

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01G 9/00 (2006.01)

H01G 9/155 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510082031.7

[43] 公开日 2006 年 1 月 11 日

[11] 公开号 CN 1719561A

[22] 申请日 2005.7.5

[21] 申请号 200510082031.7

[30] 优先权

[32] 2004. 7. 6 [33] JP [31] 2004 - 199039

[71] 申请人 日清纺织株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 中村真实 野津龙太郎

[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 刘明海

权利要求书 1 页 说明书 15 页 附图 2 页

[54] 发明名称

双电荷层电容器

[57] 摘要

一种双电荷层电容器，部分由电解液、由正电极与负电极构成的元件和隔板组成，所述正电极和负电极各自由集电基板和活性材料组合物组成，所述隔板位于正电极和负电极之间。当元件放置在电容器内时，夹在正电极和负电极各自的活性材料组合物之间的部分隔板的孔体积是在正电极和负电极内总的孔体积的 0.4 倍以上。该结构能使隔板容纳充电与放电所要求的电解液，从而赋予电容器高的电容和长的循环寿命。

1. 一种双电荷层电容器, 它具备元件和电解液, 其特征在于所述元件由正电极、负电极和隔板构成, 所述正电极和负电极各自由集电基板和在该集电基板的一面上层叠的活性材料组合物组成, 所述正电极和负电极中的至少一个是可极化电极, 和隔板以与所述活性材料组合物接触的状态位于正电极和负电极之间;

其特征在于, 在所述元件配置于该电容器的状态下, 所述隔板中的夹在所述正电极和负电极的各活性材料组合物之间的部分的孔体积是所述正电极和负电极内的总孔体积的 0.4 倍以上。

2. 权利要求 1 的双电荷层电容器, 其特征在于夹在所述各活性材料组合物之间的隔板部分的孔体积是所述正电极和负电极的内总孔体积的 0.4 - 5.0 倍。

3. 权利要求 1 或 2 的双电荷层电容器, 其特征在于所述隔板含有 70.0 - 99.9 质量%的至少一种选自纤维素、聚丙烯、聚乙烯、聚酯和玻璃的材料。

4. 权利要求 3 的双电荷层电容器, 其特征在于所述隔板含有 70.0 - 99.9 质量%的玻璃纤维。

5. 权利要求 1 的双电荷层电容器, 其特征在于当施加 20 - 200kPa 的应力时, 所述隔板的空隙率为 80 - 98vol%。

6. 权利要求 1 的双电荷层电容器, 其特征在于不包括所述集电基板在内的所述正电极的孔体积为 50 - 80vol%, 且不包括所述集电基板在内的所述负电极的孔体积为 55 - 90vol%。

7. 权利要求 1 的双电荷层电容器, 对应于所述元件的总孔体积, 含有 90.0 - 100.0vol%的所述电解液。

8. 权利要求 1 的双电荷层电容器, 其特征在于所述电解液是含有季铵盐或季磷盐的有机电解液。

9. 一种蓄电体系, 其特征在于具备权利要求 1 - 8 任何一项所述的双电荷层电容器形成的电源。

双电荷层电容器

技术领域

本发明涉及双电荷层电容器，和特别地涉及用作机动车电源和蓄电体系电源的双电荷层电容器。

背景技术

双电荷层电容器是由正电极、负电极和含正离子与负离子的溶液(电解液)构成的电化学器件。它利用在电极与作为电介质的电解液之间的界面处形成的非常薄的介电层或双电层，且能通过吸收与释放在正电极处的负离子和在负电极处的正离子，来储存和释放电。

在这种双电荷层电容器中，通常在正电极与负电极之间提供隔板用于正电极与负电极的介电分隔并容纳电解液。

在双电荷层电容器中所使用的隔板的实例包括由纤维素纤维(参见 JP-A 1998-256088)、聚烯烃非织造织物(参见 JP-A 2001-68380、JP-A 2001-110678 和 JP-A 2002-266281)和多孔聚合物膜制成的隔板。

然而，由于纤维素本身的化学稳定性低，因此使用纤维素隔板的双电荷层电容器不具有长的寿命。聚烯烃非织造织物和多孔聚合物膜通常具有比纤维素低的熔点，因此缺少热稳定性。另外，后一隔板可制备成最多 40-60vol%的空隙率，这与纤维素隔板 60-70vol%的空隙率相比是较低的。因此，这种隔板可容纳的电解液较少，和它们也具有差的吸收电解液的能力。

在 JP-A 1997-289140 和 JP-A 1997-260214 中公开了由玻璃纤维组成的隔板。这些玻璃纤维隔板具有优良的化学稳定性、热稳定性和电解质吸收性。另外，由于它们可制成约 80vol%的空隙率，因此它们也具有优良的容纳电解液的能力。

然而，这种玻璃纤维隔板在干燥过程中和在电解质吸收过程中的机械强度低于以上所述的其它类型的隔板。因此，在实际上含有玻璃纤维

隔板的元件中，当隔板在电容器的生产过程中接受压力时，厚度降低，从而使得难以维持隔板的形状。结果，在隔板内的空隙率下降。

发明概述

因此，本发明的目的是提供双电荷层电容器，它具备隔板，该隔板的孔体积能容纳通过正电极和负电极进行充电与放电所需的电解液，和该双电荷层电容器具有高的电容和优良的耐久性。

我们已发现，在部分由电解液和由正电极和负电极构成的元件以及隔板构成的双电荷层电容器中，其中所述正电极和负电极各自由集电基板和在该基板的一面上层叠的活性材料组合物组成，以及所述正电极和负电极中的至少一个是可极化电极；当所述元件配置在所述电容器内时，相对于正电极与负电极内总的孔体积，通过设定夹在正电极和负电极的各活性材料组合物之间的部分隔板的孔体积在特定范围内，使所述隔板以与所述活性材料组合物的表面接触的状态位于正电极和负电极之间，可获得具有高电容和优良耐久性的双电荷层电容器。

因此，本发明提供下述双电荷层电容器和利用它的蓄电体系。

(1) 一种双电荷层电容器，其具有由正电极和负电极构成的元件、隔板以及电解液，其中所述正电极和负电极各自由集电基板和在该基底的一面上层叠的活性材料组合物组成，所述正电极和负电极中的至少一个是可极化电极，和它们一起具有总的孔体积，所述隔板以与活性材料组合物接触的状态位于正电极和负电极之间；其中当所述元件配置在电容器内时，部分隔板夹在正电极和负电极的各活性材料组合物之间，且其孔体积是在正电极和负电极内总的孔体积的 0.4 倍以上。

(2) 以上(1)的双电荷层电容器，其中夹在各活性材料组合物之间的部分隔板的孔体积是在正电极和负电极内总的孔体积的 0.4 - 5.0 倍。

(3) 以上(1)或(2)的双电荷层电容器，其中隔板含有 70.0 - 99.9 质量%的至少一种选自纤维素、聚丙烯、聚乙烯、聚酯和玻璃中的材料。

(4) 以上(3)的双电荷层电容器，其中隔板含有 70.0 - 99.9 质量%的玻璃纤维。

(5) 以上(1) - (4)中任何一项的双电荷层电容器，其中当施加 20 -

200kPa 的应力时, 所述隔板的空隙率为 80 - 98vol%。

(6) 以上(1) - (5)中任何一项的双电荷层电容器, 其中不包括其集电基板在内的正电极的孔体积为 50 - 80vol%, 和不包括其集电基板在内的负电极的孔体积为 55 - 90vol%。

(7) 以上(1) - (6)中任何一项的双电荷层电容器, 对应于元件的总孔体积, 它含有 90.0 - 100.0vol%的电解液。

(8) 以上(1) - (6)中任何一项的双电荷层电容器, 其中电解液是含有季铵盐或季磷盐的有机电解液。

(9) 一种蓄电体系, 其具有由以上(1) - (8)中任何一项的双电荷层电容器组成的电源。

在本发明的双电荷层电容器中, 由于夹在正电极和负电极的各活性材料组合物之间的部分隔板的孔体积相对于在正电极和负电极内总的孔体积设定在特定范围内, 因此隔板能容纳正电极和负电极给电容器充电和放电所要求的电解液。结果可增加电容且可延长电容器的寿命。

通过使用玻璃作为隔板材料, 可增强隔板的性能, 例如它的化学稳定性、热稳定性和电解质的吸收性, 从而能进一步增加电容器的电容和寿命。

附图简述

图 1 是显示实施例 1 - 6 和对比例 1 - 3 中获得的电容器的充电 - 放电电极曲线的图表。

图 2 是显示实施例 2 和 7 和对比例 1 和 2 中获得的电容器的循环特性的图表。

发明详述

本发明的双电荷层电容器具备由正电极和负元件成的元件和隔板, 其中所述正电极和负电极各自由集电基板和在该基底的一面上层叠的活性材料组合物组成, 和所述正电极和负电极中的至少一个是可极化电极, 所述隔板以与活性材料组合物接触的状态位于正电极和负电极之间。该电容器还包括电解液。当所述元件配置于所述电容器内时, 夹在正电极和负电极的各活性材料组合物之间的部分隔板的孔体积(下称

“有效孔体积”)是在正电极和负电极内的总孔体积的 0.4 倍以上。

此处,使与正电极和负电极活性材料组合物的表面接触的隔板的全部正面和背面的区域作为参考平面,“隔板的有效孔体积”是指在这两个参考平面之间存在的部分隔板的孔体积。例如,若各活性材料组合物被涂布并层叠到从上面观看具有正方形形状的基板上,则该部分是通过连接与各活性材料组合物接触的两个正方形区域的彼此相对的顶点形成的轮廓(figure)。可使用单块隔板或任何数量的多块隔板。当使用多块隔板时,“隔板的有效孔体积”是指作为单块隔板共同计算的各隔板的有效孔体积。

在使用普通电解液的双电荷层电容器中,其中所述普通电解液含有 10-50 质量%的电解质盐如季铵盐,当充电时,阴离子吸附到正电极表面上和阳离子吸附到负电极表面上。结果,电解液的浓度下降,离子的迁移率下降,和充电性能下降。当所述元件布置在所述电容器内时,通过设定隔板内的有效孔体积在以上所述的范围内,则可容纳在隔板内的电解液量增加,从而使得可防止电容器的充电性能显著下降。

当在隔板内的有效孔体积小于正电极和负电极内的总孔体积的 0.4 倍时,可能的情况是不可能有效地抑制上述充电性能的下降。此外,电容器的电容不可能增加到充分的程度。因此,在隔板内的有效孔体积优选是在正电极和负电极内的总孔体积的 0.5 倍以上,更优选 0.6 倍以上,和甚至更优选 0.65 倍以上。

增加隔板内的有效孔体积会增加双电荷层电容器的电容。然而,由于与制备相关的原因,不可能无条件地增加隔板内的有效孔体积。此外,当在隔板内的有效孔体积超过一定值时,存在体积和质量单独增加而能量密度下降的倾向。因此,在隔板内的有效孔体积优选不大于在正电极和负电极内的总孔体积的约 5-6 倍,但有效孔体积不限于这一范围内。

对构成本发明所使用的隔板的材料不进行任何特别限制,只要在隔板内的有效孔体积可设定在以上所述的范围内即可。然而,若需要电解液如硫酸水溶液、碱金属氢氧化物水溶液、含盐水溶液和有机溶液如含铵盐的碳酸亚丙酯的化学和热稳定性,和若还需要含碳材料如活性炭的

化学和热稳定性,则隔板优选含有 70.0-99.9 质量%的至少一种选自纤维素、聚丙烯、聚乙烯、聚酯和玻璃中的材料。若这些材料的含量小于 70.0wt%,则由于金属元素、纸浆、灰尘和作为杂质或添加剂存在的其它物质导致的副反应容易发生,这会缩短电容器的寿命。

特别优选玻璃纤维含量为 70.0-99.9 质量%,和尤其 80.0-99.9 质量%的隔板。按照这一方式,可进一步改进电容器的化学稳定性、热稳定性、电解质的吸收和其它性能,从而能使电容器实现甚至更长的寿命和更高的电容。

在双电荷层电容器的制备过程中,为了降低在集电基板和活性材料组合物之间和在电极与隔板之间的界面电阻,通常在与元件的平面相垂直的方向上施加约 20-200kPa 的机械应力。

在本发明的双电荷层电容器中,当在电容器的生产过程中施加这一应力时,优选隔板具有至少 80vol%的空隙率。通过设定隔板的空隙率在这一范围内,在引入到元件之后的隔板具有良好的电解质吸附能力,从而能使双电荷层电容器的静电电容增加。

具体地说,有利的是,当已施加到隔板上的应力为 20-200kPa,和尤其 50-100kPa 时,隔板具有 80-98vol%的空隙率,和优选 82-95vol%。

玻璃纤维含量为 70.0-99.9 质量%的隔板当接受 20kPa 的机械应力时,空隙率通常为至少 90vol%。

在元件内的正电极和负电极各自由活性材料组合物浆料(糊剂)已涂布或者要么层叠在其表面上的至少一个集电基板组成。通常通过在溶剂如 N-甲基吡咯烷酮内混合各成分如电极活性材料、导电材料和粘结剂,形成活性材料组合物-形成浆料,将该浆料涂布并层叠到集电基板上,然后干燥并辊压,从而制备这些电极。

此刻,通过使电极密度变高,在集电基板和活性材料组合物之间的界面电阻下降,从而能使所得电容器隔室的内阻抗下降。然而,增加电极密度会降低电极内的孔体积。这又降低给电容器充电与放电所要求的电解液量,因此降低静电电容。

另外,当还考虑溶剂化离子的尺寸时,由于阳离子通常大于阴离子,因此要求负电极具有比正电极大的电极表面积。

鉴于上述问题和制备的容易程度,因此优选不包括其集电基板的正电极的孔体积为 50-80vol%, 和特别是 55-80vol%, 和不包括其集电基板的负电极的孔体积为 55-90vol%, 和特别是 60-90vol%。

对集电基板和构成活性材料组合物的电极活性材料、导电材料与粘结剂没有特别限制。这些可以视需要选自双电荷层电容器所使用的已知材料。

列举的电极活性材料包括通过燃烧并活化各种原料,例如椰子壳、咖啡豆、竹子、锯屑、煤沥青、石油沥青、焦炭、中间相碳(mesophase carbon)、酚醛树脂和聚氯乙烯而获得的活性炭。

列举的导电材料包括炭黑、石墨化炭黑、乙炔黑、碳须、碳纤维、天然石墨、合成石墨、氧化钛、氧化钨和由金属如铝或镍制备的纤维。

可使用的粘结剂的实例包括聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、羧甲基纤维素、氟烯烃共聚物交联的聚合物、聚乙烯醇、聚丙烯酸、聚酰亚胺、石油沥青、煤沥青和酚醛树脂。

可用作正电极内集电基板的材料的实例包括铝箔和氧化铝箔。可用作负电极内集电基板的材料的实例包括铜箔、镍箔和具有在其表面上形成的镀铜膜或镀镍膜的金属箔。

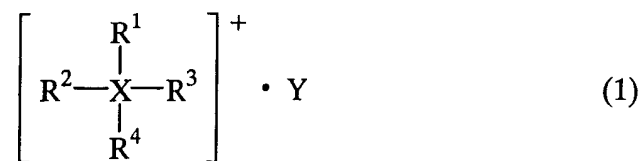
基于元件的总的孔体积,本发明的双电荷层电容器含有优选 90.0-100.0vol%, 和更优选 95.0-100.0vol%的电解液。

通过设定电解液含量在上述范围内,可确保存在给电容器充电与放电所需的离子数量且没有增加电容器内剩余(surplus)体积,除此之外,可使在充电过程中在电容器上放出的气体经所述电容器流出。所得电容器因此可被有效地反复充电与放电,从而能实现高的电容和长的寿命。

可无具体限制地使用由已知电解质和溶剂组成的电解液作为在本发明的双电荷层电容器内的电解液,但优选含有季铵盐或季磷盐的有机电解液作为电解质。

可合适地选择各种已知的季铵盐和季磷盐中的任何一种并用作电

解质，但优选下式(1)且具有离子液体性能的季节铵盐或季磷盐。



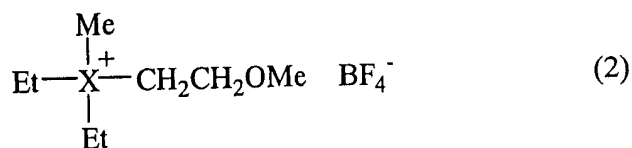
在该式中， $\text{R}^1 - \text{R}^4$ 各自独立地为1-5个碳的烷基或化学式 $\text{R}'\text{-O}-(\text{CH}_2)_n\text{-}$ 的烷氧基烷基，其中 R' 是甲基或乙基，和字母 n 是1-4的整数， R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 中的任何两个可一起形成环，条件是 $\text{R}^1 - \text{R}^4$ 基团中的至少一个是上式的烷氧基烷基。 X 是氮或磷原子，和 Y 是单价阴离子。

具有1-5个碳的例举烷基包括甲基、乙基、丙基、2-丙基、丁基和戊基。化学式 $\text{R}'\text{-O}-(\text{CH}_2)_n\text{-}$ 的例举烷氧基烷基包括甲氧基甲基、乙氧基甲基、甲氧基乙基、乙氧基乙基、甲氧基丙基、乙氧基丙基、甲氧基丁基和乙氧基丁基。

其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 中的两个一起形成环的例举化合物包括，含氮丙啶、氮杂环丁烷、吡咯烷或哌啶环的季铵盐(当 X 是氮原子时)；和含五亚甲基磷(二氧磷𐝰(phosphorinane))环的季磷盐(当 X 是磷原子时)。

对上式(1)中的单价阴离子 Y 没有特别限制。例举实例包括 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 AlCl_4^- 、 HSO_4^- 、 ClO_4^- 、 CH_3SO_3^- 、 CF_3SO_3^- 、 CF_3CO_2^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 Cl^- 、 Br^- 和 I^- 。

在具有离子液体性能的季节铵盐和季磷盐当中，优选下式(2)的那些。



在式(2)中， X 与以上相同， Me 表示甲基，和 Et 表示乙基。

可在有机电解液中使用的非水溶剂的例举实例包括无环醚如二丁醚、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-乙氧基甲氧基乙烷、甲基二甘醇二甲醚、甲基三甘醇二甲醚、甲基四甘醇二甲醚、乙基甘醇二甲醚、乙基二甘醇二甲醚、丁基二甘醇二甲醚和二元醇醚(例如乙基溶纤剂、乙基卡必醇、

丁基溶纤剂、丁基卡必醇)；杂环醚如四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、1,3-二氧戊环和4,4-二甲基-1,3-二噁烷；丁内酯类如 γ -丁内酯、 γ -戊内酯、 δ -戊内酯、3-甲基-1,3-噁唑烷-2-酮和3-乙基-1,3-噁唑烷-2-酮；和在电化学器件中常用的溶剂，如酰胺溶剂(例如N-甲基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮)、碳酸酯溶剂(例如碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸乙甲酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸苯乙烯酯)和咪唑烷二酮溶剂(例如1,3-二甲基-2-咪唑烷二酮)。可使用两种或多种这些溶剂中的任何一种或其混合物。

接下来描述测量和计算在本发明的双电荷层电容器的正电极、负电极和隔板内的孔体积的方法实例。

[测量并计算包括在电极和隔板内材料的真实密度]

通常根据JIS Z-8807(测量固体比重的方法)进行这种测量与计算。

首先，从离子交换水(或纯水)、乙醇和液体烷属烃中选择液体。如下所述测量所选液体的比重。

在给定温度和湿度环境的比重瓶中放置液体(当选择离子交换水或纯水作为液体时，4℃是理想的)，并测量质量和体积。

使在添加液体之前比重瓶的质量为 M_0 ，在添加液体之后，液体和比重瓶的总质量为 M_a ，和所添加的液体体积为 V_1 ，如下所述表示液体的比重。

$$(M_a - M_0) / V_1$$

接下来，再次倒空比重瓶，之后添加要测量的样品到该瓶子中，并在与以上相同的环境内测量质量。这一质量称为 M_b 。

然后使用真空干燥器和旋转泵，经约30分钟的时间段使瓶子抽空到约数托，之后类似地测量质量(M_c)和体积(V_c)。

基于这些测量结果，如下所述计算样品的真实密度。

$$(M_b - M_0) / [V_c - (M_c - M_b) / \{(M_a - M_0) / V_1\}]$$

[测量并计算电极内的孔体积]

通过将正电极和负电极片材切割成宽度为 X_c 和长度为 y_c 的窄条，以使电极基板(继电器)面和活性材料组合物面这二者具有相同的尺寸，

从而制备测量样品。

电极样品的厚度被称为 t_m 和电极基板(继电器)的厚度被称为 t_b (在填充之前测量 t_b)。在 -40°C 或更低的露点下, 在 80°C 下干燥电极样品 60 分钟, 和干燥之后的质量被称为 m_m 。

包括在活性材料组合物内的活性材料、导电材料、粘结剂和其它物质的质量混合比分别为 W_1 、 W_2 、 W_3 和 W_4 ; 它们各自的真实密度为 d_1 、 d_2 、 d_3 和 d_4 ; 和电极基板的表观密度为 d_b 。

于是活性材料组合物的平均真实密度表达为:

$$(W_1 + W_2 + W_3 + W_4) / (W_1/d_1 + W_2/d_2 + W_3/d_3 + W_4/d_4)$$

活性材料组合物的表观密度表达为:

$$[(m_m - x_e \cdot y_e \cdot t_b \cdot d_b) / \{x_e \cdot y_e \cdot (t_m - t_b)\}]$$

另外, 电极内的孔体积表达为:

$$\{x_e \cdot y_e \cdot (t_m - t_b)\} - m_m / \{(W_1 + W_2 + W_3 + W_4) / (W_1/d_1 + W_2/d_2 + W_3/d_3 + W_4/d_4)\}$$

因此, 由下式给出电极的空隙率(%):

$$[\{x_e \cdot y_e \cdot (t_m - t_b)\} - m_m / \{(W_1 + W_2 + W_3 + W_4) / (W_1/d_1 + W_2/d_2 + W_3/d_3 + W_4/d_4)\}] / \{x_e \cdot y_e \cdot (t_1 - t_2)\} \times 100$$

使在样品电容器内正电极和负电极的总电极表面积为 S_m , 如下所述测定在电容器的正电极和负电极内的孔体积。

$$[S_m \cdot (t_m - t_b)] \times \text{电极的空隙率} / 100$$

[测量并计算隔板内的(有效)孔体积]

将要测量的隔板切割成宽度为 X_s 和长度为 y_s 的窄条, 得到测量样品(当测量有效孔体积时, 条状物实际被切割成的尺寸应当与将要使用的活性材料组合物面的尺寸相同)。当应力 P_s 施加到其上时, 测量样品的厚度应当表示为 t_s 。

在 -40°C 或更低的露点下, 在 80°C 下干燥测量样品 60 分钟, 和在干燥之后的质量被称为 m_s 。

包括在要测量的隔板内的各成分的成分质量比表示为 w_1 、 w_2 、 w_3 、..., w_n ($\sum w > 0.99$), 和它们各自的真实密度表示为 d_1 、 d_2 、 d_3 、..., d_n 。

如下所述表达隔板材料的真实密度:

$$(w_1 + w_2 + w_3 + \dots + w_n) / (w_1/d_1 + w_2/d_2 + w_3/d_3 + \dots + w_n/d_n)$$

如下所述表达隔板的表观密度:

$$m_s / (x_s \cdot y_s \cdot t_s)$$

此外, 如下所述表达在隔板内的孔体积:

$$x_s \cdot y_s \cdot t_s - m_s / \{ (w_1 + w_2 + w_3 + \dots + w_n) / (w_1/d_1 + w_2/d_2 + w_3/d_3 + \dots + w_n/d_n) \}$$

因此隔板的空隙率(%)表达为:

$$[x_s \cdot y_s \cdot t_s - m_s / \{ (w_1 + w_2 + w_3 + \dots + w_n) / (w_1/d_1 + w_2/d_2 + w_3/d_3 + \dots + w_n/d_n) \}] / (x_s \cdot y_s \cdot t_s) \times 100$$

使隔板的总的表面积为 S_s , 如下所述测定样品电容器的隔板内的孔体积。

$$[(S_s \cdot t_s) \times \text{隔板的空隙率}] / 100$$

[设定元件的厚度(在厚度方向上储存箱的内部尺寸)]

在元件内正电极的总厚度(每一正电极的厚度×正电极的数量)被称为 t_p , 负电极的总厚度(每一负电极的厚度×负电极的数量)被称为 t_n , ($t_p + t_n$)之和为 t_e 。

如上所述测定的在正电极内的孔体积和在负电极内的孔体积之和被称为 V_e 。

若隔板的总表面积为 S_s 和平均真实密度为 d_s , 和若当元件被压缩时, 隔板的表观密度为 X , 每一隔板的厚度为 t_s , 和在厚度方向上层叠的隔板总数为 n_s , 则如下所述表达在隔板内的孔体积:

$$S_s \times t_s \times n_s \times (1 - X/d_s)$$

此处, 若假设当元件已被组装时, 在隔板内的孔体积是在正电极和负电极内总孔体积的 0.4 - 5.0 倍, 则必须满足下述关系式:

$$V_e \times 0.4 < S_s \times t_s \times n_s \times (1 - X/d_s) < V_e \times 5.0$$

因此, 使在元件的厚度方向上存在的除了正电极和负电极以及隔板以外的元件的总厚度为 t_a , 则可选择任何 t_s , 只要元件的厚度(在厚度方向上外壳的内部尺寸) $t_e + t_s \times n_s + t_a$ 满足下述关系式:

$$t_e + t_a + 0.4 \times V_e \times d_s / \{S_s (d_s - X)\} < t_e + t_s \times n_s + t_a < t_e + t_a + 5.0 \times V_e \times d_s / \{S_s (d_s - X)\}$$

实现这的方法实例包括下述:

(a) 使用在厚度方向上内部尺寸为 $t_e + t_s \times n_s + t_a$ 的外壳, 并在其内插入元件;

(b) 将元件插入到外壳内, 然后使用提供元件厚度为 $t_e + t_s \times n_s + t_a$ 的固定板, 在厚度方向上在应力 P_s 下从外壳的外部压缩并固定元件。

可使用这些方法的任何一种或这两种。

在隔板内的有效孔体积不是独立的, 和相对于 t_s 可以仅仅是单一的数值。也就是说, 在施加压力之后的隔板厚度与隔板内的有效孔体积之间存在一对一的关联性。因此, 选择以上所述的“任何 t_s ”意味着同样选择在隔板内的有效孔体积。

当施加压力以便赋予一个隔板给定的应力时, 隔板的表观密度 X 也不是独立的, 而是 t_s 的函数。具体地说, 对于质量 M 、平均真实密度 d_s 、表面积 S 和厚度 t_s 的隔板来说, 如下所述给出表观密度 $X(t_s)$:

$$X(t_s) = (M/d_s) / (S \times t_s)$$

本发明以上所述的双电荷层电容器具有高的电容和良好的耐久性。含有这种电容器作为电源的蓄电体系非常适于各种用途, 其中包括机动车应用, 和涉及储存电源、风电生成、太阳能电能生成和燃料电池的应用。

实施例

提供下述实施例和对比例阐述本发明, 和不打算限制其范围。

实施例 1-6, 对比例 1-3:

(1) 生产活性炭(电极活性材料)

固化 Shono1 BRP-510F(Showa Highpolymer Co., Ltd.) 并在 180°C 下进行难熔化处理, 然后进行粗糙地研磨。碳化这种粗糙地研磨的材料并在 900°C 下焙烧, 然后蒸汽活化, 之后精细地研磨, 从而得到活性炭。

(2) 制备元件

以 100.0:5.0:5.5 的重量比通过添加 250 重量份 1-甲基-2-吡咯烷

酮(NMP, 获自于 Godo Solvents Co.)到以上(1)中获得的活性炭、Denka Black HS-100(Denki Kagaku Kogyo K. K.)和 PVDF(Sigma-Aldrich Japan K. K.)的混合物中, 从而制备形成活性材料组合物的浆料。

在氧化铝片材(30CB, 获自于 Japan Capacitor Industrial Co., Ltd.; $t=0.030\text{mm}$)的一面上涂布该浆料, 然后干燥并辊压。然后将已涂布的片材切割成 50.0mm (其中涂布部分占 40.0mm) $\times$ 20.0mm 尺寸的小片, 并将铝带($t=3.0\text{mm}$)焊接到未涂布的部分上, 形成电极。

在所得电极当中, 选择重量为 0.115g 和厚度为 0.13mm 的电极作为正电极(填充密度, 0.55g/cc ; 孔体积, 45mcc), 和选择质量为 0.125g 且厚度为 0.16mm 的电极作为负电极(填充密度, 0.52g/cc ; 孔体积, 65mcc)。

通过组装两个正电极和两个负电极, 以使每一正电极的填充表面面对负电极的填充表面, 和使表 1 所示类型的隔板设置在其间, 从而制备元件。

层叠并使用表面积为 $54.0\text{mm} \times 22.0\text{mm}$ 的 1-4 个隔板, 以便得到各实施例和对比例中的孔体积。

(3) 制备双电荷层电容器

将以上(2)中制备的元件插入到铝层压外壳内, 并在表 1 所示的各种应力下, 平行于电极面, 对着容器压制金属板, 使元件固定。

接下来, 相对于元件的总孔体积过量地倾倒 1.0M 的四乙基四氟化硼酸铵在碳酸亚丙酯内的溶液(25 质量%, Toyama Chemical Co., Ltd.)作为电解液, 并经 1 小时抽真空到 $\leq 10\text{Torr}$, 之后倒出过量的溶液并紧紧地密封容器, 从而得到双电荷层电容器室。在每一实施例中, 此刻填充到电容器室内的电解液量相对于元件的总孔体积, 为 96-99vol%。

实施例 7

将与上述实施例 2 相同方式制备的元件夹在 1.00mm 厚的聚丙烯片材之间, 然后插入到壁厚为 0.40mm 和内部宽度(元件的厚度方向)为 2.88mm 的铝外壳内。接下来, 相对于元件总的孔体积过量地倾倒电解液, 并经 1 小时抽真空到 $\leq 10\text{Torr}$ 。之后倒出过量溶液, 并紧紧地密封容器,

从而得到双电荷层电容器室。此刻相对于元件的总孔体积，在电容器室填充的电解液量为 99vol%。

表 1

	隔板	应力 (kPa)	隔板厚度 (mm)		隔板空隙率 (vol%)		隔板的有效孔体积 (mcc)	正电极内总的孔体积 (mcc)	负电极内总的孔体积 (mcc)	总的孔体积比(隔板/正电极+负电极)
			组装元件之前	组装元件之后	组装元件之前	组装元件之后				
实施例 1	玻璃	50±10	0.20	0.10	95	90	150	90	130	0.68
实施例 2	玻璃	50±10	0.30	0.20	96	94	300	90	130	1.36
实施例 3	玻璃	30±10	0.30	0.25	96	95	380	90	130	1.73
实施例 4	玻璃	50±10	0.80	0.50	90	84	680	90	130	3.09
实施例 5	聚乙烯	100±10	0.16	0.13	77	72	150	90	130	0.68
实施例 6	纤维素	100±10	0.14	0.10	70	58	93	90	130	0.42
实施例 7	玻璃	—	0.30	0.30	96	96	450	90	130	2.05
对比例 1	纤维素	100±10	0.035	0.030	70	65	32	90	130	0.15
对比例 2	聚乙烯	100±10	0.040	0.030	60	50	24	90	130	0.11
对比例 3	玻璃	50±10	0.10	0.050	85	70	56	90	130	0.25

在表 1 中，隔板的有效孔体积不是全部隔板总的孔体积。相反，它是夹在各电极区(参考平面)之间的部分隔板的孔体积，所述电极区对应于 40.0mm×30.0mm 的活性材料组合物涂布的表面积。在所示的实施例中使用时使用下述隔板。

(1) 玻璃隔板(玻璃含量 90 质量%)

实施例 1: 由 Nippon Sheet Glass Co., Ltd. 生产的一块 Glass Paper GM200 片材(在 20kPa 下的厚度, 0.20mm),

实施例 2、3、7: 由 Nippon Sheet Glass Co., Ltd. 生产的一块 Glass Paper GM300 片材(在 20kPa 下的厚度, 0.30mm),

实施例 4: 由 Nippon Sheet Glass Co., Ltd. 生产的四块 Glass Paper GM200 片材

对比例 3: 由 Nippon Sheet Glass Co., Ltd. 生产的一块 Glass Paper GM100 片材(在 20kPa 下的厚度, 0.10mm)。

(2) 聚乙烯隔板

实施例 5: 由 Nippon Sheet Glass Co., Ltd. 生产的四块 NI040A(聚

乙烯含量, ≥ 70 质量%; 在 20kPa 下的厚度, 0.040mm),

对比例 2: 由 Asahi Chemical Industry Co., Ltd. 生产的一块 N9420G 片材(聚乙烯含量, 96 质量%; 在 20kPa 下的厚度, 0.040mm)。

(3) 纤维素隔板(纤维素含量, 97 质量%)

实施例 6: 由 Nippon Kodoshi Corporation 生产的四块 TF40-35 片材(在 20kPa 下的厚度, 0.035mm),

对比例 1: 由 Nippon Kodoshi Corporation 生产的一块 TF40-35 片材。

如下所述测量实施例 1-4 和对比例 1-3 中获得的样品电容器的放电性能。

(1) 在 10.0mA 下, 使电容器进行恒定电流/恒定电压的充电到 2.50V 的截止电压, 静止 10 分钟, 然后在 10.0mA 电流下放电。这一充电/放电循环进行 3 次, 和将在第三次循环内的放电电容当作起始电容处理。

如下所述测量实施例 5 和 6 中获得的样品电容器的放电性能。

(2) 在 1.0mA 电流下, 使电容器进行恒定电流/恒定电压的充电到 2.50V 的截止电压, 静止 10 分钟, 然后在 1.0mA 电流下放电。这一充电/放电循环进行 3 次, 和在第三次循环内的放电电容当作起始电容处理。

图 1 示出了在上述充电/放电试验(1)和(2)中获得的第三次充电/放电曲线。表 2 示出了放电电容。

表 2

	放电能量(起始电容)/mcc
实施例 1	14.3
实施例 2	14.8
实施例 3	15.2
实施例 4	16.5
实施例 5	12.5
实施例 6	12.4
对比例 1	11.8
对比例 2	9.7
对比例 3	12.3

如表 2 所示, 在实施例 1-6 中获得的样品电容器的放电电容比对比比例中获得的电容器好。其中使用由玻璃制备的隔板的实施例 1-5 的电容器具有特别好的放电电容。

根据图 1 的放电曲线显而易见的是, 实施例 1-6 中获得的样品电容器, 与对比比例 1-3 中获得的那些相比, 具有增加的放电能量。

接下来, 在下述条件下测试实施例 2 和 7 以及对比例 1 和 2 中获得的电容器的循环寿命: 在 10.0mA 电流下, 恒定电流充电到 3.00V 的截止电压, 并在 10.0mA 电流下放电到 1.0V 的电压。如图 2 所示, 实施例 2 和 7 获得的电容器具有比对比比例 1 和 2 获得的电容器高的放电能量, 从而也显示出良好的循环寿命。

