



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 105576325 B

(45)授权公告日 2018.10.19

(21)申请号 201510744573.X

(22)申请日 2015.11.05

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105576325 A

(43)申请公布日 2016.05.11

(30)优先权数据

14/533,286 2014.11.05 US

(73)专利权人 丰田自动车工程及制造北美公司

地址 美国肯塔基

(72)发明人 水野史教 武市宪典

(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 李英

(51)Int.Cl.

H01M 12/08(2006.01)

(56)对比文件

CN 102742069 A, 2012.10.17, 说明书第
[0019]-[0049]段.

CN 101550086 A, 2009.10.07, 说明书第2页
第2段, 说明书第3页第2段-第4页倒数第2段.

CN 103069626 A, 2013.04.24, 说明书第
[0065]段.

US 2012/0141889 A1, 2012.06.07, 说明书
第[0056]-[0058]、[0078]段.

CN 1680482 A, 2005.10.12, 全文.

CN 101752628 A, 2010.06.23, 全文.

CN 103547584 A, 2014.01.29, 全文.

审查员 钟丽敏

权利要求书2页 说明书8页 附图2页

(54)发明名称

用于金属-空气蓄电池的两相电解质

(57)摘要

本发明涉及一种用于金属-空气蓄电池的两相电解质。提供了一种包含两相电解质体系的金属-空气蓄电池。该两相电解质体系包含水相和离子液体相,其中水的量超过了该离子液体的水溶解度。在一个实施方案中,该金属-空气蓄电池为锂-空气蓄电池。

1. 金属-空气电化学电池, 其包括:

阳极, 其包括金属、金属合金或者能够吸收和释放金属的多孔材料;

空气阴极;

与阳极活性材料相容且一致的支持电解质盐; 和

两相液体电解质,

其中两相液体电解质包含水相和离子液体相,

其中两相电解质体系中的水的量超过该离子液体的水溶解度, 且水与离子液体的体积比为1/20至20/1。

2. 权利要求1所述的金属-空气电化学电池, 其中所述阳极的金属选自过渡金属、碱金属和碱土金属。

3. 权利要求1所述的金属-空气电化学电池, 其中所述离子液体相包含具有阳离子和阴离子的离子液体, 该阳离子选自咪唑⁺阳离子、哌啶⁺阳离子、吡咯烷⁺阳离子、吡啶⁺阳离子、铵阳离子及⁺阳离子, 且该阴离子选自双(三氟甲磺酰基)胺阴离子、双(氟代磺酰基)胺阴离子、四氟硼酸根阴离子、六氟磷酸根阴离子、双氰胺阴离子、氯阴离子、溴阴离子和碘阴离子。

4. 权利要求1所述的金属-空气电化学电池, 其中配置结构使得该阳极仅直接接触电解质的离子液体相。

5. 锂-空气蓄电池, 包括:

阳极, 该阳极具有锂金属、锂合金或者能够吸收和释放锂离子的材料;

空气阴极;

锂电解质盐; 和

夹在阳极和阴极之间的两相液体电解质体系, 该两相液体电解质体系包含水相和离子液体相,

其中在两相电解质体系中的水的量超过该离子液体的水溶解度, 且水与离子液体的体积比为1/20至20/1。

6. 权利要求5所述的锂-空气蓄电池, 其中所述离子液体相包含具有阳离子和阴离子的离子液体, 该阳离子选自咪唑⁺阳离子、哌啶⁺阳离子、吡咯烷⁺阳离子、吡啶⁺阳离子、铵阳离子及⁺阳离子, 且该阴离子选自双(三氟甲磺酰基)胺阴离子、双(氟代磺酰基)胺阴离子、四氟硼酸根阴离子、六氟磷酸根阴离子、双氰胺阴离子、氯阴离子、溴阴离子和碘阴离子。

7. 权利要求5所述的锂-空气蓄电池, 其中该离子液体相包括N-甲基-N-丙基哌啶⁺-双(三氟甲磺酰基)胺 (PP13TFSI) 或N,N-二乙基-N-甲基-N-(2-甲氧基乙基) 铵-双(三氟甲磺酰基)胺 (DEMETFSI)。

8. 权利要求5所述的锂-空气蓄电池, 其中该阳极包括锂金属, 且该锂金属仅直接接触电解质的离子液体相。

9. 权利要求5所述的锂-空气蓄电池, 其中该电解质盐包含选自LiPF₆、LiClO₄、LiAsF₆、LiBF₄、LiN(CF₃SO₂)₂、Li(CF₃SO₃)、LiN(C₂F₅SO₂)₂和LiC₄B₁₀O₈的盐。

10. 权利要求5所述的锂-空气蓄电池, 其中该两相液体电解质包含N-甲基-N-丙基哌啶

~~铜~~-双(三氟甲磺酰基)胺 (PP13TFSI) 和蒸馏水。

11. 一种车辆,其包括权利要求1所述的电化学电池。
12. 一种车辆,其包括权利要求5所述的锂-空气蓄电池。

用于金属-空气蓄电池的两相电解质

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于具有高容量和循环效率的金属-空气蓄电池的电解质体系。

背景技术

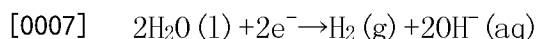
[0002] 锂离子技术已占据作为用于小型电子设备甚至是混合动力电动汽车的能源的市场。然而,作为用于未来能运行电动汽车的高容量世代动力源的动力源,Li离子蓄电池的理论容量不充分。

[0003] 已经在研究采用金属-空气蓄电池作为新世代的高容量能源,其具有驱动车辆设备至可与现有基于烃的燃机相比的距离的潜力。在金属-空气蓄电池中,阳极的金属被氧化,所产生的阳离子迁移至含有例如碳的材料的多孔基体的阴极区,例如,在那里氧被还原,且还原产物作为氧化物或过氧化物与金属阳离子结合以形成放电产物。充电时,该过程在理想情况下是相反的。金属-空气蓄电池被认为具有超越金属离子蓄电池的潜在有利性能,因为阴极材料,氧,可以从环境空气气氛中获得,且由此蓄电池的容量在理论上将受阳极金属的供给所限制。因此,将从蓄电池外部持续地供给氧气,且蓄电池的容量和电压将取决于氧还原性能及所形成的放电产物的化学性质。

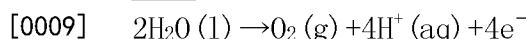
[0004] 金属-空气蓄电池典型地包括金属电极、空气电极和用于提供离子传导性的电解质,在该金属电极处金属被氧化,在该空气电极处氧被还原。传统的金属-空气蓄电池的重要限制性因素是电解质溶液(即,离子传导介质)的蒸发,特别是溶剂的蒸发,例如水性电解质溶液中的水以及非水性电解质溶液中的有机溶剂。因为空气电极要求可渗透空气以吸收氧气,所以其也可允许溶剂蒸气从电池中逃出。随着时间的经过,由于溶剂消耗,电池的运行效率降低。

[0005] 与水性电解质蓄电池相关的其它问题包括在再充电和自放电期间的水的电解。在再充电期间,电流流经蓄电池以在燃料电极处还原经氧化的燃料。然而,一些电流将水电解,导致在燃料电极处的氢的析出(还原)以及在氧电极处的氧的析出(氧化),如下述等式所表示的那样:

[0006] 还原:



[0008] 氧化:



[0010] 以这种方式,更多的水性电解质从蓄电池中损失。此外,在将氢还原时所消耗的电子不能用于还原氧化物。因此,水性电解质的寄生电解(parasitic electrolysis)降低了二次蓄电池的长期循环效率。

[0011] 为了弥补这些问题,具有水性电解质溶液的金属-空气蓄电池典型地被设计为包含较大体积的电解质溶液。一些电池设计甚至引入用于从邻近存储容器补充电解质的装置以维持电解质水平。然而,任何方法都增加了电池的整体大小以及电池的重量,而没有提高电池性能(除了确保有显著体积的电解质溶液以弥补水或其它溶剂随时间的蒸发)。具体而

言,电池性能通常由燃料特性、电极特性、电解质特性和可用于反应发生的电极表面积的量来确定。但电池中的电解质溶液的体积通常对电池性能不具有显著的有利影响,并因此通常在基于体积与重量的比率(功率体积比或功率重量比,和能量体积比或能量重量比)方面只会有损于电池性能。同样,过大体积的电解质可在电极之间产生更大量的间距,这会增加欧姆电阻并降低性能。

[0012] 用作可氧化的阳极材料的金属包括任何金属、合金或其金属氢化物。例如,燃料可包括过渡金属、碱金属和碱土金属。过渡金属包括但不限于:锌、铁、锰和钒。最常用的碱金属为锂,但也可使用包括钠的其它碱金属。其它金属包括但不限于:镁、铝、钙和镓。金属电极可以包含金属,该金属包括单质金属、在分子或配合物(包括氧化物)中键合的金属、金属合金、金属氢化物等。

[0013] 金属电极可具有任意的构造或配置,并且可以是具有孔的三维网络的多孔结构、网筛、彼此隔离的多个网筛、或任意其它合适的电极。燃料电极包括集流体(其可以为单独的元件),或者其上接受燃料的本体可以是导电的并因此也可以是集流体。

[0014] 锂-空气蓄电池具有提供为传统锂离子蓄电池的能量密度5-10倍的能量密度的潜力,并作为后锂离子蓄电池技术已吸引更多的关注和研发注意力。例如,与具有 $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ 的阴极产物的锂离子蓄电池的600Wh/kg相比,形成 Li_2O_2 作为放电产物的非水性锂-空气蓄电池理论上将提供3038Wh/kg。然而,实践中,金属空气技术通常以及特别是目前非水性的锂-空气蓄电池仍存在许多技术问题,这些技术问题阻碍了理论容量的实现。

[0015] Li-空气蓄电池的容量高度依赖于阴极基体存储放电产物 Li_2O_2 的容量。在金属-空气蓄电池中所采用的传统非水性溶剂中, Li_2O_2 通常是不溶解的。因此,在阴极基体处形成时, Li_2O_2 析出并填充基体的表面孔隙,并由此阻碍进入基体内部区域的空位空间。而且, Li_2O_2 是绝缘体,由此一旦基体的表面被涂覆,氧还原被阻碍且放电终止,即,与理论容量相比,蓄电池的容量急剧降低。

[0016] 进一步地,阴极性能强烈地受环境空气的水分含量的影响。为了简化阴极反应机制,对具有向阴极供给纯氧的蓄电池系统已进行了大量努力。然而,实际上而言,结构、成本和用于该系统的必须设备有损于潜在优势。为了最大的效用,金属-空气蓄电池将需要利用环境空气。

[0017] 在非水性的Li-空气蓄电池中,如上所述,水对于电池性能是有害的。至今,尽管有大量实验努力和研究,但是仍没有开发出实际可行的方法以开发这样的金属-空气蓄电池,其与作为氧源的环境空气有效地起作用。一种考虑可以是在将环境空气引入蓄电池之前提前干燥环境空气。然而,为了将空气的含水量降低至可接受的水平(小于数百ppm),需要的脱水系统将过于庞大。这对于Li-空气蓄电池的安装也是不现实的。

[0018] 鉴于这些与非水性电解质金属-空气蓄电池相关联的问题,可以考虑选择水性Li-空气蓄电池系统。然而,在水性系统中,在阴极附近形成了高度浓缩的碱性溶液,其对构造的周围材料具有腐蚀性。同样,在水性系统中,水作为电解质溶剂和活性材料两者起作用。由此,系统的含水量在蓄电池的运行过程中被消耗,且需要在环境空气供给中一定水平的湿度以维持功能。然而,这对于在高温或冻结温度的环境中的电池运行是不可行的。因此,水的管理是对于水性Li-空气蓄电池的成功而言关键的要素。

[0019] 本发明的目的在于开发新的含水电解质溶剂,其可以普遍应用于金属-空气蓄电

池,特别是Li-空气蓄电池。该新型的电解质对于作为非水性电解质溶剂和水性电解质溶剂的用途将会是合适的。

[0020] 克服上述列出的金属-空气蓄电池的问题以及制造有效高容量的金属-空气蓄电池的努力已受到多方关注。

[0021] Best等(U.S.2014/0125292)描述了一种含有电解质体系的锂离子或锂金属蓄电池,该电解质体系含有离子液体。描述了在离子液体中小于1000ppm的含水量是可接受的。然而,描述了更低水平“小于750ppm、小于500ppm、小于250ppm……”作为优选的实施方案。最佳方案没有描述两相的水性/离子液体组成。据信,在该参考文献中所描述的含水量是溶解的量,由此,公开了单相的电解质溶剂。

[0022] Friesen等(U.S.8,481,207)描述了一种金属-空气蓄电池,其含有离子液体作为电解质成分以及由能够在充电时吸收液态金属的多孔材料构成的阳极。通过使用液态阳极,避免了金属晶枝(dendrite)的形成,由此抑制了由晶枝向阴极的延伸而导致的蓄电池短路。Friesen描述了离子液体可以含有多达100ppm的水。该100ppm的水表示溶解的或由离子液体吸收的水。该参考文献没有在任何地方描述具有水相和离子液体相两者的两相电解质体系。

[0023] Tsukamoto等(U.S.6,797,437)描述了一种锂离子二次蓄电池,其具有锂金属或能够吸收与释放锂离子的多孔材料的阳极,以及锂与过渡金属的复合氧化物的阴极。电解质为在含有碳酸酯和/或醚的组合的两相电解质体系中的可溶性的锂盐。第二相是由含有阻燃材料的卤素形成。Tsukamoto没有公开离子液体作为电解质成分,并且没有公开或暗示具有水相和离子液体相的两相电解质。另外,Tsukamoto没有描述金属-空气蓄电池。

[0024] Parker等(U.S.4,377,623)描述了一种具有惰性电极的锌-卤素电化学电池,该惰性电极支持加入到电池中的锌金属和加入到电池中的溴的氧化。电解质液体是含有卤素离子的水相与含有卤素的有机腈相的两相结合。Parker没有涉及金属-空气蓄电池,并且没有公开或暗示离子液体作为电解质溶剂。

[0025] Kuboki等(Journal of Power Sources 146 (2005) 766-769)描述了用于锂-空气蓄电池的疏水性离子液体的研究。几种离子液体的平衡含水量由经过延长的数天从气氛中所吸收的水的量决定。然而,Kuboki报道,电池性能与离子液体的吸水性无关,并且还报道了基于咪唑鎓阳离子的离子液体具有较小的电位窗口稳定性。Kuboki没有公开或暗示含有具有水相和离子液体相的两相电解质的锂-空气蓄电池。

[0026] Xu等(Electrochemistry Communications 7 (2005) 1309-1317)描述了用于锌蓄电池的自立式聚合物凝胶电解质膜。该膜是含有锌盐和室温离子液体的聚(偏氟乙烯-共-六氟丙烯)的晶格。这样的膜对于固态蓄电池的构造是有用的。Xu描述了锌离子传导膜在锌-空气蓄电池中的用途。该参考文献没有公开或暗示具有水相和离子液体相的两相电解质。

[0027] Friesen等(U.S.2011/0305959)描述了一种具有基于离子液体的电解质的金属-空气蓄电池。适合作为阳极材料的金属包括过渡金属、碱金属和碱土金属。最完整地描述了锌空气系统。Friesen讨论了维持电解质组分中的足够水平的水以驱动充电和放电过程的必要性,并且通过将有效地吸收水的亲水性或吸湿性的添加剂添加到电解质中以“调制离子液体”为包含0.001至25%的水。所吸收的水的量取决于添加剂的性质和量。给出的用于

锌-空气系统的实例包括氯化锌、四氟硼酸锌、乙酸锌和 $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$ 。尽管Friesen公开了多达25%的水,但从没有明确地公开或暗示两相离子液体电解质体系。

[0028] Zhang等(Chem. Commun., 2010, 46, 1661-1663)描述了一种采用乙酸/水和乙酸锂的电解质体系组合物的锂-空气蓄电池。还指出了乙酸锂由锂金属阳极的氧化形成。描述了锂-空气电化学电池的构造($\text{Li}/\text{PEO}_{18}\text{LiTFSI}/\text{LTAP}/\text{HOAc}-\text{H}_2\text{O}-\text{LiOAc}/\text{Pt}$ -碳黑),并且能量密度被评价为 1.478W h/kg 。Zhang没有公开或暗示离子液体作为电解质成分或者两相(水性/离子液体)电解质体系。

[0029] Gasteiger等(Electrochemical and Solid State Letters, 15(4) A45-A48 (2012))描述了 CO_2 和水对锂-空气蓄电池的性能影响的研究。该研究显示,少量的水提高了电池的容量。没有公开或暗示离子液体和/或两相水性/离子液体体系。

[0030] Yuan等(Journal of the Electrochemical Society, 161(4) A451-A457 (2014))描述了含有具有多至1.0%水的室温离子液体(RTIL)的电池的电化学性能。水在相同RTIL(1-丁基-1-甲基-吡咯烷鎓双(三氟甲烷磺酰基)胺)(BMP-TFSI)中的溶解度显示为1.1407wt%,因此没有公开两相体系。此外,Yuan没有公开或暗示具有含有室温离子液体(RTIL)-水混合物的电解质的金属-空气蓄电池。

[0031] 尽管有着显著的不断的努力,仍存在开发并制造用于高容量金属-空气蓄电池的有效的电解质体系的需求,该金属-空气蓄电池特别对于将车辆驱动至与当前烃燃料系统至少相等的或有竞争力的距离而言是有用的。

发明内容

[0032] 通过本发明解决了这些和其它课题,本发明的第一实施方案包括一种金属-空气蓄电池,其包括:

[0033] 阳极,该阳极包含金属、金属合金或能够吸附和释放金属的多孔材料;

[0034] 空气阴极;及

[0035] 两相液体电解质,

[0036] 其中该两相液体电解质包括水相和离子液体相。

[0037] 在第一实施方案的一个方面,该阳极仅直接地接触电解质的离子液体相。

[0038] 在第一实施方案的其它方面,该阳极的金属包括选自过渡金属、碱金属和碱土金属的金属。

[0039] 已通过一般介绍的方式提供了前述段落,并不旨在限制下述权利要求的范围。通过结合附图参考下述的详细说明将会最好地理解目前优选的实施方案连同其它优点。

附图说明

[0040] 图1显示了根据本发明的一个实施方案的两相电解质体系。

[0041] 图2显示了实施例1和比较例1的放电曲线。

具体实施方式

[0042] 在整个说明书中,所描述的所有范围包括其中的所有值和子范围,除非另有说明。另外,不定冠词“一个(a)”或“一个(an)”具有“一个或多个”的意思,除非另有说明。

[0043] 根据本发明,术语“车辆”是指设计用于交通运输的任何动力驱动装置,包括汽车、货车(trunk van)、公交车、高尔夫球车和其它运输工具的实用形式。

[0044] 在整个说明书中,作为阴极材料的术语空气、氧气和 O_2 可互换地使用,除非具体限制。本领域技术人员将理解, O_2 是氧化还原活性的阴极组分,且无论是否描述为空气、氧气或 O_2 ,其意思都能被理解。在特定描述中,纯 O_2 的气氛可被描述为阴极组分的来源。

[0045] 本发明人对后锂离子蓄电池技术进行了广泛且深入的研究,以寻求识别并开发新的和改进的具有适于具体用途的容量和电压的能量供给系统。具有高容量和高工作电位的金属-空气蓄电池是这样的研究的持续目标,且在不断研究中,发明人已发现了新的和新型的两相电解质体系,该两相电解质体系解决和克服了与金属-空气蓄电池、特别是锂-空气蓄电池所采用的传统已知电解质相关的多个问题。

[0046] 本发明人已经发现,包含水相和室温离子液体(RTIL)的两相电解质体系提供了形成金属-空气蓄电池的独特的和新颖的机制,其中水的管理是可能的。不同于先前所报道的含有溶解的水分至离子液体的水溶解度程度的离子液体体系,发明人已经知晓,如图2所示的两相体系形式的离子液体与超过在该RTIL中的水溶解度的水的体系对于金属-空气蓄电池、特别是对于锂-空气蓄电池而言是有效的电解质。

[0047] 因此,根据本发明,存在的水的量超过了在离子液体中的水溶解度水平,由此形成了两相体系,且水与离子液体的体积比例可以为1/20至20/1,优选为1/5至5/1并且最优选为1/2至2/1。

[0048] 合适的离子液体可以包括任意的阳离子,例如咪唑鎓阳离子、哌啶鎓阳离子、吡咯烷鎓阳离子、吡啶鎓阳离子、铵阳离子和磷阳离子,以及任意的阴离子,例如双(三氟甲磺酰基)胺阴离子、双(氟代磺酰基)胺阴离子、四氟硼酸根阴离子、六氟磷酸根阴离子、双氰胺阴离子和卤素阴离子(氯离子、溴离子或碘离子)。在优选实施方案中,该离子液体对氧自由基物质(例如超氧阴离子自由基)可具有优异的稳定性;例如,N-甲基-N-丙基哌啶鎓-双(三氟甲磺酰基)胺(PP13TFSI)或N,N-二乙基-N-甲基-N-(2-甲氧基乙基)铵-双(三氟甲磺酰基)胺(DEMETFSI)。

[0049] 离子液体可被认为是在水中通常不混溶的油状材料。然而,离子液体能够溶解一定体积的水,并且所选择的离子液体可以在水介质中混溶。这样的两相环境为金属-空气蓄电池电解质提供了许多优点。

[0050] 对于非水性体系,起初在离子液体中控制含水量,使得电化学性能不受水分含量的不利影响。基本上,可以保持基本上水分饱和的离子液体相。

[0051] 阴极在饱和的离子液体的可混溶的电解质中的工作电位高于阴极在暴露于水分的(例如,50%相对湿度的环境)的传统的非水性电解质中的工作电位。

[0052] 对于水性体系,水只作为活性材料起作用,且不充当溶剂。因此,该电解液不会干涸。可以从具有湿度控制的蓄电池外部来供给作为活性材料的水。

[0053] 同样地,碱性放电产物作为固体析出物而被保留,导致更少的腐蚀和稳定的工作电位,而溶液的pH无任何显著的变化。

[0054] 该混溶的电解质明显具有水基溶液与油基溶液的两个液相(两相),该电解质产生了包括液-液界面的新型的金属-空气蓄电池结构。由于 O_2 气体在水中的溶解度比其在离子

液体中的溶解度高得多,因此可以通过水基介质引入氧气。当在离子液体相中进行电化学反应时,可以向水基溶液不仅供给水还可供给 O_2 气体作为活性材料。即使水被消耗,蓄电池会因离子液体的不挥发性而延续。

[0055] 因此,使用了对氧自由基具有高的耐受性和稳定性的离子液体,且会从引入的空气中吸收水分的吸湿性离子液体是有利的。进一步地,本领域技术人员将认识到,与水反应的离子液体将不适用作本发明的电解质成分。此外,本发明的电解质体系允许阴极暴露于作为氧气来源的空气,因为离子液体是不挥发的,且因此在电池运行过程中的电解质损失不是问题。

[0056] 阳极的金属可以包含任意的过渡金属、碱金属和碱土金属。在一个实施方案中,阳极金属为锂或锂合金。

[0057] 阴极可以具有多孔单元构造,且可进一步包含氧化还原催化剂、导电材料和粘合剂。阴极可通过如下来构造:混合氧化还原催化剂、导电材料和任选的粘合剂,并将混合物施加至合适形状的集流体。氧化还原催化剂可以为促进 O_2 氧化还原反应的任意材料。

[0058] O_2 氧化还原催化剂的实例可以包括但不限于:可包括稀土元素的过渡金属氧化物(例如锰氧化物(如 MnO_2)、钌氧化物(如 RuO_2)、钴氧化物(如 Co_3O_4), ABO_3 形式的钙钛矿(其中A为La、Sr、Ba等,B为Co、Mn、Fe、Ni等)及 $A_2B_2O_7$ 形式的烧绿石(其中A为Pb、Bi等,B为Ru等)或它们的任意组合。催化剂中可以存在贵金属例如Pt、Au、Pd、Rh、Ag或它们的任意组合。同样,催化剂中可以使用有机分子,例如酞菁、卟啉、金属有机骨架、硝酰游离基、硫富瓦烯(thiafulvalene)或它们的任意组合。阴极可以含有在电池应用的电位窗口中化学稳定的导电材料。

[0059] 优选导电材料是多孔的,并具有大的比表面积以提供高输出。这样的材料的实例可以包括但不限于:含碳材料,例如科琴黑、乙炔黑、气相生长碳纤维、石墨烯、天然石墨、人造石墨和活性炭。其它合适的导电材料可以是传导纤维(如金属纤维)、金属粉末(如镍和铝)及有机导电材料(如聚亚苯基衍生物)。在一些实施方案中,可以采用这些材料的混合物。其它合适的导电材料可以是导电陶瓷,如氮化钛和碳化钛。

[0060] 本领域技术人员已知的在电池应用的电位窗口中化学稳定的合适的粘合剂可以包括热塑性塑料和热固性树脂。例如,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-六氟乙烯类共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(FEP)、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物(PFA)、乙烯-四氟乙烯共聚物(ETFE树脂)、聚三氟氯乙烯树脂(PCTFE)、丙烯-四氟乙烯共聚物、乙烯-三氟氯乙烯共聚物(ECTFE)及乙烯-丙烯酸共聚物。这些粘合剂可以单独地使用,或者可使用混合物。

[0061] 可以使用研钵或其它传统已知的混合装置,在存在合适溶剂的情况下湿法混合,或干法混合这些成分。之后,可以通过传统已知方法将混合物施加于集流体。可以采用任何合适的集流体。优选的集流体可以是碳、不锈钢、镍、铝和铜中的任一者。为了辅助空气的扩散,可优选的是,集流体为多孔体(如网筛)。在一些实施方案中,电荷收集器可以包括抗氧化金属或合金的保护性涂层以避免收集器氧化。

[0062] 支持电解质盐是传统已知的且被选择以便与阳极活性材料相容且一致的盐。例如,对于锂阳极,锂电解质离子或迁移离子载体可以为本领域技术人员已知的任意传统的那些,并且可以包括 $LiPF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $Li(CF_3SO_3)$ 、 $LiN(C_2F_5SO_2)_2$

和 $\text{LiC}_4\text{B}_8\text{O}_8$ 中的一种或多种。

[0063] 因此,在一个实施方案中,本发明提供了金属-空气电化学电池,其包括:阳极,该阳极包括金属、金属合金或能够吸附与释放金属的多孔材料;空气阴极;和夹在阳极和阴极之间的两相液体电解质;其中该两相液体电解质包含水相、离子液体相及适用于阳极活性材料的电解质盐。

[0064] 在该实施方案的一个方面,配置蓄电池结构使得阳极仅直接地接触电解质的离子液体相。阴极可以接触水相或离子液体相。电解质盐可以溶解在离子液体相、水相或两者中。在一个优选的实施方案中,电解质盐溶解在离子液体相中。

[0065] 在第一实施方案的其它方面,阳极的金属包含选自过渡金属、碱金属和碱土金属的金属。

[0066] 在一个特殊的实施方案中,本发明提供了锂-空气蓄电池,其包括:阳极,该阳极具有锂金属、锂合金或能够吸收与释放锂离子的多孔材料;空气阴极;在夹在阳极和阴极之间的两相液体电解质,该两相液体电解质包括水相、离子液体相和锂电解质的盐。

[0067] 在锂-空气蓄电池的一个方面,离子液体可以为N-甲基-N-丙基哌啶鎓-双(三氟甲磺酰基)胺 (PP13TFSI) 或N,N-二乙基-N-甲基-N-(2-甲氧基乙基) 铵-双(三氟甲磺酰基) 胺 (DEMETFSI)。

[0068] 在锂-空气蓄电池的另一方面,配置蓄电池使得阳极仅接触电解质的离子液体相。进一步地,锂电解质的盐选自 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 和 $\text{LiC}_4\text{B}_8\text{O}_8$ 。

[0069] 在进一步的实施方案中,本发明提供了能够提供足够的能量输出以作为车辆的动力源的金属-空气蓄电池,其中该车辆包括汽车、货车、公交车、高尔夫球车和其它运输工具的使用形式。

[0070] 在其它的实施方案中,本发明包括如上所述的车辆,其包含根据本发明的金属-空气蓄电池。

[0071] 已经大体上描述了本发明,通过参考一些具体的实施例可以获得进一步的理解,在此提供实施例仅为了说明的目的,而不旨在限制,除非另有说明。

[0072] 实施例

[0073] 实施例1

[0074] 两相电解质溶液,其由N-甲基-N-丙基哌啶鎓-双(三氟甲磺酰基)胺 (PP13TFSI) 和蒸馏水以1:1的体积比制备,其暴露于相对湿度21%的环境空气。

[0075] 比较例1

[0076] 纯PP13TFSI溶液,其暴露于相对湿度47%的环境空气中(鼓泡30分钟)。

[0077] 测试条件

[0078] 技术:循环伏安法

[0079] 工作电极:玻璃碳

[0080] 对电极:Pt丝

[0081] 参比电极:参比溶液中的Ag丝,该参比溶液是在乙腈 (ACN) 中的0.01M AgNO_3 和0.1M高氯酸四丁基铵 (TBAP)

[0082] 图1显示了在实施例1中的两相电解质溶液之一的照片。顶层和底层分别表示水基

介质和离子液体基介质。

[0083] 图2显示了使用实施例1和比较例1的电解质在玻璃碳上的循环伏安图。扫描速率是50mV/秒,且所施加的温度为室温。所有的电极停留在离子液体基介质中。

[0084] 如图2所示,与比较例1相比,实施例1显示了更高的氧化还原中心、更高的ORR电位和更高的可逆性,导致了作为可再充电蓄电池的更高的能量密度。同样,与比较例1相比,实施例1具有前述的优点。

[0085] 根据上述说明和实施例,对本发明的许多修改和改变是可能的。因此理解的是,在下述权利要求书的范围内,除了不像本文所具体描述的那样实施本发明。任何这样的实施方案都意图在本发明的范围之内。

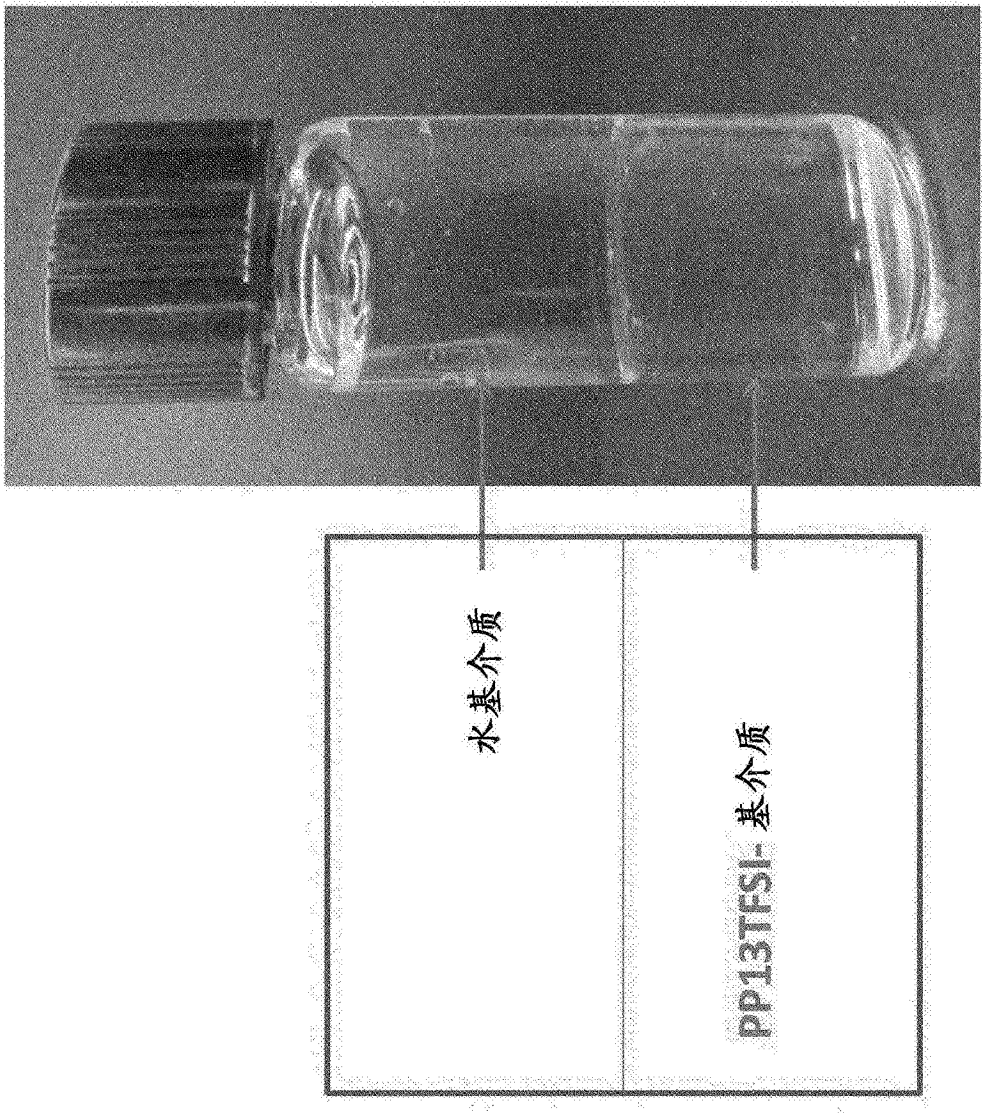


图1

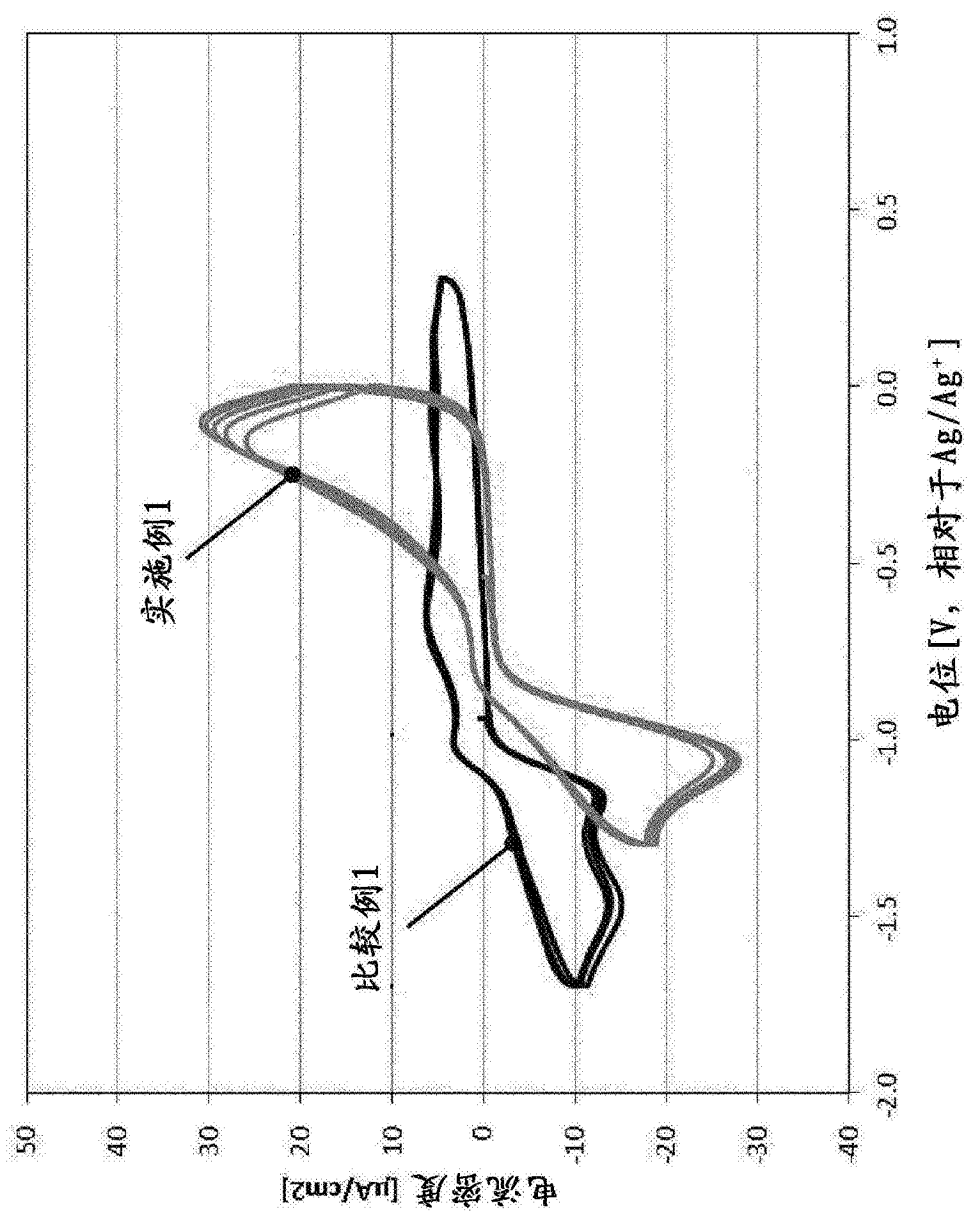


图2