



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201638981 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：105102695

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 01 月 28 日

(51)Int. Cl.：

H01G11/06 (2013.01)

H01G11/50 (2013.01)

H01G11/42 (2013.01)

C09J127/16 (2006.01)

(30)優先權：2015/01/30

美國

14/610,811

(71)申請人：康寧公司(美國) CORNING INCORPORATED (US)

美國

(72)發明人：嘉德卡里奇索普魯夏坦 GADKAREE, KISHOR PURUSHOTTAM (US)；卡達姆拉侯索雅坎特 KADAM, RAHUL SURYAKANT (IN)

(74)代理人：李世章；彭國洋

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：5 共 31 頁

(54)名稱

鋰離子電容器中之聚偏二氟乙烯陽極黏結劑

POLY-VINYLLIDENE DIFLUORIDE ANODE BINDER IN A LITHIUM ION CAPACITOR

(57)摘要

一種鋰離子電容器，該鋰離子電容器包括：陽極，該陽極包括：導電支撐物；塗覆在該導電支撐物上的第一混合物，且該第一混合物包括：源自椰殼粉的碳；導電性碳黑；及 PVDF 黏結劑，該 PVDF 黏結劑的量如本發明中所界定，及其中該 PVDF 黏結劑的重量平均分子量在 300,000 至 400,000 間；及塗覆在該第一混合物上的第二混合物，該第二混合物包括：具有由 LiPF_6 所形成之包覆殼的微米級鋰金屬粒子、礦物油及熱塑性黏結劑。

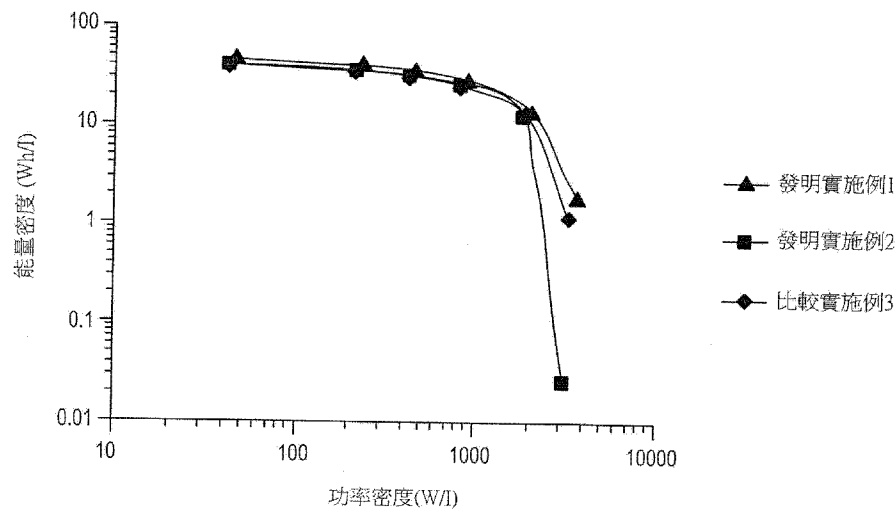
本發明亦揭示製造及使用該鋰離子電容器的方法。

A lithium ion capacitor, including: an anode including: a conductive support; a first mixture coated on the conductive support including: a carbon sourced from coconut shell flour; a conductive carbon black; and a PVDF binder in amounts as defined herein, and where the PVDF binder has a weight average molecular weight of from 300,000 to 400,000; and a second mixture coated on the first mixture, the second mixture comprising micron-sized lithium metal particles having an encapsulating shell comprised of LiPF_6 , mineral oil, and a thermoplastic binder.

Also disclosed is a method of making and using the lithium ion capacitor.

指定代表圖：

第5圖



201638981

【發明摘要】

【中文發明名稱】鋰離子電容器中之聚偏二氟乙烯陽極黏結劑 C9J 127/16 (2006.01)

【英文發明名稱】POLY-VINYLIDENE DIFLUORIDE ANODE BINDER IN A
LITHIUM ION CAPACITOR

【中文】

一種鋰離子電容器，該鋰離子電容器包括：

陽極，該陽極包括：

導電支撐物；

塗覆在該導電支撐物上的第一混合物，且該第一混合物包括：

源自椰殼粉的碳；

導電性碳黑；及

PVDF黏結劑，該PVDF黏結劑的量如本發明中所界定，及其中該PVDF黏結劑的重量平均分子量在300,000至400,000間；及

塗覆在該第一混合物上的第二混合物，該第二混合物包括：具有由LiPF₆所形成之包覆殼的微米級鋰金屬粒子、礦物油及熱塑性黏結劑。

本發明亦揭示製造及使用該鋰離子電容器的方法。

【英文】

A lithium ion capacitor, including:

an anode including:

a conductive support;

a first mixture coated on the conductive support including:

a carbon sourced from coconut shell flour;

a conductive carbon black; and

a PVDF binder in amounts as defined herein, and where the PVDF binder has a weight average molecular weight of from 300,000 to 400,000; and

a second mixture coated on the first mixture, the second mixture comprising micron-sized lithium metal particles having an encapsulating shell comprised of LiPF₆, mineral oil, and a thermoplastic binder.

Also disclosed is a method of making and using the lithium ion capacitor.

【指定代表圖】第(5)圖。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】鋰離子電容器中之聚偏二氟乙烯陽極黏結劑

【英文發明名稱】POLY-VINYLDENE DIFLUORIDE ANODE BINDER IN A LITHIUM ION CAPACITOR

【優先權申請案之交插引用】

【0001】 此申請案依據專利法主張享有2015年1月30號申請之美國專利申請案第14/610811號的優先權，本案仰賴該案內容且該案內容以引用方式全文併入本案。

【相關申請案之交插引用】

【0002】 本申請案和以下與本案同時提出申請的共有及受讓USSN申請案相關：

申請案第14/610752號，於2015年1月30日申請，發明名稱爲「用於鋰離子電容器的焦炭來源陽極(COKE SOURCED ANODE FOR LITHIUM ION CAPACITOR)」；

申請案第14/610782號，於2015年1月30日申請，發明名稱爲「用於鋰離子電容器的陽極(ANODE FOR LITHIUM ION CAPACITOR)」；

申請案第14/610848號，於2015年1月30日申請，發明名稱爲「鋰離子電容器中的酚樹脂來源碳陽極(PHENOLIC RESIN SOURCED CARBON ANODE IN A LITHIUM ION CAPACITOR)」；
及

申請案第 14/610868 號，於 2015 年 1 月 30 日申請，發明名稱爲「用於鋰離子電容器的陰極 (CATHODE FOR LITHIUM ION CAPACITOR)」，但未主張該第 14/610868 號案之優先權。

本案中所提及之各個公開文獻或專利文獻的內容以引用方式全文併入本案。

【技術領域】

【0003】 本發明關於陽極、鋰離子電容器物品及其製造方法。

【先前技術】

【0004】 習知技術中仍存在諸多缺陷。本發明目的在於解決此等缺陷及/或爲習知技術提出改進。

【發明內容】

【0005】 在實施例中，本發明提供用於鋰離子電容器的陽極組成物，該陽極組成物包含如文中所界定的聚偏二氟乙烯 (PVDF) 黏結劑。

【圖式簡單說明】

【0006】 該等圖式中所示的特徵是供解說本發明所選實施例之用且未必按照適當比例繪製。

【0007】 在本發明實施例中：

【0008】 第1圖示出在先前技術中，當PVDF聚合物與固體粒子相互作用時，PVDF聚合物之不同假想物理狀態的概要圖(見Chang等人發表於2012年電化學學會

期 刊 (*J. Electrochem. Soc.*) 159(3) 期
A 214 - A 221 頁的論文)。

【0009】 第2圖示出使用實施例1、實施例2及實施例3具有不同分子量之PVDF聚合物所製成之陽極電極的循環效率。

【0010】 第3圖示出使用實施例1、實施例2及實施例3具有不同分子量之PVDF聚合物所製成之陽極電極的放電容量(單位以mAh/gm表示)。

【0011】 第4圖示出使用實施例1、實施例2及實施例3具有不同分子量之PVDF聚合物所製成的陽極電極以3.8V測量電化學阻抗頻譜(EIS)所得到的電子成分及離子成分。

【0012】 第5圖示出使用實施例1、實施例2及實施例3具有不同分子量之PVDF聚合物所製成之陽極電極的體積能量密度-功率密度關係圖(volumetric Ragone plot)。

【實施方式】

【0013】 以下將參照圖式(若有圖示)詳細描述本發明的各種實施例。舉出的各種實施例並不限制本發明範圍，本發明範圍僅受後附請求項的範圍所限定，此外，本案說明書中舉出的任何實施例並非作為限制之用，只是從本案所請發明的諸多可能實施例中舉出部分實施例而已。

【0014】任一請求項中所載的特徵或態樣通常可應用在本發明的所有方面。任一請求項中所載明的任何單個或複數個特徵或態樣可與任一其他請求項或多個其他請求中所載明的任何其他特徵或態樣進行組合或置換。

定義

【0015】「PVDF」、「KYNAR」及類似術語意指聚偏二氟乙烯(polyvinylidene difluoride)。聚偏二氟乙烯的化學結構為 $-(CF_2-CH_2-)_n-$ ，其中「n」代表該聚合物結構中之重複「單元(mer)」或單體單元的數目。通常，聚合物中之聚合重複單元的數目越高，該聚合物的分子量越高。PVDF黏結劑的分子量可能在電化學電池中之陽極的電化學性能及結構完整性方面扮演重要角色。

【0016】「PVDF 1」及類似術語意指具有300,000至400,000間之重量平均分子量的特定聚偏二氟乙烯(PVDF)聚合物。

【0017】「陽極(anode)」、「陽極電極」、「負極」或類似術語意指可供正電荷經由此電極流入極化電子元件且電子可從該電極流出至外部電路的電極。

【0018】「包含」、「包括」或類似術語意指包括但不限於之意，即是指，包括且不排除。

【0019】在描述本發明實施例時使用「約」來修飾例如組成中之成分的含量、濃度、體積、製程溫度、製程時間、產率、流速、壓力、黏度及諸如此類數值及其範

圍，或用來修飾元件的尺寸及諸如此類數值及其範圍時，意指由於以下情況而導致該數量可能發生變動，例如：因用來製備材料、組成物、複合物、濃縮物、構成部分、製品或使用配方所使用的典型測量及操作程序；因此等程序中的無心過失；因在製造者、來源或用來進行該等方法所使用之起始材料或成分純度上的不同；及諸如此類考量。「約」一詞亦涵蓋因含有特定初始濃度或混合物的組成物或配方老化而導致有所差異的量，及因對含有特定初始濃度或混合物的組成物或配方進行混合或處理而導致有所差異的量。

【0020】「選用性的(optional)」或「視情況需要(optionally)」意指後續描述的事件或情況可能發生或不發生，及該說明內容包括該事件或情況發生的實例及該事件或情況不發生的實例。

【0021】如文中所使用的不定冠詞「一」或「一個」及其對應的定冠詞「該」，除非文中另有指名，否則意指至少一個或是一或更多個之意。

【0022】可使用所屬技術領域中具有通常技藝者熟知的縮寫，例如，「h」或「hrs」代表小時或數小時，「g」或「gm」代表公克，「mL」代表毫升，及「rt」代表室溫，「nm」代表奈米，及諸如此類縮寫。

【0023】針對構件、成分、添加物、尺寸、條件、時間及諸如此類方面所揭示的具體值和較佳值及其數值範圍僅作為示範說明之用；該等值及範圍並不排除其他的

界定值或界定範圍內的其他值。本發明的組成物及方法可包括文中所述的任何值或該等值的任何組合、具體值、更具體值及較佳值，包括明示或隱含的居間值及範圍。

【0024】 鋰離子電容器(LIC)是新一類型的混合能源儲存元件，該種元件包含了鋰離子電池及電化學雙層電容器(EDLC)兩者的多項功能。LIC的能量密度是EDLC的例如5倍至10倍，且LIC具有高功率密度及循環壽命長的優點。不同於EDLC的兩電極都是由高表面積活性碳所形成，LIC反而在正極(陰極)上使用高表面積碳及在陽極上使用嵌入碳，該嵌入碳可支持鋰離子進行快速嵌入(intercalation)及脫出(de-intercalation)作用。在充電及放電期間，負極的主體內發生鋰的嵌入及嵌出作用，而陰極處則進行陰離子的吸附與脫附。陰極上的吸附作用及脫附作用是一種非法拉第反應，此種非法拉第反應相較於陽極上的鋰離子嵌入及脫出作用而言相對較快。因此，該電池的動力學受到陽極結構的控制。

【0025】 陽極的安定性在鋰離子電容器的電容輸出及電壓極限值方面扮演著重要角色。陽極的構造細節在電容器的製造中極為重要。碳、導電性碳、黏結劑、集電器及用於負極之集電器種類的選擇都將會對鋰離子電容器的性能造成直接影響。

【0026】黏結劑在電極中的角色是維持碳塗層的物理及機械完整性及維持碳塗層對導電性集電器(例如,金屬,如銅)的附著力但不具有電化學活性。

【0027】由於PVDF具有良好的化學及電化學安定性,且PVDF能附著於電極材料及附著於集電器,因此PVDF是一種廣泛用來製造電極的黏結劑。然而,所使用之PVDF的等級及分子量可能影響電極的化學及電化學安定性且進而影響該元件。有文獻指出(見材料化學期刊(*Chem. Mater.*)2004年16期1945-1953頁)使用較高分子量的PVDF(約1,000,000)可得到較佳的分佈且從而得到較佳性能。然而,意外發現,含有較低分子量PVDF(例如300,000至400,000)的陽極電極在工作鋰離子電容器中具有卓越的性能,這與習知文獻的報導相反。

【0028】在實施例中,本發明提供具有特定分子量的PVDF黏結劑,該PVDF黏結劑是藉由乳化聚合所製備而成,且該PVDF黏結劑可用在鋰離子電容器的陽極中。

【0029】在實施例中,本發明提供一種鋰離子電容器,在該鋰離子電容器中具有高機械完整性及優越的電化學性能。

【0030】在實施例中,本發明提供一種製造鋰離子電容器之陽極的方法,該陽極具有包含聚偏二氟乙烯(PVDF)聚合物的黏結劑,該聚合物具有300,000至400,000間的重量平均分子量(稱為「PVDF1」)。

【0031】 在實施例中，本發明提供一種鋰離子電容器中之具有PVDF黏結劑的陽極結構，該PVDF黏結劑具有卓越的機械性能(即，附著力)。

【0032】 在實施例中，本發明提供一種具有由選定分子量PVDF聚合物所製成之陽極的鋰離子電容器(LIC)，該陽極在全面運作的鋰離子電容器中具有卓越的電化學性能。

【0033】 在實施例中，本發明提供一種鋰離子電容器(LIC)，該LIC具有一種相較於中分子量聚合物或高分子量PVDF聚合物而言是使用低分子PVDF聚合物所製成的優良陽極。

【0034】 本發明提供使用以乳化聚合法所合成出具有特定分子量之PVDF黏結劑及使用該具有特定分子量之PVDF黏結劑來製造鋰離子電容器中之陽極電極的諸多優點。

【0035】 該評估數據顯示相較於使用分別含有PVDF2或PVDF3之陽極所製成的鋰離子電容器而言，使用含有PVDF1之陽極所製成的鋰離子電容器具有最低的不可逆電容量(irreversible capacity)。不可逆電容量意指與含有碳及黏結劑之電極的表面發生反應且之後無法再進行充電-放電過程的鋰量。此外，該具有包含PVDF1之陽極的鋰離子電容器亦表現出較低的等效串聯電阻(ERS)而可產生較高功率。黏結劑分子量對於元件性能的影響非常顯著。

【0036】 本發明所揭示之具有PVDF1的陽極表現出例如以下性質：優越的電極機械完整性，此性能有利於得到最佳的操控能力及優越的長效電化學性能；低的不可逆電容量，從而得到高能量密度；低電阻，從而得到高功率密度性能，而高功率密度是鋰離子電容器不可缺少的一部分；或此等特性的組合。

【0037】 基於本發明所揭示之黏結劑系統所做出的本發明高性能LIC元件能提供比現行產品或技術更具明顯差別優勢的高性能LIC。

【0038】 在實施例中，本發明提供一種鋰離子電容器，該鋰離子電容器包括：

陽極，該陽極包括：

導電支撐物，例如金屬，如銅或鋁；

塗覆在該導電支撐物上的第一混合物，該第一混合物包括：

85重量%至95重量%(例如90重量%)之源自椰殼粉的碳；

1重量%至8重量%的導電性碳黑，例如5重量%的Timcal Super C-45導電性碳；及

3重量%至10重量%(例如5重量%)的PVDF黏結劑，其中該重量%是以第一混合物的總重量計，且其中該PVDF黏結劑具有介於300,000至400,000間的重量平均分子量；及

塗覆在該第一混合物上的第二混合物，該第二混合

物包括：具有由 LiPF_6 所組成之包覆殼的微米級鋰金屬粒子、礦物油及熱塑性黏結劑，該熱塑劑黏結劑例如為苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)。

【0039】在實施例中，該導電支撐物可為任何合適的導電材料，例如，銅箔、鋁箔及諸如此類材料或此類材料的組合物。

【0040】在實施例中，該電容器可進一步包括：隔離物；及陰極電極，該陰極電極與該隔離物耦合，該陰極電極包括80重量%至95重量%(例如85重量%)之源自於小麥粉的鹼活化碳、3重量%至12重量%的氟化聚合物(例如10重量%的PTFE(杜邦601A Teflon PTFE))及1重量%至8重量%的碳黑(例如5%的卡伯特黑珍珠(Cabot Black Pearl)2000碳黑)；及在非水性且非質子性溶劑中的含無機鋰鹽電解質。

【0041】在實施例中，該電解質可包括例如無機鋰鹽(例如， LiPF_6)及諸如此類的鹽或該等鹽的混合物，及該非水性且非質子性的電解質溶劑是主要由碳酸伸乙酯(ethylene carbonate)、碳酸二甲酯(dimethyl carbonate)、丙酸甲酯(methyl propionate)與少量碳酸氟化伸乙酯(fluorinated ethylene carbonate)所形成的混合物。在實施例中， LiPF_6 的含量可例如為0.8 M至1.2 M，及該非水性且非質子性溶劑可例如為由碳酸伸乙酯：碳酸二甲酯：丙酸甲酯以

20 : 20 : 60 體積比所形成的混合物，並追加3重量%至8重量%的碳酸氟化伸乙酯。

【0042】 在實施例中，相較於具有由重量平均分子量高於480,000之PVDF黏結劑所製成之陽極的相同電容器而言，該電容器可具有較高的工作功率密度，例如在100C倍率下具有15W/l至50W/l的工作功率密度。

【0043】 在實施例中，本發明提供一種使用本案所揭示之電容器的方法，該方法包括：

使該電容器以100C的倍率放電以提供15W/l至50W/l的功率密度，此功率密度高於含有重量平均分子量大於480,000之PVDF黏結劑的陽極所提供的功率密度。

【0044】 在實施例中，該使用方法可進一步包括結合以下裝置之其中至少一者使該電容器放電：交通工具、電器用品、消費電子裝置、電力網系統(electrical grid system)的構件或上述裝置之組合物。該電容器可與具有儲存電力、供應電力或兼儲存與供應電力之需求的另一系統結合使用，該另一系統可例如是以下至少一者：交通工具、消費電子裝置、電器用品、電力網或功率網系統的構件或上述裝置之組合物。交通工具可例如是用來運輸例如人、貨物或無人操作或無人駕駛之航空系統(UAS)中之目的性載具(例如，攝影器材)或軍事用品的移動機械。其他的交通工具實例則有搬運車、自行車、機動車輛(例如，機車、汽車、卡車、巴士、火車)、

船隻(例如，船、艇)、太空梭、飛機或以上交通工具之組合物。

【0045】參閱該等圖式，第1圖示出當PVDF聚合物與固體粒子(例如，活性炭粒子)相互作用時，該PVDF聚合物之不同物理狀態的概要圖(100)。在不欲受理論束縛的情況下，在製造電極時所使用之PVDF聚合物與活性炭粒子(110)的混合物中，可形成或存在三種不同的PVDF聚合物層。取決於碳粒子上的表面官能基而定，該PVDF會進行化學鍵結或物理吸收以在碳粒子的表面上形成厚度約1奈米至5奈米的「結合層(bound layer)」(115)。該結合層與處於自由狀態下的PVDF黏結劑(即，PVDF未與該等粒子結合且本身處於自由狀態)具有明顯不同的性質。由於聚合物與碳粒子之間的交互作用會導致物理性質(例如，鏈的構形、結晶性、溶解度及諸如此類物理性質)產生變化。緊鄰該結合層可具有厚度約2奈米至35奈米的另一層，稱為固定層(120)，該固定層具有有限的移動性。緊鄰該固定層的可以是第三層(130)，也就是所謂的自由聚合物區域(free polymer domain)。除非結合層(115)及固定層(120)存在於該等粒子的表面上，否則該自由聚合物區域不會形成(見，前述張等人所發表的論文)。該PVDF的分子量控制著該結合層、固定層及自由層的性質與範圍並可能影響碳粒子對於銅集電器的附著力及碳粒子之間的內聚力，且該附著力及內聚力可能直接影響到接觸電阻。

附著力及內聚力越佳，該電極的電阻越低，而較低的電阻有助於提供離子及電子通過該電極的較佳傳導路徑。所選擇之PVDF的分子量可顯著影響PVDF在整個電極中的表面分佈情形，而這可能影響到碳分別對集電器及對其他碳粒子的附著力及內聚力。

【0046】 習知技術並未提供關於PVDF在陽極中作為黏結劑時的PVDF分子量及分子量對於元件性能影響方面的指引。在實驗上，要用顯微鏡來清楚鑑別出粒子周圍的上述三種不同層及瞭解該分子量對於相對層厚度的影響等事情，就算不是不可能也是極為困難的。因此，在含有不同等級分子量之PVDF作為黏結劑的陽極上進行實驗以直接評估該分子量對於元件性能的影響。

【0047】 又，在充電及放電期間，鋰離子嵌入電極或從電極中脫出的過程中，該電極會發生脹大及收縮情形。脹大及收縮會對電極的完整性造成壓力，也是造成電極故障的主要原因之一。PVDF的分子量明顯影響電極在充電及放電期間的電極完整性，而此種特性會直接影響電池的循環壽命。表1列出利用乳化均聚合所製成三種具有不同分子量的不同等級PVDF，對該等不同等級的PVDF進行研究以開發出卓越的電極。

表1、所評估的乳化聚合PVDF等級

PVDF 編號	KYNAR 級 PVDF	分子量(Mw)
1	761	300,000 至 400,000
2	301F	500,000 至 700,000
3	HSV 900	約 1,000,000

【0048】 在實施例中，本發明提出在製造工作鋰離子電容器的碳系陽極(負極)時，使用PVDF1(即，較低分子量PVDF)勝過使用PVDF2(即，中分子量PVDF)或PVDF3(即，高分子量PVDF)的優點及對於陽極之電化學性能的影響。在工作鋰離子電容器中，陽極電極必須承受住在搬運、封裝及電化學測試期間的機械應力及電化學應力。表示，該碳材料對於銅集電器的附著力越佳及碳粒子彼此之間的內聚力越佳，則該電極的化學性能越好。根據以上內容，具有含PVDF1之陽極的鋰離子電容器具有30.18%的不可逆電容量，具有含PVDF2之陽極的鋰離子電容器具有62.65%的不可逆電容量，及具有含PVDF3之陽極的鋰離子電容器具有58.83%的不可逆電容量(見第2圖及表2)。

【0049】 由於較低的不可逆電容量能有更多的鋰來進行充電-放電循環，故較低的不可逆電容量會產生較高的能量密度(Wh/l)。電池的放電量是指能從該電池抽取出的電荷量且該電荷量會取決於各種因素(例如所選用的黏結劑)而有所不同。經過5次(5)調節循環之後，具有含PVDF1之陽極的鋰離子電容器提供67.86 mAh/gm 的放電量，具有含PVDF2之陽極及具有含PVDF3之陽極的鋰離子電容器分別提供65.72 mAh/gm 及63.74 mAh/gm 的放電量。電化學阻抗頻譜(即，交流阻抗EIS頻譜)示出包含分別由PVDF1、PVDF2及PVDF3所製成之陽極的鋰離子電容器在鈕扣電池中進

行測試所得到的阻抗分別為 8.8 歐姆、10.69 歐姆及 11.66 歐姆。具有 PVDF 1 之陽極的阻抗較低而有助於實現在較高倍率下達到高功率密度的性能。

表 2、具有不同分子量 (MW) PVDF 之陽極電極的不可逆電容量 %

黏結劑	第一次循環效率%	不可逆效率%
實施例 1	69.82	30.18
實施例 2	37.35	62.65
實施例 3	41.17	58.83

表 3、具備含有不同分子量 (MW) PVDF 之陽極的 LIC 之 EIS 頻譜

陽極中所使用的 PVDF 等級	以 3.8V 所測得的阻抗(歐姆)
實施例 1	8.88
實施例 2	10.69
實施例 3	11.66

實施例

【0050】 以下實施例說明本案所揭示之 PVDF 陽極及 LIC 的製造、使用和分析，及根據上述通用程序所做的方法。

實施例 1

【0051】 本發明之 KYNAR 761-PVDF 1：從里德先進材料公司 (Reade Advanced Materials) 取得 200 篩目粒度的椰殼粉。隨後在氮氣環境下使該椰殼粉進行碳化達到 1000°C 持續 2 小時。隨後使用 1N 的 HCl 水溶液清洗所得到的碳持續一夜之後，接著使用去離子水清洗該碳至達到 pH 7。之後在氮氣環境下對該碳進行

熱處理至達到 1000°C 持續2小時。所得到的碳用來鑄造鋰離子電容器的陽極電極。該電極是由90重量%之得自椰殼粉的活化碳、5重量%的Timcal Super C-45導電性碳及5重量%之KYNAR 761 PVDF(MW:300,000至400,000)作為黏結劑所組成。

【0052】 依照以下方式製備該陽極：使3.6公克源自於椰殼的碳及0.2公克的Timcal Super C-45在Retsch PM-100球磨機中以350rpm的轉速進行球磨15分鐘。在椰殼碳與Timcal Super C-45的混合物中加入0.2公克的PVDF，並使該混合物以350rpm的轉速再進行球磨15分鐘。於該混合物中加入數滴的N-甲基吡咯啉酮(N-methyl pyrrolidinone, NMP)以形成膏狀物，且隨後將該膏狀物塗覆在銅箔(Oak Mitsui TLB-DS)上並通過輥軋機以製成厚度為4密耳(mil)的碳層。將該等經壓延的電極衝壓成直徑為14毫米的圓形電極。隨後使該等經衝壓的電極在真空下以 120°C 乾燥16小時。在四氫呋喃(THF)中加入鋰金屬粒子、鋰鹽(LiPF_6)、礦物油及SBR黏結劑製成漿料，並使用該漿料噴塗該等經衝壓的陽極電極以在該陽極上塗覆由原位生成之鋰複合物粉末(LCP)所形成的層。該噴塗漿料之鋰金屬粒子： LiPF_6 鹽：礦物油的重量比為80：17.8：2.2。該SBR黏結劑的量是該鋰金屬粒子、礦物油及 LiPF_6 鹽相加總重量的0.5重量%。固體(鋰金屬粒子、礦物油、 LiPF_6 鹽及SBR黏結劑)：溶劑(THF)的重量

比為 20 : 80。已噴塗的陽極電極在真空下以 120°C 乾燥 16 小時。使用該經噴塗且乾燥後的陽極來建立 CR2032 型電池中的鋰離子電容器。由 85 重量%的小麥粉鹼活化碳(以下稱為康寧碳(Corning carbon))、10 重量%的 PTFE(杜邦 601A Teflon PTFE)及 5 重量%的卡伯特黑珍珠(Cabot Black Pearl)2000 碳黑製成陰極電極，使用 NKK-4425 隔離物並與該陰極電極耦合而成為鋰離子電容器。含有 PVDF1 的陽極具有 8.2 毫克的鋰複合物粉末(LCP)塗層。由碳酸仲乙酯：碳酸二甲酯：丙酸甲酯以 20 : 20 : 60 體積比所形成濃度為 1M 的 $LiPF_6$ 溶液中追加 5 重量%的碳酸氟化仲乙酯作為添加劑以用來作為鋰離子電容器的電解質。該具有含 PVDF1 之陽極的鋰離子電容器在 1C 倍率下表現出 45.57 Wh/l 的能量密度及 46.78 W/l 的功率密度(見第 5 圖及表 4)。

【0053】該鋰複合物粉末(LCP)是一種囊封式(encapsulated)鋰粒子，該囊封式鋰粒子包括：由鋰、鋰金屬合金或其組合物之其中至少一者所形成的核心；及由鋰鹽所形成的外殼；及油，其中該外殼包裹住該核心，且該粒子的直徑為 1 微米至 500 微米(請見以下共有及經受讓的 USSN 申請案：USSN 13/673019，於 2012 年 11 月 9 日申請且發明名稱為「鋰複合物粒子(LITHIUM COMPOSITE PARTICLES)」；及 USSN 14/493886，於 2014 年 9 月 23 日申請且發明名稱為「囊封式鋰粒子及其製造方法與用途

(ENCAPSULATED LITHIUM PARTICLES AND METHODS OF MAKING AND USE THEREOF)」)。該鋰複合物粉末(LCP)是用來對陽極進行預摻雜之用。

【0054】 康寧碳是由小麥粉前驅物所製成。小麥粉在650°C至700°C的溫度下進行碳化。將碳化碳研磨至約5微米的粒度。隨後使用KOH(鹼)以KOH：碳為2.2：1的重量比在750°C的溫度下活化該已研磨的碳化碳2小時。用水進一步清洗該碳以去除任何殘留的KOH。隨後使用HCl處理所得到的活化碳以中和任何微量的KOH，且隨後用水清洗該活化碳以中和該碳而達到pH7。隨後在氮氣與氫形成氣體下以900°C對該活化碳進行熱處理2小時。

實施例2

【0055】 本發明之KYNAR 301F-PVDF 2：重複進行實施例1，只除了在製造鋰離子電容器的陽極電極時使用PVDF2作為PVDF黏結劑，並將8.7毫克的鋰複合物粉末量(LCP loading)噴塗在該陽極電極上。該具有包含PVDF2之陽極的鋰離子電容器在1C倍率下具有40.23Wh/l的能量密度及42.71W/l的功率密度(見第5圖及表4)。

表4、具有使用不同分子量PVDF所製成之陽極的鋰離子電容器(LIC)在1C倍率下的能量及功率性能

實施例編號#	能量密度	功率密度
--------	------	------

PVDF 黏結劑	以 1C 倍率 (Wh/l)	以 1C 倍率 (W/l)
實施例 1 PVDF 1	45.57	46.78
實施例 2 PVDF 2	40.23	42.71
比較實施例 3 PVDF 3	39.72	42.69

比較實施例 3

【0056】 KYNAR HSV 900-PVDF 3：重複進行實施例 1，只除了在製造鋰離子電容器的陽極時使用 PVDF 3 作為 PVDF 黏結劑，並將 8.7 毫克的 LCP 量噴塗在該塗有碳的陽極上。該具有含 PVDF 3 之陽極的鋰離子電容器在 1C 倍率下具有 39.72 Wh/l 的能量密度及 42.69 W/l 的功率密度(見第 5 圖及表 4)。

【0057】 該數據顯示，除了機械完整性之外，該陽極中之黏結劑的分子量也是影響該元件之電化學性能的重要參數。發現到具有 300,000 至 400,000 間之重量平均分子量的較低分子量 PVDF 黏結劑可提供卓越的元件。

【0058】 已參考各種具體實施例及技術來說明本發明。然而應明白在本發明範圍內仍可能做出諸多的變化及修飾態樣。

【符號說明】

【0059】

- 110 活化碳粒子
- 115 結合層
- 120 固定層
- 130 第三層

【生物材料寄存】

【 0 0 6 0 】 國內寄存資訊 (請依寄存機構、日期、號碼順序註記)

無

【 0 0 6 1 】 國外寄存資訊 (請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註

記)

無

【序列表】(請換頁單獨記載)

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種鋰離子電容器，包括：

一陽極，該陽極包括：

一導電支撐物；

一第一混合物，該第一混合物塗覆在該導電支撐物上，且該第一混合物包括：

85重量%至95重量%的一源自椰殼粉的碳；

1重量%至8重量%的一導電性碳黑；及

3重量%至10重量%的一PVDF黏結劑，其中該重量%是以該第一混合物的總重量計，且其中該PVDF黏結劑具有一介於300,000至400,000間的重量平均分子量；及

一第二混合物，該第二混合物塗覆在該第一混合物上，該第二混合物包括：具有由 LiPF_6 所組成之包覆殼的微米級鋰金屬粒子、礦物油及一熱塑性黏結劑。

【第2項】 如請求項1所述之電容器，其中該導電支撐物為銅箔或鋁箔。

【第3項】 如請求項1所述之電容器，進一步包括：

一隔離物；

一陰極電極，該陰極電極與該隔離物耦合，該陰極電極包括 80 重量%至 95 重量%之源自於小麥粉的一鹼活化碳、3 重量%至 12 重量%的一氟化聚合物、及 1 重量%至 8 重量%的碳黑；及

在一非水性且非質子性溶劑中的一含無機鋰鹽電解質。

【第 4 項】 如請求項 3 所述之電容器，其中該含無機鋰鹽電解質為 LiPF_6 ，及該非水性且非質子性溶劑是主要由碳酸仲乙酯、碳酸二甲酯、丙酸甲酯與少量碳酸氟化仲乙酯所形成的一混合物。

【第 5 項】 如請求項 4 所述之電容器，其中該 LiPF_6 的濃度為 0.8 M 至 1.5 M，及該非水性且非質子性溶劑是由碳酸仲乙酯：碳酸二甲酯：丙酸甲酯以 20：20：60 (體積%)的比例且追加 3 重量%至 8 重量%之碳酸氟化仲乙酯所形成的一混合物。

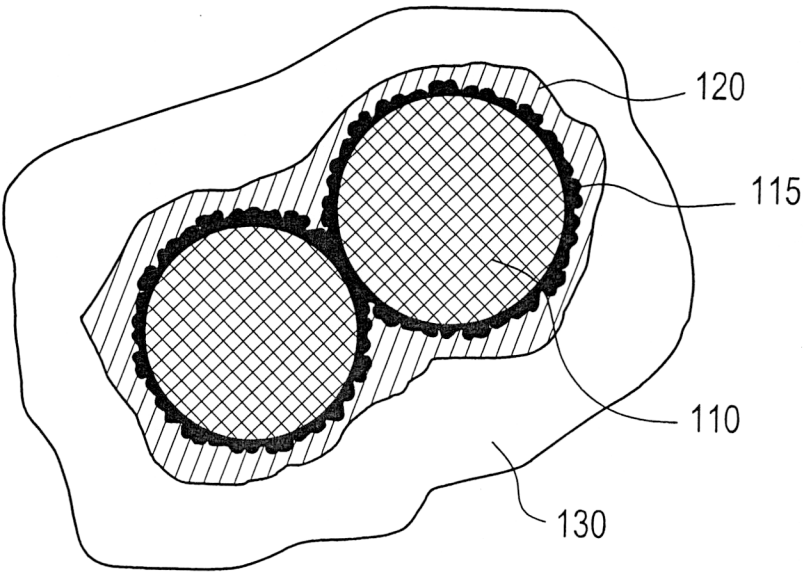
【第 6 項】 如請求項 1 所述之電容器，其中相較於具有一由一重量平均分子量高於 480,000 之 PVDF 黏結劑所製成之陽極的一相同電容器而言，該電容器在 100 C 倍率下具有一介於 15 W/l 至 50 W/l 間的較高工作功率密度。

【第 7 項】 一種使用如請求項 1 所述之電容器的方法，包括：

使該電容器放電以 100 C 的倍率來提供 15 W / l 至 50 W / l 的一功率密度。

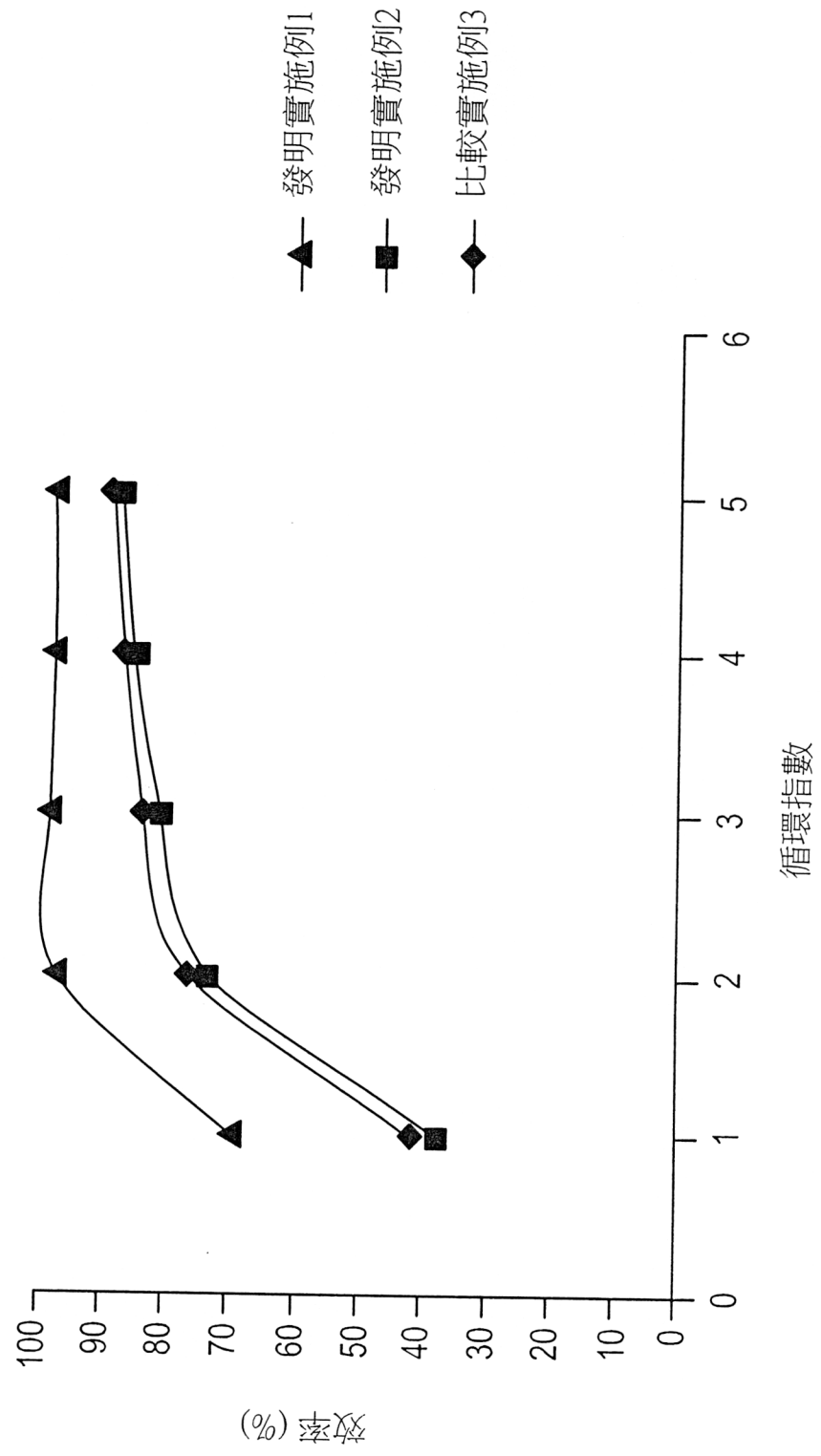
【第 8 項】 如請求項 7 所述之方法，進一步包括結合以下裝置中之至少一者使該電容器放電：一交通工具、一電器用品、一消費電子裝置、一電力網系統的一構件或上述裝置之組合物。

圖式

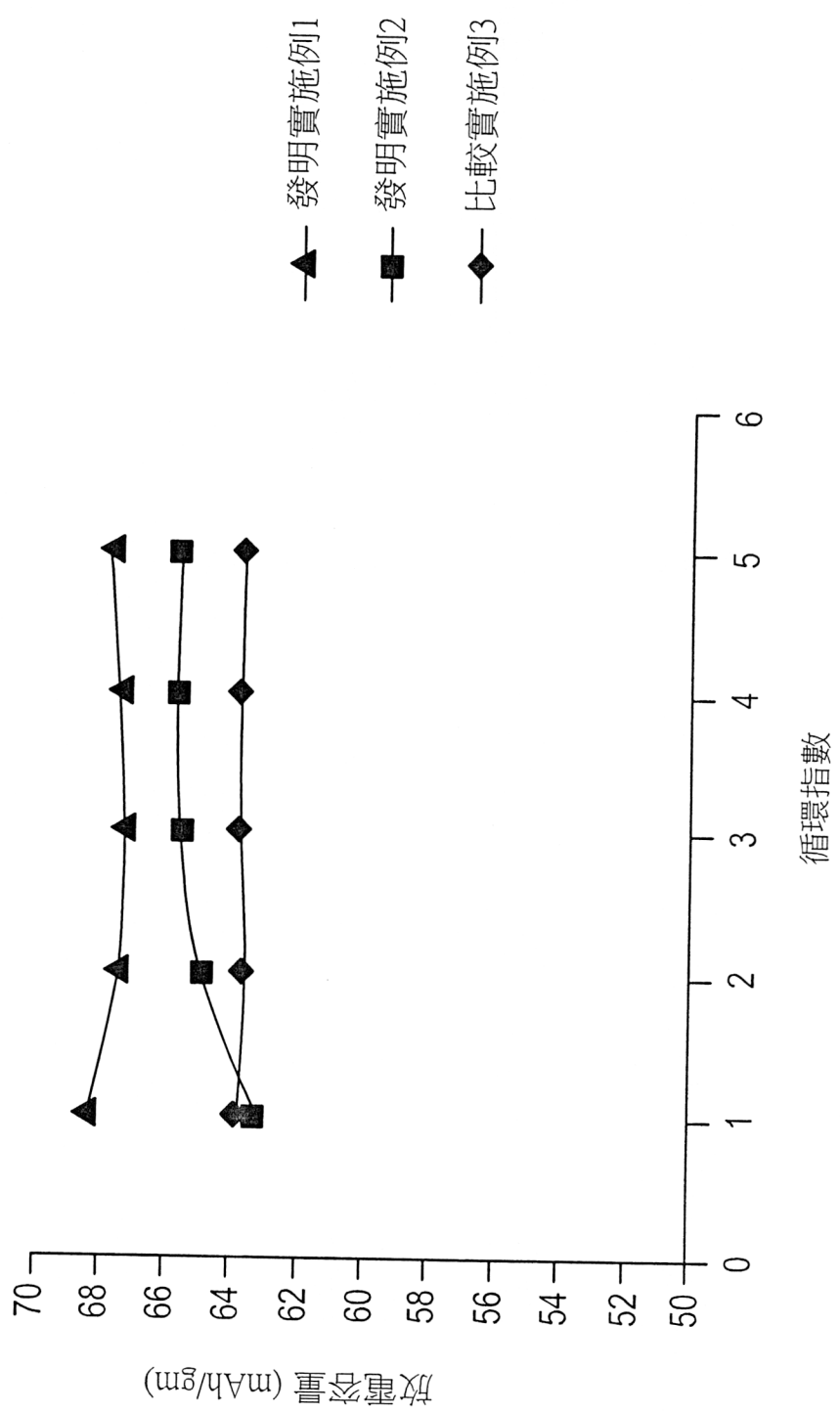


第1圖

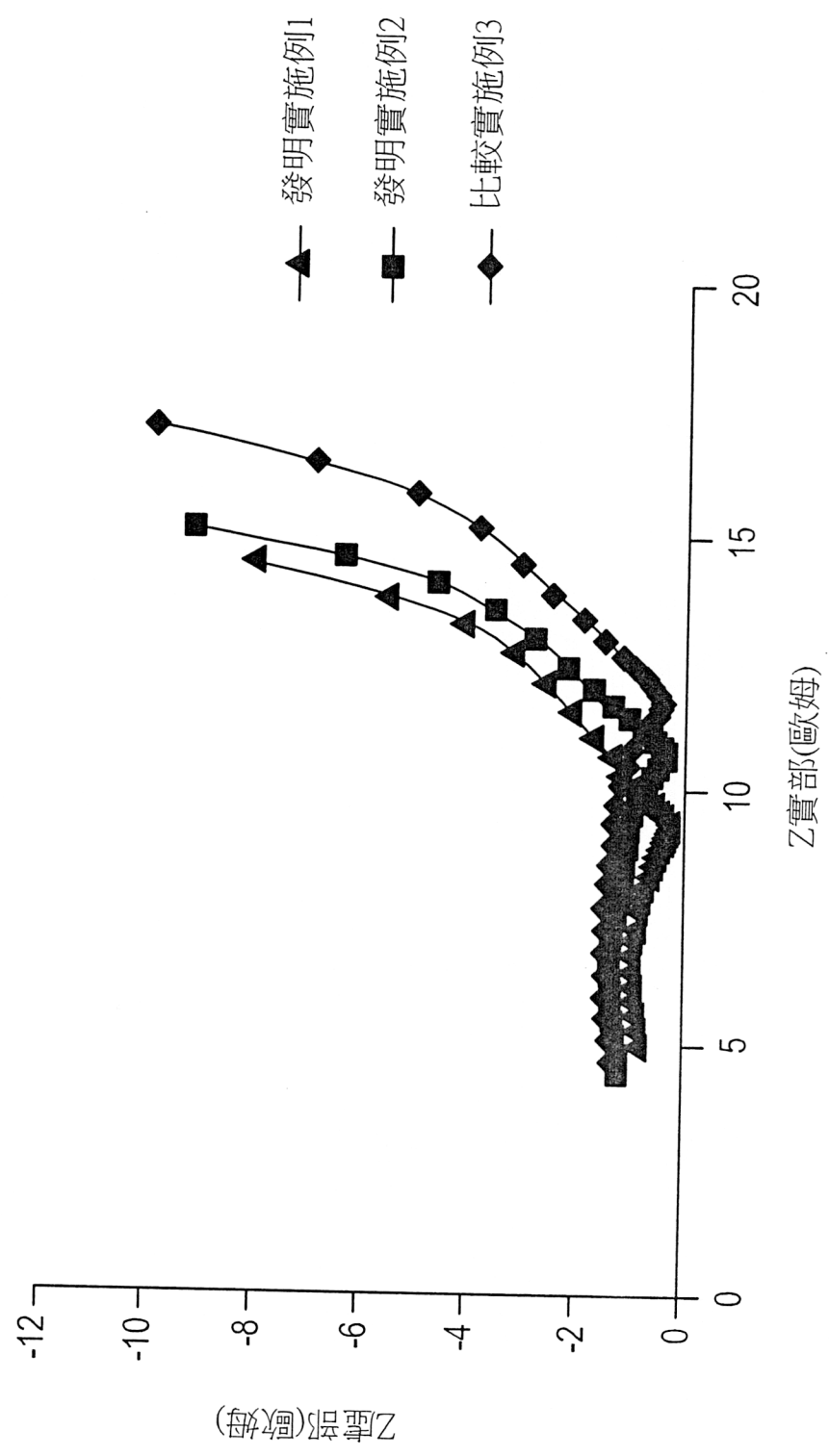
第2圖



第3圖



第4圖



第5圖

