



(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 201619992 A

(43) 公開日：中華民國 105 (2016) 年 06 月 01 日

(21) 申請案號：104134692

(22) 申請日：中華民國 104 (2015) 年 10 月 22 日

(51) Int. Cl. : *H01G11/10 (2013.01)**H01G11/32 (2013.01)**H01G11/86 (2013.01)*

(30) 優先權：2014/11/07 美國

62/077,067

2015/02/23 美國

62/119,775

(71) 申請人：謝 炳榮 (美國) HSIEH, BING R. (US)

美國

(72) 發明人：謝 炳榮 HSIEH, BING R. (US)

(74) 代理人：賴安國；王立成

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：9 共 49 頁

(54) 名稱

基於石墨烯的印刷之超級電容器

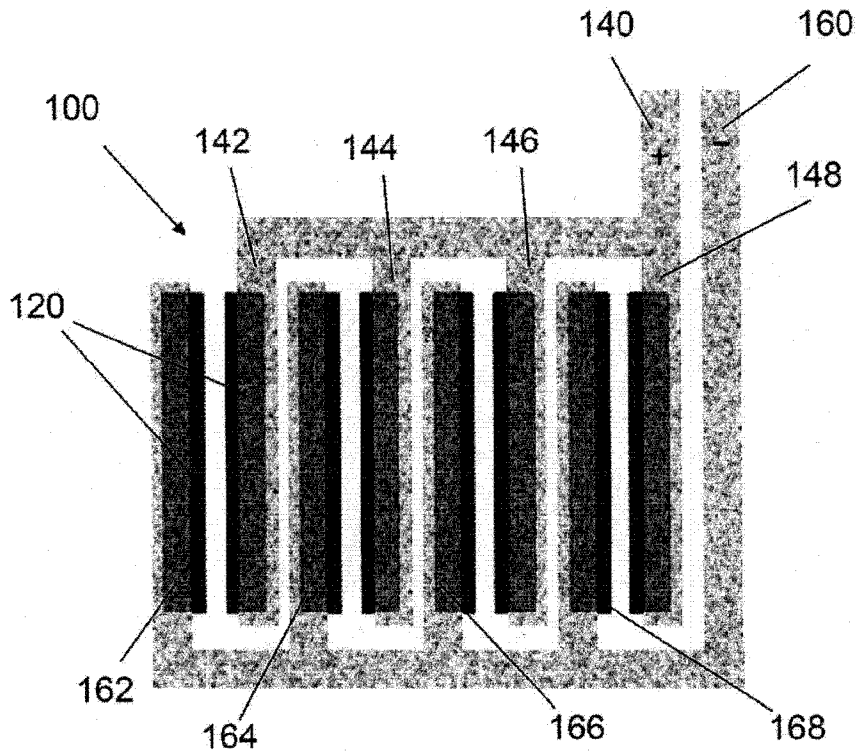
PRINTED SUPERCAPACITORS BASED ON GRAPHENE

(57) 摘要

超級電容器係微型電子設備的重要晶片上微型電源。除了它們的超快充電和放電速率、優良穩定性、長循環壽命以及非常高的功率密度之外，基於石墨烯的超級電容器由於它們在能量密度上的顯著提高近年來已獲得大量關注。在此揭露了針對具有叉指型集電器的碳電極平行陣列的設計。還揭露了使用印刷方法的低成本、高生產量的製造方法。

Supercapacitors are important on-chip micor-power sources for microelectronics. In addition to their ultra-fast charge and discharge rate, excellent stability, long cycle life and very high power density, supercapacitors based on graphene have garnered substantial attention in recent years due to their significant improvement in energy density. Disclosed herein are designs for parallel arrays of carbon electrodes that have interdigitated current collectors. Low-cost, high throughput methods of manufacturing that use pringing processes are also disclosed.

指定代表圖：



【圖1A】

符號簡單說明：

100 . . . SC 陣列

120 . . . 碳電極線

140 . . . 正集電器層

142,144,146,148 . . .

指狀物或線

160 . . . 負集電器層

162,164,166,168 . . .

指狀物或線

201619992

發明摘要

※ 申請案號：104134692

H01G 11 / 10 (2013.01)

※ 申請日：104.10.22

H01G 11 / 32 (2013.01)

※IPC 分類：

H01G 11 / 86 (2013.01)

【發明名稱】 基於石墨烯的印刷之超級電容器

PRINTED SUPRECAPACITORS BASED ON GRAPHENE

【中文】

超級電容器係微型電子設備的重要晶片上微型電源。除了它們的超快充電和放電速率、優良穩定性、長循環壽命以及非常高的功率密度之外，基於石墨烯的超級電容器由於它們在能量密度上的顯著提高近年來已獲得大量關注。在此揭露了針對具有叉指型集電器的碳電極平行陣列的設計。還揭露了使用印刷方法的低成本、高生產量的製造方法。

【英文】

Supercapacitors are important on-chip micor-power sources for microelectronics. In addition to their ultra-fast charge and discharge rate, excellent stability, long cycle life and very high power density, supercapacitors based on graphene have garnered substantial attention in recent years due to their significant improvement in energy density. Disclosed herein are designs for parallel arrays of carbon electrodes that have interdigitated current collectors. Low-cost, high throughput methods of manufacturing that use pringing processes are also disclosed.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：圖（ 1A ）。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- | | |
|--------------------|-------|
| 100 | SC 陣列 |
| 120 | 碳電極線 |
| 140 | 正集電器層 |
| 142, 144, 146, 148 | 指狀物或線 |
| 160 | 負集電器層 |
| 162, 164, 166, 168 | 指狀物或線 |

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

發明專利說明書

【發明名稱】 基於石墨烯的印刷之超級電容器

PRINTED SUPRERCAPACITORS BASED ON GRAPHENE

【技術領域】

【0001】 本發明整體上關於超級電容器，並且更確切地關於基於石墨烯之微型超級電容器以及製備該超級電容器之低成本、高生產量方法。

【先前技術】

【0002】 電容器係將電能儲存在電極表面上的儲存裝置。與藉由介電材料隔開的板組成的傳統電容器不同，超級電容器（有時被認為超電容器、電化學電容器或雙層電容器）係藉由在電極與電解質之間的電化學介面處之微觀電荷分離來產生並且儲存能量的電化學電池。超級電容器比傳統電容器儲存更多的能量並且以比可再充電電池更高的速率下放出這種能量。另外，電化學電容器之循環壽命係大約 10^5 至 10^6 個循環，遠超於電池系統的循環壽命（大約 800 至 1000 個循環）。該等優點係可實現的，因為在電極/電解質介面處沒有速率控制或壽命限制的相變發生。

【0003】 超電容器對於要求以短突發形式的電力的新興技術領域中的潛在應用具有吸引力。此類應用的實例包括要求在毫秒範圍內的功率脈衝的數位通訊裝置和在電動車輛中的牽引電力系統，在該等電動車輛中高功率需求會持續數秒高達至數分鐘。

【0004】 超級電容器具有兩個電極，這兩個電極藉由電絕緣電解質彼此隔開不具有電接觸。該電解質可以是一固體或凝膠聚合物電解質。每個電極係與集電器緊密接觸的。

【0005】 當將電勢施加到超級電容器電池上時，在該等電極之間產生的電場的影響下陰離子流入正電極並且陽離子流入負電極。在不存在任何電化學反應的情況下，這導致擴散的帶電荷的層產生，該等擴散的帶電荷的層又稱為電雙層，與該等電極非常接近。在這種層中不遵從電中性。該電雙層的深度取決於所施加的電勢。

【0006】 在放電過程中，在該等超級電容器電極上的電極電勢或電壓引起離子電流以隨著該電雙層中的電荷移動而自發地流動以便實現電中性，而電子電流通過電極集電器之間的外電路流動。該外電路可以包括一負載，並且該電子電路可以向該負載供應電力。該負載可以是例如一可攜式無線電設備、電動機、發光二極體或另一種電裝置。

【0007】 該超級電容器不是原電池，但它可以被再充電。充電和放電的過程可以被反復重複。例如，在藉由給電裝置供電來使超級電容器放電之後，可以藉由向連接器供應電勢來使該超級電容器再充電。當將電容器與電池組合時，該電容器可以處理峰值功率，並且該電池可以為負載提供持續的峰值之間的功率。這樣一雜合的電力系統可以提高整體電力性能並且延長電池循環壽命。

【0008】 超級電容器的一主要優點係：它可以在高功率下遞送電能。高功率操作係基於低內電阻的。因此，超級電容器電解質對離子移動具有最小抵抗並且在這兩個電極之間提供電子傳導屏障係有用的。

【0009】 微型超級電容器(MSC)係微型電子設備的重要晶片上(on-chip)微型電源。除了它們的超快充電和放電速率、優良穩定性、長循環壽命以及非常高的功率密度之外，基於石墨烯的 MSC 由於它們在能量密度上的顯著提高近

年來已獲得大量關注。藉由使用氧化石墨烯（GO）水性分散體結合平面內叉指型（interdigitated）電極設計使這種進展成為可能。所謂的光雕（LightScribe）石墨烯（LSG）MSC 藉由在 $3.0\ \mu\text{m}$ GO 薄膜上直接雷射寫入來製作，不需要使用集電器，該 GO 薄膜在雷射暴露（ $47\ \text{mW}$ 下的 $780\ \text{nm}$ ）之後膨脹到 $7.6\ \mu\text{m}$ （參見艾爾-卡貝（El-Kaby），“可規模化製作用於軟性和晶片上能量儲存的高功率石墨烯微型超級電容器（Scalable fabrication of high-power graphene micro-supercapacitors for flexible and on-chip energy storage）”，自然通訊（Nature Communications），2013，4，1475，doi:10.1038/ncomms2446 和艾爾-卡迪（El-Kady），“工程化用於高性能集成能量儲存的三維雜合超級電容器和微型超級電容器（Engineering three-dimensional hybrid supercapacitors and microsupercapacitors for high-performance integrated energy storage）”，美國國家科學院院刊（PNAS）2015 112 (14) 4233-4238）。所謂甲烷電漿還原的石墨烯（MPG）MSC 由非常薄的石墨烯層（ $15\ \text{nm}$ ）和一金集電器組成，該石墨烯層和金集電器兩者都使用常規半導體光刻方法來沈積（參見吳（Wu），“具有高功率和能量密度的基於石墨烯的平面內微型超級電容器（Graphene-based in-plane micro-supercapacitors with high power and energy densities）”，自然通訊，2013，4，2487；施瓦布（Schwab），“基於石墨烯的平面內超級電容器（Graphene-based in-plane supercapacitors）”，WO2014097015 A1）。這兩種 MSC 都顯示出類似於商用薄層鋰離子電池的高能量密度（ $0.3\text{-}1\ \text{mWh/cm}^3$ ），同時維持 4 個數量級的更高功率密度（ $200\ \text{W/cm}^3$ ）。但此類製作方法難以放大用於大量製造，並且因此是十分昂貴的。

【0010】 以低成本實現用於大規模製造大型超級電容器的基於石墨烯的 MSC 的潛力將是非常有用的。

【發明內容】

【0011】 在本發明的一個實施方式中，揭露了一超級電容器裝置陣列。該裝置含有被彼此平行安排在一基板上的多個裝置。每個裝置具有一第一碳電極，該第一碳電極具有與該第一電極的一個側壁的至少一部分並且可隨意地該第一碳電極的上表面的部分或全部接觸的一第一金屬集電器層。每個裝置還具有一第二碳電極，該第二碳電極具有與背向該第一碳電極的該第二電極的側壁的至少一部分接觸的一第二金屬集電器層。可隨意地該第二金屬集電器可以覆蓋該第二碳電極的上表面中的一些或所有。該第一碳電極和第二碳電極係平行的。該第一金屬集電器和第二金屬集電器具有相反的極性。在整個該陣列中，該第一金屬集電器層和該第二金屬集電器層各自具有一單獨的梳狀結構並且在一起形成一叉指型結構。還存在與該等碳電極接觸的一電解質。每個集電器梳狀結構具有指狀物。

【0012】 在本發明之另一個實施方式中，該超級電容器裝置陣列中的每個裝置還具有與該第一碳電極平行的一第三碳電極和與該第二碳電極平行的一第四碳電極。該第一金屬集電器層還與該第三碳電極的一個側壁的至少一部分並且可隨意地該第三碳電極的上表面的部分或全部接觸。該第二金屬集電器層還與該第四碳電極的一個側壁的至少一部分並且可隨意地該第四碳電極的上表面的部分或全部接觸。

【0013】 在本發明之另一個實施方式中，該超級電容器裝置陣列中的每個裝置還具有與該第一碳電極和該第三碳電極兩者連續接觸的一第五碳電極，該第五碳電極從該第一碳電極延伸到該第三碳電極上並且包封該第一金屬集電

器。該超級電容器裝置陣列中的每個裝置還具有與該第二碳電極和該第四碳電極兩者連續接觸的一第六碳電極，該第六碳電極從該第二碳電極延伸到該第四碳電極上並且包封該第二金屬集電器。

【0014】 該第一碳電極、該第二碳電極、該第三碳電極和該第四碳電極可以全部包含一第一碳材料，並且該第五碳電極和該第六碳電極可以包含一第二碳材料。在一種安排中，該等碳電極中的一些或所有可以含有彼此不同的碳材料。與該基板接觸的任何該等碳電極可以替代地延伸到該基板中。

【0015】 在本發明之另一個實施方式中，一超級電容器裝置陣列在一基板上具有一第一集電器。該第一集電器具有一梳狀結構，該梳狀結構具有平行的第一集電器指狀物。該陣列在該基板上還具有一第二集電器。該第二集電器具有一梳狀結構，該梳狀結構具有平行的第二集電器指狀物。該第一集電器和該第二集電器被安排成一叉指型構型並且具有相反的極性。

【0016】 該超級電容器裝置陣列還包括具有第一碳線和第二碳線的一個平行碳線陣列。該等第一碳線和該等第二碳線佔據該平行碳線陣列中的交替位置。該等第一碳線覆在該等第一集電器指狀物上並且在該等第一集電器指狀物的兩側上與該基板連續接觸，從而包封該等第一集電器指狀物。該等第二碳線覆在該等第二集電器指狀物上並且在該等第二集電器指狀物的兩側上與該基板連續接觸，從而包封該等第二集電器指狀物。還存在與該平行碳線陣列接觸的一電解質。該等第一碳線和該等第二碳線可以或可以不由相同的碳材料製成。

【0017】 在本發明之另一個實施方式中，一超級電容器裝置陣列在一基板上具有一第一集電器。該第一集電器具有一梳狀結構，該梳狀結構具有平行的第一集電器指狀物，其中每個第一集電器指狀物具有一上表面、與該基板接

觸的一下表面、一第一側壁以及與該第一側壁相對的一第二側壁。該陣列在該基板上還具有一第二集電器。該第二集電器具有一梳狀結構，該梳狀結構具有平行的第二集電器指狀物，其中每個第二集電器指狀物具有一上表面、與該基板接觸的一下表面、一第一側壁以及與該第一側壁相對的一第二側壁。該第一集電器和該第二集電器被安排成一叉指型構型。

【0018】 該超級電容器裝置陣列還包括與該等第一集電器指狀物平行的一平行第一碳電極線陣列。每個第一碳電極線與一第一集電器指狀物的該第一側壁接觸。該超級電容器裝置陣列還包括與該等第一集電器指狀物平行的一平行第二碳電極線陣列。每個第二碳電極線與一第一集電器指狀物的該第二側壁接觸。該超級電容器裝置陣列還包括與該等第二集電器指狀物平行的一平行第三碳電極線陣列。每個第三碳電極線與一第二集電器指狀物的該第一側壁接觸。該超級電容器裝置陣列還包括與該等第二集電器指狀物平行的一平行第四碳電極線陣列。每個第四碳電極線與一第二集電器指狀物的該第二側壁接觸。該等碳線中的一些或所有可以與該基板接觸。該第一集電器和第二集電器中的至少一種與該基板接觸。還存在與該第一碳電極線、第二碳電極線、第三碳電極線和第四碳電極線接觸的一種電解質。

【0019】 在本發明之另一個實施方式中，一超級電容器裝置陣列具有一第一平行碳線陣列，該第一平行碳線陣列具有第一碳線和第二碳線。該等第一碳線和該等第二碳線佔據該第一平行碳線陣列中的一基板上的交替位置。在一個安排中，該第一平行碳線陣列延伸到該基板中，而不是擱置在該基板的表面上。該超級電容器裝置陣列還包括具有一梳狀結構的一第一集電器，該梳狀結構具有平行的第一集電器指狀物。該等第一集電器指狀物覆在該等第一碳線上

並且不與該基板接觸。還存在具有一梳狀結構的一第二集電器，該梳狀結構具有平行的第二集電器指狀物。該等第二集電器指狀物覆在該等第二碳線上並且不與該基板接觸。該第一集電器和該第二集電器具有相反的極性。

【0020】 該超級電容器裝置陣列還包括一第二平行碳線陣列，該第二平行碳線陣列具有第三碳線和第四碳線。該第二平行碳線陣列與該第一平行碳線陣列平行。該等第三碳線和該等第四碳線佔據該第二平行碳線陣列中的交替位置。該等第三碳線覆在該等第一集電器指狀物上，並且在該等第一集電器指狀物的兩側上與該等第一碳線並且可隨意地與該基板連續接觸，從而包封該等第一集電器指狀物。該等第四碳線在該等第二集電器指狀物的兩側上覆在該等第二集電器指狀物上，並且與該等第二碳線並且可隨意地與該基板連續接觸，從而包封該等第二集電器指狀物。還存在與至少該第二平行碳線陣列接觸的一電解質。

【0021】 在本發明之另一個實施方式中。一超級電容器裝置陣列具有一第一平行碳線陣列，該第一平行碳線陣列具有第一碳線和第二碳線。該等第一碳線和該等第二碳線佔據該第一平行碳線陣列中的交替位置。存在具有一梳狀結構的一第一集電器，該梳狀結構具有平行的第一集電器指狀物。該等第一集電器指狀物不與該基板接觸並且覆在該等第一碳線上。還存在具有一梳狀結構的一第二集電器，該梳狀結構具有平行的第二集電器指狀物。該等第二集電器指狀物不與該基板接觸並且覆在該等第二碳線上。

【0022】 該超級電容器裝置陣列還包括一第二平行碳線陣列，該第二平行碳線陣列具有該等第三碳線和該等第四碳線。該第二平行碳線陣列與該第一平行碳線陣列平行。該等第三碳線和該等第四碳線佔據該第二平行碳線陣列中

的交替位置。該等第三碳線覆在該等第一集電器指狀物上而不與該等第一碳線接觸。該等第四碳線覆在該等第二集電器指狀物上而不與該等第二碳線接觸。還存在與該第一平行碳線陣列和該第二平行碳線陣列接觸的一電解質。

【0023】 對於在此描述的任何該等超級電容器裝置陣列，該第一集電器和該第二集電器具有相反的極性。該第一集電器和第二集電器可以或不與該基板接觸。與該基板接觸的任何該等碳電極可以替代地延伸到該基板中。該超級電容器裝置陣列可以是一微型超級電容器裝置陣列。對於在此描述的任何該等超級電容器裝置陣列，該等碳線可以全部含有相同的碳材料，或該等碳線中的一些或所有可以含有不同的碳材料。

【0024】 在一種安排中，該等碳電極具有在約 0.01 μm 與 1000 μm 之間或在約 0.1 μm 與 100 μm 之間的厚度。該基板材料可以是紙、塑膠、玻璃、陶瓷或矽中的任何。該塑膠可以是聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚醚醚酮、聚芳基砜、聚苯基硫醚、聚對苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二醇酯以及聚醯亞胺中的任何。該一種或多種碳電極材料可以是多孔的，並且可以是活性碳、碳氣凝膠、碳洋蔥 (carbon onion)、碳化物衍生的碳、碳奈米管、富勒烯、石墨、石墨烯以及其混合物中的任何。該等碳電極材料可以具有廣範圍層次結構和孔隙大小中的任何，包括大孔 (孔徑大於 50 nm)、介孔 (孔徑在 2 nm 與 50 nm 之間) 和/或微孔 (孔徑小於 2 nm)。該等碳電極材料還可以摻雜有氮、氧和/或硼。

【0025】 該碳可以進一步包括黏合劑、導電添加劑、金屬氧化物以及金屬硫化物中的一種或多種。該黏合劑包括聚偏氟乙烯和它的共聚物。該導電添加劑可以是金屬粉末、金屬奈米線以及傳導聚合物中的任何。該傳導聚合物可

以是乙炔黑、聚苯胺、聚吡咯以及聚噻吩中的任何。可以藉由關於機械混合的一常規分散方法，或藉由將相對應的苯胺、吡咯或噻吩單體原位電聚合到預先形成的碳電極上來實現包括聚苯胺、聚吡咯或聚噻吩。該金屬氧化物可以是鈦 (RuO_2)、銱 (IrO_2)、鐵 (Fe_3O_4)、鈷 (Co_3O_4)、鎳 (NiO 和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$)、釩 (V_2O_5) 以及錳 (MnO_2) 中的任何。該金屬硫化物可以是硫化鈦 (TiS_2)。

【0026】 該等集電器層可以由銀、金、鋁、銅或鎳製成。該等集電器層可以由金屬奈米線、金屬奈米顆粒或其組合製成。該等集電器層可以是銀奈米線、石墨烯和黏合劑的一組成物。該電解質可以是水性液體電解質、有機液體電解質、離子液體和固體、聚合物凝膠電解質、固體聚合物電解質以及其組合中的任何。

【0027】 在本發明之另一個實施方式中，提供了一製造超級電容器裝置陣列之方法。該方法關於將碳墨印刷到一基板的一工作表面上以形成一碳電極平行陣列，並且然後乾燥該碳墨。然後印刷金屬墨以形成與該碳電極陣列接觸的集電器，從而形成如在上文所描述的任何實施方式中的兩種叉指型集電器結構。熱處理該基板。該熱處理可以關於加熱到 150°C 與 300°C 之間的溫度，持續 1 分鐘與 120 分鐘之間。最後，與該等碳電極接觸施加一電解質。該電解質可以是液體電解質、離子液體和固體、聚合物凝膠電解質以及固體聚合物電解質中的任何。在一種安排中，在印刷該金屬墨之後，存在將該碳墨印刷在該等集電器和該等碳電極上以便包封該等叉指型集電器結構的一另外步驟，如在上文的一些實施方式中所述。

【0028】 製造超級電容器裝置陣列的另一種方法關於不同順序的上文描述的該等步驟。首先，將一金屬墨印刷到一基板的一工作表面上以形成如上文

所述的兩種非連接的叉指型集電器梳狀結構。然後熱處理該基板。該熱處理可以關於加熱到 150°C 與 300°C 之間的溫度，持續 1 分鐘與 120 分鐘之間。接下來將碳墨印刷到該等叉指型集電器結構上以形成一平行碳條陣列，這樣使得在該等梳狀結構的每個指狀物上存在至少一個碳條。乾燥該碳墨。最後，與該等碳電極接觸施加一電解質。該電解質可以是液體電解質、離子液體和固體、聚合物凝膠電解質以及固體聚合物電解質中的任何。

【0029】 在一種安排中，製造超級電容器裝置陣列之方法關於使用一雷射器來將一碳電極的平行陣列碳化到一基板的一工作表面中。然後印刷金屬墨以形成與該碳電極陣列接觸的集電器，從而形成如在上文所描述的任何實施方式中的兩種叉指型集電器結構。熱處理該基板。該熱處理可以關於加熱到 150°C 與 300°C 之間的溫度，持續 1 分鐘與 120 分鐘之間。最後，與該等碳電極接觸施加一電解質。該電解質可以是液體電解質、離子液體和固體、聚合物凝膠電解質以及固體聚合物電解質中的任何。在一種安排中，在印刷該金屬墨之後，存在將碳墨印刷在該等集電器和該等碳電極上以便形成另外的碳電極材料的一另外步驟，如在上文的一些實施方式中所述。

【0030】 該基板的該工作表面可以用聚合物緩衝層、氧電漿處理、紫外臭氧處理或其任何組合來製備。該碳墨含有至少一種碳材料、一可隨意的黏合劑、可隨意的導電添加劑、可隨意的金屬氧化物以及可隨意的金屬硫化物。該碳材料可以是活性碳、碳氣凝膠、碳洋蔥、碳化物衍生的碳、碳奈米管、石墨、石墨烯以及其混合物中的任何。如果該碳墨含有氧化石墨烯，使用一另外的還原反應步驟來將該氧化石墨烯轉化成石墨烯。該金屬氧化物可以是鈦 (RuO_2)、銱 (IrO_2)、鐵 (Fe_3O_4)、鈷 (Co_3O_4)、鎳 (NiO 和 Ni(OH)_2)、鈮 (V_2O_5) 以及

錳 (MnO_2) 中的任何。該硫化物可以是硫化鈦 (TiS_2)。該金屬墨可以含有金屬奈米顆粒或金屬錯合物先質，該等金屬奈米顆粒或金屬錯合物先質含有銀、金、鋁、銅和鎳中的任何。可以用於本發明該等實施方式中之印刷方法包括噴墨、凹版、柔版、平版、微接觸、網版(screen)和共擠出印刷。

【圖式簡單說明】

【0031】 當結合所附圖閱讀時，本發明所屬技術領域中具有通常知識者將從以下說明性實施方式描述中容易地領會到前述的方面和其他方面。

〔圖 1A〕係根據本發明之實施方式的一超級電容器陣列之平面視圖。

〔圖 1B〕係根據本發明之實施方式的一超級電容器陣列之橫截面示意性圖示。

〔圖 2A〕係根據本發明之另一個實施方式的一超級電容器陣列之平面視圖。

〔圖 2B〕係根據本發明之另一個實施方式的一超級電容器陣列之橫截面示意性圖示。

〔圖 3A〕係根據本發明之另一個實施方式的一超級電容器陣列之平面視圖。

〔圖 3B〕係根據本發明之另一個實施方式的一超級電容器陣列之橫截面示意性圖示。

〔圖 3C〕係根據本發明之另一個實施方式的以圖 3B 中示出的那些的變體形式的一超級電容器陣列之橫截面示意性圖示。

〔圖 4A〕係根據本發明之另一個實施方式的一超級電容器陣列之平面視圖。

〔圖 4B〕係根據本發明之另一個實施方式的一超級電容器陣列之橫截面示意性圖示。

〔圖 5A〕係根據本發明之另一個實施方式的一超級電容器陣列之平面視圖。

〔圖 5B〕係根據本發明之另一個實施方式的一超級電容器陣列之橫截面示意性圖示。

〔圖 6A〕係根據本發明之實施方式的一超級電容器陣列之橫截面示意性圖示，該超級電容器陣列具有在基板與集電器之間的一碳層。

〔圖 6B〕係根據本發明的實施方式的一超級電容器陣列之橫截面示意性圖示，該超級電容器陣列具有在基板與集電器之間的一碳層和在集電器上的一另外的碳層。

〔圖 7A〕係根據本發明之實施方式的一超級電容器陣列之橫截面示意性圖示，該超級電容器陣列具有在基板與集電器之間的從基板形成的一碳層。

〔圖 7B〕係根據本發明之實施方式的一超級電容器陣列之橫截面示意性圖示，該超級電容器陣列具有在基板與集電器之間的從基板形成的一碳層和在集電器上的一另外的碳層。

〔圖 8A〕係一薄膜層之橫截面示意性圖示，該等薄膜層可以用來形成一超級電容器裝置陣列。

〔圖 8B〕係根據本發明之實施方式的從圖 8A 中的該等膜層形成的一超級電容器裝置陣列之平面視圖示意性圖示。

〔圖 8C〕係根據本發明之實施方式的圖 8B 的該超級電容器之橫截面示意性圖示。

〔圖 9A〕係使用印刷方法製得的碳或金屬線之橫截面視圖。

〔圖 9B〕係使用光罩和蝕刻方法製得的碳或金屬線之橫截面視圖。

【實施方式】

【0032】 在超級電容器背景下說明了較佳的實施方式並且使用一印刷方法來製造該等超級電容器。然後，本發明所屬技術領域中具有通常知識者將容易地領會到，在此揭露的該等材料和方法將在許多其他背景下具有應用，在該等背景中高生產量製造係希望的，特別是在該等背景中低成本係重要的。

【0033】 從結合所附附圖的以下描述中，本發明的該等和其他目的和優點將變得更加清楚。

【0034】 出於所有目的，在此提及的所有出版物藉由引用以其全文結合，如同在此完全列出一樣。

【0035】 揭露了製造大型超級電容器（SC）和微型超級電容器（MSC）的高生產量印刷方法。在本發明的一些實施方式中，將水性氧化石墨烯（GO）墨直接印刷到一基板上之後，接著將該印刷的 GO 圖案輻射還原成石墨烯電極。此類方法與直接雷射雕刻方法相比，就穩定性增強、洩漏電流減少和離子轉運改進而言產生具有優越性能特徵的 SC 和 MSC。這可能是由於避免了與雷射雕刻相關聯的不穩定的 GO 層際空間層。

【0036】 出於所有目的，在此提及的所有出版物藉由引用以其全文結合，如同在此完全列出一樣。在此揭露的所有數值範圍還含有被包含在其中的任何範圍。

【0037】 圖 1A 係根據本發明的一實施方式的 SC 陣列 100 中的一部分的平面視圖圖示。SC 陣列 100 係在一基板上，該基板未示出。存在彼此平行安排

的數個碳電極線 120。有用的碳電極材料的實例包括活性碳、碳氣凝膠、碳洋蔥、碳化物衍生的碳、碳奈米管、石墨、石墨烯以及其混合物。存在具有一梳狀結構的一正集電器層 140，該梳狀結構在該梳狀中具有四個指狀物或線 142、144、146、148。存在也具有一梳狀結構的一負集電器層 160，該梳狀結構在該梳狀中具有四個指狀物或線 162、164、166、168。正集電器層 140 和負集電器層 160 係叉指型的（即它們係互鎖的），如兩隻緊扣的手的手指。用於正集電器層 140 和負集電器層 160 的有用材料的實例包括金屬如金、銀、鋁、銅和鎳。在一種安排中，碳電極線 120 已經用一碳墨被印刷到該基板（未示出）上。在另一種安排中，該基板（未示出）首先被塗覆有一碳膜，並且然後該碳膜被蝕刻或雷射燒蝕成僅留下碳電極線 120。在這兩種安排中，正集電器層 140 和負集電器層 160 已經被印刷到碳電極線 120 上。可以在正集電器層 140 和負集電器層 160 中存在任何數目的指狀物。

【0038】 圖 1B 係圖 1A 的 SC 陣列 100 的橫截面示意性圖示。看到碳電極線 120 在基板 110 上。有用的基板 110 材料的實例包括紙、塑膠、玻璃、陶瓷以及矽。有用的塑膠的實例包括但不限於聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚醚醚酮、聚芳基砜、聚苯基硫醚、聚對苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二醇酯以及聚醯亞胺。在一些安排中，在印刷任何線之前，用聚合物緩衝層塗層、氧電漿處理或紫外臭氧處理或該等的一些組合來處理基板 110 的該工作表面，以便確保良好的黏附和增強的可印刷性。基板 110 的該工作表面係將 SC 線印刷到其上的基板 110 的表面。在一些安排中，基板 110 的兩側可以是具有印刷在這兩側上的 SC 線的工作表面。

【0039】 在圖 1B 中標記了該正集電器層 140 的四個指狀物或線 142、144、

146、148 和該負集電器層 160 的四個指狀物或線 162、164、166、168。可以看到，正集電器層 140 與交替（即，在該陣列中每隔一個）碳電極線 120 接觸，並且負集電器層 160 與正集電器層 140 不接觸的那些碳電極接觸。該等集電器層與每個碳電極線 120 的一個側壁接觸。在圖 1B 中，該等集電器層完全覆蓋每個碳電極線 120 的一個側壁。在其他安排中，該等集電器層僅覆蓋每個電極線的一個側壁中的一部分。圖 1B 示出正集電器層 140 和負集電器層 160 還覆蓋每個碳電極線 120 的該上表面中的一部分。在其他安排中，正集電器層 140 和負集電器層 160 一點都不在每個碳電極線 120 的該上表面上。在又其他安排中，正集電器層 140 和負集電器層 160 完全覆蓋每個碳電極線 120 的該上表面。

【0040】 圖 1A 和圖 1B 兩者都示出對於任何對的相鄰碳電極線 120，彼此面向的該等側壁或者這兩者都不具有集電器層或者一個被覆蓋有正集電器層 140 並且另一個被覆蓋有負集電器層 160。在圖 1A 和圖 1B 中示出的該等結構上還存在一電解質層（未示出）。

【0041】 圖 2A 係根據本發明之實施方式的 SC 陣列 200 中的一部分的平面視圖圖示。SC 陣列 200 係在一基板上，該基板未示出。存在具有一梳狀結構的一正集電器層 240，該梳狀結構在該梳狀中具有四個指狀物或線 242、244、246、248。存在也具有一梳狀結構的一負集電器層 260，該梳狀結構在該梳狀中具有四個指狀物或線 262、264、266、268。正集電器層 240 和負集電器層 260 係叉指型的（即它們係互鎖的），如兩隻緊扣的手的手指。用於正集電器層 240 和負集電器層 260 的有用材料的實例包括金屬如金、銀、鋁、銅和鎳。存在彼此平行安排的數個碳電極線 220。有用的碳電極材料的實例包括活性碳、碳氣凝膠、碳洋蔥、碳化物衍生的碳、碳奈米管、石墨、石墨烯以及其混合物。在一

種安排中，正集電器層 240 和負集電器層 260 已經用一金屬墨被印刷到該基板（未示出）上。在另一種安排中，該基板（未示出）首先被塗覆有一個金屬膜，並且然後該金屬膜被蝕刻或雷射燒蝕成僅留下正集電器層 240 和負集電器層 260。在這兩種安排中，碳電極線 220 已經被印刷到正集電器層 240 層和負集電器層 260 上。可以在正集電器層 240 和負集電器層 260 中存在任何數目的指狀物。

【0042】 圖 2B 係圖 2A 的 SC 陣列 200 的橫截面示意性圖示。在圖 2B 中標記了該正集電器層 240 的四個指狀物或線 242、244、246、248 和該負集電器層 260 的四個指狀物或線 262、264、266、268。碳電極線 220 沿著集電器層指狀物 242、244、246、248、262、264、266、268 的側面。圖 2B 示出碳電極線 220 部分覆蓋集電器層指狀物 242、244、246、248、262、264、266、268 的頂部。在其他安排中，碳電極線 220 可以完全覆蓋集電器指狀物 242、244、246、248、262、264、266、268 的頂部，或可以一點都不延伸到集電器指狀物 242、244、246、248、262、264、266、268 的頂部上。圖 2A 和圖 2B 兩者都示出對於任何對的相鄰碳電極線 220，彼此面向的該等側壁或者這兩者都不具有集電器層或者一個與正集電器層 240 接觸並且另一個與負集電器層 260 接觸。

【0043】 有用的基板 210 材料的實例包括紙、塑膠、玻璃、陶瓷以及矽。有用的塑膠的實例包括但不限於聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚醚醚酮、聚芳基砜、聚苯基硫醚、聚對苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二醇酯以及聚醯亞胺。在一些安排中，在印刷正集電器層 240 和負集電器層 260 之前，用聚合物緩衝層塗層、氧電漿處理、紫外臭氧處理或該等的一些組合來處理基板 210 的該工作表面，以便確保良好的黏附和增強的可印刷性。基板 210 的該工作表面係將 SC 線印刷到其上的基板 210 的表面。在一些安排中，基板 210 的

兩側可以是具有印刷在這兩側上的 SC 線的工作表面。在圖 2A 和圖 2B 中示出的該等結構上還存在一電解質層（未示出）。

【0044】 圖 3A 係根據本發明之另一個實施方式的 SC 陣列 300 中的一部分之平面視圖圖示。SC 陣列 300 係在一基板上，該基板未示出。再者，存在彼此平行安排的數個碳電極線 320。存在具有一梳狀結構的一正集電器層 340，該梳狀結構在該梳狀中具有兩個指狀物或線 342、344。存在也具有一梳狀結構的一負集電器層 360，該梳狀結構在該梳狀中具有兩個指狀物或線 362、364。正集電器層 340 和負集電器層 360 係叉指型的（即它們係互鎖的），如兩隻緊扣的手的手指。在一種安排中，碳電極線 320 已經用一碳墨被印刷到該基板（未示出）上。在另一種安排中，該基板（未示出）首先被塗覆有一碳膜，並且然後該碳膜被蝕刻或雷射燒蝕成僅留下碳電極線 320。在這兩種安排中，正集電器層 340 和負集電器層 360 已經被印刷到碳電極線 320 上。可以在正集電器 340 和負集電器層 360 中存在任何數目的指狀物。

【0045】 圖 3B 係圖 3A 的 SC 陣列 300 的橫截面示意性圖示。看到碳電極線 320 在基板 310 上。在一些安排中，在印刷任何線之前，用聚合物緩衝層、氧電漿處理或紫外臭氧處理或該等的任何組合來處理基板 310 的該工作表面，以便確保良好的黏附和增強的可印刷性。基板 310 的該工作表面係將 SC 線印刷到其上的基板 310 的表面。在一些安排中，基板 310 的兩側可以是具有印刷在這兩側上的 SC 線的工作表面。在圖 3B 中標記了該正集電器層的兩個指狀物或線 342、344 和該負集電器層的兩個指狀物或線 362、364。可以看到，正集電器線 342、344 與交替的成對碳電極線 320 接觸，並且負集電器線 362、364 與正集電器 340 不接觸的那些成對碳電極接觸。正集電器層 340 和負集電器層 360

與每個碳電極線 320 的一個側壁接觸。在圖 3B 中，該等集電器完全覆蓋每個碳電極線 320 的一個側壁。在其他安排中，該等集電器僅覆蓋每個電極線的一個側壁中的一部分。圖 3B 示出正集電器層 340 和負集電器層 360 還覆蓋每個碳電極線 320 的該上表面中的一部分。在其他安排中，正集電器 340 和負集電器層 360 一點都不在每個碳電極線 320 的該上表面上。在又其他安排中，正集電器 340 和負集電器層 360 完全覆蓋每個碳電極線 320 的該上表面。

【0046】 圖 3A 和圖 3B 兩者都示出對於任何對的相鄰碳電極線 320，彼此面向的該等側壁或者這兩者都不具有集電器層或者這兩者都被覆蓋有相同的集電器層。交替的成對相鄰碳電極線 320 具有反號的集電器層。在圖 3A 和圖 3B 中示出的該等結構上還存在一電解質層（未示出）。

【0047】 圖 3C 係根據本發明之另一個實施方式的具有一些添加的電極材料的在圖 3B 中示出的該超級電容器陣列的橫截面示意性圖示。存在一碳電極線陣列 380，該碳電極線陣列覆在集電器線 342、344、362、364 和碳電極線 320 上。碳電極線陣列 380 與碳電極線 320 連續接觸，從而包封集電器線 342、344、362、364。在圖 3C 中示出的該等結構上還存在一電解質層（未示出）。

【0048】 圖 4A 係根據本發明之另一個實施方式的 SC 陣列 400 中的一部分之平面視圖圖示。SC 陣列 400 係在一基板上，該基板未示出。存在具有一梳狀結構的一正集電器層 440，該梳狀結構在該梳狀中具有三個指狀物或線 442、444、446。存在具有一梳狀結構的一負集電器層 460，該梳狀結構在該梳狀中具有兩個指狀物或線 462、464。正集電器層 440 和負集電器層 460 係叉指型的（即它們係互鎖的），如兩隻緊扣的手的手指。在一種安排中，正集電器層 440 和負集電器層 460 已經用一金屬墨被印刷到該基板（未示出）上。在另一種安排中，

該基板（未示出）首先被塗覆有一金屬膜，並且然後該金屬膜被蝕刻或雷射燒蝕成僅留下正集電器層 440 和負集電器層 460。在這兩種安排中，碳電極線 420 被彼此平行安排並且已經被印刷到正集電器層 440 和負集電器層 460 上。可以在正集電器層 440 和負集電器層 460 中存在任何數目的指狀物。對於正集電器層 440 中的每個指狀物並且對於負集電器層 460 中的每個指狀物存在一碳電極線 420。

【0049】 圖 4B 係圖 4A 的 SC 陣列 400 的橫截面示意性圖示。在圖 4B 中標記了該正集電器層的三個指狀物或線 442、444、446 和該負集電器的兩個指狀物或線 462、464。碳電極線 420 覆蓋集電器指狀物 442、444、446、462、464。在圖 4A 和圖 4B 中示出的該等結構上還存在一電解質層（未示出），該電解質層係橫截面。

【0050】 圖 5A 係根據本發明之另一個實施方式的 SC 陣列 500 中的一部分之平面視圖圖示。SC 陣列 500 係在一基板上，該基板未示出。存在具有一梳狀結構的一正集電器層 540，該梳狀結構在該梳狀中具有三個指狀物或線 542、544、546。存在具有一梳狀結構的一負集電器層 560，該梳狀結構在該梳狀中具有兩個指狀物或線 562、564。正集電器層 540 和負集電器層 560 係叉指型的（即它們係互鎖的），如兩隻緊扣的手的手指。在一種安排中，正集電器層 540 和負集電器層 560 已經用一金屬墨被印刷到該基板（未示出）上。在另一種安排中，該基板（未示出）首先被塗覆有一金屬膜，並且然後該金屬膜被蝕刻或雷射燒蝕成僅留下正集電器層 540 和負集電器層 560。在這兩種安排中，碳電極線 520 被彼此平行安排並且兩個碳電極已經被印刷到正集電器層 540 和負集電器層 560 中的每一個上。可以在正集電器層 540 和負集電器層 560 中存在任何數目的指

狀物。對於正集電器層 540 中的每個指狀物並且對於負集電器層 560 中的每個指狀物存在兩個碳電極線 520。

【0051】 圖 5B 係圖 5A 的 SC 陣列 500 之橫截面示意性圖示。在圖 5B 中標記了該正集電器層的三個指狀物或線 542、544、546 和該負集電器層的兩個指狀物或線 562、564。可以看到，正集電器線 542、544 與交替的成對碳電極線 520 接觸，並且負集電器線 562、564 與正集電器層 540 不接觸的那些成對碳電極接觸。正集電器層 540 和負集電器層 560 與每個碳電極線 520 的一個側壁接觸。在圖 5B 中，該等集電器層完全覆蓋每個碳電極線 520 的一個側壁。在其他安排中，該等集電器層僅覆蓋每個電極線的一個側壁中的一部分。圖 5B 示出正集電器層 540 和負集電器層 560 不延伸到每個碳電極線 520 的該上表面上。在其他安排中，正集電器層 540 和負集電器層 560 被部分延伸到每個碳電極線 520 的該上表面上。在又其他安排中，正集電器層 540 和負集電器層 560 完全覆蓋每個碳電極線 520 的該上表面。在圖 5A 和圖 5B 中示出的該等結構上還存在一電解質層（未示出）。

【0052】 圖 6A 係根據本發明的實施方式的一超級電容器陣列之橫截面示意性圖示，該超級電容器陣列具有在基板與集電器之間的一碳層。存在被印刷在基板 610 上的碳電極線 615。在圖 6A 中還示出了該正集電器的兩個指狀物或線 642、644 和該負集電器的兩個指狀物或線 662、664。

【0053】 圖 6B 係作為圖 6A 中示出的該陣列的修改形式的一超級電容器陣列之橫截面示意性圖示。存在被印刷在基板 610 上的碳電極線 615。示出了該正集電器的兩個指狀物或線 642、644 和該負集電器的兩個指狀物或線 662、664。在正集電器線 642、644、負集電器線 662、664 和下面的碳電極線 615 上存在一

另外的碳電極層 680。在圖 6A 和圖 6B 中示出的該等結構上還存在一電解質層（未示出）。

【0054】 圖 7A 係根據本發明的實施方式的一超級電容器陣列之橫截面示意性圖示，該超級電容器陣列具有在基板與集電器之間的從基板形成的一碳電極層。基板 710 由可以藉由熱或雷射處理碳化的材料製成。此類材料的實例包括但不限於聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚醚醚酮、聚芳基砜、聚苯基硫醚、聚對苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二醇酯以及聚醯亞胺。碳電極線 725 被示為當它們藉由雷射或熱處理碳化基板 710 而形成時部分包埋在基板 710 中。在一種安排中，碳電極線 725 的頂部 727 甚至是與基板 710 的上表面 712 在一起。在另一種安排中，該等碳電極線的頂部 727 略微低於基板 710 的上表面 712。在圖 7A 中還示出了該正集電器的兩個指狀物或線 742、744 和該負集電器的兩個指狀物或線 762、764。

【0055】 圖 7B 係作為圖 7A 中示出的該陣列的修改形式的一超級電容器陣列之橫截面示意性圖示。在圖 7A 和圖 7B 中示出的該等結構上還存在一電解質層（未示出）。存在藉由雷射或熱處理碳化基板 710 而形成的碳電極線 725。示出了該正集電器的兩個指狀物或線 742、744 和該負集電器的兩個指狀物或線 762、764。在正集電器線 742、744、負集電器線 762、764 和下面的碳電極層 725 上存在一另外的碳電極層 780。在圖 7A 和圖 7B 中示出的該等結構上還存在一電解質層（未示出）。

【0056】 圖 8A 係一薄膜層堆疊 800 之橫截面示意性圖示，該等薄膜層可以用來形成一超級電容器裝置陣列。一第一碳電極層 811 被形成到一基板 810 上。在第一碳電極層 811 上形成一金屬層 851。在金屬層 851 上形成一第二碳電

極層 881。可以使用常規塗布方法、化學氣相沈積方法、濺射方法或在此揭露的任何印刷方法來形成該等層。

【0057】 圖 8B 係根據本發明的實施方式的從圖 8A 中的該等膜層形成的一超級電容器裝置陣列之平面視圖示意性圖示。薄膜層堆疊 800 的部分已經被移開。可以看到第二碳電極層 881 的區域 880。區域 880 形成用於一超級電容器裝置陣列的電極。在該等區域 880 下的還有用作集電器的金屬層 851 的區域和形成另外電極的第一碳電極層 811 的區域。再者，該等集電器係具有指狀物的梳狀結構之正集電器層 840 和負集電器層 860。該等集電器具有一叉指型安排。

【0058】 圖 8C 係圖 8B 的該超級電容器裝置陣列中的一部分之橫截面示意性圖示。示出已經形成的該等超級電容器裝置。每個堆疊包括在基板 810 上的碳電極層 815、正集電器指狀物 842、844 或負集電器指狀物 862、864 以及該等集電器指狀物上的多種碳電極材料 880。正集電器指狀物 842、844 連接到如圖 8B 中所示的正集電器層 840 上。負集電器指狀物 862、864 連接到如圖 8B 中所示的負集電器層 860 上。在圖 8B 和圖 8C 中示出的該等結構上還存在一電解質層（未示出）。每組相鄰的堆疊（一個堆疊具有正電極指狀物並且一個堆疊具有負電極指狀物）製成一超級電容器裝置。

【0059】 對於在此描述的任何實施方式，正集電器和負集電器的命名係任意的。可替代地，此類命名可以反過來，只要在該裝置中存在具有相反極性的集電器。同樣，一些表面被描述為上表面。應注意，頂部的命名係相對於所繪的附圖，並且可以被更嚴格地定義為背向該基板的該表面。

【0060】 在一種安排中，該等碳電極具有在約 0.01 μm 與 1000 μm 之間或在約 0.1 μm 與 100 μm 之間的厚度。該基板材料可以是紙、塑膠、玻璃、陶

瓷或矽中的任何。該塑膠可以是聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚醚醚酮、聚芳基砜、聚苯基硫醚、聚對苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二醇酯以及聚醯亞胺中的任何。該一種或多種碳電極材料可以是多孔的，並且可以是活性碳、碳氣凝膠、碳洋蔥、碳化物衍生的碳、碳奈米管、富勒烯、石墨、石墨烯以及其混合物中的任何。

【0061】 該等碳電極材料可以具有廣範圍層次結構和孔隙大小中的任何，包括大孔（孔徑大於 50 nm）、介孔（孔徑在 2 nm 與 50 nm 之間）和/或微孔（孔徑小於 2 nm）。該等碳電極材料還可以摻雜有氧、氮和/或硼。

【0062】 對於在此描述的任何實施方式，與該等正集電器陣列相關聯的該等正碳電極和與該等負集電器陣列相關聯的該等負碳電極可以或可以不由相同的碳材料製成。在一示例性實施方式中，該等正碳電極由一含金屬氧化物的多孔石墨烯製成，並且該等負碳電極由雷射雕刻的多孔石墨製成，如描述於艾爾-卡迪，“工程化用於高性能集成能量儲存的三維雜合超級電容器和微型電容器”，PNAS 2015 112 (14) 4233-4238。

【0063】 對於在此描述的任何實施方式，該等集電器層可以由銀、金、鋁、銅或鎳製成。該等集電器層可以由金屬奈米線、金屬奈米顆粒或其組合製成。該等集電器層可以是銀奈米線、石墨烯和黏合劑的一組成物。對於在此描述的任何實施方式，該電解質可以是水性液體電解質、有機液體電解質、離子液體和固體、聚合物凝膠電解質、固體聚合物電解質以及其組合中的任何。

【0064】 在本發明的一個實施方式中，參考圖 1-圖 5 描述的任何該等裝置被面對面安排以形成具有所謂夾層幾何學的一超級電容器，如將對於本發明所屬技術領域中具有通常知識者所已知。

【0065】 在本發明的一些實施方式中，參考圖 1-圖 5 描述的該等裝置被印刷在該基板的兩側上。此類雙側的裝置可以被彼此上下地堆疊以形成具有菱形幾何學的一超級電容器。

【0066】 在本發明的又其他實施方式中，當該基板係軟性時，單側的或雙側的裝置可以被捲起來以形成具有圓柱形幾何學的超級電容器。

【0067】 在本發明的一個實施方式中，提供了一製造超級電容器之方法。該方法關於首先提供一基板，該基板具有可以將該超級電容器裝置印刷到其上的一工作表面。該工作表面可以用聚合物緩衝層、氧電漿處理、紫外臭氧處理或該等的任何組合來製備。

【0068】 使用碳墨來將一碳電極平行陣列印刷到該基板的該工作表面上。該碳墨包括至少一種碳材料、一可隨意的黏合劑、可隨意的導電添加劑、可隨意的金屬氧化物以及可隨意的金屬硫化物。該碳材料可以是活性碳、碳氣凝膠、碳洋蔥、碳化物衍生的碳、碳奈米管、富勒烯、石墨、石墨烯以及其混合物中的任何。

【0069】 該黏合劑可以包括聚偏氟乙烯和它的共聚物。該金屬氧化物可以是鈮 (RuO_2)、銱 (IrO_2)、鐵 (Fe_3O_4)、鈷 (Co_3O_4)、鎳 (NiO 和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$)、鈦 (V_2O_5) 以及錳 (MnO_2) 中的任何。該硫化物可以是硫化鈦 (TiS_2)。該導電添加劑可以是金屬粉末、金屬奈米線以及傳導聚合物中的任何。該傳導聚合物可以是乙炔黑、聚苯胺、聚吡咯以及聚噻吩中的任何。可以藉由關於機械混合的一常規分散方法，或藉由將相對應的苯胺、吡咯或噻吩單體原位電聚合到預先形成的碳電極上來實現包括聚苯胺、聚吡咯或聚噻吩。在將該碳墨印刷到該基板上之後，對該碳墨進行乾燥。如果該碳墨含有氧化石墨烯，該乾燥步驟還

包括將該氧化石墨烯轉化成石墨烯的還原反應。存在用於進行如將對於本發明所屬技術領域中具有通常知識者所已知的這種轉化的不同方法。此類方法包括在一種惰性氣氛中，如在氫氣或甲烷中加熱到如在 300°C 與 1200°C 之間的溫度。還可以例如在氫氣、甲烷、氨水、氫氣或其混合物存在下，在小於一個大氣壓下，在 500 伏特與 2000 伏特之間的電壓功率下使用一電漿輔助方法來完成還原。還可以使用雷射處理、氬氣燈以及使用 UV 輻射的光化學處理來使氧化石墨烯還原成石墨烯。

【0070】 可替代地，藉由碳化該基板來形成該等碳電極中的至少一部分。可以藉由雷射或熱處理易於碳化的基板包括但不限於聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚醚醚酮、聚芳基砜、聚苯基硫醚、聚對苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二醇酯以及聚醯亞胺。此類碳化的細節可以例如在彭志偉 (Zhiwei Peng) 等人“軟性和可堆疊的雷射誘導的石墨烯超級電容器 (Flexible and Stackable Laser Induced Graphene Supercapacitors)” 美國化學學會應用材料與介面 (ACS Appl. Mater. Interfaces), 2015, 7 (5), 第 3414–3419 頁中找到。

【0071】 使用一金屬墨來印刷與該碳電極陣列接觸的集電器。該等集電器形成如上所述的兩種叉指型結構。該金屬墨可以含有金屬奈米顆粒或金屬錯合物先質。此類金屬奈米顆粒或金屬錯合物先質的實例包括選自銀、金、鋁、銅和鎳的一種或多種金屬。在印刷該等金屬集電器之後，熱處理該基板。一示例性的熱處理關於加熱到 150°C 與 300°C 之間的溫度，持續 1 分鐘與 120 分鐘之間。最後，將一電解質施加在該等集電器和碳電極上以便與該等碳電極接觸。

【0072】 印刷該碳墨和該金屬墨可以關於噴墨、凹版、柔版、平版、微接觸、網版、共擠出印刷或該等的任何組合。

【0073】 在本發明之另一個實施方式中，提供了另一種方法，並且以不同順序進行以上所述的該等步驟。首先，如上所討論提供一基板，該基板具有可以將該超級電容器裝置印刷到其上的一工作表面。然後使用一金屬墨來將叉指型集電器印刷到該基板的該工作表面上。如上所述熱處理該基板。可替代地，該基板可以被金屬化。可以藉由常規的電鍍或藉由熱噴塗到該基板上來進行該金屬化，或金屬化的 PET 可以被購買並用作該金屬化的基板。然後該金屬化的基板被蝕刻或雷射燒蝕以形成叉指型集電器。接下來，使用碳墨來將一碳電極平行陣列印刷到該等集電器上。在將該碳墨印刷到該等集電器上之後，對該碳墨進行乾燥。如果該碳墨含有氧化石墨烯，該乾燥步驟還包括將該氧化石墨烯轉化成石墨烯的還原反應。最後，將一電解質施加在該等集電器和碳電極上以便與該等碳電極接觸。

【0074】 在本發明的又另一個實施方式中，提供了一製造超級電容器之替代方法。該方法關於首先提供一基板，該基板具有可以將該超級電容器裝置沈積到其上的一工作表面。該工作表面可以用聚合物緩衝層、氧電漿處理、紫外臭氧處理或該等的任何組合來製備。將一碳電極層印刷到該基板的該表面上。可替代地，可以提供在它的表面上已經具有碳層的一基板。該碳表面被蝕刻或雷射燒蝕成僅留下一平行碳電極陣列。如果該碳層含有氧化石墨烯，如上所討論進行將該氧化石墨烯轉化成石墨烯的還原反應。

【0075】 可替代地，藉由碳化該基板來形成該等碳電極中的至少一部分。如上所討論，可以藉由雷射或熱處理易於碳化的基板包括但不限於聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚醚醚酮、聚芳基砜、聚苯基硫醚、聚對苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二醇酯以及聚醯亞胺。

【0076】 使用一金屬墨來印刷與該碳電極陣列接觸的集電器。該等集電器形成如上所述的兩種叉指型結構。該金屬墨可以含有金屬奈米顆粒或金屬錯合物先質。此類金屬奈米顆粒或金屬錯合物先質的實例包括選自銀、金、鋁、銅和鎳的一種或多種金屬。在印刷該等金屬集電器之後，熱處理該基板。一示例性的熱處理關於加熱到 150°C 與 300°C 之間的溫度，持續 1 分鐘與 120 分鐘之間。最後，將一電解質施加在該等集電器和碳電極上以便與該等碳電極接觸。

【0077】 在本發明之另一個實施方式中，提供了製造超級電容器的又另一種方法。該方法關於首先提供一基板，該基板具有可以將該超級電容器裝置沈積到其上的一工作表面。該工作表面可以用聚合物緩衝層、氧電漿處理、紫外臭氧處理或該等的任何組合來製備。將一金屬層沈積到該基板的該表面上。可替代地，可以提供在它的表面上已經具有金屬層的一基板。該金屬表面被蝕刻或雷射燒蝕成僅留下一對叉指型集電器。接下來，使用碳墨來將一碳電極平行陣列印刷到該等集電器上。在將該碳墨印刷到該等集電器上之後，對該碳墨進行乾燥。如果該碳墨含有氧化石墨烯，該乾燥步驟還包括將該氧化石墨烯轉化成石墨烯的還原反應。最後，將一電解質施加在該等集電器和碳電極上以便與該等碳電極接觸。

【0078】 在一些安排中，將一另外的碳層印刷在該集電器上。

【0079】 印刷該碳墨和該金屬墨可以關於噴墨、凹版、柔版、平版、微接觸、網版、共擠出印刷或該等的組合。存在可能在更傳統的光罩和蝕刻方法中不存在的印刷方法之人工製品。通常，印刷方法產生不具有銳拐角，但在某種程度上修圓的橫截面輪廓。一些印刷方法通常產生具有如由圖 9A 中的 920 示出的橫截面輪廓的線條。注意該等輪廓係梯形的，具有修圓的拐角 925。其他印

刷方法可以產生其他橫截面輪廓，如半圓形。相比之下，光罩和蝕刻方法通常產生具有如由圖 9B 中的 930 示出的尖銳橫截面輪廓的線條。注意該橫截面的拐角 935 係正方形的。該等印刷線條輪廓的修圓的拐角 925 比對於光罩和蝕刻的線條的正方形拐角 935 提供更均勻的電場強度分佈，在該等光罩和蝕刻的線條中電場強度高度集中。更均勻的電場強度分佈可以提供效率更高和壽命更長的優點。

【0080】 對於所有方法，另外的步驟可以關於製造此類裝置的夾層。在一個實施方式中，還在該基板的相對側上進行以上描述之方法。此類處理過的基板可以被堆疊在一起以形成菱形超級電容器。在另一種安排中，該基板係軟性的，並且它可以被捲成“果凍捲”形並且可隨意地放置到小罐中。

【0081】 在本發明的一個實施方式中，該集電器係多孔的並且該碳墨滲透到該集電器的孔隙中，從而增加該碳電極與該集電器之間的介面的表面積，並且增加該裝置的效率。這更可能發生在第一印刷該等金屬集電器並且第二印刷該等碳電極時。

【0082】 在此相當詳細地描述了本發明，以便為本發明所屬技術領域中具有通常知識者提供與應用新穎原則和構建並使用此類專門化部件（當需要時）相關之資訊。然而，應當理解的是，本發明可以藉由不同儀器、材料和裝置來進行，並且關於儀器和操作程序兩者的不同修改可以在不背離本發明自身範圍之情況下完成。

【符號說明】

【0083】

100	SC 陣列
110	基板
120	碳電極線
140	正集電器層
142, 144, 146, 148	指狀物或線
160	負集電器層
162, 164, 166, 168	指狀物或線
200	SC 陣列
220	碳電極線
240	正集電器層
242, 244, 246, 248	指狀物或線
260	負集電器層
262, 264, 266, 268	指狀物或線
300	SC 陣列
320	碳電極線
340	正集電器層
342, 344	指狀物或線
360	負集電器層
362, 364	指狀物或線
380	碳電極線陣列
400	SC 陣列
420	碳電極線

440	正集電器層
442, 444, 446	指狀物或線
460	負集電器層
462, 464	指狀物或線
500	SC 陣列
520	碳電極線
540	正集電器層
542, 544, 546	指狀物或線
560	負集電器層
562, 564	指狀物或線
610	基板
615	碳電極線
642, 644	指狀物或線
662, 664	指狀物或線
680	碳電極層
710	基板
712	上表面
725	碳電極線
727	頂部
742, 744	指狀物或線
762, 764	指狀物或線
780	碳層

800	薄膜層堆疊
811	第一碳電極層
815	碳電極層
840	正集電器層
842, 844	指狀物
860	負集電器層
862, 864	指狀物
880	區域
881	第二碳電極層
920	碳或金屬線
925	拐角
930	碳或金屬線
935	拐角

申請專利範圍

1. 一種超級電容器裝置陣列，包括：

多個裝置，該等裝置被彼此平行地安排在一基板上，其中每個裝置包括：

一第一碳電極，該第一碳電極具有一上表面、與該基板接觸的一下表面以及彼此相對的兩個側壁；

一第一金屬集電器層，該第一金屬集電器層與該第一碳電極的一個側壁的至少一部分並且可隨意地該第一碳電極的該上表面的部分或全部接觸；

與該第一碳電極平行的一第二碳電極，該第二碳電極具有一上表面、與該基板接觸的一下表面以及彼此相對的兩個側壁；以及

極性與該第一集電器層相反的一個第二金屬集電器層，該第二金屬集電器層與該第二碳電極的一個側壁的至少一部分並且可隨意該第二碳電極的該上表面的部分或全部接觸，該第二碳電極的該側壁背向該第一碳電極；
以及

與該等碳電極接觸的一電解質；

其中，在該等裝置內，該第一金屬集電器層和該第二金屬集電器層各自具有一單獨的梳狀結構，並且該等梳狀結構被安排成一叉指型構型。

2. 如請求項 1 項所述之裝置陣列，其中每個裝置進一步包括：

一第三碳電極，該第三碳電極具有一上表面、與該基板接觸的一下表面以及兩個側壁，該第三碳電極與該第一碳電極平行；

其中該第一金屬集電器層還與該第三碳電極的一個側壁的至少一部分並且可隨意地該第三碳電極的該上表面的部分或全部接觸；以及

一第四碳電極，該第四碳電極具有一上表面、與該基板接觸的一下表面以及兩個側壁，該第四碳電極與該第二碳電極平行；

其中該第二金屬集電器層還與該第四碳電極的一個側壁的至少一部分並且可隨意地該第四碳電極的該上表面的部分或全部接觸。

3. 如請求項 2 項所述之裝置陣列，其中每個裝置進一步包括：

與該第一碳電極和該第三碳電極兩者連續接觸的一第五碳電極，該第五碳電極從該第一碳電極延伸到該第三碳電極上並且包封該第一金屬集電器；
以及

與該第二碳電極和該第四碳電極兩者連續接觸的一第六碳電極，該第六碳電極從該第二碳電極延伸到該第四碳電極上並且包封該第二金屬集電器。

4. 如請求項 1 項所述之裝置陣列，其中對於每個電極的該碳係獨立地選自由以下各項組成之群組：活性碳、碳氣凝膠、碳洋蔥、碳化物衍生的碳、碳奈米管、富勒烯、石墨、石墨烯以及其混合物。

5. 如請求項 4 項所述之裝置陣列，其中該碳進一步包括黏合劑、導電添加劑、金屬氧化物以及金屬硫化物中的一種或多種。

6. 如請求項 5 項所述之裝置陣列，其中該黏合劑係選自下組，該組由聚偏氟乙烯和它的共聚物組成。

7. 如請求項 5 項所述之裝置陣列，其中該導電添加劑係選自由以下各項組成之群組：金屬粉末、金屬奈米線、乙炔黑、聚苯胺、聚吡咯以及聚噻吩。

8. 如請求項 5 項所述之裝置陣列，其中該金屬氧化物係選自由以下各項組成之群組：鈦 (RuO_2)、銱 (IrO_2)、鐵 (Fe_3O_4)、鈷 (Co_3O_4)、鎳 (NiO 和 Ni(OH)_2)、釩 (V_2O_5) 以及錳 (MnO_2)。

9. 如請求項 5 項所述之裝置陣列，其中該金屬硫化物包括硫化鈦 (TiS_2)。
10. 如請求項 1 項所述之裝置陣列，其中該等碳電極具有在約 $0.01 \mu\text{m}$ 與 $1000 \mu\text{m}$ 之間的厚度。
11. 如請求項 1 項所述之裝置陣列，其中該基板材料係選自由以下各項組成之群組：紙、塑膠、玻璃、陶瓷以及矽。
12. 如請求項 11 項所述之裝置陣列，其中該基板材料進一步包括一聚合物緩衝層或在該基板與該裝置陣列之間氧合。
13. 如請求項 1 項所述之裝置陣列，其中該等集電器層各包含獨立地選自由以下各項組成之群組之金屬：銀、金、鋁、銅和鎳。
14. 如請求項 1 項所述之裝置陣列，其中該等集電器層中的至少一些包含金屬奈米線或金屬奈米顆粒或其混合物。
15. 如請求項 1 項所述之裝置陣列，其中該等集電器層中的至少一些包含銀奈米線、石墨烯和黏合劑的一混合物。
16. 一種超級電容器裝置陣列，包括：

在基板上的一第一平行碳線陣列，該第一陣列包括第一碳線和第二碳線，該等第一碳線和該等第二碳線佔據該第一平行碳線陣列中的交替位置；

具有一第一極性的一第一集電器，該第一集電器具有一梳狀結構，該梳狀結構具有平行的第一集電器指狀物，該等第一集電器指狀物覆在該等第一碳線，該第一集電器指狀物與該基板沒有接觸；

具有與該第一極性相反的一第二極性的一第二集電器，該第二集電器具有梳狀結構，該梳狀結構具有平行的第二集電器指狀物，該等第二集電器指狀物覆在該等第二碳線上，該等第二集電器指狀物與該基板沒有接觸；

與該第一平行碳線陣列平行的一第二平行碳線陣列，該第二陣列包括第三碳線和第四碳線，該等第三碳線和該等第四碳線佔據該第二平行碳線陣列中的交替位置，其中：

該等第三碳線覆在該等第一集電器指狀物上；並且

該等第四碳線覆在該等第二集電器指狀物上；以及

與至少該第二平行碳線陣列接觸的一電解質。

17.如請求項 16 項所述之裝置陣列，其中該第一平行碳線陣列和該第二平行碳線陣列中的至少一個延伸到該基板中。

18.如請求項 16 項所述之裝置陣列，其中：

該等第三碳線與該等第一碳線沒有接觸；並且

該等第四碳線與該等第二碳線沒有接觸。

19.如請求項 16 項所述之裝置陣列，其中：

該等第三碳線與該等第一碳線並且可隨意地與該基板連續接觸，從而包

該等第四碳線與該等第二碳線並且可隨意地與該基板連續接觸，從而包

封該等第二集電器指狀物。

20.一種製造超級電容器裝置陣列之方法，該方法包括以下步驟：

a) 提供一基板，該基板具有一工作表面；

b) 提供一碳墨；

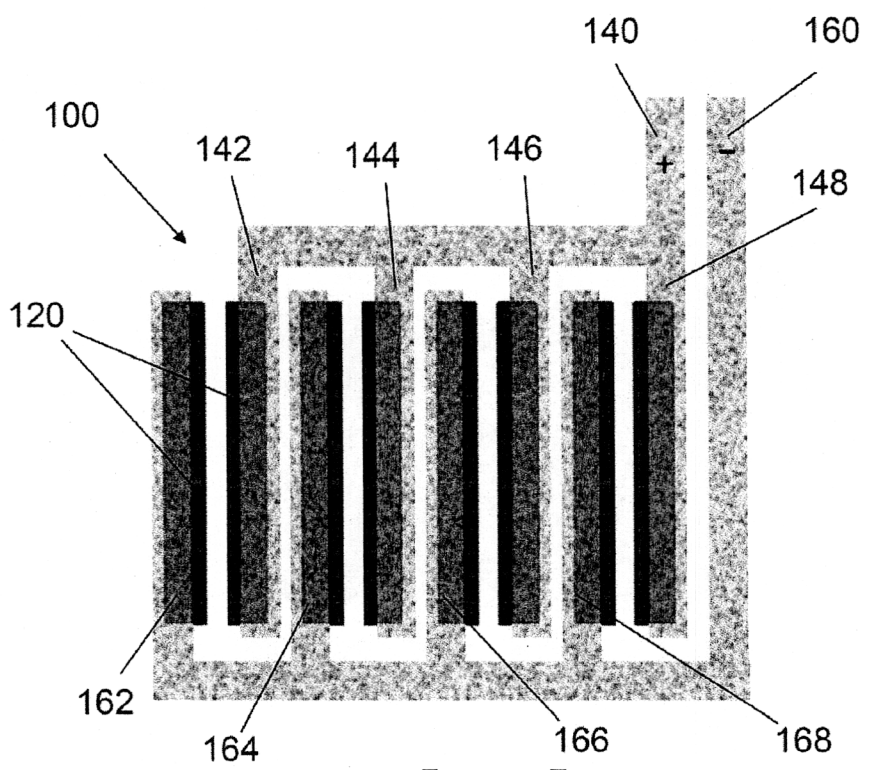
c) 將該碳墨印刷到該基板的該工作表面上以形成一平行碳電極線陣列；

d) 乾燥該碳墨；

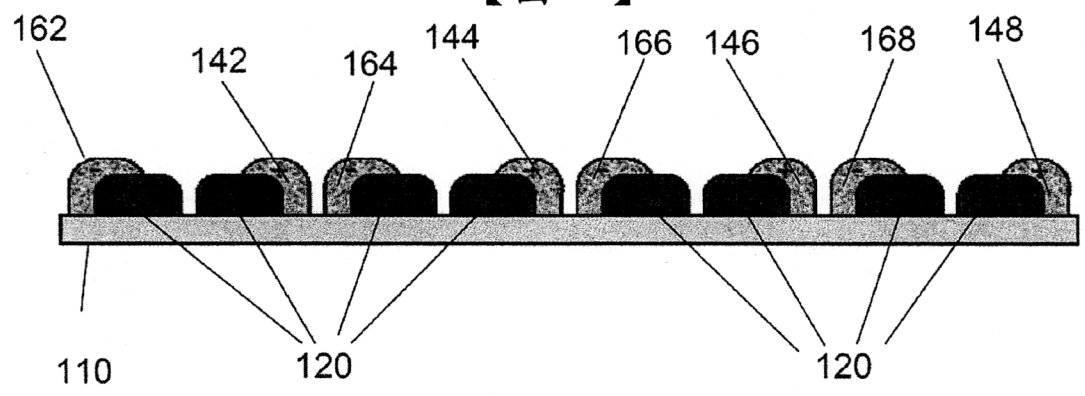
e) 提供一金屬墨；

- f) 印刷該金屬墨以形成與該碳電極陣列接觸的兩種叉指型集電器結構；
- g) 熱處理該基板；並且
- h) 與該等碳電極線接觸施加一電解質。

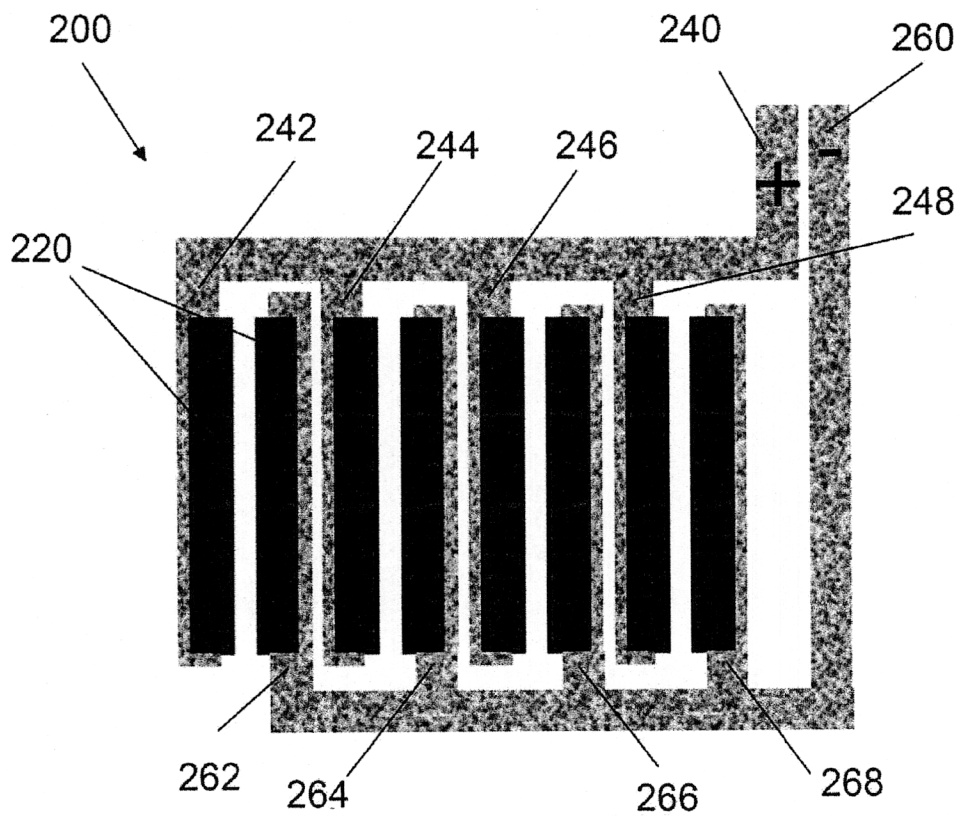
圖式



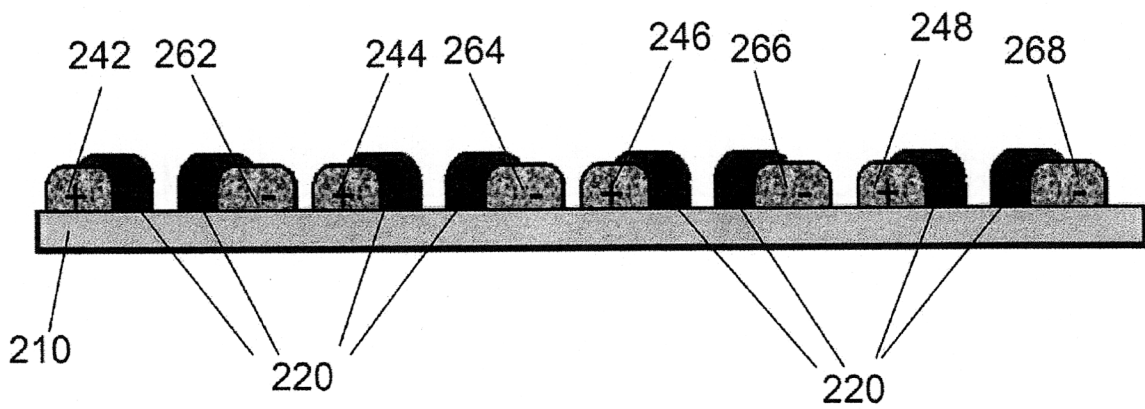
【圖1A】



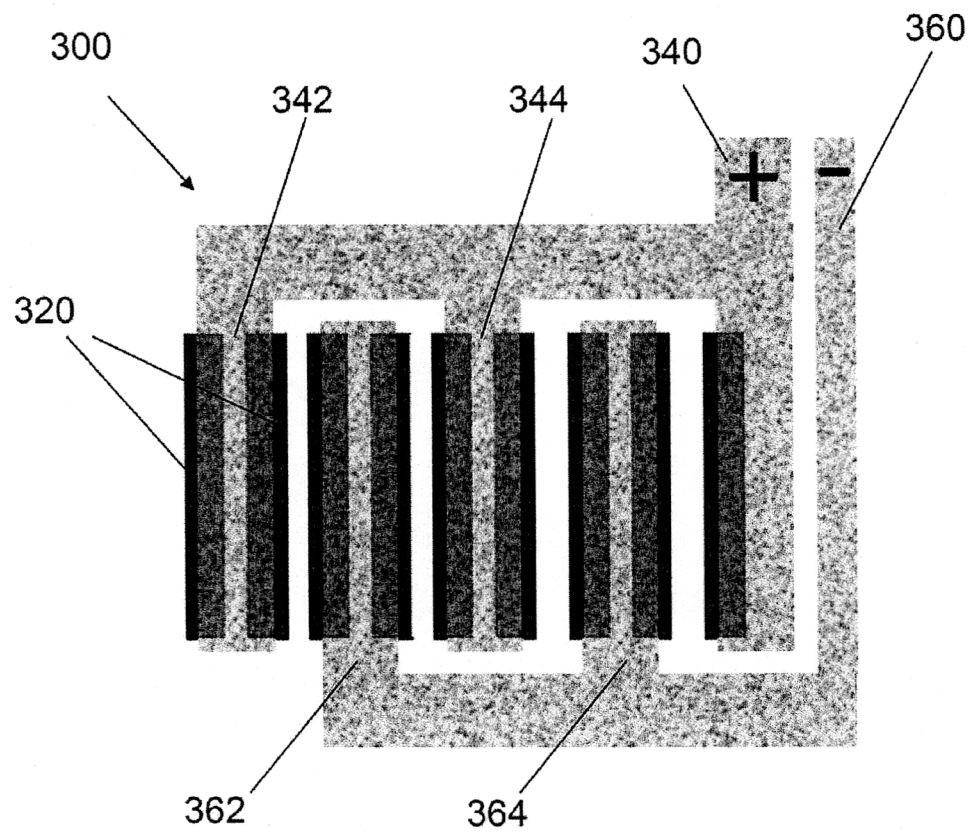
【圖1B】



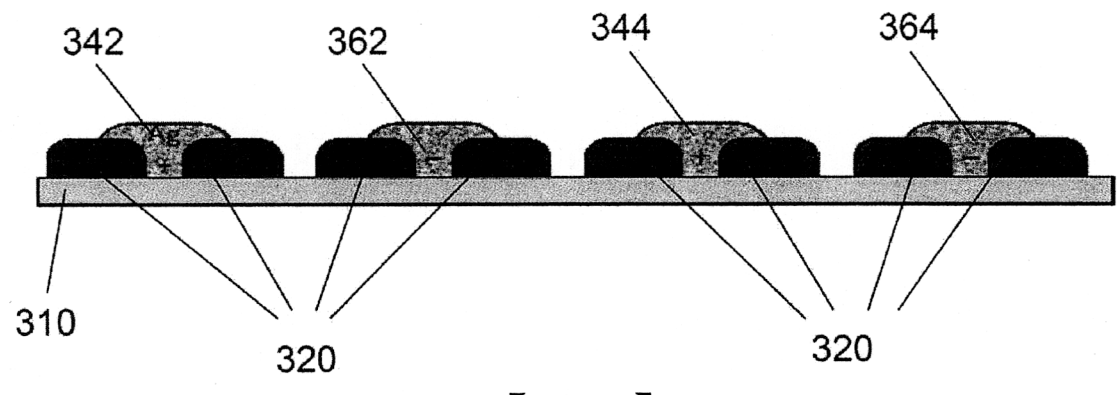
【圖2A】



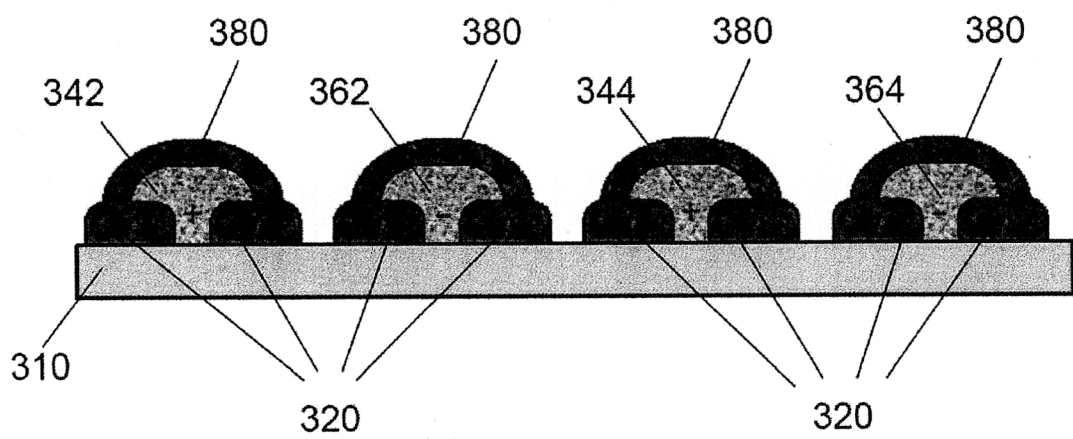
【圖2B】



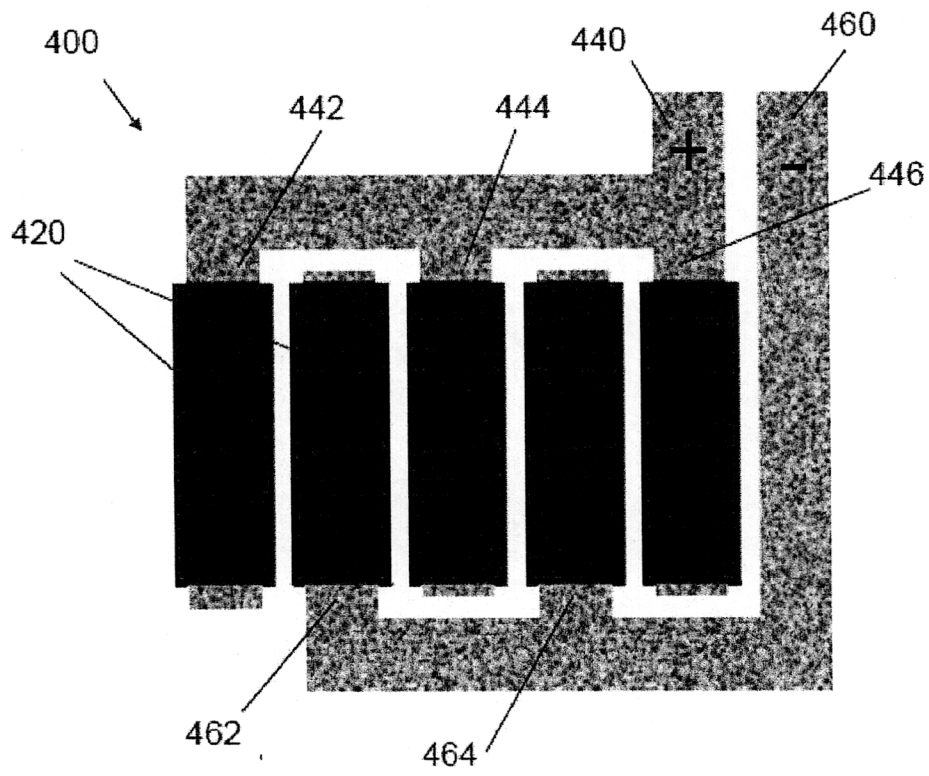
【圖3A】



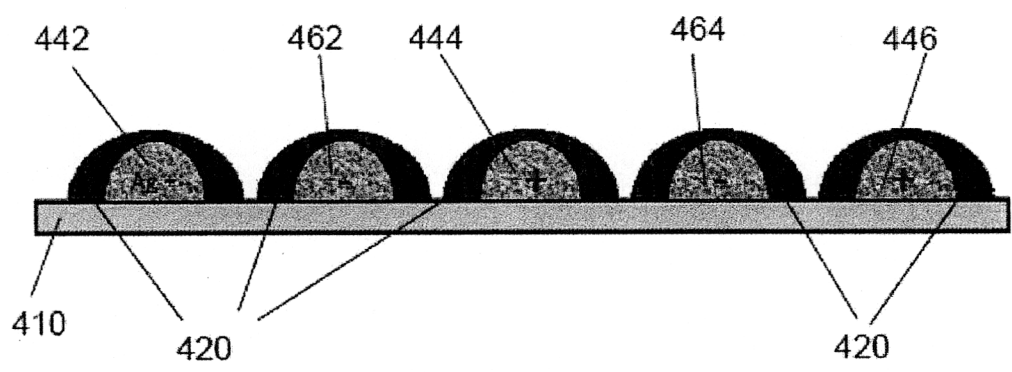
【圖3B】



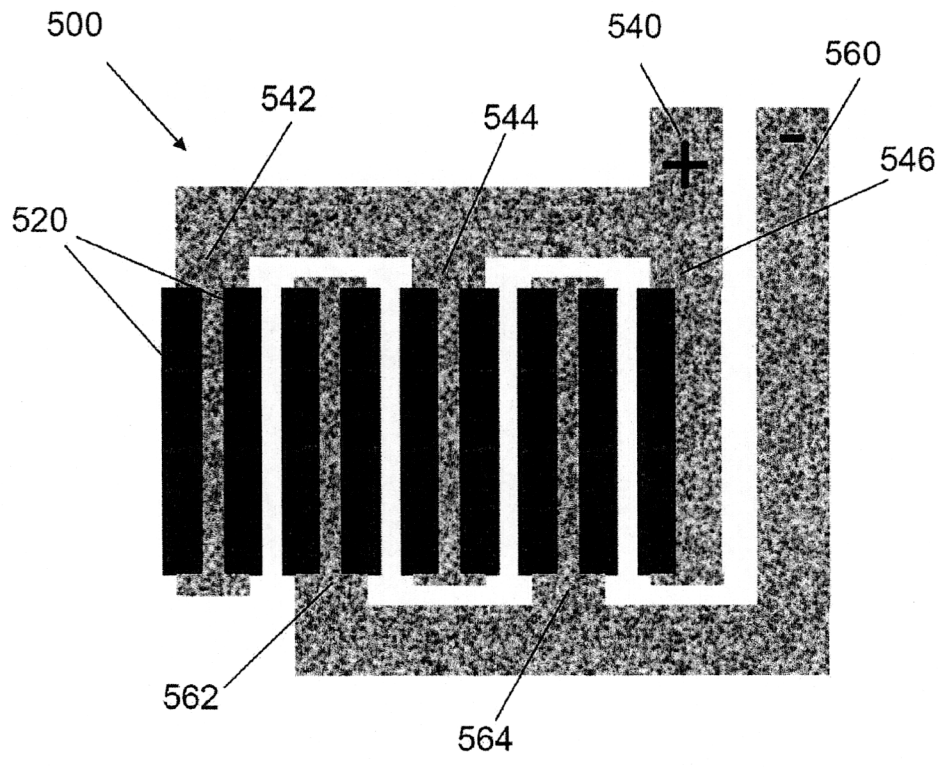
【圖3C】



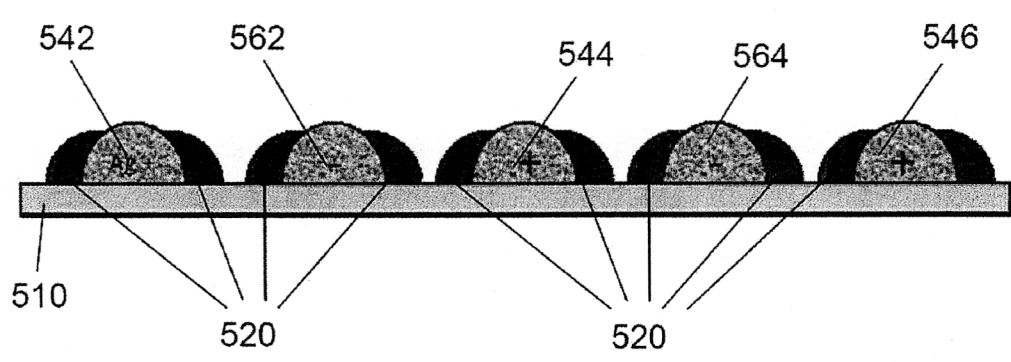
【圖4A】



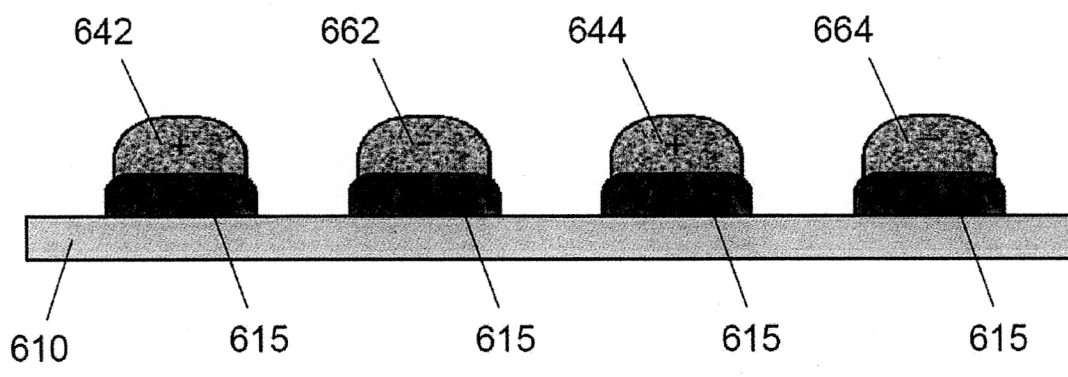
【圖4B】



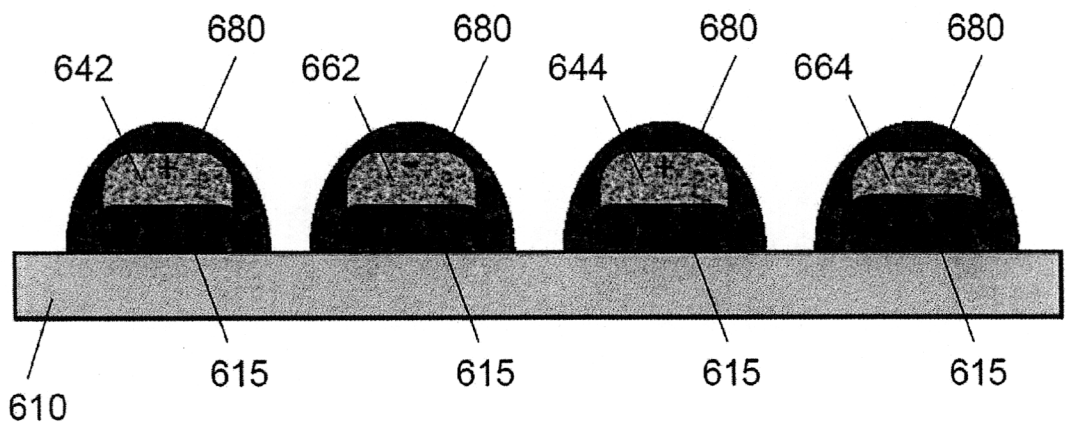
【圖5A】



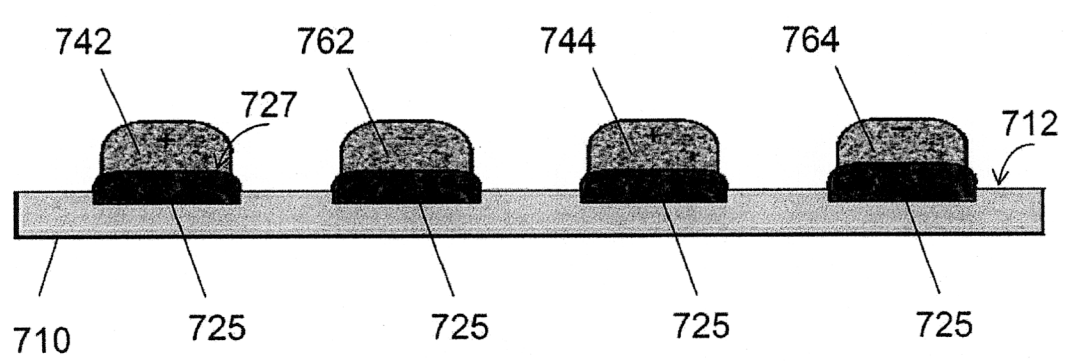
【圖5B】



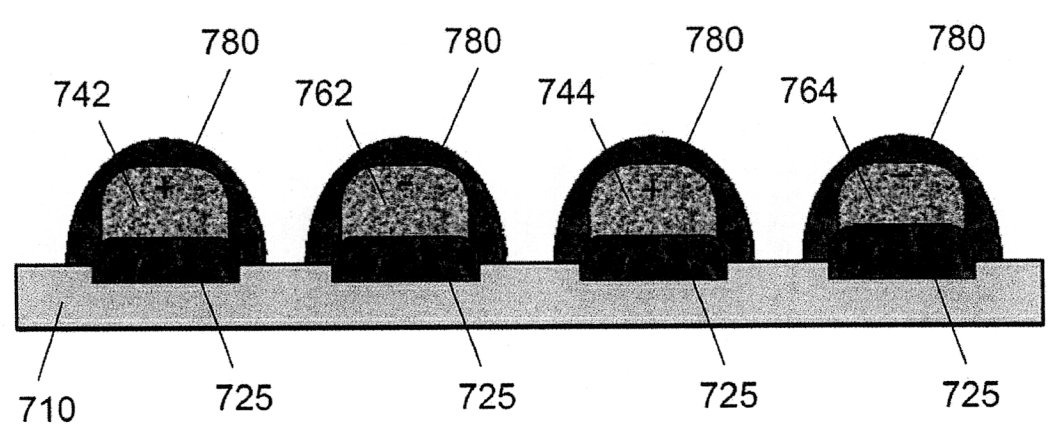
【圖6A】



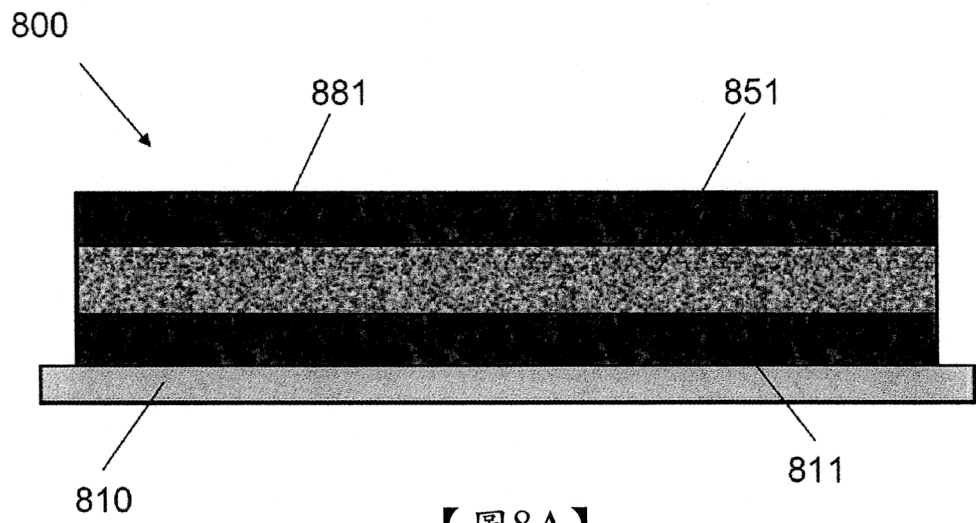
【圖6B】



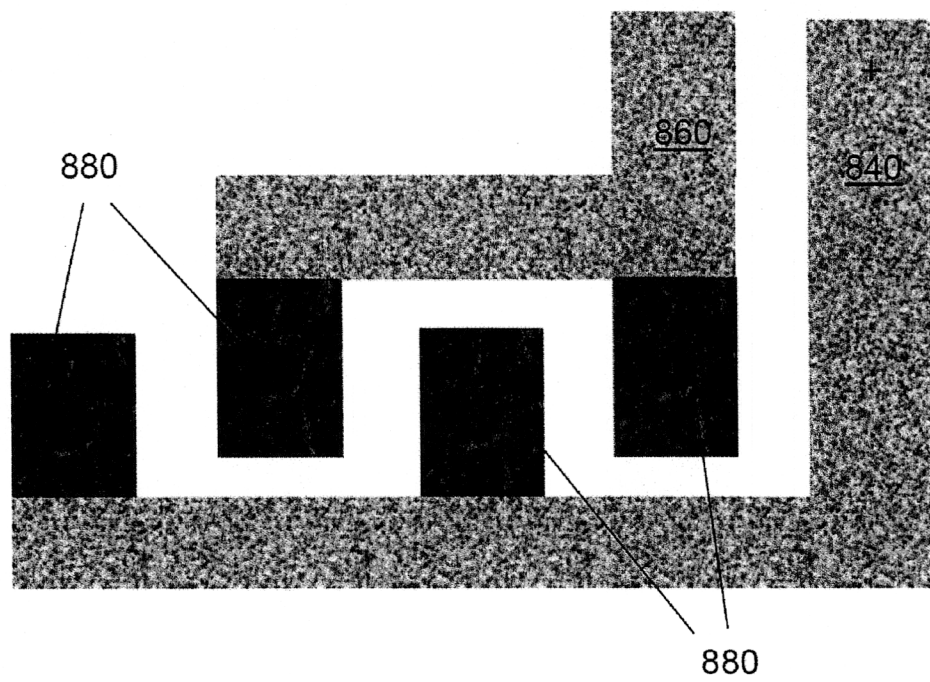
【圖7A】



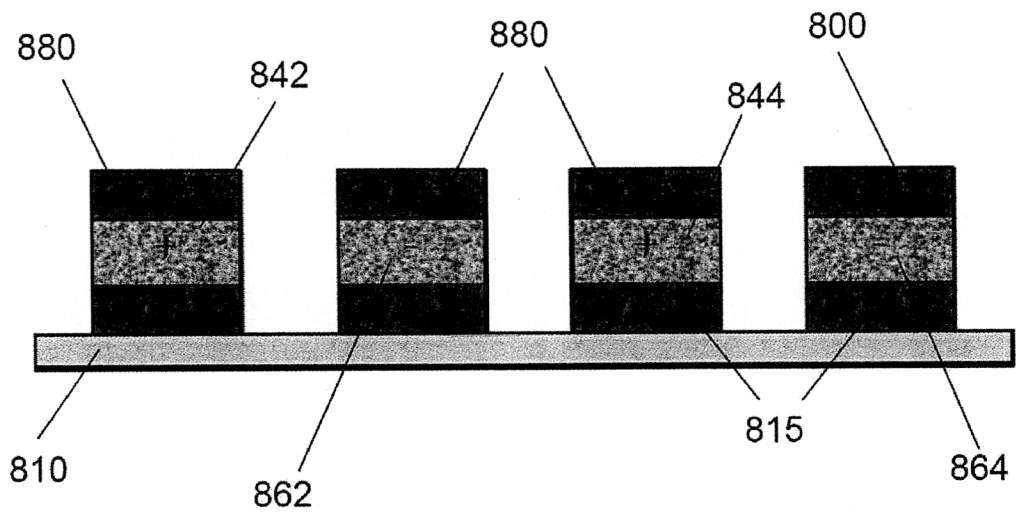
【圖7B】



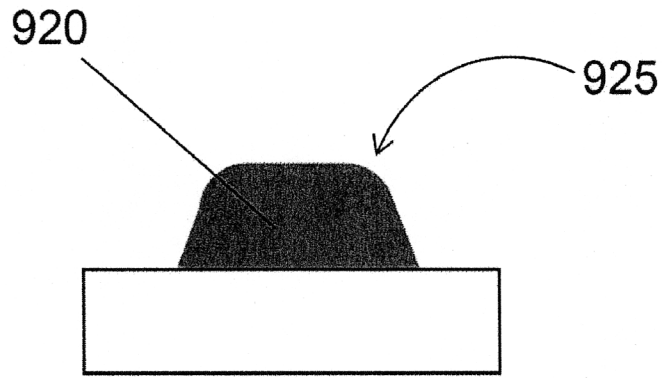
【圖8A】



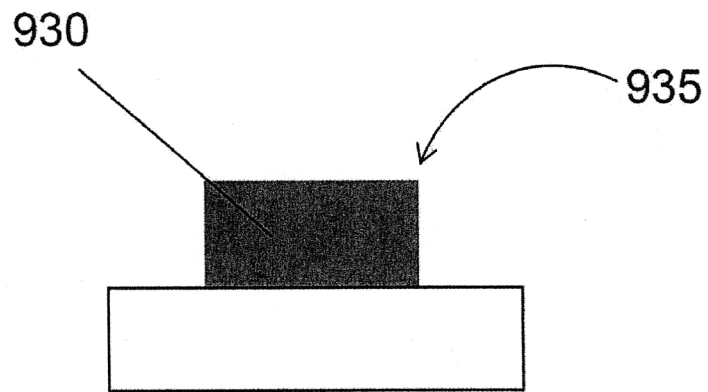
【圖8B】



【圖8C】



【圖9A】



【圖9B】