

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

H01G 9/058 (2006.01)

H01M 14/00 (2006.01)

H01M 4/58 (2006.01)

专利号 ZL 200410084316.X

[45] 授权公告日 2008年4月23日

[11] 授权公告号 CN 100383902C

[22] 申请日 2004.11.18

[21] 申请号 200410084316.X

[73] 专利权人 复旦大学

地址 200433 上海市邯郸路 220 号

[72] 发明人 夏永姚 程 亮 李会巧

[56] 参考文献

CN1490250A 2004.4.21

US6252762B1 2001.6.26

WO2004/008560A2 2004.1.22

审查员 张 颖

[74] 专利代理机构 上海正旦专利代理有限公司

代理人 陆 飞 盛志范

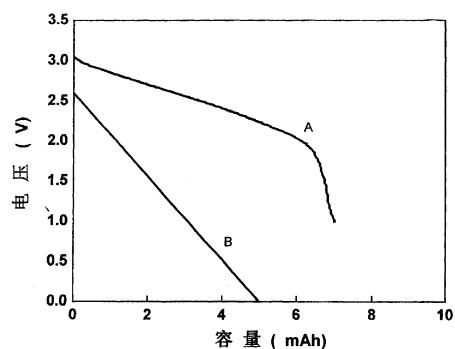
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

[54] 发明名称

用锂离子电池电极材料作负极的电化学超电容器

[57] 摘要

本发明属电容器技术领域，具体为一种新型的高性能的电化学超电容器。该电化学超电容器将锂离子电池的离子嵌入-脱嵌机制与超电容器的双电层机制协调组合于一个储能器件中，负极采用低嵌入电位的锂离子嵌入化合物材料，正极采用高比表面的活性炭或介孔碳，组成不对称的超电容器。其负极材料具体采用纳米尖晶石型的 $\text{Li}_{8x/(x+4)}\text{Ti}_{8/(x+4)}\text{O}_4$ 或一元或多元其他金属元素掺杂的化合物。本超电容器的比能量虽不及锂离子电池，但循环寿命则远长于锂离子电池，比能量则可高于双电层电容器三至四倍。



1、一种电化学超电容器，其特征在于正极采用活性炭或介孔碳，负极材料采用尖晶石型 $\text{Li}_{8x/(x+4)}\text{Ti}_{8/(x+4)}\text{O}_4$ ，其中 x 为 Li 和 Ti 的摩尔比， $x=0.8$ 。

2、根据权利要求 1 所述电化学超电容器，其特征在于所述负极材料还掺杂有一元或多元其它金属元素，组成掺杂化合物 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{Ti}_{2-x-y}\text{O}_4$ ，掺杂元素 M 为元素周期表中的第一、第二主族元素、过渡金属元素或稀土元素中的一种或多种的组合， $0 \leq y \leq 0.5$ 。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的电化学超电容器，其特征在于所述的负极材料的形貌为球形或类球形，其中，类球形粒子的球型化率大于 0.8。

4、根据权利要求 1 或 2 所述的电化学超电容器，其特征在于负极材料的颗粒尺寸为 10—500 纳米。

5、根据权利要求 1 或 2 所述的电化学超电容器，其特征在于负极材料和碳正极材料组成不对称电容器时，控制负极材料的利用率为理论容量的 30%~80%。

用锂离子电池电极材料作负极的电化学超电容器

技术领域

本发明属电容器技术领域，具体涉及一种新型的高性能的电化学超电容器。

背景技术

随着经济的不断发展，必然引起石油资源的枯竭和环境污染、地球温暖化的加剧。新能源的开发省能源技术及环境技术的综合高效率的开发和利用已成为十分必要的课题。发展电动汽车势在必行，世界各国积极开发燃料电池电动汽车(FCEV)。但是燃料电池输出功率(W/Kg)较小，不能满足起动、加速和爬坡的要求，必须与其它循环寿命长，能量密度大和可作大电流充放的二次电池或电容器组合。例如丰田(Toyota)用Ni-MH电池，本田(Honda)用电化学双层电容器，马自达(Matsuda)用铅酸蓄电池，日产(Nissan)用锂离子电池作为燃料电池的辅助电源。镍氢、锂离子等二次电池虽有较大的能量密度，但循环寿命较短，大电流充放电性能较差，其输出功率在600W/kg左右。现有电化学双层电容器虽有长寿命，高输出功率(例如本田燃料电池车的超电容器，其输出功率达到1500W/kg)，但能量密度偏小。

现有超电容器按正极-负极的主要储能机制划分为三大类，第一类超电容器是以双电层-双电层(Electric double layer)为主要机制，即在充电时，正极和负极的炭材料表面分别吸附相反电荷的离子，电荷保持在炭电极材料与液体电解质的界面双电层中，称为双电层电容器。由于炭的比容量和单体电容器的电压相对较低，双电层电容器的能量密度较低，难于超过2-5Wh/kg；但其比功率高(可大于2000W/kg)。第二类超电容器是以准电容-准电容(Pseudocapacitance)为主要机制，即正极和负极表面分别以金属氧化物的氧化\还原反应为基础或以有机半导体聚合物表面掺杂不同电荷的离子为基础，称为电化学准电容器。由于有准电容存在，能量密度较高。较成熟的材料有Ru和Ir的氧化物，但Ru和Ir价格昂贵，难以推广应用。以有机聚合物(聚苯胺，聚噻吩等)掺杂-去掺杂的准电容为主要机制的超电容器，比能量有所提高，存在的问题是循环寿命差。第三类超电容器的两电极各以双电层(炭电极)及准电容(另一电极)为主要机制，称为混合型电容器，Ni、Co、Mn、Mo、W等较廉价的金属氧化物或氮化物被用作准电容电极材料。这类电容器的比能量比第一类超电容器有显著提高，但比功率下降，如俄罗斯1997年推出牵引型C/Ni(OH)₂超电容器，其比能量达12Wh/kg，比功率为400W/kg；启动型C/Ni(OH)₂超电

容器目前能做到比能量 3Wh/kg, 比功率 1000W/kg。上述水溶液体系的混合型电容器的由于水的分解电压为 1.23 V, 实际电容器的耐电压约为 0.9 V。如果采用有机电解液, 耐电压可望提高 3 倍, 其能量密度可提高几倍。2001 年美国 Telcordia Technologies (US6252762) 报道了正极利用阴离子在活性炭电极上的静电吸附、负极利用锂离子电池中的嵌入/脱嵌反应的一种新类型的超电容器, 其能量密度可达每公斤数瓦时, 作为电极材料是尖晶石型的锂钛氧化物 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。然后上述专利中锂钛氧化物是绝缘体, 并且并未规定颗粒大小, 作为大功率电化学电容器的材料现在应用非常困难。

发明内容

本发明的目的在于提出一种具有高比能量、高比功率、长循环寿命的高性能电化学超电容器。

本发明提出的电化学超电容器, 由锂离子电池的离子嵌入-脱嵌机制与超电容器的双电层机制协调组合于一个储能器件中而组成, 其中负极采用低嵌入电位的纳米锂离子嵌入化合物材料, 正极采用高比表面的活性炭或介孔碳, 组成不对称的超电容器。

本发明中, 低嵌入电位的负极材料主要为尖晶石型的 $\text{Li}_{8x/(x+4)}\text{Ti}_{8/(x+4)}\text{O}_4$, 其中 x 为 Li 与 Ti 的摩尔比, $0.5 \leq x \leq 0.8$ 。例如在 8a 和 16d 位置同时存在空位的 $\text{Li}_{0.89}\text{Ti}_{1.78}\text{O}_4$, 16d 位置存在空位的 $\text{LiTi}_{1.75}\text{O}_4$, 及富锂的 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等。这些化合物中钛化合价应为 4。这些材料作为超电容电极材料为负极, 在充放电过程中涉及钛从+4 价变到+3 价。

为提高导电性和材料的循环寿命, 上述负极材料中还可掺杂一元或多元其他金属元素, 构成掺杂化合物 $\text{Li}_{1-y}\text{M}_y\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$, M 表示一种或多种掺杂元素。元素 M 包括元素周期表中的第一, 第二主 元素和过渡金属元素和稀土元素, 例如 Li^+ 、 Ga^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 、 V^{4+} 、 La^{3+} 等。 $0 \leq y \leq 0.5$ 。

上述负极材料, 其形貌可选用球型或类球型。类球型粒子要求球型化率大于 0.8。采用球型或类球型材料, 可以提高电极密度, 进而提高超电容器的比能量密度, 同时有利于电极的涂膜工艺。

上述负极材料, 其颗粒尺寸要求小于 500 纳米。电容器在充放电过程负极主要涉及在锂离子在材料晶格中的嵌入/脱嵌过程, 电容器的功率主要取决于负极材料大电流充放特性。材料颗粒尺寸最好在 10-500 纳米之间, 颗粒大于 500 纳米大电流充放特性较差, 颗粒小于 10 纳米, 容易团聚, 分散困难, 不利于电极制备。

上述负极材料和碳材料组成不对称电容器时, 其负极材料的利用率为理论容量的 30%~80%。如果利用率超过 80%, 虽然电容器的比能量增大, 但材料深度充放, 循环性能有所降低。利用率小于 30%, 电容器的比能量会减少。

上述负极材料和碳正极材料组成电化学超电容器时,采用的电解液可以是锂离子电池用的液态、凝胶或全固态电解质溶液或电解质膜。作为电解质溶液的有机溶剂可为碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸甲丙酯(MPC)、1,2-二甲氧基乙烷(DME)、1,4-丁内酯(GBL)等之一种。用聚合物电解质的,聚合物可为聚环氧乙烷(PEO)、聚苯胺(PAN)等之一种。锂盐可为高氯酸锂(LiClO₄)、六氟磷酸锂(LiPF₆)、四氟硼酸锂(LiBF₄)、三氟甲磺酸锂(CF₃SO₃Li)等。可添加现有双电层电容器用的四氟硼酸化四乙铵(C₂H₅)₄NBF₄和六氟硼酸化四乙铵(C₂H₅)₄NPF₆等。

上述负极材料和碳正极组成电化学超电容器的形状不限,可以是圆筒型,方型和扭口型。

本发明中,制备电容负极或阳极时,将负极材料或正极材料和导电剂、粘结剂按通常的重量配比混合成浆料,然后按通常的工艺制备。其中,导电剂、粘结剂等均可采用常规材料。

上述所说的采用纳米级尖晶石型 Li_(0.7-x/4)Ti_(0.7+x/4)O₄ 或一元或多元其他金属元素掺杂的化合物 Li_{1-x}M_xTi_{2-x/7}O₄ 的负极材料和碳正极材料组成的电化学超电容器,既利用锂离子电池电极材料高比能量的特点,又利用了活性炭离子吸附大功率充放电的特点,因而提供了一种高比能量,高比功率和长循环寿命的电化学储能器件。

附图说明

图1为7#圆筒型 C/Li₄Ti₅O₁₂ 混合电化学超电容器和 C/C 双层电容器的放电曲线。

其中,A、B分别为本发明和双层电容器的放电曲线。

具体实施方式

下面通过实施例对本发明作进一步的说明。

实施例1

采用溶剂分散方法制备负极 Li₄Ti₅O₁₂ 材料。首先将钛化合物和锂化合物以溶剂分散研磨均匀后,在300—1000°C下煅烧6—48小时,即可得产物,其颗粒大小在200nm。电容器负极组成按照 Li₄Ti₅O₁₂:导电剂:粘结剂=65:25:10的重量比例混合浆料,而后控制一定涂布厚度,均匀涂覆于铝箔集流体上。正极材料活性炭采用的是商用活性炭,浆料配比按照 活性炭:导电剂:粘结剂=80:10:10的重量比例混浆,而后控制一定厚度涂布于铝箔集流体上。该实施例中,以负极材料利用率为60%来控制正极负极的涂布厚度。而后将两种电极按照规格裁切,配对组装成7#电容器(φ10*38L,mm),所采用的隔膜为商用锂离子电池隔膜,电解液为商用锂离子电池液态电解液 1M LiPF₆-EC/DMC(体积比为1:1)。该电容器体系的放电曲线如图1所示,在1.0V-3.0V工作区间,该电容器放电容量可达到7Ah,平均工作电

压为 2.3 V, 其比能量为 3 Wh/kg, 5C 充放容量维持在 7 Ah, 100C 充放容量维持在 4 Ah, 经过 3000 次循环后, 容量保持率可有 90%。(详见表. 1)

实施例 2

按照实施例 1 中正极活性炭的涂布要求, 组装成对称的 7# ($\phi 10 * 38L$, mm) 活性炭电容器, 其隔膜及电解液均同实施例 1。该体系的工作区间为 0V- 2.6 V, 电容器的放电曲线如图 1 所示。放电容量为 5 Ah, 平均工作电压为 1.3 V, 其充放电倍率特性和循环性能见表 1。

实施例 3

采用固相合成方法制备负极 $Li_4Ti_5O_{12}$ 材料。将钛化合物和锂化合物研磨均匀后, 在 300-1000°C 下煅烧 6-48 小时, 即可得产物。该材料的颗粒尺寸为 1 μ m。按照实施例 1 中的混浆和涂布方法制备电容器负极和正极, 同样控制负极利用率为 60%, 作成 7# 电容器 ($\phi 10 * 38L$, mm), 其隔膜及电解液均同实施例 1。其特性详见表 1 相关项。实施例 3 的体系其比能量可达 3.3Wh/kg, 5C 充放时的容量有 7.6 Ah, 在 100C 充放时的容量为 3.0 Ah, 3000 次循环后的容量维持率为 87%。

实施例 4

采用固相合成方法制备 Mn 掺杂的负极 $Li_{1-x}Mn_xTi_{2-x}O_4$ 材料。将钛化合物, 锂化合物和锰化合物研磨均匀后, 在 300-1000°C 下煅烧 6-48 小时, 即可得产物。按照实施例 1 中的混浆和涂布方法制备电容器负极和正极, 同样控制负极利用率为 60%, 作成 7# 电容器 ($\phi 10 * 38L$ mm), 其隔膜及电解液均同实施例 1。其指标详见表 1 相关项。由于实施例 4 采用的是有 Mn 掺杂的 $Li_{1-x}Mn_xTi_{2-x}O_4$ 材料, 所以材料的导电性进一步得到改善, 本实施例的各项指标相比于实施例 1 均有不同程度提高。

实施例 5

以溶胶-凝胶方法合成负极 $Li_4Ti_5O_{12}$ 材料。首先将钛化合物和锂化合物分别用有机溶剂溶解, 之后两者溶液混合, 加入一定量的有机模板剂, 在 50-100°C 的条件下, 加热搅拌 2-10 小时, 得到均匀的乳液, 之后蒸干溶剂, 在 300-1000°C 下煅烧 6-48 小时, 即可得产物。该方法制备得到的 $Li_4Ti_5O_{12}$ 形貌可控, 为均一的圆球状, 按制备条件不同, 可控制粒径大小在 60-600 nm 范围之内。该实施例中, 控制负极材料颗粒尺寸在 200 nm。按照实施例 1 中的混浆和涂布方法制备电容器负极和正极, 同样控制负极利用率为 60%, 做成 7# 电容器 ($\phi 10 * 38L$, mm), 其隔膜及电解液均同实施例 1。由于本实施例中, 负极为球型或类球型材料, 可以提高电极密度, 进而提高超电容器的比能量密度, 所以其相关特性较实施例 1 均有不同程度提高。(详见表 1)

实施例6

依实施例5的方法制备负极 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料。按照实施例1中的混浆和涂布方法制备电容器负极和正极,但是控制负极利用率为90%,作成7#电容器($\phi 10* 38\text{L}$, mm),其隔膜及电解液均同实施例1。由于负极材料利用率提高,所以体系的比能量有所提高,但是由于负极利用率超过80%,虽然电容器的比能量增大,但材料深度充放,循环性能有所降低,3000次循环后,容量保持率为60%。(相关特性详见表1)

实施例7

依实施例3的方法制备负极 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料。按照实施例1中的混浆和涂布方法制备电容器负极和正极,但是控制负极利用率为20%,作成7#电容器($\phi 10* 38\text{L}$, mm),其隔膜及电解液均同实施例1。本例中,电容器的比能量有所减小,但材料循环性能较好,3000次循环后,容量保持率为98%。(相关特性详见表1)

表1. 各种7#电容器($\phi 10* 38\text{L}$, mm)的性能比较。

	比能量 Wh/kg	容量 mAh (5C)	容量 mAh (100C)	容量保持率 (3000次后)
实施例1 (200nm, 60%)	3	7	4	90%
实施例2 (C/C)	1.2	5	4	99%
实施例3 (1 μm , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)	3.3	7.6	3	87%
实施例4 (Mn doped)	3.0	7.2	4.2	92%
实施例5 (spherical)	3.2	7.3	4.5	90%
实施例6 (90%)	4.3	8	4	60%
实施例7 (20%)	2.2	6	5	98%

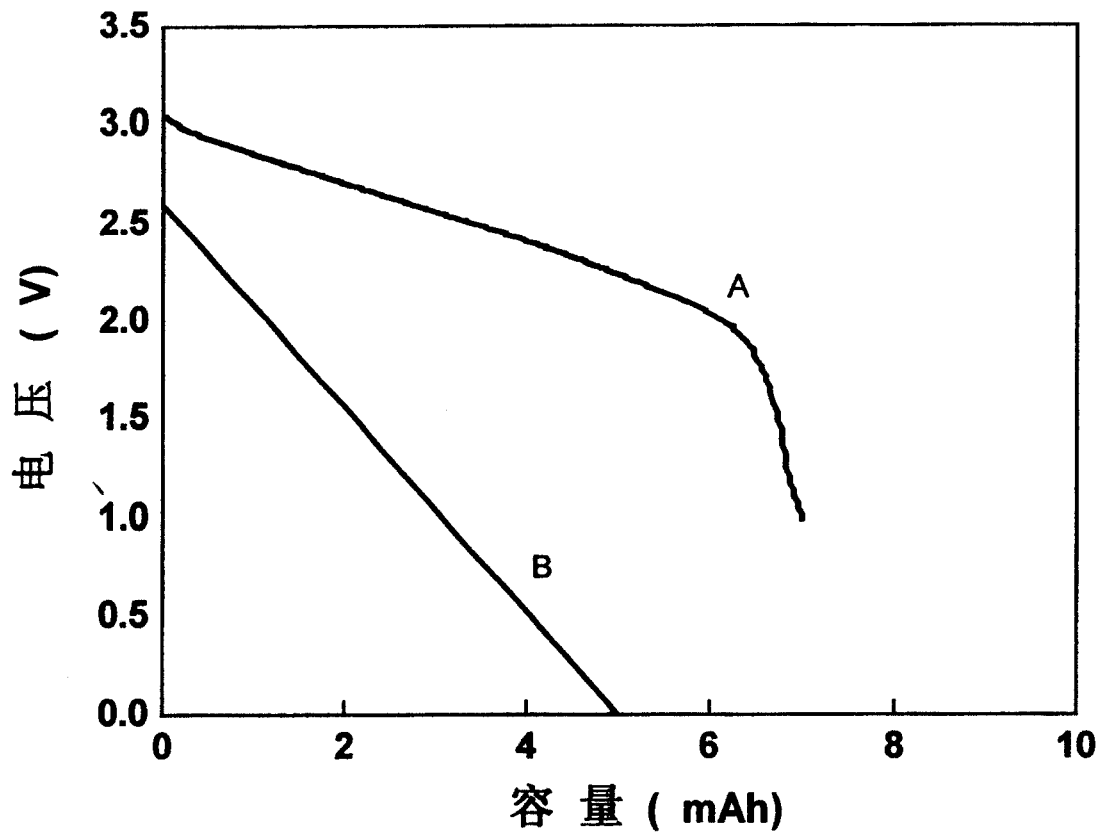


图 1