



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108493006 A

(43)申请公布日 2018.09.04

(21)申请号 201810200120.4

H01G 11/58(2013.01)

(22)申请日 2018.03.12

(71)申请人 山东大学

地址 250199 山东省济南市历城区山大南路27号

(72)发明人 张希华 李斌

(74)专利代理机构 济南金迪知识产权代理有限公司 37219

代理人 陈桂玲

(51) Int. Cl.

H01G 11/84(2013.01)

H01G 11/86(2013.01)

H01G 11/30(2013.01)

H01G 11/32(2013.01)

H01G 11/26(2013.01)

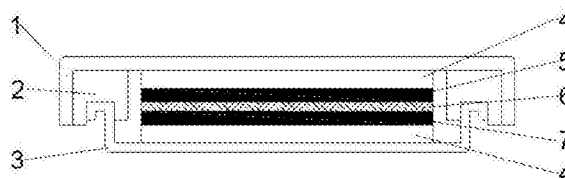
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

## (54)发明名称

一种硅酸锰/碳水系纽扣式超级电容器的制备方法

## (57)摘要

本发明属于新能源领域,尤其涉及一种高比能量的硅酸锰/碳水系纽扣式超级电容器的制备方法。本发明的特征是:正极材料采用硅酸锰/碳复合材料80-85%、导电剂10%、粘接剂5-10%质量百分比制备,将正极片、负极片、隔膜用电解液预先浸泡,使其充分湿润;按照从下到上依次是负极壳、集流体、负极片、隔膜、正极片、集流体、正极壳顺序组装;在盖正极壳之前,向负极壳中滴入电解液,使所有内容物浸泡其中;盖上正极壳,按压结实,密封好,静置,得到硅酸锰/碳水系纽扣式超级电容器。本发明制备的硅酸锰/碳水系纽扣式超级电容器,具有结构简单、体积紧凑、储能良好、使用寿命长、成本低、耐储存等优点,可以广泛地用于新能源汽车、消费电子等方面。



1. 一种硅酸锰/碳水系纽扣式超级电容器的制备方法,其特征是包括以下步骤:

(1) 正极材料制备:将硅酸锰/碳复合材料、导电剂和粘接剂按质量百分比硅酸锰/碳复合材料80-85%、导电剂10%、粘接剂5-10%配料,加分散剂分散,混合均匀,放入烘箱中完全烘干,得到黑色粉末状的正极材料;

(2) 负极材料制备:将活性炭、导电剂和粘接剂按质量百分比活性炭80-85%、导电剂10%、粘接剂5-10%配料,加分散剂分散,混合均匀,放入烘箱中完全烘干,得到黑色粉末状的负极材料;

(3) 电极片制备:将泡沫金属裁剪成圆片,洗涤、烘干;将步骤(1)、(2)的正极材料、负极材料分别均匀涂覆在泡沫金属圆片表面,再用另一片泡沫金属圆片覆盖,然后压延、喷无水乙醇、烘干,分别得到正极片、负极片;泡沫金属为泡沫镍或泡沫铜;

(4) 电容器组装:准备好负极壳、隔膜、集流体、正极壳;负极壳内边缘装有密封圈,集流体采用步骤(3)中裁剪好的泡沫金属圆片,隔膜为纤维素、玻璃纤维或聚丙烯材质隔膜;将正极片、负极片、隔膜用电解液预先浸泡,使其充分湿润;按照从下到上依次是负极壳、集流体、负极片、隔膜、正极片、集流体、正极壳顺序组装;在盖正极壳之前,向负极壳中滴入电解液,使所有内容物浸泡其中;盖上正极壳,按压结实,密封好,静置,得到硅酸锰/碳水系纽扣式超级电容器。

2. 根据权利要求1所述的一种硅酸锰/碳水系纽扣式超级电容器的制备方法,其特征是:步骤(1)、(2)中所述导电剂为乙炔黑或碳纳米管,粘接剂为聚四氟乙烯或聚偏氟乙烯,分散剂为无水乙醇或N-甲基吡咯烷酮。

3. 根据权利要求1或2所述的一种硅酸锰/碳水系纽扣式超级电容器的制备方法,其特征是:步骤(4)中所述电解液为硫酸钠或氢氧化钾水溶液。

## 一种硅酸锰/碳水系纽扣式超级电容器的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于新能源领域,尤其涉及一种高比能量的硅酸锰/碳水系纽扣式超级电容器的制备方法。

### 背景技术

[0002] 超级电容器是一种能快速充放电的新型储能器件,它的优势是循环寿命长、功率密度与能量密度高、抗环境干扰能力强、体积紧凑,可以应用在电动汽车、智能电网、航空航天、国防军事等领域。根据储能原理,可以分为双电层电容器和赝电容器两类。目前商业化的超级电容器主要是采用活性炭粉末做电极材料的双电层电容器,利用活性炭的孔隙表面与电解液界面的双电层来存储电荷,比电容与能量密度受限。根据能量密度 $E=CV^2/2$ 的公式计算,如果提高电压窗口 $V$ ,就可以大幅提高 $E$ 。赝电容材料具有丰富的工作电压范围,但是由于材料发生快速氧化还原反应,赝电容电容器的循环寿命和倍率性能往往受到限制。

[0003] 专利申请号为200810027780.3的专利,公开了一种二氧化锰电化学电容器,电压窗口可达2V,能量密度可达 $26\text{Wh kg}^{-1}$ (基于电极材料总质量)。但是它采用的成分电解液比较复杂,且粘接剂占电极浆料重量的35%,增加了生产成本,不利于电荷的传输。专利号为201720445435.6的实用新型专利公开了一种包含 $\alpha\text{-MnO}_2$ 电极的水系纽扣式超级电容器,其中水系电解液的应用,有利于提高功率特性。其采用浸渍工艺进行涂料,提高电极材料的分散性和电接触。但是在实际操作中,这种方法往往造成不同批次产品间性能的差异。且在极片干燥时,电极材料容易向泡沫金属下方沉聚。专利号为201720445435.6的实用新型专利,利用打印法制作电极,可大大降低电容器的制造成本,提升器件的体积比与质量比能量密度。但它舍弃了集流体,且电极纸折叠次数较多,增大了器件的整体的内阻,不利于发挥电极材料的储能性能。从上述专利可以看出,超级电容器的活性材料、集流体、隔膜、电解质,都对其储能指标有所影响。如何在提高其储能指标的同时,降低生产成本,成为了超级电容器研究应用的难点。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于克服上述现有技术的不足,提供一种低成本、高性能的硅酸锰/碳水系纽扣式超级电容器制备方法;该方法将硅酸锰/碳复合材料应用到超级电容器中,同时改进电容器的制备方式,提高其储能指标和循环稳定性。

[0005] 本发明是通过以下方式实现的:

[0006] 一种硅酸锰/碳水系纽扣式超级电容器的制备方法,其特征是包括以下步骤:(1) 正极材料制备:将硅酸锰/碳复合材料、导电剂和粘接剂按质量百分比硅酸锰/碳复合材料80-85%、导电剂10%、粘接剂5-10%配料,加分散剂分散,混合均匀,放入烘箱中完全烘干,得到黑色粉末状的正极材料;

[0007] (2) 负极材料制备:将活性炭、导电剂和粘接剂按质量百分比活性炭80-85%、导电剂10%、粘接剂5-10%配料,加分散剂分散,混合均匀,放入烘箱中完全烘干,得到黑色粉末

状的负极材料；

[0008] (3) 电极片制备：将泡沫金属裁剪成圆片，洗涤、烘干；将步骤(1)、(2)的正极材料、负极材料分别均匀涂覆在泡沫金属圆片表面，再用另一片泡沫金属圆片覆盖，然后压延、喷无水乙醇、烘干，分别得到正极片、负极片；正极片、负极片上电极材料的负载量，按照电荷平衡公式  $C_1 \times \Delta V_1 \times m_1 = C_2 \times \Delta V_2 \times m_2$  进行匹配；其中  $C$  是电极材料的比电容 (单位  $F \cdot g^{-1}$ )， $V$  是电极材料的电压范围 (单位  $V$ )， $m$  是电极材料的负载量 (单位  $mg \cdot cm^{-2}$ )，负极材料的负载量  $m_2 = C_1 \times \Delta V_1 \times m_1 / (C_2 \times \Delta V_2)$ ；泡沫金属为泡沫镍或泡沫铜；

[0009] (4) 电容器组装：准备好负极壳、隔膜、集流体、正极壳；负极壳内边缘装有密封圈，集流体采用步骤(3)中裁剪好的泡沫金属圆片，隔膜为纤维素、玻璃纤维或聚丙烯材质隔膜；将正极片、负极片、隔膜用电解液预先浸泡，使其充分湿润；按照从下到上依次是负极壳、集流体、负极片、隔膜、正极片、集流体、正极壳顺序组装；在盖正极壳之前，向负极壳中滴入电解液，使所有内容物浸泡其中；盖上正极壳，按压结实，密封好，静置，得到硅酸锰/碳水系纽扣式超级电容器。

[0010] 上述制备方法，其特征是步骤(1)、(2)中所述导电剂为乙炔黑或碳纳米管，粘接剂为聚四氟乙烯 (PTFE) 或聚偏氟乙烯 (PVDF)，分散剂为无水乙醇或  $N$ -甲基吡咯烷酮，混合方法为搅拌、超声和研磨。

[0011] 上述制备方法，其特征是步骤(4)中所述电解液为硫酸钠或氢氧化钾水溶液。

[0012] 本发明的优点在于：采用硅酸锰材料，它的赝电容反应机理和碳层的良好导电性共同提高了能量密度；电极材料混合物采用干涂法涂在泡沫金属上，提高了电极材料的负载量和粘接的牢固性，增大单个超级电容器的储能总量与循环寿命；电极片采用双层泡沫金属包夹电极材料形成的“三明治”型，提高了电极材料的均匀性和接触性，降低了超级电容器的内阻；水系电解液的使用，对环境危害小，提高了生产效率和产品的安全性；电极材料混合物可以在干燥、避光、室温环境下长期保存，降低了生产成本。

[0013] 与常规超级电容器相比，本发明制备的硅酸锰/碳水系纽扣式超级电容器，具有结构简单、体积紧凑、储能良好、使用寿命长、成本低、耐储存等优点，可以广泛地用于新能源汽车、消费电子等方面。

## 附图说明

[0014] 图1是本发明的结构示意图

[0015] 图2是本发明电极片结构示意图

[0016] 图中：1-正极壳；2-密封圈；3-负极壳；4-集流体；5-正极片；6-隔膜；7-负极片；8-泡沫金属；9-电极材料混合物。

## 具体实施方式

[0017] 下面给出本发明的四个最佳实施例：

[0018] 对于本领域技术人员来说，对下面实施例做出修改或者采用等同的替代方案，这对本领域的技术人员而言是显而易见，在不偏离本发明精神的基础上所做的这些修改或改进，均属于本发明要求保护的范畴。

[0019] 实施例1：

[0020] 1. 将质量配比为8.5:1:0.5的硅酸锰/碳(碳质量百分比为10%)材料、乙炔黑与PTFE,加分散剂无水乙醇分散后,搅拌30分钟,超声10分钟,研磨10分钟,混合均匀,形成黑色的正极浆料;将正极浆料放入105℃的鼓风烘箱中完全烘干(根据实际混料的重量确定烘干时间),得到黑色粉末的正极材料混合物;

[0021] 2. 将质量配比为8.5:1:0.5的活性炭材料、乙炔黑与PTFE,加分散剂无水乙醇分散后,搅拌30分钟,超声10分钟,研磨10分钟,混合均匀,形成黑色的负极浆料;将负极浆料放入105℃的鼓风烘箱中完全烘干(根据实际混料的重量确定烘干时间),得到黑色粉末的负极材料混合物;

[0022] 3. 裁剪泡沫金属圆片,它的材料是泡沫镍,用无水乙醇超声清洗10分钟,在105℃鼓风烘箱中烘干;先用刮刀将正极材料混合物涂抹在一片泡沫镍上,正极材料负载量约为 $10\text{mg cm}^{-2}$ ,覆上另一片泡沫镍,压延,喷无水乙醇,在105℃真空烘箱中烘干12小时,得到“三明治”型(如图2)的正极片(5);通过电荷平衡公式 $C_1 \times \Delta V_1 \times m_1 = C_2 \times \Delta V_2 \times m_2$ 算出负极材料的负载量约为 $10\text{mg cm}^{-2}$ ;用与制备正极片相同的方法制备负极片(7);负极壳内边缘装有密封圈;

[0023] 4. 准备好负极壳(3)、隔膜(6)、集流体(4)、正极壳(1),负极壳(3)内边缘装有密封圈(2),集流体(4)采用步骤(3)中裁剪好的泡沫镍圆片,隔膜(6)为玻璃纤维隔膜;在相对清洁、干燥的环境下组装超级电容器;将正极片(5)、负极片(7)、玻璃纤维隔膜(6)用1M硫酸钠电解液预先浸泡20分钟,使其充分湿润。按照从下到上依次是负极壳(3)、泡沫镍集流体(4)、负极片(7)、隔膜(6)、正极片(5)、泡沫镍集流体(4)正极壳(1)顺序组装(如图1所示);注意小心操作,避免刺破隔膜;在盖正极壳之前,向负极壳中滴入2mL硫酸钠电解液,使所有内容物浸泡其中;盖上正极壳(1),按压结实,用扣电池封口机密封好,静置24小时,得到硅酸锰/碳水系纽扣式超级电容器。

[0024] 上述方法组装的超级电容器器件,额定电压为2V,最大电容为2.1F;以电极材料质量计,最大能量密度达到 $26\text{Wh kg}^{-1}$ ,最大功率密度达到 $8000\text{W kg}^{-1}$ ;5000圈电容存留率为85%。

[0025] 实施例2:

[0026] 步骤3中负极材料负载量约为 $8\text{mg cm}^{-2}$ ;步骤4中将正极片(5)、负极片(7)用1M氢氧化钾电解液预先浸泡20分钟,纤维素隔膜(6)用氢氧化钾电解液预先浸泡1分钟,使它们充分湿润;其余同实施例1。

[0027] 用该方法组装的超级电容器器件,额定电压为1.4V,最大电容为0.6F;以电极材料质量计,最大能量密度达到 $4\text{Wh kg}^{-1}$ ,最大功率密度达到 $1000\text{W kg}^{-1}$ ;1000圈电容存留率为60%。

[0028] 实施例3:

[0029] 步骤1中硅酸锰/碳材料(碳质量百分比为10%)、乙炔黑与PTFE的质量配比为8:1:1;步骤2中活性炭材料、乙炔黑与PTFE的质量配比为8:1:1;其余同实施例1。

[0030] 用该方法组装的超级电容器器件,额定电压为2.0V,最大电容为1.3F;以电极材料质量计,最大能量密度达到 $16\text{Wh kg}^{-1}$ ,最大功率密度达到 $6000\text{W kg}^{-1}$ ;1000圈电容存留率为80%。

[0031] 实施例4:

[0032] 步骤1中硅酸锰/碳材料(碳质量百分比为10%)、碳纳米管与PVDF的质量配比为8:1:1,加分散剂N-甲基吡咯烷酮分散,搅拌30分钟,超声10分钟混合均匀,形成黑色的正极浆料,浆料烘干时使用120℃真空烘箱;步骤2中硅酸锰/碳材料、碳纳米管与PVDF的质量配比为8:1:1,加分散剂N-甲基吡咯烷酮分散,搅拌30分钟,超声10分钟混合均匀,形成黑色的负极浆料,浆料烘干时使用120℃真空烘箱;步骤3、步骤4中使用的泡沫金属为泡沫铜;其余同实施例1。

[0033] 用该方法组装的超级电容器器件,额定电压为1.8V,最大电容为1F;以电极材料质量计,最大能量密度达到10Wh kg<sup>-1</sup>,最大功率密度达到6000W kg<sup>-1</sup>;1000圈电容存留率为80%。

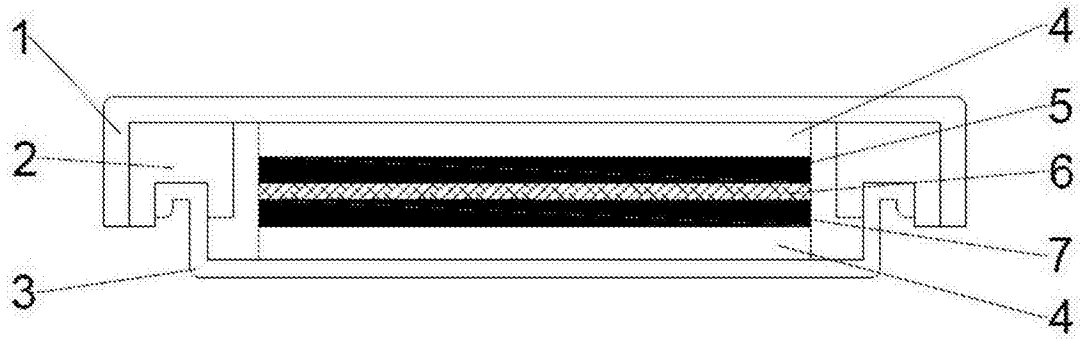


图1

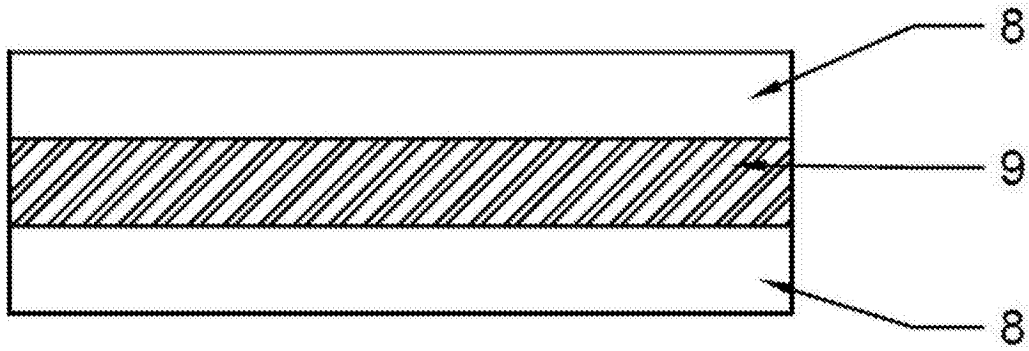


图2