



(21) 申请号 202210258957.0

(22) 申请日 2022.03.16

(71) 申请人 南京工业大学

地址 211816 江苏省南京市江北新区浦珠
南路30号南京工业大学

(72) 发明人 付丽君 樊惟佳 何易霜 袁野
袁新海 吴宇平

(74) 专利代理机构 南京鑫之航知识产权代理事
务所(特殊普通合伙) 32410
专利代理师 汪庆朋

(51) Int.Cl.

H01M 4/134 (2010.01)

H01M 4/1395 (2010.01)

H01M 10/36 (2010.01)

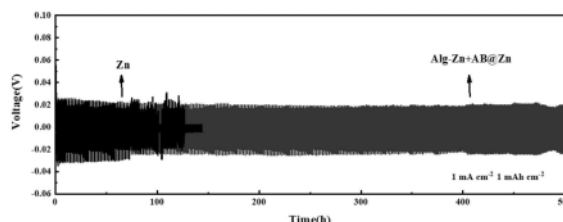
权利要求书2页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

一种锌负极、制备方法及基于该锌负极的水
系锌基电池

(57) 摘要

本发明公开了一种离子、电子混合导体包覆的锌负极及其制备方法。本发明通过旋涂法或者刮刀法,将离子、电子混合导体层包覆在锌负极上。离子、电子混合导体层由离子导体材料、电子导体材料组成。本发明还包括基于该锌负极的水系锌基电池,包括锌负极作为负极、水溶液为电解液。本发明还包括一种旋涂机。本发明提出了一种简单且适用范围广的技术,有效抑制了锌负极在循环过程中枝晶的生长,抑制了副反应的发生,稳定了电极/电解质的界面,延长了电池的使用寿命,提高了电池的电化学性能。



1. 一种锌负极,其特征在于:包括

锌负极基材以及包覆在所述锌负极基材表面用于导通离子和电子传输的离子、电子混合导体,所述离子、电子混合导体包括离子导体材料和电子导体材料。

2. 根据权利要求1所述的一种锌负极,其特征在于:所述锌负极基材包括锌片、多孔锌、锌/碳复合材料及锌合金;

所述锌/碳复合材料中的碳为包含中间相碳微球石墨、天然石墨、膨胀石墨、人造石墨、玻璃碳、碳纤维、硬碳、软碳、活性炭、多孔碳、碳布、碳纸、三维石墨、炭黑、碳纳米管、石墨烯以及以上碳材料的改性材料中的一种或多种的组合;

所述锌合金包括锌与银、铜、金、汞、锡、铝、镁、镉、铅、钛及铈中的一种或多种的组合形成的合金。

3. 根据权利要求1所述的一种锌负极,其特征在于:所述离子导体材料包括聚合物/锌盐复合材料、无机材料中的一种或多种的组合;

所述聚合物/锌盐复合材料中的聚合物包括海藻酸钠、纤维素、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯腈、聚丙烯、聚碳酸酯、聚氯乙烯、聚对苯二甲酸及尼龙中的一种或多种的组合;

所述聚合物/锌盐复合材料中的锌盐包括三氟甲磺酸锌、双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺锌、四氟硼酸锌、六氟磷酸锌、六氟砷酸锌、高氯酸锌、双乙二酸硼酸锌、氯酸锌、磷酸锌、硝酸锌、硫酸锌、乙酸锌和氯化锌中的一种或多种的组合;

所述无机材料包括氧化锰、氧化钼、氧化钒、氧化锌、碳酸钙、硫化钼和硫化锌中的一种或多种的组合。

4. 根据权利要求1所述的一种锌负极,其特征在于:所述电子导体材料包括导电无机材料和导电聚合物材料的一种或多种的组合;

所述导电无机材料包括金属、金属氧化物和碳材料中的一种或多种的组合;

所述金属包括金、银、铜、锡和铝的一种或多种;

所述金属氧化物包括氧化钨、及有缺陷结构而具有电子导电性质的氧化铝、氧化硅、氧化锰、氧化钛、氧化钼的一种或多种的组合;

所述碳材料包含中间相碳微球石墨、天然石墨、膨胀石墨、人造石墨、玻璃碳、碳纤维、硬碳、软碳、活性炭、多孔碳、碳布、碳纸、三维石墨、炭黑、碳纳米管、石墨烯和以上碳材料的改性材料中的一种或多种的组合;

所述导电聚合物材料包括聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚3,4-乙烯二氧噻吩、醌及上述导电聚合物衍生物中的一种或多种的组合。

5. 一种根据权利要求1所述的锌负极的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

取离子导体材料、电子导体材料在溶剂中搅拌均匀,形成溶液,所述溶剂包括去离子水、N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基甲酰胺,其中各个材料的质量配比为:离子导体材料:电子导体材料:溶剂=(1~100):(1~10):(1~100);

将上述溶液涂在锌负极,蒸干溶剂,即形成离子、电子混合导体包覆的锌负极。

6. 根据权利要求5所述的一种锌负极的制备方法,其特征在于:所述溶液涂在锌负极的包括使用旋涂机将所述溶液旋涂在锌负极上。

7. 根据权利要求5所述的一种锌负极的制备方法,其特征在于:所述溶液涂在锌负极的包括溶液被刮刀以一定厚度刮压涂敷在锌负极上。

8. 根据权利要求6所述的一种旋涂机,其特征在于:包括
旋转底座(3);

旋转台(2),设置在旋转底座(3)上,与其同步转动,所述旋转台(2)的内部设置有容置区(4),且容置区(4)的中心与旋转台(2)的中心重合,所述容置区(4)的中心处上方设置有可拆卸的支撑基台(5),所述支撑基台(5)的底部与容置区(4)设置有间隙,所述间隙的高度大于工件的厚度,且支撑基台(5)的底部设置有出胶口,所述支撑基台(5)上设置有供胶管道(6),所述供胶管道(6)上表面的中心处设置有进胶口(7),所述供胶管道(6)的下表面均匀设置有多出个出胶口(8);

盖板(1),与旋转台(2)连接,且供胶管道(6)固定在盖板(1)的内壁,所述盖板(1)的中部设置有转轴(9),所述转轴(9)的中部设置有胶管入口(10),所述胶管入口(10)与进胶口(7)连通。

9. 一种根据权利要求1-8任一所述的基于该锌负极的水系锌基电池,其特征在于:包括锌负极作为负极、水溶液为电解液。

10. 根据权利要求9所述的一种基于该锌负极的水系锌基电池,其特征在于:所述电解液包括碱性电解液、中性电解液、弱酸性电解液中的一种或多种;

所述碱性电解液中的碱包括LiOH、KOH、NaOH的一种或多种的组合;

所述中性电解液和弱酸性电解液设置为含锌盐的水溶液;

所述的锌盐包括三氟甲磺酸锌、双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺锌、四氟硼酸锌六氟磷酸锌、六氟砷酸锌、高氯酸锌、双乙二酸硼酸锌、氯酸锌、磷酸锌、硝酸锌、硫酸锌、乙酸锌和氯化锌中的一种或多种的组合;

所述中性电解液、弱酸性电解液的pH值范围为3~7。

一种锌负极、制备方法及基于该锌负极的水系锌基电池

技术领域

[0001] 本发明属于电化学能源材料技术领域,具体涉及一种锌负极、制备方法及基于该锌负极的水系锌基电池。

背景技术

[0002] 二次电池池作为储能装置,在替代石油方面取得了大的进展,并且被广泛应用于消费电子领域和电动车等领域。目前应用最广范是锂离子电池,但锂资源稀缺,同时锂离子电池由于使用有机电解液,存在严重的安全隐患,在大规模储能电站上的应用受到严重阻碍。相比之下,水系锌基电池由于金属锌具有较高的理论容量(820 mAh g^{-1})、较低的氧化还原电势(相对于标准氢电极为 -0.76 V)、储量丰富、成本低、回收方便、安全环保等优势,在未来大规模储能领域中展现出良好的应用前景。

[0003] 但是,与锂负极类似,锌在电镀/剥离的过程中,不均匀的沉积会导致不规则锌枝晶的形成,导致电池短路。除此之外,副反应也会影响电池的循环性能。

[0004] 目前,表面改性是优化锌负极的重要手段之一。能够调节锌离子传输,具有锌离子通道的涂层称为离子导体涂层。公布号为CN109980226A的中国发明专利申请便是离子导体涂层改性。在该专利申请中,中国科学院青岛生物能源与过程研究所提出一种使用聚酰胺光亮剂涂层改性的锌负极。光亮剂层不但可以诱导锌离子均匀传输,还可以缓解副反应。但改性后的涂层会导致极化偏大,影响电池的倍率性能。此外,能够均匀锌负极界面电子分布的涂层称为电子导体涂层。公开号为CN109713213的中国发明专利申请便是电子导体涂层。在该专利申请中,中国科学院上海硅酸盐研究所、上海硅酸盐研究所中试基地提出了纳米碳材料修饰锌负极。纳米碳材料具有比表面积大、多孔和导电性高的优点,能降低局部电流密度,提供成核位点。但随着循环进行,锌离子会倾向于沉积在锌负极表面,从而易形成枝晶。而同时具有离子、电子导体包覆的锌负极还未被提出。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种锌负极、制备方法及基于该锌负极的水系锌基电池,以解决上述背景技术中提出的问题。

[0006] 为实现上述目的,本发明提供如下技术方案:一种锌负极,包括

锌负极基材以及包覆在所述锌负极基材表面用于导通离子和电子传输的离子、电子混合导体,所述离子、电子混合导体包括离子导体材料和电子导体材料。

[0007] 优选的是,所述的锌负极包括:锌片、多孔锌、锌/碳复合材料及锌合金;所述锌/碳复合材料中碳源来自于包含中间相碳微球石墨、天然石墨、膨胀石墨、人造石墨、玻璃碳、碳纤维(例如碳纳米纤维)、硬碳、软碳、活性炭、多孔碳、碳布、碳纸、三维石墨、炭黑、碳纳米管(例如单壁碳纳米管、多壁碳纳米管)、石墨烯(例如石墨烯片)和以上碳材料的改性材料中的一种或多种,优选活性炭、单壁碳纳米管、多壁碳纳米管、碳纳米纤维、碳纸、石墨烯片和碳布中的一种或多种,更优选活性炭、碳纳米纤维和石墨烯片中的一种或多种;所述锌合金

包括锌与银、铜、金、汞、锡、铝、镁、镉、铅、钛及锑金属的一种或多种形成的合金。

[0008] 上述任一方案中优选的是,所述离子导体材料包括聚合物/锌盐复合材料、无机材料中的一种或多种的组合;

所述聚合物/锌盐复合材料中的聚合物包括海藻酸钠、纤维素、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯腈、聚丙烯、聚碳酸酯、聚氯乙烯、聚对苯二甲酸及尼龙中的一种或多种的组合;

所述聚合物/锌盐复合材料中的锌盐包括三氟甲磺酸锌、双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺锌、四氟硼酸锌、六氟磷酸锌、六氟砷酸锌、高氯酸锌、双乙二酸硼酸锌、氯酸锌、磷酸锌、硝酸锌、硫酸锌、乙酸锌和氯化锌中的一种或多种的组合;

所述无机材料包括氧化锰、氧化钼、氧化钒、氧化锌、碳酸钙、硫化钼和硫化锌中的一种或多种的组合。

[0009] 上述任一方案中优选的是,所述电子导体材料包括导电无机材料和导电聚合物材料的一种或多种;所述导电无机材料包括:金属、金属氧化物和碳材料中的一种或多种;所述金属包括:金、银、铜、锡和铝的一种或多种;所述金属氧化物包括氧化钇、及有缺陷结构而具有电子导电性质的氧化铝、氧化硅、氧化锰、氧化钛、氧化钼的一种或多种;所述的碳材料包含中间相碳微球石墨、天然石墨、膨胀石墨、人造石墨、玻璃碳、碳纤维(例如碳纳米纤维)、硬碳、软碳、活性炭、多孔碳、碳布、碳纸、三维石墨、炭黑、碳纳米管(例如单壁碳纳米管、多壁碳纳米管)、石墨烯(例如石墨烯片)和以上碳材料的改性材料中的一种或多种,优选活性炭、单壁碳纳米管、多壁碳纳米管、碳纳米纤维、碳纸、石墨烯片和碳布中的一种或多种,更优选活性炭、碳纳米纤维和石墨烯片中的一种或多种;导电聚合物材料为本领域常规使用的导电聚合物,例如聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚3,4-乙烯二氧噻吩、醌、和上述导电聚合物衍生物中的一种或多种。

[0010] 一种锌负极的制备方法,包括以下步骤:

取离子导体材料、电子导体材料在溶剂中搅拌均匀,形成溶液,其中各个材料的质量配比为:离子导体材料:电子导体材料:溶剂=(1~100):(1~10):(1~100);

将上述溶液涂在锌负极,蒸干溶剂,即形成离子、电子混合导体包覆的锌负极。

[0011] 上述任一方案中优选的是,所述溶液涂在锌负极的包括使用旋涂机将所述溶液旋涂在锌负极上。

[0012] 上述任一方案中优选的是,所述溶液涂在锌负极的包括溶液被刮刀以一定厚度刮压涂敷在锌负极上。

[0013] 上述任一方案中优选的是,所述溶剂包括去离子水、N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基甲酰胺。

[0014] 一种旋涂机,包括

旋转底座;

旋转台,设置在旋转底座上,与其同步转动,所述旋转台的内部设置有容置区,且容置区的中心与旋转台的中心重合,所述容置区的中心处上方设置有支撑基台,所述支撑基台的底部与容置区设置有间隙,且支撑基台的底部设置有出胶口,所述支撑基台上设置有供胶管道,所述供胶管道上表面的中心处设置有进胶口,所述供胶管道的下表面均匀设置有多出胶口;

盖板,与旋转台连接,且供胶管道固定在盖板的内壁,所述盖板的中部设置有转

轴,所述转轴的中部设置有胶管入口,所述胶管入口与进胶口连通。

[0015] 一种基于该锌负极的水系锌基电池,包括锌负极作为负极、水溶液为电解液。

[0016] 上述任一方案中优选的是,所述电解液包括碱性电解液、中性电解液、弱酸性电解液中的一种或多种;

所述碱性电解液中的碱包括LiOH、KOH、NaOH的一种或多种的组合;

所述中性电解液和弱酸性电解液设置为含锌盐的水溶液;

所述的锌盐包括三氟甲磺酸锌、双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺锌、四氟硼酸锌六氟磷酸锌、六氟砷酸锌、高氯酸锌、双乙二酸硼酸锌、氯酸锌、磷酸锌、硝酸锌、硫酸锌、乙酸锌和氯化锌中的一种或多种的组合;

所述中性电解液、弱酸性电解液的pH值范围为3~7。

[0017] 本发明的技术效果和优点:该锌负极、制备方法及基于该锌负极的水系锌基电池有效抑制了锌负极在循环过程中枝晶的生长,稳定了电极/电解质的界面,延长了电池的使用寿命,提高了电池的电化学性能。

附图说明

[0018] 图1为本发明实施例1制备的离子、电子混合导体包覆的锌负极包覆前后的循环对比图;

图2为本发明实施例2制备的离子、电子混合导体包覆的锌负极包覆前后的循环对比图;

图3为本发明实施例3制备的离子、电子混合导体包覆的锌负极包覆前后的循环对比图;

图4为本发明旋涂机的结构示意图;

图5为本发明旋涂机的部分结构示意图;

图6为本发明旋涂机的供胶管道的结构示意图;

图7为本发明旋涂机的盖板的结构示意图。

[0019] 图中:1、盖板;2、旋转台;3、旋转底座;4、容置区;5、支撑基台;6、供胶管道;7、进胶口;8、出胶口;9、转轴;10、胶管入口。

具体实施方式

[0020] 下面结合附图对本发明的具体实施方式作进一步说明。在此需要说明的是,对于这些实施方式的说明用于帮助理解本发明,但并不构成对本发明的限定。此外,下面所描述的本发明各个实施方式中所涉及的技术特征只要彼此之间未构成冲突就可以相互组合。

[0021] 在本发明的描述中,需要理解的是,术语“中心”、“纵向”、“横向”、“长度”、“宽度”、“厚度”、“上”、“下”、“前”、“后”、“左”、“右”、“竖直”、“水平”、“顶”、“底”“内”、“外”、“顺时针”、“逆时针”、“轴向”、“径向”、“周向”等指示的方位或位置关系为基于附图所示的方位或位置关系,仅是为了便于描述本发明和简化描述,而不是指示或暗示所指的装置或元件必须具有特定的方位、以特定的方位构造和操作,因此不能理解为对本发明的限制。

[0022] 此外,术语“第一”、“第二”仅用于描述目的,而不能理解为指示或暗示相对重要性或者隐含指明所指示的技术特征的数量。由此,限定有“第一”、“第二”的特征可以明示或者

隐含地包括至少一个该特征。

[0023] 本发明的一种锌负极,包括锌负极基材以及包覆在锌负极基材表面用于导通离子和电子传输的离子、电子混合导体,离子、电子混合导体包括离子导体材料和电子导体材料;其中,锌负极包括:锌片、多孔锌、锌/碳复合材料及锌合金;锌/碳复合材料中碳源来自于包含中间相碳微球石墨、天然石墨、膨胀石墨、人造石墨、玻璃碳、碳纤维(例如碳纳米纤维)、硬碳、软碳、活性炭、多孔碳、碳布、碳纸、三维石墨、炭黑、碳纳米管(例如单壁碳纳米管、多壁碳纳米管)、石墨烯(例如石墨烯片)和以上碳材料的改性材料中的一种或多种,优选活性炭、单壁碳纳米管、多壁碳纳米管、碳纳米纤维、碳纸、石墨烯片和碳布中的一种或多种,更优选活性炭、碳纳米纤维和石墨烯片中的一种或多种;锌合金包括锌与银、铜、金、汞、锡、铝、镁、镉、铅、钛及铈金属的一种或多种形成的合金。

[0024] 值得一提的是,离子导体材料包括聚合物/锌盐复合材料、无机材料中的一种或多种的组合。聚合物/锌盐复合材料中的聚合物包括海藻酸钠、纤维素、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯腈、聚丙烯、聚碳酸酯、聚氯乙烯、聚对苯二甲酸及尼龙中的一种或多种的组合。聚合物/锌盐复合材料中的锌盐包括三氟甲磺酸锌、双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺锌、四氟硼酸锌、六氟磷酸锌、六氟砷酸锌、高氯酸锌、双乙二酸硼酸锌、氯酸锌、磷酸锌、硝酸锌、硫酸锌、乙酸锌和氯化锌中的一种或多种的组合;本发明的无机材料包括氧化锰、氧化钼、氧化钒、氧化锌、碳酸钙、硫化钼和硫化锌中的一种或多种的组合。

[0025] 此外,电子导体材料包括导电无机材料和导电聚合物材料的一种或多种;导电无机材料包括:金属、金属氧化物和碳材料中的一种或多种;金属包括:金、银、铜、锡和铝的一种或多种;金属氧化物包括氧化钨、及有缺陷结构而具有电子导电性质的氧化铝、氧化硅、氧化锰、氧化钛、氧化钼的一种或多种;碳材料包含中间相碳微球石墨、天然石墨、膨胀石墨、人造石墨、玻璃碳、碳纤维(例如碳纳米纤维)、硬碳、软碳、活性炭、多孔碳、碳布、碳纸、三维石墨、炭黑、碳纳米管(例如单壁碳纳米管、多壁碳纳米管)、石墨烯(例如石墨烯片)和以上碳材料的改性材料中的一种或多种,优选活性炭、单壁碳纳米管、多壁碳纳米管、碳纳米纤维、碳纸、石墨烯片和碳布中的一种或多种,更优选活性炭、碳纳米纤维和石墨烯片中的一种或多种;导电聚合物材料为本领域常规使用的导电聚合物,例如聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚3,4-乙烯二氧噻吩、醌、和上述导电聚合物衍生物中的一种或多种。

[0026] 本发明中,上述锌负极的制备方法,包括以下步骤:

取离子导体材料、电子导体材料在溶剂中搅拌均匀,形成溶液,其中各个材料的质量配比为:离子导体材料:电子导体材料:溶剂=(1~100):(1~10):(1~100);

将上述溶液涂在锌负极,蒸干溶剂,即形成离子、电子混合导体包覆的锌负极。

[0027] 上述任一方案中优选的是,溶液涂在锌负极的包括使用旋涂机将溶液旋涂在锌负极上;溶液涂在锌负极的包括溶液被刮刀以一定厚度刮压涂敷在锌负极上。其中,溶剂包括去离子水、N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基甲酰胺。

[0028] 本实施例中,上述使用的旋涂机,包括盖板1、旋转底座3和旋转台2;其中,旋转台2设置在旋转底座3上,与其同步转动;旋转台2的内部设置有容置区4,且容置区4的中心与旋转台2的中心重合,容置区4的中心处上方设置有可拆卸的支撑基台5,支撑基台5的底部与容置区4设置有间隙,间隙的高度大于工件的厚度,且支撑基台5的底部设置有出胶口,通过支撑基台5便于工件固定,防止工件旋转过程中局部的抖动,便于均匀的涂抹工件。所述支

撑基台5上设置有供胶管道6,支撑基台5上部与供胶管道6固定为一体式结构,且支撑基台5的出胶口与供胶管道6连通,供胶管道6上表面的中心处设置有进胶口7,供胶管道6的下表面均匀设置有多出个出胶口8。本实施例的盖板1与旋转台2连接,且供胶管道6固定在盖板1的内壁,盖板1的中部设置有转轴9,转轴9的中部设置有胶管入口10,使用时,供胶管道6卡固再盖板1上,且胶管入口10与进胶口7连通。

[0029] 使用时,将盖板1打开,供胶管道6卡固在盖板1内,且使其进胶口7与胶管入口10相对应设置,然后把待旋涂工件放入到容置区4中,盖上盖板1,接着将外部供胶单元的管道连入到胶管入口10上,使其与进胶口7连接,开始供胶,旋转台2转动,带动待旋涂工件一起转动,由于盖板1固定不动,且供胶管道6与盖板1固定,在整个过程中,盖板1与供胶管道6、支撑基台5均为固定,旋转台2转动时,供胶管道6的出胶口8以及支撑基台5的出胶口对工件进行涂布,使得胶液均匀的涂布在工件表面,涂布均匀,在整个过程中,盖板都被固定保持不动,下方的旋转台2连同旋转底座3处于转动。

[0030] 本发明另一提供一种基于该锌负极的水系锌基电池,包括锌负极作为负极、水溶液为电解液。其中,本实施例中的电解液包括碱性电解液、中性电解液、弱酸性电解液中的一种或多种;碱性电解液中的碱包括LiOH、KOH、NaOH的一种或多种的组合;中性电解液和弱酸性电解液设置为含锌盐的水溶液;锌盐包括三氟甲磺酸锌、双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺锌、四氟硼酸锌六氟磷酸锌、六氟砷酸锌、高氯酸锌、双乙二酸硼酸锌、氯酸锌、磷酸锌、硝酸锌、硫酸锌、乙酸锌和氯化锌中的一种或多种的组合;中性电解液、弱酸性电解液的pH值范围为3~7。

[0031] 实施例1:

将海藻酸钠和酸化乙炔黑溶解在去离子水中,其中海藻酸钠:酸化乙炔黑:水的质量比是3:7:300,然后搅拌12 h,然后,均匀的溶液被刮刀以一定厚度刮压涂敷在1*1*0.01 cm的锌片上,然后浸泡在 2 M ZnSO_4 溶液中,得到所需负极(Alg-Zn+AB@Zn)后组装电池,电解液为2 M ZnSO_4 。

[0032] 本发明的离子、电子混合导体包覆的锌负极应用于水系锌离子电池中,性能测试如下:

制备2032扣式电池,对本发明的离子、电子混合导体包覆的锌负极进行循环测试。具体组装步骤是将两片离子、电子混合导体包覆的锌分别作为正极和负极,封装于扣式电池壳内,进行循环测试。未处理的锌组装成的电池作为对比。如图1所示,图中表明:离子、电子混合导体包覆的锌组装的电池寿命明显增加。

[0033] 实施例2

将海藻酸钠和酸化乙炔黑溶解在去离子水中,其中海藻酸钠:酸化乙炔黑:水的质量比是1:1:100,然后搅拌12 h。然后,均匀的溶液被刮刀以一定厚度刮压涂敷在1*1*0.01 cm的锌片上,然后浸泡在 2 M ZnSO_4 溶液中,得到所需负极(Alg-Zn+AB@Zn)后组装电池,电解液为2 M ZnSO_4 。

[0034] 本发明的离子、电子混合导体包覆的锌负极应用于水系锌离子电池中,性能测试如下:

制备2032扣式电池,对本发明的离子、电子混合导体包覆的锌负极进行循环测试。具体组装步骤是将两片离子、电子混合导体包覆的锌分别作为正极和负极,封装于扣式电

池壳内,进行循环测试。未处理的锌组装成的电池作为对比。如图2所示,图中表明:离子、电子混合导体包覆的锌组装的电池寿命明显增加。

[0035] 实施例3

将氧化锰和酸化乙炔黑先以7:2的比例混合在一起作为电子导体,然后将混合物和海藻酸钠溶解在去离子水中,其中海藻酸钠:电子导体:水的质量比是1:9:100,然后搅拌12 h。然后,均匀的溶液被刮刀以一定厚度刮压涂敷在 $1*1*0.01$ cm的锌片上,然后浸泡在 $2\text{ M ZnSO}_4 + 0.1\text{ M MnSO}_4$ 溶液中,得到所需负极($\text{Alg-Zn+MnO}_2+\text{AB@Zn}$)后组装电池,电解液为 $2\text{ M ZnSO}_4 + 0.1\text{ M MnSO}_4$ 。

[0036] 本发明的离子、电子混合导体包覆的锌负极应用于水系锌离子电池中,性能测试如下:

制备2032扣式电池,对本发明的离子、电子混合导体包覆的锌负极进行循环测试。具体组装步骤是将两片离子、电子混合导体包覆的锌分别作为正极和负极,封装于扣式电池壳内,进行循环测试。未处理的锌组装成的电池作为对比。如图3所示,图中表明:离子、电子混合导体包覆的锌组装的电池寿命明显增加。

[0037] 实施例4

将聚丙烯腈和三氟甲磺酸锌以1:1的比例混合在一起作为离子导体,然后将混合物和酸化乙炔黑溶解在二甲基甲酰胺,其中离子导体:酸化乙炔黑:二甲基甲酰胺的质量比是10:1:90,然后搅拌12 h,然后使用旋涂机将所述溶液旋涂在 $1*1*0.01$ cm的锌片上,然后蒸干得到所需负极后组装电池,电解液为 $1\text{ M KOH} + 0.02\text{ M Zn}(\text{Ac})_2$ 。

[0038] 实施例5-8

实施例5-8的锌基电池除电解液与实施例4不同外,其余材料和制备方法均与实施例4相同。如下表1所示:

表1

实施例编号	电解液	循环寿命(h)
5	$1\text{ M KOH} + 0.02\text{ M Zn}(\text{Ac})_2$	300
6	$1\text{ M LiOH} + 0.02\text{ M Zn}(\text{Ac})_2$	310
7	$1\text{ M NaOH} + 0.02\text{ M Zn}(\text{Ac})_2$	280
8	6 M KOH	350

尽管上面已经示出和描述了本发明的实施例,可以理解的是,上述实施例是示例性的,不能理解为对本发明的限制,本领域的普通技术人员在本发明的范围内可以对上述实施例进行变化、修改、替换和变型。

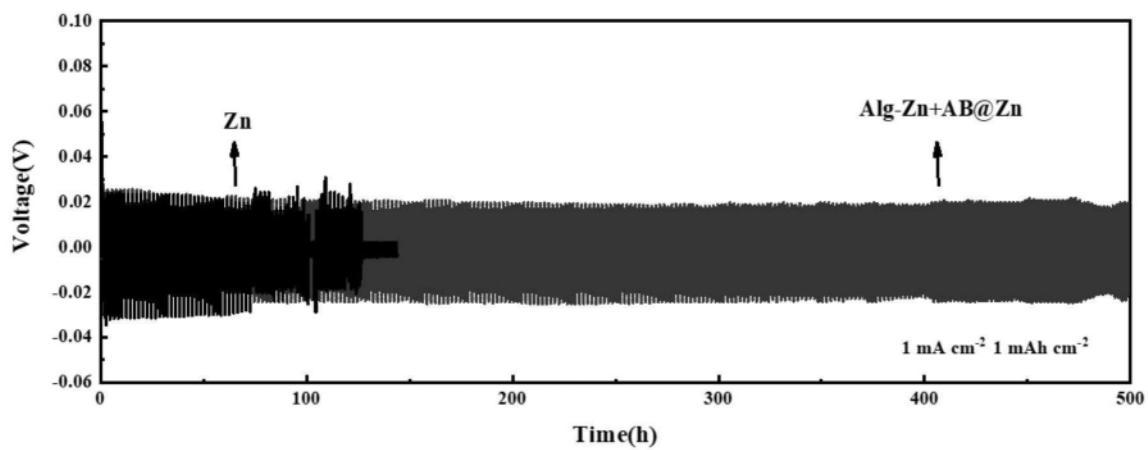


图1

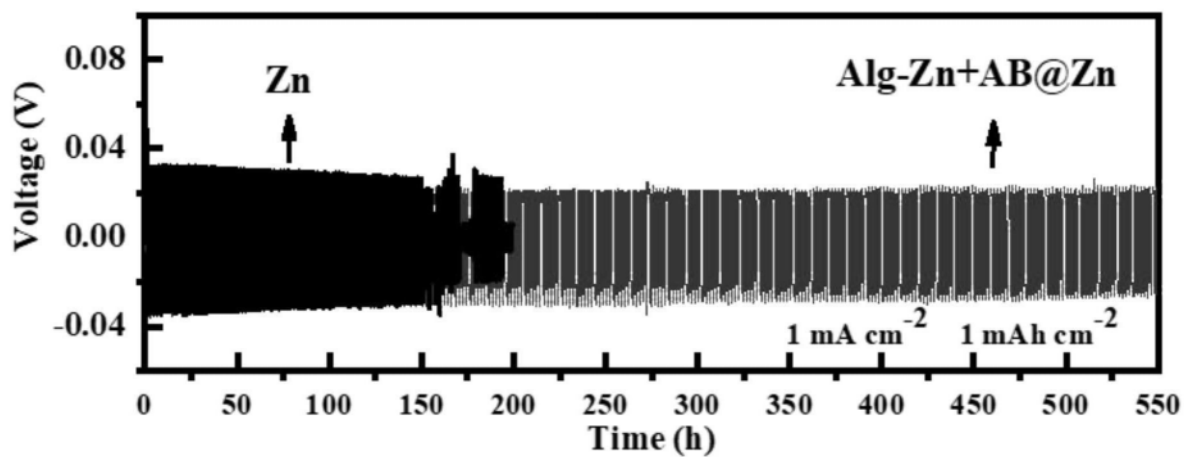


图2

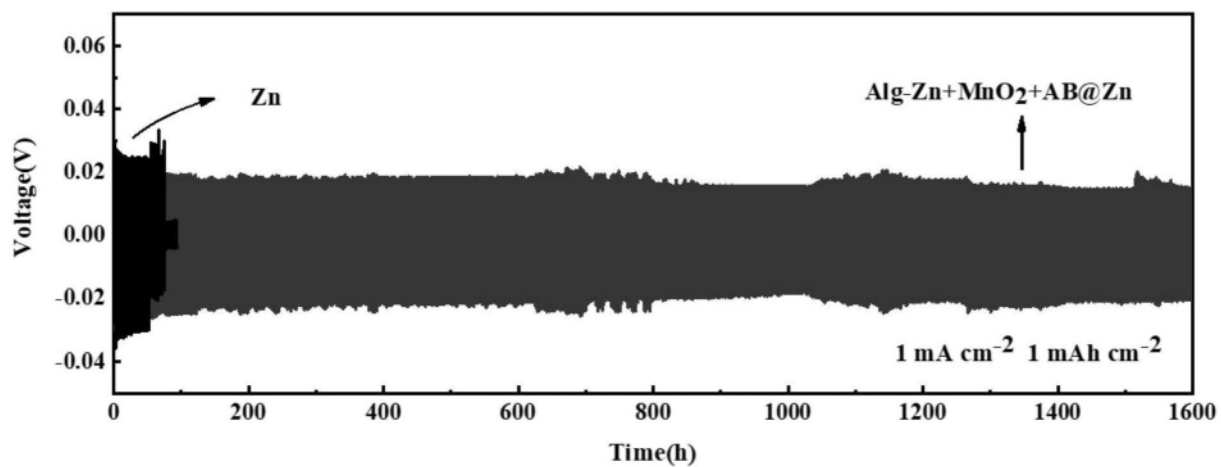


图3

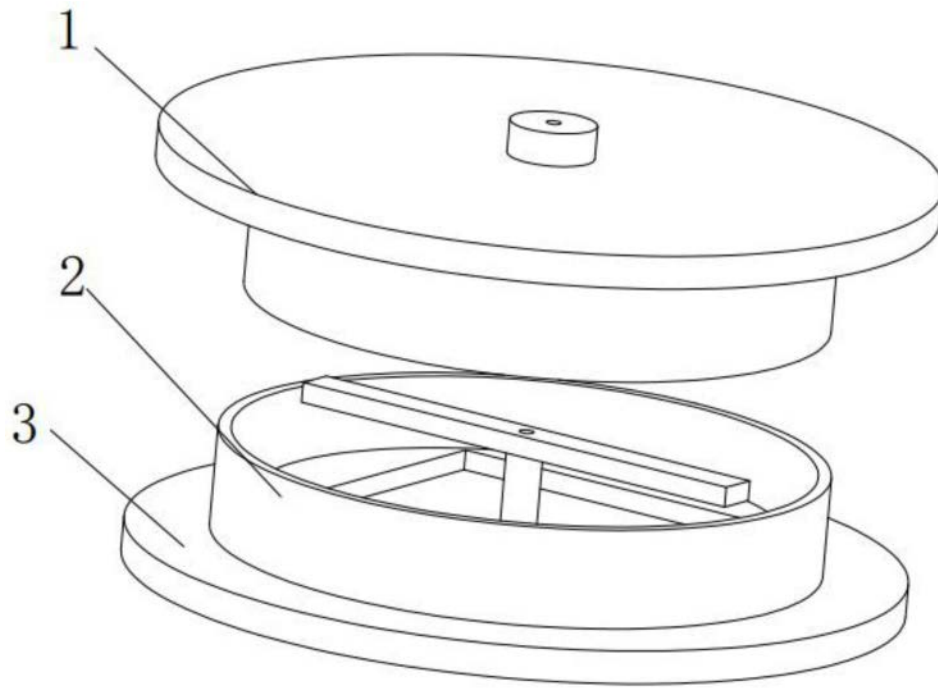


图4

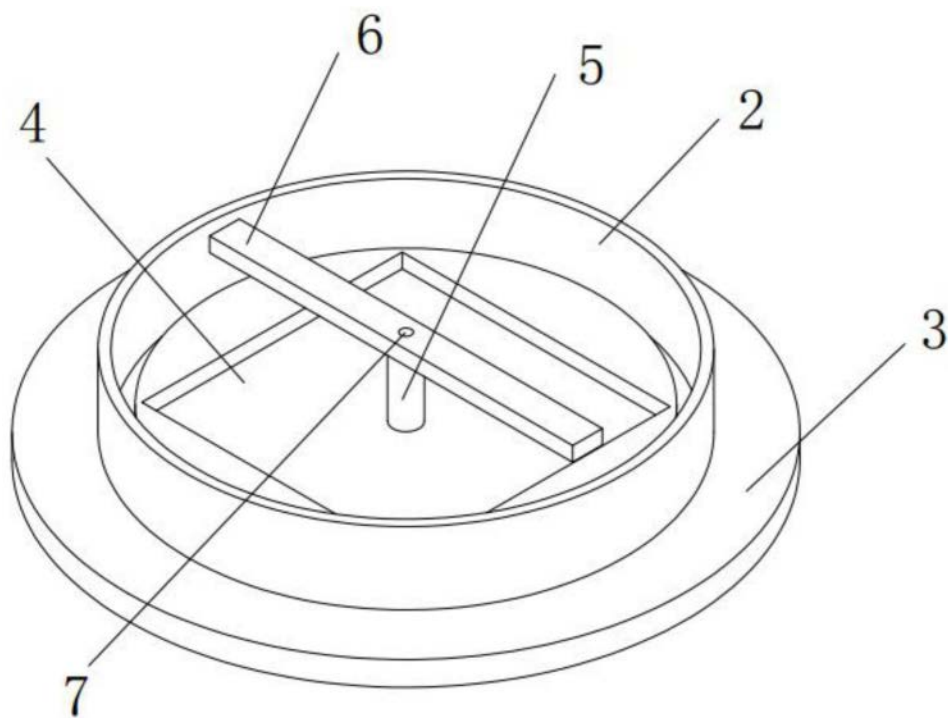


图5

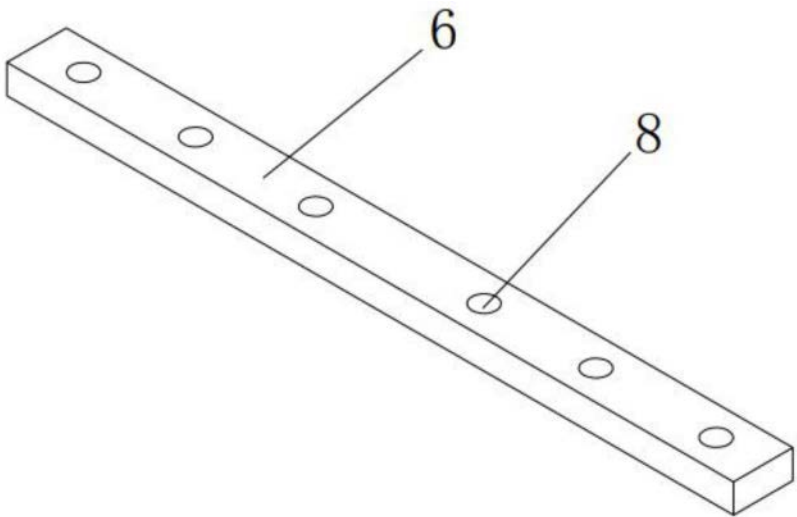


图6

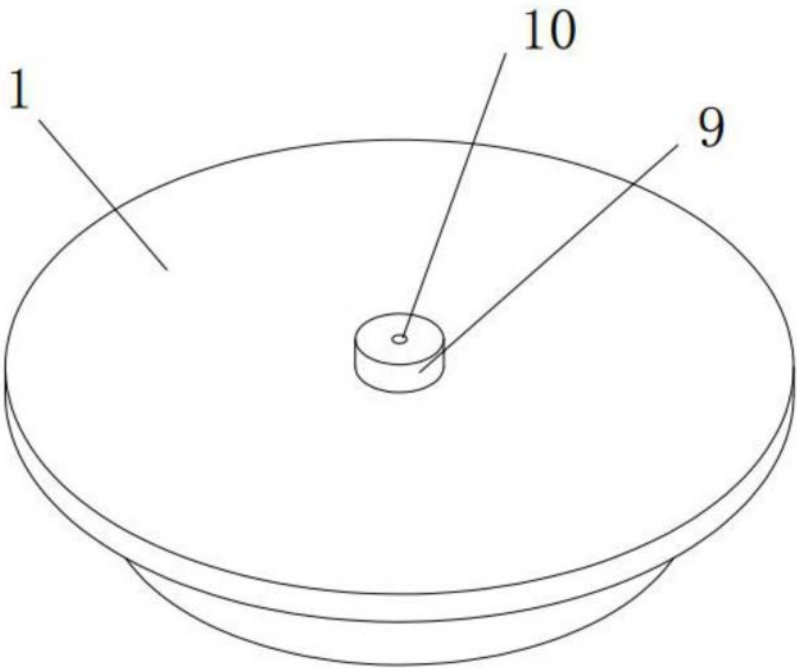


图7