



# (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103402941 B

(45)授权公告日 2019.03.01

(21)申请号 201280009405.0

(22)申请日 2012.02.17

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 103402941 A

(43)申请公布日 2013.11.20

(30)优先权数据

- 102011011705.9 2011.02.18 DE
- 102011012430.6 2011.02.25 DE
- 102011015869.3 2011.04.01 DE
- 102011103975.2 2011.06.10 DE
- 102011103976.0 2011.06.10 DE
- 102011106873.6 2011.07.07 DE

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2013.08.16

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2012/000703 2012.02.17

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02012/110247 DE 2012.08.23

(73)专利权人 肖特公开股份有限公司  
地址 德国美因兹

(72)发明人 迪特尔·格德克 琳达·贝克奈斯

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限  
责任公司 11219  
代理人 车文 张建涛

(51)Int.Cl.

- C03C 29/00(2006.01)
- C03C 3/19(2006.01)
- C03C 4/20(2006.01)
- C03C 8/24(2006.01)
- H01M 2/06(2006.01)

(56)对比文件

- CN 101597136 A, 2009.12.09,
- US 2003/0134194 A1, 2003.07.17,

审查员 张晓冬

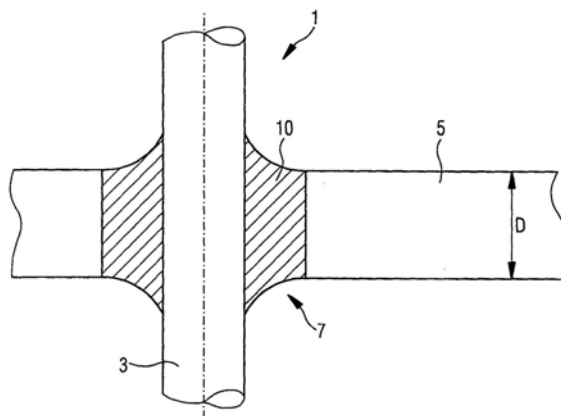
权利要求书4页 说明书11页 附图1页

(54)发明名称

玻璃,特别是玻璃焊料或熔融玻璃

(57)摘要

本发明涉及玻璃,特别是焊接玻璃,包含以摩尔%计的如下组分:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>37-50摩尔%,特别是39-48摩尔%,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>0-14摩尔%,特别是2-12摩尔%,B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>2-10摩尔%,特别是4-8摩尔%,Na<sub>2</sub>O0-30摩尔%,特别是0-20摩尔%,M<sub>2</sub>O0-20摩尔%,特别是12-20摩尔%,其中M=K、Cs、Rb,Li<sub>2</sub>O0-42摩尔%,特别是0-40摩尔%,优选17-40摩尔%,BaO0-20摩尔%,特别是0-20摩尔%,优选5-20摩尔%,Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>0-10摩尔%,特别是1-5摩尔%,优选2-5摩尔%。



1. 焊接玻璃,其由以摩尔%计的如下组分所组成:

$P_2O_5$  37-50 摩尔%,

$Al_2O_3$  0-14 摩尔%,

$B_2O_3$  2-10 摩尔%,

$Na_2O$  0-30 摩尔%,

$M_2O$  0-20 摩尔%, 其中  $M=K$ 、 $Cs$  和/或  $Rb$ ,

$Li_2O$  0-42 摩尔%,

$BaO$  0-20 摩尔%,

$Bi_2O_3$  1-10 摩尔%,

其中,所述焊接玻璃不含 $Pb$ ,在标准大气压下能与轻金属和/或轻金属合金焊接,并且具有 $500^{\circ}C$ 至 $650^{\circ}C$ 范围内的半球温度。

2. 根据权利要求1所述的焊接玻璃,其特征在于,所述焊接玻璃包含至多35摩尔% $Li_2O$ 。

3. 根据权利要求1至2任一项所述的焊接玻璃,其特征在于,所述焊接玻璃包含至少17摩尔% $Li_2O$ 。

4. 根据权利要求1至2任一项所述的焊接玻璃,其特征在于,所述焊接玻璃包含4-8摩尔% $B_2O_3$ 。

5. 根据权利要求1至2任一项所述的焊接玻璃,其特征在于,所述焊接玻璃包含至多20摩尔% $Na_2O$ 。

6. 根据权利要求1至2任一项所述的焊接玻璃,其特征在于,所述焊接玻璃在 $20^{\circ}C$ 至 $300^{\circ}C$ 范围内具有 $>14 \cdot 10^{-6}/K$ 的膨胀系数 $\alpha$ 。

7. 根据权利要求1至2任一项所述的焊接玻璃,其特征在于,所述焊接玻璃具有 $<600^{\circ}C$ 的熔融温度。

8. 根据权利要求1至2任一项所述的焊接玻璃,其特征在于,所述焊接玻璃在标准大气压下能与 $Al$ 和/或 $Cu$ 焊接。

9. 根据权利要求1至2任一项所述的焊接玻璃,其特征在于,所述焊接玻璃相对于无水电池电解质具有高化学耐受性。

10. 根据权利要求1所述的焊接玻璃,其特征在于,所述焊接玻璃由以摩尔%计的如下组分所组成:

$P_2O_5$	37-50 摩尔%,
$Al_2O_3$	0-14 摩尔%,
$B_2O_3$	2-10 摩尔%,
$Na_2O$	0-30 摩尔%,
$M_2O$	0-20 摩尔%, 其中 M=K、Cs 和/或 Rb,
$Li_2O$	0-42 摩尔%,
BaO	0-20 摩尔%,
$Bi_2O_3$	1-5 摩尔%。

11. 根据权利要求1所述的焊接玻璃,其特征在于,所述焊接玻璃由以摩尔%计的如下组分所组成:

$P_2O_5$	37-50 摩尔%,
$Al_2O_3$	0-14 摩尔%,
$B_2O_3$	2-10 摩尔%,
$Na_2O$	0-30 摩尔%,
$M_2O$	0-20 摩尔%, 其中 M=K、Cs 和/或 Rb,
$Li_2O$	0-42 摩尔%,
BaO	0-20 摩尔%,
$Bi_2O_3$	2-5 摩尔%。

12. 根据权利要求1所述的焊接玻璃,其特征在于,所述焊接玻璃由以摩尔%计的如下组分所组成:

$P_2O_5$	39-48 摩尔%,
$Al_2O_3$	2-12 摩尔%,
$B_2O_3$	4-8 摩尔%,
$Na_2O$	0-20 摩尔%,
$M_2O$	12-20 摩尔%, 其中 M=K、Cs 和/或 Rb,
$Li_2O$	0-40 摩尔%,
BaO	0-20 摩尔%,
$Bi_2O_3$	1-10 摩尔%。

13. 根据权利要求1所述的焊接玻璃,其特征在于,焊接玻璃由以摩尔%计的如下组分所组成:

$P_2O_5$	39-48 摩尔%，
$Al_2O_3$	2-12 摩尔%，
$B_2O_3$	4-8 摩尔%，
$Na_2O$	0-20 摩尔%，
$M_2O$	12-20 摩尔%，其中 M=K、Cs 和/或 Rb，
$Li_2O$	17-40 摩尔%，
BaO	5-20 摩尔%，
$Bi_2O_3$	1-10 摩尔%。

14. 根据权利要求1所述的焊接玻璃，其特征在于，所述焊接玻璃包含至多20摩尔%  $Li_2O$ 。

15. 根据权利要求1至2任一项所述的焊接玻璃，其特征在于，所述焊接玻璃包含至少2摩尔%  $Bi_2O_3$ 。

16. 根据权利要求1至2任一项所述的焊接玻璃，其特征在于，所述焊接玻璃在20℃至300℃范围内具有 $15 \cdot 10^{-6}/K$ 至 $25 \cdot 10^{-6}/K$ 范围内的膨胀系数 $\alpha$ 。

17. 根据权利要求1至2任一项所述的焊接玻璃，其特征在于，所述焊接玻璃在20℃至300℃范围内具有 $13 \cdot 10^{-6}/K$ 至 $20 \cdot 10^{-6}/K$ 范围内的膨胀系数 $\alpha$ 。

18. 根据权利要求1至2任一项所述的焊接玻璃，其特征在于，所述焊接玻璃具有500℃至600℃范围内的半球温度。

19. 根据权利要求1至2任一项所述的焊接玻璃，其特征在于，所述焊接玻璃相对于碳酸盐具有高化学耐受性。

20. 根据权利要求1至2任一项所述的焊接玻璃，其特征在于，所述焊接玻璃相对于碳酸盐混合物具有高化学耐受性。

21. 根据权利要求1至2任一项所述的焊接玻璃，其特征在于，所述焊接玻璃相对于具有导电盐的碳酸盐混合物具有高化学耐受性。

22. 根据权利要求1至2任一项所述的焊接玻璃，其特征在于，所述焊接玻璃相对于包含  $LiPF_6$  的碳酸盐混合物具有高化学耐受性。

23. 绝缘套管，所述绝缘套管具有根据权利要求1至22任一项所述的焊接玻璃。

24. 根据权利要求23所述的绝缘套管，其特征在于，所述绝缘套管用于装置。

25. 根据权利要求23或24所述的绝缘套管，其特征在于，所述绝缘套管用于存储装置。

26. 根据权利要求23或24所述的绝缘套管，其特征在于，所述绝缘套管用于锂离子电池。

27. 根据权利要求23或24所述的绝缘套管，其特征在于，所述绝缘套管用于锂离子蓄电池。

28. 一种包括根据权利要求23至27的任一项所述的绝缘套管的装置。

29. 根据权利要求28所述的装置，其特征在于，所述装置具有外壳。

30. 根据权利要求28或29所述的装置，其特征在于，所述装置具有电池外壳。

31. 根据权利要求28或29所述的装置，其特征在于，所述装置是存储装置。

32. 根据权利要求28或29所述的装置,其特征在于,所述装置是电池。
33. 根据权利要求28或29所述的装置,其特征在于,所述装置是锂离子电池。
34. 根据权利要求28或29所述的装置,其特征在于,所述装置是锂离子蓄电池。

## 玻璃,特别是玻璃焊料或熔融玻璃

### 技术领域

[0001] 本发明涉及玻璃和玻璃组合物,特别是玻璃焊料,以及用于存储装置、优选锂离子电池、优选锂离子蓄电池的具有这种玻璃的绝缘套管。

### 背景技术

[0002] 玻璃焊料或熔融玻璃为用于例如通过借助玻璃焊料进行焊接或通过借助熔融玻璃进行熔合从而使具有高热膨胀和低熔融温度的金属彼此连接的玻璃。

[0003] 可以用作玻璃焊料的玻璃通过大量专利文献可知。

[0004] US5,262,364描述了高膨胀玻璃焊料,包含10-25摩尔%Na<sub>2</sub>O,10-25摩尔%K<sub>2</sub>O,5-15摩尔%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,35-50摩尔%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,5-15摩尔%PbO和/或BaO。US5,262,364中公开的玻璃焊料具有 $16 \times 10^{-6}/K$ 至 $21 \times 10^{-6}/K$ 的热膨胀 $\alpha$ 。根据US5,262,364的焊料的缺点特别在于所述玻璃焊料包含铅(即PbO)和相对高含量的Na<sub>2</sub>O。

[0005] US5,965,469显示了用于高频应用的密闭外壳的不含铅的高膨胀玻璃焊料或熔融玻璃。通过5,965,469已知的不含铅的高膨胀玻璃焊料包含10-25摩尔%Na<sub>2</sub>O,10-25摩尔%K<sub>2</sub>O,4-15摩尔%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,35-50摩尔%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,0-10摩尔%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和不超过12摩尔%含量的M<sub>x</sub>O,其中M<sub>x</sub>可以为钙(Ca)或镁(Mg)。尽管这种玻璃含有少量或甚至不含铅,其仍然具有极高含量的碱金属。

[0006] US4,455,384中描述了用于接合金属和玻璃或玻璃陶瓷的磷酸盐焊接玻璃。这种磷酸盐焊接玻璃通常为化学耐受性的并且真空密封。其他应用领域,例如光学应用中的磷酸盐焊接玻璃大量描述于例如DE1596854、JP90188442A以及JP91218941A中。

[0007] 具有剧烈热膨胀材料(例如铝、铝合金、铜和铜合金)和玻璃材料的绝缘套管仅在高频率绝缘套管(HF-绝缘套管)范围内已知。这种具有基于铝-磷酸盐-玻璃的玻璃材料的HF-绝缘套管例如通过US5,262,364、US5,965,469以及US6,037,539已知。

[0008] 特别地,US6,037,539显示了HF-绝缘套管,其中由铝-磷酸盐玻璃-组合物形成的含铁或不含铁导线穿过包含铝的外壳部件。通过US6,037,539已知的HF-绝缘套管基本上出于使用目的进行优化。优选这种绝缘套管传输8和1000MHz之间的频率。US6,037,539中也描述了高压应用。然而US6,037,539中没有描述电池绝缘套管。

[0009] 在本发明的范围内,电池被理解为在放电之后丢弃和/或回收的一次性电池以及蓄电池。

[0010] 作为优选用于锂离子电池的外壳和绝缘套管的材料,讨论轻金属,特别是铝、AlSiC、铝合金、镁、镁合金、钛或钛合金。

[0011] 锂离子电池用于不同应用,例如便携式电子设备、移动电话、马达工具以及特别是电动车。这种电池可以代替常规能源,例如铅酸电池、镍镉电池或镍金属氢化物电池。

[0012] 锂离子电池多年已知。对此例如参见“Handbook of Batteries,David Linden,Herausgeber,第2版,McGrawhill,1995,第36和39章”。

[0013] 锂离子电池的不同方面描述于大量专利中。例如提及US961,672、US5,952,126、

US5,900,183、US5,874,185、US5,849,434、US5,853,914以及US5,773,959。

[0014] 特别对于存储装置范围内(优选汽车环境中的锂离子蓄电池)的应用,必须解决大量问题,例如耐腐蚀性、事故耐受性或耐振性。另一问题是电池,特别是锂离子电池在长时间内的密闭密封。例如电池电极或电池电极绝缘套管范围内的泄露、电池短路或温度变化可能损坏密封,这导致缩短的电池寿命。电池绝缘套管的另一问题是相对于腐蚀性电池电解质,特别是相对于例如锂离子蓄电池中所使用的无水电解质的不稳定性。

[0015] 为了保证更好的事故耐受性,DE101 05 877 A1建议例如用于锂离子电池的外壳,其中所述外壳包括金属护套,所述金属护套在两侧是开放的并且被封闭。电连接线由于塑料而绝缘。塑料绝缘的缺点在于有限的耐热性、寿命内的不可靠的密封和相对于电池电解质的低化学耐受性。

### 发明内容

[0016] 本发明的目的是提供避免现有技术的问题的玻璃,特别是玻璃焊料或熔融玻璃。

[0017] 特别要提供这样的玻璃,所述玻璃可以用作特别是具有电解质(优选腐蚀性电解质,例如锂离子电池中所使用的腐蚀性电解质)的存储装置的绝缘套管(例如密闭绝缘套管)的接合玻璃,即用作焊接玻璃或熔融玻璃。

[0018] 根据本发明,通过根据权利要求1所述的玻璃以及根据权利要求10所述的特别用于存储装置的绝缘套管和根据权利要求11所述的存储装置实现该目的。

[0019] 从属权利要求的主题是本发明的优选改进实施方案。

[0020] 根据本发明的玻璃,特别是玻璃焊料或熔融玻璃,包含以摩尔%计的如下组分:

[0021]  $P_2O_5$ 37-50摩尔%,特别是39-48摩尔%

[0022]  $Al_2O_3$ 0-14摩尔%,特别是2-12摩尔%

[0023]  $B_2O_3$ 2-10摩尔%,特别是4-8摩尔%

[0024]  $Na_2O$ 0-30摩尔%,特别是0-20摩尔%

[0025]  $M_2O$ 0-20摩尔%,特别是12-19摩尔%,其中M=K、Cs、Rb,

[0026]  $Li_2O$ 0-45摩尔%,特别是0-40摩尔%,优选17-40摩尔%

[0027]  $BaO$ 0-20摩尔%,特别是0-20摩尔%,优选5-20摩尔%

[0028]  $Bi_2O_3$ 0-10摩尔%,特别是1-5摩尔%,优选2-5摩尔%。

[0029] 其他组分是任选可能的并且也包含在本发明中。特别有利的是,玻璃组合物除了杂质之外不含铅,即在玻璃组合物中可以加入等于0摩尔%的 $PbO$ 。在本申请中,不含铅表示包含小于100ppm,优选小于10ppm,更优选小于1ppm的铅杂质。

[0030] 根据本发明的玻璃组合物通常为具有相比于现有技术已知的碱金属磷酸盐玻璃显著更低的碱金属总含量的稳定磷酸盐玻璃。

[0031] 出人意料地显示,根据本发明的具有至多45摩尔%,特别是至多35摩尔%的Li含量的玻璃组合物是结晶稳定的,即在随后的烧结步骤中不会显示干扰性的结晶。在至多35摩尔%的Li含量下甚至基本上不再发现结晶。通过磷酸盐玻璃的高结晶稳定性保证玻璃的熔融通常即使在 $<600^\circ C$ 的温度下也不受妨碍。这使得根据本发明的玻璃组合物能够用作玻璃焊料,因为玻璃组合物的熔融即使在通常 $<600^\circ C$ 的温度下也不受妨碍。

[0032] 根据本发明的玻璃具有在 $20^\circ C$ 至 $300^\circ C$ 范围内的 $>14 \cdot 10^{-6}/K$ 的热膨胀 $\alpha$ 和低焊接

温度或熔合温度。玻璃的焊接温度或熔合温度出人意料地低于金属Al (660℃)、Cu (1084℃)、特种钢 (>1400℃) 的熔融温度, 并且热膨胀 $\alpha$  (20℃至300℃) 在常见金属例如Al ( $\alpha \approx 23 \cdot 10^{-6}/K$ )、Cu ( $\alpha \approx 16.5 \cdot 10^{-6}/K$ )、特种钢 ( $\alpha \approx 17 \cdot 10^{-6}/K$ ) 的 $\alpha$  (20℃至300℃) 的数量级内。此外, 根据本发明的玻璃显示出相对于特别是无水电解质例如LiPF<sub>6</sub> (特别是1:1的碳酸亚乙酯:碳酸二甲酯中的1MLiPF<sub>6</sub>) 的高耐受性, 以及相对于水和相对于HF的高耐受性。因此, 根据本发明的玻璃特别适合用于制备存储单元或存储装置, 特别是锂离子存储装置的外壳的密闭绝缘套管。

[0033] 根据本发明的玻璃组合物的优点在于Li嵌入玻璃结构。由于Li包含在例如锂离子存储装置所使用的电解质中, 不期望损害电池性能。此外, 如上所述, 所述玻璃组合物具有20℃至300℃范围内的高热膨胀 $\alpha$ 和低于待焊接或待熔合金属的熔点的焊接温度。

[0034] 由于碱金属离子的扩散以Na<sup>+</sup>>K<sup>+</sup>>Cs<sup>+</sup>的顺序进行, 低钠含量或无钠的玻璃相对于电解质, 特别是例如锂离子存储装置中所使用的电解质特别耐受。

[0035] 在一个优选的实施方案中, 玻璃组合物包含至少17摩尔%的Li<sub>2</sub>O和至多35摩尔%的Li<sub>2</sub>O。这种玻璃组合物相对于包含Li的电解质足够耐受, 并且足够结晶稳定, 因此玻璃的熔融在通常<600℃的温度下不受妨碍。

[0036] 在一个特别优选的玻璃组合物中, 其包含4-8摩尔%的Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>可以特别代替危害环境的PbO。此外, 可以通过加入Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>显著升高耐水性。特别地, 通过仅少量加入1摩尔% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>即可出人意料地使具有基本相同碱金属含量的碱金属磷酸盐玻璃组合物的耐水性约为除了杂质之外不包含Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的碱金属磷酸盐组合物的10倍。该效果对于本领域技术人员来说是出人意料的。

[0037] 出于环境原因, 特别优选除了杂质之外不含Pb的玻璃。在本申请中, 如上文所述, 除了杂质之外不含Pb表示玻璃包含<100ppm, 优选<10ppm, 更优选<1ppm的量的铅。

[0038] 玻璃组合物优选具有20℃至300℃范围内的>14 · 10<sup>-6</sup>/K, 优选15 · 10<sup>-6</sup>/K至25 · 10<sup>-6</sup>/K范围内, 特别是13 · 10<sup>-6</sup>/K至20 · 10<sup>-6</sup>/K范围内的膨胀系数 $\alpha$ 。

[0039] 具有这种膨胀系数或 $\alpha$  (20℃至300℃) 的玻璃组合物适应于常见金属例如Al ( $\alpha \approx 23 \cdot 10^{-6}/K$ )、Cu ( $\alpha \approx 16.5 \cdot 10^{-6}/K$ )、特种钢 ( $\alpha \approx 17 \cdot 10^{-6}/K$ ) 的膨胀系数。当期望玻璃可以与轻金属例如铝连接时, 有利的是玻璃组合物具有<600℃的熔融温度。

[0040] 在一个特别优选的实施方案中, 玻璃组合物具有500℃至650℃范围内, 特别是500℃至600℃范围内的半球温度。

[0041] 玻璃或玻璃陶瓷的熔接温度或熔合温度或焊接温度被理解为玻璃或玻璃陶瓷的这样的温度, 在所述温度下玻璃材料软化并因此紧贴在待与玻璃材料熔合的金属上, 从而在玻璃或玻璃陶瓷和金属之间获得接合连接。

[0042] 熔合温度可以例如通过例如在R. Görke, K.-J. Leers: Keram. Z. 48 (1996) 300-305或DIN51730、ISO540或CEN/TS15404和15370-1中描述的半球温度进行确定, 其公开内容完全并入本申请。半球温度的测量详细描述于DE10 2009 011 182A1, 其公开内容完全并入本申请。根据DE10 2009 011 182A1可以在显微镜方法中用热台显微镜确定半球温度。半球温度表征原始圆柱形样本熔融成半球状物质的温度。半球温度对应于约 $\log \eta = 4.6$  dPas的粘度, 例如可以从相应的专业文献获得。当无结晶玻璃 (例如以玻璃粉的形式) 熔融并再次冷却使其硬化时, 其可以出人意料地在相同的熔融温度下再次熔融。对于与无结晶玻璃的接



合连接,这意味着接合连接可以持久经受的操作温度允许不高于熔合温度。如本发明所使用的玻璃组合物通常由玻璃粉制成,所述玻璃粉熔融并且在热作用下与待连接的构件形成接合连接。熔融温度或熔合温度通常大约符合玻璃的所谓半球温度的高度。具有低熔融温度或熔合温度的玻璃也被称为玻璃焊料。在该情况下提及焊接温度或焊合温度代替熔融温度或熔合温度。熔合温度或焊接温度可以与半球温度相差 $\pm 20\text{K}$ 。

[0043] 特别优选的是,玻璃具有这样的组成,使得玻璃在标准大气压下可以与Al和/或Cu焊接或熔合。因此所有Al-Al或Al-Cu-连接可以用所述玻璃焊接或接合。根据本发明的玻璃特别适合与含氟腐蚀性介质接触。这种含氟介质例如用作锂离子电池中的电解质。

[0044] 在一个特别优选的实施方案中,所述玻璃或玻璃组合物相对于无水电池电解质,特别是相对于碳酸盐,优选具有导电盐、优选包含 $\text{LiPF}_6$ 的碳酸盐混合物具有高化学耐受性。除了玻璃或玻璃组合物之外,本发明还提供特别用于存储装置,优选锂离子电池,优选锂离子蓄电池的绝缘套管,所述绝缘套管具有根据本发明的玻璃组合物。

[0045] 此外提供使用这种绝缘套管的锂离子电池。尽管在本文中描述电池绝缘套管,但是本发明并不限于电池绝缘套管。玻璃组合物可以用于各种绝缘套管,但是特别是底座和/或外壳和任选的导体为轻金属(特别是铝)的绝缘套管。可以想到的绝缘套管为例如轻质结构,例如宇宙航行中的航空器中所使用的构件,特别是电子构件的绝缘套管,并且特别必须具有足够的耐热性。电子构件可以例如为传感器和/或致动器。

[0046] 绝缘套管,特别是特别用于锂离子电池,优选用于锂离子蓄电池的电池绝缘套管具有底座,其中所述底座具有至少一个开口,导体(特别是基本钉状的导体)通过所述开口穿过具有根据本发明的组成的玻璃材料,其中底座优选包含低熔点材料,特别是轻金属,优选铝、 $\text{AlSiC}$ 、镁或钛。也可以想到合金,特别是轻金属合金,例如铝合金、镁合金或钛合金,例如Ti6246或Ti6242。钛是生物相容性材料,因此其用于医疗应用,例如修复术。同样地,由于其高强度、高耐受性和低重量,其通常被用于例如赛车中的特殊应用,以及航空飞行和宇宙飞行应用。

[0047] 用于底座和/或外壳(特别是电池外壳)的其他材料为金属,特别是允许后续热处理的钢、不锈钢、特种钢或工具钢。可以用作特种钢的为例如X12CrMoS17、X5CrNi1810、XCrNiS189、X2CrNi1911、X12CrNi177、X5CrNiMo17-12-2、X6CrNiMoTi17-12-2、X6CrNiTi1810和X15CrNiSi25-20、X10CrNi1808、X2CrNiMo17-12-2、X6CrNiMoTi17-12-2。为了能够在激光焊接以及电阻焊接中提供特别良好的可焊接性,作为用于底座和/或外壳部件(特别是电池单元外壳)的材料,非常特别使用特种钢,特别是根据欧洲标准(EN)材料编号(WNr.)为1.4301、1.4302、1.4303、1.4304、1.4305、1.4306、1.4307的Cr-Ni-钢。作为标准钢可以使用St35、St37或St38。

[0048] 为了避免在玻璃化时底座的轻金属和可能的金属钉的轻金属熔融或变形,玻璃材料与底座和/或导体材料的熔合温度低于底座或导体材料的熔融温度。提供的玻璃组合物的熔合温度低于 $650^\circ\text{C}$ ,特别是在 $350^\circ\text{C}$ 至 $650^\circ\text{C}$ 范围内。熔合温度可以例如通过例如在R. **Görke**, K.-J. Leers: *Keram. Z.* 48 (1996) 300-305或DIN51730、ISO540或CEN/TS15404和15370-1中描述的半球温度进行确定,其公开内容完全并入本申请。

[0049] 导体在开口中的玻璃化(Einglassen)则可以如下进行:

[0050] 首先将根据本发明的组成的玻璃材料与钉状导体一起引入底座中的开口。然后将

玻璃与导体(特别是钉状导体)一起加热至玻璃的熔合温度或半球温度,使得玻璃材料软化并在开口中包围导体(特别是钉状导体)并贴在底座上。由于底座和导体(特别是钉状导体)材料的熔融温度高于玻璃材料的熔合温度,底座和钉状导体以固体状态存在。玻璃材料的熔合温度优选比底座或钉状导体材料的熔融温度低20至150K。例如当使用熔点为 $T_{SCHMELZ}=660.32^{\circ}\text{C}$ 的铝作为轻金属时,玻璃材料的熔合温度为 $350^{\circ}\text{C}$ 至 $640^{\circ}\text{C}$ 范围内,优选在 $350^{\circ}\text{C}$ 至 $600^{\circ}\text{C}$ 范围内,特别优选在 $350^{\circ}\text{C}$ 至 $<550^{\circ}\text{C}$ 范围内,特别是在 $450^{\circ}\text{C}$ 至 $<550^{\circ}\text{C}$ 范围内。除了轻金属例如铝,铝合金、镁、镁合金、钛、钛合金之外,也可以使用渗入Al的SiC基质作为底座材料。这种材料也被称为AlSiC。AlSiC具有SiC芯,所述SiC芯中渗入Al。

[0051] 通过Al的含量可以调节性能,特别是膨胀系数。AlSiC特别具有比纯铝更低的热膨胀。

[0052] 在本申请中,轻金属被理解为具有小于 $5.0\text{kg}/\text{dm}^3$ 的比重的金属。特别地,轻金属的比重为 $1.0\text{kg}/\text{dm}^3$ 至 $3.0\text{kg}/\text{dm}^3$ 范围内。

[0053] 当轻金属还用作导体(例如钉状导体)或电极连接构件的材料时,轻金属的特征还在于 $5 \cdot 10^6\text{S}/\text{m}$ 至 $50 \cdot 10^6\text{S}/\text{m}$ 的比电导率。

[0054] 其他材料为钢、不锈钢或特种钢。

[0055] 导体(特别是钉状导体)的材料可以与底座的材料相同,即例如铝或AlSiC。其优点在于底座和金属钉的膨胀系数相同。玻璃或玻璃陶瓷材料的膨胀系数 $\alpha$ 则仅须适应于一种材料。此外,外导体可以包含材料特种钢或钢。

[0056] 为此,导体(特别是钉状导体)可以替代性地包含Cu、CuSiC或铜合金、Mg或镁合金、金或金合金、银或银合金、NiFe、具有铜内部的NiFe护套以及钴铁合金。

[0057] 作为特别用于导体的铝或铝合金,优选使用:

[0058] EN AW-1050A

[0059] EN AW-1350

[0060] EN AW-2014

[0061] EN AW-3003

[0062] EN AW-4032

[0063] EN AW-5019

[0064] EN AW-5056

[0065] EN AW-5083

[0066] EN AW-5556A

[0067] EN AW-6060

[0068] EN AW-6061。

[0069] 作为特别用于导体的铜或铜合金,优选使用:

[0070] Cu-PHC2.0070

[0071] Cu-OF2.0070

[0072] Cu-ETP2.0065

[0073] Cu-HCP2.0070

[0074] Cu-DHP2.0090

[0075] 在底座和金属钉具有不同材料的情况下,满足例如 $\alpha_{\text{底座}} \geq \alpha_{\text{玻璃}} \geq \alpha_{\text{金属钉}}$ 。

[0076] 当组分的热膨胀彼此不同时,如上所述,则涉及作为特殊玻璃化的受压玻璃绝缘套管或受压玻璃化部。在此,玻璃或玻璃陶瓷材料和周围金属的不同的热膨胀导致玻璃或玻璃陶瓷材料和周围金属的传力连接或摩擦连接。这种受压玻璃绝缘套管例如用于气囊点火器的绝缘套管。在受压玻璃绝缘套管中,虽然玻璃或玻璃陶瓷材料粘合至周围金属,但是在玻璃或玻璃陶瓷材料和金属之间不存在分子连接。一旦超过由静摩擦造成的反作用力,则丧失传力连接。当表面经过处理或用焊接连接,特别是超声波焊接连接使玻璃材料与周围金属连接时,可以实现玻璃或玻璃陶瓷材料的化学结合。

[0077] 具有根据本发明的玻璃组合物的绝缘套管,特别是电池绝缘套管的特征在于,低熔点底座中的玻璃化是可能的,并且提供例如相对于电池电解质足够的耐受性。玻璃化可以是受压玻璃化或适应性玻璃化。在适应性玻璃化中,玻璃和周围或待玻璃化的材料的膨胀系数 $\alpha$ (20°C-300°C)基本相同。

[0078] 所述玻璃特别提供相对于通常腐蚀性的无水电池电解质的足够的化学稳定性。无水电池电解质通常由碳酸盐,特别是碳酸盐混合物(例如碳酸亚乙酯或碳酸二甲酯的混合物)组成,其中腐蚀性的无水电池电解质具有导电盐,例如1摩尔溶液形式的导电盐 $\text{LiPF}_6$ 。

[0079] 根据本发明的玻璃相对于电池电解质的耐受性可以这样检验,玻璃组合物以粒径 $d_{50}=10\mu\text{m}$ 的玻璃粉的形式研磨,并在电解质中储存预定的时间,例如一周。 $d_{50}$ 表示玻璃粉的全部颗粒或粒子的50%小于或等于 $10\mu\text{m}$ 的直径。作为无水电解质,例如使用由比例1:1的碳酸亚乙酯和碳酸二甲酯组成的具有1摩尔作为导电盐的 $\text{LiPF}_6$ 的碳酸盐混合物。将玻璃粉暴露于电解质之后,可以过滤出玻璃粉并研究电解质从玻璃中浸出的玻璃组分。在此表明,在所使用的根据本发明要求保护的组成范围的玻璃的情况下,在 $15 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ 和 $25 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ 之间的热膨胀 $\alpha$ (20°C-300°C)下,出人意料地仅存在小于20质量百分比的少量这种浸出,在特别情况下甚至达到<5质量百分比的浸出。根据本发明的可以用于具有一个或多个铝钉的电池绝缘套管的玻璃组合物的另一优点在于,玻璃与周围轻金属或导体金属(特别是金属钉的形式)的熔合即使在非保护气氛的气氛下也是可能的。相比于目前的方法,A1熔合也不需要真空。相反,这种熔合即使在空气下也可进行。对于两种熔合,可以使用 $\text{N}_2$ 或 $\text{Ar}$ 作为保护气。作为熔合预处理,金属进行清洗或蚀刻,如果必须要针对性地进行氧化或涂层。在该过程中以0.1至30K/Min的加热速度和1至60min的加热时间使用300和600°C之间的温度。

[0080] 根据本发明的玻璃出人意料地同时显示出相对于优选无水电解质的高化学稳定性以及高热膨胀系数。这是特别出人意料的,因为据信热膨胀系数越高,玻璃越不稳定。因此出人意料的是,尽管高膨胀系数和低熔合温度,根据本发明的玻璃仍然具有足够的稳定性。

[0081] 为了调节膨胀,即为了调节膨胀系数,根据本发明提供的玻璃组合物还可以加入填料。

[0082] 为了使玻璃组合物能够红外加热,上述玻璃可以加入在红外辐射(特别是红外源的红外辐射)范围内具有发射峰值的掺杂剂。为此,示例性的材料为Fe、Cr、Mn、Co、V、染料。通过红外辐射可以针对性地局部加热这样加工的玻璃材料。

[0083] 此外,相比于现有技术的绝缘套管(特别是具有塑料作为密封材料的绝缘套管),具有根据本发明的玻璃的绝缘套管,特别是电池绝缘套管的特征在于高耐热性,特别是耐热交变性。即使在妨碍密闭密封的温度变化或温度交变的情况下也可以提供密闭密封。密

闭密封保证液体特别是电池液体不能溢出和/或水分不能渗入外壳。密闭密封被理解为在1bar的压差下氦泄露速度 $<1 \cdot 10^{-8} \text{mbar} \cdot \text{ls}^{-1}$ , 优选 $<1 \cdot 10^{-9} \text{mbar} \cdot \text{ls}^{-1}$ 。

[0084] 此外, 所述绝缘套管, 特别是电池绝缘套管具有特别相对于无水电池电解质足够的化学耐受性。

[0085] 具有根据本发明的玻璃组合物或玻璃的绝缘套管可以用于电装置, 特别是存储装置, 特别是电池, 优选电池单元。电池单元的外壳优选由与绝缘套管的底座相同的材料(特别是轻金属)组成。在电池单元的情况下, 底座优选为电池外壳的一部分。电池优选为锂离子电池。

[0086] 电池优选具有特别是基于碳酸盐, 优选碳酸盐混合物的无水电解质。碳酸盐混合物可以包含碳酸亚乙酯与碳酸二甲酯与导电盐(例如 $\text{LiPF}_6$ )的混合。

### 附图说明

[0087] 下文借助附图和实施例非限制性地描述本发明。

[0088] 附图显示:

[0089] 图1根据本发明的绝缘套管;

### 具体实施方式

[0090] 图1中显示了根据本发明的绝缘套管1。绝缘套管1包含作为导体特别是作为钉状导体的金属钉3, 所述金属钉3优选由金属(例如铝或铜)组成; 以及作为底座5的金属部分, 所述金属部分根据本发明由低熔点金属(即轻金属, 特别是铝)组成。金属钉3穿过贯穿金属部分5的开口7。尽管仅显示了单个金属钉穿过开口, 也可以有多个金属钉穿过开口, 而不会偏离本发明。

[0091] 开口7的外部轮廓可以优选为圆形或椭圆形。开口7贯穿底座或金属部分5的整个厚度D。金属钉1在玻璃材料10中玻璃化并在玻璃材料10中穿过底座5的开口7。在底座5中通过例如分离过程(优选冲压)引入开口7。为了提供金属钉3穿过开口7的密闭绝缘套管, 金属钉3熔合在根据本发明的玻璃材料的玻璃塞中。这种制备方式的本质优点在于, 即使在玻璃塞升高的负荷下, 例如在压力负荷下, 仍然避免玻璃塞与金属钉从开口7中挤出。根据本发明的玻璃材料与底座的熔合温度比底座5和/或钉状导体的材料的熔融温度低20K至100K。

[0092] 下文给出根据本发明的玻璃组合物的实施例。

[0093] 表1:

[0094] 实施例:

[0095]

	AB1	AB2	AB3	AB4	AB5	AB6	AB7	AB8
摩尔%								
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	47.6	43.3	43.3	43.3	37.1	40.0	42.0	46.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.2	8.6	8.7	2.0	2	12.0	12.0	4.2
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.6	4.8	4.7	4.8	4.9	6.0	6.0	7.6
Na <sub>2</sub> O	28.3	17.3				15.0	16.0	28.3
K <sub>2</sub> O	12.4	17.3	17.3			18.0	19.0	12.4
PbO						9.0		
BaO		8.7	8.7	15.4	14			
Li <sub>2</sub> O			17.3	34.6	42.1			
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>							5	1
半球温度(°C)	513	554	564	540	625		553	502
$\alpha_{20-350^\circ\text{C}}$ (10 <sup>-6</sup> /K)	19	17.2	15.1	13.7	14.8	16.7	16.0	19.8
Tg (°C)	325	375	354	369	359	392	425	347
密度[g/cm <sup>3</sup> ]	2.56					3	3	
质量%	18.7					3.7	3.7	
在 70°C 水中 70 小时之后的 重量损失 (%)	10.7	0.37	0.1	0.13	0.13	n.b.	0.006/0.001	0.45/0.66

[0096] 除了浸出之外还确定每种玻璃的耐水性。

[0097] 耐水性试验这样进行：制备熔化变得低矮的玻璃(Niederschmelzungen) (2x2cm, 高度:~0.5cm), 将其放置在25°C和70°C的200ml水中70小时。然后确定以重量%计的材料损失并列于表中。

[0098] 表1中的实施例1(AB1)特别适合铝/铝玻璃化, 即将作为导体的铝钉玻璃化至周围的铝底座中。

[0099] 尽管某些实施例具有对于与Cu焊接趋于过低的膨胀系数, 清楚的是, 高Li含量可以溶于熔体中, 而不会使具有这种玻璃组成的玻璃不稳定。

[0100] 实施例AB7和AB8的特征在于它们包含Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>例如代替如实施例6的PbO。

[0101] 出人意料的表明, 通过Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>可以显著升高耐水性。通过引入1摩尔%Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>可以例如

实现相比于实施例AB1高10倍的耐水性。 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 也可以特别代替根据实施例6的 $\text{PbO}$ 使用。根据本发明的特征在于特别环保的优选的玻璃组合物除了杂质之外不含铅(即 $\text{PbO}$ )。它们例如为实施例AB1、AB2、AB3、AB4、AB5、AB7和AB8。

[0102] 当锂含量小于35摩尔%,特别是小于20摩尔%时,获得不显示或基本不显示结晶的特别结晶稳定的玻璃组合物。它们例如为实施例AB1、AB2、AB3、AB4、AB6、AB7和AB8。

[0103] 当钠含量小于20摩尔%时,获得例如相对于电解质的特别耐受性。特别对于不含钠的玻璃,即除了杂质之外不含钠的玻璃,情况特别如此。它们例如为实施例AB2、AB3、AB4、AB5、AB6和AB7。

[0104] 当玻璃组合物中存在至少1摩尔% $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,优选至少2摩尔% $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 时,获得特别高的耐水性。例如对于实施例AB7和AB8,情况如此。

[0105] 在下表2中列出了与上述表1中的根据本发明的实施例AB1至AB8相比研究的常规玻璃组合物(VB1-VB9)。

[0106] 如在表1中,表2中列出了以摩尔%计的组成,转变温度 $T_g$ (例如在“Schott Guide to Glass,第2版,1996,Chapman&Hall,第18-21页”中定义),以质量百分比(质量%)计的总浸出,以 $10^{-6}\text{K}^{-1}$ 计的20至300°C范围内的膨胀系数 $\alpha$ 以及以 $\text{g}/\text{cm}^3$ 计的密度。如前文所述确定总浸出,即将玻璃组合物研磨成粒径 $d_{50}=10\mu\text{m}$ 的玻璃粉,暴露于电解质一周,所述电解质由比例1:1的碳酸亚乙酯/碳酸二甲酯组成并且具有溶于其中的1摩尔作为导电盐的 $\text{LiPF}_6$ ,在该时间之后研究由比例1:1的碳酸亚乙酯/碳酸二甲酯组成并且具有溶于其中的1摩尔作为导电盐的 $\text{LiPF}_6$ 的电解质从玻璃中浸出的玻璃组分。表1中的n.b.表示未知性能。

[0107] 表2:

[0108] 对比实施例

体系	VB1	VB2	VB3	VB4	VB5	VB6	VB7	VB8	VB9
组成[摩尔%]	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
SiO <sub>2</sub>	66.5	66.6	63.3	77.8		55.4		2.6	
ZrO <sub>2</sub>			2.4			11.8			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.3	10.4	1.0	3.3	8.4	5.5	12.8	4.0	7.4
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.0	7.3	4.1	9.4			31.2	1.7	
MgO	4.0	4.4	3.3		4.3	20.5		2.9	
BaO	3.8	1.5	2.5	0.2	7.0			7.8	
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						1.3			
Li <sub>2</sub> O			0.6						
K <sub>2</sub> O			7.9			2.0		2.4	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>					5.3	6.8	29.3	59.7	50.5
CaO	12.3	9.6	4.7	1.6	7.9			8.1	
Na <sub>2</sub> O			9.1	7.0				0.5	
SrO					11.3				
F			1.0	0.6	54.7				
PbO									
SnO							27.0		42.2
ZnO								8.9	
T <sub>g</sub>	720	716	508	562	464	680	n.b.	462	n.b.
以质量%计的总浸出	43.5	52.4	167.0	64.4	2.1	127.6	50.2	18.8	1.9
CTE	4.6	3.8	10.4	4.9	14.8	5.5	n.b.	n.b.	n.b.
密度[g/cm <sup>3</sup> ]	2.6	2.5	n.b.	2.3	3.7	2.8	n.b.	2.8	n.b.

[0109]

[0110] 表2中给出的对比实施例VB1、VB2和VB6显示出相比于表1中的根据本发明的组合物(AB1至AB8)过高的转变温度T<sub>g</sub>和过低的热膨胀系数 $\alpha$ 。对比实施例VB3虽然具有足够的低

T<sub>g</sub>和较好(但是不足)的膨胀系数 $\alpha$  (20°C-300°C),但是具有相对于电解质的高不稳定性。对比实施例VB4具有合适的T<sub>g</sub>,但是耐受性和 $\alpha$ 不足。对比实施例VB5具有出色的耐受性和令人满意的T<sub>g</sub>,但是膨胀系数 $\alpha$ 不足。

[0111] 出人意料地,表1中的根据本发明的玻璃组合物的实施例AB1至AB8在根据权利要求1所述的根据本发明的组成范围内显示出根据本发明的高 $\alpha$  (20°C-300°C)、低T<sub>g</sub>和高化学耐受性。因此,根据本发明的玻璃组合物提供特别用于电池绝缘套管的熔合玻璃,所述熔合玻璃具有低的过程温度、低于铝熔点的熔合温度、高膨胀系数 $\alpha$ 和相对于电池电解质的出色耐受性。尽管描述了用于绝缘套管(特别是电池绝缘套管)的玻璃组合物,本发明并不限于此,其他应用领域为例如外壳、传感器和/或致动器的封闭。绝缘套管原则上适用于轻质结构中的所有使用目的,特别是作为必须轻质并且耐热的电子构件中的绝缘套管。这种构件例如存在于航空器和宇宙航行中。



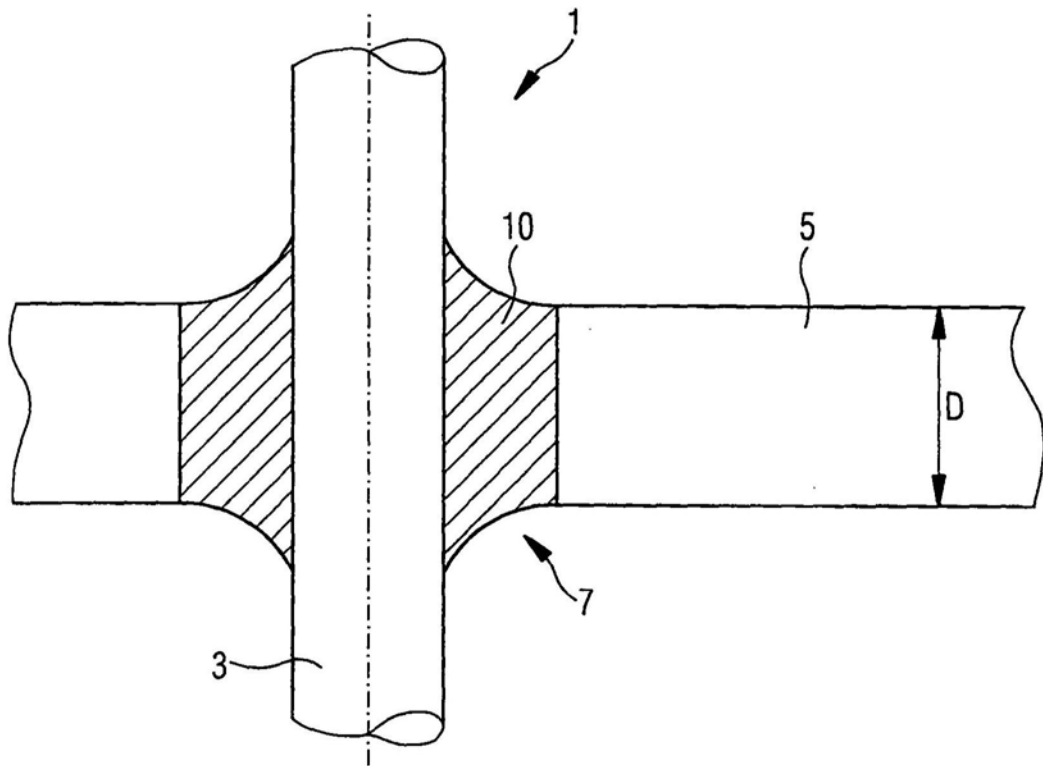


图1