

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00806515.2

[43] 公开日 2002 年 5 月 1 日

[11] 公开号 CN 1347562A

[22] 申请日 2000.4.19 [21] 申请号 00806515.2

[30] 优先权

[32] 1999.4.21 [33] US [31] 09/295,537

[86] 国际申请 PCT/US00/10461 2000.4.19

[87] 国际公布 WO00/63929 英 2000.10.26

[85] 进入国家阶段日期 2001.10.22

[71] 申请人 特尔科迪亚技术股份有限公司

地址 美国新泽西州

[72] 发明人 G·G·阿马西

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

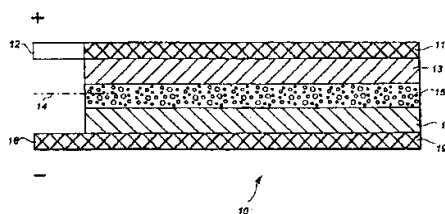
代理人 钱慰民

权利要求书 3 页 说明书 8 页 附图页数 4 页

[54] 发明名称 可再充电的混合式电池/超电容器系统

[57] 摘要

一种能够提供高能量与高功率密度的可再充电混合式电池/超电容器电贮存系统,其包括一个插入电极(17)与一个电容器电极(13),它们结合隔离器(15)与导电电流收集元件(11,19),形成一个单一电池单元结构(10)。吸附于隔离器(15)孔状结构的可离解盐的电解质溶液提供互补离子物质,这些离子物质在施加充电电流时分别可逆地插入一个电极(17),并电容性地吸附在另一电极(13)表面。在需要一种应用装置时,在长时间内以高功率恢复高密度贮存的电能,并且可以经由多次充电回合迅速再贮存至稳定电容。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种可再充电电能贮存系统，其接触性地包括一个正电极组件、一个负电极组件及一个插入其间且含有一种流体电解质的隔离组件，所述电解质包含一对可离解盐的离子物质，

其特征在于，

a) 所述电极组件之一包括一种可以插入第一种离子物质，以适应第一极性电改变应用的材料，及

b) 所述电极组件的另一个包括一种可以吸附第二种离子物质，以适应相对极性同时发生的电改变应用的材料。

2. 如权利要求 1 所述的贮存系统，其特征在于，所述第一离子物质选自包括碱类、碱土类、镧类、Al 与 Zn 的群组。

3. 如权利要求 1 所述的贮存系统，其特征在于，所述第二离子物质选自包括 PF_6 ， ClO_4 ， BF_4 ， CF_3SO_3 及 SbF_6 的群组。

4. 如权利要求 1 所述的贮存系统，其特征在于，所述一个电极组件的材料选自包括过渡金属氧化物、硫化物、磷酸盐类与氟化物，以及碱金属与碱土金属-合金金属与化合物的群组。

5. 如权利要求 1 所述的贮存系统，其特征在于，所述一个电极组件的材料选自包括开放结构含碳石墨、硬化碳与焦炭的群组。

6. 如权利要求 1 所述的贮存系统，其特征在于，所述另一个电极组件的材料选自包括假电容器与双层电容器电极材料的群组。

7. 如权利要求 4 所述的贮存系统，其特征在于，所述一个电极组件的材料选自包括过渡金属氧化物尖晶石化合物的群组。

8. 如权利要求 7 所述的贮存系统，其特征在于，所述一个电极组件的材料是 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。

9. 如权利要求 6 所述的贮存系统，其特征在于，所述另一个电极组件的材料选自包括大表面积活性碳粉末、发泡体、纤维与纺织材料的群组。

10. 如权利要求 1 所述的贮存系统，其特征在于，所述电解质包括至少一种所述可离解盐于有机溶剂中的 0.5 M 至 2.0 M 溶液，所述溶剂选自包括碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸丙烯酯、二乙氧基乙烷、碳酸二乙酯、二甲氧基乙烷、环丁砜与碳酸二丙酯及其混合物的群组。

11. 如权利要求 10 所述的贮存系统, 其特征在于, 所述至少一种可离解盐选自包括 LiPF_6 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 与 LiSbF_6 的群组。

12. 一种可再充电的混合式电池/超电容器系统, 该系统包括一个正电极组件、一个负电极组件与一个插入其间且包含一种流体电解质的隔离组件, 所述电解质包括一对可离解盐的离子物质,

其特征在于,

a) 所述电极组件之一包括一层材料, 该层材料可以插入第一种离子物质, 以适应第一极性电改变应用, 及

b) 所述电极组件的另一个包括一层材料, 该材料可以吸附第二种离子物质, 以适应相对极性同时发生的电改变应用,

c) 所述隔离组件包括一微孔状层, 其中分散有所述可离解盐的非水性溶液, 以及

d) 所述各组件在其各自界面上与一个或多个邻近组件粘合, 形成一个单一的层叠结构。

13. 如权利要求 12 所述的混合系统, 其特征在于, 将每个所述电极组件与各自的导电性电流收集器元件粘合。

14. 如权利要求 12 所述的混合系统, 其特征在于,

a) 每个所述电极组件层均包括一种聚合基质, 其中分散有各自的离子插入与离子吸附材料,

b) 所述隔离组件层包括一种聚合隔膜, 其中分散有很多孔与空隙, 以及

c) 所述诸组件通过热粘合作用在其聚合表面处粘合。

15. 如权利要求 12 所述的混合系统, 其特征在于, 所述一个电极组件的材料选自包括过渡金属氧化物、硫化物、磷酸盐类与氟化物, 以及碱金属与碱土金属-合金金属与化合物的群组。

16. 如权利要求 12 所述的混合系统, 其特征在于, 所述一个电极组件的材料选自包括开放结构的含碳石墨、硬化碳与焦炭的群组。

17. 如权利要求 12 所述的混合系统, 其特征在于, 所述另一个电极组件的材料选自包括假电容器与双层电容器电极材料以及大表面积活性碳粉末与纤维的群组。

18. 如权利要求 12 所述的混合系统, 其特征在于, 所述电解质包括至少一种所述可离解盐于有机溶剂中的 0.5 M 至 2.0 M 溶液, 所述溶剂选自包括碳酸乙烯

酯、碳酸二甲酯、碳酸丙烯酯、二乙氧基乙烷、碳酸二乙酯、二甲氧基乙烷、环丁砜、与碳酸二丙酯及其混合物的群组。

19. 如权利要求 18 所述的混合系统，其特征在于，所述至少一种可离解盐选自包括 LiPF_6 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 与 LiSbF_6 的群组。

20. 如权利要求 12 所述的混合系统，其特征在于，

a) 所述一个电极组件层包括 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ，

b) 所述另一个电极组件层包括一种大表面积活性碳，以及

c) 所述电解质包括 LiPF_6 于碳酸乙烯酯:碳酸二甲酯为 2:1 混合物中的 1 M 溶液。

说明书

可再充电的混合式电池/超电容器系统

发明背景

本发明涉及可充电无数次的电能贮存系统，为广泛的电应用装置提供了可靠的电源。本发明尤其涉及一种可再充电的贮存系统，它表示出通常与电池有关的高能量密度，以及超电容器所代表的高功率密度和长工作寿命。

在本发明中，此类系统是一种多层的储能装置结构，包含许多正极与负极元件，各正负极元件包括构成一个单体挠性结构的假电容器或者双层超电容器材料与可再充电的插入电池材料，单体挠性结构的大小与形状可以根据需要决定，以与应用装置最兼容，并提供有利的高能量密度与功率密度。

现代应用需要可移动电源，这些应用从个人电信装置遍及到电动汽车，数量呈指数增加。这些应用在例如电压或功率电平上的要求广泛，但是均偏好于能在长时间内一直迅速提供高能密度且能很快再充电至操作能量电平的轻贮存装置。迄今，两种现有类型贮存装置中的任何一种，即诸如锂离子插入系统等可再充电电池，或者感应式假电容超电容器或非感应式双层反应型超电容器，多少满足这些广泛的可移动能量的需求。

选择电池或超电容器系统通常由所述应用对高能量密度或迅速输送高功率的需求哪个更迫切来决定，其中电池具有高能量密度，而超电容器可以迅速输送高功率。在单一应用中符合高能量与高功率密度两种需求的尝试已在某些情况下发展成以下述方式将两种装置种类排列在一起，以便电池可以在高功率需求的时间段之间对超电容器充电。很明显地，此种实例的缺点是重量过重。此实例的其它限制反映在电池充电的时间需求，以及电池的多样性和电池寿命周期，其中插入电池充电操作的物理性严苛条件通常会缩短电池寿命周期。

本发明系统表示出，符合可移动电能应用需求的装置有明显的进步，它在一个轻量且扩大电容的单体集成装置中结合了电池与超电容器二者的必要特性。当系统具有例如由一个活性碳超电容器元件与一个可插入电池组合物组成的相对电极时，特别在所述合物是一种过渡金属氧化物尖晶石材料，其结构能够进行离子迅速扩散且插入后物理失真少的情况下，该系统可以同时具有电池的高储能能力以及超电容器的高速能量输送与出人意料的寿命周期。感应电池插入与电容表面充电的独

特结合具有另一优点，即可实现这样插入系统，它们因为能够例如调整具有相当大的阳离子(例如，碱土阳离子)大小的可容纳相对电极材料稀少才能达成。

本发明的混合系统可使用先前可再充电插入电池与超电容器装置的大部分组合物。此等早期装置典型地描述于例如美国专利 5, 418, 091 与 5, 115, 378。如同在此等早期系统中一般，插入电极可以包括金属硫化物、氧化物、磷酸盐类与氟化物、开放结构的含碳石墨、硬化碳与焦炭，以及合金元素，诸如铝、锡与硅。同样地，表面活性的电容器材料，通常是大表面积封闭结构活性碳粉末、发泡体、纤维与纺织品，它们可用于相对电极中。混合系统的其中活性电解质元件同样可由现有材料调配，并且在可插入碱金属与碱土金属阳离子的非水性溶液中使用特定的有用物质，该物质通常以明显的流体形式包含在含纤维或聚合物基质的材料中，由此为两种电解质离子物质的移动保持一个导通的环境。二次电池所代表的层叠聚合层格式描述于美国专利 5, 460, 904，而且相关的出版物很适用于本发明的结构。

发明内容

发明混合式电池/超电容器结构本质上包括负与正电极组件，其具有一个包含流体电解质的插入绝缘离子穿透隔离组件。此等功能组件呈层叠在一起的个别层或隔膜形式为佳，以形成一种挠性单一结构。该负“电池”电极组件层包括一种可插入材料的组合物，以一种分散于例如聚(偏二氟乙烯-共聚-六氟丙烯)共聚物的聚合基质中的尖晶石化合物为佳。为了提供电极间的低电阻电流传导，该电池层可热层叠于一个导电电流收集组件，诸如一个网状金属箔。该正“超电容器”对电极组件层同样系由一种在共聚物基质中的活性碳组合物与一种电流收集箔制得。

在电极组件之间插入隔离组件，其可包括先前所使用高度孔隙率、微孔状或是吸收性聚合物薄膜层或隔膜任何一者，此等层或隔膜中分散有一种包括一种可插入阳离子的电解质盐溶液，例如 LiPF_6 在 2 份数碳酸仲乙酯与 1 份数碳酸二甲酯混合物中的 1 M 溶液。此种电解质确保该系统结构内的基本离子传导性与移动性。本发明中，该移动性系符合于该装置充电与放电期间使该电解质盐的两种离子物质迅速流入与流出个别电极的令人注意目的。高度流动性可使该较大、先前已钝化且未使用的阴离子物质产生较不受限制的移动，以吸附在正电极，其于此处参与系统组件的电容充电作用。

因此，藉由自电解质至该正电极表面的阴离子移动以例如该非感应双层型的进行电容充电作用，提高充电期间使负电极内进行插入(其通常为先前电池结构中

能量贮存的唯一模式)的常见阳离子移动。此种感应插入电池充电与非感应电容器充电的结合效果迅速产生高能量密度,其可以相同迅速方式恢复,视应用需求产生高功率密度。藉由判断性选择电极材料-即此等存在所需充电电位差的个别插入与电容器电极组件化合物,该混合式贮存装置中可以达成不同电压水准。

附图概述

参考附图描述本发明,其中:

图 1 是一示意图,示出了本发明一种层叠混合式电池/超电容器电池结构的横断面;

图 2 是一曲线图,示出了现有技术中典型的锂离子插入电池各电极的充电/放电电压特性;

图 3 是一曲线图,示出了现有技术中典型的双层超电容器各电极的充电/放电电压特性;

图 4 是一曲线图,示出了本发明混合式电池/超电容器系统中各电极的充电/放电电压特性;

图 5 是一曲线图,示出了本发明一实施例中个体电极与复合混合系统的电压电平;

图 6 是一曲线图,示出了本发明一实施例的混合式电池/超电容器系统经过延长的充电/放电循环后的充电量;以及

图 7 示出了可用于制造本发明混合系统中负电极的多种化合物的插入电压范围。

本发明的描述

图 1 总体上示出了本发明典型的层叠混合式电池/超电容器结构 10(不按比例),它包括一个包含电流收集箔 11 的正电极组件,所述箔最好是开放式铝制网状栅的形式并具有一个伸出的端翼 12。正电极组件在热和压力的作用下层叠于电极组件 13,而后者包括一活性碳层,诸如一种碳纤维纺织品或是一种于聚合粘合剂基质中的粉末碳的组合物。

负电极组件包括电流收集箔 19,该箔最好是开放式铜制网状栅的形式并具有一端翼 16。同样,箔层叠于一个插入电极组件 17,而后者例如包括一种聚合基质,基质中分散着一种细碎(例如亚微米范围)的插入化合物,诸如较佳的尖晶石

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。此较佳化合物的结构有利地具有足够大小的插入位置，系统阳离子(例如 Li^+)可以迅速容纳并分散在该晶体结构内，而且不会导入在长时间充电/放电之后可能致使贮能能力和使用期限损失的膨胀应力。虽然著名的尖晶石在此方面很明显，但是甚多其它插入材料(诸如在著名出版物与本说明书下文中所提及者)完全可以在本系统负电极的活性组合物中使用。

在复合电极组件的电极元件 13, 17 之间插入一个隔离组件，其包括一薄膜 15，薄膜 15 例如是超高分子量微纤丝聚烯烃、超多孔共聚隔膜，或是其它种类的可吸附电解质溶液的情性电绝缘且离子穿透的介质。系统的隔离组件最好至少有一部分为热塑性或热粘性组合物，以便通过加热与加压软化隔膜的表面并将其牢固地粘合于系统电极，从而实现层叠。在如下所述的试验模式中，混合式装置可以包括一个参考电极 14。

当层叠电池结构完成时，涂覆前述种类的电解质溶液一段时间，这段时间足以使电解质溶液吸收至隔膜 15 的孔状结构内，以在该系统内提供基本的离子移动。较佳的电解质包括可离解盐类的非水性溶液，此等盐类提供插入阳离子，诸如碱(例如 Li^+)、碱土类(例如 Mg^{++})、镧系元素、 Al^{+++} 或是 Zn^{++} 部分。这些电解质同样对系统起作用，诸如互补的阴离子物质，如 PF_6^- 、 BF_4^- 或 ClO_4^- 。

如下列实施例所示，可以更特定地制造并使用本发明的代表性具体实例。

实施例 1

以可以成功制造可再充电 Li 离子电池的方式，诸如前述专利说明书所述方式，制备隔膜 15。具体地说，用一种组合物铸造该隔膜，所述组合物包括一种 6 克约 380×10^3 MW (由 Atochem North America 所售，为 Kynar FLEX 2801)的 88:12 聚(偏二氟乙烯-共聚-六氟丙烯)(VdF:HFP)共聚物与 10 克可兼容有机增塑剂-苯二甲酸二丁酯(DBP)-于约 40 克丙酮中的溶液。将另外 4 克粉末状烟雾氧化硅分散于一个机械式掺合机内的溶液中，铸造该组合物，并干燥成一种约 0.075 毫米厚的挠性隔膜。该组合物可以包括替代性增塑剂，诸如苯二甲酸二甲酯、苯二甲酸二乙酯或苯二甲酸三丁氧基乙酯，以及其它无机填料添加剂，诸如烟雾状氧化铝或硅烷化烟雾状氧化硅。该组合物可用以加强隔膜的物理强度，而在某些组合物中，可以提高随后电解质溶液吸收的多少。

实施例 2

将 10 克大表面积(1500 平方米/克)活性碳粉末悬浮在 20 克 88:12 VdF:HFP 共聚物 (Atochem Kynar FLEX 2801) 与 30 克增塑剂(DBP)于约 160 克丙酮中的溶液, 由此制备一种正电极涂覆组合物。在一个机械性掺合机中搅拌该混合物约 10 分钟, 确使其均匀, 然后铸造并于室温下在空气中使之干燥 1 小时。将形成的坚韧挠性超电容器电极隔膜 13 切成约 50 毫米×80 毫米的所需试验大小。将约 50 微米厚的开放式铝制网状栅(例如由 Delker Corporation 所售的 Microgrid 精密膨胀箔)裁切成约 50 毫米×100 毫米的电流收集器元件 11 (图 1), 并使之与隔膜 13 面接触, 以提供约 20 毫米的伸出收集器的端翼 12。以每直线厘米滚筒接触压力约 45 N 的情况下, 将该装配物在加热至约 125°C 的滚筒之间通过, 在滚筒接触处, 隔膜 13 的聚合电极组合物充分软化, 穿透网栅收集器 11 的开放式网, 并形成牢固埋藏该收集器的结合, 形成一个单一的正电极组件。

实施例 3

同样用一种铸造组合物制备一种负极插入电极隔膜, 该铸造组合物包括一种 10.5 克粉碎 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 与 1.2 克 Super-P 导电性碳粉末在实施例 1 的 2.8 克 VdF:HFP 共聚物与 4.3 克 DBP 于约 20 克丙酮中的溶液内的悬浮液。将一个 50 毫米×80 毫米电极隔膜 17 同样层叠于具有一个伸出端翼 16 的 Microgrid 膨胀铜箔的电流收集 19。制备此电极组件与实施例 2 的对电极时, 小心地提供有效电容器与包括最终电极的插入材料个别数量的合理平衡。此种平衡系以个别电极的预定能量贮存电容为基准, 而且主要藉由调整该隔膜的铸造厚度进行。因此, 此等实例中, 相较于电容充电电极的 30 毫安/克, 该插入电极提供更高的比电容, 换言之约 150 毫安/克, 该负电极隔膜可铸造成一种厚度, 使该尖晶石占该正电极活性碳化合物质量约 20%。

实施例 4

为完成制造使本发明具体化的单一混合式电池/超电容器电池装置, 排列实施例 2 与 3 中制备的个别正电极与负电极, 其中插入实施例 1 的隔膜, 以先前方式, 使用一种加热滚筒装置-诸如一种市售卡片式层叠器-于温度约 135°C 下层叠该集合物。为了避免该装置中短路, 由栅 11, 19 的横向间隔部分形成收集器组件的端翼 12, 16。

该制造方法中的最终操作系添加电解质溶液活化该混合式电池装置, 以达到

离子导电系数，并提供一个离子物质的充分贮存器，以保持该充电/放电循环活性。在这方面，必须注意本系统不只使用阳离子物质例如 Li^+ 作为先前蓄电池的负电极处可逆插入期间的活性充电转换介质，其亦在于阴离子物质，例如 PF_6^- ，其于正电极处进行双层超电容器反应性的电荷贮存。因此，虽然先前电池系统的一或多个插入电极可代表一种阳离子源，但是本混合系统中以电解质作为两种离子物质的主要来源。因此提供充分电解质支持长时间完全且重复充电作用极为重要。此种电解质的适用标准系超过化学计量数量的 2 至 5 倍。

以电解质溶液简单饱和该隔板容易达成此等电池的充分活化作用，此等电池具有包括事先形成超多孔薄膜、微纤维状隔膜或纤维垫，诸如 0.5 毫米 Whatman 硼硅酸盐纤维过滤板的隔膜等结构。本范例种类的电池结构包括电极与塑性化聚合物组合物，自该结构的共聚物组合物中萃取出增塑剂之后，经由施加一种电解质溶液完成电解质的添加作用为佳，其中将图 1 的层叠电池结构 10 浸入一种增塑剂用的溶剂（其对于共聚物基质材料的影响相当小）中进行该萃取作用。至于上述 VdF:HFP 共聚物，此种溶剂可为二乙醚或二甲醚、甲醇、己烷等。藉由隔膜适度缓慢蒸发该萃取溶液，在整体隔膜 15 中形成的微孔状结构对层叠电池 10 提供了丰富的位置，以保留先前蓄聚合电池与超电容器中常用的任何非水性电解质溶液。

值得注意的是，可于该电解质溶液中使用有机溶剂，诸如碳酸丙烯酯、二乙氧基乙烷、碳酸二乙酯、二甲氧基乙烷、环丁砜与碳酸二丙酯及其混合物。此外，调配活化电解质溶液时，适用的锂盐包括 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 及 LiSbF_6 ，其可用于介于约 0.5 与 2 M 之间的溶液浓度。特别有用的系出人意料之 LiPF_6 的碳酸乙烯酯/碳酸二甲酯组合物以及与 U. S. 5, 192, 629 所描述的 LiBF_4 混合物。

实施例 5

使用此种电解质制备时，将层叠聚合电池结构 10 浸于一种二乙醚体中，于其中温和搅拌约 10 分钟，萃取该电极的 DBP 组份与隔膜组合物。自该萃取槽移开并于室温干燥之后，于无湿气气氛下，浸入 LiPF_6 于碳酸乙烯酯 (EC) : 碳酸二甲酯 (DMC) 为 2:1 混合物中的 1 M 电解质溶液约 10 分钟以活化该电池，期间该电解质溶液吸入该微孔状层叠结构中，大致取代原有的 DBP 增塑剂。然后，以吸收材料轻拭以去除表面电解质，除了该伸出的端翼 12, 16 的外，活化电池/超电容器电池 10 密封在一种聚烯烃包装（未显示出来）内，以保持无湿气环境。

实施例 6

于制造期间，就试验目的修正一种前述混合式电/超电容器电池装置的样本，其系将一个银线电极 14 插入隔膜 15 中，以提供常见参考资料，参考该资料测量该装置充电/放电循环期间的电压特性。为了作对照，于进行充电/放电循环试验时，同样修正个别先前技艺的 Li/C Li 离子插入电池与 C/C 双层超电容器电池。该 Ag 假电极以相对电压(相对于标准氢电极(SHE)约-0.05 伏)提供实际上接近零的资料，以该资料绘制电池操作图表，作为充电与放电循环作用期间，个别电极的电压改变的演变。

此方式中，操作结合层叠 PVdF:HFP 隔膜以及 LiPF₆:EC:DMC 电解质的先前电池期间，可以如图 2 所示追踪例如 Li⁺离子在各个正与负 Li_xMn₂O₄ 与石墨电极上的去插入与插入电压水准，其中此等电极的电压水准 24, 26 到达约+1.0 伏与-3.1 伏，产生约 4.01 伏的完全充电电池电压。相反地，如图 2 所示，该电池放电期间，Li⁺离子自负石墨电极去插入，并插入于正尖晶石电极，个别电极电压回到基本数据。

实施例 7

以相同方式，针对包括活性碳电极隔膜的先前技艺层叠聚合物基质双层超电容器绘制充电/放电循环期间的电压改变特性。该结构大体上与图 1 类似，其系使用 PVdF:HFP 共聚物与实施例 6 的电解质。如图 3 所示，每个循环期间，自基本资料 22 至+1.25 伏与-1.25 伏的个别充电电极电压 34, 36 对称且规律变化系电容充电的代表，而且反映此等电极的类似组合物。

实施例 8

以先前方式进行实施例 6 的混合式电池/超电容器具体实例试验电池，如图 4 所示，以 Ag 假标准基本资料 42 绘制电极电压特性。由此种评估发现，可看出个别正超电容器组合物电极与负电池插入组合物电极保有其明显的充电/放电电压特性 44, 46，其介于+1.25 伏与-1.25 伏之间的基本资料与完全充电水准。此等代表性充电循环轮廓确定混合式电池的功能，其中于充电时，该电解质的 Li⁺离子插入负电极的 Li₄Ti₅O₁₂ 尖晶石中，提供电池高能量密度电荷 46，而 PF₆⁻电解质离子吸附于正活性碳电极，产生高功率密度超电容器电荷 44。如图 5 所示，此等电极的混合功能提供沿着轨迹 54, 56 累积个别充电电压，其产生一个线性充电电压范围 58，

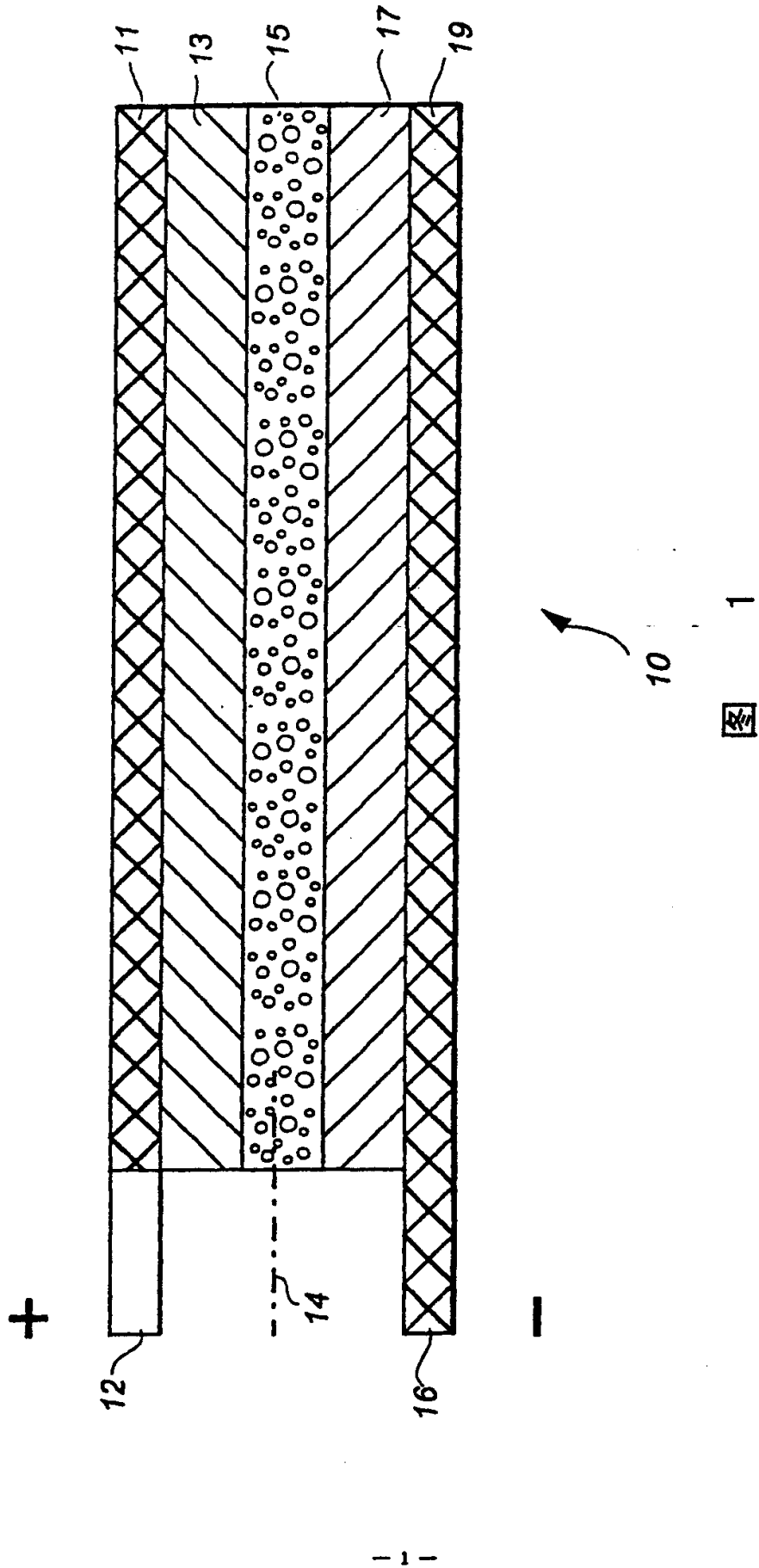
提供与数据 52 有关，介于约 1.5 伏与 2.75 伏的高能量与功率密度。

在图 6 所有的轨迹 62 上，以恒定 1.12 毫安长时间操作后，可以看出该混合式电池/超电容器的异常稳定电容。此有利特性反映出以 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 尖晶石负电极的显著性质加强本具体实例的超电容器装置的高度稳定性，其中该负电极性质可以进行插入作用，而且不会使该尖晶石结构产生降解物理膨胀应力。

可使用在本发明混合式电池中且具有不同成功程度的其它插入材料包括硫化物，诸如 TiS_2 、 FeS_2 与 ZrS_2 ；氧化物，诸如 MnO_2 、 LiMn_2O_4 、 MoO_3 、 WO_3 、 TiO_2 、 Co_3O_4 、 Fe_2O_3 与 Cr_3O_8 ；磷酸盐类，诸如 LiFePO_4 与 LiMnPO_4 ；氟化物，诸如 FeF_2 与 FeF_3 ；含碳材料，诸如石墨、焦炭与硬化碳；及合金金属与化合物，诸如 Al、Sn、 SnO_2 与 Si。为了以本混合系统获得重要操作电压范围，选择性插入化合物与具有插入电压范围的材料为佳，此等范围明显低于经选择性超电容器电极材料（例如活性碳）的电容充电范围。许多适用负电极物质与 SHE 资料相较的插入电压范围示于图 7。亦已令人满意地发现使用机械性 Swagelock 试验部分电池单元的较简单方法评估电极与电解质材料以及系统操作。试验资料可视为与前述实例所述发展较完全的层叠电池的资料相当。

预期熟悉此技艺者经由利用原有性质可以获得前述叙述所揭示的混合式电池/超电容器系统的其它变化，而且此等变化包括所附权利要求书所声明的本发明范围内。

说明书附图



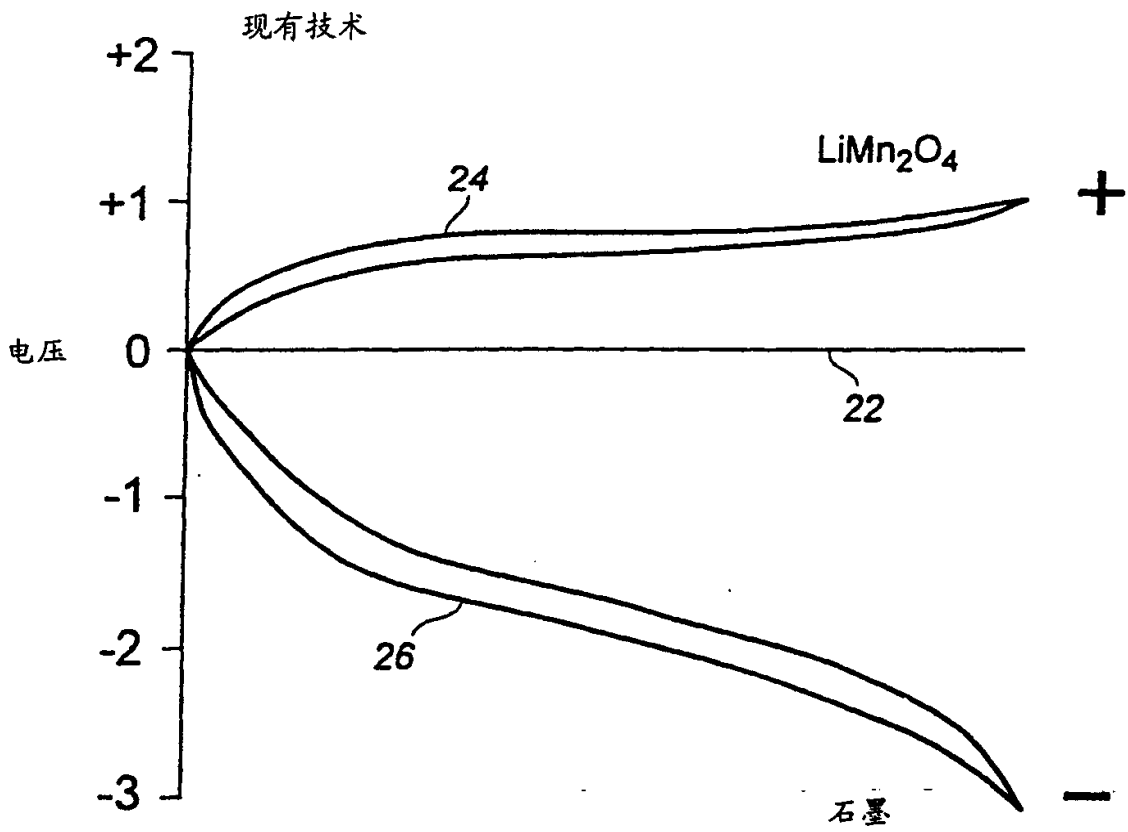


图 2

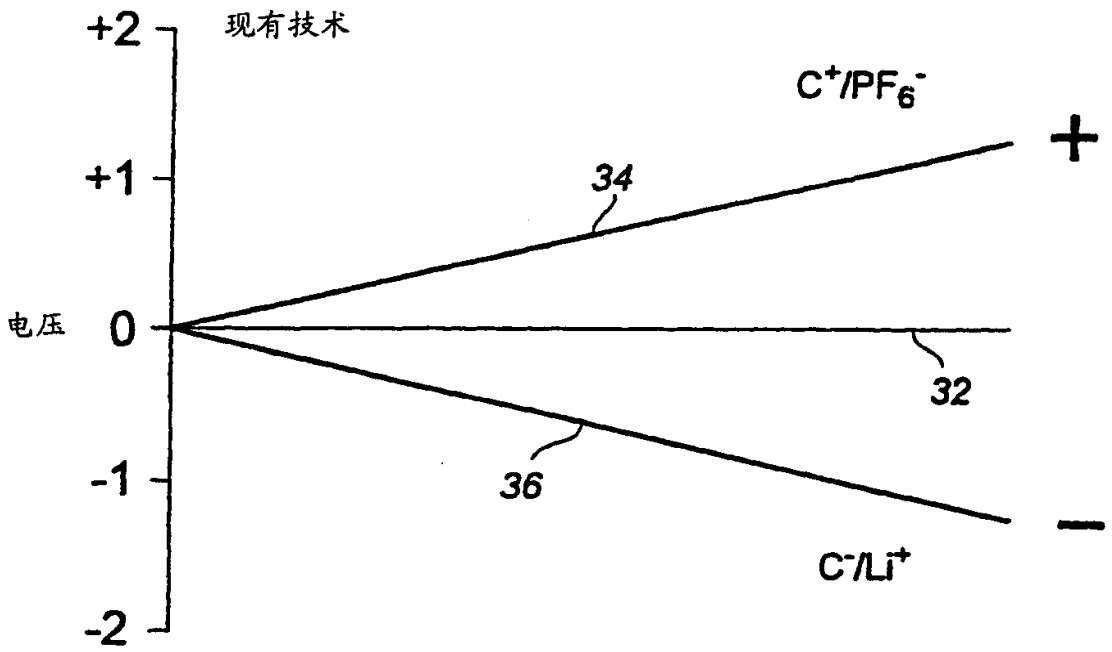


图 3

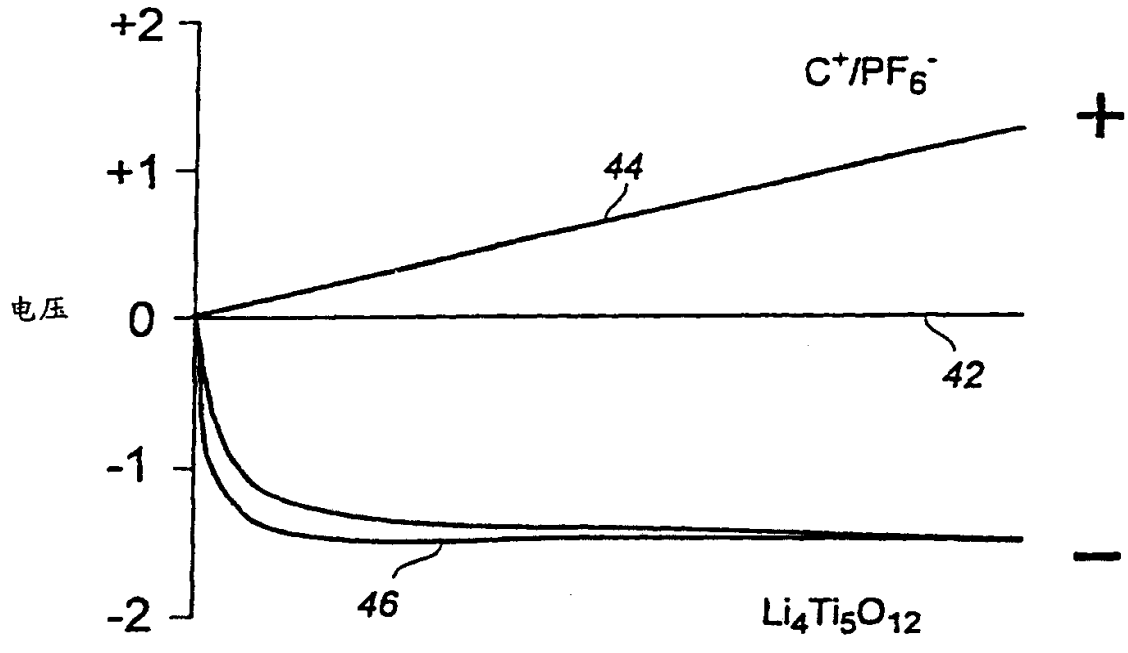


图 4

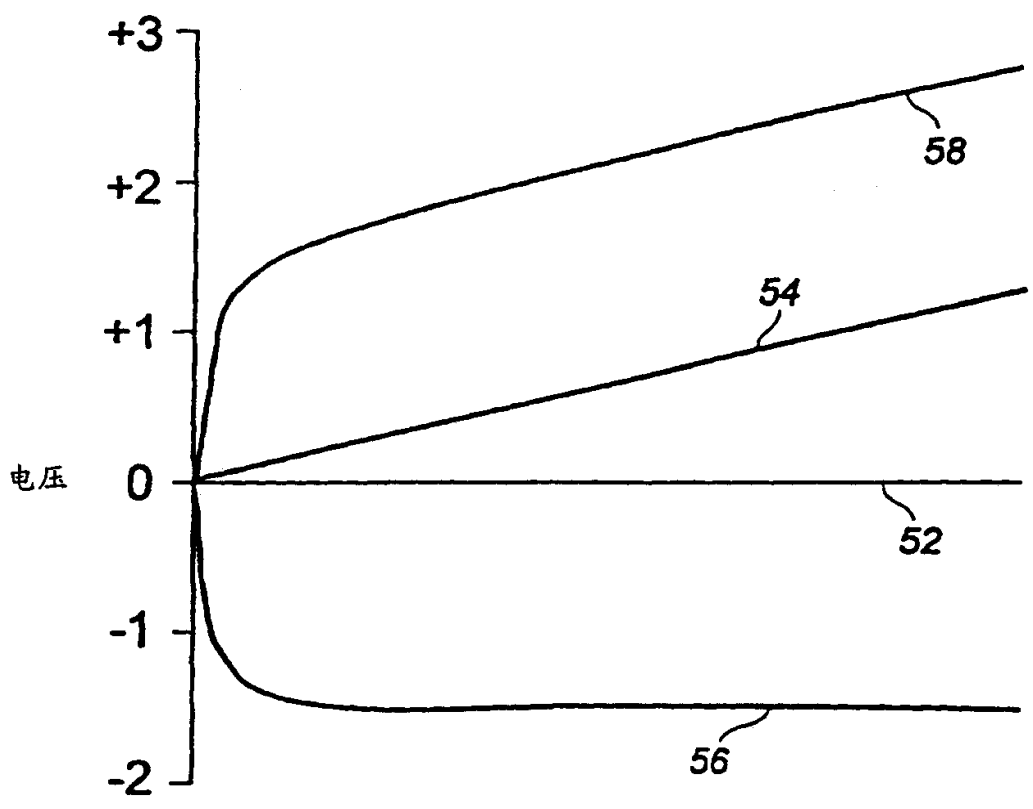


图 5

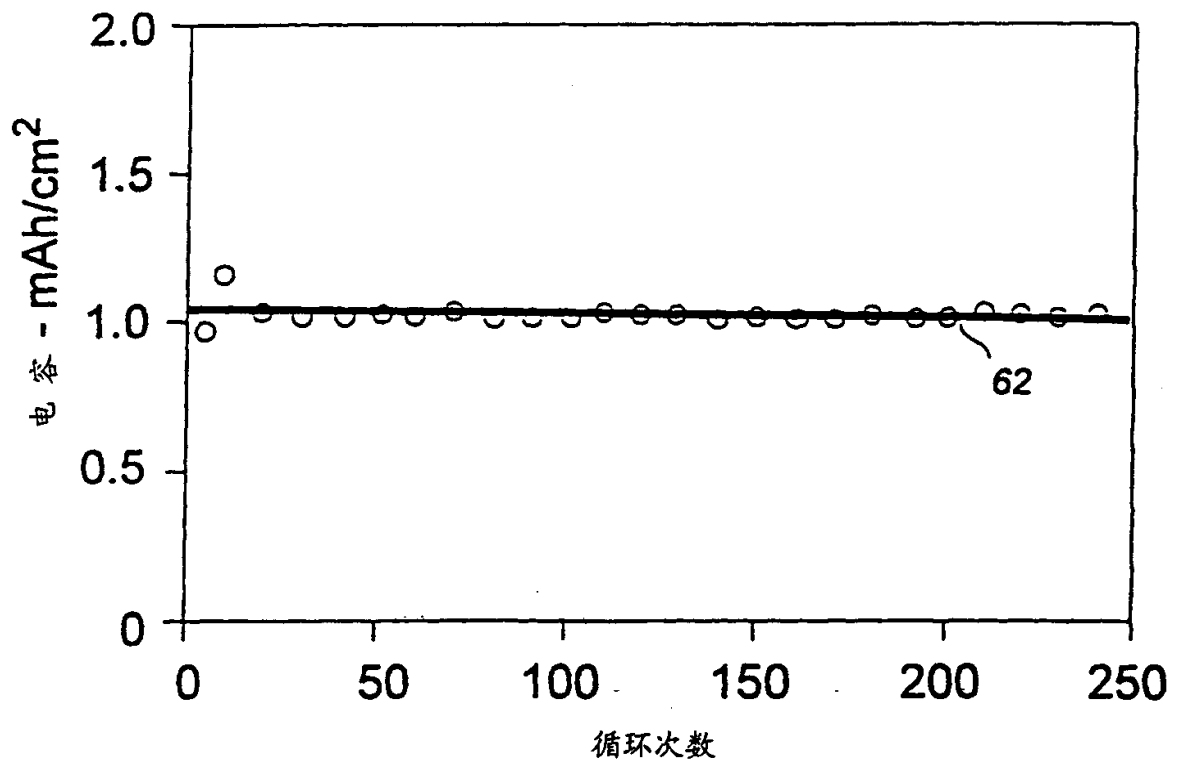


图 6

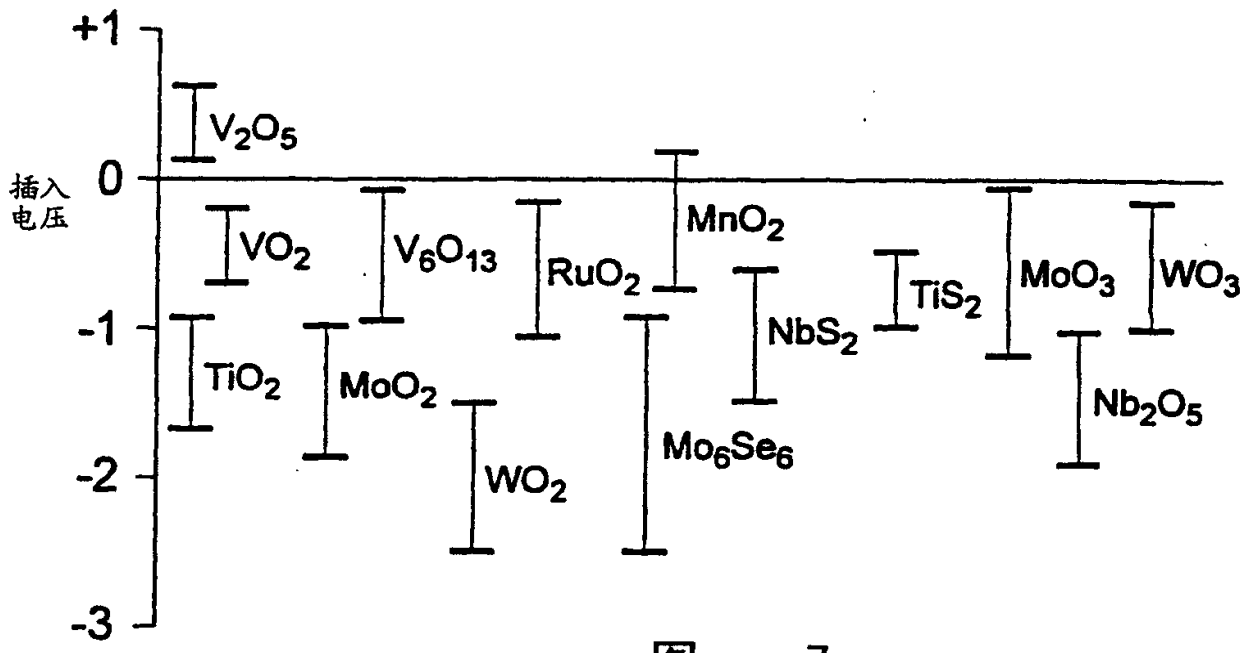


图 7