



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102668231 B

(45) 授权公告日 2016. 02. 03

(21) 申请号 201080044112. 7

(22) 申请日 2010. 09. 22

(30) 优先权数据

0956772 2009. 09. 30 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 03. 30

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/FR2010/051984 2010. 09. 22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/039449 FR 2011. 04. 07

(73) 专利权人 法国电气公司

地址 法国巴黎市

专利权人 萨夫特公司 波尔多理工学院

(72) 发明人 G·图桑 P·斯蒂文斯 G·卡永

P·维奥 C·康托 P·维纳捷

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 陈文平

(51) Int. Cl.

H01M 12/08(2006. 01)

H01M 2/02(2006. 01)

H01M 2/30(2006. 01)

H01M 4/04(2006. 01)

H01M 4/70(2006. 01)

H01M 4/72(2006. 01)

H01M 12/06(2006. 01)

H01M 4/1395(2006. 01)

H01M 4/13(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2007/0051620 A1, 2007. 03. 08,

US 2007/0051620 A1, 2007. 03. 08,

CN 101313426 A, 2008. 11. 26,

US 2008/0268327 A1, 2008. 10. 30,

审查员 季小丹

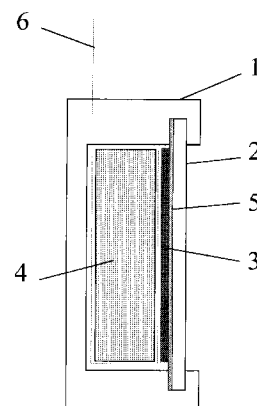
权利要求书2页 说明书7页 附图4页

(54) 发明名称

金属 - 空气电池的刚性负极隔室及其制造方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用于可充电金属空气电池的负电极隔室的前体,其包括刚性壳体(1),至少一个固体电解质膜(2),完全覆盖固体电解质膜(2)内表面的保护涂层(5),施加在保护层(5)内表面上的金属集电器(3),优选还包括施加在集电器上并基本上填充刚性壳体的壁和固体电解质(2)所限定的整个内部空间的弹性材料块(4),以及以密封的方式穿过刚性壳体的一个壁的柔性电导体(6)。本发明还涉及一种由所述前体获得的具有刚性壳体的负极隔室,以及还涉及含有这种负极隔室的电池。



1. 一种用于可充电金属-空气电池的负电极隔室前体,包括
 - (a) 刚性树脂壳体 (1),在其至少一个侧面开放,
 - (b) 至少一个传导碱金属离子的固体电解质膜 (2),其以密封的方式完全封闭所述刚性树脂壳体的至少一个开放侧面,
 - (c) 至少一个保护涂层 (5),其相对于碱金属离子是惰性的,其覆盖固体电解质膜 (2) 的内表面,
 - (d) 至少一个涂层形式的金属集电器 (3),其沉积在保护涂层 (5) 的内表面上,所述集电器覆盖该保护涂层的几乎所有内表面,但在其边缘处不与刚性树脂壳体 (1) 相接触,和
 - (e) 至少一个格栅或片形式的柔性电导体 (6),其以密封的方式穿过刚性树脂壳体的一个壁并连接到集电器 (3),

其中所述固体电解质膜的厚度为 $30\text{ }\mu\text{m}$ 到 $500\text{ }\mu\text{m}$ 。

2. 如权利要求 1 所述的负电极隔室前体,其中它包含单一的固体电解质膜 (2)。
3. 如权利要求 1 所述的负电极隔室前体,其中它包含两个固体电解质膜 (2a, 2b)。
4. 如权利要求 1 所述的电极隔室前体,其中它进一步包括至少一个施加在所述集电器 (3) 上并填充刚性树脂壳体的壁和固体电解质 (2) 所限定的所有内部空间的弹性材料块 (4),所述的材料块由于其弹性而对集电器施加轻微的压力从而保持集电器施加在固体电解质膜上。
5. 如权利要求 1 所述的负电极隔室前体,其中所述固体电解质膜 (2) 是传导钠离子或锂离子的陶瓷膜。
6. 如权利要求 1 所述的负电极隔室前体,其中所述固体电解质膜是式 $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{S}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ 的陶瓷膜,其中 $0 \leq x \leq 3$ 。
7. 如权利要求 1 所述的负电极隔室前体,其中所述固体电解质膜由使膜的大部分表面区域是自由的加强结构所支撑。
8. 如权利要求 1 所述的负电极隔室前体,其中所述保护涂层 (5) 是基于 Li_3N 、 Li_3P 、 LiI 、 LiBr 、 LiF 、锂磷氧氮化物 (LiPON) 或钠磷氧氮化物 (NaPON) 的涂层。
9. 如权利要求 4 所述的负电极隔室前体,其中所述弹性材料块 (4) 是聚氯丁二烯泡沫。
10. 如权利要求 1 所述的负电极隔室前体,其中银漆施加在集电器 (3) 与电导体 (6) 之间的接触区域上。
11. 如权利要求 1 所述的负电极隔室前体,其中所述刚性树脂壳体 (1) 是由热固性树脂或冷固化树脂制成。
12. 如权利要求 1 所述的负电极隔室前体,其中保护涂层 (5) 完全覆盖固体电解质膜 (2) 的内表面。
13. 如权利要求 1 所述的负电极隔室前体,其中所述固体电解质膜的厚度为 $50\text{ }\mu\text{m}$ 到 $160\text{ }\mu\text{m}$ 。
14. 如权利要求 3 所述的负电极隔室前体,其中所述两个固体电解质膜形成负电极隔室前体的两个相对的面。
15. 如权利要求 5 所述的负电极隔室前体,其中所述固体电解质膜 (2) 是传导锂离子的陶瓷膜。
16. 如权利要求 8 所述的负电极隔室前体,其中所述保护涂层 (5) 是 LiPON 或 NaPON 涂

层。

17. 如权利要求 11 所述的负电极隔室前体,其中所述刚性树脂壳体(1)是由冷固化树脂制成。

18. 一种用于可充电金属-空气电池的负电极隔室的制备方法,其包括

一使上述任一权利要求所述的隔室前体的固体电解质膜的部分或全部外表面与含有将形成负电极的活性材料的碱金属阳离子的液体电解质接触;

一在电导体和集电器形成的负电极与延伸入含有碱金属阳离子的液体电解质中的正电极之间施加还原电位,

一在负电极和正电极之间保持足够时间的还原电位,以将所需量的碱金属引入到负电极隔室前体中集电器与固体电解质膜之间。

19. 如权利要求 18 所述的制备方法,其中所述液体电解质是 LiOH 或 NaOH 的水溶液。

20. 如权利要求 18 所述的制备方法,其中所述负电极与正电极之间的电位保持在 -3.5V 和 -4.4V 之间。

21. 能够由权利要求 18 所述方法得到的负电极隔室,还包括在集电器(3)与保护涂层(5)之间插入的活性碱金属层(7),且其中至少一个弹性材料块(4)被压缩,其中所述弹性材料块(4)施加在所述集电器(3)上并填充刚性树脂壳体的壁和固体电解质(2)所限定的所有内部空间,所述的材料块由于其弹性而对集电器施加轻微的压力从而保持集电器施加在固体电解质膜上。

22. 一种可充电空气-金属电池,包括:

一如权利要求 21 所述的负电极隔室,

一由存在于负电极隔室中的碱金属盐的浓缩水溶液形成的液体电解质(8),

一至少一个空气正电极(9),和

一至少一个氧释放正电极(10)。

23. 如权利要求 22 所述的可充电空气-金属电池,其中所述液体电解质是 LiOH 或 NaOH 的水溶液。

金属 - 空气电池的刚性负极隔室及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制备金属 - 空气电池,尤其是锂空气电池,的刚性负电极隔室的新方法,涉及用于实现该方法的负电极隔室前体,涉及由该方法得到的负电极隔室以及涉及包含这种隔室的金属 - 空气电池。

背景技术

[0002] 电池的质量能量密度(以 Wh/kg 表示)仍然是将其应用于便携设备,例如便携电子设备或电动汽车的主要限制。这些电池的能量局限性很大一部分是由于构成电池的材料性能。目前可用的负电极材料的比容量通常为 300 到 350Ah/kg 之间。而对于正电极材料而言,比容量仅仅为约 100 到 150Ah/kg 的水平。

[0003] 金属 - 空气系统(锂 - 空气或钠 - 空气)的优点是使用具有无限容量的正电极。正电极消耗的氧不需要储存在电极中,而可从周围空气中获得。因此,该电池的容量仅取决于负电极的容量以及储存反应产物的容量。

[0004] 空气电极需要是碱性或酸性的水性介质以能够发挥最佳功能。不幸的是,用于负电极的金属锂或金属钠与水的反应性太强,从而当再充电期间有水存在,即使有痕量水存在时,不能形成金属,因为水的还原在很低的电压下发生,阻止了金属锂或金属钠的形成。因此在基于金属锂或金属钠的负电极隔室与包含水性电解质的正电极隔室之间不透水的物理屏障是必要的。然而这一不透水物理屏障必须允许水性电解质的金属阳离子沿相反的方向通过到达负电极。

[0005] 满足这些要求的陶瓷材料家族已在一段时间内以“锂超级离子导体”(LISICON) 或“钠超级离子导体”(NASICON) 而为人所知。这些材料有利地在 25°C 具有 10^{-4} 到 10^{-3} S/cm 的高导电性且相对于正电极室(空气电极)中的水性电解质具有非常好的化学稳定性。然而,它们与阳极隔室中的金属锂或金属钠的反应性很高,用保护涂层,如基于锂磷氧氮化物(LiPON) 或钠磷氧氮化物(NaPON) 玻璃的保护涂层,将它们与金属锂或金属钠隔离开是关键。

[0006] 国际专利申请 W02007/021717 描述了包含一叠集电器(其表面涂有锂金属层作为活性材料)的水密负电极隔室,以及传导锂离子的不透水的陶瓷膜。柔性聚合物密封系统确保了该系统的密封性(具体参见 W02007/021717 的图 1A)。这种隔室的制造包括活性材料(金属锂)在一侧与集电器粘合,另一侧与陶瓷膜粘合,且必须在手套箱或干燥室里完成,这构成了重大限制。此外,该申请的作者并没有证明所描述的系统是可再充电的。确保系统密封性的塑料密封物是柔性的,并赋予陶瓷膜移动性以允许因放电和充电循环期间金属锂的消耗和恢复所造成的隔室体积的变化。因此,当电池放电时,陶瓷膜仅被松弛的柔性密封物所支撑。为了在没有任何机械支撑的情况下,经受可能的机械约束,陶瓷膜必须要相对厚,不仅从生产成本方面,而且从该膜的离子阻抗方面都是不利的。

[0007] 具体地,电池的电效率部分地受电解质电阻所支配。这一比电阻(R) 由以下公式表示,

[0008] $R = (r \cdot e) / A$

[0009] 其中 r 代表电解质的电阻率, e 是其厚度, A 是其表面积。电解质的厚度越小, 电池的能量效率越好。

发明内容

[0010] 本申请人开发了新的负电极隔室, 其具有优于 W02007/021717 所记载的具有刚性外壳 (以下也称作刚性壳体) 而非柔性密封物的负电极隔室。在本发明的隔室中, 与 W02007/021717 中所用的相同类型的固体电解质因此由形成包封并使固体电解质膜稳定的框架的刚性结构所支撑, 由此固体电解质膜的厚度可以小得多。而且, 本发明的负电极隔室的设计为使得它可以在非受控环境中制造, 也就是说在手套箱或干燥室以外制造。这是由于本发明的负电极隔室的制造方法在引入活性金属 (锂或钠) 时不是将活性金属层粘结或蒸镀在集电器和 / 或固体电解质上, 而是通过以下详述的电化学反应, 在该反应期间金属锂或钠不与空气接触, 而是在空气密封和水密封的负电极隔室内原位形成。

[0011] 该新颖和优越的方法是在以下称为“负电极隔室前体”的装置上实现。该前体相当于“空”的负电极隔室, 也就是说还未包含活性金属。只有在电化学反应步骤过程中活性金属才以阳离子形式从水性电解质引入, 之后被还原和固定在阳极 (负电极) 的集电器, 同时屏蔽水汽和外部空气。

[0012] 因此本发明涉及用于可再充电金属 - 空气电池的负电极隔室前体, 还涉及利用这种前体制造负电极隔室的方法, 以及还涉及由该方法获得的或能够获得的电极隔室。

[0013] 本发明的负电极隔室前体包括:

[0014] (a) 刚性树脂壳体, 其在至少一个侧面开放,

[0015] (b) 至少一个传导碱金属离子的固体电解质膜, 其以密封的方式完全封闭刚性壳体的一个或多个开放侧面,

[0016] (c) 至少一个相对于碱金属离子为惰性的保护涂层, 其覆盖固体电解质膜的内表面, 优选是完全覆盖,

[0017] (d) 至少一个片、涂层或薄板形式的金属集电器, 其施加或沉积在保护涂层的内表面上, 所述集电器覆盖该保护涂层的几乎全部内表面但在其边缘不与刚性壳体相接触, 和

[0018] (e) 至少一个格栅或片形式的柔性电导体, 其以密封的方式穿过刚性壳体的一个壁并连接到集电器。

[0019] 刚性壳体可以具有允许它集成在金属 - 空气电池中的任何适合的形状。例如, 它可以是平行六面体或圆柱体形。本说明书以采用平行六面体形为实施例进行说明。

[0020] 与固体电解质膜形成并界定负电极隔室的刚性壳体由合成树脂 (优选由热固性树脂或冷固化树脂) 制成。这种树脂的化学性质并不是至关重要的, 只要它与隔室内包含的成分或与正电极隔室的液体电解质不产生不利的相互作用。一旦固化, 树脂应有足够的机械强度以为该组件提供必要的刚性。

[0021] 可提到的热固性树脂的例子是环氧树脂、不饱和聚酯、酚醛树脂和聚酰亚胺。本申请人已成功地采用了由 Struers 出售的 **Epofix®** 涂料树脂。这是添加交联剂后冷固化的液体环氧树脂。

[0022] 通过将液体树脂浇铸在包含固体电解质的模具中制造负电极隔室前体的方法确

保隔室的树脂壁与固体电解质形成密封接触且不需要另外的密封物。

[0023] 固体电解质膜优选是传导钠离子或锂离子（优选锂离子）的陶瓷膜。

[0024] 传导金属离子的此类陶瓷膜是已知的，并例如由日本 Ohara 公司以商品名锂离子传导玻璃陶瓷膜 (LIC-GC) 出售。它们是具有式 $\text{Li}_{1-x}(\text{M}, \text{Ga}, \text{Al})_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_2(\text{PO}_4)_3$ 的陶瓷，其中 M 是选自 Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm 和 Yb 的一种或多种金属，这些类型的陶瓷膜也在文献中以 LISICON（锂超级离子导体）的名称而为人所知。

[0025] 还有传导钠离子的类似的陶瓷，其式为 $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{S}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ，其中 $0 \leq x \leq 3$ 。这些传导金属离子的陶瓷具体记载在 US6485622 和 N. Gasmi 等人在“溶胶-凝胶科学与技术杂志”4(3)，231-237 页的论文中，并在文献中以 NASICON（纳超级离子导体）的名称已知。

[0026] 由于通过壳体刚性结构在陶瓷固体电解质膜的整个周边形成的框架，固体电解质膜的厚度可有利地比 W02007/021717 中记载的柔性结构相比更薄。有利地，本发明所用的固体电解质膜的厚度为 30 μm 到 500 μm ，优选为 50 μm 到 160 μm 。当然，当膜的总表面积更小时，此厚度可以相应地更小。另一方面，当表面积明显大于几个平方厘米时，膜的厚度必须相应地增加或膜必须由强化结构增强和支撑，例如由树脂制成的条或格栅，其粘合到膜上，这种结构使得膜的大部分表面是自由的，也就是说，至少 80%，优选至少 90% 的固体电解质膜的表面是自由的。

[0027] 固体电解质膜在其内表面的至少一部分，优选其整个的内表面（即面向负电极隔室内部的其表面上）被保护涂层遮盖，旨在保护固体电解质不与活性金属（锂或钠）接触，这些活性金属是在制造所述隔室的时候或每次电池充电时引入负电极隔室中。当然这种涂层不仅必须相对于活性金属和固体电解质是惰性的，而且很明显，像固体电解质一样，还必须传导碱金属离子 (Li^+ , Na^+)。虽然这种涂层对保护固体电解质膜的整个内表面不是不可缺少的，但在容易与金属锂或钠形成接触的区域中固体电解质绝对需要用保护涂层覆盖。

[0028] 这种涂层是已知的。可能提及的传导锂离子的涂层的例子是基于 Li_3N 、 Li_3P 、 LiI 、 LiBr 、 LiF 、锂磷氧氮化物 (LiPON) 的涂层（例如参见 X. Yu 等人，电化学杂志 (J. Electrochem. Soc.)，1997 年 144(2)，524 页），以及可能提及的传导钠离子的涂层的例子是基于玻璃，例如添加 Na_2O 或钠磷氧氮化物 (NaPON) 的硼硅酸盐玻璃的涂层（例如，参见 S. Chun 等人，第 124 次电化学学会会议录 (Proc. 124th Meeting Electrochem Soc.)，2008 年，195）。在这些涂层中，尤其是，对于锂-空气电池优选的是 LiPON，对于钠-空气电池优选的是 NaPON。很明显，传导锂离子的保护涂层必须与传导锂的固体电解质结合使用，且传导钠的保护涂层必须与传导钠离子的固体电解质结合使用。

[0029] 这种涂层是在浇铸固化后会形成刚性壳体的树脂之前设置在固体电解质膜上。当这种保护涂层覆盖固体电解质膜的整个表面时，它就像固体电解质膜一样在其整个周边都保持在树脂中，因此在固体电解质膜与意图用于接收活性金属的刚性隔室的内部空间之间形成密封屏。

[0030] 片、涂层或薄板形式的金属集电器直接施加或沉积在保护涂层上，例如通过溅射。该金属集电器优选是在浇铸和固化形成刚性壳体的树脂之前沉积在保护涂层上的。

[0031] 集电器可以由任何在空气中稳定并以薄层形式沉积时允许良好的电传导的金属制成。本发明优选使用由不锈钢制成的集电器。

[0032] 虽然集电器覆盖保护涂层的几乎整个自由面，重要的是要注意这种覆盖并不是完

全的且集电器并不与刚性壳体的壁之间物理接触。这是因为当负电极隔室由在此所述的前体制造时,活性金属经由固体电解质和保护涂层引入,并以均一厚度的层在集电器与保护涂层之间沉积在集电器上。在引入活性金属的过程中,假定保护涂层的位置是固定的,则随着活性金属沉积厚度的增加,集电器将逐步移位,从而移动离开防护涂层。如果集电器与壁接触,即使仅在少数位置接触,将会有变形或破坏的风险。集电器边缘与刚性壳体壁的内表面之间的距离优选最多等于几毫米。

[0033] 集电器与由柔性金属格栅或片(优选柔性钢格栅)形成的柔性电导体电连接。这种柔性金属格栅至少覆盖集电器表面的一部分,优选全部表面,在这种情况下,它还能实现对集电器的机械支撑功能。为了改善集电器与电导体之间的电接触,优选在接触区域上涂覆银漆。为了使这成为可能,刚性壳体的第六面,也就是电解质膜形成的面相对的面,在前体的所有其他元件装配好之后才被浇铸。制造刚性负电极隔室前体的方法将在实施例 1 中更详细地说明。

[0034] 本发明的负电极隔室前体还包括至少一个施加在集电器上并基本填充由刚性壳体的壁和固体电解质限定的所有内部空间的弹性材料块,所述块,由于其弹性,对集电器施加轻微的压力从而保持集电器施加在固体电解质膜上。

[0035] 该弹性材料块优选是弹性泡沫且其尺寸使得它基本填充本发明的负电极隔室前体的所有内部空间。该弹性材料块对于本发明不是必须的,只是对应于一个具体的实施方式。具体地,没有这种材料时负电极隔室也可以运行,该材料的基本目的是在其整个表面上支撑集电器并施加轻微的压力,以便将其压向固体电解质膜。

[0036] 如上文所述的,在引入活性金属的阶段过程中,集电器将逐步移动离开固体电解质膜。在整个这一步骤中泡沫块被压缩而同时逐步地在集电器上施加均匀的反压力。在电池放电期间泡沫块的弹性将使它再次膨胀并回到其初始形状。

[0037] 可提及的可用的弹性泡沫的例子是聚氯丁二烯泡沫(**Neoprene®**),优选为由 Hutchinson 以商品名**Bulatex®**, (特别是 Bulatex C166) 出售的 Neoprene 泡沫。另一个具有必要弹性性能的可用泡沫的例子是由 Plastiform' s 出售的产品**Sylomer® G**,一种聚醚氨酯泡沫。

[0038] 负电极隔室前体可包含形成或封闭所述隔室的单个面的单个负电解质膜。不过,这只是本发明前体的两个优选实施方式之一,其在附图 1 中表示。

[0039] 在图 3 所示的另一个实施方式中,隔室包含两个固体电解质膜。这两个固体电解质膜形成或封闭前体的两个面,优选两个彼此相对的面。

[0040] 包含双负电极的这种“双面”隔室在电池中可以与一个或两个(优选两个)正电极隔室相关联,与第一个实施方式相比构成节省的空间。

[0041] 本发明也涉及利用上述的隔室前体制造可充电金属-空气电池的负电极隔室的方法。

[0042] 该方法包括下列相继步骤

[0043] (a) 使本发明的隔室前体的固体电解质隔膜的部分或全部外表面与含有将形成负电极的活性材料的碱金属阳离子的液体电解质接触,

[0044] (b) 由电导体和集电器形成的负电极与延伸入含有碱金属阳离子的液体电解质中的正电极之间施加还原电位,

[0045] (c) 在负电极与正电极之间保持还原电位足够的时间以将所需量的碱金属引入到负电极隔室前体中集电器与固体电解质膜之间。

[0046] 当想要制造用于锂-空气电池的负电极隔室时,优选液体电解质是 LiOH 的水溶液,或当活性金属是钠时,优选是 NaOH 的水溶液。液体电解质中的碱金属氢氧化物浓度优选至少等于 $1\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 且范围可最高达到或超过饱和。事实上,液体电解质可以是包含固态碱金属氢氧化物的碱金属氢氧化物饱和溶液。这种碱金属氢氧化物将作为碱金属离子的储备,其在充电时还原后,在负电极隔室内形成活性金属。

[0047] 用于制造负电极隔室的正电极可以是任何在水性电解质中且相对于电解质的氢氧离子氧化为分子氧的电位稳定的金属或合金。这些金属或合金例如是钢、镍和铂。

[0048] 施加在负电极与正电极之间的还原电位优选保持在 -3.5V 和 -4.4V 之间。具体地,这种电位对于 Li^+ 还原为 Li 金属 ($E^0 = -3.04\text{V}$) 以及对于氢氧根离子氧化为分子氧 ($E^0 = +0.4\text{V}$) 必须足够高(负性)。这种电位施加一定时间以及具有足以获得所需电荷的电流强度,其优选在 $1\text{mAh}/\text{cm}^2$ 与 $10\text{Ah}/\text{cm}^2$ 之间。

[0049] 通过电解手段将金属锂或钠引入电极室中的方法具有的优点是它可以在非受控的(惰性、无水)的大气中进行,因为相应的阳离子还原为金属锂或钠仅在密封的隔室内部进行,也就是说屏蔽了湿度和空气。这与 W02007/021717 记载的包含绝对要在手套箱或干燥室里进行的操作金属锂的步骤的方法是不同的。

[0050] 此外,本发明涉及由上述的方法获得的或能够获得的负电极隔室。

[0051] 除了上述定义的隔室前体的技术特征外,这种隔室包括插入集电器与保护涂层之间的活性碱金属(通常是锂或钠)层。在这种电极隔室中,由于在制备过程中引入的这一活性碱金属层的存在,弹性泡沫块受到压缩。

[0052] 本发明的负电极隔室与 W02007/021717 等中记载的那些之间的区别在于没有柔性密封物以及存在支撑固体电解质并使得可能减小固体电解质的厚度从而提高电池的电效率的刚性框架。

[0053] 最后本发明还涉及一种可充电金属-空气电池,其包括

[0054] - 如上所述的负电极隔室,

[0055] - 由存在于负电极隔室中的碱金属盐的浓缩水溶液形成的液体电解质,优选为 LiOH 或 NaOH,

[0056] - 空气正电极,和

[0057] - 氧释放正电极。

附图说明

[0058] 本发明可通过结合附图来更详细地描述如下,其中

[0059] 图 1 是本发明的负电极隔室前体的横截面图。

[0060] 图 2 是由图 1 所示的前体获得的本发明的负电极隔室的横截面图。

[0061] 图 3 是包含两个而非一个固体电解质膜的双面负电极隔室的横截面图。

[0062] 图 4 表示包含本发明的负电极隔室的可充电金属-空气电池。

具体实施方式

[0063] 图 1 所示的负电极隔室前体包括平行六面体形状的刚性壳体。这一壳体在其一侧通过固体电解质膜 2 封闭。该固体电解质膜的边缘锚固在刚性壳体的树脂中。固体电解质膜 2 的整个内表面,也就是说,面向隔室内部的整个表面,被传导碱金属离子的保护涂层 5 覆盖。像固体电解质一样,这一涂层锚固在刚性壳体的壁中。集电器 3 施加到该保护涂层 5 上。与固体电解质膜和保护涂层相反,该集电器不与壳体 1 的壁物理接触。几乎全部的剩余空间填充未压缩的弹性泡沫 4。电导体 6 与集电器 3 的整个表面物理和电接触。该电导体部分包围泡沫块 4,并通过壳体 1 的壁延伸到隔室外。

[0064] 图 2 所示的负电极隔室是由图 1 的前体获得,并因此包含前体的所有组件,即刚性壳体 1、具有保护涂层 5 的固体电解质膜 2、集电器 3、弹性泡沫 4 和电导体 6。与图 1 的前体的主要区别是存在活性金属层 7(例如金属锂),其是通过电化学方法从包含 LiOH 的水性电解质引入的。此附加层的存在导致弹性泡沫 4 的压缩。

[0065] 图 3 表示图 1 负电极隔室前体的变体,其中隔室两个面中的各面由固体电解质膜形成。这种前体因此具有对称结构,弹性泡沫块 4 位于其中心,在其两个面上与连接到两个集电器 3a、3b 的电导体 6 接触。隔室的内部空间在两个面上由固体电解质膜 2a、2b 限定,这两个膜各在其整个内表面上受到保护涂层 5a、5b 的保护。

[0066] 最后,图 4 显示包含如图 2 表示的负电极隔室的电池的实施方式。在这种电池中,固体电解质膜 2 的外表面在其整个表面上与水性液体电解质 8(例如 LiOH 的浓缩水溶液)接触。这种液体电解质与两个正电极接触:在电池放电期间处于活性状态的空气电极 9 和在电池充电过程中处于活性状态的氧释放电极 10。空气电极是与受控的气氛接触的多孔电极,也就是说与脱碳的空气回路接触。这是因为空气中二氧化碳的存在对空气电极是有害的,因为二氧化碳在三相点(triple point)溶解于碱性液体电解质中并形成不溶性碳酸盐,这迅速地阻止空气电极的运行。

[0067] 实施例 1

[0068] 本发明负电极隔室的制造

[0069] 将 LISICON 公司制造的一面涂有 LiPON 制备的保护涂层的固体电解质膜,引入具有待生产的电极隔室外形的硅氧烷涂覆的模具中,钢制的集电器沉积在保护涂层上(一般通过蒸镀或溅射)。该集电器的尺寸小于 LiPON 涂层的表面尺寸。

[0070] 这一 LISICON/LiPON/集电器组件的两面事先用硅氧烷片保护,以便仅暴露该结构的边缘。这里要注意,使得硅氧烷片覆盖比集电器大的区域,以防止集电器随后接触树脂壁。冷固化的环氧树脂(Epofix)与其交联剂混合并浇注到硅氧烷涂覆的模具中,该模具包含由保护涂层覆盖的固体电解质膜。进行液体树脂的浇注使得 LISICON/LiPON/集电器结构在其整个外围保持在树脂中。换句话说,液体树脂包封所述膜的所有边缘,在固化后形成垂直于由 LISICON/LiPON/集电器结构形成的面的四个壁。当然,在引入隔室前体的其他组件前最后移去保护性硅氧烷片。

[0071] 借助于银漆将钢制弹性格栅粘合到集电器上(钢的片或薄层)。Bulatex C166 氯丁二烯泡沫(Hutchinson)块(预先切成隔室内部空间的尺寸)接下来置于该钢制弹性格栅上。通过将隔室的仍开放面浸入可固化液体树脂(Epofix)浴中来密封地封闭隔室,同时要注意电导体穿过该最后形成的壁。

[0072] 树脂固化后,负电极隔室前体准备就绪。

[0073] 在开始充电期间通过电化学手段从与固体电解质膜接触的包含 LiOH 的水性电解质引入活性金属。

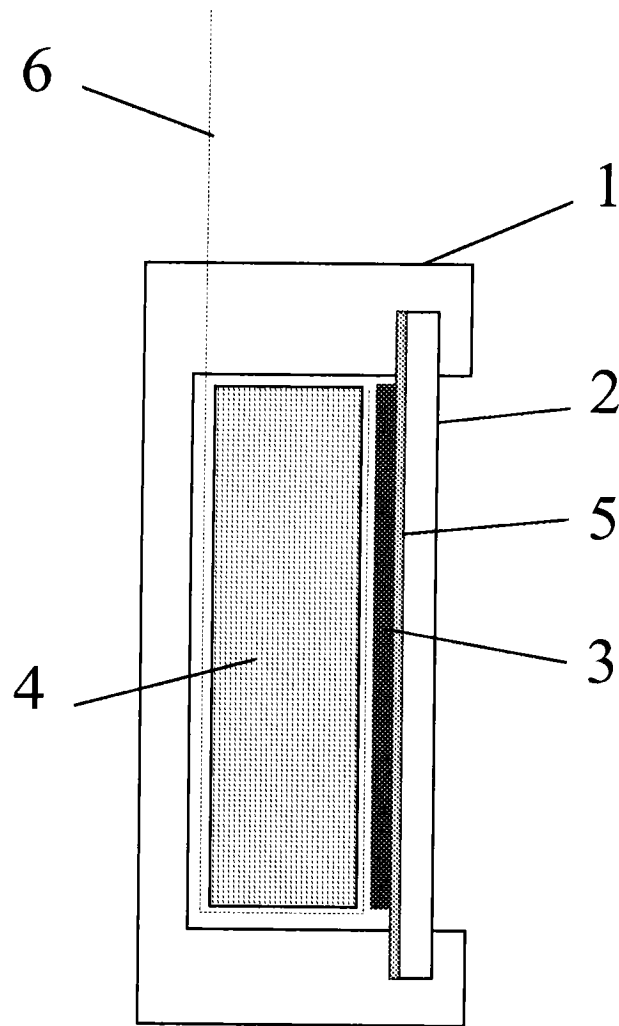


图 1

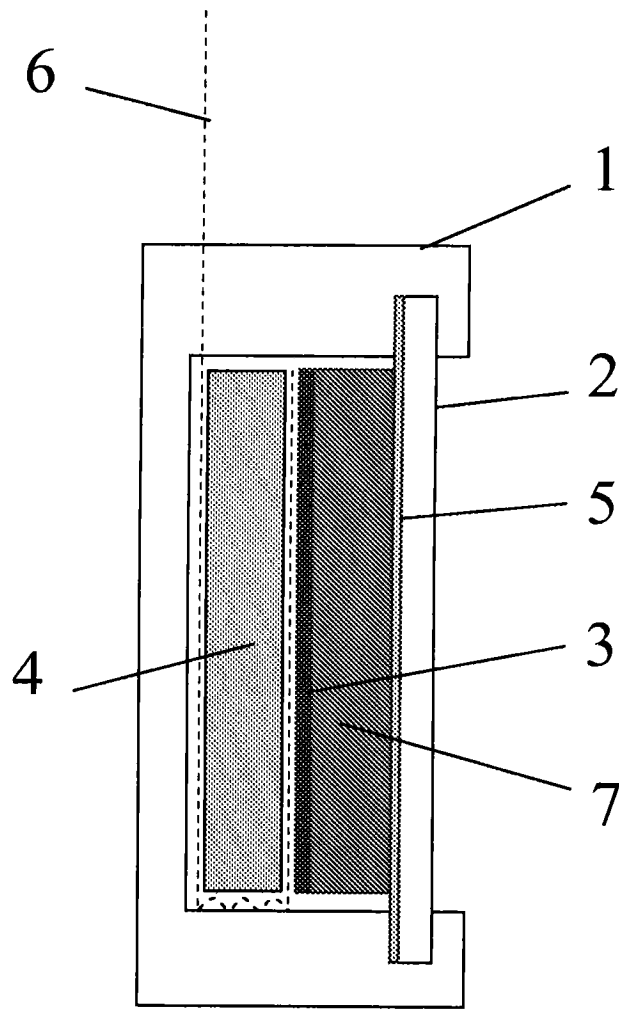


图 2

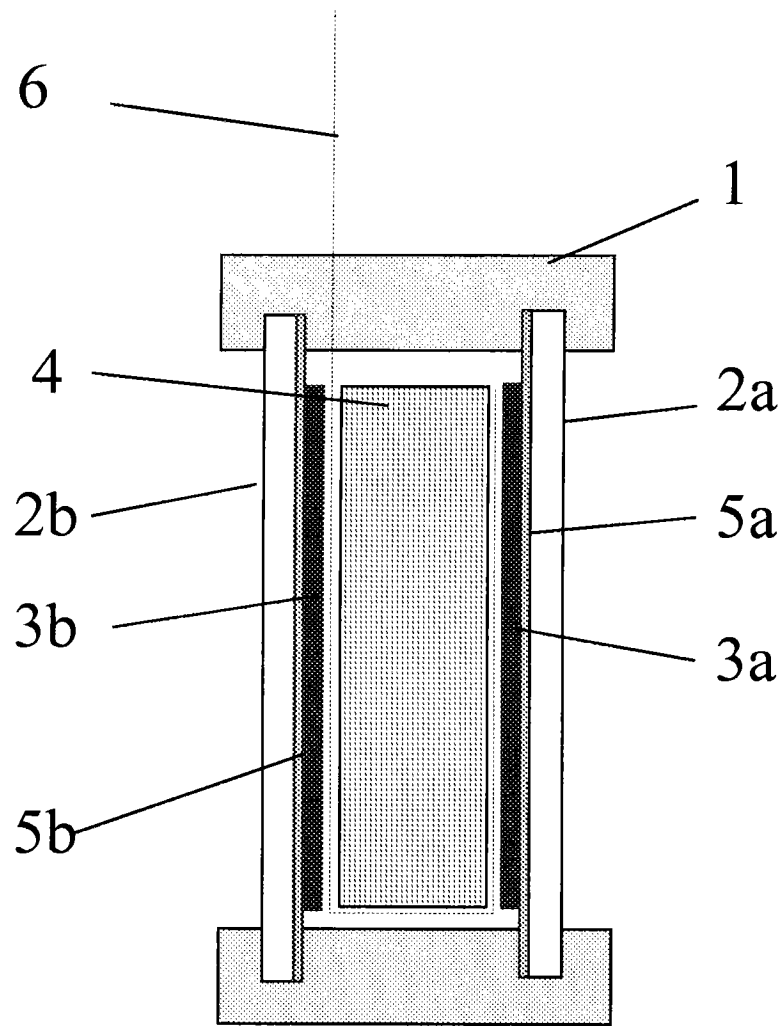


图 3

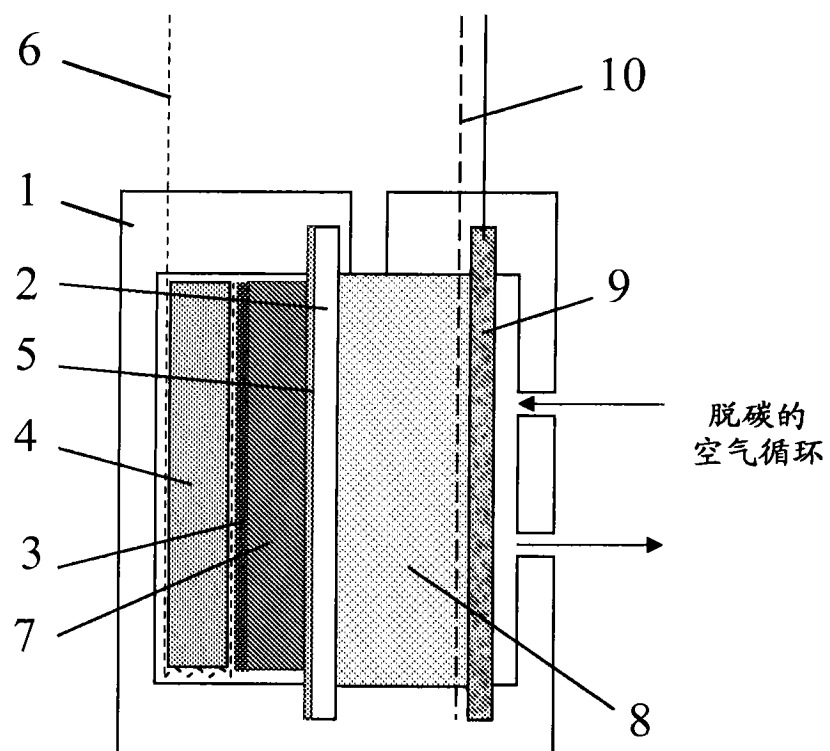


图 4