



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108520985 B

(45)授权公告日 2020.09.08

(21)申请号 201810307937.1

(22)申请日 2018.04.08

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108520985 A

(43)申请公布日 2018.09.11

(73)专利权人 烟台大学
地址 264005 山东省烟台市莱山区清泉路
30号

(72)发明人 康利涛 姜付义 崔芒伟 周艳丽

(51)Int.Cl.
H01M 10/38(2006.01)

(56)对比文件
JP S6081777 A,1985.05.09

审查员 李慧

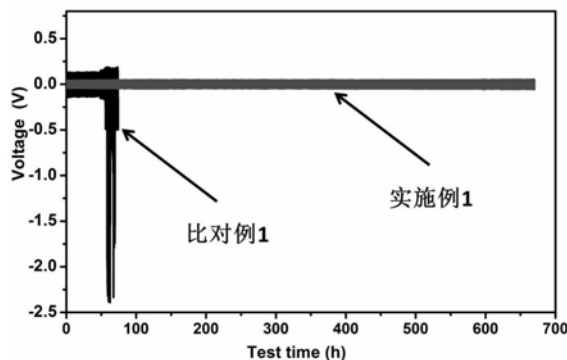
权利要求书1页 说明书8页 附图2页

(54)发明名称

一种提高锌电池循环寿命的方法及其应用

(57)摘要

本发明公开一种提高锌电池循环寿命的方法及其应用,通过多孔涂层抑制锌负极表面锌枝晶/突起生长的方法,并将该多孔涂层用于提升锌电池的循环使用寿命,所述的多孔涂层位于锌负极和电池隔膜之间。与现有技术相比,本发明公开的多孔涂层廉价、质轻、无污染,并且可在现有电池涂布设备上连续生产,既不影响原有二次锌电池的组装工艺,不显著降低二次锌电池的能量密度与功率密度,又能显著提升二次锌电池的循环寿命,可适用于所有以金属锌为负极的电池体系中,具有重大的经济与社会效益。



1. 一种提高锌电池循环寿命的方法,其特征在於所述锌电池的锌负极与电池隔膜之间设置多孔涂层,并且所述多孔涂层厚度为0.02~500微米,平均孔径小于1微米;

所述多孔涂层为纳米材料和粘结剂的混合物,并且所述纳米材料和粘结剂的质量比为(0.1-50):1,其中,所述纳米材料为直径小于3微米实心颗粒,或内部含有纳米级孔道的多孔状颗粒且所述纳米级孔道直径小于500纳米,

所述纳米材料选自乙炔黑、活性碳、碳纳米管、碳纤维、石墨烯、富勒烯、氧化硅、碳酸钙、氧化铝、氧化钛、氧化铁、氧化镁、氧化铜、氧化锰、氧化钡、氧化锆、氧化钨、氧化锌、氧化钴、氧化镍、氧化硼中的任意一种,所述的粘结剂选自聚四氟乙烯(PTFE)、聚苯乙烯(PS)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚丙烯腈(PAN)、羧甲基纤维素(CMC)、丁苯橡胶(SBR)、聚偏氟乙烯(PVDF)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、海藻酸钠、LA32、聚丙烯酸(PAA)、聚氨脂(PU)、聚乙烯醇(PVA)、聚烯烃、氟化橡胶中的任意一种或几种的混合;

所述锌负极包含活性物质和负极集流体,

其中,所述活性物质选自锌粉、或者锌箔中的任意一种,所述负极集流体选自铝、铜、不锈钢、锌、银、碳中的任意一种;

所述电池隔膜选自滤纸、无纺布、纤维毡、光缆纸、有机隔膜中的任意一种。

2. 根据权利要求1所述的一种提高锌电池循环寿命的方法,其特征在於所述活性物质在组装所述锌电池前负载在所述负极集流体上,或在所述锌电池组装后通过电池充电在所述负极集流体表面原位沉积获得所述活性物质。

3. 根据权利要求1所述的一种提高锌电池循环寿命的方法,其特征在於所述活性物质为箔状或三维多孔状。

4. 根据权利要求1所述的一种提高锌电池循环寿命的方法,其特征在於所述的多孔涂层依附在锌负极或者电池隔膜表面,或是独立的薄膜状涂层,或是凝胶/半凝胶态的复合电解质薄层。

5. 根据权利要求1所述的一种提高锌电池循环寿命的方法,其特征在於所述多孔涂层的平均孔径小于300纳米。

6. 根据权利要求5所述的一种提高锌电池循环寿命的方法,其特征在於所述多孔涂层的平均孔径小于50纳米。

7. 根据权利要求1所述的一种提高锌电池循环寿命的方法,其特征在於所述多孔涂层为电子绝缘体。

一种提高锌电池循环寿命的方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明属于二次电池领域,涉及一种提高锌电池循环寿命的方法及其应用,具体涉及一种用于抑制锌枝晶/突起生长的多孔涂层及其制备方法和在长寿命锌电池中的应用。

背景技术

[0002] 随着煤炭石油等化石资源的枯竭和环境的日益恶化,发展太阳能、风能和水电等可再生能源已经成为全球性趋势。电池作为一种高效电化学能源储存装置已被广泛应用于电动汽车和手机移动通讯等领域,但是一次电池易造成资源浪费。资源的短缺和环保的迫切需求,促使人们大力发展绿色环保的高比能量新型电池体系。

[0003] 二次电池(可充电电池)可以实现化学能与电能高效往复转变,具有使用方便、能源转变效率高等优点,已广泛应用于电动汽车、移动电子设备、智能电网等众多领域。在已开发的二次电池中,锂离子电池和铅酸电池应用最为广泛。其中,锂离子电池具有很高的能量密度(180~250 Wh/kg)与循环寿命(1000~5000次),但制造成本高,且存在爆炸与燃烧等安全隐患。相比于采用有机电解液的锂离子电池,采用水系电解液的铅酸电池具有更高安全性。并且,铅酸电池所用原料成本很低,价格优势明显,目前仍广泛应用于电动自行车、老年代步车等产品中。然而,铅酸电池存在能量密度低(30~40 Wh kg⁻¹),循环寿命短(300~800次),充电时间长(4~6 h)等缺点。因此,开发成本低、安全性好、能量密度高的新型二次电池体系意义重大。

[0004] 二次锌电池由于其独特的电化学性质和低廉的原材料成本有望成为下一代高能量密度的电化学存储设备之一。它一般采用廉价的金属锌为负极,具有标准电极电位低,理论比容量高,化学稳定性好等特点。此外,锌电池多采用水系电解液,电池的使用安全性显著高于采用有机电解质体系的锂离子电池。与铅酸电池相比,锌电池具有更好的能量密度(Nature Communications, 2017, 8(1): 405);与锂离子电池相比,锌电池具有更好的安全性和更低的价格。因此,锌电池具有突出的比较优势,可以很好地弥补现有电池体系的缺点。

[0005] 然而,该电池也有其固有的问题:在电池充放电过程中,锌离子在金属锌负极表面反复溶解-沉积,在“尖端效应”作用下极易形成树枝状沉积物。随着充放电进行,这些沉积物将逐渐长大,形成大尺寸锌枝晶/突起。这些锌枝晶/突起会使锌负极极化增大,造成容量衰减,并极易刺穿隔膜引起电池短路。

[0006] 为了解决锌负极枝晶或突起生长的问题,科研人员尝试加入电极添加剂或电解液添加剂等来改善锌电池的循环性能。例如,清华大学康飞宇教授课题组尝试在锌粉/乙炔黑/PVDF负极活性物质中加入活性炭来提升锌锰电池的循环性能(Journal of the Electrochemical Society 2015, 162(8), A1439-A1444),当活性炭添加量为12wt%时,电池循环稳定性最佳,但80次循环后电池容量仍有显著衰减(14.4%);西班牙科尔多瓦大学(Universidad de Córdoba)的M.A. González等人通过在锌粉/炭黑/PVDF负极活性物质中

加入层状双氢氧化物提高锌电极的效率 (Electrochemistry Communications, 2016, 68, 1-4), 然而该方法中层状双氢氧化物和锌粉的重量比高达1:1 ~ 4:1, 大量引入的非活性添加剂双氢氧化物必将大幅降低电池的能量密度。此外, 通过设计高比表面积三维锌负极材料降低电流密度, 也是抑制锌枝晶/突起的有效方法。例如, 美国海军研究实验室 (US Naval Research Laboratory) 的 Joseph F. Parker、Debra R. Rolison、Jeffrey W. Long 等人通过设计海绵状锌电极抑制锌枝晶形成, 获得了高稳定的锌银电池和锌镍电池 (Energy & Environmental Science 2014, 7 (3), 1117-1124, Science, 2017, 356 (6336): 415-418.)。但是, 该研究中的海绵状锌负极需要压制成型、先退火、再热氧化、最后电化学还原等多个处理步骤, 制备时间长, 成本高。发明专利 CN 104518205 A 公开了一种锌负极制备方法, 通过强氧化性溶液对金属锌进行预处理使其表面改性, 该工艺主要用于克服锌负极析氢自腐蚀的问题, 电池的循环寿命依然不到20次。此外, 吴宇平、付丽君、查刘生 (Advanced Materials, 2016, 28 (24): 4904-4911), 刘金平 (Advanced Materials, 2016, 28 (39): 8732-8739) 等进一步考察了三维纳米碳纤维集流体对锌沉积过程的影响。研究表明, 曲率均匀的纳米碳纤维可以促进电场的均匀分布, 诱导锌晶体均匀成核; 纳米纤维较高的比表面积也有利于降低集流体表面电流密度, 防止 Zn^{2+} 富集。然而, 纳米碳纤维集流体体积密度很低、成本很高, 会严重降低锌电池的价格竞争力和体积能量密度。

[0007] 综上可知, 虽然二次锌电池的性能具有突出的比较优势, 但目前还没有一种廉价、绿色、高效的锌负极处理方法, 可以长时间抑制锌枝晶/突起形成, 防止锌电池的短路失效问题。这一问题, 是长期限制长寿命二次锌电池开发的核心难题。

发明内容

[0008] 针对现有技术的不足, 本发明的目的之一在于提供一种抑制锌负极表面形成大尺寸枝晶或突起, 从而大幅提高锌电池循环寿命的方法。

[0009] 一种提高锌电池循环寿命的方法, 步骤如下:

[0010] 在所述锌电池的锌负极与电池隔膜之间设置多孔涂层, 并且所述多孔涂层厚度为0.02~500微米, 平均孔径小于1微米;

[0011] 所述多孔涂层为纳米材料和粘结剂的混合物, 并且所述纳米材料和粘结剂的质量比为(0.1-50):1, 其中, 所述纳米材料为直径小于3微米实心颗粒, 或内部含有纳米级孔道的多孔状颗粒且所述纳米级孔道直径小于500纳米,

[0012] 所述纳米材料选自碳颗粒、乙炔黑、活性炭、碳纳米管、碳纤维、石墨烯、富勒烯、氧化硅、碳酸钙、氧化铝、氧化钛、氧化铁、氧化镁、氧化铜、氧化锰、氧化钡、氧化锆、氧化钨、氧化锌、氧化钴、氧化镍、氧化硼中的任意一种, 所述的粘结剂选自聚四氟乙烯 (PTFE)、聚苯乙烯 (PS)、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、聚乙烯吡咯烷酮 (PVP)、聚丙烯腈 (PAN)、羧甲基纤维素 (CMC)、丁苯橡胶 (SBR)、聚偏氟乙烯 (PVDF)、聚乙烯吡咯烷酮 (PVP)、海藻酸钠、LA32、聚丙烯酸 (PAA)、聚氨脂 (PU)、聚乙烯醇 (PVA)、聚烯烃、氟化橡胶中的任意一种或多种混合;

[0013] 所述锌负极包含有活性物质和负极集流体; 所述活性物质包含锌粉、或锌箔等; 所述活性物质可以在组装电池前负载在锌负极集流体上, 也可以在电池组装后, 通过电池充电的方法在负极集流体表面原位沉积获得负极活性物质;

[0014] 所述负极集流体采用现有公知的电池集流体材料, 包含但不限于铝、铜、不锈钢、

锌、银、碳；

[0015] 如选用箔状箔或三维多孔状活性物质，则所述活性物质可兼具集流体的作用，所述活性物质和负极集流体可以合二为一；

[0016] 所述电池隔膜采用现有公知的电池隔膜材料，包括但不限于滤纸、无纺布、各类纤维毡、光缆纸、各类有机隔膜；

[0017] 所述的多孔涂层可以依附在锌负极或者电池隔膜表面，也可以是独立的薄膜状涂层，或是凝胶/半凝胶态的复合电解质薄层；

[0018] 所述多孔涂层优选平均孔径小于300纳米，进一步优选平均孔径小于50纳米；

[0019] 如所述的多孔涂层为电子绝缘体，则多孔涂层兼具电池隔膜功能，可以避免电池隔膜的使用，从而简化电池结构与制备流程。

[0020] 本发明中多孔涂层抑制大尺寸锌枝晶/突起形成的创新性机理与突出技术效果在于：

[0021] a) 多孔涂层起到锌离子导流层的作用，使电解液中锌离子在负极表面的均匀分布，保证负极表面均匀稳定的锌溶解-沉积反应进行；

[0022] b) 多孔涂层可以促进孔道开口处形成高活性微纳米级锌沉积点位，减小锌沉积过电位，进一步避免锌枝晶/突起的形成；

[0023] c) 多孔涂层内部界面多，电阻大，上下表面间形成很大的电位差；在电池充电时，多孔涂层的上表面难以达到锌沉积所需的负电位，因而锌主要或全部沉积在多孔涂层的下表面处。

[0024] 因此，上述多孔涂层可以有效避免大尺寸锌枝晶/突起的形成，以及由之引起的电池短路失效问题，从而大幅度提升锌电池的循环寿命。

[0025] 本发明目的之二在于上述一种提高锌电池循环寿命的方法中的所述多孔涂层制备方法，步骤如下：所述的制备方法包括将纳米材料与粘结剂混合制备多孔涂层原料的步骤，其中，所述纳米材料可为实心颗粒，或内部含有纳米级孔道的多孔状颗粒，所述颗粒状直径<3微米，所述纳米级孔道尺寸<500纳米，纳米材料的材质可选择在锌电池电解液中稳定的各类材料，包括但不限于碳颗粒、乙炔黑、活性碳、碳纳米管、碳纤维、石墨烯、富勒烯、氧化硅、碳酸钙、氧化铝、氧化钛、氧化铁、氧化镁、氧化铜、氧化锰、氧化钡、氧化锆、氧化钨、氧化锌、氧化钴、氧化镍、氧化硼；

[0026] 所述的粘结剂采用现有公知的各类电极材料粘结剂，包括但不限于聚四氟乙烯(PTFE)、聚苯乙烯(PS)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚丙烯腈(PAN)、羧甲基纤维素(CMC)、丁苯橡胶(SBR)、聚偏氟乙烯(PVDF)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、海藻酸钠、LA32、聚丙烯酸(PAA)、聚氨脂(PU)、聚乙烯醇(PVA)、聚烯烃类、氟化橡胶中的任意一种或多种混合；

[0027] 所述的纳米材料和粘结剂按重量比(0.3-50):1混合。

[0028] 可选地，在纳米材料与粘结剂混合时，可以加入溶剂，调制成浆料状多孔涂层涂覆原料；

[0029] 所述的多孔涂层制备方法还包括将上述涂覆原料涂覆在锌负极或隔膜表面的步骤，涂覆过程选用刮涂、浸涂、喷涂、辊涂等现有公知的工艺完成；

[0030] 可选地，多孔涂层涂覆完成以后，还可进行干燥处理。

[0031] 本发明目的之三在于提供一种锌电池,所述锌电池包含上述目的之一、二所述的涂覆有多孔涂层的锌负极或隔膜材料,或涉及所述的结构、机理或制备方法。

[0032] 与现有技术相比,本发明公开的多孔涂层廉价、质轻、无污染,并且可在现有电池涂布设备上连续生产,既不影响原有二次锌电池的组装工艺,不显著降低二次锌电池的能量密度与功率密度,又能显著提升二次锌电池的循环寿命,可适用于所有以金属锌为负极的电池体系中,具有重大的经济与社会效益。

附图说明

[0033] 下面结合附图和具体实施方式,对本发明及其有益技术效果进行详细说明。

[0034] 图1为实施例1中的锌负极和比对例1中的锌负极组装获得的对称型锌/锌电池循环稳定性对比曲线。

[0035] 图2为实施例1中的锌负极和比对例1中的锌负极组装获得的对称型锌/锌电池100次循环后锌负极的扫描电子显微镜照片。其中:(a、c)为表面照片;(b、d)为横截面照片。

[0036] 图3 为实施例13中CNT/MnO₂复合正极材料和比对例2中锌负极材料组装获得的锌锰电池充放电容量比较。

[0037] 图4为实施例13中CNT/MnO₂复合正极材料和比对例2中锌负极材料组装获得的锌锰电池循环性能比较。

[0038] 图5为实施例14中纯MnO₂纳米棒正极材料和比对例3中锌负极材料组装获得的锌锰水系全电池循环性能比较。

具体实施方式

[0039] 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保护范围。

[0040] 实施例1

[0041] 称取0.360 g纳米氧化锆(ZrO₂,10 nm)和0.040 g PVDF粘结剂,将其混合放在研钵里混合均匀,之后倒入称量瓶里,加入NMP溶剂,室温下磁力搅拌4 h,待浆料搅拌均匀后,选择合适厚度的涂膜器,在预先清洗干净的锌箔表面均匀涂覆厚度为230~300微米的多孔涂层,60℃真空干燥12个小时。把干燥好的多孔ZrO₂涂覆的锌箔裁剪成Φ = 16 mm的圆片,之后组装对称电池测试相关电化学性能。电解液采用0.5 M ZnSO₄溶液,电池隔膜采用滤纸。其技术效果如图1-2所示。

[0042] 实施例2

[0043] 称取0.180 g纳米氧化铝(Al₂O₃,100 nm)和0.030 g PVDF粘结剂,将其混合放在研钵里混合均匀,之后倒入称量瓶里,加入NMP溶剂,室温下磁力搅拌4 h,待浆料搅拌均匀后,选择合适厚度的涂膜器,在滤纸表面均匀涂覆厚度为230~300微米的多孔涂层,60℃真空干燥12个小时。以多孔Al₂O₃涂覆的滤纸为隔膜,Φ = 16 mm的预先清洗干净的锌箔为正极,组装对称电池测试相关电化学性能。电解液采用3 M ZnSO₄ + 0.1 M MnSO₄ 溶液,电池隔膜采用无纺布。相比于无涂层的对称电池,该涂层可以使对称电池稳定时间从56小时增加到410小时。

[0044] 实施例3

[0045] 称取0.010 g微米碳酸钙(CaCO_3 , 2000 nm)和0.080 g PVDF粘结剂,将其混合放在研钵里混合均匀,之后倒入称量瓶里,加入NMP溶剂,室温下磁力搅拌2 h,待浆料搅拌均匀后,选择合适厚度的涂膜器,在预先清洗干净的铝箔表面均匀涂覆厚度为230~300微米的多孔涂层,60℃真空干燥12个小时。把干燥好的多孔 CaCO_3 涂覆的铝箔裁剪成 $\Phi = 16$ mm的圆片,之后组装对称电池测试相关电化学性能。电解液采用1.5 M ZnSO_4 溶液,电池隔膜采用滤纸。相对于无涂层的对称电池,该涂层可以使对称电池稳定时间从45小时增加到367小时。

[0046] 实施例4

[0047] 称取0.360 g锌粉、0.040 g PVDF粘结剂和0.040g导电碳黑,将其混合放在研钵里混合均匀,之后倒入称量瓶里,加入NMP溶剂,室温下磁力搅拌2 h,待浆料搅拌均匀后,选择合适厚度的涂膜器,在预先清洗干净的钛箔表面均匀涂覆厚度为25~30微米的锌粉涂层,60℃真空干燥12个小时。

[0048] 称取0.360 g纳米碳酸钙(CaCO_3 , 500 nm)和0.040 g PVDF粘结剂,将其混合放在研钵里混合均匀,之后倒入称量瓶里,加入NMP溶剂,室温下磁力搅拌2 h,待浆料搅拌均匀后,选择合适厚度的涂膜器,在预先涂覆的锌粉涂层表面上再涂覆一层厚度为230~300微米的多孔 CaCO_3 涂层,60℃真空干燥12个小时。把干燥好的多孔 CaCO_3 涂覆的铜锌合金裁剪成 $\Phi = 16$ mm的圆片,之后组装对称电池测试相关电化学性能。电解液采用2 M $\text{ZnSO}_4 + 0.2$ M MnSO_4 溶液,电池隔膜采用滤纸。相对于无涂层的对称电池,该涂层可以使对称电池稳定时间从67小时增加到302小时。

[0049] 实施例5

[0050] 称取0.360 g纳米氧化锆(ZrO_2 , 10 nm)和0.040 g PVDF粘结剂,将其混合放在研钵里混合均匀,之后倒入称量瓶里,加入NMP溶剂,室温下磁力搅拌2 h,待浆料搅拌均匀后,选择合适厚度的涂膜器,在预先清洗干净的 stainless steel表面均匀涂覆厚度为230~300微米的多孔涂层,60℃真空干燥12个小时,获得多孔 ZrO_2 涂覆的不锈钢。将多孔 ZrO_2 涂覆的不锈钢裁剪成 $\Phi = 16$ mm的圆片作为工作电极,以铂电极为参比电极,以饱和甘汞电极为参比电极,电解液采用0.2 M $\text{ZnSO}_4 + 0.5$ M $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 溶液,电压为-1.4V,沉积时间为30 min,制备锌负极材料。然后,利用上述电沉积的锌负极材料组装对称电池测试相关电化学性能。电解液采用2 M $\text{ZnSO}_4 + 0.2$ M MnSO_4 溶液,电池隔膜采用滤纸。相对于无涂层的对称电池,该涂层可以使对称电池稳定时间从67小时增加到492小时。

[0051] 实施例6

[0052] 称取0.300 g纳米二氧化硅(SiO_2 , 20 nm)和0.090 g PVDF粘结剂,将其混合放在研钵里混合均匀,之后倒入称量瓶里,加入NMP溶剂,室温下磁力搅拌4 h,待浆料搅拌均匀后,选择合适厚度的涂膜器,在预先清洗干净的铝箔表面均匀涂覆厚度为230~300微米的多孔涂层,60℃真空干燥12个小时。把干燥好的多孔 SiO_2 涂覆的铝箔裁剪成 $\Phi = 16$ mm的圆片,之后组装对称电池测试相关电化学性能。电解液采用2 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 0.5$ M $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,电池隔膜采用滤纸。相对于无涂层的对称电池,该涂层可以使对称电池稳定时间从39小时增加到361小时。

[0053] 实施例7

[0054] 称取0.400 g纳米氧化锌(ZnO , 500 nm)和0.050 g LA32粘结剂,将其混合放在研

钵里混合均匀,之后倒入称量瓶里,加入去离子水溶剂,室温下磁力搅拌4 h,待浆料搅拌均匀后,选择合适厚度的涂膜器,在预先清洗干净的不锈钢表面均匀涂覆厚度为230~300微米的多孔涂层,60℃真空干燥12个小时。把干燥好的多孔ZnO涂层从不锈钢表面剥离,然后裁剪成 $\Phi = 16$ mm的圆片。取两片多孔ZnO涂层放置在 $\Phi 19$ mm隔膜两侧,再在二片多孔ZnO涂层外侧各放置 $\Phi 16$ mm的清洁锌箔,组装对称电池测试相关电化学性能。电解液采用2 M $\text{Zn}(\text{Cl})_2 + 0.5$ M $\text{Mn}(\text{Cl})_2$ 溶液,电池隔膜采用滤纸。相对于无涂层的对称电池,该涂层可以使对称电池稳定时间从53小时增加到329小时。

[0055] 实施例8

[0056] 称取0.270 g纳米氧化镁(MgO , 200 nm)和0.030 g PTFE粘结剂,将其混合放在研钵里混合均匀,之后倒入称量瓶里,加入无水乙醇溶剂,室温下磁力搅拌6 h,待浆料搅拌均匀后,选择合适厚度的涂膜器,在预先清洗干净的不锈钢表面均匀涂覆厚度为230~300微米的多孔涂层,60℃真空干燥12个小时。把干燥好的多孔 MgO 涂覆的锌箔裁剪成 $\Phi = 16$ mm的圆片,之后组装对称电池测试相关电化学性能。电解液采用2 M $\text{Zn}(\text{Cl})_2 + 0.5$ M $\text{Mn}(\text{Cl})_2$ 溶液,电池隔膜采用滤纸。相对于无涂层的对称电池,该涂层可以使对称电池稳定时间从45小时增加到382小时。

[0057] 实施例9

[0058] 称取0.270 g纳米多孔乙炔黑(AB, 50nm)和0.030 g PVDF粘结剂,将其混合放在研钵里混合均匀,之后倒入称量瓶里,加入NMP溶剂,室温下磁力搅拌12 h,待浆料搅拌均匀后,选择合适厚度的涂膜器,在预先清洗干净的不锈钢表面均匀涂覆厚度为230~300微米的多孔涂层,60℃真空干燥12个小时。把干燥好的多孔乙炔黑涂覆的锌箔裁剪成 $\Phi = 16$ mm的圆片,之后组装对称电池测试相关电化学性能。电解液采用2 M $\text{ZnSO}_4 + 0.5$ M MnSO_4 溶液,电池隔膜采用滤纸。相对于无涂层的对称电池,该涂层可以使对称电池稳定时间从67小时增加到429小时。

[0059] 实施例10

[0060] 称取1.5 g纳米氧化铝(Al_2O_3 , 300 nm)和0.030 g PVDF粘结剂,将其混合放在研钵里混合均匀,之后倒入称量瓶里,加入NMP溶剂,室温下磁力搅拌24 h,待浆料搅拌均匀后,选择合适厚度的涂膜器,在光缆纸表面均匀涂覆厚度为50~60微米的多孔涂层,80℃真空干燥10个小时。以多孔 Al_2O_3 涂覆的光缆纸为隔膜, $\Phi = 16$ mm的预先清洗干净的不锈钢箔为正极,3 M $\text{ZnSO}_4 + 0.1$ M MnSO_4 溶液为电解液,组装对称电池测试相关电化学性能。相比于无涂层的对称电池,该涂层可以使对称电池稳定时间从63小时增加到498小时。

[0061] 实施例11

[0062] 称取0.010 g纳米氧化锆(ZrO_2 , 80 nm)和0.10 g PVDF粘结剂,将其混合放在研钵里混合均匀,之后倒入称量瓶里,加入NMP溶剂,室温下磁力搅拌4 h,待浆料搅拌均匀后,选择合适厚度的涂膜器,在预先清洗干净的不锈钢表面均匀涂覆厚度为230~300微米的多孔涂层,60℃真空干燥12个小时。把干燥好的多孔 ZrO_2 涂覆的锌箔裁剪成 $\Phi = 16$ mm的圆片,之后组装对称电池测试相关电化学性能。电解液采用0.5 M ZnSO_4 溶液,电池隔膜采用无纺布。相比于无涂层的对称电池,该涂层可以使对称电池稳定时间从55小时增加到460小时。

[0063] 实施例12

[0064] 称取0.60 g纳米氧化铝(Al_2O_3 , 100 nm)和0.030 g PVDF粘结剂,将其混合放在研

钵里混合均匀,之后倒入称量瓶里,加入NMP溶剂,室温下磁力搅拌4 h,待浆料搅拌均匀后,选择合适厚度的涂膜器,在滤纸表面均匀涂覆厚度为230~300微米的多孔涂层,60 °C真空干燥12个小时。以多孔Al₂O₃涂覆的滤纸为隔膜,Φ = 16 mm的预先清洗干净的锌箔为正负极,3 M ZnSO₄ + 0.1 M MnSO₄ 水溶液为电解液,组装对称电池测试相关电化学性能。相比于无涂层的对称电池,该涂层可以使对称电池稳定时间从50小时增加到420小时。

[0065] 实施例13 Nano-ZrO₂-coated-Zn|ZnSO₄+MnSO₄|CNT/MnO₂锌锰全电池

[0066] CNT/MnO₂复合正极材料:称取1.69 g 四水合醋酸锰(Mn(CH₃COO)₂·4H₂O)和250 mg CNTs(10 wt% HNO₃回流冷却处理12 h,60°C在真空干燥箱中放置12 h)溶于20 ml去离子水中,超声30 min;称取0.727 g高锰酸钾(KMnO₄)溶解在80 ml的去离子水中,将高锰酸钾溶液逐滴滴加到四水合醋酸锰和CNTs和混合溶液中,搅拌30 min,然后将混合溶液加热到80°C磁力搅拌6 h,冷却到室温,用去离子水和乙醇清洗3次,然后60 °C在真空干燥箱中放置12 h。

[0067] Nano-ZrO₂-coated-Zn|ZnSO₄+MnSO₄|CNT/MnO₂全电池:将CNT/MnO₂复合正极材料、乙炔黑和PVDF以质量比(7:2:1)混合均匀,涂覆在不锈钢集流体上,厚度为130~180微米,然后干燥,裁剪Φ = 16 mm的圆片,以实施例1所得的多孔ZrO₂涂覆的锌箔(Nano-ZrO₂-coated-Zn)为负极,CNT/MnO₂复合材料为正极,滤纸为电池隔膜,2 M ZnSO₄溶液为电解液,组装CR2025扣式电池,进行电化学性能测试。其技术效果如图3-4所示。

[0068] 实施例14 AB-coated-Zn|ZnSO₄+MnSO₄|MnO₂锌锰全电池

[0069] MnO₂纳米棒正极制备:称取4.74 g高锰酸钾(KMnO₄)溶于40 ml去离子水中,磁力搅拌10 min;称取11.025 g四水合醋酸锰(Mn(CH₃COO)₂·4H₂O)溶解在40 ml的去离子水中,用滴管将高锰酸钾溶液逐滴滴加到四水合醋酸锰溶液中,搅拌30 min,然后将混合液加热到80 °C保温4 h,冷却到室温用去离子水清洗3次,然后60 °C在真空干燥箱中放置12 h。

[0070] AB-coated-Zn|ZnSO₄+MnSO₄|MnO₂锌锰全电池:将纯MnO₂纳米棒、乙炔黑和PVDF以质量比(7:2:1)混合均匀,涂覆在不锈钢集流体上,厚度为130~180微米,然后干燥,裁剪Φ = 16 mm的圆片,以实施例9所得的多孔乙炔黑涂覆的锌箔(AB-coated-Zn)为负极,纯MnO₂纳米棒为正极,滤纸为电池隔膜,3 M ZnSO₄ + 0.1 M MnSO₄溶液为电解液,组装CR2025扣式电池,进行电化学性能测试。其技术效果如图5所示。

[0071] 比对例1

[0072] 将预先清洗干净的锌箔裁剪成Φ = 16 mm的圆片,组装对称电池测试电化学性能。电解液采用0.5 M ZnSO₄溶液,电池隔膜采用滤纸。

[0073] 图1表明实施例1制备的锌电池更稳定,实施例1制备的锌负极和锌电池的使用寿命远远优于现有技术制备的锌电池。图2显示对比例1表面已经有很多突起和枝晶,但实施例1表面光滑。

[0074] 比对例2 Bare-Zn|ZnSO₄+MnSO₄|CNT/MnO₂锌锰全电池

[0075] 将CNT/MnO₂复合正极材料、乙炔黑和PVDF以质量比(7:2:1)混合均匀,涂覆在不锈钢集流体上,干燥,裁剪Φ = 16 mm的圆片,以纯锌箔(Bare-Zn)为负极,CNT/MnO₂复合材料为正极,滤纸为电池隔膜,2 M ZnSO₄ + 0.1 M MnSO₄溶液为电解液,组装CR2025扣式电池,进行电化学性能测试。

[0076] 图3表明相比对比例2,实施例13的放电容量更大,库伦效率更高(也即充电容量

小,放电容量大),明显提高了性能。图4表明实施例13在充放电循环中,容量几乎没有衰减。

[0077] 对比例3 Bare-Zn|ZnSO₄+MnSO₄|MnO₂锌锰全电池

[0078] 将纯MnO₂纳米棒、乙炔黑和PVDF以质量比(7:2:1)混合均匀,涂覆在不锈钢集流体上,干燥,裁剪Φ = 16 mm的圆片,以纯锌箔(Bare-Zn)为负极,纯MnO₂纳米棒为正极,滤纸为电池隔膜,3 M ZnSO₄ + 0.1 M MnSO₄溶液为电解液,组装CR2025扣式电池,进行电化学性能测试。

[0079] 图5表明实施例14充放电循环中,容量衰减明显对比例3慢很多。

[0080] 从图1、2、3、4、5可以发现,本发明公开的多孔涂层涂覆方法可以抑制锌负极表面锌枝晶/突起的形成,以及由之引起的电池容量衰减及短路问题;与未处理的锌负极相比,涂覆处理后的锌负极组装的锌电池电化学性能明显得到优化,展现了该多孔涂层新颖锌枝晶/突起抑制结构、机理及方法的突出技术效果。

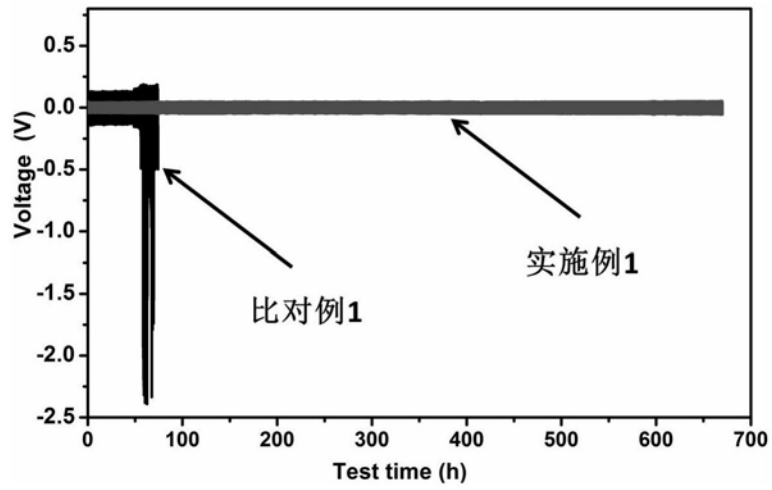


图1

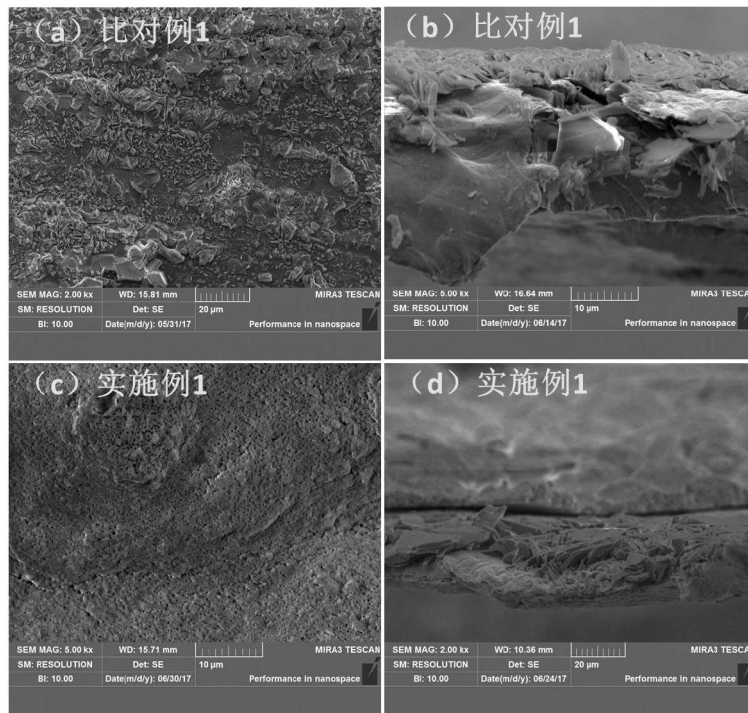


图2

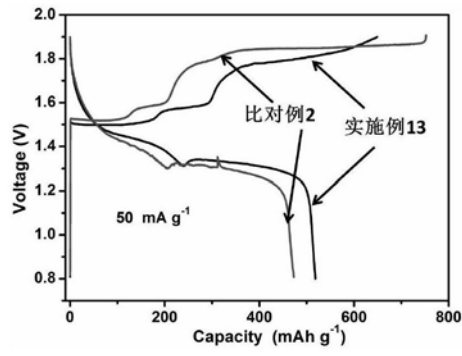


图3

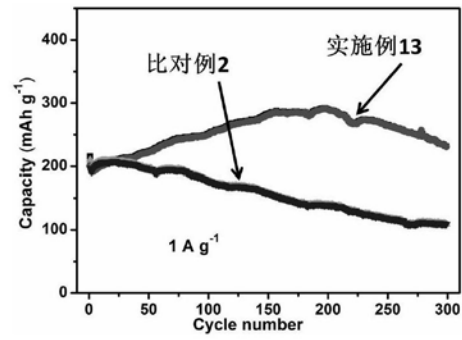


图4

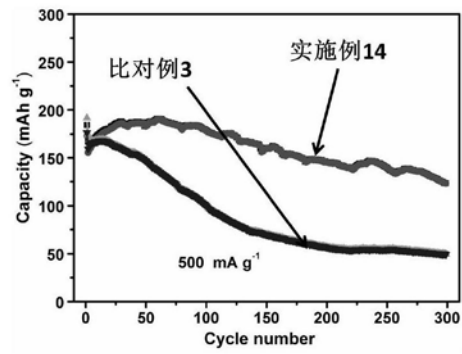


图5