

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101595541 B

(45) 授权公告日 2012. 02. 15

(21) 申请号 200780038879. 7

H01G 9/155(2006. 01)

(22) 申请日 2007. 10. 17

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

60/852, 459 2006. 10. 17 US

JP 2005132696 A, 2005. 05. 26,

US 2005014643 A1, 2005. 01. 20,

CN 1753116 A, 2006. 03. 29,

US 6198623 B1, 2001. 03. 06,

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 04. 17

审查员 车晓璐

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/081698 2007. 10. 17

(87) PCT申请的公布数据

W02008/049037 EN 2008. 04. 24

(73) 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 钟黎君 习笑梅

(74) 专利代理机构 北京派特恩知识产权代理事

务所(普通合伙) 11270

代理人 张颖玲 武晨燕

(51) Int. Cl.

H01G 4/008(2006. 01)

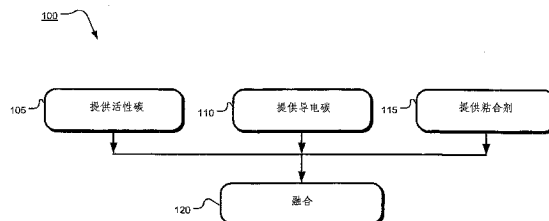
权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 2 页

(54) 发明名称

用于能量存储装置的电极及其制备方法

(57) 摘要

通过融合或混合活性炭、任选的导电碳、和粘合剂的混合物制备活性电极材料颗粒。在选择的实施方式中,活性炭颗粒具有约 70 和 98 重量百分比之间的微孔活性炭颗粒和约 2 和 30 重量百分比之间的介孔活性炭颗粒。任选地,少量导电颗粒,例如导电碳颗粒,可以被使用。在一实施方式中,粘合剂是惰性的。该电极材料可附着于(attached to)集电器以获得在各种能量存储装置中使用的电极,包括双层电容器。



1. 一种制备活性电极材料的方法,该方法包含:

提供活性碳,所述活性碳具有占活性碳总量 70 和 98 重量百分比之间的微孔活性碳颗粒和占活性碳总量 2 和 30 重量百分比之间的介孔活性碳颗粒;

提供粘合剂;和

混合活性碳和粘合剂以获得混合物;

其中,微孔活性碳颗粒是指含有超过 50%的孔为具有小于 2 纳米的孔径的微孔的活性碳颗粒;介孔活性碳颗粒是指含有超过 50%的孔为具有 2 纳米到 50 纳米的孔径的介孔的活性碳颗粒。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述提供活性碳的操作包含提供活性碳,所述活性碳具有占活性碳总量 80 和 98 重量百分比之间的微孔活性碳颗粒和占活性碳总量 2 和 20 重量百分比之间的介孔活性碳颗粒。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述提供活性碳的操作包括提供占混合物 80 和 97 重量百分比之间的活性碳总量,所述提供粘合剂的操作包括提供占混合物 3 和 20 重量百分比之间的粘合剂。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,进一步包含导电颗粒。

5. 根据权利要求 4 所述的方法,其中所述导电颗粒包含导电碳。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述混合的操作包括干混所述活性碳和粘合剂。

7. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述混合的操作在没有加工添加剂的情况下进行。

8. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述混合的操作在有加工添加剂的情况下进行。

9. 根据权利要求 1 所述的方法,进一步包含由所述混合物形成电极薄膜。

10. 一种电极,包含:

集电器;和

附着于集电器的活性电极材料薄膜,其中活性电极材料包含活性碳,该活性碳具有占活性碳总量 70 和 98 重量百分比之间的微孔活性碳颗粒和占活性碳总量 2 和 30 重量百分比之间的介孔活性碳颗粒;

其中,微孔活性碳颗粒是指含有超过 50%的孔为具有小于 2 纳米的孔径的微孔的活性碳颗粒;介孔活性碳颗粒是指含有超过 50%的孔为具有 2 纳米到 50 纳米的孔径的介孔的活性碳颗粒。

11. 根据权利要求 10 所述的电极,其中活性电极材料包括活性碳和粘合剂,其中所述活性碳总量占薄膜的重量百分比在 80 和 97 之间,粘合剂占薄膜的重量百分比在 3 和 20 之间。

12. 根据权利要求 10 所述的电极,其中所述活性电极材料由活性碳和粘合剂的混合物形成。

13. 一种电化学双层电容器,包含:

第一电极,包含第一集电器和第一活性电极材料薄膜,该第一薄膜包含第一表面和第二表面,第一集电器附着于第一薄膜的第一表面,其中,第一薄膜包含活性碳,该活性碳具有占活性碳总量 70 和 98 重量百分比之间的微孔活性碳颗粒和占活性碳总量 2 和 30 重量百分比之间的介孔活性碳颗粒;

第二电极,包含第二集电器和第二活性电极材料薄膜,该第二薄膜包含第三表面和第四表面,第二集电器附着于第二薄膜的第三表面;

多孔分隔器,布置在第一薄膜的第二表面和第二薄膜的第四表面之间;

容器;

电解液;

其中:

第一电极、第二电极、多孔分隔器和电解液被布置于容器内;

第一薄膜至少部分地浸入电解液;

第二薄膜至少部分地浸入电解液;

多孔分隔器至少部分地浸入电解液;

第一和第二薄膜中的每一个包括碳和粘合剂的混合物,第一和第二薄膜最终铁含量等于或不超过一百万分之 20;

其中,微孔活性炭颗粒是指含有超过 50%的孔为具有小于 2 纳米的孔径的微孔的活性炭颗粒;介孔活性炭颗粒是指含有超过 50%的孔为具有 2 纳米到 50 纳米的孔径的介孔的活性炭颗粒。

14. 根据权利要求 13 所述的电容器,其中所述第一和第二薄膜通过导电粘合剂层附着于相应的集电器。

15. 根据权利要求 13 所述的电极,其中所述活性电极材料包括活性炭和粘合剂,其中活性炭总量占第一薄膜的重量百分比在 80 和 97 之间,粘合剂占第一薄膜的重量百分比在 3 和 20 之间。

16. 根据权利要求 13 所述的电容器,其中所述活性电极材料由活性炭和粘合剂的混合物形成。

用于能量存储装置的电极及其制备方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 Linda Zhong 和 Xiaomei Xi 于 2006 年 10 月 17 日申请的美国临时申请 60/852, 459 的权益, 据此其通过引用并入本申请, 如同这里已全部陈述。

背景技术

[0003] 大体上, 本发明涉及电极和电极的制造。更具体地, 本发明涉及能量存储装置中使用的电极, 例如电化学双层电容器和混合动力电容器以及电池装置。

[0004] 电极广泛用于很多存储电能的装置, 包括原 (不可再充电的) 电池、蓄 (可再充电的) 电池、燃料电池、和电容器。电能存储装置的重要特性包括能量密度、功率密度、最大充电率和放电率、内部泄漏电流、等效串联电阻 (ESR)、和 / 或耐久性, 即, 经受多次充电 - 放电循环的能力。由于一些原因, 双层电容器, 也称为超级电容器, 在很多能量存储应用中得到了普及。原因包括双层电容器适用于高功能密度 (在充电和放电两种模式中)、和相比于传统可再充电电池双层电容器的长使用寿命。

[0005] 通常, 使用双层电容器是将它们的能量存储元件电极浸入电解液 (电解质溶液) 中。同样地, 浸入并浸透电解液的多孔分隔器可以确保电极不彼此接触, 防止电流在电极之间直接流动。同时, 多孔分隔器允许离子电流通过电解液在电极之间双向流动。如下论述, 在固体电极和电解液之间的界面形成电荷的双层。

[0006] 当对双层电容器的一对电极之间施加电压时, 电解液中存在的离子被吸引到带相反电荷的电极的表面, 并向该电极迁移。这样, 带相反电荷的离子层被建立, 并保持在每个电极表面附近。电能被存储在这些离子层和相应电极表面的电荷层之间的电荷分离层中。事实上, 该电荷分离层基本上相当于静电电容器。静电能也可以通过电压诱导的电场影响下电解质溶液的分子的取向和排列被存储在双层电容器中。然而, 这种能量存储模式是次要的。

[0007] 与传统电容器相比, 相对于它们的体积和重量, 双层电容器具有高电容。对这些体积和重量效率, 有两个主要原因。第一, 电荷分离层非常窄。通常, 它们的宽度在纳米级。第二, 电极可以由多孔材料制取, 该多孔材料每单位体积具有非常大的有效表面积。因为电容与电极面积成正比, 并与电荷分离层的宽度成反比, 所以大的有效表面积和窄电荷分离层的组合效应使得与类似尺寸和重量的传统电容器的电容相比, 其电容非常高。双层电容器的高电容允许电容器接收、存储和释放大量的电能。

[0008] 电容器中存储的电能通过众所周知的公式确定:

$$E = \frac{C * V^2}{2} \quad (1)$$

[0010] 该公式中, E 表示存储的能量, C 代表电容, V 是电荷电容器的电压。这样, 电容器中可以存储的最大能量 (E_m) 由下式确定:

[0011]

$$E_m = \frac{C \cdot V_r^2}{2}, \quad (2)$$

[0012] 其中, V_r 代表电容器的额定电压。由此可见, 电容器的能量存储能力取决于 (1) 它的电容, 和 (2) 它的额定电压。因此, 提高这两个参数对电容器效率可能是重要的。

发明内容

[0013] 经过多次充电 - 放电循环, 能量存储装置的电解质内的离子可以在能量存储装置的电极内迁移。随着时间的进行, 离子可能被困在电极的孔 (例如, 微孔) 内, 并无法用于进一步的充电 - 放电循环。电极的局部区域内可用离子的减少导致在电极的该区域内出现“局部电解液供应不足”的状况。当电极的区域失去该区域内离子的可用性, 能量存储装置的效率降低。需要提高能量存储装置的可靠性和耐久性, 正如由充电 - 放电循环的次数确定的, 使能量存储装置能够在工作特性无显著衰退的情况下运行。另外, 需要提供使用这些电极的能量存储装置。

[0014] 微孔和介孔活性炭被共同使用。介孔活性炭为电解液 (和电解液中的离子) 提供过量的容量。而微孔活性炭具有用于电解液和离子的较小容量。这样, 当离子由于微孔活性炭而不可用时, 介孔活性炭可以在局部区域内提供额外的电解液以为充电 - 放电循环提供额外的离子。

[0015] 例如, 在双层电容器中, 局部电解液供应不足能导致电容减弱, 其中双层电容器的电容经过多次充电 - 放电循环后降低。需要提高能量存储装置双层电容器的可靠性和耐久性, 正如由充电 - 放电循环的次数确定的, 使双层电容器能够在工作特性 (例如, 电容) 无显著衰退的情况下运行。因为用于特定应用的双层电容器的寿命终止可定义为在该应用中达到了无法接受的电容水平, 因此减缓电容减弱可直接增加双层电容器的寿命。

[0016] 各种实施方式在这里是指方法、电极、电极组件、和电装置, 所述电装置可以涉及或可以满足上述的一种或多种要求。这里公开的一示例实施方式是一种制备活性电极材料颗粒的方法。根据该方法, 活性炭颗粒、任选的导电碳、和粘合剂可以被混合。在此, 活性炭可以包含约 70 和 98 重量百分比之间的微孔活性炭颗粒和约 2 和 30 重量百分比之间的介孔活性炭颗粒。在此, 任选的导电颗粒可以包括导电碳材料, 例如碳黑、石墨、碳纤维、碳纳米管等等。

[0017] 根据一些可选择的方式, 粘合剂是电化学惰性粘合剂, 例如聚四氟乙烯 (PTFE)。惰性粘合剂的比例可以在约 3 和约 20 重量百分比之间, 在其他一些例子中在约 9 和约 11 重量百分比之间, 或者可以是, 例如, 约 10 重量百分比。根据一些方式, 在合成混合物中任选的导电颗粒的比例可以在约 0 和约 15 重量百分比之间, 一些例子中不超过约 0.5 重量百分比。根据进一步的可选的方式, 活性炭、任选的导电碳、和粘合剂的混合可以通过干混这些组分进行。根据一些进一步的可选方式, 该混合可以通过对活性炭、任选的导电碳、和粘合剂施加无油润滑的高剪切力技术实现。还根据进一步的可选方式, 活性电极材料薄膜可以由这里所述制备的活性电极材料颗粒制取。薄膜可附着于集电器并用在各种电装置中, 例如, 在双层电容器中。其他可用的粘合剂包括, 但不限于, 聚偏二氟乙烯 (PVDF)、聚乙烯 (PE)、高分子量聚乙烯 (HMWPE)、超高分子量聚乙烯 (UHMWPE)、聚丙烯 (PP)、羧甲基纤维素

(CMC)、聚乙烯苯酚、聚乙烯吡咯烷酮、聚醋酸乙烯酯、聚乙烯醇、和聚乙炔。

[0018] 在一实施方式中,一种制备活性电极材料颗粒的方法,可以包括提供活性碳,该活性碳具有在约 70 和 98 重量百分比之间的微孔活性碳颗粒和在约 2 和 30 重量百分比之间的介孔活性碳颗粒;提供粘合剂;混合活性碳和粘合剂以获得混合物。该方法可选择进一步包括提供导电颗粒,例如导电碳颗粒。在一实施方式中,粘合剂可以是或可以包括 PTFE。在一实施方式中,混合的操作(operation)可以包括干混活性碳、导电碳和粘合剂。在一实施方式中,混合的操作可以在没有加工添加剂的情况下进行。在另一实施方式中,混合的操作可以在具有一种或多种加工添加剂的情况下进行。

[0019] 在一实施方式中,电极可以包括集电器、和附着于集电器的活性电极材料薄膜,其中活性电极材料可以包括活性碳颗粒,该颗粒具有约 70 和 98 重量百分比之间的微孔活性碳颗粒和约 2 和 30 重量百分比之间的介孔活性碳颗粒。活性电极材料进一步包括粘合剂。活性电极材料也可以包括导电颗粒,例如导电碳颗粒。在一实施方式中,活性碳可以具有约 80 和 98 重量百分比之间的微孔活性碳颗粒和约 2 和 20 重量百分比之间的介孔活性碳颗粒。在另一实施方式中,活性碳可以具有约 85 和 95 重量百分比之间的微孔活性碳颗粒和约 5 和 15 重量百分比之间的介孔活性碳颗粒。

[0020] 在一实施方式中,电化学双层电容器可以包括第一电极,该第一电极包含第一集电器和第一活性电极材料薄膜,该第一薄膜包含第一表面和第二表面,该第一集电器附着于第一薄膜的第一表面;第二电极,该第二电极包含第二集电器和第二活性电极材料薄膜,该第二薄膜包含第三表面和第四表面,该第二集电器附着于第二薄膜的第三表面;多孔分隔器,布置在第一薄膜的第二表面和第二薄膜的第四表面之间;容器;电解液;其中:第一电极、第二电极、多孔分隔器、和电解液被布置于容器内;第一薄膜至少部分地浸入电解液;第二薄膜至少部分地浸入电解液;多孔分隔器至少部分地浸入电解液;第一和第二薄膜中的每一个可以包括含有活性碳的混合物,其中活性碳具有约 70 和 98 重量百分比之间的微孔活性碳颗粒和约 2 和 30 重量百分比之间的介孔活性碳颗粒。在一实施方式中,电极薄膜可进一步包括导电颗粒,例如导电碳。在一实施方式中,电极薄膜可进一步包括粘合剂。在一实施方式中,薄膜通过导电粘合剂层附着于相应的集电器。

[0021] 参照接下来的说明、附图和附属的权利要求,本发明的这些和其他特征和方式将被更好地理解。

附图说明

[0022] 图 1 阐述根据一些方式制备活性电极材料的工艺的经选择的操作;和

[0023] 图 2 阐述可用于超级电容器中的各电极组件的横截面图,包括子部分图 2A 和 2B。

具体实施方式

[0024] 在本文件中,单词“实施方式”和“变体(variant)”可被用作表示特定的仪器、工艺、或生产制品,而不必总是表示一个和相同的仪器、工艺、或生产制品。因此,用于某处或上下文中的“一实施方式”(或类似的表述)可表示一种特定的仪器、工艺、或生产制品;并且,不同地方的相同或类似的表述既可以表示相同的也可以表示不同的仪器、工艺、或生产制品。类似地,用于一个地方或上下文中的“一些实施方式”、“某些实施方式”、或类似的表

述可以表示一种或多种特定的仪器、工艺、或生产制品；不同地方或上下文中的相同或类似的表述可以表示相同或不同的仪器、工艺、或生产制品。术语“可选的实施方式”和类似的短语被用来表示许多不同的可能的实施方式中的一个。可能的实施方式的数量不必受限于两个或任意其他数量。实施方式描述为“示例”或“可作示例的”是指该实施方式被用作实例。该描述不必表示该实施方式是优选的实施方式；一般，该实施方式可以但不必是优选的实施方式。

[0025] 术语“活性电极材料”和类似短语表示可提供或增强电极功能的材料，其不仅仅是提供大致与电极可见外表面的尺寸相近的接触或活性区域。在双层电容器电极中，例如，活性电极材料薄膜包括高孔隙率颗粒，以至于暴露于电解液（电极浸入在其中）的电极的表面积可被大幅增加至超过可见外表面的面积；实际上，暴露于电解液的表面积取决于由活性电极材料制成的薄膜的体积。

[0026] 单词“薄膜”的意思类似于单词“层”和“薄片”的意思；单词“薄膜”不必暗示特定的材料厚薄。当用于说明制备活性电极材料薄膜时，术语“粉末”、“颗粒”、和类似术语是指多个小颗粒。正如本领域技术人员所知，微粒状材料经常是指粉末、颗粒、微粒、粉尘、或其他名称。因此，整个文件中对碳和粘合剂粉末的含义不局限于所述的实施方式。

[0027] 本文件中，“粘合剂”是用来表示能够为这里的碳提供粘合的聚合物、共聚物、和类似的超高分子量物质。这些物质常用作粘合剂，以促进松散组装的微粒状材料之间的结合，即，活性填充材料，所述活性填充材料在特定的应用中实现一些有用的功能。

[0028] 单词“压延机”、“钳子”、“层压机”、和类似术语是指适用于压和压缩的装置。压可以但不必使用辊进行。当用作动词时，“压延机”和“层压机”是指用压的方式加工，其可以但不必包括辊。正如这里使用的，混合或融合可表示包括把组分置于一起形成混合物的加工。高剪切或高冲击力可以但不必用于该混合。在此能够用来制备 / 混合干粉的实例设备可以以非限制性地方式包括：球磨机，电磁球磨机，盘式磨粉机，针磨机，高能冲击研磨机，流能冲击研磨机，反向喷管喷射磨机，流化床喷射磨机，锤式粉碎机，弗里茨 (fritz) 磨粉机，韦林氏 (Warring) 搅拌器，滚磨机，机械扩散处理机（例如，细川微粉融合系统 (Hosokawa AMS)），或冲击研磨机。

[0029] 其他和进一步的定义和定义的说明可以在整个文件中发现。这些定义意欲帮助理解本公开的内容和附属的权利要求，但是本发明的范围和精神不能被认为仅限于这些定义或说明书中描述的特定实例。

[0030] 参照附图，现在将通过数个实施方式详细说明本发明。在附图和说明书中使用相同的附图标记以表示相同或基本上相同的部分或操作。附图是简化的形式，而不是精确的尺寸。仅仅为了方便和清楚，方向术语，例如顶部、底部、左、右、上、下、在... 上方、在... 上面、在... 下方、在... 下面、后面、和前面可以结合附图使用。这些和类似的方向术语不应被认为限制本发明的范围。

[0031] 更详细地参照附图，图 1 阐述制备活性电极材料的干式工艺 100 的经选择的操作。尽管该工艺操作基本上被连续地描述，但某些操作也可以以替换次序、一起或并行、流水线形式、或其它的方式进行。没有特定要求操作应当以说明书所列的相同次序进行，除非明确说明，换句话说，除非是上下文清楚地说明或内在需要的。并不是所有图示的操作都是严格必须的，同时其它任选的操作可以加入工艺 100 中。立即地，下面提供了工艺 100 的高水准

概述。在该概述之后,提供了工艺 100 的操作的更详细的说明和操作的变体。

[0032] 在操作 105 中,可提供不同多孔性的活性炭颗粒。对本申请而言,微孔是指活性炭中的孔具有小于 2 纳米的孔径,介孔是指活性炭中的孔具有 2 纳米到 50 纳米的孔径,大孔是指活性炭中的孔具有大于 50 纳米的孔径。块体 (bulk) 活性炭材料也可以被分为微孔活性炭材料、介孔活性炭材料、和大孔活性炭材料。微孔活性炭材料是指块体活性炭材料具有大部分的微孔(即,它的孔超过 50% 是微孔)。介孔活性炭材料是指块体活性炭材料具有大部分的介孔。大孔活性炭材料是指块体活性炭材料具有大部分的大孔。

[0033] 在操作 110 中,任选的导电颗粒,例如具有低污染水平和高导电性的导电碳颗粒或其它导电颗粒,可以被提供。在操作 115 中,可提供粘合剂。在一个或多个实施方式中,尽管如别处所述,这里可使用各种粘合剂中的一种或多种,但该粘合剂可包括聚四氟乙烯(也称为 PTFE 或商品名“Teflon®”)。在操作 120 中,活性炭、导电碳和粘合剂中的一种或多种可以被融合或混合;通常两种或多种可被一起混合。可选择地,在某些实施方式中这些组分中的一种或多种和/或操作可以被省略。

[0034] 现在,优选的和可供选择的工艺 100 中各个操作的更详细的说明被陈述。作为第一实例,操作 105 被首先描述,其中活性炭颗粒具有约 70 和 98 重量百分比之间的微孔活性炭颗粒和约 2 和 30 重量百分比之间的介孔活性炭颗粒。相比于具有更高百分率的微孔活性炭的活性炭颗粒,由具有约 70 和 98 重量百分比之间的微孔活性炭颗粒和约 2 和 30 重量百分比之间的介孔活性炭颗粒的活性炭颗粒制取的电极倾向于具有更好的电解液(电极浸入其中)及其中离子的活动性,以减少或防止局部电解液供应不足的发生。相应地,在一些实施方式中,操作 105 中提供的活性炭颗粒具有约 70 和 98 重量百分比之间的微孔活性炭颗粒和约 2 和 30 重量百分比之间的介孔活性炭颗粒。在一些更具体的实施方式中,操作 105 中提供的活性炭颗粒具有约 80 和 98 重量百分比之间的微孔活性炭颗粒和约 2 和 20 重量百分比之间的介孔活性炭颗粒。在另一实施方式中,操作 105 中提供的活性炭颗粒具有约 85 和 95 重量百分比之间的微孔活性炭颗粒和约 5 和 15 重量百分比之间的介孔活性炭颗粒。

[0035] 在操作 115 中,可提供粘合剂,例如:颗粒粉末状的 PTFE、和/或各种氟聚合物颗粒、聚丙烯、聚乙烯、共聚物、和/或其它聚合物混合物。已认定,惰性粘合剂例如 PTFE 的使用倾向于提高包括该惰性粘合剂的电极的操作电压。由于减少了和电极随后浸入的电解液之间的相互作用,该提高在某种程度上出现。在一实施方式中,PTFE 的代表性直径可以在 500 微米的范围内。

[0036] 在操作 120 中,活性炭颗粒和粘合剂颗粒可以被融合或混合在一起。在各种实施方式中,活性炭(包含上述的微孔活性炭和介孔活性炭)和粘合剂的比例可以如下:约 80 到约 97 重量百分比的活性炭,约 3 到约 20 重量百分比的 PTFE。任选的导电碳可以以约 0 到约 15 的重量百分比加入。实施方式可以包含约 89.5 百分比的活性炭、约 10 百分比的 PTFE、和约 0.5 百分比的导电碳。其它范围也在此处的范围之内。注意,这里所有的百分率都以重量表示,尽管以其它作基础的百分率也可以使用。优选地,混合物中含有低百分率的导电碳,因为提高导电碳的比例会倾向于降低电解液的击穿电压,在该电解液中由导电碳颗粒制成的电极随后被浸入(可供选择的电解液实例在下面陈述)。

[0037] 在工艺 100 的实施方式中,融合操作 120 可以是“干混”操作,即,活性炭、导电碳、

和 / 或粘合剂的融合是在没有向颗粒混合物中添加任何溶剂、液体、加工助剂、或类似物的条件下进行的。例如,干混可以在磨粉机、混合器或搅拌器(例如装备有高强度混合棒的 V- 搅拌器、或者下文中将进一步描述的其他可选的设备)内运行大约 1 到 10 分钟,直至形成均一的干燥混合物。在研读本文件后,本领域技术人员将认同,融合时间可以依据投料量、材料、颗粒尺寸、密度、以及其他特性而改变,可是在此仍然是在该范围之内。

[0038] 在另一实施方式中,融合操作 120 可以将活性碳、导电碳、和 / 或粘合剂与添加的任何溶剂、液体加工助剂、或类似物融合在一起。这些添加剂,例如,可能有助于形成电极薄膜,取决于最终用于成膜的工艺。例如,涂膜或挤出薄膜工艺可能需要一种或多种添加剂以与其他材料融合或混合。

[0039] 如上所述,融合的干粉材料或其他融合的材料(例如,包括一种或多种干的或湿的添加剂)也可以或选择性地使用其他设备被成形 / 混合 / 融合。这些设备可被用于制备 / 混合干粉或其他材料,所述设备可包括,非限制性地,例如:多种搅拌器,包括旋转搅拌器和 warring 搅拌器,及多种磨粉机,包括球磨机、电磁球磨机、盘式磨粉机,针磨机,高能冲击研磨机,流能冲击研磨机,反向喷管喷射磨机,流化床喷射磨机,锤式粉碎机,fritz 磨粉机,滚磨机、机械扩散处理机(例如, Hosokawa AMS),或冲击研磨机。在实施方式中,干粉材料可以使用无油润滑的高剪切或高冲击力技术干混。在实施方式中,高剪切或高冲击力可以由磨粉机提供,例如上述磨粉机中的一种。干粉材料或其他融合材料可被加入磨粉机中,然后在所述磨粉机中,高速和 / 或高强度能够被应用或施加在干粉材料上,以实现高剪切或高冲击应用于干粉材料或其他融合材料中的粘合剂。在干混过程中出现的剪切或冲击力可对粘合剂产生物理影响,导致粘合剂与材料中的其他颗粒相粘合。

[0040] 此外,虽然在这里公开的生产某些电极薄膜的一些实施方式中,添加剂,例如溶剂、液体、和类似物,不是必须使用的,但是一定数量的杂质,例如水分,可被活性电极材料从周围环境中吸收。研读本文件后,本领域技术人员将理解,此处公开的实施方案和工艺中使用的干燥颗粒,在由颗粒制造者作为干燥颗粒提供之前,自身也可以使用添加剂进行预处理,因此,含有一种或多种预处理残留物。由于这些原因,此处公开的一个或多个实施方案和工艺在最终电解液浸渍前可在某一时刻使用干燥处理,以便去除或减少前述的预处理残留物和杂质。即使在一次或多次干燥处理后,痕量的水分、残留物和杂质也可能存在于活性电极材料及其制成的电极薄膜内。

[0041] 应注意的是,用于生产活性电极材料和 / 或薄膜的干混、干燥颗粒、和其他干燥材料和工艺不排除使用除干燥工艺以外的其他工艺,例如,这可以在颗粒和薄膜干燥后实现,所述颗粒或薄膜可以是使用了加工助剂、液体、溶剂、或类似物制备的。

[0042] 通过与工艺 100 相似的工艺获得的产品可被用于制备电极薄膜。然后,该薄膜可以被结合在集电器上,例如由铝或另一导体制成的箔。集电器可以是连续的金属箔、金属丝网、或无纺金属织物。金属集电器为电极薄膜提供连续的电导基质。集电器在连接前可进行预处理,以增强其粘附性能。集电器的预处理可包括机械粗加工、化学点蚀、和 / 或使用表面活化处理,例如电晕放电、活性等离子体、紫外线、激光、或本领域技术人员已知的高频处理方法。在一实施方式中,电极薄膜可通过导电粘合剂的中间层与集电器结合,所述导电粘合剂为本领域技术人员所熟知。

[0043] 在一实施方式中,由工艺 100 得到的产品可以与加工助剂混合,以获得浆状混合

物,所述浆状混合物被本领域技术人员用于在集电器上涂敷电极薄膜(即,涂布工艺)。然后,浆料可被沉积在集电器的一面或双面上。在干燥处理后,活性电极材料的一层薄膜或多层薄膜可在集电器上成形。带有薄膜的集电器可被压延一次或多次,以压实薄膜并提高薄膜至集电器的粘附力。

[0044] 在一实施方式中,由工艺 100 得到的产品可与加工助剂混合,以获得糊状材料。然后,糊状材料可被挤压、形成薄膜,并沉积在集电器的一面或双面上。在干燥处理后,活性电极材料的一层薄膜或多层薄膜可在集电器上成形。具有干燥薄膜的集电器可被压延一次或多次,以压实薄膜并提高薄膜至集电器的粘附力。

[0045] 在另一实施方式中,通过工艺 100 得到的产品中,粘合剂颗粒可以包括热塑性或热固性颗粒。通过工艺 100 得到的、含有热塑性或热固性颗粒的产品可被用于制备电极薄膜。然后,这种薄膜可以与集电器,例如由铝或另一导体制成的箔,结合。薄膜可以在加热的压延仪器中与集电器结合。集电器在结合之前可以进行预处理,以增强其粘附性能。集电器的预处理可以包括机械粗加工、化学点蚀、和 / 或使用表面活化处理,例如电晕放电、活性等离子体、紫外线、激光、或本领域技术人员已知的高频处理方法。

[0046] 其他采用或不采用添加剂的活性电极材料薄膜成形、以及将薄膜附着于集电器的方法也可以使用。

[0047] 图 2,包括子部分图 2A 和 2B,以一高级的方式 (in a high level manner) 阐述了可用于超级电容器或双层电容器中的电极组件 200 的各横截面图。在图 2A 中,组件 200 的元件按以下顺序排列:第一集电器 205,第一活性电极薄膜 210,多孔分隔器 220,第二活性电极薄膜 230,和第二集电器 235。在一些实施方式中,可以在集电器 205 与电极薄膜 210 结合之前,将导电粘合剂层(未显示)布置到集电器 205 上(或类似地布置在与薄膜 230 相对应的集电器 235 上)。在图 2B 中,相对于集电器 205 显示薄膜 210 与 210A 组成的双层,相对于集电器 235 显示双层 230、230A。这样,双层电容器被形成,即,每一个集电器的两面都附着有碳薄膜。也可以进一步包括多孔分隔器 220A,特别是胶质缠绕(jellyroll)应用,该多孔分隔器 220A 附着于顶部薄膜 210A 或邻接顶部薄膜 210A 布置,如图所示,也可以附着于底部薄膜 230A 或邻接底部薄膜 230A 布置(未显示)。薄膜 210 和 230(以及 210A 和 230A,如果用的话)可以用活性电极材料颗粒制成,所述活性电极材料颗粒由结合图 1 所描述的工艺 100 获得。使用电极组件 200 的可作示例的双层电容器可进一步包括电解液和容器,例如,密封罐,所述密封罐容纳电解液。组件 200 可被布置在容器(罐)内,并浸入电解液。在许多实施方式中,集电器 205 和 235 可用铝箔制成,多孔分隔器 220 可以用一种或多种陶瓷、纸、聚合物、聚合物纤维、玻璃纤维制成,在一些实施例中电解质溶液可以包括 1.5M 的四甲基四氟硼酸铵的有机溶液,例如聚碳酸酯(PC)或乙腈溶剂。可选的电解液实例如下所示。

[0048] 下述是几个非限制性的含水电解液的实例,所述电解液可用于双层电容器或超级电容器:1 摩尔硫酸钠 Na_2SO_4 ; 1 摩尔高氯酸钠 NaClO_4 ; 1 摩尔氢氧化钾 KOH; 1 摩尔氯化钾 KCl; 1 摩尔高氯酸 HClO_4 ; 1 摩尔硫酸 H_2SO_4 ; 1 摩尔氯化镁 MgCl_2 ; 以及,1 摩尔的 $\text{MgCl}_2/\text{H}_2\text{O}$ /乙醇的混合水溶液。一些非限制性的、可用于电容器的非水的质子惰性的电解液溶剂包括:乙腈; γ -丁内酯;二甲氧基乙烷;N, N, -二甲基甲酰胺;六甲基磷酰三胺;碳酸丙烯酯;碳酸二甲酯;四氢呋喃;2-甲基四氢呋喃;二甲基亚砷;亚硫酸二甲酯;环丁砜;硝基甲烷;以

及二氧戊环。此外,可用在质子惰性溶剂中的一些电解质盐的非限制性实例包括:四烷基铵盐(例如:四氟硼酸四乙基铵, $(C_2H_5)_4NBF_4$;四氟硼酸甲基三乙基铵, $(C_2H_5)_3CH_3NBF_4$;四氟硼酸四丁基铵, $(C_4H_9)_4NBF_4$;和六氟磷酸四乙基铵, $(C_2H_5)_4NPF_6$);四烷基磷盐(例如:四氟硼酸四乙基磷 $(C_2H_5)_4PBF_4$;四氟硼酸四丙基磷 $(C_3H_7)_4PBF_4$;四氟硼酸四丁基磷 $(C_4H_9)_4PBF_4$;四氟硼酸四己基磷 $(C_6H_{13})_4PBF_4$;六氟磷酸四乙基磷 $(C_2H_5)_4PPF_6$;和三氟甲基磺酸四乙基磷 $(C_2H_5)_4PCF_3SO_3$);以及锂盐(例如:四氟硼酸锂 $LiBF_4$;六氟磷酸锂 $LiPF_6$;三氟甲基磺酸锂 $LiCF_3SO_3$)。此外,一些可用的自由离子液体溶剂包括:1-乙基-3-甲基咪唑二(五氟乙基磺酰基)酰亚胺 EMIMBeTi;1-乙基-3-甲基咪唑二(三氟甲基磺酰基)酰亚胺 EMIMIm;1-乙基-3-甲基咪唑啉双(三氟甲基磺酰基)亚胺 (EMIIIm);1-乙基-3-甲基咪唑二(五氟乙基磺酰基)酰亚胺 (EMIBeti);EMIMethide;1,2-二甲基-3-丙基咪唑二(三氟甲基磺酰基)酰亚胺 (DMPIIm);1,2-二甲基-3-丙基咪唑二(五氟乙基磺酰基)酰亚胺 (DMPIBet);1,2-二甲基-3-丙基咪唑甲基化物 (DMPI Methide);1-丁基-3-甲基咪唑二(三氟甲基磺酰基)酰亚胺 (BMIIIm);1-丁基-3-甲基咪唑二(五氟乙基磺酰基)酰亚胺 (BMIBeti);1-丁基-3-甲基咪唑甲基化物 (BMIMethide);1-N-丙基-3-甲基吡啶二(三氟甲基磺酰基)酰亚胺 (PMPIm);和1-N-丁基-3-甲基吡啶二(三氟甲基磺酰基)酰亚胺 (BMPIIm)。用作阴离子的实例包括:二(三氟甲基磺酰基)酰亚胺 $(CF_3SO_2)_2N^-$;二(全氟乙基磺酰基)酰亚胺 $(C_2F_5SO_2)_2N^-$;和三(三氟甲基磺酰基)甲基 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 。以及,用作阳离子的实例包括:EMI:1-乙基-3-甲基咪唑;DMPI:1,2-二甲基-3-丙基咪唑;BMI:1-丁基-3-甲基咪唑;PMP:1-N-丙基-3-甲基吡啶;和BMP:1-N-丁基-3-甲基吡啶。

[0049] 电极产品可用于超级电容器或双层电容器和/或其他电能存储装置,所述电极产品包括附着于集电器的活性电极薄膜和/或多孔分隔器。

[0050] 在一些使用工艺 100 的实施方式中,可提供高性能的超级电容器或双层电容器产品,所述工艺中使用的活性碳具有约 70 和 98 重量百分比之间的微孔活性碳颗粒和约 2 和 30 重量百分比之间的介孔活性碳颗粒,或者在一些例子中具有约 80 和 98 重量百分比之间的微孔活性碳颗粒和约 2 和 20 重量百分比之间的介孔活性碳颗粒,或者甚至是具有约 85 和 95 重量百分比之间的微孔活性碳颗粒和约 5 和 15 重量百分比之间的介孔活性碳颗粒。该产品可进一步包括约 10 重量百分比的粘合剂、以及约 0.5 重量百分比的导电颗粒,例如导电碳。

[0051] 本发明用于制备活性电极材料、这些材料的薄膜、用这些薄膜制成的电极、以及采用所述电极的双层电容器的方法在上文中已进行了非常详细的介绍。这是为了达到说明的目的。本发明的这些具体实施方式,不管是作为一个整体还是其具有的特征都不限制本发明的基本原则。尤其地,本发明不必限于用于制备电极的具体的组分材料及其比例。本发明也不必限于用于双层电容器的电极,也可扩展到其他电极应用。在此说明的具体特征可用于一些实施方式中,而不用于其他实施方式中,其不背离前述本发明的精神和范围。对上述的公开内容可进行很多额外的改进,这对本领域技术人员来说是可以理解的,在一些例子中,本发明的一些特征会在缺乏其他特征的情况下使用。因此,阐述的实例不能定义本发明和其要求法律保护的范围,保护范围见权利要求及其所描述的等同物。

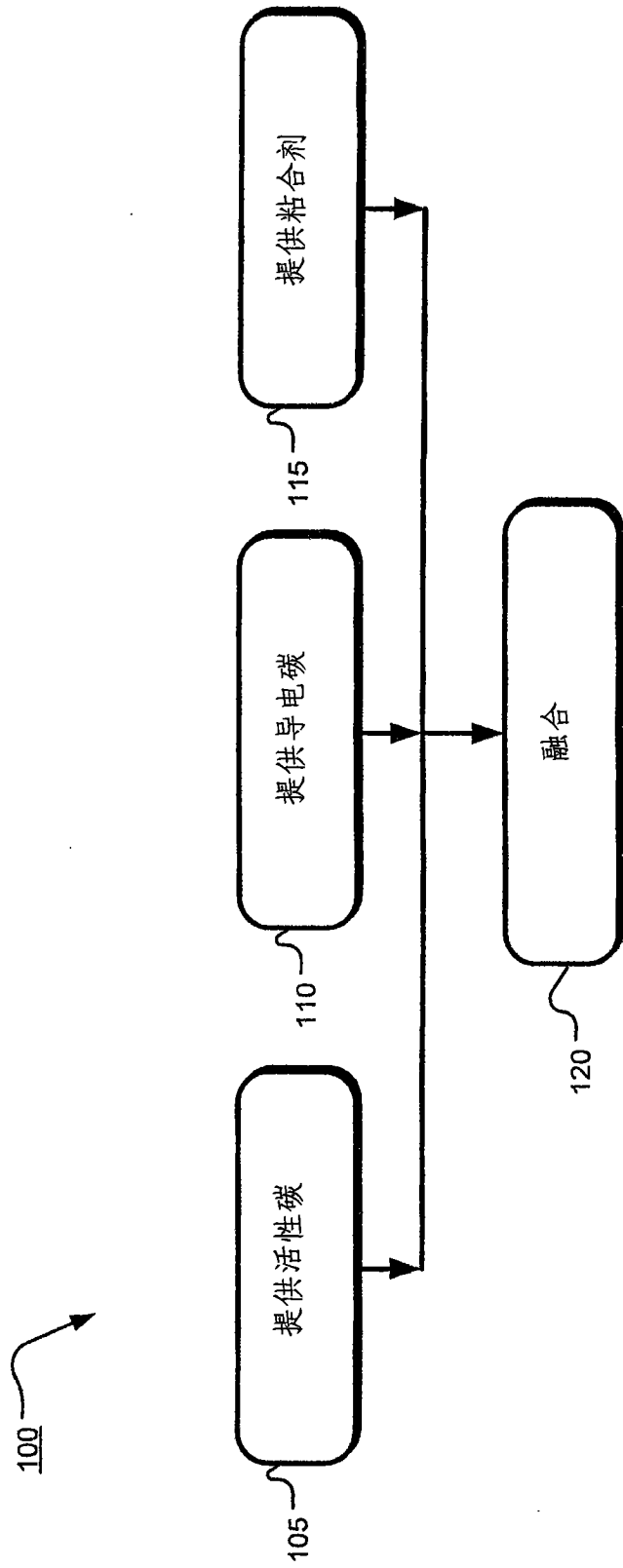


图 1

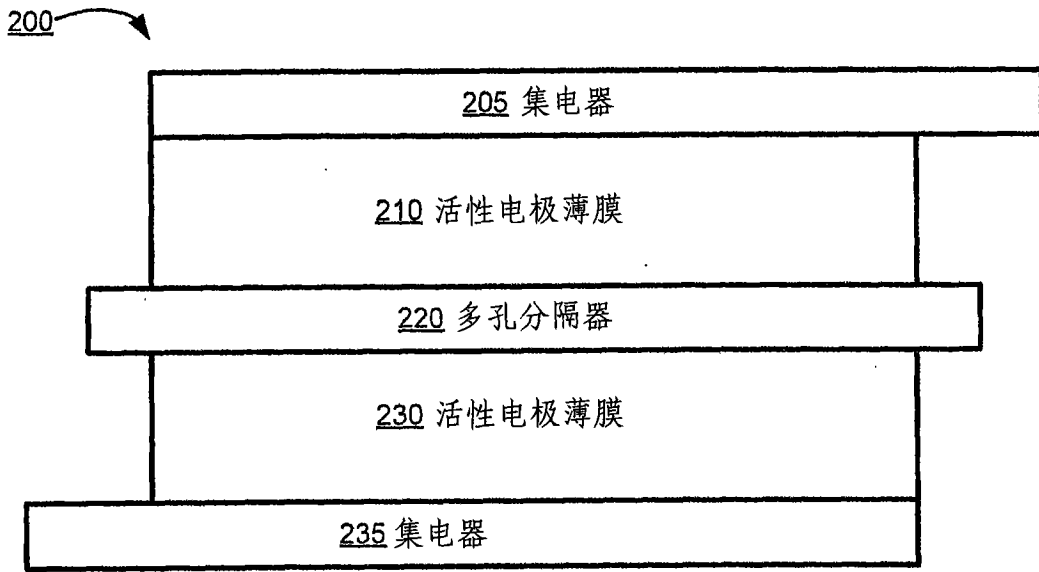


图 2A

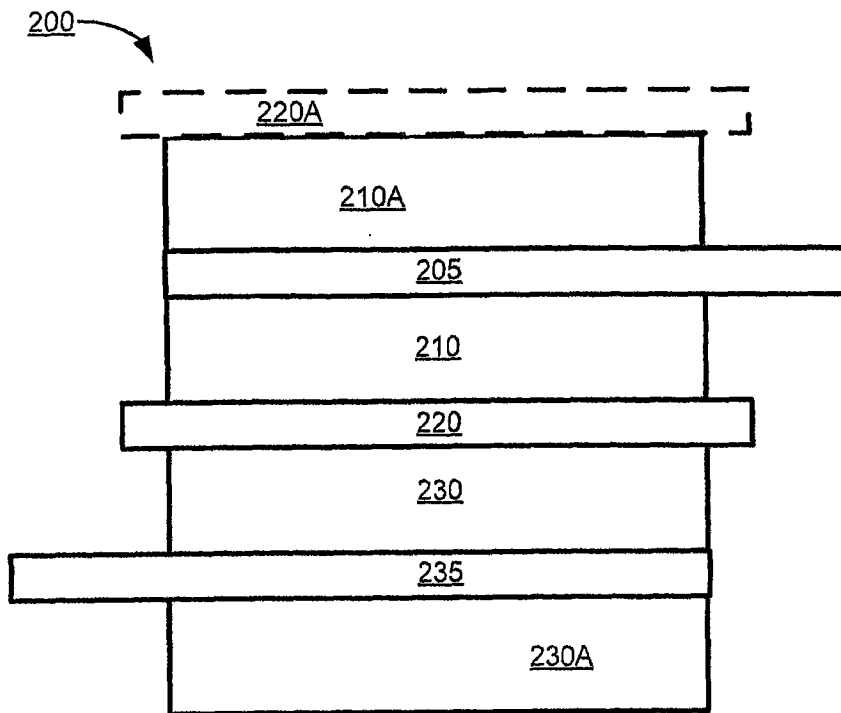


图 2B