



(12) **BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ**

(19) **Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)**
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11) 
1-0021794

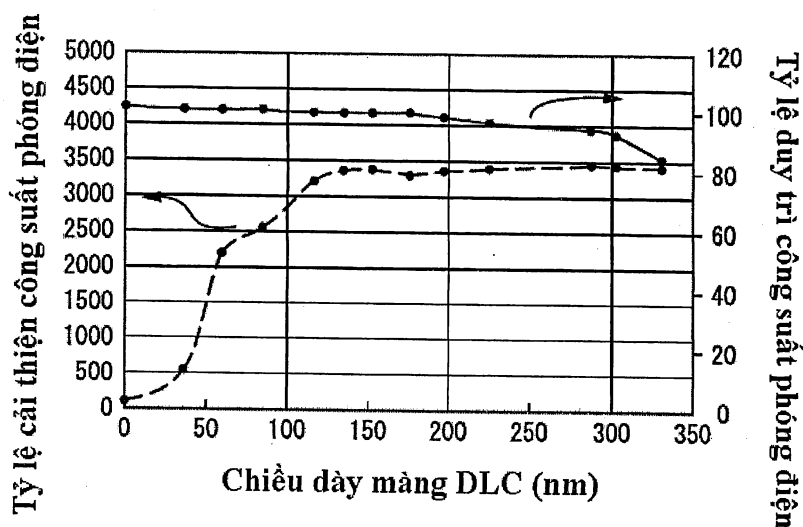
(51)⁸ **H01G 11/28, 11/32**

(13) **B**

- (21) 1-2018-01082 (22) 17.06.2016
(86) PCT/JP2016/068124 17.06.2016 (87) WO2017/216960 21.12.2017
(45) 25.10.2019 379 (43) 25.12.2018 369
(73) 1. TPR CO., LTD. (JP)
6-2, Marunouchi 1-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 1000005, Japan
2. TOC CAPACITOR CO., LTD. (JP)
1525, Okaya-shi, Nagano 3940001, Japan
3. YOSHIO Masaki (JP)
592-29, Oaza Honjo, Honjo-machi, Saga-shi, Saga 8400027, Japan
(72) YOSHIO Masaki (JP), KOBAYASHI Naoya (JP)
(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)

(54) **TỤ ĐIỆN LỚP KÉP**

(57) Sáng chế đề xuất tụ điện lớp kép có tỷ lệ duy trì công suất phóng điện bằng 80% hoặc cao hơn trong 1000 giờ hoặc lâu hơn trong thử nghiệm nạp điện liên tục ở dòng điện không đổi và điện áp không đổi ở nhiệt độ 60°C và điện áp bằng 3,5V, trong đó điện cực dương được chế tạo bằng vật liệu hoạt hóa điện cực dương là graphit, cực góp trên phía điện cực dương được chế tạo bằng vật liệu nhôm, vật liệu nhôm này được phủ duy nhất bằng màng cacbon vô định hình, và màng cacbon vô định hình này có chiều dày nằm trong khoảng từ 60nm đến 300nm.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến tụ điện lớp kép.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Tụ điện lớp kép (ví dụ, xem tài liệu sáng chế 1) và pin trữ điện đã được sử dụng để trữ điện năng. Tụ điện lớp kép có thời hạn sử dụng, độ an toàn và mật độ công suất cao hơn pin trữ điện. Tuy nhiên, tụ điện lớp kép có nhược điểm là mật độ năng lượng năng lượng theo thể tích thấp hơn pin trữ điện.

Năng lượng (E) được trữ trong tụ điện lớp kép được biểu diễn bằng phương trình $E = 1/2 \times C \times V^2$, trong đó C là điện dung và V là điện áp hoạt động của tụ điện, do đó năng lượng tỷ lệ thuận với điện dung và bình phương điện áp hoạt động. Do đó, để cải thiện mật độ năng lượng của tụ điện lớp kép, phương pháp cải thiện điện dung và điện áp hoạt động của tụ điện lớp kép đã được đề xuất.

Ví dụ về phương pháp cải thiện điện dung của tụ điện lớp kép bao gồm phương pháp làm tăng diện tích bề mặt riêng của cacbon hoạt tính cấu thành điện cực của tụ điện lớp kép đã được biết đến. Hiện nay, cacbon hoạt tính đã biết có diện tích bề mặt riêng nằm trong khoảng từ $1000\text{m}^2/\text{g}$ đến $2500\text{m}^2/\text{g}$. Trong tụ điện lớp kép sử dụng điện cực là cacbon hoạt tính, dung dịch điện phân hữu cơ được điều chế bằng cách hòa tan muối amoni bậc bốn trong dung môi hữu cơ, dung dịch điện phân chứa nước, như axit sulfuric hoặc dung dịch tương tự được sử dụng làm dung dịch điện phân.

Do dung dịch điện phân hữu cơ có khoảng điện áp rộng, nên điện áp hoạt động có thể được gia tăng và mật độ năng lượng có thể được cải thiện.

Tụ điện ion lithi sử dụng nguyên lý của tụ điện lớp kép đã được biết đến là phương pháp cải thiện điện áp hoạt động của tụ điện lớp kép. Tụ điện sử dụng graphit hoặc cacbon có khả năng xen kẽ và khử xen kẽ các ion lithi làm điện cực âm và sử dụng cacbon hoạt tính tương đương với vật liệu điện cực của tụ điện lớp kép có khả năng hấp thụ và khử hấp thụ các ion điện phân làm điện cực dương được gọi là tụ điện ion lithi.

Hơn nữa, tụ điện sử dụng cacbon hoạt tính tương đương với vật liệu điện cực của tụ điện lớp kép làm điện cực dương hoặc điện cực âm và sử dụng oxit kim loại hoặc polyme dẫn điện làm điện cực còn lại, tức là điện cực ở đó phản ứng Faraday diễn ra, được gọi là tụ điện hỗn hợp. Trong tụ điện ion lithi, trong số các điện cực cấu thành tụ điện lớp kép, điện cực âm cấu thành từ graphit, cacbon cứng hoặc vật liệu tương tự đóng vai trò là vật liệu điện cực âm trong pin trữ điện ion lithi, và là điện cực trong đó các ion lithi được chèn vào graphit hoặc cacbon cứng. Tụ điện ion lithi có đặc điểm là điện áp hoạt động cao hơn điện áp hoạt động của tụ điện lớp kép thông thường, tức là tụ điện trong đó cả hai điện cực được cấu thành từ cacbon hoạt tính. Tuy nhiên, khi graphit được sử dụng cho điện cực, có nhược điểm của propylen carbonat là không thể sử dụng làm dung dịch điện phân. Khi graphit được sử dụng cho điện cực, propylen carbonat bị điện phân, và sản phẩm điện phân của propylen carbonat bám dính vào bề mặt của graphit, do đó làm giảm khả năng thuận nghịch của các ion lithi. Propylen carbonat là dung môi có thể hoạt động thậm chí ở nhiệt độ thấp. Khi propylen carbonat được đưa vào tụ điện lớp kép, tụ điện lớp kép có thể hoạt động thậm chí ở nhiệt độ -40°C . Theo đó, trong tụ điện ion lithi, cacbon cứng trong đó propylen carbonat khó bị điện phân được sử dụng cho các điện cực. Tuy nhiên, cacbon cứng có công suất/thể tích điện cực thấp hơn graphit, và điện áp cũng thấp hơn điện áp của graphit (trở nên quý hiếm). Do đó, có nhược điểm của tụ điện ion lithi là mật độ năng lượng thấp.

Tuy nhiên, rất khó để tăng thêm mật độ năng lượng trong tụ điện lớp kép thông thường bằng cách sử dụng cacbon hoạt tính làm vật liệu hoạt hóa của điện cực dương và điện cực âm. Điều này là do mặc dù tụ điện lớp kép thông thường sử dụng cacbon hoạt tính đã được sử dụng ở điện áp nằm trong khoảng từ 2,5 đến 2,7V, khi nó vượt quá 3,0V, hơi ẩm có trong cacbon hoạt tính và nhóm chức trên bề mặt của cacbon hoạt tính phân hủy và tạo ra khí, khiến cho khó tăng điện áp hoạt động.

Ngoài ra, như mô tả nêu trên, khi các đặc tính nhiệt độ thấp được chú trọng, cũng khó tăng thêm mật độ năng lượng của tụ điện ion lithi và khó sử dụng graphit có công suất cao làm điện cực âm. Hơn nữa, trong tụ điện ion lithi, do lá đồng được sử dụng làm cực góp như với trường hợp điện cực âm của pin ion lithi, khi phóng điện quá mức đến điện áp bằng 2V hoặc nhỏ hơn, nhược điểm của đồng là bị rửa trôi hoặc công suất nạp điện/công suất phóng điện thấp. Vì lý do này, có nhược điểm là phương pháp sử dụng tụ

điện lớp kép có khả năng phóng điện đến điện áp bằng 0V bị hạn chế.

Do tụ điện tụ điện lớp kép là lĩnh vực mới, nên tụ điện sử dụng điện dung giả và vật liệu hoạt hóa điện cực dương là graphit thay cho cacbon hoạt tính đã được phát triển (ví dụ, xem tài liệu sáng chế 2). Do tụ điện này sử dụng điện dung giả cho điện cực dương, nên không phải là tụ điện lớp kép. Tuy nhiên, sáng chế đề cập đến tụ điện lớp kép theo nghĩa rộng. Tài liệu sáng chế 2 mô tả rằng trong tụ điện lớp kép thông thường sử dụng cacbon hoạt tính làm vật liệu hoạt hóa điện cực dương, khi điện áp vượt quá 2,5V được đưa vào điện cực dương, sự phân hủy dung dịch điện phân xuất hiện và tạo ra khí, trong khi đó trong tụ điện lớp kép sử dụng vật liệu hoạt hóa điện cực dương là graphit, sự phân hủy dung dịch điện phân không xảy ra ngay cả khi ở điện áp nạp điện bằng 3,5V, và có thể hoạt động ở điện áp cao hơn điện áp của tụ điện lớp kép thông thường bằng cách sử dụng cacbon hoạt tính làm vật liệu hoạt hóa điện cực dương. Tỷ lệ giữa diện tích bề mặt riêng của graphit so với diện tích bề mặt riêng của cacbon hoạt tính là từ một đến vài trăm, và sự khác biệt về phản ứng phân hủy dung dịch điện phân là do sự khác biệt lớn về diện tích bề mặt riêng này.

Tụ điện lớp kép sử dụng vật liệu hoạt hóa điện cực dương là graphit như mô tả nêu trên được chú ý là do có thể tạo ra mật độ năng lượng cao, và thậm chí có thể tạo ra mật độ năng lượng cao hơn.

Tuy nhiên, trong tụ điện lớp kép sử dụng vật liệu hoạt hóa điện cực dương là graphit, độ bền không đủ, do đó việc sử dụng thực tế bị hạn chế.

Thử nghiệm độ bền thường được thực hiện bằng thử nghiệm cấp tốc kết hợp tăng nhiệt độ (thử nghiệm độ bền ở nhiệt độ cao, thử nghiệm chu trình nạp điện/phóng điện). Thử nghiệm có thể được thực hiện bằng phương pháp theo “*Durability (continuous application of rated voltage at high temperatures) test*” mô tả trong JIS D 1401:2009. Theo tài liệu này, tỷ lệ suy giảm sẽ tăng khoảng gấp đôi khi nhiệt độ tăng 10°C từ nhiệt độ phòng. Ví dụ về thử nghiệm độ bền ở nhiệt độ cao bao gồm thử nghiệm trong đó tụ điện được nạp điện liên tục ở điện áp xác định trước (3V hoặc cao hơn theo sáng chế) trong 2000 giờ trong buồng nhiệt độ không đổi ở 60°C, sau đó đưa trở lại nhiệt độ phòng để thực hiện nạp điện và phóng điện, và đo công suất phóng điện ở thời điểm này. Tốt hơn nếu sau thử nghiệm độ bền ở nhiệt độ cao, tỷ lệ duy trì công suất phóng điện bằng

80% hoặc cao hơn so với công suất phóng điện ban đầu.

Ví dụ, cơ chế gây giảm thời hạn sử dụng và độ bền của tụ điện lớp kép được mô tả dưới đây (ví dụ, xem tài liệu sáng chế 3). Tức là trong tụ điện lớp kép, hơi ẩm còn dư trong dung dịch điện phân và hơi ẩm xâm nhập ở thời điểm lắp ráp có mặt, và cả hơi ẩm liên kết hóa hoặc hấp thụ vật lý có trên bề mặt của và bên trong vật liệu hoạt hóa, vật liệu dẫn điện, chất kết dính, lớp cách điện và tương tự. Trong khi nạp điện và phóng điện, hơi ẩm khử hấp thụ dưới dạng nước, điện phân bởi điện áp hoạt động và tạo ra khí, và sự phân hủy dung dịch điện phân tiếp tục xuất hiện, do đó tạo ra các sản phẩm phân hủy. Các sản phẩm phân hủy này bao phủ bề mặt của vật liệu hoạt hóa, do đó làm giảm diện tích bề mặt riêng của cacbon hoạt tính và làm giảm điện dung. Ngoài ra, các sản phẩm phân hủy này cũng làm tăng điện trở bằng cách phong bế các khe hở của lớp cách điện. Hơn nữa, các nhóm chức trên bề mặt của cacbon hoạt tính, như nhóm OH, nhóm H, nhóm hữu cơ và nhóm tương tự, bị phân hủy ở điện áp cao và làm tăng áp suất bên trong do khí, và các sản phẩm phân hủy bao phủ bề mặt của cacbon hoạt tính, do đó gây ra các tác dụng bất lợi.

Như mô tả nêu trên, có các yếu tố khác nhau ảnh hưởng đến độ bền của tụ điện lớp kép thông thường, và các yếu tố này cũng phức tạp. Do đó, không thể xác định được yếu tố chính ảnh hưởng đến độ bền. Thực tế là, phụ thuộc vào các điều kiện được sử dụng, đặc tính của pin được duy trì bằng cách thiết lập điện áp hoạt động và nhiệt độ môi trường vận hành, hoặc giải phóng khí khi áp suất bên trong tăng cao hơn áp suất nhất định bằng cách cung cấp van khí.

Do độ bền có xu hướng giảm khi điện áp tăng, nên khó để xác định được yếu tố chính ảnh hưởng độ bền và giải quyết vấn đề là thu được tụ điện lớp kép có điện áp an toàn bằng 3V hoặc cao hơn.

Tài liệu viện dẫn

Tài liệu sáng chế 1: Đơn Patent Nhật Bản chưa thẩm định, công bố lần đầu số 2011-046584.

Tài liệu sáng chế 2: Đơn Patent Nhật Bản chưa thẩm định, công bố lần đầu số 2010-040180.

Tài liệu sáng chế 3: Patent Nhật Bản số 5578925.

Tài liệu sáng chế 4: Patent Nhật Bản số 4194052.

Tài liệu sáng chế 5: Đơn Patent Nhật Bản chưa thẩm định, công bố lần đầu số 2014-080685.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề xuất tụ điện lớp kép có tỷ lệ duy trì công suất phóng điện bằng 80% hoặc cao hơn trong 1000 giờ hoặc lâu hơn trong thử nghiệm nạp điện liên tục ở dòng điện không đổi và điện áp không đổi ở nhiệt độ 60°C và điện áp bằng 3,5V.

Các tác giả sáng chế đã phát hiện thấy rằng yếu tố chính ảnh hưởng đến độ bền của tụ điện lớp kép sử dụng vật liệu hoạt hóa điện cực dương là graphit là hiện tượng ăn mòn cực góp, và hoàn thành sáng chế.

Sáng chế đề xuất các phương án sau.

1. Tụ điện lớp kép có tỷ lệ duy trì công suất phóng điện bằng 80% hoặc cao hơn trong 1000 giờ hoặc lâu hơn trong thử nghiệm nạp điện liên tục ở dòng điện không đổi và điện áp không đổi ở nhiệt độ 60°C và điện áp bằng 3,5V, khác biệt ở chỗ điện cực dương được chế tạo bằng vật liệu hoạt hóa điện cực dương là graphit, cực góp trên phía điện cực dương được chế tạo bằng vật liệu nhôm, vật liệu nhôm này được phủ bằng màng cacbon vô định hình, và màng cacbon vô định hình này có chiều dày nằm trong khoảng từ 60nm đến 300nm.

2. Tụ điện lớp kép theo phương án 1, trong đó cực góp trên phía điện cực âm được chế tạo bằng vật liệu bất kỳ được chọn từ nhóm bao gồm vật liệu nhôm, nhôm ăn mòn, và vật liệu nhôm được phủ bằng màng cacbon vô định hình.

3. Tụ điện lớp kép theo phương án 1 hoặc 2, trong đó graphit nêu trên chứa tinh thể sáu mặt thoi.

4. Tụ điện lớp kép theo phương án bất kỳ trong số các phương án từ 1 đến 3, trong đó điện cực âm được chế tạo bằng vật liệu hoạt hóa điện cực âm là vật liệu cacbon được chọn từ nhóm bao gồm cacbon hoạt tính, graphit, cacbon cứng và cacbon mềm.

Tụ điện lớp kép theo sáng chế có điện áp an toàn bằng 3V hoặc cao hơn.

Mô tả vắn tắt hình vẽ

Fig.1 là đồ thị thể hiện mối tương quan giữa chiều dày màng cacbon tương tự kim cương, và tỷ lệ cải thiện công suất phóng điện và tỷ lệ duy trì công suất phóng điện trước và sau thử nghiệm nạp điện liên tục ở dòng điện không đổi và điện áp không đổi.

Fig.2 là đồ thị thể hiện kết quả của thử nghiệm nạp điện liên tục ở dòng điện không đổi và điện áp không đổi được thực hiện trên các tụ điện lớp kép dạng pin đồng xu của ví dụ 1 và ví dụ so sánh 2.

Mô tả chi tiết sáng chế

Tụ điện lớp kép theo sáng chế sẽ được mô tả chi tiết dưới đây.

Lưu ý rằng các phương án khác với các phương án mô tả trong sáng chế cũng có thể được đề xuất và nằm trong phạm vi của sáng chế.

Tụ điện lớp kép theo sáng chế có tỷ lệ duy trì công suất phóng điện bằng 80% hoặc cao hơn trong 1000 giờ hoặc lâu hơn trong thử nghiệm nạp điện liên tục ở dòng điện không đổi và điện áp không đổi ở nhiệt độ 60°C và điện áp bằng 3,5V, tụ điện lớp kép này bao gồm điện cực dương, điện cực âm, dung dịch điện phân và lớp cách điện, khác biệt ở chỗ điện cực dương được chế tạo bằng vật liệu hoạt hóa điện cực dương là graphit, cực góp trên phía điện cực dương được chế tạo bằng vật liệu nhôm, vật liệu nhôm này được phủ bằng màng cacbon vô định hình, và màng cacbon vô định hình này có chiều dày nằm trong khoảng từ 60nm đến 300nm.

Điện cực dương được chế tạo bằng cách tạo ra lớp vật liệu hoạt hóa điện cực dương trên cực góp (cực góp trên phía điện cực dương).

Lớp vật liệu hoạt hóa điện cực dương có thể được chế tạo bằng cách phủ hỗn hợp vật liệu điện cực dương dạng bột nhão chứa vật liệu hoạt hóa điện cực dương, chất kết dính, và lượng vật liệu dẫn điện cần thiết lên cực góp trên phía điện cực dương, sau đó sấy khô.

Ví dụ về chất kết dính bao gồm polyvinyliden florua, polytetrafloetylen, cao su flo,

cao su etylen propylendien, styren butadien, chất kết dính acrylic, chất kết dính olefin và chất kết dính carboxymetyl xenluloza có thể được sử dụng riêng, hoặc hai hoặc nhiều loại chất kết dính này có thể được sử dụng làm hỗn hợp chất kết dính.

Vật liệu dẫn điện cũng không bị giới hạn cụ thể miễn là vật liệu này cải thiện khả năng dẫn điện của lớp vật liệu hoạt hóa điện cực dương, và vật liệu dẫn điện đã biết có thể được sử dụng. Ví dụ, muội than, sợi cacbon (bao gồm sợi cacbon nano (CNT), VGCF (nhãn hiệu đã đăng ký) và vật liệu tương tự, và không chỉ giới hạn ở sợi cacbon nano), và vật liệu tương tự có thể được sử dụng.

Vật liệu hoạt hóa điện cực dương được sử dụng trong tụ điện lớp kép theo sáng chế chứa graphit.

Graphit nhân tạo và graphit tự nhiên bất kỳ có thể được sử dụng làm graphit. Hơn nữa, graphit dạng vảy và graphit dạng đất được gọi là graphit tự nhiên. Graphit tự nhiên được thu nhận bằng cách nghiền quặng thô và lặp lại quy trình tuyển nổi. Ngoài ra, graphit nhân tạo được sản xuất bằng bước nung và graphit hóa vật liệu cacbon ở nhiệt độ cao. Cụ thể hơn, graphit nhân tạo có thể được thu nhận bằng cách bổ sung chất kết dính, như nhựa dầu vào nguyên liệu than cốc, sau đó đúc, gia nhiệt sản phẩm thu được đến nhiệt độ khoảng 1300°C để thực hiện nung sơ cấp, sau đó ngâm sản phẩm đã nung sơ cấp vào nhựa dầu và tiếp tục nung thứ cấp ở nhiệt độ khoảng 3000°C.

Ngoài ra, cấu trúc tinh thể của graphit được phân loại thành tinh thể hình lục giác có lớp cấu trúc cấu thành từ ABAB và tinh thể sáu mặt thoi có lớp cấu trúc cấu thành từ ABCABC. Các tinh thể này có thể được tạo ra từ riêng các cấu trúc này hoặc ở trạng thái hỗn hợp phụ thuộc vào các điều kiện, nhưng các cấu trúc tinh thể này hoặc ở trạng thái hỗn hợp cũng có thể được sử dụng. Ví dụ, graphit KS-6 (nhãn hiệu đã đăng ký) do TIMCAL Ltd. sản xuất được sử dụng trong phần ví dụ thực hiện sáng chế có tỷ lệ tinh thể sáu mặt thoi bằng 26%, và vi hạt mesocarbon (MCMB) là graphit nhân tạo do Osaka Gas Chemicals Co., Ltd. sản xuất có tỷ lệ tinh thể sáu mặt thoi bằng 0%.

Graphit được sử dụng làm vật liệu hoạt hóa điện cực dương theo sáng chế khác với cacbon hoạt tính được sử dụng trong tụ điện lớp kép thông thường về cách thức tạo điện dung. Trong trường hợp của cacbon hoạt tính, bằng cách sử dụng điện tích bề mặt riêng lớn của nó, các ion điện phân hấp thụ và khử hấp thụ trên bề mặt. Mặt khác, trong

trường hợp của graphit, các anion đóng vai trò là các ion điện phân được đưa vào và khử (xen kẽ và khử xen kẽ) giữa các lớp graphit để phát triển điện dung. Nói đúng hơn, tụ điện sử dụng graphit tương đương với một thiết bị trữ điện khác, do cơ chế phát triển khác nhau giữa hai trường hợp và dựa trên nguyên lý khác với nguyên lý của tụ điện lớp kép trong đó các ion điện phân được hấp thụ lên bề mặt của vật liệu để tạo thành lớp điện kép. Tuy nhiên, do điện dung được phát triển ngay cả khi graphit được sử dụng, nên tụ điện lớp kép theo sáng chế là tụ điện lớp kép theo nghĩa rộng ngay cả khi graphit được sử dụng.

Cực góp trên phía điện cực dương được chế tạo bằng vật liệu nhôm được phủ duy nhất bằng màng cacbon vô định hình.

Ví dụ về vật liệu nhôm (vật liệu nền) bao gồm vật liệu nhôm thường được sử dụng để chế tạo cực góp.

Ví dụ về hình dạng của vật liệu nhôm, các dạng, như lá, tấm, màng và lưới có thể thích hợp. Lá nhôm có thể được sử dụng thích hợp làm cực góp.

Hơn nữa, ngoài vật liệu nhôm thô, nhôm ăn mòn mô tả dưới đây có thể được sử dụng.

Chiều dày của vật liệu nhôm ở dạng lá, tấm, hoặc màng không bị giới hạn. Tuy nhiên, chiều dày thích hợp có thể được chọn khi bản thân các pin có cùng kích cỡ. Điều này là do độ bền giảm trong khi chiều dày tăng, nên nhiều vật liệu hoạt hóa cần được đưa vào trong pin. Tốt hơn nếu chiều dày của vật liệu nhôm nằm trong khoảng từ 10 μ m đến 40 μ m, và tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 15 μ m đến 30 μ m. Khi chiều dày nhỏ hơn 10 μ m, vật liệu nhôm có thể bị vỡ hoặc nứt trong quy trình làm nhám bề mặt của vật liệu nhôm hoặc trong quy trình sản xuất khác.

Nhôm ăn mòn có thể được sử dụng làm vật liệu nhôm được phủ bằng màng cacbon vô định hình.

Nhôm ăn mòn được xử lý làm nhám bề mặt bằng cách ăn mòn. Bước ăn mòn thường được thực hiện bằng phương pháp nhúng (ăn mòn hóa học) trong dung dịch axit, như axit hydrocloric hoặc thực hiện điện phân (ăn mòn điện hóa) bằng cách sử dụng nhôm làm anốt trong dung dịch axit, như axit hydrocloric. Phương pháp có thể được chọn

từ quan điểm về công suất tụ điện do hình dạng ăn mòn thay đổi phụ thuộc vào dạng sóng dòng điện, thành phần dung dịch, nhiệt độ và điều kiện tương tự trong bước điện phân trong quy trình ăn mòn điện hóa.

Nhôm ăn mòn có lớp thụ động trên bề mặt của nó và nhôm ăn mòn không có lớp thụ động trên bề mặt của nó có thể được sử dụng làm vật liệu nhôm. Màng thụ động là màng oxit tự nhiên được tạo ra trên bề mặt của vật liệu nhôm. Lớp cacbon tương tự kim cương có thể được tạo ra trên màng oxit tự nhiên hoặc có thể được tạo ra sau khi loại bỏ màng oxit tự nhiên bằng cách phun argon.

Màng oxit tự nhiên trên vật liệu nhôm là màng thụ động và không bị ăn mòn bởi dung dịch điện phân đó là lợi thế trong chính nó. Mặt khác, do nó làm tăng điện trở của cực góp, từ quan điểm làm giảm điện trở của cực góp, tốt hơn nếu không có màng oxit tự nhiên.

Theo sáng chế, màng cacbon vô định hình là màng cacbon vô định hình hoặc màng cacbon được hydro hóa, và bao gồm màng cacbon tương tự kim cương, màng cacbon cứng, màng C, màng C:H hoặc màng tương tự. Ví dụ về phương pháp chế tạo màng cacbon vô định hình, các phương pháp đã biết, như phương pháp CVD plasma bằng cách sử dụng khí hydrocacbon, phương pháp ngưng tụ phun từ hơi, phương pháp mạ ion và phương pháp ngưng tụ hồ quang chân không từ hơi có thể được sử dụng.

Tốt hơn nếu tụ điện lớp kép theo sáng chế có độ dẫn điện đến một mức độ để hoạt động như cực góp.

Trong số các vật liệu chế tạo màng cacbon vô định hình, cacbon tương tự kim cương là vật liệu có cấu trúc vô định hình trong đó cả liên kết kim cương (SP^3) lẫn liên kết graphit (SP^2) được kết hợp và có độ bền hóa học cao. Tuy nhiên, do có độ dẫn điện thấp để sử dụng làm màng chế tạo cực góp, nên tốt hơn nếu bo hoặc nito được pha vào để tăng độ dẫn điện.

Chiều dày của màng cacbon vô định hình nằm trong khoảng từ 60nm đến 300nm.

Khi chiều dày của màng cacbon vô định hình nhỏ hơn 60nm (quá mỏng), thì tác dụng phủ của màng cacbon vô định hình trở nên nhỏ, do đó sự ăn mòn cực góp trong thử nghiệm nạp điện liên tục ở dòng điện không đổi và điện áp không đổi không được ức chế

hoàn toàn. Khi chiều dày của màng cacbon vô định hình vượt quá 300nm (quá dày), thì do lớp màng phủ cacbon vô định hình trở thành điện trở để tăng trở kháng giữa lớp màng phủ và lớp vật liệu hoạt hóa, nên chiều dày thích hợp được chọn.

Tốt hơn nếu chiều dày của màng cacbon vô định hình nằm trong khoảng từ 80nm đến 300nm, và tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 120nm đến 300nm.

Khi màng cacbon vô định hình được chế tạo bằng phương pháp CVD plasma bằng cách sử dụng khí hydrocacbon, thì chiều dày của màng cacbon vô định hình có thể được kiểm soát bằng năng lượng được đưa vào vật liệu nhôm, cụ thể hơn bằng điện áp hoạt động, thời gian phủ và nhiệt độ.

Do cực góp theo sáng chế có màng cacbon vô định hình trên bề mặt của vật liệu nhôm, nên có thể ngăn ngừa vật liệu nhôm tiếp xúc với dung dịch điện phân và ngăn ngừa ăn mòn cực góp bởi dung dịch điện phân.

Điện cực âm được chế tạo bằng cách tạo ra lớp vật liệu hoạt hóa điện cực âm trên cực góp (cực góp trên phía điện cực âm).

Lớp vật liệu hoạt hóa điện cực âm có thể được chế tạo bằng cách phủ hỗn hợp vật liệu điện cực âm dạng bột nhão chủ yếu chứa vật liệu hoạt hóa điện cực âm, chất kết dính, và lượng cần thiết của vật liệu dẫn điện lên cực góp trên phía điện cực âm, sau đó sấy khô.

Vật liệu có khả năng hấp thụ/khử hấp thụ hoặc chèn/loại bỏ (xen kẽ/khử xen kẽ) các cation đóng vai trò là các ion điện phân có thể được sử dụng làm vật liệu hoạt hóa điện cực âm, và vật liệu cacbon được chọn từ nhóm bao gồm cacbon hoạt tính, graphit, cacbon cứng và cacbon mềm có thể được sử dụng. Theo sáng chế, các ion lithi không được sử dụng làm các cation đóng vai trò là các ion điện phân.

Cực góp đã biết có thể được sử dụng làm cực góp trên phía điện cực âm, mặc dù có thể sử dụng cực góp được chế tạo từ vật liệu bất kỳ được chọn từ nhóm bao gồm vật liệu nhôm, nhôm ăn mòn, và vật liệu nhôm được phủ bằng màng cacbon vô định hình. Vật liệu nhôm được phủ bằng màng cacbon vô định hình thích hợp hơn để sử dụng do độ bền ở nhiệt độ cao có thể được cải thiện khi tụ điện lớp kép được vận hành ở điện áp cao.

Ví dụ về chất kết dính bao gồm polyvinyliden florua, polytetrafloetylen, cao su flo, cao su etylen propylendien, styren butadien, chất kết dính acrylic, chất kết dính olefin và chất kết dính carboxymetyl xenluloza có thể được sử dụng riêng, hoặc hai hoặc nhiều loại chất kết dính này có thể được sử dụng làm hỗn hợp chất kết dính.

Vật liệu dẫn điện cũng không bị giới hạn cụ thể miễn là vật liệu này cải thiện khả năng dẫn điện của lớp vật liệu hoạt hóa điện cực âm, và vật liệu dẫn điện đã biết có thể được sử dụng.

Ví dụ, muối than, sợi cacbon (bao gồm sợi cacbon nano (CNT), VGCF (nhãn hiệu đã đăng ký) và vật liệu tương tự, và không chỉ giới hạn ở sợi cacbon nano), và vật liệu tương tự có thể được sử dụng.

Dung dịch điện phân hữu cơ bằng cách sử dụng dung môi hữu cơ có thể được sử dụng làm dung dịch điện phân. Dung dịch điện phân chứa các ion điện phân có thể được hấp thụ lên và khử hấp thụ khỏi điện cực. Tốt hơn nếu ion điện phân là ion có đường kính càng nhỏ càng tốt. Cụ thể hơn, muối amoni, muối phosphoni, dung dịch ion hoặc tương tự có thể được sử dụng. Ví dụ về muối amoni bao gồm muối tetraetylamoni, muối trietylamoni và tương tự. Hơn nữa, ví dụ về muối phosphoni bao gồm hợp chất vòng xoắn có hai vòng năm cạnh, và tương tự. Ví dụ về hợp chất vòng xoắn bao gồm spirobipyrolidin và tương tự. Trong trường hợp của dung dịch ion, mặc dù không bị giới hạn cụ thể, nhưng tốt hơn nếu sử dụng vật liệu có độ nhớt càng thấp càng tốt và độ dẫn điện cao để các ion điện phân dễ dàng di chuyển. Ví dụ cụ thể về dung dịch ion cấu thành cation bao gồm ion imidazol, ion pyridin và tương tự. Ví dụ về ion imidazol bao gồm ion 1-etyl-3-metylimidazol, ion 1-metyl-1-propylpyrolidin, ion 1-metyl-1-propylpiperidin, và tương tự.

Ví dụ về ion pyridin bao gồm ion 1-etylpyridin ion, ion 1-butylpyridin ion, ion 1-butylpyridin và tương tự.

Ví dụ về anion bao gồm ion BF_4 , ion PF_6 , ion $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$, ion FSI (bis(flosulfonyl)imit), ion TFSI (bis(triflometylsulfonyl)imit) và tương tự.

Dung môi đơn hoặc hỗn hợp dung môi chứa axetonitril, propylen carbonat, dimetyl carbonat, dietyl carbonat, γ -butyrolacton, sulfolan, N,N-dimetylformamit,

dimetyl sulfoxit và tương tự có thể được sử dụng làm dung môi.

Lớp cách điện dạng giấy xenluloza, lớp cách điện sợi thủy tinh hoặc lớp cách điện tương tự có thể được sử dụng làm lớp cách điện do có thể ngăn ngừa đoản mạch giữa điện cực dương và điện cực âm và duy trì trạng thái lỏng của dung dịch điện phân.

Lưu ý rằng cực góp trên phía điện cực dương cấu thành từ vật liệu nhôm được phủ duy nhất bằng màng cacbon vô định hình được sử dụng trong tụ điện lớp kép theo sáng chế cũng hữu hiệu trong tụ điện lớp kép thông thường bằng cách sử dụng cacbon hoạt tính làm vật liệu hoạt hóa điện cực dương, làm tăng điện áp hơn trước. Tuy nhiên, do cacbon hoạt tính có diện tích bề mặt riêng cao gấp hai đến ba lần graphit điện cực dương theo sáng chế, diện tích phản ứng điện cực là rộng và sự phân hủy của dung dịch điện phân, sự phân hủy của chính cacbon hoạt tính, hoặc sự phân hủy của nhóm chức hoặc nhóm tương tự on bề mặt của cacbon hoạt tính tạo ra khí, do đó gây ra các tác dụng bất lợi, như làm tăng áp suất bên trong pin. Do đó, không thể thu được các tác dụng, như các tác dụng theo sáng chế chỉ bằng cách kết hợp cacbon hoạt tính làm vật liệu hoạt hóa điện cực dương và cực góp trên phía điện cực dương cấu thành từ vật liệu nhôm được phủ duy nhất bằng màng cacbon vô định hình.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế sẽ được mô tả chi tiết hơn thông qua các ví dụ và ví dụ so sánh sau, nhưng không chỉ giới hạn ở các ví dụ này.

Ví dụ 1

Bột nhão được điều chế bằng cách cân graphit do TIMCAL Ltd. sản xuất (nhãn hiệu đã đăng ký:KS-6) làm vật liệu hoạt hóa điện cực dương, muối axetylen và polyvinyliden florua để thu được tỷ lệ bằng 80:10:10% khối lượng, sau đó hòa tan và trộn chúng với N-metylpyrrolidon được phủ lên lá nhôm (20 μ m) được phủ bằng cacbon tương tự kim cương bằng cách sử dụng lưới dao cạo để chế tạo điện cực dương. Lá nhôm được phủ bằng DLC (sau đây gọi tắt là “lá nhôm được phủ cacbon tương tự kim cương”) là cực góp trên phía điện cực dương và tương ứng với vật liệu nhôm được phủ duy nhất bằng màng cacbon vô định hình. Theo phương pháp sản xuất lá nhôm được phủ cacbon tương tự kim cương, lá nhôm có độ tinh khiết bằng 99,99% được xử lý phun argon để

loại bỏ màng oxit tự nhiên on bề mặt củ lá nhôm, sau đó tạo ra plasma phóng điện trong hỗn hợp khí chứa metan, axetylen và nitơ ở gần bề mặt nhôm, và điện áp lệch âm được đưa vào vật liệu nhôm để thu được màng cacbon tương tự kim cương. Theo đó, chiều dày của màng cacbon tương tự kim cương trên lá nhôm được phủ bằng cacbon tương tự kim cương được đo bằng cách sử dụng máy đo biên dạng loại kim Dektak XT do Bruker Corporation sản xuất, bằng 135nm.

Tiếp theo, bột nhão được điều chế bằng cách cân cacbon hoạt tính do Kansai Coke and Chemicals Co., Ltd. sản xuất (nhãn hiệu đã đăng ký:MSP-20), muối axetylen và polyvinyliden florua để thu được tỷ lệ bằng 80:10:10% khối lượng, sau đó hòa tan và trộn chúng với N-metylpyrrolidon được phủ lên lá nhôm ăn mòn (20 μ m) do Japan Capacitor Industrial Co., Ltd. sản xuất bằng cách sử dụng lưỡi dao cạo để chế tạo điện cực âm.

Sau đó, điện cực dương và điện cực âm mô tả nêu trên được dập để có đường kính bằng 16mm được sấy chân không ở nhiệt độ 150°C trong 24 giờ, sau đó chuyển vào hộp chứa. Các điện cực này được dát mỏng thông qua lớp cách điện giấy (nhãn hiệu đã đăng ký:TF 40-30, do Nippon Kodoshi Corporation sản xuất), và tetraetylamoni tetrafloroborat 1M (0,1mL, TEA-BF₄) được bổ sung làm dung dịch điện phân hữu cơ để chế tạo tụ điện lớp kép dạng pin đồng xu loại 2032 trong hộp chứa argon.

Ví dụ 2

Đánh giá tương tự được thực hiện trên tụ điện lớp kép dạng pin đồng xu được chế tạo theo cùng cách thức như trong ví dụ 1 chỉ khác là lá nhôm tương tự được phủ cacbon tương tự kim cương (20 μ m) được sử dụng làm cực góp trên phía điện cực dương trong ví dụ 1 được sử dụng làm cực góp trên phía điện cực âm trong ví dụ 1.

Ví dụ 3

Đánh giá tương tự được thực hiện trên tụ điện lớp kép dạng pin đồng xu được chế tạo theo cùng cách thức như trong ví dụ 1 chỉ khác là graphit nhân tạo do Osaka Gas Chemicals Co., Ltd. sản xuất (nhãn hiệu đã đăng ký:MCMB 6-10) được sử dụng làm vật liệu hoạt hóa điện cực dương trong ví dụ 1.

Ví dụ 4

Đánh giá tương tự được thực hiện trên tụ điện lớp kép dạng pin đồng xu được chế tạo theo cùng cách thức như trong ví dụ 1 chỉ khác là lá nhôm được phủ cacbon tương tự kim cương ($20\mu\text{m}$) có chiều dày màng cacbon tương tự kim cương nằm trong khoảng từ 0nm đến 420 nm được chế tạo bằng cách thay đổi các điều kiện phủ DLC (điện áp hoạt động, thời gian phủ và nhiệt độ) được sử dụng. Lưu ý rằng trong trường hợp sử dụng lá nhôm có chiều dày màng cacbon tương tự kim cương bằng 0nm không tương ứng với ví dụ theo sáng chế, nhưng tương ứng với ví dụ so sánh 1 mô tả dưới đây.

Mối tương quan giữa chiều dày màng cacbon tương tự kim cương, và tỷ lệ cải thiện công suất phóng điện và tỷ lệ duy trì công suất phóng điện trước và sau thử nghiệm nạp điện liên tục ở dòng điện không đổi và điện áp không đổi được thể hiện trên Fig.1. Lưu ý rằng tỷ lệ cải thiện công suất phóng điện được đánh giá bằng cách thực hiện thử nghiệm nạp điện liên tục (thử nghiệm nạp điện liên tục ở dòng điện không đổi và điện áp không đổi) trong 2000 giờ ở điện áp bằng 3,5V và dòng điện nạp có cường độ bằng $0,4\text{mA}/\text{cm}^2$ trong buồng nhiệt độ không đổi ở 60°C bằng cách sử dụng máy thử nghiệm nạp điện/phóng điện (BTS 2004, do Nagano & Co., Ltd. sản xuất); xác định thời gian nạp điện ở đó tỷ lệ duy trì công suất phóng điện sau thử nghiệm nạp điện liên tục ở dòng điện không đổi và điện áp không đổi so với công suất phóng điện trước khi bắt đầu thử nghiệm nạp điện liên tục ở dòng điện không đổi và điện áp không đổi bằng 80% hoặc thấp hơn là thời hạn sử dụng; và chuẩn hóa thời gian ở đó thời hạn sử dụng của ví dụ so sánh 1 (chiều dày màng DLC bằng 0nm (không chứa màng DLC)) đạt 100.

Ví dụ so sánh 1

Đánh giá tương tự được thực hiện trên tụ điện lớp kép dạng pin đồng xu được chế tạo theo cùng cách thức như trong ví dụ 1 chỉ khác là lá nhôm thô có chiều dày bằng $20\mu\text{m}$ được sử dụng cho cực gó trên phía điện cực dương.

Ví dụ so sánh 2

Đánh giá tương tự được thực hiện trên tụ điện lớp kép dạng pin đồng xu được chế tạo theo cùng cách thức như trong ví dụ 1 chỉ khác là lá nhôm ăn mòn có chiều dày bằng $20\mu\text{m}$ và do Japan Capacitor Industrial Co., Ltd. sản xuất được sử dụng cho cực gó trên phía điện cực dương.

Ví dụ so sánh 3

Đánh giá tương tự được thực hiện trên tụ điện lớp kép dạng pin đồng xu được chế tạo theo cùng cách thức như trong ví dụ 2 chỉ khác là lá nhôm thô có chiều dày bằng 20 μ m được sử dụng cho cực gộp trên phía điện cực âm.

Ví dụ so sánh 4

Đánh giá tương tự được thực hiện trên tụ điện lớp kép dạng pin đồng xu được chế tạo theo cùng cách thức như trong ví dụ 1 chỉ khác là điện cực âm bằng cách sử dụng cacbon hoạt tính (nhãn hiệu đã đăng ký:MSP-20) trong ví dụ 1 làm vật liệu hoạt hóa điện cực âm cũng được sử dụng cho điện cực dương (tức là cacbon hoạt tính được sử dụng cả cho vật liệu hoạt hóa điện cực dương lẫn vật liệu hoạt hóa điện cực âm).

Ví dụ so sánh 5

Đánh giá tương tự được thực hiện trên tụ điện lớp kép dạng pin đồng xu được chế tạo theo cùng cách thức như trong ví dụ 3 chỉ khác là lá nhôm ăn mòn có chiều dày bằng 20 μ m và do Japan Capacitor Industrial Co., Ltd. sản xuất được sử dụng cho cực gộp trên phía điện cực dương.

Đánh giá năng lượng, công suất phóng điện

Các pin thu được được nạp điện và phóng điện ở điện áp nằm trong khoảng từ 0 đến 3,5V với cường độ dòng điện bằng 0,4mA/cm² trong buồng nhiệt độ không đổi ở 25°C bằng cách sử dụng máy thử nghiệm nạp điện/phóng điện (BTS 2004, do Nagano & Co., Ltd. sản xuất), và năng lượng (Wh) được tính toán từ công suất phóng điện thu được và điện áp phóng điện trung bình. Các kết quả được thể hiện trên Bảng 1. Trên bảng 1, trị số thu được bằng cách chuẩn hóa năng lượng và công suất phóng điện trong ví dụ 1 theo trị số trong ví dụ so sánh 4, và trị số thu được bằng cách chuẩn hóa năng lượng và công suất phóng điện trong ví dụ 3 theo trị số trong ví dụ so sánh 4 được thể hiện. Đồng thời, các trị số trong ví dụ so sánh 4 được chuẩn hóa bằng 100.

Lưu ý rằng liên quan đến giới hạn trên của điện áp hoạt động, điện áp hoạt động có thể lên đến 3,5V trong ví dụ 1 và 3 trong đó graphite được sử dụng làm vật liệu hoạt hóa điện cực dương, nhưng điện áp hoạt động có thể lên đến 2,5V trong ví dụ so sánh 4

trong đó cacbon hoạt tính được sử dụng cho điện cực dương.

Bảng 1

Ví dụ/Ví dụ so sánh	Năng lượng	Công suất phóng điện
Ví dụ 1/Ví dụ so sánh 4	420	300
Ví dụ 3/Ví dụ so sánh 4	310	220

Năng lượng (tích số của công suất phóng điện và điện áp phóng điện trung bình) của ví dụ 1 và ví dụ 3 bằng cách sử dụng vật liệu hoạt hóa điện cực dương là graphite tương ứng cao gấp 4,2 lần và 3,1 lần năng lượng của ví dụ so sánh 4 trong đó cacbon hoạt tính thông thường được sử dụng làm vật liệu hoạt hóa điện cực dương, do đó có thể làm tăng năng lượng. Điều này là do graphite có thể chèn và loại bỏ các ion điện phân giữa các lớp của nó, và có thể làm tăng công suất phóng điện, tương đương với cacbon hoạt tính hấp thụ và khử hấp thụ các ion điện phân trên bề mặt xốp. Thực tế, có thể tạo ra công suất phóng điện của ví dụ 1 và ví dụ 3 cao gấp 3 lần và 2,2 lần công suất phóng điện của ví dụ so sánh 4. Ngoài ra, khi graphite được sử dụng làm vật liệu hoạt hóa điện cực dương, thực tế điện áp cũng có thể được gia tăng tương đương với khi cacbon hoạt tính được sử dụng làm vật liệu hoạt hóa điện cực dương cũng là yếu tố làm cho năng lượng có thể được cải thiện.

Khác biệt duy nhất giữa ví dụ 1 và ví dụ 3 là loại vật liệu hoạt hóa điện cực dương là graphite, nhưng có khác biệt về năng lượng và công suất phóng điện như được thể hiện trên bảng 1.

Graphite do TIMCAL Ltd. sản xuất (nhãn hiệu đã đăng ký:KS-6) chứa 26% tinh thể sáu mặt thoi (theo đó, chứa 76% tinh thể hình lục giác), trong khi đó vi hạt mesocarbon (MCMB) do Osaka Gas Chemicals Co., Ltd. sản xuất không chứa các tinh thể sáu mặt thoi.

Tinh thể sáu mặt thoi là lớp cấu trúc cấu thành từ ABCABC, trong khi đó tinh thể hình lục giác là lớp cấu trúc cấu thành từ ABAB, và khác biệt về cấu trúc tinh thể ảnh hưởng đến đặc tính nêu trên. Nói cách khác, do thay đổi hình dạng của các tinh thể sáu mặt thoi cùng với việc chèn các ion lớn hơn tinh thể hình lục giác, việc chèn ion ít có khả năng xảy ra, do đó ảnh hưởng đến các kết quả.

Dựa trên các kết quả được thể hiện trên bảng 1, theo quan điểm của năng lượng

và công suất phóng điện, tốt hơn nếu vật liệu hoạt hóa điện cực dương graphite chứa các tinh thể sáu mặt thoi.

Đánh giá tỷ lệ cải thiện công suất phóng điện

Liên quan đến pin thu được, thử nghiệm nạp điện liên tục (thử nghiệm nạp điện liên tục ở dòng điện không đổi và điện áp không đổi) được thực hiện trong 2000 giờ ở điện áp bằng 3,5V và dòng điện nạp có cường độ bằng 0,4mA/cm² trong buồng nhiệt độ không đổi ở 60°C bằng cách sử dụng máy thử nghiệm nạp điện/phóng điện (BTS 2004, do Nagano & Co., Ltd. sản xuất). Thời gian nạp điện ở đó tỷ lệ duy trì công suất phóng điện sau thử nghiệm nạp điện liên tục ở dòng điện không đổi và điện áp không đổi so với công suất phóng điện trước khi bắt đầu thử nghiệm nạp điện liên tục ở dòng điện không đổi và điện áp không đổi bằng 80% hoặc thấp hơn được xác định là thời hạn sử dụng, và thời gian ở đó thời hạn sử dụng trong ví dụ so sánh đạt được được chuẩn hóa bằng 100 và thể hiện trên bảng 2 là tỷ lệ cải thiện công suất phóng điện. Nói cách khác, khi lá nhôm thô của ví dụ so sánh 1 và lá nhôm ăn mòn của ví dụ so sánh 2 và 5 được sử dụng làm cực gộp trên phía điện cực dương được chuẩn hóa bằng 100.

Bảng 2

Ví dụ/Ví dụ so sánh	Tỷ lệ cải thiện công suất phóng điện
Ví dụ 1/Ví dụ so sánh 1	3,280
Ví dụ 1/Ví dụ so sánh 2	3,080
Ví dụ 3/Ví dụ so sánh 5	2,600

Trong ví dụ 1 trong đó graphite đóng vai trò là vật liệu hoạt hóa điện cực dương chứa các tinh thể sáu mặt thoi và cực gộp trên phía điện cực dương là lá nhôm được phủ cacbon tương tự kim cương (chiều dày màng DLC bằng 135nm), tỷ lệ duy trì công suất phóng điện sau 2000 giờ thử nghiệm nạp điện liên tục ở dòng điện không đổi và điện áp không đổi bằng 82%. Hơn nữa, trong ví dụ 3 trong đó graphite đóng vai trò là vật liệu hoạt hóa điện cực dương không chứa các tinh thể sáu mặt thoi và cực gộp trên phía điện cực dương là lá nhôm được phủ cacbon tương tự kim cương (chiều dày màng DLC bằng 135nm), tỷ lệ duy trì công suất phóng điện sau 2000 giờ thử nghiệm nạp điện liên tục ở dòng điện không đổi và điện áp không đổi bằng 80%.

Liên quan đến tụ điện lớp kép theo sáng chế, có thể để đáp ứng các tiêu chuẩn của tỷ lệ duy trì công suất phóng điện bằng 80% hoặc cao hơn sau thử nghiệm nạp điện liên

tục ở dòng điện không đổi và điện áp không đổi trong 2000 giờ ở nhiệt độ 60°C ở điện áp bằng 3V hoặc cao hơn.

Mặt khác, trong ví dụ so sánh 1 trong đó graphit đóng vai trò là vật liệu hoạt hóa điện cực dương chứa các tinh thể sáu mặt thoi và cực gộp trên phía điện cực dương là lá nhôm thô, tỷ lệ duy trì công suất phóng điện bằng 80% hoặc thấp hơn trong 61 giờ.

Hơn nữa, trong ví dụ so sánh 2 trong đó graphit đóng vai trò là vật liệu hoạt hóa điện cực dương chứa các tinh thể sáu mặt thoi và lá nhôm ăn mòn được sử dụng cho cực gộp trên phía điện cực dương, tỷ lệ duy trì công suất phóng điện bằng 80% hoặc thấp hơn trong 65 giờ.

Ngoài ra, trong ví dụ so sánh 5 trong đó graphit đóng vai trò là vật liệu hoạt hóa điện cực dương không chứa các tinh thể sáu mặt thoi và lá nhôm ăn mòn được sử dụng cho cực gộp trên phía điện cực dương, tỷ lệ duy trì công suất phóng điện bằng 80% hoặc thấp hơn trong 77 giờ.

Như được thể hiện trên bảng 2, trong ví dụ 1 và 3 trong đó lá nhôm được phủ cacbon tương tự kim cương theo sáng chế được sử dụng cho cực gộp trên phía điện cực dương, có thể cải thiện đáng kể độ bền, so với các ví dụ so sánh trong đó cực gộp trên phía điện cực dương là lá nhôm thô hoặc lá nhôm ăn mòn.

Kết quả này cho thấy rằng sự ăn mòn của cực gộp là yếu tố chính ảnh hưởng đến độ bền.

Tác dụng của chiều dày của màng cacbon vô định hình

Theo kết quả của thử nghiệm nạp điện liên tục ở dòng điện không đổi và điện áp không đổi nêu trên bằng cách thay đổi chiều dày của màng cacbon tương tự kim cương như ví dụ 4, tỷ lệ duy trì công suất phóng điện bằng 80% hoặc thấp hơn trong 305 giờ khi chiều dày bằng 40 nm, tỷ lệ duy trì công suất phóng điện bằng 80% hoặc thấp hơn trong 1340 giờ khi chiều dày bằng 60nm, và tỷ lệ duy trì công suất phóng điện bằng 80% hoặc thấp hơn trong 1525 giờ khi chiều dày bằng 80 nm. Mặt khác, khi chiều dày bằng 120 nm hoặc cao hơn (được đo tối đa là 330nm), tỷ lệ duy trì công suất phóng điện vẫn duy trì ở 80% ngay cả sau 2000 giờ (sau thử nghiệm nạp điện liên tục ở dòng điện không đổi và điện áp không đổi).

Như mô tả nêu trên, khi chiều dày của màng cacbon tương tự kim cương bằng 60nm hoặc cao hơn, đã phát hiện thấy rằng tỷ lệ duy trì công suất phóng điện bằng 80% có thể được duy trì trong 1000 giờ hoặc lâu hơn trong thử nghiệm nạp điện liên tục ở dòng điện không đổi và điện áp không đổi ở nhiệt độ 60°C và điện áp bằng 3,5V. Ngoài ra, rõ ràng là khi chiều dày của màng cacbon tương tự kim cương bằng 80 nm hoặc cao hơn, tỷ lệ duy trì công suất phóng điện bằng 80% có thể được duy trì trong 1500 giờ hoặc lâu hơn trong thử nghiệm nạp điện liên tục ở dòng điện không đổi và điện áp không đổi ở nhiệt độ 60°C và điện áp bằng 3,5V. Hơn nữa, khi chiều dày của màng cacbon tương tự kim cương is 120 nm hoặc cao hơn, tỷ lệ duy trì công suất phóng điện bằng 80% có thể được duy trì sau thử nghiệm nạp điện liên tục ở dòng điện không đổi và điện áp không đổi ở điện áp hoạt động bằng 3,5V.

Như mô tả nêu trên, trong thử nghiệm nạp điện liên tục ở dòng điện không đổi và điện áp không đổi, thời hạn sử dụng trong ví dụ so sánh 1 bằng 61 giờ.

Fig.1 được thu nhận bằng cách chuẩn hóa thời hạn sử dụng bằng 61 giờ trong ví dụ so sánh 1 bằng 100 để đánh giá.

Từ Fig.1, rõ ràng là khi chiều dày của màng cacbon tương tự kim cương vượt quá 60nm, tỷ lệ cải thiện công suất phóng điện được cải thiện đáng kể tương đương với khi màng cacbon tương tự kim cương vắng mặt (chiều dày màng DLC bằng 0nm).

Mặt khác, khi chiều dày của màng cacbon tương tự kim cương tiếp tục tăng và vượt quá 120 nm, mặc dù tỷ lệ cải thiện công suất phóng điện cao có thể được duy trì, khi nó vượt quá 300nm, tỷ lệ duy trì công suất phóng điện bị giảm do điện trở giữa màng cacbon tương tự kim cương và lớp vật liệu hoạt hóa điện cực lớn.

Do đó, trong tụ điện lớp kép theo sáng chế, chiều dày của màng cacbon tương tự kim cương nằm trong khoảng từ 60nm đến 300nm.

Fig.2 là đồ thị thể hiện kết quả của thử nghiệm nạp điện liên tục (thử nghiệm nạp điện liên tục ở dòng điện không đổi và điện áp không đổi) được thực hiện trên tụ điện lớp kép dạng pin đồng xu của ví dụ 1 (khi cực góp điện cực dương là lá nhôm được phủ cacbon tương tự kim cương và cực góp điện cực âm là lá nhôm ăn mòn) và trên tụ điện lớp kép dạng pin đồng xu của ví dụ so sánh 2 (khi cả cực góp điện cực dương và cực góp

điện cực âm là các lá nhôm ăn mòn) được thực hiện ở điện áp 3,5V và dòng điện nạp có cường độ bằng $0,4\text{mA}/\text{cm}^2$ trong buồng nhiệt độ không đổi ở 60°C bằng cách sử dụng máy thử nghiệm nạp điện/phóng điện (BTS 2004, do Nagano & Co., Ltd. sản xuất).

Đồ thị được thu nhận bằng cách thiết lập công suất phóng điện trước khi bắt đầu thử nghiệm bằng 100, và thể hiện công suất phóng điện sau khi bắt đầu thử nghiệm, tức là sau mỗi thời gian nạp điện trôi qua, là tỷ lệ so với công suất phóng điện bằng 100.

Đối với tụ điện lớp kép dạng pin đồng xu của ví dụ so sánh 2, công suất phóng điện đã bằng 10% sau 264 giờ và công suất phóng điện bằng 0% sau 432 giờ, trong khi đó công suất phóng điện của tụ điện lớp kép dạng pin đồng xu của ví dụ 1 tương ứng bằng 92% sau 264 giờ và 90% sau 432 giờ, và công suất phóng điện của tụ điện lớp kép dạng pin đồng xu của ví dụ 1 bằng 86% ngay cả sau 1000 giờ.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Tụ điện lớp kép có tỷ lệ duy trì công suất phóng điện bằng 80% hoặc cao hơn trong 1000 giờ hoặc lâu hơn trong thử nghiệm nạp điện liên tục ở dòng điện không đổi và điện áp không đổi ở nhiệt độ 60°C và điện áp bằng 3,5V, trong đó điện cực dương được chế tạo bằng vật liệu hoạt hóa điện cực dương là graphit, cực góp trên phía điện cực dương được chế tạo bằng vật liệu nhôm, vật liệu nhôm này được phủ duy nhất bằng màng cacbon vô định hình, và màng cacbon vô định hình này có chiều dày nằm trong khoảng từ 60nm đến 300nm.
2. Tụ điện lớp kép theo điểm 1, trong đó cực góp trên phía điện cực âm được chế tạo bằng vật liệu bất kỳ được chọn từ nhóm bao gồm vật liệu nhôm, nhôm ăn mòn, và vật liệu nhôm được phủ bằng màng cacbon vô định hình.
3. Tụ điện lớp kép theo điểm 1 hoặc 2, trong đó graphit nêu trên chứa tinh thể sáu mặt thoi.
4. Tụ điện lớp kép theo theo điểm 1 hoặc 2, trong đó điện cực âm được chế tạo bằng vật liệu hoạt hóa điện cực âm là vật liệu cacbon được chọn từ nhóm bao gồm cacbon hoạt tính, graphit, cacbon cứng và cacbon mềm.
5. Tụ điện lớp kép theo theo điểm 3, trong đó điện cực âm được chế tạo bằng vật liệu hoạt hóa điện cực âm là vật liệu cacbon được chọn từ nhóm bao gồm cacbon hoạt tính, graphit, cacbon cứng và cacbon mềm.

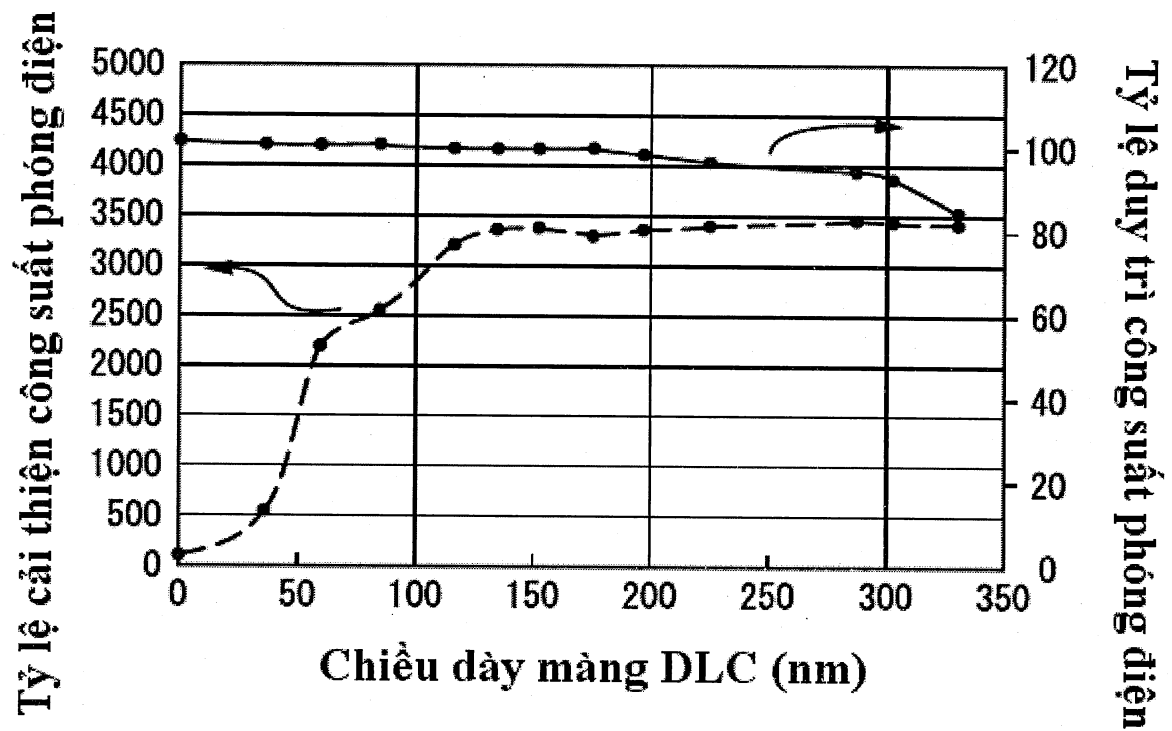


Fig.1

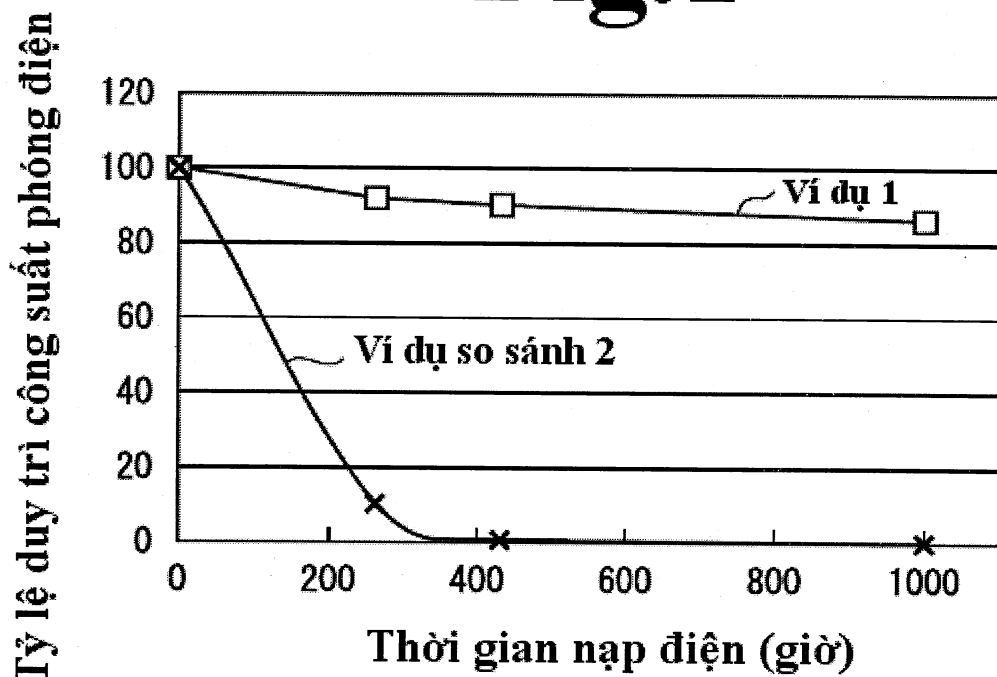


Fig.2