



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110085424 B

(45) 授权公告日 2021.05.18

(21) 申请号 201910123095.9

(22) 申请日 2015.05.12

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110085424 A

(43) 申请公布日 2019.08.02

(30) 优先权数据
61/991,861 2014.05.12 US

(62) 分案原申请数据
201580025146.4 2015.05.12

(73) 专利权人 柯帕瑟特科学有限责任公司
地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 帕维尔·伊万·拉扎列夫

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 蔡胜有 冷永华

(51) Int.Cl.
H01G 4/14 (2006.01)
H01G 4/30 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 1578993 A, 2005.02.09
CN 1770340 A, 2006.05.10
US 2010309606 A1, 2010.12.09
JP S5321764 A, 1978.02.28

审查员 陈慧君

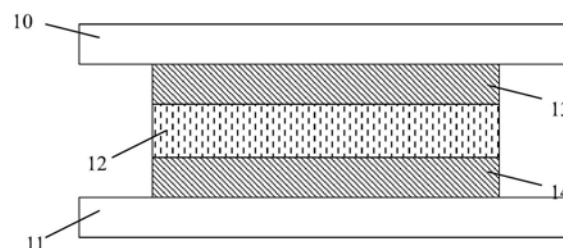
权利要求书12页 说明书28页 附图2页

(54) 发明名称

能量储存器件及其制造方法

(57) 摘要

本发明公开了能量储存器件及其制造方法，其一般性地涉及电气工程 and 电子学领域。更详细地说，本发明涉及电子电路的无源器件，更特别地说，涉及能量储存器件及其生产方法。



1. 一种能量储存器件,包括:

第一电极;

第二电极;和

固态多层结构,其配置在所述第一电极和第二电极之间,

其中所述第一电极和所述第二电极是平坦的并且平面的,并且布置为相互平行,以及

其中所述固态多层结构包括m个绝缘层和导电层,

所述绝缘层和导电层被配置为与所述电极平行,以及

所述绝缘层和导电层具有以下的序列:A-B-(A-B-...A-B-)A,

其中,A是包括绝缘介电材料的均质的绝缘层,B是均质的导电层,并且

m大于等于3,

其中,绝缘层的厚度(d_{ins})、导电层的厚度(d_{cond})、绝缘层的个数($n_{ins} \geq 2$)、绝缘介电材料的介电常数(ϵ_{ins})、以及导电层的介电常数(ϵ_{cond})满足以下的关系:

$$d_{cond} = p \cdot (n_{ins} / (n_{ins} - 1)) \cdot (\epsilon_{cond} / \epsilon_{ins}) \cdot d_{ins} \quad \text{其中 } p \geq 3 \quad (6)。$$

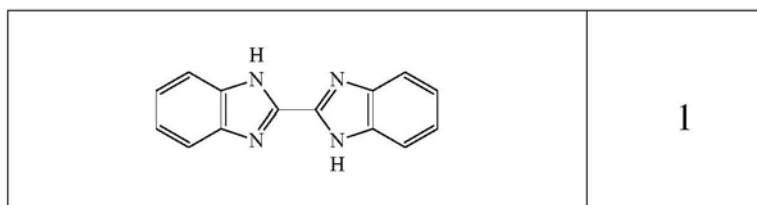
2. 根据权利要求1所述的能量储存器件,其中,所述绝缘层是结晶的。

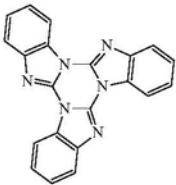
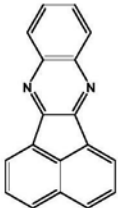
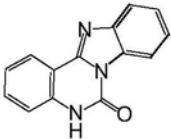
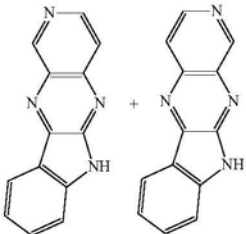
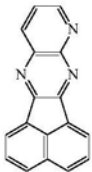
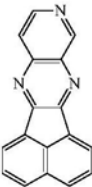
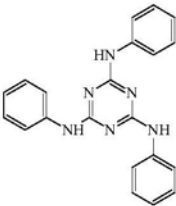
3. 根据权利要求1所述的能量储存器件,其中,所述绝缘层包括以下一般结构式I的改性有机化合物:

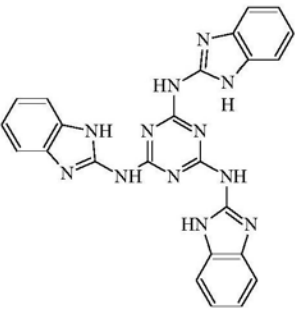
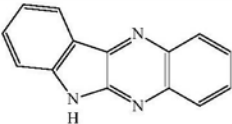
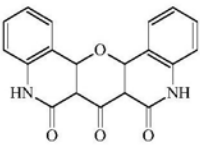
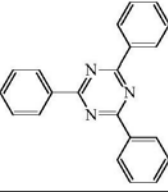
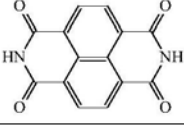
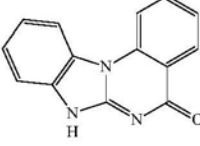
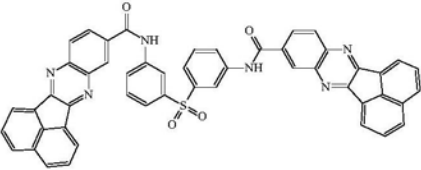
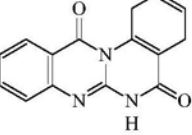
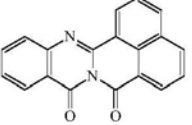


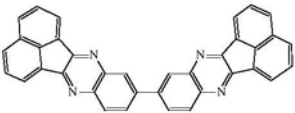
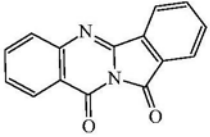
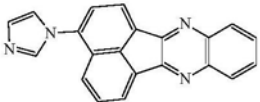
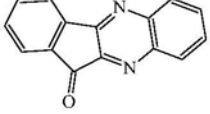
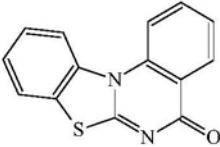
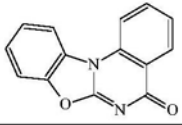
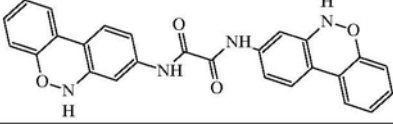
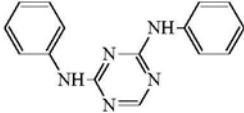
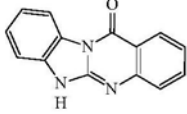
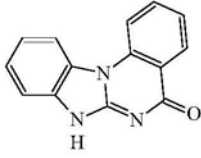
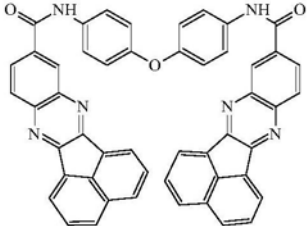
其中,Cor是具有共轭的 π -体系的多环有机化合物,M是改性官能团;n是所述改性官能团的个数,其中n大于等于1。

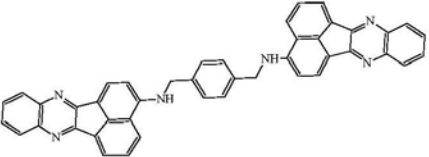
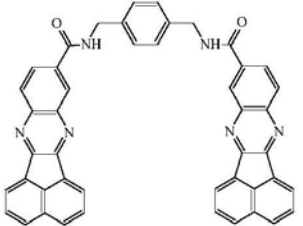
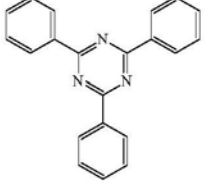
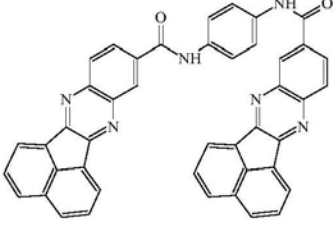
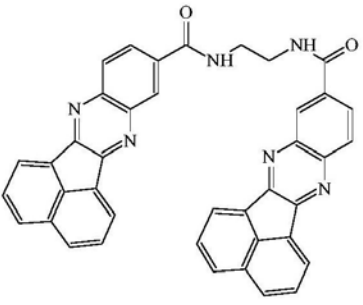
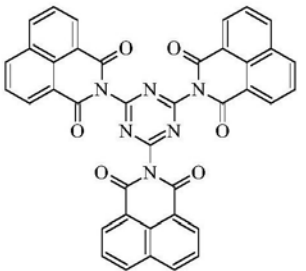
4. 根据权利要求3所述的能量储存器件,其中所述多环有机化合物选自含苯低聚物、咪唑、吡唑、茚、三嗪、靛蒽醌,并且所述多环有机化合物具有选自以下的结构1~44中的一般结构式,

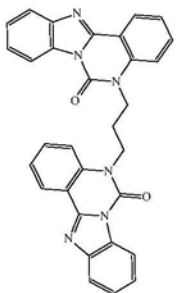
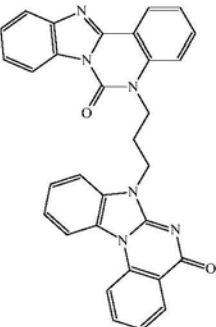
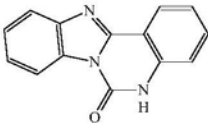
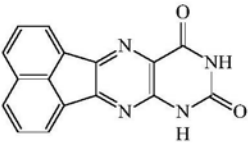

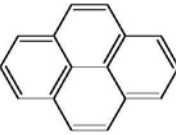
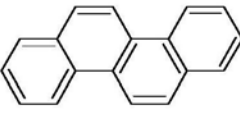
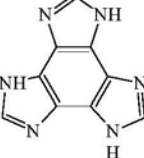


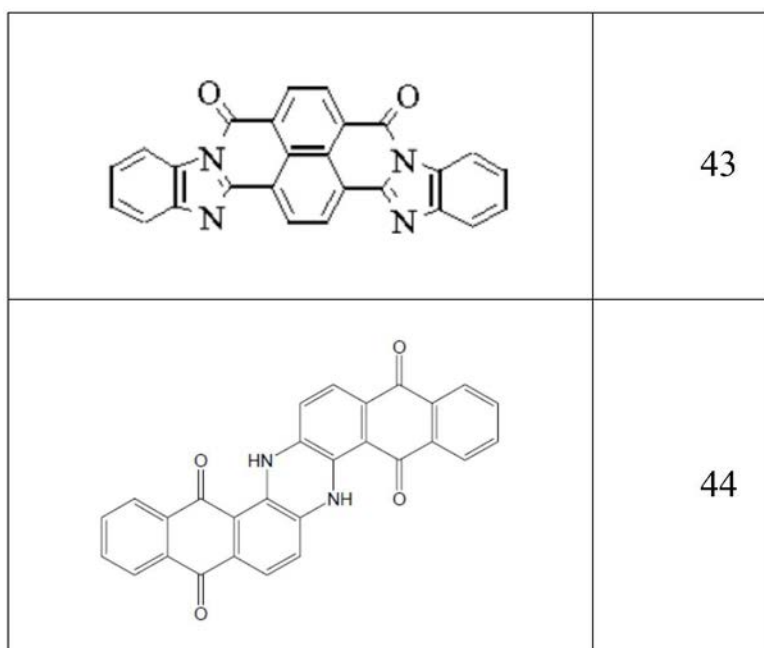
	2
	3
	4
	5
	6
	7
	8

	9
	10
	11
	12
	13
	14
	15
	16
	17

	18
	19
	20
	21
	22
	23
	24
	25
	26
	27
	28

	29
	30
	31
	32
	33
	34

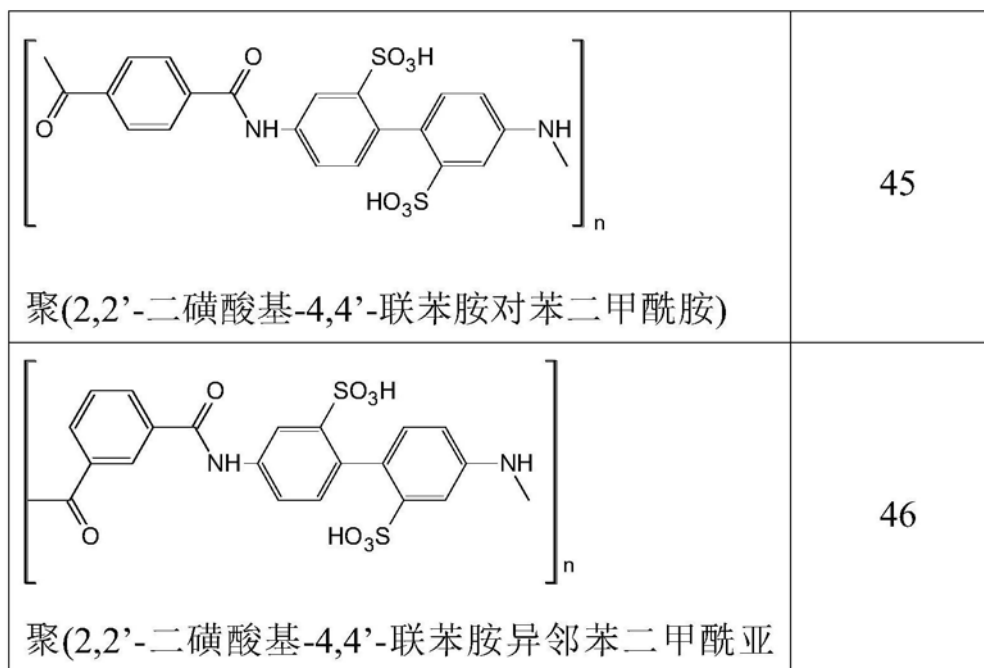
	35
	36
	37
	38
	39
	40
	41
	42

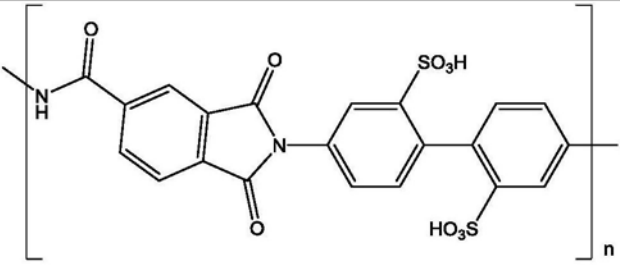
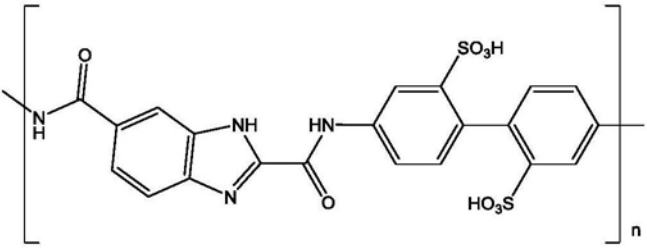
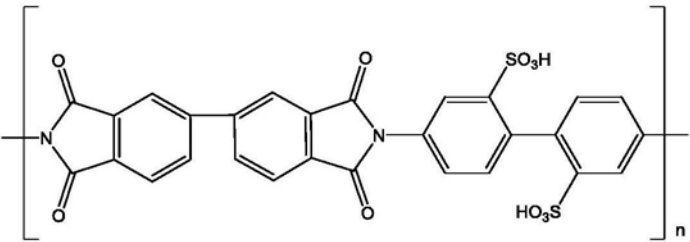
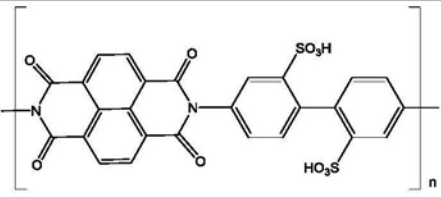


5. 根据权利要求3所述的能量储存器件,其中所述改性官能团选自烷基、芳基、取代烷基、取代芳基以及它们的任意组合。

6. 根据权利要求1所述的能量储存器件,其中所述绝缘层包括选自氟烷基、聚乙烯、克维拉、聚偏氟乙烯-六氟丙烯、聚丙烯、含氟聚丙烯、聚二甲基硅氧烷的聚合物材料。

7. 根据权利要求1所述的能量储存器件,其中,所述绝缘层包括由选自以下的结构45-50中的单元形成的聚合物材料:



胺)	
 <p>聚(2,2'-二磺酸基-4,4'-联苯胺 1,3-二氧-异吡啶啉-5-甲酰胺)</p>	47
 <p>聚(2,2'-二磺酸基-4,4'-联苯胺 1H-苯并咪唑-2,5-二甲酰胺)</p>	48
 <p>聚(2,2'-二磺酸基-4,4'-联苯胺 3,3',4,4'-联苯基四甲酸二酰亚胺)</p>	49
 <p>聚(2,2'-二磺酸基-4,4'-联苯胺 1,4,5,8-萘四甲酸二酰亚胺)</p>	50

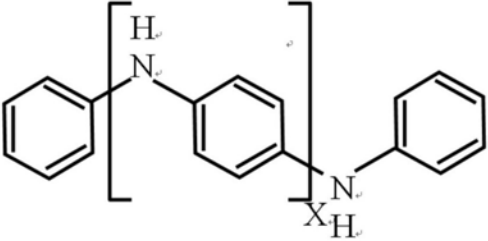
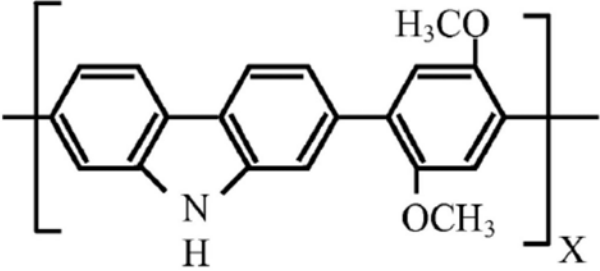
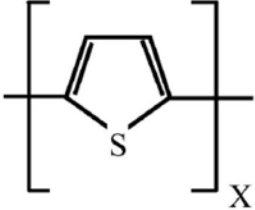
8. 根据权利要求1所述的能量储存器件,其中所述导电层是结晶的。
9. 根据权利要求1所述的能量储存器件,其中所述导电层包括具有分子导电性的材料。
10. 根据权利要求1所述的能量储存器件,其中所述导电层包括导电性的低聚物。
11. 根据权利要求10所述的能量储存器件,其中所述导电性的低聚物的纵轴大致垂直

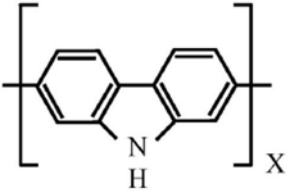
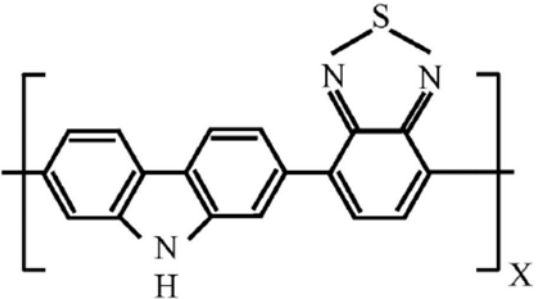
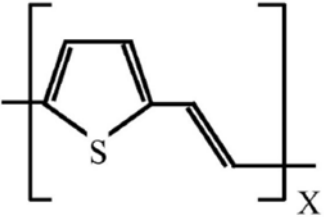
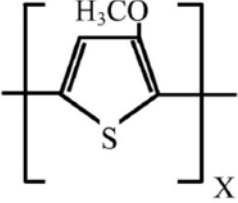
于所述电极。

12. 根据权利要求10所述的能量储存器件, 其中所述导电性的低聚物的纵轴大致平行于所述电极。

13. 根据权利要求10所述的能量储存器件, 其中所述导电性的低聚物大致具有横向平移对称性。

14. 根据权利要求10所述的能量储存器件, 其中所述导电性的低聚物选自以下的结构51~57:

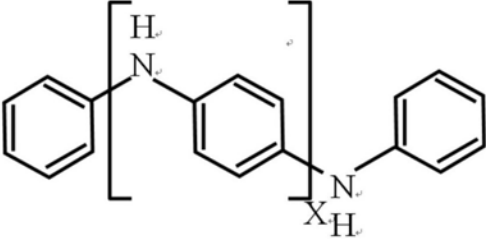
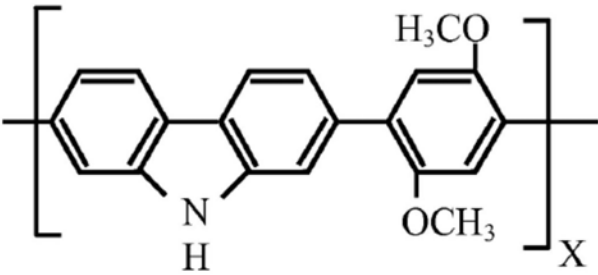
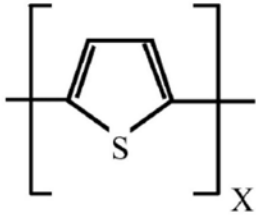
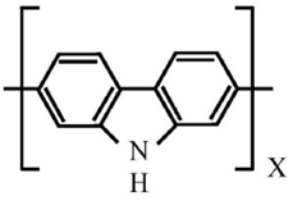
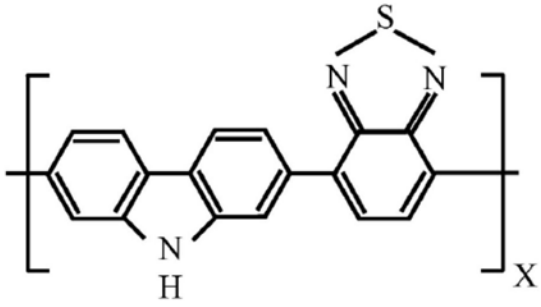
	51
	52
	53

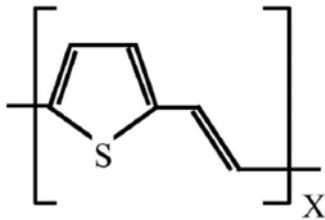
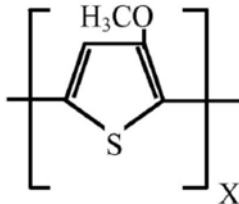
	54
	55
	56
	57

其中,X=2、3、4、5、6、7、8、9、10、11或12。

15. 根据权利要求1所述的能量储存器件,其中所述导电层包括低分子量的导电聚合物。

16. 根据权利要求15所述的能量储存器件,其中所述低分子量的导电聚合物具有选自以下的结构51~57的单体:

	51
	52
	53
	54
	55

	56
	57

其中, $X=2,3,4,5,6,7,8,9,10,11$ 或 12 。

17. 根据权利要求10所述的能量储存器件, 其中所述导电性的低聚物还包括取代基并由以下一般结构式II表示:

(导电性的低聚物) $--R_q$ (II)

其中, R_q 是一组取代基, q 是所述组 R_q 中的取代基 R 的个数, q 等于 $1,2,3,4,5,6,7,8,9$ 、或 10 。

18. 根据权利要求17所述的能量储存器件, 其中所述取代基 R 独立地选自烷基、芳基、取代烷基、取代芳基以及它们的任意组合。

19. 根据权利要求1所述的能量储存器件, 其中所述电极包括 Pt 、 Cu 、 Al 、 Ag 和/或 Au 。

20. 根据权利要求1所述的能量储存器件, 其中所述电极包含铜, m 等于 3 , 所述绝缘介电材料A包括聚乙烯, 所述导电材料B包括聚苯胺 (PANI), 绝缘层厚度为 $d_{ins}=25nm$, 导电层厚度 $d_{cond}=50\mu m$, 击穿电压 V_{bd} 大致为 $2V$ 。

21. 根据权利要求1所述的能量储存器件, 其中所述电极包含铜, m 等于 7 , 所述绝缘介电材料包括聚乙烯, 所述导电材料包括聚苯胺 (PANI), 绝缘层厚度为 $d_{ins}=25nm$, 导电层厚度 $d_{cond}=50\mu m$, 击穿电压 V_{bd} 大致为 $4V$ 。

能量储存器件及其制造方法

[0001] 本申请是申请日为2015年5月12日、申请号为201580025146.4、发明名称为“能量储存器件及其制造方法”(PCT/US2015/030415,进入国家阶段日期2016年11月14日)之申请的分案申请。本申请要求于2014年5月12日提交的美国临时申请第61/991861号的权益,其通过引用整体并入本文中。

技术领域

[0002] 本发明一般性地涉及电子电路的无源部件,更详细地说,涉及能量储存器件及其制造方法。

背景技术

[0003] 电容器是一种无源电子部件,其用于储存静电场形式的能量,包括被介电层分隔的一对电极。在两个电极之间存在电势差时,在介电层中存在电场。该电场储存能量,理想的电容器的特征在于单一的固定电容值,其是每个电极上的电荷与电极之间的电势差之比。实际上,少量的泄漏电流会流过电极之间的该介电层。电极和引线产生等效的串联电阻,介电层对引起击穿电压的电场强度具有限制。最简单的能量储存器件由被介电常数为 ϵ 的介电层分隔的两个平行电极组成,每个电极具有面积 S 并且相互分开距离 d 。电极被认为均匀地扩展为面积 S ,可以用以下的公式表示表面电荷密度: $\pm\rho=\pm Q/S$ 。由于电极的宽度比间隔(距离) d 大很多,因而接近电容器中心的电场是均匀的,量级 $E=\rho/\epsilon$ 。电压定义为电极之间的电场的线性积分。理想的电容器的特征在于由以下公式(1)定义固定电容量 C ,

$$[0004] \quad C=Q/V \quad (1)$$

[0005] 其表明面积越大则电容量越大,而距离越大则电容量越小。因此,用高介电常数的材料制作的器件具有最大的电容量。

[0006] 被称为击穿强度 E_{bd} 的特征电场是使电容器中的介电层变得导电的电场。这时产生的电压被称为器件的击穿电压,由电极之间的介电强度和间隔的乘积给出。

$$[0007] \quad V_{bd}=E_{bdd} \quad (2)$$

[0008] 电容器所储存的最大体积能量密度受限于与 $\sim\epsilon \cdot E_{bd}^2$ 成正比的值,其中, ϵ 是介电常数, E_{bd} 是击穿强度。因此,为了提高电容器所储存的能量,必须提高电介质的介电常数 ϵ 和击穿强度 E_{bd} 。

[0009] 在高电压应用下,必须使用更大的电容。有一些因素可以显著地降低击穿电压。在这些应用中导电电极的几何形状是重要的。特别地,尖锐的边缘或尖端局部地极大提高电场强度并且能够导致局部击穿。一旦在任意一点开始局部击穿,则击穿会很快地“铺满”整个介电层,直到到达相反电极而引起短路。

[0010] 一般如下地产生介电层的击穿。电场的强度变得高到从介电材料的原子释放电子,使它们将电流从一个电极传导到另一个电极。在半导体器件中会观察到存在于电介质中的杂质或结晶结构的缺陷能够造成雪崩击穿。

[0011] 介电材料的另一个重要的特征是其介电常数。不同种类的电介质材料被用于电容

器,包括不同类型的陶瓷、聚合物膜、纸、以及电解质电容器。最广泛使用的聚合物膜材料是聚丙烯和聚脂。提高介电常数使得能够提高体积能量密度,这使其为一个重要的技术课题。

[0012] 用在磺化十二烷基苯(DBSA)存在下的聚丙烯酸(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复合材料,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起到聚合物稳定剂的作用,保护PANI颗粒不会宏观聚集。包含30%重量的PANI的复合材料获得非常高的介电常数约 2.0×10^5 (1kHz时)。研究了PANI含量对复合材料的形态学上的、电介质的、电气特性的影响。在频率范围0.5kHz~10MHz下,分析了介电常数的频率依赖性、介电损耗、损耗因数、电模量。SEM扫描电镜图显示出由很多纳米级的PANI颗粒组成的高PANI含量(即20%重量)的复合材料均匀分布在PAA基质中。高介电常数是源于PANI颗粒的小电容的总和。该材料的缺点是有可能在电场下出现至少一个连续导电路径的渗透和形成,并且在电场增加的情况下,这种情形有概率会增加。在穿过相邻的导电PANI颗粒的至少一个连续路径(途径)形成于电容器的电极之间时,会降低该电容器的击穿电压。

[0013] 通过一种简单的基于溶液的自组装方法来制造掺杂了苯胺低聚物的单晶(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在诸如一维(1-D)的纳米纤维那样的结构能够聚合为高等级结构的地方,可以通过“自底向上”的分层组装来生产不同形态和维数的晶体。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、多孔网、空心球、绞线圈。这些纳米级的晶体与它们的体相对应物相比显示出较强的导电性以及令人感兴趣的结构性能关系例如形状依赖性的结晶度。进而,吸收研究表明通过监控分子溶剂相互作用,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提供一种对有机材料的形状和大小的控制的普通方法。

[0014] 已知一种基于多层结构的能量储存器件。该能量储存器件包括第一和第二电极、包含阻断层和介电层的多层结构。第一阻断层被配置在第一电极和介电层之间,第二阻断层被配置在第二电极和介电层之间。第一和第二阻断层的介电常数都单独地大于介电层的介电常数。图1表示一种示例性的设计,其包括电极1和2、具有由介电材料(3、4、5)构成并被阻断材料的层(6、7、8、9)分隔的多层结构。阻断层6和9被对应地配置在电极1和2的附近,其特征在于介电常数高于介电材料的介电常数。该器件的缺点在于与电极直接接触的高介电常数的阻断层可能导致能量储存器件的破坏。基于复合材料并且包含极化颗粒(例如PANI颗粒)的高介电常数的材料有可能出现渗透现象。所形成的层的多晶结构在晶粒之间的边界具有多个复杂的化学键。在所使用的高介电常数的材料具有多晶结构时,有可能沿着晶粒的边界发生渗透。已知的器件的另一个缺点是对所有层进行真空沉积是一个昂贵的制造工序。

[0015] 电容器作为能量储存器件相对于电化学能量储存设备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功率密度即充电/再充电速率来储存能量,具有长生命

期而很少退化,并且能够充电和放电(周期性)数十万或数百万次。然而,电容器经常并不如电池那样小体积或轻重量地、或者低能量储存成本地储存能量,使得电容器对于一些应用,例如电动汽车不实用。因此,需要一种能量储存技术的改进来提供更高体积和质量能量储存密度、以及较低成本的电容器。

[0016] 本发明所要解决的问题是:进一步提高能量储存器件的所储备的能量的体积和质量密度,同时降低材料和制造工序的成本。

发明内容

[0017] 本发明提供一种能量储存器件,其包括:第一电极;第二电极;固态多层结构,其配置在上述第一电极和第二电极之间。上述电极是平坦的并且平面的,并且布置为相互平行,上述固态多层结构包括m个均质的绝缘层和导电层。上述层被配置得与上述电极平行,上述层具有以下的顺序:A-B-(A-B-...A-B-)A,其中,A是包括绝缘介电材料的绝缘层,B是导电层,m大于等于3。

[0018] 另一方面,本发明提供一种能量储存器件的制造方法,其包括:(a)准备用作电极之一的导电基板的步骤;(b)形成固态多层结构的步骤;(c)在多层结构上形成第二电极的步骤,其中,形成多层结构包括:施加绝缘层和导电层的交替步骤、或共挤出绝缘层和导电层的步骤。

附图说明

[0019] 图1是表示能量储存器件的示意图。

[0020] 图2是表示根据本发明的一个实施方式的能量储存器件的示意图。

[0021] 图3是表示根据本发明的另一个实施方式的能量储存器件的示意图。

具体实施方式

[0022] 已进行了本发明的实施方式的一般描述,通过参照以下的具体优选实施方式能够进一步了解本发明,但其只是说明而并不限定所附权利要求的范围。

[0023] 在此公开一种能量储存器件。根据其应用,绝缘介电材料的介电常数 ϵ_{ins} 可以处于宽的范围;在大多数应用中,该范围为大约2到25。绝缘层包括其特征为大于4eV的带隙、以及击穿电场强度的范围为大约0.01V/nm到大于2.5V/nm的材料。由于高极化性,导电材料与绝缘介电材料的介电常数相比具有较高的介电常数 ϵ_{cond} 。因此,包括导电材料的该层具有介电常数 ϵ_{cond} ,其比绝缘层的材料的介电常数 ϵ_{ins} 高10-100000倍。因此,绝缘层的电场强度 E_{ins} 和导电层的电场强度 E_{cond} 满足以下的比例: $E_{cond} = (\epsilon_{ins}/\epsilon_{cond}) \cdot E_{ins}$ 。因此,电场强度 E_{cond} 比电场强度 E_{ins} 小很多。因此,为了提高能量储存器件的工作电压,必须增加绝缘层的个数。

[0024] 用以下表达式确定了根据本发明的能量储存器件的电容:

$$C = [d_{ins} \cdot n_{ins} / (\epsilon_0 \epsilon_{ins} S) + d_{cond} \cdot (n_{ins} - 1) / (\epsilon_0 \epsilon_{cond} \cdot S)]^{-1} =$$

$$= \epsilon_0 \cdot S \cdot [d_{ins} \cdot n_{ins} / \epsilon_{ins} + d_{cond} \cdot (n_{ins} - 1) / \epsilon_{cond}]^{-1} \quad (3)$$

[0027] 其中, d_{ins} 是绝缘层的厚度, d_{cond} 是导电层的厚度, n_{ins} 是绝缘层的个数, ϵ_0 是真空介电常数。

[0028] 根据公式(3),如果以下的不等式成立,则高介电常数的层决定了能量储存器件的电容的值:

[0029] $d_{\text{cond}} \gg (n_{\text{ins}} / (n_{\text{ins}} - 1)) \cdot (\epsilon_{\text{cond}} / \epsilon_{\text{ins}}) \cdot d_{\text{ins}}$ 或者

[0030] $d_{\text{cond}} = p \cdot (n_{\text{ins}} / (n_{\text{ins}} - 1)) \cdot (\epsilon_{\text{cond}} / \epsilon_{\text{ins}}) \cdot d_{\text{ins}}$ 其中 $p \geq 3$ (4)

[0031] 如果 $n_{\text{ins}} \gg 1$ 则 $d_{\text{cond}} = p \cdot (\epsilon_{\text{cond}} / \epsilon_{\text{ins}}) \cdot d_{\text{ins}}$ (5)

[0032] 因此,绝缘层提供了电容器的高击穿电压,导电层提供了多层结构的高介电常数。

[0033] 在本发明的一些实施方式中,基于所使用的材料和生产工序,固态绝缘介电层可以具有范围为非晶和结晶固态层之间的不同的结构。

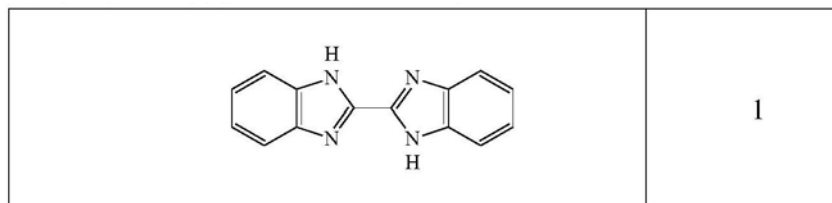
[0034] 在所述的能量储存器件的一个实施方式中,绝缘层包括由以下的一般结构式I所示的改性有机化合物:

[0035] $\{\text{Cor}\} (\text{M})_n$, (I)

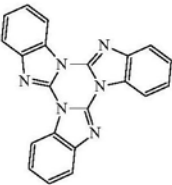
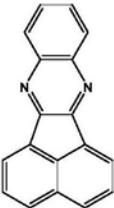
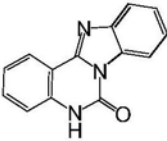
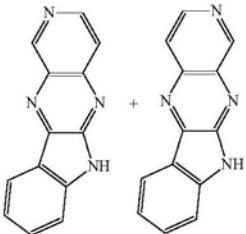
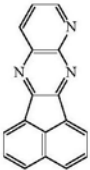
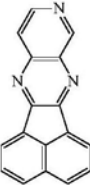
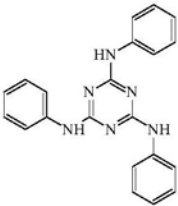
[0036] 其中,Cor是具有共轭的 π 体系的多环有机化合物;M是改性官能团;n是改性官能团的个数,其中,n为 ≥ 1 。在本发明的一个实施方式中,多环有机化合物选自包括含苯低聚物、咪唑、吡唑、茚、三嗪、靛萘醌的列表,并具有选自表1所示的结构1~44中的一般结构式。

[0037] 表1绝缘层的多环有机合成物的例子

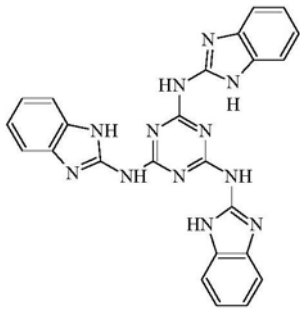
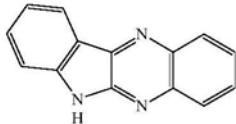
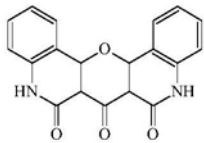
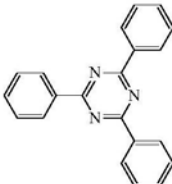
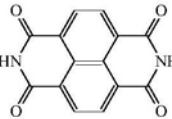
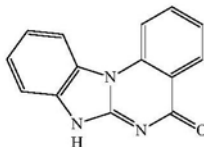
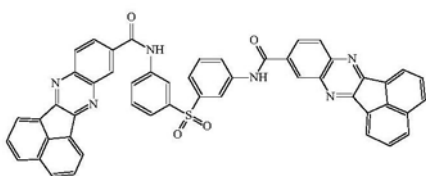
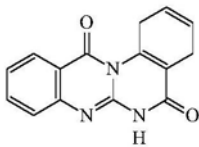
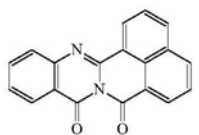
[0038]



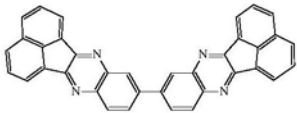
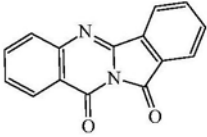
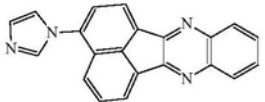
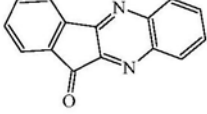
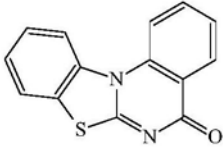
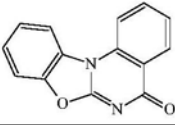
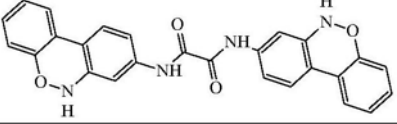
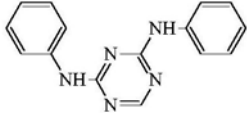
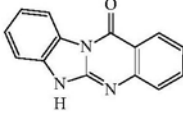
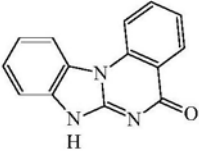
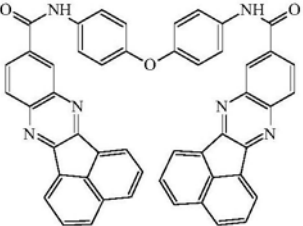
[0039]

	2
	3
	4
	5
	6
	7
	8

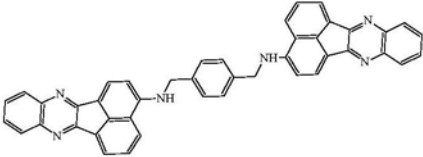
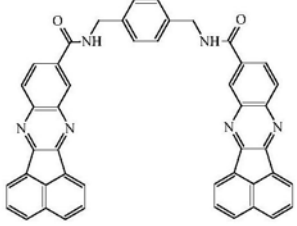
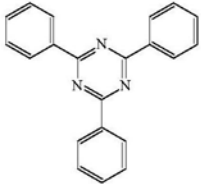
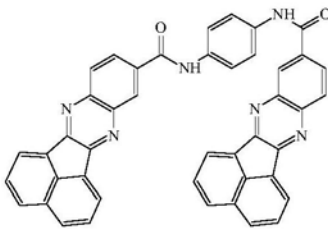
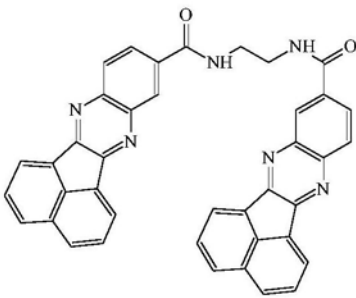
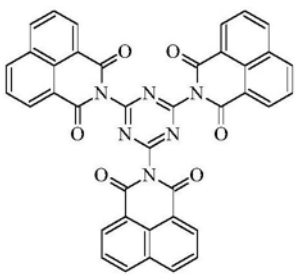
[0040]

	9
	10
	11
	12
	13
	14
	15
	16
	17

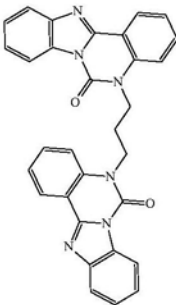
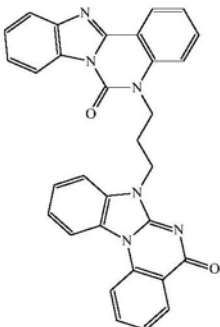
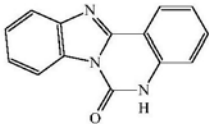
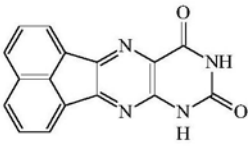

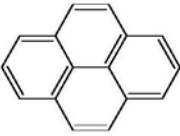
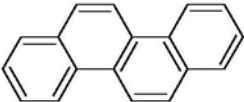
[0041]

	18
	19
	20
	21
	22
	23
	24
	25
	26
	27
	28

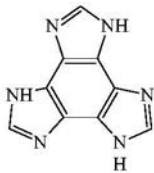
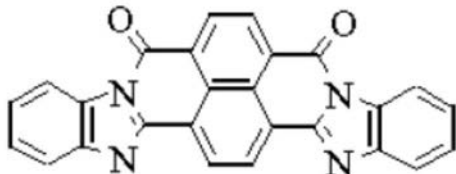
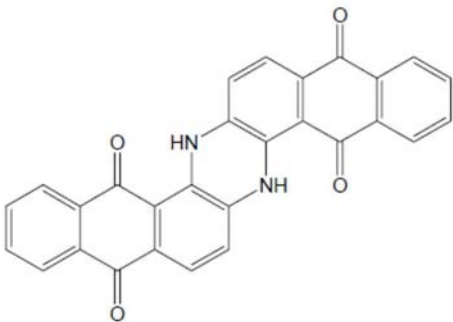
[0042]

	29
	30
	31
	32
	33
	34
	35

[0043]

	
	36
	37
	38
	39
	40
	41

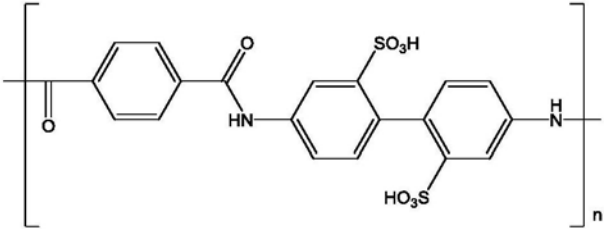
[0044]

	42
	43
	44

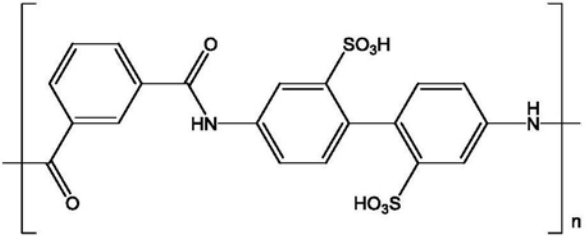
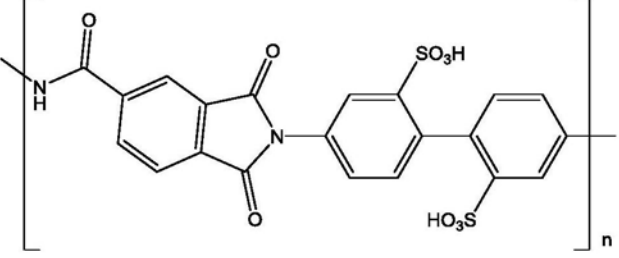
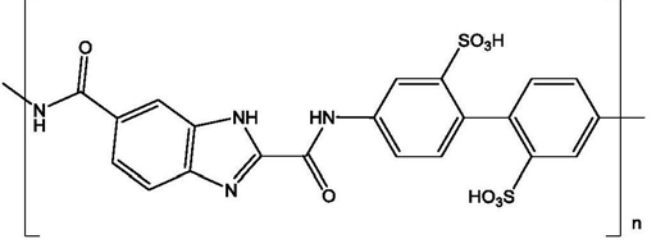
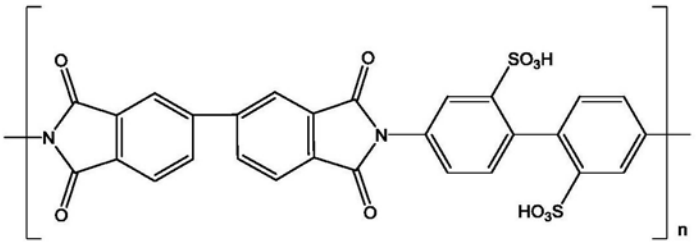
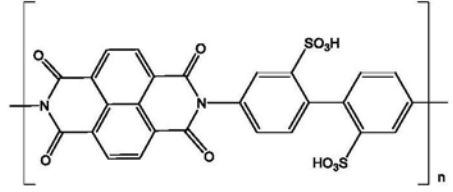
[0045] 在本发明的另一个实施方式中,改性官能团选自包括烷基、芳基、取代烷基、取代芳基、以及它们的任意组合的列表。改性官能团在制造阶段提供对有机化合物的可溶性,并且对电容器的固态绝缘层提供附加的绝缘性能。在本发明的另一个实施方式中,绝缘层包括选自包括氟烷基、聚乙烯、聚偏氟乙烯-六氟丙烯、聚丙烯、含氟聚丙烯、聚二甲硅氧烷的列表中的聚合物材料。在本发明的进而另一个实施方式中,绝缘层包括由基于选自表2给出的结构45~50的聚合物形成的聚合物材料。

[0046] 表2. 绝缘层的聚合物的例子

[0047]

 <p>聚(2,2'-二磺酸基-4,4'-联苯胺对苯二甲酰胺)</p>	45
---	----

[0048]

 <p>聚(2,2'-二磺酸基-4,4'-联苯胺异邻苯二甲酰亚胺)</p>	46
 <p>聚(2,2'-二磺酸基-4,4'-联苯胺 1,3-二氧-异吲哚啉-5-甲酰胺)</p>	47
 <p>聚(2,2'-二磺酸基-4,4'-联苯胺 1H-苯并咪唑-2,5-二甲酰胺)</p>	48
 <p>聚(2,2'-二磺酸基-4,4'-联苯胺 3,3',4,4'-联苯基四甲酸二酰亚胺)</p>	49
 <p>聚(2,2'-二磺酸基-4,4'-联苯胺 1,4,5,8-萘四甲酸二酰亚胺)</p>	50

[0049] 该列出的材料用于绝缘层,其提供不小于0.1伏每纳米的高电场强度。

[0050] 各种各样的导体和半导体的(共轭)聚合物可以用作本发明的导电层。该各种聚合物具有独特的特性组,将金属和半导体的电气特性与聚合物的加工优势和机械特性结合起来,参见A.J.Heeger等的“导电和金属聚合物”,牛津研究生课本,牛津出版社,2010

(A.J.Heeger,et al.,“Semiconducting and Metallic Polymers.”,Oxford Graduate Texts,Oxford Press,2010)。

[0051] 对于所述的能量储存器件,根据所使用的材料和生产工序,固态导电层可以具有范围在非晶和结晶的固态层之间的不同的结构。

[0052] 在本发明的一个实施方式中,导电层是结晶的。

[0053] 在本发明的另一个实施方式中,导电层包括具有分子导电性的材料。具有分子导电性的导电材料是指以下的材料,其包含电荷在外部电场的作用下在这些分子的范围内移动的有机分子。作为移动电荷在该分子内位移的结果,形成沿着电场取向的电偶极子(Jean-Pierre Farges,有机导体,基础和应用,Marcell-Dekker公司,纽约,1994(Jean-Pierre Farges,Organic Conductors,Fundamentals and applications,Marcell-Dekker Inc.NY.1994))。

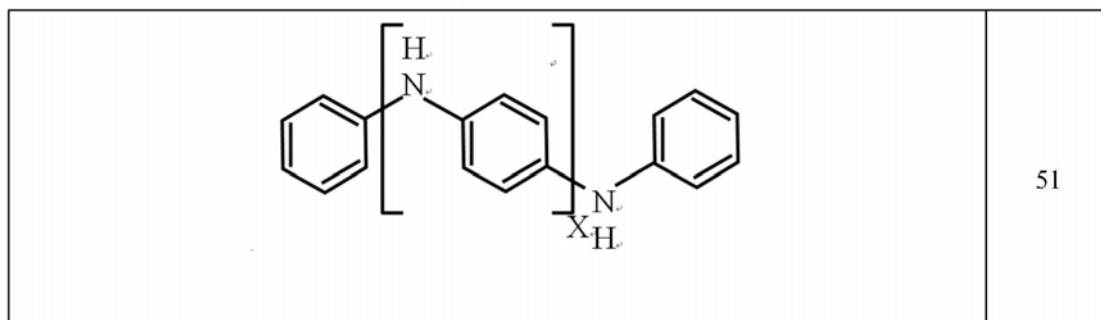
[0054] 在本发明的一个实施方式中,导电层包括导电低聚物。在本发明的另一个实施方式中,导电低聚物的纵轴与电极表面大致垂直。在本发明的进而另一个实施方式中,导电低聚物的纵轴与电极表面大致平行。

[0055] 在本发明的另外一个实施方式中,包含导电低聚物的导电层大致具有横向平移对称性。对象的平移对称性是指偏移一定向量不改变该对象。

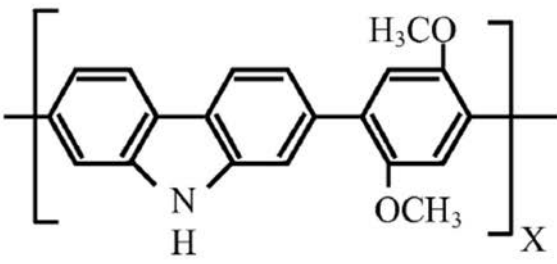
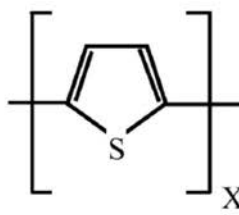
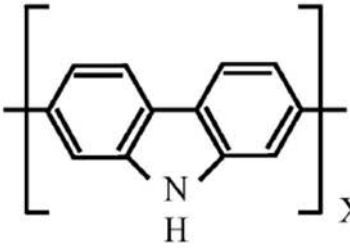
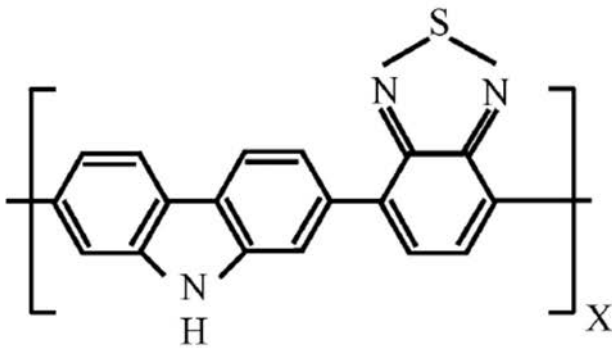
[0056] 在本发明的一个实施方式中,导电低聚物选自包括与表3给出的结构51~57中的一个对应的以下结构式的列表。

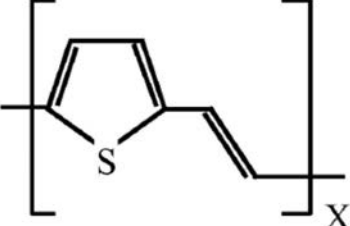
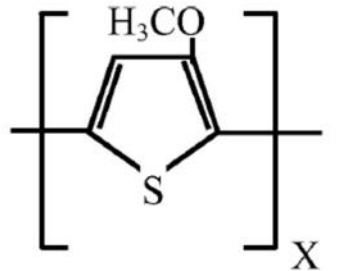
[0057] 表3.导电层的聚合物的例子

[0058]



[0059]

	52
	53
	54
	55

		56
[0060]		57

[0061] 其中, $X=2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、$ 或 12 。

[0062] 在本发明的能量储存器件的另一个实施方式中,导电层包括低分子量的导电聚合物。在本发明的另一个实施方式中,低分子量导电聚合物包含选自表3所示的结构50~56中的单体。在所述的能量储存器件的另一个实施方式中,导电低聚物还包括取代基,其由以下的一般结构式II所描述:

[0063] (导电低聚物) $--R_q$ (II)

[0064] 其中, R_q 是一组取代基, q 是组 R_q 中的取代基 R 的个数, $q=1、2、3、4、5、6、7、8、9、$ 或 10 。在本发明的进而另一个实施方式中,取代基 R 独立地选自包括烷基、芳基、取代烷基、取代芳基、以及它们的任意组合的列表。

[0065] 在本发明的进而另一个实施方式中,绝缘层的厚度 (d_{ins})、导电层的厚度 (d_{cond})、绝缘层的个数 ($n_{ins} \geq 2$)、绝缘介电材料的介电常数 (ϵ_{ins})、以及导电层的介电常数 (ϵ_{cond}) 满足以下的关系:

[0066] $d_{cond} = p \cdot (n_{ins} / (n_{ins} - 1)) \cdot (\epsilon_{cond} / \epsilon_{ins}) \cdot d_{ins}$ 其中 $p \geq 3$ (6)

[0067] 所述的能量储存器件的电极可以由任意的适合材料构成,包括但不限于Pt、Cu、Al、Ag、或Au。

[0068] 可以通过以下的各种制造方法生产所述的能量储存器件,一般包括以下步骤:a) 准备用作一个电极的导电基板;b) 生成多层结构;c) 在多层结构上生成第二电极。生成多层结构包括以下步骤,即施加绝缘层和导电层的交替步骤、或对层进行共挤出的步骤。

[0069] 在本发明的一个实施方式中,生成多层结构的交替步骤包括:顺序交替地施加液体的绝缘层和导电层的溶液,其中,在每次施加后进行干燥而形成固态的绝缘层和导电层的步骤。根据能量储存器件的设计要求,特别是根据多层结构的层数,重复进行交替施加步骤直到多层结构的生成完成。在该实施方式中,绝缘层被生成为多层结构的第一层和最后一层,使得直接与电极接触。

[0070] 在本发明的一个实施方式中,生成多层结构的交替步骤包括顺序交替地施加绝缘

层和导电层的熔化物,其中,在每次施加后,进行将其冷却而形成固态的绝缘层和导电层的步骤。根据能量储存器件的设计要求,特别是根据多层结构的层数,重复进行交替施加步骤直到多层结构的生成完成。在该实施方式中,绝缘层被生成为多层结构的第一层和最后一层,使得直接与电极接触。

[0071] 在本发明的另一个实施方式中,层的共挤出步骤包括将顺序地包含交替的导电材料和绝缘介电材料的液体层的组共挤出到基板上的步骤,然后进行干燥而形成固态的多层结构。

[0072] 在本发明的另一个实施方式中,对层进行共挤出的步骤包括将顺序地包含交替的导电材料和绝缘介电材料的熔化物的层的组共挤出到基板上的步骤,然后干燥而形成固态多层结构。

[0073] 根据能量储存器件的设计,特别是根据多层结构的层数,可以在一个步骤中完成挤出,或重复进行直到多层结构的形成完成。该绝缘层被形成得与电极直接接触。

[0074] 为了能够更容易理解本发明,参照以下的实施例,以下实施例旨在说明本发明,但并不旨在限制范围。

[0075] 实施例1

[0076] 实施例1说明一种能量储存器件,其包括具有2个绝缘层和1个导电层的固态多层结构。

[0077] 图2示出能量储存器件的设计,包括电极10和11、固态多层结构,该固态多层结构包括被由导电材料构成的一个层(12)分隔的绝缘介电材料的2个层(13和14)。使用聚苯胺(PANI)作为导电材料,使用聚乙烯作为绝缘介电材料。绝缘层的厚度是 $d_{\text{ins}}=25\text{nm}$ 。电极10和11由铜构成。聚乙烯的介电常数等于2.2(即 $\epsilon_{\text{ins}}=2.2$)。1微米厚度的击穿电压是 $V_{\text{bd}}=40$ 千伏(0.04V/nm),因此,25nm厚度的聚乙烯膜所具有的击穿电压等于1伏特。因此,电容器的工作电压不超过每层厚度为25nm的两个绝缘层的击穿电压 V_{bd} ,其大致等于2V。对于导电聚合物材料(聚苯胺(PANI)),其介电常数 ϵ_{cond} 等于1000,并且厚度为 $d_{\text{cond}}=50\mu\text{m}$ 。

[0078] 实施例2

[0079] 实施例2说明一种具有交替的绝缘层和导电层的固态多层结构的能量储存器件。

[0080] 图3表示能量储存器件的设计,其包括电极15和16、具有绝缘材料和导电材料的交替层的固态多层结构,其中,绝缘介电材料的层(20、21、22、23)被由导电材料构成的层(17、18、19)分隔。使用聚苯胺(PANI)作为导电材料,使用聚乙烯作为绝缘介电材料。绝缘层的厚度为 $d_{\text{ins}}=25\text{nm}$ 。电极15和16由铜构成。聚乙烯的介电常数等于2.2(即 $\epsilon_{\text{ins}}=2.2$)。1毫米厚度的击穿电压是 $V_{\text{bd}}=40$ 千伏。因此,25nm厚度的聚乙烯膜所具有的击穿电压等于1伏特。因此,电容器的工作电压不超过击穿电压 V_{bd} ,其大致等于4V。对于导电聚合物材料(聚苯胺(PANI)),其介电常数 ϵ_{cond} 等于1000。在该实施例中,包括导电材料的层的厚度被选为 $d_{\text{cond}}=50\mu\text{m}$ 。

[0081] 实施例3

[0082] 实施例3说明根据电容器的工作电压值计算绝缘层的个数和厚度。为了制造工作电压为100V的能量储存器件,就要增加25nm厚的绝缘层的个数、和/或需要层的厚度更高以产生绝缘材料的总厚度为大约2500nm。对于工业应用,在生产使用聚乙烯作为绝缘层而每层的厚度为25nm的能量储存器件时,理想的工作电压就需要多于100层。该估算基于1毫米

的厚度上的击穿电压为 $V_{bd}=40$ 千伏。本实施例中的导电材料的介电常数等于十万(100000)。每个导电层的厚度大约等于300微米。在将目标工作电压提高到1000伏特时,所要求的绝缘层的个数和其厚度增加到 $D=N \times d=25000\text{nm}$,其中D是全部层的总厚度,N是层数,d是每一层的厚度。

[0083] 虽然已经参照具体优选实施方式详细说明了本发明,但本技术领域的普通技术人员将理解,能够在不脱离权利要求的思想和范围的情况下对本发明进行各种修改和改进。

[0084] 以下内容对应于母案申请中的原始权利要求书,现作为说明书的一部分并入此处:

[0085] 1. 一种能量储存器件,其特征在于,包括:

[0086] 第一电极;

[0087] 第二电极;和

[0088] 固态多层结构,其配置在所述第一电极和第二电极之间,

[0089] 其中所述电极是平坦的并且平面的,并且布置为相互平行,以及

[0090] 其中所述固态多层结构包括m个绝缘层和导电层,

[0091] 所述层被配置为与所述电极平行,以及

[0092] 所述层具有以下的顺序:A-B-(A-B-...A-B-)A,

[0093] 其中,A是包括绝缘介电材料的均质的绝缘层,

[0094] B是均质的导电层,并且

[0095] m大于等于3。

[0096] 2. 根据权利要求1所述的能量储存器件,其特征在于,

[0097] 所述绝缘层是结晶的。

[0098] 3. 根据权利要求1所述的能量储存器件,其特征在于,

[0099] 所述绝缘层包括以下一般结构式I的改性有机化合物:

[0100] $\{\text{Cor}\}(\text{M})_n, (\text{I})$

[0101] 其中,Cor是具有共轭的 π -体系的多环有机化合物,M是改性官能团;n是所述改性官能团的个数,其中n大于等于1。

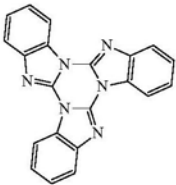
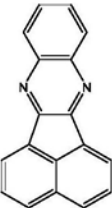
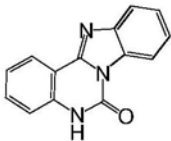
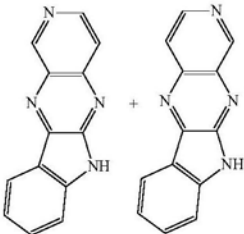
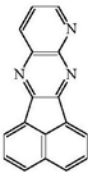
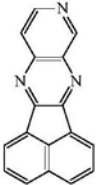
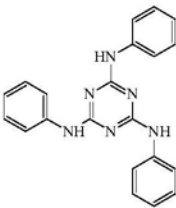
[0102] 4. 根据权利要求3所述的能量储存器件,其特征在于,

[0103] 所述多环有机化合物选自含苯低聚物、咪唑、吡唑、茚、三嗪、靛蒽醌,并且所述多环有机化合物具有选自以下的结构1~43中的一般结构式,

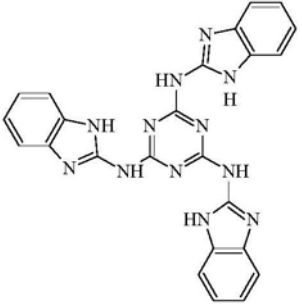
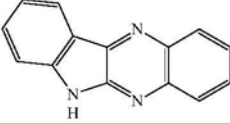
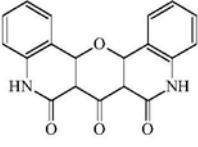
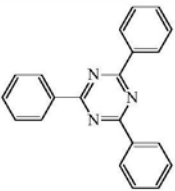
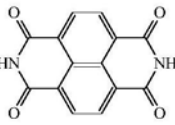
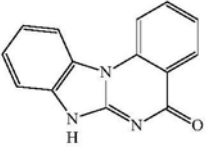
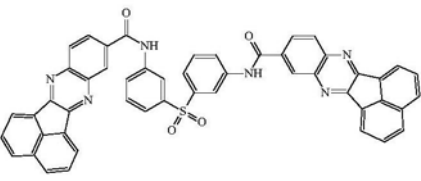
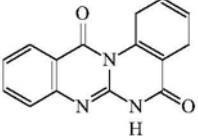
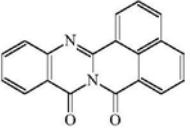
[0104]



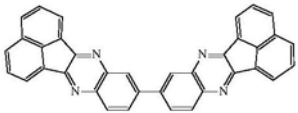
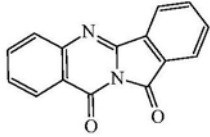
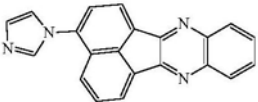
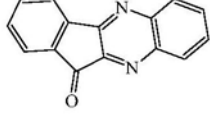
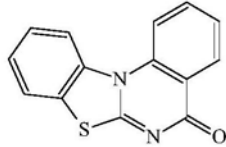
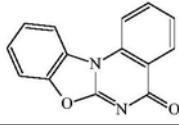
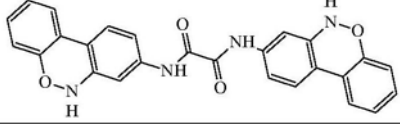
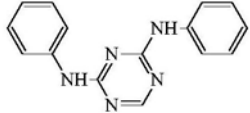
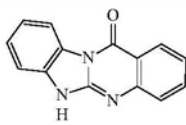
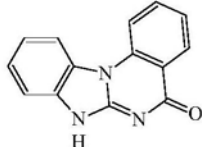
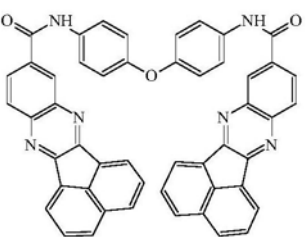
[0105]

	2
	3
	4
	5
	6
	7
	8

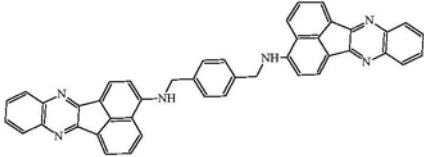
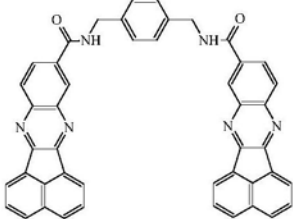
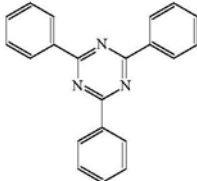
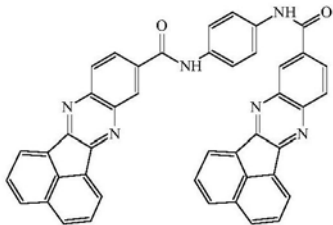
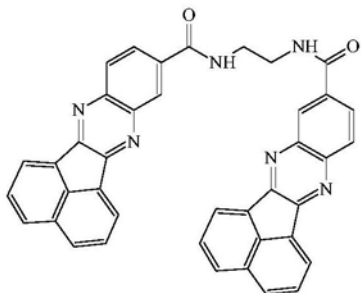
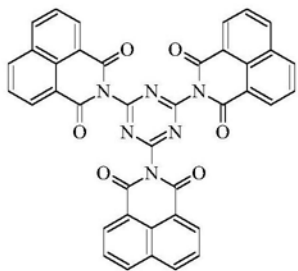
[0106]

	9
	10
	11
	12
	13
	14
	15
	16
	17

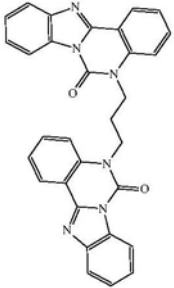
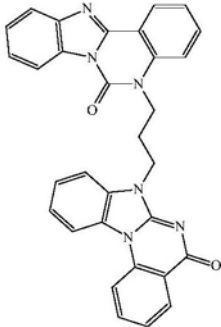
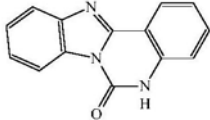
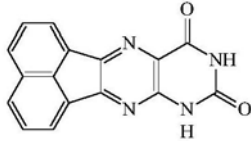

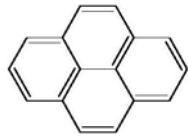
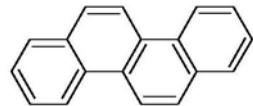
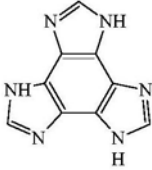
[0107]

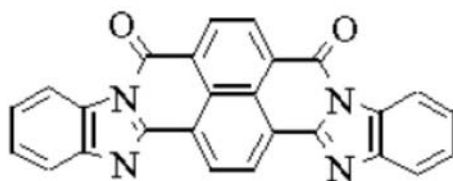
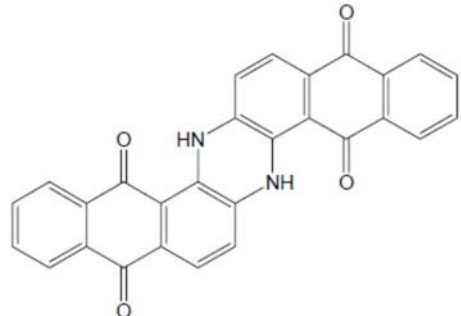
	18
	19
	20
	21
	22
	23
	24
	25
	26
	27
	28

[0108]

	29
	30
	31
	32
	33
	34

[0109]

	35
	36
	37
	38
	39
	40
	41
	41

		42
[0110]		43

[0111] 5. 根据权利要求3所述的能量储存器件,其特征在于,

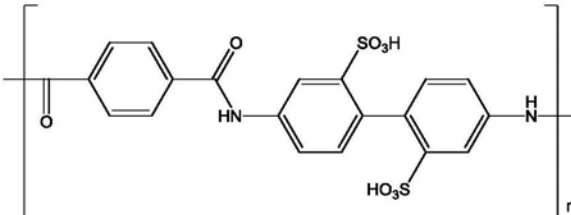
[0112] 所述改性官能团选自烷基、芳基、取代烷基、取代芳基以及它们的任意组合。

[0113] 6. 根据权利要求1所述的能量储存器件,其特征在于,

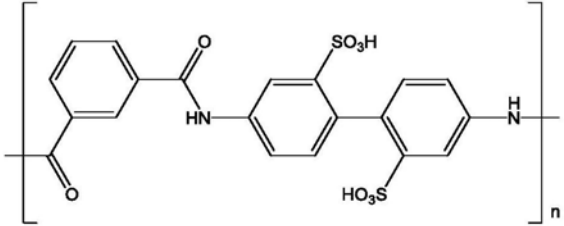
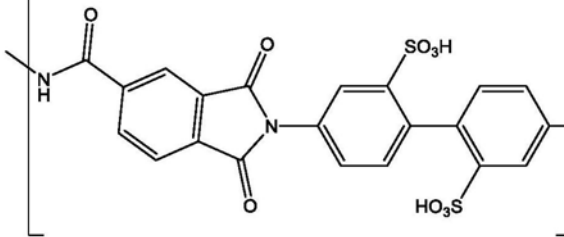
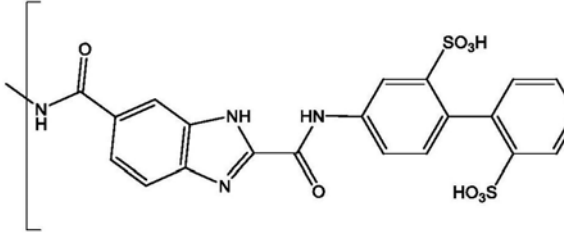
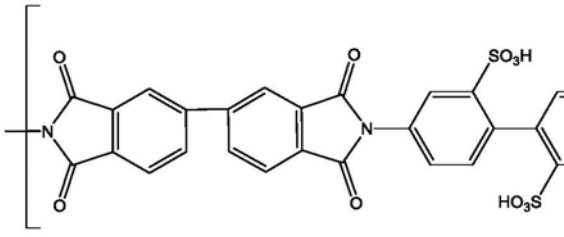
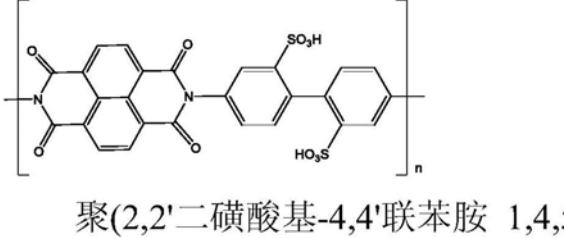
[0114] 所述绝缘层包括选自氟烷基、聚乙烯、克维拉(kevlar)、聚偏氟乙烯-六氟丙烯、聚丙烯、含氟聚丙烯、聚二甲基硅氧烷的聚合物材料。

[0115] 7. 根据权利要求1所述的能量储存器件,其特征在于,

[0116] 所述绝缘层包括由选自以下的结构44-49中的单元形成的聚合物材料。

[0117]	 <p>聚(2,2'-二磺酸基-4,4'-联苯胺对苯二甲酰胺)</p>	44
--------	--	----

[0118]

 <p>聚(2,2'-二磺酸基-4,4'-联苯胺异邻苯二甲酰亚胺)</p>	45
 <p>聚(2,2'-二磺酸基-4,4'-联苯胺 1,3-二氧-异吡啶啉-5-甲酰胺)</p>	46
 <p>聚(2,2'-二磺酸基-4,4'-联苯胺 1H-苯并咪唑-2,5-二甲酰胺)</p>	47
 <p>聚(2,2'-二磺酸基-4,4'-联苯胺 3,3',4,4'-联苯基四甲酸二酰亚胺)</p>	48
 <p>聚(2,2'-二磺酸基-4,4'-联苯胺 1,4,5,8-萘四甲酸二酰亚胺)</p>	49

[0119] 8. 根据权利要求1所述的能量储存器件,其特征在于,所述导电层是结晶的。

[0120] 9. 根据权利要求1所述的能量储存器件, 其特征在于, 所述导电层包括具有分子导电性的材料。

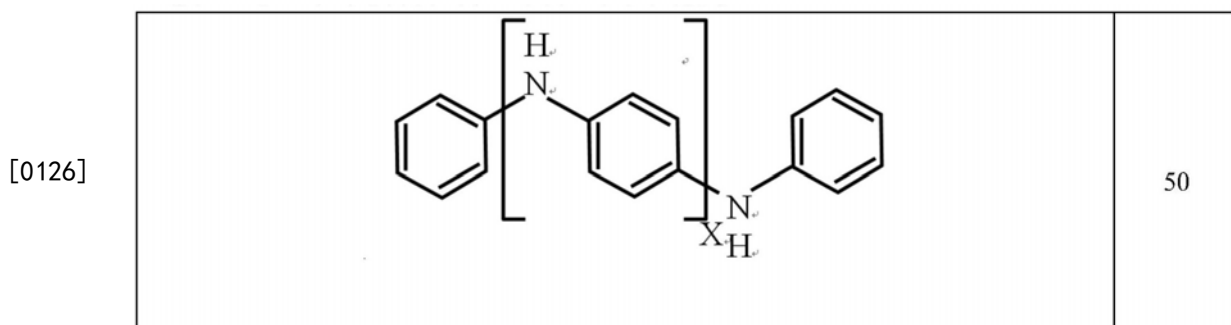
[0121] 10. 根据权利要求1所述的能量储存器件, 其特征在于, 所述导电层包括导电性的低聚物。

[0122] 11. 根据权利要求10所述的能量储存器件, 其特征在于, 所述导电性的低聚物的纵轴大致垂直于所述电极。

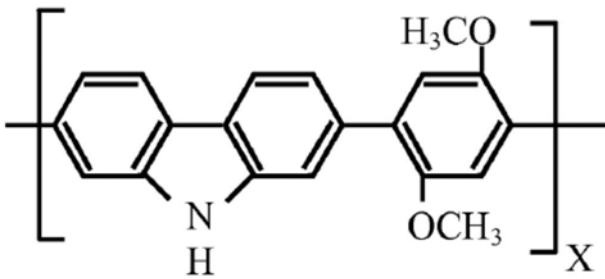
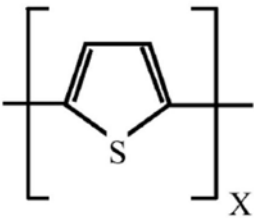
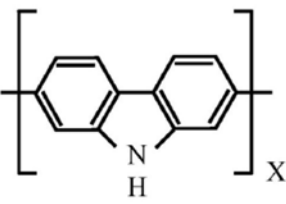
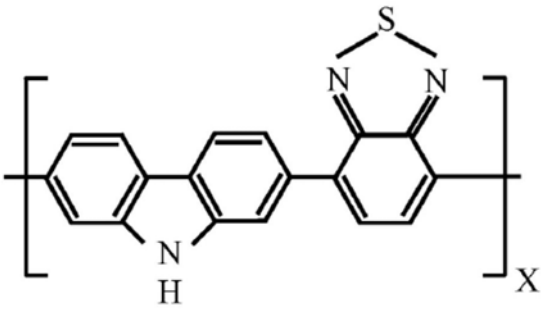
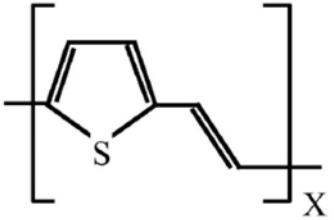
[0123] 12. 根据权利要求10所述的能量储存器件, 其特征在于, 所述导电性的低聚物的纵轴大致平行于所述电极。

[0124] 13. 根据权利要求10所述的能量储存器件, 其特征在于, 所述导电性的低聚物大致具有横向平移对称性。

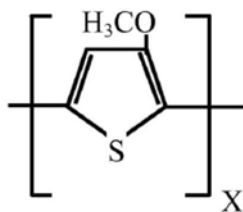
[0125] 14. 根据权利要求10所述的能量储存器件, 其特征在于, 所述导电性的低聚物选自以下的结构50~56:



[0127]

	51
	52
	53
	54
	55

[0128]



56

[0129] 其中, $X=2,3,4,5,6,7,8,9,10,11$ 或 12 。

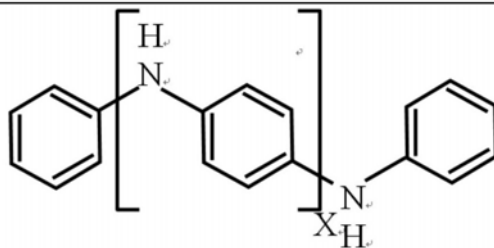
[0130] 15. 根据权利要求1所述的能量储存器件, 其特征在于,

[0131] 所述导电层包括低分子量的导电聚合物。

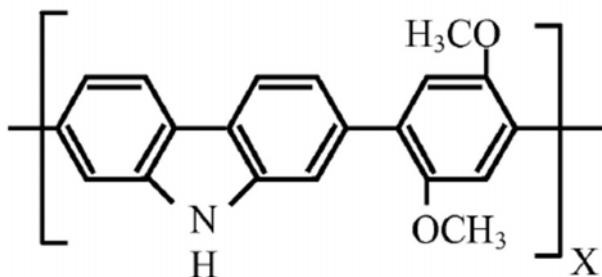
[0132] 16. 根据权利要求15所述的能量储存器件, 其特征在于,

[0133] 所述低分子量的导电聚合物具有选自以下结构50~56中的单体。

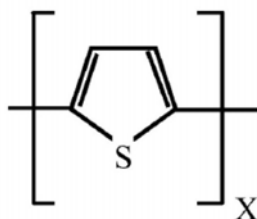
[0134]



50

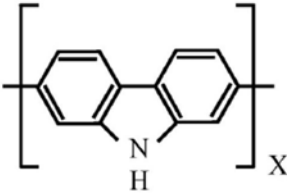
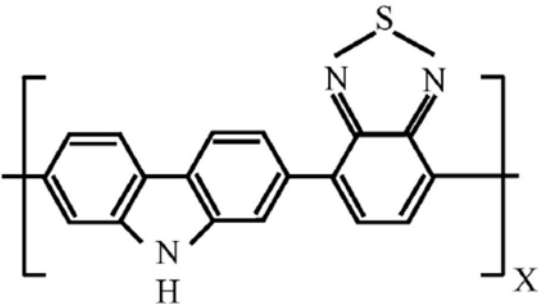
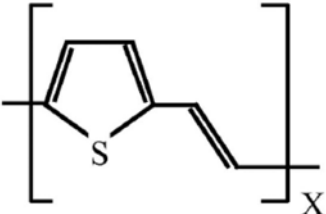
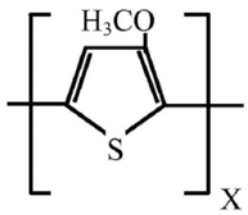


51



52

[0135]

	53
	54
	55
	56

[0136] 其中, $X=2、3、4、5、6、7、8、9、10、11$ 或 12 。

[0137] 17. 根据权利要求10所述的能量储存器件, 其特征在于,

[0138] 所述导电性的低聚物还包括取代基, 并由以下的一般结构式II表示:

[0139] (导电性的低聚物) $--R_q$ (II)

[0140] 其中, R_q 是一组取代基, q 是组 R_q 中的取代基 R 的个数, q 等于 $1、2、3、4、5、6、7、8、9、$ 或 10 。

[0141] 18. 根据权利要求17所述的能量储存器件, 其特征在于,

[0142] 所述取代基 R 独立地选自烷基、芳基、取代烷基、取代芳基以及它们的任意组合。

[0143] 19. 根据权利要求1所述的能量储存器件, 其特征在于,

[0144] 绝缘层厚度(d_{ins})、导电层厚度(d_{cond})、绝缘层的个数($n_{ins} \geq 2$)、绝缘介电材料的介电常数(ϵ_{ins})、导电层的介电常数(ϵ_{cond})满足以下的关系:

[0145] $d_{cond} = p \cdot (n_{ins} / (n_{ins} - 1)) \cdot (\epsilon_{cond} / \epsilon_{ins}) \cdot d_{ins}$ 其中 $p \geq 3$ 。

[0146] 20. 根据权利要求1所述的能量储存器件, 其特征在于,

[0147] 所述电极包含Pt、Cu、Al、Ag、和/或Au。

[0148] 21. 根据权利要求1所述的能量储存器件, 其特征在于,

[0149] 所述电极包含铜, m 等于3, 所述绝缘介电材料A包括聚乙烯, 导电材料B包括聚苯胺(PANI), 绝缘层厚度为 $d_{ins} = 25\text{nm}$, 导电层厚度 $d_{cond} = 50\mu\text{m}$, 击穿电压 V_{bd} 大致为2V。

[0150] 22. 根据权利要求1所述的能量储存器件, 其特征在于,

[0151] 所述电极包含铜, m 等于7, 所述绝缘介电材料包括聚乙烯, 导电材料包括聚苯胺(PANI), 绝缘层厚度为 $d_{ins} = 25\text{nm}$, 导电层厚度 $d_{cond} = 50\mu\text{m}$, 击穿电压 V_{bd} 大致为4V。

[0152] 23. 一种能量储存器件的制造方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

[0153] a) 准备用于第一电极的导电基板;

[0154] b) 在所述第一电极上形成多层结构; 以及

[0155] c) 在所述多层结构上形成第二电极,

[0156] 其中形成多层结构的步骤包括: 施加绝缘层和施加导电层的交替步骤、或共挤出绝缘层和导电层的步骤。

[0157] 24. 根据权利要求23所述的能量储存器件的制造方法, 其特征在于,

[0158] 形成多层结构的步骤b) 包括: 施加绝缘材料的溶液和施加导电材料的溶液的交替步骤, 其中,

[0159] 在所述两个施加步骤之后为干燥以形成固态的绝缘层和固态的导电层的步骤, 重复所述交替步骤直到所述多层结构的形成完成, 并且所述绝缘层被形成为第一层和最后一层, 所述第一层和所述最后一层各自直接与电极接触。

[0160] 25. 根据权利要求23所述的能量储存器件的制造方法, 其特征在于,

[0161] 形成多层结构的步骤b) 包括: 施加绝缘材料的熔化物 and 施加导电材料的熔化物的交替步骤, 其中, 在两个施加步骤之后为冷却以形成固态的绝缘层和固态的导电层的步骤, 重复所述交替步骤直到所述多层结构的形成完成, 所述绝缘层被形成为第一层和最后一层, 所述第一层和所述最后一层各自直接与电极接触。

[0162] 26. 根据权利要求23所述的能量储存器件的制造方法, 其特征在于,

[0163] 形成固态多层结构的步骤b) 包括: 将一组交替的导电材料层和绝缘介电材料层共挤出到所述基板上, 然后进行干燥而形成所述固态多层结构的步骤。

[0164] 27. 根据权利要求23所述的能量储存器件的制造方法, 其特征在于,

[0165] 形成固态多层结构的步骤b) 包括: 将一组交替的经熔化导电材料层和经熔化绝缘介电材料层共挤出到所述基板上的步骤, 然后进行冷却而形成所述固态多层结构的步骤。

现有技术

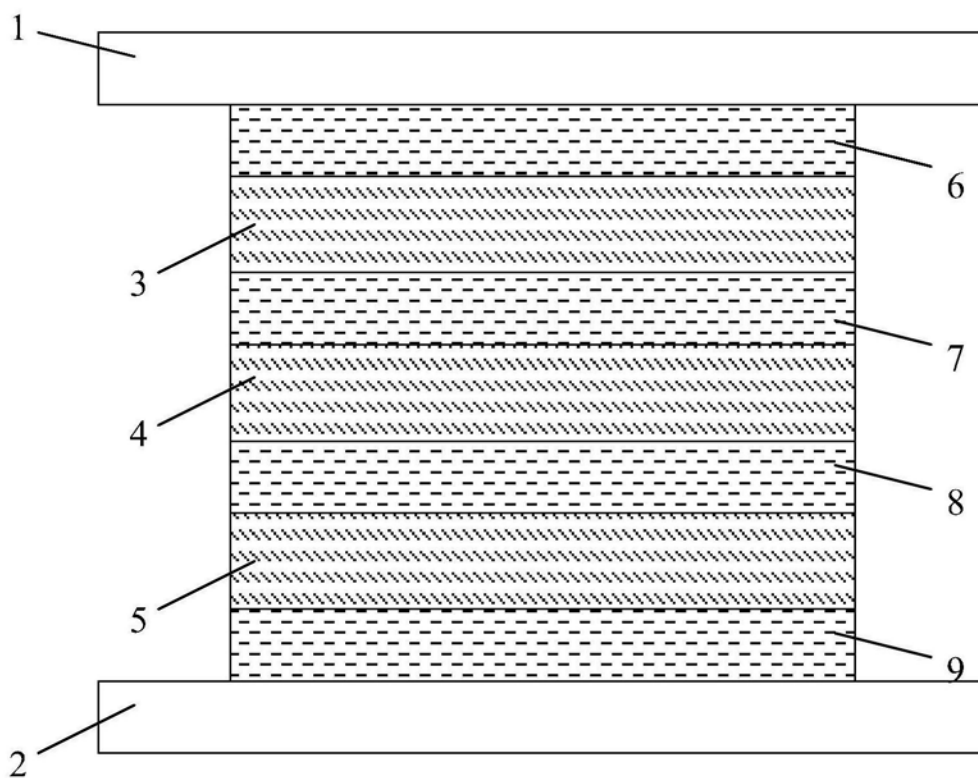


图1

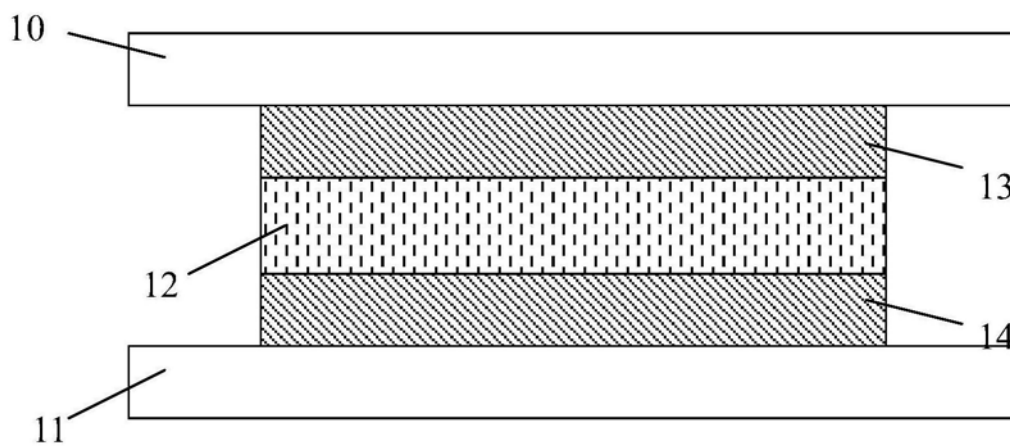


图2

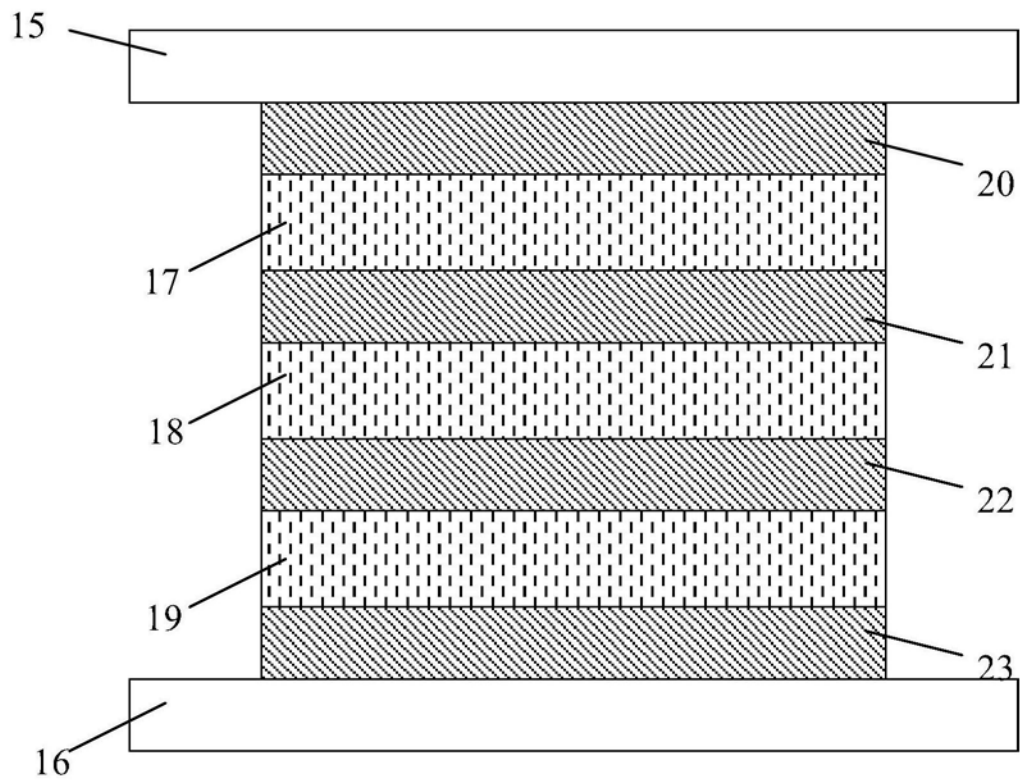


图3