



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 106654465 A

(43) 申请公布日 2017. 05. 10

(21) 申请号 201510713942. 9

(22) 申请日 2015. 10. 28

(71) 申请人 中国科学院宁波材料技术与工程研究所

地址 315201 浙江省宁波市镇海区庄市大道
519 号

(72) 发明人 刘子萱 王德宇 彭哲 方燕群

(74) 专利代理机构 上海一平知识产权代理有限公司 31266

代理人 崔佳佳 马莉华

(51) Int. Cl.

H01M 12/08(2006. 01)

H01M 10/0567(2010. 01)

权利要求书2页 说明书8页 附图3页

(54) 发明名称

促进碳酸盐分解的电解液及锂空气电池

(57) 摘要

本发明提供了促进碳酸盐分解的电解液及锂空气电池。具体地,本发明公开了一种用于促进碳酸盐分解的电解液,该电解液包括锂盐、有机溶剂和催化剂,其中催化剂为双核或多核酞菁过渡金属配位化合物。本发明还公开了相应的锂空气电池。本发明锂空气电池采用溶液相的碳酸盐分解催化体系,克服碳酸盐与固体电极之间电接触不良的情况,从而可有效降低碳酸盐的分解电位,能有效减少空气电极中的碳酸锂积累,进而改善电池的循环性能。

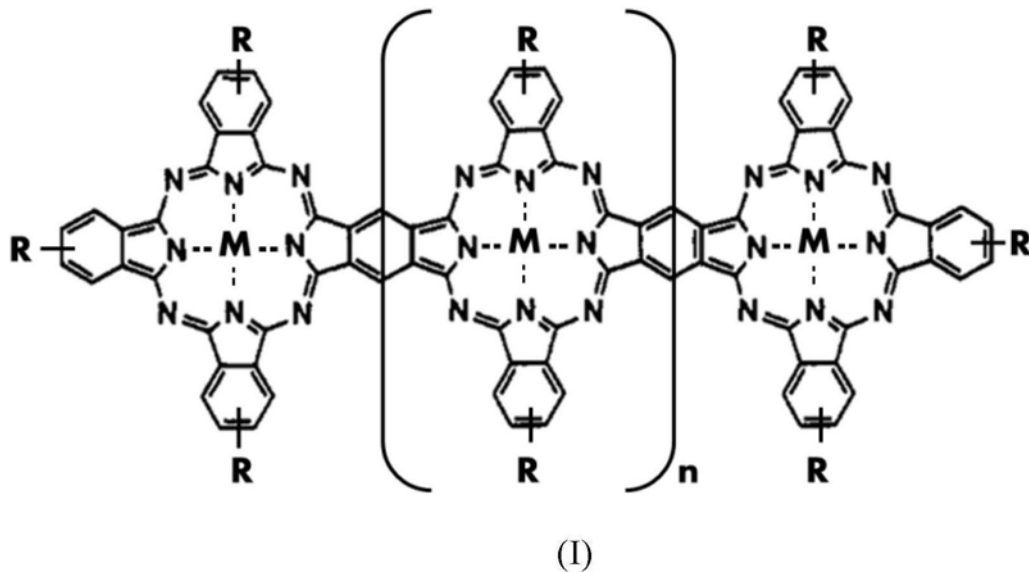
1. 一种可用于锂空气电池的电解液,其特征在于,所述的电解液含有锂盐、有机溶剂和催化剂,

其中所述催化剂为双核或多核酞菁过渡金属配位化合物。

2. 如权利要求 1 所述的电解液,其特征在于,所述的催化剂具有两个或多个酞菁环,并且酞菁环之间以苯环相联接。

3. 如权利要求 1 所述的电解液,其特征在于,所述催化剂所含有 2 ~ 8 个,较佳地 2-6 个酞菁环。

4. 如权利要求 1 所述的电解液,其特征在于,所述的酞菁过渡金属配位化合物具有下式 I 结构:



式中,

各 M 可以相同或不同,并且独立地选自 :Fe、Co、Ni、Mn、Zn、Cu ;

各 R 可以相同或不同,并且独立地选自 :无、H、 $-SO_3H$ 、 $-SO_3Z$ 、 $-COOH$ 、 $-COOZ$ 、C1-C6 烷基、 $-O-C1-C6$ 烷基、 $-CONH_2$;

Z 为碱金属 (如 Na、K、Li) ;

n 为 0-6 的整数,较佳地为 0-4 整数。

5. 如权利要求 4 所述的电解液,其特征在于,所述催化剂的含量为 0.00001-1mol/L 电解液。

6. 如权利要求 1 所述的电解液,其特征在于,所述有机溶剂选自下组 :二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、二甲基亚砜、离子液体或其组合。

7. 如权利要求 1 所述的电解液,其特征在于,所述的锂盐选自下组 :高氯酸锂、双三氟甲磺酰亚胺锂、六氟磷酸锂、硝酸锂、三氟甲磺酸锂、或其组合。

8. 一种可用于锂空气电池的电解质产品,其特征在于,所述的电解质产品包括第一组分锂盐、第二组分催化剂、和任选的第三组分有机溶剂,

其中第一组分锂盐、第二组分催化剂、和第三组分有机溶剂可以各自独立放置、或任何两个组分混合放置、或三个组分混合放置。

9. 一种锂空气电池,其特征在于,包括空气正极、金属锂负极和权利要求 1 所述的电解

液。

10. 一种双核或多核酞菁过渡金属配位化合物的用途,其特征在于,用于制备催化锂空气电池中碳酸盐分解的催化剂或电解液;或用于制备锂空气电池。

促进碳酸盐分解的电解液及锂空气电池

技术领域

[0001] 本发明涉及锂空气电池领域,更具体地,涉及促进碳酸盐分解的电解液及锂空气电池。

背景技术

[0002] 锂-空气电池是理论能量密度最高的储能装置,是化学电源的发展方向。由于正极活性物质无需储存在电池内部,负极活性物质金属锂具有最高的比容量 ($3.81\text{Ah}\cdot\text{g}^{-1}$) 和仅略高于钙金属体系的电位。因此锂空气电池的理论能量密度远高于目前的锂离子电池,达 $11680\text{Wh}\cdot\text{g}^{-1}$,与汽油接近,被认为是终极的二次电池。

[0003] 锂-空气电池的组成包括:以金属锂为负极,以活性炭等材料构成的多孔电极为正极,正负极之间以电解液或固体电解质连接。

[0004] 锂-空气电池的工作原理为:在放电过程中,正极的氧气得到电子,通过电化学还原与锂离子结合生成过氧化锂,而负极的金属锂失去电子氧化为锂离子并向正极迁移;充电过程中,正极的过氧化锂失去电子氧化分解,生成氧气和锂离子,而负极的锂离子则得到电子还原为金属锂。

[0005] 自然界的空气中含有约 0.3% 的二氧化碳,且二氧化碳在锂空气电池常用电解液溶剂中的溶解度远高于氧气,因此在锂空气电池实际运行中,二氧化碳会与放电产物(过氧化锂或氧化锂)发生反应生成碳酸锂,或直接与 Li^+ 、氧气和电子反应生成碳酸锂。此外,电解液和正极材料(一般为活性炭)在电池运行中会发生副反应分解,同样会生成碳酸锂。

[0006] 碳酸盐在常温下不导电、不溶于锂空气电池常用电解液。在锂空气电池常用的充电电位下,其主要分解反应方程为:



[0008] 由于这一氧化分解反应过电位大 ($>0.675\text{V}$),因此在锂-空气电池和锂-二氧化碳/氧气电池的运行过程中会覆盖电极材料表面,阻碍活性物质传输,增加电池极化。许多研究表明碳酸锂的积累是锂空气电池失效的主要原因。

[0009] 为了降低碳酸锂分解的活化能和过电位,需要采用合适的催化剂,但目前碳酸锂分解催化剂的研究极为缺乏,目前已被证实催化效果的碳酸锂分解催化剂有:金、铂、氧化镍。这些催化剂均为固态。由于其催化对象碳酸锂也为固态,因此在与催化剂接触良好的部分碳酸锂分解后,催化剂无法对与其接触不良的碳酸锂分解起到催化作用。

[0010] 综上所述,在现有技术中尚缺乏高效促进碳酸锂分解的锂空气电池和方法。

发明内容

[0011] 本发明的目的在于提供一种高效促进碳酸锂分解的锂空气电池和方法。

[0012] 本发明的另一目的是提供一种用于所述高效促进碳酸锂分解的锂空气电池的碳酸锂分解催化剂,以及含有所述分解催化剂的电解液。

[0013] 在本发明的第一方面,提供了一种可用于锂空气电池的电解液,所述的电解液含

有锂盐、有机溶剂和催化剂，

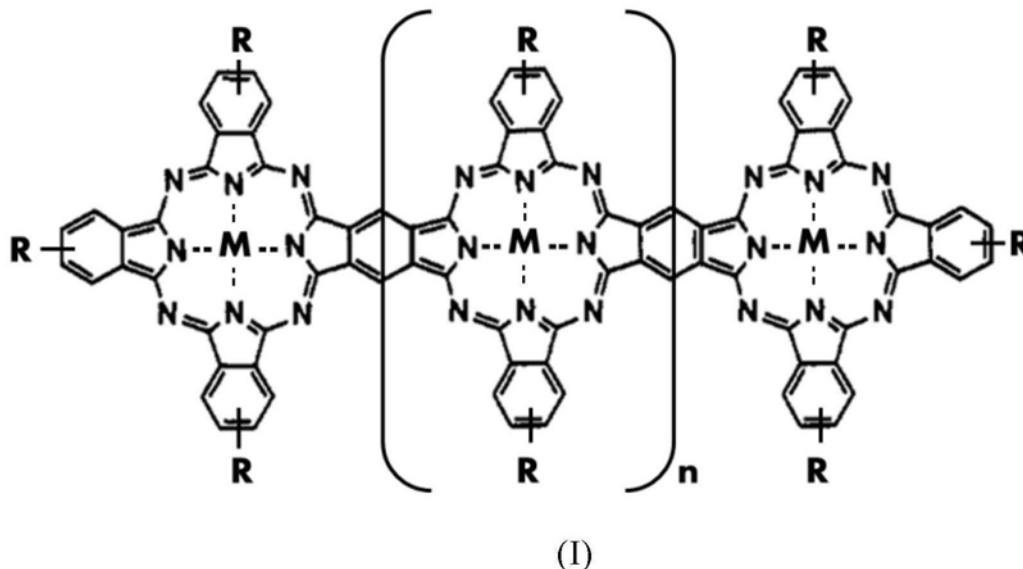
[0014] 其中所述催化剂为双核或多核酞菁过渡金属配位化合物。

[0015] 在另一优选例中，所述的催化剂具有两个或多个酞菁环，并且酞菁环之间以苯环相联接。

[0016] 在另一优选例中，所述催化剂所含有 2 ~ 8 个，较佳地 2-6 个酞菁环。

[0017] 在另一优选例中，所述的酞菁过渡金属配位化合物具有下式 I 结构：

[0018]



[0019] 式中，

[0020] 各 M 可以相同或不同，并且独立地选自：Fe、Co、Ni、Mn、Zn、Cu；

[0021] 各 R 可以相同或不同，并且独立地选自：无、H、-SO₃H、-SO₃Z、-COOH、-COOZ、C₁-C₆ 烷基、-O-C₁-C₆ 烷基、-CONH₂；

[0022] Z 为碱金属（如 Na、K、Li）；

[0023] n 为 0-6 的整数（即 0、1、2、3、4、5、或 6），较佳地为 0-4 整数（即 0、1、2、3、或 4）。

[0024] 在另一优选例中，所述催化剂分子中含有选自下组的金属的离子：铁、钴、镍、铜、锌、锰、或其组合。

[0025] 在另一优选例中，所述的金属的离子的价态为二价、三价、或四价。

[0026] 在另一优选例中，所述催化剂的含量为 0.00001-1mol/L 电解液。

[0027] 在另一优选例中，所述的催化剂为可溶性催化剂。

[0028] 在另一优选例中，所述的有机溶剂为非质子溶剂。

[0029] 在另一优选例中，所述的催化剂在非质子有机溶剂中的溶解能力大于 0.0001mol/L，更佳地为 0.0001-1mol/L，更佳地为 0.001-0.1mol/L。

[0030] 在另一优选例中，所述有机溶剂选自下组：二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、二甲基亚砜、离子液体或其组合。

[0031] 在另一优选例中，所述的锂盐选自下组：高氯酸锂、双三氟甲磺酰亚胺锂、六氟磷酸锂、硝酸锂、三氟甲磺酸锂、或其组合。

[0032] 在另一优选例中，所述的锂盐的含量为 0.001-5mol/L，较佳地 0.01-2mol/L，更佳地 0.1-1mol/L 电解液。

[0033] 在本发明的第二方面,提供了一种可用于锂空气电池的电解质(或电解液)产品,所述的电解质(或电解液)产品包括第一组分锂盐、第二组分催化剂、和任选的第三组分有机溶剂,

[0034] 其中第一组分锂盐、第二组分催化剂、和第三组分有机溶剂可以各自独立放置、或任何两个组分混合放置、或三个组分混合放置。

[0035] 在另一优选例中,第一组分锂盐、第二组分催化剂、和第三组分有机溶剂是各自独立放置的。

[0036] 在另一优选例中,所述的催化剂溶解于选自下组的溶剂中:乙醇、乙醚、二乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、或其组合。

[0037] 在本发明的第三方面,提供了一种锂空气电池,其特征在于,包括空气正极、金属锂负极和本发明第一方面所述的电解液。

[0038] 在另一优选例中,所述电池的工作气氛为纯氧、氧气-氮气混合气(体积比1:99-99:1)、普通空气或二氧化碳-氧气混合气(体积比0.1:99.9-67:33)。

[0039] 在另一优选例中,所述的锂-空气电池还包含隔膜、外壳及电池辅助系统。

[0040] 在本发明的第四方面,提供了一种双核或多核酞菁过渡金属配位化合物的用途,它被用于制备催化锂空气电池中碳酸盐分解的催化剂或电解液;或用于制备锂空气电池。

[0041] 在另一优选例中,所述的锂空气电池为高能量密度锂-空气电池器件。

[0042] 应理解,在本发明范围内,本发明的上述各技术特征和在下文(如实施例)中具体描述的各技术特征之间都可以互相组合,从而构成新的或优选的技术方案。限于篇幅,在此不再一一累述。

附图说明

[0043] 图1为显示了本发明代表性的双核(或多核)金属酞菁配合物的结构。

[0044] 图2为使用本发明一个实例中代表性的电解液的锂-碳酸锂电池充电至正极不同电位后的正极X射线衍射图谱。电解液具体组分为:锂盐为1mol/L双三氟甲磺酰亚胺锂,催化剂为0.005mol/L双核酞菁钴,有机溶剂为四乙二醇二甲醚。对比图谱为电解液中不加入催化剂的电池充电至正极不同电位后的正极X射线衍射图谱。

[0045] 图3(a)为使用本发明一个实例中代表性的电解液的锂-二氧化碳/氧气电池的1000mAh/g_{carbon}定容充放电曲线。电解液具体组分为:锂盐为1mol/L双三氟甲磺酰亚胺锂,催化剂为0.005mol/L双核酞菁钴,有机溶剂为四乙二醇二甲醚,电流密度为100mA/g_{carbon},测试气氛为1atm CO₂-O₂(体积比2:1)。图3(b)为电解液中不加入催化剂的锂-二氧化碳/氧气电池的充放电曲线。

[0046] 图4为使用本发明一个实例中代表性的电解液的锂-空气电池的500mAh/g_{carbon}定容充放电循环的终止电压变化曲线。电解液具体组分为:锂盐为1mol/L双三氟甲磺酰亚胺锂,催化剂为0.005mol/L双核酞菁钴,有机溶剂为四乙二醇二甲醚,电流密度为100mA/g_{carbon},测试气氛为1atm N₂-O₂(体积比78:22)。对比曲线为电解液中不加入催化剂,以及电解液中加入0.005mol/L单核酞菁钴的锂-空气电池的500mAh/g_{carbon}定容充放电循环的终止电压变化曲线。

具体实施方式

[0047] 本发明人经过广泛而深入的研究,首次开发了新型的用于锂空气电池的、高效促进碳酸盐分解的电解液,该电解液包括锂盐、有机溶剂和可溶性催化剂,其中可溶性催化剂包括双核或多核酞菁过渡金属配位化合物(例如双核酞菁钴或六核酞菁铁等)。实验表明,采用本发明新型电解液制备的相应的锂空气电池,通过溶液相的碳酸盐分解催化体系,有效克服碳酸盐与固体电极之间电接触不良的情况,从而显著降低碳酸盐的分解电位,因此能非常有效地减少空气电极中的碳酸锂积累,从而改善电池的循环性能。在此基础上完成了本发明。

[0048] 双核或多核酞菁过渡金属配位化合物(催化剂)

[0049] 在本发明中,催化剂是核心成分。经过大量筛选和测试,本发明人意外地发现,与其他物质相比,双核或多核酞菁过渡金属配位化合物特别适合作为锂空气电池中催化碳酸盐分解的催化剂。

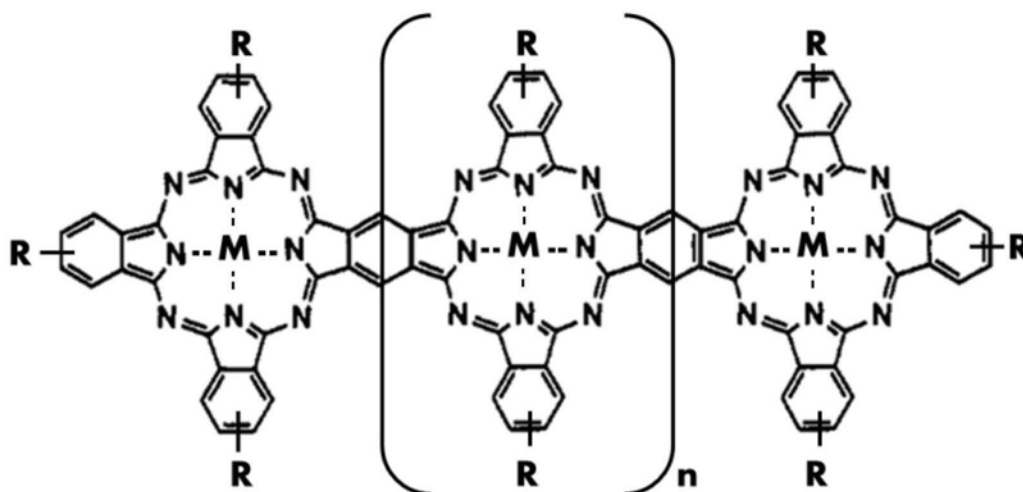
[0050] 一方面,双核或多核酞菁过渡金属配位化合物可溶解于或分散于合适的有机溶剂中,形成溶液相的碳酸盐分解催化体系;另一方面,双核或多核酞菁过渡金属配位化合物在多次充放电过程中仍可保持高效的催化活性,因此特别适合锂空气电池,并且其性能明显优于金、铂、氧化镍等常规催化剂。

[0051] 在本发明中,典型的可溶性催化剂可选择为双核或多核酞菁过渡金属配位化合物。

[0052] 本发明的典型催化剂具有以下特征:具有两个或以上的酞菁环结构,且酞菁环结构之间以苯环相联接。酞菁环中央为相同或不同的金属离子,通过配位键与酞菁环结合。酞菁环侧面的苯环无取代基,或含有一个或多个其他取代基(如磺基、羧基等取代基)。与酞菁环结合或配位的金属离子包括(但并不限于):Co、Fe、Mn、Ni、Zn、Cu 或其组合。

[0053] 一种典型的酞菁过渡金属配位化合物具有下式 I 结构:

[0054]



(I)

[0055] 式中,

[0056] 各 M 可以相同或不同,并且独立地选自:Fe、Co、Ni、Mn、Zn、Cu;

[0057] 各 R 可以相同或不同,并且独立地选自:无、H、-SO₃H、-SO₃Z、-COOH、-COOZ、C₁-C₆

烷基、-O-C1-C6 烷基、-CONH₂;

[0058] Z 为碱金属 (如 Na、K、Li);

[0059] n 为 0-6 的整数 (即 0、1、2、3、4、5、或 6), 较佳地为 0-4 整数 (即 0、1、2、3、或 4)。

[0060] 在另一优选例中, 在每个苯环上 R 的数量为 1-2 个, 较佳地为 1 个。

[0061] 在一个优选实施方式, 所述的具有多个氧化还原中心的可溶性氧化还原介体 (或催化剂) 是双核金属酞菁或六核金属酞菁。

[0062] 在一个优选例中, 所述催化剂具有两个酞菁环。

[0063] 在另一优选例中, 特别优选的式 I 化合物的例子包括 (但并不限于): 双核酞菁钴、六核酞菁铁、双核酞菁钴锰 (II) 等。部分代表性化合物的结构如图 1 所示。

[0064] 促进碳酸盐分解的电解液

[0065] 本发明提供一种可有效促进碳酸盐分解的电解液 (或称为“本发明电解液”), 所述的电解液中含有可溶性的、高效催化碳酸盐分解的催化剂、锂盐和有机溶剂。

[0066] 应理解, 本发明的电解液中, 可以含有一种式 I 化合物, 也可以含有两种或多种式 I 化合物。例如, 可以含有双核酞菁钴和六核酞菁铁的混合物。

[0067] 在本发明中, 可使用的电解液溶剂没有特别限制, 可以是任何适用于锂空气电池的溶剂, 包括有机溶剂, 尤其是非质子的有机溶剂。在本发明中, 代表性的溶剂例子包括 (但并不限于): 聚醚类溶剂 (如二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚或四乙二醇二甲醚)、离子液体、二甲基乙酰胺或二甲基亚砜 (DMSO)、或其组合。

[0068] 在本发明中, 可使用的锂盐没有特别限制, 可以是任何适用于锂空气电池的锂盐。在本发明中, 代表性的锂盐例子包括 (但并不限于): 高氯酸锂 (LiClO₄)、双三氟甲磺酰亚胺锂 (LiTFSI)、六氟磷酸锂 (LiPF₆)、硝酸锂 (LiNO₃) 或三氟甲磺酸锂 (LiCF₃SO₃)。

[0069] 锂空气电池和应用

[0070] 本发明除了提供一种用于锂-空气电池的可溶解于电解液的碳酸盐分解催化剂和电解液, 还提供了相应的锂空气电池。

[0071] 在本发明中, 锂空气电池除了包括含有本发明电解液的锂-氧气电池之外, 还包括含有本发明电解液的锂-二氧化碳/氧气电池。本发明的锂-二氧化碳/氧气电池是一种可用于评估碳酸锂分解催化剂的催化能力的测试工具。

[0072] 锂-二氧化碳/氧气电池是一种以锂为负极, 以二氧化碳和氧气的混合气为正极活性物质的电池, 可视为人为提高了二氧化碳浓度的锂-空气电池。

[0073] 锂-二氧化碳/氧气电池的工作原理为: 在放电过程中, 正极的氧气得到电子, 通过电化学还原生成超氧自由基, 随后与溶解到电解液中的二氧化碳反应生成过氧碳酸根, 过氧碳酸根继续与超氧自由基反应并与锂离子结合, 生成碳酸锂和氧气, 而负极的金属锂失去电子氧化为锂离子并向正极迁移; 充电过程中, 正极的碳酸锂失去电子氧化分解, 生成氧气、二氧化碳和锂离子, 而负极的锂离子则得到电子还原为金属锂。

[0074] 如本文所用, 锂-二氧化碳/氧气电池中提高了二氧化碳富集程度, 因此可以用于评估碳酸锂分解催化剂的催化能力。

[0075] 测试方法

[0076] 在本发明中, 可以用常规的方法测试本发明催化剂、电解液、或锂空气电池的性能, 尤其是催化碳酸盐分解的性能。

[0077] 在测试中,测试气氛优选为以下气体中的一种: $N_2:O_2=78:22$ (v/v)的模拟干燥空气或 $CO_2:O_2=2:1$ (v/v)的二氧化碳/氧气混合气。

[0078] 本发明的主要优点包括:

[0079] (a) 本发明首次提供了一种溶液相的碳酸锂分解催化体系,在该体系中,催化剂对碳酸锂分解起到良好的催化作用。

[0080] (b) 本发明的独特的催化剂采用具有两个或以上氧化还原中心(过渡金属离子),且这些氧化还原中心之间通过共轭 π 键相联接的可溶性氧化还原介体作为催化剂。这种催化剂可以溶解于电解液,在碳酸盐和电极材料之间自由扩散,因此,在电池充电过程中,即使有大量碳酸盐积累,催化剂也仍然能始终保持与电极材料之间的良好接触。

[0081] (c) 在本发明的独特的催化剂中,氧化还原中心(过渡金属离子)之间以共轭 π 键相联接,因此,在同一电位上,相比单一氧化还原中心的单核可溶性氧化还原介体,这种双核或多核氧化还原介体能提供更多的氧化还原电荷数,因此对多电子氧化还原反应具有更高的催化能力,从而能有效清除锂空气电池正极产生的碳酸锂,提高电池循环性能。

[0082] 下面结合具体实施例,进一步阐述本发明。应理解,这些实施例仅用于说明本发明而不适用于限制本发明的范围。下列实施例中未注明具体条件的实验方法,通常按照常规条件,或按照制造厂商所建议的条件。除非另外说明,否则百分比和份数是质量百分比和质量份数。

[0083] 缩写:

[0084] biCoPc:双核酞菁钴(II),结构式为图1中的I-d。

[0085] 在下列实施例中,所有材料均为市售原料,如双核酞菁钴(biCoPc)等双核或多核酞菁过渡金属配位化合物购自上海笛柏化学品技术有限公司。

[0086] 实施例1

[0087] 电解液 No. 1 和锂空气电池 No. 1

[0088] 分散催化剂的方法如下:将 0.005mol/L 双核酞菁钴(biCoPc)和 1mol/L LiTFSI溶解于四乙二醇二甲醚(TEGDME),配制成电解液。作为对比,将 0.005mol/L 单核酞菁钴(CoPc)和 1mol/L LiTFSI溶解于四乙二醇二甲醚(TEGDME),配制成电解液。同时,配制不含催化剂的 1mol/L LiTFSI/TEGDME电解液。

[0089] 制备锂-碳酸锂电池的方法如下:将 0.15g 经过球磨的 Li_2CO_3 与 0.15g Ketjen Black EC600JD高导电炭黑(KB)加入 5mL N-甲基吡咯烷酮(NMP),加入 0.026g 聚酰亚胺(PI)作为粘结剂,磁力搅拌 2h 后获得电极材料浆料,将浆料均匀涂敷到泡沫镍表面,随后将涂有浆料的泡沫镍移入烘箱,在 80°C 下烘干后移入真空烘箱,在 120°C 下真空干燥 12h ,用切片机切为直径 14mm 的圆片作为锂空气电池正极极片,控制KB负载量为 $1\pm 0.2\text{mg/cm}^2$ 。将正极极片铺到预先钻孔(作为氧气通道)的CR2032电池不锈钢正极壳上,在正极极片上放置Whatman GF/D玻璃纤维隔膜,滴加 $140\mu\text{L}$ 含有或不含催化剂的电解液,使其充分浸润隔膜,在隔膜上方放置 0.2mm 厚度的金属锂片作为负极,在金属锂片上方放置不锈钢负极壳,最后使用压片机压合电池,制得扣式锂-碳酸锂电池。

[0090] 使用新威电池测试系统测试所得的扣式锂-碳酸锂电池的充电曲线,充电电流密度均为 0.15mA ,充电截止至不同电位(如图2所示),测试气氛为 $N_2:O_2=78:22$ (v/v)的模拟干燥空气。

[0091] 对充电完成后的电池极片进行 X 射线衍射测试, 没有使用催化剂的电池充电至 4.55V (vs. Li^+/Li), 正极极片仍有可见的 Li_2CO_3 残留, 而使用 biCoPc 催化剂的电池充电至 4.35V, Li_2CO_3 已完全分解, 表明 biCoPc 催化剂能有效降低 Li_2CO_3 分解的电位。

[0092] 实施例 2

[0093] 电解液 No. 2 和锂空气电池 No. 2

[0094] 分散催化剂的方法如下: 将 0.005mol/L 双核酞菁钴 (biCoPc) 和 1mol/L LiTFSI 溶解于四乙二醇二甲醚 (TEGDME), 配制成电解液。作为对比, 将 0.005mol/L 单核酞菁钴 (CoPc) 和 1mol/L LiTFSI 溶解于四乙二醇二甲醚 (TEGDME), 配制成电解液。同时, 配制不含催化剂的 1mol/L LiTFSI/TEGDME 电解液。

[0095] 制备锂-碳酸锂电池的方法如下: 将 1.30 ~ 1.50mg 同位素标记的 $\text{Li}_2^{13}\text{CO}_3$ 与 Ketjen Black EC600JD 高导电炭黑 (KB) 按质量比 1:1 加入 1mL N-甲基吡咯烷酮 (NMP), 加入 5mg 聚酰亚胺 (PI) 作为粘结剂, 超声分散 2h 后获得电极材料浆料, 将浆料均匀涂敷到泡沫镍表面, 随后将涂有浆料的泡沫镍移入烘箱, 在 80°C 下烘干后移入真空烘箱, 在 120°C 下真空干燥 12h, 用切片器切为直径 14mm 的圆片作为锂空气电池正极极片, 控制 KB 负载量为 $0.5 \pm 0.2 \text{ mg/cm}^2$ 。将正极极片铺到预先钻孔 (作为氧气通道) 的 CR2032 电池不锈钢正极壳上, 在正极极片上放置 Whatman GF/D 玻璃纤维隔膜, 滴加 140 μL 含有或不含催化剂的电解液, 使其充分浸润隔膜, 在隔膜上方放置 0.2mm 厚度的金属锂片作为负极, 在金属锂片上方放置不锈钢负极壳, 最后使用压片机压合电池, 制得扣式锂-碳酸锂电池。

[0096] 使用原位差分电化学质谱仪对所得的锂-碳酸锂电池进行恒电流充电, 电流密度 25mA/gcarbon, 充电截止电位 4.55V (vs. Li^+/Li), 同时收集气态产物进行质谱分析。

[0097] 结果表明, 添加了 biCoPc 的锂-碳酸锂电池起始充电电位降至 4.15V, $\text{Li}_2^{13}\text{CO}_3$ 分解生成的 $^{13}\text{CO}_2$ 与加入的 $\text{Li}_2^{13}\text{CO}_3$ 摩尔比提高到 58.13%。对比比例 1 中的锂空气电池的摩尔比高出 6 倍。

[0098] 对比比例 1

[0099] 电解液 No. C1 和锂空气电池 No. C1

[0100] 将实施例 2 中的双核酞菁钴 (biCoPc) 替换为单核酞菁钴 (CoPc), 其他条件不变。

[0101] 添加了 CoPc 的锂-碳酸锂电池相比未添加催化剂的锂-碳酸锂电池, 起始充电电位由 4.25V 降至 4.07V, $\text{Li}_2^{13}\text{CO}_3$ 分解生成的 $^{13}\text{CO}_2$ 与加入的 $\text{Li}_2^{13}\text{CO}_3$ 摩尔比由 0.94% 提高到 9.89%。

[0102] 实施例 3

[0103] 电解液 No. 3 和锂空气电池 No. 3

[0104] 分散催化剂的方法如下: 将 0.005mol/L biCoPc 和 1mol/L LiClO_4 溶解于 DMSO, 配制成电解液。同时, 配制不含催化剂的 1mol/L LiClO_4 /DMSO 电解液。

[0105] 制备锂-二氧化碳/氧气电池的方法如下: 取 KB 0.15g, 加入 0.45mL 6wt% 聚四氟乙烯 (PTFE) 乳液作为粘结剂, 以及 5mL 去离子水作为分散剂, 磁力搅拌 2h 后获得电极材料浆料, 将浆料均匀涂敷到泡沫镍表面, 随后将涂有浆料的泡沫镍移入烘箱, 在 80°C 下烘干后移入真空烘箱, 在 120°C 下真空干燥 12h, 用切片器切为直径 14mm 的圆片作为锂空气电池正极极片, 控制 KB 负载量为 $1 \pm 0.2 \text{ mg/cm}^2$ 。将正极极片铺到预先钻孔 (作为氧气通道) 的 CR2032 电池不锈钢正极壳上, 在正极极片上放置 Whatman GF/D 玻璃纤维隔膜, 滴加 140 μL

含有或不含催化剂的电解液,使其充分浸润隔膜,在隔膜上方放置 0.2mm 厚度的金属锂片作为负极,在金属锂片上方放置不锈钢负极壳,最后使用压片机压合电池,制得扣式锂-二氧化碳/氧气电池。

[0106] 使用新威电池测试系统测试所得的扣式锂-二氧化碳/氧气电池的充放电曲线,充放电电流密度均为 0.15mA,测试气氛为 $\text{CO}_2:\text{O}_2=2:1(\text{v/v})$ 的混合气。

[0107] 相比没有使用催化剂的电池,使用 biCoPc 催化剂的电池放电电压提高 0.3V,而充电电压降低 0.5V,如图 3 所示。

[0108] 实施例 4

[0109] 电解液 No. 4 和锂空气电池 No. 4

[0110] 将实施例 3 中的 biCoPc 替换为六核磺化酞菁铁(购自上海笛柏化学品技术有限公司),其他条件不变。相比没有使用催化剂的电池,使用 biCoPc 催化剂的电池放电电压提高 0.2V,而充电电压降低 0.4V,循环寿命由 4 周提高至 21 周。

[0111] 实施例 5

[0112] 电解液 No. 5 和锂空气电池 No. 5

[0113] 分散催化剂的方法如下:将 0.005mol/L 双核酞菁钴 (biCoPc) 和 1mol/L LiTFSI 溶解于四乙二醇二甲醚 (TEGDME),配制成电解液。作为对比,将 0.005mol/L 单核酞菁钴 (CoPc) 和 1mol/L LiTFSI 溶解于四乙二醇二甲醚 (TEGDME),配制成电解液。同时,配制不含催化剂的 1mol/L LiTFSI/TEGDME 电解液。

[0114] 制备锂空气电池的方法如下:取 KB 0.15g,加入 0.45mL 6wt% 聚四氟乙烯 (PTFE) 乳液作为粘结剂,以及 5mL 去离子水作为分散剂,磁力搅拌 2h 后获得电极材料浆料,将浆料均匀涂敷到泡沫镍表面,随后将涂有浆料的泡沫镍移入烘箱,在 80°C 下烘干后移入真空烘箱,在 120°C 下真空干燥 12h,用切片器切为直径 14mm 的圆片作为锂空气电池正极极片,控制 KB 负载量为 $1\pm 0.2\text{mg}/\text{cm}^2$ 。将正极极片铺到预先钻孔(作为氧气通道)的 CR2032 电池不锈钢正极壳上,在正极极片上放置 Whatman GF/D 玻璃纤维隔膜,滴加 140 μL 含有 biCoPc 的电解液,使其充分浸润隔膜,在隔膜上方放置 0.2mm 厚度的金属锂片作为负极,在金属锂片上方放置不锈钢负极壳,最后使用压片机压合电池,制得扣式锂空气电池。

[0115] 使用新威电池测试系统测试所得的扣式锂空气电池的充放电曲线,充放电电流密度均为 0.15mA,测试气氛为 $\text{N}_2:\text{O}_2=78:22(\text{v/v})$ 的模拟干燥空气。含有 biCoPc 的电池充放电循环寿命为 47 周,相比不含催化剂的 21 周和含有 CoPc 催化剂的 30 周明显提高,如图 4 所示。

[0116] 在本发明提及的所有文献都在本申请中引用作为参考,就如同每一篇文献被单独引用作为参考那样。此外应理解,在阅读了本发明的上述讲授内容之后,本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改,这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

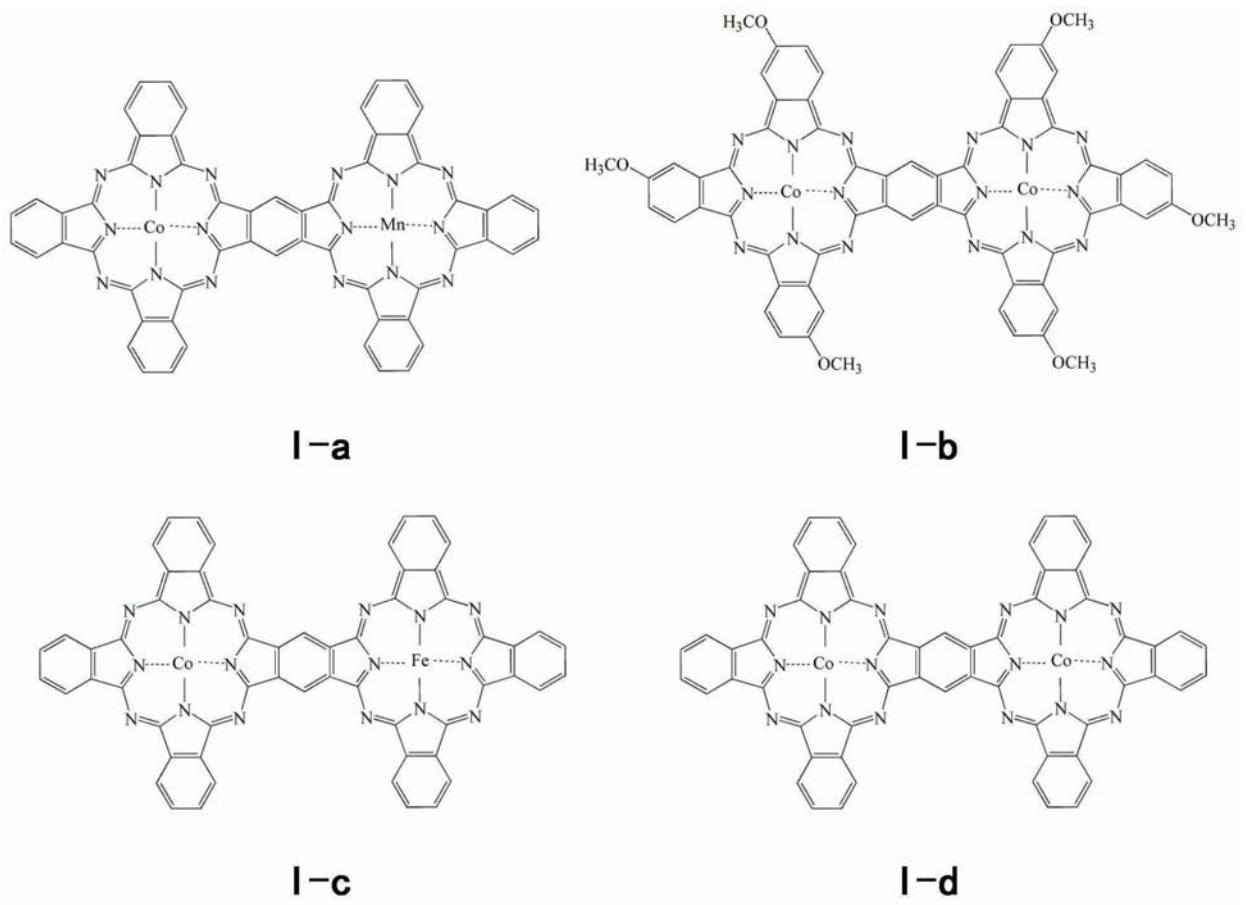


图 1

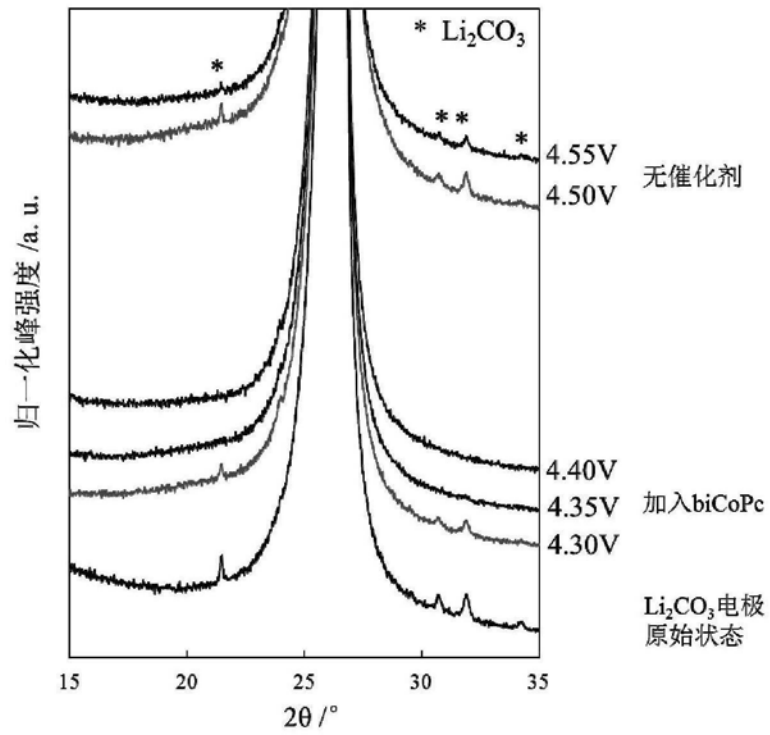


图 2

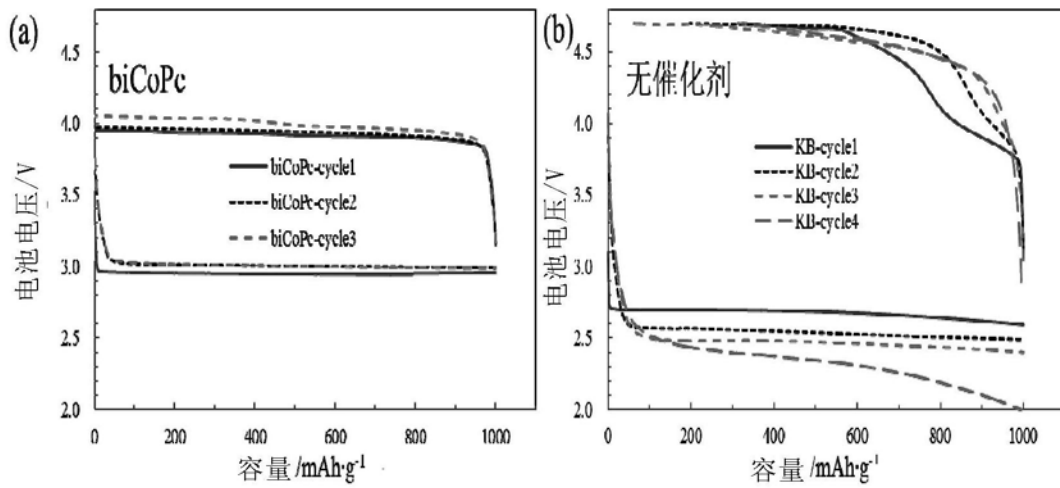


图 3

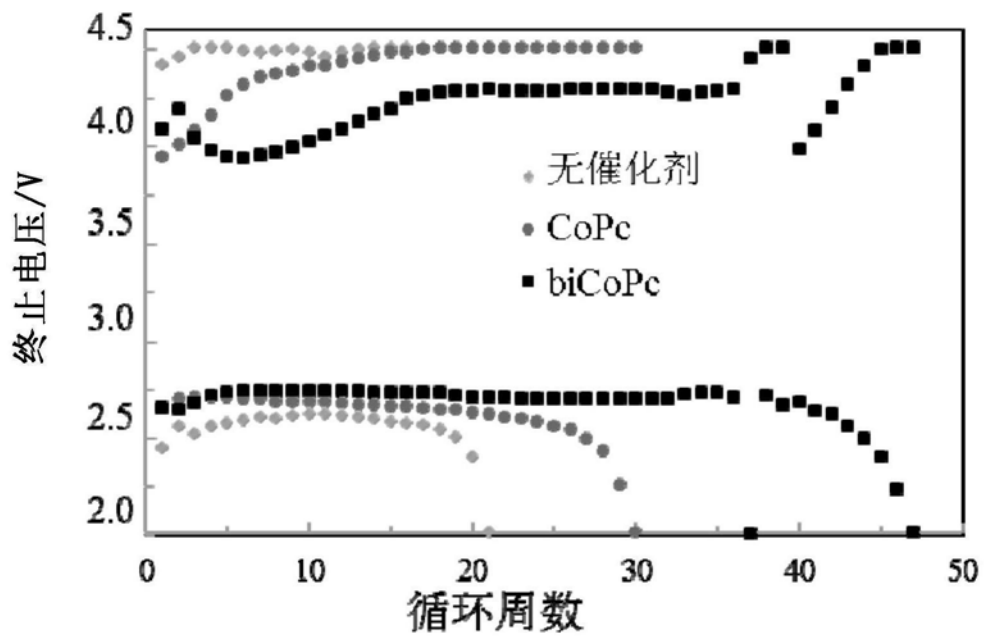


图 4