



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103440990 A

(43) 申请公布日 2013. 12. 11

(21) 申请号 201310383591. 0

(22) 申请日 2013. 08. 29

(71) 申请人 电子科技大学

地址 611731 四川省成都市高新区(西区)西
源大道 2006 号

(72) 发明人 徐建华 杨文耀 张鲁宁 赵月涛
杨亚杰

(74) 专利代理机构 成都行之专利代理事务所
(普通合伙) 51220

代理人 谭新民

(51) Int. Cl.

H01G 9/042(2006. 01)

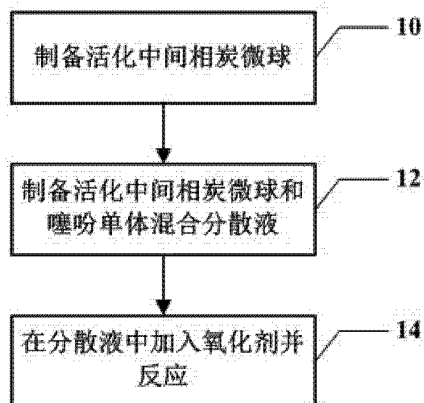
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种制造电化学电容器复合电极材料的方法

(57) 摘要

本发明实施例公开了一种制造电化学电容器复合电极材料的方法,包括:将中间相炭微球活化,形成活化中间相炭微球;将所化中间相炭微球与噻吩单体加入去离子水中并分散,获得活化中间相炭微球和噻吩单体混合分散液;在活化中间相炭微球和噻吩单体混合分散液中加入氧化剂并反应,获得聚噻吩/中间相炭微球复合材料。本发明的实施例中提供了制造电化学电容器复合电极材料的方法,用由该方法制造的复合电极材料作为电极材料制成的电化学电容器具有稳定性好、比容量高、循环寿命长等优点。



1. 一种制造电化学电容器复合电极材料的方法,其特征在于,包括:
步骤 A:将中间相炭微球活化,形成活化中间相炭微球;
步骤 B:将所述活化中间相炭微球与噻吩单体加入去离子水中并分散,获得活化中间相炭微球和噻吩单体混合分散液;
步骤 C:在所述活化中间相炭微球和噻吩单体混合分散液中加入氧化剂并反应,获得聚噻吩 / 中间相炭微球复合材料。
2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述步骤 A 包括:
将浓硝酸与所述中间相炭微球混合,并且 60 摄氏度下回流 4 小时,然后清洗并烘干;
将所述中间相炭微球在 800 至 1000 摄氏度下活化 2 至 3 小时;
将活化后的所述中间相炭微球清洗并干燥后,研磨 2 至 4 小时,获得所述活化中间相炭微球。
3. 如权利要求 2 所述的方法,其特征在于:所述浓硝酸与所述中间相炭微球的质量比为 3:1 至 6:1。
4. 如权利要求 1 或者 2 所述的方法,其特征在于,所述步骤 B 包括:将所述活化中间相炭微球和所述噻吩单体加入去离子水中并且超声分散 3 至 5 小时。
5. 如权利要求 4 所述的方法,其特征在于:所述中间相炭微球和所述噻吩单体的质量比为 10:1 至 1:10,所述去离子水的质量为所述中间相炭微球和所述噻吩单体的质量之和的 10 倍。
6. 如权利要求 1 至 5 中任意一项所述的方法,其特征在于,所述步骤 C 包括:在所述活化中间相炭微球和噻吩单体混合分散液中加入氧化剂,并在室温下搅拌反应 12 至 24 小时。
7. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述氧化剂与所述噻吩单体的质量比为 3:1 至 6:1。
8. 如权利要求 1 或者 6 所述的方法,其特征在于:所述氧化剂为氯化铁、对甲苯磺酸铁或者过硫酸铵。
9. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述步骤 C 之后还包括:用稀盐酸、去离子水和丙酮分别清洗所述聚噻吩 / 中间相炭微球复合材料并在 60 至 100 摄氏度下真空干燥 12 至 24 小时,然后球磨 2 至 4 小时。

一种制造电化学电容器复合电极材料的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电子材料技术领域,尤其是涉及一种制造电化学电容器复合电极材料的方法。

背景技术

[0002] 电化学电容器又被称为超级电容器,或是法拉电容,是一种介于高功率密度的电容器和高能量密度的二次电池之间的新型储能元器件。其具有快速充放电速度、高容量、低成本、长寿命、无污染等优点,是当代电子元器件发展的一个里程碑。

[0003] 电化学电容器按原理分为双电层电容器及法拉第赝电容器,前者储能机理是依靠固态电极和电解液两相之间界面处所产生的正电荷与负电荷分布层,自发形成双电层;后者是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。

[0004] 双电层电容器的典型材料是碳基材料,包括活性炭、碳纳米管、石墨烯、富勒烯、石墨、中间相炭微球、活性炭纤维、炭气凝胶等,而法拉第赝电容器的活性材料分为过渡金属氧化物与导电聚合物,包括聚噻吩、聚苯胺、聚吡咯、氧化钒、二氧化锰等等。其中中间相炭微球的中孔孔容含量高达 60% 以上,且其球体外存在许多官能团,而具有较大的表面活性和导电性,是一种新型的电化学电容器活性材料。

发明内容

[0005] 本发明的目的之一是提供一种制造电化学电容器复合电极材料的方法,用该复合电极材料作为电极材料制成的电化学电容器具有高稳定性、高比容量、高循环寿命等优点。

[0006] 本发明公开的技术方案包括:

提供了一种制造电化学电容器复合电极材料的方法,其特征在于,包括:步骤 A:将中间相炭微球活化,形成活化中间相炭微球;步骤 B:将所述活化中间相炭微球与噻吩单体加入去离子水中并分散,获得活化中间相炭微球和噻吩单体混合分散液;步骤 C:在所述活化中间相炭微球和噻吩单体混合分散液中加入氧化剂并反应,获得聚噻吩/中间相炭微球复合材料。

[0007] 本发明的一个实施例中,所述步骤 A 包括:将浓硝酸与所述中间相炭微球混合,并且 60 摄氏度下回流 4 小时,然后清洗并烘干;将所述中间相炭微球在 800 至 1000 摄氏度下活化 2 至 3 小时;将活化后的所述中间相炭微球清洗并干燥后,研磨 2 至 4 小时,获得所述活化中间相炭微球。

[0008] 本发明的一个实施例中,所述浓硝酸与所述中间相炭微球的质量比为 3:1 至 6:1。

[0009] 本发明的一个实施例中,所述步骤 B 包括:将所述活化中间相炭微球和所述噻吩单体加入去离子水中并且超声分散 3 至 5 小时。

[0010] 本发明的一个实施例中,所述中间相炭微球和所述噻吩单体的质量比为 10:1 至 1:10,所述去离子水的质量为所述中间相炭微球和所述噻吩单体的质量之和的 10 倍。

[0011] 本发明的一个实施例中,所述步骤 C 包括:在所述活化中间相炭微球和噻吩单体混合分散液中加入氧化剂,并在室温下搅拌反应 24 小时。

[0012] 本发明的一个实施例中,所述氧化剂与所述噻吩单体的质量比为 3:1 至 6:1。

[0013] 本发明的一个实施例中,所述氧化剂为氯化铁、对甲苯磺酸铁或者过硫酸氨。

[0014] 本发明的一个实施例中,所述步骤 C 之后还包括:用稀盐酸、去离子水和丙酮分别清洗所述聚噻吩 / 中间相炭微球复合材料并在 60 摄氏度下真空干燥 24 小时,然后球磨 2 至 4 小时。

[0015] 本发明的实施例中提供了制造电化学电容器复合电极材料的方法,用由该方法制造的复合电极材料作为电极材料制成的电化学电容器具有稳定性好、比容量高、循环寿命长等优点。

附图说明

[0016] 图 1 是本发明一个实施例的制造电化学电容器复合电极材料的方法的流程示意图。

[0017] 图 2 是显示用根据本发明的方法制造的复合电极材料作为电极材料制造的电化学电容器的实测参数的图。

具体实施方式

[0018] 下面将结合附图详细说明本发明的实施例的制造电化学电容器复合电极材料的方法的具体步骤。

[0019] 本发明的实施例中,一种制造电化学电容器复合电极材料的方法的步骤如图 1 所示,下面将具体说明其中的各个步骤。

[0020] 步骤 10:制备活化中间相炭微球。

[0021] 本发明的实施例中,可以首先将中间相炭微球活化,形成活化中间相炭微球。

[0022] 例如,本发明的实施例中,可以将浓硝酸与中间相炭微球混合,并且 60 摄氏度下回流 4 小时,然后清洗并烘干;然后将中间相炭微球在 800 至 1000 摄氏度下活化 2 至 3 小时;最后将活化后的中间相炭微球清洗并干燥后,研磨 2 至 4 小时,从而获得活化中间相炭微球。

[0023] 这里,浓硝酸的可以是 69% 的浓硝酸。

[0024] 这里,浓硝酸和中间相炭微球的质量比可以为 3:1 至 6:1。

[0025] 例如,一个实施例中,将 69% 的浓硝酸和中间相炭微球按质量比 3:1~6:1 的比例搅拌混合均匀,在 60℃ 下回流 4 小时,加入足量的去离子水清洗,并在 60℃ 下真空烘干 4~8 小时,得到去除杂质的中间相炭微球;然后将酸处理后的中间相炭微球放入管式炉中,在 800~1000℃ 温下度活化 2~3 小时,并通入氮气保护。待温度降到室温,采用 1mol/L 稀硝酸及去离子水分别清洗 3~5 次后抽滤,在 60℃ 下真空干燥 10~12 小时,球磨 2~4 小时,获得活化中间相炭微球。

[0026] 步骤 12:制备活化中间相炭微球和噻吩单体混合分散液。

[0027] 获得了活化中间相炭微球后,在步骤 12 中,可以将活化中间相炭微球与噻吩单体加入去离子水中并分散,从而获得活化中间相炭微球和噻吩单体混合分散液。

[0028] 本发明的实施例中,这里,可以是将活化中间相炭微球和噻吩单体加入去离子水中并且超声分散 3 至 5 小时。

[0029] 这里,“超声分散”是指向加入了活化中间相炭微球和噻吩单体的去离子水中发射超声波使得活化中间相炭微球和噻吩单体在去离子水中分散。

[0030] 本发明的实施例中,加入去离子水中的中间相炭微球和噻吩单体的质量比可以为 10:1 至 1:10,并且去离子水的质量可以为中间相炭微球和噻吩单体的质量之和的 10 倍。

[0031] 步骤 14 :在分散液中加入氧化剂并反应。

[0032] 获得了活化中间相炭微球和噻吩单体混合分散液之后,步骤 14 中,可以在该活化中间相炭微球和噻吩单体混合分散液中加入氧化剂,在氧化剂作用下,活化中间相炭微球和噻吩单体混合分散液中的噻吩单体发生聚合反应形成聚噻吩(PEDOT),并且该聚噻吩包裹在中间相炭微球表面和内部,这样,形成了聚噻吩包裹在中间相炭微球表面和内部的聚噻吩 / 中间相炭微球复合材料。

[0033] 上述的这种聚噻吩 / 中间相炭微球复合材料既具有中间相炭微球的具有较大的表面活性和导电性的特点,也具有聚噻吩的稳定性,其结合了聚噻吩和中间相炭微球二者的优点,用这种复合材料作为电极材料制造电化学电容器,实现了双电层与赝电容的有机复合,可以有效提高电化学电容器的比容量及稳定性。

[0034] 本发明的实施例中,该步骤可以是 :在活化中间相炭微球和噻吩单体混合分散液中加入氧化剂,并在室温下搅拌反应 12 至 24 小时。

[0035] 本发明的实施例中,加入的氧化剂与噻吩单体的质量比可以是 3:1 至 6:1。

[0036] 本发明的实施例中,氧化剂可以是氯化铁、对甲苯磺酸铁或者过硫酸氨,等等。

[0037] 本发明的实施例中,步骤 14 之后还可以包括 :用稀盐酸、去离子水和丙酮分别清洗该聚噻吩 / 中间相炭微球复合材料并在 60 至 100 摄氏度下真空干燥 12 至 24 小时,然后球磨 2 至 4 小时。

[0038] 下面具体描述本发明的实施例的几个实例。

[0039] 实例 1 :

(1)将 20g 浓硝酸(69%)与 5g 中间相炭微球,搅拌混合均匀,在 60℃下回流 4h,加入足量的去离子水清洗,并 60℃真空烘干 6h,得到去除杂质的中间相炭微球 ;

(2) 将酸处理后的中间相炭微球放入管式炉中,1000℃温下度活化 2h,并通入氮气保护。待温度降到室温,采用 1mol/L 稀硝酸及去离子水分别清洗 3~5 次后抽滤,60℃真空干燥 12h,球磨 4h,获得活化中间相炭微球 ;

(3)去上述活化中间相炭微球 0.5g 与 2g 噻吩单体分别加入 25ml 去离子水中超声分散 5h ;

(4) 在上述分散液中加入 8g 对甲苯磺酸铁,室温下磁力搅拌反应 24h ;

(5) 将上述反应产物用稀盐酸、去离子水、丙酮分别清洗 2~3 次,将滤饼在 60℃真空干燥 24h,球磨 4h,获得聚噻吩 / 中间相炭微球复合材料 ;

(6)将最终产物与乙炔黑、聚四氟乙烯按照 85 :10:5 的比例混合均匀,在 20MPa 压力下压到泡沫镍上形成电极,单只电极质量约为 50mg,得到样品 1。

[0040] 实例 2 :

(1)将 20g 浓硝酸(69%)与 5g 中间相炭微球,搅拌混合均匀,在 60℃下回流 4h,加入足

量的去离子水清洗,并 60℃真空烘干 6h,得到去除杂质的中间相炭微球;

(2) 将酸处理后的中间相炭微球放入管式炉中,1000℃温下度活化 2h,并通入氮气保护。待温度降到室温,采用 1mol/L 稀硝酸及去离子水分别清洗 3~5 次后抽滤,60℃真空干燥 12h,球磨 4h,获得活化中间相炭微球;

(3) 去上述活化中间相炭微球 1 与 1g 噻吩单体分别加入 20ml 去离子水中超声分散 5h;

(4) 在上述分散液中加入 4g 对甲苯磺酸铁,室温下磁力搅拌反应 24h;

(5) 将上述反应产物用稀盐酸、去离子水、丙酮分别清洗 2~3 次,将滤饼在,60℃真空干燥 24h,球磨 4h,获得聚噻吩 / 中间相炭微球复合材料;

(6) 将最终产物与乙炔黑、聚四氟乙烯按照 85 :10:5 的比例混合均匀,在 20MPa 压力下压到泡沫镍上形成电极,单只电极质量约为 50mg 得到样品 2。

[0041] 实例 3:

(1) 将 20g 浓硝酸(69%)与 5g 中间相炭微球,搅拌混合均匀,在 60℃下回流 4h,加入足量的去离子水清洗,并 60℃真空烘干 6h,得到去除杂质的中间相炭微球;

(2) 将酸处理后的中间相炭微球放入管式炉中,1000℃温下度活化 2h,并通入氮气保护。待温度降到室温,采用 1mol/L 稀硝酸及去离子水分别清洗 3~5 次后抽滤,60℃真空干燥 12h,球磨 4h,获得活化中间相炭微球;

(3) 去上述活化中间相炭微球 2g 与 0.5g 噻吩单体分别加入 25ml 去离子水中超声分散 5h;

(4) 在上述分散液中加入 2g 对甲苯磺酸铁,室温下磁力搅拌反应 24h;

(5) 将上述反应产物用稀盐酸、去离子水、丙酮分别清洗 2~3 次,将滤饼在,60℃真空干燥 24h,球磨 4h,获得聚噻吩 / 中间相炭微球复合材料;

(6) 将最终产物与乙炔黑、聚四氟乙烯按照 85 :10:5 的比例混合均匀,在 20MPa 压力下压到泡沫镍上形成,单只电极质量约为 50mg 得到样品 3。

[0042] 分别在前述样品中选取质量相近的电极片作为正负极,采用 1mol/L 的硫酸为电解液,聚丙烯膜为隔膜,组装电容器模型,充放电电流为 100mA/g,循环 1000 次,实验结果如图 2 所示。

[0043] 从图 2 可以看出,随着中间相炭微球所占比例的增加,电化学电容器稳定性增加,而随着聚噻吩所占比例的增加,电化学电容器容量增大。

[0044] 以上通过具体的实施例对本发明进行了说明,但本发明并不限于这些具体的实施例。本领域技术人员应该明白,还可以对本发明做各种修改、等同替换、变化等等,这些变换只要未背离本发明的精神,都应在本发明的保护范围之内。此外,以上多处所述的“一个实施例”表示不同的实施例,当然也可以将其全部或部分结合在一个实施例中。

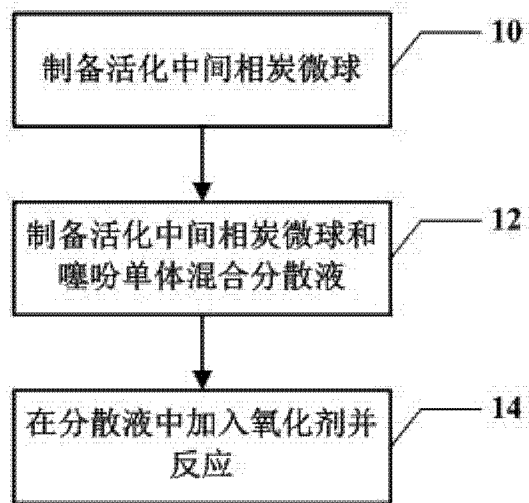


图 1

样品	首次充放电 (F/g)	1000 次充放电后, 容量保持率 (%)
样品 1	273.1	84.7
样品 2	232.7	90.2
样品 3	217.4	93.5

图 2