(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 104662721 B
(45)授权公告日 2017.10.03

(21)申请号 201380050179.5

(22)申请日 2013.08.01

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104662721 A

(43)申请公布日 2015.05.27

(30)优先权数据
1213832.7 2012.08.03 GB

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.03.26

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/GB2013/052066 2013.08.01

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2014/020349 EN 2014.02.06

(73)专利权人 庄信万丰股份有限公司
地址 英国伦敦

(72)发明人 S·C·鲍尔 R·J·波特
J·D·B·沙曼

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038
代理人 柳冀

(51)Int.Cl.
H01M 4/90(2006.01)
H01M 12/08(2006.01)
C01D 13/00(2006.01)
C01F 17/00(2006.01)
C25B 11/00(2006.01)
H01M 4/86(2006.01)

(56)对比文件
US 2009/0253024 A1,2009.10.08,
WO 2012/080726 A1,2012.06.21,
US 2008/0057379 A1,2008.03.06,
GB 2029385 A,1980.03.19,
US 4124539 A,1978.11.07,

审查员 王翠莲

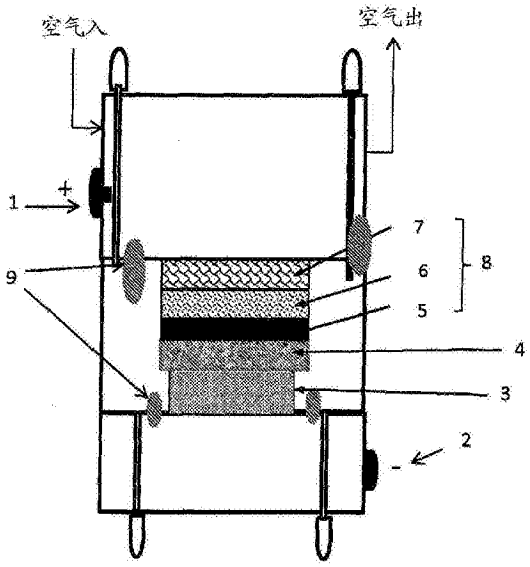
权利要求书2页 说明书11页 附图3页

(54)发明名称

用于金属-空气电池的空气自呼吸阴极

(57)摘要

公开了空气自呼吸阴极，包括(i)导电集电器；和(ii)金属-离子导电介质；其特征在于所述阴极进一步包括式$(AA')_a(BB')_bO_c$的金属氧化物，其中：A和A'相同或不同且选自RE(其中RE选自钇、镧、铈、镨、钕、钷、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥)、镁、钙、锶、钡、锂、钠、钾、铷、铯、锡、铅、锑和铋；B选自Ru、Ir、Os、Rh、Ti、Sn、Ge、Mn、Ta、Nb、Mo、W、Zr和Pb；B'不存在或选自Ru、Ir、Os、Rh、Ca、Mg、In、Tl、Sn、Pb、Sb、Bi、Ge、Ta、Nb、Mo、W、Zr或RE(其中RE如前述定义)；c是3-11；(a+b):c的原子比是1:1-1:2；a:b的原子比是1:1.5-1.5:1；其中A和A'的至少一个选自碱金属、碱土金属和RE。



CN 104662721 B

1.用于金属-空气电池的空气自呼吸阴极，包括

(i)导电集电器；和

(ii)金属-离子导电介质；

其特征在于所述阴极进一步包括具有焦绿石型结构的式$(AA')_a(BB')_bO_c$的金属氧化物

其中：

A和A'相同或不同且选自RE、镁、钙、锶、钡、锂、钠、钾、铷、铊、锡、铅、锑和铋，其中RE选自钇、镧、铈、镨、钕、钷、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥；

B选自Ru、Ir、Os、Rh、Ti、Sn、Ge、Mn、Ta、Nb、Mo、W、Zr和Pb；

B'不存在或选自Ru、Ir、Os、Rh、Ca、Mg、In、Tl、Sn、Pb、Sb、Bi、Ge、Ta、Nb、Mo、W、Zr或RE，其中RE选自钇、镧、铈、镨、钕、钷、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥；

c是3-11；

(a+b):c的原子比是1:1-1:2；

a:b的原子比是1:1.5-1.5:1；

其中A和A'的至少一个选自碱金属、碱土金属和RE，

和其中a是1.33-3，b是2并且c是3-10。

2.根据权利要求1的空气自呼吸阴极，其中a是2，b是2并且c是6-7。

3.根据前述权利要求任一项的空气自呼吸阴极，其中A是碱金属并且A'选自碱土金属和RE。

4.根据权利要求1-2任一项的空气自呼吸阴极，其中A和A'选自RE、锂、钠、钾、镁、钙、锶、钡、铅和铈。

5.根据权利要求1或2的空气自呼吸阴极，其中A和A'选自钠、钾、钙、锶和铈。

6.根据权利要求1或2的空气自呼吸阴极，其中B选自钌、铱和钛。

7.根据权利要求1的空气自呼吸阴极，其中：

A是Na；

A'是RE；

B是Ti、Sn、Ge、Ru、Mn、Ir、Os或Pb；

B'不存在或是Ti、Sn、Ge、Ru、Mn、Ir、Os或Pb；

a是2；

b是2；和

c是6-7。

8.根据权利要求1或2的空气自呼吸阴极，其中所述空气自呼吸阴极进一步包括多孔导电材料，其中任选地(i)所述金属氧化物负载在多孔导电材料上，或者(ii)所述金属氧化物与多孔导电材料密切混合。

9.根据权利要求1或2的空气自呼吸阴极，其中所述空气自呼吸阴极进一步包括氧还原催化剂。

10.根据权利要求9的空气自呼吸阴极，其中所述氧还原催化剂负载在高表面积载体材料上。

11.根据权利要求1或2的空气自呼吸阴极，其中所述空气自呼吸阴极进一步包括粘结剂。

12.根据权利要求4的空气自呼吸阴极，其中A和A'选自锂、钠、钾、镁、钙、锶、钡、铅、铈、镨和铽。

13.金属-空气电池，包括根据权利要求1-12任一项的空气自呼吸阴极、阳极和空气自呼吸阴极和阳极之间的电解质或电解液。

14.根据权利要求13的金属-空气电池，其中所述阳极包括活性阳极材料和阳极集电器，其中活性阳极材料包括锂。

15.根据权利要求13或14的金属-空气电池，其中所述电解质或电解液是非质子的。

用于金属-空气电池的空气自呼吸阴极

[0001] 本发明涉及阴极和特别涉及金属-空气电池中使用的空气自呼吸阴极。

[0002] 储能，尤其对于运输应用，仍然是21世纪主要技术挑战之一。锂离子电池技术在给便携设备供电中扮演了重要角色。然而，即使是用于便携应用的最先进锂离子电池达到了它们实际容量的限制且不满足运输的要求。虽然许多不同的电池系统存在，但是它们的较低理论能量密度使它们对于电动汽车(EV)市场吸引力较小且它们都具有大的技术挑战。金属-空气电池，并且特别是锂-空气电池，呈现获得对于实际的可充电电池的可能最高能量密度的前景。如果单独考虑锂的原子质量，可以计算出约13,000Wh/kg的理论比能量，这与汽油的理论能量密度(13,200Wh/kg)相近。包括氧气、电解质/液(electrolyte)和其他电池组件的重量的更现实的计算仍然表明相比于目前和近期的锂离子电池技术，对于锂-空气电池系统可达到比容量的3-5倍改进。

[0003] 锂-空气电池基本上包括含锂阳极、电解质/液和空气自呼吸阴极。在阳极氧化锂形成锂离子和电子。电子流经外部电路并且锂离子迁移穿过电解质/液至阴极，其中还原氧气以形成锂氧化物，例如Li_2O_2。通过施加外电势对电池充电，锂金属覆盖在阳极上并且在阴极生成氧气。锂-空气电池取决于使用的电解质/液的类型：非质子的、水性的、混合非质子/水性的和固态，可以归类为四种不同的结构。

[0004] 非质子电池设计使用能溶解锂离子盐(例如$LiPF_6$、$LiAsF_6$、$LiN(SO_2CF_3)_2$和$LiSO_3CF_3$)的任意液体有机电解液，但通常由碳酸酯、醚和酯组成。使用非质子电解液的优点是阳极和电解质/液之间的界面是自发形成的，这保护锂金属免于与电解质/液进一步反应。通常使用液体电解液填充的多孔隔板阻止阳极和阴极之间的物理接触和短路。还可以使用固体聚合物电解质，其中锂盐分散在能溶解阳离子的聚合物基质中。该聚合物还可以预形成然后用含锂液体电解液溶胀以改进导电性或与液体电解液或其他增塑剂结合以形成凝胶聚合物电解质。如果聚合物足够稳健(robust)，那么不需要多孔隔板，但是可以将强化材料(例如氟聚合物，例如US 6,254,978、EP 0814897和US 6,110,330中描述的PTFE或聚偏氟乙烯(PVDF)，或替代材料，例如PEEK或聚乙烯，的微孔网或纤维)掺入到聚合物/凝胶中。还可以将这些不同的非质子电解液掺入到电极结构中以改进离子导电性。与使用非质子电解液相关的问题是在阴极生成的锂氧化物通常在非质子电解液中不溶，导致沿着阴极/电解液界面形成(build up)锂氧化物。这可使得非质子电池中的阴极易于堵塞和体积膨胀，这随时间降低了导电性和降低电池性能。

[0005] 水性电池设计使用为溶解在水中的锂盐的组合的电解液，例如氢氧化锂水溶液(碱)。水性电解液还可以是酸性的。因为在阴极形成的锂氧化物是水溶性的，所以避免了阴极堵塞的问题，这允许水性锂-空气电池随时间保持它们的性能。水性电池比使用非质子电解液的电池还具有更高的实际放电电位。然而主要问题是锂与水激烈反应且因此在锂金属和水性电解液之间需要固体电解质界面。要求固体电解质界面是锂离子导电的，但是目前使用的陶瓷和玻璃仅仅显示低导电性。

[0006] 混合电池设计使用与阳极相邻的非质子电解液和与阴极相邻的水性电解液，通过锂离子导电膜分隔两种不同的电解液。

[0007] 固态设计会显得有吸引力，因为它克服了当使用非质子或水性电解液时在阳极和阴极的问题。通过固体材料分隔阳极和阴极。该材料包括玻璃陶瓷，例如磷酸钛铝锂(LATP)、磷酸锗铝锂(LAGP)和二氧化硅掺杂的变体(version)，具有石榴石型结构的陶瓷氧化物，例如锂-镧-M氧化物(M＝Zr、Nb、Ta等)，钙钛矿，例如钛酸镧锂，和其他框架氧化物，包括NASICON型结构(例如$Na_3Zr_2PSi_2O_{12}$)。固态设计的主要缺点是玻璃-陶瓷电解质的低导电性。

[0008] 尽管有以上概述的缺点，至今使用非质子电解液是优选的，因为它目前提供了显著更高的电池容量。

[0009] 虽然锂-空气电池的理论能量密度超过5000Wh/kg，但是目前获得的实际值远低于这个理论值。通常接受的是锂-空气电池的性能局限与空气阴极有关。虽然阴极反应提供了大部分电池能量，但是电池压降的大多数也发生在阴极。在阴极，要求Li^+离子/O_2/e^-之间三相界面。作为阴极反应的结果形成锂氧化物且在非质子电解液体系中，这些氧化物是不溶的。据信这些不溶氧化物在阴极表面上形成阻隔且可以堵塞阴极孔结构和阻止Li^+离子和O_2达到反应位点，由此过早地终止放电。相比于还限制反应速率和降低放电电压的阴极，这些氧化物还具有降低的导电率。

[0010] 目前的锂-空气电池的进一步问题是该电池显示大的过电压，即所需的给电池充电的电压显著高于所需的给电池放电的电压。这导致了约60-70％的低循环能量效率，对于可行的电池，超过90％的循环能量效率是期望的。

[0011] 本发明的目的是提供金属-空气电池(特别是锂-空气电池)中使用的改进的空气自呼吸阴极，并且尤其是提供改进的空气自呼吸阴极，其在充电期间显示较低的过电压且在放电期间显示较高的电压。据此，本发明提供适合用于金属-空气电池中的空气自呼吸阴极，包括

[0012] (i)导电集电器；和

[0013] (ii)金属离子导电介质；

[0014] 其特征在于所述阴极进一步包括式$(AA')_a(BB')_bO_c$的金属氧化物，

[0015] 其中：

[0016] A和A'是相同或不同的，且选自RE(其中RE选自钇、镧、铈、镨、钕、钷、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥)、镁、钙、锶、钡、锂、钠、钾、铷、铯、锡、铅、锑和铋；

[0017] B选自Ru、Ir、Os、Rh、Ti、Sn、Ge、Mn、Nb、Ta、Mo、W、Zr和Pb；

[0018] B'不存在或选自Ru、Ir、Os、Rh、Ca、Mg、In、Tl、Sn、Pb、Sb、Bi、Ge、Nb、Ta、W、Mo、Zr或RE(其中RE如前述定义)；

[0019] c是3-11；

[0020] (a+b):c的原子比是1:1-1:2；

[0021] a:b的原子比是1:1.5-1.5:1。

[0022] 在一些实施方案中，可以优选锂排除在对于A和A'适合的元素的列表之外。在一些实施方案中，可以优选Nb、Ta、Mo、W和Zr排除在对于B适合的元素的列表之外。在一些实施方案中，可以优选Nb、Ta、Mo、W和Zr排除在对于B'适合的元素的列表之外。

[0023] 优选地，A和A'的至少一个是碱金属、碱土金属或RE。更优选地，A是碱金属或碱土金属并且A'是碱土金属或RE。又更优选地，A是碱金属并且A'是碱土金属或RE。

[0024] A和A'适合选自RE、锂、钠、钾、镁、钙、锶、钡、铅和铈;优选锂、钠、钾、镁、钙、锶、钡、铅、铈、镨和钕。在一些实施方案中,可以优选锂、镁和/或铅排除在对于A和A'的适合的元素的列表之外。

[0025] 特别优选地是A和A'选自钠、钾、钙、锶和铈。例如A可以选自钠和钾(最优选钠),并且A'可以选自钙和铈。

[0026] B适合选自Ru、Ir、Os、Rh和Ti;优选Ru、Ir和Ti。

[0027] B'适合选自Ru、Ir、Os、Rh、Ca、Mg、RE、In、Tl、Sn、Pb、Sb、Bi和Ge;优选Ru、Ir、Ca、Mg、RE、In、Tl、Sn、Pb、Sb、Bi和Ge。在一些优选实施方案中,B'不存在。

[0028] c是3-11。因为已知(a+b):c的原子比,可以确定(a+b)的值。相似地,因为已知a:b的原子比和(a+b)的值,可以确定a和b的值。

[0029] 金属氧化物可以是晶体、无定形或其混合物。

[0030] 在本发明的第一实施方案中,阴极包括式$(AA')_a(BB')O_c$的金属氧化物。在这个式中:A、A'、B和B'如前述定义;a是0.66-1.5,b是1并且c是3-5。这些金属氧化物具有钙钛矿型结构,如Structural Inorganic Chemistry:第五版,Wells,A.F.,Oxford University Press,1984(1991再版)中描述。具有钙钛矿型结构的金属氧化物的具体例子包括但不限于$RERuO_3$、$SrRuO_3$、$PbRuO_3$、$REIrO_3$、$CaIrO_3$、$BaIrO_3$、$PbIrO_3$、$SrIrO_3$、$KIrO_3$、$SrM_{0.5}Ir_{0.5}O_3$(其中M是Ca、Mg或RE,(其中RE如前述定义))。

[0031] 在本发明的第二实施方案中,阴极包括式$(AA')_a(BB')_2O_c$的金属氧化物。在这个式中,A、A'、B和B'如前述定义;a是1.33-3,b是2并且c是3-10,优选6-7。这些金属氧化物具有焦绿石型结构,如Structural Inorganic Chemistry:第五版,Wells,A.F.,Oxford University Press,1984(1991再版)中描述。具有焦绿石型结构的金属氧化物的具体例子包括但不限于$RE_2Ru_2O_7$、$RE_2Ir_2O_7$、$Bi_2Ir_2O_7$、$Pb_2Ir_2O_7$、$Ca_2Ir_2O_7$(其中RE如前述定义)。

[0032] 在本发明的第三实施方案中,阴极包括式$(A_{0.33}A'_{0.66})_2(BB')_2O_c$的金属氧化物。在这个式中:A是Na;A'是RE,B是Ti、Sn、Ge、Ru、Mn、Ir、Os或Pb;B'不存在或是Ti、Sn、Ge、Ru、Mn、Ir、Os或Pb;a是2,b是2并且c是6-7。这些金属氧化物还具有如上所述的焦绿石型结构。

[0033] 在本发明的第四实施方案中,阴极包括式$(AA')_a(BB')_3O_c$的化合物。在这个式中:A、A'、B和B'如前述定义;a是2-4.5,b是3并且c是10-11。这些金属氧化物具有$KSbO_3$型结构,如Structural Inorganic Chemistry:第五版,Wells,A.F.,Oxford University Press,1984(1991再版)中描述的具有空间群Pn3的立方形式。具有$KSbO_3$型结构的金属氧化物的具体例子包括但不限于$K_3Ir_3O_9$、$Sr_2Ir_3O_9$、$Ba_2Ir_3O_9$、$La_3Ir_3O_{11}$。

[0034] 以上列出的这些组合物的一些中,可存在氧空位,这会减少结构中的氧化学计量。相似地,一个或多个第一金属位点(或A,A'位点)的一些可以留空,减少结构中第一金属(或A,A'金属)的化学计量。此外,在一些情况下,已知水分子占据一些空位点以提供水合或部分水合金属氧化物。

[0035] 在对于本发明的空气自呼吸阴极的金属氧化物的特别的组合物中:

[0036] A是Na;

[0037] A'是RE;

[0038] B是Ti、Sn、Ge、Ru、Mn、Ir、Os、Ta、Nb、Mo、W、Zr或Pb;

[0039] B'不存在或是Ti、Sn、Ge、Ru、Mn、Ir、Os、Ta、Nb、Mo、W、Zr或Pb;

[0040] a是2；

[0041] b是2；和

[0042] c是6-7。

[0043] B可以优选为Ti、Sn、Ge、Ru、Mn、Ir、Os或Pb。B'可以优选为Ti、Sn、Ge、Ru、Mn、Ir、Os或Pb。

[0044] 在对于本发明的空气自呼吸阴极的金属氧化物的又一特别优选组合物中，

[0045] A是Li、Na或K，优选Na或K；

[0046] A'是碱土元素或RE，优选钙或铈；

[0047] B是Ti、Sn、Ge、Ru、Mn、Ir、Os、Ta、Nb、Mo、W、Zr或Pb；和

[0048] B'不存在或是Ti、Sn、Ge、Ru、Mn、Ir、Os、Ta、Nb、Mo、W、Zr或Pb。

[0049] 在这个优选的组合物中，优选a是2，b是2，并且c是6-7。这些对于a、b和c优选的值对于本文描述的其他组合物还可以是优选的。B可以优选为Ti、Sn、Ge、Ru、Mn、Ir、Os或Pb。B'可以优选为Ti、Sn、Ge、Ru、Mn、Ir、Os或Pb。

[0050] 金属氧化物协助催化金属-空气电池的充电且还可以协助金属-空气电池的放电。

[0051] 优选地，金属氧化物的比表面积(BET)大于$20m^2/g$，优选大于$50m^2/g$。通过以下方法实施通过BET方法的比表面积的测定：脱气后形成干净的固体表面，获得等温氮气吸附，其中在恒温下作为气压的函数测量吸附的气体的量(通常为在一个大气压下在其沸点的液氮的量)。然后将$1/[V_a((P_0/P)-1)]$对于P/P_0作图，P/P_0值范围0.05-0.3(或有时低至0.2)，其中V_a是在压力P下吸附的气体的量，并且P_0是气体的饱和压力。对图拟合直线以从截距$1/V_mC$和斜率$(C-1)/V_mC$获得单层体积(V_m)，其中C是常数。通过就单一吸附分子占据的面积校正可以从单层体积测定样品的表面积。在'Analytical Methods in Fine Particle Technology',by Paul A.Webb and Clyde Orr,Micromeritics Instruments Corporation 1997中可发现更多细节。

[0052] 可以通过多种途径制备金属氧化物，包括固态合成、水热合成、喷雾热解、火焰喷射热解和在一些情况下共沉淀。直接固态合成途径涉及在空气中加热氧化物和/或碳酸盐/酯的化学计量混合物至高温，通常>800℃。水热合成涉及在更适中的温度下(通常200-250℃)，在合适的密封容器中，加热合适的起始盐和如果必要的话，氧化剂的混合物。这个方法比通过固态途径制备的那些得到了具有显著更高的表面积(即，更小的晶体尺寸)的材料。

[0053] 金属氧化物的负载量和阴极的厚度不特别限制且取决于针对金属空气电池和阴极的孔隙度使用的操作条件会变化。金属氧化物的负载量可以在$0.003mg/cm^2$和$15mg/cm^2$之间，合适地在$0.005mg/cm^2$和$5mg/cm^2$之间并且优选地在$0.005mg/cm^2$和$1mg/cm^2$之间变化。

[0054] 本发明的空气自呼吸阴极中的导电集电器应允许空气/氧气扩散通过，且可以为本领域技术人员已知的任何适合的集电器。合适的导电集电器的例子包括例如金属例如铝、不锈钢、钛或镍的网(mesh)或栅(grid)。导电集电器还可以是具有在一面内提供有通道的石墨板，空气/氧气可以流动通过该通道。导电集电器还可以包括施加至其一面的气体扩散层。典型的气体扩散层适合地基于传统的非织造碳纤维气体扩散基材，例如刚性片状碳纤维纸(例如可商购自Toray Industries Inc.,Japan的TGP-H系列的碳纤维纸)或者卷状的碳纤维纸(roll-good carbon fibre paper)(例如可商购自Freudenberg FCCT KG,Germany的基于H2315的系列；可商购自SGL Technologies GmbH,Germany的**Sigracet®**系

列;可商购自Ballard Material Products,United States of America的**AvCarb®**系列;或者可商购自CeTech Co.,Ltd.Taiwan的N0S系列),或者基于织造碳纤维布基材(例如可商购自SAATI Group,S.p.A.,Italy的碳布的SCCG系列;或者可商购自CeTech Co.,Ltd,Taiwan的W0S系列)。

[0055] 在本发明的一个实施方案中,空气自呼吸阴极进一步包括多孔导电材料。本发明的空气自呼吸阴极中的多孔导电材料不特别限制,条件是它是多孔的和导电的。例子包括炭黑,例如科琴炭黑(ketjen black)、乙炔炭黑;石墨,例如天然石墨;导电纤维,例如碳纤维和金属纤维;金属粉末,例如铜、银、镍或铝;碳纳米管或碳纳米管阵列;有机导电材料,例如聚亚苯基衍生物、聚吡咯和聚苯胺和一旦碳化即导电的材料,例如聚乙烯吡咯烷酮和聚丙烯腈;或这些的一种或多种的混合物。虽然高表面积和孔体积会导致大的理论容量,但是小孔隙度对于电解质(液)/O_2可能是难以接近地或者在放电反应期间变得快速堵塞;因此具有介孔区域(即2和50nm之间)中的孔隙度的材料是有利地。多孔导电材料以基于金属氧化物和多孔导电材料的总重量计的1-99wt%的负载量存在于空气自呼吸阴极中,适合地是50-99wt%,并且优选70-95wt%。金属氧化物可以负载在空气自呼吸阴极的多孔导电材料上或与多孔导电材料非常密切地混合。

[0056] 在本发明的一个实施方案中,多孔导电材料具有氧还原活性并且会有助于在阴极还原氧。该材料的例子包括高表面积碳例如Super P(TIMCAL)、XC-72R(CABOT)、ketjen EC300J(Akzo Nobel)和石墨化或功能化的碳载体。这个实施方案的空气自呼吸阴极可以任选地包括如下所述的其他氧还原催化剂。

[0057] 金属氧化物适合以基于金属氧化物和多孔导电材料的总重量计的1-99wt%,适合地1-50wt%和优选5-30wt%,的负载量存在于空气自呼吸阴极中。

[0058] 在本发明的又一实施方案中,空气自呼吸阴极进一步包括氧还原催化剂。适合用于本发明的空气自呼吸阴极中的氧还原催化剂的例子对本领域技术人员会是已知的,且包括但不限于无机氧化物(例如MnO_2,、TiO_2、Co_3O_4、Fe_3O_4、$NiFe_2O_4$),钙钛矿,贵金属催化剂。氧还原催化剂任选地负载在高表面积载体材料上,例如碳或其他载体,且'载体'自身还可以具有针对氧还原反应的活性。载体可以是本发明的空气自呼吸阴极中的多孔导电材料。

[0059] 本发明的空气自呼吸阴极中的金属-离子导电介质可以是前述的任意液体或固体电解质材料,该介质分散在整个阴极使得保持好的锂离子迁移率、氧气接入和导电率。适合地,金属-离子导电介质是锂离子导电的。例如,锂盐溶解/分散于合适的非质子液体、水或固体电解质材料(例如固体聚合物电解质或固体玻璃陶瓷材料)中。合适的锂盐包括但不限于高氯酸锂($LiClO_4$),六氟磷酸锂($LiPF_6$),双(三氟甲磺酰)亚胺锂(LiTFSI),双(五氟乙磺酰)亚胺锂(LiBETI),4-5-二氰基-2-三氟甲基咪唑锂(LiTDI)。合适的非质子液体包括但不限于:碳酸酯(例如碳酸亚丙酯(PC),碳酸二甲酯(DMC),碳酸二乙酯,碳酸亚乙酯(EC))或醚/甘醇二甲醚(例如二甲醚(DME)和四甘醇二甲醚)或离子液体(例如1-乙基-3-甲基咪唑鎓-双(三氟甲基磺酰)亚胺(EMITFSI),N-甲基-N-丙基哌啶鎓双(三氟甲磺酰)亚胺(PP13-TFSI))。合适的固体聚合物电解质材料包括但不限于在聚合物链中可以含有氧、氮、氟或硫供体原子以溶解阳离子的聚合物,例如聚氧化乙烯(PEO)、聚胺和聚硫醚或其他聚合物,例如聚偏氟乙烯PVDF或共聚物例如聚(偏氟乙烯-六氟丙烯)(PVDF-HFP)。通过结合这些液体电解液和固体聚合物组分和/或添加增塑剂(例如PC、碳酸亚乙酯、具有聚(乙二醇)的硼酸

酯衍生物B-PEG)至聚合物，还可以制备凝胶-聚合物电解质。金属-离子导电介质在空气自呼吸阴极中以基于金属氧化物和多孔导电材料的总重量计的10-800wt%，适合100-400wt%的负载量存在。本发明人已发现本发明的空气自呼吸阴极当金属-离子导电介质是非质子液体时作用良好。然而，在一些优选实施方案中，可以使用固体电解质。

[0060] 本发明的空气自呼吸阴极还可以包括粘结剂。该粘结剂可以选自聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏氟乙烯(PVDF)、苯乙烯-丁二烯橡胶、四氟乙烯-六氟乙烯(PTFE-HFP)共聚物、聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVDF-HFP)、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物、偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物、偏氟乙烯-氯三氟乙烯共聚物、乙烯-四氟乙烯共聚物、聚氯三氟乙烯、偏氟乙烯-五氟丙烯共聚物、丙烯-四氟乙烯共聚物、乙烯-氯三氟乙烯共聚物、偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯共聚物、偏氟乙烯-全氟甲基乙烯基醚-四氟乙烯共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物或它们的混合物。具体例子包括PVDF、PVDF-HFP和全氟化磺酸(例如Nafion)和锂交换的PFSA。粘结剂可以以相对于金属氧化物和多孔导电材料的总重量计的10-100wt%的负载量存在于空气自呼吸阴极中。

[0061] 通过在合适的极性溶剂(例如丙酮、NMP、DEK、DMSO、水、醇、醚和二醇醚和有机碳酸酯)中混合金属-离子导电介质和金属氧化物，并且作为独立式膜流延或涂覆在导电集电器上，可以制备本发明的空气自呼吸阴极。如果存在的话，也在极性溶剂中混合多孔导电材料、氧还原催化剂和/或粘结剂。通过K-棒涂、刮刀、丝网印刷、喷涂或刷涂或浸涂，可以进行独立式膜的流延或涂覆到导电集电器上。在一个实施方案中，首先将独立式膜流延到转移释放基材(例如PTFE)或者玻璃片材上，且然后接着将其转移且借助热压或冷压通过层压贴附至导电集电器上。空气自呼吸阴极层还可以通过包括上述那些的不同技术直接施加至固体聚合物或其他固体电解质层。还可以将空气自呼吸阴极直接流延或涂覆到固体Li导电电解质上，例如聚合物、玻璃或陶瓷独立式膜。

[0062] 或者，通过在合适的极性溶剂(例如丙酮、NMP、DEK、DMSO、水、醇、醚和二醇醚和有机碳酸酯)中混合金属氧化物，并且作为独立式膜流延或者涂覆至导电集电器上，可以制备本发明的空气自呼吸阴极。如果存在的话，在极性溶剂中也混合多孔导电材料、氧还原催化剂和/或粘结剂。然后施加金属-离子导电介质至独立式膜或涂层，使得其浸渍入独立式膜或涂层。然后通过上述方法转移独立式膜至集电器。

[0063] 本发明的又一方面提供了金属-空气电池，其包括根据本发明的空气自呼吸阴极，阳极和分隔阳极和阴极的电解质/液。

[0064] 阳极包括具有活性阳极材料的阳极层和阳极集电器。活性阳极材料适合地包括能吸收和释放金属离子的金属元素。金属元素的例子包括但不限于碱金属(例如Na、Li、K)，碱土金属(例如Mg、Ca)，两性金属(例如Zn、Al、Si)和过渡金属(例如Fe、Sn、Ti、Nb、W)。优选地，金属元素是碱金属，特别是锂。金属元素作为金属、合金(例如与锡或硅)、氧化物、氮化物、硫化物、碳化物，或者作为在与例如碳、硅等的插层产物中存在。优选地，金属元素作为金属存在。还可以使用锂离子电池技术中通常使用的其他材料，例如$Li_5Ti_4O_{12}$、硅、石墨、碳纳米管、锂金属或锂金属合金。阳极集电器不特别限制，条件是材料是导电的。例子可以包括金属、合金、碳等且可以为薄片、网、栅等的形式。合适的阳极集电器是本领域技术人员已知的。

[0065] 电解质/液可以是非质子的、水性的、混合的或固体且可以为任意材料，条件是它

具有传导金属离子的能力。

[0066] 在一个实施方案中，电解液是非质子的，其中锂盐溶解于合适的非质子液体中。合适的锂盐包括但不限于：高氯酸锂($LiClO_4$)、六氟磷酸锂($LiPF_6$)、双(三氟甲磺酰)亚胺锂(LiTFSI)、双(五氟乙磺酰)亚胺锂(LiBETI)、4-5-二氰基-2-三氟甲基咪唑锂(LiTDI)。合适的非质子液体包括但不限于：碳酸酯(例如碳酸亚丙酯(PC)，碳酸二甲酯(DMC)，碳酸二乙酯，碳酸亚乙酯(EC))或醚/甘醇二甲醚(例如二甲醚(DME)和四甘醇二甲醚)或离子液体(例如1-乙基-3-甲基咪唑鎓-双(三氟甲基磺酰)亚胺(EMITFSI)，N-甲基-N-丙基哌啶鎓双(三氟甲磺酰)亚胺(PP13-TFSI))。

[0067] 在又一实施方案中，电解液是水性液体，例如氢氧化锂水溶液。或者，水性电解液是酸性的。如果使用水性电解液，在阳极和电解液之间需要固体电解质界面以阻止阳极与水性电解液的反应。

[0068] 当使用液体电解液(例如非质子或水性电解液)时，在阳极和阴极之间需要多孔隔板以阻止电短路且配置金属空气电池使得液体电解液浸渍多孔隔板。隔板材料的例子包括聚乙烯(例如膨胀聚四氟乙烯)，聚丙烯，织造或非织造织物或玻璃纤维，或者作为复合物/多层结构的这些或其他组分的组合的多孔膜。

[0069] 在又另一实施方案中，电解质是固体或凝胶。例如，电解质可以是具有溶解或分散于其中的锂盐的固体聚合物材料。例如，锂盐例如高氯酸锂($LiClO_4$)，六氟磷酸锂($LiPF_6$)，双(三氟甲磺酰)亚胺锂(LiTFSI)，双(五氟乙磺酰)亚胺锂(LiBETI)，4-5-二氰基-2-三氟甲基咪唑锂(LiTDI)溶解/分散于聚合物中，该聚合物在聚合物链中含有氧、氮、氟或硫供体原子以溶解阳离子，所述聚合物例如聚氧化乙烯(PEO)、聚胺和聚硫醚或其他聚合物，例如聚偏氟乙烯PVDF或共聚物例如聚(偏氟乙烯-六氟丙烯)(PVDF-HFP)。然后流延聚合物溶液/分散液以形成存在于阳极和阴极之间的电解质膜。适合用于本发明中使用的凝胶电解质的例子包括但不限于由聚合物例如聚偏氟乙烯、聚乙二醇或聚丙烯腈；氨基酸衍生物；或糖，例如山梨醇衍生物组成的凝胶电解质，其包含含有前述锂盐的电解质溶液。如果聚合物/凝胶足够稳健，不需要多孔隔板，但是可以将强化材料(例如氟聚合物，例如US 6,254,978、EP 0814897和US 6,110,330中描述的PTFE或聚偏氟乙烯(PVDF)，或替代材料，例如PEEK或聚乙烯，的微孔网或纤维)掺入到聚合物/凝胶中。

[0070] 在又另一实施方案中，电解质是固体玻璃陶瓷材料，例如磷酸钛铝锂(LATP)、磷酸锗铝锂(LAGP)和二氧化硅掺杂的变体(version)，具有石榴石型结构的陶瓷氧化物，例如锂-镧-M氧化物(M＝Zr、Nb、Ta等)，钙钛矿，例如钛酸镧锂，和其他框架氧化物，包括NASICON型结构(例如$Na_3Zr_2PSi_2O_{12}$)。

[0071] 本发明人已发现本发明的空气自呼吸阴极当金属-离子导电介质是非质子液体时作用良好。然而，在一些优选实施方案中，可以使用固体电解质。

[0072] 可以通过本领域技术人员已知的技术构造金属-空气电池。

[0073] 本发明的金属-空气电池可用于便携、固定或移动应用。

[0074] 现在通过实施例进一步描述本发明，该实施例旨在说明而不是限制。参考附图描述实施例，其中：

[0075] 图1显示了装有根据本发明实施例的金属-空气电池的Swagelok电池的示意图。

[0076] 图2显示了对于实施例2，实施例5和对比实施例3在80mA/gC下的第一次放电和充

电。

[0077] 图3显示了对于实施例4、实施例5、对比实施例3和对比实施例4，Tafel曲线形式的在稳定200-225mAh/gC下相对于电流密度的电池电压。

[0078] 多孔导电材料、金属-离子导电介质、金属氧化物和粘结剂在Nafion粘结剂情况下在水中混合或在Kynarflex 2801 PVDF-HFP粘结剂情况下在丙酮/NMP中混合，且通过刷涂、丝网印刷或者K-棒涂涂覆至Toray TGPH60(可商购自Toray Industries)上以形成阴极活性层。然后在80和120℃之间，在真空下，在烘箱中干燥电极。阴极集电器是不锈钢。在如图1所示的Swagelok电池中原位构造空气自呼吸阴极和金属-空气电池。

[0079] 图1中所示的电池包括以下特征，通过图中参考数表明：

[0080]

1	正极端
2	负极端
3	锂金属
4	隔板
5	阴极活性层
6	Toray TGPH60
7	阴极集电器
8	阴极
9	O形圈

[0081] 金属-空气电池具有由2cm^{2}锂金属阳极面积限定的2cm^{2}活性面积。使用填充液体电解液的聚丙烯隔板相互分隔阳极和阴极。电解质溶液是与阴极中使用的金属-离子导电介质相同的材料。隔板和阴极电极面积略微更大使得隔板超覆阳极且阻止了任何短路。阴极集电器通过O形密封圈连接至穿过电池壳体的棒，使得棒和阴极集电器可以向Toray TGPH60的未涂覆面移动以确保所有组件之间的接触。进入和离开阴极室的气体使得气体流经空气阴极且还使得电池与外部大气分隔。在Ar手套箱(O_2和H_2O<1ppm)中构造该电池。

[0082] 使用两种不同类型的方案测试电池的单个单元。第一个为在80mA/gC下的延长放电和充电以调查阴极容量和充电电压，且第二个涉及在0.02-2.01mA的电流范围中在恒电流控制下的充电/放电循环。使用第二实验程序通过在稳定状态(200-225mAh/gC)下的电池电压对电流的对数作图产生Tafel斜率。

[0083] 图2显示在80mA/gC下来自实施例2，实施例5和对比实施例3的阴极放电和充电结果。图3显示对于实施例以Tafel曲线形式的在稳定200-225mAh/gC下的相对于电流密度的电池电压。两组数据说明本发明的阴极相比于对比实施例3和4(仅碳阴极和碳+$Bi_2Ir_2O_7$)导致降低的充电电压。

[0084] 实施例电池具有如下文表1中所示的各种组件。

[0085] 表1.

[0086]

实施例	阳极	电解质/液	空气自呼吸阴极			
			多孔导电材料	金属-离子导电介质	金属氧化物	粘结剂
实施例1	锂金属	LiTDI/四甘醇二甲醚	XC72R (0.45mgC/cm^2)	LiTDI/四甘醇二甲醚	$NaCaIrO_x$ (0.22mg/cm^2)	Nafion(110wt% wrt C)
实施例2	锂金属	LiTFSI/四甘醇二甲醚	XC72R (0.43mgC/cm^2)	LiTFSI/四甘醇二甲醚	$NaCaIrO_x$ (0.2mg/cm^2)	Nafion (110wt% wrt C)
实施例3	锂金属	LiTFSI/四甘醇	XC72R	LiTFSI/四甘醇二	$NaCeRuO_x$	Nafion

[0087]

		二甲醚		甲醚		
实施例 4	锂金属	LiTFSI/四甘醇二甲醚	Super P (0.26mgC/cm^2)	LiTFSI/四甘醇二甲醚	$NaCaIrO_x$(0.05mg/cm^2)	Kynarflex 2801 (41% wrt C)
实施例 5	锂金属	LiTFSI/四甘醇二甲醚	Super P (0.37mgC/cm^2)	LiTFSI/四甘醇二甲醚	$NaCeRuO_x$ (0.07mg/cm^2)	Kynarflex 2801 (41% wrt C)
对比实施例 1	锂金属	LiTDI/四甘醇二甲醚	XC72R (0.41mgC/cm^2)	LiTDI/四甘醇二甲醚		Nafion (75wt% wrt C)
对比实施例 2	锂金属	LiTDI/碳酸亚丙酯	XC72R (0.43mgC/cm^2)	LiTDI/碳酸亚丙酯		Nafion
对比实施例 3	锂金属	LiTFSI/四甘醇二甲醚	Super P (0.23-0.37mgC/cm^2)	LiTFSI/四甘醇二甲醚		Kynarflex 2801 (20% wrt C)
对比实施例 4	锂金属	LiTFSI/四甘醇二甲醚	Super P (0.2mgC/cm^2)	LiTFSI/四甘醇二甲醚	$Bi_2Ir_2O_7$ (0.04mg/cm^2)	Kynarflex 2801 (42% wrt C)

[0088] 材料自以下来源获得：

[0089] 锂金属阳极:Sigma-Aldrich

[0090] 聚丙烯隔板:Hollingsworth&Vose Company

[0091] XC72R:CABOT Corporation

[0092] Super P:TIMCAL

[0093] LiTFSI/四甘醇二甲醚:来自Sigma-Aldrich的LiTFSI盐和四甘醇二甲醚

[0094] LiTDI/四甘醇二甲醚:来自Sigma-Aldrich的LiTDI盐和四甘醇二甲醚

[0095] LiTDI/碳酸亚丙酯:来自Sigma-Aldrich的LiTDI盐和碳酸亚丙酯

[0096] 通过以分子筛干燥溶剂和转移至Ar手套箱,然后以合适的浓度分散Li盐至溶剂中,在壳体中制备电解液。

[0097] $NaCaIrO_x$(尤其是$Na_{0.54}Ca_{1.18}Ir_2O_6 \cdot 0.66H_2O$):根据国际专利申请No.PCT/GB2011/052472的实施例1制备。

[0098] $NaCeRuO_x$(尤其是$Na_{0.66}Ce_{1.34}Ru_2O_7$):根据国际专利申请No.PCT/GB2011/052472的实施例5制备。

[0099] $Bi_2Ir_2O_7$:根据国际专利申请No.PCT/GB2011/052472的实施例2制备。

[0100] Nafion:DuPont de Nemours

[0101] Kynarflex 2801(PVDF-HFP共聚物):Arkema Inc。

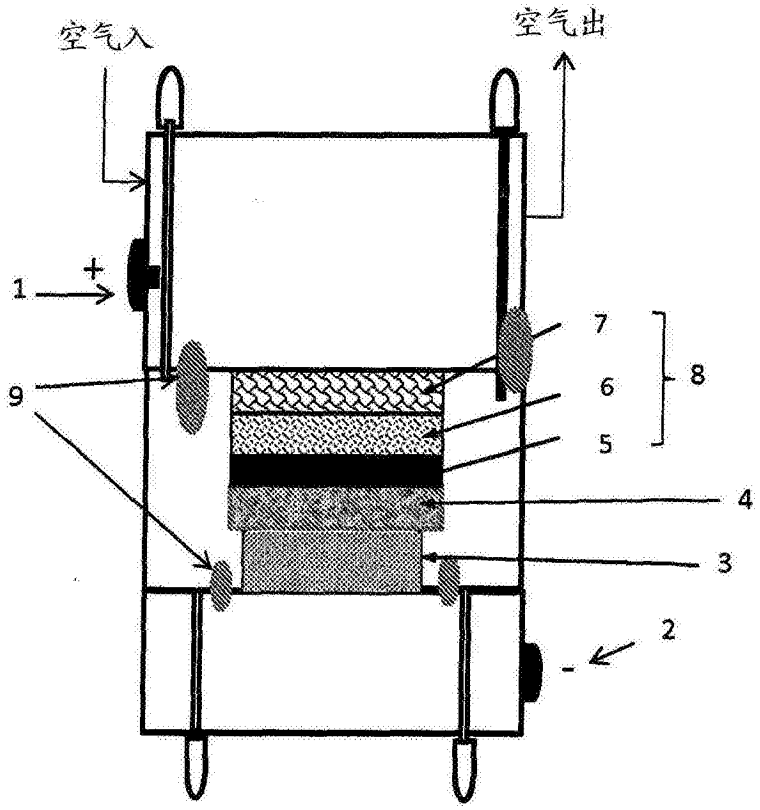


图1

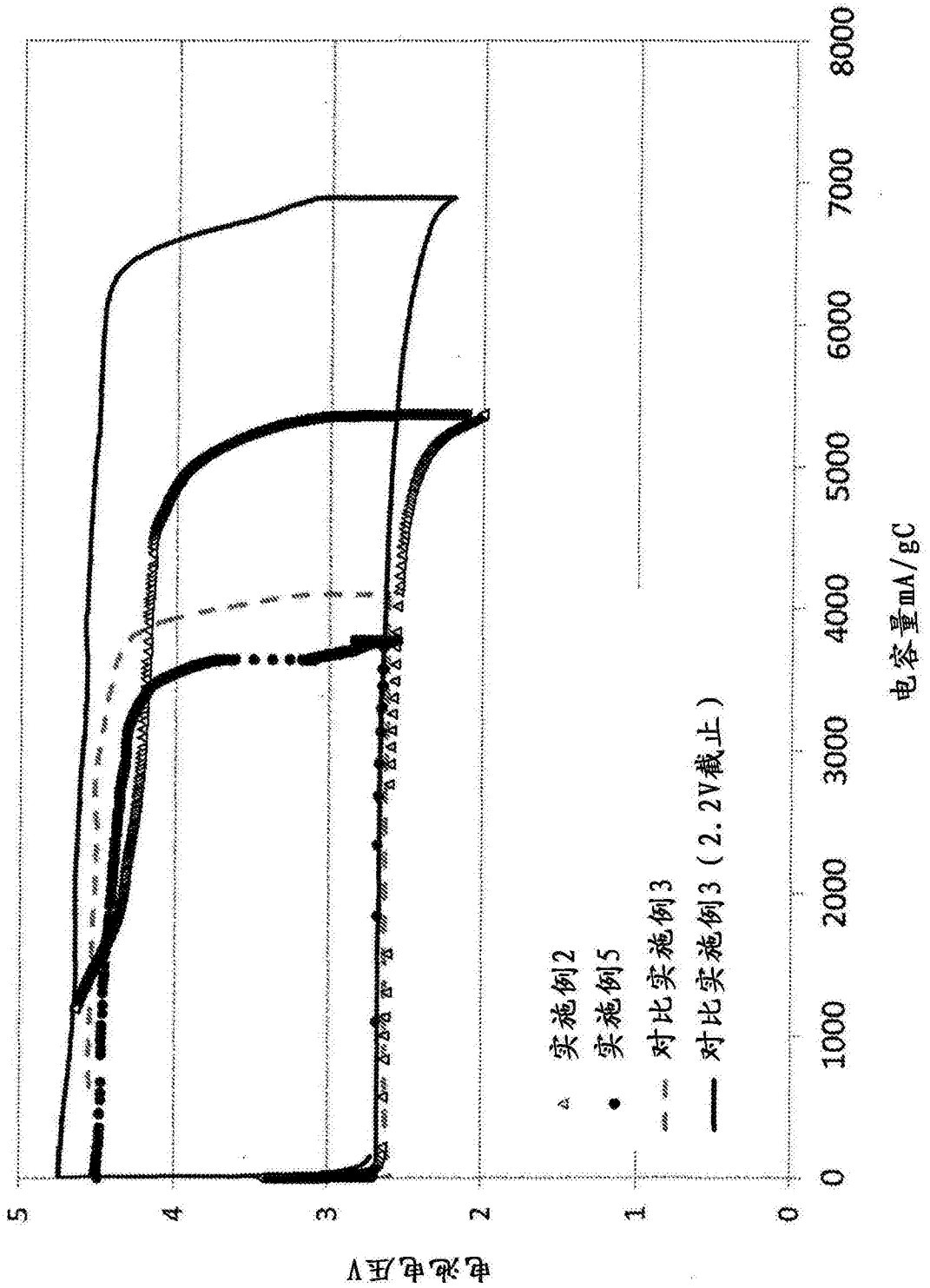

电池电压V
5
4
3
2
1
0
0
1000
2000
3000
4000
5000
6000
7000
8000
电容量mA/gC
实施例2
实施例5
对比实施例3
对比实施例3（2.2V截止）

图2

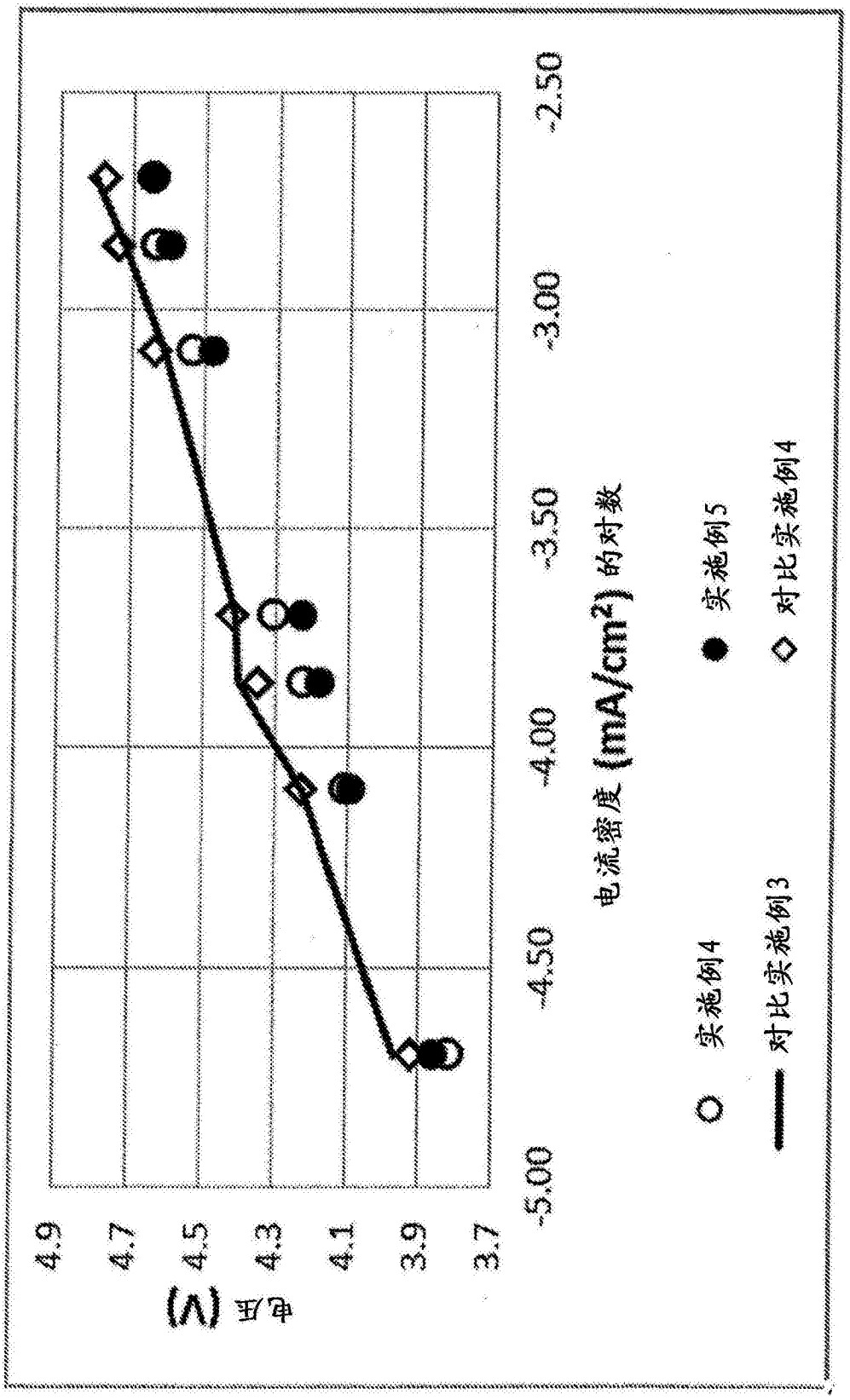

电压 (V)
4.9
4.7
4.5
4.3
4.1
3.9
3.7
-5.00
-4.50
-4.00
-3.50
-3.00
-2.50
电流密度 (mA/cm²) 的对数
实施例4
实施例5
对比实施例3
对比实施例4

图3