



(10) **DE 11 2015 000 186 T5** 2016.07.21

(12)

Veröffentlichung

der internationalen Anmeldung mit der
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2016/053079**
in deutscher Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2 IntPatÜG)
(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2015 000 186.7**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/MY2015/000020**
(86) PCT-Anmeldetag: **27.03.2015**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **07.04.2016**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **21.07.2016**

(51) Int Cl.: **H01G 11/02 (2013.01)**

H01G 11/36 (2013.01)

H01G 11/46 (2013.01)

H01G 11/48 (2013.01)

H01G 11/66 (2013.01)

H01G 11/86 (2013.01)

(30) Unionspriorität:
PI2014702839 **29.09.2014** **MY**

(71) Anmelder:
**UNIVERSITI PUTRA MALAYSIA, Serdang,
Selangor, MY**

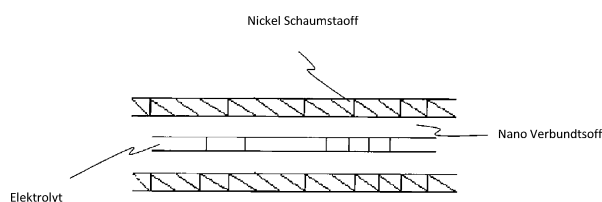
(74) Vertreter:
**Viering, Jentschura & Partner mbB Patent- und
Rechtsanwälte, 81675 München, DE**

(72) Erfinder:
**Lim, Hong Ngee, Selangor, MY; Huang, Nay Ming,
Selangor, MY; Chee, Wei Kit, Selangor, MY; Ng,
Chi Huey, Selangor, MY**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Flexibler Superkondensator und Verfahren zur Herstellung eines solchen**

(57) Zusammenfassung: Ein flexibler Superkondensator aufweisend einen Elektrolyten eingebettet zwischen galvanisch abgeschiedenen Nickel Schaumstoffen mit einem Nanoverbundstoff. Der Nanoverbundstoff besteht aus einem leitenden Polymer, Graphenoxid und einem Metalloxid. Ein Verfahren zur Herstellung des flexiblen Superkondensators ist ebenfalls vorgesehen. Das Verfahren umfasst galvanisches Abscheiden eines Nanoverbundstoffes elektro-potentiostatisch auf einem Nickel Schaumstoff aus einer wässrigen Lösung, die aus einem leitenden Monomer, Graphenoxid und einem Metallsalz, platziert in einer Kammer-Zelle, aufweist, gefolgt vom Komprimieren eines Elektrolyten zwischen mindestens zwei Schichten aus galvanisch abgeschiedenen Nickel Schaumstoffen.



Beschreibung

Technisches Feld

[0001] Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung beziehen sich im Allgemeinen auf einen Superkondensator, und insbesondere auf einen flexiblen Superkondensator mit einer Schicht aus einem Elektrolyten zwischen Schichten aus galvanisch abgeschiedenen Nickel Schaumstoffen mit einem Nanoverbundstoff.

Bisheriger Stand der Technik

[0002] Enorme Nachfrage für Energiespeichervorrichtungen hat zu der Entwicklung des Superkondensators geführt, insbesondere für Anwendungen in elektronischen Geräten und Hybridfahrzeugen. Kohlenstoff basierende Materialien wie Aktivkohle und Kohlenstoff-Nanoröhrchen werden weithin in Elektrische Doppelschichtkapazität (EDLC) Superkondensatoren angewendet.

[0003] Pseudokondensatoren sind auch eine der vorhandenen Arten von Superkondensatoren. Die Pseudokondensatoren haben Elektroden bestehend aus Metalloxid/Hydroxiden und leitenden Polymeren und setzen Oxidation/Reduktion (Redox) Mechanismen ein, die innerhalb der Elektrodenmaterialien auftreten.

[0004] Die jüngsten Entwicklungen auf dem Gebiet der Superkondensatoren offenbaren die Verwendung von Graphen als ein Kohlenstoffmaterial zur Verwendung bei der Herstellung von Superkondensatoren. Die Eigenschaften von Graphen, wie die theoretisch große Oberfläche, ausgezeichnete Leitfähigkeit, gutes Kapazitätsverhalten und niedrige Produktionskosten machen es zu einem vielversprechenden Kohlenstoffmaterial für Superkondensatoren. Es wurde experimentell gezeigt, dass Graphen eine sehr hohe Elektronenmobilität und einen geringen Widerstand aufweist, was für elektrochemische Speichervorrichtungen ideal ist.

[0005] Ferner ist Polypyrrol (PPy) ein attraktiver Superkondensator, wegen seiner hervorragenden elektrischen- und Kapazitäts-Eigenschaften, guter Umweltstabilität und Einfachheit der Herstellung. Ferner hat PPy einen zusätzlichen Vorteil für Verwendung in flexiblen Superkondensatoren, durch seine wirksame mechanische Flexibilität. Die Metalloxide MnO_2 , RuO_2 und CoO werden auch als Superkondensatormaterialien weithin angewendet. Zusätzlich zu den vorstehend genannten Metalloxiden besitzt Zinkoxid (ZnO) eine hohe Energiedichte und ist daher sehr geeignet für Superkondensator-Anwendungen. Ferner ist es auch entdeckt worden, dass ein ZnO /Graphen Nanoverbundstoff ausgezeichnete Langzeit La-

de/Entlade-Recyclingfähigkeit mit einer hohen kapazitiven Leistung aufweist.

[0006] US2013/0155579 A1 mit dem Titel "Flexible leitende Polymer Energiespeichereinrichtung" von Massachusetts Institute of Technology beschreibt einen elektrochemischen Redox Superkondensator, der zwei dünne Schichten aus elektrisch leitendem Polymer, die durch eine ionendurchlässige Membran und einen Elektrolyten getrennt sind, welche zwischen den beiden dünnen Schichten angeordnet sind, aufweist. Ferner ist ein mehrstufiges Verfahren zur Herstellung des Redox Superkondensators offenbart.

[0007] US 2014/0087192 A1 mit dem Titel "Leitende Polymer/Graphen basierte Material Verbundstoffe und Verfahren zur Herstellung der Verbundstoffe" von der Agency of Science, Technology & Research und Nanyang Technological University offenbart einen Verbundstoff, der ein leitendes Polymer und ein Graphen basiertes Material umfasst. Der Verbundstoff enthält ein mit Stickstoff dotiertes Graphen basiertes Material oder eines, welches mit einer stickstoffhaltigen Spezies veredelt ist, und ein auf dem Graphen basierendem Material angeordnetes leitendes Polymer. Ferner offenbart das vorgenannte Dokument ein zweistufiges Verfahren, welches Dotieren eines Graphenoxids mit Stickstoff, gefolgt von Polymerisation von Monomeren des leitfähigen Polymers auf den Graphen basierten Materialien in Gegenwart eines Oxidationsmittels umfasst, um den Verbundstoff zu bilden.

[0008] Eines der Hauptprobleme von existierenden Superkondensatoren ist die schwache Zyklenstabilität bei kontinuierlicher Ladung/Entladung. Der elektrostatische Speichermechanismus einer EDLC basierten Elektrode speichert nur begrenzte Ladungen. Ferner ist das Herstellungsverfahren solcher Superkondensatoren sehr komplex und besteht aus mehreren Schritten.

[0009] Dementsprechend besteht weiterhin ein Bedarf im Stand der Technik, einen flexiblen Superkondensator zu haben, der die zuvor genannten Probleme und Nachteile überwindet.

[0010] Es besteht jedoch weiterhin ein Bedarf in der Technik für einen flexiblen Kondensator mit ausgezeichneter elektrochemischer, guter mechanische Festigkeit, geringem Gewicht, bemerkenswerter Flexibilität und einem einfachen Herstellungsverfahren. Weiterhin sollte er die Fähigkeit haben, Spannung bei verschiedenen Krümmungen standzuhalten.

Offenbarung der Erfindung

[0011] Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung zielen darauf, einen flexiblen Superkondensator

und ein Verfahren zur Herstellung eines solchen bereitzustellen. Der flexible Superkondensator zeigt eine bemerkenswerte elektrochemische Stabilität auf, wenn er Biegen unter verschiedenen Winkeln ausgesetzt ist. Die Zyklenstabilität des Superkondensators zeigt günstige spezifische kapazitive Retention von mehr als 90% nach 1000 Zyklen auf, für milde alkalische Elektrolyten im Vergleich zu stark alkalischen Elektrolyten. Folglich wird die Energiespeichereffizienz verbessert. Ferner kann der flexible Superkondensator in einem einzigen Schritt der Synthese eines Elektrodenmaterials auf ein leitfähiges Substrat hergestellt werden. Der flexible Superkondensator ist mit den Merkmalen des Anspruchs 1 bereitgestellt, jedoch kann die Erfindung zusätzlich in jeder Kombination von Merkmalen des Anspruchs 1 bestehen.

[0012] Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst der flexible Superkondensator einen Elektrolyt eingebettet zwischen galvanisch abgeschiedenen Nickel Schaumstoffen mit einem Nanoverbundstoff. Der Nanoverbundstoff besteht aus einem leitenden Polymer, Graphenoxid und einem Metalloxid.

[0013] Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das leitende Polymer aus einer Gruppe ausgewählt, bestehend aus, aber nicht beschränkt auf, Polypyrrol, Polyanilin, Polythiophen, Polystyrolsulfonat.

[0014] Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Metalloxid ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus, aber nicht beschränkt auf, Zinkoxid, Manganoxid, Kobaltoxid, Kupferoxid, Nickeloxid, Eisenoxid; Mischoxide wie Nickel Kobaltit und Zinkferrit.

[0015] Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der Nanoverbundstoff mit Dotierstoffen ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus, aber nicht beschränkt auf, Natrium-toluolsulfonat, Schwefelsäure, Ammoniumpersulfat, meta-Chlorperoxybenzoesäure, Salzsäure, Phosphorsäure und Eisenchlorid dotiert.

[0016] Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das Elektrolyt aus einer Gruppe ausgewählt bestehend aus, aber nicht beschränkt auf, Polyvinylacetat/KOH Hydrogel Polymere auf Basis von Polymeren, die aus einer Gruppe ausgewählt sind, bestehend aus Polyvinylacetat, Polypropylenoxid und Polyethylenoxid.

[0017] Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung zielen ferner darauf, ein Verfahren zur Herstellung des flexiblen Superkondensators bereitzustellen, durch Ausführen der Schritte nach Anspruch 6. Die Erfindung kann zusätzlich durch Durchführen der

Schritte nach Anspruch 6 in jeder geeigneten Reihenfolge durchgeführt werden.

[0018] Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beinhaltet das Verfahren zur Herstellung des flexiblen Superkondensators galvanisches Abscheiden eines Nanoverbundstoffs elektro-potentiostatisch auf einem Nickel Schaumstoff aus einer wässrigen Lösung, und Komprimieren eines Elektrolyten zwischen mindestens zwei Schichten aus galvanisch abgeschiedenen Nickel Schaumstoffen. Die wässrige Lösung besteht aus einem leitenden Monomer, Graphenoxid und Metallsulfat.

[0019] Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das galvanische Abscheiden bei einem konstanten Potential ausgewählt von 0,2 V bis 2,0 V durchgeführt, bei 20 °C bis 40 °C für 1 bis 180 Minuten. Vorzugsweise wird das galvanische Abscheiden bei einem konstanten Potential von +0,8 V (gegenüber SCE) bei 30 °C für 15 Minuten durchgeführt.

[0020] Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die wässrige Lösung 0,1 µM bis 10 M des leitenden Monomers, 0,1 µM bis 10 M von Metallsalz und 0,1 µM bis 10 M des Graphenoxids.

[0021] Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist die Kammer-Zelle Nickel Schaumstoff als Arbeitselektrode und einen Platinstab als Gegenelektrode auf und eine gesättigte Kalomel-Elektrode (SCE) als Referenzelektrode.

[0022] Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das leitfähige Monomer polymerisiert um sein entsprechendes leitendes Polymer zu bilden.

[0023] Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das leitende Polymer aus einer Gruppe ausgewählt bestehend aus, jedoch nicht beschränkt auf, Polypyrrol, Polyanilin, Polythiophen, Polystyrolsulfonat.

[0024] Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die wässrige Lösung ein Dotierungsmittel ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus, aber nicht beschränkt auf, Natrium-Toluolsulfonat, Schwefelsäure, Ammoniumpersulfat, meta-Chlorperoxybenzoesäure, Salzsäure, Phosphorsäure und Eisen Chlorid.

[0025] Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wandelt sich das Metallsalz während des galvanischen Abscheidens in ein entsprechendes Metalloxid. Vorzugsweise wird das Metallsalz aus Metallkomplexen wie Chloride, Acetate und Sulfate ausgewählt.

[0026] Während die vorliegende Erfindung beispielhaft unter Benutzung mehrerer Ausführungsformen und veranschaulichenden Zeichnungen hier beschrieben wird, werden Fachleute auf dem Gebiet erkennen, dass die Erfindung weder beschränkt sein soll auf die Ausführungsbeispiele der beschriebenen Zeichnung oder Zeichnungen, noch dass beabsichtigt ist, die Ausmaße der verschiedenen Komponenten darzustellen. Weiterhin mögen, zur Vereinfachung der Darstellung, einige Komponenten, die einen Teil der Erfindung bilden können, nicht in bestimmten Figuren veranschaulicht sein, wobei solche Auslassungen die umrissenen Ausführungsformen in keiner Weise einschränken. Es sollte verstanden werden, dass die Zeichnungen und deren detaillierte Beschreibung die Erfindung nicht auf die bestimmte offenbarte Form beschränken, sondern im Gegenteil deckt die Erfindung alle Modifikationen, Äquivalente und Alternativen, die in den Geist und Umfang der vorliegenden Erfindung, wie durch die beigefügten Ansprüche definiert ist, fallen. Die Überschriften sind nur für organisatorische Zwecke verwendet und nicht um den Umfang der Beschreibung oder der Ansprüche zu begrenzen. Wie in dieser Beschreibung verwendet, wird das Wort "kann" in einem möglichen Sinne (das heißt hat das Potenzial zu), und nicht in dem obligatorischen Sinn (das heißt muss) verwendet. Ferner bedeuten die Worte "ein" oder "eine" "mindestens ein" und das Wort "Mehrzahl" bedeutet ein oder mehrere, wenn nicht anders erwähnt. Darüber hinaus ist die hier verwendete Terminologie und Phraseologie nur für beschreibende Zwecke verwendet und sollte nicht als Umfang beschränkend ausgelegt werden. Sprache wie "beinhalten", "umfassen", "aufweisen", "enthält" oder "Beteiligung" und Variationen davon sollen weitläufig sein und umfassen den danach aufgelisteten Gegenstand, Äquivalente, und jeden weiteren Gegenstand, der nicht angegeben ist, und soll keine weiteren Zusätze, Komponenten, Zahlen oder Schritten ausschließen. Ebenso ist der Begriff "umfassen" synonym mit den Begriffen "beinhalten" oder "enthalten" für anwendbare rechtliche Zwecke. Jede Diskussion von Dokumenten, Handlungen, Materialien, Vorrichtungen, Artikeln und dergleichen in der Beschreibung ist lediglich zum Zweck der Bereitstellung eines Kontext für die vorliegende Erfindung eingefügt.

[0027] In dieser Offenbarung, wenn immer einer Zusammensetzung oder einem Element oder einer Gruppe von Elementen der Übergangsbegriff "umfassend" vorangestellt ist, ist es zu verstehen, dass wir auch die gleiche Zusammensetzung, Element oder Gruppe von Elementen mit den Übergangsbegriffen "im Wesentlichen bestehend aus", "aus der Gruppe ausgewählt, bestehend aus", "beinhalten", oder "ist" vor der Aufzählung der Zusammensetzung, Element oder Gruppe von Elementen in Erwägung ziehen, und umgekehrt.

Beschreibung der Zeichnungen und Beste Art und Weise der Durchführung der Erfindung

[0028] Damit die Art, in der die oben genannten Merkmale der vorliegenden Erfindung im Detail verstanden werden können, mag eine speziellere Beschreibung der Erfindung, die oben kurz zusammengefasst wurde, unter Bezugnahme auf Ausführungsformen, von denen einige in den beigefügten Zeichnungen dargestellt sind, erfolgen. Es ist jedoch zu beachten, dass die beigefügten Zeichnungen nur typische Ausführungsformen dieser Erfindung darstellen und deshalb nicht als ihren Umfang beschränkend angesehen werden dürfen, da sich die Erfindung auf andere gleichermaßen wirksame Ausführungsformen erstrecken kann.

[0029] Diese und weitere Merkmale, Vorteile und Nutzen der vorliegenden Erfindung werden durch Bezugnahme auf die folgenden Text Figuren ersichtlich, wobei gleiche Bezugszeichen sich auf die gleichen Strukturen über die Ansichten beziehen, wobei:

[0030] Fig. 1 ist eine schematische Darstellung eines flexiblen Superkondensators gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

[0031] Fig. 2 ist eine graphische Darstellung, die Röntgenbeugungsanalyse (XRD) Beugungsspeaks von (a) Nickel Schaumstoff, (b) Polypyrrol (PPy), (c) PPy/Graphene (GO) darstellt, und (d) PPy/GO/Zinc Oxid (ZnO) zeigt.

[0032] Fig. 3 ist eine graphische Darstellung, die Raman-Spektren von (a) blankem Nickel Schaumstoff, (b) PPy, (c) PPy/GO, und (d) PPy/GO/ZnO zeigt.

[0033] Fig. 4(a) ist eine bildliche Darstellung von Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (FE-REM) Bildern von PPy.

[0034] Fig. 4(b) ist eine bildliche Darstellung von Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (FE-REM) Bildern von PPy.

[0035] Fig. 4(c) ist eine bildliche Darstellung von Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (FE-REM) Bildern von PPy/GO.

[0036] Fig. 4(d) ist eine bildliche Darstellung von Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (FE-REM) Bildern von PPy/GO.

[0037] Fig. 4(e) ist eine bildliche Darstellung von Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (FE-REM) Bildern von PPy/GO/ZnO.

[0038] Fig. 4(f) ist eine bildliche Darstellung von Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (FE-REM) Bildern von PPy/GO/ZnO.

[0039] Fig. 4(g) ist eine bildliche Darstellung von elementarem Abbilden von PPy/GO/ZnO basierend auf einem FESEM Bild, wie in Fig. 4(e) gezeigt.

[0040] Fig. 5 ist eine graphische Darstellung, die Zyklus-Voltammetrie (CV) Schleifen für PPy/GO/ZnO bei verschiedenen Abtastraten zeigt.

[0041] Fig. 6(a) ist eine bildliche Darstellung des flexiblen Superkondensators im Winkel 0 °.

[0042] Fig. 6(b) ist eine bildliche Darstellung des flexiblen Superkondensators, gebogen im Winkel 45 °.

[0043] Fig. 6(c) ist eine bildliche Darstellung des flexiblen Superkondensators, gebogen im Winkel 90 °.

[0044] Fig. 6(d) ist eine bildliche Darstellung des flexiblen Superkondensators, gebogen im Winkel 135 °.

[0045] Fig. 6(e) ist eine bildliche Darstellung des flexiblen Superkondensators, gebogen im Winkel 180 °.

[0046] Fig. 7(a) ist eine graphische Darstellung, die CV für PPy/GO/ZnO zeigt.

[0047] Fig. 7(b) ist eine graphische Darstellung, die CV für Aktivkohle bei 100 mV/s mit verschiedenen Biegewinkeln zeigt.

[0048] Fig. 7(c) ist eine bildliche Darstellung des flexiblen Superkondensators, in Reihe geschaltet, eine LED-Schaltung zum Leuchten bringend.

[0049] Fig. 7(d) ist eine bildliche Darstellung des flexiblen Superkondensators, gebogen um 90 °, eine LED-Schaltung zum Leuchten bringend.

[0050] Fig. 8 ist eine graphische Darstellung, die galvanostatische Lade-/Entladezyklen von PPy, PPy/GO und PPy/GO/ZnO bei einer Stromdichte von 1 A/g zeigt.

[0051] Fig. 9 ist eine graphische Darstellung, die spezifische Kapazitäten von PPy, PPy/GO und PPy/GO/ZnO bei verschiedenen Stromdichten zeigt.

[0052] Fig. 10 ist eine graphische Darstellung, die Nyquist Plots von PPy, PPy/GO und PPy/GO/ZnO zeigt.

[0053] Fig. 11 ist eine graphische Darstellung, die spezifische kapazitive Retentionswerte von PPy, PPy/GO und PPy/GO/ZnO Elektroden bei 1000 galvanostatischen Lade-/Entladezyklen bei einer Stromdichte von 1 A/g zeigt.

[0054] Fig. 12 ist eine graphische Darstellung, die spezifische kapazitive Retentionswerte von PPy/GO/ZnO Elektroden mit verschiedenen Konzentrationen

von Natriumacetat bei 1000 galvanostatischen Lade-/Entladungszyklen bei einer Stromdichte von 1 A/g zeigt.

[0055] Die vorliegende Erfindung wird nachstehend durch verschiedene Ausführungsformen unter Bezugnahme auf die beigefügten Zeichnungen beschrieben. Diese Erfindung kann jedoch in vielen unterschiedlichen Formen ausgeführt werden und sollte nicht auf die hierin beschriebene Ausführungsform beschränkt verstanden werden. Vielmehr ist das Ausführungsbeispiel vorgesehen, so dass diese Offenbarung gründlich und vollständig sein wird und vollständig dem Fachmann auf dem Gebiet den Umfang der Erfindung vermitteln wird. In der folgenden detaillierten Beschreibung werden numerische Werte und Bereiche für verschiedene Aspekte der beschriebenen Implementierungen bereitgestellt. Diese Werte und Bereiche sind nur als Beispiele zu behandeln und sollen den Umfang der Ansprüche nicht beschränken. Darüber hinaus werden eine Reihe von Materialien als geeignet für die verschiedenen Facetten der Implementierungen identifiziert. Diese Materialien sollen als beispielhaft behandelt werden und sind nicht dazu gedacht, den Umfang der Erfindung zu beschränken.

[0056] Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung zielen darauf, einen flexiblen Superkondensator und ein Verfahren zum Herstellen eines solchen bereitzustellen. Der flexible Superkondensator weist eine bemerkenswerte elektrochemische Stabilität unter Biegen mit verschiedenen Winkeln auf. Die Zyklusstabilität des Superkondensators zeigt günstige spezifische kapazitive Retention von mehr als 90% nach 1000 Zyklen für milde alkalische Elektrolyten im Vergleich zu stark alkalischen Elektrolyten auf. Folglich wird die Energiespeicherfähigkeit verbessert. Ferner kann der flexible Superkondensator in einem einzigen Schritt durch Synthese aus einem Elektrodenmaterial auf ein leitfähiges Substrat hergestellt werden.

[0057] Bezugnehmend auf die Zeichnungen wird die Erfindung nun detaillierter beschrieben. Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, wird ein freistehende Polypyrrol (PPy)/Graphenoxid (GO)/Zinkoxid (ZnO) basierter Superkondensator bereitgestellt. Der Superkondensator wird unter Verwendung eines einfachen und schnellen einstufigen galvanischen Abscheidungsverfahrens unter normalen Bedingungen hergestellt.

[0058] Fig. 1 zeigt eine schematische Darstellung eines flexiblen Superkondensators gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung. Der flexible Superkondensator wird durch einbetten-artiges Anordnen eines Polyvinylalkohol Hydrogel Polymer Elektrolyten zwischen zwei Schichten von Nanoverbundstoff-artigen galvanischen Nickel Schaumstoffen hergestellt. Die elektrochemischen Eigenschaften

des freistehenden Superkondensators wurden mit einem Zweielektrodensystem analysiert.

[0059] Für die Offenlegung der besten Art und Weise zur Durchführung der Erfindung wird der Nanoverbundstoff ausgesucht, so dass er PPy, GO und ZnO aufweist. Der flexible Superkondensator erreichte eine spezifische Kapazität von 123,8 F/g bei 1 A/g, welche größer war als für sein singuläres (39,1 F/g) und binäres (81,3 F/g) Gegenstück. Dieses zeigt an, dass ZnO als Abstandhalter und als Unterstützung dient, die die ternäre Struktur am Kollabieren hindert und anschließend die Diffusion von Ionen innerhalb der Matrix erhöht. Der flexible Superkondensator zeigte eine bemerkenswerte elektrochemische Stabilität, unter Biegen bei verschiedenen Winkeln. Die Zyklenstabilität des ternären Nanoverbundstoffs zeigte eine günstige spezifische kapazitive Retention von mehr als 90% nach 1000 Zyklen für milde alkalische Elektrolyten im Vergleich zu stark alkalischen Elektrolyten. Die Anwesenheit von Glycerin in dem Polymer-elektrolyt ließ den flexiblen Superkondensator bessere Leistung unter kräftigem zyklischen Zustand bringen. Das Potential des wie-gefertigt flexiblen Superkondensators für reale Anwendungen wurde durch seine Fähigkeit manifestiert, nach Laden eine Leuchtdiode zum Leuchten zu bringen.

[0060] Es wurde anhand von Beispielen gezeigt, dass die PPy/GO Elektrode den niedrigsten äquivalenten Serienwiderstand (ESR) zeigte, weil die Graphen Netzstruktur effiziente überschüssige Elektrolytionen innerhalb der Graphenoberfläche begünstigte, wodurch der Ionendifusionsweg verkürzt wird. Die Anwesenheit von ZnO in dem Nanoverbundstoff verursachte, dass der flexible Superkondensator die höchste ESR aufwies, was bedeutet, dass das Elektrodenmaterial einen höheren Widerstand hat.

[0061] Der ternäre Nanoverbundstoff zeigte eine spezifische Kapazität von 123,8 F/g bei 1 A/g und eine typische pseudo rechteckige Zyklus-Voltammetrie (CV) in einer Zwei-Elektroden Konfiguration, was ausgezeichnete kapazitive Leistung mit einem idealen Lade-/Entlade-Verhalten anzeigt.

[0062] Selbst nach dem Laden/Entladen für 1000 Zyklen sank die Kapazität drastisch für einen stark alkalischen Elektrolyten, während 92,7% der Kapazität für einen 1 M CH_3COONa Elektrolyten beibehalten wurden.

Experimente

Herstellung von Graphenoxid (GO)

[0063] GO wurde über das modifizierte Hummer-Verfahren hergestellt, wobei 3 g der Graphitflocken durch Zugabe von $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_3\text{PO}_4$ (360: 40 ml) und 18 g KMnO_4 oxidiert wurden. Das Gemisch wurde etwa

5 Minuten lang gerührt, um den Oxidationsprozess zu vervollständigen. H_2O_2 -Lösung wurde zugesetzt, um die Oxidationsreaktion zu stoppen, zu welcher Zeit sich die Farbe der Mischung von dunkelbraun zu hellgelb verändert. Die Mischung wurde dann mit einer 1 M HCl-Lösung gewaschen, gefolgt von, wiederholt, entionisiertem Wasser, bis ein konstanter pH-Wert von 4–5 erhalten wurde. Der Waschvorgang wurde mit einer Zentrifugal Technik durchgeführt. Als Ergebnis des Waschens durchlief das Graphitoxid Exfoliation und bildete schließlich ein GO Gel. Die verwendete Konzentration an GO war 5,50 mg/ml.

Herstellung von PPy/GO/ZnO Nanoverbundstoff auf Nickel Schaumstoff

[0064] Ein PPy/GO/ZnO Nanoverbundstoff wurde elektro-potentiostatisch auf dem Nickel Schaumstoff aus einer in einer Kammer-Zelle plazierten wässrigen Lösung abgeschieden. Die wässrige Lösung enthielt 0,1 M Pyrrol, 1 mg/ml Konzentration von GO, 0,1 M ZnSO_4 ; und 0,1 M Natrium Ptoluenesulfonate (NapTS). Ein AUTOLAB (Metrohm PGSTAT 204) Potentiostat-Galvanostat wurde für die Synthese verwendet, in dem die Arbeitselektrode der Nickel Schaumstoff war, ein Platinstab war die Gegenelektrode, und eine gesättigte Kalomelektrode (SCE) wurde als Referenzelektrode verwendet. Die galvanische Abscheidung wurde bei einem konstanten Potential von +0,8 V durchgeführt (gegenüber SCE), bei Raumtemperatur für 15 Minuten.

[0065] Für die Aktivkohle (AC) Elektrode, wurde eine Aufschlammung aus aktiviertem Kohlenstoff durch Mischen des Pulvers mit deionisiertem Wasser hergestellt. Der Nickel Schaumstoff wurde in der Pulverpaste getränkt, und für ungefähr 30 Minuten stehengelassen. Die hergestellte Nickel Schaumstoff/AC Elektrode wurde unter Umgebungsbedingungen vollständig getrocknet, bevor mit der elektrochemischen Messung fortgefahren wurde.

Herstellung von PVA/KOH Hydrogel Polymer Elektrolyt

[0066] Ein Gramm PVA Flocken wurde mit 10 ml Wasser gemischt. Das Gemisch wurde erhitzt und gerührt, bis eine klare Lösung erhalten wurde. Nach dem Abkühlen auf Umgebungstemperatur wurden 1,68 g KOH Pellets zugegeben, und die Lösung wurde sorgfältig gerührt. 10% Glycerin wurde als Weichmacher zugegeben, um den Verlust des Elektrolyten durch Verdampfung zu verhindern. Die hergestellte Gel Lösung wurde auf eine Glasschale gegossen und unter Umgebungsbedingungen stehen gelassen, um die Verdampfung von überschüssigem Wasser zu ermöglichen.

Vergleichsbeispiele:

[0067] PPy und ein PPy/GO Verbundstoff wurden ebenfalls mit dem gleichen Verfahren, mit dem der Nanoverbundstoff hergestellt wurde, zu Vergleichszwecken hergestellt.

[0068] Ein PVA/CH₃COONa Hydrogel Polymer Elektrolyt wurde auch hergestellt, mit dem gleichen Verfahren, mit dem das PVA/KOH Hydrogel Polymer hergestellt wurde.

Herstellung von Zwei-Elektroden Zelle

[0069] Der wie-hergestellte PPy/GO/ZnO Nanoverbundstoff auf dem Nickel Schaumstoff wurde als Elektrode für die Herstellung eines Superkondensators verwendet. Ein Zwei-Elektrodenkonfiguration Superkondensator wurde wie in **Fig. 1** gezeigt angeordnet. Die Elektroden wurden parallel zusammengesetzt, mit einem PVA/KOH Hydrogel dazwischen. Die Probe wurde 50 kPa Kompression ausgesetzt, um einen maximalen Kontakt zwischen der Elektrodenoberfläche und dem Separator sicherzustellen. Das Hydrogel fungierte sowohl als ein Elektrolytreservoir als auch als poröser Ionen Separator. Superkondensatoren mit dem PVA/CH₃COONa Hydrogel und AC wurden auch über das gleiche Verfahren hergestellt.

Elektrochemische Studie

[0070] Die elektrochemischen Eigenschaften des hergestellten Nanoverbundstoffs wurden unter Verwendung des gleichen Potentiostat/Galvanostat Systems bewertet. Zyklische Voltammetrie (CV), galvanostatische Lade/Entlade-Messungen und elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) wurden an dem hergestellten freistehenden Superkondensator als ein Zwei-Elektroden System durchgeführt. CV wurde bei einem Arbeitspotential von -0,2 V bis 0,7 V mit Abtastraten zwischen 5 mV/s und 100 mV/s durchgeführt. Das galvanostatische Laden/Entladen des Zwei-Elektrodensystems wurde von 0 V bis 0,9 V durchgeführt, und die spezifische Kapazität (Cm) wurde aus der Entladungskurve unter Verwendung der Gleichung (1) berechnet.

$$C_m = i/(-dV/dt) \quad \text{Gleichung (1)}$$

wobei

i = angelegter Strom;
 dV/dt = Steigung der Entladekurve (V/s).

[0071] EIS wurde zwischen 5 MHz und 100 KHz mit einer AC-Amplitude von 5 mV durchgeführt.

Materialcharakterisierung

[0072] Die Kristallinität jeder Probe wurde unter Verwendung eines Siemens D5000-Röntgenbeugungsanalyse (XRD) Gerätes untersucht. Die Oberflächenmorphologie eines synthetisierten Nanoverbundstoffs wurde unter Verwendung eines Feldemissions Rasterelektronenmikroskops, FESEM (FEI Quanta 400F), mit der EDX-Funktion ausgestattet, analysiert. Raman-Spektren wurden mit einem 532-nm Laser Renshaw's inVia Raman Mikroskop aufgezeichnet.

Ergebnisse

[0073] Die XRD Muster der PPy/GO und PPy/GO/ZnO-Nanoverbundstoffe waren nicht unterscheidbar von dem von PPy (**Fig. 2**). Dies zeigt an, dass keine zusätzliche kristalline Phase in den Nanoverbundstoff eingeführt wurde. Das XRD Muster des blanken Nickel Schaumstoffs zeigt typische Peaks, die den (220) und (311) kristallographischen Ebenen von Nickel entsprechen. Der Peak mit hoher Intensität bei 92,9° (311) für den Nickel Schaumstoff verringerte sich enorm für alle galvanisch abgeschiedenen Nickel Schaumstoffe, was die Adhäsion von Materialien, welche die Struktur umhüllen, zeigt. Darüber hinaus verringerten sich die charakteristischen Peaks des Nickels auf die niedrigsten Werte nach Einführung von ZnO, was anzeigt, dass die Probe gut und gleichmäßig über die Netzwerkstruktur des Nickel Schaumstoffs aufgebracht war.

[0074] Nicht unähnlich den XRD Profilen zeigen die Raman-Spektren, dass der Nickel Schaumstoff erfolgreich mit den galvanisch abgeschiedenen Materialien abgedeckt wurde (**Fig. 3**). Das Raman-Spektrum von PPy zeigt charakteristische Bänder bei 1377,77 cm⁻¹ und 1574,95 cm⁻¹, die jeweils Ring Dehnung und C=C-Backbone Dehnung für PPy anzeigen. Die zwei kleinen Peaks bei 963,65 cm⁻¹ und 1051,14 cm⁻¹ werden der Polaron symmetrischen C-H Biegeschwingung in der Ebene zugeordnet. Für den PPy/GO Nanoverbundstoff veränderte die Einbeziehung von GO bei einer niedrigen Konzentration von 1 mg/ml die charakteristischen Bänder von PPy bei 1359,34 cm⁻¹ und 1569,42 cm⁻¹ kaum, auch wenn der letztere Peak deutlich niedriger an Intensität ist. Zusätzlich zu den zwei ausgeprägten Peaks wie PPy und PPy/GO, entsteht ein neuer Peak bei 1149,68 cm⁻¹ für das PPy/GO/ZnO Spektrum, was dem LO Phonon der A1 Schwingung von ZnO entspricht.

[0075] Wie in **Fig. 4(a)** gezeigt, wurden während des galvanischen Abscheidens von PPy auf dem Nickel Schaumstoffnetz die mikrometergrossen Poren des Schaumstoffs mit dem leitenden Polymer gefüllt. **Fig. 4(b)** zeigt, dass bei einer höheren Vergrößerung diese Poren in einer Dicke von etwa 50 µm durch eine gleichförmige Schicht aus PPy bedeckt erkannt wer-

den. Ein faserartiges Gerüst wächst weiter von dem PPy zu dem Kern einer Pore. Dies könnte durch die fehlende Unterstützung für das Wachstum von PPy begründet sein, um volle Abdeckung der Pore zu ermöglichen, was zu einer Struktur mit einem begrenzten Grad an Porosität führt. Im Gegensatz dazu ist die Anwesenheit von GO in der Lage, das Abscheiden des PPy/GO auf dem Nickel Schaumstoff zu steuern, was zu einer Struktur mit einem hohen Anteil an Hohlräumen führt, wie in **Fig. 4(c)** zu sehen ist. Nach Überprüfung bedecken homogene Schichten in lateralen Positionen die gesamte Oberfläche des Rahmens, was in **Fig. 4(d)** zu sehen ist.

[0076] Nach Einführung von ZnO neben PPy und GO, verdickte die Nanoverbundstoff Schicht auf dem Rahmen, was folglich die Größe der Poren reduzierte, wie in **Fig. 4(e)** zu sehen ist. Der Raum zwischen den lateralen Schichten erweiterte sich, was die Aufnahme von ZnO als dritte Komponente anzeigt, wie in **Fig. 4(f)** gezeigt ist. Die Anwesenheit von Zn wurde durch die Elementarkarte überprüft, wie in **Fig. 4(g)** gezeigt ist.

[0077] **Fig. 5** zeigt, dass den CV Schleifen des PPy/GO/ZnO-basierten Superkondensators jegliche offensichtliche Redoxpeaks bei verschiedenen Abtastraten im Bereich von 2 bis 100 mV/s fehlen. Bei höheren Abtastraten von 50 mV/s und 100 mV/s, sind die Kurven pseudo-rechteckig, was ein gutes kapazitives Verhalten und Schnellladefähigkeit anzeigt.

[0078] Um die Biegsamkeit der wie-hergestellten Superkondensatoren zu untersuchen, wurde eine handgefertigte Vorrichtung in verschiedenen Winkeln gebogen, wie in **Fig. 6** gezeigt. Es wurde beobachtet, dass die Größe und Form der CV Schleifen und ihre berechneten spezifischen Kapazitäten (durchschnittlich 44,9 F/g bei 100 mV/s) bei allen Winkeln (**Fig. 7a**) gleich blieben. Dies zeigte, dass der wie-hergestellte Superkondensator in der Lage war, Spannung bei unterschiedlichen Krümmungen ohne drastische Änderungen in seiner elektrochemische Leistung aushalten konnte. Wenn der ternäre Nanoverbundstoff zu Vergleichszwecken mit Aktivkohle (AC) ersetzt wurde, wurden ähnlich stabile Kurven bei den verschiedenen Winkeln produziert (**Fig. 7b**). Auf der Kehrseite zeichnete der AC-basierte Superkondensator eine viel niedrigere spezifische Kapazität von 12,9 F/g, im Durchschnitt, bei 100 mV/s auf. Die in Reihe geschalteten hergestellten PPy/GO/ZnO Superkondensatoren waren in der Lage, einen LED-Schaltkreis (**Fig. 7c**) zum Leuchten zu bringen, und die Leistung des zum Leuchten bringen wurde bei einer 90° Biegung (**Fig. 7d**) beibehalten, was das Konzept einer flexiblen Energiespeichervorrichtung bewies.

[0079] **Fig. 8** zeigt, dass die Entladezeit für das PPy/GO/ZnO die längste unter allen Proben war, gefolgt von PPy/GO und schließlich PPy, bei einer Strom-

dichte von 1 A/g. Eine längere Entladezeit impliziert ein besseres Kapazitätsverhalten.

[0080] Die spezifische Kapazität des Superkondensators nimmt mit steigender Stromdichte ab, wie in **Fig. 9** dargestellt ist. Dies ist auf eine unzureichende Reaktionszeit für die Elektrolytionen zurückzuführen, die aktive Oberfläche des Materials bei einer hohen Strömungsrate des Stroms zu erreichen. PPy/GO/ZnO erbrachten die beste spezifische Kapazität, auf Grund der Anwesenheit von ZnO, was ein Überlappen der GO Schichten untereinander während des robusten Lade/Entlade Prozesses behindert.

[0081] Aus den Nyquist Kurven in **Fig. 10** wurde gezeigt, dass alle der hergestellten Superkondensatoren zwei wichtige Merkmale aufzeigten: Der äquivalente Serienwiderstand (ESR) und der Ladungsübertragungswiderstand (R_{ct}) an der Elektrode und Elektrolyt Grenzfläche. Die ESR war der erste Schnittpunkt des Halbkreises am unteren Teil der Kurve, die dem Hochfrequenzbereich entsprach, was zu dem Ladungstransfer Begrenzungsprozess korreliert wurde und der Doppelschicht Kapazität (C_{dl}) zugeschrieben wurde. Der Ladungsübertragungswiderstand (R_{ct}) an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt war parallel zu C_{dl} , die direkt aus dem Durchmesser des Halbkreises akquiriert werden konnte. Die ESR-Werte für reines PPy, PPy/GO und PPy/GO/ZnO waren jeweils 0,17 Ω , 0,14 Ω und 0,18 Ω . Die PPy/GO Elektrode erbrachte die niedrigste ESR als Folge der Graphen Netzwerkstruktur, welche effiziente überschüssige Elektrolytionen innerhalb der Graphenoberfläche begünstigt, wodurch der Ionendifusionsweg verkürzt wird. Die Anwesenheit von ZnO in dem Nanoverbundstoff verursachte, dass der Superkondensator die höchste ESR aufwies, was bedeutet, dass das Elektrodenmaterial einen höheren Widerstand hatte. Dies war auf Grund der schlechten elektrischen Leitfähigkeit des Metalloxids. Währenddessen verzeichnete PPy den niedrigsten R_{ct} bei 0,83 Ω , gefolgt von PPy/GO/ZnO bei 0,94 Ω und PPy/GO bei 1,07 Ω . PPy/GO/ZnO zeigte einen kleineren R_{ct} Wert als der von PPy/GO, was anzeigt, dass der Einbau von ZnO die Ladungstransferleistung verbessert. Dies wurde der halbleitenden Natur des ZnO zugeschrieben, welche die Kompaktheit und die Kopplung durch die PPy/GO/ZnO Korngrenzen verbesserte, um die Ladungsbewegung zu begünstigen. R_{ct} wurde dem Faradayschen Austausch von K^+ Elektrolytionen zugeschrieben, bei dem das PPy vollständig die Redoxmechanismen einsetzte, während die Einführung von Graphenoxid den Lade/Entlade Mechanismus in Richtung einer EDLC Charakteristik einstellte.

[0082] Die zyklischen Stabilitäten der PPy, PPy/GO und PPy/GO/ZnO Superkondensatoren wurden kontinuierlichen galvanostatischen Lade/Entlade Zyklen (**Fig. 11**) unterzogen. Es ist ersichtlich, dass die Ka-

pazität des PPy/GO/ZnO Superkondensators bei 70, 5% bei dem 200. Zyklus blieb, vor einer kontinuierlichen Abnahme für 1000 Zyklen. Dies kann auf Grund der chemischen Reaktionen zwischen dem KOH Elektrolyt und dem ZnO sein, die das ZnO zu $\text{Zn}(\text{OH})_2$ unter alkalischen Bedingungen umsetzen. Der PPy Superkondensator hatte eine ähnliche rückläufige Tendenz wie ein ternärer Superkondensator. Die Kapazität des PPy/GO Superkondensators stieg drastisch an bis zum 300sten Zyklus, auf Grund der effizienten in-fusierenden und aus-fusierenden Elektrolytionen, durch GO begünstigt. Dann gab es einen starken Rückgang bei dem 1000. Zyklus. Die schnelle Verschlechterung der kapazitiven Leistung der Elektrode wurde im Wesentlichen auf die mechanischen und elektrischen Fehler in den Polymerketten als Folge des kontinuierlichen Ladens/Entladens zurückgeführt, die Volumen Kontraktion/Expansion in den Elektrodenmaterialien verursachte. Zusätzlich wurde auch die Zyklenstabilität des PPy/GO/ZnO Superkondensators getestet, unter Verwendung eines CH_3COONa Elektrolyten in unterschiedlichen Konzentrationen (**Fig. 12**). Bei einer höheren Konzentration (2M) des CH_3COONa Elektrolyts blieb die spezifische Kapazität bei 97,4% nach 300 Zyklen, vor einer kontinuierlichen Abnahme bis zu 1000 Zyklen. Interessanterweise wurden bei einer 1 M Konzentration des Elektrolyten 92,7% der Kapazitätsleistung beibehalten, auch nach 1000 Zyklen. Diese Ergebnisse zeigen, dass der hergestellte Superkondensator empfindlich gegenüber der Art des Elektrolyten war.

[0083] Der oben erwähnte neuartige flexible Superkondensator beseitigt die Probleme und Mängel der bestehenden flexiblen Superkondensatoren und bietet zahlreiche Vorteile gegenüber ihnen. Der flexible Superkondensator der vorliegenden Erfindung zeigt eine ausgezeichnete Biegsamkeit durch Abwesenheit eines Einflusses auf die Kapazität des Biegens um verschiedene Winkel. Auch ist der hergestellte Superkondensator der vorliegenden Erfindung in der Lage, eine Leuchtdioden (LED) Schaltung auch nach dem Biegen zum Leuchten zu bringen, was das Konzept eines flexiblen Speichergeräts verstärkt. Das Potential des wie-gefertigten Superkondensators für reale Anwendungen wurde durch seine Fähigkeit manifestiert, nach Laden eine LED zum Leuchten zu bringen.

[0084] Zusätzlich zu der ausgezeichneten Leistung, kann der offenbarte flexible Superkondensator in einem einzigen Schritt durch Synthese aus einem Elektrodenmaterial auf ein leitfähiges Substrat hergestellt werden. Ferner zeigt die Zyklenstabilität des Superkondensators günstige spezifische kapazitive Retention von mehr als 90% nach 1000 Zyklen für milde alkalische Elektrolyten, im Vergleich zu stark alkalischen Elektrolyten. Dadurch verbessert sich die Energiespeicherfähigkeit.

[0085] Die oben beschriebene beispielhafte Implementierung wird mit bestimmte Formen, Abmessungen und anderen Eigenschaften veranschaulicht, aber der Umfang der Erfindung umfasst verschiedene andere Formen, Abmessungen und Eigenschaften. Auch könnte der oben beschriebene flexible Kondensator auf verschiedene andere Weise hergestellt werden, und könnte verschiedene andere Materialien beinhalten, einschließlich verschiedener anderer Metalloxide, Elektroden, Salze usw.

[0086] In ähnlicher Weise beinhalten die oben beschriebenen beispielhaften Implementierungen bestimmte Beispiele von Metalloxiden, Elektroden, Metallsalzen usw., aber eine Vielzahl von anderen solchen Herstellungsschritten könnten im Umfang der Erfindung verwendet werden, einschließlich zusätzlicher Schritte, einer Auslassung einiger Schritte, oder Durchführen des Verfahrens in einer anderen Reihenfolge.

[0087] Verschiedene Modifikationen dieser Ausführungsbeispiele sind dem Fachmann auf dem Gebiet aus der Beschreibung und den beigefügten Zeichnungen ersichtlich. Die Prinzipien, die mit den verschiedenen hierin beschriebenen Ausführungsformen verbunden sind, können auf andere Ausführungsformen angewendet werden. Daher ist es nicht beabsichtigt, dass die Beschreibung auf die zusammen mit den beigefügten Zeichnungen gezeigten Ausführungsformen beschränkt ist, sondern ihr soll der breiteste Schutzzumfang konsistent mit den hierin offenbarten oder vorgeschlagenen Prinzipien und den neuen und erfinderischen Merkmalen gegeben werden. Dementsprechend wird die Erfindung voraussichtlich auch alle anderen derartigen Alternativen, Modifikationen und Variationen festhalten, die innerhalb des Geistes und Umfangs der vorliegenden Erfindung und der anhängenden Ansprüche fallen.

Patentansprüche

1. Ein flexibler Superkondensator, aufweisend einen Elektrolyt eingebettet zwischen galvanisch abgeschiedenen Nickel Schaumstoffen mit einem Nanoverbundstoff, wobei der Nanoverbundstoff ein leitendes Polymer, Graphenoxid und ein Metalloxid aufweist.
2. Der flexible Superkondensator gemäß Anspruch 1, wobei das leitende Polymer aus einer Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus Polypyrrol, Polyanilin, Polythiophen, Polystyrolsulfonat.
3. Der flexible Superkondensator gemäß Anspruch 1, wobei das Metalloxid aus einer Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus Zinkoxid, Manganoxid, Kobaltoxid, Kupferoxid, Nickeloxid, Eisenoxid; Mischoxide wie Nickel Kobaltit und Zinkferrit.

4. Der flexible Superkondensator gemäß Anspruch 1, wobei der Nanoverbundstoff mit Dotierstoffen ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus Natrium-Toluolsulfonat, Schwefelsäure, Ammoniumpersulfat, meta-Chlorperoxybenzoesäure, Salzsäure, Phosphorsäure und Eisenchlorid dotiert ist.

5. Der flexible Superkondensator gemäß Anspruch 1, wobei der Elektrolyt aus einer Gruppe ausgewählt ist bestehend aus Polyvinylacetat/KOH Hydrogel Polymeren auf Basis von Polymeren, die aus einer Gruppe ausgewählt sind, bestehend aus Polyvinylacetat, Polypropylenoxid und Polyethylenoxid.

6. Ein Verfahren zur Herstellung des flexiblen Superkondensators, welches aufweist:
galvanisches Abscheiden eines Nanoverbundstoffs elektro-potentiostatisch auf einem Nickel Schaumstoff aus einer wässrigen Lösung mit einem leitenden Monomer, einem Graphenoxid und einem Metallsalz, welche in einer Kammer-Zelle platziert ist;
Komprimieren eines Elektrolyten zwischen mindestens zwei Schichten aus galvanisch abgeschiedenen Nickel Schaumstoffen.

7. Das Verfahren gemäß Anspruch 6, wobei das galvanische Abscheiden bei einem konstanten Potential ausgewählt von 0,2 V bis 2,0 V durchgeführt wird, bei 20 °C bis 40 °C, für 1 bis 180 Minuten.

8. Das Verfahren gemäß Anspruch 7, wobei das galvanische Abscheiden bei einem konstanten Potential von +0,8 V (gegenüber SCE) bei 30 °C für 15 Minuten durchgeführt wird.

9. Das Verfahren gemäß Anspruch 6, wobei das leitfähige Monomer polymerisiert wird, um sein entsprechendes leitendes Polymer zu bilden.

10. Das Verfahren gemäß Anspruch 6, wobei die Kammer-Zelle Nickel Schaumstoff als Arbeitselektrode hat.

11. Das Verfahren gemäß Anspruch 6, wobei die Kammer-Zelle einen Platinstab als Gegenelektrode hat.

12. Das Verfahren gemäß Anspruch 6, wobei die Kammer-Zelle eine gesättigte Kalomel-Elektrode (SCE) als Referenzelektrode hat.

13. Das Verfahren gemäß Anspruch 6, wobei die wässrige Lösung 0,1 μM bis 10 M des leitenden Monomers hat.

14. Das Verfahren gemäß Anspruch 6, wobei die wässrige Lösung, 0,1 μM bis 10 M von Metallsalz hat.

15. Das Verfahren gemäß Anspruch 6, wobei die wässrige Lösung und 0,1 μM bis 10 M Graphenoxid hat.

16. Das Verfahren gemäß Anspruch 9, wobei das leitende Polymer aus einer Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus Polypyrrol, Polyanilin, Polythiophen, Polystyrolsulfonat.

17. Das Verfahren gemäß Anspruch 6, wobei die wässrige Lösung ein Dotierungsmittel ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus Natrium-Toluolsulfonat, Schwefelsäure, Ammoniumpersulfat, meta-Chlorperoxybenzoesäure, Salzsäure, Phosphorsäure und Eisen Chlorid aufweist.

18. Das Verfahren gemäß Anspruch 6, wobei sich das Metallsalz während des galvanischen Abscheidens in ein entsprechendes Metalloxid wandelt.

19. Das Verfahren gemäß Anspruch 18, wobei das Metallsalz aus Metallkomplexen wie Chloride, Acetate und Sulfate ausgewählt ist.

Es folgen 16 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

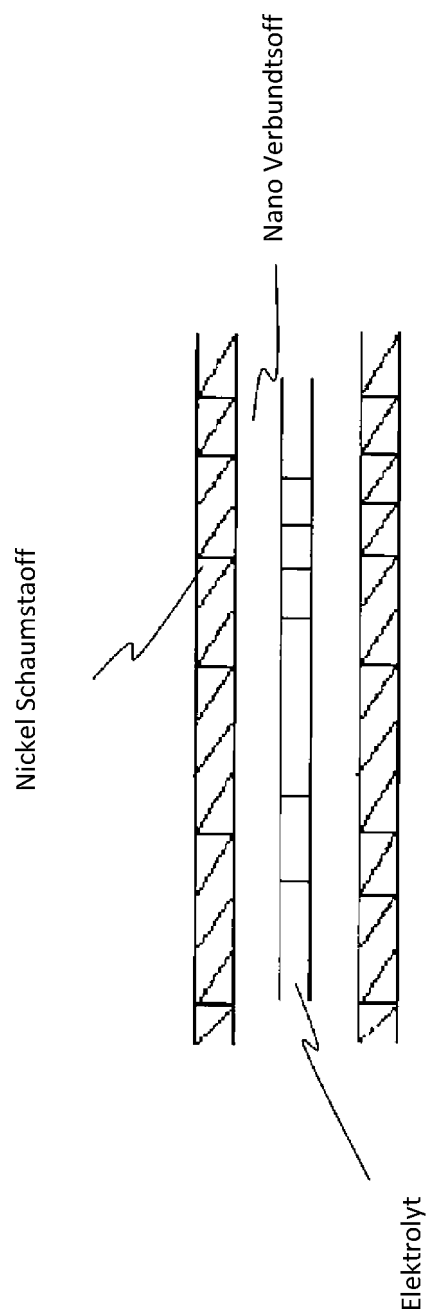


FIG. 1

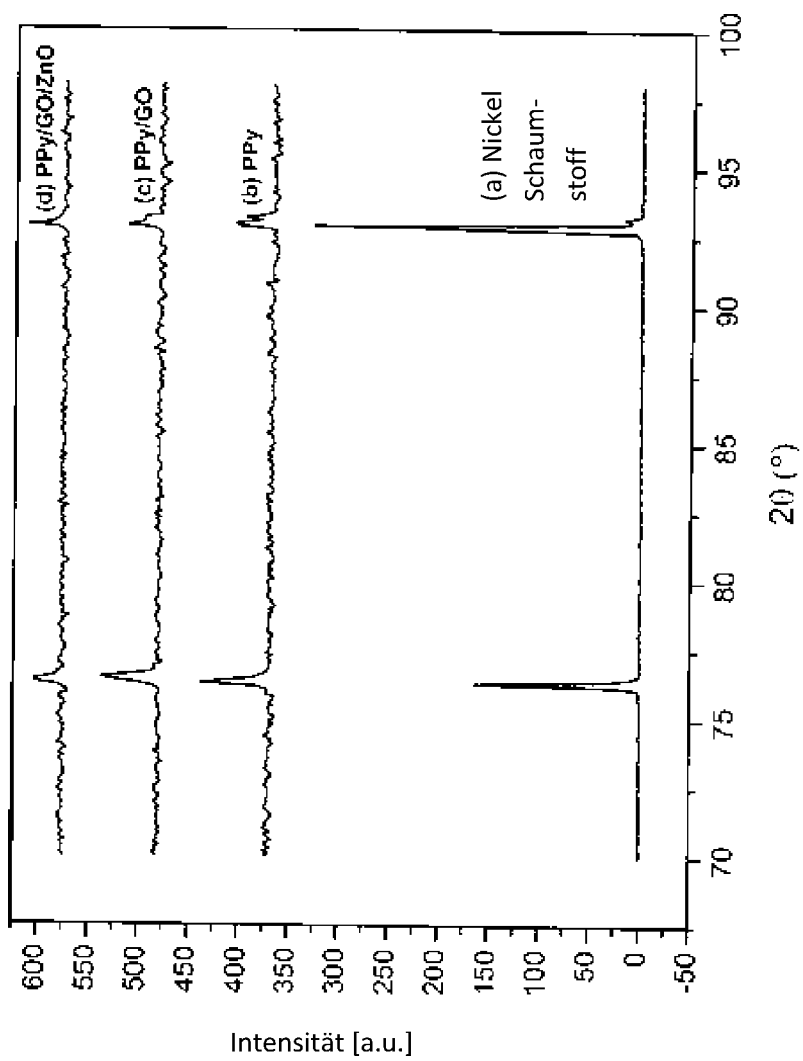


FIG. 2

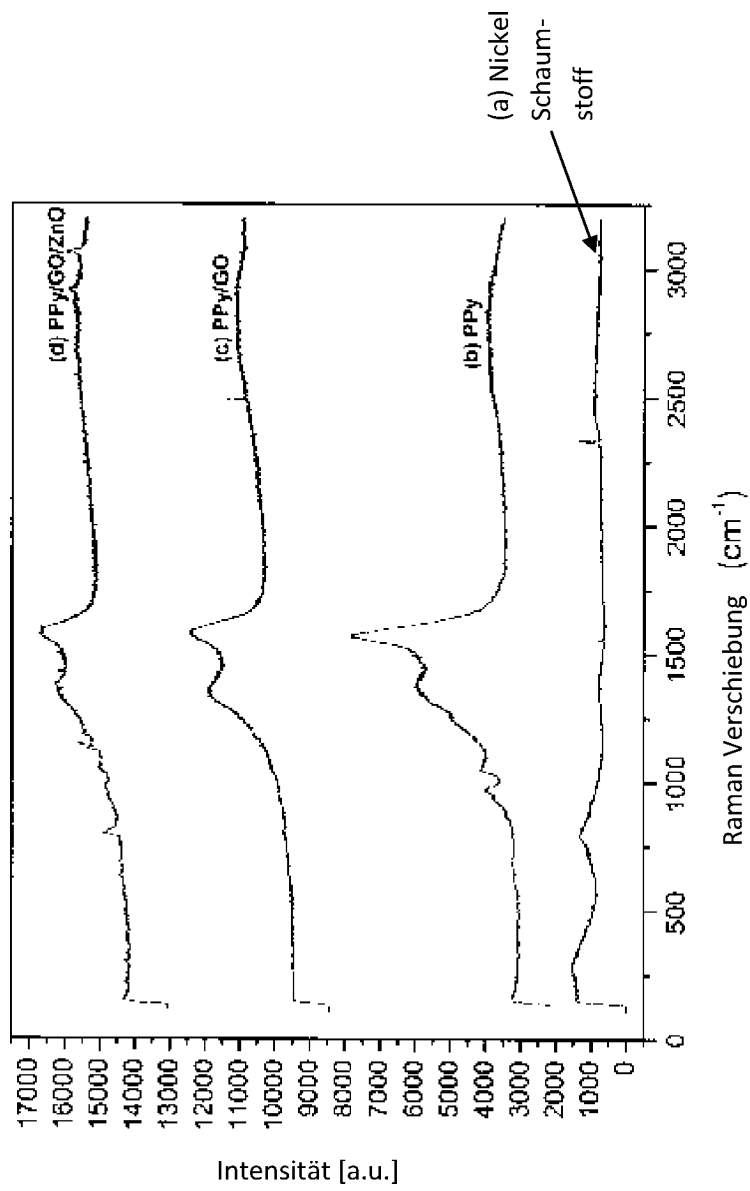
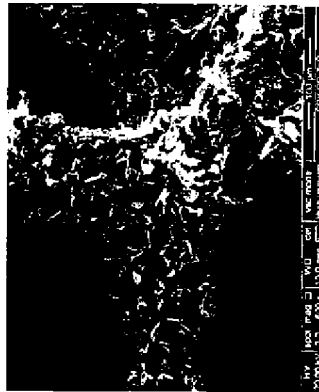


FIG. 3



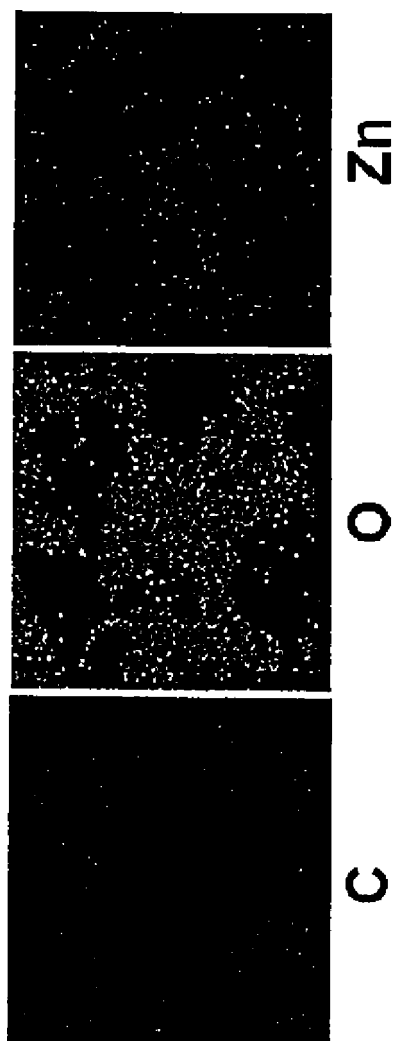


FIG. 4g

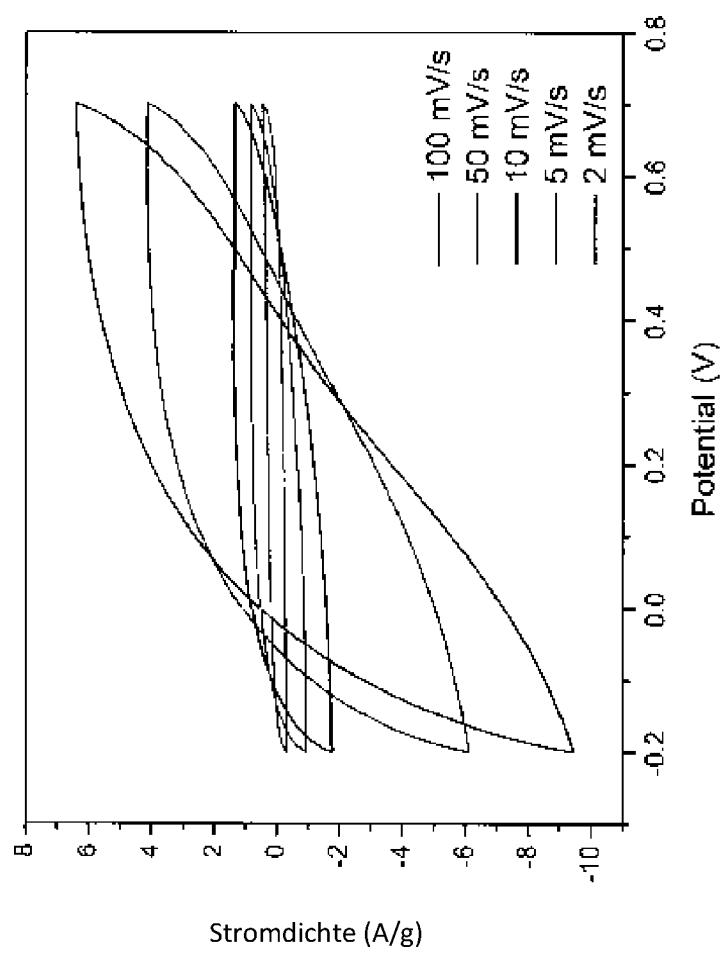


FIG. 5



FIG. 6a



FIG. 6b



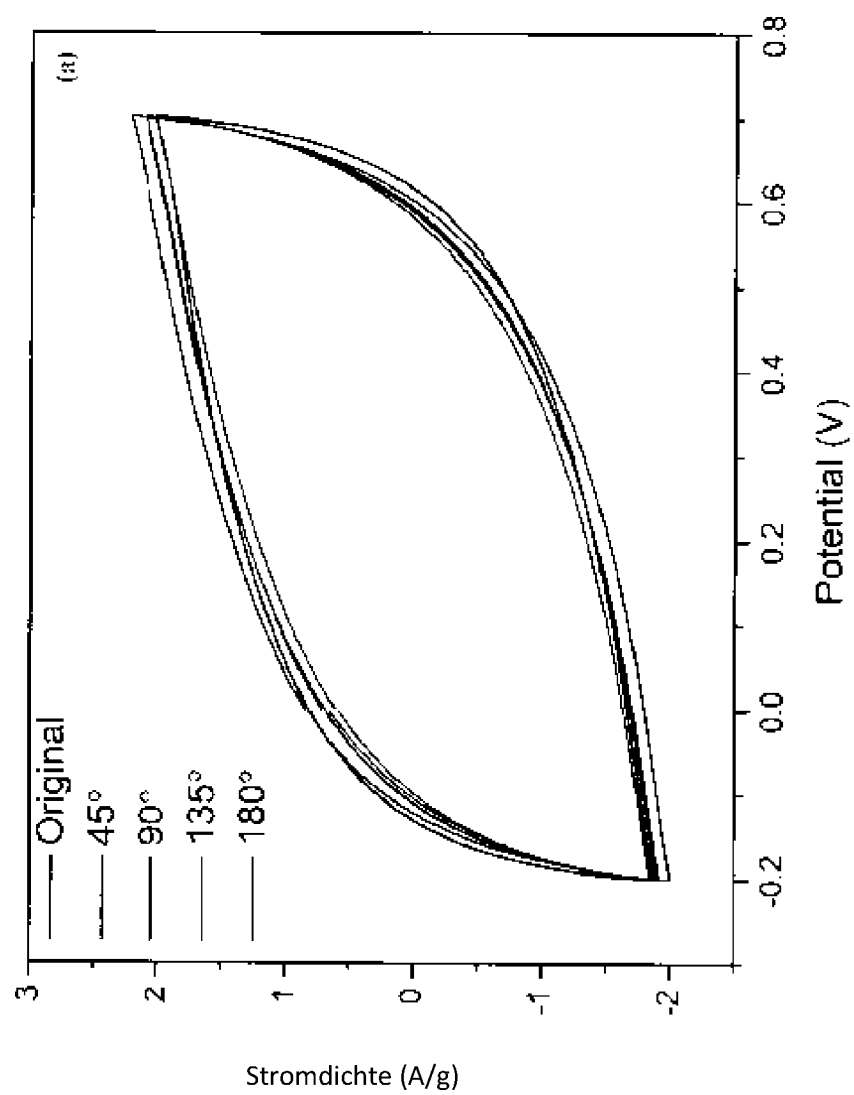
FIG. 6c



FIG. 6d



FIG. 6e

**FIG. 7a**

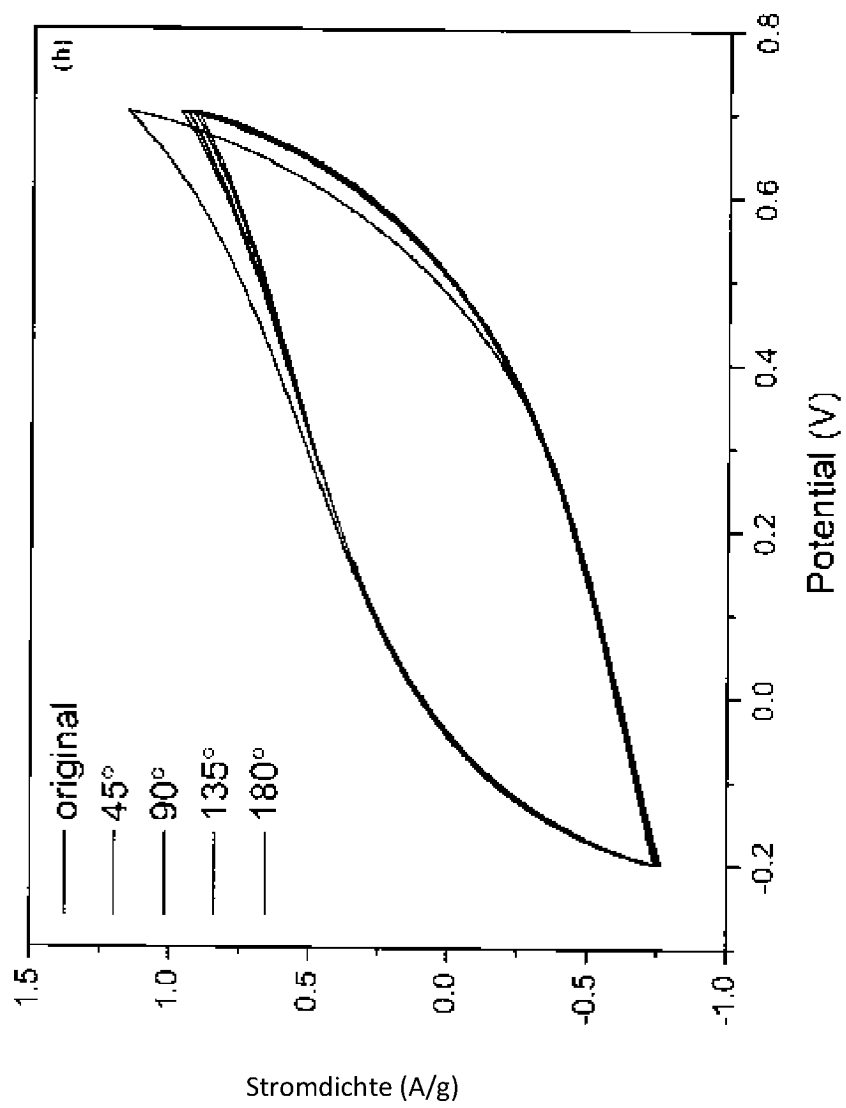


FIG. 7b

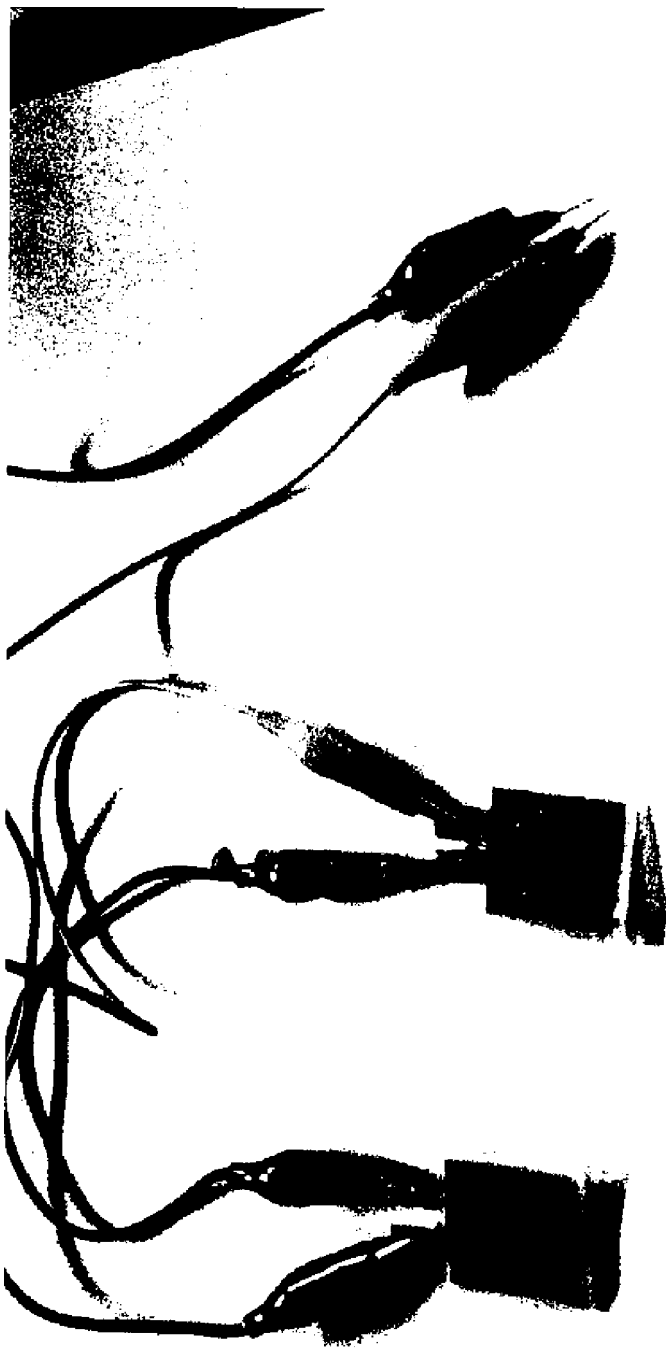


FIG. 7c

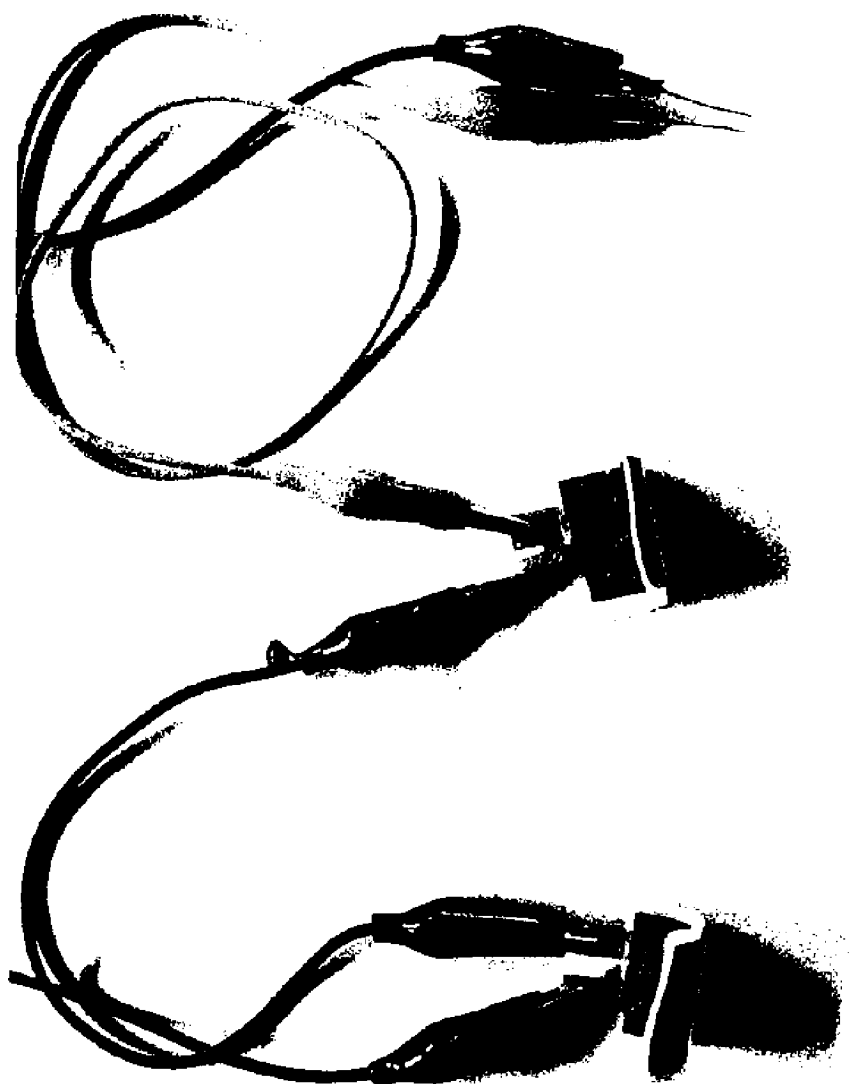
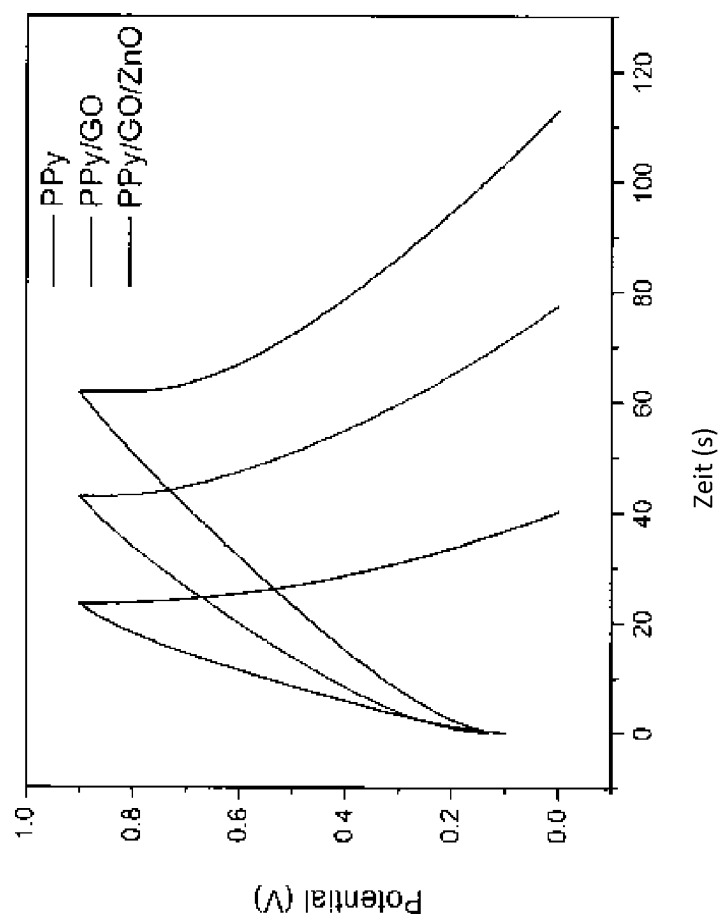
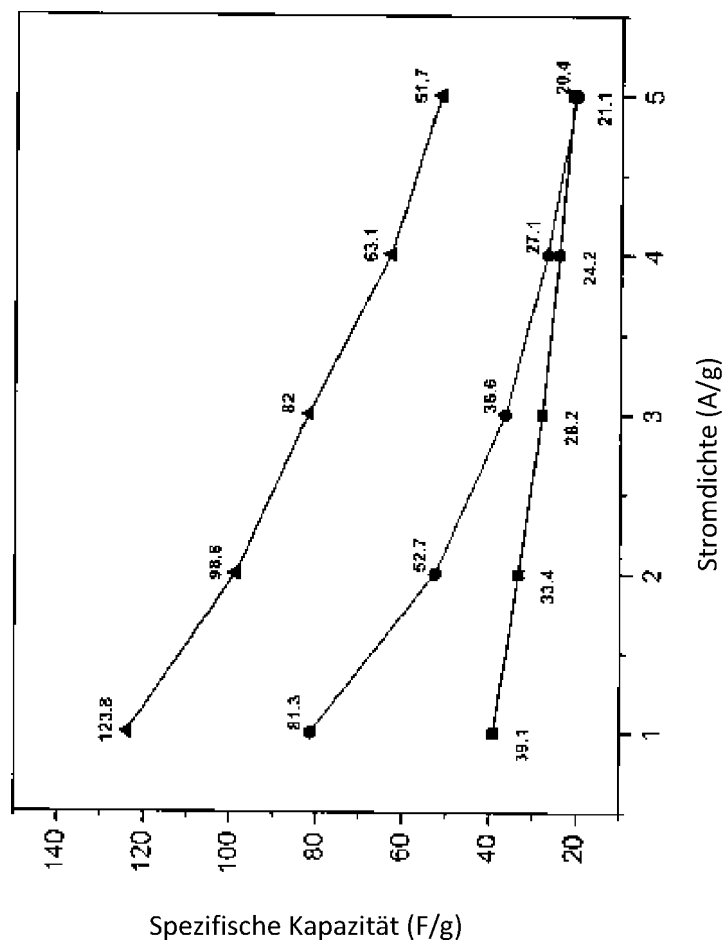
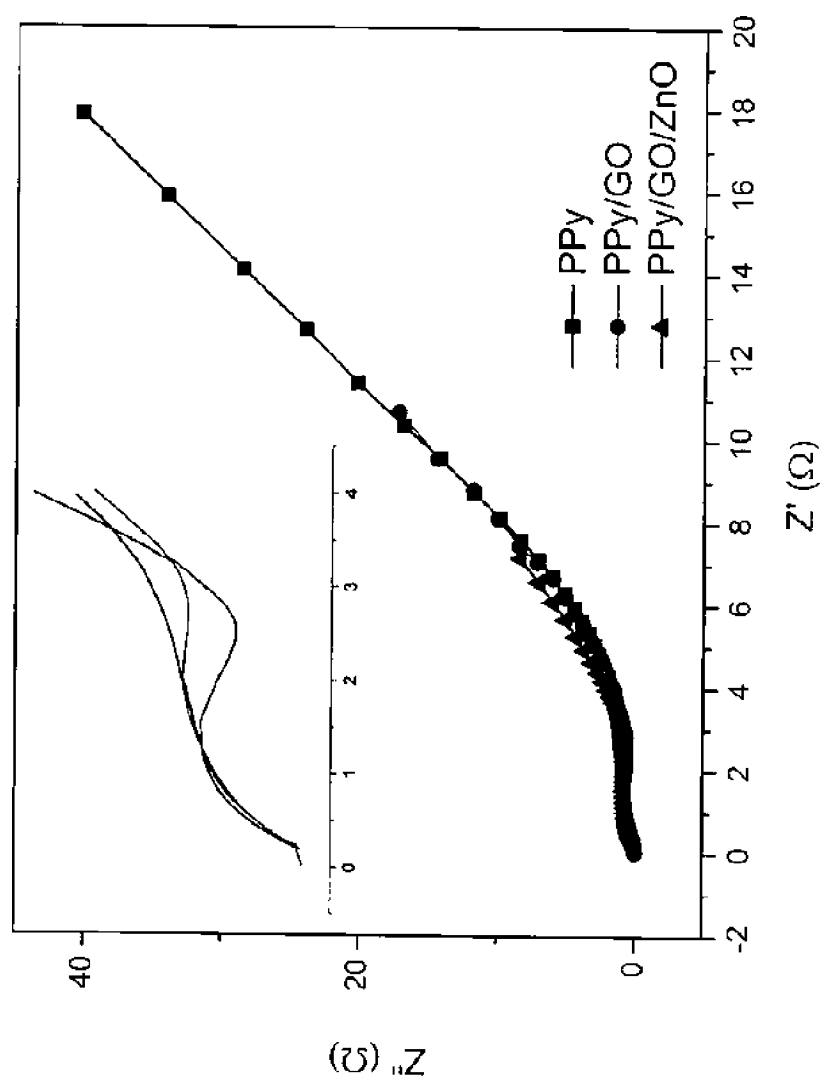


FIG. 7d

**FIG. 8**

**FIG. 9**

**FIG. 10**

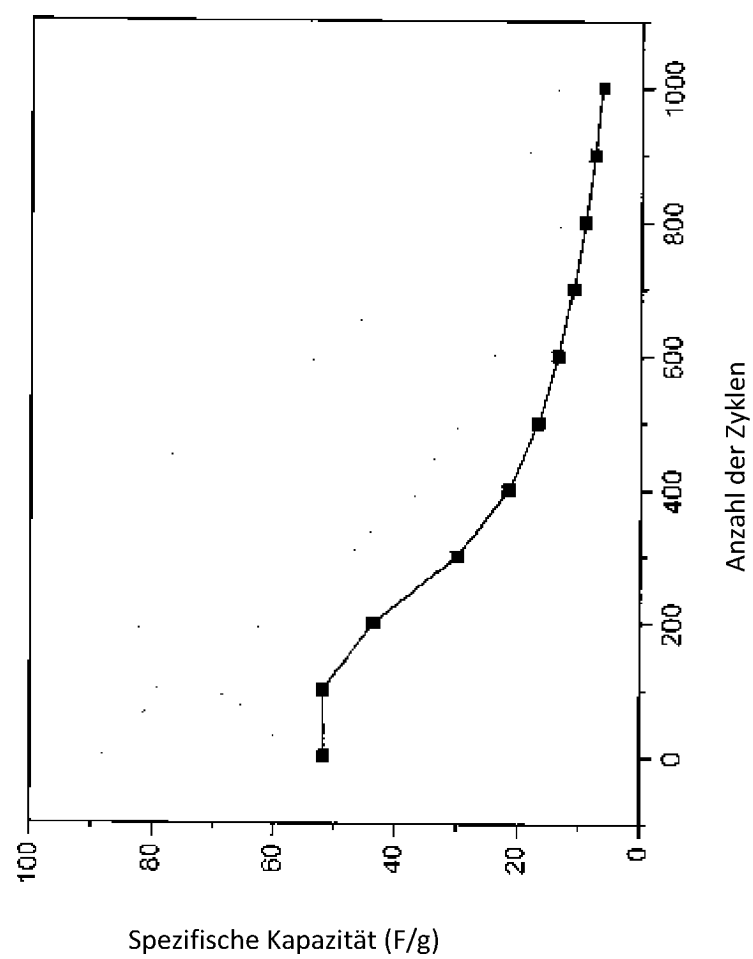
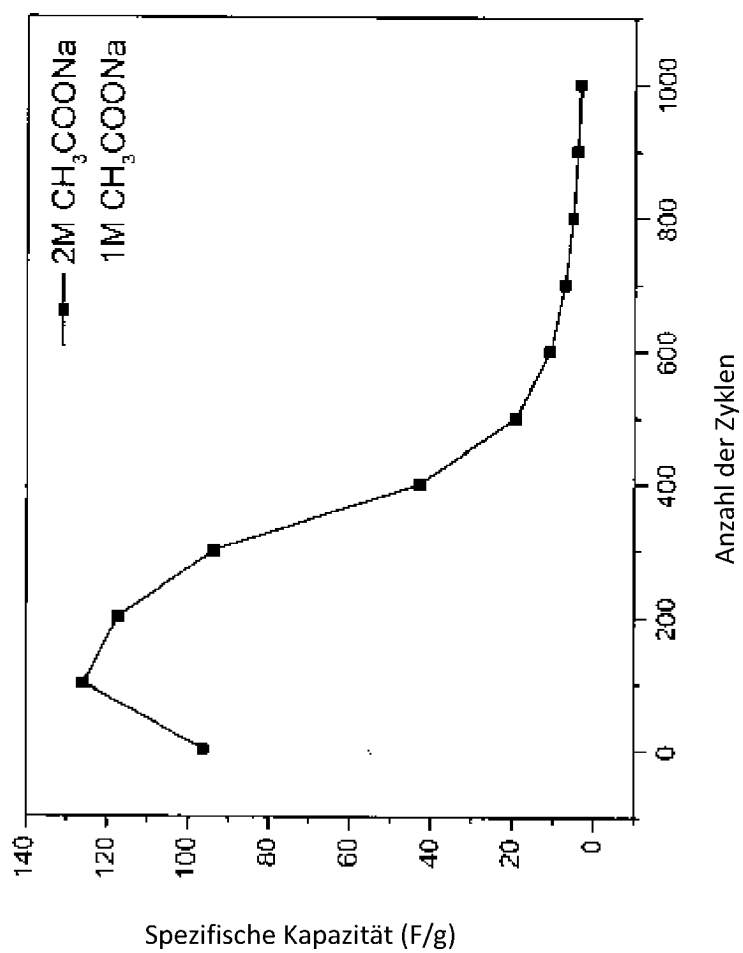


FIG. 11

**FIG. 12**