



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105448534 B

(45)授权公告日 2018.06.15

(21)申请号 201410791552.9

H01G 11/46(2013.01)

(22)申请日 2014.12.19

H01G 11/48(2013.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105448534 A

H01G 11/86(2013.01)

(43)申请公布日 2016.03.30

(73)专利权人 中国科学院福建物质结构研究所
地址 350000 福建省福州市鼓楼区杨桥西路155号(西河)

(56)对比文件

CN 102496416 A,2012.06.13,

CN 103000390 A,2013.03.27,

WO 2009091102 A1,2009.07.23,

CN 103035409 A,2013.04.10,

审查员 蔡婷婷

(72)发明人 张易宁 陈素晶 刘永川 苗小飞
王维 张祥昕 寇丽杰

(74)专利代理机构 福州元创专利商标代理有限公司 35100

代理人 蔡学俊

(51)Int.Cl.

H01G 11/34(2013.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

一种复合电极及其制备方法和在超级电容器中的应用

(57)摘要

本发明公开了一种复合电极及其制备方法和在超级电容器中的应用,在集流体表面设置复合电极活性材料,所述的复合电极活性材料同时包含赝电容器电极活性材料和双电层电容器电极活性材料;所述的赝电容器电极活性材料为导电聚合物或金属氧化物中的至少一种,所述的双电层电容器电极活性材料为碳活性材料。将包含赝电容器电极活性材料和双电层电容器电极活性材料的复合电极作为超级电容器的电极,不仅具有高能量密度和功率密度,而且工艺简单、性能可控,可以扩宽超级电容器的应用领域。

1. 一种复合电极,在集流体表面设置复合电极活性材料层,其特征在于:所述的复合电极活性材料层同时包含赝电容器电极活性材料层和双电层电容器电极活性材料层;所述的赝电容器电极活性材料为导电聚合物,所述的双电层电容器电极活性材料为碳活性材料;

所述导电聚合物为聚吡咯、聚 3,4 乙烯二氧噻吩、聚苯胺中的至少一种;所述碳活性材料为活性炭;

在集流体表面先设置双电层电容器电极活性材料层,再设置赝电容器电极活性材料层;或者在集流体表面先设置赝电容器电极活性材料层,再设置双电层电容器电极活性材料层;

其中复合电极的50% 集流体表面设置双电层电容器电极活性材料层,剩余50% 集流体表面与双电层电容器电极活性材料层表面设置赝电容器电极活性材料层,双电层电容器电极活性材料层与赝电容器电极活性材料层的厚度比为1:10;

或复合电极的60% 集流体表面设置双电层电容器电极活性材料层,剩余40% 集流体表面与双电层电容器电极活性材料层表面设置赝电容器电极活性材料层,双电层电容器电极活性材料层与赝电容器电极活性材料层的厚度比为1:5;

或复合电极的70% 集流体表面设置双电层电容器电极活性材料层,剩余30% 集流体表面与双电层电容器电极活性材料层表面设置赝电容器电极活性材料层,活性炭与赝电容器电极活性材料层的厚度比为1:1;

或复合电极的20% 集流体表面设置赝电容器电极活性材料层,剩余80% 集流体表面与赝电容器电极活性材料层表面设置双电层电容器电极活性材料层,双电层电容器电极活性材料层与赝电容器电极活性材料层的厚度比为5:1;

或复合电极的85% 集流体表面设置双电层电容器电极活性材料层,剩余15% 集流体表面与双电层电容器电极活性材料层表面设置赝电容器电极活性材料层,活性炭与赝电容器电极活性材料层的厚度比为10:1。

2. 一种制备如权利要求1所述的复合电极的方法,其特征在于:双电层电容器电极活性材料在集流体表面的设置方法包括涂布、喷涂、浸渍、印刷、打印、电沉积;

赝电容器电极活性材料在集流体表面的设置方法包括涂布、喷涂、浸渍、印刷、打印、化学沉积、电化学沉积;

所述的赝电容器电极活性材料为导电聚合物,所述导电聚合物为聚吡咯、聚3,4 乙烯二氧噻吩、聚苯胺中的至少一种;

所述的双电层电容器电极活性材料为碳活性材料; 所述碳活性材料为活性炭;

将活性炭、乙炔黑、丁苯橡胶SBR、羧甲基纤维素CMC按质量比混合均匀,以水调成浆料,涂布于集流体表面,并烘干;再以化学聚合方法或电化学聚合方法其中的一种方法于活性炭表面制备导电聚合物电极,并烘干,制成复合电极;

将复合电极辊压,裁切成规定尺寸,真空干燥,在复合正极与复合负极之间设置隔膜,添加电解液,叠片或卷绕组装成超级电容器。

一种复合电极及其制备方法和在超级电容器中的应用

技术领域

[0001] 本发明属于超级电容器的制备领域,具体涉及一种复合电极及其制备方法和在超级电容器中的应用。

背景技术

[0002] 随着全球性资源缺乏的加剧及对绿色技术和高性价比替代能源的渴求,世界各国都在研发新的绿色环保型能源。超级电容器作为本世纪重点发展的新型储能产品,是低碳经济的核心产品之一,正被世界各国所广泛关注,也为越来越多的国家和企业争相研制和生产。

[0003] 超级电容器是介于电池和传统电容器之间的绿色储能器件,具有比传统电容器更高的能量密度,比电池更高的功率密度;既具有电池的储能特性,又具有传统电容器快速充放电的特性,而且其所用的材料普遍为绿色环保。超级电容器在新能源汽车、再生能源、航空军事、通讯、工业、消费电子等众多领域有着巨大的应用价值和潜力。超级电容器的电极活性材料分为双电层电容器电极活性材料和赝电容器电极活性材料,其中双电层电容器电极活性材料为碳活性材料如商业化的活性炭,它大比表面积和快速充放电特性,因此以其为电极活性材料的超级电容器具有高功率密度,但活性炭的比电容量较低,因此超级电容器的能量密度远低于锂离子电池。赝电容器电极活性材料为金属氧化物或导电聚合物,它们具有比活性炭更高的比电容量和电压窗口,根据 $E=1/2CV^2$ 可知,可以提高超级电容器的能量密度。

发明内容

[0004] 本发明针对上述现有技术存在的问题做出改进,本发明的目的是提供一种复合电极及其制备方法和在超级电容器中的应用,将包含赝电容器电极活性材料和双电层电容器电极活性材料的复合电极作为超级电容器的电极,不仅具有高能量密度和功率密度,而且工艺简单、性能可控,可以扩宽超级电容器的应用领域。

[0005] 为实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0006] 一种复合电极,在集流体表面设置复合电极活性材料,所述的复合电极活性材料同时包含赝电容器电极活性材料和双电层电容器电极活性材料;所述的赝电容器电极活性材料为导电聚合物或金属氧化物中的至少一种,所述的双电层电容器电极活性材料为碳活性材料。

[0007] 在集流体表面先设置双电层电容器电极活性材料,再设置赝电容器电极活性材料;或者在集流体表面先设置赝电容器电极活性材料,再设置双电层电容器电极活性材料;其中集流体表面的20~100%设置双电层电容器电极活性材料。

[0008] 双电层电容器电极活性材料与赝电容器电极活性材料的厚度比为80:1~1:80,更优地厚度比为40:1~1:40。

[0009] 导电聚合物为聚吡咯及其衍生物、聚噻吩及其衍生物、聚苯胺及其衍生物、聚苯乙

烯及其衍生物、聚吡啶及其衍生物、聚对苯及其衍生物、聚喹啉及其衍生物中的至少一种。

[0010] 金属氧化物为锰、钒、钴、镍、钒的氧化物中的至少一种。

[0011] 碳活性材料为活性炭、石墨烯、纳米碳管、碳凝胶、碳纤维、软碳、硬碳、石墨中的至少一种。

[0012] 所述的集流体材料为铝、铜、镍、钼、钛、铅、不锈钢、碳、石墨、导电聚合物或石墨烯中的至少一种。

[0013] 双电层电容器电极活性材料在集流体表面的设置方法包括涂布、喷涂、浸渍、印刷、打印、电沉积；赝电容器电极活性材料在集流体表面的设置方法包括涂布、喷涂、浸渍、印刷、打印、化学沉积、电化学沉积。

[0014] 所述的复合电极作为超级电容器的电极。超级电容器中正极或负极中的至少一个电极为所述的复合电极；超级电容器的组装：在正极与负极之间设置隔膜，添加电解质，叠片或卷绕组装成超级电容器。

[0015] 本发明的显著优点在于：将包含赝电容器电极活性材料和双电层电容器电极活性材料的复合电极作为超级电容器的电极，不仅具有高能量密度和功率密度，而且工艺简单、性能可控，可以扩宽超级电容器的应用领域。

具体实施方式

[0016] 一种复合电极，在集流体表面设置复合电极活性材料，作为超级电容器的电极。该复合电极同时包含赝电容器电极活性材料和双电层电容器电极活性材料，赝电容器电极活性材料为导电聚合物或金属氧化物中的至少一种，双电层电容器电极活性材料为碳活性材料。

[0017] 本发明中，在复合电极的集流体表面先设置双电层电容器电极活性材料，再设置赝电容器电极活性材料；或者在集流体表面先设置赝电容器电极活性材料，再设置双电层电容器电极活性材料。复合电极的20~100%更优地80~100%集流体表面设置双电层电容器电极活性材料，剩余集流体表面设置赝电容器电极活性材料。

[0018] 本发明中，双电层电容器电极活性材料与赝电容器电极活性材料的厚度比为80:1~1:80，更优地厚度比为40:1~1:40，更优地厚度为10:1~1:10。

[0019] 本发明中，导电聚合物为聚吡咯及其衍生物、聚噻吩及其衍生物、聚苯胺及其衍生物、聚苯乙烯及其衍生物、聚吡啶及其衍生物、聚对苯及其衍生物、聚喹啉及其衍生物中的至少一种；金属氧化物为锰、钒、钴、镍、钒的氧化物中的至少一种；碳活性材料为活性炭、石墨烯、纳米碳管、碳凝胶、碳纤维、软碳、硬碳、石墨中的至少一种。

[0020] 本发明中的技术方案二是：一种超级电容器由正极、负极，介于正极与负极之间的隔膜和电解质组成，其中正极或负极中的至少一个电极为所述的复合电极。超级电容器的制作步骤：

[0021] (1)复合电极的制备：以涂布、喷涂、浸渍、印刷、打印、电沉积等方法将活性炭、石墨烯、碳纳米管等碳活性材料设置于集流体表面；以涂布、喷涂、浸渍、印刷、打印、化学沉积或电化学沉积等方法将导电聚合物、金属氧化物等赝电容活性材料设置于集流体及碳活性材料表面，制成复合电极。或者以涂布、喷涂、浸渍、印刷、打印、化学沉积或电化学沉积等方法将导电聚合物、金属氧化物等赝电容活性材料设置于集流体表面，以涂布、喷涂、浸渍、印

刷、打印、电沉积等方法将活性炭、石墨烯、碳纳米管等碳活性材料设置于集流体及赝电容活性材料的表面,制成复合电极。

[0022] (2)超级电容器的组装:在正极与负极之间设置隔膜,添加电解质,叠片或卷绕组装成超级电容器。

[0023] 本发明超级电容器制备步骤(1)集流体为材料铝、铜、镍、钽、钛、铅、不锈钢、碳、石墨、导电聚合物或石墨烯中的至少一种。

[0024] 本发明步骤(2)中,所述隔膜可防止正极片与负极片直接接触而短路,但允许离子的传导。所述隔膜为聚乙烯微孔膜、聚丙烯微孔膜、聚偏氟乙烯微孔膜、聚丙烯聚乙烯复合膜、无机陶瓷膜、纸隔膜、无纺布隔膜中的至少一种。

[0025] 在本发明中,所述超级电容器的电极以叠层、卷绕等方式组装成片状、方形、扣式、圆柱状外型中的任一种,也可以组装成不规则外型。

[0026] 实施例1:将活性炭、乙炔黑、丁苯橡胶(SBR)、羧甲基纤维素(CMC)按质量比80:10:7:3混合成浆料,涂布于铝箔表面,并于110℃温度下烘干。将聚苯胺、乙炔黑、丁苯橡胶(SBR)、羧甲基纤维素(CMC)按质量比80:10:7:3混合成浆料,再涂布于铝箔及活性炭表面,并于110℃温度下烘干,制成复合电极。再按常规方法辊压、裁切成规定尺寸,真空干燥,在复合正极与复合负极之间设置隔膜,添加电解液,卷绕组装成柱状超级电容器。复合电极的100%集流体表面设置活性炭,活性炭表面设置聚苯胺,活性炭与聚苯胺的厚度比为80:1。

[0027] 实施例2:将石墨烯、丁苯橡胶(SBR)、羧甲基纤维素(CMC)按质量比40:7:3混合成浆料,喷涂于铝箔表面,并于110℃温度下烘干。将聚吡咯、乙炔黑、丁苯橡胶(SBR)、羧甲基纤维素(CMC)按质量比80:10:7:3混合成浆料,再喷涂于铝箔及石墨烯表面,并于110℃温度下烘干,制成复合电极。将活性炭、乙炔黑、丁苯橡胶(SBR)、羧甲基纤维素(CMC)按质量比80:10:7:3混合成浆料,涂布于铝箔表面,并于110℃温度下烘干,制成活性炭电极。再按常规方法将电极辊压、裁切成规定尺寸,真空干燥,在复合正极与活性炭负极之间设置隔膜,添加电解液,卷绕组装成柱状超级电容器。复合电极的95%集流体表面设置石墨烯,剩余5%集流体表面与石墨烯表面设置聚吡咯,石墨烯与聚吡咯的厚度比为50:1。

[0028] 实施例3:将纳米碳管、丁苯橡胶(SBR)、羧甲基纤维素(CMC)按质量比40:7:3混合成浆料,喷涂于铝箔集流体表面,并于110℃温度下烘干。将聚3,4-乙烯二氧噻吩、二氧化锰、导电炭黑、丁苯橡胶(SBR)、羧甲基纤维素(CMC)按质量比70:10:10:7:3混合成浆料,再喷涂于纳米碳管表面,并于110℃温度下烘干,制成复合电极。再按常规方法将电极辊压,裁切成规定尺寸,真空干燥,在复合正极与复合负极之间设置隔膜,添加电解液,卷绕组装成柱状超级电容器。复合电极的90%集流体表面设置纳米碳管,剩余10%集流体表面与纳米碳管表面设置聚3,4-乙烯二氧噻吩,纳米碳管与聚3,4-乙烯二氧噻吩的厚度比为20:1。

[0029] 实施例4:将活性炭、科琴黑,丁苯橡胶(SBR)、羧甲基纤维素(CMC)按质量比80:10:7:3混合均匀,以水调成浆料,印刷于铝箔集流体表面,并于110℃温度下烘干。将聚苯胺、乙炔黑、丁苯橡胶(SBR)、羧甲基纤维素(CMC)按质量比80:10:7:3混合均匀,以水调成浆料,再印刷于活性炭表面,并于110℃温度下烘干,制成复合电极。再按常规方法将电极辊压,裁切成规定尺寸,真空干燥,在复合正极与复合负极之间设置隔膜,添加电解液,卷绕组装成柱状超级电容器。复合电极的85%集流体表面设置活性炭,剩余15%集流体表面与活性炭表面设置聚苯胺,活性炭与聚苯胺的厚度比为10:1。

[0030] 实施例5:将聚苯胺、乙炔黑、丁苯橡胶(SBR)、羧甲基纤维素(CMC)按质量比80:10:7:3混合均匀,以水调成浆料,再喷涂于铝箔表面,并于110℃温度下烘干。将石墨烯、乙炔黑、丁苯橡胶(SBR)、羧甲基纤维素(CMC)按质量比40:10:7:3混合均匀,以水调成浆料,喷涂于聚苯胺表面,并于110℃温度下烘干,制成复合电极。再按常规方法将电极辊压,裁切成规定尺寸,真空干燥,在复合正极与复合负极之间设置隔膜,添加电解液,卷绕组装成柱状超级电容器。复合电极的20%集流体表面设置聚苯胺,剩余80%集流体表面与聚苯胺表面设置石墨烯,石墨烯与聚苯胺的厚度比为5:1。

[0031] 实施例6:将活性炭、乙炔黑、丁苯橡胶(SBR)、羧甲基纤维素(CMC)按质量比80:10:7:3混合均匀,以水调成浆料,涂布于铝箔集流体表面,并于110℃温度下烘干。以化学聚合方法于活性炭表面制备聚苯胺,并于80℃温度下烘干,制成复合电极。再按常规方法辊压,裁切成规定尺寸,真空干燥,在复合正极与复合负极之间设置隔膜,添加电解液,卷绕组装成柱状超级电容器。复合电极的70%集流体表面设置活性炭,剩余30%集流体表面与活性炭表面设置聚苯胺,活性炭与聚苯胺的厚度比为1:1。

[0032] 实施例7:将活性炭、乙炔黑、丁苯橡胶(SBR)、羧甲基纤维素(CMC)按质量比80:10:7:3混合均匀,以水调成浆料,涂布于铝箔集流体表面,并于110℃温度下烘干。以化学聚合方法于活性炭表面制备聚乙撑二氧噻吩,并于80℃温度下烘干,制成复合电极。将活性炭、乙炔黑、丁苯橡胶(SBR)、羧甲基纤维素(CMC)按质量比80:10:7:3混合均匀,以水调成浆料,喷涂于铝箔集流体表面,并于110℃温度下烘干,制备常规电极。再按常规方法将电极辊压,裁切成规定尺寸,真空干燥,在复合正极与活性炭负极之间设置隔膜,添加电解液,叠片组装成扣式超级电容器。复合电极的60%集流体表面设置活性炭,剩余40%集流体表面与活性炭表面设置聚乙撑二氧噻吩,活性炭与聚乙撑二氧噻吩的厚度比为1:5。

[0033] 实施例8:将活性炭、科琴黑、丁苯橡胶(SBR)、羧甲基纤维素(CMC)按质量比80:10:7:3混合均匀,以水调成浆料,涂布于铝箔集流体表面,并于110℃温度下烘干。以电化学聚合方法于活性炭表面制备聚吡咯,并于80℃温度下烘干,制成复合电极。再按常规方法将电极辊压,裁切成规定尺寸,真空干燥,在复合正极与复合负极之间设置隔膜,添加电解液,叠片或卷绕组装成软包超级电容器。复合电极的50%集流体表面设置活性炭,剩余50%集流体表面与活性炭表面设置聚吡咯,活性炭与聚吡咯的厚度比为1:10。

[0034] 实施例9:将石墨烯、乙炔黑、丁苯橡胶(SBR)、羧甲基纤维素(CMC)按质量比40:10:7:3混合均匀,以水调成浆料,涂布于铝箔集流体表面,并于110℃温度下烘干。将聚苯胺、乙炔黑、丁苯橡胶(SBR)、羧甲基纤维素(CMC)按质量比80:10:7:3混合均匀,以水调成浆料,再喷涂于石墨烯表面,并于110℃温度下烘干,制成复合电极。再按常规方法将电极辊压,裁切成规定尺寸,真空干燥,在复合正极与复合负极之间设置隔膜,添加电解液,叠片或卷绕组装成超级电容器。复合电极的40%集流体表面设置石墨烯,剩余60%集流体表面与石墨烯表面设置聚苯胺,石墨烯与聚苯胺的厚度比为1:20。

[0035] 实施例10:将碳纳米管、乙炔黑、丁苯橡胶(SBR)、羧甲基纤维素(CMC)按质量比40:10:7:3混合均匀,以水调成浆料,涂布于铝箔集流体表面,并于110℃温度下烘干。将聚苯胺、乙炔黑、丁苯橡胶(SBR)、羧甲基纤维素(CMC)按质量比80:10:7:3混合均匀,以水调成浆料,再喷涂于碳纳米管表面,并于110℃温度下烘干,制成复合电极。再按常规方法辊压,裁切成规定尺寸,真空干燥,在复合正极与复合负极之间设置隔膜,添加电解液,叠片或卷绕

组装成超级电容器。复合电极的30%集流体表面设置碳纳米管,剩余70%集流体表面与碳纳米管表面设置聚苯胺,碳纳米管与聚苯胺的厚度比为1:50。

[0036] 实施例11:将活性炭、科琴黑、丁苯橡胶(SBR)、羧甲基纤维素(CMC)按质量比80:10:7:3混合均匀,以水调成浆料,涂布于铝箔集流体表面,并于110℃温度下烘干。以电化学聚合方法于活性炭表面制备聚吡咯,并于80℃温度下烘干,制成复合电极。再按常规方法将电极辊压,裁切成规定尺寸,真空干燥,在复合正极与复合负极之间设置隔膜,添加电解液,叠片或卷绕组装成软包超级电容器。复合电极的20%集流体表面设置活性炭,剩余80%集流体表面与活性炭表面设置聚吡咯,活性炭与聚吡咯的厚度比为1:80。

[0037] 对比例1:将活性炭、乙炔黑、丁苯橡胶(SBR)、羧甲基纤维素(CMC)按质量比80:10:7:3混合均匀,以水调成浆料,再涂布于铝箔集流体表面,并于110℃温度下烘干,制备常规电极。再按常规方法将电极辊压,裁切成规定尺寸,真空干燥,在活性炭正极与活性炭负极之间设置隔膜,添加电解液,叠片或卷绕组装成超级电容器。

[0038] 表1 性能参数表

	集流体表面设置双电层电极活性材料的面积比例	双电层电极活性材料与赝电容器电极活性材料的厚度比例	复合电极的比电容量(F/g)
实施例1	100%	80:1	229
实施例2	95%	50:1	245
实施例3	90%	20:1	271
实施例4	85%	10:1	313
[0039] 实施例5	80%	5:1	327
实施例6	70%	1:1	362
实施例7	60%	1:5	354
实施例8	50%	1:10	343
实施例9	40%	1:20	289
实施例10	30%	1:50	279
实施例11	20%	1:80	239
对比例1	——	——	203

[0040] 本发明实施例1-11中,超级电容器中正极或负极中至少一个电极为复合电极,复合电极的比电容量均较对比例1的活性炭电极明显高,特别是实施例4-8双电层电极活性材料与赝电容器电极活性材料的厚度比例为10:1~1:10,复合电极的比电容量最高,可见,将包含赝电容器电极活性材料和双电层电容器电极活性材料的复合电极作为超级电容器的电

极,可以显著提高超级电容器的能量密度。

[0041] 在本发明中,不仅限于柱状超级电容器,电极以叠层、卷绕等方式组装成片状、方形、扣式、柱状外型中的任一种,也可以组装成不规则外型。以上所述仅为本发明的较佳实施例,凡依本发明申请专利范围所做的均等变化与修饰,皆应属本发明的涵盖范围。