

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102544633 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 04

(21) 申请号 201010576271. 3

(22) 申请日 2010. 12. 07

(71) 申请人 中国电子科技集团公司第十八研究所

地址 300381 天津市南开区李七庄凌庄子道 18 号

(72) 发明人 丁飞 刘兴江 桑林

(74) 专利代理机构 天津盛理知识产权代理有限公司 12209

代理人 王来佳

(51) Int. Cl.

H01M 12/06 (2006. 01)

H01M 4/88 (2006. 01)

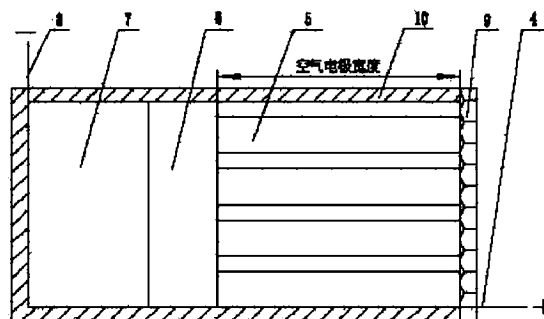
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 3 页

(54) 发明名称

一种防阻塞锂空气电池的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种防阻塞锂空气电池的制备方法,包括以下制备过程:(1) 制备空气电极:将绝缘性多孔薄膜材料作为空气传输层;将集流体、空气反应层和空气传输层压制成空气电极;(2) 制备空气电池:将负极、正极、隔膜、电解液封装于电池壳体中,正极极耳和负极极耳留于壳体之外,制备成防阻塞锂空气电池。本发明电池中空气电极采用了多孔薄膜绝缘材料的空气传输层,空气在三维方向上均可以传输,在加大空气电极厚度情况下,空气可以顺利进入到空气电极与锂电



1. 一种防阻塞锂空气电池的制备方法,其特征在于:包括以下制备过程:

(1) 制备空气电极:将绝缘性多孔薄膜材料作为空气传输层;将质量百分比为30% -90%的人造石墨、5% -50%的聚四氟乙烯乳液、0% -50%二氧化锰催化剂混合后,涂在空气传输层一侧,在加热至40℃ -80℃的辊压机上反复辊压至厚度为0.1mm-3mm的均匀片层,制备出空气反应层;孔径10目-100目的铝网、钛网或铁网为集流体,自下至上依次将集流体、空气反应层和空气传输层放置在一起,用热压机施压10-1000Pa热压成一体,制备出锂空气电池用空气电极;

(2) 制备空气电池:在干燥空气或氩气环境下,将厚度为0.05mm-3mm并带有铜网集流体和负极极耳的金属锂为负极、(1)中制备的宽度为1cm的卷绕状空气电极为正极、隔膜、电解液封装于电池壳体中,空气电极的集流体上焊有正极极耳,正极极耳和负极极耳留于壳体之外,即完成防阻塞锂空气电池的制备。

2. 根据权利要求1所述的防阻塞锂空气电池的制备方法,其特征在于:所述(2)电池壳体位于空气电极并远离金属锂的一侧留有窗口。

3. 根据权利要求1所述的防阻塞锂空气电池的制备方法,其特征在于:所述(1)中绝缘性多孔薄膜材料为非编织聚丙烯毛毡或玻璃纤维膜。

4. 根据权利要求1或3所述的防阻塞锂空气电池的制备方法,其特征在于:所述绝缘性多孔薄膜材料的单层厚度为5 $\mu$ m-500 $\mu$ m,空气反应层的厚度为10 $\mu$ m-2000 $\mu$ m。

5. 根据权利要求1所述的防阻塞锂空气电池的制备方法,其特征在于:所述空气电极为卷绕状、叠层状或折片状结构。

## 一种防阻塞锂空气电池的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于锂空气电池技术领域,特别是涉及一种防阻塞锂空气电池的制备方法。

### 背景技术

[0002] 锂空气电池是以金属锂作为负极,空气电极为正极的高比能量电池,其预计可实现的比能量为 1000Wh/kg 以上,是新一代高能电池。

[0003] 目前,对锂空气电池的研究按照所采用电解液的不同可以分为水体系锂空气电池和有机体系(即非水体系)锂空气电池。其中有机体系锂空气电池,由于制备简单、安全性更高,获得更广泛的研究。在空气电极的制备中,为了使空气电池具有较高的容量、较高的工作电流密度,就要有大容量的空气电极,则要加大空气电极的厚度。

[0004] 但是在有机体系锂空气电池的研究中发现,随着空气电极厚度的增加,空气电极的比能量以及循环性能出现了逐渐下降的状况。这主要是因为,在较厚空气电极中反应产物优先在空气一侧发生堆积,同时发现空气电极电流密度的提高会加剧反应产物在空气电极空气侧的阻塞,导致空气电极面向负极的一侧放电容量不能充分发挥,使得空气电极的性能下降或提前失效最终影响电池的比能量和循环寿命。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的是克服现有技术的不足之处,提供一种防阻塞锂空气电池的制备方法,该方法制备的空气电池具有空气电极厚度和容量大时无阻塞,具有电池容量和工作电流密度高,比能量和循环性能高,使用寿命长的特点。

[0006] 本发明一种防阻塞锂空气电池的制备方法采用如下技术方案:

[0007] 一种防阻塞锂空气电池的制备方法,包括以下制备过程:

[0008] (1) 制备空气电极:将绝缘性多孔薄膜材料作为空气传输层;将质量百分比为 30% -90% 的人造石墨、5% -50% 的聚四氟乙烯乳液、0% -50% 二氧化锰催化剂混合后,涂在空气传输层一侧,在加热至 40°C -80°C 的辊压机上反复辊压至厚度为 0.1mm-3mm 的均匀片层,制备出空气反应层;孔径 10 目-100 目的铝网、钛网或铁网为集流体,自下至上依次将集流体、空气反应层和空气传输层放置在一起,用热压机施压 10-1000Pa 热压成一体,制备出锂空气电池用空气电极;

[0009] (2) 制备空气电池:在干燥空气或氩气环境下,将厚度为 0.05mm-3mm 并带有铜网集流体和负极极耳的金属锂为负极、(1) 中制备的宽度为 1cm 的卷绕状空气电极为正极、隔膜、电解液封装于电池壳体中,空气电极的集流体上焊有正极极耳,正极极耳和负极极耳留于壳体之外,即完成防阻塞锂空气电池的制备。

[0010] 而且,所述(2) 电池壳体位于空气电极并远离金属锂的一侧留有窗口。

[0011] 而且,所述(1) 中绝缘性多孔薄膜材料为非编织聚丙烯毛毡或玻璃纤维膜。

[0012] 而且,所述绝缘性多孔薄膜材料的单层厚度为 5 μ m-500 μ m,空气反应层的厚度为

10  $\mu\text{m}$ -2000  $\mu\text{m}$ 。

[0013] 而且,所述空气电极为卷绕状、叠层状或折片状结构。

[0014] 本发明具有的优点和积极效果:

[0015] 本发明防阻塞锂空气电池的制备方法中的空气电极采用了多孔薄膜绝缘材料的空气传输层,空气在三维方向上均可以传输,在加大空气电极厚度情况下,空气可以顺利进入到空气电极与锂电极贴近的一侧,避免了因空气电极朝向空气一侧的阻塞导致空气电极的失效,空气电极在具有高比能量和高使用寿命的同时,又提高了空气电极在大电流工作下的性能,最终提高锂空气电池容量和电流密度。

#### 附图说明

[0016] 图 1 是本发明防阻塞锂空气电池的制备方法中空气电极的断面结构示意图;

[0017] 图 2 是图 1 的电极卷绕状断面结构示意图;

[0018] 图 3 是图 1 的电极叠片状断面结构示意图;

[0019] 图 4 是图 1 的电极折片状断面结构示意图;

[0020] 图 5 是图 2 电极制备成锂空气电池的结构示意图;

[0021] 图 6 是图 2 电极 1cm 厚制备成锂空气电池后测试电池的比能量结果图。

[0022] 其中,1- 集流体,2- 空气反应层,3- 空气传输层,4- 负极极耳,5- 空气电极,6- 电解液,7- 金属锂负极,8- 正极极耳,9- 窗口,10- 电池壳体。

#### 具体实施方式

[0023] 下面结合附图并通过具体实施例对本发明作进一步详述,以下实施例只是描述性的,不是限定性的,不能以此限定本发明的保护范围。

[0024] 本发明防阻塞锂空气电池的制备方法,首先制备空气电极,空气电极包括集流体、厚度为 10  $\mu\text{m}$ -2000  $\mu\text{m}$  的空气反应层,空气反应层上复合有空气传输层,所述空气传输层为单层或两层以上重叠的绝缘性多孔薄膜材料,绝缘性多孔薄膜材料采用单层厚度为 5  $\mu\text{m}$ -500  $\mu\text{m}$  的非编织聚丙烯毛毡或玻璃纤维膜,这些多孔薄膜材料在三维方向上均具有良好的空气传输性能,可以使空气在三维方向上均可以传输,保证空气自由的进入并传输到空气电极朝向锂电极的一侧,以增加空气扩散层的厚度,提高空气在空气传输层中的传输速度。但如果空气扩散层具有导电性,电极反应则有可能在扩散层中发生,而反应产物将逐渐阻塞空气扩散层,导致空气扩散层性能下降,因此选用绝缘性多孔薄膜材料。制成的空气电极可以为卷绕状、叠层状或折片状结构。采用制备的锂空气电极制备防阻塞锂空气电池。

[0025] 实施例 1:参照附图 1- 图 4。

[0026] 防阻塞锂空气电池的制备方法的制作

[0027] 1、空气电极的制作:

[0028] 将厚度为 20 $\mu\text{m}$  的非编织聚丙烯毡作为空气传输层 3;将 30% -90% 人造石墨、5% -50% 聚四氟乙烯乳液为胶粘剂、0% -50% 二氧化锰催化剂混合后,在加热至 40 $^{\circ}\text{C}$  -80 $^{\circ}\text{C}$  的辊压机上反复辊压至厚度为 0.1mm-3mm 的均匀片层,制备出空气反应层 2;以孔径 10 目-100 目的铝网、钛网或铁网为集流体 1,自下至上依次将集流体、空气反应层和空

气传输层放置在一起,用热压机施加 10-1000Pa 压力热压成一体,制备出图 1 所示防阻塞锂空气电极。

[0029] 根据锂空气电池的需要,可以将图 1 所示的空气电极,以电极的一侧为轴,将电极卷绕为图 2 所示的卷绕状空气电极;或者将图 1 所示的多片空气电极进行层叠,制成图 3 所示的叠片状空气电极;还可以将图 1 所示的空气电极以 Z 字形折叠方式,保持一侧有集流体留出,制成图 4 所示的折片状空气电极。

[0030] 2、本发明防阻塞锂空气电池的制备方法的制作:

[0031] 在干燥空气或氩气环境下,将厚度为 0.05mm-3mm 并带有铜网集流体和负极极耳 8 的金属锂 7 为负极、图 2 所示宽度为 1cm 的卷绕状空气电极 5 为正极、隔膜、电解液 6 封装于电池壳体 10 中,空气电极的集流体上焊有正极极耳 4,位于空气电极远离金属锂一侧的电池壳体上留有窗口 9,正极极耳和负极极耳留于壳体之外,即完成图 5 所示的防阻塞锂空气电池的制备方法制作。

[0032] 由于本发明防阻塞锂空气电池的制备方法中的空气电极使用了空气传输层,空气电极可以获得非常大的厚度,电解液不会透过空气传输层,从而保证电池不会漏液,同时在空气电极远离金属锂的一侧留有窗口,保证了空气电极该侧暴露在空气中,大幅提高了电池的比能量,并且空气可以顺利进入到空气电极与金属锂电极贴近的一侧,不会因为放电过程中发生空气电极的阻塞而导致空气电极的失效,保证了发明防阻塞锂空气电池的制备方法的安全。

[0033] 本发明制备的空气电池容量测试

[0034] 用 Arbin 型电池充放电设备对本发明电池容量测试,考察电池工作过程中电压和电流的变化。图 6 是本发明电池的测试比能量结果图。根据图 6 显示的测试结果看出,采用绝缘性多孔薄膜材料的空气传输层,在空气电极厚度为 1cm 条件下,相对于金属锂电池单位面积的空气电极容量超过 500mAh,空气电极体现出非常高的比能量。说明在长期放电的过程中也没有出现由于空气电极朝向空气一侧发生阻塞所造成的电池失效现象。由于具备畅通的空气传输层,本发明空气电池在具有高比能量和高使用寿命的同时,还具有更加良好的电流性能,最终提高锂空气电池容量和电流密度。

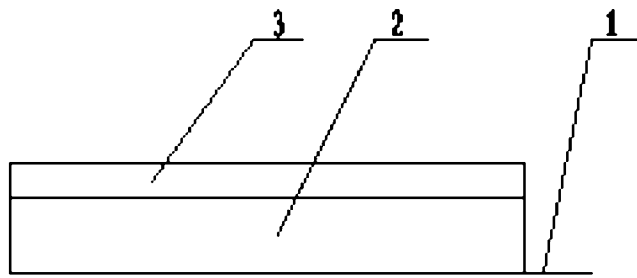


图 1

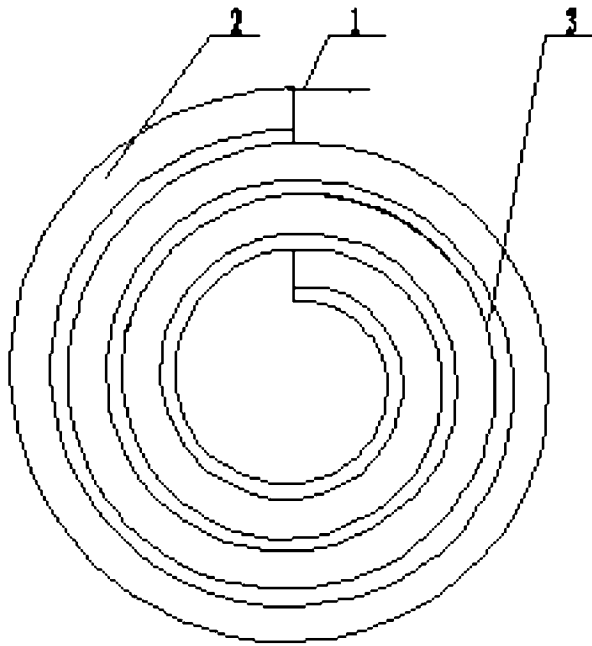


图 2

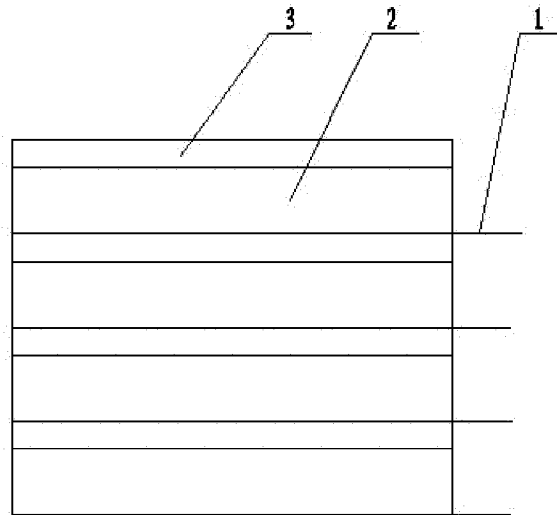


图 3

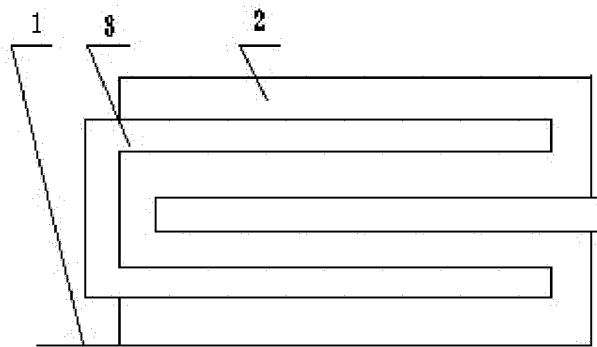


图 4

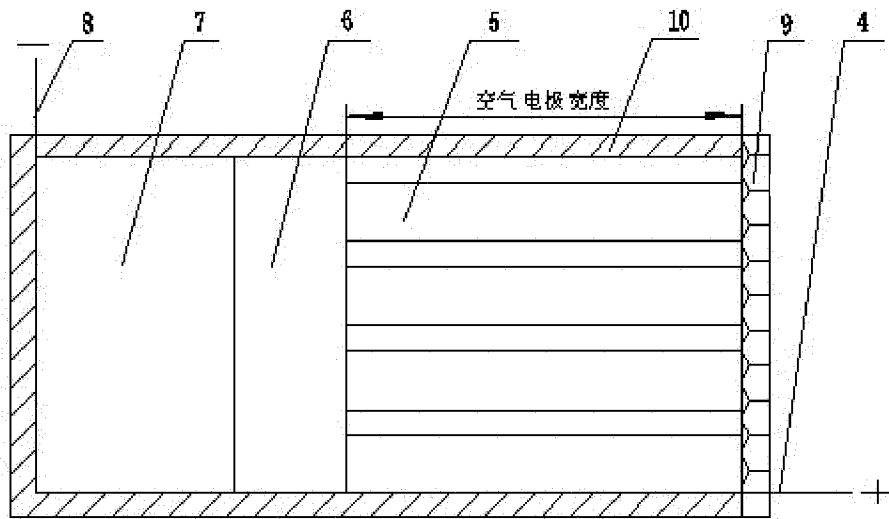


图 5

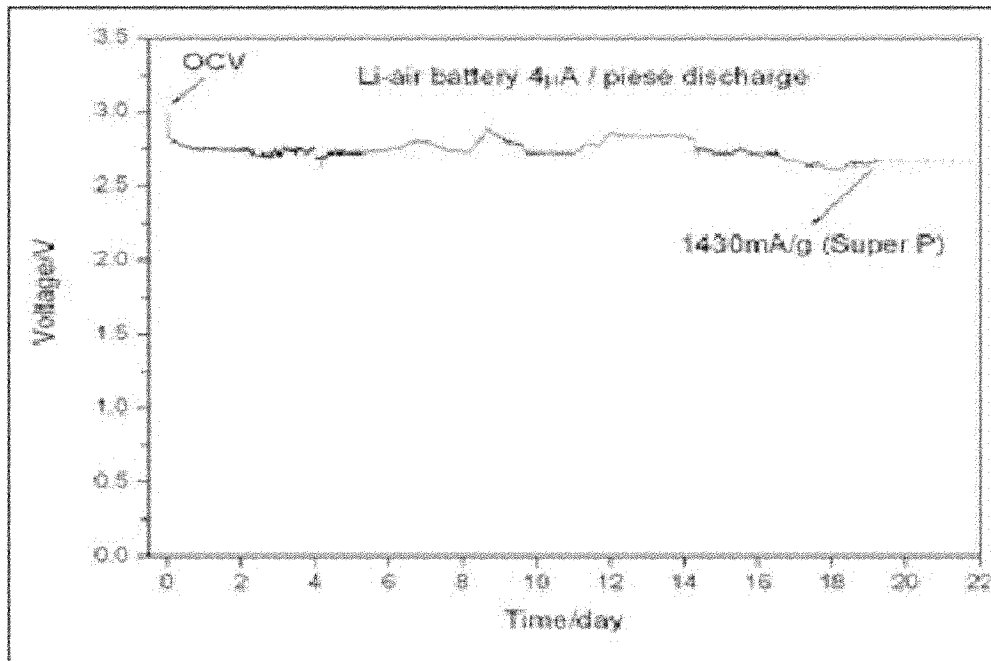


图 6