



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I690133 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：104142065

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 12 月 15 日

(51)Int. Cl. : **H02J7/34 (2006.01)**

(30)優先權：2014/12/17 美國 14/574,175

2015/06/03 美國 14/729,851

(71)申請人：美商卡福科學公司(美國) CARVER SCIENTIFIC, INC. (US)

美國

(72)發明人：卡福 大衛 瑞諾德 CARVER, DAVID REGINALD (US)；候 尚恩 克勞德斯 HALL, SEAN CLAUDIUS (US)；瑞努得 尚恩 威廉 REYNOLDS, SEAN WILLIAM (US)

(74)代理人：閻啓泰；林景郁

(56)參考文獻：

EP 2278685A2

US 8633289B2

US 2012/0081022A1

US 2013/0224397A1

US 2013/0229157A1

審查人員：張嘉德

申請專利範圍項數：25 項 圖式數：35 共 116 頁

(54)名稱

熵能轉換方法及電路

(57)摘要

本發明揭示用於放電一熵能儲存裝置(Entropic Energy Storage Device, EESD)的方法，該熵能量儲存裝置會儲存並且釋放熵能量。本發明還揭示包含該 EESD 的電路的實施例。該方法包含：提供一電路，其包含一 EESD，該 EESD 被充電至一第一電壓位準，該 EESD 包含第一電極與第二電極，在該兩個電極之間定位著一介電質膜，該介電質膜包括一熵材料，而且該第一電極相對於該第二電極為正電或負電；以及在該電路的第一操作模式之中於一放電時間週期中施加一反向極性的電位至該 EESD 的該第一電極，從而從該 EESD 供應電力至一負載。於某些實施例中，該方法包含利用交替的放電時間週期和恢復時間週期對該 EESD 進行脈衝式放電。

Embodiments of methods for discharging an entropic energy storage device (EESD) that stores and releases entropic energy are disclosed. Embodiments of circuits including the EESD also are disclosed. The method includes providing a circuit including an EESD charged to a first voltage level, the EESD including first and second electrodes with a dielectric film positioned there between, the dielectric film comprising an entropic material, and the first electrode charged positively or negatively with respect to the second electrode; and applying a reversed polarization electric potential to the first electrode of the EESD in a first mode of operation of the circuit for a discharge period of time, thereby supplying power from the EESD to a load. In some embodiments, the method includes a pulsed discharge of the EESD with alternating discharge and recovery periods of time.

指定代表圖：

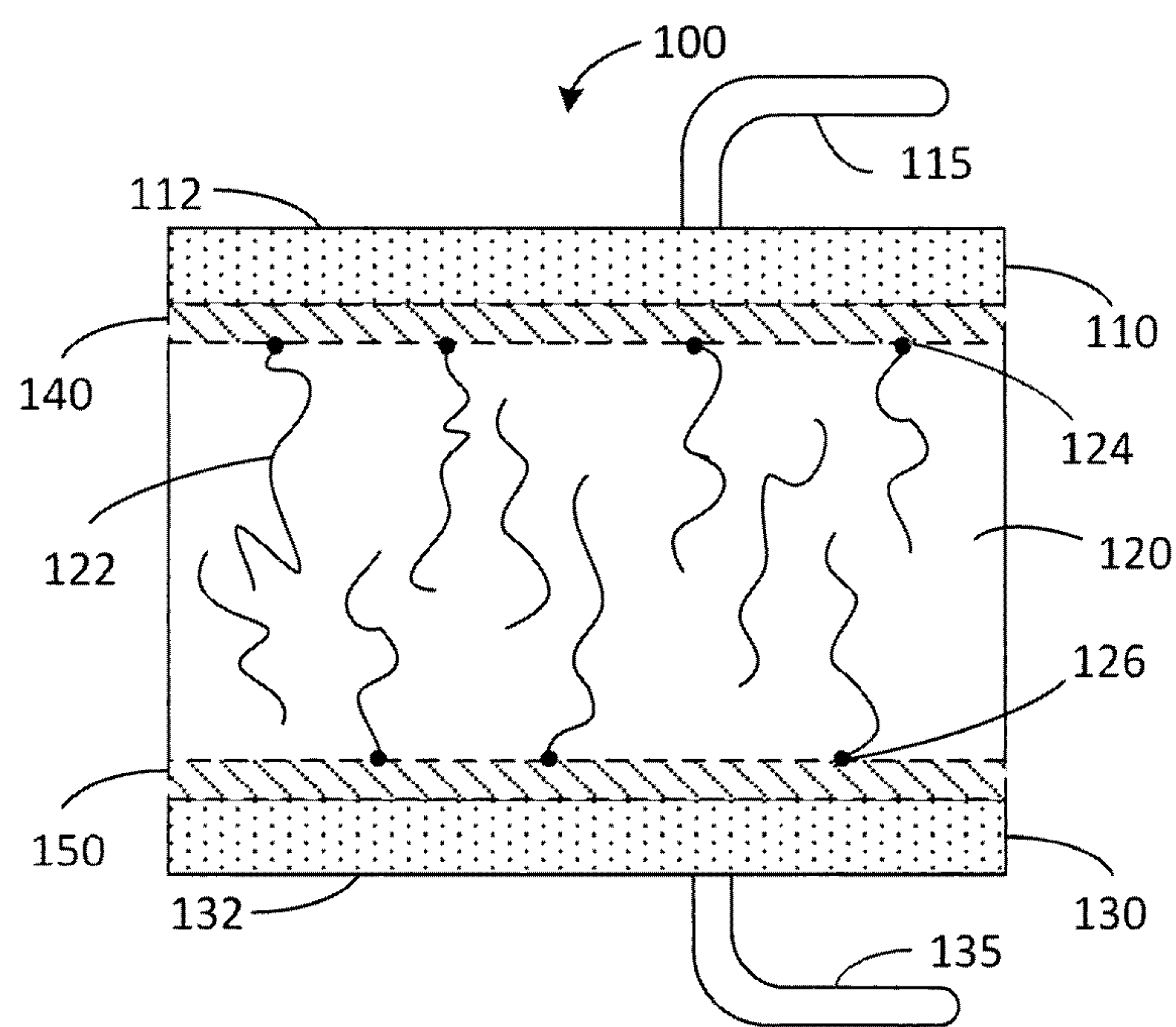


圖2

符號簡單說明：

- 100 . . . 能量儲存裝置
- 110 . . . 正電電極
- 112 . . . 第一/正電電極的外表面
- 115 . . . 導體導線
- 120 . . . 空間受限的介電層
- 122 . . . 聚合分子
- 124 . . . 附接點
- 126 . . . 附接點
- 130 . . . 負電電極
- 132 . . . 第二/負電電極的外表面
- 135 . . . 導體導線
- 140 . . . 絕緣層
- 150 . . . 絕緣層

發明摘要

※ 申請案號：104142065

※ 申請日：104年12月15日 ※IPC 分類：H02J 7/34 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

熵能轉換方法及電路

ENTROPIC ENERGY TRANSFER METHODS AND CIRCUITS

【中文】

本發明揭示用於放電一熵能儲存裝置(Entropic Energy Storage Device, EESD)的方法，該熵能量儲存裝置會儲存並且釋放熵能量。本發明還揭示包含該 EESD 的電路的實施例。該方法包含：提供一電路，其包含一 EESD，該 EESD 被充電至一第一電壓位準，該 EESD 包含第一電極與第二電極，在該兩個電極之間定位著一介電質膜，該介電質膜包括一熵材料，而且該第一電極相對於該第二電極為正電或負電；以及在該電路的第一操作模式之中於一放電時間週期中施加一反向極性的電位至該 EESD 的該第一電極，從而從該 EESD 供應電力至一負載。於某些實施例中，該方法包含利用交替的放電時間週期和恢復時間週期對該 EESD 進行脈衝式放電。

【英文】

Embodiments of methods for discharging an entropic energy storage device (EESD) that stores and releases entropic energy are disclosed. Embodiments of circuits including the EESD also are disclosed. The method includes providing a circuit including an EESD charged to a first voltage level, the EESD including first 5

and second electrodes with a dielectric film positioned there between, the dielectric film comprising an entropic material, and the first electrode charged positively or negatively with respect to the second electrode; and applying a reversed polarization electric potential to the first electrode of the EESD in a first mode of operation of the circuit for a discharge period of time, thereby supplying power from the EESD to a load. In some embodiments, the method includes a pulsed discharge of the EESD with alternating discharge and recovery periods of time.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 2 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- 100 能量儲存裝置
- 110 正電電極
- 112 第一/正電電極的外表面
- 115 導體導線
- 120 空間受限的介電層
- 122 聚合分子
- 124 附接點
- 126 附接點
- 130 負電電極
- 132 第二/負電電極的外表面
- 135 導體導線
- 140 絕緣層
- 150 絕緣層

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

熵能轉換方法及電路

ENTROPIC ENERGY TRANSFER METHODS AND CIRCUITS

【技術領域】

【0001】 本揭示內容和放電一儲存及釋放熵能的能量儲存裝置的方法有關，並且和包含該能量儲存裝置的電路的實施例有關。

相關申請案之交叉參考

本申請案主張 2015 年 6 月 6 日提申的美國專利申請案第 14/729,851 號的優先權，該案為 2014 年 12 月 17 日提申的美國專利申請案第 14/574,175 號的部分接續案，其為 2014 年 1 月 16 日提申的美國專利申請案第 14/156,457 號的部分接續案，其已在 2015 年 1 月 27 日獲頒為美國專利案第 8,940,850 號，該案主張 2013 年 4 月 5 日提申的美國臨時專利申請案第 61/808,733 號的權利並且其為 2013 年 3 月 29 日提申的美國專利申請案第 13/853,712 號的部分接續案，該案已在 2015 年 4 月 21 日獲頒為美國專利案第 9,011,627 號，並且係 2012 年 8 月 30 日提申的美國專利申請案第 13/599,996 號的部分接續案，該案已在 2014 年 1 月 21 日獲頒為美國專利案第 8,633,289 號，本文以引用的方式將該前述的每一案完整併入。

【先前技術】

【0002】 靜電式電容係一種尚未廣泛用於體電能儲存的能量儲存方法。作為能量儲存的方法，靜電式電容器具有能夠累積與釋放能量的卓越

速度。能夠用來進行此能量儲存的物理機制已有許多文件證明並且作過說明。一般來說，在介電材料中的傳統靜電式能量儲存的充電與放電機制係在數微微秒至數百微秒的時域範圍之中。

【0003】 近來的趨勢係使用電化學電容器來提高電能儲存。此些電容器的強化特徵來自兩種主要機制：雙層電容以及偽電容(pseudocapacitance)。雙層類型的電容器使用一電氣雙層(在下面會作解釋)來達成非常小的電荷分隔距離(d)，其會提高一給定電壓的電場(E)，提高電容(C)，並且因而相對於一習知的平坦表面電容器來提高在該給定電壓中所儲存的能量(U)，從下面的方程式 1 至 3 中便會明白。

$$\text{方程式 1} \quad E = \frac{V}{d}$$

其中，E=電場，V=電位差或電壓，而 d=帶電平板的分隔距離。

$$\text{方程式 2} \quad C = \frac{k \epsilon_0 A}{d}$$

其中，k=相對電容率或是介電常數，C=電容， ϵ_0 =自由空間的電容率，而 A=剖面表面積。

$$\text{方程式 3} \quad U = \frac{1}{2} C V^2$$

其中，U=所儲存的能量，C=電容，以及 V=電壓。

【0004】 實際上，較小的厚度(d)可以讓該些平板的較多表面積被封裝(通常係以軋延(rolled)或堆疊的方式)在一給定的體積之中。從方程式 2 中可以顯見，此面積同樣會顯著地提高電容。具有上面所述特性的裝置通常被稱為電氣雙層電容器(Electric Double Layer Capacitor, EDLC)。

【0005】 在偽電容器(其係介於雙層電容器以及電池之間的混合物)

中，材料的本體以及表面皆扮演關鍵角色。因此，它們雖然能夠比習知的平坦表面電容器儲存更多的能量；但是，卻和先進的電池一樣會面臨許多相同的可靠度和科學性的難題，其包含因昂貴的原料以及複雜處理所造成的高成本。偽電容仿效電池技術以化學反應(氧化與還原)來儲存能量，其發生在相關電極的表面處或是非常接近於該表面處。該些反應的表面特性係和化學電池技術明顯不同的特徵。此些效應(也就是，雙層以及偽電容)中的任一者或兩者皆可以被使用在所謂的「超電容器」之中。

【0006】 目前的 EDLC 僅能夠應付崩潰之前的低電壓。為獲取許多實際應用(例如，電動車)中所需要的較高電壓，多個低電壓 EDLC 會以和高電壓用途中串聯連接多個電池相同的方式被串聯連接。

【0007】 因此，本技術需要具有較大儲存容量的能量儲存裝置，它們能夠被串聯連接，能夠應付較高的電壓。另外，本技術還需要一種用於放電此些能量儲存裝置的方法。

【發明內容】

【0008】 本揭示內容和放電一熵能儲存裝置(Entropic Energy Storage Device, EESD)的方法的實施例有關。本發明還揭示包含一或更多個 EESD 的電路的實施例。

【0009】 本發明提供一種從一能量儲存裝置供應能量給一負載的方法，其包含：(i)提供一電路，其包含一第一能量儲存裝置，該第一能量儲存裝置被充電至一第一電壓位準，該第一能量儲存裝置包含第一電極與第二電極，在該兩個電極之間定位著一介電質膜，該介電質膜包括一熵材料，而且該第一電極相對於該第二電極為正電或負電；以及(ii)在該電路的第一

操作模式之中於一放電時間週期中施加一反向極性的電位至該第一能量儲存裝置的該第一電極，從而從該第一能量儲存裝置供應電力至一被連接至該第一能量儲存裝置的該第二電極的負載。於某些實施例中，該反向極性的電位小於該第一電壓位準並且小於由該第一能量儲存裝置在高阻抗狀態中所產生的電壓。於特定的實施例中，該第一電極相對於該第二電極為正電，並且施加該反向極性的電位至該第一電極包括施加一負電電壓至該第一電極。於前面實施例的任一者或全部之中，該電路可以包含串聯連接的複數個第一能量儲存裝置。

【0010】 在該第一能量儲存裝置被充電至一第一電壓的前提下，其可以包含：將該第一能量儲存裝置連接至接地；以及施加一充電電壓至該第一能量儲存裝置維持一段用以將該第一能量儲存裝置充電至該第一電壓的時間週期。於某些實施例中，充電該第一能量儲存裝置還包含：在施加該充電電壓時監視該第一能量儲存裝置的充電電流；比較該充電電流和一選定的最小數值；以及當該充電電流在該選定的最小位準處或是以下時，將該電路切換至第二操作模式，於該第二操作模式中該電路係處於高阻抗狀態中，因此，該第一能量儲存裝置不會接收該充電電壓，且因此，實質上沒有任何能量從該第一能量儲存裝置處被供應至該負載。

【0011】 於一獨立的實施例中，該電路進一步包含：一第二能量儲存裝置，其被充電至一第一電壓位準並且串聯耦合該第一能量儲存裝置；一第一切換器，其可操作用以將該第二能量儲存裝置連接至接地；以及一第二切換器，其可操作用以將該第二能量儲存裝置連接至該負載。而在該電路的第一操作模式之中施加一反向極性的電位至該第一能量儲存裝置的該

第一電極包括：啟動該第一切換器，用以將該第二能量儲存裝置連接至接地；以及啟動該第二切換器，用以將該第二能量儲存裝置連接至該負載。該第二能量儲存裝置可以包含第一電極與第二電極，在該兩個電極之間定位著一介電質膜，該介電質膜包括一熵材料。

【0012】 於上面實施例的任一者或全部之中，從一能量儲存裝置供應能量給一負載的方法可以進一步包含：在至少一臨界恢復時間週期中將該電路切換至第二操作模式用以提供一電壓恢復週期，於該電壓恢復週期期間該電路係處於高阻抗狀態中，因此，實質上沒有任何能量從該第一能量儲存裝置處被供應至該負載並且該熵材料會回復至所希望的熵平衡位準；以及在該些第一操作模式與第二操作模式之間反覆地切換該電路，而沒有從一外部電源處重新充電該第一能量儲存裝置。於某些實施例中，該放電時間週期以及該恢復時間週期共同構成一責任循環，且其中，該放電時間週期為該責任循環的 0.1 至 99.9%。於前面實施例的任一者之中，倘若該能量儲存裝置於該第二操作模式之中與該負載中斷連接的話，那麼，該方法則進一步包括在將該電路從該第二操作模式切換至該第一操作模式之前先將該能量儲存裝置重新連接至該負載。

【0013】 於某些實施例中，在該些第一操作模式與第二操作模式之間切換該電路可以由一控制器來實施。於其中一實施例中，該方法包含：(i) 在該第一操作模式之中利用一控制器來監視該第一能量儲存裝置的電壓，直到該電壓抵達一所希望的放電電壓位準為止；(ii) 當抵達該所希望的放電電壓位準時利用該控制器將該電路從該第一操作模式切換至該第二操作模式；(iii) 在該第二操作模式之中利用該控制器來監視該第一能量儲存裝置的

電壓，直到該電壓抵達一所希望的恢復電壓位準為止；以及(iv)當抵達該所希望的恢復電壓位準時利用該控制器將該電路從該第二操作模式切換至該第一操作模式。於一獨立的實施例中，該方法包含：(a)利用一控制器接收該放電時間週期的時間數值；(b)利用該控制器接收該恢復時間週期的時間數值；(c)在該電路處於該第一操作模式之中時利用該控制器監視該放電時間週期；(d)當抵達該放電時間週期的時間數值時，利用該控制器將該電路從該第一操作模式切換至該第二操作模式；(e)在該電路處於該第二操作模式之中時利用該控制器監視該恢復時間週期；(f)在抵達該恢復時間週期的時間數值之後，利用該控制器接收該第一能量儲存裝置的電流位準與電壓位準；(g)利用該控制器比較該些電流位準與電壓位準和該些電流位準與電壓位準的目標數值，用以提供目標數值比較；以及(i)至少部分以該些目標數值比較為基礎，利用該控制器來更新該放電時間週期的時間數值以及該恢復時間週期的時間數值。視情況，該方法進一步包含：(j)利用該控制器將該電路從該第二操作模式切換至該第一操作模式；以及(k)重複步驟(c)至(i)。

【0014】 於上面實施例的任一者或全部之中，該電路可以包括一第一能量儲存裝置所組成的陣列，該陣列包括 m 列並聯連接的 n 個串聯連接的能量儲存裝置，其中， m 與 n 為大於一的獨立整數。於此些實施例中，該方法還包含：透過一多位置切換器將該負載連接至該陣列的第一列；在第一放電時間週期中施加該反向極性的電位至該陣列的第一列中的一第一能量儲存裝置的一第一電極，因而從該陣列的第一列處供應電力至該負載；在該第一放電時間週期之後，透過該多位置切換器將該負載連接至該陣列的一接續列；以及在一接續的放電時間週期中施加該反向極性的電位至該

陣列的該接續列中的一第一能量儲存裝置的一第一電極，因而從該陣列的該接續列處供應電力至該負載。

【0015】 本發明的一示範性電路包含：(a)一如本文中所述的第一能量儲存裝置；(b)一第二能量儲存裝置，其包含第一電極與第二電極，在該兩個電極之間定位著一介電質膜，該第一電極相對於該第二電極為正電或負電；(c)一第一多位置切換器，其被連接至該第一能量儲存裝置的該第一電極並且被調適成用以(i)將該第一能量儲存裝置的該第一電極耦合至一充電電壓源，(ii)將該第一能量儲存裝置的該第一電極耦合至一負載，或是(iii)將該第一能量儲存裝置置於高阻抗狀態中，因此，實質上沒有任何能量從該第一能量儲存裝置處被供應至一負載；(d)一第二多位置切換器，其被連接至該第二能量儲存裝置的該第二電極並且被調適成用以將該第二能量儲存裝置的該第二電極耦合至一負載或是接地；以及(e)一第三多位置切換器，其被連接至該第二能量儲存裝置的該第一電極並且被調適成用以(i)將該第二能量儲存裝置的該第一電極耦合至一充電電壓源，(ii)將該第二能量儲存裝置的該第一電極耦合至接地，或是(iii)配合該第二多位置切換器被定位成用以將該第二能量儲存裝置的該第二電極連接至接地而將該第二能量儲存裝置置於高阻抗狀態中。於某些實施例中，該第二能量儲存裝置的該介電質膜包括一介電材料。該電路可以進一步包含一控制器，其可操作用以啟動該些第一多位置切換器、第二多位置切換器、以及第三多位置切換器。

【0016】 於一獨立的實施例中，一示範性電路包含：(a)一如本文中所示的第一陣列的能量儲存裝置，該第一陣列包括 m_1 列並聯的 n_1 個串聯連接的能量儲存裝置，其中， m_1 與 n_1 皆為整數；(b)一第二陣列的能量儲存

裝置，該第二陣列包括 m_2 列並聯的 n_2 個串聯連接的能量儲存裝置，其中， m_2 與 n_2 皆為整數，該第二陣列中的每一個能量儲存裝置皆包含第一電極與第二電極，在該兩個電極之間定位著一介電質膜，每一個能量儲存裝置的該第一電極相對於該第二電極為正電或負電；(c)一第一輸入多工器，其被連接至接地並且被連接至該第一陣列；(d)一第二輸入多工器，其被連接至該第二陣列；(e)一第一多位置切換器，其被耦合至該第一陣列並且被調適成用以(i)將該第一陣列耦合至一充電電壓源，(ii)將該第一陣列耦合至一負載，或是(iii)將該第一陣列置於高阻抗狀態中，因此，實質上沒有任何能量從該第一陣列處被供應至一負載；(f)一第二多位置切換器，其被耦合至該第二輸入多工器並且被調適成用以(i)將該第二輸入多工器耦合至一充電電壓源，或是(ii)將該第二輸入多工器耦合至接地；(g)一第三多位置切換器，其被耦合至該第二陣列的第一側並且被調適成用以(i)將該第二陣列的該第一側耦合至一負載，(ii)將該第二陣列的該第一側耦合至接地，或是(iii)配合該第二多位置切換器被定位成用以將該第二輸入多工器連接至接地而將該第二陣列置於高阻抗狀態中；以及(h)一控制器，其可操作用以控制該些第一輸入多工器與第二輸入多工器並且用以啟動該些第一多位置切換器、第二多位置切換器、以及第三多位置切換器。

【0017】 從下面的詳細說明中，參考隨附的圖式，會更明白本發明的前面以及其它目的、特點、以及優點。

【圖式簡單說明】

【0018】

圖 1 所示的係一示範性能量儲存裝置的概略圖。

圖 2 所示的係一示範性能量儲存裝置的概略剖面圖。

圖 3 所示的係另一示範性能量儲存裝置的概略圖。

圖 4 所示的係包含一如本文中所揭示之熵能量儲存裝置的實施例的示範性電路圖。圖中所示的電路為充電狀態(狀態 A)、放電狀態(狀態 B)、以及高阻抗狀態(狀態 C)。

圖 5 所示的係從如本文中所揭示之熵能量儲存裝置處供應能量至一負載的通用方法的流程圖。

圖 6 所示的係用以充電如本文中所揭示之熵能量儲存裝置的方法的流程圖。

圖 7 所示的係包含兩個能量儲存裝置的示範性電路圖，該兩個能量儲存裝置中的至少其中一者為如本文中所揭示之熵能量儲存裝置的實施例。圖中所示的電路為充電狀態(狀態 A)、放電狀態(狀態 B)、以及高阻抗狀態(狀態 C)。

圖 8 所示的係利用一具有兩個能量儲存裝置的電路供應能量至一負載的通用方法的流程圖，至少其中一個能量儲存裝置為如本文中所揭示之熵能量儲存裝置。

圖 9 所示的係具有三個串聯的理想電容器的示範性電路圖。

圖 10 所示的係具有三個串聯的熵能量儲存裝置的示範性電路圖。

圖 11 所示的係針對圖 4 的電路中的示範性熵能量儲存裝置的放電速率相對於電量分率的關係圖。

圖 12 所示的係負放電電壓對圖 4 的電路中的一示範性熵能量儲存裝置(位在 50%的電量處)的放電速率的效應的關係圖。

圖 13 代表和圖 12 相同的資料，其係以放電速率(A/m^2)相對於負放電電壓的關係圖來表示。

圖 14 所示的係藉由如本文中所揭示之熵能量儲存裝置的脈衝式放電供應能量至一負載的通用方法的流程圖。

圖 15 所示的係包含由如本文中所揭示之熵能量儲存裝置所組成之陣列的示範性電路圖。圖中所示的電路為充電狀態(狀態 A)、放電狀態(狀態 B)、以及高阻抗狀態(狀態 C)。

圖 16 所示的係在根據圖 4、7、或是 15 的任一者的電路的操作期間的多位置切換器之控制的流程圖。

圖 17 所示的係在操作根據圖 4、7、或是 15 的任一者的電路的脈衝式放電模式中的多位置切換器之控制的流程圖。

圖 18 所示的係一示範性熵能量儲存裝置的充電與放電之電壓和時間的關係圖。

圖 19 所示的係在將一商用靜電式電容器從 0V 充電至 10V 的電壓和時間函數的充電曲線。

圖 20 所示的係在利用 0V 的外加電壓來放電圖 19 的商用靜電式電容器時的電壓和時間函數的放電曲線。

圖 21 所示的係在利用-1V 的外加電壓來放電圖 19 的商用靜電式電容器時的電壓和時間函數的放電曲線。

圖 22 所示的係在利用-2.5V 的外加電壓來放電圖 19 的商用靜電式電容器時的電壓和時間函數的放電曲線。

圖 23 所示的係在利用-5V 的外加電壓來放電圖 19 的商用靜電式電容器

時的電壓和時間函數的放電曲線。

圖 24 所示的係在利用-7.5V 的外加電壓來放電圖 19 的商用靜電式電容器時的電壓和時間函數的放電曲線。

圖 25 所示的係在利用-10V 的外加電壓來放電圖 19 的商用靜電式電容器時的電壓和時間函數的放電曲線。

圖 26 所示的係在將一如本文中所揭示之熵能量儲存裝置從 0V 充電至 10V 的電壓和時間函數的充電曲線。

圖 27 所示的係在利用 0V 的外加電壓來放電一 EESD(已被充電至 10V) 時的電壓和時間函數的放電曲線。

圖 28 所示的係在利用-2.5V 的外加電壓來放電一 EESD(已被充電至 10V) 時的電壓和時間函數的放電曲線。

圖 29 所示的係在利用-5V 的外加電壓來放電一 EESD(已被充電至 10V) 時的電壓和時間函數的放電曲線。

圖 30 所示的係在利用-10V 的外加電壓來放電一 EESD(已被充電至 10V) 時的電壓和時間函數的放電曲線。

圖 31 所示的係在利用 0V 的外加電壓以及 2 秒的高阻抗區段來放電一 EESD(已被充電至 10V)時的電壓和時間函數的放電曲線。

圖 32 所示的係在利用-2.5V 的外加電壓以及 2 秒的高阻抗區段來放電一 EESD(已被充電至 10V)時的電壓和時間函數的放電曲線。

圖 33 所示的係在利用-5V 的外加電壓以及 2 秒的高阻抗區段來放電一 EESD(已被充電至 10V)時的電壓和時間函數的放電曲線。

圖 34 所示的係在利用-10V 的外加電壓以及 2 秒的高阻抗區段來放電一

EESD(已被充電至 10V)時的電壓和時間函數的放電曲線。

圖 35 所示的係在圖 4 的電路中的一示範性熵能量儲存裝置的脈衝式放電期間之隨著時間的電壓變化的放電曲線。

【實施方式】

【0019】 本揭示內容和用於放電熵能量儲存裝置(EESD)的方法的實施例有關。本發明還揭示包含一或更多個 EESD 的電路的實施例。本發明所揭示之方法以及 EESD 在能量儲存領域之中的應用範圍從電子器件至在電力網柵(power grid)應用中平滑化及旁通體能量儲存的電壓湧波。能量儲存範圍能夠從極小的微微焦耳的能量至數兆焦耳的能量。本文中所述的方法和材料皆可應用在任何此些大小位準處。可以運用該些 EESD 的常見裝置(固定式和移動式)包含蜂巢式電話、膝上型電腦、自動車、以及電能網柵備用與啟動儲存體、以及作為電子電路中所使用的常見靜電式旁通(去耦)電容器的替代物。由於本文中所述之 EESD 以及本文中所揭示之用於放電該些 EESD 的方法的高能量密度、較佳的安全性、以及低成本的關係，可以預期的係，電能儲存可以延伸使用在先前不可能達成的應用之中。

I.定義

【0020】 下面所提供的術語及縮寫的解釋係為更佳地說明本揭示內容並且指導熟習本技術的人士實行本揭示內容。如本文中的用法，除非內文額外清楚規定，否則，「包括」的意義為「包含」並且單數形式的「一」或「該」包含複數引用對象。除非內文額外清楚規定，否則，「或」一詞係表示多個所述替代元件中的單一元件或是二或更多個元件的組合。

108 年 08 月 21 日修正替換頁

【0021】 除非額外解釋，否則，本文中所使用的所有技術性和科學性術語皆具有和熟習本揭示內容所屬技術的人士所一般理解相同的意義。在實行或測試本揭示內容中雖然能夠使用和本文中所述方法及材料雷同或等不同的方法及材料；但是，合宜的方法及材料會在下面作說明。該些材料、方法、以及範例僅為解釋性，而沒有限制的用意。從下面的詳細說明以及申請專利範圍中便會明白本揭示內容的其它特點。

【0022】 除非額外表示，否則，在說明書或申請專利範圍中用來表達器件、電壓、溫度、次數、…等之數量的所有數目皆應被理解為受到術語「大約」的修飾。據此，除非暗示性或明確地額外表示，否則，所提出的數值參數皆為近似值，其可能相依於所尋求之所希望的特性及/或在熟習本技術的人士所知道的標準測試條件/方法之規範下的偵測極限。當直接且明確地區分本發明實施例和已討論過的先前技術時，除非引用到「大約」一詞，否則，實施例編號並非近似值。

【0023】 為幫助審閱本揭示內容的各種實施例，本發明提供下面的特定術語的解釋：

【0024】 電容器：一種能量儲存裝置，其包含被一實質上非導體材料分隔的兩塊導體平板，該實質上非導體的材料稱為介電質。該電容器的電容的數值，或是儲存容量的數值，相依於該些平板的尺寸、該些平板之間的距離、以及該介電質的特性。其關係顯示在下面的方程式 1 之中：

$$\text{方程式 1: } C = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot A}{d}$$

其中， ϵ_0 =真空的電容率(8.8542×10^{-12} F/m)， ϵ_r =相對電容率(下面有定義)， A =

108 年 08 月 21 日修正替換頁

平板的表面積(兩塊平板有相同的尺寸)，以及 d =兩塊平板之間的距離。

【0025】 介電材料：能夠被外加電場極化的電氣絕緣體。

【0026】 介電質崩潰電壓：介電材料會於該處「崩潰」並且導通電流的電壓。該介電質崩潰電壓為一材料的介電強度的指示符。

【0027】 EESD：熵能量儲存裝置。如本文中的用法，EESD 一詞係表示一種類似電容器的裝置，其中，該介電材料系一種如下面所定義的熵材料。

【0028】 電氣絕緣材料或是絕緣體：絕緣體係一種內部電荷不會任意流動的材料，且所以，該材料僅導通極少甚至不會導通任何的電流。公認的係，完美的絕緣體並不存在，如本文中的用法，「電氣絕緣材料」一詞係指主要為絕緣的材料，也就是，臨界崩潰電場超過在正常作為電容器期間被施加跨越該材料的電場的材料，因此，可以在正常使用期間避免電氣崩潰。

【0029】 電極：如本文中的用法，「電極」一詞係表示一種電氣導體(舉例來說，金屬、碳、或是導體聚合物)；或者，表示一種「複合式」電極，其包括一電氣導體以及位於該電氣導體的表面上的非導體材料。

【0030】 熵材料：一種透過該材料的熵變化來儲存能量的材料。於某些範例中，該些熵變化係藉由電氣手段來驅動，並且該材料會被稱為一種 electroentropic™ 材料。於其它範例中，該些熵變化係藉由磁場來驅動，並且該些材料會被稱為一種 magnetoentropic™ 材料。熵變化包含原子結構變化、分子結構變化、二級結構變化、及/或三級結構變化，例如，聚合物的分子內移動及/或該材料裡面的帶電或是有極性的分子物種的分子內移動。本文

中所揭示的熵材料的實施例包括複數個聚合分子，尤其是包含一或更多個極性官能基團及/或可離子化的官能基團的聚合分子。

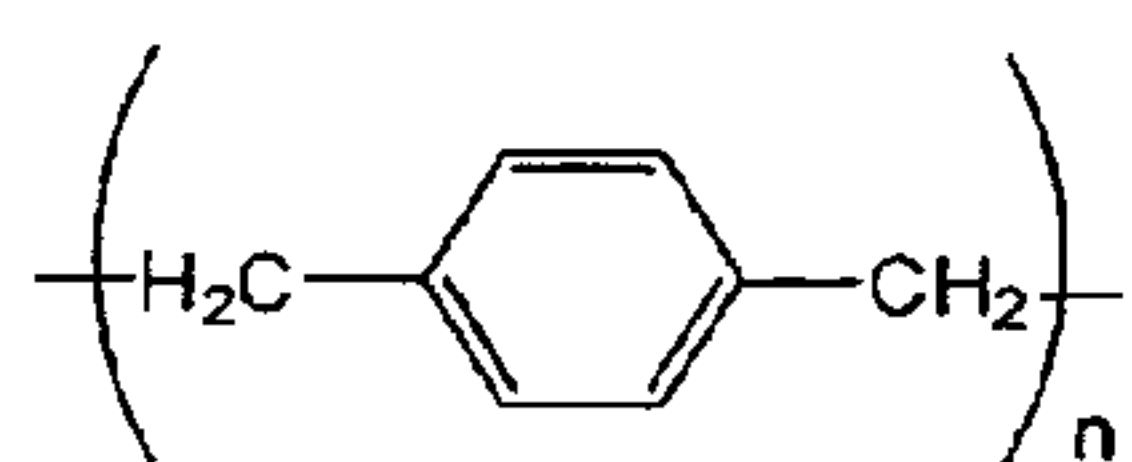
【0031】 ESR：等效串聯阻值。

【0032】 高阻抗狀態：於該狀態中，能量儲存裝置沒有被連接至負載或是充電電壓源。

【0033】 絕緣層/塗層或是非導體層/塗層：如本文中的用法，「絕緣層」、「絕緣塗層」、「非導體層」、以及「非導體塗層」等術語皆係表示一種從歐姆導體係數的觀點來看為電氣絕緣的材料層或塗層，也就是，該材料的歐姆導體係數小於 $1 \times 10^{-1} \text{S/m}$ (每公尺 1×10^{-1} 個西門子)。

【0034】 負載：一電路中或是一電路的一部分中吸取電力的器件。

【0035】 聚對二甲苯 (parylene)：聚合的對二甲苯 (polymerized p-xylylene)，亦稱為 Puralene™ 聚合物 (Carver Scientific, Inc.)，或是聚合取代的對二甲苯。聚合的對二甲苯符合下面的化學式：



【0036】 電容率：如本文中的用法，「電容率」一詞係表示材料變成極化的能力，從而改變其空間體積的「介電常數」至高於真空的數值。一材料的相對電容率為其靜態介電常數除以真空的介電常數的量測值，如下面的方程式 2 中所示：

$$\text{方程式 2: } e_r = \frac{e_s}{e_0}$$

其中， e_r =相對電容率， e_s =經量測的電容率，而 e_0 =真空的電容率 ($8.8542 \times 10^{-12} \text{F/m}$)。真空的相對電容率為 1，而水的相對電容率為 80.1 (在 20

°C處)，並且有機塗層通常有 3 至 8 的相對電容率。一般來說，「高電容率」一詞係表示具有至少 3.3 的相對電容率的材料。如本文中的用法，「高電容率」一詞還表示一種電容率利用電容率提高技術提高至少 10%的材料，例如，浸沒在一電場之中。

【0037】 極性：「極性」一詞係表示一種化合物，或是化合物裡面的官能基團，其中，電子不會在該些原子之間被均等地共用，也就是，正電電荷的區域以及負電電荷的區域至少部分被永久性分離。

【0038】 聚合物/聚合分子：一種具有透過化學反應(也就是，聚合化)所形成之多個重複結構單元(舉例來說，單體)的分子。

【0039】 空間受限的介電質膜：如本文中的用法，「空間受限的介電質膜」一詞係表示一種包括複數個聚合分子的電氣絕緣及/或高電容率的介電質膜，其具有一或更多個極性官能基團、可離子化的官能基團、或是前述的組合，其中，該些聚合分子中的至少一部分或是一給定聚合物分子的一部分的空間會受到限制，也就是，該些聚合分子中的至少一部分或是一聚合分子的一部分在該介電材料裡面的實體移動自由度會受到限制。當該聚合分子的一部分被鍵結至與該介電質膜接觸的電極表面時便會發生空間受限的情況。

II. 熵能量儲存裝置(EESD)

【0040】 一能量儲存裝置之中所儲存的能量和被施加至該裝置的電壓的平方有關。所以，重要的係，當該裝置的主要用途為能量儲存時，該裝置的額定電壓(voltage rating)必須越高越好。於一或更多個實施例中，除了

108 年 08 月 21 日修正替換頁

有高崩潰電壓之外，該裝置還擁有低洩漏電流。換言之，當該能量儲存裝置已經被充電至一給定電壓時，從其中一個電極至另一個電極的電荷導通速率應該為非常小的數值。當該裝置已經被充電用於進行能量儲存超過某個給定的時間週期時，洩漏速率會為足夠低的可接受數值，其會相依於該儲存裝置的使用(其已儲存多久的時間)以及因而被儲存的能量的「數值」(重新充電的容易性以及充電的成本)而改變。可接受的洩漏數值通常會因應用不同而明顯不同。於所有的實施例中皆應該避免並且最小化洩漏的情況。

【0041】 於一或更多個實施例中，在大部分的能量儲存應用中進行評估時，於一給定的洩漏位準中有最高相對電容率數值以及最高額定電壓會提供最佳的能量儲存裝置。還應該注意的係，該能量儲存裝置以合理的速率放電和充電的能力同樣係一項重要的因素。在大部分的電子應用中，一能量儲存裝置充當理想電容器的能力係一項重要的參數，尤其是當工作在 MHz 範圍之中及以上的頻率處時。該能量儲存裝置還應該具有完全放電已被置入於其電極之中的電量的能力。所有的電容性裝置皆有「不可逆介電質吸收」的問題；但是，在能量的領域中，將一電容器放電至由其應用所決定的位準卻會限制此效應為可接受的程度。消耗係數一詞通常被用來描述此些損耗；但是，在能量儲存的領域中則還會使用「來回效率(round trip efficiency)」。兩個術語皆可以在本文中用於一般用途的能量儲存裝置中。

【0042】 一熵能量儲存裝置的實施例包括實質上相互平行的兩個導電的表面(電極)以及一介於該些導體表面之間的熵介電質膜。該裝置可以進一步包含一位於該些電極中的一或兩者上的絕緣層或塗層。相較於習知的靜電式電容器，本發明所揭示的 EESD 的實施例具有非常慢的放電，大小為

108 年 08 月 21 日修正替換頁

數毫秒至數秒。優點係，本發明所揭示的 EESD 很穩定、耐用、具有低洩漏電流、並且可以具有 5 至 500V 的崩潰電壓。

A. 電極

【0043】 於某些實施例中，該些電極為平面或是實質上平面。該些電極可以為金屬、以碳為基礎、或是導體的聚合物。每一個電極可以獨立地擁有一平滑表面或是一粗糙表面。舉例來說，一粗糙的電極可以被製備為具有碳粒子，它們讓該電極具有遠高於一平滑電極(例如，由經拋光金屬所製成的電極)的表面積。經選定的表面粗糙度的數額可以至少部分相依於一給定能量儲存裝置或電容性裝置所希望的外部電氣參數。對照於一包括平滑電極的能量儲存裝置，一包括粗糙電極的雷同能量儲存裝置在短暫的時間週期中(例如，數微秒至毫秒或是更常的時間週期)會有更快的充電及放電安培數(舉例來說，100 倍快)，接著會有雷同於具有平滑電極之能量儲存裝置所提供之放電速率的較慢放電速率。

B. 絕緣層

【0044】 每一個電極皆可以在一或更多個表面上被塗佈一絕緣(非導體)層或塗層。一具有絕緣塗層的電極會被稱為「複合式電極」。於該能量儲存裝置中，該複合式電極會被配向成使得該絕緣層接觸該介電材料。該絕緣層為該電極提供高絕緣的特性並且為要被加入的介電材料提供鍵結部位。該絕緣層的歐姆導體係數小於 $1 \times 10^{-1} \text{ S/m}$ ，例如，小於 $1 \times 10^{-2} \text{ S/m}$ 、小於 $1 \times 10^{-5} \text{ S/m}$ 、或者小於 $1 \times 10^{-10} \text{ S/m}$ 。於特定的實施例中，該歐姆導體係數從 $1 \times 10^{-25} \text{ S/m}$ 至 $1 \times 10^{-1} \text{ S/m}$ 、從 $1 \times 10^{-10} \text{ S/m}$ 至 $1 \times 10^{-1} \text{ S/m}$ 、或者從 $1 \times 10^{-5} \text{ S/m}$ 至 $1 \times 10^{-1} \text{ S/m}$ 。該塗層的厚度範圍可以從數奈米至大於 10 微米。於某些實施例

中，該絕緣層的平均厚度從 5nm 至 $10\mu\text{m}$ ，例如，從 0.1 至 $10\mu\text{m}$ 、從 0.3 至 $10\mu\text{m}$ 、從 0.3 至 $5\mu\text{m}$ 、或是從 0.3 至 $2\mu\text{m}$ 。於其中一實施例中，從該第一電極的外表面量測至該第二電極的外表面，該塗層具有小於該電容器之總厚度的 10% 的平均厚度。該絕緣塗層可以藉由任何合宜的手段來塗敷，其包含，但是並不限於：氣相沉積、液體噴塗、以及熟習塗敷塗層之技術的人士所知道的其它技術。一種示範性的絕緣塗層為聚合的對二甲苯，例如，如 US 2014/0139974 之中所揭示的 Puralene™ 聚合物塗層。

【0045】 該絕緣層可以適當的共聚單體來改質，以便提供高電容率，及/或為該介電材料的聚合分子提供附接部位。於某些實施例中，該些共聚單體包含一或更多個不飽和鍵。舉例來說，一包括聚合的對二甲苯的絕緣層可以藉由併入共聚單體而被改質，該些共聚單體包含，但是並不限於：烯烴(olefin)、乙烯衍生物、炔基團(alkynyl)衍生物、丙烯化合物、烯丙基團化合物、羰基團、環狀醚、環狀縮醛(cyclic acetal)、環狀醯胺基團(cyclic amide)、惡唑啉(oxazoline)、以及前述的組合。於某些實施例中，該些共聚單體為：丙烯酸(舉例來說，2-羧乙基丙烯酸酯(2-carboxylethyl acrylate))、丙烯酸甲酯(舉例來說，3-三甲基氧矽烷基丙基丙烯酸甲酯(3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate))、 α -蒎烯(α -pinene)、R-(-)香芹酮(R-(-)carvone)、芳樟醇(linalool)、環己烯(cyclohexene)、二戊烯(dipentene)、 α -松油烯(α -terpinene)、R-(+)-檸檬油精(R-(+)-limonene)、以及前述的組合。該些共聚物可以包含交替的單體，或者，可以為具有嵌段共聚物(block copolymer)的形式。

C. 包括熵材料的介電質膜

【0046】 在先前技術中已經假設被儲存在該些電極旁邊之有各種名稱的層之中的能量為不可恢復。換言之，當一電位被施加至和一溶液(該溶液中具有能夠移動通過該溶液的離子)接觸的平坦電極時，離子便會移動至該表面。一旦足夠接近該電極時，該些離子便會被假設因為有強烈的靜電作用力將它們鍵結在固定的地方而無法在該表面處移動。和溶劑分子碰撞的能量並不足以讓此些離子移位。倘若該電位從該表面處被移除的話，那麼，此些離子便會以擴散的方式自由移動。引人關注的係，倘若該電位從該電極表面處被移除的話，那麼，最靠近該電極的電氣雙層的最終崩解便會釋放該些無法移動離子的能量，俾使得該能量不會完全釋放成熱能，取而代之的係，該電極會吸收由該崩解電場所產生的能量並且在該導體之中產生一電位以及電流。此效應為電氣雙層電容器(Electrical Double Layer Capacitor, EDLC)中進行能量儲存的基礎。

【0047】 被儲存在一 EDLC 的擴散外層之中的能量通常不會完全恢復。被形成在靠近該電極表面處的電氣雙層稱為赫爾姆霍茲層(Helmholtz layer)，而遠離該電極表面處的電氣雙層則稱為古依-查普曼層(Gouy-Chapman layer)。此些層之間的其中一項區別係，無法從該電氣表面處熱擴散的離子層稱為「赫爾姆霍茲」層。此些層基本上無法因施加一電位至該表面而在該工作溫度處移動。另一項區別係，該些擴散赫爾姆霍茲層(古依-查普曼層，但是，經常被稱為擴散赫爾姆霍茲層)，在本文中稱為 DH 層，為隨機熱移動能夠擴散因該電場所誘發的離子排列的層。因為這並非一陡峭邊界，所以，可以使用和在 1 秒的週期中有 50%的電位能損失相關聯的任意時間單位來定義該兩個主要巨觀層之間的邊界層條件。

【0048】 赫爾姆霍茲層和 DH 層(它們形成在恆定的環境溫度處)的熵能低於主體。此些經過熵能改質的材料會呈現已經被注意到的不同物理特徵(舉例來說，電容率)。舉例來說，在美國專利案第 8,633,289 號中已經顯示過該些經改質特徵的應用，該案說明二甲苯([2,2']對環芳烷)的穩定中間二聚體的改良合成以及和該化合物有關的衍生物以及通用結構，用於形成環芳烷的方法以及具有各種取代基的相關化合物，以及應用該些二甲苯(或是經取代的二甲苯)單體來製造塗層的方法以及從反應中間物所衍生的其它聚合物產物。同樣地，美國專利案第 9,011,627 號也說明一種利用有機聚合物來製造用於電容器的高電容率介電材料的方法，以便產生低導通性的介電塗層。

【0049】 用以在低熵能介電材料中提高電容率的基本原理可理解為該些電荷被「組織成」多個離散的列與行的概念。因為每一個電荷層皆會在能量上被最佳化成位於以週遭的離子電荷為基礎的可能最低能量配置之中，所以，從該些電極處加諸一外部電場會導致可從該介電材料層中一離子或偶極的目前位置獲得的最低能量狀態崩解。因此，當該電場被施加時，該偶極或是離子會從其靜置位置處(也就是，其在該電場被施加之前的位置)被移動，接著，其便會導致該材料之中的電荷分佈的重新排列。這會導致所有其它偶極的其它重新排列在該整個介電材料之中持續進行。沒有被轉換成熱的能量會被該介電材料吸收。當該能量被釋放時，此過程的反向過程便會發生，前提係，被儲存的能量沒有經由其它機制(例如，提升的熱運動(舉例來說，和溫度成正比的隨機分子運動))被釋放。依此方式動作的介電材料會被稱為「熵」材料，因為施加一外部電場會誘發該介電材料裡面

的熵能改變。

【0050】 於熵能為「正常的」材料的情況中，偶極和離子在一電場之中的重新排列並不一定會導致該些材料之中的所有其它離子與偶極的重新排列。換言之，該偶極或是該離子的重新排列可能僅會和該材料之中的其它偶極與離子的重新排列以極小相互作用的方式，甚至沒有任何淨相互作用的方式發生。於此些情況中，該材料將呈現小於其低熵能形式的能量儲存能力。

【0051】 倘若該材料的黏性使得該些分子能夠移動的話，那麼，一給定的偶極或是離子因該電場的形成而儲存的能量便能夠經由弛張機制(relaxation mechanism)而消散，於該些機制中，該能量會被轉換成旋轉、振動、平移、以及其它移動，使得它們本身對外表現為熱能。在低黏性的材料中，已經被儲存在該些擴散赫爾姆霍茲層(DH 層)之中的能量因而會因為該些離子以及偶極的隨機運動的關係而損失。

【0052】 在中等至高黏性的材料中，形成該些赫爾姆霍茲層(H 層)以及該些 DH 層的時間長度實質上雖然會提高；然而，分子的熱運動(目前排除晶格的振動在外，將其視為巨觀現象)實際上卻會下降至接近可以忽略。於此些材料中，相較於熱消散該能量所需要的時間，其可以非常快速地將一電場的能量儲存在 H 層與 DH 層之中。熱消散基本上係時間的一階衰減指數，和放射性衰減或是擴散雷同；舉例來說，倘若在充電循環期間該能量於 1 秒的時間週期中被吸收的話；那麼，在高黏性的材料中可能需要許多秒甚至數分鐘方能讓 90%的能量消散成熱能。

【0053】 熱衰減過程實質上慢於電氣雙層能量儲存過程。因此，倘若

該能量被快速取出的話，可以運用因形成該些 H 層和 DH 層兩者而儲存的能量。於此情形中，在已形成的偶極層和離子層之中的大部分能量的釋放係經由該電場並且接著會和電位以及電流產生關聯。因為該些 H 層和 DH 層的放電可能需要移動分子以及原子，所以，該放電過程會比充電慢；但是，仍然快過產生熱能的弛張機制。

【0054】 該能量儲存裝置的某些實施例包含一包括單一介電材料層的介電質膜，而其它實施例則包含一包括多層介電材料的介電質膜。該多層介電材料可以利用被多次沉積的單一材料來形成，在該些沉積之間會有或者沒有表面改質。或者，每一層皆可以有一不同的化學組成物。於某些實施例中，該裝置被建構成具有一介電質膜，其包括具有不同電容率的二或更多個介電質層。該介電質膜的平均厚度範圍可以從數微米至數毫米。於某些實施例中，該介電質膜的平均厚度從 $10\ \mu\text{m}$ 至 5mm ，例如，從 $10\ \mu\text{m}$ 至 1mm 、從 $10\ \mu\text{m}$ 至 $500\ \mu\text{m}$ 、或是從 $50\ \mu\text{m}$ 至 $250\ \mu\text{m}$ 。於某些實施例中，該介電質膜的平均厚度為 $80\ \mu\text{m}$ 至 $120\ \mu\text{m}$ ，例如，平均厚度為 $100\ \mu\text{m}$ 。

【0055】 該介電質膜可以包括一導體或非導體的聚合物、一無機的金屬氧化物、混合的金屬氧化物、混合的聚合物和有機材料、或是前述的組合。於某些範例中，該聚合物為一生物聚合物。

【0056】 於某些實施例中，該介電材料具有液體特徵，並且黏性雷同於蜂蜜或者更大。於特定的實施例中，該介電材料的黏性從 $10,000\text{cP}$ 至 $250,000\text{cP}$ 。於一獨立的實施例中，該介電材料為固體。於某些實施例中，該介電材料具有變動的黏性。低黏性可以藉由以熱、作用力、電場、磁場

的形式施加或是移除能量或者藉由用於改變所應用的介電材料之黏性的其它手段而以受控的方式被提高。

【0057】 該介電材料可以實質上沒有任何導體性；換言之，該介電材料在任一電極處或附近不會進行任何氧化/還原並且不會呈現歐姆導體係數。所以，本發明所揭示的能量儲存裝置的實施例並非傳統的電化學電池，相反地，其和靜電式電容器關係比較相近。然而，該介電材料卻能夠比傳統的電化學電池或是靜電式電容器儲存更大量的特定能量維持很長的時間週期。

【0058】 於某些實施例中，該能量儲存裝置包括非導體的高電容率介電材料。非導體的高電容率介電質的兩個非限制性範例為蟲膠基質(shellac matrix)中的玉蜀黍蛋白(zein)以及利用順丁烯二酐(maleic anhydride)所衍生的蛋白質。於其它實施例中，該介電材料為導體；於此些實施例中，該些電極通常會被塗佈一如上面所述的絕緣層，以便減少或防止歐姆導電。舉例來說，當該介電材料的阻值每平方公分小於 $2.5\text{M}\Omega$ 時便可以使用一絕緣層。於某些實施例中，該能量儲存裝置包括一電容率為至少 10 至 2,000,000 並且歐姆導體係數從 1S/m 至 $1\times 10^{-25}\text{S/m}$ 的介電材料。

【0059】 於某些實施例中，該介電材料為一接觸該能量儲存裝置的兩個電極的薄膜。一般來說，該接觸能夠被描述為該薄膜以及該電極的整個接觸表面之間的直接實體接觸。該介電材料可以接觸「裸」金屬或是以碳為基礎的電極表面，或是一複合式電極的絕緣層。

【0060】 本發明所揭示的能量儲存裝置的實施例包含一包括聚合分子的介電材料，該些聚合分子具有極性及/或可離子化的官能基團，從而導

108 年 08 月 21 日修正替換頁

致分子內偶極以及偶極矩。該些聚合分子可以進一步包含一或更多個雙鍵。蛋白質為可輕易取得，具有低毒性的廉價極性聚合物。低毒性為優於其它聚合物的重要優點，並且使得該些能量儲存裝置可以回收再利用或是焚化。蛋白質分子包含具有極性及/或可離子化的官能基團的氨基酸。於分子中具有因兩性離子的結構所造成的實質極化及/或電荷分離的情況中，可以在該單一分子本身裡面有「完整的」高介電極化能力。於許多蛋白質基質中，該些離子形式可以被該蛋白質主幹(protein backbone)本身囊封。極性聚合物的非限制性範例包含：玉蜀黍蛋白、火麻蛋白(hemp protein)、小麥麩質(wheat gluten)、聚丙烯酸-順丁烯二酸共聚物、聚丙烯酸、分離乳清蛋白(whey protein isolate)、分離大豆蛋白(soy protein isolate)、豌豆蛋白萃取物(pea protein extract)、蟲膠、以及前述的組合。

【0061】 其它合宜的聚合物包含，但是並不受限於：取代的(氟化)和未取代的對二甲苯聚合物、丙烯酸(acrylic acid)聚合物、甲基丙烯酸(methacrylic acid)聚合物、聚乙二醇(polyethylene glycol)、胺基甲酸酯(urethane)聚合物、環氧樹脂(epoxy)聚合物、矽氧樹脂(silicone)聚合物、有機的萜類(terpenoid)聚合物、天然的有機聚合物(舉例來說，樹脂，例如，蟲膠)、聚異氰酸酯(polyisocyanate)、或是前述的組合。諸如下面的共聚物同樣落在本揭示內容的範疇裡面：丙烯酸共聚物，舉例來說，具有乙烯丁基丙烯酸酯的共聚物、具有乙基丙烯酸酯的共聚物、以及具有甲基丙烯酸酯的共聚物；以及聚對二甲苯共聚物，舉例來說，具有丙烯酸的對二甲苯共聚物(舉例來說，2-羧乙基丙烯酸酯)、具有甲基丙烯酸的對二甲苯共聚物(舉例來說，3-三甲基氧矽烷基丙基丙烯酸甲酯)、 α -蒎烯、R-(-)香芹酮、芳樟醇、環己烯、

108 年 08 月 21 日修正替換頁

二戊烯、 α -松油烯、R-(+)-檸檬油精、以及前述的組合。

【0062】 於特定的實施例中，聚合分子會被衍生化，用以附接額外的官能基團，例如，幫助該些聚合分子接續鍵結至一裸電極表面(也就是，裸金屬或是碳表面)或是接續鍵結至一複合式電極表面的官能基團。示範性的衍生劑包含，但是並不限於：酐類(anhydride)；碳化二醯亞胺(carbodiimide)；醯亞胺基酯(imidoester)；以及包含下面之組合的反應試劑：N-羥基丁二醯亞胺(N-hydroxysuccinimide)以及順丁烯二醯亞胺(maleimide)、芳香基疊氮(aryl azide)、或是二氮環丙烯(azirine)基團。於某些範例中，該聚合物係利用酐類來衍生化，例如，順丁烯二酐、伊康酸酐(itaconic anhydride)、順-4-環己烯-1,2-二碳酸酐(cis-4-cyclohexene-1,2-dicarboxylic anhydride)、或是順-5-降冰片烯-內-2,3-二碳酸酐(cis-5-norbornene-end-2,3-dicarboxylic anhydride)。一衍生化的聚合分子能夠藉由與該電極表面進行交聯或是其它反應而被鍵結至該表面。舉例來說，當一聚合分子利用順丁烯二酐來衍生化時、該衍生化的聚合分子便會經由該些雙鍵被交聯。交聯能夠藉由任何合宜的手段來實施，例如，化學藥劑(舉例來說，自由基引發劑)、紫外光活化、或是熱活化。

【0063】 本案發明人意外地發現，雖然該些聚合分子無法在該些電極之間自由地移動；但是，具有上述特徵的聚合分子在空間受限時卻能夠用於能量儲存。聚合分子會因在充電及/或放電一包含該複合式電極以及包括該些聚合分子之介電材料的能量儲存裝置之前先藉由任何手段將該些聚合分子鍵結至一裸電極表面或是鍵結至該電極的非導體或絕緣塗層而空間受限，該些手段包含：共價鍵(單鍵或多鍵)、凡得瓦作用力(van der Waals

forces)、或是氫鍵結。於某些實施例中，該些聚合分子係被鍵結至正電電極。當該能量儲存裝置在接續的使用期間充電與放電時，該些聚合分子會保持被鍵結至該電極，例如，當該能量儲存裝置在後續使用在一電子電路之中時。

【0064】 因為不希望受到任何特殊操作理論的約束，咸信，在一大型分子裡面，該分子中僅有一部分的移動會發生，而該分子中的其它部分則牢牢地被約束在原來的地方，用以避免全部移動至較低的能量位準並且潛在能量的後續釋放會被耦合至該電極，而不會被釋放成為熱運動。此移動限制條件降低該介電分子之中的自由度，且結果會降低該分子將吸收自該電場的能量消散成熱量的能力。因此，一被鍵結的聚合分子會耦合至該電場而使得該聚合分子因為其低自由度的關係而無法以熱的形式釋放能量。一巨型分子中的特定部分的移動和使用此些技術來分析生物巨型分子的人士所知道的電泳移動有關並且雷同。

【0065】 因為不希望受到任何特殊操作理論的約束，咸信，當該聚合物的一部分被鍵結至該電極時(或是被鍵結至該電極上的一塗層)，於極性及/或可離子化的官能基團響應於一電場而重新配向時，該聚合物的其餘部分則可能會在該介電質膜裡面拉伸、扭轉、或是彎曲。此些構形及位置的變化(也就是，熵的變化)會在該能量儲存裝置裡面儲存能量。當該能量儲存裝置放電時，已儲存的能量會在該些被鍵結的聚合物分子返回到低序構形時被釋放為電能。當一包括聚合分子的熵介電材料中的該些聚合分子中的至少一部分有低自由度時，該熵介電材料便被稱為「空間受限的介電質膜」。

【0066】 因此，本發明所揭示的能量儲存裝置的某些實施例包含一包

括聚合分子的空間受限的介電材料。於某些實施例中，在該空間受限的介電材料中的該些聚合分子中的至少 1%、至少 10%、至少 25%、至少 50%、至少 80%、或是至少 90% 會被鍵結至一電極，於特定的實施例中，該些聚合分子中的至少一部分被鍵結至該正電電極。當該電極為一複合式電極時，該些聚合分子會被鍵結至該複合式電極的絕緣層。鍵結的百分比能夠藉由在將該些聚合分子中的至少一部分鍵結至該電極之後量測被沖洗脫離該電極的聚合分子的數量來預測。

【0067】 於特定實施例中，聚合分子會被鍵結至接觸該介電材料的正電電極表面的至少 1%、至少 25%、至少 50%、至少 80%、或是至少 90%。被鍵結聚合物覆蓋的表面的百分比可以視覺預測，舉例來說，藉由光學顯微鏡來預測。在該能量儲存裝置被製造之後，該裝置可以被拆卸進行檢視。該正電電極會被沖洗，例如，藉由曝露於自來水之中，以便移除未被鍵結的材料並且接著藉由光學顯微鏡來檢查。被鍵結聚合物覆蓋的表面的區域和沒有鍵結聚合物的區域可以輕易地區分。

【0068】 聚合分子和電極之間的鍵結非常強烈，足以耐受偶發的破壞，例如，利用自來水來沖洗該電極和被鍵結的聚合分子的作用力等同於從高度一公尺處落下的水，或者，在自來水下以人工擦洗該些被鍵結的聚合分子會有小於 20N 的作用力。具有此強度的鍵結僅在一電場已被施加跨越該能量儲存裝置時才會觀察到。於某些實施例中，該些鍵結中的至少一部分可以藉由施加一相反極性的外部電壓至該裝置使得該正電電極變成負電而被打斷。

D. 示範性能量儲存裝置

【0069】 於某些實施例中，一能量儲存裝置 100 包括一正電電極 110、一介電層 120、以及一負電電極 130(圖 1、2)。該正電電極 110 以及該負電電極 130 可以獨立地為導體金屬、半導體、導體聚合物、或是其它導電材料。於特定的情況中，此材料為一高表面積的導體會有好處，例如，以碳為基礎或是石墨烯(graphene)類型的電極。該介電層 120 包括一膜材料，其(i)為電氣絕緣性及/或呈現高電容率以及(ii)包括複數個聚合分子。視情況，一絕緣層 140、150 會被設置在該正電電極 110 與該介電層 120 之間及/或被設置在該介電層 120 與該負電電極 130 之間。於某些實施例中，從該第一電極 110 的外表面 112 量測至該第二電極 130 的外表面 132，該絕緣層 140、150 的厚度可以小於該能量儲存裝置 100 的總厚度的 10%。一絕緣層可以被併入，用以防止在該裝置的使用期間發生焦耳熱及/或歐姆導體損失。

【0070】 舉例來說，該絕緣層 140、150 可以包括一金屬氧化物、Puralene™(Carver Scientific, Inc.所生產的聚合的對二甲苯)電漿或是膜塗層。該絕緣塗層 140、150 越厚，所需要的外加電壓便越高，以便在恆定的厚度處儲存給定數額的能量。除此之外，較厚的絕緣塗層 140、150，例如，PET(聚乙烯對苯二甲酸酯(polyethylene terephthalate))也會產生幾乎相同大小的能量儲存能力下降。以 Puralene™塗層為佳，因為其具有少量針孔的特徵的關係，也就是，實質上為無孔，而且其能夠被塗佈成非常薄的層。這能夠讓一電容器的總厚度落在 100 微米的範圍中並且因而可達成合理的電壓。舉例來說，倘若厚度為 1000 微米並且絕緣塗層 140、150 為該厚度的 1%(各為 5 微米)的話，那麼，為達成 10V/微米的電場，必須在外部施加 10,000V。這在經濟性和安全性的使用上為太高的電壓。因此，非導體塗層 140、150 越薄，

S

電壓便越低，同時亦能保留該裝置的儲存能力。

【0071】 利用 Puralene™ 作為介電質 120 可以達成為典型 EDLC 之至少兩倍的能量密度，Puralene™ 相當廉價並且呈現非常希望的品質，例如，少針孔、平坦性、…等，而且 Puralene™ 為如下面所述的高分子重量的離子聚合物鹽。黏性改質劑(例如，溶劑、支鏈式聚合物、低分子重量的寡聚物、以及樹狀聚合物)可以被加入該介電材料 120 之中，用以降低黏性。乙醇(ethanol)以及尚未反應的原料皆可作為此些用途。

【0072】 介電層 120 包括一導體或非導體的聚合物，並且還可以包括一無機的金屬氧化物、混合的金屬氧化物、混合的聚合物與有機材料、以及前述的組合。該聚合物可以為一生物聚合物。於其中一實施例中，該些聚合物中的至少一部分會被鍵結至一電極，用以形成一空間受限的介電層。於一獨立的實施例中，低黏性介電材料的黏性可以藉由以熱、作用力、電場、磁場的形式施加或是移除能量或者藉由用於改變所應用的介電組成物之黏性的其它手段而以受控的方式被提高。該介電層 120 的黏性可被降低，用以幫助從該些被鍵結的偶極層及離子層處更快速的釋放能量。

【0073】 於根據圖 1 與 2 的能量儲存裝置中，相反記號的相同電量會流往該些電極 110、130 中的每一者。倘若使用低黏性的介電質 120(也就是，高電容率的材料或是含有偶極的低黏性材料被塗敷至該電阻性或絕緣性塗層的表面)的話，該電荷流動會在一長期的時間週期中為非常大量。非常黏稠的材料在較低的電荷流動速率處會需要較常的充電時間。一旦已經從一電壓源處新增電量，接著，移除該電壓源便會導致被保留在該些電極處的電壓的緩慢放電。該洩漏電流會以電阻性的方式放電在形成該些 H 層和 DH

層中所儲存的能量。

【0074】 參考圖 2，於某些實施例中，該介電層 120 包括一包括熵膜材料的空間受限的介電層，其(i)為電氣絕緣性及/或呈現高電容率以及(ii)包括複數個聚合分子 122，該些聚合分子 122 包含極性官能基團及/或可離子化的官能基團。該些聚合分子 122 還可能包含一或更多個雙鍵。於一空間受限的介電層中，該些聚合分子 122 中的至少一部分透過附接點 124 被鍵結至該正電電極 110(或是絕緣層 140，如果存在的話)。每一個附接點 124 皆可以為一共價鍵(單鍵、雙鍵、或是三鍵)、氫鍵、凡得瓦作用力、或是其它鍵結作用力，假設該正電電極 110 保持在一相對於該負電電極 130 的正電電量處的話，該作用力強度足以防止該聚合分子 122 與該正電電極 110 脫離。該些聚合分子 122 中的一部分可以透過附接點 126 被鍵結至該負電電極 130(或是絕緣層 150，如果存在的話)。每一個附接點 126 可以為一共價鍵(單鍵、雙鍵、或是三鍵)、氫鍵、凡得瓦作用力、或是其它鍵結作用力，假設該負電電極 130 保持在一相對於該正電電極 110 的負電電量處的話，該作用力強度足以防止該聚合分子 122 與該負電電極 130 脫離。該些正電電極 110 以及負電電極 130 可以透過導體導線 115、135(舉例來說，導體的電線導線或是其它線路)被附接至一電壓源。

【0075】 於一獨立的實施例中，一能量儲存裝置 200 包括一正電電極 210、一空間受限的介電層 220、以及一負電電極 230(圖 3)。該空間受限的介電層 220 包括一熵膜材料，其(i)為電氣絕緣性及/或呈現高電容率以及(ii)包括複數個聚合分子 222、223、224，該些聚合分子包含極性官能基團及/或可離子化的官能基團。該些聚合分子還可能包含一或更多個雙鍵。絕緣

108 年 08 月 21 日修正替換頁

層或是非導體層 240、250 會被設置在該正電電極 210 與該介電層 220 之間以及被設置在該介電層 220 與該負電電極 230 之間。該些聚合分子 222 中的一部分具有為負電電量或部分負電電量的極性及/或可離子化的官能基團，並且透過附接點 225 被鍵結至絕緣層 240。聚合分子 223 中的一部分具有為正電電量或部分正電電量的極性或可離子化的官能基團，並且透過附接點 226 被鍵結至絕緣層 250。該些聚合分子 224 中的一部分具有為正電電量或部分正電電量的至少一極性或可離子化的官能基團並且至少一極性或可離子化的官能基團為負電電量或部分負電電量。有足夠長度的聚合分子 224 可以橫跨絕緣層 240 與 250 之間的距離並且可以被鍵結至兩個絕緣層。該些正電電極 210 以及負電電極 230 可以透過導體導線 215、235 被附接至一電壓源。

【0076】 當使用一變動黏性的介電材料時，可以有利的包含一種用於動態改變黏性的方法。有許多已知的方法可有效地創造流體之黏性的可控制的變化，非常熟習材料科學之技術的人士便可輕易地將許多該些方法整合於該系統施行方式之中。

【0077】 用於控制該介電質之黏性的方法的其中一種非限制性範例係藉由控制溫度來進行。倘若不保持上面所述裝置於一恆定溫度處，取而代之的係，在充電該裝置期間或是之後讓該裝置從電極 110 或 130 處往內冷卻的話，那麼，該介電質的黏性便能夠從電極層 110 朝電極層 130 連續性地逐漸提高，反之亦可。假設溫度越低黏性越高的話(不過，有時候亦會達成相反的效果)，那麼，H 層與 DH 層的放電則會變慢並且伴隨著完全固化而基本上為停止。電能因而能夠被儲存很長的時間週期，直到準備釋放為止。

【0078】 以最小熱能損耗來釋放電能和其被充電的方式雷同。已冷卻的裝置會在必要時利用環境熱能或是經產生的熱能來加溫，以便在該內部介電質的黏性下降時經由該些電極來釋放電能。此緩慢加溫的額外好處係防止在該些 H 層與 DH 層之中所含的能量的快速放電。電極和介電質會協同加溫用以提供該電氣負載的能量需求。在系統設計中必須謹慎，以便防止失控(runaway)的情況，於此情況中，該介電質的內部或外部加熱會導致溫度快速上升並且接著導致以越來越快、不受控制的速率降低黏性。

【0079】 用於黏性控制的另一種眾所熟知的方法係透過運用非牛頓流體效應。有許多材料在黏性以及外加應力、剪切速率(shear rate)、時間、或是其它因子之間呈現不同程度的非線性或偏移關係。舉例來說，一外加作用力或壓力可能會被施加至電極 130。常見的材料已經被注意到，當受到機械應力時會提高或降低視黏性(apparent viscosity)。此些材料經常會相依於該黏性變化的記號而被歸類為剪切增稠型(膨脹料)或是變稀型(偽塑料(pseudoplastic))。此類型中的許多材料呈現黏彈性效應，因為在應力被移除之後它們有返回它們的原始形狀的傾向。除此之外，其它材料還會伴隨著應力而在黏性呈現時間相依性(觸變性流體(thixotropic fluid)以及震凝性流體(rheopectic fluid)，同樣相依於記號)；以及還有，其它材料則在黏性和應力之間呈現偏移關係。後者被稱為賓漢塑料(Bingham plastic)。

【0080】 賓漢塑料係一種黏彈性(viscoelastic)材料，其在低應力處表現為剛性體；但是，在高應力處則會如同黏性流體般流動。更明確地說，賓漢塑料已知會在外加應力低於一給定極限值時當作固體，且所以，具有可量測的屈服應力(yield stress)或是其它因子。藉由操控此特點，一充當賓漢塑

料的介電質便可在低應力條件下保持在固體狀態，在很長的時間週期中維持 H 層與 DH 層構形。當其變成需要釋放被儲存在該些層裡面的能量時，一變動數額的應力便會被施加至該介電質，從而以可控制的方式來降低其黏性。

【0081】 該介電質的構成可經過選擇而使得其呈現所希望的非牛頓流體特徵集。接著，該能量儲存裝置便會經過工程設計，俾使得應力能夠經由機械手段或是其它手段被施加，用以適當地控制該介電質的黏性。於一非限制性的範例中，該電容器堆疊會被放置在兩塊平板之間。底部平板會被固定在正確的地方，而頂端平板則被附接至一機械性、電磁性、液壓式、或是氣動式啟動器。當其希望施加應力至該材料時，該啟動器便會在一線性或是旋轉方向中施加作用力，以便施加被視為最適於該流體應用的剪切應力與正應力的最佳數額、速率、以及組合。替代方法包含利用一液壓式或氣動式囊袋來施加應力至介於兩塊固定平板之間的電容器堆疊上，並且利用一形狀記憶合金、有電活性的陶瓷、介電彈性體、或是其它活性元件來包圍該裝置。

【0082】 此些效應的組合亦可被用來改變該介電質的黏性。藉由組合非牛頓剪切增稠型介電流體和低剛性且屈從的電極，該電容器便會形成被稱為電活性的聚合物，或者明確地說，會形成介電彈性體啟動器。一旦電荷被施加至此電容器，介於該些電極之間的靜電作用力便會造成一正向於兩塊平板的作用力。此作用力會有效地將該介電質「擠壓」在一起，從而施加一正應力至該介電質。倘若此介電質也是一非牛頓剪切增稠型流體的話，那麼，當外加的剪切應力增加時，黏性也會提高。

【0083】 介電材料的黏性亦能夠藉由修正物理特徵而動態受控，以便強化該介電質的黏電氣(viscoelectric)特性。於黏電氣或是電-震凝性流體(electro-rheopectic fluid)中，該介電流體的構成與結構會增強對外部電場的反應性。一外加電場會導致黏性的極端、快速、以及可逆改變。電震凝性流體能夠充當先前所述的賓漢塑料，俾使得屈服應力會和該外加電場成正比。電極的設計已顯示出會提高電-震凝性效應。依照相同的方式，該介電質可以被設計成用以呈現磁-震凝性效應，其會響應於磁場而非電場。該些磁-震凝性效應的可應用性更大，因為不會干擾該裝置的能量儲存機制。

【0084】 於介電彈性體啟動器和黏電氣實施例兩者的情況中皆必須謹慎防止失控情況。因為流體的黏性係由被施加至該流體的場大小來決定，所以，諸如短路的特定情況特別危險。倘若短路情況允許存在的話，在該些電極上的電荷便會快速地被移除，且所以，該介電流體的黏性會快速地下降。黏性下降會大幅提高 H 層與 DH 層的移動能力，從而導致已儲存的能量快速放電至有潛在危險(也就是，短路)的負載之中。

III.製造熵能量儲存裝置的方法

【0085】 用於製造能量儲存裝置的方法的某些實施例包含：(a)塗敷一熵介電質膜至一導電的第一電極，該熵介電質膜包括一膜材料，該膜材料(i)為電氣絕緣性及/或呈現高電容率以及(ii)包括複數個聚合分子；(b)讓該熵介電質膜接觸一導電的第二電極；以及(c)施加一電場跨越該第一電極、該熵介電質膜、以及該第二電極，從而製造該熵能量儲存裝置。該些聚合分子可以包含一或更多個極性官能基團、可離子化的官能基團、或是前述

的組合。該電場可以在製造該熵能量儲存裝置時被施加，或者，其可以由初始充電電壓來供應。該些聚合分子中的至少一部分會因施加該電場跨越該第一電極、該熵介電質膜、以及該第二電極而被鍵結至該第一電極，從而產生一空間受限的熵介電質膜，其中，該複數個聚合分子中的至少一部分會被鍵結至該第一電極的表面、該第二電極的表面、或是該第一電極與該第二電極兩者的表面。於特定的實施例中，一空間受限的熵介電質膜係藉由下面方式來產生：(i)施加一電場跨越該第一電極、該熵介電質膜、以及該第二電極，俾使得該第一電極為正電電極，該電場會被施加維持一段有效的時間週期，以便將該些聚合分子中的至少一部分鍵結至該第一電極，(ii)利用化學藥劑來處理該熵介電質膜，或是(iii)前述的組合。

【0086】 於一獨立的實施例中，在熵材料完全固化或烘乾之前及/或在該熵材料正在烘乾或固化時，一或更多個電容率提高場可視情況被施加至該組裝件(也就是，該第一基板、第二基板、以及被設置它們之間的熵材料)。該場可以為藉由連接一跨越該第一基板與該第二基板的電壓源(例如，直流電壓)而產生的電場(舉例來說，強度大於 100V/cm 的電場)；及/或，舉例來說，藉由將該組裝件放置在一磁性源的磁北極與磁南極之間而提供的磁場，俾使得介於該磁性源的磁北極與該磁性源的磁南極之間的磁場(舉例來說，強度大於 1 高斯的磁場)會大約垂直於該第一基板的外表面以及該第二基板的外表面。在低電場電位處，電容率的增加會和該電場電位的增加成正比地提高。經發現的係，磁場亦有助於在純有機化合物中增強介電質的電容率。

【0087】 於另一獨立的實施例中，一層疊式介電質會被創造而有一第

一介電質膜被層疊在一不同的第二介電質膜上，它們之中的每一者皆係由一主要絕緣膜材料及/或一高電容率材料所組成。該些膜層係被夾設在反向的第一電極和第二電極之間並且直接接觸該些電極。在形成該些層期間或之後，一或更多層的電容率會藉由下面之中的一或更多種方式被提高：浸沒在一電場及/或磁場之中；及/或引入一還原劑至該膜材料之中。

A. 熵介電質膜形成

【0088】 一包括熵材料的介電質膜可藉由任何合宜的手段來製備並且被塗敷至一導電的第一電極，該些製備手段包含：氣相沉積、液體噴塗、網印、旋塗、或是熟習膜形成技術的人士所知道的其它方法。於其中一實施例中，該導電的第一電極為一裸電極或是一包括絕緣層的複合式電極，而且該熵介電質膜會直接被形成在該裸電極表面上或是被形成在該複合式電極的該絕緣層上。接著，在該熵介電質膜接觸一導電的第二電極之前或之後，該熵介電質膜會在低溫處被烘乾(舉例來說，25 至 60°C)。於一獨立的實施例中，該熵介電質膜被形成在一可移除的承載膜(舉例來說，聚四氟乙烯膜)上，被烘乾，並且接著被轉印至該電極表面。

【0089】 於其中一示範性實施例中，適用於諸如電容器的能量儲存裝置之中用以在基板上創造一由高電容率介電材料製成的可分離薄塗層的方法必須藉由結合一有機聚合物和一溶劑並且混合該經組合的有機聚合物和該溶劑來創造一潤濕劑溶液。在混合該經結合的有機聚合物和該溶劑之後，沒有溶解在該潤濕劑溶液之中的任何微粒物質皆會視情況被移除。該潤濕劑溶液接著可以和一高電容率介電材料結合並且混合而創造熵材料的液體或研磨漿。該液體或研磨漿會分散在適用於能量儲存裝置之中的第一

基板上的薄且均勻的塗層之中。一烘乾劑可以被加入該潤濕劑溶液之中，接著，其可以被烘乾用以形成一由該熵材料所製成的薄膜。舉例來說，且沒有限制意義，該有機聚合物可以為聚對二甲苯、蟲膠、玉蜀黍蛋白、或是矽油(silicone oil)。或者，由下面所構成的聚合物已被證實可以在用於懸浮在一聚合物基質之中的介電材料時提供強化的介電特性：聚胺基甲酸酯(polyurethane)、丙烯酸(acrylic acid)、甲基丙烯酸(methacrylic acid)、甲基丙烯醯胺(methacrylic amide)、聚乙烯基磺酸(polyvinylsulfonic acid)、氰基丙烯酸酯(cyanoacrylate)、聚乙烯醇(polyvinylalcohol)、聚乳酸(polylactic acid)、聚乙烯對苯二甲酸酯(PET)、聚對二甲苯、矽氧樹脂、或是聚乙烯基矽烷(polyvinylsilane)。此列表並非能夠被使用的聚合物的竭盡列表；亦可以使用具有各式各樣不同聚合物及/或非導電材料的聚合物基質的取代物，其並不需要修正該方法的新穎實質特性。一同樣適用於能量儲存裝置之中的第二基板可以被放置在和該第一基板反向的熵材料上，而該熵材料則被設置在該第一基板與該第二基板之間。視情況，一還原劑及/或一鐵陽離子或是其它過渡金屬陽離子可被加入該潤濕劑溶液。該還原劑可以包括硼氫化鈉(sodium borohydride)。

【0090】 於另一獨立的實施例中，該方法必須創造一第一溶液，其包括一混合交聯劑的聚合物。該第一溶液會和一高電容率介電材料結合並且混合而創造一液體或研磨漿。該液體或研磨漿會分散在一第一基板上的薄且均勻的塗層之中。舉例來說，且沒有限制意義，該聚合物可以為聚對二甲苯、蟲膠、玉蜀黍蛋白、或是矽油；以及該交聯劑可以為二乙烯基矽烷(divinylsilane)、氰基丙烯酸酯、或是環氧樹脂。視情況，一還原劑(舉例來說，

硼氫化鈉)及/或一過渡金屬陽離子可被加入該聚合物。沒有被溶解至該第一溶液之中的微粒物質皆可以視情況藉由在離心機或是任何其它合宜的技術中過濾、分離而被移除。

【0091】 於另一獨立的實施例中，用於在基板上創造一由熵介電材料製成的可分離薄塗層的方法必須創造與混合一第一溶液，其包括矽油以及一經過精細研磨的高電容率介電質。硼砂鹽(borax salt)會被加入該第一溶液，用以形成一第二溶液。該第二溶液會被混合，直到其形成適用於諸如電容器的能量儲存裝置之中的研磨漿為止，該研磨漿會被塗敷至一第一基板。已塗敷研磨漿的基板可以被加熱，用以幫助提高該矽油的黏性並且形成一熵材料膜。在提高黏性之後，一同樣適用於諸如電容器的能量儲存裝置之中的第二基板可以被塗敷在和該第一基板反向的熵材料上，該熵材料則被設置在該第一基板與該第二基板之間。被設置在該第一基板與該第二基板之間的該熵材料可以被熱處理，用以穩定該經過精細研磨的高電容率介電質。視情況，一電容率提高場可以被施加跨越該第一基板、該熵材料、以及該第二基板。該電容率提高場可以為下面的任一者或兩者：藉由連接一跨越該第一基板與該第二基板的電壓源而產生的電場而產生的電場；以及藉由將該第一基板、該熵材料、以及該第二基板放置在一磁性源的磁北極與磁南極之間而提供的磁場。

【0092】 於某些實施例中，該熵膜材料係利用包括一溶劑和複數個聚合分子的液體或研磨漿來製備。合宜的溶劑包含，但是並不限於：烷基醇(alkanol)、伸烷基二醇(alkylene glycol)、水、以及前述的組合。示範性的溶劑包含：乙醇(ethanol)、乙二醇(ethylene glycol)、水、以及前述的組合。於某

些實施例中，該些聚合分子具有一或更多個極性官能基團、可離子化的官能基團、或是前述的組合。該些聚合分子同樣可以包含一或更多個雙鍵。合宜的聚合分子已於上面說明過。於特定的實施例中，未被溶解的聚合分子會從該混合物處被移除，舉例來說，藉由過濾或是離心分離該混合物來移除。

【0093】 該液體或研磨漿可以進一步包括一交聯劑。合宜的交聯劑包含，但是並不限於：酞類；碳化二醯亞胺；醯亞胺基酯；硼砂鹽；硼氫化鈉；以及包含下面之組合的反應試劑：N-羥基丁二醯亞胺以及順丁烯二醯亞胺、芳香基疊氮、或是二氮環丙烯基團。常用的交聯劑包含：三烯丙基三嗪三酮(triallyl triazinetrione)以及熟習聚合物化學的人士所知道的其它三烯丙基試劑或三乙烯基試劑。示範性的酞類包含：順丁烯二酞、伊康酸酞、順-4-環己烯-1,2-二碳酸酞、順-5-降冰片烯-內-2,3-二碳酸酞、以及前述的組合。

【0094】 於某些實施例中，該液體或研磨漿可以進一步包含一引發劑，例如，自由基引發劑，用以催化該些聚合分子之間的交聯作用。示範性引發劑包含熱活化以及光活化的化學引發劑，其包含，但是並不限於：偶氮二異丁腈 (azobisisobutyronitrile)；1,1'-偶氮二環己腈 (1,1'-azobis(cyclohexanecarbonitrile))；過氧化二異丙苯(dicumyl peroxide)；2-羥基-2-甲基苯丙酮 (2-hydroxy-2-methylpropiophenone)；樟腦醌 (camphorquinone)；菲醌(phenanthrenequinone)；以及前述的組合。於其中一範例中會使用伊康酸酞以及過氧化二異丙苯來交聯玉蜀黍蛋白分子。

【0095】 一或更多種鹽可以在交聯完成之前被加入該液體或研磨漿

之中，例如，能夠和該些聚合分子形成有機鹽的鹽及/或中和該膜材料的鹽。於某些實施例中可以使用碳酸鹽(舉例來說，碳酸胍(guanidine carbonate)、碳酸銫(cesium carbonate)、碳酸鋇(strontium carbonate)、或是前述的組合)，因為該反應會釋放二氧化碳並且不會產生該介電質膜的任何非所希望的反離子(counterion)污染。於其中一實施例中，鈦酸鋇(barium titanate)會被加入該液體或研磨漿之中。於一獨立的實施例中，一電壓佐劑(voltage agjuvant)(例如，非導體的聚合物)則會被加入。

【0096】 該熵材料的液體或研磨漿會藉由任何合宜的手段被塗敷至該導電的第一電極。於其中一實施例中，該研磨漿會被塗佈在一電極的靜止或連續移動的帶狀體上。於另一實施例中，該液體或研磨漿會經由任何數量的手段被澆灌在一靜態定位的電極板上，該些手段包含，但是並不限於：從一容器處中壓力射出或是從該混合容器處澆灌。於另一實施例中，該液體或研磨漿會藉由旋塗被塗敷至該電極。亦可預期使用其它方法從該混合容器處將該液體或研磨漿移至該電極。該液體或研磨漿可被分散、擠壓、軋延用以覆蓋該電極表面並且確保該熵材料在該電極表面上有一均勻薄的塗層。可以考慮使用用以實施此步驟的多種手段，其包含，但是並不限於使用：塗抹刮刀、滾輪、或是其它手段。該熵材料的氣相沉積能夠經由熟習膜形成技術的人士所知道的霧化該熵材料或是化學氣相沉積來完成。

【0097】 於其中一實施例中，足量的液體或研磨漿會被塗敷至該電極表面，用以在被烘乾時產生具有所希望厚度的熵介電質膜。於另一實施例中，二或更多層的液體或研磨漿可以被塗敷至該電極表面，用以提供該所

希望的厚度。每一層皆可以在另一層被塗敷之前先被烘乾；或者，可以實施液體或研磨漿的連續沉積，而在所有層皆已被塗敷之後才進行烘乾。當二或更多層被塗敷時，該些層可以有相同或不相同的化學組成物。

【0098】 該電極以及熵介電材料可被加熱，用以移除溶劑並且在該電極表面上形成一熵介電質膜。加熱可以在該熵材料接觸該導電的第二電極之前或之後進行。於某些實施例中，該組裝件會被夾鉗或是擠壓，用以施加壓力至該熵材料，並且強制任何空氣或氣體離開該液體或研磨漿，俾使得該些第一電極和第二電極會完全、緊密的接觸該些電極的向內表面。於特定的實施例中，該組裝件會被加熱至 150°C 至 300°C 的溫度，用以移除該溶劑。其它溫度範圍亦可能適用，端視該特殊的溶劑而定。

【0099】 於一示範性實施例中，根據本發明原理的能量儲存裝置的熵材料可以藉由將 15 公克的蛋白質粉末(例如，玉蜀黍蛋白，Sigma-Aldrich 所生產的#Z3625)溶解在酒精(舉例來說，50mL 的絕對乙醇)之中。該溶液會在惰性大氣下被充分地攪拌，直到達到完全溶解為止。於此溶液中會分批加入 10g 的順丁烯二酐(舉例來說，Sigma-Aldrich 所生產的#M188)固體，充分地攪拌並且加熱至 60°C 維持一段時間週期，例如，30 分鐘。在該週期結束時，0.5g 的過氧化二異丙苯(Sigma-Aldrich 所生產的#329541)會在 5 分鐘內被分批加入。該溶液可以被煮沸並且在 60°C 以上的溫度處被攪拌 1.5h。該溶液會被冷卻至室溫。接著，固體的碳酸胍(Sigma-Aldrich 所生產的#G1165-9)會被分批加入，直到該溶液為中性至鹼性為止。所生成的蜂蜜色液體可被作為該介電質。或者，亦可以胍來中和其它材料(例如，共聚的順丁烯二酸/丙烯酸(舉例來說，Sigma-Aldrich 所生產的#416053))，用以產生雷同的結果。

亦可以使用胍的替代物。就非限制性的範例來說，可以使用碳酸銫或是碳酸銣(rubidium carbonate)作為替代物。亦可以其它有機、聚合物、以及無機的陽離子物種來取代。超高分子重量的丙烯酸/丙烯醯胺(acrylamide)在視情況被中和成它們的鹽類形式時亦為可能的介電質。

【0100】 於一獨立的實施例中，一聚合熵介電質膜的分子會被形成在原處。該熵材料液體或是研磨漿包括一交聯劑以及複數個聚合分子前驅體，該些聚合分子前驅體包括一或更多個極性官能基團、可離子化的官能基團、或是前述的組合。於某些範例中，該些前驅體為氨基酸分子、寡肽、多肽、或是前述的組合。於特定的實施例中，該些聚合分子前驅體進一步包括對二甲苯單體。該液體或是研磨漿會被塗敷至如先前所述的第一電極。在塗敷之後，該交聯劑會被活化，從而交聯該些聚合分子前驅體，以便提供一包括複數個聚合分子的熵介電質膜。該交聯製程還可以將該些聚合分子中的一部分鍵結至該電極表面，例如，當該電極為一包括絕緣層的複合式電極時。

【0101】 於一獨立的實施例中，用於製造高電容率介電材料的方法包含溶解一有機聚合物於一溶劑中，以便形成一研磨漿或是溶液。示範性的聚合物包含，但是並不限於：蟲膠、矽油、以及玉蜀黍蛋白。任何沒有溶解的有機聚合物皆可以從該研磨漿或是溶液中被移除，舉例來說，藉由利用過濾器或是離心機。接著，一無機鹽可以被加入該研磨漿或是溶液中。該無機鹽可以為過渡金屬鹽，例如，Gd 鹽、Sr 鹽、Sn 鹽、Fe 鹽、或是前述的混合物。於其中一實施例中，一崩潰電壓佐劑(breakdown voltage adjuvant)可以被加入該研磨漿或溶液之中。該崩潰電壓佐劑可以包含下面之中的一

或更多者：Y、Ni、Sm、Sc、Tb、Yb、La、Te、Ti、Zr、Ge、Mg、Pb、Hf、Cu、Ta、Nb、Bi、或是前述的混合物。為幫助篩選以及烘乾，二甲基甲醯胺(dimethyl formamide)及/或二甲基亞砜(Dimethyl sulfoxide)可以被加入該研磨漿或溶液之中。該研磨漿或溶液接著可以被加熱，舉例來說，加熱至約 150°C 至約 300°C 的溫度，以便移除或蒸發該溶劑。此方法可避免高製程溫度並且產生具有高崩潰電壓的高介電電容器。

【0102】 其它合宜的介電材料包含：導體的聚合物鹽，例如，由丙烯酸、丙烯醯胺、丙烯酸甲酯、聚吡咯(polypyrrole)、...等所製成的鹽；無機的金屬氧化物，例如，鈣鈦礦(perovskite)(也就是，鈦酸鋇、鈦酸鋇鋁、...等)；帶電的離子液體，例如，聚合物鹽；以及其它帶電的液體或半固體，其能夠遷移或是移動至一基質裡面的特定距離處；或是前述的混合物。

【0103】 於另一實施例中，如本文中所揭示的能量儲存裝置可以含有一具有改變黏性特性的熵介電材料。用於在該介電質之中引進變動黏性可以包括變動的溫度、變動的電場、變動的磁場、變動的壓力、變動的剪切應力及/或正應力。變動的壓力、剪切、以及應力各自為某種類型的作用力應用。該外加作用力的方向和分佈會決定其究竟係壓力、剪切、或是應力。

【0104】 用於製造磁力流變性(magnetorheological)低介電質的示範性方法必須將電氣絕緣(或是非導體)的磁性顆粒分散於整個介電質之中。一但該些 H 層與 DH 層被形成之後，一磁場便會被施加用以提高該介電質的黏性，以及避免顆粒經由該介電質而遷移並且「關鎖(lock in)」在該些 H 層與 DH 層之中。改變磁場強度可以經由該介電質本身裡面的電荷遷移(電流流動)而讓該些層以受控的方式脫離。另外，該外加磁場還可能造成額外的脫

層或是熵變化用於進行能量儲存。

B.絕緣層形成

【0105】 於某些實施例中，該方法進一步包括塗敷一絕緣層至該第一電極，用以形成一複合式第一電極，並且接著塗敷該介電質膜至該複合式第一電極的該絕緣層。於其中一實施例中，該絕緣層包括聚合的對二甲苯。於另一實施例中，該絕緣層包括對二甲苯和如上面所述的其它共聚單體的共聚物。該絕緣層藉由任何合宜的手段被塗敷，該些手段包含：氣相沉積、液體噴塗、網印、旋塗、或是熟習膜形成技術的人士所知道的其它方法。

【0106】 於某些實施例中，該絕緣層係利用氣相沉積來塗敷。當該絕緣層包括聚合的對二甲苯時，二甲苯可以和一單原子的氧來源進行反應，用以產生單體形式的對二甲苯。舉例來說，該單原子的氧來源可以包括氧化亞氮(nitrous oxide)或是離子化的雙原子氧。於某些實施例中，二甲苯和一單原子的氧來源進行反應用以產生單體形式的對二甲苯的步驟係在被加熱至 450°C 至 800°C 的環境中於大氣壓力處以二甲苯和單原子氧來源的理想配比來實施。該反應可以在電氣加熱的熱裂解反應管之中進行，例如，Inconel(鎳合金 600)熱裂解反應管。一惰性氣體流動氣流(例如，僅有氬氣或氮氣；或者，具有反應化合物，例如，氧化亞氮)會被供應至該熱裂解反應管。一起始材料(舉例來說，二甲苯蒸氣)會被引進該熱裂解反應管之中並且在該反應管之中與單原子的氧進行反應。因為反應非常容易並且短暫，單原子的氧必須可以在反應室之中和該揮發性的混合物進行反應。如上面的討論，該單原子氧來源可以為和該承載氣體一起供應的氣態化合物、或者可以為分開供應的氣態化合物、或者可以為另一來源(例如，電漿產生器)。

單原子的氧電漿可以藉由將氧氣(O_2)曝露於一離子化能量源(例如，RF 放電)來產生，該離子化能量源會離子化該氣體。或者，諸如氧化亞氮(N_2O)的化合物可以經由熱、催化、及/或其它分解而為該反應供應單原子的氧。因此，單原子的氧電漿產生器，或是單原子的氧化學化合物(舉例來說， N_2O)供給，或是其它合宜的單原子氧來源會被提供。一電漿氣體能夠用於前面提及之用於形成中間氧化產物的起始材料，其接著可以反應用以形成該些起始材料之氧化形式的反應產物，其可能為單體、雙體、三體、寡聚物、或是聚合物。在溫度 $300^{\circ}C$ 至 $800^{\circ}C$ 處，該反應管的輸出會非常熱，而足以保持該單體對二甲苯為單體的形式。一電極表面上的單體的快速冷卻會導致該單體的液體冷凝並且將該單體快速聚合成一聚合物。可以使用一用於將多種低溫非反應氣體混合成該高熱反應氣流的裝置來降低溫度並且幫助冷凝離開該反應管的反應中間產物。視情況，可以在該反應管的出口處使用一膨脹閥，用以提供該高熱氣體的焦耳-湯姆森冷卻作用(Joule-Thomson cooling)。

【0107】 該方法可以延伸至其它取代基，其包含，但是並不限於：2-氯-1,4-二甲基苯(2-chloro-1,4-dimethylbenzene)；2,5-二氯-對二甲苯(2,5-dichloro-p-xylene)；2,5-二甲基苯甲醚(2,5-dimethylanisole)；四氟-對二甲苯(tetrafluoro-p-xylene)；以及 1,2,4-三甲基苯(1,2,4-trimethyl benzene)。芳香環上的該些取代基的間位定向(meta orientation)和鄰位定向(ortho orientation)同樣為可行的反應起始材料。該反應能夠一般化成包含能夠和從一電漿中產生的單原子氧進行反應或是從已分解的含氧物質或是其中間反應產物中產生的單原子氧進行反應並且還含有因該芳香環的存在而穩定的氫原子的所有化合物。一般來說，此些氫原子位於苯環(phenyl ring)的阿爾法位置(苯甲基

的位置)。熟習有機合成的人士便熟知，從該些阿爾法芳香環位置處被移除的麥可結構(Michael structure)已知會提供和該芳香環阿爾法位置的氫雷同的反應性。然而，此些氫原子的反應性並不受限於一芳香環或是諸如苯的芳香環的阿爾法及/或麥可位置。熟習有機化學的人士便知道許多不同環體、稠合環體、以及非環體系統的其它芳香族穩定作用。此些起始材料較佳的係有兩個氫原子能夠被移除，用以形成部分氧化的起始材料。此些較佳的材料可視情況具有二聚化、三聚化、寡聚化、或是聚合化的能力。

【0108】 當該絕緣層包括一包含對二甲苯的共聚物時，二甲苯可以和一單原子的氧來源反應，用以產生單體形式的對二甲苯。舉例來說，該單原子的氧來源可以包括氧化亞氮或是離子化的雙原子氧。單原子的氧電漿可以藉由將氧氣(O_2)曝露於一離子化能量源(例如，RF 放電)來產生，該離子化能量源會離子化該氣體。或者，諸如氧化亞氮(N_2O)的化合物可以經由熱、催化、及/或其它分解而為該反應供應單原子的氧。於一較佳的施行方式中，二甲苯和一單原子的氧來源進行反應用以產生單體形式的對二甲苯的步驟係在被加熱至 $350^{\circ}C$ 至 $800^{\circ}C$ 的環境中於大氣壓力處以二甲苯和單原子氧來源的理想配比來實施。該反應可以在電氣加熱的熱裂解反應管之中進行，例如，Inconel(鎳合金 600)熱裂解反應管。該單體形式的對二甲苯會與一共聚化合物(共聚單體)混合，也就是，該共聚化合物為一和該單體形式的對二甲苯共聚的化合物。該單體形式的對二甲苯以及該共聚化合物在混合時為氣體形式。一電漿氣體可用於前面提及的起始材料，用以形成中間的氧化產物，該中間的氧化產物接著可以反應用以形成反應產物，該些反應產物為該些起始材料的氧化形式。在混合該單體形式的對二甲苯與一共聚化合

物之後，所生成的混合物可以在一冷凝器中被捕獲。該冷凝器的溫度在該混合物會冷凝的溫度處。至少-30°C的溫度(舉例來說，在-30°C至 400°C的範圍中)可以冷凝大部分的此些混合物。該冷凝器含有一用於幫助捕獲的溶劑。視情況，該被捕獲的混合物可以和一三級物質(舉例來說，另一單體)、一反應物質、或是一惰性材料混合。在混合該單體形式的對二甲苯與一共聚化合物之後，所生成的混合物可以被沉積在一電極上。該電極的溫度可以被控制成用以促使該沉積混合物的固化。在一電極表面上引導該些單體時快速冷卻該些單體(不論已改質或未改質)會導致該些單體的液體冷凝並且將該些單體快速聚合成一聚合物。

【0109】 視情況，該被沉積的混合物可以曝露於有光引發作用的光能量及/或電容率提高場(例如，磁場(舉例來說，例如，由 S84, K&J Magnetics 生產的釹磁鐵所提供的磁場)及/或電場(例如，直流電場))之中。單體的冷凝以及後續的聚合化能夠在一磁場中快速的進行。倘若目標物(也就是，在被沉積在該電極上的絕緣材料)以及磁鐵在該聚合化製程期間保持相同的相對配向的話，那麼，電容率的基線便會呈現出提高的結果。倘若磁場相對於該目標物的配向關係在該聚合化期間或是在固態冷凝製程期間有旋轉的話，那麼，最終的電容率便會呈現出下降的結果。

【0110】 當該反應如上面所述般地進行時，利用對二甲苯單體作為聚合化分子，但是沒有外加磁場存在，那麼，被沉積的材料的相對電容率約為 3。當該材料配合約 200 至 2000 高斯的磁通量 255 密度如所述般地運轉時，相對電容率約為 7。因此，呈現的結果係，磁場會實質上提高產物的電容率 2 倍以上。依照雷同的方式，其它的鹽、偶極、以及有機酸的鹽亦能

夠在固化或聚合化期間進行熵配向，用以產生高電容率的材料。其可以達成從 10%至 1000%以上的電容率改良結果。

【0111】 於另一施行方式中，該目標物會被浸沒在一電場中，例如，由一 4000V 的高電壓電源供應器(Emco, G40)所提供的電場。單體的冷凝以及後續的聚合化能夠在該電場中快速的進行。倘若目標物以及該電場在該聚合化製程期間保持相同的相對配向的話，那麼，電容率的基線便會呈現出提高的結果。倘若該目標物上的電場在該聚合化期間或是在固態冷凝製程期間降低的話，那麼，最終的電容率便會呈現出下降的結果。介電質反應產物在電場及/或磁場的存在中冷凝已經呈現出提高被冷凝介電質之電容率的結果。此步驟可以套用至聚對二甲苯聚合物以外的化合物。

【0112】 在冷凝製程期間使用電場及/或磁場會修正產物的機械強度。該材料在強烈的場之中冷凝之後可能為或者可能並非各向異性(anisotropic)。於其中一實施例中，該材料在強烈的場之中冷凝之後為各向異性。於一獨立的實施例中，該材料在強烈的場之中冷凝之後並非各向異性。因此，此方法可作為控制由此程序所製造的反應產物的機械特性的方式。

【0113】 Puralene™ 塗層 140、150 的厚度範圍可以從 5 至 30nm 一直到大於 10 微米。經過塗佈的電極 110、130 接著會作為用於塗敷介電材料 120 的基礎。

C.鍵結聚合分子至電極

【0114】 於某些實施例中，在製造該熵能量儲存裝置時或是在開始充電該 EESD 時，一電場會被施加跨越該第一電極、該介電質膜、以及該第二電極。該電場會被施加而使得該第一電極充當一正電電極並且該第二電極

充當一負電電極。該電場強度可以大於 100V/cm ，或者，至少為 $0.001\text{V}/\mu\text{m}$ ，其係以該介電質膜的平均厚度為基礎。於特定的實施例中，該電場強度係從 0.005 至 $1\text{V}/\mu\text{m}$ 、從 0.01 至 $1\text{V}/\mu\text{m}$ 、從 0.1 至 $1\text{V}/\mu\text{m}$ 、或是從 0.4 至 $0.6\text{V}/\mu\text{m}$ 。

【0115】 該電場可被施加維持一段有效的時間週期，以便將該介電質膜之中的該些聚合分子中的至少一部分鍵結至該第一電極，從而產生一空間受限的介電質膜。該有效的時間週期係至少部分該電場強度為基礎並且範圍可以從一秒至數分鐘，例如，從 30 秒至 60 分鐘、從 5 分鐘至 30 分鐘、或是從 5 分鐘至 15 分鐘。於某些實施例中，該電場強度係從 0.005 至 $1\text{V}/\mu\text{m}$ 並且該有效的時間週期係從 1 秒至 30 分鐘。於其中一實施例中，電場強度從 0.005 至 $0.5\text{V}/\mu\text{m}$ 維持 20 分鐘可用以將 50% 以上的蛋白質分子鍵結至一包括聚合的對二甲苯的複合式電極表面。於另一實施例中，電場強度從 0.5 至 $1\text{V}/\mu\text{m}$ 維持 5 至 15 分鐘可用以將 90% 以上的蛋白質分子鍵結至一包括聚合的對二甲苯的複合式電極表面。

【0116】 於某些實施例中，在組裝該第一導電的電極、介電質膜、以及第二導電的電極之後，會利用一化學藥劑來處理該介電質膜，用以將該些聚合分子中的至少一部分鍵結至該第一電極，從而產生一空間受限的介電質膜。於特定的實施例中，一電場會被施加跨越該第一電極、該介電質膜、以及該第二電極並且會利用一化學藥劑來處理該介電質膜。

【0117】 於其中一實施例中，該第一電極為一複合式電極，並且利用一化學藥劑來處理該介電質膜包括在塗敷該介電質膜至該絕緣層之前先塗敷一自由基引發劑至該絕緣層，並且接著活化該自由基引發劑，以便將該

些聚合分子中的至少一部分鍵結至該絕緣層並且產生一空間受限的介電質膜。示範性的自由基引發劑包含：偶氮二異丁腈；1,1'-偶氮二環己腈；過氧化二異丙苯；2-羥基-2-甲基苯丙酮；樟腦醌；菲醌；前述的組合；以及熟習聚合化技術的人士所知道的其它自由基引發劑。該自由基引發劑會藉由氧化-還原、光引發作用、熱引發作用、或是熟習聚合化技術的人士所知道的其它方法來活化，從而將該些聚合分子中的至少一部分鍵結至該絕緣層。

【0118】 於一獨立的實施例中，該第一電極係一複合式電極，並且利用一化學藥劑來處理該介電質膜包括將一自由基引發劑併入該介電質膜的膜材料之中，並且在塗敷該介電質膜至該絕緣層之後活化該自由基引發劑。

【0119】 於一獨立的實施例中，該第一電極係一複合式電極，並且利用一化學藥劑來處理該介電質膜包括利用一衍生劑來衍生化該些聚合分子，用以提供能夠交聯至該複合式第一電極的該絕緣層的官能基團，並且接著藉由利用一自由基引發劑、紫外光、熱活化、或是前述的組合將該些官能基團交聯至該絕緣層，從而產生一空間受限的介電質膜。示範性的衍生劑包含：酞類；碳化二醯亞胺；醯亞胺基酯；以及包含下面之組合的反應試劑：N-羥基丁二醯亞胺以及順丁烯二醯亞胺、芳香基疊氮、或是二氮環丙烯基團。於某些實施例中，該衍生劑為酞，例如，順丁烯二酞、伊康酸酞、順-4-環己烯-1,2-二碳酸酞、或是順-5-降冰片烯-內-2,3-二碳酸酞。

【0120】 於一獨立的實施例中，第一電極係一複合式電極，並且利用一化學藥劑來處理該介電質膜包括在塗敷該介電質膜至該絕緣層之前先塗敷一電漿至該絕緣層的表面。該電漿係藉由傳導一有氧的承載氣體(舉例來說，氮氣或氬氣)通過一高電壓的「火花(spark)」電漿來達成。跨越該火花

的電壓降在 250kHz 處為約 100V 至 1000V。或者，亦能夠利用相同的氣體混合物在更低的電壓處製成高頻的電漿(舉例來說，13.6MHz 且 $<100V$)。該電漿會產生單原子的氧，其會持續足夠長的時間(舉例來說，數毫秒)，用以氧化對二甲苯。在該介電質膜之中的聚合分子會與該電漿進行反應，從而將該些聚合分子中的至少一部分鍵結至該絕緣層並且形成一空間受限的介電質膜。

【0121】 上面利用一化學藥劑來處理該介電質膜的實施例中的一或更多個實施例可以結合使用。舉例來說，該些聚合分子可以利用一衍生劑來衍生化，一交聯劑可被併入於該膜材料之中，並且一自由基引發劑可被併入於該膜材料之中或者在塗敷該介電質膜之前先被塗敷至該絕緣層並且接著被活化。

IV.用於熵能量儲存裝置的方法和電路

【0122】 圖 4 顯示包含單一熵能量儲存裝置 C1 的示範性電路(圖中以 C-SCI 來表示)。一第一多位置切換器 S1 被調適成用以將裝置 C1 連接至一充電電壓源 V_0 (狀態 A)或是連接至一放電電壓源 V_b (狀態 B)，或者，該切換器 S1 可能位於中斷連接(NC)的高阻抗(HiZ)位置中(狀態 C)。一第二多位置切換器 S2 被調適成用以將裝置 C1 連接至接地(狀態 A)或是連接至一由電阻器 R1 所代表的負載(狀態 B、C)。必要時，電壓 V_1 、 V_2 可以在該電路中的各種位置處透過測試點 1、2 受到監視。在下面的說明中雖然假設該充電電壓相對於接地電壓為正電；不過，應該瞭解的係，極性以及和其相關的接續電壓亦可以反向，從而提供基本上相同的電路動作。還應該瞭解的係，

作為電壓參考的接地電位為一任意的參考點。如熟習電氣設計之技術的人士的經常實施方式，任何電壓皆可被選擇為參考點並且取代本文中所引用的圖式之中的接地電位。

【0123】 當被連接至一充電電壓 V_0 時，該熵能量儲存裝置 C1 會充電而透過切換器 S2 將其反向電極連接至如狀態 A 中所示般的接地電位。當達到完全充電時，除了因跨越該裝置 C1 之介電質的洩漏而造成的非理想電流之外，不會有任何進一步的電流於此靜止狀態中流動。用以恢復電容性裝置中的洩漏電流的方法已在 US 2013/0229157 A1 中揭示過，並且可以在本文中被施行用以減少因此洩漏所造成的損耗。

【0124】 在狀態 B 中，裝置 C1 被設定成使得多位置切換器 S1 與 S2 被配置成可以經由負載 R1 來放電該裝置 C1。放電電壓 V_b 可以為小於原始充電電壓 V_0 並且小於由該裝置處於 HiZ(未被連接)狀態中(狀態 C)時所產生之電壓的任何電壓。

【0125】 圖 5 所示的係從一熵能量儲存裝置 C1 處供應能量至一負載 R1 的通用方法的流程圖 500，其包含在製程方塊 510 處提供一電路，該電路包含一能量儲存裝置 C1，其被充電至第一電壓位準，該能量儲存裝置 C1 包含第一電極和第二電極，一介電質膜則被定位在該兩個電極之間，該介電質膜包括一如本文中所揭示的熵材料。該第一電極相對於該第二電極為正電或負電。在製程方塊 520 處，一反向極性電位 V_b 會在該電路的第一操作模式之中於一放電時間週期中被施加至該能量儲存裝置 C1 的該第一電極，從而從該能量儲存裝置 C1 供應電力至該負載 R1。一反向極性電位係藉由將該裝置 C1 連接至一放電電壓源而被供應至該裝置 C1。由該放電電

壓源所提供的反向極性電位 V_D 可能小於該第一電壓位準並且小於由該能量儲存裝置處於高阻抗狀態中時所產生的電壓。於某些實施例中，該第一電極相對於該第二電極為正電，並且施加該反向極性的電位至該第一電極包括施加一負電電壓至該第一電極。

【0126】 參考圖 4 以及圖 6 的流程圖 600，該能量儲存裝置 C1 可以在步驟 610 處藉由將該能量儲存裝置連接至接地而被充電至該第一電壓，並且在步驟 620 處藉由供應一充電電壓(V_0 ，舉例來說，由一充電電壓源所提供)至該第一能量儲存裝置 C1 維持一段時間週期而用以將該能量儲存裝置 C1 充電至該第一電壓。於某些實施例中，在施加該充電電壓時，該能量儲存裝置的充電電流會受到監視。如熟習電容器之技術的人士的理解，當該能量儲存裝置完全充電時，該充電電流便會下降。據此，該充電電流可以在步驟 630 處和一選定的最小數值作比較，並且當該充電電流在該選定的最小數值處或是以下時，該電路會在步驟 640 處被切換至高阻抗狀態，因此，該能量儲存裝置不再會接收該充電電壓，且因此，實質上沒有任何能量從該能量儲存裝置處被供應至該負載。當其希望放電該能量儲存裝置時，該能量儲存裝置的第二電極會被連接至該負載，並且該反向極性的電位如圖 4 與 5 中所示般地被施加至該第一電極。

【0127】 圖 7 所示的係包含兩個能量儲存裝置 C1、C2 的示範性電路。該些能量儲存裝置 C1、C2 中的至少其中一者為如本文中所揭示之 EESD 的實施例。該兩個能量儲存裝置 C1、C2 被配置成所謂的推挽式配置(push-pull configuration)。此配置的優點係跨越負載 R1 有高的總電壓，且所以，在一給定的電力位準中會需要低數額的電流並且會改良和既有以矽為基礎之裝

置的相容性。此配置還會有優於使用本文中所揭示之 EESD 以外的裝置通常不會有的優點。在狀態 A 中，能量儲存裝置 C1 利用多位置切換器 S1 在正電(+)終端處被連接至一充電電壓 V_0 並且在另一終端處被連接至一參考電壓或接地電壓。能量儲存裝置 C2 利用多位置切換器 S3 在正電(+)終端處被連接至一充電電壓 V_0 並且利用多位置切換器 S2 在另一終端處被連接至一參考電壓或接地電壓。因此，於此狀態中會將 C1 與 C2 兩者充電至一給定的容量位準。在狀態 B 中，切換器 S1、S2、以及 S3 會重新被配置成使得切換器 S1 與 S2 被連接至該負載，而且切換器 S3 會被連接至接地。多位置切換器 S1、S2、以及 S3 可以由一電腦控制器或是比較器來啟動。該控制器/比較器亦可以監視該電路中的電壓位在 V_1 及/或 V_2 。於狀態 B 的配置中，裝置 C1 對負載 R1 呈現正電極性，其和正電充電電壓 V_0 為相同的極性；然而，當 C2 經由 S3 被連接至接地時，該正電電極會變成接地，而該第二電極(在 S2 處比較靠近該負載)會變成相對於接地的 $-V_0$ 。因此，該第二裝置 C2 對該負載的反向終端會呈現反向的極性，俾使得該負載的極性會與該充電電壓 V_0 反向。連接至接地和施加一負電電壓至圖 4 的熵能量儲存裝置 C1 有相同的效果。運用一典型的電容器，狀態 B 的配置理論上會將跨越負載 R1 的電壓電位倍增至 $2 \times V_0$ 。然而，配合 EESD，狀態 B 的配置會因為裝置 C1、C2 的運動放電(kinetic discharge)的電壓相依特性的關係而進一步提高裝置電力輸出。裝置 C1、C2 的非線性效能依此方式會有非預期的行為，異於大部分的電容器，尤其是在該 EESD 的大部分應用中所預期的低頻範圍之中。於狀態 C 中，切換器 S2 被連接至接地，並且切換器 S1、S3 被配置成用以將裝置 C1、C2 至於高阻抗狀態中，其中，實質上沒有任何能量從裝

置 C1 處被供應至負載 R1。

【0128】 於其中一實施例中，裝置 C1 與 C2 皆為本文中所揭示的 EESD。於一獨立的實施例中，該些裝置 C1、C2 中的其中一者為 EESD，而另一裝置為習知的靜電式電容器。使用靜電式電容器作為圖 7 的示範性電路中的能量儲存裝置中的其中一者(C1 或 C2)可以藉由為該電流呈現一條較低阻抗的路徑而幫助放電該 EESD(C1 或 C2 中的另一者)，同時仍可呈現一良好的電壓而幫助非線性放電該 EESD。於其中一非線性的範例中，可以使用傳統的靜電式電容器(例如，鋁質電解電容器)來取代該些裝置中的任一者(取代圖 7 的 C1 或 C2)。

【0129】 參考根據圖 7 的示範性電路(其中，一第一能量儲存裝置 C1 為 EESD)以及圖 8 的流程圖 800，圖中所示的係從一能量儲存裝置供應能量給一負載的方法，其包含在製程方塊 810 處提供一電路，該電路包含該第一能量儲存裝置 C1 以及一第二能量儲存裝置 C2，該第一能量儲存裝置 C1 被充電至第一電壓位準並且該第二能量儲存裝置 C2 被充電至第一電壓位準，其中，該第二能量儲存裝置 C2 串聯耦合該第一能量儲存裝置 C1。該第一能量儲存裝置 C1 包含第一電極和第二電極，一介電質膜則被定位在該兩個電極之間，該介電質膜包括一如本文中所揭示的熵材料，並且該第一電極相對於該第二電極為正電或負電。該第一能量儲存裝置 C1 被連接至一負載。該第二能量儲存裝置 C2 可以為一習知的靜電式電容器或是如本文中所揭示的 EESD。該電路還包含一第一切換器以及一第二切換器，該第一切換器可操作用以將該第二能量儲存裝置連接至接地，並且該第二切換器可操作用以將該第二能量儲存裝置連接至該負載。該方法包含在製程方塊 820

處將該第二能量儲存裝置 C2 連接至接地以及連接至該負載，以及在步驟 830 處在該電路的第一操作模式之中於一放電時間週期中施加一反向極性的電位(舉例來說，接地)至該第一能量儲存裝置 C1 的該第一電極，從而從該第一能量儲存裝置 C1 供應電力至該負載 R1。該反向極性的電位可以小於該第一電壓位準並且小於由該第一能量儲存裝置 C1 在高阻抗狀態中所產生的電壓。於某些實施例中，該第一電極相對於該第二電極為正電，並且施加該反向極性的電位至該第一電極包括施加一負電電壓至該第一電極。

【0130】 一傳統的靜電式電容器在放電期間具有一時間常數($R \times C$)，不論外加電壓為何，該時間常數皆會保持恆定。非預期的係，本發明所揭示之 EESD 的實施例在放電時並沒有呈現恆定的數值 $R \times C$ 。舉例來說，如下面範例 2 中的表格 2 中所示，一被充電至 10V 的 EESD 的時間常數可以在該放電電壓從 0V 改變至-10V 時提高 3 倍。施加一負電電壓至該已充電的 EESD 可以產生快於因施加 0V(相對於 V0)所達成的放電速率 1,000% 至 2,000%的放電速率。

【0131】 圖 9 所示的係具有三個串聯的能量儲存裝置 C1、C2、C3 的示範性電路圖。倘若該些能量儲存裝置 C1、C2、C3 全部為理想電容器(舉例來說，傳統的靜電式電容器)並且具有相同電容的話，那麼，在施加一充電或放電電壓 V_c 時，在 V1、V2、以及 V3 處的電壓會顯示跨越每一個電容器的同一個電壓降等於 V_c 的三分之一。倘若其中一個電容器的電容小於其它兩個的話，那麼，跨越該較小電容器的電壓降便會大於其它兩個。

【0132】 於一電容器被 EESD 取代的情況中，在充電期間和完全由理想電容器組成之陣列相同的關係亦會成立。然而，在一由 EESD 裝置所組成

之陣列的放電期間，具有較小電容之裝置上的電荷累積則會增加其電壓降並且因而提高其放電速率，其因此會降低其電壓降。所以，就運動放電來說，一由 EESD 所組成之陣列的位準在其大部分的放電循環期間會自動調整至大於一理想電容器陣列的程度。

【0133】 圖 10 所示的係具有三個串聯的熵能量儲存裝置 C1、C2、C3(圖中表示為(C-SCI))的示範性電路圖。倘若一組 EESD 裝置被串聯連接的話，那麼，於該裝置符號周圍便會使用三重括弧符號。被加入的下標符號 n 則用以表示被串聯連接的裝置的數量。熟習本技術的人士便會瞭解，被串聯排列的 EESD 的數量並不受限於圖 10 中所示的三個。可以有兩個、三個、四個、或是更多個 EESD 被串聯排列。因此， n 可以為大於一的任何整數，也就是，2、3、4、5、...等。

【0134】 本發明所揭示之 EESD 的實施例具有獨特的放電速率圖樣。圖 11 所示的係在圖 4 的示範性電路中的熵能量儲存裝置 C1 的放電速率。圖 11 中的關係圖係利用 20V 的充電電壓以及 0V 的放電電壓所產生。如該關係圖所示，當該 EESD 僅被部分充電時，舉例來說，被充電至其總容量的 1%，放電至標稱電壓的速率為約 0.2A/m^2 。當該 EESD 被充電至其完全容量的較大百分比處時，會達到較高的放電速率，從而在約最大電量的 50% 處抵達約 7A/m^2 的最大值。充電和放電的絕對速率雖然隨著介電材料的黏性、溫度、以及電容器厚度而顯著改變；但是，相對放電速率則如圖 11 中所示般地從基態放電速率提高約 30 倍至最大放電速率。當該 EESD 接近完全充電時，放電速率會下降至更低的數值，有時候甚至會低於 1% 電量處的原始放電速率。這明顯不同於大部分電容器的行為，大部分電容器在完全

充電時的放電會遠快過部分充電時的放電。此行為並非預期的行為。從快速能量放電的觀點來看雖然為非所希望；但是，當較大規模地利用此些 EESD 時，從安全的觀點來看，此行為卻是所希望的。優點係，本發明所揭示之 EESD 的實施例在幾乎任何電量位準處都沒有快速放電的傾向，而且即使該 EESD 受到不利的機械或電氣事件作用(例如，衝擊或短路)，它們仍不會有不受控制放電的傾向。

【0135】 藉由利用小於 0V 的充電電壓能夠顯著地改良本文中所揭示之 EESD 的放電速率。圖 12 所示的係負放電電壓對圖 4 的示範性電路中所示之熵能量儲存裝置 C1 的放電速率的效應的關係圖。倘若該 EESD 被充電至 20V 的話，放電速率會藉由將放電電壓改變成比 0V 為更負的數值(相對於 V0)獲得實質上的改良。倘若放電電壓實際上為負電的話(也就是，和充電電壓為反向的極性)，那麼，在大部分電量位準處的放電速率以明顯的方式改變。圖 12 中的關係圖顯示在該 EESD 上有約 50%的部分電量時負放電電壓對放電速率的效應。如在圖 12 中所看見，利用小額的負電電壓，放電速率便會增加數倍。當該 EESD 上的初始電壓提高至原來的充電電壓的 20% 以上時雖然達到下降百分比的效應；不過，仍能夠達成更高的放電速率。在圖 13 中利用每平方公尺的放電速率的實際數值來呈現相同的資料。

【0136】 如圖 12 與 13 所示，圖 7 中所示的電路的優點非常清楚。假設每一個能量儲存裝置 C1、C2 皆為具有相同構造的 EESD，圖 7 的配置會將每一個裝置 C1、C2 能夠傳送的電力提高兩倍以上。在圖 7 的示範性電路中，以-2.5V 的放電電壓施加至每一個裝置 C1、C2 的其中一個電極能夠將被傳送的電力提高五倍至十倍。倘若該些裝置 C1、C2 配合放電至接地而被

連接至負載 R1 的話，那麼，預期的電力傳送會是每一個裝置單獨能夠傳送的電力的兩倍。然而，利用圖 7 中的電路，被施加至負載 R1 的負電電壓會為兩個裝置產生一有效的負放電電壓，並且當該些裝置 C1、C2 中至少其中一者為如本文中所揭示之 EESD 時，電力傳送會提高四倍以上。有趣的係，倘若該些裝置為具有大約相同容量以及電力傳送能力的兩個 EESD 的話，那麼，因為被施加至每一個裝置的負放電電壓不會逆向充電該反向的熵裝置的關係，總電力輸出會均等地平分於該些裝置之間。這還有助於防止充電電壓在充電循環期間必須「不充電」其中一個裝置。此平衡/均衡效應有助於在操作中保持電力傳送以及來回效率兩者為最大化。

【0137】 倘若兩個熵能量儲存裝置 C1、C2 被使用在如圖 7 中所示的電路之中並且該兩個裝置的容量和電力傳送實質上不不同的話，那麼，比較強健的(有較高電流)的裝置便會在該放電循環期間供應大部分的電力至該負載 R1 之中(狀態 B)，因為其在有負載的情況下不會有電壓降。於此情況中，較大的裝置可能會逆向充電該較小的裝置。倘若該電路被重新配置回到充電狀態(狀態 A)的話，那麼，充電電壓 V0 會不充電該較小的裝置，以便將其帶回到零電量，並且還會供應它的能量用以對其正電充電至完全電量的特定百分比。於此較小裝置中的逆向充電的能量會損耗。此外，由該較大裝置供應至該較小裝置的能量同樣需要在其充電期間被供應，且所以，另一個能量損耗會發生在負載 R1 的另一側。應該謹慎地確保不對稱的熵能量儲存裝置的逆向充電不會發生，或者，可被最小化；否則，系統的「來回」效率便會受到負面影響。

【0138】 在一電路的充電與放電期間所出現的另一項因素係每一個

EESD 本身的不對稱放電。因為每一個獨特的 EESD 皆由平行電極所構成(舉例來說，如圖 1 與 2 中所示的電極 110、130)，所以，該些電極的厚度以及平行性並不完美。於此情況中，或者，於非同質性的介電材料和厚度的情況中，該裝置的全部區域中的多個部分的充電及/或放電速率可能不相同。於此情況中，該裝置的其中一個部分的放電可能快過另一個部分。倘若此情況發生的話，那麼，裝置內逆向充電便可能發生。倘若為此情況的話，該 EESD(舉例來說，圖 4 中的裝置 C1)便會從放電狀態(狀態 B)移至高阻抗狀態(狀態 C)，也就是，沒有被連接至一負載或是一充電電壓，用以提供一休止或是恢復時間週期，於該時間週期期間，在非所希望的逆向充電發生之前，該介電質的自然自我平衡(self-equilibration)便會先發生。「自我平衡」的意義為整個熵介電材料中的電量/熵狀態變得更為同質性。換言之，在該介電材料裡面有較少電量甚至反向電量的區域可以藉由接收自該熵介電材料之相鄰區域的能量而被重新充電。

【0139】 因此，於某些實施例中，如圖 4 中所示的示範性電路會操作在如圖 14 的流程圖 1400 中所示的脈衝式放電模式之中。在製程方塊 1420 中的初始放電時間週期(狀態 B)之後，該電路會被切換至製程方塊 1430 中的第二操作模式，維持至少一臨界恢復時間週期，用以提供一電壓恢復週期，於該電壓恢復週期期間，該電路係處於高阻抗狀態(狀態 C)，因此，實質上沒有任何能量從該第一能量儲存裝置被供應至該負載並且該熵材料會回復到所希望的熵平衡位準。該電路可以在該些第一操作模式與第二操作模式(製程方塊 1420、1430)之間反覆地切換，而沒有從一外部電源處重新充電該能量儲存裝置。倘若該第二電極在該第二操作模式中和該負載中斷連接的

話，那麼，其便會在將該電路切換至該第一操作模式之前先在製程方塊 1440 中被重新連接。在每一個放電週期期間，一反向極性的電位會被施加至該能量儲存裝置，用以在該裝置之中產生一電壓降。在每一個恢復週期期間，該裝置電壓會恢復(舉例來說，請參見範例 2 以及圖 19)。

【0140】 該第一能量儲存裝置的電壓可以在製程方塊 1450 中被監視，用以判斷其何時被放電超過所選定的位準(也就是，該能量儲存裝置電壓何時無法恢復至所希望的位準)。倘若該第一能量儲存裝置沒有被放電超過所選定的位準的話，該電路便會被切換回到該第一操作模式。倘若該第一能量儲存裝置被放電超過所選定的位準的話，該第一能量儲存裝置便會在製程方塊 1460 中被充電。參考圖 4，充電會藉由將該電路切換至狀態 A 維持一段充分的時間週期而被實施，用以充電該第一能量儲存裝置 C1。當該裝置 C1 被充分充電時，該電路會被切換回到狀態 B 並且該脈衝式放電方法會重新開始。於該第二電極和該負載中斷連接的實施例中，該第二電極會在將該電路切換回到該第一操作模式之前先在製程方塊 1470 中被重新連接至該負載。

【0141】 於某些實施例中，放電電壓會在步驟 1425 中被監視。倘若該放電電壓位於一目標位準處或以下的話，該電路會在製程方塊 1430 中被切換至第二操作模式。同樣地，恢復電壓會在步驟 1435 中被監視。倘若該恢復電壓位於一目標位準處或以上的話，該電路會在製程方塊 1420 中被切換回到第一操作模式。

【0142】 於其中一範例中，一 EESD 會被充電至第一電壓 V1。在第一放電時間週期期間，該電路被配置為狀態 B(舉例來說，請參見圖 4)並且

108 年 08 月 21 日修正替換頁

該 EESD 被部分放電至第二電壓 V_2 ，其中， $V_1 > V_2$ 。接著，該電路會被切換至高阻抗狀態(圖 4 中的狀態 C)，維持一段恢復週期，於該恢復週期期間，該 EESD 的電壓會提高至第三電壓 V_3 ，其中， $V_1 > V_3 > V_2$ 。該電路會在第二放電時間週期中被切換回到狀態 B 的配置，用以進一步供應能量至該負載並且將該 EESD 放電至第四電壓 V_4 ，其中， $V_1 > V_3 > V_4$ 。該電路會在第二恢復時間週期中再次被切換至狀態 C 的配置，於該第二恢復時間週期期間，該 EESD 的電壓會提高至第五電壓 V_5 ，其中， $V_1 > V_3 \geq V_5 > V_4$ 。該些循環會重複進行，每一個接續的恢復電壓皆會等於或略小於前一個恢復電壓。當該 EESD 被完全或大部分放電時，其可以藉由施加一充電電壓而被重新充電至 V_1 (舉例來說，請參見圖 4 的狀態 A)。

【0143】 一放電時間週期以及接續的恢復時間週期共同構成一責任循環。於某些實施例中，該放電時間週期為該責任循環的 0.1 至 99.9%，例如，責任循環的 1 至 95%、5 至 90%、5 至 80%、10 至 70%、或是 10 至 50%。因此，10ms 的責任循環的放電週期可以為 0.01 至 9.99ms、0.1 至 9.5ms、0.5 至 9ms、0.5 至 8ms、1 至 7ms、或是 1 至 5ms。

【0144】 於某些實施例中，會發生裝置內及/或裝置間逆向充電，例如，當使用圖 7 中所示的示範性電路時。因此，當裝置 C1、C2 中至少其中一者為如本文中所揭示的 EESD 時，一諸如圖 7 中所示的電路會被置於高阻抗狀態(狀態 C)之中用以為裝置 C1、C2 提供一恢復週期。在狀態 C 中會提供切換器 S1 與 S3 的高阻抗位置。於某些實施例中，一比較器或是電腦控制器電路會被用來監視測試點 TP1、TP2 處的裝置電壓 V_1 、 V_2 ，以便確保一直維持該電壓的所希望的極性，並且還被用來監視該裝置的平衡或「浮

動(float)」電壓。該恢復週期提供一時間週期讓該比較器/電腦控制器分別決定在裝置 C1、C2 的正電電極處的平衡電壓 V1、V2，並且還可以讓該熵介電材料中具有電量/熵異質性的任何區域重新調整，用以達到跨越該些裝置 C1、C2 的更一致性的電量位準。

【0145】 倘若希望諸如圖 7 中所示電路的脈衝式放電的話，那麼，如下面表 1 中所示的切換器 S1、S2、S3 位置序列便會被利用。此切換序列能夠被用來依照熟習主動式回授控制迴路之電子脈波寬度調變技術的人士非常熟知的方式來控制電流或電壓。於本專利文件中所述的熵裝置的情況中，使用脈衝式寬度技術會有其它好處，舉例來說，可以讓該熵介電材料中具有電量/熵異質性的區域自我平衡。此些好處在主動式回授控制設計的正常情況下為意料之外並且無法預期。

表 1

在脈衝式負載高電力放電期間的圖 7 的切換器位置

步驟	時間	狀態	S1	S2	S3
1	0	充電	1	2	1
2	在轉換至 A 之前	-	3	2	3
3	路線 A	放電	2	1	2
4	在轉換至 B 之前	-	3	1	3
5	路線 B	HiZ	3	2	3
6	在轉換至 C 之前	-	3	1	3
7	路線 C	放電	2	1	2

重複至步驟 4

【0146】 因為未被連接的高阻抗狀態(圖 7 的狀態 C)會在電力傳送中產生一停滯時間(dead-time)，因此，各式各樣的解決方案本身皆可能於必要時讓電力連續流到負載 R1。其中一種此可能方式係提供被附接至相同負載的多個 EESD。當其中一「組」裝置處於高阻抗狀態中時，另一組裝置會被切換至該負載，用以提供連續電流。舉例來說，圖 7 中的裝置 C1 與 C2 中的一或兩個可以被並聯連接的二或更多個 EESD 來取代，其中，該些 EESD 中的任一者可以在任何給定的時間處被連接至該負載 R1。或者，可以加入一簡單的靜電式電容器，用以儲存該能量的一部分並且在用於平衡和監視所需要的時間週期中保持電力傳送。

【0147】 圖 15 所示的係一包含由多個串聯連接的 EESD 所組成之陣列的電路。EESD 的串聯連接提供較大的電壓，以便讓一給定大小的導體有更大的電力。並聯連接二或更多個串聯的 EESD 可以讓更多連續的電力流動至該負載。在圖 15 中顯示多個裝置($m \times n$)，其包含 m 個並聯連接列的 n 個串聯連接的 EESD。當利用已述的脈衝式技術時，併入數列可以從該陣列提供更連續的電流至輸出。於其中一非限制性的範例中，倘若在該脈衝作用中使用 10%的責任循環的話，那麼，其便有利於提供十列串聯連接的裝置。在該電路的操作期間，該些陣列中的個別列會循環經過放電狀態以及高阻抗狀態。熟習控制電路與電子之技術的人士便會瞭解，運用一控制微處理器或是一類比比較器來啟動多工器切換陣列(MUX1，MUX2)以及 S1、S2、S3 可以控制電流與電壓。

【0148】 圖 16 與 17 所示的係在包含一熵能量儲存裝置的電路中(舉例來說，如圖 4、7、或是 15 之中所示的電路)用於控制多位置切換器以提

供脈衝式放電的示範性演算法的流程圖 1600 與 1700。熟習電路控制演算法技術的人士便會瞭解，圖中所示的演算法僅為範例並且可以使用其它演算法來達成相同的控制步驟。熟習電路控制之技術的人士便會瞭解，控制可以由一比較器或是電腦控制器來提供。

【0149】 參考圖 16 的流程圖 1600，一示範性演算法從步驟 1605 中的初始化和使用者輸入開始。在步驟 1610 中會判斷是否要充電該(些)EESD。倘若答案為「是」的話，那麼，該些多位置切換器(舉例來說，圖 4 的切換器 S1、S2，或是圖 7 或 15 的切換器 S1、S2、S3)便會在步驟 1620 中被設定成充電狀態(舉例來說，圖 4、7、或 15 的狀態 A)。充電電流會在步驟 1630 中被讀取(舉例來說，在圖 4 或 7 的測試點 1、2 處)並且和一最小數值作比較。倘若該充電電流沒有在該最小數值以下的話，答案為「否」並且可以在步驟 1610 中作另一次判斷是否要充電該(些)EESD。當該(些)EESD 被完全充電時，充電電流會下降至該最小數值以下並且該些多位置切換器會在步驟 1650 中被設定成高阻抗狀態(舉例來說，圖 4、7、或 15 的狀態 C)。在步驟 1660 中會判斷是否要放電該(些)EESD。倘若答案為「否」的話，那麼，該些多位置切換器便會在步驟 1670 中被設定或是保留而用以提供高阻抗狀態。倘若答案為「是」的話，那麼，該演算法則會在步驟 1680 中切換至脈衝模式放電演算法。脈衝模式放電演算法的細節提供在圖 17 的流程圖 1700 之中。

【0150】 參考圖 17 的流程圖 1700，脈衝模式會在步驟 1701 中被致能。在步驟 1702 與 1703 中，狀態 B(放電)以及狀態 C(高阻抗)計時器會分別被設定。步驟 1702 與 1703 可以同步或是以任何順序被依序實施。初始時間

數值可以被輸入至該控制器之中，舉例來說，由操作人員輸入。狀態 B 計時器會在步驟 1704 中被啟動。在步驟 1705 中，該些多位置切換器(舉例來說，S1、S2、S3)被設定成用以放電(舉例來說，圖 4、7、或 15 的狀態 B)。步驟 1704 與 1705 可以任何順序被依序實施。接著，該演算法會在步驟 1706 中詢問狀態 B 計時器是否結束。當答案為「是」時，該些多位置切換器會在步驟 1707 中被切換，用以將該(些)EESD 置於高阻抗狀態之中(舉例來說，圖 4、7、或 15 的狀態 C)。在步驟 1708 中，狀態 C 計時器會被啟動。步驟 1707 與 1708 可以任何順序被依序實施。接著，該演算法會在步驟 1709 中詢問狀態 C 計時器是否結束。當答案為「是」時，該(些)EESD 的電流與電壓便會在步驟 1710 中被讀取舉例來說，在圖 4 或 7 的測試點 1、2 處)。在步驟 1711 中，該些電流與電壓會和目標數值作比較並且計時器數值會被更新。當該電路包含一由多個 EESD 所組成的陣列時(舉例來說，如圖 15 中所示)，列選擇器會在步驟 1711 中被遞增，用以將不同組的 EESD 切換至該電路之中。在步驟 1712 中會判斷是否保持在脈衝模式放電之中。倘若答案為「否」的話，那麼，該脈衝模式便會在步驟 1713 中被禁能。

【0151】 熟習電路控制技術的人士便會瞭解，可以藉由一控制器來監視該 EESD 的電壓作為使用狀態 B 與 C 之計時器的替代例。舉例來說，當該電路處於第一操作模式之中時(放電模式)，該電壓可被一控制器監視，直到該電壓抵達所希望的放電電壓位準為止。接著，該電路會被切換至第二操作模式(高阻抗模式)，直到該電壓抵達所希望的恢復電壓位準為止。當該受監視的電壓抵達所希望的放電電壓位準及恢復電壓位準時，該電路可以在該些第一操作模式與第二操作模式之間被切換。

V.範例

【0152】 在下面範例中所使用的熵材料的製備方式如下。用於一能量儲存裝置的以蛋白質為基礎的熵材料係在 15 公克的蛋白質(Sigma-Aldrich 所生產的#Z3625)之中加入 50mL 的絕對乙醇所形成。該溶液會在惰性大氣下被充分地攪拌，直到達到完全溶解為止。於此溶液中會分批加入 10g 的順丁烯二酐(Sigma-Aldrich 所生產的#M188)固體，充分地攪拌維持 30 分鐘的總時間週期。該溶液會在此時間週期期間被加熱至 60°C。在該週期結束時，0.5g 的過氧化二異丙苯(Sigma-Aldrich 所生產的#329541)會在 5 分鐘內被分批加入。該溶液可以被煮沸並且在 60°C 以上的溫度處被攪拌 1.5h。該溶液會被冷卻至室溫。接著，固體的碳酸胍(Sigma-Aldrich 所生產的#G1165-9)會被分批加入，直到該溶液為中性至鹼性為止。所生成的蜂蜜色液體可被作為該介電質。

【0153】 該些熵能量儲存裝置還在每一個電極上包含一絕緣層，其包括 Puralene™ 聚合物(聚合的對二甲苯)。分隔體係被用來在該些電極之間提供分隔距離(舉例來說，約 10 微米的分隔距離)，並且一分離片會被併入於該些電極之間。當組裝時，已構成的 EESD 會被真空密封在鋁箔之中，導線會從該已密封的 EESD 處延伸用以進行電氣連接。

範例 1

熵能量儲存裝置的放電

【0154】 現在參考圖 18，圖中概念性圖解根據本發明原理的示範性

能量儲存裝置的能量與電壓和時間的關係圖。該能量儲存裝置經由一被耦合至 120VDC 電源的電阻器被充電。將 PicoScope™ Model 4262 連接至該能量儲存裝置的每一個電極並且運用該範圍的積分數學函數可以計算與顯示如曲線 405 所示之流入該電路之中的能量。曲線 415A 至 415B 表示該第一電極的外加電壓，而曲線 410 表示位移電流。約 120V 的第一充電電壓供應 8.16J 給該電容器。在約 3 分鐘標記處所施加的-120VDC 的第二電壓則顯示 8.08J 的能量傳送。於此特殊的充電序列中，充電量和放電量約略相等。積分跨越該電容器的位移電流顯現出，被吸收的能量和被放電的能量約略相等，落在該資料獲取裝置和積分標準程序的誤差極限內。可以使用較長的充電循環，但是，基本上，在此電壓處於此時間週期中被供應的所有能量在此時間訊框中皆已經被該能量儲存裝置吸收。由於初始切換期間該能量儲存裝置的低電抗的關係，在該些電源供應器中會出現特定下降。於此範圍的計算中會考慮到此電壓降。於此範例中，被吸收的能量為 8.16J。樣本的體積為 0.006333mL。能量密度為 1288J/mL 或 198Wh/kg。電量的積分顯現出，當放電循環為充電循環的至少 10 倍長時，基本上能夠達到>90%的電量恢復。

範例 2

靜電式電容器和熵能量儲存裝置的比較

【0155】 在充電(以及放電)一靜電式電容器的背景中，一真實的靜電式電容器能夠被模擬成一理想的電容器串聯一電阻器。

【0156】 電流、電壓、以及時間常數(RC 數值)的關係如下。

5

$C=C_1$ 的電容

V_s =送往電阻器的供應電壓，用以供應電壓給該電容器的第一電極

V_c =跨越該電容器之電極的電壓(位於該第一電容器電極和該電阻器的接面處)

i =跨越該電容器的電流，或者為 $\frac{dQ}{dt}$

R =電阻器的歐姆阻值，其包含等效串聯阻值 $R=ESR$

Q_c =累積在該電容器的每一個電極上的電量

t =時間

$$V_s - iR - V_c = 0$$

$$V_s - V_c = iR$$

已知 $CV=Q$ ，因此

$$V_s - \frac{Q_c}{C} = iR$$

將 i 代入

$$V_s - \frac{Q_c}{C} = R \frac{dQ_c}{dt}$$

$$\frac{1}{R} \left(V_s - \frac{Q_c}{C} \right) = \frac{dQ_c}{dt}$$

$$\frac{1}{RC} (CV_s - Q_c) = \frac{dQ_c}{dt}$$

$$\frac{dt}{RC} = \frac{dQ_c}{(CV_s - Q_c)}$$

$$\frac{-dt}{RC} = \frac{-dQ_c}{(CV_s - Q_c)}$$

將其從時間 0 積分至時間 t ，其中， Q_0 為時間 0 處的電量而 Q 為時間 t 處的

電量。

$$\frac{-1}{RC} \int_0^t dt = \int_{Q_0}^Q \frac{-dQ_c}{(CV_s - Q_c)}$$

$$\frac{-t}{RC} = \ln(CV_s - Q) - \ln(CV_s - Q_0)$$

$$\frac{-t}{RC} = \ln \frac{CV_s - Q}{CV_s - Q_0}$$

$$e^{\frac{-t}{RC}} = \frac{CV_s - Q}{CV_s - Q_0}$$

$$(CV_s - Q_0) e^{\frac{-t}{RC}} = CV_s - Q$$

$$(CV_s - Q_0) e^{\frac{-t}{RC}} - CV_s = -Q$$

$$CV_s - (CV_s - Q_0) e^{\frac{-t}{RC}} = Q$$

Q_0 能夠利用下面的關係，

$$CV = Q$$

以及初始電壓 V_0 和電容 C 來取代

$$CV_s - (CV_s - CV_0) e^{\frac{-t}{RC}} = Q$$

簡化後的形式為

$$C \left[V_s - (V_s - V_0) e^{\frac{-t}{RC}} \right] = Q$$

取時間導數

$$\frac{d}{dt} C \left[V_s - (V_s - V_0) e^{\frac{-t}{RC}} \right] = \frac{dQ}{dt} = i$$

$$C \left[\frac{1}{RC} (V_s - V_0) e^{\frac{-t}{RC}} \right] = i$$

其可簡化成

$$\left[\frac{1}{R} (V_s - V_0) e^{\frac{-t}{RC}} \right] = i \quad \text{方程式 1}$$

最終的形式為電流的時間函數，其為下面方程式提供時間相依性

$$V_s - V_c = iR$$

【0157】 現在已經決定描述跨越一電容器的電壓(V)、RC、以及電流(i)的運動關係的方程式形式，其還可以用來表達電壓和其它分量的關係。

【0158】 從下面的方程式開始

$$C \left[V_s - (V_s - V_0) e^{\frac{-t}{RC}} \right] = Q$$

兩側同除以 C

$$\left[V_s - (V_s - V_0) e^{\frac{-t}{RC}} \right] = \frac{Q}{C}$$

利用下面的等式

$$CV = Q$$

$$\left[V_s - (V_s - V_0) e^{\frac{-t}{RC}} \right] = V$$

【0159】 利用指數時間衰減的通用形式方程式擬合所有的曲線，

$$y = y_o + A1 e^{\frac{-x}{t1}}$$

於此情況中，

$$\begin{aligned} y_o &= V_s \\ A1 &= -(V_s - V_o) \\ x &= t \\ t1 &= RC \end{aligned}$$

因此，

$$y = y_o + A1e^{\frac{-x}{\tau1}} = \left[V_s - (V_s - V_o) e^{\frac{-t}{RC}} \right] = V$$

【0160】 從此方程式中開始會看見，跨越該電路中的電容器的電壓相依於該電路的時間常數($\tau1$ 或 $R \cdot C$)。為達成此目的，一具有無極性的 $150 \mu F$ 鋁質電解電容器(位於美國南卡羅來納州利伯蒂市的 Cornell Dubilier 所生產的 CDE#PSU14535A1015H)串聯一 1740 歐姆的電阻器的電路會如圖 4 中所示般地被建構。該電容器被一 $10V$ 的電源供應器充電並且利用不同的電壓放電。充電關係圖顯示在圖 19 之中。圖 20 至 25 之中分別顯示外加電壓為 $0V$ 、 $-1V$ 、 $-2.5V$ 、 $-5V$ 、 $-7.5V$ 、以及 $-10V$ 的放電曲線關係圖以及該些曲線的擬合結果。

【0161】 該些曲線以及擬合證實充電與放電一電容器的實驗性方法和利用如先前方程式所定義之電路分析的預測結果相符。如該些曲線擬合關係圖中的插入點所示，放電的時間常數沒有相依於跨越該電容器的放電電壓而改變。資料總結在下面的表 2 之中。

【0162】 接著，利用一包含包括玉蜀黍蛋白之熵介電材料的 EESD 進行相同的程序(請參見下面的表 3)。表中製備並且評估具有實質上均勻組合物和構造的四個不同的 EESD。於某些情況中，一短暫(2 秒)開放或是「高阻抗」的區段會被加入，用以探討能量消散速率。EESD 的充電曲線顯示在圖 26 之中。圖 27 至 30 之中分別顯示外加電壓為 $0V$ 、 $-2.5V$ 、 $-5V$ 、以及 $-10V$ 的放電曲線關係圖(沒有高阻抗區段)以及該些曲線的擬合結果。圖 31 至 34 之中分別顯示在 2 秒高阻抗區段之後外加電壓為 $0V$ 、 $-2.5V$ 、 $-5V$ 、以及 $-10V$ 的放電曲線關係圖以及該些曲線的擬合結果。

【0163】 EESD 的上面放電曲線無法利用標準的第一階指數衰減來擬合。但是，利用下面的第二階指數衰減方程式，

$$y = y_0 + A1e^{\frac{-x}{t1}} + A2e^{\frac{-x}{t2}}$$

則可以在該 EESD 上實施具有約 0.99 妥適度的良好擬合。利用傳統的電容器，第一階指數衰減擬合便可運作非常完善。

表 2

利用參數方程式的擬合數值所繪製的放電/充電曲線

「傳統的」 鋁質電解 電 容 器 (CDE #PSU14535 A1015H) 先 被 充 電 至 10V，接著 立刻放電	外 加 放 電 電壓	y 截距	第一項 的係數	第 一 時 間常數	第二項 的係數	第 二 時 間 常數	擬合妥 適度
	0V	0.018894	10.008	0.25572	NA	NA	0.9999
	-2.5V	-2.4544	12.326	0.25598	NA	NA	0.9999
	-5V	-4.9379	14.782	0.25606	NA	NA	0.9999
	-10V	-9.894	17.053	0.2568	NA	NA	0.9999

表 3

利用參數方程式的擬合數值所繪製的放電/充電曲線

EESD 先 被 充 電 至 10V，接 著 在 充 電 至 10V 之 後 立 刻放電	外 加 放 電 電壓	y 截距	第一項 的係數	第一時 間常數	第二項 的係數	第 二 時 間 常數	擬合妥適度
	V _s	Y ₀	A1	RC1	A2	RC2	R ²
EESD_1	0V	0.016138	0.3001	0.37219	0.29903	8.2363	0.93212
EESD_2	-2.5V	-2.4375	0.92507	2.1109	0.69241	14.294	0.9936
EESD_3	-5V	-4.6659	1.0115	2.3827	0.71142	18.434	0.9925
EESD_4	-10V	-9.0993	1.3095	2.0955	1.5785	25.033	0.9965

EESD 先 被 充 電 至 10V，在 2 秒 的 HiZ 之後 放電							
EESD_1	0V	0.004578 7	0.32769	1.0029	0.3654	7.8526	0.9622
EESD_2	-2.5V	-2.4376	1.2109	2.0032	0.83345	12.114	0.9909
EESD_3	-5V	-4.6167	1.302	2.3417	0.84071	18.026	0.9966
EESD_4	-10V	-8.7513	1.4996	1.6055	1.6224	17.081	0.9968

【0164】 表 3 中的資料顯示，有至少兩種能量儲存機制同時出現在這些熵能量儲存裝置的充電/放電中。每一種效果的時間常數在放電電壓都並非如傳統電容器中般地恆定(請參見表 3)。應該注意的係，當跨越該熵能量儲存裝置的放電電壓增加時，表 3 中的 RC1 與 RC2 兩者的時間常數(時間常數 1 與 2)會一致性的提高。

【0165】 這表示，在標準的電容器中可能有特定沒有發現到的次要機制存在。利用每一種效果的時間常數能夠較佳的探討該兩種機制。

【0166】 該實驗表示，外加電壓 V_s 以及初始電壓 V_0 會影響跨越電容器的時間常數。藉由利用負放電電壓可以修正放電速率。藉由改變該些時間常數中的一或兩者，放電速率會被改變成能夠在提高電力輸出時增加放電時間，或是相反地，縮短放電時間。

【0167】 倘若希望進行小於完全電流的放電或是計劃性放電的話，那麼，此電路亦能夠利用對如圖 7 中所示的電腦或是比較器增加程式化改變而達成該結果。熟習電子電路設計和控制系統技術的人士便會熟知此特性的修正。舉例來說，可能會希望利用為最大輸出之 50%(在給定頻率處的最大責任循環)的所希望的電流來控制一電動馬達。此電路的脈衝可以為頻率不變而僅有該脈衝寬度的一半，或者，有相同的寬度但是頻率僅為一半。上述的各種組合可由設計人員相依於設計中的其它要素來選擇。

範例 3

電路中的熵能量儲存裝置的脈衝式放電

【0168】 如圖 4 中所示的電路已被建構。能量儲存裝置 C1 為一具有

包括玉蜀黍蛋白之熵介電層的 EESD。該 EESD 已被充電至 10V 的初始電壓。藉由在狀態 B 的放電配置和狀態 C 的高阻抗(HiZ)配置之間交替切換可取得一放電曲線(圖 19)。該放電曲線顯示出該 EESD 有約 200 微秒的初始快速放電，其後面為較長時間週期的較緩慢平坦的低電力放電。該電路的配置已改變為 HiZ 狀態(狀態 C)，並且在該裝置的正電電極處的電壓顯示的電壓「恢復」情況如同已同質化的介電質內的異質性。

【0169】 參考圖 35，上方的描繪圖為被施加至該 EESD 的電壓。下方的描繪圖則顯示介於該 EESD 和一被連接至接地的 1K 電阻器之間的電壓(此電壓和從該 EESD 處流出的電流成正比)。在圖中會看見從時間 0 至字母 A 所示的時間為充電區間週期 1，該 EESD 會在此期間被部分充電至+10V。

【0170】 放電週期係由直線 A 與直線 B 之間的時間來表示。當描繪該關係圖時，電壓從 9.5V 下降至-5V，用以放電該電容器。從該裝置處放出的電流會大於該放電電壓保持在接地電位處時該裝置所放出的電流約 20 倍。這雖然大幅提高放電電流；然而，並沒有相對於放電電壓為恆定不變。因為該裝置在比接地電位為更負電的電壓處放電，所以，該裝置會有反向的極性。此放電電流會從此非常高的數值處快速下降。這能夠在下方描繪圖中的第一脈衝的放電時間期間的負電電壓下降中看出。當該第一放電脈衝到達約 1 毫秒的時間數值時，該 EESD 會與該放電電壓中斷連接並且被置於高阻抗狀態或是休止週期之中。介於直線 B 與直線 C 之間的區間 2 即為 HiZ 休止週期。

【0171】 在放電電極處的電壓(上方的描繪圖)快速地增加至約 3.4V。因為該裝置可以「休止」在此高阻抗狀態之中，所以，從下一個放電

脈衝之前的電壓略微往上漂移會看見該電壓的進一步恢復情形。當放電過程繼續進行時，此電壓恢復效應會變得更明顯。該 HiZ「恢復時間」可以讓該裝置將其介電質平衡至更同質的狀態。接著，下一個放電脈衝便能夠產生一實質上大於該放電電壓保持恆定並且被連接時之電流的電流。

【0172】 於上面所示的範例中，放電僅發生在每一個放電/HiZ 責任循環之總時間的 10%之中。該 10%責任循環放電被套用的頻率為約 1kHz。儘管利用此脈衝式放電方式會產生較高的電流，不過，該裝置的放電卻不如利用連續性放電電壓般的快速。然而，利用該脈衝式放電技術時會有一極佳的優點，因為此項技術會幫助防止該介電質的反向極化。

【0173】 在從其中一個脈衝至下一個脈衝的一給定時間週期期間利用一恆定的負電電壓所放電的總能量雖然可能大於一短脈衝；但是，介電質的反向極化及其可能的異質性卻是個問題。在該裝置的放電曲線的許多區域中，利用脈衝式放電會達成高放電速率。

【0174】 在該脈衝式放電方法中特別感興趣的係在低電量區域和高電量區域兩者之中非常低的放電速率(請參見圖 35)。這並非利用傳統靜電式電容器可預期的結果，尤其是在該關係圖的已完全充電部分之中。倘若從該已完全充電的 EESD 處放電至接地電位的話，那麼，便不可能有反向極性。然而，接地電位放電電流的大小僅為負電電壓放電電流的 1%。因此，整體而言，利用上面所述的脈衝式負 DC 電壓技術可以提高能量放電的速率。該 10%的放電可用量會被 2,000%的放電電流提升抵消，用以在放電期間提供總共 100%的總電力傳送提升。

【0175】 有鑑於可套用已揭發明之原理的許多可能的實施例，應該瞭

解的係，本文中所解釋的實施例僅為本發明的較佳範例並且不應被視為限制本發明的範疇。確切地說，本發明的範疇係由下面的申請專利範圍來定義。所以，本案發明人主張本發明全部落在這些申請專利範圍的範疇和精神裡面。

【符號說明】

【0176】

- 100 能量儲存裝置
- 110 正電電極
- 112 第一/正電電極的外表面
- 115 導體導線
- 120 滯介電層
- 122 聚合分子
- 124 附接點
- 126 附接點
- 130 負電電極
- 132 第二/負電電極的外表面
- 135 導體導線
- 140 絕緣層
- 150 絕緣層
- 200 能量儲存裝置
- 210 正電電極
- 215 導體導線

220	空間受限的介電層
222	聚合分子
223	聚合分子
224	聚合分子
225	附接點
226	附接點
230	負電電極
235	導體導線
240	絕緣層
250	絕緣層
500	流程圖
600	流程圖
800	流程圖
1400	流程圖
1600	流程圖
1700	流程圖
C1	能量儲存裝置
C2	能量儲存裝置
C3	能量儲存裝置
HiZ	高阻抗
NC	中斷連接
MUX1	多工器切換陣列

、
、

MUX2	多工器切換陣列
R1	負載
S1	多位置切換器
S2	多位置切換器
S3	多位置切換器
TP1	測試點
TP2	測試點
V0	充電電壓源
Vc	充電電壓源
V1	測試點電壓
V2	測試點電壓
V _D	放電電壓源

申請專利範圍

1.一種從一能量儲存裝置供應能量給一負載的方法，其包括：

提供一電路，其包含一第一能量儲存裝置，該第一能量儲存裝置被充電至一第一電壓位準，該第一能量儲存裝置包含第一電極與第二電極，在該兩個電極之間定位著一介電質膜，該介電質膜包括一熵材料，而且該第一電極相對於該第二電極為正電或負電；以及

在該電路的第一操作模式之中於一放電時間週期中施加一反向極性的電位至該第一能量儲存裝置的該第一電極，從而從該第一能量儲存裝置供應電力至一被連接至該第一能量儲存裝置的該第二電極的負載，其中，該反向極性的電位小於該第一電壓位準並且小於由該第一能量儲存裝置在高阻抗狀態中所產生的電壓。

2.根據申請專利範圍第 1 項的從一能量儲存裝置供應能量給一負載的方法，其中，該第一電極相對於該第二電極為正電，且其中，施加該反向極性的電位至該第一電極包括施加一負電電壓至該第一電極。

3.根據申請專利範圍第 1 項的從一能量儲存裝置供應能量給一負載的方法，其中，該電路包串聯連接的複數個第一能量儲存裝置。

4.根據申請專利範圍第 1 項的從一能量儲存裝置供應能量給一負載的方法，其中，該電路進一步包含：一第二能量儲存裝置，其被充電至一第一電壓位準並且串聯耦合該第一能量儲存裝置；一第一切換器，其可操作用以將該第二能量儲存裝置連接至接地；以及一第二切換器，其可操作用以將該第二能量儲存裝置連接至該負載，且其中，在該電路的第一操作模式之中施加一反向極性的電位至該第一能量儲存裝置的該第一電極包括：

108 年 08 月 21 日修正替換頁

啟動該第一切換器，用以將該第二能量儲存裝置連接至接地；以及啟動該第二切換器，用以將該第二能量儲存裝置連接至該負載。

5.根據申請專利範圍第 4 項的從一能量儲存裝置供應能量給一負載的方法，其中，該第二能量儲存裝置包含第一電極與第二電極，在該兩個電極之間定位著一介電質膜，該介電質膜包括一熵材料。

6.根據申請專利範圍第 1 項的從一能量儲存裝置供應能量給一負載的方法，其中，提供一包括被充電至第一電壓的第一能量儲存裝置的電路包括：

將該第一能量儲存裝置連接至接地；以及

施加一充電電壓至該第一能量儲存裝置，維持一段用以將該第一能量儲存裝置充電至該第一電壓的時間週期。

7.根據申請專利範圍第 6 項的的方法，其進一步包括：

在施加該充電電壓時監視該第一能量儲存裝置的充電電流；

比較該充電電流和一選定的最小數值；以及

當該充電電流在該選定的最小位準處或是以下時，將該電路切換至第二操作模式，於該第二操作模式中該電路係處於高阻抗狀態中，因此，該第一能量儲存裝置不會接收該充電電壓，且因此，實質上沒有任何能量從該第一能量儲存裝置處被供應至該負載。

8.根據申請專利範圍第 1 項的從一能量儲存裝置供應能量給一負載的方法，其進一步包括：

在至少一臨界恢復時間週期中將該電路切換至第二操作模式用以提供一電壓恢復週期，於該電壓恢復週期期間該電路係處於高阻抗狀態中，因

108 年 08 月 21 日修正替換頁

此，實質上沒有任何能量從該第一能量儲存裝置處被供應至該負載並且該熵材料會回復至所希望的熵平衡位準；以及

在該些第一操作模式與第二操作模式之間反覆地切換該電路，而沒有從一外部電源處重新充電該第一能量儲存裝置。

9.根據申請專利範圍第 8 項的從一能量儲存裝置供應能量給一負載的方法，其中，該放電時間週期以及該恢復時間週期共同構成一責任循環，且其中，該放電時間週期為該責任循環的 0.1 至 99.9%。

10.根據申請專利範圍第 8 項的從一能量儲存裝置供應能量給一負載的方法，其中，該能量儲存裝置於該第二操作模式之中與該負載中斷連接，該方法進一步包括在將該電路從該第二操作模式切換至該第一操作模式之前先將該能量儲存裝置重新連接至該負載。

11.根據申請專利範圍第 8 項的從一能量儲存裝置供應能量給一負載的方法，其進一步包括：

在該第一操作模式之中利用一控制器來監視該第一能量儲存裝置的電壓，直到該電壓抵達一所希望的放電電壓位準為止；

當抵達該所希望的放電電壓位準時利用該控制器將該電路從該第一操作模式切換至該第二操作模式；

在該第二操作模式之中利用該控制器來監視該第一能量儲存裝置的電壓，直到該電壓抵達一所希望的恢復電壓位準為止；以及

當抵達該所希望的恢復電壓位準時利用該控制器將該電路從該第二操作模式切換至該第一操作模式。

12.根據申請專利範圍第 9 項的從一能量儲存裝置供應能量給一負載的

方法，其進一步包括：

- (a)利用一控制器接收該放電時間週期的時間數值；
- (b)利用該控制器接收該恢復時間週期的時間數值；
- (c)在該電路處於該第一操作模式之中時利用該控制器監視該放電時間週期；
- (d)當抵達該放電時間週期的時間數值時，利用該控制器將該電路從該第一操作模式切換至該第二操作模式；
- (e)在該電路處於該第二操作模式之中時利用該控制器監視該恢復時間週期；
- (f)在抵達該恢復時間週期的時間數值之後，利用該控制器接收該第一能量儲存裝置的電流位準與電壓位準；
- (g)利用該控制器比較該些電流位準與電壓位準和該些電流位準與電壓位準的目標數值，用以提供目標數值比較；以及
- (i)至少部分以該些目標數值比較為基礎，利用該控制器來更新該放電時間週期的時間數值以及該恢復時間週期的時間數值。

13.根據申請專利範圍第 12 項的從一能量儲存裝置供應能量給一負載的方法，其進一步包括：

- (j)利用該控制器將該電路從該第二操作模式切換至該第一操作模式；以及
- (k)重複步驟(c)至(i)。

14.根據申請專利範圍第 1 項的從一能量儲存裝置供應能量給一負載的方法，其中，該電路包括一第一能量儲存裝置所組成的陣列，該陣列包括 m

108 年 08 月 21 日修正替換頁

列並聯連接的 n 個串聯連接的能量儲存裝置，其中， m 與 n 為大於一的獨立整數，該方法進一步包括：

透過一多位置切換器將該負載連接至該陣列的第一列；

在第一放電時間週期中施加該反向極性的電位至該陣列的第一列中的一第一能量儲存裝置的一第一電極，因而從該陣列的第一列處供應電力至該負載；

在該第一放電時間週期之後，透過該多位置切換器將該負載連接至該陣列的一接續列；以及

在一接續的放電時間週期中施加該反向極性的電位至該陣列的該接續列中的一第一能量儲存裝置的一第一電極，因而從該陣列的該接續列處供應電力至該負載。

15.根據申請專利範圍第 1 至 14 項中任一項的從一能量儲存裝置供應能量給一負載的方法，其中，該熵材料(i)為電氣絕緣性及/或呈現高電容率，以及(ii)包括複數個聚合分子。

16.根據申請專利範圍第 15 項的從一能量儲存裝置供應能量給一負載的方法，其中，該些聚合分子具有一或更多個極性官能基團、可離子化的官能基團、或是前述的組合。

17.根據申請專利範圍第 15 項的從一能量儲存裝置供應能量給一負載的方法，其中，該些聚合分子包括蛋白質。

18.根據申請專利範圍第 1 至 14 項中任一項的從一能量儲存裝置供應能量給一負載的方法，其中，該熵材料為一空間受限的介電材料，其包括複數個聚合分子，其具有一或更多個極性官能基團、可離子化的官能基團、

108 年 08 月 21 日修正替換頁

或是前述的組合，該能量儲存裝置具有一能量儲存容量，在沒有被充電及/或被放電的能量儲存裝置時，該能量儲存容量至少為 1Wh/kg，其僅以被設置在該些導電的第一電極以及第二電極之間的空間受限的介電質膜的重量為基礎。

19.根據申請專利範圍第18項的從一能量儲存裝置供應能量給一負載的方法，其中，該複數個聚合分子中的至少1%被鍵結至該第一電極或是被鍵結至一被設置在該第一電極與該介電質膜之間的絕緣層。

20.根據申請專利範圍第1至14項中任一項的從一能量儲存裝置供應能量給一負載的方法，其中，該第一能量儲存裝置進一步包括：

一被設置在該第一電極與該介電質膜之間的第一絕緣層；

一被設置在該第二電極與該介電質膜之間的第二絕緣層；或是

一被設置在該第一電極與該介電質膜之間的第一絕緣層以及一被設置在該第二電極與該介電質膜之間的第二絕緣層。

21.根據申請專利範圍第20項的從一能量儲存裝置供應能量給一負載的方法，其中，該第一絕緣層、該第二絕緣層、或是該第一絕緣層與該第二絕緣層包括聚合的對二甲苯。

22.一種電路，其包括：

一第一能量儲存裝置，其包含第一電極與第二電極，在該兩個電極之間定位著一介電質膜，該介電質膜包括一熵材料，而且該第一電極相對於該第二電極為正電或負電；

一第二能量儲存裝置，其包含第一電極與第二電極，在該兩個電極之間定位著一介電質膜，該第一電極相對於該第二電極為正電或負電；

108 年 08 月 21 日修正替換頁

一第一多位置切換器，其被連接至該第一能量儲存裝置的該第一電極並且被調適成用以(i)將該第一能量儲存裝置的該第一電極耦合至一充電電壓源，(ii)將該第一能量儲存裝置的該第一電極耦合至一負載，或是(iii)將該第一能量儲存裝置置於高阻抗狀態中，因此，實質上沒有任何能量從該第一能量儲存裝置處被供應至一負載；

一第二多位置切換器，其被連接至該第二能量儲存裝置的該第二電極並且被調適成用以將該第二能量儲存裝置的該第二電極耦合至一負載或是接地；以及

一第三多位置切換器，其被連接至該第二能量儲存裝置的該第一電極並且被調適成用以(i)將該第二能量儲存裝置的該第一電極耦合至一充電電壓源，(ii)將該第二能量儲存裝置的該第一電極耦合至接地，或是(iii)配合該第二多位置切換器被定位成用以將該第二能量儲存裝置的該第二電極連接至接地而將該第二能量儲存裝置置於高阻抗狀態中。

23.根據申請專利範圍第 22 項的電路，其中，該第二能量儲存裝置的該介電質膜包括一熵材料。

24.根據申請專利範圍第 22 項或第 23 項的電路，其進一步包括一控制器，其可操作用以啟動該些第一多位置切換器、第二多位置切換器、以及第三多位置切換器。

25.一種電路，其包括：

一第一陣列的能量儲存裝置，該第一陣列包括 m_1 列並聯的 n_1 個串聯連接的能量儲存裝置，其中， m_1 與 n_1 皆為大於一的獨立整數，該第一陣列中的每一個能量儲存裝置皆包含第一電極與第二電極，在該兩個電極之間定

108 年 08 月 21 日修正替換頁

位著一介電質膜，該介電質膜包括一熵材料，而且每一個能量儲存裝置的該第一電極相對於該第二電極為正電或負電；

一第二陣列的能量儲存裝置，該第二陣列包括 m_2 列並聯的 n_2 個串聯連接的能量儲存裝置，其中， m_2 與 n_2 皆為大於一的獨立整數，該第二陣列中的每一個能量儲存裝置皆包含第一電極與第二電極，在該兩個電極之間定位著一介電質膜，每一個能量儲存裝置的該第一電極相對於該第二電極為正電或負電；

一第一輸入多工器，其被連接至接地並且被連接至該第一陣列；

一第二輸入多工器，其被連接至該第二陣列；

一第一多位置切換器，其被耦合至該第一陣列並且被調適成用以(i)將該第一陣列耦合至一充電電壓源，(ii)將該第一陣列耦合至一負載，或是(iii)將該第一陣列置於高阻抗狀態中，因此，實質上沒有任何能量從該第一陣列處被供應至一負載；

一第二多位置切換器，其被耦合至該第二輸入多工器並且被調適成用以(i)將該第二輸入多工器耦合至一充電電壓源，或是(ii)將該第二輸入多工器耦合至接地；

一第三多位置切換器，其被耦合至該第二陣列的第一側並且被調適成用以(i)將該第二陣列的該第一側耦合至一負載，(ii)將該第二陣列的該第一側耦合至接地，或是(iii)配合該第二多位置切換器被定位成用以將該第二輸入多工器連接至接地而將該第二陣列置於高阻抗狀態中；以及

一控制器，其可操作用以控制該些第一輸入多工器與第二輸入多工器並且用以啟動該些第一多位置切換器、第二多位置切換器、以及第三多位

108 年 08 月 21 日修正替換頁

置切换器。

圖式

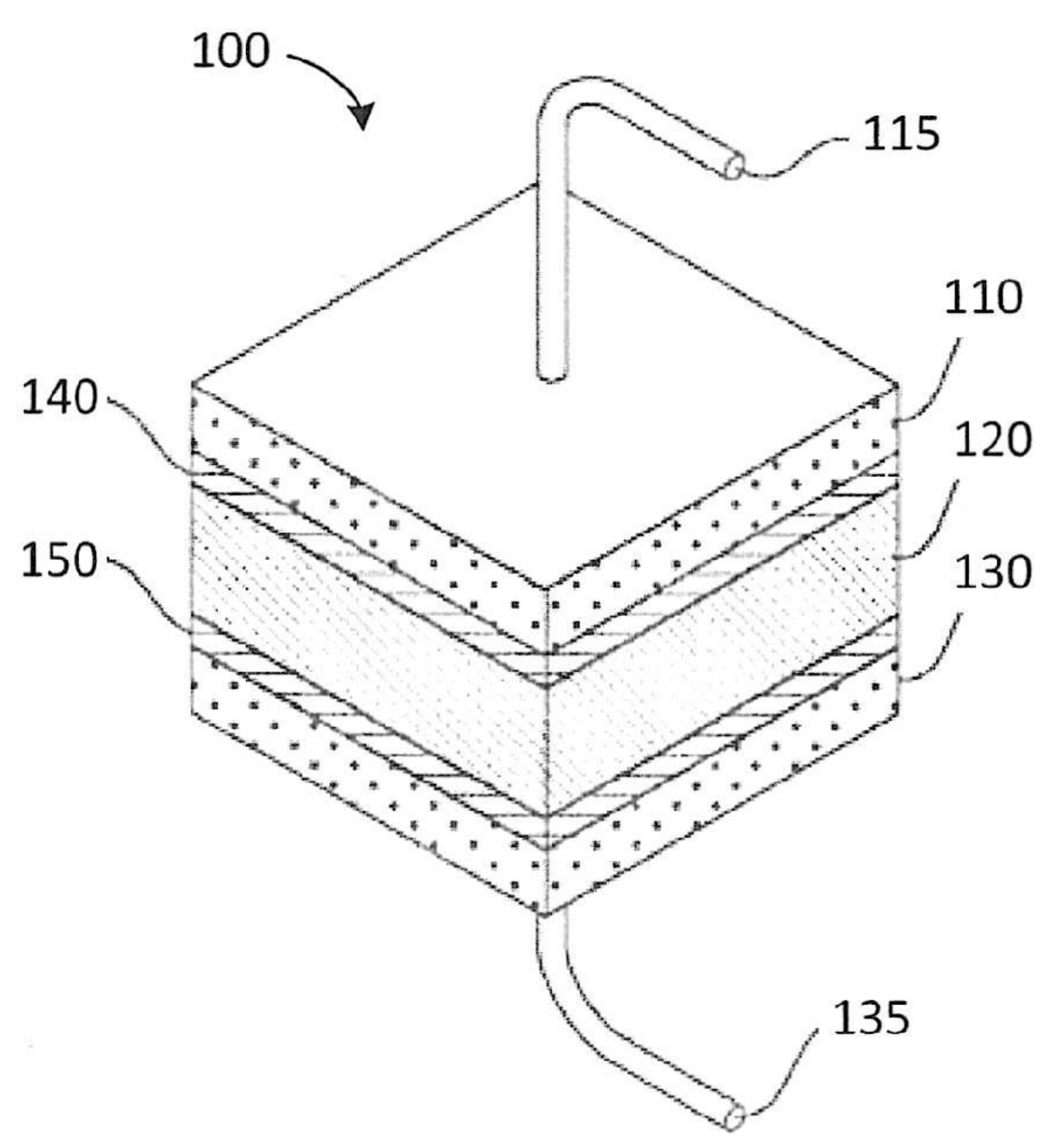


圖1

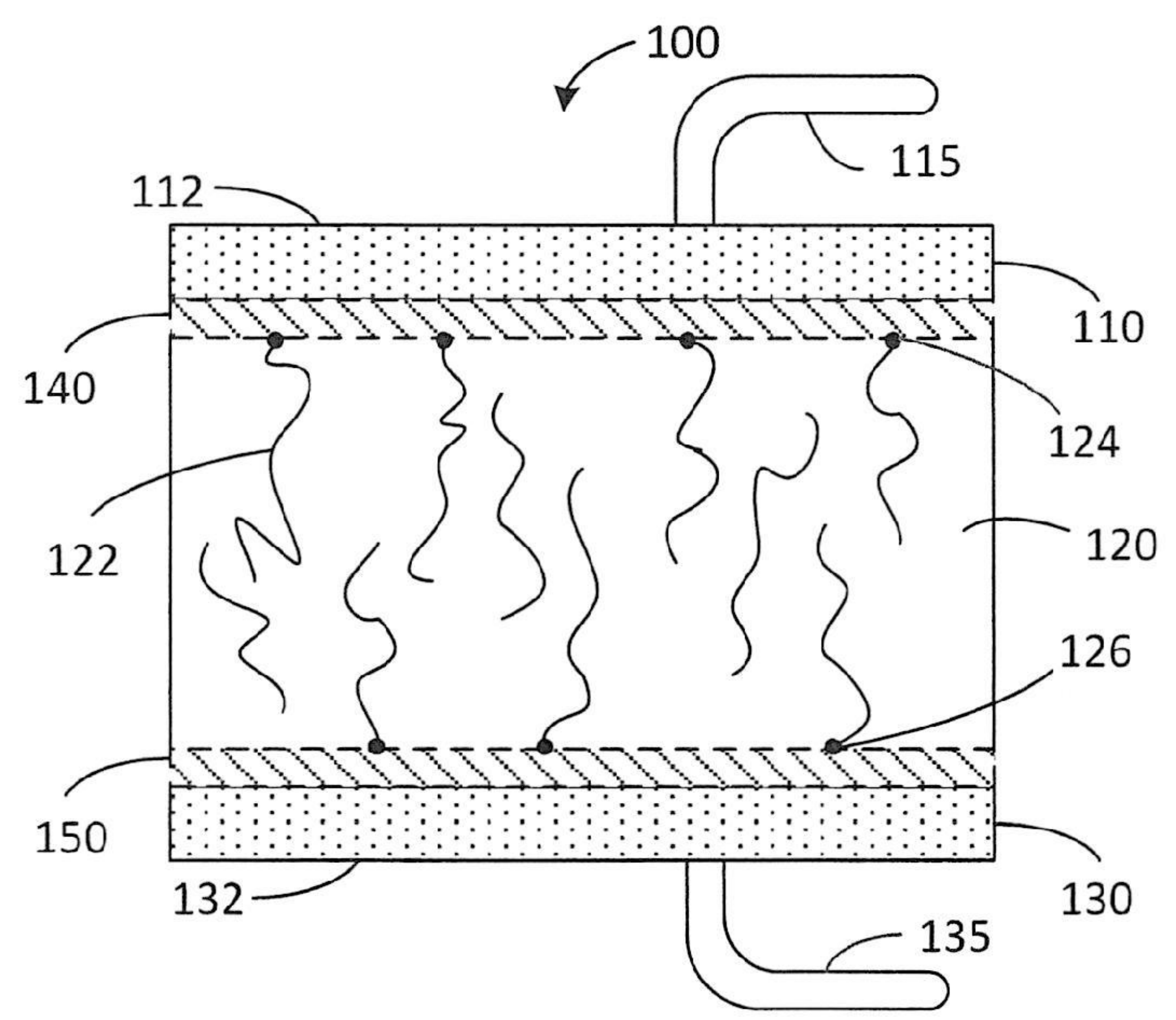


圖2

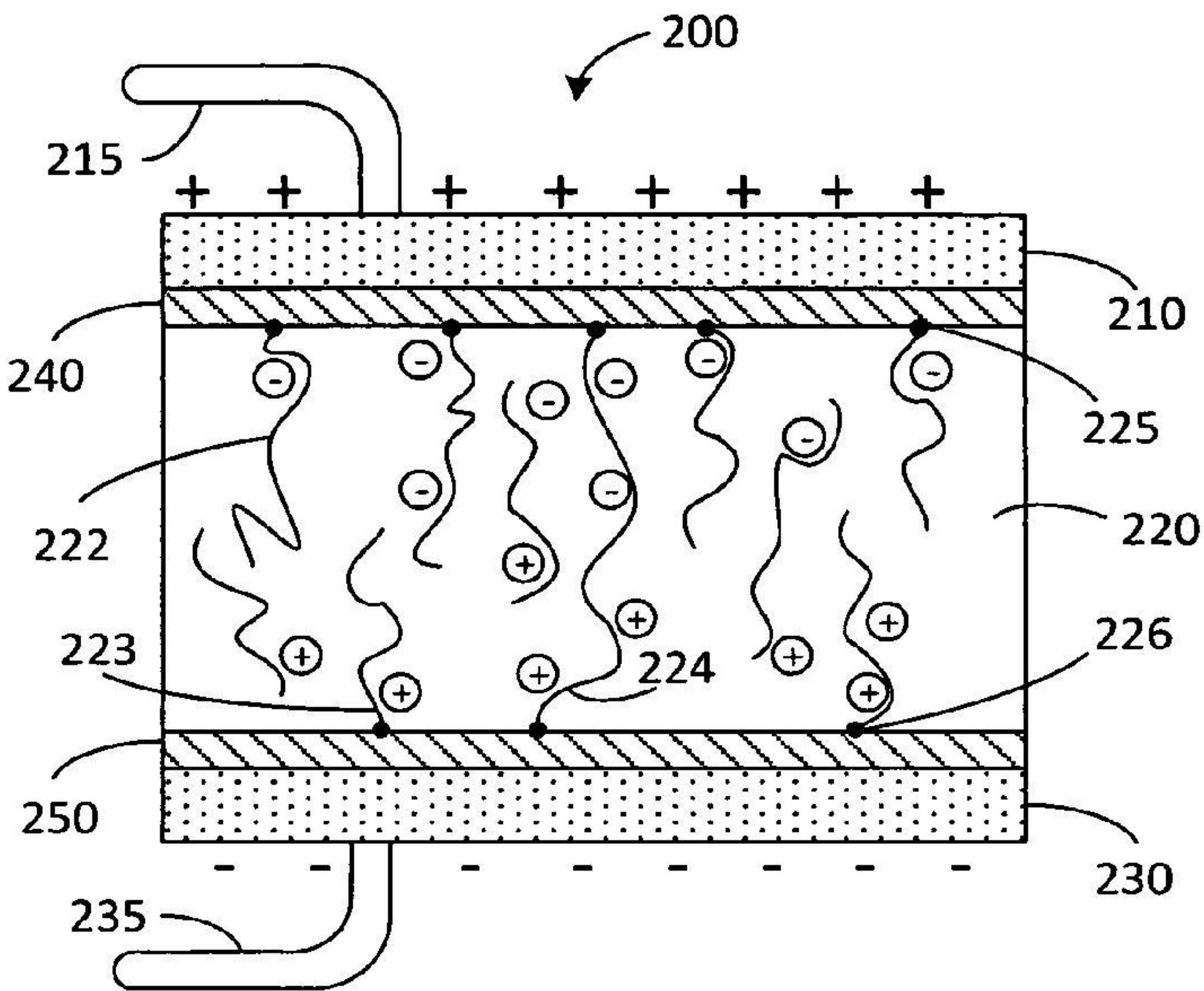


圖3

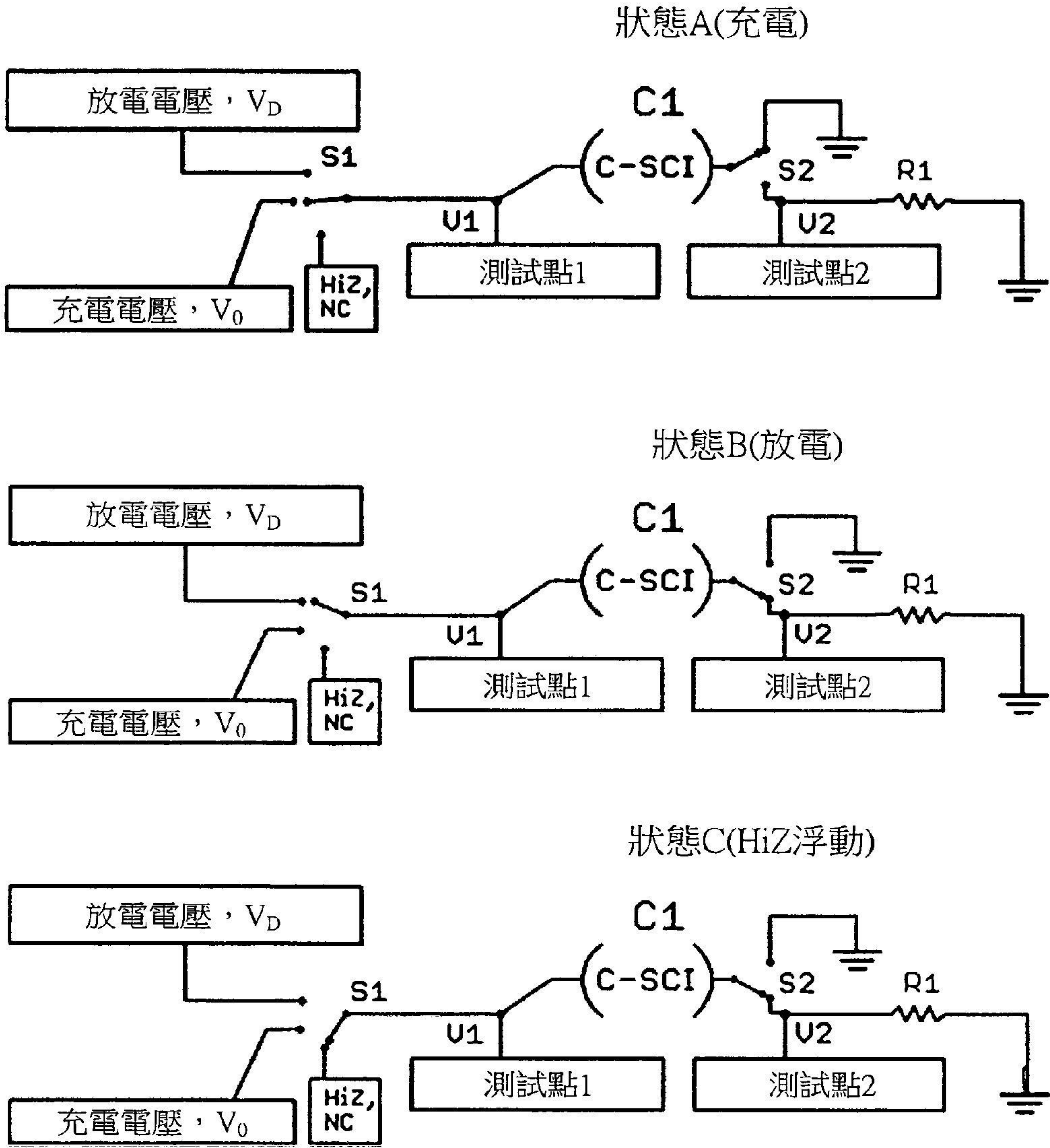


圖4

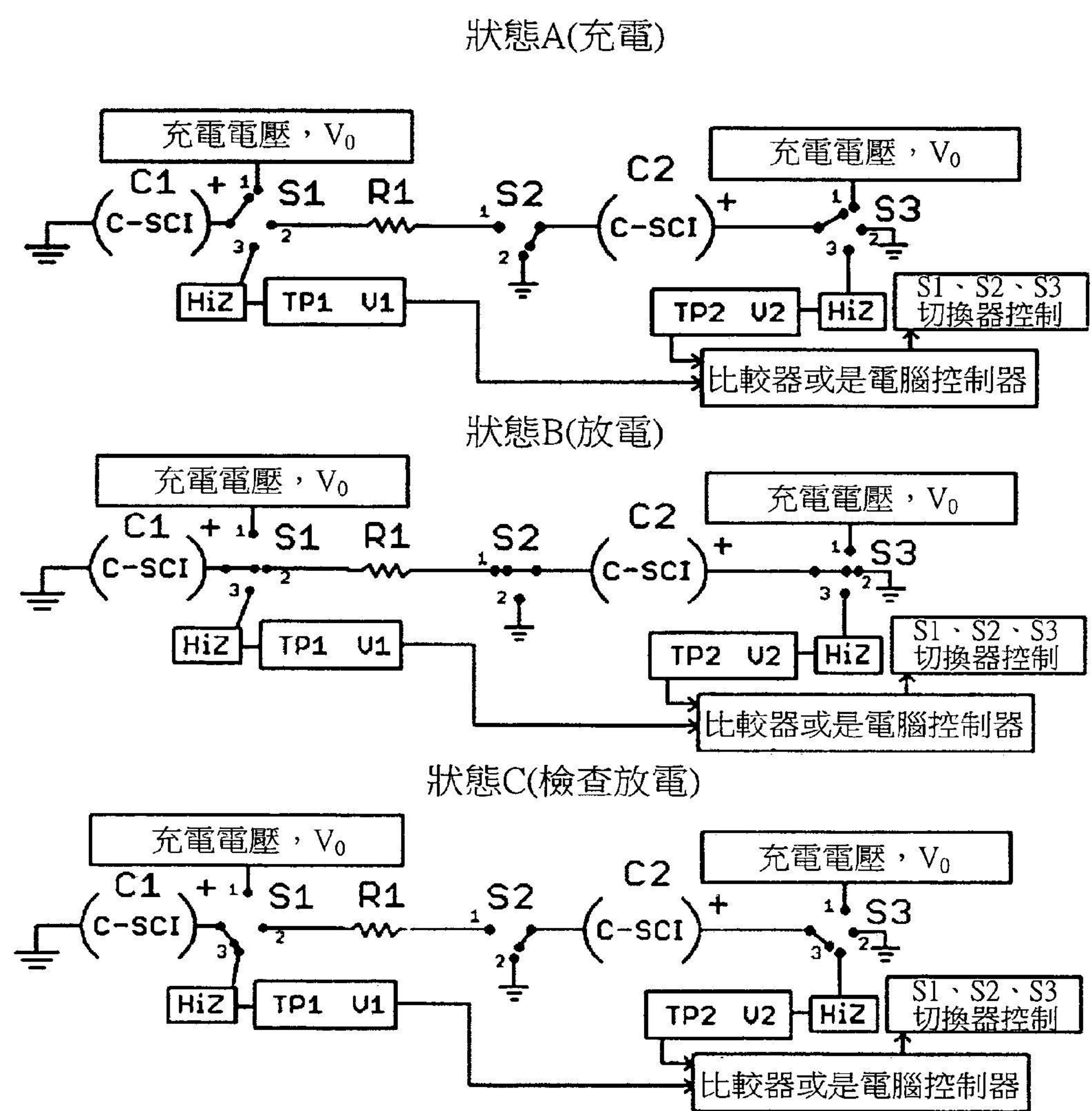


圖7

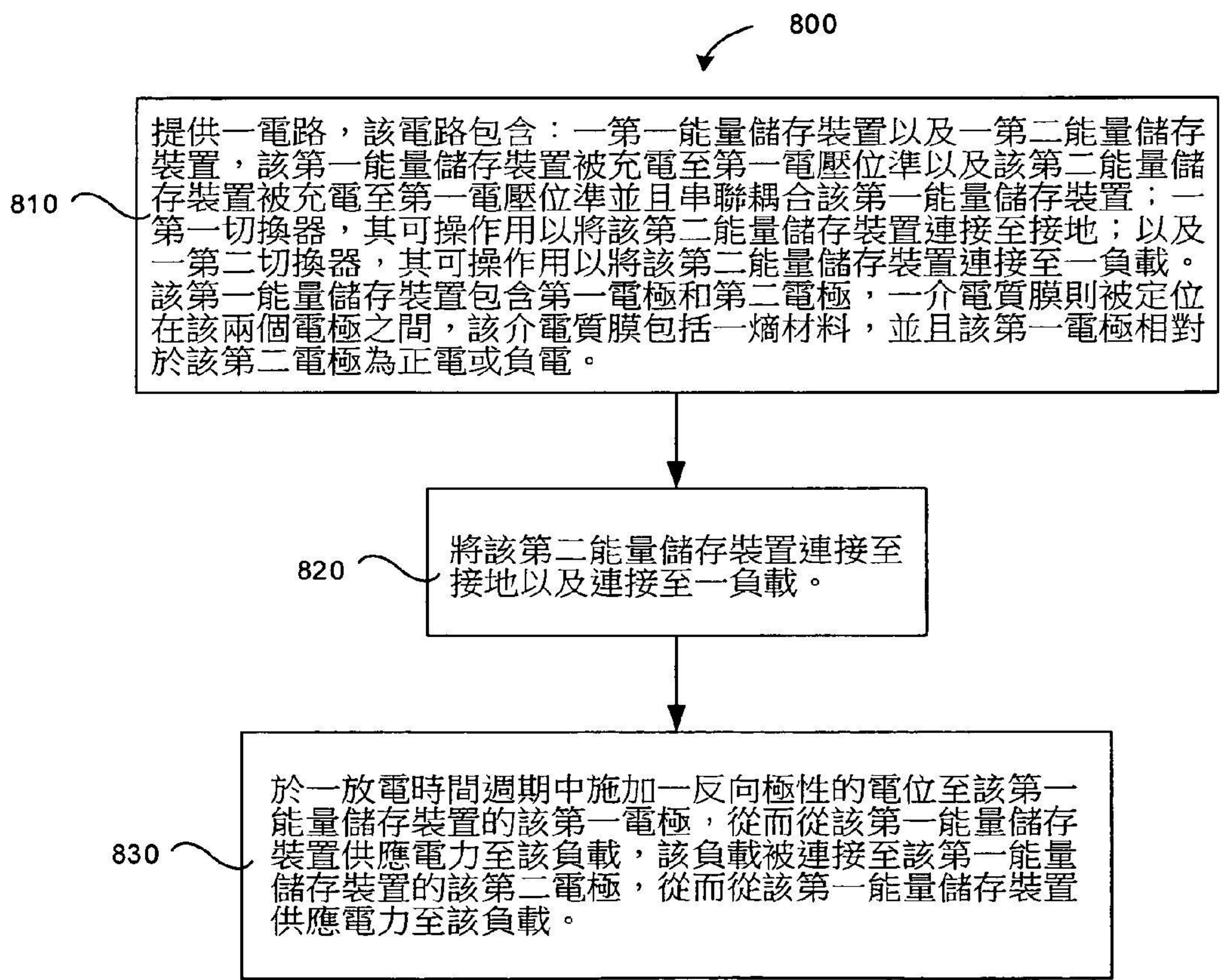


圖8

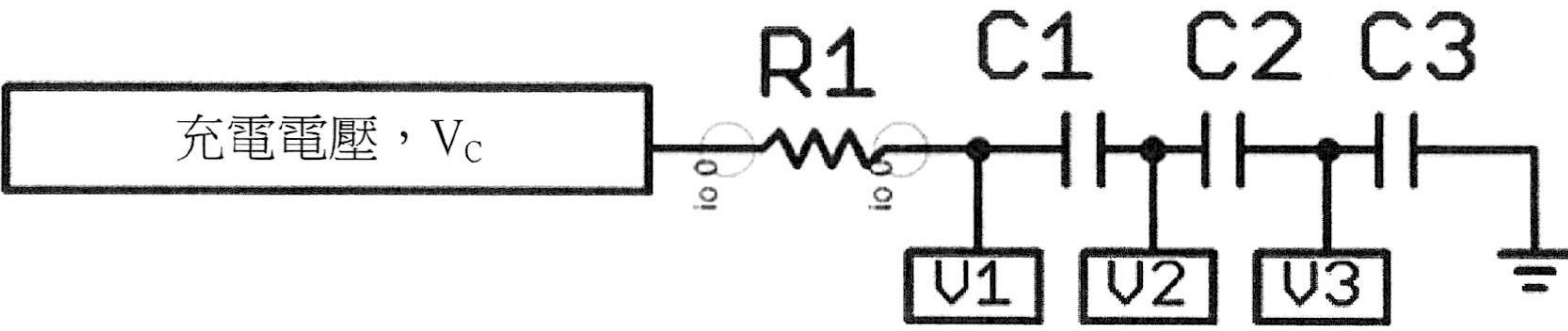


圖9

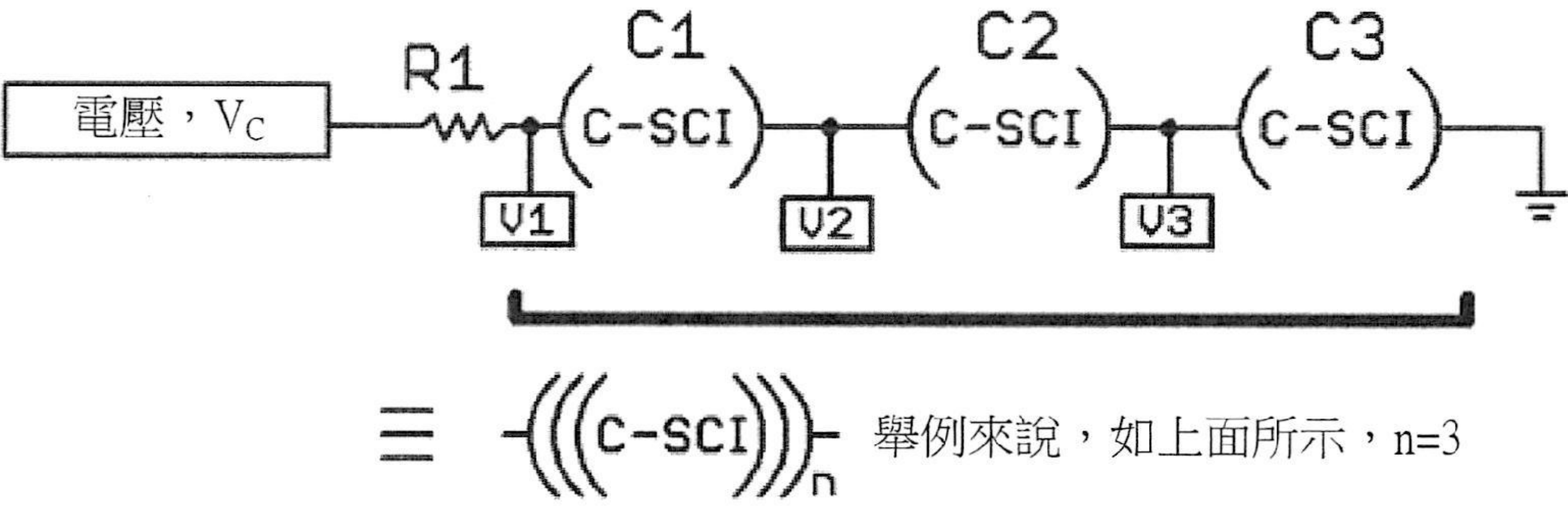


圖10

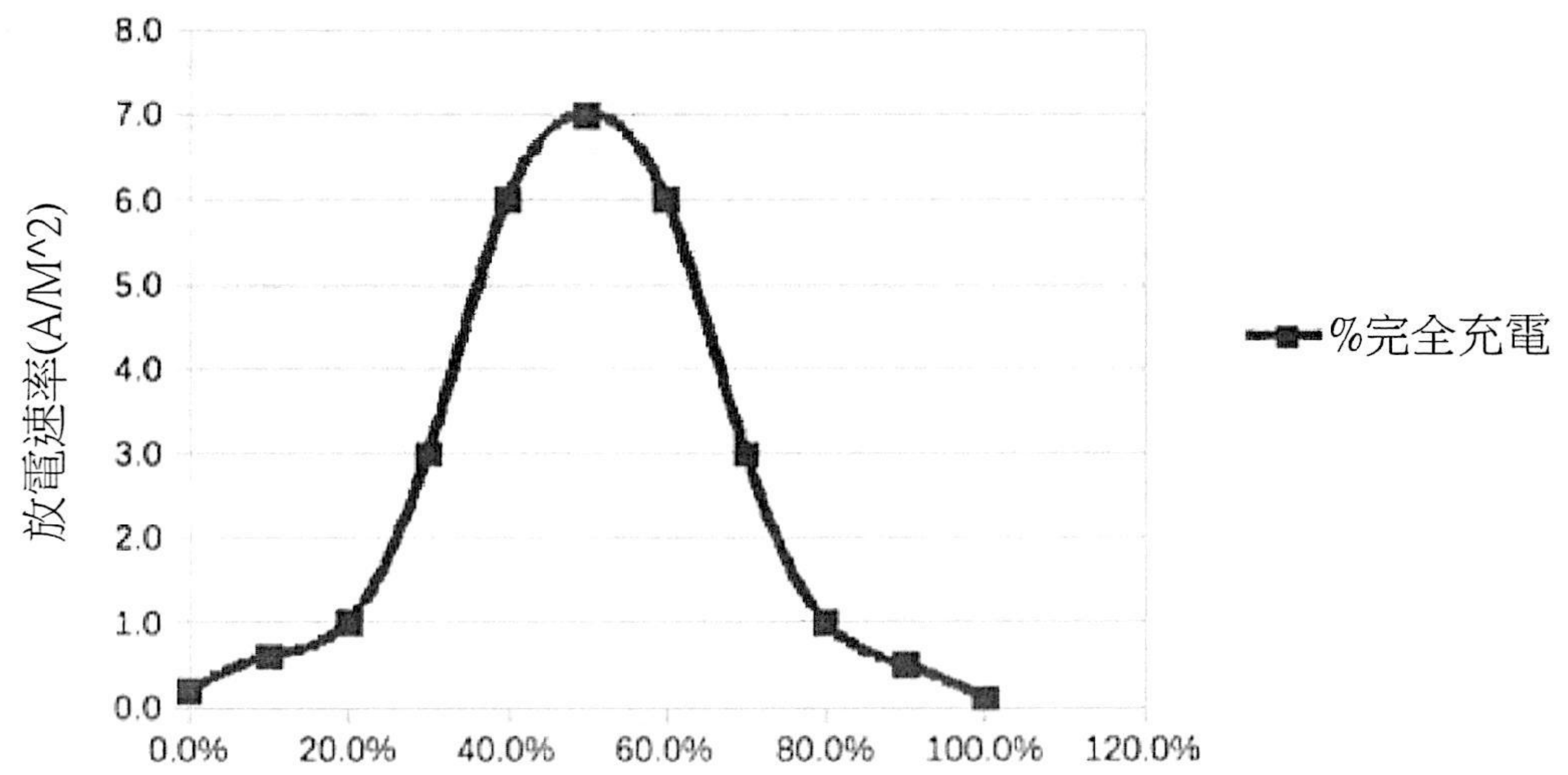


圖11

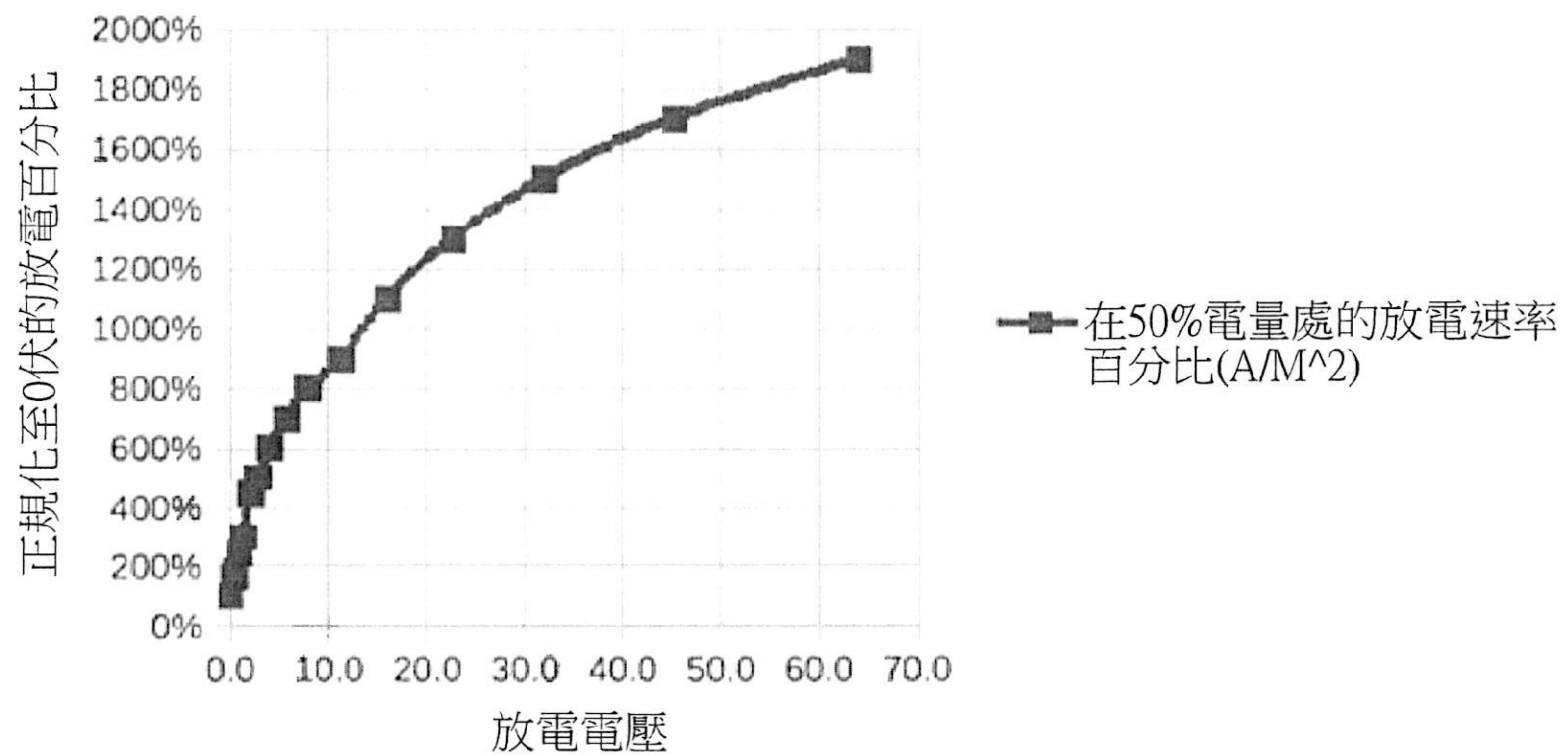


圖12

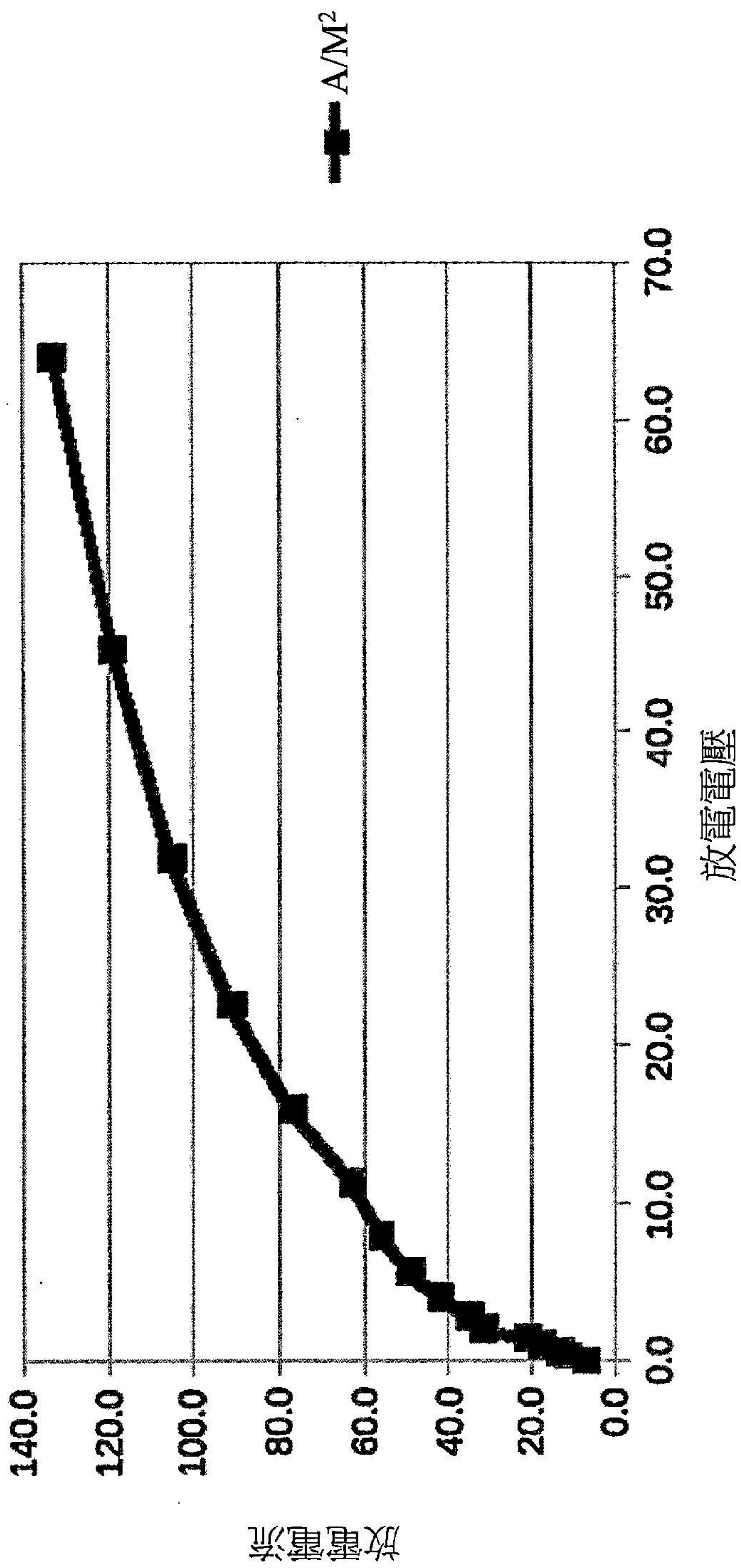


圖13

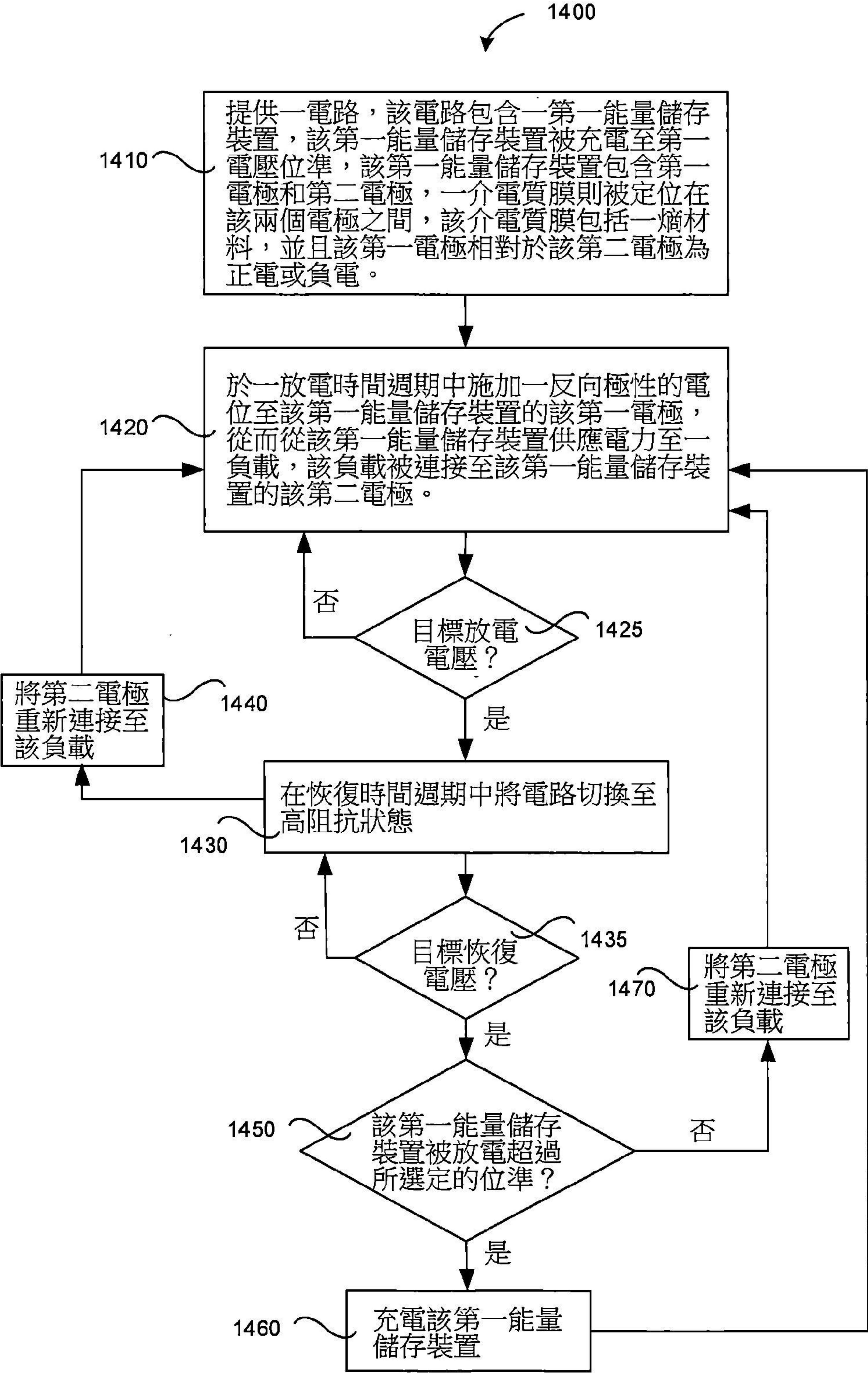


圖14

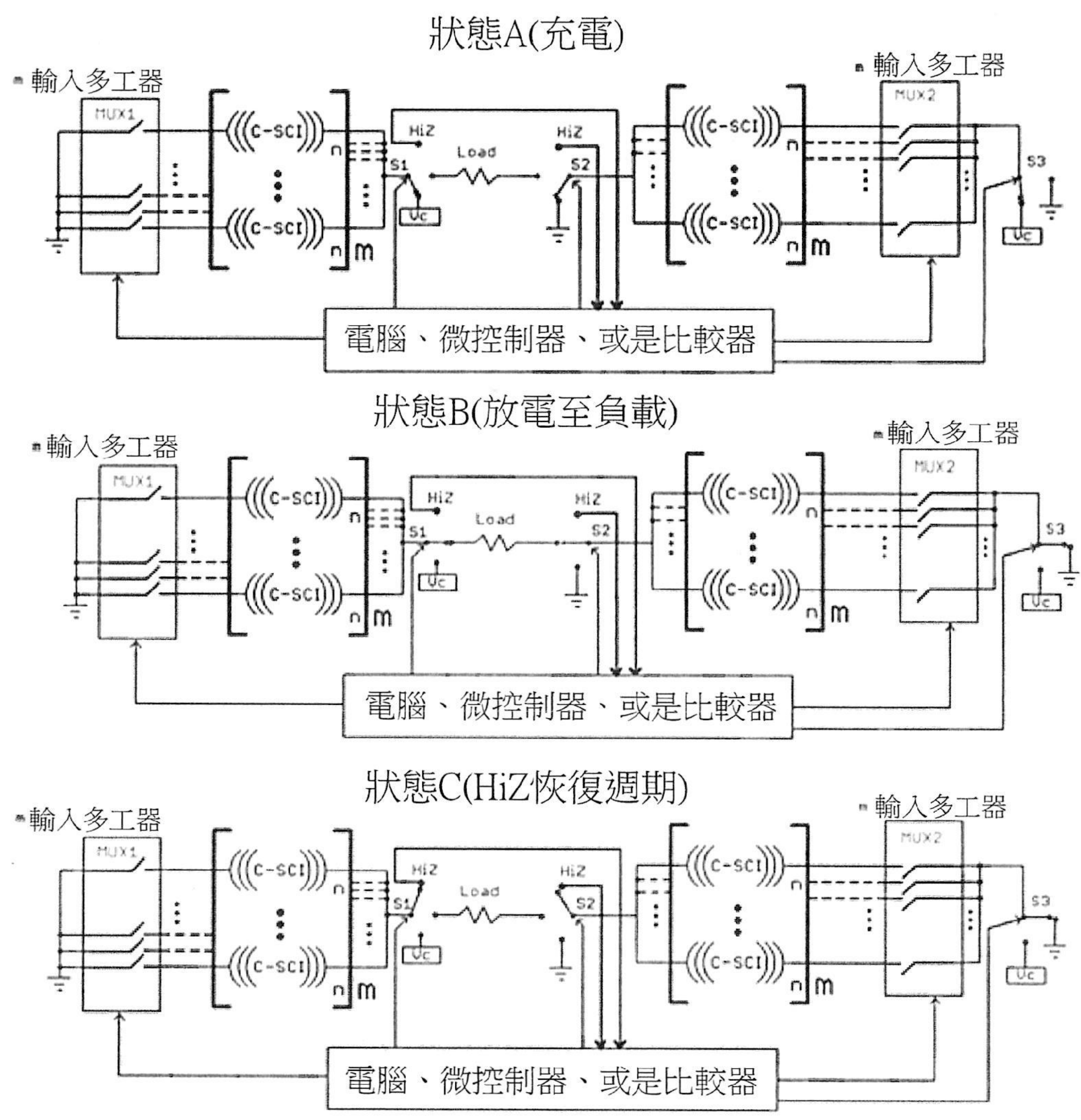


圖15

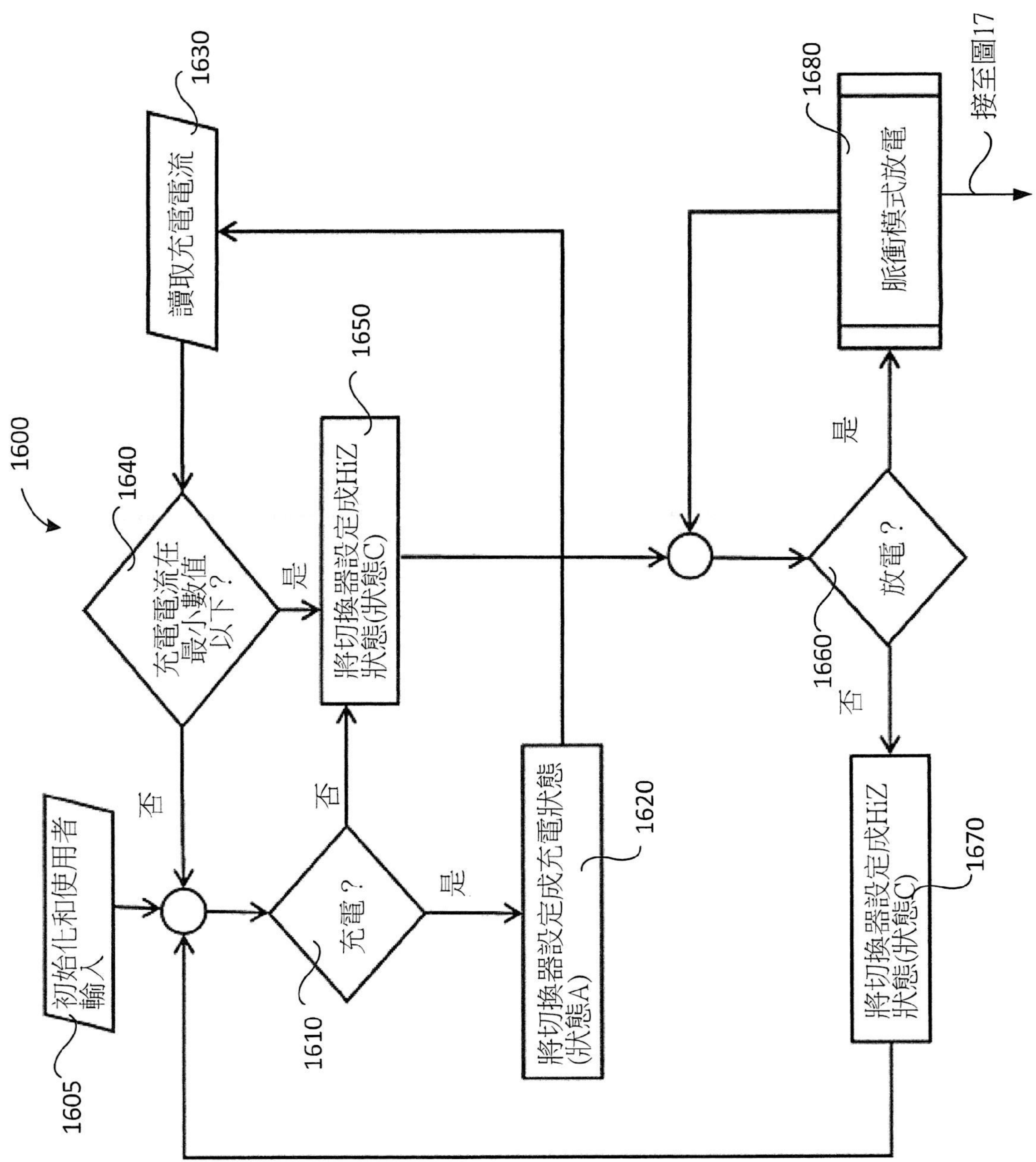


圖16

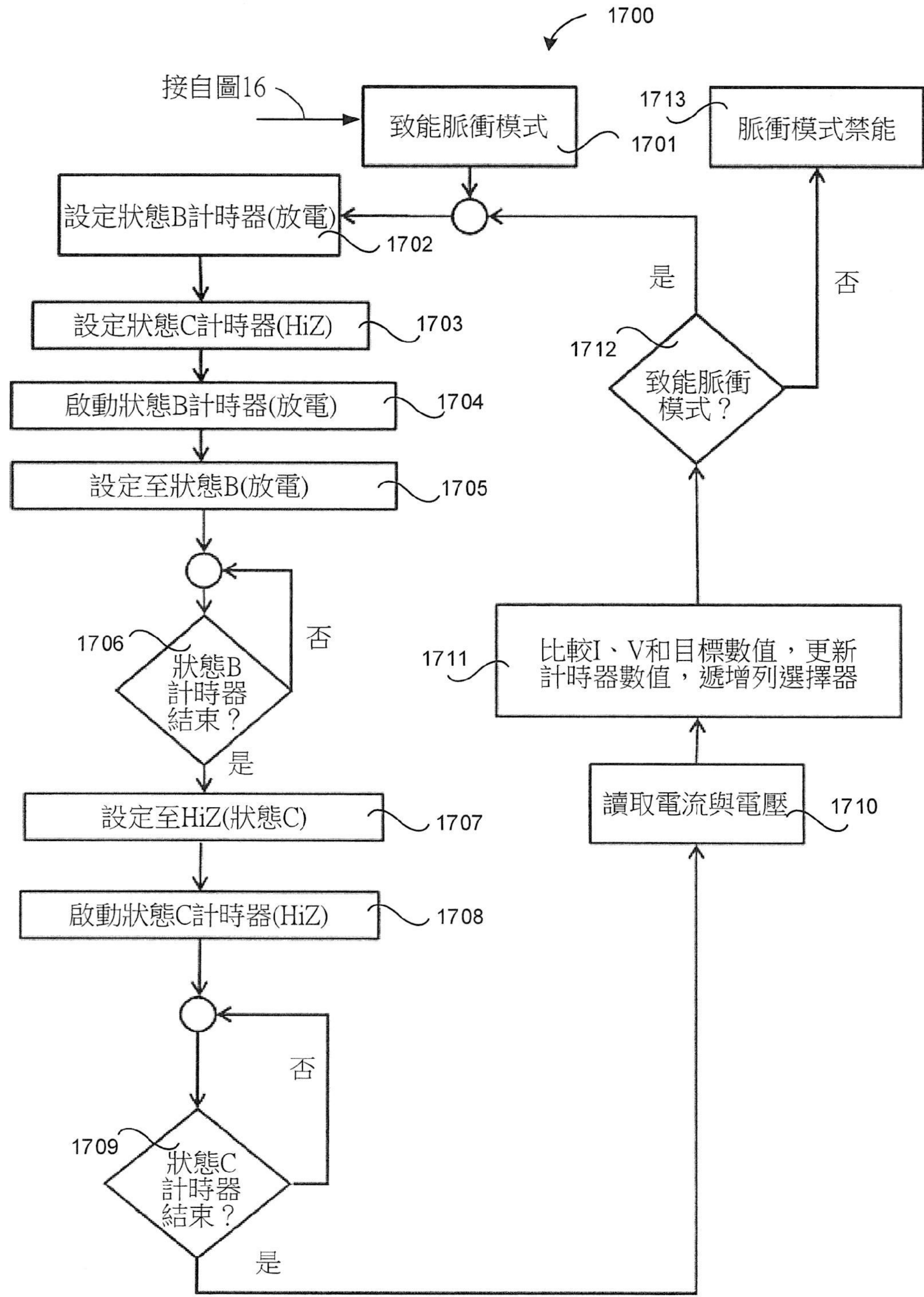
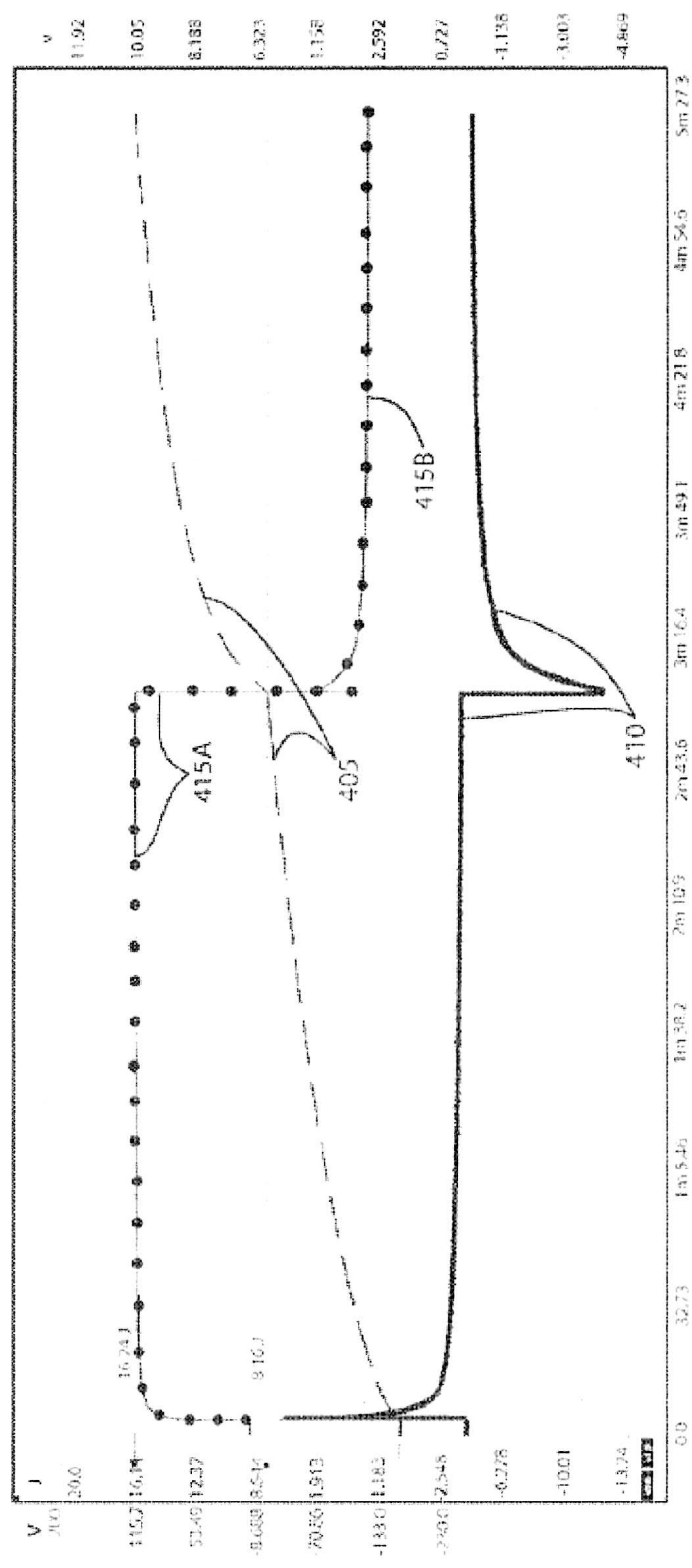


圖17



最佳可利用性範本

圖18

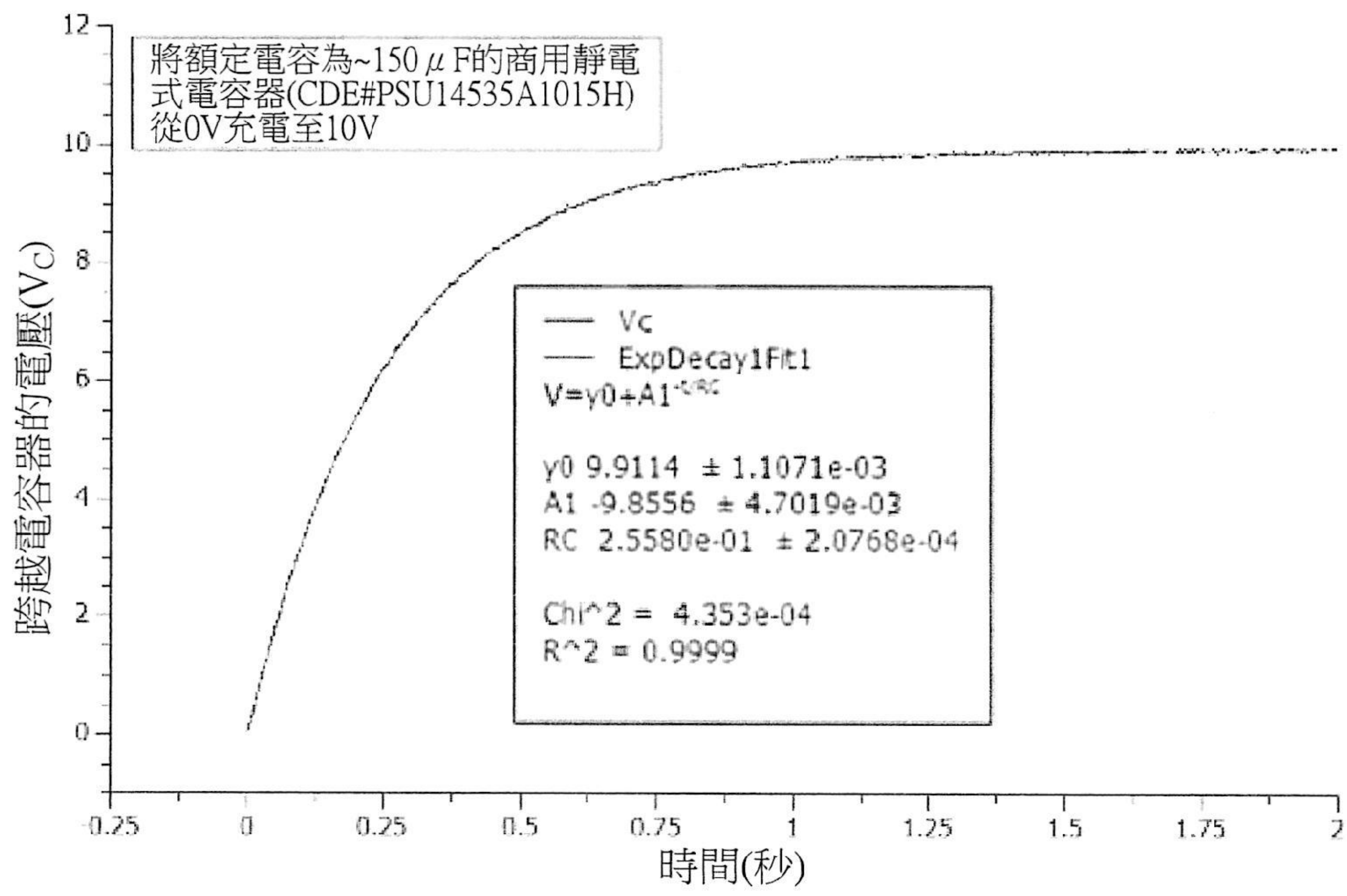


圖19

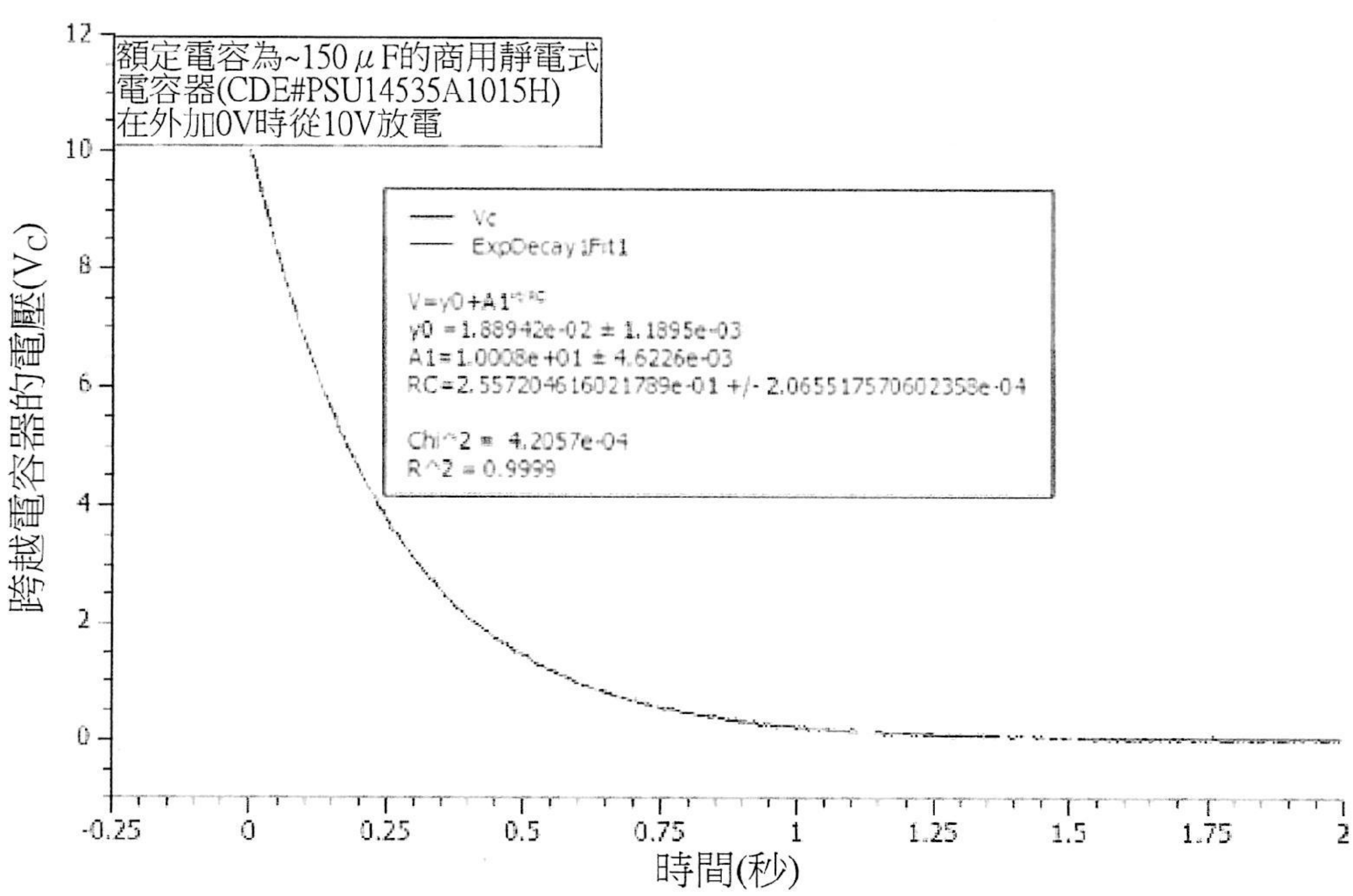


圖20

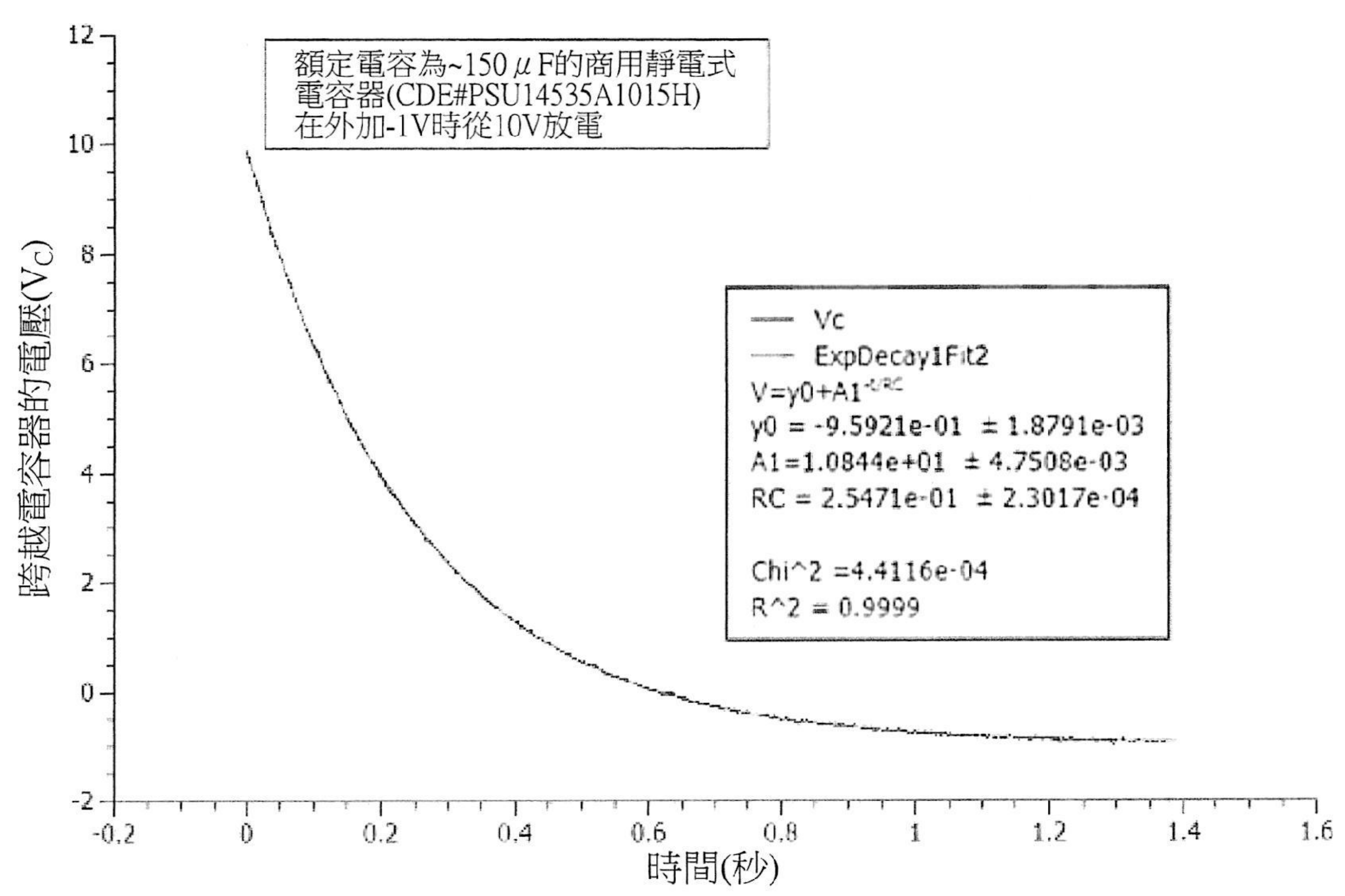


圖21

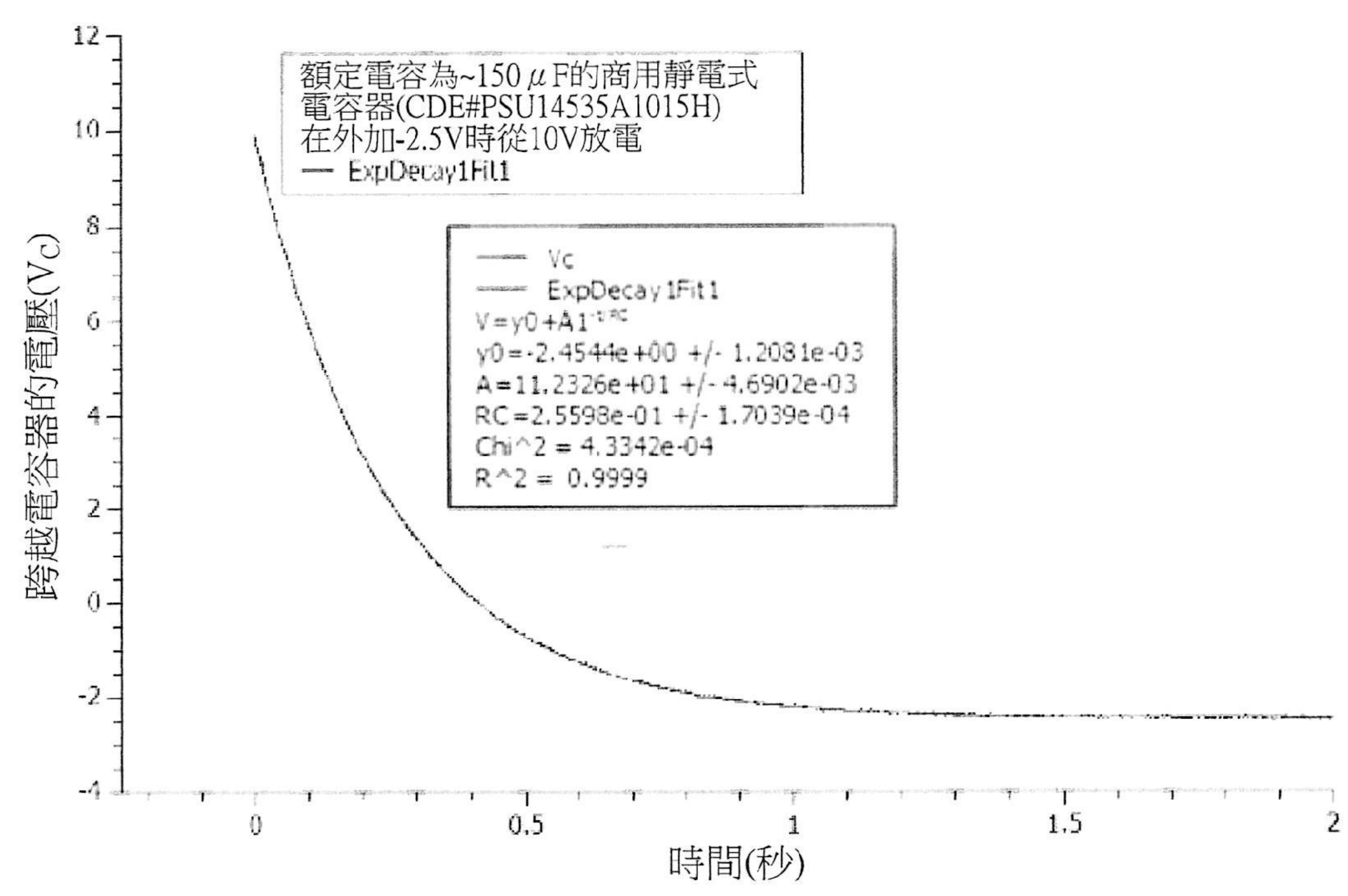


圖22

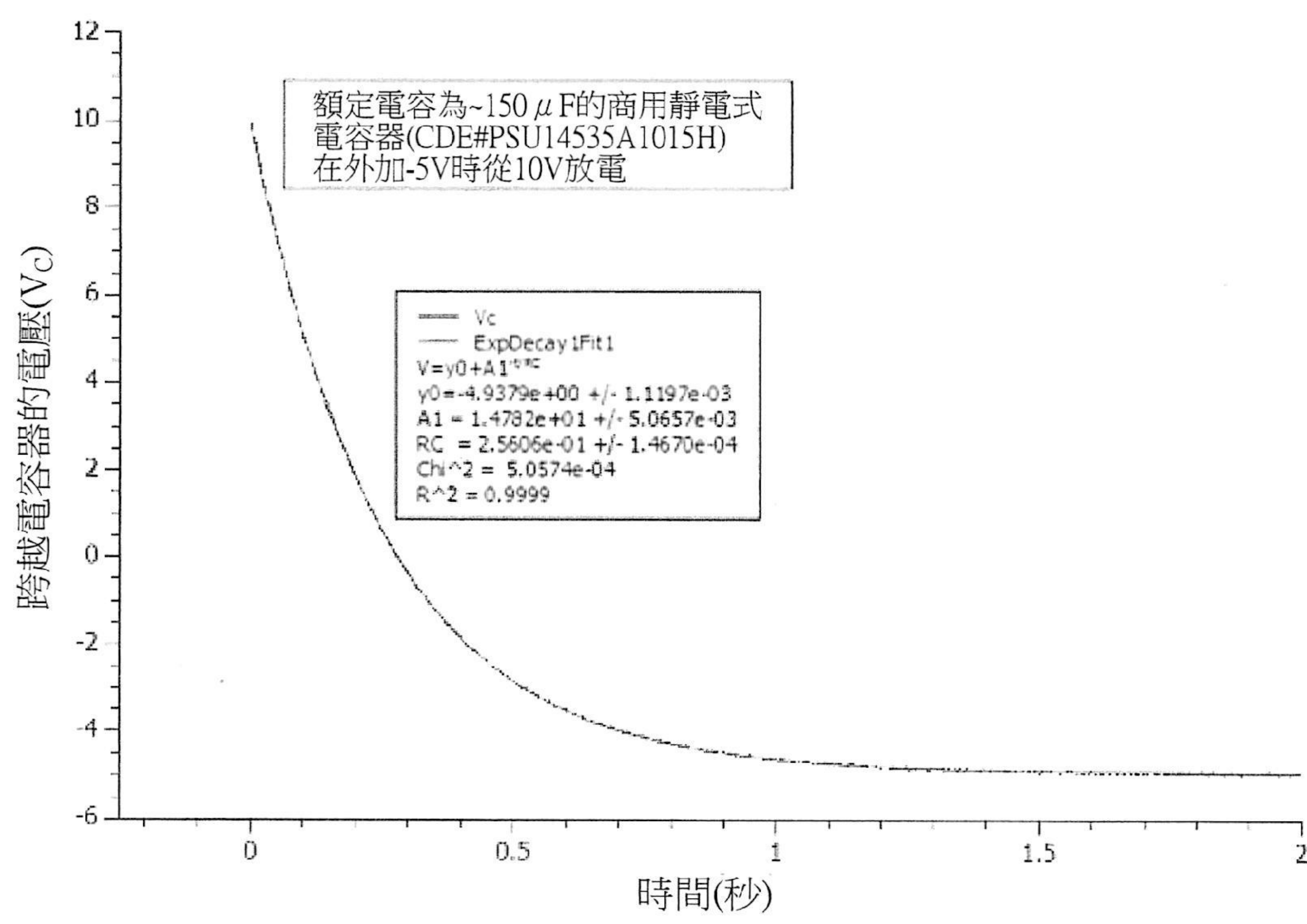


圖23

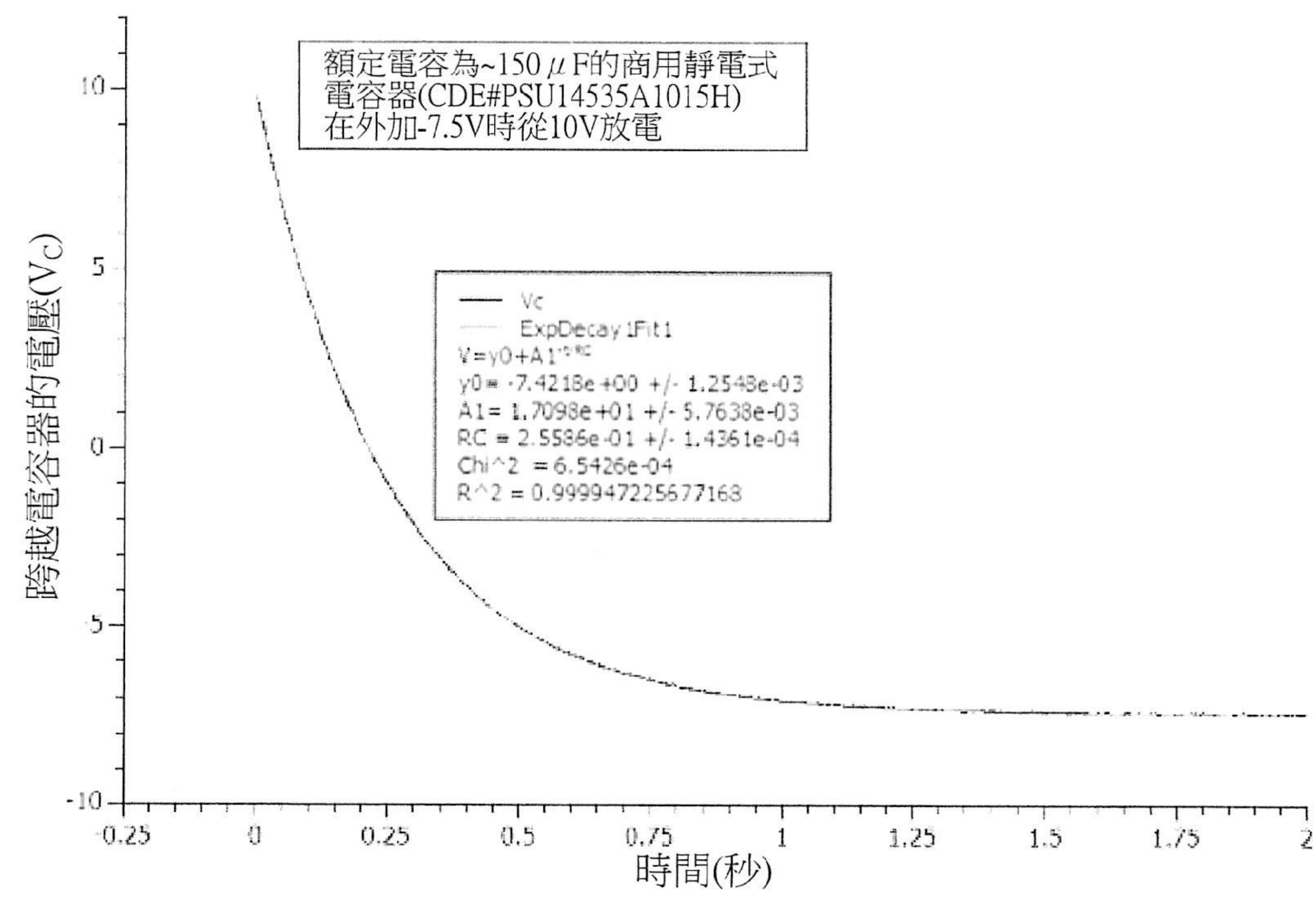


圖24

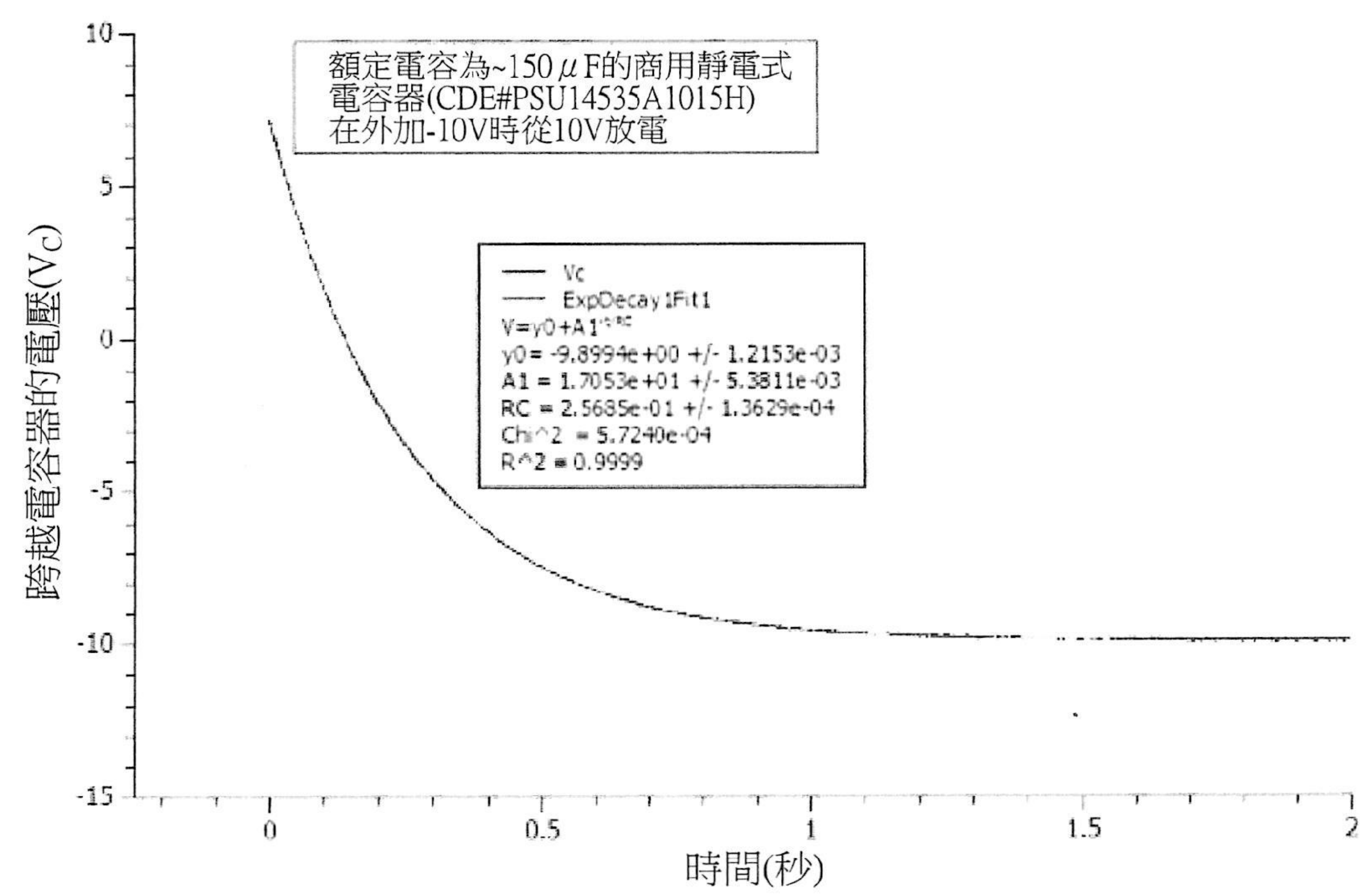


圖25

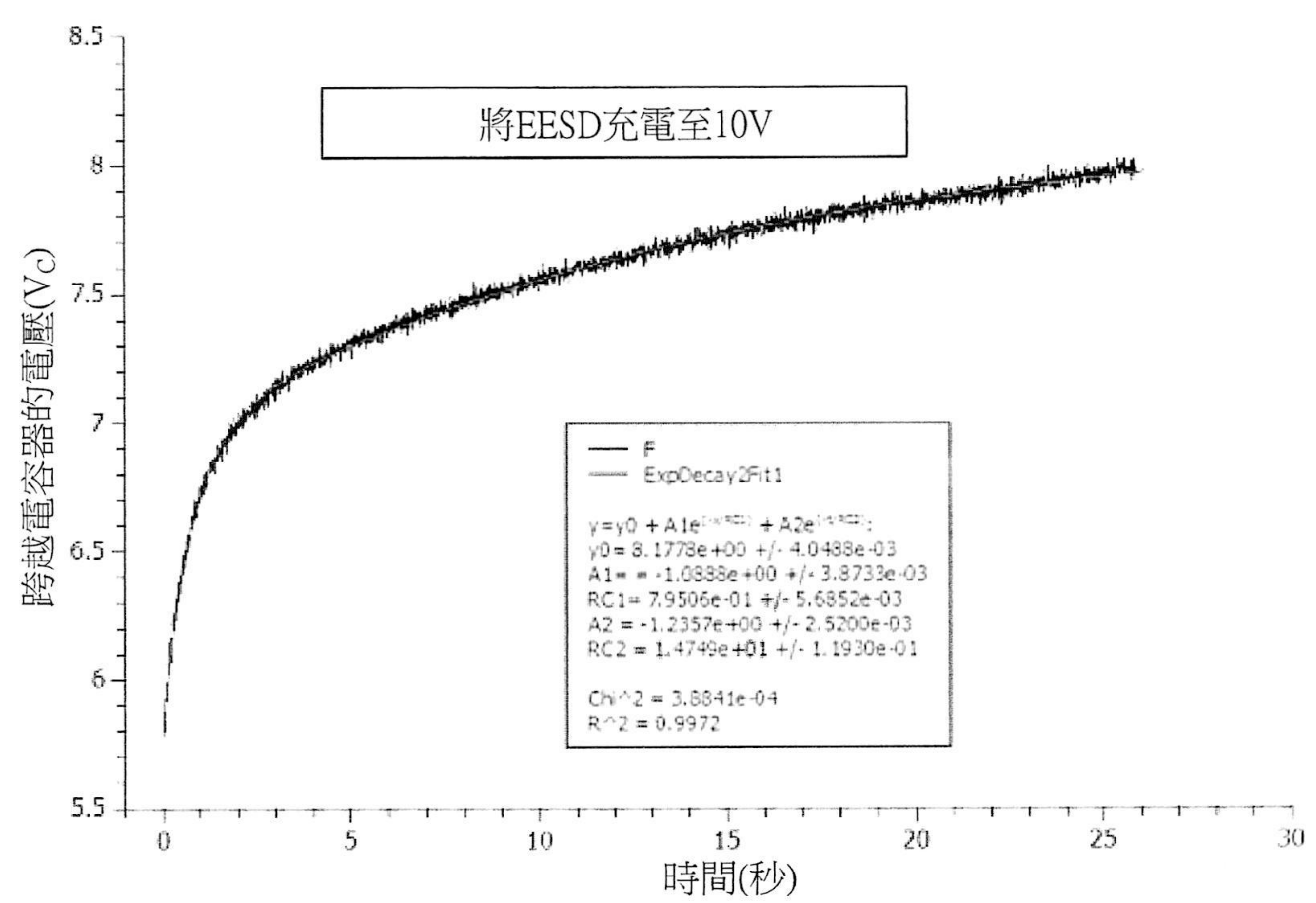


圖26

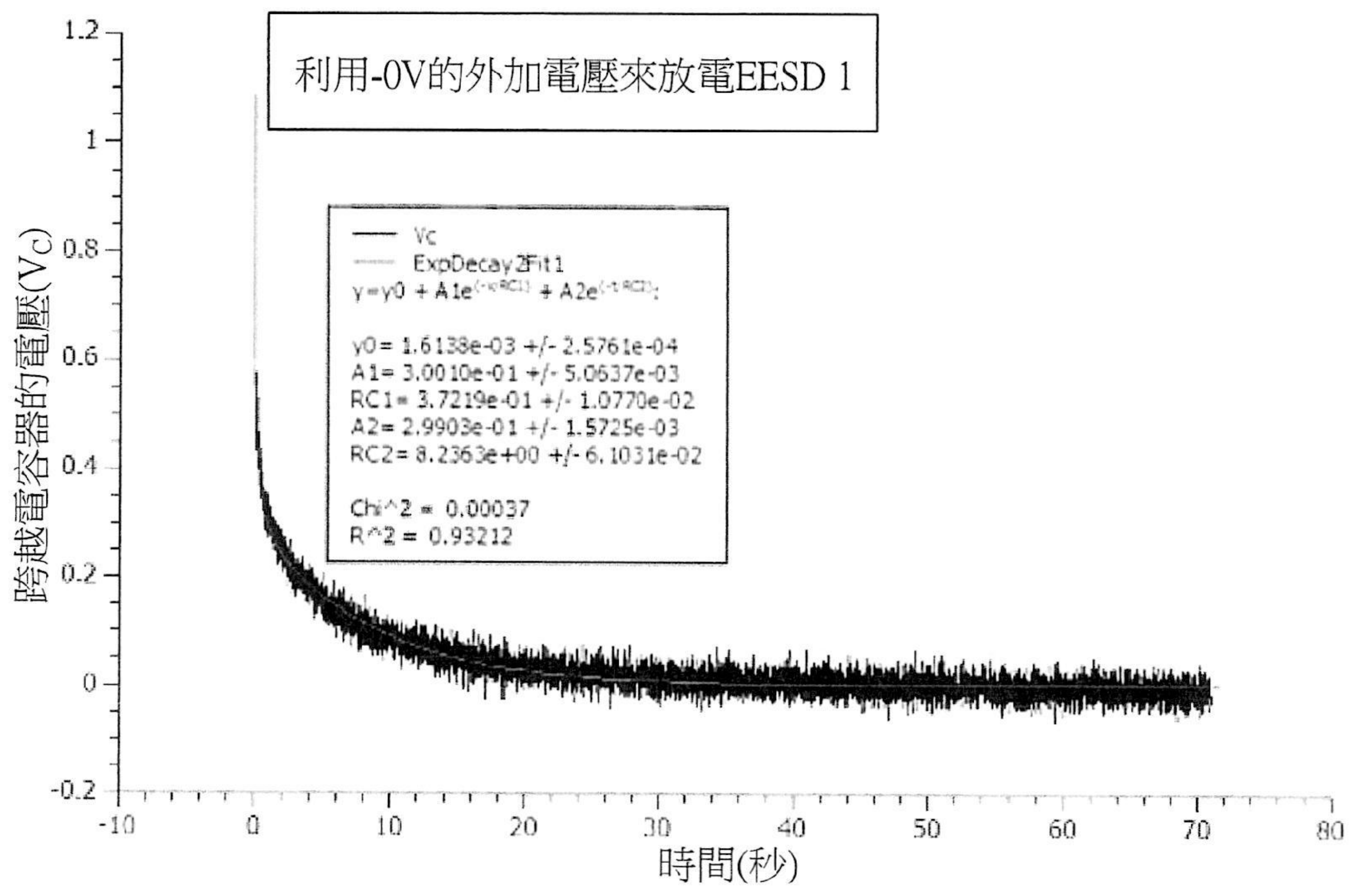


圖27

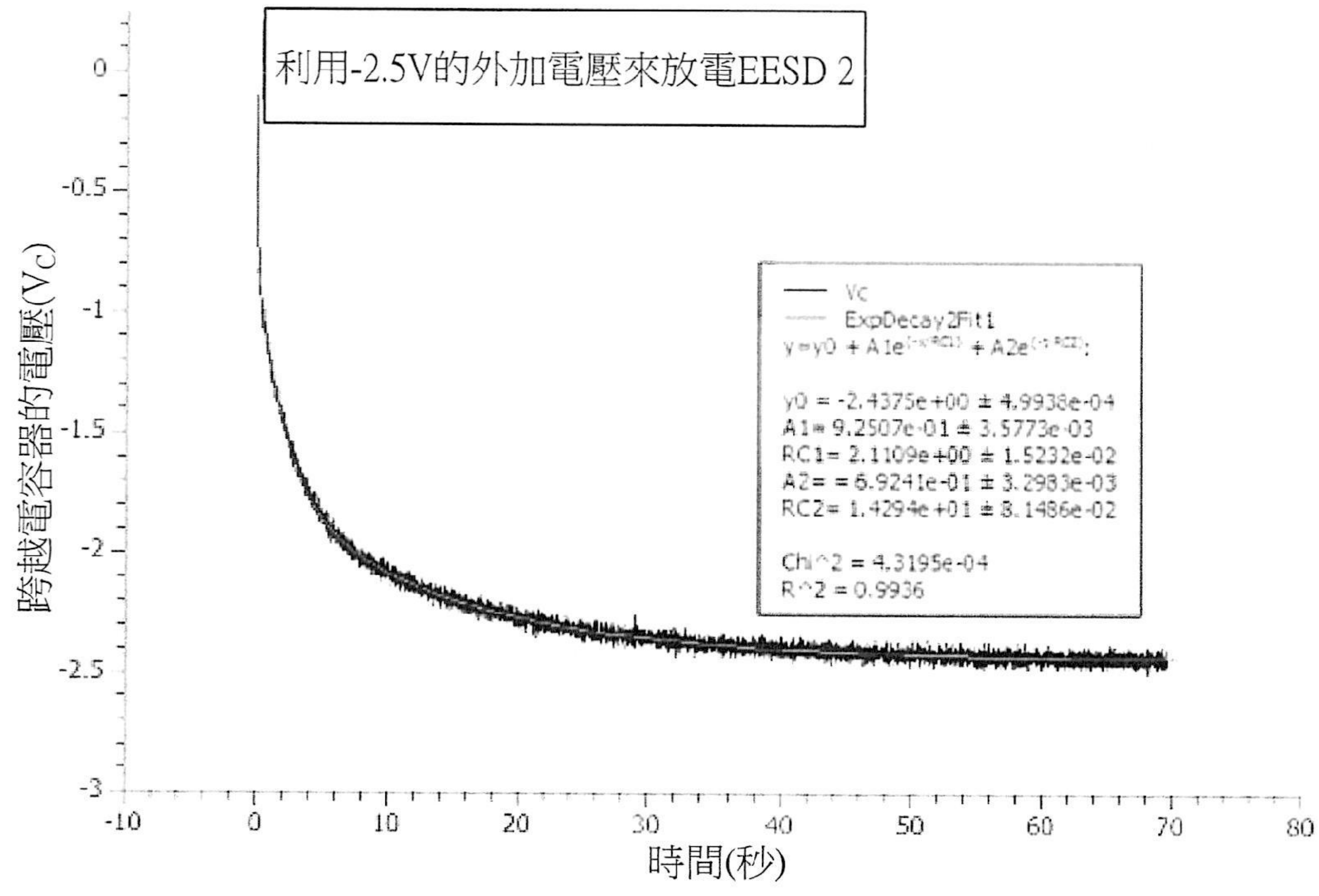


圖28

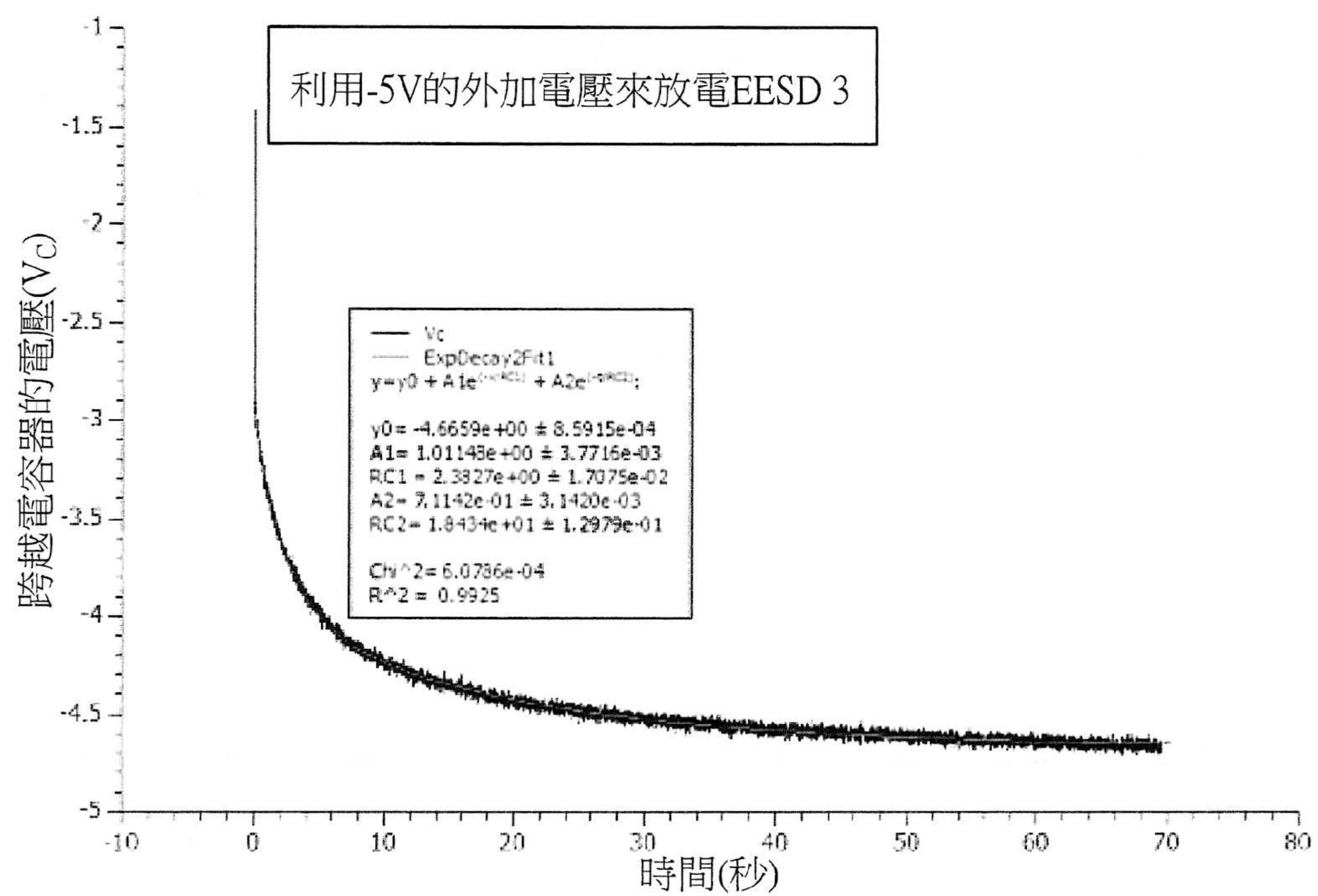


圖29

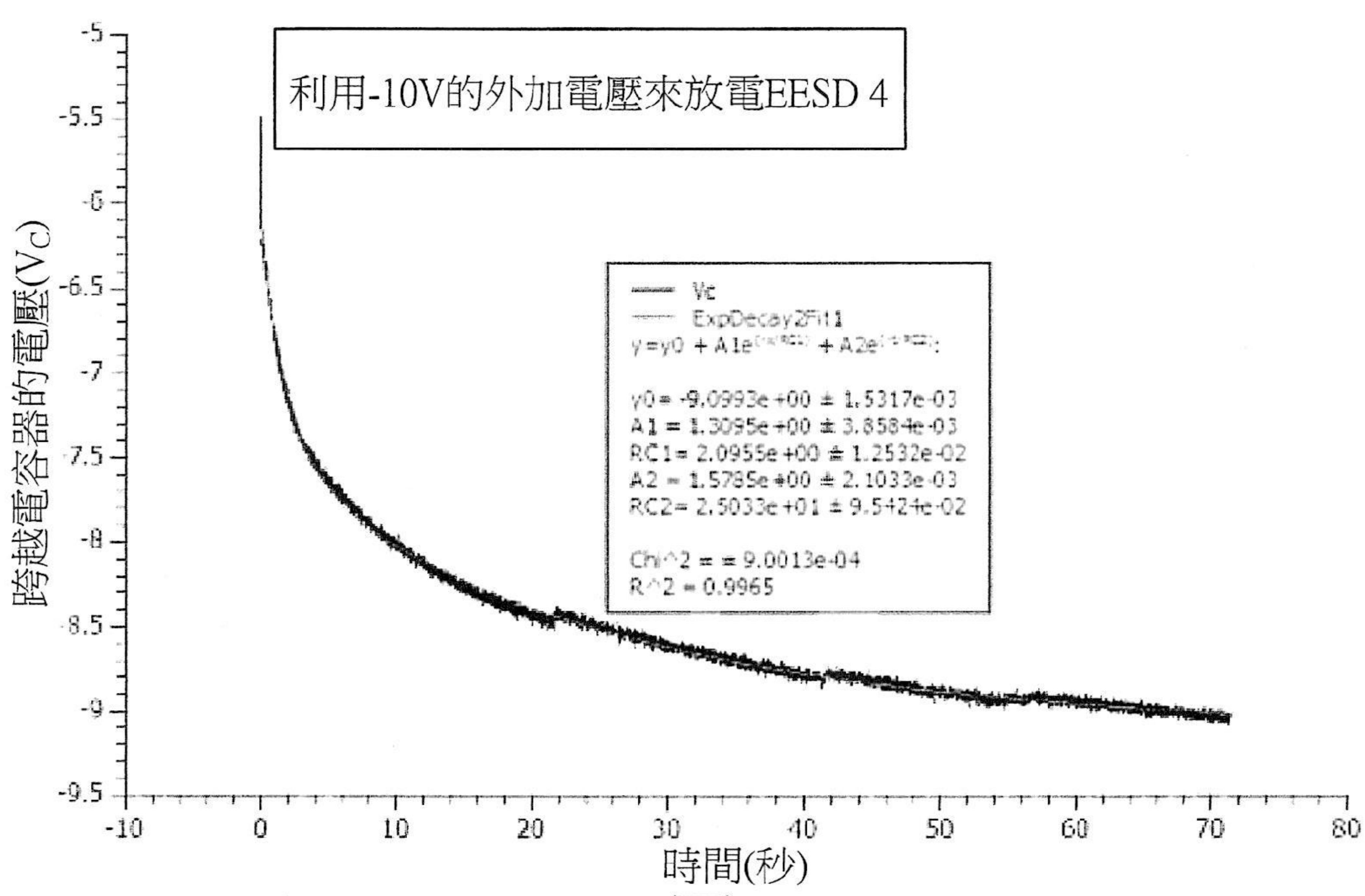


圖30

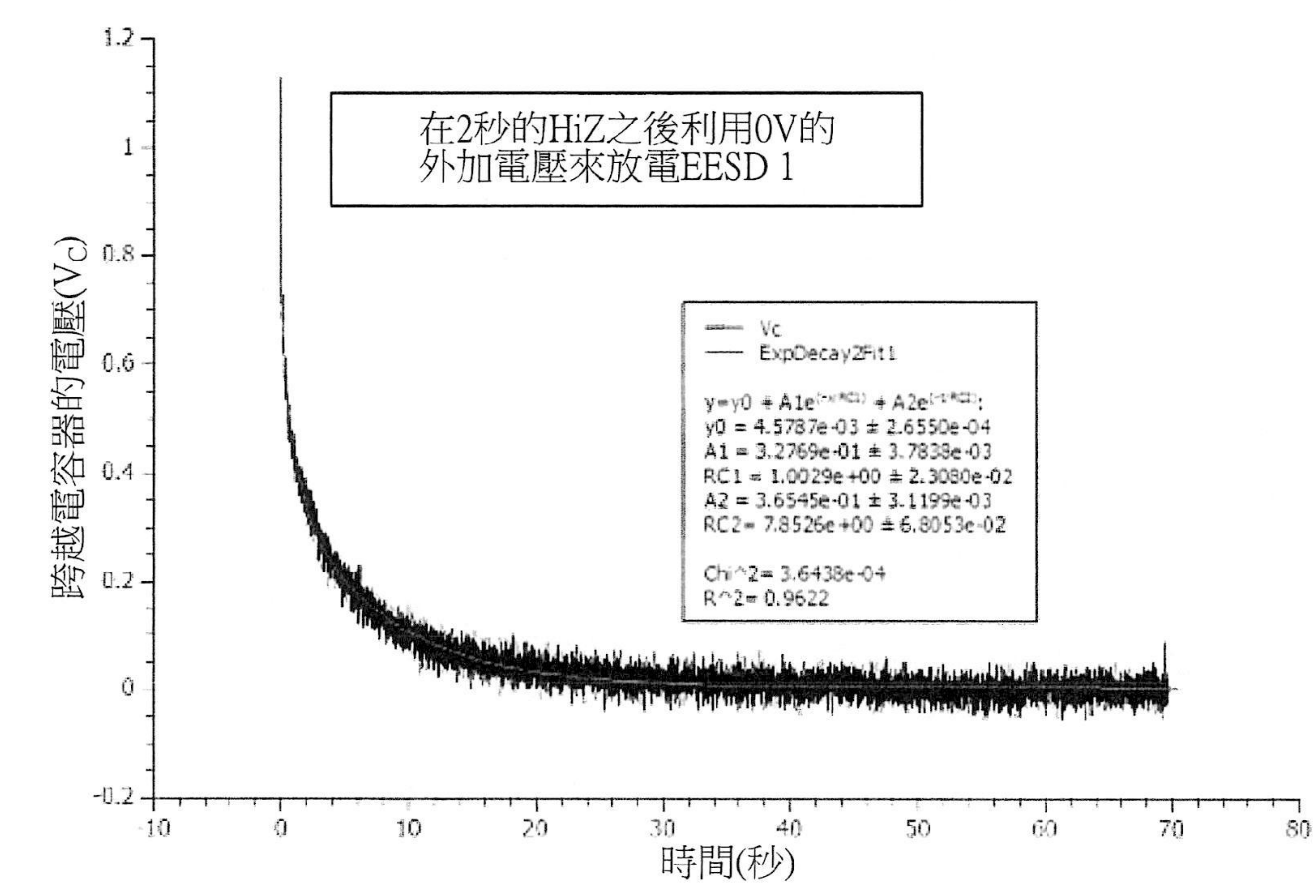


圖31

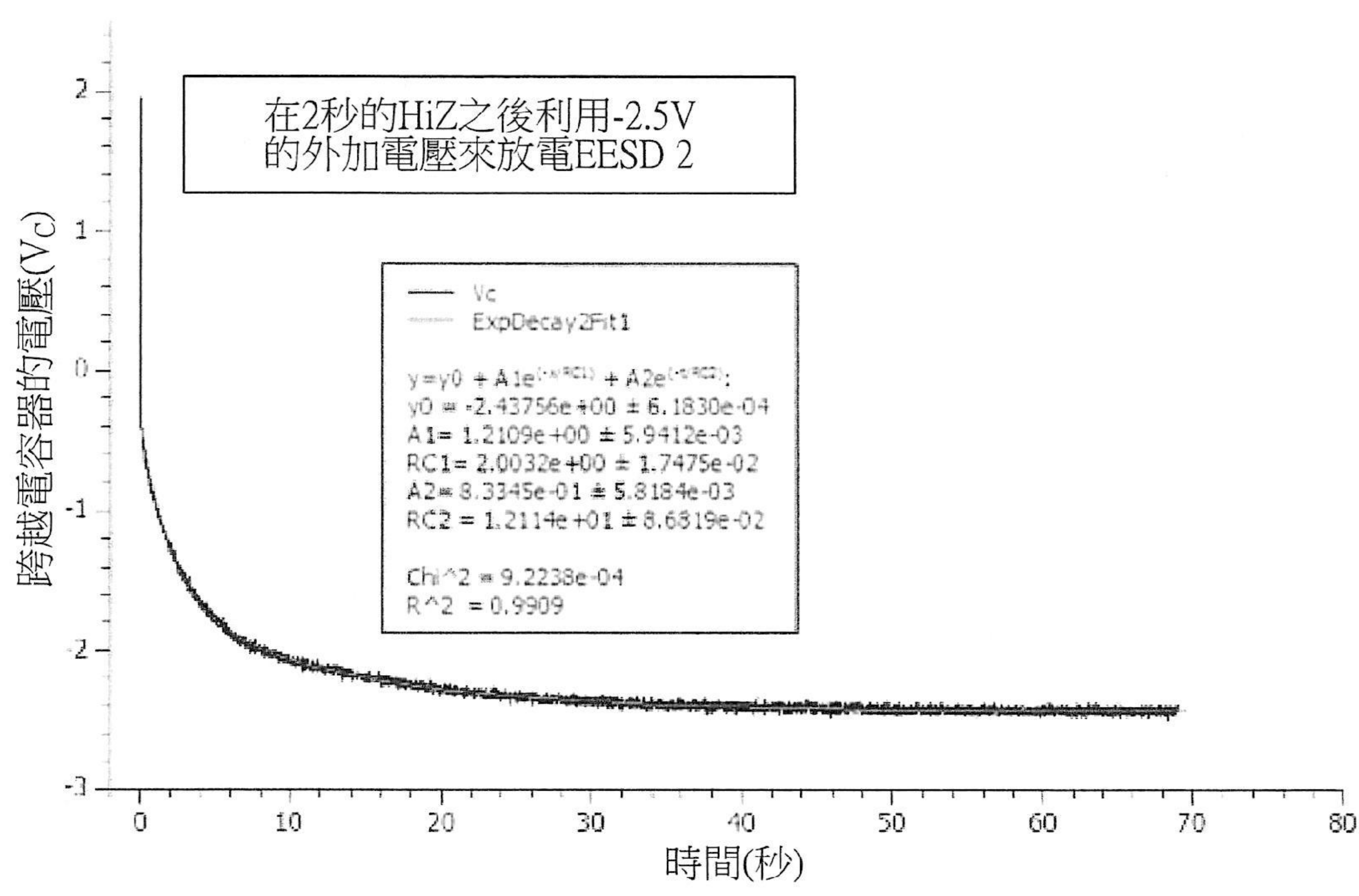


圖32

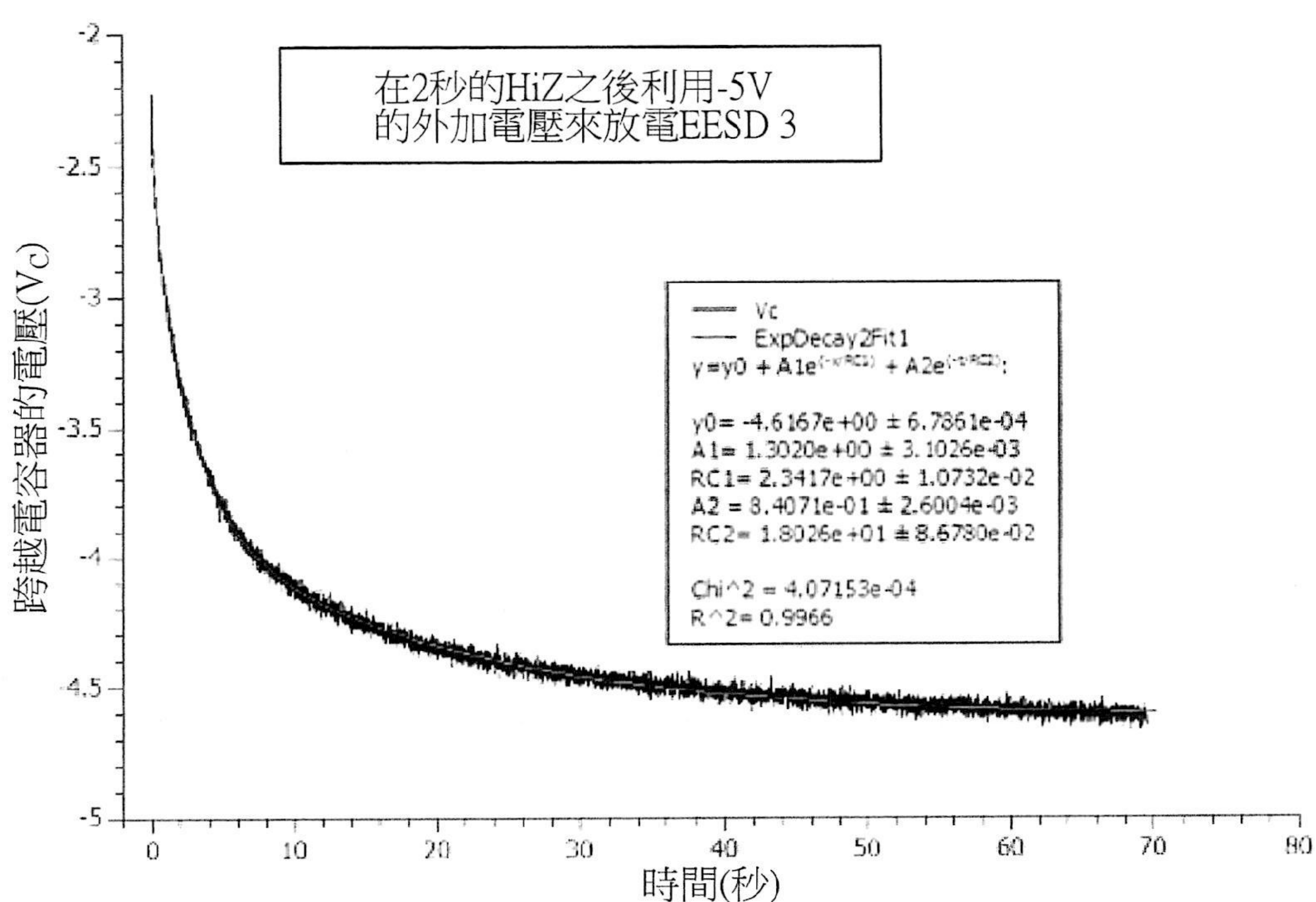


圖33

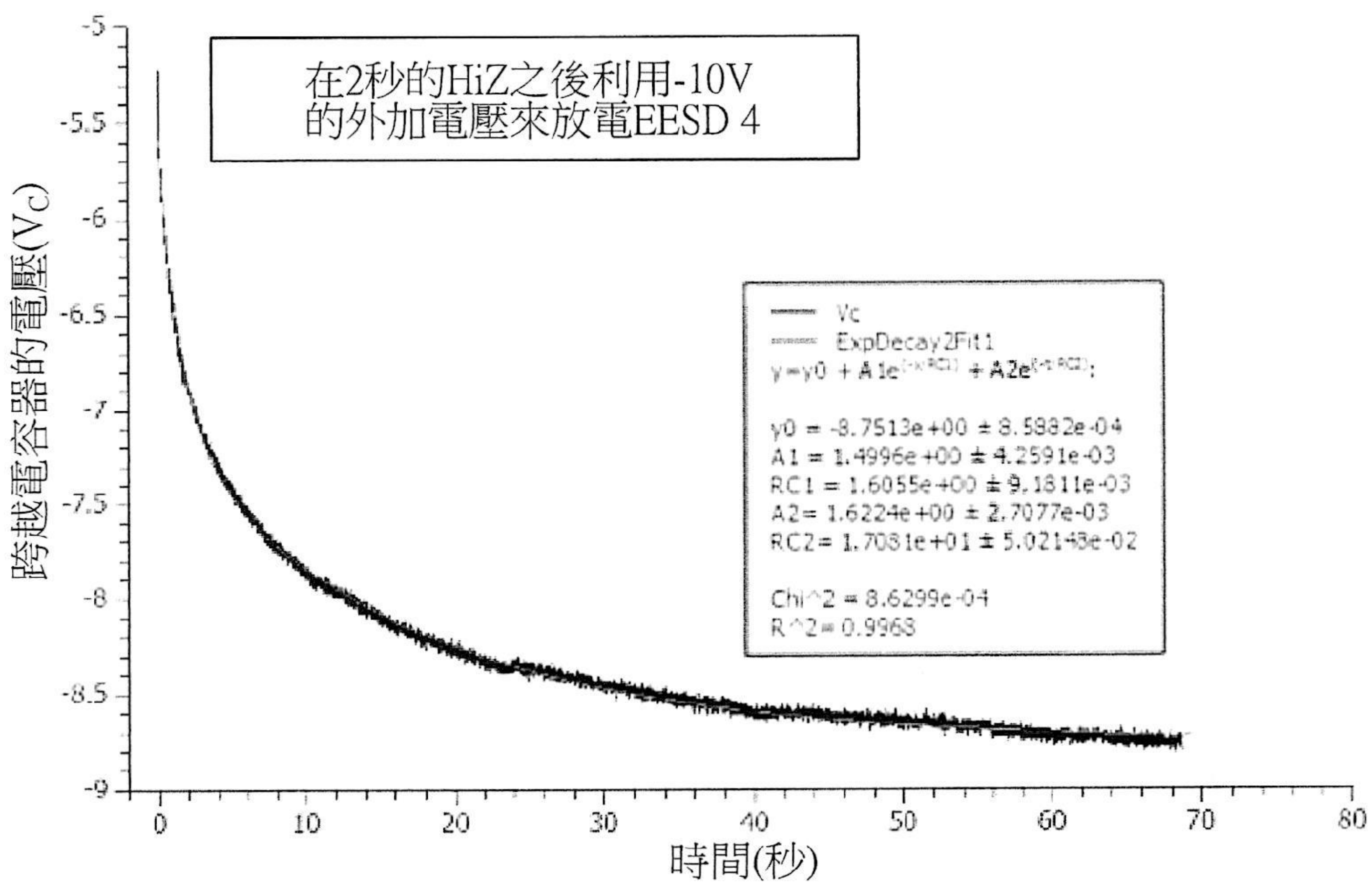


圖34

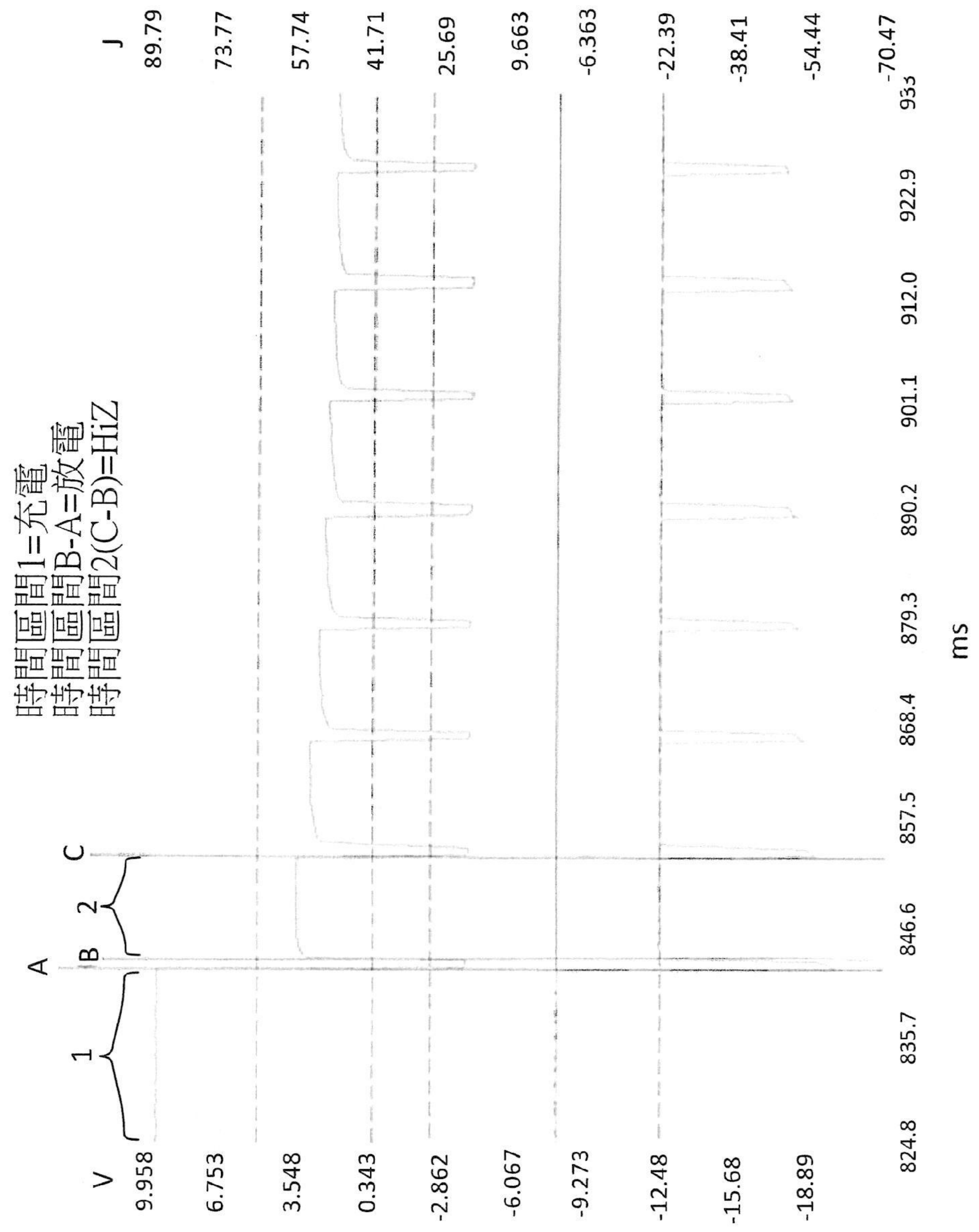


圖35