



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1768404 B

(45) 授权公告日 2013.01.09

(21) 申请号 200480009017.8

H01G 11/28(2013.01)

(22) 申请日 2004.03.29

H01G 11/66(2013.01)

(30) 优先权数据

96664/2003 2003.03.31 JP

H01M 4/133(2010.01)

H01M 4/137(2010.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2005.09.30

H01M 4/60(2006.01)

H01M 4/66(2006.01)

H01M 4/70(2006.01)

H01M 4/74(2006.01)

H01M 10/052(2010.01)

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2004/004469 2004.03.29

(87) PCT申请的公布数据

W02004/097867 JA 2004.11.11

(56) 对比文件

JP 特开 2001-85065 A, 2001.03.30, 第 [0013], [0051]-[0055] 段, 图 1.

JP 特开平 11-283871 A, 1999.10.15, 全文.

JP 特开平 8-107048 A, 1996.04.23, 全文.

JP 特开平 11-162787 A, 1999.06.18, 全文.

CN 1244954 A, 2000.02.16, 说明书第 4 页, 第 7 页, 第 10 页, 权利要求书.

CN 1315046 A, 2001.09.26, 全文.

审查员 王志宇

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理

有限公司 11112

代理人 宋丹氢 张天舒

(51) Int. Cl.

H01G 11/30(2013.01)

H01G 11/50(2013.01)

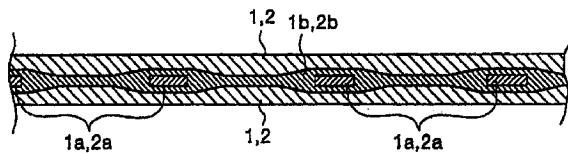
权利要求书 2 页 说明书 37 页 附图 14 页

(54) 发明名称

有机电解质电容器

(57) 摘要

本发明提供了一种有机电解质电容器，其具有在集电体上的电极，该集电体具有贯穿前后表面的孔，其中，在集电体的通孔上形成的电极材料很少脱落，并且能获得高能量密度和高功率密度。有机电解质电容器包括正极、负极和能够传导锂离子的电解质，其中，正极含有能够可逆地承载锂离子及 / 或阴离子的物质作为正极活性材料，负极含有能够可逆地承载锂离子的物质作为负极活性材料，正极和负极具有在电极基板上的正极活性材料层和负极活性材料层，该电极基板具有导电层，该导电层由导电材料在具有通孔的集电体上构成，且负极用电化学方法承载锂离子。



1. 一种有机电解质电容器，包括正极、负极和能够传导锂离子的电解质，

其中所述正极含有能够可逆地承载锂离子及 / 或阴离子的物质，该物质作为正极活性材料，所述负极含有能够可逆地承载锂离子的物质，该物质作为负极活性材料，以及

其中，所述正极和所述负极在电极基板上包括正极活性材料层或负极活性材料层，所述电极基板具有导电层，所述导电层由导电材料在电极集电体上制成，所述电极集电体具有贯穿前后表面的通孔，使得至少部分所述通孔由所述导电材料封堵，以及所述负极用电化学方法承载锂离子，

其中所述集电体的 80% 以上的所述通孔由所述导电材料闭塞，以及

其中所述导电层厚度在 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 的范围内。

2. 根据权利要求 1 所述的有机电解质电容器，

其中所述电极基板是包括第一导电层和第二导电层的三层叠层体，所述第一导电层在无孔金属箔一表面上由导电材料制成，并且具有许多通孔，所述第二导电层在所述无孔金属箔另一表面上，由导电材料制成，并且有孔或无孔，以及，所述电极基板具有在所述无孔金属箔中通过蚀刻所述叠层体而形成的通孔，形成有通孔的所述金属箔构成所述电极集电体。

3. 根据权利要求 1 所述的有机电解质电容器，

其中所述集电体由铜或铝中的任一种作为主要成份制成。

4. 根据权利要求 1 所述的有机电解质电容器，

其中所述导电层由含有导电剂和非水性粘合剂的导电材料制成，所述正极活性材料层含有所述正极活性材料和水性粘合剂，以及，所述负极活性材料层含有所述负极活性材料和水性粘合剂。

5. 根据权利要求 1 所述的有机电解质电容器，

其中所述电解质是锂盐的非质子有机溶剂溶液。

6. 根据权利要求 1 所述的有机电解质电容器，

其中所述负极活性材料的单位重量电容比所述正极活性材料的单位重量电容大三倍以上，以及，所述正极活性材料的重量大于所述负极活性材料的重量。

7. 根据权利要求 1 所述的有机电解质电容器，

其中通过卷绕具有所述正极和所述负极的电极对形成所述有机电解质电容器。

8. 根据权利要求 1 所述的有机电解质电容器，

其中通过将具有所述正极和所述负极的电极对层叠形成所述有机电解质电容器。

9. 根据权利要求 1 所述的有机电解质电容器，

其中所述负极活性材料是热处理的芳香族缩聚物，并且是具有氢 / 碳原子比在 $0.50 \sim 0.05$ 范围内的多并苯骨架结构的不溶不熔性基体。

10. 根据权利要求 1 所述的有机电解质电容器，

其中所述正极活性材料是中孔碳。

11. 根据权利要求 1 所述的有机电解质电容器，

其中所述集电体具有 $10 \sim 39 \mu\text{m}$ 的厚度以及 $10 \sim 90\%$ 的孔隙率，

所述集电体的孔隙率定义为：把比值 $\{1 - (\text{集电体重量} / \text{集电体真实比重}) / \text{集电体总体积}\}$ 转换为百分数所得到的数值。

12. 根据权利要求 1 所述的有机电解质电容器，

其中，所述正极一个面上的所述导电层厚度在 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 范围内，所述正极一个面上的所述正极活性材料层厚度在 $50 \sim 175 \mu\text{m}$ 范围内，所述正极的总厚度在 $110 \sim 360 \mu\text{m}$ 的范围内，所述负极一个面上的所述导电层厚度在 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 的范围内，所述负极一个面上的所述负极活性材料层厚度在 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 的范围内，以及所述负极的总厚度在 $40 \sim 210 \mu\text{m}$ 的范围内。

13. 一种电气装置，具有根据权利要求 1 所述的有机电解质电容器。

14. 一种蓄电装置，包括正极、负极和能够传导锂离子的电解质，

其中所述正极含有能够可逆地承载锂离子及 / 或阴离子的物质，该物质作为正极活性材料，

其中所述负极含有能够可逆地承载锂离子的物质，该物质作为负极活性材料，以及

其中所述正极和所述负极具有导电层，所述导电层由导电材料在集电体上制成，所述集电体具有贯穿前后表面的通孔，使得至少部分所述通孔由所述导电材料封堵，以及在所述导电层上，所述正极和所述负极还具有正极活性材料层或负极活性材料层，

其中所述集电体的 80% 以上的所述通孔由所述导电材料闭塞，以及

其中所述导电层厚度在 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 的范围内。

有机电解质电容器

技术领域

[0001] 本发明涉及一种具有高能量密度和高输出密度的有机电解质电容器，以及使用该有机电解质电容器的集电体，具体地说，本发明涉及一种具有高能量密度和高输出密度的有机电解质电容器，其中导电层由集电体上的导电材料构成，该集电体具有贯穿前后表面的通孔，电极由导电层上形成有正极活性材料层或负极活性材料层而形成，并且是锂离子移动。

[0002] 背景技术

[0003] 近年来，因为以导电聚合物、过渡金属氧化物等作为正极，并以金属锂或锂合金作为负极的二次电池具有高能量密度，所以人们建议用这种二次电池取代镍-铬(Ni-Cd)电池和铅电池。然而，上述二次电池的应用问题是：如果电池重复充电或放电，会劣化正极或负极，从而降低容量。尤其是，伴随着负极的劣化会生成针状锂晶体，即通常所说的树枝状晶体，所以存在安全问题。当电池重复进行充电和放电时，树枝状晶体会穿透隔板，导致电池内短路，最终电池会爆炸而造成严重的安全问题。

[0004] 为了解决上述问题，人们建议使用以碳材料例如石墨等作为负极，并以含锂金属氧化物例如LiCoO₂等作为正极的电池。这种电池被称为“摇椅电池”，其中在组装成电池后，通过充电，锂离子从正极的含锂金属氧化物提供给负极，通过放电，负极的锂离子又回到正极。该电池在负极中不使用金属锂，而仅仅是锂离子参与充电和放电。因此，把这种电池称作锂离子二次电池，以与使用金属锂的锂电池相区别。这种电池的特征是高电压和高容量。

[0005] 因为环境问题受到较多关注，所以人们正积极开发由太阳能或风力发电所产生的清洁能源的储能系统、使电力负载均衡的分散式电源 以及将取代汽油车辆的电动车或混合式电动车所用的电源（主要电源和辅助电源）。此外，尽管到目前为止，人们使用铅电池作为车辆上电子设备的电源，但近年来，随着在车辆内安装电动窗或涉及信息技术（IT）的设备，人们需要一种具有高能量密度和高输出密度的新型电源。

[0006] 作为新型蓄电装置或驱动电源，锂离子二次电池或双层电容器受到较多关注。然而，虽然锂离子电池具有高能量密度，但在输出特性、安全性或循环寿命方面仍存在亟需解决的问题。另一方面，双层电容器是一种广泛使用的电子零件，用作集成电路（IC）或大规模集成电路（LSI）的备份存储电源，具有高输出特性，并且不需维修，这是锂离子电池或镍-氢电池所不具备的。此外，虽然双层电容器一次充电的放电容量小于电池一次充电的放电容量，但双层电容器表现出优良的瞬间充电/放电特性，并可用于数万次或更多次的充电/放电循环。尽管双层电容器具有以上优点，但双层电容器的能量密度约为3~4Wh/1，其能量密度比锂离子电池的能量密度小。因此，实际上双层电容器不能用作需要高能量密度的电动车的驱动电源。实际使用在电动车上时，蓄电装置的能量密度应该在6~10Wh/1的范围内，而对普及型电动车使用时，蓄电装置的能量密度应该为20Wh/1。

[0007] 申请号为10-531811的日本专利提出了一种有机电解质电池，作为适用于需要高能量密度和高输出特性的锂离子移动的蓄电装置，其中正极集电体和负极集电体分别具有贯穿前后表面的孔，负极活性材料能可逆地承载锂离子，并且负极的锂离子是通过与对着

负极或正极设置的金属锂进行电化学接触而承载的。

[0008] 在上述发明中,因为集电体设有贯穿前后表面的孔,所以即使是在由许多电极层叠而成的蓄电装置叠层电池单元结构中,锂离子也可以通过电极的前后表面之间,而不会被集电体阻塞,用电化学方法,锂离子不仅可以载运到设置在金属锂附近的负极,还可以通过通孔载运到远离金属锂布置的负极。此外,因为锂离子可以通过通孔在电极之间自由移动,所以有机电解质电池可以平稳地充电和放电。

[0009] 在上述方法中,通过涂覆粘合剂树脂与电极活性材料的混合物,形成集电体,电极活性材料能够可逆地承载锂离子。然而,具有贯穿前后表面的孔的集电体例如网形金属(expanded metal),其拉伸强度低于具有相同厚度但无孔的金属箔,因此,实际上用电极活性材料涂覆时需要采用厚集电体,这样就难以通过使电极变薄来提高能量和功率密度。此外,当用电极活性材料涂覆电极集电体时,电极材料会通过通孔,因此难以均匀地涂覆集电体。此外,在集电体的通孔或边缘部分(末端)处施加的电极材料容易脱落,并且难以制成均匀的电极,因此会导致电池内短路,并且会损害蓄电装置的可靠性和耐用性。

[0010] 本发明的目的是提供一种可以工业生产的有机电解质电容器,通过使用具有高导电率、高强度和高均匀性的电极,使有机电解质电容器具有高能量密度、高功率密度,并表现出较低的对锂离子运动的阻碍。

[0011] 发明内容

[0012] 为了解决上述问题,深入研究之后,本发明人发现可通过下述可行的方式来提高电极的导电率,并获得内部电阻低且功率密度高的高性能有机电解质电容器,其中锂离子可容易地移动,这种方式为:用导电材料在具有通孔的电极集电体上形成导电层,作为电极集电体,优选地,在预先闭塞该电极集电体的至少部分通孔之后,在该具有通孔的电极集电体上形成正负极活性材料层,采用这样的电极,即完成本发明。

[0013] 即,本发明如下。

[0014] 一种有机电解质电容器,包括正极、负极和能够传导锂离子的电解质,

[0015] 其中所述正极含有能够可逆地承载锂离子及/或阴离子的物质,该物质作为正极活性材料,所述负极含有能够可逆地承载锂离子的物质,该物质作为负极活性材料,以及

[0016] 其中,所述正极和所述负极在电极基板上包括正极活性材料层或负极活性材料层,所述电极基板具有导电层,所述导电层由导电材料在电极集电体上制成,所述电极集电体具有贯穿前后表面的通孔,以及所述负极用电化学方法承载锂离子。

[0017] 根据[1]所述的有机电解质电容器,

[0018] 其中所述电极基板是包括第一导电层和第二导电层的三层叠层体,所述第一导电层在无孔金属箔一表面上,由导电材料制成,并且具有许多通孔,所述第二导电层在所述无孔金属箔另一表面上,由导电材料制成,并且有孔或无孔,以及,所述电极基板具有在所述无孔金属箔中通过蚀刻所述叠层体而形成的通孔。

[0019] 根据[1]或[2]所述的有机电解质电容器,

[0020] 其中所述集电体的80%以上的所述通孔由所述导电材料闭塞。

[0021] 根据[1]到[3]任意一项所述的有机电解质电容器,

[0022] 其中所述集电体由铜或铝中的任一种作为主要成份制成。

[0023] 根据[1]到[4]任意一项所述的有机电解质电容器,

[0024] 其中所述导电层由含有导电剂和非水性粘合剂的导电材料制成,所述正极活性材料层含有所述正极活性材料和水性粘合剂,以及,所述负极活性材料层含有所述负极活性材料和水性粘合剂。

[0025] 根据 [1] 到 [5] 任意一项所述的有机电解质电容器,

[0026] 其中所述电解质是锂盐的非质子有机溶剂溶液。

[0027] 根据 [1] 到 [6] 任意一项所述的有机电解质电容器,

[0028] 其中所述负极活性材料的单位重量电容比所述正极活性材料的单位重量电容大三倍以上,以及,所述正极活性材料的重量大于所述负极活性材料的重量。

[0029] 根据 [1] 到 [7] 任意一项所述的有机电解质电容器,

[0030] 其中通过卷绕具有所述正极和所述负极的电极对形成所述有机电解质电容器。

[0031] 根据 [1] 到 [7] 任意一项所述的有机电解质电容器,

[0032] 其中通过将具有所述正极和所述负极的电极对层叠形成所述有机电解质电容器。

[0033] 根据 [1] 到 [9] 任意一项所述的有机电解质电容器,其中所述负极活性材料是热处理的芳香族缩聚物,并且是具有氢 / 碳原子比在 0.50 ~ 0.05 范围内的多并苯骨架结构的不溶不熔性基体。

[0034] 根据 [1] 到 [10] 任意一项所述的有机电解质电容器,其中正极活性材料是中孔碳。

[0035] 根据 [1] 到 [11] 任意一项所述的有机电解质电容器,其中所述集电体具有 10 ~ 39 μm 的厚度以及 10 ~ 90% 的孔隙率。

[0036] 根据 [1] 到 [12] 任意一项所述的有机电解质电容器,其中,所述正极一个面上的所述导电层厚度在 1 ~ 20 μm 范围内,所述正极一个面上的所述正极活性材料层厚度在 50 ~ 175 μm 范围内,所述正极的总厚度在 110 ~ 360 μm 的范围内,所述负极一个面上的所述导电层厚度在 1 ~ 20 μm 的范围内,所述负极一个面上的所述负极活性材料层厚度在 5 ~ 100 μm 的范围内,以及所述负极的总厚度在 40 ~ 210 μm 的范围内。

[0037] 一种电气装置,具有根据权利要求 1 至 13 中任何一项所述的有机电解质电容器。

[0038] 一种电极基板,用含有电极活性材料和粘合剂的电极材料涂覆该电极基板以形成电极,所述电极基板包括由导电材料制成的导电层,所述导电层形成在具有贯穿前后表面通孔的集电体的至少一面上。

[0039] [15'] 一种电极基板,用含有电极活性材料和粘合剂的电极材料涂覆该电极基板以形成电极,其中具有贯穿前后表面通孔的集电体的至少部分通孔用导电材料闭塞。

[0040] [15"] 一种电极基板,用含有电极活性材料和粘合剂的电极材料涂覆该电极基板以形成电极,其中具有贯穿前后表面通孔的集电体的至少一面用导电材料涂覆。

[0041] 一种蓄电装置,包括正极、负极和能够传导锂离子的电解质,

[0042] 其中所述正极含有能够可逆地承载锂离子及 / 或阴离子的物质,该物质作为正极活性材料,

[0043] 其中所述负极含有能够可逆地承载锂离子的物质,该物质作为负极活性材料,以及

[0044] 其中所述正极和所述负极具有导电层,所述导电层由导电材料 在集电体上制成,所述集电体具有贯穿前后表面的通孔,以及在所述导电层上,所述正极和所述负极还具有

正极活性材料层或负极活性材料层。

[0045] [16'] 一种蓄电装置,包括正极、负极和能够传导锂离子的电解质,

[0046] 其中正极含有能够可逆地承载锂离子及 / 或阴离子的物质,该物质作为正极活性材料,负极含有能够可逆地承载锂离子的物质,该物质作为负极活性材料,并且正极和负极在具有通孔的集电体上具有正极活性材料层和负极活性材料层,至少部分通孔已经被导电材料闭塞。

[0047] [16"] 一种蓄电装置,包括正极、负极和能够传导锂离子的电解质,

[0048] 其中正极含有能够可逆地承载锂离子及 / 或阴离子的物质,该物质作为正极活性材料,负极含有能够可逆地承载锂离子的物质,该物质作为负极活性材料,正极和负极在集电体上具有正极活性材料层和负极活性材料层,集电体具有贯穿前后表面的通孔,集电体的至少一个表面已经用导电材料涂覆。

附图说明

[0049] 图 1 为示出第一实施例的透视图。

[0050] 图 2 为示出第一实施例的俯视图。

[0051] 图 3 是图 2I-I' 的剖面图。

[0052] 图 4 是图 2III-II' 的剖面图。

[0053] 图 5 为示出在其上已形成电极的集电体实例的放大平面图。

[0054] 图 6 是图 5I-I' 的剖面图。

[0055] 图 7 为示出集电体实例的放大平面图,集电体上的 (A) 是网形金属,(B) 是金属网,(C) 到 (E) 是冲孔金属。

[0056] 图 8 为示出形成了电极的集电体另一实例的放大剖面图。

[0057] 图 9 为示出形成了电极的集电体另一实例的放大剖面图。

[0058] 图 10 为示出三电极叠层单元的层状结构的第一实例的剖面图。

[0059] 图 11 为示出三电极叠层单元的层状结构的第二实例的剖面图。

[0060] 图 12 为示出三电极叠层单元的层状结构的第三实例的剖面图。

[0061] 图 13 为示出第二实施例的平面图。

[0062] 图 14 是沿图 13 所示 I-I' 所取的剖面图。

[0063] 图 15 是具有卷型结构的电容器的剖面图,其中锂极 7 布置在最外周上。

[0064] 图 16 为示出分解的电极 - 叠层单元实例的透视图。

[0065] 图 17 为示出分解的电极 - 叠层单元实例的透视图。

[0066] 图 18 为示出形成电极的常规电极集电体的放大平面图。

[0067] 图 19 是图 18I-I' 的剖面图。

[0068] 附图标记

[0069] 以下,对附图中的附图标记进行说明。

[0070] 附图标记 1 表示正极活性材料层。附图标记 2 表示负极活性材料层。

[0071] 附图标记 1 a 表示正极集电体。

[0072] 附图标记 2a 表示负极集电体。

[0073] 附图标记 1 b 表示导电材料(正极)。

- [0074] 附图标记 2b 表示导电材料（负极）。
- [0075] 附图标记 1c 表示正极端子。
- [0076] 附图标记 2c 表示负极端子。
- [0077] 附图标记 3 表示隔板。
- [0078] 附图标记 4 表示复合薄膜。
- [0079] 附图标记 5 表示（深度拉伸的）复合薄膜。
- [0080] 附图标记 6 表示电极 - 叠层单元。
- [0081] 附图标记 7 表示锂极。
- [0082] 附图标记 7' 表示锂极集电体。
- [0083] 附图标记 8 表示三电极叠层单元。
- [0084] 附图标记 9a 和 9b 表示导线。
- [0085] 附图标记 10 表示卷型电子单元。
- [0086] 附图标记 A 表示正极端子和外部薄膜之间的热粘合部分。
- [0087] 附图标记 B 表示负极端子和外部薄膜之间的热粘合部分。
- [0088] 附图标记 C 表示外部薄膜的热粘合部分。
- [0089] 附图标记 D 表示电极脱落的通孔。
- [0090] 附图标记 A' 表示正极集电体的端子熔接部分，和正极端子之间的熔接部分。
- [0091] 附图标记 B' 表示负极集电体（锂集电体）的端子熔接部分和负极端子之间的熔接部分。

[0092] 具体实施方式

[0093] 根据本发明方式的有机电解质电容器是一种包括正极、负极和可传导锂离子的电解质的有机电解质电容器，其中正极含有一种作为正极活性材料的物质，能够可逆地承载锂离子及 / 或阴离子，负极含有一种作为负极活性材料的物质，能够可逆地承载锂离子，并且正极和负极在电极基板上具有正极活性材料层和负极活性材料层，电极基板具有导电层，导电层由集电体上的导电材料构成，集电体具有贯穿前后表面的通孔。此外，有机电解质电容器的特征是负极用电化学方法承载锂离子。

[0094] 在本发明的方式中，优选地，正极活性材料层或负极活性材料层在电极基板上形成，其中正极集电体和负极集电体的至少部分通孔已经先用导电材料闭塞，从而形成正极或负极。

[0095] 首先，将描述根据本发明方式的有机电解质电容器的内部结构。

[0096] 图 1 示出根据本发明方式的有机电解质电容器的内部结构透视图，其中用复合薄膜作为外封装容器。在图 1 中，有机电解质电容器的内部结构用实线表示，有机电解质电容器的外封装容器用虚线表示。图 2 是图 1 的俯视图，图 3 是图 2 所示 I-I' 的剖面图，图 4 是图 2 所示 II-II' 的剖面图。

[0097] 图 1 所示的有机电解质电容器具有如下结构：具有叠层正极、负极、锂极 7 和隔板 3 的三电极叠层单元置于复合薄膜 4 和 5 中，注入能够传导锂离子的电解质溶液，然后通过热粘合等方法使两块复合薄膜 4 和 5 密封。在本发明方式中，电极（正极和负极）具有导电层（正导电层 1bF 负导电层 2b）和导电层上的电极活性材料层（正极活性材料层 1，负极活性材料层 2），导电层由具有贯穿前后表面的孔的电极集电体（正极集电体 1a，负极集电

体 2a) 上的导电材料制成(图 1 中未示出导电层)。“正极”是放电过程中电流流出而充电过程中电流流入的电极,“负极”是放电过程中电流流入而充电过程中电流流出的电极。

[0098] 如图 1 所示,正极和负极层叠,且隔板 3 插入其中防止电极之间直接接触,从而形成电极 - 叠层单元 6。锂极 7 通过将金属锂挤压并贴在锂极集电体 7a 表面上而形成,锂极置于电极 - 叠层单元 6 的上面而隔板 3 插入其间,从而形成三电极 - 叠层单元。

[0099] 在本发明的方式中,电极集电体(正极集电体 1a,负极集电体 2a) 和锂极集电体 7a 分别具有贯穿前后表面的孔(图 1 中未示出通孔),并用导电材料闭塞住孔。因此锂离子能够穿过用导电材料闭塞的通孔而在电极之间自由移动。

[0100] 图 5 是放大的电极基板(集电体 + 导电层)的平面图,其上形成有电极活性材料层。在图 5 中,用网形金属作为集电体,用点线环绕的六边形部分是通孔。图 6 是沿图 5 所示线 I-I' 所取的剖面图。如图 6 所示,网形金属(正极集电体 1a,负极集电体 2a) 的通孔用导电材料 1b 和 2b 闭塞,而正极活性材料 1 和负极活性材料 2 在导电层上形成,导电层在网形金属上形成,网形金属具有闭塞的通孔。

[0101] 图 18 是用于常规有机电解质电容器中电极形成后的集电体的放大平面图,图 19 是图 18 所示线 I-I' 的剖面图。如图 19 所示,常规情况,正极活性材料层 1 和负极活性材料层 2 直接在集电体上形成,而没有闭塞正极集电体 1a 和负极集电体 2a(此方案中的网形金属)的通孔。

[0102] 然而,由例如网形金属构成并具有贯穿其前后表面的孔的集电体,其拉伸强度低于与该集电体具有相同厚度而无孔的金属箔。因此,在实际涂覆电极活性材料时需要用较厚集电体,因此难以使电极变薄以提高能量密度和功率密度。此外,当用电极活性材料涂覆电极时,电极材料会通过集电体的通孔。因此,难以均匀地涂覆集电体。此外,在集电体的通孔上形成的电极活性材料层容易脱落(图 18 中的白色部分和图 19 中用 D 示出的部分),从而在电池中造成短路,并使蓄电装置的可靠性降低。

[0103] 根据本发明方式,在形成正极活性材料层 1 和负极活性材料层 2 之前,在正极集电体 1a 和负极集电体 2a 上用导电材料 1b 和 2b 形成导电层。此外,优选预先用导电材料 1b 和 2b 堵住至少部分通孔,这样容易在通孔上形成电极活性材料层。因为锂离子能够移动通过导电材料 1b 和 2b,所以即使用导电材料闭塞通孔,也不会妨碍锂离子的运动。如果用导电材料在具有通孔的集电体上形成导电层,更优选地,如果用导电材料闭塞至少部分通孔,则会提高电极基板的拉伸强度。因此,在实际设备上涂覆电极活性材料层时,可以使用具有贯穿前后表面的孔的较薄集电体,集电体的厚度为 10 μm 到 40 μm,孔隙率为 10% 到 90%,然后可以制成薄电极。此外,在通孔上形成的电极活性材料层能够稳定地保持,从而提高电极的导电率,并防止电极活性材料脱落从而避免电池内短路。如上所述,根据本发明的方式,可以保证锂离子的移动性并容易地解决相关技术中的问题。

[0104] 当在组装电池的过程中注入电解质溶液时,所有的负极 2 与锂极 7 发生电化学接触,然后从锂极 7 洗提出的锂离子进入电解质,锂离子通过锂极集电体 7a、正极集电体 1a 和负极集电体 2a 的通孔,平稳地载运到所有的负极 2。

[0105] 虽然在图 3 中,电极 - 叠层单元 6 包括 4 个正极活性材料层 1 和 4 个负极活性材料层 2,但电极 - 叠层单元 6 的结构并不仅限于此,在电极 - 叠层单元 6 包括至少一个正极层和一个负极层的前提下,对各正负极的数目没有限制。

[0106] 虽然锂极 7 置于电极 - 叠层单元 6 之上以形成三电极叠层单元 8,但是锂极 7 的位置、数目和形状不受限制。但是,为了在上述结构中平稳地承载锂离子,优选将锂极 7 布置为朝向正极或负极。例如,锂极 7 可直接堆叠到负极上。当锂极 7 直接堆叠到负极时,锂离子直接载运到相邻的负极活性材料层 2。但是,除了载运到相邻的负极活性材料层 2 以外,为了使锂离子载运到其余负极活性材料层 2,锂离子应该通过至少一层集电体。

[0107] 提供锂极 7 是为了给负极供应锂离子。因此,应提供足量的锂极 7,使负极获得目标电容量。

[0108] 随着锂极 7 释放锂离子,锂极 7 的量逐渐减少。因此,优选使用例如不锈钢网等导电的多孔部件作为锂极集电体 7a,至少部分锂极 7 闭塞锂极集电体的多孔部分。如此,即使是在锂离子从锂极 7 运载到电极时,可减少在电极之间因锂极损失而导致的开孔数目,从而使锂离子平稳地运载到电极活性材料。

[0109] 图 1 示出根据本发明方式的有机电解质电容器,其中在正极、负极和锂极 7 之间设置隔板 3,从而防止电极直接接触。电池单元中充满了能够传导锂离子的电解质,甚至连分隔电极的隔板 3 也浸在电解质中。通常,以液态形式使用电解质,即,电解质溶解在溶剂中,并浸渍隔板 3 中。但是,当不使用隔板 3 时,为了防止正极和负极直接接触并防止电解质泄漏,可以使用凝胶态或固态形式的电解质。

[0110] 如图 2 所示,各正极集电体 1a 具有引出部分,该引出部分包括端子连接部分 A',正极集电体 1a 的端子熔接部分 A' (两片) 熔接到正极端子 1c。此处,各负极集电体 2a 和锂极集电体 7a 也具有引出部分,引出部分包括端子连接部分 B',负极集电体 2a 的端子熔接部分 B' (三片) 和锂极集电体 7a 的端子熔接部分 B' (一片) 彼此系在一起,然后熔接到负极端子 2c。

[0111] 密封复合薄膜 4 和 5,此时正极端子 1c 和负极端子 2c 位于其间。在图 2 所示的热粘合部分 A 和 B 处,正极端子 1c 和负极端子 2c 热粘合到复合薄膜 4 和 5。即,在图 2 的实例中,在复合薄膜 4 和 5 与各端子之间的热粘合部分 A 和 B、以及复合薄膜 4 和 5 之间的热粘合部分 C 处,密封有机电解质电容器。因此,正极端子 1c 和负极端子 2c 从复合薄膜 4 和 5 之间伸到电容器外面,正极活性材料层 1 可通过正极端子 1c 与外部电路连接,而负极活性材料层 2 和锂极 7 可通过负极端子 2c 与外部电路连接。

[0112] 虽然不限制正极端子 1c 和负极端子 2c 的形状和尺寸,但是只要能够保证充足的气密性,在电池单元有限容积中就优选尽可能厚和宽的端子,从而降低端子的电阻。此外,优选根据电池单元的目标特性合理采用端子的形状和尺寸。

[0113] 下文将按如下顺序详细描述根据本发明方式的有机电解质电容器。

[0114] [A] 电极基板

[0115] (A-1) 正极集电体和负极集电体

[0116] (A-2) 导电材料

[0117] (A-3) 电极基板的制造方法

[0118] [B] 负极

[0119] [C] 正极

[0120] [D] 锂极

[0121] [E] 电解质

[0122] [F] 外封装容器

[0123] [G] 有机电解质电容器的原理

[0124] [H] 内部结构的详细实例

[0125] [I] 有机电解质电容器的制造方法

[0126] [A] 电极基板

[0127] 电极基板是支撑体,用电极材料涂覆电极基板形成电极,电极材料含有电极活性材料和粘合剂。电极基板包括导电层,导电层由导电材料在集电体的至少一面上形成,集电体具有贯穿前后表面的通孔。

[0128] 在本发明的方式中,正极集电体和负极集电体都具有贯穿前后表面的通孔,并且在电极集电体(正极集电体,负极集电体)上形成导电层。此外,在形成正极活性材料层1和负极活性材料层2之前,优先用不同于正极材料和负极材料的导电材料闭塞至少部分通孔。

[0129] 在根据本发明方式的有机电解质电容器中,优先通过在电极基板上涂覆电极材料(正极材料,负极材料)并使其干燥,以形成正极活性材料层1和负极活性材料层2,其中涂覆是在涂有导电层的集电体1a和2a上进行的。电极材料通过混合电极活性材料(正极活性材料,负极活性材料)制成,电极活性材料具有易于成形的形状,例如粉末、颗粒、短纤维状等,并带有粘合剂树脂和溶剂。此外,优先使电极活性材料的量占电极材料固体重量的较大部分,这样会提高有机电解质电容器的电容。但是,当调整电极材料的性能(例如,粘度或触变性)使之保持在具有通孔的集电体上的时候,存在着难以最好地利用活性材料优势的问题。

[0130] 图18是用于常规有机电解质电容器中形成电极的电极集电体的放大平面图。常规情况,因为正极活性材料层1和负极活性材料层2直接在集电体1a和2a上形成,而没有闭塞集电体1a和2a的通孔,在电极集电体的通孔上,特别是边缘部分(集电体的端部)上形成的电极活性材料层容易脱落,因此会使电池内短路。另一方面,如果为了防止电极活性材料层1和2的脱落,而较大程度提高粘合剂树脂在电极材料中的量,则存在损害有机电解质电容器的容量和特性的问题。

[0131] 在本发明的方式中,导电层1b和2b在集电体1a和2a上形成,优先地,在形成电极活性材料层1和2之前,用不容易脱落的导电材料闭塞集电体1a和2a的至少部分通孔。这样能提高电极的生产率,还可以解决由电极活性材料层的损失导致的可靠性受损的问题。此外,通过使包括集电体的电极厚度变薄,可实现高能量密度和高功率密度。

[0132] (A-1) 正极集电体和负极集电体

[0133] 正极集电体和负极集电体包括贯穿前后表面的孔。例如,具有贯穿前后表面的孔的本体,例如具有预设通孔的网形金属、冲孔金属、金属网,泡沫等,或其中可通过蚀刻形成通孔的多孔薄片等,本体可用作具有通孔的正极集电体和负极集电体,通孔贯穿前后表面。

[0134] 此外,通常建议用于有机电解质电池等的各种材料都可用作集电体材料。即,铝、不锈钢等可用作正极集电体,而不锈钢、铜、镍等可用作负极集电体。

[0135] 本发明方式中所用集电体的厚度通常在10~39μm的范围内。但是,较好在10~35μm的范围内,更好为10~30μm的范围内,优选为10~25μm的范围内。当集电体太厚时,通常电极也变得太厚,因为电极活性材料在整个电极中的量下降,致使有机电解质电

容器单位重量或单位体积的能量密度或功率密度下降,所以这不是优选方案。此外,在涂覆电极材料过程中存在着可操作性下降的缺陷。此外,当集电体太薄时,电极强度降低。因此,在涂覆电极材料过程中集电体会破裂或起皱。因此,难以制成长均匀可靠的电极。

[0136] 正极集电体和负极集电体的厚度可相等。但是,当正极集电体和负极集电体由不同材料构成时,优选把比重较大的材料做得比另一种材料薄,使电池单元的单位体积重量减小。因此,在本发明中,如果用铝作正极集电体,用铜作负极集电体,则优选使负极集电体比正极集电体薄。

[0137] 可调整集电体通孔的形状、数量等,以使下文所述的电解质溶液中的锂离子自由地在电极前后表面之间移动,而不受集电体的阻碍,并容易用导电材料堵住通孔。

[0138] 集电体的孔隙率定义为:把比值 {1-(集电体重量 / 集电体真实比重) / 集电体总体积} 转换为百分数所得到的数值。本发明方式中所用集电体孔隙率通常在 10 ~ 90% 的范围内,较好在 10 ~ 79% 的范围内,更好在 20 ~ 60% 的范围内,进一步在 30 ~ 50% 的范围内,优选在 35 ~ 45% 的范围内。

[0139] 集电体的孔隙率高时,锂离子能在短时间内均匀载运到负极。但是,集电体的强度降低,且集电体中容易起皱或者集电体容易破裂。此外,难以在通孔中保持导电材料,因此,由于导电材料脱落、电极破裂等原因,使电极产出降低。

[0140] 另一方面,集电体的孔隙率低时,则存在着锂离子载运到负极需要较长时间的问题,因此生产效率降低,并需要增强电池的分散特性。但是,集电体的强度提高,活性材料不容易脱落,因此电极产量提高。需要考虑到电容器的结构(叠层型、卷型等)或产能,在上述范围内合理地确定集电体的孔隙率或孔径。

[0141] 图 7 示出集电体的一个实例。图 7A 示出一例孔隙率为 38% 的网

[0142] 形金属。图 7B 示出一例孔隙率为 37% 的金属网。图 7C 示出一例孔隙率为 34% 的冲孔金属。虽然图 7C 所示实例中各通孔为圆形,但通孔并不限于此形状。例如,图 7D 所示的矩形(孔隙率为 45%),图 7E 所示的十字形(孔隙率为 35%),或其他形状都可用作通孔的形状。优选使各通孔的面积设定为容易用导电材料闭塞。每个通孔的面积优选小于 15mm²,更优选小于 10mm²,最优选小于 5mm²。

[0143] (A-2) 导电材料

[0144] 在本发明的方式中,满足以下条件的导电材料可以用作闭塞集电体孔的导电材料,除了以下条件之外,导电材料不用特别限定:①与正极活性材料层和负极活性材料层的导电材料不同,②与正极活性材料层和负极活性材料层直接在正极集电体和负极集电体上形成的情况相比,较不容易从通孔脱落,以及③锂离子可通过。

[0145] 在本发明的方式中,与正极活性材料层不同的导电材料用作正极集电体的导电材料。在本发明的方式中,“与正极活性材料层不同的导电材料”指成分与正极活性材料层成分不同的导电材料。因此,即使是该材料含有:与正极活性材料层相同的物质、包含于正极活性材料层中的导电剂和粘合剂树脂,只要该材料的成分比与正极活性材料层的不同,与正极活性材料层相比,该材料较不容易从通孔脱落,并且锂离子可通过该材料,则该材料可用作正极集电体的导电材料。同时,术语“成分”指导电材料和正极活性材料层在电极集电体上形成以后的成分,而不是在电极集电体上形成以前的成分(例如,为了获得涂覆所需的适当浓度,向导电材料中加入溶剂时导电材料的成分)。与正极活性材料层相比,为了避

免导电材料更容易从通孔脱落,所以优选使用所含粘合剂树脂量大于正极活性材料层的导电材料。

[0146] 此外,在本发明的方式中,与负极活性材料层不同的导电材料用作负极集电体的导电材料。在本发明的方式中,“与负极活性材料层不同的导电材料”指成分与负极活性材料层成分不同的导电材料。因此,即使是该材料含有:与负极活性材料层相同的物质、包含于负极活性材料层中的导电剂和粘合剂树脂,只要该材料的成分比与负极活性材料层的不同,与负极活性材料层相比,该材料较不容易从通孔 脱落,并且锂离子可通过该材料,则该材料可用作负极集电体的导电材料。同时,“成分”指导电材料和负极活性材料层在电极集电体上形成以后的成分,而不是在集电体上形成以前的成分。与负极活性材料层相比,为了避免导电材料更容易从通孔脱落,所以优选使用所含粘合剂树脂量大于负极活性材料层的导电材料。

[0147] 上述导电材料主要含有导电剂和粘合剂树脂。可调整导电剂和粘合剂树脂的类型、成分等来满足上述条件①~③。

[0148] 导电材料所用导电剂的实例可包括各种碳材料,例如石墨,包括天然石墨或人工石墨、焦炭、沥青、树脂、植物等,碳黑例如乙炔黑、凯金黑 (Ketjen Black) 等,多并苯基材料,锡酸盐,硅酸盐等,这些材料可用作下文所述的负极活性材料。此外,也可使用金属粉末例如金属镍等。其中,特别优选的导电剂可包括石墨、乙炔黑、凯金黑等。

[0149] 此外,任何不溶于下文所述的有机电解质溶液的物质都可用作导电材料中用的粘合剂树脂,例如,可以使用以水作为分散介质或溶剂的水性树脂,或使用有机溶剂例如乙醇或 N- 甲基吡咯烷酮作为分散介质或溶剂的非水性树脂。例如,橡胶基粘合剂树脂例如 SBR 等,羧甲基纤维素基树脂或类似物是水性树脂,而取决于其成分,酚醛树脂或三聚氰胺树脂既可作为水性树脂使用,又可作为非水性树脂使用。

[0150] 此外,丙烯酸树脂、聚酰胺树脂、聚乙烯树脂或类似物可通过乳化而作为水性树脂使用。另外,非水性树脂的代表实例是含氟树脂,例如聚四氟乙烯或聚偏二氟乙烯、聚酰亚胺树脂及聚酰胺 - 亚酰胺共聚物树脂。在上述物质中,优选使用非水性聚酰胺 - 亚酰胺树脂,使导电材料粘接到集电体上时很少脱落。此外,当在使用非水性粘合剂的导电层上形成使用下文所述水性粘合剂的电极活性材料层时,可很好地涂覆和粘接电极活性材料层,从而使电极获得优良的均匀性和可靠性。

[0151] 为了避免导电材料容易脱落,优选使用所含粘合剂树脂量大于正极活性材料层和负极活性材料层的导电材料。但是,当导电材料含 太多粘合剂树脂时,锂离子不能容易地通过导电材料,因此载运锂离子或充电和放电需要较长时间。通过在该范围内设定导电材料所含粘合剂树脂的量,可以获得不容易从通孔脱落的导电材料。因此,锂离子可自由移动,本发明的目的也可达到。

[0152] 在本发明的方式中,为了通过使电极薄的方法以提高单位重量或单位体积的能量和功率,以及为了形成导电层并用导电材料闭塞通孔,导电层厚度较好在 1 ~ 20 μm 的范围内,更好在 2 ~ 10 μm 的范围内,优选在 3 ~ 7 μm 的范围内。

[0153] (A-3) 电极基板的制造方法

[0154] 接下来将描述两种电极基板的制造方法作为实例,其中电极基板在集电体上具有导电层。

[0155] 在第一种方法中,第一导电层由导电材料构成并具有许多通孔,第一导电层在无孔金属箔的一面上形成,第二导电层由导电材料构成并且有孔或无孔,第二导电层在无孔金属箔的另一面上形成,从而形成三层叠合体。然后蚀刻叠层,在无孔金属箔中形成通孔。

[0156] 在第二种方法中,之前已具有通孔的集电体(例如,网形金属、冲孔金属、金属网、泡沫等)用公知方法等进行涂覆,形成导电层。

[0157] 第一种方法可以如下进行。即,通过例如照相凹版印刷方法等,具有许多孔并由导电材料构成的有孔导电层形成在无孔金属箔例如铝、铜等的表面上,无孔或有孔导电层用凹版印刷方法等在无孔金属箔的一面上形成,其形成方式与之前的导电层相同,从而形成三层结构。用蚀刻溶液蚀刻无孔金属箔,蚀刻溶液仅蚀刻金属箔以形成许多与导电层的孔对应的通孔。在此方案中,由此能合理设计孔的形状、分布等,优选使用聚酰亚胺树脂、聚酰胺树脂、以及聚酰亚胺和聚酰胺树脂组合物等中的一种与导电剂的混合物作为涂覆材料,且涂覆材料的导电率与由导电材料构成并用于有孔导电层的材料的导电率相同。

[0158] 在集电体具有通孔的方案中,导电层涂覆在无孔集电体上之后,通过蚀刻获得通孔,因为在形成通孔之前已经涂覆了导电层,所以即使集电体较薄,也能保持集电体的强度。因此,第一种方法是非常有效的有孔集电体的制造方法,虽然有孔集电体的厚度小于39 μm,却具有可应用强度。

[0159] 第二种方法可以如下进行。通过使用公知的涂覆方法例如模涂法、浸渍法、喷涂法等,以及公知的印刷方法例如凹版印刷法、丝网印刷法、转印法等,在集电体上形成导电层。通过在合理设定的条件下为集电体提供导电材料,从而用导电材料闭塞通孔。当通过把粘合剂树脂添加到导电剂中以调整导电材料时,为了合理调整导电材料的粘度以适应所用方法,从而施加导电材料,优选根据粘合剂树脂添加有机溶剂、水等等。

[0160] 例如,在使用涂覆法的情况下,导电材料含有导电剂和粘合剂树脂,用溶剂将导电材料稀释到适当的浓度,以调整涂覆的溶液,然后将涂覆溶液涂覆在具有通孔的集电体上并干燥。如此,可容易闭塞电极集电体的通孔。虽然可容易闭塞电极集电体通孔的浓度随着所用粘合剂树脂的类型而改变,但通常,浓度优选固含量在约25~30%的范围内(粘度约1000cps)。所涂导电材料的平均厚度较好在1~20 μm的范围内(每一面),优选在2~10 μm的范围内。如果所涂导电材料的厚度太薄,则不能闭塞通孔,如果所涂导电材料的厚度太厚,则电极集电体变厚,从而电极的性能降低。

[0161] 当将集电体的两面都涂上导电材料时,如图6所示,集电体1a和2a上的通孔就会由导电材料1b和2b闭塞,电极集电体的所有表面都被涂上导电材料。则该集电体中的通孔的闭塞状态无关紧要。例如,如图8所示,通过用导电材料涂覆集电体的表面,导电材料只填充电极集电体的通孔,然后擦掉集电体表面上剩余的涂覆材料。此外,如图9所示,可以通过使用丝网印刷等方法将导电材料注入集电体的通孔中而闭塞集电体的通孔。

[0162] 如上所述,在本发明的方式中,使用何种方法闭塞集电体的通孔是无关紧要的。但是,在集电体中较好闭塞80%以上的通孔面积,优选闭塞90%以上的通孔面积。

[0163] [B] 负极

[0164] 根据本发明方式的有机电解质电容器中,负极含有能够可逆地承载锂离子的负极活性材料。在本发明的方式中,通过将导电剂、粘合剂树脂等根据需要添加到负极活性材料中而形成负极活性材料层2。

[0165] 任何能够可逆地承载锂离子的物质都能用作本发明的负极活性材料。例如,可使用由天然或合成的石墨、焦炭、沥青、热固性树脂、棕榈壳、树木等获得的各种碳材料,以及碳纤维、多并苯基物质、氧化锡、氧化硅等。

[0166] 锂离子具有较小的离子半径。因此,为了用作负极活性材料,优选使上述材料炭化并在特定条件下处理,并控制上述材料的结构以有效地传导锂离子。

[0167] 在上述物质中,多并苯基有机半导体(PAS)具有无定形结构,并且即使是在锂离子嵌入或脱出的时候结构也不会改变,即不会膨胀或收缩,因此PAS具有突出的循环特性。此外;对锂离子嵌入或脱出来说,PAS具有各向同性的分子结构(超级结构),这样PAS就具有快速充电快速放电的突出特征,因此PAS非常适合于作负极活性材料。在本发明的方式中,优选使用不溶不熔性基体作为负极活性材料,基材为热处理的芳香族缩聚物并具有多并苯骨架结构,该骨架结构的氢/碳原子比在0.50~0.05范围内。

[0168] 此外,芳香族缩聚物指芳香烃化合物与醛的缩合物。酚例如苯酚、甲酚、二甲苯酚等可合适用作芳香烃化合物。

[0169] 此外,改性芳香族缩聚物例如缩苯酚、缩二甲苯酚和缩甲醛也可用作芳香族缩聚物,其为芳香烃化合物的一部分,具有被例如二甲苯、甲苯、苯胺等没有酚式羟基基团的芳香烃化合物所取代的酚式羟基基团。此外,还可使用三聚氰胺或尿素取代的改性芳香族聚合物,呋喃树脂也是优选的。

[0170] 醛例如甲醛、乙醛、糠醛等可作为醛使用,在上述物质中优选甲醛。此外,酚醛型或甲阶酚醛树脂型或其混合物都可作为酚醛缩合物使用。

[0171] 上述不溶不熔性基体是热处理的芳香族缩聚物。因此,可以使用申请号为1-44212和3-24024的日本专利中所描述的具有多并苯骨架结构的不溶不熔性基体。

[0172] 本发明方式使用不溶不熔性基体表明:X光衍射(CuK α)中的2 θ 主峰低于24°,另一个宽峰在41~46°范围内。即,X光衍射结果表明不溶不熔性基体具有多并苯骨架结构和无定形结构,在多并苯骨架结构中芳香族多环结构形成适当,因此锂离子能稳定嵌入。因此,对于根据本发明方式的有机电解质电容器的活性材料来说,不溶不熔性基体是可用的。

[0173] 此外,含碳材料例如乙炔黑、凯金黑、石墨等或金属粉末都可根据需要添加到负极活性材料中。

[0174] 根据本发明的方式,负极活性材料层优选含有负极活性材料,例如含碳材料或PAS,负极活性材料具有易于成形的形状,例如粉末、颗粒、长丝等并由粘合剂树脂成形。任何不溶于下文所述的有机电解质溶液的物质都可用作导电材料所用的粘合剂树脂,例如,可以使用以水作为分散介质或溶剂的水性树脂,或使用有机溶剂例如乙醇或N-甲基吡咯烷酮作为分散介质或溶剂的非水性树脂。例如,橡胶基粘合剂树脂例如SBR等,羧甲基纤维素基树脂或类似物是水性树脂,而取决于其成分,酚醛树脂或三聚氰胺树脂既可作为水性树脂使用,也可作为非水性树脂使用。

[0175] 此外,丙烯酸树脂、聚酰胺树脂、聚乙烯树脂或类似物可通过将其乳化而作为水性树脂使用。此外,非水性树脂的代表实例是含氟树脂,例如聚四氟乙烯或聚偏二氟乙烯、聚酰亚胺树脂和聚酰胺-亚酰胺共聚树脂。

[0176] 在上述物质中,优选使用氟基树脂或水性SBR基树脂、丙烯酸树脂、以及非水性氟

基树脂，当导电材料是非水性树脂粘合剂时，特别优选水性 SBR 基树脂或丙烯酸树脂粘合剂。

[0177] 在本发明的方式中，优选负极活性材料层单一表面的厚度一般在 $15 \sim 100 \mu\text{m}$ 的范围内，较好在 $20 \sim 80 \mu\text{m}$ 的范围内，优选在 $25 \sim 50 \mu\text{m}$ 的范围内。此外，当集电体两面都具有导电层和电极活性材料层时，集电体、导电层和电极活性材料层的总厚度较好在 $40 \sim 210 \mu\text{m}$ 的范围内，更好在 $50 \sim 170 \mu\text{m}$ 的范围内，优选在 $60 \sim 140 \mu\text{m}$ 的范围内。

[0178] 虽然为了保证电池的能量密度，负极活性材料层的厚度要与正极活性材料层平衡设计，但是如果降低负极活性材料层的厚度，则可有效利用活性材料，因此可提高功率密度。另一方面，当活性材料层的厚度太薄时，能量密度降低。因此，在本发明的方式中，可考虑产能而合理确定负极活性材料层的厚度。

[0179] 按重量计算，粘合剂对负极活性材料的混合比较好在 $1 \sim 20\%$ 的范围内，更好在 $2 \sim 10\%$ 的范围内，优选在 $2 \sim 5\%$ 的范围内。

[0180] [C] 正极

[0181] 根据本发明方式的有机电解质电容器中，正极含有能够可逆地承载锂离子及 / 或阴离子的正极活性材料，阴离子例如四氟硼酸根。

[0182] 任何能够可逆地承载锂离子及 / 或阴离子的物质都能用作正极活性材料，并且，例如，使用焦炭、沥青、树脂或棕榈壳或锯末作为起始材料，用水蒸气、二氧化碳、KOH 等活化的各种活性碳，导电聚合物，多并苯基物质，具有高度发展的中孔且孔径为 $2.0 \sim 50\text{nm}$ 的中孔碳等都可用作正极活性材料。

[0183] 为了获得高电容，在上述物质中，优选使用不溶不熔性基体，基材为热处理的芳香族缩聚物并具有多并苯骨架结构，该骨架结构的氢 / 碳原子比在 $0.50 \sim 0.05$ 范围内。例如，具有上述 H/C 比且 BET 比表面积超过 $600\text{m}^2/\text{g}$ 的 PAS 可适当地使用。PAS 可按如下方法制成。制备一种溶液，溶液中含有芳香族缩聚物和无机盐例如氯化锌的起始缩合物。加热溶液并使其在模具中硬化，获得硬化体。在无氧环境中（包括真空状态）缓慢加热硬化体至 $350 \sim 800^\circ\text{C}$ 范围内的适当的温度，优选在 $400 \sim 750^\circ\text{C}$ 范围内，然后用水、稀盐酸等充分洗涤。于是得到 PAS。

[0184] 此外，与通常的活性碳相比，中孔碳在中孔区域中具有生成较多的小孔，从而能够快速移动较大分子直径的阴离子或溶剂化的锂离子，因此中孔碳是最合适的本发明中具有高能量密度和高功率有机电解质电容器的正极活性材料。

[0185] 通常，将多孔体中直径小于 0.7nm 的孔称为次微孔，直径在 $0.7 \sim 2.0\text{nm}$ 范围内的孔称为微孔，直径在 $2.0 \sim 50\text{nm}$ 范围内的孔称为中孔，直径大于 50nm 的孔称为大孔。

[0186] 当用常规方法制造活性碳时，生成大量直径在 $0.7 \sim 2.0\text{nm}$ 范围内的微孔和直径小于 0.7nm 的次微孔，且在活性碳中仅生成少量直径在 $2.0 \sim 50\text{nm}$ 范围内的中孔，因此中孔的体积比小于 10% 。所以，常规活性碳对小于 2.0nm 尺寸的分子具有优异的吸附能力，但并不适用于较快移动有机电解质电容器的电解质、有机化合物或无机化合物，以及有机化合物或无机化合物集合体，该集合体由溶剂化有机化合物或无机化合物构成，并具有大于该有机化合物或无机化合物的尺寸。

[0187] 此外，不限制本发明方式中所用中孔碳的生产方法或母体不受，PCT/JP99/04541 和 PCT/JP00/08575 中描述的中孔碳仍然适用，其中具有 $X \pm \alpha\text{ nm}$ 的直径 ($3.0 \leq X < 10$,

$\alpha = 1.0$: 孔径分布范围) 的孔的体积占直径在 $2.0 \sim 50\text{nm}$ 范围内的中孔总体积的 15% 以上, 较好 20 ~ 95%, 优选 30 ~ 95%。例如, 可通过向碳原料或碳母体中添加金属或金属化合物的方法生产中孔碳, 添加的金属例如铁、钴、镍等, 然后在 600 °C 以上的高温热处理混合物。还可以通过结合上述方法和常用的活化方法来生产中孔碳, 常用的活化方法例如水蒸气活化法、气体活化法等。

[0188] 在本发明的方式中, 根据需要, 通过向正极活性材料中添加导电剂、粘合剂树脂等来形成正极活性材料层, 可合理确定导电剂和粘合剂树脂的类型、成分等。

[0189] 例如, 碳黑、含碳材料适合用作导电剂, 碳黑例如活化碳、乙炔黑、凯金黑等, 含碳材料例如石墨。导电剂的混合比随活性材料的导电率、电极形状等而改变, 但优选以 2 ~ 40% 的比例向活性材料中添加导电剂。

[0190] 任何不溶于下文所述的有机电解质溶液的物质都可用作粘合剂树脂, 例如, 可以使用以水作为分散介质或溶剂的水性树脂, 或使用有机溶剂例如乙醇或 N- 甲基吡咯烷酮作为分散介质或溶剂的非水性树脂。例如, 橡胶基粘合剂树脂例如 SBR 等, 羧甲基纤维素基树脂或类似物是水性树脂, 而酚醛树脂或三聚氰胺树脂根据其成分, 既可 作为水性树脂使用, 又可作为非水性树脂使用。此外, 丙烯酸树脂、聚酰胺树脂、聚乙烯树脂或类似物可通过乳化而作为水性树脂使用。此外, 非水性树脂的代表实例是含氟树脂, 例如聚四氟乙烯或聚偏二氟乙烯、聚酰亚胺树脂和聚酰胺 - 亚酰胺共聚树脂。在上述物质中, 优选使用氟基树脂或水性 SBR 基树脂、丙烯酸树脂、及非水性氟基树脂, 当导电材料是非水性树脂粘合剂时, 特别优选水性 SBR 基树脂或丙烯酸树脂粘合剂。

[0191] 粘合剂对正极活性材料的混合比较好在 1 ~ 20% 的范围内, 更好在 2 ~ 10% 的范围内, 优选在 2 ~ 5% 的范围内。

[0192] 在本发明的方式中, 一个表面上正极活性材料层的厚度较好在 $50 \sim 175 \mu\text{m}$ 的范围内, 更好在 $60 \sim 125 \mu\text{m}$ 的范围内, 优选在 $70 \sim 100 \mu\text{m}$ 的范围内。此外, 在正极集电体两面上都形成导电层和正极层时, 正极集电体、导电层和正极活性材料层的总厚度较好在 $110 \sim 360 \mu\text{m}$ 的范围内, 更好在 $130 \sim 260 \mu\text{m}$ 的范围内, 优选在 $150 \sim 210 \mu\text{m}$ 的范围内。

[0193] 虽然为了保证电池单元的能量密度, 正极活性材料层的厚度要与负极活性材料层平衡设计, 但是如果降低正极活性材料层的厚度, 则可有效利用活性材料, 从而可提高功率密度。当活性材料层太薄时, 能量密度降低。因此, 在本发明的方式中, 正极活性材料层的厚度可考虑产能而合理确定。

[0194] [D] 锂极

[0195] 根据本发明方式的有机电解质电容器中, 锂极 7 预先布置在有机电解质电容器中作为锂离子供给源。锂极 “例如金属锂或锂 - 铝合金” 应该含有锂, 并能提供锂离子。

[0196] 应该在有机电解质电容器中布置足量的金属锂 (锂极中包含的锂离子), 从而使负极获得预定电容。但是, 当锂的量大于所需锂离子的量, 则在锂极 7 输出所需量的锂离子之后, 锂极会留在有机电解质电容器中 (电容的定义在下文描述)。但是, 为了保证安全, 优选在有机电解质电容器中布置所需量的锂离子, 并且全部量的锂离子都被载运到负极。

[0197] 在本发明的方式中, 优选在锂极集电体上形成锂极, 锂极集电 体由导电多孔体构成, 但是并不是必须使用锂极集电体。在此方案中, 构成锂极集电体的导电多孔体优选为不与锂反应的多孔金属体, 例如不锈钢网等。

[0198] 当使用例如不锈钢网等的导电多孔体作为锂极集电体时, 优选将至少部分锂极嵌入锂极集电体的多孔部分中。更优选将 80% 以上的锂极填充到导电多孔体的多孔部分中。这样, 即使当锂离子载运到负极的时候, 可减小由锂极损失造成的电极间的间隙, 因此确实地能够提高有机电解质电容器的可靠性。

[0199] 优选将其上具有锂极的锂极集电体面向正极或负极布置。通过上述安排, 锂离子可以平稳地载运到负极。也可以将其上具有锂极的锂极集电体布置在电极 - 叠层单元的横截面方向, 从而通过从锂极端子短路负极端子而将锂离子载运到负极活性材料。但是, 如果在这种方案中, 负极较宽, 则锂离子不能均匀载运到电极。因此, 必须考虑电池单元的结构、电极尺寸等因素, 合理确定锂极的位置。

[0200] 根据本发明方式的有机电解质电容器, 通过在特定局部位置设置载运到负极的锂极, 能够提高电池单元的设计自由度和有机电解质电容器的产能, 可获得优异的充电和放电特性。

[0201] [E] 电解质

[0202] 根据本发明方式的有机电解质电容器所用的电解质应该能够传导锂离子。电解质通常是液体并浸渍隔板。可使用具有对电解质和电极活性材料等具有耐久性的连通孔的非导电多孔体等作为隔板。此外, 也可使用凝胶型或固态电解质。在此方案中, 不需要使用隔板而不用担心电解质的泄漏。

[0203] 可合理使用锂盐例如 LiI、LiClO₄、LiAsF₆、LiBF₄、LiPF₆ 等作为能够传导锂离子的电解质, 因为上述物质即使在高电压下也不会发生电解, 并且锂离子能稳定存在于上述物质中。在此方案中, 优选使用非质子的有机溶剂作为溶解锂离子源电解质的溶剂。

[0204] 非质子的有机溶剂包括例如碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二亚甲基酯、碳酸二乙烯酯、γ-丁内酯、乙腈、二甲氧乙烷、四氢呋喃、二氧戊环、二氯甲烷、环丁砜等。此外, 也可使用这些非质子有机溶剂中的两种或多种混合而成的混合溶剂。

[0205] 充分脱水后, 将电解质和溶剂互相混合形成电解液。因此, 为了通过电解质溶液而降低内部电阻, 在电解质溶液中, 电解质浓度优选为至少超过 0.1mol/1, 更优选在 0.5 ~ 1.5mol/1 的范围内。

[0206] [F] 外封装容器

[0207] 虽然并不具体限定根据本发明方式有机电解质电容器的外封装容器的材料, 但通常电池或电容器所用的各种材料都可用来作有机电解质电容器的外封装容器, 例如, 金属材料例如铁、铝等, 塑料材料、上述材料叠合而成的复合材料等。此外, 虽然不限定外封装容器的形状, 但对外封装容器可根据使用情况采取各种形状, 例如圆筒状、矩形等。为了降低有机电解质电容器的尺寸和重量, 优选使用由铝和例如尼龙、聚丙烯等聚合物的复合薄膜构成的薄膜型外封装容器。

[0208] 如上所述, 使用三层复合薄膜作为膜电池的外封装容器, 其中尼龙薄膜贴在铝箔外面, 改性聚丙烯衬在铝箔里面。通常, 将复合薄膜深拉伸到预定尺寸, 将正极和负极以及隔板通过叠层或卷绕而成的单元放入复合薄膜中。然后, 把电解质溶液注入复合薄膜中, 再热粘合复合薄膜, 从而密封形成蓄电装置。在此方案中, 可使正极端子(例如, 约 100 μm 厚的铝箔) 和负极端子(例如, 约 100 μm 厚的镍箔) 在复合薄膜之间伸到电池单元外面。即, 复合薄膜可通过热粘合轻松密封, 而其间具有正极端子和负极端子。此外, 为了使复合薄膜

牢固密封,优选使用上述薄金属箔作为端子,并且预先把密封薄膜贴在端子的表面上。

[0209] 在图1中,使用复合薄膜4和5作为外封装容器,仅充分深拉伸复合薄膜5以覆盖三电极叠层单元。但是,能深拉伸复合薄膜4和5中的任意一个,还可以同时深拉伸复合薄膜4和5。在图1中,两块复合薄膜形成一组,复合薄膜交叠以覆盖内容物。此外,热密封交叠薄膜的外圆周部分以密封内容物。

[0210] 在本发明的方式中,薄膜的形状并不局限于薄片状,还可以使用圆筒状或袋状膜部件。若使用圆筒状薄膜,则热密封相对的两边以密封内容物,若使用袋状膜部件,则热密封开口边以密封内容物。

[0211] [G] 根据本发明的有机电解质电容器的原理

[0212] 通常在常规双电荷层电容器中,正极和负极几乎使用相同量的活性材料(主要是活性碳)。当组装成电池单元时,正极和负极所用活性材料的Li/Li⁺电极电位约为3V,通过电池单元充电,阴离子在正极表面上形成双电荷层,使正极的电极电位提高。另一方面,通过电池单元充电,阳离子在负极表面上形成双电荷层,使负极的电极电位降低。当电池单元放电时情况与此相反,正极将阴离子释放到电解质溶液中,使电极电位降低,而负极将阳离子释放到电解质溶液中,使电极电位提高,因此电极电位又回到3V左右。即,正极和负极的充电放电曲线几乎关于3V直线彼此轴对称,而正极的电极电位变化几乎与负极的相等。此外,几乎仅阴离子进入正极并由正极释放,并且几乎仅阳离子进入负极并由负极释放。

[0213] 同时,在根据本发明方式的有机电解质电容器中,优选使用能够为正极可逆地承载锂离子及/或阴离子的活性材料。上述活性材料包括活性碳,其在常规双电荷层电容器中用作正极和负极。此外,优选使用能够为负极可逆地承载锂离子的活性材料,通过控制锂离子载运到负极活性材料的量,使单位重量负极活性材料的电容高于正极活性材料的3倍以上,并优选正极活性材料的重量大于负极活性材料的重量。

[0214] 在本发明中,电容(电容量)和容量定义如下。电池单元电容指电池单元放电曲线的斜率,单位为F(法拉)。电池单元单位重量的电容指电池单元电容除以填充电池单元的正负极活性材料的总重量,其单位为F/g。正极的电容指正极放电曲线的斜率,其单位为F。正极单位重量的电容指正极电容除以填充电池单元的正极活性材料的重量,其单位为F/g。负极的电容指负极放电曲线的斜率,其单位为F。负极单位重量的电容指负极电容除以填充电池单元的负极活性材料的重量,单位为F/g。

[0215] 此外,电池单元容量是:电池单元开始放电和结束放电时电压差即电压变化量与电池单元电容的乘积。虽然容量的单位是C(库仑),由于1C是1A的电流1秒流过的电荷量,因此在本发明中C转换为mAh。正极容量指开始放电和结束放电时正极的电极电位差(正极电极电位的变化量)和正极电容的乘积,单位是C或mAh。同样,负极容量指开始放电和结束放电时负极的电极电位差(负极电极电位的变化量)和负极电容的乘积,单位是C或mAh。电池单元、正极和负极的容量相等。

[0216] 在此方案中,与正负极使用大致等量活性材料时的容量相比,如果负极活性材料的单位重量电容小于三倍的正极活性材料单位重量电容,则容量仅略有增加。

[0217] 此外,与正极活性材料重量小于负极活性材料重量以及正负极使用约等量活性材料时的容量相比,如果单位重量负极活性材料的电容比正极活性材料的大三倍,则容量仅略有增加。

[0218] 在根据本发明方式的有机电解质电容器中,为了获得负极容量所需的容量,在将指定量的锂离子载运到负极之前,与约为3V的正极电极电位相比,负极的电极电位小于3V。

[0219] 电容器的充电电压有多高,通常取决于正极的电极电位。即,由于正极的电极电位高时电解质溶液氧化分解,所以正极的电极电位为限界电位。根据本发明的一个方面,与具有常规电池单元结构的电容器相比,可使负极的电极电位低于上述电容器中负极的电极电位,从而能获得更大的正负极电极电位差,其中负极预先承载有锂离子。因此,用本发明方式的结构可以耐压3V以上且约为3.6~4.1V,与耐压约2.3~2.7V的常规双电荷层电容器相比,能提高能量密度。

[0220] 此外,较低负极电极电位可以提高正极的容量。即,因为负极的电极电位在放电末期低于3V,所以可以加大放电时正极电极电位变化。具体地说,在放电末期,可使正极的电极电位小于3V,例如使电极电位降到2V(在此方案中,由于释放阴离子而使电极电位降到3V,而锂离子掺杂则使正极电极电位低于3V)。

[0221] 在常规双电荷层电容器中,正极的电极电位在电容器放电时不低于约3V。因为负极的电极电位此时也为3V,所以电池单元电压为0V。即,因为可以使正极的电极电位降到2V,所以本发明方式的结构可以获得比常规双电荷层电容器结构更高的容量,常规双电荷层电容器不能使正极的电极电位降到3V。

[0222] [H] 内部结构的具体实例

[0223] 以下将用具体实例描述根据本发明方式的有机电解质电容器的内部结构。

[0224] (第一实施例)

[0225] 图1是根据本发明有机电解质电容器第一实施例的薄膜型电容器的透视图。图2是第一实施例的俯视图,图3是图2所示线I-I'的剖面图,图4是图2所示线II-II'的剖面图。

[0226] 在第一实施例中,在电极叠层单元6上设置锂极7形成三电极叠层单元8,其中包括正负极的电极对依次层叠。

[0227] 在第一实施例中,使用三个负极集电体2a和两个正极集电体1a形成电极叠层单元6。正负极集电体1a和2a具有贯穿前后表面的孔,用不同于正负活性材料层1和2材料的导电材料1b和2b闭塞至少部分通孔。正负材料层1和2在正负极集电体1a和2a上形成,正负极集电体1a和2a具有被导电材料1b和2b闭塞的通孔。

[0228] 在电极叠层单元6中,为了防止正负极直接接触,将隔板3插入正负极之间,第一负极集电体2a在其上表面上具有负极活性材料层2,第一正极集电体1a在其两面上都具有正极活性材料层1,第二负极集电体2a在其两面上都具有负极活性材料层2,第二正极集电体1a在其两面上都具有正极活性材料层1,第三负极集电体2a在其下表面上具有负极活性材料层2,这些集电体以此次序从最下层开始依次层叠。此外,锂极集电体7a在其下表面上具有锂极7,将锂极集电体7a布置在电极叠层单元6上,并将隔板3插入其间,从而形成三电极叠层单元8。

[0229] 在图1中,各正极集电体1a具有成为端子连接部分A'的引出部分,并在端子连接部分A'处与正极端子1b熔接。此外,各负极集电体2a和锂极集电体7a具有成为端子连接部分B'的引出部分,并在端子连接部分B'处与负极端子2b熔接。成为端子连接部分的

引出部分的形状不受限制。通常且优选的是,将正极集电体(或负极集电体)的几个引出部分彼此系在一起,并用超声熔接等方法熔接。虽然,在第一实施例中,正极端子1b放在负极端子2b的对面,但是不限制端子的位置,例如,正极端子1b可以和负极端子2b放在同侧。当复合薄膜具有相同尺寸时,优选将正负端子1b和2b以及锂极端子7b放在同侧,这样可以增大电极尺寸并因此提高容量。

[0230] 在第一实施例中,电极叠层单元6包括四个电极对,各电极对分别具有正极和负极。电极叠层单元6中电极对的数目并不局限于此,电极叠层单元6也可以包括仅一个或两个电极对。具有两个以上电极对的电极叠层单元6还可以通过卷绕由正负极构成的电极对而形成。

[0231] 此外,如果电极叠层单元6包括至少一层正负极,则不必成对提供正负极。例如,可以设置一个共用的正极,以覆盖两个以上的负极。

[0232] 此外在第一实施例中,虽然三电极叠层单元8在电极叠层单元6的上表面上具有锂极7,但锂极7的位置并不局限于此。即,锂极7可以放在电极叠层单元的最底层或中间层,或者在最上层和最下层上分别提供两个锂极7。例如,三电极叠层单元8可以用图10~12所示的其他层状结构来代替第一实施例的层状结构。

[0233] 图10示出三电极叠层单元8的另一种层状结构。如图10所示,锂极7具有压在锂极集电体7a上的金属锂,锂极7放在电极叠层单元6下面,该电极叠层单元中正极(1+1a)、隔板3和负极(2+2a)依次层叠,从而形成三电极叠层单元8。

[0234] 图11又示出三电极叠层单元8的另一种层状结构。如图11所示,三电极叠层单元8包括锂极7,锂极7具有压在锂极集电体7a上的金属锂,并且将锂极7放在电极叠层单元6的上面和下面。

[0235] 此外,图12所示实例是三电极叠层单元8,其中锂极7放在两个电极叠层单元6之间。

[0236] 如上所述,可以合理地改变锂极7在叠层电极排布中的位置。

[0237] 图10~图12示出层叠在三电极叠层单元8中的几个正极1彼此系在一起并与导线9a相连。此外,层叠在三电极叠层单元8中的几个负极2和锂极7彼此系在一起并与导线9b相连。导线9a和9b例如是正负极端子1c和2c。当各电极用导线连接时,方便并优选的方法是,电极的电极集电体部分互相系在一起,并用超声熔接等方法熔接。

[0238] (第二实施例)

[0239] 以下将描述第二实施例。图13为示出第二实施例的平面图。图14是沿图13所示线I-I'所取的剖面图。因为第一和第二实施例中相同数字代表相同组件,所以仅详细描述不同部分。

[0240] 如图14所示,在第二实施例中,板状锂极7放在卷型结构的中间。锂极集电体7a的两面都形成有锂极7。带状正极集电体1a的表面上形成有正极1,带状负极集电体2a的表面上形成有负极2。隔板3、负极(2+2a)、隔板3和正极(1+1a)以此顺序层叠并用锂极集电体7a作为卷绕核心卷绕成椭圆形,然后压紧,锂极集电体7a的两面都有锂极7。

[0241] 虽然在第二实施例中,板状锂极7放在中间,但锂极7的位置和形状并不局限于此。例如,如图15所示,锂极7可以放在卷型结构的最外周上。

[0242] [I] 有机电解质电容器的制造方法

[0243] 以下将描述根据本发明方式的有机电解质电容器制造方法的实例。首先，为了制造电极基板，用导电材料闭塞电极集电体的通孔。虽然不限制用导电材料闭塞电极集电体通孔的方法，仍然可以使用公知的涂覆方法，例如模涂法、浸渍法、喷涂法等，或印刷方法例如凹版印刷法、丝网印刷法、转印法等。在此方案中，优选闭塞电极集电体中 80% 以上的孔面积。

[0244] 然后，在电极基板上形成正负极活性材料层，该电极基板中用导电材料闭塞集电体的通孔。正极活性材料层通过在正极的电极基板上涂覆浆液型正极材料并干燥而形成，浆液型正极材料是正极活性材料和粘合剂树脂的混合物。同样，负极活性材料层通过在负极的电极基板上涂覆浆液型负极材料并干燥而形成，浆液型负极材料是负极活性材料和粘合剂树脂的混合物。

[0245] 通过在锂极集电体上挤压金属锂而形成锂极，锂极集电体由导电多孔体制成。锂极集电体的厚度在约 $10 \sim 200 \mu\text{m}$ 的范围内，锂极的厚度在 $50 \sim 300 \mu\text{m}$ 的范围内。

[0246] 干燥后，将带电极的集电体切割成适合于有机电解质电容器外封装容器尺寸的厚度。在制造电极叠层单元的卷型结构时，将集电体切割成带状。在此方案中，可以将集电体切割成具有外伸部分的形状，外伸部分作为端子熔接部分。

[0247] 然后，组装带电极的集电体，形成三电极叠层单元，同时将隔板插入集电体之间，以避免正负极之间直接接触。图 16 和 17 是分解的电极 - 叠层单元的透视图，图中还示出了端子熔接部分的形状和叠层方向。图 16 示出一个实例，其中正极的端子熔接部分布置在负极端子熔接部分的对面，图 17 示出一个实例，其中正极的端子熔接部分与负极的端子熔接部分放在同侧。但是，正负极的端子熔接部分的方向并不局限于以上两种形式。

[0248] 组装的三电极叠层单元的正极集电体端子熔接部分通过超声熔接等方法熔接到正极端子，负极集电体和锂极集电体的端子熔接部分通过超声熔接等方法熔接到负极端子。

[0249] 与外部端子熔接的三电极叠层单元安装在外封装容器中，然后用热粘合等方法密封除电解质注入孔以外的外封装容器。在此方案中，为了与外电路连接，至少部分外部端子伸出外封装容器。通过外封装容器的电解质注入孔注入电解质，在用电解质填充外封装容器之后，用热粘合等方法密封电解质注入孔。然后，外封装容器完全密封，由此获得根据本发明方式的有机电解质电容器。

[0250] 注入电解质溶液时，各负极与锂极电化学接触，电解质溶液中，从锂极流出的锂离子向负极移动，随着时间推移，锂离子载运到负极。当锂离子载运到负极时，锂离子侵入负极产生偏斜，使负极变形。因此，优选用外力固定负极以维持负极的形状。

[0251] 特别是在薄膜型电容器的情况下，因为外封装容器的接触压小于使用金属外壳的电池，例如圆筒形或矩形电池，因此优选施加外力维持正负极的形状。这样可以避免电池单元变形，并且能提高电池单元的性能。

[0252] 至此已经描述了根据本发明方式的有机电解质电容器。根据本发明方式的有机电解质电容器与根据本发明方式的蓄电装置（例如二次电池等）具有相同的结构，相同之处在于使用在电极基板上具有正负极活性材料层的电极作为正负极，以及电极基板具有由电极集电体上的导电材料构成的导电层，电极集电体具有贯穿前后表面的通孔。因此，以上描述可以应用于根据本发明方式的蓄电装置中（除了 [G]）。

[0253] 实施本发明的最佳方式

[0254] 以下将参考实例详细描述本发明的方式。但是，本发明并不局限于所述实例。

[0255] [第一实例]

[0256] (负极所用 PAS 浆液的制造方法)

[0257] PAS 是在硅碳棒电炉中热处理 0.5mm 厚的酚醛树脂板而合成的，硅碳棒电炉在氮气环境下，以 50 °C / h 的速度使温度升高到 500 °C，然后以 10 °C / h 的速度使温度升高到 650 °C。用球磨机研磨以此方式获得的 PAS 板，以得到平均粒径为 7 μ m 的 PAS 粉末。PAS 粉末的 H/C 比是 0.22。

[0258] 然后，按重量计将 92 份的上述 PAS 粉末、4 份的乙炔黑粉末、4 份的 SBR、3.2 份的羧甲基纤维素和 120 份的去离子水充分混合，得到浆液。

[0259] (负极单位重量电容的测量)

[0260] 在 18 μ m 厚的铜箔上涂覆浆液并干燥，然后压紧以形成 PAS 负极，浆液的固体量约为 7mg/cm²。将负极切成 1.5 × 2.0cm² 大小的电极，得到负极样品。1.5 × 2.0cm² 大小、200 μ m 厚的金属锂层作为负极的相反电极，层叠在负极上，并用 50 μ m 厚的聚乙烯无纺织物层插入其间作为隔板，从而组装一个样品电池单元。用金属锂层作为参比电极。用 LiPF₆ 溶于碳酸丙烯酯形成的 1mol/1 的溶液作为电解质溶液。

[0261] 每单位重量负极活性材料用 400mAh/g 的锂离子，以 1mA 的充电电流对负极进行充电，然后以 1mA 放电直到电压为 1.5V。负极单位重量的电容是 652F/g，这是从放电时间推算出来的，放电时间即放电开始后 1 分钟，负极的电极电位改变达 0.2V 所需要的时间。

[0262] (正极所用活性碳浆液的制造方法)

[0263] 在电炉中，在氮气环境下将棕榈壳以 50 °C / h 的升温速度加热到 950 °C，然后用含有等量氮气 / 水蒸气的混合气体活化两小时，从而获得比表面积为 1860m²/g 的活性碳。用球磨机研磨活性碳，以得到平均粒径为 5 μ m 的活性碳粉末。

[0264] 按重量计，将 92 份的活性碳粉末、4 份的乙炔黑、4 份的 SBR、1 份的羧甲基纤维素和 150 份的去离子水充分混合，得到浆液。

[0265] (正极单位重量电容的测量)

[0266] 在已经涂有碳基导电材料的 20 μ m 厚的铝箔上涂覆浆液并干燥，然后压紧以形成正极，浆液的固体量为约 7mg/cm²。将正极切成三个 1.5 × 2.0cm² 大小的电极，一个电极用作正极，其他电极用作负极和参比电极。正极和负极层叠，并用 50 μ m 厚的纸质无纺织物层插入其间作为隔板，从而得到一个电容器的样品电池单元。用三乙基甲基铵四氟化硼 (TEMA • BF₄) 溶于碳酸丙烯酯形成的 1mol/1 的溶液作为电解质溶液。

[0267] 电池单元在 10mA 的充电电流下进行充电，直到电压为 2.5V，然后在固定电压下充电。充电 1 小时后，电池单元在 1mA 下放电，直到电压为 0V。从电压由 2.0V 降到 1.5V 的放电时间推算出电池单元的单位重量电容是 22F/g。此外，从参比电极和正极的电位差同样可推算出正极单位重量的电容是 88F/g。

[0268] (负极的制造方法)

[0269] 用喷涂法把非水性碳基导电涂料 (Acheson (日本) Limited 生产 :EB-815) 涂覆在 25 μ m、32 μ m、38 μ m 厚 (50% 的孔隙率) 的铜网 (Nippon Metal Industry Co., Ltd. 生产) 的两面上，然后干燥以得到具有导电层的负极用电极基板。总厚度 (负极集电体和导

电层的厚度之和) 分别为 $35 \mu\text{m}$ 、 $42 \mu\text{m}$ 、 $48 \mu\text{m}$, 几乎所有的通孔都被导电材料闭塞, 因此闭塞率高达 98%。负极所用的上述浆液用模涂法涂覆在负极的电极基板的两面上。一个面上负极活性材料层的厚度是 $57.5 \mu\text{m}$ 。然后压紧电极。于是得到总厚度(两面上负极活性材料层的厚度、两面上的导电层的厚度以及负极集电体的厚度之和) 为 $150 \mu\text{m}$ 、 $157 \mu\text{m}$ 和 $163 \mu\text{m}$ 的负极 1、2 和 3。

[0270] (正极的制造方法)

[0271] 用喷涂法把非水性碳基导电涂料(Acheson(日本)Limited 生产:EB-815) 涂覆在 $35 \mu\text{m}$ 厚(50%的孔隙率) 的铝网(Nippon Metal Industry Co., Ltd. 生产) 的两面上, 然后干燥以得到具有导电层的正极所用的电极基板。总厚度(正极集电体和导电层的厚度之和) 为 $45 \mu\text{m}$, 几乎所有的通孔都被导电材料闭塞。用模涂法将正极所用的上述浆液涂覆在正极用电极基板的两面上。一个面上正极活性材料层的厚度是 $142.5 \mu\text{m}$ 。然后压紧电极。于是得到总厚度(两面上正极活性材料层的厚度、两面上的导电层的厚度以及正极集电体的厚度之和) 为 $330 \mu\text{m}$ 的正极 1。

[0272] (制备电池单元)

[0273] 将 $150 \mu\text{m}$ 厚的负极 1、 $157 \mu\text{m}$ 厚的负极 2 和 $163 \mu\text{m}$ 厚的负极 3 以及 $330 \mu\text{m}$ 厚的正极 1 分别切成图 16 所示形状的、大小为 $5.0 \times 7.0 \text{cm}^2$ 的电极, 用 $25 \mu\text{m}$ 厚的纤维素/人造丝混合的无纺织物层作为隔板。如图 16 所示, 正极集电体和连结端子之间的熔接部分(以下称之为“连结端子熔接部分”) 布置在负极集电体连结端子熔接部分的相反侧, 电极和隔板层叠。电池单元厚度为 10mm , 正负极的层数均为 17 层。

[0274] 隔板放在最上部分和最下部分, 四边用带子固定, 由此得到电极-叠层单元。正极活性材料的重量比负极活性材料的重量大 1.65 倍。金属锂箔($190 \mu\text{m}$, $5.0 \times 7.0 \text{cm}^2$) 压到 $80 \mu\text{m}$ 厚的不锈钢网上, 将其用作金属锂, 并面对负极放在电极-叠层单元的上表面和下表面。负极(17 个) 和锂极压在不锈钢网上, 这样的不锈钢网彼此熔接, 从而互相接触, 由此得到电极叠层单元。

[0275] 10mm 宽、 30mm 长、 0.2mm 厚的正极铝端子预先在密封部分热粘合有密封膜, 将这样的正极铝端子重叠并超声熔接到电极-叠层单元的正极集电体端子熔接部分(17 个)。同样, 10mm 宽、 30mm 长、 0.2mm 厚的负极镍端子预先在密封部分热粘合有密封膜, 将这样的负极镍端子重叠并超声熔接到负极集电体的端子熔接部分(17 个), 并安装在两块深度拉伸到 5mm (具有总计为 10mm 的空间) 的外部薄膜内。当带有端子的两边以及外部叠层薄膜的另外一边热粘合之后, 在真空下向电容器中注入 1mol/l 的 LiPF_6 溶液作为电解质溶液, 其中 LiPF_6 溶解在碳酸乙烯酯、碳酸二乙基酯和碳酸丙烯酯以 3 : 4 : 1 的重量比混合而成的混合溶剂中, 然后在减低的压力下热粘合剩下的一边, 以在真空下密封。因此, 组装了两个薄膜型电容器的电池单元。

[0276] (电池单元特性评价)

[0277] 在暴露于室温 14 天后, 分解两块电池单元中的一块。从金属锂完全迁移的事实判断, 对锂离子预充电以使单位重量负极活性材料获得 650F/g 以上的电容。负极活性材料单位重量电容与正极活性材料单位重量电容的比为 7.41。

[0278] 此外, 剩余的电池单元用恒定电流-恒定电压充电, 其中电池单元在 4000mA 的恒定电流下充电, 直到电池单元电压为 3.6V , 然后在连续供给的 3.6V 恒定电压下充电 1 小时。

然后,电池单元在 400mA 的恒定电流下放电,直到电池单元电压为 1.6V。表 1 示出电池在重复 3.6V 到 1.6V 的循环后,第三次放电时电池单元的容量和能量密度。

[0279] 表 1

[0280]

第一实例	电池单元厚度 (mm)	内部电阻 (mΩ)	电池单元容量 (mAh)	能量密度 (Wh/l)
负极 1	9.9	4.53	410.9	19.4
负极 2	10.1	4.57	409.3	19.1
负极 3	10.2	4.58	408.8	19.0

[0281] [第二实例]

[0282] 制造正极 2 ~ 4 和负极 4,各正极集电体所用的两个薄膜型电容器的电池单元以与第一实例相似的方式组装,但是把 50 μm、60 μm、80 μm 厚(50% 的孔隙率)铝网(Nippon Metal Industry Co., Ltd. 生产)用于正极集电体,把 50 μm 厚(50% 的孔隙率)的铜网(Nippon Metal Industry Co., Ltd. 生产)用于负极集电体。因为正极活性材料层在一面上的厚度为 142.5 μm,所以正极 2 的正极总厚度为 345 μm,正极 3 的正极总厚度为 355 μm,正极 4 的正极总厚度为 375 μm(每个网形金属上形成 10 μm 厚的导电层)。

[0283] 此外,因为负极活性材料层在负极 4 一面上的厚度为 57.5 μm,所以总厚度为 175 μm(形成了 10 μm 厚的导电层)。当正负极层叠直到电池单元厚度为 10mm 时,使用正极 2 和 3 的电池单元的电极数量是 16,使用正极 4 的电池单元的电极数量是 15。此外,压到 80 μm 厚的不锈钢网上的金属锂箔(180 μm, 5.0 × 7.0 cm²)作为金属锂使用于具有 16 个电极的电池单元,压到 80 μm 厚不锈钢网上的金属锂箔(170 μm, 5.0 × 7.0 cm²)作为金属锂使用于具有 15 个电极的电池单元,并且金属锂箔放在电极 - 叠层单元的上表面和下表面以分别面向负极。此外,正极活性材料的重量比负极活性材料的重量大 1.65 倍。

[0284] (电池单元特性评价)

[0285] 在暴露于室温 14 天后,分解各电池单元的各种类型的电容器两块电池单元中的一块。从金属锂完全迁移的事实判断,对锂离子预充电以使单位重量负极活性材料获得 650F/g 以上的电容。负极活性材料单位重量电容与正极活性材料单位重量电容的比为 7.41。

[0286] 此外,剩余电池单元用恒定电流 - 恒定电压充电,其中电池单元在 4000mA 的恒定电流下充电,直到电池单元电压为 3.6V,然后在连续供给的 3.6V 恒定电压下充电 1 小时。然后,电池单元在 400mA 的恒定电流下放电,直到电池单元电压为 1.6V。表 2 示出电池单元在重复 3.6V 到 1.6V 的循环后,第三次放电时电池单元的容量和能量密度。

[0287] 表 2

[0288]

第二实例	电池单元厚度 (mm)	内部电阻 (mΩ)	电池单元容量 (mAh)	能量密度 (Wh/l)
正极 2	10.0	4.82	386.7	18.1
正极 3	10.2	4.85	385.9	17.8
正极 4	9.9	5.14	362.6	17.2

[0289] 显然,即使是使用相同材料的浆液时,与集电体厚度大于 50 μm 的第二实例相比,集电体厚度小于 40 μm 的第一实例具有较低的内部电阻和较高的能量密度。此外,因为厚的电极集电体更具刚性而难以操作,所以集电体厚度优选不超过 39 μm。

[0290] (第一对比例)

[0291] 正极 5 用与第一实例相同的方式制备,但是在正极集电体上不形成导电层,且正极 5 和负极 1~3 层叠,以组装两块薄膜型电容器的电池单元。当电池单元厚度为 10mm 时,在各种类型的电池单元中,正负极的数量都是 17。

[0292] (电池单元特性评价)

[0293] 在暴露于室温 14 天后,分解各种电容器电池单元中的一块。从金属锂完全迁移的事实判断,对锂离子预充电以使单位重量负极活性材料获得 650F/g 以上的电容。负极活性材料单位重量电容与正极活性材料单位重量电容的比为 7.41。

[0294] 此外,剩余电池单元用恒定电流 - 恒定电压充电,其中电池单元在 4000mA 的恒定电流下充电,直到电池单元电压为 3.6V,然后在连续供给的 3.6V 恒定电压下充电 1 小时。然后,电池单元在 400mA 的恒定电流下放电,直到电池单元电压为 1.6V。表 3 示出电池单元在重复 3.6V 到 1.6V 的循环后,第三次放电时电池单元的容量和能量密度。

[0295] 表 3

[0296]

第一对比例	电池单元厚 度 (mm)	内部电阻 (mΩ)	电池单元容 量 (mAh)	能量密度 (Wh/1)
负极 1	9.9	24.7	328.7	14.9
负极 2	9.9	25.0	328.0	14.7
负极 3	9.9	25.2	327.8	14.5

[0297] 结果是,具有通孔的集电体上不形成导电层时,内部电阻升高且能量密度降低。

[0298] [第三实例]

[0299] (蚀刻法制造负极集电体)

[0300] 用凹版印刷法将非水性导电涂料(粘合剂:聚酰胺-酰亚胺)印在 10 μm 厚的铜箔(Nippon Foil MFG Co., Ltd 生产)的表面上(前表面)并干燥,从而形成 5 μm 厚的导电层。此外,用凹版印刷法将非水性导电涂料(粘合剂:聚酰胺-酰亚胺)印在铜箔的另一面上(背面)并干燥,从而形成 5 μm 厚的具有许多通孔的导电层。通孔直径是 0.4mmΦ,且通孔占铜箔的 25%。

[0301] 铜箔中通过导电层的通孔在背面上暴露出来的部分用蚀刻法溶解,从而得到具有通孔的负极用电极基板。在此方案中,用前表面上的导电层闭塞铜箔的通孔,且闭塞率为 100%。

[0302] (负极 5 的制造方法)

[0303] 为了在各面上形成 57.5 μm 厚的负极活性材料层,用直接点涂法(直接逗号涂布法)将第一实例中使用的负极浆液涂覆在负极所用电极基板(20 μm 厚)的两面上,并干燥压紧,于是就得到了 135 μm 厚的负极 5。

[0304] (制备电池单元)

[0305] 用与第一实例相同的方式组装两块薄膜型电容器电池单元,但是使用 135 μm 厚的负极 5 和第一实例中的 330 μm 厚的正极 1。当电池单元厚度为 10mm 时,正负极的数量均是 18。由于正负极的数量均是 18,所以使用压到 80 μm 厚的不锈钢网上的金属锂箔(205 μm, 5.0 × 7.0 cm²)作为金属锂,并且放在电极 - 叠层单元的上表面和下表面以面向负极。

[0306] (电池单元特性评价)

[0307] 在暴露于室温 14 天后,分解两块电池单元中的一块。从金属锂完全迁移的事实判

断,对锂离子预充电以使单位重量负极活性材料获得 650F/g 以上的电容。负极活性材料单位重量电容与正极活性材料单位重量电容的比为 7.41。

[0308] 此外,剩余电池单元用恒定电流 - 恒定电压充电,其中电池单元在 4000mA 的恒定电流下充电,直到电池单元电压为 3.6V,然后在连续供给的 3.6V 恒定电压下充电 1 小时。然后,电池单元在 400mA 的恒定电流下放电,直到电池单元电压为 1.6V。表 4 示出电池单元在重复 3.6V 到 1.6V 的循环后,第三次放电时电池单元的容量和能量密度。

[0309] 因为 10 μm 厚的铜箔太软而难以操作,所以通常难以在铜箔中形成通孔。此外,如果在低拉伸强度的金属箔上形成导电层或涂覆电极,则容易在金属箔内形成裂纹或金属箔破裂。但是根据本发明的方式,在用蚀刻法的制造方法中,导电层提高了金属箔的强度,因此可以在极薄例如 10 μm 厚的铜箔上形成通孔,并且可以用通常的喷枪涂覆电极,例如直接点涂法。

[0310] 表 4

[0311]

	电池单元厚度 (mm)	内部电阻 (mΩ)	电池单元容量 (mAh)	能量密度 (Wh/l)
第三实例	10.2	4.13	435.1	19.9

[0312] 此外,用光敏电阻在 7 ~ 10 μm 厚的铜箔上形成相似通孔的层,用蚀刻法在铜箔中形成通孔,然后洗掉光敏电阻层,从而得到负极所用的集电箔片,集电箔片具有孔隙率为 25% 的通孔且没有导电层。虽然也曾试图用喷涂法在 7 ~ 10 μm 厚的负极用集电箔片上形成导电层,但金属箔出现裂纹并破裂,同时损伤集电体箔片,因此使制备中止。

[0313] [第四实例]

[0314] (负极所用的硬质碳浆液的制造方法)

[0315] 在氮气环境下,将平均粒径为 20 μm 的粒状酚醛树脂 (Kanebo Ltd. 生产的 BELLPEARL R800) 在电炉中以 50°C / h 的升温速度加热到 600°C,然后保温 5 小时。此后,再将酚醛树脂以 80°C / h 的升温速度加热到 1200°C,然后保温 10 小时。然后将酚醛树脂冷却,就得到硬质碳的样品。用球磨机研磨硬质碳样品,形成平均粒径为 15 μm 的硬质碳粉末。该粉末的 BET 比表面积是 8m²/g。

[0316] 将 92 重量份数的低石墨化碳粉末、4 重量份数的乙炔黑、4 重量份数的 SBR、1.2 重量份数的羧甲基纤维素和 120 重量份数的去离子水充分混合,得到浆液。

[0317] (负极单位重量电容的测量)

[0318] 在 18 μm 厚的铜箔表面上涂覆负极的硬质碳浆液并干燥,然后压紧以形成硬质碳负极。浆液的固体量约为 7mg/cm²。将负极切成四个 1.5 × 2.0cm² 大小的电极,得到负极样品。1.5 × 2.0cm² 大小、200 μm 厚的金属锂层层叠在一起,并用 50 μm 厚的聚乙烯无纺织物层插入其间作为隔板,从而组装样品电池单元。用金属锂层作为参比电极。用 LiPF₆ 溶于碳酸丙烯酯形成的 1mol/l 的溶液作为电解质溶液。

[0319] 负极在 1mA 的充电电流下充电到每单位重量负极活性材料 500mAh/g 的锂离子,然后在 1mA 下放电直到电压为 1.5V。负极单位重量的电容是 9865F/g,这是从放电时间推算出来的,所述的时间即放电开始后 1 分钟,负极的电极电位改变达 0.2V 所需要的时间。

[0320] (负极 6 的制造方法)

[0321] 用喷涂法把非水性碳基导电涂料 (Acheson (日本) Limited 生产 :EB-815) 涂覆在

35 μm 厚 (50% 的孔隙率) 的铜网 (Nippon Metal Industry Co., Ltd. 生产) 的两面上, 然后干燥以得到具有导电层的负极用电极基板。负极所用的硬质碳浆液用模涂法涂覆在负极电极基板的两面上, 得到负极活性材料层, 一面上负极活性材料层的厚度是 57.5 μm 。干燥并压紧后, 得到总厚度为 160 μm 负极 6。

[0322] (制备电池单元)

[0323] 用与第一实例相同的方式组装两块薄膜型电容器电池单元, 但是使用厚 160 μm 的负极 6 和第一实例中的厚 330 μm 的正极 1。当电池单元厚度为 10mm 时, 正负极的数量均是 17。因为 17 个电极层叠, 所以使用压到 80 μm 厚的不锈钢网上的金属锂箔 (215 μm , 5.0 \times 7.0 cm²) 作为金属锂, 并且放在电极 - 叠层单元的上表面和下表面以面向负极。此外, 正极活性材料的重量比负极活性材料的重量大 1.65 倍。

[0324] (电池单元特性评价)

[0325] 在暴露于室温 14 天后, 分解两块电池单元中的一块。从金属锂完全迁移的事实判断, 对锂离子预充电以使单位重量负极活性材料获得 9850F/g 以上的电容。负极活性材料单位重量电容与正极活性材料单位重量电容的比为 109.7。

[0326] 此外, 剩余电池单元用恒定电流 - 恒定电压充电, 其中电池单元在 4000mA 的恒定电流下充电, 直到电池单元电压为 3.3V, 然后在连续供给的 3.3V 恒定电压下充电 1 小时。然后, 电池单元在 200mA 的恒定电流下放电, 直到电池单元电压为 1.6V。表 5 示出电池单元在重复 3.3V 到 1.6V 的循环后, 第三次放电时电池单元的容量和能量密度。

[0327] 表 5

[0328]

	电池单元厚 度 (mm)	内部电阻 ($\text{m}\Omega$)	电池单元容 量 (mAh)	能量密度 (Wh/l)
第四实例	10.2	3.88	495.3	22.9

[0329] [第五实例]

[0330] (正极所用的中孔碳浆液的制造方法)

[0331] 将 100 重量份数的平均粒径为 20 μm 的粒状酚醛树脂 (KaneboLtd. 生产的 BELLPEARL R800) 与氯化钴水溶液混合, 将其浓度调整为含有指定量的钴, 然后在空气中干燥 24 小时。在氮气环境下, 将干燥样品在电炉中以 50°C / h 的升温速度加热到 1000°C, 然后保温 5 小时。然后将样品冷却, 制成碳化样品, 其中添加 5 重量份数的钴。依次用稀硝酸、去离子水和蒸馏水洗涤样品以除去残余的钴。然后, 样品在 115°C 下干燥 3 小时, 再用球磨机研磨, 形成平均粒径为 7 μm 的中孔碳粉末。

[0332] 将 92 重量份数的中孔碳粉末、4 重量份数的乙炔黑、4 重量份数的 SBR、3.2 重量份数的羧甲基纤维素和 150 重量份数的去离子水充分混合, 得到正极中孔碳浆液。

[0333] (正极单位重量电容的测量)

[0334] 在 20 μm 厚的涂覆有碳基导电材料的铝箔表面上涂覆正极浆液并干燥, 然后压紧以形成中孔碳正极, 其固体量约为 7mg/cm²。将正极切成三个 1.5 \times 2.0 cm² 大小的电极, 一个电极用作正极, 其他电极用作负极和参比电极。正负极层叠, 并用 50 μm 厚的纸质无纺织物层插入其间作为隔板, 从而组装电容器的样品电池单元。用三乙基甲基铵四氟化硼 (TEMA • BF₄) 溶于碳酸丙烯酯形成的 1mol/l 的溶液作为正极电解质溶液。

[0335] 电池单元在 10mA 的充电电流下进行充电, 直到电压为 2.5V, 然后在固定电压下充

电。充电 1 小时后,电池单元在 1mA 下放电,直到电压为 0V。从电压由 2.0V 降到 1.5V 的放电时间推算出电池单元单位重量的电容是 32F/g。此外,从参比电极和正极的电位差同样可推算出正极单位重量的电容是 132F/g。

[0336] (正极 6 的制造方法)

[0337] 用喷涂法把非水性碳基导电涂料 (Acheson(日本)Limited 生产 :EB-815) 涂覆在第一实例中使用的 35 μm 厚 (50% 的孔隙率) 的铝网 (Nippon Metal Industry Co., Ltd. 生产) 的两面上,然后干燥以得到具有导电层的正极所用的电极基板。将正极所用的中孔碳浆液涂覆在正极用电极基板的两面上,然后压紧,从而得到 330 μm 厚的正极 6。

[0338] (制备电池单元)

[0339] 用与第一实例相同的方式组装两块薄膜型电容器电池单元,但是使用厚 330 μm 的正极 6 和第一实例中的厚 157 μm 的负极 2。当电池单元厚度为 10mm 时,正负极的数量均是 17。因为 17 个电极层叠,所以使用压到 80 μm 厚的不锈钢网上的金属锂箔 (195 μm , 5.0 \times 7.0 cm^2) 作为金属锂,并且放在电极 - 叠层单元的上表面和下表面以面向负极。

[0340] (电池单元特性评价)

[0341] 在暴露于室温 14 天后,分解两块电池单元中的一块。从金属锂完全迁移的事实判断,对锂离子预充电以使单位重量负极活性材料获得 650F/g 以上的电容。负极活性材料单位重量电容与正极活性材料单位重量电容的比为 4.94。

[0342] 此外,剩余电池单元用恒定电流 - 恒定电压充电,其中电池单元在 4000mA 的恒定电流下充电,直到电池单元电压为 3.6V,然后在连续供给的 3.6V 恒定电压下充电 1 小时。然后,电池单元在 400mA 的恒定电流下放电,直到电池单元电压为 1.6V。表 6 示出电池单元在重复 3.6V 到 1.6V 的循环后,第三次放电时电池单元的容量和能量密度。

[0343] 表 6

[0344]

	电池单元厚度 (mm)	内部电阻 ($\text{m}\Omega$)	电池单元容量 (mAh)	能量密度 (Wh/l)
第五实例	10.1	4.53	564.9	26.2

[0345] 通过使用中孔碳作为正极活性材料,显著提高了能量密度。

[0346] [第六实例]

[0347] (负极所用 PAS 浆液的制造方法)

[0348] 为了得到浆液,将 95 重量份数的第一实例中所用的负极 PAS 和 5 重量份数的乙炔黑的混合物与一种溶液混合,该溶液是 10 重量份数的聚偏二氟乙烯粉末溶解在 120 重量份数的 N- 甲基吡咯烷酮中。

[0349] (负极单位重量电容的测量)

[0350] 在 18 μm 厚的铜箔上涂覆浆液并使其干燥,然后压紧以形成 PAS 负极。浆液的固体量约为 7mg/cm²。将负极切成 1.5 \times 2.0 cm^2 大小的电极,得到负极样品。切成的 1.5 \times 2.0 cm^2 大小、200 μm 厚的金属锂层进行层叠,并用 50 μm 厚的聚乙烯无纺织物层插入其间作为隔板,从而得到负极的样品电池单元。用金属锂层作为参比电极。用 LiPF₆ 溶于碳酸丙烯酯形成的 1mol/l 的溶液作为电解质溶液。

[0351] 用每单位重量负极活性材料 400mAh 的锂离子、在 1mA 的充电电流下对负极进行充电,然后在 1mA 下放电直到电压为 1.5V。负极单位重量的电容是 650F/g,这是从放电时间

推算出来的,该时间即放电开始后 1 分钟,负极的电位改变达 0.2V 所需要的时间。

[0352] (正极所用的活性碳浆液 2 的制造方法)

[0353] 为了得到浆液,将 95 重量份数的第一实例中使用的正活性碳粉末和 5 重量份数的乙炔黑的混合物与一种溶液混合,以重量计该溶液是 10 份的聚偏二氟乙烯粉末溶解在 150 份的 N- 甲基吡咯烷酮中。

[0354] (正极单位重量电容的测量)

[0355] 在 20 μm 厚的涂覆有碳基导电材料的铝箔表面上涂覆浆液并使其干燥,然后压紧以形成正极。浆液的固体量约为 7mg/cm^2 。将正极切成三个 $1.5 \times 2.0\text{ cm}^2$ 大小的电极,一个电极用作正极,其他电极用作负极和参比电极。正负极层叠,并用 50 μm 厚的纸质无纺织物层插入其间作为隔板,从而得到电容器的样品电池单元。用三乙基甲基铵四氟化硼 (TEMA • BF_4^-) 溶于碳酸丙烯酯形成的 1mol/l 的溶液作为正电解质溶液。

[0356] 电池单元在 10mA 的充电电流下进行充电,直到电压为 2.5V,然后在固定电压下充电。充电 1 小时后,电池单元在 1mA 下放电,直到电压为 0V。从电压由 2.0V 降到 1.5V 的放电时间推算出电池单元单位重量的电容是 21F/g。此外,从参比电极和正极的电位差同样可推算出正极单位重量的电容是 83F/g。

[0357] (负极 7 的制造方法)

[0358] 用喷涂法把水性碳基导电涂料 (Nippon Graphite Industries, Ltd. 生产 : Varniphite T702A) 涂覆在 35 μm 厚 (50% 的孔隙率) 的铜网 (Nippon Metal Industry Co., Ltd. 生产) 的两面上,然后干燥以得到具有导电层的负极所用的电极基板。电极基板的总厚度是 45 μm ,几乎所有的通孔都被导电材料闭塞,由此闭塞率达到 98%。负极所用的浆液涂覆在负极用电极基板的两面上,然后压紧,得到总厚 160 μm 的负极 7。

[0359] (正极 7 的制造方法)

[0360] 用喷涂法把水性碳基导电涂料 (Nippon Graphite Industries, Ltd. 生产 : Varniphite T702A) 涂覆在 35 μm 厚 (50% 的孔隙率) 的铝网 (Nippon Metal Industry Co., Ltd. 生产) 的两面上,然后干燥以得到具有导电层的正极所用的电极基板。电极基板的总厚度是 45 μm ,几乎所有的通孔都被导电材料闭塞,由此闭塞率为 98%。将上述正极所用的浆液涂覆在正极的电极基板的两面上,然后压紧,从而得到 330 μm 厚的正极 7。

[0361] (制备电池单元)

[0362] 用与第一实例相同的方式组装两块薄膜型电容器电池单元,但是使用厚 330 μm 的正极 7 和厚 160 μm 的负极 7。当电池单元厚度为 10mm 时,正负极的数量均是 17。因为 17 个电极层叠,所以使用压到 80 μm 厚的不锈钢网上的金属锂箔 ($175\text{ }\mu\text{m}, 5.0 \times 7.0\text{cm}^2$) 作为金属锂,并且放在电极 - 叠层单元的上表面和下表面以面向负极。此外,正极活性材料的重量比负极活性材料的重量大 1.96 倍。

[0363] (电池单元特性评价)

[0364] 在暴露于室温 14 天后,分解两块电池单元中的一块。从金属锂完全迁移的事实判断,对锂离子预充电以使单位重量负极活性材料获得 650F/g 以上的电容。负极活性材料单位重量电容与正极活性材料单位重量电容的比为 7.83。

[0365] 此外,剩余电池单元用恒定电流 - 恒定电压充电,其中电池单元在 4000mA 的恒定电流下充电,直到电池单元电压为 3.6V,然后在连续供给的 3.6V 恒定电压下充电 1 小时。

然后,电池单元在 400mA 的恒定电流下放电,直到电池单元电压为 1.6V。表 7 示出电池单元在重复 3.6V 到 1.6V 的循环后,第三次放电时电池单元的容量和能量密度。

[0366] 表 7

[0367]

	电池单元厚 度 (mm)	内部电阻 (mΩ)	电池单元容 量 (mAh)	能量密度 (Wh/l)
第六实例	10.1	4.37	405.2	18.9

[0368] 虽然,即使本实例将水性粘合剂用作电极基板的导电层,非水性粘合剂用作电极活性材料层,仍可以得到与第一实例一样具有高能量密度的有机电解质电容器,但是测量后电池单元中产生少量气体,这是因为难以从正极的活性碳中彻底除去溶剂 NMP。此外,由于上述原因,正极电容降低,因此能量密度略低于第一实例的能量密度。

[0369] 为了从高比表面积的电极例如活性碳中彻底除去 NMP,电池单元必须在高温和真空条件下干燥很长时间,因此使电池单元的产能下降、环境适应性变差,所以优选将水性粘合剂用作电极活性材料层。

[0370] 此外,关于电极活性材料层的涂料,当将水性粘合剂用作电极基板的导电层、非水性粘合剂用作电极活性材料层时,因为电极浆液和导电层之间过高的吸引力,所以浆液易从集电体的通孔漏出。此外,因为电极活性材料层和导电层之间存在粘着性的问题,所以本发明最优先使用非水性粘合剂作为导电层,用水性粘合剂作为电极活性材料层。

[0371] [第七实例]

[0372] (正极所用 PAS 浆液的制造方法)

[0373] 将一种水溶液注入 100mm×100mm×2mm 容积的模具中,该水溶液中水溶性甲阶酚醛树脂(浓度约为 60%) / 氯化锌 / 水以 10/25/4 的重量比混合,为了防止水分蒸发,把玻璃板放在模具上,然后把溶液在 100℃ 加热 1 小时使之硬化。

[0374] 在电炉中,以 40℃ / h 的升温速度将酚醛树脂在氮气流下加热到 600℃。然后,依次用稀盐酸和水洗涤热处理的酚醛树脂,再干燥以得到片状 PAS。用球磨机研磨 PAS,形成平均粒径为 7 μ m 的 PAS 粉末。此粉末的 BET 比表面积为 1900m²/g,经元素分析,H/C 为 0.21。

[0375] 按重量计,将 92 份的上述 PAS 粉末、4 份的乙炔黑、4 份的 SBR、1 份的羧甲基纤维素和 150 份的去离子水充分混合,得到浆液。

[0376] (正极单位重量电容的测量)

[0377] 在 20 μ m 厚的涂覆有碳基导电材料的铝箔上涂覆浆液并使其干燥,然后压紧以形成正极,浆液的固体量约为 7mg/cm²。将正极切成三个 1.5×2.0cm² 大小的电极,一个电极用作正极,其他电极用作负极和参比电极。正负极层叠,并用 50 μ m 厚的纸质无纺织物层插入其间作为隔板,从而得到一个电容器的样品电池单元。用三乙基甲基铵四氟化硼(TEMA • BF₄) 溶于碳酸丙烯酯形成的 1mol/l 的溶液作为正极电解质溶液。

[0378] 电池单元在 10mA 的充电电流下进行充电,直到电压为 2.5V,然后在固定电压下充电。充电 1 小时后,电池单元在 1mA 下放电,直到电压为 0V。从电压由 2.0V 降到 1.5V 的放电时间推算出电池单元单位重量的电容是 23F/g。此外,从参比电极和正极的电位差同样可推算出正极单位重量的电容是 91F/g。

[0379] (正极 8 的制造方法)

[0380] 用喷涂法把非水性碳基导电涂料(Acheson(日本)Limited 生产:EB-815) 涂覆在

35 μm 厚 (50% 的孔隙率) 的铝网 (Nippon Metal Industry Co., Ltd. 生产) 的两面上, 然后干燥以得到具有导电层的正极所用的电极基板。电极基板的总厚度是 45 μm , 几乎所有的通孔都被导电材料闭塞, 由此闭塞率为 98%。用与第一实例相同的方法, 将正极所用的上述浆液涂覆在正极的电极基板的两面上, 然后压紧, 从而得到 330 μm 厚的正极 8。

[0381] (制备电池单元)

[0382] 用与第一实例相同的方式组装两块薄膜型电容器电池单元, 但是使用厚 330 μm 的正极 8 和第一实例中使用的厚 157 μm 的负极 2。当电池单元厚度为 10mm 时, 正负极的数量均是 17。因为 17 个电极层叠, 所以使用压到 80 μm 厚的不锈钢网上的金属锂箔 (195 μm , 5.0 \times 7.0 cm²) 作为金属锂, 并且放在电极 - 叠层单元的上表面和下表面以面向负极。此外, 正极活性材料的重量比负极活性材料的重量大 1.65 倍。

[0383] (电池单元特性评价)

[0384] 在暴露于室温 14 天后, 分解两块电池单元中的一块。从金属锂完全迁移的事实判断, 对锂离子预充电以使单位重量负极活性材料获得 650F/g 以上的电容。负极活性材料单位重量电容与正极活性材料单位重量电容的比为 7.16。

[0385] 此外, 剩余电池单元用恒定电流 - 恒定电压充电, 其中电池单元在 4000mA 的恒定电流下充电, 直到电池单元电压为 3.6V, 然后在连续供给的 3.6V 恒定电压下充电 1 小时。然后, 电池单元在 400mA 的恒定电流下放电, 直到电池单元电压为 1.6V。表 8 示出电池单元在重复 3.6V 到 1.6V 的循环后, 第三次放电时电池单元的容量和能量密度。

[0386] 即使是使用 PAS 作为正极活性材料, 也能得到具有高能量密度的有机电解质电容器。

[0387] 表 8

[0388]

	电池单元厚度 (mm)	内部电阻 ($\text{m}\Omega$)	电池单元容量 (mAh)	能量密度 (Wh/1)
第七实例	10.1	4.59	422.2	19.7

[0389] [第八实例]

[0390] (正极 9 ~ 11 的制造方法)

[0391] 用喷涂法把非水性碳基导电涂料 (Acheson (日本) Limited 生产 :EB-815) 涂覆在 35 μm 厚 (50% 的孔隙率) 的铝网 (Nippon Metal Industry Co., Ltd. 生产) 的两面上, 然后干燥以得到具有导电层的正极所用的电极基板。电极基板的总厚度是 45 μm , 几乎所有的通孔都被导电材料闭塞, 由此闭塞率为 98%。用模涂法将第一实例使用的正极浆液涂覆在正极集电体的两面上, 从而在各面上形成 90 μm 、142.5 μm 和 170 μm 厚的正极活性材料层, 然后压紧, 得到 225 μm 、330 μm 和 385 μm 厚的正极 9、10 和 11。即, 正极 10 是与第一实例中的正极 1 相同的电极。

[0392] (制备电池单元)

[0393] 用与第一实例相同的方式为各个正极 9 ~ 11 组装两块薄膜型电容器电池单元, 但是使用第一实例中的厚 157 μm 的负极 2 和 225 μm 、330 μm 和 385 μm 厚的正极 9、10 和 11。当电池单元厚度为 10mm 时, 正极 9 的总数是 21、正极 10 的总数是 17、正极 11 的总数是 15。此外, 在使用正极 9 的电池单元中, 正极活性材料的重量比负极活性材料的重量大 1.04 倍; 在使用正极 10 的电池单元中, 正极活性材料的重量比负极活性材料的重量大 1.65 倍;

在使用正极 11 的电池单元中, 正极活性材料的重量比负极活性材料的重量大 1.97 倍。分别使用压到 $80 \mu\text{m}$ 厚的不锈钢网上的金属锂箔 ($240 \mu\text{m}, 5.0 \times 7.0 \text{cm}^2$)、金属锂箔 ($195 \mu\text{m}, 5.0 \times 7.0 \text{cm}^2$) 和金属锂箔 ($170 \mu\text{m}, 5.0 \times 7.0 \text{cm}^2$) 作为使用正极 9、10 和 11 的电池单元的金属锂, 并且放在电极 - 叠层单元的上表面和下表面以面向负极。

[0394] (电池单元特性评价)

[0395] 在暴露于室温 14 天后, 分解各电池单元的两块电池单元中的一块。从金属锂完全迁移的事实判断, 对锂离子预充电以使单位重量负极活性材料获得 650F/g 以上的电容。负极活性材料单位重量电容与正极活性材料单位重量电容的比为 7.41。

[0396] 此外, 剩余电池单元用恒定电流 - 恒定电压充电, 其中电池单元在 4000mA 的恒定电流下充电, 直到电池单元电压为 3.6V , 然后在连续供给的 3.6V 恒定电压下充电 1 小时。然后, 电池单元在 400mA 的恒定电流下放电, 直到电池单元电压为 1.6V 。表 9 示出电池单元在重复 3.6V 到 1.6V 的循环后第三次放电时, 电池单元的容量和能量密度。

[0397] 表 9

[0398]

第八实例	电池单元厚度 (mm)	内部电阻 (mΩ)	电池单元容量 (mAh)	能量密度 (Wh/l)
正极 9	10.0	3.69	368.4	17.8
正极 10	10.1	4.57	409.3	19.1
正极 11	9.9	5.14	365.5	17.5

[0399] 电池单元容量主要取决于电极活性材料层、集电体及隔板之间的厚度比。即, 电极活性材料层的比例越高, 电池单元容量越大。但是如果为了提高电极活性材料层的比例, 而使电极活性材料层的厚度提高的太多, 则会使电阻增大, 这样就不能得到较高的容量。电池的性能或使用方法会影响容量。

[0400] 在根据本发明方式的有机电解质电容器中, 虽然在第八实例中, 预期正极 11 表现出高于正极 10 的能量密度, 而正极 10 表现出高于正极 9 的能量密度, 但当在实际测量中, 正极 10 却表现出最高的能量密度。即, 当正极厚达 $385 \mu\text{m}$ 时不能得到满意的电容, 与此相反, 当正极厚度为 $225 \mu\text{m}$ 时能得到满意的电容和较低的内部电阻。

[0401] [第九实例]

[0402] (形成正极集电体的导电层)

[0403] 用喷涂法把非水性碳基导电涂料 (Acheson (日本) Limited 生产 :EB-815) 涂覆在 $35 \mu\text{m}$ 厚 (50% 的孔隙率) 的铝网 (Nippon Metal Industry Co., Ltd. 生产) 的两面上, 然后干燥以得到具有导电层的正极所用的电极基板。通过在四种不同的条件下进行上述操作来控制通孔的闭塞状态, 由此形成 50%、70%、85% 和 95% 的闭塞率 (电极基板的厚度包括导电层的厚度, 在所有方案中都是 $45 \mu\text{m}$)。

[0404] (正极 12 ~ 15 的制造方法)

[0405] 用直接点涂法把第一实例中使用的正极浆液涂覆在正极用四种电极基板上, 直到干燥后电极活性材料层的厚度达 $150 \mu\text{m}$ 。以 95% 的闭塞率涂覆电极基板很容易, 也可以以 85% 的闭塞率涂覆电极基板, 只是此时稍微有点漏水。但是, 在电极基板的闭塞率为 50% 及 70% 时, 浆液会从通孔漏出并停留在涂点的开口部分中, 于是正极集电体破裂。在上述涂覆之后, 也用直接点涂法, 以闭塞率为 85% 及 95% 涂覆电极基板的背面, 干燥并压紧以得到 $330 \mu\text{m}$ 厚的正极。

[0406] 另一方面,用模涂法,以闭塞率为 50% 及 70% 涂覆正极集电体的正极电极基板的两面,从而在两面上都形成电极活性材料层,压紧后就得到 $330 \mu\text{m}$ 厚的活性碳正极。使用 50% 闭塞率的集电体的正极成为正极 12, 使用 70% 闭塞率的集电体的正极成为正极 13, 使用 85% 闭塞率的集电体的正极成为正极 14, 而使用 95% 闭塞率的集电体的正极成为正极 15。

[0407] (制备电池单元)

[0408] 用与第一实例相同的方式为各个正极 12 ~ 15 组装两块薄膜型电容器电池单元,但是使用厚 $330 \mu\text{m}$ 的活性碳正极 12 ~ 15 和第一实例中使用的 $150 \mu\text{m}$ 厚的负极 1。当电池单元厚度为 10mm 时,正负极的数量均是 17。此外,因为 17 个电极层叠,所以在所有方案中使用压到 $80 \mu\text{m}$ 厚的不锈钢网上的金属锂箔 ($195 \mu\text{m}, 5.0 \times 7.0 \text{cm}^2$) 作为金属锂,并且放在电极 - 叠层单元的上表面和下表面以面向负极。

[0409] (电池单元特性评价)

[0410] 在暴露于室温 14 天后,分解两块电池单元中的一块。从金属锂完全迁移的事实判断,对锂离子预充电以使单位重量负极活性材料获得 650F/g 以上的电容。负极活性材料单位重量电容与正极活性材料单位重量电容的比为 7.41。

[0411] 此外,剩余电池单元用恒定电流 - 恒定电压充电,其中电池单元在 4000mA 的恒定电流下充电,直到电池单元电压为 3.6V,然后在连续供给的 3.6V 恒定电压下充电 1 小时。然后,电池单元在 400mA 的恒定电流下放电,直到电池单元电压为 1.6V。表 10 示出电池单元在重复 3.6V 到 1.6V 的循环后第三次放电时,电池单元的容量和能量密度。

[0412] 表 10

[0413]

第九实例	电池单元厚度 (mm)	内部电阻 (mΩ)	电池单元容量 (mAh)	能量密度 (Wh/l)
正极12	10.0	4.83	406.2	19.1
正极13	10.1	4.72	404.6	19.0
正极14	9.9	4.56	410.5	19.4
正极15	9.9	4.45	411.2	19.5

[0414] 即使是使用相同的活性材料浆液，集电体具有 80% 或更低的闭塞率时，涂覆方法也受集电体限制。例如，当两面都用模涂法涂覆时，例如正极 9 和 10 的涂覆时，必须施加在垂直卷起的集电体上。若必须卷起集电体，则干燥器必须垂直安装，由于具有通孔的集电体强度较低，当干燥面积很长时，电极会因为自重而破裂。因此，干燥区必须短，涂覆速度必须降低，因此会降低产能。此外，涂覆精确度也降低，这样也会降低产能。

[0415] 另一方面，当电极具有 80% 以上的闭塞率，例如正极 11 和 12，几乎没有浆液从背

面漏出,因此可以用直接点涂法或模涂法一面接一面地涂覆电极。结果,电极的涂覆速度、产能和精确度都很高。第九实例表明:一面接一面涂覆的正极 11 和 12,其内部电阻略低于两面同时涂覆的正极 9 和 10 的内部电阻。因此为了提高电极的产能和性能,优选用导电材料闭塞通孔的闭塞率大于 80%,更优选为 90%以上。

[0416] [第十实例]

[0417] (负极 8 ~ 12 的制造方法)

[0418] 用喷涂法把非水性碳基导电涂料 (Acheson(日本)Limited 生产 :EB-815) 涂覆在第一实例中使用的 25 μm 厚 (具有 50% 的孔隙率) 的铜网 (Nippon Metal Industry Co., Ltd. 生产) 的两面上,然后干燥以得到具有导电层的负极用电极基板。电极基板的总厚度为 35 μm ,几乎所有的通孔都被导电材料闭塞,因此闭塞率为 98%。第一实例中使用的负极集电体浆液用模涂法涂覆在负极集电体的两面上,在各面上形成厚度为 25 μm 、35 μm 、55 μm 、80 μm 和 120 μm 的负极活性材料层,然后压紧,从而得到厚度分别为 85 μm 、105 μm 、145 μm 、195 μm 和 275 μm 的负极 8、9、10、11 和 12。

[0419] (制备电池单元)

[0420] 用与第一实例相同的方式为各个负极 8 ~ 12 组装两块薄膜型电容器电池单元,但是使用第八实例的厚 225 μm 的正极 9 和 85 μm 、105 μm 、145 μm 、195 μm 和 275 μm 厚的负极 8、9、10、11 和 12。当电池单元厚度为 10mm 时,使用负极 8 的电池单元,正负极的数量均是 26;使用负极 9 的电池单元,正负极的数量均是 24;使用负极 10 的电池单元,正负极的数量均是 21;使用负极 11 的电池单元,正负极的数量均是 19;使用负极 12 的电池单元,正负极的数量均是 16。

[0421] 此外,在使用负极 8 的电池单元中,正极活性材料的重量比负极活性材料的重量大 2.40 倍;在使用负极 9 的电池单元中,正极活性材料的重量比负极活性材料的重量大 1.71 倍;在使用负极 10 的电池单元中,正极活性材料的重量比负极活性材料的重量大 1.09 倍;在使用负极 11 的电池单元中,正极活性材料的重量比负极活性材料的重量大 0.75 倍;在使用负极 12 的电池单元中,正极活性材料的重量比负极活性材料的重量大 0.05 倍。分别使用压到 80 μm 厚的不锈钢网上的金属锂箔 (130 μm , 5.0 \times 7.0 cm^2)、金属锂箔 (165 μm , 5.0 \times 7.0 cm^2)、金属锂箔 (230 μm , 5.0 \times 7.0 cm^2)、金属锂箔 (300 μm , 5.0 \times 7.0 cm^2) 和金属锂箔 (380 μm , 5.0 \times 7.0 cm^2) 作为使用负极 8、9、10、11 和 12 的电池单元的金属锂,并且放在电极 - 叠层单元的上表面和下表面以面向负极。

[0422] (电池单元特性评价)

[0423] 在暴露于室温 14 天后,分解两块电池单元中的一块。从金属锂完全迁移的事实判断,对锂离子预充电以使单位重量负极活性材料获得 650F/g 以上的电容。负极活性材料单位重量电容与正极活性材料单位重量电容的比为 7.41。

[0424] 此外,剩余电池单元用恒定电流 - 恒定电压充电,其中电池单元在 4000mA 的恒定电流下充电,直到电池单元电压为 3.6V,然后在连续供给的 3.6V 恒定电压下充电 1 小时。然后,电池单元在 400mA 的恒定电流下放电,直到电池单元电压为 1.6V。表 11 示出电池单元在重复 3.6V 到 1.6V 的循环后第三次放电时,电池单元的容量和能量密度。

[0425] 表 11

[0426]

第十实例	电池单元厚度 (mm)	内部电阻 (mΩ)	电池单元容量 (mAh)	能量密度 (Wh/l)
负极 8	10.2	3.02	388.3	17.9
负极 9	10.0	3.28	386.8	18.1
负极 10	9.9	3.66	365.5	17.5
负极 11	10.2	4.11	344.8	16.0
负极 12	10.1	4.82	298.9	13.7

[0427] 与在第八实例中正极活性材料层厚度对比的特征相似,第十实例中负极厚度对比的结果证明:容量与电极活性材料层厚度不成比例,并在根据本发明方式的有机电解质电容器中,在特定厚度表现出容量最大值。虽然即使在负极活性材料层很厚的时候,有机电解质电容器也表现出比普通双电荷层电容器更高的能量密度,但是在单面上,负极活性材料层的厚度优选小于 100 μm,更优选小于 80 μm。此外,优选正极活性材料层的重量大于负极活性材料层的重量。

[0428] [第十一实例]

[0429] (制备样品电池单元)

[0430] 用与第五实例相同的方式组装两块薄膜型电容器电池单元,但是使用 LiBF_4 溶于碳酸丙烯酯形成的 1mol/l 的溶液作为电解质溶液。使用正极 6(总厚度:330 μm) 和负极 2(总厚度:157 μm)。

[0431] 当电池单元厚度为 10mm 时,正负极的数量均是 17。此外,因为 17 个电极为层叠的,所以使用压到 80 μm 厚的不锈钢网上的金属锂箔(195 μm , $5.0 \times 7.0\text{cm}^2$)作为金属锂,并且放在电极 - 叠层单元的上表面和下表面以面向负极。

[0432] (电池单元特性评价)

[0433] 在暴露于室温 14 天后,分解两块电池单元中的一块。从金属锂完全迁移的事实判断,对锂离子预充电以使单位重量负极活性材料获得 650F/g 以上的电容。负极活性材料单位重量电容与正极活性材料单位重量电容的比为 4.94。

[0434] 此外,剩余电池单元用恒定电流 - 恒定电压充电,其中电池单元在 4000mA 的恒定电流下充电,直到电池单元电压为 3.6V,然后在连续供给的 3.6V 恒定电压下充电 1 小时。然后,电池单元在 400mA 的恒定电流下放电,直到电池单元电压为 1.6V。表 12 示出电池单元在重复 3.6V 到 1.6V 的循环后第三次放电时,电池单元的容量和能量密度。

[0435] 当使用 LiBF_4 作为氯化锂盐、使用碳酸丙烯酯作为非质子有机溶剂时,虽然内部电阻略有增加,但获得较高的能量密度。

[0436] 表 12

[0437]

	电池单元厚度 (mm)	内部电阻 ($\text{m}\Omega$)	电池单元容量 (mAh)	能量密度 (Wh/1)
第十一实例	10.1	6.65	553.2	25.8

[0438] [第十二实例]

[0439] (用蚀刻法制造负极集电体的方法)

[0440] 用凹版印刷法将非水性导电涂料(粘合剂:聚酰胺 - 酰亚胺)印在 14 μm 厚的铜箔(Nippon Foil MFG Co., Ltd 生产)的表面上(前表面)并干燥,从而形成 5 μm 厚的导电层。此外,用凹版印刷法将非水性导电涂料(粘合剂:聚酰胺 - 酰亚胺)印在铜箔的另一面上(背面)并干燥,从而形成 5 μm 厚的具有许多通孔的导电层。通孔直径是 0.5mm ϕ ,且通孔占铜箔的 40%。

[0441] 铜箔中通过背面的导电层通孔暴露出来的部分用蚀刻法溶解,从而得到具有通孔的负极所用的电极基板。在此方案中,用导电层在前表面上闭塞铜箔的通孔,且闭塞率为 100%。

[0442] (用蚀刻法制造正极集电体的方法)

[0443] 用凹版印刷法将非水性导电涂料(粘合剂:聚酰胺 - 酰亚胺)印在 30 μm 厚的铝箔(Nippon Foil MFG Co., Ltd 生产)的表面上(前表面)并干燥,从而形成 5 μm 厚的导电层。此外,用凹版印刷法将非水性导电涂料(粘合剂:聚酰胺 - 酰亚胺)印在铝箔的另一面上(背面)并干燥,从而形成 5 μm 厚的具有许多通孔的导电层。通孔直径是 0.4mm ϕ ,且通孔占铝箔的 25%。

[0444] 铝箔中通过背面的导电层通孔暴露出来的部分用蚀刻法溶解,从而得到具有通孔

的正极所用的电极基板。在此方案中,用导电层在前表面上闭塞铝箔的通孔,且闭塞率为100%。

[0445] (负极 13 的制造方法)

[0446] 为了在基板各面上形成 $57.5 \mu m$ 厚的负极活性材料层,用直接点涂法将第一实例中使用的负极浆液涂覆在负极所用电极基板 ($24 \mu m$ 厚) 的两面上并干燥。于是在压紧后,就得到了 $139 \mu m$ 厚的负极 13。

[0447] (正极 16 的制造方法)

[0448] 为了在基板各面上形成 $142.5 \mu m$ 厚的正极活性材料层,用直接点涂法将第一实例中使用的正极浆液涂覆在正极所用电极基板 ($40 \mu m$ 厚) 的两面上并干燥。于是在压紧后,就得到了 $325 \mu m$ 厚的正极 16。

[0449] (制备电池单元)

[0450] 将电极切成 $7.0 \times 800 cm^2$ 大小的带状电极。宽 $10mm$ 、长 $50mm$ 、厚 $0.2mm$ 且在密封部分已经具有密封薄膜的正极铝端子和宽 $10mm$ 、长 $50mm$ 、厚 $0.2mm$ 且在密封部分已经具有密封薄膜的负极铜端子分别熔接到置于彼此相对侧的正负极集电体的连结端子熔接部分。 $25 \mu m$ 厚的纤维素 / 人造丝混合无纺织物作为隔板,并且如图 15 所示,以椭圆形卷绕电极,于是得到卷绕电极。

[0451] 使用压到 $80 \mu m$ 厚的不锈钢网上的金属锂箔 ($180 \mu m, 5.0 \times 7.0 cm^2$) 作为金属锂,并且放在电极卷绕体的上表面和下表面。锂压在不锈钢网上,不锈钢网熔接到铜质负极端子。

[0452] 将卷绕电极安装在两块拉伸到 $5mm$ 长 (具有总计为 $10mm$ 的空间) 的外部薄膜内。当带有端子的两边以及外部叠层薄膜的另一边热粘合之后,在真空下向电容器中注入 $1mol/l$ 的 $LiPF_6$ 溶液作为电解质溶液, $LiPF_6$ 溶解在碳酸乙烯酯、碳酸二乙基酯和碳酸丙烯酯以 $3 : 4 : 1$ 的重量比混合而成的混合溶剂中,然后在减低的压力下热粘合剩余的边,从而在真空下密封。从而,组装成两个薄膜型电容器电池单元。

[0453] (电池单元特性评价)

[0454] 在暴露于室温 14 天后,分解两块电池单元中的一块。从金属锂完全迁移的事实判断,对锂离子预充电以使单位重量负极活性材料获得 $650F/g$ 以上的电容。负极活性材料单位重量电容与正极活性材料单位重量电容的比为 7.41。

[0455] 此外,剩余电池单元用恒定电流 - 恒定电压充电,其中电池单元在 $4000mA$ 的恒定电流下充电,直到电池单元电压为 $3.6V$,然后在连续供给的 $3.6V$ 恒定电压下充电 1 小时。然后,电池单元在 $400mA$ 的恒定电流下放电,直到电池单元电压为 $1.6V$ 。表 13 示出电池单元在重复 $3.6V$ 到 $1.6V$ 的循环后第三次放电时,电池单元的容量和能量密度。

[0456] 表 13

[0457]

	电池单元厚度 (mm)	内部电阻 ($m\Omega$)	电池单元容量 (mAh)	能量密度 (Wh/1)
第十二实例	10.1	4.82	386.2	19.7

[0458] 同层状结构一样,即使是在本发明第二实施例的卷型结构中也能获得高能量密度。

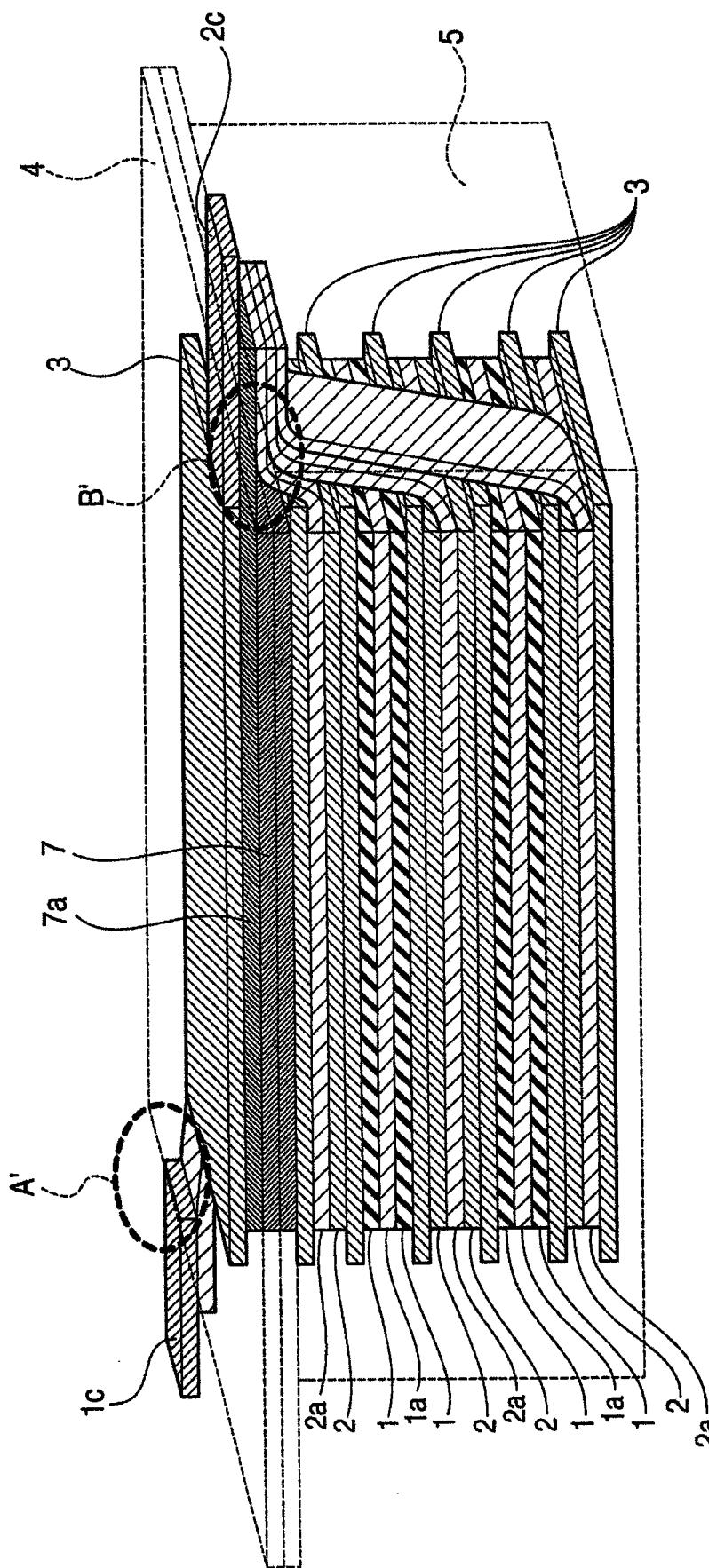
[0459] [发明效果]

[0460] 如上所述,根据本发明方式的有机电解质电容器是包括正极、负极和电解质的有机电解质电容器,电解质能够传导锂离子,其中,正极含有能够可逆地承载锂离子及 / 或阴离子的物质作为正极活性材料,负极含有能够可逆地承载锂离子的物质作为负极活性材料,并且正极和负极在电极基板上包括正极活性材料层和负极活性材料层,电极基板具有导电层,导电层由导电材料在集电体上构成,集电体具有贯穿前后表面的通孔。在根据本发明方式的有机电解质电容器中,具有通孔的集电体做得很薄,导电层和活性材料层做得又薄又有强度,由此能保持高能量密度并能获得高功率。

[0461] 此外,如果在无孔金属箔上形成导电层,并且用蚀刻法在金属箔上形成通孔以得到集电体,会有助于集电体厚度减小。此外,当 80% 以上的正负极的通孔被导电材料闭塞,则导电层或活性材料层会高度粘合,而且有机电解质电容器会具有较低的内部电阻、高可靠性和高性能。此外,通过使用导电层粘合剂和活性材料粘合剂层的特定组合以及正极活性材料和负极活性材料的特定组合,能增强上述效果。

[0462] [工业适用性]

[0463] 根据本发明方式的有机电解质电容器具有上述特征,作为电动车、混合式电动车、燃料电池单元车等的驱动用蓄电装置或辅助蓄电装置尤其有效。此外,有机电解质电容器可适用于摩托车、小型摩托车、电椅等的驱动蓄电装置或辅助蓄电装置。此外,电容器可适用于太阳或风力发电所产生的电能的蓄电装置,并可用来作为不间断供电系统、家用电器设备等的蓄电装置。



1

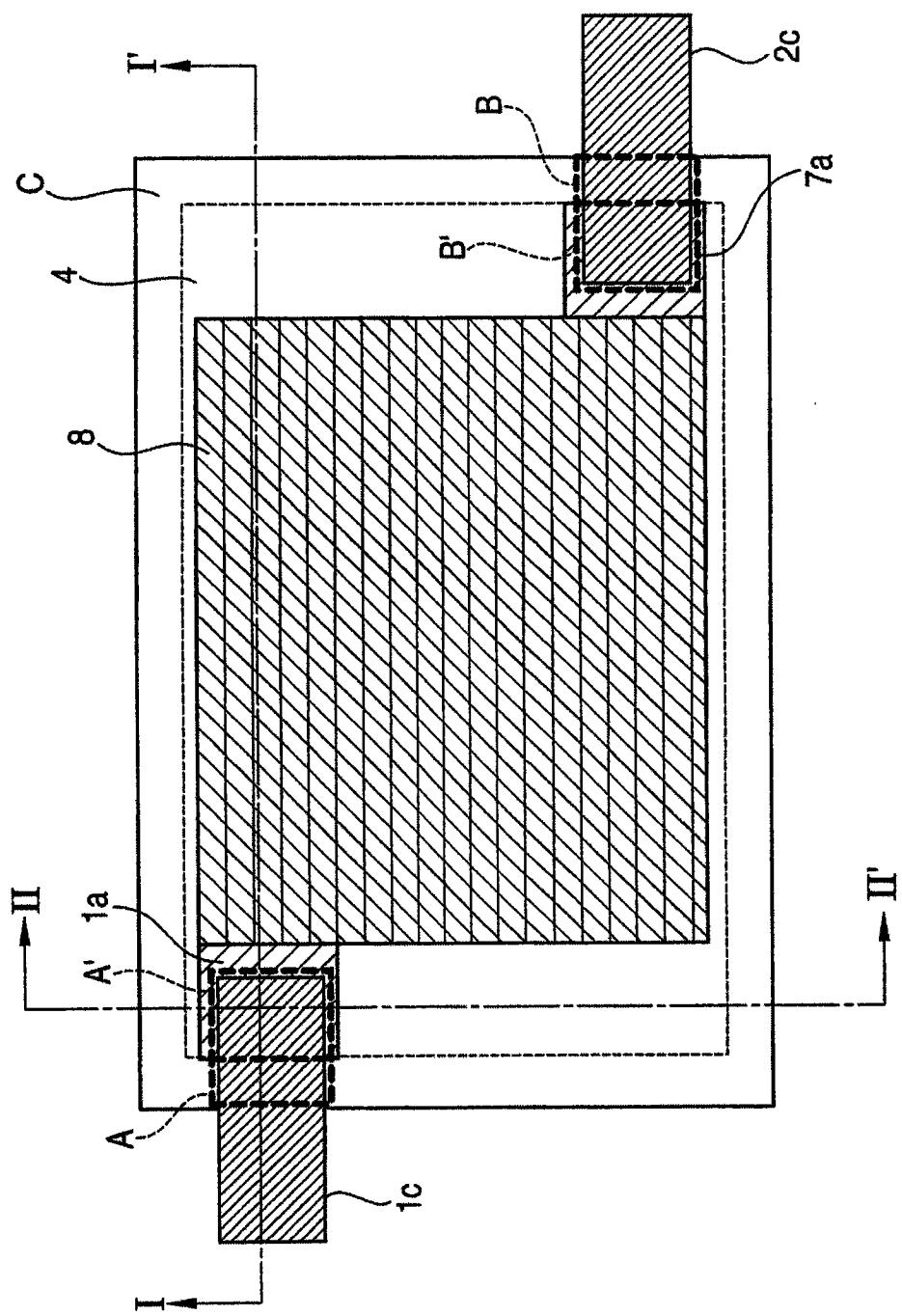


图 2

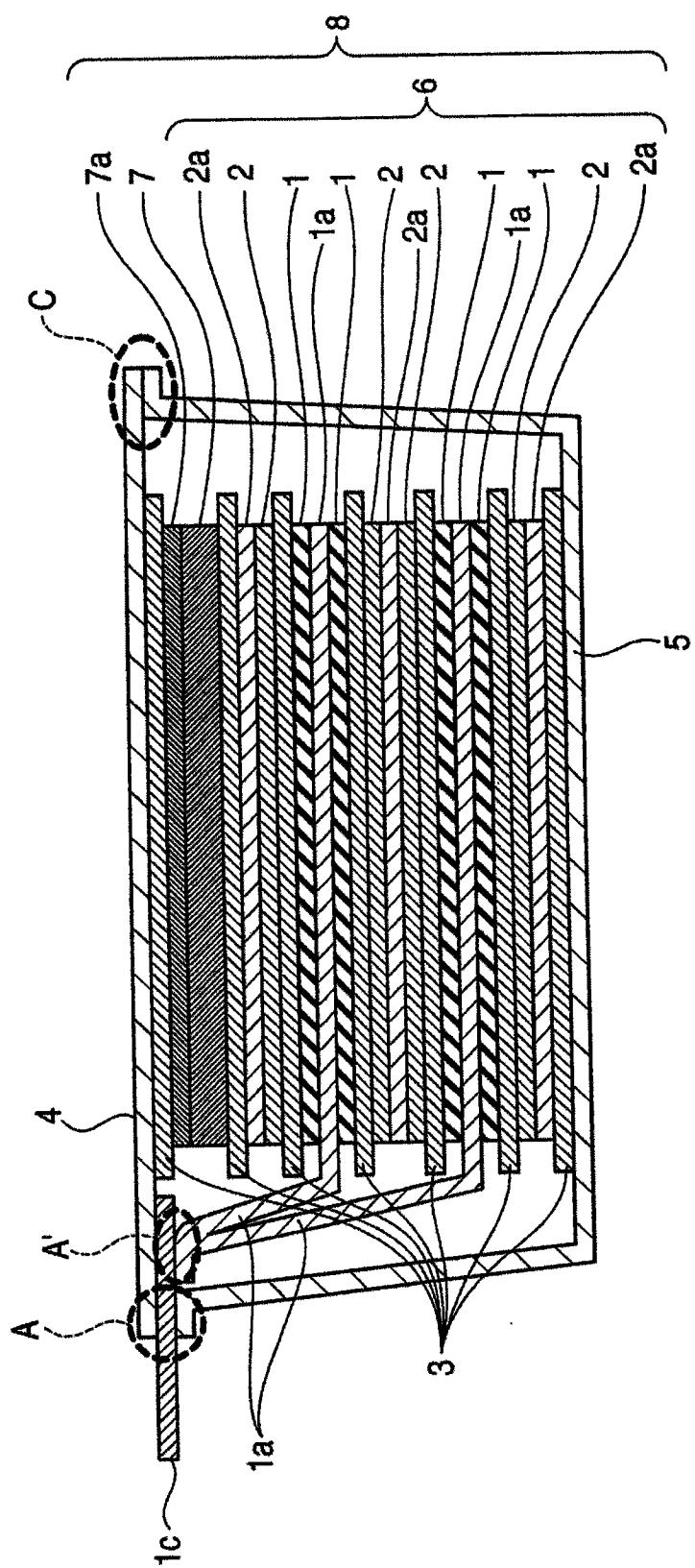


图 3

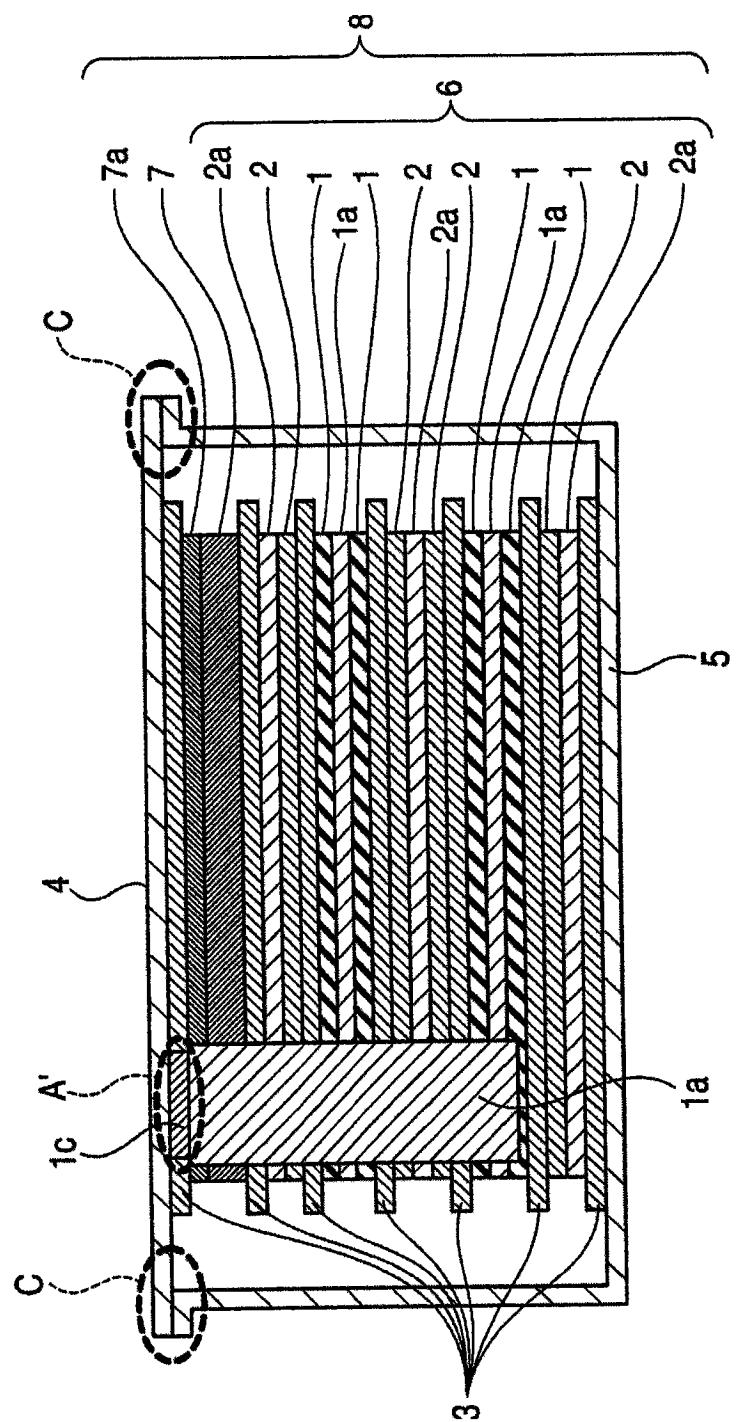


图 4

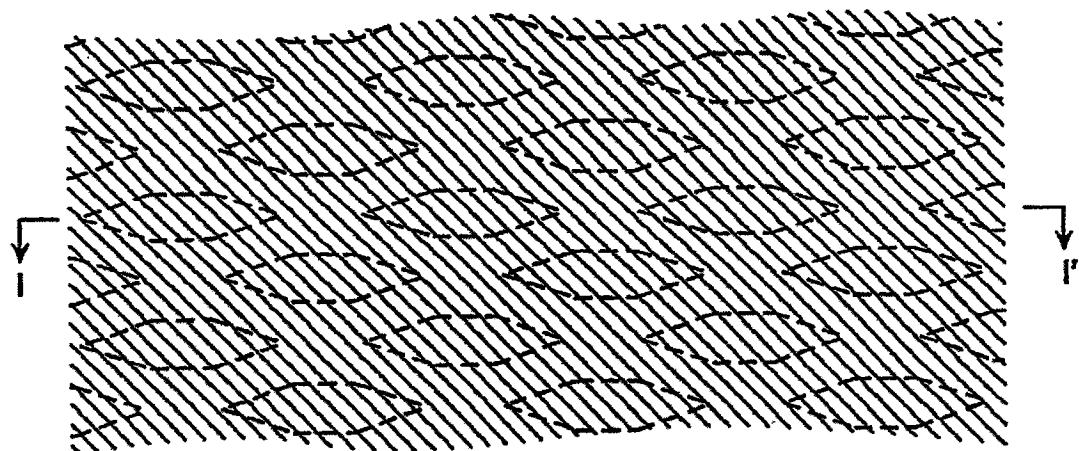


图 5

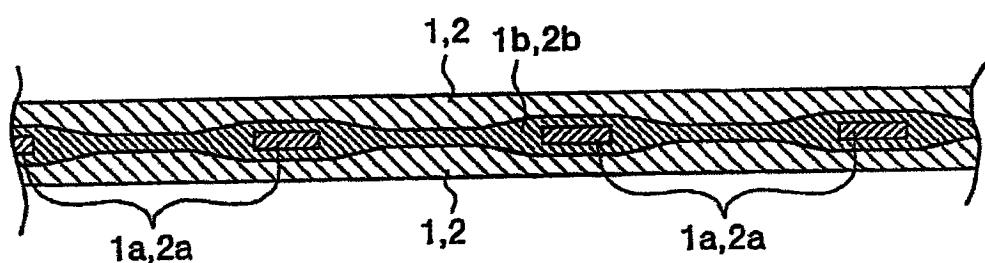


图 6

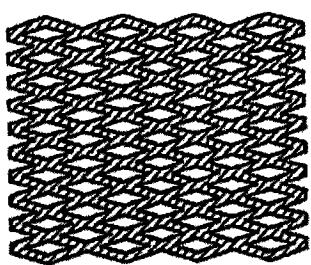


图 7(a)

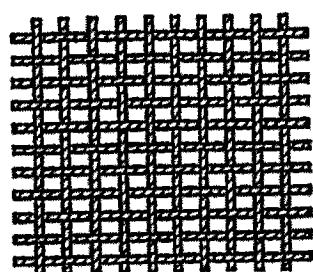


图 7(b)

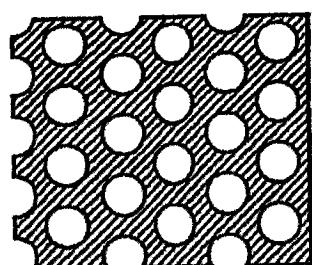


图 7(c)

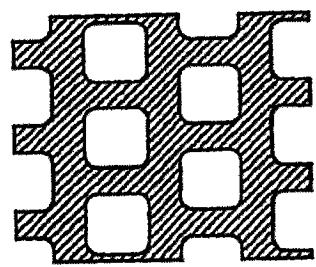


图 7(d)

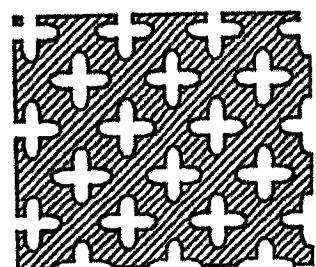


图 7(e)

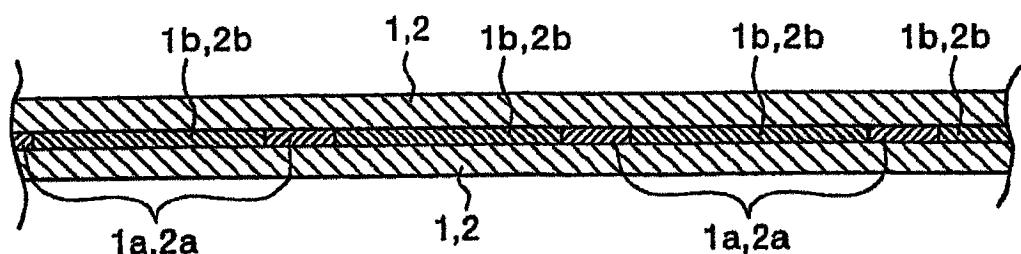


图 8

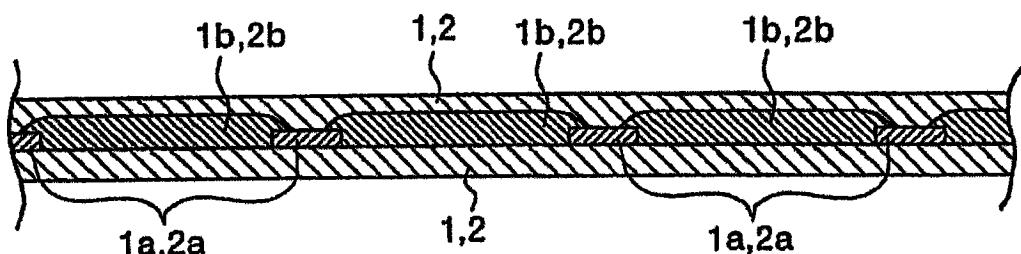


图 9

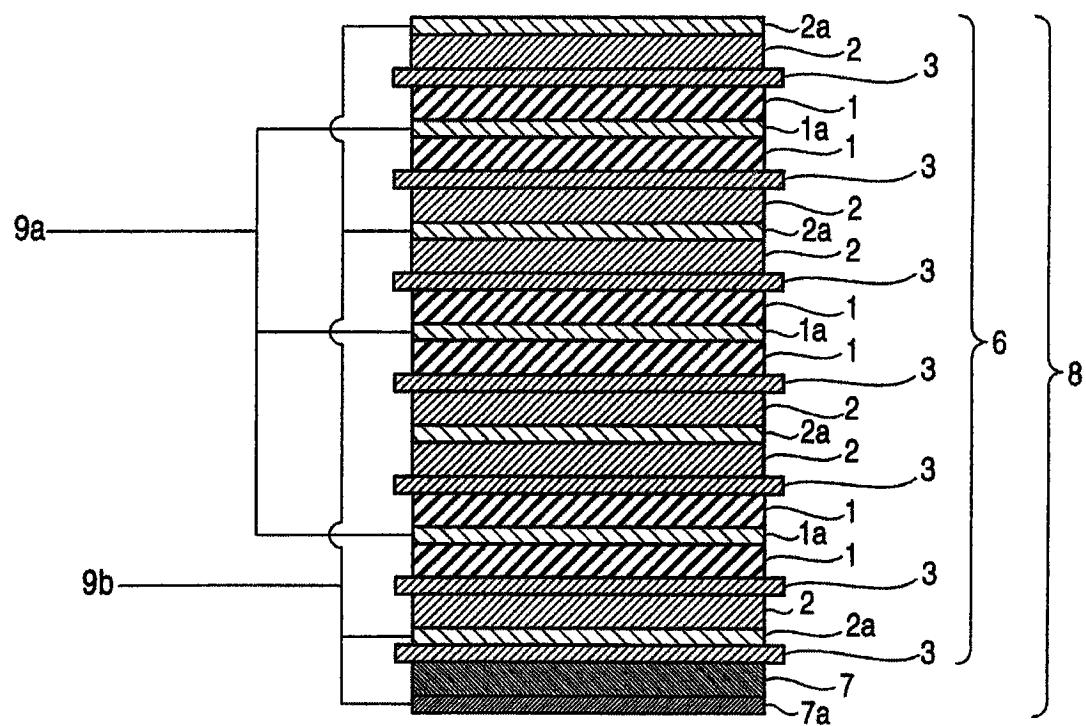


图 10

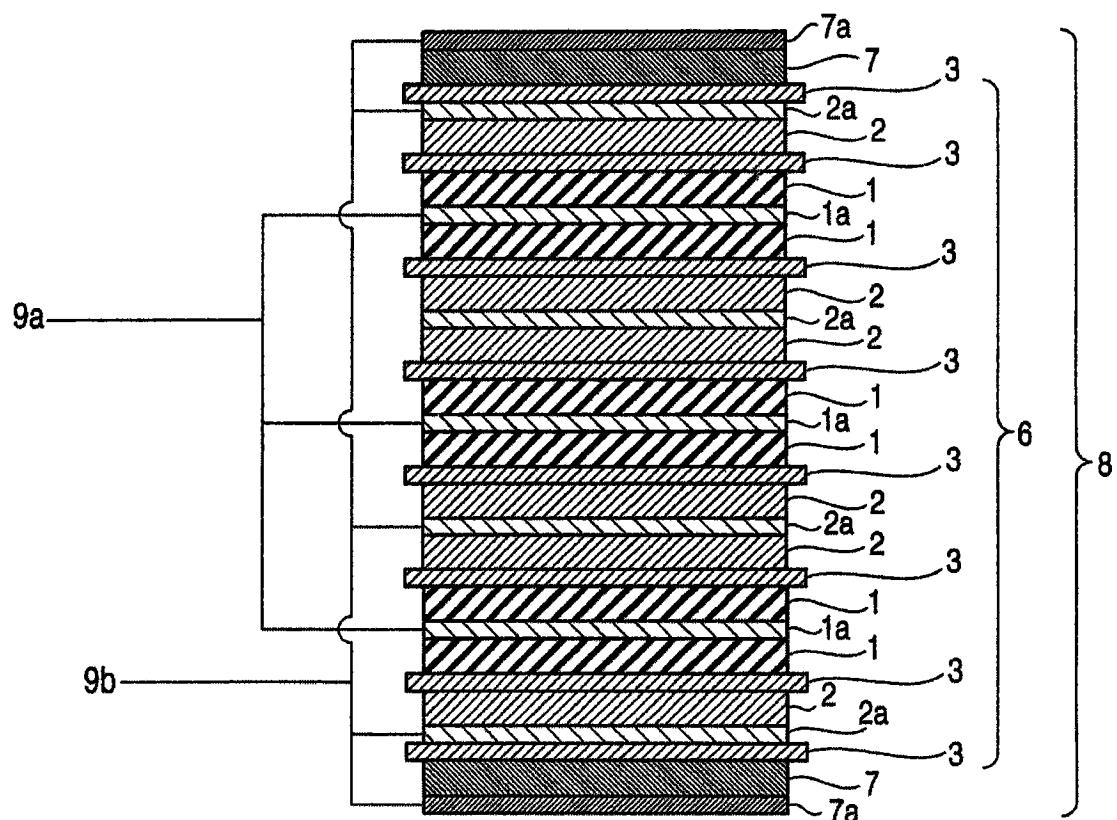


图 11

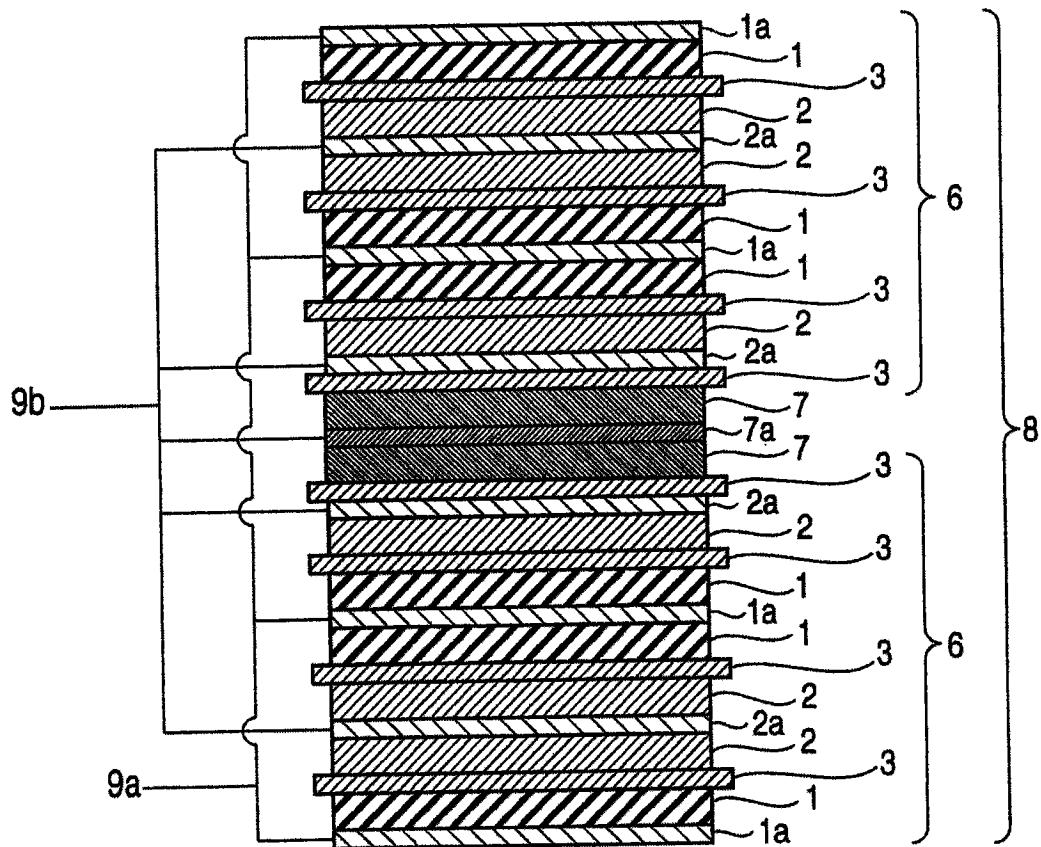


图 12

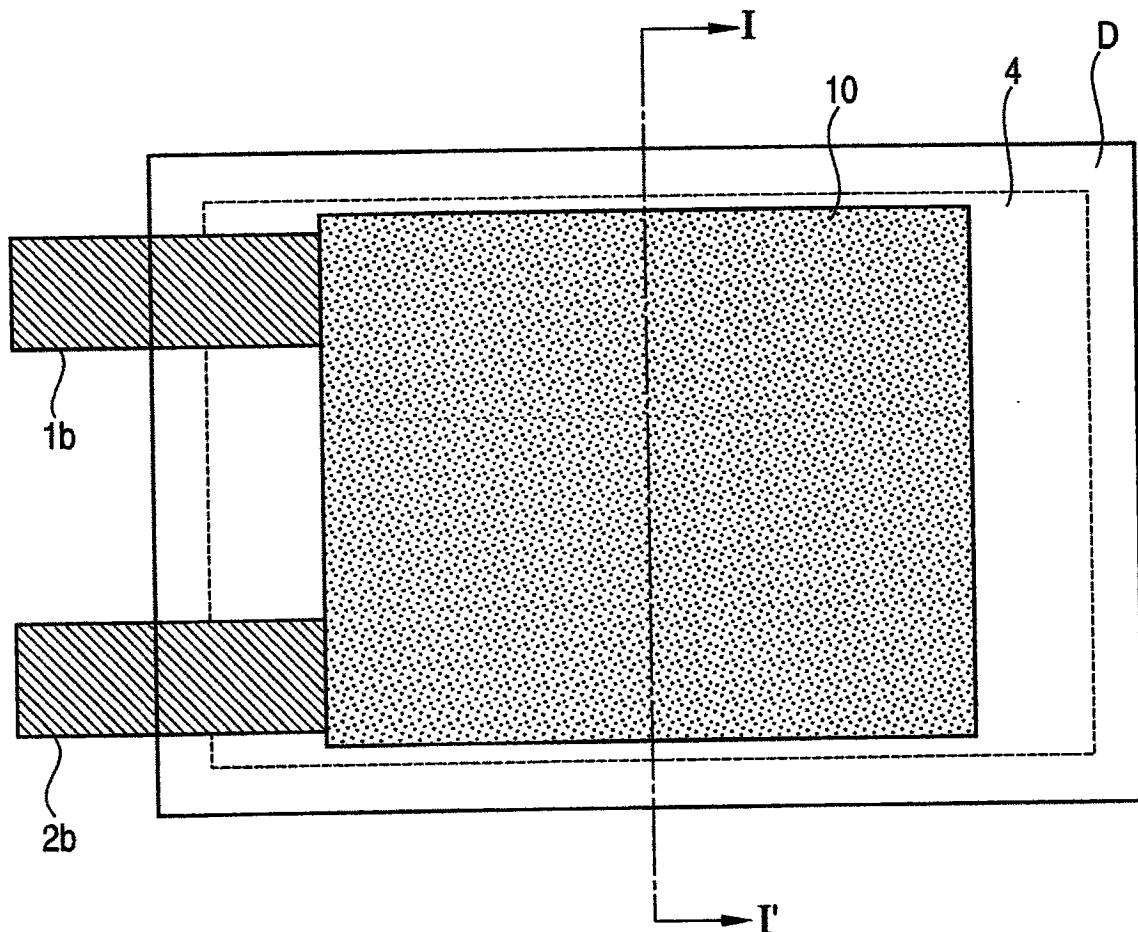


图 13

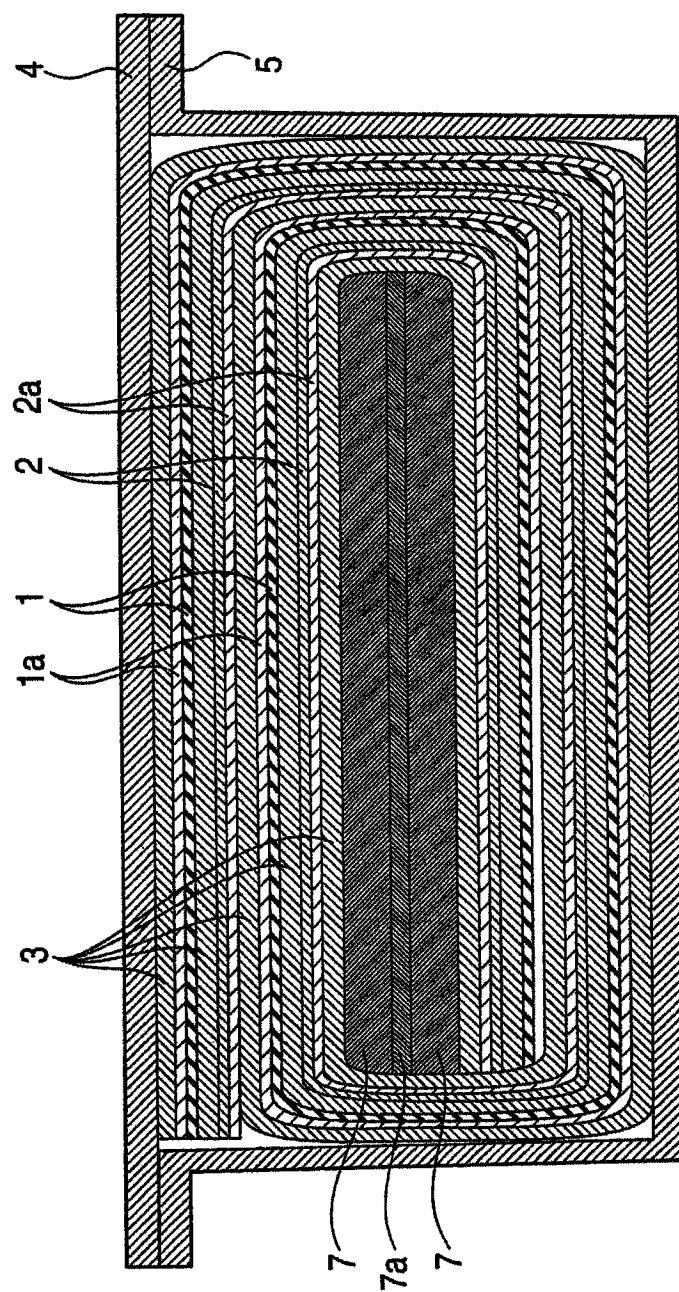


图 14

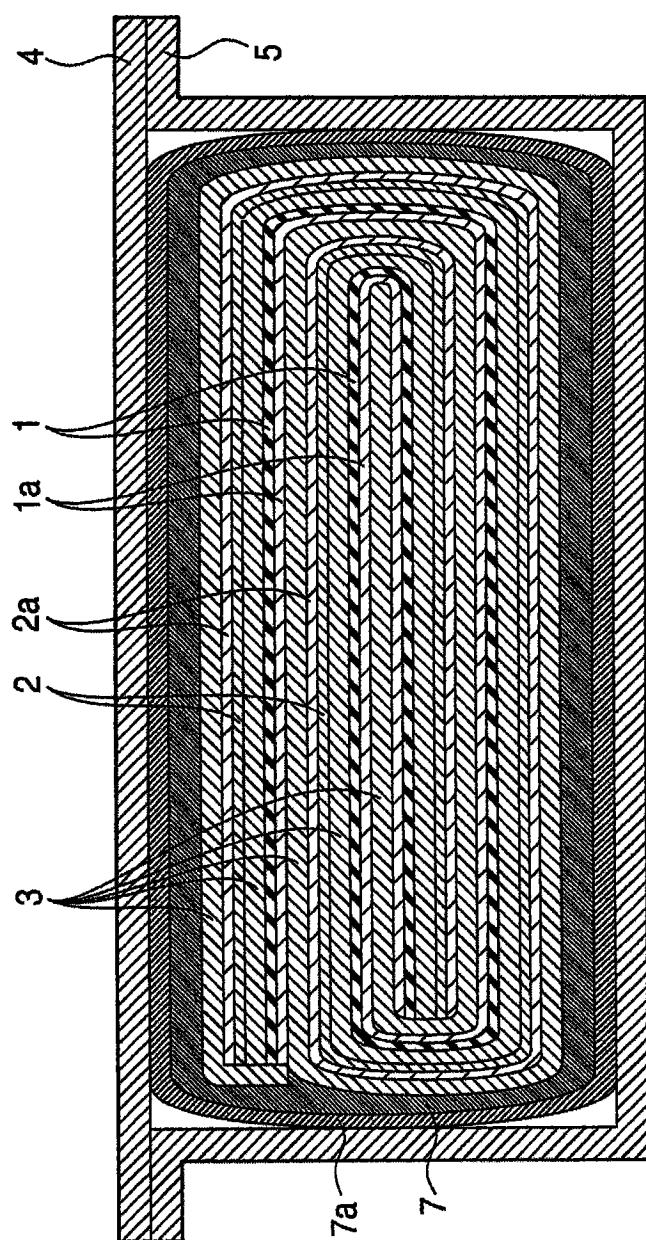


图 15

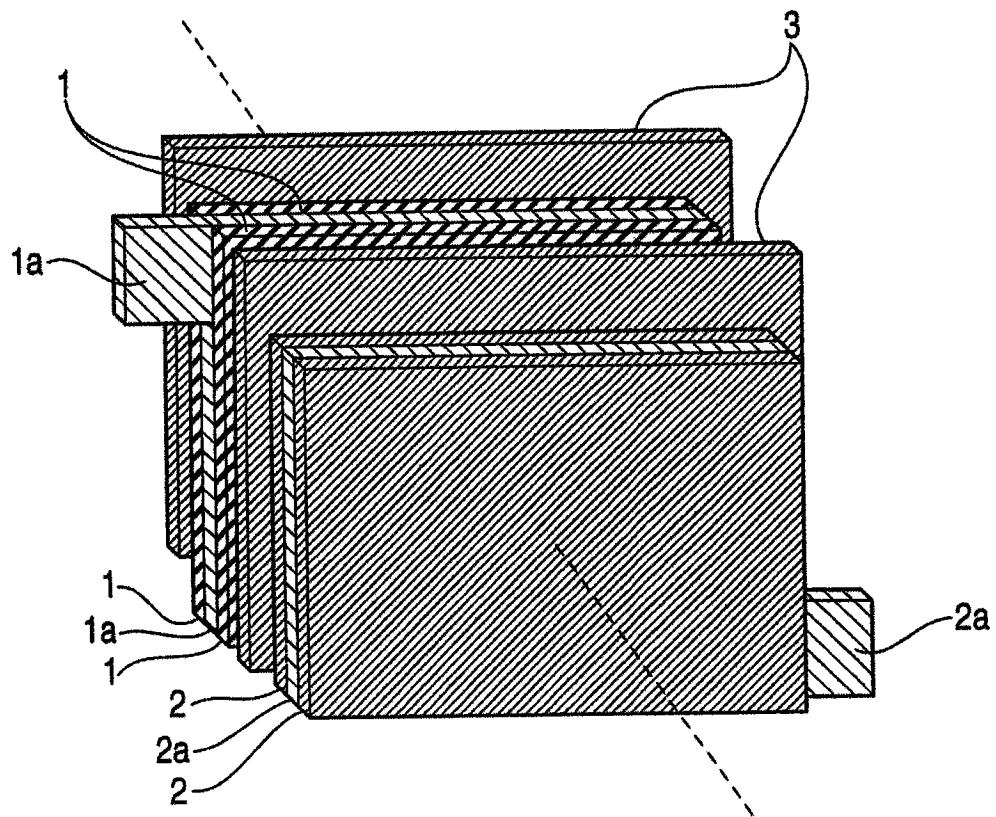


图 16

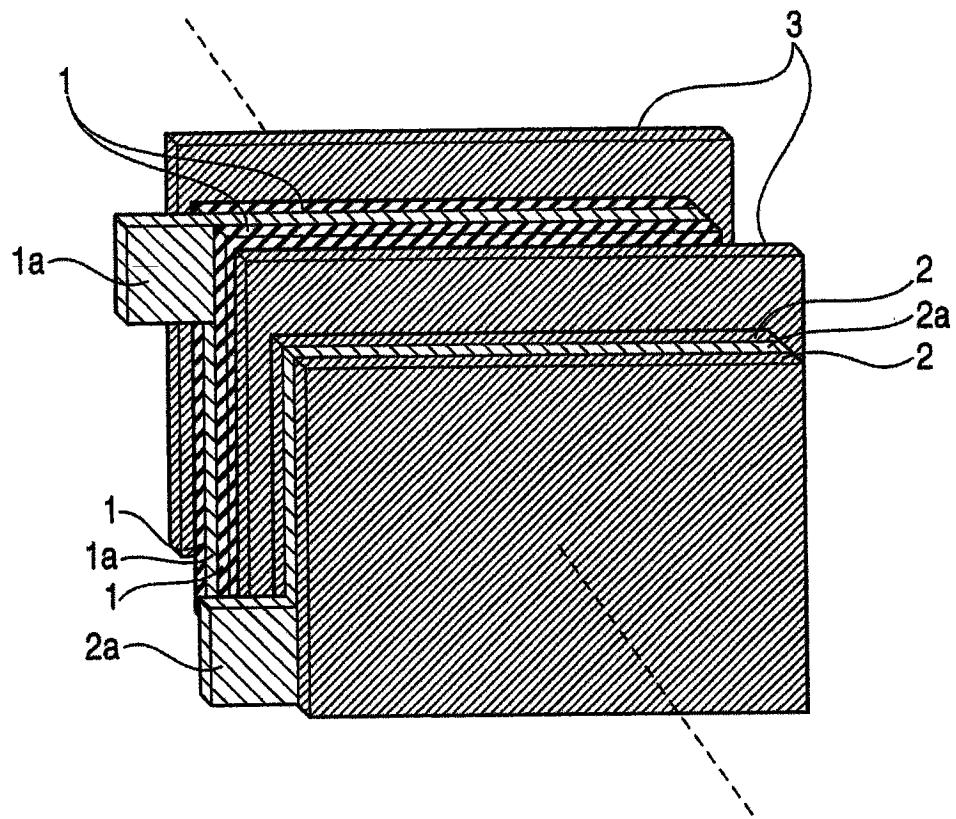


图 17

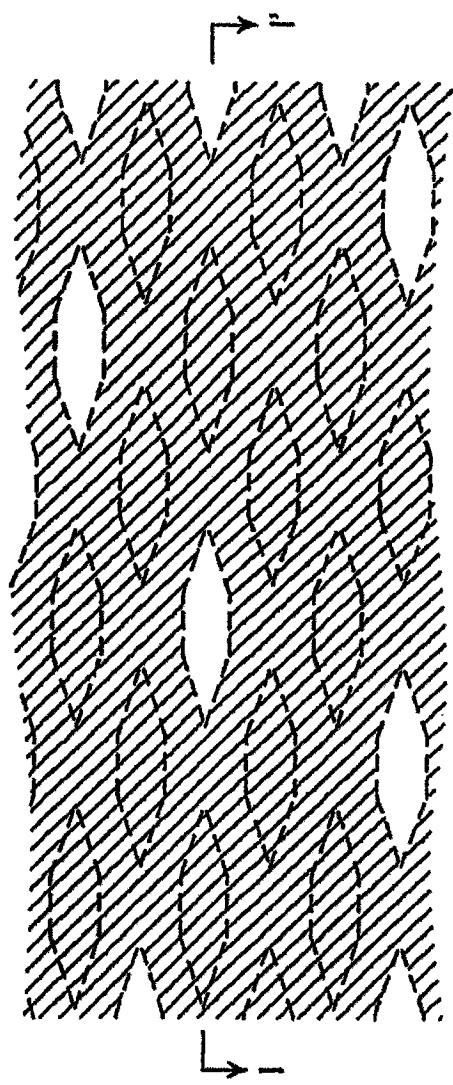


图 18

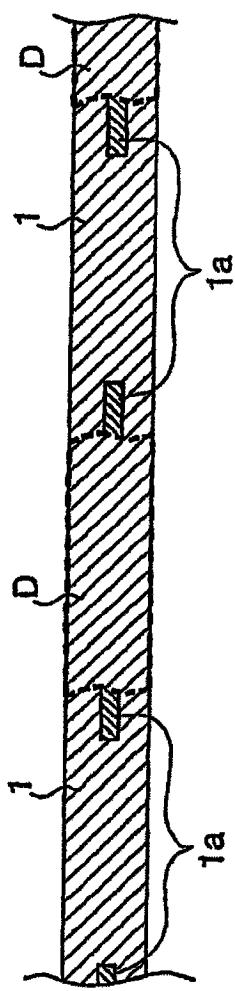


图 19