

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01M 10/052 (2006.01)

H01M 10/52 (2006.01)

H01M 10/42 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200880018464.8

[43] 公开日 2010 年 3 月 24 日

[11] 公开号 CN 101682077A

[22] 申请日 2008.6.4

[21] 申请号 200880018464.8

[30] 优先权

[32] 2007.6.5 [33] IT [31] MI2007A001148

[86] 国际申请 PCT/EP2008/056879 2008.6.4

[87] 国际公布 WO2008/148778 英 2008.12.11

[85] 进入国家阶段日期 2009.12.1

[71] 申请人 工程吸气公司

地址 意大利米兰

[72] 发明人 L·托亚 J·密欧博托洛

G·隆戈尼 M·阿米奥蒂

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 李 帆

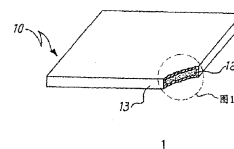
权利要求书 5 页 说明书 8 页 附图 3 页

[54] 发明名称

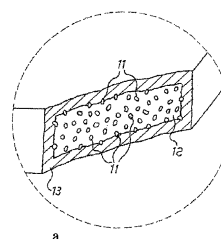
包含多层聚合物片形式的用于吸收有害物质的
装置的可再充电锂电池

[57] 摘要

描述了可再充电锂电池，其包含：密闭容器；
浸渍在电解质溶液中的电极，所述电极借助于一个
或多个分隔体被隔开；与电极相连的电触头；和由
多层聚合物片(10)形成的用于吸收有害物质的装
置，该多层聚合物片由含有用于吸收有害物质的一
种或多种吸气材料颗粒(11)的聚合物材料内层(12)
形成，且聚合物材料的至少一个外保护层(13)可渗
透电解质，其中所有的聚合物材料均可渗透所述有
害物质。



1



8

1. 可再充电锂电池(40;50), 包含: 密闭容器(41;51); 浸渍在电解质溶液中的电极(42;52;52', ...), 所述电极借助于一个或多个分隔体被隔开; 与电极相连的电触头(54,54'); 和用于吸收有害物质的装置(10;20;32;43;53), 其特征在于, 所述用于吸收有害物质的装置为多层聚合物片的形式, 该多层聚合物片由含有用于吸收所述有害物质的一种或多种吸气材料的颗粒(11)的聚合物材料内层(12;22;33)形成, 且聚合物材料的至少一个外保护层(13;23;23';34)可渗透电解质, 其中所有的聚合物材料均可渗透所述有害物质。

2. 根据权利要求1的可再充电锂电池, 其特征在于所述聚合物材料的外保护层完全包覆所述内层, 至多所述内层的边缘(24;35)除外。

3. 根据权利要求1的可再充电锂电池, 其中所述一种或多种吸气材料颗粒具有低于150 μm 的尺寸。

4. 根据权利要求1的可再充电锂电池, 其中在所述内层中的所述一种或多种吸气材料颗粒的重量百分数低于50%。

5. 根据权利要求1的可再充电锂电池, 其中所述保护层和所述含有一种或多种吸气材料颗粒的聚合物材料内层是由选自聚烯烃和含氟聚合物的材料制成的。

6. 根据权利要求5的可再充电锂电池, 其中所述聚烯烃选自聚丙烯(PP)、低密度聚乙烯(LDPE)、聚苯乙烯和热塑性烯烃(TPE)。

7. 根据权利要求5的可再充电锂电池, 其中所述含氟聚合物是聚四氟乙烯(PTFE)。

8. 根据权利要求 5 的可再充电锂电池, 其中保护性聚合物层和含有一种或多种吸气材料的颗粒的内部聚合物层是由相同聚合物材料制成的。

9. 根据权利要求 1 的可再充电锂电池, 其中所述含有一种或多种吸气材料的颗粒的聚合物材料内层是由乙基乙烯基醋酸酯或聚酯制成的。

10. 根据权利要求 9 的可再充电锂电池, 其中所述聚酯是聚碳酸酯。

11. 根据权利要求 1 的可再充电锂电池, 其中所述有害物质包含 H_2O , 且所述吸气材料包含一种或多种以下化合物: 碱土金属氧化物、硼氧化物和沸石。

12. 根据权利要求 11 的可再充电锂电池, 其中所述碱土金属氧化物是氧化钙。

13. 根据权利要求 1 的可再充电锂电池, 其中所述有害物质包含 CO_2 , 且所述吸气材料包含一种或多种以下化合物: 碳分子筛 (CMS); 碱金属或碱土金属的氢氧化物; 或者由式 $LiXO_y$ 表示的锂盐, X 选自锆、铁、镍、钛、硅且 y 为 2-4; 通过添加碱性官能团例如胺基进行适当改性的 MOF。

14. 根据权利要求 1 的可再充电锂电池, 其中所述有害物质包含 CO, 且所述吸气材料包含一种或多种如下化合物: 氧化钴、氧化铜、高锰酸钾。

15. 根据权利要求 14 的可再充电锂电池,其中所述吸气材料与选自铂、钨和铑的氧化催化剂一起使用。

16. 根据权利要求 14 的可再充电锂电池,其中所述吸气材料与用于除去 CO₂ 的吸气材料一起使用。

17. 根据权利要求 1 的可再充电锂电池,其中所述有害物质包含饱和烃和不饱和烃,且所述吸气材料包含一种或多种如下化合物:碳纳米管、具有大表面积 of 活性炭、及氧化性化合物。

18. 根据权利要求 17 的可再充电锂电池,其中所述氧化性化合物包含高锰酸钾 (KMnO₄)。

19. 根据权利要求 1 的可再充电锂电池,其中所述有害物质包含 O₂,且所述吸气材料包含一种或多种如下化合物:锆、钒和铁之间的三元合金,锆、钴和稀土元素之间的三元合金,以及还原的或部分还原的金属或金属氧化物。

20. 根据权利要求 19 的可再充电锂电池,其中所述金属是镍、铜、铁、锡及其组合。

21. 根据权利要求 19 的可再充电锂电池,其中所述还原的或部分还原的金属氧化物是氧化镍、氧化铜、氧化铁及其组合。

22. 根据权利要求 1 的可再充电锂电池,其中所述有害物质包含 HF,且所述吸气材料包含氧化物。

23. 根据权利要求 22 的可再充电锂电池,其中所述氧化物包含碱金属或碱土金属的氧化物。

24. 根据权利要求 23 的可再充电锂电池,其中所述碱土金属氧化物是氧化镁。

25. 根据权利要求 1 的可再充电锂电池,其中所述有害物质包含气相的氢气,且所述吸气材料包含不可蒸发的吸气合金。

26. 根据权利要求 1 的可再充电锂电池,其中所述有害物质包含气相的氢气,且所述吸气材料包含不饱和的有机化合物。

27. 根据权利要求 1 的可再充电锂电池,其中所述有害物质包含气相的氢气,且所述吸气材料包含一种或多种以下化合物:氧化钪、氧化钴、锆-钒-铁三元合金、锆-钴-稀土元素的三元合金。

28. 根据权利要求 1 的可再充电锂电池,其中所述保护性聚合物层的厚度是 1-50 μm 。

29. 根据权利要求 28 的可再充电锂电池,其中所述保护性聚合物层的厚度是 2-20 μm 。

30. 根据权利要求 1 的可再充电锂电池,其中所述含有吸气材料的聚合物材料内层具有 5-200 μm 的厚度。

31. 根据权利要求 30 的可再充电锂电池,其中所述含有吸气材料的聚合物材料内层具有 10-100 μm 的厚度。

32. 根据权利要求 1 的可再充电锂电池,其中沿所述密闭容器的一个或多个内壁设置所述多层聚合物片。

33. 根据权利要求 32 的可再充电锂电池,其中所述内层直接接触所述密闭容器的所述内壁。

包含多层聚合物片形式的用于 吸收有害物质的装置的可再充电锂电池

技术领域

本发明涉及可再充电锂电池，其含有能够吸收由这些电池在使用期间产生的有害物质的装置。

背景技术

由于可再充电锂电池具有较大容量和功率及能量密度，因此它们用于若干电子设备中。这些电池的最近发展进一步改善了其性能，也允许将它们用于混和动力车辆和完全电动车辆。

可再充电锂电池以及它们的工作原理是众所周知的。具体地，锂电池包含由分隔体隔开并浸入电解质中的两个电极（阳极和阴极）。氧化反应发生在阳极上并允许将电子释放入电路中，而还原反应发生在阴极上并允许通过电路将电子重新引入电池中。电解质的作用是使电池的电路完整，从而允许离子从一个电极转移到另一个电极，而分隔体具有防止阴极和阳极之间发生短路的功能。

因此，锂电池基本由密封容器以及电触头组成，在该容器内设置有浸注或浸含特定电解质溶液且通过分隔体隔开的电极（阳极和阴极），该电触头的作用是将这些电极的一部分与电池外部相连。

对于阴极，典型是涂覆有氧化物例如 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 的 $20\text{ }\mu\text{m}$ 厚的铝片；依照式 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ 的 Co 和 Ni 的混和氧化物也可用于此目的。而阳极典型由涂覆有石墨的铜片制成。在本发明的说明书剩余部分中，将不再区分阳极和阴极，而用术语电极来统称这些元件。

对于电解质溶液，它们典型由有机溶剂和离子盐形成。对于离子盐，六氟磷酸锂（ LiPF_6 ）是最常用的离子盐，而对于溶剂，最常用的

是碳酸丙稀酯 (PC)、碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸二乙酯 (DEC)、碳酸乙酯 (EC) 和二甲基乙烷 (DME)，单独使用或者更通常使用两种或更多种组分的混合物。

分隔体通常由可渗透锂离子的多孔聚合物材料制成。

在使用期间可能在锂电池内部产生通常为气态形式的有害物质，这甚至可能以不能恢复的方式损坏电池。有害物质的另一种可能来源可归因于在电池内部使用的一些材料的解吸。关于在锂电池内部产生有害物质的机理的更多细节可参见如下文章：“Gas generation mechanism due to electrolyte decomposition in commercial lithium-ion cell”，Kumai 等人于 1999 年发表在 Journal of Power Sources 上，第 715-719 页；和 “In situ study on CO₂ evolution at lithium-ion battery cathodes”，Vetter 等人于 2006 年发表在 Journal of Power Sources 上，第 277-281 页。

二氧化碳 (CO₂)、一氧化碳 (CO)、饱和烃与不饱和烃、氧气 (O₂) 和氢氟酸 (HF) 是最有害的气态物质，而水 (H₂O) (是另一种很有害的物质) 通常以溶于电解质溶液的液相形式存在。CO₂ 也可能以液相存在，然而与它在电池内的存在相关的主要风险归因于它的气相。

在根据现有技术的锂电池中，吸气材料用于制备复合电池，即，它们的功能是抑制杂质进入电化学电池而非吸收其中存在或产生的气体。

特别地，专利申请 US 2007/0042264 提及在密封电池的区域中存在用于吸收 H₂O 的阻挡层，然而在该文献中，在锂电池中存在吸气材料被视为有用，但未描述将吸气材料引入电化学器件中的方法。

在专利申请 WO 2005/067645 和专利申请 US 2006/0286448 中也记载了可在锂电池中使用由吸气材料制成的阻挡层。

并非所有上述方案都解决了吸气材料和电解质之间的相容性问题。实际上，吸气材料相对于电解质必须是完全惰性的，以便不危害其吸收性能，并避免由于吸气材料和电解质之间反应而释放对于电池操作有害的物质。在吸气材料通过与电池内存在的有害物质相结合而

执行其功能之后，也必须保证这样的相容性。此外，这些已知的方案适合于防止有害物质进入电池或适合于减缓其进入，但它们对于电池内产生或存在的有害物质的吸收不是有效的。

发明内容

在第一方面，本发明涉及能够克服仍存在于现有技术中的问题的可再充电锂电池，且本发明在于一种可再充电锂电池，该电池包含：密封容器；浸渍在电解质溶液中的电极，所述电极借助于一个或多个分隔体被隔开；与电极相连的电触头；以及用于吸收有害物质的装置，其特征在于，用于吸收有害物质的所述装置是由含有用于吸收所述有害物质的一种或多种吸气材料颗粒的聚合物材料的内层形成的多层聚合物片，且至少一个聚合物材料的外保护层可渗透电解质，其中所有的聚合物材料均可渗透所述有害物质。

附图说明

将参考以下附图来描述本发明，其中：

— 图 1 显示了用于吸收在可再充电锂电池内的有害物质的装置的第一实施方案的断开视图；

— 图 1a 是图 1 局部的放大图；

— 图 2 显示了用于吸收在可再充电锂电池内的有害物质的装置的替代实施方案；

— 图 3 显示了可再充电锂电池的一部分壁的视图，在该壁上固定用于吸收有害物质的装置；

— 图 4 显示了根据第一实施方案的含有用于吸收有害物质的装置的锂电池的横截面视图，所述装置为多层聚合物片的形式；和

— 图 5 显示了含有用于吸收有害物质的装置的锂电池的第二实施方案，所述装置为多层聚合物片的形式。

具体实施方式

在附图中显示的各个元件的尺寸和尺度比例不是精确的，而是经过改变以便帮助理解附图本身。此外，仍出于相同原因，并未示出该电池的一些特征部件，例如分隔体。

申请人的专利申请 WO 2007/066372 显示了包含由多层聚合物片制成的杂质吸收体的电解电容器，其中最内层包含能够吸收对该器件操作有害的物质的一种或多种吸气材料颗粒，该最内层并未被用于可再充电锂电池，而是用于不同的能量储存器件（电解电容器）。

为了制备本发明的可再充电锂电池，用于吸收有害物质的装置必须具有由保护性聚合物材料制成的至少一个层，所述保护性聚合物材料可渗透有害物质但不可渗透电解质，且涂覆含有吸气材料颗粒的内层的两个主表面中的至少一个。

图 1 和图 1a 的放大图显示了用于吸收可再充电锂电池中的有害物质的聚合物多层片 10 的横截面，其中吸气材料颗粒 11 分散在聚合物材料的内层 12 中，该内层可渗透有害物质且进而被完全封闭在聚合物材料层 13 中，该聚合物材料层 13 可渗透待吸收的物质但不可渗透电解质，因而保护吸气材料免受电解质的化学侵蚀。这允许自由选择吸气材料，因而不受限于电池中存在的电解质的特性。

作为替代，保护性聚合物层仅部分涂覆含吸气物的内部聚合物层。

在图 2 所示的根据该进行方式的第一实施方案中，用于吸收有害物质的装置为多层 20 形式，其包含：含有吸气材料的聚合物材料层 22，和设置在层 22 的两个主表面上的保护性聚合物材料的两个层 23, 23'，因而使层 22 的边缘暴露。暴露于电解质的表面 24 的缩减尺寸并不危害整体系统的功能性。

当设置用于吸收有害物质的装置抵靠 (against) 可再充电锂电池的内壁时，在含有吸气材料的层和固定该装置的内壁之间无需保护层。仅面向电解质（即面向电池内部）的表面需要该保护。在图 3 中表示了这样的设置，该图显示了由平坦壁（但也可采用其它几何形状）表示的密闭容器 30 的一部分，用于吸收有害物质的装置 32 附着于该平坦壁上，该装置 32 由含有吸气材料颗粒的层 33 和可渗透有害物质但不

可渗透电解质的保护层 34 形成。以类似于关于多层片 20 所示的构造表示了用于吸收有害物质的装置 32, 其具有面向电解质的层 33 的边缘 35, 然而保护性聚合物层 34 可沿层 33 的整个周边固定于表面 31, 以便将其完全封闭并保护, 或更精确地保护受封闭的吸气材料颗粒 (在附图中未显示后一实施方案)。

国际专利申请 WO 2005/107334A1 中记载了含有吸气材料颗粒的聚合物材料层, 该申请涉及有机电致发光显示器内部气氛的净化。然而, 这些含有吸气材料的层并不具有聚合物保护层, 该聚合物保护层对于实施本发明至关重要。

专利 US 5, 091, 233 中记载了由聚合物材料层形成的片, 该聚合物材料层包含吸气材料以及也是由聚合物材料制成的另外保护层。在该情形中, 这些材料用于制备抽空面板 (evacuated panel), 且保护吸气材料的聚合物膜的作用是减缓气态物质的渗透, 而非像本发明中那样为了保护吸气材料本身而进行选择性的渗透。

可通过挤出法和后续轧制包含半固态聚合物和尽可能均匀地分散于其中的吸气材料粉末的混合物来制备含有吸气材料的内部聚合物层。为了不危害力学特性和含有吸气材料的聚合物膜的完整性并且为了避免有害的颗粒损失, 一种或多种吸气材料颗粒的重量百分数必须不高于 50%, 且在优选实施方案中低于 40%。

关于形成保护性聚合物层的材料, 发明人发现用于实施本发明的合适材料是聚烯烃, 特别是聚乙烯, 且更特别是低密度聚乙烯 (LDPE)、聚丙烯 (PP)、聚苯乙烯和热塑性烯烃 (TPE) 或含氟聚合物例如聚四氟乙烯 (PTFE)。

这些材料还适于制备含有吸气材料的聚合物层。在优选实施方案中, 使用同类聚合物来制备含有吸气材料的聚合物层以及制备保护层。

作为替代, 可以采用具有较低化学耐受性和对要吸收的气体具有高渗透率的聚合物 (例如乙基乙烯基醋酸酯 (EVA) 或聚酯如聚碳酸酯) 来制备含吸气材料的层。

形成多层片的聚合物材料层可通过本领域中公知的各种方法例如

通过共挤出、共轧或压力模铸来彼此接合。

根据本发明，基于要从电池中除去的有害物质，在用于除去有害物质的装置中使用的吸气材料有很多种。对于各种锂电池，这些物质的性质可通过在不具有用于除去这样的有害物质的装置的电池上进行初步测试而确定。

当有害物质是 H_2O 时，能够使用碱土金属的氧化物（优选这种氧化物是镁和钙的氧化物）、氧化硼或各种性质的沸石。

当有害物质是二氧化碳时，适于实施本发明的合适吸气材料是碳分子筛（CMS）、碱金属和碱土金属（特别是锂和钠）的氢氧化物、锂盐例如 $LiXO_y$ （其中 X 选自锆、铁、镍、钛、硅且 y 为 2-4）、通过添加碱性官能团例如胺基进行适当改性的 MOF（金属有机骨架）。在一些情形中，例如当碱金属和碱土金属的氢氧化物用于 CO_2 去除时，使用除去 H_2O 的吸气材料也是特别有用的。

当有害物质是气相一氧化碳时，可使用氧化钴（II，III） Co_3O_4 、氧化铜（II） CuO 、或高锰酸钾 $KMnO_4$ ，优选与 CO_2 吸收物组合使用。这些材料还可与氧化催化剂例如 Pt、Pd、Rh 组合使用。

当有害物质是气相的氢气时，可使用氧化钬，氧化钴，由申请人以 St 707 之名销售的锆、钒和铁之间的三元合金，由申请人以 St 787 之名销售的锆、钴和稀土元素之间的三元合金，或更通常为不可蒸发的吸气合金或不饱和有机化合物。

当有害物质是饱和烃或不饱和烃时，特别是指（但不仅限于）甲烷、丙烯、乙烷和丙烷，可使用具有大比表面积活性炭、碳纳米管、氧化性化合物例如 $KMnO_4$ 或其组合。

当有害物质是氧气时，可使用由申请人以 St 707 之名销售的锆、钒和铁之间的三元合金，由申请人以 St 787 之名销售的锆、钴和稀土元素之间的三元合金，或更通常为不可蒸发的吸气合金。作为替代，可使用金属，其中优选镍、铜、铁；或优选还原的或部分还原的金属氧化物，其中优选铁、镍、锡、铜的氧化物或其组合。

当有害物质是 HF 时，通常可使用氧化物，特别是碱金属或碱土金

属的氧化物，其中优选使用氧化镁。

基于必须从电池中除去的有害物质，适用于制备作为本发明目的的可再充电电池的吸收有害物质的装置可包含一种或多种吸气材料。特别地，在电池工作期间产生的此类物质的期望组成可根据可再充电电池的类型及其使用条件而改变，由此可根据电池类型以最优方式选择吸气物粉末混合物。

吸气材料颗粒必须具有低于 $150\text{ }\mu\text{m}$ 的尺寸，在不可蒸发的吸气合金的情形中优选低于 $50\text{ }\mu\text{m}$ ，在盐、氧化物和沸石的情形中优选低于 $25\text{ }\mu\text{m}$ ，当使用碳纳米管或有机化合物时优选低于 $100\text{ }\mu\text{m}$ 。

由形成吸气系统的两个聚合物层的厚度给出另一非常相关的参数。特别地，基于吸气物颗粒的尺寸（特别地，厚度必须高于吸气材料颗粒的尺寸），含有吸气材料的聚合物层的厚度必须为 $5\text{--}200\text{ }\mu\text{m}$ ，且优选 $10\text{--}100\text{ }\mu\text{m}$ ，而对于外部保护层，其厚度可为 $1\text{--}50\text{ }\mu\text{m}$ 且优选 $2\text{--}20\text{ }\mu\text{m}$ 。

优选地，通过沿着密闭容器的一个或多个内壁或内壁局部设置用于吸收有害物质的吸气系统而制成本发明的可再充电锂电池。

例如，图 4 显示了具有圆柱形状且包含密闭容器 41 的锂电池 40 内部的横截面视图，在该容器 41 内部存在薄片形式的两个电极，所述薄片卷绕形成旋绕体 42，该旋绕体 42 浸渍在液体电解质（未示出）中。

抵靠该电池的内壁设置多层片 43。该片可以是图 1、2 和 3 中所示的任何片。在图 4 中显示的电池具有圆柱形几何形状，但该几何形状并不限制本发明的实施，例如这些电池另一优选几何形状是平行六面体。

该几何形状的可能的替代实施方案（附图中未显示）在电池中心提供了多层片 43 的设置，其中电极的旋绕体为其原始形态(origin)。

在图 5 中显示了锂电池的另一优选几何形状。在该情形中，电池 50 的结构包含由电解质溶液（未示出）分隔开的平行金属板形式的电极 52、52'，...（仅图解了两个最外电极以便不损害对附图的理解）。在该电池的一侧设置了用于吸收有害气体的系统 53。电触头 54 和 54'

使所述电极与可再充电锂电池的密闭容器 51 的外部相连。

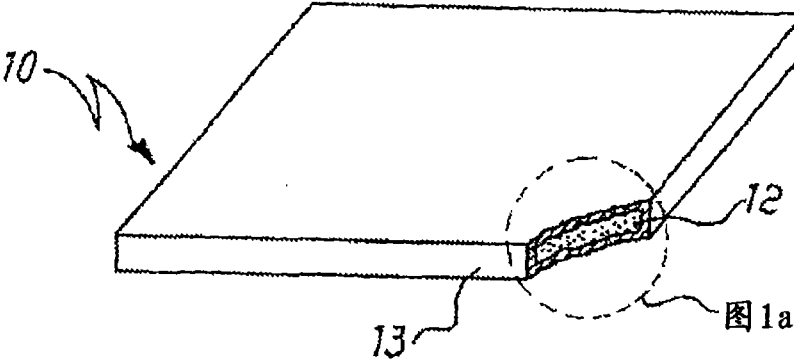


图 1

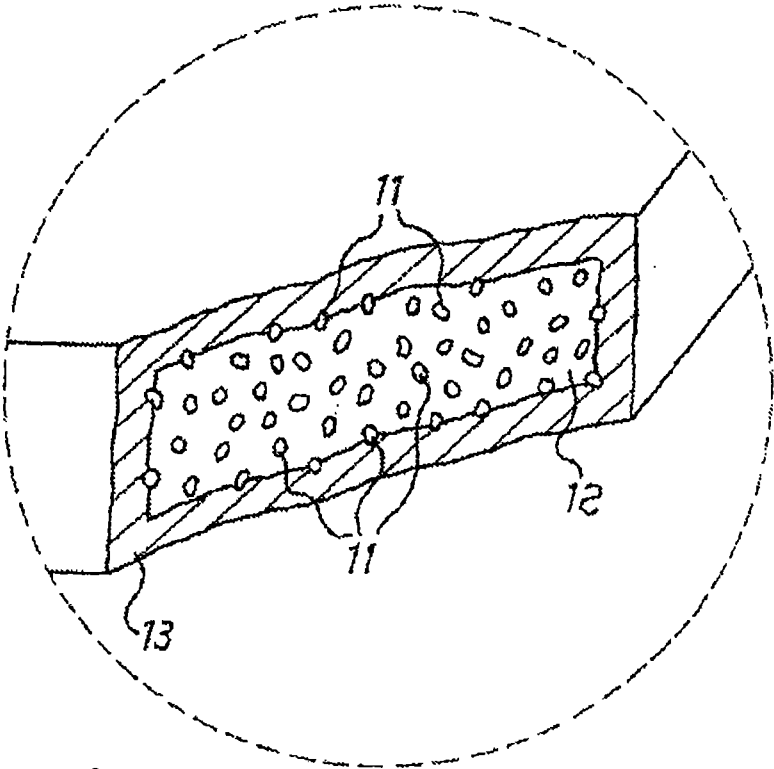


图 1a

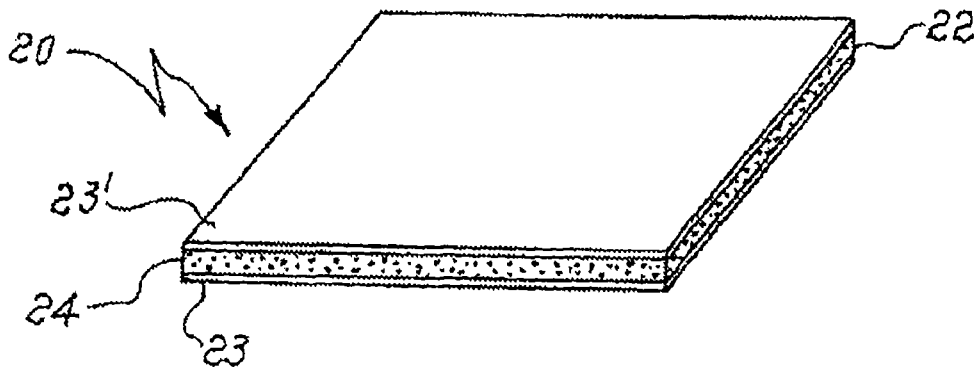


图 2

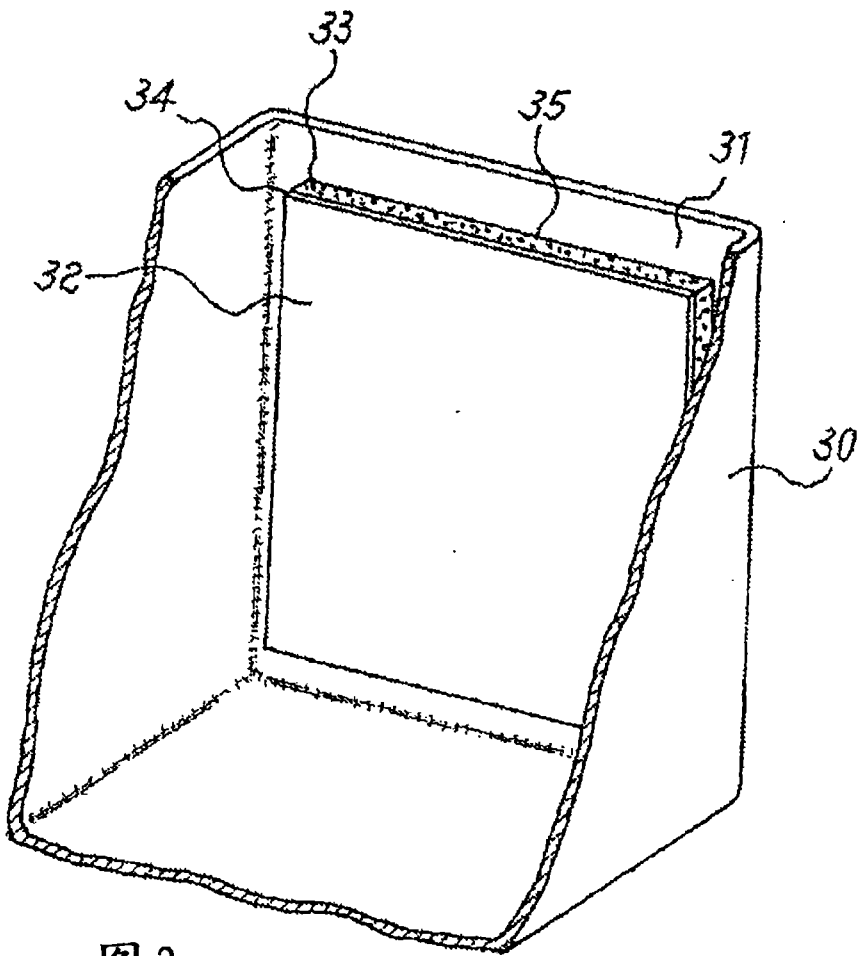


图 3

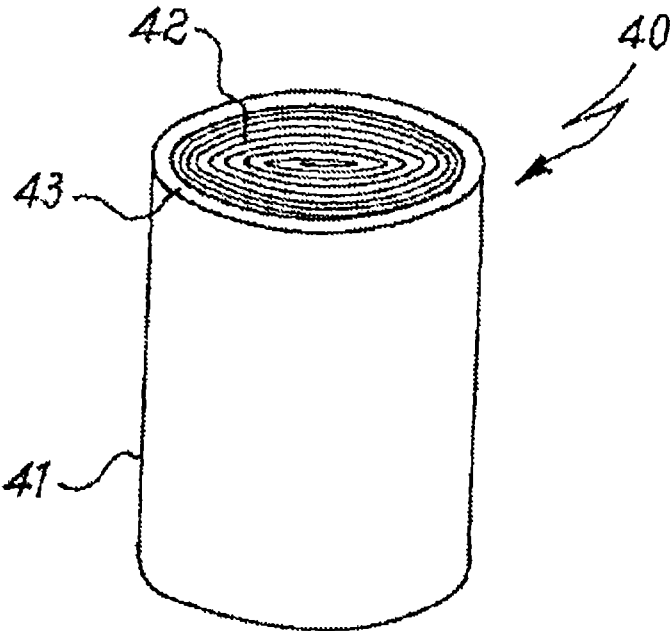


图 4

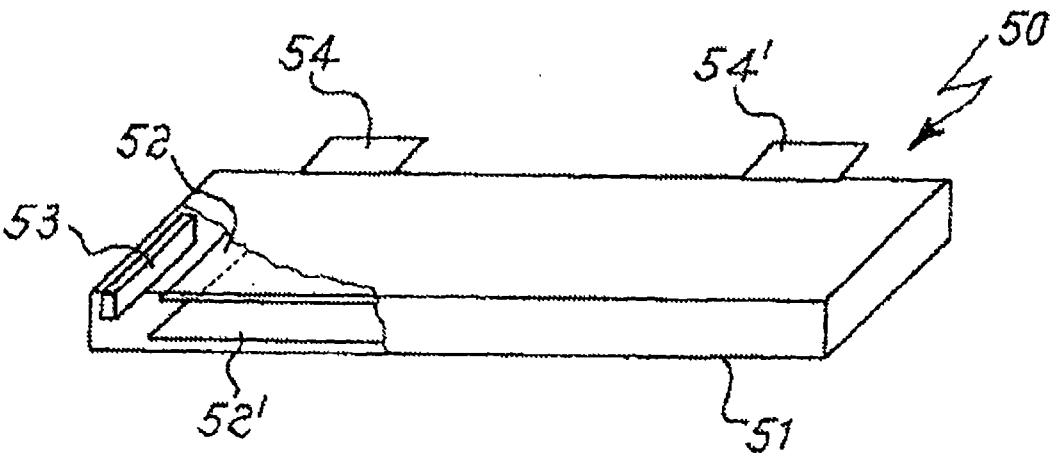


图 5