



(21) 申请号 201910654492.9

(22) 申请日 2019.07.19

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 112242570 A

(43) 申请公布日 2021.01.19

(73) 专利权人 中国科学院物理研究所

地址 100190 北京市海淀区中关村南三街8号

(72) 发明人 胡勇胜 代涛 陆雅翔 陈立泉

(74) 专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理有限公司 11280

专利代理师 郭广迅

(51) Int. Cl.

H01M 10/36 (2010.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/583 (2010.01)

H01M 4/58 (2010.01)

(56) 对比文件

CN 109841852 A, 2019.06.04

CN 109841852 A, 2019.06.04

CN 103137941 A, 2013.06.05

CN 107666015 A, 2018.02.06

CN 1293460 A, 2001.05.02

CN 102479968 A, 2012.05.30

CN 105336952 A, 2016.02.17

CN 108598483 A, 2018.09.28

JP S59111277 A, 1984.06.27

US 2018138568 A1, 2018.05.17

US 4510218 A, 1985.04.09

US 3935024 A, 1976.01.27

Fei Wang. Highly reversible zinc metal anode for aqueous.《Nature Materials》.2018,

审查员 杨其迪

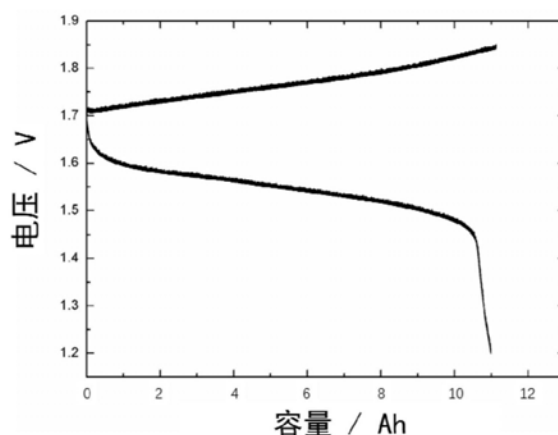
权利要求书1页 说明书6页 附图5页

(54) 发明名称

碳材料和离子型溴化物的混合物的应用以及水系锌-溴双离子电池

(57) 摘要

本发明提供一种碳材料和离子型溴化物的混合物在水系电解液的电池正极活性材料中的应用。本发明还提供一种水系锌-溴双离子电池,包括正极活性材料、负极活性材料和电解液;其中,所述正极活性材料包含碳材料和离子型溴化物的混合物;所述电解液包含饱和的 ZnCl_2 水溶液。本发明的电池具有较长的循环寿命和运行稳定性。由于在本发明采用的饱和 ZnCl_2 水合物中金属Zn负极活性材料的沉积与溶解过程非常高效可逆,并且无枝晶生长风险,使得其负极侧具有良好的运行稳定性。本发明的电池安全性高且和环境友好。本发明的电池成本低廉且能量密度较高。



1. 一种水系锌-溴双离子电池,包括正极活性材料、负极活性材料和电解液;其中,所述正极活性材料包含碳材料和离子型溴化物的混合物;所述电解液包含饱和的 ZnCl_2 水溶液;所述离子型溴化物中的溴原子和碳材料中的碳原子的摩尔比为0.1-1:7;所述负极活性材料由金属Zn或者含金属Zn的材料形成。
2. 根据权利要求1所述的水系锌-溴双离子电池,其中,所述碳材料选自中间相碳微球、石墨、天然石墨、膨胀石墨、人造石墨、玻璃碳、碳碳复合材料、碳纤维、硬碳、多孔炭、高取向石墨、三维石墨、炭黑、碳纳米管和石墨烯中的至少一种。
3. 根据权利要求1所述的水系锌-溴双离子电池,其中,所述离子型溴化物选自KBr、NaBr、 MgBr_2 、 CaBr_2 和 ZnBr_2 中的至少一种。
4. 根据权利要求1所述的水系锌-溴双离子电池,其中,所述电解液还包含 ZnSO_4 、 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 ZnF_2 、 $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ 和 ZnBr_2 中的一种或几种;所述电解液中的 ZnSO_4 、 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 ZnF_2 、 $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ 和 ZnBr_2 中的一种或几种的总质量为所述 ZnCl_2 质量的0-10%。

碳材料和离子型溴化物的混合物的应用以及水系锌-溴双离子电池

技术领域

[0001] 本发明属于电化学领域。具体地,本发明涉及碳材料和离子型溴化物的混合物的应用以及水系锌-溴双离子电池。

背景技术

[0002] 随着我国经济的快速发展,现有能源产出的高效利用和新的可再生能源发展已经成为能源结构升级的重要内容。而大规模的电力储能技术作为能源结构升级中关键支撑技术的重要性日益凸显。在众多电池储能技术中,水系电解液的锌离子电池由于其高安全性和低成本优势非常适合大型电网级储能应用。已报道的水系锌离子电池通常以金属锌为负极活性材料,溶有锌盐的水溶液作为电解质,锰的氧化物、钒的氧化物或金属铁氰化物等为正极活性材料。然而,在水系锌离子电池充放电时,锌负极活性材料表面会产生难溶性的 ZnO 和 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 等物质阻碍锌的正常沉积和溶解,增大电池极化,并且使得电池的充放电库伦效率降低(通常小于90%),循环性能变差。另一方面,目前已报道的锌离子电池正极活性材料也存在着工艺复杂、成本较高、动力学差和循环性能差的问题。

发明内容

[0003] 本发明的目的是提供碳材料和离子型溴化物的混合物的应用。同时,本发明提供一种新的低成本和高安全性的适用于大规模电力储能市场的水系锌-溴双离子电池。

[0004] 一方面,本发明提供碳材料和离子型溴化物的混合物在水系电解液的电池正极活性材料中的应用。

[0005] 优选地,在本发明所述的应用中,所述碳材料选自中间相碳微球石墨、天然石墨、膨胀石墨、人造石墨、玻璃碳、碳碳复合材料、碳纤维、硬碳、多孔炭、高取向石墨、三维石墨、炭黑、碳纳米管和石墨烯中的至少一种。

[0006] 优选地,在本发明所述的应用中,所述离子型溴化物选自 KBr 、 NaBr 、 MgBr_2 、 CaBr_2 和 ZnBr_2 中的至少一种;更优选地,所述离子型溴化物为 ZnBr_2 。

[0007] 优选地,在本发明所述的应用中,所述离子型溴化物中的溴原子和碳材料中的碳原子的摩尔比为0.1-1:7。

[0008] 第二方面,本发明提供一种水系锌-溴双离子电池,包括正极活性材料、负极活性材料和电解液;其中,

[0009] 所述正极活性材料包含碳材料和离子型溴化物的混合物;

[0010] 所述电解液包含饱和的 ZnCl_2 水溶液。

[0011] 在本发明的电池中,包含饱和的 ZnCl_2 水溶液的电解液实现了金属 Zn 在水系电解液中高效可逆地沉积与溶解并且无枝晶生长风险。传统水系电解液中,在锌电极进行沉积和溶解时,锌负极活性材料表面会产生难溶性的 ZnO 和 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 等物质阻碍锌的正常沉积和溶解,增大电池极化,并且使得锌的沉积溶解效率降低(通常小于90%)。而本发明通过采用

包含饱和的 ZnCl_2 水溶液作为电解液彻底地解决了锌在水系电解液中的沉积和溶解问题。在饱和的 ZnCl_2 的水合物中, Zn 金属负极活性材料可以实现稳定的沉积和溶解,并且沉积溶解效率高达99%以上,这是由于在如此高的 ZnCl_2 浓度中, H_2O 的负极侧电位窗得到了明显拓展, ZnO 和 Zn(OH)_2 的生成得到抑制。另一方面,由于饱和的 ZnCl_2 的水合物中 Zn^{2+} 浓度极高,在 Zn^{2+} 的沉积和溶解过程中, Zn 枝晶的生长得到了明显抑制,使得 Zn 电极的安全性得以明显提升。

[0012] 此外,在本发明的电池中,包含饱和的 ZnCl_2 水溶液的电解液还可以使得 H_2O 的正极侧电位窗得到了明显拓展,以利于离子型溴化物中的 Br^- 可逆地嵌入和脱出碳材料。

[0013] 优选地,在本发明所述的水系锌-溴双离子电池中,所述碳材料选自中间相碳微球、石墨、天然石墨、膨胀石墨、人造石墨、玻璃碳、碳碳复合材料、碳纤维、硬碳、多孔炭、高取向石墨、三维石墨、炭黑、碳纳米管和石墨烯中的至少一种。

[0014] 优选地,在本发明所述的水系锌-溴双离子电池中,所述离子型溴化物选自 KBr 、 NaBr 、 MgBr_2 、 CaBr_2 和 ZnBr_2 中的至少一种;更优选地,所述离子型溴化物为 ZnBr_2 。

[0015] 在本发明所述的电池中,本发明的离子型溴化物优选使用 MgBr_2 、 CaBr_2 和 ZnBr_2 中的至少一种;最优选地,本发明的离子型溴化物是 ZnBr_2 。这主要因为二价阳离子溴化物(如 MgBr_2 和 CaBr_2)相对于一价阳离子溴化物(如 NaBr 和 KBr),同样质量的溴化物对应的电池能量密度更高,因此提升电池能量密度的角度出发,二价阳离子溴化物优于一价阳离子溴化物。此外,当所述电池正极活性材料的离子型溴化物为 ZnBr_2 时,在电池充电时, Br^- 嵌入碳材料,而 Zn^{2+} 通过电解质输送在负极侧沉积为金属 Zn ,电池的电解液不参与电池反应,因此可以通过限制电解液的添加量而大幅提升电池的能量密度。然而对于非 ZnBr_2 的离子型溴化物,在电池充电时其阳离子进入电解液,而电解液中的 Zn^{2+} 沉积在负极侧,因此电池充电结束后电解液中的 Zn^{2+} 大量被置换为其他阳离子;同时,电解液在电池充放电过程中除了浸润正负极之外,还发生了成分变化,参与了电化学反应。为保证负极侧足够的 Zn^{2+} 沉积量,电池组装时需要添加充分大量的电解液,这限制了电池能量密度的进一步提升,所以本发明的离子型溴化物为 ZnBr_2 时电池的能量密度可以得到最大幅度的提升。

[0016] 优选地,在本发明所述的水系锌-溴双离子电池中,所述电解液还包含 ZnSO_4 、 $\text{Zn(CH}_3\text{COO)}_2$ 、 ZnF_2 、 $\text{Zn(ClO}_4)_2$ 和 ZnBr_2 中的一种或几种;所述电解液中的 ZnSO_4 、 $\text{Zn(CH}_3\text{COO)}_2$ 、 ZnF_2 、 $\text{Zn(ClO}_4)_2$ 和 ZnBr_2 中的一种或几种的总质量为所述 ZnCl_2 质量的0-10%,所述电解液中的 ZnSO_4 、 $\text{Zn(CH}_3\text{COO)}_2$ 、 ZnF_2 、 $\text{Zn(ClO}_4)_2$ 和 ZnBr_2 中的一种或几种的总质量不为0。

[0017] 在本发明的电池中,电解液除了含有 ZnCl_2 水溶液之外,还可以含有 ZnSO_4 、 $\text{Zn(CH}_3\text{COO)}_2$ 、 ZnF_2 、 $\text{Zn(ClO}_4)_2$ 和 ZnBr_2 中的一种或几种。这主要是因为 Zn 盐浓度的浓度增高,可以扩展电解质的电位窗,这有利于负极侧 Zn^{2+} 的沉积和金属 Zn 的溶解过程。因此在制作电解质时,先在纯水中添加 ZnCl_2 至饱和后,再进一步添加 ZnSO_4 、 $\text{Zn(CH}_3\text{COO)}_2$ 、 ZnF_2 、 $\text{Zn(ClO}_4)_2$ 和 ZnBr_2 中的一种或几种,使其继续溶解在饱和的 ZnCl_2 水溶液中,可在饱和的 ZnCl_2 水溶液的基础上得到更高浓度的 Zn 盐水溶液,进一步扩展电解液的电位窗,使得负极侧 Zn^{2+} 的沉积和金属 Zn 的溶解过程效率进一步得到提升。

[0018] 优选地,在本发明所述的水系锌-溴双离子电池中,所述离子型溴化物中的溴原子和碳材料中的碳原子的摩尔比为0.1-1:7。

[0019] 优选地,在本发明所述的水系锌-溴双离子电池中,所述负极活性材料由金属 Zn 或

者含金属Zn的材料形成。

[0020] 本发明的电池可以通过采用以下的方法制备：

[0021] 负极：理想情况下，全放电状态时，电池负极侧无负极活性材料；充电过程中负极集流体上逐渐有金属Zn沉积；全充电状态下，电池负极活性材料为金属Zn。为保证金属Zn在负极集流体上的稳定沉积和防止电池过放电，电池设计时可直接选取金属Zn作为电池负极集流体，或在负极集流体上预先制作一薄层金属Zn（厚度为1 μ m-100 μ m），再或者可与负极金属集流体合金化，形成含Zn合金。

[0022] 正极：电池的正极活性材料由干燥的离子型溴化物和碳材料按照特定比例（溴化物中溴原子和石墨中碳原子的摩尔比为0.1:7-1:7）混合均匀后添加粘接剂制成。粘接剂可选用聚四氟乙烯（PTFE）、聚偏二氟乙烯（PVDF）、羧甲基纤维素钠（CMC）和丁苯胶乳（SBR）中的一种或几种。粘接剂与正极活性材料（包括离子型溴化物和石墨类材料）的质量比为0.02-0.1:9。

[0023] 电解质：本发明提供的水系锌-溴双离子电池采用饱和的 ZnCl_2 水合物作为电解液，可通过将 ZnCl_2 加入纯水中直至饱和而制得。值得注意的是，由于 ZnCl_2 在水中的溶解度随温度发生变化，因此不同室温下制得的饱和的 ZnCl_2 的水合物 $\text{ZnCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 中 ZnCl_2 与 H_2O 的摩尔比例会有微小变化：如25 $^{\circ}\text{C}$ 时，氯化锌在水中的溶解度为432g，饱和的 ZnCl_2 的水合物为 $\text{ZnCl}_2 \cdot 1.75\text{H}_2\text{O}$ ；而10 $^{\circ}\text{C}$ 时，氯化锌在水中的溶解度为353g，则饱和的 ZnCl_2 的水合物为 $\text{ZnCl}_2 \cdot 2.15\text{H}_2\text{O}$ 。然而在0-80 $^{\circ}\text{C}$ 范围内，饱和的 ZnCl_2 的水合物的成分变化并不会引起电解液明显的性能改变，即电池可以在0-80 $^{\circ}\text{C}$ 范围内稳定运行。为保证电池在不同温度下运行时电解液一直保持饱和的 ZnCl_2 状态，可以在制作电解液时多加入1%-10%的 ZnCl_2 ，得到1%-10%的过饱和的 ZnCl_2 水合物。

[0024] 本发明的有益效果：

[0025] (1) 本发明的电池具有较长的循环寿命和运行稳定性。由于在本发明通过采用饱和的 ZnCl_2 水合物中金属Zn负极活性材料的沉积与溶解过程非常高效可逆（效率大于99%），并且无枝晶生长风险，使得其负极侧具有良好的运行稳定性。另外，由于正极侧电极反应为 Br^- 在碳材料层间的嵌入和脱出过程非常可逆并且动力学速率较快，正极侧也具有较高的循环稳定性。因此，此电池与传统的水系锌离子电池相比，具有较好的循环稳定性。

[0026] (2) 本发明的电池安全性高且和环境友好。首先本发明提供的电池即使电池材料完全暴露于空气中也不会有任何起火或爆炸风险，这是因为电池材料本身非常安全。其次，金属Zn负极活性材料与饱和的 ZnCl_2 水合物的搭配使用，赋予负极的无枝晶机制也使得电池没有短路风险，充放电运行安全性较高。再者此电池还具有短路自修复机制：即使电池运行时形成短路回路，负极金属Zn与正极嵌入Br的碳材料直接接触，此时正极碳材料中嵌入的Br会脱出并直接与Zn发生化学反应，生成 ZnBr_2 ，从而将接触正极活性材料的部分金属Zn直接溶解，电池的短路回路即被切断。因此电池具有的短路自修复机制也使得电池的安全运行更有保障。另一方面，构建此电池的所有材料均对环境无害，均为无毒无害的成熟工业品，因此本发明的电池安全性高且环境友好。

[0027] (3) 本发明的电池成本低廉且能量密度较高。本发明的电池在全放电状态下活性材料仅包括氯化锌水合物（电解质）、离子型溴化物和碳材料（正极活性材料），这些材料均成本低廉，并且产量丰富。以碳材料和溴化锌的混合正极活性材料为例，考虑到碳材料和溴

化锌的最大容量分别为319mAh/g和238mAh/g,可计算得知电池只包含电极材料的理论能量密度为218Wh/kg,按照1Ah电池容量对应4g ZnCl_2 水合物的电解液用量计算,包含电极材料和电解质的电池材料成本仅为14\$/kWh,显著低于目前常用的储能电池体系,如铅酸电池与锂离子电池。

附图说明

[0028] 以下,结合附图来详细说明本发明的实施方案,其中:

[0029] 图1为本发明实施例1的 $\text{Zn}|\text{饱和的}\text{ZnCl}_2\text{水溶液}|\text{ZnBr}_2\text{-天然石墨}$ 电池在25℃时的恒流充放电电压曲线;

[0030] 图2为本发明实施例1的 $\text{Zn}|\text{饱和的}\text{ZnCl}_2\text{水溶液}|\text{ZnBr}_2\text{-天然石墨}$ 电池在25℃时恒流充放电容量与库伦效率随充放电循环数据;

[0031] 图3为本发明实施例2的 $\text{Zn}|\text{饱和的}\text{ZnCl}_2\text{水溶液}|\text{NaBr-天然石墨}$ 电池在60℃时恒流充放电电压曲线;

[0032] 图4为本发明实施例2的 $\text{Zn}|\text{饱和的}\text{ZnCl}_2\text{水溶液}|\text{NaBr-天然石墨}$ 电池在60℃时恒流充放电容量与库伦效率随充放电循环数据。

[0033] 图5为本发明实施例3的 $\text{Zn}|\text{饱和的}\text{ZnCl}_2\text{水溶液}|\text{MgBr}_2\text{-天然石墨}$ 电池在25℃时的恒流充放电电压曲线;

[0034] 图6为本发明实施例3的 $\text{Zn}|\text{饱和的}\text{ZnCl}_2\text{水溶液}|\text{MgBr}_2\text{-天然石墨}$ 电池在25℃时恒流充放电容量与库伦效率随充放电循环数据;

[0035] 图7为本发明实施例4的 $\text{Zn}|\text{饱和的}\text{ZnCl}_2\text{水溶液}|\text{ZnBr}_2\text{-硬碳}$ 电池在25℃时的恒流充放电电压曲线;

[0036] 图8为本发明实施例4的 $\text{Zn}|\text{饱和的}\text{ZnCl}_2\text{水溶液}|\text{ZnBr}_2\text{-硬碳}$ 电池在25℃时恒流充放电容量与库伦效率随充放电循环数据;

[0037] 图9为本发明实施例5的 $\text{Zn}|\text{饱和的}\text{ZnCl}_2\text{水溶液}-\text{ZnBr}_2\text{-ZnSO}_4|\text{ZnBr}_2\text{-天然石墨}$ 电池在25℃时的恒流充放电电压曲线;

[0038] 图10为本发明实施例5的 $\text{Zn}|\text{饱和的}\text{ZnCl}_2\text{水溶液}-\text{ZnBr}_2\text{-ZnSO}_4|\text{ZnBr}_2\text{-天然石墨}$ 电池在25℃时恒流充放电容量与库伦效率随充放电循环数据;

具体实施方式

[0039] 下面结合具体实施方式对本发明进行进一步的详细描述,给出的实施例仅为了阐明本发明,而不是为了限制本发明的范围。

[0040] 实施例1

[0041] 本实施例提供一种 $\text{Zn}|\text{饱和的}\text{ZnCl}_2\text{水溶液}|\text{ZnBr}_2\text{-天然石墨}$ 电池。电池负极活性材料为厚度为0.1mm的金属Zn箔。电解液在25℃配置:在100g纯水中加入432g ZnCl_2 得到饱和的 ZnCl_2 水溶液后,另外加入21.5g的 ZnCl_2 ,得到过饱和的 ZnCl_2 水溶液。正极为 ZnBr_2 、天然石墨粉(粒径小于10um)和PTFE粘接剂按照质量比为1.27:1:0.1(溴原子和石墨中碳原子的摩尔比为0.95:7)均匀混合后制成的薄膜电极。电池组装时,在空气中按次序将薄膜状正极、玻璃纤维隔膜(商品名:Whatman)与金属Zn箔组成三明治结构,并在玻璃纤维隔膜中滴加电解液(4g/Ah)使其完全浸润正负极,之后密封电池并在25℃开始电化学性能测试。

[0042] 图1为此电池在0.5C放电倍率下的典型充放电电压曲线,电池的平衡电压约为1.65V。图2为电池的充电容量、放电容量和库伦效率随循环进行的数据,电池容量约为11Ah,以约99.5%的库伦效率稳定运行约1900次,充分显示了此电池的循环稳定性。另外,只包含本实施例电池所用正极活性材料和电解液的电池能量密度为126.8Wh/kg。

[0043] 实施例2

[0044] 本实施例提供一种 $\text{Zn}|\text{ZnCl}_2$ 饱和水溶液 $|\text{NaBr}$ -天然石墨电池。电池负极活性材料为镀锌铜箔,铜箔厚度为10 μm ,镀锌层厚度约为5 μm 。电解液配置过程与实施例1相同。正极为 NaBr 、天然石墨粉(粒径小于10 μm)和PVDF粘接剂按照质量比为1.16:1:0.1(溴原子和石墨中碳原子的摩尔比为0.95:7)均匀混合后制成的薄膜电极。电池组装时,在空气中按次序将薄膜状正极、玻璃纤维隔膜(商品名:Whatman)与镀锌铜箔组成三明治结构,并在玻璃纤维隔膜中滴加电解液(7.1g/Ah)使其完全浸润正负极,之后密封电池并在60℃开始电化学性能测试。

[0045] 图3为此电池在0.5C放电倍率下的典型充放电电压曲线,电池的平衡电压约为1.65V,并且可以看出电池的充放电电压极化相比于图1明显减小,这是由于电池的运行温度升高后,电池倍率性能变好。图4为电池的充电容量、放电容量和库伦效率随循环进行的数据,电池容量约为5.1Ah,以约99.4%的库伦效率稳定运行200次以上。另外,值得注意的是,与实施例1相比,本实施例中由于采用 NaBr (理论容量260.5mAh/g)而非 ZnBr_2 ,即电池在每充电1Ah时需要额外消耗电解质中的氯化锌2.5g,因此相比实施例1中的电解液用量,本实施例中对应于每1Ah电池容量需要多添加3.1g饱和 ZnCl_2 的水溶液作为额外的电解液。只包含本实施例电池所用正极活性材料和电解液的电池能量密度为103.0Wh/kg,与实施例1所述电池的能量密度相比较小,说明额外添加的电解质降低了电池的能量密度。

[0046] 实施例3

[0047] 本实施例提供一种 $\text{Zn}|\text{饱和的}\text{ZnCl}_2\text{水溶液}|\text{MgBr}_2$ -天然石墨电池。电池负极活性材料为镀锌铜箔,铜箔厚度为10 μm ,镀锌层厚度约为5 μm 。电解液配置过程与实施例1相同。正极为 MgBr_2 、天然石墨粉(粒径小于10 μm)和PVDF粘接剂按照质量比为1.04:1:0.1(溴原子和石墨中碳原子的摩尔比为0.95:7)均匀混合后制成的薄膜电极。电池组装时,在空气中按次序将薄膜状正极、玻璃纤维隔膜(商品名:Whatman)与镀锌铜箔组成三明治结构,并在玻璃纤维隔膜中滴加电解液(7.1g/Ah)使其完全浸润正负极,之后密封电池并在25℃开始电化学性能测试。

[0048] 图5为此电池在0.5C放电倍率下的典型充放电电压曲线,电池的平衡电压约为1.65V。图6为电池的充电容量、放电容量和库伦效率随循环进行的数据,电池容量约为8.7Ah,以约99.5%的库伦效率稳定运行900次。此外,值得注意的是,与实施例2相比,本实施例中由于采用的 MgBr_2 中Br元素的质量分数较高,因此在同样的正极容量匹配比例下, MgBr_2 与天然石墨粉的质量比较小,即制作正极时所用 MgBr_2 质量较小。只包含本实施例电池所用正极活性材料和电解液的电池能量密度为105.9Wh/kg,与实例2所述电池的能量密度相比略微得到提升。此外,与实施例1相比,本实施例所述电池由于仍然额外添加了一部分电解液,使得其能量密度较低。

[0049] 实施例4

[0050] 本实施例提供一种 $\text{Zn}|\text{饱和的}\text{ZnCl}_2\text{水溶液}|\text{ZnBr}_2$ -硬碳电池。电池负极活性材料为

镀锌铜箔,铜箔厚度为10 μm ,镀锌层厚度约为5 μm 。电解液配置过程与实施例1相同。正极为 ZnBr_2 、硬碳和PVDF粘接剂按照质量比为1.27:1:0.1(溴原子和石墨中碳原子的摩尔比为0.95:7)均匀混合后制成的薄膜电极。电池正极所用硬碳为1400 $^{\circ}\text{C}$ 下处理蔗糖所得的球形硬碳颗粒,粒径小于30 μm 。电池组装时,在空气中按次序将薄膜状正极、玻璃纤维隔膜(商品名:Whatman)与镀锌铜箔组成三明治结构,并在玻璃纤维隔膜中滴加电解液(4g/Ah)使其完全浸润正负极,之后密封电池并在25 $^{\circ}\text{C}$ 开始电化学性能测试。

[0051] 图7为此电池在0.5C放电倍率下的典型充放电电压曲线,电池的平衡电压约为1.65V。图8为电池的充电容量、放电容量和库伦效率随循环进行的数据,电池容量约为103Ah,以约99.4%的库伦效率稳定运行320次。

[0052] 实施例5

[0053] 本实施例提供一种 $\text{Zn}|\text{饱和的}\text{ZnCl}_2\text{水溶液}-\text{ZnBr}_2-\text{ZnSO}_4|\text{ZnBr}_2\text{-天然石墨}$ 电池。电池负极活性材料为镀锌铜箔,铜箔厚度为10 μm ,镀锌层厚度约为5 μm 。电解液在25 $^{\circ}\text{C}$ 配置:在100g纯水中加入432g ZnCl_2 得到饱和的 ZnCl_2 水溶液后,另外加入 ZnBr_2 和 ZnSO_4 各20g,最后加入21.5g的 ZnCl_2 ,得到含有 ZnBr_2 和 ZnSO_4 的过饱和的 ZnCl_2 水溶液。正极为 ZnBr_2 、天然石墨粉(粒径小于10 μm)和PVDF粘接剂按照质量比为1.27:1:0.1(溴原子和石墨中碳原子的摩尔比为0.95:7)均匀混合后制成的薄膜电极。电池组装时,在空气中按次序将薄膜状正极、玻璃纤维隔膜(商品名:Whatman)与镀锌铜箔组成三明治结构,并在玻璃纤维隔膜中滴加电解液(4g/Ah)使其完全浸润正负极,之后密封电池并在25 $^{\circ}\text{C}$ 开始电化学性能测试。

[0054] 图9为此电池在0.5C放电倍率下的典型充放电电压曲线,电池的平衡电压约为1.65V。图10为电池的充电容量、放电容量和库伦效率随循环进行的数据,电池容量约为33.4Ah,以约99.9%的库伦效率稳定运行约1500次。值得注意的是,此实施例中由于采用了在饱和的 ZnCl_2 水溶液基础上额外添加有 ZnBr_2 和 ZnSO_4 的电解液,相比实施例1-4中饱和的 ZnCl_2 水溶液作为电解液的电池具有更高的库伦效率,有利于提升电池的循环稳定性和容量保持率。

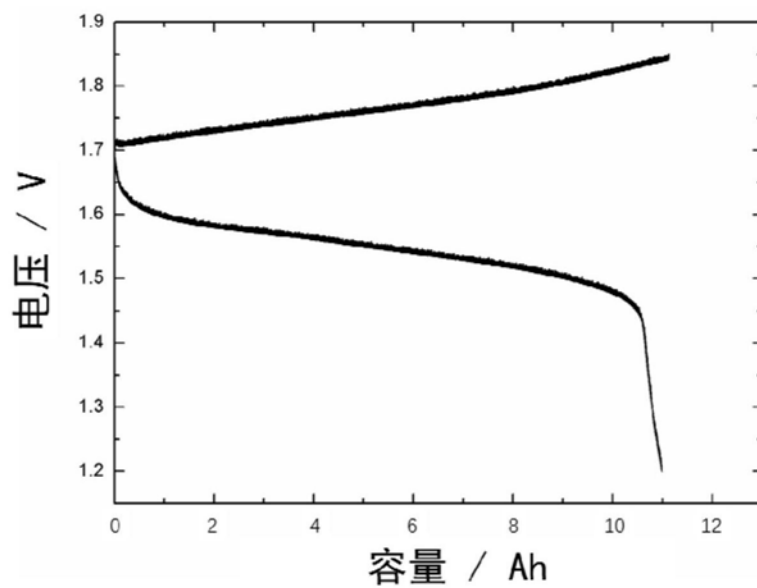


图1

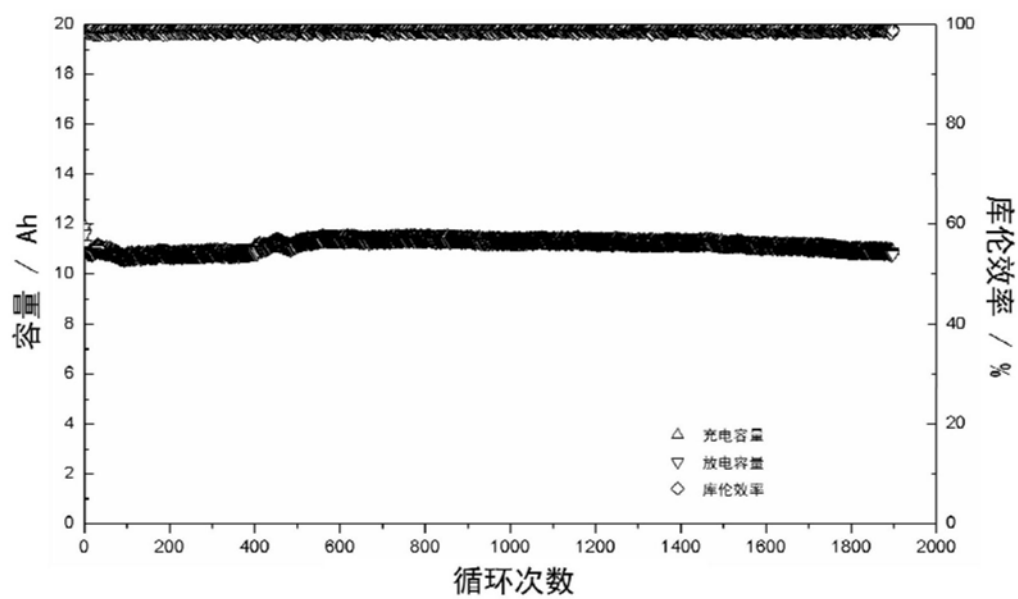


图2

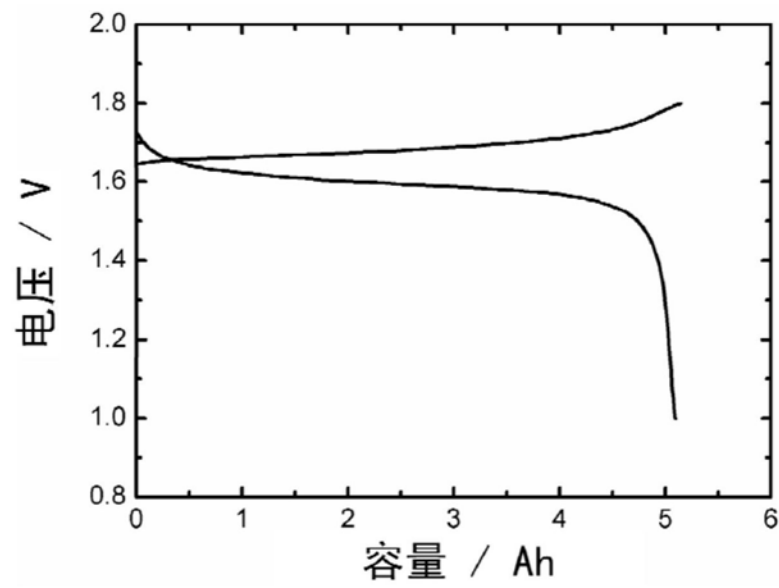


图3

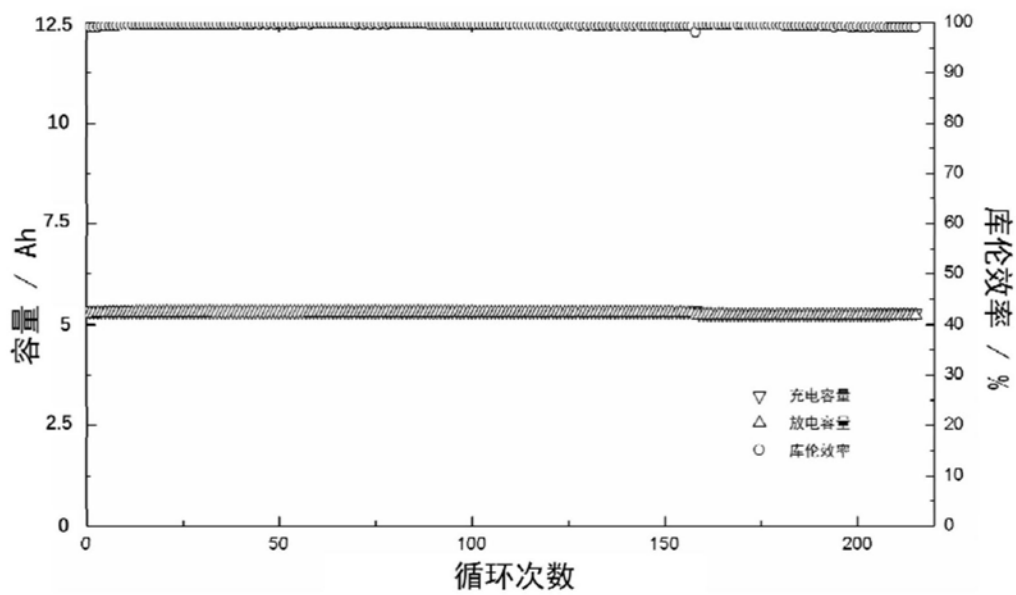


图4

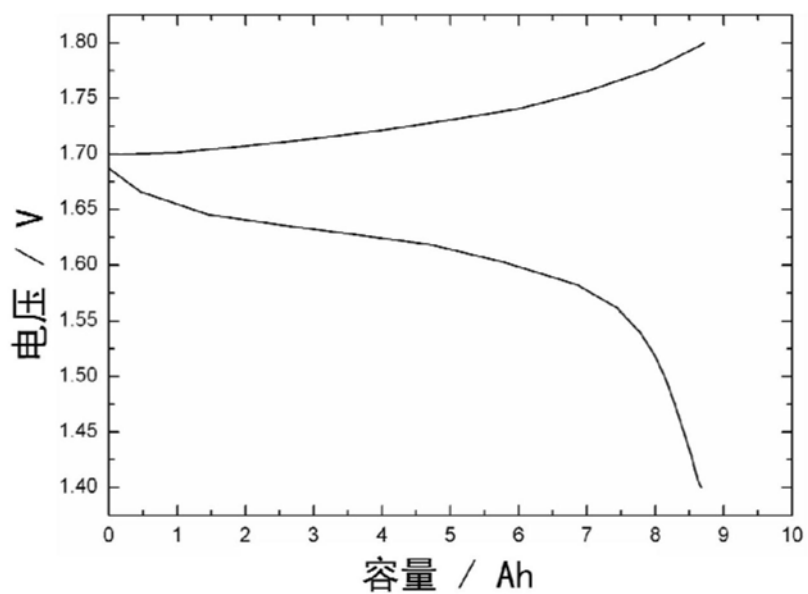


图5

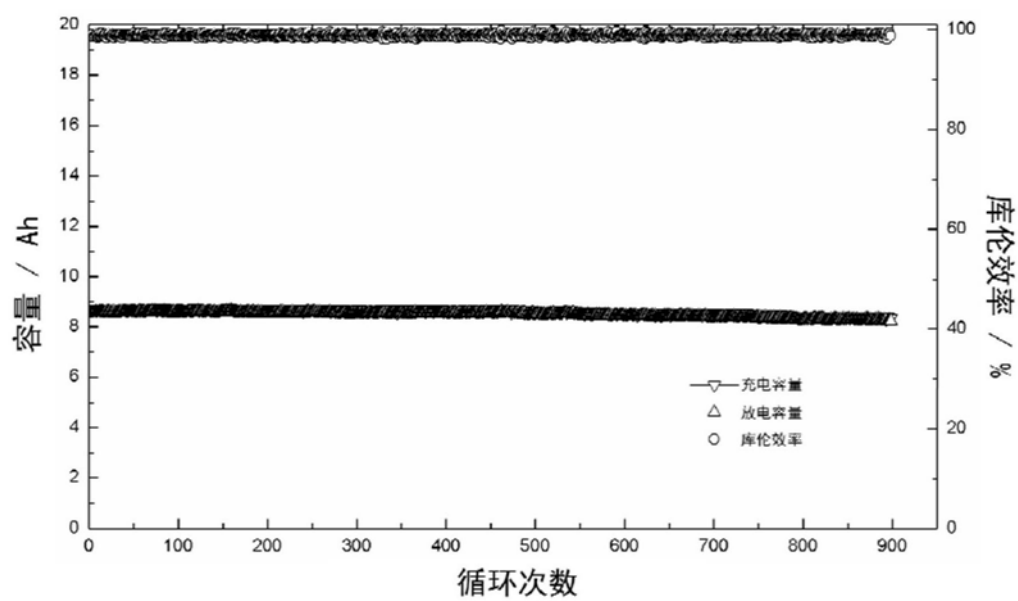


图6

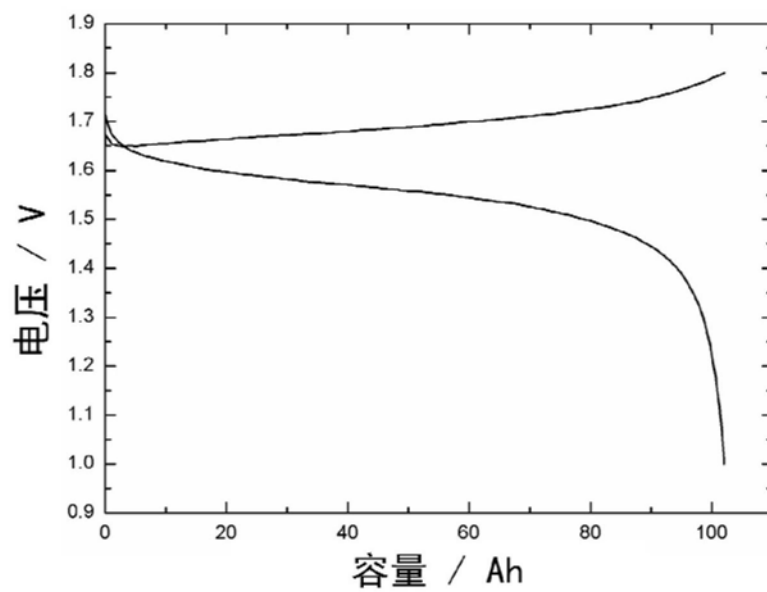


图7

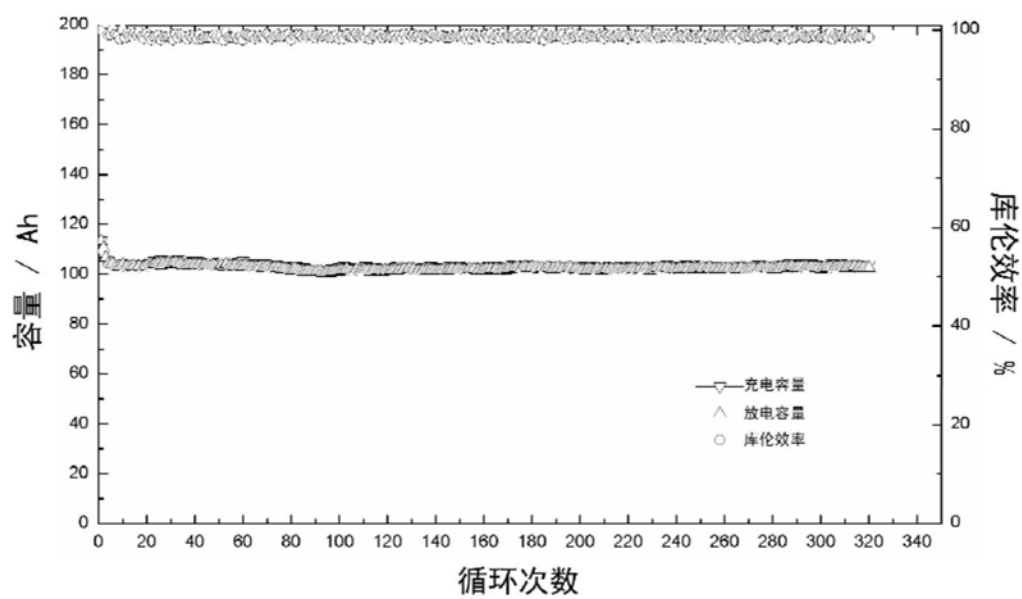


图8

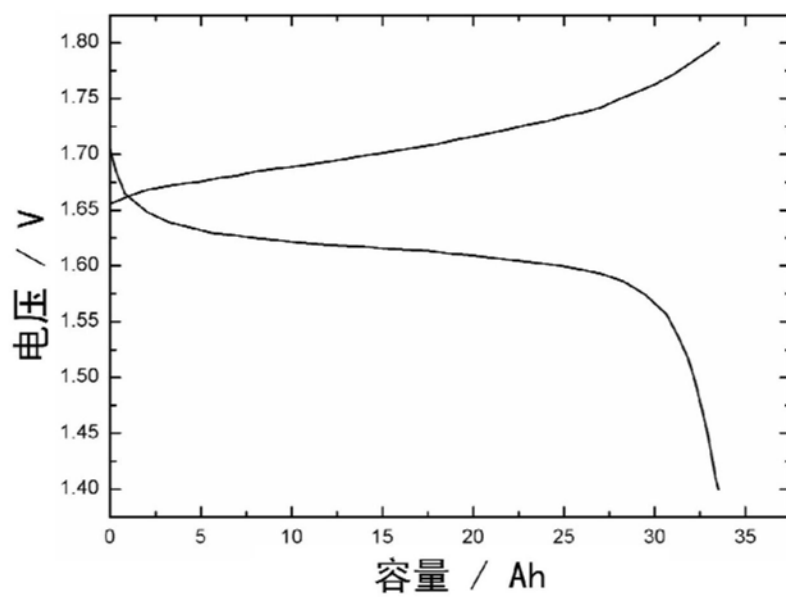


图9

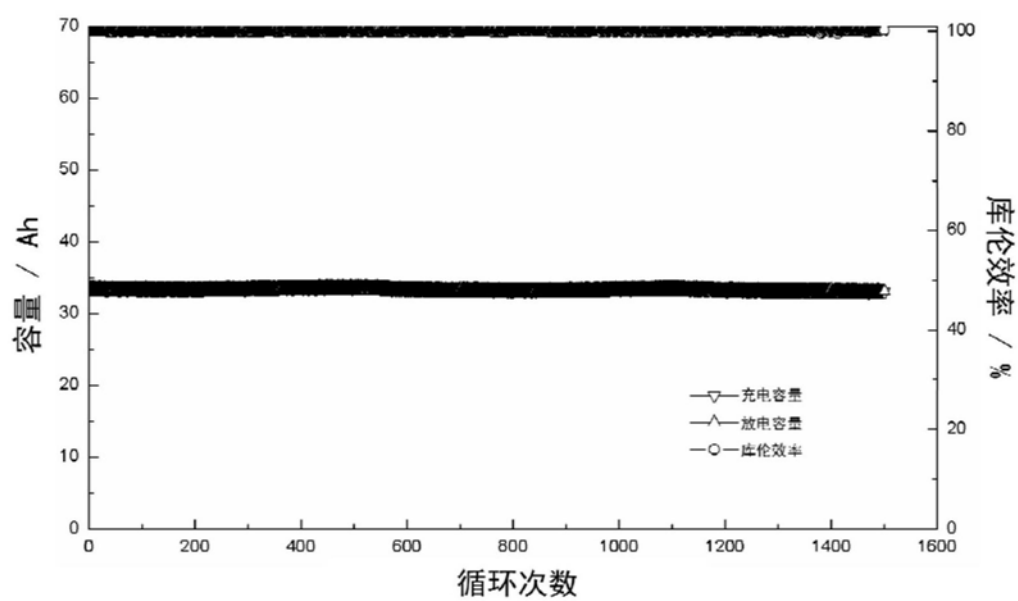


图10