



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1894821 B

(45) 授权公告日 2011.03.09

(21) 申请号 200480037293.5

代理人 吕彩霞 林森

(22) 申请日 2004.10.08

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

- 60/511,710 2003.10.14 US
- 60/518,948 2003.11.10 US
- 60/526,662 2003.12.02 US
- 60/527,098 2003.12.03 US
- 60/536,688 2004.01.14 US
- 60/536,689 2004.01.14 US
- 10/772,157 2004.02.03 US

- H01M 10/36(2006.01)
- H01M 6/34(2006.01)
- H01M 12/06(2006.01)
- H01M 10/34(2006.01)
- H01M 12/04(2006.01)
- H01M 6/04(2006.01)
- H01M 10/24(2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.06.14

(56) 对比文件  
US 6358651 B1, 2002.03.19, 说明书第 1 栏第 5 行 - 第 11 栏第 5 行, 附图 3.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2004/033424 2004.10.08

US 6025094 A, 2000.02.15, 说明书第 3 栏第 35 行 - 第 4 栏第 65 行.

(87) PCT申请的公布数据

W02005/038953 EN 2005.04.28

US 6391492 B1, 2002.05.21, 说明书第 4 栏第 5-65 行、第 15 栏第 15-35 行.

(73) 专利权人 波利普拉斯电池有限公司

地址 美国加利福尼亚州

US 5166011 A, 1992.11.24, 全文.

US 6228527 B1, 2001.05.08, 说明书说明书第 3 栏第 50 行 - 第 4 栏第 20 行.

(72) 发明人 S·J·维斯科 Y·S·尼蒙

EP 0838441 A2, 1998.04.29, 全文.

审查员 赵慧

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
72001

权利要求书 4 页 说明书 24 页 附图 29 页

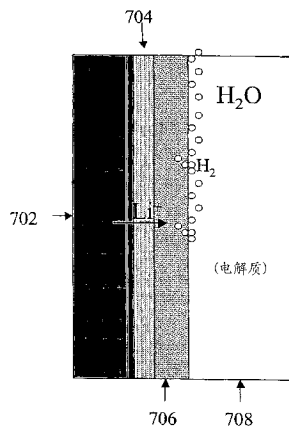
(54) 发明名称

活性金属 / 含水电化学电池和系统

(57) 摘要

结合有活性金属阳极连同含水阴极 / 电解质体系的碱 (或其它活性) 金属电池组或其它电化学电池。电池组电池具有靠近碱金属阳极的强离子导电保护膜, 其有效地将碱金属电极与溶剂、电解质处理和 / 或阴极环境隔离 (分离), 同时允许离子传递入这些环境和从中传递出来。按照这种方式隔离阳极电池组电池或其它电化学电池的其它组分允许与阳极一起使用基本上任何溶剂、电解质和 / 或阴极材料。另外, 在不影响阳极稳定性或性能的情况下可进行电解质或阴极侧溶剂体系的优化。尤其提供了 Li/ 水、Li/ 空气和 Li/ 金属氢化物电池、部件、构造和制造技术。

CN 1894821 B



1. 一种电池组电池,包括:
  - 具有第一表面和第二表面的活性金属阳极;
  - 包括多孔催化电子导电支撑组分、离子导电组分和电化学活性组分的阴极结构,其中至少一种阴极结构组分包括含水成分;
  - 在阳极第一表面上的离子导电保护膜,该膜包括:
    - 复合材料膜,该复合材料膜由至少两种具有不同化学相容性的不同材料组分构成,其至少包括:
      - 接触阳极并且是离子导电的和与阳极活性金属化学相容的第一组分;
      - 接触第一组分的第二组分,第二组分基本不透、是离子导电的且与第一组分和阴极结构化学相容。
2. 权利要求 1 的电池,其中阴极结构包括含水的电化学活性组分。
3. 权利要求 2 的电池,其中含水的电化学活性组分为水。
4. 权利要求 2 的电池,其中含水的电化学活性组分包括选自气态、液态和固态氧化剂和它们的组合的水溶性氧化剂。
5. 权利要求 4 的电池,其中水溶性气态氧化剂选自  $O_2$ 、 $SO_2$  和  $NO_2$ ,水溶性固态氧化剂选自  $NaNO_2$ 、 $KNO_2$ 、 $Na_2SO_3$  和  $K_2SO_3$ 。
6. 权利要求 4 的电池,其中水溶性氧化剂为过氧化物。
7. 权利要求 6 的电池,其中水溶性氧化剂为过氧化氢。
8. 权利要求 1 的电池,其中离子导电组分和电化学活性组分包括含水电解质。
9. 权利要求 8 的电池,其中含水电解质选自强酸溶液、弱酸溶液、碱性溶液、中性溶液、两性溶液和它们的组合。
10. 权利要求 8 的电池,其中含水电解质选自过氧化物溶液。
11. 权利要求 8 的电池,其中含水电解质包括选自  $HCl$ 、 $H_2SO_4$ 、 $H_3PO_4$ 、乙酸 / 乙酸锂、 $LiOH$ 、海水、 $LiCl$ 、 $LiBr$ 、 $LiI$ 、 $NH_4Cl$ 、 $NH_4Br$  和过氧化氢的水溶液及其组合中的成员。
12. 权利要求 11 的电池,其中含水电解质为海水。
13. 权利要求 11 的电池,其中含水电解质包括海水和过氧化氢。
14. 权利要求 9 的电池,其中含水电解质包括酸性过氧化物溶液。
15. 权利要求 9 的电池,其中溶解在含水电解质中的过氧化氢流过电池。
16. 权利要求 1 的电池,其中多孔催化电子导电支撑被增强。
17. 权利要求 1 的电池,其中多孔催化电子导电支撑包括镍。
18. 权利要求 1 的电池,其中多孔催化电子导电支撑包括用水还原催化剂浸渍的惰性材料。
19. 权利要求 1 的电池,其中多孔催化电子导电支撑用离聚物处理。
20. 权利要求 2 的电池,其中该电池具有至少 2V 的开路电池电压。
21. 权利要求 13 的电池,其中该电池具有至少 3.5V 的稳定放电电势。
22. 权利要求 15 的电池,还包括布置在保护膜和阴极结构之间的隔板。
23. 权利要求 1 的电池,还包括捕获在电池组电池氧化还原反应中从阴极结构释放的氢的 PEM  $H_2/O_2$  燃料电池。
24. 权利要求 1 的电池,其中阴极结构的电化学活性组分的材料包括空气。

25. 权利要求 24 的电池,其中空气包含水分。
26. 权利要求 25 的电池,其中离子导电组分包括含水成分。
27. 权利要求 26 的电池,其中离子导电组分还包括离聚物。
28. 权利要求 26 的电池,其中离子导电组分包括中性或酸性含水电解质。
29. 权利要求 28 的电池,其中含水电解质包括 LiCl。
30. 权利要求 28 的电池,其中含水电解质包括  $\text{NH}_4\text{Cl}$  和 HCl 中的一种。
31. 权利要求 24 的电池,其中阴极结构包括空气扩散膜、疏水聚合物层、氧还原催化剂、电解质、电子导电组分和集电器。
32. 权利要求 24 的电池,其中电子导电组分和集电器包括多孔镍材料。
33. 权利要求 24 的电池,其中该电池具有至少 3V 的开路电池电压。
34. 权利要求 24 的电池,其中该电池在  $0.3\text{mA}/\text{cm}^2$  的放电速度下具有约 2.9V 的稳定放电电势至少 25 小时。
35. 权利要求 24 的电池,其中该电池具有至少  $10\text{mAh}/\text{cm}^2$  的放电容量。
36. 权利要求 32 的电池,还包括布置在保护膜和阴极结构之间的隔板。
37. 权利要求 1 的电池,其中阴极结构电活性组分包括金属氢化物合金。
38. 权利要求 37 的电池,其中阴极结构离子导电组分包括含水电解质。
39. 权利要求 38 的电池,其中含水电解质为酸性的。
40. 权利要求 39 的电池,其中含水电解质包括卤化物酸或酸性盐。
41. 权利要求 40 的电池,其中含水电解质包括氯化物或溴化物酸或酸性盐。
42. 权利要求 41 的电池,其中含水电解质包括 HCl、HBr、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  和  $\text{NH}_4\text{Br}$  中的一种。
43. 权利要求 37 的电池,其中金属氢化物合金包括  $\text{AB}_5$  稀土金属基合金和由钛和锆组成的  $\text{AB}_2$  合金中的一种。
44. 权利要求 1-43 中任一项的电池,其中活性金属是锂。
45. 权利要求 44 的电池,其中阴极结构包括含水的电活性组分。
46. 权利要求 44 的电池,其中阴极结构的电活性组分的材料包括空气。
47. 权利要求 44 的电池,其中阴极结构电活性组分包括金属氢化物合金。
48. 权利要求 1-43 中任一项的电池,其中保护膜的离子电导率为至少  $10^{-7}\text{S}/\text{cm}$ 。
49. 权利要求 1-43 中任一项的电池,其中保护膜的离子电导率为至少  $10^{-5}\text{S}/\text{cm}$ 。
50. 权利要求 1 的电池,其中所述复合材料为叠层。
51. 权利要求 1 的电池,其中所述复合材料有梯度。
52. 权利要求 1 的电池,其中负极活性金属为锂或锂合金。
53. 权利要求 1 的电池,其中第一组分包括选自活性金属氮化物、活性金属磷化物和活性金属卤化物以及活性金属磷氧氮化物玻璃中的材料。
54. 权利要求 1 的电池,其中第一组分包括选自  $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{Li}_3\text{P}$ 、LiI、LiBr、LiCl、LiF 和 LiPON 中的材料。
55. 权利要求 1 的电池,其中第二组分包括选自玻璃态或非晶态金属离子导体、陶瓷活性金属离子导体和玻璃-陶瓷活性金属离子导体中的材料。
56. 权利要求 1 的电池,其中第二组分为

具有以下组成:以 mol% 含量计算:

$P_2O_5$ ,	26-55%
$SiO_2$ ,	0-15%
$GeO_2+TiO_2$ ,	25-50%
其中 $GeO_2$	0-50%
$TiO_2$	0-50%
$ZrO_2$ ,	0-10%
$M_2O_3$ ,	0-10%
$Al_2O_3$ ,	0-15%
$Ga_2O_3$ ,	0-15%
$Li_2O$ ,	3-25% ;

并包含

由  $Li_{1+x}(M, Al, Ga)_x(Ge_{1-y}Ti_y)_{2-x}(PO_4)_3$ ,

其中  $x \leq 0.8$  和  $0 \leq y \leq 1.0$ , 并且

其中 M 为选自 Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm 和 Yb 中的元素,

或

由  $Li_{1+x+y}Q_xTi_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}$

其中  $0 < x \leq 0.4$  和  $0 < y \leq 0.6$ , 且

其中 Q 为 Al 或 Ga,

或

由所述  $Li_{1+x}(M, Al, Ga)_x(Ge_{1-y}Ti_y)_{2-x}(PO_4)_3$  和

所述  $Li_{1+x+y}Q_xTi_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}$

组成的主晶相的

离子导电玻璃-陶瓷。

57. 权利要求 1-43 中任一项的电池,其中该电池为原电池。

58. 权利要求 1-43 中任一项的电池,其中该电池为可再充电电池。

59. 权利要求 1-43 中任一项的电池,其中该电池具有平面构造。

60. 权利要求 59 的电池,其中通过弹性体密封将电池结合成同样电池的柔性阵列。

61. 权利要求 1-43 中任意一项的电池,其中该电池具有管状构造。

62. 权利要求 1-43 中任意一项的电池,其中该电池包括毛细管构造。

63. 权利要求 1 的电池,其中活性金属为锂,阴极结构包括含水的离子导电组分和过渡金属氧化物电化学活性组分。

64. 权利要求 63 的电池,其中过渡金属氧化物选自 NiOOH、AgO、氧化铁、氧化铅和氧化锰。

65. 权利要求 1 的电池,其中

第二组分为

具有以下组成:以 mol% 含量计算:

$P_2O_5$ ,	26-55%
------------	--------

SiO <sub>2</sub> ,	0-15%
GeO <sub>2</sub> +TiO <sub>2</sub> ,	25-50%
其中 GeO <sub>2</sub>	0-50%
TiO <sub>2</sub>	0-50%
ZrO <sub>2</sub> ,	0-10%
M <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,	0-10%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,	0-15%
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,	0-15%
Li <sub>2</sub> O,	3-25% ;

并包含

由  $\text{Li}_{1+x}(\text{M}, \text{Al}, \text{Ga})_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ,

其中  $x \leq 0.8$  和  $0 \leq y \leq 1.0$ , 并且

其中 M 为选自 Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm 和 Yb 中的元素,

或

由  $\text{Li}_{1+x+y}\text{Q}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$

其中  $0 < x \leq 0.4$  和  $0 < y \leq 0.6$ , 且

其中 Q 为 Al 或 Ga,

或

由所述  $\text{Li}_{1+x}(\text{M}, \text{Al}, \text{Ga})_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  和

所述  $\text{Li}_{1+x+y}\text{Q}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$

组成的主晶相的

离子导电陶瓷。

66. 一种电化学电池结构, 包括:

具有第一表面和第二表面的活性金属阳极;

多孔催化电子导电支撑;

在阳极第一表面上的离子导电保护膜, 该膜包括:

如权利要求 1 所述的复合材料膜。

67. 一种制备电化学电池结构的方法, 包括:

组装活性金属阳极和包括电子导电组分的阴极结构;

其中在活性金属阳极和阴极结构之间布置保护膜, 该膜包括如权利要求 1 所述的复合材料膜;

和其中将活性金属材料施加到保护膜的第一侧上形成活性金属阳极。

68. 权利要求 67 的方法, 其中阴极结构的电子导电组分为多孔镍片。

69. 权利要求 67 或 68 的方法, 其中阴极结构还包括离子导电组分和电化学活性组分, 其中至少一种阴极结构组分包括含水成分, 和该电化学电池结构为电池组电池。

## 活性金属 / 含水电化学电池和系统

[0001] 发明背景

[0002] 1. 发明领域

[0003] 本发明一般涉及活性金属电化学装置。更特别地,本发明涉及可由活性金属电极结构制成的活性金属 / 含水(例如锂)电池组电池,其中电极结构具有保护活性金属不会与空气、水分和其它电池组电池组分发生有害反应的离子导电膜,本发明还涉及它们的制造方法和它们的用途。

[0004] 2. 相关技术描述

[0005] 低当量的碱金属如锂使它们作为电池组电极组分尤其有吸引力。锂比传统的电池标准即镍和镉提供更大的单位体积能量。不幸地是,还没有可充电锂金属电池在市场上成功。

[0006] 可充电锂金属电池的失败主要归因于电池循环问题。在反复充电和放电循环中,逐渐从锂金属电极上长出锂“枝晶”,通过电解质,并最终接触正极。这导致电池组中的内部短路,使得电池在很少的几次循环后就不能使用。循环时,锂电极还可能长出“海绵状”沉积物,其可从负极移出,并因此降低了电池容量。

[0007] 为了解决锂在液体电解质体系中差的循环行为,一些研究人员提出用“保护层”涂覆锂负极的面向电解质侧。这种保护层必须能传导锂离子,但同时防止锂电极表面和主体电解质之间的接触。施加保护层的许多技术都没有成功。

[0008] 一些考虑的锂金属保护层通过锂金属和接触锂的电池电解质中的化合物之间的反应在原位形成。这些原位薄膜的大多数通过在组装电池组后控制化学反应来生长。通常,这种薄膜具有允许一些电解质渗透到裸锂金属表面的多孔形态。因此,它们不能充分地保护锂电极。

[0009] 还考虑了各种预先形成的锂保护层。例如,美国专利 5314765(1994 年 5 月 24 日签发给 Bates) 描述了制造包含溅射的氮氧磷锂 (“LiPON”) 或相关材料薄层的锂电极的异位技术。LiPON 为玻璃态单离子导体(传导锂离子),其已被研究作为在硅上制造且用于为集成电路供电的固态锂微电池的可能电解质(参见美国专利 5597660、5567210、5338625 和 5512147,均签发给 Bates 等人)。

[0010] 本申请人实验室中的工作开发了在活性金属电池电极中使用玻璃态或非晶态保护层如 LiPON 的技术。(参见例如 02/15/00 签发的美国专利 6025094、06/11/02 签发的 6402795、04/10/01 签发的 6214061 和 07/02/02 签发的 6413284,均转让给 PolyPlus Battery Company)。

[0011] 在含水环境中使用锂阳极的已有努力依赖于使用强碱性条件如使用浓 KOH 水溶液来减缓 Li 电极的腐蚀,或依赖于在 Li 电极上使用聚合物涂层阻止水扩散到 Li 电极表面;但是,在所有情况下,都存在碱金属电极与水的大量反应。关于这一点,现有技术教导不能与 Li 金属阳极一起使用含水阴极或电解质,因为水的击穿电压为约 1.2V, Li/水电池可具有约 3.0V 的电压。锂金属和水溶液之间的直接接触导致强烈的寄生化学反应和锂电极的腐蚀而没有有效用途。因此,锂金属电池领域的研究焦点集中在有效的不含水(大多数

是有机)电解质体系的开发上。

#### [0012] 发明概述

[0013] 本发明涉及碱(或其它活性)金属电池组电池和将它们与含水阴极/电解质体系结合到一起的电化学电池。电池组电池负极(阳极)具有靠近碱金属阳极的强离子导电(至少约  $10^{-7}$ S/cm,更优选至少  $10^{-6}$ S/cm,例如  $10^{-5}$ S/cm- $10^{-4}$ S/cm,和高至  $10^{-3}$ S/cm 或更高)保护膜,其能有效地将碱金属电极与溶剂、电解质处理和/或阴极环境隔离(分离),其中环境包括通常对 Li 或其它活性金属强腐蚀的环境,同时允许离子传递到这些可能腐蚀的环境中和从其中传递出来。保护膜因此在一侧上与活性金属(如锂)化学相容,在另一侧上与各种材料包括通常对 Li 或其它活性金属强腐蚀的那些化学相容,同时允许离子从一侧传递到另一侧。按照这种方式,极其灵活地允许电化学装置的其它部件如电池组电池由受保护的活性金属电极制成。按照这种方式使阳极与电池组电池或其它电化学电池的其它部件隔离允许与阳极一起使用基本上任何溶剂、电解质和/或阴极材料。另外,可进行电解质或阴极侧溶剂体系的优化而不影响阳极稳定性或性能。

[0014] 这种受保护的活性金属阳极可用于各种溶剂、电解质和阴极材料(包括在锂金属体系中更稳定的那些,如在 PolyPlus Battery Company 的专利中所述的锂-硫电池组体系中使用的,专利例如 02/15/00 签发的美国专利 6025094、06/11/02 签发的 6402795、04/10/01 签发的 6214061 和 07/02/02 签发的 6413284,和 10/14/03 提交的美国专利申请 No. 10/686189,本文全文引入它们中的每一个作为参考用于各种目的);和 Li 腐蚀性更强的材料,包括空气、离子(包括质子)溶液、含水电解质、熔融盐和离子液体,例如工作条件(包括高至低温)和放电速度方式(包括高至低放电速度)。Li 阳极腐蚀不是问题,电解质与阳极的相容性也不是所关注的。根据本发明的理想电池组电池的几个例子包括 Li-空气;Li-含水电解质;和 Li-海水/盐水。按照本发明,还使其它新型和有用的电化学装置成为可能,这在下文中进一步描述。通过使用根据本发明的保护组合物,还可使用与 Li 强烈反应的阴极材料,例如对于 Li/F 电池,使用  $\text{PbSnF}_4$  等。

[0015] 本发明使用离子导电膜用于分离活性金属电化学电池的活性金属阳极和阴极侧。膜可被结合在活性金属负极(阳极)结构和电化学装置和部件中,包括电池组和燃料电池。膜对活性金属离子是强传导的,但对另外一些基本不透过。它们在一侧对阳极的活性金属(即锂)化学稳定,在另一侧上对阴极、其它电池组分如固相或液相电解质包括有机或含水液体电解质并优选对环境条件化学稳定。膜能保护活性金属阳极没有与其它电池组部件或环境条件的有害反应,和分离阳极与阴极的化学环境,从而使阴极侧能使用阳极不相容的材料,如溶剂和电解质,并没有对阳极的有害影响,反之亦然。这扩大了活性金属电化学电池中可使用的材料的范围,并有利于电池制造,同时提供了高的离子导电水平来增强结合了膜的电化学电池的性能。

[0016] 众所周知,锂金属与水反应剧烈,与酸性水溶液甚至更剧烈。但是,发现由如上所述的根据本发明用 LiPON(Ag)/OHARA 玻璃-陶瓷复合材料保护的锂电极构成的电池可被浸入到酸性含水电解质中而没有意外。观察到了对 Ag/AgCl 参比电极和普通氢电极的热力学开路电势,锂可被放电到含水电解质中,造成在 Pt 反电极处发生氢析出,在锂电极处没有腐蚀或化学反应的迹象。进一步表明这种受保护锂电极可被浸入到溶解有 LiOH 的水浴中,锂电极可在这种含水电解质中可逆循环。表明这些结果的现有实验是未知的,已知含水环

境中金属锂的腐蚀快速发生。这种发现能使大量的独特电池组系统被开发,包括 Li/ 水和 Li/ 空气电池组。这些系统以前尝试使用未受保护的锂金属电极。但是,由于未受保护的锂金属电极在水中的快速腐蚀,使用这种电极形成的电池组将具有非常短的寿命,并由于安全问题而具有有限的商业吸引力。利用本发明,受保护锂电极没有显示出腐蚀 / 与含水电解质化学反应的迹象,并产生应具有广泛商业吸引力的电池组。

[0017] 在各种方面中,本发明涉及活性金属 / 含水电池组电池。电池组电池包括具有第一表面和第二表面的活性金属阳极;具有电子导电组分、离子导电组分和电化学活性组分的阴极结构。至少一种阴极结构组分包括含水成分。在阳极的第一表面上布置离子导电保护膜,膜具有被设计用来提供第一表面和第二表面的一种或多种材料,其中第一表面与阳极活性金属化学相容并接触阳极,第二表面对阴极结构基本不透和与其化学相容,并接触阴极结构。

[0018] 根据本发明的示例性电池包括 Li/ 水、Li/ 空气和 Li/ 金属氢化物电池和其它电化学电池。

[0019] 本发明还提供各种电池和部件制造技术、电池部件和构造。

[0020] 在下面的详细描述中进一步描述和说明本发明的这些和其它特征。

[0021] 附图简述

[0022] 图 1 为结合了根据本发明的离子导电保护膜的活性金属电池组电池的示意图。

[0023] 图 2A 和 B 为根据本发明的离子导电保护膜电池组隔板的示意图。

[0024] 图 3A 为结合了根据本发明的离子导电保护叠层复合膜的活性金属阳极结构的示意图。

[0025] 图 3B 为结合了根据本发明的离子导电保护梯度复合膜的活性金属阳极结构的示意图。

[0026] 图 4A-B、5 和 6A-B 为制备结合了根据本发明的离子导电保护膜的电化学装置结构的可选方法的示意图。

[0027] 图 7 图示了根据本发明的锂 / 水电池组电池的具体实施。

[0028] 图 8 图示了根据本发明的锂 / 空气电池组电池。

[0029] 图 9 图示了根据本发明一种实施方案的锂 / 金属氢化物电池组电池。

[0030] 图 10 图示了根据本发明一种实施方案的燃料电池用 Li/ 水电池组和氢发生器。

[0031] 图 11 描述了根据本发明的一种实施方案使用等离子体喷涂和其它沉积技术制造薄膜 Li/ 水或 Li/ 空气电池组。

[0032] 图 12A-E 图示了根据本发明一种实施方案制造适用于活性金属 / 含水电池的附着到电子导电多孔支撑上的薄玻璃或玻璃 - 陶瓷保护膜的技术。

[0033] 图 13 显示了根据本发明的实施方案,其中通过弹性体密封将多个玻璃、陶瓷或玻璃 - 陶瓷离子导电保护膜板结合成阵列。

[0034] 图 14 图示了根据本发明的 Li/ 水或 Li/ 空气电池的管状构造实施方案。

[0035] 图 15 图示了根据本发明的 Li/ 水或 Li/ 空气电池的毛细管构造实施方案。

[0036] 图 16 图示了用作实施例 1 电池的受保护锂电极。

[0037] 图 17-27 为说明结合了根据本发明的具有离子导电保护膜的阳极和含水阴极的各种电池的性能数据曲线图。



**[0038]** 具体实施方案详述

**[0039]** 现在将详细提及本发明的具体实施方案。具体实施方案的例子图示在附图中。尽管结合这些具体的实施方案描述本发明,但应认识到不打算限制本发明到这些具体实施方案。相反,意欲覆盖可包括在由附加权利要求限定的发明精神和范围内的替代、改变或等价物。在下面的描述中,阐述了大量具体细节以便提供对本发明的全面理解。本发明可在没有部分或全部这些具体细节的情况下被实施。在其它情况下,为了不使本发明不必要地模糊,没有详细描述熟知的工艺操作。

**[0040]** 当与本说明书和附加权利要求中的“包括”、“方法包括”、“装置包括”或类似语言联合使用时,单数形式“某”、“某个”、“该”包括复数引用,除非上下文另外清楚指明。除非另外定义,本文中使用的所有技术和科学术语具有本发明所属技术领域的普通技术人员通常理解的含义。

**[0041]** 引言

**[0042]** 本发明涉及碱(或其它活性)金属电池组电池和将它们与含水阴极/电解质体系结合到一起的电化学电池。电池组电池负极(阳极)具有靠近碱金属阳极的强离子导电(至少约  $10^{-7}$ S/cm,更优选至少  $10^{-6}$ S/cm,例如  $10^{-5}$ S/cm- $10^{-4}$ S/cm,和高至  $10^{-3}$ S/cm 或更高)保护膜,其能有效地将碱金属电极与溶剂、电解质处理和/或阴极环境隔离(分离),其中环境包括通常对 Li 或其它活性金属强腐蚀的环境,同时允许离子传递到这些可能腐蚀的环境中和从其中传递出来。保护膜因此在一侧上与活性金属(如锂)化学相容,在另一侧上与各种材料包括通常对 Li 或其它活性金属强腐蚀的那些化学相容,同时允许离子从一侧传递到另一侧。按照这种方式,极其灵活地允许电化学装置的其它部件如电池组电池由受保护的活性金属电极制成。按照这种方式使阳极与电池组电池或其它电化学电池的其它部件隔离允许与阳极一起使用基本上任何溶剂、电解质和/或阴极材料。另外,可进行电解质或阴极侧溶剂体系的优化而不影响阳极稳定性或性能。

**[0043]** 这种受保护的活性金属阳极可用于各种溶剂、电解质和阴极材料(包括在锂金属体系中更稳定的那些,如在 PolyPlus Battery Company 的专利中所述的锂-硫电池体系中使用的,专利例如 02/15/00 签发的美国专利 6025094、06/11/02 签发的 6402795、04/10/01 签发的 6214061 和 07/02/02 签发的 6413284,和 10/14/03 提交的美国专利申请 No. 10/686189,本文全文引入它们中的每一个作为参考用于各种目的);和 Li 腐蚀性更强材料,包括空气、离子(包括质子)溶液、含水电解质、熔融盐和离子液体,例如工作条件(包括高至低温)和放电速度方式(包括高至低放电速度)。Li 阳极腐蚀不是问题,电解质与阳极的相容性也不是所关注的。根据本发明的理想电池组电池的几个例子包括 Li-空气;Li-含水电解质;和 Li-海水/盐水。按照本发明,还使其它新型和有用的电化学装置成为可能,这在下文中进一步描述。通过使用根据本发明的保护性复合材料,还可使用与 Li 强烈反应的阴极材料,例如对于 Li/F 电池,使用  $\text{PbSnF}_4$  等。

**[0044]** 本发明使用离子导电膜用于分离活性金属电化学电池的活性金属阳极和阴极侧。膜可被结合在活性金属负极(阳极)结构和电化学装置和部件中,包括电池组和燃料电池。膜对活性金属离子是强传导的,但对另外一些基本不透过。它们在一侧对阳极的活性金属(即锂)化学稳定,在另一侧上对阴极、其它电池组分如固相或液相电解质包括有机或含水液体电解质并优选对环境条件化学稳定。膜能保护活性金属阳极没有与其它电池组组分

或环境条件的有害反应,和分离阳极与阴极的化学环境使得阴极侧能使用阳极不相容的材料,如溶剂和电解质,并没有对阳极的有害影响,反之亦然。这扩大了活性金属电化学电池中可使用的材料的范围,并有利于电池制造,同时提供了高的离子导电水平来增强结合了膜的电化学电池的性能。

[0045] 膜可具有任何合适的组成,例如,它可为与阳极和阴极环境都化学相容的整体材料,或由至少二种具有不同化学相容性的不同材料组分组成的复合材料,其中一种材料与阳极环境化学相容,另一种与阴极环境化学相容。

[0046] 复合材料膜可由至少二种具有不同化学相容性要求的不同材料组分构成。复合材料可由具有不同化学相容性要求的不连续材料层的叠层构成,或它可由材料层间的逐步过渡构成。“化学相容性”(或“化学相容的”)是指当与一种或多种其它提到的电池组电池部件或制造、处理或贮存条件接触时,提到的材料不会反应形成对电池组电池运行有害的产物。

[0047] 复合材料的第一材料层既离子导电又与活性金属电极材料化学相容。本发明这个方面中的化学相容性涉及化学上稳定因此在与活性金属电极材料接触时基本不反应的材料。活性金属在环境条件中非常容易反应,当用作电极时受益于阻挡层。它们通常为碱金属(例如锂、钠或钾)、碱土金属(例如钙或镁)和/或某些过渡金属(例如锌),和/或这些中二种或多种的合金。可使用以下活性金属:碱金属(例如 Li、Na、K)、碱土金属(例如 Ca、Mg、Ba)或与 Ca、Mg、Sn、Ag、Zn、Bi、Al、Cd、Ga、In 的二元或三元碱金属合金。优选的合金包括锂铝合金、锂硅合金、锂锡合金、锂银合金和钠铅合金(例如  $\text{Na}_4\text{Pb}$ )。优选的活性金属电极由锂构成。化学相容性还涉及与氧化材料化学上稳定并在接触活性金属电极材料时反应产生对活性金属电极材料化学上稳定且具有所需离子导电性的产物(即第一层材料)的材料。这种活性材料有时称为“前体”材料。

[0048] 复合材料的第二材料层基本不透过、离子导电且与第一材料化学相容。基本不透过是指会对损害电极材料的电池组电解质和溶剂和其它电池组组分材料提供充分的障碍,以防止任何会降低电极性能的这种损害发生。因此,它应该是不可溶胀的,且没有允许空气、水分、电解质等通过它渗透到第一材料的孔、缺陷和任何通道。优选第二材料层不透环境水分、二氧化碳、氧气等,从而可在环境条件下处理包裹的锂合金电极,不需要加工其它锂电极通常使用的精细干箱条件。由于本文描述的复合材料保护层提供了对锂(或其它活性金属)这么好的保护,因此可预料到本发明的电极和电极/电解质复合材料可在电池组外部具有相当长的保存期。因此,本发明不仅考虑包含负极的电池组,而且考虑未使用的负极和电极/电解质叠层本身。这种负极和电极/电解质叠层可按片、卷、堆等的形式提供。最终,它们可与其它电池组部件结合来制造电池组。本发明电池组的增强稳定性能大大简化这种制造过程。

[0049] 除了上述的保护性复合材料叠层结构外,根据本发明的保护性复合材料或者可为功能梯度层,这在下文中进一步描述。

[0050] 应注意到第一和第二材料是内在离子导电的。也就是说,由于它们的离子导电性,它们不依赖于液体电解质或其它试剂的存在。

[0051] 为达到这些目的或另外增强电极稳定性或性能,更多的层是可能的。复合材料的所有层都具有高的离子电导率,至少  $10^{-7}\text{S/cm}$ ,通常至少  $10^{-6}\text{S/cm}$ ,例如至少  $10^{-5}\text{S/cm}$  到

$10^{-4}\text{S/cm}$ , 和高至  $10^{-3}\text{S/cm}$  或更高, 从而多层保护结构的总离子电导率为至少  $10^{-7}\text{S/cm}$  和高至  $10^{-3}\text{S/cm}$  或更高。

[0052] 保护膜和结构

[0053] 图 1 为根据本发明的离子导电保护膜的原理示意图, 本文中它将用于根据本发明的活性金属 / 含水电池组电池 120 中, 如锂 / 水、锂 / 空气或锂 / 金属氢化物电池组电池中。膜 100 既离子导电又在另一侧上与活性金属 (例如锂) 电极 (阳极) 106 化学相容, 并基本不透、离子导电和与阴极结构 110 化学相容, 阴极结构 110 具有电子导电组分、离子导电组分和电化学活性组分, 至少一种阴极结构组分为或包括含水成分。膜的离子电导率为至少  $10^{-7}\text{S/cm}$ , 通常至少  $10^{-6}\text{S/cm}$ , 例如至少  $10^{-5}\text{S/cm}$  到  $10^{-4}\text{S/cm}$ , 和高至  $10^{-3}\text{S/cm}$  或更高。与保护膜的第一侧接触的活性金属阳极 106 与集电器 108 连接, 集电器 108 由通常为惰性且不与活性金属形成合金的导电金属如铜构成。电子导电组分, 例如 Li/ 水和 Li/ 空气电池中的, 多孔催化电子导电支撑 (原理示意图中未示出) 通常在阴极上靠近保护膜布置, 提供来自阳极 (经由阴极集电器 112) 的电子传递, 并有利于阴极活性金属的电还原。

[0054] 保护膜可为由二种或多种材料组成的复合材料, 其中二种或多种材料提供对阳极和电解质和 / 或阴极各自具有不同化学相容性的侧。复合材料包括既离子导电又与活性金属电极材料化学相容的第一材料层。复合材料还包括基本不透、离子导电且与第一材料和阴极 / 电解质环境化学相容的第二材料层。

[0055] 如下文进一步所述, 考虑本发明的保护膜提供的保护, 与本发明的受保护阳极联合的电解质和 / 或阴极可包括各种材料, 包括但不限于 PolyPlus Battery Company 的专利中描述的那些, 本文在下文中引用。

[0056] 图 2A 图示了根据本发明一种实施方案的保护膜复合材料电池组隔板。隔板 200 包括具有不同化学相容性的材料不连续层的叠层。第一材料或前体层 202 离子导电并与活性金属化学相容。在大多数情况下, 第一材料与氧化材料 (例如空气、水分等) 不能化学相容。接触活性金属的第一层可整体或部分上包括活性金属氮化物、活性金属磷化物、活性金属卤化物或活性金属磷氧氮化物基玻璃。具体例子包括  $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{Li}_3\text{P}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiCl}$  和  $\text{LiF}$ 。在至少一种情况下,  $\text{LiPON}$  即第一材料与氧化材料化学相容。第一材料层的厚度优选约 0.1-5 微米, 或 0.2-1 微米, 例如约 0.25 微米。

[0057] 如上所述, 第一材料还可为与活性金属化学相容并在接触活性金属电极材料时反应产生对活性金属电极材料化学上稳定且具有所需离子导电性的产物 (即第一层材料) 的前体材料。合适前体材料的例子包括金属氮化物、红磷、含氮和磷的有机物 (例如胺、膦、环硼氮烷 ( $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ )、三嗪 ( $\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_3$ )) 和卤化物。一些具体的例子包括 P (红磷)、 $\text{Cu}_3\text{N}$ 、 $\text{SnN}_x$ 、 $\text{Zn}_3\text{N}_2$ 、 $\text{FeN}_x$ 、 $\text{CoN}_x$ 、氮化铝 ( $\text{Al}_3\text{N}$ )、氮化硅 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) 和  $\text{I}_2$ 、 $\text{Br}_2$ 、 $\text{Cl}_2$  和  $\text{F}_2$ 。这种前体材料可随后与活性金属 (例如 Li) 反应形成 Li 金属盐, 如上述的锂氮化物、磷化物和卤化物。在一些情况下, 这些第一层材料前体还可在空气 (包括水分和环境气氛中通常存在的其它材料) 中在化学上稳定, 因此有利于处理和制造。例子包括金属氮化物, 例如  $\text{Cu}_3\text{N}$ 。

[0058] 另外, 合适的活性金属相容层可包括增强它的性能的聚合物组分。例如, 聚合物-碘络合物如聚 (2- 乙烯基吡啶) - 碘 ( $\text{P2VP-I}_2$ )、聚乙烯 - 碘或四烷基铵 - 碘络合物可与 Li 反应形成 LiI 基薄膜, 该薄膜具有比纯 LiI 的离子电导率显著高的离子电导率。

[0059] 第一材料的离子电导率是高的, 至少  $10^{-7}\text{S/cm}$ , 通常至少约  $10^{-5}\text{S/cm}$ , 并可高至

$10^{-3}\text{S/cm}$  或更高。

[0060] 靠近第一材料或前体层 202 是第二层 204,其基本不透、离子导电且与第一材料或前体和通常腐蚀阳极活性金属的环境化学相容,包括玻璃态或非晶态金属离子导体,如磷基玻璃、氧化物基玻璃、磷-氧氮化物基玻璃、硫基玻璃、氧化物/硫化物基玻璃、硒化物基玻璃、镓基玻璃、锗基玻璃或方硼石玻璃(如 D. P. Button 等人在 Solid State Ionics, 9-10 卷, Part 1, 585-592(1983 年 12 月)中所述);陶瓷活性金属离子导体,如锂  $\beta$ -氧化铝、钠  $\beta$ -氧化铝、Li 超离子导体 (LISICON)、Na 超离子导体 (NASICON) 等;或玻璃-陶瓷活性金属离子导体。具体的例子包括  $\text{LiPON}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{GeS}_2$ 、 $\text{Ga}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $(\text{Na}, \text{Li})_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$  ( $0.6 \leq x \leq 0.9$ ) 和结晶学有关结构、 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 、 $\text{Li}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 、 $\text{Na}_5\text{ZrP}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Na}_5\text{TiP}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Na}_4\text{NbP}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_5\text{ZrP}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_5\text{TiP}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$  和  $\text{Li}_4\text{NbP}_3\text{O}_{12}$ , 和它们的组合,任选地被烧结或熔化。例如 Adachi 等人的美国专利 4985317 中描述了合适的陶瓷离子活性金属离子导体,本文全文引入作为参考并用于各种目的。

[0061] 用做保护性复合材料第二层的尤其合适的玻璃-陶瓷材料为具有以下组成的锂离子导电玻璃-陶瓷:

[0062]

组成	mol %
$\text{P}_2\text{O}_5$	26-55%
$\text{SiO}_2$	0-15%
$\text{GeO}_2 + \text{TiO}_2$	25-50%
其中 $\text{GeO}_2$	0-50%
$\text{TiO}_2$	0-50%
$\text{ZrO}_2$	0-10%
$\text{M}_2\text{O}_3$	$0 < 10\%$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0-15%
$\text{Ga}_2\text{O}_3$	0-15%
$\text{Li}_2\text{O}$	3-25%

[0063] 其包含由  $\text{Li}_{1+x}(\text{M}, \text{Al}, \text{Ga})_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ , 其中  $x \leq 0.8$  和  $0 \leq y \leq 1.0$ , 并且其中 M 为选自 Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm 和 Yb 中的元素, 和 / 或和  $\text{Li}_{1+x+y}\text{Q}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$  构成的主晶相, 其中  $0 < x \leq 0.4$  和  $0 < y \leq 0.6$ , 其中 Q 为 Al 或 Ga。通过熔化原料成熔体、浇铸熔体成玻璃并对玻璃进行热处理得到玻璃-陶瓷。这种材料可从 OHARA Corporation, Japan 得到, 并进一步描述在美国专利 5702995、6030909、6315881 和 6485622 中, 本文引入作为参考。

[0064] 这些玻璃、陶瓷和玻璃-陶瓷中一部分的高电导率(离子电导率在约  $10^{-7}$ - $10^{-3}\text{S/cm}$  的范围内或更大)可提高受保护锂阳极的性能, 并允许沉积较厚的薄膜而在欧姆电阻方面没有大的损失。

[0065] 每一层都还可包含其它组分。例如, 合适的活性金属相容层(第一层)可包括增

强其性能的聚合物组分。例如,聚合物-碘络合物如聚(2-乙烯基吡啶)-碘(P2VP-I<sub>2</sub>)、聚乙烯-碘或四烷基铵-碘络合物可与Li反应形成LiI基薄膜,该薄膜具有比纯LiI的离子电导率显著高的离子电导率。另外,合适的第一层可包括用于促进其应用的材料,例如,当使用LiPON作为第一层材料时,包括用于阻止气相锂(沉积过程中)和LiPON间反应的薄润湿层(例如Ag)的残余物。

[0066] 另外,可使用各种技术形成层。这些技术包括沉积或蒸镀(包括电子束蒸镀)或热喷涂技术,如材料层的等离子体喷涂,材料如Li<sub>3</sub>N或离子导电玻璃(例如LiPON)。另外,如上所述,可从一种或多种前体与活性金属电极的无害反应原位形成活性金属电极邻近层。例如,可通过使Cu<sub>3</sub>N与Li阳极表面接触在Li阳极上形成Li<sub>3</sub>N层,或通过使红磷与Li阳极表面接触在Li阳极上形成Li<sub>3</sub>P。

[0067] 这种组合物、组分和它们的制造方法描述在2002年10月15日提交的美国临时专利申请No. 60/418899中,题目为IONICALLY CONDUCTIVE COMPOSITES FOR PROTECTION OF ANODES AND ELECTROLYTES,它相应的美国专利申请No. 10/686189(Attorney Docket No. PLUSP027),2003年10月14日提交,题目为IONICALLY CONDUCTIVE COMPOSITES FOR PROTECTION OF ACTIVE METAL ANODES,和美国专利申请No. 10/731771(Attorney Docket No. PLUSP027X1),2003年12月5日提交,题目为IONICALLY CONDUCTIVE COMPOSITES FOR PROTECTION OF ACTIVE METAL ANODES。本文全文引入这些申请作为参考用于各种目的。

[0068] 复合材料阻挡层应具有固有高的离子电导率。通常,复合材料的离子电导率为至少10<sup>-7</sup>S/cm,通常至少约10<sup>-6</sup>-10<sup>-5</sup>S/cm,并可高至10<sup>-4</sup>-10<sup>-3</sup>S/cm或更高。第一前体材料层的厚度应足以防止第二材料层和邻近材料或层尤其是将与隔板一起使用的阳极活性金属之间的接触。例如,第一材料层可具有约0.1-5微米、0.2-1微米或约0.25微米的厚度。

[0069] 第二材料层的厚度优选约0.1-1000微米,或在第二材料层的离子电导率为约10<sup>-7</sup>S/cm时,厚度为约0.25-1微米,或在第二材料层的离子电导率在约10<sup>-4</sup>和约10<sup>-3</sup>S/cm之间时,厚度为约10-1000微米,优选在1和500微米之间,更优选在10和100微米之间,例如20微米。

[0070] 当第一材料层为在空气中化学上稳定的前体材料时,例如Cu<sub>3</sub>N或LiPON时,可在常见环境气氛条件下处理或贮存保护性复合材料电池隔板,而在结合到电池内前没有降级。当将隔板结合到电池组电池内时,前体层202与活性金属(例如锂)电极接触。前体与活性金属反应形成与活性金属电极材料化学相容的离子导电材料。第二层与被施加或已施加到阴极和集电器的电解质接触。或者,第二层用作电池组电池中的单独电解质。在每一种情况下,保护性复合材料中两个层的组合都保护活性金属电极和电解质和/或阴极彼此不发生有害反应。

[0071] 除了如上所述的保护性复合材料叠层外,根据本发明的保护性复合材料或者可在组成上和功能上有梯度,如图2B所示。通过使用合适的沉积技术如RF溅射沉积、电子束沉积、热喷涂沉积和/或等离子体喷涂沉积,可使用多个源敷设梯度膜。按照这种方法,具有不同组成和功能特征的层之间的不连续界面被从一个层到另一个层的渐变过渡代替。如同上述不连续层复合材料一样,结果是双功能相容的离子导电复合材料220,其在一个侧214上对锂或其它活性金属(第一材料)稳定,在另一个侧216上基本不透并对环境条件稳定,和最后被结合到电池组电池内时,对阴极、其它电池组电池组分(第二材料)稳定。在这种

实施方案中,复合材料中第一材料对第二材料的比例可根据例如离子电导率和机械强度问题宽泛地变化。在许多但不是全部实施方案中,第二材料占主要部分。例如,在第二材料具有比第一更大的强度和离子电导率时,第一对第二材料的合适比例可为 1-1000 或 1-500,例如约 1-200(例如 2000 Å 的 LiPON 和 20-30 微米的如本文所述的玻璃-陶瓷)。材料之间的过渡可在复合材料中任意(例如,相对短、长或中等)距离内出现。本发明的其它方面适用于这些梯度保护性复合材料,基本如不连续的层状叠层保护性复合材料一样,例如,它们可用在电极和电池实施方案中等。

[0072] 图 3A 图示了结合有根据本发明的保护叠层复合材料的封装阳极结构。结构 300 包括与集电器 310 例如铜结合的活性金属电极 308 例如锂,和保护性复合材料 302。保护性复合材料 302 包括既离子导电又与活性金属电极材料化学相容但与电解质或氧化剂(例如空气)不化学相容的材料的第一层 304。例如,与活性金属接触的第一层可全部或部分由活性金属氮化物、活性金属磷化物或活性金属卤化物构成。具体例子包括  $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{Li}_3\text{P}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiCl}$  和  $\text{LiF}$ 。第一材料层的厚度优选约 0.1-5 微米,或 0.2-1 微米,例如约 0.25 微米。

[0073] 活性金属电极材料(例如锂)可被施加到这些材料上,或通过使前体如金属氮化物、金属磷化物、金属卤化物、红磷、碘等与锂接触原位形成它们。第一层的原位形成可利用前体到锂化类似物的转化,例如,根据下面类型的反应(使用 P、 $\text{Cu}_3\text{N}$  和  $\text{PbI}_2$  前体作为例子):

[0074] 1.  $3\text{Li} + \text{P} = \text{Li}_3\text{P}$  (前体反应形成 Li 离子导体);

[0075] 2(a).  $3\text{Li} + \text{Cu}_3\text{N} = \text{Li}_3\text{N} + 3\text{Cu}$  (反应形成 Li 离子导体 / 金属复合材料);

[0076] 2(b).  $2\text{Li} + \text{PbI}_2 = 2\text{LiI} + \text{Pb}$  (反应形成 Li 离子导体 / 金属复合材料)。

[0077] 由于原位转化形成的可包括电子导电金属颗粒的第一层复合材料满足根据本发明的保护性复合材料用第一层材料的要求,因此在本发明的范围内。

[0078] 保护性复合材料的第二层 306 由基本不透、离子导电且与第一材料或前体化学相容的材料构成,包括玻璃态或非晶态金属离子导体,如磷基玻璃、氧化物基玻璃、磷-氧氮化物基玻璃、硫基玻璃、氧化物 / 硫化物基玻璃、硒化物基玻璃、镓基玻璃、锗基玻璃或方硼石玻璃;陶瓷活性金属离子导体,如锂  $\beta$ -氧化铝、钠  $\beta$ -氧化铝、Li 超离子导体 (LISICON)、Na 超离子导体 (NASICON) 等;或玻璃-陶瓷活性金属离子导体。具体的例子包括 LiPON、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{GeS}_2$ 、 $\text{Ga}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $(\text{Na}, \text{Li})_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$  ( $0.6 \leq x \leq 0.9$ ) 和结晶学有关结构、 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 、 $\text{Li}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 、 $\text{Na}_5\text{ZrP}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Na}_5\text{TiP}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Na}_4\text{NbP}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_5\text{ZrP}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_5\text{TiP}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$  和  $\text{Li}_4\text{NbP}_3\text{O}_{12}$ , 和它们的组合,任选地被烧结或熔化。例如 Adachi 等人的美国专利 4985317 中描述了合适的陶瓷离子活性金属离子导体,本文全文引入作为参考并用于各种目的。本文先前引入作为参考的美国专利 5702995、6030909、6315881 和 6485622 中描述了合适的玻璃-陶瓷离子活性金属离子导体,并可从 OHARACorporation, Japan 得到。

[0079] 复合材料的离子电导率为至少  $10^{-7}\text{S/cm}$ ,通常至少  $10^{-6}\text{S/cm}$ ,例如至少  $10^{-5}\text{S/cm}$  到  $10^{-4}\text{S/cm}$ ,和高至  $10^{-3}\text{S/cm}$  或更高。第二材料层的厚度优选约 0.1-1000 微米,或在第二材料层的离子电导率为约  $10^{-7}\text{S/cm}$  时,厚度为约 0.25-1 微米,或在第二材料层的离子电导率在约  $10^{-4}$  和约  $10^{-3}\text{S/cm}$  之间时,厚度为约 10-1000 微米,优选在 1 和 500 微米之间,更优选在 10 和 100 微米之间,例如 20 微米。

[0080] 当阳极结构被结合到具有水或空气阴极的电池组电池中时,第一层 304 靠近活性金属(例如锂)阳极,第二层 306 靠近阴极材料和它相连的含水电解质。这在下文中进一步描述,这种电池组电池还通常包括促进电池中阴极反应的多孔催化电子导电支撑结构。

[0081] 如上所述,对于图 2A 和 B 中所述的保护膜隔板结构,除了上述保护性复合材料叠层外,根据本发明的保护性复合材料或者可在组成上和功能上有梯度,如图 3B 所示。通过使用合适的沉积技术如 RF 溅射沉积、电子束沉积、热喷涂沉积和 / 或等离子体喷涂沉积,可使用多个源敷设梯度膜。按照这种方法,具有不同组成和功能特征的层之间的不连续界面被从一个层到另一个层的渐变过渡代替。如同上述不连续层复合材料一样,结果是双功能相容的离子导电复合材料 320,其在一侧 314 上对锂或其它活性金属(第一材料)稳定,在另一个侧 316 上基本不透并对阴极、其它电池组电池组分和优选对环境气氛(第二材料)稳定。

[0082] 如根据图 2B 中的梯度隔板所述,在这种实施方案中,复合材料中第一材料对第二材料的比例可根据例如离子电导率和机械强度问题宽泛地变化。在大多数但不是全部实施方案中,第二材料占主要部分。例如,在第二材料具有比第一更大的强度和离子电导率时,第一对第二材料的合适比例可为 1-1000 或 1-500,例如约 1-200(例如 2000 Å 的 LiPON 和 20-30 微米的如本文所述的玻璃-陶瓷)。材料之间的过渡可在复合材料中任意(例如,相对短、长或中等)距离内出现。

[0083] 另外,可使用其中用另一种材料如过渡和 / 或润湿层涂覆第一材料和第二材料的方法。例如,用 LiPON 层涂覆如本文所述的玻璃-陶瓷板(例如 OHARA Corp. 的),然后是薄的银(Ag)涂层。当锂被蒸镀到该结构上时,Ag 被转化成 Ag-Li 并扩散,至少部分扩散到沉积锂的较大主体内,就形成受保护的锂电极。薄的 Ag 涂层防止热(气相)锂与 LiPON 第一材料层接触和不利地反应。沉积后,固相锂对 LiPON 是稳定的。可使用许多这种过渡 / 润湿(例如 Sn)和第一层材料组合获得所需的结果。

[0084] 可使用各种方法形成根据本发明的保护膜。这些方法包括沉积或蒸镀。可通过在第二材料层上沉积或蒸镀(包括电子束蒸镀)第一材料层或前体形成本发明的保护膜复合材料。另外,如上面所述和下文进一步描述,可通过锂在前体上的沉积或蒸镀、通过前体与锂金属(例如箔)的直接接触或通过用锂穿过第二层材料镀敷前体而由一种或多种前体与活性金属电极或材料的无害反应原位形成第一层。在一些实施方案中,第二层材料还可形成在第一层材料上,如下文进一步描述。

[0085] 参考图 4A,显示了形成根据本发明的保护膜复合材料的第一种方法。为强离子导电活性金属化学相容材料的第一层被直接沉积到第二层材料上,第二层材料为基本不透、离子导电材料,例如强离子导电玻璃或玻璃-陶瓷材料如 LiPON 或上述的玻璃-陶瓷材料。这可通过各种技术包括例如 RF 溅射、电子束蒸镀、热蒸镀或反应热蒸镀或电子束蒸镀来实现。在图中所示的具体例子中,锂在氮气等离子体中被蒸发以在玻璃-陶瓷材料如上述的玻璃-陶瓷材料的表面上形成氮化锂(Li<sub>3</sub>N)层。然后蒸镀锂金属到 Li<sub>3</sub>N 膜上。Li<sub>3</sub>N 层将锂金属电极与第二材料层分开,但允许 Li 离子从 Li 电极透过玻璃传递。当然,也可使用其它活性金属,以及本文所述的第一和第二层材料。

[0086] 或者,参考图 4B,显示了形成根据本发明的保护膜复合材料的第二种方法。在第二层材料上形成前体层后原位形成离子导电化学相容的第一层材料。在图中所示的具体例

子中,用活性金属(在这种情况下为锂)磷化物的前体红磷涂覆玻璃-陶瓷层的表面,例如由上述玻璃-陶瓷材料构成的表面。然后沉积锂金属层到磷上。锂和磷按照下面的反应: $3\text{Li}+\text{P}=\text{Li}_3\text{P}$  反应形成  $\text{Li}_3\text{P}$ 。 $\text{Li}_3\text{P}$  为与锂阳极和玻璃-陶瓷材料都化学相容的离子导电材料。按照这种方法,玻璃-陶瓷(或其它第二层材料)不与锂电极直接接触。当然,也可使用本文所述的其它活性金属、第一层前体和第二层材料。可选的前体例子包括  $\text{Cu}_3\text{N}$ ,其可按照下面的反应: $3\text{Li}+\text{Cu}_3\text{N}=\text{Li}_3\text{N}+3\text{Cu}$  在第二层材料(例如玻璃-陶瓷)上形成为薄层并按类似的方式与 Li 阳极接触;或碘化铅,其可按照下列反应  $2\text{Li}+\text{PbI}_2=2\text{LiI}+\text{Pb}$  在聚合物电解质上形成为薄层并按类似的方式与 Li 阳极接触。

[0087] 在图 5 所示的另一可选方案中,根据本发明的保护膜复合材料或者可在组成上和功能上有梯度,从而存在从一个层到另一个层的渐变过渡。例如,可利用具有两个喷头的等离子体喷涂操作,一个喷头用于沉积第一组分材料,如  $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{Cu}_3\text{N}$ 、 $\text{Li}_3\text{P}$ 、 $\text{LiPON}$  或其它合适的材料,另一个喷头用于沉积第二组分材料,如玻璃-陶瓷,例如可从 OHARA Corp. 得到的。第一等离子体喷涂过程开始敷设一层纯玻璃-陶瓷材料,然后随着逐渐打开第二等离子体喷涂流量逐渐降低,从而存在从纯玻璃-陶瓷到玻璃-陶瓷到纯  $\text{LiPON}$  或  $\text{Li}_3\text{N}$  等连续过渡的梯度。按照这种方法,膜的一侧对活性金属(例如锂、钠等)稳定,另一侧基本不透,并对阴极、其它电池组电池组分和优选对环境条件稳定。还可使用电子束沉积或热喷涂沉积。考虑到本文描述的参数,本领域的技术人员能够使用这些技术中的任何一项形成本发明的梯度复合材料。

[0088] 为了形成受保护的阳极,然后将锂结合到梯度保护性复合材料第一层材料(对活性金属稳定)侧上的梯度膜上,例如通过蒸镀锂到上述的保护性复合材料上。在施加锂前,还可能需要在梯度复合材料保护层的锂稳定侧的顶部增加结合层,如 Sn、Ag、Al 等。

[0089] 在参照图 4A-B 和 5 描述的任何一个上述方法中,与在第一层材料或前体上形成锂(或其它活性金属)层不同,保护性复合材料的第一层材料或前体可通过结合金属锂到保护夹层材料或前体上与锂接触,例如通过与挤出的锂金属箔直接接触。

[0090] 在另一实施方案中,可用第一层材料前体例如  $\text{Cu}_3\text{N}$  涂覆例如具有润湿层如铜上的锡薄膜的合适衬底。然后可用第二层材料例如(离子)导电玻璃涂覆。然后通过用锂(或其它活性金属)镀敷锡电极穿过第一和第二层材料形成活性金属电极。还可通过这种操作将  $\text{Cu}_3\text{N}$  前体转化成  $\text{Li}_3\text{N}$ ,以在锂金属电极上完成根据本发明的保护性复合材料。活性金属镀敷方法的细节描述在共同转让的美国专利 6402795 中,前文已引入作为参考。

[0091] 关于上述制造方法,重要的是要注意到商业锂箔一般被挤出,并由于该过程而具有大量表面缺陷,其中许多具有用视线沉积技术如 RF 溅射沉积、热蒸镀和电子束蒸镀等不能达到的深凹穴。另一个问题是活性金属如锂可能对薄膜沉积环境有反应性,导致涂覆过程中表面的进一步损害。这通常在沉积到活性金属电极表面上的膜中产生间隙和孔。但是,通过颠倒该过程,可避免这个问题;锂被沉积在保护膜上,而不是保护膜被沉积在锂上。通过熔铸技术、切割和抛光方法或产生光滑表面的各种已知方法可使玻璃和玻璃-陶瓷膜相当光滑(锂为不能被抛光的软金属)。然后将单个或多个光滑的无间隙膜沉积到光滑表面上。沉积完成后,可通过蒸镀将活性金属沉积到光滑表面上,产生光滑和无间隙的活性金属/保护膜界面。或者,可沉积过渡结合层如 Ag 到保护膜上,以便可通过将箔压靠在 Ag 层将挤出的锂箔结合到膜上。



[0092] 同样如上所述,在本发明的可替换实施方案中,第一层可包括其它组分。例如,合适的第一层可包括增强其性能的聚合物组分。例如,聚合物-碘络合物如聚(2-乙烯基吡啶)-碘(P2VP-I<sub>2</sub>)、聚乙烯-碘或四烷基铵-碘可与Li反应形成离子导电的LiI基薄膜,该薄膜既与活性金属又与本文所述的第二层材料化学相容。不希望受理论约束,期望使用聚合物-碘电荷转移络合物能导致包含LiI和聚合物且离子电导率比纯LiI离子电导率显著高的复合材料的形成。按照这种方式还可使用其它卤素,例如在溴络合物中。

[0093] 参考图6A,显示了本发明这个方面的第一种实施方案。聚合物层和碘层被涂覆到第二层材料表面上,并使其反应形成聚合物-碘络合物。

[0094] 根据这种方法,可使用刷涂、浸涂或喷涂将薄的聚合物层施加到第二材料层(例如导电玻璃)上。例如,导电玻璃层可按照这种方法涂有薄(例如0.5-2.0微米,优选0.1-0.5微米)的P2VP层。

[0095] 施加碘涂层的一项技术是结晶碘的升华,可以在放在干箱或干燥房间中的反应器中于室温(例如约20-25°C)实现。可使升华的碘层非常薄(例如0.05-1.0微米),并可通过改变温度或衬底和碘源之间的距离调整升华速度。

[0096] 或者,高浓度(例如50-100g/l)的碘可被溶解在有机溶剂如乙腈和正庚烷中。可通过尤其是浸涂、喷涂或刷涂一类的方法将溶解的碘涂覆在导电玻璃表面上。在这种情况下,通过改变涂覆处理的时间长短和碘浓度可容易地改变处理条件。用于这项技术的碘源的例子包括金属碘化物,如AgI和PbI<sub>2</sub>,已知它们在具有Li阳极和LiI基固体电解质的固态电池组中可用作阴极材料。

[0097] 然后,使锂(或其它活性金属)与导电玻璃(或其它第二层材料)上的聚合物-碘络合物接触,例如通过蒸镀或挤压到涂有这种络合物的玻璃上。结果为在Li阳极上的含LiI的复合材料保护阻挡层。

[0098] 参考图6B,显示了本发明这个方面的另一实施方案。如通过上述技术用可与Li反应形成LiI层(A)的薄碘层涂覆导电玻璃(或其它第二层材料)。

[0099] 可用薄的聚合物层(B)涂覆活性金属例如锂箔,例如如上所述,然后与玻璃上的碘层接触。组装后,碘与聚合物层反应,结果,形成阻抗降低的含LiI的复合材料保护阻挡层。

[0100] 具有充分形成的保护层的受保护阳极结构和结合了上述环境稳定前体的电池组隔板可在正常环境气氛条件下被处理或存放,在结合到电池组电池前不会损害。

[0101] 活性金属/含水电池

[0102] 本文所述的受保护活性金属阳极使在阴极中具有含水成分的活性金属电池组和其它电化学电池的构造成为可能,如Li/水电池、Li/空气电池和Li/金属氢化物电池。通常,这种电池具有包括电子导电组分、离子导电组分和电化学活性组分的阴极结构,这些阴极结构组分中的至少一种具有含水组合物或成分。相对于常规电池,这些电池具有大大增强的性能特征。如下文进一步所述,电池具有各式各样的潜在实施和应用。尽管这些电池类型根据不同的电化学反应工作,并在它们阴极上具有来自不同状态(主要分别是液态、气态和固态)的电化学活性组分,但这些电池类型中的每一个都包括含水成分用于电池阴极侧上Li离子传递的共同特征。用保护膜分离阳极和阴极允许制造这种大功率的新型电池组或其它电化学电池。

**[0103] 活性金属 / 水电池**

**[0104]** 本发明提供新型的活性金属 / 水电池组和其它电化学电池。这些电池具有活性金属例如碱金属如锂 (Li)、具有保护膜的阳极和具有含水电化学活性组分例如水或过氧化物水溶液的阴极结构。上面描述了这些电池的阳极侧。在电池中,未被保护膜覆盖的任何活性金属电极部分通常都与含水阴极环境密封分离,如通过集电器材料(例如铜)、O形环密封、锯齿形密封、聚合物或环氧树脂密封剂、或这些的组合。

**[0105]** 这些电池的阴极侧包括具有电子导电组分、离子导电组分和至少一种含水电化学活性组分的阴极结构。这些电池的含水电化学活性组分通常具有天然的离子导电性,因而单一溶液可既用作电化学活性组分又用作离子导电组分。如参照下面的具体实施方案进一步所述,电池具有允许电子转移以还原阴极材料(例如 Li/水电池中的 H<sub>2</sub>O)的与阳极电连接的电子导电支撑结构。电子导电支撑结构通常为多孔的,以允许流体流动,并有催化性(例如 Ni、Pt)或用催化剂处理以催化阴极材料的还原。具有合适离子导电率的含水电解质通常接触电子导电支撑结构以允许离子通过电子导电支撑结构传递来完成氧化还原反应。

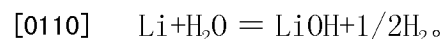
**[0106]** 还可用离聚物如全氟磺酸聚合物膜(例如 du Pont NAFION)处理电子导电支撑结构,以扩大含水电化学活性组分的可接受范围到具有很少或没有天然离子电导性的那些。离聚物如 NAFION 的其它优点在于盐被化学键合到聚合物骨架上,因此在流过或开路电池实现中不会被冲出,这在下文描述。

**[0107]** 电池组电池可为原电池或二次电池。对于原电池,电池的阴极侧可对环境敞开,电池阴极侧上氧化的锂可简单地分散到环境内。这种电池可被称为“开路”电池。使用海水作为电化学活性和离子导电材料的船用电池就是例子。对于二次电池,氧化的锂被保留在电池阴极侧上的储器内,可用于在对电池施加合适的电势时使 Li 离子跨过保护膜返回为阳极再充电。这种电池可被称为“闭路”电池。这种闭路电池需要排出阴极处产生的氢气。合适的电池组电池排气口在本领域中是已知的。

**[0108]** 根据本发明的活性金属 / 水电池组电池的例子为上面图 1 中示意图示的锂 / 水电池组电池。图 7 图示了根据本发明的这种锂 / 水电池的具体实现。电池组电池 700 包括锂负极(阳极)702。或者,可使用其它活性金属,尤其是碱金属。锂金属电极可被结合到根据本文所述和如上所述作为参考引入的专利申请中的任意技术的锂离子导电保护膜 704 上,使用或不使用结合涂层如薄的 Ag 层或其它合适的合金金属层,取决于所用的技术。电池还包括由多孔催化电子导电支撑结构 706、电化学活性材料(例如水)和含水电解质 708(例如盐水或 LiCl、LiBr、LiI、NH<sub>4</sub>Cl、NH<sub>4</sub>Br 等的水溶液,可既用作电化学活性组分又用作离子导电组分;或如下面所述,在使用离聚物时,需要很少的盐或不需盐)构成的阴极结构。在一些实施中,可在保护膜 704 和多孔催化电子导电支撑结构 706 之间提供任选的隔板(未示出)。该隔板可用于保护保护膜没有被多孔催化电子导电支撑结构 706 上的任何粗糙度破坏的可能性,并可为含水阴极活性材料 / 电解质提供流体储器。其可由聚烯烃如聚乙烯或聚丙烯构成,例如 CELGARD 隔板。应认识到,在这种电池中,电化学活性组分(水)和离子导电组分(含水电解质)将在单一溶液中被混合,因此被显示为单一要素 708。

**[0109]** 如上所述,在保护膜的阴极侧上,电池包括具有电子导电组分、含水和 / 或离聚物的离子导电组分,和至少一种含水电化学活性组分的阴极结构。在一种实施方案中,这些组分用含水电解质 708 和多孔催化电子导电支撑结构 706 表示。Li/水电池组中的电化学活

性材料为水。尽管不受如此限制,但认为来自阳极的 Li 离子和水之间的电化学反应用下面的反应图式描述:



[0111] 因此,对于每 mol 反应的 Li 和水,产生 1mol 的 LiOH 和半 mol 的氢气。

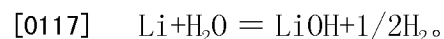
[0112] 电池的含水电解质提供用于传递(导电) Li 离子和与 Li 结合的阴离子的离子载体。如上所述,电化学活性组分(水)和离子导电组分(含水电解质)将作为单一溶液混合,但它们在原理上是电池组电池的单独要素。用于本发明的 Li/水电池组电池的合适电解质包括具有合适离子导电率的任何含水电解质。合适的电解质可为酸性,例如强酸如 HCl、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$  或弱酸如乙酸/乙酸锂;碱性,例如 LiOH;中性,例如海水、LiCl、LiBr、LiI;或两性,例如  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{NH}_4\text{Br}$  等。

[0113] 海水作为电解质的适合性使具有非常高能量密度的船用电池成为可能。使用前,电池结构由受保护的阳极和多孔电子导电支撑结构(电子导电组分)构成。需要时,通过将电池浸在能提供电化学活性和离子导电组分的海水中完成电池。由于后一组分由环境中的海水提供,因此在使用前它们不需要作为电池组电池的一部分运输(因此不需要包括在电池能量密度计算中)。这种电池被称为“开路”电池,因为不包含在阴极侧的反应产物。因此,这种电池为原电池。

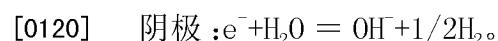
[0114] 根据本发明,二次锂/水电池也是可能的。如上所述,这种电池被称为“闭路”电池,因为阴极侧上的反应产物包含在电池的阴极侧上,可用于在对电池施加合适的再充电电势时通过使 Li 离子跨过保护膜返回而为阳极再充电。

[0115] 如上面所述和下文进一步所述,在本发明的另一实施方案中,涂在多孔催化电子导电支撑上的离聚物降低或消除了对电化学活性材料中离子导电性的需要。

[0116] 发生在 Li/水电池中的电化学反应为电化学活性阴极材料得到还原的氧化还原反应。在 Li/水电池中,催化电子导电支撑有利于氧化还原反应。如上所述,尽管不受如此限制,但在 Li/水电池中,认为电池反应为:



[0118] 认为阳极和阴极处的半电池反应为:



[0121] 因此, Li/水阴极的催化剂促进电子转移到水,产生氢和氢氧化物离子。用于该反应的常用廉价催化剂是镍金属;贵金属如 Pt、Pd、Ru、Au 等也可起作用,但较昂贵。

[0122] 在本发明的 Li(或其它活性金属)/水电池组的范围内,还考虑具有受保护的 Li 阳极和含水电解质的电池,含水电解质由可溶于水的可用作活性阴极材料(电化学活性组分)的气态和/或固态氧化剂构成。与锂/水电池组相比,使用为比水强的氧化剂的水溶性化合物可显著增加一些应用中的电池组能量,其中在电池放电反应中,在阴极表面发生电化学氢析出。这种气态氧化剂的例子为  $\text{O}_2$ 、 $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_2$ 。另外,金属氮化物尤其是  $\text{NaNO}_2$  和  $\text{KNO}_2$  和金属亚硫酸盐如  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  和  $\text{K}_2\text{SO}_3$  为比水强的氧化剂,并可容易地大浓度溶解。可溶于水的另一类无机氧化剂为锂、钠和钾的过氧化物,以及过氧化氢  $\text{H}_2\text{O}_2$ 。

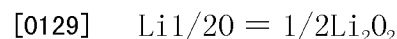
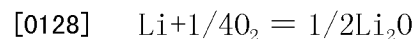
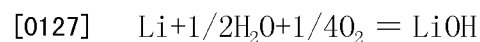
[0123] 使用过氧化氢作为氧化剂是尤其有益的。在根据本发明的电池组电池中有至少两种使用过氧化氢的方法。第一,过氧化氢在阴极表面上的化学分解导致可用作活性阴极材

料的氧气的产生。第二,或许更有效的方法,是基于过氧化氢在阴极表面上的直接电还原。原理上,过氧化氢可从碱性或酸性溶液中被还原。对于利用酸性溶液还原过氧化氢的电池组而言,可获得最高的能量密度。在这种情况下,与Li/水对的 $E^0 = 3.05\text{V}$ 相比,具有Li阳极的电池产生 $E^0 = 4.82\text{V}$ (对于标准条件)。但是,由于酸和过氧化氢两者对未保护的Li的非常高的反应性,这种电池实际上可能只对于根据本发明的保护Li阳极才可能实现。

[0124] 为了提高阴极表面上过氧化氢还原的效率,尤其是在高放电速度下,可在具有溶解的过氧化氢的的锂/水电池中使用电解质流。在这种情况下,过氧化氢扮演被连续供应到阴极表面上的燃料的角色。具有根据本发明的保护Li阳极的船用高能量密度电池可利用溶解在海水中并连续流过电池的过氧化氢。

[0125] 活性金属/空气电池组电池

[0126] 活性金属/空气电池组电池为根据本发明的另一类活性金属/含水电池。这些电池具有活性金属例如碱金属如锂(Li)、具有保护膜的阳极和具有空气作为电化学活性组分的阴极结构。尽管不受如此限制,但认为来自阳极的Li离子和空气之间的电化学反应可用以下反应式的一个或多个描述:



[0130] 因此空气中的水分( $\text{H}_2\text{O}$ )和氧都为电化学反应的参与者。

[0131] 这些电池的阳极侧与本文提供并在上文描述的活性金属/含水电池中的任何一个的相同。在电池中,未被保护膜覆盖的任何活性金属电极部分通常都与空气阴极环境密封分离,如通过集电器材料(例如铜)、O形环密封、锯齿形密封、聚合物或环氧树脂密封剂、或这些的组合。

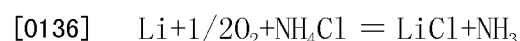
[0132] 这些电池的阴极侧包括具有电子导电组分、离子导电组分和作为电化学活性组分的空气的阴极结构。这些电池的空气电化学活性组分包括为电化学反应提供水的水分。如参照下面的具体实施方案进一步所述,电池具有允许电子转移的与阳极电连接电子导电支撑结构以还原空气阴极活性材料。电子导电支撑结构通常为多孔的,以允许流体(空气)流动,并有催化性或用催化剂处理以催化阴极活性材料的还原。具有合适离子导电率的含水电解质或离聚物也接触电子导电支撑结构以允许电子导电支撑结构内的离子传递来完成氧化还原反应。

[0133] 图8中图示了根据本发明的Li/空气电池组电池的一个例子。在该实施方案中,电池800包括与集电器810例如铜结合的活性金属负极(阳极)808如锂和叠层保护膜复合材料802。如上所述,保护膜复合材料叠层802包括既离子导电又与活性金属电极材料化学相容的第一材料层804,和由基本不透、离子导电且与第一材料和含水环境化学相容的材料构成的第二层806。电池还包括具有电子导电组分、含水和/或离聚物的离子导电组分和作为电化学活性组分的空气的阴极结构(有时称为“空气电极”)812。与Li/水电池一样,在一些实施中,可在保护膜802和阴极结构之间提供任选的隔板(未示出)。该隔板可用于保护保护膜没有被阴极结构812上的任何粗糙度破坏的可能性,阴极结构812可为多孔催化电子导电支撑结构,这在下文进一步描述。在为具有酸性电解质的Li/空气电池组的情况下,隔板可在电解质由于电池放电反应而转化成碱性溶液并因此变得对大气 $\text{CO}_2$ 有

反应性（碳化反应）之前提高输送的电池容量。隔板可由聚烯烃如聚乙烯或聚丙烯构成，例如 CELGRAD 隔板。

[0134] 阴极结构 812 包括电子导电组分（例如多孔电子导体）、具有至少含水成分的离子导电组分和作为电化学活性组分的空气。它可为任何合适的空气电极，包括在金属（例如 Zn）/ 空气电池组或低温（例如 PEM）燃料电池中常用的那些。金属 / 空气电池组尤其是 Zn / 空气电池组中使用的空气电极描述在许多来源中，包括“Handbook of Batteries”（Linden 和 T. B. Reddy, McGraw-Hill, NY, 第三版），并通常由几个层构成，包括空气扩散膜、疏水 Teflon 层、催化剂层和金属电子导电组分 / 集电器，如 Ni 网。催化剂层还包括可能含水和 / 或离聚物的离子导电组分 / 电解质。典型的含水电解质由 KOH 水溶液构成。典型的离聚物电解质由水合（水）Li 离子导电聚合物如全氟磺酸聚合物膜（例如（du Pont NAFION）构成。空气扩散膜调整空气（氧气）流。疏水层防止电池的电解质渗透到空气扩散膜内。这种层通常包含碳和 Teflon 颗粒。催化剂层通常包含高表面积碳和用于加速氧气还原的催化剂。在大多数商业阴极中，使用金属氧化物例如  $MnO_2$  作为氧气还原催化剂。替代催化剂包括金属大环物（macrocycles）如钴酞菁，和高度分散的贵金属如铂和铂 / 钌合金。由于空气电极结构在化学上与活性金属电极隔离，因此空气电极的化学组成不受与阳极活性材料的可能反应性的限制。这可以允许使用通常会侵蚀未受保护的金属电极的材料设计更高性能的空气电极。

[0135] 由于金属 / 空气电池组从周围环境中获得阴极活性反应物，因此体积和重量能量密度都非常高。金属 / 空气电池组的高能量密度使得它们在重量和大小更被关注的各种应用中有吸引力。不幸的是，常规金属 / 空气电池组受到寄生反应不利影响，其中金属电极腐蚀产生氢。通过在电解质中引入 KOH 可减少阳极腐蚀反应。但是，这引入了另一个问题，因为来自空气的  $CO_2$  在空气电极中被转化成  $K_2CO_3$ ，从而形成会导致电池过早失效的沉淀物。本主题发明解决了这种问题，因为活性金属电极与含水电解质隔离，防止了阳极腐蚀。由于阳极不会在电解质溶液中腐蚀，并实际上与它分离，因此可用中性（LiCl）、碱性（KOH）或酸性（ $NH_4Cl$ 、HCl 等）电解质配制空气电极。尽管不受如此限制，但对于下面所示的酸性电解质的情况，认为电池反应通过形成氯化锂来进行。在这种电池中，空气电极不会提取空气中的  $CO_2$ ，并且没有  $K_2CO_3$  形成。



[0137] 由于含水电解质不接触金属阳极，并因此不腐蚀金属阳极，因此本主题发明允许在活性金属 / 空气电池组中使用中性或酸性电解质。

[0138] 本发明的 Li / 空气电池可为原电池或二次电池。

[0139] 活性金属 / 金属氢化物电池组电池

[0140] 根据本发明的结合了受保护阳极和具有含水组分的阴极结构的另一类活性金属 / 含水电解质电池为锂（或其它活性金属）/ 金属氢化物电池组，如图 9 所示。例如，本文所述的受保护锂阳极可在适合作为锂 / 金属氢化物电池电解质的水溶液中放电和充电。合适的电解质提供源或质子。例子包括卤化物酸或酸性盐的水溶液，包括氯化物或溴化物酸或盐，例如 HCl、HBr、 $NH_4Cl$  或  $NH_4Br$ 。

[0141] 在放电过程中，来自阳极的锂离子通过离子导电保护膜进入到含水电解质中，质子被还原成可引入到金属合金正极（阴极）内的氢化物离子。因此，电池的阴极侧具有阴

极结构,该结构具有电子导电组分(金属合金)、离子导电组分(含水电解质)和电化学活性组分(质子/金属合金)。这类似于在镍/金属氢化物(Ni/MH)电池组中使用的已知金属氢化物化学组成。但是,在这种情况下,电解质中的酸被消耗并转化成锂盐。电池可为原电池,但由于材料成本通常为二次(可再充电)电池。在二次电池再充电时,锂离子通过保护膜被输送到锂电上并被还原成Li金属,而金属氢化物被氧化释放质子并再产生酸电解质。这种电池由于正极和负极的高可逆特性而表现出优异的循环寿命。

[0142] 尽管不受如此限制,但认为根据本发明的锂/金属氢化物电池的半和全电池反应如下:

[0143] 阳极: $\text{Li} = \text{Li}^+ + \text{e}^-$

[0144] 阴极: $\text{HCl} + \text{M} + \text{e}^- = \text{MH} + \text{Cl}^-$

[0145] 电池反应: $\text{Li} + \text{HCl} + \text{M} = \text{LiCl} + \text{MH}$

[0146] 金属氢化物合金对于本领域那些技术人员来说是熟知的,并通常选自名为 $\text{AB}_5$ (具有部分取代以提高性能的 $\text{LaNi}_5$ 和 $\text{LaCo}_5$ )稀土金属基合金(混合稀土金属)和由钛和锆组成的 $\text{AB}_2$ 合金(如 $\text{ZrNi}_2$ )。金属氢化物电极一般被设计成具有穿孔镍箔或栅的高度多孔结构,其中在穿孔镍箔或栅上涂有聚合物结合的活性储氢合金。金属氢化物电极在商业上用在镍/金属氢化物(Ni/MH)电池组中。在这种化学组成中,使用碱性电解质,并改进氢化物合金在碱性条件下表现良好。对于Li/MH电池组的情况,电解质将是酸性的,因此可改进 $\text{AB}_5$ 或 $\text{AB}_2$ 合金的组成以在酸性电解质中循环良好。

[0147] Li/水电池组和用于燃料电池的氢发生器

[0148] 根据本发明在活性金属电极上使用保护层允许构造具有可忽略腐蚀电流的活性金属/水电池组,如上所述。Li/水电池组具有8450Wh/kg的非常高理论能量密度。电池反应为 $\text{Li} + \text{H}_2\text{O} = \text{LiOH} + 1/2\text{H}_2$ 。尽管电池反应产生的氢一般损失掉,但在本发明的这个实施方案中,使用它提供环境温度燃料电池用燃料。产生的氢可被直接输送到燃料电池内或使用它为稍后用于燃料电池中的金属氢化物合金再充电。至少一个公司Millenium Cell(<http://www.millenniumcell.com/news/tech.html>)利用硼氢化钠与水的反应产生氢。但是,该反应需要使用催化剂,并且由 $\text{NaBH}_4$ 和水的化学反应产生的能量以热的形式损失,

[0149]  $\text{NaBH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_2 + \text{NaBO}_2$

[0150] 当与燃料电池反应结合时, $\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$ ,认为全电池反应为:

[0151]  $\text{NaBH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaBO}_2$

[0152] 可从 $\text{NaBH}_4$ 反应物的当量计算该系统的能量密度( $38/4 = 9.5$ 克/当量)。 $\text{NaBH}_4$ 的重量容量为2820mAh/g;由于电池电压为约1,因此该系统的比能量为2820Wh/kg。如果基于最终产物 $\text{NaBO}_2$ 计算能量密度,则能量密度较低,约1620Wh/kg。

[0153] 在为Li/水电池的情况下,通过认为由 $\text{Li} + \text{H}_2\text{O} = \text{LiOH} + 1/2\text{H}_2$ 描述的电化学反应进行氢产生。在这种情况下,化学反应的能量在3伏电池中被转化为电能,然后在氢在燃料电池中转化成水,给出认为由 $\text{Li} + 1/2\text{H}_2\text{O} + 1/4\text{O}_2 = \text{LiOH}$ 描述的总电池反应,其中在理论上全部化学能被转化成电能。在约3伏的电池电势下,基于锂阳极的能量密度为3830mAh/g(高于 $\text{NaBH}_4$ 4倍),为11500Wh/kg。如果包括反应需要的水重量,则能量密度为5050Wh/kg。如果能量密度基于放电产物LiOH的重量,则为3500Wh/kg,或为 $\text{NaBO}_2$ 体系能量密度的两倍。这类似于已经考虑锂金属与水的反应产生氢的前述原理。在那种情况下,能量密度

降为 1/3, 因为 Li/H<sub>2</sub>O 反应中能量的大部分以热形式损失, 并且能量密度基于 H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 对的电池电势 (与 Li/H<sub>2</sub>O 的 3 相比), 该电势实际上小于 1。在图 10 中所示的本发明这种实施方案中, 还可通过 Li/ 水电池组上的负载仔细控制氢的产生, Li/ 水电池由于保护膜而具有长的存放期, 离开电池的氢也被增湿用于 H<sub>2</sub>/ 空气燃料电池。

[0154] Li/ 水和 Li/ 空气电池的催化电子导电支撑结构

[0155] 可在本发明的 Li/ 水和 Li/ 空气电池中使用任何的合适足够多孔以便表面积被最大化而不限制电化学活性材料的质量传递的催化电子导电支撑结构。合适的多孔支撑材料包括内在电子导电的那些和被处理 (例如涂覆) 变得电子导电的那些。由不能电子导电 (但可能离子导电) 的多孔材料构成的支撑包括氧化铝、二氧化硅玻璃、陶瓷、玻璃-陶瓷和水稳定聚合物。绝缘支撑被金属化以便带电。可通过称为无电沉积的方法金属化绝缘支撑, 其中在绝缘体暴露到金属离子的溶液前, 催化剂和还原剂被吸附到绝缘体的表面上, 金属离子在溶液中按照本领域中已知的技术在表面上被还原成金属。典型的金属涂层为铜和镍。镍由于其催化性能而尤其优选 (尤其在 Li/ 水电池中)。

[0156] 合适的玻璃、陶瓷和玻璃-陶瓷支撑可为惰性材料, 或可由离子导电材料如适合于本文所述的保护膜的离子导电材料制成。可通过流延成型 (tape-casting) 或挤出玻璃或陶瓷或玻璃-陶瓷粉末 / 聚合物粘合剂 / 溶剂混合物制备多孔支撑。可通过流延成型或挤出向多孔支撑上面敷设第二层较细的玻璃或陶瓷或玻璃-陶瓷粉末, 从而在烧制两层制品时, 粗糙的支撑层保持孔隙率, 而薄膜完全致密化变成保护膜的组分。或者, 可预烧制支撑层, 然后通过流延成型或挤出敷设薄膜, 并烧制到完全密度。

[0157] 也可通过熔化喷涂技术如等离子体喷涂和真空等离子体喷涂或其它热喷涂技术施加保护膜的玻璃、陶瓷或玻璃-陶瓷组分; 如出版物 JieFu, J. Amer. Ceram. Soc., 80[7]1901-1903 页 (1997) 和本文前面引用和引入作为参考的 OHARA 公司的专利中所述, 这类薄膜可以还需要热处理来提高固体的离子导电率。在这类方法中, 膜材料可作为粉末被供应到等离子体炬喷嘴, 并作为细熔融液滴喷出喷嘴。熔融液滴撞击到衬底上并固化。按照这种方式, 玻璃、陶瓷或玻璃-陶瓷薄膜可被直接沉积到致密或多孔衬底上以产生多孔或致密薄膜, 取决于操作参数。

[0158] 合适的聚合物支撑包括聚乙烯、聚丙烯、Kevlar、尼龙等。例如, 薄的玻璃-陶瓷层可被流延成型并烧制到全密度。然后通过流延成型聚合物 / 粘合剂 / 溶剂薄膜将聚合物支撑沉积到玻璃-陶瓷薄膜上, 并使其干燥。

[0159] 合适的内在电子导电支撑包括共同烧制和预烧制的金属。可通过流延成型或挤出制造多孔不锈钢支撑。通过流延成型可沉积薄的玻璃或玻璃-陶瓷层到多孔支撑上。然后可在低温 (例如 < 900°C) 下在空气中或在较高的温度下在还原条件下 (例如 H<sub>2</sub> 炉) 烧制 2- 层结构以最小化烧结过程中不锈钢支撑的氧化。可按如上所述制造多孔镍支撑, 但必须在还原条件下烧制以防止 Ni 氧化成 NiO。或者, 预烧制多孔支撑至所需的孔隙率。可通过流延成型、气溶胶喷涂、电泳沉积等将第二层玻璃-陶瓷施加到多孔支撑上。由于衬底在烧制过程中不会烧结 (因为它已预烧结), 因此薄膜将发生约束烧结 (被非烧结衬底约束)。由于薄膜为玻璃并可在烧制过程中流动, 因此这不是问题。

[0160] 为了有利于水还原以与通过保护层的来自阳极的 Li 离子反应, 用催化剂浸渍非催化的多孔支撑。

[0161] 在为镍支撑时,镍表面对于水还原有催化性,因此对于该应用催化剂浸渍可能不再需要。

[0162] 样品电池制造、部件和构造

[0163] 用于电池制造的沉积技术

[0164] 图 11 描绘了根据本发明一种实施方案使用等离子体喷涂和其它沉积技术制造薄膜 Li/ 水或 Li/ 空气电池组。在多孔镍催化电子导电支撑上形成叠层保护性复合材料膜。然后在保护膜上沉积锂金属。使用等离子体喷涂的优点在于衬底可被保持在较低的温度下;因此,例如,多孔镍支撑将在防止 Ni 转化成 NiO 的足够低温度下(低于约 500°C)。然后通过等离子体喷涂用薄的玻璃或玻璃-陶瓷膜覆盖多孔镍支撑。通过合适的技术如电子束蒸镀、RF 溅射、CVD 或等离子体喷涂将随后的锂相容层 LiPON 或其它合适材料如 Cu<sub>3</sub>N 沉积到玻璃膜上。如上所述,可能需要通过真空蒸镀沉积薄的 Ag 过渡涂层到锂相容层上。最后,锂电被蒸镀到组件(即 Li/Ag/LiPON/Ni)上,或通过挤压被机械结合到组件上。

[0165] 当需要通过随后加入水和电解质到多孔电子导电支撑上,例如通过浸没到海水或其它电解质水溶液中时,就完成了电池。在实际电池组电池中,将通过可由弹性体或环氧树脂构成的密封使锂金属电极与海水环境隔离。

[0166] 还可使用离聚物如全氟磺酸聚合物膜(例如 du Pont NAFION)处理催化电子导电支撑以扩大可接受电解质的范围到具有很小或没有天然离子电导率的那些。

[0167] 还可用金属框架在结构上增强多孔催化电子导电支撑以提高其硬度和强度。框架可由任何合适的金属构成,如不锈钢或铝。在一种特定的实施方案中,框架可被排列成格网图形,如下面图 12B 和 D 中所示的。

[0168] 支撑的保护膜结构和制造

[0169] 需要使用薄的保护膜出于几个原因,包括降低材料成本、减轻重量和因此提高能量密度并有利于离子通过膜传递。对于 Li/ 含水电池,为了使用最可能薄的保护膜层,通过适宜的技术如流延成型产生薄的离子导电玻璃-陶瓷(例如)膜。几微米到许多微米的膜厚度对于流延成型领域的那些技术人员来说是熟知的,这种膜通常用于多层陶瓷电容器。流延成型离子导电玻璃-陶瓷,然后烧制到全密度。在这一点上,10-50 微米膜仍是脆性的。

[0170] 在另一实施方案中,可通过 Sony Corporation and Shott Glass 所述的“拉下”技术(T. Kessler, H. Wegener, T. Togawa, M. Hayashi, 和 T. Kakizaki, “Large Microsheet Glass for 40-in. Class PALCDisplays”, 1997, FMC2-3, 从 Shott Glass 网站下载; <http://www.schott.com/english>, 本文引入作为参考)制造薄的玻璃或玻璃-陶瓷膜。实质上,在熔融态处理玻璃允许拉伸薄的玻璃带。如果玻璃片的冷却速度超过结晶速度,则玻璃基本为非晶态的。由于许多 Nasicon 型玻璃为了高导电率而需要结晶相的存在,因此必需热处理薄玻璃片以允许导电相的结晶和“玻璃-陶瓷”的形成来提高固体的离子导电率,如出版物 Jie Fu, J. Amer. Ceram. Soc., 80[7]1901-1903 页(1997)和本文前面引用和引入作为参考的 OHARA 公司的专利中所述。结晶过程(非晶态的失透)还可导致表面粗糙度。因此,热处理可能必须被优化以促进小晶粒形态,或可能需要进一步化学或机械抛光表面。

[0171] 通过任何一种技术产生的薄玻璃-陶瓷膜然后通过例如粘结(例如用环氧树脂、弹性体和/或陶瓷粘合剂)或在炉中烧制以附着到电子导电多孔支撑(例如金属或按上面所述金属化物质)上。这种方法的一个例子图示在图 12A-E 中。金属框架具有充满用



于 Li/ 水氧化还原反应的多孔催化电子导电支撑材料的开阔区域。按照这种方式,薄的玻璃-陶瓷膜由为多孔的对水还原有催化性的电子导电支撑结构的金属框架支撑。

[0172] 在第二种实施方案中,多孔催化电子导电支撑如镍泡沫被直接结合到薄的玻璃-陶瓷保护膜部件上,玻璃-陶瓷/多孔催化电子导电支撑元件则被结合或放置在金属框架支撑上。这种结构还可被制成对称排列,如图 12E 所示,以提高结构的强度和最大化空气电极面积。

[0173] 在又一实施方案中,利用通过“华夫饼”型模具施加在玻璃上的网格图形加强玻璃膜本身。为此,熔融玻璃可被注射或挤压到合适的模具内以强行增加隆起到玻璃内,同时在隆起间保持薄膜。如果需要,然后可热处理“华夫饼”,如上所述,以提高固体的离子导电率。“华夫饼”型固体电解质然后可被结合到多孔镍电极上。

[0174] 弹性体密封

[0175] 图 13 显示了根据本发明的实施方案,其中用弹性体密封将多个玻璃、陶瓷或玻璃-陶瓷离子导电保护板结合成一个阵列。按照这种方式,阵列由于板-板密封的弹性特性而具有一定的顺应性。板可已被结合到多孔催化电子导电衬底上,然后锂(或其它活性金属)可被沉积到板的另一面上形成阳极和完成电池的固态部分(阴极/电解质为液态)。或者,完成的电池固态部分也可被结合到一起,如图 13 所示。

[0176] 管状构造

[0177] 图 14 显示了根据本发明的 Li/ 水或 Li/ 空气电池的管状构造实施方案。例如,可使用多孔镍管作为支撑。可在管的外部(A)或内部(B)通过各种技术沉积如本文所述的离子导电玻璃、陶瓷或玻璃-陶瓷膜。管可为封闭端或开口端。例如,可使用开口端管,离子导电玻璃-陶瓷等离子体喷涂到外表面上,然后是锂相容第一组分材料(例如 LiPON)、粘合涂层(例如 Ag)、和锂电极,最后是铜箔和端封。管可被悬在海水中,并用作高能量密度电池组。根据锂是在管外部还是在管内部作为中心芯,海水(或在为 Li/ 空气电池时为空气)将分别通过管中心或环绕管流动。

[0178] 毛细管构造

[0179] 图 15 显示了根据本发明的 Li/ 水或 Li/ 空气电池的毛细管构造实施方案。在这种方案中,由保护膜材料吹成细直径的玻璃、陶瓷或玻璃-陶瓷毛细管。用锂相容第一组分材料(例如 LiPON(Ag))涂覆内(或外)表面,熔融锂被吸入到毛细管内形成高表面积的保护阳极纤维。然后用多孔催化电子导电支撑材料涂覆单独的纤维。这种纤维的高的表面积对体积比允许高速应用。可平行连接大量这种纤维形成高功率锂/水电池组,并可串联连接平行束的组合产生高电压/高功率电池。

[0180] 可替换的实施方案

[0181] 根据本发明,大量其它可再充电锂/含水化学组成是可能的。这些中的一些例子为:

[0182] 锂-镍电池

[0183] 镍电极 NiOOH 对于本领域那些技术人员来说是熟知的,并已在商业上用于可再充电镍/镉电池许多年,最近又用于可再充电镍/金属氢化物电池中。

[0184] 阳极反应:  $\text{Li} = \text{Li}^+ + \text{e}^-$

[0185] 阴极反应:  $\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- = \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$

[0186] 电池反应： $\text{Li} + \text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{LiOH}$

[0187] 镍电极高度可逆，并且受保护 Li 阳极与 NiOOH 阴极的组合产生高能量密度、高循环寿命的电池。

[0188] 锂 - 银电池

[0189] 在商业上，银电极 AgO 在 Ag/Zn 电池组中也是熟知的；其为军事主要使用的高速电池组。

[0190] 阳极反应： $\text{Li} = \text{Li}^+ + \text{e}^-$

[0191] 阴极反应： $\text{AgO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Ag} + 2\text{OH}^-$

[0192] 电池反应： $4\text{Li} + 2\text{AgO} + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{LiOH} + 2\text{Ag}$

[0193] 锂阳极和银阴极的组合产生高速可再充电电池。

[0194] 另外，由于本发明而成为可能的各种新的含水电池组化学组成可来源于受保护锂阳极和过渡金属氧化物如氧化铁、氧化铅、氧化锰和其它一些的组合。

[0195] 实施例

[0196] 下面的实施例提供说明根据本发明的 Li/水电池组电池的有利性能的细节。提供这些实施例来举例和更清楚地说明本发明的方面，绝不是限制性的。

[0197] 实施例 1：Li/水电池

[0198] 进行一系列试验，其中使用如上所述的 OHARA 公司的商业离子导电玻璃 - 陶瓷作为靠着电解质和阴极（水）的含水环境的保护膜外层（第二复合材料层）。这些金属氧化物 Li 导体在含水环境中是稳定的，但对锂金属不稳定。为了保护靠着金属锂的 OHARA 膜，使用 LiPON。OHARA 板的厚度在 0.3-1mm 的范围内。LiPON 涂层的厚度在 0.1-0.5 微米的范围内，并通过 RF 溅射被沉积到 OHARA 板上。

[0199] 在 LiPON 涂层的顶上，通过真空蒸镀形成薄的 Ag 涂层以防止热蒸镀的锂与 LiPON 膜反应。Ag 膜厚度在 200-1000 Å 的范围内。LiPON 可与 Li 真空沉积过程中来自蒸汽相的强活性 Li 反应。真空沉积 Ag、Al、Sn 或其它 Li 合金形成金属的薄膜到玻璃 - 陶瓷表面上可防止 LiPON 表面与 Li 反应。这种金属膜的厚度为 50 Å - 10000 Å，优选 100 Å - 1000 Å。除了保护第一层材料不与 Li 反应外，Li 合金形成金属膜可用于两种以上目的。在一些情况下，在形成第一层材料后，需要打破真空以便转移该材料通过周围或干房间气氛到 Li 沉积的其它室内。金属膜可保护第一层不与该气氛的组分反应。另外，Li 合金形成金属可作用于反应结合 Li 到第一层材料上的粘合层。当锂被蒸镀到这种结构上时，Ag 被转化成 Ag-Li 并至少部分扩散到沉积锂的更大主体中。

[0200] 在 Ag 膜沉积后，大约 5 微米的锂金属被蒸镀到 Ag 膜上，形成 Li(Ag)/LiPON/OHARA 受保护的锂电极。这种受保护的锂电极图示于图 16 中。通过使用 O 型环将受保护的电极装入到电化学电池内，从而 OHARA 板暴露于含水环境。在一种情况下，含水环境包括 0.5M HCl + 1.0M LiCl 电解质。当完成电池组电路时，使用铂反电极促进氢还原。使用 Ag/AgCl 参比电极控制电池中 Li 阳极和 Pt 阴极的电势。测得的值被重新计算成标准氢电极 (SHE) 标准电势。观察到与水中 Li/Li<sup>+</sup> 和 H<sub>2</sub>/H<sup>+</sup> 之间的热力学电势差紧密对应的开路电势 (OCP) 为 3.05 伏 (图 17)。在正常条件下，由于锂金属在水中的强烈腐蚀引起的 Li 电极电势在正向上的显著漂移，不能观察到该电势。另外，没有受保护锂电极与酸性含水环境反应的可视迹象，尤其是任何气体析出和 / 或 Li 溶解。显著地，当关闭电路时，在 Pt 电极处立即观察

到氢析出,指示了电池中的阳极和阴极电极反应, $2\text{Li} = 2\text{Li} + 2\text{e}^-$ ,和  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$ 。图 17 和 18 中分别提供了电化学反应 Li 阳极溶解和氢阴极析出的电势 - 时间曲线。这是在没有非常大的腐蚀电流下运行锂 / 水电池组的第一个已知例子。

[0201] 在另一类似实验中,在具有 4M LiOH 电解质的含水电池中使用 Li(Ag)/LiPON/OHARA 电极。在这种电池中,Li 同样表现出接近于热力学势的校正 OCP 值(图 19)。这种电池还使用 Pt 反电极放电,在关闭电池组电路时立即析出氢。在 Li/水电池组电路中放置小的发光二极管,在关闭电路时它立即被点亮。显著地是,这种电池组的可逆循环也是可能的(图 20),实际在电池充电过程中从含水环境中电镀金属锂。在循环实验中使用  $1.0\text{--}15\text{mA}/\text{cm}^2$  的电流。从图 21 可看出,使用高的循环电流速度不会造成阳极保护膜破坏或电池行为的任何不可逆变化。这是从含水电解质中高效率地电镀金属锂的第一个已知例子。

[0202] 实施例 2 :Li/海水电池

[0203] 构造类似于实施例 1 中电池的锂 / 海(盐)水电池。在该实验中,在包含“海水”作为电解质的电池中使用 Li(Ag)/LiPON/OHARA 受保护阳极。制备具有 35ppt 的 Aquarium Systems, Inc 的“Instant Ocean”的海水。测得所用海水的导电率为  $4.5 \times 10^{-2}\text{S}/\text{cm}$ 。图 22A 和 B 分别显示了  $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$  和  $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$  的放电速度下的放电(电势 - 时间)曲线。结果表明运行的电池具有良好的性能特征,包括稳定的放电电压。应当强调,在海水中使用未保护 Li 阳极的全部前述试验中,Li 的利用很差,并在类似于该实施例中所用那些的低和中等电流密度下,由于在海水中极高的 Li 腐蚀速度(超过  $19\text{A}/\text{cm}^2$ ),这类电池组完全不能使用。

[0204] 实施例 3 :具有大容量阳极的 Li/海水电池

[0205] 构造具有 Pt 丝阴极和大容量 Li(Ag)/LiPON/玻璃 - 陶瓷(OHARA 公司)保护阳极的锂 / 海(盐)水电池。在沉积 Ag 膜到 OHARA 板上的 LiPON 上面后,将  $50\ \mu\text{m}$  厚的 Cyprus Foote Mineral 公司的 Li 箔挤压到 Ag 膜上制造厚的受保护 Li 阳极。使用位于干房间中的 Carver 水压机用于挤压操作。施加压力为约  $800\text{kg}/\text{cm}^2$ ,挤压持续时间为 10 分钟。就在要挤压到 Ag 膜上前用 Tyvec 布抛光 Li 表面。Ag 膜与 Li 箔反应形成强反应结合。海水电解质组成与前面实施例中相同。

[0206] 图 23 显示了放电速度为  $0.3\text{mA}/\text{cm}^2$  时的放电(电势 - 时间)曲线。电池表现出长期放电。输送到 2.0V 截止电压的放电容量对应于超过  $20\ \mu\text{m}$  的 Li 厚度。该 Li 数量可通过 Li 阳极 / 含水电解质界面被移走,不会破坏保护层。

[0207] 实施例 4 :在包含过氧化氢作为溶解的氧化剂的含水电解质中具有受保护 Li 电极的电池

[0208] 构造具有类似于前面实施例中所用阳极的 Li(Ag)/LiPON/OHARA 板受保护阳极的锂 / 过氧化氢电池。电解质为磷酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )在水中的 1M 溶液,加有 5wt% 的过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ )。电池中电解质的体积为 500ml。通过真空涂覆碳纤维纸( $35\ \mu\text{m}$  厚,来自 Lydall Technical Papers, Rochester, NY)的两面具有大约  $3\ \mu\text{m}$  厚的 Au 层制备用于过氧化氢还原的金阴极。

[0209] 图 24 显示了放电速度为  $0.3\text{mA}/\text{cm}^2$  时的放电(电势 - 时间)曲线。电池的开路电势值(OCP)接近 4.0V。电池表现出大约 3.6V 的稳定放电电势。

[0210] 酸性介质中 Li/ $\text{H}_2\text{O}_2$  的总理论电池反应为: $2\text{Li} + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{Li}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $E^0 = 4.82\text{V}$ (标

准条件)。由于过氧化氢在阴极表面上分解成水和氧,实验测得的 OCP 值低于理论值。结果,不仅过氧化氢,而且还有氧,都在阴极表面上被还原,导致 OCP 和闭路电池电势的降低。阴极结构的改进和电解质流具有溶解的过氧化氢的电池的使用应能显著改善整体电池特性。同时,实验结果清楚表明,使用受保护的 Li 阳极和可溶于水的强氧化剂,可构造在低和中等电流速度下具有非常高的 Li 效率的高能电源。

[0211] 应当指出,包含  $H_2O_2$  的酸性电解质不能直接与 Li/ $H_2O_2$  电池中未受保护的 Li 阳极一起使用,因为 Li 腐蚀的速度非常高,因此 Li 效率低。

[0212] 实施例 5:具有中性电解质的 Li/空气电池

[0213] 进行一系列实验,其中使用 OHARA 公司的商业离子导电玻璃-陶瓷作为靠着质子腐蚀环境的外膜(第二复合材料层)。这些金属氧化物 Li 导体在含水环境中是稳定的,但对锂金属不稳定。为了保护靠着金属锂的 OHARA 膜,可使用各种材料,包括 LiPON、 $Cu_3N$ 、 $SnN_x$ 、 $Li_3N$ 、 $Li_3P$  和金属卤化物。在这个实验中,使用 LiPON 保护 OHARA 板抵抗与 Li 的反应。OHARA 板的厚度在 0.2-0.3mm 的范围内。LiPON 涂层的厚度在 0.2-0.9 微米的范围内,并通过 RF 溅射被沉积到 OHARA 板上。

[0214] 在 LiPON 涂层顶上,溅射沉积薄 Ag 膜。这样做是避免热蒸镀锂与 LiPON 膜的反应。Ag 膜厚度在 200-1000 Å 的范围内。LiPON 可与 Li 真空沉积过程中来自蒸汽相的强活性 Li 反应。真空沉积 Ag、Al、Sn 或其它 Li 合金形成金属的薄膜到玻璃-陶瓷表面上可防止 LiPON 表面与 Li 反应。这种金属膜的厚度为 50 Å -10000 Å,优选 100 Å -1000 Å。

[0215] 在 Ag 膜沉积后,大约 5 微米的锂金属被蒸镀到 Ag 膜上,形成 Li(Ag)/LiPON/OHARA 受保护阳极。通过使用 O 型环将受保护阳极装入到电化学电池内,从而 OHARA 板被暴露于含水电解质环境中。

[0216] 在具有受保护阳极的这种 Li/空气电池中使用的电解质为 0.5M $NH_4Cl$ +0.5M LiCl。将 Zircar Products, Inc 的氧化锆布放到 OHARA 板上并充满电解质。电解质的体积大约为 0.2ml。在该实验性 Li/空气电池中,使用为商业 Zn/空气电池制造组的空气电极作为阴极。

[0217] 观察到该电池的开路电势为 3.25。图 25 显示了放电速度为 0.3mA/cm<sup>2</sup> 时的放电(电势-时间)曲线。电池表现出大约 3.1V 的放电电压约 1.0 小时(约 3.0mAh/cm<sup>2</sup>)。这个结果表明,对于具有受保护 Li 阳极和不包含 KOH 的电解质的 Li/空气电池,可获得良好的性能,KOH 通常用在现有的金属/空气电池组中。KOH 减缓了金属(例如 Zn)的腐蚀,但引入 CO<sub>2</sub> 到电池内,这导致有破坏性的碳化。结果,常规金属/空气电池组具有有限的存放期。本文描述和试验的锂/空气电池没有现有金属/空气电池组一般具有的电解质碳化负面影响。

[0218] 实施例 6:具有大容量阳极的 Li/空气电池

[0219] 构造具有类似于实施例 5 中所用阴极的空气阴极的锂/空气电池,但具有容量高得多的 Li(Ag)/LiPON/OHARA 板受保护阳极。具有受保护阳极的该 Li/空气电池中使用的电解质包括 0.5M LiOH。在沉积 Ag 膜到 OHARA 板上的 LiPON 上面后,将 120 μm 厚的 Cyprus FooteMineral 公司的 Li 箔挤压到 Ag 膜上制造厚的受保护 Li 阳极。使用位于干房间中的 Carver 水压机用于挤压操作。施加压力为约 800kg/cm<sup>2</sup>,挤压持续时间为 10 分钟。就在要挤压到 Ag 膜上前用 Tyvec 布抛光 Li 表面。Ag 膜与 Li 箔反应形成强反应结合。

[0220] 图 26 显示了放电速度为 0.3mA/cm<sup>2</sup> 时的放电(电势-时间)曲线。电池表现出

长期放电,并具有 2.9V 的高平均放电电压。输送到 2.5V 截止电压的放电容量超过 10mAh/cm<sup>2</sup>。显然,对应于超过 49 μm 的 Li 厚度的这种大量 Li 可通过 Li 阳极 / 含水电解质界面被移走,不会破坏保护层。

[0221] 实施例 7:具有受保护 Li 阳极的 Li/ 空气电池的循环

[0222] 进行一系列试验,其中使用 OHARA 公司的商业离子导电玻璃 - 陶瓷作为靠着质子腐蚀环境的复合材料叠层保护层的外(第二)层。这些金属氧化物 Li 导体在含水环境中是稳定的,但对锂金属不稳定。为了保护靠着金属锂的 OHARA 膜,可使用各种材料,包括 LiPON、Cu<sub>3</sub>N、SnN<sub>x</sub>、Li<sub>3</sub>N、Li<sub>3</sub>P 和金属卤化物。在下面的实验中,使用 LiPON 保护 OHARA 板防止与 Li 反应。OHARA 板的厚度在 0.2-0.3mm 的范围内。LiPON 涂层的厚度在 0.2-0.9 微米的范围内,并通过 RF 磁控溅射被沉积到 OHARA 板上。

[0223] 在 LiPON 涂层的顶上,通过溅射沉积形成薄的 Ag 膜。这样做是防止热蒸镀的锂与 LiPON 膜反应。Ag 膜厚度在 200-1000 Å 的范围内。LiPON 可与 Li 真空沉积过程中来自蒸汽相的强活性 Li 反应。真空沉积 Ag、Al、Sn 或其它 Li 合金形成金属的薄膜到玻璃 - 陶瓷表面上可防止 LiPON 表面与 Li 反应。这种金属膜的厚度为 50 Å -10000 Å,优选 100 Å -1000 Å。除了保护第一层材料不与 Li 反应外, Li 合金形成金属膜可用于两种以上目的。在一些情况下,在形成第一层材料后,需要打破真空以便转移该材料通过周围或干房间气氛到 Li 沉积的其它室内。金属膜可保护第一层不与该气氛的组分反应。另外, Li 合金形成金属可用作用于反应结合 Li 到第一层材料上的结合层。当锂被沉积到这种结构上时, Ag 被转化成 Ag-Li 并至少部分扩散到沉积锂的更大主体中。

[0224] 在 Ag 膜沉积后,大约 5 微米的锂金属被蒸镀到 Ag 膜上,形成 Li(Ag)/LiPON/OHARA 受保护阳极。通过使用 O 型环将受保护阳极装入到电化学电池内,从而 OHARA 板暴露于含水环境。

[0225] 在具有受保护阳极的这种 Li/ 空气电池中使用的电解质包括 1MLiOH。电解质的体积为大约 0.2ml。使用商业 Zn/ 空气电池组的空气电极作为我们实验的 Li/ 空气电池中的阴极。

[0226] 图 27 显示了放电 / 充电速度为 1.0mA/cm<sup>2</sup> 时的放电 / 充电电势 - 时间曲线。每次放电和充电的持续时间为 3 分钟。即使这些实验中使用的空气电极被设计用于单次放电, 电池也能输送 10 次循环,而没有电极极化的显著增加。这个结果表明,根据本发明的受保护 Li 阳极 Li/ 空气电池能可逆地工作。

[0227] 结论

[0228] 尽管为了理解清楚而相当详细地描述了前述发明,但显然可在附加权利要求的范围内实施一些变化和改进。尤其是尽管主要参照锂金属电极描述了本发明,但阳极也可包含任何活性金属,尤其是其它碱金属,如钠。应注意到,有许多实施本发明的方法和组成的替代方法。因此,本实施方案应被认为是说明性的,而不是限制性的,本发明不限制于本文给出的细节。

[0229] 引入本文引用的所有文献作为参考用于各种目的。

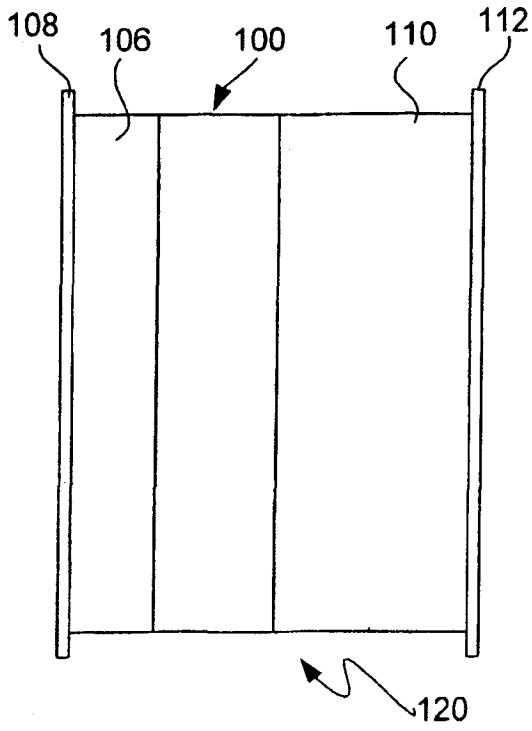


图 1

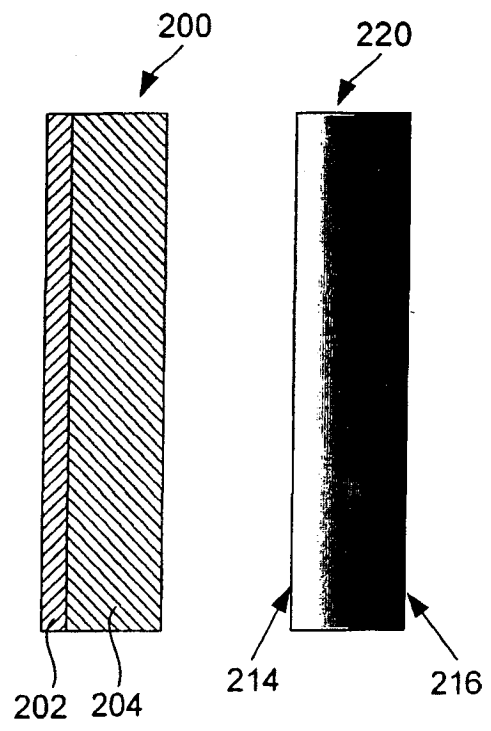


图 2A

图 2B

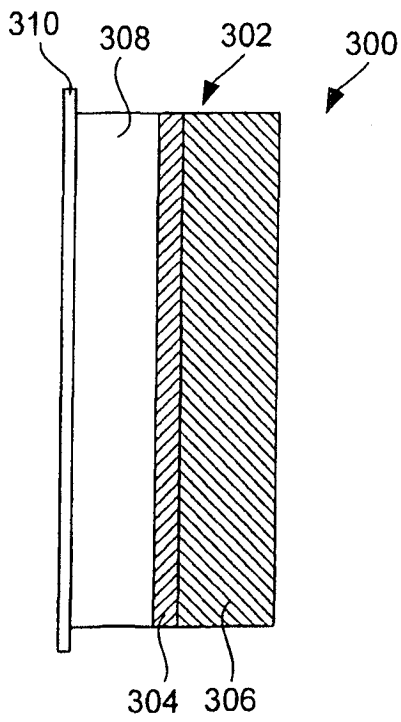


图 3A

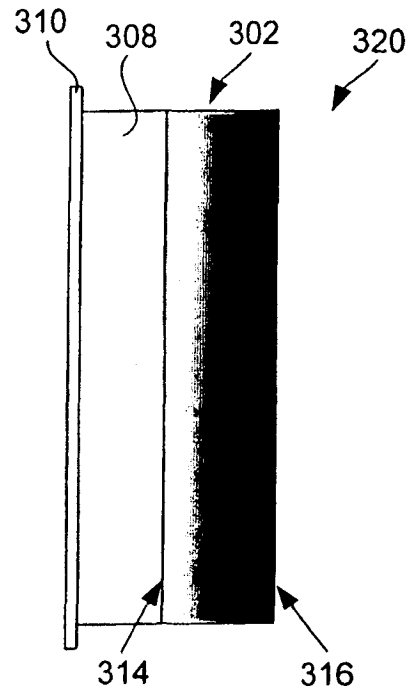


图 3B

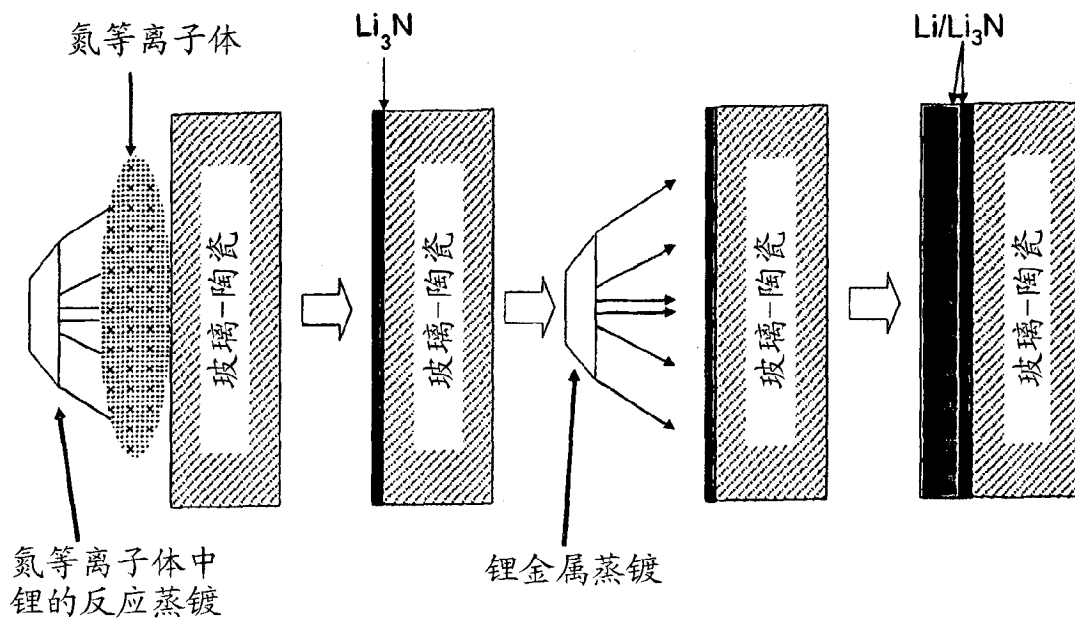


图 4A

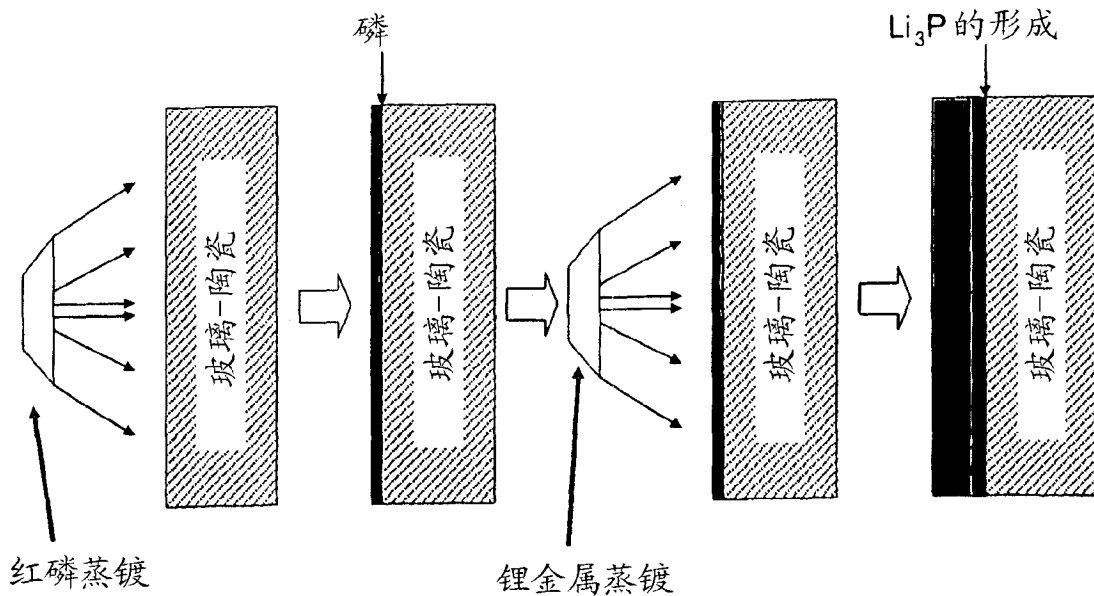


图 4B

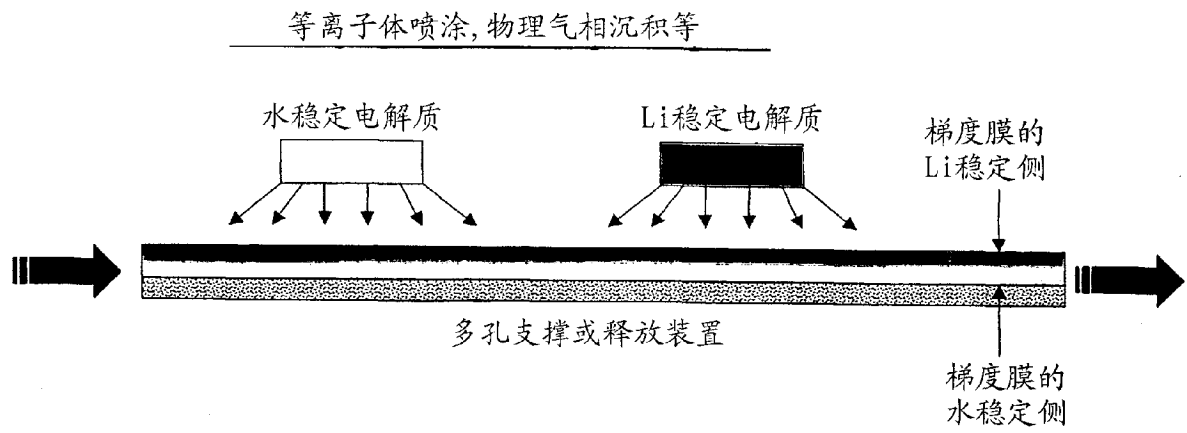


图 5



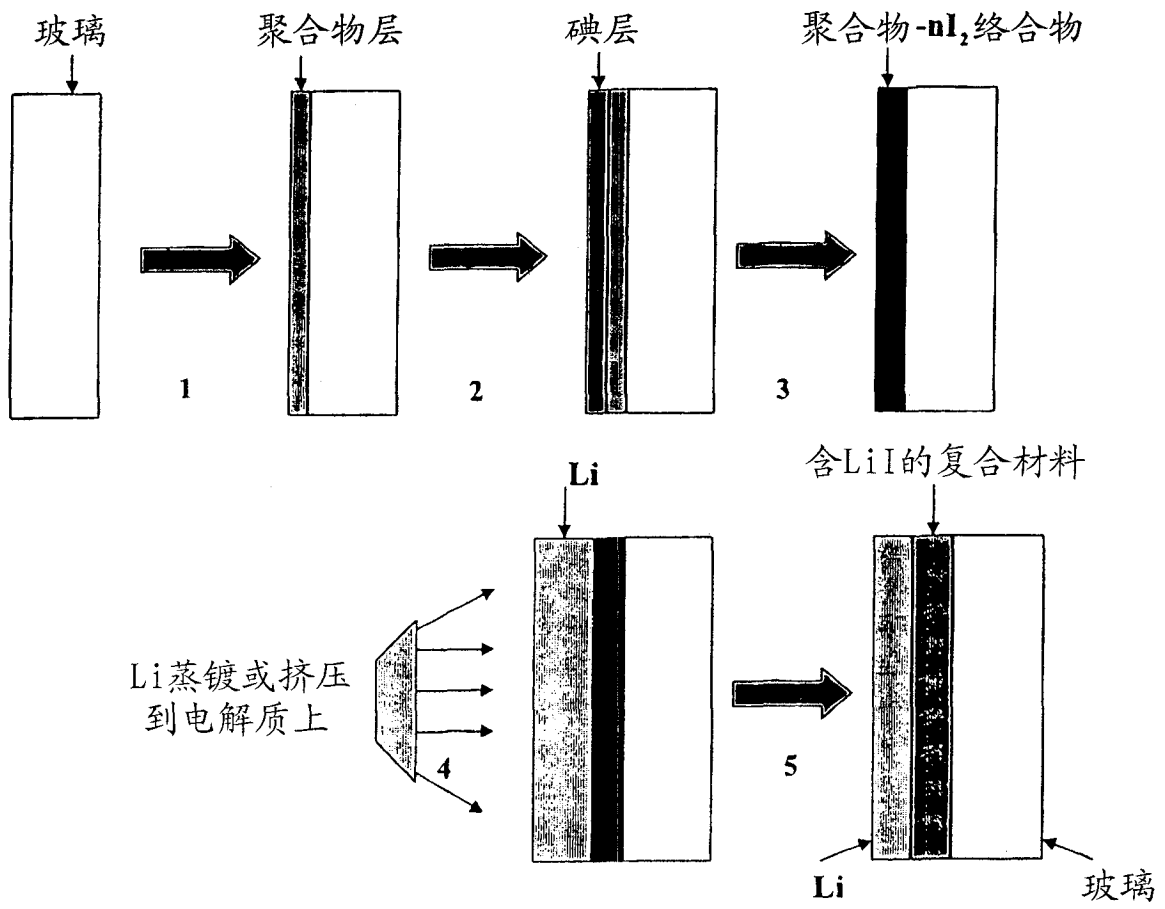


图 6A

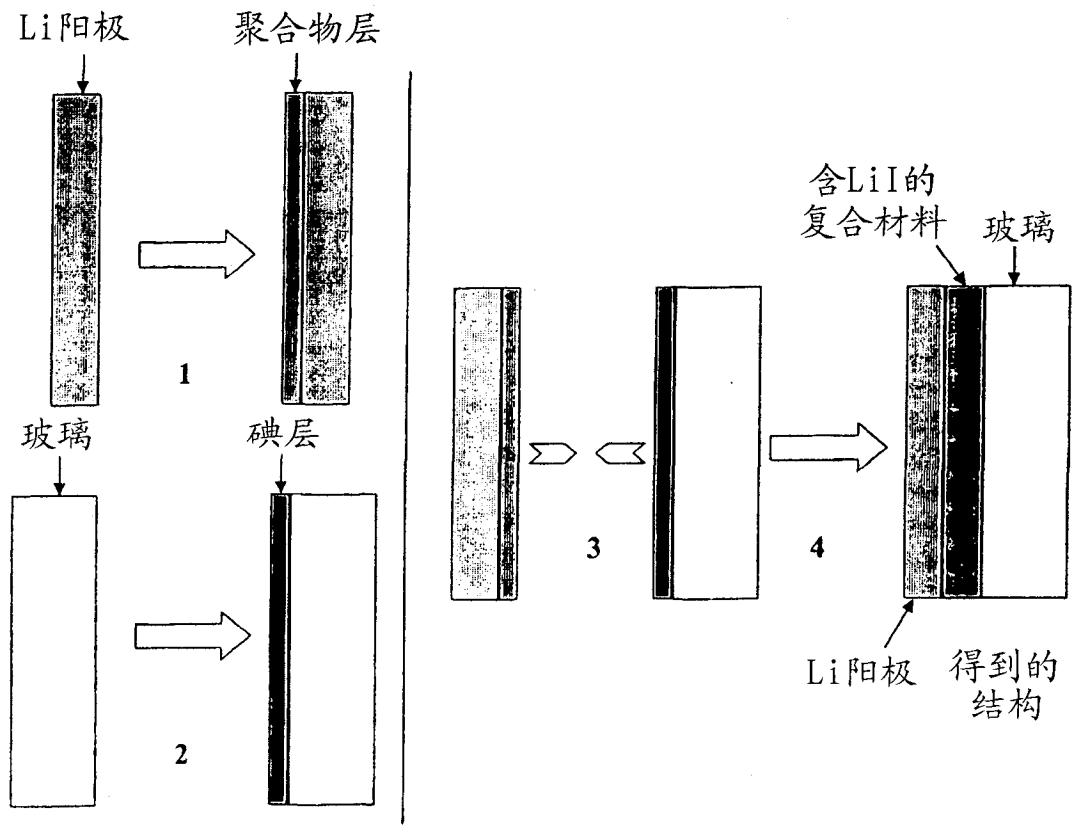


图 6B

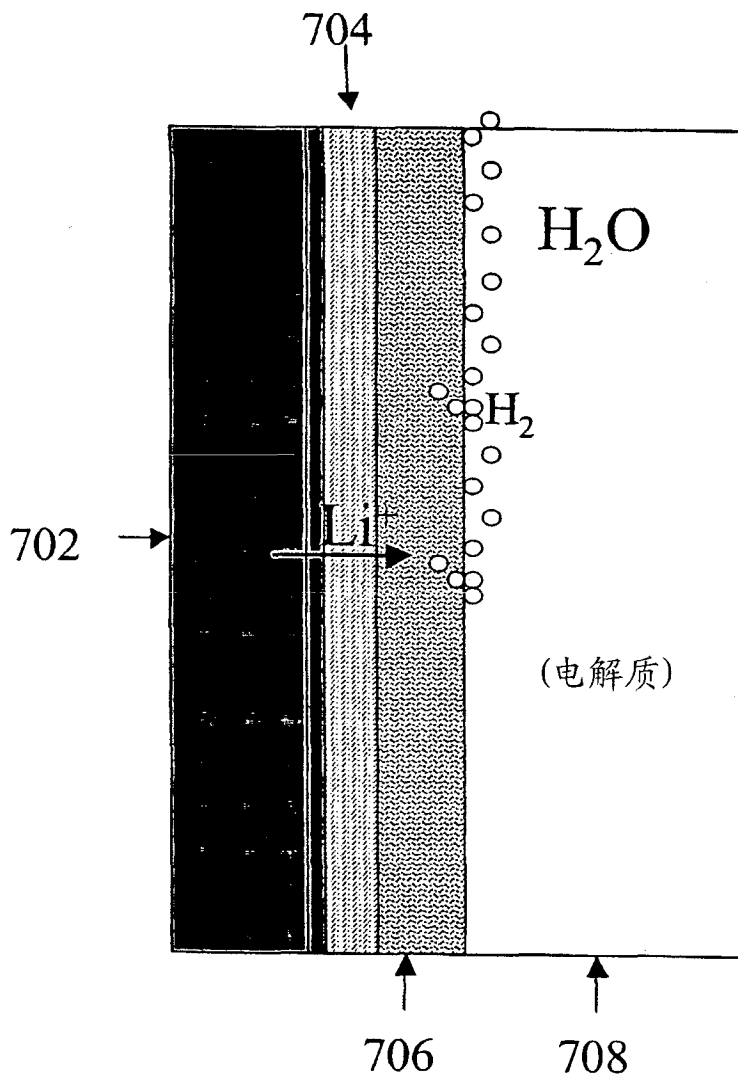


图 7

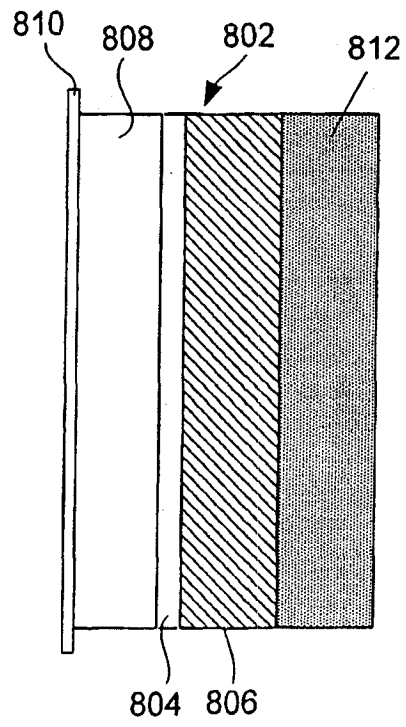


图 8

锂/金属氢化物电池组

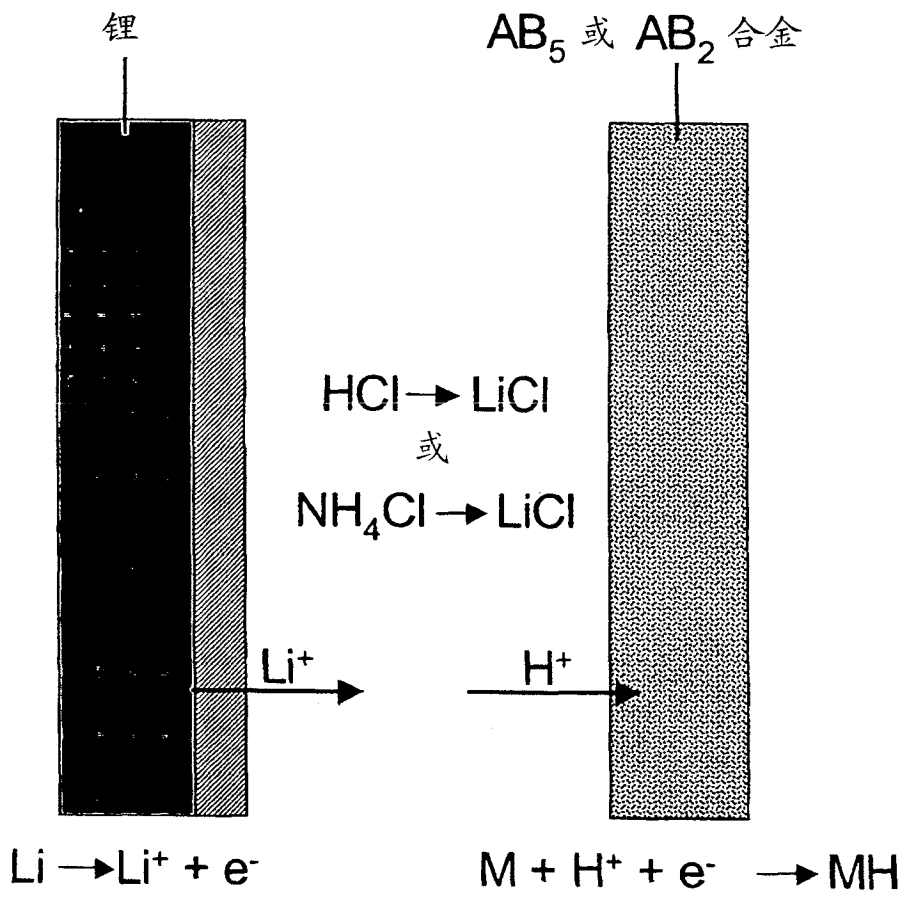


图 9

Li/水电池组和用于燃料电池的氢发生器

氢供应到燃料电池

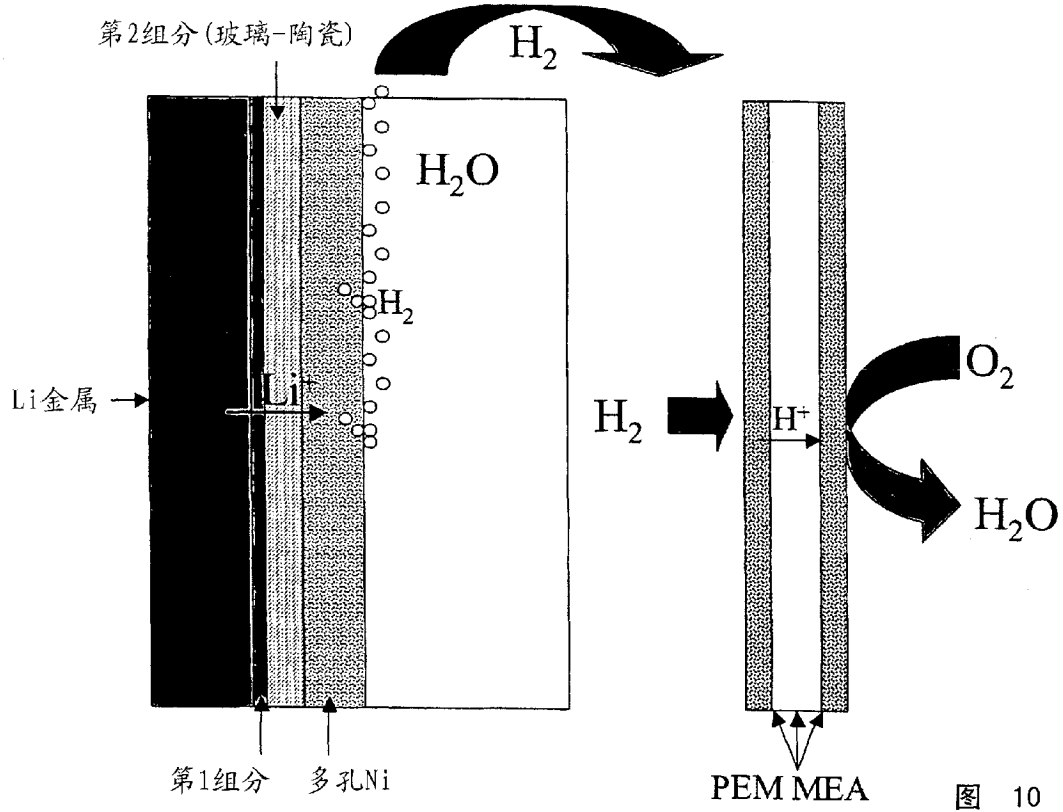


图 10

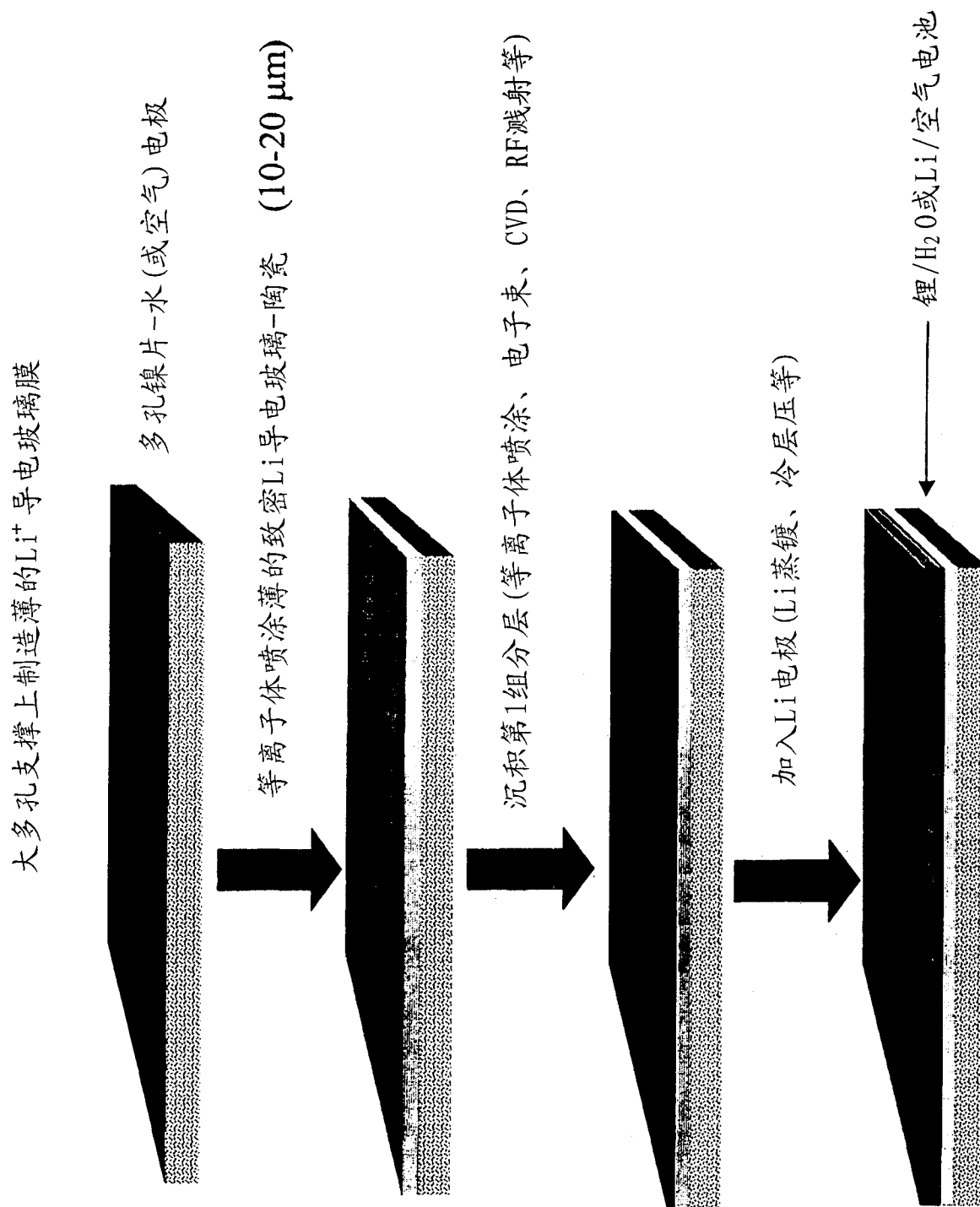


图 11

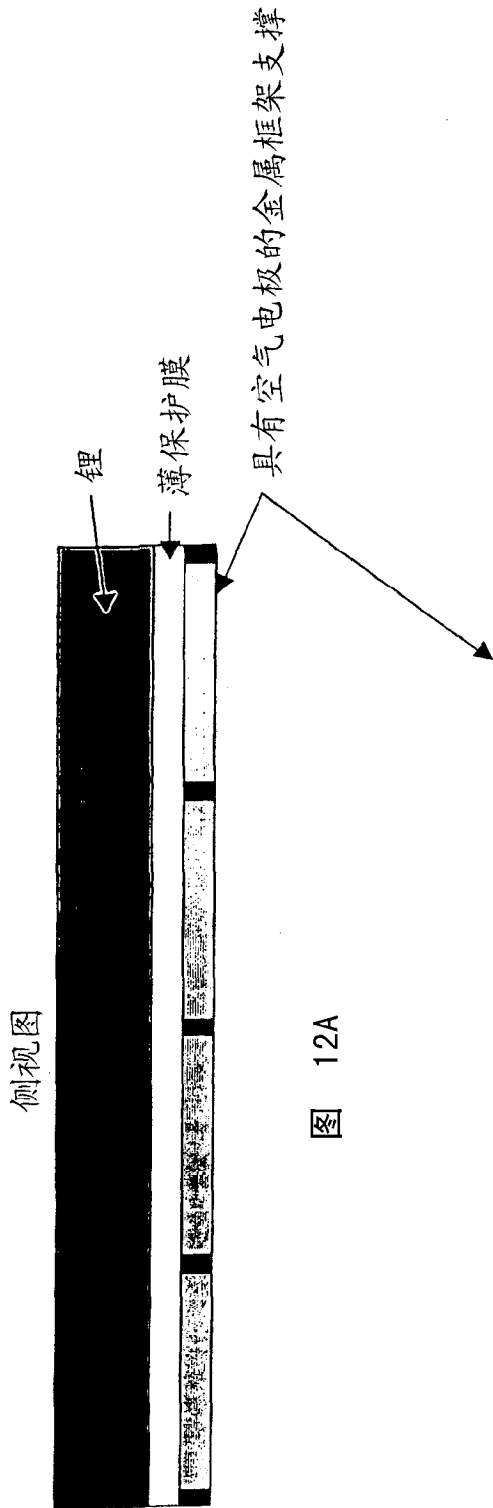
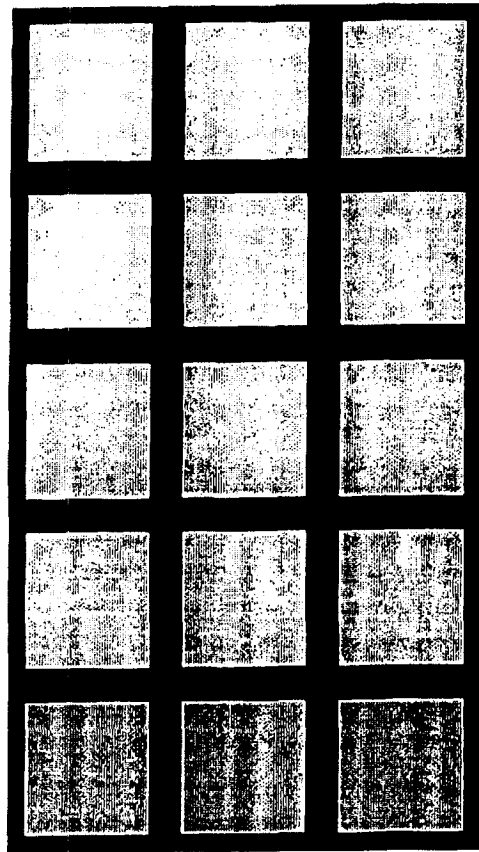


图 12A



仰视图

图 12B



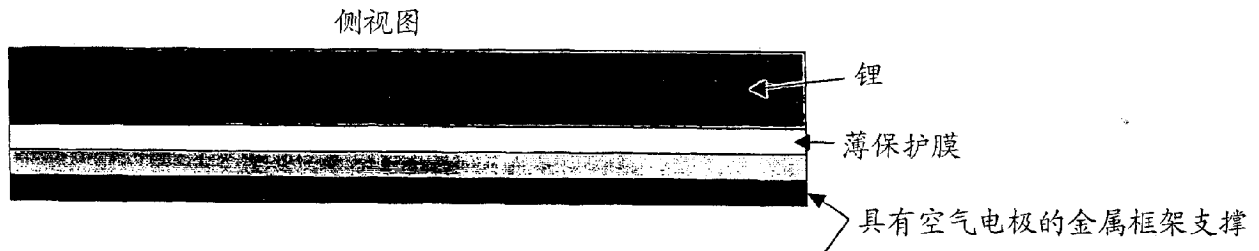
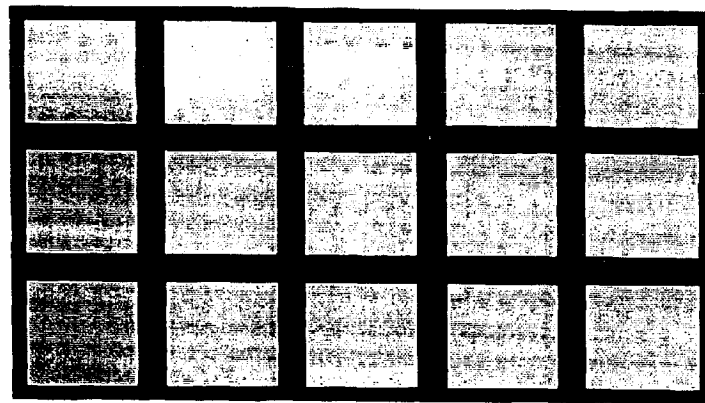


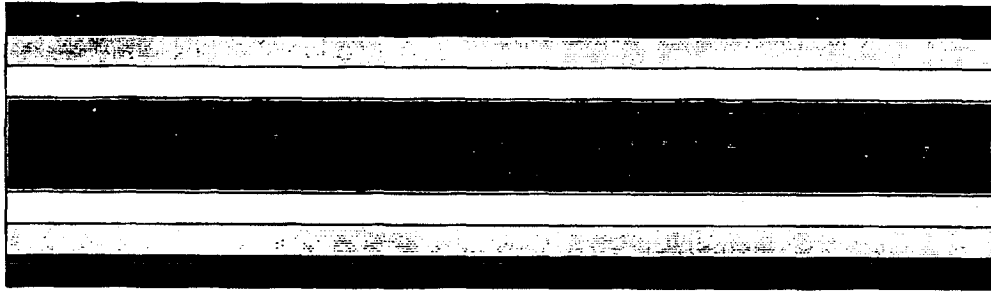
图 12C



仰视图

图 12D

侧视图



Li/水或Li/空气双层结构

图 12E

使用弹性体密封形成柔性玻璃阵列

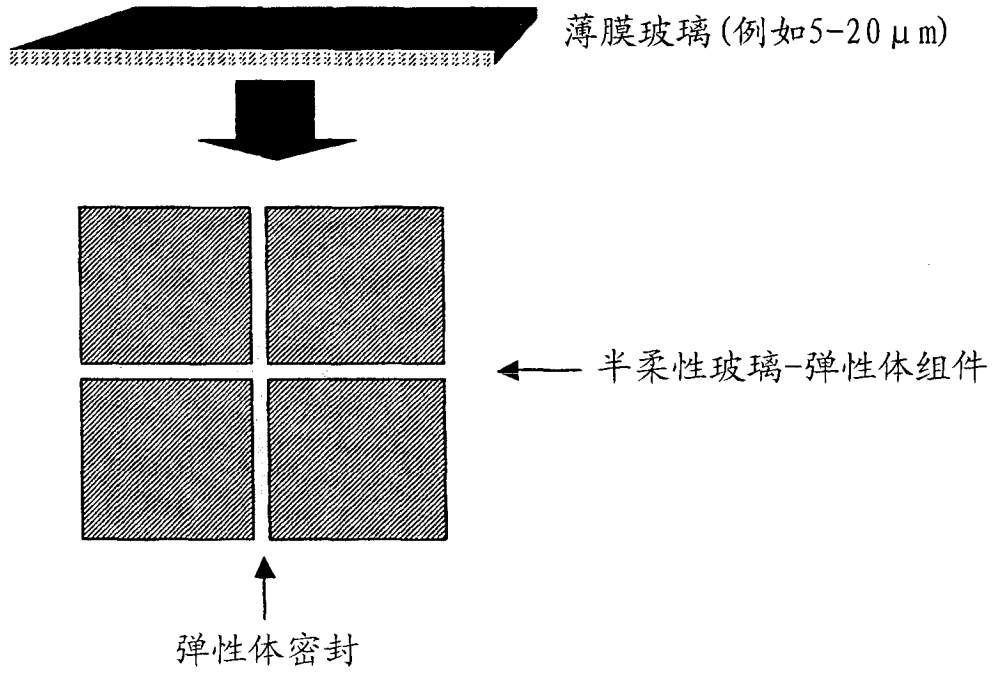


图 13

管状Li-水或Li-空气电池

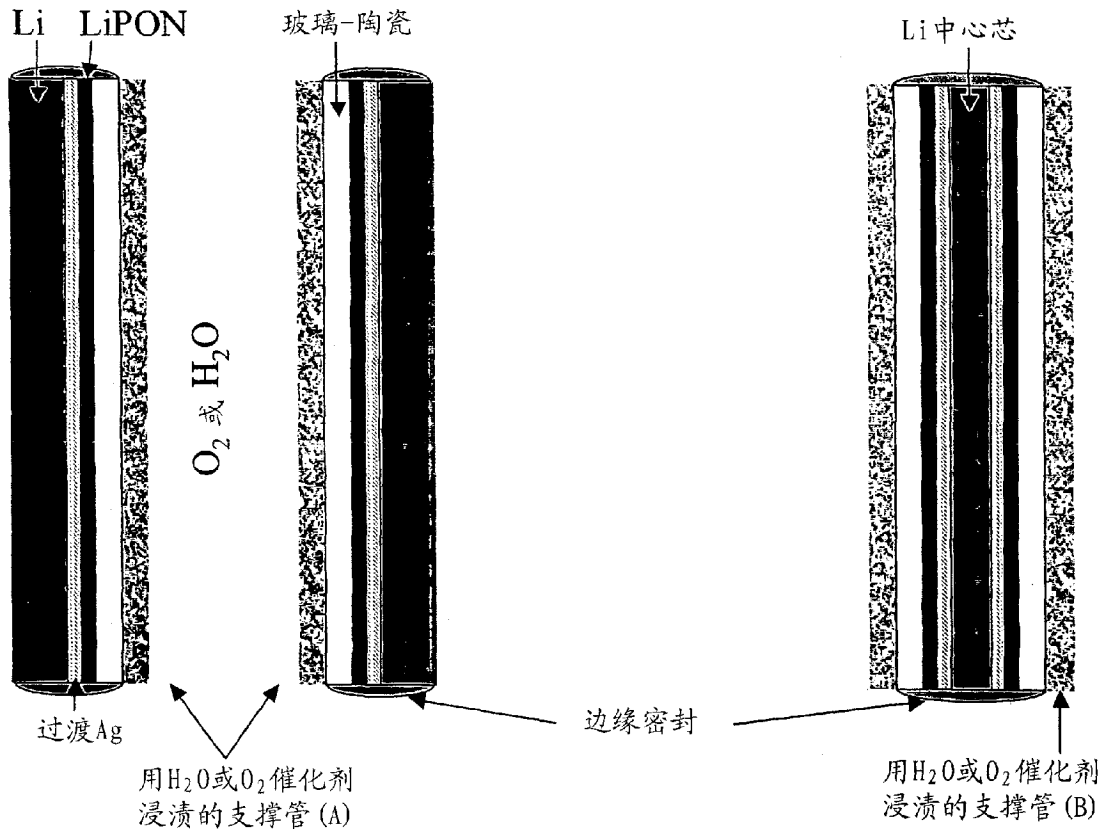


图 14

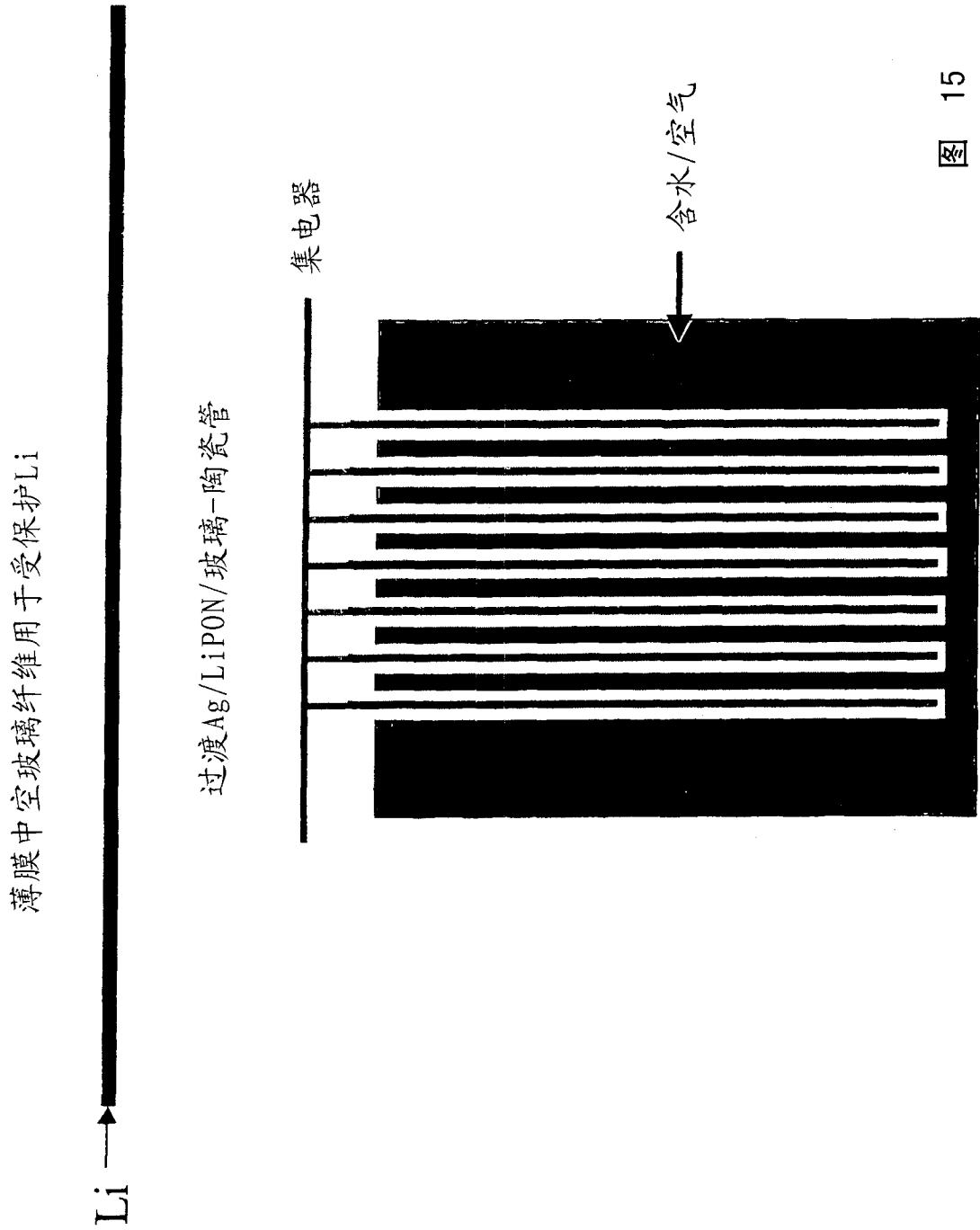


图 15

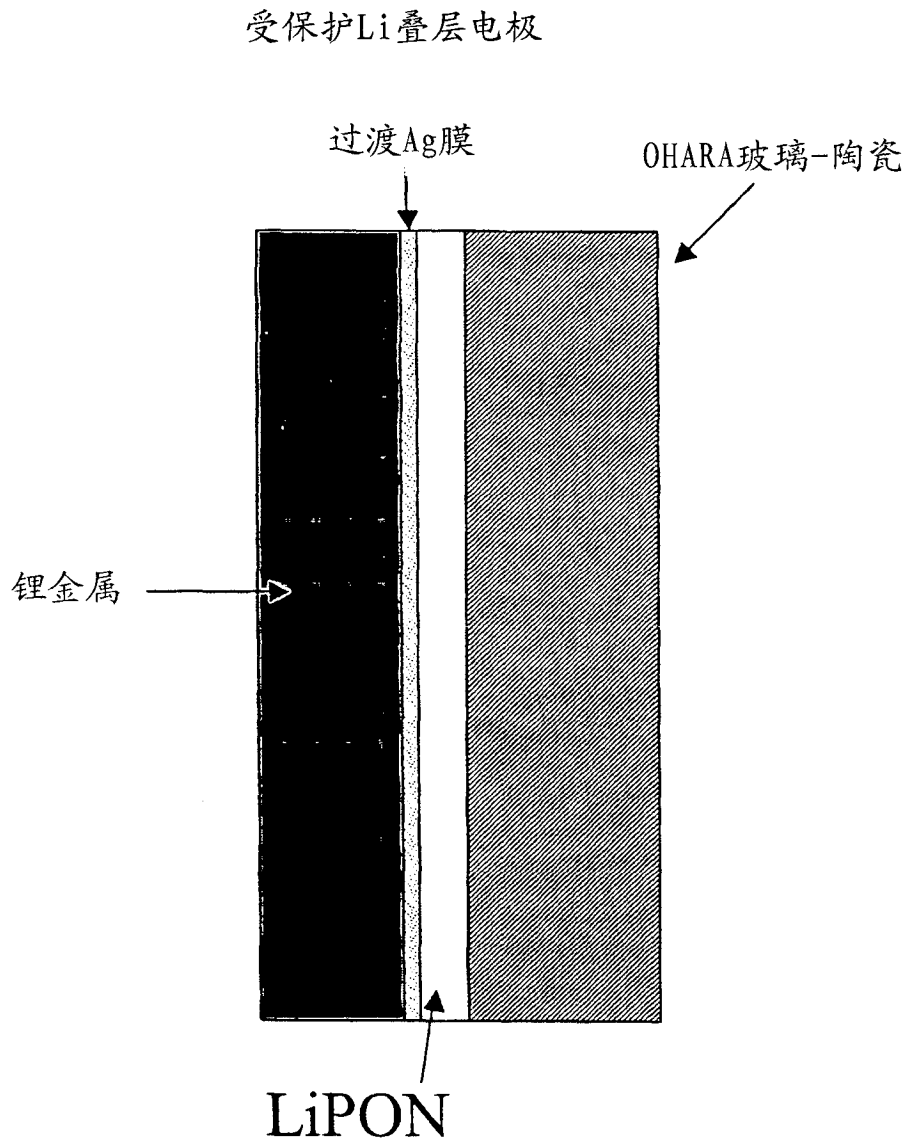


图 16

0.5M HCl+1.0M LiCl水溶液中受保护Li电极  
阳极溶解的电势-时间曲线

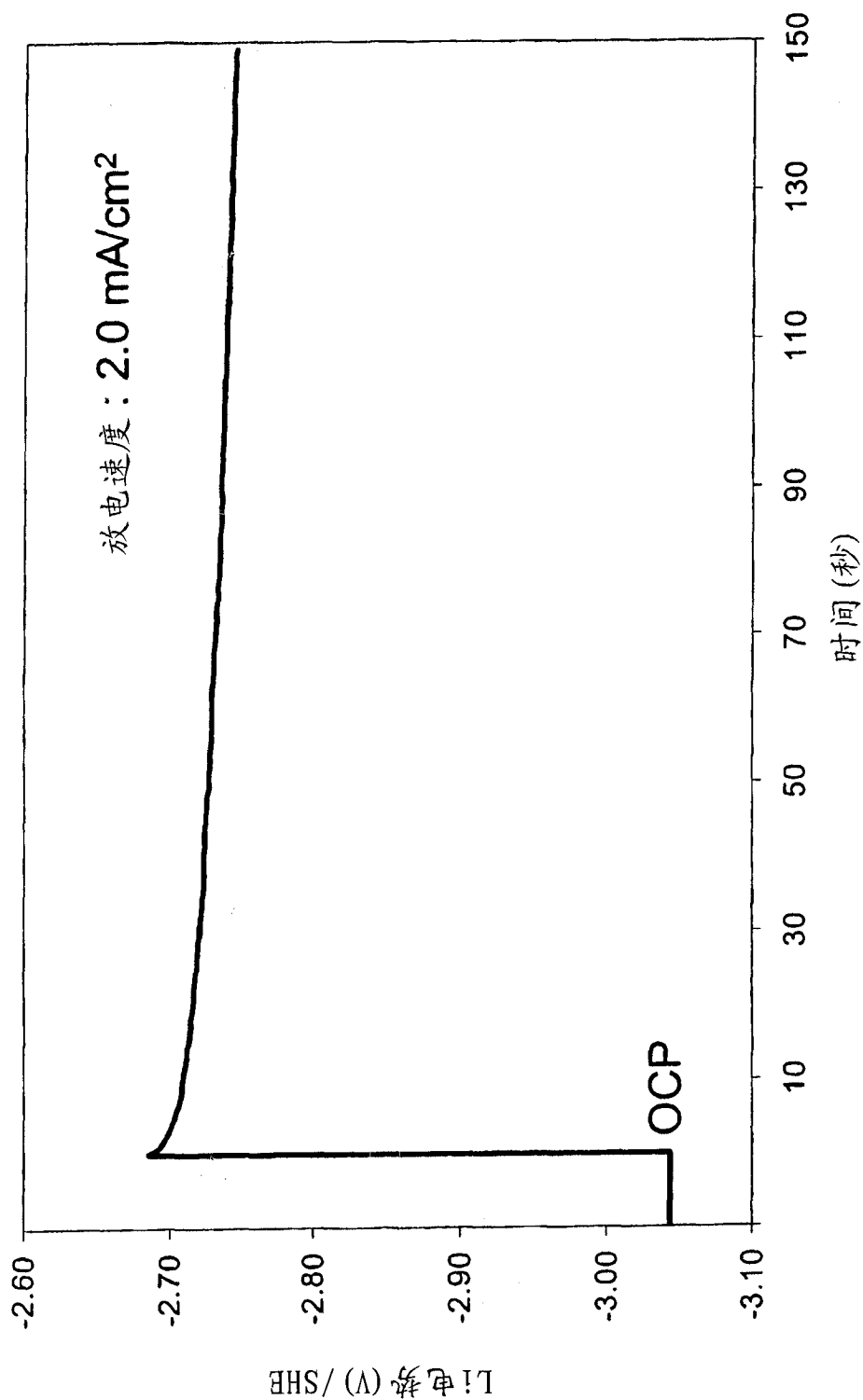


图 17

具有Li保护阳极的电池中Pt阴极处H<sub>2</sub>析出的电势-时间曲线

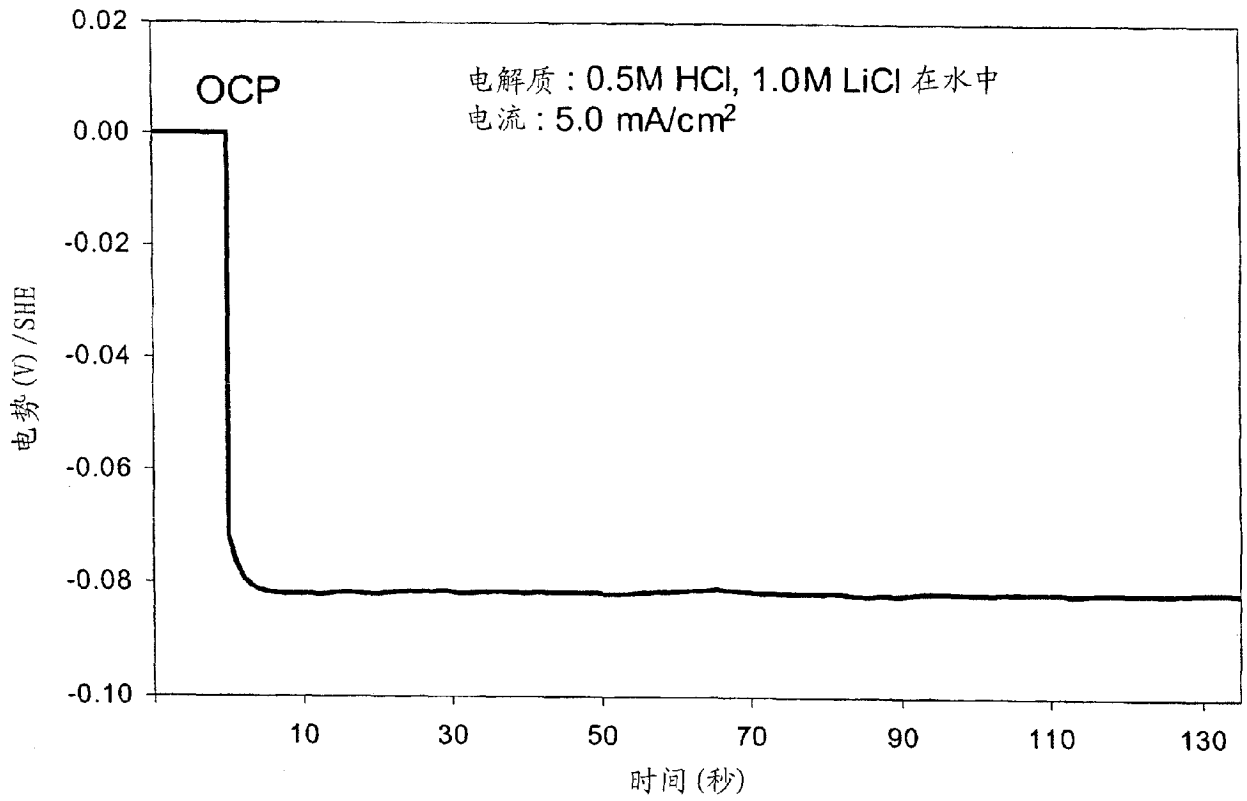


图 18



4M LiOH水溶液中受保护Li电极阳极溶解的电势-时间曲线

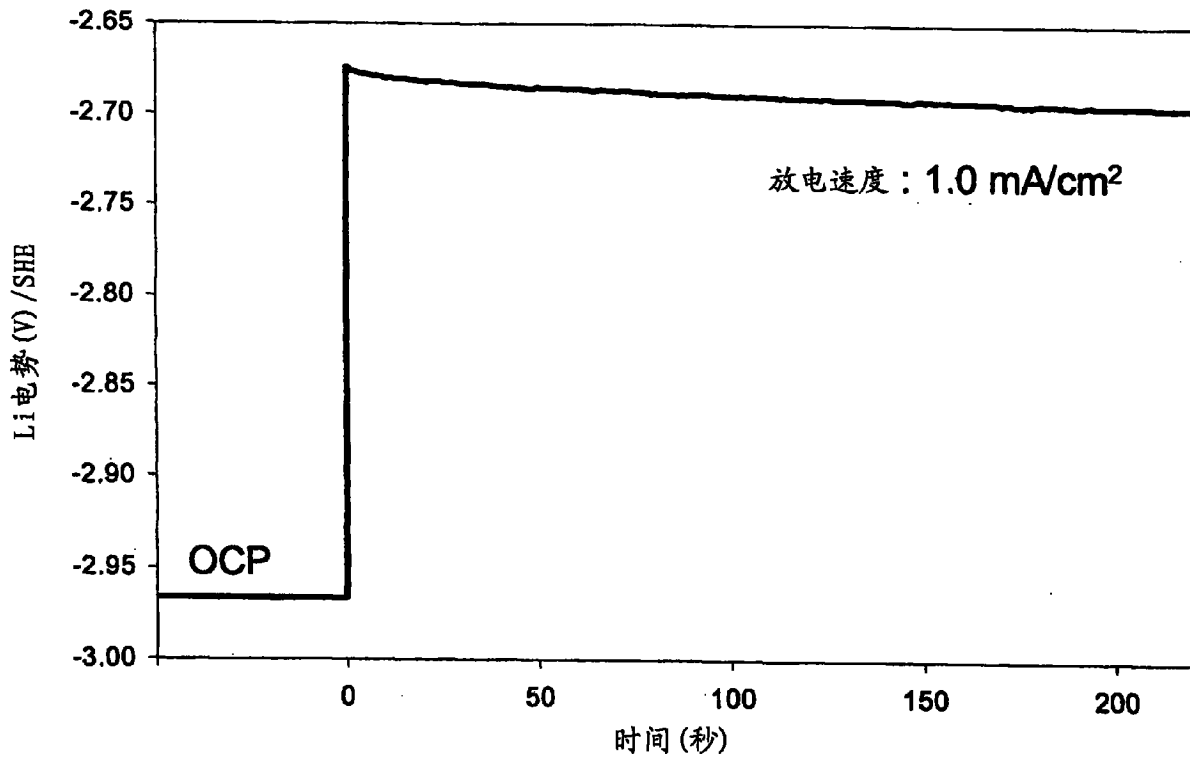


图 19

含水电解质中受保护Li阳极的循环

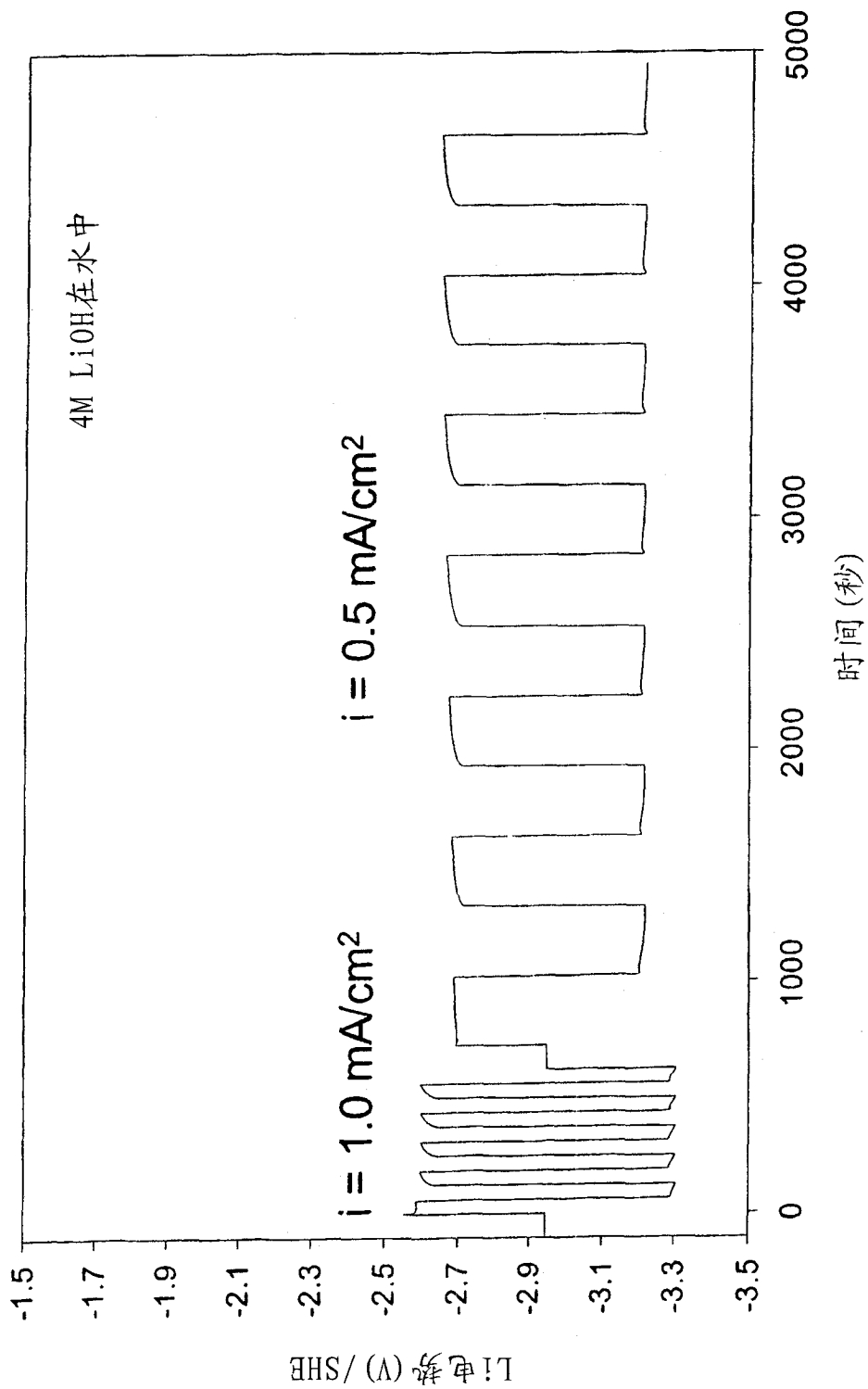


图 20

4M LiOH水溶液中受保护Li电极的循环性能

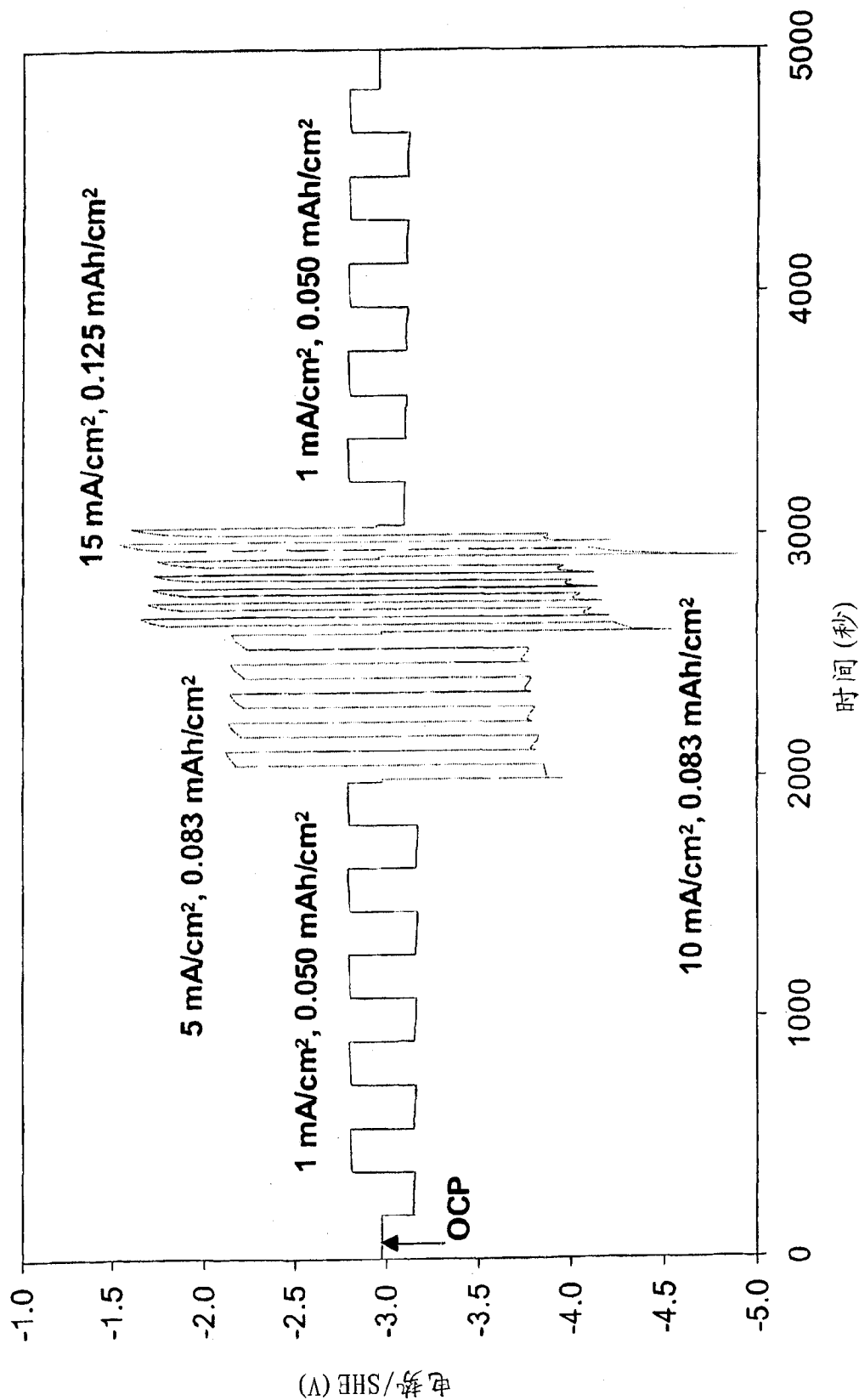


图 21

海水中受保护Li电极阳极溶解的电势-时间曲线

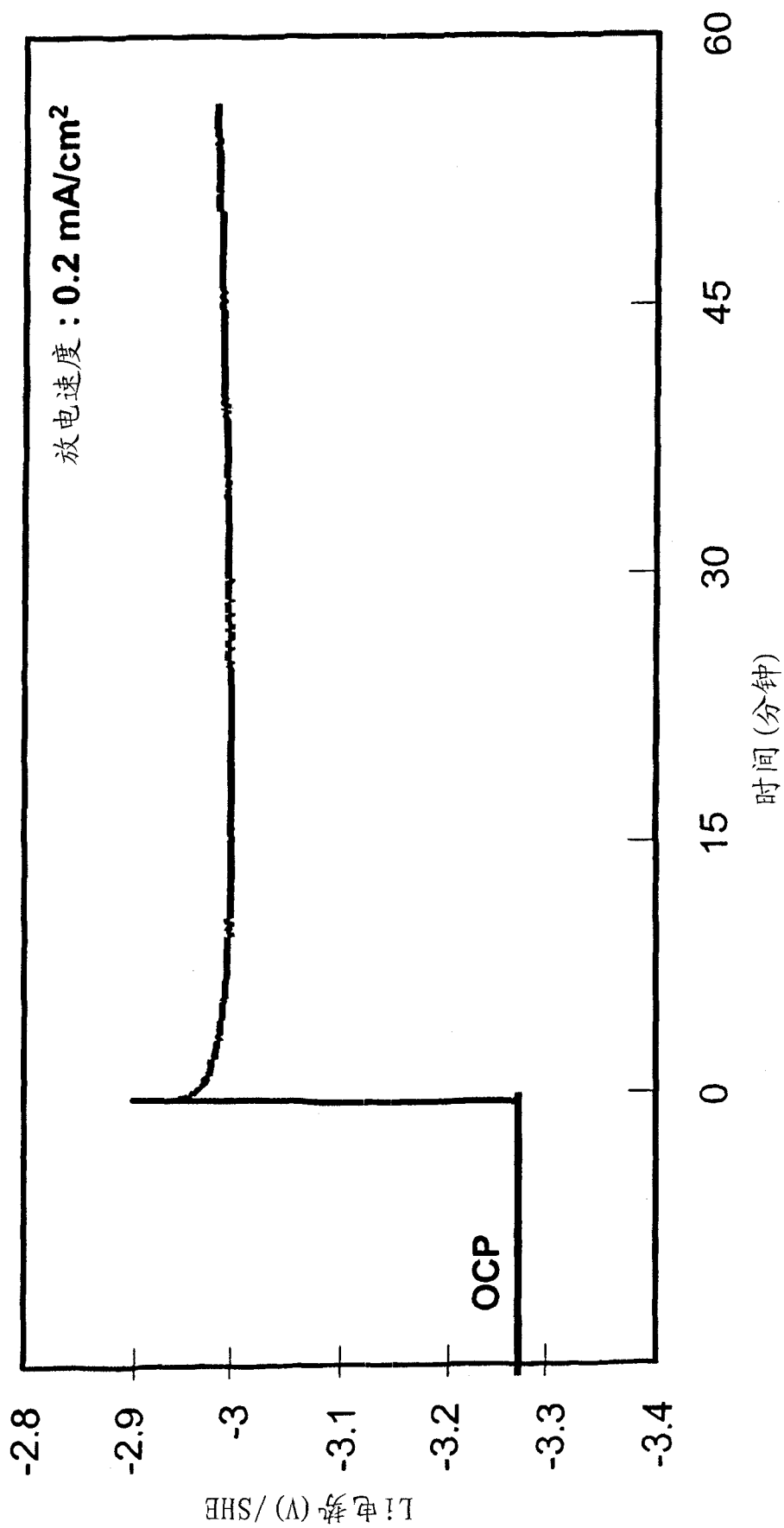


图 22A

海水中受保护Li电极阳极溶解的电势-时间曲线

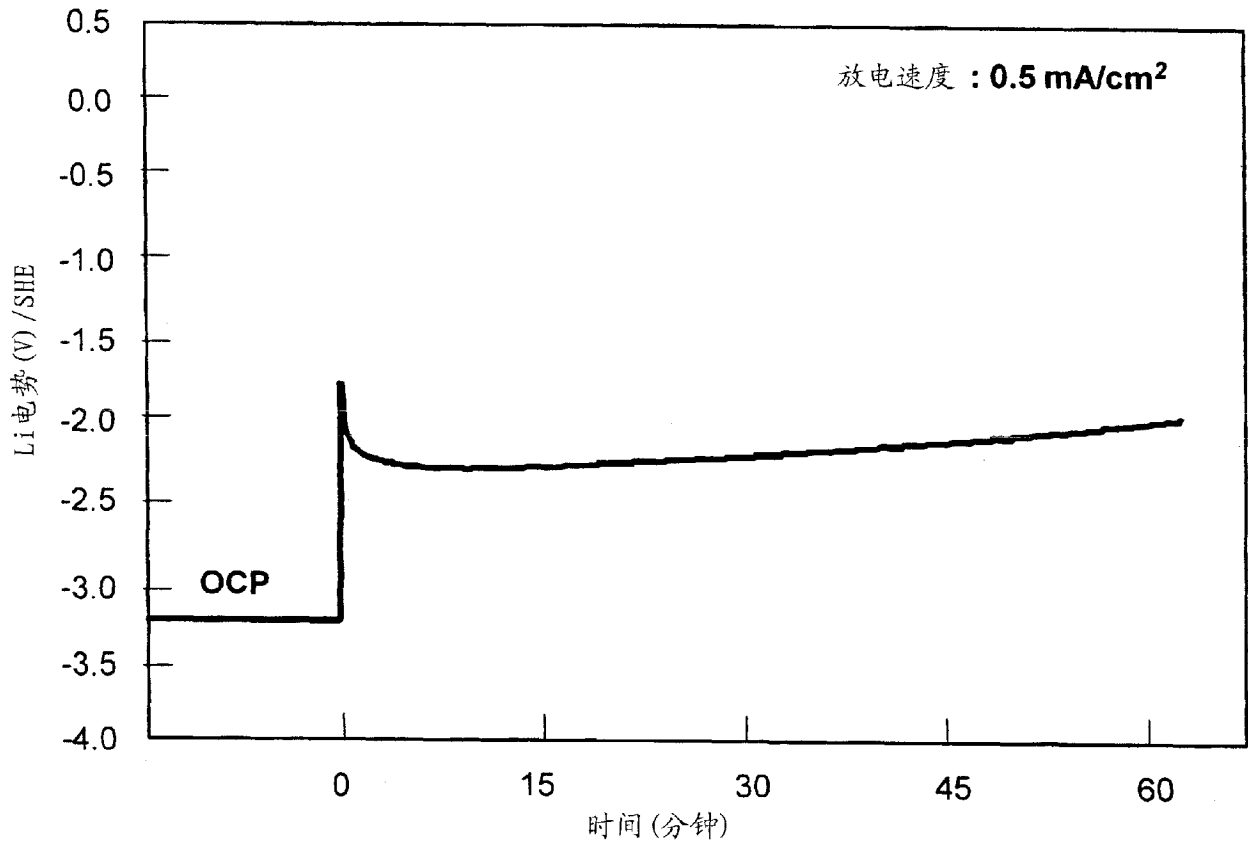


图 22B

海水中受保护Li阳极的放电

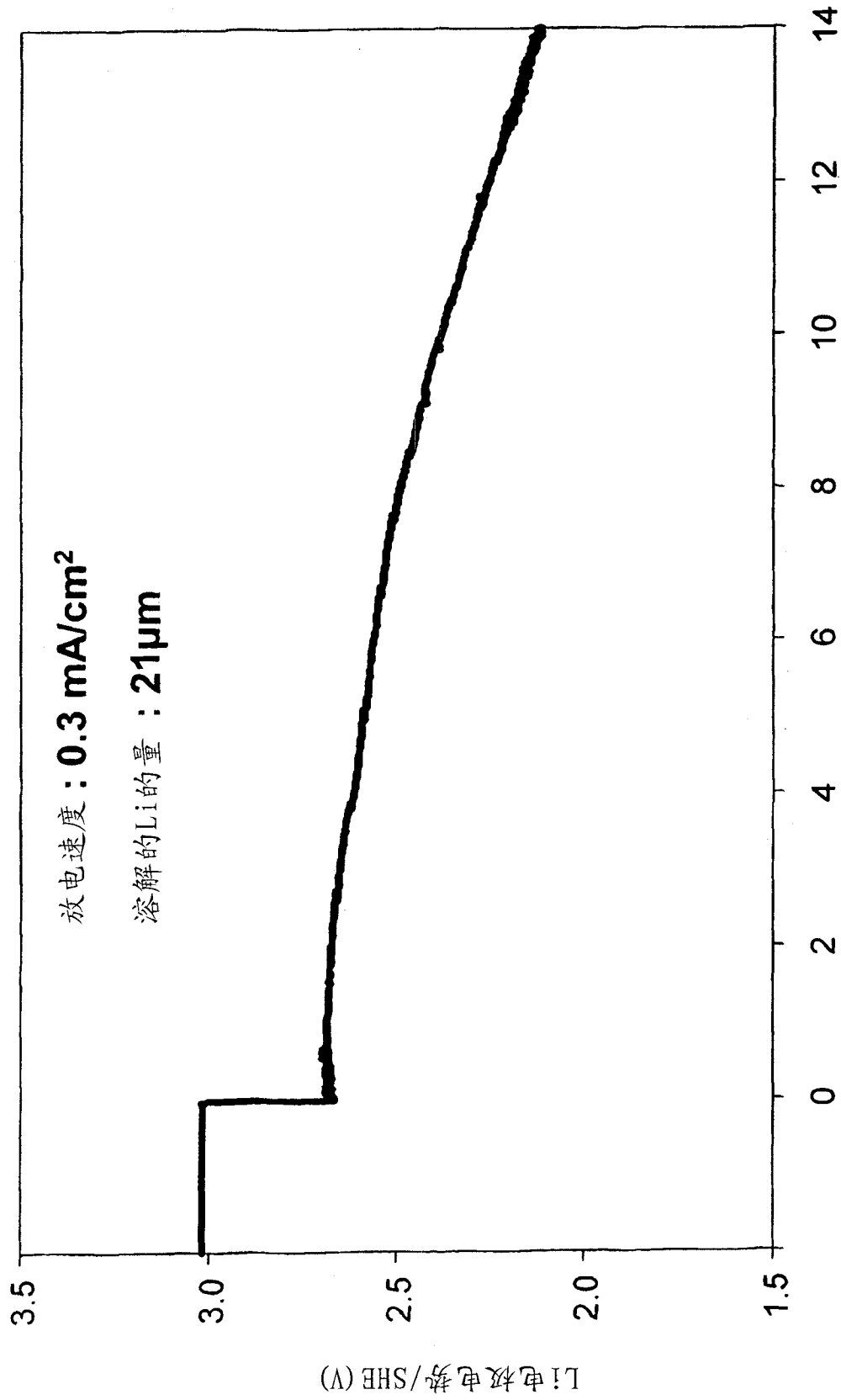


图 23

具有受保护Li电极和包含过氧化氢的含水电解质的电池的放电

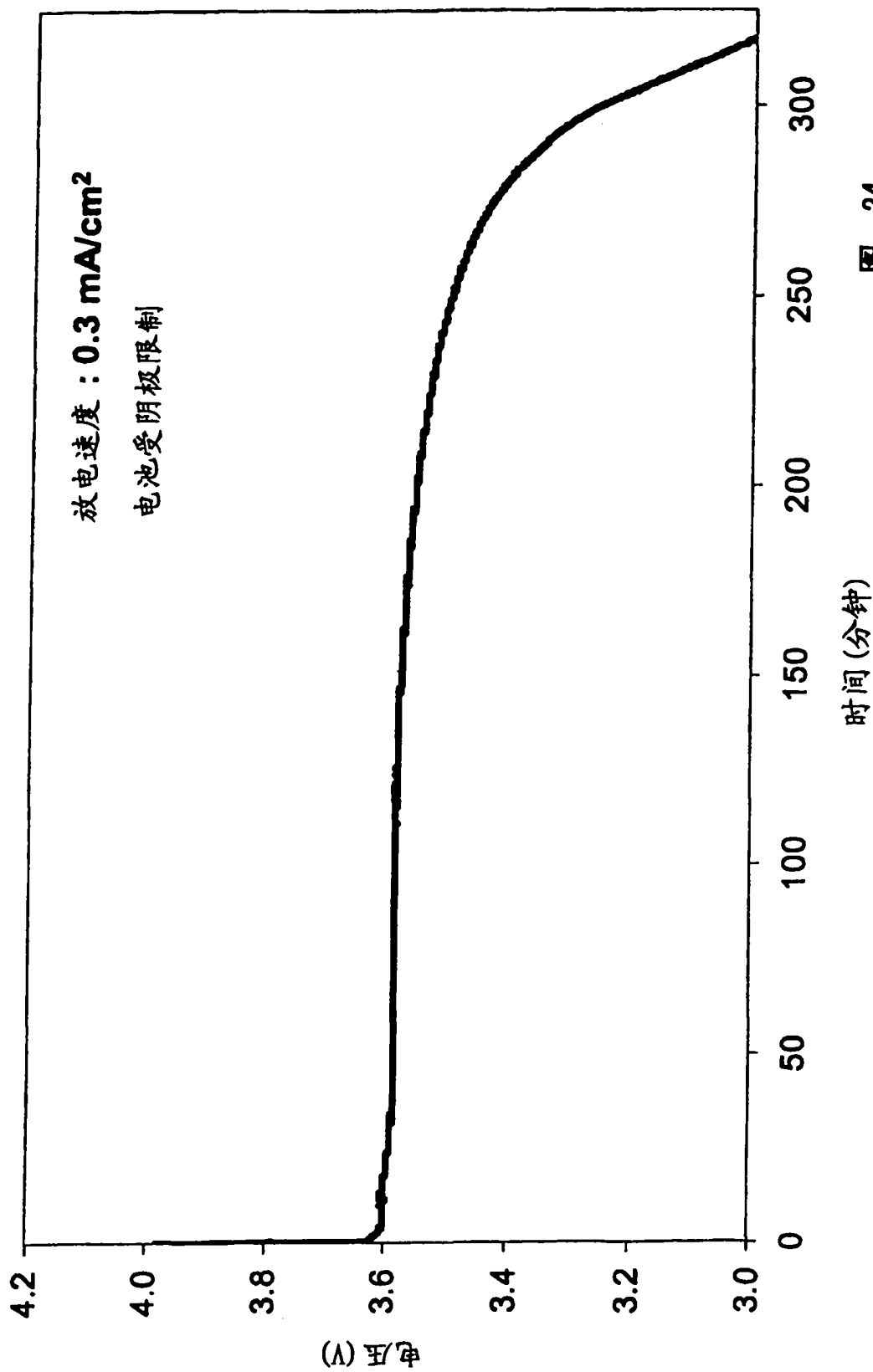


图 24

具有受保护Li电极和中性电解质的Li/空气电池的放电

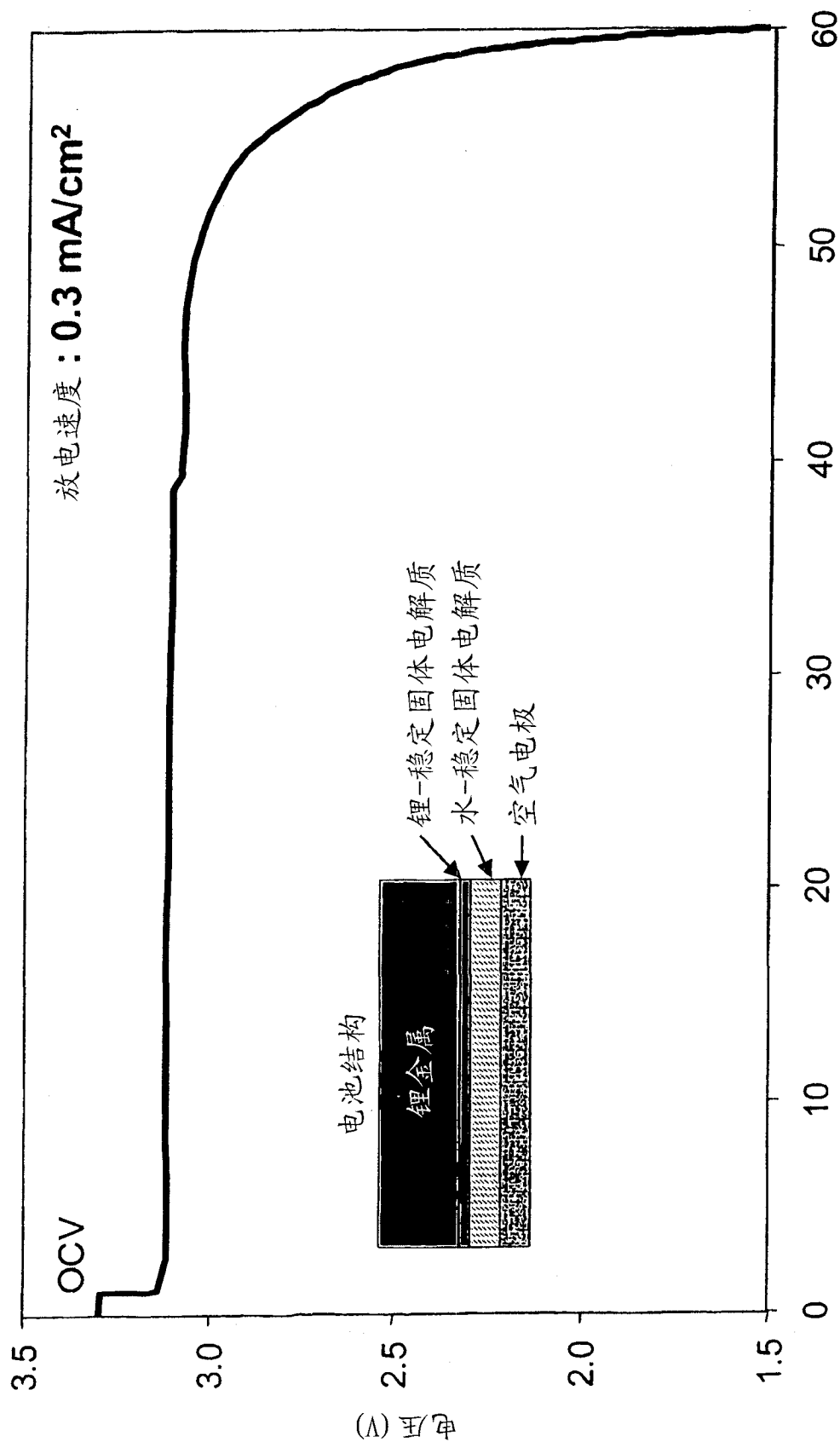


图 25



具有受保护Li电极的Li/空气电池的放电

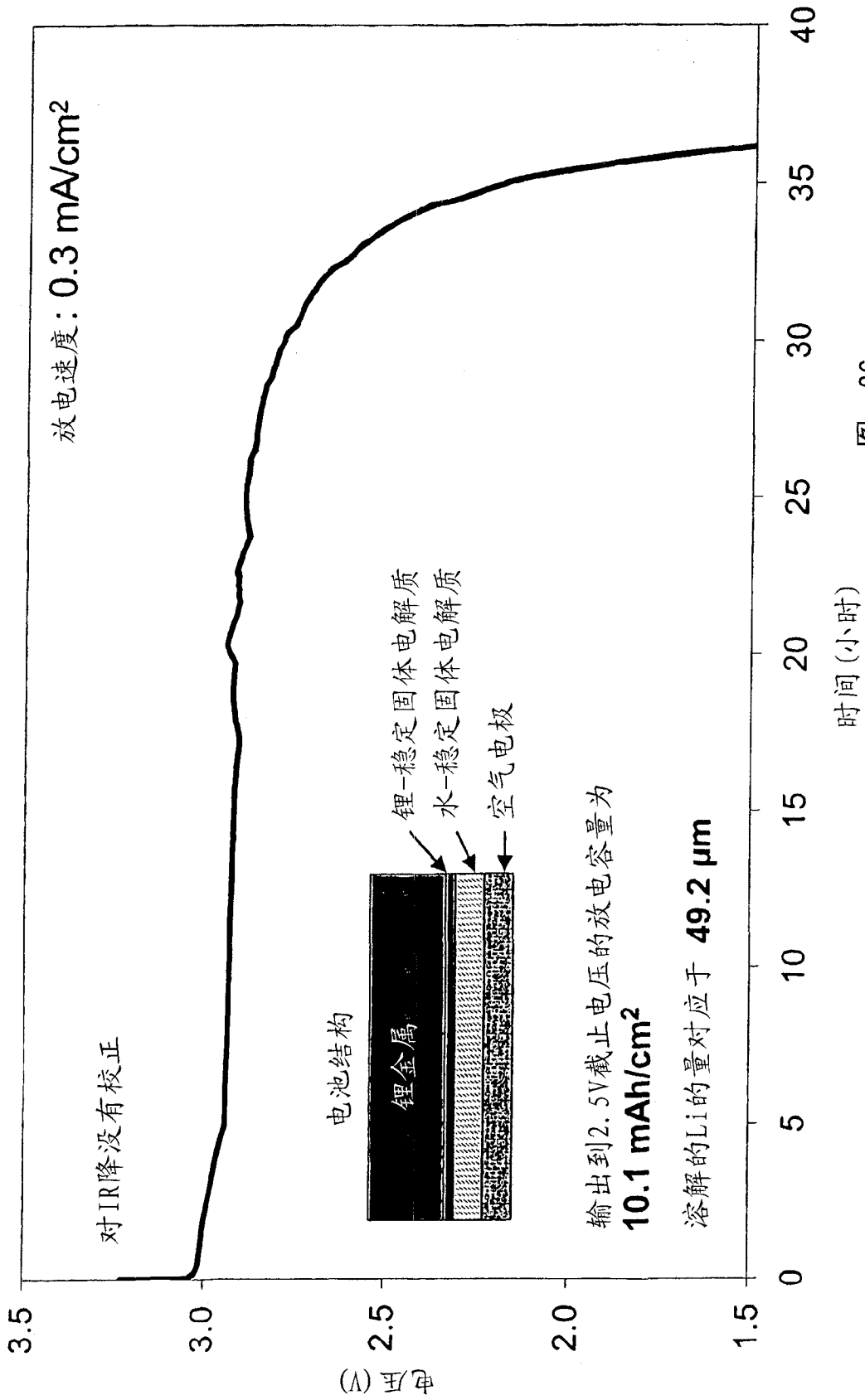


图 26

具有受保护Li电极的Li/空气电池的循环

充电/放电速度： $1.0 \text{ mA/cm}^2$   
电解质： $1 \text{ M LiOH}$

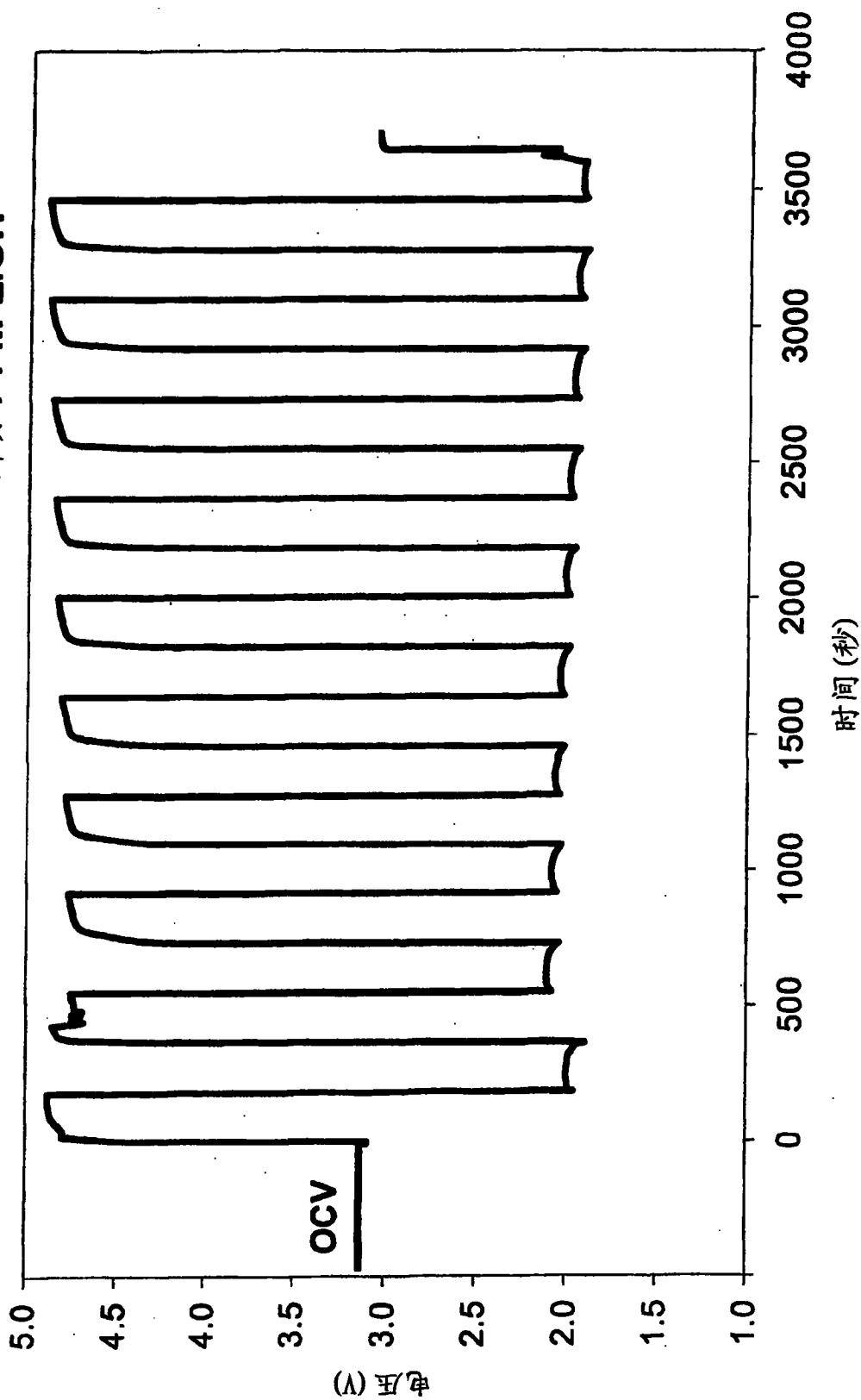


图 27