



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 92113775.3

[51] IntCl⁵

H01G 9/00

[43] 公开日 1993 年 7 月 28 日

[22] 申请日 92.10.29

[30] 优先权

[32] 91.10.29 [33] US [31] 783,850

[71] 申请人 伊万·I·格里戈特切克

地址 乌克兰伊万诺-弗兰科夫斯克区

共同申请人 科尔涅伊·D·托夫斯蒂尤克

扎哈·D·科瓦里尤克

伊万·D·科茨米克

博丹·P·巴马蒂尤克

[72] 发明人 伊万·I·格里戈特切克

科尔涅伊·D·托夫斯蒂尤克

扎哈·D·科瓦里尤克

伊万·D·科茨米克

博丹·P·巴马蒂尤克

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

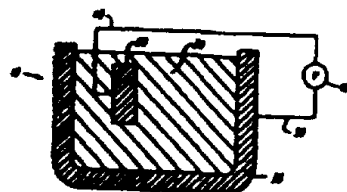
代理人 肖掬昌 王忠忠

说明书页数: 14 附图页数: 3

[54] 发明名称 电解型双电层电容器

[57] 摘要

一种双电层电解电容器, 包括每个都与公用的电解液相接触的两个电极, 至少有一个电极包括具有范德瓦尔斯沟道的晶体材料, 这些范德瓦尔斯沟道适宜于在沟道中接纳电解液, 因而当在两个电极之间加上电压之后, 在范德瓦尔斯沟道与电解液的界面上形成双电荷层。



<43>

1. 一种双电层电解电容器, 包括两个电极, 每个电极均与公用电解液相接触, 至少一个所述电极包括具有范德瓦尔斯沟道的晶体材料, 该范德瓦尔斯沟道适合在沟道中接纳电解液, 在两电极之间加上电压之后, 在范德瓦尔斯沟道与电解液的界面上便形成双电荷层。
2. 如权利要求1的电容器, 其中两个电极均包括所述的晶体材料。
3. 如权利要求2的电容器, 其中所述的两个电极均包括所述的晶体材料的单晶体。
4. 如权利要求2的电容器, 其中所述的两个电极均包括所述的晶体材料的单晶形粉末颗粒。
5. 如权利要求2的电容器, 其中所述的晶体材料是一种铋的硫族化物。
6. 如权利要求2的电容器, 其中所述的晶体材料包括一种 $\text{Bi}_x(\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y)$ 的固态溶液, 其中X是1或2, Y是0-3。
7. 如权利要求2或5的电容器, 其中所述的电解液包括在碳酸丙烯酯中含1.0M LiClO_4 的溶液。
8. 如权利要求2或5的电容器, 其中所述的电解液包括溶解于二甲氧基乙烷的碳酸丙烯酯混合物中含 1.2M 的高氯酸盐有机阳离子溶液。
9. 如权利要求2的电容器, 其中所述的电解液包括氢氧化钾水溶液。
10. 如权利要求2的电容器, 其中所述的电解液包括单价金属硫

酸盐的水溶液。

11. 如权利要求1的电容器, 其中所述电极中的一个包括一个导电的容器, 在该容器中设置有电解液和另一个电极。

12. 如权利要求4的电容器, 其中所述的单晶形粉末包括最大尺寸约为70微米的单晶形颗粒。

13. 如权利要求12的电容器, 进一步包括一种把所述单晶形粉末颗粒粘结在一起的粘结剂。

14. 如权利要求13的电容器, 其中所述的粘结剂包括在丙酮中弥散5%的聚乙烯。

15. 如权利要求13的电容器, 其中所述的粘结剂包括3%的羧甲基纤维素的水溶液。

16. 如权利要求2或5的电容器, 其中所述的范德瓦尔斯沟道借助包括电解液嵌入范德瓦尔斯沟道的导流过程来接纳电解质

17. 如权利要求16的电容器, 其中所述的嵌入是借助在所述的电极之间施加电压来产生的, 所述电压要足够高, 以实现溶剂化的离子络合物向所述沟道的渗入。

18. 如权利要求17的电容器, 其中所述的电压在电极间周期地改变极性。

19. 如权利要求18的电容器, 其中从足以在电解液中产生法拉第过程的第一电压到足以实现电解液渗入所述沟道的第二电压的全部时间内, 所述电压是增加的。

20. 如权利要求19的电容器, 其中所述的电压施加在所述的电极上约600分钟。

21. 如权利要求20的电容器, 其中所述的电压约每30分钟改变一次极性。

22. 如权利要求18的电容器, 其中所述的电容器通过电阻负载周期性放电。

电解型双电层电容器

本申请是1991年10月29日提出的序号为07/783850 的美国专利申请的部分继续申请。

本发明涉及的是双电层电容器,特别是涉及高能量,高功率的电解型电容器。

常规的电解电容器通过接纳所谓的双电荷层来存储能量,该双电荷层被接纳于每个电容器电极表面与电极间的电解液的界面上。因此,电极表面积限制了这类电容器的能量存储能力。电极表面积越大,可能产生的双电荷层越大,从而电容器的能量存储量越大。然而,典型的应用限定了电容器的物理尺寸的实际极限,并且由此限制了由电容器的宏观表面提供的可实现的能量存储能力。

一种克服了宏观电容器表面积限制的双电层电容器设计,采用粉末电极材料,如高面积(比)的活性碳粒,从微观上增加电容器电极的表面积。在这样的电容器中,碳粒结合在一起形成一个多孔的电极结构,其中颗粒的暴露表面对电极总表面积作出了贡献。多孔电极结构的内阻和电容量是碳粒结构和构形的综合函数。

本发明提供一种具有两个电极的双电层电解电容器,其中每个电极均与公用的电解液相接触,至少一个电极由具有范德瓦尔斯沟道(van der Waals channel)的晶体材料组成。这些范德瓦尔斯沟道适宜于在沟道中接纳电解液,当在电极之间加上电压之后,在范德

瓦尔斯沟道与电解液的界面上形成双电荷层。利用范德瓦尔斯沟道扩大电极宏观表面的这种能力使得电容量比常规双电层电容器有显著的增加。在下列申请中提供了对具有范德瓦尔斯沟道的组合物及利用这些组合物的器件的进一步说明, 这些申请是与‘电解型双电层电容器’同日受理的, 并在此作为参考, 它们是: ‘电容热电器件’和‘能量存储器件’。

在优选实施例中, 一个电极由晶体材料制成, 而另一个电极是一导电容器, 其中置放有电解液和晶体电极; 最好方式是, 电容器的两个电极均由晶体材料组成。每个电极最好由单晶形 (monocrystal) 晶体材料组成。在另一个优选实施例中, 两个电极均由晶体材料的单晶形粉末颗粒组成, 颗粒最大直径约为70微米。晶体材料最好是铋的硫族化物 Bi_2Ch_2 , 其中Ch是从由Te (碲) 和Se (硒) 组成的组中选择的, Y是1或2, Z是在从1至3的范围内。

在一个优选实施例中, 电解液是碳酸丙烯酯中含1.0M的 LiClO_4 的溶液; 在其它的实施例中, 电解液是碳酸丙烯酯混合物中含有1.2M的高氯酸盐有机阳离子溶液, 该混合物是碳酸丙烯酯溶解于二甲氧基乙烷(dimethoxyethane)或者氢氧化钾水溶液中形成的。

最好, 电极的范德瓦尔斯沟道适合借助导流过程 (training process) 接纳电解液, 该导流过程包括离子从电解液到范德瓦尔斯沟道的嵌入 (intercalation), 电压应足够高, 以实现电解液向沟道的渗入 (penetrate)。在嵌入过程中, 在电极间最好周期性地改变极性。最好方式是, 电极上加压约600分钟, 大约每30 分钟改变一次电压极性。该导流过程允许电解液渗入电极的范德瓦尔斯沟道并在沟

道表面形成双电荷层, 由此显著地增加电极的总表面积。 本发明的其它特征和优点将在下面的说明书和权利要求书中加以说明。

图1A是本发明电容器的一个实施例的原理示意图;

图1B是本发明电容器的第二个实施例的原理示意图;

图2A是图1B的电容器在导流过程的第一阶段的原理示意图;

图2B是图2A的电容器在导流过程的后续阶段的原理示意图;

图2C是图2A的电容器在导流过程的最后阶段的原理示意图;

图2D是图2A的电容器原理示意图, 其中包括双电荷层的形成。

图3是表示图1A和1B的电容器的等效电路示意图。

作为电容器的限制的例子, 典型的平行平板电容器的电容量由下式给出:

$$C = \epsilon_0 \epsilon S / d$$

其中, ϵ_0 是真空中介电常数(不变值), ϵ 是电容器电极之间的介质的介电常数, S 是电容器电极的表面积, d 是隔开电极的介质的宽度。一个给定的电容器的电容量和相应的能量存储能力由下列几何参数所限定, 即表面积、电极间距、电极和隔开电极的介质的材料特性。

双电层电容器的电容量的确定可通过双电荷层的结构和它们的几何形状来进一步说明。这个双电荷层由聚积在电极表面上的电荷和聚积在电极表面-电解液界面上的离子组成。因此, 对于双电层电解电容器来说, 电容量等式中的宽度 d 由组成双电层的两个区域的中心之间的距离给出。

本发明的电容器是通过适当增加电容器电极的表面积以及恰当

选择电极和电解质来实现电容量和能量存储能力的显著增加。本发明的最显著的优点是，所增加的表面积不依赖于增加电极的宏观尺寸，也不依赖于增加如典型的碳电极的颗粒表面积，而是利用特定材料，即嵌入组合物来获得的，该材料具有层状晶体结构。此嵌入组合物的晶层由分子或原子平面组成，它们在范德瓦尔斯区域附近弱结合于一起并彼此分离。这些范德瓦尔斯区域在分子或原子平面之间的晶格中，事实上是在“二维”晶体结构中，形成异向性的沟道。典型的嵌入材料是每1mm材料厚度内有 10^6 - 10^7 层。由于晶层之间的弱范德瓦尔斯力，晶格沟道能接纳外来嵌入物向其内的物理引入或所谓的嵌入。

在本发明的电容器电极中，电极材料的范德瓦尔斯区域使得晶格沟道的表面对总电极表面作出了贡献，尽管是在电极材料内部，并因此使有效电极表面积增加而超出其宏观表面的面积。正如下面将详细描述的那样，以与电极宏观表面形成双电层完全相同的方法，电极材料的范德瓦尔斯沟道的表面能够与电解质形成双电荷层。对这个物理过程的认识与研究，使本发明人实现了本发明电容器的惊人的能量存储能力。

本发明人已认识到，嵌入组合物的特定类型，即包括 Bi_2Te_3 和 Bi_2Se_3 的铋的硫族化物，特别适合提供用于扩大电极表面积的范德瓦尔斯沟道。当用来与所希望的电解质结合时，这些材料组成的电极能产生非常均匀的所希望的结构的双电层。正如本领域的技术人员所公知的，铋的硫族化物具有分子级的层状晶格，每一层由具有3 - 4Å量级宽度的范德瓦尔斯沟道分隔开。在与本申请同日提出的美

国专利申请“高负载层状晶体材料(Layered Crystalline Material Capable of High Guest Loading)”中给出了铋的硫族化物的其它材料特性,在此作为参考。本发明人从材料的检测中发现,在铋的硫族化物中, Bi_2Te_3 有最好的导电性,因而是优选的电极材料,而 Bi_2Se_3 有较低的导电性,因而不是优选的电极材料。

就利用其范德瓦尔斯沟道增加电极的表面积而言,所选择的材料的纯度和缺陷密度会严重影响铋的硫族化物(实际上是任何层状嵌入材料)的利用性能。杂质和晶格的缺陷使范德瓦尔斯沟道的几何形状变形,嵌入物质不易进入其中,使沟道表面结构变劣,并因此使沟道的电气和机械性能降低。因此,理想的优选方法是,利用本发明人开发的独特工艺制备适作电容器电极的材料,从而得到一种具有高纯度和尽量少的缺陷的单晶形材料。对于铋的硫族化物来说,下面的单晶生长工艺是优选的。对于特定的电容器应用来说,能提供稍差于理想纯的和无缺陷的材料的其它工艺也是可以接受的。本领域的技术人员将知道重要的材料参数和相应的运行结果。

在优选的嵌入组合物的制备工艺中,先把高纯度(99.9999%纯)的化学计量的铋和碲装入石英管中。如果需要,在使用之前材料可以区域精炼。在n型或p型掺杂材料中,非化学计量会导致晶格结构变劣和关联的性能降低。石英管被抽真空至 10^{-7} mmHg,尔后用少量惰性气体(如氩)或还原性气体(如氢)回充(3-10次)至压力为 10^{-3} mmHg,最后密封。氢是最好的,因为在工艺过程中它能与氧反应,借助减小其蒸汽压力可防止硫族化物的氧化并减少分解(segregation)。

在第一个工艺步骤中将制备一种高均匀度的多晶材料。把密封

的石英管在室温下放入加热炉中, 并加热到多晶材料的熔化温度之上5-10℃。温度上升速率和反应时间取决于最终的组合物。制备多晶 Bi_2S_3 、 Bi_2Se_3 、和 Bi_2Te_3 的反应条件列于表I中。加在石英管总长度上的炉温(差)要控制在 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 之内。由于采用高挥发性硫族化物, 所以细仔和精确地控制温度是重要的, 沿石英管长度上温度的变化会引起硫族化物的分解, 这会导致非化学计量。可以利用一种长的加热炉来使沿整个石英管长度的温度控制最佳化。在加热炉的两端, 可使用附加的加热线圈来减小在炉口处的温度变化率。

表I 用于多晶材料的工艺条件			
工艺条件	Bi_2Te_3	Bi_2Se_3	Bi_2S_3
加热至 T_{liq}	30	20	15
的速率($^\circ\text{C}$ /小时)			
在 $T_{\text{liq}}+10^\circ\text{C}$ 的暴	10	15	20
露时间(小时)			
冷却速率($^\circ\text{C}$ /小时)	50	40	35

在反应时间的最后一小时, 把石英管搅拌或振动, 用以保证管中成分的完全混合。石英管的一端固定于振动源上, 在25-100Hz 范围内完成管的振动。任何常规的振动方法均是本发明所考虑的。反应完成后, 在慢的控制速率下冷却石英管。

一旦获得均匀的多晶材料, 它就能进一步制成一种高度无缺陷的铋的硫族化物单晶。可以利用任何公知的单晶生长方法, 诸如布里曼(Bridgeman) 技术、切克劳斯基(Czochralski) 工艺和区域精炼(再结晶)。尤其是区域精炼已被证实是一种获得高纯度单晶的非常

有效的方法。

区域精炼最好在包含有所希望的晶格结构，如六方形晶格结构的籽晶的石英舟内进行。建议保持100级的室内清洁度。籽晶在石英舟中如此定向，使得晶层是横向的。所有设备都要减震以免除周围振动的影响。多晶材料的台基(boule)定位于与籽晶相接触的表面上。

加热炉由两部分组成，外炉用于维持沿整个台基长度的升温，可沿一定方向移动的窄区用于加热多晶材料的一小部分。该外炉维持在低于(多晶材料)熔点35℃的温度，而3-4cm长的窄区保持高于多晶材料熔点10℃的温度。与在上述第一工艺步骤中制备多晶材料不同，台基可被快速地加热到工作温度。该窄区开始时放置在籽晶/台基的界面上并且该区域被加热到材料的熔点。该窄区沿台基长度慢慢下移，其移动速率随成分而变化，在表Ⅱ中示出了速率实例及其它参量。窄区移动速率是一个重要的工艺参量，如果它太高则晶化不完全并形成缺陷；如果它太低则晶层产生变形。在使用之前热处理过的台基的与石英管接触的低端部分最好去除。

表Ⅱ	六角形单晶生长的工艺条件		
工艺条件	Bi_2Te_3	Bi_2Se_3	Bi_2S_3
台基温度(℃)	Mp-35	Mp-35	Mp-35
窄区温度(℃)	Mp+10	Mp+10	Mp+10
窄区移动速率(mm/小时)	8	6	3
冷却速率(℃/小时)	50	40	35

当在区域精炼工艺中采用菱形籽晶时，上述工艺稍加改变就能

产生出菱形结构的晶体。此外为了获得菱形晶体，加热炉保持低于熔点30℃的温度，而窄区维持在多晶材料的熔点上。

单晶形嵌入组合物，最好是铋的硫族化物，优选采用上述的工艺来生长，以制成单晶形电极结构，例如，作为本发明的一个实施例，所制成的单晶形铋的硫族化物电极具有矩形的几何形状，其侧边分别为4mm长和5mm长，而厚度在0.5-1mm之间。单晶形材料的垂直于晶体内部范德瓦尔斯沟道的一面最好进行金属化处理。此金属化处理可由例如镍膏实现，此镍膏被涂敷在晶体上形成10-20微米厚的金属膜。该金属化处理可为晶片提供好的电接触，并可增强晶片的强度。

另外，单晶形的铋的硫族化物材料可研磨成用于形成电极的粉末，这样的粉末材料比单晶材料更容易控制。晶体的研磨工艺可采用例如球磨装置或其它研磨装置来实施，以产生单晶颗粒，颗粒直径最好约为70微米，其它颗粒的直径最好在特定的范围内。然后晶体颗粒与适当的化合物混合并粘合在一起。事实上，粘合是使颗粒胶结(glue)在一起，但它必须使颗粒彼此不完全电绝缘。该粘合材料根据电解质来选择。当使用非质子电解质溶剂时，粘合材料最好由羧甲基纤维素(carboxymethylcellulose)的3%水溶液组成，其中混合有颗粒；对于其它电解质，可用其它的粘合剂，如在正己烷中弥散5%的聚乙烯。把最终的粉末-粘合材料混合物填入电极模中并在室温下干燥。由模具确定的电极的几何形状可以是，例如象常规的电容器那样的盘形，电极厚度在0.3-1mm之间。其它的电极几何形状也是可行的。

上述研磨工艺过程产生一些晶体损坏和相应的晶体缺陷。由于

嵌入组合物的晶层之间的范德瓦尔斯引力较弱，这些组合物能容易地沿着沟道的轴线前进(cleave)，而且不存在晶格的损失和变形的太大危险。

使用上述工艺形成的电极可用于任一种电容器结构中，如在图1A(未按比例示出)中的结构，包括有铋的硫族化物电极20的电容器10是按下述方式构成的：电容电极20是由单晶形片或模压的晶体粉末组成，它与含在导电的容器35中的所选择的电解液30相接触。这个导电的容器最好由理想的不可极化的材料制成。电源40如电池通过导体45(如电线)与电极20电连接，并相应地通过相同的导体50与导电的容器35相连接。

电解液30适合由，例如碱溶液或者最好是碳酸丙烯酯中含有1.0M的 LiClO_4 的水溶液组成。隔离层由两层非编织的聚丙烯组成，每层为100微米厚，并浸渍有电解液，该隔离层为电解液提供了机械支承。另外，对于各种电极材料，电解液可以是溶解于二甲氧基乙烷的碳酸丙烯酯的混合物中含有1.2M的高氯酸盐有机阳离子溶液、氢氧化钾水溶液、单价金属硫酸盐的水溶液或其它水溶液。

参照图1B，在第二种电容器结构60中，两个相同的铋的硫族化物电极20由电解液30隔开。采用上述的 LiClO_4 碳酸丙烯酯电解液，聚丙烯隔离层适当地浸渍电解液并被置于两电极20之间。由隔离层分隔开的电极插入支撑框架(未示出)中并压接固定。电源40通过相同的导体45(如良导线)与每个电极20电连接。

当作为电容器运用时，在具有嵌入组合物(最好是铋的硫族化物)的电极的电解电容器能提供增大的表面积之前，铋的硫族化物的范

德瓦尔斯沟道必须进行处理或‘导流’,用以提供扩展的表面。如上所述,在导流之后,该范德瓦尔斯沟道表面以与电极宏观表面形成双电荷层相似的方式和电解液形成双电荷层。因此,‘导流’是一个下面将描述的工艺过程,借此电解液(和离子)在范德瓦尔斯沟道中被驱动,使得电解液容易流进和流出沟道。

图2A示出具有两个铋的硫族化物电极20a、20b的电容器60,此时为导流过程的开始阶段。为清楚起见,把电极的范德瓦尔斯沟道70a、70b的尺寸大大地夸大了。应当记得,每个电极是以 10^6 - 10^7 个这样的沟道组成的。在这两个电极之间放有 LiClO_4 基电解液30。在导流过程中,电源40提供电压,该电压大于阳离子嵌入所需的法拉第(faraday)电位,该电压直接取决于电容器电极材料和所用的电解液的特定组合。若给出一种特选的电极-电解液组合,本领域的技术人员知道,相应的法拉第电位可从材料系列和法拉第电位的标准表中确定。

在电极导流开始时,当高于法拉第电位的电压加到电容器上时,连接电源正端的电极20b聚积正表面电荷,电极的范德瓦尔斯沟道70b的表面也同样聚积正表面电荷。相应地,连接电源负端的电极20a的宏观表面和范德瓦尔斯沟道70a的表面均聚积负表面电荷。

与这种表面电荷结构相应,自由的 Li^+ 离子72能容易地嵌入充负电的电极20a,这是由于有促进作用的电荷和能量结构,还由于它们的离子半径相对小于范德瓦尔斯沟道的宽度。另外,溶剂化的 Li^+ 络合物74向充负电的电极表面移动,而溶剂化的 ClO_4^- 络合物76向充正电的电极表面移动。该充正电的电极的范德瓦尔斯沟道70b的宽度

是3-4Å(象导流过程前那样),对于要进入其中的C10₄络合物来说,这个宽度是太小了。然而,溶剂化的Li⁺络合物有少量进入了充负电的电极20a的3-4Å宽的沟道中,并与自由Li⁺离子有效地迁移到电极表面和电极沟道中。结果,溶剂化的Li⁺络合物稍略扩展了沟道,使得它们能部分地进入充负电的电极中。

为了促使溶剂化的Li⁺络合物进入对面的电极20b,电源的极性要改变,从而,聚积的表面电荷分布也改变;先前的充正电的电极现在聚积负表面电荷并吸引自由Li⁺离子72和溶剂化络合物74。该自由Li⁺离子72容易嵌入沟道中,而溶剂化络合物74再次部分地进入相应的范德瓦尔斯沟道,并且由此稍微扩展沟道。

参照图2B,重复电压极性的转换过程,使每个电极20a、20b的范德瓦尔斯沟道逐渐扩展,在整个过程中,电压可在初始所加的电压基础上增加,由此增加离子和电解液向范德瓦尔斯沟道的吸引。如图中所示出的,在导流过程中间,溶剂化的Li⁺络合物74以及Li⁺离子将能够完全进入此时充负电的电极20b的扩展了的沟道70b中。然而,溶剂化的C10₄络合物的尺寸大于溶剂化Li⁺络合物的尺寸,因此它还不能完全进入目前充正电的电极20a的沟道70a中。

参照图2c,在导流过程的结尾阶段,溶剂化的C10₄络合物76和Li⁺络合物74均可完全进入电极20a、20b的范德瓦尔斯沟道70a、70b中。如图2D所示,在这个时候,电中性的电解液(包括C10₄络合物76和Li⁺络合物74)能够完全进入范德瓦尔斯沟道,并且在遍布每个电极的范德瓦尔斯沟道的电极-电解液的界面上产生了双电荷层80、82和84、86,而且与在电极宏观表面上产生双电荷层的方式相

似 电解液向晶体沟道的渗入为实现本发明提供的有效电容量和能量存储能力的提高打下了基础

为实现电解液和它的溶剂化的各种离子向电极的范德瓦尔斯沟道的渗入, 所要求的导流程度在很大程度上取决于所用的电极材料和电解液的特定组合。在进行任何导流过程之前, 电极的范德瓦尔斯沟道的宽度和电解液中溶剂化络合物的半径决定着所要求的导流程度。络合物的半径越大, 范德瓦尔斯沟道的宽度越小, 要求导流时间越长。对于电极材料为 Bi_2Te_3 和 LiClO_4 基的电解液来说, 最好是导流由每个循环约为30分钟的大致20个导流循环组成, 每个循环改变一次电源极性。不过, 对于特定的电容量要求, 这个导流过程是可以调整的。用较少的导流时间, 可实现低级的电解液在沟道内的渗入, 并相应地得到低的双层电容量。这样, 为了实现给定电极的可能的最大电容量, 导流应是最大的。本领域的技术人员将认识到, 对于给定的电极-电解液组合和电容量目标, 最佳的导流步骤可以根据实验来确定。

本发明范围内的其它导流过程, 例如, 在上述过程中电压极性可以保持不变, 或者用充电-放电过程扩展范德瓦尔斯沟道。在这样的过程中, 用上述方法把高于法拉第电位的电压加在电极之间经历一段时间, 尔后电容器经过一个适当的负载放电。如果在这个过程中电压极性保持不变, 或者在开始说明的导流过程中电压极性没有转换, 电极之一或许不能实现沟道扩展, 这决定于电极的材料和电解液的组分。例如, 在导流过程中电压极性不变, 使用 Bi_2Te_3 电极和 LiClO_4 基的电解液, 自由的和溶剂化的 Li^+ 离子将嵌入具有负极性的

电极(并由此接纳电解液)。但是, 正极性电极没有自由的和溶剂化的 Li^+ 离子开始打开它的晶格沟道的便利, 因而这些溶剂化的 ClO_4^- 离子不能扩展这些沟道来接纳电解液, 结果是, 正极性电极不能提供扩大的范德瓦尔斯表面。必须指出, 设计使用单一嵌入组合物-电极(图1A)的电容器, 采用上述技术也能导流。施加电压的过程和电压极性改变的过程将使自由的和溶剂化的 Li^+ 离子及溶剂化的 ClO_4^- 离子嵌入电极, 由此提供了在电极中接纳电解液的性能, 并实现了希望的电极表面扩展。

特别重要的事实是, 导流过程不会使层状晶体电极材料晶面的变形或扭曲达到明显的程度。晶体变形的程度与电极材料的原始纯度和缺陷密度以及生产过程中形成的其它特性有关。晶体中较少的原始缺陷会产生较少的由导流引起的晶面变形点。在导流结束时, 若有较少的或没有晶面扭曲, 电极的范德瓦尔斯沟道会保持容易为电解液离子嵌入的能力, 并能在一个短的时间周期内相应地发展成双电层。还有一个重要的事实是, 导流过程使范德瓦尔斯沟道扩展超过了它的弹性限度, 这样的沟道以后就不能缩小到较小的尺寸。

参照图3, 上述电容器由一个加有电压40的电路90电性等效, 它包括第一电容器92和第二电容器94, 它们被电阻96分隔开。该电阻是电解液的电阻, 其典型值约为 $0.003\ \Omega$ 。对于单一的嵌入组合物-电极的电容器(如图1A)来说, 第一电容器92对应的是电极20的双电层电容, 第二电容器94对应的是导电容器35的电容。实际上, 由于容器材料的原因, 这个电容比电极20的电容小许多量级, 结果, 这两个电容器的串联电容量可用较小电容器94表示。因此, 双嵌入组合物

电容器(图1B)是最好的方案,其中两个电容器92、94表示两个电极20的双电层电容。如果各电极是相同的结构,则表现为相同的电容量,电容器的总串联电容量达到最大值。

采用上述设计结构和材料的双电极电容器已制成,它表现出30-100法拉第/ cm^2 ,其内阻约为 $0.02\Omega/\text{cm}^2$ 。这个特别低的内阻提供了在电容器放电时获得高能量的能力。理论上,纯的和无缺陷的铋的硫族化物的单晶形结构将呈现1000法拉第/ cm^2 。具有 Bi_2Te_3 电极的双电层电容器充电达2.6V,并且在高达1000次的循环中未呈现出有效能量的降低。表Ⅲ列出了对应于各种电解液的这种电容量的有效能量(specific energy)。

表 Ⅲ

电解液浓度 摩尔部分	有效能量 J/cm^2
PC中含0.5M LiClO_4	70
PC中含1M LiClO_4	106
PC中含1.5M LiClO_4	98

其中PC为碳酸丙烯酯。

电容器材料和导流方案的其它实施例也包括在本发明的精神和范围之内。

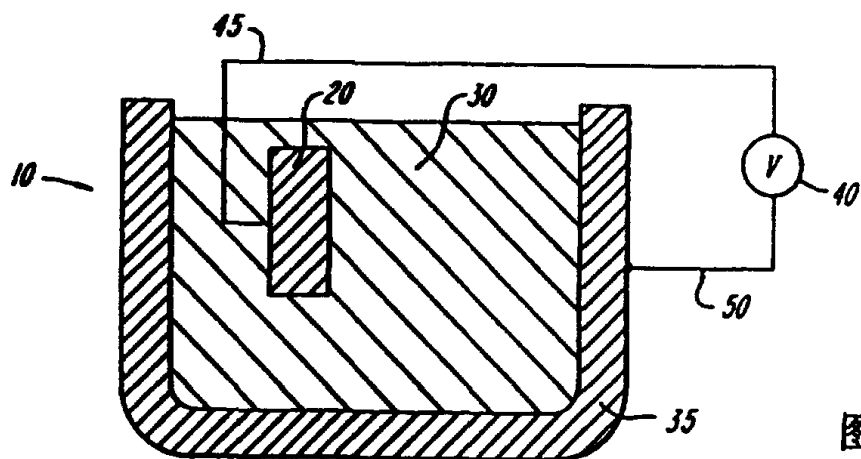


图 1A

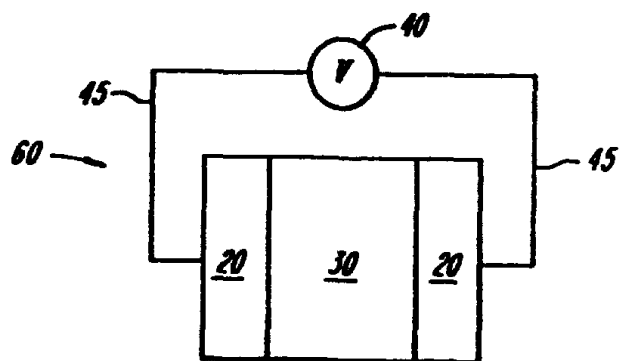


图 1B

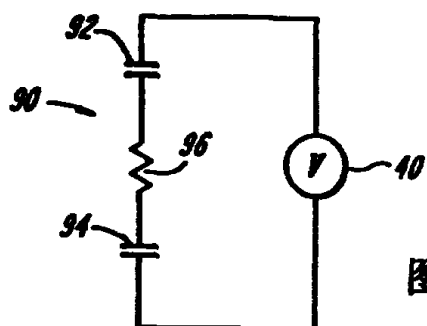


图 3

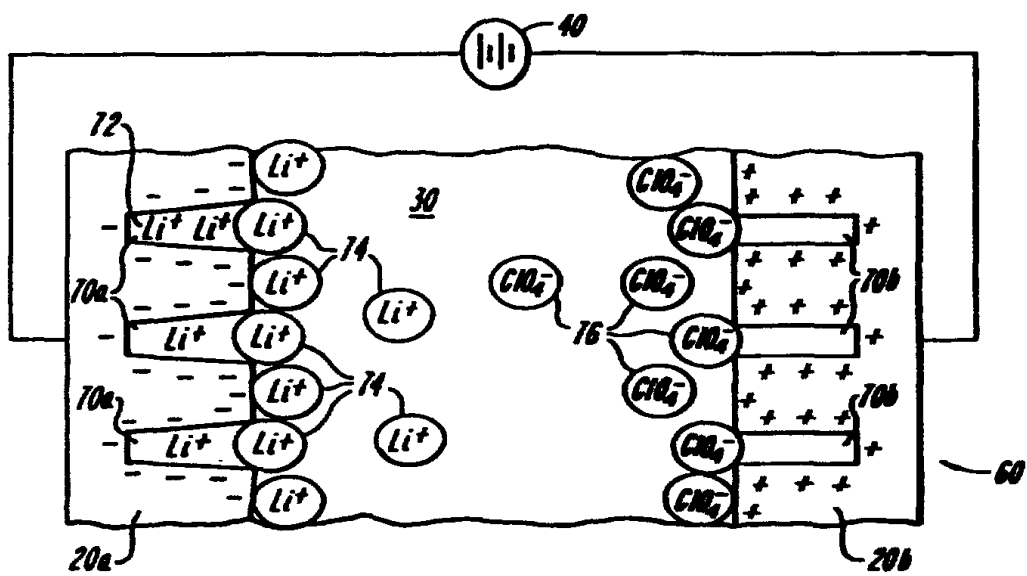


图 2 A

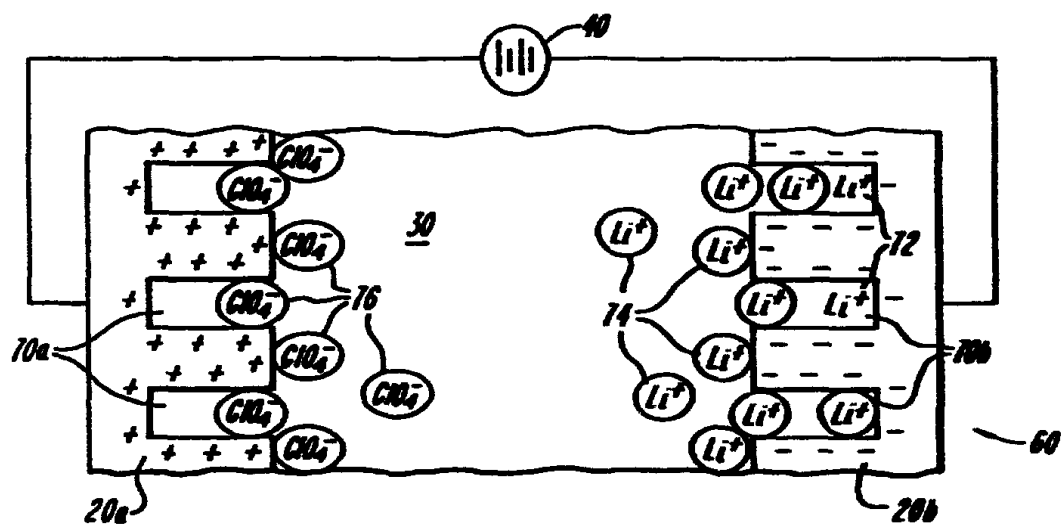


图 2 B

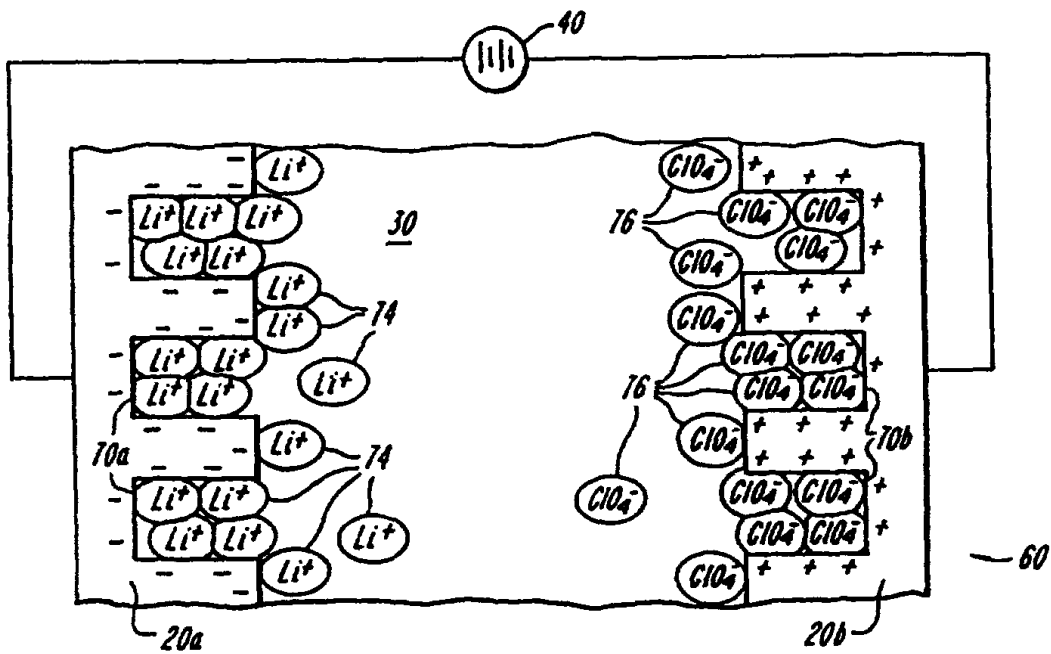


图 2 C

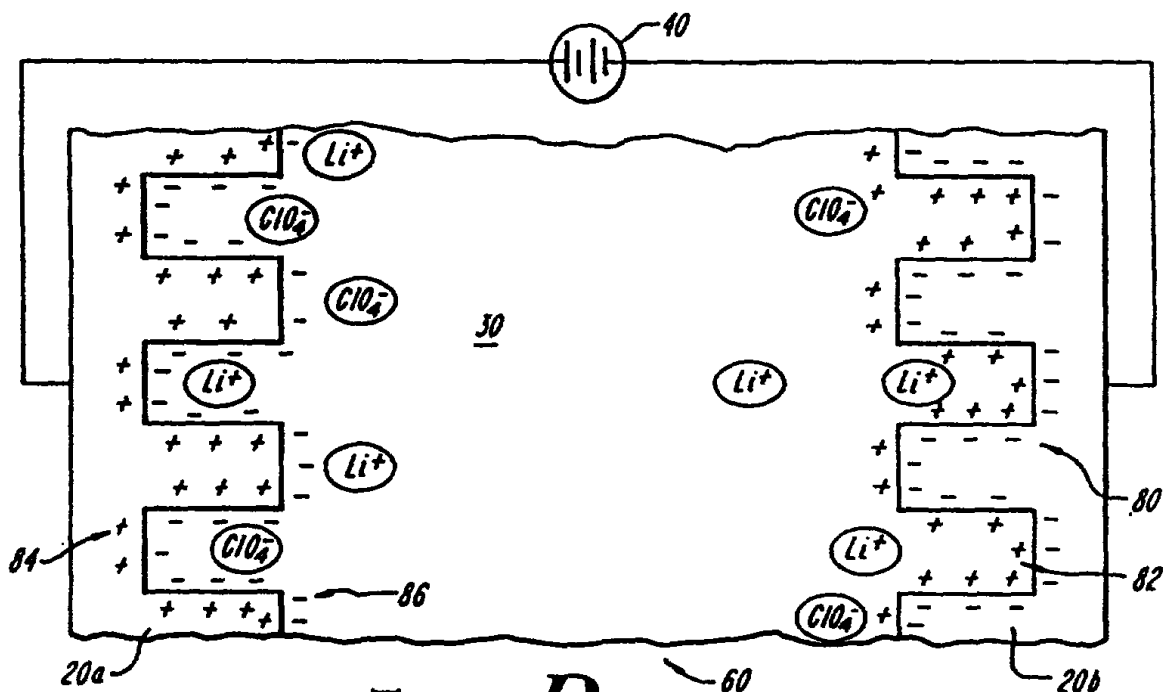


图 2 D