

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01G 9/155

H01G 9/038



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 95195510.1

[43] 授权公告日 2003 年 6 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1111885C

[22] 申请日 1995.10.4 [21] 申请号 95195510.1

[30] 优先权

[32] 1994.10.7 [33] US [31] 08/319,493

[86] 国际申请 PCT/US95/12772 1995.10.4

[87] 国际公布 WO96/11486 英 1996.4.18

[85] 进入国家阶段日期 1997.4.7

[71] 专利权人 麦斯韦尔技术股份有限公司

地址 美国加利福尼亚州

[72] 发明人 C·J·法拉赫曼迪

J·M·迪斯篷奈特

审查员 刘红梅

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

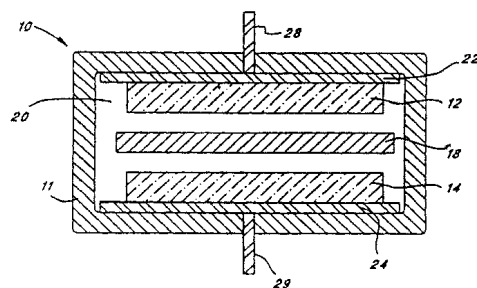
代理人 张政权

权利要求书 4 页 说明书 12 页 附图 1 页

[54] 发明名称 包含铝碳复合电极的高性能双层电容器

[57] 摘要

一种高性能的双层电容器，在活性碳和电解液之间的界面上形成电的双层，该高性能的双层电容器包括一对铝浸渍，组成电极的碳，它具有均匀分布和连续的通路，铝浸渍在活性碳纤维预制件中，浸透了高性能的电解液。该高性能的双层电容器在至少 600W/kg 的功率值下能产生至少 5Wh/kg 的有用能量。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种双层电容器，包括：
一对多孔的铝浸渍碳复合电极，包括由熔化的铝浸渍的活性碳纤维预制品；
5 一对电流集电片，每个电流集电片设置在所述各个复合电极的非相对表面上；
离子导电隔板，在所述复合电极的所述相对的表面之间；
浸透所述复合电极和隔板的不含水的电解质溶液。
2. 如权利要求1的双层电容器，其特征在于，所述活性碳纤维具有均匀分布和连续的铝浸渍通路，每个所述铝浸渍碳复合电极的内部电阻率小于 $1.5\Omega\text{cm}^2$ 。
- 10 3. 如权利要求1的双层电容器，其特征在于，所述的双层电容器至少能输出 5wh/kg 的有用能量，输出功率至少 600w/kg 。
4. 如权利要求1的双层电容器，其特征在于，所述复合电极的电容至少为 30F/cm^3 。
5. 如权利要求1至4任意的双层电容器，其特征在于，每个所述铝浸渍的碳
15 复合电极在碳布预制品中具有均匀分布和连续的铝浸渍通路。
6. 如权利要求1至4任意的双层电容器，其特征在于，每个所述铝浸渍的碳复合电极在碳纸预制品中具有均匀分布和连续的铝浸渍通路。
7. 如权利要求1至4任意的双层电容器，其特征在于，所述活性碳纤维的表面积为约 $500\sim 3000\text{m}^2/\text{g}$ 范围。
- 20 8. 如权利要求7的双层电容器中，其特征在于，所述活性碳纤维的表面积大于 $2000\text{m}^2/\text{g}$ 。
9. 如权利要求1至4任意的双层电容器，其特征在于，所述铝浸渍的碳复合电极的铝、碳重量比在约 $1.3\sim 0.5$ 的范围。
10. 如权利要求1至4任意的双层电容器，其特征在于，所述铝浸渍的碳复
25 合电极的铝、碳重量比小于 1.0 。
11. 如权利要求1的双层电容器，其特征在于，进一步包含封装所述双层电容器的外壳装置。
12. 如权利要求1至4任意的双层电容器，其特征在于，所述隔板为浸透所述不含水的电解质溶液的多孔聚丙烯隔板。
- 30 13. 如权利要求1至4任意的双层电容器，其特征在于，每个所述电流集电片具有粘到所述各个电极的非相对表面的至少一个薄层金属箔片。
14. 如权利要求13的双层电容器，其特征在于，所述金属箔片为铝箔。
15. 如权利要求1的双层电容器，其特征在于，所述电解质溶液为熔融盐溶液。

16. 如权利要求 15 的双层电容器, 其特征在于, 所述熔融盐电解质溶液为氯化钾和氯化锂的混合物。

17. 如权利要求 15 的双层电容器, 其特征在于, 所述熔融盐电解质溶液通过如下公式来表示:



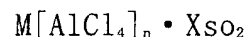
M 为碱金属,

X 从由氯或溴组成的组中选择。

18. 如权利要求 1 的双层电容器, 其特征在于, 所述电解质为氨合物溶液。

19. 如权利要求 18 的双层电容器, 其特征在于, 所述氨合物溶液从由
10 $[NH_4NO_3] \cdot 1.3[NH_3]$; $[NaI] \cdot 3.3[NH_3]$; 和 $[LiClO_4] \cdot 4[NH_3]$ 组成的组中选择。

20. 如权利要求 1 的双层电容器, 其特征在于, 所述电解质溶液为二氧化硫溶液, 用公式表示为:



其中, n 为 1 或 2, 作为 M 的函数

15 X 在 2.5~6.0 之间;

M 从由锂、钙、钠或锶组成的组中选择。

21. 一种制作双层电容器的方法, 其特征在于包括如下步骤:

用具有均匀分布和连续通路的铝浸渍活性炭纤维预制品, 以形成多孔的铝浸渍碳复合电极;

20 将电流集电片粘结在所述铝浸渍的碳复合电极的一个表面;

排列一对铝浸渍的碳复合电极, 所述铝浸渍的碳复合电极没有粘结电流集电片的表面面对面放置,

把离子导电的隔板放在所述的铝浸渍的碳复合电极的相对面之间,

用不含水的电解质溶液浸透所述的铝浸渍碳复合电极和隔板。

25 22. 如权利要求 21 的制作双层电容器的方法, 其特征在于, 粘结所述电流集电片到所述铝浸渍碳复合电极的步骤进一步包括如下步骤:

把任何氧化铝层从铝箔电流集电片上去除。

在惰性气氛中, 略低于所述铝的熔点的粘结温度下, 将所述碳复合电极与所述铝箔压在一起, 使得铝原子填充到所述碳复合电极和铝箔的界面的空隙中, 从而将所述铝箔粘到所述碳复合电极, 同时防止了所述界面处碳化铝的形成。
30

23. 如权利要求 21 或 22 的制作双层电容器的方法, 其特征在于, 进一步包含将所述双层电容器封装在壳体内部的步骤。

24. 如权利要求 21 或 22 的制作双层电容器的方法, 进一步包含在浸渍过程中控制所述铝浸渍碳复合电极的孔隙度的步骤。

25. 如权利要求 24 的制作双层电容器的方法, 其特征在于, 在活性碳纤维预制品上浸渍均匀连续分布的铝的步骤进一步包含用等离子喷涂熔融铝到所述活性碳纤维预制品中。

26. 如权利要求 25 的制作双层电容器的方法, 其特征在于, 控制所述铝浸渍的碳复合电极的孔隙度的步骤进一步包括调节等离子喷涂单元与所述碳预制品间的距离。

27. 如权利要求 25 的制作双层电容器的方法, 其特征在于, 控制所述铝浸渍的碳复合电极的孔隙度的步骤进一步包括控制等离子喷涂单元相对所述碳预制品的扫描速率。

28. 如权利要求 25 的制作双层电容器的方法, 其特征在于, 控制所述铝浸渍的碳复合电极的孔隙度的步骤进一步包括控制所述传输到活性碳纤维预制品上的熔融铝的温度和压力。

29. 如权利要求 24 的制作双层电容器的方法, 其特征在于, 在活性碳纤维预制品上浸渍均匀连续分布的铝的步骤进一步包括把所述活性碳纤维预制品浸到熔融铝浴中。

30. 如权利要求 24 的制作双层电容器的方法, 其特征在于, 控制所述铝浸渍的碳复合电极的孔隙度的步骤进一步包括将所述熔融铝浸到所述活性碳纤维预制品上时施加循环压力。

31. 如权利要求 24 的制作双层电容器的方法, 其特征在于, 控制所述铝浸渍的碳复合电极的孔隙度的步骤进一步包括: 在浸渍过程中, 对所述活性碳纤维预制品施加超声振动。

32. 如权利要求 21 或 22 的制作双层电容器的方法, 其特征在于进一步包括: 在将所述活性碳纤维预制品用铝浸渍前, 先将所述活性碳纤维预制品浸到由浸润剂组成的熔融金属渗入剂中。

33. 如权利要求 32 的制作双层电容器的方法, 所述浸润剂从由锡—钛, 铜—锡—钛、钽, 钛—碳, 钛—氮, 钛—氮—碳, 硅—碳, 和其混合物组成的组中选择。

34. 如权利要求 21 或 22 的制作双层电容器的方法, 用所述电解质溶液浸透所述铝浸渍的碳复合电极和隔板的步骤进一步包括: 通过真空渗入工艺用所述电解质溶液浸透所述铝浸渍的碳复合电极和隔板。

35. 如权利要求 21 或 22 的制作双层电容器的方法, 其特征在于, 所述粘结温度在 300°C 和 600°C 之间。

36. 如权利要求 35 的制作双层电容器的方法, 其特征在于所述粘结温度在约 360°C。

37. 如权利要求 22 的制作双层电容器的方法, 其特征在于, 进一步包括: 在所述的粘结之前, 光刻蚀所述铝箔片的表面。

38. 如权利要求 37 的制作双层电容器的方法, 刻蚀所述铝箔片的步骤进一步包括将箔片浸入溶于硫酸的重铬酸钠溶液。

5 39. 如权利要求 22 的制作双层电容器的方法, 其特征在于, 用氩离子溅射技术将任何氧化铝层从所述铝箔片上去除。

40. 如权利要求 22 的制作双层电容器的方法, 其特征在于, 铝箔片厚度在 12.7 微米和 76.2 微米之间。

41. 如权利要求 22 的制作双层电容器的方法, 其特征在于, 将所述碳复合电
10 极压到所述铝箔片的粘结压力在 $0.21\text{kg}/\text{cm}^2$ 至 $28.1\text{kg}/\text{cm}^2$ 之间。

42. 如权利要求 41 的制作双层电容器的方法, 其特征在于, 将所述碳复合电极压到所述铝箔片的粘结压力为约 $0.84\text{kg}/\text{cm}^2$ 。

包含铝碳复合电极的高性能双层电容器

5 本发明总体上是关于一种双层电容器，更具体一点，是关于一种含碳铝复合电极和高性能电解溶液的高性能双层电容器，而且包括它的加工方法。

双层电容器是一种在单位重量上比普通电容器储能更多的储能元件。跟许多可再充电电池比，它们独特之处在于能释放更大功率的能量。双层电容器包含两个多孔电极，该电极通过多孔隔板实现电绝缘。电极和隔板浸在电解质溶液中。
10 这就使得离子电流能在电极间流过而防止电流使电容器短路。在每个激活电极的背面是一个电流集电片，它的一个功能是减小双层电容器的电阻损耗。如果这些电流集电片是非多孔性的，他们也可作为电容器封装的一部分。

当电势加在双层电容器的两个电极上，由于阴离子吸引到阳极，阳离子吸引到阴极而形成离子电流。在所到达的电极表面，电荷被吸收到固-液介面区。这
15 通过电荷形式的自吸收或溶剂分子偶极子的重排来完成。吸收的电荷在具有相反电荷的固体电极的介面区。

在电化学电容器中使用碳电极有一个明显的好处，因为碳的原子量低，而且能加工出非常高的表面积。加工带碳电极的双层电容器在该技术领域已经被公开了好长一段时间，如美国专利 No. 2,800,616(Becker)和 No. 3,648,126(Boos. 等)
20 许多碳电极电容器的主要问题是其性能经常受大多数碳电极高内阻的限制。这种高内阻主要来自于碳的可接触电阻。这种高内阻在放电时带来大的电阻损耗。主要通过减小电极的电阻来降低双层电容器的高内阻。

同时，实现大的表面积和碳电极孔隙度的充分控制是困难的。碳电极的孔隙度变成电解质达到表面碳原子的程度。

25 为了提高许多双层电容器的工作电压，电容单元经常串联堆积。电容单元间的电流通路必须最小以降低电阻损耗。最佳设计是让相邻电容单元仅通过单个电流集电片隔开。该集电片必须是非孔性的，无电解溶液进到电容单元之间。隔离防止了因电容器单元之间的分流通路而形成的损耗。这种类型的设计称为双极型设计。在双极型双层电容器中，一边作为正电极，另一边作为相邻电容单元的负
30 电极。美国专利 No. 3,536,963, (D. L. Boos) 公布的，就是这种双极型双层电容器的一个例子。

目前，流行的另一种双层电容器设计是螺旋缠绕式电容，美国专利 No. 5,150,283, (Yoshida 等人) 公开了螺旋缠绕式电容的一个例子。在 Yoshida 等人专利中的电双层电容器含一对由导电基片组成的可极化电极。该基片涂上几层由活性

碳和水溶性材料为基的粘合剂组成的混合物。电极中间隔着隔板，面对面地浸在电解质中。该电容器同时具有使用水基电解质的普通电容器和特别地使用有机溶剂电解质的电容器的优良特性。

螺旋缠绕式双层电容器的优点在于大表面电极可卷进小的壳体。大的电极大大地降低了电容器的内阻，壳体也大大地简化了电容的封装或双层电容器所需的封装。在双极型设计中每个电容单元必须沿电极周边封装。然而缠绕型设计仅外部需要封装。当电容单元串联堆积，这种设计不如双极型设计有效，因其导线电阻会增加电阻损耗。

但本发明更关心带铝 / 碳复合电极的电化学式或双层电容器。金属 / 碳复合电极，更具体一点，铝 / 碳复合电极，倾向于使电极内阻最小化。在特别重要的相关技术的教导中，涉及加工铝 / 碳复合电极的方法、加工和粘结电流集电器到复合电极的方法，和可用于高性能双层电容器的合适的电解质。

在最近一些年，各种降低碳复合性电极内阻的加工技术被公开。例如，Yoshida 等的专利(美国专利 No. 5, 150, 283) 公开了一种通过在铝基片上沉积碳粉和其它导电增强剂加工铝 / 碳复合电极的方法。

另外一种相关方法在美国专利 No. 4, 597, 028(Yoshida 等)中公开，它指出把金属如：铝放入碳纤维电极中，可通过把金属纤维织入碳纤维预制品中来实现。

美国专利 No. 4, 562, 511(Nishion 等)也描述了另外一种方法：把碳纤维浸入到水溶液中，使导电金属氧化物层，最好是过渡金属氧化物层形成在碳纤维孔中。Nishino 等也公开过形成的金属氧化物，如通过气相沉积的氧化锡，氧化铟。

另外相关的方法在美国专利 No. 5, 102, 745, 5, 304, 330 和 5, 080, 963(Tatarchuk 等)中公开。这些方法证明金属纤维能与碳纤维预制品编织在一起，绕结成结构稳定可作为复合电极的导电基体。Tatarchuk 等人的专利也指出通过减小碳碳接触。让电流流经金属导体来降低复合电极内阻的方法。

采用不锈钢或镍纤维作为金属，这个方法效果好，但采用铝纤维，由于在复合电极烧结和加热时会形成碳化铝，例如这个方法没有成功。

双层电容器的加工过程中铝的使用是重要的，因为按照价格，来源和性能，铝是最佳的金属。例如，由非水性电解质和铝 / 碳复合电极组成的双层电容器，很有可能实现 3.0V 的工作电压，但用镍或不锈钢代替铝，工作电压必须降到小于 2.0V。

双层电容器的相关设计也在如下专利中作了讨论，如美国专利号 No. 4, 438, 481(Phillips 等)；美国专利号 4, 597, 028(Yoshida 等)；美国专利号 No. 4, 709, 303(Fujiwara 等)；美国专利号 4, 725, 927(Morimoto)；和美国专利号 5, 136, 472(Tsuchiya 等)。

加工双层电容器的另一个引起较大关注的地方是加工电流集电片和粘结电流集电片到电极的方法。这是很重要的，因为电极与电流集电片间的界面是双层电容器内电阻的又一个来源。

在 Nishino 等人的专利中(美国专利号 4, 562, 511)建议用等离子喷涂熔融金属如铝到可极化电极的一面，形成作为电流集电器的合适层。此专利进一步考虑到可供选择的粘结和 / 或形成电流集电器的技术，如电弧喷涂、真空沉积、溅射，非电解镀敷，导电涂料。

在 Tatrchuk 等人的专利中(美国专利号 5, 102745, 5, 304, 330, 和 5, 080, 963)显示了一种通过把金属箔片烧结到电极元件来把金属箔片电流集电器粘到电极的方法。

美国专利号 5, 142, 451(Kurabayashi 等)公开了一种通过热固化过程使电流集电器材料进入电极元件孔隙，从而将电流集电器粘结到电极的方法。

美国专利号 5, 099, 398(Kurabayashi 等)公开了一种通过化学粘结薄膜集电器，使一些电流集电器的材料进入电极元件孔隙，从而将电流集电器粘结到电极的方法。此专利进一步公开了其他一些将电流集电器粘结到电极的普通方法，如：导电胶在压力和加热条件下粘结。

还有其他一些相关的加工和粘结电流集电器的方法，可以在美国专利号 5, 065, 286, 5, 072, 335, 5072, 336, 5, 072, 337, 和 5, 121, 301(全部由 Kurabayashi 等人申请)中见到。

由此，对带碳 / 铝复合电极的改进的双层电容器的需求不断。这些改进的双层电容器需在非常高功率输出和功率密度的情况下输出大量有用的能量。这些改进的双层电容器还应有相对低的内阻，但仍能提供相对高的工作电压。

更进一步，很明显，需在加工带铝 / 碳复合电极的双层电容器的技术和方法上作改进，使其内阻降低，工作电压最大。既然电容的能量密度随工作电压的平方增加，由于更高的能量密度和功率输出相当高的工作电压转变为更高性能的电容。

本发明是一种高性能的双层电容器，在它的活性碳与电解质间的界面上形成有一个双层导电层，高性能双层电容器包括一对含铝的碳复合电极，该电极中的铝在活性碳纤维预制品中均匀连续分布，且浸在高性能电解质溶液中。高性能双层电容器能输出至少 5wh/kg 的有用能量，输出功率至少 600w/kg。本发明进一步明确了制造该高性能双层电容器的方法。

本发明进一步包括通过在碳纤维预制品中浸入熔融铝来制作高性能双层电容器的改进方法。本发明也明确了许多不同的加工铝 / 碳复合电极和粘结电流集电片到电极的改进方法和工艺。

在下面的详细描述中，将参照附图说明。

图 1 为按照本发明的单个高性能双层电容器单元的截面图。

图 2 为按本发明的双极型铝 / 碳复合电极的截面图。

图 3 为高性能双极型双层电容器串联堆积的截面图。

- 5 这里公开的较佳的高性能双层电容器是一种能在非常高的能量输出和功率密度额定值下输出大量有用能量的大型双极型双层电容器。具体讲，高性能双层电容器能以至少 600w/kg 的功率输出至少 5wh/kg 的有用能量。进一步，较佳的高性能双层电容器显示了相对低的内阻，具有至少 90% 的充 / 放电效率，而且也显示了单个电容单元约 3.0V 相对为高的工作电。当双极型双层电容器以串联方式
- 10 堆积，高性能电容堆积的工作电压能达 350V，可存储 1.8MJ 的能量。

高性能双层电容器最好包含高级铝 / 碳复合电极和高性能电解溶液。特别重要的是为本发明的高性能双层电容器能采用的加工铝 / 碳复合电极和粘结电流集电器的方法。

- 参照图 1，其中示出了一种包含支架 11、一对铝 / 碳复合电极 12 和 14、一个电子隔板 18、电解液 20、一对电流集电片 22 和 24，及从其中伸出电引脚 28 和 29 的单个高性能双层电容器单元。
- 15

一对铝 / 碳复合电极 12 和 14 最好用浸入熔融铝的多孔碳布或碳纸预制件制作。铝 / 碳复合电极 12 和 14 的孔隙度在浸渍过程中必须严格控制以使足够量的电解液功能进入到双层电容器 10 中、渗透到纤维的孔中。

- 20 一对电流集电片 22 和 24 粘附在每个铝 / 碳复合电极 12 和 24 的背面。最好电流集电片 22 和 24 为铝箔的薄层。在单个电容单元的结构中，电流集电片 22 和 24 最好无孔隙，以使其作为外部电容器封装的一部分。

- 一个电子隔板 18 放在相对的铝 / 碳复合电极 12 和 14 之间。电子隔板 18 最好用高孔隙材料做成铝 / 碳复合电极 12 和 14 间的电子绝缘体。电子隔板的目的是保证相对的电极 12 和 14 间永不接触。电极间的接触会造成短路，和存储在电极上电荷的快速消耗。电子隔板 18 的多孔特性使得电解液 20 中的离子能运动。最好的电子隔板 18 为约 25.4 微米厚的多孔聚丙烯盘。聚丙烯隔板在插到铝 / 碳复合电极 12 和 14 之间前先浸泡在电解液 20 中。
- 25

- 电容单元支架 11 可采用任何已知和常用的双层电容器的封装方法。为了让双层电容器的能量密度最大，封装重量越小越有利。通常希望封装过的双层电容器的重量比未封装双层电容器的重量超重 25% 以下。电引脚 28 和 29 通过单元支架 11 从电流集电片延伸出来以适于与外部电路(图中未示出)相连。
- 30

图 2 和图 3 示出了双极型铝 / 碳复合电极 30 和相应的高性能双极型双层电容器 40 的串联堆积。双极型铝 / 碳复合电极 30 包含通过非孔性电流集电片 36 分

开的极化的铝 / 碳复合体。

在电流集电片 36 的一表面 37 有第一个单元的充电电极 32，电流集电片 36 的另一表面 38 有第 2 个单元的充电电极 34，它与第 1 个单元的电极 34 充电电荷相反。换句话说讲，如果第一个电极 32 是第一个电容器单元 A 的负电极，则第二个电极 34 为相邻单元 13 的正电极。

从图 3 看得更清楚，高性能双极型双层电容器的串联堆积 40 包括许多单元 (A、B、C 和 D)，它们最好以串联方式相连。每个单元包括一对铝浸渍的碳复合多孔性电极 42 和 44，它们面对面放置，在中间用离子传导隔板 46 隔开。每个单元之间设置多个无孔电流集电器 48，每个集电器 48 拥有相邻的极化电极 42 和 44，它们粘接了不同的单元，如图所示。更进一步，足够量的电解质 50 进入每个单元以使其中的复合电极 42 和 44、隔板 46 浸透。外部电流集电片 49 放在堆积体的两端。

单个铝 / 碳复合电极 42 和 44 最好用类似以上所述的方法制造。每个电极用浸过熔融铝的碳布或碳纸预制件加工。如上，铝 / 碳复合电极 42 和 44 的疏松度在浸渍过程中必须严格控制以使足够量的电解质 50 进入电容器单元中、渗透到碳纤维的孔中。

铝浸渍的碳复合电极 42 和 44 具有足够的孔隙，最好铝在活性碳纤维中有均匀分布和连续的通路，以使得电容单元在 3 伏电压工作时，每个复合电极的等效串联电阻为约 $1.5\Omega\text{cm}^2$ ，每个电极 44 和 42 的电容为约 $30\text{F}/\text{cm}^3$ 或更大。

每个双极型电极的内部电流集电片 48 最好设计为无孔铝箔层，以隔开相邻电容单元间的电解质 50。如果需要的话，外部电流集电片 49 也可可是无孔隙的，以作为外部电容器封装的一部分。

电子隔板 46 放在特定电容器单元中的相对的铝 / 碳复合电极 42 和 44 之间。电子隔板 46 最好用与单个单元结构中的电子隔板类似的多孔聚丙烯盘制作。

本双层电容器的许多附带优点来自于：好的铝 / 碳复合电极的加工方法，好的粘结电流集电器的方法，高性能电解质的使用。

本发明的以上每个方面将在下面的段落中给予进一步的详细讨论。

铝 / 碳复合电极

如上所述，铝 / 碳复合电极最好用浸入熔融铝的多孔碳纤维布或碳纤维纸预制品制成。预制品可用任何合适的活性碳纤维材料如：有足够的孔隙度吸收熔融铝和电解质溶液的碳纤维毡或其他活性碳纤维基片加工。

浸入的铝均匀连续地分布在预制品中以在电极中产生小电阻电流通路。铝 / 碳复合电极也保留足够孔隙以使电解质溶液、最好为非水性电解质溶液渗透到活性碳纤维的孔中。

双层电容器的铝 / 碳复合电极的加工过程开始于碳纤维电极预制品的加工。碳纤维电极预制品通常为使用大面积的碳纤维加工的纸或布预制品。这些碳纤维的表面积可为大约 500 至 3000m²/g 的范围。碳纤维纸预制品用标准造纸设备，使用直径约为 8-10μm 切成长度约为 2~7mm 的碳纤维制造。为了控制最终预制件的孔隙度，相应尺寸的纤维素也可加到预制品中作为粘合剂。

碳纤维布预制品最好是用纺织碳纤维做的商用布，它也具有约 500~3000m²/g 的表面积，直径约为 8~10μm。碳纤维布预制品通常比碳纤维纸预制品贵，但碳纤维布预制品比碳纤维纸预制品在结构上更稳定。碳纤维的表面积和其他尺寸可容易地按需要使用裁剪。

碳纤维预制品浸渍熔融铝最好用等离子喷涂技术或用液体渗透或浸润技术来实现。在等离子喷涂技术中，熔融铝最好喷到碳纤维预制品的两面。等离子喷涂熔融金属先前已在双层电容器制造中使用，但通常只是用来作为制作电流集电器的方法。

渗透到碳纤维布预制品中形成多孔、均匀分布铝基体的等离子喷涂技术被优化。优化通过调节喷涂单元的电子电流、熔融铝的温度和压力、等离子喷涂单元到碳纤维预制品的距离、等离子喷涂单元的扫描来实现。

在液体渗透技术中，通过把碳纤维预制品浸泡或浸入到铝熔浴中来将熔融铝浸入到碳纤维结构中。但熔融铝不容易浸润碳纤维表面，所以不能进到碳纤维孔中。因为碳的浸润特性差，需采用特别技术来将熔融铝浸入碳纤维间隙中。

这些电极浸润增强技术涉及许多不同的在航空工业中用来产生铝—石墨复合材料的浸润技术。这些浸润技术被独特地采用和修改，用来作为本发明中加工铝 / 碳复合电极的方法。例如，精确控制浸润过程以使复合电极保留足够的孔隙装载传导离子电流的电解质溶液。

提高浸润的一个技术是使用超声振动来提高熔融铝对碳纤维的浸润性。当碳纤维预制品浸入熔液中浸熔融铝时，超声振动加到浸润区。这些振动使液体中压力振荡产生局部气蚀(cavitation)。在一些特殊频率下，熔融铝被压进碳纤维间隙中。通过改变超声振动频率，浸润程度可以被控制，这样就能保证最终产品的孔隙度。

另一个在加工铝 / 碳复合电极过程中提高熔融铝对碳纤维预制品浸润性的技术涉及在熔融铝上施加循环外压的另外的方法。压力的增加和降低会产生一个注入行为，有助于熔融铝进入碳纤维的空隙。熔融铝的温度通常升高，进一步帮助铝填入到碳纤维的空隙。

在加工铝 / 碳复合电极的过程中，浸润剂也被用来作为进一步协助熔融铝浸入碳预制品中的方法。起先将碳纤维浸入由浸润剂组成的熔融金属渗入剂如：熔

融钠的锡—钛或铜—锡—钛合金，来增强碳纤维的浸润性。碳预制品从金属渗入剂中移去，浸入到熔融铝浴中。熔融铝从碳纤维中浸出浸润剂，使得铝能填入碳纤维的空隙。其它合适的浸润剂如钽、钛—碳，钛—氮，钛—氮—碳或硅—碳亦可用到碳纤维预制品中帮助熔融铝的浸入。

- 5 提高碳纤维浸润性的可选技术也可考虑用到双层电容器的铝 / 碳复合电极的加工中。这些可选的提高浸润性的方法包括，如：在碳纤维表面覆盖一薄层金属如银、钴、铜或镍。但必须注意，任何用在双层电容器复合电极加工的外添加剂或杂质必须在电容器使用前基本上被去除或是这些添加剂不严重限制双层电容器的物理特性或性能。

- 10 超声振动，如上所述，或外加循环压力也可与浸润剂一起或单独用来作为提高熔融铝浸润的方法。另外，各种不同的等离子喷涂处理，如上所述，也可与浸润剂一起或单独用来作为提高熔融铝浸润的方法。

- 对浸润过程的控制要考虑到对电极孔隙度的控制。铝 / 碳复合电极的孔隙度在浸润过程要严格控制，以使电解质溶液能不受阻碍地进入碳纤维的孔中，在电
15 解质和碳纤维间形成足够大的界面区。

 如上所述把铝浸入电极，改变了在电极 / 电解质界面区传导离子电流的电解质通路。但改变的电解质通路并不显著增加双层电容器的内阻，因为大多数内阻保留在碳纤维的小孔中。

- 铝 / 碳复合电极的孔隙度可用铝在活性碳中所占重量比来很好地描述。铝在
20 预制品中均匀连续分布以在复合电极中提供低阻电流通路是很重要的。铝与碳较好的重量比在 1.3 至 0.5 的范围，最好小于 1.0。

 如前面所述，控制浸润过程，最终控制电极的孔隙度能用几种方法来实现，包括使用浸润剂，熔融铝上加循环外压和 / 或，在液体渗透时加超声振动。通过调节超声振动频率和幅度，液体渗透时的外压变化，熔融铝的浸润程度可以不同。

- 25 进一步，控制等离子喷涂过程的外部参数将影响电极的孔隙度。例如，调节外部参数如：等离子喷涂单元的电子电流、等离子喷涂单元的扫描速率、等离子喷涂单元与碳纤维预制品之间的距离、熔融铝的传输温度和压力，可以实现最佳孔隙度。

- 选择性地或同时地，通过改变用于碳纤维纸预制品的纤维素的量，铝 / 碳复
30 合电极的孔隙度可被控制。具体讲，通过碳化或绕结纤维素，在熔融铝浸入碳纤维预制品时再将其去除来实现对孔隙的控制。

例 1

 以下描述的是铝 / 碳复合电极和高性能双层电容器的制备和加工。这个例子

与前面的详细描述一起代表了目前最好的实施本发明的一种模式。本描述并不限于此，而仅仅是用来描述本发明的一些一般性原理。本发明的范围应当参照权利要求书而定。

碳纤维预制品使用长约 5mm，直径约 $8\mu\text{m}$ 的活性碳纤维制造。活性碳纤维的
5 表面积约为 $2500\text{m}^2/\text{g}$ 。长约 5mm、直径约 $8\mu\text{m}$ 的纤维素也加到碳纤维预制品中。纤维素作为粘结剂加入以控制电极的孔隙度。纤维素的加入百分比可为预制品重量的 9.0~50%。最好为重量的 15%。

碳纤维预制品也可以从商业渠道获取。这些碳纤维预制品通常为活性碳纤维，其中的单条碳纤维缠成称为束的捆。最好的织物用含直径约 $8\mu\text{m}$ ，表面积约
10 $2500\text{m}^2/\text{g}$ 的碳纤维的束制成。束被织成厚约 432 微米的织物。

碳纤维预制品用等离子喷涂技术浸渍熔融铝。喷涂过程通过调节喷涂单元的电流、喷涂的压力、喷涂单元与预制品的距离、垂直步进距离、喷涂的扫描速率来进行优化，使铝能均匀地进入碳纤维预制品中。本例的最佳条件为：喷涂单元
15 电流 65 安培，喷涂压力 $3.52\text{kg}/\text{cm}^2$ ，离开距离约 50.8cm，等离子喷涂单元扫描速率每秒约 161.5cm，垂直步进距离约 2.54cm。每个铝 / 碳复合电极含约 0.2 克的碳纤维和约 0.24g 的铝。

喷涂过程完成后，复合电极盘从浸渍过铝的碳纤维预制品中冲出。每个复合电极直径约 5.1cm(2 英寸)，厚 432 微米，折合表面积为 20.3cm^2 。

在还原气氛中，约 $200^\circ\text{C}\sim 300^\circ\text{C}$ 温度下烧结电极以从复合电极中去除纤维
20 素。

50.8 微米厚的铝箔薄片在约 $360^\circ\text{C}\sim 600^\circ\text{C}$ 之间的温度， $0.84\text{kg}/\text{cm}^2$ 的外压，惰性或弱还原气氛条件下粘结到每个铝 / 碳复合电极。最终完成的带电流集电片的铝 / 碳复合电极为表面积约 20.3cm^2 ，厚约 0.048cm 的盘形器件。

单个电容单元的组装进一步包把一个厚约 25.4 微米的多孔聚丙烯隔板放置
25 在铝 / 碳复合电极之间以作为绝缘体。1.4m 溶于乙腈中的四乙基铵、四氟化硼电解质溶液用真空渗透技术注入到碳 / 铝复合电极和隔板中，接着进行电容器的外部封装。

表 1 显示几种活性碳 / 铝复合电极和它们性能特征的例子。特别值得注意的是 IDNo. 071994A 使用了与上述碳布预制品不同的碳布，厚度同样地比其它例子
30 要大。电阻和电容测量值仅供比较之用。

表 1 铝 / 碳复合电极性能特征

ID	预制材料	表面积	尺寸	电容	能量密度 (Wh/kg)	串联电阻 ($\Omega \times \text{cm}^2$)
092094A	碳布 / 铝	2500m ² /g	20cm ²	15.0F	7.8 Wh/kg	0.85
071994A	碳布 / 铝	1150m ² /g	20cm ²	24.8F	7.85 Wh/kg	0.85
081694A	碳布 / 铝	2500m ² /g	11.4cm ²	7F	6.9 Wh/kg	0.69
040694A	碳布 / 铝	2500m ² /g	20cm ²	7.5F	3.6 Wh/kg	2.4
051094A	碳布 / 非铝	2500m ² /g	20cm ²	11.23F	8.02Wh/kg	52

粘结电流集电器到复合电极

铝浸入到碳纤维预制品中后，铝箔固定到电极背面。在这个过程中，浸铝的预制品扩散粘结到箔，这样在复合电极与电流集电器间产生低阻粘合。铝箔作为
5 电流集电器或电容的导电电极。具体讲，扩散粘结是通过先改变或去除铝箔上的氧化层，然后在惰性气氛压力下加热电极和箔片结构来完成的。这个粘结过程包括结合高温、中等惰性气氛压力下使复合电极表面与电流集电器粘结起来。采用这些步骤以使铝原子填入界面缝隙，把电流集电器与复合电极粘在一起。

在双极型电容器堆积中，为了分开电容单元间的电解质溶液，粘结的箔片必须是无孔的。箔片必须足够厚以保证无针孔或其它缺陷，对于双极型电极，箔片
10 厚度最好在约 12.7 微米到 76.2 微米之间。

铝并不是好的适于扩散粘结的材料。困难在于铝的表面通过有一层致密的氧化层。氧化层倾向于阻滞铝在粘结表面的传输。大多数关于铝的扩散粘结技术需要在高的外压和粘结温度进行，温度刚低于铝的熔点。粘结的片或结构通常必须
15 放在惰性气氛中，在以上条件下保持很长一段时间。这些粘结条件对于活性碳 / 铝复合电极是不可接受的，因为高的外压会粉碎电极中的碳纤维。更进一步，长时间处于高温会形成碳化铝，碳化铝的形成会严重降低电极的性能。

本加工过程在低外压，较低温度，较短时间条件下把铝 / 碳复合电极粘到铝箔上。本方法更进一步减少了在粘结过程中形成的碳化铝的量，并在粘结过程中
20 不对电极中的活性碳纤维造成物理损伤。本粘结过程，最好铝箔粘到铝 / 碳复合电极的温度范围在 300℃~600℃之间，在 360℃±50℃更好。完成粘结的外压大约为 0.84kg/cm²。

这种改进的粘结技术在有利的条件下进行，通过在惰性气氛中把箔片粘到电极之前，物理去除或改变铝上的氧化层来完成。氧化层可用氩离子溅射技术来去
25 除。另外，氧化层也可通过把铝箔放到溶于硫酸中的重铬酸钠溶液中(如 Na₂(Cr₂O₇) in H₂SO₄)腐蚀来改变。在两种技术中，氧化铝层显著减少。

在铝箔粘到铝 / 碳复合电极前，在铝 / 碳复合电极中的任何纤维素可通过在

惰性气氛中加热使其碳化或烧结来去除，或通过化学方法来减少它们。改变预制品中所使用的纤维素量，可控制铝 / 碳复合电极的最终孔隙度。

- 对双极型铝 / 碳复合电极，当每对浸铝的碳纤维预制品从浸渍过程中移出时，把它们排列在一起，粘到单个铝箔层上。最好的加工过程为在低压、相对低的温度、惰性气氛下同时把排列好的铝 / 碳复合电极对扩散粘结到铝箔电流集电器。如前所述，加工过程中要避免碳化铝和其它杂质的形成，避免对碳纤维的物理损伤。粘结质量可通过先腐蚀铝箔表面或去除任何可能出现的氧化铝层来增强。

例 2

- 以下描述的是扩散粘结的过程及之前的准备工作。本例与前面的详细描述一起代表了目前最好的实施本发明的一种模式。本描述并不限于此，而仅仅是用来描述本发明的一些一般性原理。本发明的范围应当参照权利要求书而定。

将大约 60 克的 $\text{Na}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，173 毫升的浓硫酸 H_2SO_4 ，约 1.9 克的铝粉溶入足够量的水中配成 1 升溶液，用来作为腐蚀铝箔的腐蚀浴。腐蚀浴加热到约 60°C 。另外，用于清洗腐蚀过的铝箔的水浴也准备好，并也加热到约 60°C 。

- 铝箔浸在腐蚀浴中约 15 分钟。把箔片移出腐蚀浴浸入水浴以清洗箔片。然后将箔片放入炉中约 30 分钟弄干。

- 接着电极和腐蚀过的箔片组装起来进行扩散粘结，碳布预制品用来作为松弛薄片，Hastoy X 片用来在电极 / 箔片组件上施加中等压力，压力范围在约 $0.21\text{kg}/\text{cm}^2$ 到 $28.1\text{kg}/\text{cm}^2$ 之间，最好为约 $0.84\text{kg}/\text{cm}^2$ 。电极 / 箔片组件放入不锈钢反应器中进行实际的扩散粘结。

- 本扩散粘结过程涉及在惰性气氛、中等压力下、在不锈钢反应器内加热电极和箔片组件。铝浸入到碳纤维预制品中后，就形成了复合电极，电极通过约 30 分钟烘干。接着电极用氢气 (550ml/min) 和氩气 (1000ml/min) 在约 100°C 温度下进行清洗。然后，电极仍在用氢气 (550ml/min) 和氩气 (1000ml/min) 进行清洗的同时， 300°C 加热约 30 分钟使纤维素碳化。然后，关闭氢气，氩气流量增加到约 1500ml/min。

- 通过慢慢升高反应器的温度来达到粘结温度，按需要，从 300°C 到最后粘结或烧结温度，此温度大约在 $300^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 之间 (如表 2 所示)。粘结温度维持时间表 2 所示，约 1 至 5 个小时。然后关闭反应器，让电极冷却约 90 分钟。90 分钟后，反应器进一步用水冷却，电极移去。

表 2 显示了几个按以上所述粘结方法通过扩散粘结的电极 / 箔片组件的电容、串联组值、和其它一些性能特征。电阻和电容的测量值仅供比较之用。

表 2 电极 / 箔片粘结特性

ID	粘接温度℃	粘结压力 kg/cm ²	粘结时间 小时	电极面积	电容	能量密度 (Wh/kg)	串联电阻 (Ω × cm ²)
092094A	360	0.84	4.5	20.2 cm ²	15 F	7.8	0.85
090194A	500	0.84	2	20.2 cm ²	14.8 F	8.2	0.95
092094A	600	0.84	1	19.0 cm ²	14.5 F	7.0	0.82

高性能电解质

5 双层电容器的性能很大程度上取决于电解质溶液的选择。普通水溶性电解质通常比非水溶性电解质的电阻低。另一方面，非水性电解质溶液经常具有高的离子电导率，因而提高双层电容器的工作电压。具体讲，这些非水溶性电解质溶液可使得单个双层电容器单元的工作电压升高到约3伏。

10 本发明考虑到一些高级电解质溶液的使用。这些高级电解质溶液经常分成三种溶液类型或等级。第一种，电解质用气体氨作为溶剂的氨合物溶液。当某种盐与气体氨一起在室温下形成高电导率的液体，就产生了最好的氨合物应用。因为它们具有高的电导率、电压稳定性和温度范围，这些溶液是用作高性能双层电容器电解质的好的候选溶液。一些可适于用作高性能双层电容器电解质的氨合物溶液的例子包括：

15 [NH₄NO₃] · 1.3[NH₃];
 [NaI] · 3.3[NH₃];
 和[LiClO₄] · 4[NH₃]

20 第二类电解质归于以二氧化硫为基的溶液。二氧化硫，室温下为气态，用作电解质的溶剂。二氧化硫溶解一些盐来形成室温下的液体电解质。这些以二氧化硫为基的液体通常比相应的氨合物溶液的电导率高，但它们更具腐蚀性。当二氧化硫溶解四氯铝酸(锂、钙、钠或锶)时，就可获得该电解质。这些电解质溶液通常表示如下：

25 M[AlCl₄]_n · Xso₂

其中，n为1或2，作为M的函数，
X在2.5到6.0之间，m为Li, Ca, Na或Sr

第三类适于作为高性能双层电容器的改进的电解质为熔融盐电解质。熔融盐增电解质通过离子盐在高温下液化来形成。通常的高温在450℃以上范围。这些

高温熔融盐电解质在所有电解质溶液中离子电导率最高，击穿电压最高。这些溶液的主要缺点是需要高的工作温度，而且许多是具有高腐蚀性的液体。

可适于作为高性能双层电容器的高温熔融盐电解质的一个例子为氯化钾或 / 和氯化锂的混合物。使用这种电解质的高性能双层电容器，应具有 4 伏以上的工作电压，在约 450℃时的离子电导率约为 1.6s/cm。

更进一步，一些碱金属的四氯铝酸和四氯溴酸化合物的熔融盐电解质，具有约 100℃~400℃之间的工作温度，0.15~0.45s/cm 的电导率范围。也存在几种氯铝酸熔融盐，室温下为液体，被认为是作为本专利所公开的高性能双层电容器电解质的有用电解质。

可在 3 伏电压下工作的高性能双层电容器的电解质溶液在表 3 中列出。浸过铝的碳纤维预制品和隔板最好通过真空渗透过程浸透以上所述的电解质溶液。

表 3 非水溶性电解质

ID	非水溶剂	电解质盐	F/g C	电流 (mA)	电容 (F)
081094B	乙腈	四乙基铵 四氟化硼 1.40m	1.660	1000	14.72
062994A	乙腈	四乙基铵 四氟化硼 0.095m	103.1	100	10.26
032594A	碳酸丙烯脂	四乙基铵 四氟化硼 0.982m	103.3	100	12.46
032294A	1.3- Dioxolane	四乙基铵 四氟化硼 0.122m	13.7	10	1.67
k32594A	氨气	碘化钠	130.3	1000	15.79
032994A	氨气	氯锂酸	131.8	1000	16.45

从前所述，应当知道本专利提供了一种带铝 / 碳复合电极和高性能电解质的双层电容器及它的加工方法。更进一步在不背离本发明的宗旨和范围或不牺牲所有的材料优点的前提下，很显然，本发明部件的形成，构造和排列可以有许多变化，前面所描述的东西仅仅作为它的典型的实施例。

到最后，本发明的范围并不仅限于以上所描述的特殊实施例和加工过程。本发明的范围应由附带的权利要求书和其等效物来决定。

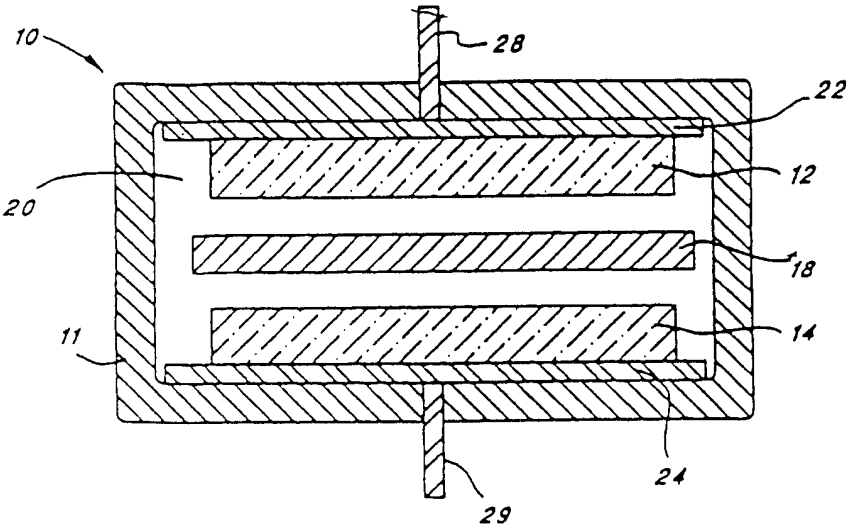


图 1

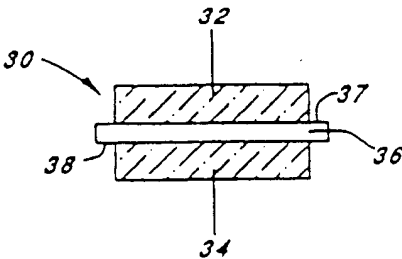


图 2

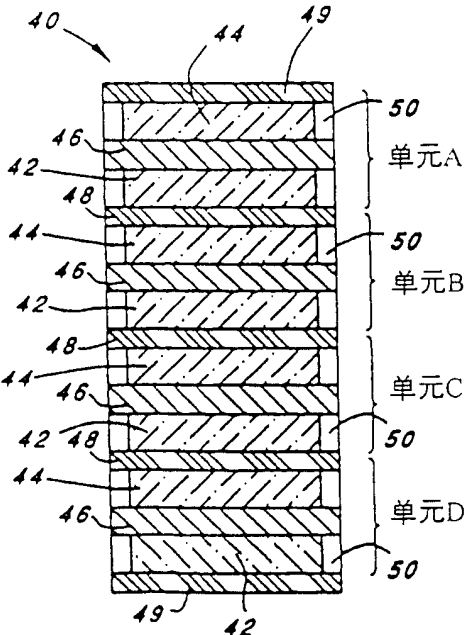


图 3