



(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 201232582 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：100128466

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 10 日

(51)Int. Cl. : *H01G9/016 (2006.01)*

H01G9/058 (2006.01)

(30)優先權：2010/08/23 美國

12/860995

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

美國

(72)發明人：葛喀 卡夏普魯坦 GADKAREE, KISHOR PURUSHOTTAM (US)；朱 非立米蓋
JOOS, FELIPE MIGUEL (US)；玲 傑米羅伯 LIM, JAMES ROBERT (US)；瑞地

卡拉帕坦米 REDDY, KAMJULA PATTABHIRAMI (US)

(74)代理人：蔡坤財；李世章

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：23 項 圖式數：3 共 32 頁

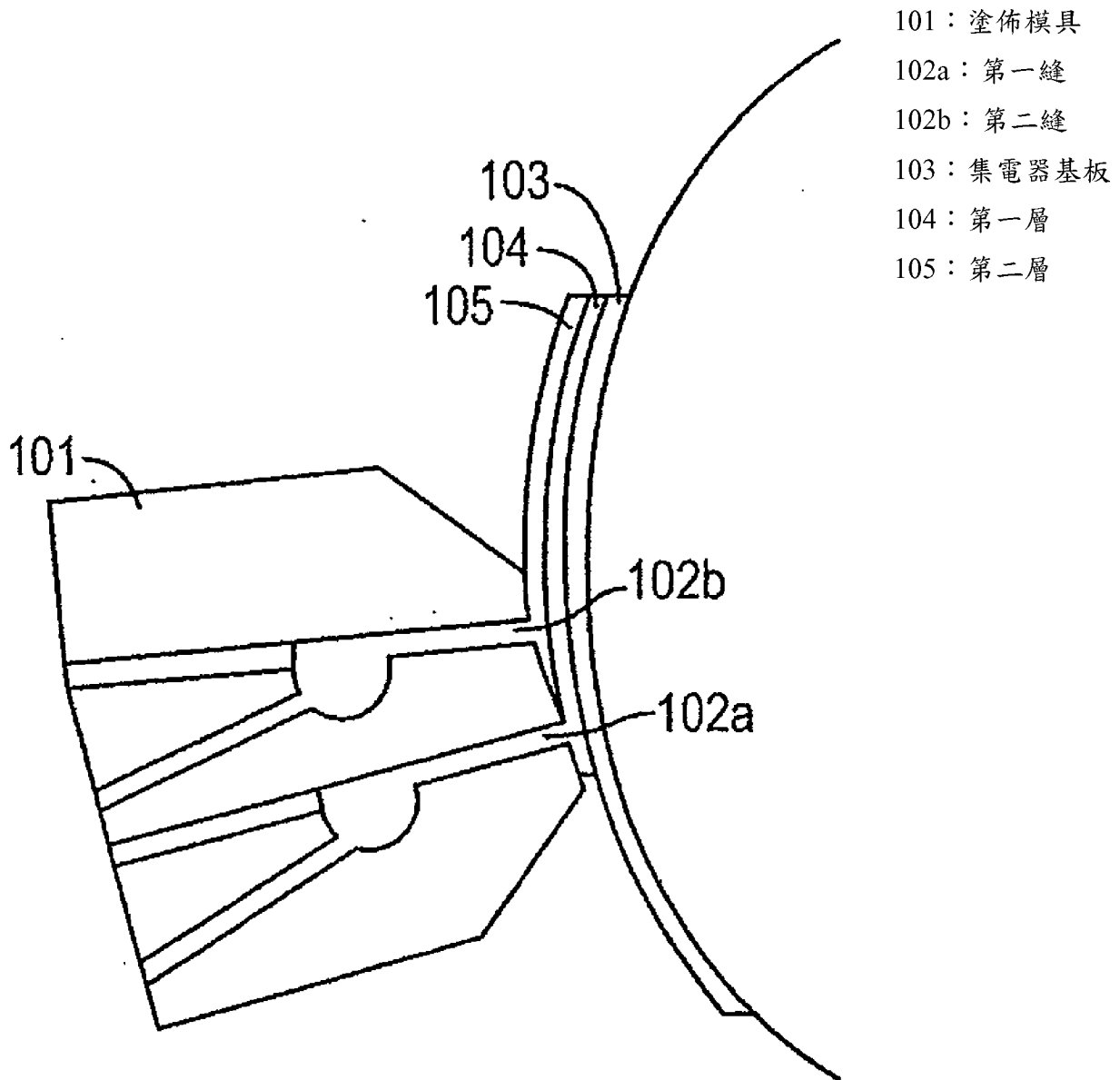
(54)名稱

製造超級電容器集電器之雙層方法

DUAL-LAYER METHOD OF FABRICATING ULTRACAPACITOR CURRENT COLLECTORS

(57)摘要

一種製造多層集電器之方法包含以下步驟：在集電器基板之每個主表面上以第一調配物形成第一層；及在每個第一層上以第二調配物形成第二層，其中第一調配物及第二調配物中之一者為石墨調配物，而第一調配物及第二調配物中之另一者為碳黑調配物。





(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 201232582 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：100128466

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 10 日

(51)Int. Cl. : *H01G9/016 (2006.01)*

H01G9/058 (2006.01)

(30)優先權：2010/08/23 美國

12/860995

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

美國

(72)發明人：葛喀 卡夏普魯坦 GADKAREE, KISHOR PURUSHOTTAM (US)；朱 非立米蓋
JOOS, FELIPE MIGUEL (US)；玲 傑米羅伯 LIM, JAMES ROBERT (US)；瑞地

卡拉帕坦米 REDDY, KAMJULA PATTABHIRAMI (US)

(74)代理人：蔡坤財；李世章

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：23 項 圖式數：3 共 32 頁

(54)名稱

製造超級電容器集電器之雙層方法

DUAL-LAYER METHOD OF FABRICATING ULTRACAPACITOR CURRENT COLLECTORS

(57)摘要

一種製造多層集電器之方法包含以下步驟：在集電器基板之每個主表面上以第一調配物形成第一層；及在每個第一層上以第二調配物形成第二層，其中第一調配物及第二調配物中之一者為石墨調配物，而第一調配物及第二調配物中之另一者為碳黑調配物。

六、發明說明：

相關申請案之交叉引用

本申請案根據專利法之規定，主張於2010年8月23日提出申請之美國申請案第12/860,995號之優先權權益，該美國申請案之內容以引用方式全文併入本文。

【發明所屬之技術領域】

本揭示案係關於製造集電器之方法及製造超級電容器電極之相關方法。特定言之，本揭示案係關於製造多層、複合集電器之方法，該方法包含以下步驟：在集電器基板之每個主表面上以第一調配物形成第一層；及在每個第一層上以第二調配物形成第二層。在各種實施例中，第一調配物及第二調配物中之一者為石墨調配物，而第一調配物及第二調配物中之另一者為碳黑調配物。本揭示案進一步係關於製造超級電容器電極之方法，該方法包含本文所述之多層集電器形成方法。

【先前技術】

多層、複合集電器可用於（例如）亦稱為電化學雙層電容器(DLCs)之超級電容器之電極中。與相同單位體積及單位重量之蓄電池相比，該等超級電容器為具有高度可逆電荷儲存及電荷傳遞能力的電化學元件。超級電容器亦可為理想的，因為該等超級電容器可能不含有危險材料或有毒材料，因此該等超級電容器可很容易地處理掉。另外，該等超級電容器可用於大溫度範圍中，且該

等超級電容器已表現超過500,000循環之週期壽命。超級電容器之應用範圍很廣，諸如電源故障情況下之故障安全定位、攜帶型電子設備及電氣車輛。

在超級電容器中，電子將電流經由外部電路傳導往返於兩個電極，而離子於電極之間流動。整體等效串聯電阻來自於超級電容器元件之許多內在部件及外在部件，包括活性材料與集電器間之介面處之電極電阻。電極介面電阻之降低可降低超級電容器元件之等效串聯電阻且增加超級電容器元件之功率密度。然而，在集電器介面處包含中介塗層之元件間之不相容性會為製造多層集電器及超級電容器電極造成困難。

因此，需要製造具有所需微結構、厚度及組成之多層集電器之方法。進一步需要製造降低電極介面電阻且改良超級電容器之效能之多層集電器及超級電容器電極的方法。亦需要以高成本效應的方式（例如，降低材料成本及/或製造時間）製造多層集電器及超級電容器電極之方法。

【發明內容】

根據本文所述之詳細描述及各種示例性實施例，本揭示案係關於製造多層複合集電器之方法及製造超級電容器電極之相關方法。

在各種示例性實施例中，本揭示案係關於製造多層集電器之方法，該方法包含以下步驟：在集電器基板之每

個主表面上以第一調配物形成第一層；及在每個第一層上以第二調配物形成第二層。在其他實施例中，第一調配物及第二調配物中之一者為石墨調配物，而第一調配物及第二調配物中之另一者為碳黑調配物。

本揭示案亦係關於一種多層集電器，該多層集電器包含集電器基板及複合層，該複合層形成於集電器基板之每一個主表面上。在多層集電器中，複合層包含石墨及碳黑，且複合層中石墨約佔總固體體積之2%至50%。

本揭示案之其他實施例係關於製造超級電容器電極之方法，該方法包含本文中所揭示之製造多層集電器之方法。

【實施方式】

應理解，上述概括描述及以下詳細描述兩者皆為僅為示例性及闡釋性，且並非限制如所主張的本發明。自考慮說明書且實踐本文中所揭示之實施例，其他實施例將對熟習此項技術者顯而易見。預期說明書及實例僅為示例性，本發明之真正範疇及精神由申請專利範圍表示。

如本文所用，使用「該」、「或」、「一」意謂「至少一個」，且不應限制為「只有一個」，除非另有清楚地指示。因此，例如，使用「該碳黑材料」或「一碳黑材料」意欲意謂至少一個碳黑材料。

在各種實施例中，本揭示案係關於製造多層集電器之方法，該方法包含以下步驟：在集電器基板之每個主表

面上以第一調配物形成第一層；及在每個第一層上形成第二調配物之第二層。

如本文所用，術語「集電器基板」及集電器基板之變形意指具有兩個主要相對表面或側面（例如，第一表面及第二表面）之基板。在各種實施例中，基板可包含金屬，諸如鋁、鈦、鎳、銅、錫、鎢、鉬、鋼、不銹鋼、合金及金屬之組合，諸如金屬與鍍膜之組合物（亦即，金或鉑）。在至少一個實施例中，集電器基板可包含鋁片。

在各種實施例中，基板可進一步包含具有導電表面或塗層之絕緣材料，該等絕緣材料諸如（但不限於）玻璃、聚合物或者其他有機成分或化合物，該等導電表面或塗層諸如ITO、摻錫氧化銦導電聚合物及一或多層石墨烯或上述材料之組合物。

在各種實施例中，集電器基板之厚度可能為5微米至100微米，例如，15微米至40微米，或20微米至30微米，諸如25微米。

如本文所用，術語「層」意指表面上（部分地或實質完全覆蓋表面）之材料或調配物之厚度。如本文中所揭示，第一層設置於集電器基板與第二層之間。在各種實施例中，第一層及第二層中之一者為石墨層，而第一層及第二層中之另一者為碳黑層。

如本文所用，術語「調配物」意指可能為黏性且能夠在集電器基板上或超出集電器基板形成層之組合物。本

文中所揭示之第一調配物形成第一層，而本文中所揭示之第二調配物形成第二層。在各種實施例中，第一調配物及第二調配物中之一者為石墨調配物，而第一調配物及第二調配物中之另一者為碳黑調配物。

如本文所用，術語「石墨層」意欲意謂包含至少一種石墨材料之層。用於石墨層之石墨材料包括天然石墨及合成石墨。石墨材料之非限制性實例包括（但不限於）呈粉末形式之石墨材料，例如由位於Asbury, New Jersey之Asbury Carbon, Inc.銷售之4827等級、TC307等級、UF440等級及3442等級石墨材料以及由位於Ridgeville, South Carolina之Showa Denko Carbon, Inc.銷售之UFG5石墨材料。石墨材料亦可以分散液或墨汁之形式輸送，例如由位於Asbury, New Jersey之Asbury Carbon, Inc.以商標名GRAPHOKOTE[®] 572及AQUAKAST[®] 2銷售之石墨材料以及由位於Kaiserslautern, Germany之Fuchs Lubritech GMBH以商標名LUBRODAL[®] EC 1204B及HYDROGRAF[®] A M2銷售之石墨材料。

在各種實施例中，本文所述之石墨材料可具有0.1 μ m至100 μ m（諸如，0.1 μ m至10 μ m）之平均微粒直徑。

在各種實施例中，石墨層可能由石墨調配物形成，該石墨調配物包含石墨材料，諸如（但不限於）石墨材料於去離子水中之分散液或上清液。例如，石墨調配物可能呈分散液之形式，該分散液包含稀釋於去離子水中之石墨油墨。在另一示例性實施例中，石墨調配物可能呈

上清液之形式，其中石墨混合於溶液中且允許石墨沉澱一段時間，以使得上清液可使用。熟習此項技術者有能力基於（例如）所選用之石墨材料及石墨層中固體之所需百分比決定諸如合適的稀釋及/或沉澱時間之參數。

在各種實施例中，石墨調配物可包含1重量%至20重量%之石墨材料或固體，例如5重量%至15重量%，諸如13重量%。

在各種實施例中，在石墨層之形成期間，石墨調配物可具有小於300 cps之黏度，例如小於150 cps，小於80 cps，小於60 cps或小於40 cps。

在各種實施例中，石墨調配物可進一步包含至少一個黏合劑。如本文所用，黏合劑包括（但不限於）聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚乙烯吡咯啉酮(PVP)、聚乙烯乙酯(PVA)、聚環氧乙烷(PEO)、聚丙烯、聚乙烯、聚胺甲酸酯、聚丙烯酸酯，及其他有機（但化學及電化學惰性）黏合劑。在至少一個實施例中，黏合劑可能為PVP及聚丙烯酸酯之組合物。

在各種實施例中，黏合劑可包含0重量%至50重量%之石墨調配物，例如0.1重量%至49重量%，及1重量%至40重量%，諸如5重量%。

在各種實施例中，石墨調配物可進一步包含至少一個額外傳導增強劑，諸如金屬奈米管、桿及引線；碳奈米管、桿及引線；石墨烯微粒；導電奈米微粒；以及導電聚合物。

在各種實施例中，額外傳導增強劑可包含0.01重量%至50重量%之石墨調配物，例如0.1重量%至49重量%、5重量%至20重量%，諸如10重量%。

在各種實施例中，一旦形成於基板上，石墨層之厚度可能為0.01微米至10微米，諸如0.1微米至2或5微米。在各種實施例中，石墨層在基板上可能厚度均勻，而在其他實施例中，石墨層厚度可能不均勻。

如本文所用，術語「碳黑層」意指包含至少一種碳黑材料之層。用於碳黑層之碳黑材料包括（但不限於）呈粉末形式之碳黑材料，例如由位於Boston, Massachusetts之Cabot Corporation以商標名BLACK PEARLS[®] 2000、由位於Boston, Massachusetts之Cabot Corporation以商標名VULCAN[®] XC 72及由位於Essen, Germany之Evonik以商標名PRINTEX[®] L6銷售之碳黑材料；以及呈顆粒形式之碳黑材料，例如由位於Bodio, Switzerland之Timcal Limited以商標名ENSACO[®] 250G、250P、260G及350G銷售之碳黑材料。碳黑材料亦可以分散液或墨汁之形式輸送，例如由位於Cynthiana, Kentucky之Solution Dispersions以商標名AJACK[®] Black 99及7983銷售之碳黑材料。

在各種實施例中，用於本文所述之碳黑層之碳黑材料可具有0.005 μ m至0.1 μ m之平均微粒直徑，諸如0.01 μ m至0.05 μ m，其中平均聚結直徑為1 μ m至100 μ m，諸如5 μ m至30 μ m。

在各種實施例中，碳黑層可能由碳黑調配物形成，該碳黑調配物包含碳黑材料，諸如（但不限於）碳黑材料於去離子水中之分散液或上清液。例如，碳黑調配物可包含稀釋於去離子水中之碳黑油墨，且可允許碳黑沉澱一段時間，以使得上清液可使用。在另一示例性實施例中，碳黑調配物可能呈分散液之形式，該分散液包含稀釋於去離子水中之碳黑油墨。熟習此項技術者有能力基於（例如）所選用之碳黑材料及碳黑層中固體之所需百分比決定諸如合適的稀釋及/或沉澱時間之參數。

在各種實施例中，碳黑調配物可包含1重量%至20重量%之碳黑材料或固體，例如5重量%至15重量%，諸如12重量%。

在各種實施例中，在碳黑層之形成期間，碳黑調配物可具有小於30 cps之黏度，例如小於20 cps、小於10 cps或小於6 cps。

在各種實施例中，碳黑調配物可進一步包含本文所述之至少一個黏合劑。在至少一個實施例中，黏合劑可為PVP及聚丙烯酸酯之組合物。在各種實施例中，黏合劑可包含0.01重量%至50重量%之碳黑調配物，例如0.1重量%至49重量%、1重量%至40重量%或5重量%至25重量%，諸如15重量%。

在各種實施例中，碳黑調配物可進一步包含至少一個額外傳導增強劑，諸如金屬奈米管、桿及引線；碳奈米

管、桿及引線；石墨烯微粒；導電奈米微粒；以及導電聚合物。

在各種實施例中，額外傳導增強劑可包含0.01重量%至50重量%之碳黑調配物，例如0.1重量%至49重量%、5重量%至20重量%，諸如10重量%。

一旦形成於基板上，碳黑層之厚度可能為0.01微米至10微米，諸如1微米至2或5微米。在各種實施例中，碳黑層在基板上可能厚度均勻，而在其他實施例中，碳黑層厚度可能不均勻。

在至少一個實施例中，第一層為石墨層而第二層為碳黑層。

根據本文中所揭示之方法，第一層及第二層可使用諸如（但不限於）縫模塗佈、滑珠及簾塗佈之技術形成。在各種實施例中，第一層及第二層可使用相同或不同技術形成。在至少一個實施例中，第一層及第二層各自可使用縫模塗佈技術形成。

在各種實施例中，第一層及第二層可一次形成一個或獨立形成，亦即，第一層形成，然後第二層形成，或者第一層及第二層可實質上同時形成。

在至少一個實施例中，第一層及第二層可使用縫模（例如，雙縫模）實質上同時形成。在此實施例中，對應於每一層之調配物可合併於縫中，隨後將該等調配物一起輸送至集電器基板上。或者，當塗佈於集電器基板上時，兩個調配物可個別出自縫模後共同形成泡沫塗料。在其

他實施例中，在第一層及第二層之形成期間，可能存在調配物之混合。

熟習此項技術者有能力選擇形成第一層及第二層之參數，諸如合適的塗佈速度、各層調配物之流速、薄墊片厚度、乾燥條件及塗佈模唇與塗佈表面之間隙距離，以達成各層之所需性質。

第一層及第二層中之石墨與總固體之比率（體積％）可以為2體積％至50體積％。總固體可包括石墨及碳黑以及任何可選添加劑。在一個實施例中，石墨與總固體之比率可以為10體積％至30體積％。

本文揭示一種用於在集電器基板上形成複合層之多層形成技術，其中複合層包括石墨及碳黑。申請者認為使用習知形成技術難以達成複合層之整體組成。值得注意地，使用包含石墨及碳黑之單一調配物形成包含2體積％至50體積％，例如10體積％至30體積％石墨的複合層組成在一些方面來看是具挑戰性的，包括分散液之穩定性、處理及製造上之可行性。藉由將石墨成分及碳黑成分併入獨立調配物，可以克服與單個調配物中之兩個成分之相容性有關之挑戰。

第1圖為根據本揭示案之至少一個實施例使用雙縫模在集電器基板上形成第一層及第二層之略圖。塗佈模具101具有兩個縫102a及102b。第一調配物由第一縫102a自模具流出且在集電器基板103上形成第一層104。此

時，第二調配物實質上同時由第二縫102b自模具流出且在第一層104上形成第二層105。

在各種示例性實施例中，第一層可形成為與集電器基板直接接觸。在其他示例性實施例中，第二層可形成為與第一層直接接觸。僅舉例而言，在一個實施例中，第一層可為與集電器基板直接接觸之石墨層，且第二層可為與石墨層直接接觸之碳黑層。

在各種實施例中，該方法可進一步包含以下步驟：形成至少一個額外層。額外層可在第一層之前、在第一層與第二層之間、或在第二層上形成。僅舉例而言，在一個實施例中，額外層可形成為與集電器基板直接接觸。

額外層可包含額外材料，諸如傳導增強劑，或該額外層可實質包含所有去離子水。傳導增強劑可以包括金屬奈米管、桿及引線；碳奈米管、桿及引線；石墨烯微粒；導電奈米微粒；以及導電聚合物。在至少一個實施例中，額外層可為去離子水且可形成為與集電器基板直接接觸。

在各種實施例中，額外層可由調配物形成，該調配物包含0.01重量%至50重量%之傳導增強劑，例如0.1重量%至49重量%，或5重量%至20重量%，諸如13重量%。

在各種實施例中，額外層可使用本文所述之方法形成，且該額外層可與第一層及第二層中之一者或兩者實質上同時形成或者可與第一層及第二層中之一者或兩者順序地形成。僅舉例而言，在一個實施例中，額外層可

例如使用縫模（諸如三縫模）與第一層及第二層實質上同時形成。

在各種實施例中，該方法可進一步包含以下步驟：在集電器基板之主表面中之一者或兩者上乾燥第一層及/或第二層。僅舉例而言，在一個實施例中，第一層可以形成於集電器基板之每個主表面上，然後可在各個第一層上形成第二層之前乾燥該等第一層。在各種其他實施例中，隨後可將每個第二層乾燥。在另一個實施例中，第一層及第二層可形成於集電器基板之第一表面上，然後在基板之第二表面上形成第一層及第二層之前乾燥第一表面上之該第一層及該第二層。

如本文所用，乾燥係為藉由移除溶劑或液體介質使潤濕塗層固化之製程。可使用諸如（但不限於）沿線烘箱、紅外線(IR)或微波之方法進行乾燥。第一層、第二層或組合物可使用相同或不同方法乾燥。僅舉例而言，在一個實施例中，第一層及第二層可使用沿線烘箱乾燥。熟習此項技術者有能力選擇合適的乾燥方法及參數。

第2圖為根據本揭示案之至少一個實施例所製造之多層集電器之典型橫截面。多層集電器106在基板103之第一表面108上具有乾燥石墨及碳黑複合層107a，且在基板103之第二表面109上具有乾燥石墨及碳黑複合層107b。

本發明進一步係關於多層集電器，該多層集電器包含在集電器基板之兩個主表面上之石墨層及碳黑層及/或複合層。

如本文所用，「複合層」意指碳黑層及石墨層組合或混合之區域。複合層可設置於石墨層與碳黑層之間。

在各種實施例中，石墨層可包含集電器基板之一個或兩個主表面上組合層（亦即，石墨、碳黑及複合層）的整體厚度之0%至99%，例如10%至90%、20%至80%、30%至70%或40%至60%。

在各種實施例中，碳黑層可包含集電器基板之一個或兩個主表面上組合層的整體厚度之0%至99%，例如10%至90%、20%至80%、30%至70%或40%至60%。

在各種實施例中，實質上可能不存在石墨與碳黑層之混合，且可能不存在複合層。在其他實施例中，可能存在石墨層與碳黑層之某種程度之混合以形成複合層，以使得複合層可包含集電器基板之一個或兩個主表面上組合層的整體厚度之高達100%，例如10%至90%、20%至80%、30%至70%或40%至60%。

當存在複合層時，保留石墨層與碳黑層之程度可獨立地變化。在各種實施例中，當石墨層由於形成複合層而實質上完全消耗時，可保留石墨層之一部分。同樣地，在各種實施例中，當碳黑層由於形成複合層而實質上完全消耗時，可保留碳黑層之一部分。在各種實施例中，石墨層可包含總層厚度之10%至40%，碳黑層可包含總層厚度之10%至40%且複合層可包含總層厚度之20%至80%。

本揭示案進一步係關於製造超級電容器電極之方法，其中該方法包含以下步驟：在集電器基板之每個主表面上以第一調配物形成第一層；在每個第一層上以第二調配物形成第二層；及在各個第二層上形成至少一個活性碳層。在實施例中，第一調配物及第二調配物中之一者為石墨調配物，而第一調配物及第二調配物中之另一者為碳黑調配物。

根據以上揭示案，第一層及第二層可使用諸如（但不限於）縫模塗佈、滑珠及簾塗佈之技術形成。在各種實施例中，第一層及第二層可使用相同或不同技術形成。在至少一個實施例中，第一層及第二層可使用縫模塗佈技術形成。

在各種實施例中，第一層及第二層可一次形成一個或獨立形成，亦即，第一層形成，然後第二層形成，或者第一層及第二層可實質上同時形成。

在至少一個實施例中，第一層及第二層可使用縫模（例如，雙縫模）實質上同時形成。在此實施例中，可將兩層合併於縫中，隨後將該兩層一起輸送至集電器基板上。或者，當塗佈於集電器基板上時，兩層可個別出自縫模後共同形成泡沫塗料。

熟習此項技術者有能力選擇用於形成至基板之第一層及第二層的參數，諸如合適的塗佈速度、各層調配物之流速、薄墊片厚度、乾燥條件及塗佈模唇與塗佈表面之間隙距離，以達成各層之所需性質。

在各種示例性實施例中，第一層可形成為與集電器基板直接接觸。在其他示例性實施例中，第二層可形成為與第一層直接接觸。僅舉例而言，在一個實施例中，第一層可為與集電器基板直接接觸之石墨層，且第二層可為與第一層直接接觸之碳黑層。

亦如上所述，該方法可進一步包含以下步驟：在基板上形成至少一個額外層。額外層可在第一層之前、在第一層與第二層之間、或在第二層上形成。僅舉例而言，在一個實施例中，額外層可形成為與集電器基板直接接觸。

在各種實施例中，額外層可使用本文所述之方法形成，且該額外層可與第一層及第二層中之一者或兩者實質上同時形成或者可與第一層及第二層中之一者或兩者順序地形成。僅舉例而言，在一個實施例中，額外層可例如使用縫模（諸如三縫模）與第一層及第二層實質上同時形成。

如上所述，可使用諸如（但不限於）沿線烘箱、紅外線(IR)或微波之方法將第一層及第二層乾燥。第一層及第二層可使用相同或不同方法乾燥。僅舉例而言，在一個實施例中，第一層及第二層可使用沿線烘箱乾燥。熟習此項技術者有能力選擇合適的乾燥方法及參數。亦如上所述，集電器基板之每一個主表面上之第一層及第二層可分開乾燥、一起乾燥或上述方式之組合。

至少一個活性碳層形成於集電器之每一側上之第二層上。如本文所用，術語「活性碳層」意指活性碳調配物之層，該活性碳調配物包含至少一種活性碳材料。用於活性碳調配物中之活性碳材料包括（但不限於）經處理使碳極其多孔，從而具有較高比表面積之碳。例如，活性碳可具有 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $2500 \text{ m}^2/\text{g}$ 之高 BET 比表面積。適用於本文所述之活性碳調配物之活性碳材料包括（但不限於）由位於 Osaka, Japan 之 Kuraray Chemical Company Ltd、由位於 Compton, California 之 Carbon Activated Corporation 及由位於 Paterson, New Jersey 之 General Carbon Corporation 以商標名 Activated Carbon 銷售之活性碳材料。其他適當的活性碳材料為共同擁有之美國申請案第 12/335,044 號及第 61/297,469 號中所揭示之活性碳材料，該等美國申請案之全部內容以引用方式併入本文。

在各種實施例中，活性碳可包含 0.1 重量% 至 100 重量% 之活性碳調配物，例如 1 重量% 至 99 重量%，或 10 重量% 至 90 重量%，諸如 85 重量%。

在各種實施例中，活性碳調配物可進一步包含本文所述之至少一個黏合劑。如本文所用，黏合劑包括（但不限於）聚四氟乙烯 (PTFE)、聚偏二氟乙烯 (PVDF)、聚乙烯吡咯啉酮 (PVP)、聚乙烯乙酯 (PVA)、聚環氧乙烷 (PEO)、聚丙烯、聚乙烯、聚胺甲酸酯、聚丙烯酸酯及其他有機（但化學及電化學惰性）黏合劑。在至少一個

實施例中，黏合劑可為PTFE。在各種實施例中，黏合劑可包含0.01重量%至50重量%之活性碳調配物，例如0.1重量%至49重量%，或1重量%至40重量%，諸如10重量%。

在各種實施例中，活性碳調配物可進一步包含至少一個傳導增強劑，諸如碳黑；金屬奈米管、桿及引線；碳奈米管、桿及引線；石墨烯微粒；石墨（天然或合成的）；導電奈米微粒；以及導電聚合物。在至少一個實施例中，傳導增強劑可為碳黑。傳導增強劑可包含0.01重量%至50重量%之活性碳調配物，例如0.1重量%至49重量%或1重量%至45重量%，諸如5重量%。

一旦塗佈於基板，活性碳層之厚度可為100 nm至5 mm，例如0.25 μ m至200 μ m，或500 nm至150 μ m。在各種實施例中，活性碳層在基板上可能厚度均勻，而在其他實施例中，活性碳層厚度可能不均勻。

熟習此項技術者有能力選擇形成活性碳層之合適方法，包括（例如）分層方法、凹板印刷方法、縫模或擠壓方法、薄帶成形方法、普通滾軸方法、擠壓或上述方法之組合。

第3圖為根據本揭示案之至少一個實施例所製造之超級電容器電極之一部分的典型橫截面。超級電容器電極110在基板103之第一表面108上之第一及第二層107a上具有活性碳層111a，且在基板103之第二表面109上之第一及第二層107b上具有活性碳層111b。

在各種非限制性示例性實施例中，本揭示案之方法使用兩種調配物以形成石墨層及碳黑層，該兩個調配物可能比包含碳黑材料及石墨材料之單一調配物更穩定。因此，本揭示案之方法能更可靠地於各個批次製造具有一致性質之產品。本文所述之方法亦可藉由改變用於各層中之調配物之組合而允許石墨層及碳黑層之微小結構、厚度及組合發生改變。

在各種實施例中，本揭示案之方法可生產多層集電器及/或超級電容器電極，相對於藉由本領域中之當前已知方法所獲得之產品而言，該等多層集電器及/或該等超級電容器電極維持或降低活性碳層與集電器基板間之介面電阻。在其他實施例中，該方法可生產多層集電器及/或超級電容器電極，相對於藉由本領域中之當前已知方法所獲得之產品而言，該等多層集電器及/或該等超級電容器電極具有同等或更佳之熱穩定性。

在各種實施例中，本揭示案之方法可以比本領域中之當前已知方法較高速度生產多層集電器及/或超級電容器電極。

除非另外指明，否則無論是否如此陳述，用於說明書及申請專利範圍中之所有數目均應被理解為在一切情況下由術語「約」修改。亦應理解，用於說明書及申請專利範圍中之精確數值形成本發明之額外實施例。努力確保實例中所揭示數值之準確性。然而，任何量測數值可

固有地含有由量測數值之各個量測技術中所發現之標準偏差產生之某些錯誤。

實例

以下實例並非意欲限制所請求之發明。

比較實例

將一密耳厚之鋁箔（未經清潔或處理）選為集電器基板。藉由以1:1比率手動混合塗層油墨（Henkel之DAG EB 012）與去離子水長達5分鐘，來製備用於浸塗之導電碳中介塗層油墨，且在2小時內使用該導電碳中介塗層油墨。隨後，將基板於導電碳中介塗層油墨中浸塗，從而同時塗佈基板之兩側。將導電中介塗層之厚度定為1微米至3微米範圍內。隨後，在105°C下在對流烘箱中將經塗佈之基板烘烤至少10分鐘。

隨後，在200°C下以250磅／（線性）英吋（pli）將活性碳片層壓於所製造之集電器兩側。藉由以85:5比率混合活性碳（位於Osaka, Japan之Kuraray Chemical Company Ltd生產之Kuraray YP50F）與碳黑（位於Boston, Massachusetts之Cabot Corporation生產之BLACK PEARLS® 2000），來製備活性碳片。隨後，添加由位於Wilmington, Delaware之DuPont製造之Teflon® PTFE613A，以使活性碳與碳黑與PTFE之比率為85:5:10。將異丙醇添加至混合物、混合、隨後半乾燥。隨後，將材料擠壓成為約9密耳至10密耳厚度之預成形。

藉由系統壓延使預成形增密成為厚度為3密耳至5密耳之碳片。

藉由沖壓形成一直徑13/16英吋之圓盤並量測（接收到的）全平面區域電阻率，來量測所得電極之全平面區域電阻率。使用Instron 4202對樣品施加100磅之負載，於兩個陶瓷圓柱（直徑為1英吋）之間，其中銀箔觸點覆蓋每一個圓柱頂部。使用Keithley萬用電表2700進行DC四導線電阻量測，隨後計算區域電阻率。

隨後在150°C烘箱中將樣品加熱至少16個小時、將樣品冷卻、且隨後再次量測全平面區域電阻率。

在歷經150°C暴露16個小時後，對電極樣品所測得之全平面區域電阻率為0.10 ohm-cm²（接收到的）及0.11 ohm-cm²。因此，導電碳中介塗層呈現良好的介面電阻性質及熱穩定性。

發明實例

使用位於Asbury, New Jersey之Asbury Carbon, Inc.所生產之GK572來製備第一層調配物（石墨調配物）。藉由混合大約5分鐘，來製備50:50之GK572：去離子水稀釋液。混合物保持穩定分散。

使用Henkel之DAG EB 012製備第二層調配物（碳黑調配物）。藉由混合大約5分鐘隨後使混合物沉澱3天，來製備60:40之DAG：去離子水稀釋液。在沉澱第三天時收取上清液。

將一密耳厚之鋁箔（未經清潔或處理）選為集電器基板，且使用第一層調配物及第二層調配物以縫模塗佈該一密耳厚之鋁箔。首先，使用多層縫模以22 ft/min之直線速率塗佈基板之一側。在使用3密耳厚之薄墊片之情況下，第一調配物流速為1.3 ml/min。在使用5密耳厚之薄墊片之情況下，第二調配物流速為4.8 ml/min。隨後，在239°C下經由沿線烘箱將經塗佈之基板乾燥。

隨後，在相同條件下用多層縫模塗佈該基板之另一個表面，且在239°C下使該表面進行沿線乾燥。

隨後，如以上比較實例中所述，將活性碳片層壓於所製造之集電器兩側。

使用上述方法，在歷經150°C暴露16個小時後，對電極樣品所測得之全平面區域電阻率為0.11 ohm-cm²（接收到的）及0.11 ohm-cm²。

該數據顯示與比較實例1之產品類似之導電中介塗層性質；然而，發明實例之方法為更易於控制且更廣用之方法。例如，比較實例之油墨僅具有大約2個小時之工作壽命；然而，發明實例之兩個調配物很穩定。

【圖式簡單說明】

茲提供隨附圖式以助進一步理解本發明，且將該等隨附圖式併入成為本說明書之一部分。圖式並非意欲限制如所主張之本發明，該等圖式圖示本發明之示例性實施例，且伴隨描述用以解釋本發明之原理。

第1圖為根據本揭示案之至少一個實施例使用雙縫模(double slot die)在集電器基板上形成第一層及第二層之略圖；

第2圖為根據本揭示案之至少一個實施例所製造之多層集電器之典型橫截面；以及

第3圖為根據本揭示案之至少一個實施例所製造之超級電容器電極之一部分之典型橫截面。

【主要元件符號說明】

101	塗佈模具	102a	第一縫
102b	第二縫	103	集電器基板
104	第一層	105	第二層
106	多層集電器	107a	複合層
107b	複合層	108	第一表面
109	第二表面	110	超級電容器電極
111a	活性碳層	111b	活性碳層

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫；惟已有申請案號者請填寫)

※ 申請案號：100128466

※ 申請日期：2011 年 8 月 10 日

※IPC 分類：H01G 7/06 (2006.01)
H01G 7/58 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

製造超級電容器集電器之雙層方法

DUAL-LAYER METHOD OF FABRICATING ULTRACAPACITOR
CURRENT COLLECTORS

二、中文發明摘要：

一種製造多層集電器之方法包含以下步驟：在集電器基板之每個主表面上以第一調配物形成第一層；及在每個第一層上以第二調配物形成第二層，其中第一調配物及第二調配物中之一者為石墨調配物，而第一調配物及第二調配物中之另一者為碳黑調配物。

三、英文發明摘要：

A method of making a multi-layer current collector comprises forming a first layer from a first formulation over each major surface of a current collector substrate, and forming a second layer from a second formulation over each of the first layers, wherein one of the first formulation and second formulation is a graphite formulation and the other of the first formulation and second formulation is a carbon black formulation.

七、申請專利範圍：

1. 一種用於製造一多層集電器之方法，該方法包含以下步驟：

在一集電器基板之每個主表面上以一第一調配物形成一第一層；以及

在每個第一層上以一第二調配物形成一第二層；

其中該第一調配物及該第二調配物中之一者為一石墨調配物，而該第一調配物及該第二調配物中之另一者為一碳黑調配物。

2. 如請求項1所述之方法，其中至少一個第一層與該集電器基板之一主表面直接接觸。

3. 如請求項1所述之方法，其中至少一個第一層與該集電器基板之一主表面直接接觸，且一各個第二層與該第一層直接接觸。

4. 如請求項1所述之方法，該方法進一步包含以下步驟：在每個第一層上形成該第二層之前，將每個第一層乾燥。

5. 如請求項1所述之方法，該方法進一步包含以下步驟：在該集電器基板之另一個主表面上形成該第一層及該第二

層之前，將該集電器基板之一個主表面上之該第一層及該第二層乾燥。

6. 如請求項1所述之方法，其中該第一層為一石墨層。

7. 如請求項1所述之方法，其中該碳黑層由至少一種碳黑材料組成，該碳黑材料具有 $0.005\mu\text{m}$ 至 $0.1\mu\text{m}$ 之一平均微粒直徑及 $1\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$ 之一平均聚結直徑。

8. 如請求項1所述之方法，其中在該形成步驟期間，該碳黑調配物具有小於30 cps之一黏度。

9. 如請求項1所述之方法，其中該石墨層包含至少一種石墨材料，該石墨材料具有 $0.1\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$ 之一平均微粒直徑。

10. 如請求項1所述之方法，其中在該形成步驟期間，該石墨調配物具有小於300 cps之一黏度。

11. 如請求項1所述之方法，其中該第一調配物及該第二調配物中之至少一者進一步包含至少一種傳導性增強劑。

12. 如請求項1所述之方法，該方法進一步包含以下步驟：
形成至少一個額外層。

13.如請求項1所述之方法，該方法進一步包含以下步驟：
形成至少一個額外層，其中該至少一個額外層包含至少一種傳導性增強劑。

14.如請求項1所述之方法，該方法進一步包含以下步驟：
形成與該集電器基板之至少一個主表面直接接觸之至少一個額外層。

○ 15.如請求項1所述之方法，該方法進一步包含以下步驟：
形成與該集電器基板之至少一個主表面直接接觸之至少一個額外層，其中該至少一個額外層包含水。

16.如請求項1所述之方法，其中該第一層及該第二層實質上同時形成。

○ 17.如請求項1所述之方法，其中該第一層及該第二層使用一縫模實質上同時形成。

18.如請求項1所述之方法，其中該第一層及該第二層中之石墨約佔總固體體積之2%至50%。

19.一種用於製造一超級電容器電極之方法，其中該方法包含以下步驟：

在一集電器基板之每個主表面上以一第一調配物形成一第一層；

在每個第一層上以一第二調配物形成一第二層；以及

在每個第二層上形成至少一個活性碳層；

其中該第一調配物及該第二調配物中之一者為一石墨調配物，而該第一調配物及該第二調配物中之另一者為一碳黑調配物。

20.如請求項19所述之方法，其中該第一層為一石墨層。

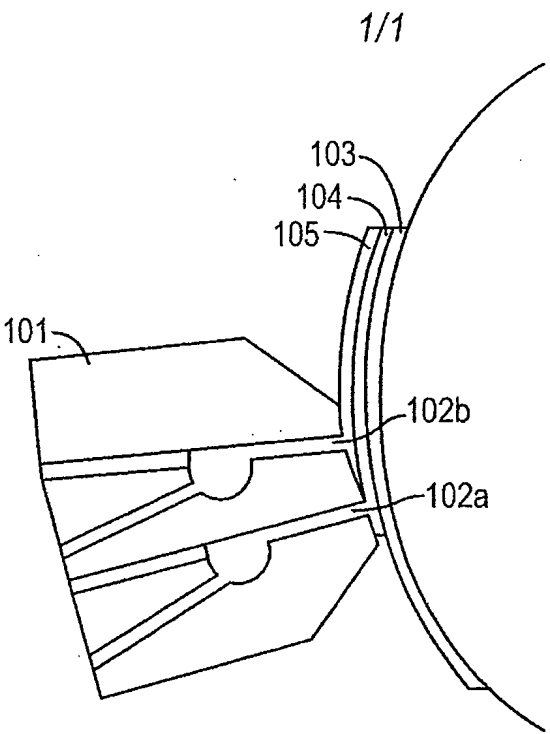
21.如請求項19所述之方法，其中該第一層及該第二層使用一縫模實質上同時形成。

22.如請求項19所述之方法，該方法進一步包含以下步驟：
在該集電器基板之另一個主表面上形成該第一層及該第二層之前，將該集電器基板之一個主表面上之該第一層及該第二層乾燥。

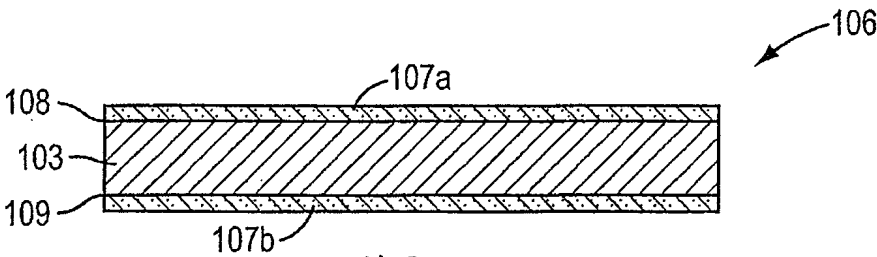
23.一種多層集電器，包含：

一集電器基板；以及

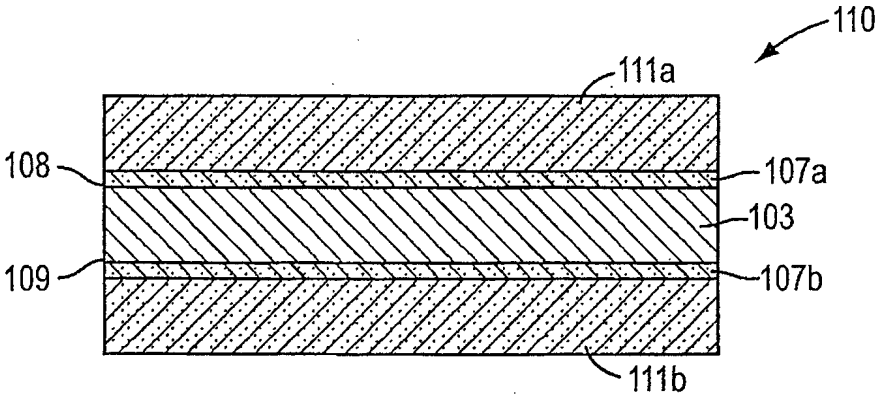
一複合層，該複合層形成於該集電器基板之每個主表面上，其中該複合層包含石墨及碳黑，且該複合層中之石墨約佔總固體體積之2%至50%。



第1圖



第2圖



第3圖

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- | | |
|------|-------|
| 101 | 塗佈模具 |
| 102a | 第一縫 |
| 102b | 第二縫 |
| 103 | 集電器基板 |
| 104 | 第一層 |
| 105 | 第二層 |

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無