



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113257582 B

(45) 授权公告日 2025. 03. 21

(21) 申请号 202110481254.X

(22) 申请日 2015.11.18

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113257582 A

(43) 申请公布日 2021.08.13

(30) 优先权数据
62/081,237 2014.11.18 US

(62) 分案原申请数据
201580072540.3 2015.11.18

(73) 专利权人 加利福尼亚大学董事会
地址 美国加利福尼亚

(72) 发明人 马希尔·F·埃尔-卡迪
理查德·B·卡纳 黄智娟

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限
责任公司 11240

专利代理师 李小爽

(51) Int.Cl.
H01G 11/36 (2013.01)
H01G 11/46 (2013.01)
H01G 11/86 (2013.01)

(56) 对比文件
CN 103097288 A, 2013.05.08
Veronica Strong, et al.. "Patterning and Electronic Tuning of Laser Scribed Graphene for Flexible All-Carbon Devices". 《ACS Nano》. 2012, 第6卷第1395-1403页.

审查员 纪婉雪

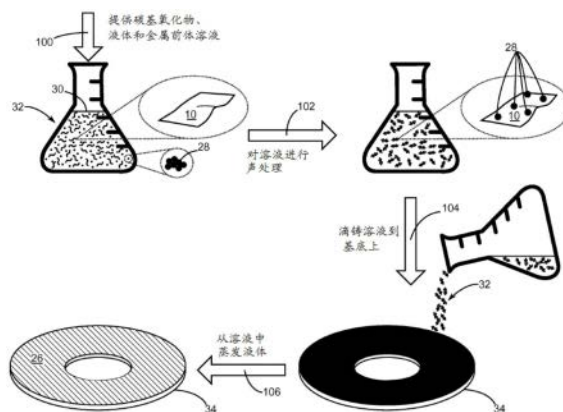
权利要求书2页 说明书19页 附图9页

(54) 发明名称

多孔互连波纹状碳基网络 (ICCN) 复合材料

(57) 摘要

本发明涉及多孔互连波纹状碳基网络 (ICCN) 复合材料。所述多孔ICCN复合材料由多个碳层构成,所述碳层彼此互连并且扩展分开以形成多个孔。金属纳米颗粒设置在所述多个孔内。在一个实施方案中,公开了一种用于产生所述多孔ICCN复合材料的仅基于曝光的方法。在另一个实施方案中,公开了一种用于产生所述多孔ICCN复合材料的曝光加电沉积方法。在另一个示例性实施方案中,公开了一种具有第一电极和第二电极的电容器,所述第二电极通过电介质与所述第一电极分离,其中所述第一电极和所述第二电极中的至少一个由所述多孔ICCN复合材料形成。



1. 一种产生多孔互连波纹状碳基网络 (ICCN) 复合材料的方法, 包括:
提供包含金属前体和碳基氧化物的混合物的膜; 以及
将至少一部分所述膜曝光以形成多孔互连波纹状碳基网络 (ICCN) 复合材料, 所述多孔互连波纹状碳基网络 (ICCN) 复合材料包含:
互连的多个单原子厚碳层, 并且所述多个单原子厚碳层彼此直接连接并且扩展分开以形成多个孔; 以及
设置在所述多个孔内的金属纳米颗粒, 其中光将所述金属前体转化为金属纳米颗粒。
2. 根据权利要求1所述的方法, 其中提供由所述金属前体和所述碳基氧化物的混合物制成的所述膜包括: 提供包含液体、所述金属前体和所述碳基氧化物的溶液; 将具有所述液体、所述金属前体和所述碳基氧化物的所述溶液置于基底上; 以及从所述溶液中蒸发所述液体以形成所述膜。
3. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中所述金属纳米颗粒在所述多个单原子厚碳层上的表面积覆盖百分比为至少5%。
4. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法, 其中所述金属纳米颗粒在所述多个单原子厚碳层上的表面积覆盖百分比的范围为10%至95%。
5. 根据权利要求1-4中任一项所述的方法, 其中所述金属纳米颗粒在所述多个单原子厚碳层上的表面积覆盖百分比为至少15%。
6. 根据权利要求1-5中任一项所述的方法, 其中所述金属纳米颗粒在所述多个单原子厚碳层上的表面积覆盖百分比为至少30%。
7. 根据权利要求1-6中任一项所述的方法, 其中所述金属纳米颗粒在所述多个单原子厚碳层上的表面积覆盖百分比为至少80%。
8. 根据权利要求1-7中任一项所述的方法, 其中所述多孔互连波纹状碳基网络 (ICCN) 复合材料包括范围为50nm至500nm的短轴直径。
9. 根据权利要求1-8中任一项所述的方法, 其中所述金属纳米颗粒中的至少一个金属纳米颗粒包括纳米棒、纳米线或纳米花。
10. 根据权利要求1-9中任一项所述的方法, 其中所述金属纳米颗粒具有纳米花形状。
11. 根据权利要求1-10中任一项所述的方法, 其中所述金属纳米颗粒是金属颗粒或金属氧化物颗粒。
12. 根据权利要求11所述的方法, 其中所述金属纳米颗粒是二氧化锰 (MnO_2) 颗粒、二氧化钌 (RuO_2) 颗粒、氧化钴 (Co_3O_4) 颗粒、氧化镍 (NiO) 颗粒、氧化铁 (Fe_2O_3) 颗粒、氧化铜 (CuO) 颗粒、三氧化钼 (MoO_3) 颗粒、五氧化二钒 (V_2O_5) 颗粒、氢氧化镍 ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) 颗粒或它们的组合。
13. 根据权利要求1-12中任一项所述的方法, 其中所述多孔互连波纹状碳基网络 (ICCN) 复合材料的电导率大于0.1西门子/米。
14. 根据权利要求1-13中任一项所述的方法, 其中所述多孔互连波纹状碳基网络 (ICCN) 复合材料的电导率范围为900西门子/米至1750西门子/米。
15. 根据权利要求1-14中任一项所述的方法, 其中所述多孔互连波纹状碳基网络 (ICCN) 复合材料具有至少1,500平方米/克的每单位质量的所述多个单原子厚碳层的总表面积。

16. 根据权利要求1-15中任一项所述的方法, 其中所述多个单原子厚碳层中的每一层是具有仅单碳原子厚的二维材料。

17. 根据权利要求1-16中任一项所述的方法, 其中所述多孔互连波纹状碳基网络 (ICCN) 复合材料中的各个石墨烯片易接近电解质。

多孔互连波纹状碳基网络 (ICCN) 复合材料

[0001] 本申请是申请日为2015年11月18日的题为“多孔互连波纹状碳基网络 (ICCN) 复合材料”的中国专利申请No.201580072540.3的分案申请。

[0002] 相关申请

[0003] 本申请要求2014年11月18日提交的美国临时专利申请No.62/081,237的权益,其公开内容通过引用整体并入本文。

技术领域

[0004] 本公开涉及具有增加的能量密度和增加的功率密度的多孔互连波纹状碳基网络 (ICCN) 复合材料。

背景技术

[0005] 与常规存储介质 (诸如, 蓄电池和电容器) 相比, 电化学电容器提供显著的优点, 提供比常规电容器显著更高的能量密度, 并且表现出比蓄电池更高的功率和更长的循环寿命。电化学电容器可以分为两大类: 双电层电容器 (EDLC) 和伪电容器。EDLC在电极与电解质之间的界面处存储静电电荷, 其中电荷积聚在电极表面上。EDLC电极的最重要的属性是高表面积和高孔隙率, 因为电荷积累量与暴露的表面积有关。

[0006] 碳材料 (诸如, 碳纳米管、二维一原子厚碳片和活性炭 (AC)) 的最新进展已使得其用作EDLC中的活性材料。由于其非常高的表面积、优异的电导率和热导率、电化学稳定性以及机械性质, 二维一原子厚碳片成为对于这样的应用而言最有吸引力的材料之一。虽然碳基EDLC可以提供高达550法拉/克的理论电容, 但是对于许多实际应用而言达不到要求, 在与电化学蓄电池相比时尤其如此。基于电极材料的氧化还原反应的伪电容器可以具有比EDLC高出高达10倍的电容, 但是由于较低的功率密度和较差的循环稳定性, 它们的广泛应用受到限制。

[0007] 在伪电容器中, 仅表面和近表面位点可有助于经由氧化还原反应进行电荷存储, 其中电极材料是常用的金属氧化物或导电聚合物。在金属氧化物中, 氧化钌 (RuO_2) 由于其非常高的比电容 (1300-2200法拉/克)、高度可逆的充电放电特征、宽电势窗口和高电导率 (10^5 西门子/厘米) 而作为用于伪电容器应用的材料而被广泛研究。对于 RuO_2 作为伪电容器电极的实际应用, 必须提高功率密度和循环寿命。

发明内容

[0008] 公开了一种多孔互连波纹状碳基网络 (ICCN) 复合材料及其制造方法。所述多孔 ICCN 复合材料由多个碳层构成, 所述多个碳层彼此互连并且扩展分开以形成多个孔。金属纳米颗粒设置在多个孔内。

[0009] 本发明人专注于开发混合系统, 其中组合EDLC和伪电容器的优点以克服每个单独技术的缺点。本文公开的此类混合电化学电容器提供提高的能量和功率密度, 以及提高的循环稳定性。本发明人已确定, 具有高电导率的碳-金属氧化物纳米复合材料作为用于混合

电化学电容器的电极是令人感兴趣,其提议为它们将受益于碳的电导率和金属氧化物的电容,从而提供具有更高的能量密度和更高的功率密度两者的系统。

[0010] 本发明人还已确定了一种用于最小化电化学电容器的制备步骤数的方法,其包括例如限制后处理步骤的必要数目,并从而最大化这些方法用于实际扩大应用于工业中的潜力。

[0011] 被称为微型超级电容器的小型超级电容器已经作为用于为微电子产品供电的有前景的能源出现。本发明人已经确定了碳基/ RuO_2 电极在延伸超过常规平行板超级电容器的微型超级电容器中的应用,例如碳基电极(诸如碳基/ RuO_2 电极)在微型交指超级电容器应用中使用。该显著的进步避免了将混合材料制成和加工成图案化微电极的困难特征。

[0012] 可用于本文所述应用的碳材料的某些期望特征包括高表面积、受控孔隙率以及加工成电极的容易性。与纯碳电极相比,碳与金属氧化物的组合导致具有更高比电容的混合电极,其迄今限制了目前可商购获得的超级电容器的能量密度。本文所述的还提供了一种以避免传统制备和制造过程后存在的许多挑战的方式将碳/金属氧化物电极制备和加工成具有不同结构和构造的超级电容器,特别是对于小型化电子产品。本发明人已确定并且在本文中描述了可用于构建具有增加的能量密度和增加的功率密度的能量存储装置的电极的复合材料以及用于产生所述复合材料的商业上可缩放的方法。

[0013] 在一方面,本文所描述的是多孔互连波纹状碳基网络(ICCN)复合材料,其包含:多个彼此互连并且扩展分开以形成多个孔的碳层;和设置在所述多个孔内的金属纳米颗粒。在一些实施方案中,多孔ICCN具有多个孔的平均短轴直径,其在约2纳米至约550纳米的范围内。在一些实施方案中,多孔ICCN具有多个孔的平均短轴直径,其在约10纳米至约450纳米、或约25纳米至约400纳米、或约50纳米至约350纳米、或约75纳米至约300纳米、或约100纳米至约250纳米的范围内。在一些实施方案中,该范围为约50纳米至约500纳米。

[0014] 在一些实施方案中,提供了一种多孔ICCN复合材料,其中金属纳米颗粒具有纳米花形状。在某些应用中,金属纳米颗粒是金属颗粒。在另一些或又一些实施方案中,金属纳米颗粒是金属氧化物颗粒。在一些实施方案中,金属纳米颗粒是二氧化锰(MnO_2)颗粒、二氧化钌(RuO_2)颗粒、氧化钴(Co_3O_4)颗粒、氧化镍(NiO)颗粒、氧化铁(Fe_2O_3)颗粒、氧化铜(CuO)颗粒、三氧化钼(MoO_3)颗粒、五氧化二钒(V_2O_5)颗粒、氢氧化镍($\text{Ni}(\text{OH})_2$)颗粒或其一种或多种的组合。

[0015] 在另一方面,提供了多孔ICCN复合材料,其中多个碳层的电导率大于约0.1西门子/米。在一些实施方案中,多孔ICCN复合材料具有在约900西门子/米至约1750西门子/米的范围内的电导率。在一些实施方案中,所提供的是多孔ICCN复合材料具有如下电导率:大于约0.5西门子/米、或大于约1西门子/米、或大于约5西门子/米、或大于约10西门子/米、或大于约15西门子/米、或大于约25西门子/米、或大于约50西门子/米、或大于约100西门子/米、或大于约200西门子/米、或大于约300西门子/米、或大于约400西门子/米、或大于约500西门子/米、或大于约600西门子/米、或大于约700西门子/米、或大于约800西门子/米、或大于约900西门子/米、或大于约1000西门子/米、或大于约1,100西门子/米、或大于约1,200西门子/米、或大于约1,300西门子/米、或大于约1,400西门子/米、或大于约1500西门子/米、或大于约1600西门子/米、或大于约1,700西门子/米。

[0016] 本文所述主题的另一面是多孔ICCN复合材料,其中多个碳层的每单位质量的总

表面积为至少约1,500平方米/克、或至少约2,000平方米/克、或至少约3,000平方米/克、或至少约4000平方米/克、或至少约5,000平方米/克、或至少约10,000平方米/克、或至少约15,000平方米/克或至少约25,000平方米/克。

[0017] 本文所述主题的另一方面是多孔ICCN复合材料,其中金属纳米颗粒在多个碳层上的表面积覆盖百分比的范围为约10%至约95%。在一些实施方案中,金属纳米颗粒在多个碳层上的表面积覆盖百分比为至少约15%、或至少约20%、或至少约25%、或至少约30%、或至少约35%、或至少约40%、或至少约45%、或至少约50%、或至少约60%、或至少约70%、或至少约80%、或至少约90%、或至少约95%。

[0018] 本文所述主题的另一面是多孔ICCN复合材料,其中多孔ICCN复合材料提供在约2瓦时/升至约41瓦时/升的范围内的能量密度。在某些实施方案中,多孔ICCN复合材料提供的能量密度为至少约2瓦时/升、或至少约5瓦时/升、或至少约10瓦时/升、或至少约15瓦时/升、或至少约20瓦时/升、或至少约25瓦时/升、或至少约30瓦时/升、或至少约35瓦时/升、或至少约40瓦时/升。

[0019] 所述主题的其他方面是产生多孔ICCN复合材料的方法。例如,在一个实施方案中,该方法包括:提供包含金属前体和碳基氧化物的混合物的膜;并且将所述膜的至少一部分曝光以形成多孔互连波纹状碳基网络(ICCN)复合材料,所述多孔互连波纹状碳基网络(ICCN)复合材料包含:彼此互连并且扩展分开以形成多个孔的多个碳层;和设置在多个孔内的金属纳米颗粒,其中光将金属前体转化为金属纳米颗粒。在又一些或另一些实施方案中,提供了一种产生多孔ICCN复合材料的方法,其中提供由金属前体和碳基氧化物的混合物制成的膜,其包括:提供包含液体、金属前体和碳基氧化物的溶液;将包含液体、金属前体和碳基氧化物的溶液置于基底上;并从溶液中蒸发液体以形成膜。在一个实施方案中,提供了一种产生多孔互连波纹状碳基网络(ICCN)复合材料的方法,其包括:形成多孔ICCN,所述多孔ICCN包含彼此互连并且扩展分开以形成多个孔的多个碳层;和在多个孔内电沉积金属纳米颗粒。在另一个实施方案中,该方法包括提供由金属前体和碳基氧化物的混合物制成的膜,其包括:提供包含液体、金属前体和碳基氧化物的溶液;将包含液体、金属前体和碳基氧化物的溶液置于基底上;并从溶液中蒸发液体以形成膜。在某些应用中,碳基氧化物是氧化石墨。

[0020] 在另一方面,用于将金属纳米颗粒电沉积在多个孔内的方法包括:将多孔ICCN浸入具有金属前体的水溶液中;并且施加电流通过所述多孔ICCN以将所述金属纳米颗粒电沉积到所述多个孔中。在一些实施方案中,电流具有至少约250微安/平方厘米的电流密度。在一些实施方案中,电流具有如下电流密度:至少约350微安/平方厘米、或至少约450微安/平方厘米、或至少约550微安/平方厘米、或至少约650微安/平方厘米、或至少约750微安/平方厘米、或至少约1,000微安/平方厘米。

[0021] 在一个示例性实施方案中,公开了一种用于产生多孔ICCN复合材料的仅曝光方法。在另一示例性实施方案中,公开了一种用于产生多孔ICCN复合材料的曝光加电沉积方法。在又一示例性实施方案中,公开一种电容器,其具有第一电极和通过电介质与第一电极分离的第二电极,其中第一电极和第二电极中的至少一个由多孔ICCN复合材料形成。

[0022] 本领域技术人员在结合附图阅读下面的详细描述后,将理解本公开的范围并认识到其附加方面。

附图说明

[0023] 并入并形成本说明书的一部分的附图说明了本公开的若干方面,并且与描述一起用于解释本公开的原理。

[0024] 图1描绘了碳基氧化物薄片的横截面。

[0025] 图2描绘了通过使图1的碳基氧化物薄片脱氧而得到的多孔互连波纹状碳基网络(ICCN)的横截面。

[0026] 图3描绘了多孔ICCN复合材料的横截面,所述多孔ICCN复合材料包含设置在图2的多孔ICCN的孔内的金属纳米颗粒。

[0027] 图4描绘了一种制备含有碳基氧化物薄片和金属前体的碳基膜复合材料的方法。

[0028] 图5A描绘了使用计算机定向激光形成的交指电极将图4的碳基膜复合材料的一部分减小成由图3的多孔ICCN复合材料制成的电极图案。

[0029] 图5B是使用图5A中形成的描绘的交指电极制造的微型超级电容器的分解图。

[0030] 图5C是描绘完全组装的图5B的微型超级电容器的等距视图。

[0031] 图5D是描绘在图5A中描绘交指电极的俯视图。

[0032] 图6是描绘了将金属纳米颗粒添加到图2的多孔ICCN以制备图3的多孔ICCN复合材料的电沉积方法的流程图。

[0033] 图7A是包含多孔ICCN复合材料的电极的一部分的SEM图像。

[0034] 图7B是图7A的SEM图像的较高放大倍数。

[0035] 图7C是电沉积的 MnO_2 的纳米花形态的SEM图像。

[0036] 图7D是多孔ICCN复合材料的横截面SEM图像。

具体实施方式

[0037] 以下给出的实施方案使得本领域技术人员能够实践本公开。在参考附图阅读以下描述后,本领域技术人员将理解本公开的概念,并且将认识到这些概念的应用在本文中未特别论述。应当理解,这些概念和应用落在本公开和所附权利要求的范围内。

[0038] 应当理解,当将诸如层、区域或基底的要素称为在另一要素“上方”、“上”、“中”或延伸到另一要素“上面”时,其可以直接在另一要素上方、直接在另一要素上、直接在另一要素中或直接延伸到另一要素“上面”或者也可以存在中介要素。相反,当将要素称为“直接在另一要素上方”、“直接在另一要素上”、“直接在另一要素中”或直接延伸到“另一要素上面”,不存在中介要素。还将理解,当将要素称为“连接”或“耦合”到另一要素时,其可以直接连接或耦合到另一要素,或者可存在中介要素。相反,当将要素称为“直接连接”或“直接耦合”到另一要素时,不存在中介要素。

[0039] 本文中可以使用诸如“下方”或“上方”或“上部”或“下部”或“水平”或“垂直”的相对术语来描述如图中所述一个要素、层、或区域与另一要素、层或区域的关系。应当理解,除了图中所描绘的取向之外,这些术语和上述那些术语旨在涵盖装置的不同取向。

[0040] 为了本公开的目的,在某些实施方案中,关于彼此扩展分开的多个碳层的扩展的术语意指碳层的相邻层的一部分隔开至少2纳米。此外,为了本公开的目的,在某些实施方案中,也将多个碳层定义为具有大于约0.1西门子/米的电导率。此外,将多个碳层中的每一个定义为具有仅单碳原子厚的二维材料。

[0041] 图1描绘了具有多个单原子厚碳片12的碳基氧化物10的薄片的横截面。氧原子14位于多个一单原子厚碳片12中的每一个之间。适用于碳基氧化物10的材料通常被称为氧化石墨。功率在约5毫瓦至约350毫瓦的范围内的导向光导致氧原子与一些碳原子结合以形成二氧化碳气体,这迫使多个单原子厚的碳片12在位置处分离。二氧化碳气体从碳基氧化物10逸出,从而使碳基氧化物10脱氧。

[0042] 图2描绘了通过对图1的碳基氧化物10进行脱氧而得到的多孔互连波纹状碳基网络 (ICCN) 16的横截面。多孔ICCN 16包含多个扩展且互连的碳层18,所述碳层18彼此互连并扩展分开以形成多个孔20。多个孔20的平均短轴直径的范围为2纳米至550纳米。在一个示例性实施方案中,平均短轴直径的范围为50纳米至500纳米。

[0043] 图3描绘了多孔ICCN复合材料22的横截面,其包含设置在多个孔20内的金属纳米颗粒24。金属纳米颗粒24可以是但不限于二氧化锰 (MnO_2) 颗粒、二氧化钌 (RuO_2) 颗粒、氧化钴 (Co_3O_4) 颗粒、氧化镍 (NiO) 颗粒、氧化铁 (Fe_2O_3) 颗粒、氧化铜 (CuO) 颗粒、三氧化钼 (MoO_3) 颗粒、五氧化二钒 (V_2O_5) 颗粒、氢氧化镍 ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) 颗粒及其组合。在另一些实施方案中,金属纳米颗粒是包括但不限于铂 (Pt)、钯 (Pd)、银 (Ag)、金 (Au) 及其组合的金属颗粒。此外,在至少一些实施方案中,金属纳米颗粒具有包括但不限于纳米花形状、薄片形状及其组合的形状。

[0044] 在至少一个实施方案中,多孔ICCN复合材料22具有大于900西门子/米的电导率。此外,多个扩展且互连的碳层18的每单位质量的总表面积的范围为1500平方米/克至1620平方米/克。此外,金属纳米颗粒24在多个扩展且互连的碳层18上的表面积覆盖百分比的范围为约50%至95%。

[0045] 多孔ICCN复合材料22在以电容器构造充电时提供在2瓦时/升至41瓦时/升的范围内的能量密度。在至少一些实施方案中,多孔ICCN复合材料22在以电容器构造充电时提供在2瓦时/升至20瓦时/升的范围内的能量密度。在另一些实施方案中,多孔ICCN复合材料22当以电容器构造充电时提供了在20瓦时/升至41瓦时/升的范围内的能量密度。

[0046] 图4描绘了用于制备含有碳基氧化物10(图1)和金属前体28的碳基复合材料的膜26的方法。金属前体28可以是但不限于氯化钌水合物 (RuCl_3)、氯化钴 (CoCl_2)、氯化镍 (NiCl_2)、氯化钒 (VCl_3)、氯化铁 (FeCl_3)、氯化铜 (CuCl_2)、氯化钼 (MoCl_3)、六氯铂酸氢盐 (H_2PtCl_6)、六氯钯酸盐 (H_2PdCl_6)、四氯金酸氢盐 (HAuCl_4) 及其组合。

[0047] 该方法开始于在溶液32中提供碳基氧化物10、液体30和金属前体28(步骤100)。该方法通过对溶液32进行声处理继续以增加金属前体28和碳基氧化物10的分散和混悬(步骤102)。在声处理之后,金属前体28直接分散在碳基氧化物10上。该方法继续将溶液滴铸到基底34上(步骤104)。接下来,开始从溶液32蒸发液体30的步骤(步骤106)。液体30的蒸发可以是在相对较低湿度的环境中使用热和气流或自然干燥来强制干燥。在至少一个实施方案中,液体30是去离子水。

[0048] 图5A-图5C描绘了制造具有由图3的多孔ICCN复合材料22制成的第一电极38和第二电极40的微型超级电容器36的示例性方法。可以通过使用光将碳基复合材料的膜26的一部分还原成第一电极38和第二电极40,将在计算机44上设计的电极图案42图案化成基底34上的碳基复合材料的膜26。当计算机44控制从光源48输出的光46的定位和功率时,该示例性方法开始,使得膜26的一部分吸收光46并转化成多孔ICCN复合材料,以实现第一电极38

和第二电极40(步骤200)。

[0049] 在该示范性实施方案中,光源48是激光二极管,其由计算机44沿着径向途径R和弓形途径 θ 径向定位。通过使用激光的精度,可使用直刻片标签驱动器使计算机设计的图案(诸如,电极图案42)进入碳基复合材料的膜26以产生第一电极38和第二电极40。由计算机44提供的光源48的精确控制使第一电极38和第二电极40交指。如图5B所示,将第一电极38和第二电极40转移到封装基底50。

[0050] 从图5D的俯视图中可以最佳地看出,碳基氧化物10用作第一电极38与电极指(electrode digit)38D和第二电极40与电极指40D之间的良好绝缘体。电极指38D和40D的示范性长度L约为4800微米。电极指38D和40D的示范性宽度W约为1770微米。然而,应当理解,第一电极38和第二电极40的尺寸是可缩放的,并且仅在纳米级上受到用于剥离碳基氧化物10的光的波长的限制。

[0051] 特别地,图5B示出了包含第一电极38和第二电极40的微型超级电容器36的分解图,所述微型超级电容器由包含多个扩展且互连的导电碳层18(图3)的多孔ICCN复合材料22(图3)制成。所述多孔ICCN复合材料22具有在900西门子/米至约1738西门子/米的范围内的电导率。此外,第一电极38和第二电极40中的至少一个提供在1100法拉/克至1400法拉/克的范围内的比电容。应当理解,任选地,第一电极38或第二电极40可以由金属制成,而第一电极38或第二电极40中的其余一个由多孔ICCN复合材料22制成。然而,第一电极38和第二电极40通常从被转移到衬底50诸如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)或具有绝缘层52(诸如二氧化硅(SiO₂)层)的硅(Si)上的膜26激光刻划。

[0052] 第一导电条54和第二导电条56与第一电极38和第二电极40接合以提供导电端子从而耦合到外部电路(未示出)。由微型超级电容器36供电的示范性外部电路可以是但不限于集成电路和其它电动微型尺寸装置。不导电的衬里58覆盖与第一导电条54和第二导电条56相接合的第一电极38和第二电极40的部分。衬里58包括中心窗,电解质60通过该中心窗与第一电极38和第二电极40相接触放置。聚酰亚胺带可以用作衬里58。电解质可以是凝胶电解质,诸如与离子液体混合的热解二氧化硅(FS)纳米粉末。示例性的离子液体是1-丁基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺。另一种合适的凝胶电解质是水凝胶诸如聚(乙烯醇)(PVA)-H₂SO₄。其它电解质也是合适的,但是所公开的电解质提供最大充电电压与约2.5V的最小放电电压之间的电压窗口。

[0053] 图5C描绘了完全组装的微型超级电容器36。在该示范性描绘中,第一导电条54变为正端子,且第二导电带56变为负端子。应当理解,第一导电条54和第二导电条56可以由电导体诸如铜(Cu)、铝(Al)和/或由多孔ICCN复合材料22构成的附加结构制成。

[0054] 因此,如图5B和图5C所描绘的,第一电极38和第二电极40可以在接收电解质外涂层之后直接用作平面微型超级电容器的组件。与传统的微型制造方法不同,图5A中所描绘的直接激光划刻技术不需要掩模、昂贵的材料、后处理或洁净室操作。此外,直接激光划刻技术具有成本效益,且易于缩放。

[0055] 在大尺度和纳米级之间是亚微米级,其包括可用于对集成电路供电的一系列微型超级电容器。因此,这些微型超级电容器可以与集成电路集成,使得集成电路和微型超级电容器可被制造成单个集成电路封装。

[0056] 本公开的多孔ICCN复合材料22还可用于制造由电解质隔开的相对大的第一电极

和第二电极,所述电解质提供足够的电荷存储容量来为乘用车大小的电动汽车供电。此外,根据本公开制造的超级电容器还可用于在峰值功率需求期间向工业电网提供电力。例如,根据本公开的超级电容器的第一电极38和第二电极40可按向兆瓦容量电网提供峰值功率制作。

[0057] 图6是描绘用于将金属纳米颗粒添加到多孔ICCN 16(图2)以制备图3的多孔ICCN复合材料22的示例性电沉积方法的流程图。电沉积工艺开始于形成多孔ICCN 16(步骤300)。多孔ICCN 16可以通过将碳基氧化物10(图1)暴露于来自光源48的光(图5A)而形成。尽管至少一个实施方案使用激光器用于光源48,但是应当理解,闪光灯以及其它同样高强度的光源可用于将碳基氧化物还原成多孔ICCN 16。电沉积过程通过将多孔ICCN16浸入具有金属前体28的水溶液中继续(步骤302)。使用多孔ICCN 16作为工作电极,并且通过施加电流通过多孔ICCN 16来实现用多个孔20(图2和图3)电沉积金属纳米粒子24(步骤304)。当电沉积结束时(步骤308),电沉积继续进行到预定时间(步骤306)。

[0058] 在至少一个实施方案中,电沉积步骤304中电沉积的金属颗粒是二氧化锰(MnO_2)颗粒。在这种情况下,在0.1摩尔硝酸钠($NaNO_3$)溶液中,金属前体是0.02摩尔硝酸锰($Mn(NO_3)_2$)。

[0059] 在一个示例性实施方案中,标准的三电极电沉积设置可用于金属纳米颗粒的电沉积。例如,使用多孔ICCN 16作为工作电极,使用银(Ag)或氯化银($AgCl$)作为参比电极,并使用铂箔作为对电极。通过多孔ICCN 16施加的示例性电流具有约250微安/平方厘米的电流密度。在电沉积步骤(304)中施加电流的预定时间与期望的金属纳米颗粒沉积量成比例。预定时间的范围为约3分钟至约960分钟。在一个实施方案中,预定时间的范围为30分钟至240分钟。在另一个实施方案中,预定时间的范围为240分钟至480分钟。在另一个实施方案中,预定时间的范围为480分钟至960分钟。在电沉积步骤304的这些预定时间范围内,电沉积在孔20内的多个扩展且互连的碳层18(图3)上的金属纳米颗粒的表面积覆盖百分比的范围为约10%至大致约95%。

[0060] 3D大孔ICCN/ MnO_2 电极的合成与表征

[0061] 为了通过实验实现能量密集和高功率超级电容器电极,将呈互连波纹状碳基网络(ICCN)形式的高度导电和高表面积3D激光划片石墨烯(LSG)框架与 MnO_2 集成,如图3示意性地示出的。根据我们先前报道的方法,通过GO膜的激光划刻制造ICCN,之后其颜色从金棕色变为黑色。随后采用如下方法章节所述的电化学沉积技术用 MnO_2 原位涂覆ICCN。请注意,ICCN电极在电沉积后颜色变暗,可视化指示 MnO_2 的负载。众所周知,活性材料的导电率和质量负载对超级电容器电极的电化学行为有显著的影响。在此,通过调节沉积电流和沉积时间来控制 MnO_2 的质量负载。 MnO_2 负载在施加的电流为 $0.25mA/cm^2$ 且平均沉积速率估计为约 $6\mu g/min$ 时的沉积时间几乎呈线性变化。

[0062] 除了有趣的电性质之外,ICCN/ MnO_2 电极是单片的,并且在较大的机械变形下表现出极好的机械完整性。ICCN/ MnO_2 电极可以显著弯曲而不会损坏。通过在连续弯曲循环下测量其电阻来评价ICCN/ MnO_2 电极的可折叠性。电阻变化仅略微上升到5.0mm的弯曲半径,且无论弯曲是正(凸)的还是负(凹)的,均可在矫直后完全恢复。值得注意的是,在凹弯曲半径为5.0mm的1000次循环弯曲和矫直之后,电阻仅增加约2.8%。

[0063] 通过扫描电子显微术对对应于不同沉积时间的形态的演变进行检查,图7A-图7D。

图7A是包含多孔ICCN复合材料的电极的一部分的SEM图像。图7B是图7A的SEM图像的较高放大倍数。图7C是电沉积的MnO₂的纳米花的SEM图像。图7D是多孔ICCN复合材料的横截面SEM图像。

[0064] SEM显微照片示出通过120分钟沉积制备的典型样品的一般形态和详细的微观结构。MnO₂在整个膜均匀地涂覆在石墨烯的表面上。此外,电沉积的MnO₂颗粒示出具有MnO₂与石墨烯基底之间清晰界面的纳米花形分层体系结构,这与以前的研究一致。对MnO₂纳米花的仔细检查示出,它们由数百个厚度为10-20nm的超薄纳米薄片组成。这些纳米薄片互连在一起以形成具有大的可及表面积的中孔MnO₂,从而提供许多可用于促进快速表面法拉第反应(Faradaic reactions)的电解质的电活性位点。

[0065] 使用横截面SEM进一步分析ICCN/MnO₂电极的3D结构,图7D。ICCN的3D多孔结构在MnO₂沉积后被保留且没有任何附聚物。ICCN表面在整个横截面上均匀涂覆有MnO₂。此外,能量色散X射线光谱(EDS)提供C、O和Mn的元素图,证实了已产生在整个3D大孔框架中均匀的MnO₂涂层。

[0066] XPS成功地用于更好地理解ICCN/MnO₂电极中的Mn的化学组成和氧化态。Mn 2p_{3/2}和Mn 2p_{1/2}的峰分别位于642.1和653.9eV,自旋能分离为11.6eV,这与先前报道的Mn 2p态的数据非常一致。Toupin等示出Mn 3s双重峰的峰值分离与锰氧化物中的Mn的氧化态有关,其中MnO、Mn₃O₄、Mn₂O₃和MnO₂的参比样品分别示出5.79、5.50、5.41和4.78eV的分离。原位制备的ICCN/MnO₂对于Mn 3s双重峰示出4.8eV的分离能,表明氧化物为MnO₂,这从O1s谱进一步证实。

[0067] 对称ICCN/MnO₂超级电容器的组装和电化学性能

[0068] 为了测试ICCN/MnO₂大孔框架的电化学性能,用由Celgard M824离子多孔分离器分离并用1.0M Na₂SO₄电解质浸渍的两个对称电极组装超级电容器软包电池。通过循环伏安法(CV)在1mV/s-1000mV/s的宽扫描速率范围内测试电池。例如,考虑沉积时间为3分钟的ICCN/MnO₂样品,超级电容器示出几乎矩形的CV曲线,扫描速率高达1000mV/s,表明优异的电荷存储特性和电极超快响应时间。由CV曲线计算使用不同沉积时间制造的装置的电容。请注意,使用电池堆的总体积而不是单个电极计算电容。这包括集电器、活性材料、分离器和电解质的体积。

[0069] 电容强度很大程度上取决于伪电容性MnO₂的负载量,并且随着沉积时间从0到960分钟显著增加。例如,可以在960分钟的沉积时间下使样品达到高达约203F/cm³的堆电容。这意味着仅基于每个电极的活性材料的体积计算时的体积比电容为1136.5F/cm³。该值远高于活性炭(60-80F/cm³)、碳化物衍生碳(180F/cm³)、裸ICCN(12F/cm³)、活化MEGO(60F/cm³)和液体介导的化学转化石墨烯(CCG)膜(263.3F/cm³)的电容,表明通过掺入伪电容材料可以显著提高碳基电极的体积比电容。此外,该值高于以前报道的MnO₂基超级电容器的一些最佳值:CNT/PPy/MnO₂海绵为16.1F/cm³、石墨烯/MnO₂/CNT为130F/cm³、CNT/MnO₂为246F/cm³、中孔碳/MnO₂为108F/cm³、超孔碳/MnO₂为90F/cm³。另外,根据沉积时间,可以实现装置的每印痕的高达约0.8F/cm²的超高面积电容。这与通常提供约0.3F/cm²的商业碳超级电容器相比是有利的。

[0070] 通过将MnO₂纳米花的贡献与ICCN/MnO₂电极的平均电容分开可以理解这种前所未有的性能。通过根据等式 $C_{s, MnO_2} = (Q_{ICCN/MnO_2} - Q_{ICCN}) / (\Delta V \times m_{MnO_2})$ 减去裸ICCN的电荷来计算单

独的 MnO_2 贡献的比电容。在此 Q 是伏安电荷, ΔV 是工作电势窗口, 且 m 是质量。 MnO_2 的比电容取决于达到最大值 1145F/g 的活性材料的质量, 这在 MnO_2 的13%的质量负载下为理论电容的约83%。该显著的性能可以归因于电极微结构, 其促进离子和电子转运并且为电荷转移反应提供了丰富的表面, 从而确保了活性材料的更大利用。

[0071] 为了证明 ICCN/MnO_2 大孔电极的优越性质, MnO_2 也在相同条件下电化学沉积在化学转化的石墨烯 (CCG) 和金基底两者上。 CCG/MnO_2 不仅表现出较低的电容, 而且在更高的充电/放电速率下, 其性能非常快速地下降。这可归因于在制造CCG电极期间石墨烯片的重堆积, 导致表面积显著降低并且最终关闭了大部分孔隙率。此外, Au/MnO_2 超级电容器由于有限的表面积和结构性质而显示出极低的电容。在另一方面, ICCN/MnO_2 显示出约 $50\text{F}/\text{cm}^3$ 的堆电容, 其比 CCG/MnO_2 高四倍以上且比 Au/MnO_2 高约三个数量级。 ICCN/MnO_2 的增强的电容和倍率性能进一步证实了其优化的结构, 其协同加强有效离子迁移和高电活性表面积的影响, 因此即使在高充电/放电速率下也能实现高和可逆的电容行为。 ICCN 网络的优化离子扩散也通过电化学阻抗谱确认, ICCN 的响应时间为 23ms , 相比之下, CCG电极的响应时间为 5952ms 。事实上, 与可商购获得的活性炭超级电容器、伪电容器和锂离子混合电容器相比, ICCN/MnO_2 超级电容器显示出优异的体积比电容和倍率性能。

[0072] 不对称超级电容器的构建

[0073] 不对称超级电容器的构建。不对称超级电容器 (ASC) 利用不同类型的正极和负极材料, 可以在相同电解质中的完全分离的电势窗中充电/放电。它们引人注意是因为它们经由法拉第反应在正极提供高容量, 并且由于负极处的EDL机制而保持快速充电/放电。此外, 不对称构造可以将水性电解质的工作电压窗口延伸超过水的热力学极限 (约 1.2V), 导致比使用含水电解质的对称超级电容器显著更高的比能。事实上, 具有水性电解质基于碳和 NiOOH 电极的不对称超级电容器现在可从ESMA-ELTON商购获得。然而, 虽然该构造确保了高电容, 但它具有低电池电压 ($<1.5\text{V}$), 这对其能量和功率性能不利。考虑到 ICCN/MnO_2 电极的高伪电容和 ICCN 电极的双层电容的快速充电/放电, 使用 ICCN/MnO_2 作为正极和 ICCN 作为负极组装了不对称超级电容器。在此, 通过控制 MnO_2 在正极处的沉积时间和在负极处的石墨烯膜的厚度来实现两个电极之间的电荷平衡。使用具有13% MnO_2 质量负载 (3分钟沉积时间) 的 ICCN/MnO_2 用于正极的不对称电池的电化学性能表现出具有近似矩形CV曲线和高度三角形CC曲线的理想电容行为。在扫描速率增加到高达 $10,000\text{mV/s}$ 的超高速时, CV曲线保持其矩形形状且没有明显的失真, 表明该不对称超级电容器的高倍率性能。有趣的是, 不对称电池在含水电解质中呈现高达 2.0V 的宽且稳定的工作电势窗口, 其应能提供高能量密度。此外, 随着 MnO_2 沉积时间从3分钟增加到960分钟, 堆电容从约3显著增加到 $76\text{F}/\text{cm}^3$, 这意味着在不对称结构中可以大大提高存储的能量和功率。当需要更快的充电和放电速率时, 这些电池还可以保持其高容量。原位制造的超级电容器是高度柔性的, 并且可以折叠和扭曲, 而不影响装置的结构完整性。此外, 超级电容器即使放置在高弯曲条件下也能递送几乎相同的容量, 作为柔性电子产品的实用能量存储系统。

[0074] 长循环寿命是商业上可行的超级电容器的另一重要特征。实际上, 不对称超级电容器非常稳定, 因为在 1000mV/s 的高扫描速率下测试 $10,000$ 次充电/放电循环后, 其保持在其原始容量的96%以上。使用奈奎斯特图 (Nyquist plot) 在循环过程中监测超级电容器的等效串联电阻 (ESR)。该装置在前 1000 个周期内表现出轻微的ESR增加, 其余循环只有微小

的变化。

[0075] 三维交指微型超级电容器

[0076] 三维交指微型超级电容器。诸如智能传感器、可植入医疗装置和微型机电系统 (MEMS) 的微型电子系统的发展已经导致在有限空间中具有高能量密度的微型超级电容器的需求不断增长。这种特性对于现代电子应用的能量存储装置的小型化至关重要。以前的研究集中在通过使用不同的活性材料诸如活性炭、石墨烯、碳纳米管、聚合物和金属氧化物来增加微型超级电容器的能量密度。具有每印痕面积的高容量的微型超级电容器的发展对于现代电子应用的能量存储装置的小型化而言至关重要。不幸的是,目前最先进的系统仍然面临低面积容量:碳为 $<11.6\text{mF}/\text{cm}^2$,导电聚合物为 $<78\text{mF}/\text{cm}^2$,金属氧化物为 <56.3 的问题。制造了新型混合微型超级电容器,其中正极与负极分为3D交指结构。该结构通过将“自上而下”的LightScribe光刻技术与“自下而上”选择性电沉积相结合实现。首先,通过使用消费级LightScribe DVD刻录机在GO膜上直接写入石墨烯图案来产生3D交指ICCN微电极。制造的装置包括由几乎绝缘的GO分离的16个平面内(in-plane)微电极(8个正极和8个负极),并且微电极之间的距离足够接近以保持离子转运途径较短。随后,使用标准的3-电池设置,将 MnO_2 纳米花选择性地电沉积在一组ICCN微电极上。将微电极的宽度调整以匹配微型装置的正极与负极之间的电荷。较轻的微电极对应于裸石墨烯(负极),而在 MnO_2 (正极)电沉积后,另一侧的颜色变深。光学显微镜图像示出界限清楚的图案和微电极之间的尖锐边界。

[0077] 电化学表征示出,与常规夹心型不对称超级电容器相比,不对称微型超级电容器提供增强的体积比电容和倍率性能。对称混合微型超级电容器以接近 $400\text{mF}/\text{cm}^2$ 的面积电容示出类似的行为。这可能是由于微型装置的平面结构导致的,其通过消除对通常用于夹心结构中避免电极之间的短路的聚合物分离器的需要而导致更好的容积充填效率。此外,装置的微型尺度结构导致两个微电极之间的平均离子扩散途径的显著减少。这与以前的所有石墨烯微型超级电容器的结果是一致的。这被认为是目前在交指微型超级电容器中实现的最高表面电容。堆电容显著提高到约 $250\text{F}/\text{cm}^3$ (每个电极的体积比电容为 $1197\text{F}/\text{cm}^3$),其远高于以前报道的EDLC、伪微型超级电容器和混合微型超级电容器的值:碳洋葱为 $1.3\text{F}/\text{cm}^3$ 、石墨烯为 $2.35\text{--}3.05\text{F}/\text{cm}^3$,CNT为 $1.08\text{F}/\text{cm}^3$ 、石墨烯/CNT为 $3.1\text{F}/\text{cm}^3$ 、碳化物衍生碳为 $180\text{F}/\text{cm}^3$ (电极)、聚苯胺纳米纤维为 $588\text{F}/\text{cm}^3$ 、二硫化钒纳米片为 $317\text{F}/\text{cm}^3$ (电极)和二硫化钼纳米片为 $178\text{F}/\text{cm}^3$ 。

[0078] 讨论

[0079] ICCN/ MnO_2 基超级电容器的能量和功率密度优于目前的技术。为了将这些结果以现有技术展望,已表征许多可商购获得的碳基超级电容器、伪电容器、混合超级电容器和锂离子混合电容器。在与ICCN/ MnO_2 相同的动态条件下对这些装置进行测试。对于所有装置,基于包含集电器、活性材料、分离器和电解质的全电池的体积进行计算。混合ICCN/ MnO_2 的能量密度根据构造(对称、不对称和夹心,交指)和 MnO_2 的质量负载在22至 $42\text{Wh}/1$ 之间变化。相比之下,ICCN/ MnO_2 混合超级电容器存储最先进的可商购获得的EDLC碳超级电容器的约6倍的容量。它们也优于伪电容器、混合超级电容器和超级电容器/锂离子蓄电池混合(锂离子电容器)。此外,ICCN/ MnO_2 超级电容器可提供高达约 $10\text{kW}/1$ 的功率密度,其比大功率铅酸性蓄电池快100倍,并且比锂薄膜蓄电池快1000倍。

[0080] 为了满足高电压要求,超级电容器通常被放入串联连接在一起的电池组中。这导致在某些情况下适当的但是在电源的总尺寸至关重要的应用中通常会引起问题的庞大超级电容器模块。在此提出一种不同的设计,其中在同一平面和一个步骤中直接制造单独的电化学电池阵列。该构造示出对电压和电流输出的非常好的控制。此外,该阵列可与太阳能电池集成,以实现有效的太阳能收集和存储。

[0081] 总之,本公开提供了一种用于制造紧凑、可靠和能量密集、快速充电并具有长寿命的混合ICCN/MnO₂三维超级电容器和微型超级电容器的简单且可缩放的方法。鉴于MnO₂广泛用于碱性蓄电池(每年销售约100亿台(34))和碳基材料的可扩展性。特别地,ICCN/MnO₂混合电极为现实世界的应用提供了前景。

[0082] 材料和方法

[0083] ICCN/MnO₂、Au/MnO₂和CCG/MnO₂电极的合成

[0084] 通过将来自LightScribe DVD刻录机的激光束聚焦在涂覆有氧化石墨的DVD盘上来制备ICCN。首先,DVD盘被金涂覆聚酰亚胺(Astral Technology Unlimited,Inc.)膜或聚对苯二甲酸乙二醇酯片覆盖。将其使用刮刀技术在水中用2%GO分散体涂覆,并在环境条件下干燥5小时。将计算机设计的图像印刷到氧化石墨上以制成适当的ICCN图案。然后使用标准的三电极设置在0.1M NaNO₃水溶液中从0.02M Mn(NO₃)₂中电沉积MnO₂,其中使用一片ICCN(1cm²)作为工作电极,Ag/AgCl作为参比电极(BASi,Indiana,USA)和铂箔(2cm²,Sigma-Aldrich)作为对电极。通过施加250μA/cm²的恒定电流持续3至960分钟之间的不同时间段来实现沉积。电沉积后,用去离子水充分洗涤工作电极,以除去多余的电解质,并在60°C的烘箱中干燥1小时。使用可读性为1μg的高精度微量天平(Mettler Toledo,MX5),从电沉积前后的电极重量差确定沉积在ICCN上的MnO₂的量。

[0085] 为了比较,将MnO₂电沉积在其它基底诸如金涂覆的聚酰亚胺和石墨烯(CCG)纸上。金涂覆的聚酰亚胺获自Astral Technology Unlimited,Inc.(Minnesota,USA),并且不经进一步处理使用。石墨烯纸按照我们之前报道的方法产生。将金涂覆的聚酰亚胺和石墨烯纸切割成1cm²的矩形条,以在与上述相同的条件下进一步电沉积MnO₂。

[0086] 夹心型混合超级电容器的组装

[0087] 使用前面章节中产生的电极组装具有常规夹心结构的混合超级电容器。构建对称和不对称超级电容器。通过使用1.0M Na₂SO₄水溶液作为电解质,将两个相同的电极之间的Celgard M824(Celgard,North Carolina,USA)分离器夹在中间来组装对称超级电容器。在不对称结构中,使用ICCN/MnO₂作为正极,且将ICCN用作负极。对于ICCN-和CCG-基超级电容器,使用银漆作为集电器将不锈钢(或铜)带附接到电极上。在组装之前,将电极浸泡在电解液中1小时以确保适当的润湿。

[0088] 交指混合微型超级电容器的制造

[0089] 微型超级电容器的制造工艺示于图5B并在下面描述。首先,使用消费级DVD刻录机将ICCN交指微电极直接印刷在负载在金涂覆的聚酰亚胺(或聚对苯二甲酸乙二醇酯)基底上的GO膜上。其次,使用上述电沉积设置在一组交指电极上生长MnO₂纳米花。将施加的电流以250μA/cm²的电流密度归一化至活性ICCN沉积区域,并通过调节沉积时间来控制质量负载。同样,也制备了基于ICCN/MnO₂作为正极和负极两者的对称微型超级电容器。在此,除了使用铜带将裸交指ICCN电极的两侧(而不是一侧)连接在一起,并在电沉积期间用作工作电

极以外,制造工艺是相同的。

[0090] 在本公开中呈现的混合电极可以提供比后续参考列表中指示的任何专利或公开方法的能量和功率更高的能量和功率。它们也优于在相同条件下测试的可商购获得的碳基超级电容器、伪电容器、混合超级电容器和锂离子电容器。

[0091] 本公开描述了用于将这些混合超级电容器小型化至微型的简便技术。这些微型超级电容器能够实现超过 $400\text{mF}/\text{cm}^2$ 的超高面积电容,这高于迄今为止在以前的出版物和专利申请中实现的任何性能。混合超级电容器还可以提供 $22\text{Wh}/\text{l}$ 的能量密度,比锂薄膜蓄电池的能量密度高出两倍以上。显然,与相关技术相比,混合超级电容器是有利的。

[0092] 另一个挑战是通常低于 3V 的现有超级电容器的工作电压,而用于一般电子产品应用的电容器通常在几伏至 1kV 的范围内。为了解决这个问题,本公开内容描述了但不限于一个实施方案,其是其中电化学电池阵列直接制造在同一平面上并且在一个步骤中的不同设计。该构造提供了 6V 的工作电压窗口。此外,本公开描述了进一步增加电压的途径。这些阵列可以与太阳能电池集成,以产生高效的太阳能收集和存储系统。

[0093] 在本公开中描述的混合超级电容器的用途包括但不限于以下领域:

[0094] 1. 便携式电子产品:例如手机、电脑、相机。

[0095] 2. 医疗装置:包括起搏器、除颤器、助听器、疼痛管理器和药物泵在内的维持生命和增强生命的医疗装置。

[0096] 3. 电动汽车:需要长寿命的大功率蓄电池来改善电动汽车行业。

[0097] 4. 空间:长寿命的高功率蓄电池可在空间中用于为包括流动站、着陆器、太空服和电子设备在内的空间系统供电。

[0098] 5. 军用蓄电池:军方使用专用蓄电池为大量电子产品和设备供电。当然,减少的质量/体积是非常优选的。

[0099] 6. 电动航空器:以电动机而不是内燃机运行的航空器,电力来自太阳能电池或蓄电池。

[0100] 7. 电网规模能量存储:在生产(来自发电厂)超过消耗时,蓄电池广泛用于存储电能,而当消耗超过生产时,使用存储的能量。

[0101] 8. 可再生能源:由于太阳在夜间不发光且风不一直吹,蓄电池已经进入离网电力系统,以存储来自可再生能源的多余电量,以便在日落后的几个小时内且风不吹时使用。当然,高功率蓄电池可以以比目前最先进的蓄电池高的效率从太阳能电池获得能量。

[0102] 9. 电动工具:寿命长的高功率蓄电池将能够实现无线电动工具的快速充电,诸如钻头、螺丝刀、锯、扳手和磨床。当前蓄电池的问题是充电时间长。

[0103] 10. 小型化电子产品:微型混合超级电容器可用于向诸如微型机电系统(MEMS)、智能传感器、可植入医疗装置和射频识别(RFID)标签的微电子装置(对其而言每印痕的高容量是至关重要的)提供电力。

[0104] 超级电容器现在在混合和电动汽车、消费性电子产品、军事和空间应用的进步中起重要作用。开发混合超级电容器系统以克服当前一代碳基超级电容器的能量密度限制的需求不断增长。在此,我们通过合理设计电极微结构并将活性材料与以高电压工作的电解质组合,展示了基于石墨烯和 MnO_2 的3D高效能混合超级电容器和微型超级电容器。这导致具有超过 $1100\text{F}/\text{cm}^3$ 的超高体积比电容的混合电极。这对应于 $1145\text{F}/\text{g}$ 的组成 MnO_2 的比电容,

其接近1380F/g的理论值。整个装置的能量密度根据装置构造在22至42Wh/l之间变化,这优于在相同条件下测试的可商购获得的双层超级电容器、伪电容器、锂离子电容器和混合超级电容器的能量密度,并且与铅酸性蓄电池的能量密度相当。这些混合超级电容器使用水性电解质,并且在空气中组装,而不需要用于建造当今超级电容器所需的昂贵的“干燥室”。此外,我们展示了一种用于制造用于高电压应用的超级电容器阵列的简单技术。这些阵列可以与太阳能电池集成,以用于有效的能量收集和存储系统。

[0105] 由于现代生活中能源需求快速增长,高性能能量存储装置的发展受到重视。超级电容器是有前景的能量存储装置,其特性介于蓄电池与传统电容器的性质之间,但是它们的改善比两者中任一者都快。在过去几十年中,超级电容器已经通过在越来越多的应用中替代蓄电池和电容器成为日常产品的关键组件。它们的高功率密度和优异的低温性能使其成为备用电源、冷启动、闪光灯相机、再生制动和混合动力电动汽车的技术选择。该技术的未来增长取决于能量密度、功率密度、日历和循环寿命以及生产成本的进一步提高。

[0106] 根据它们的电荷存储机制,超级电容器被分类为双电层电容器(EDLC)或伪电容器。在EDLC中,通过电解质离子在高表面积碳材料上的快速吸附/解吸来存储电荷,而伪电容器经由金属氧化物或导电聚合物的表面附近的快速和可逆的法拉第反应来存储电荷。目前可商购获得的大多数超级电容器是特征为活性炭电极和有机电解质的对称EDLC,其提供高达2.7V(2)的电池电压。虽然商业EDLC显示出高功率密度和优异的循环寿命,但是由于碳基电极的电容受限,所以它们具有低能量密度。法拉第电极的比伪电容(通常为300至1000F/g)超过碳基EDLC的比伪电容,然而,它们的性能趋于在循环(2-4)时快速降解。

[0107] 过去几年的研究已经通过采用混合系统证明了常规EDLC和伪电容器的有吸引力的替代方案。利用法拉第方法和非法拉第方法两者来存储电荷,混合电容器可以实现大于EDLC的能量和功率密度,而不会牺牲到目前为止限制伪电容器成功的循环稳定性和可承受性。已经研究了诸如 RuO_2 (6)、 Co_3O_4 (7)、 NiO (8)、 V_2O_5 (9)、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (10)和 MnO_2 (11)的材料的一种组合用于制备混合超级电容器。其中, MnO_2 基系统特别有吸引力,因为 MnO_2 是具有1380F/g(12)的高理论比电容的地球丰富且环境友好的材料。然而,原始 MnO_2 的较差的离子(10^{-13}S/cm)导电率和电子($10^{-5}-10^{-6}\text{S/cm}$)导电率通常限制其电化学性能。最近的报道显示,只有厚度为几十纳米的超薄 MnO_2 膜才能实现一些高性能的结果。然而,这些电极的厚度和面积归一化电容对于大多数应用来说是不够的。实现 MnO_2 实际应用的有前途的方法是将纳米结构的 MnO_2 纳入具有高表面积的高电导率载体材料,诸如镍泡沫、镍纳米锥、 Mn 纳米管、活性炭、碳泡沫、碳纤维、导电聚合物、碳纳米管和石墨烯。虽然已经实现了148-410F/g的有前途的比电容,但这些值仅在缓慢的充电/放电速率下才能获得,并且发现它们随着放电速率的增加而迅速下降。此外,这些材料中的许多具有低的封装密度和较大的孔体积,这意味着需要大量的电解质来构建装置,这增加了装置的质量而不增加任何电容。因此,这些系统的能量密度和功率密度在装置水平上非常受限。为了解决这些关键问题,我们开发了基于掺杂有 MnO_2 纳米花的三维石墨烯的有前景的混合电极。通过合理设计石墨烯基底的结构以实现高电导率、合适的孔隙率和高比表面积,可以期望不仅实现高重量电容,而且还可以提高体积比电容。此外,纳米结构的 MnO_2 的高表面积为法拉第反应提供了更多的活性位点,并缩短了对实现其完全伪电容至关重要的离子扩散途径。我们示出,基于这些材料的混合超级电容器可以实现高达41Wh/l的能量密度,相比之下,最先进的可商购获得的碳基超

级电容器可以获得7Wh/1的能量密度。有趣的是,这些石墨烯/MnO₂混合超级电容器使用水性电解质,并且在空气中组装,而不需要建立当今超级电容器所需的昂贵的“干燥室”。

[0108] 尽管在大规模混合超级电容器的制造方面做出了巨大努力,但是对混合材料设计和集成到微型超级电容器方面只有少数研究。这可能是由于复杂的微型制造技术,其通常涉及用微米分离构建3D微电极。在此,我们提出了一种简单但通用的用于制造基于石墨烯和MnO₂的3D混合微型超级电容器的技术。这些微型装置能够实现每印痕的超高电容接近400mF/cm²,这是任何微型超级电容器实现的最高值。它们还可提供高达22Wh/1的能量密度,超过锂薄膜蓄电池的两倍以上。这些发展对于诸如生物医学传感器和射频识别(RFID)标签的其中每印痕的高容量是至关重要的微电子装置是有前途的。

[0109] 高性能混合超级电容器的合理设计。在设计超级电容器电极时,作出了特别的努力以确保它们能够提供高能量密度和高功率密度。这需要优化制备条件以促进电极内的离子转运和电子转运。然而,这是非常具有挑战性的,特别是对于金属氧化物伪电容器,这是由于常规金属氧化物膜的低电导率和离子扩散途径长导致的。因此,在常规的致密MnO₂厚膜电极中,只有顶层暴露于电解质,这意味着有限量的活性材料参与电荷存储。为了解决这些问题,文献中已经探讨了各种方法。例如,通过使用纳米结构的MnO₂(诸如纳米颗粒、纳米棒、纳米线和纳米花)改善电极的电化学利用。这些电极的多孔结构使暴露于电解质的活性材料的面积最大化,并因此与固体电极表面相比可以放电。尽管该系统表现出更高的能量密度,但仍然遭受MnO₂的固有低电导率,从而导致低功率输出。为了提高MnO₂膜的电导率,导电材料(例如碳粉、碳纳米管和石墨烯)已被引入到纳米结构的MnO₂电极中。然而,电子载流子必须移动通过表现出附加电阻的较小的颗粒间接触区域,从而导致较差的从电极材料到集电器的电子转运。通过将MnO₂纳米结构生长到具有高电导率和高表面积 of ICCN 上,可获得理想的电极。在这种结构中,导电 ICCN 用作 3D 集电器,以提供用于电荷存储和递送的电子“高速公路”,而纳米结构化的 MnO₂ 能够实现具有短离子扩散途径的快速、可逆的法拉第反应。该结构的另一个有趣的特征是每个 MnO₂ 纳米颗粒与集电器电气联接,使得所有纳米粒子贡献容量,而几乎没有“死”料。

[0110] 3D大孔ICCN/MnO₂电极的合成和表征。为了通过实验实现能量密集和高功率超级电容器电极,将高电导率和高表面积的ICCN与MnO₂集成,如图3所示。ICCN通过对碳基膜(诸如氧化石墨(GO))激光划刻来产生,之后颜色从金棕色变为黑色。随后使用如方法章节所述的电化学沉积技术,用MnO₂原位涂覆ICCN。这种原位生长技术使得MnO₂能够强烈地锚定在ICCN上,从而使MnO₂的接触电阻降低和电化学利用更好。电沉积后,ICCN电极的颜色变深,可视化表明MnO₂的负载。众所周知,活性材料的导电率和质量负载对超级电容器电极的电化学行为有显著的影响。在此,通过调节沉积电流和沉积时间来控制MnO₂的质量负载。MnO₂负载在施加的电流为0.25mA/cm²且平均沉积速率估计约6μg/min时与沉积时间几乎呈线性变化。

[0111] 除了有趣的电性质之外,ICCN/MnO₂电极是单片的,并且在较大的机械变形下表现出极好的机械完整性。ICCN/MnO₂电极可以显著弯曲而不损坏。通过在连续弯曲循环下测量其电阻来评价ICCN/MnO₂电极的可折叠性。电阻变化仅略微上升到5.0mm的弯曲半径,并且无论弯曲是正(凸)的还是负(凹)的,均可以在矫直后完全恢复,值得注意的是,以凹弯曲半径为5.0mm弯曲和矫直1000次后,电阻仅增加约2.8%。这些测量结果表明ICCN/MnO₂电极具

有优异的机电性质,这对于柔性和便携式电子产品的应用是非常需要的。

[0112] 通过扫描电子显微术对对应于不同沉积时间的形态的演变进行检查。SEM显微照片示出通过60分钟沉积制备的典型样品的一般形态和详细的微观结构。 MnO_2 在整个膜中均匀地涂覆在石墨烯的表面上。此外,电沉积的 MnO_2 颗粒示出具有 MnO_2 与石墨烯基底之间清晰界面的纳米花形分层体系结构,这与以前的研究一致。对 MnO_2 纳米花的仔细检查显示,它们由数百个厚度为10-20nm的超薄纳米薄片组成。这些纳米薄片互连在一起以形成具有大的可及表面积的中孔 MnO_2 ,从而提供许多可用于促进快速表面法拉第反应的电解质的电活性位点。

[0113] 使用横截面SEM进一步分析ICCN/ MnO_2 电极的3D结构。ICCN的3D多孔结构在 MnO_2 沉积后被保留且没有任何附聚物。石墨烯表面在整个横截面上均匀地涂覆有 MnO_2 。此外,能量色散X射线光谱(EDS)提供C、O和Mn的元素图,这证实了在整个ICCN中产生了均匀的 MnO_2 涂层。作为比较的对照,在化学转化的石墨烯(CCG)和金基底两者上进行 MnO_2 的电沉积。与ICCN不同, MnO_2 的电沉积仅发生在CCG的顶面,而 MnO_2 的厚且致密的膜沉积在金上。此外,与ICCN/ MnO_2 相比,CCG/ MnO_2 和Au/ MnO_2 电极都示出较差的机械性质。

[0114] XPS成功地用于更好地理解ICCN/ MnO_2 电极中的Mn的化学组成和氧化态。 $\text{Mn } 2p$ 和 $\text{Mn } 3s$ 谱。 $\text{Mn } 2p_{3/2}$ 和 $\text{Mn } 2p_{1/2}$ 的峰分别位于642.1和653.9eV,其自旋能分离为11.6eV,这与先前报道的 $\text{Mn } 2p$ 态的数据非常一致。Toupin等示出 $\text{Mn } 3s$ 双重峰的峰值分离与锰氧化物中Mn的氧化态有关,其中 MnO 、 Mn_3O_4 、 Mn_2O_3 和 MnO_2 的参比样品分别示出5.79、5.50、5.41和4.78eV的分离。原位制备的ICCN/ MnO_2 对于 $\text{Mn } 3s$ 双重峰示出4.8eV的分离能,表明氧化物为 MnO_2 ,这从O1s谱进一步证实。

[0115] 对称ICCN/ MnO_2 超级电容器的组装和电化学性能。为了测试ICCN/ MnO_2 大孔框架的电化学性能,用由Celgard M824离子多孔分离器分离并用1.0M Na_2SO_4 电解质浸渍的两个对称电极组装超级电容器软包电池。通过循环伏安法(CV)在1mV/s-1000mV/s的宽扫描速率范围内测试电池。例如,考虑沉积时间为3分钟的ICCN/ MnO_2 样品,超级电容器示出几乎矩形的CV曲线,扫描速率高达1000mV/s,表明优异的电荷存储特性和电极的超快响应时间。由CV曲线计算使用不同沉积时间制造的装置的电容。请注意,使用电池堆的总体积而不是单个电极计算电容。这包括集电器、活性材料、分离器和电解质的体积。

[0116] 电容很大程度上取决于伪电容性 MnO_2 的负载量,并且随着沉积时间从0至960分钟显著增加。例如,可以在960分钟的沉积时间下使样品达到高达约203F/cm³的堆电容。这意味着仅基于每个电极的活性材料的体积计算时的体积比电容为1136.5F/cm³。该值远高于活性炭(60-80F/cm³)、碳化物衍生碳(180F/cm³)、裸ICCN(12F/cm³)、活化MEGO(60F/cm³)和液体介导的CCG膜(263.3F/cm³)的电容,表明通过掺入伪电容材料可以显著提高碳基电极的体积比电容。此外,该值高于以前针对 MnO_2 基超级电容器报道的一些最佳值:CNT/PPy/ MnO_2 海绵为16.1F/cm³,石墨烯/ MnO_2 /CNT为130F/cm³,CNT/ MnO_2 为246F/cm³,中孔碳/ MnO_2 为108F/cm³,和超孔碳/ MnO_2 为90F/cm³。另外,根据沉积时间,可以实现每装置印痕的高达约0.8F/cm²的超高面积电容。这与通常提供约0.3F/cm²的商业碳超级电容器相比是有利的。

[0117] 超级电容器广泛用于短时间内需要大量电力的多种应用,其中需要非常大量的充电/放电循环或更长使用寿命。然而,现有超级电容器的工作电压非常低(<3伏),而用于一般电子产品应用的传统电容器通常在几伏至1kV的范围内。为了满足高电压要求,超级电容

器通常被放入串联连接在一起的电池组。这导致庞大的超级电容器模块,其在一些情况下是适当的,但是在电源的总尺寸至关重要的应用中通常会引发问题。在此,我们提出了不同的设计,其中单独的电化学电池阵列直接在同一平面和一个步骤中制造。该构造提供了控制阵列的输出电压和电流的灵活性。与工作电压为2V的单个装置相比,3个串行电池的阵列将输出电压扩展为6V,而输出容量(运行时间)可以使用并联的3个电池阵列增加到3倍。通过使用3串并联和3串串联的阵列,输出电压和电流都可以增至三倍。尽管高压超级电容器阵列使用3个电池的串进行了说明,但可能增加电池数量达到100V的工作电压,这对于各种应用而言是有前景的。

[0118] 随着对“绿色”系统的兴趣越来越多,太阳能发电在越来越多的节能建筑和智能城市中得到普及。当与在白天存储能量的能量存储系统组合时,它们可用于制造对于路灯、工业无线监测、运输和消费性电子产品应用有前景的自供电系统。化学蓄电池由于其高能量密度而通常用于这些系统中。最近,超级电容器正在成为替代品,因为它们由于其响应时间短而可以更有效地捕获能量。然而,这些模块正在挣扎,因为现有超级电容器的能量密度较低。由于ICCN/MnO₂混合超级电容器可以提供更高的能量密度,并且由于它们可以制造成具有高电压和电流额定值的阵列,它们可以与太阳能电池集成,用于高效能量收集和存储。

[0119] 总而言之,我们已经开发了用于制造混合ICCN/MnO₂三维电极的简单且可缩放的方法。具有高电导率和多孔结构的ICCN被证明是MnO₂纳米颗粒的优异骨架。这些混合电极的独特结构允许有效地使用MnO₂的伪电容性质,同时提供电解质离子和电子两者的便利转运。结果,这些超级电容器表现出高比电容、超快充电/放电速率、优异的循环稳定性和高功率密度。它们可以存储比商业碳超级电容器多达6倍的电量。这些电池在空气中制造,而不需要昂贵的有机电解质或建立当今超级电容器所需的昂贵的干燥室。鉴于MnO₂广泛用于碱性蓄电池(每年销售约100亿个单位)和石墨烯基材料的可扩展性,我们认为石墨烯/MnO₂混合电极为现实世界应用提供了前景。

[0120] ICCN/MnO₂、Au/MnO₂和CCG/MnO₂电极的合成。使用我们以前报道的方法制备ICCN。使用金涂覆的聚酰亚胺膜(Astral Technology Unlimited, Inc.)或聚对苯二甲酸乙二醇酯膜作为基底。然后使用标准的三电极设置在0.1M NaNO₃水溶液中从0.02M Mn(NO₃)₂中电沉积MnO₂,其中使用一片ICCN(1cm²)作为工作电极,Ag/AgCl作为参比电极(BASi, Indiana, USA)和铂箔(2cm², Sigma-Aldrich)作为对电极。通过施加250μA/cm²的恒定电流持续3至960分钟之间的不同时间段来实现沉积。电沉积后,用去离子水充分洗涤工作电极,以除去多余的电解液,并在60°C的烘箱中干燥1小时。使用可读性为1μg的高精度微量天平(Mettler Toledo, MX5),从电沉积前后的电极重量差确定沉积在ICCN上沉积的MnO₂的量。

[0121] 为了比较,将MnO₂电沉积在其它基底例如金涂覆的聚酰亚胺和石墨烯(CCG)纸上。金涂覆的聚酰亚胺源自Astral Technology Unlimited, Inc. (Minnesota, USA),并且不经进一步处理使用。石墨烯纸按照我们之前报道的方法产生。将金涂覆的聚酰亚胺和石墨烯纸切割成1cm²的矩形条,以在与上述相同的条件下进一步电沉积MnO₂。

[0122] 夹心型混合超级电容器的组装。使用前面章节中产生的电极组装具有常规夹心结构的混合超级电容器。构建对称和不对称超级电容两者。通过使用1.0M Na₂SO₄水溶液作为电解质,将两个相同的电极之间的Celgard M824(Celgard, North Carolina, USA)分离器夹在中间来组装对称超级电容器。在不对称结构中,使用ICCN/MnO₂作为正极,且将ICCN用作

负极。对于ICCN-和CCG-基超级电容器,使用银漆作为集电器将不锈钢(或铜)带附接到电极上。在组装之前,将电极浸泡在电解质中1小时以确保适当的润湿。

[0123] 表征和测量

[0124] 通过配备有能量色散光谱(EDS)和光学显微术(Zeiss Axiotech 100)的场发射扫描电子显微术(JEOL 6700)研究不同电极的形态和微结构。使用Kratos Axis Ultra DLD光谱仪进行XPS分析。使用横截面扫描电子显微术和Dektak 6曲线仪测量装置的不同组件的厚度。通过循环伏安法(CV)、恒电流充电/放电测试和电化学阻抗谱(EIS)研究ICCN-MSU超级电容器的电化学性能。在VersaSTAT3电化学工作站(Princeton Applied Research, USA)进行CV测试。在配备有10A电流增压器的VMP3工作站(Bio-Logic Inc., Knoxville, TN)上记录充电/放电和EIS测量。EIS实验在1MHz至10mHz的频率范围内,在断路电势下以10mV的幅度进行。

[0125] 多孔ICCN复合孔结构

[0126] 从两种形式的碳基二维材料分析多孔ICCN的孔结构,其是化学转化的石墨烯(CCG)膜和激光划刻的石墨烯(ICCN)膜。CCG片以分层结构良好地连接在一起以形成CCG电极。电解质离子的降低的孔隙率和受限的可及性导致CCG电极的频率响应慢约5秒。在另一方面,ICCN电极具有界限清楚的多孔结构,使得ICCN网络中的各个石墨烯片可接近电解质,并因此表现出23ms的快速频率响应。这导致用ICCN/MnO₂观察到的增强的电容和倍率性能。ICCN电极的优化结构协同加强有效离子迁移和高电活性表面积两者的影响,从而即使在高充电/放电速率下也能实现ICCN/MnO₂的高可逆电容行为。

[0127] 通过在1MHz至10MHz的频率范围内进行交流阻抗测量,可以进一步了解CCG/MnO₂和ICCN/MnO₂混合电极的电容行为。对于这些电池中的每一个,将MnO₂电沉积120分钟。奈奎斯特图由低频区域的尖峰和低频区域的半圆组成。与CCG/MnO₂相比,ICCN/MnO₂超级电容器示出小得多的半圆直径,这表明电极表面上更有效的电荷转移。此外,在低频区域中,对于多孔ICCN/MnO₂电极观察到更垂直的直线,表明这些电极具有更快的离子扩散和几乎理想的电容行为。奈奎斯特曲线在实轴上的截距为约1.5Ω,表明电解质的高导电率和低电极内阻。这些结果示出石墨烯电极的微结构对其与金属氧化物的复合物的电化学性能的强烈影响。

[0128] 直接制造用于高电压应用的混合微型超级电容器阵列。非常需要开发具有较大工作电压的超级电容器阵列以满足将超级电容器阵列集成其上的系统的能量和功率要求。这是非常重要的,考虑到现有超级电容器的工作电压相对较低(<3伏特),而用于一般电子产品应用的电容器通常在几伏至1kV的范围内。为了满足高电压要求,超级电容器通常被放入串联连接在一起的电池组。在此,我们提出了一种不同的设计,其中将单独的电化学电池阵列直接制造在同一平面上。

[0129] 首先,使用合适的计算机软件设计电路,并且将其直接在涂覆在DVD盘上的氧化石墨烯膜上图案化。也可能设计图案以制造串联/并联组合的超级电容器组,以满足将超级电容器组集成其上的系统的电压(串联)和电流(并联)要求。

[0130] 第二步是沉积MnO₂纳米花。在此,沉积过程根据其是对称阵列还是非对称阵列而不同。理想地,使用凝胶电解质来防止泄漏到阵列中的其它电池内。

[0131] 计算。基于循环伏安法(CV)曲线和恒电流充电/放电曲线(CC)两者计算超级电容

器的电容。对于CV技术,通过使用以下等式整合放电电流(i)对比电位(E)绘图来计算电容:

$$[0132] \quad C_{\text{装置}} = \frac{\int idV}{v \times \Delta E} \quad (1)$$

[0133] 其中v是扫描速率(V/s),和 ΔE 是工作电势窗口。

[0134] 还使用下式从不同电流密度下的充电/放电(CC)曲线计算电容:

$$[0135] \quad C_{\text{装置}} = \frac{i_{\text{app}}}{dE/dt} \quad (2)$$

[0136] 其中 i_{app} 是施加的电流(以安培计,A),和 dV/dt 是放电曲线的斜率(以伏特/秒计,V/s)。根据以下等式,基于装置堆的面积和体积计算比电容:

$$[0137] \quad \text{面积电容}(C_A) = \frac{C_{\text{装置}}}{A} \quad (3)$$

$$[0138] \quad \text{体积堆电容}(C_v) = \frac{C_{\text{装置}}}{V} \quad (4)$$

[0139] 其中A和V分别指装置的面积(cm^2)和体积(cm^3)。将装置堆的体积来考虑在内,来计算堆电容(F/cm^3)。这包括活性物质、集电器和具有电解质的分离器。

[0140] 每个装置的能量密度从等式(5)给出的公式获得:

$$[0141] \quad E = \frac{1000}{2 \times 3600} C_v \Delta E^2 \quad (5)$$

[0142] 其中E是以Wh/l计的能量密度, C_v 是使用等式(3)由恒电流充电/放电曲线获得的以 F/cm^3 计的体积堆电容, ΔE 是以伏特计的工作电势窗口。

[0143] 使用以下等式计算每个装置的功率密度:

$$[0144] \quad P = \frac{E}{t} \quad (6)$$

[0145] 其中P是以W/l计的功率密度,和t是以小时计的放电时间。

[0146] 由于文献中报道的大多数体积比电容仅基于活性材料的体积,所以为了比较的目的我们使用以下等式应用了相同的计算:

[0147] 装置的体积比电容,

$$[0148] \quad C_{v(\text{装置})} = \frac{C_{\text{装置}}}{V} \quad (7)$$

[0149] 其中V是两个电极上活性材料的体积

[0150] 每电极的体积比电容,

$$[0151] \quad c_{v(\text{电极})} = 4 \times C_{v(\text{装置})} \quad (8)$$

[0152] 不对称电池。为了用不对称超级电容器实现最佳性能,在正极与负极之间应该有电荷平衡。每个电极存储的电荷取决于其体积比电容($C_{v(\text{电极})}$)、电极体积(V)和材料运行的电势窗口(ΔE)。

$$[0153] \quad q = C_{v(\text{电极})} \times V \times \Delta E \quad (9)$$

[0154] 为了达到电荷平衡,必须满足以下条件

$$[0155] \quad q_+ = q_- \quad (10)$$

$$[0156] \quad \frac{V_+}{V_-} = \frac{C_{v(\text{电极})-} \times \Delta E_-}{C_{v(\text{电极})+} \times \Delta E_+} \quad (11)$$

[0157] 通过调整正极和负极的厚度来实现电荷平衡。

[0158] 与商业能量存储系统的比较。为了正确理解ICCN/MnO₂混合超级电容器和微型超级电容器,我们对广泛的可商购获得的能量存储系统的性能进行了比较。这包括活性炭超级电容器、伪电容器(2.6V, 35mF)、储电池-超级电容器混合物(锂离子电容器)(2.3V, 220F)、铝电解电容器(3V, 300μF)和锂薄膜电池(4V/500μAh)。测试不同尺寸的活性炭超级电容器:小尺寸(2.7V, 0.05F)、中等尺寸(2.7V, 10F)和大尺寸(2.7V, 350F)。由于提供10A最大电流的测量设备的限制,在160mA/cm³的较低电流密度下测试了活性炭大电池(2.7V, 350F)。所有装置在与ICCN/MnO₂混合超级电容器和微型超级电容器相同的动态条件下表征。

[0159] 本领域技术人员将认识到对本公开的实施方案的改进和修改。所有此类改进和修改都在本文公开的概念和所附权利要求的范围内被考虑。

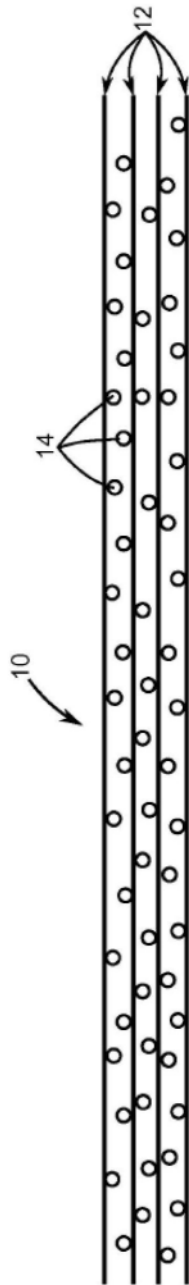


图1

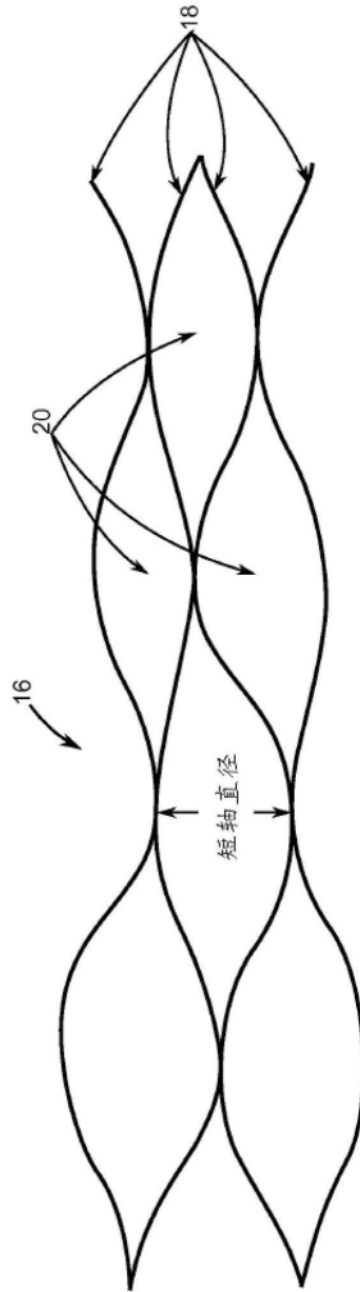


图2

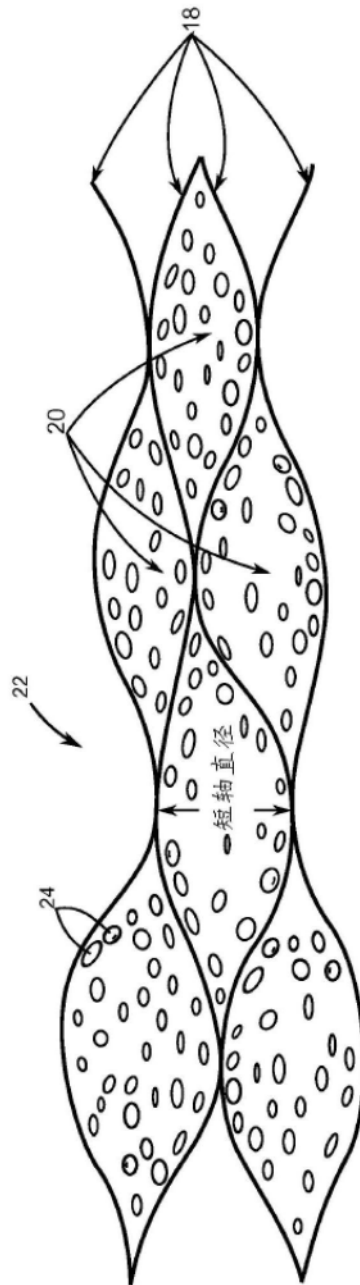


图3

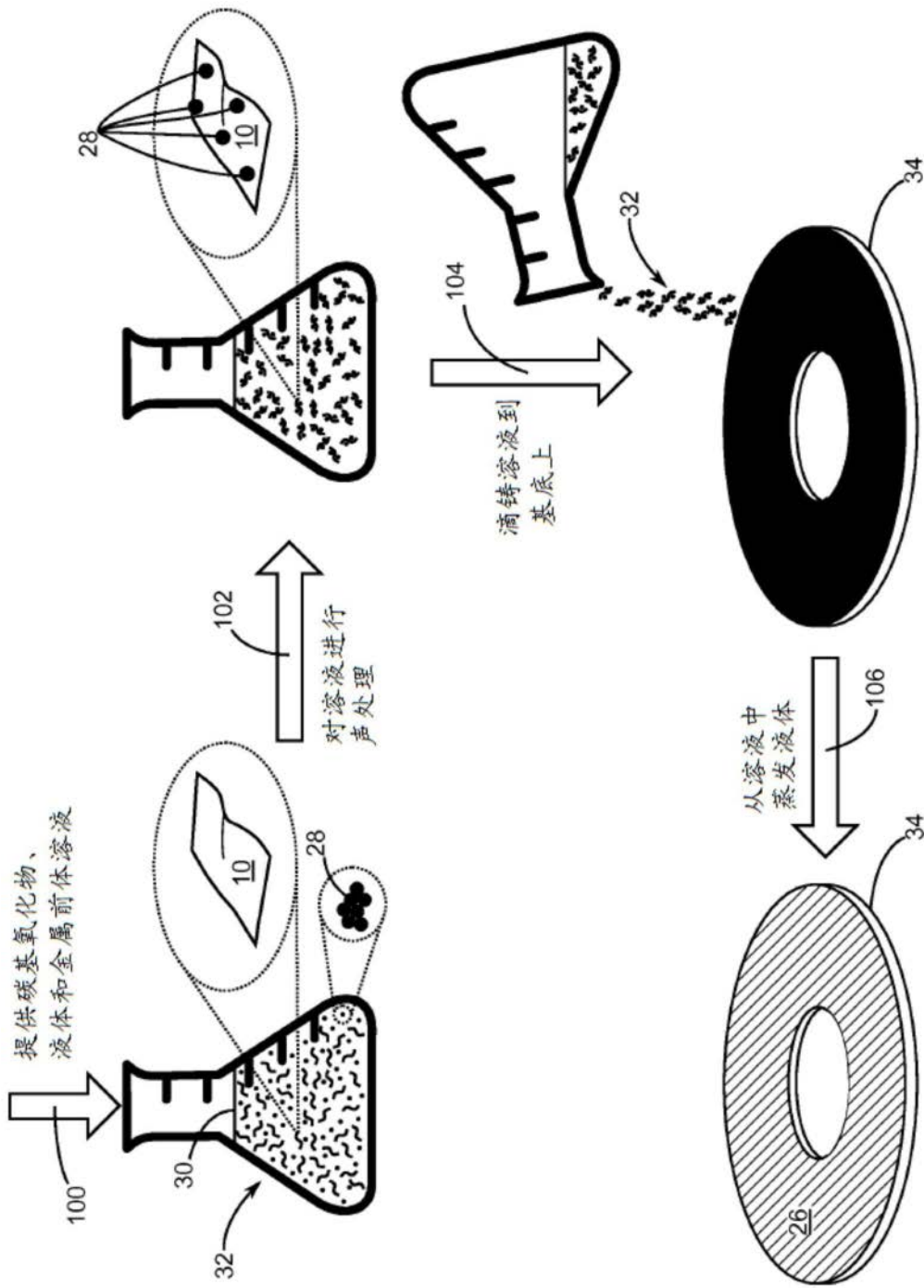


图4

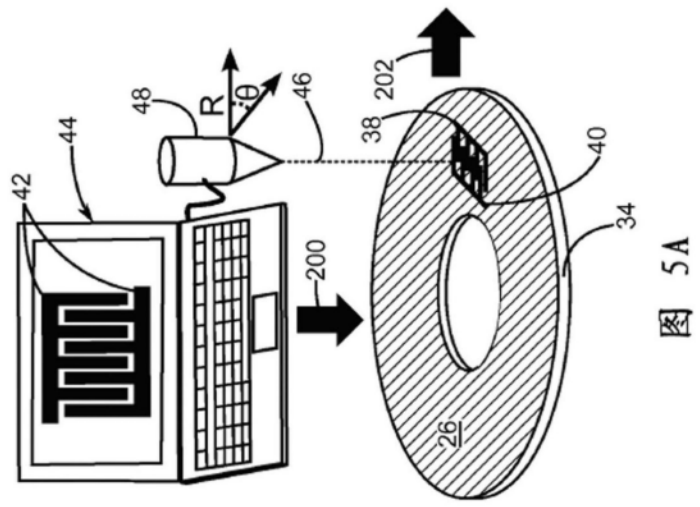


图 5A

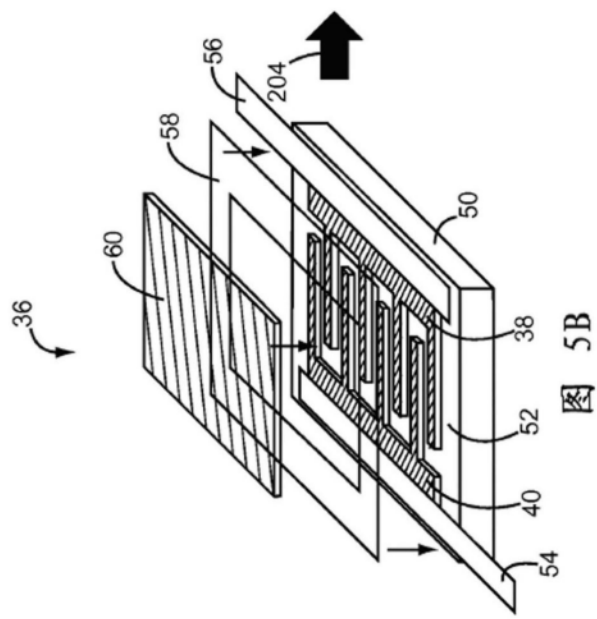


图 5B

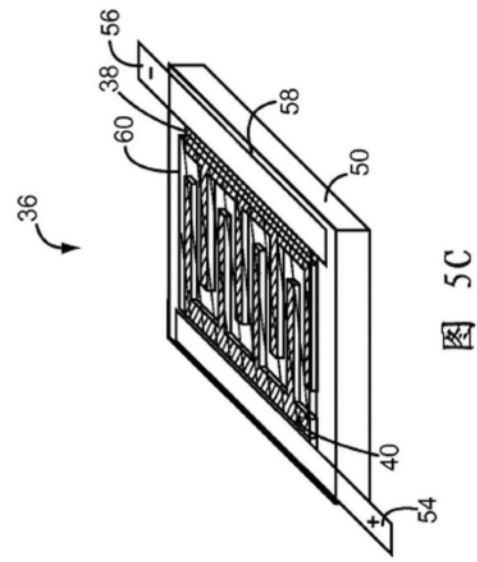


图 5C

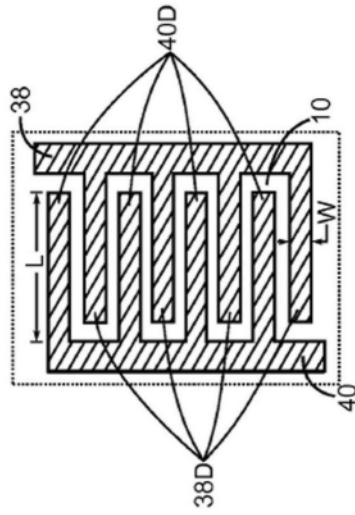


图5D

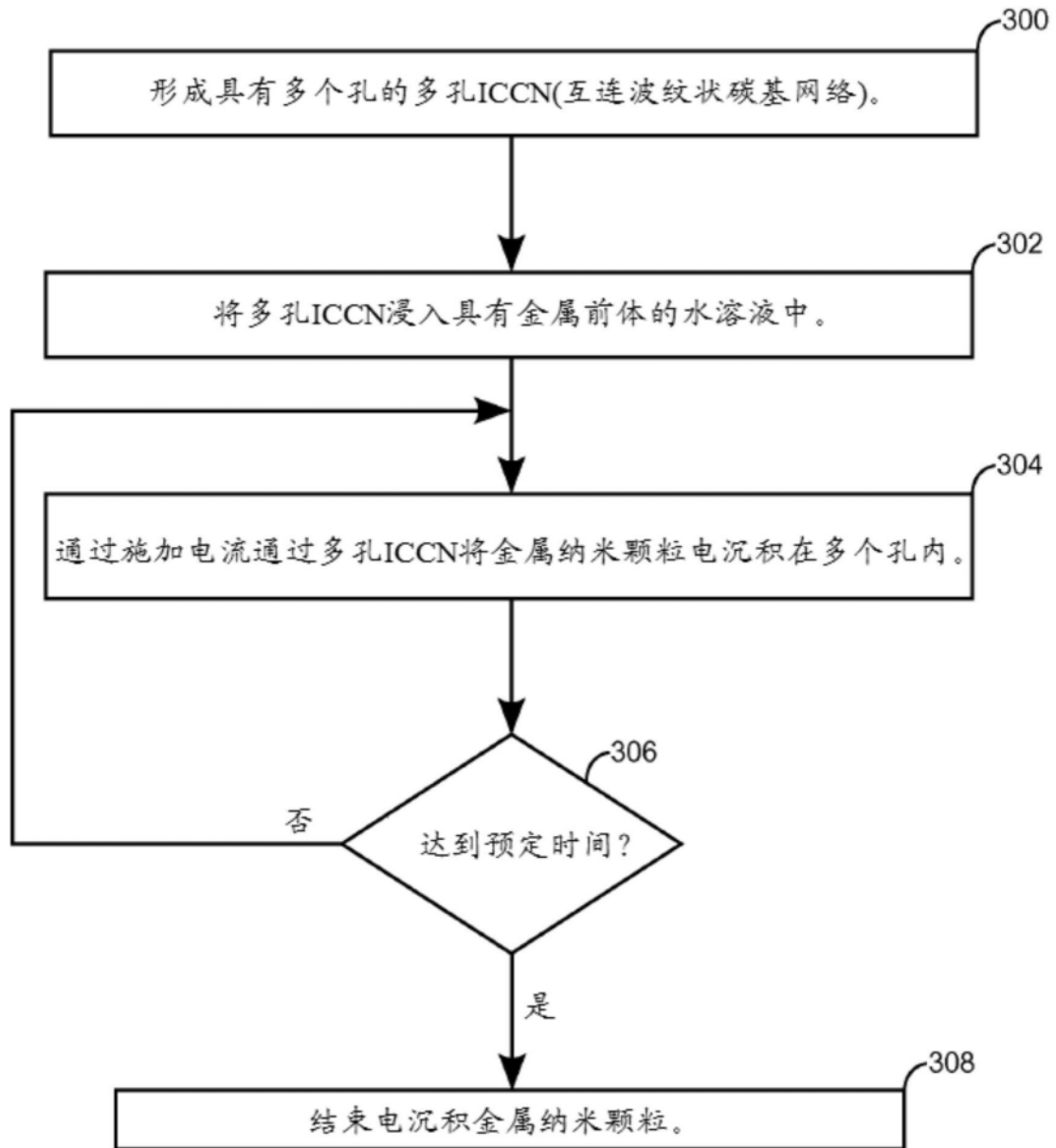


图6



图7A

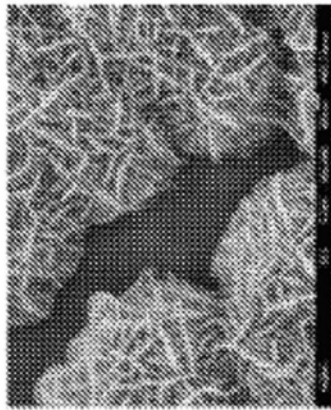


图7B

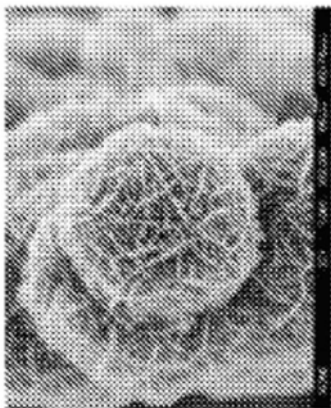


图7C



图7D