



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104704665 B

(45)授权公告日 2019.03.29

(21)申请号 201380052870.7

(22)申请日 2013.10.09

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104704665 A

(43)申请公布日 2015.06.10

(30)优先权数据

61/711,234 2012.10.09 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.04.09

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/IL2013/000076 2013.10.09

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/057483 EN 2014.04.17

(73)专利权人 氧动能有限责任公司

地址 以色列卢德

(72)发明人 J.兰 I.柯布林 O.费因戈尔德

O.特兹顿

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 宋莉 金拟黎

(51)Int.Cl.

H01M 6/02(2006.01)

H01M 4/86(2006.01)

(56)对比文件

CN 1853301 A, 2006.10.25, 说明书第4列4行-第5列16行、图3.

JP 特开2002-289266 A, 2002.10.04, 说明书第[0001]段, [0020]-[0022]段、图1.

JP 特开2002-289266 A, 2002.10.04, 说明书第[0001]段, [0020]-[0022]段、图1.

US 4756980 A, 1988.07.12, 权利要求1、说明书第6列40-43行, 第7列8-9行, 第11列5-10行, 第12列52-55行、图2-3.

审查员 李祥

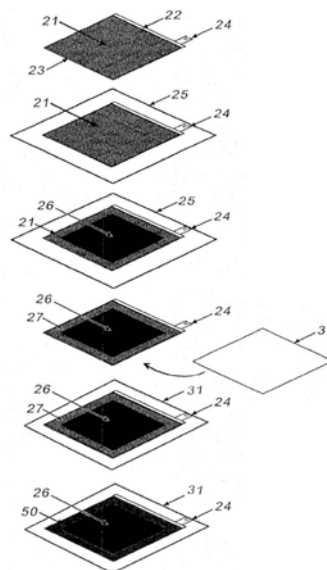
权利要求书1页 说明书12页 附图7页

(54)发明名称

电极组件及其制备方法

(57)摘要

本发明提供了适合用作空气电极的电极、它们的制备方法和使用这样的电极作为空气阴极的金属/空气单元电池。本发明涉及电极,其包括施用于疏水多孔膜的一面上的催化活性层和压制在所述催化活性面上的传导性集流体,其中所述面的边缘区域的至少一部分不含催化剂,且其中在所述催化活性层的周界的至少一部分的周围提供密封剂,所述密封剂在所述疏水膜的不含催化剂的边缘区域上形成涂层。



1. 适合用作空气电极的电极组件,包括施用于疏水多孔PTFE膜的一面上的催化活性层和压制在所述催化活性层上的传导性集流体,其中所述面的边缘区域的至少一部分不含催化剂,且其中在所述催化活性层的周界的至少一部分的周围提供密封剂,所述密封剂在所述疏水多孔PTFE膜的不含催化剂的边缘区域上形成涂层,所述密封剂渗透进入疏水多孔PTFE膜中,使得该膜的孔隙度被部分地填充。

2. 根据权利要求1的电极组件,其中所述密封剂包括环氧密封剂。

3. 根据权利要求2的电极组件,其中所述密封剂存在于所述疏水多孔PTFE膜的孔的至少一些中,使得电极组件的横向侧的扫描电子显微术和能量色散X射线分析显示跨越该横向侧的氟浓度的变化。

4. 用于制备根据权利要求1的电极组件的方法,包括:将疏水多孔PTFE膜和催化活性层与集流体装配在一起,其中将所述催化活性层和所述集流体放置在所述疏水多孔PTFE膜的一面上,且其中所述面的至少一部分边缘区域不含催化剂;

热处理如此形成的结构体;和

将密封剂施用于所述结构体的所述面的不含催化剂的边缘区域上以在所述疏水多孔PTFE膜的边缘区域上形成密封剂涂层。

5. 根据权利要求4的方法,其中所述密封剂是环氧密封剂。

6. 根据权利要求5的方法,其中所述环氧密封剂是包含环氧基础物和硬化剂的两组分体系,其中所述环氧基础物、硬化剂或二者包含一种或多种有机溶剂。

7. 根据权利要求5或6的方法,其包括在施用所述环氧密封剂之前将有机稀释剂添加到所述环氧密封剂的步骤。

8. 用于最小化金属/空气单元电池中电解质渗漏的方法,包括在所述单元电池中使用空气阴极,所述空气阴极包括施用于空气可渗透的疏水多孔PTFE膜的内部面的中心区域上的催化活性层,使得所述内部面的边缘区域不含催化剂,其中集流体金属网格被压制在所述内部催化活性层上,其特征在于,将密封剂涂层施用于所述疏水多孔PTFE膜的所述内部面的不含催化剂的边缘区域上,所述密封剂渗透进入疏水多孔PTFE膜中,使得该膜的孔隙度被部分地填充。

## 电极组件及其制备方法

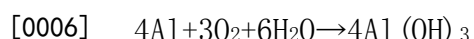
[0001] 本发明涉及电极组件,其特别是适合在金属/空气电池(batteries)中和在含有碱性电解质的燃料电池中用作空气阴极。

[0002] 在金属/空气电化学单元电池(cells)的最普遍形式中,金属/空气电化学单元电池的运行是基于发生在阴极的大气中氧气的还原和金属阳极的氧化。存在于单元电池中的水性电解质是高度碱性的溶液,如高度浓缩的氢氧化钾溶液。金属/空气电池的典型结构示意图性地示于图1中,其中显示了空气阴极、可消耗的金属阳极和电解质。

[0003] 通常使用的空气阴极由以下组成:(i)用作集流体的导电筛网、扩展箔(expanded foil)或金属泡沫体,(ii)提供在集流体之内的活性电极颗粒(包括用于促进氧气的还原的催化剂)和(iii)负载于所述筛网或箔的一面上的疏水多孔膜(PTFE, **Teflon®**)。使空气阴极的两个相反面分别暴露于大气和碱性电解质。该空气阴极可渗透空气,而其外部面是疏水的且不可渗透水性电解质。

[0004] 浸渍在电解质中的阳极由金属(如铝、锌、镁、铁及其合金)制成。当使用铝阳极时,则单元电池为一次单元电池。在锌阳极的情况下,一次单元电池和二次单元电池二者均是已知的。

[0005] 空气/铝单元电池的放电反应如下:



[0007] 在它基本上已经在单元电池反应中耗尽之后通过将用过的铝阳极用新鲜阳极替换实现单元电池的再充电。

[0008] 如US 7,226,885中所述,空气阴极的制造通常基于如下:在粉末辊中处理合适的电极材料(例如,负载在碳上的铂或银,卟啉钴,与碳载体混合的二氧化锰)以制备薄的箔,然后使用另一对辊将薄的箔压到金属载体上(例如,以筛网或织造网的形式),以增加机械强度和集流性。依这种制造方法成型的矩形或方形电极特征在于,电极材料不可避免地到达在两个平行侧上的金属载体的边缘。因此,为了增强的集流性,可仅在没有活性电极材料的两侧上将这样的电极电子焊接到另外的传导性金属。

[0009] US 4,756,980描述了通过以下顺序的步骤制造炭黑电极。首先,制备含有粘合剂和钴催化剂的碳层。然后将镀银的镍网放置在所述层的两面上。将双网格化的层压平,随后在300℃烧结。在碳电极的周界上设置具有水平和垂直边缘的镀银的铜框。

[0010] US 8,142,938描述了空气电极的制备。将由银/铅氧化物颗粒的混合物和粘合剂组成的活性材料装载到织造的不锈钢网格上,所述织造的不锈钢网格用作电极的集流体和支撑构件(部件,member)。然后将PTFE气体扩散膜附着到电极的一面。在压模的染料中压实之后,在340℃在空气中烧结电极组件。

[0011] 借助于印刷技术的电极制备(作为双极电容器的制造的一部分)描述于WO 03/71563和WO 07/13077中。

[0012] 本发明涉及用于制造显示出改进的集流性的阴极组件的方法。然而,应注意,如下所述的本发明的阴极组件不限于任何具体的单元电池构造,且可在一次和二次金属/空气单元电池二者中和在其它电化学器件中用作阴极。

[0013] 本发明的方法包括制造离散的电极组件,所述离散的电极组件直接以所需的形状和尺寸获得。用活性电极颗粒装载各独立的、基本上平面的集流体(例如以矩形或方形金属网的形式提供)的中心区域,而让集流体的外围区域的大(主要)部分(或优选整个外围区域)不含活性材料。因此,可将电子传导金属条施用到外围区域上,从而使得总电阻降低且以较小的电压降从电极提取较高的电流。本发明的方法还容许将疏水多孔膜或层(例如PTFE膜)有效地施用在电极表面上。应注意,短语“将疏水多孔膜或层施用在电极表面上”意为包括将水性电解质不能渗透的膜或层与电极结合的所有方式,例如通过将可商购的疏水膜附着到电极表面上或通过薄的疏水层原位形成在电极表面上。

[0014] 因此,本发明涉及用于制备电极组件的方法,包括提供具有平面穿孔(有孔)构件和围绕所述构件的传导性金属框的集流体,将催化剂组合物引入到所述穿孔构件的孔中,在引入所述催化剂之前、之后或与之同时将水性电解质不能渗透的膜或层施用于所述集流体的一面上,和烧结所得的电极组件。

[0015] 该方法中所使用的集流体包括穿孔的、基本上平面的构件,其优选为矩形或方形的。该穿孔构件优选通过由金属制成的扩展箔或电子传导网提供,所述金属选自镍、镀镍的铜、不锈钢、锡、铋、银和它们的合金,其中尤其优选镍。网目尺寸为10至500目,且其厚度为20 $\mu\text{m}$ 至500 $\mu\text{m}$ 。合适的穿孔构件是在市场上可得的,例如得自Gerard Daniel Worldwide,如具有70-75 $\mu\text{m}$ 丝径和200 $\mu\text{m}$ 网孔的镍网格,或得自Dexmet Corporation的扩展箔(5Ni5-050P)。当意图将电极组件在采用碱性电解质运行的金属-空气电化学单元电池中用作空气阴极时,集流体的多孔中心区域(在催化剂的装载之后,其变成电化学活性区域,如下所述)的面积为10-2500 $\text{cm}^2$ 。

[0016] 应注意,用作集流体的穿孔构件可为网、扩展箔、泡沫体或穿孔箔的形式。扩展箔得自如下的方法:其中在金属箔中形成穿孔,之后机械地使所述穿孔扩展。泡沫体是一定类型的金属的三维多孔结构体。不论其具体形状如何,为了简化,在本文中穿孔构件称为“网”或“网格”。

[0017] 集流体的周界由高度传导性的金属框提供,所述金属框的开放(空的,open)区域在形状和尺寸上基本上对应于上述网。所述框的外部尺寸为约(3-40cm) x (3-40cm),和所述框的内部尺寸略微较小,例如,内部尺寸比外部尺寸短约0.5-2cm。所述框优选由铜、镍、或镀镍的铜制成,且其厚度为25 $\mu\text{m}$ 至3mm。

[0018] 将网(例如镍网)放置在框的开放区域中,且将两个构件通过合适的技术(例如传导性粘合材料(例如传导性环氧树脂)或焊接(如点焊、激光焊接、超声波焊接或钎焊(焊料焊接)))彼此附着以形成集流体。应用合适的技术以确保低电阻和电流的多个流动路径;例如当应用点焊时,焊接必须在足够数量的点(例如,在具有如上所述的示例性尺寸的方形结构的每一侧上的2-50个点)进行。

[0019] 图2说明以上阐述的制备方法和由该方法形成的集流体。数字21和22分别指金属网格和金属框。集流体的多孔中心区域(即,金属网格21)的面积为集流体23的总面积的约75-97%。在集流体的一侧中设置导电极耳(小片,tab)24。极耳24是集流体的组成部分,粘接或焊接于集流体,或者机械地附着于集流体。优选地,金属网格21由镍制成,且传导性金属框22是镀镍的铜,其中设置在铜框上的镍镀层的厚度为1至50 $\mu\text{m}$ 。

[0020] 在图3所说明的下一阶段中,通过将活性颗粒引入其中,集流体的金属网格21转变

成电化学反应性区域。当意图将电极用作空气阴极时,活性颗粒包括能够促进氧气还原的催化剂。为此,以可印刷组合物的形式提供催化剂,将其通过印刷技术施用于集流体上。

[0021] 通过将催化剂颗粒与一种或多种粘合剂在水性载体或有机载体(例如,在与水能混溶的醇中)或其混合物中彻底混合在一起,制备适合根据本发明使用的可印刷组合物。如本文中所使用的术语“可印刷组合物”指这样的混合物,其显示出对于以印刷技术(如丝网印刷、雕版印刷、喷墨印刷和辊涂)施用所必需的物理性质,如流动性和触变性。

[0022] 催化剂在本发明的可印刷组合物中的浓度优选不小于1%,例如5%–80% (w/w)。在本发明的方法中可操作的催化剂包括(但不限于)银颗粒,如US8,142,938中公开的与锆氧化物联合的银粉末。该特定类型的银颗粒的性质如下:平均一次颗粒尺寸为40–60nm;平均聚集体尺寸为1–25 $\mu\text{m}$ ;平均聚集体孔隙率为约38%–45%,锆氧化物含量为0.2–4% (w/w),且比表面积为4–10 $\text{m}^2/\text{g}$ 。所述颗粒是高纯度的,即银和 $\text{ZrO}_2$ 的含量不小于99.9%。

[0023] 用于促进氧气还原的其它合适催化剂包括铂、碳化钨、钴、二氧化锰、尖晶石型化合物、钙钛矿型化合物(即具有式 $\text{ABO}_3$ 的混合金属氧化物,其中A和B是两种不同金属的阳离子,并且其中A阳离子与12个氧原子配位,而B阳离子占据八面体位置且与6个氧原子配位)、与铂组合的基于碳的颗粒如炭黑、钯和银(与铂、钯和银组合的基于碳的颗粒如炭黑)。还可使用以上阐述的多种催化剂的混合物。

[0024] 粘合剂在本发明的可印刷组合物中的浓度优选不小于1%,如1%–30% (w/w)。与催化剂颗粒组合以形成可印刷组合物的粘合剂可为疏水的,且可起到若干有用的作用。该粘合剂容许形成具有糊状稠度的均匀组合物。粘合剂可为疏水的,使得它有助于疏水片的附着,所述疏水片形成本发明的电极组件的一部分。该粘合剂还可有助于电化学反应性区域的疏水特性,所述电化学反应性区域由固体催化剂(例如,银颗粒)、碱性电解质和空气组成。合适的粘合剂包括氟化的聚合物和共聚物,例如氟化的乙烯丙烯共聚物(本文中缩写为“FEP”),其为六氟丙烯和四氟乙烯的共聚物且因此与所应用的PTFE隔板相容。其它合适的粘合剂包括PVDF(聚偏二氟乙烯)、PFA(全氟烷氧基)、THV(四氟乙烯,六氟丙烯和偏二氟乙烯的共聚物)、聚乙烯如Coathylene或三氟氯乙烯。

[0025] 可印刷组合物还包括液体载体,该液体载体优选由含水的醇(例如水和乙醇、或水和异丙醇的混合物)组成。优选地,水和醇以大致相等的体积使用。

[0026] 通过将催化剂、粘合剂和液体载体组合在一起来制备可印刷组合物。为此,将粘合剂方便地以水分散体的形式施用,其首先与催化剂混合,随后添加水和醇,且剧烈搅拌所得的组合物直至形成糊。可间歇性地中断混合,在每次中断后使该组合物静置不超过60分钟。

[0027] 应注意,一种或多种另外的成分可存在于可印刷组合物中,如电子传导粉末,如碳、石墨、镍、镍包覆的碳、碳化钨、或钛的氧化物或氮化物。通常,在可印刷组合物中所述添加剂(一种或多种)的重量浓度为0%–80%。

[0028] 可印刷组合物向集流体的多孔中心区域中的引入和薄疏水膜(例如,PTFE膜)与其的附着可相继地或同时地完成。将可印刷组合物引入集流体的孔中包括应用印刷技术。每单位面积的集流体的可印刷组合物的量优选为10 $\text{mg}/\text{cm}^2$ 至150 $\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

[0029] 根据本发明的一种变型,通过多个相继的阶段实施以上阐述的操作,即催化剂的引入和压实以及疏水膜的结合。为此,在使用雕版或丝网印刷技术的电极制造中使用临时的、可移除的“托盘(tray)”。

[0030] 在第一阶段中,在印刷机的工作表面上,一个放在另一个之上地放置相对厚的疏水载体片(例如聚丙烯、聚乙烯、硅或厚PTFE片)形式的托盘、集流体和其厚度为约50微米至1mm的不锈钢模版。然后将可印刷组合物施用于不锈钢模版的表面上,随后移除模版并且将合适的覆盖物(例如,多张纸)放置于集流体上。然后在压机中完成催化剂压实。出于该目的,将由机械托盘、装载有电极颗粒的集流体和覆盖物组成的结构体转移到压机中,在所述压机中施加0.5-35吨压力,将电极颗粒变成包埋在集流体的中心多孔区域内的压缩料(compressed mass)。然后将覆盖物从催化剂装载的集流体上剥离,所述集流体又与机械托盘(例如聚丙烯片)分离。在本文中将由在其中心区域内附有催化剂颗粒的集流体组成的所得元件称为“电极”。

[0031] 应注意,以上阐述的阶段由若干步骤(例如,装配机械托盘和集流体,随后印刷催化剂配制物)组成,并且这些步骤的顺序可颠倒。例如,在图3中所说明的实施方式中,将催化活性层26直接印刷到机械托盘的表面上(例如,聚丙烯片25上)。然后将集流体23放置在具有方形或矩形形状的印刷区域上,使得传导性金属框22的侧边与所述印刷区域的侧边对齐。然后对着催化剂印刷区域压制集流体,由此催化剂渗入集流体的孔中。然后将临时的聚乙烯片托盘与电极分离,且除去过量的电解质。

[0032] 在图4中所说明的下一阶段中,通过在压机中施加压力,将电极30和多孔疏水PTFE膜31彼此附着。为此,将在衬垫上的多孔疏水PTFE膜31(例如,具有10至400微米厚度的PTFE膜,可商购自Saint Gobain或Gore)放置在电极上,所述多孔疏水PTFE膜31在形状上对应于电极30,任选地具有略大的尺寸,并且施加不小于1-2吨的压力以形成PTFE膜和电极之间的良好接触。所得的电极组件由数字33指示,其中所示的顶面是由多孔疏水PTFE膜31构成的面;电极组件33的底面(未显示)由催化活性面构成。

[0033] 根据本发明的另一变型,基本上同时实施以上阐述的操作,即催化剂的引入和压实以及疏水膜的结合,使得无需使用临时的可移除托盘。在本发明的这种变型中,将疏水PTFE膜负载于合适的基材上,例如PTFE膜与其弱附着的硅涂覆的基材上。将可印刷组合物施用于PTFE膜的上部面上。然后将集流体放置在PTFE膜上(应注意,可以相反的顺序实施可印刷组合物的施用和集流体的放置),且将所得的单网格化的阴极在以上阐述的条件下压制。

[0034] 在压机中压实之后,将电极组件在最高可耐受温度进行炉烧结(oven-sintered)约5至30分钟,所述最高可耐受温度为约230-360℃,优选230-300℃,更优选约250-280℃。应注意,疏水PTFE膜不易耐受在烧结阶段所遇到的条件,且它倾向于与集流体分离。可机械地(例如使用可解除的紧固装置,如简单的夹子,其使PTFE膜保持在电极组件的周界上),或化学地通过增加用于形成电极的可印刷组合物中存在的粘合剂用量,来帮助将PTFE膜附着到集流体的面上。特别地,FEP在可印刷组合物中作为粘合剂的使用容许相对低的可工作烧结温度。

[0035] 在本发明的优选实施方式中,在印刷阶段,不将可印刷组合物施用在集流体的整个中心区域上。换言之,用催化剂颗粒装载的电极组件的活性中心区域不与用于提高集流性的框相邻。在印刷阶段,在框的内边界和用活性材料填充的区域的边界之间留有约1-7mm的窄间隙。在烧结阶段之前或之后,至少部分地用密封剂填充设置在活性区域周界周围的将其与框分开的间隙,所述密封剂优选选自环氧(树脂)、有机硅、聚氨酯、丙烯酸酯、橡胶或

橡胶状化合物如丁二烯。然而,在本发明的另一种变型中,在如上所述的印刷阶段不设置接受密封剂的间隙,使得电极组件的活性中心区域与框相邻,如在图中说明的本发明的具体实施方式所示的。在这些情况下,可将密封剂施用于电极表面上,且还可施用于其上设置有疏水多孔膜的相反面上。最后使密封剂固化,例如通过将电极组件放置在炉中。

[0036] 根据以上阐述的本发明的变型,将可商购的疏水膜附着到电极以形成电极组件。然而,在一些情况下,在电极上原位形成疏水涂层代替使用膜可为有利的,例如当发现可商购的膜显示出高的收缩率时或当需要改进的催化剂层和疏水层之间的接触时。

[0037] 可通过如下实现疏水涂层的原位形成:将包含疏水颗粒的液体载体形式的可固化涂层组合物施用于电极的催化区域上,除去液体载体和使涂层固化。

[0038] 可通过如下制备合适的涂层组合物:以1:3至1:20的重量比混合疏水颗粒如FEP(例如,由Laurel制造的Ultraflon FP-15)或PTFE(例如,由Dupont制造的Zonyl 1100)与乙醇,直至形成均匀混合物。然后,将混合物方便地施用于电极表面上,例如通过喷射。

[0039] 在室温干燥由此除去液体载体之后,将电极烧结,由此在升高的温度使涂层固化,所述升高的温度优选比构成疏水颗粒的聚合物的熔融温度高约5-10度。例如,FEP在265°C的温度熔融,且PTFE在325°C的温度熔融。涂层的固化通常持续约2-25分钟。涂层的厚度通常为100-500微米。涂层的量通常为每平方厘米10-50mg。

[0040] 常常有利的是,重复以上阐述的涂覆工序,以外涂覆(overcoat)在第一次涂覆操作过程中可发生的缺陷,确保施用于催化区域上的疏水涂层的均匀性。第二涂层的厚度粗略地为5-500微米。第二涂层的重量通常为每平方厘米2-50mg。然后在以上阐述的条件下重复固化/烧结步骤。当然,可将涂覆/烧结循环重复若干次。

[0041] 另一方面,本发明提供电极组件,其包括围绕穿孔的、基本上平面的构件的整个周界的电子传导金属框,所述穿孔的、基本上平面的构件具有施用于其孔内的电极材料,从而提供中心电化学活性区域,所述组件还包括附着于其一面的疏水膜。

[0042] 该框优选由平的、非折叠的边界组成,所述边界与所述穿孔构件共面且被焊接或钎焊(锡焊)到所述穿孔构件。根据本发明的一种实施方式,中心电化学活性区域与电子传导金属框相邻。根据本发明的另一实施方式,间隙(任选地含有密封剂)将金属框和所述中心电化学活性区域隔开,使得所述电化学活性区域不与所述框接触。密封剂可延伸到电化学活性区域的表面上和/或框表面上。根据本发明的又一种实施方式,电极区域延伸到金属框的表面上。

[0043] 电极包括用于促进氧气还原的催化剂、和粘合剂,所述催化剂优选由如上所述的与钨氧化物联合的银组成,所述粘合剂优选为FEP,其中催化剂和粘合剂之间的重量比优选不小于6:1。例如,催化活性组合物以如下的量含有粘合剂:4-15%、更优选5-14%、和甚至更优选5-13%(w/w)。

[0044] 如上所指出的,本发明的电极组件适合用作空气阴极,特别是在具有本领域公知构造的铝/空气电池中。电池典型地包括堆排列的多个单元电池。将电极浸渍在容纳在合适的槽(容器,tank)中的电解质中,所述槽设置有利于使阴极暴露于氧气气氛的循环和通风装置。这样的电池可以用作电动汽车的电源。

[0045] 本发明的另一方面涉及用于制备弯曲的电极组件的方法,包括提供由具有平行四边形(例如矩形或方形)形状的穿孔构件和围绕所述构件的三侧的传导性金属框组成的基

基本上平面的集流体,将催化剂组合物引入到所述穿孔构件的孔中,在引入所述催化剂之前、之后或与之同时将水性电解质不能渗透的膜或层施用于所述集流体的一面上,烧结所得电极组件,和将基本上平面的电极组件变成弯曲的空间物体,例如,圆筒,其中所述物体的外侧弯曲表面是所述水性电解质不能渗透的膜或层。

[0046] 根据以上阐述的描述实施平面电极组件的制造。将平面电极组件变成空间(例如管状)物体的最终步骤是通过将平面电极组件沿其开放侧(无框的侧)卷起而实现的。开放侧优选矩形的较短侧。

[0047] 本发明还提供由侧面和两个开底(open base)限定的圆筒形电极组件,其中所述侧面的外部面由水性电解质不能渗透的膜或层提供,所述侧面的内部面由具有施用于其孔内的电极材料的穿孔金属构件提供,所述电极组件还包括包围所述圆筒的两个开底的电子传导金属框和沿着所述侧面与所述圆筒的轴平行地延伸的电子传导金属部分(段, segment)。

[0048] 用于管状结构体的电极材料和水性电解质不能渗透的膜或层的组成是如以上关于电极组件的平面构造所述的。

[0049] 本发明的另一方面涉及防止或至少最小化发生在金属/空气单元电池中的电解质渗漏。如上所述,在其最通常的构造中,空气阴极包括催化活性层和可渗透空气但不可渗透水的疏水膜;结构由基本上平面的穿孔金属构件(例如金属网格集流体)支撑。疏水膜(PTFE)面向电化学单元电池的外部,而催化活性层面向水性电解质。

[0050] 典型地,疏水膜、催化剂活性层和金属网格在几何形状和尺寸上相对应。例如,US 3,553,024描述了由铂黑和粘合剂(胶体PTFE)组成的糊形式的催化活性材料的制备,其铺展在PTFE膜的一面上。然后,将一块尺寸与PTFE膜相同的铂丝网(gauze)铺置在PTFE膜的经涂覆表面上,并压成膜。干燥和烧结所得的结构体。

[0051] 由于PTFE膜的高度疏水的性质,水性电解质不能流动跨越和渗漏穿过PTFE膜。然而,电解质渗漏仍然发生,因为电解质在PTFE膜的内表面上向下流动,且泄露通过该膜和施用于其边缘上或其边缘附近的机械垫圈之间的界面。

[0052] 电解质渗漏和电解质损失不利地影响空气阴极和其中利用阴极的金属/空气单元电池的性能。如果设置在膜的一面上的催化活性层至少部分地用窄的密封剂(尤其是能够渗透进入多孔疏水PTFE膜中的密封剂)的层包围,则可最小化电解质渗漏。密封剂形成施用于该膜的边缘区域上(即,在膜的边缘和催化活性层的边界之间的窄间隙中)的连续边界层。如下所示,直接与疏水膜的边缘区域接触的密封剂边界层的存在改进电极的性能。该电极在长的测试时间中显示了稳定的性能。看来,密封剂渗透进入PTFE膜中,使得膜的孔隙度被部分地填充(例如至轻微的深度),容许形成电解质渗漏的良好机械阻挡物。

[0053] 因此,本发明的一方面是适合用作空气电极的电极组件,包括施用于疏水多孔膜的一面上的催化活性层和压制在所述催化活性面上的传导性集流体,其中所述面的边缘区域的至少一部分不含催化剂,且其中在所述催化活性层的周界的至少一部分的周围提供密封剂,所述密封剂在所述疏水膜的所述面的不含催化剂的边缘区域上形成涂层。密封剂涂层优选是粘聚性的,即它是粘附于膜的连续涂层。例如,密封剂是环氧密封剂,其优选存在于疏水多孔膜的边缘区域的孔的至少一些中。

[0054] 电极组件可以不同的方式制造,最方便地使用以上阐述的印刷技术以将疏水膜和



催化活性层与集流体一起层叠。例如,如图5中所示,矩形或方形金属网格21具有附着于该网格一侧的一个传导性金属框22,用作集流体23。传导性金属框22在长度上对应于网格尺寸,并且还设置有极耳24。在图5中所示的具体实施方式中,仅网格的一侧用传导性金属框22改变以改进集流性,但是应理解,可类似地改变另外的侧。数字25指如上所述的印刷步骤中使用的“托盘”。将集流体23铺置在“托盘”上,且将如上详述的包含在氧气还原反应中可利用的催化剂和粘合剂的可印刷组合物施用于金属网格集流体的中心区域上以形成催化活性层26。金属网格集流体的边缘区域27不含催化活性材料。包围催化活性层26的不含催化剂的边缘区域27,即在填充有活性材料的中心区域和集流体的边缘之间的间隙,为1-14mm宽。更优选,边缘区域27的宽度为1-10mm,例如约3-8mm。

[0055] 用粘合剂(例如,FEP)涂覆金属网格的不含催化剂的边缘区域,之后将多孔疏水PTFE膜31(其优选比金属网格21略大)连接到金属网格上,且对结构体施加压力以实现多孔疏水PTFE膜31和催化活性层26之间的良好接触。应注意,可使用不同顺序的步骤(未显示),例如,首先可将催化活性层26印刷在多孔疏水PTFE膜31上,然后将金属网格集流体23压制在经涂覆的PTFE膜中。不论步骤的顺序如何,然后对由PTFE膜、催化活性层和集流体组成的所得结构体热处理,即在约240℃-320℃炉烧约1-60分钟。

[0056] 使电极组件冷却至室温,之后将密封剂50施用于边缘区域27上,例如通过以上详述的印刷技术,并且再次将电极在50℃-100℃的温度热处理,由此密封剂硬化和固化。以每平方厘米约20-600mg的量施用密封剂,且在PTFE膜表面的边缘区域上形成的密封剂层的厚度为10-800μm。密封剂优选选自环氧(树脂)、有机硅、聚氨酯、丙烯酸酯、橡胶或橡胶状化合物如丁二烯。

[0057] 因此,本发明的另一方面是用于制备电极组件的方法,包括:

[0058] 将疏水膜和催化活性层与集流体装配在一起,其中将所述催化活性层和集流体放置在所述疏水膜的一面上,且其中所述疏水膜的催化活性面的至少一部分边缘区域不含催化剂;

[0059] 热处理如此形成的结构体;和

[0060] 将密封剂施用于所述结构体的催化活性面的不含催化剂的边缘区域以在所述疏水膜的边缘区域上形成密封剂涂层。

[0061] 例如,可通过以下实施该方法:将催化剂组合物引入金属网格集流体的中心区域的孔中,使得所述金属网格的边缘区域的至少一部分不含所述催化剂组合物,将水性电解质不能渗透的疏水膜结合到所述集流体的一面,热处理所得结构体和将密封剂施用于所述边缘区域上。根据另一变型,通过以下实施该方法:将催化剂组合物(例如,通过印刷或滚压)施用于疏水膜的一面上以形成具有不含所述催化剂的边缘区域的催化活性面,将集流体压制在所述催化活性面中,热处理如此形成的结构体和将密封剂施用于所述边缘区域上。

[0062] 上述基于印刷(例如雕版印刷)的方法容许疏水膜、催化活性层和集流体的有效层叠,以及形成粘聚性密封剂层,其粘附在疏水膜的边缘区域上,包围催化活性层周界。作为印刷技术的替换方案,可将由催化活性颗粒和粘合剂组成的催化剂组合物配制成糊,可通过任何便利的技术直接将所述糊铺展在疏水膜的中心区域上,或可将催化剂和粘合剂以可喷射在膜上的分散体的形式施用,之后将金属网格集流体压制在经涂覆的膜上。然后热处

理结构体,随后将密封剂施用于不含催化剂的边缘区域,随后进行如上所述的固化。

[0063] 特别合适的密封剂是作为由环氧基础物和硬化剂组成的两组分体系施用的环氧密封剂。所述环氧基础物、硬化剂或二者优选包含一种或多种有机溶剂。合适的两组分环氧体系可商购自例如3M或Coates Screen Inks GmbH。例如,环氧基础物组分可含有数均分子量小于700的环氧树脂,其为双酚A与表氯醇的反应产物。环氧基础物组分还可包括一种或多种另外的溶剂/稀释剂如酯(乙酸2-丁氧基乙酯、乙酸2-甲氧基-1-甲基乙酯)、酮(如环己酮)、石脑油和芳族烃(二甲苯)。硬化剂组分可选自胺、酸、酸酐、酚、醇和硫醇。

[0064] 将有机稀释剂与两组分环氧体系组合可为有用的。例如,在施用之前将环氧基础物、硬化剂和有机稀释剂彻底混合在一起。这样,密封剂液体前体的粘度降低,而密封剂在疏水膜表面上的流动性和润湿能力提高。据信,经稀释的密封剂能够渗透入疏水膜的孔中,使得在固化后,在膜的边缘区域上形成粘附的粘聚性密封剂层。合适的稀释剂可选自乙二醇醚,包括酯溶剂的子类,如乙二醇单烷基醚乙酸酯,如乙酸2-丁氧基乙酯。所添加的稀释剂与环氧基础物和硬化剂的总量之间的重量比为4:100至10:100。稀释剂显示出足够的挥发性,使得它在最后的热处理的条件下挥发。

[0065] 特别地,可分别以重量比70-80:20-30:4-10将在有机载体中提供的双酚A-(表氯醇)环氧树脂(由Coates Screen Inks GmbH作为丝网印刷油墨以产品名Z-65出售)、包括M-亚甲苯基二异氰酸酯和乙酸正丁酯的硬化剂(由Coates Screen Inks GmbH以产品名Z/H出售)和为乙酸2-丁氧基乙酯的稀释剂(由Coates Screen Inks GmbH以产品名VD 60出售)混合在一起,以形成低粘度、可易于印刷的混合物。

[0066] 可使用扫描电子显微术(SEM)研究电极的横向侧(lateral side)的特征,评价具体密封剂的适合性,即确定密封剂是否能够渗透入PTFE膜的孔隙中以容许形成对电解质渗漏的良好阻挡物。用于确定元素组成的能量色散X射线分析(EDX;EDAX)也可用于该目的,以显示跨越电极的横向侧的氟浓度的变化(高的氟浓度是“天然”PTFE膜的指示;具有降低的氟浓度的区域对应于“混合的”含密封剂的PTFE部分)。

[0067] 本发明的另一方面是最小化在金属/空气单元电池中的电解质渗漏的方法,包括在所述单元电池中利用空气阴极,所述空气阴极包括施用于空气可渗透疏水膜的内部面的中心区域上的催化活性层,使得所述内部面的边缘区域不含催化剂,其中集流体(例如,以金属网格的形式)压制在所述内部催化活性面上,其特征在于将密封剂涂料施用于所述膜的所述内部面的不含催化剂的边缘区域上。

[0068] 在图中:

[0069] 图1说明了金属/空气单元电池。

[0070] 图2说明了集流体的制备。

[0071] 图3说明了催化剂组合物的印刷。

[0072] 图4说明了疏水多孔膜的结合。

[0073] 图5说明了具有施用于疏水膜的不含催化剂边缘区域上的密封剂涂层的本发明电极组件的制备。

[0074] 图6是由图5中所示方法制造的电极组件的横向侧的SEM图像。

[0075] 图7是电压对时间的图,其表明由图5中所示的方法制造的电极组件的性能。

## 实施例

### [0076] 制备1

#### [0077] 可印刷催化剂配制物

[0078] 将银催化剂(70克;如US 8,142,938中所述地制备)与10克的FEP(以水分散体的形式得自Dupont, TE-9568)混合。将混合物放置在旋转振动器中1小时。然后将水(20克)和异丙醇(20克)添加到混合物中,且使振动器再旋转25分钟的时间。使所得的组合物静置1小时,然后再混合25分钟。所得的组合物显示出良好的流动性和触变性,且适合用作可印刷材料。

### [0079] 制备2

#### [0080] 可印刷催化剂配制物

[0081] 将银催化剂(70克;如US 8,142,938中所述地制备)和70克的镍包覆的碳颗粒(60%w/w,如E-2701或E-2702,可商购自Sulzer)与14克的FEP(以水分散体的形式得自Dupont, TE-9568)混合。将混合物放置在旋转振动器中1小时。然后将水(40克)和乙醇(40克)添加到混合物中,且使振动器再旋转25分钟。使所得的组合物静置1小时,然后再混合25分钟。如此形成的组合物显示出良好的流动性和触变性,且适合用作可印刷材料。

### [0082] 实施例1

#### [0083] 空气电极组件

[0084] 集流体的制备:用轧刀切割镍网(可商购自Gerard Daniel Worldwide(0.007厚度的镍线,平纹200目)以形成具有16.5cm\*16.5cm尺寸的方形形状。用乙醇彻底清洗所得的网,且使用空气压将金属颗粒从该网吹掉。

[0085] 使用压印器切割500 $\mu$ m厚的铜片以除去其中心区域,产生具有略小于镍网区域的开放区域的方形框。框的外部尺寸和内部尺寸分别为(16.5cm x 16.5cm)和(14.5cm x 14.5cm)。在框的一侧上设置矩形形状(5\*3cm<sup>2</sup>)的导电电极耳。然后通过化学镀镍来对铜框镀镍,从而形成约20微米厚的镍涂层。

[0086] 然后通过点焊将镍网焊接到镍涂覆的铜框上。

[0087] 电极的制备:如下将制备1的催化剂配制物施用于集流体上。一个放在另一个之上地将200-300 $\mu$ m厚的聚丙烯片、集流体和~500 $\mu$ m的不锈钢模版放置在印刷机(Ami Presco型号MSP-9155)上,使得聚丙烯片和不锈钢模版分别构成最下层和最上层。然后使用在模版上通过的刮刀或刮板(squeegee)施用制备1的催化剂配制物,使得银催化剂配制物渗透穿过模版,进入集流体网的孔中。然后移除不锈钢模版,且将10张标准A4纸放置在集流体上,并将堆叠物转移到压机中,在压机中施加10吨压力。小心地将纸从电极剥离,然后轻轻地将电极与聚丙烯片分开。

[0088] 电极组件:如下组合电极和疏水膜。将略大于电极的多孔疏水PTFE膜(由Saint Gobain或Gore制造)放置在电极上,并且使用压机施加10吨的压力。然后在约280℃将电极组件炉烧约20分钟的时间。

### [0089] 实施例2

[0090] 在疏水膜的边缘区域上具有密封剂层的空气电极组件

[0091] 重复实施例1的工序。然而,在电极印刷阶段,将含催化剂的配制物施用于集流体上以形成中心放置的电极,其中在框的内部边界和所述中心印刷的电极的周界之间具有约

1-7mm的窄间隙。以下实施例说明将密封剂施用于所述窄间隙中。

[0092] 将如此形成的电极组件放置在丝网印刷台上,其中具有设置在其上的PTFE膜的侧面向印刷台,且相反侧,即电极侧,朝上。使用具有合适开放区域的10-30目的聚酯筛网将密封剂转移到间隙中,所述开放区域在形状和尺寸上基本上与位于催化区域和传导性金属框之间的间隙相符(筛网的开放区域可与催化区域重合1-3mm,且还可与传导性金属框重合)。

[0093] 将合适量的环氧(树脂)如由3M制造的DP270施用于聚酯筛网上。降低该筛网,使得它位于电极之上200-400微米的距离处。使50硬度计刮板以3-5cm/秒的速率通过筛网。升高该筛网,并且从筛网之下移除含环氧(树脂)的电极组件。使环氧(树脂)在室温凝胶化半小时至1小时,然后将电极组件轻轻地放在60℃的温度下的烘箱中1小时的时间,从而固化环氧(树脂)。

#### [0094] 实施例3

##### [0095] 空气电极组件

[0096] 重复实施例1的工序。然而,装配电极的最后阶段通过在催化剂层上原位形成疏水涂层(代替将可商购的疏水膜附着到催化剂上)来完成。

[0097] 将FEP颗粒(由Laurel制造的Ultraflon FP-15)以1:10的重量比添加到乙醇中。剧烈搅拌该混合物,直至形成均匀共混物。然后将混合物装载到喷枪中。使该枪的开口保持在电极的催化剂层的表面之上约20厘米,并且将涂层组合物均匀地喷射在催化区域上。

[0098] 然后使电极组件在室温干燥30分钟以除去溶剂,随后在275℃进行炉烧结20分钟以固化涂层。

#### [0099] 实施例4

##### [0100] 管状空气电极组件

[0101] 根据在先前实施例中所述的工序制造尺寸为7厘米×12厘米的平的矩形电极。通过点焊将框附着到网的三侧,但是矩形网的短侧之一不具有侧面框。镍涂覆的铜框的厚度为0.35mm,且其宽度为4mm。

[0102] 将在烧结步骤之后获得的电极卷起以形成圆筒,使得圆筒的外侧面为疏水膜。由此形成的管状结构体的高度和直径分别为7厘米和约4厘米。将原始矩形电极的两个短侧(其在卷起后平行于圆筒的轴延伸)彼此连接(一侧设置有镍涂覆的铜框,而另一侧没有)。例如通过点焊来焊接所述两侧,使得在网金属和镍涂覆的铜框之间最少焊接四个点。

#### [0103] 实施例5

##### [0104] 铝-空气电池

[0105] 如下制造利用本发明的空气电极组件作为阴极的示例性铝-空气单元电池,该单元电池适合用于电动汽车中:

[0106] 将具有约160x160mm面积和10-15mm厚度的铝阳极的平的方形块对称地安置在一对本发明的空气阴极之间的空间中,所述一对本发明的空气阴极以相互约20mm的距离彼此平行地放置,使得各空气阴极的催化剂侧面向铝阳极。在塑料外壳之内安装电极排列,使得具有设置在其上的PTFE多孔膜的空气阴极侧面向空气。

[0107] 所使用的电解质是氢氧化钾的水溶液(350-500g/L),其还可包含改进功效的添加剂,如锡酸盐、葡萄糖、聚丙烯酸或聚丙烯酸酯等。在合适的槽中贮存电解质。典型的电解质体积由所需的系统的工作源(working resource)决定,例如,对于500-600Ah而言是约1L。

在由隔膜泵产生的压力下迫使电解质在空气阴极和铝阳极之间的空间中以流速0.05-0.1L/分钟流动。

[0108] 典型的工作温度在40℃-80℃的范围中。从电池中放出的电流为100-200mA/cm<sup>2</sup>，在1.0-1.2V的电压下。

#### [0109] 实施例6

[0110] 在疏水膜的边缘区域上具有密封剂层的空气电极组件

[0111] 集流体的制备:用轧刀切割镍网(可商购自Haver&Bocker(镍99.2镍线,34目,线厚250μm,压延至0.23mm厚度)以形成具有16.5cm x 16.5cm尺寸的方形形状。用乙醇彻底清洗所得的网,且使用空气压将金属颗粒从该网吹掉。

[0112] 切割500μm厚的铜片以形成矩形条(16.5cm x 0.5cm)。将导电极耳(2.5cm x 3cm)附着到铜条的一侧。然后通过化学镀镍来对铜条镀镍,从而形成约20微米厚的镍涂层。

[0113] 然后,通过点焊将矩形的镍涂覆的铜条焊接到镍网的边缘。

[0114] 电极的制备:如下将制备1的催化剂配制物施用于集流体上。一个放在另一个之上地将200-300μm厚的聚丙烯片、集流体和具有15cm x 15cm的空腔的~500μm的不锈钢模版放置在印刷机(Ami Presco型号MSP-9155)上,使得聚丙烯片和不锈钢模版分别构成最下层和最上层。然后使用在模版上通过的刮刀或刮板施用制备1的催化剂配制物,使得银催化剂配制物渗透穿过模版,进入集流体网的孔中。然后移除不锈钢模版,且将10张标准A4纸放置在集流体上,并将堆叠物转移到压机中,在压机中施加10吨压力。小心地将纸从电极剥离,然后将电极与聚丙烯片分开。

[0115] 电极组件:如下组合电极和疏水膜。通过薄的漆刷用水性形式的FEP(如由DuPont制造的FEPD121或TE9568)涂覆Haver&Bocker网的外周界,并且使乳液干燥10分钟。将略大于电极的多孔疏水PTFE膜(由Saint Gobain或Gore制造)放置在电极上,并且使用压机施加10吨的压力。然后在约280℃将电极组件炉烧约20分钟的时间。为了防止膜收缩或与网分离,将与集流体的外部区域相符的重的外部金属框放置在网和膜上,由此在280℃的烧结过程中减少膜的分离。

[0116] 在印刷环氧密封剂之前使电极冷却至室温。通过具有14.5cm方形边和0.7cm宽度的10目的聚酯,将如下丝网印刷:由100克的Z-65基础环氧(树脂)和25克的HM-Z/H硬化剂制备的环氧混合物,其还用6g的VD 60稀释剂稀释,产品得自Coates Screen Ink GmbH。用45肖氏(shore)聚氨酯刮板将环氧(树脂)印刷到催化剂以及镍网和下面的疏水PTFE膜的重合边上。使环氧(树脂)凝胶化1小时,然后在70℃烧结1小时的时间。

[0117] 通过装配有能量色散X射线(EDX)光谱仪的FEI Inspect SEM(USA)仪器获得SEM图像。图6展示了电极的横向侧的SEM图像。如所获得的SEM图像中所示,电极的边缘区域的横向侧由三个不同层组成。最下面的高度均匀的粘聚性层是天然PTFE膜。最上面的粘聚性层是密封剂涂层;小的空腔可能是由于稀释剂蒸发引起的。介于PTFE膜和环氧涂层之间的中间层显示出“杂化”特性,表明密封剂渗透进入多孔PTFE膜中。EDX分析显示,最高的氟含量(表明PTFE膜)在膜的最下面的部分中。

#### [0118] 实施例7

#### [0119] 测试电极性能

[0120] 在下述半单元电池3-电极装置中采用实施例6的空气阴极。

[0121] 空气阴极和镍电极相隔2cm且连接于具有合适内部负载的电源的正极和负极上。两个电极具有大致相同的几何形状和尺寸。镍电极具有99.5%纯度且为400 $\mu\text{m}$ 厚。参比电极由具有锌线的鲁金毛细管组成。将氢氧化钾水溶液(30%重量浓度)在60 $^{\circ}\text{C}$ 保存在贮槽中。

[0122] 实验条件如下。所施用的电流密度为175mA/cm<sup>2</sup>,且使电解质循环通过单元电池。每天用新鲜电解质替换用过的电解质。

[0123] 如图7中所示,放电曲线用于评价本发明的电极的性能,其中以电压对时间绘制该曲线,展现出在长的工作时间中的稳定电化学性能。

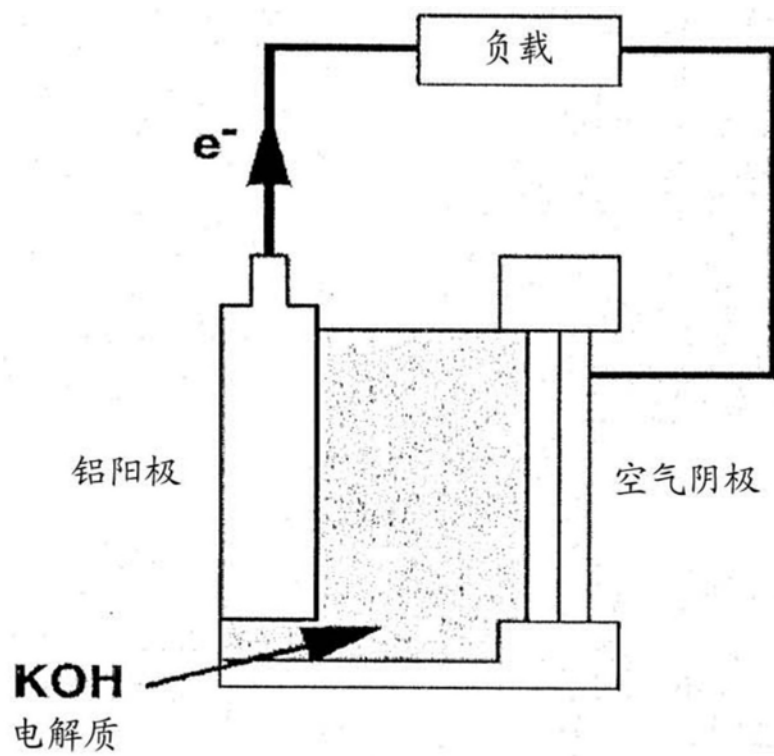


图1

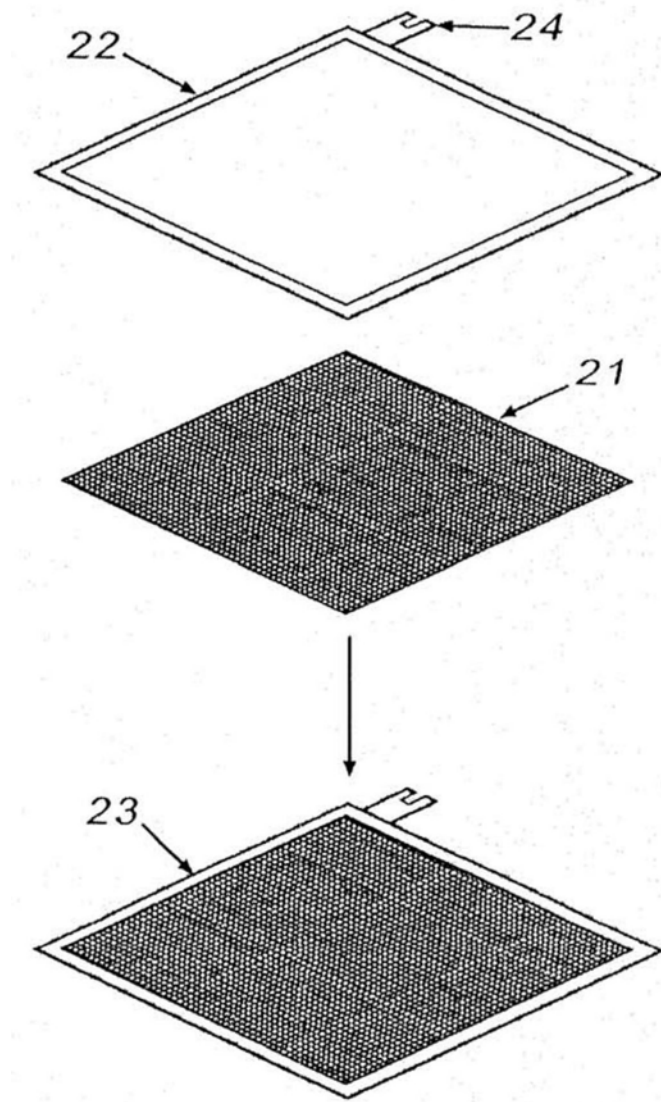


图2



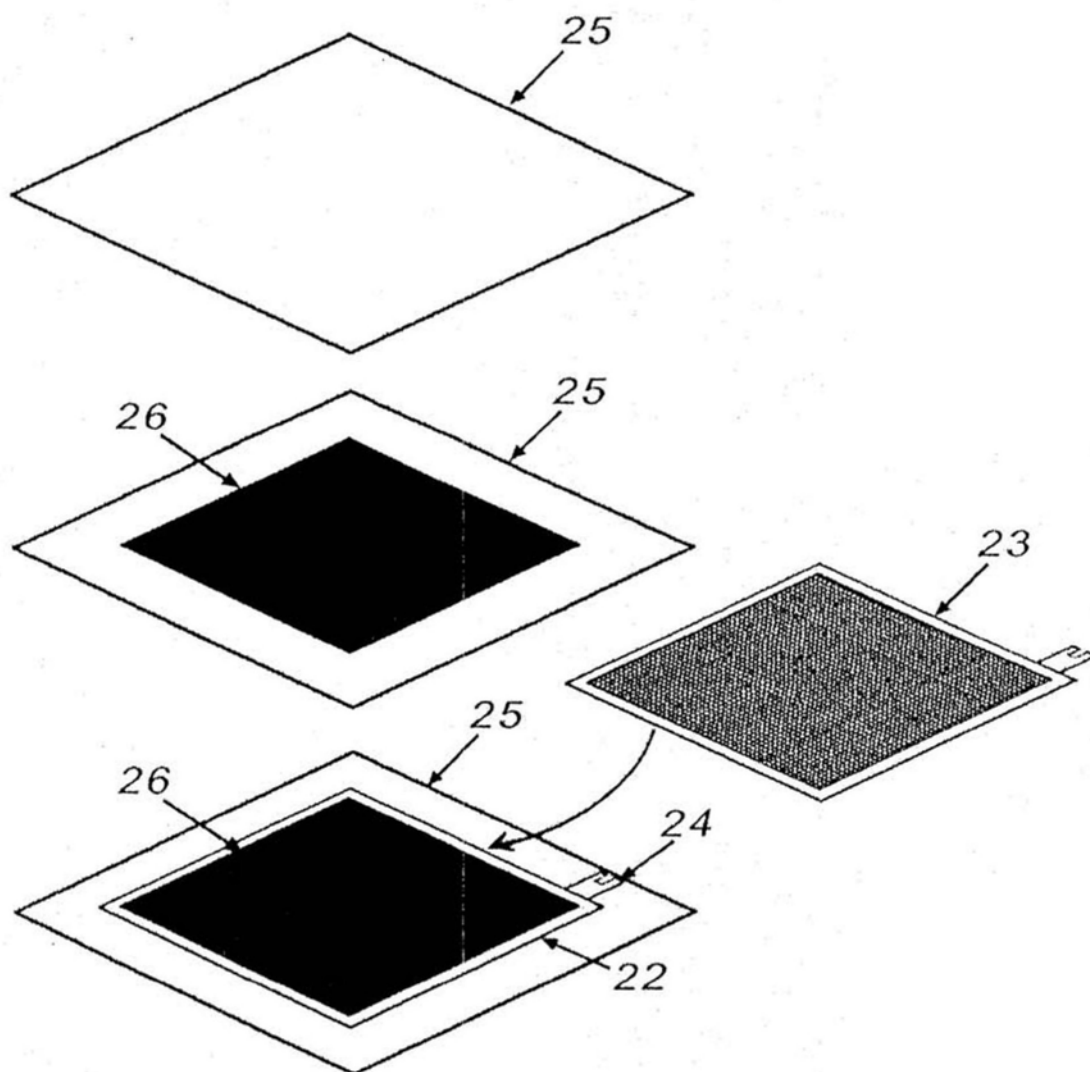


图3

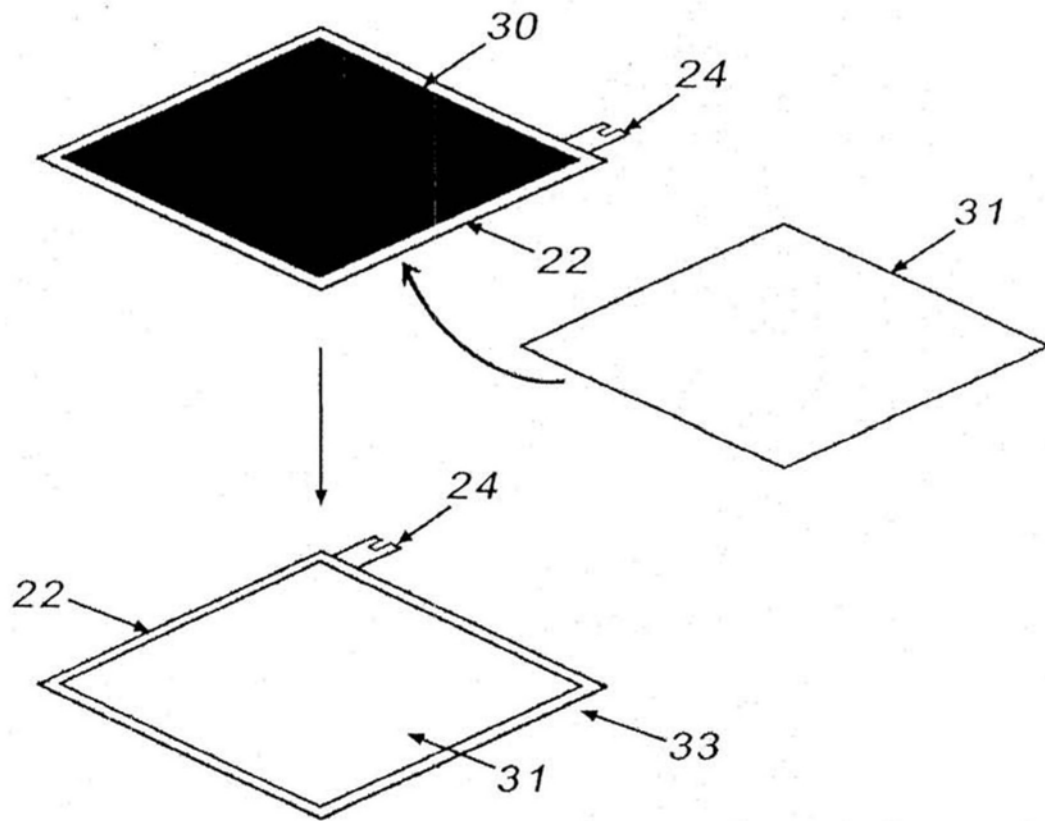


图4

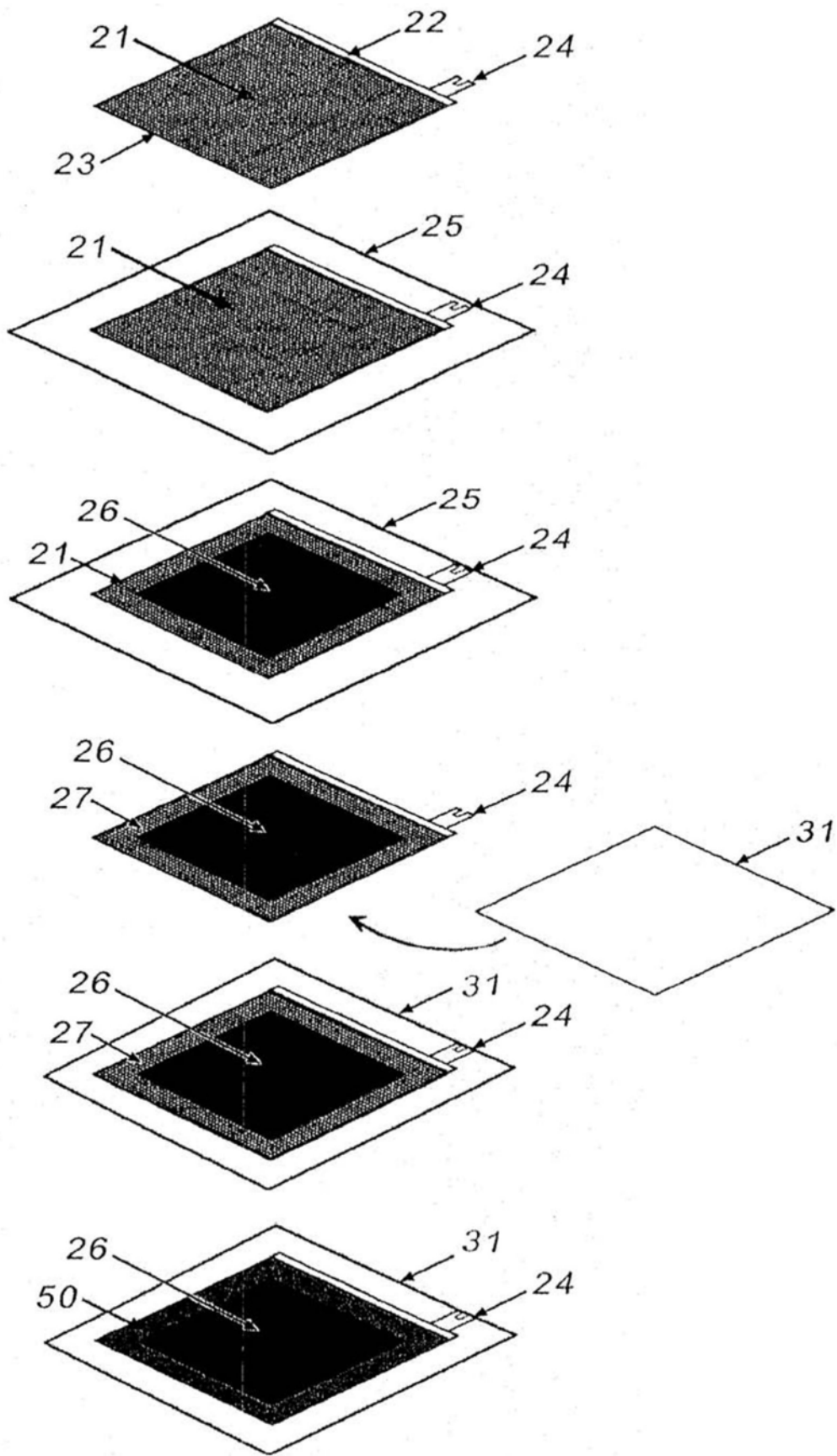


图5

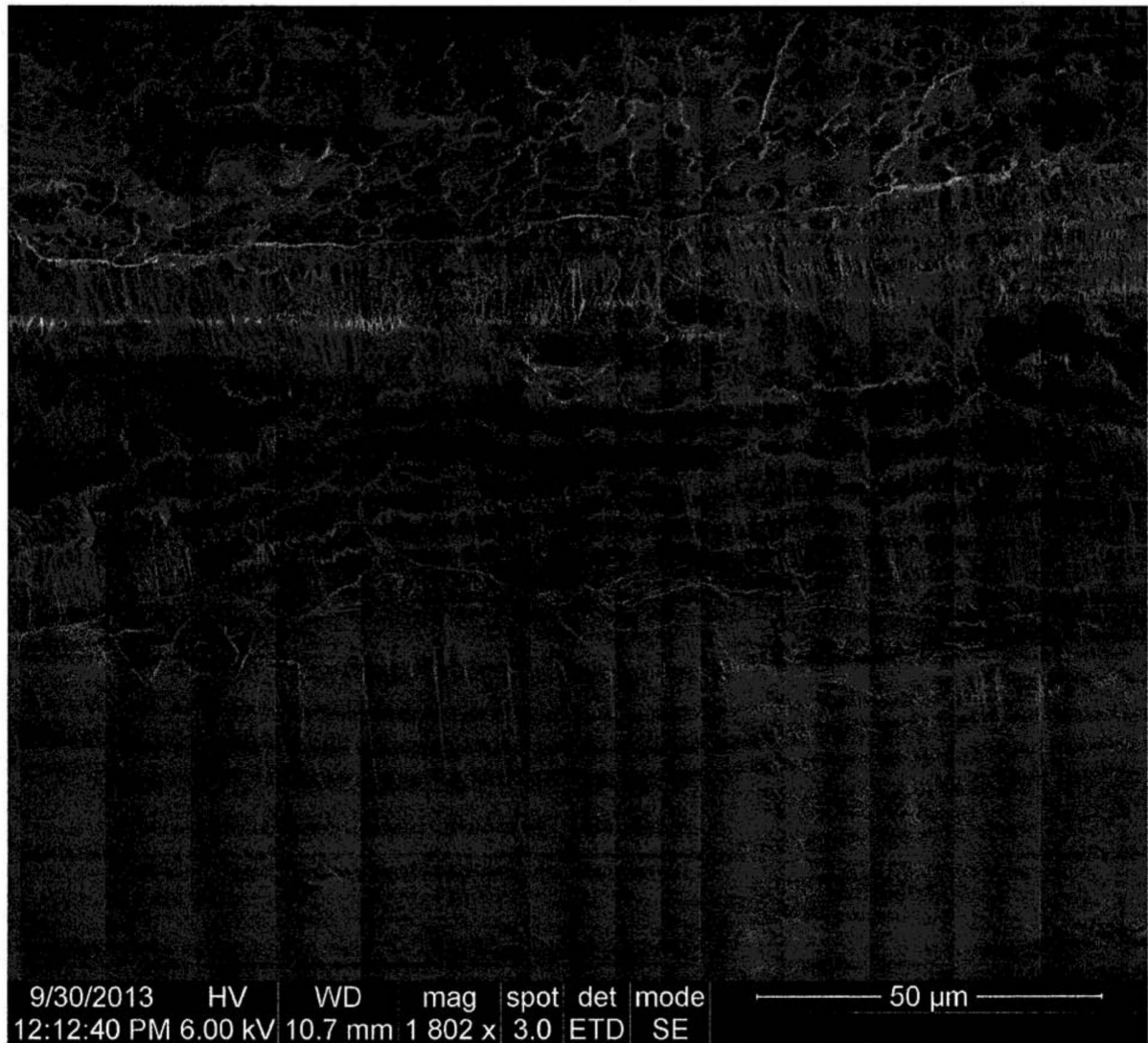


图6

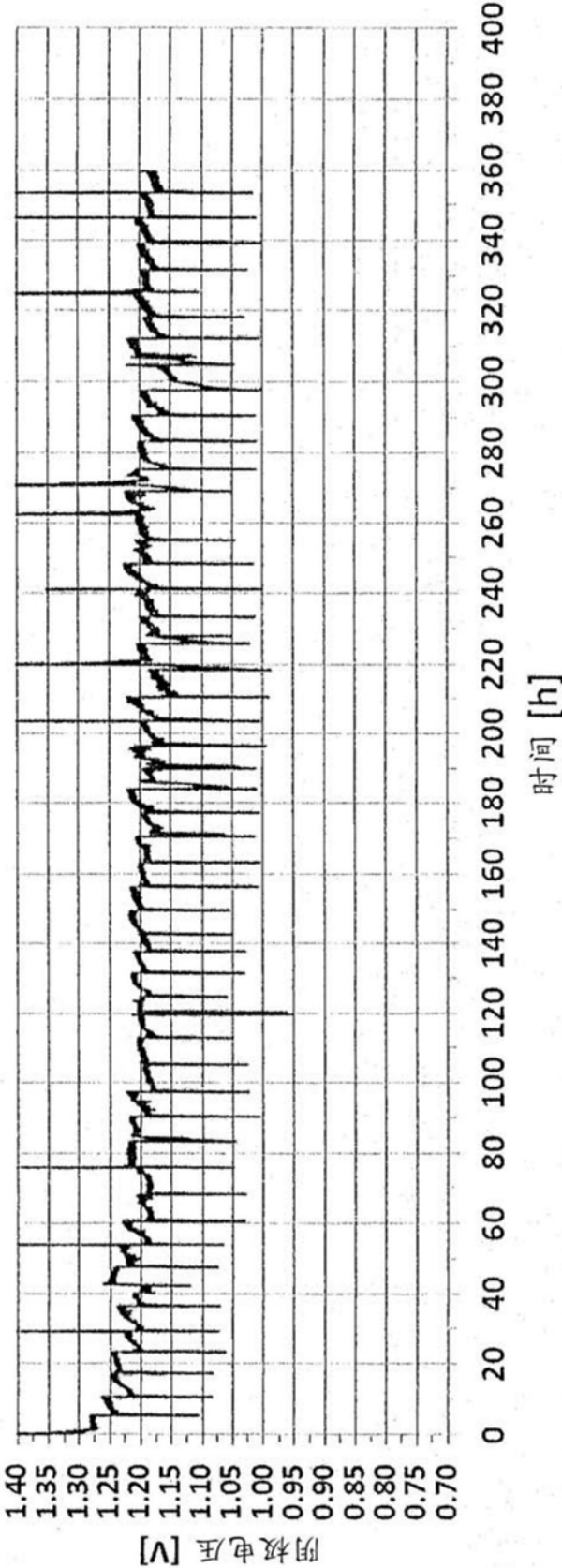


图7