



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 103943362 B

(45)授权公告日 2017. 10. 24

(21)申请号 201410208450.X

(22)申请日 2008.08.27

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 103943362 A

(43)申请公布日 2014.07.23

(30)优先权数据
11/895912 2007.08.28 US

(62)分案原申请数据
200880104829.9 2008.08.27

(73)专利权人 纳幕尔杜邦公司
地址 美国特拉华州威尔明顿

(72)发明人 P.阿罗拉 S.弗里斯克

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 王伦伟 李炳爱

(51)Int.Cl.
H01G 9/02(2006.01)
H01M 2/16(2006.01)

(56)对比文件
US 4480290 A, 1984.10.30,
US 3676752 A, 1972.07.11,
EP 0814520 A2, 1997.12.29,
US 7170739 B1, 2007.01.30,
US 6148503 A, 2000.11.21,

审查员 徐开松

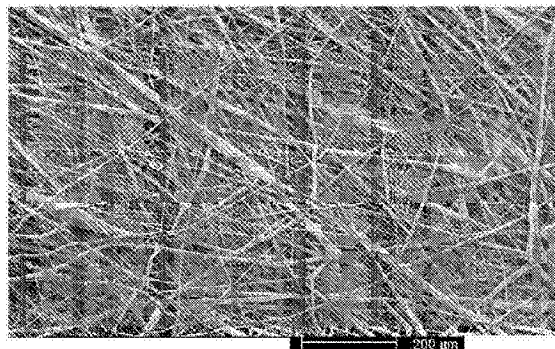
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54)发明名称

利用细旦纤维隔片的改善的铝电解电容器

(57)摘要

本发明提供利用细旦纤维隔片的改善的铝电解电容器,特别是具有阴极、阳极和由聚合物纳米纤维构成的改善的隔片的铝电解电容器。所述纳米纤维隔片提供低离子电阻、所期望的阻隔性能以及高电解质吸收。利用所述改善的隔片得到具有较高电容、较低等效串联电阻、较少发热量以及改善的电容器制造效率的装置。



1. 包括隔片的铝电解电容器, 所述隔片由单层含有纤维的多孔纳米纤维层组成, 所述纤维具有在50nm至1000nm范围内的平均直径, 其中所述多孔纳米纤维层具有介于0.01 μm 和5 μm 之间的平均流量孔径、介于1 μm 和90 μm 之间的厚度、介于20%和90%之间的孔隙率、以及小于7.6 $\text{m}^3/\text{min}/\text{m}^2$ 的弗雷泽透气率。

2. 权利要求1的铝电解电容器, 其中所述隔片在2摩尔浓度的氯化锂在甲醇电解质溶液中具有小于2 $\Omega\text{-cm}^2$ 的离子电阻。

3. 权利要求1的铝电解电容器, 其中所述纤维由选自下列的聚合物形成: 脂族聚酰胺、半芳香族聚酰胺、聚乙烯醇、纤维素、聚丙烯、聚乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚砜、聚偏氟乙烯、聚偏氟乙烯六氟丙烯、聚甲基戊烯、聚苯硫醚、聚四氟乙烯、乙烯四氟乙烯、polyacetyl、聚氨酯、芳香族聚酰胺以及它们的共混物、混合物和共聚物。

4. 权利要求1的铝电解电容器, 所述铝电解电容器还包含液体电解质或导电聚合物电解质。

5. 权利要求1的铝电解电容器, 其中所述隔片夹置在两个导电铝箔之间, 其中所述铝箔之一涂覆有绝缘氧化层, 其中所述电容器以包含溶剂和溶质的液体电解质浸透。

利用细旦纤维隔片的改善的铝电解电容器

[0001] 本申请是申请号为200880104829.9,申请日为2008年8月27日,发明名称为“利用细旦纤维隔片的改善的铝电解电容器”的中国专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及包括隔片的铝电解电容器领域,所述隔片包括聚合物纳米纤维多孔层。

背景技术

[0003] 铝电解电容器为储能装置,其通常包括蚀刻铝箔阳极、铝箔或薄膜阴极以及置于其间的隔片,所述隔片浸渍有液体电解质溶液。所述电解质溶液提供由阴极至铝阳极上形成的氧化层的离子电导率,所述氧化层用作阳极和阴极之间的介电层。多个组件被一起卷成圆柱体并借助合适的绝缘体装入到铝罐中。铝电解电容器也可用代替液体电解质的导电聚合物来制造。在这些类型的单元中,在单元卷绕期间利用隔片并随后用导电聚合物浸渍该卷绕结构。

[0004] 通常用于铝电解电容器中的隔片材料为诸如纤维素纸的纸材。利用这些纸隔片的铝电解电容器理想地具有高水平的防短路保护,但不利的是表现出高离子电阻和差的电解质吸收。纸隔片密度的减小改善了隔片的离子电阻及电解质吸收,但代价是不可接受的电容器增加的短路趋势。为了实现隔片的电解质吸收与短路阻隔之间的必需平衡,至少一个开口的隔片纸多孔层通常与至少一个隔片纸致密层组合。所得多层结构提供足够的阻隔性能及电解质吸收,但是隔片的离子电阻会不可取地非常高,其会导致电容器的高ESR(等效串联电阻)。多层纸材还导致较厚的隔片,这继而导致具有较低电容的装置。

[0005] 用于铝电解电容器的纸隔片的另一个问题为所用纸材的非均匀性,很多情况下包含颗粒杂质或空隙型缺陷。在较高电压下,这些非均匀性会导致直流漏电流或者甚至电容器故障。因此,一个以上的纸层,通常2至6层,用于掩蔽这些非均匀性并一般实现良好的电性能。利用一个以上的纸层增加电容器尺寸或减小电容,并且还在均匀卷绕电极和纸隔片方面存在问题。利用多层还会由于不同隔片层之间的接触不良而导致较高的等效串联电阻。所有以上问题是不可取的并且会导致性能及制造效率降低。

[0006] 微孔薄膜或织物形式的聚合物隔片也已用于铝电解电容器中。由聚四氟乙烯微孔薄膜形成的电容器隔片的一个实例公开于授予Strier等人的美国专利公开3,661,645中。授予Pyszczek等人的美国专利公开5,415,959描述了利用合成卤代聚合物的织造织物作为电容器隔片。包括聚合物(由聚丙烯或聚酯制成的多孔薄膜)与纸材的“杂交”隔片的使用公开于授予Constanti等人的美国专利公开4,480,290中。在铝电解电容器中使用微孔薄膜隔片的一个主要问题是离子电阻通常高得不可接受。据信由于微孔薄膜隔片的内在有限孔隙,结果是大量电解质不能接触电极。用大尺寸纤维制成的非织造织物提供低离子电阻,但是它们通常非常厚且不均匀,导致差的阻隔性能。

[0007] 存在对具有增加寿命及改善性能的铝电解电容器的需求,并且还存在着对具有厚

度、电解质吸收、离子电阻和短路阻隔的所期望平衡的改善的铝电解电容器隔片的需求。

发明内容

[0008] 本发明涉及包括隔片的铝电解电容器,所述隔片包括含有纤维的多孔纳米纤维层,所述纤维具有在约50nm至约1000nm范围内的平均直径,其中所述多孔纳米纤维层具有介于约0.01 μm 和约5 μm 之间的平均流量孔径(mean flow pore size)、介于约1 μm 和约90 μm 之间的厚度、介于约20%和约90%之间的孔隙率,以及小于约25cfm/ft² (7.6m³/min/m²) 的弗雷泽透气率。

附图说明

[0009] 图1为根据本发明的铝电解电容器隔片的扫描电子显微照片。所述隔片提供低电阻与高度期望阻隔性能的组合。

[0010] 图2为根据现有技术的铝电解电容器隔片的纸材组件的扫描电子显微照片。所述隔片为极度敞形结构,其提供低电阻但非常差的阻隔性能。

[0011] 图3为根据现有技术的铝电解电容器隔片的另一个纸材组件的扫描电子显微照片。所述隔片提供封闭结构,其提供极好的阻隔性能但也提供极高电阻。

具体实施方式

[0012] 本发明提供包括蚀刻铝箔阳极、铝箔或薄膜阴极以及置于其间的多孔聚合物纳米纤维隔片的铝电解电容器。所述隔片浸渍有液体电解质溶液或导电聚合物。所述液体电解质溶液包含极性溶剂和至少一种盐,所述盐选自无机酸、有机酸、无机酸盐、和有机酸盐。所述电容器隔片包括由聚合物纳米纤维制成的至少一个层,所述聚合物纳米纤维具有高温稳定性、良好的防短路阻隔性能和较低的离子电阻的改善的组合。

[0013] 本发明的电容器包括两个导电铝箔,其中之一涂覆有绝缘氧化层,并且还包括浸入电解质中的隔片。涂覆有氧化层的铝箔为阳极,而液体电解质及第二铝箔作为阴极。随后将该多层组合件卷起,用销轴连接器贴合并置于圆柱体铝壳中。所述铝箔为高纯铝并且化学蚀刻有数十亿微观通道以增加接触电解质的表面积。阳极箔承载电容器电介质,所述电介质为在阳极箔上化学生长的氧化铝(Al₂O₃) 薄层。所述电解质为根据电压和操作温度范围而具有不同配方的成分的共混物。主要成分为溶剂和作为溶质进行导电的导电盐。常见溶剂为乙二醇(EG)、二甲基甲酰胺(DMF)和 γ -丁内酯(GBL)。常见溶质为硼酸铵与其他铵盐。将少量水添加到电解质中以保持氧化铝电介质的完整性。所述隔片防止箔电极彼此接触和短路,并且所述隔片保持电解质的贮存。如上所述,多个纸层通常用作铝箔之间的隔片。

[0014] 所述隔片包括至少一个包含聚合物纳米纤维的多孔层,所述纳米纤维具有介于约50nm和约1000nm之间,甚至介于约50nm和约500nm之间的范围内的平均直径。术语“纳米纤维”是指具有小于1,000纳米的直径的纤维。具有这些范围内的直径的纤维提供具有高表面积的结构,所述隔片结构由于增加的电解质接触而导致良好的电解质吸收和保持。

[0015] 所述隔片具有介于约0.01 μm 和约5 μm 之间,甚至介于约0.01 μm 和约1 μm 之间的平均流量孔径。更小的孔径反映出隔片的良好阻隔性能。所述隔片具有介于约20%和约90%,甚至介于约40%和约70%之间的孔隙率。所述隔片的高孔隙率还在本发明的电容器中提供

良好的电解质吸收和保持并且还导致较低电阻。

[0016] 纳米纤维层的基重可介于约1gsm和约60gsm之间,甚至介于约10gsm和约40gsm之间。如果隔片基重过高,则离子电阻也会过高。如果基重过低,则隔片也许不能够减少正极和负极之间的短路。

[0017] 隔片的厚度可介于约1 μ m和约90 μ m之间,甚至介于约10 μ m和约50 μ m之间,甚至介于约10 μ m和约30 μ m之间。低厚度使得能够制造具有增加容量的电容器,这是由于隔片越薄,则用于隔片中的材料总体厚度越低;因此更多电化学活性物质可存在于给定体积中。所述隔片足够厚以防止正极和负极之间的软短路,同时允许阴极和阳极之间良好的离子流动。薄隔片为单元内的电解质创造更多空间并因此提供本发明的电容器的改善的性能及寿命。

[0018] 所述隔片具有小于约25cfm/ft² (7.6m³/min/m²),甚至小于约5cfm/ft² (1.52m³/min/m²)的弗雷泽透气率。更低的透气率意味着隔片的良好阻隔性能。因此,具有低透气性连同具有低离子电阻的隔片是所期望的。

[0019] 适用于隔片的纳米纤维层中的聚合物包括热塑性和热固性聚合物,所述聚合物对旨在用于本发明的电容器中的电解质溶液基本上具有惰性。此类聚合物包括但不限于脂族聚酰胺、半芳香族聚酰胺、聚乙烯醇、纤维素、聚丙烯、聚乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚砜、聚偏氟乙烯、聚偏氟乙烯六氟丙烯、聚甲基戊烯、聚苯硫醚、聚四氟乙烯、乙烯四氟乙烯、polyacetyl、聚氨酯、芳香族聚酰胺、以及它们的共混物、混合物和共聚物。

[0020] 用于制备纳米纤维层的方法为电吹法,其示于国际公布号W02003/080905 (美国序列号10/822,325)中,该文献以引用方式并入本文。电吹法涉及将聚合物在溶剂中的溶液给料于向其施加高电压的纺丝组合件中的纺丝喷嘴中,同时在聚合物溶液离开喷嘴时使压缩空气以吹气流对准该聚合物溶液以形成纳米纤维并在真空下的接地收集器上将纳米纤维收集成纤维网。作为另外一种选择,纳米纤维层可通过静电纺纱形成,或者甚至通过熔喷法形成,其中可熔融加工的聚合物通过多个毛细管以熔融流挤出到高速气体(例如空气)流中。

[0021] 用于本发明的电容器中的隔片可包括单层聚合物纳米纤维或多层。当隔片包括多层时,所述多层可为通过纺丝组合件下的移动收集带的多个通道在相同工艺内形成的相同聚合物细旦纤维层。作为另外一种选择,所述多层可为通过层压以单独的纺丝工艺形成的层的不同聚合物细旦纤维层。所述多层可具有不同的特性,所述特性包括但不限于厚度、基重、孔径、纤维尺寸、孔隙率、透气率、离子电阻和拉伸强度。

[0022] 当将单独工艺形成的层进行层压时,所述层可在低于所存在的最低熔融聚合物熔点的温度下及足以实现层之间的良好粘合的压力下通过热压延进行层压。热压延期间的热量不能太高以防融合所述层的小孔,因为这样将导致高离子电阻。作为另外一种选择,所述层可利用任何化学物质通过化学粘结层压,所述化学物质将有助于在所述层之间形成粘结并且所述化学物质还将在电池的电解质中稳定。此类化学物质的实例包括聚乙烯醇、聚丙烯酸、接枝淀粉材料和羧甲基纤维素。用于形成多层隔片的另一种方法是通过将一层直接纺丝到另一层上。这可通过将一层或多层直接静电纺纱、电吹或熔喷到另一层上实现,这可通过利用一层作为稀松布,即,通过将其定位在移动收集带上并在纤维形成过程期间使其在纺丝组合件之下通过。

[0023] 作为另外一种选择,可通过将如上所述的一个或多个纳米纤维层覆盖到纸层(例如纤维素纸层)上形成隔片。

[0024] 通常,高电压电容器需要较厚且较密的隔片以保持电极之间的电绝缘。这些隔片的电阻通常很高,其导致高等效串联电阻的电容器。如本发明所容许的较薄隔片的使用可导致用于高电压装置中的具有低等效串联电阻的电容器。

[0025] 测试方法

[0026] 在以下非限制性实施例中,采用以下测试方法来测定各种报道的特性及性能。ASTM是指美国材料试验学会。ISO是指国际标准组织。TAPPI是指纸浆与造纸工业技术协会。

[0027] 基重通过ASTMD-3776来测量,其以引用方式并入并记录为 g/m^2 。

[0028] 隔片密度通过用样本基重(单位为 g/m^2)除以样本厚度(单位为微米)进行计算。

[0029] 纤维直径如下测量。在5,000X放大倍数下对每个纳米纤维层样本拍摄十个扫描电镜(SEM)图像。由照片测量十一(11)个清晰可辨的纳米纤维的直径并进行记录。不包括瑕疵(即,纳米纤维的凸块、聚合物球、纳米纤维的交叉处)。计算每个样本的平均纤维直径。

[0030] 厚度由ASTMD1777确定,其以引用方式并入。

[0031] 无机电解质中的离子电阻为隔片抗离子流动的量度,并且如下测定。将样本切成小片(1.5cm直径)并浸泡在2M的LiCl在甲醇电解质的溶液中。利用Solartron1287电化学界面连同Solartron1252频率响应分析仪及Zplot软件一起测量隔片电阻。测试电池具有0.3165平方厘米的接触润湿隔片的电极区域。测量在10mV的交流电振幅和10Hz至500,000Hz的频率范围下进行。奈奎斯特图中的高频截距为隔片电阻(单位为 Ω)。用隔片电阻(Ω)乘以电极区域(0.3165平方厘米)来确定离子电阻,单位为 $\Omega\text{-cm}^2$ 。

[0032] 弗雷泽透气率为多孔材料透气率的量度并以单位 $\text{ft}^3/\text{min}/\text{ft}^2$ 记录。其测量在0.5英寸(12.7mm)的水压差下通过材料的气流体积。将孔口安装在真空系统内以将空气通过样本的流量限制到可测量的程度。孔口尺寸取决于材料的孔隙率。利用具有校准孔口的Sherman W.FrazierCo.双压力计来测量弗雷泽透气率,单位为 $\text{ft}^3/\text{min}/\text{ft}^2$,并将单位转化为 $\text{m}^3/\text{min}/\text{m}^2$ 。在低弗雷泽透气率水平下,即,约 $1\text{cfm}/\text{ft}^2$ ($0.30\text{m}^3/\text{min}/\text{m}^2$)和更小,薄片材料的透气率更精确地测量为Gurley Hill孔隙率,并表示为秒/100cc。Gurley Hill孔隙率与弗雷泽透气率的大致关系可表示为:

[0033] Gurley Hill孔隙率(单位为秒) $\times$ 弗雷泽(单位为 cfm/ft^2) $=3.1$

[0034] Gurley Hill孔隙率为给定体积的空气(100cc)在大约4.9英寸(12.45cm)水柱的压力下通过材料区域(一平方英寸(6.45 cm^2))所需的时间。Gurley Hill孔隙率通过TAPPI T460/ASTM D726测定,其以引用方式并入并记录为秒。

[0035] 液体吸收为隔片的液体吸收能力的量度。硅油(得自Dow Corning, 200[®] Fluid, 10CST, 聚二甲基硅氧烷)用于该测试。将隔片切成细条(1英寸(2.54cm)宽和8英寸(20.3cm)长)并随后在距每端1英寸(2.54cm)处做标记。将隔片置于包含硅油的称量盘中并使其完全浸没浸泡5分钟。随后使隔片在空称量盘上悬挂20小时,以便所有多余油被排放掉。将外部的1英寸(2.54cm)从细条上切下以得到 1×6 英寸(2.54 $\times$ 15.2cm)的细条。干燥隔片与润湿隔片之间的重量差值用于利用下式计算液体吸收百分比:

[0036] 液体吸收百分比 $=$ (湿样本重量-干样本重量)/干样本重量 $\times 100\%$

[0037] 孔隙率为隔片空隙体积的量度。下式用于计算孔隙率:

[0038] %孔隙率 = (湿样本重量 - 干样本重量) / [(湿样本重量 - 干样本重量) + (干样本重量 × 油密度 / 样本密度)] × 100% ; 其中油密度为 0.965g/cc, 所用纤维素隔片材料的密度为 1.558g/cc, 所用尼龙 6,6 隔片材料的密度为 1.14g/cc。

[0039] 液体芯吸为隔片芯吸速度的量度并对应于电容器内所用隔片的润湿速度。硅油 (得自 Dow Corning, 200[®] Fluid, 10CST, 聚二甲基硅氧烷) 用于该测试。将隔片切成细条 (1 英寸 (2.54cm) 宽和 8 英寸 (20.3cm) 长) 并随后悬空在充满油的称量盘之上。将隔片的底部半英寸 (1.27cm) 浸泡在油中并利用长尾夹使顶部悬空。测量油在 1 小时内所经过的距离并记录为芯吸时间, 单位为 mm/hr。

[0040] 实施例

[0041] 用于本发明的电容器中的电容器隔片将更详细地描述于以下实施例中。

[0042] 如国际公布号 W02003/080905 中所述的电吹设备用于由甲酸中 24% 重量的尼龙 6,6 聚合物溶液形成纳米纤维层, 并且每个样本用描述于美国专利申请 11/523,827 中的方法进行压延, 该专利申请全文以引用方式并入本文。所形成的为两个单独的样本, 其中之一描绘在图 1 的扫描电子显微照片中。

[0043] 将尼龙 6,6 纳米纤维隔片中的每一个与现存的纤维素纸隔片比较并将结果提供在表 1 中。实施例 1 和 2 为尼龙 6,6 纳米纤维隔片, 而现存的纤维素隔片为比较实施例 1-4。两个尼龙 6,6 隔片均用具有 255nm 的平均纤维直径的纳米纤维制备。本发明的隔片比不含任何痕量杂质的现存隔片具有更均匀且一致的结构。这在具有由大纤维制备的极度敞形结构的比较实施例 3 和 4 中尤其明显。

[0044] 比较实施例 1 和 2 为具有致密结构用于提供短路保护的可商购获得的隔片, 而比较实施例 3 和 4 中的隔片为用于吸收大量电解质的可商购获得的敞形结构。比较实施例 3 和 4 中的隔片通常邻近阳极设置, 而比较实施例 1 和 2 中的隔片邻近阴极设置。在此类多层隔片中, 比较实施例 1 和 2 中的隔片与比较实施例 3 和 4 中的隔片组合以提供良好的防短路保护及电解质吸收。相比之下, 实施例 1 和 2 中的薄纳米纤维隔片提供吸收大量电解质的大表面积。

[0045] 表 1

[0046]

实施例	厚度 (μm)	基重 (g/m^2)	平均孔径 (μm)	最大孔径 (μm)	密度 (g/cc)	弗雷泽 透气率 cfm/ft^2 ($\text{m}^3/\text{min}/\text{m}^2$)	Gurley Hill 孔隙率 (秒)	离子 电阻* ($\Omega\text{-cm}^2$)	液体芯吸 (mm/hr)	液体 吸收 (%)	孔隙率 (%)
1	57.9	21	1.046	2.445	0.363	2.5	1.24	0.87	49.03	171.83	66.97
2	29.1	11.6	1.13	2.997	0.3986	2.74	1.13	0.59	42.13	113.95	57.36
比较实 施例 1	23.5	15.9	太小, 无法测量	太小, 无法测量	0.676	< 0.01	> 300	20.3	3.18	25.48	29.1
比较实 施例 2	16.5	15.2	太小, 无法测量	太小, 无法测量	0.921	0.09	33.9	20.1	1.04	20.94	25.23
比较实 施例 3	34.2	15.5	16.3	57.6	0.453	23.4	0.5	1.2	1.67	49.4	44.36
比较实 施例 4	42.8	10.4	39.5	144.9	0.243	585	0	0.6	0	81.02	56.6

[0047] 比较实施例 1 和 2 具有由小孔径、低弗雷泽透气率和高 Gurley Hill 孔隙率所示的非常致密的结构, 如可在数据中及图 3 的扫描电子显微照片中看出的。所得为良好的阻隔性能但极高的离子电阻, 其导致具有差的电性能和高的发热量的高等效串联电阻电容器。这

些现存的隔片具有低的电解质吸收和差的芯吸性能。另一方面,比较实施例3和4具有极度敞形结构,如由大孔径、高弗雷泽透气率和低Gurley Hill孔隙率所示出的。这些现存的隔片吸收较多电解质但芯吸性能仍然差,如可在数据中及图2的扫描电子显微照片中看出的。这导致良好的电解质吸收及低离子电阻,但是不提供防短路保护。

[0048] 比较实施例1和4中的隔片可被组合并用作电容器中的多层隔片,然而离子电阻将受到比较实施例1中隔片的限制并且组合隔片的电阻将与比较实施例1中的电阻相同或稍高。多层纸隔片常规用于铝电解电容器中,其导致高等效串联电阻电容器。

[0049] 实施例1和2中的尼龙6,6纳米纤维隔片提供良好的电性能与阻隔性能之间改善的平衡,如由低离子电阻、小孔径、低弗雷泽透气率和Gurley Hill孔隙率所示出的,并且如可在图1的扫描电子显微照片中看出的。此外,这些实施例吸收大量电解质并具有良好的芯吸性能,使得能够利用较薄隔片,所得为较高电容的装置,这是由于更多电极可代替隔片加入。实施例1和2中的隔片具有显著较低的等效串联电阻及良好的防短路阻隔性能,如由小孔径及透气率所示出的。

[0050] 本发明还可改善电容器制造效率,这是因为单层隔片可代替多层隔片使用并且因为隔片的润湿速度得以改善。

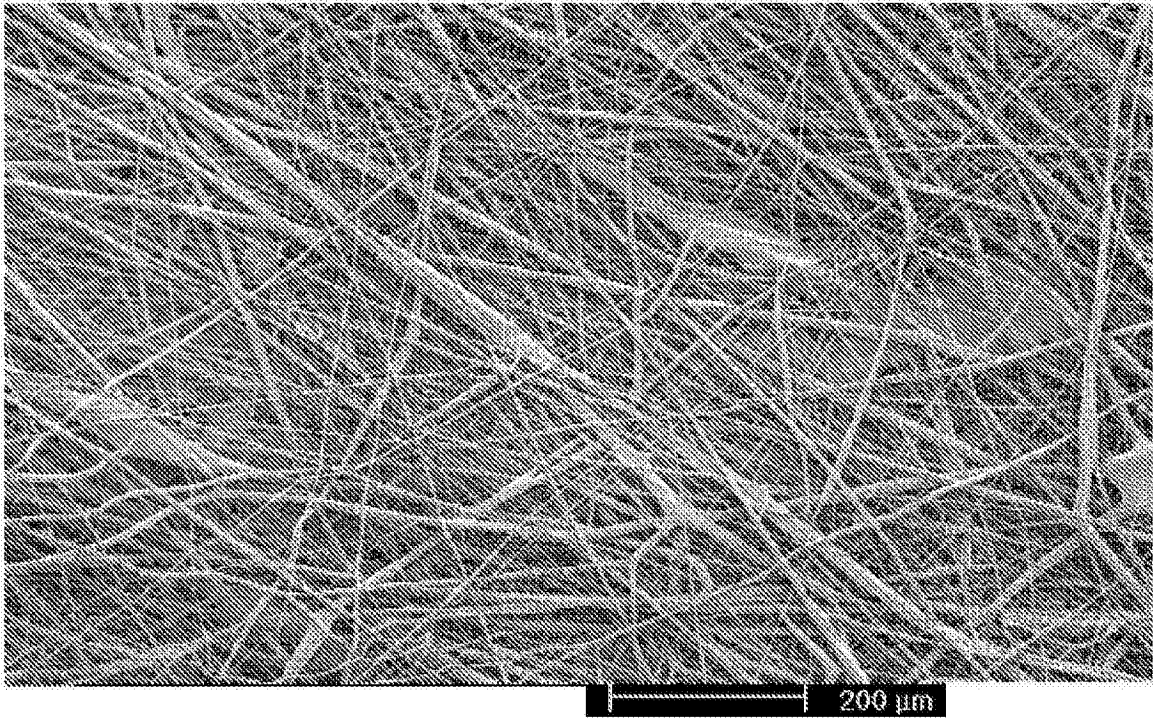


图1

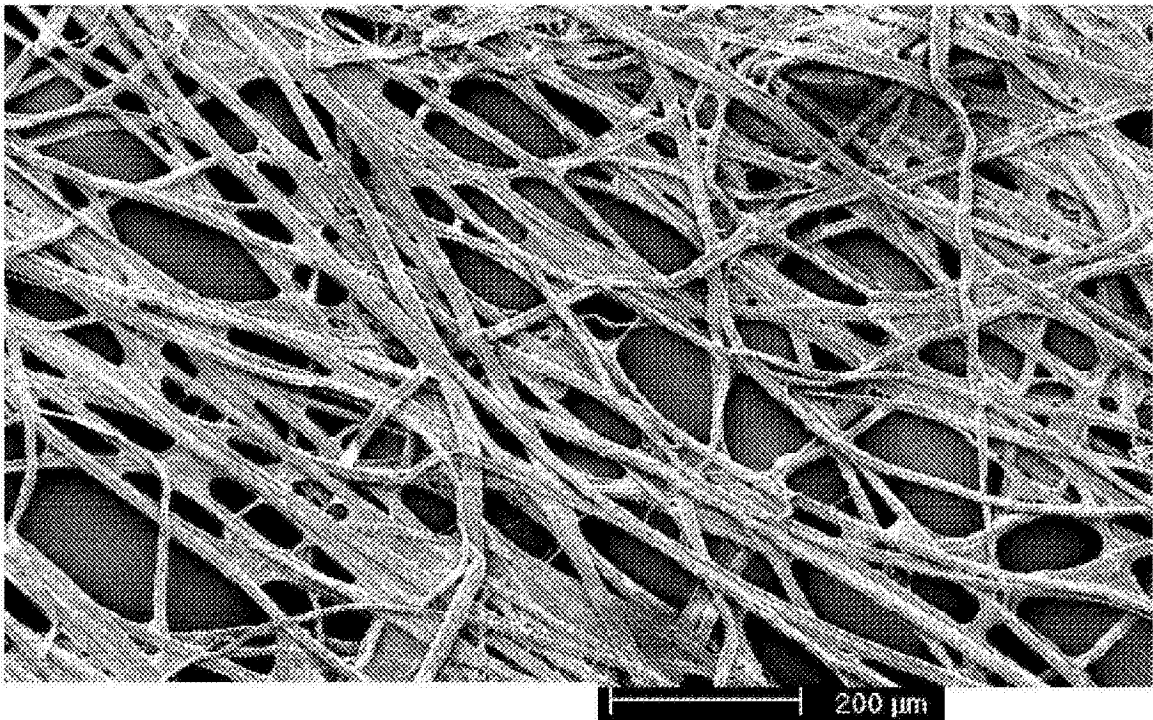


图2

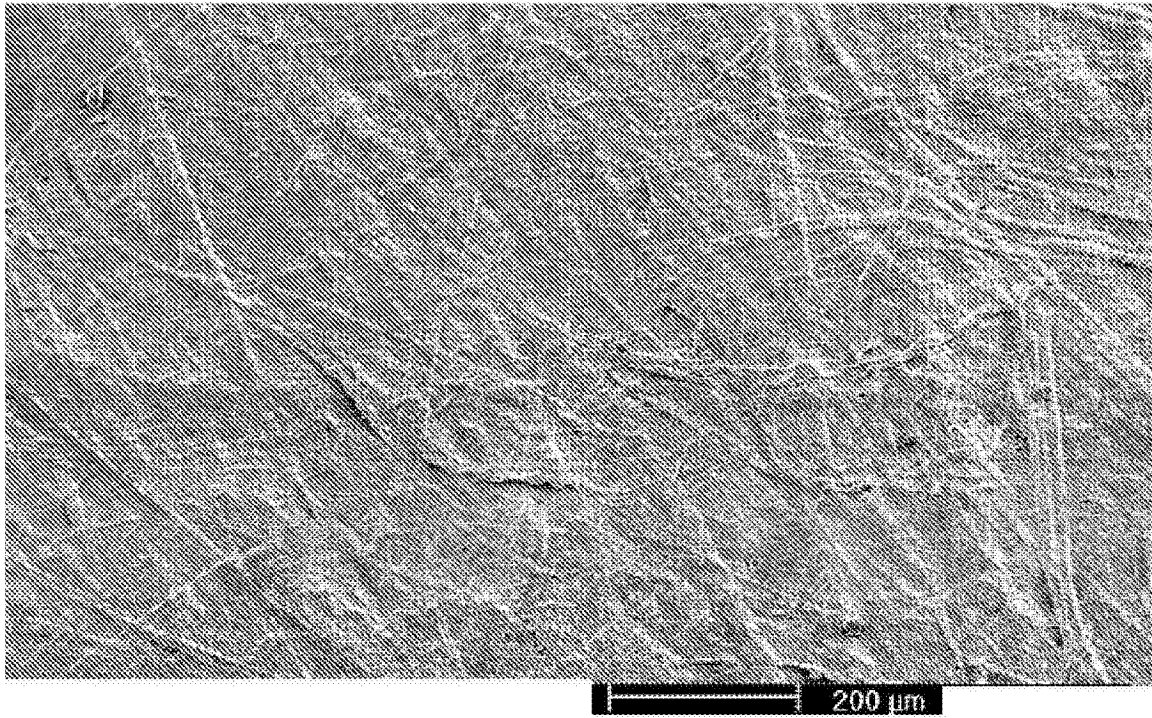


图3