(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106935743 B
(45)授权公告日 2019.06.28

(21)申请号 201710195949.5

(22)申请日 2017.03.29

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106935743 A

(43)申请公布日 2017.07.07

(73)专利权人 中国人民解放军国防科学技术大学
地址 410073 湖南省长沙市开福区德雅路109号

(72)发明人 王珲 谢凯 韩喻 郑春满 朱宇豪 王丹琴 谢威

(74)专利代理机构 湖南兆弘专利事务所(普通合伙) 43008
代理人 赵洪 何文红

(51)Int.Cl.
H01M 2/08(2006.01)
H01M 6/34(2006.01)
H01M 6/00(2006.01)

审查员 邵囡

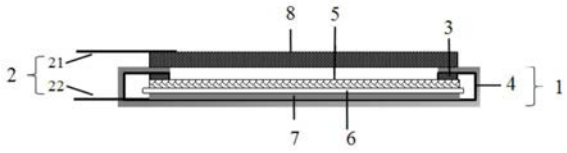
权利要求书2页 说明书10页 附图5页

(54)发明名称

锂海水电池及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种锂海水电池及其制备方法，该锂海水电池，包括锂保护负极，锂保护负极由锂片、隔膜、锂离子固体电解质片封入铝塑封装袋中制成，隔膜中浸润有电解液，铝塑封装袋上设有窗口，锂离子固体电解质片通过封装胶将铝塑封装袋上的窗口密封，封装胶为高密度聚乙烯极耳胶或高密度聚乙烯/聚丙烯复合极耳胶。其制备方法包括贴有封装胶的锂离子固体电解质片的制备、锂保护负极的制备及电池组装。本发明的锂海水电池具有密封性能好、放电稳定性优异、放电时间长、能量密度高等优点，在模拟海水中可稳定工作20天以上，能量密度可超过600Wh/kg，其制备方法具有封装工艺简单、流程精细可控的优点。



CN 106935743 B

1.一种锂海水电池，其特征在于，包括锂保护负极；所述锂保护负极由锂片、隔膜、锂离子固体电解质片封入铝塑封装袋中制成，所述隔膜中浸润有电解液；所述铝塑封装袋上设有窗口；所述锂离子固体电解质片通过封装胶将所述铝塑封装袋上的窗口密封；所述封装胶为高密度聚乙烯极耳胶或高密度聚乙烯/聚丙烯复合极耳胶；所述高密度聚乙烯/聚丙烯复合极耳胶由高密度聚乙烯极耳胶和高密度聚丙烯极耳胶组成，以所述高密度聚丙烯极耳胶为中间结构支撑层，以所述高密度聚乙烯极耳胶为粘结层设于所述中间结构支撑层两侧构成三层夹心结构；所述高密度聚乙烯极耳胶的密度为0.94 g/cm^3～0.98 g/cm^3；所述高密度聚丙烯极耳胶的密度为0.90 g/cm^3～0.93 g/cm^3。

2.根据权利要求1所述的锂海水电池，其特征在于，所述铝塑封装袋中，所述锂离子固体电解质片、所述隔膜和所述锂片以叠片形式排列，所述锂离子固体电解质片与所述锂片之间以所述隔膜隔开。

3.根据权利要求2所述的锂海水电池，其特征在于，所述铝塑封装袋由铝塑封装膜制成；所述铝塑封装膜为昭和铝塑膜CPP30、昭和铝塑膜CPP40、昭和铝塑膜CPP80；

和/或，所述锂离子固体电解质片由$Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$玻璃-陶瓷材料或$Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$玻璃-陶瓷材料制成，其中$0.1\leqslant x\leqslant 0.6$；

和/或，所述隔膜为聚烯烃微孔膜；

和/或，所述电解液为锂盐和有机溶剂的复合溶液；所述电解液中锂盐的浓度为0.5mol/L～1.2mol/L。

4.根据权利要求3所述的锂海水电池，其特征在于，所述锂离子固体电解质片由$Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$玻璃-陶瓷材料或$Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$玻璃-陶瓷材料制成；所述隔膜的厚度≤40 μm；所述锂盐为$LiClO_4$、$LiPF_6$中的一种或两种；所述有机溶剂为碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯中的一种或多种。

5.根据权利要求1～4中任一项所述的锂海水电池，其特征在于，所述锂海水电池还包括海水正极；所述海水正极为泡沫镍；所述泡沫镍的厚度≤1mm；所述泡沫镍的密度为350 g/m^2～400 g/m^2。

6.一种如权利要求1～5中任一项所述的锂海水电池的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

S1、将封装胶与锂离子固体电解质片进行热贴合，得到贴有封装胶的锂离子固体电解质片；

S2、将铝塑封装膜开孔形成窗口，与步骤S1中贴有封装胶的锂离子固体电解质片贴合，通过热压使锂离子固体电解质片通过封装胶将铝塑封装膜上的窗口密封，依次放入隔膜、锂片，所述锂离子固体电解质片、隔膜和锂片以叠片形式排列，加入电解液，浸润隔膜，将铝塑封装膜对折、封边，制成铝塑封装袋，真空封装，得到锂保护负极；

S3、完成对锂海水电池的制备。

7.根据权利要求6所述的制备方法，其特征在于，所述步骤S1中，所述热贴合的温度为160℃～180℃；所述热贴合的时间为10 min～20 min。

8.根据权利要求6所述的制备方法，其特征在于，所述步骤S2中，所述热压的温度为180℃～200℃；所述热压的压强为1.3 kPa～3.0 kPa；所述热压的时间为5 min～10 min。

9.根据权利要求6～8中任一项所述的制备方法，其特征在于，所述步骤S2中，所述电解

液的加入量为每平方厘米所述隔膜中加入所述电解液0.05g～0.2g。

10.根据权利要求6～8中任一项所述的制备方法，其特征在于，所述步骤S2中还包括对隔膜和电解液的预处理：将隔膜在惰性气氛中干燥4h～12h；将电解液在惰性气氛中干燥4h～12h；所述电解液的干燥过程中还包括往所述电解液中加入4A分子筛，所述4A分子筛的体积为电解液体积的1/10～1/8；所述惰性气氛为氩气或氮气，纯度为99.99%～99.999%；所述步骤S3中包括以下步骤：将步骤S2中的锂保护负极窗口一侧与海水正极固定。

锂海水电池及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于电池制造领域，涉及一种锂海水电池及其制备方法。

背景技术

[0002] 锂海水电池是一种以海水为正极活性物质，金属锂为负极的电池体系。海水电池直接以海水作为正极活性物质，可减轻电源系统的自重，具有较长的存贮寿命，其理论能量密度可超过2000 Wh/kg，可为水下资源勘探、自治式水下航行器、无人值守水中信息平台等对电池能量密度具有较高要求的水下设备提供高性能的水下能源。

[0003] 由于锂片同水有极强的反应活性，因此为充分体现锂海水电池能量密度优势需要对锂片采取密封保护。当前锂海水电池的锂保护方式多采用窗口式密封叠片设计，其中具有锂离子传导性能的固体电解质片，起构建正负极锂离子传输通道的作用；在固体电解质片周围采用聚四氟乙烯或金属材料构成窗口，对窗口进行固定密封后与金属锂片进行叠片封装，最终构成具有锂保护功能的海水电池负极结构。

[0004] 锂海水电池取决于负极结构的锂保护功能，而制约负极锂保护性能的关键因素之一在于固体电解质片同窗口间的密封性能。目前，二者之间的密封方式有两种：(1)物理机械式，通过机械挤压的方式，利用在固体电解质片和窗口间橡胶材料的变形达到密封效果。由于固体电解质片为易碎陶瓷材料，其抗压性能差，在挤压过程中极易造成电解质片的破碎，因此该种封装方式对电解质片的机械性能和操作过程具有极高的要求；(2)化学粘接式，该种方式主要利用聚合物粘结剂对窗口和固体电解质片的粘接作用起到密封效果。这种方式要求聚合物粘结剂对窗口材料和电解质片均要有良好的粘接性能，但由于两类材料性质差别较大，目前常用的聚合物粘结剂如环氧树脂、硅橡胶等均难以同时满足对窗口材料和电解质材料的密封粘结要求。由于上述两种密封方式的不足，现有锂海水负极容易出现渗水现象从而导致锂海水电池失效，难以体现其高能量密度的优势。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是克服现有技术的不足，提供一种密封性能好、放电稳定性优异、放电时间长、能量密度高的锂海水电池，还提供了一种封装工艺简单、流程精细可控的锂海水电池的制备方法。

[0006] 为解决上述技术问题，本发明采用的技术方案是：

[0007] 一种锂海水电池，包括锂保护负极；所述锂保护负极由锂片、隔膜、锂离子固体电解质片封入铝塑封装袋中制成，所述隔膜中浸润有电解液；所述铝塑封装袋上设有窗口；所述锂离子固体电解质片通过封装胶将所述铝塑封装袋上的窗口密封；所述封装胶为高密度聚乙烯极耳胶或高密度聚乙烯/聚丙烯复合极耳胶。

[0008] 上述的锂海水电池中，优选的，所述铝塑封装袋中，所述锂离子固体电解质片、所述隔膜和所述锂片以叠片形式排列，所述锂离子固体电解质片与所述锂片之间以所述隔膜隔开。

[0009] 上述的锂海水电池中，优选的，所述铝塑封装袋由铝塑封装膜制成；所述铝塑封装膜为昭和铝塑膜CPP30、昭和铝塑膜CPP40、昭和铝塑膜CPP80；

[0010] 和/或，所述锂离子固体电解质片由$Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$玻璃-陶瓷材料或$Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$玻璃-陶瓷材料制成，其中0.1≤x≤0.6；

[0011] 和/或，所述隔膜为聚烯烃微孔膜；

[0012] 和/或，所述电解液为锂盐和有机溶剂的复合溶液；所述电解液中锂盐的浓度为0.5mol/L～1.2mol/L；

[0013] 和/或，所述高密度聚乙烯/聚丙烯复合极耳胶由高密度聚乙烯极耳胶和高密度聚丙烯极耳胶组成，以所述高密度聚丙烯极耳胶为中间结构支撑层，以所述高密度聚乙烯极耳胶为粘结层设于所述中间结构支撑层两侧构成三层夹心结构；所述高密度聚乙烯极耳胶的密度为0.94 g/cm^3～0.98 g/cm^3；所述高密度聚丙烯极耳胶的密度为0.90 g/cm^3～0.93 g/cm^3。

[0014] 上述的锂海水电池中，优选的，所述锂离子固体电解质片为$Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$玻璃-陶瓷材料或$Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$玻璃-陶瓷材料；所述隔膜的厚度≤40 μm；所述锂盐为$LiClO_4$、$LiPF_6$中的一种或两种；所述有机溶剂为碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯中的一种或多种。

[0015] 上述的锂海水电池中，优选的，所述锂海水电池还包括海水正极；所述海水正极为泡沫镍；所述泡沫镍的厚度≤1mm；所述泡沫镍的密度为350 g/m^2～400 g/m^2。

[0016] 作为一个总的技术构思，本发明还提供了一种上述的锂海水电池的制备方法，包括以下步骤：

[0017] S1、将封装胶与锂离子固体电解质片进行热贴合，得到贴有封装胶的锂离子固体电解质片；

[0018] S2、将铝塑封装膜开孔形成窗口，与步骤S1中贴有封装胶的锂离子固体电解质片贴合，通过热压使锂离子固体电解质片通过封装胶将铝塑封装膜上的窗口密封，依次放入隔膜、锂片，所述锂离子固体电解质片、隔膜和锂片以叠片形式排列，加入电解液，浸润隔膜，将铝塑封装膜对折、封边，制成铝塑封装袋，真空封装，得到锂保护负极；

[0019] S3、完成对锂海水电池的制备。

[0020] 上述的制备方法中，优选的，所述步骤S1中，所述热贴合的温度为160℃～180℃；所述热贴合的时间为10 min～20 min。

[0021] 上述的制备方法中，优选的，所述步骤S2中，所述热压的温度为180℃～200℃；所述热压的压强为1.3 kPa～3.0 kPa；所述热压的时间为5 min～10 min。

[0022] 上述的制备方法中，优选的，所述步骤S2中，所述电解液的加入量为每平方厘米所述隔膜中加入所述电解液0.05g～0.2g。

[0023] 上述的制备方法中，优选的，所述步骤S2中还包括对隔膜和电解液的预处理：将隔膜在惰性气氛中干燥4h～12h；将电解液在惰性气氛中干燥4h～12h；所述电解液的干燥过程中还包括往所述电解液中加入4A分子筛，所述4A分子筛的体积为电解液体积的1/10～1/8；所述惰性气氛为氩气或氮气，纯度为99.99%～99.999%；所述步骤S3中包括以下步骤：将步骤S2中的锂保护负极窗口一侧与海水正极固定

[0024] 本发明的制备方法中，所述步骤S1中，所述封装胶是宽度为2.5mm～4 mm的极耳

胶;所述步骤S2中,所述铝塑封装膜上的窗口的尺寸大小为相对于锂离子固体电解质片的尺寸大小向内缩进2.5 mm～4 mm;所述隔膜的尺寸大小为相对于锂离子固体电解质片的尺寸大小向外增加3 mm～5 mm;所述锂片的尺寸大小与所述锂离子固体电解质片相同。

[0025] 本发明中,锂离子固体电解质片的形状不仅限于矩形,也可以是三角形、五边形等多边形或圆形,即本发明锂海水电池的形状也不仅限于矩形,也可以是三角形、五边形等多边形或圆形。

[0026] 与现有技术相比,本发明的优点在于:

[0027] 1、本发明提供了一种锂海水电池,包括锂保护负极,其中锂保护负极由锂片、隔膜、锂离子固体电解质片封入铝塑封装袋中制成,隔膜中浸润有电解液,铝塑封装袋上设有窗口,锂离子固体电解质片通过封装胶将铝塑封装袋上的窗口密封,封装胶为高密度聚乙烯极耳胶或高密度聚乙烯/聚丙烯复合极耳胶。本发明中,以高密度聚乙烯极耳胶、高密度聚乙烯/聚丙烯复合极耳胶为封装胶,有效实现了锂离子固体电解质片和铝塑封装袋上的窗口之间的良好密封。上述极耳胶与铝塑封装袋内层材料(如聚乙烯、聚丙烯)结构性质一致,具有良好的相容性,可在相同加热温度下达到融化混合,从而实现两者之间的充分贴合密封,且在上述极耳胶的加热熔点下,锂离子固体电解质片可保持结构性质稳定,不受加热影响,而极耳胶则可通过熔化渗入填充锂离子固体电解质片表面孔隙达到与锂离子固体电解质片的完全贴合和密封,克服了环氧树脂、硅橡胶等粘结剂因无法同时满足对铝塑封装袋和锂离子固体电解质片表面完全密封要求导致的保护负极泄露问题。相对于低密度聚乙烯材料,本发明采用的高密度聚乙烯、高密度聚乙烯/聚丙烯复合极耳胶在加热过程中不会出现蜷曲变形等情况,避免了贴合过程中因加热变形导致的界面孔隙;同时胶条自身高密度的特点使其自身结构也具有更高的致密度程度,可更加有效阻止水通过胶条本身的孔洞渗入保护负极内部。可见,本发明的锂海水电池具有较好的密封性能。

[0028] 2、发明中以高密度聚乙烯极耳胶、高密度聚乙烯/聚丙烯复合极耳胶为封装胶,使锂保护负极具有较好的密封性能,能够有效阻止渗水现象的出现从而避免锂海水电池失效,这使得包含该锂保护负极的锂海水电池能够充分体现高能量密度的优势。本发明的锂海水电池具有优异的放电稳定性,放电时间可超过20天,能量密度可超过600 Wh/kg。

[0029] 3、本发明还提供了一种锂海水电池的制备方法,利用热贴合方式将封装胶与锂离子固体电解质片贴合,然后利用热压方式使锂离子固体电解质片通过封装胶将铝塑封装袋上的窗口密封,以上方式可以替换现有的物理机械封装和基于聚合物粘结剂的密封方式,可以大幅度改善锂海水电池中锂保护负极的密封效果,延长锂海水电池在水中的工作时间,有助于体现海水电池高能量密度的优势。本发明制备方法具有封装工艺简单、流程精细可控等优点,可在水下设备中广泛推广使用。

附图说明

[0030] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整的描述。

[0031] 图1为本发明实施例1和实施例2中锂海水电池的结构示意图。

[0032] 图2为本发明实施例1中所采用的$Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$玻璃-陶瓷材料的SEM图。

[0033] 图3为本发明实施例1制备的1Ah锂海水电池在模拟海水中的放电曲线图,其中放

电电流密度为0.2 mA/cm^2。

[0034] 图4为本发明实施例2中制备的6Ah锂海水电池的实物图。

[0035] 图5为本发明实施例2制备的6Ah锂海水电池在模拟海水中的放电曲线图，其中放电电流密度为0.5 mA/cm^2。

[0036] 图6为本发明实施例2制备的6Ah锂海水电池在模拟海水中的放电曲线图，其中放电电流密度为0.1 mA/cm^2。

[0037] 图7为本发明实施例2制备的6Ah锂海水电池放电结束后的实物图，其中放电电流密度为0.1 mA/cm^2。

[0038] 图8为对比例1制备的1Ah锂海水电池放电结束后的实物图，其中放电电流密度为0.2 mA/cm^2。

[0039] 图9为对比例2制备的1Ah锂海水电池放电结束后的实物图，其中放电电流密度为0.2 mA/cm^2。

[0040] 图例说明：

[0041] 1、锂保护负极；2、极耳；21、正极极耳；22、负极极耳；3、封装胶；4、铝塑封装袋；5、锂离子固体电解质片；6、隔膜；7、锂片；8、海水正极。

具体实施方式

[0042] 以下结合说明书附图和具体优选的实施例对本发明作进一步描述，但并不因此而限制本发明的保护范围。

[0043] 以下实施例中所采用的材料和仪器均为市售。实施例中未注明具体条件的实验方法，按照常规方法和条件，或按照商品说明书选择。

实施例

[0044] 一种本发明的锂海水电池，该锂海水电池是一种基于高密度聚乙烯极耳胶、高密度聚乙烯/聚丙烯复合极耳胶的高能量密度锂海水电池，包括海水正极8和锂保护负极1。其中，锂保护负极1由锂片7、隔膜6、锂离子固体电解质片5封入铝塑封装袋4中制成，隔膜6中浸润有电解液，铝塑封装袋4上设有窗口，锂离子固体电解质片5通过封装胶3将铝塑封装袋4上的窗口密封，封装胶3为高密度聚乙烯极耳胶或高密度聚乙烯/聚丙烯复合极耳胶，铝塑封装袋4中锂离子固体电解质片5、隔膜6和锂片7以叠片形式排列，锂离子固体电解质片5与锂片7之间以隔膜6隔开。海水正极8固定在锂保护负极1窗口一侧，海水正极8为泡沫镍，其厚度不超过1mm，密度为350 g/m^2～400 g/m^2。

[0045] 实施例1

[0046] 一种本发明的锂海水电池，如图1所示，该锂海水电池包括海水正极8和锂保护负极1。该锂保护负极1由锂片7、隔膜6、锂离子固体电解质片5封入铝塑封装袋4中制成，隔膜6中浸润有电解液，铝塑封装袋4上设有窗口，锂离子固体电解质片5通过封装胶3将铝塑封装袋4上的窗口密封，封装胶3为高密度聚乙烯极耳胶，密度为0.976 g/cm^3。

[0047] 本实施例中，该铝塑封装袋4中，锂离子固体电解质片5、隔膜6和锂片7以叠片形式排列，锂离子固体电解质片5与锂片7之间以隔膜6隔开。

[0048] 本实施例中，铝塑封装袋4由铝塑封装膜制成，其中铝塑封装膜为昭和铝塑膜

CPP40(即为日本昭和CPP40型电工铝塑包装膜),该膜由镀有铝层的聚酰亚胺膜和聚乙烯构成,其中内层材料为聚乙烯。

[0049] 本实施例中,锂离子固体电解质片5由$Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$玻璃-陶瓷材料制成;隔膜6为聚烯烃微孔膜,其厚度为20 μm;电解液为$LiPF_6$与碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯的复合溶液,其中碳酸乙烯酯与碳酸二甲酯作为电解液的有机溶剂,二者的体积比为1∶1;电解液中$LiPF_6$的浓度为1 mol/L。

[0050] 本实施例中,海水正极8固定在锂保护负极1窗口一侧。海水正极8为泡沫镍,厚度为1 mm,密度为380 g/m^2。

[0051] 本实施例中,海水正极8上设有正极极耳21,位于海水正极8的外侧(即海水正极8与外部环境接触的一侧),正极极耳21为镍极耳。锂保护负极1上的负极极耳22固定在锂片7未与隔膜6接触一侧的表面,负极极耳22为镍极耳。

[0052] 一种上述本实施例中的锂海水电池的制备方法,包括以下步骤:

[0053] (1)原料预处理:

[0054] 将厚度为20 μm的聚烯烃微孔膜放入充满99.999%氩气(氩气或氮气均可,纯度为99.99%～99.999%)的手套箱中干燥8 h。

[0055] 将电解液放入充满99.999%氩气(氩气或氮气均可,纯度为99.99%～99.999%)的手套箱中干燥8 h,其中,电解液为$LiPF_6$与碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯的复合溶液,碳酸乙烯酯与碳酸二甲酯作为电解液的有机溶剂,二者的体积比为1∶1;电解液中$LiPF_6$的浓度为1 mol/L。在电解液的干燥过程中还包括往电解液中加入4A分子筛,以进一步去除电解液中的水分,其中4A分子筛的体积为电解液体积的1/10。

[0056] (2)封装胶裁剪:

[0057] 取市售$Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$玻璃-陶瓷材料制成尺寸为4.1 cm×4.1 cm(长×宽)的锂离子固体电解质片5,其中锂离子固体电解质片5的厚度为300 μm。

[0058] 根据上述锂离子固体电解质片5的长宽尺寸,将厚度为100 μm的高密度聚乙烯极耳胶裁剪成长宽为4.1 cm×0.3 cm(长×宽)的胶条。

[0059] (3)封装胶3与锂离子固体电解质片5的热贴合:

[0060] 将步骤(2)中长×宽为4.1 cm×0.3 cm的高密度聚乙烯极耳胶贴于步骤(2)的锂离子固体电解质片5上,与锂离子固体电解质片5周边对齐,放于160 ℃的烘箱中加热10 min,待封装胶充分熔化没有明显气泡后取出,得到贴有封装胶的锂离子固体电解质片,备用。

[0061] (4)制备锂保护负极1:

[0062] (4.1)根据步骤(2)中锂离子固体电解质片5的长宽尺寸对厚度为100μm的铝塑封装膜(日本昭和CPP40型电工铝塑包装膜)进行开孔,形成窗口,开孔尺寸为3.5 cm×3.5 cm(长×宽),得到设有窗口的铝塑封装膜,备用。

[0063] 将厚度为500 μm的金属锂带裁剪成4.1 cm×4.1 cm(长×宽)的锂片7,利用机械滚压方式将负极极耳22与锂片7压紧并用市售聚酰亚胺高温胶带固定,得到贴有极耳的锂片,备用。

[0064] 将步骤(1)中经预处理后的聚烯烃微孔膜裁剪为5 cm×5 cm(长×宽)的方形薄膜,得到隔膜6,备用。

[0065] (4.2)将步骤(3)中贴有封装胶的锂离子固体电解质片与步骤(4.1)中设有窗口的铝塑封装膜贴合，使锂离子固体电解质片5贴有封装胶的一侧与铝塑封装膜中的内层聚乙烯材料贴合，并使封装胶与窗口对齐，放于180℃的加热铜板表面并施加1.5 kPa的压强，热压5 min，使锂离子固体电解质片5通过封装胶将铝塑封装膜上的窗口密封，然后在惰性气氛下(氩气或氮气均可，纯度为99.99%～99.999%)，将步骤(4.1)中的隔膜6置于锂离子固体电解质片5的另一侧，对齐后用市售聚酰亚胺高温胶带固定，再放入步骤(4.1)中贴有极耳的锂片，将锂片7上未贴有极耳的一侧与隔膜6贴合，使锂离子固体电解质片5、隔膜6、贴有极耳的锂片以叠片形式排列，取2.5g步骤(1)中经预处理后的电解液浸润隔膜6，然后将铝塑封装膜对折、封边，制成铝塑封装袋，最后真空封装，得到锂保护负极1。本发明中铝塑封装膜的封边、真空封装按照本领域的行业规范进行操作。

[0066] (5)电池组装：

[0067] (5.1)将厚度为1 mm的泡沫镍裁剪为4.1 cm×4.1 cm(长×宽)的方片，将正极极耳21与泡沫镍方片的周边对齐，焊接固定，得到贴有极耳的海水正极。

[0068] (5.2)将步骤(4)中的锂保护负极窗口一侧与海水正极8未贴有极耳的一侧贴合，海水正极8与锂保护负极1的窗口对正，用市售聚酰亚胺高温胶带固定，完成整个制备过程，得到锂海水电池。

[0069] 对实施例1的高能量密度的锂海水电池进行表征：

[0070] 图2为本发明实施例1所采用的$Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$玻璃-陶瓷材料的SEM图。由图2可知，该电解质材料具有致密的微观结构，可有效阻止海水渗透至电池内部，避免电池失效。图3为本发明实施例1制备的1Ah锂海水电池在模拟海水中的放电曲线图，其中放电电流密度为0.2 mA/cm^2。由图3可知，以0.2 mA/cm^{2}电流密度放电后，电池的能量密度为329 Wh/kg，放电时间达到202小时。

[0071] 实施例2

[0072] 一种本发明的锂海水电池，如图1所示，该锂海水电池包括海水正极8和锂保护负极1。该锂保护负极1由锂片7、隔膜6、锂离子固体电解质片5封入铝塑封装袋4中制成，隔膜6中浸润有电解液，铝塑封装袋4上设有窗口，锂离子固体电解质片5通过封装胶3将铝塑封装袋4上的窗口密封，封装胶3为高密度聚乙烯/聚丙烯复合极耳胶，其中高密度聚乙烯/聚丙烯复合极耳胶由高密度聚乙烯极耳胶和高密度聚丙烯极耳胶组成，以高密度聚丙烯极耳胶为中间结构支撑层，以高密度聚乙烯极耳胶为粘结层设于中间结构支撑层两侧构成三层夹心结构，高密度聚乙烯极耳胶的密度为0.976 g/cm^3，高密度聚丙烯极耳胶的密度为0.92 g/cm^3。

[0073] 本实施例中，该铝塑封装袋4中，锂离子固体电解质片5、隔膜6和锂片7以叠片形式排列，锂离子固体电解质片5与锂片7之间以隔膜6隔开。

[0074] 本实施例中，铝塑封装袋4由铝塑封装膜制成，其中铝塑封装膜为昭和铝塑膜CPP40(即为日本昭和CPP40型电工铝塑包装膜)，该膜由镀有铝层的聚酰亚胺膜和聚乙烯构成，其中内层材料为聚乙烯。

[0075] 本实施例中，锂离子固体电解质片5由$Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$玻璃-陶瓷材料制成；隔膜6为聚烯烃微孔膜，其厚度为40 μm；电解液为$LiPF_6$与碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯的复合溶液，其中碳酸乙烯酯与碳酸二甲酯作为电解液的有机溶剂，二者的体积比为1∶1；电解液中

$LiPF_6$的浓度为1 mol/L。

[0076] 本实施例中，海水正极8固定在锂保护负极1窗口一侧。海水正极8为泡沫镍，厚度为1 mm，密度为380 g/m^2。

[0077] 本实施例中，海水正极8上设有正极极耳21，位于海水正极8的外侧(即海水正极8与外部环境接触的一侧)，正极极耳21为镍极耳。锂保护负极1上的负极极耳22固定在锂片7未与隔膜6接触一侧的表面，负极极耳22为镍极耳。

[0078] 一种上述本实施例中的锂海水电池的制备方法，包括以下步骤：

[0079] (1)原料预处理：

[0080] 将厚度为40 μm的聚烯烃微孔膜放入充满有99.999%氩气(氩气或氮气均可，纯度为99.99%～99.999%)的手套箱中干燥8 h。

[0081] 将电解液放入充满有99.999%氩气(氩气或氮气均可，纯度为99.99%～99.999%)的手套箱中干燥8 h，其中，电解液为$LiPF_6$与碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯的复合溶液，碳酸乙烯酯与碳酸二甲酯的体积比为1∶1，电解液中$LiPF_6$的浓度为1 mol/L。在电解液的干燥过程中还包括往电解液中加入4A分子筛，以进一步去除电解液中的水分，其中4A分子筛的体积为电解液体积的1/10。

[0082] (2)封装胶裁剪：

[0083] 取市售$Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$玻璃-陶瓷材料制成尺寸为6.1 cm×6.1 cm(长×宽)的锂离子固体电解质片5，其中锂离子固体电解质片5的厚度为300 μm。

[0084] 根据上述锂离子固体电解质片5的长宽尺寸，将厚度为100 μm的高密度聚乙烯/聚丙烯复合极耳胶裁剪成长宽为6.1 cm×0.3 cm(长×宽)的胶条。

[0085] (3)封装胶3与锂离子固体电解质片5的热贴合：

[0086] 将步骤(2)中长×宽为6.1 cm×0.3 cm的高密度聚乙烯/聚丙烯复合极耳胶贴于步骤(2)的锂离子固体电解质片5上，与锂离子固体电解质片5周边对齐，放于180℃的烘箱中加热20 min，待封装胶充分熔化没有明显气泡后取出，得到贴有封装胶的锂离子固体电解质片，备用。

[0087] (4)制备锂保护负极1：

[0088] (4.1)根据步骤(2)中锂离子固体电解质片5的长宽尺寸对厚度为100μm的铝塑封装膜(日本昭和CPP40型电工铝塑包装膜)进行开孔，形成窗口，其开孔尺寸为5.5 cm×5.5 cm(长×宽)，得到设有窗口的铝塑封装膜，备用。

[0089] 将厚度为1000 μm的金属锂带裁剪成6.1 cm×6.1 cm(长×宽)的锂片7，利用机械滚压方式将负极极耳22与锂片7压紧并用市售聚酰亚胺高温胶带固定，得到贴有极耳的锂片，备用。

[0090] 将步骤(1)中经预处理后的聚烯烃微孔膜裁剪为7 cm×7 cm(长×宽)的方形薄膜，得到隔膜6，备用。

[0091] (4.2)将步骤(3)中贴有封装胶的锂离子固体电解质片与步骤(4.1)中设有窗口的铝塑封装膜贴合，使锂离子固体电解质片5贴有封装胶的一侧与铝塑封装膜中的内层聚乙烯材料贴合，并使封装胶与窗口对齐，放于200℃的加热铜板表面并施加2.8 kPa的压强，热压5 min，使锂离子固体电解质片5通过封装胶将铝塑封装膜上的窗口密封，然后在惰性气氛下(氩气或氮气均可，纯度为99.99%～99.999%)，将步骤(4.1)中的隔膜6置于锂离子固体

电解质片5的另一侧，对齐后用市售聚酰亚胺高温胶带固定，再放入步骤(4.1)中贴有极耳的锂片，将锂片7上未贴有极耳的一侧与隔膜6贴合，使锂离子固体电解质片5、隔膜6、贴有极耳的锂片以叠片形式排列，取4.9 g步骤(1)中经预处理后的电解液浸润隔膜6，然后将铝塑封装膜对折、封边，制成铝塑封装袋，最后经真空封装，得到锂保护负极1。

[0092] (5)电池组装：

[0093] (5.1)将厚度为1 mm的泡沫镍裁剪为6.1 cm×6.1 cm(长×宽)的方片，将正极极耳21与泡沫镍方片的周边对齐，焊接固定，得到贴有极耳的海水正极。

[0094] (5.2)将步骤(4)中的锂保护负极窗口一侧与海水正极8未贴有极耳的一侧贴合，海水正极8与锂保护负极1的窗口对正，用市售聚酰亚胺高温胶带贴紧固定，完成整个制备过程，得到锂海水电池。

[0095] 对实施例2的高能量密度的锂海水电池进行表征：

[0096] 图4为本发明实施例2中6Ah锂海水电池的实物图。图5为本发明实施例2制备的6Ah锂海水电池在模拟海水中的放电曲线图，其中放电电流密度为0.5 mA/cm^2。由图5可知，以0.5 mA/cm^{2}电流密度放电后，电池的能量密度为658 Wh/kg，放电时间达到355小时。为测试整个电池的密封性能和在海水中的长时工作性能，图6为本发明实施例2制备的6Ah锂海水电池在模拟海水中的放电曲线图，其中放电电流密度为0.1 mA/cm^2。由图6可知，采用0.1 mA/cm^{2}电流密度进行长时间放电测试时，放电时间超过20天，体现了优异的结构密封性能和放电稳定性。图7为本发明实施例2制备的6Ah锂海水电池放电结束后的实物图，其中放电电流密度为0.1 mA/cm^2。结合图4、7可知，在0.1mA/cm^{2}的电流密度下，放电时间超过20天，未出现胀气现象，这说明本发明的锂海水电池具有较好的密封性能，能够有效阻止渗水现象的出现从而避免锂海水电池失效，从而使得锂海水电池能够充分体现高能量密度的优势。由此可见，本发明的锂海水电池具有较好的密封性能和优异的放电稳定性，其放电时间可超过20天，能量密度可超过600 Wh/kg。

[0097] 对比例1

[0098] 一种锂海水电池的制备方法，采用硅橡胶对锂离子固体电解质片和铝塑封装膜进行密封，包括以下步骤：

[0099] (1)原料预处理：

[0100] 将厚度为20 μm聚烯烃微孔膜、电解液放入充满有99.999%氩气(氩气或氮气均可，纯度为99.99%～99.999%)的手套箱中干燥8 h，其中，电解液为$LiPF_6$与碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯的复合溶液，碳酸乙烯酯与碳酸二甲酯的体积比为1∶1，电解液中$LiPF_6$的浓度为1 mol/L。在电解液的干燥过程中还包括往电解液中加入4A分子筛，以进一步去除电解液中的水分，其中4A分子筛的体积为电解液体积的1/10。

[0101] (2)锂保护负极封装：

[0102] (2.1)取市售$Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$玻璃-陶瓷材料制成尺寸为4.1 cm×4.1 cm×300 μm(长×宽×高)的锂离子固体电解质片，厚度为300μm。

[0103] 根据上述锂离子固体电解质片的长宽尺寸对厚度为100μm的铝塑封装膜进行开孔，形成窗口，开孔尺寸为3.5 cm×3.5 cm(长×宽)，得到设有窗口的铝塑封装膜，备用。

[0104] 将厚度为500 μm的金属锂带裁剪成4.1 cm×4.1 cm(长×宽)的锂片，利用机械滚压方式将负极极耳(镍极耳)与锂片压紧并用市售聚酰亚胺高温胶带贴好，得到贴有极耳的

锂片，待用。

[0105] 将步骤(1)中经预处理后的聚烯烃微孔隔膜裁剪为5 cm×5 cm(长×宽)的方形薄膜，得到隔膜，备用。

[0106] (2.2)将硅橡胶涂抹于步骤(2.1)中的锂离子固体电解质片表面，控制涂抹宽度近似等于3 mm。涂抹后将锂离子固体电解质片涂有硅橡胶的一侧与步骤(2.1)中设有窗口的铝塑封装膜贴合，使锂离子固体电解质片与铝塑封装膜的窗口对齐，施加3.0 kPa压强并在室温空气环境下静置24 h，使锂离子固体电解质片通过硅橡胶将铝塑封装膜上的窗口密封，然后在99.999%氩气气氛下(氩气或氮气均可，纯度为99.99%～99.999%)，将步骤(2.1)中的隔膜置于锂离子固体电解质片的另一侧，对齐后用市售聚酰亚胺高温胶带固定，再放入步骤(2.1)中贴有极耳的锂片，将锂片上未贴有极耳的一侧与隔膜贴合，使锂离子固体电解质片、隔膜、贴有极耳的锂片以叠片形式排列，取2.5g步骤(1)中经预处理后的电解液浸润隔膜，然后将铝塑封装膜对折、封边，制成铝塑封装袋，最后经真空封装，得到锂保护负极。

[0107] (3)电池组装：

[0108] (3.1)将厚度为1 mm的泡沫镍裁剪为4.1 cm×4.1 cm(长×宽)的方片，焊接正极极耳(镍极耳)，得到贴有极耳的海水正极。

[0109] (3.2)步骤(2)中的锂保护负极窗口一侧与海水正极未贴有极耳的一侧贴合，海水正极与锂保护负极的窗口对正，用市售聚酰亚胺高温胶带贴紧固定，完成整个制备过程，得到锂海水电池。

[0110] 对对比例1制得的1Ah锂海水电池进行放电测试：在0.2 mA/cm^2的电流密度下，放电时间不超过20小时即出现明显胀气现象(如图8所示)，电池放电达到截止电压终止。图8为对比例1制备的1Ah锂海水电池放电结束后的实物图，其中放电电流密度为0.2 mA/cm^2。

[0111] 对比例2

[0112] 一种锂海水电池的制备方法，采用环氧树脂对锂离子固体电解质片和铝塑封装膜进行密封，包括以下步骤：

[0113] (1)原料预处理：

[0114] 将厚度为20 μm聚烯烃微孔膜、电解液放入充满有99.999%氩气(氩气或氮气均可，纯度为99.99%～99.999%)的手套箱中干燥8 h，其中，电解液为$LiPF_6$与碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯的复合溶液，碳酸乙烯酯与碳酸二甲酯的体积比为1∶1，电解液中$LiPF_6$的浓度为1 mol/L。在电解液的干燥过程中还包括往电解液中加入4A分子筛，以进一步去除电解液中的水分，其中4A分子筛的体积为电解液体积的1/10。

[0115] (2)锂保护负极封装：

[0116] (2.1)取市售$Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$玻璃-陶瓷材料制成尺寸为4.1 cm×4.1 cm(长×宽)的锂离子固体电解质片，厚度为30μm。

[0117] 根据上述锂离子固体电解质片的长宽尺寸对厚度为100μm的铝塑封装膜进行开孔，形成窗口，开孔尺寸为3.5 cm×3.5 cm(长×宽)，得到设有窗口的铝塑封装膜，备用。

[0118] 将厚度为500 μm的金属锂带裁剪成4.1 cm×4.1 cm(长×宽)的锂片，利用机械滚压方式将负极极耳(镍极耳)与锂片压紧并用市售聚酰亚胺高温胶带贴好，得到贴有极耳的锂片，待用。

[0119] 将步骤(1)中经预处理后的聚烯烃微孔隔膜裁剪为5 cm×5 cm(长×宽)的方形薄膜,得到隔膜,备用。

[0120] (2.2)将环氧树脂和固化剂按质量比1:1均匀混合后涂抹于步骤(1)中尺寸为4.1 cm×4.1 cm的锂离子固体电解质片表面,控制涂抹宽度近似等于3 mm。涂抹后将锂离子固体电解质片涂有环氧树脂的一侧与步骤(2.1)中设有窗口的铝塑封装膜贴合,使锂离子固体电解质片与铝塑封装膜的窗口对齐,施加3.0 kPa压强并在室温空气环境下静置24 h,使锂离子固体电解质片通过环氧树脂将铝塑封装膜上的窗口密封,然后在99.999%氩气气氛下,将步骤(2.1)中的隔膜置于锂离子固体电解质片的另一侧,对齐后用隔膜胶带固定,再放入步骤(2.1)中贴有极耳的锂片,将锂片上未贴有极耳的一侧与隔膜贴合,使锂离子固体电解质片、隔膜、贴有极耳的锂片以叠片形式排列,取2.5g步骤(1)中经预处理后的电解液浸润隔膜,然后将铝塑封装膜对折、封边,制成铝塑封装袋,最后经真空封装得到锂保护负极。

[0121] (3)电池组装:

[0122] (3.1)将厚度为1 mm的泡沫镍裁剪为4.1 cm×4.1 cm的方片,焊接正极极耳(镍极耳),得到贴有极耳的海水正极。

[0123] (3.2)步骤(2)中的锂保护负极窗口一侧与海水正极未贴有极耳的一侧贴合,海水正极与锂保护负极的窗口对正,用市售聚酰亚胺高温胶带贴紧固定,完成整个制备过程,得到锂海水电池。

[0124] 对对比例2制得的1Ah锂海水电池进行放电测试:在0.2 mA/cm^2的电流密度下,放电时间超过90小时后出现明显胀气现象(如图9所示),电池放电达到截止电压终止。图9为对比例2制备的1Ah锂海水电池放电结束后的实物图,其中放电电流密度为0.2 mA/cm^2。虽然环氧树脂的密封性能相对于硅橡胶有较为显著的提升,但由于环氧树脂与铝塑封装膜内层聚乙烯材料的相容性差,粘合性能存在不足,电池放电后期存在脱粘现象,因此其放电时间仍然较短,与本发明实施例1-2有明显差距。

[0125] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例而已,并非对本发明作任何形式上的限制。虽然本发明已以较佳实施例揭示如上,然而并非用以限定本发明。任何熟悉本领域的技术人员,在不脱离本发明的精神实质和技术方案的情况下,都可利用上述揭示的方法和技术内容对本发明技术方案做出许多可能的变动和修饰,或修改为等同变化的等效实施例。因此,凡是未脱离本发明技术方案的内容,依据本发明的技术实质对以上实施例所做的任何简单修改、等同替换、等效变化及修饰,均仍属于本发明技术方案保护的范围内。

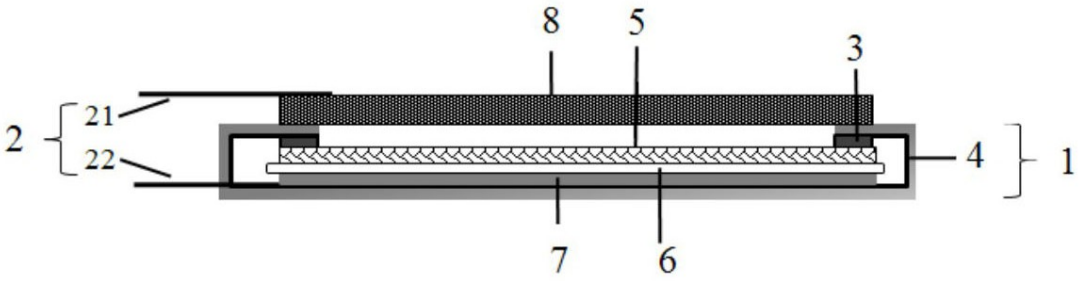


图1

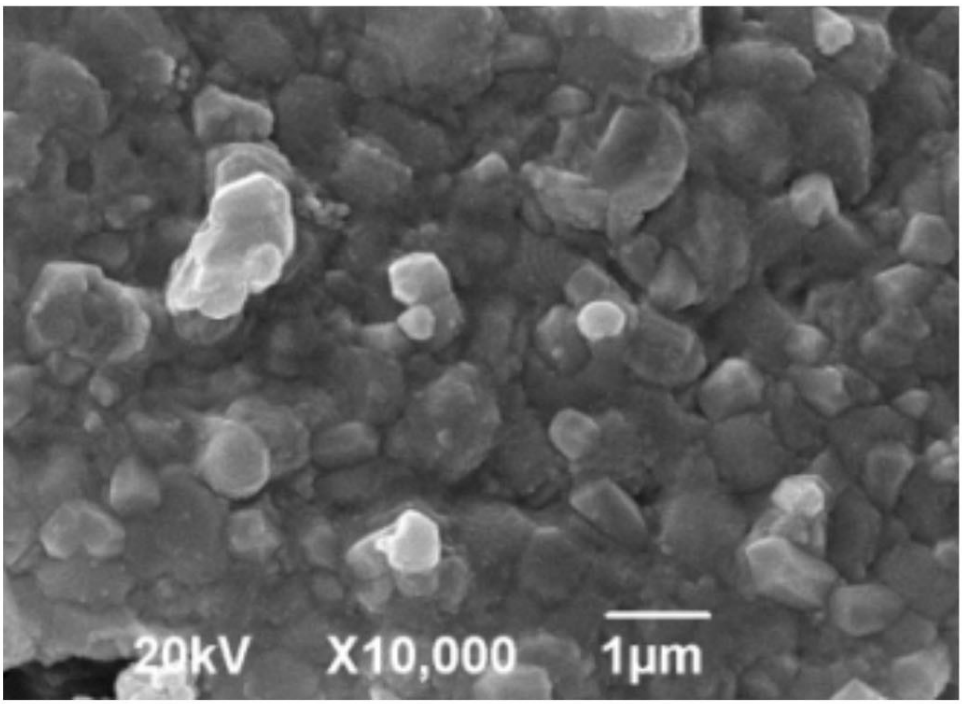


图2

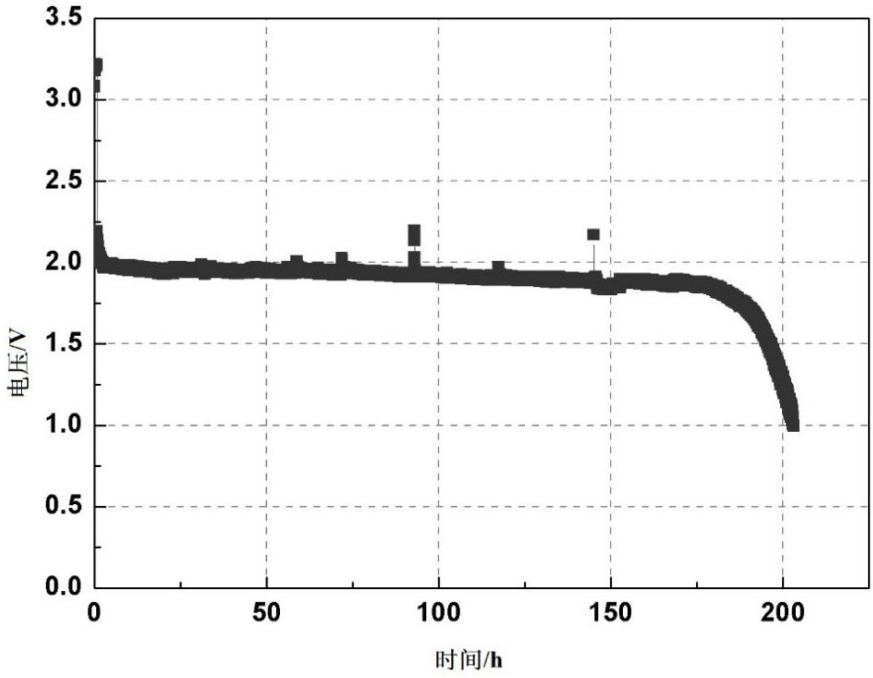


图3

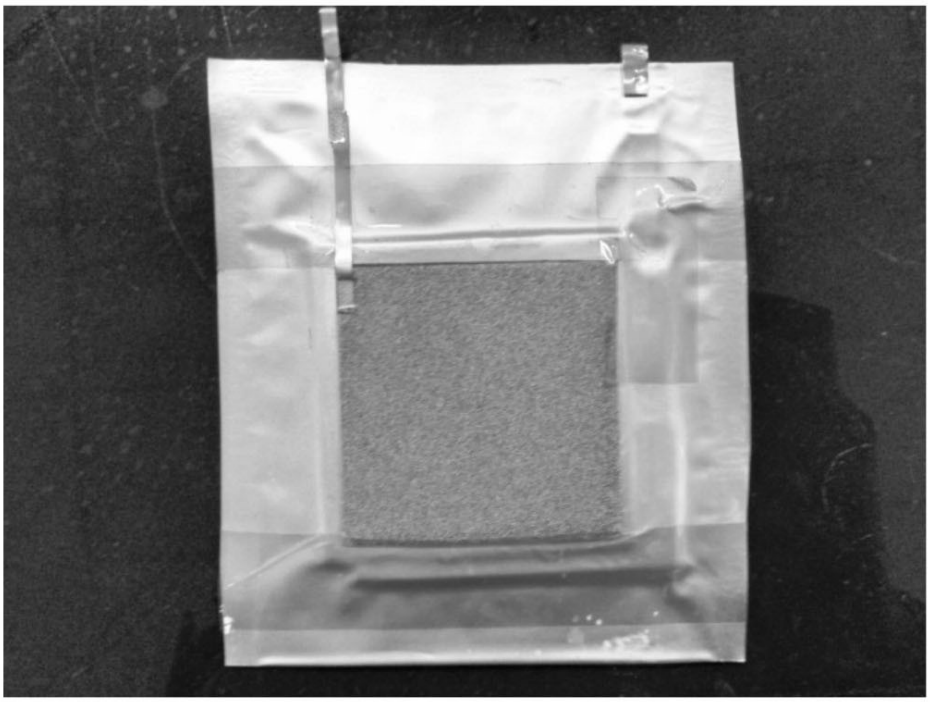


图4

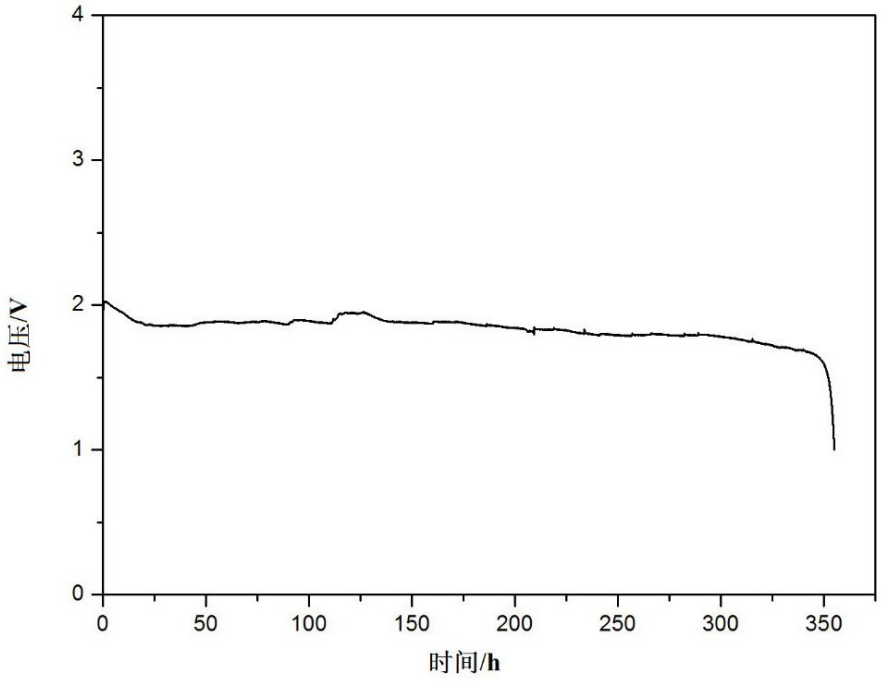

电压/V
时间/h
0
1
2
3
4
0
50
100
150
200
250
300
350

图5

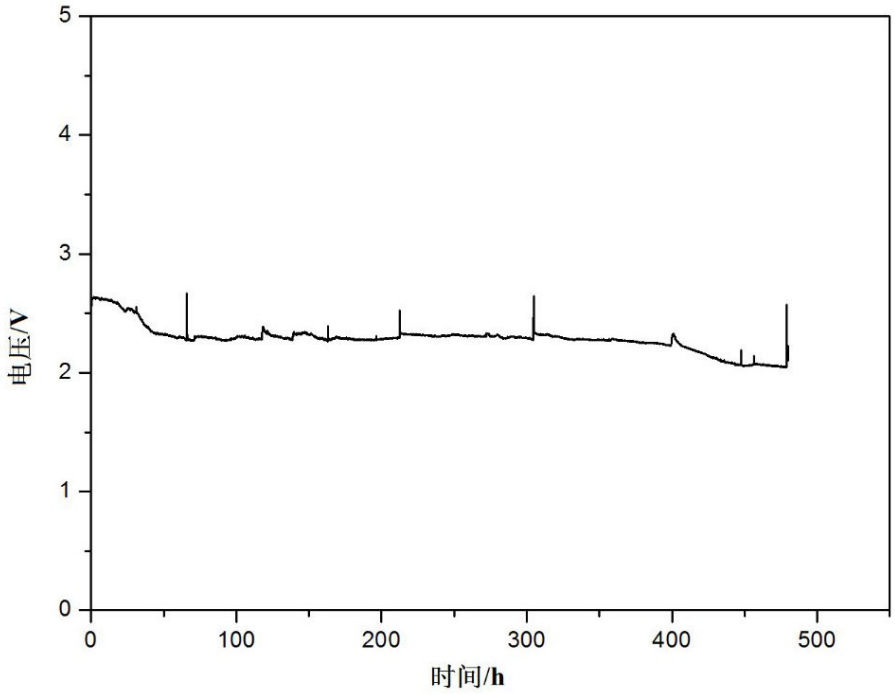

电压/V
时间/h
0
1
2
3
4
5
0
100
200
300
400
500

图6

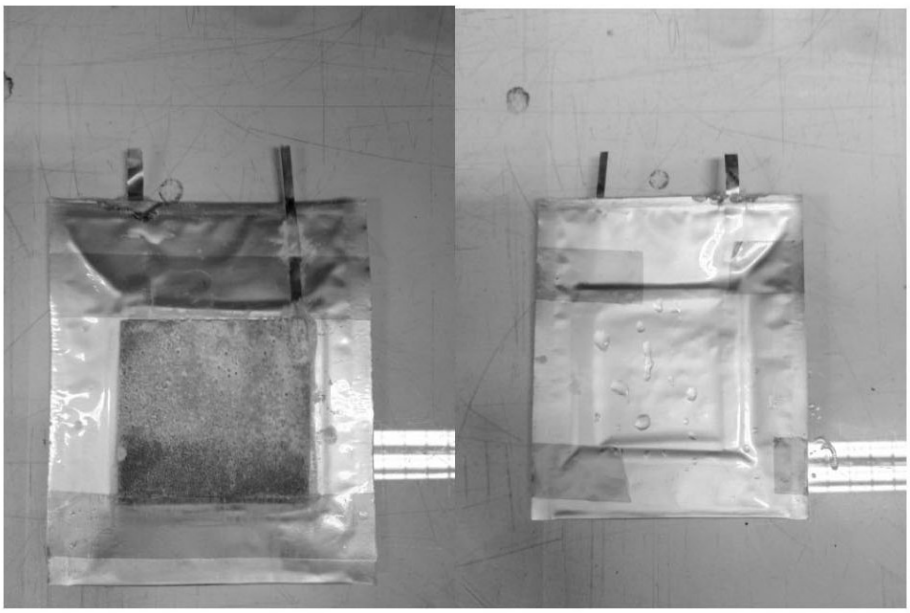


图7



图8

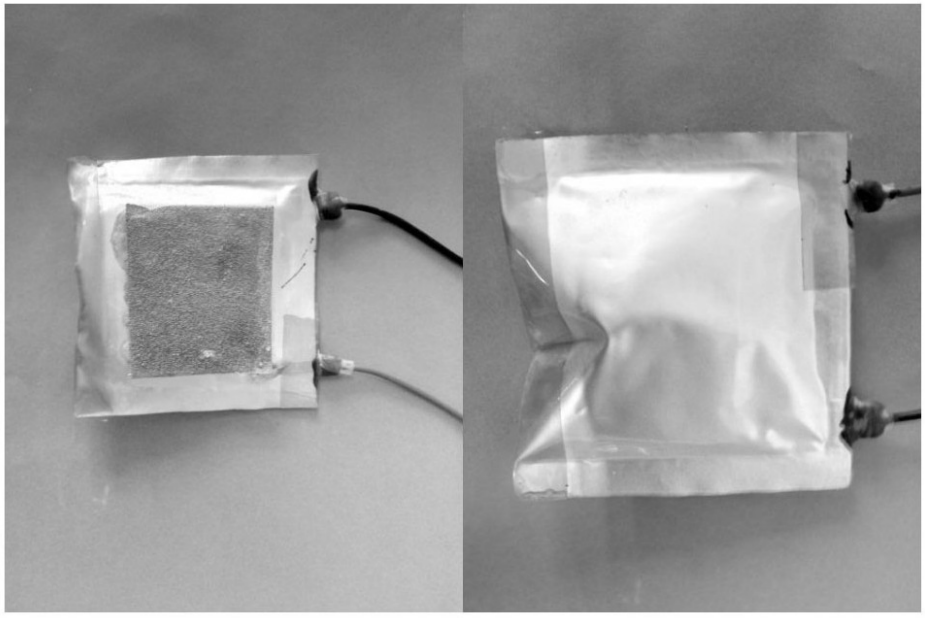


图9