加剂的浓度可为约2.5%;稳定剂的浓度可为约3%并且添加剂的浓度可为约2%;或稳定剂的浓度可为约4%并且添加剂的浓度可为约1%。

[0062] 在一些实施方案中,可配制式I的化合物以烷基化或芳基化该EDLC电池内存在的叔胺。在一些实施方案中,该EDLC电池具有大于约2.7伏特的工作电压并且可具有大于约50°C的工作温度。

[0063] 不希望受任何特定理论的束缚,提出式I的化合物能够烷基化在贯穿双电层电容器(EDLC)的运行过程中产生的某些反应性物质。例如在一些实施方案中,EDLC在高电压(例

如大于2.7伏特)下和/或在高温(例如大于50℃)下运行。这些条件可促进某些化学反应以产生某些反应性物质(例如亲核物质),该反应性物质随后可干扰EDLC的正常运行。

[0064] 在一些实施方案中,在上述条件下,可形成亲核物质例如叔胺、羧酸、纤维素类材料(例如CMC)和其他亲核化合物。不希望受理论的束缚,亲核的叔胺的产生可由霍夫曼消除机制产生。例如,甚至采用大于100℃的温度和真空,实际上也不可能从EDLC中的电池部件(尤其是活性炭和纤维素分隔体)去除所有痕量的水。在电化学电池内(例如在高的电压和温度下)水的还原可形成氢氧根阴离子,并且该氢氧根阴离子随后可经霍夫曼消除方法与季铵阳离子化学反应以形成叔胺。

[0065] 另外,例如由于在电化学电池内的电化学副反应、化学副反应或热副反应可形成亲核物质。例如,不希望受理论的束缚,在电解质含有季铵阳离子的EDLC中经电化学还原能够形成叔胺。季铵阳离子的电化学还原通过N-C键的分裂从而产生叔胺和烷基自由基,并且在烷基自由基进一步电化学还原成碳阴离子(其充当在霍夫曼消除中的碱)的情况下,还可通过霍夫曼消除机制由新鲜的阳离子形成额外的叔胺。虽然在EDLC中负电极的电势通常在不足够负以引起季铵阳离子的总体还原的水平下工作,但是在一些实施方案中,可存在叔胺的慢速产生。例如,一些EDLC需要恒定的涓流电流(trickle-current)以保持完全充电,并且此电流可在一些实施方案中加剧电池中的氧化还原反应,即使该电池理论上是无氧化还原的系统。

[0066] 在一些实施方案中,EDLC的工作电压越高,副反应的速率越高,并且更可能将产生问题的数量的叔胺。此外,升高的温度改进反应动力学,其还可加速叔胺和其他降解产物的产生。

[0067] 除了叔胺之外,可形成其他的亲核试剂例如羧酸或羧酸盐。例如,可通过在电池内发现的酯基的水解来形成羧酸基。此外,(例如由上述还原机制产生的)氢氧根离子可使羧甲基纤维素内的酯基水解以产生羧酸根基团。EDLC内亲核物质的又一个来源是纤维素类材料例如CMC。CMC可用作EDLC电极的粘合剂。在一些情况下采用CMC的钠盐或铵盐。CMC可在确保集流体和涂层之间的低电阻接触方面起重要作用。其还可在电极基体内帮助将单个的碳颗粒粘合在一起,并且帮助用于涂覆电极(其中使用了湿涂覆工序)的浆料增稠。

[0068] CMC可为水溶性的,并且在一些实施方案中是用于采用活性材料或采用CMC富集材料的预先层来涂覆集流体的含水浆料的部分。例如该CMC富集材料可含有炭黑,在其顶部随后涂覆活性材料。在一些优选实施方案中,溶解的CMC可有效地渗透颗粒之间的间隙空间以及涂层-集流体界面,并且一旦通过蒸发将水去除了就因而将它们有效地粘合。

[0069] 在一些实施方案中,水溶性的纤维素材料与非水溶性的纤维素类型相比,可经受降低的化学稳定性。例如,某些纤维素类型可具有不允许大量的水渗透的非常致密的晶体结构,并且因此这些纤维素类型不是水溶性的,并且还较不倾向于酸催化的水解。酸催化的水解可导致纤维素链的解聚,并且可导致例如在书本和其他印刷媒介中使用的纸(基于纤维素)的缓慢降解。

[0070] 在EDLC的情况下,不希望受理论的束缚,提出电池的工作(特别是在严苛的条件(例如3V和65℃))下在正电极处产生酸性环境。在一些实施方案中,可降解在此环境内的CMC,并且这不利地影响电池的ESR。已知由于在电池内部发生的副反应,在EDLC中正电极处可形成酸性物质。另外,有时可观察到经历了加速老化测试的电池具有可在拆卸该电池时

脱层的正电极,表明在该电池中发生了反应引起集流体和电极涂层之间的粘合失去了其大部分强度,并且可在如实施例9中所示的酸暴露实验中复现此脱层效应。此外,即使相同的电池没有经受任何显著的电容损失,这样的电池也在加速老化测试过程中经受ESR的高增益。

[0071] 因此,不希望受理论的束缚,本公开内容提供抵抗电池中的CMC降解的对策以便防止在严苛的条件下电池中的高ESR增益。认为除CMC降解以外的其他ESR增益机制也是起作用的。

[0072] 不希望受理论的束缚,这些亲核物质以及产生它们自身的副反应可干扰EDLC电池的正常运行,并且导致电池中较大的电容损失和较高的ESR增益。在一些实施方案中,在EDLC的负电极处痕量的水最初还原为氢氧根离子可引起电池性能的损失。

[0073] 此外,亲核物质例如叔胺可在EDLC的正电极处反应以形成不溶的产物。不仅叔胺的电化学氧化可导致电池内的性能损失,而且如此产生的产物可通过引起进一步未知的和/或不需要的副反应的方式来进一步干扰正常的电池运行。不希望受理论的束缚,三乙胺的反应可能是在正电极处的不可逆的电化学氧化,因为已知叔胺经历这样的反应,并且还已知叔胺在负电势下通常是稳定的。

[0074] 因此,本公开内容的目的是提供含有式I的化合物的EDLC,该式I的化合物可在烷基化或芳基化反应性物质(例如叔胺或羧酸)方面是有用的,以便清除这些物质并且因此防止它们干扰电池的正常工作的。

[0075] 在一些实施方案中,烷基化剂(例如烷基卤例如氯丁烷)或芳基化剂(例如芳基卤例如苯基氯)可与亲核物质反应。例如,在烷基化反应中氯丁烷可与叔胺(例如三乙胺)反应以产生丁基三乙基氯化铵。或者,在一些实施方案中,式I的化合物(例如氯丁烷)可与氢氧根离子(例如由痕量水的存在所产生的氢氧根离子)反应以产生醇(例如丁醇)和对应的卤化物(例如氯化物)。

[0076] 此外,本公开内容的烷基化剂或芳基化剂可以能够烷基化例如纤维素粘合剂的羧基,并且因此可影响纤维素材料的稳定性。不希望受理论的束缚,由于材料的烷基化(酯化,在羧基/羧基的/羧酸根基团的烷基化情况下)所致的纤维素疏水性的提高,可发生纤维素材料(例如CMC)的稳定性提高。这样的烷基化还可影响纤维素材料的晶体结构和/或电子结构,其可用来进一步改进稳定性。还可发生纤维素粘合剂(例如CMC)的羟基的烷基化。不希望受理论的束缚,可通过已知的有机化学机制来发生烷基化。除了CMC之外,还可将该烷基化工艺施加至其他类型的纤维素以及其他的聚合物、生物聚合物、多糖和碳水化合物。这样的其他聚合物可包括但不限于醇和羧基官能化的聚合物,例如聚乙烯醇、聚丙烯酸钠、聚丙烯酸铵。

[0077] 另外,在一些情况下在纤维素(例如CMC)中存在的羧基官能团(COO^-)可经历电学氧化,产生二氧化碳气体(CO_2),在聚合物链上留下自由基位置。通过这样的反应所释放的任何 CO_2 可被截留在电池中,并且可在一些实施方案中在负电极处经历电学(或化学)反应。这样的反应可引起电池的性能损失。因此,在一些实施方案中羧基的烷基化以形成酯可导致纤维素的电学稳定性的提高。可通过使用本公开内容的烷基化剂(例如烷基卤或芳基卤)来实现这样的烷基化。烷基化剂还可在电解质(例如羧酸)内或在碳表面(其含有例如官能团)上与羧基部分反应(例如酯化),并且在一些实施方案中这样的反应可提高系统

的电化学稳定性。

[0078] 另外,本公开内容的烷基卤或芳基卤可使存在反应官能团(例如羧酸基)的碳表面烷基化或芳基化。这样的烷基化还可提高电池稳定性。

[0079] 虽然可使用烷基卤和芳基卤两者,但是碳-卤素键强度以及对碳表面的亲和力的差异可导致烷基和芳基系统之间EDLC电池性能的差异。

[0080] 在一些实施方案中,式I的化合物与叔胺的反应产物为季铵盐和源自式I的化合物的对应的相反阴离子(例如氯离子)。在一些实施方案中,该季铵产物与叔胺相比在正电势下相对稳定,并且因此通过消除不稳定的叔胺或其他亲核物质(将以其他方式经历进一步反应)来改进电池的稳定性。

[0081] 另外,在一些实施方案中,芳基卤或烷基卤吸附至碳表面(例如作为单层)可通过减小乙腈或其他电解质物质接近碳表面来减小副反应,由此减小其他电解质物质的乙腈的反应速率并延长电池寿命。

[0082] 如上所述,ESR指的是近似于EDLC的内电阻的参数。如在以下实施例所示,添加叔胺(例如作为代表性的亲核试剂)引起ESR增益提高,由此减小电池性能。虽然大部分EDLC没有添加叔胺,但是应理解可在如上所述的电池内形成叔胺和其他亲核物质,并且这些可对电池性能具有有害的影响。

[0083] 如上所述,电容稳定性指的是电容器电容随时间的保持。在一些实施方案中,如图5中和图6中所示,添加叔胺至EDLC可改进电容稳定性。在这些实施例中,添加三乙胺和N-甲基-2-吡咯烷酮导致了更好的电容稳定性。

实施例

[0084] 下列实施例仅用于说明性目的并且不意图限制本公开内容的范围。

[0085] 一般方法

[0086] 袋状电池由基于活性碳的正电极和基于活性碳的负电极构成,每个电极利用经蚀刻的铝集流体。使用纤维素分隔体来分隔电极,并且在铝-聚合物型袋状电池材料中容纳电极组件。每个电极具有 16cm^2 (即 $4\text{cm}\times 4\text{cm}$ 的尺寸)的涂覆区域。每个电池含有共计1mL的电解质。

[0087] 实施例1:添加的三乙胺对EDLC电池性能的影响

[0088] 用添加的三乙胺(1%v:v)和N-甲基-2-吡咯烷酮(1%v:v)以及在不存在添加叔胺的情况下(对照物)制备袋状电池($\sim 4.4\text{F}$)。电池在50mA的恒定电流下充电。

[0089] 图1显示含有三乙胺(1%v:v)的袋状电池(虚线)与不含有添加的三乙胺的袋状电池(实线)对比的电压曲线。具有添加的三乙胺的电池显示比具有0%三乙胺的电池具有更低倾斜度的充电曲线。图2显示含有N-甲基-2-吡咯烷酮(1%v:v)的袋状电池(虚线)与不含有添加的三乙胺的袋状电池(实线)对比的电压曲线。具有所添加的三乙胺的电池显示了比具有0%三乙胺的电池具有更低倾斜度的充电曲线。

[0090] 图1和图2显示与没有添加胺的电池对比,对于含有添加至电解质的胺(1%v:v)(即三乙胺或N-甲基-2-吡咯烷酮)的电池而言具有更低倾斜度的充电曲线。结果表明在电池的充电过程中电化学消耗了胺。

[0091] 实施例2:添加的三乙胺对ESR增益的影响

[0092] 用添加的三乙胺(1%v:v)和N-甲基-2-吡咯烷酮(1%v:v)以及在不存在添加叔胺的情况下(对照物)制备袋状电池(~4.4F)。电池在50mA的恒定电流下充电。

[0093] 如图3所示,当在电解质中使用(0.5%v:v)或更多时,在耐久测试过程中添加三乙胺(Et₃N)至EDLC对ESR增益具有有害的影响。在一些实施方案中,在延长的时间段中该影响变得更加过大。

[0094] 如图4中所示,当在电解质中使用(0.5%v:v)或更多时,在耐久测试过程中添加N-甲基-2-吡咯烷酮至EDLC对ESR增益具有有害的影响。在一些实施方案中,在延长的时间段中该影响变得更加过大。

[0095] 在小于0.5%(v:v)三乙胺和0.5%(v:v)N-甲基-2-吡咯烷酮的水平下(未示出)看起来不存在明显的主要不利后果。

[0096] 实施例3:添加的三乙胺对电容稳定性的影响

[0097] 用添加的三乙胺(1%v:v)和N-甲基-2-吡咯烷酮(1%v:v)以及在不存在添加叔胺的情况下(对照物)制备袋状电池(~4.4F)。电池在50mA的恒定电流下充电。如图5中所示,添加三乙胺至电解质导致改进的电容保持。采用添加N-甲基-2-吡咯烷酮观察到相同的结果(见图6)。

[0098] 实施例4:在未调节的电池中芳基卤对电化学稳定性的影响

[0099] 用Ph-I(1%v:v)、Ph-Br(1%v:v)、Ph-Cl(1%v:v)和Ph-F(1%v:v)处理未调节的袋状电池。使用没有添加芳基卤的未调节的袋状电池作为对照物。电池在50mA下充电,在3.0V下保持10分钟,在5A下放电,静置5秒,在50mA下充电,在3V下保持10分钟,并且最后在50mA下放电。

[0100] 图7显示了在上面描述的两次充电-放电循环之后袋状电池的电压与时间的分布图。如图7中所示,含有Ph-I的电池不能够实现完全的3V充电。结果表明Ph-I不是电化学稳定的并且在3V袋状电池的条件下在负电极处直接被还原。

[0101] 与此相反,Ph-Br和Ph-Cl在3V电池内没有显示任何显著的电化学反应性。不希望受任何理论的束缚,提出在电池内Ph-I被电化学反应。所得I⁻(碘化物)离子随后可充当氧化还原梭(shuttle),其包括I⁻、I₂和I₃⁻,并且因此打断电池的正常运行。

[0102] 实施例5:在经调节的电池中芳基卤对电化学稳定性的影响

[0103] 在3V和65°C下持续18小时来调节用Ph-Br(1%v:v)、Ph-Cl(1%v:v)和Ph-F(1%v:v)处理的袋状电池。使用没有添加芳基卤的经调节的袋状电池作为对照物。电池在50mA下充电,在3.0V下保持10分钟,在5A下放电,静置5秒,在50mA下充电,在3V下保持10分钟,并且最后在50mA下放电。

[0104] 图8显示了在上面描述的两次充电-放电循环之后袋状电池的电压对时间的分布图。如图8中所示,含有Ph-Br的电池逐渐产生不稳定性,其使充电过程减速。结果表明Ph-Br不是电化学稳定的,并且在经调节的袋状电池的负电极处被还原。不希望受任何理论的束缚,在电化学电池内溴化物氧化还原过程是潜在起作用的,但是其在建立时被延缓了。Ph-Cl、Ph-F和对照物电池没有经历任何困难。因此,不希望受理论的束缚,提出Ph-Cl和Ph-F电池被认为具有充足的电化学稳定性。然而,同样不希望受任何理论的束缚,由于Ph-F键的高稳定性,不期望Ph-F对叔胺或许多其他的亲核试剂具有高反应性。

[0105] 实施例6:使用氯苯(Ph-Cl)对电化学电池的影响

[0106] 制作袋状电池来测试使用包括苯基氯 (Ph-Cl) (1% v:v) 的电解质的影响。作为对照物,使用了具有0% (v:v) 的苯基氯的电解质。

[0107] 对于对照物电池而言,该电解质由5% (v:v) 苯甲腈+在乙腈中的1MSBP BF₄构成。对于具有Ph-Cl作为添加剂的电池而言,该电解质由1M SBP BF₄+5% 苯甲腈+1% Ph-Cl (v:v) 构成。例如,可通过获取1.0L的在乙腈中的1M SBP BF₄,添加50mL的苯甲腈并添加10mL的Ph-Cl来制作具有存在Ph-Cl的电解质。

[0108] 通过在开始耐久测试 (实际上是设计来测定系统的电化学稳定性的恒定电压的、升高温度的测试) 之前将电池保持在3.0V和65°C下持续18h来调节电池。在耐久测试开始之前以及在整个测试中的某些时间间隔处在室温下测量了器件的电容和ESR。为了在测试过程中进行测量,将电池放电并且在测量电容和ESR之前使其冷却至室温。一旦进行了测量,就使电池返回到加速降解条件 (3.0V和65°C)。

[0109] 图9显示了在耐久测试过程中具有作为添加剂存在的Ph-Cl (1% v:v) 的电池经历较少的ESR增益。图10显示了具有作为添加剂存在的Ph-Cl的电池具有与没有此添加剂的电池相等或比其更好的电容保持。通过使用Ph-Cl添加剂来避免在测试的第一个100小时期间对照物电池中观察到的突然的电容下降。图11显示了Ph-F没有引起显示此不寻常的影响。不希望受任何理论的束缚,此差异可由Ph-Cl的化学反应性所致, (由于C-F键的高稳定性, Ph-F不如Ph-Cl有化学活性), 或可能由C-Cl键的更加可极化的属性所致 (如果将Ph-Cl吸收至碳表面其似乎可影响到电容)。

[0110] 在耐久测试之后电池的检查没有显示铝集流体的任何显著的腐蚀。不希望受理论的束缚,氯 (尤其是作为Cl⁻ (氯化物)) 的存在可能促进在正电极上的集流体的腐蚀。

[0111] 实施例7:使用1-氯正丁烷对电化学电池的影响

[0112] 制作与实施例6中那些相似的袋状电池来测试使用包括丁基氯 (Bu-Cl) (1% v:v) (还称为1-氯正丁烷) 的电解质的影响。作为对照物,还使用0% 丁基氯制作电池。

[0113] 对于对照物电池而言,该电解质由5% 苯甲腈+在乙腈中的1M SBP BF₄构成。对于具有Bu-Cl作为添加剂的电池而言,该电解质由1M SBP BF₄+5% 苯甲腈+1% Bu-Cl (v:v) 构成。例如可通过获取1.0L的在乙腈中的1M SBP BF₄,添加50mL的苯甲腈并添加10mL的Bu-Cl来制作具有存在Bu-Cl的电解质。

[0114] 调节电池,并使电池经受如实施例6中的在3.0V和65°C下的耐久测试。

[0115] 图12显示了Bu-Cl的存在导致对于在3.0V和65°C下工作的电池而言减小的ESR增益,并且该影响在约500小时的点之后最明显。图13显示了电容与没有Bu-Cl的电池相同或更好,并且电池在1000小时时间的大部分过程中轻微但明显地更好。至于Ph-Cl, Bu-Cl的存在显著地影响在对照物电池中观察到的测试时间的第一个100小时内的电容,其防止电容的许多突然下降。

[0116] 实施例8:稳定剂对电化学电池性能的影响

[0117] 制作了具有基于活性碳的电极的商业型螺旋缠绕的柱状电池以测试使用基于含有2% Ph-Cl还有3% 苯甲腈 (v:v) 作为稳定剂 (BZN) (双添加剂系统) 的乙腈中的1M SBP BF₄ 的电解质的影响,每个电池有约1300F的电容和0.45mΩ的ESR。作为对照物,还测试了含有5% 苯甲腈 (v:v) 的电池 (单添加剂系统)。如所述的,添加剂的百分比以所添加的体积为基础。例如,可通过获取1L的在乙腈中的1M SBP BF₄并添加20mL的Ph-Cl和30mL的BZN来制作

双添加剂电解质。在开始测试之前通过将电池保持在2.92V在55℃下持续44小时来调节电池。如在实施例4中所描述的,电池在3.0V和65℃下经受耐久测试持续1024小时。

[0118] ESR增益

[0119] 在图14中显示电池的ESR行为,与对于单添加剂系统而言具有约415%相比,双添加剂系统表现出显著更低的ESR增益,在1024小时时间之后约290%的初始ESR。不希望受理论的束缚,ESR增益可主要由碳涂层-集流体界面的恶化造成,并且粘合剂系统的改变甚至可进一步显著减小ESR增益。此直接对比的结果表明在这种标准测试条件下Ph-C1添加剂对ESR稳定性是有利的。

[0120] 电容损失:80-40%的额定电压

[0121] 图15显示了含有2%Ph-C1和3%BZN(v:v)的电池与具有5%BZN(v:v)的电池相比展示出显著更少的电容损失,其中在80至40%的额定电压之间(即在2.4至1.2V之间)测量电容。与单添加剂系统的电容损失形成对照,双添加剂电池在耐久测试的第一个约100小时中经历轻微的电容量增益。与对于单添加剂系统而言的约91至92%相比,具有双添加剂系统的电池在1024小时时间之后具有96和97%之间的它们的初始电容,其是罕见的稳定性水平。

[0122] 电容损失:全电压

[0123] 对于相同的电池,当在全电压范围(即3至0V)中测量电压时。如图16中所示,在测试早期双添加剂电池的电容上升是较明显的,并且电池在1024小时时间之后维持了在98和99.5%之间的它们的初始电容。在1024小时时间之后,具有单添加剂系统的电池保留了在94和96%之间的初始电容。

[0124] 结果显示了在双添加剂系统的帮助下,可实现对于3V的EDLC而言比任何之前所示的大得多的电容稳定性水平,并且实际上停止了活性炭电极中的表面区域阻塞反应。

[0125] 实施例9:酸性条件对纤维素稳定性的影响

[0126] 将EDLC电极浸泡在EDLC电解质中,该EDLC电解质掺入(spike)有1%(v:v)乙酸、1%(v:v)三乙胺或1%(v:v)乙酸和1%(v:v)三乙胺两者。还测试了未掺入的对照物样品。结果在以下表1中显示。

[0127] 表1:酸对纤维素稳定性的影响

电解质	电极	浸没时间(天)	温度(°C)	观察结果
在乙腈中的 1 M SBP BF ₄ +5%v:v 苯甲腈	Al 集流体上基于活性碳的涂层, 与 1wt%的 CMC 粘合剂。	55	65	无改变。
[0128] 在乙腈中的 1 M SBP BF ₄ +5%v:v 苯甲腈+1%v:v 乙酸	Al 集流体上基于活性碳的涂层, 与 1wt%的 CMC 粘合剂。	55	65	电极涂层从铝集流体脱层。
在乙腈中的 1 M SBP BF ₄ +5%v:v 苯甲腈+1%v:v 三乙胺	Al 集流体上基于活性碳的涂层, 与 1wt%的 CMC 粘合剂。	55	65	无改变。
在乙腈中的 1 M SBP BF ₄ +5%v:v 苯甲腈+1%v:v 乙酸+1% v:v 三乙胺	Al 集流体上基于活性碳的涂层, 与 1wt%的 CMC 粘合剂。	55	65	电极涂层从铝集流体脱层, 在铝集流体上薄的白色沉积物。

[0129] 酸的存在导致在65°C下浸没几个星期之后电极涂层从集流体的严重脱层。为这一结果添加上下文, 值得注意的是电池(在加速老化测试过程中遭受ESR的高增益, 尽管它们没有遭受任何显著的电容损失)往往显示了碳涂层从正电极处的集流体脱层, 这与在掺入酸的浸没测试中所观察到的相似。

[0130] 虽然上面描述了系统、方法和装置的不同实施方案, 但是应理解仅通过举例而不是限制的方式来呈现它们。在上述方法和步骤表明按一定顺序发生的一些事件时, 得益于本公开内容的本领域技术人员将领会可修改一些步骤的顺序并且这样的修改在根据本公开内容的变化内。另外, 在可能时, 可同时以并行工艺来进行一些步骤以及如上所述按顺序进行一些步骤。特别地显示和描述了实施方案, 但应理解可在形式和细节上做出各种改变。

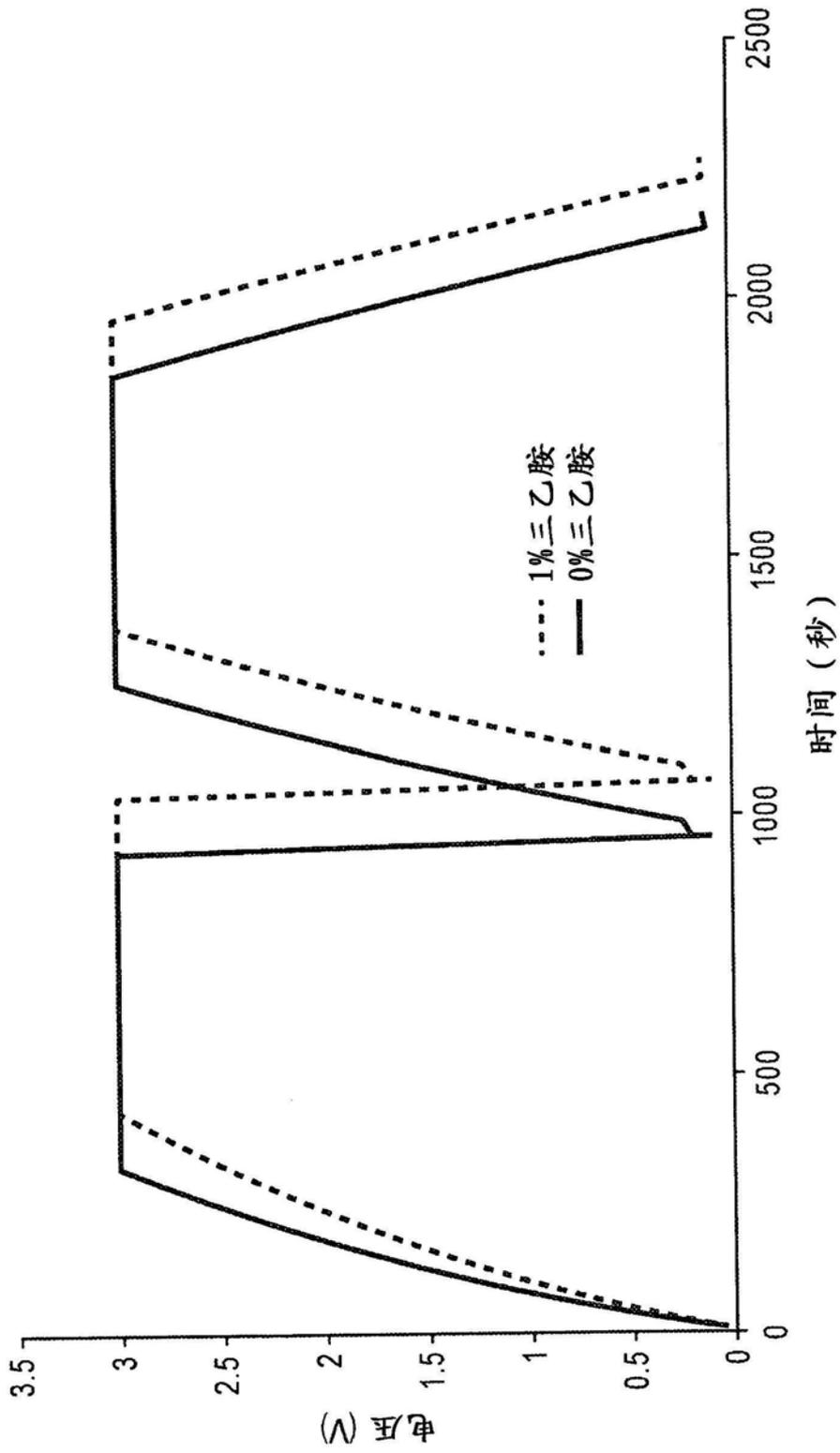


图1

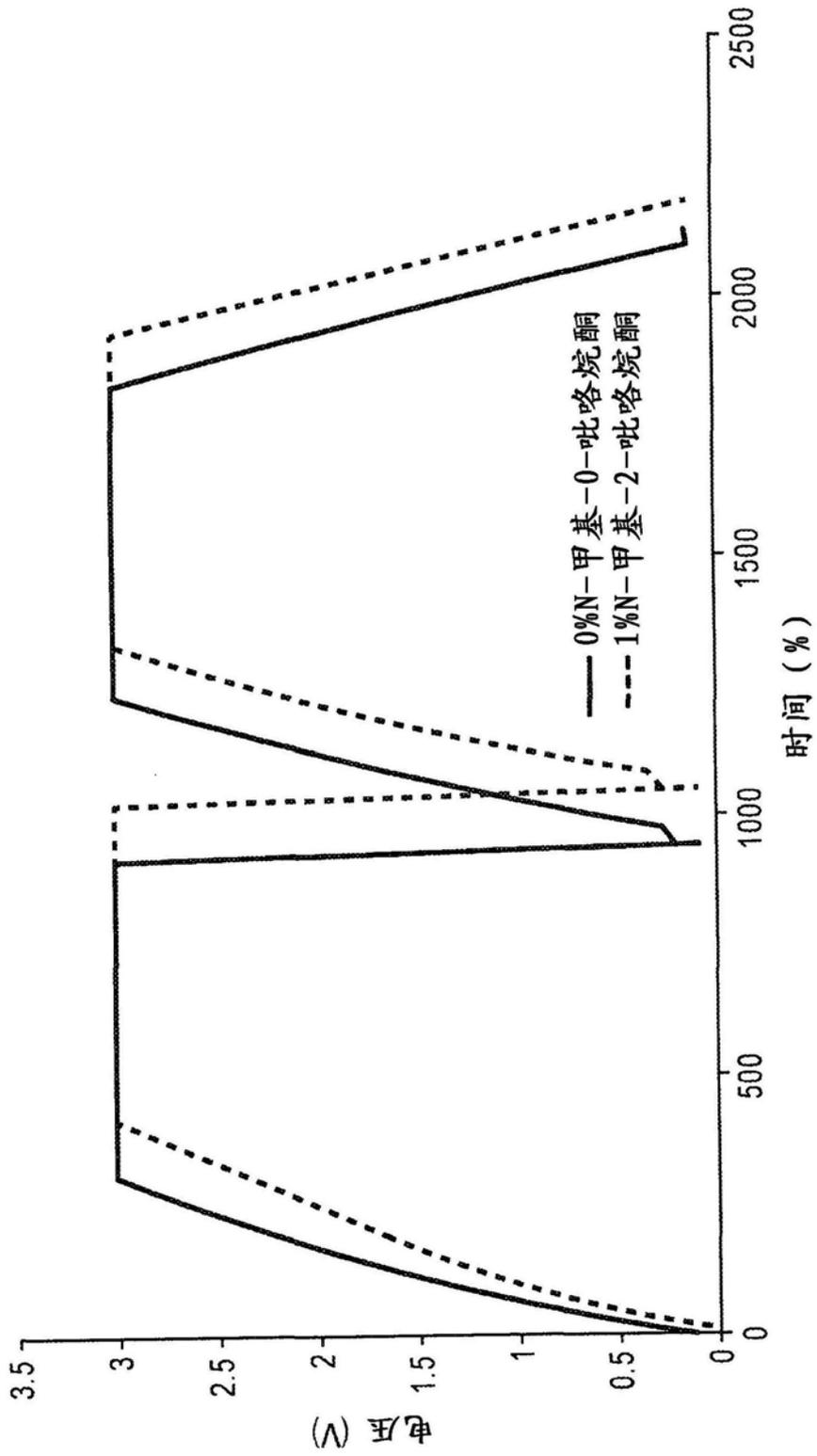


图2

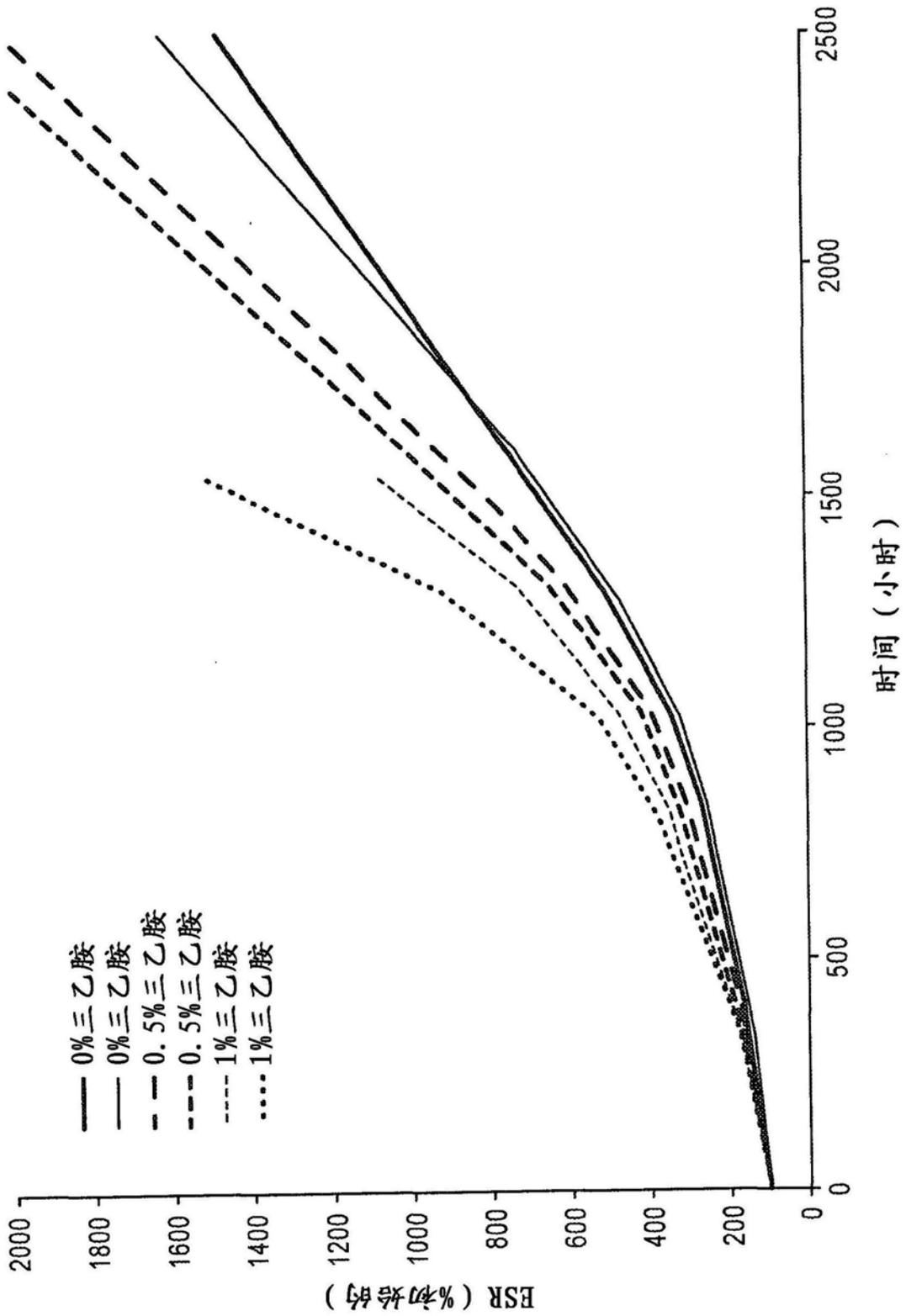


图3

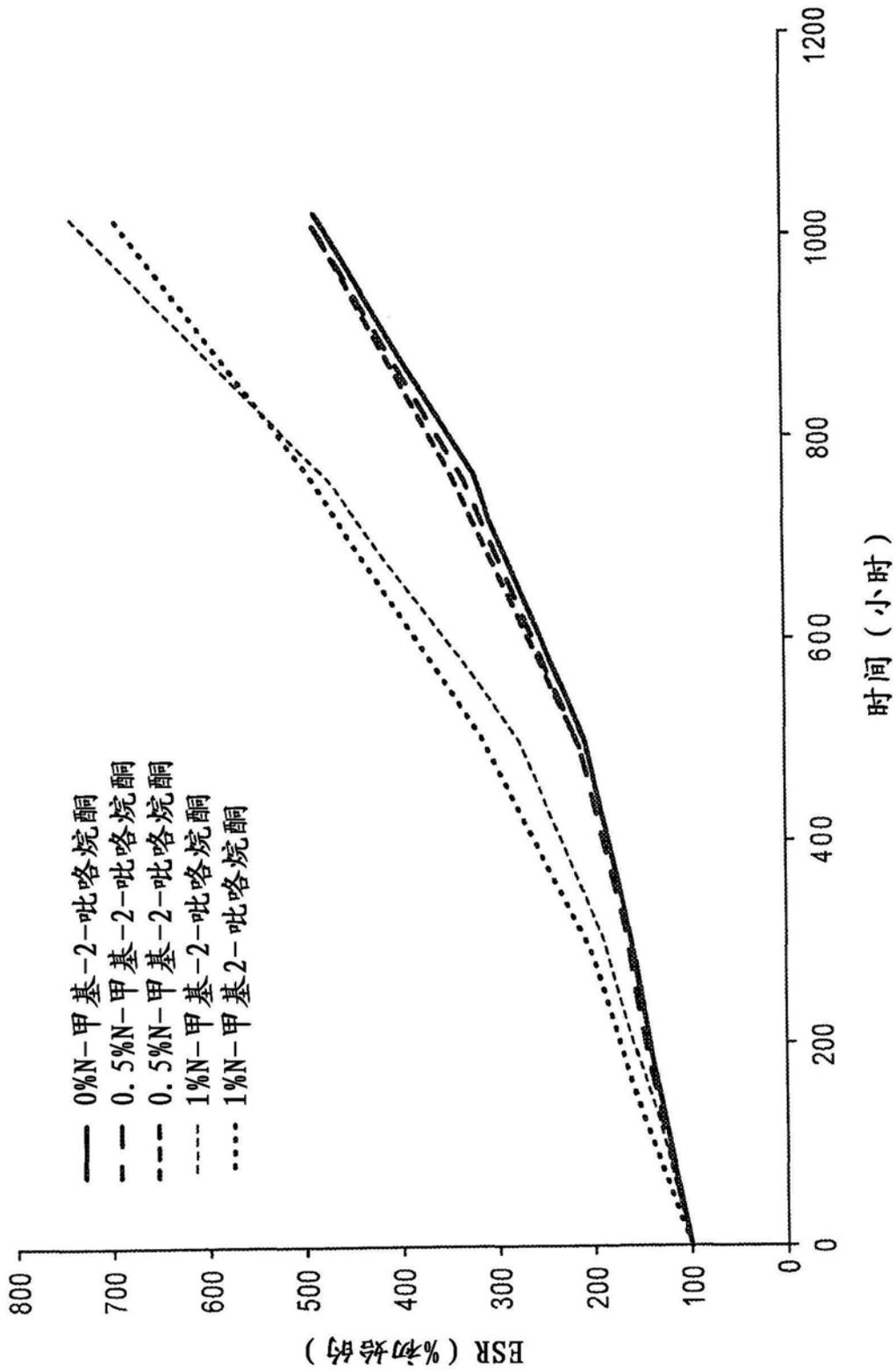


图4

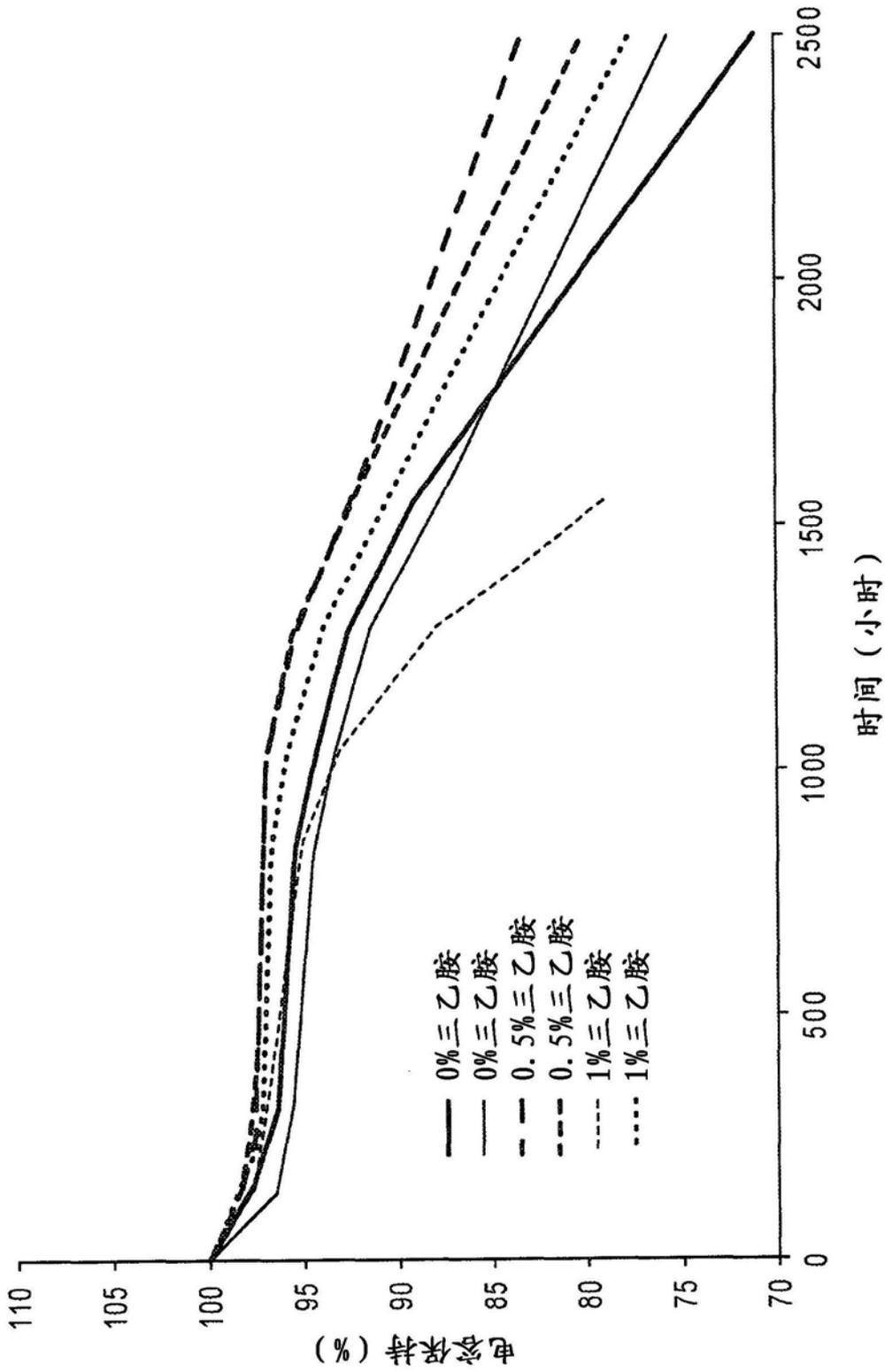


图5

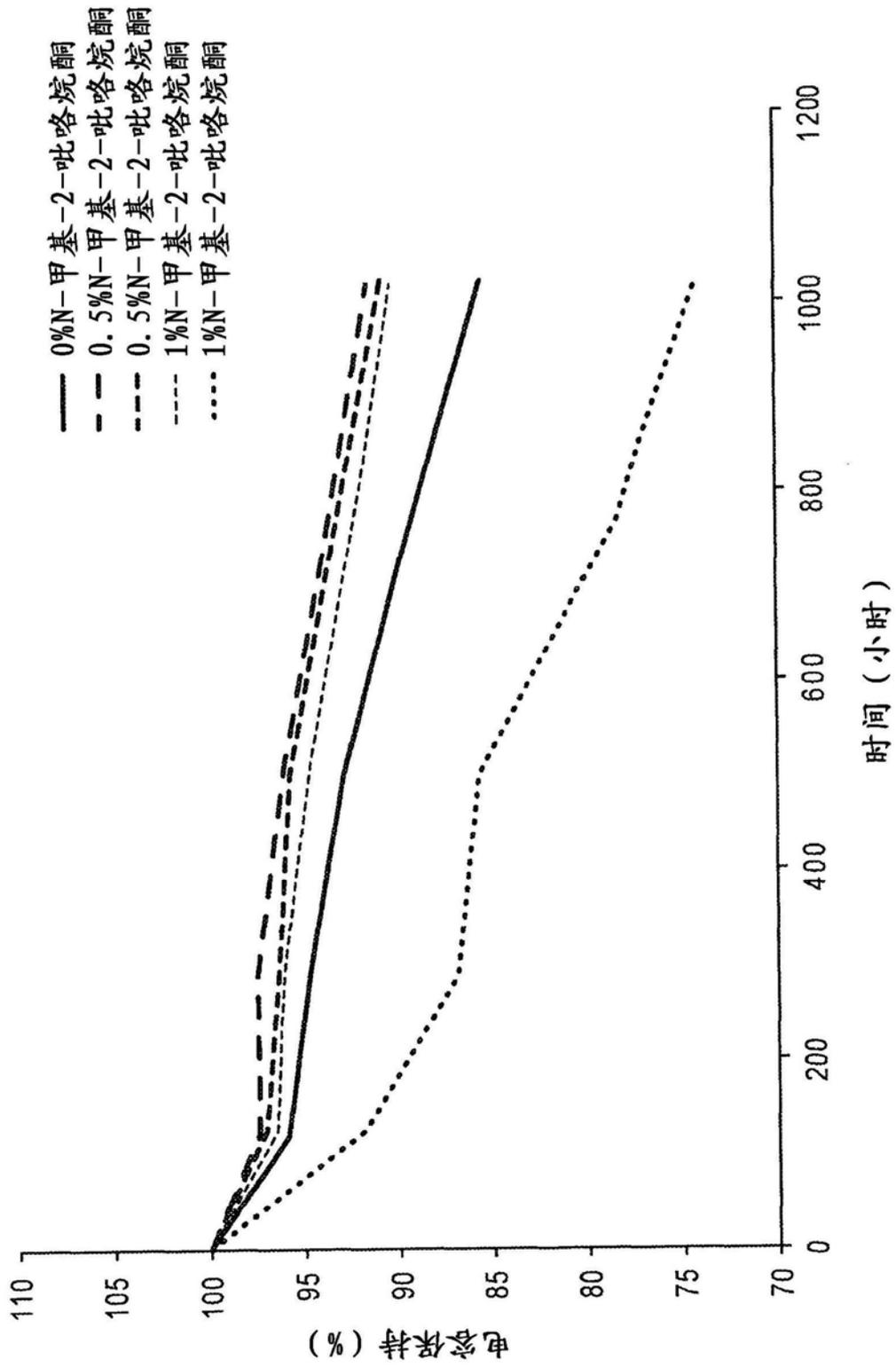


图6

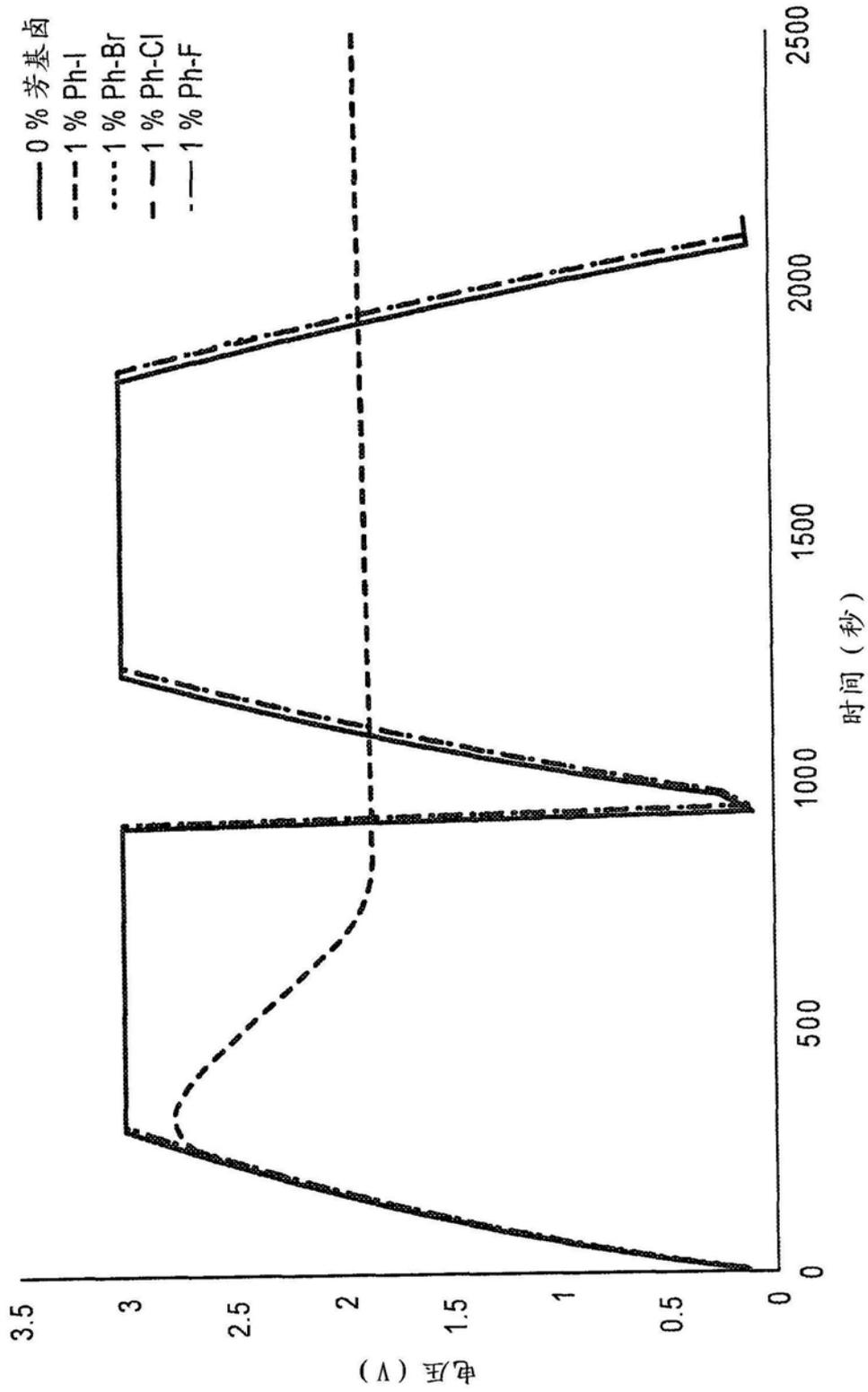


图7

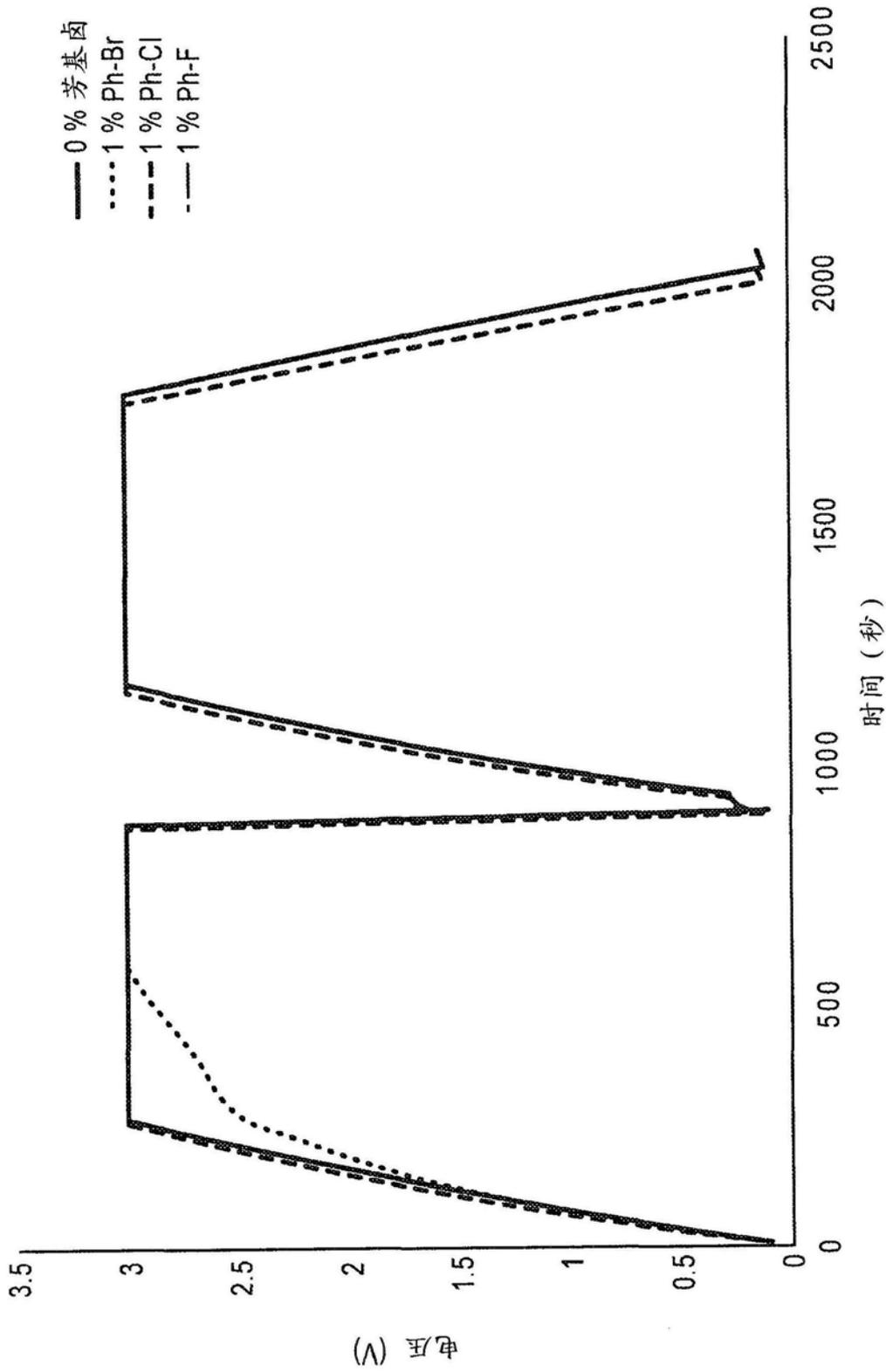


图8

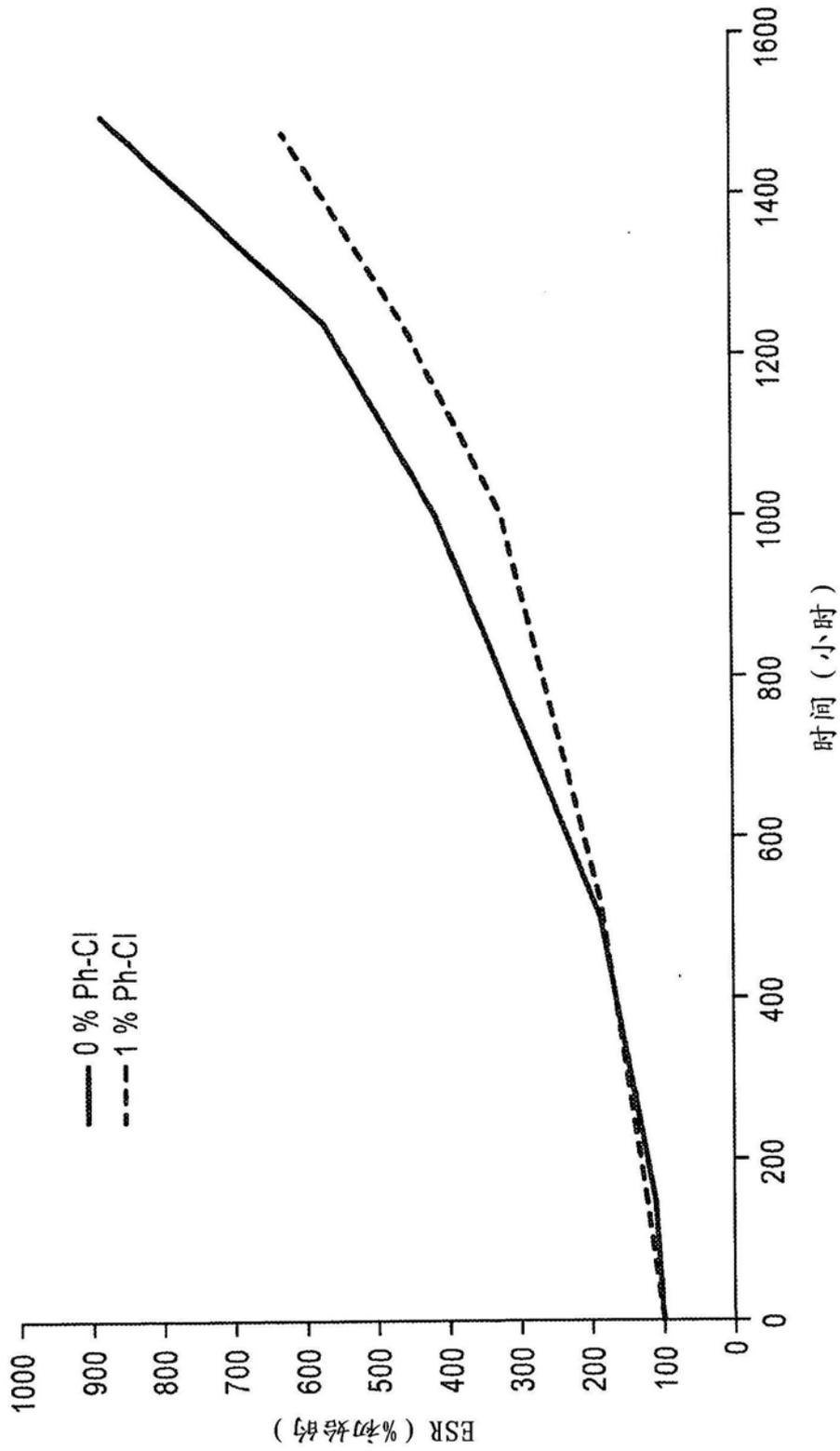


图9

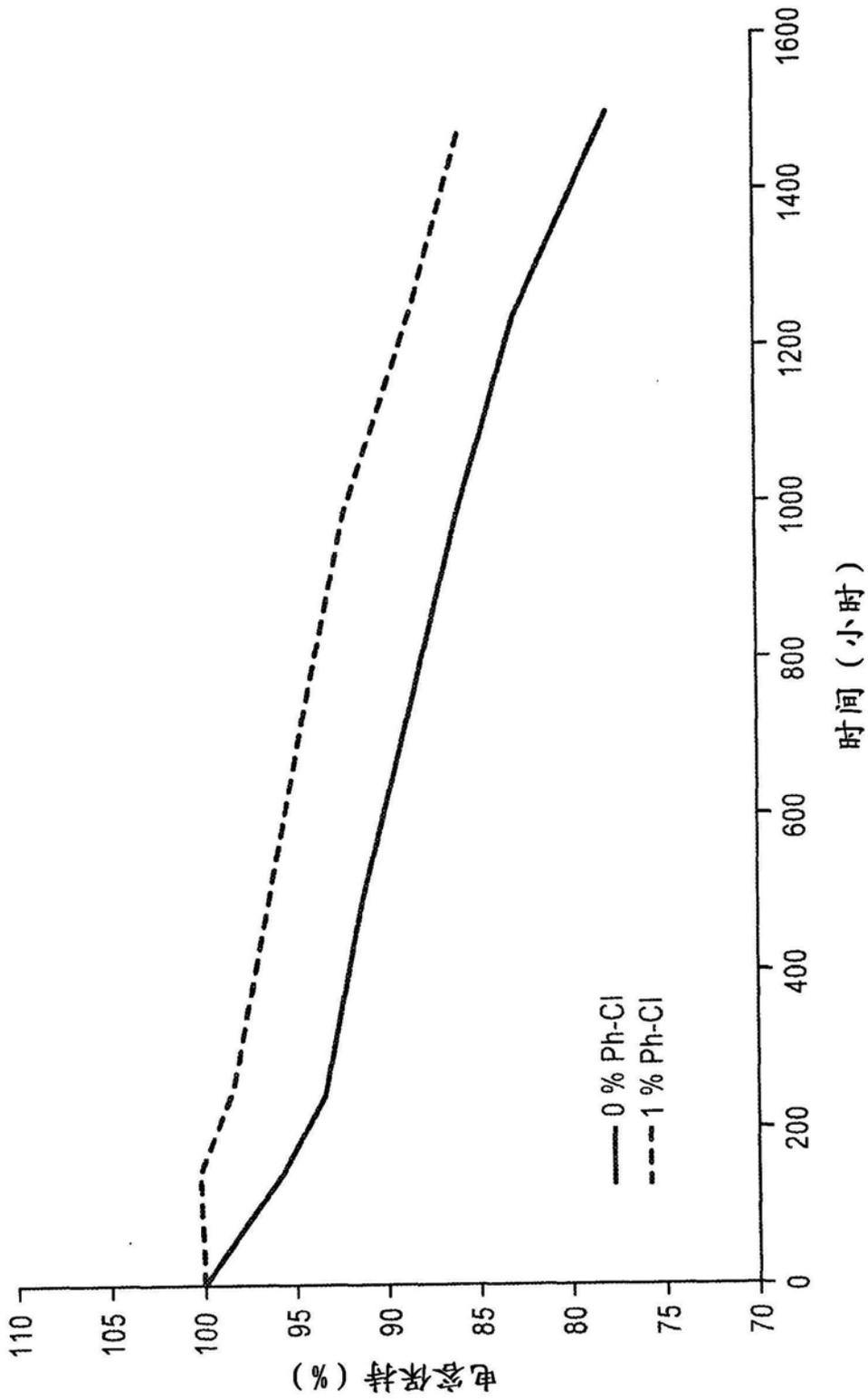


图10

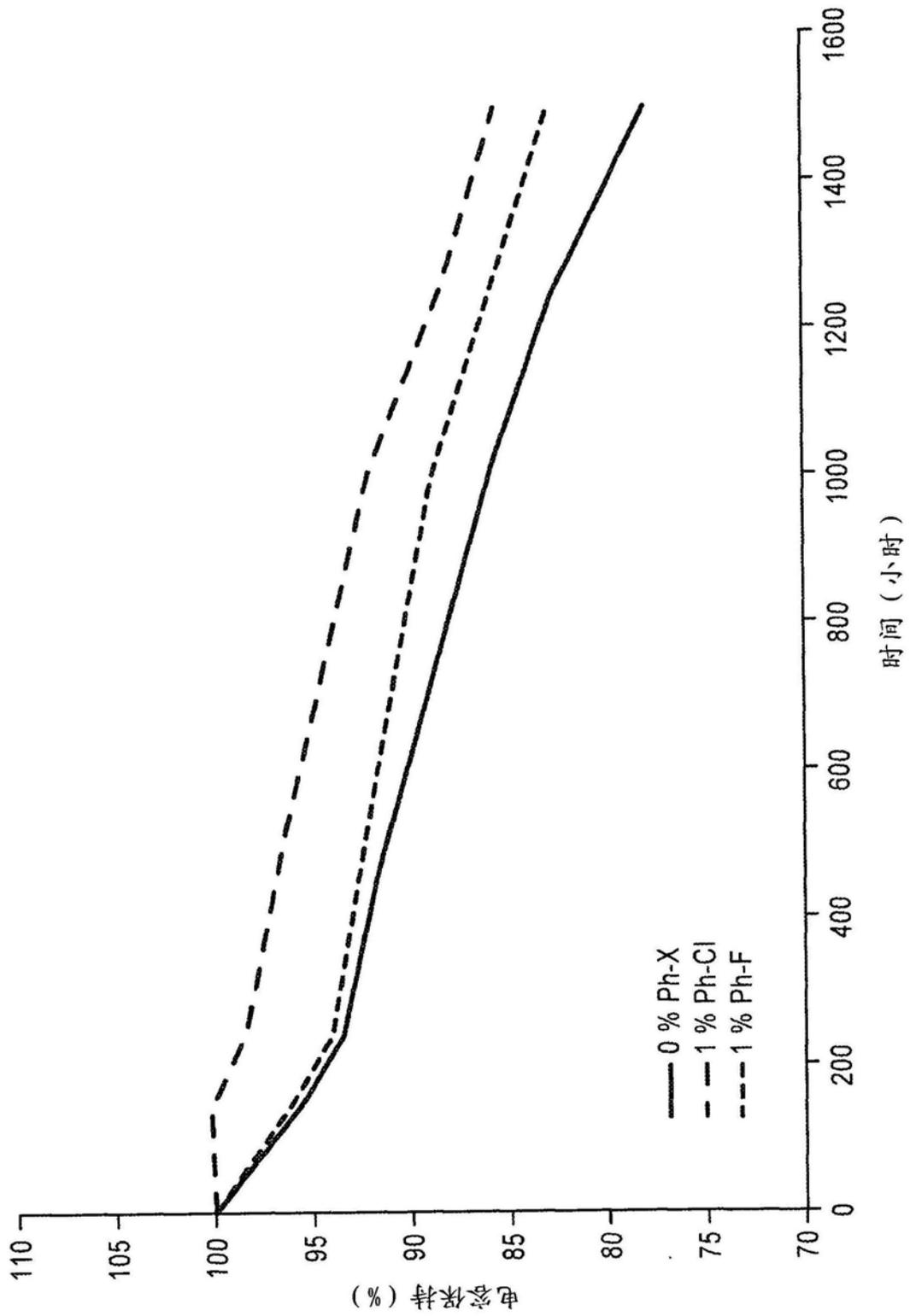


图11

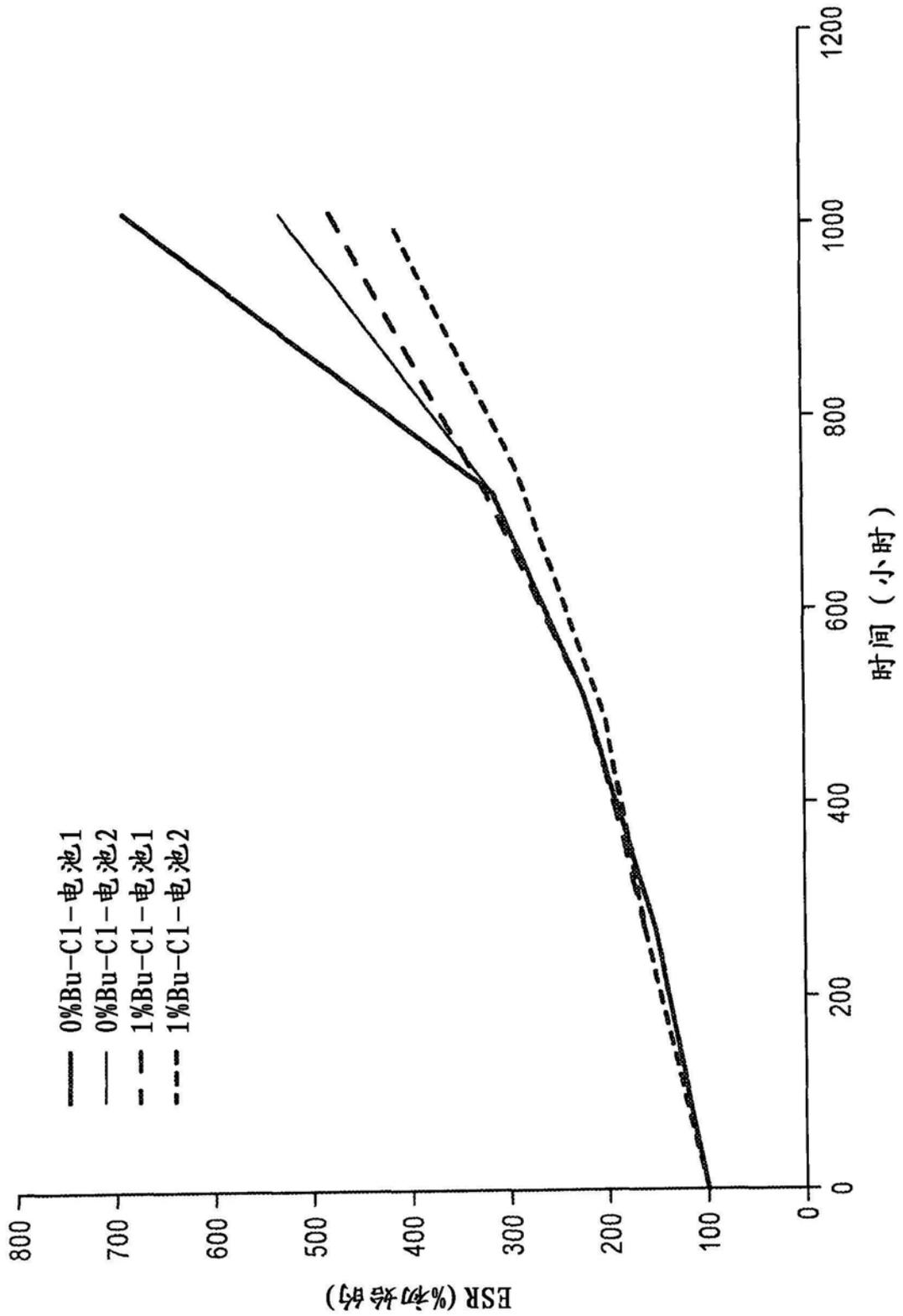


图12

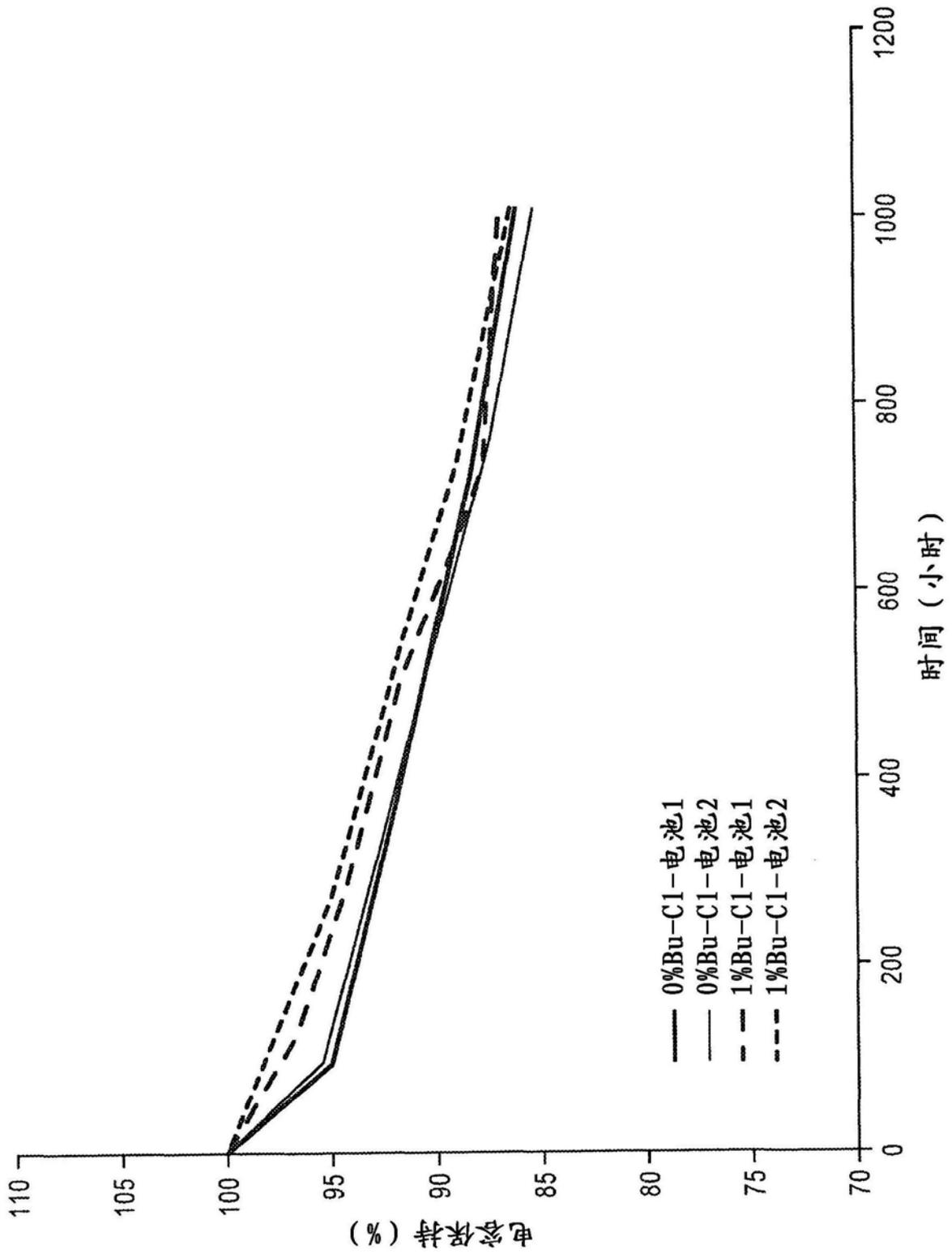


图13

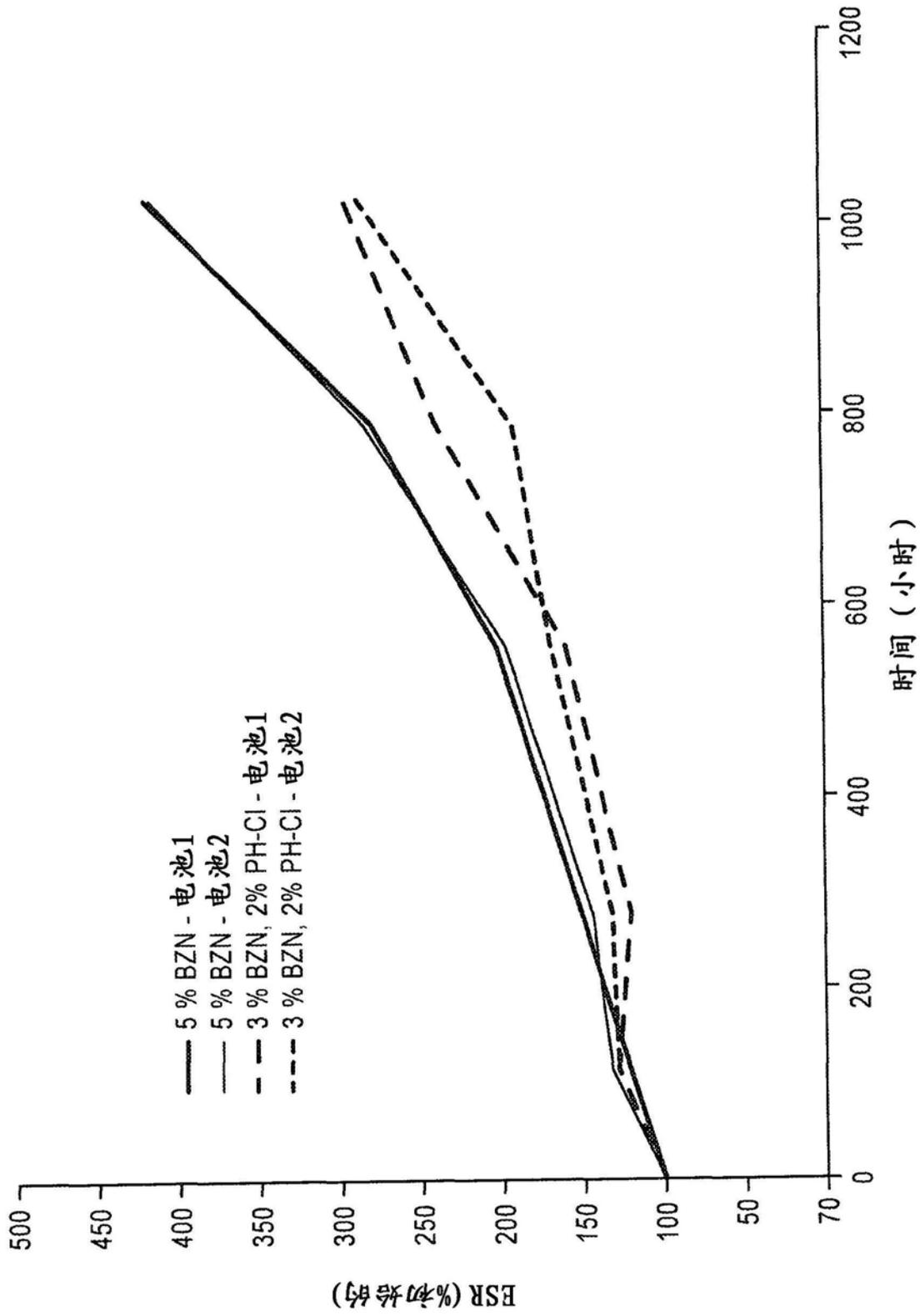


图14

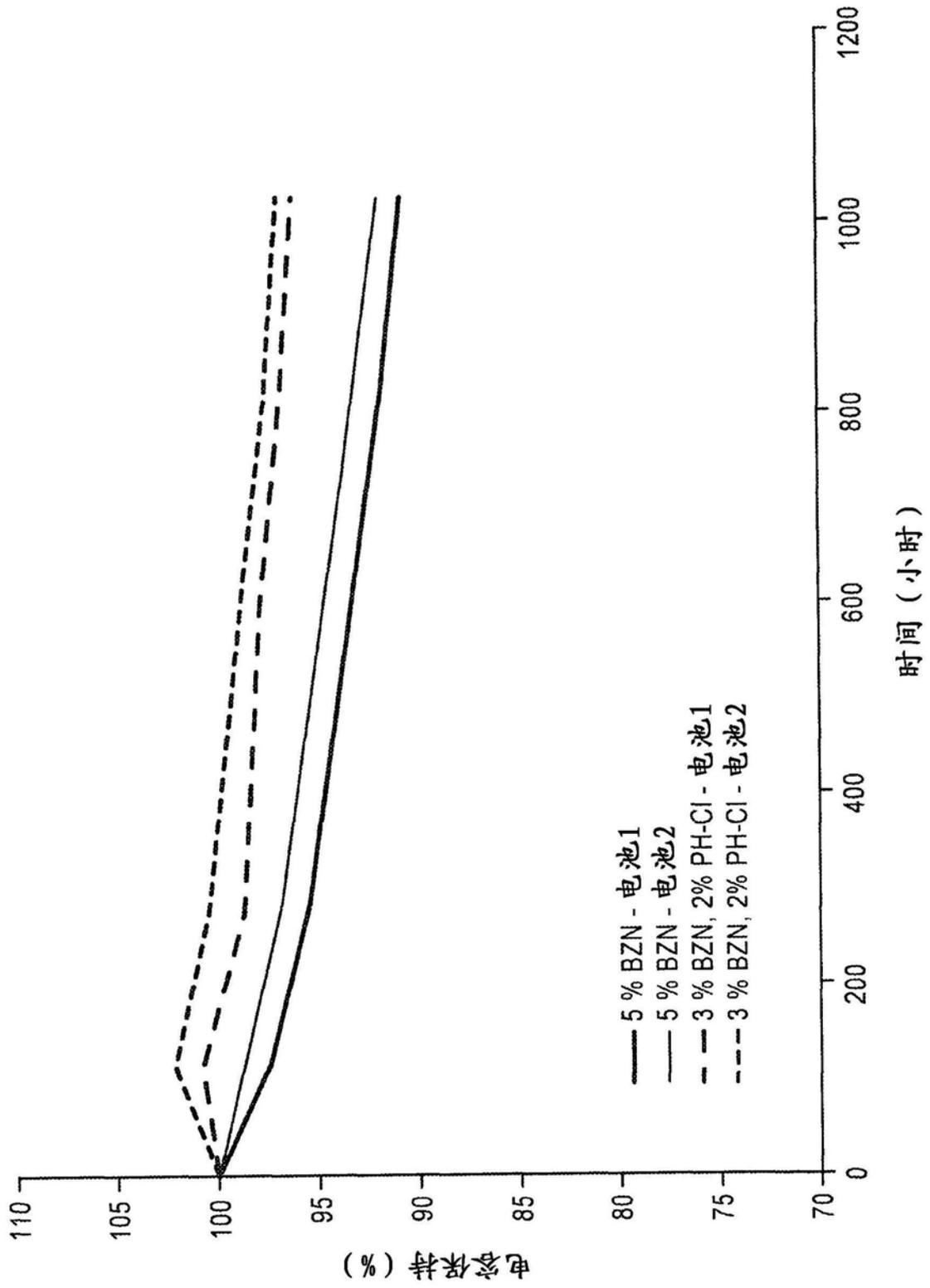


图15

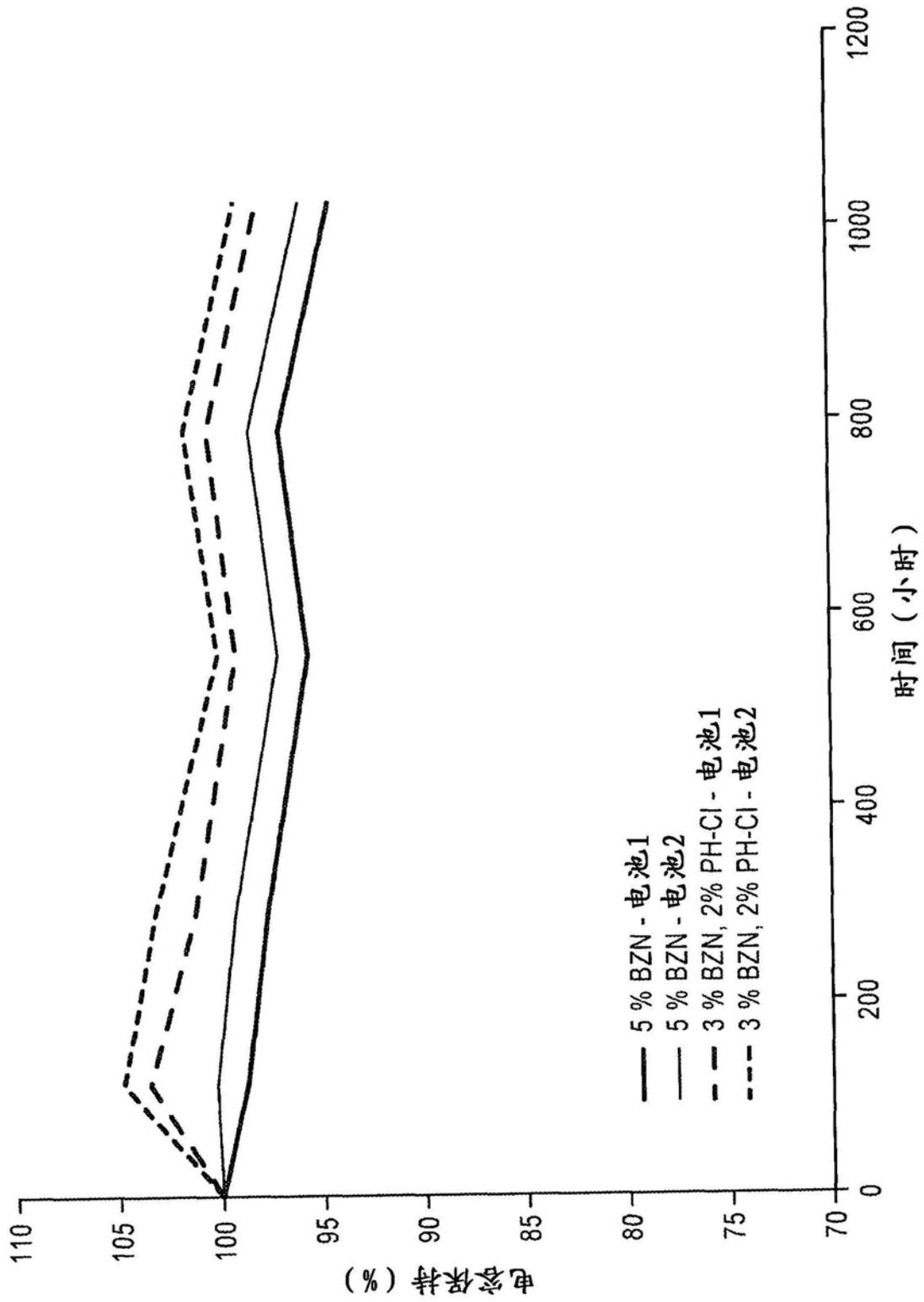


图16