

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610159272.1

[51] Int. Cl.

H01G 9/155 (2006.01)

H01G 9/058 (2006.01)

H01G 9/038 (2006.01)

H01G 9/02 (2006.01)

H01G 9/00 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 4 月 4 日

[11] 公开号 CN 1941237A

[22] 申请日 2006.9.26

[21] 申请号 200610159272.1

[30] 优先权

[32] 2005.9.26 [33] JP [31] 2005-277475

[71] 申请人 日清纺织株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 吉田浩 汤山佳菜子

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 王 健

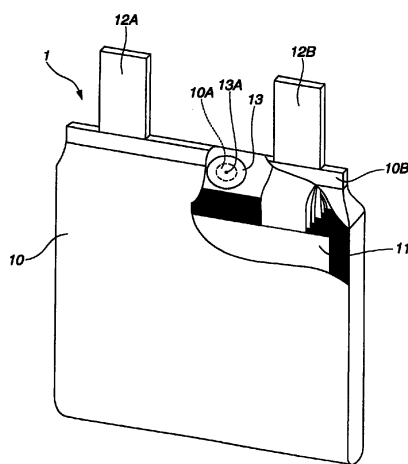
权利要求书 2 页 说明书 24 页 附图 2 页

[54] 发明名称

双电层电容器

[57] 摘要

本发明提供了一种具有额定电容(法拉)的双电层电容器,具有:一对集电器;正极可极化电极,设于该一对集电器中的一个集电器上;负极可极化电极,设于该一对集电器中的另一个集电器上;隔板,插入正负可极化电极之间;和有机电解质溶液,至少浸渍正负可极化电极和隔板;该电容器具有理论离子量 Q_t , Q_t 由下式(I)定义: $Q_t(\text{摩尔}) = C \times V \div 96500$ (I) 其中, C 是电容器的额定电容(法拉), V 是额定电压(伏特),表示电容器两端之间允许的最大电压;以及在浸渍了正负可极化电极和隔板的有机电解质溶液中的离子量 Q_e ,以使比值 Q_e/Q_t 为 1.7~3.5。本发明的双电层电容器在高电流充放电时具有优异的循环特性。



1、具有额定电容（法拉）的双电层电容器，具有：

- 一对集电器；
- 正极可极化电极，设于该一对集电器中的一个集电器上；
- 负极可极化电极，设于该一对集电器中的另一个集电器上；
- 隔板，插入正负可极化电极之间；和
- 有机电解质溶液，至少浸渍正负可极化电极和隔板；

该电容器具有理论离子量 Q_t ， Q_t 由下式（I）定义：

$$Q_t (\text{摩尔}) = C \times V \div 96500 \quad (I)$$

其中， C 是电容器的额定电容（法拉）， V 是额定电压（伏特），表示电容器两端之间允许的最大电压；

以及在浸渍了正负可极化电极和隔板的有机电解质溶液中的离子量 Q_e ，

以使比值 Q_e/Q_t 为 1.7 ~ 3.5。

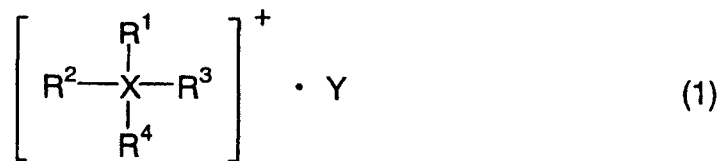
2、根据权利要求 1 所述的双电层电容器，其中，正极可极化电极具有孔隙容积 V_+ ，负极可极化电极具有孔隙容积 V_- ，以使比值 V_-/V_+ 为 1.0 ~ 2.5。

3、根据权利要求 1 所述的双电层电容器，其中，正极可极化电极具有孔隙容积 V_+ ，负极可极化电极具有孔隙容积 V_- ，隔板具有孔隙容积 V_s ，以使比值 $(V_+ + V_-)/V_s$ 为 2.0 ~ 4.0。

4、根据权利要求 1 所述的双电层电容器，其中，浸渍了正负可极化电极和隔板的孔隙容积的电解质溶液的容积 V_p 与电容器中存在的全部电解质溶液的容积 V_a ，满足条件 V_a/V_p 为 1.0 ~ 1.2。

5、根据权利要求 1 所述的双电层电容器，其中有机电解质溶液含有 0.9 ~ 1.8mol/L 的电解质。

6、根据权利要求 1 所述的双电层电容器，其中有机电解质溶液至少包含下式（1）的离子性液体：



其中, $R^1 \sim R^4$ 各自独立地是 1~5 个碳原子的烷基, 或式 $R'-O-(CH_2)_n-$ 的烷氧基烷基 (R' 是甲基或乙基, n 是整数 1~4), 而且 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 中的任何两个可与 X 成环, 条件是 $R^1 \sim R^4$ 中至少一个是上式的烷氧基烷基; X 是氮原子或磷原子; Y 是一价阴离子。

7、根据权利要求 1 所述的双电层电容器, 其中, 隔板由玻璃纤维、聚烯烃、聚酰胺酰亚胺或聚酯构成, 孔隙率为 60~95%。

双电层电容器

技术领域

本发明涉及双电层电容器。

背景技术

为了改善双电层电容器的特性，迄今为止的实践作法一直是调节电解质溶液用量和可极化电极及隔板的孔隙容积二者的体积比，使之在合适的范围内。

例如，JP 3008399、JP-A 2001-196273、JP-A 2002-93663、JP-A 2004-253562 和 JP-A 45180 报导了通过将电解质溶液用量与可极化电极及隔板的孔隙容积二者的体积比调节成合适的数值，就能够得到具有优异耐久性、温度特性和低阻的双电层电容器。

在上述技术中，已经清楚地认识到需要加入过量的电解质溶液，以防止电容器中的电解质溶液干涸。

但是，仅按照上述技术指出的方式优化电解质溶液的用量，并不足以得到具有较高额定电压（voltage rating）的双电层电容器。

JP-A 2000-286161 的焦点集中在所充电量和电容器的离子数量之间的关系，它公开了一种将电解质数量控制在一定程度上的技术，其中在电容器完全充满时，离子仅存在于电极表面附近。JP 3389353 公开了一种同时还考虑内阻增加的方法；将电解质溶液中的电解质数量降低到内阻增加的程度，而且补充电极的填充量使之对应这一差异。JP-A 2003-257793 公开了一种包括调节离子浓度的方法，其中通过调节电解质的数量，使得在高于电容器最大工作电压且低于电解质溶液分解电压的电压设定下，电解质溶液成为一种绝缘体。

但是，在上述 JP-A 2000-286161、JP 3389353 和 JP-A 2003-257793

描述的技术中，它们的目的是为了得到高电容，甚至是在内阻增加的情况下，或者通过使之电绝缘以防止电解质溶液分解。因此对电解质的数量有限制。

故而，这类技术中的双电层电容器的能量密度较高，但是随着电容器更接近于全充满，内阻增大。这导致充放电效率降低，在高电流充放电时的放电能量降低，因此后果就是循环性能衰退。此外，降低电解质浓度可能导致低温环境下的内阻显著增大，不可能进行充电和放电。

发明内容

发明概述

因此，本发明的一个目的就是提供一种双电层电容器，其具有高的额定电压，在高电流充放电时具有优异的循环特性，而且在低温环境下具有低内阻。

申请人已经发现，通过将表示为电容器额定电容 C （法拉）和额定电压即电容器的最大允许电压 V （伏特）的理论离子量，与位于浸渍了正负可极化电极和隔板的有机电解质溶液中的离子量二者的比值控制在特定范围内，就能够增加电容器的额定电压，无需在双电层电容器的高电流充放电性能和循环特性之间进行折中，而且电容器还具有优异的低温特性。

因此，本发明提供了一种双电层电容器，其具有一对集电器，位于该一对集电器中的一个集电器上的正极可极化电极，位于该一对集电器中的另外一个集电器上的负极可极化电极，插入正负可极化电极之间的隔板，以及至少浸渍了正负可极化电极和隔板的有机电解质溶液。电容器具有理论离子量 Q_i ， Q_i 由下式（I）限定：

$$Q_i (\text{摩尔}) = C \times V \div 96,500 \quad (\text{I})$$

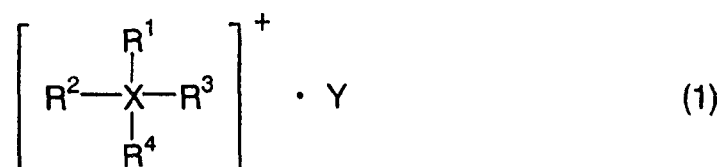
其中， C 是电容器的额定电容（法拉）， V 是额定电压（伏特），表示电容器的最大允许电压；还具有位于浸渍了正负可极化电极和隔板的有机电解质溶液中的离子量 Q_o ，以使比值 Q_o/Q_i 为 1.7 ~ 3.5。

在一个优选实施方案中，正极可极化电极具有孔隙容积 V_+ ，负极可极化电极具有孔隙容积 V_- ，从而比值 V_-/V_+ 为 1.0 ~ 2.5。

在另一个优选实施方案中，正极可极化电极具有孔隙容积 V_+ ，负极可极化电极具有孔隙容积 V_- ，隔板具有孔隙容积 V_s ，从而比值 $(V_+ + V_-) / V_s$ 为 2.0 ~ 4.0。

优选地，浸渍了正负可极化电极和隔板的孔隙容积的电解质溶液的体积 V_p ，电容器中存在的全部电解质溶液的体积 V_a ，满足条件 V_a/V_p 为 1.0 ~ 1.2。

有机电解质溶液典型地含有 0.9 ~ 1.8 mol/L 的电解质，而且优选至少包括下式 (1) 的离子性液体：



其中， $R^1 \sim R^4$ 各自独立地是 1 ~ 5 个碳原子的烷基，或式 $R' - O - (CH_2)_n -$ 的烷氧基烷基（ R' 是甲基或乙基， n 是整数 1 ~ 4），而且 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 中任何两个都可与 X 成环，条件是 $R^1 \sim R^4$ 中至少一个是上式的烷氧基烷基； X 是氮原子或磷原子； Y 是一价阴离子。

隔板可以由玻璃纤维、聚烯烃、聚酰胺酰亚胺或聚酯构成，孔隙率为 60 ~ 95 %。

本发明使得可能得到具有高额定电压，优异的高电流充放电性能和循环特性，以及低温环境下低内阻的双电层电容器。

此外，本发明的双电层电容器还具有在高电压应用时的优异耐久性，以及在低温下的优异充放电性能。

附图说明

图 1 是根据本发明一个实施方案的双电层电容器的局剖透视图。

图 2 是表示该实施方案中的电极组的局部放大截面图。

发明详述

本发明的双电层电容器具有一对集电器，位于该一对集电器中的一个集电器上的正极可极化电极，位于该一对集电器中的另外一个集电器上的负极可极化电极，插入正负可极化电极之间的隔板，以及至少浸渍了正负可极化电极和隔板的有机电解质溶液。电容器具有理论离子量 Q_i ， Q_i 由下式 (I) 限定：

$$Q_i (\text{摩尔}) = C \times V \div 96,500 \quad (I)$$

其中， C 是电容器的额定电容（法拉）， V 是额定电压（伏特），表示电容器的最大允许电压；电容器还具有位于浸渍了正负可极化电极和隔板的有机电解质溶液中的离子量 Q_e ，从而比值 Q_e/Q_i 为 1.7 ~ 3.5。

本发明中的额定电容 C （法拉）是根据在 1 小时率的电流值下恒定电流充电至 3.0V，然后恒定电压充电 30 分钟之后，使电容器在 1 小时率的电流值下从 3.0V 恒定电流放电到 0V 时放电的总能量计算得到。

如果离子含量比值 Q_e/Q_i 小于 1.7，则有机电解质溶液中的离子量 Q_e 相对于理论离子量 Q_i 不够大，导致低温下的内阻增加，或者在高电流下的循环充、放电期间产生离子分离的趋势，从而致使电容暂时降低。另一方面，如果该比值大于 3.5，则有机电解质溶液中的离子量 Q_e 相对于理论离子量 Q_i 过大，导致低温下的内阻增加，而且在施加高电压时的耐久性下降。

为了进一步改善高电流下的充放电特性，也为了更好地抑制低温下的内阻增大，优选离子含量比值 Q_e/Q_i 为 1.7 ~ 3.2，更优选为 2.0 ~ 3.2，甚至更加优选为 2.4 ~ 3.0。

可以通过如下方式调节离子含量比值 Q_e/Q_i ：（1）控制正负可极化电极的厚度和电极密度，从而得到理想的孔隙容积；（2）选择具有

提供理想的孔隙容积的孔隙率和厚度的隔板；和（3）控制有机电解质溶液的电解质浓度和电解质溶液的数量。典型地，综合应用这些方法以控制离子含量比值 Q_e/Q_i 。

正负可极化电极和隔板的孔隙容积在这里的含义与 JP3008399 中相同。即，隔板的孔隙容积反映了为了防止短路，隔板的尺寸比电极的尺寸稍微大些的尺寸。存在于浸渍入孔隙容积的电解质溶液中的离子量 Q_e 由电容器中存在的全部电解质溶液的电解质浓度计算得到，是其乘以孔隙容积的最终乘积。不考虑例如当电容器位于充电状态时的离子吸附，或者生产过程中的电解质溶液倾流的影响。

本发明的双电层电容器被设计为具有高的电容密度，从而能够得到高的能量密度。此外，额定电压被设定成高的数值，产生高的理论离子量 Q_i 。

试图在这一设定下得到高能量密度的尝试会导致正负可极化电极和隔板的孔隙容积减少。如果有机电解质溶液中的电解质浓度保持恒定，那么在已浸渍的电解质溶液中的离子量 Q_e 将减少。另一方面，由于对本发明的电容器来说，决定性的是在甚至高外加电压的条件下，也具备诸如低内阻、低温环境下的优异的高电流充放电性能、高温下的耐久性和优异高电流循环特性等性能，所以就会通过保持高电解质浓度的方法来限制离子量 Q_e 的增加程度。

基于上述，现对正负可极化电极和隔板的孔隙容积以及控制离子含量比 Q_e/Q_i ，给出更充分的解释。

假定正极可极化电极的孔隙容积为 V_+ ，负极可极化电极的孔隙容积为 V_- ，隔板的孔隙容积为 V_s ，那么这三项孔隙容积之和就等于浸渍入下述可极化电极和隔板中的电解质溶液体积 V_p 。

$$V_p = V_+ + V_- + V_s \quad (II)$$

此时，如果电容器的额定电容保持不变，所用隔板相同，将堆叠的电极组件数变大，那么 V_+ 和 V_- 将不变，而 V_s 随着堆叠组件数的增加而变大，产生较大的 V_p 。

为了将离子含量比 Q_e/Q_i 控制在上述范围内, 理想的是体积比 $(V_+ + V_-)/V_s$ 优选在 2.0 ~ 4.0 范围内, 更优选在 2.5 ~ 3.5 范围内。

低于 2.0 时, 孔隙容积中浸渍的有机电解质溶液中的离子量 Q_e 相对于理论离子量 Q_i 而言太大。相反地, 高于 4.0 时, 离子量 Q_e 相对于理论离子量 Q_i 而言太小。这两种情况中的任一种情况下, 离子含量比 Q_e/Q_i 都可能超出上述范围。

此外, 在本发明的双电层电容器中, 为了控制正负可极化电极附近的离子量, 防止正负可极化电极各自的电容下降, 体积比 V_-/V_+ 优选为 1.0 ~ 2.5, 更优选为 1.3 ~ 2.0。如果该比例低于 1.0, 负极可极化电极的孔隙容积变小。因此负极可极化电极附近的离子量下降, 而且负极可极化电极的内阻增加, 其结果就是正极可极化电极的电容保持率有很大可能会进一步下降。另一方面, 如果上述比例大于 2.5, 负极可极化电极的孔隙容积变大, 而且电极厚度增加, 导致能量密度很可能会过度下降。

可极化电极

本发明双电层电容器的可极化电极的形成方法包括例如, 在集电器一侧或两侧上, 涂布呈混合且分散状态的活性碳和粘合剂。

可极化电极的电极密度不受任何特殊的限制, 但优选为 0.4 ~ 0.6 g/cm³, 更优选为 0.45 ~ 0.57 g/cm³。当电极密度低于 0.4 g/cm³ 时, 电容器的能量密度趋于降低, 而当密度高于 0.6 g/cm³ 时, 用于电解质溶液的空间减少, 浸渍的电解质溶液中的离子量 Q_e 可能不够。这里, “电极密度”是指干燥的可极化电极的重量除以由可极化电极的表面积和厚度计算得出的表观体积所得到的数值。

集电器一侧上形成的可极化电极的厚度优选为 20 ~ 200 μm, 更优选为 30 ~ 150 μm, 甚至更优选为 40 ~ 120 μm。当低于 20 μm 时, 电容器的能量密度可能会降低。另一方面, 当超过 200 μm 时, 电容器的能量密度增加, 导致必须增加隔板厚度或者增大电解质浓度, 以将上述

离子含量比 Q_0/Q_1 保持在所要求的范围内,这反过来又增大了电容器内阻增加的可能性。

通常可以选择任何用于双电层电容器的集电器,来用作正负可极化电极的集电器。集电器优选是铝箔,特别是具有蚀刻表面的铝箔。关于负极集电器,除了上述之外,还包括铜箔,镍箔,以及表面上已经形成铜镀膜或镍镀膜的金属箔。

制造各个集电器的箔可以是任何合适的形式,包括常规箔,穿孔筛箔,或者具有三维网络结构的箔。集电器的厚度通常为约 $10 \sim 200 \mu\text{m}$ 。但是,考虑到诸如导电性和集电器强度等性能,厚度优选为 $15 \sim 100 \mu\text{m}$,更优选为 $20 \sim 70 \mu\text{m}$ 。

可以采用各种已知粘合剂中的任意一种。示例包括聚四氟乙烯,聚偏二氟乙烯,聚酰胺酰亚胺,羧甲基纤维素,氟代烯烃共聚物交联聚合物,聚乙烯醇,聚丙烯酸,和聚酰亚胺。它们可以单独使用,或者两种或多种结合使用。从可极化电极的涂布性,集电器的粘合强度,以及接近电容器操作寿命末期的电极电阻的角度考虑,特别优选聚偏二氟乙烯和聚酰胺酰亚胺。

这些粘合剂的加入量为每 100 重量份活性碳中加入优选 $0.5 \sim 20$ 重量份,更优选 $1 \sim 10$ 重量份。

可以不受特殊限制地适当选择任何已知的活性碳用作各个正负可极化电极中的活性碳。但是,负极可极化电极用的活性碳(下文也称作“负极活性碳”)优选通过蒸汽活化制得,而且其微孔根据 MP 方法测得的孔半径分布峰为 $4.0 \times 10^{-10} \sim 1.0 \times 10^{-9}\text{m}$ ($4.0 \sim 10\text{\AA}$)。正极可极化电极用的活性碳(下文也称作“正极活性碳”)优选通过碱活化制得。

这里采用的“MP 方法”是指测量孔体积的微孔方法。具体地讲,利用 De Boer 方程由相对压力算出吸附层厚度(参见 J. C. P. Broekhoff 和 J. H. De Boer, 催化杂志 (*J. Catalysis*) 9 (1967) 第 15 页),准备吸附层厚度与 -195.8°C 的沸点下氮气吸附量之间的关联曲线图(t

曲线)，再根据关联曲线上各点切向斜率的变化量，计算各间隔的表面积，以及由这些表面积的变化量确定孔体积（参见 R. Sh. Mikhail., S. Brunauer 和 E. E. Bodor, 胶体和界面科学杂志(*Journal of Colloid and Interface Science*) 26 (1968) 第 45-53 页）。

此外，在本发明的双电层电容器中，有利的是，正极活性碳具有重量 W_+ ，负极活性碳具有重量 W_- ，从而它们之间的比值 W_-/W_+ 优选为 1.1 ~ 2.0，更优选为 1.2 ~ 1.9，甚至更优选为 1.3 ~ 1.8。通过将正负极各自所含的活性碳之间的重量比调节到这一范围内，可以进一步增加双电层电容器的耐久性。

可以在本发明的可极化电极中加入导电材料。导电材料可以是任何能给可极化电极赋予导电性的适当材料。非限制性的示例包括碳黑，Ketjenblack，乙炔黑，碳晶须，碳纤维和纳米碳材料如碳纳米管；天然石墨，人造石墨，氧化钛和氧化钨；以及金属如铝、钛和镍的纤维或微粒。可以采用它们中的任一种，或者联用两种或多种。其中，优选属于碳黑类型的 Ketjenblack 和乙炔黑。

对导电材料的平均粒度没有任何特殊的限制，但是理想地粒度通常为 10nm ~ 10 μ m，优选 10 ~ 100nm，更优选 20 ~ 40nm。对导电材料而言，特别有利的是其平均粒度为活性碳平均粒度的 1/5000 ~ 1/2，优选 1/1000 ~ 1/10。

导电材料的加入量不受任何特殊限制，但是基于电容和赋予导电性的效果等考虑，优选每 100 重量份活性碳中的导电材料加入量为 0.1 ~ 20 重量份，优选 0.5 ~ 10 重量份。

形成由活性碳、粘合剂和非必要的导电材料制成的可极化电极形成用组合物的方法不受任何特殊的限制。例如，可以采用的一种方法将活性碳、导电材料、粘合剂和能够溶解粘合剂的溶剂混合在一起，制得溶液形式的组合物。

隔板

本发明双电层电容器的隔板可以是双电层电容器常用的类型。示例包括由玻璃纤维、聚烯烃、聚酰胺酰亚胺、聚酯、氟碳树脂、纤维素基材料等形成的物质。具体实例包括由聚烯烃如聚乙烯或聚丙烯，聚酰胺酰亚胺，聚偏二氟乙烯，或聚四氟乙烯制成的多孔薄膜；聚烯烃无纺纤维和聚酯无纺纤维；以及玻璃纤维片、纤维素纸。还可以采用含有电绝缘无机微粒或绝缘无机填充剂的隔板。如果比率 Q_e/Q_i 大，优选使用由除纤维素以外的材料构成的隔板。

隔板的厚度通常为 $5 \sim 200 \mu\text{m}$ ，优选 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ ，更优选 $20 \sim 60 \mu\text{m}$ 。当低于 $5 \mu\text{m}$ 时，泄漏电流可能变大，而当超过 $200 \mu\text{m}$ 时，能量密度可能降低，内阻可能增加。

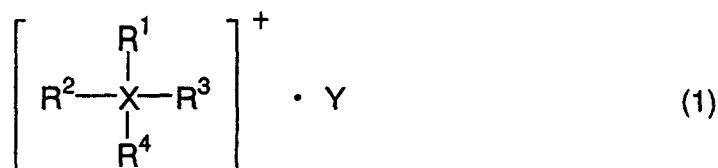
本发明中，隔板的孔隙率由隔板的厚度和隔板材料的表观表面积以及真实密度计算得到，优选为 $60 \sim 95\%$ ，更优选为 $70 \sim 92\%$ ，甚至更优选为 $75 \sim 90\%$ 。当孔隙率小于 60% 时，隔板的孔隙容积小，该孔隙容积内浸渍的电解质溶液中的离子量 Q_e 可能小。当孔隙率大于 95% 时，隔板趋于具有低的强度，使用期间隔板较薄，导致孔隙容积可能过小。

本发明的双电层电容器中，为了保持在浸渍入孔隙容积中的有机电解质溶液中的离子量 Q_e ，和防止电解质溶液干涸，优选将有机电解质溶液保持为某一体积，该体积至少是可极化电极和隔板的孔隙容积中浸渍的有机电解质溶液体积 V_p 。电解质溶液的该优选量（体积）可限定为浸渍入可极化电极和隔板的孔隙容积中的电解质溶液体积 V_p 与全部电解质溶液体积 V_a 的比值 V_a/V_p 。本发明的实践中，比值 V_a/V_p 优选为 $1.0 \sim 1.2$ ，更优选为 $1.01 \sim 1.1$ 。当低于 1.0 时，电解质溶液可能干涸，而高于 1.2 时，可能产生问题例如充放电效率下降和电解质溶液泄漏。

有机电解质溶液

本发明双电层电容器的有机电解质溶液全部由下面的通式(1)的

离子性液体构成，或者由溶解在有机溶剂中的电解质（可能是离子性液体）构成。



通式中， $R^1 \sim R^4$ 各自独立地是1~5个碳原子的烷基，或具有式 $R' - O - (CH_2)_n -$ 的烷氧基烷基（ R' 是甲基或乙基， n 是整数1~4），而且 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 中的任两个可与 X 成环，条件是 $R^1 \sim R^4$ 中至少一个是上式的烷氧基烷基； X 是氮原子或磷原子； Y 是一价阴离子。

1~5个碳原子的烷基的例子包括甲基、乙基、丙基、2-丙基、丁基和戊基。式 $R' - O - (CH_2)_n -$ 的烷氧基烷基实例包括甲氧基甲基，乙氧基甲基，甲氧基乙基和乙氧基乙基，甲氧基丙基和乙氧基丙基，以及甲氧基丁基和乙氧基丁基。

R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 中的任两个形成环的示例化合物在 X 是氮原子时，包括具有氮丙啶，氮杂环丁烷，吡咯烷，或哌啶环的季铵盐；在 X 是磷原子时，包括具有五亚甲基磷（phospholinane）环的季磷盐。

优选的阳离子包括二乙基（2-甲氧基乙基）-甲基铵阳离子，和 N -(2-甲氧基乙基)- N -甲基-吡咯烷鎓阳离子。

可用作离子性液体的阴离子成分的阴离子实例包括但不限于， BF_4^- 、 $CF_3BF_3^-$ 、 $C_2F_5BF_3^-$ 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $AlCl_4^-$ 、 HSO_4^- 、 ClO_4^- 、 $CH_3SO_3^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CF_3CO_2^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 Cl^- 、 Br^- 和 I^- 。

优选的离子性液体实例包括四氟硼酸二乙基（2-甲氧基乙基）甲铵盐，四氟硼酸 N -(2-甲氧基乙基)- N -甲基吡咯烷鎓盐，三氟甲基三氟硼酸二乙基（2-甲氧基乙基）甲铵盐，三氟甲基三氟硼酸 N -(2-甲氧基乙基)- N -甲基吡咯烷鎓盐，五氟乙基三氟硼酸二乙基（2-甲氧基乙基）甲铵盐，和三氟甲基五氟乙基三氟硼酸 N -(2-甲氧基乙基)- N -甲基吡咯烷鎓盐。离子性液体可以单独使用，或者两种或更多种混合使用。

非水有机溶剂不受任何特殊限制，只要它能溶解电解质，分子尺寸小，而且在双电层电容器的操作电压范围内保持稳定。虽然如此，优选具有大介电常数，宽的电化学稳定范围，宽的使用温度范围以及良好安全性的非水有机溶剂。

实例包括碳酸亚丙酯，碳酸亚乙酯，碳酸二甲酯，碳酸二乙酯，碳酸甲乙酯，乙腈，环丁砜，甲基环丁砜，2,4-二甲基环丁砜， γ -丁内酯，四氢呋喃，2-甲基四氢呋喃，1,3-二氧戊环，和4-甲基二氧戊环。这些溶剂可以单独使用，或者两种或多种混合使用。

这些溶剂中，特别优选碳酸亚丙酯，因为它具有甚至在 -20°C 或更低的极低温度下也能溶解电解质盐的优异能力，良好的电性能，和在高温下使用时相对高的闪点。

本发明双电层电容器采用的有机电解质溶液可以包括任何通常用于有机电解质溶液的各种添加剂，例如表面活性剂，分解抑制剂，脱水剂，脱卤剂，和阻燃剂。这些添加剂的量不受任何特殊限制，但是通常不超过有机电解质溶液的20wt. %。

合适的电解质包括上式(1)的离子性液体，诸如JP-A 11-54375所述的其它离子性液体，以及公知用作双电层电容器的晶体电解质的各种类型电解质的任一种。但是，如果要采用离子性液体，则基于耐电压、溶剂溶解性和离子导电性的考虑，优选上式(1)的离子性液体。

为了与电容器低温性能有关的原因，优选地，上式(1)的离子性液体具有 25°C 或更低的熔点。合适的式(1)离子性液体如上所述。

合适的晶体电解质实例包括例如四乙铵，四丁铵和三乙基甲铵的季铵的 BF_4 、 PF_6 、 ClO_4 、 CF_3SO_3 和 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 盐。优选阳离子直径大于阴离子直径的盐。

本发明实施中，有机电解质溶液的电解质浓度优选为 $0.9 \sim 1.8\text{mol/L}$ ，更优选为 $1.0 \sim 1.5\text{mol/L}$ ，甚至更优选 $1.1 \sim 1.3\text{mol/L}$ 。当电解质浓度超出 $0.9 \sim 1.8\text{mol/L}$ 时，电解质溶液可能具有较低的离子电导率，导致在高电流放电时，特别是在低温下高电流放电时，直

流电阻变大。

双电层电容器

本发明双电层电容器的构造和形式不受任何特殊限制，只要电容器具有一对集电器，正负可极化电极，插入这些电极间的隔板，以及至少在正负可极化电极和隔板中浸渍的有机电解质溶液。任何已知的各种结构类型都可以采用，包括如图 1 所示的多层电容器和币形（coin-shape）电容器。

结合所附附图，说明本发明双电层电容器的一个实施方案。参考图 1 和 2，双电层电容器 1 包括外壳 10，容纳在外壳 10 中的电极组 11，和浸渍在至少电极组 11 中的有机电解质溶液（未示出）。

有机电解质溶液应至少浸渍该电极组。例如，有机电解质溶液可能填充外壳到足以浸没电极组的程度。

如图 2 所示，电极组 11 由正极可极化电极组件 11A 和负极可极化电极组件 11B 按照二者之间插入隔板 11C 的多层堆叠排列方式构成。正极可极化电极组件 11A 由在正极集电器 111 两侧形成为层状的正极可极化电极 112 组成。负极可极化电极组件 11B 由在负极集电器 113 两侧形成为层状的负极可极化电极 114 组成。

较大数量的堆叠电极组件使内阻可能降低，因此是有利的。同时，作为电容器整体孔隙容积一部分的隔板孔隙容积比例变大，这有利于调节理论离子量 Q_i 和浸渍入正负可极化电极和隔板的孔隙容积中的电解质溶液中的离子量 Q_e 的比例 Q_e/Q_i 。另一方面，当堆叠的电极组件量过大时，作为电极组体积一部分的集电器和隔板体积增加了，降低了体积输出密度。因此，应当根据所期望的内阻，设定堆叠组件量的上限。

正极组件的数量可以和负极组件的数量可以相同，或者一个比另一个多一个。正负电极组件的总数优选至少是 5 个，更优选至少 7 个，甚至更优选至少 9 个。如果两种类型电极组件存在的数量相同，则位

于电极组最外层的电极组件一侧由负极组件构成，另一侧由正极组件构成。另一方面，如果一种类型的电极组件比另一种类型的多一个，则由数量较多的电极组件类型充当两个最外层。

本发明的双电层电容器中，为了具有优异的耐久性，特别优选充当最外层的电极组件具有负极可极化电极；也就是说，电极组中的负极组件数量至少比正极组件数量多一个。

构成电极组11的正极可极化电极组件11A和负极可极化电极组件11B分别连接正端12A和负端12B，它们充当电流导线，从外壳10内部伸展至外部。这些端12A和12B通过外壳密封件10B固定在外壳10上，在那里它们从外壳10上显现出来。而且，正极可极化电极组件11A被正端12A平行连接，类似地，负极可极化电极组件11B被负端12B平行连接。正负可极化电极组件11A和11B各自平行连接的构造是有利的，能减小内阻。但是，采用如下方法得到的结构也是可以接受的：在长条形的可极化电极组件中插入隔板，缠绕所得到的多层排列，使之成为辊。或者，可以将已由小单元堆叠而成的电极组平行连接，从而得到理想的电容。

此外，这个实施方案中，在外壳10上，在靠近且低于密封件10B、位于两端11A和11B之间的位置处形成圆形开孔10A，它连通外壳10的内部和外部，而且连接一个大体上为圆形的阀结构13，阀结构13从外壳10的内部覆盖该开孔10A。

阀结构13是大体上为圆形的盘状树脂基弹性体，其基本中心的位置处形成了包括针的孔13A，而且阀结构13通过热焊接与外壳10连接。由于弹性体的弹性，孔13A通常是关闭的。但是，当外壳10的内部压力升高时，同样基于弹性体的弹性，孔13A打开，释放出积聚在外壳10内部的气体等物质。

上述本发明的双电层电容器是高值电容器，具有100~10000F，优选150~5000F，更优选200~2000F的电池电容（cell capacitance），而且适合在要求高电流的用途如电车和电动工具中用

作高电流存储设备。本发明双电层电容器允许的最高电压（额定电压）可以设定为 2.7V 或更高，优选 3.0V 或更高。

当然，本发明的双电层电容器还可以用作蜂窝电话、笔记本电脑和无线终端的存储备用电源，用作蜂窝电话和便携音响设备的电源，用作个人电脑和其它设备的不间断电源，以及用作各种类型的低电流电子存储设备，例如和太阳能或风能发电一同用作负载均衡电源。

实施例

提供下述的本发明实施例和比较例作为示例而非限制。

实施例 1

（1）制备正极组件

如下制备正极可极化电极的涂布浆液：用 N-甲基吡咯烷酮（NMP）作为涂布溶剂，按照 85:8:7 的重量比，混合活性碳 Maxsorb MSP20（Kansai 焦炭和化学品有限公司生产；BET 比表面积为 $2300\text{m}^2/\text{g}$ ；孔体积为 1.07mL/g ；50% 粒度为 $9.5\mu\text{m}$ ）、导电材料（HS-100；Denki Kagaku Kogyo KK）和粘合剂 PVDF（Sigma-Aldrich Japan KK；重均分子量为 534,000）。

将浆液涂布在作为正极集电器 111 的蚀刻铝箔（30CB；日本电容器工业公司）两侧，然后用辊压机卷绕铝箔，干燥除去 NMP，以形成正极可极化电极 112，从而形成正极可极化电极组件 11A。此电极组件 11A 中，可极化电极 112 的表观表面积是 130cm^2 ，电极密度是 $0.54\text{g}/\text{cm}^3$ ，集电器一侧上形成的可极化电极厚度为 $65\mu\text{m}$ 。

BET 比表面积和孔体积的数值根据氮气吸附法计算，50% 粒度的数值由 Nikkiso Co., Ltd. 生产的激光衍射型粒度分析仪 Microtrack HRA 测得。

（2）制备负极组件

如下制备负极可极化电极的涂布浆液：用 N-甲基吡咯烷酮（NMP）作为涂布溶剂，按照 85:7:8 的重量比，混合活性炭 LPY039（日本环境化学公司生产；MP 方法测得的峰孔半径为 4.1×10^{-10} m；比表面积为 $1900 \text{ m}^2/\text{g}$ ；孔体积为 0.90 mL/g ；50% 粒度为 $10.3 \mu\text{m}$ ）、导电材料（HS-100；Denki Kagaku Kogyo KK）和粘合剂 PVDF（Sigma-Aldrich Japan KK；重均分子量为 534000）。

将浆液涂布在作为负极集电器 113 的蚀刻铝箔（30CB；日本电容器工业公司）两侧，然后用辊压机卷绕铝箔，干燥除去 NMP，以形成负极可极化电极 114，从而形成负极可极化电极组件 11B。此电极组件 11B 中，可极化电极 114 的表观表面积是 130 cm^2 ，电极密度是 0.50 g/cm^3 ，集电器一侧上形成的可极化电极厚度为 $75 \mu\text{m}$ 。

峰孔半径的数值根据上述 BET 测量结果由 MP 方法计算得到。

（3）制备双电层电容器

交替堆叠 9 个正极可极化电极组件 11A 和 10 个负极可极化电极组件 11B，将隔板 11C（NI040A，日本板材玻璃公司生产；孔隙率 79.0%；厚度 $40 \mu\text{m}$ ）置于它们中间（包括最外层的隔板的总数量为 20 个）。然后，分别将正极组件和负极组件汇总地焊接到铝端 12A 和 12B 上，得到电极组 11。

将得到的电极组 11 插入外壳 10 中，该外壳 10 由铝层合体（Dai Nippon 印刷公司生产；6-尼龙制成的外层为 $25 \mu\text{m}$ ，软铝制成的阻气层为 $40 \mu\text{m}$ ，聚丙烯和改性聚丙烯制成的内层为 $30+15 \mu\text{m}$ ）制成，并且包括阀 13。然后，将 38 mL 有机电解质溶液加入外壳 10 中，使之浸渍入电极组 11，然后在密封件 10B 处热密封外壳 10，从而得到图 1 所示的双电层电容器 1。这里用的有机电解质溶液如下制备：将作为电解质的四氟硼酸二乙基（2-甲氧基乙基）甲铵盐（一种离子性液体；下面缩写为 DEME- BF_4 ）按 1.3 mol/L 的浓度溶解在作为溶剂的碳酸亚丙酯（PC）中。电解质溶液的浸渍是在 25°C 、 10 kPa 的低压下静置 12 小时或更长时间。

实施例 2

除了将集电器一侧形成的负极可极化电极厚度设定成 $85\ \mu\text{m}$, 将有机电解质溶液的加入量改成 39mL 之外, 按照和实施例 1 相同的方式制备双电层电容器。

实施例 3

除了将集电器每一侧形成的负极可极化电极厚度设定成 $90\ \mu\text{m}$, 将有机电解质溶液的加入量改成 41mL 之外, 按照和实施例 1 相同的方式制备双电层电容器。

实施例 4

除了将集电器一侧形成的负极可极化电极厚度设定成 $100\ \mu\text{m}$, 将有机电解质溶液的加入量改成 42mL 之外, 按照和实施例 1 相同的方式制备双电层电容器。

实施例 5

除了将集电器一侧形成的正极可极化电极厚度设定成 $60\ \mu\text{m}$, 将集电器一侧形成的负极可极化电极厚度设定成 $105\ \mu\text{m}$, 将有机电解质溶液的加入量改成 43mL 之外, 按照和实施例 1 相同的方式制备双电层电容器。

实施例 6

除了将集电器一侧形成的负极可极化电极厚度设定成 $110\ \mu\text{m}$, 将有机电解质溶液的加入量改成 44mL 之外, 按照和实施例 5 相同的方式制备双电层电容器。

实施例 7

除了将集电器一侧形成的负极可极化电极厚度设定成 $113\mu\text{m}$ 之外, 按照和实施例 5 相同的方式制备双电层电容器。

实施例 8

除了用活性炭 RP25 (Kuraray 煤, Kuraray 化学有限公司生产; MP 方法测得的峰孔半径为 $4.7 \times 10^{-10}\text{m}$; BET 比表面积为 $2500\text{m}^2/\text{g}$; 孔体积为 1.30mL/g ; 50% 粒度为 $7.5\mu\text{m}$) 作为负极可极化电极的活性炭, 将集电器一侧形成的负极可极化电极厚度设定成 $80\mu\text{m}$, 并加入 40mL DEME- BF_4 浓度为 1.1mol/L 的 PC 溶液之外, 按照和实施例 5 相同的方式制备双电层电容器。负极可极化电极的电极密度为 0.52g/cm^3 。

实施例 9

除了用活性炭 YP20 (Kuraray 煤, Kuraray 化学有限公司生产; MP 方法测得的峰孔半径为 $4.3 \times 10^{-10}\text{m}$; BET 比表面积为 $2100\text{m}^2/\text{g}$; 孔体积为 1.06mL/g ; 50% 粒度为 $5.5\mu\text{m}$) 作为负极可极化电极的活性炭, 将集电器一侧形成的负极可极化电极厚度设定成 $100\mu\text{m}$, 并加入 45mL DEME- BF_4 浓度为 1.1mol/L 的 PC 溶液之外, 按照和实施例 1 相同的方式制备双电层电容器。负极可极化电极的电极密度为 0.50g/cm^3 。

实施例 10

除了用活性炭 YP20 作为正、负可极化电极的活性炭, 将集电器一侧形成的正极可极化电极厚度设定成 $70\mu\text{m}$, 将集电器一侧形成的负极可极化电极厚度设定成 $85\mu\text{m}$, 并加入 44mL DEME- BF_4 浓度为 1.1mol/L 的 PC 溶液之外, 按照和实施例 1 相同的方式制备双电层电容器。正负可极化电极的电极密度均为 0.50g/cm^3 。

实施例 11

除了用聚酰胺酰亚胺 (Vylomax, Toyobo 公司生产; 固体浓度为 20%; 溶剂为 NMP; 溶液粘度为 $46.5 \text{ dPa} \cdot \text{s}$) 作为正、负可极化电极的粘合剂, 用聚酯无纺纤维 (孔隙率 62.0%; 厚度 $35 \mu\text{m}$) 作为隔板, 用含有 0.9 mol/L 四氟硼酸 N-(2-甲氧乙基)-N-甲基吡咯烷鎓盐 (离子性液体, PROME- BF_4) 的 PC 溶液作为有机电解质溶液, 和加入 43mL 此电解质溶液之外, 按照和实施例 4 相同的方式制备双电层电容器。

实施例 12

除了用隔板 NI040A, 用 PROME- BF_4 浓度为 1.5 mol/L 的 PC 溶液作为有机电解质溶液之外, 按照和实施例 11 相同的方式制备双电层电容器。

实施例 13

除了将集电器一侧形成的正极可极化电极厚度设定成 $110 \mu\text{m}$, 将集电器一侧形成的负极可极化电极厚度设定成 $170 \mu\text{m}$, 交替堆叠 5 个正极组件和 6 个负极组件并将隔板 NI040A 置于其间 (包括最外层的隔板的总数为 12 个), 和加入 38mL DEME- BF_4 浓度为 1.1 mol/L 的 PC 溶液之外, 按照和实施例 1 相同的方式制备双电层电容器。正极可极化电极的电极密度为 0.54 g/cm^3 , 负极可极化电极则为 0.50 g/cm^3 。

实施例 14

除了用 DEME- BF_4 浓度为 1.1 mol/L 的 PC 溶液作为有机电解质溶液之外, 按照和实施例 4 相同的方式制备双电层电容器。

实施例 15

除了将集电器一侧形成的正极可极化电极厚度设定成 $45\text{ }\mu\text{m}$ ，将集电器一侧形成的负极可极化电极厚度设定成 $70\text{ }\mu\text{m}$ ，交替堆叠 13 个正极组件和 14 个负极组件并将隔板 NI040A 置于其间（包括最外层的隔板总数为 28 个），和加入 47mL DEME- BF_4 浓度为 1.1mol/L 的 PC 溶液作为有机电解质溶液之外，按照和实施例 1 相同的方式制备双电层电容器。正极可极化电极的电极密度为 0.54g/cm^3 ，负极可极化电极则为 0.50g/cm^3 。

实施例 16

除了交替堆叠正负电极组件并将隔板 NI040A 的两层置于相邻的电极组件间，用含有 1.2mol/L 四氟硼酸四乙铵盐 (TEA-BF_4) 的 PC 溶液作为有机电解质溶液，并加入 52mL 该电解质溶液之外，按照和实施例 4 相同的方式制备双电层电容器。

实施例 17

除了用聚酰胺酰亚胺多孔膜（孔隙率 65.0%，厚度 $40\text{ }\mu\text{m}$ ）作为隔板，用 TEA-BF_4 浓度为 1.2mol/L 的 PC 溶液作为有机电解质溶液，并加入 41mL 该电解质溶液之外，按照和实施例 4 相同的方式制备双电层电容器。

实施例 18

除了交替堆叠 17 个正极组件和 18 个负极组件并将隔板 NI040A 插入其间（包括最外层的隔板总数为 36 个），用 PROME- BF_4 浓度为 1.1mol/L 的 PC 溶液作为有机电解质溶液，并加入 78mL 该电解质溶液之外，按照和实施例 4 相同的方式制备双电层电容器。

实施例 19

除了将可极化电极的表观表面积设定为 33cm^2 , 将有机电解质溶液的加入量改为 20mL 之外, 按照和实施例 18 相同的方式制备双电层电容器。

比较例 1

除了用 DEME- BF_4 浓度为 0.7mol/L 的有机电解质溶液, 并加入 43mL 该电解质溶液之外, 按照和实施例 4 相同的方式制备双电层电容器。

比较例 2

除了交替堆叠电极组件并将聚酰胺酰亚胺多孔膜(孔隙率为 65.0%; 厚度为 $40\mu\text{m}$) 置于其间作为隔板, 用 DEME- BF_4 浓度为 1.7mol/L 的有机电解质溶液, 并加入 43mL 该电解质溶液之外, 按照和实施例 4 相同的方式制备双电层电容器。

比较例 3

除了交替堆叠电极组件并将聚酯无纺纤维(孔隙率为 55.0%; 厚度为 $40\mu\text{m}$) 置于其间作为隔板, 用 DEME- BF_4 浓度为 0.7mol/L 的有机电解质溶液, 并加入 41mL 该电解质溶液之外, 按照和实施例 4 相同的方式制备双电层电容器。

下表 1 总结了本发明各实施例和比较例得到的双电层电容器的结构特征。

表 1 中, 隔板的孔隙容积 V_s , 以及正负可极化电极的孔隙容积 V_+ 和 V_- , 是根据在与制造双电层电容器同样的条件下, 将电解质溶液充

分浸入与本发明各实施例和比较例使用的相同的隔板、相同的正负可极化电极时，由被浸入的电解质溶液重量和电解质溶液的比重计算而得。隔板的孔隙率由隔板的表观体积和孔隙容积 V_s 确定。电容器的总孔隙容积 V_p 为隔板和正负可极化电极各自的孔隙容积之和($V_s+V_++V_-$)。

表 1

	正极 可极化电极		负极 可极化电极		隔板		有机 电解质溶液		电容器									
	活性碳重量 W (g)	孔隙容积 V (ml)	活性碳重量 W (g)	孔隙容积 V (ml)	孔隙率 (%)	孔隙容积 V _s (ml)	电解质浓度 (mol/L)	总电解质溶液体积 V _a (ml)	总孔隙容积 V _p (ml)	额定电容 C (F)	理论离子量 Q _t (mol)	孔隙中的总离子量 Q _e (mol)	Q _e /Q _t	W ₁ /W ₂	V ₁ /V ₂	(V ₁ +V ₂)/V _s	V _a /V _p	
实施例	1	6.90	11.30	8.27	14.95	79.0	9.92	1.3	38.0	36.2	482	0.0150	0.0470	3.14	1.20	1.32	2.65	1.05
	2	6.90	11.30	9.38	16.94	79.0	9.92	1.3	39.0	38.2	520	0.0162	0.0496	3.07	1.36	1.50	2.85	1.02
	3	6.90	11.30	9.93	17.94	79.0	9.92	1.3	41.0	39.2	537	0.0167	0.0509	3.05	1.44	1.59	2.95	1.05
	4	6.90	11.30	11.03	19.93	79.0	9.92	1.3	42.0	41.2	570	0.0177	0.0535	3.02	1.60	1.76	3.15	1.02
	5	6.37	10.43	11.58	20.93	79.0	9.92	1.3	43.0	41.3	564	0.0175	0.0537	3.06	1.82	2.01	3.16	1.04
	6	6.37	10.43	12.13	21.93	79.0	9.92	1.3	44.0	42.3	578	0.0180	0.0550	3.06	1.91	2.10	3.26	1.04
	7	6.37	10.43	12.41	22.43	79.0	9.92	1.3	44.0	42.8	584	0.0182	0.0556	3.06	1.95	2.15	3.31	1.03
	8	6.37	10.43	8.83	15.95	79.0	9.92	1.1	40.0	36.3	531	0.0165	0.0399	2.42	1.39	1.53	2.66	1.10
	9	6.90	11.30	11.03	19.93	79.0	9.92	1.1	45.0	41.2	574	0.0178	0.0453	2.54	1.60	1.76	3.15	1.09
	10	6.88	12.57	9.38	16.94	79.0	9.92	1.1	44.0	39.4	440	0.0137	0.0434	3.17	1.36	1.35	2.98	1.12
	11	6.90	11.30	11.03	19.93	62.0	9.92	0.9	43.0	38.12	570	0.0177	0.0327	1.84	1.60	1.76	4.54	1.05
	12	6.90	11.30	11.03	19.93	79.0	9.92	1.5	43.0	41.2	570	0.0177	0.0617	3.48	1.60	1.76	3.15	1.04
	13	6.48	10.62	11.25	20.33	79.0	5.95	1.1	38.0	36.9	537	0.0167	0.0406	2.43	1.74	1.91	5.20	1.03
	14	6.90	11.30	11.03	19.93	79.0	9.92	1.1	42.0	41.2	570	0.0177	0.0453	2.55	1.60	1.76	3.15	1.02
	15	6.90	11.30	10.81	19.54	79.0	13.89	1.1	47.0	44.7	574	0.0178	0.0492	2.76	1.57	1.73	2.22	1.05
	16	6.90	11.30	11.03	19.93	79.0	19.84	1.2	52.0	51.1	570	0.0177	0.0613	3.46	1.60	1.76	1.57	1.02
	17	6.90	11.30	11.03	19.93	65.0	8.23	1.2	41.0	39.5	570	0.0177	0.0474	2.67	1.60	1.76	3.80	1.04
	18	13.03	21.34	19.86	35.88	79.0	17.86	1.1	78.0	75.1	1077	0.0335	0.0828	2.47	1.52	1.68	3.20	1.04
	19	3.28	5.37	4.99	9.02	79.0	4.94	1.1	20.0	19.3	271	0.0084	0.0213	2.53	1.52	1.68	2.91	1.03
比较例	1	6.90	11.30	11.03	19.93	79.0	9.92	0.7	43.0	41.2	570	0.0177	0.0288	1.63	1.60	1.76	3.15	1.04
	2	6.90	11.30	11.03	19.93	65.0	8.23	1.7	43.0	39.5	570	0.0177	0.0671	3.78	1.60	1.76	3.80	1.09
	3	7.01	11.49	11.47	20.73	55.0	7.02	0.7	41.0	39.2	578	0.0180	0.0275	1.53	1.64	1.80	4.59	1.04

注意：电容器的额定电压是 3V

对本发明的上述各实施例和比较例得到的电容器，进行下面的测试。结果示于表 2 中。

初始特征

在制造之后测量电容和内阻（25℃，-30℃）。

电容是根据在 1 小时额定电流下恒定电流充电到 3.0V，随后恒定电压充电 30 分钟，之后电容器在 1 小时额定电流下从 3.0V 到 0V 恒定电流放电时所释放的总能量计算而得。

为了得出内阻，使电容器在 1 小时额定电流下恒定电流充电到 3.0V，随后恒定电压充电 30 分钟，之后在 1/30 小时的额定电流下从 3.0V 恒定电流放电。根据所得放电曲线在放电后 5~10 秒间隔的几乎直线的部分和 Y 轴在 0 秒的交叉点，确定直流电阻。类似地，通过将电容器保持在-30℃下的恒温室内 6 小时，测量低温下的内阻。

耐久性测试

在 3.0V 的电压设定下，在 70℃的恒温室内使电容器经历 1000 小时的恒定电压充电。利用与上相同的方法，测量耐久性测试之后的电容和内阻（25℃），并将结果与初始值进行比较。

高电流循环测试

对本发明实施例 4、11、12、14、16 和 17 以及比较例 1~3 得到的电容器进行另一个耐久性测试：10,000 个周期的高电流循环测试，该测试是在 25℃环境下，最低电压为 1.5V，最高电压为 3.0V，充放电电流为 40A，恒定电压，不间断。比较耐久性测试前后得到的电容。

在测量电容和内阻以及进行耐久性测试的期间，沿着堆叠的方向

表 2

		初始特征			连续充电 1000 小时之后				40A 充放电循环后	
		电容(F)	25℃内阻 (mΩ)	-30℃内阻 (mΩ)	电容(F)	电容保持率(%)	25℃内阻 (mΩ)	内阻变化(初始值的倍数)	电容(F)	电容保持率(%)
实 施 例	1	480	2.35	19.5	385	80.2	10.7	4.5	—	—
	2	520	2.41	20.0	425	81.7	10.8	4.5	—	—
	3	535	2.43	20.2	455	85.0	9.3	3.8	—	—
	4	570	2.48	20.6	495	86.8	8.0	3.2	460	80.7
	5	565	2.48	20.6	485	85.8	8.7	3.5	—	—
	6	580	2.51	20.8	480	82.8	10.5	4.2	—	—
	7	585	2.52	20.9	465	79.5	11.3	4.5	—	—
	8	530	2.49	19.1	460	86.8	8.0	3.2	—	—
	9	575	2.63	20.2	490	85.2	10.5	4.0	—	—
	10	440	2.58	19.8	375	85.2	10.6	4.1	—	—
	11	570	2.71	19.0	505	88.6	7.0	2.6	425	74.6
	12	580	3.10	36.6	465	80.2	8.7	2.8	465	80.2
	13	535	5.75	44.2	430	80.4	40.5	7.0	—	—
	14	570	2.63	20.2	485	85.1	11.1	4.2	450	78.9
	15	575	1.67	12.9	500	87.0	4.4	2.6	—	—
	16	570	3.93	30.4	450	78.9	18.1	4.6	485	85.1
	17	570	2.54	19.6	455	79.8	10.8	4.3	445	78.1
	18	1080	1.46	11.2	945	87.5	3.5	2.4	—	—
	19	270	5.16	39.6	230	85.2	12.4	2.4	—	—
比 较 例	1	570	4.21	25.5	—	—	—	—	255	44.7
	2	570	4.21	84.2	—	—	—	—	475	83.3
	3	580	5.91	35.8	—	—	—	—	245	42.2

由表 2 显而易见, 本发明各实施例得到的双电层电容器具有在低温下的低初始内阻和内阻的微小增加。而且, 实施例 4、11、12、14、17 和 18 的 40A 循环充放电测试结果表明, 高电流充电和放电之后的电容保持率很高, 而且循环特性优异。

此外, 本发明各个实施例得到的双电层电容器具有在连续充电后的高电容保持率, 低的内阻增加程度, 甚至在 3.0V 高电压下连续充电时也具有优异的耐久性。

图1

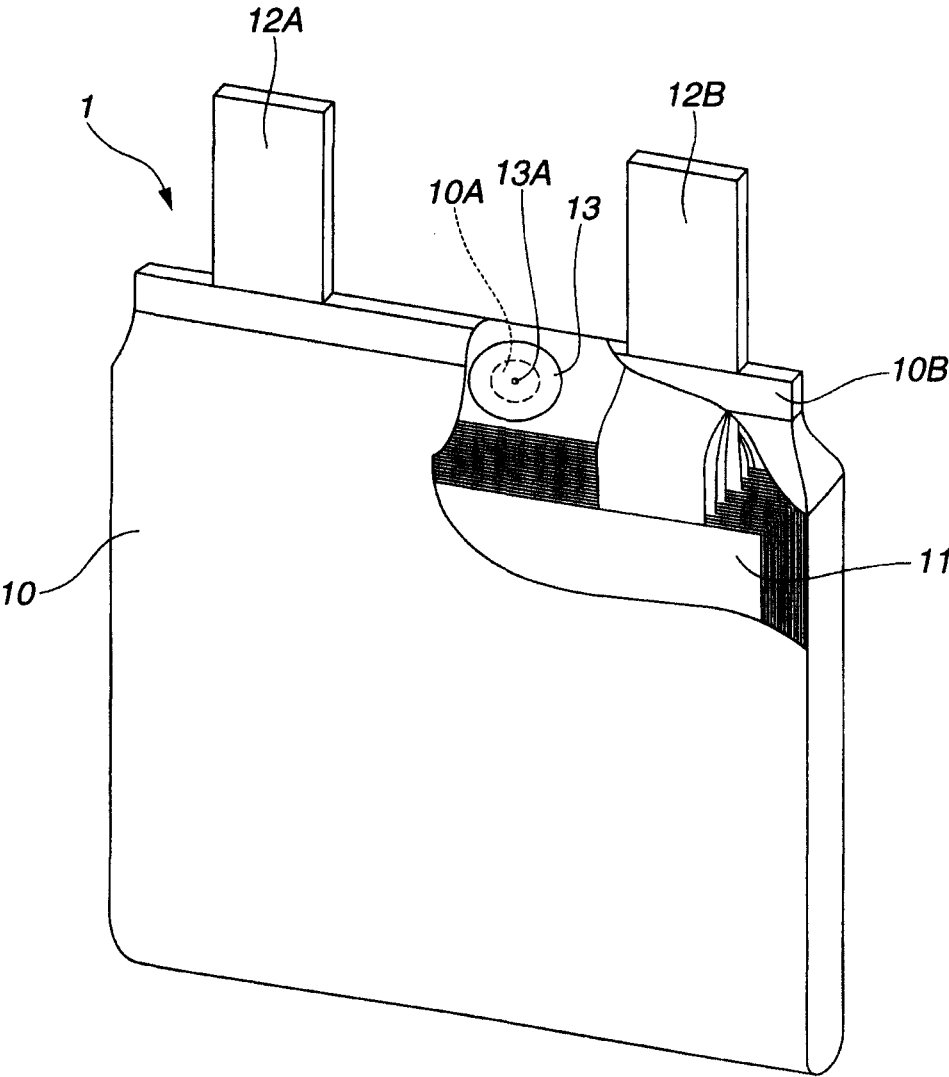


图2

