

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01M 2/08 (2006.01)

H01M 2/12 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480029175.X

[45] 授权公告日 2009 年 6 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 100499207C

[22] 申请日 2004.10.7

[21] 申请号 200480029175.X

[30] 优先权

[32] 2003.10.9 [33] US [31] 10/682223

[86] 国际申请 PCT/US2004/033283 2004.10.7

[87] 国际公布 WO2005/036676 英 2005.4.21

[85] 进入国家阶段日期 2006.4.6

[73] 专利权人 永备电池有限公司

地址 美国密苏里州

[72] 发明人 M·A·舒伯特 J·W·马普尔

[56] 参考文献

US6025091A 2000.2.15

US4008354A 1977.2.15

US6468691B1 2002.10.22

US2003/0118902A1 2003.6.26

US4931368A 1990.6.5

GB2149198A 1985.6.5

US5360685 1994.11.1

US4804595A 1989.2.14

US5236205A 1993.8.17

US2002/0127467A1 2002.9.12

US5624771A 1997.4.29

审查员 刘 婧

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 韦欣华 邹雪梅

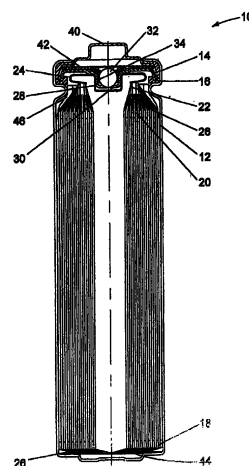
权利要求书 3 页 说明书 20 页 附图 2 页

[54] 发明名称

具有改进的热塑性密封件的非水电池

[57] 摘要

本发明提供了一种在容器或电池盖中具有孔隙的电化学电池组电池，它的孔隙采用改进的热塑性密封件密封，所述密封件形成了所述电池的减压通道的至少一部分，而且由包括热塑性树脂和多于 10 重量%热稳定填料的材料制成，以在宽温度范围内提供有效的密封和可靠的减压通道。



1、电化学电池组电池，包括：

包括金属容器的外壳，所述金属容器具有至少一个开口端和至少设置在所述容器的所述至少一个开口端的第一金属盖；

正电极；

负电极；

设置在所述正电极和负电极之间的隔板；

电解质；和

第一热塑性密封件，包括热塑性树脂和多于 10 重量 % 的热稳定填料，所述热塑性密封件对在所述容器和所述第一金属盖的至少之一中的孔隙进行密封，并且形成用于从电池释放压力的减压通道的至少一部分。

2、权利要求 1 的电池，其中所述第一热塑性密封件包括至少 15 重量 % 的热稳定填料。

3、权利要求 1 的电池，其中所述填料包括玻璃。

4、权利要求 3 的电池，其中所述玻璃包括玻璃纤维。

5、权利要求 3 的电池，其中所述玻璃包括 E-玻璃。

6、权利要求 1 的电池，其中所述电池还包括在所述容器和所述第一金属盖之间提供密封的第二热塑性密封件。

7、权利要求 1 的电池，其中所述第一热塑性密封件具有中空圆柱形状而且设置在所述第一金属盖的孔隙内。

8、权利要求 7 的电池，其中所述减压通道还包括设置在所述第一热塑性密封件和所述第一金属盖中的插塞，所述第一热塑性密封件和所述插塞共同作用形成所述孔隙的压缩密封。

9、权利要求 8 的电池，其中所述插塞是球形。

10、权利要求 9 的电池，其中所述插塞包括选自金属和玻璃的一个成员。

11、权利要求 7 的电池，其中所述第一热塑性密封件是插塞而且所述减压通道由设置在所述第一金属盖的所述孔隙中的插塞组成。

12、权利要求 1 的电池，其中所述电解质是非水电解质。

13、权利要求 12 的电池，其中所述电解质包括有机溶剂。

14、权利要求 13 的电池，其中所述负电极包括选自锂、锂合金和锂插层化合物的至少一个成员。

15、权利要求 14 的电池，其中所述正电极包括至少一个选自二硫化铁、二氧化锰和锂插层化合物的成员。

16、权利要求 13 的电池，其中所述有机溶剂包括至少一种醚化合物。

17、权利要求 16 的电池，其中所述有机溶剂包括至少 80 体积 % 的一种或多种具有不大于 90℃ 的沸点的醚。

18、电化学电池组电池，包括：

包括金属容器的外壳，所述金属容器具有至少一个开口端和至少设置在所述容器的所述至少一个开口端的第一金属盖；

减压通道；

正电极；

负电极，包括选自锂、锂合金和锂插层化合物的至少一个成员；

设置在所述正电极和负电极之间的隔板；

包括有机溶剂的非水电解质；和

对所述第一金属盖中的孔隙进行密封的第一热塑性密封件；

其中所述热塑性密封件：

由包括选自乙烯-四氟乙烯、聚对苯二甲酸丁二酯、聚苯硫、聚邻苯二酰胺、乙烯-氯三氟乙烯、氯三氟乙烯、全氟烷氧基烷烃、氟化全氟乙烯聚丙烯和聚醚醚酮的至少一种聚合树脂以及多于 10 重量 % 的热稳定填料的材料制成；

具有中空圆柱形状；和

和所述第一金属盖以及设置在所述热塑性密封件中的插塞共同作用，以形成所述孔隙的压缩密封并在电池内部压力超过预定水平时从所述电池内释放压缩气体。

19、权利要求 18 的电池，其中所述至少一种聚合树脂选自乙烯-四氟乙烯、聚对苯二甲酸丁二酯、聚苯硫和聚邻苯二酰胺。

20、权利要求 18 的电池，其中所述第一热塑性密封件包括至少 15 重量 % 的所述热稳定填料。

21、权利要求 18 的电池，其中所述填料包括包含 E-玻璃的玻璃纤维。

22、权利要求 18 的电池，其中所述中空圆柱形状在所述第一热塑性密封件被放置到所述第一金属盖孔隙中之前具有 0.006 - 0.015 英寸的平均初始厚度，而且在所述第一金属盖和所述插塞之间被压缩平均 25 - 40

%的初始厚度。

23、权利要求 19 的电池，其中所述有机溶剂包括至少 90 体积 % 的沸点不大于 90℃ 的醚。

24、权利要求 19 的电池，其中所述至少一种聚合树脂选自乙烯 - 四氟乙烯和聚对苯二甲酸丁二酯。

25、权利要求 24 的电池，其中所述聚合树脂是乙烯 - 四氟乙烯。

具有改进的热塑性密封件的非水电池

技术背景

本发明涉及具有非水有机溶剂电解质和改进的热塑性密封件的电化学电池组电池。

非水电池组电池是基本不包含水的电池。在制备电池之前，仔细制备、干燥和存储电池电极材料和电解质，以将这些部件中的水量维持在通常不超过百万分之几十或几百的份数。其中电池内部部件在空气中暴露的这些制备方法通常在干燥箱或干燥室中进行。由于电池组或部分的一种或多种对水具有高反应性，所以这些措施是必需的。在非水电池中，通常采用有机化合物作为电解质溶剂。含有这种有机溶剂的非水电池的例子包括锂和锂离子电池，但是其它类型的含有其它对水具有高反应性的材料的非水电池也是公知的。

含有非水电池的电池组正在日益广泛地用作电子器件的电源。虽然非水电池一般比常规含水电池的成本高，但是由于所用材料的本质，它能够具有许多优点。这些优点包括能量密度高、低温时的容量大、重量轻和在宽温度范围下的保存期长。许多非水电池还具有大的电极界面表面积设计，使其特别适于高功率（包括大电流和低电阻）放电，而且电子器件对电源要求的一般趋势已经朝着越来越大的功率方向发展。具有基于高功率放电的大容量对一些类型的器件特别重要，包括照相闪光灯器件（闪光灯单元和具有内闪光能力的照相机）、数字静止照相机、视频照相机、个人数字辅助器件和便携式计算机。

对于非水电池，尤其是比纽扣电池大的锂和锂离子电池而言，承受极端温度条件，包括在高温和低温之间的热循环和热冲击，的能力日益重要。

人们对锂和锂离子电池容忍极端温度条件同时不损坏密封的要求越来越高，密封损坏会导致盐析、泄漏、重量（电解质）过度损失、在低电池内部压力下通风以及容量的过分损失。从电池必须容忍的条件苛刻程度和需要设置这些要求的应用的数目和类型来看，这是事实。具有现有技术制备的热塑性密封剂的电池中的某些电池类型，尤其是具有低沸点的电解质溶剂的电池，不能满足所有这些要求。

已经为非水电池采用了多种电池设计。设计类型部分取决于电池大小、电池中所用电极和电解质材料的类型、以及由该电池供电的器件对电力的要求。由于阴极/电解质材料具有反应性，所以针对大型液体阴极锂电池（例如，锂-二氧化硫（ Li/SO_2 ））和锂-亚硫酰二氯（ Li/SOCl_2 ）的设计通常具有其中金属部件被密封焊接的外壳，而且采用玻璃密封来密封必须电绝缘的金属部件和外壳中的小孔隙。由于所需的材料、制备工艺和装备，这些类型的外壳往往昂贵。

其它装置可用来密封电池。由于成本相对降低而且制备容易，所以在刚性外壳部件之间采用热塑性密封件可能是理想的。例如，可以在电池容器（例如，钢罐）的内侧顶部边缘和用以封闭该容器开口顶部的盖子周边之间，压入热塑性的垫圈或垫环，以形成密封将电解液保持在电池外壳内并防止水进来。

热塑性密封件也可用来密封电池外壳中的孔隙。例如，所述热塑性密封剂可以是插塞形式，用于密封电池盖子中的小孔。当盖子组装到罐子上后，可以将电解质分布到电池中。在另一例子中，所述插塞可以是刚性材料，比如玻璃或金属球，而且在孔隙内表面和球之间具有衬套形式的热塑性密封件。在这些例子中，热塑性插塞或球和衬套也可以起到电池减压通道的作用。

图1给出了用于 Li/FeS_2 和其它锂电池类型的圆柱状锂电池设计的例子。它具有两个热塑性密封件——密封罐子开口端盖子的垫圈和密封电池盖子的孔隙的衬套。这两个热塑性密封件都提供了压缩密封。由于所述罐子和盖子连接到电池中的相反电极上，所以垫圈也提供了必需的电绝缘。衬套和通风球构成了用于电池的减压通道。当电池内部压力超过预定的反常高的水平时，通风球（或者该球和衬套）被压到盖子外面，留下开口供从中释放压力。在美国专利 No.4329405（1982年5月11日授权）、4437231（1984年3月20日授权）、4529673（1985年7月16日授权）、4592970（1986年6月3日授权）、4927720（1990年5月22日授权）、4931368（1990年6月5日授权）和5015542（1991年5月14日授权）中，公开了用位于罐子和盖子之间的垫圈以及设置在电池盖子的孔隙内的减压通道（包括衬套和通风插塞）来进行密封的电池，在此引入其全部内容作为参考。

热塑性密封件也用于其它类型的电池，包括含水电解质电池，比

如常见的消耗型含水锌-二氧化锰 ($\text{Zn}-\text{MnO}_2$)、镍-镉 (Ni/Cd) 和镍-金属氢化物 (NiMH) 电池。

对于任何电池类型而言, 密封件材料以及设计必须使得电池在传输、存储和使用中预计要承受的温度条件下, 保持可接受时间的合适密封。好密封件的共有性质包括材料在电池内部和外部环境中的稳定性、将密封在电池内部或外面的液体和气体的不可渗透性、以及在每个密封界面处形成并保持完整的密封路径 (即, 没有空隙或间隙)。

对于形成压缩密封的热塑性密封件而言, 所述密封件必须充分压缩以获得良好的密封, 而且必须在所需的时间里保持充分的压缩。处于压应力下的热塑性材料往往发生移动以释放应力。这称作材料的应力弛豫或冷流。热塑性材料往往在高温时应力弛豫更加明显, 导致可能维持充分压缩的时间变短。温度还以另一种方式影响热塑性密封件的压缩。响应于环境温度的上升和下降, 不同材料分别膨胀和收缩不同的量。在具有在刚性更强的部件 (例如, 金属罐和金属盖) 之间形成压缩性密封的热塑性密封件的电池中, 为了在可能的最大温度范围内维持充分的垫圈压缩, 通常希望垫圈和被密封的刚性部件以接近相同的膨胀率膨胀。

和适用于含水电池密封件的热塑性材料和密封设计相比, 适用于非水电池密封件的更加受限。因为电池中的活性材料 and 水的反应性非常强, 所以密封件必须具有高度的水不可渗透性, 用于含水电池密封件的一些常见材料不再合适。非水电池密封件还必须具有针对电解质溶剂的低蒸气透过率。由于热塑性材料的蒸气透过率通常部分取决于溶剂的蒸汽压, 所以对于电解质含有低沸点的醚或其它有机溶剂的非水电池而言, 通常更难以获得低的蒸气透过率。密封件的有效横截面积和电池的内部体积的比越大, 电解质溶剂和水透过率越重要。

对于在有些器件中的用途而言, 比如可用于汽车发动机室和一些户外环境的器件而言, 电池组必须能够承受极高或极低的温度。一些锂和锂离子电池的电化学性质使其可以理想地用于这种极端温度下。但是, 在用于这种应用的电池中使用的密封件必须能够在这些极端温度下维持可接受的密封。对极端温度影响的抵抗力正变得越来越重要。

聚丙烯 (PP) 是常用的锂电池 (例如, Li/MnO_2 和 Li/FeS_2) 垫圈

材料。已经用其它热塑性材料制备了垫圈，用于提高电池承受比用 PP 更高温度的能力。

Sano 等（美国专利 No.5624771）公开了采用聚苯硫（PPS）而不是 PP 作为锂电池的垫圈材料，用于改善电池的抗高温能力。PPS 用来减少垫圈在电池中承受高负荷条件下由于冷流导致的垫圈变形。

在美国专利 No.5656392 中，Sano 等公开了适用于制备在高温下可用的电池的垫圈的热塑性合成树脂、PPS 和四氟化物-全氟烷基乙烯醚（PFA），解决了由于长期使用和/或存储导致的常见问题。还公开了在树脂中加入玻璃纤维填料以增加垫圈构造的稳定性，以及加入少量聚乙烯（PE）和/或聚丙烯（PP）以扩展电池在循环热冲击试验中可能承受的温度范围。但是，含有多于 10 重量%玻璃纤维的垫圈是不理想的，因为由这样高填充热塑性材料制备的电池在温度循环测试中发生了泄漏。加入多于 10 重量%PE 和/或 PP 也是不理想的，因为电池发生泄漏以及垫圈的连续可用温度小于 150℃。

美国专利 No.5624771 和 No.5656392 教导了可以采用高沸点溶剂，比如 γ -丁内酯（沸点 202℃）和碳酸丙烯酯（沸点 241℃），用作电解质溶剂，以在 $\text{Li}/(\text{CF})_n$ 中获得所需的高温电池性能并仍然保持实际的低温（-20℃）电池操作。但是，具有包含了大量低沸点溶剂的电解质的锂电池在高功率放电时也不能良好工作，这可能是大型电池在高功率放电的应用中的缺点。

在美国专利 No.6025091 中，Kondo 等公开了具有金属筒的电池，它用金属端帽和包含聚对苯二甲酸丁二酯（PBT）的垫圈密封。垫圈材料可以是单独 PBT、混有另一种聚合物的 PBT 或者用无机材料比如玻璃纤维、玻璃珠和某些有机化合物强化的 PBT。Kondo 等公开的发明解决了当电池暴露在高温下时垫圈材料发生蠕变和开裂的问题。优选的电池类型是二次电池，或者具有碱性电解质或者具有非水电解质（例如，锂离子电池）。特别优选的电解质包含在包含碳酸异丙酯或碳酸亚乙酯和 1,2-二甲氧基乙烷和/或碳酸二乙酯和 1,2-二甲氧基乙烷和/或碳酸二乙酯的混合溶剂中溶解的 LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、 LiBF_4 和/或 LiPF_6 。

在 80 年代中期，Union Carbide 公司还制备了具有由 PBT（来自 GAF Chemicals 的 GAFITE®）制备的垫圈的 1/3 N 尺寸的 Li/MnO_2 电

池(类型 No.2L76)。这些电池具有螺旋形绕组电极设计,并含有电解质,所述电解质包括在含有碳酸异丙烯酯和 1,2-二甲氧基乙烷各 50 体积%的溶剂中的高氯酸锂和三氟甲烷磺酸锂盐的混合物。

现有技术教导,通过采用由在极端温度条件下保持尺寸稳定而不开裂的材料制备的垫圈,可以提高电池承受宽范围温度,尤其是高温的能力。降低电解质溶剂的垫圈透过率的问题并没有得到解决。这个问题通常在高温以及具有较低沸点的挥发性较强的有机溶剂,比如醚,时更加严重。

当在密封件中结合用于电池的减压通道时,选择适当的热塑性树脂时也必须考虑该热塑性密封件对所述减压通道操作有影响的性质。在具有和图 1 所示相似的减压通道设计的消耗性 Li/FeS₂ 电池中,通常采用乙烯-四氟乙烯共聚物(ETFE)作为通风衬套。当电池内部压力达到预定水平时,通风球或通风球和通风衬套被向外挤出,从而在电池中形成开口。当在热冲击测试中测试时,ETFE 有时发生的应力弛豫足以在通风球和盖子之间导致部分或全部压力丧失,或者导致减压通道在电池压力低时出现不希望的启动。

因而,需要具有耐热性质得到改进同时对其它电池性质有很少或没有负面影响的电池组电池。所以,本发明的目标是提供制备便宜的电化学电池组电池,它具有由一种或多种热塑性树脂制备的、具有改进的耐热性质的密封件。本发明的另一目标是提供具有包括热塑性密封件的减压通道的电池组电池,其中所述密封件具有改进的耐热性质。

发明综述

采用本发明的电化学电池组电池,实现了上述目标并克服了现有技术的上述缺点。

已经发现,通过在密封件中包括多于 10 重量%的热稳定填料,比如玻璃纤维,可以改善具有热塑性密封件的电池的密封有效性,其中所述密封件是减压通道部件。所述密封件可以承受压力而不会破裂,而且可以在宽范围的温度里显著减少电解质从电池损失,即使当所述电池电解质含有大量的强挥发性溶剂时。本发明的密封件可用于为电池外壳中的孔隙提供优异的压缩性密封,而且还为电池形成了可靠的减压通道的至少一部分。

在一个方面，本发明涉及包括下列的电化学电池组电池：包括金属容器的外壳，所述金属容器具有至少一个开口端和设置在所述容器的所述至少一个开口端的至少第一金属盖；正电极；负电极；设置在所述正电极和负电极之间的隔板；电解质；和密封所述容器的所述至少一个开口端和所述第一盖中的孔隙之一的第一热塑性密封件。所述第一热塑性密封件包括热塑性树脂和多于 10 重量%的热稳定添加剂。该第一热塑性密封件密封所述容器和所述第一盖至少之一中的孔隙，并形成用于从所述电池释放加压气体的减压通道的至少一部分。

本发明的另一个方面是包括下列的电化学电池组电池：包括金属容器的外壳，所述金属容器具有至少一个开口端和至少设置在所述容器的所述至少一个开口端的第一金属盖；减压通道；正电极；负电极，包括至少一个选自锂、锂合金和锂插层化合物的成员；设置在所述正电极和负电极之间的隔板；含有有机溶剂的非水电解质；和密封所述第一盖中的孔隙的第一热塑性密封件。所述热塑性密封件由包括至少一种聚合树脂和多于 10 重量%的热稳定添加剂的材料制成，所述聚合树脂选自乙烯-四氟乙烯、聚对苯二甲酸丁二酯、聚苯硫、聚邻苯二甲酰胺、乙烯-氯三氟乙烯、氯三氟乙烯、全氟烷氧基烷烃、氟化全氟乙烯聚丙烯和聚醚醚酮，所述热塑性密封件具有中空圆柱形状，和所述第一金属盖以及设置在所述热塑性密封件内的插塞配合，以形成用于所述孔隙的压缩密封，并在电池内部压力超过预定水平时从所述电池内部释放压缩气体。

在本发明的一个实施方案中，所述第一热塑性密封件具有中空圆柱形状而且设置在所述孔隙内，同时在所述圆柱形密封件内设置了插塞。

在本发明的另一实施方案中，所述第一热塑性密封件是插塞。

参考下面的说明书、权利要求和附图，本领域技术人员将进一步理解和认识到本发明的这些和其它特征、优点和目标。

除非另有说明，本文采用下面的定义和方法：

孔隙是指材料内从一个表面内的区域延伸到该材料相邻表面内的区域的开口；容器比如罐子或管子的开口端不是孔隙；

热膨胀系数是根据 ASTM E831 在 50℃和 90℃之间在流向上确定的，用 $\text{cm/cm/}^\circ\text{C}$ 表示；

热变形温度是根据 ASTM D648 在 264 磅每平方英寸 (psi) [18.56kg/cm²]下测定的, 用℃表示;

成型收缩率 (mold shrinkage) 是根据 ASTM D955 在 1/8 英寸 (3.175mm) 厚的试件上确定的, 用 (英寸/英寸) $\times 10^{-3}$ [(mm/mm) $\times 10^{-3}$]表示;

热稳定填料是指加入到基础树脂中时导致树脂的热膨胀系数下降至少 20% 并使热变形温度提高至少 20℃的材料;

通风是指打开电池的减压通道; 和

通风压力是指减压通道打开以从电池释放压力时的电池内部压力。

除非文中另有指明, 全部公开的性质和范围在室温 (20℃ - 25℃) 确定, 沸点在一个大气压下确定。

附图简述

在附图中:

图 1 是圆柱形电化学电池组电池的截面图, 具有位于所示罐和盖之间的一个热塑性密封件和另一个位于所述盖和通风球之间的热塑性密封件; 和

图 2 是用于蒸气透过率测试的测试膜的截面图。

发明详述

参考图 1 将更好地理解本发明, 它示出了具有由两个热塑性密封件 (垫圈和通风衬套) 密封的外壳的 FR6 型圆柱形电池组电池。电池 10 具有包括罐 12 的外壳, 所述罐具有封闭的底部以及用电池盖 14 和垫圈 16 封闭的开口顶端。罐 12 在所述顶端附近具有圆缘 (bead) 或直径减小的台阶, 以支撑所述垫圈 16 和盖 14。垫圈 16 压缩在罐 12 和盖 14 之间, 对电池 10 中的阳极 18、阴极 20 和电解质进行密封。阳极 18、阴极 20 和隔板 26 螺旋缠绕在一起形成电极组件。阴极 20 具有金属集流器 22, 它从所述电极组件的顶端延伸并采用接触弹簧 24 连接到盖 14 的所述内表面。阳极 18 通过金属薄片 (未示出) 电连接到罐 12 的内表面。绝缘锥 46 位于所述电极组件顶部的周边部分的周围, 以防所述阴极集流器 22 和罐 12 接触, 而防止阴极 20 的底边和罐 12 的底部之间的接触通过隔板 26 的内折延展部分和位于罐 12 底部的绝缘底盘 44 实现。电池 10 具有分离的正接线盖 40, 它通过罐 12 的内弯顶边和

垫圈 16 固定就位。罐 12 充当负接触接线端。在所述接线盖 40 和电池盖 14 的周边凸缘之间设置的是正温度系数 (PTC) 器件 42, 它在恶劣的电条件下明显限制电流的流动。电池 10 还包括减压通道。电池盖 14 具有孔隙, 所述孔隙包括内凸的中央通风井 28, 在所述通风井 28 的底部具有通风孔 30。所述孔隙由通风球 32 和薄壁热塑性衬套 34 密封, 所述衬套 34 被压在通风井 28 的垂直壁和所述通风球 32 的周边之间。当电池内部压力超过预定水平时, 通风球 32 或者通风球 32 和衬套 34 被挤压出所述孔隙, 以从电池 10 中释放压缩气体。

用于电池部件的材料部分取决于电池类型, 包括电化学。对于锂和锂离子电池而言, 适当材料具有许多相似性。

通风衬套是在高温 (例如, 75℃) 下能抗冷流的热塑性材料。这可以通过在所述热塑性材料中包括多于 10 重量%, 优选至少 15 重量%的热稳定填料来实现。优选加入不多于 40 重量%, 更优选不多于 30 重量%的热稳定填料。所述热塑性材料的基础树脂是和电池组成部分 (阳极、阴极和电解质) 相容的材料。所述树脂可以被配制以提供所需的密封、通风和加工性质。通过加入热稳定填料对所述树脂进行改性, 以提供在高温下具有所需密封和通风性质的通风衬套。

通常优选位于通风球和盖中的通风井之间的所述通风衬套的壁应该薄 (例如, 制备成 0.006 - 0.015 英寸), 而且在所述衬套和球插入盖时应该压缩约 25 - 40%。

合适的聚合物树脂包括乙烯 - 四氟乙烯、聚对苯二甲酸丁二酯、聚苯硫、聚邻苯二酰胺、乙烯 - 氯三氟乙烯、氯三氟乙烯、全氟烷基烷烃、氟化全氟乙烯聚丙烯和聚醚醚酮。优选乙烯 - 四氟乙烯共聚物 (ETFE)、聚苯硫 (PPS)、聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 和聚邻苯二酰胺, 尤其对在含有大比例的强挥发性 (高蒸汽压、低沸点) 醚化合物的电解质溶剂的电池中使用而言。

合适的热稳定添加剂是当加入热塑性树脂时使所述树脂的 CTE 下降至少 20% 并且使所述树脂的 HDT 增加至少 20℃的填料。这种填料可以是无机材料, 比如玻璃、粘土、长石、石墨、云母、二氧化硅、滑石和蛭石, 或者可以是有机材料, 比如碳黑。填料颗粒具有大的平均长径比是有利的, 比如纤维、晶须、薄片和板。

玻璃可以用作热稳定填料。优选类型的玻璃是 E - 玻璃。玻璃纤维

的长度对材料性质有一定程度的影响，尤其是热性能和机械性能，对热膨胀的影响尤其大。纤维长度可以根据所用基础树脂而变。例如，采用 PBT 作为基础树脂时，较短的纤维看起来有很好的作用，但采用其它基础树脂时，较长的纤维可能更好。玻璃纤维长度可以以任何合适方式进行控制。一般而言，研磨比切制成的纤维更短。

通风衬套可以采用任何合适的工艺制备。注模成型是个例子。由于在热塑性材料中的玻璃纤维长度可以在该通风衬套的注模成型中缩短，所以在采用对成型物重新研磨的碎片之前，应该考虑这种可能效应对通风衬套性质的影响。采用的成型参数应该在成型的衬套上提供光滑表面（例如，Society of the Plastics Industry Standard Surface Finish D3 或更好）。成型参数随着成型材料的类型而变。对于 TEFZEL®HT2004（具有 25 重量%的短切玻璃填料的 ETFE 树脂）而言，发现约 300℃（149℃）的成型温度和约 680°F（360℃）的滚筒温度（barrel temperature）具有快的注射速率（大于约 2.5 英寸/秒（6.35cm/秒））。可以采用添加剂，比如冲击改性剂。

用来制备通风衬套的基础树脂和填料的组合物优选具有至少 90℃（优选至少 150℃，更优选至少 190℃）的热变形温度（HDT），和在 50–90℃之间不大于 7.0×10^{-5} （优选不大于 5.0×10^{-5} ，更优选不大于 3.0×10^{-5} ）cm/cm/℃的热膨胀系数（CTE）。

为了使盖和通风球之间的衬套保持所需压缩，通常希望采用热膨胀系数低的通风衬套材料，以使温度影响最小化。当 CTE 大于 5.0×10^{-5} cm/cm/℃时，在高温时可能产生过量的超应力（导致过度的冷流），在低温时可能产生过度收缩。这两种不希望的条件都可能导致通风衬套中的压缩不足以提供对电池盖和通风球的良好密封，导致在正常存储和使用条件下电解质从电池中损失、水侵入电池和减压通道的开口。

还优选电池盖、通风球和通风衬套的 CTE 互相接近，以使盖、球和衬套界面表面的尺寸在响应温度变化时改变大约相同的量，从而在宽温度范围内使衬套压缩的影响最小化。

热变形温度是材料受热时软化趋势的度量。该温度越高，材料暴露到热中时保持的刚性越大。当 HDT 太低时，材料可能在高温过分流动，导致衬套在电池盖和通风球之间的压缩受损。

水和电解质溶剂的蒸气透过率也应该低,以使进入电池的水最少化和电解质从电池的损失最小化。电池中的水能够和活性材料反应,而且如果电解质溶剂损失太多,则电池的内部阻抗可能增加到不希望的水平。

电池容器通常是具有整体式封闭底部的金属罐,虽然初始在两个端部都是开口的金属管也可以替代罐使用。罐通常是钢的,至少在外侧镀上了镍,以保护罐外侧免受腐蚀。电镀的类型可以改变,以提供不同程度的抗腐蚀性或者提供所需的外观。钢的类型部分取决于容器形成的方式。对于拉制罐而言,钢可以是扩散退火的、低碳、脱铝的、SAE 1006 或者等价钢,晶体尺寸为 ASTM 9-11,晶粒形状为等轴状至略微细长状。其它钢,比如不锈钢,可用来满足特殊要求。例如,当罐和阴极电接触时,可以采用不锈钢来提高抗阴极和电解质的腐蚀。

电池盖通常是金属。可以采用镀镍钢,但通常理想的是不锈钢,尤其是在盖和阴极电接触时。盖形状的复杂性也是选择材料的因素。电池盖可以具有简单形状,比如厚的扁平盘的形式,或者可以具有更复杂的形状,比如图 1 所示的盖。当盖具有和图 1 相象的复杂形状时,可以采用晶粒尺寸为 ASTM 8-9 的 304 号软的退火不锈钢,以提供所需的抗腐蚀性和金属成型的容易性。成型的盖也可以采用例如镍进行电镀。

接线盖应该具有良好的抗周围环境中水腐蚀的能力、良好的电导率、以及当在消耗性电池中可见时具有吸引人的外观。接线盖通常由镀镍的冷轧钢制备或者由在盖子成型后镀镍的钢制成。在接线端位于减压通道上时,接线盖通常具有一个或多个孔以便电池通风。

通风球可以由在和电池内容物接触时稳定而且提供所需密封和通风性质的任何合适材料制备。可以采用玻璃或金属,比如不锈钢。通风球应该具有高球形度,具有光滑的表面精度,没有缺陷,比如擦伤、刮痕或者在放大 10 倍下可见的孔。所需的球形度和表面精度部分取决于球直径。例如,在 Li/FeS₂ 电池的一个实施方案中,对于直径约为 0.090 英寸 (2.286mm) 的球而言,优选的最大球形度是 0.0001 英寸 (0.00254mm),优选的表面精度最大值是 3 微英寸 (0.0762μm) RMS。对于直径约为 0.063 英寸 (1.600mm) 的球而言,优选的最大球形度是

0.000025 英寸 (0.000635mm)，优选最大的表面精度是 2 微英寸 (0.0508 μ m) RMS 最大值。

垫圈是含有热塑性材料的热塑性材料。可以采用任何提供了所需密封性能的合适热塑性材料。材料选择部分基于阳极、阴极和电解质组合物。适用于非水电池的材料的例子包括聚丙烯、聚苯硫、四氟化物-全氟烷基乙烯基醚共聚物、聚对苯二甲酸丁二酯和其组合。对于 Li/FeS₂ 电池而言，优选的垫圈材料包括聚丙烯（例如，Basell Polyolefins, Wilmington, DE, USA 的 PRO-FAX®）、聚对苯二甲酸丁二酯（例如，Ticona-US, Summit, NJ, USA 的 CELANEX® 1600A 级）和聚苯硫（例如，Boedeker Plastics, Inc, Shiner, TX, USA 的 TECHTRON®PPS）。少量的其它聚合物，强化无机填料和/或有机化合物也可以加到垫圈的基础树脂中。当采用无机填料时，总量应该不大于热塑性材料的 10 重量%。

在根据图 1 的 FR6 Li/FeS₂ 电池的一个实施方案中，垫圈的直立侧壁制备成厚度为 0.0205 英寸 (0.521mm)。电池盖、垫圈和弯曲罐的直径使得垫圈被压缩了其初始厚度的约 30%，以提供良好的密封。垫圈优选涂覆密封剂以提供最佳密封。乙烯丙烯二烯三元共聚物 (EPDM) 是合适的密封件材料，但可以采用其它合适材料。初始通风衬套壁厚度为 0.0115 英寸 (0.292mm)。它在密封的电池中被压缩了约 30-35% 的其初始厚度。密封剂可以用在通风衬套和电池盖之间，或者用在通风衬套和通风球之间，或者密封剂可以施加在盖、衬套和球上以提供密封，但优选为了避免对电池通风或通风压力有负面影响不使用密封剂。

锂电池的阳极含有锂金属，通常采取片或箔的形式。所述锂的组成可以变化，但是纯度通常高。锂可以和其它金属，比如铝，形成合金，以提供所需的电池电性能。当阳极是实心片的锂时，通常在所述阳极内不采用单独的集流器，因为锂金属具有非常高的电导率。但是，可以采用单独的集流器以提供对朝向所述电池放电端部的剩下锂的更多部分的电接触。由于铜的电导率，所以通常采用铜，但也可以采用其它导电金属，只要这些金属在电池内部稳定。

锂离子电池的阳极包括一种或多种锂可插层的材料（能够在其晶体结构中插入锂离子和取消插入）。合适材料的例子包括但不限于碳

类(例如,石墨碳、中间相碳和/或无定形碳)、过渡金属氧化物(例如,镍、钴和/或锰的氧化物)、过渡金属硫化物(例如,铁、钼、铜和钛的硫化物)和无定形的金属氧化物(例如,含有硅和/或锡的那些)。这些材料通常是形成所需形状的颗粒材料。导电材料比如金属、石墨和碳黑粉末可以加入以提高导电率。可以采用粘结剂将所述颗粒材料保持在一起,尤其在比纽扣尺寸大的电池中。也可以采用少量的各种添加剂来改善加工和电池性能。阳极通常包括集流器;铜是常见的选择。集流器可以是薄的金属箔片、金属丝网、膨胀金属或一根或多根丝。所述阳极混合物(活性材料和其它组成部分)可以和集流器以任何合适方式组合。涂覆和嵌入就是例子。

由于锂和锂合金金属通常具有高导电性,所以在锂和锂合金阳极中通常无需在阳极内有单独的集流器。当要求阳极集流器时,如同在锂离子电池的情况下通常需要的那样,集流器可以由铜或铜合金金属制备。

锂电池的阴极包含一种或多种活性材料,通常是颗粒形式。可以采用任何适当的活性阴极材料。例子包括 FeS_2 、 MnO_2 、 CF_x 和 $(\text{CF})_n$ 。

锂离子电池的阴极包含一种或多种锂插层的或者可以进行锂插层的活性材料,通常是颗粒形式。可以以单独或与其它物质组合的形式采用任何合适的活性锂插层的或可以进行锂插层的材料。例子包括金属氧化物(例如,钒和钨的氧化物)、锂化的过渡金属氧化物(例如,包括镍、钴和/或锰的那些)、锂化的金属硫化物(例如,铁、钼、铜和钛的那些)和锂化的碳类。

除了活性材料以外,锂或锂离子电池的阴极通常含有一种或多种导电材料,比如金属、石墨和碳黑粉。可以采用粘结剂将所述颗粒材料保持在一起,尤其对于比纽扣尺寸大的电池而言。也可以采用少量的各种添加剂来改善加工和电池性能。

可以要求阴极集流器。铝是通常采用的材料。

可以采用任何合适的隔板材料。合适的隔板材料是离子可透过的并且是非导电的。它们通常能够将至少一些电解质保持在隔板的孔里。合适隔板材料的强度也应足以承受电池制备以及在电池放电过程中可能在其上施加的压力,而没有破损、开裂、孔或其它间隙形成。合适隔板的例子包括由材料比如聚丙烯、聚乙烯和超高分子量聚乙烯

制成的微孔膜。用于 Li/FeS_2 电池的优选隔板材料包括 CELGARD®2400 微孔聚丙烯膜（来自 Celgard Inc., Charlotte, NC, USA）和 Tonen Chemical Corp 的 Setella F20DHI 微孔聚乙烯膜（得自 ExxonMobile Chemical Co., Macedonia, NY, USA）。也可以采用固体电解质层或聚合物电解质层作为隔板。

锂和锂离子电池的电解质是非水电解质。换言之，它们仅仅含有极少量的充当污染物的水（例如，不大于约百万分之 500 重量份，具体取决于使用的电解质盐）。合适的非水电解质含有在有机溶剂中溶解的一种或多种电解质盐。可以采用任何合适的盐，具体取决于阳极和阴极活性材料和所需的电池性能。例子包括溴化锂、高氯酸锂、六氟磷酸锂、六氟磷酸钾、六氟砷酸锂、三氟甲烷磺酸锂和碘化锂。合适的有机溶剂包括下列的一种或多种：碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲基乙基酯、碳酸乙二酯、碳酸丙二酯、碳酸 1,2-丁二酯、丁二 2,3 碳酸酯、甲酸甲酯、 γ -丁内酯、环丁酮、乙腈、3,5-二甲基异噁唑、 n,n -二甲基甲酰胺和醚类。盐/溶剂组合提供足量的电解电导率和电导率以满足在所需温度范围的电池放电要求。尽管和一些其它常见溶剂相比，醚类的电导率相对较高，但是由于它们通常具有低粘度、良好的润湿能力、良好的低温放电性能和良好的高速放电性能，所以它们通常是理想的。在 Li/FeS_2 电池中尤其如此，因为醚类比采用 MnO_2 阴极稳定，所以可以采用较高水平的醚。合适的醚类包括但不限于无环醚，比如 1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、二（甲氧基乙基）醚、三甘醇二甲醚、四甘醇二甲醚和二乙基醚；和环醚类，比如 1,3-二氧戊环、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃和 3-甲基-2-噁唑烷酮（oxazolidinone）。

具体的阳极、阴极和电解质组合物和量可以调节，以提供所需的电池制备、性能和存储性质。

对于具有极高水平（例如，总量为至少 80 体积%）的极低沸点（例如，不大于 90°C ）的醚类的电解质溶剂的电池而言，本发明特别有用。当醚类在溶剂中的体积分数至少为 90%，甚至在溶剂中具有多于至少 98 体积%的醚类时，这个优点越发明显。

电池可以采用任何合适工艺进行封闭和密封。这些工艺可以包括但不限于弯边、重拉拔、筒夹收拢和其组合。例如，对于图 1 的电池

而言，在插入了电极和绝缘锥后在罐中形成了圆缘，垫圈和盖组件（包括电池盖、接触弹簧和通风衬套）被放置在罐的开口端里。电池在所述圆缘处被支撑，同时垫圈和盖组件被向下推靠在所述圆缘上。采用分段筒夹缩小罐在所述圆缘上方的顶部直径，以将垫圈和盖组件在电池中保持就位。在将电解质通过通风衬套和盖中的孔隙分配到电池内部后，将通风球插入衬套中，以密封所述电池盖中的所述孔隙。PTC器件和接线盖被放置到电池的电池盖上，而罐的顶边采用弯边模向内弯，以保持垫圈、盖组件、PTC器件和接线盖，并且通过垫圈完成对罐的开口端的密封。

上述描述尤其涉及具有非水电解质的FR6型圆柱形Li/FeS₂电池以及包括热塑性衬套和通风球的减压通道。但是，本发明还可以适用于其它类型的电池，比如非圆柱形（例如，棱柱形）电池、具有其它活性材料的电池、具有其它电解质溶剂（例如，水）的电池和具有其它减压通道设计的电池。例如，所述孔隙和减压通道可以位于电池盖或容器中。所述孔隙可以限定成均匀开口，比如直圆柱形开口，或者可以是非均匀的，具有在一个部分直径减小的开口，比如在图1的电池盖中的孔隙。密封外壳中的孔隙的密封件可以是热塑性插塞，或者可以是在其中插入了插塞的衬套。插塞可以是任何合适的实体形状，包括但不限于球、椭圆柱、卵形体或圆柱。根据本发明的电池可以具有螺旋缠绕的电极组件，如图1所示，另一电极构造，比如折叠片、堆叠的平板和线圈等。

本发明和其特征和优点将在下面的实施例中进一步描述，这些实施例给出了为了找到用于FR6型圆柱形Li/FeS₂电池的替代TEFZEL®HT2185的改进通风衬套材料而进行的工作。改进的衬套会获得更好的密封，这一点通过所制备的具有所述衬套的电池在暴露到75°F - -40℃的极端温度时的电解质损失减少得到了证实。所需的电解质含有高水平的强挥发性（低沸点）醚溶剂，它和挥发性低的电解质相比易于出现更大的电解质损失。

实施例1

根据图1和上述描述制备了FR6型电池。所述电池具有下列特征（定量值是设计平均值）：

罐材料—扩散退火的、低碳、脱铝的SAE 1006钢；晶体尺寸为

ASTM 9-11, 晶粒形状为等轴状至略微细长状; 镀镍的; 约 0.010 英寸 (0.254mm) 厚, 以提供 0.0095 英寸 (0.241mm) 厚的罐壁

电池盖材料—0.013 英寸 (0.330mm) 厚的 304 号软退火不锈钢; 晶粒尺寸为 ASTM 8-9; 后镀镍

电池盖 CTE— $1.72 \times 10^{-5} \text{cm/cm/}^{\circ}\text{C}$

电池盖通风井内直径——0.105 英寸 (2.67mm)

垫圈材料—PRO-FAX®6524 聚丙烯

垫圈壁厚—0.0205 英寸 (0.521mm)

垫圈密封剂材料—具有 56% 乙烯和 9% 二烯的 EPDM

垫圈压缩度—约 32% 的初始垫圈壁厚

通风球材料—440C 不锈钢 (根据 ASTM A276)

通风球表面精度—最大值 3 微英寸 (0.0762 μm) RMS

通风球球形度—最大值 0.0001 英寸 (0.00254mm)

通风球 CTE— $1.02 \times 10^{-5} \text{cm/cm/}^{\circ}\text{C}$

通风球直径—0.090 英寸 (2.29mm)

电解质组合物—在 63.05wt% 1,3-二氧戊环、27.63wt% 1,2-二甲氧基乙烷和 0.18wt% 3,5-二甲基异噻唑的溶剂混合物中的 9.14wt% LiI 溶质

电解质的量—1.6g

电池内部孔隙的体积—10%

通风衬套材料—ETFE, 不加填料 (TEFZEL®HT2185)

通风衬套壁厚—0.0115 英寸 (0.292mm)

通风衬套压缩度—约 32% 的衬套壁厚

未放电的和完全放电的 FR6 电池试样都在热冲击试验中进行了测试。所述完全放电的电池通过以 200mA 连续放电至 0.5V 的放电电压制备。在所述热冲击试验中, 电池在 75°C 储存 6 小时, 然后在 -40°C 储存 6 小时; 这样重复 10 次, 其中在测试的极端温度之间不超过 30 分钟。在温度循环后, 电池在室温存储 24 小时。每个测试的电池在测试前后称量以确定总重量损失, 包括在通风衬套周围和通过通风衬套的重量损失以及在垫圈周围和通过垫圈的重​​量损失。还对每个电池进行检测以确定在该测试中电池是否通风。16% 的未放电电池和 58% 的完全放电的电池在这个测试过程中通风。在没有出现通风的电池中, 在测试

过程中源于通风衬套的平均重量损失对于未放电电池而言是约 23.7mg, 对于完全放电的电池而言是约 1.7mg.

实施例 2

考虑其它的热塑性材料作为 ETFE 的可能替代品来制备实施例 1 的 FR6 电池的通风衬套.

表 1 示出了由多个热塑性材料的供应商提供的 CTE、HDT 和成型收缩率. 对于表 1 的材料而言, 在用于制备密封件时, 玻璃填充树脂通常比未填充树脂的 CTE 和 HDT 更合适. 通过未填充的 ETFE 和 PBT 的电解质透过率相似, 而且在这些树脂中加入 15-25 重量%的玻璃填料会显著降低在高存储温度下的电解质蒸气透过率. 其它材料性能也会影响所述蒸气透过率, 这在比较 VALOX®DR51 和 LNP WF1004M 的结果中得到证实.

表 1

基础树脂	玻璃填料		热塑性材料级	CTE (cm/cm/°C) $\times 10^{-5}$	在 264 psi 的 HDT (°C)	成型收缩率 (in./in. $\times 10^{-3}$)	
	(wt. %)	长度 (μm)				(流向)	(横向)
ETFE	0	—	TEFZEL® HT2185	12.6	74	12	28
ETFE	16	73 [§]	LNP FP1004M		107		
ETFE	25	290 [†]	TEFZEL® HT2004	1.7	210	10	18
PBT	0	—	VALOX® 310	8.1	54	19	20
PBT	0	—	VALOX® 365	7.9	121	12	14
PBT	15	548 [†]	VALOX® DR51	2.2	191	6	11
PPS	40		RYTON® R-4-230NA	1.5	260		

§ = 研磨的纤维

† = 切短的纤维

表 2 示出了水和所需有机电解质 (在 63.05wt% 1,3-二氧戊环、27.63wt% 1,2-二甲氧基乙烷和 0.18wt% 3,5-二甲基异噻唑的溶剂混合物中的 9.14wt% LiI 溶质) 在不同温度下通过多种热塑性材料的蒸气透过率. 所述蒸气透过率采用改编自 ASTM E96-80 (材料的水蒸气透过率的标准测试方法) 的下述方法确定:

1、根据图 2 的膜 100 成型热塑性测试膜，其中在壁 101 处的高度、外直径和内直径适于在下面的步骤 2 和 5 中在瓶子和密封之间提供密封，在壁 101 和轂 103 之间的膜厚为 0.020 英寸 (0.508mm)，所述测试表面积 (步骤 9) 是所述膜在壁 101 和轂 103 之间的表面积[对于在实施例中在下面步骤 2 和步骤 5 所述的血清瓶和密封而言，合适的测试膜具有 0.770 英寸 (19.56mm) 的壁外直径，0.564 英寸 (14.33mm) 的壁内直径、0.127 英寸 (3.23mm) 的轂直径、0.075 英寸 (1.91mm) 的下部测试表面下的轂长度，和 0.237 英寸² (1.529cm²) 的测试表面积];

2、在 15ml 瓶子 (例如，Wheaton Serum Bottle, 25mm 直径 × 54mm 高，Cat.No.06-406D) 中放入约 8ml 的液体 (水或电解质)；

3、施加密封剂 (例如，对于高达 60℃ 的测试，是 G. E. 硅酮 II；对于高达 75℃ 的测试，是真空脂) 到所述瓶子的盖上；

4、放置测试膜到瓶子盖上；

5、将具有 5/8 英寸 (15.88mm) 直径中心孔的密封 (例如，Wheaton Aluminum Seal Cat.No.060405-15) 放置在测试膜上，并使所述密封紧紧卷压在瓶子上；

6、称量密封的瓶子；

7、将瓶子在所需的测试温度下储存，并定期 (例如，在室温下每月一次共 6 个月；在 60℃ 和 75℃ 下每日一次共 2 周) 称量 (在室温下)；

8、确定在整个测试期间的总重量损失 (用负值表示重量增加)；

9、采用步骤 8 的平均总重量损失和式子 [(单位为克/天的平均重量损失) × (单位为英寸/1000 的膜厚) × (100) / (膜的测试表面积)]，其中，天 = 24 小时，计算蒸气透过率，单位为 g.0.001 英寸/天.100 英寸²；和

10、对空瓶执行步骤 2 - 9，通过从含有测试液体的瓶从步骤 9 得到的结果减去所述空瓶从步骤 9 得到的结果，对所述测试流体的计算蒸气透过率进行校正。

表 2

基础树脂	玻璃填料		热塑性材料级	蒸汽透过率 (g · 0.0254 mm / 天 · 0.65416 cm ²)					
	(wt. %)	平均长度 (μm)		水			电解质		
				室温	60°C	75°C	室温	60°C	75°C
PP	0	—	PRO-FAX® 6524	0.2	7	18	8	437	1394
BFTE	0	—	TEFZEL® HT2185	0.6	7	20	6	140	314
BFTE	25	290	TEFZEL® HT2004	0.7	4	13	5	48	173
PBT	0	—	VALOX® 310	1	11	35	4	129	372
PBT	15	548	VALOX® DR51	1	11	27	7	52	155
PBT	16		LNP WF1004M	0.7	10	28	5	115	312

实施例 3

通风衬套由 TEFZEL® 2185、TEFZEL® HT2004、VALOX® DR51、RYTON® PR09-60 和 RYTON® R-4-230NA 注模成型。TEFZEL®树脂得自 E. I. duPont de Numours & Co. (Wilmington, DE, USA), VALOX®材料得自 G. E. Plastics, General Electric Company (Pittsfield, MA, USA), RYTON®材料得自 Chevron Philips Chemical Company, LP (Houston, TX, USA), 其它材料是由 LNP Engineering Plastics (Exton, PA, USA) 定制共混。所述填充的热塑性材料填充的是玻璃纤维。TEFZEL®HT2185 材料含有 75 重量%的再研磨料。其它材料是 100% 的新材料, 没有研磨过。由 RYTON®PR09-60 和 R-4-230NA 制成的衬套对于在电池中使用是不可接受的。RYTON®PR09-60 在成型过程中不能恰当地填充模具, 而由 RYTON®R-4-230NA 成型的衬套具有焊接线 (weld line), 表明为了制备合适的衬套, 或者需要对这些树脂进行改性以改善成型性或者需要改变成型参数。

实施例 4

采用由 TEFZEL® 2185、TEFZEL® HT2004 和 VALOX® DR51 制备的实施例 4 的通风衬套来制备其它方面和实施例 1 的 FR6 电池相同的 FR6 电池。

在实施例 1 所述的热冲击测试中, 测试 FR6 电池的未放电试样。

表 3 总结了在电池盖孔隙处（即，通过所述通风衬套以及在其周围）的平均重量损失。

具有由玻璃填充的 ETFE 和 PBT 制备的通风衬套的批次和具有由未填充树脂制备的衬套的批次相比，平均重量损失更低。批次 D1 效果最好，在热循环测试过程中仅有 0.5mg 的重量损失。

表 3

批次	衬套材料类型	衬套材料级	平均重量损失 (mg)
A1	未填充的 ETFE	TEFZEL® 2185	38.5
A2	未填充的 ETFE	TEFZEL® 2185	15.6
B1	具有 25% 玻璃的 ETFE	TEFZEL® HT2004	5.5
B2	具有 25% 玻璃的 ETFE	TEFZEL® HT2004	4.9
C2	未填充的 PBT	VALOX® 365	1127.6
D1	具有 15% 玻璃的 PBT	VALOX® DR51	0.5
D2	具有 15% 玻璃的 PBT	VALOX® DR51	7.2

FR6 电池的试样也进行了测试以确定在室温、75℃、热冲击试验后在室温的平均通风压力。结果总结在表 4 中。

表 4

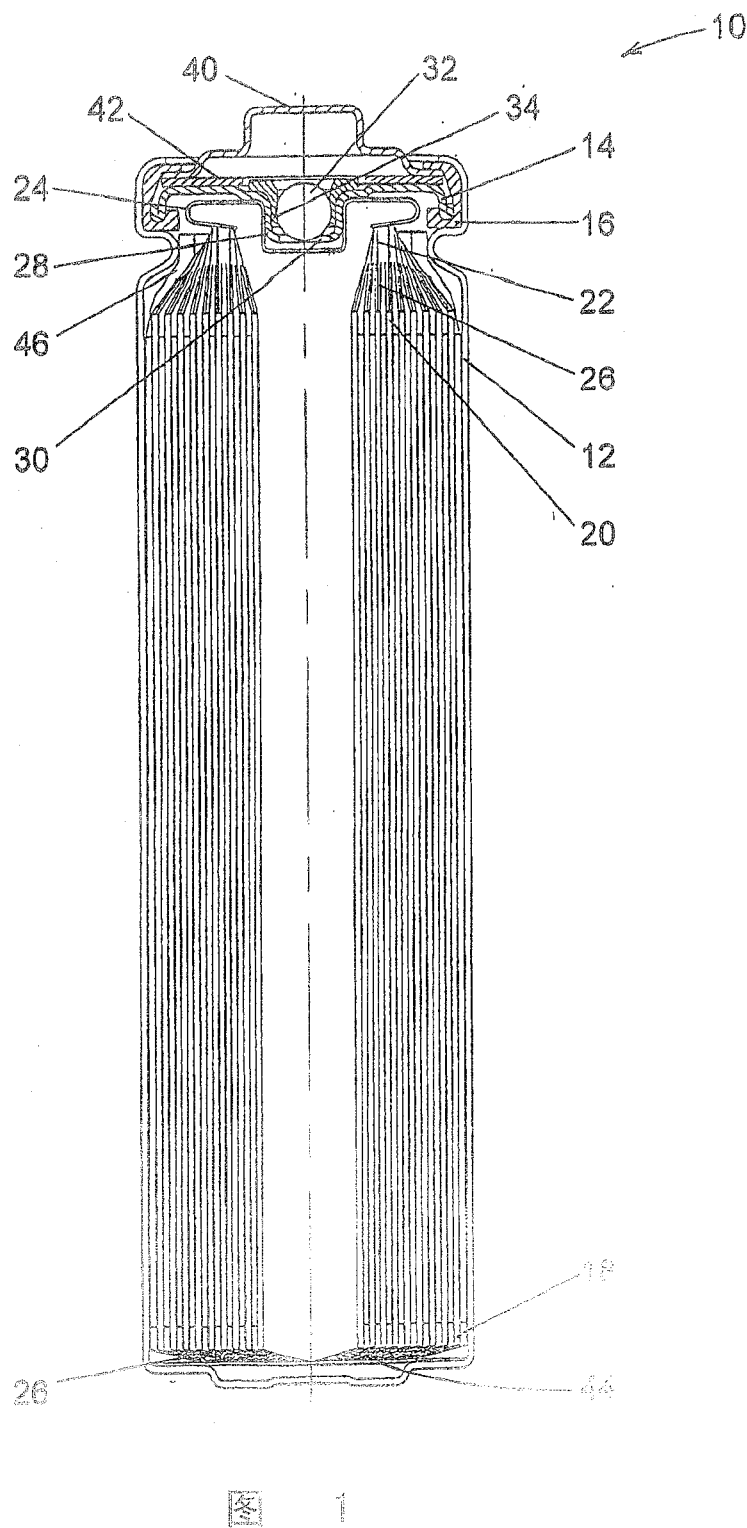
批次	衬套材料类型	衬套材料级	通风压力 [psi (kg/cm ²)]		
			在室温	在 75℃	热冲击后在室温
A	未填充的 ETFE	TEFZEL® 2185	846 (59.5)	596 (41.9)	199 (14.0)
B	具有 25% 玻璃的 ETFE	TEFZEL® HT2004	955 (67.1)	775 (54.5)	315 (22.1)
C	未填充的 PBT	VALOX® 365	1175 (82.7)	757 (53.2)	462 (32.5)
D	具有 15% 玻璃的 PBT	VALOX® DR51	1170 (82.3)	926 (65.1)	1299 (91.3)

为了防止电池在正常操作条件下通风，如同实施例所述制备的 FR6 电池应该在室温具有超过 100psi (7.0kg/cm²) 的最小通风压力，

在 75℃ 具有超过 135psi (9.5kg/cm²) 的最小通风压力。采用 ETFE 和 PBT 作为基础树脂时，加入玻璃填料并没有导致室温时通风压力明显降低，反而提高了在 75℃ 以及热冲击测试后在室温的平均通风压力，从而提供了对电池在存储和正常使用过程中不会通风的更强保证。

尽管本发明已经参考其某些优选版本相当详细地进行了描述，但其它版本也是可以的。所以，所附权利要求的精神和范围不应该限制为本文中所包括的优选版本的描述。

在本说明书（包括所附权利要求、摘要和附图）中公开的每个特征是常见系列的等价或相似特征的仅仅一个例子，而且公开的每个特征可以由起到同样、等同或相似目的的可替换特征替换，除非另有明确说明。



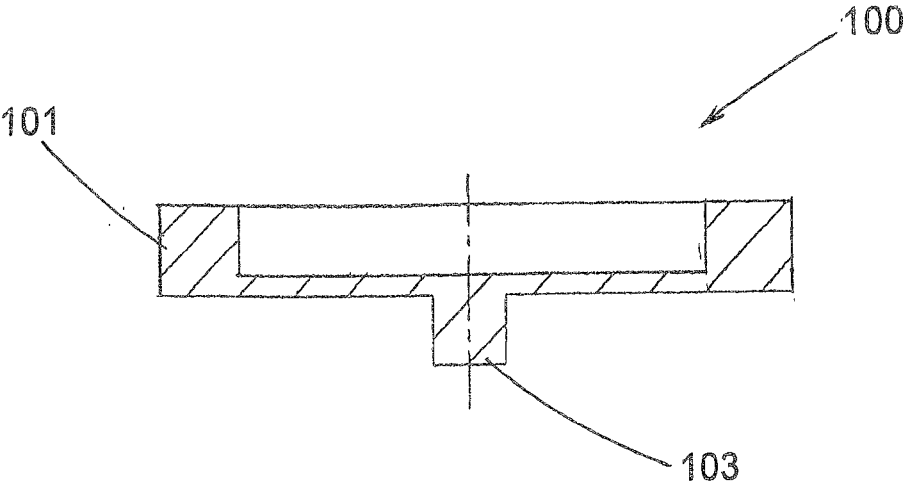


图 2