

(此處由本局於收
文時黏貼條碼)

754783

發明專利說明書

200524201

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93133823

※申請日期：93 年 11 月 05 日

※IPC 分類：H01M 10/40

一、發明名稱：

(中) 能量裝置

(英)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 日立製作所股份有限公司

(英) HITACHI, LTD.

代表人：(中) 1. 庄山悅彥

(英)

地 址：(中) 日本國東京都千代田區丸之內一丁目六番六號

(英)

國籍：(中英) 日本

JAPAN

三、發明人：(共 4 人)

1. 姓 名：(中) 熊代祥晃

(英)

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

2. 姓 名：(中) 新井壽

(英)

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

3. 姓 名：(中) 小林滿

(英)

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

4. 姓 名：(中) 星榮二

(英)

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2004/01/13 ; 2004-005527 ☒ 有主張優先權

(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2004/01/13 ; 2004-005527 ☒ 有主張優先權

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明是關於儲存及釋放電性能量之能量裝置。

【先前技術】

近年來，對於電動車、汽電車、以及電動工具等之電源，要求能具有比目前更高輸出入之電源，而且，需要可能進行快速充放電，以及必須為高容量化之電源。尤其是，溫度相依性應較小，且在 -20°C 、 -30°C 之低溫時亦可維持輸出入特性之電源。

到目前為止，對於以上之要求，大都以鋰二次電池、鎳氫電池、鎳鎘電池、以及鉛蓄電池等之反應機構為主來進一步提高法拉第式二次電池之性能，或是，反應機構是非法拉第式，其瞬間輸出入電源則以併用輸出入特性、及低溫環境下之特性皆良好之電偶層電容器來對應。又，為了實現高能量密度、高輸出密度、以及改善低溫特性，下述專利文獻1提出在鋰二次電池內部之鋰二次電池正極採用混合著當做電偶層電容器之材料使用之活性碳之鋰二次電池。

[專利文獻1] 日本特開2002-260634號公報

【發明內容】

然而，二次電池時，大電流之充放電特性較差，尤其是低溫狀態下，其輸出入特性會明顯降低。又，電偶

(2)

層電容器有能量密度較低之問題。又，在鋰二次電池內部之鋰二次電池之正極混合當做電偶層電容器之材料使用之活性碳時，難以增加活性碳之調合量故電容器之容量較小，而無法獲得充份改善。

本發明是提供可解決上述課題之具有優良低溫輸出入特性之新能量裝置。

本發明者發現利用使 1 個裝置兼具可承受大輸出入機能、及可承受高電壓及能量容量之機能之混合型能量裝置可解決上述課題。亦即，第 1，本發明之能量裝置是具有主要以改變活性材料之氧化狀態使電荷在活性材料內部移動之法拉第反應、及主要利用離子之物理吸附脫離而對活性材料表面進行電荷之蓄積・釋放之非法拉第反應之雙方之反應機構。第 2，本發明之能量裝置是具有利用主要以改變活性材料之氧化狀態使電荷通過電極界面移動至活性材料之法拉第反應而獲得較慢及較快之至少兩種反應速度之反應機構。

本發明之『法拉第反應』是指利用改變活性材料之氧化狀態產生使電荷通過電偶層並經由電極界面移動至活性材料內部之反應。其是類似於一次電池及二次電池之反應之機構。另一方面，『非法拉第反應』是指電荷不會通過電極界面而移動，而是利用離子之物理吸附脫離而對電極表面進行電荷之蓄積・釋放之反應。其是類似於電偶層電容器之反應之機構。

同樣的，本發明之以產生法拉第反應為主之層，是

(3)

指利用改變活性材料之氧化狀態產生使電荷通過電偶層並經由電極界面移動至活性材料內部之反應之層。另一方面，以產生非法拉第反應為主之層，是指電荷不會通過電極界面而移動，而是利用離子之物理吸附脫離而對電極表面進行電荷之蓄積・釋放之層。

又，亦有如下之反應，亦即，在如非法拉第反應之電荷蓄積於電極界面時，同時產生與活性材料之電子授受之法拉第反應。其是類似於被稱為氧化還原電容器之能量裝置之反應之機構。其會產生法拉第反應，然而，其反應速度比二次電池等之法拉第反應更快。因此，本發明將氧化還原電容器及二次電池等之各法拉第反應稱為反應速度不同之法拉第反應，並將氧化還原電容器稱為反應速度較快之法拉第反應、將二次電池稱為反應速度較慢之法拉第反應。

又，『法拉第』及『非法拉第』之用語是指電池類型及能量儲存形式，而利用『法拉第』及『非法拉第』之用語來進行類型化。又，本發明時，因為產生非法拉第反應之層可以集中於較接近於相對電極之側，故電容器可獲得更佳之效果。又，本發明中，產生非法拉第反應之層從相對電極側露出之部份之面積應為30~100%。

利用本發明之構成之能量裝置時，尤其在低溫時，可獲得具有優良輸出特性之能量裝置。

【實施方式】

(4)

參照第 1 圖，針對本發明之一實施形態進行說明。

第 1 圖 (a) 是本發明之一實施形態之硬幣型能量裝置之剖面模式圖。11 是正極板，是在正極集電體 13 上塗布產生法拉第反應之層之正極 12、及反應速度快於正極 12 之產生法拉第反應或非法拉第反應之層 14 而製成。15 是負極板，是在負極集電體 17 上塗布產生法拉第反應之層之負極 16、及反應速度快於負極 16 之產生法拉第反應或非法拉第反應之層 18。

這些正極板 11 及負極板 15 之間，前述正極板及前述負極板是電性絕緣，夾著只有可動離子可通過之絕緣層 19 插入至殼體後，再注入電解液 1a 而製成。又，正極罐 1b 及負極罐 1c 是利用墊圈 1d 進行密封而互相絕緣。因為電解液 1a 確實保存於絕緣層及電極，故可確保正極板 11 及負極板 15 之電性絕緣，故可在正極板及負極板間進行離子之授受。

此外，本實施形態之正、負極及前述層 14、18 是採縱向配置，其是從正極朝負極方向進行積層之狀態。

亦可製作硬幣型以外之形狀之能量裝置。圓筒型時，在正極板及負極板間插入絕緣層之狀態捲取即可製作電極群。又，以雙軸捲取電極即可得到長圓形型電極群。角型時，將正極板及負極板切割成長方形並交互積層正極板及負極板，在各電極間插入絕緣層即可製成電極群。本發明與上述電極群之構造無關，可以採用任意之構造。

(5)

第 1 圖 (b) 是本發明之其他實施形態。第 1 圖 (b) 之符號與第 1 圖 (a) 相同。本實施形態之正極板及負極板是夾著絕緣層併列於硬幣型電池之縱向。本實施形態之正極及前述層 14 是橫向配置，且積層於正極集電體之擴大方向。負極及前述層 18 之關係亦相同。

產生法拉第反應之活性材料方面，若採用鋰離子可插入脫離之正極及負極時，正極板 11 及負極板 15 之製作方法如下所述。正極之活性材料是由含有鋰之氧化物所構成。例如，具有 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 之層狀構造之氧化物、具有 LiMn_2O_4 或 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 之尖晶石型結晶構造之 Mn 氧化物、或以 Co 或 Cr 等之其他元素置換部份 Mn 者。

因為正極活性材料一般會具有高電阻，故以混合導電劑及碳粉來補充正極活性材料之電傳導性。因為正極活性材料及導電劑皆為粉末，故可以混合黏結劑並塗布集電體上來形成。

導電劑可使用天然石墨、人造石墨、焦炭、碳黑、以及非晶碳等。正極集電體只要為不易溶解於電解液之材質即可，例如，可使用鋁箔。利用以刮刀將由正極活性材料、導電劑、黏結劑、以及有機溶媒混合而成之正極漿塗布於正極集電體之方法，亦即，利用刮刀法製作正極，並進行加熱實施有機溶媒之乾燥。

本發明之能量裝置是在以此方式製作之正極間進一

(6)

步塗布會產生反應速度較快之法拉第反應或非法拉第反應之層。此外，本實施形態之正極及前述層之形成上，是大致垂直於正極集電體。

產生非法拉第反應之層應採用比表面積較大、廣大電位範圍不會產生氧化還元反應之物質，例如，活性碳、碳黑、以及奈米碳管等之碳材料，例如，以比表面積及材料成本之觀點而言，以活性碳為佳。採用粒徑為 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、比表面積為 $1000 \sim 3000 \text{m}^2/\text{g}$ 、以及具有被稱為微孔之直徑為 $0.002 \mu\text{m}$ 以下之細孔、被稱為主孔之直徑為 $0.002 \sim 0.05 \mu\text{m}$ 之細孔、及被稱為巨孔之直徑為 $0.05 \mu\text{m}$ 以上之細孔之活性碳更佳。

又，產生反應速度較快之法拉第反應之層亦可使用聚苯胺、聚噻吩、聚吡咯 (pyrrole)、多並苯、以及聚乙炔等導電性高分子材料等之材料、或石墨之微粉等。

將混合著黏結劑之混合漿塗布於正極之上，將產生反應速度較快之法拉第反應或非法拉第反應之層黏結至正極。對以此方式製作之正極混合劑、及產生反應速度較快之法拉第反應或非法拉第反應之層進行加熱，實施有機溶媒之乾燥，利用輥壓執行正極之加壓成形，使集電體、正極混合劑、以及產生反應速度較快之法拉第反應或非法拉第反應之層密合而製成正極板。

此處所使用之黏結劑是聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、及氟橡膠等之含氟樹脂、聚丙烯及聚乙烯等之熱可塑性樹脂、以及聚乙烯醇等之熱硬化性樹脂等。負極活性

(7)

材料是利用可實施鋰之電化學式吸附及釋放之石墨及非晶碳。碳材料以外，亦可使用 SnO_2 等之氧化物負極、或含有 Li、Si、或 Sn 等之合金材料。又，亦可使用前述氧化物負極或前述合金材料及碳材料之複合材料。

因為負極活性材料一般為粉末狀，故混合黏結劑並塗布於集電體上即可形成。負極集電體只要為不易與鋰形成合金化之材質即可，例如，可使用銅箔。利用刮刀法等使混合著負極活性材料、黏結劑、以及有機溶媒之負極漿附著於負極集電體後，實施有機溶媒之乾燥。和正極相同，亦可進一步在其其間塗布產生反應速度較快之法拉第反應或非法拉第反應之層。此外，本實施形態之負極及前述層之形成上，是大致垂直於負極集電體。

產生非法拉第反應之層應採用比表面積較大、廣大電位範圍不會產生氧化還元反應之物質，例如，活性碳、碳黑、以及奈米碳管等之碳材料、或石墨之細粉等可吸附釋放鋰離子之物質。又，產生反應速度較快之法拉第反應之層亦可使用聚苯胺、聚噻吩、聚吡咯 (pyrrole)、多並苯、以及聚乙炔等之導電性高分子材料等之材料、或石墨之微粉等。將混合著黏結劑之混合漿塗布於負極之上，將產生反應速度較快之法拉第反應或非法拉第反應之層黏結至負極。然而，產生法拉第反應之活性材料若採用鋰離子可插入脫離之負極，且產生非法拉第反應之活性材料若採用活性碳時，因為活性碳之比表面積較大，充電時在活性碳之表面會與被稱為不可逆反應之

(8)

電解液產生副反應，而導致放電容量大幅降低，故最好不要塗布產生非法拉第反應之層。

利用輥壓執行以上述方式塗布之負極之加壓成形，製成負極板。絕緣層 19 使前述正極板及前述負極板形成電性絕緣，是由只有可動離子可通過之聚乙烯、聚丙烯、4 氟化乙烯等之高分子系多孔質薄片等所構成。電解液 1a 是使用碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸丙烯酯 (PC)、碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸二乙酯 (DEC)、以及碳酸甲乙酯 (MEC) 等有機溶媒中含有體積濃度為 0.5 至 2M 程度之 6 氟化磷酸鋰 (LiPF_6) 或 4 氟化硼酸鋰 (LiBF_4) 等鋰鹽電解質者。

分別針對以鎳氫氧化物或鎳氧化物做為基材之正極、及具有氫吸附合金之負極，在其上形成產生反應速度較快之法拉第反應或非法拉第反應之層。分別針對採用氫氧化鎳當做正極活性材料之正極、及採用鎳當做負極活性材料之負極，在其上形成產生反應速度較快之法拉第反應或非法拉第反應之層。分別針對由 $\alpha\text{-PbO}_2$ 或 $\beta\text{-PbO}_2$ 之二氧化鉛所構成之正極、及由金屬鉛所構成之負極，在其上形成產生反應速度較快之法拉第反應或非法拉第反應之層。

產生反應速度較快之法拉第反應或非法拉第反應之層亦可採用比表面積較大、廣大電位範圍不會產生氧化還元反應之物質，例如，活性碳粉末、活性碳纖維、碳黑、及奈米碳管等之碳材料、或聚苯胺、聚噻吩、聚吡咯 (pyrrole)、多並苯、及聚乙炔等之導電性高分子材料

(9)

等之材料等。

採用以鎳氫氧化物或鎳氧化物做為基材之正極及具有氫吸附合金之負極、以及採用氫氧化鎳做為正極活性材料之正極及採用鎘做為負極活性材料之負極時，電解液採用鹼水溶液(氫氧化鉀、氫氧化鈉、氫氧化鋰等)，採用品由 α -PbO₂ 或 β -PbO₂ 之二氧化鉛所構成之正極、及由金屬鉛所構成之負極時，電解液則應採用硫酸水溶液。

以上，如第 1 圖所示，是在正極板 11 及負極板 15 都配設產生反應速度較快之法拉第反應或非法拉第反應之層 18，然而，如第 2 圖所示，只在正極板 21 形成產生反應速度較快之法拉第反應或非法拉第反應之層 24 亦包括在本發明之內。又，正極板及負極板之配設形態可以從縱向/縱向、橫向/橫向、縱向/橫向、以及橫向/縱向進行適度選擇。

又，如第 3 圖所示，只在負極板 34 形成產生反應速度較快之法拉第反應或非法拉第反應之層 37 亦可製作本發明之能量裝置。

此外，如第 4 圖、第 5 圖、第 6 圖所示，將膠電解質 49、58、68 配設於正極板 41 及負極板 45 之間、正極板 51 及負極板 55 之間、以及正極板 61 及負極板 64 之間亦可製作本發明之能量裝置。

膠電解質是以電解液膨脹聚氧化乙烯(PEO)、聚甲基丙烯酸酯(PMMA)、聚丙烯(PAN)、聚偏二氟乙烯(PVdF)、以及聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVdF-HFP)等聚合

(10)

物之方式製成。

以下述方法連結數個本發明之能量裝置而得到能量裝置模組。對應卻獲得之電壓，串聯複數個能量裝置。設置用以檢測各電壓之手段、及用以控制流過各能量裝置之充電及放電電流之手段，此外，尚設置用以對前述 2 個手段提供指令之手段。各手段間皆利用電性信號進行通信。

充電時，若利用前述用以檢測電壓之手段所檢測到之各能量裝置之電壓低於預設之充電電壓，則使電流流過能量裝置進行充電。電壓達到前述設定之充電電壓之能量裝置，則會因為來自提供指令之手段之電性信號而停止流過充電電流，可防止能量裝置發生過充電。

又，放電時，亦同樣利用前述電壓檢測手段檢測各能量裝置之電壓，能量裝置達到特定放電電壓時，不會流過放電電流。檢測電壓時之精度應為具有 0.1V 以下之電壓解析力，最好為 0.02V 以下。如此，以良好精度檢測各能量裝置之電壓，且可以在能量裝置不會出現過充電或過放電之情形下進行控制，而實現能量裝置模組。

[實施例]

以下，是針對本發明之能量裝置之實施例進行具體說明。然而，本發明並未受限於以下所述之實施例。

(比較例 1)

(11)

以第 7 圖所示之構成製作硬幣型鋰二次電池。正極 72 是以下述方式製作。正極活性材料是平均粒徑為 $10\ \mu\text{m}$ 之 $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ ，導電助劑則是由平均粒徑為 3 微米、比表面積為 $13\text{m}^2/\text{g}$ 之石墨質碳、及平均粒徑為 $0.04\ \mu\text{m}$ 、比表面積為 $40\text{m}^2/\text{g}$ 之碳黑以重量比 4 : 1 混合而成。黏結劑是預先將聚偏二氟乙烯 8wt% 溶解於 N-甲基吡咯烷酮之溶液，前述正極活性材料、導電助劑、以及聚偏二氟乙烯以重量比 85 : 10 : 5 進行混合，充分攪拌而得到正極漿。將該正極漿塗布於厚度為 $20\ \mu\text{m}$ 之由鋁箔所構成之正極集電體 73 之單面並進行乾燥。以輥壓進行沖壓製成電極。正極混合劑之重量為 $15\text{mg}/\text{cm}^2$ 。將該電極沖切成直徑為 16mm 之圓盤狀並當做正極板 71。負極 75 則是以如下所示之方法製作。

負極活性材料是以重量比為 95 : 5 之平均粒徑為 $10\ \mu\text{m}$ 之非晶碳、及平均粒徑為 $0.04\ \mu\text{m}$ 、比表面積為 $40\text{m}^2/\text{g}$ 之碳黑進行機械混合。黏結劑是預先將聚偏二氟乙烯 8wt% 溶解於 N-甲基吡咯烷酮之溶液，由上述混合之非晶碳及碳黑所構成之碳材、及聚偏二氟乙烯以重量比 90 : 10 進行充分攪拌。將該漿塗布於厚度為 $10\ \mu\text{m}$ 之由銅箔所構成之負極集電體 76 之單面並進行乾燥。以輥壓進行沖壓製成電極。負極混合劑之重量為 $4.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 。將該電極沖切成直徑為 16mm 之圓盤狀並當做負極板 74。正負極間夾著厚度為 $40\ \mu\text{m}$ 之聚乙烯多孔質分隔件 77，注入 $1\text{mol}/\text{dm}^3$ 之 LiPF_6 之碳酸乙烯酯及碳酸二甲酯(體積

(12)

比：1/1)之混合系電解液 78。又，正極罐 79 及負極罐 7a 是利用墊圈 7b 進行密封而互相絕緣。

(實施例 1)

以第 2 圖所示之構成製作硬幣型能量裝置。正極 22 除了正極混合劑之重量為 $12\text{mg}/\text{cm}^2$ 以外，其餘和比較例 1 之正極 72 相同，將其塗布於厚度為 $20\mu\text{m}$ 之由鋁箔所構成之正極集電體 23 之單面並進行乾燥。又，以重量比 8：1 混合比表面積為 $2000\text{m}^2/\text{g}$ 之活性碳、及平均粒徑為 $0.04\mu\text{m}$ 、比表面積為 $40\text{m}^2/\text{g}$ 之碳黑，黏結劑是預先將聚偏二氟乙烯 8wt% 溶解於 N-甲基吡咯烷酮之溶液，前述活性碳、碳黑、以及聚偏二氟乙烯是以重量比 80：10：10 進行混合，充分攪拌而得到漿。將該漿塗布於正極 22 之上，形成產生非法拉第反應之層 24。進行乾燥，以輥壓進行沖壓製成電極。將該電極沖切成直徑為 16mm 之圓盤狀並當做正極板 21。

正極 22 及產生非法拉第反應之層 24 之總重量為 $15\text{mg}/\text{cm}^2$ 。此時，相對於正極 22 及產生非法拉第反應之層 24 之總重量，正極活性材料、導電助劑、聚偏二氟乙烯(活性碳/正極活性材料：19wt%)、以及活性碳之重量比為 68：10：6：16，活性碳之重量為 16wt%。負極 26 和比較例 1 之負極 75 相同，是塗布於負極集電體 27 上，進行沖壓製成電極。將該電極沖切成直徑為 16mm 之圓盤狀並當做負極板 25。正負極板間夾著厚度為 $40\mu\text{m}$

(13)

之聚乙烯多孔質分隔件 28，注入 1 mol/dm^3 之 LiPF_6 之碳酸乙烯酯及碳酸二甲酯(體積比：1/1)之混合系電解液 29。又，正極罐 2a 及負極罐 2b 是利用墊圈 2c 進行密封而互相絕緣。又，活性碳之塗布量(相對於活性材料之活性碳之量)應為 16~40%。

(比較例 2)

相對於實施例 1 之正極 22 及產生非法拉第反應之層 24 之總重量，正極活性材料、導電助劑、聚偏二氟乙烯、以及活性碳之重量比為 68：10：6：16，除此以外，以和比較例 1 之正極 72 相同之方式製作電極。然而，該電極在利用輥壓進行沖壓時，大部份之混合劑從鋁箔剝離脫落，而無法得到正常電極。

(比較例 3)

正極活性材料、導電助劑、聚偏二氟乙烯、以及活性碳之重量比為 74：10：6：10，除此以外，以和比較例 1 之正極 72 相同之方式製作電極。該正極含有活性碳，然而，不同於實施例 1 之正極 22，並非積層產生非法拉第反應之層 24 之方式，若正極 72 中混合著活性碳。除了採用該正極以外，以和比較例 1 相同之方式，製作硬幣型鋰二次電池。

利用實施例 1 之能量裝置、及比較例 1 及比較例 3 之鋰二次電池，以下面所示之方法在低溫實施輸出特性

(14)

之評估。

(輸出特性評估方法)

將上述各能量裝置及鋰二次電池置於溫度 25°C 以下述條件進行充放電。首先，以電流密度為 $0.85\text{mA}/\text{cm}^2$ 之定電流充電至電壓 4.1V 後，實施 3 小時用以進行 4.1V 之定電壓充電之定電流定電壓充電。充電結束後，放置 30 分鐘，以 $0.28\text{mA}/\text{cm}^2$ 之定電流進行至放電終止電壓 2.7V 為止之放電。

重複實施 5 次相同之充放電。其後，以 $85\text{mA}/\text{cm}^2$ 之定電流進行充電後，實施 3 小時用以進行 4.1V 之定電壓充電之定電流定電壓充電。將充電至 4.1V 之狀態視為 $\text{DOD}=0\%$ 。此狀態下，將能量裝置及鋰二次電池置入溫度為 -30°C 之恒溫槽。其後，經過大約 1 小時後，以 $0.08\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $1.7\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $3.4\text{mA}/\text{cm}^2$ 之電流實施 10 秒鐘短時間放電，實施輸出特性之調查。

放電後，各放置 10 分鐘，其後，以 $0.17\text{mA}/\text{cm}^2$ 進行利用各放電進行放電之容量份之充電。例如，以 $1.7\text{mA}/\text{cm}^2$ 實施 10 秒鐘放電後，是以 $0.17\text{mA}/\text{cm}^2$ 實施 100 秒鐘之充電。該充電後，放置 30 分鐘，電壓安定後進行以下之檢測。其後，以 $0.17\text{mA}/\text{cm}^2$ 之定電流放電至 $\text{DOD}=40\%$ 之電壓。

其後，以和前面所示之 $\text{DOD}=0\%$ 相同之條件，進行輸出特性之調查。利用該 10 秒鐘之充放電試驗所得到之

(15)

充放電曲線讀取開始放電之第 2 秒之電壓，以橫軸為檢測時之電流值、縱軸為開始檢測第 2 秒之電壓之方式進行繪圖，實施從第 8 圖所示之 I-V 特性以最小平方法求取之直線之外插，求取與 2.5 V 相交之點 P。輸出是以(外插之交點 P 之電流值 I_{max})X(各充放電之開始電壓 V_o)來進行計算。

表 1 所示之低溫特性評估結果是以實施例 1 之能量裝置之輸出為 1 之相對值。DOD=0、40%時，實施例 1 之能量裝置之特性皆優於比較例 1 之鋰二次電池之特性，DOD=40%時，可得到將近 2 倍之輸出。

[表 1]

項目	輸出比	
	DOD=0%	DOD=40%
實施例 1	1	1
比較例 1	0.88	0.56
比較例 3	0.94	0.62

第 9 圖是實施例 1 之能量裝置及比較例 1 之鋰二次電池在 -30℃、DOD=40%以 3.4 mA/cm^2 實施 10 秒鐘放電時之放電曲線。參照第 9 圖，實施例 1 之能量裝置之放電開始後之電壓變化明顯小於比較例 1 之鋰二次電池，可知輸出特性獲得改善。由以上可知，利用本發明之能

(16)

量裝置，可大幅改善低溫之輸出特性。

(實施例 2)

以如第 10 圖所示之構成製作硬幣型能量裝置。在混合著當做活性材料之氫氧化鎳粉末、及導電助劑之鈷氫氧化物之物，混合以水溶解 PVA(聚乙烯醇)之物，進行糊之調整，將該糊充填至由 Ni 所構成之發泡金屬後，實施乾燥、沖壓而得到正極 101。在該正極 102 上，塗布在混合著活性碳及導電助劑之碳黑之物混合以水溶解 PTFE(聚四氟乙烯)之物來實施糊之調整而得到之漿，形成產生非法拉第反應之層 103。進行乾燥、以輥壓實施沖壓，製成電極。將該電極沖切成直徑為 16mm 之圓盤狀並當做正極板 101。

其次，粉碎 AB5 系氫吸附合金，在所得之氫吸附合金粉末添加導電材料之碳黑、黏結劑之羧甲基纖維素、以及水，進行攪拌製成糊。將該糊塗布於穿孔金屬並進行乾燥後，沖壓成負極 105。在該負極 85 上，塗布在混合著活性碳及導電助劑之碳黑之物混合以水溶解 PTFE(聚四氟乙烯)之物來實施糊之調整而得到之漿，形成產生非法拉第反應之層 106。進行乾燥、以輥壓實施沖壓，製成電極。將該電極沖切成直徑為 16mm 之圓盤狀並當做負極板 104。正負極板間夾著分隔件 107 注入 30%KOH 水溶液 108 當做鹼電解液。又，正極罐 109 及負極罐 10a 是利用墊圈 10b 進行密封而互相絕緣。

(17)

(實施例 3)

以第 11 圖所示之構成製作硬幣型能量裝置。正極 112 是將比較例 1 之正極漿塗布於由寬度為 1mm、厚度為 $20\mu\text{m}$ 之鋁箔所構成之正極集電體 113 之單面，且在隔著 1mm 間隔配設未塗布部，並進行乾燥。正極混合劑之重量為 $25\text{mg}/\text{cm}^2$ 。又，以重量比 8:1 混合比表面積為 $2000\text{m}^2/\text{g}$ 之活性碳、及平均粒徑為 $0.04\mu\text{m}$ 、比表面積為 $40\text{m}^2/\text{g}$ 之碳黑，黏結劑是預先將聚偏二氟乙烯 8wt% 溶解於 N-甲基吡咯烷酮之溶液，前述活性碳、碳黑、以及聚偏二氟乙烯是以重量比 80:10:10 進行混合，充分攪拌而得到漿。將該漿塗布於正極集電體 113 之未塗布部，形產生非法拉第反應之區域 114。進行乾燥，並以輥壓進行沖壓而製成電極。將該電極沖切成直徑為 16mm 之圓盤狀並當做正極板 111。正極 112 及產生非法拉第反應之區域 114 之總重量為 $15\text{mg}/\text{cm}^2$ 。此時，相對於正極 112 及產生非法拉第反應之區域 114 之總重量，正極活性材料、導電助劑、聚偏二氟乙烯、以及活性碳之重量比為 68:10:6:16，活性碳之重量為 16wt%。負極 116 是與比較例 1 之負極 75 相同，塗布於負極集電體 117 上，並進行沖壓製成電極。將該電極沖切成直徑為 16mm 之圓盤狀並當做負極板 25。正負極板間夾著厚度為 $40\mu\text{m}$ 之聚乙烯多孔質分隔件 28，注入 $1\text{mol/dm}^3\text{LiPF}_6$ 之碳酸乙烯酯及碳酸二甲酯(體積比:1/1)之混合系電解液 119。又，正極罐 11a 及負極罐 11b 是利用墊圈

(18)

11c 進行密封而互相絕緣。

(實施例 4)

以第 11 圖所示之構成製作硬幣型能量裝置。正極 112 是將比較例 1 及實施例 3 之正極漿塗布於由寬度 2mm、厚度為 $20\mu\text{m}$ 之鋁箔所構成之正極集電體 113 之單面，且隔著 1mm 間隔配設未塗布部，並進行乾燥。正極混合劑之重量為 $20\text{mg}/\text{cm}^2$ 。又，和實施例 3 相同，以重量比 8:1 混合比表面積為 $2000\text{ m}^2/\text{g}$ 之活性碳、及平均粒徑為 $0.04\mu\text{m}$ 、比表面積為 $40\text{ m}^2/\text{g}$ 之碳黑，黏結劑是預先將聚偏二氟乙烯 8wt% 溶解於 N-甲基吡咯烷酮之溶液，前述活性碳、碳黑、以及聚偏二氟乙烯是以重量比 80:10:10 進行混合，充分攪拌而得到漿。將該漿塗布於正極集電體 113 之未塗布部，形成產生非法拉第反應之區域 114。進行乾燥，並以輥壓進行沖壓製成電極。將該電極沖切成直徑為 16mm 之圓盤狀並當做正極板 111。正極 112 及產生非法拉第反應之區域 114 之總重量為 $15\text{mg}/\text{cm}^2$ 。此時，相對於正極 112 及產生非法拉第反應之區域 114 之總重量，正極活性材料、導電助劑、聚偏二氟乙烯、以及活性碳之重量比為 68:10:6:16，活性碳之重量為 16wt%。負極 26 是與比較例 1 之負極 75 相同，塗布於負極集電體 117 上，並進行沖壓製成電極。將該電極沖切成直徑為 16mm 之圓盤狀並當做負極板 115。正負極板間夾著厚度為 $40\mu\text{m}$ 之聚乙烯多孔質分隔件

(19)

28，注入 $1\text{mol/dm}^3\text{LiPF}_6$ 之碳酸乙烯酯及碳酸二甲酯(體積比：1/1)之混合系電解液 119。又，正極罐 11a 及負極罐 11b 是利用墊圈 11c 進行密封而互相絕緣。

利用實施例 3 及實施例 4 之能量裝置、及比較例 1 之鋰二次電池，以上述方法進行低溫之輸出特性評估。

[表 2]

項目	輸出比	
	DOD=0%	DOD=40%
實施例 3	1	1
實施例 4	0.97	0.93
比較例 1	0.88	0.56

表 2 所示之低溫特性評估結果是以實施例 3 之能量裝置之輸出為 1 之相對值。DOD=0、40%時，實施例 3 之能量裝置之特性皆優於比較例 1 之鋰二次電池之特性，DOD=40%時，可得到將近 2 倍之輸出。第 12 圖是實施例 3 及實施例 4 之能量裝置、比較例 1 之鋰二次電池在 -30°C 、DOD=40%以 3.4mA/cm^2 實施 10 秒鐘放電時之放電曲線。實施例 3 及實施例 4 之能量裝置之放電開始後之電壓變化明顯小於比較例 1 之鋰二次電池，可知輸出特性獲得改善。由以上可知，利用本發明之能量裝置，可大幅改善低溫之輸出特性。

(20)

如第 11 圖所示之只在正極板 111 形成產生反應速度較快之法拉第反應或非法拉第反應之層 114 時，亦包含在本發明之內。又，如第 13 圖所示之負極板 134 只形成產生反應速度較快之法拉第反應或非法拉第反應之層 137 時，亦可製作本發明之能量裝置。

此外，如第 14 圖、第 15 圖、第 16 圖所示，將膠電解質 149、158、168 配設於正極板 141 及負極板 145 之間、正極板 151 及負極板 155 之間、以及正極板 161 及負極板 164 之間亦可製作本發明之能量裝置。

本發明之能量裝置或能量裝置模組之用途，並無特別限制，例如，個人電腦、文字處理機、無線電話子機、電子書播放機、行動電話、汽車電話、呼叫器、掌上型終端機、收發器、及無線對講機等之個人無線通信機器之電源、攜帶型影印機、電子筆記簿、計算機、液晶電視、收音機、錄影機、耳機立體音響、隨身 CD 播放機、視訊電影、電動刮鬍刀、電子翻譯機、聲音輸入機器、及記憶卡等之各種攜帶型機器之電源、以及其他冰箱、空調、電視、立體音響、熱水瓶、電磁爐、洗碗機、乾燥器、洗衣機、照明器具、及玩具等之家庭用電器，此外，產業用途方面，可應用於如醫療機器、電力儲存系統、以及電梯等。需要高輸出入之機器及系統時，本發明可具有更高之效果，例如電動車、汽電混合車、以及高爾夫球車等移動體用電源。

(21)

【圖式簡單說明】

第 1 圖 a 是本發明之硬幣型能量裝置之一實例之剖面圖。

第 1 圖 b 是本發明之硬幣型能量裝置之一實例之剖面圖。

第 2 圖是本發明之硬幣型能量裝置之一實例之剖面圖。

第 3 圖是本發明之硬幣型能量裝置之一實例之剖面圖。

第 4 圖是本發明之硬幣型能量裝置之一實例之剖面圖。

第 5 圖是本發明之硬幣型能量裝置之一實例之剖面圖。

第 6 圖是本發明之硬幣型能量裝置之一實例之剖面圖。

第 7 圖是比較例 1 之硬幣型鋰二次電池之剖面圖。

第 8 圖是計算輸出特性時所用之 I-V 特性圖。

第 9 圖是 -30℃ 檢測到之放電曲線圖。

第 10 圖是實施例 2 之硬幣型能量裝置之剖面圖。

第 11 圖是實施例 3 之硬幣型能量裝置之剖面圖。

第 12 圖是 -30℃ 檢測到之放電曲線圖。

第 13 圖是本發明之硬幣型能量裝置之一實例之剖面圖。

第 14 圖是本發明之硬幣型能量裝置之一實例之剖面圖。

(22)

圖。

第 15 圖是本發明之硬幣型能量裝置之一實例之剖面圖。

第 16 圖是本發明之硬幣型能量裝置之一實例之剖面圖。

第 17 圖是本發明之硬幣型能量裝置之一實例之剖面圖。

【主要元件符號說明】

11…正極板

12…正極

13…正極集電體

14…產生反應速度較快之法拉第反應或非法拉第反應之層

15…負極板

16…負極

17…負極集電體

18…產生反應速度較快之法拉第反應或非法拉第反應之層

19…絕緣層

1a…電解液

1b…正極罐

1c…負極罐

1d…墊圈

(23)

21... 正極板

22... 正極

23... 正極集電體

24... 產生反應速度較快之法拉第反應或非法拉第反應之層

25... 負極板

26... 負極

27... 負極集電體

28... 絕緣層

29... 電解液

2a... 正極罐

2b... 負極罐

2c... 墊圈

31... 正極板

32... 正極

33... 正極集電體

34... 負極板

35... 負極

36... 負極集電體

37... 產生反應速度較快之法拉第反應或非法拉第反應之層

38... 絕緣層

39... 電解液

3a... 正極罐

(24)

3 b ... 負 極 罐

3 c ... 墊 圈

4 1 ... 正 極 板

4 2 ... 正 極

4 3 ... 正 極 集 電 體

4 4 ... 產 生 反 應 速 度 較 快 之 法 拉 第 反 應 或 非 法 拉 第 反 應 之
層

4 5 ... 負 極 板

4 6 ... 負 極

4 7 ... 負 極 集 電 體

4 8 ... 產 生 反 應 速 度 較 快 之 法 拉 第 反 應 或 非 法 拉 第 反 應 之
層

4 9 ... 膠 電 解 質

4 a ... 電 解 液

4 b ... 正 極 罐

4 c ... 負 極 罐

4 d ... 墊 圈

5 1 ... 正 極 板

5 2 ... 正 極

5 3 ... 正 極 集 電 體

5 4 ... 產 生 反 應 速 度 較 快 之 法 拉 第 反 應 或 非 法 拉 第 反 應 之
層

5 5 ... 負 極 板

5 6 ... 負 極

(25)

5 7... 負 極 集 電 體

5 8... 膠 電 解 質

5 9... 電 解 液

5 a... 正 極 罐

5 b... 負 極 罐

5 c... 墊 圈

6 1... 正 極 板

6 2... 正 極

6 3... 正 極 集 電 體

6 4... 負 極 板

6 5... 負 極

6 6... 負 極 集 電 體

6 7... 產 生 反 應 速 度 較 快 之 法 拉 第 反 應 或 非 法 拉 第 反 應 之
層

6 8... 膠 電 解 質

6 9... 電 解 液

6 a... 正 極 罐

6 b... 負 極 罐

6 c... 墊 圈

7 1... 正 極 板

7 2... 正 極

7 3... 正 極 集 電 體

7 4... 負 極 板

7 5... 負 極

(26)

76… 負極集電體

77… 絕緣層

78… 電解液

79… 正極罐

7a… 負極罐

7b… 墊圈

101… 正極板

102… 正極

103… 產生非法拉第反應之層

104… 負極板

105… 負極

106… 產生非法拉第反應之層

107… 分隔件

108… 電解液

109… 正極罐

10a… 負極罐

10b… 墊圈

111… 正極板

112… 正極

113… 正極集電體

114… 產生反應速度較快之法拉第反應或非法拉第反應之
區域

115… 負極板

116… 負極

(27)

117… 負極集電體

118… 絕緣層

119… 電解液

11a… 正極罐

11d… 負極罐

11c… 墊圈

131… 正極板

132… 正極

133… 正極集電體

134… 負極板

135… 負極

136… 負極集電體

137… 產生反應速度較快之法拉第反應或非法拉第反應之
區域

138… 絕緣層

139… 電解液

13a… 正極罐

13b… 負極罐

13c… 墊圈

141… 正極板

142… 正極

143… 正極集電體

144… 產生反應速度較快之法拉第反應或非法拉第反應之
區域

(28)

145... 負極板

146... 負極

147... 負極集電體

148... 產生反應速度較快之法拉第反應或非法拉第反應之
區域

149... 膠電解質

14a... 電解液

14b... 正極罐

14c... 負極罐

14d... 墊圈

151... 正極板

152... 正極

153... 正極集電體

154... 產生反應速度較快之法拉第反應或非法拉第反應之
區域

155... 負極板

156... 負極

157... 負極集電體

158... 膠電解質

159... 電解液

15a... 正極罐

15b... 負極罐

15c... 墊圈

161... 正極板

(29)

162... 正極

163... 正極集電體

164... 負極板

165... 負極

166... 負極集電體

167... 產生反應速度較快之法拉第反應或非法拉第反應之
區域

168... 膠電解質

169... 電解液

16a... 正極罐

16b... 負極罐

16c... 墊圈

171... 正極板

172... 正極

173... 正極集電體

174... 負極板

175... 負極

176... 負極集電體

177... 絕緣層

178... 電解液

179... 正極罐

17a... 負極罐

17b... 墊圈

五、中文發明摘要

發明之名稱：能量裝置

提供高輸出入特性、尤其是低溫時特性特別優良之能量裝置。

提供一種能量裝置，其特徵為，利用主要以改變活性材料之氧化狀態而使電荷在活性材料內部移動之法拉第反應、及主要以使離子以物理方式吸附脫離活性材料表面之方式來蓄積・釋放電荷之非法拉第反應之兩反應機構，來儲存・釋放電性能量。以及，以主要以改變活性材料之氧化狀態使電荷通過電極界面移動至活性材料之法拉第反應，製作利用反應速度較慢及較快之至少兩種反應機構來儲存・釋放電性能量之能量裝置，用以改善低溫時之輸出特性。又，一種能量裝置，其特徵為，利用主要以改變活性材料之氧化狀態來使電荷通過電極界面移動至活性材料之法拉第反應之反應速度較慢及較快之至少兩種反應機構來儲存・釋放電性能量。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

(1)

十、申請專利範圍

1.一種能量裝置，是具有主要以改變活性材料之氧化狀態而使電荷在活性材料內部移動之法拉第反應機構、及主要以使離子以物理方式吸附脫離活性材料表面之方式來蓄積、釋出電荷之非法拉第反應機構之兩反應機構，利用該兩反應機構蓄積、釋出電性能量，其特徵為：

具有分別具有分別產生前述法拉第反應、及前述非法拉第反應之之反應之至少 2 個區域之正極板及負極板之兩種電極。

2.如申請專利範圍第 1 項之能量裝置，其中

具有前述產生非法拉第反應之區域、及前述產生法拉第反應之區域是橫向配設之正極板及負極板之兩種電極。

3.如申請專利範圍第 1 項之能量裝置，其中

具有前述產生非法拉第反應之區域、及產生前述法拉第反應之區域是縱向配設之正極板及負極板之兩種電極。

4.如申請專利範圍第 1 項之能量裝置，其中

具有前述產生非法拉第反應之區域配設於產生前述法拉第反應之區域之表層之負極板、及只具有產生前述法拉第反應之區域之正極板之兩種電極。

5.一種能量裝置，其特徵為：

具有主要以改變活性材料之氧化狀態而使電荷通過

(2)

電極界面移動至活性材料之法拉第反應機構，利用該法拉第反應之反應速度較慢及較快之至少兩種反應機構來蓄積・釋出電性能量。

6.如申請專利範圍第 5 項之能量裝置，其中具有由前述法拉第反應之反應速度快慢不同之至少兩種反應機構所構成之正極板及負極板之兩種電極。

7.如申請專利範圍第 5 項之能量裝置，其中具有前述法拉第反應之反應速度較快之區域配設於反應速度較慢之區域之表層之正極板、及只具有產生前述法拉第反應之一方之層之負極板之兩種電極。

8.如申請專利範圍第 5 項之能量裝置，其中具有前述法拉第反應之反應速度較快之區域配設於反應速度較慢之區域之表層之負極板、及只具有產生前述法拉第反應之一方之層之正極板之兩種電極。

9.如申請專利範圍第 1 項之能量裝置，其中配設著絕緣層，用以使前述正極板及前述負極板形成電性絕緣，且該正極板及前述負極板間只有可動離子可通過。

10.如申請專利範圍第 1 項之能量裝置，其中配設著絕緣層，用以使前述正極板及前述負極板形成電性絕緣，且只有可動離子可通過。

11.如申請專利範圍第 1 項之能量裝置，其中前述正極板及前述負極板間配設著由聚合物及電解液所構成之膠狀電解質。

(3)

12.如申請專利範圍第1項之能量裝置，其中

用以產生法拉第反應之活性材料是使用鋰離子可插入脫離之正極及負極，可動離子之供應源是含有Li鹽或Li化合物者。

13.如申請專利範圍第1項之能量裝置，其中

用以產生法拉第反應之活性材料是使用以鎳氧化物為主活性材料之正極、及以氫吸附合金為主活性材料之負極，可動離子之供應源是含有可產生氫氧化物離子之化合物者。

14.如申請專利範圍第1項之能量裝置，其中

用以產生法拉第反應之活性材料是使用以鎳氧化物為主活性材料之正極、及以鎘為主活性材料之負極，可動離子之供應源是含有可產生氫氧化物離子之化合物者。

15.如申請專利範圍第1項之能量裝置，其中

用以產生法拉第反應之活性材料是使用以二氧化鉛為主活性材料之正極、及以金屬鉛為主活性材料之負極，電解液是使用硫酸水溶液。

16.如申請專利範圍第1項之能量裝置，其中

產生非法拉第反應之活性材料是碳材料。

17.如申請專利範圍第6項之能量裝置，其中

用以產生反應速度較慢之法拉第反應之活性材料是使用鋰離子可插入脫離之正極及負極，可動離子之供應源是含有Li鹽或Li化合物者。

(4)

18.如申請專利範圍第6項之能量裝置，其中

用以產生反應速度較慢之法拉第反應之活性材料是使用以鎳氧化物為主活性材料之正極、及以氫吸附合金為主活性材料之負極，可動離子之供應源是含有可產生氫氧化物離子之化合物者。

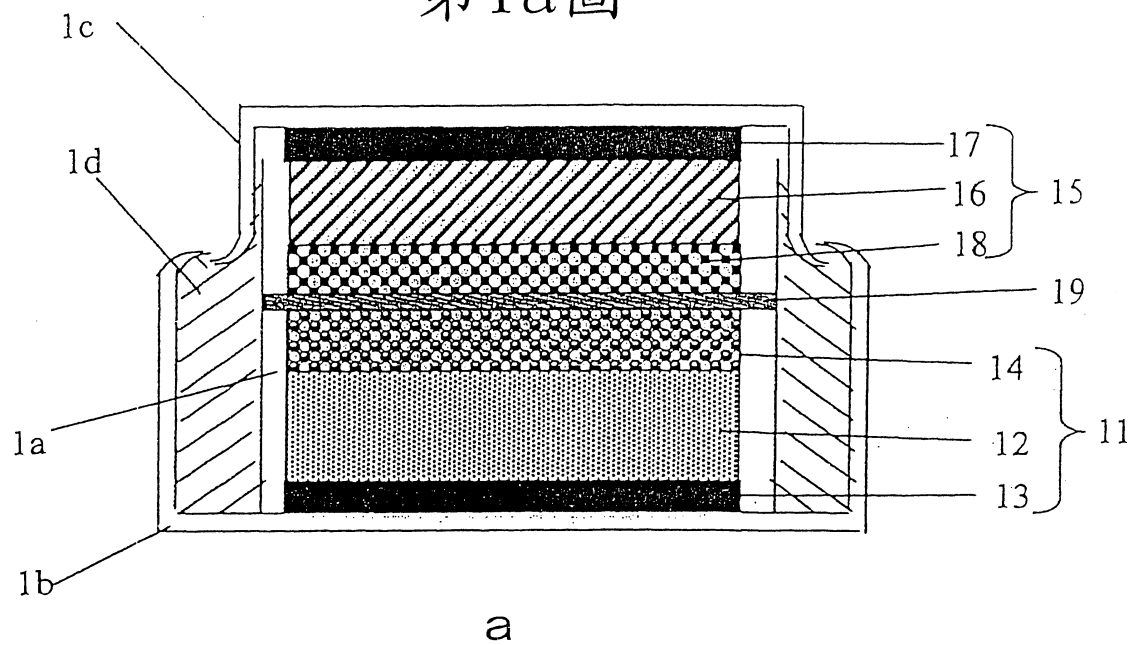
19.如申請專利範圍第6項之能量裝置，其中

用以產生反應速度較慢之法拉第反應之活性材料是使用以鎳氧化物為主活性材料之正極、及以鎘為主活性材料之負極，可動離子之供應源是含有可產生氫氧化物離子之化合物者。

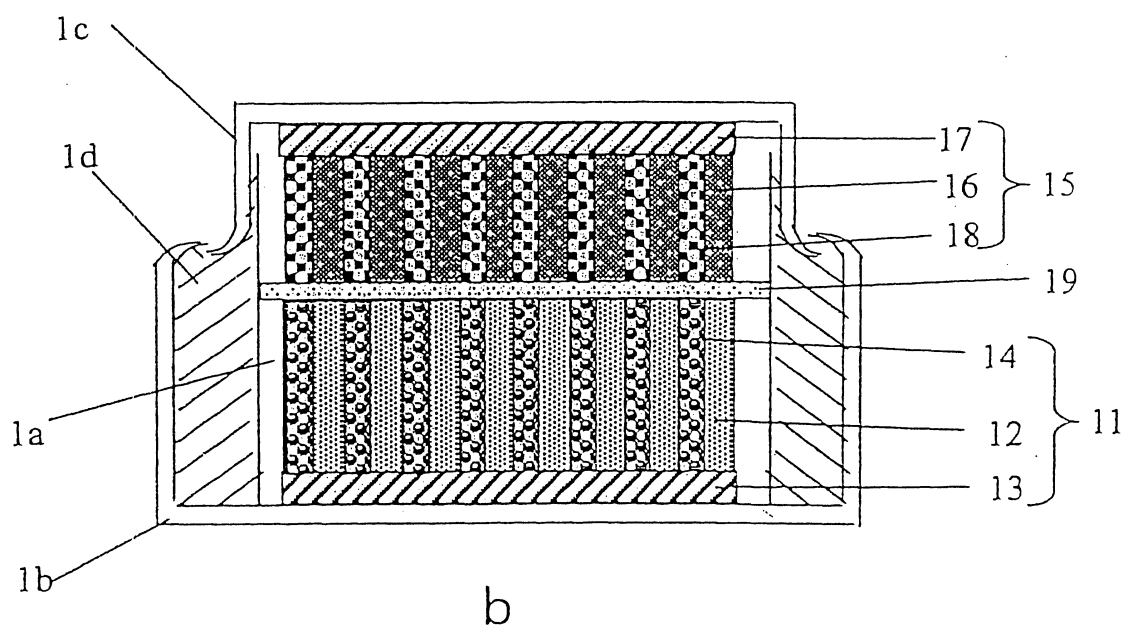
20.如申請專利範圍第6項之能量裝置，其中

用以產生反應速度較慢之法拉第反應之活性材料是使用以二氧化鉛為主活性材料之正極、及以金屬鉛為主活性材料之負極，電解液是使用硫酸水溶液。

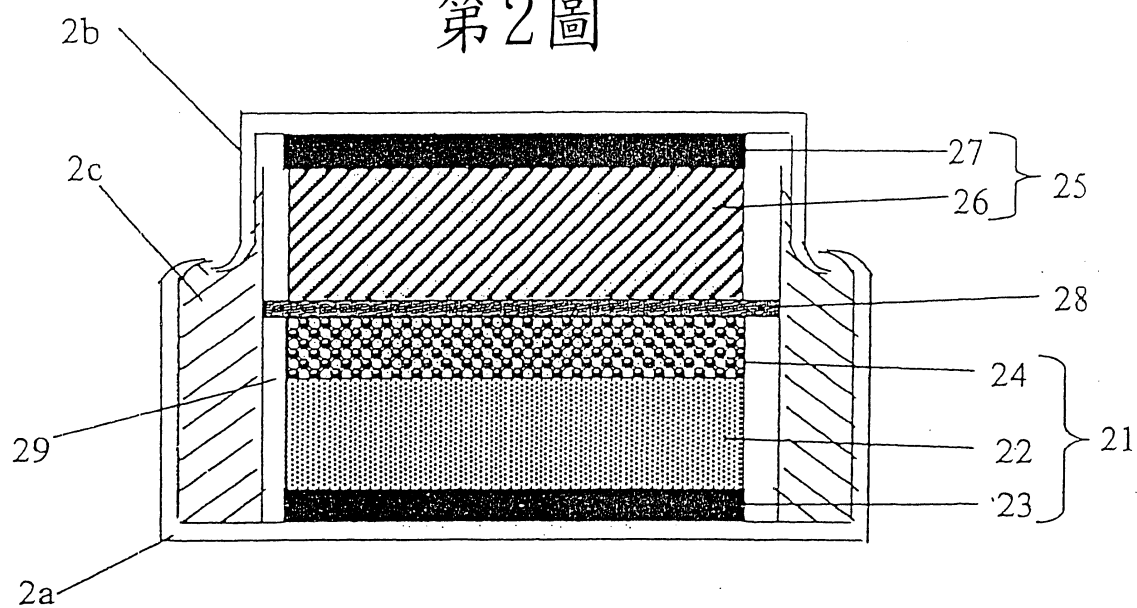
第1a圖



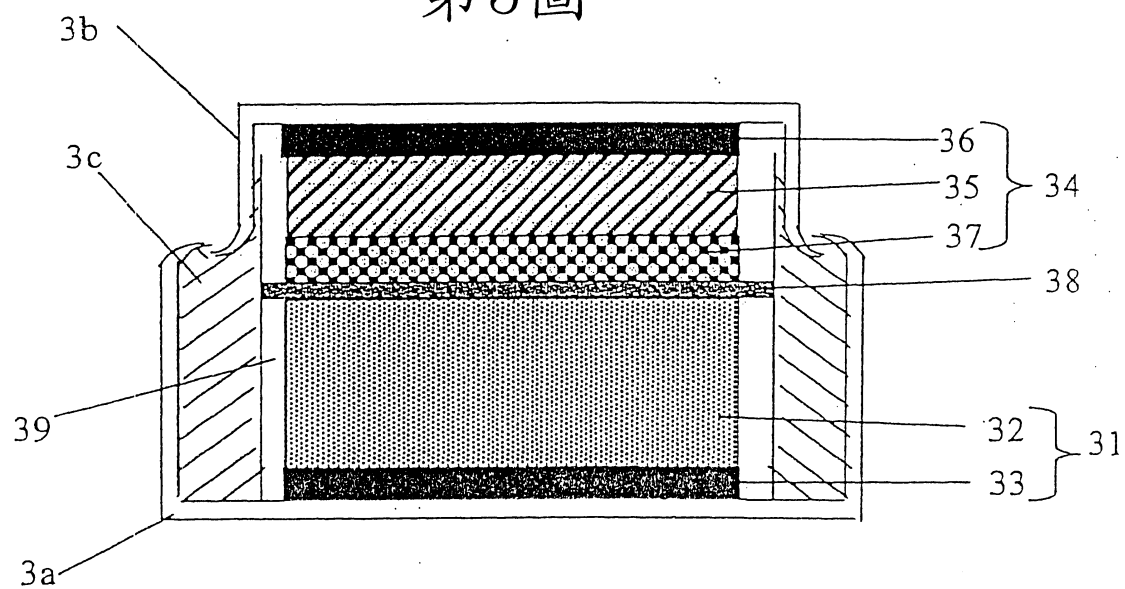
第1b圖



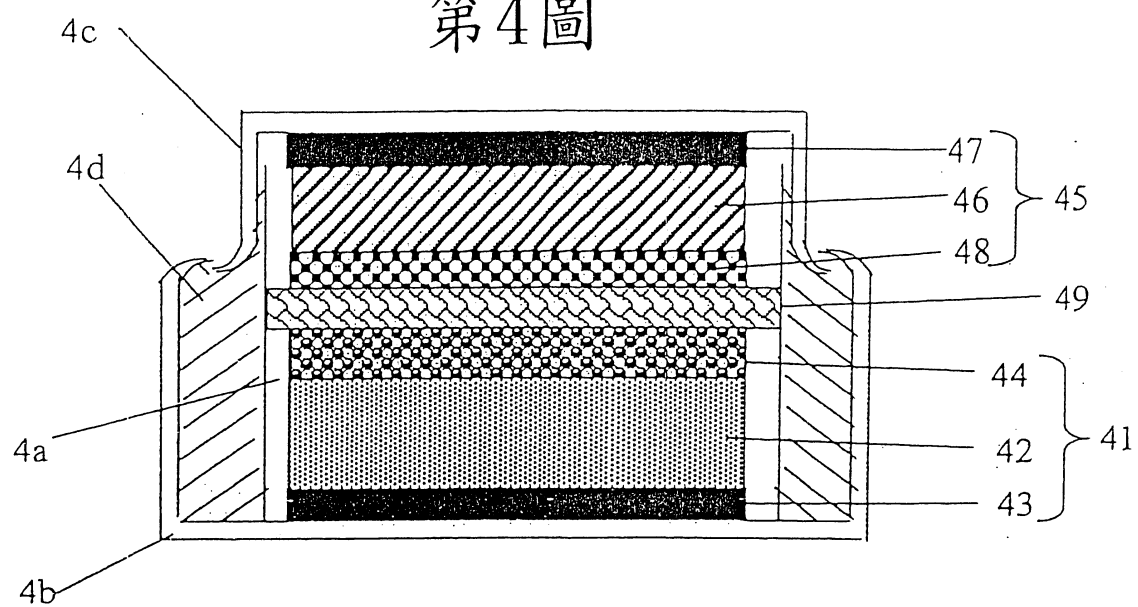
第2圖



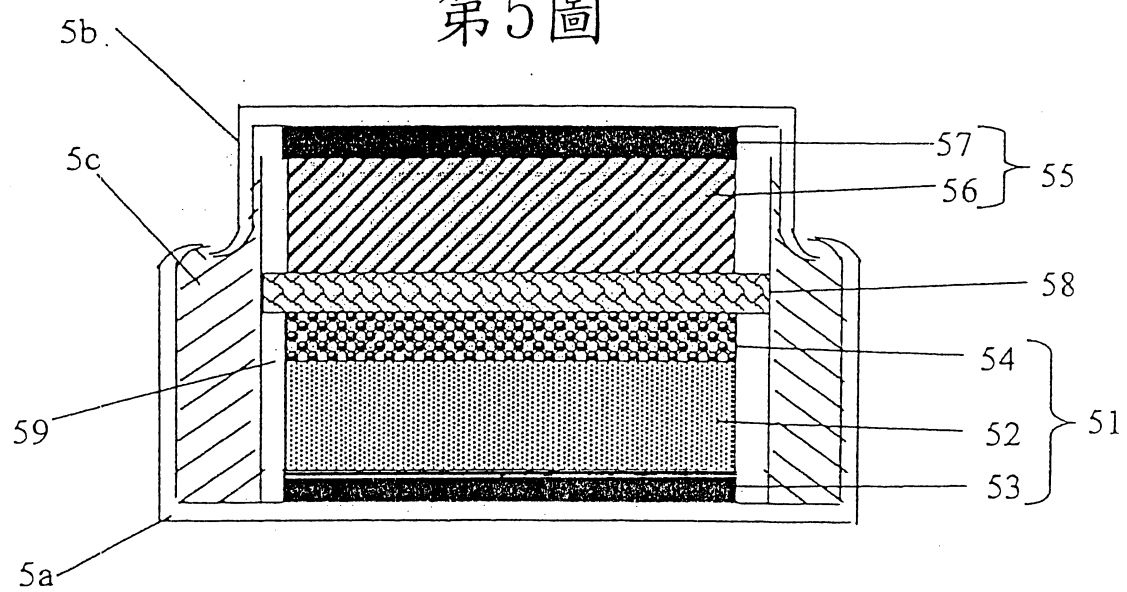
第3圖



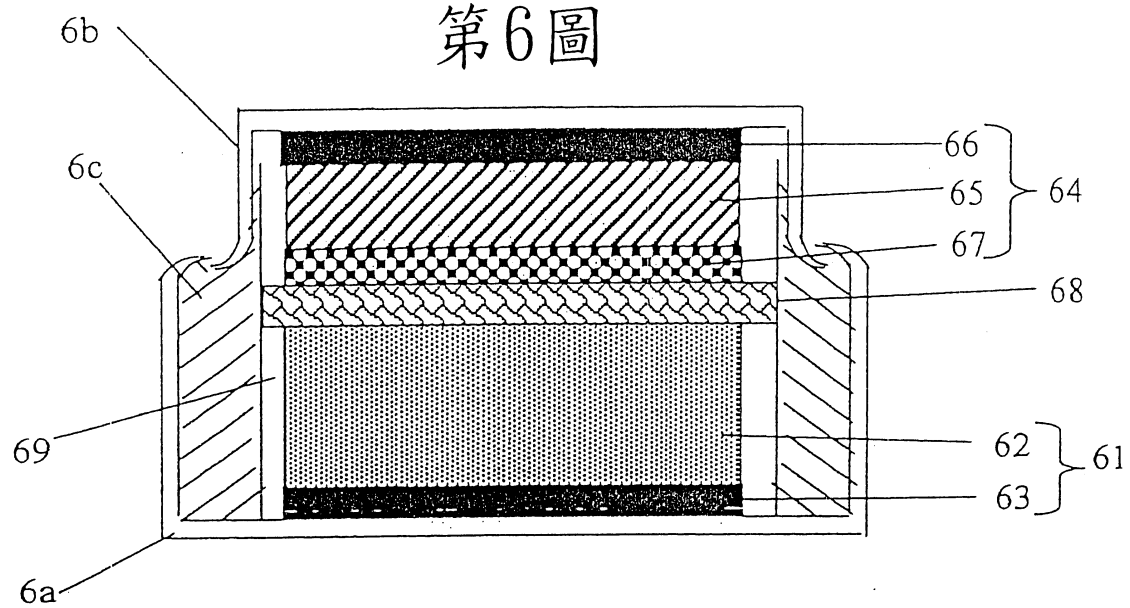
第4圖



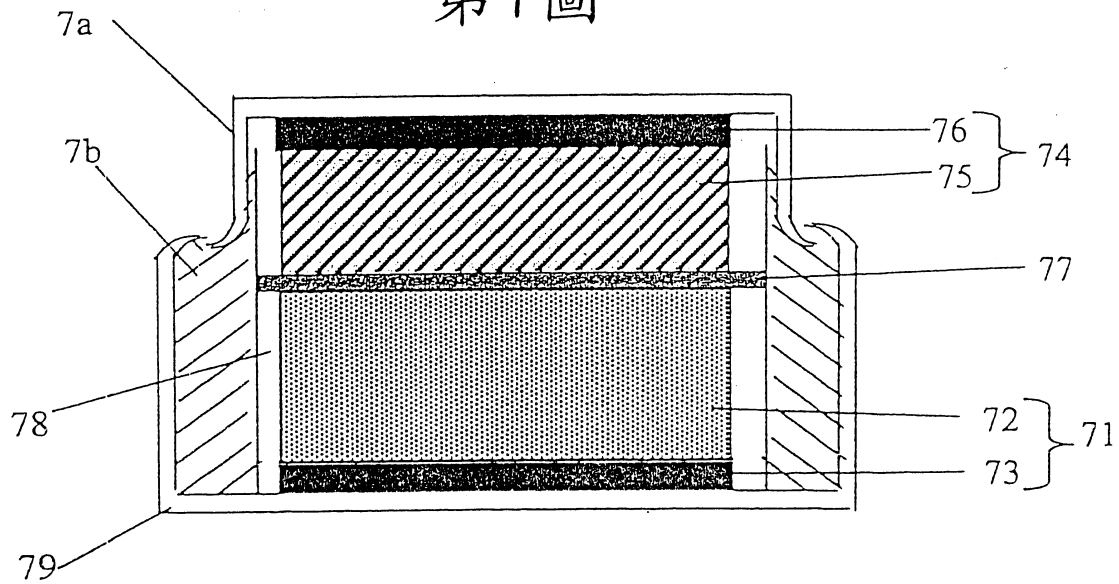
第5圖



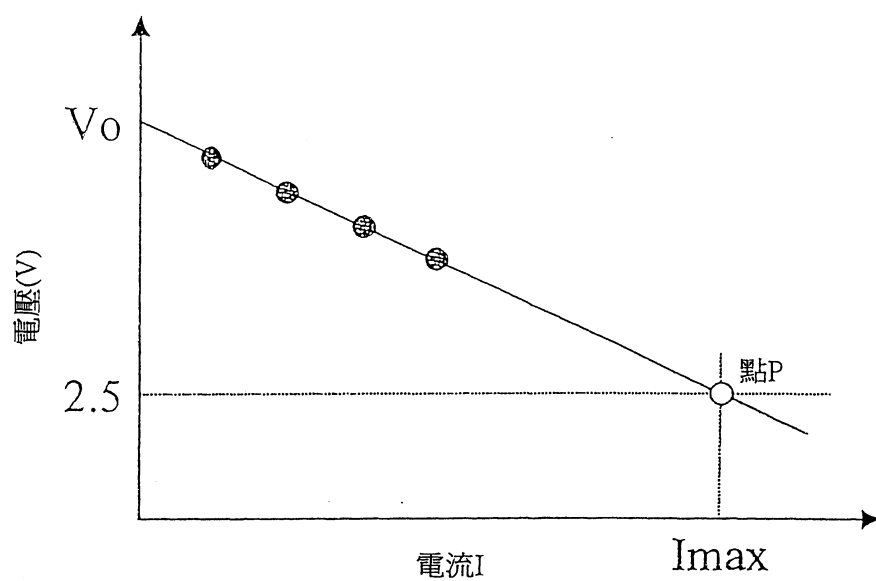
第6圖



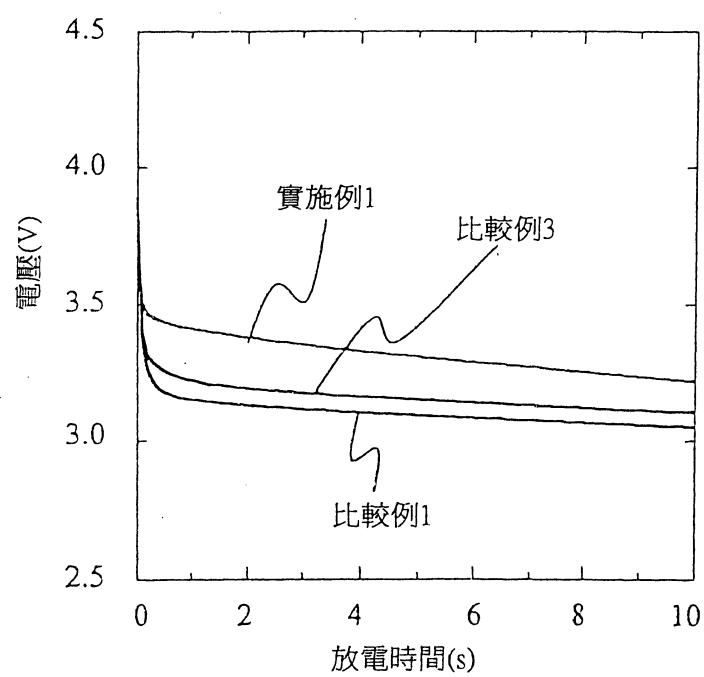
第7圖



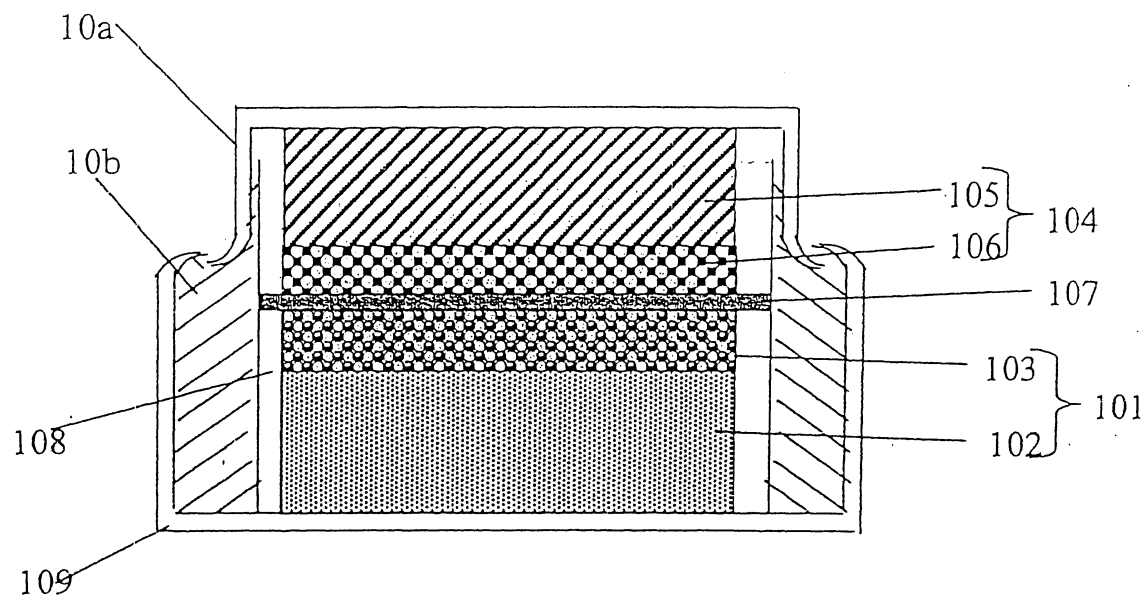
第8圖



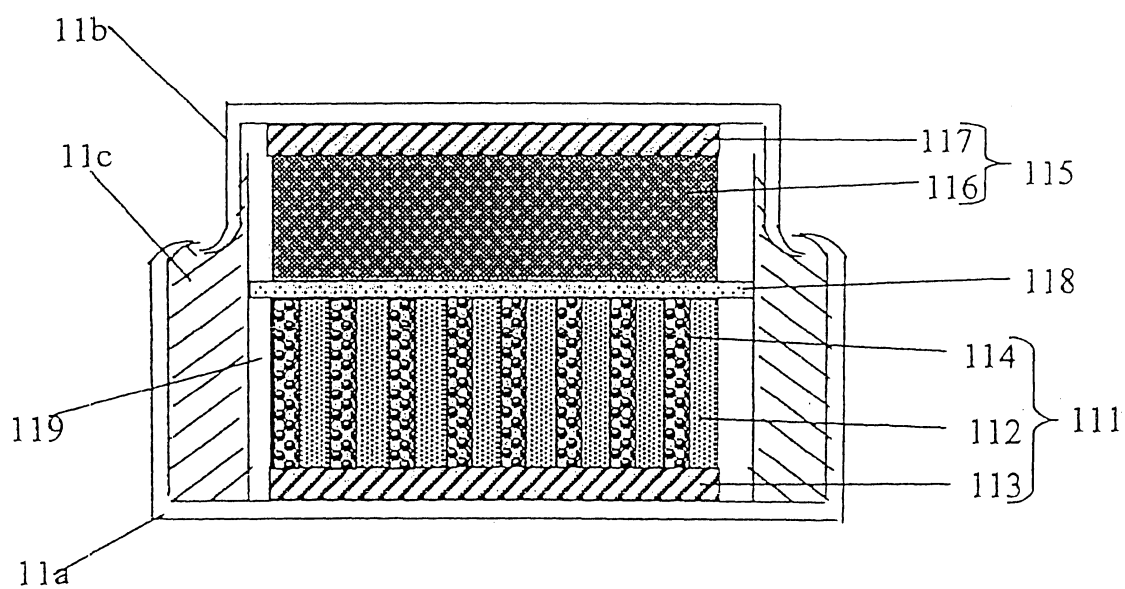
第9圖



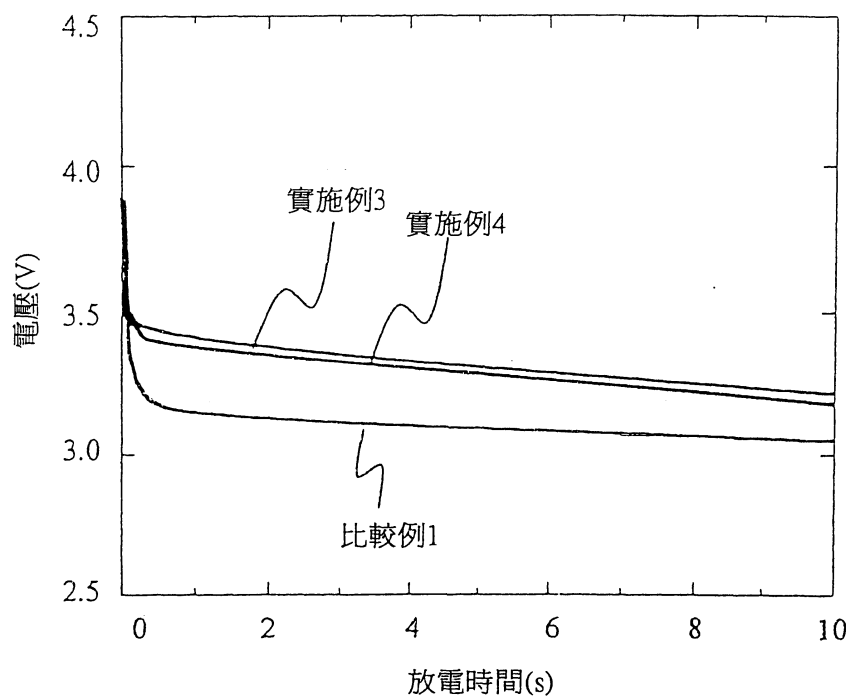
第10圖



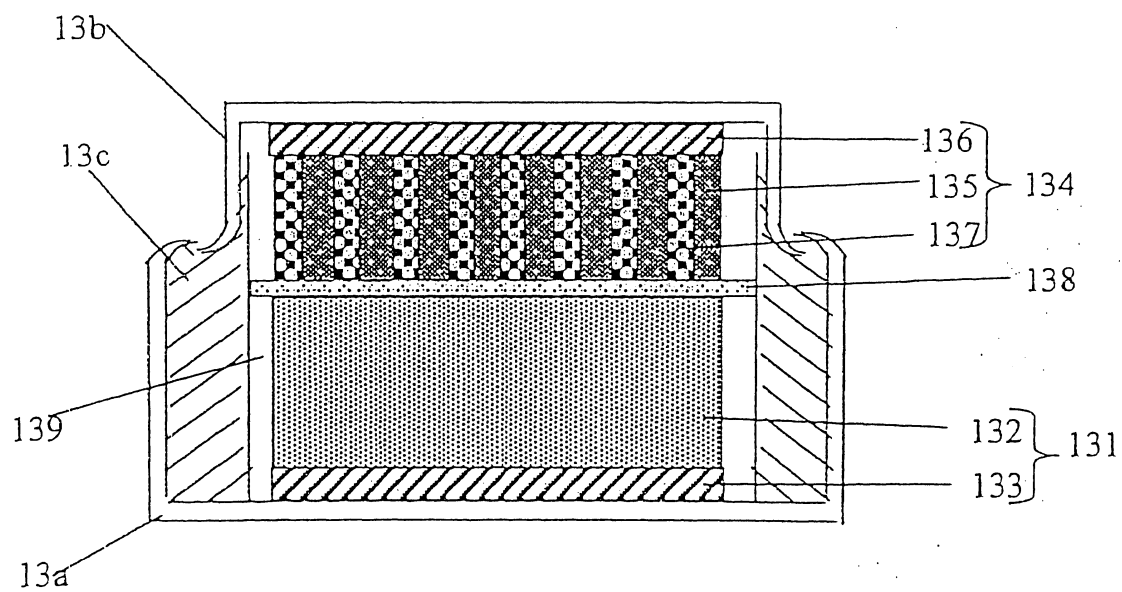
第11圖



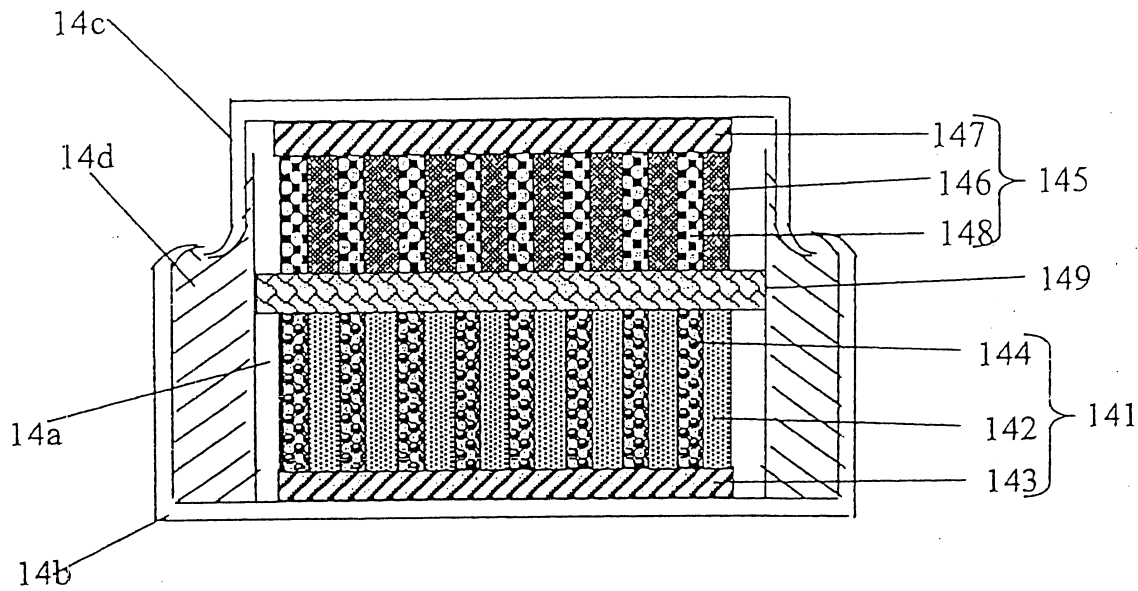
第12圖



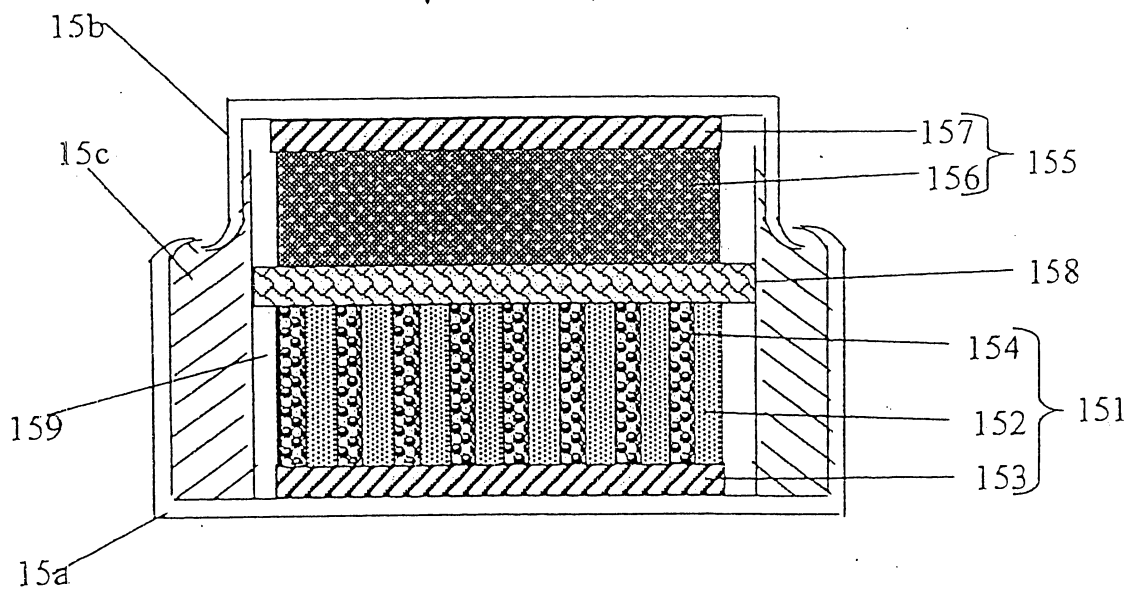
第13圖



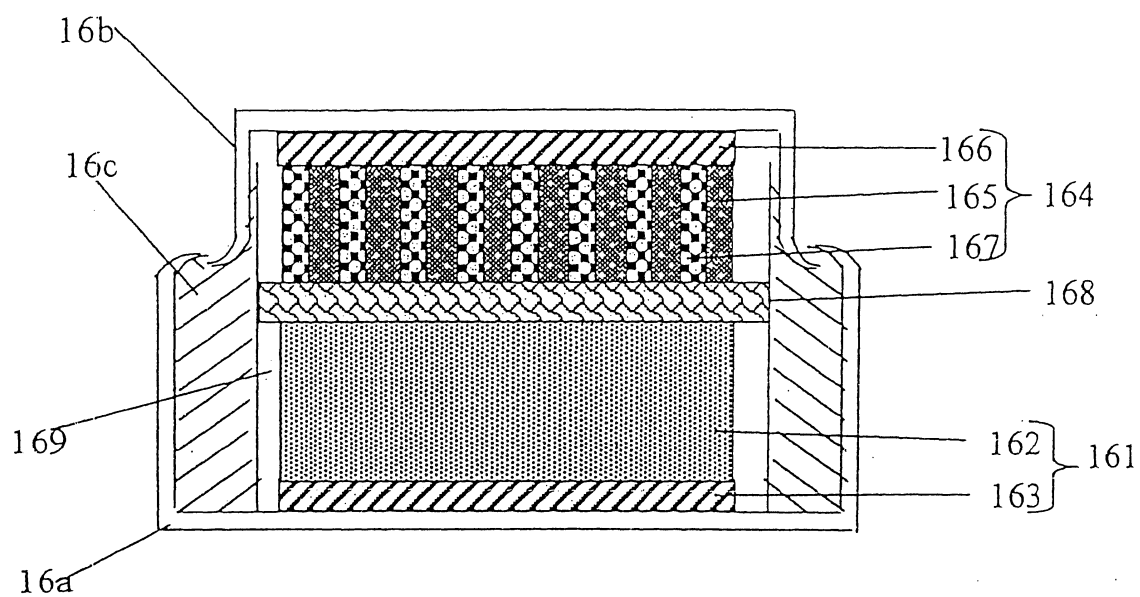
第14圖



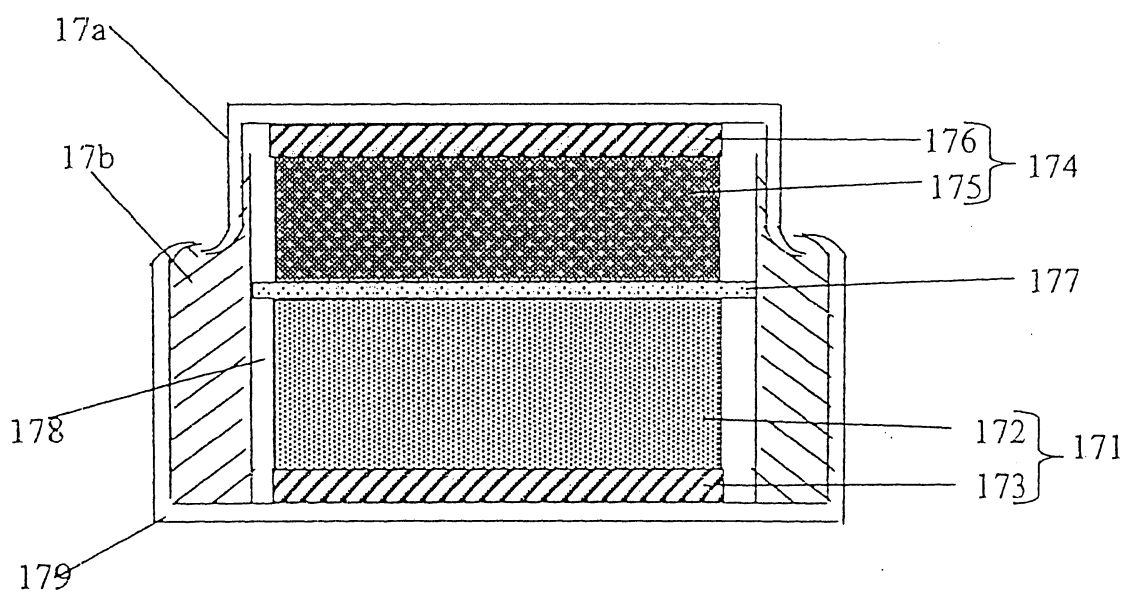
第15圖



第16圖



第17圖



七、指定代表圖

(一)、本案指定代表圖為：第 (1) 圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

11… 正極板

12… 正極

13… 正極集電體

14… 產生反應速度較快之法拉第反應或非
法拉第反應之層

15… 負極板

16… 負極

17… 負極集電體

18… 產生反應速度較快之法拉第反應或非
法拉第反應之層

19… 絕緣層

1a… 電解液

1b… 正極罐

1c… 負極罐

1d… 墊圈

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：