

公告本

申請日期	89 年 7 月 21 日
案 號	89114638
類 別	H01M 10/36, 10/40

A4
C4

451510

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	可再充電之固態鉻-氟-鋰電池
	英 文	A rechargeable solid state chromium-fluorine-lithium electric battery
二、發明人 創作	姓 名	(1) 鍾馨稼 Chung, Hing Ka
	國 籍	(1) 中國
	住、居所	(1) 中國深圳市南山區興南路二號A09 Block A09, Nam San District, No. 2 Xing Nam Lou, Shenzhen, China
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 緯億投資有限公司 New Billion Investments Limited
	國 籍	(1) 香港
	住、居所 (事務所)	(1) 香港中環皇后大道中十八號新世界大廈第二期九樓 9th Floor, Tower II, New World Tower, 18 Queen's Road Central, Hong Kong
	代 表 人 姓 名	(1) 鄭家純 Cheng, Kar Shun

裝

訂

線

451510

(由本局填寫)

承辦人代碼：

A6

大類：

B6

I P C分類：

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期：

案號：

，☐有 ☐無主張優先權

中國
香港

2000 年 1 月 27 日 00101356.4
2000 年 7 月 5 日 00104143.8

☒無主張優先權
☒無主張優先權

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明(1)

本發明主要涉及一種可重複放電和再充電的固體鉻－氟－鋰（“CrFLi”）電池，並涉及可用於驅動電動車如電動轎車的此種電池。

爲了降低環境污染，在世界範圍內，進行了許多研究以開發可替代石化燃料而用於驅動機車如轎車的電池。在目前，鉛酸電池、鎳鎘電池、鎳氫電池和鈉硫電池可用作驅動機車的蓄電池。通常認爲，鉛酸電池和鎳鎘電池可能具有最好的商業和技術前景，且它們可作爲電能儲存的蓄電池的合適候選者。儘管如此，由於這兩類電池的能量／重量比較低，再充電時間長且維護要求高，所以開發電動轎車直接受到影響。

隨著對動力電池的進一步研究和開發，認識到鋅－空氣電池、鋰離子電池和質子交換膜燃料電池也是用於驅動電動轎車的最好動力電池。然而，鋅－空氣電池的內電阻大，且還必須改進鋅離子的補給技術而使其更切實可行。對於鋰離子電池，由於在反復充電的過程中金屬鈷和鋰沉積，存在著火和爆炸的危險。至於質子交換膜電池，被一些人認爲是驅動電動轎車的理想電源。然而，這裏仍有許多需要克服的困難。各種實踐和技術困難也已嚴重阻礙了電動轎車工業的發展。

本發明的目的在於提供一種可再充電的固體鉻－氟－鋰電池。本發明的進一個目的在於提供用於驅動電動車例如電動轎車的此種電池。

本發明提供一種製備可再充電的固體電池的方法，其

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(2)

包括如下步驟：(a)製備至少一個陽極板；(b)製成至少一個陰極板；(c)在所述的陽極板和陰極板之間放置一種電解質；其特徵在於，所述電池在48℃以上的溫度下進行首次充電。

下面將通過舉例的方式，並參照所附圖形，描述本發明的實施方式，其中：

圖1表示出了本發明的兩個固體鉻-氟-鋰("CrFLi")電池，其中一個所述的電池爲了更好地說明而部分剖開；

圖2表示圖1中標有"A"的圓圈部分的放大圖；

圖3表示由圖1中所示電池多個連接組成的一個電池組；

圖4表示對圖1中所示的電池進行電連接的連接板。

圖5A表示圖1中所示的電池的排氣閥的展開圖；

圖5B是圖5A所示的排氣閥的局部透視圖；

圖6是圖1所示電池的陽極板的放大局部側視圖；和

圖7是圖1中所示電池的陰極板的放大局部側視圖。

主要元件對照表

1	安全帽
2	安全帽
3	陽極
4	陰極
5	陽極接線片

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(3)

- 6 陰極接線片
- 7 陽極板
- 8 陰極板
- 9 排氣閥
- 1 0 電池
- 1 1 凸棱
- 1 2 凹棱
- 1 3 外殼
- 1 0 A - 1 0 D 電池
- 1 5 連接組件
- 1 7 末端鍵
- 1 9 中孔
- 2 1 導線
- 2 3 螺母
- 2 5 上蓋
- 2 7 橡膠片
- 2 9 底板
- 3 1 凹槽
- 3 3 排氣孔
- 3 5 排氣孔
- 3 7 側壁
- 3 9 管形部分
- 4 1 鋁箔
- 4 3 層

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

4 5 隔離層

4 7 銅箔

4 9 塗層

圖 1 中表示了兩個可放電和可再充電的固體鋰-氟-鋰 ("CrFLi") 電池 10。每個電池 10 包括相互交錯排列的多個陰極板 8 和多個陽極板 7。雖然這裏將陽極板 7 和陰極板 8 表示為平面狀，但它們也可以是曲面形、輥軋形或其它合適的形狀。電池 10 有一堅硬的外殼，其可以由聚丙烯或鍍鎳金屬製成。另外，外殼 13 也可以是由聚氨酯、鋁箔和聚乙烯組成的軟殼製成。

在外殼 13 的頂端有一個陽極 3、一個陰極 4 和一個排氣閥 9。陽極 3 在外殼 13 中與陽極板 7 相連接，而陰極 4 在外殼中與陰極板 8 相連接。陽極板 7 和陰極板 8 之間是固體電解質，其詳情將在下面介紹。將安全帽 1 置於陽極 3 上、安全帽 2 置於陰極 4 上。安全帽 1、2 兩者均由聚苯并噻唑製得。當為能夠提供更多電能而將許多個電池 10 連接形成電池組時，安全帽 1、2 能夠避免在陰極 4 和陽極 3 之間發生意外的短路。

外殼 13 的一個主表面上有凸棱 12，其處於該主表面的底邊和側邊的內側。外殼 13 的另一個主表面上有側棱 11，其沿該主表面的底邊和兩個側邊分布。將棱 11 和 12 的大小和構型設計成使一個電池 10 的棱 12 能夠壓入配合至另一個電池 10 的側棱 11 中，從而將兩個電

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(5)

池 10 嚙合和固定在一起。

關於在本發明中使用的引線，在軟外殼的情況下，陽極接線片 5 最好用純鋁製成，而陰極接線片 6 最好用鍍鎳的紫銅製成。在硬外殼的情況下，最好用不銹鋁製備陽極 3，而最好用鍍鎳的紫銅製備陰極。

在軟外殼的情況下本發明電極接線片中所用的引線最好採用特定的熱粘結方法。這樣，可以實現永久性連接。硬外殼 13 應用氯代三氟乙烯加以密封和絕緣。

如圖 3 中所示，將四個電池 10A、10B、10C 和 10D 相互嚙合和固定形成一個電池組。電池 10A - 10D 可以通過多種方式實現電連接。一種方式是可以將電池 10A - 10D 串聯，例如將電池 10A 的陽極 3 與電池 10B 的陰極 4 連接，將電池 10B 的陽極 3 與電池 10C 的陰極 4 連接，依此類推。假設四個電池 10A、10B、10C 和 10D 的輸出電壓是相同的，則如圖 3 中所示的電池組（串聯連接）的輸出電壓將是四個電池 10A、10B、10C 和 10D 中每個的輸出電壓的 4 倍。另一種方式是，可將四個電池 10A、10B、10C 和 10D 並聯，將所有陽極 3 電連接在一起，並將所有陰極 4 電連接在一起。而且，假設四個電池 10A、10B、10C 和 10D 的輸出電壓均是相同的，則如圖 3 中所示的電池組（並聯連接）的輸出電壓將與電池 10A 的輸出電壓相同，但該電池組能夠以四倍的電容量供更長時間用電。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(6)

圖 4 顯示了可用於電連接電池 10 的電極（也就是陽極 3 和陰極 4）的一個連接組件 15。該連接組件 15 包括兩個導電的堅硬末端鍵，每個均帶有一個中孔 19。鍵 17 可用一束導線 21 進行連接。兩個末端鍵 17 和導線 21 均可由鋼製成。從圖 1 中可以看出，陽極 3 和陰極 4 均帶有外螺紋，螺母 23 可通過該螺紋進行嚙合。連接組件 15 的末端 17 由此可置於陽極 3 或陰極 4 之上，並分別用螺母 23 將其固定。

至於排氣閥 9，詳細的情況參見圖 5 A 和 5 B。如所示，排氣閥 9 包括三個組件，即上蓋 25、彈性三元乙丙橡膠片 27 和底板 29。底板 29 包括一帶有排氣孔 33 的中心凹槽 31，底板可連接至電池 10 的內部。調整橡膠片 27 的尺寸和形狀使其可置於底板 29 的凹槽 31 中。上蓋 25 在其凸起的管形部分 39 的側壁 37 上包括許多排氣孔 35（圖 5 A 列出了其中的兩個）。當裝配的時候，將橡膠片 27 置於凹槽 31 中而關閉了排氣孔 33，並將上蓋 25 固定到（例如通過激光焊接）底板 29 上。

在電池 10 的製備過程中，電解質的溶劑（例如碳酸亞乙酯、碳酸二乙酯）可能產生氣體，其必須從電池 10 中除去以避免爆炸。當電池 10 之中的內壓力超過預定範圍（例如大氣壓力）時，氣體將通過排氣孔 33 對橡膠片 27 的底部施加向上的壓力，以使橡膠片 27 隆起，從而使電池 10 的殼體 13 內部的氣體能夠通過橡膠片 27 圓邊和底板 29 之間的空隙進入上蓋 25 的凸起管形部分

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(7)

3 9 的腔中，並由此通過排氣孔 3 5 排出到外部環境中。雖然氣體通常僅在電池 1 0 的最初成形／製備過程中產生，但為了安全起見，將這個排氣閥 9 保留在電池 1 0 中，以確保如果電池 1 0 的內部壓力在放電或充電的過程中超過預定範圍時，電池 1 0 中的氣體可排出，並且當電池 1 0 的內部壓力低於預定範圍時，排氣孔 3 3（並因此排氣閥 9 也）將及時地關閉。

通常的鋰離子電池和鹼性電池（例如用在便攜式計算機中的電池）的排氣閥主要利用破裂膜的結構，其中當電池的內壓力超過預定範圍時，所述膜將破裂以使氣體從電池內部排出至外部環境中。然而，由於膜已破裂，電池不能再使用。對於特別設計大功率的高能電池，排氣閥主要為彈簧球閉合結構，其中閉合球由一條彈簧控制，其通常處於關閉該閥的位置。然而，當電池內部氣體壓力超過預定範圍時，所述閉合球將由於電池中的氣體克服彈簧的偏轉力而移動，並從關閉的位置移開以容許電池中的氣體排出至外部環境中。

在前面段落中討論的常規排氣閥的結構是相當複雜的且要求精密加工。另外，破裂膜結構不適合用於大電流的重複充放電電池中。至於彈簧球閉合結構，則可能在長期受壓的情況下，彈簧發生變形。另外，此種閥門的生產成本高。

另一方面，本發明所用的三元乙丙橡膠片 2 7 擁有下列優點：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(8)

- a . 它是耐酸、鹼和有機化學品；
- b . 所受壓力與變形程度之間成線性關係；
- c . 在長期和反復使用之後，彈性不發生變化；
- d . 較低的價格；
- e . 容易製造，且不需要精密加工；和
- f . 良好的閉合效果。

由此，具有由三元乙丙橡膠製成的閉合膜的排氣閥是最適合用在本發明的可重複放電和再充電的電池中。

圖 6 顯示了本發明的陽極板 7 的放大局部側視圖。該陽極板 7 包括 0 . 3 m m 厚的一個鋁箔 4 1。在鋁箔 4 1 的兩個主表面上塗覆有由下列組份製成的塗層 4 3：

- 8 3 - 9 0 . 5 % 錳酸鋰（為尖晶式，可從比利時的 U M E X 公司購得）；
- 1 - 2 w t . % 鉻
- 1 . 5 - 3 w t . % 氟化鋰
- 5 - 8 w t % 乙炔炭黑，和
- 2 - 4 w t . % 石墨。

然後將上述組份混合並溶解在水和／或乙醇中，並隨後塗覆至鋁箔 4 1 上。當將塗覆後的鋁箔 4 1 加熱至約 3 0 0 ° C 時，塗層 4 3 將固化。塗層 4 3 的厚度是約 0 . 2 5 m m。在塗層 4 3 之上是由三元丙烯酸製得的另一個隔離層 4 5。每個隔離層 4 5 均為 0 . 1 m i n 厚。當將鋁箔 4 1 再次加熱至使所述隔離層 4 5 乾燥／固化後，就製得單個陽極板 7。在實踐中發現，鋁箔 4 1 應比塗

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

層 4 3 更厚。在實踐中還發現，鉻的存在可使電池 1 0 以其設定容量的大於 1 C 的速率充電或放電。符號 "C" 的含義將在下面討論。至於氟化物，發現其可使電池 1 0 在超過 5 0 °C 的高溫下放電。

至於圖 7 中所示的陰極板 8，其包括厚度約為 0 . 3 5 m m 的銅箔 4 7。在銅箔 4 7 的兩個主表面上塗覆厚度約為 0 . 3 6 m m 的塗層 4 9。塗層 4 9 是由下列物質的混合物製得：

- 磨碎至粒徑為 3 0 - 4 0 μ m 的石油焦炭；
- 1 - 2 w t . % 石墨；
- 0 . 5 - 1 w t . % 的乙炔炭黑；且

將這些組份在作為溶劑的和 / 或乙醇中混合和溶解，且隨後將其塗覆至銅箔 4 7 上。然後，通過加熱乾燥銅箔 4 7，由此就製得單個陰極板 8。在實踐中已發現，每個塗層 4 9 必須比銅箔 4 7 更厚。當將陽極板 7 和陰極板 8 如上述相互交錯排列後，然後將一種溶解的電解質注入到陽極板 7 和陰極板 8 之間的空間中。該電解質由 1 / 3 重量的液態高氯酸鋰 (LiClO_4)，1 / 3 重量的液態碳酸亞乙酯 ($\text{HOCOOCH}=\text{CH}_2$)，和 1 / 3 重量的液態碳酸二乙酯 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOCOCH}_2\text{CH}_3$)。所述電解質 (連同碳酸亞乙酯和碳酸二乙酯) 是電池 1 0 的重量 (不包括外殼) 的約 5 - 1 0 %。電解質乾燥後將變成固體，如圖 1 和 2 中的標號 1 4 所示。

為了使本發明製得的電池的使用壽命和容量達到最大

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(10)

，在實踐中發現，當該電池 10 剛製成後，應在 48°C 以上的一個基本恒定 ($\pm 1\%$) 的溫度下，並以對單個電池 10 的設計容量的 0.1C 至 0.2C 速率進行首次充電。用在電池設計和製造領域的符號 “C” 的含義可從下表加以理解：

表 1

電池含量	充電／放電速率	充電／放電電流
100 Ah (安培 - 小時)	1 C	100 A
	2 C	200 A
	5 C	500 A
	0.1 C	10 A
	0.2 C	20 A
200 Ah	1 C	200 A
	2 C	400 A
	5 C	1000 A
	0.1 C	20 A
	0.2 C	40 A

如上述製得的電池可直接用在電動轎車中作為電源。在電池剛製成後，它可以電池 10 的設定容量的大於 3C 的速率快速充電。

將高氯酸鋰用在固體導電基料中作為電解質不僅明顯降低了生產成本，而且也增加了電池的使用壽命，並增加

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(11)

了它的高溫穩定性。在實踐中發現，因為這種電池是無毒的，因此即使將其拆開和丟棄於環境中也是無害的。它可重複充電和放電多過2000次，且容量仍保持至少75%。

本發明的電池的儲存溫度可為 -40°C 至 70°C ，且它的工作溫度可為 -20°C 至 60°C 。通常以單個電池10的設計容量的2C的速率放電，但如果必要，也可以單個電池10的設計容量的5C的脈沖放電。

在實踐中發現，本發明製得的固體電池是簡單和密實的、無毒、高電能、能以大電流進行放電和再充電，可在較短的時間內充電、使用壽命長，且可反復地充電和放電。

由於在與其它組份例如鉻和氟混合後， LiMn_2O_4 的晶體結構是及穩定的，即使在高溫下及在經反復充電和放電的情況下，所述晶體結構也不發生改變。由此即使將單電池10充電至5V，也是安全的，它的成本大約是 LiCoO_2 電池的一半。將磨碎的石油焦炭在製備陰極中作為原材料也大大降低了該電池的生產成本。

本發明的 CrFLi 固體電池不僅可用於電動車和其它類電池驅動的交通工具，而且通過串聯或並聯也可組裝成具有不同能量的電池組以滿足其它電源需要，如通訊裝置、電站和控制設備的備用電源，電子儀器的電源，且為遙遠的山區、邊遠地區和工作現場提供照明，以及用作將來的家用備用電源。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(12)

本發明的可重複充電和放電 C r F L i 電池可製成便攜式電話的電池，電子記事簿、計算機、錄像機、照相機等所用的小尺寸電池，以及家用高能備用電源的電池。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：

可再充電之固態鉻-氟-鋰電池)

本發明揭示一種製備可再充電的固體電池(10)的方法，其步驟包括製備多個陽極板(7)，製備多個陰極板(8)，在陽極板(7)和陰極板(8)之間放置一種電解質(14)，而此電池(10)在48℃以上的溫度下進行首次充電。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱：

A Rechargeable Solid State Chromium-Fluorine-Lithium Electric Battery

There is disclosed a solid state rechargeable electric battery (10) including a number of anode plates (7) interposed among a number of cathode plates (8) in which the anode plate (7) includes an aluminium foil (41) coated with a layer of mixture (43) of lithium manganate, chromium and fluoride. The cathode plate (8) includes a copper foil (47) coated with a layer of mixture (49) containing petroleum coke. Provided among the anode plates (7) and cathode plates (8) is a solid state electrolyte (14) made up of lithium perchlorate dissolved in ethylene carbonate and diethyl carbonate. The battery (10) is charged for the first time at a temperature above 48°C.

訂

線

六、申請專利範圍

1. 製備一種可再充電之固體電池的方法，其包括如下步驟：

- (a) 製備至少一個陽極板；
- (b) 製備至少一個陰極板；
- (c) 在該陽極板和陰極板之間放置一種電解質；

其特徵在於：該電池在 48°C 以上的溫度下進行首次充電。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其進一步的特徵在於：該電池在基本恒定的溫度下進行首次充電。

3. 如申請專利範圍第 2 項所述的方法，其進一步的特徵在於：該電池進行首次充電的溫度波動範圍不超過其平均溫度的 $\pm 0.1\%$ 。

4. 如申請專利範圍第 1 ~~至 3~~ 項 ~~及 3~~ 所述的方法，其進一步的特徵在於：對該電池以其設計容量的 0.1C 至 0.2C 的速率進行首次充電。

451510

89114638

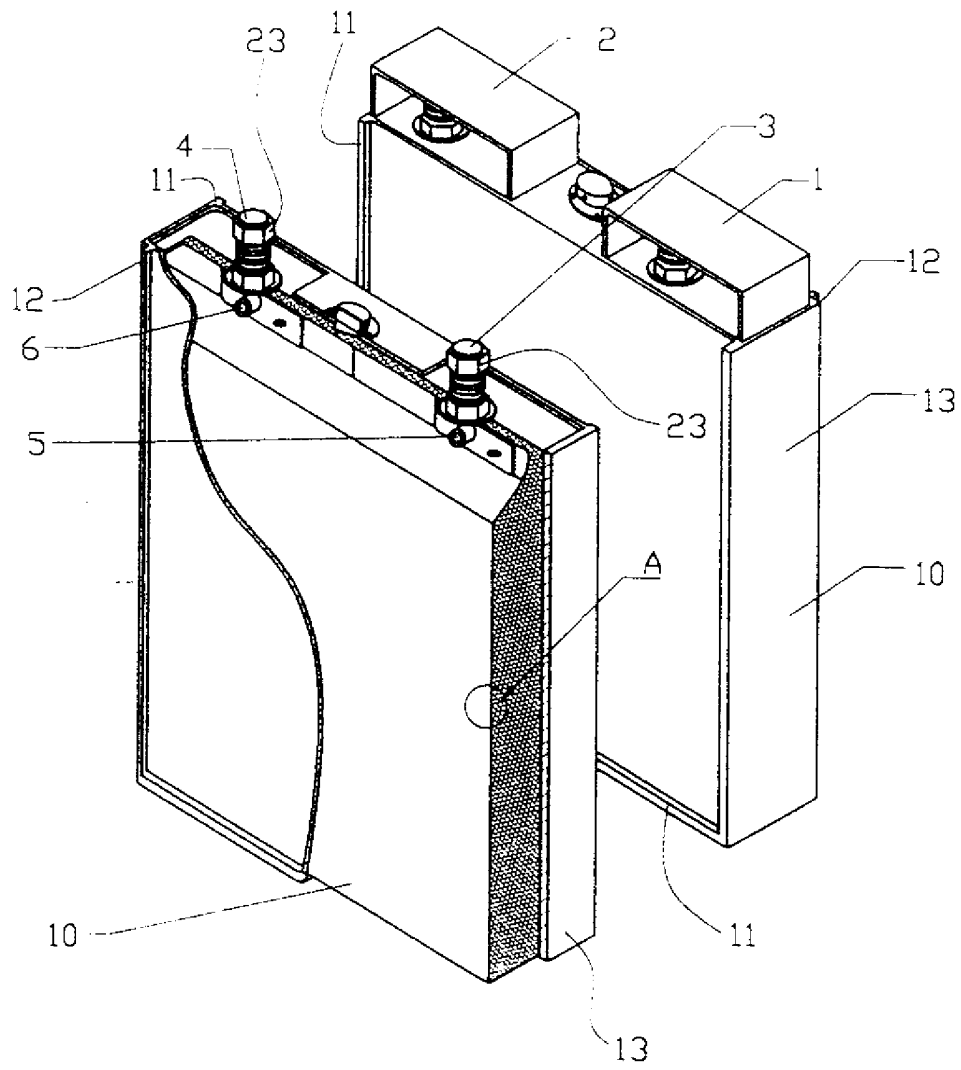


圖 1

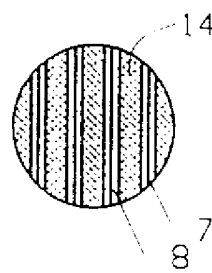


圖 2

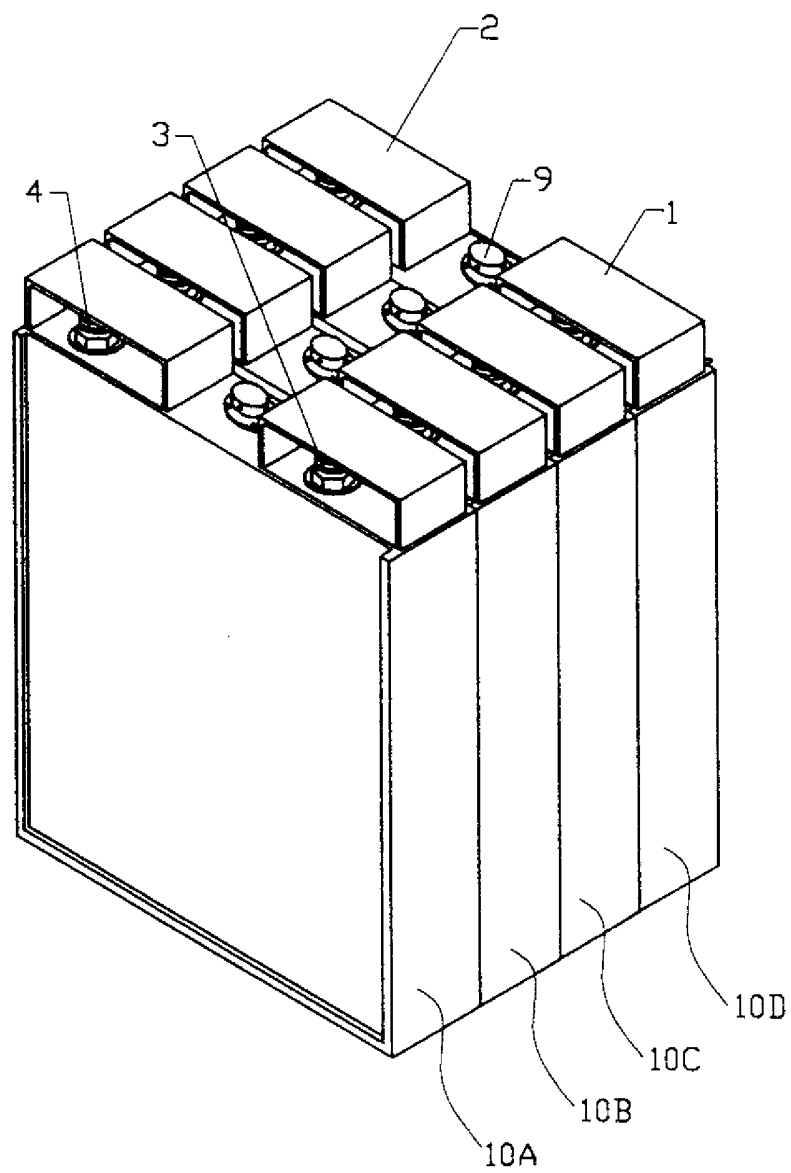


圖 3

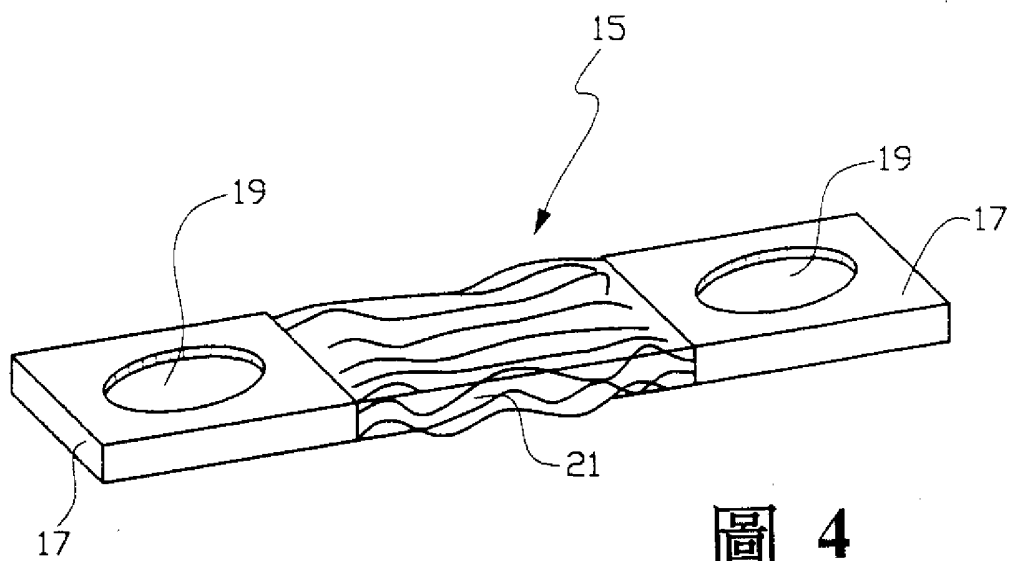


圖 4

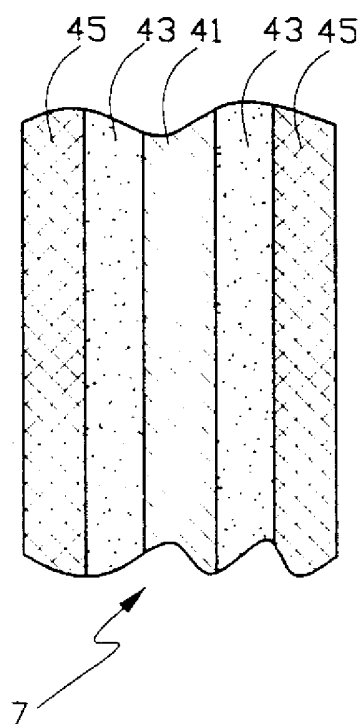


圖 6

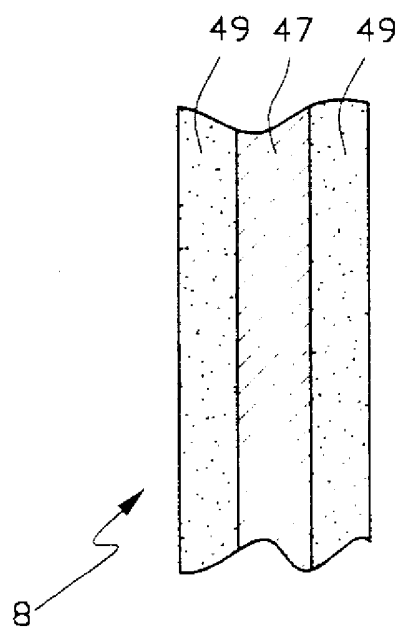


圖 7

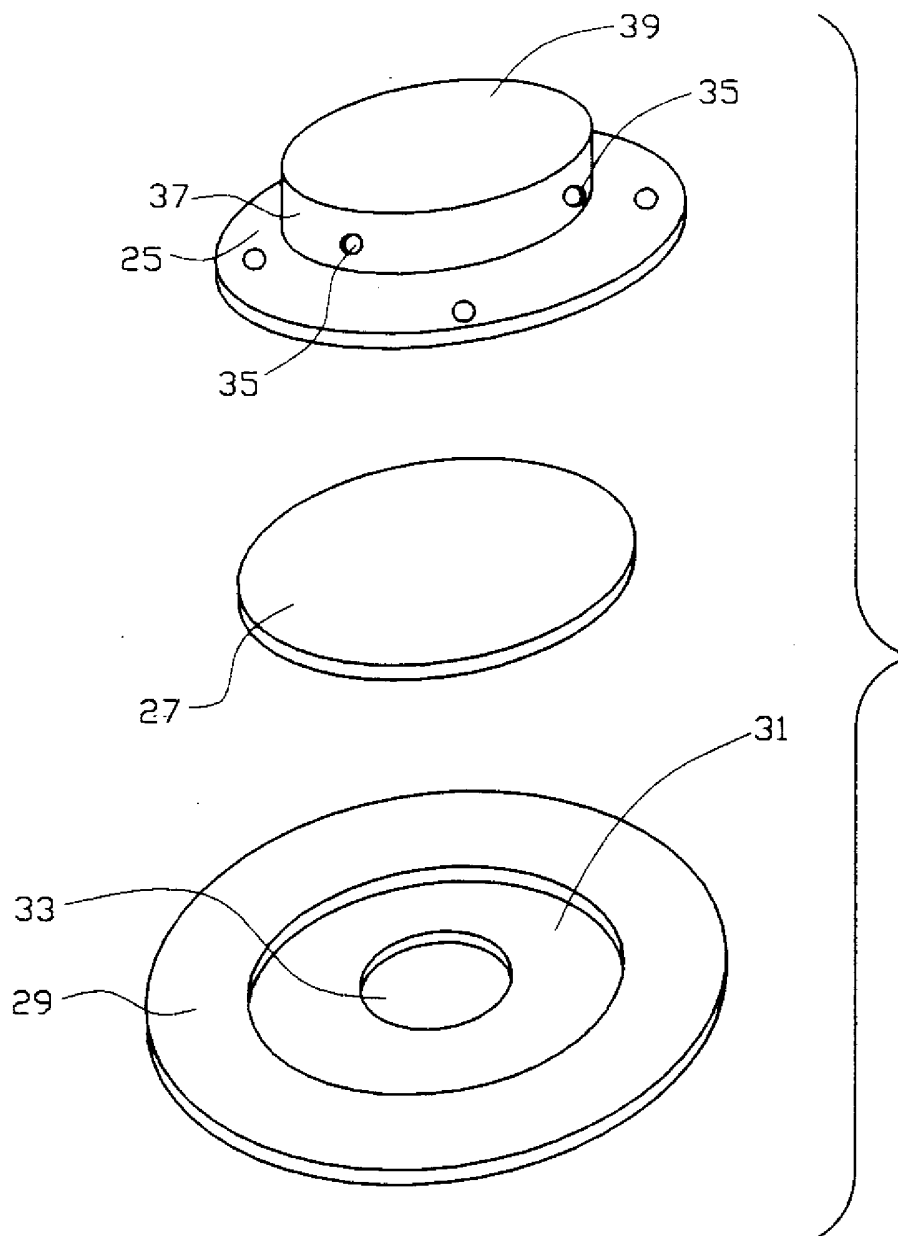


圖 5A

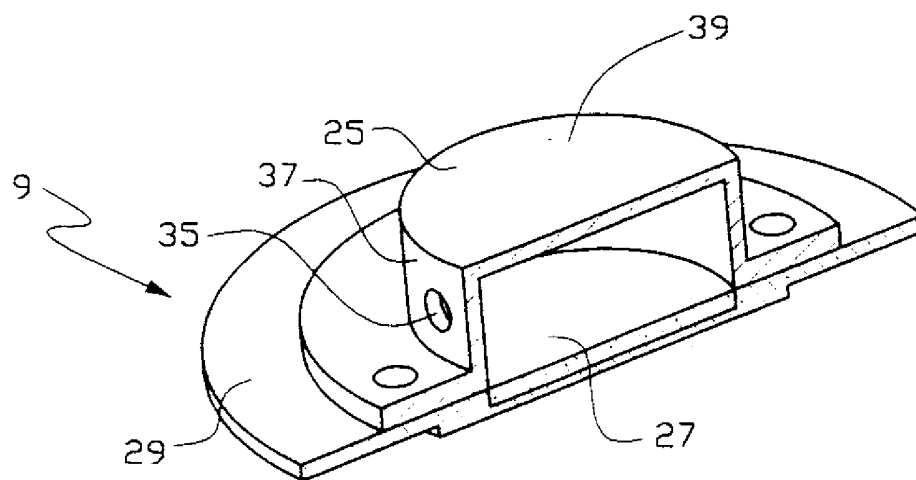


圖 5B