



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95192425.7

[45] 授权公告日 2003 年 9 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 1120057C

[22] 申请日 1995.3.30 [21] 申请号 95192425.7

[30] 优先权

[32] 1994.3.30 [33] US [31] 08/219,965

[32] 1995.1.23 [33] US [31] 08/377,121

[86] 国际申请 PCT/US95/03985 1995.3.30

[87] 国际公布 WO95/26833 英 1995.10.12

[85] 进入国家阶段日期 1996.10.3

[71] 专利权人 太平洋新福科技有限公司

地址 台湾桃园县

[72] 发明人 K·C·蔡 纳齐尔·艾哈迈德

[56] 参考文献

CN1096611 1994.12.21 H01G9/00

US4572843 1986.02.25

US4937096 1990.06.26

审查员 张美静

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 甘 玲

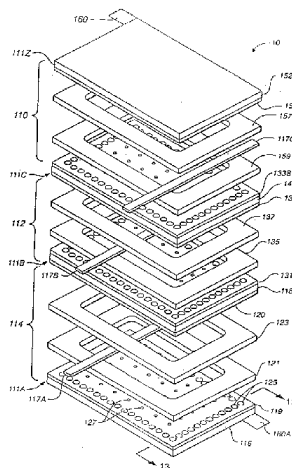
权利要求书 5 页 说明书 74 页 附图 14 页

[54] 发明名称 改进的能量存储装置及其制造方法

[57] 摘要

一种干式预制组件(10),包括多个真双极型结构的电容器芯片(110、112、114),这些电容器芯片叠置并粘合在一起,使装置以构成整体单一结构。每个电容器芯片(114)包括隔开预定距离的两个导电电极(111A、111B)。电容器芯片(114)还包括设置在电极(111A、111B)之间的、两个相同的介电衬垫(121、123),它们彼此配准使这些电极隔开并电绝缘。当电极(111A、111B)和衬垫(121、123)粘合在一起时,每个电容器芯片至少形成一个填充气隙(130)。每个电容器芯片(114)还包括一个多孔和导电的涂覆层(119,120),其形成于每个电极的一个表面上。涂层(119)包括一套相互很近地隔开的周边微凸头(125),和一套较远隔开的中央微凸头(127)。这些微凸头(125,127)给予电容器芯片以结构支撑,并提供电极间的附加绝缘。通过向该干式预制组件(10)的间隙(130)中添加一种

电解质并接着密封该填充口形成了如电容器的能量存储装置。用有机聚合物的有机溶液密封多孔金属氧化物、金属氮化物或金属碳化物电极的边缘来降低或消除漏电流。为了电极的使用,还要求了制备金属氮化物和金属碳化物的方法。



1、一种在用于能量存储装置中的单个电极的周界边缘上产生有机聚合物的可密封和电绝缘带的方法，该方法包括：

A. 获能一薄平坦电极，该电极包括薄的多孔金属氧化物，氮化物或碳化物，涂覆在薄电极基底上，且具有或不具有施加于多孔金属氧化物，氮化物或碳化物表面之一或两者上的绝缘间隔；

B. 在至少一种有机溶剂中溶解至少一种有机聚合物，以获得一溶液，其粘度低到足以允许溶液穿透多孔金属氧化物，金属氮化物，或金属碳化物；

C. 以步骤 B 之聚合物溶剂溶液涂覆各平坦电极的周界边缘，其中在一侧上的有机聚合物的全部表面区域为由每个周界边缘而来的电极之一侧之平坦表面上的全部区域的 5 至 25%，以形成涂覆有机聚合物之连续的实质上均匀的边缘并具有有效阻止漏电流之厚度；和

D. 通过保持涂覆电极在环境温度和压力下 0.1 至 1000 分钟，而后在 20 至 150℃中加热 0.1 至 10 小时，选择性的位于真空状态，而由有机聚合物边缘涂层中除去至少一有机溶剂，产生边缘密封以有效地阻止或降低达 99%之任何漏电流的发生。

2、如权利要求 1 所述的方法，其中步骤（B）之有机聚合物和溶剂包含一溶剂，热塑性弹性体和选择性的一种或多种有机聚合物添加物以获得 300 至 3000 厘泊之粘度性质。

3、如权利要求 2 所述之方法，其中该热塑性弹性体包含 KRATON 和/或苯乙烯-丁烯 / 乙烯聚合物。

4、如权利要求 2 所述之方法，其中至少一有机溶剂之沸点在环境压力下 200℃或更小。

5、如权利要求 4 所述之方法，其中至少一种有机溶剂选自脂族烃，醇，酯，醚，酮，芳族烃或其混合物。

6、如权利要求 4 所述之方法，其中至少一有机溶剂为选自苯，甲苯，二甲苯或其混合物之芳族烃和选自甲醇，乙醇，正丙醇，异丙醇，丁醇或其混合物之醇之混合物。

7、如权利要求 1 所述的方法，其中各薄电极之周界边缘具有被去除的多孔金属氧化物，金属氮化物，或金属碳化物涂层，以使至少一种有机聚合物涂层直接接触且粘附在电极基底上。

8、如权利要求 1 所述之方法，其中在步骤 B 中，有机聚合物为苯乙烯-丁二烯弹性体，而有机溶剂为甲苯和异丙醇以 1/4 至 4/1 之比例的混合物，和

苯乙烯-丁二烯弹性体约为弹性体和溶剂之 5 至 20%（重量）。

9、如权利要求 1 所述之方法，其中

在步骤 C 中，至少一有机聚合物溶解在至少一有机溶剂中，电极基底的边缘涂覆是通过：

将电极多次浸入溶液中；

至少一涂层使用溶液的丝网印刷；

至少一涂层使用溶液之孔板印刷；

使用注射器机械地将溶液设置在基底上；或

使用涂覆器机械地将溶液设置在基底上。

10、如权利要求 8 所述之方法，其中

在步骤 C 中，至少一有机聚合物溶解在至少一有机溶剂中，电极基底的边缘涂覆是通过：

将电极多次浸入溶液中；

至少一涂层使用溶液的丝网印刷；

至少一涂层使用溶液之孔板印刷；

使用注射器机械地将溶液设置在基底上；或

使用涂覆器机械地将溶液设置在基底上。

11、一种用以产生有机聚合物密封电存储装置的方法，该装置具有改善的短电阻(short resistant)特性，该方法包含：

A. 获得由权利要求 1 所生产之有机聚合物边缘涂覆的电极；

B. 在至少一种或多种有机溶剂中溶解至少一种有机聚合物，以产生一溶液，其粘度介于 3000 至 4000 厘泊之间；

C. 使用步骤 B 之溶液以对各电极边缘进行一次或多次涂覆，以获得介于 1 至 10 密耳之涂层厚度，以产生一薄预衬垫；

D. 堆叠多重边缘涂层电极，其实质上匹配在步骤 C 所生产之薄预衬垫，而有机聚合物涂层仍受到溶剂浸湿并粘着以接触，以产生具有多重电容器芯片之溶剂湿润的电容器预制组件装置；

E. 通过保持装置在环境温度和压力下 1 至 20 小时，由形成在步骤 D 中之匹配预衬垫和由堆叠电极之电容器预制组件装置除去有机溶剂，而后在 80—250℃ 中加热，直到至少一种有机溶剂被基本上除去；和

F. 形成具有有机聚合物密封边缘的电存储装置的干式预制组件。

12、如权利要求 11 所述之方法，其中有机聚合物包含，热塑性弹性体和选择性的一个或多个有机聚合物添加物以获得粘度性质。

13、如权利要求 12 所述的方法，其中该热塑性弹性体包含 K R A T O N 和/或苯乙烯-丁二烯 / 乙烯聚合物。

14、如权利要求 12 所述之方法，其中至少一种有机溶剂之沸点在环境压力下 200℃或更小。

15、如权利要求 14 所述之方法，其中至少一种有机溶剂选自脂族烃，醇，酯，醚，酮，芳族烃或其混合物。

16、如权利要求 14 所述之方法，其中至少一种有机溶剂为芳族烃和醇之混合物。

17、如权利要求 11 所述之方法，其中各薄电极之周界边缘具有除去的多孔金属氧化物，以使至少一种有机聚合物涂层直接接触且粘附于电极基底。

18、如权利要求 11 所述之方法，其中在步骤 B 中，有机聚合物为苯乙烯-丁二烯弹性体，而有机溶剂为甲苯和异丙醇以 1/4 至 4/1 之比例的混合物，和

苯乙烯-丁二烯弹性体约为弹性体和溶剂总重量之 5 至 40%之重量百分比。

19、如权利要求 11 所述之方法，其中

在步骤 C 中，至少一种有机聚合物溶解在至少一种有机溶剂中，电极基底之边缘之涂覆是通过：

将电极多次浸入溶液中；

至少一涂层使用溶液的丝网印刷；

至少一涂层使用溶液之孔板印刷；

使用注射器机械地将溶液设置在基底上；或

使用涂覆器机械地将溶液设置在基底上。

20、如权利要求 18 所述之方法，其中

在步骤 C 中，至少一种有机聚合物溶解在至少一种有机溶剂中，电极基底之边缘之涂覆是通过：

将电极多次浸入溶液中；

至少一涂层使用溶液的丝网印刷；

至少一涂层使用溶液之孔板印刷；

使用注射器机械地将溶液设置在基底上；或

使用涂覆器机械地将溶液设置在基底上。

21、如权利要求 1 所述之方法，其可供经由湿式电容器芯片构建，干式电容器芯片构建，填充口构建，或压缩密封构建，粘合构建所排定的电极构建中得以应用。

22、如权利要求 1 所述之方法，其中在步骤（C）中，有机聚合物之均匀边缘涂层之厚度为 0.01 至 1 密耳。

23、如权利要求 22 所述之方法，其中厚度介于 0.1 至 0.5 密耳。

24、一种用以生产能量存储装置之电极之改进方法，该方法包括以一多孔的高表面积金属氮化物或金属碳化物涂覆一薄金属导电基底。

25、如权利要求 24 所述之方法，其中该薄金属基底独立的选自锡、铅、钒、钛、钽、铌、钨、铍、铁、钴、镍、铜、钼、铈、铟、铬、锰、镧，镧系金属或此处所述金属之合金或组合，且

多孔金属氮化物或金属碳化物独立的选自含有锡、铅、钒、钛、钽、铌、钨、铍、铈、铁、钴、镍、铜、钼、铈、铟、铬、锰、镧，镧系金属或此处所述金属之组合，且所述能量存储装置是电池或电容器。

改进的能量存储装置及其制造方法

背景技术

相互申请之交互参考

本申请是1994年3月30日申请的序号为08/2191965的美国申请、1992年9月18日申请的序号为07/947294的美国申请和1993年9月1日申请的专利合作条约申请No. PCT/US93/08803和1995年1月23日申请的序号为08/377121的美国申请的部分后续申请，所有这些在先申请的全部内容在此引作参考。

发明领域

本发明总地涉及能量存储装置，更具体地讲是涉及双极型双层电容器型能量存储装置及制造该装置的改进方法。

能量存储装置 - 近几年来，对于实用的可靠的电存储装置，如电容量或电池，已做了充分的研究。电池通常具有高的能量存储能力；不过，电池也呈现出低的功率密度。与此相反，电解电容器具有很高的功率密度和一个有限的能量密度。而且，以碳为基础的电极双层电容器具有高的能量密度，但由于其高的等效串联电阻（ESR），只具有低的功率容量。因此非常希望得到同时具有高的能量密度和高的功率密度的电存储器件。

B. E. Conway 在J. Electrochem. SOC. (电化学学会杂志) 138 (#6) 卷第1539页 (1991年6月) 新近发表的文章讨论了在电化学能量存储时从“超级电容”向“电池”的转换，并确定了各种电容装置的工作特性。

D. Craig 的1985年11月的加拿大专利1,196,683讨论了以氧化物陶瓷涂覆的电极为基础的电存储装置的使用和伪电容量。然而，采用此发明得到的电容器具有不一致的电特性，且往往是不可靠的。这些装置不能被

充电至每电容芯片1.0伏,并且具有大到不能令人满意的漏电流。另外,这些装置具有低的循环寿命。此外,所公开的封装是低效的。

M. Matroks 和R. Hackbart 的美国专利5,121,288 讨论了一种以Craig 的专利为基础的电容性电源,此电源不能用于本发明。作为无线电话的电源的电容器结构在此专利中做了描述;但是,没有描述电容器。

J. Kalenowsky 的美国专利5,063,340 讨论了一种具有电均衡电路的电容性电源。此电路容许多个单个电容器芯片充电,且不使各单个电容芯片过充电。该发明不需要充电均衡电路来实现对多个单个电容芯片层叠结构的完全充电,且不使中间电容芯片过充电。

H. Lee 等人在IEEE Transactions on Magnetics (电气与电子工程师协会,磁学学报) 25 (#1) 卷第324页(1989年1月)和G. Bullard 等人在IEEE Transactions on Magnetics 25 (#1) 卷第102页(1989年1月)讨论了高能氧化物陶瓷为基的双层电容器的脉冲电功率特性。在此参考文献中讨论了各种工作特性,但未讨论制造工艺。该发明提供了带有更有效封装的更为可靠的装置。

以碳电极为基础的双层电容器已在Rightmire 的美国专利3,288,641 的早期工作的基础上有了多方面的改进。A. Yoshida 等人在IEEE Transaction on Components, Hybrids and Manufacturing Technology (电气与电子工程师协会,元件、混合电路及制造技术学报) CHMH-10 卷#1 第100-103页(1987年3月)讨论了一种由活性碳纤维电极和无水电解质构成的双层电容器。此外,还展示了这种双层电容器的封装。这种装置的体积在 $0.4-1\text{ cc}$ 量级,能量存储能力大约为 $1-10\text{ J/cc}$ 。

J. Suzuki 等人在NEC Research and Development (日本电气公司研究与开发期刊) 82 号第118-123页(1986年7月)讨论了采用 0.004 英寸厚度量级的多孔隔离材料的碳双层电容器的改善的自放电特性。以碳为基础的电极的一个固有问题是,材料的低电导率使这些装置产生低的电流密度。第二个难题是,多个电容器芯片层叠加结构不是按真正的双极电极结构形成的。这些难题导致低效封装和较低的能量和功率密度。

其它有价值的参考文献包括, 例如:

S. Sekido 在 Solid State Ionics (固态离子) 9, 10 卷第777-782 (1983) 发表的固体微形电源的评述”。

M. Pham-Thi 等人在 Journal of Materials Science Letters (材料科学学报) 5 卷第415 页 (1986 年) 讨论了以碳为基础的固态电解质双层电容器的渗透阈值和界面最佳化问题。

多种公开物讨论了氧化物涂覆电极的制造, 和这些电极在电化学制氯的氯-碱工业中的应用。可参见例如: 1991 年10 月8 日颁布的 V. Hook 等人的美国专利 5,055,169; 1977 年10 月4 日颁布的 H. Beer 的美国专利 4,052,271; 和 1971 年2 月9 日颁布的 A. Martins 等人的美国专利 3,562,008。不过, 这些电极通常不具备高效双层电容器电极所要求的大的表面面积。

具有可靠的长寿命电存储装置和改进后的制造方法是有益的。还希望具有一种改进的能量存储装置, 它的能量密度至少为 $20-90 \text{ J/cc}$ 。

能量存储装置的封装-如上所述, 近几年来, 对高能量和高功率密度的电存储装置已做了充分的研究。为达到这些目的, 以最小的体积的耗费实现活性材料的有效封装是重要的。在电容器或电池中, 将两电极隔开的空间必需使这两个电极电气绝缘。然而, 对于有效封装而言, 此空间或间隙应尽可能小。因此非常希望有一种能形成一个空间隔离器或空隙的方法, 所述隔离器或间隙基本上是均匀的且具有小的尺寸 (小于 5 密耳 (0.0127 cm))。

在具有电解质的电存储装置 (如电池或电容器) 中, 维持电极间的隔离的一种通用方法是采用一个可透过离子的电绝缘多孔隔层。此隔层通常位于电极之间并维持两电极间所需的空间间隔。多孔隔离材料, 如纸或玻璃, 对此应用是有益的, 并且被用于铝电解电容器和双电层电容器中。然而, 对于 1 或 2 密耳 ($0.00254-0.00508 \text{ cm}$) 以下的隔离尺寸而言, 材料加工是困难的, 并且电容器的材料强度通常很低。此外, 这些多孔隔层式隔离器的孔的截面积通常为 $50-70\%$ 量级。

聚合物的离子可透多孔隔离板已被用于碳双层电容器, 如 S. Sada 等人

在 IEEE 第 224-230 页 (1982 年) 和 Suzuki 等人在 NEC Research and Development 82 号第 118-123 页 (1986 年 7 月) 中所讨论的。这些类型隔离板存在孔面积小的问题, 从而导致电阻增加。

在 1988 年 9 月 27 日颁予 J. Wilfried 的美国专利 4774193 中公开了一种方法, 使用光致抗蚀剂填补电气绝缘层的缺洞, 以防止当作太阳能电池的两个电极层间有电气接触。

在 1988 年 8 月 16 日颁布的美国专利 4764181 中, Maruyama 等人公开了一种采用光敏聚合物树脂溶液形成带薄隔层的电解电容器的方法。在多孔双层电容器电极中采用所述的溶液使用方法会导致多孔电极的不希望的填充。

一般相关的其它参考文献包括美国专利 3, 718, 551; 4, 816, 356; 4, 052, 271; 5, 055, 169; 5, 062, 025; 5, 085, 955; 5,141, 828 和 5, 268, 006。

在本申请中引用的所有上述的申请、专利、文章、参考文献、标准等的全部内容在此引作参考。

鉴于上述情况, 具有一种或多种在带大的孔截面积的电存储装置中的电极间形成可靠的小空间隔离的方法是有益的。

发明内容

本发明的目的是提供用于制造具有高的能量密度, 高的功率密度和长使用寿命的新型电存储装置的新方法。

本发明的另一目的是提供一种可靠的长寿命电存储装置以及其改进的制造方法, 它包括用在一种有机溶液中的一种有机聚合物涂覆该多孔电极的边缘并除去该溶剂。该方法降低或消除了漏 (或短路) 电流且可使用于例如湿、干、填充口等任何形式的构造方法中。

本发明的再一目的是通过减小阳极和阴极之间的间隙提供电存储装置的有效封装, 减小所述间隙能降低离子性导电电解质的电阻值。

简要地说，上述目的和其它目的由一个能量存储装置如电容器来实现，此装置包括多个双极型结构的电容芯片。这些电容芯片叠置并粘连在一起，以使此装置成为一个整体的和单一的结构。每个电容芯片包括两个按预定距离隔开的导电电极。此电容芯片还包括至少一个介电垫片，它插在周边上彼此相关的电极之间，用于隔离这些电极并使它们电气绝缘。当电极和垫片粘在一起时，对于每一电容芯片至少形成一个填充间隙。每个电容芯片还包括在每一电极的一个（或更多）表面上形成的大表面面积（多孔的）导电涂层。此涂层最好包括一组近距离隔开的周边微凸头和一组远距离隔开的中心微凸头。这些微凸头可由新的丝网印刷或照相制版印刷方法形成。这些微凸头提供电容器芯片的结构支撑，并在电极间提供附加绝缘。离子性导电介质填充电容器芯片间隙和大表面面积涂层的孔。

本发明还公开了用边缘密封电极的材料和方法，该电极用于制造高电能密度和功率密度的装置，如电容。

即，本发明提供一种在用于能量存储装置中的单个电极的周界边缘上产生有机聚合物的可密封和电绝缘带的方法，该方法包括：

A. 获能一薄平坦电极，该电极包括薄的多孔金属氧化物，氮化物或碳化物，涂覆在薄电极基底上，且具有或不具有施加于多孔金属氧化物，氮化物或碳化物表面之一或两者上的绝缘间隔；

B. 在至少一种有机溶剂中溶解至少一种有机聚合物，以获得一溶液，其粘度低到足以允许溶液穿透多孔金属氧化物，金属氮化物，或金属碳化物；

C. 以步骤B之聚合物溶剂溶液涂覆各平坦电极的周界边缘，其中在一侧上的有机聚合物的全部表面区域为由每个周界边缘而来的电极之一侧之平坦表面上的全部区域的5至25%，以形成涂覆有机聚合物之连续的实质上均匀的边缘并具有有效阻止漏电流之厚度；和

D. 通过保持涂覆电极在环境温度和压力下约0.1至1000分钟，而后再在约20至150℃中加热约0.1至10小时，选择性的位于真空状态，而由有机聚合物边缘涂层中除去至少一有机溶剂，产生边缘密封以有效地阻止或降低达99%之任何漏电流的发生。

本发明还提供一种用以产生有机聚合物密封电存储装置的方法，该装置具有改善的电短电阻(short resistant)特性，该方法包含：

- A. 获得由上述方法所生产之有机聚合物边缘涂覆的电极；
- B. 在至少一种或多种有机溶剂中溶解至少一种有机聚合物，以产生一溶液，其粘度介于约 3000 至 4000 厘泊之间；
- C. 使用步骤 B 之溶液以对各电极边缘进行一次或多次涂覆，以获得介于约 1 至 10 密耳之涂层厚度，以产生一薄预衬垫；
- D. 堆叠多重边缘涂层电极，其实质上匹配在步骤 C 所生产之薄预衬垫，而有机聚合物涂层仍受到溶剂浸湿并粘着以接触，以产生具有多重电容器芯片之溶剂湿润的电容器预制组件装置；
- E. 通过保持装置在环境温度和压力下 1 至 20 小时，由形成在步骤 D 中之匹配预衬垫和由堆叠电极之电容器预制组件装置除去有机溶剂，而后在约 80—250 °C 中加热，直到至少一种有机溶剂被基本上除去；和
- F. 形成具有有机聚合物密封边缘的电存储装置的干式预制组件。

本发明进一步提供一种用以生产能量存储装置之电极之改进方法，该方法包括以一多孔的高表面积金属氮化物或金属碳化物涂覆一薄金属导电基底。

附图的简要说明

通过参考下面的说明及附图，本发明的上述和其它特征以及实现这些特征的方法将变得更为清楚，发明本身也将得到更好地理解。

图 1 是根据本发明构成的一种干式能量存储装置的组件 10 透视图；

图 1A 是本发明的填充电解质的能量存储装置 10A 的透视图；

图 2 是图 1 的存储装置的沿线 2-2 的剖面图，它示出一个在存储装置内的可拆卸导电带 117A。

图2 A 是图1 的存储装置的沿线2 A - 2 A 的另一个剖面图;

图3 是图1 的组件的分解示意图, 其中描绘出三个电容芯片;

图4 是存储装置1 0 A 的制造工序的方框图;

图5 是带微凸头的多孔涂层的顶视图, 此涂层构成图1 - 4 的存储装置的一部分;

图6 是装置1 0 A 的一个电容性等效电路的示意图。

图7 是用来在本发明的能量存储装置的涂层上制造微凸头的丝网印刷方法的方框图;

图8 是在图7 的制造方法中使用的电极支架的透视图;

图9 是以照相制版方式制造本发明的微凸头的方法的方框图;

图1 0 是在照相制版之前向电极层压光致抗蚀剂的一对热辊的等角视图;

图1 1 是置于图1 0 的光致抗蚀剂上方的掩模的等角视图;

图1 2 是一个等角视图, 它示出图1 0 和1 1 的光致抗蚀剂的未保护部分的曝光情况;

图1 3 是沿图3 的线1 3 - 1 3 截取的构成能量存储装置的一部分的电极的剖视图;

图1 4 是在导电衬底上形成一个电容器芯片的具有大表面面积多孔涂层的两个双极型电极剖面图;

图1 5 是在浸渍涂覆工艺中用于固定薄支撑材料的框架的示意图; 以及

图1 5 A 是图1 5 的框架中使用的线的示意图。

优选实施例的详细描述

定义

下列术语的定义不是专用的:

“带”是指在制造干式组件的方法中所用的薄材料带。在初始加热后, 除去此带形成孔的填充部分。该带通常是薄的, 在约0.05至10密耳之间, 优选在移0.1至8密耳之间, 宽度在约1至50密耳之间, 优选在约10至25密耳之间。

“导电支撑材料”是指任何一种导电金属或金属合金、导电聚合物、导电陶瓷、导电玻璃、或它们的组合。金属和金属合金最好用于制造基体部件。优选的金属包括, 例如, 列作下列第二导电材料之下列优选金属氧化物。支撑材料应具有大于约 10^{-4} s / cm (西门子/ 厘米) 的电导率。

“第二导电材料” (具有大的表面面积) 是指多孔电极涂层, 在支撑材料各侧它们可以是相同的也可以是不同的成份。本发明的优选金属氧化物包括独立地从下列材料中选择的那些金属的氧化物: 锡、铅、钒、钛、钇、钽、铈、钕、铈、铁、钴、镍、铜、钼、铌、铬、锰、镧或镧系金属或其合金或其组合物, 并且为提高电导率可能含有象钙这样的添加物。

“电解质”是指离子性导电的含水或无水溶液或材料, 它能使干式组件被充电。

“Cab - O - Sil[®]”是指可以从Illinois州Tuscola的Cabot Corporation获得的硅石填充物。有多种尺寸供选择。

“环氧树脂”是指掺有特定固化剂, 通常是聚胺的环氧树脂产品的常规定义, 或混合有聚胺固化剂的聚环氧化物树脂。

MYLAR[®]是指Wilmington Delaware的Dupont, Inc生产的聚对苯二甲酸乙酯的聚酯材料, 聚酯通常可以用厚度很薄的形式大批供应。

“金属氧化物”是指任何一种导电金属氧化物。

“混合金属氧化物”是指由两种或多种金属氧化物组成的导电氧化物混合物，选择性地混合有非导电化合物。

“光致抗蚀剂”是任一种光固化材料，通常是环氧化物或丙烯酸酯或它们的组合物。

“C o n f o r M A S K”是一种可从C a l i f o r n i a 州T u s t - i n 的 D y n a c h e m 购到的负性光聚合物。此聚合物应在50%或更低的相对湿度下使用。

能量存储装置的干式预制组件

参照附图，尤其是图1，2和3，这里示出了根据本发明构成的能量存储装置的干式预制组件10。该能量存储装置首先装配成干式预制组件10。在水溶液或非水溶液电解质充填所述的各电容器芯片之后，外表面被密封（熔合）（例如，热，UV）以形成装置10A，该装置尔后被充电。

该装置预制组件10一般包括多个电容器芯片，如电容器芯片110，112和114，它们根据本发明的教导来形成、制备和叠置。图1A示出了由12个层叠的电容器芯片形成的电存储装置预制组件10A的装配后的示意图。不过，应当理解，对于本领域的技术人员来说，在阅读了此说明书后，可采用任何不同数目的电容器芯片。

为描绘简便起见，图3是预制组件10的分解示意图，它仅示出3个典型的电容器芯片110，112和114。这些电容器芯片具有大体上相同的设计和构造，因此仅参照图2、2A、3和13，对电容器芯片114和112进行详细描述。

电容器芯片114包括第一导电外极或端面板111A和第二内导电双极型电极111B。电极111A和111B在边缘处借助两个介电的或电绝缘衬垫层121和123隔开。

当第一和第二电极111A和111B、绝缘衬垫层121和123、以及导电多孔材料（氧化物）层119和120粘连在一起形成电容器芯片114时，由这些元件形成一个中央空气填充间隙130（图2A）。当组件10可以使用时，用电解质（未示出）填充间隙130，以制成装置10A。

为此，一个示例性凹口或填充口1 2 2 示于图2 A 中，仅便于描绘之用，并该填充口形成于衬垫层1 2 1 和1 2 3 之间，以容许电解质充填间隙1 3 0。填充口1 2 2 由插在衬垫层1 2 1 和1 2 3 之间的薄片或带1 1 7 A，在熔合和粘结衬垫层1 2 1 和1 2 3 之前形成。当衬垫层1 2 1 和1 2 3 被加热时，带1 1 7 A 变为由回流的衬垫层材料围绕，这就使填充口1 2 2 的外形得以形成。这两个衬垫层变成熔融态的聚合物片，它覆盖活性导电涂层1 1 9 和1 2 0 的一个尽可能小区域。

金属氮化物——本领域已知之金属氮化物或混合金属氮化物，在本装置中可通过替换在本文描述的全部金属氧化物中的一部分或混合金属氧化物以储存能量。金属氮化物包括在周期表上的任何金属。

Mo_2N ——氮化钼 (Mo_2N) 和碳化钼 (Mo_2C) 陶瓷电极两者皆为超电容的优良实施方案。两种陶瓷都是导电的，且具有非常高的比表面积（例如 $> 100 \text{ m}^2/\text{g}$ ），例如介于 50 至 $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 之间，在水溶液电解质和非水溶液电解质中具有机械稳定性，化学稳定性以及电化学稳定性。 Mo_2N 电极的制备是首先在例如钛，钽，锆之金属薄膜或片上喷射 (MoCl_5 + 异丙醇) 前体的热解名蘸涂层热解水解产物，而后加热以升高温度至例如 250 至 350°C ，优选约 300°C ，约 1 至 20 小时，优选为 5 小时，以形成陶瓷氧化物，亦即 MoO_3 和 MoO_2 。在一恒温炉中，高表面积之陶瓷氧化物通过 MoO_3 或 MoO_2 和氨、 NH_3 在升高的温度下，如 $> 300^\circ\text{C}$ ，优选为 $300 - 500^\circ\text{C}$ ，反应约 $1 - 20$ 小时，优选为 5 小时，而转换成 Mo_2N 。除了 NH_3 外，还可使用 $\text{N}_2 + \text{H}_2$ 混合气体作为反应物用以氧化物对氮化物之转换。

金属碳化物——本领域中已知的金属碳化物或混合金属碳化物，在本电能存储装置中可通过替换在本文描述的全部金属氧化物中的一部分或混合金属氧化物以存储能量。金属碳化物包括周期表上之任何金属。

金属碳化物的制备是通过采用上述金属氮化物之方法。例如 MoO_2 ——以一氧化碳 CO 代替 NH_3 ，而可产生碳化钼。

现在更详细地研究电极1 1 1 A 和1 1 1 B，制造这些电极的方法将在后面描述。电极1 1 1 A 和1 1 1 B 之间的一个不同点是，电极1 1 1 A 可选择地包括一个接头片1 6 0 A，以便连接至电源（未示出）。

电极1 1 1 A和1 1 1 B之间的另一个可选择的区别在于,电极1 1 1 A包括一个多孔导电涂层1 1 9,它淀积在支撑材料或结构1 1 6上,而双极型电极1 1 1 B包括两个多孔涂层1 2 0和1 3 1,它们淀积在支撑材料或结构1 1 8的任一侧或两侧。因此,电极1 1 1 B是一个真正的双极型电极。应当理解,优选电极1 1 1 A的两侧均涂覆多孔导电层。

电极1 1 1 A和1 1 1 B之间的再一个选择性区别在于支撑结构1 1 6和1 1 8的刚性。作为外端面板的电极1 1 1 A最好具有一个更为刚性的结构,以便它能给予能量存储装置1 0 A的整体结构以足够的刚性。电极1 1 1 B和其它相似的内电极不必具有象外电极1 1 1 A那样的刚性。尽管如此,当装置1 0 A较大时,需要辅助的支撑结构,因此内电极即1 1 1 B被用作辅助支撑结构。在这种情况下,希望内电极即1 1 1 B刚性化。

结果,支撑材料1 1 6比支撑材料1 1 8通常要厚。在此优选实施方案中,支撑材料1 1 6具有约1 0密耳(0.0254cm)的厚度,而支撑材料1 1 8具有约1密耳(0.00254cm)的厚度,其它值也是可以选择的。

在不脱离本发明的范围的情况下,电极1 1 1 A、1 1 1 B和存储装置1 0 A的其余电极的尺寸根据所希望的应用确定。例如,在一种应用中,装置1 0 A是小型的,例如用于心脏起搏器。而在另一种应用中,装置的整个体积是1立方米或更大,例如用于机动车辆。电极的尺寸决定存储装置1 0 A的总电容量。

在一个优选实施方案中,电极即1 1 1 A和1 1 1 B是矩形的。不过,这些电极和相应预制组件1 0也可各种其它形状,例如圆形、方形等。组件1 0的一个重要特征是其设计的适应性,这使它能用于各种应用中。

现在更详细地研究涂层1 1 9和1 2 0,形成这些涂层的方法将在以后描述。在此优选实施方案中,涂层1 1 9包括多个微凸头,而涂层1 2 0不包括这种微凸头。不过,应当理解,在不脱离本发明的范围的情况下,涂层1 2 0可选择与涂层1 1 9相似的设计。

图5是涂层1 1 9的顶视平面图,它包括一个微凸头阵列,并且是被淀积在支撑材料1 1 6的内面或平坦侧面上。涂层1 1 9是具有大表面面积的多孔结构的、导电的和较薄的。阵列包括两组微凸头。第一组包括多个圆周形微凸头1 2 5,第二组包括多个位于中央的微凸头1 2 7。

在此优选实施方案中,圆周形凸头1 2 5和中央凸头1 2 7具有相似的设计

结构，并大致呈半球形。不过，其它形状，例如矩形（如图5 所描述之凸头1 2 5），也属于本发明的范围。每个凸头1 2 5 或1 2 7 的直径约为6 密耳（0 . 0 1 5 2 4 c m）。装置1 0 的不同应用可能要求微凸头1 2 5 或1 2 7 具有不同设计结构。圆周形微凸头1 2 5 的中心-中心间隔约为2 0 密耳（0 . 0 5 0 8 c m），而中央微凸头1 2 7 的中心-中心间隔约为4 0 密耳（0 . 1 0 1 6 c m）。

圆周形微凸头1 2 5 具有较高密度的一个原因是防止边缘短路。中央微凸头1 2 7 具有较低密度的一个原因是在电极1 1 1 A 和1 1 1 B 之间形成隔离，同时电极表面带有极小的掩模。为此，容许衬垫层1 2 1 覆盖微凸头1 2 5 的至少一部分，但最好不覆盖微凸头1 2 7 。

圆周形微凸头1 2 5 沿涂层1 1 9 的外周缘相邻设置。但本领域的技术人员应当理解，根据装置1 0 的尺寸和应用，可以增加排数。中央微凸头1 2 7 以阵列布局相似地相邻设置于涂层1 1 9 的中心部分1 3 2 内。如图5 所示，中央微凸头1 2 7 由圆周形微凸头1 2 5 围绕。

微凸头1 2 5 和1 2 7 形成于涂层1 1 9 上，以给第一和第二电极1 1 1 A 和1 1 1 B 提供附加的结构支撑，以防止由于该电极的弯曲或压陷而造成的电接触。

图5 进一步示出，涂层1 1 9 还包括多个间隔即1 3 3 A -1 3 3 G，带，即1 1 7 A 设置于此间隔中，以最终形成填充口即1 2 2。正如针对大电极尺寸所绘出的，带仅部分延伸至中心部分1 3 2。对于小电极尺寸，带横跨电极表面，且其两端向相对侧伸出，从而同时形成填充口1 3 3 C 和1 3 3 D。在这种情况下，带的宽度小于中央微凸头1 2 7 之间的间隔。不过带大于圆周形微凸头1 2 5 间的中心-中心间隔，以防止周边微凸头挤压该带，并防止其移出，将在带设置处的周边微凸头的间隔增大。此外，带的宽度可类似于圆周形微凸头间隔，并且在微凸头图形中不必进行调整。

现在研究涂层1 2 0，它起到与涂层1 1 9 相似的功能，并被淀积在电极1 1 1 B 的面对第一电极1 1 1 A 的内侧的一侧面上。在此优选实施方案中，涂层1 2 0 不包括微凸头。在预制组件1 0 的另一实施方案中，涂层1 1 9 和1 2 0 具有相似结构，并包括微凸头层。

现在研究衬垫层1 2 1 和1 2 3，制造这些衬垫层的方法将在后面描述。衬

垫层1 2 1 和1 2 3 通常是相同的, 并以彼此重合 (相邻且叠置) 的方式排列。为简便起见, 仅对衬垫层1 2 1 进行详细描述。衬垫层1 2 1 包括一个边缘的圆周部分和一个空心中央部分。

在此优选实施方案中, 带1 1 7 A 或其部分位于衬垫层1 2 1 和1 2 3 之间, 并穿越衬垫层的空心部分, 而且伸至周边部分之外。在另一实施方案中, 带不穿越衬垫层的中央部分, 只有带的一部分夹置于这些衬垫层之间, 并伸过衬垫层一侧面的两边缘。

现回到图1, 2, 2 A 和3, 对下一个相邻电容器芯片1 1 2 进行简单描述。电容器芯片1 1 2 在设计和构造方面与电容器芯片1 1 4 大致相同。电容器芯片1 1 2 包括作为第一电极的双极型电极1 1 1 B 和第二双极型电极1 1 1 C。电极1 1 1 B 和1 1 1 C 基本相同, 并按相互对正方式彼此隔开。

与涂层1 1 9 相同的多孔涂层1 3 1 淀积在支撑材料1 1 8 的面对电极1 1 1 C 的表面上。与涂层1 2 0 相似的涂层1 3 3 淀积在支撑材料或结构1 4 0 上, 它构成电极1 1 1 C 的一部分。

电容器芯片1 1 2 还包括两个衬垫层1 3 5 和1 3 7, 它们彼此相同并与电容器芯片1 1 4 的衬垫层1 2 1 和1 2 3 相同。带1 1 7 B 在衬垫层1 3 5 和1 3 7 之间形成填充口1 4 2。

电容器芯片1 1 0 与电容器芯片1 1 4 基本相同, 并包括第一双极型电极1 1 1 Y、第二电极1 1 1 Z、两个衬垫层1 5 7 和1 5 9、带1 1 7 C、接头片1 6 0 和填充口1 6 2。应注意图3 的一个3 - 电容器的芯片装置中, 内电极1 1 1 Y 与电极1 1 1 C 是等效的。

现转到图6, 这里绘出一个代表装置1 0 A 并一般与装置1 0 A 具有等效功能的电容性等效电路2 0 0。此电路2 0 0 将电容器芯片1 1 4 表示为两个电容C 1 和C 2, 将电容器芯片1 1 2 表示为两个电容C 3 和C 4; 将电容器芯片1 1 0 表示为两个电容C 5 和C 6。结果, 对于每一个电容器芯片而言, 装置1 0 大致等效于一组与两个电容器串联的电容器。

多孔导电涂层1 1 9 与电容器芯片1 1 4 内的离子性导电介质 (未示出) 结合构成电容器C 1。此离子性导电介质与涂层1 2 0 构成电容器C 2。涂层1 3 1 与电容器芯片1 1 2 内的离子性导电介质构成电容器C 3。电容器芯片1 1 2

内的离子性导电介质与涂层1 3 3 构成电容器C 4 。相似地, 电容器芯片1 1 0 由两个容器C 5 和C 6 表示。

本发明的一个重要方面是能量存储装置的双极型结构。采用单电极, 如电极1 1 1 B, 形成两反向并联 (b a c k - t o - b a c k) 电容器, 如电容器C 2 和C 3 , 从而形成一个双极型电极B 。这种设计显著地降低了装置1 0 A 的总体尺寸。

尽管不想受到理论约束, 但对于分子级的电容性能量存储装置的工作情况的解释会有助于理解带电双层的巨大价值。为简便起见, 为描述图1 4 , 用图3 作参考, 其中采用了相同参考数字 (且多孔材料为混合金属氧化物) 。

图1 4 是支撑结构1 1 8 、1 4 0 A 和导电涂层 (1 2 0 、1 3 1 、1 3 3 、1 3 3 B) 的放大的边缘的剖面示意图。

被描绘的中心支撑结构1 8 8 为金属的, 但它可以是任一种导电的并为涂层提供支撑的材料。具有大表面面积的多孔涂层提供了用于能量存储的结构和几何形状。正如从图1 4 中所看到的, 层1 2 0 等具有带许多裂隙、微孔和间隙孔的非连续表面, 它们形成了大表面面积。

因此, 多孔涂层1 2 0 和1 3 1 被涂覆在支撑结构1 1 8 上而形成双极型电极1 1 1 B, 涂层1 3 3 和1 3 3 B 则被涂覆在支撑结构1 4 0 上而形成双极型电极1 1 1 C 。在预制组件1 0 装配后, 拉带被除去, 形成填充口, 并且预制组件1 0 由电解质1 9 0 填充, 尔后填充口即1 7 7 D 被密封, 从而形成了装置1 0 A 。

随后装置1 0 A 被充电, 同时产生下列结果:

涂层1 2 0 变成带负电的。导电支撑结构1 1 8 相应地传输电子。因此, 多孔涂层1 3 1 变成带正电的。离子性导电的电解质离子相应地调节以平衡涂层中的电荷。在电极 - 电解质界面上便形成一个双电层 , 它构成电路2 0 0 中的各个单个电容。因此, 涂层1 3 3 的表面变成带负电的, 而涂层1 3 3 B 的表面变成带正电的。由于多孔大表面面积氧化物容许电极的有效表面积变得很大, 因此该装置的相应的电存储能力急剧增强。

本发明的电容由多重电极组装, 各电极为一薄金属基底, 其通常涂覆以脆性

的导电氧化物涂层。氧化物涂层包含具有大的中间颗粒裂痕之多孔颗粒。本发明之热塑性材料和它们的使用方法和一些单元中并未完全密封在沿着电极边缘之边界之涂层中的这些裂痕。结果，在每个热塑密封装置封套内之液态电解质经常渗入电极之边缘，而因此在一段时间之后或测试状况下会引起介于相邻电容器芯片间之电短路。此种漏电严重的将影响电存储装置（例如电容）之效能，可靠度和寿命。

本发明之另一目的在于消除能量存储装置之化学和电泄漏问题以改善其可靠度和寿命。

另一实施方案说明通过使用K R A T O N[®]作为电极边缘密封和衬垫层材料，可对电绝缘和密封电容器芯片产生重大的改进。其它的实施方案包括下列所述，但非用以限制：

- 1、具有其它溶剂或聚合可溶添加物之修改型K R A T O N；
- 2、以溶剂，分散或悬浮形式的其它的塑料材料；
- 3、溶解在溶剂中，例如：乙二醇，醋酸丁酯，或丁基溶纤剂乙酸酯（b u t y l c e l l o s o l v e a c e t a t e）或其组合物中的液态光致抗蚀剂；
- 4、可溶解以形成所需粘度之溶液的环氧树脂或树脂；
- 5、可通过电解装置，例如电泳沉积的分散型聚合材料；
- 6、具有或无聚合物添加用以填充裂痕和使边缘绝缘的电绝缘氧化物涂层；
- 7、通过用激光加热氧化物层且使用或未使用添加材料以热在涂层中降低裂痕和孔。

其它K R A T O N[®]之应用或材料溶液为：

- 1、改进在电极上之氧化物涂层之整体性和附着性。此种改进乃是通过通过对电极的全部表面涂覆在有机溶剂中，特别是稀释溶液中的K R A T O N之薄层而完成；

2、在以电解质充填后，以液态K R A T O N[®]溶液密封电容装置之填充口；

3、应用具有适当粘度之K R A T O N[®]溶液，而使该溶液分散成一图样作为介于电极或，如果必要，允许空气组件的衬垫层间之绝缘分隔物。

亦可完成湿式组件，其中不需要填充口。弹性体聚合物在压力下作为密封O形环。在使外部表面干燥后，整个的完成单元沿着周边密封，即，使用环氧树脂或K R A T O N[®]溶液射出成型。

制造能量存储装置的方法

参照图1 - 5，对于制造能量存储装置1 0 A的预制单元1 0的优选方法总体上做如下说明：

(A) 支撑材料制备

支撑材料可通过各种常规的酸浸洗或清洗工艺进行选择性的蚀刻或清洗。支撑材料为任何导电材料，如碳、陶瓷、金属、合金等，其具有约0 . 0 1 至1 0 0 密耳之间的厚度。优选使用的厚度为约0 . 1 至5 0 密耳，更优选为约1 至1 0 密耳。

在某些实验中，如果金属表面未蚀刻，它是很平滑的。平滑的表面有时会导致多孔涂层的不充分粘着。蚀刻可形成适当粗糙的表面。

1、湿法蚀刻：一种优选工艺是使金属支撑与含水的无机强酸接触，例如，硫酸、盐酸、氢氟酸、硝酸、高氯酸或它们的组合物。蚀刻通常在5 0 至9 5 ° C（最好为7 5 ° C）的高温下进行约0 . 1 至5 小时（最好为0 . 5 小时），接着用水漂洗。室温酸蚀刻是可能的。也可采用碱蚀刻或有机（草酸）蚀刻。

2、干法蚀刻：粗糙的支撑表面可通过溅射、等离子体处理、和/或离子研磨获得。一种优选工艺是A r R F（氩气射频）溅射蚀刻，蚀刻条件是0 . 0 0 1 - 1 t o r r 的压强、约1 K e V 的能量和1 3 . 5 M H z 的频率。通常，采用0 . 1 - 1 0 w a t t s / c m² 的功率密度在约1 - 6 0 分钟的时间内进行清洗和使表面粗糙。另一种工艺是在0 . 1 - 3 0 t o r r 的压强下用反应气体对支撑材料进行1 - 6 0 分钟的等离子体蚀刻，反应气体为，例如，氧、四氟化

碳、和/或六氟化硫。

3、电化学蚀刻：弄糙的表面可通过在氯化物或氟化物溶液中的电化学氧化处理获得。

(B) 支撑材料的涂层

此涂层（例如氧化物）是多孔的并且主要是由微孔（直径 <1.7 埃）组成。在表面上存在 $0.1 - 1 \mu\text{m}$ 宽的大裂隙，它们的深度与涂层厚度相当。不过，99%以上的表面积是由这些微孔形成的。这些微孔的平均直径在 $6 - 12$ 埃范围内。

在各种后处理之后，孔结构可改变，以增大平均孔尺寸。例如，蒸汽后处理形成双峰孔分布。除微孔外，形成了具有约 3.5 埃的直径的间隙孔（直径 $<1.7 - 10000$ 埃）的窄区分布。这些处理后的电极涂层的表面积的85 - 95%是由微孔结构形成的。

采用其它电极构造方法方法，这种孔尺寸分布可以改变。有效的高涂层表面积为作为单块的电极的投影表面积的 $1,000$ 至 $10,000$ 至 $100,000$ 倍。用热解温度和/或高温水处理来控制孔的尺寸，分布和表面积。此外采用表面活性剂增加涂层溶液中的晶子或其它组织结构，可使平均孔尺寸增加到约 $100 - 200$ 埃，而且只有5 - 10%的表面积源于微孔。因此涂层的有效的大表面面积比电极的设计表面积大 $1,000$ 至 $100,000$ 倍。

如图1.3所示，电极1.1.1 A包括多孔导电涂层1.1.9，它形成于支撑材料1.1.6的至少一个表面。支撑材料1.1.6是导电的，并具有足够的刚性，以支撑涂层1.1.9并给装置1.0以足够强的结构刚性。

本发明特征主要由于下述之新颖构造。超电容器以下列方式在所有电能存储装置中独特地形成。

其具有：

比任何已知电池大 100 倍的功率密度：

比常规电容大 50 倍的能量密度：

和已知电池的充电需以小时计相比，其充电和放电率小于1 秒；

与常规电池的使用寿命为1 0 0 0 数量级的充电/ 放电循环相反，其使用寿命为3 0 0 , 0 0 0 数量级充电/ 放电循环；

与常规电池的电压小于2 伏相比，其电压为1 . 0 至数百伏；如，常规铝酸电池为1 2 伏，而本发明的新型装置可构造成任何实用的构型，尺寸或形状。

特别是通过构造方法学和对所需的结合用于达到所需效能的特点的总和，本发明的独特组合增强了其效能。

本发明的一个目标是优化装置1 0 的能量密度和功率密度。此目标是通过减小支撑材料1 1 6 的厚度和使涂层1 1 9 的表面积最大化来实现的。装置1 0 的功率密度进一步通过维持低电阻使之最优化。

涂层1 1 9 的表面积用本领域公知的B E T 方法确定。表示涂层1 1 9 的表面最佳化的表面增加率根据下式确定：

$$\text{表面增加率} = (\text{B E T 表面积} / \text{设计表面积})$$

在本发明中，表面增大率可达1 0 , 0 0 0 至1 0 0 , 1 0 0 , 通常大于5 0 。

涂层1 1 9 是多孔的，其孔隙率在约5 % 到9 5 % 的范围内。对于有效的能量存储而言，典型的孔隙率范围为约2 0 % 至2 5 % 。多孔涂层厚度在约1 至1 2 0 0 微米，优选在约5 至5 0 微米之间。

在常规的双电层电容器中，主要装置电阻源于碳涂层。在本发明中，装置电阻主要源于电解质，电解质具有比多孔导电涂层更高的电阻。

当预制组件1 0 填充电解质后，它就可以被充电而变成装置1 0 A 。对于电解质而言，主要标准是它是离子性导电的并具有双极型特性。电极和电解质之间的边界或界面区在本领域被称作“双电层”，并用于描述此区域的电荷排列。双电层理论的更详细的描述记载于B o c k r i s 等人的“现代电化学 (M o d e r n E l e c t r o c h e m i s t r y) ” 第2 卷第六次印刷本第7 章 (1 9 7 7 年) 。

涂层的表面积影响装置10 A的电容量。如果(例如)表面增大系数为1000至20000,并且双电层电容量密度为每厘米²的界面表面积(即BET表面积)大约10至500微法,那么可获得大约每厘米²电极的投影表面积0.1至10法拉的表面增大电容量密度。虽然具有本发明范围内的任何表面增加率的涂层都可使用,但由于电容密度的增加,较大的表面积涂层是更为优选的。具有约10至1000 m²/cc的表面积的涂层是优选的,优选值在约20至200 m²/cc,更优选的为约100 m²/cc。

尽管在此说明了双电层理论,但应当理解,其它理论或模式,如质子注入模式,也是可以选用的,而不偏离本发明的范围。进一步地,可由本领域熟练人员对实际的表面积孔隙率和涂层厚度进行调整和修正,使本发明达到并完成本发明的目的。

大表面积(多孔)导电涂层材料被涂覆到支撑材料上。

1、溶液方法:多孔涂层材料可以来自于溶液或溶胶-凝胶组成中的各种反应原料化合物形成。这些原料化合物成分的多种应用方法均是可行的,而限于下述方法。固化、水解和/或热解工艺通常用于在支撑材料上形成涂层。金属盐的热解通常在受控气氛(氮所、氧气、水、和/或其它惰性和氧化性气体)下借助炉具或红外源来进行。

(a) 浸渍涂覆:电极或支撑结构被浸渍于溶液或溶胶-凝胶,用原料化合物涂层覆盖支撑结构,并接着用热解法或其它方法固化。此工艺可重复,以增加涂层厚度。优选,将支撑材料浸渍于金属氯化物/酒精溶液中,并接着在5-100%的氧气氛中约250至500°C的温度下热解处理5-20分钟。

重复此工艺,直至得到所希望的涂层重量。最终的热解处理是在250至450°C下进行1-10小时。典型值约为1-30 mg/cm²的涂层淀积于支撑材料上,以获得每平方厘米电极截面积约1-10 F的电容量密度。另一种方法是,用钨、硅、钛和/或其它金属的氧化物制备溶胶-凝胶溶液,并按上述方法涂覆支撑材料。通过调整pH值、水浓度、溶剂和/或如草酸、甲酰胺和/或表面活性剂这样的添加物的含量,可调节涂层的放电的频率特性。

在热解步骤中可采用较高的相对湿度,以便在较低温度下实现原材料向氧化物的转变。一种方法是不控制湿度在约300°C进行热解。但是,一个附加的

方法是在约350 °C 或低于350 °C 的温度下进行热解的过程中, 维持约50 % 以上的相对温度。

浸渍涂覆薄的(例如1 密耳) 支撑结构的一种优选方法是, 采用一个线状框架结构300 来保持支撑材料118 于绷紧状态(图15 和15A)

线状框架结构300 包括至少两根线301 和301A, 它们的长度大于支撑材料118 的宽度。每根线301 和301A 包括一单独的线段, 此线段在其各端紧密卷绕约360 ° 而形成两个圈302 和303。这两个圈如此卷绕, 即, 其端头在此线平面之上的约1 cm 处。圈302 和303 分别穿过支撑材料中的孔304 和305 设置。孔304 和305 位于支撑材料的相邻侧面的两个角上。

另外两根线301B 和301C 以相似方式装于支撑材料的其余两侧面, 以提供附加支撑。

(b) 喷涂: 涂覆溶液通过喷涂方法涂覆在支撑材料上, 并固化和选择性地重复, 用于增加涂层厚度。优选方法是, 在0 -150 °C 的温度下将涂覆溶液喷涂至衬底, 喷涂采用超声喷嘴或其它的喷嘴, 以约0.1 -5 ml / min 的流速, 在由氮、氧和/ 或其它反应性和惰性气体组成的载气中进行。涂覆特性由通过氧和其它反应性气体的分压强来控制。

(c) 滚涂: 采用滚涂方法涂覆原料化合物涂层, 然后固化并选择性地重复, 用于增加涂层厚度。这里可用上面描述的用于浸渍涂覆的涂料。

(d) 旋涂: 用现有技术中的旋涂方法涂覆原料化合物, 并选择性重复, 用于增加涂层厚度。

(e) 刮刀涂覆: 用刮刀涂覆方法涂覆原料化合物, 并选择性重复, 用于增加涂层厚度。

2、电泳淀积: 用电泳淀积技术在支撑材料上形成多孔涂层或原料化合物涂层, 并选择性重复, 用于增加涂层厚度。

3、化学汽相淀积: 用公知的化学汽相淀积技术形成多孔涂层或原料化合物涂层。

(c) 电极预处理

业已发现, 多种预处理 (调理) 或其组合对改进涂层的电特性 (例如, 电化学惰性、电导率、工作特性等) 是有益的。这些处理包括例如:

1、蒸汽可采用大气压下受控的高温水或蒸气处理来降低电流泄漏。在一个密闭容器中, 在150至325 °C之间, 在自生压力下, 被涂覆的电极与水饱和蒸汽接触1-6小时。

2、反应性气体: 在大致为室温至300 °C之间, 在减压或低压下, 被涂覆的电极与反应气体进行一次或多次接触, 反应性气体如氧气、臭氧、氢气、过氧化物气体、一氧化碳、一氧化二氮、二氧化氮、或一氧化氮。优选方法是, 在大致为室温至100 °C之间, 在0.1-2000 torr 压力下, 让被涂覆电极与含臭氧5-20 wt %的流动空气接触0.1-3小时。

3、超临界流体: 使被涂覆的电极与诸如二氧化碳、有机溶剂、和/或水之类的超临界流体接触。优选方法是, 通过首先升高压强而后升高温度来达到超临界条件, 用超临界水或二氧化碳处理0.1-5小时。

4、电化学: 被涂覆的电极置于硫酸电解液中, 并通过足以使氧化放出的阳极电流, 接着通以阴极电流。在一个实施方案中, 电极在0.5 M硫酸中通10 mA / cm² 电流约5分钟, 以产生氧气。电极随后被转接至阴极电流, 并驱使开路电位降回至约0.5 V - 0.75 V, 优选0.5至0.6, 且更优选约0.5 V (相对正常氢电极) 的有氢气释出电位。

5、反应性液体: 在约为室温至100 °C的温度下使被涂覆的电极与氧化性液体接触0.1-6小时, 所述之氧化性液体, 诸如过氧化氢、臭氧、亚砷、高锰酸钾、高氯酸钠、铬(VI)同位素和/或它们的组合物的水溶液。优选的方法是, 用10-100 mg / l 的臭氧水溶液, 在20-50 °C处理约0.5-2小时, 接着进行水冲洗。另一种方法是在铬酸盐或重铬酸盐溶液中处理被涂覆的电极。

(D) 电极间的隔离

为在电极间获得电绝缘和适当限定的间隔, 多种方法是可行的。该电极间隔通常为0.1至10密耳, 优选1至10密耳。这些间隔的使用使得较小厚度的

优选电绝缘隔离层可置于电极之间。这些隔离层内，例如，空气、多凸头，薄片材，可渗膜等。这些方法包括，例如：

1、微凸头：涂层1 1 9 和1 2 0 之间的隔离层1 2 5 和1 2 7 包括在电极的至少一侧表面上的一个小（在面积和高度方面）凸头的阵列，即1 2 5 和1 2 7。这些微凸头可由热固性材料、热塑性材料、弹性材料、陶瓷材料、或其它电绝缘材料构成。

形成这些微凸头的方法有下列几种，但不限于这几种方法：

(a) 丝网印刷法：微凸头通过常规的丝网印刷法被设置在电极表面上，正如后面在：“丝网印刷”标题下所详细描述的那样。在这种方法中可采用各种弹性材料、热塑性材料和光固化塑料。优选方法是采用耐酸的环氧或V I T O N[®]溶液。

(b) 化学汽相淀积法：微凸头还可通过透过一掩模淀积二氧化硅、二氧化钛和/或其它绝缘氧化物或材料被设置于电极表面上。

(c) 光刻法：微凸头也可通过光刻法制成，正如后面在“微凸头的光刻制造”标题下所详细描述的那样。

2、物理性薄隔离层：电极间的隔离板是薄的、实质上为开放结构材料，例如玻璃。优选材料是可从位于新泽西州的C l i f t o n 的W h a t m a n P a p e r , L t d 购得的0 . 0 0 1 - 0 . 0 0 5 英寸 (0 . 0 0 2 5 4 - 0 . 0 1 2 7 0 c m) 厚的多孔玻璃片。

3、注塑隔离层：多孔材料之间的隔离层还可通过注塑一层薄的、实质上为开放结构的薄膜得到，例如N A F I O N[®]、聚砜，或各种气体和溶胶一凝胶。

4、空气隔离：电极之间的隔离层为空气隙，它尔后由无水或含水电解质填充。

(E) 加衬垫

用作为在活性电极表面边缘处的衬垫层，例如衬垫层1 2 1、1 2 3、1 3 5、1 3 7、1 5 7 和1 5 9 的材料包括任何一种在电/ 化学环境和加工条件下

稳定的有机聚合物。合适的聚合物包括，例如，聚酰亚胺、TEFZEL[®]、聚乙烯（高和低密度）、聚丙烯、其它聚烯烃、聚砜、KRATON[®]其它氟化的或部分氟化的聚合物或它们的组合。衬垫层可通过丝网印刷方法周边边缘浸渍和聚合物溶液中或其它方法形成，作为预成型材料。

本发明的电容由多重电极组装，该电极为一薄（金属）基底，其通常被薄薄地涂覆以易碎的导电氧化物涂层。氧化物涂层包含具有大的中间颗粒裂痕的多孔颗粒。本发明之热塑性材料和它们的使用在一些单元中并未完全密封在沿着电极边缘之周界之涂层中的这些裂痕。结果，在每个热塑密封装置中之液态电解质在一段时间之后或在测试条件下经常渗入电极之边缘，引起介于相邻电容器芯片间的电短路。这种漏电严重的将影响电存储装置（例如电容）的效能，可靠度和寿命。典型的衬垫层工值介于约0.1和20密耳之间，最好介于约1和10密耳。衬垫层之边界边缘宽度介于约0.001和1英寸之间，优选介于约0.01和0.5英寸之间，其决定最终的电极面积，尺寸和形状。拉带（片）比电极隔离物薄，电极分隔物通常具有约0.05至10密耳之厚度（或直径）（其依照电极之间的间隔而定），而如果其不为圆形，则具有约1至50密耳宽度。

(F) 用于填充口的带

用于形成填充口，例如填充口122和142的带（117A、117B和117C）是任何一种具有某些特殊性能的适用材料，例如，它不同于衬垫层材料，它具有比衬垫层材料更高的熔化温度（ T_m ），如约高5至200℃，并且在本文所描述的加热条件下，它不会熔化、流动或粘连至衬垫层材料。通常采用玻璃、金属、陶瓷、和有机聚合物或它们的组合。

(G) 叠置

叠置结构是由这样构成的，开始放一个端面板，尔后是交替排列衬垫层材料、带、电极、衬垫材料、带电极，直至形成所希望的电容器芯片数，最后以放置第二端面板结束，并可选择一衬垫材料层位于叠置结构的顶部外侧。

(H) 装配（加热和冷却）

在低压下加热叠置结构，使衬垫层材料回流，将电极材料的周边粘结和密封至叠置结构中的相邻电极；由此形成相互绝缘的电容器芯片和一个装配好的叠置组件。这是在惰性气氛下完成的。

(a) 用射频感应加热法 (R F I H) 加热叠置结构, 使衬垫层材料回流。

(b) 用辐射加热 (R H) 法均匀加热叠置结构, 使衬垫层材料回流。优选方法是用 $0.5 - 10 \text{ Watts/cm}^2$ 的 $1 - 100 \mu\text{m}$ 辐射加热 $1 - 20$ 分钟。

(c) 采用在炉中选择性地在惰性气氛中的传导和/ 或对流加热法来加热叠置结构, 使衬垫层材料回流。

(I) 形成填充口

将带从装配好的组件上以机械方式拉出, 以形成每个电容器芯片具有至少一个填充口的干式预制组件。该产生的填充口具有带的尺寸, 通常其高度 (或尺寸) 在约 0.05 至 10 密耳, 宽度为在约 1 至 50 密耳。

(J) 后处理

1、对叠置结构或装配好的叠置结构或它们的组合进行多种后续的反应性气体处理, 对改善电极和所形成的装置的全部的和长期的电特性是有益的。这些处理包括在步骤 (H) 之前和/ 或步骤 (I) 之后, 用氢气、氧化氮、一氧化碳、氨气和其它还原气体或其组合, 在室温至衬垫层材料的熔化温度 T_m 之间, 在减压或低压下进行的处理。

2、在该领域的第二后处理通常在步骤 (F) 后调节电极的开路电位, 并在惰性气氛 (如, Ar , N_2) 下叠置该电极。上述的完成使用通过阴极电流而无氢气逸出。

(K) 干式预制组件的填充

干式预制组件要用离子性导电的含水或无水电解质填充。

优选电解质是约含 30% 的硫酸的水溶液, 因为它具有高电导率。以碳酸丙烯酯和碳酸乙烯酯为基础的无水电解质也可用来获得大于 1.2 V / 电容器芯片的电位。

用液态电解质填充干式预制组件的优选方法是，将预制组件放于操作室中，将操作室抽至低于1 托至1 微托 (microtorr)，优选约250 mtorr 至小于1 托，并注入电解质；由此使电解质通过填充口填充至电容器芯片的间隙。另一种方法是，可将预制组件置于电解质中并抽真空，从而除去电容器芯片的间隙中的气体并以电解质代之。

此外，也可采用非液态电解质（例如，固态和聚合物）。在回流前电极已涂覆电解质的情况下，不需要填充口。

(L) 填充口的密封

填充口是通过在开口上回流形成一层相同或不同的聚合辅助薄膜而密封的，从而形成密封的装置。这通常用感应加热器来进行，加热器局部加热覆盖填充口的薄膜。

(M) 烧入

通过按约4 mA/cm^2 的充电电流开始将装置充电至0.1 V / 电容器芯片促使装置完全充电。

(N) 测试

端接方法：有好几种方法可用于实现超电容器 (ultracapacitor) 顶端引出电极板的电连接，这些方法描述如下：

1、端面引出电极接头片 (160 和160 A)：

端面引出电极板 (111 A 和111 Z) 本身已被切成延伸超过正常衬垫层周边的形状。这些伸出部分容许安装线或带。典型情况下，伸出部分是一导电片，其上的所有涂覆材料（如氧化物）被除去得到裸露的支撑材料：5 密耳 (0.0127 cm) 厚的镍带点焊至此导电片上。

2、掺银环氧树脂

除去端面板的暴露上的涂层或只在一侧涂覆端面板。通过用导电的掺银环氧树脂粘结，使干净的镍箔或铜板电连接至曝露面。涂层（如，氧化物）存在也是

可以选择的。

3、接线头：带螺纹的金属螺母在涂覆前焊至厚金属板上。通过用螺栓实现与钛螺母的电连接。

4、压力接触：在装配成装置的叠置结构之前，除去端面板曝露侧面的涂层（如，氧化物），或仅在一侧涂覆端面板。反向溅射裸露的支撑材料，例如钛，以清洁表面，溅射时应慎重，不要使衬底过热。清洁的表面尔后用钛溅射，以铺设一清洁的粘结层，接着用金溅射。金用作低接触电阻表面，可通过加压或线粘合实现与此表面的电接触。

5、通过CVD或其它方法所进行的合适介质如铝、金、银等的外部淀积。

装置电阻是在1 KHz 条件下测量的。装置电容量是通过测量使装置完全充电所需的库仑数来确定的，充电电流约为每平方厘米电极面积4 mA。漏电流是按充电30 分钟后为维持完全充电所需的电流来测量的。

根据所希望的应用，这些装置可制成各种构形。通过调整装置电压、电容器芯片电压、电极面积和/ 或涂层厚度之间的关系，可构造出适于特定要求的装置结构。

对于每10 μm 厚的涂层，电极电容量密度 (C' ，单位为 F / cm^2) 约为 $1 \text{ F} / \text{cm}^2$ 。因此，为得到大的电容量要用较厚的涂层。装置电容量 (C) 等于电极电容量密度乘以电极面积 (A ，单位 cm^2) 再除以2 倍的电容器芯片数 (n) (等式1)。

漏电流 (i) 与电极面积 A' 成正比，而等效串联电阻 (ESR) 与电极面积成反比 (等式2)。漏导电流 (i) 的典型值为小于 $20 \mu\text{A} / \text{cm}^2$ 。

装置中电容器芯片的总数量 (n) 等于总装置电压 (V') 除以电容器芯片电压 (V) (等式3)。高达约1.2 V 的电容器芯片电压可采用含水电解质获得。

装置高度 (h) 取决于电容器芯片间隙 (h') 和支撑结构厚度 (h'')，由电容器芯片数量和以 cm 为单位的电极的电容量密度由等式4 确定。

装置的等效串联电阻 (ESR) 为电容器芯片数量 (n) 乘以电容器芯片间隙 (h') 乘以电解质的电阻率 (r) 乘以约为2 的常数除以面积A' 的函数 (等式5) 。

$$\text{等式1} \quad C = C' A / 2 n$$

$$\text{等式2} \quad i = A' a / ESR$$

$$\text{等式3} \quad n = V / V'$$

$$\text{等式4} \quad h / cm = (0.002 C' + h' + h'')$$

$$\text{等式5} \quad ESR \approx 2 n h' r / A'$$

通过研究电压、能量和电阻等必需条件，装置被构造成满足各种应用的需要。下列例子并不意味着受到任何限制：

对于电动车辆应用而言，采用100 KJ 至3 MJ 的装置。采用具有约100至10000 cm² 的电极面积的高电压 (约100 至1000 V) 的大能量 (1-5 F / cm²) 存储装置。

对于用于降低汽车冷起动发动的电热催化转换器应用而言，采用10至80 KJ 的装置。此装置大约为12 至50 V，并具有面积为100 至1000 cm² 的1-5 F / cm² 的电极。还可这样选择，由并联的几个装置来构成一个装置，以满足电气要求。

对于电震发生器应用而言，采用具有面积为0.5 至10 cm² 的1-3 F / cm² 的电极的约200 至400 V 的装置。

对于不间断电源应用而言，采用各种串/ 并联装置结构。

丝网印刷

现在研究丝网印刷方法250，参照图7 和8，方法250 主要用于在涂层表面上制备一系列微凸头125 和127，以在通常如电容器或电池之类的电存储装置中，并且尤其是在干式预制组件能量存储装置10 中用作间隙隔离层。

衬底优选是薄的金属电极材料，其由支撑材料，如钛、锆或其合金所构成，且在一侧或两侧上有涂层。衬底通常为薄金属板状，就象现有电容器中常用的那样。这一步骤可通过本文中所描述的方法或本领域中的常规方法来达成。

涂层对该装置来说是作为电荷存储区域的，且可以是多孔的。

除了用作双层电容器电极外，还可用作电池电极（例如铅酸用的铅）和电解电容器电极（例如氧化铝和钽）。

重要的是，相邻的被涂覆衬底或电极的平坦表面不能相互接触，并且是均匀隔离的。用环氧树脂微凸头实现所希望的均匀隔离。

样品支撑：被涂覆的薄的平坦衬底要被固定（或支撑），这样在衬底的平表面上，微凸头的形成是精密和准确的。对于薄电极片（0.1 至5 密耳）（0.00254 至0.0127 cm），尤其是约1 密耳（0.00254 cm）而言，电极支架275 尤为重要，如果对薄片抽高真空，在片中常会形成有害的凹痕，它会使最终装置的物理和电气性能产生显著的不希望的变化。

电极支架275 包括一个多孔陶瓷支架276，它是有益的，因为孔尺寸小至足以在抽至中等的或较高的真空时使凹痕不出现。在不使金属变形或不破坏涂层的条件下，陶瓷支架276 的平坦陶瓷表面必须与电极111B 的表面紧密接触。与多孔陶瓷同时使用的真空度至少2.5 英寸汞柱。真空度最好在约2.5 至30 英寸汞柱之间，尤其是2.6 至2.9 英寸汞柱。

另外，陶瓷衬底应与任一机械支架的表面齐平，以保证环氧树脂穿过丝网孔产生均匀突出。在这里齐平是指，支架表面与用于电存储的涂层表面之间没有明显差别，每6 英寸直线长的两个表面之间的差为±5 密尔（0.0127 cm）或更小。

电极支架275 还包括金属框架277，它也应尽可能的平坦，以便从电极一侧向另一侧形成均匀尺寸的凸头。

电极支架275 可从许多商业机构购到，例如C o l o r a d o 州的G o l d e n 的C e r a m i c o n D e s i g n s 。另外，样品支架276 可用商业上可得到的金属、合金或陶瓷制造。

通常, 形成一个5 英寸 (1 2 . 7 c m) ×7 英寸 (1 7 . 7 8 c m) 的被涂覆片状电极。

金属支架2 7 7 具有多个处于关键位置的定位销, 如三个定位销2 7 8 、2 7 9 和2 8 0 , 它们分别与相应的孔2 8 1 、2 8 2 和2 8 3 配合, 将电极1 1 1 B 校准和定座。孔2 8 1 、2 8 2 和2 8 3 通常尽可能靠近电极1 1 1 B 的周边, 以节省有用的电极表面。另一种方式是, 不采用校准孔, 定位销与电极边缘对准。

一个具有预定的开放图形的模片 (未示出) 铺设并固定在常规的丝网印刷架 (未示出) 中。丝网被除去。

将已混合的环氧成分和流体环氧树脂置于模版的表面上, 随后铺开, 以获得平坦的涂覆层。这可采用压力棒、刮棒或橡皮滚子完成。

一般说来, 恒定的温度和湿度对获得平坦涂层是重要的。

随后小心地取出模版, 在氧化物的表面上留下流体环氧树脂凸头。接着采用大气下1 0 0 至1 5 0 °C的快速加热或光照使环氧化物凸头固化。

然后将具有微凸头的电极与其它电极组合, 并按湿法或干法装配。如果采用干法, 在要充电前, 干式组件1 0 要填充电解质。

固化的环氧树脂不与最后用于制造具有多层电极的电容器的液态电解质反应是重要的。

固化的微凸头起到保持电极间均匀间隔的作用。

从这些教导中可明确知道, 下列情况是可能的:

因为支撑刚度会变化, 增大或减小衬底电极厚度将容许微凸头隔离空间的增大或减小。

可采用本领域中常用的其它热固性材料、热弹性材料、光固化环氧树脂或环氧树脂衍生物。

可采用其它的微凸头图形元件，例如方形、线状、十字形、等等。尤其是，边缘处的棒可增加机械支撑。

如果需要使可流动环氧树脂达到其粘度适于短时间印刷的温度，也可选择加热丝网。

紧接着进行可流动环氧树脂的丝网印刷的此加热步骤必要快速进行，因为环氧树脂的工作时间明显降低。

所制造的具有微凸头1 2 5 和1 2 7 的电存储装置作为电池、电容器或类似器件是有益的。

微凸头的光刻制造

本方法主要是采用光刻技术，在电极衬底的表面或合金上制造一系列微凸头，参照图1 0 、1 1 和1 2 。衬底通常为象现有电容器中常用的薄电极板形状。

光刻胶薄膜3 8 1 涂覆至电极1 1 1 A 的表面上，所述涂覆通过采用商业上可得到的Dy n a c h e m C o n f o r M A S K 薄膜涂覆器和型号为7 2 4 / 7 3 0 的Dy n a c h e m 真空涂覆器真空敷设，或通常让光刻胶薄膜3 8 1 和电极1 1 1 A 穿过一对加热的辊子3 8 4 和3 8 5 来实现。

曝光是采用标准的1 - 7 K W 紫外曝光光源实施的，例如汞蒸汽灯3 8 9 。

采用标准条件，例如0 . 5 - 1 . 0 % 的碳酸钠或碳酸钾单水化物，在显影罐或传送带式含水显影器 (A c o n v e y o r i z e d a q u e o u s d e v e l o p e r) 中，使C o n r o f M a s k 薄膜涂覆器显影。或者，显影后，可将带微凸头的电极在1 0 % 的稀硫酸溶液中进行中和处理。这可除去所有的不想要的未反应的薄膜，而留下粘至电极表面的反应后的微凸头。

为获得最佳的物理和电气工作特性，对所得到的材料进行最终的固化工艺处理，此固化工艺包括采用常规的紫外固化设备和对流空气炉的进行紫外照射和热处理。

将多个电极装配起来制成（例如）一个电容器，如上所述。微凸头实现所希

望的均匀隔离。

商业应用

作为主要的或辅助的电源, 和/ 或作为电容器, 能量存储装置1 0 A 具有多种应用。其规格为0 . 1 V 至1 0 0 0 0 0 V 或0 . 1 c m³ 至1 0⁶ c m³ , 典型电压范围包括在汽车和其它应用中的使用范围的组合。

这些应用中包括下列应用:

<u>汽车应用</u>	<u>典型电压范围</u>	<u>典型尺寸 (c m³)</u>
内胎和座椅减震器	1-100	1-1000
座椅取暖器	1-100	1-100
电子加热催化器	1-1000	1-1000000
电动汽车发动机	100-1000	100-1000000
混合式电动汽车发动机	1-1000	10-100000
内燃机/超电容发动机	1-1000	100-100000
电动换向器	1-1000	1-100
再生刹车/冲击吸收	1-1000	5-100
点灯和用电池点火	1-1000	2-100
点灯和仅维持点火	1-100	1-100

医学应用

心脏电震发生器	10-500	0.1-100
起搏器	1-300	0.1-300
神经激励器或类似装置	0.1-300	0.1-300
可植入式的和外用的装置	0.1-300	0.1-300
外科电动工具	10-700	1-10

<u>医学应用(续)</u>	<u>典型电压范围</u>	<u>典型尺寸 (cm³)</u>
流动监护设备	1-100	1-100
自动液体色谱分析	1-100	1-20
自动临床实验分析	1-100	1-20
计算机X射线断层(CT) 扫描器	1-1000	1-100
牙科设备	1-200	1-10
数字式射线照相设备	1-500	1-1000

电子外科设备	1-200	1-10
光导纤维	1-100	1-100
检查仪器	1-100	1-10
助听器	1-10	0.1-1.0
灌输装置	1-100	0.1-10
磁共振成像 (MRI)	1-1000	1-1000
核医学诊断设备	1-1000	1-100
电气式患者监护系统	1-200	1-100
呼吸治疗设备	1-500	1-100
外科用激光器	1-1000	1-1000
电气外科支撑系统	1-100	1-1000
超声夜断设备	1-100	1-100
<u>汽车发动机系统</u>		
换挡	1-1000	100-10000
高尔夫车	1-1000	100-10000
农具/火车或地铁	1-1000	100-100000
再生刹车	1-1000	1-100
<u>办公/商用电子应用</u>		
计算器	1-120	0.5-10
蜂窝式通讯	1-120	1-100
商用音响放大器	1-1000	1-10
商用闪光/频闪灯	1-1000	1-10
商用电动工具	1-1000	1-100
<u>办公/商用电子应用(续)</u>	典型电压范围	典型尺寸 (cm ³)
商用摄像机	1-120	1-10
计算机	1-120	1-10
复制器	1-120	1-10
口授指令录音设备	1-100	1-1000
电机	1-1000	1-1000
电子锁	1-120	1-10
电子合成器/PDAs	1-100	1-5
应急照明系统	1-440	1-1000
传真设备	1-120	1-10

麦克风	1-120	1-3
寻呼机	1-120	1-2
打印机	1-120	1-10
安全系统	1-120	1-100
透射式幻灯机	1-120	1-100
不间断电源	1-1000	1-100000
浪涌动防止器	1-1000	1-100000
无线网络	1-1000	1-1000

消费电子应用

音响系统

袖珍型/家用型	1-120	1-10
便携式录音机/CD	1-120	1-5
随身听/袖珍立体声机	1-120	1-5
CB无线电装置	1-120	1-10
HAM 无线电	1-120	1-100
凸轮式磁带回线自动记录器 (Camcorders)	1-120	1-10
家用卫星天线反射器	1-120	1-10
麦克风	1-120	1-3
监视器和阴极射线管	1-1000	1-100
闪光灯	1-1000	1-3

消费电子应用(续)

	典型应用范围	典型尺寸(cm ³)
接收器、传送器	1-1000	1-10
电话应答装置	1-120	1-5
蜂窝式无线电话	1-120	1-3
玩具和游戏机	1-120	1-10
电视设备	1-1000	1-10
家用型	1-1000	1-10
便携型	1-1000	1-10
盒式磁带录像机(VCRs)	1-120	1-10
视盘放像机	1-120	1-10
视频游戏机	1-120	1-10
表/钟	1-120	1-100

消费类家电应用

空气净化器	1-120	1-100
袋口密封器	1-500	1-100
搅拌器	1-120	1-10
全时钟(Clocks-Total)	1-120	1-100
报警器和控制台	1-120	1-10
咖啡磨	1-120	1-10
咖啡加工机	1-120	1-10
对流炉	1-1000	1-1000
爆玉米机	1-120	1-10
卷发烙铁/刷	1-120	1-5
深油炸锅	1-230	1-100
地毯	1-120	1-10
手电筒	1-100	1-10
地板擦光机	1-220	1-100
食品加工机	1-120	1-10
干发器	1-120	1-5
加热垫	1-120	1-5

消费类家电应用(续)

典型应用范围

典型尺寸(cm³)

家庭安全系统	1-120	1-100
熨斗	1-120	1-5
切割机	1-120	1-3
按摩器	1-120	1-5
混合器	1-120	1-5
微波炉	1-230	1-100
电动工具	1-230	1-100
安全系统	1-230	1-100
剃须刀	1-120	1-3
烟雾探测器	1-120	1-5
计时器	1-120	1-3
烤面包器/烘烤炉	1-120	1-5
牙刷(电动的)	1-120	1-3
汽化器	1-120	1-10
水断续器(water pulsator)	1-120	1-10
涡流器(便携式的)	1-120	1-100

主要家用消费器械

压实机	1-120	1-10
洗碗机	1-220	1-100
烘干机	1-120	1-100
冰柜	1-220	1-100
利用余热的多功能炉灶 (Ranges)	1-120	1-1000
冰箱	1-120	1-100
洗衣机	1-220	1-100
热水器	1-220	1-100

户外器械

杀虫器	1-120	1-10
室外烤架	1-120	1-100
电动割草机	1-220	1-100

<u>户外器械(续)</u>	典型电压范围	典型尺寸(cm³)
乘坐式割草机	1-1000	1-1000
乘坐式拖拉机	1-1000	1-10000
旋转耕作机 (rotary tiller)	1-1000	1-10000
扫雪机/鼓风机	1-220	1-1000
草地修剪器	1-220	1-100

其它应用

电动除冰机	1-1000	1-100
电子熔断器	1-1000	1-10
激光器	1-1000	1-100
相列雷达	1-1000	1-1000
远程喷灌器(rail gun)	1-1000	1-10000

对于特定应用而言，将多个装置串联和/ 或并联以用来达到所希望的性能。

干式预制组个的制造

下列例子仅用于描述和示范，它们不能被认为是以任何方式对发明的限制。

实施例1

干式预制组件的制造

(A) 涂覆方法

用35% HNO_3 / 1.5% HF 在60 °C对1密耳 (0.00254 cm) 的钛片进行5分钟蚀刻，由此制成支撑结构。端极板是5密耳 (0.0127 cm) 的钛。

氧化物涂层溶液是叔丁醇（试剂级）中含有0.2 M的三氯化钽三水合物和0.2 M的五氯化铌。

通过在环境条件下在溶液中浸渍，对蚀刻后的Ti进行浸涂。涂覆后的片浸入溶液保持约1秒然后取出。

每次涂覆后，在70 °C对氧化物干燥10分钟，在350 °C进行10分钟的热分解，然后取出冷却至室温，所有这一切均在环境气氛中进行。

重复浸涂步骤达10层涂层（或任何期望的数量），旋转Ti片以便交替浸入各面。厚度达10微米左右。

完全涂覆后的钛片在环境气氛中于350 °C进行3小时的最终退火。

(B) 电极预处理

在自身压力下，涂覆后的电极于密封容器中以280 °C下与饱和蒸汽接触3小时。

(C) 间隔

在电极的一面上丝网印刷成微凸头，如以下标题为：“丝网印刷”所详述的。环氧化合物是EP21AR，取自新泽西州Masterbond of Hackensack。

在空气中，环氧凸头在150℃固化4小时。接着把涂覆后的电极模压成期望的形状。

(D) 加衬垫

在电极具有微凸头的一侧，设置厚1.5密耳(0.00381cm)、宽30密耳(0.0762cm)的改性高密度聚乙烯(HDPE，在抗穿孔和粘合力方面改性)，其外围边界与电极相同，然后脉冲加热叠层。HDPE是PJX2242等级，取自伊利诺斯州Phillips-Joanna of Ladd。

(E) 带

设置一条厚0.9密耳(0.00229cm)、宽10密耳(0.0254cm)的带(在机器方向纵切的DuPont T²TEFZEL[®]膜90ZM)，横跨衬垫和电极表面的窄尺寸并在微凸头之间对准。带可定位于中心、中心左侧或中心右侧这三种位置之一。

在第一衬垫层上设置第二HDPE衬垫层把带夹在两层衬垫层之间。

对第二衬垫层进行脉冲加热使其与第一衬垫层粘合，并使带固定就位。

(F) 叠置

在非金属(陶瓷)上对准夹具由5密耳(0.0127cm)的端极板开始，叠置电极/微凸头/衬垫层/带/衬垫层组件，使组件达到期望的电容器芯片数量，最后并用5密耳(0.0127cm)的平滑端极板终止组件叠置，带设置在一个以三单元为重复周期按左、中、右交错定位的位置(端部透视)。光压通过一个陶瓷压板块施加在叠置组件的顶部，以使光压能在整个叠置组件上保持均匀的直线对准和接触。

(G) 回流

使用射频感应加热器(2.5kw)对叠置组件进行加热。在三次转动中把叠置组件设置在直径为3英寸(7.62cm)的线圈中心，并以设定功率的3

2 % 加热9 0 秒。使熔合的组件冷却至室温。

(H) 去除线带

小心地用机械方式拉线带的曝露端除去线带，留下敞开的填充孔。

实施例2

干式预制组件的另一种制法

(A) 涂覆方法

用5 0 % H C l 在7 5 °C对1 密耳 (0 . 0 0 2 5 4 c m) 的钛片进行3 0 分钟的蚀刻，由此制备成支撑结构。端极板是2 密耳 (0 . 0 0 5 0 8 c m) 的钛。

氧化物涂层溶液是在异丙醇（试剂级）中含有0 . 3 M的三氯化钨三水合物和0 . 2 M的五氯化钽。

通过在环境条件下在溶液中浸渍，对蚀刻后的T i 片进行浸涂。涂覆后的片浸入溶液保持约1 秒然后取出。

每次涂覆后，在环境气氛中7 0 °C下对氧化物干燥1 0 分钟，在每小时3 立方英寸的5 0 体积%氧和5 0 体积%的氮的气流中于3 3 0 °C下进行1 5 分钟的热分解，然后取出在环境气氛中冷却至室温。

重复浸涂步骤达3 0 层涂层（或任何期望的数量），旋转T i 片以便交替浸入各面。

完全涂覆后的钛片在上述条件下进行3 小时的最终退火。

(C) 间隔

在电极的一面上丝网印刷或V I T O N ^⑧微凸头，如以下标题“Ⅶ、丝网印刷”所详述的。

在空气中, VIATON 微凸头在150 °C固化30 分钟。接着把涂覆后的电极模压成期望的形状。

(D) 加衬垫

在电极两侧设置厚1.0 密耳 (0.00254 cm)、宽2.0 密耳 (0.0508 cm) 的改性高密度聚乙烯 (HDPE, 在抗穿孔和粘合力方面改性), 其外围边界与电极相同, 然后脉冲加热叠层至电极的两侧。HDPE 是PJX2242 等级, 取自Illinois 的Phillips-Joanna of Ladd。

(E) 带

设置一条直径为1 密耳 (0.00254 cm) 涂覆TEFLON[®]的钨线的带, 横穿衬垫层和电极表面的窄尺寸并在微凸头之间对准。带可定位于中心、中心左侧或中心右侧这三种位置之一。

(F) 叠置

叠置电极/ 微凸头/ 衬垫/ 带/ 衬垫组件, 组件由2 密耳 (0.00508 cm) 的端极板开始, 达到所期望的电容器芯片数量, 由2 密耳 (0.00508 cm) 的平坦端极板终止, 线带设置在一个以三个单元为重复周期按左、中、右交错定位 (端部透视) 的位置。

(G) 回流

HDPE 衬垫在氮气中125 °C下经120 分钟, 使热塑性塑料回流。组件在氮气中冷却至室温。

(H) 线带去除

拉出暴露端去除线带, 留下敞开的填充孔。

实施例3

干式预制组件的又一种制法

(A) 涂覆方法

用50% HCl 在75 °C对1 密耳 (0.00254 cm) 的钛片进行30分钟的蚀刻, 由此制备成支撑结构。端极板是10 密耳 (0.0254 cm) 的钛。

氧化物涂层溶液是在异丙醇 (试剂级) 中含有0.2 M的三氯化钨三水合物和0.2 M的五氯化钽。

通过在环境条件下, 在溶液中浸渍, 对蚀刻后的Ti 片进行浸涂。涂敷后的片浸入溶液保持约1 秒然后取出。

每次涂覆之后, 在70 °C对氧化物干燥10 分钟, 在300 °C进行5 分钟的热分解, 然后取出冷却至室温, 所有步骤均在环境气氛中进行。

重复浸涂步骤达10 层涂层 (或任何期望的数量), 旋转Ti 片以便交替浸入各面。

完全涂覆后的片在环境气氛中于300 °C进行3 小时的最终退火。

(B) 电极预处理

在自身压力下, 涂覆后的电极于密封容器中260 °C下与饱和蒸汽接触2 小时。

(C) 间隔

在电极的一侧丝网印刷成微凸头, 如以下标题为“Ⅶ, 丝网印刷”所详述的。环氧化合物是在EP21AR 等级, 取自新泽西的Hackensack 的Masterbaur。

在空气中, 环氧凸头在150 °C固化4 小时。接着把涂覆后的电极模压成期望的形状。

(D) 加衬垫

在电极具有微凸头的一侧, 设置厚1.5 密耳 (0.00381 cm)、宽30 密耳 (0.0762 cm) 的改性高密度聚乙烯 (HDPE, 在抗穿孔和粘合力方面改性), 其外围边界与电极相同, 然后脉冲加热叠层。HDPE 是PJX2242 等级, 取自Illinois 的Phillips-Joanna of Ladd。

(E) 带

设置一条厚1 密耳 (0.00254 cm)、宽10 密耳 (0.0254 cm) 的带 (TEFZEL[®]), 横跨衬垫和电极表面的窄尺寸并在微凸头之间对准。带可定位于中心、中心左侧或中心右侧这三种位置之一。

在第一衬垫上设置第二层HDPE 衬垫反带夹在两层衬垫之间。

对第二衬垫进行脉冲加热使其与第一衬垫粘合, 并使带固定就位。

(F) 叠置

叠置电极/ 微凸头/ 衬垫/ 带/ 衬垫组件, 组件由10 密耳 (0.0254 cm) 的端极板开始, 达到所期望的电容器芯片数量, 由10 密耳 (0.0254 cm) 的平坦端极板终止叠置, 带设置在一个以三个单元为重复周期按左、中、右交错定位 (端部透视)。

(G) 回流

衬垫在氮气中160 °C下经45 分钟, 使热塑性塑料回流。组件在氮气中冷却至室温。

(H) 去除带

小心曝露端去除线带, 留下敞开的填充孔。

实施例4

干式预制组件的另一种制法

(A) 涂覆方法

用50% HCl 在75 °C对1密耳 (0.00254 cm) 的钛片进行30分钟的蚀刻, 由此制备成支撑结构。端极板是5密耳 (0.0127 cm) 的钛。

氧化物涂层溶液是在乙醇 (试剂级) 中含有0.2 M的三氯化钨三水合物和0.2 M的 (二-异丙氧化物 (di-isopropoxide)) 双 (2, 4-戊二酸 (pentanedionate)) 的钛。

通过在环境条件下, 在溶液中浸渍, 对蚀刻后的Ti片进行浸涂。涂敷后的片浸入溶液保持约1秒然后取出。

每次涂覆之后, 在70 °C对氧化物干燥10分钟, 在氧气中于350 °C进行5分钟的热分解, 然后取出冷却至室温, 所有步骤均在环境气氛中进行。

重复浸涂步骤达30层涂层 (或者任何期望的数量), 旋转Ti片以便交替浸入各面。

完全涂覆后的片在环境气氛中于350 °C进行3小时的最终退火。

(C) 间隔

在电极的一侧上通过掩模喷涂热固化有机卤聚合物, 形成微凸头, 如TEFLON[®], 取自特拉华Wilmington的E. I. Du Pont de Nemours & Co.

在空气中TEFLON[®]凸头于300 °C固化0.5小时。接着把涂覆后的电极模压成期望的形状。

(D) 加衬垫

在电极具有微凸头的一侧, 设置厚1.5密耳 (0.00381 cm)、宽30密耳 (0.0762 cm) 的改性高密度聚乙烯 (HDPE, 在抗穿孔和粘合力方面改性), 其外围边界与电极相同, 然后脉冲加热叠层。HDPE是PJX2242等级, 取自Illinois的Phillips-Joanna

o f L a d d .

(E) 带

设置一条厚1 密耳 (0 . 0 0 2 5 4 c m)、宽1 0 密耳 (0 . 0 2 5 4 c m) 的带 (T E F Z E L[®])，横跨衬垫和电极表面的窄尺寸并在微凸头之间对准。带可定位于中心、中心左侧或中心右侧这三种位置之一。

在第一衬垫上设置第二层H D P E 衬垫，把带夹在两层衬垫之间。

对第二衬垫进行脉冲加热使其与第一衬垫粘合，并使带固定就位。

(F) 叠置

叠置电极/ 微凸头/ 衬垫/ 带/ 衬垫组件，组件由5 密耳 (0 . 0 1 2 7 c m) 的端极板开始，达到所期望的电容器芯片数量，由5 密耳 (0 . 0 1 2 7 c m) 的平坦端极板终止叠置，带设置在一个以三个单元为重复周期按左、中、右交错定位 (端部透视) 的位置。

(G) 回流

在氮气中1 9 0 °C回流热塑性塑料3 0 分钟，使衬垫回流。在氮气中冷却至室温。

(H) 去除带

小心拉曝露端去除线带，留下敞开的填充孔。

实施例5

干式预制组件的另一种制法

(A) 涂覆方法

用1 %H F / 2 0 %H N O₃ 在2 0 °C对0 . 8 密耳 (0 . 0 0 2 0 3 2 c m) 的铝片进行1 分钟的蚀刻，由此制成支撑结构。端极板是2 密耳 (0 . 0 0 5 0 8

c m) 的铅。

氧化物涂层溶液是在异丙醇（试剂级）中含有0.2 M的三氯化钨三水合物和0.1 M的五氯化钽。

通过在环境条件下在溶液中浸渍，对蚀刻后的Ti片进行浸涂。涂覆后的Ti片浸入溶液保持约1秒然后取出。

每次涂覆之后，在85℃对氧化物干燥10分钟，在310℃进行7分钟的热分解，然后取出冷却至室温，所有步骤均在环境气氛中进行。

重复浸涂步骤达10层涂层（或任何期望的数量），旋转Ti片以便交替浸入各面。

在环境气氛中310℃下对完全涂覆的Ti片进行2小时的最终退火。

(C) 间隔

在电极的一侧上通过掩模喷涂热固化有机卤聚合物，形成微凸头，如TEFLON[®]，取自特拉华Wilmington的E. I. Du Pont de Nemours & Co.

在空气中310℃下将TEFLON[®]凸头固化1小时。接着把涂覆后的电极模压成期望的形状。

(D) 加衬垫

在电极具有微凸头的一侧设置厚1.5密耳(0.00381 cm)、宽3.0密耳(0.0762 cm)的聚丙烯衬垫，其外围边界与电极相同，然后脉冲加热叠层。

(E) 带

设置一条涂覆TEFLON[®]的直径为1密耳(0.00254 cm)的钨带，横跨衬垫和电极表面的窄尺寸，并在微凸头之间对准。带可定位于中心、中心左侧或中心右侧这三种位置之一。

在第一衬垫上设置第二聚丙烯衬垫，把带夹在两层衬垫之间。

对第二衬垫进行脉冲加热使其与第一衬垫粘合，并使带固定就位。

(F) 叠置

叠置电极/微凸头/衬垫/带/衬垫组件，由2密耳(0.00508 cm)的端极板开始，达到所期望的电容器芯片数量，由2密耳(0.00508 cm)的平坦端极板终止组件，带设置在一个以三单元为重复周期按左、中、右交错定位(端部透视)的位置。

(G) 回流

在氮气中于195℃回流热塑性塑料60分钟使衬垫回流。在氮气中冷却至室温。

(H) 去除带

拉出暴露端去除带，留下敞开的填充孔。

实施例6

电容器芯片气隙间隔的填充

按下列步骤用电解液充入干式预制组件10。可以采用许多可能的干式预制组件构形中的任一种。

(H) 回填

人工去除线带，敞开填充孔。把叠置的组件放入真空室，抽真空至35毫托以下达5至60分钟。用氮除去空气，将3.8 M的 H_2SO_4 液态电解质引入真空室并填充入电极之间的真空间隔。

(I) 密封填充孔开口

从真空室中取出已充入电解液的预制组件，用去离子水漂洗，除去多余的电解液并干燥。在整个填充口上设置HDPE膜（（厚1.5密耳（0.00381cm）），并通过脉冲加热封住整个孔。

(J) 调整

对该装置充电直到完全充电，由0.1V/电容器芯片开始，按0.1V/电容器芯片增大，直至1V/电容器芯片。

(K) 测试

按传统方式测试该装置，1V/电容器芯片的泄漏电流小于 $25\mu A/cm^2$ ，每个电容器芯片的电容密度小于约 $0.1F/cm^2$ 。一个10V装置的高芳不大于0.05英寸，一个40V装置其高度不大于0.13英寸，一个100V装置其高度不大于0.27英寸。

基于硫酸电解液的各种几何形状和构形的性能如表1所示。

表1

超电容器装置的性能

面积/cm ²	2	2	2	2	25	25
电压	10	40	100	100	100	100
C/mF	26	6.7	2.6	10	150	753
ESR/毫欧姆	100	330	780	780	62	70
体积/cc	0.29	0.73	1.6	1.6	11	32
焦耳(J)/cc	4.5	7.4	8.1	31	69	111
瓦/cc	860	1660	2000	2000	3670	1100

实施例7

干式预制组件的另一种回填方法

按下列步骤用电解液充入干式预制组件10。可以采用许多可能的干式预制组件构形中的任一种。

(H) 回填

除去线以敞开填充孔。把叠置的组件放入真空室并抽真空至3 5 毫托以下达5 至6 0 分钟。由氮除去空气, 将碳酸丙烯基酯 (p r o p y l e n e c a r b o n a t e) 中含0 . 5 M K P F ₆ 的液态无水电解质引入真空室并充入电极之间的真空间隔。

(I) 密封填充孔开口

从真空室取出已充电解液的预制组件, 除去多余的电解液。在整个填充孔开口上设置HDPE 膜 (厚1 . 5 密耳 (0 . 0 0 3 8 1 c m)) 并脉冲加热封住整个孔。

(J) 调整

对该装置充电直到完全充电, 由0 . 1 V / 电容器芯片开始按0 . 1 V / 电容器芯片增大, 直至1 . 5 V / 电容器芯片。

(K) 测试

按传统方式测试该装置, 1 . 5 V / 电容器芯片的泄漏电流约为1 0 0 μ A / c m² , 对于有1 0 个电容器芯片的装置, 电容密度约为4 mF / c m² 。

实施例8

装置的后处理条件

以下是利用各种气体后调整技术来调节电极静止电势的装置的电性能表 (表3) , 由此可使充有4 . 6 M硫酸电解液的多个电容器芯片装置至少充电至1 V / 电容器芯片, 并可观察到泄漏电流降低。这种处理是在衬垫材料的回流之前、之中和/ 或之后进行的。气体处理温度低于衬垫回流所用温度, 回流中气氛改为惰性气体如氮气或氩气。为了衬垫材料回流之后的处理, 在处理前除去接头。在处理过程中, 周期地抽真空并充入反应性气体。

表3

对应于各种后调整的装置性能

气体	T/°C	t/分	$i''/\mu\text{A}/\text{cm}^2$	V/电容器芯片
H ₂	50	20	8	1.0
CO	100	170	40	1.0
CO	90	103	12	1.0
CO	90	165	20	1.0
CO	80	120	25	1.1
NO	75	20	27	1.0
NO	95	140	21	1.1
NH ₃	85	30	26	1.0

利用丝网印刷形成微凸头

实施例9

利用丝网印刷在薄基片上的多孔涂层上制成环氧树脂微突头

(A) 丝网制备 - 把一个3 2 5 目的不锈钢丝网铺设在一个标准丝网印刷框架上。该丝网边缘粘合 (D e x e r 环氧6 0 8 净料) 于一个较小的厚1 -1 . 5 密耳 (0 . 0 0 2 5 4 -0 . 0 0 3 8 1 c m) 的黄铜片上, 该黄铜片有钻成的孔 (直径6 . 3 密耳 (0 . 0 1 6 c m)) 或蚀刻成期望的图形。除去被黄铜片覆盖区域筛孔, 使粘合到网孔上的剩下的黄铜片边缘安装在框架上。

(B) 样品夹持 - 在一块多孔氧化铝夹持板上抽真空, 该夹持板上的孔的平均孔直径为1 0 μm , 在印刷过程使用中该板夹持厚1 密耳 (0 . 0 0 2 5 4 c m) 的多孔氧化物涂料。

(C) 环氧树脂 - 添加二氧化硅填料, 把双组分环氧树脂M a s t e r B o n d E P 2 1 A R 改性至所需粘度 (能变性: 3 0 0 0 0 0 -4 0 0 0 0 0 c p s) 。从M a s t e r B o n d , I n c . o f H a o k e n s a c k , 新泽西可买到具有所需粘度的填充的环氧树脂。按说明制备该环氧树脂。作为可流动的流体的有效使用寿命约为3 0 分钟。

(D) 丝网印刷机参数

辗滚速度: 1 - 2 英寸/ 秒

涂点 (s n a p o f f) : 20 - 30 密耳 (0 . 0 5 0 8 - 0 . 0 7 6 2 c m)

为保证均匀涂覆, 环氧树脂的恒温 and 恒湿是重要的。典型的条件是约 40 - 70 % 相对湿度和约 20 - 25 °C 的温度。

(E) 印刷环氧树脂图形 - 制成高度基本上是 1 密耳 (0 . 0 0 2 5 4 c m)、直径约为 7 . 5 密耳 (0 . 0 1 9 c m) 的环氧树脂凸起阵列。电极上的典型图形由按 40 密耳 (0 . 1 0 1 6 c m) 中心距间隔淀积的微凸头阵列构成。此外, 通过把中心-中心间距减小至 20 密耳 (0 . 5 0 8 c m), 使电极外围处的微凸头密度增大。丝网印刷的环氧树脂构形在 150 °C 最少固化 4 小时。

实施例 10

丝网印刷形成环氧树脂微凸头

(A) 丝网制备 - 将表面上无乳胶的 230 或 325 目丝网 (8 × 10 英寸不锈钢) 安装在标准印刷框架上, 用作基块。用取自 Dexter 的 Dexter 环氧 608 净料把蚀刻、钻成或冲成的模版 (6 . 0 × 8 . 5 的钼) 边缘粘合定位于丝网的后侧。在整个横版丝网构件上设置 MYLAR, 并施加压力使环氧树脂平滑形成均匀层。

然后轻打丝网、在丝网顶面施加环氧树脂、在整个区域设置 MYLAR[®] 片, 使环氧树脂平滑。然后除去丝网顶面上的 MYLAR[®] 片。然后把丝网模片版组件放置于 120 °C 的烘箱, 在环境气氛中固化环氧树脂 5 分钟。也可以通过保持在环境温度下固化环氧树脂 30 - 60 分钟。

从烘箱取出丝网模版后, 立即把丝网后侧的 MYLAR[®] 小心剥离。随后用锋利的刃口切去顶面的网筛, 必须小心避免模版的暴出。由于从模版图形上移走网筛, 任何热稳定的热固性粘合剂如环氧树脂可施加于切后的网筛模版外围, 用 MYLAR[®] 复盖, 使环氧树脂平滑, 保证丝网边缘固定于模版。在烘箱中使环氧树脂固化 5 分钟。所得构件是由丝网展开绷紧的模版, 准备印刷。

(B) 样品夹持 - 使用孔隙率为 36 . 5 % (30 - 60 % 的孔隙率是可接受

的)、孔直径为 $4.5 - 6 \mu$ 的多孔陶瓷夹持(如图8)板(Ceramic on Designs, Golden, 科罗拉多, P-6-G材料), 在印刷过程中夹持厚1密耳(0.00254 cm)的多孔氧化物涂料, 经多孔陶瓷板抽真空。陶瓷板切成适当尺寸(待印刷的基片的尺寸和形状)。该陶瓷板然后插入可安装于丝网印刷机的铝(钢等)架277和环氧树脂或其它粘合剂。然后小心地研磨磨光陶瓷板至与金属尽可能地齐平。加定位销278、279和280, 利用孔281、282和283把基片111A夹持在适当的位置。

(C) 环氧树脂-Master Bond EP21 ART (一种双组分环氧树脂(33 wt %的聚胺硬化剂和67 wt %的液态环氧树脂)粘度约为 $150000 - 600000 \text{ cps}$)。按说明制备该环氧树脂。作为可流动的流体的有效留存时间约为30分钟。

(D) 丝网印刷机参数

辗滚速度: 1 - 2 英寸/秒 (取决于环氧树脂的粘度)

涂点(snap off): 20 - 30 密耳($0.0050 - 0.0076 \text{ cm}$) (与丝网张力有关, 并能适当调节)

(E) 印刷的环氧树脂图形-制成高度基本上为1 - 1.25 密耳($0.00254 - 0.00316 \text{ cm}$)、直径为7.5 密耳(0.019 cm)的环氧树脂凸起阵列。电极上的典型图形由按中心-中心间隔40 密耳(0.1 cm)淀积的微凸头阵列构成。此外, 通过把中心-中心间距减小至20 密耳(0.0508 cm), 使围绕电极外围的微凸头的密度增大。丝网印刷后的环氧树脂构形在环境气氛中于 150°C 固化4 - 12 小时。

实施例1 1

另一种丝网印刷的参数

(A) 隔离凸头-隔离凸头的高度范围在0.001 - 0.004 英寸($0.00254 - 0.01016 \text{ cm}$), 宽0.006 - 0.012 英寸($0.01524 - 0.03038 \text{ cm}$)。隔离凸头可以是圆点、方形、矩形或这些形状的组合。凸头的宽度随凸头高度的增而增大。

(B) 隔离图形 - 在电极基片上采用两种图形, 有效区域 (A F A) 和粘合边界区域 (B B A) 。A F A 的隔离凸头按0 . 0 4 0 ×0 . 0 4 0 英寸 (0 . 1 0 1 6 ×0 . 1 0 1 6 c m) 的中心 - 中心间隔定位并且通常是圆点。B B A 具有增大的凸头密度, 其中心 - 中心间隔为0 . 0 2 0 ×0 . 0 2 0 英寸 (0 . 0 5 0 8 ×0 . 0 5 0 8 c m) 。仅在B B A, 矩形的行交替位于圆点的列之间。

(C) 丝网制备 - 在一个C A D (计算机辅助设计) 系统完全隔离构形的设计。该C A D 电子数据被转换成G e r b e r 图案文件。在丝网制造中使用该图案文件来产生原图, 为丝图印刷机制成期望厚度的模版。该丝网准备采用S M T (S c r e e n M a n u f a c t u r i n g T e c h n o l o g i e s o f S a n t a C l a r a , C a l i f o r n i a) 。

(D) 电极真空板 (工件夹具) - 一块多孔陶瓷板 (C e r a m l c o n D e s i g n s , G o l d e n , 科罗拉多, P - 6 - C 材料) 修整成比电极外围小0 . 0 5 0 , 并装配进设计好的铝板中, 并用环氧树脂粘合, 将铝板安装在丝网印刷机中。把顶表面和底表面研磨磨光并使其平行。用多个销围绕居中的电极边缘插入, 从而形成用于电极基片定产位的角挡。

(E) 环氧树脂 - 通过添加二氧化硅填充物, 把双组分环氧树脂M a s t e r B o n d E P 2 1 A R 改性至期望的粘度 (触变能3 0 0 0 0 0 - 4 0 0 0 0 0 c p s) 。由新泽西的M a s t e r B o n d , I n c . o f H a c k e u s s a c k 可买到具有期望粘度的加填充料后的环氧树脂。按说明制备环氧树脂。作为可流动流体的有效留存时间约为3 0 分钟。

(F) 丝网印刷参数

厚膜丝网印刷机

辗滚硬度计	4 0 - 1 0 0 型A
辗滚速度	1 - 2 英寸/ 秒
辗滚压力	1 0 - 1 5 磅
辗滚向下制动	0 . 0 1 0 - 最大, 英寸
涂点 (s n a p o f f)	0 . 0 1 0 - 0 . 0 3 0 英寸 (0 . 0 2 5 4 - 0 . 0 7 6 2 c m)

用光刻法形成微凸头

实施例1 2

微凸头的热辊光刻制造

(A) 把厚1.5 密耳 (0.0038 cm) 的高一致性焊接掩模C o n f o r M A S K[®] 2 0 0 0 切成与电极相同的尺寸。

(B) 除去光刻胶膜3 8 1 与电极1 1 1 A 之间的分离片3 8 2 之后, 在电极材料表面1 1 1 A 上设置C o n f o r M A S K[®] 膜由此施加刻胶膜3 8 1, 在150 ° F 使该叠层通过加热辊 (3 8 4 和3 8 5), 使光刻胶膜3 8 1 与电极表面1 1 1 A 粘合。然后除去光刻胶膜3 8 1 外侧上的聚酯覆盖片3 8 2 A。

(C) 含有透明孔 (开口3 8 8) 行的暗区掩模3 8 7 设置在光刻胶3 8 1 上。典型的图形由直径为6 密耳 (0.0212 cm)、中心-中心间隔为40 密耳 (0.1 cm) 的孔阵列构成, 该图形在电极的边界处有三行为高密度 (中心-中心间距为20 密耳 (0.0508 cm))。

(D) 膜3 8 1 通过孔3 8 8 和掩模3 8 7 在传统紫外线光源即水银蒸汽灯3 8 9 下曝光约20 秒。然后除去掩膜。

(E) 通过置入含1 % 碳酸钾的液体槽内, 经1.5 分钟将光刻胶未曝光的区域显影或剥离。

(F) 然后用去离子水对具有微凸头 (离散小点) 的电极表面进行清洗, 在10 % 的硫酸液槽内放置1.5 分钟, 最后用去离子水漂洗。

(G) 首先将微凸头1 3 在紫外光下曝光。在传统的空气烘箱中300 ° F 下对微凸头 (离散小点) 进行1 小时的最终固化。

制成后的电极1 1 1 A 可直接使用或按上述那样处理。

实施例1 3

光刻胶的真空叠积

(A) 把厚2.3 密耳 (0.0058 cm) 的高一致性焊接掩模Conf or MASK 2000 切成稍大于电极。

(B) 使用724 或730 型Dyna chem真空敷料机, 采用标准操作条件 (160 °C, 0.3 毫巴) 把光刻胶膜381 真空叠积于电极111 A, 并置于支承背板上。除去聚酯覆盖层382 A。

(C) 在光刻胶膜381 上设置含有多行透明孔388 的暗区掩模387。典型的图形包括直径为6 密耳 (0.0015 cm)、中心-中心间隔为40 密耳 (0.102 cm) 的孔的阵列, 该图形在电极边界处有三行为高密度 (中心-中心间距为20 密耳 (0.0054 cm)) 的孔。

(D) 在功率为3 -7 KW的非准直紫外光源下对该薄膜曝光20 -40 秒。

(E) 在一个传送带式喷涂显影装置中, 使用0.5 %的碳酸钾对光刻胶未曝光区域进行显影和剥离, 然后用去离子水漂洗及涡轮干燥。

(F) 按两步工艺进行微凸头拉线钉的最终固化。首先在Dyna chem UVCS 933 装置中把微凸头曝光于紫外光, 然后将其置于强制送风烘箱中干燥, 在300 -310 °F 持续75 分钟。

制成的电极可以直接使用, 或者按上述那样进一步处理。

实施例14

用于控制孔隙率的表面活性剂

在搅拌和轻微加热的同时, 向1 升的异丙醇中加入32 克十六烷基三甲基溴化物。大约1 小时之后, 在该透明溶液中加入73 克TaCl₅和47 克RuCl₃·H₂O。由300 °C下5 分钟的中间热解和300 °C下3 小时的最终热解来完成标准的涂覆工艺。涂层的平均孔直径增大至约45 埃。在260 °C、680 psi 的蒸汽中经2 小时的后处理之后, 平均孔径增大至120 埃。

也可以用25 wt %十六烷基三甲基铵氯化物的水溶液来改善制成的涂层的孔径。

实施例1 5

热弹性材料衬垫

另一种结构的制造工艺是把热弹性材料衬垫（如K R A T O N[®]）夹在两层H D P E 衬垫之间。器件特性与前述相同。

实施例1 6

包含第二材料来调节电解质使其体积增大

在每个电容器芯片增加多孔疏水材料，对因温度升高而导致的电解质的任何体积增大进行调节。

这种材料设置在电容器芯片内，或是作为边界H D P E 衬垫内的衬垫材料，或是作为隔离物材料的圆片替换部分。

通常使用的材料是取自W. L. G o r e & A s s o c i a t e s , I n c . 的P T F E 材料，厚1 - 3 密耳。P T F E 材料的水进入压最好是在2 0 - 1 0 0 p s i 。

实施例1 7

另一种电极预处理

在电极具有微凸头、衬垫和拉带或薄片（或步骤E 之后）之后，把电极置于1 M硫酸中，利用无氢气产生的阴极电流把开路电势调至约0 . 5 V （相对于正常氢电极），把浸在去离子水中的电极转运至惰性气氛（如氩）中，在那里进行干燥和组装。

实施例1 8

热弹性体衬垫I

a . 制备电极 - - 1 . 3 密耳的基底藉由所述浸涂层和热解之“标准方法”在异丙醇溶液中涂覆以1 5 涂层之三氯化钨水合物（0 . 4 M）和五氯化钽（0 . 4

M)。而后这些基底切割成5.0英寸×3.2英寸之电极。在300℃下，在这些基底上进行3小时蒸气后处理。

b. 边缘密封——以5.0wt%之K R A T O N[®]溶液 (F G 1901 S h e l l, 休士顿, 得克萨斯州) 作为90.0wt%之甲苯和10wt%之异丙醇混合物沿着边界浸涂电极边缘至5mm之深度。保持在环境温度和压力下3小时后, 电极在100℃下加热2小时以除去溶剂。

c. 堆叠——3.0mm宽之窗框型衬垫和相关于电极尺寸之外部尺寸由6密耳厚之高密度聚乙烯 (H D P E) 材料切割出。8个电容器芯片藉由堆叠且和8个1.0密耳厚带T E F Z E L[®]接附, 而后跟随着H D P E衬垫而堆叠。1.0密耳之玻璃分隔物置放在H D P E衬垫之框之内侧, 而后跟随着另一电极。重复这些步骤直到堆叠8个电容器芯片装置, 其需要9个电极。此组件被放置在两个平坦平行板夹具间。此装置在190℃下热回流30分钟以熔化H D P E并在冷却至室温条件时形成边缘密封。在冷却至室温时, 产生填充口之拉片受到牵拉以产生填充口。此装置充填如上所述之电解质。

d. 测试结果——此装置以已知方式以每个电容器芯片施加1V下测试。此装置之E S R值为14.0mOhm, 电容值为4.975F, 漏电流为2.9mA。此装置进一步受到循环测试并可得到超过100,000循环之满意效能。

实施例19

热弹性体衬垫I I

进行和实施例18之步骤(a)和(b)相同的步骤(a)和(b)。

c. 叠置——4个电容器芯片藉由堆叠电极, 接附至1.0密耳的带, 而后以一注射器由电极之边缘沿着电极之平坦表面之周界施加约3.0mm厚之K R A T O N[®]溶液的线而产生。1.0密耳玻璃分隔物位在K R A T O N[®]线框之内, 在另一电极之后。重复此步骤直到堆叠4个电容器芯片装置, 其需要5个电极。组件位在两平坦平行板夹具间。装置在室温状况下放置12小时。而后此装置在100℃下对流加热2-3小时以除去溶液。在冷却时, 机械地除去接片以形成填充口。而后, 该装置充填以如上所述的电解质。充填口使用K R A T O N[®]溶液在室温状况下密封。

d. 测试结果 -- 此装置以常规的方式在每个电容器芯片施加1 V下测试。此超电容测试结果和实施例18所得之结果相当。

实施例20

热弹性体衬垫III

a. 制备电极 -- 1.1密耳Ti基底以上述浸涂层之标准方法涂覆以15层0.8M之实施例18之混合金属氧化物溶液。而后这些基底切割成5.0英寸×3.2英寸之电极。再执行蒸汽后处理。而后藉由1992年9月18日申请之美国专利No. 07/947,414的丝网印刷法施加环氧基之绝缘分隔物。

b. 边缘密封 -- 以5.0wt%之K R A T O N[®]溶液,其由90.0wt%之甲苯和10wt%之异丙醇混合而成,沿着周界浸涂电极边缘3次以达5mm之深度。厚20%K R A T O N溶液之额外涂层施加多次以显影5密耳之衬垫在电极边界之每一边上至5.0mm之厚度。在环境温度和压力下留置12小时后,电极在100℃下加热3小时以除去溶剂。

c. 堆叠和回流 -- 藉由设置电极以和1.0密耳之薄带接附,而后放置另一电极以堆叠6个电容器芯片。重复此步骤直到6个电容器芯片装置堆叠而其需要7个电极。此组件置于两平坦平行板夹具间。此装置热回流以熔化K R A T O N[®]并在170℃和10-50psi下形成密封。当冷却时,拉起拉片,而装置则填充如上所述之电解质。电解质填充口由实施例19所述之K R A T O N[®]溶液所密封。

d. 测试结果 -- 此装置以常规方式以每个电容器芯片施加1 V下测试。在1小时之测试后,此装置之ESR值为10.0mOhm,电容值为5.133F,漏电流为2.4mA。在持续48小时之测试后产生之漏电流为0.24mA。

实施例21

热弹性体衬垫IV

a. 制备电极 -- 2密耳Ti基底以浸涂之标准方法涂覆以10层0.8M之实施例18之混合金属氧化物溶液。而后这些基底切割成5.0英寸×7.0英寸之电极。而后藉由1992年10月申请之美国专利No. 07/958,506的光处理方法施加光刻胶之绝缘凸头(分隔物)。

b. 边缘密封 - - 以5.0 wt %之KRATON[®]溶液, 其由90.0 wt %之甲苯和10 wt %之异丙醇混合而成, 沿着边界浸涂电极边缘3次以达5 mm之深度。在环境温度和压力下留置3 hr后, 电极在100 °C下加热1小时以除去溶液。在这些电极上进行如上所述的电化学后处理。

c. 堆叠和回流 - - 3.0 mm宽之窗框型衬垫和相关于电极尺寸之外部尺寸由6密耳之高密度聚乙烯(HDPE)材料切割出。15个电容器芯片藉由堆叠且与1.0密耳厚带接附, 而后跟随着HDPE衬垫以及电极而堆叠。重复这些步骤直到15个电容器芯片, 其需要16个电极。此组件被放在两个平坦平行板夹具间。此装置热回流熔化HDPE并在控制压力时形成边缘密封。在冷却时, 产生填充口之拉片受到牵拉以产生填充口。此装置充填电解质如所述。

d. 测试结果 - - 此装置以习知方式以每个电容器芯片施加1 V下测试。此装置之ESR值为13.0 mOhm, 电容值为7.1 F, 漏电流为5.4 mA, 上述之性质是在测试1小时后获得的。

实施例2 2

印刷边缘和密封

a. 制备电极

以实施例4之标准涂层方法将2密耳Ti基底涂覆以15涂层之0.8 M混合氧化钨和氧化钼溶液。这些物品而后切割成尺寸约为5.0 × 3.2英寸的电极。在电极上进行蒸汽后处理, 如实施例3所述。而后利用美国专利N. 5, 055, 169所述之丝网印刷法施加环氧树脂之绝缘分隔物。

b. 边缘密封

以5.0 wt %之KRATON[®]溶液, 其由90.0 wt %之甲苯和10 wt %之异丙醇混合而成, 沿着边界浸涂电极边缘3次以达5 mm之深度。厚20% KRATON[®]溶液之额外涂层施加多次以显影5密耳之衬垫在电极边界之每一边上至5.0 mm之厚度。在环境温度和压力下留置12小时后, 电极在100 °C下加热3小时以除去溶剂。

c . 堆叠

藉由设置电极以和1 . 0 密耳之薄带依附, 而后放置另一电极以堆叠3 2 个电容器芯片。重复此步骤, 如实施例5 , 直到3 2 个电容器芯片装置堆叠而其需要3 3 个电极。此组件置于两平坦平行板夹具间。此装置在2 0 °C - 2 0 0 °C下热回流以熔化K R A T O N[®]并在惰性气压下形成密封。当冷却时, 拉起拉片, 而装置则填充如上所述之电解质。电解质填充口由K R A T O N[®]溶液所密封。

d . 测试结果

此装置以常规方式, 如实施例6 , 以每个电容器芯片施加1 V下测试。在1 小时之测试后, 此装置之E S R 值为1 0 . 0 m O h m , 电容值为5 . 1 3 3 F , 漏电流为2 . 4 m A 。

实施例2 3

金属氮化物

(a) 制备约1 0 % (重量) M o C l ₅ 的异丙醇溶液 (或浆液) 。浸涂薄的钛片, 首先在空气中然后在7 0 °C下干燥约1 0 分钟。然后, 该电极在空气或氧气中加热至约3 0 0 °C, 加热时间为约5 小时, 形成了M o O₃ 和M o O₂ 。钛片被数次涂覆、干燥并加热以获得所需厚度的M o O₃ 和M o O₂ 。可选择的是, 随后将电极在3 0 0 °C下退火3 小时。经热解的电极被冷却至室温, 然后在1 a t m 的流动氨气氛下加热至3 5 0 °C, 约5 小时, 得到了M o₂ N 涂覆的电极。当电容器是由这里所描述的湿式构建, 干式构建, 或填充口构建, 如实施例1 - 2 2 , 并用合适的电解质填充而形成时, 便得到了有用的高能长使用寿命的能量存储装置。

(b) 当用N₂ 和H₂ 的混合物代替氨气重复实施例2 3 (a) 时, 得到了相应的有用的M o₂ N 电极和能量存储装置。

实施例2 4

金属碳化物

(a) 制备约1 0 % (重量) M o C l ₅ 的异丙醇溶液 (或浆液) 。浸涂薄的钛片, 首先在空气中干燥, 然后在7 0 °C下干燥约1 0 分钟。然后, 该电极在空气

或氧气中加热至约3 0 0 °C, 约5 小时, 形成了 MoO_3 和 MoO_2 。钛片被数次涂覆、干燥并加热以获得所需厚度的 MoO_3 和 MoO_2 。可选择的是, 随后将电极在3 0 0 °C下退火3 小时。经热解的电极被冷却至室温, 然后在1 a t m 的一氧化碳中加热至3 5 0 °C, 约5 小时, 获得到了 Mo_2N 涂覆的电极。当电容器是由这里所描述的湿式构建, 干式构建, 或填充口构建, 如实施例1 - 2 2 并用合适的电解质填充而形成时, 便得到有用的高能长使用寿命的能量存储装置。

A A. 在一个实施方案A A 中, 本发明涉及一种用于能量存储装置的干式预制组件, 包括:

至少一个用于存储装置的第一电容器芯片, 所述第一电容器芯片组合地包括:

a . 第一导电电极;

b . 第二导电电极, 所述第一和第二电极隔开第一预定距离; 和

c . 在所述第一和第二电极之间设置的第一介电衬垫部件, 用于将所述第一电极与第二电极隔开和电绝缘;

由此, 当所述第一电极、所述第二电极和具有居中开口的所述第一衬垫部件粘合在一起时, 形成所述第一电容器芯片, 其间形成有充入空气的充气隙。

B B. 在一个实施方案中, 本发明涉及根据A A 的干式预制组件, 其中所述第一电容器芯片进一步包括:

a . 所述第一电极的一个表面上形成的第一大表面积导电涂层, 所述第一涂层设置在所述第一电极与所述衬垫部件之间; 和

b . 在所述第二多孔电极的一个表面上形成的第二导电大表面积涂层, 所述第二涂层设置在所述第二电极与所述第一衬垫部件之间;

c . 在第一涂层、第二涂层或者其结合上的包括多个凸头的涂层; 且

其中所述凸头给所述第一电容器芯片以结构支撑, 并在所述第一和第二电极之间提供附加电绝缘。

C C. 在一个实施方案中, 本发明涉及根据B B 的干式预制组件, 其中所述第一电容器芯片进一步包括由所述衬垫部件形成的第一填充口, 以便允许电解质流入所述填充孔隙。

D D. 在一个实施方案中, 本发明涉及根据C C 的干式预制组件, 其中所述第一电容器芯片进一步包括插在所述第一填充口内的第一带; 和

其中当除去所述第一带时, 所述第一填充孔敞开并且所述填充气隙成为可进入的。

E E. 在一个实施方案中, 本发明涉及根据A A 的干式预制组件, 进一步包括至少一个第二电容器芯片, 其中所述第一电容器芯片和所述第二电容器芯片叠置且连接, 以便使干式预制组件构成一整体结构。

F F. 在一个实施方案中, 本发明涉及根据E E 的干式预制组件, 其中所述第二导电电极是一个双极型电极, 它由所述第一和第二电容器芯片共用;

其中所述第二电容器芯片进一步包括一个第三导电电极, 它与所述的第二导电电极面对面设置; 且

其中所述的第一和第二导电电极隔开第二预定距离。

G G. 在一个实施方案中, 本发明涉及根据F F 的干式预制组件, 其中在所述第二电极的第二平坦表面上形成一个第三涂层, 所述第二涂层设置在所述第二电极和所述第二衬垫之间; 和

其中所述第二电容芯片包括位于各电极表面上的多个离散的凸头。

H H. 在一个实施方案中, 本发明涉及根据G G 的干式预制组件, 其中所述第二电容器芯片进一步包括形成在所述第三电极的一个表面上的大表面积的和导电的涂层; 和

其中所述第四涂层设置在所述第三电极与所述第二衬垫部件之间。

I I. 在一个实施方案中, 本发明涉及根据H H 的干式预制组件, 其中所述第二电容器芯片进一步包括形成在所述第二衬垫部件中的第二填充口。

J J. 在一个实施方案中, 本发明涉及根据I I 的干式预制组件, 进一步包括用于连接电源的外部接头。

K K. 在一个实施方案中, 本发明涉及根据H H 的干式预制组件, 其中所述第一和第三涂层中的每一个均包括一组外围凸头和一组中央的离散凸头的附加层, 这些凸头按阵列布置。

L L. 在一个实施方案中, 本发明涉及根据K K 的干式预制组件, 其中每个凸头的直径约为6 密耳 (0 . 0 1 5 c m) ;

所述外围凸头的中心 - 中心间隔约为2 0 密耳 (0 . 0 5 0 8 c m) ;

所述中央凸头的中心 - 中心间隔约为4 0 密耳 (0 . 1 0 2 c m) ; 且

所述外围和中央凸头具有介电组分。

M M. 在一个实施方案中, 本发明涉及根据F F 的干式预制组件, 其中所述第一和第二预定距离相等。

N N. 在一个实施方案中, 本发明涉及根据A A 的干式预制组件, 其中所述第一和第二衬垫部件中的每个均包括两个介电衬垫, 它们相互配准设置; 和

其中所述的第一带设置在所述的衬垫之间, 以此形成所述的第一填充口。

O O. 在一个实施方案中, 本发明涉及根据F F 的干式预制组件, 其中所述第一、第二和第三电极相同并且为矩形。

P P. 在一个实施方案中, 本发明涉及一种电容器预制组件, 至少包含一个第一电容器芯片, 该电容器包括:

a . 第一导电电极;

b . 第二导电电极, 所述第一和第二电极隔开第一预定距离; 和

c . 在所述第一和第二电极之间设置的第一介电外围衬垫部件, 用于将所述第

一电极与第二电极隔开和电绝缘;

由此, 当所述第一电极、所述第二电极和所述第一衬垫部件粘合在一起时, 形成所述第一电容器芯片, 其间形成有填充气隙。

Q Q. 在一个实施方案中, 本发明涉及根据P P 的电容器预制组件, 其中第一电容器芯片进一步包括:

a. 在所述第一电极的一个表面上形成的第一大表面积涂层, 使得所述第一涂层设置在所述第一电极与所述衬垫部件之间; 和

b. 在所述第二电极的一个表面上形成的第二大表面积涂层, 其前提条件是, 所述第二涂层设置在所述第二电极与所述第一衬垫部件之间;

c. 具有多个离散的凸头的一层; 和

其中所述凸头给第一电容器芯片以结构支承, 并在所述第一和第二电极之间提供附加绝缘。

R R. 在一个实施方案中, 本发明涉及根据Q Q 的电容预制组件, 进一步包括至少一个第二电容器芯片;

其中第一和第二电容器芯片叠置并粘合在一起, 以便为电容器提供构成一体的结构;

所述第二导电电极是一个双电极, 由所述第一和第二电容器芯片共用;

所述第二电容器芯片还包括第三导电电极, 与所述第二导电电极面对面地设置; 和

所述第一和第二导电电极隔开第二预定距离。

S S. 在一个实施方案中, 本发明涉及用于能量存储装置如电容器或类似器件的在干式预制组件所使用的导电大表面积多孔涂层。

T T. 在一个实施方案中, 本发明涉及根据S S 的涂层, 其中多孔层包含金属

氧化物或混合金属氧化物，并具有基本上由微气孔和中等气孔构成的大的有效表面积，该涂层涂覆在支撑体上。

U U. 在一个实施方案中，本发明涉及根据A A至T T中任一干式预制组件来存储能量的方法，其中所述预制组件被充入离子导电电解液、密封并充电。

V V. 在一个实施方案中，本发明涉及一种包括形成根据A A之装置的步骤的制造干式预制组件的方法。

W W. 在一个实施方案中，本发明涉及一种制造干式预制组件的方法，该方法包括按下述形成至少一个第一电容器芯片的步骤：

a . 将第一导电电极和第二导电电极隔开一个第一预定距离；和

b . 在所述第一和第二电极之间设置一个第一介电衬垫部件，把所述第一电极与第二电极隔开和电绝缘；

由此，当所述第一电极、所述第二电极和所述第一衬垫部件粘合在一起形成所述第一电容器芯片时，其间形成一个填充气隙。

X X. 在一个实施方案中，本发明涉及一种制造电容器预制组件的方法，该方法包括按下述形成至少一个第一电容器芯片的步骤：

a . 将第一导电电极和第二导电电极隔开一个第一预定距离；和

b . 在所述第一和第二电极之间设置一个第一介电衬垫部件，把所述第一电极与第二电极隔开和电绝缘；

由此，当所述第一电极、所述第二电极和所述第一衬垫部件粘合在一起形成所述第一电容器芯片时，其间形成一个填充气隙。

Y Y. 在一个实施方案中，本发明涉及制造电容器预制组件的方法，包括按下述形成至少一个电容器芯片的步骤：

a . 把第一导电层部件与第二导电层部件隔开第一预定距离；

b. 在所述第一和第二导电层部件之间设置第一介电衬垫部件, 使所述第一和第二导电层部件隔开及电绝缘;

由此, 当用于存储电荷的所述第一导电层、用于存储电荷的第二导电层装置和用于使电极表面隔开的所述第一衬垫部件粘合在一起形成所述第一电容器芯片时, 其间形成填充气隙。

ZZ. 在一个实施方案中, 本发明涉及根据WW制造干式预制组件方法, 进一步包括以下步骤:

a. 在所述第一电极的一个表面上形成第一多孔高表面积导电涂层, 使得所述第一涂层设置在所述第一电极与所述衬垫部件之间;

b. 在所述第二电极的一个表面上形成第二多孔高表面积导电涂层, 所述第二涂层设置在所述第二电极与所述第一衬垫部件之间;

c. 在所述第一涂层下形成多个离散的微凸头, 其中, 所述凸头为所述第一电容器芯片提供结构支撑; 并在所述第一和第二电极之间提供附加绝缘。

AB. 在一个实施方案中, 本发明涉及一种在一表面上制造基本均匀的微凸头阵列的方法, 该微凸头作为隔离物用于单层或多层电荷存储装置的结构中, 该方法包括:

(a) 获取一种对电解液环境基本为惰性的电绝缘材料, 在环境压力下、室温至约75 °C左右之间制备一种触变组合物;

(b) 获取一种包括薄的平坦导电金属片的薄电极材料, 其一面或两面的中央涂有导电碳、多孔金属氧化物、多孔混合金属氧化物或其他多孔涂层, 并使该平坦电极夹紧在一个适当的夹具上;

(c) 在平坦薄电极上设置具有小开孔的薄平坦丝网或模板;

(d) 用步骤(a)的可流动组合物接触薄丝网表面的顶外侧, 以便当滚子滚过丝网表面使丝网与电极表面接触时, 少量组合物流过图形并与薄电极外表面接触, 随意地渗入多孔电极涂层的外表面;

(e) 从丝网印刷机取走样品;

(f) 固化所施加的材料, 以使离散的微凸头基本保持其形状和尺寸。

A C. 在一个实施方案中, 本发明涉及A B 的方法, 其中装置选自电容器或电池。

A D. 一种制造电存储装置的干式预制组件的改进方法, 该装置用于电荷存储, 可具有与无水或含水电解液接触的电极表面, 该方法包括:

(a) 制备导电支撑材料的基本平坦的薄片, 在其每个平坦侧面上涂有相同或不同的、具有大表面面积的第二导电材料的薄层, 可选择地使得导电支撑的两个平坦侧面是一个薄片, 其外缘表面为下列任意一种构造:

(i) 具有第二导电材料的薄层,

(i i) 部分无第二导电材料, 或

(i i i) 无第二导电材料;

(b) 按下列步骤制成于含水或无水电解液中是稳定的离子可渗透或半渗透的间隙隔离层:

(i) 在第二导电材料薄层的至少一侧的表面, 淀积高度基本均匀的电绝缘微凸头群,

(i i) 在第二导电材料的一个表面上设置一个预先切割的离子可渗透或半渗透薄隔离, 或者

(i i i) 在导电材料的至少一侧的表面上制成离子可渗透或半渗透薄层, 或者

(i v) 制成一个薄气隙作为隔离层;

(c) 用一个或多个合成有机聚合物薄层作为衬垫材料, 与步骤(b) 所得薄片的一侧或两侧的外缘表面接触, 该聚合物选自热塑性、热弹性和热固性聚合物;

(d) 在衬垫材料之上或之中设置至少一条不同材料的薄带并选择地横跨薄片, 该带具有大于衬垫聚合物材料的高熔点 (T_m), 并且在处理条件下不会熔化、流动或永久与衬垫粘合:

(e) 制成片状的薄平坦成品的重复叠置件, 该片涂有大表面面积涂层和步骤 (d) 制成的隔离层, 该片选择地具有由较厚支撑构成的端极板;

(f) 在一定温度下对步骤 (e) 制成的叠置件加热, 并施加压力有效地使合成衬垫材料流动、粘合及密封叠置件的边缘, 制成由涂有第二导电材料的导电片和离子可渗透隔离层交替构成的层的固体叠置件整体, 选择性地使衬垫材料构成连续构成一体的聚合物封装;

(g) 在轻微压力下, 并可在惰性气氛中使步骤 (f) 制成的固体叠置件整体冷却; 以及

(h) 至少除去一条位于每层之间的不同材料的薄带, 在涂有第二导电材料的导电片的层之间形成至少一个小开口。

AE. 在一个实施方案中, 本发明涉及AD的方法, 其中所述微凸头可以是陶瓷、有机弹性体、热塑性塑料, 或热固性材料或其组合。

AF. 在一个实施方案中, 本发明涉及AE的方法, 其中, 在步骤 (e) 之后和步骤 (f) 之前、或者步骤 (h) 之后, 对叠置件整体的构件按下列步骤进行处理:

(j) 对干式预制组件抽真空, 充分除去剩余气体;

(k) 在接近环境压力下, 用一种或多种还原气体接触干式预制组件;

(l) 在 $20 - 150^\circ\text{C}$ 左右对组件和还原气体加热 $0.1 - 5$ 小时;

(m) 对干式预制组件抽真空;

(n) 用惰性气体置换还原气氛; 和

(o) 至少选择性地重复一次步骤 (j)、(k)、(l)、(m) 和 (n)。

A G. 在一个实施方案中, 本发明涉及A D的方法, 其中在步骤 (e) 之后和步骤 (f) 之前、或者步骤 (h) 之后, 对叠置成整体的构件按下列步骤进行处理:

(j) 对干式预制组件抽真空, 充分除去剩余气体;

(k) 在接近环境压力下, 用一种或多种还原气体接触干式预制组件;

(l) 在 $20 - 150^{\circ}\text{C}$ 左右对组件和还原气体加热 $0.1 - 5$ 小时;

(m) 对干式预制组件抽真空;

(n) 用惰性气体替换还原气氛; 和

(o) 至少选择性地重复一次步骤 (j)、(k)、(l)、(m) 和 (n)。

A H. 在一个实施方案中, 本发明涉及根据A F的方法, 其中步骤 (j)、(m) 和 (o) 中的真空度约为 1 托至 $1\ \mu$ 托。

A' A'. 在一个实施方案中, 本发明涉及根据A F的方法, 其中还原气体选自氢、一氧化碳、氧化氮、氨或其组合; 且

惰性气体选自氦、氖、氮、氩或其组合;

一种或多种还原气体和一种或多种惰性气体按顺序与组件接触。

A I. 在一个实施方案中, 本发明涉及根据A D的方法, 其中:

在步骤 (b) 初垫材料设置在装置的顶侧, 电极之间的衬垫材料在体积上足够地过量, 以使当在步骤 (f) 加热时, 过量衬垫材料围绕支撑体的外缘挤出, 由此在叠置组件的边缘制成无缝密封的整体表面。

A J. 在一个实施方案中, 本发明涉及根据A D的方法, 其中:

在步骤 (a), 支撑体在外缘表面上具有第二导电材料,

在步骤 (b) , 微凸头位于第二导电材料的表面上,

在步骤 (c) , 衬垫材料是热塑性的,

在步骤 (e) , 端片是一个较厚的支撑材料,

在步骤 (f) , 衬垫材料过量, 以便制成连续整体密封的封接,

在步骤 (g) 叠置组件冷至室温, 在步骤 (h) , 带包含金属、陶瓷、有机聚合物或其组合。

A K . 一种制造用于电荷存储的电存储装置的改进方法, 包括:

对A D 的干式预制组件抽真空,

用含水无机酸或无水有机离子传导介质与抽真空后的干式预制组件接触足够的时间, 用填充孔使支撑片之间的空隙回填,

清除所有外表面的电解液, 和

关闭及封闭填充孔开口。

A L 、一种制造用于电荷存储的电存储装置的干式预制组件的改进方法, 该装置可具有与无水或含水电解液接触的电极表面, 该方法包括:

(a) 制取平坦的薄金属片支撑体, 该金属选自钛、钽、铌、锆、铁、铜、铅、锡、镍、锌或其结合, 其厚度为约 $0.1 - 10$ 密耳, 在每个平坦表面上涂有至少一种具有大表面面积的金属氧化物、金属氮化物或金属碳化物的多孔薄层, 该金属氧化物、氮化物或碳化物任意地选自下列金属氧化物组: 锡、铅、钒、钛、钨、钽、铈、钕、依、铁、钴、镍、铜、钼、铌、铬、锰、镧或镧系统金属或其合金或其组合, 也可以含有少量添加物用来提高电导率,

其中, 该金属氧化物薄层的厚度为约 $0.1 - 200$ 微米,

制备导电片的两个平坦表面, 可以有不设置金属氧化物的外缘表面,

(b) 按下列步骤制成在含水或无水电解液中稳定的离子可渗透的间隙隔离层;

(i) 在多孔金属氧化物薄层的一侧或两侧表面上, 淀积高度基本上完全均匀的电绝缘离散的微凸头阵列, 该微凸头在含水或无水电解液中是稳定的并且其高度在约 $0.1 - 10$ 密耳之间,

(i i) 在金属氧化物层的一个平坦表面上, 设置预切割的离子可渗透的电绝缘薄隔离层, 厚度在 $0.1 - 10$ 密耳之间;

(i i i) 在第二导电材料的至少一个表面上, 铸造厚度在 0.1 和 10 密耳之间的离子可渗透或半渗透的隔离层; 或

(i v) 制成一个薄的气隙作为隔离层;

(c) 用一种或多种合成有机聚合物薄层作为衬垫材料与步骤 (b) 的导电薄片的一侧或两侧的外缘表面接触, 聚合物选自聚酰亚胺、TEFZEL、KRA TON、聚乙烯、聚丙烯、其它聚烯烃、聚砜、其它氟化或部分氟化聚合物或者其组合;

(d) 用至少一条不同材料的薄带设置在衬垫材料之上或之中, 并选择地横跨至少一个平坦的薄片, 该线带材料的熔点温度 (T_m) 高于聚合的衬垫材料, 在这里所描述的处理条件下, 该线带不会熔化、流动或与衬垫材料粘合;

(e) 用片状的薄的平坦成品和隔离层组合成重复层制件, 该片涂有金属氧化物, 该隔离层在步骤 (d) 制成, 该层叠制件选择地具有端片, 端片仅一侧涂有较厚的支撑材料和/ 或由较厚的支撑材料构成;

(f) 在约 5 至 100 °C大于衬垫材料的 T_m 的温度下对步骤 (e) 的层叠制件加热, 使衬垫材料流动、粘合并密封层叠制件的边缘, 制成片和隔离层的固体层叠置件整体, 并选择地把叠置件封装及密封在一个整体聚合物外壳中;

(g) 在惰性环境中把步骤 (f) 的叠层制件整体冷却至室温; 和

(h) 把层之间的薄带至少除去一条, 制成至少一个与设置于多孔电极层之间的填充气隙贯通的小开口。

A M. 在一个实施方案中, 本发明涉及根据A L 的方法, 其中:

在步骤 (b), 衬垫材料设置在装置的顶面, 电极间的衬垫材料在体积上足够地过量, 以便在步骤 (f) 的加热时, 过量的衬垫材料围绕着支撑体的外缘挤出, 由此在叠置组件的边缘制成无缝密封的整体表面。

A N. 在一个实施方案中, 本发明涉及根据A L 的方法, 其中:

在步骤 (a), 支撑体在外缘表面上具有第二导电材料,

在步骤 (b), 微凸头位于第二导电材料的表面上,

在步骤 (c), 衬垫材料是热塑性的,

在步骤 (e), 端片是较厚的支撑材料,

在步骤 (f), 衬垫材料是过量的, 用以制成连续整体包封,

在步骤 (g), 叠置组件冷却至室温,

在步骤 (h), 带可以是金属、陶瓷、有机聚合物或其组合。

A O. 在一个实施方案中, 本发明涉及能量存储器, 采用根据任何A D 的预制组件装置制成, 并且

加入电解质以填充抽成真空的填充气隙区,

密封填充孔开口, 和

对电存储装置充电, 对下列独立的应用, 所述装置用作电源:

在改变电能消耗的应用中提供峰值电能, 并在低消耗时再充电 (即在发电厂与用户电网之间作为电能调节器;

在电源不连续或者需要辅助电能在临时期间的或供电断路期间提供电源的应用

中, 提供电能, 为不间断电源应用提供部件, 包括电灰色和棕色出口之中的计算机存储器断路, 或作为轨道卫星中周期性黑出口时的电能;

在需要大电流和/ 或大能量的应用中提供脉冲电能, 包括为电阻性加热催化室提供电源, 为电震发生器或其它心脏节律控制装置提供电能, 或者在电动车辆中提供脉冲电能, 其中电池或内燃机可对该装置再充电;

在需要快速再充电、具备延长的能量释放的应用提供电能, 包括不具有外部电线的外科器械; 或者

为器具或通讯应用提供手提电源。

A P . 在一个实施方案中, 本发明涉及在大表面面积基片上制造微凸头的光刻方法, 在电存储装置中保留间隙隔离层, 该方法包括:

(a) 制备一层未曝光的光刻胶膜, 该膜对于其后的电解液环境基本上是惰性的, 并且固化后成为电绝缘;

(b) 制备薄的电极材料, 包括平坦的导电金属薄片, 在一个或两个平坦侧面上于中心涂有导电多孔金属氧化物、混合金属氧化物或碳;

(c) 把光刻胶膜施于电极材料的一个或两个平坦侧面;

(d) 将具有多个小孔的掩模放在光刻胶上,

(e) 在强光源下对光刻胶曝光并持续一定时间, 通过掩膜上的孔使曝光后的光刻胶材料得以充分有效地固化, 由此制成固化的微凸头, 然后除去掩膜;

(f) 对光刻胶膜显影, 留下电极材料表面上固化的多个离散的微凸头, 并除去未反应的薄膜, 和

(g) 再次固化留下的已曝光的材料, 使微凸头基本保持其形状和大小。

A Q . 在一个实施方案中, 本发明涉及根据A P 的方法, 其中:

步骤 (b) 中金属氧化物涂覆在电极的两侧,

步骤 (c) 中用热轨技术将薄膜加到一个平坦侧面上;

步骤 (f) 中用稀含水碱 (base) 显影;

步骤 (g) 中用光、热或其结合固化微凸头。

AR. 在一个实施方案中, 本发明涉及根据AQ的方法, 其中, 步骤 (c) 中光刻胶是用真空叠置的。

AS. 在一个实施方案中, 本发明涉及根据AA的干式预制组件, 其中所述的第一电极包括一个第一的导电大表面积多孔涂层, 该涂层形成在第一电极的一个表面上, 使所述的第一涂层处于所述第一电极与所述衬垫部件之间; 和

其中所述的第二电极是双极型的。

AT. 在一个实施方案中, 本发明涉及根据AS的干式预制组件, 其中所述第二电极包括形成在其一个表面上的第一导电大表面积多孔涂层, 使所述第二涂层位于所述第二电极与所述第一衬垫部件之间。

AU. 在一个实施方案中, 本发明涉及根据AT的干式预制组件, 其中所述第一电极还包括形成在所述第一涂层上的隔离部件, 以保持所述第一电极与第二电极很近地被隔开。

AV. 在一个实施方案中, 本发明涉及根据AU的干式预制组件, 其中所述第二电极还包括形成在其另一方面上的第二导电大表面积多孔涂层。

AW. 在一个实施方案中, 本发明涉及根据AU的干式预制组件, 其中所述第一电极的所述第一涂层和所述第二电极的所述第一和第二涂层选自金属氧化物、混合金属氧化物、金属氮化物和聚合物。

AX. 在一个实施方案中, 本发明涉及根据AU根据的干式预制组件, 其中所述间隔部件包括多个突头; 和

所述突头给所述第一电容器芯片以结构支承, 并在所述第一和第二电极之间提供辅助绝缘。

A Y. 一种根据C C的能量存储装置, 包括位于干式预制组件的电容器芯片组的间隙中的离子传导介质, 其中填充孔被密封。

A Z. 在一个实施方案中, 本发明涉及A A的构成中, 于每个电容器芯片的填充间隙内还含有多孔疏水聚合材料, 以此减轻随温度升高而增大水的静压。

A A A. 在一个实施方案中, 本发明涉及A Z的多孔疏水聚合材料, 其中该材料包括聚四氟乙烯, 其水进入压在7 6 0 -7 6 0 0 毛之间。

B B B. 在一个实施方案中, 本发明涉及根据A B的方法, 其中可丝网印刷的材料是可热固化或可光固化的环氧树脂。

C C C. 在一个实施方案中, 本发明涉及根据A L的方法, 其中

在步骤(a), 形成的多孔电极与下列物质接触进行调整;

(a) 温度在1 5 0 -3 0 0 °C之间的蒸汽, 持续约0 . 5 -4 小时,

(b) 温度在8 0 -1 4 0 °C的反应性气体或反应性液体, 持续0 . 2 -2 小时, 或

(c) 足以放出氧的阳极电流, 持续1 -6 0 分钟,

然后在无氢气放出的条件下接触阴极电流, 直至开路电势调节至约0 . 5 V至0 . 7 5 V (相对于正常氢电极)。

D D D. 在一个实施方案中, 本发明涉及A B的方法, 在步骤(c)之后或权利要求3 8的步骤(d)和(e)之间, 通过与阴极电流接触, 直至开路电势调节至约0 . 5 V至0 . 7 5 V (相对于正常氢电极), 以此来调整多孔涂层。

E E E. 在一个实施方案中, 本发明涉及C C的干式预制组件, 其中, 电极基底是具有厚度在约1 至1 0 密耳的金属或金属合金;

该多孔大表面积涂层是一种混合金属氧化物。

F F F. 在一个实施方案中, 本发明涉及A D 的方法, 其中

在步骤 (a), 钛是支撑件, 混合金属氧化物是钨和钽, 其厚度在约5 至2 5 微米, 其中多孔电极的周边与在不含水有机溶剂中的K R A T O N 的稀释液接触, 并干燥以密封该端部以确保电容器芯片的电隔离;

在步骤 (b), 间隔是多个微凸头;

在步骤 (c), 衬垫材料选自K R A T O N[®]和高密度聚乙烯; 且

在步骤 (d), 拉带是T E F Z E L[®]。

G G G. 在一个实施方案中, 本发明涉及D D D 的改进方法, 这种改进的方法来制造用于存储电荷的电存储装置, 该方法包括:

对干式预制组件A D 抽真空,

将该抽真空的干式预制组件与选自含水无机酸或不含水的有机离子传导介质的电解质接触一段时间, 使其足以用填充口回填在支撑片之间的空间,

除去任何外表面的电解质, 并且

关闭并密封该填充口的开口。

尽管这里只对本发明的几个实施例做了展示和说明, 但应该了解, 对于该领域的技术人员, 可以按改进的方法做出各种改进和变化, 制成电存储器件如电池或电容器, 在寿命、充电/ 再充电性能和低漏电流方面有所改进, 而不脱离本发明的精神和范围。所有这类改进和变化均属于后附的权利要求的范围内。

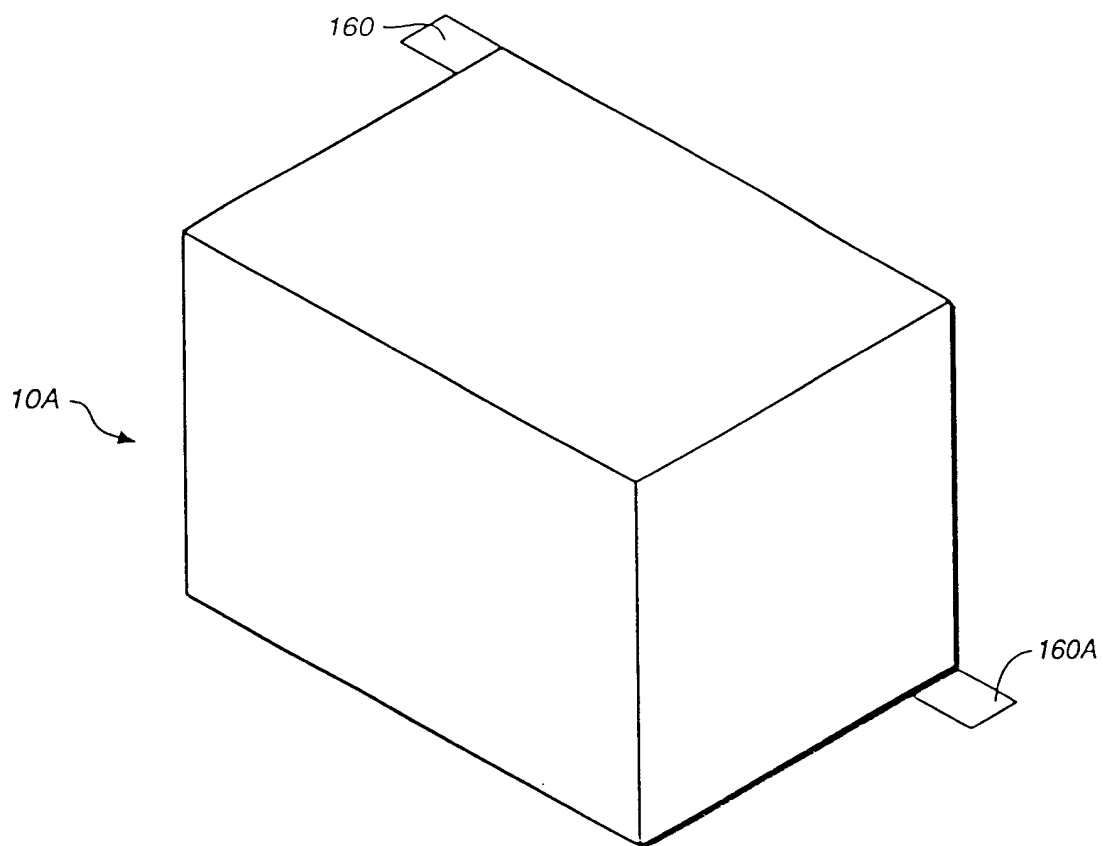


图1A

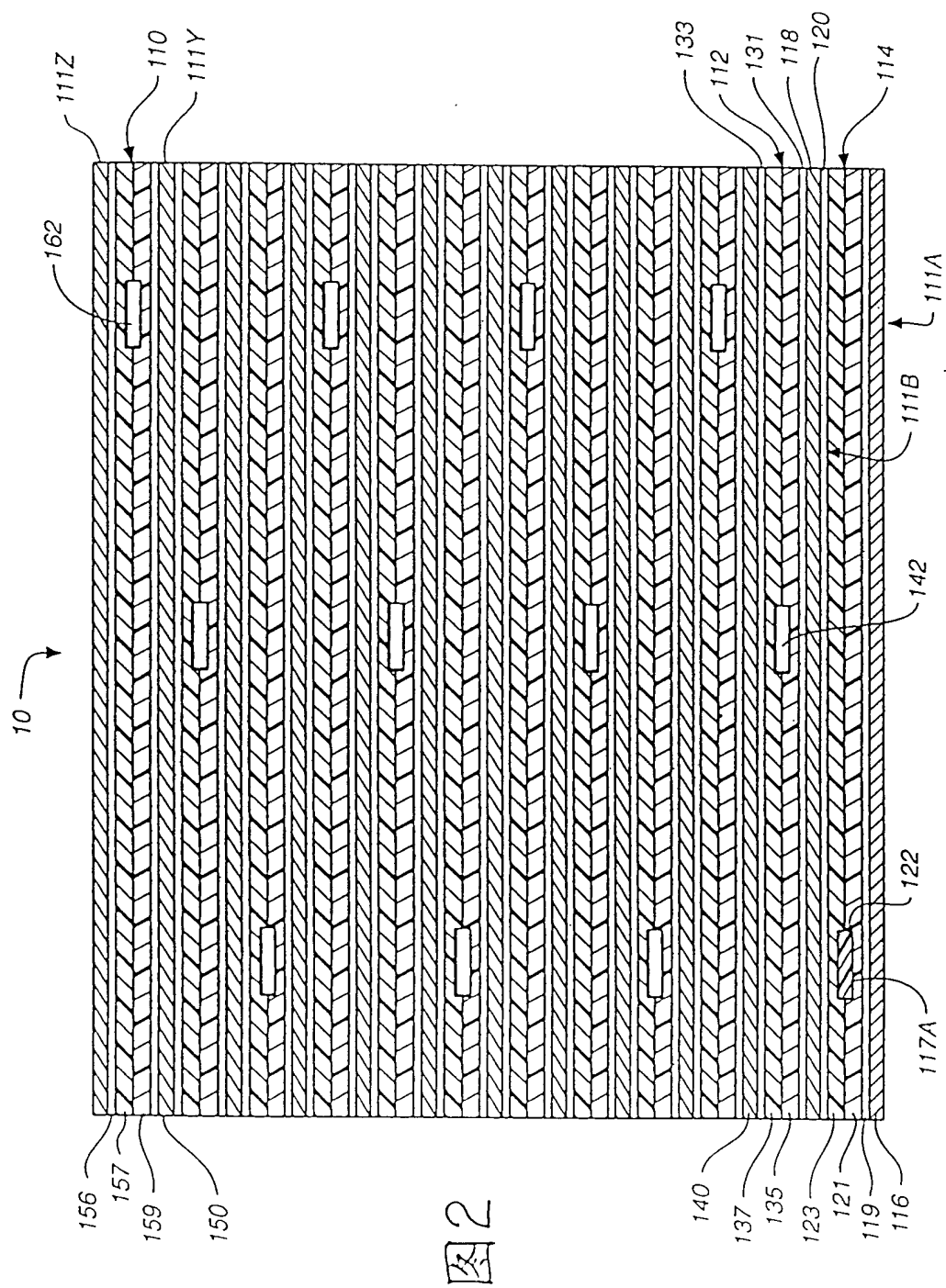
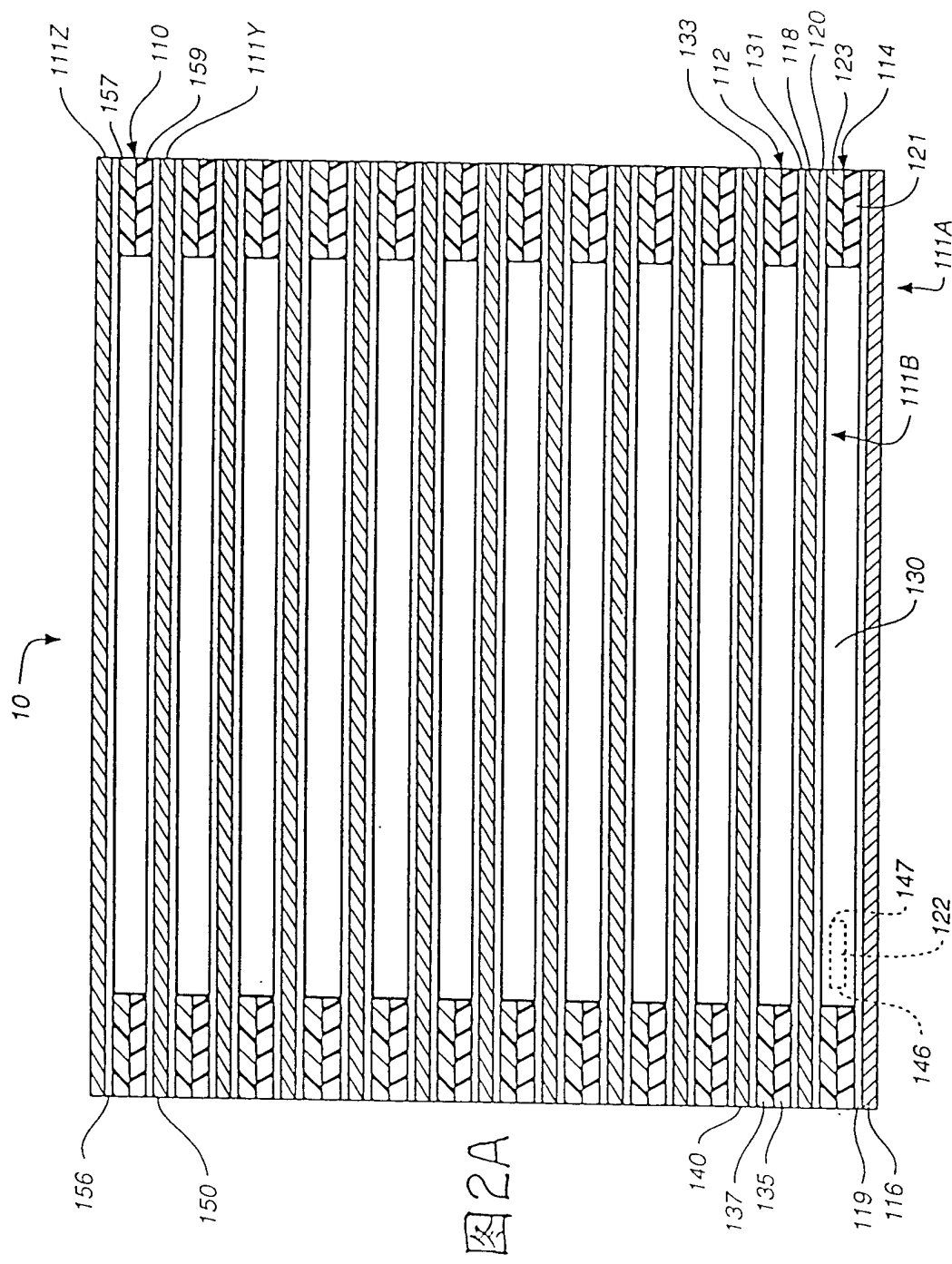
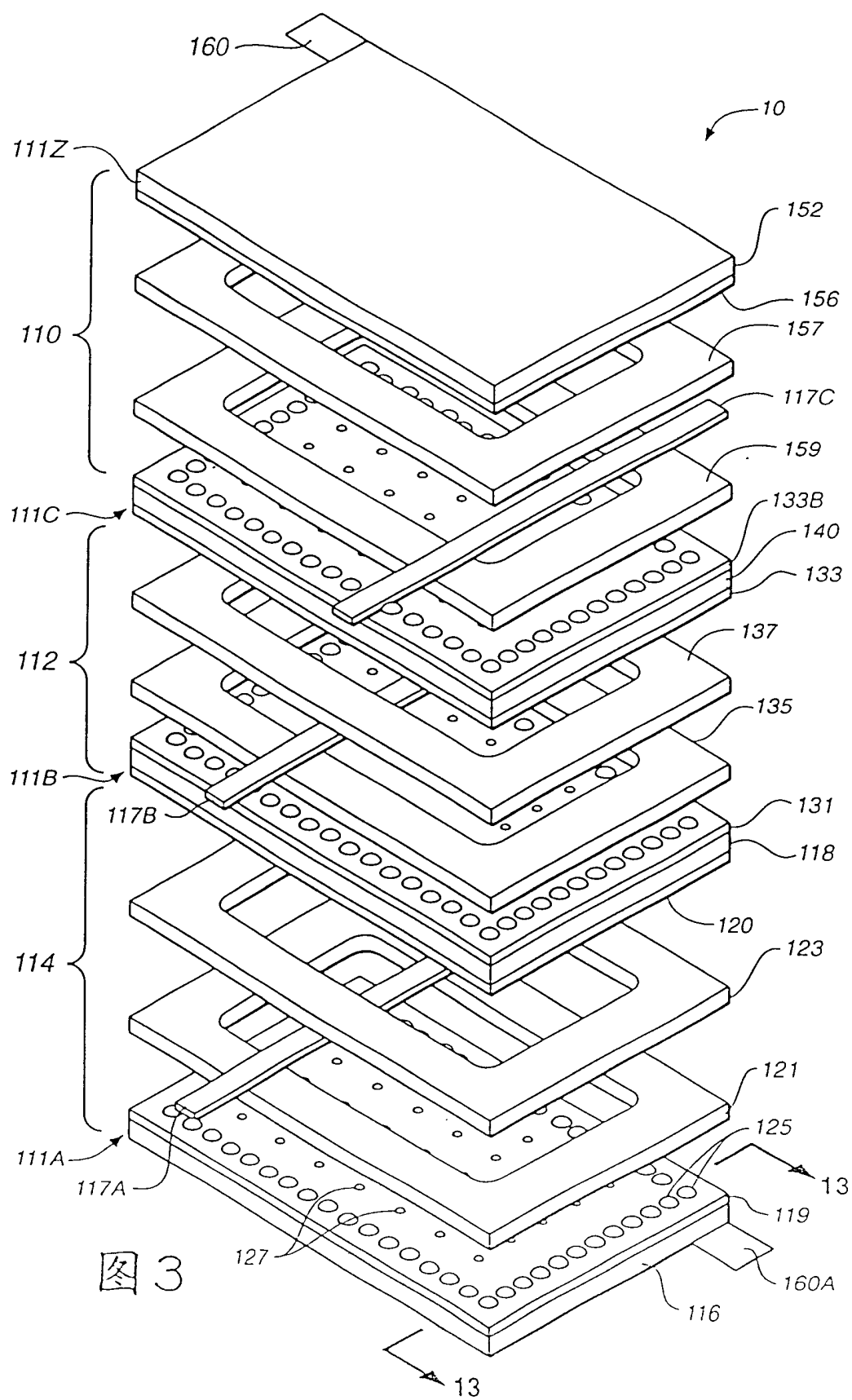


图2





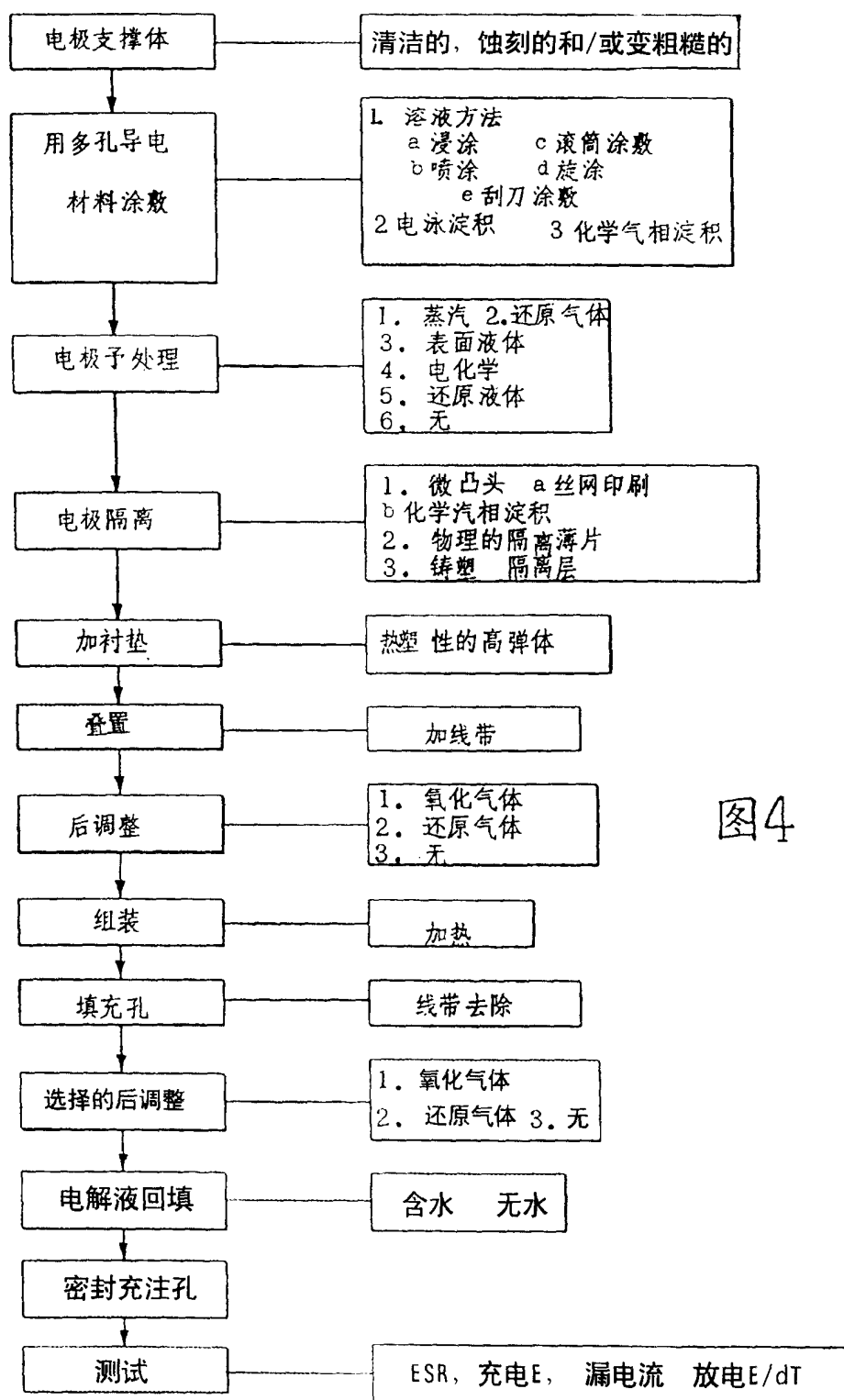


图4

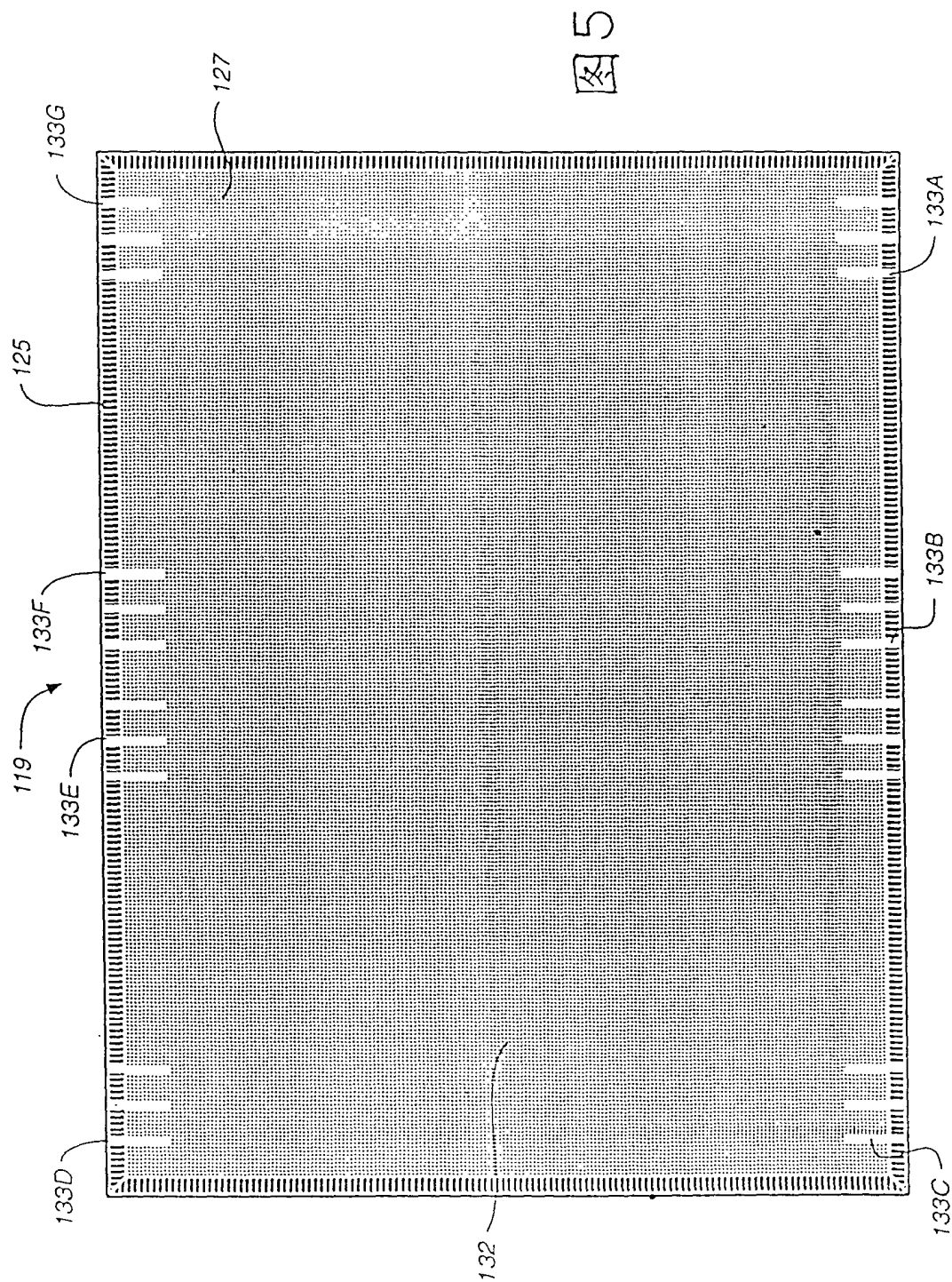


图5

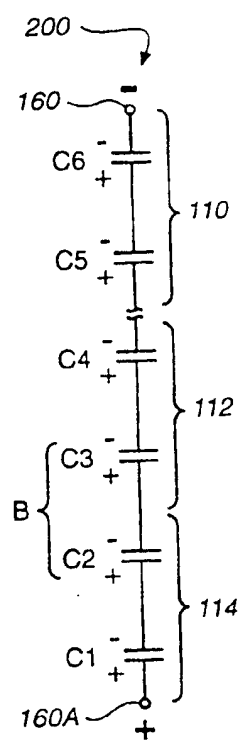


图6

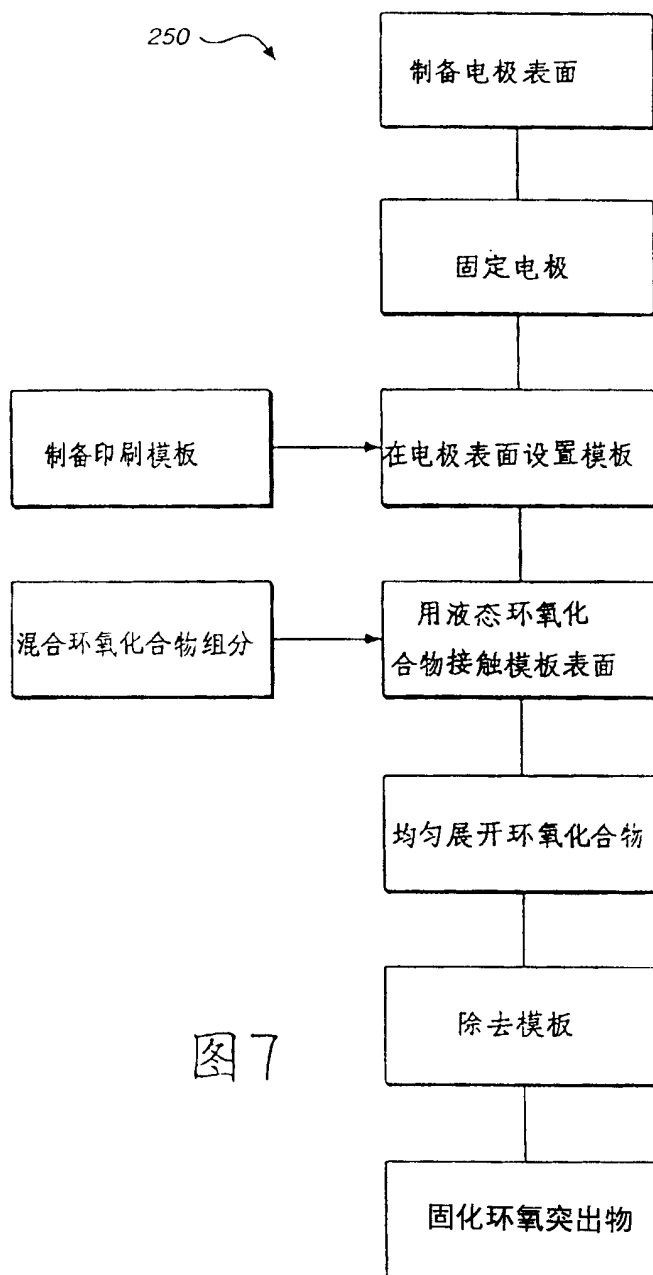


图7

图8

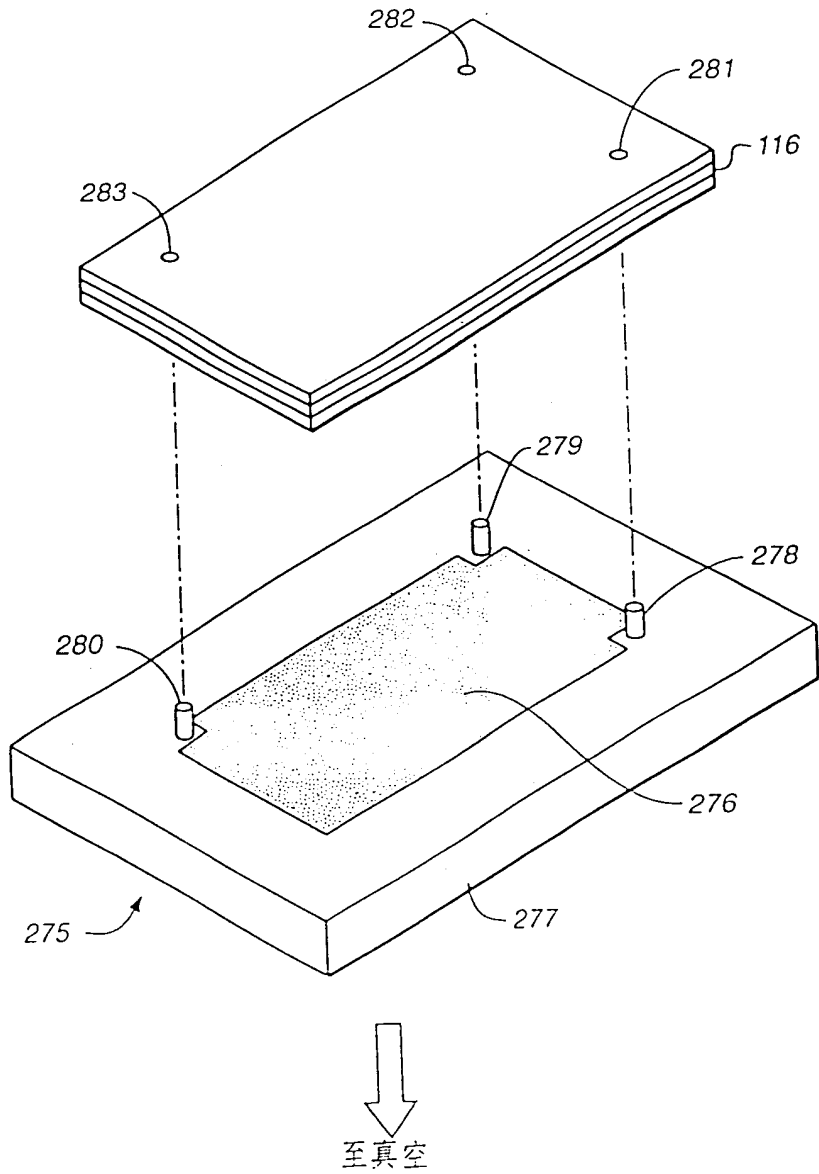
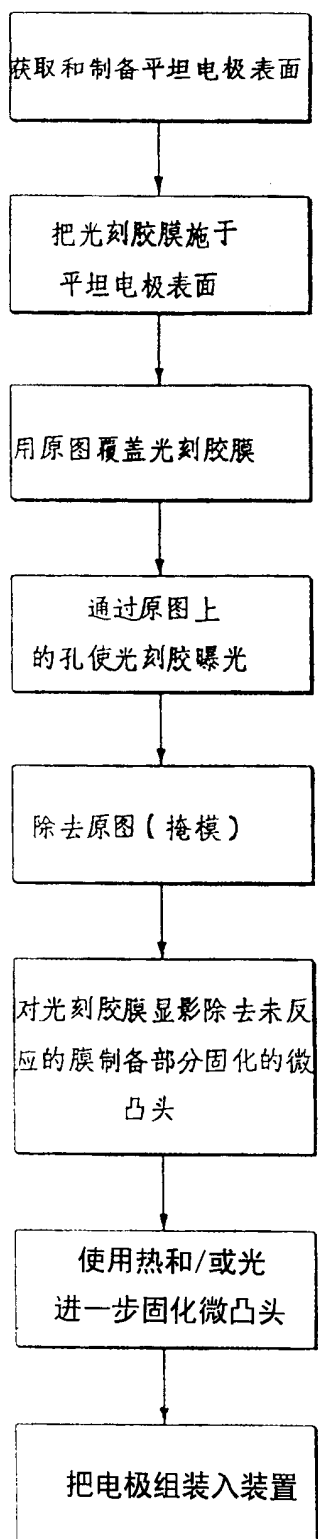


图 9



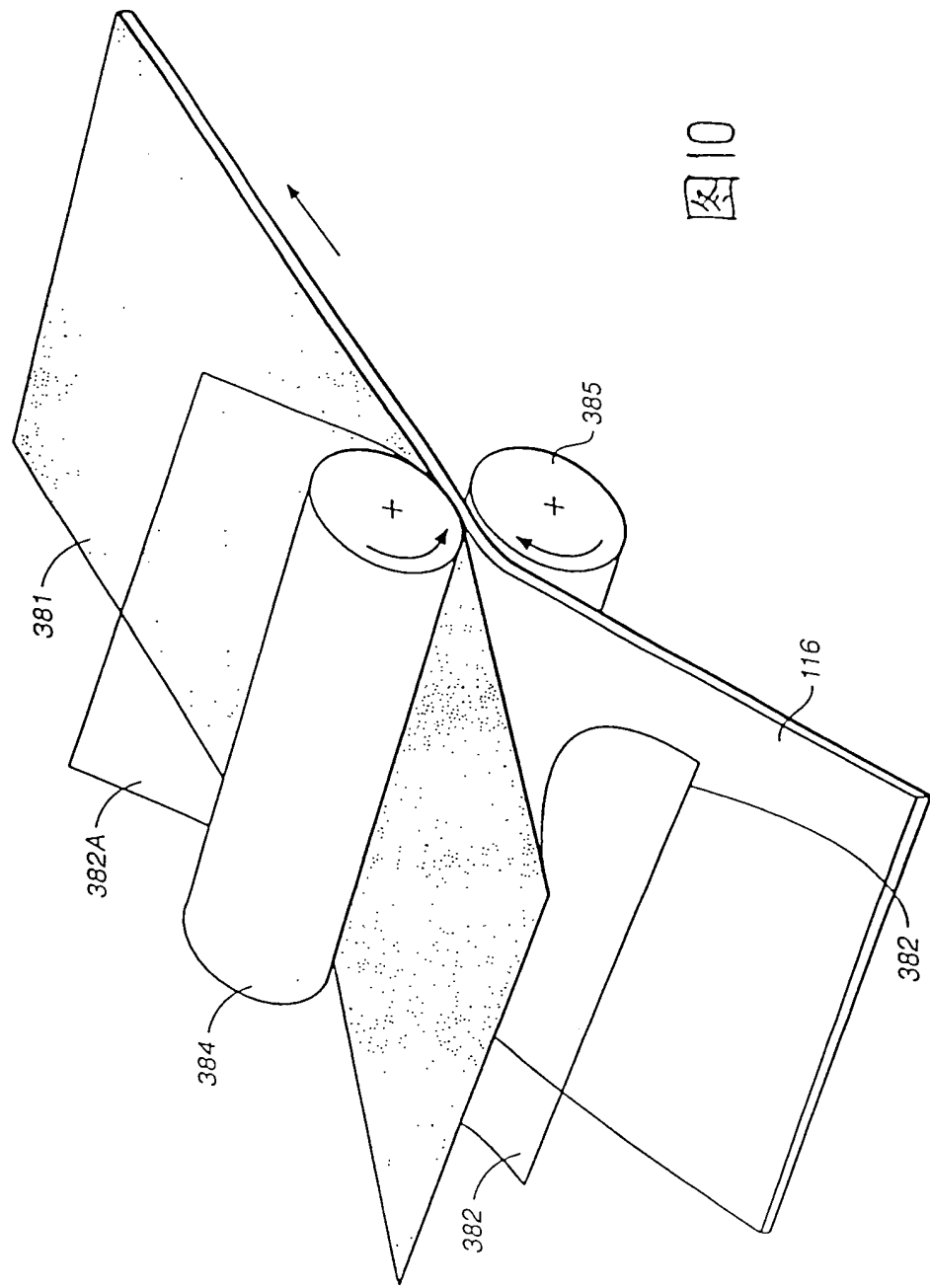


图10

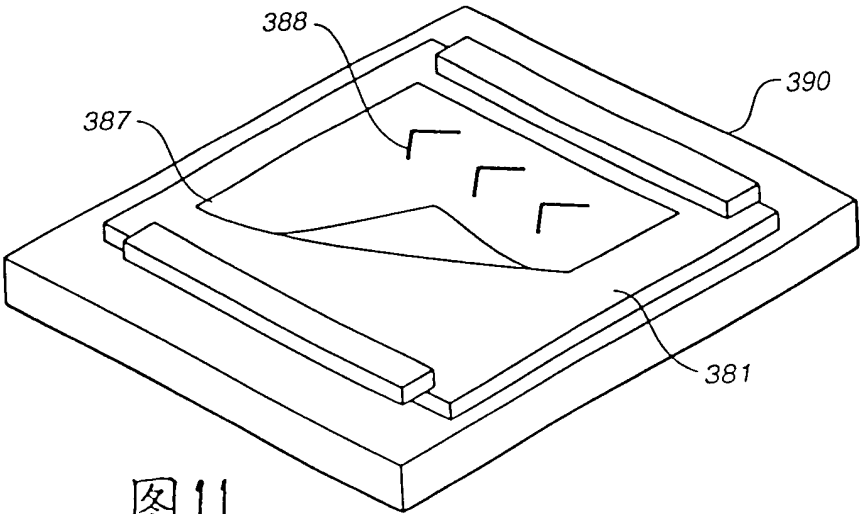
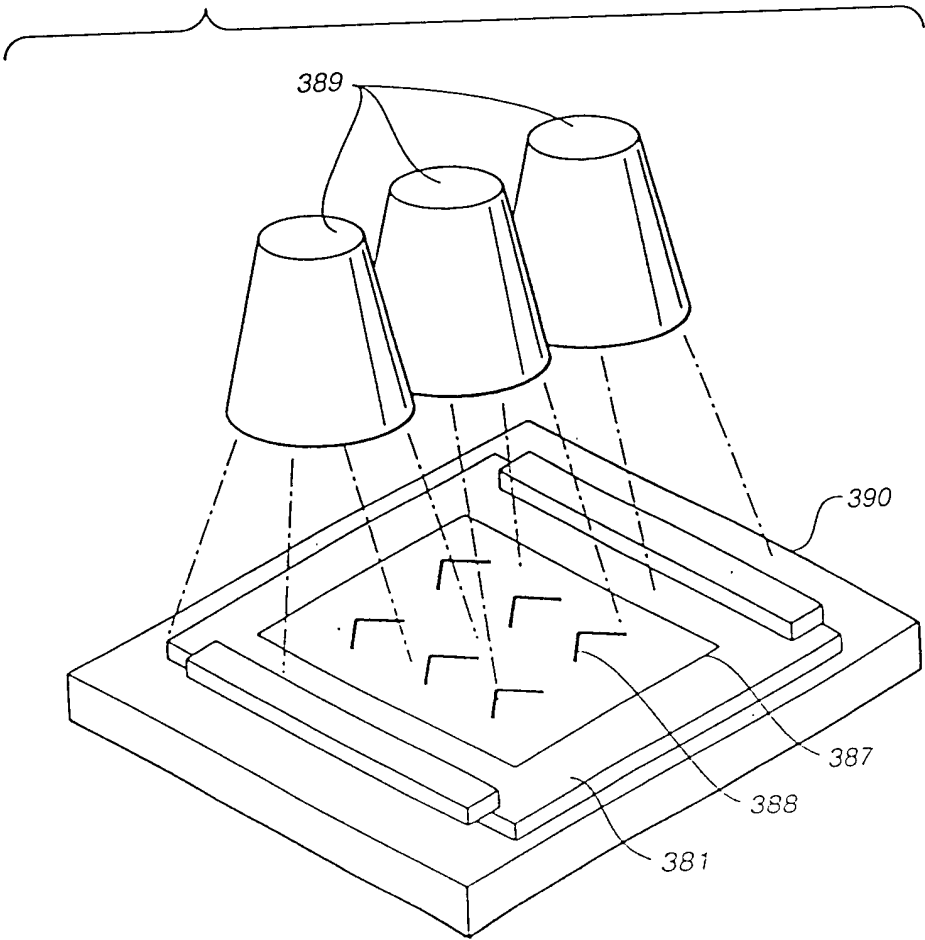


图11

图12



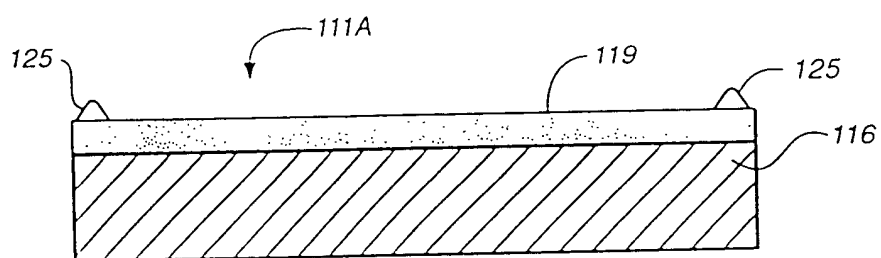


图13

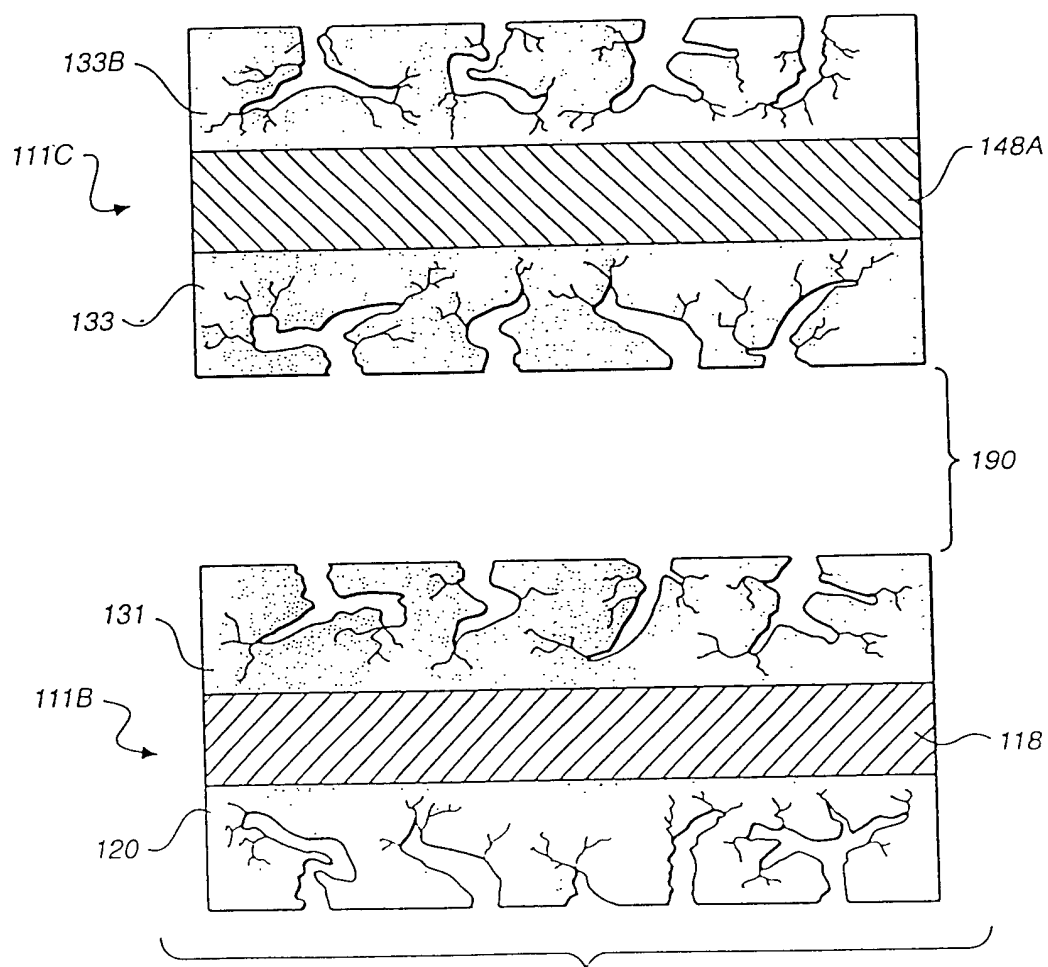


图14

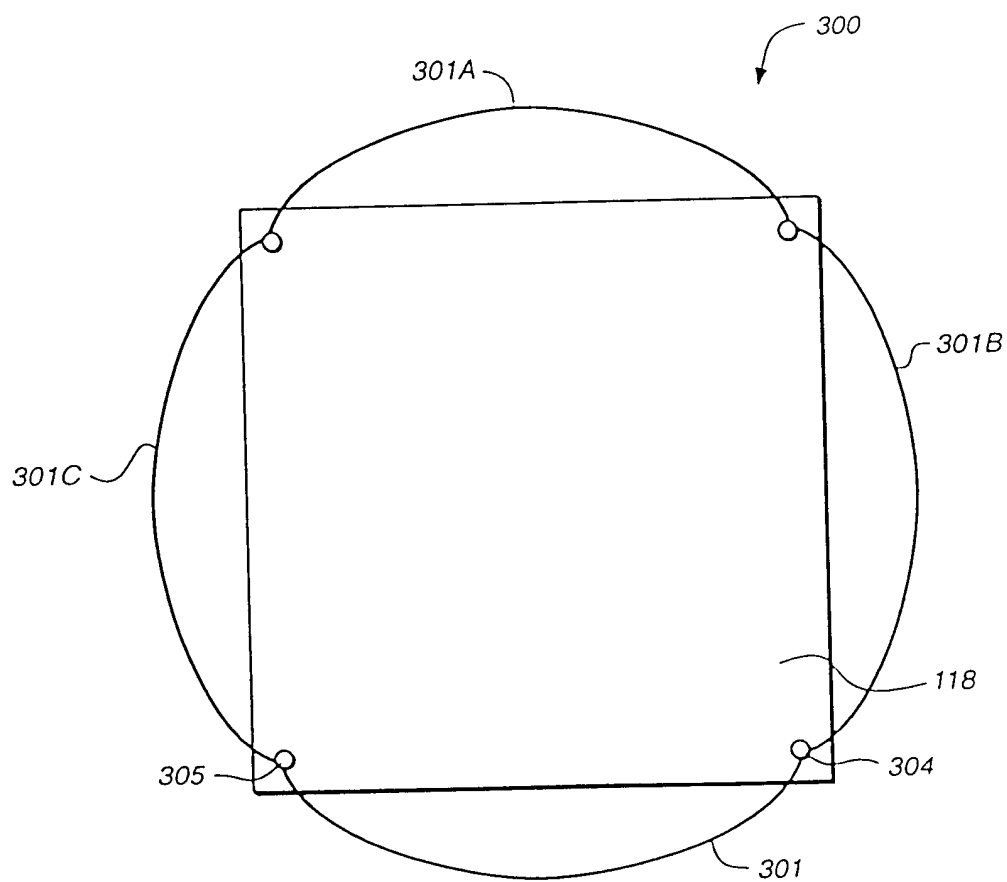


图 15

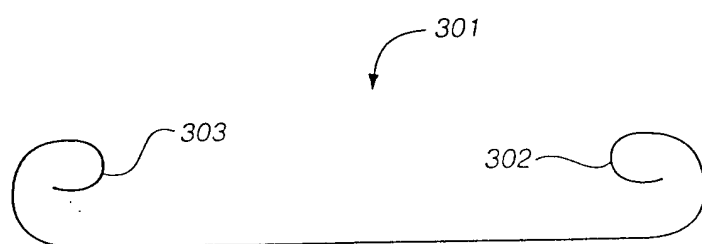


图15A