

(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
2017年9月8日 (08.09.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/147793 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01M 12/08 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2016/075261
- (22) 国际申请日: 2016年3月1日 (01.03.2016)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (71) 申请人: 苏州大学张家港工业技术研究院 (ZHANGJIAGANG INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGIES SOOCHOW UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省苏州市张家港市长泾路10号苏大, Jiangsu 215600 (CN)。
- (72) 发明人: 金超 (JIN, Chao); 中国江苏省苏州市苏州工业园区仁爱路199号, Jiangsu 215123 (CN)。 杨瑞枝 (YANG, Ruizhi); 中国江苏省苏州市苏州工业园区仁爱路199号, Jiangsu 215123 (CN)。 王章俊 (WANG, Zhangjun); 中国江苏省苏州市苏州工业园区仁爱路199号, Jiangsu 215123 (CN)。 罗勇 (LUO, Yong); 中国江苏苏州市苏州工业园区仁爱路199号, Jiangsu 215123 (CN)。
- (74) 代理人: 苏州创元专利商标事务所有限公司 (SUZHOU CREATOR PATENT AND TRADEMARK AGENCY, LTD); 中国江苏省苏州市姑苏区干将西路93号5楼/陶海锋, Jiangsu 215002 (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, 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))。

(54) Title: METHOD FOR PREPARING A LITHIUM-AIR BATTERY BASED ON LITHIUM ION SOLID ELECTROLYTES

(54) 发明名称: 基于锂离子固体电解质的锂空气电池的制备方法

(57) Abstract: Disclosed is a method for preparing a lithium-air battery based on lithium ion solid electrolytes, comprising preparation of an electrolyte backbone, preparation of an air electrode, preparation of a metal electrode, and preparation of a battery lead. The obtained all-solid-state lithium-air battery uses a porous support made of a garnet or perovskite lithium ion solid electrolyte material, and an air electrode catalyst and a lithium metal anode permeate into the pores, thereby expanding a three phase boundary for battery reaction, reducing battery polarization resistance, shortening a lithium ion transmission path, and reducing the ohmic resistance of a battery. The battery is in a tubular structure closed at one end, and the lithium metal anode is poured into a tube, so that the battery is easy to seal and suitable for working under different conditions. The battery has high charge and discharge capacity, excellent rate capability, high cycle stability, and a broad operating temperature range, and can be applied in the field of mobile electronic devices and power batteries.

(57) 摘要: 本发明公开了一种基于锂离子固体电解质的锂空气电池的制备方法, 包括电解质骨架的制备、空气电极的制备、金属电极的制备以及电池引线的制备; 得到的全固态锂-空气电池使用了石榴石型或钙钛矿型锂离子固体电解质材料制作多孔支撑体, 空气电极催化剂和锂金属阳极渗透孔内, 拓展电池反应三相界面, 降低了电池极化电阻, 缩短锂离子传输路径, 减少了电池欧姆电阻; 电池为一端封闭的管式结构, 锂金属阳极灌注在管内, 电池密封简易, 易于在不同条件下进行工作; 具有充放电容量高、倍率性能好、循环稳定性高、工作温度范围广等优点, 适用于各种移动电子设备以及动力电池领域。



WO 2017/147793 A1

基于锂离子固体电解质的锂空气电池的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂-空气电池，具体涉及一种基于锂离子固体电解质的锂空气电池的制备方法，属于高性能化学电源领域。

背景技术

[0002] 目前，中小型汽车的动力来源主要为柴油的燃烧，然而随着石油资源的日渐枯竭和环境问题的日益恶化，人们迫切需要寻找一种绿色能源替代。在目前众多的绿色能源替代品中，锂离子电池以相对较高的能量密度、良好的倍率性能和循环稳定性、无记忆效应等特点，最近几年迅速替代了铅酸、镍镉、镍氢电池成为电动车市场上最受欢迎的高能动力电池。

[0003] 锂-空气电池是一种以氧气为正极活性材料、以金属锂为负极活性材料的电池，由于氧气不需要储存在电池内部，其理论能量密度高达5.21 kWh/kg(含氧气)或11.14 kWh/kg(不含氧气)，远高于传统锂离子电池的理论能量密度(200-250 Wh/kg)，其性能可与汽油(12.22 kWh/kg)相媲美，因此，锂-空气电池也被称为下一代锂电池或终极电池。锂-空气电池放电时，空气中的氧气分子在催化剂作用下转变成氧负离子或过氧负离子，并和阳极传递过来的锂离子结合生成锂氧化物或者锂过氧化物；放电时，生成的锂氧化物或者锂过氧化物重新分解，生成氧气和金属锂，实现放与充的可逆循环；这与常规的铝空气电池、锌空气电池等金属空气电池有很大别，铝空气和锌空气电池主要在碱性溶液中工作，主要做一次电池使用。

[0004] 锂-空气电池作为新一代高能量密度电源在便携式电子产品和通讯设备等领域具有广阔的应用前景，尤其可满足电动汽车电源的高能量密度的要求。现有技术中，锂-空气电池研究多以现有锂离子电池为基础，使用有机碳酸酯类电解液作为有机电解质溶液，但有机电解液易燃易爆，这导致电解质泄漏和由此引发的电池爆炸、火灾时有发生。要提高锂-空气电池的使用安全性，最直接、最有效的方法就是不再使用易燃易爆的有机电解质溶液，采用不燃不爆的全固态锂

离子电解质，既可以实现电池安全装置的简化，又可以大幅降低电池制造成本。

[0005] 现有技术报道了一种基于磷酸盐类固体电解质的固态锂-空气电池，但是都使用具有NASICON结构的磷酸盐类固体电解质材料，如 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP)和 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_y\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP)，这类固态电解质材料不稳定，容易和锂金属阳极发生反应；因此，在这些已报道的固态锂-空气电池中，在锂金属阳极和固态电解质之间还需放置饱浸有液态有机电解液的隔膜材料，这一方面增加了电池工作时锂离子传输路径，另一方面，有机电解液的使用，仍不可避免地带来了电池的安全性问题，电池也不能称为全固态锂-空气电池。石榴石型或钙钛矿型锂离子固态电解质具有较高的锂离子导电性，室温电导率可达 $\sim 10^{-3} \text{S cm}^{-1}$ 。

技术问题

[0006] 通过掺杂可以改善它们的导电率和烧结性能；但是目前关于石榴石型或钙钛矿型锂离子固态电解质的研究主要集中在材料制备、基本性能改善和锂离子传递机制等方面，关于利用它们制作全固态锂-空气电池器件还没有见报道。此外，现有的固态锂-空气电池都是纽扣式的，锂金属阳极、空气电极和固态电解质之间纯粹是靠挤压实现的物理接触，这种方式组装的电池接触电阻较大，且电池反应时锂离子和氧负离子只在层与层接触面传递，电池极化电阻也较大。

问题的解决方案

技术解决方案

[0007] 本发明的目的是提供一种基于锂离子固体电解质的锂空气电池的制备方法，通过对锂金属阳极、空气电极和锂离子固态电解质之间的接触界面经行调控和优化，从而真正的得到一种全固态锂-空气电池，具有充放电容量高、倍率性能好、循环稳定性高、工作温度范围广等优点，适用于各种移动电子设备以及动力电池领域。

[0008] 为达到上述发明目的，本发明采用的技术方案是：

[0009] 一种基于锂离子固体电解质的锂空气电池的制备方法，包括电解质骨架的制备、空气电极的制备、金属电极的制备以及电池引线的制备；

- [0010] 所述电解质骨架的制备为，将石榴石型或钙钛矿型锂离子固态电解质材料、有机添加剂加入乙醇中，球磨3~5小时，得到浸渍浆料；将石榴石型或钙钛矿型锂离子固态电解质材料与乙基纤维素混合，然后研磨2~4小时，再加入1,5-二甲基-2-吡咯烷酮，得到混合物；然后将混合物制备成电解质骨架生坯；再将电解质骨架生坯于1000~1100°C烧结12~24小时，自然冷却得到固体骨架；然后将所述固体骨架浸渍于所述浸渍浆料中；浸渍完成后，于1000~1250°C烧结8~12小时，即电解质骨架；所述有机添加剂为正硅酸乙酯、三乙醇胺、邻苯二甲酸二丁酯和聚乙二醇；所述电解质骨架为一端封闭的管式结构；
- [0011] 所述空气电极的制备为，将制备空气电极催化剂的原料加入水中，配置成空气电极催化剂前驱体溶液；将石榴石型或钙钛矿型锂离子固态电解质材料、聚乙烯醇缩丁醛、乙基纤维素-松油醇以及四丙基氢氧化铵、聚苯乙烯微球混合，并加入乙醇配制涂刷浆料；然后将涂刷浆料涂刷于电解质骨架表面，于1000~1100°C烧结4~8小时，自然冷却后得到多孔骨架；将多孔骨架与空气电极催化剂前驱体溶液复合后，在通有高纯氩气或氮气的管式炉内380~650°C煅烧2~8小时，在电解质骨架外侧壁制备空气电极；
- [0012] 将金属锂熔液注入外侧壁带有空气电极的电解质骨架内腔中，然后将金属电极引线插入金属锂熔液中，金属锂凝固后即得到金属电极以及金属电极引线；然后利用银浆将空气电极引线及空气电极粘接；最后在电解质骨架开口一端设置聚丙烯密封剂；即得到基于固体电解质的锂空气电池。
- [0013] 本发明的电解质骨架结构为一端封闭的管式结构，另一端开口，侧壁包裹的部分为内腔，外侧壁密封、内侧壁为多孔结构；锂金属阳极均匀灌注于一端封闭的管式结构的内腔中，并填充电解质骨架内壁上与内腔连通的孔，孔的方向与活性物质传输方向一致，大孔有利于物质传输，小孔比表面积大，有利于增加电化学反应有效面积，从而提高电池的性能；空气电极为多孔薄膜结构，与电解质骨架开口边缘之间的距离为3~10mm，多孔空气电极薄膜端部与电解质骨架开口端有一定的距离，以避免空气电极和阳极在电解质管开口处短接；空气电极剂催化负载于多孔空气电极薄膜上；利用常规聚丙烯密封剂对电解质骨架开口（电池开口端）进行密封。电流收集器、电池阳极引线以及电池空气电极

引线的连接为锂空气电池常规设置。

- [0014] 本发明中，锂离子固态电解质材料为石榴石型 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 或者 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ ，其中M为Ta、Nb、Sb、Bi、Ti、Y或者Al；或者 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\square_{1/3-2x}\text{TiO}_3$ 钙钛矿氧化物，分子式中的空格表示空位；金属电极引线为银线、空气电极引线为银线；空气电极催化剂为N掺杂碳材料，包括不同N含量掺杂的介孔碳、不同N含量掺杂石墨烯。
- [0015] 本发明中，制备浸渍浆料时，有机添加剂的用量为锂离子固态电解质材料质量的10%~12%；制备混合物时，乙基纤维素与石榴石型或钙钛矿型锂离子固态电解质材料的质量比为0.5~0.8:1；有机添加剂中，正硅酸乙酯、三乙醇胺、邻苯二甲酸二丁酯和聚乙二醇的质量比为0.8:1:1.1:1.2。根据本发明的实施例，将乙基纤维素与锂离子固态电解质材料粉末于球磨罐内，加入溶剂1,5-二甲基-2-吡咯烷酮研磨均匀，获得浆料混合物；利用玻璃棒浸渍上述浆料，旋转均匀后快速放入无水乙醇中，静止半小时，缓慢拔出玻璃棒就得到一端封闭的管式生坯，然后烧结，得到固体骨架，固体骨架的管径和长度可以根据使用玻璃棒的直径以及浆料的多少进行调控；也可以将浆料通过现有注射成型设备制备生坯。本发明的电解质骨架的壁厚为1~3mm，长径（外径）比为（0.06~0.5）:1。
- [0016] 本发明中，制备空气电极时，石榴石型或钙钛矿型锂离子固态电解质材料、聚乙烯醇缩丁醛、乙基纤维素-松油醇、四丙基氢氧化铵、聚苯乙烯微球的质量比为1:0.05:0.08:0.15:0.3；多孔骨架与空气电极催化剂前驱体溶液复合的方式为将多孔骨架浸渍空气电极催化剂前驱体溶液中或者将空气电极催化剂前驱体溶液滴于多孔骨架上。空气电极催化剂前驱体根据需要的空气电极催化剂（N掺杂碳材料）配制，可以进行多次浸渍或者多次滴加，以使得催化剂在多孔空气电极薄膜中生长均匀。负载空气电极催化剂的多孔空气电极薄膜，厚度为30~150 μm ；利用银浆和银丝制作电流收集器和空气电极引线。
- [0017] 上述技术方案中，制备金属电极以及金属电极引线时，在充有高纯氩气（氧气和水蒸气含量低于1ppm）的手套箱中，将金属锂熔液注入外侧壁带有空气电极的电解质骨架内腔中，然后将金属电极引线插入金属锂中；于185 $^{\circ}\text{C}$ 保温20~40分钟，保证熔融态金属锂充分浸润到多孔锂离子固体电解质孔内；停止保温，金

属锂凝固后，得到金属电极以及金属电极引线。

- [0018] 将制作好的全固态锂空气电池，在空气或纯氧气中静止2~4小时，然后利用充放电仪，测试不同条件下电池的充放电性能，电池表现出了较好的倍率性。本发明制备的全固态锂空气电池不同条件下充放电性能优异，不同温度范围区间、不同电流密度下电池的输出性能优异、稳定性好。

发明的有益效果

有益效果

- [0019] 由于上述技术方案运用，本发明与现有技术相比具有下列优点：
- [0020] 1、本发明首次提供了一种基于锂离子固态电解质的全固态锂空气电池，金属锂阳极和固态电解质化学相容，避免了隔膜和有机电解液的使用，实现整个电池真正意义上的全固态，有利于提高电池的安全性能；先利用锂离子固体电解质材料制作带有多孔的骨架，再将空气电极催化剂和锂金属分别设置在多孔骨架外侧以及内腔，制作空气电极和阳极，这样制作电极，可以使得锂离子由二维传输转变为三维传输，拓展了电极反应的三相界面，有利于降低电池的极化电阻，极大地缩短了锂离子传输路径，有利于降低电池的欧姆电阻。
- [0021] 2、本发明制备的全固态锂空气电池中，整个电池结构为一端封闭的管式结构，锂金属阳极灌注于管内，在利用防水材料密封；相比于现有的扣式电池，本发明的结构便于电池封装，可以实现锂金属阳极与反应性气体的完全隔离，避免副反应的发生，延长电池使用寿命；通过逐层烧结的方式，将构成锂空气电池的各关键单元组合，相邻层之间界面牢固，增加电池的结构稳定性；通过多孔层的设计，使得金属锂以及催化剂的分布更为立体，有效增加了锂离子的传输路径；从而大幅提高了全固态电池的电性能、使用稳定性以及安全性。

发明实施例

本发明的实施方式

- [0022] 下面结合实施例对本发明作进一步描述：
- [0023] 本发明提供的全固态锂空气电池组装是在通有高纯氩气（99.999%）的手套箱内进行，电池测试是在空气中进行。电池充放电测试是在武汉蓝电充放电仪(LAND CT

2001A)上进行, 充放电电压范围为2.2-4.5V, 充放电电流密度为100-1000mA/g。循环伏安测试和交流阻抗测试是在上海辰华CHI 604B电化学工作站上进行。电池充放电使用的电流以及电池的比容量是以空气电极有效面积进行计算。

[0024] 实施例一

[0025] 准确称量4.1g $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, 0.08g正硅酸乙酯、0.1g三乙醇胺、0.11g邻苯二甲酸二丁酯和0.12聚乙二醇, 10g乙醇放在玛瑙球磨罐中, 球磨4h, 得到均匀浸渍浆料; 准确称量5 g $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 和2.5 g 乙基纤维素, 再加入3.5 g 1,5-二甲基-2-吡咯烷酮放在玛瑙球磨罐中, 球磨4h, 得到均匀粘稠浆料, 将浆料转移到试管中, 用直径约为0.3 cm的玻璃棒浸渍浆料, 提拉出来后, 匀速旋转, 待厚度均匀后, 迅速浸泡入无水乙醇中, 发生相转化过程, 浸泡20分钟后, 取出玻璃棒, 得到一端封闭的管式生坯, 最后以1°C/min的升温速率, 在1050°C下烧结12 h, 得到一端封闭的管式骨架, 长4 cm, 外径0.6 cm。然后用一端封闭的管式骨架浸渍配的浆料, 取出烘干, 再次浸渍、烘干, 如此步骤反复操作3次, 最后以1°C/min的升温速率, 在1150°C下烧结12 h, 得到由一端封闭的管式骨架与厚度约为15 微米的致密电解质薄膜组成的电解质骨架。

[0026] 准确称量1 g $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 和0.05g聚乙烯醇缩丁醛、0.08g乙基纤维素-松油醇、0.15g四丙基氢氧化铵、0.3g聚苯乙烯微球混合, 并加入1.5g乙醇研磨配制涂刷浆料, 采用涂刷法将该浆料刷在电解质骨架的致密电解质薄膜表面, 烘干, 然后以1°C/min的升温速率, 在1050°C下烧结6 h, 获得厚度约为60 μm 的多孔薄膜, 往多孔薄膜内滴加蔗糖和尿素的混合水溶液, 烘干, 再滴加、烘干, 重复3次, 然后在通有高纯氩气的管式炉内650°C煅烧6小时, 在多孔薄膜原位生长N掺杂介孔碳纳米颗粒催化剂, 从而得到多孔空气电极薄膜。

[0027] 在多孔空气电极薄膜表面刷薄薄一层银浆, 粘上银丝, 在马弗炉中600°C煅烧0.5h, 制作空气电极电流收集器和空气电极引线。于充满高纯氩气的手套箱内(氧气和水蒸气含量低于1ppm), 小心将锂金属熔化(180.54°C), 并注入一端封闭的管式电解质骨架内腔, 在185°C下保温半小时, 保证熔融态金属锂充分浸润到孔内, 同时将银丝插入熔融态锂金属内, 随后降至室温, 制作好锂金属阳极。在手套箱内用聚丙烯密封剂对锂金属阳极进行密封, 完成基于固体电解质的锂

空气电池的制作。

[0028] 从手套箱内取出制作好的全固态锂-空气电池，在空气中静止2h，然后利用充放电仪，测试不同条件下电池的充放电性能，电池在200 mA/g下的首次放电容量达到4150mAh/g，库伦效率为75%，经5次深度充放电测试后，容量保持在50%以上，表明电池具有较好的循环性。

[0029] 实施例二

[0030] 准确称量3.4g $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{12}$ ，0.08g正硅酸乙酯、0.1g三乙醇胺、0.11g邻苯二甲酸二丁酯和0.12聚乙二醇，10g乙醇放在玛瑙球磨罐中，球磨4h，得到均匀浸渍浆料；准确称量5 g $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 和2.5 g 乙基纤维素，再加入3.5 g 1,5-二甲基-2-吡咯烷酮放在玛瑙球磨罐中，球磨4h，得到均匀粘稠浆料，将浆料转移到试管中，用直径约为0.3 cm的玻璃棒浸渍浆料，提拉出来后，匀速旋转，待厚度均匀后，迅速浸泡入无水酒精中，发生相转化过程，浸泡20分钟后，取出玻璃棒，得到一端封闭的管式生坯，最后以1°C/min的升温速率，在1050°C下烧结12 h，得到一端封闭的管式骨架，长4 cm，外径0.6 cm。然后用一端封闭的管式骨架浸渍配的浆料，取出烘干，再次浸渍、烘干，如此步骤反复操作3次，最后以1°C/min的升温速率，在1150°C下烧结12 h，得到由一端封闭的管式骨架与厚度约为15 微米的致密电解质薄膜组成的电解质骨架。

[0031] 准确称量1 g $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{12}$ 和0.05g聚乙烯醇缩丁醛、0.08g乙基纤维素-松油醇、0.15g四丙基氢氧化铵、0.3g聚苯乙烯微球混合，并加入1.5g乙醇研磨配制涂刷浆料，采用涂刷法将该浆料刷在电解质骨架的致密电解质薄膜表面，烘干，然后以1°C/min的升温速率，在1050°C下烧结6 h，获得厚度约为60 μm 的多孔薄膜，往多孔薄膜内滴加葡萄糖和三聚氰胺的混合水溶液，烘干，再滴加、烘干，重复4次，然后在通有高纯氩气的管式炉内550°C煅烧8小时，在多孔薄膜原位生长N掺杂介孔碳纳米颗粒催化剂，从而得到多孔空气电极薄膜。

[0032] 在多孔空气电极薄膜表面刷薄薄一层银浆，粘上银丝，在马弗炉中600°C煅烧0.5h，制作空气电极电流收集器和空气电极引线。于充满高纯氩气的手套箱内（氧气和水蒸气含量低于1ppm），小心将锂金属熔化(180.54°C)，并注入一端封闭的管式电解质骨架内腔，在185°C下保温半小时，保证熔融态金属锂充分浸润到

孔内，同时将银丝插入熔融态锂金属内，随后降至室温，制作好锂金属阳极。在手套箱内用聚丙烯密封剂对锂金属阳极进行密封，完成基于固体电解质的锂空气电池的制作。

[0033] 从手套箱内取出制作好的全固态锂-空气电池，在空气中静止2h，然后利用充放电仪，测试不同条件下电池的充放电性能，电池在200 mA/g下的首次放电容量达到4180mAh/g，库伦效率为76%，经5次深度充放电测试后，容量保持在50%以上，表明电池具有较好的循环性。

[0034] 实施例三

[0035] 准确称量3.8g $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\square_{1/3-2x}\text{TiO}_3$ ($x=0.09$)，0.08g正硅酸乙酯、0.1g三乙醇胺、0.11g邻苯二甲酸二丁酯和0.12聚乙二醇，10g乙醇放在玛瑙球磨罐中，球磨4h，得到均匀浸渍浆料；准确称量5g $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\square_{1/3-2x}\text{TiO}_3$ 和2.5g乙基纤维素，再加入3.5g 1,5-二甲基-2-吡咯烷酮放在玛瑙球磨罐中，球磨4h，得到均匀粘稠浆料，将浆料转移到试管中，用直径约为0.6 cm的玻璃棒浸渍浆料，提拉出来后，匀速旋转，待厚度均匀后，迅速浸泡入正丙醇中，发生相转化过程，浸泡20分钟后，取出玻璃棒，得到一端封闭的管式生坯，最后以1°C/min的升温速率，在150°C下烧结24 h，得到一端封闭的管式骨架，长8 cm，外径1 cm。然后用一端封闭的管式骨架浸渍配的浆料，取出烘干，再次浸渍、烘干，如此步骤反复操作3次，最后以1°C/min的升温速率，在1150°C下烧结12 h，得到由一端封闭的管式骨架与厚度约为15 微米的致密电解质薄膜组成的电解质骨架。

[0036] 准确称量1g $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\square_{1/3-2x}\text{TiO}_3$ ($x=0.09$)和0.05g聚乙烯醇缩丁醛、0.08g乙基纤维素-松油醇、0.15g四丙基氢氧化铵、0.3g聚苯乙烯微球混合，并加入1.5g乙醇研磨配制涂刷浆料，采用涂刷法将该浆料刷在电解质骨架的致密电解质薄膜表面，烘干，然后以1°C/min的升温速率，在1050°C下烧结6 h，获得厚度约为60 μm 的多孔薄膜，往多孔薄膜内滴加葡萄糖和三聚氰胺的混合水溶液，烘干，再滴加、烘干，重复4次，然后在通有高纯氩气的管式炉内600°C煅烧4小时，在多孔薄膜原位生长N掺杂介孔碳纳米颗粒催化剂，从而得到多孔空气电极薄膜。

[0037] 在多孔空气电极薄膜表面刷薄薄一层银浆，粘上银丝，在马弗炉中600°C煅烧0.5h，制作空气电极电流收集器和空气电极引线。于充满高纯氩气的手套箱内（

氧气和水蒸气含量低于1ppm)，小心将锂金属熔化(180.54°C)，并注入一端封闭的管式电解质骨架内腔，在185°C下保温半小时，保证熔融态金属锂充分浸润到孔内，同时将银丝插入熔融态锂金属内，随后降至室温，制作好锂金属阳极。在手套箱内用聚丙烯密封剂对锂金属阳极进行密封，完成基于固体电解质的锂空气电池的制作。

- [0038] 从手套箱内取出制作好的全固态锂-空气电池，在空气中静止2h，然后利用充放电仪，测试不同条件下电池的充放电性能，电池在200 mA/g下的首次放电容量达到4080mAh/g，库伦效率为75%，经5次深度充放电测试后，容量保持在50%以上，表明电池具有较好的循环性。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种基于锂离子固体电解质的锂空气电池的制备方法，其特征在于，包括电解质骨架的制备、空气电极的制备、金属电极的制备以及电池引线的制备；
- 所述电解质骨架的制备为，将石榴石型或钙钛矿型锂离子固态电解质材料、有机添加剂加入乙醇中，球磨3~5小时，得到浸渍浆料；将石榴石型或钙钛矿型锂离子固态电解质材料与乙基纤维素混合，然后研磨2~4小时，再加入1,5-二甲基-2-吡咯烷酮，得到混合物；然后将混合物制备成电解质骨架生坯；再将电解质骨架生坯于1000~1100°C烧结12~24小时，自然冷却得到固体骨架；然后将所述固体骨架浸渍于所述浸渍浆料中；浸渍完成后，于1000~1250°C烧结8~12小时，即电解质骨架；所述有机添加剂为正硅酸乙酯、三乙醇胺、邻苯二甲酸二丁酯和聚乙二醇；所述电解质骨架为一端封闭的管式结构；
- 所述空气电极的制备为，将制备空气电极催化剂的原料加入水中，配置成空气电极催化剂前驱体溶液；将石榴石型或钙钛矿型锂离子固态电解质材料、聚乙烯醇缩丁醛、乙基纤维素-松油醇以及四丙基氢氧化铵、聚苯乙烯微球混合，并加入乙醇配制涂刷浆料；然后将涂刷浆料涂刷于电解质骨架表面，于1000~1100°C烧结4~8小时，自然冷却后得到多孔骨架；将多孔骨架与空气电极催化剂前驱体溶液复合后，在通有高纯氩气或氮气的管式炉内380~650°C煅烧2~8小时，在电解质骨架外侧壁制备空气电极；
- 将金属锂熔液注入外侧壁带有空气电极的电解质骨架内腔中，然后将金属电极引线插入金属锂熔液中，金属锂凝固后即得到金属电极以及金属电极引线；然后利用银浆将空气电极引线与空气电极粘接；最后在电解质骨架开口一端设置聚丙烯密封剂；即得到基于锂离子固体电解质的锂空气电池。
- [权利要求 2] 根据权利要求1所述基于锂离子固体电解质的锂空气电池的制备方法，其特征在于：所述石榴石型锂离子固态电解质材料为 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$

或者 $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ ，其中M为Ta、Nb、Sb、Bi、Ti、Y或者Al；所述钙钛矿型锂离子固态电解质材料为 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\square_{1/3-2x}\text{TiO}_3$ ；所述金属电极引线为银线；所述空气电极引线为银线；所述空气电极催化剂为N掺杂碳材料。

- [权利要求 3] 根据权利要求2所述基于锂离子固体电解质的锂空气电池的制备方法，其特征在于：所述N掺杂碳材料为N掺杂介孔碳或者N掺杂石墨烯。
- [权利要求 4] 根据权利要求1所述基于锂离子固体电解质的锂空气电池的制备方法，其特征在于：制备浸渍浆料时，有机添加剂的用量为锂离子固态电解质材料质量的10%~12%；制备混合物时，乙基纤维素与锂离子固态电解质材料的质量比为0.5~0.8:1；有机添加剂中，正硅酸乙酯、三乙醇胺、邻苯二甲酸二丁酯和聚乙二醇的质量比为0.8:1:1.1:1.2。
- [权利要求 5] 根据权利要求1所述基于锂离子固体电解质的锂空气电池的制备方法，其特征在于：制备空气电极时，锂离子固态电解质材料、聚乙烯醇缩丁醛、乙基纤维素-松油醇、四丙基氢氧化铵、聚苯乙烯微球的质量比为1:0.05:0.08:0.15:0.3；多孔骨架与空气电极催化剂前驱体溶液复合的方式为将多孔骨架浸渍空气电极催化剂前驱体溶液中或者将空气电极催化剂前驱体溶液滴于多孔骨架上。
- [权利要求 6] 根据权利要求1所述基于锂离子固体电解质的锂空气电池的制备方法，其特征在于：制备金属电极以及金属电极引线时，在充有高纯氩气的手套箱中，将金属锂熔液注入外侧壁带有空气电极的电解质骨架内腔中，然后将金属电极引线插入金属锂中；于185°C保温20~40分钟；停止保温，金属锂凝固后，得到金属电极以及金属电极引线。
- [权利要求 7] 根据权利要求1所述基于锂离子固体电解质的锂空气电池的制备方法，其特征在于：所述空气电极与电解质骨架开口边缘之间的距离为3~10mm；所述电解质骨架的壁厚为1~3mm，长径比为(0.06~0.5):1；所述空气电极的厚度为30~150 μm 。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2016/075261

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 12/08 (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 12/

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)

WPI, EPODOC, CNKI, CNPAT: lithium, air, battery, solid

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	W0 2013093044 A1 (CIC ENERGIGUNE), 27 June 2013 (27.06.2013), the whole document	1-7
A	US 2013171527 A1 (ITN ENERGY SYSTEMS INC.), 04 July 2013 (04.07.2013), the whole document	1-7
A	CN 102610842 A (NANJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 25 July 2012 (25.07.2012), the whole document	1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search
18 November 2016 (18.11.2016)

Date of mailing of the international search report
30 November 2016 (30.11.2016)

Name and mailing address of the ISA/CN:
State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao
Haidian District, Beijing 100088, China
Facsimile No.: (86-10) 62019451

Authorized officer
MA,Dongna
Telephone No.: (86-10) **62411615**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2016/075261

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2013093044 A1	27 June 2013	ES 2554988 A2	28 December 2015
US 2013171527 A1	04 July 2013	US 8980485 B2	17 March 2015
CN 102610842 A	25 July 2012	US 2015050579 A1	19 February 2015
		WO 2013143452 A1	03 October 2013
		CN 102610842 B	25 June 2014

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2016/075261

<p>A. 主题的分类</p> <p>H01M 12/08(2006.01)i</p> <p>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</p>														
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>H01M 12/</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>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))</p> <p>WPI, EPODOC, CNKI, CNPAT: 锂, 空气, 电池, 固体, lithium, air, battery, solid</p>														
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>WO 2013093044 A1 (CIC ENERGIGUNE) 2013年 6月 27日 (2013 - 06 - 27) 全文</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2013171527 A1 (ITN ENERGY SYSTEMS INC) 2013年 7月 4日 (2013 - 07 - 04) 全文</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 102610842 A (南京工业大学) 2012年 7月 25日 (2012 - 07 - 25) 全文</td> <td>1-7</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	A	WO 2013093044 A1 (CIC ENERGIGUNE) 2013年 6月 27日 (2013 - 06 - 27) 全文	1-7	A	US 2013171527 A1 (ITN ENERGY SYSTEMS INC) 2013年 7月 4日 (2013 - 07 - 04) 全文	1-7	A	CN 102610842 A (南京工业大学) 2012年 7月 25日 (2012 - 07 - 25) 全文	1-7
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求												
A	WO 2013093044 A1 (CIC ENERGIGUNE) 2013年 6月 27日 (2013 - 06 - 27) 全文	1-7												
A	US 2013171527 A1 (ITN ENERGY SYSTEMS INC) 2013年 7月 4日 (2013 - 07 - 04) 全文	1-7												
A	CN 102610842 A (南京工业大学) 2012年 7月 25日 (2012 - 07 - 25) 全文	1-7												
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>														
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“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)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同族专利的文件</p>														
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2016年 11月 18日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2016年 11月 30日</p>												
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>受权官员</p> <p>马冬娜</p> <p>电话号码 (86-10)62411615</p>												

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/075261

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)
WO	2013093044	A1	2013年 6月 27日	ES	2554988	A2	2015年 12月 28日
US	2013171527	A1	2013年 7月 4日	US	8980485	B2	2015年 3月 17日
CN	102610842	A	2012年 7月 25日	US	2015050579	A1	2015年 2月 19日
				WO	2013143452	A1	2013年 10月 3日
				CN	102610842	B	2014年 6月 25日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)