



(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 201835954 A

(43)公開日：中華民國 107 (2018) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：106145023

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 12 月 21 日

(51)Int. Cl.：

*H01G11/24 (2013.01)**H01G11/28 (2013.01)**H01G11/36 (2013.01)**H01G11/68 (2013.01)**H01G11/86 (2013.01)*

(30)優先權：2016/12/22

美國

62/438,377

(71)申請人：美國加利福尼亞大學董事會(美國) THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA (US)

美國

(72)發明人：卡納 理查 B KANER, RICHARD B. (US)；黃 智娟 HWANG, JEE Y. (KR)；

李 夢萍 LI, MENGPIING (CN)；艾爾－凱迪 馬厄 FEL-KADY, MAHER F. (EG)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：30 項 圖式數：9 共 53 頁

(54)名稱

用於具有大孔電極之活性碳超級電容器之方法、裝置及系統

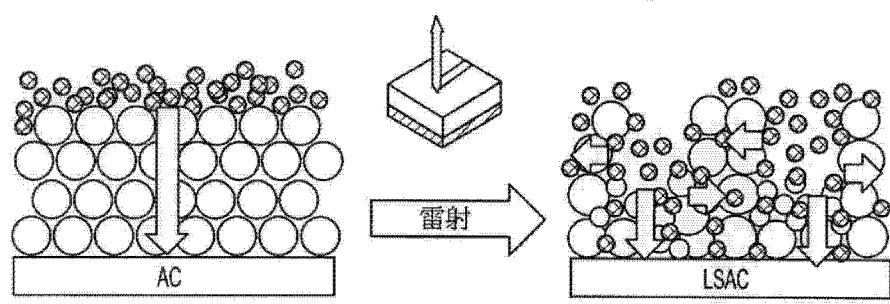
METHODS, DEVICES AND SYSTEMS FOR ACTIVATED CARBON SUPERCAPACITORS WITH MACROPOROUS ELECTRODES

(57)摘要

本文揭示能量儲存裝置，其包含基於碳之電極及/或氧化還原電解質。在一些實施例中，該等基於碳之電極包含雷射劃線之活性碳，其包含一或多個微導槽。在一些實施例中，該等氧化還原電解質包含鐵氰化物/亞鐵氰化物氧化還原電對。亦闡述了用於以下各項之過程、方法、方案及其類似者：製造包含微導槽之基於碳之電極，其用於高能量儲存裝置諸如超級電容器；及製造包含氧化還原電解質之高能量儲存裝置。

Energy storage devices comprising carbon-based electrodes and/or redox electrolytes are disclosed herein. In some embodiments, the carbon-based electrodes comprise laser-scribed activated carbon comprising one or more micro-channels. In some embodiments, the redox electrolytes comprise a ferricyanide/ferrocyanide redox couple. Also described are processes, methods, protocols and the like for manufacturing carbon-based electrodes comprising micro-channels for use in high energy storage devices such as supercapacitors, and for manufacturing high energy storage devices comprising redox electrolytes.

指定代表圖：



【圖 1A】

【發明說明書】

【中文發明名稱】用於具有大孔電極之活性碳超級電容器之方法、裝置及系統

【英文發明名稱】METHODS, DEVICES AND SYSTEMS FOR ACTIVATED CARBON SUPERCAPACITORS WITH MACROPOROUS ELECTRODES

【先前技術】

【0001】 電化學超級電容器(ESC)由於其功率密度高、低溫性能優異且充電/放電循環之數目基本上不受限制而獲得關注。儘管 ESC 顯示了優異的電化學性能，但是每 kWh 的成本高限制了 ESC 之廣泛應用。與鋰離子電池組相比，目前的一些超級電容器展現出高 10 倍的每 kWh 的成本。每 kWh 的成本高係電容能量儲存之主要關注，且目前妨礙將超級電容器用於在許多應用中代替電池組。

【發明內容】

【0002】 本發明人已認識到供能眾多電子裝置包括可攜式電子裝置需要較高能量密度儲存裝置。本文在某些實施例中提供基於碳之材料、製作及製造方法及過程、以及具有改良之性能的用於高能量密度儲存之系統。本文所述之裝置、方法及系統具有許多潛在的商業應用。

【0003】 在一個態樣中，本揭示內容提供一種電極，其包含電流收集器及活性碳基板。在一些實施例中，該電流收集器包含碳基板。在一些實施例中，該碳基板包含非晶形碳。

【0004】 在一些實施例中，該活性碳基板係化學活化、物理活化或其任何組合。在一些實施例中，該活性碳基板包含活性碳、活性木炭、活性碳布、活性碳纖維、活性玻碳、活性碳奈米泡沫、活性碳氣凝膠或其任何組合。在一些實施例中，該活性碳基板係活性碳布。在一些實施例中，該活性碳基板包含來源於一或多種椰子殼之碳。

【0005】 在一些實施例中，該電流收集器係金屬的。在一些實施例中，該電

流收集器係非金屬的。在一些實施例中，該電流收集器包含鋁、鎳、銅、鉑、鐵、鋼、石墨、碳布或其任何組合。在一些實施例中，該電流收集器包含鋁。

【0006】 在一些實施例中，該電極包含一或多個導槽。

【0007】 在一些實施例中，該一或多個導槽之孔洞大小係約 0.05 微米至約 500 微米。在一些實施例中，該一或多個導槽之孔洞大小係至少約 0.05 微米。在一些實施例中，該一或多個導槽之孔洞大小係至多約 500 微米。在一些實施例中，該一或多個導槽之孔洞大小係約 0.05 微米至約 0.1 微米、約 0.05 微米至約 0.5 微米、約 0.05 微米至約 1 微米、約 0.05 微米至約 5 微米、約 0.05 微米至約 10 微米、約 0.05 微米至約 50 微米、約 0.05 微米至約 100 微米、約 0.05 微米至約 200 微米、約 0.05 微米至約 300 微米、約 0.05 微米至約 400 微米、約 0.05 微米至約 500 微米、約 0.1 微米至約 0.5 微米、約 0.1 微米至約 1 微米、約 0.1 微米至約 5 微米、約 0.1 微米至約 10 微米、約 0.1 微米至約 50 微米、約 0.1 微米至約 100 微米、約 0.1 微米至約 200 微米、約 0.1 微米至約 300 微米、約 0.1 微米至約 400 微米、約 0.1 微米至約 500 微米、約 0.5 微米至約 1 微米、約 0.5 微米至約 5 微米、約 0.5 微米至約 10 微米、約 0.5 微米至約 50 微米、約 0.5 微米至約 100 微米、約 0.5 微米至約 200 微米、約 0.5 微米至約 300 微米、約 0.5 微米至約 400 微米、約 0.5 微米至約 500 微米、約 1 微米至約 5 微米、約 1 微米至約 10 微米、約 1 微米至約 50 微米、約 1 微米至約 100 微米、約 1 微米至約 200 微米、約 1 微米至約 300 微米、約 1 微米至約 400 微米、約 1 微米至約 500 微米、約 5 微米至約 10 微米、約 5 微米至約 50 微米、約 5 微米至約 100 微米、約 5 微米至約 200 微米、約 5 微米至約 300 微米、約 5 微米至約 400 微米、約 5 微米至約 500 微米、約 10 微米至約 50 微米、約 10 微米至約 100 微米、約 10 微米至約 200 微米、約 10 微米至約 300 微米、約 10 微米至約 400 微米、約 10 微米至約 500 微米、約 50 微米至約 100 微米、約 50 微米至約 200 微米、約 50 微米至約 300 微

米、約 50 微米至約 400 微米、約 50 微米至約 500 微米、約 100 微米至約 200 微米、約 100 微米至約 300 微米、約 100 微米至約 400 微米、約 100 微米至約 500 微米、約 200 微米至約 300 微米、約 200 微米至約 400 微米、約 200 微米至約 500 微米、約 300 微米至約 400 微米、約 300 微米至約 500 微米或約 400 微米至約 500 微米。在一些實施例中，該一或多個導槽之孔洞大小係約 0.05 微米、約 0.1 微米、約 0.5 微米、約 1 微米、約 5 微米、約 10 微米、約 50 微米、約 100 微米、約 200 微米、約 300 微米、約 400 微米或約 500 微米。

【0008】 在一些實施例中，該電極之面積電容(areal capacitance)係約 50 mF/cm²至約 800 mF/cm²。在一些實施例中，該電極之面積電容係至少約 50 mF/cm²。在一些實施例中，該電極之面積電容係至多約 800 mF/cm²。在一些實施例中，該電極之面積電容係約 50 mF/cm²至約 75 mF/cm²、約 50 mF/cm²至約 100 mF/cm²、約 50 mF/cm²至約 150 mF/cm²、約 50 mF/cm²至約 200 mF/cm²、約 50 mF/cm²至約 250 mF/cm²、約 50 mF/cm²至約 300 mF/cm²、約 50 mF/cm²至約 400 mF/cm²、約 50 mF/cm²至約 500 mF/cm²、約 50 mF/cm²至約 600 mF/cm²、約 50 mF/cm²至約 700 mF/cm²、約 50 mF/cm²至約 800 mF/cm²、約 75 mF/cm²至約 100 mF/cm²、約 75 mF/cm²至約 150 mF/cm²、約 75 mF/cm²至約 200 mF/cm²、約 75 mF/cm²至約 250 mF/cm²、約 75 mF/cm²至約 300 mF/cm²、約 75 mF/cm²至約 400 mF/cm²、約 75 mF/cm²至約 500 mF/cm²、約 75 mF/cm²至約 600 mF/cm²、約 75 mF/cm²至約 700 mF/cm²、約 75 mF/cm²至約 800 mF/cm²、約 100 mF/cm²至約 150 mF/cm²、約 100 mF/cm²至約 200 mF/cm²、約 100 mF/cm²至約 250 mF/cm²、約 100 mF/cm²至約 300 mF/cm²、約 100 mF/cm²至約 400 mF/cm²、約 100 mF/cm²至約 500 mF/cm²、約 100 mF/cm²至約 600 mF/cm²、約 100 mF/cm²至約 700 mF/cm²、約 100 mF/cm²至約 800 mF/cm²、約 150 mF/cm²至約 200 mF/cm²、約 150 mF/cm²至約 250 mF/cm²、約 150 mF/cm²至約 300 mF/cm²、約 150 mF/cm²至約 400

mF/cm²、約 150 mF/cm²至約 500 mF/cm²、約 150 mF/cm²至約 600 mF/cm²、約 150 mF/cm²至約 700 mF/cm²、約 150 mF/cm²至約 800 mF/cm²、約 200 mF/cm²至約 250 mF/cm²、約 200 mF/cm²至約 300 mF/cm²、約 200 mF/cm²至約 400 mF/cm²、約 200 mF/cm²至約 500 mF/cm²、約 200 mF/cm²至約 600 mF/cm²、約 200 mF/cm²至約 700 mF/cm²、約 200 mF/cm²至約 800 mF/cm²、約 250 mF/cm²至約 300 mF/cm²、約 250 mF/cm²至約 400 mF/cm²、約 250 mF/cm²至約 500 mF/cm²、約 250 mF/cm²至約 600 mF/cm²、約 250 mF/cm²至約 700 mF/cm²、約 250 mF/cm²至約 800 mF/cm²、約 300 mF/cm²至約 400 mF/cm²、約 300 mF/cm²至約 500 mF/cm²、約 300 mF/cm²至約 600 mF/cm²、約 300 mF/cm²至約 700 mF/cm²、約 300 mF/cm²至約 800 mF/cm²、約 400 mF/cm²至約 500 mF/cm²、約 400 mF/cm²至約 600 mF/cm²、約 400 mF/cm²至約 700 mF/cm²、約 400 mF/cm²至約 800 mF/cm²、約 500 mF/cm²至約 600 mF/cm²、約 500 mF/cm²至約 700 mF/cm²、約 500 mF/cm²至約 800 mF/cm²、約 600 mF/cm²至約 700 mF/cm²、約 600 mF/cm²至約 800 mF/cm²或約 700 mF/cm²至約 800 mF/cm²。在一些實施例中，該電極之面積電容係約 50 mF/cm²、約 75 mF/cm²、約 100 mF/cm²、約 150 mF/cm²、約 200 mF/cm²、約 250 mF/cm²、約 300 mF/cm²、約 400 mF/cm²、約 500 mF/cm²、約 600 mF/cm²、約 700 mF/cm²或約 800 mF/cm²。

【0009】 在一些實施例中，該電極之重量電容(gravimetric capacitance)係約 80 F/g 至約 150 F/g。在一些實施例中，該電極之重量電容係至少約 80 F/g。在一些實施例中，該電極之重量電容係至多約 150 F/g。在一些實施例中，該電極之重量電容係約 80 F/g 至約 90 F/g、約 80 F/g 至約 100 F/g、約 80 F/g 至約 110 F/g、約 80 F/g 至約 120 F/g、約 80 F/g 至約 130 F/g、約 80 F/g 至約 140 F/g、約 80 F/g 至約 150 F/g、約 90 F/g 至約 100 F/g、約 90 F/g 至約 110 F/g、約 90 F/g 至約 120 F/g、約 90 F/g 至約 130 F/g、約 90 F/g 至約 140 F/g、約 90 F/g 至約 150 F/g、約 100 F/g 至約 110 F/g、約 100 F/g 至約 120 F/g、約 100 F/g 至約 130 F/g、約 100 F/g

至約 140 F/g、約 100 F/g 至約 150 F/g、約 110 F/g 至約 120 F/g、約 110 F/g 至約 130 F/g、約 110 F/g 至約 140 F/g、約 110 F/g 至約 150 F/g、約 120 F/g 至約 130 F/g、約 120 F/g 至約 140 F/g、約 120 F/g 至約 150 F/g、約 130 F/g 至約 140 F/g、約 130 F/g 至約 150 F/g 或約 140 F/g 至約 150 F/g。在一些實施例中，該電極之重量電容係約 80 F/g、約 90 F/g、約 100 F/g、約 110 F/g、約 120 F/g、約 130 F/g、約 140 F/g 或約 150 F/g。在一些實施例中，該電極之堆積密度係約 0.1 g/cm³ 至約 1 g/cm³。在一些實施例中，該電極之堆積密度係至少約 0.1 g/cm³。在一些實施例中，該電極之堆積密度係至多約 1 g/cm³。在一些實施例中，該電極之堆積密度係約 0.1 g/cm³ 至約 0.2 g/cm³、約 0.1 g/cm³ 至約 0.3 g/cm³、約 0.1 g/cm³ 至約 0.4 g/cm³、約 0.1 g/cm³ 至約 0.5 g/cm³、約 0.1 g/cm³ 至約 0.6 g/cm³、約 0.1 g/cm³ 至約 0.7 g/cm³、約 0.1 g/cm³ 至約 0.8 g/cm³、約 0.1 g/cm³ 至約 0.9 g/cm³、約 0.1 g/cm³ 至約 1 g/cm³、約 0.2 g/cm³ 至約 0.3 g/cm³、約 0.2 g/cm³ 至約 0.4 g/cm³、約 0.2 g/cm³ 至約 0.5 g/cm³、約 0.2 g/cm³ 至約 0.6 g/cm³、約 0.2 g/cm³ 至約 0.7 g/cm³、約 0.2 g/cm³ 至約 0.8 g/cm³、約 0.2 g/cm³ 至約 0.9 g/cm³、約 0.2 g/cm³ 至約 1 g/cm³、約 0.3 g/cm³ 至約 0.4 g/cm³、約 0.3 g/cm³ 至約 0.5 g/cm³、約 0.3 g/cm³ 至約 0.6 g/cm³、約 0.3 g/cm³ 至約 0.7 g/cm³、約 0.3 g/cm³ 至約 0.8 g/cm³、約 0.3 g/cm³ 至約 0.9 g/cm³、約 0.3 g/cm³ 至約 1 g/cm³、約 0.4 g/cm³ 至約 0.5 g/cm³、約 0.4 g/cm³ 至約 0.6 g/cm³、約 0.4 g/cm³ 至約 0.7 g/cm³、約 0.4 g/cm³ 至約 0.8 g/cm³、約 0.4 g/cm³ 至約 0.9 g/cm³、約 0.4 g/cm³ 至約 1 g/cm³、約 0.5 g/cm³ 至約 0.6 g/cm³、約 0.5 g/cm³ 至約 0.7 g/cm³、約 0.5 g/cm³ 至約 0.8 g/cm³、約 0.5 g/cm³ 至約 0.9 g/cm³、約 0.5 g/cm³ 至約 1 g/cm³、約 0.6 g/cm³ 至約 0.7 g/cm³、約 0.6 g/cm³ 至約 0.8 g/cm³、約 0.6 g/cm³ 至約 0.9 g/cm³、約 0.6 g/cm³ 至約 1 g/cm³、約 0.7 g/cm³ 至約 0.8 g/cm³、約 0.7 g/cm³ 至約 0.9 g/cm³、約 0.7 g/cm³ 至約 1 g/cm³、約 0.8 g/cm³ 至約 0.9 g/cm³、約 0.8 g/cm³ 至約 1 g/cm³ 或約 0.9 g/cm³ 至約 1 g/cm³。在一些實施例中，該電極之堆積密度係約 0.1 g/cm³、約 0.2 g/cm³、

約 0.3 g/cm³、約 0.4 g/cm³、約 0.5 g/cm³、約 0.6 g/cm³、約 0.7 g/cm³、約 0.8 g/cm³、約 0.9 g/cm³或約 1 g/cm³。

【0010】 在一個態樣中，本揭示內容提供以下方法，該等方法包含接收活性碳基板；將該活性碳基板澆注於具有基於碳之塗層的電流收集器上；以及產生具有一功率密度的光束，以在該活性碳基板上產生一或多個導槽，從而產生包含一或多個導槽之基於活性碳之電極。

【0011】 在一些實施例中，該光束之波長係約 375 奈米至約 10,000 奈米。在一些實施例中，該光束之波長係至少約 375 奈米。在一些實施例中，該光束之波長係至多約 10,000 奈米。在一些實施例中，該光束之波長係約 375 奈米至約 470 奈米、約 375 奈米至約 530 奈米、約 375 奈米至約 600 奈米、約 375 奈米至約 780 奈米、約 375 奈米至約 1,000 奈米、約 375 奈米至約 2,000 奈米、約 375 奈米至約 3,000 奈米、約 375 奈米至約 5,000 奈米、約 375 奈米至約 7,000 奈米、約 375 奈米至約 10,000 奈米、約 470 奈米至約 530 奈米、約 470 奈米至約 600 奈米、約 470 奈米至約 780 奈米、約 470 奈米至約 1,000 奈米、約 470 奈米至約 2,000 奈米、約 470 奈米至約 3,000 奈米、約 470 奈米至約 5,000 奈米、約 470 奈米至約 7,000 奈米、約 470 奈米至約 10,000 奈米、約 530 奈米至約 600 奈米、約 530 奈米至約 780 奈米、約 530 奈米至約 1,000 奈米、約 530 奈米至約 2,000 奈米、約 530 奈米至約 3,000 奈米、約 530 奈米至約 5,000 奈米、約 530 奈米至約 7,000 奈米、約 530 奈米至約 10,000 奈米、約 600 奈米至約 780 奈米、約 600 奈米至約 1,000 奈米、約 600 奈米至約 2,000 奈米、約 600 奈米至約 3,000 奈米、約 600 奈米至約 5,000 奈米、約 600 奈米至約 7,000 奈米、約 600 奈米至約 10,000 奈米、約 780 奈米至約 1,000 奈米、約 780 奈米至約 2,000 奈米、約 780 奈米至約 3,000 奈米、約 780 奈米至約 5,000 奈米、約 780 奈米至約 7,000 奈米、約 780 奈米至約 10,000 奈米、約 1,000 奈米至約 2,000 奈米、約 1,000 奈米至約 3,000

奈米、約 1,000 奈米至約 5,000 奈米、約 1,000 奈米至約 7,000 奈米、約 1,000 奈米至約 10,000 奈米、約 2,000 奈米至約 3,000 奈米、約 2,000 奈米至約 5,000 奈米、約 2,000 奈米至約 7,000 奈米、約 2,000 奈米至約 10,000 奈米、約 3,000 奈米至約 5,000 奈米、約 3,000 奈米至約 7,000 奈米、約 3,000 奈米至約 10,000 奈米、約 5,000 奈米至約 7,000 奈米、約 5,000 奈米至約 10,000 奈米或約 7,000 奈米至約 10,000 奈米。在一些實施例中，該光束之波長係約 375 奈米、約 470 奈米、約 530 奈米、約 600 奈米、約 780 奈米、約 1,000 奈米、約 2,000 奈米、約 3,000 奈米、約 5,000 奈米、約 7,000 奈米或約 10,000 奈米。

【0012】 在一些實施例中，該光束之功率密度係約 0.01 W 至約 100 W。在一些實施例中，該光束之功率密度係至少約 0.01 W。在一些實施例中，該光束之功率密度係至多約 100 W。在一些實施例中，該光束之功率密度係約 0.01 W 至約 0.05 W、約 0.01 W 至約 0.1 W、約 0.01 W 至約 0.2 W、約 0.01 W 至約 0.5 W、約 0.01 W 至約 1 W、約 0.01 W 至約 2 W、約 0.01 W 至約 5 W、約 0.01 W 至約 10 W、約 0.01 W 至約 20 W、約 0.01 W 至約 50 W、約 0.01 W 至約 100 W、約 0.05 W 至約 0.1 W、約 0.05 W 至約 0.2 W、約 0.05 W 至約 0.5 W、約 0.05 W 至約 1 W、約 0.05 W 至約 2 W、約 0.05 W 至約 5 W、約 0.05 W 至約 10 W、約 0.05 W 至約 20 W、約 0.05 W 至約 50 W、約 0.05 W 至約 100 W、約 0.1 W 至約 0.2 W、約 0.1 W 至約 0.5 W、約 0.1 W 至約 1 W、約 0.1 W 至約 2 W、約 0.1 W 至約 5 W、約 0.1 W 至約 10 W、約 0.1 W 至約 20 W、約 0.1 W 至約 50 W、約 0.1 W 至約 100 W、約 0.2 W 至約 0.5 W、約 0.2 W 至約 1 W、約 0.2 W 至約 2 W、約 0.2 W 至約 5 W、約 0.2 W 至約 10 W、約 0.2 W 至約 20 W、約 0.2 W 至約 50 W、約 0.2 W 至約 100 W、約 0.5 W 至約 1 W、約 0.5 W 至約 2 W、約 0.5 W 至約 5 W、約 0.5 W 至約 10 W、約 0.5 W 至約 20 W、約 0.5 W 至約 50 W、約 0.5 W 至約 100 W、約 1 W 至約 2 W、約 1 W 至約 5 W、約 1 W 至約 10 W、約 1 W 至約 20

W、約 1 W 至約 50 W、約 1 W 至約 100 W、約 2 W 至約 5 W、約 2 W 至約 10 W、約 2 W 至約 20 W、約 2 W 至約 50 W、約 2 W 至約 100 W、約 5 W 至約 10 W、約 5 W 至約 20 W、約 5 W 至約 50 W、約 5 W 至約 100 W、約 10 W 至約 20 W、約 10 W 至約 50 W、約 10 W 至約 100 W、約 20 W 至約 50 W、約 20 W 至約 100 W 或約 50 W 至約 100 W。在一些實施例中，該光束之功率密度係約 0.01 W、約 0.05 W、約 0.1 W、約 0.2 W、約 0.5 W、約 1 W、約 2 W、約 5 W、約 10 W、約 20 W、約 50 W 或約 100 W。

【0013】 在一些實施例中，該基於碳之塗層包含非晶形碳。在一些實施例中，該活性碳基板係化學活化、物理活化或其任何組合。在一些實施例中，該活性碳基板包含活性碳、活性木炭、活性碳布、活性碳纖維、活性玻碳、活性碳奈米泡沫、活性碳氣凝膠或其任何組合。在一些實施例中，該活性碳基板係活性碳布。在一些實施例中，該活性碳基板包含來源於一或多種椰子殼之碳。

【0014】 在一些實施例中，該電流收集器係金屬的。在一些實施例中，該電流收集器係非金屬的。在一些實施例中，該電流收集器包含鋁、鎳、銅、鉑、鐵、鋼、石墨、碳布或其組合。在一些實施例中，該電流收集器包含鋁。

【0015】 在一些實施例中，該一或多個導槽之孔洞大小係約 50 奈米至約 500 微米。在一些實施例中，該一或多個導槽之孔洞大小係約 100 微米。在一些實施例中，該一或多個導槽之孔洞大小係至少約 50 奈米。在一些實施例中，該一或多個導槽之孔洞大小係至多約 500 微米。

【0016】 在一些實施例中，該基於活性碳之電極之面積電容係約 50 mF/cm² 至約 800 mF/cm²。在一些實施例中，該基於活性碳之電極之面積電容係至少約 50 mF/cm²。在一些實施例中，該基於活性碳之電極之面積電容係至多約 800 mF/cm²。在一些實施例中，該基於活性碳之電極之重量電容係約 80 F/g 至約 150 F/g。在一些實施例中，該基於活性碳之電極之重量電容係至少約 80 F/g。在一

些實施例中，該基於活性碳之電極之重量電容係至多約 150 F/g。

【0017】 在一些實施例中，該基於活性碳之電極之堆積密度係約 0.1 g/cm³ 至 1.0 g/cm³。在一些實施例中，該基於活性碳之電極之堆積密度係至少約 0.1 g/cm³。在一些實施例中，該基於活性碳之電極之堆積密度係至多約 1.0 g/cm³。在一些實施例中，該基於活性碳之電極之堆積密度係約 0.5 g/cm³。

【0018】 在一個態樣中，本揭示內容提供一種超級電容器，其包含第一電極、第二電極及電解質，其中至少該第一電極或該第二電極包含電流收集器及活性碳基板。

【0019】 在一些實施例中，該電流收集器包含碳基板。在一些實施例中，該碳基板包含非晶形碳。在一些實施例中，該活性碳基板係化學活化、物理活化或其任何組合。在一些實施例中，該活性碳基板包含活性碳、活性木炭、活性碳布、活性碳纖維、活性玻碳、活性碳奈米泡沫、活性碳氣凝膠或其任何組合。在一些實施例中，該活性碳基板係活性碳布。在一些實施例中，該活性碳基板包含來源於一或多種椰子殼之碳。

【0020】 在一些實施例中，該電流收集器係金屬的。在一些實施例中，該電流收集器係非金屬的。在一些實施例中，該電流收集器包含鋁、鎳、銅、鉑、鐵、鋼、石墨、碳布或其組合。在一些實施例中，該電流收集器包含鋁。

【0021】 在一些實施例中，該第一電極及該第二電極中之至少一者包含一或多個導槽。在一些實施例中，該一或多個導槽之孔洞大小係約 50 奈米至約 500 微米。在一些實施例中，該一或多個導槽之孔洞大小係約 100 微米。在一些實施例中，該一或多個導槽之孔洞大小係至少約 50 奈米。在一些實施例中，該一或多個導槽之孔洞大小係至多約 500 微米。

【0022】 在一些實施例中，該超級電容器之面積電容係約 50 mF/cm² 至約 800 mF/cm²。在一些實施例中，該超級電容器之面積電容係至少約 50 mF/cm²。在一

些實施例中，該超級電容器之面積電容係至多約 800 mF/cm²。在一些實施例中，該超級電容器之重量電容係約 80 F/g 至約 150 F/g。在一些實施例中，該超級電容器之重量電容係至少約 80 F/g。在一些實施例中，該超級電容器之重量電容係至多約 150 F/g。

【0023】 在一些實施例中，該電解質係水性的。在一些實施例中，該電解質包含四氟硼酸四乙銨(TEABF₄)之乙腈溶液。在一些實施例中，該電解質包含約 0.1 M 至約 1.5 M 四氟硼酸四乙銨(TEABF₄)之乙腈溶液。在一些實施例中，該電解質包含約 1 M 四氟硼酸四乙銨(TEABF₄)之乙腈溶液。

【0024】 在一些實施例中，該電解質係非水性的。在一些實施例中，該電解質包含一或多種離子液體。在一些實施例中，該一或多種離子液體係以純的形式或溶解於溶劑中。在一些實施例中，該溶劑係乙腈。在一些實施例中，該電解質包含 1-烯丙基-3-甲基咪唑雙(三氟甲基磺醯基)醯亞胺、四氟硼酸 1-乙基-3-甲基咪唑、四氟硼酸 1-丁基-3-甲基咪唑、1-己基-3-甲基咪唑雙(三氟甲基磺醯基)醯亞胺、三氟甲烷磺酸 1-丁基-3-甲基咪唑、1,1,2,2-四氟乙烷磺酸 1-乙基-3-甲基咪唑、三氟甲烷磺酸 1-乙基-3-甲基咪唑、二乙基磷酸 1-乙基-3-甲基咪唑或其任何組合。

【0025】 在一個態樣中，本揭示內容提供一種電解質，其包含氧化劑、還原劑及水溶液。在一些實施例中，該氧化劑及該還原劑組成氧化還原電對。在一些實施例中，該氧化還原電對包含氟、錳、氯、鉻、氧、銀、鐵、碘、銅、錫、醌、溴、碘、鈇或其組合。在一些實施例中，該氧化還原電對包含亞鐵氰化鉀、氫醌、硫酸氧鈇、對苯二胺、對苯二亞胺(p-phenylenediimine)、碘化鉀、溴化鉀、氯化銅、氫醌、硫酸銅、二溴化庚基紫精(heptylviologen dibromide)、溴化甲基紫精或其任何組合。在一些實施例中，該氧化還原電對包含鐵陽離子。在一些實施例中，該氧化還原電對包含 Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻。

【0026】 在一些實施例中，該水溶液包含硫酸根離子。在一些實施例中，該水溶液包含鈉離子。在一些實施例中，該水溶液包含 Na_2SO_4 。

【0027】 在一些實施例中，該電解質包含 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 及 Na_2SO_4 。在一些實施例中，該電解質包含約 1 M Na_2SO_4 。在一些實施例中，該電解質包含約 0.01 M 至約 1.0 M $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 。在一些實施例中，該電解質包含約 0.025 M $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 及約 1.0 M Na_2SO_4 。在一些實施例中，該電解質包含約 0.050 M $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 及約 1.0 M Na_2SO_4 。在一些實施例中，該電解質包含約 0.100 M $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 及約 1.0 M Na_2SO_4 。在一些實施例中，該電解質包含約 0.200 M $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 及約 1.0 M Na_2SO_4 。

【0028】 在一個態樣中，本揭示內容提供一種超級電容器，其包含第一電極、第二電極及電解質。在一些實施例中，該電解質包含氧化劑、還原劑及水溶液。在一些實施例中，該氧化劑及該還原劑組成氧化還原電對。在一些實施例中，該氧化還原電對包含氟、錳、氯、鉻、氧、銀、鐵、碘、銅、錫、醌、溴、碘、鈾或其組合。在一些實施例中，該氧化還原電對包含亞鐵氰化鉀、氫醌、硫酸氧鈾、對苯二胺、對苯二亞胺、碘化鉀、溴化鉀、氯化銅、氫醌、硫酸銅、二溴化庚基紫精、溴化甲基紫精或其任何組合。在一些實施例中，該氧化還原電對包含鐵陽離子。在一些實施例中，該氧化還原電對包含 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 。

【0029】 在一些實施例中，該水溶液包含硫酸根離子。在一些實施例中，該水溶液包含鈉離子。在一些實施例中，該水溶液包含 Na_2SO_4 。

【0030】 在一些實施例中，該電解質包含 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 及 Na_2SO_4 。在一些實施例中，該電解質包含約 1 M Na_2SO_4 。在一些實施例中，電解質包含約 0.01 M 至約 1.0 M $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 。在一些實施例中，該電解質包含約 0.025 M $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 及約 1.0 M Na_2SO_4 。在一些實施例中，該電解質包含約 0.050 M $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 及約 1.0 M Na_2SO_4 。在一些實施例中，該電解質包含約 0.100 M $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 及約 1.0 M Na_2SO_4 。

$\text{M Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$ 及約 1.0 M Na_2SO_4 。在一些實施例中，該電解質包含約 0.200 M $\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$ 及約 1.0 M Na_2SO_4 。

【0031】 在一些實施例中，該超級電容器之面積電容係約 105 mF/cm² 至約 335 mF/cm²。在一些實施例中，該超級電容器之面積電容係至少約 105 mF/cm²。在一些實施例中，該超級電容器之面積電容係至多約 335 mF/cm²。在一些實施例中，該超級電容器之面積電容係約 105 mF/cm² 至約 125 mF/cm²、約 105 mF/cm² 至約 150 mF/cm²、約 105 mF/cm² 至約 175 mF/cm²、約 105 mF/cm² 至約 200 mF/cm²、約 105 mF/cm² 至約 225 mF/cm²、約 105 mF/cm² 至約 250 mF/cm²、約 105 mF/cm² 至約 275 mF/cm²、約 105 mF/cm² 至約 300 mF/cm²、約 105 mF/cm² 至約 335 mF/cm²、約 125 mF/cm² 至約 150 mF/cm²、約 125 mF/cm² 至約 175 mF/cm²、約 125 mF/cm² 至約 200 mF/cm²、約 125 mF/cm² 至約 225 mF/cm²、約 125 mF/cm² 至約 250 mF/cm²、約 125 mF/cm² 至約 275 mF/cm²、約 125 mF/cm² 至約 300 mF/cm²、約 125 mF/cm² 至約 335 mF/cm²、約 150 mF/cm² 至約 175 mF/cm²、約 150 mF/cm² 至約 200 mF/cm²、約 150 mF/cm² 至約 225 mF/cm²、約 150 mF/cm² 至約 250 mF/cm²、約 150 mF/cm² 至約 275 mF/cm²、約 150 mF/cm² 至約 300 mF/cm²、約 150 mF/cm² 至約 335 mF/cm²、約 175 mF/cm² 至約 200 mF/cm²、約 175 mF/cm² 至約 225 mF/cm²、約 175 mF/cm² 至約 250 mF/cm²、約 175 mF/cm² 至約 275 mF/cm²、約 175 mF/cm² 至約 300 mF/cm²、約 175 mF/cm² 至約 335 mF/cm²、約 200 mF/cm² 至約 225 mF/cm²、約 200 mF/cm² 至約 250 mF/cm²、約 200 mF/cm² 至約 275 mF/cm²、約 200 mF/cm² 至約 300 mF/cm²、約 200 mF/cm² 至約 335 mF/cm²、約 225 mF/cm² 至約 250 mF/cm²、約 225 mF/cm² 至約 275 mF/cm²、約 225 mF/cm² 至約 300 mF/cm²、約 225 mF/cm² 至約 335 mF/cm²、約 250 mF/cm² 至約 275 mF/cm²、約 250 mF/cm² 至約 300 mF/cm²、約 250 mF/cm² 至約 335 mF/cm²、約 275 mF/cm² 至約 300 mF/cm²、約 275 mF/cm² 至約 335 mF/cm² 或約 300 mF/cm² 至約 335 mF/cm²。在一些實施例中，該超級電容器之面

積電容係約 105 mF/cm²、約 125 mF/cm²、約 150 mF/cm²、約 175 mF/cm²、約 200 mF/cm²、約 225 mF/cm²、約 250 mF/cm²、約 275 mF/cm²、約 300 mF/cm²或約 335 mF/cm²。

【0032】 在一些實施例中，該超級電容器之庫倫效率係約 58%至約 98%。在一些實施例中，該超級電容器之庫倫效率係至少約 58%。在一些實施例中，該超級電容器之庫倫效率係至多約 98%。在一些實施例中，該超級電容器之庫倫效率係約 58%至約 60%、約 58%至約 65%、約 58%至約 70%、約 58%至約 75%、約 58%至約 80%、約 58%至約 85%、約 58%至約 90%、約 58%至約 95%、約 58%至約 98%、約 60%至約 65%、約 60%至約 70%、約 60%至約 75%、約 60%至約 80%、約 60%至約 85%、約 60%至約 90%、約 60%至約 95%、約 60%至約 98%、約 65%至約 70%、約 65%至約 75%、約 65%至約 80%、約 65%至約 85%、約 65%至約 90%、約 65%至約 95%、約 65%至約 98%、約 70%至約 75%、約 70%至約 80%、約 70%至約 85%、約 70%至約 90%、約 70%至約 95%、約 70%至約 98%、約 75%至約 80%、約 75%至約 85%、約 75%至約 90%、約 75%至約 95%、約 75%至約 98%、約 80%至約 85%、約 80%至約 90%、約 80%至約 95%、約 80%至約 98%、約 85%至約 90%、約 85%至約 95%、約 85%至約 98%、約 90%至約 95%、約 90%至約 98%或約 95%至約 98%。在一些實施例中，該超級電容器之庫倫效率係約 58%、約 60%、約 65%、約 70%、約 75%、約 80%、約 85%、約 90%、約 95%或約 98%。

【0033】 在一些實施例中，該超級電容器之重量電容係約 80 F/g 至約 150 F/g。在一些實施例中，該超級電容器之重量電容係至少約 80 F/g。在一些實施例中，該超級電容器之重量電容係至多約 150 F/g。在一些實施例中，該超級電容器之重量電容係約 80 F/g 至約 90 F/g、約 80 F/g 至約 100 F/g、約 80 F/g 至約 110 F/g、約 80 F/g 至約 120 F/g、約 80 F/g 至約 130 F/g、約 80 F/g 至約 140 F/g、

約 80 F/g 至約 150 F/g、約 90 F/g 至約 100 F/g、約 90 F/g 至約 110 F/g、約 90 F/g 至約 120 F/g、約 90 F/g 至約 130 F/g、約 90 F/g 至約 140 F/g、約 90 F/g 至約 150 F/g、約 100 F/g 至約 110 F/g、約 100 F/g 至約 120 F/g、約 100 F/g 至約 130 F/g、約 100 F/g 至約 140 F/g、約 100 F/g 至約 150 F/g、約 110 F/g 至約 120 F/g、約 110 F/g 至約 130 F/g、約 110 F/g 至約 140 F/g、約 110 F/g 至約 150 F/g、約 120 F/g 至約 130 F/g、約 120 F/g 至約 140 F/g、約 120 F/g 至約 150 F/g、約 130 F/g 至約 140 F/g、約 130 F/g 至約 150 F/g 或約 140 F/g 至約 150 F/g。在一些實施例中，該超級電容器之重量電容係約 80 F/g、約 90 F/g、約 100 F/g、約 110 F/g、約 120 F/g、約 130 F/g、約 140 F/g 或約 150 F/g。

【0034】 在一個態樣中，本揭示內容呈現一種超級電容器，其包含第一電極、第二電極及電解質，其中至少該第一電極或該第二電極包含電流收集器及活性碳基板。在一些實施例中，該電流收集器包含碳基板。在一些實施例中，該碳基板包含非晶形碳。

【0035】 在一些實施例中，該活性碳基板係化學活化、物理活化或其任何組合。在一些實施例中，該活性碳基板包含活性碳、活性木炭、活性碳布、活性碳纖維、活性玻碳、活性碳奈米泡沫、活性碳氣凝膠或其組合。在一些實施例中，該活性碳基板係活性碳布。在一些實施例中，該活性碳基板包含來源於一或多種椰子殼之碳。

【0036】 在一些實施例中，該電流收集器係金屬的。在一些實施例中，該電流收集器係非金屬的。在一些實施例中，該電流收集器包含鋁、鎳、銅、鉑、鐵、鋼、石墨、碳布或其組合。在一些實施例中，該電流收集器包含鋁。

【0037】 在一些實施例中，至少該第一電極或該第二電極包含一或多個導槽。在一些實施例中，該一或多個導槽之孔洞大小係約 50 奈米至約 500 微米。在一些實施例中，該一或多個導槽之孔洞大小係約 100 微米。在一些實施例中，

該一或多個導槽之孔洞大小係至少約 50 奈米。在一些實施例中，該一或多個導槽之孔洞大小係至多約 500 微米。

【0040】 在一些實施例中，該電解質包含氧化劑、還原劑及水溶液。在一些實施例中，該氧化劑及該還原劑組成氧化還原電對。在一些實施例中，該氧化還原電對包含氟、錳、氯、鉻、氧、銀、鐵、碘、銅、錫、醌、溴、碘、釩或其組合。在一些實施例中，該氧化還原電對包含亞鐵氰化鉀、氫醌、硫酸氧釩、對苯二胺、對苯二亞胺、碘化鉀、溴化鉀、氯化銅、氫醌、硫酸銅、二溴化庚基紫精、溴化甲基紫精或其任何組合。在一些實施例中，該氧化還原電對包含鐵陽離子。在一些實施例中，該氧化還原電對包含 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 。

【0039】 在一些實施例中，該水溶液包含硫酸根離子。在一些實施例中，該水溶液包含鈉離子。在一些實施例中，該水溶液包含 Na_2SO_4 。

【0040】 在一些實施例中，該電解質包含 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 及 Na_2SO_4 。在一些實施例中，該電解質包含約 1 M Na_2SO_4 。在一些實施例中，該電解質包含約 0.01 M 至約 1.0 M $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 。在一些實施例中，該電解質包含約 0.025 M $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 及約 1.0 M Na_2SO_4 。在一些實施例中，該電解質包含約 0.050 M $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 及約 1.0 M Na_2SO_4 。在一些實施例中，該電解質包含約 0.100 M $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 及約 1.0 M Na_2SO_4 。在一些實施例中，該電解質包含約 0.200 M $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 及約 1.0 M Na_2SO_4 。

【0041】 在一些實施例中，該超級電容器之面積電容係約 360 mF/cm² 至約 380 mF/cm²。

【0042】 在一些實施例中，該超級電容器之體積能量密度係約 0.5 mWh/cm³ 至約 6 mWh/cm³。在一些實施例中，該超級電容器之體積能量密度係至少約 0.5 mWh/cm³。在一些實施例中，該超級電容器之體積能量密度係至多約 6 mWh/cm³。在一些實施例中，該超級電容器之體積能量密度係約 0.5 mWh/cm³。

至約 1 mWh/cm³、約 0.5 mWh/cm³至約 1.5 mWh/cm³、約 0.5 mWh/cm³至約 2 mWh/cm³、約 0.5 mWh/cm³至約 2.5 mWh/cm³、約 0.5 mWh/cm³至約 3 mWh/cm³、約 0.5 mWh/cm³至約 3.5 mWh/cm³、約 0.5 mWh/cm³至約 4 mWh/cm³、約 0.5 mWh/cm³至約 4.5 mWh/cm³、約 0.5 mWh/cm³至約 5 mWh/cm³、約 0.5 mWh/cm³至約 5.5 mWh/cm³、約 0.5 mWh/cm³至約 6 mWh/cm³、約 1 mWh/cm³至約 1.5 mWh/cm³、約 1 mWh/cm³至約 2 mWh/cm³、約 1 mWh/cm³至約 2.5 mWh/cm³、約 1 mWh/cm³至約 3 mWh/cm³、約 1 mWh/cm³至約 3.5 mWh/cm³、約 1 mWh/cm³至約 4 mWh/cm³、約 1 mWh/cm³至約 4.5 mWh/cm³、約 1 mWh/cm³至約 5 mWh/cm³、約 1 mWh/cm³至約 5.5 mWh/cm³、約 1 mWh/cm³至約 6 mWh/cm³、約 1.5 mWh/cm³至約 2 mWh/cm³、約 1.5 mWh/cm³至約 2.5 mWh/cm³、約 1.5 mWh/cm³至約 3 mWh/cm³、約 1.5 mWh/cm³至約 3.5 mWh/cm³、約 1.5 mWh/cm³至約 4 mWh/cm³、約 1.5 mWh/cm³至約 4.5 mWh/cm³、約 1.5 mWh/cm³至約 5 mWh/cm³、約 1.5 mWh/cm³至約 5.5 mWh/cm³、約 1.5 mWh/cm³至約 6 mWh/cm³、約 2 mWh/cm³至約 2.5 mWh/cm³、約 2 mWh/cm³至約 3 mWh/cm³、約 2 mWh/cm³至約 3.5 mWh/cm³、約 2 mWh/cm³至約 4 mWh/cm³、約 2 mWh/cm³至約 4.5 mWh/cm³、約 2 mWh/cm³至約 5 mWh/cm³、約 2 mWh/cm³至約 5.5 mWh/cm³、約 2 mWh/cm³至約 6 mWh/cm³、約 2.5 mWh/cm³至約 3 mWh/cm³、約 2.5 mWh/cm³至約 3.5 mWh/cm³、約 2.5 mWh/cm³至約 4 mWh/cm³、約 2.5 mWh/cm³至約 4.5 mWh/cm³、約 2.5 mWh/cm³至約 5 mWh/cm³、約 2.5 mWh/cm³至約 5.5 mWh/cm³、約 2.5 mWh/cm³至約 6 mWh/cm³、約 3 mWh/cm³至約 3.5 mWh/cm³、約 3 mWh/cm³至約 4 mWh/cm³、約 3 mWh/cm³至約 4.5 mWh/cm³、約 3 mWh/cm³至約 5 mWh/cm³、約 3 mWh/cm³至約 5.5 mWh/cm³、約 3 mWh/cm³至約 6 mWh/cm³、約 3.5 mWh/cm³至約 4 mWh/cm³、約 3.5 mWh/cm³至約 4.5 mWh/cm³、約 3.5 mWh/cm³至約 5 mWh/cm³、約 3.5 mWh/cm³至約 5.5 mWh/cm³、約 3.5 mWh/cm³至約 6 mWh/cm³、

約 4 mWh/cm³至約 4.5 mWh/cm³、約 4 mWh/cm³至約 5 mWh/cm³、約 4 mWh/cm³至約 5.5 mWh/cm³、約 4 mWh/cm³至約 6 mWh/cm³、約 4.5 mWh/cm³至約 5 mWh/cm³、約 4.5 mWh/cm³至約 5.5 mWh/cm³、約 4.5 mWh/cm³至約 6 mWh/cm³、約 5 mWh/cm³至約 5.5 mWh/cm³、約 5 mWh/cm³至約 6 mWh/cm³或約 5.5 mWh/cm³至約 6 mWh/cm³。在一些實施例中，該超級電容器之體積能量密度係約 0.5 mWh/cm³、約 1 mWh/cm³、約 1.5 mWh/cm³、約 2 mWh/cm³、約 2.5 mWh/cm³、約 3 mWh/cm³、約 3.5 mWh/cm³、約 4 mWh/cm³、約 4.5 mWh/cm³、約 5 mWh/cm³、約 5.5 mWh/cm³或約 6 mWh/cm³。

【0043】 在一些實施例中，該超級電容器之功率密度係約 1 W/cm³至約 6 W/cm³。在一些實施例中，該超級電容器之功率密度係至少約 1 W/cm³。在一些實施例中，該超級電容器之功率密度係至多約 6 W/cm³。在一些實施例中，該超級電容器之功率密度係約 1 W/cm³至約 1.5 W/cm³、約 1 W/cm³至約 2 W/cm³、約 1 W/cm³至約 2.5 W/cm³、約 1 W/cm³至約 3 W/cm³、約 1 W/cm³至約 3.5 W/cm³、約 1 W/cm³至約 4 W/cm³、約 1 W/cm³至約 4.5 W/cm³、約 1 W/cm³至約 5 W/cm³、約 1 W/cm³至約 5.5 W/cm³、約 1 W/cm³至約 6 W/cm³、約 1.5 W/cm³至約 2 W/cm³、約 1.5 W/cm³至約 2.5 W/cm³、約 1.5 W/cm³至約 3 W/cm³、約 1.5 W/cm³至約 3.5 W/cm³、約 1.5 W/cm³至約 4 W/cm³、約 1.5 W/cm³至約 4.5 W/cm³、約 1.5 W/cm³至約 5 W/cm³、約 1.5 W/cm³至約 5.5 W/cm³、約 1.5 W/cm³至約 6 W/cm³、約 2 W/cm³至約 2.5 W/cm³、約 2 W/cm³至約 3 W/cm³、約 2 W/cm³至約 3.5 W/cm³、約 2 W/cm³至約 4 W/cm³、約 2 W/cm³至約 4.5 W/cm³、約 2 W/cm³至約 5 W/cm³、約 2 W/cm³至約 5.5 W/cm³、約 2 W/cm³至約 6 W/cm³、約 2.5 W/cm³至約 3 W/cm³、約 2.5 W/cm³至約 3.5 W/cm³、約 2.5 W/cm³至約 4 W/cm³、約 2.5 W/cm³至約 4.5 W/cm³、約 2.5 W/cm³至約 5 W/cm³、約 2.5 W/cm³至約 5.5 W/cm³、約 2.5 W/cm³至約 6 W/cm³、約 3 W/cm³至約 3.5 W/cm³、約 3 W/cm³至約 4 W/cm³、約 3 W/cm³至約 4.5 W/cm³、

約 3 W/cm³至約 5 W/cm³、約 3 W/cm³至約 5.5 W/cm³、約 3 W/cm³至約 6 W/cm³、約 3.5 W/cm³至約 4 W/cm³、約 3.5 W/cm³至約 4.5 W/cm³、約 3.5 W/cm³至約 5 W/cm³、約 3.5 W/cm³至約 5.5 W/cm³、約 3.5 W/cm³至約 6 W/cm³、約 4 W/cm³至約 4.5 W/cm³、約 4 W/cm³至約 5 W/cm³、約 4 W/cm³至約 5.5 W/cm³、約 4 W/cm³至約 6 W/cm³、約 4.5 W/cm³至約 5 W/cm³、約 4.5 W/cm³至約 5.5 W/cm³、約 4.5 W/cm³至約 6 W/cm³、約 5 W/cm³至約 5.5 W/cm³、約 5 W/cm³至約 6 W/cm³或約 5.5 W/cm³至約 6 W/cm³。在一些實施例中，該超級電容器之功率密度係約 1 W/cm³、約 1.5 W/cm³、約 2 W/cm³、約 2.5 W/cm³、約 3 W/cm³、約 3.5 W/cm³、約 4 W/cm³、約 4.5 W/cm³、約 5 W/cm³、約 5.5 W/cm³或約 6 W/cm³。

【0044】 在一些實施例中，該超級電容器之重量能量密度係約 18 Wh/kg 至約 21 Wh/kg。在一些實施例中，該超級電容器之重量能量密度係至少約 18 Wh/kg。在一些實施例中，該超級電容器之重量能量密度係至多約 21 Wh/kg。在一些實施例中，該超級電容器之重量能量密度係約 18 Wh/kg 至約 18.5 Wh/kg、約 18 Wh/kg 至約 19 Wh/kg、約 18 Wh/kg 至約 19.5 Wh/kg、約 18 Wh/kg 至約 20 Wh/kg、約 18 Wh/kg 至約 20.5 Wh/kg、約 18 Wh/kg 至約 21 Wh/kg、約 18.5 Wh/kg 至約 19 Wh/kg、約 18.5 Wh/kg 至約 19.5 Wh/kg、約 18.5 Wh/kg 至約 20 Wh/kg、約 18.5 Wh/kg 至約 20.5 Wh/kg、約 18.5 Wh/kg 至約 21 Wh/kg、約 19 Wh/kg 至約 19.5 Wh/kg、約 19 Wh/kg 至約 20 Wh/kg、約 19 Wh/kg 至約 20.5 Wh/kg、約 19 Wh/kg 至約 21 Wh/kg、約 19.5 Wh/kg 至約 20 Wh/kg、約 19.5 Wh/kg 至約 20.5 Wh/kg、約 19.5 Wh/kg 至約 21 Wh/kg、約 20 Wh/kg 至約 20.5 Wh/kg、約 20 Wh/kg 至約 21 Wh/kg 或約 20.5 Wh/kg 至約 21 Wh/kg。在一些實施例中，該超級電容器之重量能量密度係約 18 Wh/kg、約 18.5 Wh/kg、約 19 Wh/kg、約 19.5 Wh/kg、約 20 Wh/kg、約 20.5 Wh/kg 或約 21 Wh/kg。

【0045】 在一些實施例中，該超級電容器之功率密度係約 3,000 W/kg 至約

12,000 W/kg。在一些實施例中，該超級電容器之功率密度係至少約 3,000 W/kg。在一些實施例中，該超級電容器之功率密度係至多約 12,000 W/kg。在一些實施例中，該超級電容器之功率密度係約 3,000 W/kg 至約 4,000 W/kg、約 3,000 W/kg 至約 5,000 W/kg、約 3,000 W/kg 至約 6,000 W/kg、約 3,000 W/kg 至約 7,000 W/kg、約 3,000 W/kg 至約 8,000 W/kg、約 3,000 W/kg 至約 9,000 W/kg、約 3,000 W/kg 至約 10,000 W/kg、約 3,000 W/kg 至約 11,000 W/kg、約 3,000 W/kg 至約 12,000 W/kg、約 4,000 W/kg 至約 5,000 W/kg、約 4,000 W/kg 至約 6,000 W/kg、約 4,000 W/kg 至約 7,000 W/kg、約 4,000 W/kg 至約 8,000 W/kg、約 4,000 W/kg 至約 9,000 W/kg、約 4,000 W/kg 至約 10,000 W/kg、約 4,000 W/kg 至約 11,000 W/kg、約 4,000 W/kg 至約 12,000 W/kg、約 5,000 W/kg 至約 6,000 W/kg、約 5,000 W/kg 至約 7,000 W/kg、約 5,000 W/kg 至約 8,000 W/kg、約 5,000 W/kg 至約 9,000 W/kg、約 5,000 W/kg 至約 10,000 W/kg、約 5,000 W/kg 至約 11,000 W/kg、約 5,000 W/kg 至約 12,000 W/kg、約 6,000 W/kg 至約 7,000 W/kg、約 6,000 W/kg 至約 8,000 W/kg、約 6,000 W/kg 至約 9,000 W/kg、約 6,000 W/kg 至約 10,000 W/kg、約 6,000 W/kg 至約 11,000 W/kg、約 6,000 W/kg 至約 12,000 W/kg、約 7,000 W/kg 至約 8,000 W/kg、約 7,000 W/kg 至約 9,000 W/kg、約 7,000 W/kg 至約 10,000 W/kg、約 7,000 W/kg 至約 11,000 W/kg、約 7,000 W/kg 至約 12,000 W/kg、約 8,000 W/kg 至約 9,000 W/kg、約 8,000 W/kg 至約 10,000 W/kg、約 8,000 W/kg 至約 11,000 W/kg、約 8,000 W/kg 至約 12,000 W/kg、約 9,000 W/kg 至約 10,000 W/kg、約 9,000 W/kg 至約 11,000 W/kg、約 9,000 W/kg 至約 12,000 W/kg、約 10,000 W/kg 至約 11,000 W/kg、約 10,000 W/kg 至約 12,000 W/kg 或約 11,000 W/kg 至約 12,000 W/kg。在一些實施例中，該超級電容器之功率密度係約 3,000 W/kg、約 4,000 W/kg、約 5,000 W/kg、約 6,000 W/kg、約 7,000 W/kg、約 8,000 W/kg、約 9,000 W/kg、約 10,000 W/kg、約 11,000 W/kg 或約 12,000 W/kg。

【0046】 在一些實施例中，該超級電容器在 7,000 個循環之後的容量保持率係約 30%至約 80%。在一些實施例中，該超級電容器在 7,000 個循環之後的容量保持率係至少約 30%。在一些實施例中，該超級電容器在 7,000 個循環之後的容量保持率係至多約 80%。在一些實施例中，該超級電容器在 7,000 個循環之後的容量保持率係約 80%至約 75%、約 80%至約 70%、約 80%至約 65%、約 80%至約 60%、約 80%至約 55%、約 80%至約 50%、約 80%至約 45%、約 80%至約 40%、約 80%至約 35%、約 80%至約 30%、約 75%至約 70%、約 75%至約 65%、約 75%至約 60%、約 75%至約 55%、約 75%至約 50%、約 75%至約 45%、約 75%至約 40%、約 75%至約 35%、約 75%至約 30%、約 70%至約 65%、約 70%至約 60%、約 70%至約 55%、約 70%至約 50%、約 70%至約 45%、約 70%至約 40%、約 70%至約 35%、約 70%至約 30%、約 65%至約 60%、約 65%至約 55%、約 65%至約 50%、約 65%至約 45%、約 65%至約 40%、約 65%至約 35%、約 65%至約 30%、約 60%至約 55%、約 60%至約 50%、約 60%至約 45%、約 60%至約 40%、約 60%至約 35%、約 60%至約 30%、約 55%至約 50%、約 55%至約 45%、約 55%至約 40%、約 55%至約 35%、約 55%至約 30%、約 50%至約 45%、約 50%至約 40%、約 50%至約 35%、約 50%至約 30%、約 45%至約 40%、約 45%至約 35%、約 45%至約 30%、約 40%至約 35%、約 40%至約 30%或約 35%至約 30%。在一些實施例中，該超級電容器在 7,000 個循環之後的容量保持率係約 80%、約 75%、約 70%、約 65%、約 60%、約 55%、約 50%、約 45%、約 40%、約 35%或約 30%。

【0047】 在另一態樣中，本揭示內容提供用於製造高能量儲存裝置(諸如包含至少一個雷射劃線之活性碳電極的超級電容器)之過程、方法、方案及其類似者。在進一步實施例中，該超級電容器包含氧化還原活性電解質。在一些實施例中，使用氧化還原活性電解質增加該等高能量儲存裝置之電容。在某些實施例中，該等高能量儲存裝置之電容之增加減小該等高能量儲存裝置之成本。

【圖式簡單說明】

【0048】 在隨附申請專利範圍中特定闡述本發明之新穎特徵。藉由參考以下闡述了利用本發明原理的說明性實施例之實施方式及隨附圖式或圖(本文中亦為「圖(FIG)」及「圖(FIGS)」)，將更好地理解本發明之特徵及優勢，其中：

【0049】 圖 1A 提供根據一些實施例之雷射劃線之活性碳(LSAC)電極之示範性設計及結構。此示意圖解顯示雷射修飾之活性碳(LAC)電極之製作過程。雷射處理之電極含有充當電解質貯藏槽的溝槽，從而實現電解質離子與電極表面之間的更好的相互作用。在一些實施例中，該製作過程包含接收活性碳基板；將該活性碳基板澆注於具有基於碳之塗層的電流收集器上；產生具有一功率密度的光束，以在該活性碳基板上產生一或多個導槽，從而產生包含一或多個導槽之基於活性碳之電極。

【0050】 圖 1B 係顯示曝露於雷射之前活性碳的總覽 SEM 影像。

【0051】 圖 1C 係顯示曝露於 7-W 雷射之後活性碳電極上之約 100 μm 圖案的 SEM 影像。

【0052】 圖 1D 係繪示活性碳粒子之一些部分藉由引導至大孔結構中的雷射經蝕刻出來的放大視圖。

【0053】 圖 2A 提供雷射劃線之前的示範性光學顯微術影像，其顯示由 PVDF 黏合劑加工之所製成之 LSAC 電極之微結構。

【0054】 圖 2B 提供雷射劃線之後的示範性光學顯微術影像，其顯示由 PVDF 黏合劑加工之 LSAC 電極之微結構。該等結果顯示在雷射處理之後電極之結構中大孔之外觀。

【0055】 圖 2C 提供雷射劃線之前的示範性光學顯微術影像，其顯示由 CMC/SBR 黏合劑加工之所製成之 LSAC 電極之微結構。

【0056】 圖 2D 提供雷射劃線之後的示範性光學顯微術影像，其顯示由

CMC/SBR 黏合劑加工之 LSAC 電極之微結構。該等結果顯示在雷射處理之後電極之結構中大孔之外觀。

【0057】 圖 3A 提供在雷射處理之前(實線)及之後(虛線)LSAC 超級電容器在傳統 1.0 M 四氟硼酸四乙銨(TEABF₄)之乙腈(ACN)溶液電解質中的循環伏安法(CV)曲線，其係在掃描速率 50 mV s⁻¹下獲得。所有值均係全電池之測量值且係基於該電極經計算。

【0058】 圖 3B 提供在不同掃描速率 30、50、70、100、200 及 300 mV s⁻¹下 LAC 超級電容器在傳統 1.0 M 四氟硼酸四乙銨(TEABF₄)之乙腈(ACN)溶液電解質中的示範性 CV 概況。所有值均係全電池之測量值且係基於該電極經計算。

【0059】 圖 3C 提供在不同電流密度 2.8、3.4、5.6、8.5、11.3 及 14.1 mA cm⁻²下 LSAC 超級電容器在傳統 1.0 M 四氟硼酸四乙銨(TEABF₄)之乙腈(ACN)溶液電解質中的示範性充電/放電(CC)曲線。所有值均係全電池之測量值且係基於該電極經計算。

【0060】 圖 3D 提供隨施加之電流密度而變動、在雷射處理之前(ACN-N)及之後(ACN-S)LSAC 超級電容器在傳統 1.0 M 四氟硼酸四乙銨(TEABF₄)之乙腈(ACN)溶液電解質中的面積電容保持率。所有值均係全電池之測量值且係基於該電極經計算。所有值均係全電池之測量值且係基於該電極經計算。

【0061】 圖 3E 提供隨施加之電流密度而變動、在雷射處理之前(ACN-N)及之後(ACN-S)LSAC 超級電容器在傳統 1.0 M 四氟硼酸四乙銨(TEABF₄)之乙腈(ACN)溶液電解質中的重量電容保持率。所有值均係全電池之測量值且係基於該電極經計算。

【0062】 圖 3F 顯示在 1 MHz 至 0.1 Hz 之頻率範圍內 LAC 超級電容器及非劃線之超級電容器之尼奎斯特圖。

【0063】 圖 4 提供根據一些實施例之 LSAC 電極之示範性循環伏安法。在該

實施例中，循環伏安法(CV)係針對於 1.0 M Na_2SO_4 中之活性碳電極(於鋁電流收集器上製備)，其經在 50 mV s^{-1} 下測量並重複 6 個循環。該裝置係在 CR 2032 鈕扣型電池中組裝並測試。

【0064】 圖 5A 顯示在 1.0 V 至 2.0 V 之遞增電壓窗口下、於 0.1 M RE 中、以 50 mV s^{-1} 的高電壓超級電容器在氧化還原活性水性電解質中之 CV 曲線。所有電化學實驗均係在 CR2032 鈕扣型電池中測量。

【0065】 圖 5B 顯示在遞增的氧化還原添加劑濃度下收集之高電壓超級電容器在氧化還原活性水性電解質中之 CV 曲線，其係在掃描速率 50 mVs^{-1} 下測試。所有電化學實驗均係在 CR2032 鈕扣型電池中測量。

【0066】 圖 5C 顯示針對在含有不同濃度(0、0.025、0.050 及 0.100 M)氧化還原添加劑之 1 M Na_2SO_4 中之活性碳電極的在電流密度 11.3 mA cm^{-2} 下收集之高電壓超級電容器在氧化還原活性水性電解質中之對應的 CC 曲線。所有電化學實驗均係在 CR2032 鈕扣型電池中測量。

【0067】 圖 5D 顯示針對在含有不同濃度(0、0.025、0.050 及 0.100 M)氧化還原添加劑之 1 M Na_2SO_4 中之活性碳電極的面積比電容對電流密度。所有電化學實驗均係在 CR2032 鈕扣型電池中測量。

【0068】 圖 5E 提供在不同掃描速率 30、50、70、100、200 及 300 mVs^{-1} 下 0.1 M RE-SC 之示範性 CV 概況。所有電化學實驗均係在 CR2032 鈕扣型電池中測量。

【0069】 圖 5F 係在 1 MHz 至 0.1 Hz 之頻率範圍內 ACN 超級電容器中 0.1 M RE 水性電解質及 1.0 M TEABF₄ 之尼奎斯特圖。所有電化學實驗均係在 CR2032 鈕扣型電池中測量。

【0070】 圖 6 提供根據一些實施例之 LSAC 電極在氧化還原活性電解質中的超級電容器之示範性電化學性能。

【0071】 圖 6A 係 LSAC 電極之使用(1)不存在及(2)存在氧化還原添加劑之 1.0 M Na₂SO₄ 電解質的電荷儲存機制之圖解。

【0072】 圖 6B 顯示比較雷射劃線之前及之後活性碳電極之電化學性能之 CV 概況，其係在傳統 1.0 M 乙腈及在 0.1 M 氧化還原電解質中測試，在掃描速率 50 mVs⁻¹ 下收集資料。

【0073】 圖 6C 顯示在不同 CV 掃描速率 30、50、70、100、200 及 300 mVs⁻¹ 下使用 0.1 M RE 之 LSAC 超級電容器之電化學性能之評估。

【0074】 圖 6D 顯示在不同電流密度 8.5、11.3、14.1、16.9、19.8、22.6 mA cm⁻² 下對應於圖 6C 之 CC 曲線。

【0075】 圖 6E 顯示四種不同情況之面積電容對電流密度。

【0076】 圖 6F 係比較四種不同情況之性能的尼奎斯特圖。

【0077】 圖 6G 顯示拉崗(Ragone)圖，其顯示 0.1 M RE-LSAC 系統及文獻中報導之其他基於 RE 之超級電容器之重量能量密度及功率密度。

【0078】 圖 6H 係另一拉崗圖，其比較 0.1 M RE-LSAC 超級電容器與可商購之能量儲存裝置之體積能量密度及功率密度。

【0079】 圖 6I 顯示在 2.0 V 下 0.1 M RE-LSAC 超級電容器之長期循環穩定性。

【0080】 圖 7A 顯示具有 0.025 M、0.050 M、0.100 M 及 0.200 M 氧化還原活性電解質[Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻]之 1.0 M Na₂SO₄ 電解質溶液的活性碳超級電容器之在 20 mAcm⁻² 下的具有 LSAC 電極之超級電容器之充電/放電(CC)曲線。

【0081】 圖 7B 提供列舉在不同濃度氧化還原活性電解質下具有 LSAC 電極之超級但容器之裝置面積電容及庫倫效率。所計算之值係基於在 20 mA cm⁻² 下的 CC 結果。

【0082】 圖 8A 顯示在各種電流密度 11.3、14.1、16.9、19.8 及 22.6 mA cm⁻² 下具有 0.100 M 氧化還原活性電解質之活性碳超級電容器之 CC 曲線。

【0083】 圖 8B 顯示針對電流密度 28.2、33.9、39.5、45.2 及 50.8 mA cm⁻² 之具有 0.100 M 氧化還原活性電解質之活性碳超級電容器之 CC 曲線。

【0084】 圖 9A 顯示在 50 mV s⁻¹ 下 LSAC 在氧化還原活性電解質中之 CV 曲線。

【0085】 圖 9B 提供在 1.0 V 至 2 V 之遞增電壓窗口下、在 11.3 mA cm⁻² 之電流密度下，LSAC 在氧化還原活性電解質中之恆電流充電/放電(CC)曲線。

【0086】 圖 9C 顯示在 500、700 及 1000 mVs⁻¹ 之高掃描速率下 LSAC 在氧化還原活性電解質中之 CV 曲線。

【0087】 圖 9D 顯示在各種電流密度 28.2、33.9、39.5、45.2、50.8 及 56.5 mAcm⁻² 下 LSAC 在氧化還原活性電解質中之 CC 曲線。

【0088】 圖 9E 提供在有或沒有氧化還原電解質之情況下，在雷射劃線之前及之後每個活性碳電極之重量電容之比較，藉由活性材料(活性碳 + 0.1 M RE)正規化。

【0089】 圖 9F 係雷射劃線之前及之後(亦即 RE-AC 及 RE-LSAC)基於氧化還原電解質之超級電容器之波德圖。

【實施方式】

交互參照

【0090】 本申請案主張 2016 年 12 月 22 日申請之美國臨時申請案第 62/438,377 號之權益，該申請案以引用方式併入本文中。

【0091】 在一個態樣中，本揭示內容闡述基於碳之電極。在一些實施例中，該等電極包含塗佈碳之電流收集器。在一些實施例中，該塗佈碳之電流收集器包含活性碳基板。在一些實施例中，該碳塗佈之電流收集器可經雷射照射以形成該活性碳基板。在一些實施例中，包含電流收集器及活性碳基板之該基於碳之電極可包含一或多個微導槽。在一些實施例中，包含微導槽之該基於碳之電

極可展現出高電容。在一些實施例中，包含微導槽之該基於碳之電極可展現出低內阻。

【0092】 在一些實施例中，該活性碳基板包含化學及/或物理活性碳、碳布、碳纖維、玻碳、碳奈米泡沫、碳氣凝膠或其組合。在某些實施例中，該活性碳基板包含活性碳布。在一些實施例中，該活性碳基板來源於椰子殼。

【0093】 在一些實施例中，該電流收集器係金屬的。在一些實施例中，該電流收集器包含鋁、鎳、銅、鉑、鋼或其組合。在某些實施例中，該電流收集器包含鋁。

【0094】 在一些實施例中，該電流收集器係非金屬的。在一些實施例中，該電流收集器包含石墨紙、碳布或其任何組合。

【0095】 在一些實施例中，該基於碳之電極包含一或多個導槽。在一些實施例中，該一或多個導槽之孔洞大小係約 50 奈米至約 500 微米。在一些實施例中，該一或多個微導槽之孔洞大小係約 100 微米。

【0096】 在一些實施例中，該基於碳之電極之面積電容可係約 50 mF/cm² 至約 800 mF/cm²。在一些實施例中，該基於碳之電極之面積電容可係至少約 50 mF/cm²。在一些實施例中，該基於碳之電極之面積電容可係至多約 800 mF/cm²。

【0097】 在一些實施例中，該基於碳之電極可展現出約 80 F/g 至約 150 F/g 之重量電容。在一些實施例中，該基於碳之電極可之重量電容可係至少約 80 F/g。在一些實施例中，該基於碳之電極可之重量電容可係至多約 150 F/g。

【0098】 在一些實施例中，該基於碳之電極可展現出約 0.1 g/cm³ 至約 1.0 g/cm³ 之堆積密度。在一些實施例中，該基於碳之電極可展現出約 0.5 g/cm³ 之堆積密度。在一些實施例中，該基於碳之電極可展現出約 0.6 g/cm³ 之堆積密度。

【0099】 圖 1 提供雷射劃線之活性碳(LSAC)電極之示範性設計、結構及特徵。在此示範性實施例中，使用標準刮刀塗佈技術在塗佈碳之鋁電流收集器上

製作具有約 0.60 g cm^{-3} 之高堆積密度之活性炭電極。如圖 1A 中所繪示，將該電極曝露於 CO_2 雷射導致形成微尺度大小的溝槽。圖 1A 係顯示雷射修飾之活性碳 (LAC) 電極之製作過程的示意圖解。雷射處理之電極含有充當電解質貯藏槽的溝槽，從而實現電解質離子與電極表面之間的更好的相互作用。圖 1B 及圖 1C 顯示在雷射照射之前及之後電極之微結構之變化。圖 1B 係顯示曝露於雷射之前活性碳的總覽 SEM 影像。圖 1C 係顯示曝露於 7-W 雷射之後活性碳電極上之約 $100 \mu\text{m}$ 圖案的 SEM 影像。變焦至雷射處理之電極中顯示電極之大孔性質，圖 1D。圖 1D 係繪示活性碳粒子之一些部分藉由引導至大孔結構中的雷射經蝕刻出來的放大視圖。

根據圖 1A-D 之結果藉由光學顯微術影像證實，該等光學顯微術影像指示在雷射照射之後電極之結構中大孔之外觀，根據圖 2A-D。

【0100】 當自以 PVDF 黏合劑之有機系統及以 CMC/SBR 黏合劑之水性系統加工電極時，獲得相同結果。此獨特的電極構造展現出高表面積及多孔結構，使電極與活性材料之整個表面進行相互作用。此外，微尺度溝槽可允許離子之快速遷移，且可在活性碳粒子之內部孔洞與外部電解質之間提供離子連接。此等溝槽亦可減少充電及放電過程期間離子必須運動的距離。此技術之另一優勢在於，該示範性電極可在雷射照射(約 0.54 g cm^{-3})之後維持其高堆積密度。因此，此工作中提出之雷射照射技術可實現直接製作高功率/高能量活性碳電極，而不犧牲其突出的體積性能。此外，該等微尺度溝槽可幫助減輕充電及放電期間的應變及應力，且可改良超級電容器之循環穩定性。

【0101】 在一個態樣中，本揭示內容提供高能量儲存裝置，諸如超級電容器，其包含至少一個 LSAC 電極及水性電解質。

【0102】 在一些實施例中，該超級電容器包含在 CR2032 鈕扣型電池裝置中的雷射劃線之活性碳(LSAC)電極及作為電解質的 1 M 四氟硼酸四乙銨(TEABF_4)

之乙腈溶液，根據圖 3。

【0103】 圖 3A-D 提供在傳統的 1.0 M 四氟硼酸四乙銨(TEABF_4)之乙腈(ACN)溶液電解質中雷射修飾之活性碳(LAC)超級電容器之電化學性能之示範性評估。圖 3A 顯示在雷射照射之前及之後 LSAC 電極之示範性循環伏安法(CV)。相較於非劃線之電極，示範性 LSAC 顯示電容增強，在 50 mV s^{-1} 之掃描速率下有理想的矩形 CV 曲線。此表明理想的電雙層電容行為。如圖 3B 中所示，即使在高達 300 mV s^{-1} 之高掃描速率下測試時，該示範性 LSAC 超級電容器亦保持此理想的矩形 CV 形狀。圖 3B 提供在不同掃描速率 30、50、70、100、200 及 300 mV s^{-1} 下 LAC 超級電容器之示範性 CV 概況。此外，圖 3C 顯示該示範性裝置可維持理想的三角形充電/放電(CC)曲線，在遞增的電流密度下，IR 壓降非常小。圖 3C 提供在不同電流密度 2.8、3.4、5.6、8.5、11.3 及 14.1 mA cm^{-2} 下的示範性充電/放電(CC)曲線。基於此等測量，計算面積電容及重量電容，如在不同電流密度下之電極之分別圖 3D 及圖 3E 中所示。圖 3D 顯示隨施加之電流密度而變動、在雷射處理之前及之後的面積電容保持率，且圖 3E 提供重量電容保持率。所有值均係全電池之測量值且係基於該電極經計算。儘管在雷射劃線微尺度溝槽期間採用了一些活性材料，但是 LSAC 電極展現出在兩種尺度上且自重量及面基礎的較好電容。此外，該示範性 LSAC 電極在高達 25 A g^{-1} 之電流密度下展現出優異的速率能力與電容保持率，在該電流密度下，該示範性 LSAC 電極傳遞電容比非劃線之電極大 6 倍。該示範性 LSAC 電極之優異的速率能力藉由電化學阻抗測量經進一步驗證。結果指示該 LSAC 電極展現出較低的等效串聯電阻(ESR)，其獲自如圖 3F 中所示之尼奎斯特圖之實軸截距。圖 3F 提供在 1 MHz 至 0.1 Hz 之頻率範圍內 LAC 超級電容器及非劃線之超級電容器之示範性尼奎斯特圖。此外，該示範性 LSAC 電極之尼奎斯特圖在低頻區係直的並且豎直的，其潛在地指示理想的電容行為。此等結果可暗示在電極/電解質界面處之低電荷

轉移電阻，且可表明在 LSAC 電極內快速的電子及離子遷移。此可歸因於電解質離子可容易地進入電極之大的大孔表面。

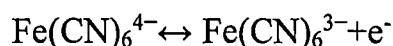
【0104】 在另一態樣中，本揭示內容提供包含氧化還原電解質之超級電容器。在一些實施例中，該氧化還原電解質包含鐵氰化物/亞鐵氰化物電解質，其為電池增加更多的電容且允許在 2.0 V 之高壓下在水性電解質中操作。在一些實施例中，該超級電容器包含鋁電流收集器，該等鋁電流收集器用於製造超級電容器及鋰離子電池組。

【0105】 在一些實施例中，該超級電容器包含超級電容器鈕扣型電池，其包含塗佈於鋁上之活性碳電極及不具有任何氧化還原添加劑之 1.0 M Na_2SO_4 水性電解質。圖 4 顯示於 1.0 M Na_2SO_4 中之活性碳電極(於鋁電流收集器上製備)之示範性伏安法(CV)，其經在 50 mV s^{-1} 下測量並重複 6 個循環。該裝置係在 CR 2032 鈕扣型電池中組裝並測試。該圖顯示循環之後與 ESR 之增加相關聯之快速充電 CV 概況，其可表明鋁在 1.0 M Na_2SO_4 中之腐蝕。

【0106】 在一些實施例中，該超級電容器包含超級電容器鈕扣型電池，其包含塗佈於鋁上之活性碳電極及具有 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 氧化還原添加劑之 1.0 M Na_2SO_4 水性電解質。該超級電容器即使在 2.0 V 之高電壓下亦展現出非常穩定的電化學性能。可能的解釋係 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 充當溶液緩衝劑且在充電及放電期間維持中性 pH (7.1)。注意 1.0 M Na_2SO_4 之 pH 為 6。亦可能的是，該氧化還原添加劑充當犧牲陽極，因此保護鋁不受腐蝕。

【0107】 圖 5 顯示 1.0 M Na_2SO_4 中不同濃度氧化還原添加劑(簡言之指定為 $x \text{ M RE}$)下鈕扣型電池活性碳超級電容器之示範性電化學性能，其中 x 係添加劑之莫耳濃度。圖 5A 呈現在 1 V 至 2 V 之遞增電壓窗口下、在 0.2 V 之間隔及 50 mV s^{-1} 之掃描速率之情況下，以 0.1 M RE 收集之示範性 CV 概況。該等 CV 概況顯示電流(尤其是高電壓端部)之增加不顯著，其表示電解質未分解，且表明 2.0 V

可安全地施加至在此電解質中操作之超級電容器。 Na^+ 及 SO_4^{2-} 離子均具有強溶劑合能，其源自硫酸根離子可由 12-16 分子水包圍的事實。因此，有可能假定造成傳統水性電解質中之水分解的能量現用於破壞 Na^+ 及 SO_4^{2-} 離子之溶劑化層 (solvation shell)之鍵或甚至推動氧化還原電解質之氧化還原反應。亞鐵氰化物/鐵氰化物氧化還原電對與具有高溶劑合能之電解質之組合可解釋超級電容器之即使在水分子通常分解的 2.0 V 下測試時亦存在的電化學穩定性。此外，圖 5A 顯示可歸因於氧化還原添加劑的可逆氧化還原電對(在 0.6 V 與 1.1 V 之間)。此反應闡述於以下方程式中：



對於正極側，電解質在充電時程期間經歷自 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 至 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 之氧化過程，同時放電過程誘導自 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 至 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 的還原過程。

圖 5B 及 5C 提供在 50 mVs^{-1} 之掃描速率下，包含以各種濃度氧化還原電解質 (RE)(即 0.025 M、0.05 M 及 0.1 M)的氧化還原電解質相較於傳統基於乙腈之電解質的超級電容器之示範性電化學性能。隨著 RE 離子濃度遞增，如圖 5B 中所示之 CV 曲線下面積及如圖 5C 中所示之 CC 曲線之放電時間增加，其指示比電容增加。藉由將濃度增加至 0.2 M，電池顯示相較於 0.1 M 電容增加 1.2 倍，但是如圖 7 中所示庫倫效率降低至 58%。在此高濃度下的高漏電流可增加裝置在充電期間達到 2.0 V 所需的時間。根據此等結果，0.1 M RE 系統經選擇用於進一步最適化總體超級電容器性能。0.1 M RE 系統不僅顯示最高電容，而且其具有最佳速率能力。圖 5D 提供針對在含有不同濃度(0、0.025、0.050 及 0.100 M)氧化還原添加劑之 1 M Na_2SO_4 中之活性碳電極的示範性面積比電容對電流密度。示範性 0.1 M RE 系統顯示在 8.5 mA cm^{-2} 下為 335 mF cm^{-2} 且在 56.5 mA cm^{-2} 之較高電流密度下為 325.2 mF cm^{-2} 的超高面積電容，其如圖 5D 中所示比標準 1.0 M TEABF₄ 之 ACN 溶液電解質大 11.6 倍。圖 5E 顯示在不同掃描速率 30、50、70、

100、200 及 300 mV s^{-1} 下示範性 0.1 M RE 裝置維持理想的 CV 形狀。更重要的是，該等曲線顯示在所有掃描速率下的不同且可逆的氧化還原峰，其可指示電極與氧化還原電解質之間的快速電荷轉移。此外，此示範性氧化還原超級電容器繼續提供在小 IR 壓降之情況下的高放電電流，如圖 8A 及 8B 中所示。此等結果可暗示，0.1 M RE 電解質促進快速的電子轉移及改良的速率能力。此快速的店裡轉移藉由示範性 0.1 M RE-SC 系統之尼奎斯特圖(根據圖 3F)經進一步證實，而 ESR 比 ACN 電極(3.52Ω)小得多(1.61Ω)。圖 3F 提供在 1 MHz 至 0.1 Hz 之頻率範圍內 ACN 超級電容器中 0.1 M RE 水性電解質及 1.0 M TEABF₄ 之示範性尼奎斯特圖。所有電化學實驗均係在 CR2032 鈕扣型電池中測量。

【0108】 添加 RE 電解質可具有以下優勢：充當維持中性 pH 的溶液緩衝劑，允許以廣泛使用之鋁電流收集器操作電解質；將在水性電解質中的操作電壓窗口擴大至 2 V；透過快速且可逆的法拉第反應增加裝置之面積電容；提供快速的電子轉移及增加的離子傳導性；允許較高的速率能力；以及降低 ESR。

【0109】 在一個態樣中，本揭示內容提供基於碳之高能量儲存裝置，諸如超級電容器，其包含至少一個雷射劃線之活性電極及至少一種氧化還原電解質。在一些實施例中，包含至少一個 LSAC 電極及至少一種氧化還原電解質之基於碳之超級電容器具有比不具有氧化還原電解質之基於碳之超級電容器高的電容。在一些實施例中，包含至少一個 LSAC 電極及至少一種氧化還原電解質之基於碳之超級電容器可在 2.0 V 之高電壓下操作。在一些實施例中，包含至少一個 LSAC 電極及至少一種氧化還原電解質之基於碳之超級電容器可具有較高面積電容、高比功率、高比能量、低 ESR 或其任何組合。

【0110】 在一些實施例中，氧化還原電解質包含約 0.1 M 鐵氰化物/亞鐵氰化物氧化還原電對。在一些實施例中，包含氧化還原電解質之基於碳之超級電容器可具有約 8 倍於不具有氧化還原電解質之基於碳之超級電容器之電容的電容。

【0111】 在一些實施例中，包含至少一個 LSAC 電極及至少一種氧化還原電解質之基於碳之超級電容器可具有約 379 mF cm^{-2} 之面積電容。在一些實施例中，包含至少一個 LSAC 電極及至少一種氧化還原電解質之基於碳之超級電容器可具有至少約 360 mF cm^{-2} 之面積電容。在一些實施例中，包含至少一個 LSAC 電極及至少一種氧化還原電解質之基於碳之超級電容器可具有至多約 390 mF cm^{-2} 之面積電容。

【0112】 在一些實施例中，包含至少一個 LSAC 電極及至少一種氧化還原電解質之基於碳之超級電容器可具有約 5.26 W cm^{-3} 之比功率。在一些實施例中，包含至少一個 LSAC 電極及至少一種氧化還原電解質之基於碳之超級電容器可具有至少約 1.0 W cm^{-3} 之比功率。在一些實施例中，包含至少一個 LSAC 電極及至少一種氧化還原電解質之基於碳之超級電容器可具有至多約 6.0 W cm^{-3} 之比功率。

【0113】 在一些實施例中，包含至少一個 LSAC 電極及至少一種氧化還原電解質之基於碳之超級電容器可具有約 9.05 mWh cm^{-3} 之比能量。在一些實施例中，包含至少一個 LSAC 電極及至少一種氧化還原電解質之基於碳之超級電容器可具有至少約 6 mWh cm^{-3} 之比能量。在一些實施例中，包含至少一個 LSAC 電極及至少一種氧化還原電解質之基於碳之超級電容器可具有至多約 10 mWh cm^{-3} 之比能量。

【0114】 在一些實施例中，包含至少一個 LSAC 電極及至少一種氧化還原電解質之基於碳之超級電容器可具有約 0.9Ω 之 ESR。在一些實施例中，包含至少一個 LSAC 電極及至少一種氧化還原電解質之基於碳之超級電容器可具有至少約 0.5Ω 之 ESR。在一些實施例中，包含至少一個 LSAC 電極及至少一種氧化還原電解質之基於碳之超級電容器可具有至多約 4Ω 之 ESR。

【0115】 圖 6 提供包含至少一個雷射劃線之活性碳(LSAC)電極及

[Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻]氧化還原活性電解質(RE)之超級電容器之示範性電化學性能。LSAC 之大孔結構可使 RE 離子容易進入活性碳粒子之表面，且實現快速且可逆的氧化還原反應以及快速的吸收及脫附，如圖 6A 中所繪示。圖 6A 繪示 LSAC 電極之使用(1)不存在及(2)存在氧化還原添加劑之 1.0 M Na₂SO₄ 電解質的電荷儲存機制。因此，可預期 0.1 M RE 電解質與 LSAC 電極之組合不僅加強能量及功率，而且使循環壽命穩定，允許裝置在 2.0 V 之高電壓下操作。亦令人感興趣的是注意到，示範性 0.1 M RE 系統顯示具有矩形形狀及不同氧化還原峰之理想的 CV 概況，而示範性 ACN 電解質系統顯示僅如所預期之 EDLC 性質，如圖 6B 中所示。圖 6B 提供比較雷射劃線之前及之後活性碳電極之電化學性能之示範性 CV 概況，其係在傳統 1.0 M 乙腈及在 0.1 M 氧化還原電解質中測試，在掃描速率 50 mVs⁻¹ 下收集資料。此外，相較於示範性 0.1 M RE 與非刻劃之活性電極，示範性 0.1 M RE-LSAC 系統顯示 CV 面積之約 30% 增加。此可表明 LSAC 電極與 RE 之組合可透過電極之使活性材料更好地曝露於 RE 離子的多孔構造來增加電容。同樣，如圖 9A 及 9B 中所示，在至多 2 V 之遞增電壓窗口下收集 CV 及 CC 測量，CV 曲線係在 50 mV s⁻¹ 之掃描速率下，且 CC 曲線係在 11.3 mA cm⁻² 之電流密度下。

【0116】 在一些實施例中，在寬範圍的 30 至 1000 mV s⁻¹ 之掃描速率(如圖 6C 及圖 9C 中所示)及 8.5 至 56.5 mA cm⁻² 之電流密度(如圖 6D 及圖 9D 中所示)內測試示範性 0.1 M RE-LSAC 之混合式超級電容器。此示範性混合式系統在高達 1000 mV s⁻¹ 之高掃描速率下展現出氧化還原峰，其可透過超快速的氧化還原反應指示優異的電荷儲存。對所有四種系統之面積電容(如圖 6E 中所示)及重量電容(如圖 9E 中所示)隨電流密度而變動的變化進行計算以供比較。示範性 ACN 與非劃線之電極系統不僅顯示較低的電容，而且其電容在較高充電-放電速率下快速減小。儘管如此，在高速率下未觀察到示範性混合式系統之電容之顯著變化。

為了窺見兩種情況之間的差異，在 56.5 mA cm^{-2} 之相對高的電流密度下對兩個示範性裝置之電容進行比較。示範性混合式系統可傳遞 364.6 mF/cm^{-2} ，其比使用非劃線之活性碳電極及基於乙腈之電解質的傳統超級電容器之電容(28 mF cm^{-2})大 13 倍。同樣，此可證實雷射劃線之電極內改良的離子擴散動力學及氧化還原電解質之優異的法拉第電容。

【0117】 自電化學阻抗光譜測量進一步證實示範性雷射劃線之大孔電極與 0.1 M RE 之間的優秀的協同相互作用，其顯示 0.9Ω 之低 ESR(如圖 6F 中所示)及 1.96 s 之短反應時間(如圖 9F 中所示)，較之於示範性非劃線之 AC 電極及 0.1 M RE 組成之超級電容器為 1.61Ω 及 3.33 s 且由雷射劃線之 AC 電極組成而無氧化還原添加劑之超級電容器為 2.6Ω 及 2.07 s (未圖示)。顯然，雷射劃線之電極可與氧化還原添加劑一起工作以改良電池之 ESR 及反應時間，其與示範性 CV 及 CC 結果一致。

【0118】 如圖 6G 中所示，相較於可商購之能量儲存裝置，示範性 0.1 M RE-LSAC 系統在拉崗圖中顯示優異的性能。基於全裝置之體積對此拉崗圖進行正規化，該全裝置包括活性材料、電流收集器、隔板及電解質。示範性 0.1 M RE-LSAC 超級電容器可顯示 6.2 mWh cm^{-3} 之體積能量密度，其比以 ACN 電解質之可商購之活性碳電化學電容器高約 9 倍。此外，示範性 0.1 M RE-LSAC 可傳遞高達 3.6 W cm^{-3} 之超高功率密度，其比鋰薄膜電池組快約 700 倍。因此，與 0.1 M RE 組合之示範性 LSAC 電極可為未來能量儲存應用之完美候選。

【0119】 作出基於活性材料(活性碳及 RE 電解質)之總質量的另一拉崗圖以與先前公開之基於 RE 之電解質超級電容器比較，如圖 6H 中所示。當與其他公開資料比較時，超級電容器位於圖之右上側，意謂功率及能量密度均係突出的。即使在 11.5 kW kg^{-1} 之非常高的功率密度下，示範性 0.1 MRE-LSAC 仍維持其在低速率(18.9 Wh kg^{-1})下之原始能量密度之 95%。因為氧化還原電解質可如活性

電極材料一樣幫助電荷儲存，所以電解質之質量亦考慮在計算中。此處，藉由示範性 0.1 M RE-LSAC 超級電容器達成之比功率係 11,516 W kg⁻¹，其比 RE-EC 之先前報導大 70 倍。

【0120】 表 1 提供先前公開之具有水性電解質之氧化還原超級電容器之電化學資料之概述，資料指示示範性混合式 0.1 M RE-LSAC 系統同樣顯示較高的電壓窗口。

表 1：0.1 M 氧化還原活性電解質(RE)及示範性雷射劃線之活性碳電極(LSAC)與使用水性基底氧化還原活性電解質之其他公開物品之電壓窗口之比較

氧化還原電對	基底電解質	電壓
0.1 M 亞鐵氰化鉀 (FeCN ₆ ³⁺ /FeCN ₆ ⁴⁺)	1 M Na ₂ SO ₄	2 V
0.38 M 氫醌 (Q/HQ)	1 M H ₂ SO ₄	1 V
0.3 g VOSO ₄ (VO ²⁺ /VO ₂ ⁺)	1 M H ₂ SO ₄	0.8 V
0.050 g 對苯二胺 (對苯二胺/對苯二亞胺)	2 M KOH	1 V
0.08 M KI (I ⁻ /I ₃ ⁻)	1 M H ₂ SO ₄	1 V
0.08 M KI (I ⁻ /I ₃ ⁻)	1 M Na ₂ SO ₄	1 V
0.08 M KBr (Br ⁻ /Br ₃ ⁻)	1 M H ₂ SO ₄	1 V
0.06 M CuCl ₂ (Cu ²⁺ /Cu)	1 M HNO ₃	1.35 V
0.4 M 氫醌 (Q/HQ)	1 M H ₂ SO ₄	0.8 V
0.4 M CuSO ₄ (Cu ²⁺ /Cu)	1 M H ₂ SO ₄	0.8 V
1 M KI 及 1 M VOSO ₄ (I ⁻ /I ₃ ⁻ 及 VO ²⁺ /VO ₂ ⁺)		0.8 V
0.4 M KBr/0.1 M HVBr ₂ (Br ⁻ /Br ₃ ⁻ 及 HV ²⁺ /HV ⁺)		1.2 V
1 M KBr/0.5 M MVCl ₂ (Br ⁻ /Br ₃ ⁻ 及 MV ²⁺ /MV ⁺)		1.4 V

【0121】 良好的循環壽命係超級電容器之基本性質之一。圖 6I 顯示在電流密度 30 mA cm⁻²下充電及放電 7000 個循環期間示範性 0.1 M RE-LSAC 超級電容器

之循環壽命。相較於利用 $1.0\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 之超級電容器(其在第一個 10 個循環中損失其大部分電容)，示範性 0.1 M RE-LSAC 超級電容器在 2.0 V 下 7000 個循環之後維持其原始容量之 80%。此突出的電化學穩定性可歸因於氧化還原電解質，該氧化還原電解質不僅為電池增加法拉第電容，亦使電池即使在 2.0 V 之超高電壓下也使循環壽命穩定。此等結果證實藉由雷射劃線形成之大孔活性碳電極與氧化還原電解質之間透過改良的離子遷移及快速且可逆的氧化還原反應的協同作用。微尺度導槽可充當電解質貯藏槽且可傾向於減小內阻並同時增加電容。

【0122】 在一個態樣中，本揭示內容提供用於製造用於高能量儲存裝置諸如超級電容器的基於碳之電極之過程、方法、方案等。在一些實施例中，該等過程、方法及/或方案增加碳電極之電容。在某些實施例中，碳電極之電容增加降低在使用碳電極之高能量裝置諸如超級電容器中儲存能量之成本。

【0123】 在一些實施例中，基於碳之電極包含碳塗佈之電流收集器。在進一步實施例中，該等方法包含雷射照射基於碳之電極。在一些實施例中，雷射照射基於碳之電極可使用工業中廣泛利用之標準雷射切割工具進行。

【0124】 在一些實施例中，雷射照射基於碳之電極在電極中形成微導槽。微導槽可儲存電解質以供有效的充電及放電。微導槽可減小充電及放電之過程期間離子必須移動的距離。

【0125】 在一些實施例中，該方法包含接收碳基板；將該碳基板澆注於電流收集器上；產生具有一功率密度的光束，以在該碳基板上產生一或多個微導槽；以及產生具有一或多個微導槽之基於活性碳之電極。

【0126】 在其他實施例中，該方法進一步包含功率為約 7 W 之光束。在一些實施例中，該方法包含功率不大於約 40 W 之光束。在其他實施例中，該方法包含功率不小於約 1 W 之光束。

【0127】 在一些實施例中，該碳基板包含碳布、碳纖維、玻碳、碳奈米泡沫、

碳氣凝膠或其組合。在一些實施例中，該碳基板係碳布。

【0128】 在一些實施例中，該電流收集器係金屬的。在一些實施例中，該電流收集器包含鋁、鎳、銅、鉑、鋼或其組合。在某些實施例中，該電流收集器包含鋁。

【0129】 在一些實施例中，該一或多個微導槽之孔洞大小係約 50 奈米至約 500 微米。在一些實施例中，該孔洞大小係至少約 50 奈米。在一些實施例中，該孔洞大小係至多約 500 微米。在一些實施例中，該一或多個導槽之孔洞大小係約 100 微米。在一些實施例中，該一或多個導槽之孔洞大小係至少約 100 微米。在一些實施例中，該一或多個導槽之孔洞大小係至多約 100 微米。

【0130】 在一些實施例中，該 LSAC 電極之面積電容可係約 50 mF/cm² 至約 800 mF/cm²。在一些實施例中，該 LSAC 電極之面積電容可係約 50 mF/cm²。在一些實施例中，該 LSAC 電極之面積電容可係約 800 mF/cm²。

【0131】 在一些實施例中，該 LSAC 電極之重量電容係約 80 F/g 至約 150 F/g。在一些實施例中，該 LSAC 電極可之重量電容可係至少約 80 F/g。在一些實施例中，該 LSAC 電極可之重量電容可係至多約 150 F/g。

【0132】 在一些實施例中，該 LSAC 電極之堆積密度可係約 0.1 g/cm³ 至約 1.0 g/cm³。在一些實施例中，該 LSAC 電極之堆積密度可係至少約 0.5 g/cm³。在一些實施例中，該 LSAC 電極之堆積密度可係約 0.6 g/cm³。

【0133】 在示範性實施例中，活性碳電極係藉由製成由以下組成之漿料來製備：活性炭、1:1 比率羧甲纖維素/苯乙烯-丁二烯橡膠(作為黏合劑)及碳黑之去離子水溶液，重量比分別為 80:10:10。然後可使用刮刀法將漿料澆注於塗佈碳之鋁箔上。然後可將此膜在周圍條件下乾燥 12 小時。然後可將乾燥的膜曝露於 7-W CO₂ 雷射以合成雷射劃線之活性碳(LSAC)膜。

【0134】 在示範性實施例中，使用直徑為約 15 mm 之電極盤及 Celgard 3501

聚合物隔板將 LSAC 電極組裝於標準 CR2032 鈕扣型電池中。鈕扣型電池可在空氣中組裝。劃線之前及之後示範性活性碳膜之負載質量分別係 3.9 及 3.2 mg/cm²。

【0135】 在一些示範性實施例中，LSAC 超級電容器包含水性電解質。在一些實施例中，水性電解質包含四氟硼酸四乙銨(TEABF₄)之乙腈(ACN)溶液。在進一步實施例中，水性電解質包含 1.0 M 四氟硼酸四乙銨(TEABF₄)之乙腈(ACN)溶液。在其他實施例中，水性電解質包含[Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻]。在進一步實施例中，水性電解質包含[Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻]之 Na₂SO₄ 溶液。

【0136】 在一些實施例中，超級電容器可經組裝而無需任何特別乾燥的房間或手套箱。

【0137】 在另一態樣中，本揭示內容提供用於製造高能量儲存裝置(諸如包含氧化還原活性電解質的超級電容器)之過程、方法、方案。在一些實施例中，超級電容器包含表 1 中所列之氧化還原活性電解質中之一或多者。在一些實施例中，使用氧化還原活性電解質增加該等高能量儲存裝置之電容。在某些實施例中，該等高能量儲存裝置之電容之增加減小該等高能量儲存裝置之成本。

【0138】 儘管本文中已顯示且闡述本發明之較佳實施例，但熟習此項技術者很清楚，僅以舉例方式提供此類實施例。在不脫離本發明的情況下，熟習此項技術者現在將想到許多變更、改變及替代。應理解，可在實踐本發明中採用對本文中所闡述的本發明之實施例的各種替代實施例。意欲使以下申請專利範圍界定本發明之範疇，且因此涵蓋此等申請專利範圍及其等效物之範疇內的方法及結構。

術語及定義

【0139】 如本文所用，術語「約」或「近似」係指如由普通熟習此項技術者測定之特定值之可接受誤差，其部分取決於如何測量或測定該值。在某些實施例中，術語「約」或「近似」意謂在 1、2、3 或 4 個標準偏差內。在某些實施例

中，術語「約」或「近似」意謂在既定值或範圍之 10%、9%、8%、7%、6%、5%、4%、3%、2%、1%、0.5%或 0.05%內。

【0140】 如本文所用，術語「導槽」係指小溝、凹槽或小槽。

【中文發明名稱】用於具有大孔電極之活性碳超級電容器之方法、裝置及系統

【英文發明名稱】METHODS, DEVICES AND SYSTEMS FOR ACTIVATED CARBON SUPERCAPACITORS WITH MACROPOROUS ELECTRODES

【中文】

本文揭示能量儲存裝置，其包含基於碳之電極及/或氧化還原電解質。在一些實施例中，該等基於碳之電極包含雷射劃線之活性碳，其包含一或多個微導槽。在一些實施例中，該等氧化還原電解質包含鐵氰化物/亞鐵氰化物氧化還原電對。亦闡述了用於以下各項之過程、方法、方案及其類似者：製造包含微導槽之基於碳之電極，其用於高能量儲存裝置諸如超級電容器；及製造包含氧化還原電解質之高能量儲存裝置。

【英文】

Energy storage devices comprising carbon-based electrodes and/or redox electrolytes are disclosed herein. In some embodiments, the carbon-based electrodes comprise laser-scribed activated carbon comprising one or more micro-channels. In some embodiments, the redox electrolytes comprise a ferricyanide/ferrocyanide redox couple. Also described are processes, methods, protocols and the like for manufacturing carbon-based electrodes comprising micro-channels for use in high energy storage devices such as supercapacitors, and for manufacturing high energy storage devices comprising redox electrolytes.

【指定代表圖】圖1A

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明申請專利範圍】

- 【第 1 項】一種電極，其包含電流收集器及活性碳基板，該活性碳基板包含活性碳布，其中該活性碳基板包含一或多個導槽。
- 【第 2 項】如申請專利範圍第 1 項之電極，其中該電流收集器包含鋁、鎳、銅、鉑、鐵、鋼、石墨、碳布或其任何組合。
- 【第 3 項】如申請專利範圍第 1 項之電極，其中該一或多個導槽之孔洞大小係約 50 奈米至約 500 微米。
- 【第 4 項】如申請專利範圍第 1 項之電極，其中該電極之面積電容係至少約 50 mF/cm²。
- 【第 5 項】如申請專利範圍第 1 項之電極，其中該電極之重量電容係至少 80 F/g。
- 【第 6 項】如申請專利範圍第 1 項之電極，其中該電極之堆積密度係至少約 0.1 g/cm³。
- 【第 7 項】一種形成雷射劃線之活性碳電極之方法，其包含：
- a) 將活性碳基板澆注於具有基於碳之塗層的電流收集器上，以形成基於活性碳之電極；以及
 - b) 將雷射束引導至該基於活性碳之電極以在該基於活性碳之電極中劃線一或多個導槽，以形成該雷射劃線之活性碳電極。
- 【第 8 項】如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該雷射束之波長係約 375 奈米至約 10 微米。
- 【第 9 項】如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該雷射束之功率係約 0.01 W 至約 100 W。
- 【第 10 項】如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該活性碳基板包含活性碳、活性木炭、活性碳布、活性碳纖維、活性玻碳、活性碳奈米泡沫、活性碳氣凝膠或其任何組合。

【第 11 項】如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該電流收集器包含鋁、鎳、銅、鉑、鐵、鋼、石墨、碳布或其組合。

【第 12 項】如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該一或多個導槽之孔洞大小係約 50 奈米至約 500 微米。

【第 13 項】如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該雷射劃線之活性碳電極之面積電容係至少約 50 mF/cm²。

【第 14 項】如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該雷射劃線之活性碳電極之重量電容係至少約 80 F/g。

【第 15 項】如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該雷射劃線之活性碳電極之堆積密度係至少約 0.1 g/cm³。

【第 16 項】一種超級電容器，其包含：

- a) 第一電極；
- b) 第二電極；及
- c) 電解質；

其中該第一電極及該第二電極之至少一者包含電流收集器及活性碳基板，且其中該活性碳基板包含一或多個導槽。

【第 17 項】如申請專利範圍第 16 項之超級電容器，其中該活性碳基板包含活性碳、活性木炭、活性碳布、活性碳纖維、活性玻碳、活性碳奈米泡沫、活性碳氣凝膠或其組合。

【第 18 項】如申請專利範圍第 16 項之超級電容器，其中該電流收集器包含鋁、鎳、銅、鉑、鐵、鋼、石墨、碳布或其組合。

【第 19 項】如申請專利範圍第 16 項之超級電容器，其中該一或多個導槽之孔洞大小係約 50 奈米至約 500 微米。

【第 20 項】如申請專利範圍第 16 項之超級電容器，其中該電解質包含氧化劑、

還原劑及水溶液，且其中該氧化劑及該還原劑組成氧化還原電對。

【第 21 項】如申請專利範圍第 20 項之超級電容器，其中該氧化還原電對包含 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 。

【第 22 項】如申請專利範圍第 20 項之超級電容器，其中該水溶液包含 Na_2SO_4 。

【第 23 項】如申請專利範圍第 21 項之超級電容器，其中該電解質包含約 0.01 M 至約 1.0 M $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 。

【第 24 項】如申請專利範圍第 22 項之超級電容器，其中該電解質包含約 1.0 M Na_2SO_4 。

【第 25 項】如申請專利範圍第 16 項之超級電容器，其中該電解質包含 1-烯丙基-3-甲基咪唑雙(三氟甲基磺醯基)醯亞胺、四氟硼酸 1-乙基-3-甲基咪唑、四氟硼酸 1-丁基-3-甲基咪唑、1-己基-3-甲基咪唑雙(三氟甲基磺醯基)醯亞胺、三氟甲烷磺酸 1-丁基-3-甲基咪唑、1,1,2,2-四氟乙烷磺酸 1-乙基-3-甲基咪唑、三氟甲烷磺酸 1-乙基-3-甲基咪唑、二乙基磷酸 1-乙基-3-甲基咪唑、乙腈或其任何組合。

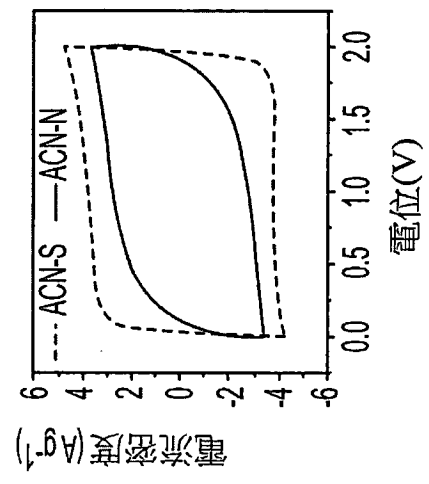
【第 26 項】如申請專利範圍第 25 項之超級電容器，其中該電解質包含約 1 M 四氟硼酸四乙銨(TEABF_4)之乙腈溶液。

【第 27 項】如申請專利範圍第 16 項之超級電容器，其面積電容係約 360 mF/cm^2 至約 380 mF/cm^2 。

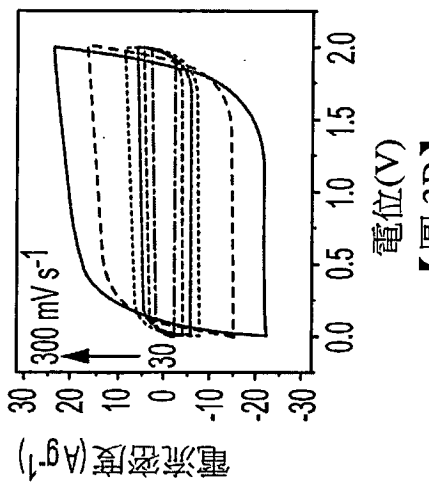
【第 28 項】如申請專利範圍第 16 項之超級電容器，其功率密度係約 1 W/cm^3 至約 6 W/cm^3 。

【第 29 項】如申請專利範圍第 16 項之超級電容器，其重量能量密度係約 18 Wh/kg 至約 21 Wh/kg 。

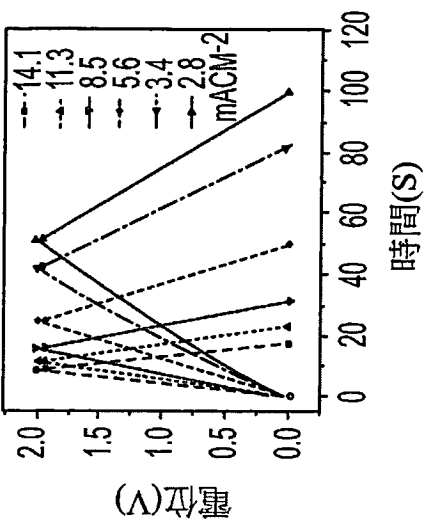
【第 30 項】如申請專利範圍第 16 項之超級電容器，其功率密度係約 $3,000 \text{ W/kg}$ 至約 $12,000 \text{ W/kg}$ 。



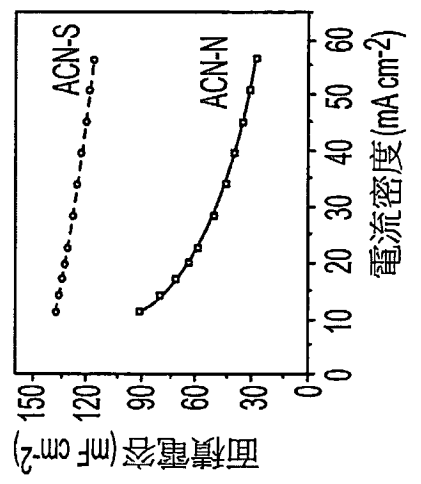
【圖 3A】



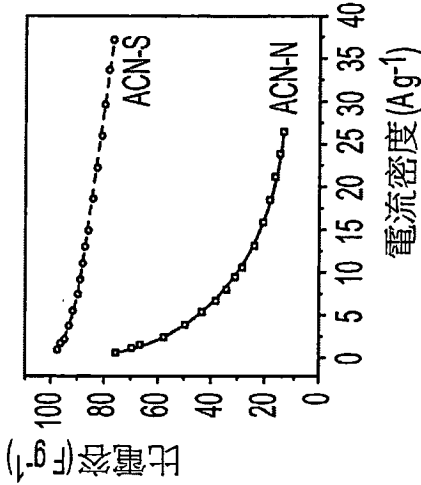
【圖 3B】



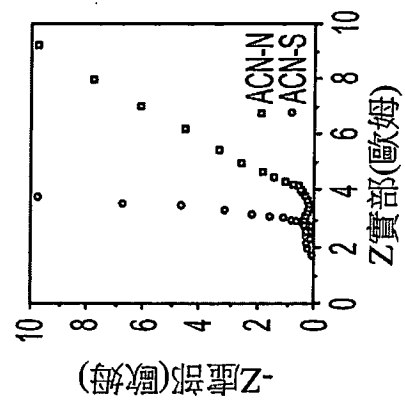
【圖 3C】



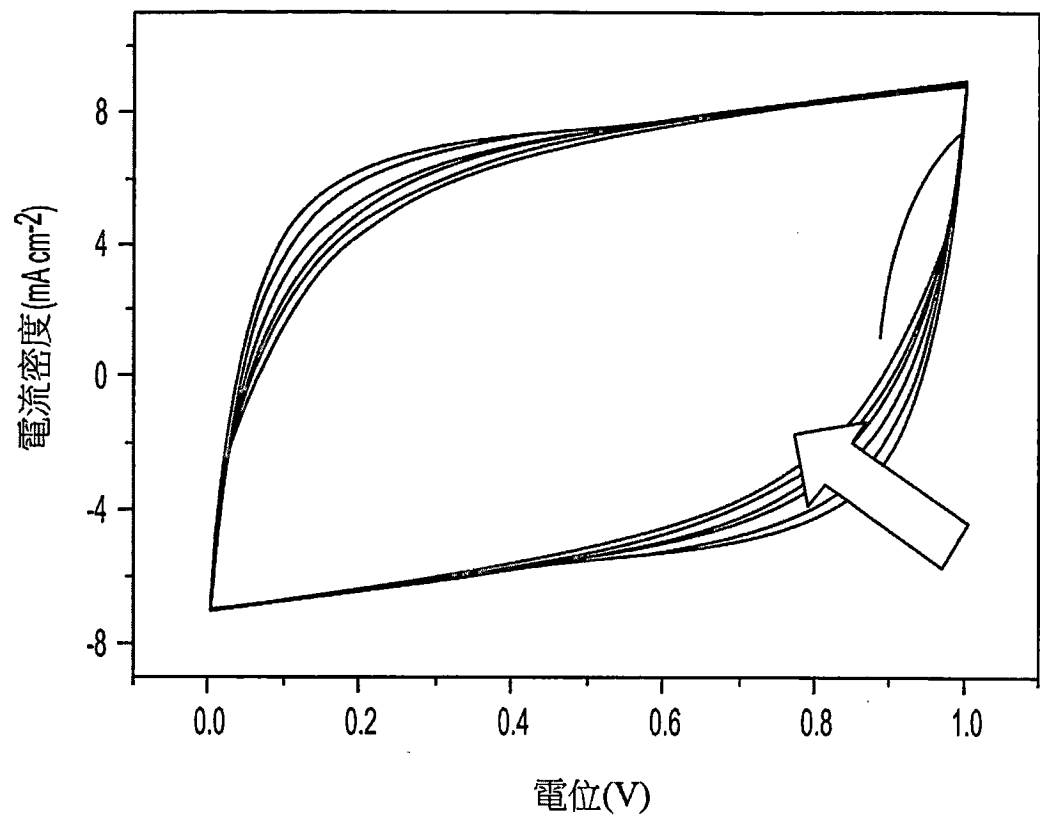
【圖 3D】



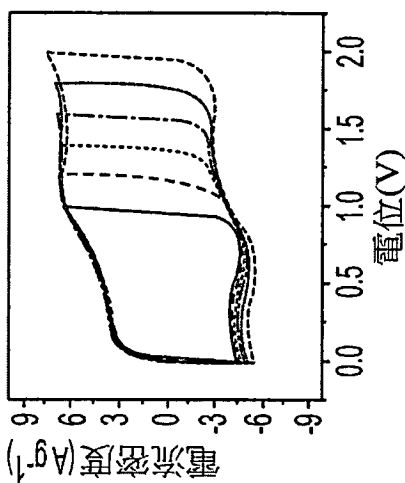
【圖 3E】



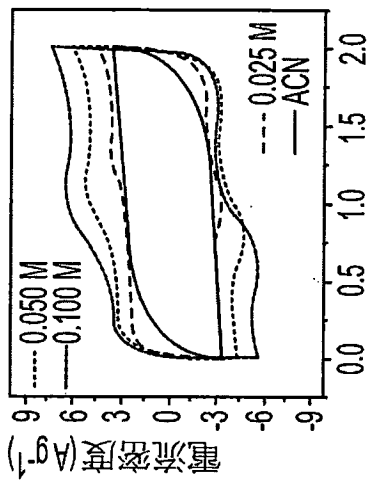
【圖 3F】



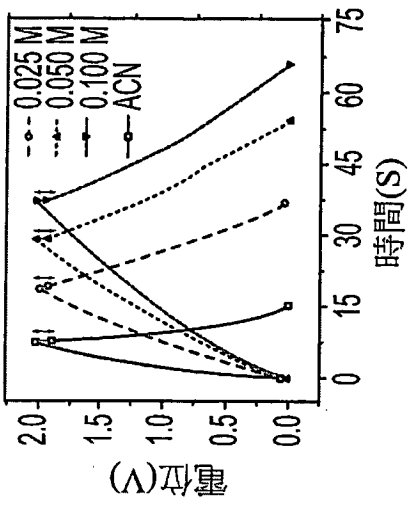
【圖 4】



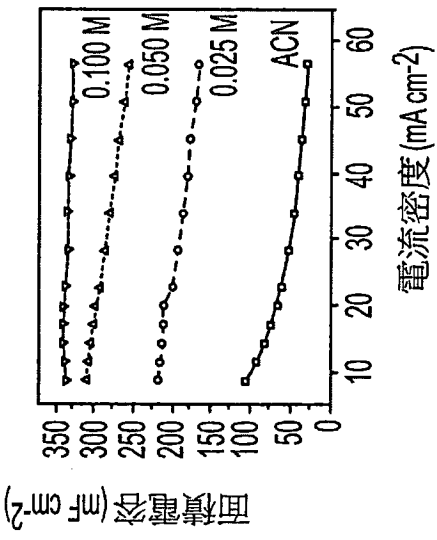
【圖 5A】



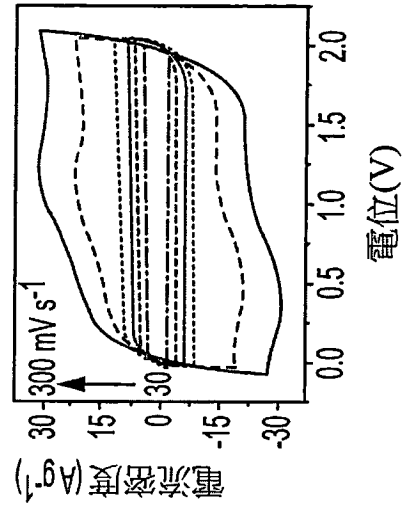
【圖 5B】



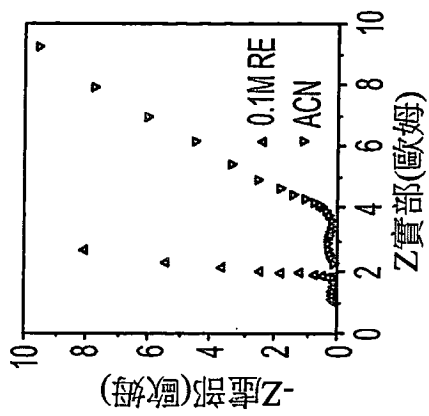
【圖 5C】



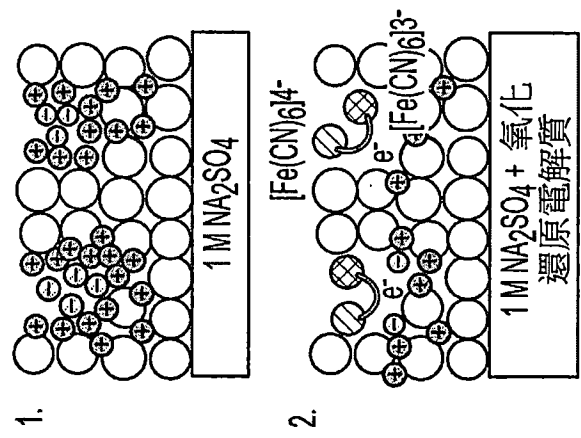
【圖 5D】



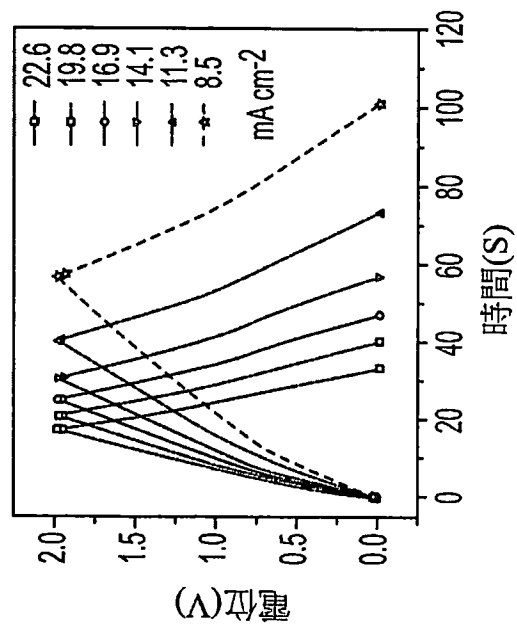
【圖 5E】



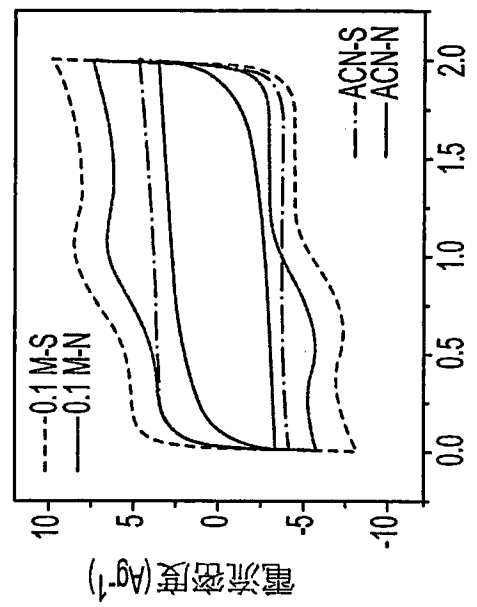
【圖 5F】



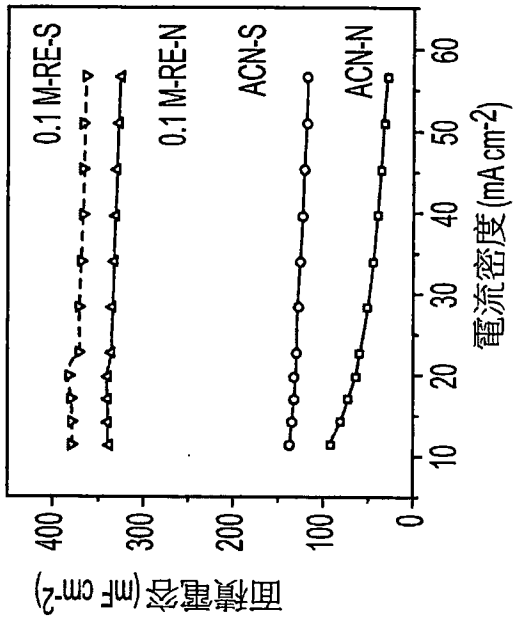
【圖 6A】



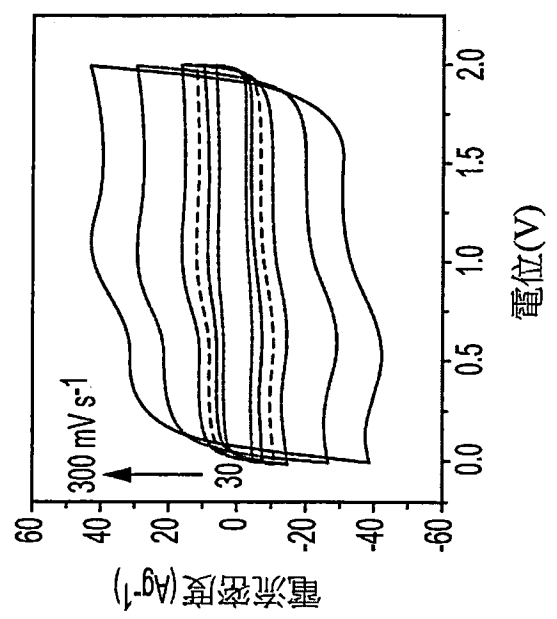
【圖 6D】



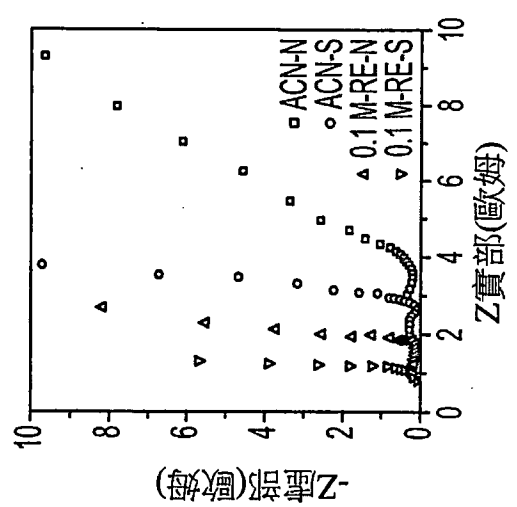
【圖 6B】



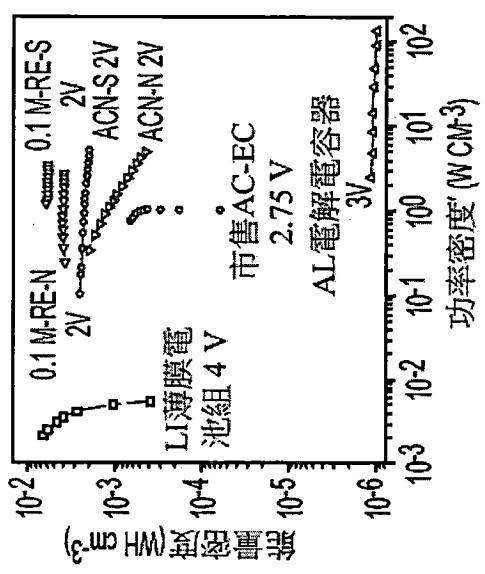
【圖 6E】



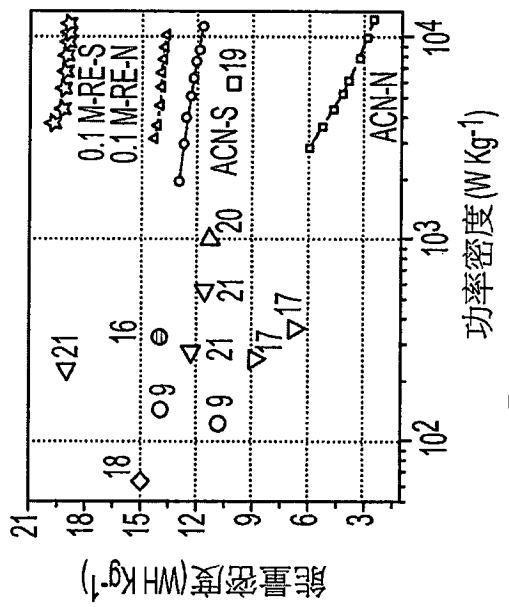
【圖 6C】



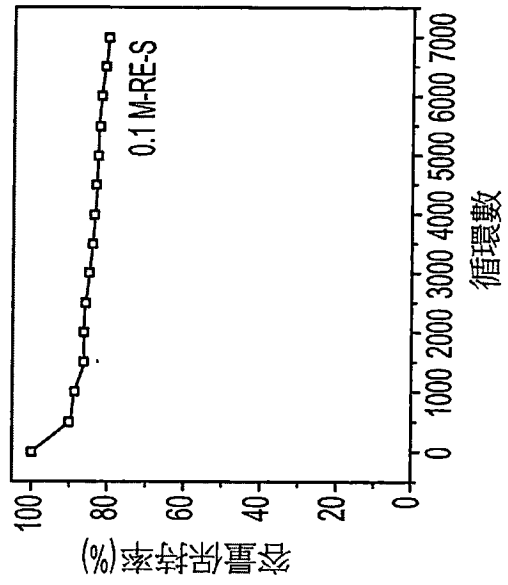
【圖 6F】



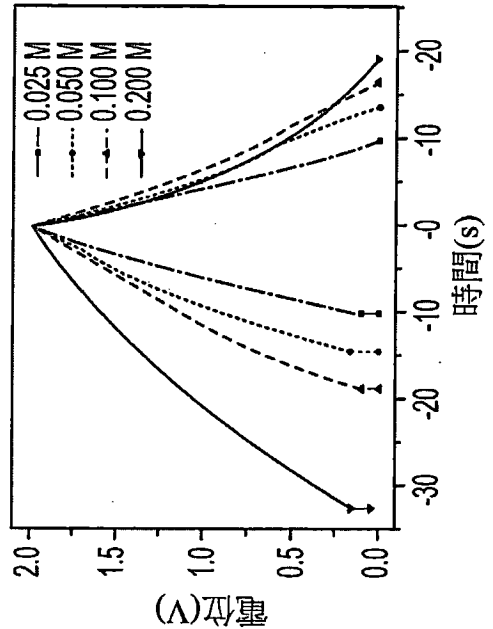
【圖 6G】



【圖 6H】



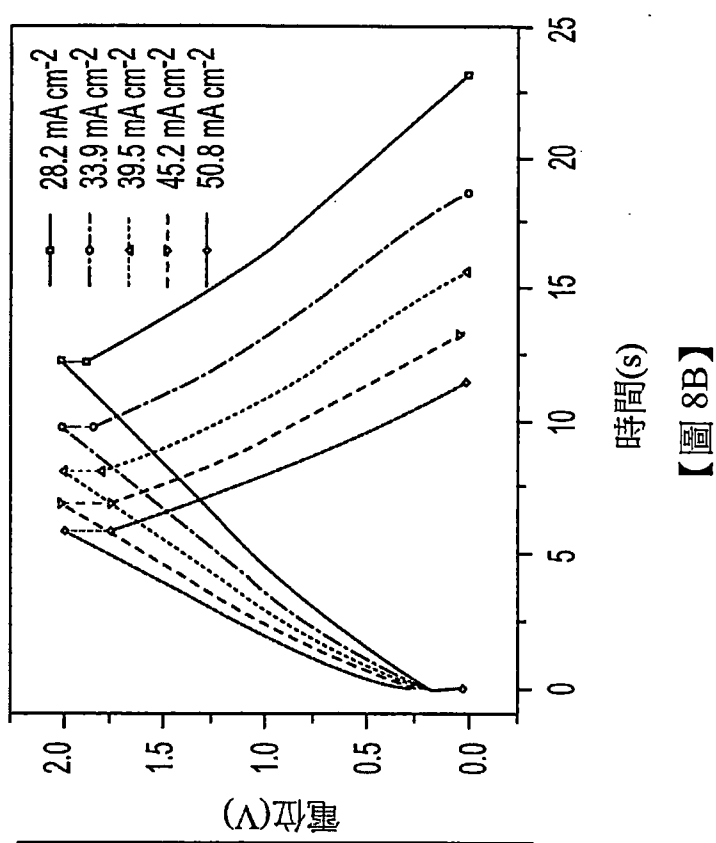
【圖 6I】



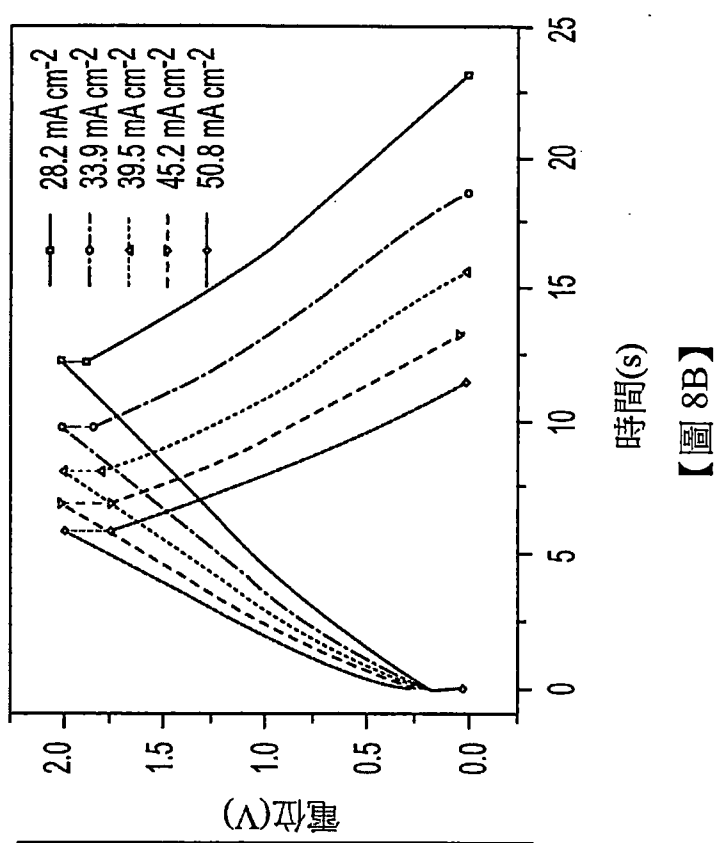
【圖 7A】

RE濃度	面積電容 mF cm ²	庫倫效率 %
0.025	105	96
0.050	149	95
0.100	170	87
0.200	207	58

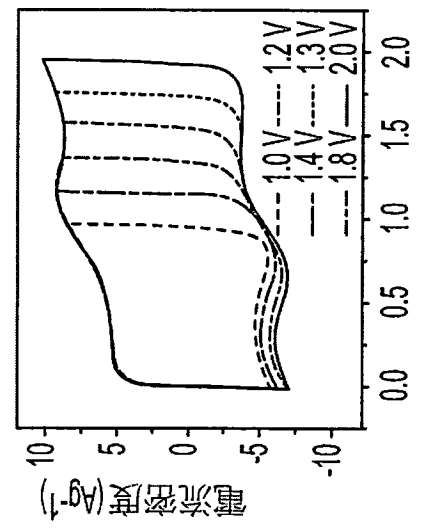
【圖 7B】



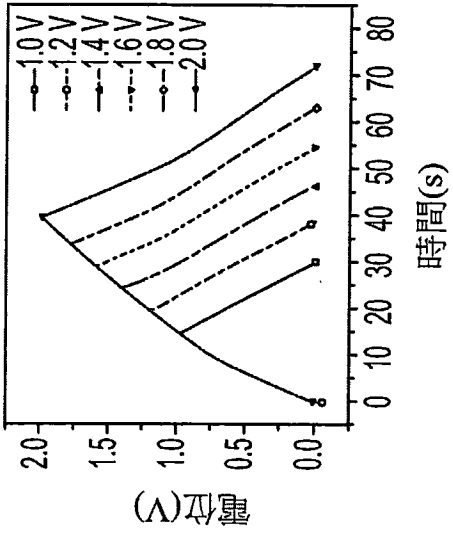
【圖 8A】



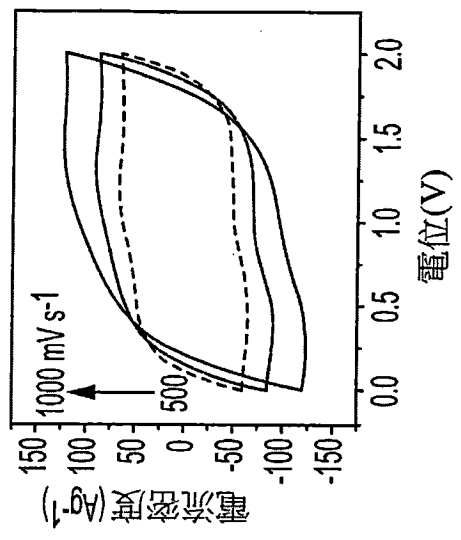
【圖 8B】



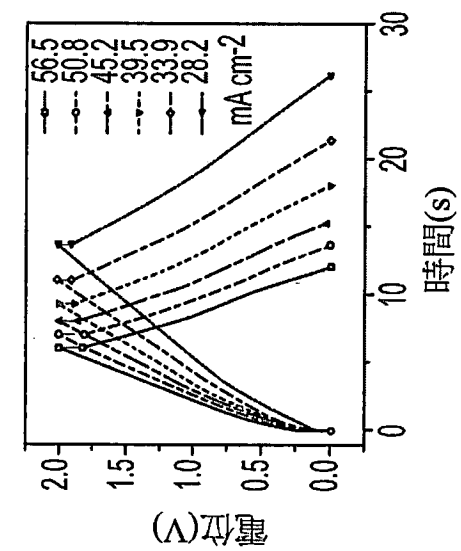
【圖 9A】



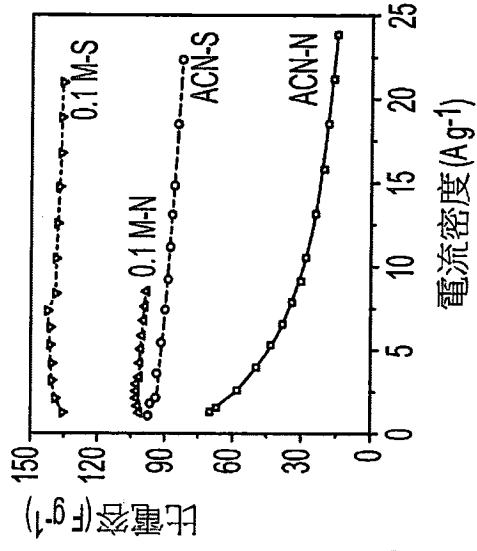
【圖 9B】



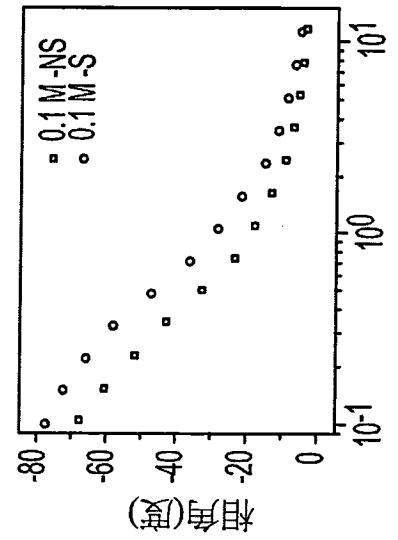
【圖 9C】



【圖 9D】



【圖 9E】



【圖 9F】

【發明說明書】

【中文發明名稱】用於具有大孔電極之活性碳超級電容器之方法、裝置及系統

【英文發明名稱】METHODS, DEVICES AND SYSTEMS FOR ACTIVATED CARBON SUPERCAPACITORS WITH MACROPOROUS ELECTRODES

【技術領域】

本發明係關於能量儲存裝置，其包含基於碳之電極及/或氧化還原電解質。

【先前技術】

【0001】 電化學超級電容器(ESC)由於其功率密度高、低溫性能優異且充電/放電循環之數目基本上不受限制而獲得關注。儘管 ESC 顯示了優異的電化學性能，但是每 kWh 的成本高限制了 ESC 之廣泛應用。與鋰離子電池組相比，目前的一些超級電容器展現出高 10 倍的每 kWh 的成本。每 kWh 的成本高係電容能量儲存之主要關注，且目前妨礙將超級電容器用於在許多應用中代替電池組。

【發明內容】

【0002】 本發明人已認識到供能眾多電子裝置包括可攜式電子裝置需要較高能量密度儲存裝置。本文在某些實施例中提供基於碳之材料、製作及製造方法及過程、以及具有改良之性能的用於高能量密度儲存之系統。本文所述之裝置、方法及系統具有許多潛在的商業應用。

【0003】 在一個態樣中，本揭示內容提供一種電極，其包含電流收集器及活性碳基板。在一些實施例中，該電流收集器包含碳基板。在一些實施例中，該碳基板包含非晶形碳。

【0004】 在一些實施例中，該活性碳基板係化學活化、物理活化或其任何組合。在一些實施例中，該活性碳基板包含活性碳、活性木炭、活性碳布、活性碳纖維、活性玻碳、活性碳奈米泡沫、活性碳氣凝膠或其任何組合。在一些實施例中，該活性碳基板係活性碳布。在一些實施例中，該活性碳基板包含來源於一或多種椰子殼之碳。

【0005】 在一些實施例中，該電流收集器係金屬的。在一些實施例中，該電

流收集器係非金屬的。在一些實施例中，該電流收集器包含鋁、鎳、銅、鉑、鐵、鋼、石墨、碳布或其任何組合。在一些實施例中，該電流收集器包含鋁。

【0006】 在一些實施例中，該電極包含一或多個導槽。

【0007】 在一些實施例中，該一或多個導槽之孔洞大小係約 0.05 微米至約 500 微米。在一些實施例中，該一或多個導槽之孔洞大小係至少約 0.05 微米。在一些實施例中，該一或多個導槽之孔洞大小係至多約 500 微米。在一些實施例中，該一或多個導槽之孔洞大小係約 0.05 微米至約 0.1 微米、約 0.05 微米至約 0.5 微米、約 0.05 微米至約 1 微米、約 0.05 微米至約 5 微米、約 0.05 微米至約 10 微米、約 0.05 微米至約 50 微米、約 0.05 微米至約 100 微米、約 0.05 微米至約 200 微米、約 0.05 微米至約 300 微米、約 0.05 微米至約 400 微米、約 0.05 微米至約 500 微米、約 0.1 微米至約 0.5 微米、約 0.1 微米至約 1 微米、約 0.1 微米至約 5 微米、約 0.1 微米至約 10 微米、約 0.1 微米至約 50 微米、約 0.1 微米至約 100 微米、約 0.1 微米至約 200 微米、約 0.1 微米至約 300 微米、約 0.1 微米至約 400 微米、約 0.1 微米至約 500 微米、約 0.5 微米至約 1 微米、約 0.5 微米至約 5 微米、約 0.5 微米至約 10 微米、約 0.5 微米至約 50 微米、約 0.5 微米至約 100 微米、約 0.5 微米至約 200 微米、約 0.5 微米至約 300 微米、約 0.5 微米至約 400 微米、約 0.5 微米至約 500 微米、約 1 微米至約 5 微米、約 1 微米至約 10 微米、約 1 微米至約 50 微米、約 1 微米至約 100 微米、約 1 微米至約 200 微米、約 1 微米至約 300 微米、約 1 微米至約 400 微米、約 1 微米至約 500 微米、約 5 微米至約 10 微米、約 5 微米至約 50 微米、約 5 微米至約 100 微米、約 5 微米至約 200 微米、約 5 微米至約 300 微米、約 5 微米至約 400 微米、約 5 微米至約 500 微米、約 10 微米至約 50 微米、約 10 微米至約 100 微米、約 10 微米至約 200 微米、約 10 微米至約 300 微米、約 10 微米至約 400 微米、約 10 微米至約 500 微米、約 50 微米至約 100 微米、約 50 微米至約 200 微米、約 50 微米至約 300 微

米、約 50 微米至約 400 微米、約 50 微米至約 500 微米、約 100 微米至約 200 微米、約 100 微米至約 300 微米、約 100 微米至約 400 微米、約 100 微米至約 500 微米、約 200 微米至約 300 微米、約 200 微米至約 400 微米、約 200 微米至約 500 微米、約 300 微米至約 400 微米、約 300 微米至約 500 微米或約 400 微米至約 500 微米。在一些實施例中，該一或多個導槽之孔洞大小係約 0.05 微米、約 0.1 微米、約 0.5 微米、約 1 微米、約 5 微米、約 10 微米、約 50 微米、約 100 微米、約 200 微米、約 300 微米、約 400 微米或約 500 微米。

【0008】 在一些實施例中，該電極之面積電容(areal capacitance)係約 50 mF/cm²至約 800 mF/cm²。在一些實施例中，該電極之面積電容係至少約 50 mF/cm²。在一些實施例中，該電極之面積電容係至多約 800 mF/cm²。在一些實施例中，該電極之面積電容係約 50 mF/cm²至約 75 mF/cm²、約 50 mF/cm²至約 100 mF/cm²、約 50 mF/cm²至約 150 mF/cm²、約 50 mF/cm²至約 200 mF/cm²、約 50 mF/cm²至約 250 mF/cm²、約 50 mF/cm²至約 300 mF/cm²、約 50 mF/cm²至約 400 mF/cm²、約 50 mF/cm²至約 500 mF/cm²、約 50 mF/cm²至約 600 mF/cm²、約 50 mF/cm²至約 700 mF/cm²、約 50 mF/cm²至約 800 mF/cm²、約 75 mF/cm²至約 100 mF/cm²、約 75 mF/cm²至約 150 mF/cm²、約 75 mF/cm²至約 200 mF/cm²、約 75 mF/cm²至約 250 mF/cm²、約 75 mF/cm²至約 300 mF/cm²、約 75 mF/cm²至約 400 mF/cm²、約 75 mF/cm²至約 500 mF/cm²、約 75 mF/cm²至約 600 mF/cm²、約 75 mF/cm²至約 700 mF/cm²、約 75 mF/cm²至約 800 mF/cm²、約 100 mF/cm²至約 150 mF/cm²、約 100 mF/cm²至約 200 mF/cm²、約 100 mF/cm²至約 250 mF/cm²、約 100 mF/cm²至約 300 mF/cm²、約 100 mF/cm²至約 400 mF/cm²、約 100 mF/cm²至約 500 mF/cm²、約 100 mF/cm²至約 600 mF/cm²、約 100 mF/cm²至約 700 mF/cm²、約 100 mF/cm²至約 800 mF/cm²、約 150 mF/cm²至約 200 mF/cm²、約 150 mF/cm²至約 250 mF/cm²、約 150 mF/cm²至約 300 mF/cm²、約 150 mF/cm²至約 400

mF/cm²、約 150 mF/cm²至約 500 mF/cm²、約 150 mF/cm²至約 600 mF/cm²、約 150 mF/cm²至約 700 mF/cm²、約 150 mF/cm²至約 800 mF/cm²、約 200 mF/cm²至約 250 mF/cm²、約 200 mF/cm²至約 300 mF/cm²、約 200 mF/cm²至約 400 mF/cm²、約 200 mF/cm²至約 500 mF/cm²、約 200 mF/cm²至約 600 mF/cm²、約 200 mF/cm²至約 700 mF/cm²、約 200 mF/cm²至約 800 mF/cm²、約 250 mF/cm²至約 300 mF/cm²、約 250 mF/cm²至約 400 mF/cm²、約 250 mF/cm²至約 500 mF/cm²、約 250 mF/cm²至約 600 mF/cm²、約 250 mF/cm²至約 700 mF/cm²、約 250 mF/cm²至約 800 mF/cm²、約 300 mF/cm²至約 400 mF/cm²、約 300 mF/cm²至約 500 mF/cm²、約 300 mF/cm²至約 600 mF/cm²、約 300 mF/cm²至約 700 mF/cm²、約 300 mF/cm²至約 800 mF/cm²、約 400 mF/cm²至約 500 mF/cm²、約 400 mF/cm²至約 600 mF/cm²、約 400 mF/cm²至約 700 mF/cm²、約 400 mF/cm²至約 800 mF/cm²、約 500 mF/cm²至約 600 mF/cm²、約 500 mF/cm²至約 700 mF/cm²、約 500 mF/cm²至約 800 mF/cm²、約 600 mF/cm²至約 700 mF/cm²、約 600 mF/cm²至約 800 mF/cm²或約 700 mF/cm²至約 800 mF/cm²。在一些實施例中，該電極之面積電容係約 50 mF/cm²、約 75 mF/cm²、約 100 mF/cm²、約 150 mF/cm²、約 200 mF/cm²、約 250 mF/cm²、約 300 mF/cm²、約 400 mF/cm²、約 500 mF/cm²、約 600 mF/cm²、約 700 mF/cm²或約 800 mF/cm²。

【0009】 在一些實施例中，該電極之重量電容(gravimetric capacitance)係約 80 F/g 至約 150 F/g。在一些實施例中，該電極之重量電容係至少約 80 F/g。在一些實施例中，該電極之重量電容係至多約 150 F/g。在一些實施例中，該電極之重量電容係約 80 F/g 至約 90 F/g、約 80 F/g 至約 100 F/g、約 80 F/g 至約 110 F/g、約 80 F/g 至約 120 F/g、約 80 F/g 至約 130 F/g、約 80 F/g 至約 140 F/g、約 80 F/g 至約 150 F/g、約 90 F/g 至約 100 F/g、約 90 F/g 至約 110 F/g、約 90 F/g 至約 120 F/g、約 90 F/g 至約 130 F/g、約 90 F/g 至約 140 F/g、約 90 F/g 至約 150 F/g、約 100 F/g 至約 110 F/g、約 100 F/g 至約 120 F/g、約 100 F/g 至約 130 F/g、約 100 F/g

至約 140 F/g、約 100 F/g 至約 150 F/g、約 110 F/g 至約 120 F/g、約 110 F/g 至約 130 F/g、約 110 F/g 至約 140 F/g、約 110 F/g 至約 150 F/g、約 120 F/g 至約 130 F/g、約 120 F/g 至約 140 F/g、約 120 F/g 至約 150 F/g、約 130 F/g 至約 140 F/g、約 130 F/g 至約 150 F/g 或約 140 F/g 至約 150 F/g。在一些實施例中，該電極之重量電容係約 80 F/g、約 90 F/g、約 100 F/g、約 110 F/g、約 120 F/g、約 130 F/g、約 140 F/g 或約 150 F/g。在一些實施例中，該電極之堆積密度係約 0.1 g/cm³至約 1 g/cm³。在一些實施例中，該電極之堆積密度係至少約 0.1 g/cm³。在一些實施例中，該電極之堆積密度係至多約 1 g/cm³。在一些實施例中，該電極之堆積密度係約 0.1 g/cm³至約 0.2 g/cm³、約 0.1 g/cm³至約 0.3 g/cm³、約 0.1 g/cm³至約 0.4 g/cm³、約 0.1 g/cm³至約 0.5 g/cm³、約 0.1 g/cm³至約 0.6 g/cm³、約 0.1 g/cm³至約 0.7 g/cm³、約 0.1 g/cm³至約 0.8 g/cm³、約 0.1 g/cm³至約 0.9 g/cm³、約 0.1 g/cm³至約 1 g/cm³、約 0.2 g/cm³至約 0.3 g/cm³、約 0.2 g/cm³至約 0.4 g/cm³、約 0.2 g/cm³至約 0.5 g/cm³、約 0.2 g/cm³至約 0.6 g/cm³、約 0.2 g/cm³至約 0.7 g/cm³、約 0.2 g/cm³至約 0.8 g/cm³、約 0.2 g/cm³至約 0.9 g/cm³、約 0.2 g/cm³至約 1 g/cm³、約 0.3 g/cm³至約 0.4 g/cm³、約 0.3 g/cm³至約 0.5 g/cm³、約 0.3 g/cm³至約 0.6 g/cm³、約 0.3 g/cm³至約 0.7 g/cm³、約 0.3 g/cm³至約 0.8 g/cm³、約 0.3 g/cm³至約 0.9 g/cm³、約 0.3 g/cm³至約 1 g/cm³、約 0.4 g/cm³至約 0.5 g/cm³、約 0.4 g/cm³至約 0.6 g/cm³、約 0.4 g/cm³至約 0.7 g/cm³、約 0.4 g/cm³至約 0.8 g/cm³、約 0.4 g/cm³至約 0.9 g/cm³、約 0.4 g/cm³至約 1 g/cm³、約 0.5 g/cm³至約 0.6 g/cm³、約 0.5 g/cm³至約 0.7 g/cm³、約 0.5 g/cm³至約 0.8 g/cm³、約 0.5 g/cm³至約 0.9 g/cm³、約 0.5 g/cm³至約 1 g/cm³、約 0.6 g/cm³至約 0.7 g/cm³、約 0.6 g/cm³至約 0.8 g/cm³、約 0.6 g/cm³至約 0.9 g/cm³、約 0.6 g/cm³至約 1 g/cm³、約 0.7 g/cm³至約 0.8 g/cm³、約 0.7 g/cm³至約 0.9 g/cm³、約 0.7 g/cm³至約 1 g/cm³、約 0.8 g/cm³至約 0.9 g/cm³、約 0.8 g/cm³至約 1 g/cm³或約 0.9 g/cm³至約 1 g/cm³。在一些實施例中，該電極之堆積密度係約 0.1 g/cm³、約 0.2 g/cm³、

約 0.3 g/cm³、約 0.4 g/cm³、約 0.5 g/cm³、約 0.6 g/cm³、約 0.7 g/cm³、約 0.8 g/cm³、約 0.9 g/cm³或約 1 g/cm³。

【0010】 在一個態樣中，本揭示內容提供以下方法，該等方法包含接收活性碳基板；將該活性碳基板澆注於具有基於碳之塗層的電流收集器上；以及產生具有一功率密度的光束，以在該活性碳基板上產生一或多個導槽，從而產生包含一或多個導槽之基於活性碳之電極。

【0011】 在一些實施例中，該光束之波長係約 375 奈米至約 10,000 奈米。在一些實施例中，該光束之波長係至少約 375 奈米。在一些實施例中，該光束之波長係至多約 10,000 奈米。在一些實施例中，該光束之波長係約 375 奈米至約 470 奈米、約 375 奈米至約 530 奈米、約 375 奈米至約 600 奈米、約 375 奈米至約 780 奈米、約 375 奈米至約 1,000 奈米、約 375 奈米至約 2,000 奈米、約 375 奈米至約 3,000 奈米、約 375 奈米至約 5,000 奈米、約 375 奈米至約 7,000 奈米、約 375 奈米至約 10,000 奈米、約 470 奈米至約 530 奈米、約 470 奈米至約 600 奈米、約 470 奈米至約 780 奈米、約 470 奈米至約 1,000 奈米、約 470 奈米至約 2,000 奈米、約 470 奈米至約 3,000 奈米、約 470 奈米至約 5,000 奈米、約 470 奈米至約 7,000 奈米、約 470 奈米至約 10,000 奈米、約 530 奈米至約 600 奈米、約 530 奈米至約 780 奈米、約 530 奈米至約 1,000 奈米、約 530 奈米至約 2,000 奈米、約 530 奈米至約 3,000 奈米、約 530 奈米至約 5,000 奈米、約 530 奈米至約 7,000 奈米、約 530 奈米至約 10,000 奈米、約 600 奈米至約 780 奈米、約 600 奈米至約 1,000 奈米、約 600 奈米至約 2,000 奈米、約 600 奈米至約 3,000 奈米、約 600 奈米至約 5,000 奈米、約 600 奈米至約 7,000 奈米、約 600 奈米至約 10,000 奈米、約 780 奈米至約 1,000 奈米、約 780 奈米至約 2,000 奈米、約 780 奈米至約 3,000 奈米、約 780 奈米至約 5,000 奈米、約 780 奈米至約 7,000 奈米、約 780 奈米至約 10,000 奈米、約 1,000 奈米至約 2,000 奈米、約 1,000 奈米至約 3,000

奈米、約 1,000 奈米至約 5,000 奈米、約 1,000 奈米至約 7,000 奈米、約 1,000 奈米至約 10,000 奈米、約 2,000 奈米至約 3,000 奈米、約 2,000 奈米至約 5,000 奈米、約 2,000 奈米至約 7,000 奈米、約 2,000 奈米至約 10,000 奈米、約 3,000 奈米至約 5,000 奈米、約 3,000 奈米至約 7,000 奈米、約 3,000 奈米至約 10,000 奈米、約 5,000 奈米至約 7,000 奈米、約 5,000 奈米至約 10,000 奈米或約 7,000 奈米至約 10,000 奈米。在一些實施例中，該光束之波長係約 375 奈米、約 470 奈米、約 530 奈米、約 600 奈米、約 780 奈米、約 1,000 奈米、約 2,000 奈米、約 3,000 奈米、約 5,000 奈米、約 7,000 奈米或約 10,000 奈米。

【0012】 在一些實施例中，該光束之功率密度係約 0.01 W 至約 100 W。在一些實施例中，該光束之功率密度係至少約 0.01 W。在一些實施例中，該光束之功率密度係至多約 100 W。在一些實施例中，該光束之功率密度係約 0.01 W 至約 0.05 W、約 0.01 W 至約 0.1 W、約 0.01 W 至約 0.2 W、約 0.01 W 至約 0.5 W、約 0.01 W 至約 1 W、約 0.01 W 至約 2 W、約 0.01 W 至約 5 W、約 0.01 W 至約 10 W、約 0.01 W 至約 20 W、約 0.01 W 至約 50 W、約 0.01 W 至約 100 W、約 0.05 W 至約 0.1 W、約 0.05 W 至約 0.2 W、約 0.05 W 至約 0.5 W、約 0.05 W 至約 1 W、約 0.05 W 至約 2 W、約 0.05 W 至約 5 W、約 0.05 W 至約 10 W、約 0.05 W 至約 20 W、約 0.05 W 至約 50 W、約 0.05 W 至約 100 W、約 0.1 W 至約 0.2 W、約 0.1 W 至約 0.5 W、約 0.1 W 至約 1 W、約 0.1 W 至約 2 W、約 0.1 W 至約 5 W、約 0.1 W 至約 10 W、約 0.1 W 至約 20 W、約 0.1 W 至約 50 W、約 0.1 W 至約 100 W、約 0.2 W 至約 0.5 W、約 0.2 W 至約 1 W、約 0.2 W 至約 2 W、約 0.2 W 至約 5 W、約 0.2 W 至約 10 W、約 0.2 W 至約 20 W、約 0.2 W 至約 50 W、約 0.2 W 至約 100 W、約 0.5 W 至約 1 W、約 0.5 W 至約 2 W、約 0.5 W 至約 5 W、約 0.5 W 至約 10 W、約 0.5 W 至約 20 W、約 0.5 W 至約 50 W、約 0.5 W 至約 100 W、約 1 W 至約 2 W、約 1 W 至約 5 W、約 1 W 至約 10 W、約 1 W 至約 20

W、約 1 W 至約 50 W、約 1 W 至約 100 W、約 2 W 至約 5 W、約 2 W 至約 10 W、約 2 W 至約 20 W、約 2 W 至約 50 W、約 2 W 至約 100 W、約 5 W 至約 10 W、約 5 W 至約 20 W、約 5 W 至約 50 W、約 5 W 至約 100 W、約 10 W 至約 20 W、約 10 W 至約 50 W、約 10 W 至約 100 W、約 20 W 至約 50 W、約 20 W 至約 100 W 或約 50 W 至約 100 W。在一些實施例中，該光束之功率密度係約 0.01 W、約 0.05 W、約 0.1 W、約 0.2 W、約 0.5 W、約 1 W、約 2 W、約 5 W、約 10 W、約 20 W、約 50 W 或約 100 W。

【0013】 在一些實施例中，該基於碳之塗層包含非晶形碳。在一些實施例中，該活性碳基板係化學活化、物理活化或其任何組合。在一些實施例中，該活性碳基板包含活性碳、活性木炭、活性碳布、活性碳纖維、活性玻碳、活性碳奈米泡沫、活性碳氣凝膠或其任何組合。在一些實施例中，該活性碳基板係活性碳布。在一些實施例中，該活性碳基板包含來源於一或多種椰子殼之碳。

【0014】 在一些實施例中，該電流收集器係金屬的。在一些實施例中，該電流收集器係非金屬的。在一些實施例中，該電流收集器包含鋁、鎳、銅、鉑、鐵、鋼、石墨、碳布或其組合。在一些實施例中，該電流收集器包含鋁。

【0015】 在一些實施例中，該一或多個導槽之孔洞大小係約 50 奈米至約 500 微米。在一些實施例中，該一或多個導槽之孔洞大小係約 100 微米。在一些實施例中，該一或多個導槽之孔洞大小係至少約 50 奈米。在一些實施例中，該一或多個導槽之孔洞大小係至多約 500 微米。

【0016】 在一些實施例中，該基於活性碳之電極之面積電容係約 50 mF/cm² 至約 800 mF/cm²。在一些實施例中，該基於活性碳之電極之面積電容係至少約 50 mF/cm²。在一些實施例中，該基於活性碳之電極之面積電容係至多約 800 mF/cm²。在一些實施例中，該基於活性碳之電極之重量電容係約 80 F/g 至約 150 F/g。在一些實施例中，該基於活性碳之電極之重量電容係至少約 80 F/g。在一

些實施例中，該基於活性碳之電極之重量電容係至多約 150 F/g。

【0017】 在一些實施例中，該基於活性碳之電極之堆積密度係約 0.1 g/cm³ 至 1.0 g/cm³。在一些實施例中，該基於活性碳之電極之堆積密度係至少約 0.1 g/cm³。在一些實施例中，該基於活性碳之電極之堆積密度係至多約 1.0 g/cm³。在一些實施例中，該基於活性碳之電極之堆積密度係約 0.5 g/cm³。

【0018】 在一個態樣中，本揭示內容提供一種超級電容器，其包含第一電極、第二電極及電解質，其中至少該第一電極或該第二電極包含電流收集器及活性碳基板。

【0019】 在一些實施例中，該電流收集器包含碳基板。在一些實施例中，該碳基板包含非晶形碳。在一些實施例中，該活性碳基板係化學活化、物理活化或其任何組合。在一些實施例中，該活性碳基板包含活性碳、活性木炭、活性碳布、活性碳纖維、活性玻碳、活性碳奈米泡沫、活性碳氣凝膠或其任何組合。在一些實施例中，該活性碳基板係活性碳布。在一些實施例中，該活性碳基板包含來源於一或多種椰子殼之碳。

【0020】 在一些實施例中，該電流收集器係金屬的。在一些實施例中，該電流收集器係非金屬的。在一些實施例中，該電流收集器包含鋁、鎳、銅、鉑、鐵、鋼、石墨、碳布或其組合。在一些實施例中，該電流收集器包含鋁。

【0021】 在一些實施例中，該第一電極及該第二電極中之至少一者包含一或多個導槽。在一些實施例中，該一或多個導槽之孔洞大小係約 50 奈米至約 500 微米。在一些實施例中，該一或多個導槽之孔洞大小係約 100 微米。在一些實施例中，該一或多個導槽之孔洞大小係至少約 50 奈米。在一些實施例中，該一或多個導槽之孔洞大小係至多約 500 微米。

【0022】 在一些實施例中，該超級電容器之面積電容係約 50 mF/cm² 至約 800 mF/cm²。在一些實施例中，該超級電容器之面積電容係至少約 50 mF/cm²。在一

些實施例中，該超級電容器之面積電容係至多約 800 mF/cm^2 。在一些實施例中，該超級電容器之重量電容係約 80 F/g 至約 150 F/g 。在一些實施例中，該超級電容器之重量電容係至少約 80 F/g 。在一些實施例中，該超級電容器之重量電容係至多約 150 F/g 。

【0023】 在一些實施例中，該電解質係水性的。在一些實施例中，該電解質包含四氟硼酸四乙銨(TEABF_4)之乙腈溶液。在一些實施例中，該電解質包含約 0.1 M 至約 1.5 M 四氟硼酸四乙銨(TEABF_4)之乙腈溶液。在一些實施例中，該電解質包含約 1 M 四氟硼酸四乙銨(TEABF_4)之乙腈溶液。

【0024】 在一些實施例中，該電解質係非水性的。在一些實施例中，該電解質包含一或多種離子液體。在一些實施例中，該一或多種離子液體係以純的形式或溶解於溶劑中。在一些實施例中，該溶劑係乙腈。在一些實施例中，該電解質包含 1-烯丙基-3-甲基咪唑雙(三氟甲基磺醯基)磺亞胺、四氟硼酸 1-乙基-3-甲基咪唑、四氟硼酸 1-丁基-3-甲基咪唑、1-己基-3-甲基咪唑雙(三氟甲基磺醯基)磺亞胺、三氟甲烷磺酸 1-丁基-3-甲基咪唑、1,1,2,2-四氟乙烷磺酸 1-乙基-3-甲基咪唑、三氟甲烷磺酸 1-乙基-3-甲基咪唑、二乙基磷酸 1-乙基-3-甲基咪唑或其任何組合。

【0025】 在一個態樣中，本揭示內容提供一種電解質，其包含氧化劑、還原劑及水溶液。在一些實施例中，該氧化劑及該還原劑組成氧化還原電對。在一些實施例中，該氧化還原電對包含氟、錳、氯、鉻、氧、銀、鐵、碘、銅、錫、醌、溴、碘、鈇或其組合。在一些實施例中，該氧化還原電對包含亞鐵氰化鉀、氫醌、硫酸氧鈇、對苯二胺、對苯二亞胺(p-phenylenediimine)、碘化鉀、溴化鉀、氯化銅、氫醌、硫酸銅、二溴化庚基紫精(heptylviologen dibromide)、溴化甲基紫精或其任何組合。在一些實施例中，該氧化還原電對包含鐵陽離子。在一些實施例中，該氧化還原電對包含 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 。

【0026】 在一些實施例中，該水溶液包含硫酸根離子。在一些實施例中，該水溶液包含鈉離子。在一些實施例中，該水溶液包含 Na_2SO_4 。

【0027】 在一些實施例中，該電解質包含 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 及 Na_2SO_4 。在一些實施例中，該電解質包含約 1 M Na_2SO_4 。在一些實施例中，該電解質包含約 0.01 M 至約 1.0 M $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 。在一些實施例中，該電解質包含約 0.025 M $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 及約 1.0 M Na_2SO_4 。在一些實施例中，該電解質包含約 0.050 M $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 及約 1.0 M Na_2SO_4 。在一些實施例中，該電解質包含約 0.100 M $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 及約 1.0 M Na_2SO_4 。在一些實施例中，該電解質包含約 0.200 M $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 及約 1.0 M Na_2SO_4 。

【0028】 在一個態樣中，本揭示內容提供一種超級電容器，其包含第一電極、第二電極及電解質。在一些實施例中，該電解質包含氧化劑、還原劑及水溶液。在一些實施例中，該氧化劑及該還原劑組成氧化還原電對。在一些實施例中，該氧化還原電對包含氟、錳、氯、鉻、氧、銀、鐵、碘、銅、錫、醌、溴、碘、釩或其組合。在一些實施例中，該氧化還原電對包含亞鐵氰化鉀、氫醌、硫酸氧釩、對苯二胺、對苯二亞胺、碘化鉀、溴化鉀、氯化銅、氫醌、硫酸銅、二溴化庚基紫精、溴化甲基紫精或其任何組合。在一些實施例中，該氧化還原電對包含鐵陽離子。在一些實施例中，該氧化還原電對包含 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 。

【0029】 在一些實施例中，該水溶液包含硫酸根離子。在一些實施例中，該水溶液包含鈉離子。在一些實施例中，該水溶液包含 Na_2SO_4 。

【0030】 在一些實施例中，該電解質包含 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 及 Na_2SO_4 。在一些實施例中，該電解質包含約 1 M Na_2SO_4 。在一些實施例中，電解質包含約 0.01 M 至約 1.0 M $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 。在一些實施例中，該電解質包含約 0.025 M $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 及約 1.0 M Na_2SO_4 。在一些實施例中，該電解質包含約 0.050 M $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 及約 1.0 M Na_2SO_4 。在一些實施例中，該電解質包含約 0.100 M $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 及約 1.0 M Na_2SO_4 。

$\text{M Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$ 及約 1.0 M Na_2SO_4 。在一些實施例中，該電解質包含約 0.200 M $\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$ 及約 1.0 M Na_2SO_4 。

【0031】 在一些實施例中，該超級電容器之面積電容係約 105 mF/cm² 至約 335 mF/cm²。在一些實施例中，該超級電容器之面積電容係至少約 105 mF/cm²。在一些實施例中，該超級電容器之面積電容係至多約 335 mF/cm²。在一些實施例中，該超級電容器之面積電容係約 105 mF/cm² 至約 125 mF/cm²、約 105 mF/cm² 至約 150 mF/cm²、約 105 mF/cm² 至約 175 mF/cm²、約 105 mF/cm² 至約 200 mF/cm²、約 105 mF/cm² 至約 225 mF/cm²、約 105 mF/cm² 至約 250 mF/cm²、約 105 mF/cm² 至約 275 mF/cm²、約 105 mF/cm² 至約 300 mF/cm²、約 105 mF/cm² 至約 335 mF/cm²、約 125 mF/cm² 至約 150 mF/cm²、約 125 mF/cm² 至約 175 mF/cm²、約 125 mF/cm² 至約 200 mF/cm²、約 125 mF/cm² 至約 225 mF/cm²、約 125 mF/cm² 至約 250 mF/cm²、約 125 mF/cm² 至約 275 mF/cm²、約 125 mF/cm² 至約 300 mF/cm²、約 125 mF/cm² 至約 335 mF/cm²、約 150 mF/cm² 至約 175 mF/cm²、約 150 mF/cm² 至約 200 mF/cm²、約 150 mF/cm² 至約 225 mF/cm²、約 150 mF/cm² 至約 250 mF/cm²、約 150 mF/cm² 至約 275 mF/cm²、約 150 mF/cm² 至約 300 mF/cm²、約 150 mF/cm² 至約 335 mF/cm²、約 175 mF/cm² 至約 200 mF/cm²、約 175 mF/cm² 至約 225 mF/cm²、約 175 mF/cm² 至約 250 mF/cm²、約 175 mF/cm² 至約 275 mF/cm²、約 175 mF/cm² 至約 300 mF/cm²、約 175 mF/cm² 至約 335 mF/cm²、約 200 mF/cm² 至約 225 mF/cm²、約 200 mF/cm² 至約 250 mF/cm²、約 200 mF/cm² 至約 275 mF/cm²、約 200 mF/cm² 至約 300 mF/cm²、約 200 mF/cm² 至約 335 mF/cm²、約 225 mF/cm² 至約 250 mF/cm²、約 225 mF/cm² 至約 275 mF/cm²、約 225 mF/cm² 至約 300 mF/cm²、約 225 mF/cm² 至約 335 mF/cm²、約 250 mF/cm² 至約 275 mF/cm²、約 250 mF/cm² 至約 300 mF/cm²、約 250 mF/cm² 至約 335 mF/cm²、約 275 mF/cm² 至約 300 mF/cm²、約 275 mF/cm² 至約 335 mF/cm² 或約 300 mF/cm² 至約 335 mF/cm²。在一些實施例中，該超級電容器之面

積電容係約 105 mF/cm²、約 125 mF/cm²、約 150 mF/cm²、約 175 mF/cm²、約 200 mF/cm²、約 225 mF/cm²、約 250 mF/cm²、約 275 mF/cm²、約 300 mF/cm²或約 335 mF/cm²。

【0032】 在一些實施例中，該超級電容器之庫倫效率係約 58%至約 98%。在一些實施例中，該超級電容器之庫倫效率係至少約 58%。在一些實施例中，該超級電容器之庫倫效率係至多約 98%。在一些實施例中，該超級電容器之庫倫效率係約 58%至約 60%、約 58%至約 65%、約 58%至約 70%、約 58%至約 75%、約 58%至約 80%、約 58%至約 85%、約 58%至約 90%、約 58%至約 95%、約 58%至約 98%、約 60%至約 65%、約 60%至約 70%、約 60%至約 75%、約 60%至約 80%、約 60%至約 85%、約 60%至約 90%、約 60%至約 95%、約 60%至約 98%、約 65%至約 70%、約 65%至約 75%、約 65%至約 80%、約 65%至約 85%、約 65%至約 90%、約 65%至約 95%、約 65%至約 98%、約 70%至約 75%、約 70%至約 80%、約 70%至約 85%、約 70%至約 90%、約 70%至約 95%、約 70%至約 98%、約 75%至約 80%、約 75%至約 85%、約 75%至約 90%、約 75%至約 95%、約 75%至約 98%、約 80%至約 85%、約 80%至約 90%、約 80%至約 95%、約 80%至約 98%、約 85%至約 90%、約 85%至約 95%、約 85%至約 98%、約 90%至約 95%、約 90%至約 98%或約 95%至約 98%。在一些實施例中，該超級電容器之庫倫效率係約 58%、約 60%、約 65%、約 70%、約 75%、約 80%、約 85%、約 90%、約 95%或約 98%。

【0033】 在一些實施例中，該超級電容器之重量電容係約 80 F/g 至約 150 F/g。在一些實施例中，該超級電容器之重量電容係至少約 80 F/g。在一些實施例中，該超級電容器之重量電容係至多約 150 F/g。在一些實施例中，該超級電容器之重量電容係約 80 F/g 至約 90 F/g、約 80 F/g 至約 100 F/g、約 80 F/g 至約 110 F/g、約 80 F/g 至約 120 F/g、約 80 F/g 至約 130 F/g、約 80 F/g 至約 140 F/g、

約 80 F/g 至約 150 F/g、約 90 F/g 至約 100 F/g、約 90 F/g 至約 110 F/g、約 90 F/g 至約 120 F/g、約 90 F/g 至約 130 F/g、約 90 F/g 至約 140 F/g、約 90 F/g 至約 150 F/g、約 100 F/g 至約 110 F/g、約 100 F/g 至約 120 F/g、約 100 F/g 至約 130 F/g、約 100 F/g 至約 140 F/g、約 100 F/g 至約 150 F/g、約 110 F/g 至約 120 F/g、約 110 F/g 至約 130 F/g、約 110 F/g 至約 140 F/g、約 110 F/g 至約 150 F/g、約 120 F/g 至約 130 F/g、約 120 F/g 至約 140 F/g、約 120 F/g 至約 150 F/g、約 130 F/g 至約 140 F/g、約 130 F/g 至約 150 F/g 或約 140 F/g 至約 150 F/g。在一些實施例中，該超級電容器之重量電容係約 80 F/g、約 90 F/g、約 100 F/g、約 110 F/g、約 120 F/g、約 130 F/g、約 140 F/g 或約 150 F/g。

【0034】 在一個態樣中，本揭示內容呈現一種超級電容器，其包含第一電極、第二電極及電解質，其中至少該第一電極或該第二電極包含電流收集器及活性碳基板。在一些實施例中，該電流收集器包含碳基板。在一些實施例中，該碳基板包含非晶形碳。

【0035】 在一些實施例中，該活性碳基板係化學活化、物理活化或其任何組合。在一些實施例中，該活性碳基板包含活性碳、活性木炭、活性碳布、活性碳纖維、活性玻碳、活性碳奈米泡沫、活性碳氣凝膠或其組合。在一些實施例中，該活性碳基板係活性碳布。在一些實施例中，該活性碳基板包含來源於一或多種椰子殼之碳。

【0036】 在一些實施例中，該電流收集器係金屬的。在一些實施例中，該電流收集器係非金屬的。在一些實施例中，該電流收集器包含鋁、鎳、銅、鉑、鐵、鋼、石墨、碳布或其組合。在一些實施例中，該電流收集器包含鋁。

【0037】 在一些實施例中，至少該第一電極或該第二電極包含一或多個導槽。在一些實施例中，該一或多個導槽之孔洞大小係約 50 奈米至約 500 微米。在一些實施例中，該一或多個導槽之孔洞大小係約 100 微米。在一些實施例中，

該一或多個導槽之孔洞大小係至少約 50 奈米。在一些實施例中，該一或多個導槽之孔洞大小係至多約 500 微米。

【0040】 在一些實施例中，該電解質包含氧化劑、還原劑及水溶液。在一些實施例中，該氧化劑及該還原劑組成氧化還原電對。在一些實施例中，該氧化還原電對包含氟、錳、氯、鉻、氧、銀、鐵、碘、銅、錫、醌、溴、碘、釩或其組合。在一些實施例中，該氧化還原電對包含亞鐵氰化鉀、氫醌、硫酸氧釩、對苯二胺、對苯二亞胺、碘化鉀、溴化鉀、氯化銅、氫醌、硫酸銅、二溴化庚基紫精、溴化甲基紫精或其任何組合。在一些實施例中，該氧化還原電對包含鐵陽離子。在一些實施例中，該氧化還原電對包含 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 。

【0039】 在一些實施例中，該水溶液包含硫酸根離子。在一些實施例中，該水溶液包含鈉離子。在一些實施例中，該水溶液包含 Na_2SO_4 。

【0040】 在一些實施例中，該電解質包含 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 及 Na_2SO_4 。在一些實施例中，該電解質包含約 1 M Na_2SO_4 。在一些實施例中，該電解質包含約 0.01 M 至約 1.0 M $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 。在一些實施例中，該電解質包含約 0.025 M $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 及約 1.0 M Na_2SO_4 。在一些實施例中，該電解質包含約 0.050 M $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 及約 1.0 M Na_2SO_4 。在一些實施例中，該電解質包含約 0.100 M $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 及約 1.0 M Na_2SO_4 。在一些實施例中，該電解質包含約 0.200 M $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 及約 1.0 M Na_2SO_4 。

【0041】 在一些實施例中，該超級電容器之面積電容係約 360 mF/cm^2 至約 380 mF/cm^2 。

【0042】 在一些實施例中，該超級電容器之體積能量密度係約 0.5 mWh/cm^3 至約 6 mWh/cm^3 。在一些實施例中，該超級電容器之體積能量密度係至少約 0.5 mWh/cm^3 。在一些實施例中，該超級電容器之體積能量密度係至多約 6 mWh/cm^3 。在一些實施例中，該超級電容器之體積能量密度係約 0.5 mWh/cm^3 。

至約 1 mWh/cm³、約 0.5 mWh/cm³至約 1.5 mWh/cm³、約 0.5 mWh/cm³至約 2 mWh/cm³、約 0.5 mWh/cm³至約 2.5 mWh/cm³、約 0.5 mWh/cm³至約 3 mWh/cm³、約 0.5 mWh/cm³至約 3.5 mWh/cm³、約 0.5 mWh/cm³至約 4 mWh/cm³、約 0.5 mWh/cm³至約 4.5 mWh/cm³、約 0.5 mWh/cm³至約 5 mWh/cm³、約 0.5 mWh/cm³至約 5.5 mWh/cm³、約 0.5 mWh/cm³至約 6 mWh/cm³、約 1 mWh/cm³至約 1.5 mWh/cm³、約 1 mWh/cm³至約 2 mWh/cm³、約 1 mWh/cm³至約 2.5 mWh/cm³、約 1 mWh/cm³至約 3 mWh/cm³、約 1 mWh/cm³至約 3.5 mWh/cm³、約 1 mWh/cm³至約 4 mWh/cm³、約 1 mWh/cm³至約 4.5 mWh/cm³、約 1 mWh/cm³至約 5 mWh/cm³、約 1 mWh/cm³至約 5.5 mWh/cm³、約 1 mWh/cm³至約 6 mWh/cm³、約 1.5 mWh/cm³至約 2 mWh/cm³、約 1.5 mWh/cm³至約 2.5 mWh/cm³、約 1.5 mWh/cm³至約 3 mWh/cm³、約 1.5 mWh/cm³至約 3.5 mWh/cm³、約 1.5 mWh/cm³至約 4 mWh/cm³、約 1.5 mWh/cm³至約 4.5 mWh/cm³、約 1.5 mWh/cm³至約 5 mWh/cm³、約 1.5 mWh/cm³至約 5.5 mWh/cm³、約 1.5 mWh/cm³至約 6 mWh/cm³、約 2 mWh/cm³至約 2.5 mWh/cm³、約 2 mWh/cm³至約 3 mWh/cm³、約 2 mWh/cm³至約 3.5 mWh/cm³、約 2 mWh/cm³至約 4 mWh/cm³、約 2 mWh/cm³至約 4.5 mWh/cm³、約 2 mWh/cm³至約 5 mWh/cm³、約 2 mWh/cm³至約 5.5 mWh/cm³、約 2 mWh/cm³至約 6 mWh/cm³、約 2.5 mWh/cm³至約 3 mWh/cm³、約 2.5 mWh/cm³至約 3.5 mWh/cm³、約 2.5 mWh/cm³至約 4 mWh/cm³、約 2.5 mWh/cm³至約 4.5 mWh/cm³、約 2.5 mWh/cm³至約 5 mWh/cm³、約 2.5 mWh/cm³至約 5.5 mWh/cm³、約 2.5 mWh/cm³至約 6 mWh/cm³、約 3 mWh/cm³至約 3.5 mWh/cm³、約 3 mWh/cm³至約 4 mWh/cm³、約 3 mWh/cm³至約 4.5 mWh/cm³、約 3 mWh/cm³至約 5 mWh/cm³、約 3 mWh/cm³至約 5.5 mWh/cm³、約 3 mWh/cm³至約 6 mWh/cm³、約 3.5 mWh/cm³至約 4 mWh/cm³、約 3.5 mWh/cm³至約 4.5 mWh/cm³、約 3.5 mWh/cm³至約 5 mWh/cm³、約 3.5 mWh/cm³至約 5.5 mWh/cm³、約 3.5 mWh/cm³至約 6 mWh/cm³、

約 4 mWh/cm³至約 4.5 mWh/cm³、約 4 mWh/cm³至約 5 mWh/cm³、約 4 mWh/cm³至約 5.5 mWh/cm³、約 4 mWh/cm³至約 6 mWh/cm³、約 4.5 mWh/cm³至約 5 mWh/cm³、約 4.5 mWh/cm³至約 5.5 mWh/cm³、約 4.5 mWh/cm³至約 6 mWh/cm³、約 5 mWh/cm³至約 5.5 mWh/cm³、約 5 mWh/cm³至約 6 mWh/cm³或約 5.5 mWh/cm³至約 6 mWh/cm³。在一些實施例中，該超級電容器之體積能量密度係約 0.5 mWh/cm³、約 1 mWh/cm³、約 1.5 mWh/cm³、約 2 mWh/cm³、約 2.5 mWh/cm³、約 3 mWh/cm³、約 3.5 mWh/cm³、約 4 mWh/cm³、約 4.5 mWh/cm³、約 5 mWh/cm³、約 5.5 mWh/cm³或約 6 mWh/cm³。

【0043】 在一些實施例中，該超級電容器之功率密度係約 1 W/cm³至約 6 W/cm³。在一些實施例中，該超級電容器之功率密度係至少約 1 W/cm³。在一些實施例中，該超級電容器之功率密度係至多約 6 W/cm³。在一些實施例中，該超級電容器之功率密度係約 1 W/cm³至約 1.5 W/cm³、約 1 W/cm³至約 2 W/cm³、約 1 W/cm³至約 2.5 W/cm³、約 1 W/cm³至約 3 W/cm³、約 1 W/cm³至約 3.5 W/cm³、約 1 W/cm³至約 4 W/cm³、約 1 W/cm³至約 4.5 W/cm³、約 1 W/cm³至約 5 W/cm³、約 1 W/cm³至約 5.5 W/cm³、約 1 W/cm³至約 6 W/cm³、約 1.5 W/cm³至約 2 W/cm³、約 1.5 W/cm³至約 2.5 W/cm³、約 1.5 W/cm³至約 3 W/cm³、約 1.5 W/cm³至約 3.5 W/cm³、約 1.5 W/cm³至約 4 W/cm³、約 1.5 W/cm³至約 4.5 W/cm³、約 1.5 W/cm³至約 5 W/cm³、約 1.5 W/cm³至約 5.5 W/cm³、約 1.5 W/cm³至約 6 W/cm³、約 2 W/cm³至約 2.5 W/cm³、約 2 W/cm³至約 3 W/cm³、約 2 W/cm³至約 3.5 W/cm³、約 2 W/cm³至約 4 W/cm³、約 2 W/cm³至約 4.5 W/cm³、約 2 W/cm³至約 5 W/cm³、約 2 W/cm³至約 5.5 W/cm³、約 2 W/cm³至約 6 W/cm³、約 2.5 W/cm³至約 3 W/cm³、約 2.5 W/cm³至約 3.5 W/cm³、約 2.5 W/cm³至約 4 W/cm³、約 2.5 W/cm³至約 4.5 W/cm³、約 2.5 W/cm³至約 5 W/cm³、約 2.5 W/cm³至約 5.5 W/cm³、約 2.5 W/cm³至約 6 W/cm³、約 3 W/cm³至約 3.5 W/cm³、約 3 W/cm³至約 4 W/cm³、約 3 W/cm³至約 4.5 W/cm³、

約 3 W/cm³至約 5 W/cm³、約 3 W/cm³至約 5.5 W/cm³、約 3 W/cm³至約 6 W/cm³、約 3.5 W/cm³至約 4 W/cm³、約 3.5 W/cm³至約 4.5 W/cm³、約 3.5 W/cm³至約 5 W/cm³、約 3.5 W/cm³至約 5.5 W/cm³、約 3.5 W/cm³至約 6 W/cm³、約 4 W/cm³至約 4.5 W/cm³、約 4 W/cm³至約 5 W/cm³、約 4 W/cm³至約 5.5 W/cm³、約 4 W/cm³至約 6 W/cm³、約 4.5 W/cm³至約 5 W/cm³、約 4.5 W/cm³至約 5.5 W/cm³、約 4.5 W/cm³至約 6 W/cm³、約 5 W/cm³至約 5.5 W/cm³、約 5 W/cm³至約 6 W/cm³或約 5.5 W/cm³至約 6 W/cm³。在一些實施例中，該超級電容器之功率密度係約 1 W/cm³、約 1.5 W/cm³、約 2 W/cm³、約 2.5 W/cm³、約 3 W/cm³、約 3.5 W/cm³、約 4 W/cm³、約 4.5 W/cm³、約 5 W/cm³、約 5.5 W/cm³或約 6 W/cm³。

【0044】 在一些實施例中，該超級電容器之重量能量密度係約 18 Wh/kg 至約 21 Wh/kg。在一些實施例中，該超級電容器之重量能量密度係至少約 18 Wh/kg。在一些實施例中，該超級電容器之重量能量密度係至多約 21 Wh/kg。在一些實施例中，該超級電容器之重量能量密度係約 18 Wh/kg 至約 18.5 Wh/kg、約 18 Wh/kg 至約 19 Wh/kg、約 18 Wh/kg 至約 19.5 Wh/kg、約 18 Wh/kg 至約 20 Wh/kg、約 18 Wh/kg 至約 20.5 Wh/kg、約 18 Wh/kg 至約 21 Wh/kg、約 18.5 Wh/kg 至約 19 Wh/kg、約 18.5 Wh/kg 至約 19.5 Wh/kg、約 18.5 Wh/kg 至約 20 Wh/kg、約 18.5 Wh/kg 至約 20.5 Wh/kg、約 18.5 Wh/kg 至約 21 Wh/kg、約 19 Wh/kg 至約 19.5 Wh/kg、約 19 Wh/kg 至約 20 Wh/kg、約 19 Wh/kg 至約 20.5 Wh/kg、約 19 Wh/kg 至約 21 Wh/kg、約 19.5 Wh/kg 至約 20 Wh/kg、約 19.5 Wh/kg 至約 20.5 Wh/kg、約 19.5 Wh/kg 至約 21 Wh/kg、約 20 Wh/kg 至約 20.5 Wh/kg、約 20 Wh/kg 至約 21 Wh/kg 或約 20.5 Wh/kg 至約 21 Wh/kg。在一些實施例中，該超級電容器之重量能量密度係約 18 Wh/kg、約 18.5 Wh/kg、約 19 Wh/kg、約 19.5 Wh/kg、約 20 Wh/kg、約 20.5 Wh/kg 或約 21 Wh/kg。

【0045】 在一些實施例中，該超級電容器之功率密度係約 3,000 W/kg 至約

12,000 W/kg。在一些實施例中，該超級電容器之功率密度係至少約 3,000 W/kg。在一些實施例中，該超級電容器之功率密度係至多約 12,000 W/kg。在一些實施例中，該超級電容器之功率密度係約 3,000 W/kg 至約 4,000 W/kg、約 3,000 W/kg 至約 5,000 W/kg、約 3,000 W/kg 至約 6,000 W/kg、約 3,000 W/kg 至約 7,000 W/kg、約 3,000 W/kg 至約 8,000 W/kg、約 3,000 W/kg 至約 9,000 W/kg、約 3,000 W/kg 至約 10,000 W/kg、約 3,000 W/kg 至約 11,000 W/kg、約 3,000 W/kg 至約 12,000 W/kg、約 4,000 W/kg 至約 5,000 W/kg、約 4,000 W/kg 至約 6,000 W/kg、約 4,000 W/kg 至約 7,000 W/kg、約 4,000 W/kg 至約 8,000 W/kg、約 4,000 W/kg 至約 9,000 W/kg、約 4,000 W/kg 至約 10,000 W/kg、約 4,000 W/kg 至約 11,000 W/kg、約 4,000 W/kg 至約 12,000 W/kg、約 5,000 W/kg 至約 6,000 W/kg、約 5,000 W/kg 至約 7,000 W/kg、約 5,000 W/kg 至約 8,000 W/kg、約 5,000 W/kg 至約 9,000 W/kg、約 5,000 W/kg 至約 10,000 W/kg、約 5,000 W/kg 至約 11,000 W/kg、約 5,000 W/kg 至約 12,000 W/kg、約 6,000 W/kg 至約 7,000 W/kg、約 6,000 W/kg 至約 8,000 W/kg、約 6,000 W/kg 至約 9,000 W/kg、約 6,000 W/kg 至約 10,000 W/kg、約 6,000 W/kg 至約 11,000 W/kg、約 6,000 W/kg 至約 12,000 W/kg、約 7,000 W/kg 至約 8,000 W/kg、約 7,000 W/kg 至約 9,000 W/kg、約 7,000 W/kg 至約 10,000 W/kg、約 7,000 W/kg 至約 11,000 W/kg、約 7,000 W/kg 至約 12,000 W/kg、約 8,000 W/kg 至約 9,000 W/kg、約 8,000 W/kg 至約 10,000 W/kg、約 8,000 W/kg 至約 11,000 W/kg、約 8,000 W/kg 至約 12,000 W/kg、約 9,000 W/kg 至約 10,000 W/kg、約 9,000 W/kg 至約 11,000 W/kg、約 9,000 W/kg 至約 12,000 W/kg、約 10,000 W/kg 至約 11,000 W/kg、約 10,000 W/kg 至約 12,000 W/kg 或約 11,000 W/kg 至約 12,000 W/kg。在一些實施例中，該超級電容器之功率密度係約 3,000 W/kg、約 4,000 W/kg、約 5,000 W/kg、約 6,000 W/kg、約 7,000 W/kg、約 8,000 W/kg、約 9,000 W/kg、約 10,000 W/kg、約 11,000 W/kg 或約 12,000 W/kg。

【0046】 在一些實施例中，該超級電容器在 7,000 個循環之後的容量保持率係約 30%至約 80%。在一些實施例中，該超級電容器在 7,000 個循環之後的容量保持率係至少約 30%。在一些實施例中，該超級電容器在 7,000 個循環之後的容量保持率係至多約 80%。在一些實施例中，該超級電容器在 7,000 個循環之後的容量保持率係約 80%至約 75%、約 80%至約 70%、約 80%至約 65%、約 80%至約 60%、約 80%至約 55%、約 80%至約 50%、約 80%至約 45%、約 80%至約 40%、約 80%至約 35%、約 80%至約 30%、約 75%至約 70%、約 75%至約 65%、約 75%至約 60%、約 75%至約 55%、約 75%至約 50%、約 75%至約 45%、約 75%至約 40%、約 75%至約 35%、約 75%至約 30%、約 70%至約 65%、約 70%至約 60%、約 70%至約 55%、約 70%至約 50%、約 70%至約 45%、約 70%至約 40%、約 70%至約 35%、約 70%至約 30%、約 65%至約 60%、約 65%至約 55%、約 65%至約 50%、約 65%至約 45%、約 65%至約 40%、約 65%至約 35%、約 65%至約 30%、約 60%至約 55%、約 60%至約 50%、約 60%至約 45%、約 60%至約 40%、約 60%至約 35%、約 60%至約 30%、約 55%至約 50%、約 55%至約 45%、約 55%至約 40%、約 55%至約 35%、約 55%至約 30%、約 50%至約 45%、約 50%至約 40%、約 50%至約 35%、約 50%至約 30%、約 45%至約 40%、約 45%至約 35%、約 45%至約 30%、約 40%至約 35%、約 40%至約 30%或約 35%至約 30%。在一些實施例中，該超級電容器在 7,000 個循環之後的容量保持率係約 80%、約 75%、約 70%、約 65%、約 60%、約 55%、約 50%、約 45%、約 40%、約 35%或約 30%。

【0047】 在另一態樣中，本揭示內容提供用於製造高能量儲存裝置(諸如包含至少一個雷射劃線之活性碳電極的超級電容器)之過程、方法、方案及其類似者。在進一步實施例中，該超級電容器包含氧化還原活性電解質。在一些實施例中，使用氧化還原活性電解質增加該等高能量儲存裝置之電容。在某些實施例中，該等高能量儲存裝置之電容之增加減小該等高能量儲存裝置之成本。

【圖式簡單說明】

【0048】 在隨附申請專利範圍中特定闡述本發明之新穎特徵。藉由參考以下闡述了利用本發明原理的說明性實施例之實施方式及隨附圖式或圖(本文中亦為「圖(FIG)」及「圖(FIGS)」)，將更好地理解本發明之特徵及優勢，其中：

【0049】 圖 1A 提供根據一些實施例之雷射劃線之活性碳(LSAC)電極之示範性設計及結構。此示意圖解顯示雷射修飾之活性碳(LAC)電極之製作過程。雷射處理之電極含有充當電解質貯藏槽的溝槽，從而實現電解質離子與電極表面之間的更好的相互作用。在一些實施例中，該製作過程包含接收活性碳基板；將該活性碳基板澆注於具有基於碳之塗層的電流收集器上；產生具有一功率密度的光束，以在該活性碳基板上產生一或多個導槽，從而產生包含一或多個導槽之基於活性碳之電極。

【0050】 圖 1B 係顯示曝露於雷射之前活性碳的總覽 SEM 影像。

【0051】 圖 1C 係顯示曝露於 7-W 雷射之後活性碳電極上之約 100 μm 圖案的 SEM 影像。

【0052】 圖 1D 係繪示活性碳粒子之一些部分藉由引導至大孔結構中的雷射經蝕刻出來的放大視圖。

【0053】 圖 2A 提供雷射劃線之前的示範性光學顯微術影像，其顯示由 PVDF 黏合劑加工之所製成之 LSAC 電極之微結構。

【0054】 圖 2B 提供雷射劃線之後的示範性光學顯微術影像，其顯示由 PVDF 黏合劑加工之 LSAC 電極之微結構。該等結果顯示在雷射處理之後電極之結構中大孔之外觀。

【0055】 圖 2C 提供雷射劃線之前的示範性光學顯微術影像，其顯示由 CMC/SBR 黏合劑加工之所製成之 LSAC 電極之微結構。

【0056】 圖 2D 提供雷射劃線之後的示範性光學顯微術影像，其顯示由

CMC/SBR 黏合劑加工之 LSAC 電極之微結構。該等結果顯示在雷射處理之後電極之結構中大孔之外觀。

【0057】 圖 3A 提供在雷射處理之前(實線)及之後(虛線)LSAC 超級電容器在傳統 1.0 M 四氟硼酸四乙銨(TEABF₄)之乙腈(ACN)溶液電解質中的循環伏安法(CV)曲線，其係在掃描速率 50 mV s⁻¹ 下獲得。所有值均係全電池之測量值且係基於該電極經計算。

【0058】 圖 3B 提供在不同掃描速率 30、50、70、100、200 及 300 mV s⁻¹ 下 LAC 超級電容器在傳統 1.0 M 四氟硼酸四乙銨(TEABF₄)之乙腈(ACN)溶液電解質中的示範性 CV 概況。所有值均係全電池之測量值且係基於該電極經計算。

【0059】 圖 3C 提供在不同電流密度 2.8、3.4、5.6、8.5、11.3 及 14.1 mA cm⁻² 下 LSAC 超級電容器在傳統 1.0 M 四氟硼酸四乙銨(TEABF₄)之乙腈(ACN)溶液電解質中的示範性充電/放電(CC)曲線。所有值均係全電池之測量值且係基於該電極經計算。

【0060】 圖 3D 提供隨施加之電流密度而變動、在雷射處理之前(ACN-N)及之後(ACN-S)LSAC 超級電容器在傳統 1.0 M 四氟硼酸四乙銨(TEABF₄)之乙腈(ACN)溶液電解質中的面積電容保持率。所有值均係全電池之測量值且係基於該電極經計算。所有值均係全電池之測量值且係基於該電極經計算。

【0061】 圖 3E 提供隨施加之電流密度而變動、在雷射處理之前(ACN-N)及之後(ACN-S)LSAC 超級電容器在傳統 1.0 M 四氟硼酸四乙銨(TEABF₄)之乙腈(ACN)溶液電解質中的重量電容保持率。所有值均係全電池之測量值且係基於該電極經計算。

【0062】 圖 3F 顯示在 1 MHz 至 0.1 Hz 之頻率範圍內 LAC 超級電容器及非劃線之超級電容器之尼奎斯特圖。

【0063】 圖 4 提供根據一些實施例之 LSAC 電極之示範性循環伏安法。在該

實施例中，循環伏安法(CV)係針對於 1.0 M Na₂SO₄ 中之活性碳電極(於鋁電流收集器上製備)，其經在 50 mV s⁻¹ 下測量並重複 6 個循環。該裝置係在 CR 2032 鈕扣型電池中組裝並測試。

【0064】 圖 5A 顯示在 1.0 V 至 2.0 V 之遞增電壓窗口下、於 0.1 M RE 中、以 50 mV s⁻¹ 的高電壓超級電容器在氧化還原活性水性電解質中之 CV 曲線。所有電化學實驗均係在 CR2032 鈕扣型電池中測量。

【0065】 圖 5B 顯示在遞增的氧化還原添加劑濃度下收集之高電壓超級電容器在氧化還原活性水性電解質中之 CV 曲線，其係在掃描速率 50 mVs⁻¹ 下測試。所有電化學實驗均係在 CR2032 鈕扣型電池中測量。

【0066】 圖 5C 顯示針對在含有不同濃度(0、0.025、0.050 及 0.100 M)氧化還原添加劑之 1 M Na₂SO₄ 中之活性碳電極的在電流密度 11.3 mA cm⁻² 下收集之高電壓超級電容器在氧化還原活性水性電解質中之對應的 CC 曲線。所有電化學實驗均係在 CR2032 鈕扣型電池中測量。

【0067】 圖 5D 顯示針對在含有不同濃度(0、0.025、0.050 及 0.100 M)氧化還原添加劑之 1 M Na₂SO₄ 中之活性碳電極的面積比電容對電流密度。所有電化學實驗均係在 CR2032 鈕扣型電池中測量。

【0068】 圖 5E 提供在不同掃描速率 30、50、70、100、200 及 300 mVs⁻¹ 下 0.1 M RE-SC 之示範性 CV 概況。所有電化學實驗均係在 CR2032 鈕扣型電池中測量。

【0069】 圖 5F 係在 1 MHz 至 0.1 Hz 之頻率範圍內 ACN 超級電容器中 0.1 M RE 水性電解質及 1.0 M TEABF₄ 之尼奎斯特圖。所有電化學實驗均係在 CR2032 鈕扣型電池中測量。

【0070】 圖 6 提供根據一些實施例之 LSAC 電極在氧化還原活性電解質中的超級電容器之示範性電化學性能。

【0071】 圖 6A 係 LSAC 電極之使用(1)不存在及(2)存在氧化還原添加劑之 1.0 M Na₂SO₄ 電解質的電荷儲存機制之圖解。

【0072】 圖 6B 顯示比較雷射劃線之前及之後活性碳電極之電化學性能之 CV 概況，其係在傳統 1.0 M 乙腈及在 0.1 M 氧化還原電解質中測試，在掃描速率 50 mVs⁻¹ 下收集資料。

【0073】 圖 6C 顯示在不同 CV 掃描速率 30、50、70、100、200 及 300 mVs⁻¹ 下使用 0.1 M RE 之 LSAC 超級電容器之電化學性能之評估。

【0074】 圖 6D 顯示在不同電流密度 8.5、11.3、14.1、16.9、19.8、22.6 mA cm⁻² 下對應於圖 6C 之 CC 曲線。

【0075】 圖 6E 顯示四種不同情況之面積電容對電流密度。

【0076】 圖 6F 係比較四種不同情況之性能的尼奎斯特圖。

【0077】 圖 6G 顯示拉崗(Ragone)圖，其顯示 0.1 M RE-LSAC 系統及文獻中報導之其他基於 RE 之超級電容器之重量能量密度及功率密度。

【0078】 圖 6H 係另一拉崗圖，其比較 0.1 M RE-LSAC 超級電容器與可商購之能量儲存裝置之體積能量密度及功率密度。

【0079】 圖 6I 顯示在 2.0 V 下 0.1 M RE-LSAC 超級電容器之長期循環穩定性。

【0080】 圖 7A 顯示具有 0.025 M、0.050 M、0.100 M 及 0.200 M 氧化還原活性電解質[Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻]之 1.0 M Na₂SO₄ 電解質溶液的活性碳超級電容器之在 20 mA cm⁻² 下的具有 LSAC 電極之超級電容器之充電/放電(CC)曲線。

【0081】 圖 7B 提供列舉在不同濃度氧化還原活性電解質下具有 LSAC 電極之超級但容器之裝置面積電容及庫倫效率。所計算之值係基於在 20 mA cm⁻² 下的 CC 結果。

【0082】 圖 8A 顯示在各種電流密度 11.3、14.1、16.9、19.8 及 22.6 mA cm⁻² 下具有 0.100 M 氧化還原活性電解質之活性碳超級電容器之 CC 曲線。

【0083】 圖 8B 顯示針對電流密度 28.2、33.9、39.5、45.2 及 50.8 mA cm⁻² 之具有 0.100 M 氧化還原活性電解質之活性碳超級電容器之 CC 曲線。

【0084】 圖 9A 顯示在 50 mV s⁻¹ 下 LSAC 在氧化還原活性電解質中之 CV 曲線。

【0085】 圖 9B 提供在 1.0 V 至 2 V 之遞增電壓窗口下、在 11.3 mA cm⁻² 之電流密度下，LSAC 在氧化還原活性電解質中之恆電流充電/放電(CC)曲線。

【0086】 圖 9C 顯示在 500、700 及 1000 mVs⁻¹ 之高掃描速率下 LSAC 在氧化還原活性電解質中之 CV 曲線。

【0087】 圖 9D 顯示在各種電流密度 28.2、33.9、39.5、45.2、50.8 及 56.5 mAcm⁻² 下 LSAC 在氧化還原活性電解質中之 CC 曲線。

【0088】 圖 9E 提供在有或沒有氧化還原電解質之情況下，在雷射劃線之前及之後每個活性碳電極之重量電容之比較，藉由活性材料(活性碳 + 0.1 M RE)正規化。

【0089】 圖 9F 係雷射劃線之前及之後(亦即 RE-AC 及 RE-LSAC)基於氧化還原電解質之超級電容器之波德圖。

【實施方式】

交互參照

【0090】 本申請案主張 2016 年 12 月 22 日申請之美國臨時申請案第 62/438,377 號之權益，該申請案以引用方式併入本文中。

【0091】 在一個態樣中，本揭示內容闡述基於碳之電極。在一些實施例中，該等電極包含塗佈碳之電流收集器。在一些實施例中，該塗佈碳之電流收集器包含活性碳基板。在一些實施例中，該碳塗佈之電流收集器可經雷射照射以形成該活性碳基板。在一些實施例中，包含電流收集器及活性碳基板之該基於碳之電極可包含一或多個微導槽。在一些實施例中，包含微導槽之該基於碳之電

極可展現出高電容。在一些實施例中，包含微導槽之該基於碳之電極可展現出低內阻。

【0092】 在一些實施例中，該活性碳基板包含化學及/或物理活性碳、碳布、碳纖維、玻碳、碳奈米泡沫、碳氣凝膠或其組合。在某些實施例中，該活性碳基板包含活性碳布。在一些實施例中，該活性碳基板來源於椰子殼。

【0093】 在一些實施例中，該電流收集器係金屬的。在一些實施例中，該電流收集器包含鋁、鎳、銅、鉑、鋼或其組合。在某些實施例中，該電流收集器包含鋁。

【0094】 在一些實施例中，該電流收集器係非金屬的。在一些實施例中，該電流收集器包含石墨紙、碳布或其任何組合。

【0095】 在一些實施例中，該基於碳之電極包含一或多個導槽。在一些實施例中，該一或多個導槽之孔洞大小係約 50 奈米至約 500 微米。在一些實施例中，該一或多個微導槽之孔洞大小係約 100 微米。

【0096】 在一些實施例中，該基於碳之電極之面積電容可係約 50 mF/cm² 至約 800 mF/cm²。在一些實施例中，該基於碳之電極之面積電容可係至少約 50 mF/cm²。在一些實施例中，該基於碳之電極之面積電容可係至多約 800 mF/cm²。

【0097】 在一些實施例中，該基於碳之電極可展現出約 80 F/g 至約 150 F/g 之重量電容。在一些實施例中，該基於碳之電極可之重量電容可係至少約 80 F/g。在一些實施例中，該基於碳之電極可之重量電容可係至多約 150 F/g。

【0098】 在一些實施例中，該基於碳之電極可展現出約 0.1 g/cm³ 至約 1.0 g/cm³ 之堆積密度。在一些實施例中，該基於碳之電極可展現出約 0.5 g/cm³ 之堆積密度。在一些實施例中，該基於碳之電極可展現出約 0.6 g/cm³ 之堆積密度。

【0099】 **圖 1** 提供雷射劃線之活性碳(LSAC)電極之示範性設計、結構及特徵。在此示範性實施例中，使用標準刮刀塗佈技術在塗佈碳之鋁電流收集器上

製作具有約 0.60 g cm^{-3} 之高堆積密度之活性炭電極。如圖 1A 中所繪示，將該電極曝露於 CO_2 雷射導致形成微尺度大小的溝槽。圖 1A 係顯示雷射修飾之活性碳 (LAC) 電極之製作過程的示意圖解。雷射處理之電極含有充當電解質貯藏槽的溝槽，從而實現電解質離子與電極表面之間的更好的相互作用。圖 1B 及圖 1C 顯示在雷射照射之前及之後電極之微結構之變化。圖 1B 係顯示曝露於雷射之前活性碳的總覽 SEM 影像。圖 1C 係顯示曝露於 7-W 雷射之後活性碳電極上之約 $100 \mu\text{m}$ 圖案的 SEM 影像。變焦至雷射處理之電極中顯示電極之大孔性質，圖 1D。圖 1D 係繪示活性碳粒子之一些部分藉由引導至大孔結構中的雷射經蝕刻出來的放大視圖。

根據圖 1A-D 之結果藉由光學顯微術影像證實，該等光學顯微術影像指示在雷射照射之後電極之結構中大孔之外觀，根據圖 2A-D。

【0100】 當自以 PVDF 黏合劑之有機系統及以 CMC/SBR 黏合劑之水性系統加工電極時，獲得相同結果。此獨特的電極構造展現出高表面積及多孔結構，使電極與活性材料之整個表面進行相互作用。此外，微尺度溝槽可允許離子之快速遷移，且可在活性碳粒子之內部孔洞與外部電解質之間提供離子連接。此等溝槽亦可減少充電及放電過程期間離子必須運動的距離。此技術之另一優勢在於，該示範性電極可在雷射照射(約 0.54 g cm^{-3})之後維持其高堆積密度。因此，此工作中提出之雷射照射技術可實現直接製作高功率/高能量活性碳電極，而不犧牲其突出的體積性能。此外，該等微尺度溝槽可幫助減輕充電及放電期間的應變及應力，且可改良超級電容器之循環穩定性。

【0101】 在一個態樣中，本揭示內容提供高能量儲存裝置，諸如超級電容器，其包含至少一個 LSAC 電極及水性電解質。

【0102】 在一些實施例中，該超級電容器包含在 CR2032 鈕扣型電池裝置中的雷射劃線之活性碳(LSAC)電極及作為電解質的 1 M 四氟硼酸四乙銨(TEABF_4)

之乙腈溶液，根據圖 3。

【0103】 圖 3A-D 提供在傳統的 1.0 M 四氟硼酸四乙銨(TEABF_4)之乙腈(ACN)溶液電解質中雷射修飾之活性碳(LAC)超級電容器之電化學性能之示範性評估。圖 3A 顯示在雷射照射之前及之後 LSAC 電極之示範性循環伏安法(CV)。相較於非劃線之電極，示範性 LSAC 顯示電容增強，在 50 mV s^{-1} 之掃描速率下有理想的矩形 CV 曲線。此表明理想的電雙層電容行為。如圖 3B 中所示，即使在高達 300 mV s^{-1} 之高掃描速率下測試時，該示範性 LSAC 超級電容器亦保持此理想的矩形 CV 形狀。圖 3B 提供在不同掃描速率 30、50、70、100、200 及 300 mV s^{-1} 下 LAC 超級電容器之示範性 CV 概況。此外，圖 3C 顯示該示範性裝置可維持理想的三角形充電/放電(CC)曲線，在遞增的電流密度下，IR 壓降非常小。圖 3C 提供在不同電流密度 2.8、3.4、5.6、8.5、11.3 及 14.1 mA cm^{-2} 下的示範性充電/放電(CC)曲線。基於此等測量，計算面積電容及重量電容，如在不同電流密度下之電極之分別圖 3D 及圖 3E 中所示。圖 3D 顯示隨施加之電流密度而變動、在雷射處理之前及之後的面積電容保持率，且圖 3E 提供重量電容保持率。所有值均係全電池之測量值且係基於該電極經計算。儘管在雷射劃線微尺度溝槽期間採用了一些活性材料，但是 LSAC 電極展現出在兩種尺度上且自重量及面基礎的較好電容。此外，該示範性 LSAC 電極在高達 25 A g^{-1} 之電流密度下展現出優異的速率能力與電容保持率，在該電流密度下，該示範性 LSAC 電極傳遞電容比非劃線之電極大 6 倍。該示範性 LSAC 電極之優異的速率能力藉由電化學阻抗測量經進一步驗證。結果指示該 LSAC 電極展現出較低的等效串聯電阻(ESR)，其獲自如圖 3F 中所示之尼奎斯特圖之實軸截距。圖 3F 提供在 1 MHz 至 0.1 Hz 之頻率範圍內 LAC 超級電容器及非劃線之超級電容器之示範性尼奎斯特圖。此外，該示範性 LSAC 電極之尼奎斯特圖在低頻區係直的並且豎直的，其潛在地指示理想的電容行為。此等結果可暗示在電極/電解質界面處之低電荷

轉移電阻，且可表明在 LSAC 電極內快速的電子及離子遷移。此可歸因於電解質離子可容易地進入電極之大的大孔表面。

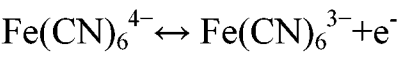
【0104】 在另一態樣中，本揭示內容提供包含氧化還原電解質之超級電容器。在一些實施例中，該氧化還原電解質包含鐵氰化物/亞鐵氰化物電解質，其為電池增加更多的電容且允許在 2.0 V 之高壓下在水性電解質中操作。在一些實施例中，該超級電容器包含鋁電流收集器，該等鋁電流收集器用於製造超級電容器及鋰離子電池組。

【0105】 在一些實施例中，該超級電容器包含超級電容器鈕扣型電池，其包含塗佈於鋁上之活性碳電極及不具有任何氧化還原添加劑之 1.0 M Na_2SO_4 水性電解質。圖 4 顯示於 1.0 M Na_2SO_4 中之活性碳電極(於鋁電流收集器上製備)之示範性伏安法(CV)，其經在 50 mV s^{-1} 下測量並重複 6 個循環。該裝置係在 CR 2032 鈕扣型電池中組裝並測試。該圖顯示循環之後與 ESR 之增加相關聯之快速充電 CV 概況，其可表明鋁在 1.0 M Na_2SO_4 中之腐蝕。

【0106】 在一些實施例中，該超級電容器包含超級電容器鈕扣型電池，其包含塗佈於鋁上之活性碳電極及具有 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 氧化還原添加劑之 1.0 M Na_2SO_4 水性電解質。該超級電容器即使在 2.0 V 之高電壓下亦展現出非常穩定的電化學性能。可能的解釋係 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 充當溶液緩衝劑且在充電及放電期間維持中性 pH (7.1)。注意 1.0 M Na_2SO_4 之 pH 為 6。亦可能的是，該氧化還原添加劑充當犧牲陽極，因此保護鋁不受腐蝕。

【0107】 圖 5 顯示 1.0 M Na_2SO_4 中不同濃度氧化還原添加劑(簡言之指定為 x M RE)下鈕扣型電池活性碳超級電容器之示範性電化學性能，其中 x 係添加劑之莫耳濃度。圖 5A 呈現在 1 V 至 2 V 之遞增電壓窗口下、在 0.2 V 之間隔及 50 mV s^{-1} 之掃描速率之情況下，以 0.1 M RE 收集之示範性 CV 概況。該等 CV 概況顯示電流(尤其是高電壓端部)之增加不顯著，其表示電解質未分解，且表明 2.0 V

可安全地施加至在此電解質中操作之超級電容器。 Na^+ 及 SO_4^{2-} 離子均具有強溶劑合能，其源自硫酸根離子可由 12-16 分子水包圍的事實。因此，有可能假定造成傳統水性電解質中之水分解的能量現用於破壞 Na^+ 及 SO_4^{2-} 離子之溶劑化層 (solvation shell)之鍵或甚至推動氧化還原電解質之氧化還原反應。亞鐵氰化物/鐵氰化物氧化還原電對與具有高溶劑合能之電解質之組合可解釋超級電容器之即使在水分子通常分解的 2.0 V 下測試時亦存在的電化學穩定性。此外，**圖 5A** 顯示可歸因於氧化還原添加劑的可逆氧化還原電對(在 0.6 V 與 1.1 V 之間)。此反應闡述於以下方程式中：



對於正極側，電解質在充電時程期間經歷自 Fe(CN)_6^{4-} 至 Fe(CN)_6^{3-} 之氧化過程，同時放電過程誘導自 Fe(CN)_6^{3-} 至 Fe(CN)_6^{4-} 的還原過程。

圖 5B 及 **5C** 提供在 50 mVs⁻¹之掃描速率下，包含以各種濃度氧化還原電解質 (RE)(即 0.025 M、0.05 M 及 0.1 M)的氧化還原電解質相較於傳統基於乙腈之電解質的超級電容器之示範性電化學性能。隨著 RE 離子濃度遞增，如**圖 5B** 中所示之 CV 曲線下面積及如**圖 5C** 中所示之 CC 曲線之放電時間增加，其指示比電容增加。藉由將濃度增加至 0.2 M，電池顯示相較於 0.1 M 電容增加 1.2 倍，但是如**圖 7** 中所示庫倫效率降低至 58%。在此高濃度下的高漏電流可增加裝置在充電期間達到 2.0 V 所需的時間。根據此等結果，0.1 M RE 系統經選擇用於進一步最適化總體超級電容器性能。0.1 M RE 系統不僅顯示最高電容，而且其具有最佳速率能力。**圖 5D** 提供針對在含有不同濃度(0、0.025、0.050 及 0.100 M)氧化還原添加劑之 1 M Na_2SO_4 中之活性碳電極的示範性面積比電容對電流密度。示範性 0.1 M RE 系統顯示在 8.5 mA cm⁻²下為 335 mF cm⁻²且在 56.5 mA cm⁻²之較高電流密度下為 325.2 mF cm⁻²的超高面積電容，其如**圖 5D** 中所示比標準 1.0 M TEABF₄之 ACN 溶液電解質大 11.6 倍。**圖 5E** 顯示在不同掃描速率 30、50、70、

100、200 及 300 mV s^{-1} 下示範性 0.1 M RE 裝置維持理想的 CV 形狀。更重要的是，該等曲線顯示在所有掃描速率下的不同且可逆的氧化還原峰，其可指示電極與氧化還原電解質之間快速的電荷轉移。此外，此示範性氧化還原超級電容器繼續提供在小 IR 壓降之情況下的高放電電流，如圖 8A 及 8B 中所示。此等結果可暗示，0.1 M RE 電解質促進快速的電子轉移及改良的速率能力。此快速的店裡轉移藉由示範性 0.1 M RE-SC 系統之尼奎斯特圖(根據圖 3F)經進一步證實，而 ESR 比 ACN 電極(3.52Ω)小得多(1.61Ω)。圖 3F 提供在 1 MHz 至 0.1 Hz 之頻率範圍內 ACN 超級電容器中 0.1 M RE 水性電解質及 1.0 M TEABF₄ 之示範性尼奎斯特圖。所有電化學實驗均係在 CR2032 鈕扣型電池中測量。

【0108】 添加 RE 電解質可具有以下優勢：充當維持中性 pH 的溶液緩衝劑，允許以廣泛使用之鋁電流收集器操作電解質；將在水性電解質中的操作電壓窗口擴大至 2 V；透過快速且可逆的法拉第反應增加裝置之面積電容；提供快速的電子轉移及增加的離子傳導性；允許較高的速率能力；以及降低 ESR。

【0109】 在一個態樣中，本揭示內容提供基於碳之高能量儲存裝置，諸如超級電容器，其包含至少一個雷射劃線之活性電極及至少一種氧化還原電解質。在一些實施例中，包含至少一個 LSAC 電極及至少一種氧化還原電解質之基於碳之超級電容器具有比不具有氧化還原電解質之基於碳之超級電容器高的電容。在一些實施例中，包含至少一個 LSAC 電極及至少一種氧化還原電解質之基於碳之超級電容器可在 2.0 V 之高電壓下操作。在一些實施例中，包含至少一個 LSAC 電極及至少一種氧化還原電解質之基於碳之超級電容器可具有較高面積電容、高比功率、高比能量、低 ESR 或其任何組合。

【0110】 在一些實施例中，氧化還原電解質包含約 0.1 M 鐵氰化物/亞鐵氰化物氧化還原電對。在一些實施例中，包含氧化還原電解質之基於碳之超級電容器可具有約 8 倍於不具有氧化還原電解質之基於碳之超級電容器之電容的電容。

【0111】 在一些實施例中，包含至少一個 LSAC 電極及至少一種氧化還原電解質之基於碳之超級電容器可具有約 379 mF cm^{-2} 之面積電容。在一些實施例中，包含至少一個 LSAC 電極及至少一種氧化還原電解質之基於碳之超級電容器可具有至少約 360 mF cm^{-2} 之面積電容。在一些實施例中，包含至少一個 LSAC 電極及至少一種氧化還原電解質之基於碳之超級電容器可具有至多約 390 mF cm^{-2} 之面積電容。

【0112】 在一些實施例中，包含至少一個 LSAC 電極及至少一種氧化還原電解質之基於碳之超級電容器可具有約 5.26 W cm^{-3} 之比功率。在一些實施例中，包含至少一個 LSAC 電極及至少一種氧化還原電解質之基於碳之超級電容器可具有至少約 1.0 W cm^{-3} 之比功率。在一些實施例中，包含至少一個 LSAC 電極及至少一種氧化還原電解質之基於碳之超級電容器可具有至多約 6.0 W cm^{-3} 之比功率。

【0113】 在一些實施例中，包含至少一個 LSAC 電極及至少一種氧化還原電解質之基於碳之超級電容器可具有約 9.05 mWh cm^{-3} 之比能量。在一些實施例中，包含至少一個 LSAC 電極及至少一種氧化還原電解質之基於碳之超級電容器可具有至少約 6 mWh cm^{-3} 之比能量。在一些實施例中，包含至少一個 LSAC 電極及至少一種氧化還原電解質之基於碳之超級電容器可具有至多約 10 mWh cm^{-3} 之比能量。

【0114】 在一些實施例中，包含至少一個 LSAC 電極及至少一種氧化還原電解質之基於碳之超級電容器可具有約 0.9Ω 之 ESR。在一些實施例中，包含至少一個 LSAC 電極及至少一種氧化還原電解質之基於碳之超級電容器可具有至少約 0.5Ω 之 ESR。在一些實施例中，包含至少一個 LSAC 電極及至少一種氧化還原電解質之基於碳之超級電容器可具有至多約 4Ω 之 ESR。

【0115】 圖 6 提供包含至少一個雷射劃線之活性碳 (LSAC) 電極及

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 氧化還原活性電解質(RE)之超級電容器之示範性電化學性能。LSAC 之大孔結構可使 RE 離子容易進入活性碳粒子之表面，且實現快速且可逆的氧化還原反應以及快速的吸收及脫附，如圖 6A 中所繪示。圖 6A 繪示 LSAC 電極之使用(1)不存在及(2)存在氧化還原添加劑之 1.0 M Na_2SO_4 電解質的電荷儲存機制。因此，可預期 0.1 M RE 電解質與 LSAC 電極之組合不僅加強能量及功率，而且使循環壽命穩定，允許裝置在 2.0 V 之高電壓下操作。亦令人感興趣的是注意到，示範性 0.1 M RE 系統顯示具有矩形形狀及不同氧化還原峰之理想的 CV 概況，而示範性 ACN 電解質系統顯示僅如所預期之 EDLC 性質，如圖 6B 中所示。圖 6B 提供比較雷射劃線之前及之後活性碳電極之電化學性能之示範性 CV 概況，其係在傳統 1.0 M 乙腈及在 0.1 M 氧化還原電解質中測試，在掃描速率 50 mVs^{-1} 下收集資料。此外，相較於示範性 0.1 M RE 與非刻劃之活性電極，示範性 0.1 M RE-LSAC 系統顯示 CV 面積之約 30% 增加。此可表明 LSAC 電極與 RE 之組合可透過電極之使活性材料更好地曝露於 RE 離子的多孔構造來增加電容。同樣，如圖 9A 及 9B 中所示，在至多 2 V 之遞增電壓窗口下收集 CV 及 CC 測量，CV 曲線係在 50 mV s^{-1} 之掃描速率下，且 CC 曲線係在 11.3 mA cm^{-2} 之電流密度下。

【0116】 在一些實施例中，在寬範圍的 30 至 1000 mV s^{-1} 之掃描速率(如圖 6C 及圖 9C 中所示)及 8.5 至 56.5 mA cm^{-2} 之電流密度(如圖 6D 及圖 9D 中所示)內測試示範性 0.1 M RE-LSAC 之混合式超級電容器。此示範性混合式系統在高達 1000 mV s^{-1} 之高掃描速率下展現出氧化還原峰，其可透過超快速的氧化還原反應指示優異的電荷儲存。對所有四種系統之面積電容(如圖 6E 中所示)及重量電容(如圖 9E 中所示)隨電流密度而變動的變化進行計算以供比較。示範性 ACN 與非劃線之電極系統不僅顯示較低的電容，而且其電容在較高充電-放電速率下快速減小。儘管如此，在高速率下未觀察到示範性混合式系統之電容之顯著變化。

為了窺見兩種情況之間的差異，在 56.5 mA cm^{-2} 之相對高的電流密度下對兩個示範性裝置之電容進行比較。示範性混合式系統可傳遞 364.6 mF/cm^{-2} ，其比使用非劃線之活性碳電極及基於乙腈之電解質的傳統超級電容器之電容(28 mF cm^{-2})大 13 倍。同樣，此可證實雷射劃線之電極內改良的離子擴散動力學及氧化還原電解質之優異的法拉第電容。

【0117】 自電化學阻抗光譜測量進一步證實示範性雷射劃線之大孔電極與 0.1 M RE 之間的優秀的協同相互作用，其顯示 0.9Ω 之低 ESR(如圖 6F 中所示)及 1.96 s 之短反應時間(如圖 9F 中所示)，較之於示範性非劃線之 AC 電極及 0.1 M RE 組成之超級電容器為 1.61Ω 及 3.33 s 且由雷射劃線之 AC 電極組成而無氧化還原添加劑之超級電容器為 2.6Ω 及 2.07 s (未圖示)。顯然，雷射劃線之電極可與氧化還原添加劑一起工作以改良電池之 ESR 及反應時間，其與示範性 CV 及 CC 結果一致。

【0118】 如圖 6G 中所示，相較於可商購之能量儲存裝置，示範性 0.1 M RE-LSAC 系統在拉崗圖中顯示優異的性能。基於全裝置之體積對此拉崗圖進行正規化，該全裝置包括活性材料、電流收集器、隔板及電解質。示範性 0.1 M RE-LSAC 超級電容器可顯示 6.2 mWh cm^{-3} 之體積能量密度，其比以 ACN 電解質之可商購之活性碳電化學電容器高約 9 倍。此外，示範性 0.1 M RE-LSAC 可傳遞高達 3.6 W cm^{-3} 之超高功率密度，其比鋰薄膜電池組快約 700 倍。因此，與 0.1 M RE 組合之示範性 LSAC 電極可為未來能量儲存應用之完美候選。

【0119】 作出基於活性材料(活性碳及 RE 電解質)之總質量的另一拉崗圖以與先前公開之基於 RE 之電解質超級電容器比較，如圖 6H 中所示。當與其他公開資料比較時，超級電容器位於圖之右上側，意謂功率及能量密度均係突出的。即使在 11.5 kW kg^{-1} 之非常高的功率密度下，示範性 0.1 M RE-LSAC 仍維持其在低速率(18.9 Wh kg^{-1})下之原始能量密度之 95%。因為氧化還原電解質可如活性

電極材料一樣幫助電荷儲存，所以電解質之質量亦考慮在計算中。此處，藉由示範性 0.1 M RE-LSAC 超級電容器達成之比功率係 11,516 W kg⁻¹，其比 RE-EC 之先前報導大 70 倍。

【0120】 表 1 提供先前公開之具有水性電解質之氧化還原超級電容器之電化學資料之概述，資料指示示範性混合式 0.1 M RE-LSAC 系統同樣顯示較高的電壓窗口。

表 1：0.1 M 氧化還原活性電解質(RE)及示範性雷射劃線之活性碳電極(LSAC)與使用水性基底氧化還原活性電解質之其他公開物品之電壓窗口之比較

氧化還原電對	基底電解質	電壓
0.1 M 亞鐵氰化鉀 (FeCN ₆ ³⁺ /FeCN ₆ ⁴⁺)	1 M Na ₂ SO ₄	2 V
0.38 M 氫醌 (Q/HQ)	1 M H ₂ SO ₄	1 V
0.3 g VOSO ₄ (VO ²⁺ /VO ₂ ⁺)	1 M H ₂ SO ₄	0.8 V
0.050 g 對苯二胺 (對苯二胺/對苯二亞胺)	2 M KOH	1 V
0.08 M KI (I ⁻ /I ₃ ⁻)	1 M H ₂ SO ₄	1 V
0.08 M KI (I ⁻ /I ₃ ⁻)	1 M Na ₂ SO ₄	1 V
0.08 M KBr (Br ⁻ /Br ₃ ⁻)	1 M H ₂ SO ₄	1 V
0.06 M CuCl ₂ (Cu ²⁺ /Cu)	1 M HNO ₃	1.35 V
0.4 M 氫醌 (Q/HQ)	1 M H ₂ SO ₄	0.8 V
0.4 M CuSO ₄ (Cu ²⁺ /Cu)	1 M H ₂ SO ₄	0.8 V
1 M KI 及 1 M VOSO ₄ (I ⁻ /I ₃ ⁻ 及 VO ²⁺ /VO ₂ ⁺)		0.8 V
0.4 M KBr/0.1 M HVBr ₂ (Br ⁻ /Br ₃ ⁻ 及 HV ²⁺ /HV ⁺)		1.2 V
1 M KBr/0.5 M MVCl ₂ (Br ⁻ /Br ₃ ⁻ 及 MV ²⁺ /MV ⁺)		1.4 V

【0121】 良好的循環壽命係超級電容器之基本性質之一。圖 6I 顯示在電流密度 30 mA cm⁻² 下充電及放電 7000 個循環期間示範性 0.1 M RE-LSAC 超級電容器

之循環壽命。相較於利用 $1.0\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 之超級電容器(其在第一個 10 個循環中損失其大部分電容)，示範性 0.1 M RE-LSAC 超級電容器在 2.0 V 下 7000 個循環之後維持其原始容量之 80%。此突出的電化學穩定性可歸因於氧化還原電解質，該氧化還原電解質不僅為電池增加法拉第電容，亦使電池即使在 2.0 V 之超高電壓下也使循環壽命穩定。此等結果證實藉由雷射劃線形成之大孔活性碳電極與氧化還原電解質之間透過改良的離子遷移及快速且可逆的氧化還原反應的協同作用。微尺度導槽可充當電解質貯藏槽且可傾向於減小內阻並同時增加電容。

【0122】 在一個態樣中，本揭示內容提供用於製造用於高能量儲存裝置諸如超級電容器的基於碳之電極之過程、方法、方案等。在一些實施例中，該等過程、方法及/或方案增加碳電極之電容。在某些實施例中，碳電極之電容增加降低在使用碳電極之高能量裝置諸如超級電容器中儲存能量之成本。

【0123】 在一些實施例中，基於碳之電極包含碳塗佈之電流收集器。在進一步實施例中，該等方法包含雷射照射基於碳之電極。在一些實施例中，雷射照射基於碳之電極可使用工業中廣泛利用之標準雷射切割工具進行。

【0124】 在一些實施例中，雷射照射基於碳之電極在電極中形成微導槽。微導槽可儲存電解質以供有效的充電及放電。微導槽可減小充電及放電之過程期間離子必須移動的距離。

【0125】 在一些實施例中，該方法包含接收碳基板；將該碳基板澆注於電流收集器上；產生具有一功率密度的光束，以在該碳基板上產生一或多個微導槽；以及產生具有一或多個微導槽之基於活性碳之電極。

【0126】 在其他實施例中，該方法進一步包含功率為約 7 W 之光束。在一些實施例中，該方法包含功率不大於約 40 W 之光束。在其他實施例中，該方法包含功率不小於約 1 W 之光束。

【0127】 在一些實施例中，該碳基板包含碳布、碳纖維、玻碳、碳奈米泡沫、

碳氣凝膠或其組合。在一些實施例中，該碳基板係碳布。

【0128】 在一些實施例中，該電流收集器係金屬的。在一些實施例中，該電流收集器包含鋁、鎳、銅、鉑、鋼或其組合。在某些實施例中，該電流收集器包含鋁。

【0129】 在一些實施例中，該一或多個微導槽之孔洞大小係約 50 奈米至約 500 微米。在一些實施例中，該孔洞大小係至少約 50 奈米。在一些實施例中，該孔洞大小係至多約 500 微米。在一些實施例中，該一或多個導槽之孔洞大小係約 100 微米。在一些實施例中，該一或多個導槽之孔洞大小係至少約 100 微米。在一些實施例中，該一或多個導槽之孔洞大小係至多約 100 微米。

【0130】 在一些實施例中，該 LSAC 電極之面積電容可係約 50 mF/cm^2 至約 800 mF/cm^2 。在一些實施例中，該 LSAC 電極之面積電容可係約 50 mF/cm^2 。在一些實施例中，該 LSAC 電極之面積電容可係約 800 mF/cm^2 。

【0131】 在一些實施例中，該 LSAC 電極之重量電容係約 80 F/g 至約 150 F/g 。在一些實施例中，該 LSAC 電極可之重量電容可係至少約 80 F/g 。在一些實施例中，該 LSAC 電極可之重量電容可係至多約 150 F/g 。

【0132】 在一些實施例中，該 LSAC 電極之堆積密度可係約 0.1 g/cm^3 至約 1.0 g/cm^3 。在一些實施例中，該 LSAC 電極之堆積密度可係至少約 0.5 g/cm^3 。在一些實施例中，該 LSAC 電極之堆積密度可係約 0.6 g/cm^3 。

【0133】 在示範性實施例中，活性碳電極係藉由製成由以下組成之漿料來製備：活性炭、1:1 比率羧甲纖維素/苯乙烯-丁二烯橡膠(作為黏合劑)及碳黑之去離子水溶液，重量比分別為 80:10:10。然後可使用刮刀法將漿料澆注於塗佈碳之鋁箔上。然後可將此膜在周圍條件下乾燥 12 小時。然後可將乾燥的膜曝露於 7-W CO_2 雷射以合成雷射劃線之活性碳(LSAC)膜。

【0134】 在示範性實施例中，使用直徑為約 15 mm 之電極盤及 Celgard 3501

聚合物隔板將 LSAC 電極組裝於標準 CR2032 鈕扣型電池中。鈕扣型電池可在空氣中組裝。劃線之前及之後示範性活性碳膜之負載質量分別係 3.9 及 3.2 mg/cm²。

【0135】 在一些示範性實施例中，LSAC 超級電容器包含水性電解質。在一些實施例中，水性電解質包含四氟硼酸四乙銨(TEABF₄)之乙腈(ACN)溶液。在進一步實施例中，水性電解質包含 1.0 M 四氟硼酸四乙銨(TEABF₄)之乙腈(ACN)溶液。在其他實施例中，水性電解質包含[Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻]。在進一步實施例中，水性電解質包含[Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻]之 Na₂SO₄ 溶液。

【0136】 在一些實施例中，超級電容器可經組裝而無需任何特別乾燥的房間或手套箱。

【0137】 在另一態樣中，本揭示內容提供用於製造高能量儲存裝置(諸如包含氧化還原活性電解質的超級電容器)之過程、方法、方案。在一些實施例中，超級電容器包含表 1 中所列之氧化還原活性電解質中之一或多者。在一些實施例中，使用氧化還原活性電解質增加該等高能量儲存裝置之電容。在某些實施例中，該等高能量儲存裝置之電容之增加減小該等高能量儲存裝置之成本。

【0138】 儘管本文中已顯示且闡述本發明之較佳實施例，但熟習此項技術者很清楚，僅以舉例方式提供此類實施例。在不脫離本發明的情況下，熟習此項技術者現在將想到許多變更、改變及替代。應理解，可在實踐本發明中採用對本文中所闡述的本發明之實施例的各種替代實施例。意欲使以下申請專利範圍界定本發明之範疇，且因此涵蓋此等申請專利範圍及其等效物之範疇內的方法及結構。

術語及定義

【0139】 如本文所用，術語「約」或「近似」係指如由普通熟習此項技術者測定之特定值之可接受誤差，其部分取決於如何測量或測定該值。在某些實施例中，術語「約」或「近似」意謂在 1、2、3 或 4 個標準偏差內。在某些實施例

中，術語「約」或「近似」意謂在既定值或範圍之 10%、9%、8%、7%、6%、5%、4%、3%、2%、1%、0.5%或 0.05%內。

【0140】 如本文所用，術語「導槽」係指小溝、凹槽或小槽。