

公告本

申請日期	89 年 7 月 21 日
案 號	89114636
類 別	H01M 10/36; 10/40

A4
C4

475279

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	可再充電的固體鉻-氟-鋰電池
	英 文	A rechargeable solid state chromium-fluorine-lithium electric battery
二、發明 創作人	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) 綽億投資有限公司 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

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

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	2000 年 1 月 27 日	00101356.4	☒ 無主張優先權
香港	2000 年 7 月 5 日	00104142.9	☒ 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 (" C r F L i ") 電池，並涉及可用於驅動電動車如電動機車的此種電池。

為了降低環境污染，在世界範圍內，進行了許多研究以研發可替代石化燃料而用於驅動車輛如機車的電池。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。一般認為，鉛酸電池和鎳鎘電池可能具有最好的商業和技術前景，且它們可作為電能儲存的蓄電池的可行候選者。盡管如此，由於這兩類電池的能量／重量相當低，再充電時間長且維護要求高，所以研發電動機車直接受到影響。

隨著對動力電池的進一步研究和研發，認為鋅－空氣電池、鋰離子電池和質子交換膜燃料電池也是用於開發電動機車的最好動力電池。然而，鋅－空氣電池的內電阻大，且還必須改進鋅離子的補充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，被一些人認為是驅動電動機車的理想電源。然而，這裡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機車工業的發展。

本發明的目的是供一種可再充電的固體鉻－氟－鋰電池。本發明的進一個目的是提供用於驅動電動車例如電動機車的此種電池。

根據本發明的第一觀點，沒有一種可再充電的固體電

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (2)

池，其包含至少一個陽極構件和至少一個陰極構件，其特徵在於：於陰極和陰極之間具有基本上為固體的電解質。

根據本發明的第二觀點，沒有一種形成可再充電的固體電池的方法，其包括如下步驟：(a)設有至少一個陽極構件；(b)設有至少一個陰極構件；(c)在所述的陽極構件和陰極構件之間放置一種電解質；其特徵在於，當電池製成時，所述電解質基本上是固體。

下面將通過舉例的方式，並參照所附圖形，描述本發明的實施例，其中：

圖 1 表示出了本發明的兩個固體鉻-氟-鋰 (" C r F L i ") 電池，其中一個所述的電池為了說明而部分剖開；

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構件；

圖 5 A 表示圖 1 中所示的電池的排氣閥的分解立體圖；

圖 5 B 是圖 5 A 所示的排氣閥的剖面立體圖；

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

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

始

五、發明說明 (3)

- 1 安全 帽
- 2 安全 帽
- 3 陽 極
- 4 陰 極
- 5 陽 極 接 線 片
- 6 陰 極 接 線 片
- 7 陽 極 板
- 8 陰 極 板
- 9 排 氣 閥
- 1 0 電 池
- 1 1 側 稜
- 1 2 稜
- 1 3 外 殼
- 1 4 電 解 質
- 1 5 連 接 構 件
- 1 7 末 端 鍵
- 1 9 中 心 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

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (4)

- 3 7 側 壁
- 3 9 管 形 部 分
- 4 1 鋁 箔
- 4 3 層
- 4 5 隔 離 層
- 4 7 銅 箔
- 4 9 層

圖 1 中表示了兩個可放電和可再充電的固體鉻－氟－鋰 (“ C r F L i ” 電池 1 0 。每個電池 1 0 包括相互交錯排列的多個陰極板 8 和多個陽極板 7 。雖然這裡將陽極板 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 1 0 有一堅硬的外殼 1 3 ，其可以由聚丙烯或鍍鎳金屬製成。另外，外殼 1 3 也可以是由聚氨酯、鋁箔和聚乙烯組成的軟殼製成。

在外殼 1 3 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 1 3 中與陰極板 7 相連接，而陰極 4 在外殼 1 3 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 兩者均由聚苯並噻唑製成的。當為能夠提供更多電能而將許多個電池 1 0 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 1 3 的一個主表面上有凸棱 1 2 ，其處於該主表

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (5)

面的底邊和側邊的內側。外殼 1 3 的另一個主表面上有側棱 1 1，其沿該主表面的底邊和兩個側邊分布。將棱 1 1 和 1 2 的大小和結構設計成使一個電池 1 0 的棱 1 2 能夠壓入配合至另一個電池 1 0 的側棱 1 1 中，以便將兩個電池 1 0 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 4。

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 1 3 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 1 0 A、1 0 B、1 0 C 和 1 0 D 相互嚙合和固定形成一個電池組。電池 1 0 A - 1 0 D 可以通過多種方式實現電連接。一種方式是可以將電池 1 0 A - 1 0 D 串聯，例如將電池 1 0 A 的陽極 3 與電池 1 0 B 的陰極 4 連接，將電池 1 0 B 的陽極 3 與電池 1 0 C 的陰極 4 連接，依此類推。假設四個電池 1 0 A、1 0 B、1 0 C 和 1 0 D 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 1 0 A、1 0 B、1 0 C 和 1 0 D 中每個的輸出電壓的 4 倍。另一種方式是，可將四個電池 1 0 A、1 0 B、1 0 C 和 1 0 D 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 1 0 A、

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

始

五、發明說明 (6)

1 0 B、1 0 C 和 1 0 D 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 1 0 A 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。

圖 4 顯示了可用於電連接電池 1 0 的電極（也就是陽極 3 和陰極 4）的一個連接構件 1 5。該連接構件 1 5 包括兩個導電的堅硬末端鍵 1 7，每個均帶有一個中心孔 1 9。末端鍵 1 7 可用一束導線 2 1 進行連接。兩個末端鍵 1 7 和導線 2 1 兩者均可由鋼製成。從圖 1 中可以看出，每個陽極 3 和陰極 4 均帶有外螺紋，螺母 2 3 可通過該螺紋進行嚙合。連接構件 1 5 的末端 1 7 由此可置於陽極 3 或陰極 4 之上，並分別用螺母 2 3 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 包括三個零件，即上蓋 2 5、彈性三元乙丙橡膠片 2 7 和底板 2 9。底板 2 9 包括一帶有排氣孔 3 3 的中心凹槽 3 1，底板可連接至電池 1 0 的內部。調整橡膠片 2 7 的尺寸和形狀使其可置於底板 2 9 的凹槽 3 1 中。上蓋 2 5 在其凸起的管形部分 3 9 的側壁 3 7 上包括許多排氣孔 3 5（圖 5 A 列出了其中的兩個）。當裝配的時候，將橡膠片 2 7 置於凹槽 3 1 中而關閉了排氣孔 3 3，並將上蓋 2 5 緊密固定到（例如通過雷射焊接）底板 2 9 上。

在電池 1 0 的製造過程中，電解質的溶劑（例如碳酸並乙酯、碳酸二乙酯）可能產生氣體，其必須從電池 1 0

五、發明說明 (7)

中除去以避免爆炸。當電池 1 0 之中的內壓力超過預定程度（例如大氣壓力）時，氣體將通過排氣孔 3 3 對橡膠片 2 7 的底部施加向上的壓力，以使橡膠片 2 7 隆起，使得電池 1 0 的殼體 1 3 內部的氣體能夠通過橡膠片 2 7 圓邊和底板 2 9 之間的空隙進入上蓋 2 5 的凸起管形部分 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 的內部壓力在電池 1 0 放電或充電的過程中超過預定程度時，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程度時，排氣孔 3 3（並因此排氣閥 9 也）將適當地關閉。

習知鋰離子電池和碱性電池（例如用在手提電腦中的電池）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程度時，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偏壓，而朝向關閉該閥的位置。然而，當電池內部氣體壓力超過設計程度時，所述閉合球將由於電池中的氣體克服彈簧的偏壓力而移動，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習知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

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (8)

重複充放電電池中。至於彈簧球閉合閥，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：

- a . 它是耐酸、碱和有機化學品；
- b . 所受壓力與變形程度之間成線性關係；
- c . 在長期和反複使用之後，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成份製成的塗層 4 3：

— 8 3 — 9 0 . 5 w t % 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。

然後將上述成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

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (9)

300℃時，塗層43將固化。塗層43的厚度是約0.25mm。在塗層43之上是由三元丙烯酸製得的另一個隔離層45。每個隔離層45均為0.1mm厚。當將鋁箔41再次加熱至使所述隔離層45乾燥／固化後，將形成單個陽極板7。在實踐中發現，鋁箔41應比每個塗層43更厚。在實踐中還發現，鉻的存在可使電池10以其設定容量的大於1C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10在超過50℃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0.35mm的銅箔47。在銅箔47的兩個主表面上塗覆厚度約為0.36mm的塗層49。塗層49是由下列物質的混合物製得：

- 磨碎至粒徑為30—40 μ m的石油焦炭；
- 1—2wt%石墨；
- 0.5—1wt%的乙炔炭黑；且

將這些成份在作為溶劑的水和／或乙醇中混合和溶解，且隨後將其塗覆至銅箔47上。然後，通過加熱乾燥銅箔47，由此就形成單個陰極板8。在實踐中已發現，每個塗層49必須比銅箔47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（LiClO₄），1／3重量的液態碳酸並乙酯（HOCOOCH=CH₂），和1／3重量的

五、發明說明 (10)

液態碳酸二乙酯 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOCOCH}_2\text{CH}_3$) 。所述電解質 (連同碳酸並乙酯和碳酸二乙酯) 是電池 10 的重量 (不包括外殼) 的約 5 - 10 % 。電解質乾燥後將變成固體，如圖 1 和 2 中的標號 14 所示。

爲了使本發明製得的電池的使用壽命和容量達到最大，在實踐中發現，當該電池 10 剛製成後，應在 48℃ 以上的一個基本恒定 (± 1 %) 的溫度下，並以對單個電池 10 的設計容量的 0.1 C 至 0.2 C 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

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

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

始

五、發明說明 (11)

如上述製得的電池可直接用在電動驕車中作為電源。在電池剛製成後，它可以電池 10 的設計容量的大於 3 C 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，並增加了它的高溫穩定性。在實踐中發現，因為這種電池是安全的，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 2 C 的速率放電，但如果必要，也可以單個電池 10 的設計容量的 5 C 的脈衝放電。

在實踐中發現，本發明製得的固體電池是即簡單又小巧的、無毒、高電能、能以大電流進行放電和再充電，可在相當短的時間內充電、使用壽命長，且可反復地充電和放電。

由於在與其它成份例如鉻和氟混合後， LiMn_2O_4 的晶體結構是非常穩定的，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 5 V，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

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

編

五、發明說明 (12)

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、電力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。

本發明的可重複充電和放電 C r F L i 電池可製成可攜式電話的電池，電子記事簿、計算機、視訊相機、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

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 可再充電的固體鉻－氟－鋰電池)

本發明揭露了一種可再充電的固體電池 (1 0)，其包括相互交錯排列的多個陰極板 (8) 和多個陽極板 (7)，其中陽極板 (7) 包括塗覆有至少由錳酸鋰、鉻和氟組成的混合物 (4 3) 所塗層的鋁箔 (4 1)。陰極板 (8) 包括塗覆有含有石油焦炭的混合物 (4 9) 所塗層的銅箔 (4 7)。陽極板 (7) 和陰極板 (8) 之間是固體電解質 (1 4)，其由溶解於碳酸並乙酯和碳酸二乙酯的高氯酸鋰製成。

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.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

90.10.18 修正
年 月 日 補充

六、申請專利範圍

1. 一種可再充電的固體電池，其包含至少陽極構件和至少陰極構件，其中於陽極和陰極之間設有實質上為固體的電解質，及其中該電解質至少包括溶解於碳酸並乙酯中和碳酸二乙酯之高氯酸鋰。

2. 如申請專利範圍第 1 項之電池，其中，該高氯酸鋰、碳酸並乙酯和碳酸二乙酯實質上是等重量的。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之電池，其中，該固體電解質是除去外殼的電池總重量的 5 - 10 %。

4. 一種形成可再充電的固體電池之方法，其包括如下步驟：

(a) 設有至少陽極構件；

(b) 設有至少陰極構件；

(c) 藉由將高氯酸鋰溶解於碳酸並乙酯和碳酸二乙酯中而形成電解質，其中，當該電池形成時，該電解質實質上是固體的；及

(d) 在該陽極構件和陰極構件之間設置電解質。

5. 如申請專利範圍第 4 項之方法，該高氯酸鋰、碳酸並乙酯和碳酸二乙酯實質上是等重量的。

6. 如申請專利範圍第 4 或 5 項之方法，其中，又包括將該電解質注入至該陽極構件和陰極構件之間的步驟 (e)。

7. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中，又包括使電解質乾燥的步驟 (f)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

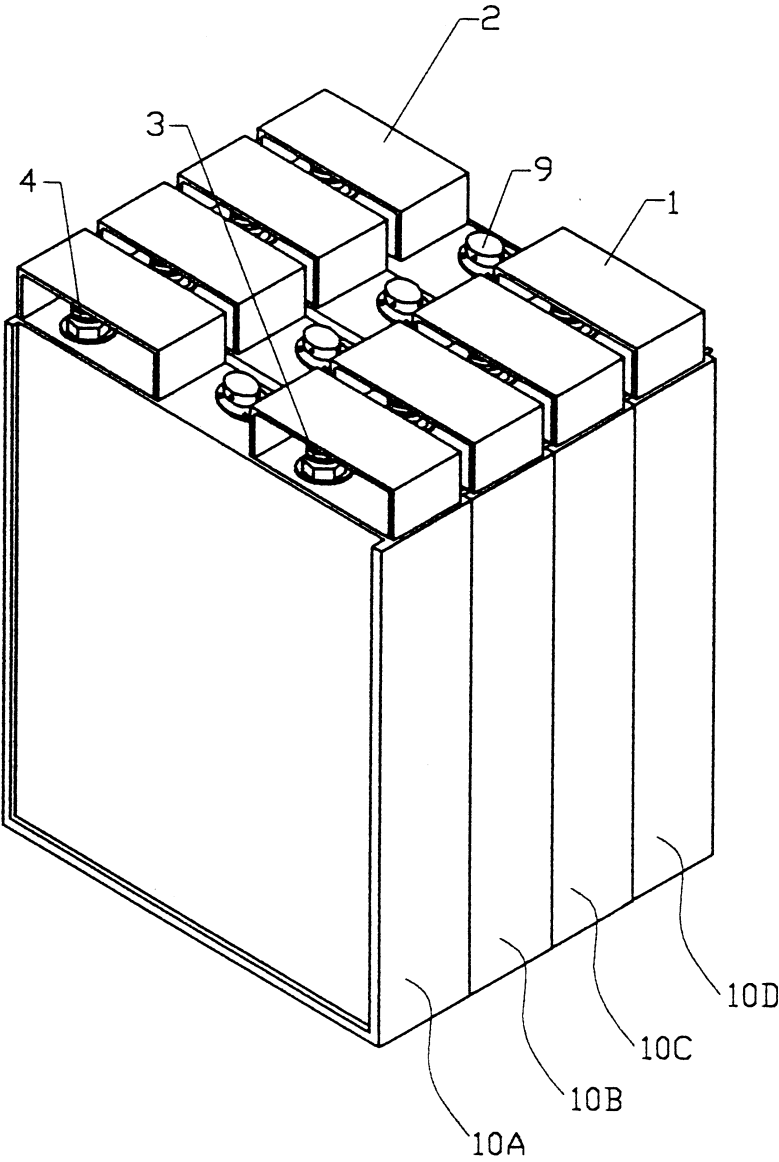


圖 3

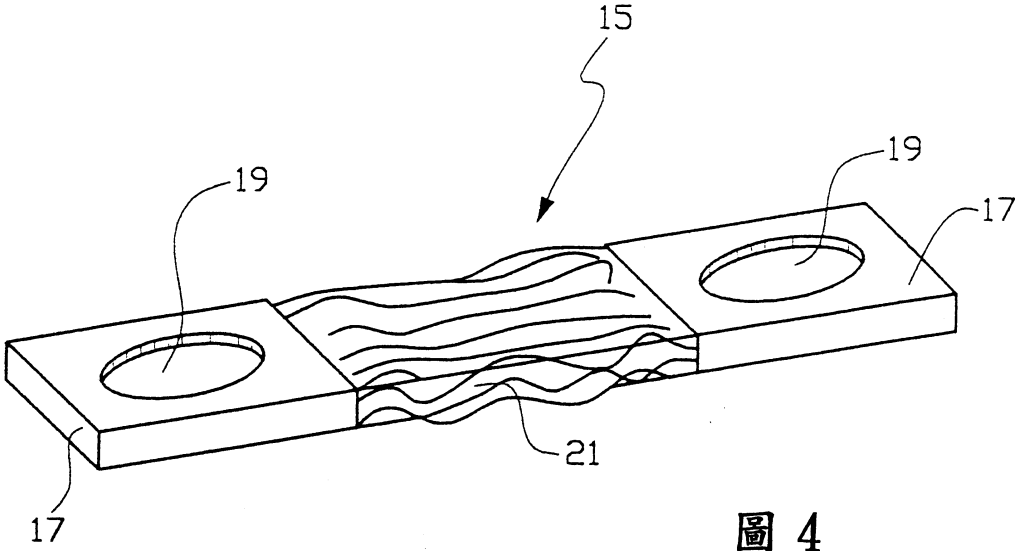


圖 4

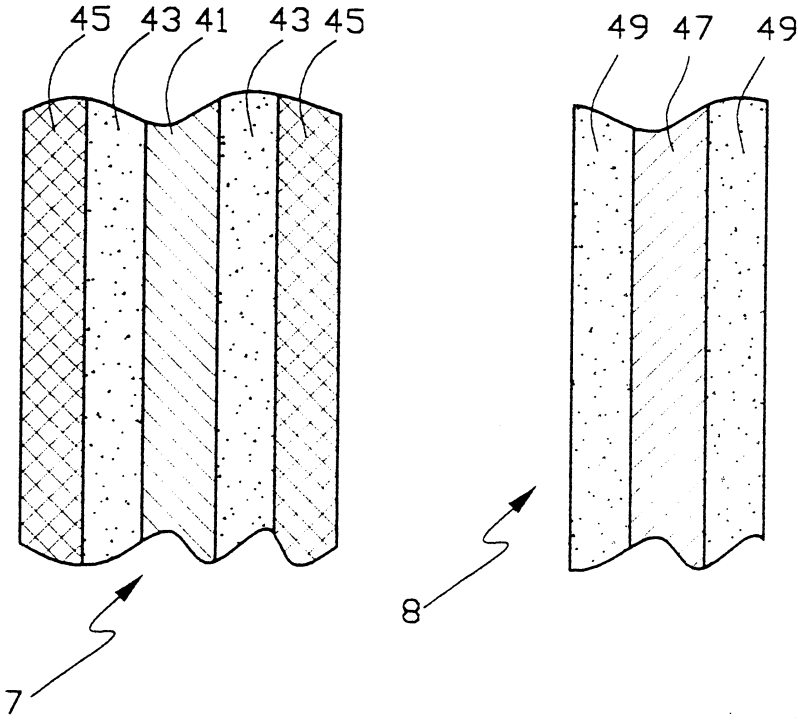


圖 6

圖 7

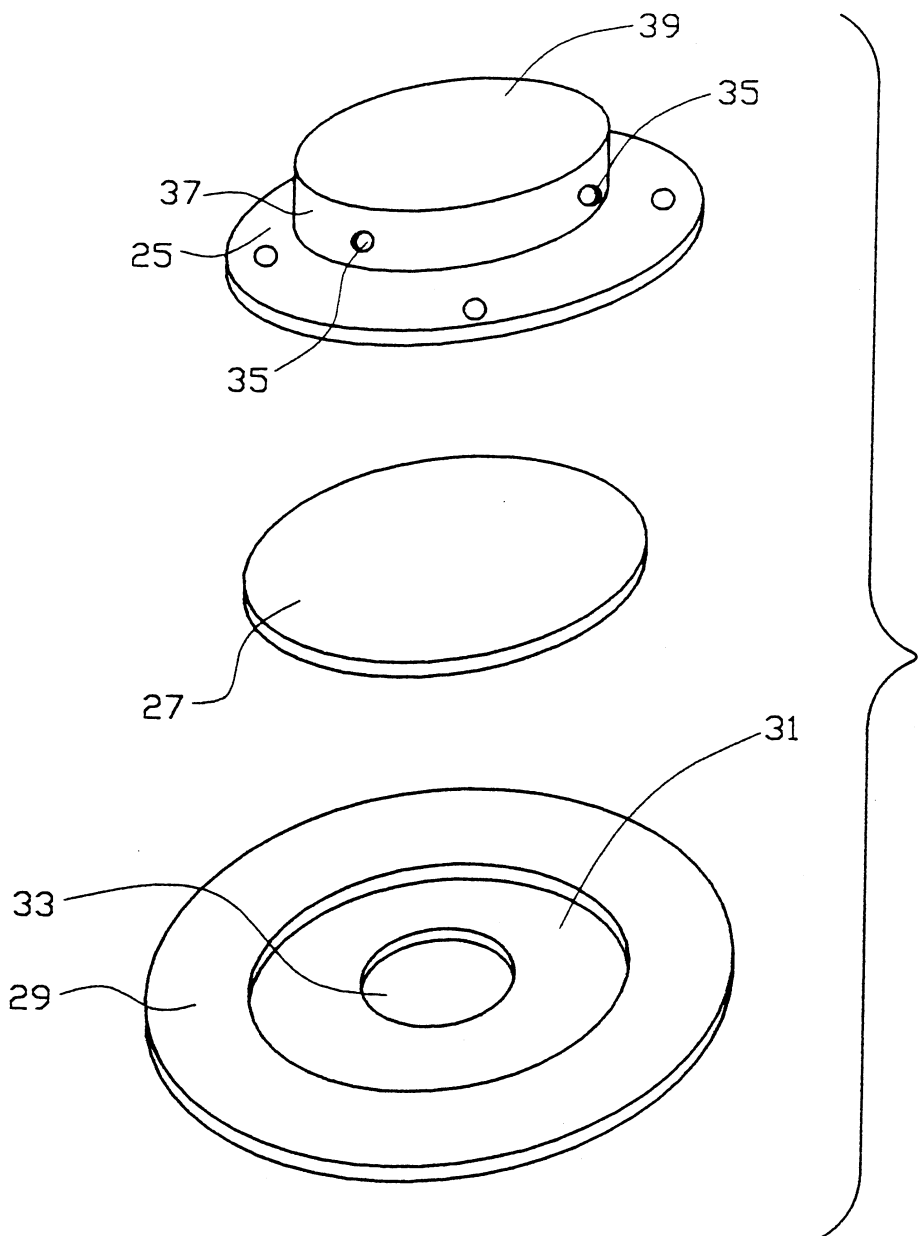


圖 5A

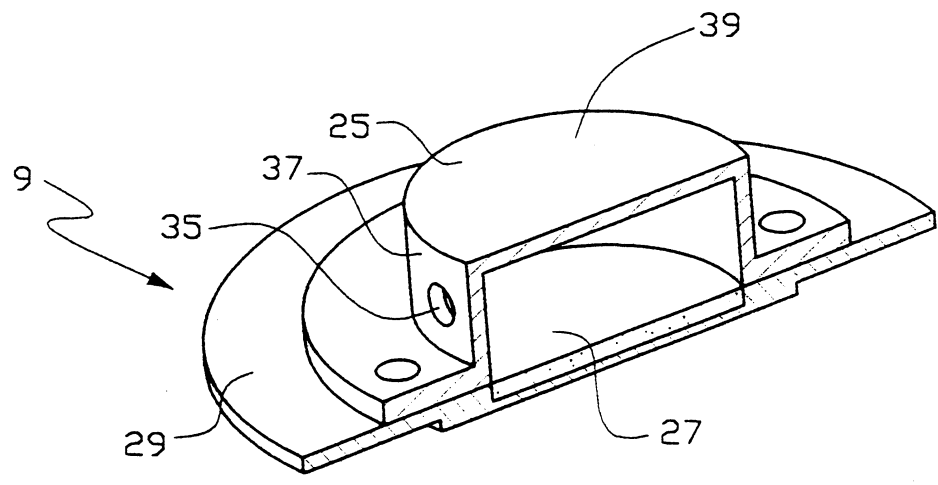


圖 5B