



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104854669 B

(45)授权公告日 2018.05.18

(21)申请号 201280077599.8

(22)申请日 2012.12.31

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104854669 A

(43)申请公布日 2015.08.19

(30)优先权数据

13/671,546 2012.11.07 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.06.10

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/072337 2012.12.31

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/074122 EN 2014.05.15

(73)专利权人 卡弗科学有限公司

地址 美国路易斯安那州

(72)发明人 D·卡弗 R·卡弗 S·雷诺茨

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

代理人 王英

(51)Int.Cl.

H01G 4/08(2006.01)

(56)对比文件

CN 1194358 C, 2005.03.23, 全文.

US 2010/0002362 A1, 2010.01.07, 全文.

US 2012/0241085 A1, 2012.09.27, 全文.

CN 101901687 A, 2010.12.01, 说明书0010-0046段及附图2.

审查员 徐开松

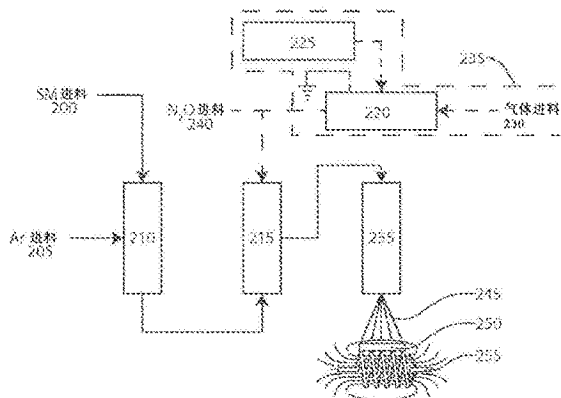
权利要求书2页 说明书11页 附图4页

(54)发明名称

高能量密度静电电容器

(57)摘要

固态电能态存储器件包括多个电介质层或整体非均质电介质层。在电介质的形成过程中,在完全固化之前通过使电介质材料暴露在电场和/或磁场中,而使非均质层的层或部分具有增加的电容率。这种暴露会导致自由基和/或有序基质的产生。用于器件的电介质可包含新型的二甲苯基聚合物,该二甲苯基聚合物在大气条件下经与单原子氧的反应形成,并在衬底上的凝聚和固化过程中通过使聚合物暴露在磁场和/或电场中而提供增加的电容率。



1. 固态电能态存储器件, 包括:

一对导电电极, 所述一对导电电极包括第一电极和第二电极, 所述第一电极和第二电极是平行的并且被介入空间间隔分开; 和

主电介质, 所述主电介质包括主电介质材料, 设置在所述一对导电电极之间且在所述介入空间内, 并且具有邻近所述第一电极的第一表面以及邻近所述第二电极的相对的第二表面; 和

二级电介质层, 所述二级电介质层包括二级电介质材料, 设置在所述主电介质的第一表面和所述第一电极之间并与所述主电介质的所述第一表面和所述第一电极相接触, 所述二级电介质层具有增加的电容率, 所述增加的电容率是通过将 (i) 所述二级电介质材料或 (ii) 用于形成所述二级电介质材料的起始材料在所述二级电介质材料完全固化之前暴露于磁场和/或电场而产生的。

2. 如权利要求1的固态电能态存储器件, 还包括:

三级电介质层, 所述三级电介质层包括三级电介质材料, 设置在所述主电介质的第二表面和所述第二电极之间并与所述主电介质的所述第二表面和所述第二电极相接触, 所述三级电介质层具有增加的电容率。

3. 如权利要求2的固态电能态存储器件, 其中所述二级电介质材料不同于所述主电介质材料。

4. 如权利要求3的固态电能态存储器件, 其中所述二级电介质材料与所述三级电介质材料相同。

5. 如权利要求4的固态电能态存储器件, 其中所述主电介质层具有主厚度, 所述二级电介质层具有二级厚度, 所述三级电介质层具有三级厚度, 并且所述二级厚度与所述三级厚度相同且实质上小于所述主厚度。

6. 如权利要求1的固态电能态存储器件, 其中所述二级电介质层包括绝缘聚合物。

7. 如权利要求1的固态电能态存储器件, 其中所述二级电介质层包括二甲苯基聚合物。

8. 如权利要求7的固态电能态存储器件, 其中所述二甲苯基聚合物是puralene聚合物。

9. 如权利要求6的固态电能态存储器件, 其中所述绝缘聚合物具有电场有序固体基质。

10. 如权利要求6的固态电能态存储器件, 其中所述绝缘聚合物具有磁场诱导的自由基中间体物质。

11. 如权利要求9的固态电能态存储器件, 其中所述绝缘聚合物具有磁场诱导的自由基中间体物质。

12. 如权利要求9的固态电能态存储器件, 其中所述绝缘聚合物具有磁场增强的电容率。

13. 如权利要求9的固态电能态存储器件, 其中所述绝缘聚合物具有电场增强的电容率。

14. 固态电能态存储器件, 包括:

一对导电电极, 所述一对导电电极包括第一电极和第二电极, 所述第一电极和第二电极是平行的并且被介入空间间隔分开; 和

整体形成的非均质电介质, 所述整体形成的非均质电介质设置在所述一对导电电极之间且在所述介入空间内, 所述整体形成的非均质电介质具有包括第一表面和第一组成的第

一部分、中央部分、和包括与所述第一表面相对的第二表面和第二组成的第二部分,所述第一表面邻近所述第一电极并与所述第一电极相接触,以及所述相对的第二表面邻近所述第二电极并与所述第二电极相接触,并且所述中央部分具有中央组成并设置在所述第一部分和所述第二部分之间,并且所述中央组成具有中央平均电容率,所述第一组成具有第一平均电容率,所述第二组成具有第二平均电容率,并且所述第一平均电容率与所述中央平均电容率不同,且所述第二平均电容率与所述中央平均电容率不同,其中,所述中央组成、所述第一组成和所述第二组成至少之一包括如权利要求1所述的二级电介质材料。

15. 如权利要求14的固态电能态存储器件,其中所述第二平均电容率等于所述第一平均电容率。

16. 如权利要求15的固态电能态存储器件,其中所述第二平均电容率小于所述中央平均电容率。

17. 如权利要求15的固态电能态存储器件,其中所述中央组成、第一组成和第二组成中的至少一种是磁场增强的电容率组成。

18. 如权利要求15的固态电能态存储器件,其中所述中央组成、第一组成和第二组成中的至少一种是电场增强的电容率组成。

19. 如权利要求15的固态电能态存储器件,其中所述第二平均电容率大于所述中央平均电容率。

20. 如权利要求19的固态电能态存储器件,其中所述中央组成、第一组成和第二组成中的至少一种是增强的电容率组成,该增强电容率组成选自电场增强的电容率组成和磁场增强的电容率组成所构成的组。

21. 一种用于制造能量存储器件的方法,包括:

在可去除的载体膜(325)上沉积导电涂层(305),以形成第一电极;

将具有增强电容率的第一高电容率电介质材料涂层(315)涂覆至所述导电涂层(305),其中通过在电场和/或磁场的存在下凝结电介质反应产物来增强电容率,以形成所述第一高电容率电介质材料涂层;

将电介质材料厚膜(320)涂覆在所述第一高电容率电介质材料涂层的表面上;

任选地,将第二高电容率电介质材料涂层(310)涂覆在所述电介质材料厚膜(320)的暴露表面上;以及

将所述电介质材料厚膜(320)的暴露表面或所述第二高电容率电介质材料涂层(310)放置成与另一导电层(300)相接触,以形成与所述第一电极相对的电极。

22. 根据权利要求21所述的方法,其中所述第二高电容率电介质材料涂层具有增强电容率。

23. 根据权利要求21所述的方法,还包括在电场和磁场的存在下凝结所述电介质反应产物。

高能量密度静电电容器

技术领域

[0001] 本发明宽泛地涉及电容器,并且更具体地涉及在增强的电容率的聚合物层之间具有电介质层的高能量密度电容器。

背景技术

[0002] 电容器的制造方法是多种多样的,这取决于电容器的性质和能量存储需求。在电子学中,低损耗因数和小尺寸是主要的需求。在其它应用中,能量存储器件的尺寸不及成本重要。在另外的其它应用中,快速传输存储在电容器中的能量是最重要的问题。

[0003] 在能量存储领域,通常认为电容器是有利的。过去,纯静电电容器通常是能量密度最低的,并且是最昂贵的存储大量能量的器件之一。尽管有其局限性,静电电容器也已经在电子学中广为使用,因为它们能够传输非常高的额定功率(power rates)。这个非常有吸引力的特点是由于电力在电容器内的存储方式。例如,由于电容器的放电通常不取决于电化学物质在相对宏观的环境中的运动,电容器传输的电力通常比尺寸相当的电化学电池至少大几个数量级。

[0004] 电容器通常也可承受相对较低的温度和相对较高的温度。许多类型的电容器可在-30℃至120℃的温度范围内工作。在具有受控或线性电容的条件下,扩展这些范围也是一个受关注的特点。

[0005] 不幸的是,电容器的特性还通常为单位体积或重量存储的单位能量的高成本。在应用中,使用静电电容器储存大量能量受到了高单位成本的严重阻碍。鉴于全世界不断增加的能量存储的需求,迫切需要降低储存单位能量的单位成本。

[0006] 作为背景技术,假设1立方米的体积并使用mks系统的单位,可以看出能量正比于电容率并且反比于电极间厚度或距离的平方,如下所示:

$$[0007] \quad U = \frac{\epsilon_0 K V^2}{2d^2} = \frac{\epsilon_0 K E^2}{2}$$

[0008] 其中,U=能量

[0009] V=电极之间的电压

[0010] D=电极之间的距离

[0011] K=相对电容率

[0012] ϵ_0 =真空电容率

[0013] E=电场(V/d)

[0014] 在尽可能最高电压(最大电场(E-field))下的最薄电介质,在给定的相对电容率K下有提供可能最高的能量密度。尽可能最高电压的变化很大地取决于用作电介质的材料。为了获得最高的能量存储水平,电介质应该是非常不导电的,具有良好的电容率,并且尽可能地薄。

[0015] 在电极之间的任何导电性都被称为漏电流,是需要避免的。在某些电压水平下,由于漏电流上升至不可接受的水平或漏电流在几分之一秒内的急剧上升(通常伴随着等离子

体火花),电介质会变成导电的。电场值极限的变化很大地取决于电介质的分子化学性质和电介质材料的形态。

[0016] 作为一般性的规则,在电介质中分子的极性越强,介电常数(即相对电容率)越高。并且,作为一般性的规则,高介电击穿电压的材料倾向于具有低电容率。一般性规则的例外是某些化合物,如钛酸钡或其它钙钛矿型混合金属氧化物(陶瓷)。我们可以看到,这些类型的化合物具有高电容率和对介电击穿电压的良好抗性。但是,当这些类型的电介质被用在超出其容量的能量存储水平时,出现了另一个问题。特别是,金属氧化物陶瓷在大电场(电压)下难以保持高电容率。一个例子是,经常发现相对于低电场电容率,在高电场下钛酸钡的电容率导致降低超过100倍。因此,在静电电容器器件中,需要高电场击穿材料,该高电场击穿材料同时具有高电容率。因此,当能量存储是器件的主要用途时,电容器的额定电压尽可能地高是非常重要的。

[0017] 除了具有高击穿电压,高能量密度电容器还应具有非常低的漏电流。因此,当电容器在给定电压下充电时,电荷从一个电极传导到另一个电极的速率应该是相对较小的值。当在某个给定的时间周期上为了能量存储对电容器进行充电时,漏电的速率是可接受地足够低的值,该值将依赖于存储器件的使用(存储多长时间)和所存储的能量的“值”(再充电的难易程度和充电的成本)而变化。漏电的可接受的值随着应用的不同而变化很大,漏电是不期望的并且是需要避免和最小化的。

[0018] 迄今为止,已经认识到,将绝缘材料加入到电介质基质中会引起不期望的介电击穿强度值的降低。总的来说这是事实。而且电容器的结构受到器件几何结构的约束。对于薄膜电容器,多层电介质一般不是优选的。除了对电介质而言的在电极之间形成几个层所带来的复杂问题外,在能量存储方面的总增益即使存在,也非常少。这是由于在电场中的衰减所引起的,当层的厚度减少时,这就是必然的。

[0019] 由于静电电容器受关注的特性和其它不期望的特征,需要改进构成这些能量存储器件的方法和材料,还需要改进的包含这些材料的电容器。本发明是针对克服一个或多个如上所述的问题并且解决一个或多个如上所述的需要的。

发明内容

[0020] 为了解决一个或更多如上所述的问题,在本发明中的示例性方案中,固态电能态存储器件,例如电容器,包括一对导电电极,即第一电极和第二电极。第一电极和第二电极是平行的并被介入空间隔开。包括主电介质材料的主电介质,设置在一对导电电极之间且在介入空间内。主电介质具有邻近第一电极的第一表面以及与之相对的邻近第二电极的第二表面。二级电介质层包括二级电介质材料,设置在主电介质的第一表面和第一电极之间并与主电介质的第一表面和第一电极相接触。所述二级电介质层具有增加的电容率,即在电介质材料的完全固化之前,在电介质材料的形成过程中通过将电介质暴露在磁场和/或电场中而增强电容率。三级电介质层也可以具有增加的电容率。二级电介质层和/或三级电介质层的电容率和组成可以与主电介质的电容率不同。二级电介质层和三级电介质层的电容率和组成可以是,但不必须是,相同的。二级电介质层和三级电介质层可以是厚度基本上小于主电介质的主厚度的薄膜。第二电介质和三级电介质层可以包括绝缘聚合物,如二甲苯基聚合物。此外,二甲苯基聚合物可以是puralene聚合物,它是一种新型的二甲苯基聚合

物,该二甲苯基聚合物在大气条件下经与单原子氧的反应形成,并在衬底上凝聚和固化过程中通过使聚合物暴露在磁场和/或电场中而被提供增加的电容率。暴露在电场中提供电场有序固体基质。暴露在磁场中诱导自由基中间物质,随之增强电容率。

[0021] 在另一个实施方案中,固态电能态存储器件包括设置在所述一对导电电极之间的整体形成的非均质电介质。在本实施方案中,电介质根据其体积具有不同的组成(例如不同浓度的成分),并根据其体积具有不同的电容率。

[0022] 举例而言,整体形成的非均质电介质可具有包括第一表面和第一组成的第一部分、中央部分和包括与第一表面相对的第二表面和第二组成的第二部分。第一表面邻近第一电极并与第一电极相接触,相对的第二表面邻近第二电极并与第二电极相接触,中央部分具有中央组成并设置在第一部分和第二部分之间。中央组成具有中央平均电容率。第一组成具有第一平均电容率。第二组成具有第二平均电容率。第一平均电容率和第二平均电容率可以是相同的增强的电容率(例如电场和/或磁场增强的电容率),并且可以与中央平均电容率不同。

[0023] 附图的简要说明

[0024] 参照下面的描述、所附的权利要求和附图,可以更好地理解本发明上述的和其它的方面、目的、特征和优点,其中:

[0025] 图1是示例性电容器的侧视图,该电容器可包含根据本发明原理的导电和介电元件。

[0026] 图2是示例性电容器的透视图,该电容器可包含根据本发明原理的导电和介电元件。

[0027] 图3是高级流程图,其说明了增强电容率材料的示例性制备方法,该材料用于根据本发明原理的电容器中。

[0028] 图4是示意图,其在概念上说明了根据本发明原理的电容器的示例性结构,该结构包括材料层。

[0029] 图5是示意图,其在概念上说明了根据本发明原理的电容器的另一示例性结构,该结构包括材料层。

[0030] 本领域技术人员应该理解,附图不是按照任何特定的比例绘制的,附图也不是用于说明本发明的每个实施方案。本发明不限于附图所述的示例性实施方案或附图所示的特定部件、构造、形状、相对尺寸、装饰方面或比例。

具体实施方式

[0031] 对于在两个电极间具有多层电介质的电容器,其中各电介质层可具有不同的相对电容率,总体电容率如下:

$$[0032] \quad \frac{1}{K} = \frac{f_a}{K_a} + \frac{f_b}{K_b} + \frac{f_c}{K_c} \dots$$

[0033] 其中,K=总体相对电容率

[0034] f_x =层x的体积百分数

[0035] K_x =层x的相对电容率

[0036] 当各层的体积分数相对的相同时,最低电容率层在计算中在很大程度上占据了主

要地位。然而,当低电容率材料的体积百分数小且更大的主体层(bulk layer)的电容率高时,由于大幅受到低电容率材料的拖累,器件的总体电容率较低。这示于下表中。

[0037]

	a层的介电常数(K)	3.0	6.0	12.0
	b层的介电常数(K)	20000.0	20000.0	20000.0
f _a	f _b	K	K	K
0.1	0.9	30.0	59.8	119.4
0.2	0.8	15.0	30.0	59.9

[0038] 表1

[0039] 因此,如果仔细地选择体积分数并且优化层的相对电容率,则可实现电介质的巨大改进。迄今,由于本文所限定的工艺、材料、方法未被发明,这些改进尚未实现。

[0040] 电介质的承受相当大的电场而不发生介电击穿或过量漏电流的能力可以调和上述的结果。这样,在电容率方面的能量存储改进的效益可以完全被工作电场值的减小所抵消。

[0041] 常见的误解是,给定材料的电容率与其击穿电压点呈线性关系。极端非线性的电容率是常见的。在某些情况下(例如钛酸钡),电容率的降低可超过低场值的100倍。因此,在传统电容器设计中电场的增加使可生产性比预想的更低。

[0042] 现已知的通常种类的能量存储器件被称为HED(高能量密度)电容器。这些电容器是静电电容器,其不同于通常被称为超级电容器或超常电容器的EDLC(电气双层电容器)型电容器。由于在构造、材料和总体性能方面,本文公开的能量储存器件的设计、制造和性能与现在已知的能量存储器件区别很大,因此本文对这些器件采用一个新的术语。缩写SHED(超高能量密度)是提供给具有根据本发明原理的结构和组成的电容器的名称。SHED电容器具有与常规的静电电容器最密切相关的性质和设计。与此同时,SHED电容器具有通常与聚合物薄膜电容器相关的性能特性,但能量密度大大高于传统薄膜电容器几个数量级。

[0043] 此外,在SHED电容器的情况下,减少的电场存在于主体电介质中且电容率与电场线性相关。这能够实质上增大能量存储。

[0044] 在优选的实施方案中,实现了能量存储电容器的额定电压、漏电流和介电常数的实质改进。虽然本文所述的改进涉及能量存储领域,但本文公开的方法和器件可应用到其它器件上,赋予其改进的频率响应和降低的介电吸收。

[0045] 在一个或多个实施方案中,描述了具有如下改进特性的高电容率低漏电的电容器和能量存储器件:

- [0046] 1) 高额定电压(高击穿电场),
- [0047] 2) 高相对电容率,
- [0048] 3) 在最大电压充电下的低漏电流,
- [0049] 4) 小的尺寸和重量,
- [0050] 5) 由于低的毒性和其它危害,可以安全使用,
- [0051] 6) 简单且更好的生产工序,
- [0052] 7) 环保的制造,
- [0053] 8) 高放电和充电速率,以及

[0054] 9) 完全释放它们的电能的能力。

[0055] 还公开了用在根据本发明原理的电容器中的高电容率高品质材料的制造工艺。在各材料之中是本文称为Puralene的材料,它是具有公认的被为聚对二甲苯的材料类的特点的化合物。Puralene类材料延伸进入由聚合芳香烃组成的材料中,该聚合芳香烃在起始物料中芳香族部分具有 α 碳原子。Puralene是一类可用于制造根据本发明原理的能量储存器件的材料。

[0056] 可用于形成电容器的电介质的种类几乎是无限的。为了生产实质上改进的能量储存器件,这比简单地制备电介质并将其置于两个电极之间要求更多。选择、转化和应用电介质的方法是很重要的,而且对静电电容器制造领域的技术人员而言不是显而易见的。此外,在所述的实施方案中,某些已知的通常被认为不具有吸引力的工艺方法的制造方法实际上表现为制造高能量密度静电电容器的优选方法。

[0057] 在制造过程中,磁场或电场或者二者都可施加在电介质材料上,即作为制造过程的一部分,电介质材料可暴露在这样的场中。在加工过程中,暴露在电场或磁场中产生了不同的材料,该材料显示出了增大的电容率,即增加的电容率。在低电场电位下,随着电场电位的增大,电容率成比例地增大。在某些无机金属离子的盐的情况下,当暴露在磁场中时,实现了电容率的增大。此外,暴露在磁场中增强了有机化合物的电容率。

[0058] 同时利用电场和磁场可以帮助减少响应磁场的材料对任何一个场的强度需求。在完全固化前,电介质处在柔性的或不太粘稠的状态下,当在电介质上施加几乎任何大小的电场强度时,实现了所得电介质的电容率增大。这通过使用本文所述的低温工艺而成为可能。大于100V/微米的电场强度在几种不同的有机电介质和无机电介质的电容率方面提供了超过100%的改进。

[0059] 磁场也可用来增大电容率。即使是相对较小的磁场(例如约1高斯)已经可引起聚合材料和/或聚合物结晶、小分子有机物以及无机质盐和有机质盐的电容率的可观察到的增大。相比于弱场,强磁场似乎诱导更程度的电容率增大。利用教导的方法,已观察到7至>2000范围内的电容率以及从5%至>6000%的正常范围的电容率改进。

[0060] 在分子的情况下,由于两性离子的结构,有大幅电荷极化和/或分离的存在,酸和碱可包含在分子本身内。在这些情况下,可以在单个分子内实现高介电极化。利用在其中发现了酸和碱化学部分的氨基酸,可以获得良好的电容率。然而,在许多蛋白质基质中,离子的形式可能是封装在蛋白质骨架中。在玉米醇溶蛋白的蛋白质的情况下,这种结构被认为在磁场和/或电场中固化时产生了高电容率的电介质。

[0061] 在以下的代表性实施方案中,阐述了根据本公开的内容制造高电容率材料的方法的具体例子。应当理解,本发明不限于所公开的实施方案,而是意在覆盖其各种变化,包括各实施例的步骤和部件的组合。

[0062] 现在参照图1和2,从概念上示出了常规形式的电容器(原来称为电容器(condenser))。电容器包括壳体,该壳体包含布置在一对相对的板(称为电极)之间的电介质材料。连接引线从电极延伸。壳体的配置和布置、连接引线、板和电介质材料可以具有许多变型。虽然本发明可以应用于在如图1和2所示类型的电容器中,但本发明并不限于这种特定的电容器配置。

[0063] 现在参照图3,该图示出了是高级流程图,其说明了制造增强电容率材料(例如

Puralene)的示例性方法,该材料用于根据本发明原理的电容器中。被称为腔室的部分,可包括具有入口和出口的槽(tank)或具有入口和出口的管状结构。腔室210是加热的管或其它蒸发装置以使起始物料进料200挥发。在腔室210中,起始物料进料200蒸发并与惰性气体205混合。惰性气体205可以是惰性气体组中的任何一种,例如但不限于氩气。可采用氮气代替氩气和/或其它基本上惰性的气体。泵和阀可以用于推进和控制流体从一个位置向另一个位置的流动。

[0064] 通过示例性的而非限制性的方式,腔室210可包括电加热Inconel(镍合金600)热解反应管。在大气压下将管加热至约450℃至630℃的温度。流动的氩气流单独,或与如一氧化二氮的反应性化合物一起,供入热解反应管中。起始物料进料200可以是二甲苯蒸气(Aldrich #134449-4L)。如果载气205包括反应性化合物(如N₂O),调节气体比率以提供大约1:1(二甲苯与一氧化二氮)的摩尔化学计量比。

[0065] 在含有惰性气体的挥发性混合物中的加热的起始物料200与单原子氧在反应室215中发生反应。由于非常活泼且存在时间短暂,单原子氧必定能够在反应室215中与挥发性混合物反应。如上所讨论的,单原子氧源可以是与载气205一起提供的气态化合物,或者是单独提供的气态化合物240,或者是另一源,如等离子体发生器235。

[0066] 单原子氧等离子体可通过在低压下将氧气(O₂)暴露于使气体离子化的高功率能量源(如RF放电)而产生。或者,如一氧化二氮(N₂O)的化合物可为反应提供单原子氧。因此,提供了单原子氧等离子体发生器235或单原子氧化学化合物(如N₂O)进料240,或另一合适的单原子氧源。

[0067] 等离子体气体可与上述起始物料一起使用以形成中间氧化产物,该中间氧化产物随后发生反应形成反应产物,该反应产物是起始物料的氧化形式,所述起始物料是单体、二聚物、三聚物、低聚物或聚合物。等离子体发生器235包括为等离子体反应室220供气的气体进料230。等离子体驱动器225提供高功率能量以使气体离子化。

[0068] 调节气体比率以提供大约1:1(二甲苯与一氧化二氮,或二甲苯与单原子氧等离子体)的摩尔化学计量比。说明性地,增加一氧化二氮的量导致二甲苯部分和/或全部氧化,减少了所期望的环芳或其聚合物的形成。在该气相反应中需要严密控制化学计量。

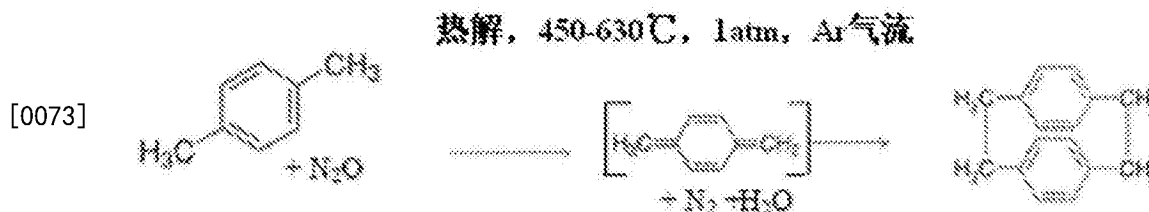
[0069] 反应产物供给至反应室235并被加热到约450℃至800℃,以方便反应产物的蒸发。蒸发的反应产物245被排出到低温收集表面250上,在此该反应产物凝结并形成固体。在更高的温度(650℃至800℃)下,反应室235的输出物足够热,可以保持单体形式的对亚二甲苯(p-xylylene)单体。

[0070] 气体在冷的玻璃容器上凝结,形成无色至奶油色固体的沉积。该固体部分溶于95%乙醇。通过GC分析(SRI #310,15m,大口径柱,FID检测器)将该固体与[2,2']对环芳烷(Aldrich #P225-5G-A)样品相比较,显示出具有相同的保留时间。

[0071] 单体在表面250上的快速冷却导致单体的液体凝结和单体迅速聚合成聚合物。经比较,如此制备的膜看起来与Gorham工艺制备的聚对二甲苯膜相同。在没有增加的情况下,凝固产物的电容率约是3,100V/微米下的电击穿强度约相同,并且在热的和冷的溶剂中的溶解度都低于可检测水平。

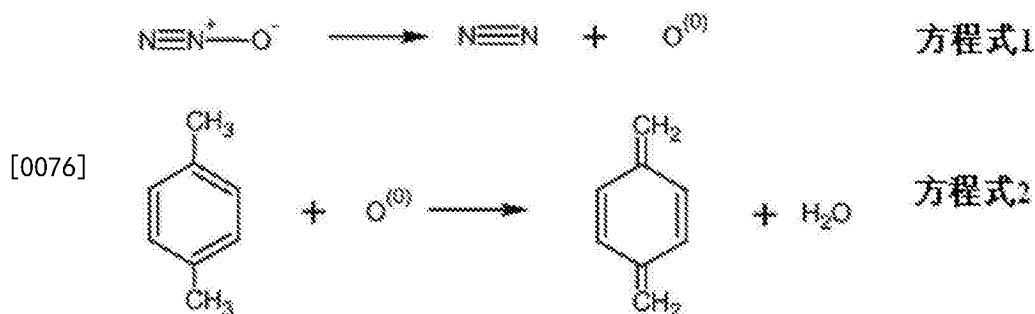
[0072] 在该反应中,据认为形成反应性对亚二甲苯基反应性中间体,并且随后在反应管235中或者在衬底250上的凝结245过程中二聚化。该反应用于合成二聚物,与已知的

“Gorham工艺”相比,在二聚物的总合成产率方面产生了巨大改善,也引起了从反应直接形成的二聚物的纯度的巨大改善。应理解的是,在不实质偏离本发明范围的情况下,反应物的化学计量量的变化是可调整的,以提供具有相关的变化的纯度的更大或更小的产率,以提供更经济的工艺或者更好的整体制备效率。与利用先前教导的工艺相比,由该反应得到的物料的后续纯化可在该物料上以更容易实现的方式进行。反应如下所示。



[0074] 随着位置235的反应温度增至>650°C,亚二甲苯单体的沉积可以直接在固体衬底靶材上进行,而不需要分离中间二聚物。排出气体在高于650°C的反应温度下沉积在冷玻璃板上,导致形成不溶于乙醇的物质,该物质表现出聚对二甲苯聚合物的特性。然而,溶解度特性清楚地表明,该材料不溶于所有常见溶剂(即己烷、二甲苯、乙酸乙酯、乙醇、水)。

[0075] 据认为,反应机理通过包括一氧化二氮的预分解路线行进。一氧化二氮是可以在高温下热分解的高能不稳定分子。该反应的产物是双原子氮和单原子氧。单原子氧能够与其自身反应形成双原子氧,但该反应相对较慢。对测定纯热分解发生的温度的估计是变化的,但常引用的估计是1100°C。如下方程式1所示的该反应的催化已知用许多金属氧化物和混合金属氧化物进行。一氧化二氮在某些催化剂下分解的某些温度低至350°C。



[0077] 该过程的反应性物质很可能是由一氧化二氮的分解产生的单原子氧。在这个意义上,一氧化二氮可被看作是一个方便的载体,用于反应性中间体单原子氧的输送。

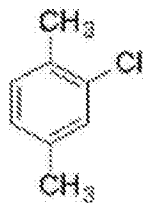
[0078] 以与一氧化二氮反应类似的方式,纯双原子氧可用作反应物。然而,为了以高产率制备期望产品,氧活化是必要的。据认为,氧活化归因于氧分子受激发产生单原子氧,如方程式3所示。



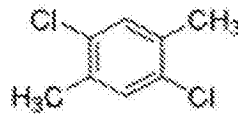
[0080] 因此,与以这种方式产生的单原子氧的反应以类似于一氧化二氮分解路线的方式进行。

[0081] 冷却从反应管235排出的高温气体245是必要的。如果反应气体处于太高的温度,反应性中间体凝结和附着至表面的能力会大大降低。为此,设计了装置来混合冷的非反应性气体与热的反应流体。该反应可在增加的压力下进行(高于大气压)。因此,在反应管235的出口可使用膨胀阀,以提供Joule-Thomson效应,当气体低于转化温度时冷却热气体。

[0082] 该方法可以扩展至其它底物上,如下所示:

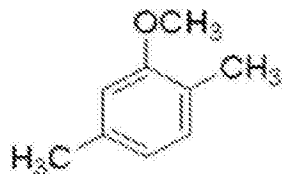


2-氯-1,4-二甲基苯

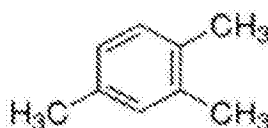


2,5-二氯-对二甲苯

[0083]



2,5-二甲基苯甲醚



1,2,4-三甲基苯

[0084] 如上述的取代基(氯、二氯、甲氧基和甲基)不是仅有的能够通过本工艺改进成反应性中间体及其随后的聚合物的芳族取代基。另外,对环芳烷及其衍生的化合物并不是唯一适用该工艺的。在芳族环的间位和邻位上存在取代基的化合物也是可行的反应起始物料。该反应可概括为包括能够与从等离子体或从分解的一氧化二氮或其中间反应产物产生的单原子氧反应且含有由芳族环的存在稳定的氢原子的所有化合物。通常,这些氢原子都位于苯基环的 α 位(苄基位)。从芳族环 α 位除去Michael结构已知得到与芳族环 α 位的氢类似反应性,如有机合成领域技术人员已知的。然而这样的氢原子的反应性并不限于芳族环或像苯一样的芳族环的 α 和/或Michael位。许多不同的环、稠环和非环体系已知存在其它芳族稳定化,如有机化学领域技术人员已知的。这种起始物料可优选存在2个氢原子,这些氢原子可被除去,以形成部分氧化的起始物料。这些优选的物料可任选地具有二聚、三聚、低聚或聚合能力。在本文中使用的非限制性实例是对二甲苯。

[0085] 本发明的优选方案通过使凝结反应产物245暴露在磁场或电场中增加聚合物的电容率。对于如上所述的反应输出物,反应产物245的气流引导至冷固体表面250。说明性地,表面靶材250可以浸在磁场255中,如钕磁铁(S84,K&J Magnetics)提供的磁场。可利用其它磁场源,这些其它磁场源旨在落入本发明的范围之内。单体的凝结和随后的聚合可在磁场255中迅速地进行。如果靶材和磁体在聚合过程中保持相同的相对取向,则会产生电容率的基线增加。如果在聚合或固相凝结工艺中磁场255取向与靶材的关系是旋转的,则所得的电容率会降低。

[0086] 当反应如上所述进行时,使用对亚二甲苯基单体作为聚合分子,但没有磁场存在的情况下,沉积材料的相对电容率约是3。当如所述的在约200至2000高斯的磁通255的密度下操作材料时,相对电容率约是7。因此,磁场基本上使电容率增加了超过2倍的因子。在类似的方式中,其它的盐、偶极子和有机酸的盐在凝固或聚合中可以是熵导向的,以产生增强的高电容率材料。电容率的提高可以达到10%至超过1000%。

[0087] 在另一实施方案中,表面靶材250浸在电场255中,例如高压电源(G40,Emco,引线间距2",在4000V)提供的电场。在电场中可以迅速地进行单体的凝结和随后的聚合。如果靶材和电场在聚合过程中保持相同的相对取向,则会产生电容率的基线增加。如果在聚合或固相凝结工艺中,电场取向与靶材的关系是旋转的,则所得的电容率会降低。

[0088] 电介质反应产物在电场和/或磁场存在下的凝结增加了凝结电介质的电容率。该步骤可用在除聚对二甲苯聚合物以外的化合物上。

[0089] 当如上所述进行凝结步骤时,使用马来酸盐和胍作为高介电材料,但没有电场存在的情况下,沉积材料的相对电容率约是500。当在所描述的10,000至30,000V/m的电场密度下操作材料时,相对电容率约是25000至40000。因此,在该特定情况下,电场基本上使电容率增加至少25倍。在类似的方式中,其它的盐、偶极子和有机酸的盐在凝固或聚合中可以是熵导向的,以产生增强的高电容率材料。电容率的提高在50%至超过10000%范围内。

[0090] 在凝结过程中电场和/或磁场的使用会改进机械强度。该材料在强场中凝结后不会造成各向异性。因此,该方法是控制由本工艺过程制备的反应产物的机械性能的方式。

[0091] 现参照图4,从概念上说明了根据本发明原理的示例性电容器结构。可去除的载体膜325(例如聚合物膜,如TFE或其它通常已知的非粘性表面材料)作为初始衬底,在该衬底上沉积导电涂层305。层305是第一电极。涂层305可以是铝,或其它导电金属,或可能的碳涂层,或导电聚合物。接着,一高电容率电介质材料315的薄涂层,如具有增强电容率的Puralene聚合物,涂覆在导电涂层305上,以提供非导电表面315,同时导电涂层305在垂直于涂层面的两个维度上保持其导电性。这一步之后,通过厚膜涂层领域技术人员已知的各种方法(例如丝网涂布、旋涂、蒸镀等)中的任何方法将电介质材料厚膜320涂覆在该表面315上。任选地,另一高电容率电介质材料310的薄涂层,如具有增强电容率的Puralene聚合物,被涂覆在电介质厚膜320的表面上。最后,层的暴露表面被涂覆或与另一导电层300相接触,以形成与第一电极305相对的电极。优点在于,中间薄膜电介质层310、315以成本效益的方式实质上增加了整体的电容率,而不损害击穿电场或增大最大电压充电时的漏电流。连接和安装如此构造的器件是精通本领域的技术人员已知的。

[0092] 可以利用电离工艺使电介质310、315作为薄膜涂覆。电离气体可加入到蒸汽(或原子化)材料中。如上所述,所得到的材料是电场或磁场增加的,并被引导至可去除的载体膜上。载体膜具有导电表面,该表面的电荷与电离电介质的电荷相反。然后该表面吸引电介质材料310、315,以提供光滑且均匀的表面供电介质在其上凝结。电介质310、315在电场和/或磁场的存在下凝结在导电表面上。在电介质310、315如此形成后,它可以作为电容器的层使用,并且载膜可以除去。

[0093] 在另一个实施方案中,利用电离工艺手段使电介质涂层310、315作为薄膜涂覆。在本实施方案中,电离气体加入到蒸汽(或原子化)材料中。所得到的材料带有电荷,并被引导至载体膜上。载体膜具有导电表面,该表面的电荷与电离电介质的电荷相反。然后该表面吸引电介质材料310、315,以提供光滑且均匀的表面供电介质凝结。在这种情况下,电介质在电场的存在下凝结在导电表面上。此外,在凝结或液体铺展阶段,膜表面浸在由流动电流或永磁体提供的磁场中。在电介质310、315如此形成后,它可以作为电容器的层使用,并且载膜可以除去。

[0094] 在又一实施方案中,每个电介质层310、315都是利用电离工艺手段作为薄膜涂覆

的。在本实施方案中,以连续的方式按组成的梯度涂覆涂层,使得首先先涂覆低电容率材料,然后改变组成依次沉积电容率更高的材料,如图5中概念性表示的。通过不同层的结合或者通过在液相或气相中的无级梯度方法沉积(如CVD),电介质层410的组成一旦达到一定的厚度,就可能具有持续下降的电容率。电介质层410是非均质的,具有电容率梯度,并且在电介质-电极界面400-410、405-410处的电容率低于电介质410的中心处。电介质410设置在电极400、405之间。

[0095] 这些制造静电电容器的方法与现有技术的方法不同,并产生一种在结构和功能上不同的电容器。

[0096] 本发明的原理可用在薄膜电容器上。常规的薄膜电容器,其具有单层的聚合物膜,显示出最好的耗散因子和最佳的电力传输能力。薄膜电容器有限的能量密度减少了它们的应用。采用上述方法,可以基本上去除薄膜电容器中能量密度的限制。

[0097] 电极300、305旁边的绝缘聚合物层310、315是可选的。在某些情况下,最好是采用涂层覆盖两个电极,涂层的厚度小于以其它方式使用的厚度。这减少了造成漏电流的孔隙的可能性。此外,在主体电介质内涂覆绝缘层也是有利于电介质性质的。当在操作过程中弯曲所述层时,这提供了更好的粘结和更低的应力,这是由于与电极接触的高电容率材料更有柔性。

[0098] 在选择用于形成SHED电介质的聚合物时,特别优选的是聚合物选自聚对二甲苯(聚-对-二甲苯)系聚合物,其通过使用与图3相关的上述方法,形成Puralene。Puralene聚合物具有若干优点,包括1)减少的孔数量和孔尺寸,2)成本低,3)具有自愈合性能因而没有缺陷,4)易用且应用成本低,和5)具有定制调整化学结构和形态结构的能力。作为非常具有成本效益的选择,Puralene是用于根据本发明原理的电容器中的优选聚合物。然而,其它形成的无孔涂层的方法是已知的,并且可以用在本文所述的方式中。因此,本发明不限于Puralene系聚合物和相关的衍生结构。

[0099] 从前面的描述可以看出,在电介质形成部位,本方法避免使用500℃以上的高温方法。这允许使用较低温度的聚合物,例如有机聚合物。另外,高电容率电介质可以与其它通常不适合作为电容器电介质的高介电材料结合使用。

[0100] 根据本发明原理的电容器控制了漏电流。涂层材料形成涂覆和绝缘,包括对污染物也是。这使得制造的器件具有较少的缺陷和更好的成品率。由于难以使最高电容率电介质足够的纯来表现出低导电性(并因此产生高漏电流),相对于在静电电容器中常见的常规聚合物和电介质,使用在电极上直接形成的无机聚合物是优选的。

[0101] 在电场的存在下形成增强电介质材料被认为是在所得到的电介质混合基质中的静电电荷和偶极子的取向的结果。场引起聚合物或固体基质的有序化,在更高的能量下在很大程度上按熵更有序排列。这样本身不会引起电容率的增大,但相对于场不存在的情况,在电场的存在下,这样允许电介质的极性较小部分在固体基质中采取不同能量有利的排列。在固体电介质中如不存在有序效应,电场存在时发生构象变化的总能量差相对于场不存在时的总能量更小。这种排列在本文中称为“电场有序固体基质”,该排列明显地增加了电容率。具有电场有序固体基质的聚合物表现出增加的电容率。

[0102] 在聚合物的固化过程或其它固化过程中,如果固体电介质对磁场效应的敏感性显示几乎没有影响,这是可以理解的。然而,本发明不是这种情况。在任何化学反应过程中都

存在一定量的自由基特性。据认为,由于受到诱导的自由电子基团在某些过渡态和/或自由基中间物质期间与磁场相互作用,受到诱导的自由电子基团在化学反应中改变了固化过程,并诱导所得到的聚合物或其它化学物质的整体电容率发生变化。对于高电容率材料形成方法的情况,已发现这种效应深刻影响着能量存储器件的整体性能。这种类型的物质被称为具有磁场诱导的“自由基中间物质”,该物质增加了电容率。具有磁场诱导的自由基中间物质的聚合物,表现出增加的电容率。

[0103] 本文所述的方法提供了制备高电容率电容器的独特方法,不需要诉诸于几乎没有有机化合物可承受的标准高温制造方法。这种新方法大大扩展了可用来制作电容器的材料,并且由于减少了漏电流(许多有机聚合物都表现出了这一点)而提高了电容器的性能。此外,这些材料可以以形成具有增强介电性能的大面积的薄膜的方式来制造。

[0104] 一种根据本发明的原理制造SHED电容器的方法,所述方法使用PET膜作为载体膜(如0.5-6英寸宽),并且如上所述地在辊对辊的机器上沉积层。沉积电介质材料的方法是精通膜沉积领域的技术人员已知的。典型地,可以通过气相蒸发沉积10微米厚的电介质涂层,并且电极厚度可以是0.5微米。这种涂层膜可以卷成圆柱体,并且附加边缘连接,如本生产领域技术人员已知的。

[0105] 尽管上面描述了本发明的示例性实施方式,但显而易见的是对其的改进和变化是可行的,所有这些都落入本发明的真正宗旨和范围内。根据上面的说明,可以认识到,本发明各组分和步骤的最佳关系,包括顺序、形式、含量、功能和操作方式的变化,在本领域技术人员看来是明显和清楚的,并且在附图中所示的和在说明书中描述的所有等同关系都被本发明所涵盖。上面的描述和附图是说明性的,表明可以在不脱离本发明范围的情况下做改动,本发明的范围仅由下面的权利要求限定。因此,上述内容应被认为仅是说明本发明的原理。此外,由于对本领域技术人员而言各种修改和变化是熟知的,因此将本发明限制到所示和所述的具体结构和操作是不被期望的,并且相应地,所有适当的改进和等价物都会落入本发明要求保护的范围内。

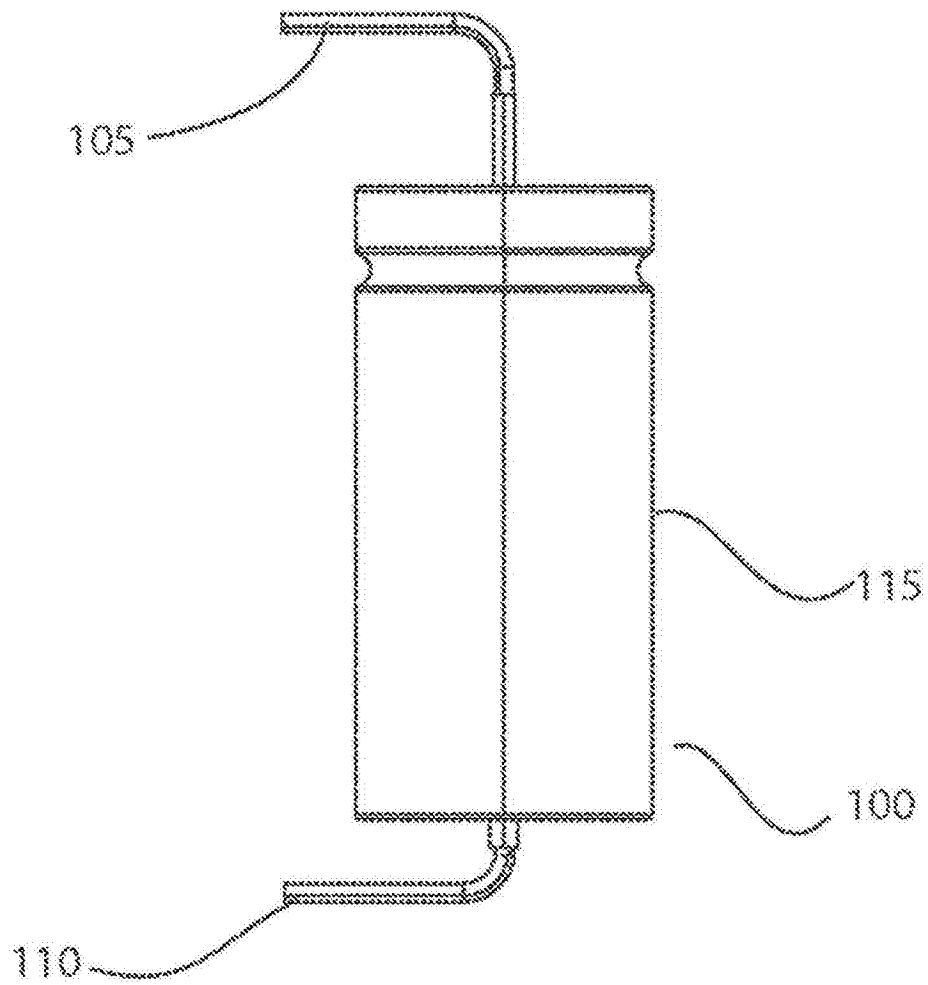


图1

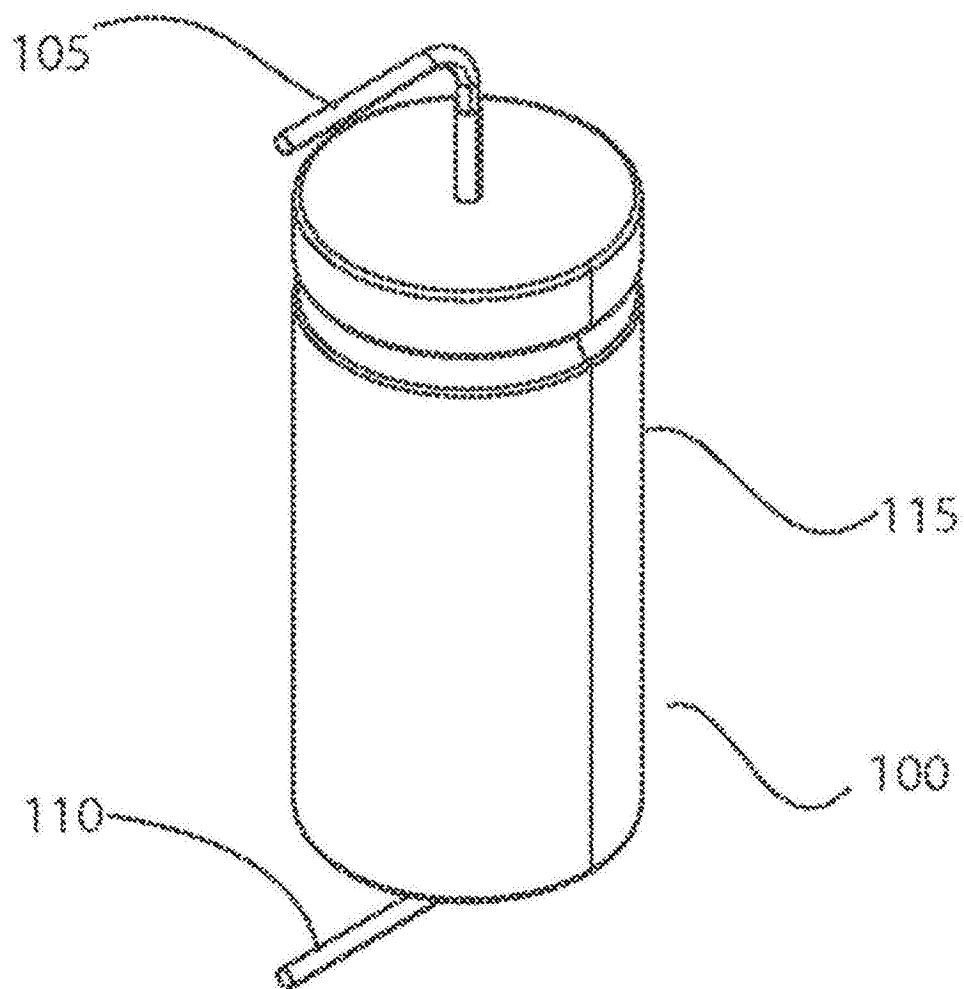


图2

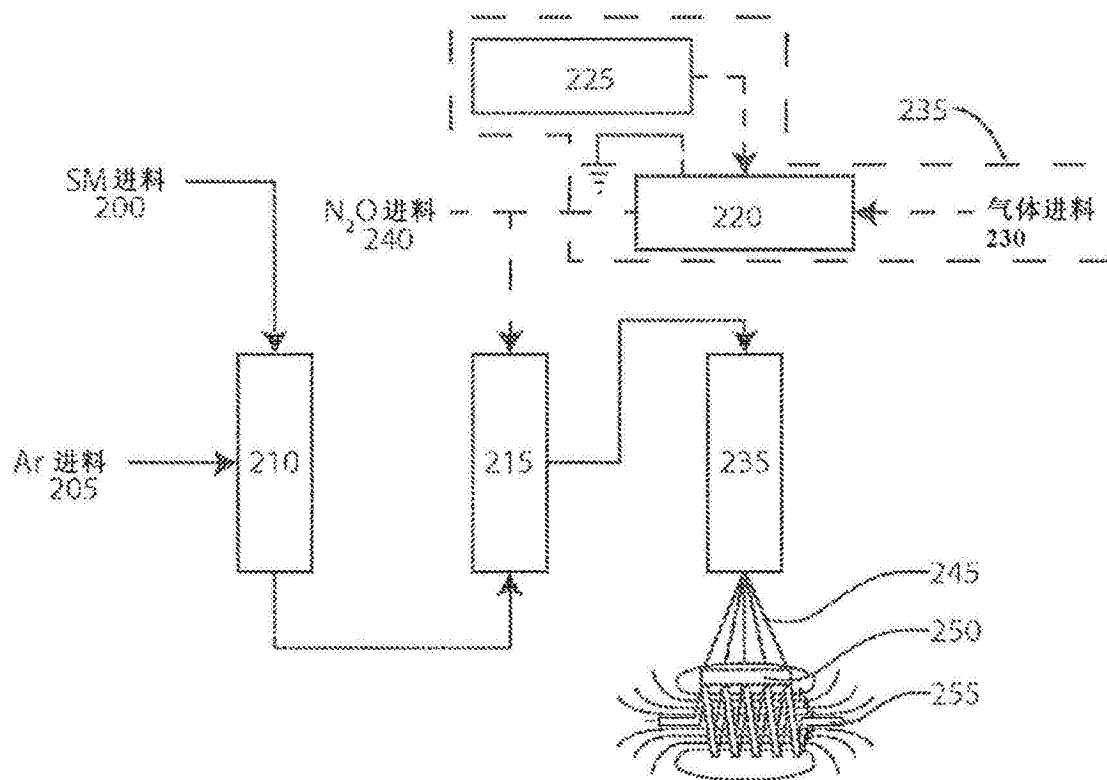


图3

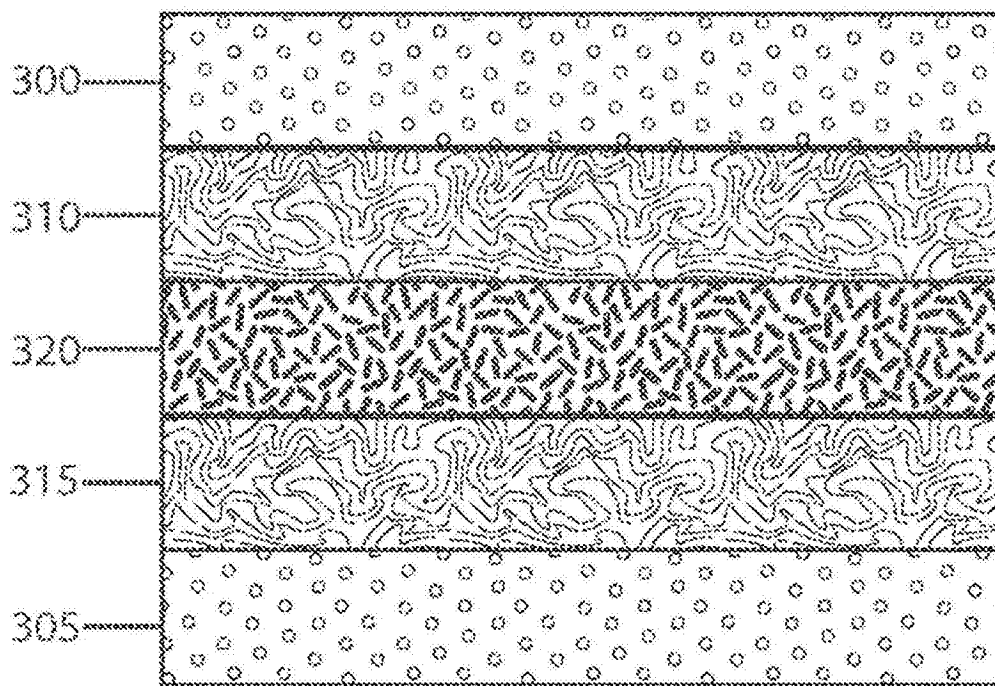


图4

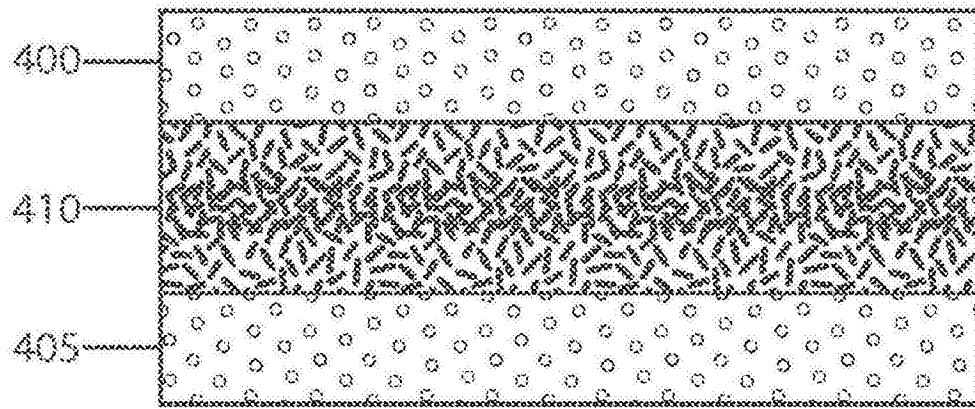


图5