



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105764595 B

(45)授权公告日 2019.06.25

(21)申请号 201480063055.5

马尔科·维斯孔蒂

(22)申请日 2014.12.12

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

(65)同一申请的已公布的文献号

代理人 蔡胜有 苏虹

申请公布号 CN 105764595 A

(51)Int.Cl.

B01D 53/02(2006.01)

H01M 10/52(2006.01)

(43)申请公布日 2016.07.13

(56)对比文件

CN 101682078 A, 2010.03.24,

CN 101682078 A, 2010.03.24,

US 7314847 B1, 2008.01.01,

CN 101682077 A, 2010.03.24,

WO 2014/009855 A2, 2014.01.16,

JP 特开2003-77549 A, 2003.03.14,

US 2005/0160912 A1, 2005.07.28,

CN 102123788 A, 2011.07.13,

审查员 赵晨

(30)优先权数据

MI2013A002216 2013.12.30 IT

权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.05.18

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2014/066845 2014.12.12

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/101857 EN 2015.07.09

(73)专利权人 工程吸气公司

地址 意大利米兰

(72)发明人 安东尼奥·博努奇

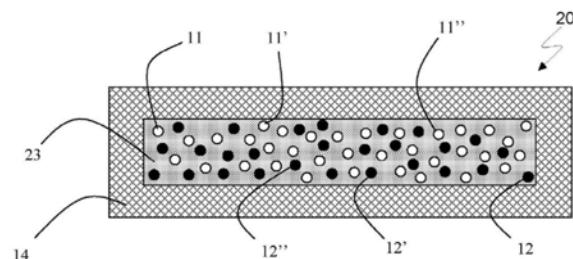
亚历山德拉·弗尼科拉

(54)发明名称

二氧化碳复合吸气剂

(57)摘要

改进的二氧化碳复合吸气剂(20)以及采用这种改进的二氧化碳复合吸气剂的密封体系，所述改进的二氧化碳复合吸气剂包括可渗透CO₂包裹物(14)，所述可渗透CO₂包裹物(14)包含两种活性材料(11、11'、11''、12、12'、12'')的粉末。



1. 一种二氧化碳复合吸气剂(10;20),包括:限定内部体积V的可渗透CO₂包裹物(14),所述内部体积V包含累积体积为V_m的至少第一活性材料和第二活性材料(11、11'、11''、12、12'、12'')的粉末,所述第一活性材料(12、12'、12'')为选自以下中一种或更多种的氢氧化物:LiOH、NaOH、KOH、Ca(OH)₂、Mg(OH)₂、Sr(OH)₂;所述第二活性材料(11、11'、11'')为选自以下中一种或更多种的氧化物:Li₂O、CaO、MgO、SrO;所述二氧化碳复合吸气剂的特征在于:所述可渗透CO₂包裹物的CO₂渗透系数为至少50cm³·mm/(m²·天·大气压),在90%RH和38℃下的WVTR与在85%RH和23℃下的WVTR的比率小于10。

2. 根据权利要求1所述的二氧化碳复合吸气剂,其中所述二氧化碳复合吸气剂的特征在于:所述可渗透CO₂包裹物的CO₂渗透系数为至少50cm³·mm/(m²·天·大气压),在90%RH和38℃下的WVTR与在85%RH和23℃下的WVTR的比率小于5。

3. 根据权利要求1所述的二氧化碳复合吸气剂,其中所述第二活性材料的重量浓度为10%至90%。

4. 根据权利要求3所述的二氧化碳复合吸气剂,其中所述第二活性材料主要为Li₂O,而Li₂O的重量浓度为15%至90%。

5. 根据权利要求3所述的二氧化碳复合吸气剂,其中所述第二活性材料主要为Li₂O,而Li₂O的重量浓度为25%至70%。

6. 根据权利要求3所述的二氧化碳复合吸气剂,其中所述第二活性材料主要为CaO,而CaO的重量浓度为25%至90%。

7. 根据权利要求3所述的二氧化碳复合吸气剂,其中所述第二活性材料主要为CaO,而CaO的重量浓度为30%至60%。

8. 根据权利要求3所述的二氧化碳复合吸气剂,其中所述第二活性材料主要为MgO,而MgO的重量浓度为20%至90%。

9. 根据权利要求3所述的二氧化碳复合吸气剂,其中所述第二活性材料主要为MgO,而MgO的重量浓度为25%至60%。

10. 根据权利要求3所述的二氧化碳复合吸气剂,其中所述第二活性材料主要为SrO,而SrO的重量浓度为30%至90%。

11. 根据权利要求3所述的二氧化碳复合吸气剂,其中所述第二活性材料主要为SrO,而SrO的重量浓度为35%至70%。

12. 根据前述权利要求中任一项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'')为自由粉末的形式,V_m与V之间的比率为0.15至0.9。

13. 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大于1μm。

14. 根据权利要求1至11中任一项所述的二氧化碳复合吸气剂,其中所述可渗透CO₂包裹物(14)的厚度为5μm至500μm。

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

16. 根据权利要求15所述的二氧化碳复合吸气剂,其中所述吸湿剂包含除湿材料在聚合物基体中的分散体。

17. 根据权利要求16所述的二氧化碳复合吸气剂,其中所述除湿材料包含铝硅酸盐。

18. 根据权利要求1至11或权利要求15至17中任一项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'')的粉末分散在聚合物粘合剂(23)中。

19. 根据权利要求18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、乙烯乙酸乙烯酯(EVA)、苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯(SEBS)、乙烯丙烯二烯橡胶(EPDM)、热塑性弹性体(TPE)及其组合。

20. 根据权利要求18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。

21. 根据权利要求18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'')在所述聚合物粘合剂(23)中的含量为20重量%至60重量%。

22. 根据权利要求18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'')在所述聚合物粘合剂(23)中的含量为40重量%至50重量%。

23. 根据权利要求18所述的二氧化碳复合吸气剂,其中包含所述粉末(11、11'、11''、12、12'、12'')的所述粘合剂(23)的厚度为50μm至400μm,并且在任何情况下都不小于所使用粉末的最小尺寸的至少1.5倍。

24. 根据权利要求18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。

25. 一种密封体系,包含根据前述权利要求中任一项所述的二氧化碳复合吸气剂。

26. 根据权利要求25所述的密封体系,其中所述体系为储能装置。

27. 根据权利要求25所述的密封体系,其中所述体系为可充电Li离子电池或超级电容器。

二二氧化碳复合吸气剂

[0001] 本发明在其第一方面中涉及改进的二氧化碳复合吸气剂，在其第二方面中涉及采用这种改进的二氧化碳复合吸气剂的密封体系。

[0002] 目前存在一整类密封体系，其中从由二氧化碳与密封体系中存在的一种或更多种组分的化学相互作用引起的负面影响或者物理相互作用导致的负面影响两方面来看，二氧化碳的存在是有害的。受化学相互作用负面影响的体系的非限制性实例为有机电子器件，而物理相互作用决定装置劣化的后一种类型的装置的实例通常为这样的装置：由体系本身因其运行的副作用产生CO₂，这可导致过压及随后的装置壳破裂。

[0003] 在最重要的这类装置中，有储能体系如可充电锂电池，并且许多文章中描述了由CO₂造成的有害作用和风险，例如：“In situ study on CO₂ evolution at lithium-ion battery cathodes”，由Vetter等发表在Journal of Power Sources 159 (2006) 277-281；“Gas evolution behaviors for several cathode materials in lithium-ion batteries”，由Kong发表在Journal of Power Sources 142 (2005) 285-291；以及“Effect of Li₂CO₃ additive on gas generation in lithium-ion batteries”，由Shin等发表在Journal of Power Sources 109 (2002) 47-52。

[0004] 可充电锂电池是最关键的装置，原因是二氧化碳过压可导致装置外壳突然破裂，并具有易燃物质（其中包含的电解液）泄漏的风险。这一问题还通过以下事实加剧：这些装置中的自由体积通常非常小，因此少量二氧化碳的生成也将导致装置内部压力快速上升。

[0005] 下文中，鉴于这一特别关键的方面，将具体涉及CO₂吸气剂体系在该类型装置中的使用，尽管如此，如上所述，CO₂的存在以及因此对其有效移除的需要为许多不同的密封体系所共有。

[0006] 均在本申请人名下的WO 2008/148778和WO 2008/148781中描述并解决了移除锂电池中的气态杂质的问题。在这些文献中，所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移除CO₂，这些文献中描述的问题之一是同时释放H₂O，并且因此需要将H₂O移除以避免问题从二氧化碳转移至H₂O。这导致了更庞大的体系或对CO₂具有有限容量的体系，因为相当大的一部分可用体积需要被吸湿剂占据。

[0007] 本发明的目的为提供改进的二氧化碳复合吸气剂，其包括限定内部体积V的可渗透CO₂包裹物，所述内部体积V包含累计体积为V_m的至少第一活性材料和第二活性材料的粉末，所述第一活性材料为选自以下中一种或更多种的氢氧化物：LiOH、NaOH、KOH、Ca(OH)₂、Mg(OH)₂、Sr(OH)₂；所述第二活性材料为选自以下中一种或更多种的氧化物：Li₂O、CaO、MgO、SrO；并且所述吸气剂的特征在于，所述可渗透CO₂包裹物的渗透系数为至少50cm³ • mm/(m² • 天 • 大气压)，并且在90%RH和38°C下的WVTR与在85%RH和23°C下的WVTR的比率小于10。

[0008] 累计体积V_m指包含在由具有适当WVTR比的可渗透CO₂包裹物限定的内部体积V中的活性材料（氧化锂和氢氧化锂）颗粒体积的总和。有时，WVTR（水蒸气透过速率）在该技术领域中也称作MVTR（湿气透过速率）。

[0009] 下文中，可渗透CO₂包裹物意在并且指如上所表述的具有需要的WVTR比（小于10）

的包裹物。

[0010] 在根据本发明的复合吸气剂体系中,第一活性材料和第二活性材料的浓度(即,第一活性材料和第二活性材料各自相对于活性材料的总重量(和)的重量比)应为至少10%,即,氧化物/(氧化物+氢氧化物)重量比为0.1至0.9。

[0011] 当第二活性材料主要为Li₂O时,Li₂O的重量浓度优选地为15%至90%,更优选地25%至70%。

[0012] 当第二活性材料主要为CaO时,CaO的重量浓度优选地为25%至90%,更优选地30%至60%。

[0013] 当第二活性材料主要为MgO时,MgO的重量浓度优选地为20%至90%,更优选地25%至60%。

[0014] 当第二活性材料主要为SrO时,SrO的重量浓度优选地为30%至90%,更优选地35%至70%。

[0015] 以上表述中的术语“主要”表示这样的情形:所述氧化物占第二活性材料的至少60重量%,该百分比是相对第二活性材料组合物而言。

[0016] 还将借助于以下附图对本发明进行描述,其中:

[0017] -图1示出了根据本发明的CO₂复合吸气剂体系的第一实施方案的截面图;而

[0018] -图2示出了根据本发明的CO₂复合吸气剂体系的第二实施方案的截面图。

[0019] 在附图中,所描绘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)不是准确的,而是为了提高所述元件的可读性进行了改变。

[0020] 本发明人惊奇并且出乎意料地发现,这样的材料组合还需要附加条件以便成为有效的CO₂吸气剂;特别地,根据本发明的新活性材料组合应借助于可渗透CO₂包裹物限制在小于密封装置的体积的体积内。该体积以及可渗透CO₂包裹物的特性和行为为捕获CO₂提供了适当的环境。该需要已在本申请人名下的国际专利申请WO 2014/009855中先行解决,其教导通过引用并入本文。该申请和本发明具有一些共同的元件,尤其是Li₂O/LiOH材料组合及存在由可渗透CO₂包裹物密封的体积,但区别在于对渗透性包裹物的WVTR比的要求不同。

[0021] 如在上述申请WO 2014/009855中,存在根据本发明的二氧化碳复合吸气剂的两个主要实施方案。

[0022] 在第一实施方案中,第一活性材料(氢氧化物)和第二活性材料(氧化物)均为粉末形式,将其混合在一起并放入例如通过加热密封的具有适当WVTR比的CO₂可渗透“袋”中。

[0023] 在一个优选解决方案中,活性材料体积V_m与吸气剂体系内部体积V的比率为0.15至0.9。

[0024] 在第二实施方案中,根据以上提供的限定,CO₂复合吸气剂包含:如上文所限定的适当比率的第一活性材料(氢氧化物)和第二活性材料(氧化物)在合适的聚合物粘合剂中的分散体,所述粘合剂接触具有适当WVTR比的可渗透CO₂包裹物。在这种情况下,可能的是,尽管所述可渗透CO₂包裹物限定了内部体积V,但是其并未完全包围聚合物粘合剂,即,一小部分包含第一活性材料和第二活性材料的粘合剂未被所述包裹物覆盖。实际上,在这种情况下粘合剂也限定了内部体积V。重要的是,只有一小部分粘合剂未被可渗透CO₂包裹物覆盖/包覆,即,95%或更高的聚合物粘合剂表面被可渗透CO₂包裹物包封。重要的是要注意,这种情况下的内部体积由以下两者等效并且充分地限定:覆盖至少95%的粘合剂表面区域

并因此限定了存在小孔的内部体积的包裹物;以及代表内部体积的含有活性材料粉末的粘合剂。

[0025] 尽管可渗透CO₂包裹物中的小孔是可容许的并且不显著损害所述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,在这种情况下也优选具有封闭的包裹物。

[0026] 在该实施方案中,粉末在聚合物粘合剂中的负载水平确保了两种活性材料粉末存在最佳“反应体积”,并且特别地,当第一活性材料和第二活性材料的粉末在聚合物粘合剂中的总负载水平为20重量%至60重量%,并且优选地40重量%至50重量%时,可实现该条件。

[0027] 因此,对根据本发明的吸气剂体系而言,用于移除H₂O的附加元件实际上是CO₂吸附剂的“前体”,与将选自LiOH、NaOH、KOH、Ca(OH)₂、Mg(OH)₂、Sr(OH)₂的氢氧化物与通用除湿材料结合的体系相比,其产生具有更高容量的体系。同时,根据本发明的吸气剂体系的结构是这样的:在提供合适的反应体积的同时,通过提供与适当的反应动力学相关的良好容量,致使CO₂吸附特性适于控制密封装置内的压力。

[0028] 根据本发明的复合CO₂吸气剂体系10的截面图在图1中示出,示出了被可渗透CO₂包裹物14包围的第二活性材料(氧化物)颗粒11、11'、11''(白圈)和第一活性材料(氢氧化物)颗粒12、12'、12''(黑圈)。体系10具有内部自由体积13(以白色表示)。

[0029] 氧化物颗粒和氢氧化物颗粒以圆圈表示,但是在实际中和最常见情况下,其形状并不规则。同样地,吸气剂体系10以规则的矩形描绘出,但是任何形状都是可能的,因为本发明的目的是包含封闭在合适包裹物中的两种活性材料(如上列出的氧化物和氢氧化物)的混合粉末的体系,所述合适包裹物限定体积V,仅部分被这些粉末填充。

[0030] 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,不同于图1中示出的体系,氧化物颗粒11、11'、11''和氢氧化物颗粒12、12'、12''分散在聚合物粘合剂23(以灰色表示)中。

[0031] 因此,图1和图2中所示出的体系不同于美国专利3684712中描述的体系(其公开了被碱土金属氧化物壳包围的氧化锂颗粒),不同之处在于材料(指与氢氧化锂相关的材料)的特性和结构两方面,因为US 3684712公开了复合颗粒而非封闭在渗透性包裹物内的合适粘合剂中的分散体。

[0032] 在根据本发明的两个优选实施方案中,所采用粉末的尺寸通常通过筛分操作来确定和控制,同时考虑到粉末的几何构形(不规则/球形),这确保经选择和采用的所有粉末具有小于筛孔的最小尺寸。

[0033] 在本发明中,对于两种活性材料,当原样使用时,有益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的情况下,例如在图2中示出的实施方案中,优选的粉末分布为1μm至250μm(粉末的最小尺寸),这使得能够更容易制造具有期望厚度的体系。

[0034] 如上所述,具有如下特征的任何聚合物都适用于进行本发明:CO₂渗透系数为50cm³·mm/(m²·天·大气压),并且在90%RH和38°C下的WVTR与在85%RH和23°C下的WVTR的比率小于10。重要的是要注意,上述条件不与聚合物的类型明确相关,但是包裹物的形态特征或添加剂可改变该比率,从而致使所述聚合物不适用于本发明。因此,重要的是,根据

ASTM程序ASTM F-1249测试聚合物包裹物以进行WVTR比测定。

[0035] 可渗透二氧化碳包裹物的厚度有益地为5μm至500μm。需要强调的是，这样的厚度表示平均值，因为包裹物(密封区域)的某些点可能存在不同的厚度(通常更高)。

[0036] 包含粉末的粘合剂的厚度应为50μm至400μm，并且在任何情况下都不应小于所使用粉末的最小尺寸的至少1.5倍。合适的粘合剂材料为例如：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、乙烯乙酸乙烯酯(EVA)、苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯(SEBS)、乙烯丙烯二烯橡胶(EPDM)、热塑性弹性体(TPE)及其组合。

[0037] 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体系中时，氢氧化物与氧化物之间的比率连续偏移，朝着体系的终结，前者越来越占优。

[0038] 因此，对于“新鲜”的吸气剂体系，即，尚未暴露于高水平的CO₂(并因此未被消耗)的吸气剂体系，应评价、考虑并确定根据本发明的优选吸气剂体系的活性材料比。

[0039] 根据本发明的吸气剂体系的一个优选解决方案设想使用干燥元件，所述干燥元件有利地由吸湿剂在合适的粘合剂如聚合物基体中的分散体制成。这进一步确保了在朝着寿命终点时，无湿气从CO₂吸气剂体系中释放。需要强调的是，在这种情况下添加的吸湿剂的量要比当氢氧化物与另一吸湿元件结合时的其他常规体系小得多。

[0040] 特别地，对于吸气剂体系的密封元件的以下构造是可能的：

[0041] -吸湿剂粉末直接分散在外包裹物中(1层体系)

[0042] -吸湿剂粉末分散在可渗透CO₂包裹物外部的附加层中(2层体系)

[0043] -吸湿剂粉末分散在可渗透CO₂包裹物外部的附加层中，该层通过另一聚合物层隔离开装置环境(3层体系)。

[0044] 适用于移除H₂O的材料为例如铝硅酸盐，如沸石。

[0045] 在其第二方面中，本发明包括包含改进的CO₂复合吸气剂的密封体系，所述CO₂复合吸气剂包括具有内部体积V的可渗透CO₂包裹物，所述内部体积V包含第一活性材料和第二活性材料的粉末；所述第一活性材料为选自以下中一种或更多种的氢氧化物：LiOH、NaOH、KOH、Ca(OH)₂、Mg(OH)₂、Sr(OH)₂；所述第二活性材料为选自以下中一种或更多种的氧化物：Li₂O、CaO、MgO、SrO；并且所述吸气剂的特征在于，所述可渗透CO₂包裹物的渗透系数为至少50cm³·mm/(m²·天·大气压)，并且在90%RH和38℃下的WVTR与在85%RH和23℃下的WVTR的比率小于10。上述WVTR比的优选子范围等于或小于5。

[0046] 在一个优选实施方案中，所述密封体系为储能装置，例如可充电Li离子电池和超级电容器。

[0047] 在一个甚至更优选的实施方案中，所述CO₂吸气剂体系包含5毫克至500毫克的活性材料粉末，另外根据密封体系的尺寸该量可更高并按比例增加，例如，可充电Li离子电池和超级电容器的内部体积可变化很大，因此需要并且可以容纳更大量的吸气剂材料。

[0048] 将借助以下非限制性实施例对本发明进行进一步说明。

[0049] 实施例1

[0050] 根据ASTM F-1249获得的聚酰胺-尼龙6和HDPE的两种25μm膜在38℃和90%RH下和在23℃和85%RH下的WVTR值报道于表1中：

[0051]

样品	WVTR @ 38°C, 90%RH	WVTR @ 23°C, 85%RH	WVTR 比
聚酰胺-尼龙 6	7.5	2.14	3.5
HDPE	0.15	0.06	2.5

[0052] 可以观察到,两种样品的WVTR比均低于10,并且特别地低于5,这对于本发明为更优选的范围。因此,尽管聚酰胺-尼龙6适用于进行本发明,但是其是不包括在WO 2014/009855所公开的优选材料列表中的聚合物,这进一步证明了本发明涵盖并侧重于相对于上述专利申请不同的方面,这也是因为聚合物材料的渗透/透过特性不仅仅与其化学特性相关的事,该事实例如在由William Todd在ANTEC 2003发表的论文“Variables that affect/control high density polyethylene film oxygen/moisture barrier”中得到证明;因此,WO 2014/009855没有公开根据本发明的用于二氧化碳吸气剂的聚合物包裹物。

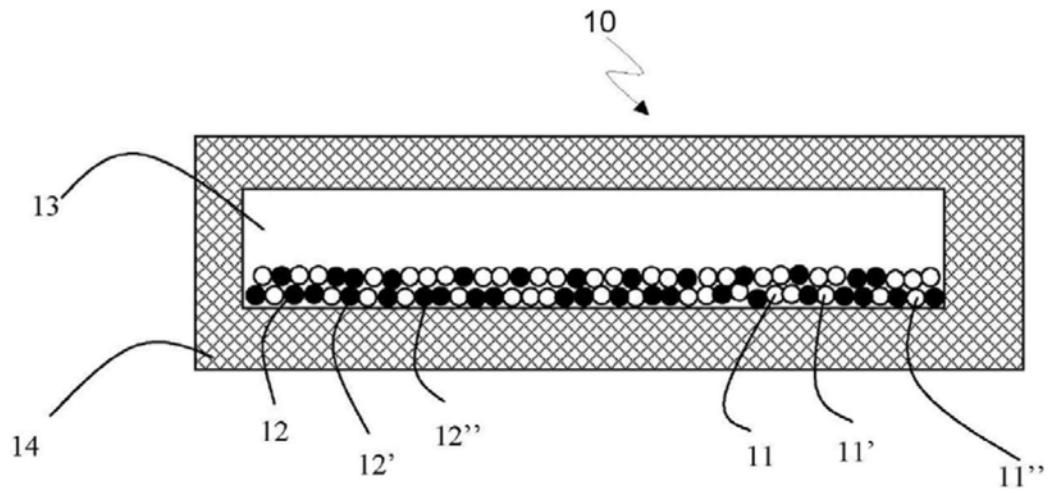


图1

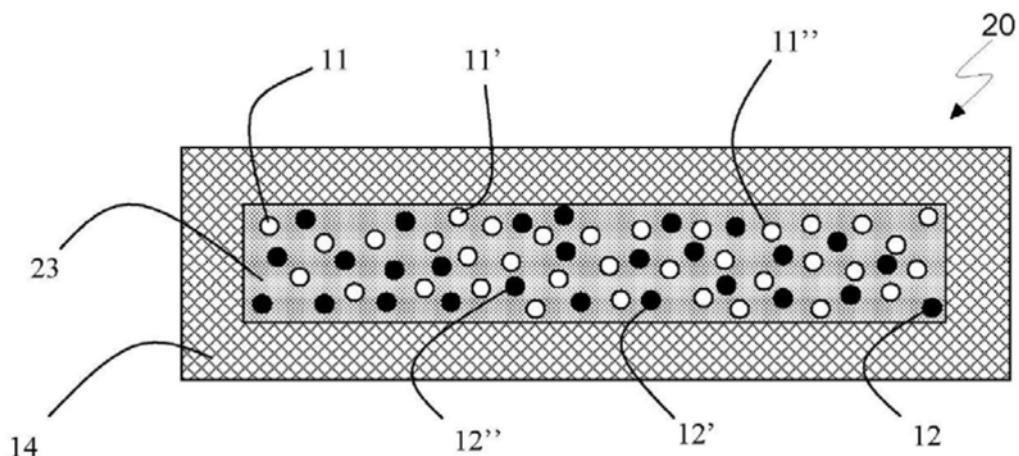


图2