



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101313379 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 11

(21) 申请号 200680043482. 2

(22) 申请日 2006. 11. 30

(30) 优先权数据

MI2006A000056 2006. 01. 16 IT

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 05. 21

(86) PCT申请的申请数据

PCT/IT2006/000830 2006. 11. 30

(87) PCT申请的公布数据

W02007/080614 EN 2007. 07. 19

(73) 专利权人 工程吸气公司

地址 意大利米兰

(72) 发明人 L·托亚 M·阿米奥蒂

(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 11038

代理人 王健

(51) Int. Cl.

H01G 9/145 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 2003-197487 A, 2003. 07. 11, 说明书
[0017]-[0024] 段, 图 1-2.

US 4830643 A, 1989. 05. 16, 全文.

US 6428612 B1, 2002. 08. 06, 说明书第 5 栏
第 10-50 行, 第 9 栏第 15-65 行, 图 1-8.

审查员 王志宇

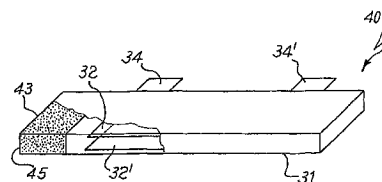
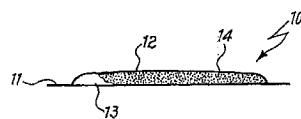
权利要求书 2 页 说明书 3 页 附图 3 页

(54) 发明名称

含有吸附有害物质的装置的电解电容器

(57) 摘要

本发明公开了电解电容器, 包括不透气的壳体、浸入电解质溶液中的电极、与电极相连的电触点、和用来吸附有害气体的装置 (10, 43), 所述装置包括聚合物外壳 (11, 12), 该外壳允许所述有害物质渗透, 不允许电解质渗透, 并且含有用来吸附所述有害物质的一种或多种吸气材料 (14, 45)。



1. 电解电容器 (30 ;40 ;50 ;60), 包括不透气的壳体 (31 ;51 ;61)、浸入电解质溶液中的电极 (32, 32' ;52 ;62)、与电极相连的电触点 (34, 34' ;54, 54')、和用来吸附有害物质的装置 (10 ;20 ;33 ;45 ;55 ;65), 其特征在于, 所述用来吸附有害物质的所述装置包括聚合物外壳 (21), 该外壳允许所述有害物质渗透, 但不允许电解质渗透, 并且该聚合物外壳容纳有用来吸附所述有害物质的一种或多种吸气材料 (14 ;22, 22'), 其中所述渗透性聚合物外壳由两片被焊在一起的聚合物片 (11, 12) 构成, 所述聚合物片的厚度为 2 到 50 微米。

2. 电解电容器 (30 ;40 ;50 ;60), 包括不透气的壳体 (31 ;51 ;61)、浸入电解质溶液中的电极 (32, 32' ;52 ;62)、与电极相连的电触点 (34, 34' ;54, 54')、和用来吸附有害物质的装置 (10 ;20 ;33 ;45 ;55 ;65), 其特征在于, 所述用来吸附有害物质的所述装置包括聚合物外壳 (21), 该外壳允许所述有害物质渗透, 但不允许电解质渗透, 并且该聚合物外壳容纳有用来吸附所述有害物质的一种或多种吸气材料 (14 ;22, 22'), 其中所述渗透性聚合物外壳由一片聚合物片构成, 所述聚合物片沿着一条线相向折叠形成装置的一面, 并沿其它边缘焊接从而形成封闭空腔, 所述聚合物片的厚度为 2 到 50 微米。

3. 根据权利要求 1 或 2 的电解电容器, 其中所述厚度为 5 到 15 微米。

4. 根据权利要求 1 的电解电容器, 其中所述聚合物片具有相同的厚度。

5. 根据权利要求 1 或 2 的电解电容器, 其中所述吸气材料为粉末状, 粒度小于 60 微米。

6. 根据权利要求 5 的电解电容器, 其中所述粉末被压缩成丸状。

7. 根据权利要求 1 或 2 的电解电容器, 其中所述聚合物外壳 (21) 是圆柱状。

8. 根据权利要求 1 或 2 的电解电容器, 其中所述渗透性聚合物外壳由聚烯烃制成。

9. 根据权利要求 8 的电解电容器, 其中所述聚烯烃是低密度聚乙烯 (LDPE)。

10. 根据权利要求 1 或 2 的电解电容器, 其中所述渗透性聚合物外壳由聚四氟乙烯 (PTFE) 制成。

11. 根据权利要求 1 或 2 的电解电容器, 其中所述有害物质包含氢, 所述吸气材料包含非挥发性的吸气合金。

12. 根据权利要求 11 的电解电容器, 其中所述非挥发性的吸气合金包括锆钒铁合金, 或者锆 - 钴 - 稀土金属合金。

13. 根据权利要求 1 或 2 的电解电容器, 其中所述有害物质包含氢, 所述吸气材料包含不饱和的有机化合物。

14. 根据权利要求 13 的电解电容器, 该电解电容器进一步包括加氢催化剂。

15. 根据权利要求 1 或 2 的电解电容器, 其中所述有害物质包含氢, 所述吸气材料包含碳纳米管, 或带有银沉积物的沸石。

16. 根据权利要求 1 或 2 的电解电容器, 其中所述有害物质包含氢, 所述吸气材料包含选自氧化钡, 或者氧化钴 (II, III) 的一种或多种化合物。

17. 根据权利要求 16 的电解电容器, 其中所述吸气材料和用来除去 H_2O 的吸气材料一起使用。

18. 根据权利要求 1 或 2 的电解电容器, 其中所述有害物质包含 H_2O , 所述吸气材料包含选自碱土金属氧化物、氧化硼或沸石的一种或多种化合物。

19. 根据权利要求 18 的电解电容器, 其中所述碱土金属氧化物是氧化钙。

20. 根据权利要求 1 或 2 的电解电容器, 其中所述有害物质包含 CO_2 , 所述吸气材料包

含一种或多种的下述化合物:氢氧化锂,碱土金属的氢氧化物,或通式为 LiXO_y 的锂盐,其中X选自锆、铁、镍、钛和硅,y在2至4之间。

21. 根据权利要求1或2的电解电容器,其中所述有害物质包含CO,所述吸气材料包含一种或多种的下述化合物:氧化钴(II, III),氧化铜(II),高锰酸钾。

22. 根据权利要求21的电解电容器,其中所述吸气材料和用来除去 CO_2 的吸气材料一起使用。

23. 根据权利要求1或2的电解电容器,包括一个或多个含有吸气材料的聚合物外壳,所述聚合物外壳沿着不透气壳体的内壁的一个或多个部分设置。

24. 根据权利要求1或2的电解电容器,其中一部分不透气壳体用来容纳所述含有吸气材料的聚合物外壳。

25. 根据权利要求24的电解电容器,其中用来容纳含有吸气材料的聚合物外壳的所述部分通过电绝缘的栅格与电解电容器的其余部分隔开。

含有吸附有害物质的装置的电解电容器

[0001] 本发明涉及电解电容器,该电解电容器含有能吸附电容器操作时产生的有害物质的装置。

[0002] 已知的电解电容器例如 EDLC(电化学双电层电容器)超级电容器,基本上由不透气的壳体(其中设置通常由金属片构成的电极)和浸在尤其是电解质溶液中的电极构成。壳体还包括具有吸附有害物质的吸气作用的元件,以及将所述电极和电容器外部相连的电触点。

[0003] 电解质溶液通常是由溶剂和离子盐组成。例如在 EDLC 的情况下,乙腈和碳酸丙烯酯常用作溶剂,四氟硼酸四乙铵盐常用作盐。

[0004] 这些溶液在电容器的操作过程中会产生有害物质,有害物质通常是气体形式,甚至可以以不可修复的方式破坏电容器;另一个可能的有害气体源是由于电容器内部所用的某些材料有解吸附作用。

[0005] CO_2 、CO 和氢属于最有害的气体;水也是一种特别有害的物质,但通常作为电解质溶液中的液体形式存在。

[0006] 电容器内部有害物质的吸附问题,可通过加入混在电解质溶液中的一种或多种吸附元件解决,或者通过非混合型的吸附系统解决。通过液体吸附剂可以实现将起吸气作用的材料与电解质溶液混合在一起;此类溶液类型记载在本申请人的专利申请 PCT/IT2006/000349 中。第二种实施方案采用加入电解质中的固体吸附剂,如 JP 03-292712 所述,其中将含铂、钯或其合金的颗粒物的添加剂浸入电解质溶液中,然后涂布在片材上;但是,这些片材可能具有非常薄的厚度,特别是小于 10 微米(μm)的厚度,由于此类颗粒物中所含的颗粒具有相对较大的直径,因此这些颗粒可能会对片材造成破坏,导致电容器内部存在意外短路的危险。

[0007] JP 2003-197487 专利申请中描述了一种将气体吸附剂设置在电容器划定区域中的系统。这一情况下,所用的吸气材料形式是由聚合物材料如聚丙烯制成的片材支撑吸附材料,这类片材直接接触电解质溶液。

[0008] 这些类型的解决办法受到了下述事实的局限,即,吸附材料不仅要具有吸附电容器内所产生的有害物质的功能,还必须能和电解质兼容,也就是说必须对电解质呈现完全的惰性,从而防止对吸附功能产生危害,甚至更差的是与电解质发生反应从而产生对电容器校正操作有害的化学物质;例如,气体吸附剂有可能存在的分解反应将改变电解质的电导率。吸附剂,即使是已经结合有害物质并发挥作用之后的吸附剂,都必须确保具有这样的化学兼容性。

[0009] 一方面,本发明涉及能克服现有技术所存在问题的电解电容器,特别是提供了一种电解电容器,该电解电容器包括容纳用以浸没电极的电解质溶液的不透气的壳体,与电极相连的电触点,和位于壳体中的用来吸附有害气体的装置,其特征在于,所述用来吸附有害物质的装置包括聚合物外壳,该外壳允许所述有害物质渗透,但不允许电解质渗透,并含有用来吸附所述有害物质的一种或多种吸气材料。

[0010] 参考所附附图可以阐明本发明,附图中:

- [0011] - 图 1 示出根据本发明的电解电容器中,用来吸附有害物质的装置的横截面;
- [0012] - 图 2 示出本发明的电解电容器中,用来吸附有害物质的装置的另一个实施方案;
- [0013] - 图 3 示出包括含吸气材料的渗透性聚合物外壳的电解电容器的横截面视图;
- [0014] - 图 4 示出图 3 所示电解电容器的一个可供选择的实施方案;
- [0015] - 图 5 示出具有不同构形的、包括含吸气材料的渗透性聚合物外壳的电解电容器的横截面视图;
- [0016] - 图 6 示出图 5 所示电解电容器优选实施方案的横截面视图。
- [0017] 图中所示各元件大小和尺寸比例是不精确的,已为了便于理解相同的附图而做了改变。

[0018] 图 1 示出吸附有害物质的装置 10 的横截面,装置 10 包括两个聚合物片 11 和 12,它们沿边缘彼此焊接在一起,从而形成空腔 13,空腔 13 中含一种或多种吸气材料的粉末 14。形成聚合物片 11 和 12 的材料中,至少一种材料、优选两种材料是允许有害物质透过、但不允许电解质透过的材料,从而起到了保护吸气材料的作用;这就使得可以自由选择吸气材料,不拘于电容器内所用的电解质类型。

[0019] 聚合物片(11 和 12)的厚度是本发明的非常重要的参数,因为这些片必须薄,以允许有害物质有效渗透,同时还必须够厚,以避免破裂和由此引起的吸气材料泄漏。这些相反要求的结果是,我们发现聚合物片的厚度合适地在 2 至 50 微米之间,优选在 5 至 15 微米之间;优选实施方案中,两个聚合物片有相同厚度。

[0020] 当然,用一个聚合物片也可以得到具有和图 1 所示等同结构的吸附有害物质的装置,所述聚合物片沿着一条线相向折叠在一起,形成装置的侧面,并沿其它边缘焊接,从而形成一个和空腔 13 类似的封闭空腔;这样的设置同样可满足前述的优选选择,即,片 11 和 12 具有相同的厚度和渗透特点。

[0021] 在吸气系统沿着电解电容器的一个内壁安装的情况下,由于吸气系统和电容器壁的接触面之间不存在有害物质的渗透,所以可以用更厚的片来作为接触壁的片材。

[0022] 包含在聚合物壳体中的吸气材料优选是粉末形式,粒度小于 60 微米;吸气材料还可以是仅由压缩粉末制成的丸状。当必须将更大量的吸气材料装入电解电容器中时,这样的解决办法是有用的。

[0023] 图 2 示出用于吸附有害物质的系统 20,其中两种不同的吸气材料 22 和 22'以丸状的形式装在由能渗透有害物质的聚合物材料制成的圆柱状壳体 21 中。

[0024] 用于其它用途和领域的、容纳在渗透性聚合物壳体中的吸气材料已经是众所周知的,记载在例如专利 US4,830,643、US5,743,942 和 US6,428,612 中。

[0025] 关于形成渗透性聚合物壳体的材料,本发明人发现聚四氟乙烯(PTFE)和聚烯烃是实现本发明的合适材料。关于聚烯烃,优选聚乙烯,特别是低密度聚乙烯(LDPE)。

[0026] 本发明的装置所使用的吸气材料可以是各种类型,取决于需从电容器内部除去的有害物质;通过分析不同类型的电容器在不用任何除去气体的装置的情况下操作时所释放的气体,可以进行初步试验,确定对于任何一种电容器类型的这些物质的性质。

[0027] 当有害物质是氢气时,可以采用非挥发性的吸气合金,特别是 US4,312,669 所述的锆钒铁合金,该合金由其申请人以 St 707 的名称销售;或是 US5,961,750 所述的锆-钴-稀土金属合金,该合金由其申请人以 St 787 的名称销售;还可以采用不饱和的有

机化合物（可能与加氢催化剂一同使用），含有银沉积物的沸石，或者碳纳米管；最后，可以采用与氢气发生反应生成水的物质例如氧化钯（PdO）或氧化钴（II，III）（Co₃O₄），与 H₂O 吸附剂一同使用。

[0028] 当有害物质是水时，可采用碱土金属氧化物（优选氧化钙）、氧化硼或沸石作为吸气材料。

[0029] 当有害物质是二氧化碳（CO₂）时，合适的吸气材料是氢氧化锂，碱土金属的氢氧化物，或锂盐例如 LiXO_y，其中 X 选自铝、铁、镍、钛和硅，y 在 2 至 4 之间。

[0030] 当有害物质是一氧化碳（CO）时，可以采用氧化钴（II，III）（Co₃O₄），氧化铜（II）（CuO）；或是高锰酸钾（KMnO₄），优选与 CO₂ 吸附剂一同使用。

[0031] 本发明的用于在电解电容器中吸附有害物质的装置，还可以包括超过一种的吸气材料，这取决于需要从电容器中除去的有害物质。例如，当电容器中的溶剂是乙腈时，主要产生氢，建议对此类气体采用含更多吸气材料的组合物；当溶剂为碳酸丙烯酯时，则必须采用较大量的粉末以吸收 CO 和 CO₂。

[0032] 本发明的电解电容器可以如下制得：如图 3 所示，沿着电解电容器的一侧，将含有吸气材料的渗透性壳体放在电容器不含电极的区域中。这种情况下，电解电容器 30 的结构中含有多个平面电极（为了不影响可读性，附图仅示出最外面的两个电极 32 和 32'），电极是浸在电解质溶液（未示出）中的平行金属板形式。含有用来吸附有害气体的吸气材料的渗透性聚合物壳体 33 放在电容器的一侧。电触点 34 和 34' 使电极与电解电容器的不透气壳体 31 的外侧相连。

[0033] 图 3 示出电解电容器 30 的一个优选实施方案；作为代替方案且完全相当的实施方案规定采用一个或多个渗透性聚合物壳体，这些壳体沿着电解电容器的不透气壳体的部分内壁设置。

[0034] 图 4 示出和图 3 类似的电解电容器 40（图 4 和图 3 中相同的附图标记对应的元件相同），但电容器结构中新增了一部分 43，用来容纳用来吸附有害物质的吸气装置 45。实际上，含有所述吸气装置的部分 43 形成了电解电容器的不透气壳体的一部分，不含电容器元件（电极、电触点），但是沿其一侧与电解电容器内部相连。如果渗透性聚合物壳体没有占据部分 43 的全部可用空间，那么这部分空间将充满电解液。

[0035] 可选地，含吸气材料的渗透性壳体可以插在电解电容器的中央部分中，例如，如图 5 所示。这一情况下，电容器 50 为圆柱形，轴向截面图已示出。电容器包括不透气壳体 51，壳体 51 含有浸没在液体电解质中的电极 52，电极 52 的形状是盘绕成螺旋形的薄片，其横截面视图由彼此接近的直立平行线表示；电触点 54、54' 使电极与不透气壳体的外部连通（图 5 中为清晰起见，将电触点绘成相对于电极的单独元件）。用来吸附有害物质 55 的装置（由渗透性聚合物壳体及其中容纳的吸气材料组成）位于电容器的中央部分。

[0036] 本发明的另一个优选实施方案示于图 6。这一情况下，电解电容器 60 仍为圆柱几何形，含有螺旋线圈形式的电极 62。不透气壳体 61 的下部有部分 63，用来容纳吸附有害物质的装置 65，该装置 65 仍是含有吸气材料的渗透性聚合物壳体的形式。这一实施方案特别有利，因为吸附有害物质的装置和电触点很近，对几何形状没有特殊的限制。

[0037] 图 4 和图 6 示出的实施方案中，建议在容纳渗透性聚合物壳体的区域和电极之间添加单独的栅格（未示出），以防止后者破坏聚合物壳体，从而导致壳体中包含的吸气材料泄漏。因为这类栅格与不同的电极接触，所以必须电绝缘，决不能导致电极之间的短路。

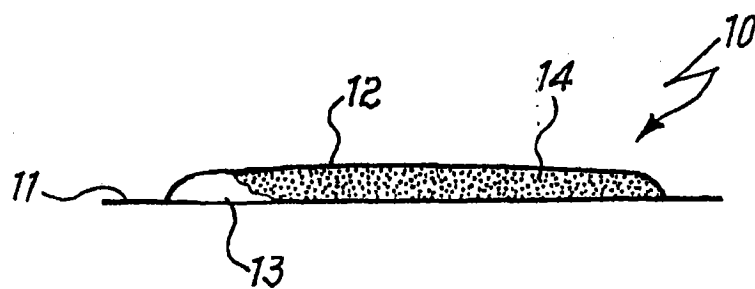


图 1

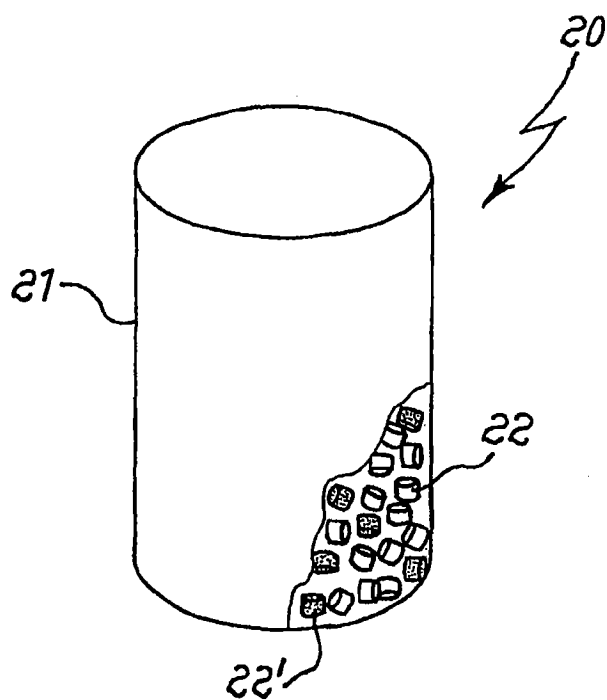


图 2

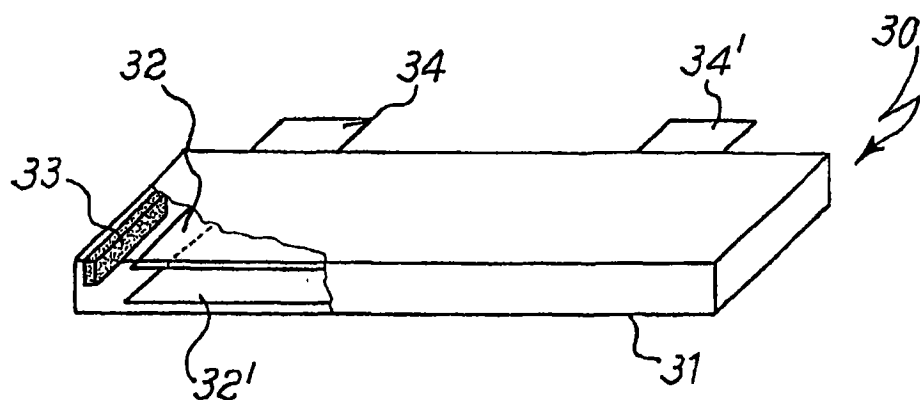


图 3

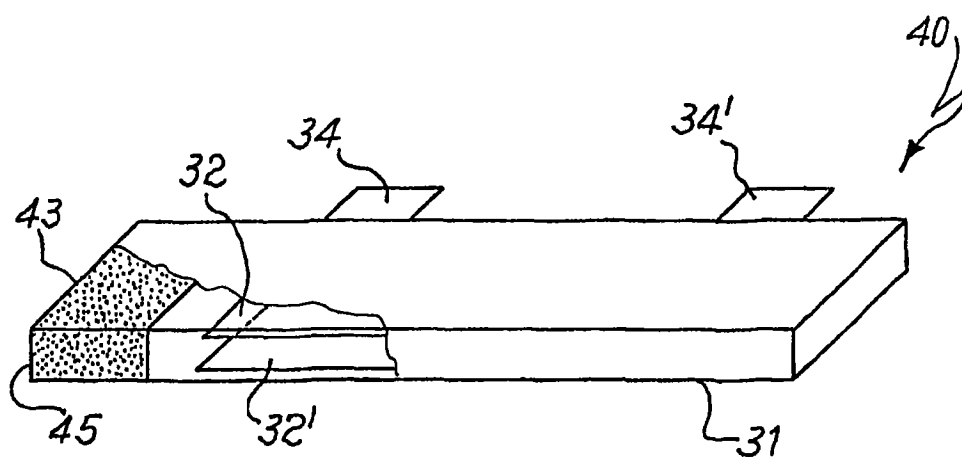


图 4

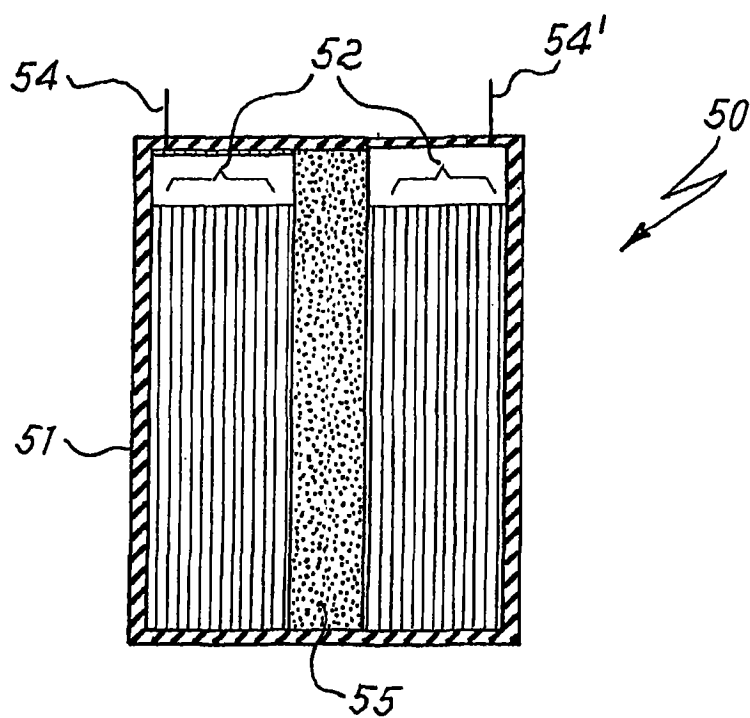


图 5

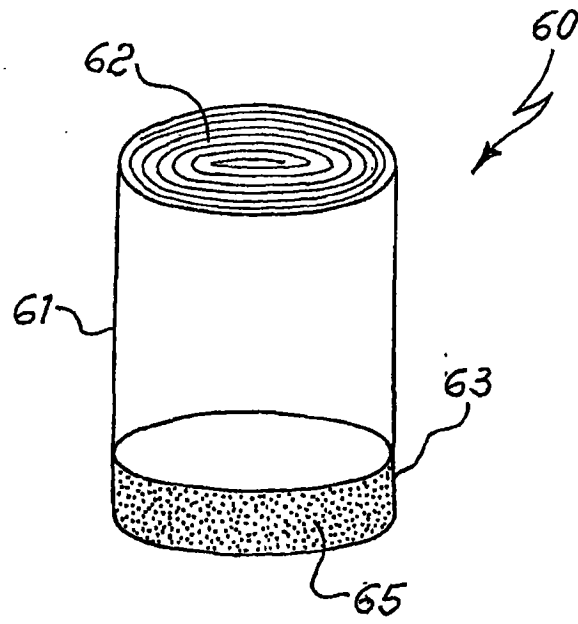


图 6