



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102549691 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 16

(21) 申请号 201080043262. 6

(22) 申请日 2010. 09. 24

(30) 优先权数据

12/566, 147 2009. 09. 24 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 03. 23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/050113 2010. 09. 24

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/038177 EN 2011. 03. 31

(73) 专利权人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 K·P·加德卡里 F·M·约斯

J·R·里姆 K·P·雷迪

J·E·图施

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 江磊

(51) Int. Cl.

H01G 9/00(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2007/0247788 A1, 2007. 10. 25, 说明书摘要、[0002]、[0004]、[0017]、[0040] [0041]、

[0045]、[0046]、[0048]、[0050]、[0054]、[0057] [0059]、[0061]、[0064]、[0068]、[0069] 段,说明书附图 5、6.

US 2007/0247788 A1, 2007. 10. 25, 说明书摘要、[0002]、[0004]、[0017]、[0040] [0041]、[0045]、[0046]、[0048]、[0050]、[0054]、[0057] [0059]、[0061]、[0064]、[0068]、[0069] 段,说明书附图 5、6.

US 2006/0210874 A1, 2006. 09. 21, [0002]、[0003]、[0006]、[0022]、[0032]、[0044] 段,说明书附图 1、2B.

US 7368191 B2, 2008. 05. 06, 说明书摘要, 第 3 栏 45-47 行、第 5 栏 15-25 行、第 8 栏 40-50 行, 说明书附图 1A.

审查员 张馨芳

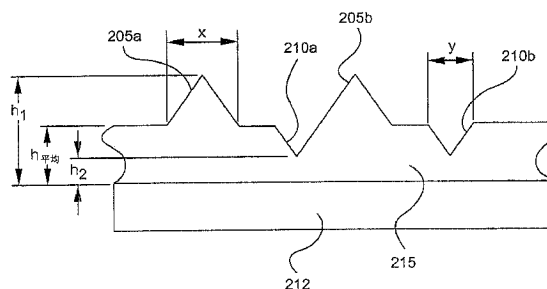
权利要求书3页 说明书10页 附图4页

(54) 发明名称

具有结构化涂层的集电器

(57) 摘要

集电器和包括集电器的双电层电容器。所述集电器包括导电层和结构化涂层,所述导电层具有朝向电极的表面和相反的第二表面,每个表面具有面积,所述结构化涂层形成在所述朝向电极的表面的至少大部分之上,与所述朝向电极的表面的至少大部分接触。



1. 一种集电器,其包括:

导电层,该导电层包括朝向电极的表面和相反的第二表面,每个表面具有面积;以及
织构化涂层,所述织构化涂层形成在所述朝向电极的表面的至少大部分面积上,与所
述朝向电极的表面的至少大部分面积接触,所述织构化涂层具有平均厚度,包括峰和谷,
所述峰的平均峰高度至少是所述织构化涂层的平均厚度的 150%,所述谷的平均谷高度小
于所述涂层的平均厚度的 75%。

2. 如权利要求 1 所述的集电器,其特征在于,所述导电层包含选自以下的金属:铂、铝、
铜、镍、不锈钢和它们的组合。

3. 如权利要求 1 所述的集电器,其特征在于,所述导电层是平均厚度小于 0.5 毫米的箔
层。

4. 如权利要求 1 所述的集电器,其特征在于,所述织构化涂层包含导电材料。

5. 如权利要求 1 所述的集电器,其特征在于,所述织构化涂层包含炭黑、天然石墨、人
造石墨、石墨状碳、碳纳米管、碳纳米线、金属纤维、金属纳米线和它们的组合。

6. 如权利要求 1 所述的集电器,其特征在于,所述织构化涂层的平均厚度至少为 1 微
米。

7. 如权利要求 1 所述的集电器,其特征在于,所述峰的平均高度为 5-10 微米,所述谷的
平均高度为 0.3-2 微米。

8. 如权利要求 1 所述的集电器,其特征在于,平均峰高度与平均谷高度之比至少为 3。

9. 如权利要求 1 所述的集电器,其特征在于,所述峰覆盖了所述导电层的朝向电极的
表面的 30-70%的面积。

10. 如权利要求 1 所述的集电器,其特征在于,所述谷覆盖了所述导电层的朝向电极的
表面的 30-70%的面积。

11. 如权利要求 1 所述的集电器,其特征在于,所述织构化涂层包括图案化的表面。

12. 如权利要求 11 所述的集电器,其特征在于,所述图案化的表面包括以下结构的阵
列:棱纹,菱形,交叉,点,微坑,之字形,螺旋,圆形,正方形,三角形,六边形,矩
形,以及这些结构的组合。

13. 如权利要求 1 所述的集电器,其特征在于,该集电器还包括第二织构化涂层,该第
二织构化涂层形成在所述导电层的第二表面上,与所述导电层的第二表面相接触。

14. 一种形成集电器的方法,该方法包括:

提供导电层,该导电层包括朝向电极的表面和相反的第二表面,每个表面具有面积;以
及

通过对涂层材料进行外部加工形成织构化涂层,该织构化涂层形成在在所述朝向电
极的表面的至少大部分之上,并且所述织构化涂层与所述朝向电极的表面的至少大部分接
触,所述织构化涂层包括峰和谷。

15. 如权利要求 14 所述的方法,其特征在于,所述导电层是平均厚度小于 0.5 毫米的箔
层。

16. 如权利要求 14 所述的方法,其特征在于,使用选自以下的方法形成所述织构化涂
层:照相凹版涂覆,狭缝模头涂覆,喷涂,丝网印刷,喷墨印刷,带材浇铸,以及它们的
组合。

17. 如权利要求 14 所述的方法, 其特征在于, 所述织构化涂层的平均厚度至少为 1 微米, 平均峰高与平均谷高之比至少为 3。

18. 如权利要求 14 所述的方法, 其特征在于, 该方法还包括在所述织构化涂层之上形成第一电极, 所述第一电极与所述织构化涂层基本连续地物理接触。

19. 如权利要求 18 所述的方法, 其特征在于, 所述第一电极层压在织构化涂层上。

20. 如权利要求 14 所述的方法, 其特征在于, 该方法还包括在所述导电层的第二表面上形成织构化涂层。

21. 一种形成 EDLC 组件的方法, 所述方法包括:

提供第一导电层, 该第一导电层包括朝向电极的表面和相反的第二表面, 每个表面具有面积;

通过对涂层材料进行外部加工形成第一织构化涂层, 该第一织构化涂层形成在在所述第一导电层的朝向电极的表面的至少大部分上, 并且所述第一织构化涂层与所述第一导电层的朝向电极的表面的至少大部分物理接触, 所述第一织构化涂层包括峰和谷;

在所述第一织构化涂层上形成第一电极, 所述第一电极与所述第一织构化涂层基本连续地物理接触, 以形成第一集电器-电极组件;

在所述第一电极上形成分隔器层, 所述分隔器层与所述第一电极物理接触;

提供第二导电层, 该第二导电层包括朝向电极的表面和相反的第二表面, 每个表面具有面积;

通过对涂层材料进行外部加工形成第二织构化涂层, 该第二织构化涂层形成在在所述第二导电层的朝向电极的表面的至少大部分上, 并且所述第二织构化涂层与所述第二导电层的朝向电极的表面的至少大部分接触, 所述第二织构化涂层包括峰和谷;

在所述第二织构化涂层上形成第二电极, 所述第二电极与所述第二织构化涂层基本连续地物理接触, 以形成第二集电器-电极组件;

将第二电极设置在所述分隔器层之上, 并与所述分隔器层物理接触, 从而形成 EDLC 组件。

22. 一种双电层电容器, 它包括:

第一集电器, 其与第一电极电接触;

第二集电器, 其与第二电极电接触;

分隔器, 其设置在所述第一电极和第二电极之间, 并与所述第一电极和第二电极各自物理接触; 以及

结合在所述第一电极、第二电极和分隔器中各处的电解质,

所述第一集电器和第二集电器中的至少一个包括导电层, 所述导电层具有朝向电极的表面和相反的第二表面, 每个表面具有面积; 以及

织构化涂层, 所述织构化涂层形成在所述朝向电极的表面的至少大部分面积上, 与所述朝向电极的表面的至少大部分面积接触, 所述织构化涂层具有平均厚度, 包括峰和谷, 所述峰的平均峰高度至少是所述织构化涂层的平均厚度的 150%, 所述谷的平均谷高度小于所述涂层的平均厚度的 75%。

23. 如权利要求 22 所述的双电层电容器, 其特征在于, 所述导电层包含选自以下的金属: 铂、铝、铜、镍、不锈钢和它们的组合。

24. 如权利要求 22 所述的双电层电容器,其特征在于,所述导电层是平均厚度小于 0.5 毫米的箔层。

25. 如权利要求 22 所述的双电层电容器,其特征在于,所述织构化涂层包含导电材料。

26. 如权利要求 22 所述的双电层电容器,其特征在于,所述织构化涂层包含炭黑、天然石墨、人造石墨、石墨状碳、碳纳米管、碳纳米线、金属纤维、金属纳米线和它们的组合。

27. 如权利要求 22 所述的双电层电容器,其特征在于,所述织构化涂层的平均厚度至少为 1 微米。

28. 如权利要求 22 所述的双电层电容器,其特征在于,所述峰的平均高度为 5-10 微米,所述谷的平均高度为 0.3-2 微米。

29. 如权利要求 22 所述的双电层电容器,其特征在于,所述峰覆盖了所述导电层的朝向电极的表面的 30-70%的面积。

30. 一种包括如权利要求 1 所述集电器的电化学电池。

具有结构化涂层的集电器

[0001] 优先权

[0002] 本申请要求 2009 年 9 月 24 日提交的题为“具有结构化涂层的集电器 (CURRENT COLLECTORS HAVING TEXTURED COATING)”的美国专利申请第 12/566147 号的优先权。

背景技术

[0003] 集电器被用于各种装置,包括电化学电池(例如电池和燃料电池)和电容器(例如双电层电容器(EDLC)和混和电容器)。如果能够提供一种集电器,该集电器可以以高效的方式制造,并且改进装置的性能,那么将是有益的。

发明内容

[0004] 集电器包括导电层和结构化涂层,所述导电层包括朝向电极的表面和相反的第二表面,每个表面具有一定的面积,所述结构化涂层形成在所述朝向电极的表面的至少大部分面积上,与所述朝向电极的表面的至少大部分面积接触,所述结构化涂层包括峰和谷。

[0005] 形成集电器的方法包括:提供导电层,所述导电层具有朝向电极的表面和相反的第二表面,每个表面具有一定的面积;在所述朝向电极的表面的至少大部分之上形成结构化涂层,并且所述结构化涂层与所述朝向电极的表面的至少大部分接触,所述结构化涂层具有峰和谷。

[0006] 双电层电容器包括与第一电极电接触的第一集电器,与第二电极电接触的第二集电器,设置在所述第一电极和第二电极之间并且与所述第一电极和第二电极各自物理接触的分隔器,以及在所述第一电极、第二电极和分隔器中各处结合的电解质,所述第一集电器和第二集电器中的至少一个包括导电层和结构化涂层,所述导电层具有朝向电极的表面和相反的第二表面,每个表面具有一定的面积,所述结构化涂层包括峰和谷,形成在所述朝向电极的表面的至少大部分面积之上,并且与所述朝向电极的表面的至少大部分面积接触。

[0007] 一种形成 EDLC 组件的方法,所述方法包括:提供第一导电层,所述第一导电层包括朝向电极的表面和相反的第二表面,每个表面具有一定的面积,在所述第一导电层的朝向电极的表面的至少大部分之上形成第一结构化涂层,并且所述第一结构化涂层与所述第一导电层的朝向电极的表面的至少大部分物理接触,所述第一结构化涂层包括峰和谷,在所述第一结构化涂层上形成第一电极,所述第一电极与所述第一结构化涂层基本连续地物理接触,从而形成第一集电器电极组件,在所述第一电极上形成分隔器层,所述分隔器层与所述第一电极物理接触,提供第二导电层,所述第二导电层具有朝向电极的表面和相反的第二表面,这两个表面各自具有一定的面积,在所述第二导电层的朝向电极的表面的至少大部分之上形成第二结构化涂层,并且所述第二结构化涂层与所述第二导电层的朝向电极的表面的至少大部分接触,所述第二结构化涂层包括峰和谷,在所述第二结构化涂层上形成第二电极,所述第二电极与所述第二结构化涂层基本连续地物理接触,从而形成第二集电器电极组件,将所述第二电极放置在所述隔离器层之上,使得第二电极与所述隔离器层物理接触,从而形成 EDLC 组件。

附图说明

[0008] 可以通过以下对各种实施方式以及附图的详细说明更全面地理解本发明的内容，其中：

[0009] 图 1A-1C 显示根据各种实施方式的示例性集电器的示意图；

[0010] 图 2 是根据本发明实施方式的织构化涂层的一部分的示意图；

[0011] 图 3A 和 3B 是根据本发明实施方式的双电层电容器 (EDLC) 的示意图；

[0012] 图 4 是用来测量通过平面面比电阻的实验设备的示意图；

[0013] 图 5 是织构化涂层的光学照片。

具体实施方式

[0014] 本发明涉及集电器、形成集电器的方法以及包括所述集电器的装置。集电器被用于各种装置，包括电化学电池（例如电池和燃料电池）和电容器（例如双电层电容器 (EDLC) 和混和电容器）。集电器通常用来收集和 / 或分配由电极累积或传输的电流。

[0015] 可以通过降低集电器和电极之间的界面电阻来对包括至少一个集电器的装置进行改进。通过降低集电器 / 电极界面的界面电阻可以降低装置的等效串联电阻 (ESR)，由此可以提高功率密度。实际上，由此可以制造更高功率的装置。

[0016] 本发明各个实施方式所述的集电器能够提供改进的界面阻抗，同时在电极和集电器之间提供良好的粘着性。通过使用具有至少一个织构化涂层的集电器实现了所述界面导电性和粘着性的同时提高。

[0017] 图 1A-1C 显示了示例性的集电器的示意图。图 1A 显示了集电器 100。所述集电器 100 包括导电层 112，所述导电层 112 包括朝向电极的表面 113 以及相反的第二表面 114。在所述朝向电极的表面 113 上形成织构化涂层 116。所述织构化涂层 116 可以覆盖所述朝向电极的表面 113 的至少大部分面积。在一些实施方式中，所述织构化涂层 116 可以基本上覆盖全部的朝向电极的表面 113。

[0018] 在一些实施方式中，如图 1B 所示，所述导电层 112 和织构化涂层 116 设计成使得所述织构化涂层 116 与电极 122 直接接触。在一些实施方式中，所述电极 122 形成在所述织构化涂层 116 之上，所述电极 122 与所述织构化涂层 116 基本连续地物理接触。

[0019] 图 1C 显示根据另一个实施方式的示例性集电器 150。所述集电器 150 包括导电层 152，所述导电层 152 包括朝向电极的表面 153 以及相反的第二表面 154。在图 1C 的实施方式中，在朝向电极的表面 153 上形成第一织构化涂层 156a，在相反的表面 154 上形成第二织构化涂层 156b。所述第一织构化涂层 156a 可以处于所述朝向电极的表面 153 的至少大部分之上，所述第二织构化涂层 156b 可以处于所述相反表面 154 的至少大部分之上。在所述第一织构化涂层 156a 上形成电极 122，所述电极 122 与所述第一织构化涂层 156a 基本连续地物理接触。

[0020] 所述导电层 112, 152 大体可以由任何导电材料制造。在一些实施方式中，所述导电层 112, 152 可以由导电金属材料制造，例如由导电金属箔制造。具体的金属材料的例子包括例如铂、铝、铜、镍、不锈钢，以及它们的合金和它们的组合。

[0021] 对于所述装置具有超过一个集电器的实施方式，每个导电层可以由相同的材料或

者不同的材料制造。在一些实施方式中,导电层的平均厚度可以约为 5-100 微米(例如约为 15-35 微米,例如约为 25 微米)。

[0022] 在导电层的至少一个表面上形成结构化涂层,所述结构化涂层具有至少一个峰和至少一个谷。在一些实施方式中,结构化涂层可以包括多个峰和多个谷。峰可以表示为厚度大于结构化涂层的平均厚度的所述涂层的一个部分,而谷可以表示为厚度小于所述结构化涂层的平均厚度的所述涂层的一个部分。因此,峰通常对应于结构化涂层的较厚的部分,而谷对应于结构化涂层的较薄的部分。

[0023] 通过将结构化涂层设计成同时包括峰和谷,所述结构化涂层可以提供非结构化的厚涂层和薄涂层(即平整涂层)的优点和缺点的平衡。例如,如果电极和集电器之间的非结构化涂层太薄,则集电器将直接暴露于(例如通过涂层中的针孔)装置内的电解质。由此可能会导致集电器的腐蚀,这会导致不利的电化学反应。另一方面,如果电极和集电器之间的非结构化涂层太厚,则整体装置的 ESR 会增大,导致装置的填充效率发生不利的降低。结构化涂层可以主要通过将非结构化的薄涂层和厚涂层的特征组合到单个涂层中,从而在这两种极端情况之间提供平衡。

[0024] 结构化涂层的谷的优点在于,使得颗粒(例如电极中的活性炭颗粒)直接冲击到导电层上,在电极和集电器之间提供电接触。峰和谷的结构优点在于,它们可以结合起来增大电极和导电层之间的表面积(例如接触面积),由此可以提高两个相应的表面之间的粘着性,从而提高机械稳定性,有利于装置的热耐用性。

[0025] 在一些实施方式中,结构化涂层包括峰和谷,所述峰和谷各自具有平均高度(即局部厚度)。除了各峰和谷的高度以外,需要注意结构化涂层还可以具有整体平均厚度。在一些实施方式中,所述结构化涂层的平均厚度可以至少约为 1 微米(例如 2-5 微米)。所述平均厚度范围可以在 ESR 增大和填充效率之间提供良好的折衷。

[0026] 各个峰高度大于结构化涂层的平均厚度,各个谷高度小于结构化涂层的平均厚度。结构化涂层内的厚度可以直接测量或者通过经验方式确定。图 2 显示了导电层 212 上的一个示例性的结构化涂层 215。图中显示了两个峰 205a, 205b 和两个谷 210a, 210b。峰 205a 具有高度 h_1 和长度 x 。谷 210b 具有高度 h_2 和长度 y 。结构化涂层 215 的平均厚度是 $h_{\text{平均}}$ 。可以看到,峰 205a 和 205b 的高度 (h_1) 大于平均高度 ($h_{\text{平均}}$),谷 210a 和 210b 的高度 (h_2) 小于平均高度 ($h_{\text{平均}}$)。

[0027] 在一些实施方式中,所述峰的平均高度约为 5-20 微米(例如约为 5-10 微米)。在一些实施方式中,所述谷的平均高度约为 0.3-3 微米(例如约为 0.3-2 微米,约为 1-3 微米,或者约为 2-3 微米)。

[0028] 在一些实施方式中,所述平均峰高度至少为结构化涂层的平均厚度的 150%(例如至少大 1.5 倍,或者至少大 2 倍)。在其它的实施方式中,所述平均谷高度小于结构化涂层的平均厚度的 75%(例如小于结构化涂层的平均厚度的一半)。在一些实施方式中,所述平均峰高度至少约为平均谷高度的两倍(例如至少为平均谷高度的 3 倍、5 倍、10 倍或 40 倍)。

[0029] 可以通过对包括峰和 / 或谷的涂层面积的相对分数进行定量,从而对结构化涂层进行表征。一种示例性的结构化涂层包括 100% 的峰和谷。在一些实施方式中,所述结构化涂层包括大约 30% 至 70% 的被峰覆盖的面积,以及大约 70% 至 30% 的被谷覆盖的面积。

在一些实施方式中,所述织构化涂层包括大约 60% 的谷和 40% 的峰。

[0030] 再来看图 2,可以通过沿着一个维度的峰和谷的长度来预测织构化涂层 215 中的峰面积和谷面积的分数。具体来说,可以通过用所有的峰的总长度 (x) 除以峰的总长度和谷的总长度之和,确定峰的分数。类似地,可以通过用所有的谷的总长度 (y) 除以峰的总长度和谷的总长度之和,确定谷的分数。在这些计算中,忽略掉非峰和非谷的贡献。

[0031] 织构化涂层可以包括峰和 / 或谷的图案,或者可以包括在织构化涂层上无规或者随机分布的峰和 / 或谷。示例性的图案包括棱纹状图案,菱形图案,交叉状图案,包括点的图案,包括微坑的图案,之字形图案,螺旋图案,圆形图案,正方形图案,三角形图案,六边形图案,矩形图案,或者这些图案的组合。一般来说,可以根据本领域技术人员已知的方式制造图案化的涂层。例如,可以沿着新近形成的涂层的表面吹气而形成无规或者随机的图案。

[0032] 本发明的织构化涂层与非织构化涂层的最鲜明特征在于,本发明织构化涂层的表面内规则地或者无规则地分布着峰和谷。类似地,所述织构化涂层与仅仅具有表面粗糙结构(例如由于在涂料中存在颗粒而造成)的涂层也明显不同。在本发明中,通过对形成涂层的材料进行外部加工,从而使得涂层表面中具有峰和谷,由此形成织构化涂层,而不是采用对涂料进行内部操作,在涂料内结合能够产生表面粗糙结构的第二相颗粒的方式。

[0033] 可以由导电性或者电绝缘性的材料形成织构化涂层。在一些实施方式中,如果使用导电性材料的话,该导电性材料在 25 微米厚度条件下的电阻率约小于 50 欧姆 / 平方。

[0034] 在一些实施方式中,可以在织构化涂层中结合电导性促进剂。电导性促进剂能够使得原本应当呈现电绝缘性的材料变为导电性。示例性的电导性促进剂可以包括导电材料,例如炭黑,天然石墨或者人造石墨,石墨状碳,碳纳米管,碳纳米线,金属纤维,金属纳米线,以及这些材料的组合。

[0035] 织构化涂层可以包含聚合物组分和电导性促进剂。聚合物组分的例子包括聚合物粘合剂,例如羧甲基纤维素、聚四氟乙烯、聚乙烯醇橡胶化的聚合物和聚乙烯基吡咯烷酮。所述聚合物组分和电导性促进剂可以由单独的组分混和得到,或者作为市售混合物得到。包括聚合物组分和电导性促进剂的市售组合物的例子包括 **DAG® EB-012, DAG® EB-023 或 DAG® EB-815**, 这些产品购自美国密歇根州麦迪逊高地市 (Madison Heights, MI) 的艾彻森工业有限公司 (Acheson Industries, Inc.)。

[0036] 可以使用已知的方法形成织构化涂层,例如可以采用照相凹版涂覆法,狭缝模头涂覆法,喷涂法,浸涂法,丝网印刷法,喷墨印刷法以及带材浇铸法。可以直接在合适的导电层上形成织构化涂层,或者在另外的基材上形成,然后转移到合适的导电层上。

[0037] 较佳的是,本发明不需要对导电层进行预处理,而与之相反的是,在现有的涂层中,经常需要在所述导电层上形成织构化涂层之前对导电层进行精整(例如清洁和 / 或蚀刻)。本发明描述了在不需要任何预处理步骤的情况下,形成包括织构化涂层的集电器的方法。

[0038] 一旦将涂料施涂于导电层,便可使得涂料固化。固化条件可以至少部分地取决于涂料的组成。在一些实施方式中,可以通过在室温下对涂层进行干燥而完成固化。在另一些实施方式中,可以通过在较高温度下进行加热来完成固化。在一些实施方式中,可以通过在烘箱中,在合适的温度下,例如在 100℃ 对涂覆后的导电层进行加热而进行固化。

[0039] 包括导电层和织构化涂层的集电器可以用通过平面的面比电阻进行表征。可以通

过本领域技术人员已知的方式进行通过平面的面比电阻的测量。在实施例 1 中描述了一种示例性的测量方法。可以用测得的电阻来确定集电器对包括该集电器的装置的总体功率密度的影响。

[0040] 通过将织构化涂层结合入集电器中,可以降低集电器和活性材料(电极)之间的界面电阻,由此改进包括集电器的装置的效率。需要注意的是,通过降低集电器/电极界面的界面电阻将会使得装置的 ESR 降低,由此会提高其功率密度。因此,所述织构化涂层使得可以制得高能量密度和高功率密度的装置。

[0041] 所述织构化涂层还可以改进集电器和所得的装置的高温稳定性。较高温度下的稳定性表示所述集电器在制造过程中可以经受较高的温度。例如,由此可以在组装最终装置之前,使得构成所述装置的材料在较高温度下干燥。较高温度的干燥可以最大程度地减少吸附的水,由此促进装置的长期稳定性,所述吸附的水会对装置的性能造成不利影响。

[0042] 可以通过使用包括织构化涂层的集电器而获得益处的一种示例性装置是双电层电容器(EDLC)。EDLC 也被称为超级电容器。在一些实施方式中,EDLC 可以包括两个集电器,每个集电器与相应的电极相连。这两个电极被多孔分隔器隔开,在所述电极和分隔器中各处结合电解质溶液。当对 EDLC 施加电势的时候,由于阴离子被吸引到正极,阳离子被吸引到负极,产生离子电流。所述离子电流产生电荷,所述电荷储存在各个极化的电极与电解质溶液之间的界面处。

[0043] EDLC 的具体设计可以根据预期的应用变化,可以包括例如标准的胶冻卷或圆柱形设计,棱柱设计,蜂窝状设计,混合型或伪电容性设计,超电容器或者超级电容器设计,或者本领域已知的其它设计。

[0044] 图 3A 显示了在一种示例性 EDLC 组件中的元件的设置。装置组件 300 包括第一电极 321 和第二电极 322。分隔器 340 设置在第一电极 321 和第二电极 322 之间。在一些实施方式中,所述分隔器 340 同时与第一电极 321 和第二电极 322 物理接触。所述分隔器 340 大体是多孔的绝缘材料,与电解质之间没有反应活性,较薄,以便最大程度地减小所得装置的内部电阻。能够用来形成分隔器的示例性材料包括由玻璃纤维、聚乙烯、聚丙烯和/或纤维素制成的布料、无纺材料、或者多孔主体。在一些实施方式中,可以使用纤维素纸。

[0045] 第一导电层 311 和第二导电层 312 分别与第一电极 321 和第二电极 322 紧邻。各个导电层具有一对相反的表面,朝向电极的表面 311a 和 312a,以及第二表面 311b 和 312b。如图 3A 所示,在第一导电层 311 的朝向电极的表面 311a 上形成第一织构化涂层 315,并且该第一织构化涂层 315 与所述第一导电层 311 的朝向电极的表面 311a 相接触,在所述第二导电层 312 的朝向电极的表面 311b 上形成第二织构化涂层 316,该第二织构化涂层 316 与所述第二导电层 312 的朝向电极的表面 311b 接触。在一些实施方式中,所述第一织构化涂层 315 覆盖所述第一导电层 311 的朝向电极的表面 311a 的至少大部分,所述第二织构化涂层 316 覆盖所述第二导电层 312 的朝向电极的表面 312a 的至少大部分。各个电极 321,322 与相应的织构化涂层 315,316 基本连续地物理接触。在各第一和第二电极 321、322 之间设置有分隔器 340,所述分隔器 340 与所述第一和第二电极 321、322 相接触。在下文中将会更进一步提到,可以在电极 321、322 和分隔器 340 中各处结合电解质。

[0046] 图 3B 显示了另一个示例性 EDLC 组件中的元件的设置。在图 3B 中,装置组件 350 包括如上文结合图 3 讨论的部件。在第一和第二导电层 311、312 的朝向电极的表面上形成

织构化涂层 315a 和 316a。另外,织构化涂层 315b 和 316b 形成在相应的导电层的第二表面 311b,312b 之上。在一些实施方式中,各个织构化涂层 315a,315b,316a 和 316b 覆盖相应的导电层表面的大部分。

[0047] 所述第一电极 321 和第二电极 322 大体是多孔电极,可以由相同的材料或者不同的材料形成。例如,所述第一电极 321 和第二电极 322 中的任一种或者两种可以包含碳。在一些实施方式中,所述第一电极 321 和第二电极 322 都包含活性炭。在本文中,将主要(以重量计)包含活性炭的电极称作活性炭电极。在一些实施方式中,所述第一电极和第二电极中的一种或两种可以是活性炭电极。

[0048] 可以用来形成电极(例如活性炭电极)的活性炭的一种形式可以具有较高的表面积。具有较高表面积的活性炭可以使得装置具有较高的能量密度。在一些实施方式中,所述活性炭的表面积可以至少约为 $100 \text{ 米}^2/\text{克}$ (例如至少约为 $1000 \text{ 米}^2/\text{克}$,或者至少约为 $1500 \text{ 米}^2/\text{克}$)。

[0049] 活性炭的具体例子包括基于椰壳的活性炭,基于石油焦炭的活性炭,基于沥青的活性炭,基于聚偏二氯乙烯的活性炭,基于多并苯的活性炭,基于酚醛树脂的活性炭,基于聚丙烯腈的活性炭,来自天然来源(例如煤炭或者木炭)的活性炭,以及源自其他天然有机来源的活性炭。在一些实施方式中,电极可以大部分是活性炭,例如包含约大于 50,60,70,80 或 90 重量%的活性炭。电极可以包含大约 80-95 重量%的活性炭。

[0050] 任选地,电极可以包含一种或多种粘合剂。粘合剂可以通过例如在原本松散集合的微粒材料之内促进粘着性来提供机械稳定性。示例性的粘合剂包括能够将活性炭和其他任选的组分粘合起来的聚合物、共聚物或者其他高分子量物质。粘合剂的具体例子包括聚四氟乙烯 (PTFE),聚偏二氟乙烯,或者其他含氟聚合物颗粒,热塑性树脂(例如聚丙烯或聚乙烯),基于橡胶的粘合剂例如苯乙烯-丁二烯橡胶 (SBR),以及它们的组合。在一些实施方式中,可以将 PTFE 或纤维化的 PTFE 用作粘合剂。

[0051] 本领域技术人员可以确定粘合剂的含量,但是可以包括例如约 5-20 重量%(例如约 10 重量%或 15 重量%)。在一些实施方式中,电极可以包含最高约 20 重量%的粘合剂(例如最高约 10,15 或 20 重量%)。

[0052] 任选地,电极可以包含一种或多种电导性促进剂。示例性的电导性促进剂可以包括导电材料,例如炭黑,天然石墨或者人造石墨,石墨状碳,碳纳米管,碳纳米线,金属纤维,金属纳米线,以及这些材料的组合。

[0053] 在一些实施方式中,炭黑可以用作电导性促进剂。在一些实施方式中,电极可以包含最高约 10 重量%(例如约 1-10%)的一种或多种电导性促进剂。一种示例性的电极可以包含大约 5 重量%的电导性促进剂。

[0054] 在一些实施方式中,一个或多个电极可以包含活性炭、电导性促进剂和粘合剂。例如,电极可以包含大约 80-95 重量%的活性炭,约 1-10 重量%的电导性促进剂,约 5-15 重量%的粘合剂。一种这样的电极可以包含大约 85 重量%的活性炭,约 5 重量%的电导性促进剂,以及约 10 重量%的粘合剂。一种示例性的电极可以包含大约 85 重量%的活性炭,约 5 重量%的炭黑,以及约 10 重量%的纤维化的 PTFE。在一些实施方式中,所述第一电极和第二电极可以包含这些(或其他的)相对量的组分。

[0055] 可以采用已知的方法和技术形成电极。一种示例性的形成电极的方法使用包含电

极的组分（例如活性炭、电导性促进剂和粘合剂）的组合物。所述组合物与溶剂混和，形成浆液或者糊料，然后可以将所述浆液或者糊料形成所需的结构（例如通过施加压力）。一旦形成了所需的结构，所述电极可以在合适的温度下干燥，以除去残余的溶剂和 / 或水。干燥温度可以至少部分地取决于构成电极的溶剂和材料的种类。在一些实施方式中，电极可以在至少约 100℃（例如至少约 150℃）的温度下干燥大约 8-16 小时。

[0056] 在一些实施方式中，电极可以由包含所需组分（活性炭、电导性促进剂和粘合剂）的糊料形成。然后可以利用由研光或者辊压施加的剪切压力和压缩作用力将所述糊料形成片材。例如，示例性的片材的厚度可以约为 5 密耳（0.005"）。然后可以将由此形成的电极与装置的其他部件合并。制造包含活性炭的示例性电极的方法可以参见共同转让的美国专利申请公开第 2009/0109599 号，其内容参考结合入本文中。

[0057] 在导电层上形成织构化涂层的方法和在织构化涂层的表面上结合电极的方法包括层压。例如，可以将电极材料层压在织构化涂层的表面上，所述织构化涂层之前已经层压在导电层上。可以通过本领域技术人员已知的方式完成所述层压。示例性的条件可以包括使用研光机，在大约 200℃、大约 150-500pli（磅 / 线性英寸）的压力条件下进行层压。所述施加的压力可以提高织构化涂层的某些优点，其原因是通过容纳活性炭（来自电极的活性炭）或者使得活性炭冲击到织构化涂层和 / 或导电层之内。在本文中，将包括电极、织构化涂层和导电层的结构称作电极 / 集电器组件。

[0058] 可以通过将分隔器与两个或更多个电极 / 集电器组件结合，形成 EDLC 组件。因此，EDLC 组件的一个例子包括导电层 / 织构化涂层 / 电极 / 分隔器 / 电极 / 织构化涂层 / 导电层。一旦形成，可以对 EDLC 组件进行加热以除去任何吸附的水。加热 EDLC 组件的步骤可以在至少约 100℃（例如至少约 120℃）的温度下进行。

[0059] 如上文所述，可操作的装置包括电解质。所述电解质可以是液体，结合在第一电极 321、第二电极 322 和分隔器 340 中各处。可以通过将所述电极和分隔器浸泡在电解质中的方式，将液体电解质结合在这些结构中各处。

[0060] 可以使用任何常用的电解质材料。电解质通常是良好的离子导体。示例性的电解质包括溶解在合适溶剂中的一种或多种盐。示例性的盐包括例如四氟硼酸四乙基铵（TEABF₄），四氟硼酸三乙基甲基铵（TEMABF₄），六氟磷酸锂（LiPF₆），四氟硼酸锂（LiBF₄），六氟砷酸锂（LiAsF₆），高氯酸锂（LiClO₄），三氟甲磺酸锂（LiCF₃SO₃），二（三氟甲磺酰）亚胺锂（LiN(SO₂CF₃)₂），二（全氟乙磺酰）亚胺锂（LiN(SO₂CF₂CF₃)₂），以及它们的组合。

[0061] 所述电解质溶剂是具有以下性质的那些溶剂：能够溶解盐，并且不会对电极、分隔器或其他填充材料造成不利影响。在一些实施方式中，可以使用的溶剂包括有机溶剂，例如非水性有机溶剂，或者质子惰性有机溶剂。溶剂的例子包括水、丙烯腈、1,3-二氧戊环、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙基甲酯、二甲氧基乙烷、碳酸丙基甲酯，以及它们的组合。在一些实施方式中，包括丙烯腈，碳酸亚丙酯，碳酸亚乙酯，碳酸二甲酯和它们的混合物。

[0062] 所述电解质可以具有任何有用的盐浓度。在一些实施方式中，所述电解质中盐的浓度至少约为 0.5M（例如至少约为 1.0M，例如约为 0.5M 至 2.0M）。

[0063] 可以将电解质加入 EDLC 组件中以形成功能性 EDLC 装置。可以使用已知的技术将电解质加载入 EDLC 组件。示例性的方法包括例如真空填充或者重力填充。一旦加入了电

解质之后,可以将 EDLC 装置密封,以将电解质保持在装置之内。可以使用本领域技术人员已知的方法对所述装置进行密封。

[0064] 对高功率应用,可以将大量单独的 EDLC 串联,以显著提高输出电压。为了实现这一点,可以将单独的 EDLC 装置形成多电池叠、电池组、干电池或者串联的一系列电池。EDLC 电池组表示包括多个 EDLC 装置或者结构的装置。

[0065] EDLC 阵列的具体尺寸和几何结构可以根据预期的用途变化。示例性的构造是本领域技术人员已知的,可以将任意这些构造用于本发明的 EDLC 装置。在一些实施方式中,电池组可以是包括 2 个、3 个、4 个、5 个、10 个、20 个或更多个独立的装置的 EDLC 二维阵列,或者是以单行或者多行设置的多个 EDLC。在一些实施方式中,EDLC 电池组可以是 EDLC 组的三维阵列,其中包括具有相同或者不同几何结构的多个二维阵列。在一些实施方式中,可以对所采用的具体构造进行选择,以最大程度提高 EDLC 电池组每单位体积的能量。多电池组的一种示例性的构造可以参见美国专利申请公开第 2009/0109600 号,其内容参考结合入本文中。

[0066] 本文所述的 EDLC 装置和电池可以用于很多种不同的用途,包括需要脉冲功率的应用。用途的例子从小尺寸装置(例如手机)到大尺寸装置(例如混合动力车辆)。

[0067] 本发明所述的织构化涂层还可以有益地用于使用锂离子磷酸盐和锂-氧化钛电极材料的高功率电池。集电器可以包含铝和铜之类的金属,特别是用于锂离子电池的时候。

[0068] 实施例 1- 包括织构化涂层的铝导电层的通过平面面比电阻的测量

[0069] 将未进行过清洁或者处理的 1 密耳厚的铝箔(1145H19)送入辊到辊照相凹版压纹印刷单元,条件为 30° 角度,70pli(每线性英寸的小室的列数或者行数)和 30bcm(十亿立方微米)。将 DAG® EB-012(美国密歇根州麦迪逊高地市(Madison Heights, MI)的艾彻森工业有限公司(Acheson Industries, Inc.))涂覆在铝箔的一侧上。铝箔的已涂覆侧面用红外加热灯干燥大约 2 秒,然后将铝箔重新卷绕在印刷单元上。铝箔的未涂覆侧按照相同的方式进行涂覆和干燥。该形成的集电器具有织构化涂层,在两侧具有棱纹状的图案。然后将涂覆过的集电器放在 100°C 的烘箱中处理至少 10 分钟,然后进行进一步加工。通过对样品以及样品的照片进行观察,发现织构化涂层包括大约 60% 的谷和 40% 的峰。由涂层的横截面扫描电子显微照片测得,谷的近似厚度为 0.3 至 3 微米,峰的近似厚度为 5-10 微米。

[0070] 按照以下方式制造活性炭电极。制备了包含以下组分的 85 : 5(重量比)的混合物: YP50F 活性炭(日本大阪的可乐丽化学株式会社(Kuraray Chemical Co., LTD, Osaka, Japan)) 和 BLACK PEARLS® 2000 炭黑(美国马萨诸塞州波士顿的卡波特公司(Cabot Corporation, Boston, MA))。加入聚四氟乙烯(PTFE)以使得组合物的最终组成为活性炭: 炭黑: PTFE = 85 : 5 : 10(重量比)。将 1 重量份该混合物加入 2.6 重量份的异丙醇。对该混合物进行充分混和,使其在烘箱中半干燥。然后将半干燥的材料预成形为厚约 10 密耳的片材,通过系统性辊压致密化形成 5 密耳的片材。

[0071] 将两个活性炭电极(如上所述制造)在 200°C、最小 150 磅/线性英寸(pli)的条件下热层压在具有织构化涂层的上文所述形成的集电器的两侧之上。然后如下文所述测量该结构的通过平面的面比电阻。

[0072] 使得 13/16 英寸的圆盘从所述层压结构穿出。该样品用于 Instron 4202 台式电力机械测试系统(美国马萨诸塞州坎顿市的因卓公司(Instron Corp., Canton, MA))(图

4)。对样品 610 施加 100 磅的受控制的负荷（如箭头 620 所示），所述样品 610 放置在两个陶瓷圆柱体 605a 和 605b 之间。每个陶瓷圆柱体的直径约为 1 英寸，在其与样品 610 接触的位置覆盖了银箔接触件 615a 和 615b。使用 Keithley 2700 万用表（美国俄亥俄州，克里夫兰市，凯瑟利设备公司（Keithley Instruments, Inc., Cleveland, OH））进行直流（DC）四线电阻测量，然后用电阻值计算面比电阻。结果示于表 1。

[0073] 一旦测量样品的通过平面的面比电阻之后，将整个样品在大约 150℃ 的烘箱中放置大约 16 小时。使所述样品冷却，然后再次测量通过平面的面比电阻。结果示于表 1。

[0074] 比较例 1

[0075] 在室温下，将如实施例 1 所述制造的活性炭电极层压在爱克斯派克公司（Exopack, LLC）（美国南卡罗来纳州的斯巴达堡（Spartanburg, SC））制造的市售集电器的两侧之上。在 150℃ 加热 16 小时之前和之后测量通过平面的面比电阻。比较例的这些结果列于表 1。

[0076] 实施例 1 和比较例 1 的铝箔集电器具有相同的厚度和组成，活性炭电极通过相同的方式制造。这些控制的特征允许将实施例 1 的织构化涂层与爱克斯派克集电器（比较例 1）的平滑涂层进行比较。

[0077] 实施例 2

[0078] 按照与实施例 1 相同的方式制造具有织构化涂层的铝集电器，区别在于，照相凹版压纹涂覆器设定在 180pli 和 16bcm。形成在两侧上具有菱形图案的涂层。在图 5 中可以看到具有织构化涂层的集电器的一个表面的图像。根据对样品和照片的观察预测，织构化涂层包括约 40% 的谷和 60% 的峰。由涂层的横截面扫描电子显微照片测得，谷的近似厚度约为 0.5 至 3 微米，峰的近似厚度约为 8-13 微米。

[0079] 在 150℃ 加热 16 小时之前和之后如实施例 1 所述测量通过平面的面比电阻。结果参见表 1。通过平面的面比电阻比目标值小 0.25 欧姆 - 厘米²或更小。

[0080] 比较例 2, 3 或 4

[0081] 为了确定最大谷厚度对通过平面的面比电阻的影响，对三个铝集电器（1145 H19）浸涂不同厚度的导电涂层（收到的原样 DAG® EB-012（美国密歇根州麦迪逊高地市（Madison Heights, MI）的艾彻森工业有限公司（Acheson Industries, Inc.），在经受升高的温度之前和之后测量通过平面的面比电阻。

[0082] 比较例 2 是一次性涂覆至总厚度约 3 微米的铝集电器。比较例 3 是两次性涂覆至总厚度约 4 微米的铝集电器。比较例 4 是三次性涂覆至总厚度约 8 微米的铝集电器。这些涂覆的集电器如实施例 1 所述层压活性炭电极。

[0083] 在 150℃ 加热 16 小时之前和之后如实施例 1 所述测量通过平面的面比电阻。比较例 2-4 的这些结果列于表 1。

[0084] 表 1.

[0085]

实施例	通过平面的面比电阻，刚制得的 [欧姆-厘米 ²]	通过平面的面-比电阻，在 150℃加热之后[欧姆-厘米 ²]	涂层形貌和厚度
实施例 1	0.16 ± 0.01	0.15 ± 0.01	40%峰: 5-10 微米 60%谷: 0.5-3 微米
比较例 1	0.25 ± 0.01	0.90 ± 0.15	平滑 2-3 微米
实施例 2	0.09 ± 0.01	0.23 ± 0.01	60%峰: 8-13 微米 40%谷: 0.5-3 微米
比较例 2	0.17 ± 0.07	0.15 ± 0.08	平滑 2.5-3 微米
比较例 3	0.23 ± 0.08	0.16 ± 0.08	平滑 3.4-4.4 微米
比较例 4	0.82 ± 0.15	1.32 ± 0.80	平滑 7-8.2 微米

[0086] 以上所述的实施方式和其它的实施方式都包括在所附权利要求书的范围之内。本领域技术人员可以理解本发明公开的内容可以采用除上述公开之外的其它实施方式实施。本文所述的实施方式是出于说明的目的，而不构成限制。

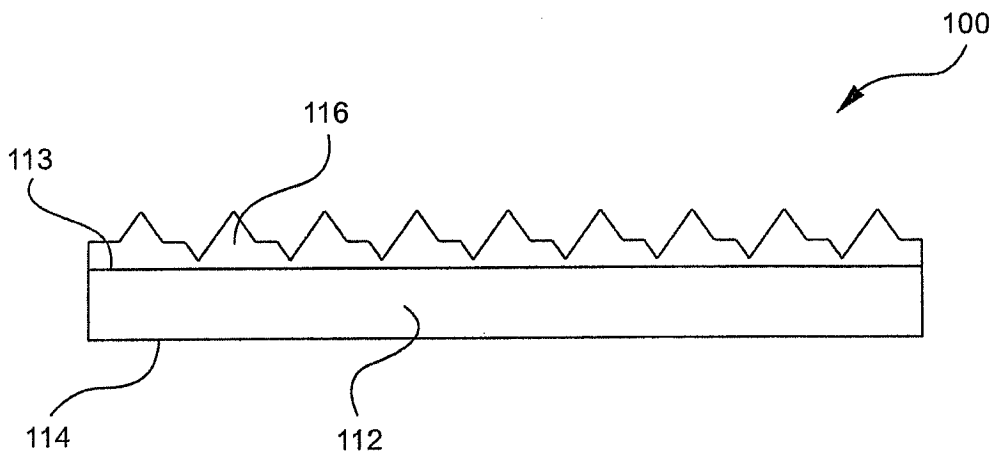


图 1A

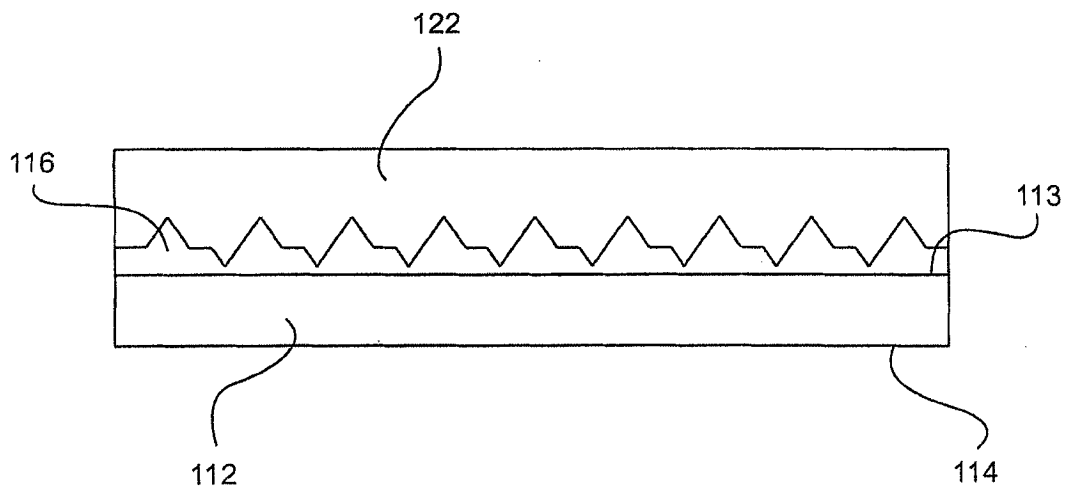


图 1B

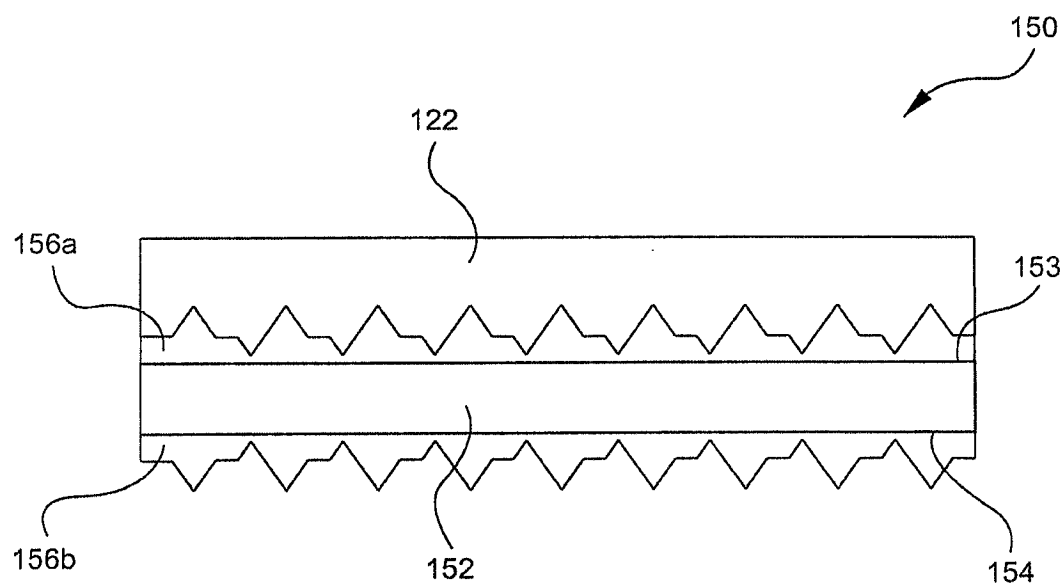


图 1C

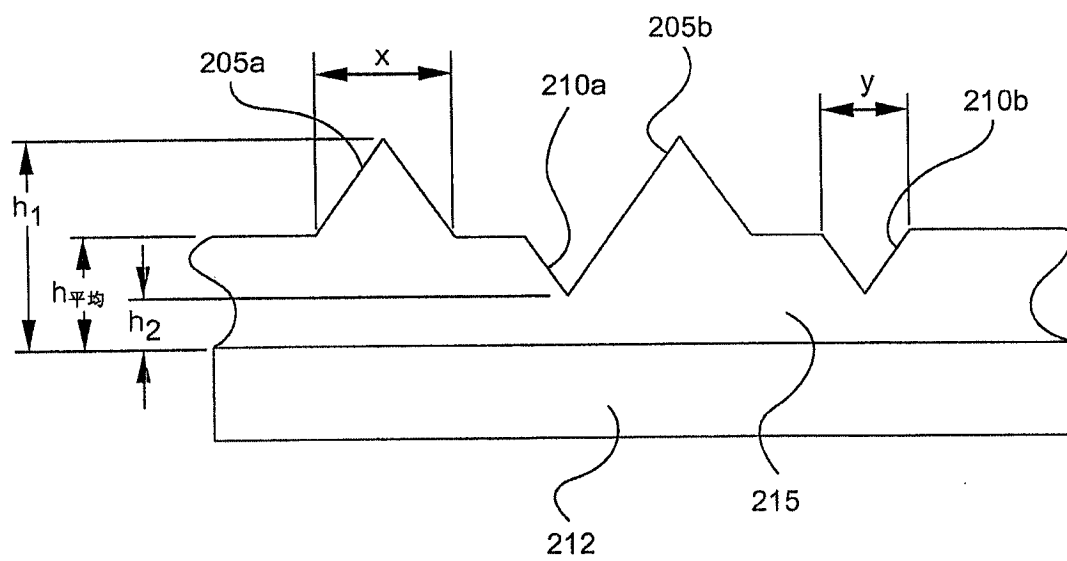


图 2

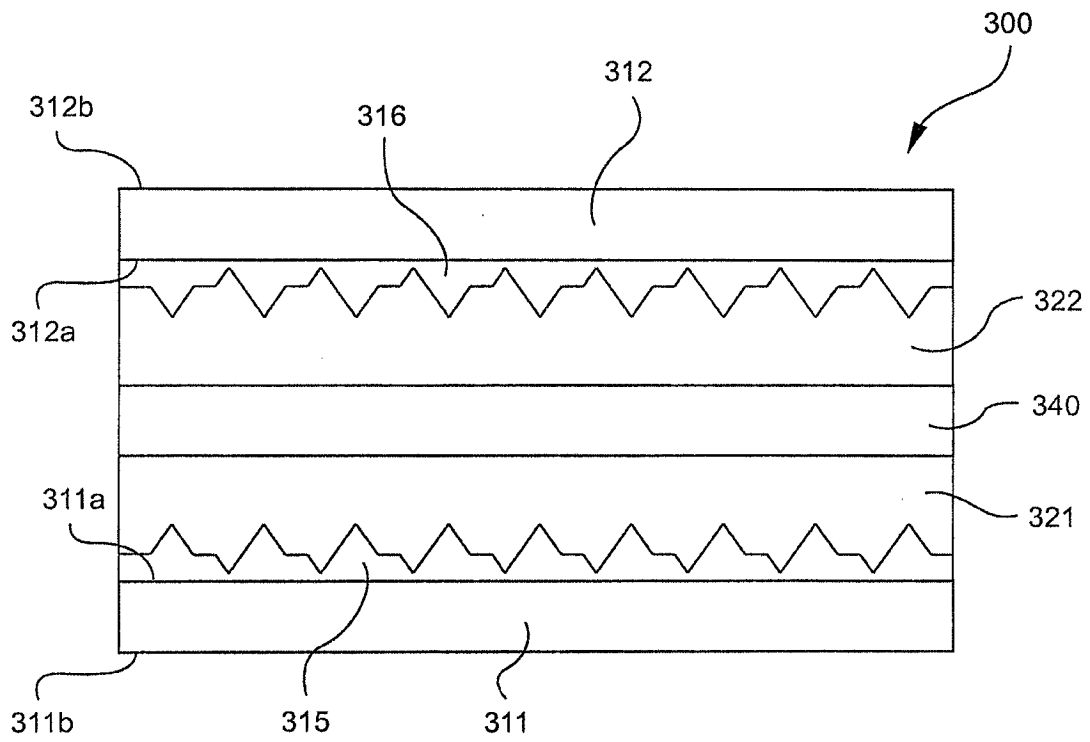


图 3A

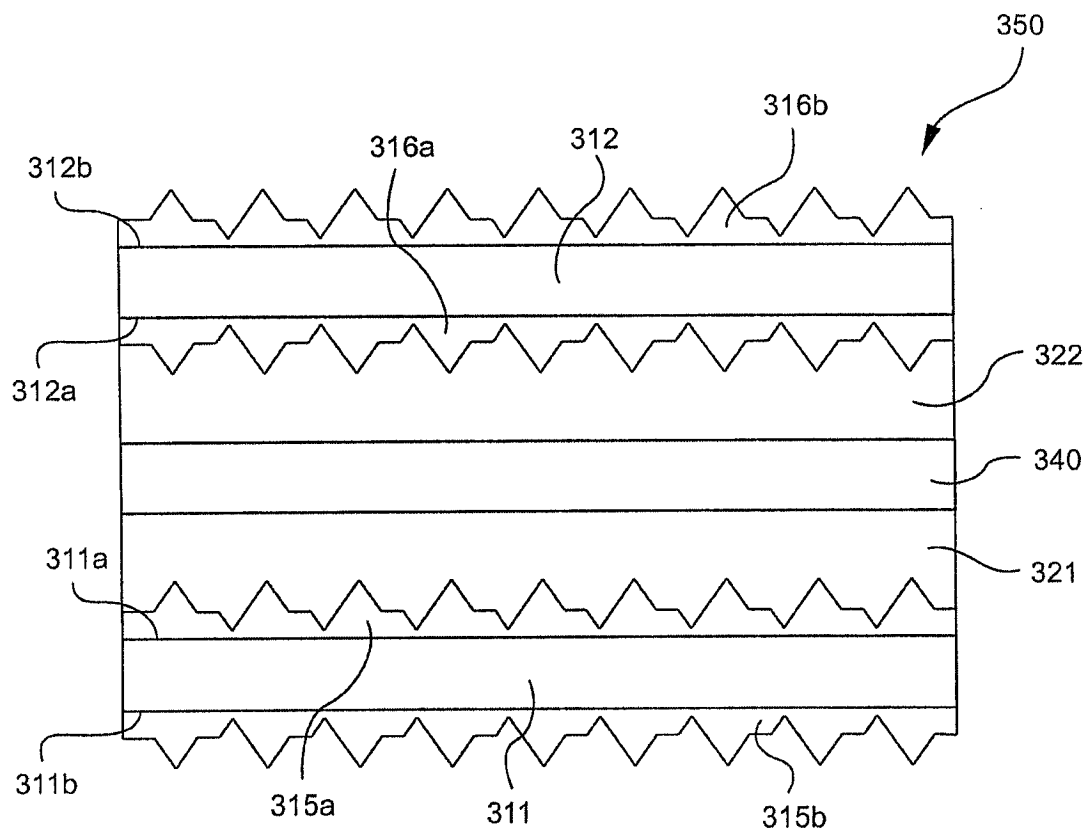


图 3B

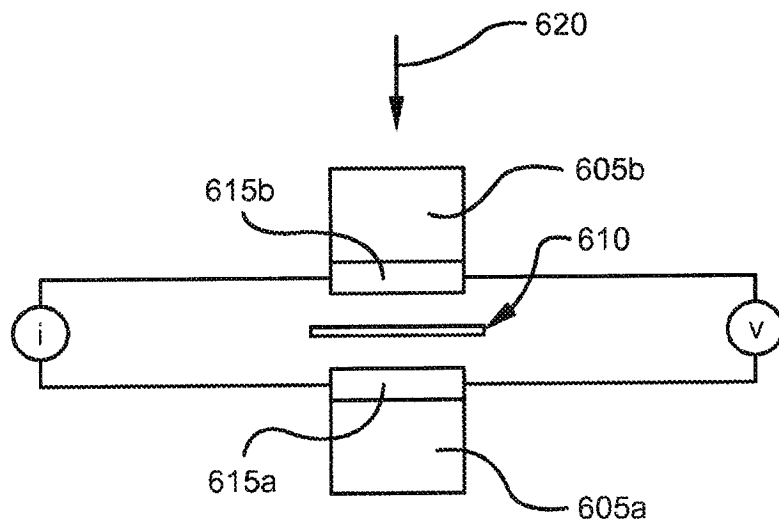


图 4

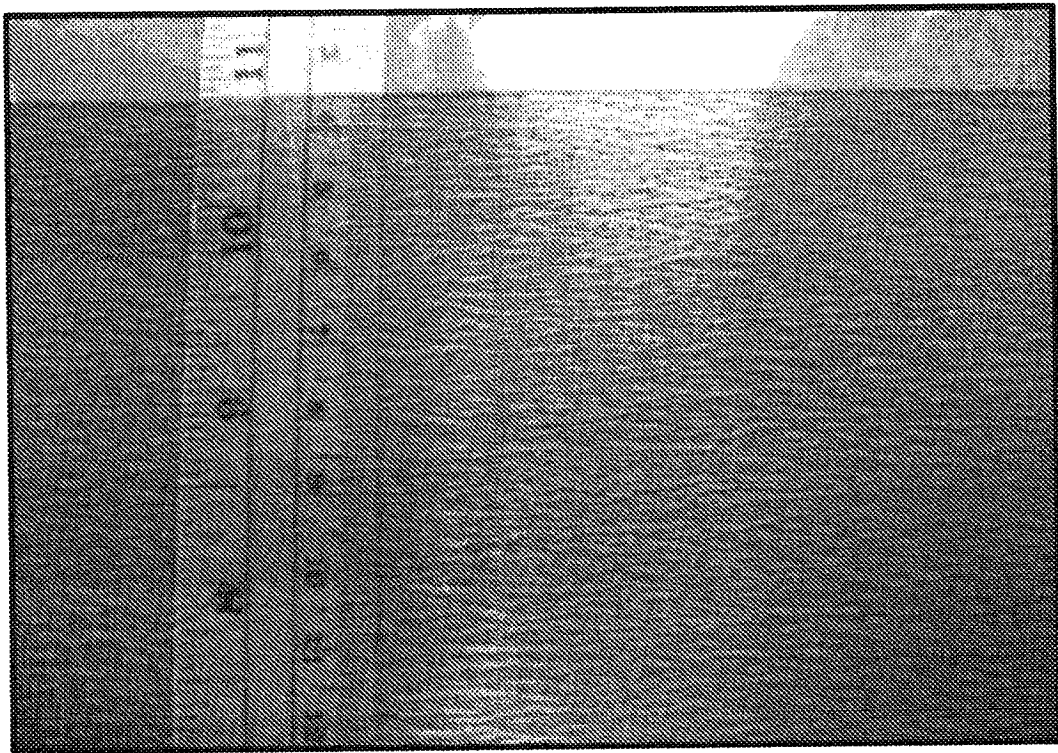


图 5