(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2022 年 12 月 1 日 (01.12.2022)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2022/246747 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 12/06 (2006.01) *H01M 4/38* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2021/096432

(22) 国际申请日: 2021 年 5 月 27 日 (27.05.2021)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 中 国 科 学 技 术 大 学 (**UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA**) [CN/CN]; 中 国 安 徽 省 合 肥 市 包 河 区 金 寨 路 96号, Anhui 230026 (CN)。

(72) 发明人: 陈维 (**CHEN, Wei**); 中国安徽省合肥市包河区金寨路 96 号, Anhui 230026 (CN)。 刘再春 (**LIU, Zaichun**); 中国安徽省合肥市包河区金寨路 96 号, Anhui 230026 (CN)。 朱正新 (**ZHU, Zhengxin**); 中国安徽省合肥市包河区金寨路96号, Anhui 230026 (CN)。

(74) 代理人: 中 科 专 利 商 标 代 理 有 限 责 任 公 司 (**CHINA SCIENCE PATENT & TRADEMARK AGENT LTD.**); 中国北京市海淀区西三环北路87号4-312室, Beijing 100089 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,

(54) **Title:** METAL-HYDROGEN BATTERY AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 金属-氢气电池及其制备方法

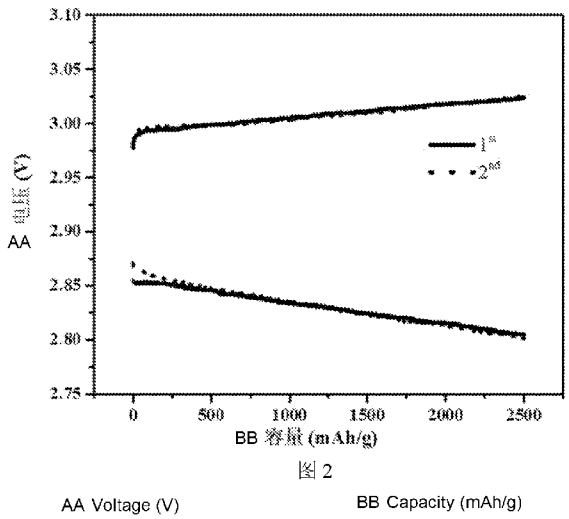

图 2

(57) **Abstract:** The present disclosure provides a metal-hydrogen battery and a preparation method therefor, wherein the metal-hydrogen battery comprises a positive electrode, a negative electrode and an electrolyte solution, and the positive electrode comprises a hydrogen electrode, which comprises a positive electrode plate containing a positive electrode active material. The negative electrode comprises a metal electrode, which comprises a main metal and a doped metal, wherein the main metal comprises one or more of Li, Na, K, Ca, Mg and Al, and the doped metal comprises one or more of Ni, Zn, Sr and Ba. The electrolyte solution comprises an inorganic electrolyte solution on the positive electrode side, an organic electrolyte solution on the negative electrode side and a solid electrolyte for separating the inorganic electrolyte solution from the organic electrolyte solution.

(57) 摘要: 本公开提供了一种金属-氢气电池及其制备方法，其中，金属-氢气电池包括：正极、负极、电解液；正极包括氢气电极，其中，氢气电极包括含有正极活性物质的正极极片。负极包括金属电极，其中，金属电极包括主金属和掺杂金属，其中，主金属包括Li、Na、K、Ca、Mg、Al中的一种或多种；掺杂金属包括Ni、Zn、Sr、Ba中的一种或多种。电解液包括正极侧的无机电解液、负极侧的有机电解液和分离无机电解液和有机电解液的固态电解质。

WO 2022/246747 A1

[见续页]

IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

金属-氢气电池及其制备方法

技术领域

本公开属于电化学技术领域，具体涉及一种金属-氢气电池及其制备方法。

背景技术

随着全球信息时代的高速发展，对储能设备的需求在快速增长。在相关技术中，利用氢气电极优异的特点，与镍正极进行匹配，得到了具有较高能量密度和长时间稳定的镍-氢气电池。这种镍-氢气电池储能技术被应用到航天飞行器和卫星上，使用寿命超过十五年。氢气作为目前已知相对分子质量最轻的物质，具有高理论容量，且绿色环保、资源丰富，广泛存在于宇宙中，氢能已被视为全球具有发展潜力的清洁能源之一。另外，采用优异的双功能催化剂去催化氢气的氧化与还原反应，表现出高容量、低的过电位与稳定的使用寿命。因此，将氢气作为电池的电极，能获得高的能量和功率密度以及长的工作寿命。然而这种传统镍-氢气电池受限于水系电解液有限的电压窗口，放电平台仅为 1.2 V，且催化剂价格昂贵，阻碍了其广泛的应用。

发明内容

有鉴于此，本公开提供了一种金属-氢气电池及其制备方法，以期至少部分地解决上述技术问题。

作为本公开的一个方面，本公开提供了一种金属-氢气电池，包括：正极、负极、电解液；其中，正极包括氢气电极，其中，氢气电极包括含有正极活性物质的正极极片。负极包括金属电极，其中，金属电极包括主金属和掺杂金属，其中，主金属包括 Li、Na、K、Ca、Mg、Al 中的一种或多种；掺杂金属包括 Ni、Zn、Sr、Ba 中的一种或多种。电解液包括正极侧的无机电解液、负极侧的有机电解液和分离无机电解液和有机电解液的固态电解质。

根据本公开实施例，掺杂金属的摩尔含量为主金属摩尔含量的 0.01～10%。

根据本公开实施例，正极活性物质包括第一金属催化剂、第二金属催化剂、第三金属催化剂、碳材料中的一种或多种。

根据本公开实施例，第一金属催化剂包括 Pt、Pd、Ir、Ru、PtNi、PtCo、PtMo、PtW、PtNiCo、PtNiMo、PdNi、PdCo、PdMo、PdW、PdNiCo、PdNiMo、IrNi、IrCo、IrMo、IrW、IrNiCo、IrNiMo、RuNi、RuCo、RuMo、RuW、RuNiCo、RuNiMo 中的一种或多种。

根据本公开实施例，第二金属催化剂包括 PtO_2、PtOH、PtC、IrO_2、IrC、IrN、IrS、IrP、RuO_2、RuC、RuN、RuS、RuP 中的一种或多种；

根据本公开实施例，第三金属催化剂包括 Ni、NiMo、NiCoMo、MoC、MoC_2、MoO_2、MoS_2、MoP、WC、WC_2、WO_2、WS_2、WP、NiN、NiS、NiP、NiPS 中的一种或多种；

根据本公开实施例，碳材料包括微米球、纳米球、微米颗粒、纳米颗粒、微米片、纳米片、微米线、纳米线、微米管、纳米管中的一种或多种。

根据本公开实施例，无机电解液包括第一金属盐和水，其中，第一金属盐包括锂盐、钠盐、钾盐、镁盐、钙盐、铝盐中的一种或多种。

根据本公开实施例，有机电解液包括第二金属盐和有机溶剂，其中，第二金属盐包括锂盐、钾盐、钠盐中的一种或多种。

根据本公开实施例，有机溶剂包括乙腈、四氢呋喃、乙烯碳酸酯、丙烯碳酸酯、二乙基碳酸酯、二甲基碳酸酯、二甲基亚砜中的一种或多种。

根据本公开实施例，固态电解质包括第一固态电解质、第二固态电解质中的一种或两种。

根据本公开实施例，第一固态电解质包括非晶态硫化物型固态电解质、钙钛矿型固态电解质、钠超导型固态电解质、锂超导型固态电解质、石榴石型固态电解质、层状锂型固态电解质、玻璃-陶瓷固态电解质中的一种或多种。

根据本公开实施例，第二固态电解质包括聚氧化乙烯、聚丙烯晴、聚甲基丙烯酸甲酯、聚偏氟乙烯中的一种或多种。

作为本公开的另一方面，本公开还提供了制备上述金属-氢气电池的方法，包括：在常温常压空气环境下，将正极活性物质涂布在电极材料上制备正极极片，将正极极片与无机电解液接触，完成氢气电极的制备。在无水无氧环境下，将金属电极与有机电解液接触，完成金属电极的制备。在无机电解液与有机电解液之间加入固态电解质作为隔膜。将氢气电极、金属电极、隔膜组装在电池装置中，并向电池装置中充入氢气，完成金属-氢气电池的制备。

本公开涉及的金属-氢气电池，以氢气电极为正极，以低电位金属的金属电极为负极，由于金属电极与氢气电极的电极电势均高于 1.6V，使得该金属-氢气电池能够获得高于 1.6V 的工作电压，突破了现有氢气电池体系工作电压低于 1.4V 的电压窗口限制。

附图说明

图 1 示意性地示出了金属-氢气电池的结构示意图；

图 2 示意性地示出了实施例 1 制备的锂金属-氢气电池前 2 次的充电曲线；

图 3 示意性地示出了实施例 2 的制备的钠金属-氢气电池以 500 mA/g 的充放电电流、2500mAh/g 为指定容量进行循环测试的首次的充放电曲线；

图 4 示意性地示出了实施例 3 的制备的钾金属-氢气电池以 500 mA/g 的充放电电流、2500mAh/g 为指定容量进行循环测试的首次的充放电曲线；

图 5 示意性地示出了实施例 4 的制备的钙金属-氢气电池以 500 mA/g 的充放电电流、2500mAh/g 为指定容量进行循环测试的首次的充放电曲线；

图 6 示意性地示出了实施例 5 的制备的镁金属-氢气电池以 500 mA/g 的充放电电流、2500mAh/g 为指定容量进行循环测试的首次的充放电曲线。

具体实施方式

为使本公开的目的、技术方案和优点更加清楚明白，以下结合具体实施例，并参照附图，对本公开作进一步的详细说明。

近年来，新型锰-氢气电池体系、水系铁-氢气电池、酸性铅-氢气电池、中性锰-氢气电池、碱性镍-氢气电池体系等，虽然选取更高电位的电极材料可以在一定程度上提高电池的放电平台，然而并没有真正改变水系电解液电压窗口局限性的问题，使得目前的氢气电池放电电压很难突破 1.6V（普遍低于 1.4V），这限制了氢气电池的规模化运用。因此，通过开发新型电池体系来扩大氢气电池的电压窗口对于构建高能量密度的储能系统非常关键。

本公开提供了一种金属-氢气电池，包括：正极、负极、电解液；其中，正极包括氢气电极，其中，氢气电极包括含有正极活性物质的正极极片。负极包括金属电极，其中，金属电极包括主金属和掺杂金属，其中，主金属包括 Li、Na、K、Ca、Mg、Al 中的一种或多种；掺杂金属包括 Ni、Zn、Sr、Ba 中的一种或多种。电解液包括正极侧的无机电解液、负极侧的有机电解液和分离无机电解液和有机电解液的固态电解质。

本公开实施例中，以氢气电极为正极，以低电位金属的金属电极为负极，以无机电解液与有机电解液的组合为电解液，由于金属电极与氢气电极的电极电势均高于 1.6V，使得该金属-氢气电池能够获得高于 1.6V 的工作电压，突破了现有氢气电池体系工作电压低于 1.4V 的电压窗口限制。

本公开实施例中，金属电极包括但不限于主金属和掺杂金属，还包括主金属与纳米碳材料的混合物。其中，纳米碳材料可以采用纳米球、、纳米颗粒、纳米片、纳米线、纳米管中的一种或多种。

根据本公开实施例，掺杂金属的摩尔含量为主金属摩尔含量的 0.01～10%。例如：0.01%、1%、3%、5%、8%、10%。

根据本公开实施例，正极活性物质包括第一金属催化剂、第二金属催化剂、第三金属催化剂、碳材料中的一种或多种。

根据本公开实施例，第一金属催化剂包括 Pt、Pd、Ir、Ru、PtNi、PtCo、PtMo、PtW、PtNiCo、PtNiMo、PdNi、PdCo、PdMo、PdW、PdNiCo、PdNiMo、IrNi、IrCo、IrMo、IrW、IrNiCo、IrNiMo、RuNi、RuCo、RuMo、RuW、RuNiCo、RuNiMo 中的一种或多种。

根据本公开实施例，第二金属催化剂包括 PtO_2、PtOH、PtC、IrO_2、IrC、IrN、IrS、IrP、RuO_2、RuC、RuN、RuS、RuP 中的一种或多种；

根据本公开实施例，第三金属催化剂包括 Ni、NiMo、NiCoMo、MoC、MoC_2、MoO_2、MoS_2、MoP、WC、WC_2、WO_2、WS_2、WP、NiN、NiS、NiP、NiPS 中的一种或多种；

根据本公开实施例，碳材料包括微米球、纳米球、微米颗粒、纳米颗粒、微米片、纳米片、微米线、纳米线、微米管、纳米管中的一种或多种。

根据本公开实施例，无机电解液包括第一金属盐和水，其中，第一金属盐包括锂盐、钠盐、钾盐、镁盐、钙盐、铝盐中的一种或多种。

根据本公开实施例，有机电解液包括第二金属盐和有机溶剂，其中，第二金属盐包括锂盐、钾盐、钠盐中的一种或多种。

本公开实施例中，锂盐包括但不限于 $LiPF_6$、$LiClO_4$、LiTFSI、Li_2SO_4、$LiBF_4$、LiBOB、Li_2CO_3、$LiHCO_3$、LiAc、$LiNO_3$、$LiBH_4$。

本公开实施例中，钠盐包括但不限于 $NaClO_4$、$NaBF_4$、$NaPF_6$、NaBOB、Na_2CO_3、$NaHCO_3$、$NaNO_3$、$NaBH_4$。

本公开实施例中，钾盐包括但不限于 $KClO_4$、KBF_4、KPF_6、KBOB、K_2CO_3、KNO_3、$KHCO_3$、K_2SO_4、KBH_4。

本公开实施例中，镁盐包括但不限于 $MgCl_2$、MgF_2、$MgCO_3$、$MgSO_4$、$Mg(Ac)_2$、$Mg(ClO_4)_2$、$Mg(NO_3)_2$。

本公开实施例中，钙盐包括但不限于 $CaCl_2$、CaF_2、$CaCO_3$、$CaSO_4$、$Ca(OCl)_2$、$CaHPO_4$、$Ca(H_2PO_4)_2$、$Ca_3(PO_4)_2$、$Ca(NO_3)_2$。

本公开实施例中，铝盐包括但不限于 $AlCl_3$、AlF_3、$AlH(CO_3)_2$、$Al_2(SO_4)_3$、$AlPO_4$、$Al(NO_3)_3$。

本公开实施例中，无机电解液包括但不限于纯水溶液，还包括凝胶水溶液和金属离子浓度大于 60%的高浓度水溶液。

本公开实施例中，无机电解液包括但不限于酸性溶液、中性溶液、碱性溶液。当无机电解液为碱性溶液时，无机电解液中还包括金属氢氧化物，例如：LiOH、NaOH、KOH、$Mg(OH)_2$、$Al(OH)_3$。

根据本公开实施例，有机溶剂包括乙腈、四氢呋喃、乙烯碳酸酯、丙烯碳酸酯、二乙基碳酸酯、二甲基碳酸酯、二甲基亚砜中的一种或多种。

根据本公开实施例，固态电解质包括第一固态电解质、第二固态电解质中的一种或两种。

根据本公开实施例，第一固态电解质包括非晶态硫化物型固态电解质、钙钛矿型固态电解质、钠超导型固态电解质、锂超导型固态电解质、石榴石型固态电解质、层状锂型固态电解质、玻璃-陶瓷固态电解质中的一种或多种。

本公开实施例中，非晶态硫化物型固态电解质包括但不限于 $Li_{10}GeP_2S_{12}$、钙钛矿(Perovskite)型固态电解质包括但不限于 $Li_{0.38}Sr_{0.44}Ta_{0.7}Hf_{0.3}O_{2.95}F_{0.05}$、钠超导（NASICON）型固态电解质包括但不限于 $LiZr_2(PO_4)_3$、石榴石(Garnet)型固态电解质包括但不限于 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$、层状锂型固态电解质包括但不限于 Li_3N、玻璃-陶瓷固态电解质包括但不限于 $Li_{2.99}Ca_{0.005}OCl$。

根据本公开实施例，第二固态电解质包括聚氧化乙烯、聚丙烯晴、聚甲基丙烯酸甲酯、聚偏氟乙烯中的一种或多种。

本公开还提供了制备上述金属-氢气电池的方法，包括：在常温常压空气环境下，将正极活性物质涂布在电极材料上制备正极极片，将正极极片与无机电解液接触，完成氢气电极的制备。在无水无氧环境下，将金属电极与有机电解液接触，完成金属电极的制备。在无机电解液与有机电解液之间加入固态电解质作为隔膜。将氢气电极、金属电极、隔膜组装在电池装置中，并向电池装置中充入氢气，完成金属-氢气电池的制备。

下面分别以锂离子-氢气电池、钠金属-氢气电池、钾金属-氢气电池、钙金属-氢气电池、镁金属-氢气电池、铝金属-氢气电池、锂铝金属-氢气电池、掺杂锂铝合金金属-氢气电池为例，对本公开进行详细说明。

下述实施例 1～8 中的电池组装结构均如图 1 所示，自上至下依次包括氢气 1、正极活性物质 2、无机电解质 3、固态电解质 4、有机电解质 5、金属负极 6。

实施例 1

常温常压空气环境下，称取一定质量的 Li_2SO_4 充分溶解于去离子水混合配置 2 mol/L 的 Li_2SO_4 水溶液，以 NASICON-型的 $LiZr_2(PO_4)_3$ 作为固态电解质材料。以 NASICON-型的 $LiZr_2(PO_4)_3$ 作为固态电解质材料，以高电压(3.04V)的锂金属为负极材料，5%质量分数的铂碳催化剂为正极的活性物质，以聚偏氟乙烯为粘合剂、N-甲基-吡咯烷酮为溶剂，搅拌成均匀的浆料后，涂布在气体导电层上，制成正极极片。

在无水无氧的手套箱中，使用上述锂金属离子迁移 NASICON-型的 $LiZr_2(PO_4)_3$ 的固态电解质，滴加比例为 0.4 ml/g 的电解液（1mol/L $LiPF_6$，溶剂为 EC/DMC/EMC）以消除

界面电阻，与锂金属一起组装得到锂金属负极。在常温常压下，在正极片一侧，与吸附上述 Li_2SO_4 水溶液玻璃纤维隔膜得到正极一侧。将锂金属负极一侧从手套箱中取出后，快速与正极一侧贴紧并装入能够容纳一定体积氢气的特色电池装置中，然后在装置中充入一定量的氢气，得到锂金属-氢气电池。

以 500 mA/g 的充放电电流、2500mAh/g 为指定容量对该电池进行循环测试，测试仪器为 LAND 电池测试系统。测试结果如图 2 所示，图 2 中位于上方的曲线为充电曲线，位于下方的曲线为放电曲线，放电曲线的最高放电电压接近 2.85V。

实施例 2

常温常压空气环境下，称取一定质量的 Na_2SO_4 充分溶解于去离子水混合配置 2 mol/L 的 Na_2SO_4 水溶液，以 NASICON-型的 $NaZr_2(PO_4)_3$ 作为固态电解质材料。以 NASICON-型的 $NaZr_2(PO_4)_3$ 作为固态电解质材料，以高高电压(2.71V)的钠金属为负极材料，5%质量分数的铂碳催化剂为正极的活性物质，以聚偏氟乙烯为粘合剂、N-甲基-吡咯烷酮为溶剂，搅拌成均匀的浆料后，涂布在气体导电层上，制成正极极片。

在无水无氧的手套箱中，使用上述钠金属离子迁移 NASICON-型的 $NaZr_2(PO_4)_3$ 的固态电解质，滴加比例为 0.4 ml/g 的电解液（1mol/L $NaClO_4$，溶剂为 EC/DMC/EMC）以消除界面电阻，与钠金属一起组装得到钠金属负极。在常温常压下，在正极片一侧，与吸附上述 Na_2SO_4 水溶液玻璃纤维隔膜得到正极一侧。将钠金属负极一侧从手套箱中取出后，快速与正极一侧贴紧并装入能够容纳一定体积氢气的特色电池装置中，然后在装置中充入一定量的氢气，得到钠金属-氢气电池。

以 500 mA/g 的充放电电流、2500mAh/g 为指定容量对该电池进行循环测试，测试仪器为 LAND 电池测试系统。测试结果如图 3 所示，图 3 中位于上方的曲线为充电曲线，位于下方的曲线为放电曲线，放电曲线的最高放电电压接近 2.5V。

实施例 3

常温常压空气环境下，称取一定质量的 K_2SO_4 充分溶解于去离子水混合配置 2 mol/L 的 K_2SO_4 水溶液，以 K_2PInS_4 作为固态电解质材料，以高电压(2.92V)的钾金属为负极材料，5%质量分数的铂碳催化剂为正极的活性物质，以聚偏氟乙烯为粘合剂、N-甲基-吡咯烷酮为溶剂，搅拌成均匀的浆料后，涂布在气体导电层上，制成正极极片。

在无水无氧的手套箱中，使用上述钾金属离子迁移 K_2PInS_4 的固态电解质，滴加比例为 0.4 ml/g 的电解液（1mol/L $KClO_4$，溶剂为 EC/DMC/EMC）以消除界面电阻，与钾金属一起组装得到钾金属负极。在常温常压下，在正极片一侧，与吸附上述 K_2SO_4 水溶液玻璃纤维隔膜得到正极一侧。将钾金属负极一侧从手套箱中取出后，快速与正极一侧

贴紧并装入能够容纳一定体积氢气的特色电池装置中，然后在装置中充入一定量的氢气，得到钾金属-氢气电池。

以 500 mA/g 的充放电电流、2500mAh/g 为指定容量对该电池进行循环测试，测试仪器为 LAND 电池测试系统。测试结果如图 4 所示，图 4 中位于上方的曲线为充电曲线，位于下方的曲线为放电曲线，放电曲线的最高放电电压接近 2.7V。

实施例 4

常温常压空气环境下，称取一定质量的 $CaCl_2$ 充分溶解于去离子水混合配置 2 mol/L 的 $CaCl_2$ 水溶液，以含 $CaCl_2$ 盐的 PEO 聚合物作为固态电解质材料，以高电压(2.87V)的钙金属为负极材料，5%质量分数的铂碳催化剂为正极的活性物质，以聚偏氟乙烯为粘合剂、N-甲基-吡咯烷酮为溶剂，搅拌成均匀的浆料后，涂布在气体导电层上，制成正极极片。

在无水无氧的手套箱中，使用上述钙金属离子迁移 PEO 聚合物固态电解质，滴加比例为 0.4 ml/g 的电解液（1mol/L $Ca(BF_4)_2$，溶剂为 EC/DMC/EMC）以消除界面电阻，与钙金属一起组装得到钙金属负极。在常温常压下，在正极片一侧，与吸附上述 $CaCl_2$ 水溶液玻璃纤维隔膜得到正极一侧。将钙金属负极一侧从手套箱中取出后，快速与正极一侧贴紧并装入能够容纳一定体积氢气的特色电池装置中，然后在装置中充入一定量的氢气，得到钙金属-氢气电池。

以 500 mA/g 的充放电电流、2500mAh/g 为指定容量对该电池进行循环测试，测试仪器为 LAND 电池测试系统。测试结果如图 5 所示，图 5 中位于上方的曲线为充电曲线，位于下方的曲线为放电曲线，放电曲线的最高放电电压接近接近 2.5V。

实施例 5

常温常压空气环境下，称取一定质量的 $MgCl_2$ 充分溶解于去离子水混合配置 2 mol/L 的 $MgCl_2$ 水溶液，以含 $MgCl_2$ 盐的 PEO 聚合物作为固态电解质材料，以高电压(2.37V)的钙金属为负极材料，5%质量分数的铂碳催化剂为正极的活性物质，以聚偏氟乙烯为粘合剂、N-甲基-吡咯烷酮为溶剂，搅拌成均匀的浆料后，涂布在气体导电层上，制成正极极片。

在无水无氧的手套箱中，使用上述镁金属离子迁移 PEO 聚合物固态电解质，滴加比例为 0.4 ml/g 的电解液（1mol/L $MgCl_2$，溶剂为 EC/DMC/EMC）以消除界面电阻，与镁金属一起组装得到镁金属负极。在常温常压下，在正极片一侧，与吸附上述 $MgCl_2$ 水溶液玻璃纤维隔膜得到正极一侧。将镁金属负极一侧从手套箱中取出后，快速与正极一侧贴紧并装入能够容纳一定体积氢气的特色电池装置中，然后在装置中充入一定量的氢气，

得到镁金属-氢气电池。

以 500 mA/g 的充放电电流、2500mAh/g 为指定容量对该电池进行循环测试，测试仪器为 LAND 电池测试系统。测试结果如图 6 所示，图 6 中位于上方的曲线为充电曲线，位于下方的曲线为放电曲线，放电曲线的最高放电电压接近 2.3V。

综合上述实施例 1-实施例 5 的循环测试结果，可以看出，采用本公开提供的金属-氢气电池，其放电平台均高于 1.6V，最高可达到 2.95V。

实施例 6

常温常压空气环境下，称取一定质量的 $AlCl_3$ 充分溶解于去离子水混合配置 2 mol/L 的 $AlCl_3$ 水溶液，以含 $AlCl_3$ 盐的 PEO 聚合物作为固态电解质材料，以高电压(1.67V)的铝金属为负极材料，5%质量分数的铂碳催化剂为正极的活性物质，以聚偏氟乙烯为粘合剂、N-甲基-吡咯烷酮为溶剂，搅拌成均匀的浆料后，涂布在气体导电层上，制成正极极片。

在无水无氧的手套箱中，使用上述铝金属离子迁移 PEO 聚合物固态电解质，滴加比例为 0.4 ml/g 的电解液（1mol/L $AlCl_3$，溶剂为 EC/DMC/EMC）以消除界面电阻，与铝金属一起组装得到铝金属负极。在常温常压下，在正极片一侧，与吸附上述 $AlCl_3$ 水溶液玻璃纤维隔膜得到正极一侧。将铝金属负极一侧从手套箱中取出后，快速与正极一侧贴紧并装入能够容纳一定体积氢气的特色电池装置中，然后在装置中充入一定量的氢气，得到铝金属-氢气电池。

实施例 7

常温常压空气环境下，称取一定质量的 Li_2SO_4 充分溶解于去离子水混合配置 2 mol/L 的 Li_2SO_4 水溶液，以 NASICON-型的 $LiZr_2(PO4)_3$ 作为固态电解质材料。以 NASICON-型的 $LiZr_2(PO4)_3$ 作为固态电解质材料，以高电压(3.04V)的锂铝合金金属为负极材料，5%质量分数的铂碳催化剂为正极的活性物质，以聚偏氟乙烯为粘合剂、N-甲基-吡咯烷酮为溶剂，搅拌成均匀的浆料后，涂布在气体导电层上，制成正极极片。

在无水无氧的手套箱中，使用上述锂离子迁移 NASICON-型的 $LiZr_2(PO4)_3$ 的固态电解质，滴加比例为 0.4 ml/g 的电解液（1mol/L $LiPF_6$，溶剂为 EC/DMC/EMC）以消除界面电阻，与锂铝合金金属一起组装得到锂铝合金金属负极。在常温常压下，在正极片一侧，与吸附上述 Li_2SO_4 水溶液玻璃纤维隔膜得到正极一侧。将锂铝合金金属负极一侧从手套箱中取出后，快速与正极一侧贴紧并装入能够容纳一定体积氢气的特色电池装置中，然后在装置中充入一定量的氢气，得到锂铝合金金属-氢气电池。

实施例 8

常温常压空气环境下，称取一定质量的 Li_2SO_4 充分溶解于去离子水混合配置 2 mol/L 的 Li2SO4 水溶液，以 NASICON-型的 $LiZr_2(PO4)_3$ 作为固态电解质材料。以 NASICON-型的 $LiZr_2(PO4)_3$ 作为固态电解质材料，以高电压(3.04V)的 Ba 掺杂锂铝合金金属为负极材料，其中 Ba 含量为锂质量分数的 1%，5%质量分数的铂碳催化剂为正极的活性物质，以聚偏氟乙烯为粘合剂、N-甲基-吡咯烷酮为溶剂，搅拌成均匀的浆料后，涂布在气体导电层上，制成正极极片。

在无水无氧的手套箱中，使用上述锂离子迁移 NASICON-型的 $LiZr_2(PO4)_3$ 的固态电解质，滴加比例为 0.4 ml/g 的电解液（1mol/L $LiPF_6$，溶剂为 EC/DMC/EMC）以消除界面电阻，与 Ba 掺杂锂铝合金金属一起组装得到锂铝合金金属负极。在常温常压下，在正极片一侧，与吸附上述 Li_2SO_4 水溶液玻璃纤维隔膜得到正极一侧。将 Ba 掺杂锂铝合金金属负极一侧从手套箱中取出后，快速与正极一侧贴紧并装入能够容纳一定体积氢气的特色电池装置中，然后在装置中充入一定量的氢气，得到 Ba 掺杂锂铝合金金属-氢气电池。

以上所述的具体实施例，对本公开的目的、技术方案和有益效果进行了进一步详细说明，应理解的是，以上所述仅为本公开的具体实施例而已，并不用于限制本公开，凡在本公开的精神和原则之内，所做的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本公开的保护范围之内。

权利要求

1.一种金属-氢气电池，包括：正极、负极、电解液；其中，

所述正极包括氢气电极，其中，所述氢气电极包括含有正极活性物质的正极极片；

所述负极包括金属电极，其中，所述金属电极包括主金属和掺杂金属，其中，所述主金属包括 Li、Na、K、Ca、Mg、Al 中的一种或多种；所述掺杂金属包括 Ni、Zn、Sr、Ba 中的一种或多种；

所述电解液包括正极侧的无机电解液、负极侧的有机电解液和分离所述无机电解液和所述有机电解液的固态电解质。

2.根据权利要求 1 所述的电池，其中，所述掺杂金属的摩尔含量为所述主金属摩尔含量的 0.01～10%。

3. 根据权利要求 1 所述的电池，其中，所述正极活性物质包括第一金属催化剂、第二金属催化剂、第三金属催化剂、碳材料中的一种或多种。

4.根据权利要求 3 所述的电池，其中，

所述第一金属催化剂包括 Pt、Pd、Ir、Ru、PtNi、PtCo、PtMo、PtW、PtNiCo、PtNiMo、PdNi、PdCo、PdMo、PdW、PdNiCo、PdNiMo、IrNi、IrCo、IrMo、IrW、IrNiCo、IrNiMo、RuNi、RuCo、RuMo、RuW、RuNiCo、RuNiMo 中的一种或多种；

所述第二金属催化剂包括 PtO_2、PtOH、PtC、IrO_2、IrC、IrN、IrS、IrP、RuO_2、RuC、RuN、RuS、RuP 中的一种或多种；

所述第三金属催化剂包括 Ni、NiMo、NiCoMo、MoC、MoC_2、MoO_2、MoS_2、MoP、WC、WC_2、WO_2、WS_2、WP、NiN、NiS、NiP、NiPS 中的一种或多种；

所述碳材料包括微米球、纳米球、微米颗粒、纳米颗粒、微米片、纳米片、微米线、纳米线、微米管、纳米管中的一种或多种。

5.根据权利要求 1 所述的电池，所述无机电解液包括第一金属盐和水，其中，所述第一金属盐包括锂盐、钠盐、钾盐、镁盐、钙盐、铝盐中的一种或多种。

6.根据权利要求 1 所述的电池，所述有机电解液包括第二金属盐和有机溶剂，其中，所述第二金属盐包括锂盐、钾盐、钠盐中的一种或多种。

7.根据权利要求 6 所述的电池，所述有机溶剂包括乙腈、四氢呋喃、乙烯碳酸酯、丙烯碳酸酯、二乙基碳酸酯、二甲基碳酸酯、二甲基亚砜中的一种或多种。

8. 根据权利要求 1 所述的电池，所述固态电解质包括第一固态电解质、第二固态电解质中的一种或两种。

9. 根据权利要求 8 所述的电池，其中，

所述第一固态电解质包括非晶态硫化物型固态电解质、钙钛矿型固态电解质、钠超导型固态电解质、锂超导型固态电解质、石榴石型固态电解质、层状锂型固态电解质、玻璃-陶瓷固态电解质中的一种或多种；

所述第二固态电解质包括聚氧化乙烯、聚丙烯晴、聚甲基丙烯酸甲酯、聚偏氟乙烯中的一种或多种。

10.一种制备权利要求 1～9 任意一项所述电池的方法，包括：

在常温常压空气环境下，将正极活性物质涂布在电极材料上制备正极极片，将所述正极极片与无机电解液接触，完成氢气电极的制备；

在无水无氧环境下，将金属电极与有机电解液接触，完成金属电极的制备；

在所述无机电解液与所述有机电解液之间加入固态电解质作为隔膜；

将所述氢气电极、所述金属电极、所述隔膜组装在电池装置中，并向所述电池装置中充入氢气，完成金属-氢气电池的制备。

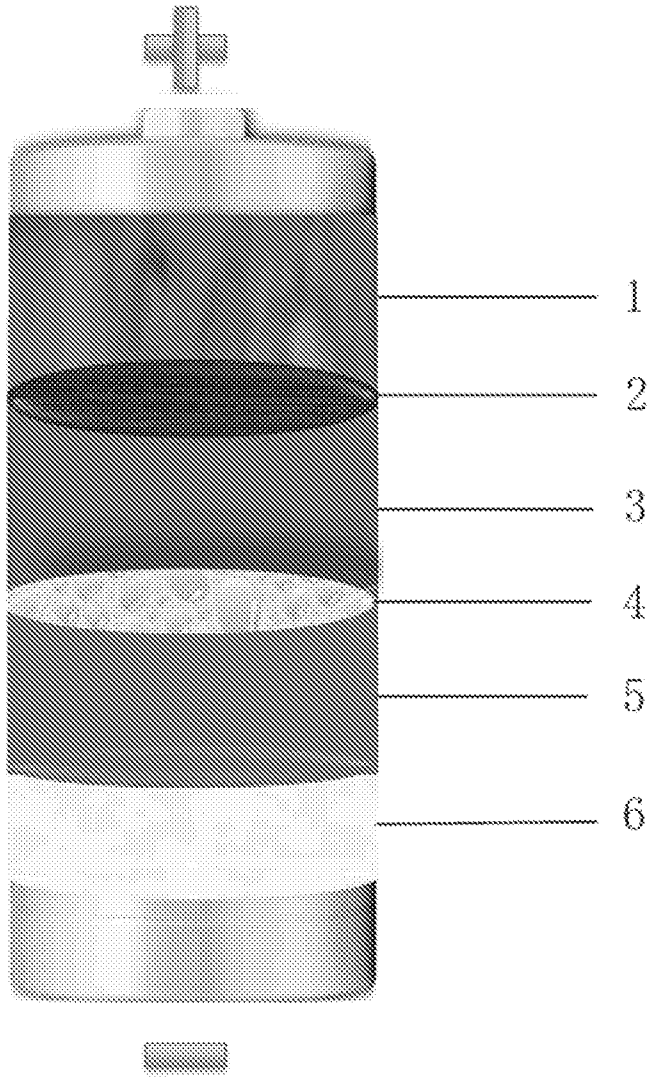

图 1

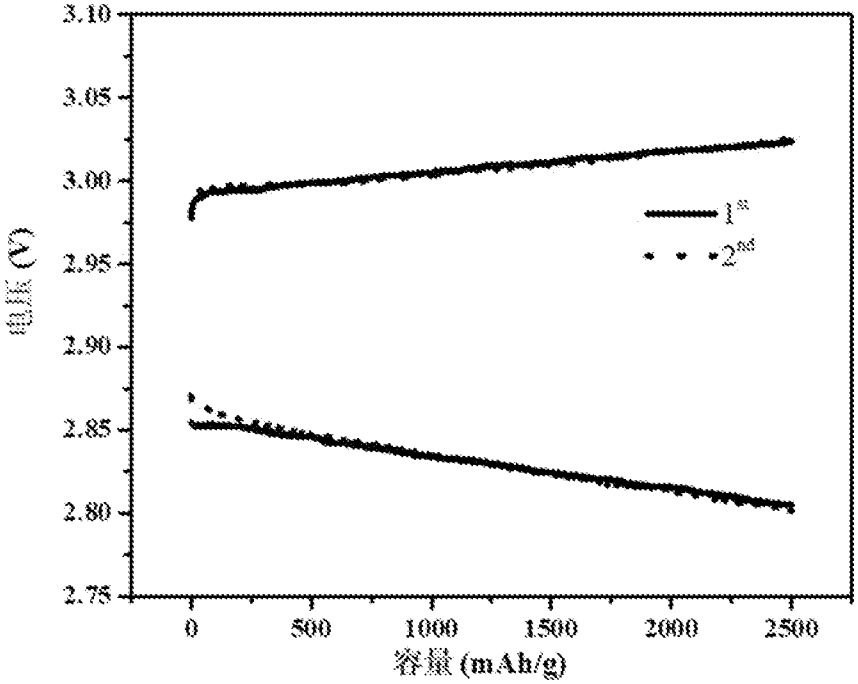
3.10
3.05
3.00
2.95
2.90
2.85
2.80
2.75
电压 (V)
0
500
1000
1500
2000
2500
容量 (mAh/g)
1st
2nd

图 2

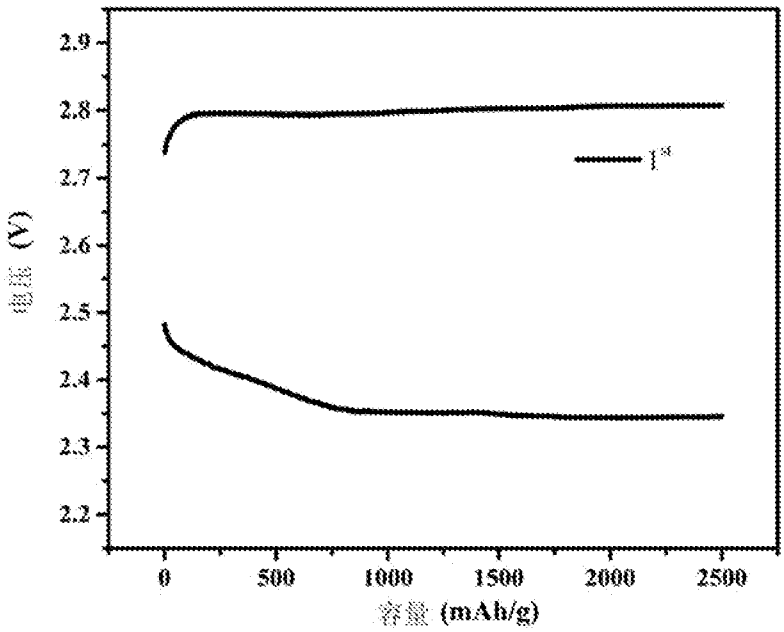
2.9
2.8
2.7
2.6
2.5
2.4
2.3
2.2
电压 (V)
0
500
1000
1500
2000
2500
容量 (mAh/g)
1st

图 3

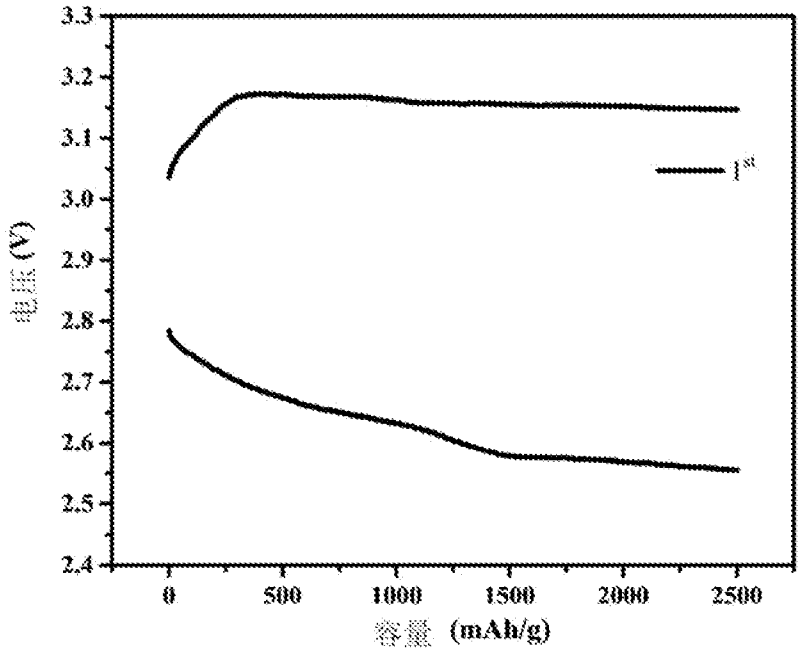
3.3
3.2
3.1
3.0
2.9
2.8
2.7
2.6
2.5
2.4
电压 (V)
1st
0
500
1000
1500
2000
2500
容量 (mAh/g)

图 4

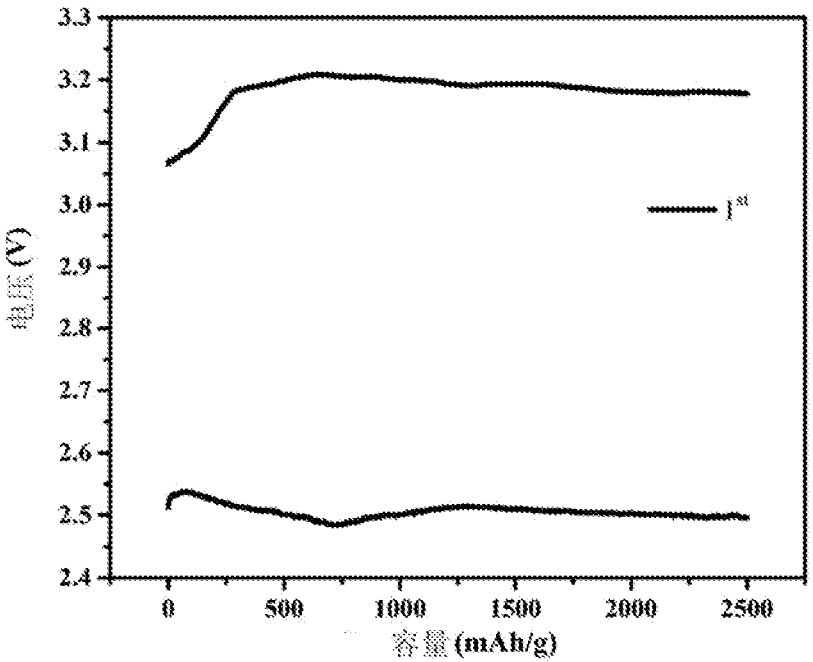
3.3
3.2
3.1
3.0
2.9
2.8
2.7
2.6
2.5
2.4
电压 (V)
1st
0
500
1000
1500
2000
2500
容量 (mAh/g)

图 5

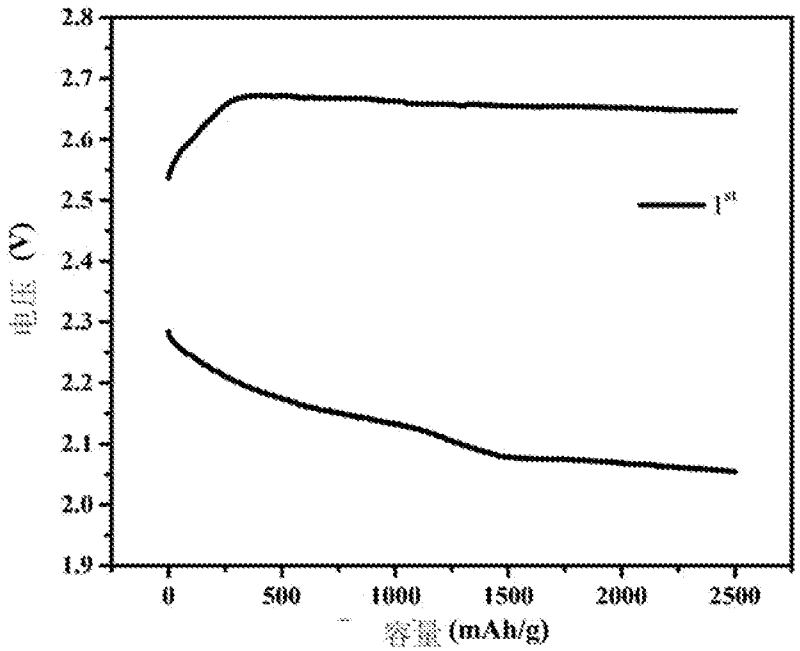
2.8
2.7
2.6
2.5
2.4
2.3
2.2
2.1
2.0
1.9
电压 (V)
1st
0
500
1000
1500
2000
2500
容量 (mAh/g)

图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2021/096432

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 12/06(2006.01)i; H01M 4/38(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS; CNTXT; VEN; USTXT; EPTXT; WOTXT; ISI; CNKI: 金属, 锂, 钠, 钾, 镁, 铝, 钙, 氢, 电池, metal, lithium, Li, sodium, Na, potassium, K, magnesium, Mg, alumin?um, Al, calcium, Ca, hydrogen, H2, batter+, cell

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 10211494 B1 (TSENTER, B.) 19 February 2019 (2019-02-19) claims 1-20, and description, column 1, line 39 - column 5, line 34	1-10
A	CN 110612636 A (INEOVA CORP.) 24 December 2019 (2019-12-24) entire document	1-10
A	CN 111033883 A (CHENGDU WENJIANG SPARK PATENT DEVELOPMENT INSTITUTE) 17 April 2020 (2020-04-17) entire document	1-10
A	CN 112803095 A (UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA) 14 May 2021 (2021-05-14) entire document	1-10
A	US 5376475 A (OVONIC BATTERY COMPANY, INC.) 27 December 1994 (1994-12-27) entire document	1-10
A	US 2010221596 A1 (HUGGINS, R. A. et al.) 02 September 2010 (2010-09-02) entire document	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
13 January 2022	**28 January 2022**
Name and mailing address of the ISA/CN **China National Intellectual Property Administration (ISA/CN)** **No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088, China** Facsimile No. **(86-10)62019451**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2021/096432

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	10211494	B1	19 February 2019	None			
CN	110612636	A	24 December 2019	JP	2018152184	A	27 September 2018
				JP	6695614	B2	20 May 2020
				EP	3595081	A1	15 January 2020
				EP	3595081	A4	13 January 2021
				CA	3060931	A1	18 October 2019
				AU	2018231515	A1	17 October 2019
				TW	201841417	A	16 November 2018
				TW	I660540	B	21 May 2019
				US	2020185786	A1	11 June 2020
				US	10938073	B2	02 March 2021
				WO	2018163910	A1	13 September 2018
				KR	20190122829	A	30 October 2019
				IN	201927040634	A	13 December 2019
				HK	40011284	A0	10 July 2020
CN	111033883	A	17 April 2020	BR	112020001152	A2	21 July 2020
				JP	2020530647	A	22 October 2020
				WO	2019032704	A1	14 February 2019
				AU	2018313823	A1	23 January 2020
				EP	3665739	A1	17 June 2020
				EP	3665739	A4	28 April 2021
				US	2019051907	A1	14 February 2019
				CA	3068606	A1	14 February 2019
				KR	20200030597	A	20 March 2020
				SG	11202000107	A1	27 February 2020
				IN	201937054282	A	22 May 2020
CN	112803095	A	14 May 2021	None			
US	5376475	A	27 December 1994	DE	69518147	D1	31 August 2000
				DE	69518147	T2	22 March 2001
				AU	1986395	A	03 October 1995
				WO	9525355	A1	21 September 1995
				EP	0750796	A1	02 January 1997
				EP	0750796	A4	23 December 1998
				EP	0750796	B1	26 July 2000
US	2010221596	A1	02 September 2010	None			

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2021/096432

A. 主题的分类

H01M 12/06(2006.01)i; H01M 4/38(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

H01M

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用））

CNABS;CNTXT;VEN;USTXT;EPTXT;WOTXT;ISI;CNKI：金属，锂，钠，钾，镁，铝，钙，氢，电池，metal，lithium，Li，sodium，Na，potassium，K，magnesium，Mg，alumin?um，Al，calcium，Ca，hydrogen，H2，batter+，cell

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
X	US 10211494 B1 (TSENTER BORIS) 2019年2月19日 (2019-02-19) 权利要求1-20，说明书第1栏第39行-第5栏第34行	1-10
A	CN 110612636 A (INEOVA 株式会社) 2019年12月24日 (2019-12-24) 全文	1-10
A	CN 111033883 A (里兰斯坦福初级大学理事会) 2020年4月17日 (2020-04-17) 全文	1-10
A	CN 112803095 A (中国科学技术大学) 2021年5月14日 (2021-05-14) 全文	1-10
A	US 5376475 A (OVONIC BATTERY CO) 1994年12月27日 (1994-12-27) 全文	1-10
A	US 2010221596 A1 (HUGGINS ROBERT A 等) 2010年9月2日 (2010-09-02) 全文	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2022年1月13日	2022年1月28日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451	受权官员 王臻 电话号码 （86-512）88996049

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2021/096432

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
US	10211494	B1	2019年2月19日		无		
CN	110612636	A	2019年12月24日	JP	2018152184	A	2018年9月27日
				JP	6695614	B2	2020年5月20日
				EP	3595081	A1	2020年1月15日
				EP	3595081	A4	2021年1月13日
				CA	3060931	A1	2019年10月18日
				AU	2018231515	A1	2019年10月17日
				TW	201841417	A	2018年11月16日
				TW	I660540	B	2019年5月21日
				US	2020185786	A1	2020年6月11日
				US	10938073	B2	2021年3月2日
				WO	2018163910	A1	2018年9月13日
				KR	20190122829	A	2019年10月30日
				IN	201927040634	A	2019年12月13日
				HK	40011284	A0	2020年7月10日
CN	111033883	A	2020年4月17日	BR	112020001152	A2	2020年7月21日
				JP	2020530647	A	2020年10月22日
				WO	2019032704	A1	2019年2月14日
				AU	2018313823	A1	2020年1月23日
				EP	3665739	A1	2020年6月17日
				EP	3665739	A4	2021年4月28日
				US	2019051907	A1	2019年2月14日
				CA	3068606	A1	2019年2月14日
				KR	20200030597	A	2020年3月20日
				SG	11202000107	A1	2020年2月27日
				IN	201937054282	A	2020年5月22日
CN	112803095	A	2021年5月14日		无		
US	5376475	A	1994年12月27日	DE	69518147	D1	2000年8月31日
				DE	69518147	T2	2001年3月22日
				AU	1986395	A	1995年10月3日
				WO	9525355	A1	1995年9月21日
				EP	0750796	A1	1997年1月2日
				EP	0750796	A4	1998年12月23日
				EP	0750796	B1	2000年7月26日
US	2010221596	A1	2010年9月2日		无		