



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112242571 B

(45) 授权公告日 2022.03.11

(21) 申请号 202011109262.3

(22) 申请日 2020.10.16

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 112242571 A

(43) 申请公布日 2021.01.19

(73) 专利权人 江苏师范大学

地址 221116 江苏省徐州市铜山新区上海
路101号

(72) 发明人 黄鹏 巫海洋 赖超

(74) 专利代理机构 南京经纬专利商标代理有限公司 32200

代理人 曹翠珍

(51) Int.Cl.

H01M 10/36 (2010.01)

H01M 10/38 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 108511812 A, 2018.09.07

CN 111682268 A, 2020.09.18

CN 111463481 A, 2020.07.28

JP 2015111514 A, 2015.06.18

CN 109301325 A, 2019.02.01

CN 108511739 A, 2018.09.07

JP 2013045590 A, 2013.03.04

CN 104852027 A, 2015.08.19

审查员 童若琰

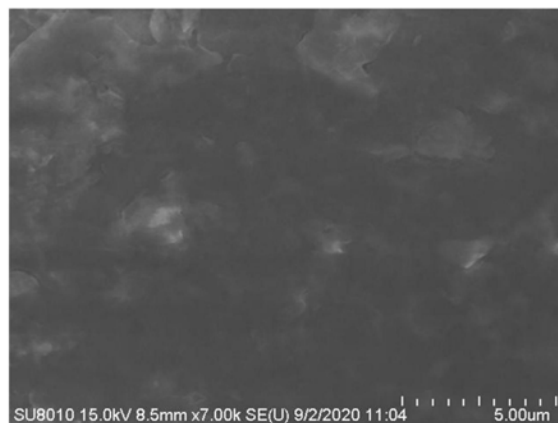
权利要求书1页 说明书3页 附图3页

(54) 发明名称

一种用于保护锌离子电池电极的电解液及
锌离子电池

(57) 摘要

本发明公开了一种用于保护锌离子电池电极的电解液及锌离子电池,所述电解液包括可溶性锌盐、硅纳米颗粒和去离子水,其中,所述可溶性锌盐的浓度为0.1~10mol/L,所述硅纳米颗粒浓度为0.01~10g/L。本发明在电解液中引入硅纳米颗粒,通过在循环过程中实现锌枝晶的生长从而保护锌离子电池电极,显著提升锌离子电池的循环寿命。本发明的电解液制备配方简单,制备工艺操作简单,利用本发明的电解液制得的锌离子电池,经过电化学测试,其电池的电循环寿命,循环稳定性均得到有效提高。



1. 一种用于保护锌离子电池电极的电解液,其特征在于,包括可溶性锌盐、硅纳米颗粒和去离子水,其中,所述可溶性锌盐的浓度为 $0.1\sim 10\text{mol/L}$,所述硅纳米颗粒浓度为 $0.01\sim 10\text{g/L}$ 。

2. 根据权利要求1所述的一种用于保护锌离子电池电极的电解液,其特征在于,所述可溶性锌盐为硫酸锌、氯化锌、硝酸锌、乙酸锌、氟化锌、六氟酸锌、三氟甲磺酸锌中一种或一种以上。

3. 一种锌离子电池,其特征在于,包括正极、负极、电池隔膜,以及权利要求1或2所述的用于保护锌离子电池电极的电解液。

4. 根据权利要求3所述的一种锌离子电池,其特征在于,所述正极由活性物质、导电剂、粘结剂组成;所述负极为锌片、锌粉、电镀锌、泡沫锌或锌单质材料;所述电池隔膜为玻璃纤维隔膜。

5. 根据权利要求4所述的一种锌离子电池,其特征在于,所述正极的活性物质为锰基材料、钒基材料或普鲁士蓝类化合物。

一种用于保护锌离子电池电极的电解液及锌离子电池

技术领域

[0001] 本发明属于锌离子电池技术领域,具体涉及一种用于保护锌离子电池电极的电解液及锌离子电池。

背景技术

[0002] 锂离子电池已经在便携式电子设备方面取得了巨大的成功,并且在电动汽车等大规模储能领域也开始逐步崭露头角。但是随着人们对高能量密度、高容量和低成本的不追求,锂离子电池的缺陷也逐步暴露出来。首先在安全性方面,不稳定的锂离子和有机电解液非常容易使电池起火甚至爆炸,存在非常高的安全隐患,而苛刻的生产条件使得锂离子电池的成本十分高昂。另外,由于存在大量对环境有害的物质,废旧锂离子电池的回收处理也是一大难题。

[0003] 为了解决这一问题,研究人员正在研究新一代的锌离子电池以替代传统的锂离子电池。锌离子电池具有以下优点:第一,锌离子电池采用水系电解液,安全环保。第二,锌的储量十分丰富,制备工艺相比于锂电池更加简单,有利于进一步降低电池的成本。第三,锌离子电池具有较高的理论比容量($829\text{mA} \cdot \text{h/g}$)和高功率密度,这意味着锌离子电池的应用潜力十分巨大。

[0004] 但是,锌离子电池在循环过程中快速的容量衰减一直是困扰研究人员的难题。锌离子电池在充放电过程中会在电极表面生成大量的锌枝晶,这些锌枝晶是造成锌离子电池容量衰减和低循环寿命的根本原因,甚至有可能造成短路彻底损坏电池。这一点极大地限制了锌离子电池地发展和应用。因此,开发一种能够抑制锌枝晶生长的可行方案是构建高性能锌离子电池的关键。

发明内容

[0005] 针对现有技术的不足,本发明提供一种用于保护锌离子电池电极的电解液及锌离子电池,有效克服了目前锌离子循环寿命低,容量衰减快等问题。

[0006] 本发明是通过以下技术方案实现的:

[0007] 一种用于保护锌离子电池电极的电解液,包括可溶性锌盐、硅纳米颗粒和去离子水,其中,所述可溶性锌盐的浓度为 $0.1 \sim 10\text{mol/L}$,所述硅纳米颗粒浓度为 $0.01 \sim 10\text{g/L}$ 。

[0008] 优选地,所述可溶性锌盐为硫酸锌、氯化锌、硝酸锌、乙酸锌、氟化锌、六氟酸锌、三氟甲磺酸锌中一种或一种以上。

[0009] 一种锌离子电池,包括正极、负极、电池隔膜,以及上述的用于保护锌离子电池电极的电解液。

[0010] 优选地,所述正极由活性物质、导电剂、粘结剂组成;所述负极为锌片、锌粉、电镀锌、泡沫锌或锌单质材料;所述电池隔膜为玻璃纤维隔膜。

[0011] 优选地,所述正极的活性物质为锰基材料、钒基材料或普鲁士蓝类化合物。

[0012] 本发明的有益效果如下:

[0013] (1) 本发明在电解液中引入硅纳米颗粒,通过在循环过程中抑制锌枝晶的生长从而保护锌离子电池电极,显著提升锌离子电池的循环寿命。

[0014] (2) 本发明的电解液制备配方简单,制备工艺操作简单,利用本发明的电解液制得的锌离子电池,经过电化学测试,其电池的电循环寿命,循环稳定性均得到有效提高。

附图说明

[0015] 图1为使用空白电解液组装的锌对称电池在 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度和 $1\text{mA} \cdot \text{h}/\text{cm}^2$ 的固定容量下循环10周后的锌电极表面电镜图;

[0016] 图2为使用添加了硅纳米颗粒的电解液组装的锌对称电池在 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度和 $1\text{mA} \cdot \text{h}/\text{cm}^2$ 的固定容量下循环10周后的锌电极表面电镜图;

[0017] 图3为使用普通电解液组装锌对称电池在 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度和 $1\text{mA} \cdot \text{h}/\text{cm}^2$ 的固定容量下循环75h的时间-电压曲线图;

[0018] 图4为使用添加了硅纳米颗粒的电解液组装锌对称电池在 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度和 $1\text{mA} \cdot \text{h}/\text{cm}^2$ 的固定容量下循环超过200h的时间-电压曲线图。

具体实施方式

[0019] 下面结合附图与具体实施例对本发明做进一步详细说明。

[0020] 实施例1

[0021] 一种用于保护锌离子电池电极的电解液,所述电解液由可溶性锌盐、硅纳米颗粒和去离子水组成,可溶性锌盐采用硫酸锌(ZnSO_4),其中硫酸锌(ZnSO_4)的浓度为 $1\sim 3\text{mol/L}$,硅纳米颗粒的浓度为 $0.1\sim 1\text{g/L}$,余量为水。

[0022] 上述可溶性锌盐可采用硫酸锌、氯化锌、硝酸锌、乙酸锌、氟化锌、六氟酸锌、三氟甲磺酸锌中一种或多种。

[0023] 将 2mg 硅纳米颗粒与 2.87g ZnSO_4 溶于 10mL 水中,搅拌 24h ,得到目标电解液。

[0024] 一种锌离子电池,包括正极、负极、电解液和电池隔膜,其中,所述电解液为目标电解液;所述正极由活性物质、导电剂、粘结剂组成,所述活性物质为锰基材料、钒基材料或普鲁士蓝类化合物;所述负极为锌片、锌粉、电镀锌、泡沫锌或锌单质材料;所述电池隔膜为玻璃纤维隔膜。

[0025] 测试例1

[0026] 将 2.87g ZnSO_4 溶于 10mL 水,搅拌 24h ,得到空白电解液。

[0027] 将实施例1制得的目标电解液和空白电解液用于制备锌对称电池。

[0028] 本测试例的锌离子对称电池的电化学测试,在LAND-CT2001A电池测试系统上进行,测试温度保持 25°C 恒温。测试结果如下:

[0029] (1) 枝晶生长情况对比

[0030] 如图1所示为使用空白电解液组装的锌对称电池在 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度和 $1\text{mA} \cdot \text{h}/\text{cm}^2$ 的固定容量下循环10周后的锌电极表面的枝晶生长情况。

[0031] 如图2所示为使用目标电解液组装的锌对称电池在 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度和 $1\text{mA} \cdot \text{h}/\text{cm}^2$ 的固定容量下循环10周后的锌电极表面的枝晶生长情况。

[0032] 可以明显观察到当使用空白电解液时锌电极表面形成了大量的枝晶,而使用目标

电解液时锌电极表面十分光滑,没有枝晶产生。

[0033] (2) 电池循环寿命对比

[0034] 如图3所示为使用空白电解液组装锌对称电池在 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度和 $1\text{mA} \cdot \text{h}/\text{cm}^2$ 的固定容量下循环75h的时间-电压曲线。

[0035] 如图4所示为使用目标电解液组装锌对称电池在 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度和 $1\text{mA} \cdot \text{h}/\text{cm}^2$ 的固定容量下循环超过200h的时间-电压曲线。

[0036] 由图可知,在使用空白电解液的情况下,锌对称电池循环了67h后出现短路。而在使用目标电解液的情况下,锌对称电池可以稳定循环超过210h。这表明电解液经过硅纳米颗粒改性后,锌对称电池的循环寿命得到了显著提高。

[0037] 以上实施例描述了本发明的基本原理、主要特征及优点,本领域技术人员应该了解,本发明不受上述实施例的限制,上述实施例和说明书中描述的只是说明本发明的原理,在不脱离本发明原理的范围下,本发明还会有各种变化和改进,这些变化和改进均落入本发明保护的范围内。

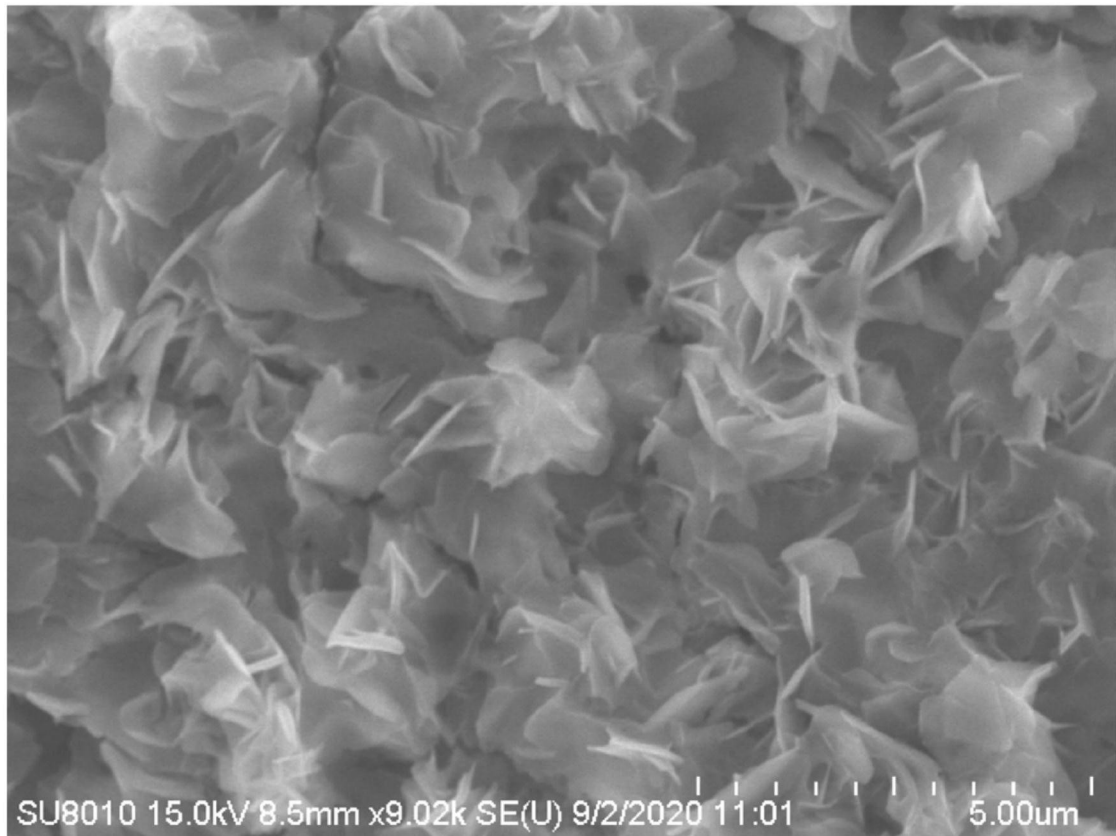


图1

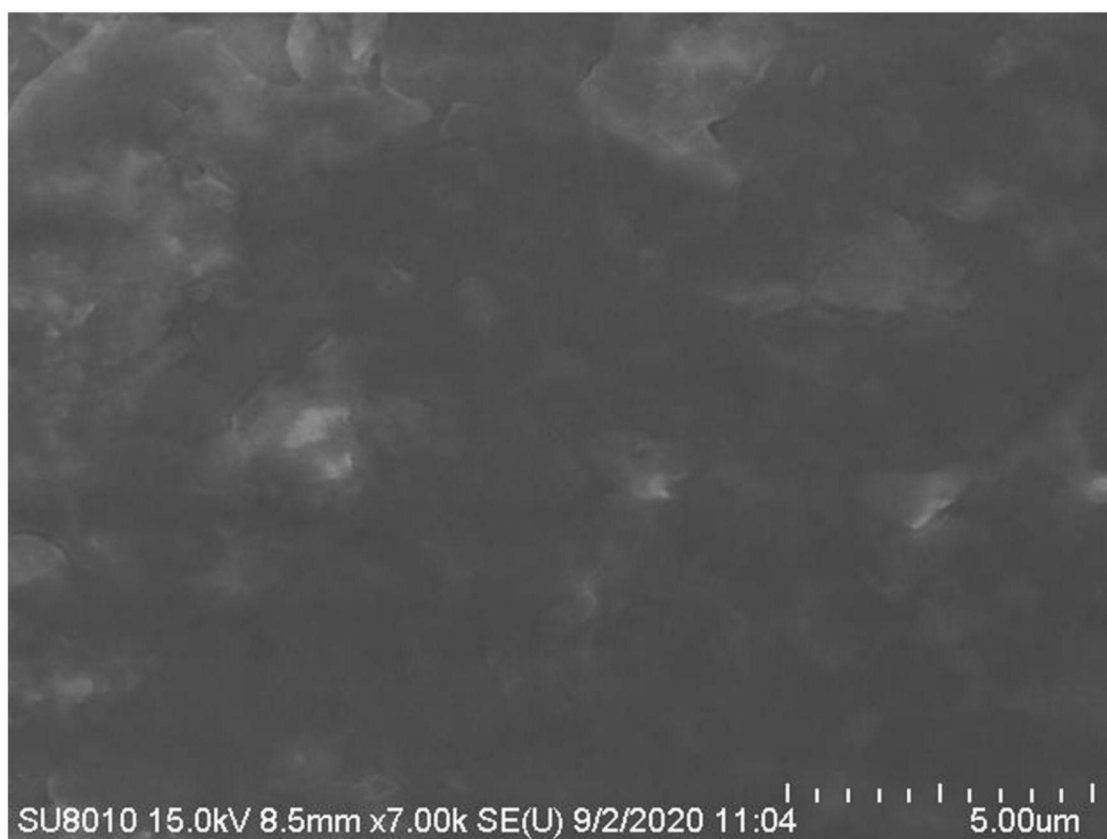


图2

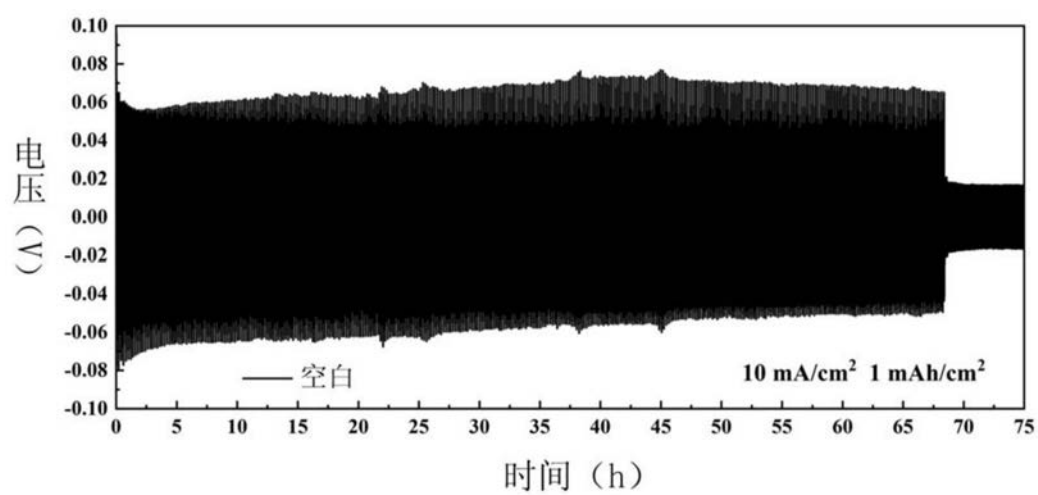


图3

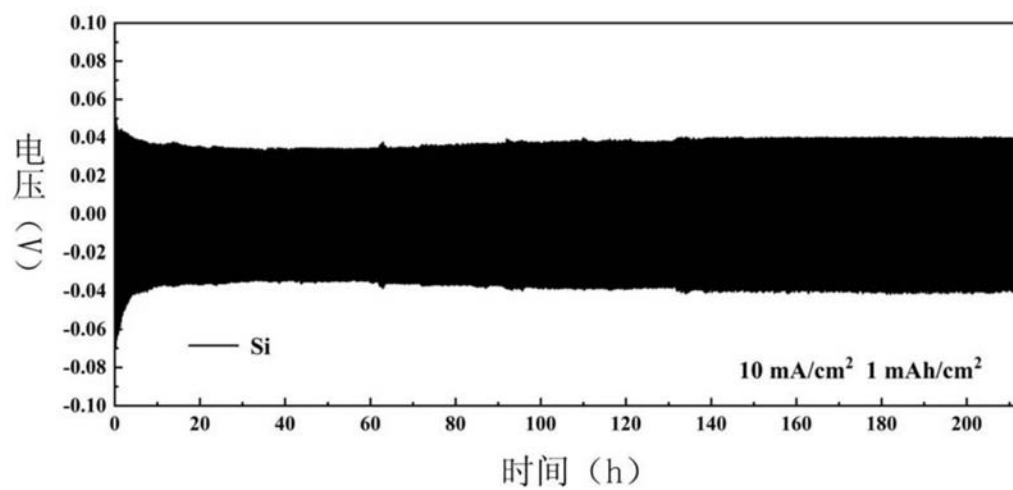


图4