



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104394961 B

(45) 授权公告日 2016. 06. 08

(21) 申请号 201380032252. 6

H01M 10/52(2006. 01)

(22) 申请日 2013. 07. 02

B01D 53/26(2006. 01)

(30) 优先权数据

MI2012A001207 2012. 07. 11 IT

(56) 对比文件

CN 1809412 A, 2006. 07. 26,

CN 101682079 A, 2010. 03. 24,

US 7314847 B1, 2008. 01. 01,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 12. 18

审查员 贾钧琳

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2013/055422 2013. 07. 02

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/009855 EN 2014. 01. 16

(73) 专利权人 工程吸气公司

地址 意大利米兰

(72) 发明人 马尔科·维斯孔蒂

亚历山德拉·弗尼科拉

罗伯托·詹南托尼奥 卢卡·托亚

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

公司 11227

代理人 蔡胜有 刘媛

(51) Int. Cl.

B01D 53/04(2006. 01)

B01D 53/22(2006. 01)

B01D 53/62(2006. 01)

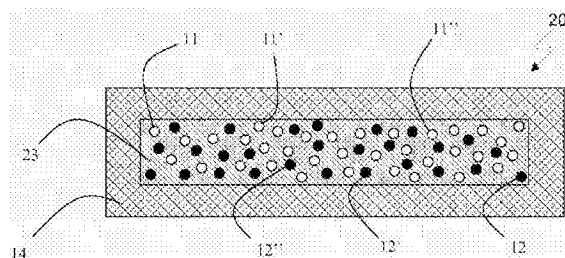
权利要求书2页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

二氧化碳复合吸气剂

(57) 摘要

公开了改进的二氧化碳复合吸气剂 (20) 以及使用这种改进的二氧化碳复合吸气剂的密封系统, 所述改进的二氧化碳复合吸气剂包括: CO₂可渗透包裹件, 所述CO₂可渗透包裹件容纳两种活性材料粉末 (11, 11', 11'', 12, 12', 12'')。



1. 二氧化碳复合吸气剂(10;20),其包括:限定内体积V的CO₂可渗透包裹件(14),所述CO₂可渗透包裹件容纳累积体积为V_m的第一活性材料和第二活性材料(11,11',11'',12,12',12'')的粉末,其特征在于,所述第一活性材料为氢氧化锂(12,12',12''),所述第二活性材料为氧化锂(11,11',11''),并且LiOH/Li₂O摩尔比为0.05至1.5,当所述摩尔比为0.05至0.2时所述二氧化碳复合吸气剂的CO₂去除能力较高,当所述摩尔比为0.7至1.5时所述二氧化碳复合吸气剂的吸附速率较高,当所述摩尔比为0.2至0.7时在所述CO₂去除能力和所述吸附速率两个特性之间存在折衷。

2. 根据权利要求1所述的二氧化碳复合吸气剂,其中所述活性材料(11,11',11'',12,12',12'')是自由粉末形式,V_m与V之比为0.15至0.9。

3. 根据权利要求1或2所述的二氧化碳复合吸气剂,其中所述粉末的最小尺寸大于1μm。

4. 根据权利要求1所述的二氧化碳复合吸气剂,其中所述CO₂可渗透包裹件(14)的CO₂渗透系数为至少50cm³*mm/(m²*天*大气压)。

5. 根据权利要求1所述的二氧化碳复合吸气剂,其中所述CO₂可渗透包裹件(14)的CO₂渗透系数高于100cm³*mm/(m²*天*大气压)。

6. 根据权利要求1所述的二氧化碳复合吸气剂,其中所述CO₂可渗透包裹件(14)表现出不高于0.6g*mm/(m²*天)的水蒸气透过率。

7. 根据权利要求1所述的二氧化碳复合吸气剂,其中所述CO₂可渗透包裹件(14)由选自以下的材料制成:高密度聚乙烯(HDPE)、聚丙烯(PP)、低密度聚乙烯(LDPE)、乙烯-辛烯共聚物、马来酸酐改性的聚烯烃、乙烯-醋酸乙烯(EVA)、苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯(SEBS)、乙烯丙烯二烯单体(EPDM)、热塑性弹性体(TPE)以及它们的组合。

8. 根据权利要求1所述的二氧化碳复合吸气剂,其中所述CO₂可渗透包裹件(14)的厚度为5μm至500μm。

9. 根据权利要求1所述的二氧化碳复合吸气剂,还包括设置在所述CO₂可渗透包裹件(14)外部的吸湿剂。

10. 根据权利要求9所述的二氧化碳复合吸气剂,其中所述吸湿剂包含去湿材料在聚合物基质中的分散体。

11. 根据权利要求10所述的二氧化碳复合吸气剂,其中所述去湿材料包含碱土金属氧化物和铝硅酸盐中的一种或更多种。

12. 根据权利要求1所述的二氧化碳复合吸气剂,其中所述活性材料粉末(11,11',11'',12,12',12'')分散在聚合物粘合剂(23)中。

13. 根据权利要求12所述的二氧化碳复合吸气剂,其中所述聚合物粘合剂(23)选自高密度聚乙烯(HDPE)、聚丙烯(PP)、低密度聚乙烯(LDPE)、乙烯-辛烯共聚物、马来酸酐改性的聚烯烃、乙烯-醋酸乙烯(EVA)、苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯(SEBS)、乙烯丙烯二烯单体(EPDM)、热塑性弹性体(TPE)以及它们的组合。

14. 根据权利要求12所述的二氧化碳复合吸气剂,其中所述粉末的最小尺寸为1μm至250μm。

15. 根据权利要求12所述的二氧化碳复合吸气剂,其中所述聚合物粘合剂(23)中的所述活性材料粉末(11,11',11'',12,12',12'')的含量为20重量%至60重量%。

16. 根据权利要求12所述的二氧化碳复合吸气剂,其中所述聚合物粘合剂(23)中的所

述活性材料粉末(11,11',11'',12,12',12'')的含量为40重量%至50重量%。

17.根据权利要求12所述的二氧化碳复合吸气剂,其中含有所述粉末(11,11',11'',12,12',12'')的所述粘合剂(23)的厚度为50 μ m至400 μ m,并且在任何情况下,其不小于所用粉末的最小尺寸的至少1.5倍。

18.根据权利要求1所述的二氧化碳复合吸气剂,其中所述活性材料粉末(11,11',11'',12,12',12'')的量为5毫克至500毫克。

19.一种密封系统,所述密封系统包括根据前述权利要求中任一项所述的二氧化碳复合吸气剂。

20.根据权利要求19所述的密封系统,其中所述系统为能量存储装置。

21.根据权利要求19所述的密封系统,其中所述系统为可再充电锂离子电池或超级电容器。

二氧化碳复合吸气剂

[0001] 在其第一个方面中,本发明涉及一种改进的二氧化碳复合吸气剂,在其第二个方面中,本发明涉及使用这种改进的二氧化碳复合吸气剂的密封系统。

[0002] 目前有一整类密封系统,其中从二氧化碳与密封系统中存在的一种或更多种成分的化学相互作用引起的不利影响或物理相互作用导致的不利影响两方面来看,二氧化碳的存在是不利的。受化学相互作用不利影响的系统的非限制性实例为有机电子器件,而由物理相互作用决定装置劣化的后一种类型的装置的实例一般为这样的装置:由系统本身作为其运行的副作用产生 CO_2 ,这可导致过压及随后装置壳破裂。

[0003] 在最重要的这些类型的装置中有能量存储系统如可再充电锂电池,并且 CO_2 产生的不利作用和风险在多篇文章中进行了描述,例如Vetter等发表于Journal of Power Sources 159(2006)277-281的“In situ study on CO_2 evolution at lithium-ion battery cathodes”、Kong发表于Journal of Power Sources 142(2005)285-291的“Gas evolution behaviors for several cathode materials in lithium-ion batteries”以及Shin等发表于Journal of Power Sources 109(2002)47-52的“Effect of Li_2CO_3 additive on gas generation in lithium-ion batteries”。

[0004] 可再充电锂电池属于最关键的装置,因为二氧化碳过压可导致装置壳突然破裂,同时具有发生易燃物质(其中含有电解液)泄漏的风险。该问题还通过以下事实而加剧:这些装置一般具有非常小的自由体积,因此少量二氧化碳的产生将导致装置内压快速上升。

[0005] 鉴于该特别关键的方面,在下文中,将特别涉及 CO_2 吸气剂体系在该类型装置中的应用,尽管如此,但如上所述, CO_2 的存在以及因此对其有效去除的需要为很多不同的密封系统所共有。

[0006] 去除锂电池中气态杂质的问题在均属于本申请人名下的WO 2008/148778和WO 2008/148781中进行了描述和解决。这些文献中解决的主要方面是吸气剂材料与电池的电解环境的相容性。关于使用碱金属氢氧化物来去除 CO_2 ,这些文献中描述的问题之一是同时释放 H_2O ,并且因此需要将 H_2O 除去以避免问题从二氧化碳转移到 H_2O 。这导致了更庞大的系统或对 CO_2 具有受限容量的系统,因为相当大的一部分可用体积需要被吸湿剂占据。

[0007] 本发明的目的是提供一种改进的二氧化碳复合吸气剂,其包括限定内体积V的 CO_2 可渗透包裹件,所述 CO_2 可渗透包裹件容纳累积体积为 V_m 的第一和第二活性材料的粉末,其特征在于所述第一活性材料为氢氧化锂,所述第二活性材料为氧化锂,并且 $\text{LiOH}/\text{Li}_2\text{O}$ 摩尔比为0.05至1.5。

[0008] 累积体积 V_m 是指包含在由 CO_2 可渗透包裹件限定的内体积V中的活性材料(氧化锂和氢氧化锂)颗粒体积的总和。

[0009] 对于复合吸气剂吸附速率不那么重要但需要较高的 CO_2 容量的所有应用而言,摩尔比优选为0.05至0.2,而0.2至0.7的比率则提供了最佳 CO_2 吸附速率和 CO_2 去除能力之间的折衷解决方案,当所述比率为0.7至1.5时,吸气剂具有其最佳吸附速率。

[0010] CO_2 可渗透包裹件是指 CO_2 渗透系数为至少 $50\text{cm}^3 \cdot \text{mm}/(\text{m}^2 \cdot \text{天} \cdot \text{大气压})$ 的材料,所述值优选等于或高于100。同时, CO_2 可渗透包裹件优选有利地表现出不高于 $0.6\text{g} \cdot \text{mm}/$

($\text{m}^2 \cdot \text{天}$)的水蒸气透过率(MVTR)。

[0011] 还将借助于下述附图对本发明进行描述,其中:

[0012] -图1示出了根据本发明的 CO_2 复合吸气剂体系的第一实施方案的截面图,

[0013] -图2示出了根据本发明的 CO_2 复合吸气剂体系的第二实施方案的截面图,

[0014] -图3和4示出了根据本发明制备的吸气剂体系 and 不被本发明所涵盖的解决方案之间的性能比较。

[0015] 附图所示元件的尺寸和尺寸比(特别但并非仅指活性材料颗粒的尺寸)不是精确的,而是为了提高它们的可读性对其进行了改变。

[0016] 本发明人发现,根据本发明的改进的吸气剂体系具有由以下事实提供的优点:根据下述反应,吸湿剂(氧化锂)在捕获 H_2O 后变成 CO_2 吸收剂:

[0017] $\text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{LiOH}$ (I)

[0018] 具体地,根据下述反应,氢氧化锂与二氧化碳反应:

[0019] $2\text{LiOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (II)

[0020] 上述反应(II)表明了上述专利申请W0 2008/148778和W0 2008/148781中提及需要相关吸湿剂的原因。

[0021] 令人意外和意想不到的,本发明人发现这种材料组合还需要额外的条件以成为有效的 CO_2 吸气剂:具体地,根据本发明的新活性材料组合,即氢氧化锂与过量的氧化锂组合,应借助于 CO_2 可渗透包裹件限制在比密封装置的体积小的体积内。这样的体积以及 CO_2 可渗透包裹件的特性和行为为捕获 CO_2 (根据反应II)和氧化锂转化为氢氧化锂(根据反应I)提供了合适的环境。

[0022] 具体地,根据本发明的二氧化碳复合吸气剂有两个主要实施方案。

[0023] 在第一实施方案中,将氢氧化锂和氧化锂粉末混合在一起,并放入通过例如加热密封的 CO_2 可渗透“袋”中。

[0024] 在一个优选解决方案中,活性材料体积 V_m 与吸气剂体系内体积 V 的比率为0.15至0.9。

[0025] 在第二实施方案中,根据上文提供的限定,所述 CO_2 复合吸气剂包含:如上文限定的合适比率的氢氧化锂和氧化锂在合适的聚合物粘合剂中的分散体,所述粘合剂与 CO_2 可渗透包裹件接触。在这种情况下,可能的是,尽管 CO_2 可渗透包裹件限定了内体积 V ,但是其不完全包围聚合物粘合剂,即,一小部分含有第一和第二活性材料的粘合剂不被该包裹件覆盖。事实上,在这种情况下粘合剂也限定了内体积 V 。重要的是,仅一小部分粘合剂不被 CO_2 可渗透包裹件覆盖/包覆,即95%以上的聚合物粘合剂表面被 CO_2 可渗透包裹件封装。重要的是要注意,在这种情况下,内体积等价且充分地受以下二者的限定:覆盖至少95%的粘合剂表面区域并因此限定了具有小孔的内体积的包裹件,以及表示内体积的含有活性材料粉末的粘合剂。

[0026] 尽管 CO_2 可渗透包裹件中的小孔是可容许的并且其不会显著损害复合吸气剂的技术特征,但是根据使用粉末形式的活性材料(无粘合剂)的情况,同样在该情况下,优选具有封闭的包裹件。

[0027] 在该实施方案中,粉末在聚合物粘合剂中的填充量确保两种活性材料粉末存在最佳“反应体积”,特别地,当 LiOH 和 Li_2O 粉末在聚合物粘合剂中的总填充量为20重量%至60

重量%，优选40重量%至50重量%时可实现该条件。

[0028] 因此，对于根据本发明的吸气剂体系，用于去除H₂O的额外元件实际上是CO₂吸收剂的“前体”，与将氢氧化锂与普通的去湿材料组合的体系相比，其可产生具有更高能力的体系。同时，根据本发明的吸气剂体系具有这样的结构，在提供合适的反应体积同时，通过提供与合适的反应动力学相关的良好能力，其提供了适用于控制密封装置内的压力的CO₂吸附特性。

[0029] 应当注意的是，该结果是通过根据本发明的吸气剂体系作为整体来实现的，事实上已证实，如果仅将氢氧化锂和氧化锂的粉末以合适的比率混合在一起，并放入到用于测试的大体积内（模拟将粉末直接放置在密封装置内而无封闭CO₂可渗透包裹件的限制效果的情况），体系显示出可忽略的能力。

[0030] 根据本发明的复合CO₂吸气剂体系10的截面图示出于图1中，其示出了被CO₂可渗透包裹件14包围的氧化锂颗粒11、11'、11''（白圈）和氢氧化锂颗粒12、12'、12''（黑圈）。体系10具有内部自由体积13（以白色显示）。

[0031] 氧化锂颗粒和氢氧化锂颗粒以圆形表示，但是在实际中和绝大多数情况下，它们的形状是不规则的。同样地，吸气剂体系10以规则的矩形示出，但是任何形状都是可能的，因为本发明的目的是含有封闭在合适包裹件内的两种活性材料（氧化锂和氢氧化锂）的混合粉末的体系，所述合适包裹件限定体积V但仅部分被这些粉末填充。

[0032] 图2示出了复合吸气剂体系20的替代实施方案的截面图，其中，与图1所示体系不同的是，氧化锂颗粒11、11'、11''和氢氧化锂颗粒12、12'、12''分散在聚合物粘合剂23（以灰色显示）中。

[0033] 因此，图1和2所示的体系均与美国专利3,684,712中描述的体系不同，所述专利公开了氧化锂颗粒由碱土金属氧化物壳包围，不同之处在于材料（指与氢氧化锂相关的材料）性质和结构两方面，因为US 3,684,712公开的是复合颗粒，而非封闭在可渗透包裹件内的合适粘合剂中的分散体。

[0034] 在根据本发明的两个优选实施方案中，使用的粉末的尺寸通常通过筛选操作确定和控制，同时还要考虑粉末的几何构形（不规则/球形），这样确保选择和使用的所有粉末均具有比筛孔更小的最小尺寸。

[0035] 在本发明中，当原样使用两种活性材料时，有利地使用最小尺寸大于1μm的颗粒/粉末。在吸气剂粉末分散在聚合物粘合剂中的情况下（例如图2所示的实施方案），优选的粉末分布为1μm至250μm（粉末的最小尺寸），这样使得能够更易于制造具有期望厚度的体系。

[0036] 对于设想使用聚合物粘合剂的实施方案，特别有利的是使用高密度聚乙烯（HDPE）或聚丙烯（PP）、低密度聚乙烯（LDPE）、乙烯-辛烯共聚物、马来酸酐改性的聚烯烃、乙烯-醋酸乙烯（EVA）、苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯（SEBS）、乙烯丙烯二烯单体（EPDM）、热塑性弹性体（TPE）以及它们的组合。

[0037] 二氧化碳可渗透包裹件的厚度有利地为5μm至500μm。需要强调的是，所述厚度表示平均值，因为包裹件（密封区域）的某些点可能具有不同的厚度（一般较高）。

[0038] 含有粉末的粘合剂的厚度应为50μm至400μm，并且在任何情况下其不应小于所使用粉末的最小尺寸的至少1.5倍。

[0039] 一般而言，上文作为粘合剂列出的相同材料还可用于制作两个实施方案（自由粉

末、聚合物结合粉末)的封闭的CO₂可渗透包裹件,在某些要求更苛刻的应用中,例如在可再充电锂电池的情况下,优选使用高密度聚乙烯(HDPE)和聚丙烯(PP)。

[0040] 如上所述,当根据本发明的复合吸气剂体系被用于并放置在密封系统中时,氢氧化锂与氧化锂之间的比率发生连续偏移,朝着系统的终结,前者越来越占优。该连续偏移对应于以下事实:氢氧化锂被二氧化碳消耗,形成碳酸锂(根据反应(II)),同时氧化锂变成氢氧化锂(根据反应(I))。

[0041] 所以,对于“新鲜”的吸气剂体系,即还未暴露于高水平的CO₂(因此未被消耗)的吸气剂体系,应评价、考虑并确定根据本发明的吸气剂体系的LiOH/Li₂O摩尔比。当碳酸锂相对于氧化锂和氢氧化锂的总和的摩尔含量低于25%时,根据本发明的吸气剂体系显示出合适的氢氧化锂与氧化锂的比例。

[0042] 根据本发明的吸气剂体系的一个优选解决方案是设想使用干燥元件,所述干燥元件有利地由吸湿剂在合适的粘合剂(例如聚合物基质)中的分散体制成。这样进一步确保了接近使用期限结束时,无水分从CO₂吸气剂体系释放。需要强调的是,在此情况下吸湿剂的添加量要比氢氧化锂与另一吸湿元件结合的其他常规体系中小得多。

[0043] 特别地,可使用下述结构用于吸气剂体系的密封元件:

[0044] -吸湿剂的粉末直接分散在外包裹件内(1层体系)

[0045] -吸湿剂的粉末分散在CO₂可渗透包裹件外部的另一层内(2层体系)

[0046] -吸湿剂的粉末分散在CO₂可渗透包裹件外部的另一层内,该层借助于另一聚合物层与装置环境隔离(3层体系)。

[0047] 适用于去除H₂O的材料例如碱土金属氧化物,特别指MgO、CaO和铝硅酸盐(例如沸石)。

[0048] 在第二个方面中,本发明在于含有改进的CO₂复合吸气剂的密封系统,所述CO₂复合吸气剂包括:具有内体积V的CO₂可渗透包裹件,所述CO₂可渗透包裹件含有第一和第二活性材料的粉末,其特征在于所述第一活性材料为氢氧化锂,所述第二活性材料为氧化锂,并且LiOH/Li₂O摩尔比小于1.5。

[0049] 在一个优选实施方案中,所述密封系统为能量存储装置,例如可再充电锂离子电池和超级电容器。

[0050] 在一个甚至更优选的实施方案中,所述CO₂吸气剂体系含有5毫克至500毫克的活性材料粉末,根据密封系统的尺寸该量还可更高并按比例增加,例如可再充电锂离子电池或超级电容器的内体积可变化很大,因此它们需要并且可以容纳更大量的吸气剂材料。

[0051] 将借助以下非限制性实施例对本发明进行进一步说明。

[0052] 实施例1

[0053] 如下制备根据本发明的吸气剂体系:将11.5毫克的LiOH和34.5毫克的Li₂O粉末(最小尺寸小于100μm)混合,并将其放入由HDPE制成的厚度为10μm的CO₂可渗透包裹件内。内部V_m/V为0.25。

[0054] 然后,将该吸气剂体系放入25℃下恒温的Hiden微重量天平中,通过涡轮分子真空泵使其保持在真空中2小时以调节体系,然后将其暴露于1巴的CO₂中,并通过微重量天平来监测和记录其重量增加。该测试的结果示出于图3的线1中。

[0055] 如下重复相同的实验:将相同的粉末混合物直接置于微天平中,并重复CO₂暴露测

试。该条件模拟了将合适比率的粉末直接用在装置内而没有封闭的CO₂可渗透包裹件存在(因此,无效果)。该测试的结果示出于图3的线2中。

[0056] 这些数据的比较表明相对于根据本发明的吸气剂体系使用具有相同比率的相同材料组合,粉末混合物的CO₂吸附能力几乎可忽略。

[0057] 实施例2

[0058] 在此情况下,在挤出机中制备47重量%的LiOH+Li₂O在HDPE中的分散体。如下制备根据本发明的样品:将53.5mg的尺寸为1×1.5cm×230μm的挤出样品封闭在10μm厚的HDPE包裹件内,根据实施例1监测并记录CO₂暴露后的重量增加。该测试的结果示出于图4的虚线3中。

[0059] 同样地,根据前述实验制备并测试样品,但是在此情况下样品不具有CO₂可渗透的封闭包裹件。该测试的结果示出于图4的实线4中。

[0060] 该测试表明通过加入聚合物包裹件,CO₂的去除量有所增加,相当于增加10重量%。

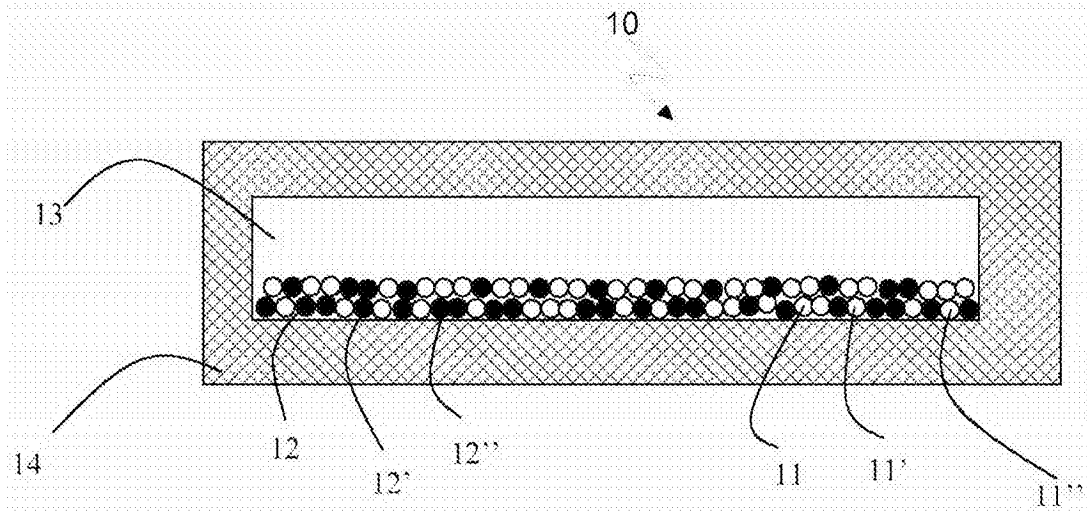


图1

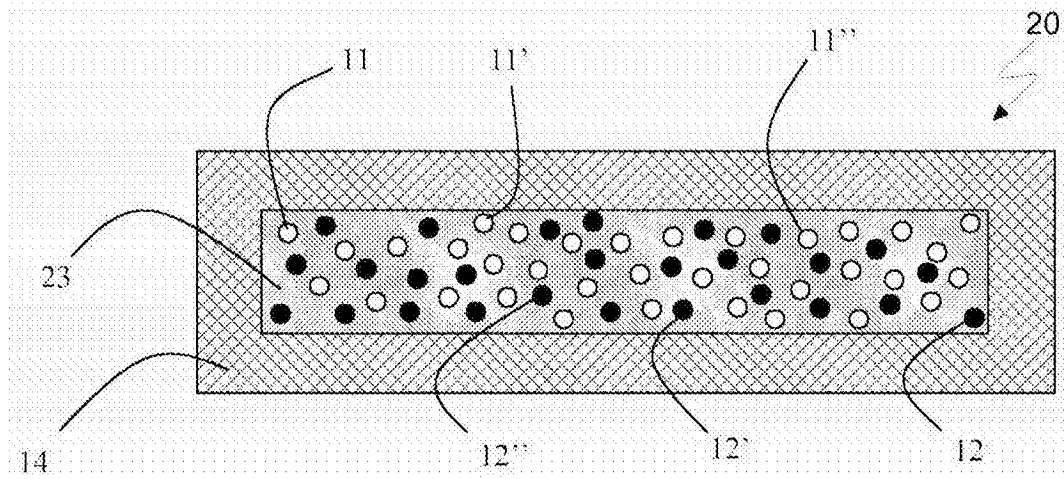


图2

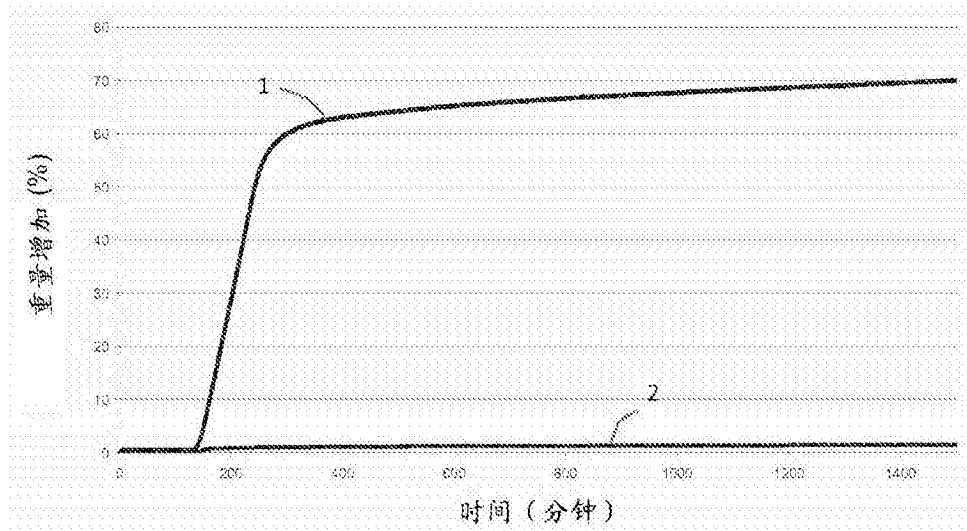


图3

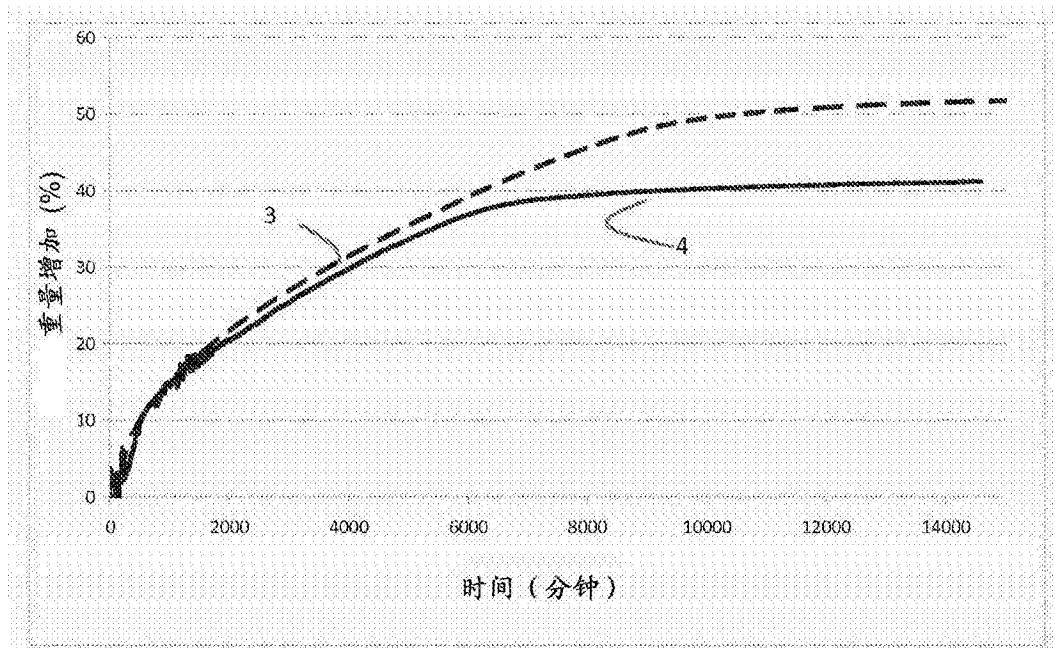


图4