



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108447698 A

(43)申请公布日 2018.08.24

(21)申请号 201810200346.4

H01M 4/525(2010.01)

(22)申请日 2018.03.12

(71)申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街5625号

(72)发明人 薛冬峰 陈昆峰

(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 赵青朵

(51) Int. Cl.

H01G 11/46(2013.01)

H01G 11/50(2013.01)

H01G 11/86(2013.01)

H01M 4/485(2010.01)

H01M 4/505(2010.01)

权利要求书2页 说明书11页 附图2页

(54)发明名称

一种电极及其制备方法、高能可再生储电器件

(57)摘要

本发明提供了一种电极,包括导电基体和复合在所述导电基体上的具有氧化还原能力的金属盐;所述电极包括正极和/或负极。本发明提出了一种新型的电极材料,采用具有氧化还原能力的金属盐和导电基体结合,形成电极材料,该电极材料在应用过程中,能够使储电器件同时具有高能量密度和高功率密度;同时具有再生功能,经多次使用达到寿命或性能衰减后,可再次充入电解液再生。此外,还具有即用即制功能,本发明明显简化电极制备工艺,减少制造成本,不需要任何材料的合成步骤。

1. 一种电极,其特征在于,包括导电基体和复合在所述导电基体上的具有氧化还原能力的金属盐;

所述电极包括正极和/或负极。

2. 根据权利要求1所述的电极,其特征在于,所述金属盐的阳离子具有多价态;

所述导电基体包括碳、石墨、石墨烯和过渡金属中的一种或多种;

所述正极中的第一金属盐的电化学电势值高于所述负极中的第二金属盐的电化学电势值。

3. 根据权利要求1所述的电极,其特征在于,所述正极中的第一金属盐的电化学电势值减去所述负极中的第二金属盐的电化学电势值的差值大于等于0.5V;

所述金属盐的阳离子的离子电负性值为1~2.7;

所述金属盐中的金属元素包括p区金属元素、d区金属元素和镧系金属元素中的一种或多种。

4. 根据权利要求1所述的电极,其特征在于,所述金属盐中的金属元素包括Fe、Cu、Ni、Co、Mn、Ti、V、Ce、Sn、Pr、Yb、Cr、Nb、Mo、Pb、Al、Ge、Ru和Zn中的一种或多种;

所述金属盐中的阴离子包括氯离子、氢氧根离子、硫酸根离子、硝酸根离子、碳酸根离子、醋酸根、硫离子、溴离子、碘离子、钼酸根离子和铁氰根离子中的一种或多种;

所述电极还包括粘结剂和/或导电材料。

5. 一种电极的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

将具有氧化还原能力的第一金属盐、粘结剂和导电材料混合后,得到电极正极浆料;

将具有氧化还原能力的第二金属盐、粘结剂和导电材料混合后,得到电极负极浆料;

将电极正极浆料复合在正极导电基体上,干燥后得到正极;

将电极负极浆料复合在负极导电基体上,干燥后得到负极;

所述电极包括正极和/或负极。

6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述具有氧化还原能力的第一金属盐、粘结剂和导电材料的质量比为1:(0.001~0.2):(0.001~0.5);

所述具有氧化还原能力的第二金属盐、粘结剂和导电材料的质量比为1:(0.001~0.2):(0.001~0.5);

所述粘结剂包括聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、丁苯橡胶、羧甲基纤维素、聚乙烯醇和聚丙烯酸中的一种或多种;

所述导电材料包括碳、石墨、石墨烯和过渡金属中的一种或多种。

7. 一种储电器件,其特征在于,包括权利要求1~4任意一项所述的电极或权利要求5~6任意一项所述的制备方法制备的电极、隔膜材料和封装材料;

所述电极中的正极和负极用隔膜材料隔开;

所述电极和隔膜材料封装于封装材料内。

8. 根据权利要求7所述的储电器件,其特征在于,所述储电器件还包括独立的电解液;

所述电解液在所述储电器件使用前,注入所述储电器件中;

所述隔膜材料包括隔膜或固态电解质;

所述固态电解质在所述储电器件封装前,装入所述储电器件中。

9. 根据权利要求8所述的储电器件,其特征在于,所述电解液包括含有酸、碱和中性化

合物中的一种或多种的溶液；

所述酸包括硫酸、盐酸、硝酸和乙酸中的一种或多种；

所述碱包括氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙和氢氧化镁中的一种或多种；

所述中性化合物包括硫酸盐、氯化物、硝酸盐、铁氰化钾、亚铁氰化钾、碘化物和溴化物中的一种或多种；

所述电解液的摩尔浓度为0.01~10mol/L；

所述固态电解质包括酸、碱和中性化合物中的一种或多种,以及可以形成固体或半固体的载体。

10. 根据权利要求7~9任意一项所述的储电器件,其特征在于,所述封装材料具有电解液注入口；

所述电解液注入口可开启和封闭；

所述储电器件经多次使用达到寿命后,可再次充入电解液再生。

一种电极及其制备方法、高能可再生储电器件

技术领域

[0001] 本发明涉及储电器件技术领域,涉及一种电极及其制备方法、储电器件,尤其涉及一种电极及其制备方法、高能可再生储电器件。

背景技术

[0002] 储电器件是一个广义的概念,泛指能够储存电能的元件。在常用的储电器件中,二次电池和超级电容器都是近些年来领域内研究的热点。

[0003] 二次电池,是将化学能转换成电能的装置,一般简称为电池,放电后,能够用充电的方式使内部活性物质再生,把电能储存为化学能;需要放电时再次把化学能转换为电能。二次电池按其化学成分的不同可分为四类,分别为镍镉电池(NiCd)、镍氢电池(NiMH)、铅酸电池(PbSO₄)、锂离子电池(Li⁺)和空气电池。特别是最近几年,随着可持续发展和绿色工业的日益突出,锂离子电池得到了广泛的研究和长足的发展,锂电池具有工作电压高、比能量高、循环寿命长、重量轻、自放电少、无记忆效应与性能价格比高等优点,已成为高功率电动车辆、人造卫星、航空航天等领域可充式电源的主要选择对象。

[0004] 而超级电容器,是指介于传统电容器和充电电池之间的一种新型储能装置,其容量可达几百至上千法。超级电容器是通过电极与电解质之间形成的界面双层来存储能量的新型元器件。当电极与电解液接触时,由于库仑力、分子间力及原子间力的作用,使固液界面出现稳定和符号相反的双层电荷,称其为界面双层。把双电层超级电容看成是悬在电解质中的2个非活性多孔板,电压加载到2个板上。加在正极板上的电势吸引电解质中的负离子,负极板吸引正离子,从而在两电极的表面形成了一个双电层电容器。原则上超级电容器是指由于物理变化,而具有储电功能的器件,但是随着超级电容器的发展,超级电容器也会涉及化学变化,与化学电池界限日益模糊。

[0005] 但是相比二次电池,超级电容器具有功率密度高,循环寿命长,工作温限宽,免维护以及绿色环保等特点。也就是说二次电池具有高的能量密度但其功率密度较低,超级电容器具有高的功率密度但其能量密度较低。所以二者在应用领域上各有所侧重,有所桎梏。因而,发展高能量密度、高功率密度储电新体系成为制约电能存储发展的关键。

[0006] 随着科技的快速发展和进步,如二次电池和超级电容器等储能器件越来越多的改变着人们的生活方式。这其中电极的开发自然是研制的关键,但是现有的电池都存在着能量密度较低等问题。更主要的是作为电子设备,在实际市场化过程中还会存在诸多问题,库存放置周期长和无法循环再生,都是亟待解决的问题。如现有的储电器件在放置过程中,会面临自放电、失效等问题,而库存放置周期长,会导致企业在售出前,就需要定期淘汰储电器件,增加了生产成本,而无法循环再生,导致用户在使用后也会出现大量的浪费,也不符合绿色环保的发展理念。

[0007] 因而,如何得到一种更为适宜的储电器件,能够同时具有高能量密度和高功率密度,又能解决实际中存在的上述问题,已成为业内诸多具有前瞻性的研究人员广为关注的焦点之一。

发明内容

[0008] 有鉴于此,本发明要解决的技术问题在于提供一种电极及其制备方法、储电器件,特别是一种含有电极的高能可再生储电器件。本发明提出了一种新型的电极材料,使得制备的储电器件同时具有高能量密度和高功率密度,而且还能够可再生,绿色环保,使用更加方便。

[0009] 本发明提供了一种电极,包括导电基体和复合在所述导电基体上的具有氧化还原能力的金属盐;

[0010] 所述电极包括正极和/或负极。

[0011] 优选的,所述金属盐的阳离子具有多价态;

[0012] 所述导电基体包括碳、石墨、石墨烯和过渡金属中的一种或多种;

[0013] 所述正极中的第一金属盐的电化学电势值高于所述负极中的第二金属盐的电化学电势值。

[0014] 优选的,所述正极中的第一金属盐的电化学电势值减去所述负极中的第二金属盐的电化学电势值的差值大于等于0.5V;

[0015] 所述金属盐的阳离子的离子电负性值为1~2.5;

[0016] 所述金属盐中的金属元素包括p区金属元素、d区金属元素和镧系金属元素中的一种或多种。

[0017] 优选的,所述金属盐中的金属元素包括Fe、Cu、Ni、Co、Mn、Ti、V、Ce、Sn、Pr、Yb、Cr、Nb、Mo、Pb、Al、Ge、Ru和Zn中的一种或多种;

[0018] 所述金属盐中的阴离子包括氯离子、氢氧根离子、硫酸根离子、硝酸根离子、碳酸根离子、醋酸根、硫离子、溴离子、碘离子、钼酸根离子和铁氰根离子中的一种或多种;

[0019] 所述电极还包括粘结剂和/或导电材料。

[0020] 本发明提供了一种电极的制备方法,包括以下步骤:

[0021] 将具有氧化还原能力的第一金属盐、粘结剂和导电材料混合后,得到电极正极浆料;

[0022] 将具有氧化还原能力的第二金属盐、粘结剂和导电材料混合后,得到电极负极浆料;

[0023] 将电极正极浆料复合在正极导电基体上,干燥后得到正极;

[0024] 将电极负极浆料复合在负极导电基体上,干燥后得到负极;

[0025] 所述电极包括正极和/或负极。

[0026] 优选的,所述具有氧化还原能力的第一金属盐、粘结剂和导电材料的质量比为1:(0.001~0.2):(0.001~0.5);

[0027] 所述具有氧化还原能力的第二金属盐、粘结剂和导电材料的质量比为1:(0.001~0.2):(0.001~0.5);

[0028] 所述粘结剂包括聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、丁苯橡胶、羧甲基纤维素、聚乙烯醇和聚丙烯酸中的一种或多种;

[0029] 所述导电材料包括碳、石墨、石墨烯和过渡金属中的一种或多种。

[0030] 本发明提供了一种储电器件,包括上述技术方案任意一项所述的电极或上述技术

方案任意一项所述的制备方法制备的电极、隔膜材料和封装材料；

[0031] 所述电极中的正极和负极用隔膜材料隔开；

[0032] 所述电极和隔膜材料封装于封装材料内。

[0033] 优选的,所述储电器件还包括独立的电解液；

[0034] 所述电解液在所述储电器件使用前,注入所述储电器件中；

[0035] 所述隔膜材料包括隔膜或固态电解质；

[0036] 所述固态电解质在所述储电器件封装前,装入所述储电器件中。

[0037] 优选的,所述电解液包括含有酸、碱和中性化合物中的一种或多种的溶液；

[0038] 所述酸包括硫酸、盐酸、硝酸和乙酸中的一种或多种；

[0039] 所述碱包括氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙和氢氧化镁中的一种或多种；

[0040] 所述中性化合物包括硫酸盐、氯化物、硝酸盐、铁氰化钾、亚铁氰化钾、碘化物和溴化物中的一种或多种；

[0041] 所述电解液的摩尔浓度为0.01~10mol/L；

[0042] 所述固态电解质包括酸、碱和中性化合物中的一种或多种,以及可以形成固体或半固体的载体。

[0043] 优选的,所述封装材料具有电解液注入口；

[0044] 所述电解液注入口可开启和封闭；

[0045] 所述储电器件经多次使用达到寿命后,可再次充入电解液再生。

[0046] 本发明提供了一种电极,包括导电基体和复合在所述导电基体上的具有氧化还原能力的金属盐;所述电极包括正极和/或负极。与现有技术相比,本发明针对现有的二次电池具有高的能量密度但其功率密度较低,超级电容器具有高的功率密度但其能量密度较低的桎梏。提出了一种高能量密度、高功率密度储电新体系,解决了制约电能存储发展的关键问题。又针对现有的电池都存在着能量密度较低等问题,更主要解决了实际应用中存在的库存放置周期长和无法循环再生的问题。

[0047] 本发明创造性的提出了一种新型的电极材料,采用具有氧化还原能力的金属盐和导电基体结合,形成电极材料,该电极材料在应用过程中,能够使储电器件同时具有高能量密度和高功率密度,解决了现有的对电极材料的纳米化、复合化设计虽然能部分提高其性能,但不能完全释放其储能潜力的缺陷,进而解决了二次电池功率密度低和超级电容器能量密度低的问题。

[0048] 同时在使用后达到电池使用达到寿命或性能衰减后,还能够再次充入电解液继续再生,绿色环保。此外,还能够即用即制,长期放置不需维护,仅在使用时,将电极和电解液混合形成有效储电器件,无需考虑储电器件的储存问题,使得储能器件的保质期大大延长,解决了现有的储电器件长期放置失效的问题,使用更加方便。该技术能够产生新的颠覆性行业产品,明显简化电极制备工艺,减少制造成本,不需要任何材料的合成步骤,应用后将改变现有储电器件工业的生产方式,更可以应用于某些特殊场合。

[0049] 实验结果表明,本发明所制备储电器件在功率密度为1kW/kg时,能量密度可以达到200Wh/kg,充放电循环一万圈容量保持率达到80%以上,同时具有即用即制及可再生功能。

附图说明

- [0050] 图1为本发明制备的储电器件的电极结构示意图；
[0051] 图2为本发明实施例1制备的储电器件的实物照片；
[0052] 图3为本发明实施例1制备的储电器件的充放电曲线图。

具体实施方式

[0053] 为了进一步了解本发明,下面结合实施例对本发明的优选实施方案进行描述,但是应当理解,这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点而不是对本发明专利要求的限制。

[0054] 本发明所有原料,对其来源没有特别限制,在市场上购买的或按照本领域技术人员熟知的常规方法制备的即可。

[0055] 本发明所有原料,对其纯度没有特别限制,本发明优选采用分析纯、电池或超级电容器等储电器件领域常规的纯度即可。

[0056] 本发明所有原料,其名称或简称均属于本领域常规名称或简称,每个名称或简称在其相关用途的领域内均是清楚明确的,本领域技术人员根据名称或简称以及相应的用途,能够从市售中购买得到或常规方法制备得到。

[0057] 本发明所用工艺,其简称均属于本领域常规简称,每个简称的具体步骤和常规参数在其相关领域内均是清楚明确的,本领域技术人员根据简称,能够以常规方法进行实现。

[0058] 本发明提供了一种电极,包括导电基体和复合在所述导电基体上的具有氧化还原能力的金属盐;

[0059] 所述电极包括正极和/或负极。

[0060] 本发明对所述导电基体没有特别限制,以本领域技术人员熟知的用于电池或超级电容器的导电基体即可,本领域技术人员可以根据实际生产情况、原料情况以及产品要求进行选择和调整,本发明所述导电基体,即集流体或集流器,优选包括碳、石墨、石墨烯和过渡金属中的一种或多种,更优选为碳、石墨、石墨烯或过渡金属。

[0061] 本发明对所述复合的定义没有特别限制,以本领域技术人员熟知的复合概念即可,本领域技术人员可以根据实际应用情况、原料情况以及产品要求进行选择和调整,本发明所述复合优选为附着、涂覆、粘合、抹刷、掺杂或包覆中的一种或多种,更优选为附着。

[0062] 本发明对复合在所述导电基体上的具体位置定义没有特别限制,以本领域技术人员熟知的常规位置即可,本领域技术人员可以根据实际应用情况、原料情况以及产品要求进行选择和调整,本发明所述导电基体上优选包括导电基体的一部分或整体,可以为单面也可以为双面,本发明优选为均匀复合在导电基体的表面,如导电基体为多孔材料,优选不仅均匀复合在表面,而且部分或全部填充在导电基体内部的孔洞中,本领域技术人员可以根据实际应用情况、原料情况以及产品要求进行选择和调整。

[0063] 本发明对所述具有氧化还原能力的金属盐没有特别限制,以本领域技术人员熟知的通常的具有氧化还原能力的金属盐即可,本领域技术人员可以根据实际应用情况、原料情况以及产品要求进行选择和调整,本发明所述具有氧化还原能力的金属盐中的金属阳离子优选为具有多价态的金属阳离子,按照元素种类来分,更优选包括p区金属元素、d区金属

元素和镧系金属元素中的一种或多种,更优选为p区金属元素、d区金属元素或镧系金属元素,具体可以为Fe、Cu、Ni、Co、Mn、Ti、V、Ce、Sn、Pr、Yb、Cr、Nb、Mo、Pb、Al、Ge、Ru和Zn中的一种或多种,也可以为Fe、Cu、Ni、Co、Mn、Ti、V、Ce、Sn、Pr、Yb、Cr、Nb、Mo、Pb、Al、Ge、Ru或Zn。本发明为了进一步保证电极和后续储电器件的性能,所述金属盐的阳离子的离子电负性值优选为1~2.7,更优选为1.2~2.5,更优选为1.5~2.2,更优选为1.7~2.0。

[0064] 本发明所述具有氧化还原能力的金属盐中的阴离子优选包括氯离子、氢氧根离子、硫酸根离子、硝酸根离子、碳酸根离子、醋酸根、硫离子、溴离子、碘离子、钼酸根离子和铁氰根离子中的一种或多种,更优选为氯离子、氢氧根离子、硫酸根离子、硝酸根离子、碳酸根离子、醋酸根、硫离子、溴离子、碘离子、钼酸根离子或铁氰根离子。

[0065] 在本发明中,所述电极的定义与常规的定义没有区别,其包括正极和/或负极,本发明优选为正极和负极。本领域技术人员基于常识可以知道,所述正极的导电基体和负极导电基体上所复合的具有氧化还原能力的金属盐是不同的,本发明所述正极中的第一金属盐的电化学电势值优选高于所述负极中的第二金属盐的电化学电势值,为了进一步保证电极和后续储电器件的性能,所述正极中的第一金属盐的电化学电势值减去所述负极中的第二金属盐的电化学电势值的差值优选大于等于0.5V,更优选大于等于0.8V,更优选大于等于1.0V。

[0066] 本发明还提供了一种电极的制备方法,包括以下步骤:

[0067] 将具有氧化还原能力的第一金属盐、粘结剂和导电材料混合后,得到电极正极浆料;

[0068] 将具有氧化还原能力的第二金属盐、粘结剂和导电材料混合后,得到电极负极浆料;

[0069] 将电极正极浆料复合在正极导电基体上,干燥后得到正极;

[0070] 将电极负极浆料复合在负极导电基体上,干燥后得到负极;

[0071] 所述电极包括正极和/或负极。

[0072] 本发明对所述制备方法中的具有氧化还原能力的第一金属盐、具有氧化还原能力的第二金属盐以及正/负极导电基体的选择、组合及其相应的优选范围,优选与前述电极中的选择、组合及其相应的优选范围一一对应,在此不再一一赘述。本发明上述步骤的具体顺序没有特别限制,本领域技术人员可以根据实际应用情况、原料情况以及产品要求进行选择和调整。

[0073] 本发明优选首先将具有氧化还原能力的第一金属盐、粘结剂和导电材料混合后,得到电极正极浆料;将具有氧化还原能力的第二金属盐、粘结剂和导电材料混合后,得到电极负极浆料。

[0074] 本发明对所述粘结剂的具体选择没有特别限制,以本领域技术人员熟知的常规用于电极的粘结剂即可,本领域技术人员可以根据实际应用情况、原料情况以及产品要求进行选择和调整,本发明所述粘结剂优选包括聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、丁苯橡胶、羧甲基纤维素、聚乙烯醇和聚丙烯酸中的一种或多种,更优选为聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、丁苯橡胶、羧甲基纤维素、聚乙烯醇或聚丙烯酸。

[0075] 本发明对所述粘结剂的加入量没有特别限制,以本领域技术人员熟知的常规加入量即可,本领域技术人员可以根据实际应用情况、原料情况以及产品要求进行选择和调整,

本发明为进一步保证具有氧化还原能力的金属盐能够均匀附着在导电基体上,所述具有氧化还原能力的第一金属盐与粘结剂的质量比为优选1:(0.001~0.2),更优选为1:(0.005~0.15),更优选为1:(0.01~0.1),更优选为1:(0.03~0.08)。所述具有氧化还原能力的第二金属盐与粘结剂的质量比为优选1:(0.001~0.2),更优选为1:(0.005~0.15),更优选为1:(0.01~0.1),更优选为1:(0.03~0.08)。

[0076] 本发明对所述导电材料的具体选择没有特别限制,以本领域技术人员熟知的常规用于电极的导电材料即可,本领域技术人员可以根据实际应用情况、原料情况以及产品要求进行选择和调整,本发明所述导电材料优选包括碳、石墨、石墨烯和过渡金属中的一种或多种,更优选为碳、石墨、石墨烯或过渡金属中的一种或多种。

[0077] 本发明对所述导电材料的加入量没有特别限制,以本领域技术人员熟知的常规加入量即可,本领域技术人员可以根据实际应用情况、原料情况以及产品要求进行选择和调整,本发明为进一步保证储电器件的性能,所述具有氧化还原能力的第一金属盐与导电材料的质量比为优选1:(0.001~0.5),更优选为1:(0.005~0.4),更优选为1:(0.01~0.3),更优选为1:(0.1~0.2)。所述具有氧化还原能力的第二金属盐与导电材料的质量比为优选1:(0.001~0.5),更优选为1:(0.005~0.4),更优选为1:(0.01~0.3),更优选为1:(0.1~0.2)。

[0078] 本发明对所述混合的方式和条件没有特别限制,以本领域技术人员熟知的常规溶剂即可,本领域技术人员可以根据实际应用情况、原料情况以及产品要求进行选择和调整,本发明所述混合优选为搅拌混合,或在超声等条件的辅助下搅拌混合。

[0079] 本发明随后将电极正极浆料复合在正极导电基体上,干燥后得到正极;将电极负极浆料复合在负极导电基体上,干燥后得到负极。

[0080] 本发明具有氧化还原能力的第一金属盐,即所述正极中的第一金属盐;所述具有氧化还原能力的第二金属盐,即所述负极中的第二金属盐。

[0081] 本发明对所述复合的具体步骤和参数没有特别限制,以本领域技术人员熟知的常规复合步骤和参数即可,本领域技术人员可以根据实际应用情况、原料情况以及产品要求进行选择和调整,以能够使得金属盐均匀附着在导电基体上为优选方案,本发明所述复合选为涂覆、粘合、抹刷、掺杂或包覆中的一种或多种,更优选为涂覆。

[0082] 本发明对所述干燥的具体步骤和参数没有特别限制,以本领域技术人员熟知的常规干燥步骤和参数即可,本领域技术人员可以根据实际应用情况、原料情况以及产品要求进行选择和调整,以能够使得金属盐均匀涂覆在导电基体上为优选方案。

[0083] 本发明上述制备方法并非唯一可以实现本发明技术方案的方法,本发明仅是基于简便以及易于实现的原则,提供上述制备方法,其他制备方法如沉积、生长、电镀或化学镀等也可以实现上述技术方案的,本发明不做特别限制。

[0084] 本发明上述步骤提供了一种电极材料及其制备方法,采用具有氧化还原能力的金属盐和导电基体结合,形成电极材料,该电极材料在应用过程中,能够使储电器件同时具有高能量密度和高功率密度。该技术能够产生新的颠覆性行业产品,明显简化电极制备工艺,减少制造成本,不需要任何材料的合成步骤,应用后将改变现有储电器件工业的生产方式,更可以应用于某些特殊场合。

[0085] 本发明提供了一种储电器件,包括上述技术方案任意一项所述的电极或上述技术

方案任意一项所述的制备方法制备的电极、隔膜材料和封装材料；

[0086] 所述电极中的正极和负极用隔膜材料隔开；

[0087] 所述电极和隔膜材料封装于封装材料内。

[0088] 本发明对所述储电器件的具体定义没有特别限制，以本领域技术人员熟知的能够储存释放电能的器件即可，本领域技术人员可以根据实际应用情况、原料情况以及产品要求进行选择，本发明所述储电器件同时具有高功率密度和高能量密度，可以视为超级电容器，也可以视为二次电池。

[0089] 本发明所述储电器件的材料包括上述电极，包括正极和负极，还包括隔膜材料和封装材料。本发明对所述储电器件的材料的具体结构没有特别限制，以本领域技术人员熟知的储电器件，如二次电池或超级电容器的常规结构即可，本发明中，所述电极中的正极和负极用隔膜材料隔开，然后将电极和隔膜材料封装于封装材料内。本发明中，封装材料内可以为一组正级、隔膜和负极，也可以为多组正级、隔膜和负极，本发明没有特别限制，本领域技术人员可以根据实际应用情况、原料情况以及产品要求进行选择和调整。

[0090] 本发明对所述隔膜材料的具体选择没有特别限制，以本领域技术人员熟知的隔膜材料和选择即可，本领域技术人员可以根据实际生产情况、原料情况以及产品要求进行选择和调整，本发明所述隔膜材料优选包括隔膜，具体优选包括纤维素、无纺布、聚乙烯、聚丙烯和聚酰亚胺中的一种或多种，更优选为纤维素、无纺布、聚乙烯、聚丙烯或聚酰亚胺。

[0091] 在本发明中，所述隔膜材料还包括固态电解质，本领域技术人员能够理解，即当储电器件采用固态电解质时，则可以不需要隔膜和电解液，而将固态电解质作为隔膜和电解液的总成。

[0092] 本发明对所述封装材料的具体选择没有特别限制，以本领域技术人员熟知的常用封装材料即可，本领域技术人员可以根据实际生产情况、原料情况以及产品要求进行选择和调整，本发明所述封装材料优选包括热塑膜、铝塑膜、聚对苯二甲酸类塑料膜、聚酰亚胺膜、聚氯乙烯、聚乙烯和聚丙烯中的一种或多种，更优选为热塑膜、铝塑膜、聚对苯二甲酸类塑料膜、聚酰亚胺膜、聚氯乙烯、聚乙烯或聚丙烯。

[0093] 本发明对所述封装材料的形态没有特别限制，以本领域技术人员熟知的常用封装材料形态即可，本领域技术人员可以根据实际生产情况、原料情况以及产品要求进行选择和调整，本发明为进一步实现即用即制和再生的功能，解决现有的储电器件放置时间长失效的问题，所述封装材料优选具有电解液注入口，该电解液注入口能够具有开启和封闭功能。本发明对所述电解液注入口的形状和具体设置位置等参数，以及如何实现开启和封闭功能等其他功能，均没有特别限制，本领域技术人员可以根据实际生产情况、原料情况以及产品要求进行选择和调整，以最大程度的优化即用即制和再生功能为最优方案。

[0094] 本发明所述储电器件优选还包括独立的电解液。其中，独立的电解液是指，在所述封装材料封装后，电解液并不存在于封装材料内，在后期使用前才注入封装材料内，从而实现即用即制功能。本发明中，可以采用特别的装置和方法，将固体电解质在使用前，注入封装材料内，也可以与正、负极同时置于封装材料中，本发明没有特别限制，本领域技术人员可以根据实际生产情况、原料情况以及产品要求进行选择和调整，本发明更优选同时置于封装材料中，即非独立的固体电解质。

[0095] 本发明对所述电解液的具体选择没有特别限制，以本领域技术人员熟知的常用电

解液即可,本领域技术人员可以根据实际应用情况、原料情况以及产品要求进行选择和调整,本发明为进一步保证储电器件的性能,所述电解液优选包括含有酸、碱和中性化合物中的一种或多种的溶液,更优选为含有酸、碱或中性化合物的溶液。

[0096] 本发明对所述酸、碱或中性化合物的选择没有特别限制,以本领域技术人员熟知的常用电解液用酸、碱或中性化合物即可,本领域技术人员可以根据实际应用情况、原料情况以及产品要求进行选择和调整,本发明为进一步保证储电器件的性能,所述酸优选包括硫酸、盐酸、硝酸和乙酸中的一种或多种,更优选为硫酸、盐酸、硝酸或乙酸。所述碱优选包括氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙和氢氧化镁中的一种或多种,更优选为氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙或氢氧化镁。所述中性化合物优选包括硫酸盐、氯化物、硝酸盐、铁氰化钾、亚铁氰化钾、碘化物和溴化物中的一种或多种,更优选为硫酸盐、氯化物、硝酸盐、铁氰化钾、亚铁氰化钾、碘化物或溴化物。

[0097] 本发明对所述电解液的参数没有特别限制,以本领域技术人员熟知的常用电解液参数即可,本领域技术人员可以根据实际应用情况、原料情况以及产品要求进行选择和调整,本发明为进一步保证储电器件的性能,所述电解液的摩尔浓度优选为0.01~10mol/L,更优选为0.1~8mol/L,更优选为1~6mol/L,更优选为2~5mol/L。

[0098] 本发明对所述固态电解质的具体选择没有特别限制,以本领域技术人员熟知的常用固态电解质即可,本领域技术人员可以根据实际应用情况、原料情况以及产品要求进行选择和调整,本发明为进一步保证储电器件的性能,所述固态电解质优选包括含有酸、碱和中性化合物中的一种或多种,以及可以形成固体或半固体的载体。

[0099] 本发明所述酸、碱和中性化合物可以为上述电解液中的酸、碱和中性化合物。本发明对所述固体或半固体的载体没有特别限制,以本领域技术人员熟知的常用固态电解质的载体即可,本领域技术人员可以根据实际应用情况、原料情况以及产品要求进行选择和调整,本发明所述固体或半固体的载体优选包括聚合物和/或陶瓷,具体可以为聚乙烯醇、聚氧化乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯和陶瓷中的一种或多种,也可以为聚乙烯醇、聚氧化乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯或陶瓷。

[0100] 本发明对所述储电器件的其他结构和参数均没有特别限制,以本领域技术人员熟知的常用储电器件的结构和参数即可,本领域技术人员可以根据实际应用情况、原料情况以及产品要求进行选择和调整。

[0101] 本发明提供的储电器件除具有可再生功能,储电器件经多次使用达到寿命或性能衰减后,还能够再次充入电解液继续再生,绿色环保还具有即用即制功能,可以在使用前再将电解液注入储电器件中。本发明对所述达到寿命的条件没有特别限制,可以根据实际使用情况、原料情况以及产品要求进行选择和调整,当电池的储电性能衰减或消失,均可以视为达到寿命。

[0102] 在本领域中公知的,如二次电池或超级电容器等此类储电器件,在使用前均需要充电进行活化,本发明所述储电器件在使用前也需要原位活化过程,本发明对于活化的具体步骤和参数没有特别限制,以本领域技术人员熟知的常规活化步骤和参数即可,本领域技术人员可以根据实际生产情况、原料情况以及产品要求进行选择和调整,本发明所述储电器件能够在电场的驱动下,原位形成活性电极,形成了有利于储能特性的电活性结构。

[0103] 参见图1,图1为本发明制备的储电器件的电极结构示意图。

[0104] 本发明上述步骤提供了一种电极及其制备方法、高能可再生即用即制储电器件。本发明提出了一种高能量密度、高功率密度储电新体系,解决了制约电能存储发展的关键问题。又针对现有的电池都存在着能量密度较低等问题,更主要解决了实际应用时,库存放置周期长和无法循环再生的问题。本发明提出的新型电极材料,采用具有氧化还原能力的金属盐和导电基体结合,形成电极材料,该电极材料在应用过程中,能够使储电器件同时具有高能量密度和高功率密度;同时具有可再生功能,储电器件经多次使用达到寿命或性能衰减后,还能够再次充入电解液继续再生;而且还具有即用即制功能,长期放置不需维护,仅在使用时,将电极和电解液混合形成有效储电器件,无需考虑储电器件的储存问题,使得储能器件的保质期大大延长,解决了现有的储电器件长期放置失效的问题,使用更加方便。此外,该技术能够产生新的颠覆性行业产品,明显简化电极制备工艺,减少制造成本,不需要任何材料的合成步骤,应用后将改变现有储电器件工业的生产方式,更可以应用于某些特殊场合。

[0105] 实验结果表明,本发明所制备储电器件在功率密度为1kW/kg时,能量密度可以达到200Wh/kg,充放电循环一万圈容量保持率达到80%以上,同时具有即用即制及可再生功能。

[0106] 为了进一步说明本发明,以下结合实施例对本发明提供的一种电极及其制备方法、储电器件进行详细描述,但是应当理解,这些实施例是在以本发明技术方案为前提下进行实施,给出了详细的实施方式和具体的操作过程,只是为进一步说明本发明的特征和优点,而不是对本发明权利要求的限制,本发明的保护范围也不限于下述的实施例。

[0107] 实施例1

[0108] 步骤一、将活性钒金属盐:粘结剂:导电材料以8:1:1质量比制备电极料浆,经搅拌均匀。粘结剂为聚四氟乙烯、导电材料的实例为导电碳黑。将电极料浆涂覆在镍集电器上,干燥后制得储能器件正极。

[0109] 步骤二、将活性铁金属盐:粘结剂:导电材料以8:1:1质量比制备电极料浆,经搅拌均匀。粘结剂为聚四氟乙烯、导电材料的实例为导电碳黑。将电极料浆涂覆在镍集电器上,干燥后制得储能器件负极。

[0110] 步骤三、配制氢氧化钾水溶液,控制碱的浓度为2摩尔每升。

[0111] 步骤四、所述储电器件正极与储电器件负极用纤维素隔膜隔开,用热塑膜进行封装,预留出注入口。

[0112] 参见图1,图1为本发明制备的储电器件的电极结构示意图。

[0113] 步骤五、将所述电解液从注入口内注入后,封口,得到所述器件。能量密度可以达到200Wh/kg,功率密度可以达到10W/kg。

[0114] 步骤六、经过原位充放电循环30次,形成活性胶体,实现储能特性。

[0115] 参见图2,图2为本发明实施例1制备的储电器件的实物照片。

[0116] 对本发明上述步骤制备的即用即制储电器件进行恒流充放电性能检测。储电器件正负极与恒流充放仪器连接,设置充放电电流密度1A/g,循环10~10000个循环。

[0117] 参见图3,图3为本发明实施例1制备的储电器件的充放电曲线图。

[0118] 实验结果表明,本发明实施例1制备的储电器件的能量密度为200Wh/kg,功率密度

为1kW/kg,充放电循环一万圈容量保持率达到80%以上。

[0119] 而且当高能胶体超容电池器件使用后达到寿命以后,将所述新配置电解液从注入口内重新注入后,可重新使用。

[0120] 实施例2

[0121] 步骤一、将活性锰金属盐:粘结剂:导电材料以7:2:1质量比制备电极料浆,经搅拌均匀。粘结剂为聚四氟乙烯、导电材料为导电碳黑。将电极料浆涂覆在碳布集电器上,干燥后制得储能器件正极。

[0122] 步骤二、将活性铁金属盐:粘结剂:导电材料以7:2:1质量比制备电极料浆,经搅拌均匀。粘结剂为聚四氟乙烯、导电材料为导电碳黑。将电极料浆涂覆在碳布集电器上,干燥后制得储能器件负极。

[0123] 步骤三、配制氢氧化锂水溶液,控制氢氧化锂的浓度为2摩尔每升。

[0124] 步骤四、所述储电器件正极与储电器件负极用纤维素隔膜隔开,用热塑膜进行封装,预留出注入口。

[0125] 步骤五、将所述电解液从注入口内注入后,封口,得到所述器件。能量密度可以达到230Wh/kg,功率密度可以达到10W/kg。

[0126] 步骤六、经过原位充放电循环25次,形成活性胶体,实现储能特性。

[0127] 对本发明上述步骤制备的即用即制储电器件进行恒流充放电性能检测。储电器件正负极与恒流充放仪器连接,设置充放电电流密度1A/g,循环10~10000个循环。

[0128] 实验结果表明,本发明实施例2制备的储电器件的能量密度为230Wh/kg,功率密度为1.5kW/kg,充放电循环一万圈容量保持率达到80%以上。

[0129] 而且当高能胶体超容电池器件使用后达到寿命以后,将所述新配置电解液从注入口内重新注入后,可重新使用。

[0130] 实施例3

[0131] 步骤一、将活性镍金属盐:粘结剂:导电材料以7:2:1质量比制备电极料浆,经搅拌均匀。粘结剂为聚四氟乙烯、导电材料为导电碳黑。将电极料浆涂覆在泡沫镍集电器上,干燥后制得储能器件正极。

[0132] 步骤二、将活性铁金属盐:粘结剂:导电材料以7:2:1质量比制备电极料浆,经搅拌均匀。粘结剂为聚四氟乙烯、导电材料为导电碳黑。将电极料浆涂覆在泡沫镍集电器上,干燥后制得储能器件负极。

[0133] 步骤三、配制氢氧化钾水溶液,控制氢氧化钾的浓度为6摩尔每升。

[0134] 步骤四、所述储电3器件正极与储电器件负极用纤维素隔膜隔开,用热塑膜进行封装,预留出注入口。

[0135] 步骤五、将所述电解液从注入口内注入后,封口,得到所述器件。能量密度可以达到260Wh/kg,功率密度可以达到10W/kg。

[0136] 步骤六、经过原位充放电循环20次,形成活性胶体,实现储能特性。

[0137] 对本发明上述步骤制备的即用即制储电器件进行恒流充放电性能检测。储电器件正负极与恒流充放仪器连接,设置充放电电流密度1A/g,循环10~10000个循环。

[0138] 实验结果表明,本发明实施例3制备的储电器件的能量密度为260Wh/kg,功率密度为1.5kW/kg,充放电循环一万圈容量保持率达到80%以上。

[0139] 而且当高能胶体超容电池器件使用后达到寿命以后,将所述新配置电解液从注入口内重新注入后,可重新使用。

[0140] 实施例4

[0141] 步骤一、将活性镍金属盐:粘结剂:导电材料以7:2:1质量比制备电极料浆,加入N-甲基吡咯烷酮,经搅拌均匀。粘结剂为聚偏氟乙烯、导电材料为导电碳黑。将电极料浆涂覆在泡沫镍集电器上,干燥后制得储能器件正极。

[0142] 步骤二、将活性铁金属盐:粘结剂:导电材料以7:2:1质量比制备电极料浆,加入N-甲基吡咯烷酮,经搅拌均匀。粘结剂为聚偏氟乙烯、导电材料为导电碳黑。将电极料浆涂覆在泡沫镍集电器上,干燥后制得储能器件负极。

[0143] 步骤三、配制氢氧化钾水溶液,控制氢氧化钾的浓度为6摩尔每升。

[0144] 步骤四、所述储电3器件正极与储电器件负极用纤维素隔膜隔开,用热塑膜进行封装,预留出注入口。

[0145] 步骤五、将所述电解液从注入口内注入后,封口,得到所述器件。能量密度可以达到270Wh/kg,功率密度可以达到10W/kg。

[0146] 步骤六、经过原位充放电循环50次,形成活性胶体,实现储能特性。

[0147] 对本发明上述步骤制备的即用即制储电器件进行恒流充放电性能检测。储电器件正负极与恒流充放电仪器连接,设置充放电电流密度1A/g,循环10~10000个循环。

[0148] 实验结果表明,本发明实施例4制备的储电器件的能量密度为270Wh/kg,功率密度为1kW/kg,充放电循环一万圈容量保持率达到80%以上。

[0149] 而且当高能胶体超容电池器件使用后达到寿命以后,将所述新配置电解液从注入口内重新注入后,可重新使用。

[0150] 以上对本发明提供的一种电极及其制备方法、高能可再生储电器件。进行了详细的介绍,本文中应用了具体个例对本发明的原理及实施方式进行了阐述,以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想,包括最佳方式,并且也使得本领域的任何技术人员都能够实践本发明,包括制造和使用任何装置或系统,和实施任何结合的方法。应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以对本发明进行若干改进和修饰,这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。本发明专利保护的范围通过权利要求来限定,并可包括本领域技术人员能够想到的其他实施例。如果这些其他实施例具有不是不同于权利要求文字表述的结构要素,或者如果它们包括与权利要求的文字表述无实质差异的等同结构要素,那么这些其他实施例也应包含在权利要求的范围内。



图1

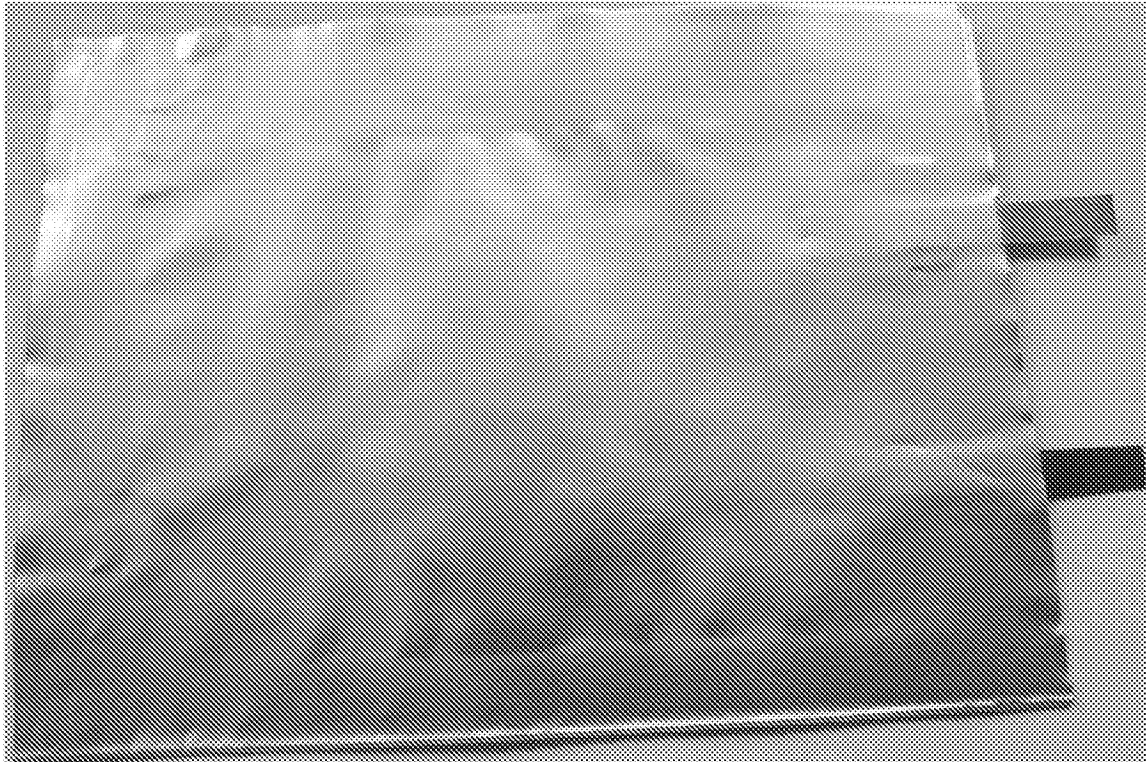


图2

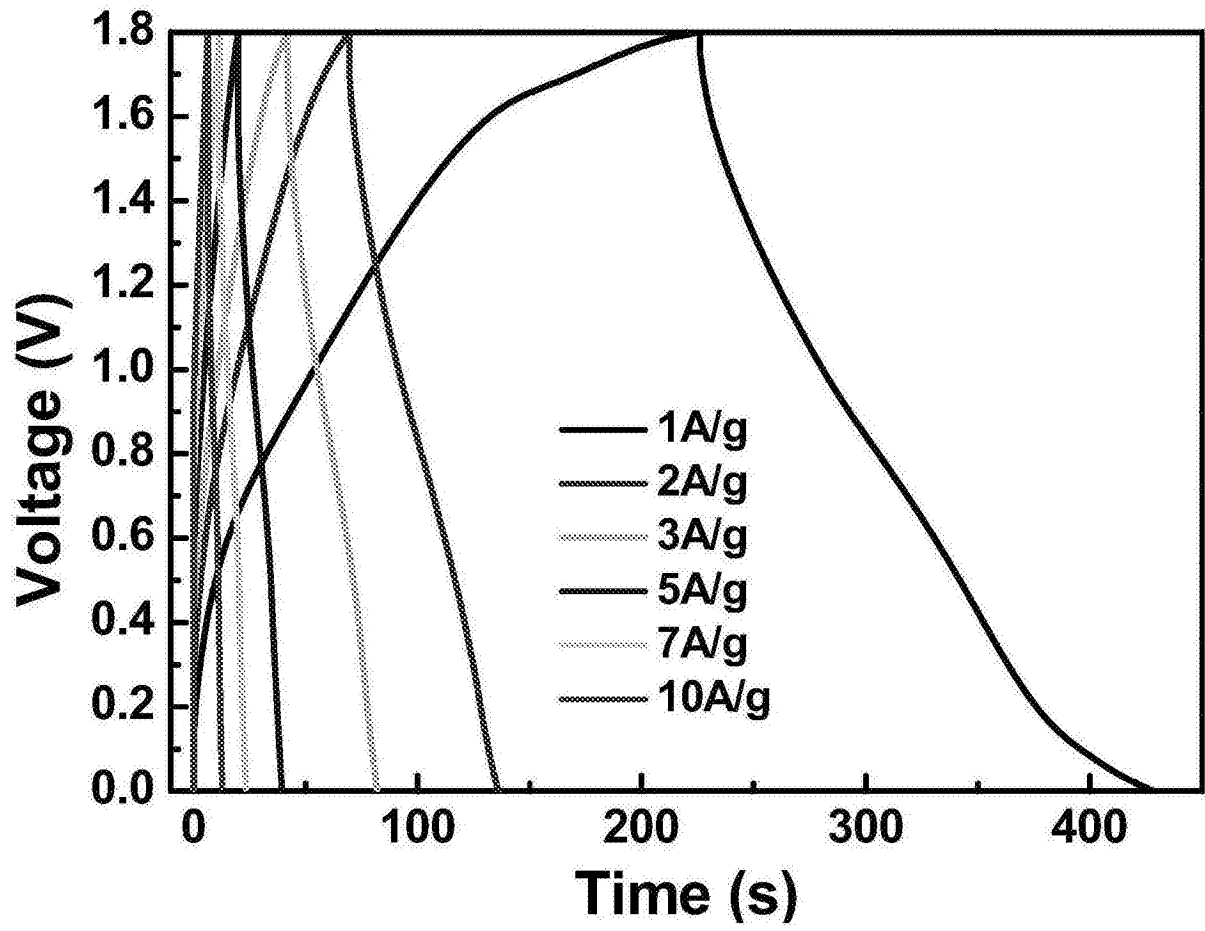


图3