

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810015840. X

[51] Int. Cl.

H01G 9/022 (2006.01)

H01G 9/035 (2006.01)

H01G 9/038 (2006.01)

H01G 9/042 (2006.01)

H01G 9/058 (2006.01)

H01G 9/04 (2006.01)

[43] 公开日 2008年9月10日

[11] 公开号 CN 101261899A

[51] Int. Cl. (续)

H01G 9/02 (2006.01)

H01G 13/00 (2006.01)

H01M 10/00 (2006.01)

H01M 14/00 (2006.01)

[22] 申请日 2008.4.24

[21] 申请号 200810015840. X

[71] 申请人 李青海

地址 277800 山东省枣庄市高新区神工路 888
号山东神工海特电子科技有限公司

共同申请人 高影

[72] 发明人 李青海 吴曲勇

权利要求书 3 页 说明书 7 页

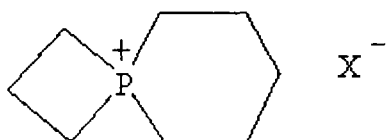
[54] 发明名称

一种高工作电压超级电容器及其制造方法

[57] 摘要

一种高工作电压超级电容器及其制造方法，包括：正极极化电极、负极极化电极、多孔隔离膜和电解液；所述的电解液为高工作电压电解液，其电解液盐可以是环状季磷盐，其电解液溶剂可以是碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)等。电解液浓度为 0.5~5.0 摩尔/升；电解液具有 4.6V 以上的电化学窗口。本发明采用高工作电压的超级电容器电解液，具有较宽的电化学窗口，利用其高的电化学分解电压，制成的高工作电压超级电容器在保留高的功率密度和好的循环性能的特点的同时，具有更高工作电压(3.0V~3.5V)和更高的能量密度。

1、一种高工作电压超级电容器，包括：正极极化电极、负极极化电极、多孔隔离膜和电解液；正极极化电极包括正极活性物质、粘结剂、导电剂；负极极化电极包括负极活性物质、粘结剂、导电剂；其特征是：所述的电解液为高工作电压电解液，其高工作电压电解液的电解液盐化学通式如下：



其中，正离子是季磷盐，由两个闭合圆环基团组成；两个圆环基团可以是三元环，四元环，五元环或六元环；两个圆环基团可以是相同基团，也可以不同基团； X^- 是 BF_4^- ， ClO_4^- ， PF_6^- ；

电解液溶剂可以是碳酸乙烯酯（EC）、碳酸丙烯酯（PC）环状酯、碳酸二甲酯（DMC），碳酸二乙酯（DEC）链状酯，乙腈（AN）、丁内酯（GBL）的一种或者它们的混合溶剂；

电解液浓度为 0.5~5.0 摩尔/升；

上述电解液具有 4.6V 以上的电化学窗口。

2、根据权利要求 1 所述的高工作电压超级电容器，其特征是：所述的电解液的浓度为 1.0~2.0 摩尔/升。

3、根据权利要求 2 所述的高工作电压超级电容器，其特征是：所述的电解液盐中正离子两个圆环基团为五元环， X^- 是 BF_4^- ；电解液溶剂选用碳酸乙烯酯（EC）和碳酸丙烯酯（PC）的混合溶剂，其中：碳酸乙烯酯（EC）与碳酸丙烯酯（PC）的重量比为 1:1，电解液的浓度为 1.0 mol/L。

4、根据权利要求 2 所述的高工作电压超级电容器，其特征是：所述的电解液溶剂选用碳酸丙烯酯（PC），电解液的浓度为 1.3 mol/L。

5、根据权利要求 1 所述的高工作电压超级电容器，其特征是：所述的正极活性物质和负极活性物质可以相同，也可以不同，可以选用多孔活性炭、碳黑、纳米碳纤维、碳气凝胶、碳纳米管、玻璃碳的一种或它们的混合；所述的正极粘结剂和负极粘结剂选用聚四氟乙烯（PTFE）、均聚或共聚偏氟乙烯（PVDF）、改性聚丙烯酸及其酯类、丁苯橡胶、聚乙烯醇、羧甲基纤维素钠；

所述的正极导电剂和负极导电剂选用：乙炔炭黑、导电碳纤维、导电石墨；所述的多孔隔离膜选用聚乙烯膜、聚丙烯膜或它们的改性聚合物，或者无纺布或纤维素；所述的正极活性物质、粘结剂、导电剂的重量份比为 70~95 : 0~20 : 0~10；所述的负极活性物质、粘结剂、导电剂的重量份比为 70~95 : 0~20 : 0~10。

6、根据权利要求 5 所述的高工作电压超级电容器，其特征是：所述的正极活性物质、粘结剂、导电剂的重量份比为 70~95 : 3~20 : 2~10；所述的负极活性物质、粘结剂、导电剂的重量份比为 70~95 : 3~20 : 2~10。

7、根据权利要求 1 所述的高工作电压超级电容器，其特征是：还包括正极集流体和负极集流体，正极集流体和负极集流体选用：铝箔、铝网、铜箔、铜网、泡沫镍、镍箔或镍网，正极集流体和负极集流体可选择同一种集流体，也可以选择不同的集流体。

8、根据权利要求 1 所述的高工作电压超级电容器，其特征是：所述的正极电极片、负极电极片、多孔隔离膜制作成卷芯装入电容器壳体中。

9、根据权利要求 6 所述的高工作电压超级电容器，其特征是：

所述的正极活性物质为多孔活性炭，粘结剂为聚偏氟乙烯 (PVDF)，导电剂为乙炔碳黑；其重量份配比为：

多孔活性炭 90 ；

聚偏氟乙烯 (PVDF) 5 ；

乙炔碳黑 5 ；

制作正极浆料时，先将 5 重量份的聚偏氟乙烯 (PVDF) 溶解于 50 重量份的氮-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中，然后再将 90 重量份的多孔活性炭、5 重量份的乙炔碳黑与其进行混合、搅拌、分散制成均匀正极浆料；

所述的负极活性物质为多孔活性碳，粘结剂为聚丙烯酸及其衍生酯，导电剂为乙炔碳黑；其重量份配比为：

多孔活性碳 90 ；

粘结剂聚丙烯酸及其衍生酯 5；

乙炔碳黑 5；

制作负极浆料时，先将 5 重量份的聚丙烯酸及其衍生酯溶解于 300 重量份的水中，然后再将 90 重量份的多孔活性碳、5 重量份的乙炔碳黑与其进行

混合、搅拌、分散制成均匀负极浆料。

10、一种制造权利要求 1~9 所述高工作电压超级电容器的方法，其特征是包括以下步骤：

- a. 将正极活性材料、粘结剂、导电剂按照所述的重量份比混合、搅拌；
- b. 将负极活性材料、粘结剂、导电剂按照所述的重量份比混合、搅拌；
- c. 在正极集流体上均匀涂覆制成正极电极片；
- d. 在负极集流体上均匀涂覆制成负极电极片；
- e. 将步骤 c 和步骤 d 制成的正极电极片和负极电极片分别用压片机压制至常规的压实密度；正极电极片和负极电极片的压实密度均为 0.5~1.0 克/厘米³；
- f. 分切步骤 e 制成的正极电极片和负极电极片；
- g. 分切多孔隔离膜；
- h. 将步骤 f 制成的正极电极片和负极电极片、步骤 g 制成的多孔隔离膜组装在一起；
- i. 加入所述的高工作电压电解液；
- j. 封装制成高工作电压超级电容器。

一种高工作电压超级电容器及其制造方法

技术领域

本发明涉及一种超级电容器及其制造方法，尤其涉及一种包含高工作电压电解液的高工作电压超级电容器及其制造方法。

背景技术

超级电容器是近年来出现的一种介于传统电容器和二次电池之间的新型环保储能器件，它在保留传统电容器功率密度大的特点的同时，其静电容量可达法拉级甚至数千法拉，因此还有能量密度较高的特点，同时超级电容器还具有充放电速度快、充放电效率高、寿命长、安全性好、环境友好等优点，是一种新型、实用、高效的储能器件。

超级电容器按照储能原理不同，可以分为两类：

(1) 界面双电层原理。固体电极浸在电解质溶液中，当施加低于溶液的分解电压时，在固体电极与电解质溶液的不同两相间电荷会在极短距离内分布、排列，从而形成紧密的电双层(Electric Double Layer)。能量以电荷或浓缩的电子存储在电极材料的表面，充电时电子通过外电源从正极传到负极，同时电解质本体中的正负离子分开并移动至电极表面；放电时电子通过负载从负极移至正极，正负离子则从电极表面释放并移动返回电解质本体中。从1954年Beck申请活性炭做电极材料的双电层电容器专利至今，对碳基超级电容器电极材料的研究已进行了40多年，技术已趋于成熟，主要集中在制备具有较高比表面积和较小内阻的多孔碳材料和对碳基材料进行改性研究等方面。经研究可满足要求的碳基材料主要有：活性炭、碳黑、纳米碳纤维、碳气凝胶、碳纳米管、玻璃碳、网络结构活性炭以及某些有机物的炭化产物等。

(2) 赝电容原理。在电极表面或体相中的二维或准二维空间上电活性物质进行欠电位沉积发生高度可逆的化学吸附脱附或氧化还原反应产生与电极充电电位有关的电容。电极材料包括过渡金属氧化物和导电高分子材料。

超级电容器在很多领域都有广阔的应用前景：

(1) 后备电源。目前超级电容器应用最广的部分是电子产品领域，主要是充当CMOS（互补金属氧化物半导体）保护、计时器、钟表、录像机、移动

电话等的后备电源。

目前市场上的超级电容器产品一般标称电压是 2.3V, 2.5V 和 2.7V, 没有超过 3.3V 的, 其超级电容器灌注的电解液为烷基季胺盐 (例如四氟硼酸四乙基铵), 其电化学窗口为 4.0V~4.6V。因此目前市场上的超级电容器产品不适合作为记忆电源。

(2) 替换电源。例如白昼-黑夜的转换, 白天太阳能提供电源并对超级电容器充电, 晚上则由超级电容器提供电源。典型的应用有: 太阳能手表、太阳能灯、路标灯、公共汽车车站时间表灯、汽车停放计费灯和交通信号灯等。

(3) 主电源。通过一个或几个超级电容器释放持续几毫秒到几分钟的大电流, 放电之后, 超级电容器再由低功率的电源充电。典型应用包括电动玩具, 航空模型等。

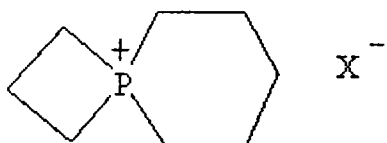
(4) 功率辅助电源。与蓄电池并联使用, 超级电容器提供功率辅助, 平衡电源体系的脉冲功率。目前已应用于数码相机、数码摄像机、太阳能电池设备和燃料电池设备等。特别是在电动汽车上的应用, 给超级电容器的发展提供了广阔的空间。例如在汽车启动、加速、爬坡时提供高功率, 以保护蓄电池, 在刹车时回收储存多余能量。

发明内容

本发明的目的是要解决超级电容器工作电压过低的缺点, 提供一种高工作电压 (3.0V~3.5V)、高能量密度和好的循环性能的超级电容器。

为了实现上述目的, 本发明的技术方案是:

一种高工作电压超级电容器, 包括: 正极极化电极、负极极化电极、多孔隔离膜和电解液; 正极极化电极包括正极活性物质、粘结剂、导电剂; 负极极化电极包括负极活性物质、粘结剂、导电剂; 其特征是: 所述的电解液为高工作电压电解液, 其高工作电压电解液的电解液盐化学通式如下:



其中, 正离子是季磷盐, 由两个闭合圆环基团组成; 两个圆环基团可以

是三元环，四元环，五元环或六元环；两个圆环基团可以是相同基团，也可以是不同基团； X^- 是 BF_4^- ， ClO_4^- ， PF_6^- ；

电解液溶剂可以是碳酸乙烯酯（EC）、碳酸丙烯酯（PC）环状酯、碳酸二甲酯（DMC）、碳酸二乙酯（DEC）链状酯，乙腈（AN）、丁内酯（GBL）的一种或者它们的混合溶剂；

电解液浓度为 0.5~5.0 摩尔/升；

上述电解液具有 4.6V 以上的电化学窗口。

根据所述的高工作电压超级电容器，其特征是：所述的电解液的浓度为 1.0~2.0 摩尔/升。

根据所述的高工作电压超级电容器，其特征是：所述的电解液盐中正离子两个圆环基团为五元环， X^- 是 BF_4^- ；电解液溶剂选用碳酸乙烯酯（EC）和碳酸丙烯酯（PC）的混合溶剂，其中：碳酸乙烯酯（EC）与碳酸丙烯酯（PC）的重量比为 1:1，电解液的浓度为 1.0 mol/L。

根据所述的高工作电压超级电容器，其特征是：所述的电解液溶剂选用碳酸丙烯酯（PC），电解液的浓度为 1.3 mol/L。

根据所述的高工作电压超级电容器，其特征是：所述的正极活性物质和负极活性物质可以相同，也可以不同，可以选用多孔活性炭、碳黑、纳米碳纤维、碳气凝胶、碳纳米管、玻璃碳的一种或它们的混合；所述的正极粘结剂和负极粘结剂选用聚四氟乙烯（PTFE）、均聚或共聚偏氟乙烯（PVDF）、改性聚丙烯酸及其酯类、丁苯橡胶、聚乙烯醇、羧甲基纤维素钠；所述的正极导电剂和负极导电剂选用：乙炔炭黑、导电碳纤维、导电石墨；所述的多孔隔离膜选用聚乙烯膜、聚丙烯膜或它们的改性聚合物，或者无纺布或纤维素；所述的正极活性物质、粘结剂、导电剂的重量份比为 70~95 : 0~20 : 0~10；所述的负极活性物质、粘结剂、导电剂的重量份比为 70~95 : 0~20 : 0~10。

根据所述的高工作电压超级电容器，其特征是：所述的正极活性物质、粘结剂、导电剂的重量份比为 70~95 : 3~20 : 2~10；所述的负极活性物质、粘结剂、导电剂的重量份比为 70~95 : 3~20 : 2~10。

根据所述的高工作电压超级电容器，其特征是：还包括正极集流体和负极集流体，正极集流体和负极集流体选用：铝箔、铝网、铜箔、铜网、泡沫

镍、镍箔或镍网，正极集流体和负极集流体可选择同一种集流体，也可以选择不同的集流体，也可以没有集流体。

根据所述的高工作电压超级电容器，其特征是：所述的正极电极片、负极电极片、多孔隔离膜制作成卷芯装入电容器壳体中。

根据所述的高工作电压超级电容器，其特征是：

所述的正极活性物质为多孔活性炭，粘结剂为聚偏氟乙烯（PVDF），导电剂为乙炔碳黑；其重量份配比为：

多孔活性炭 90 ；

聚偏氟乙烯（PVDF） 5 ；

乙炔碳黑 5 ；

制作正极浆料时，先将 5 重量份的聚偏氟乙烯（PVDF）溶解于 50 重量份的氮-甲基吡咯烷酮（NMP）中，然后再将 90 重量份的多孔活性炭、5 重量份的乙炔碳黑与其进行混合、搅拌、分散制成均匀正极浆料；

所述的负极活性物质为多孔活性炭，粘结剂为聚丙烯酸及其衍生酯，导电剂为乙炔碳黑；其重量份配比为：

多孔活性炭 90 ；

粘结剂聚丙烯酸及其衍生酯 5；

乙炔碳黑 5；

制作负极浆料时，先将 5 重量份的聚丙烯酸及其衍生酯溶解于 300 重量份的水中，然后再将 90 重量份的多孔活性炭、5 重量份的乙炔碳黑与其进行混合、搅拌、分散制成均匀负极浆料。

一种制造所述高工作电压超级电容器的方法，其特征是包括以下步骤：

- a. 将正极活性材料、粘结剂、导电剂按照所述的重量份比混合、搅拌；
- b. 将负极活性材料、粘结剂、导电剂按照所述的重量份比混合、搅拌；
- c. 在正极集流体上均匀涂覆制成正极电极片；
- d. 在负极集流体上均匀涂覆制成负极电极片；
- e. 将步骤 c 和步骤 d 制成的正极电极片和负极电极片分别用压片机压制至常规的压实密度；正极电极片和负极电极片的压实密度均为 0.5~1.0 克/厘米³；
- f. 分切步骤 e 制成的正极电极片和负极电极片；

- g. 分切多孔隔离膜;
- h. 将步骤 f 制成的正极电极片和负极电极片、步骤 g 制成的多孔隔离膜组装在一起;
- i. 加入所述的高工作电压电解液;
- j. 封装制成高工作电压超级电容器。

本发明的有益效果是：本发明采用高工作电压的超级电容器电解液，具有较宽的电化学窗口，利用其高的电化学分解电压，制成的高工作电压超级电容器在保留高的功率密度和好的循环性能的特点的同时，具有更高工作电压（3.0V~3.5V，最佳为 3.3 V）和更高的能量密度。

具体实施方式

下面通过实施例对本发明的超级电容器及其制造方法及性能作进一步的描述。

实施例 1:

本发明通过如下步骤来制作圆柱超级电容器:

(1) 制作正极浆料。按照以下重量份进行原料配比:

多孔活性炭	90 ;
粘结剂聚偏氟乙烯 (PVDF)	5 ;
导电剂乙炔碳黑	5 ;

制作方法：先将 5 重量份的聚偏氟乙烯 (PVDF) 溶解于 50 重量份的氮-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中，然后再将 90 重量份的多孔活性炭、5 重量份的乙炔碳黑与其进行混合、搅拌、分散制成均匀正极浆料。

(2) 制作负极浆料。按照以下重量份进行原料配比:

负极活性物质多孔活性碳	90 ;
粘结剂聚丙烯酸及其衍生酯	5;
导电剂乙炔碳黑	5;

制作方法：先将 5 重量份的聚丙烯酸及其衍生酯溶解于 300 重量份的水中，然后再将 90 重量份的多孔活性碳、5 重量份的乙炔碳黑与其进行混合、搅拌、分散制成均匀负极浆料。

(3) 将正极浆料流延涂覆于铝箔表面制成正极电极片，在压片机上压制，分切成合适的尺寸。本发明正极浆料可涂覆于铝箔的一面或两面。正极电极

片压实密度为 0.5~1.0 克/厘米³。

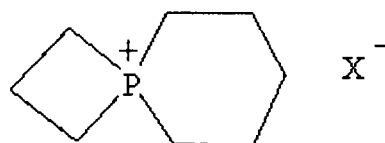
(4) 将负极浆料流延涂覆于铝箔表面制成负极电极片, 在压片机上压制, 分切成合适的尺寸。本发明负极浆料可涂覆于铝箔的一面或两面。负极电极片压实密度为 0.5~1.0 克/厘米³。

(5) 将多孔隔离膜分切成合适的尺寸。

(6) 将合适尺寸的正极电极片、合适尺寸的负极电极片、合适尺寸的多孔隔离膜卷绕成卷芯。本发明也可以按其他常规方法制作电极。

(7) 将步骤 6 中的卷芯装入金属铝壳中。

(8) 灌注高工作电压电解液。电解液盐选用



;

其中, 正离子是季磷盐, 由两个闭合圆环基团组成, 两个圆环基团为五元环, X^- 是 BF_4^- ;

电解液溶剂选用碳酸乙烯酯 (EC) 和碳酸丙烯酯 (PC) 的混合溶剂, 其中: 碳酸乙烯酯 (EC) 与碳酸丙烯酯 (PC) 的重量比为 1:1; 电解液的浓度为 1.0 mol/L。

或者, 电解液溶剂选用碳酸丙烯酯 (PC), 电解液的浓度为 1.3 mol/L。

(9) 封装制得本发明混合超级电容器产品。

对比例 1:

将正极电极片和负极电极片均使用实施例 1 中的负极电极片。

其中步骤 (8) 为灌注目前广泛使用的超级电容器电解液。电解液盐选用六氟磷酸锂 ($LiPF_6$); 电解液溶剂选用碳酸乙烯酯 (EC) 和碳酸丙烯酯 (PC) 的混合溶剂, 其中: 碳酸乙烯酯 (EC) 与碳酸丙烯酯 (PC) 的重量比为 1:1。电解液的浓度为 1.0 mol/L。

制得本发明的对比产品——对比例 1 的圆柱超级电容器。

按照上述的实施例 1 和对比例 1 分别制得 $\Phi 16 \times 26$ (圆柱超级电容器, 直径 16mm, 高度 26mm) 的产品进行对比: 实施例 1 的产品工作电压 3.3V, 能量密度 20 Wh/kg, 循环次数 50,000 次 (80% 的容量保持率); 对比例 1 的产品工作电压 2.5V, 能量密度 12 Wh/kg, 循环次数 50,000 次 (80% 的容量保持率)。

实施例 2:

参照实施例 1, 通过如下方法步骤制造本发明扣式超级电容器。

(1) 正极浆料和负极浆料按照以下重量份进行原料配比:

多孔活性炭 93;

乙炔碳黑 5;

聚四氟乙烯 2;

制作方法: 将 93 重量份的多孔活性炭、5 重量份的乙炔碳黑与其进行混合、搅拌, 得到均匀分散的混合粉。

(2) 按照所制造超级电容器的电极尺寸的要求采用打片机制成 0.5~1.0 克/厘米³密度的粉饼。

(3) 按照隔离膜尺寸的要求分切隔离膜;

(4) 将一片超级电容器正极电极片、一片超级电容器负极电极片、一片多孔隔离膜叠片在一起得到饼状超级电容器芯体;

(5) 将上述的饼状超级电容器芯体装入扣式正极壳盖和扣式负极壳盖中;

(6) 加入高工作电压超级电容器电解液;

(7) 封装成扣式超级电容器。

对比例 2:

将正极电极片和负极电极片均使用实施例 1 中的负极电极片。

其中步骤 (8) 为灌注目前广泛使用的超级电容器电解液。电解液盐选用六氟磷酸锂 (LiPF₆); 电解液溶剂选用碳酸乙烯酯 (EC) 和碳酸丙烯酯 (PC) 的混合溶剂, 其中: 碳酸乙烯酯 (EC) 与碳酸丙烯酯 (PC) 的重量比为 1:1。电解液的浓度为 1.0 mol/L。

制得本发明的对比产品——对比例 2 扣式超级电容器, 工作电压 2.7V。

本发明扣式超级电容器, 扣壳直径 4.8 mm, 厚度 1.4 mm, 工作电压 3.3V, 与对比例 2 的超级电容器相比, 工作电压由 2.7V 提高至 3.3V。

以上所述仅为本发明的较佳实施例, 本领域的技术人员在不脱离本发明的权利要求限定范围内进行的各种变化均在本发明的保护范围之内。