



(21) 申请号 202210436654.3

(22) 申请日 2022.04.22

(71) 申请人 河北工业大学

地址 300000 天津市北辰区双口镇西平道
5340号

(72) 发明人 李国显 王国园 王鹏 孟垂舟
郭士杰

(74) 专利代理机构 天津玺名知识产权代理有限公司 12237

专利代理师 李莎

(51) Int.Cl.

H01M 50/403 (2021.01)

H01M 50/446 (2021.01)

H01M 10/36 (2010.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图5页

(54) 发明名称

一种抑制枝晶生长的锌离子电池隔膜及制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种抑制枝晶生长的锌离子电池隔膜及其制备方法。首先将纳米纤维素的溶液在80℃~100℃下与硫酸和高锰酸钾混合,持续反应得到纳米纤维素/二氧化锰悬浊液;再将纳米纤维素/二氧化锰悬浊液过滤、洗涤,沉淀得到纳米纤维素/二氧化锰薄膜;最后将得到的纳米纤维素/二氧化锰薄膜冷冻后真空冷冻干燥,得到的纳米纤维素/二氧化锰膜即为抑制枝晶生长的锌离子电池隔膜。本发明制备的电池隔膜可以有效地抑制锌离子电池枝晶的生长,极大的提高了电池的寿命。

1. 一种抑制枝晶生长的锌离子电池隔膜的制备方法,包括如下步骤:

步骤一,将纳米纤维素的溶液在 $80^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ 下与硫酸和高锰酸钾混合,持续反应得到纳米纤维素/二氧化锰悬浊液;

步骤二,将纳米纤维素/二氧化锰悬浊液过滤、洗涤,沉淀得到纳米纤维素/二氧化锰薄膜;

步骤三,将得到的纳米纤维素/二氧化锰薄膜冷冻后真空冷冻干燥,得到的纳米纤维素/二氧化锰膜即为抑制枝晶生长的锌离子电池隔膜。

2. 根据权利要求1所述的抑制枝晶生长的锌离子电池隔膜的制备方法,其特征在于,所述步骤一中,纳米纤维素的溶液中,纳米纤维素浓度为 $(0.1\pm 0.05)\% \text{g/mL}$;纳米纤维素和高锰酸钾的质量比为 $(1\sim 3):1$,优选为 $(2.5\sim 3):1$ 溶液中硫酸质量浓度为 $0.05\text{wt}\%\sim 0.1\text{wt}\%$ 。

3. 根据权利要求1所述的抑制枝晶生长的锌离子电池隔膜的制备方法,其特征在于,所述步骤一中,持续反应时间为 $40\sim 60$ 分钟。

4. 根据权利要求1所述的抑制枝晶生长的锌离子电池隔膜的制备方法,其特征在于,所述步骤三中,冷冻干燥的温度为 $-40\sim -20^{\circ}\text{C}$,真空度低于 300Pa 。

5. 根据权利要求1所述的抑制枝晶生长的锌离子电池隔膜的制备方法,其特征在于,所述步骤三中,冷冻干燥时间为 $24\sim 48$ 小时。

6. 权利要求1-5任一项所述方法获得的锌离子电池隔膜。

一种抑制枝晶生长的锌离子电池隔膜及制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于新能源材料与电化学领域,涉及一种水系锌离子电池隔膜材料的制备方法,具体涉及一种抑制锌枝晶的锌离子电池隔膜及其制备方法。

背景技术

[0002] 锂电池的广泛应用给我们的生活带来了很大的方便,但锂电池的安全和环保问题也日益凸显。由于锌负极具有理论容量高 (820mAh/g 和 5855mAh/cm^3)、氧化还原电位低 (-0.76V vs. SHE)、成本低、安全性好等优点,使得水系锌离子电池被视为理想的储能电池体系之一。其中,电池负极采用的是在中性水系电解液中可发生两电子转移反应的锌金属,所以可以为电池提供更高的存储能量;相比于传统碱性电解液,中性水系电解液具有更好的环保特性,特别是更好的可逆性。但该类电池除了锌负极自放电、析氢等问题外,最主要的是其在充放电循环过程中,还会产生锌枝晶,即像树枝状的锌沉淀物,这种树枝状沉淀物有时可能会刺穿隔膜,引起电池内部短路,使电池寿命终止。

[0003] 为了防止枝晶刺穿隔膜,目前业内主要是采用玻璃纤维膜,它可以较有效防止枝晶的穿刺,但玻璃纤维膜机械强度不高,本身不具备防止枝晶产生的功能,而且保水量低不利于维持锌离子电池较长的寿命。目前,人们主要着手于对玻璃纤维膜和Nafion膜进行改性来提高其强度和保水性,但这么做提高了成本和工艺复杂性,削弱了锌离子电池的优势。

[0004] 因此开发一种既能防止枝晶产生,又能防刺穿且价格相对低廉的锌离子电池用隔膜显得很有必要。

发明内容

[0005] 针对现有技术存在的不足,本发明提供了一种锌离子电池用抑制枝晶隔膜及其制备方法。这种隔膜能有效阻止锌电极在充电过程中的枝晶生成、防止隔膜刺穿,减少由此而产生的电池内部短路、失效。

[0006] 我们通过大量实验研究发现,二氧化锰可以诱导锌均匀沉积,从而抑制锌枝晶的形成与生长。而纳米纤维素具有较好的机械强度,宏观上致密的纳米纤维素膜既具有良好的亲水能力,又不容易被枝晶刺穿。基于以上两点,我们探究出一种在纳米纤维素上生长二氧化锰的方法,制成了一种抑制锌枝晶生长的锌离子电池用隔膜。其重点在于,在纳米纤维素上生长二氧化锰。该隔膜由二氧化锰和纳米纤维素构成。二氧化锰制备简单,化学性质稳定,又是水系锌离子电池的常用的正极材料。多价态锰氧化物具有多种晶体结构,其中二氧化锰的结构最丰富,大多具有隧道结构或层状结构,具有良好的锌离子传输能力和离子吸附能力,可调控 Zn^{2+} 在内部的传输行为,能促进锌沉积,提升电池整体电化学性能。但是在实际操作过程中,二氧化锰及其产物材料在液相中很难均匀分散。纳米纤维素成本低、可再生、机械性能好、亲水性优异,在液相中能够实现良好的分散,同时纳米纤维素也是一类具有良好机械性能和导热性能的材料。通过我们在纳米纤维素上生长二氧化锰的方法,可以制得纳米纤维素/二氧化锰复合材料,而纳米纤维素在经历脱水过程后,能够自动成膜,所

以能够制备出一种新型的纳米纤维素/二氧化锰隔膜,用于电池领域。基于以上思路,完成了本发明。

[0007] 本发明提供了一种抑制枝晶生长的锌离子电池隔膜的制备方法,包括如下步骤:

[0008] 步骤一,将纳米纤维素的溶液在80℃~100℃下与硫酸和高锰酸钾混合,持续反应得到纳米纤维素/二氧化锰悬浊液;

[0009] 步骤二,将纳米纤维素/二氧化锰悬浊液过滤、洗涤,沉淀得到纳米纤维素/二氧化锰薄膜;

[0010] 步骤三,将得到的纳米纤维素/二氧化锰薄膜冷冻后真空冷冻干燥,得到的纳米纤维素/二氧化锰膜即为抑制枝晶生长的锌离子电池隔膜。

[0011] 其中,所述步骤一中,纳米纤维素的溶液中,纳米纤维素浓度为 $(0.1 \pm 0.05) \% \text{g/mL}$;纳米纤维素和高锰酸钾的质量比为 $(1 \sim 3):1$,优选为 $(2.5 \sim 3):1$ 溶液中硫酸质量浓度为 $0.05 \text{wt} \% \sim 0.1 \text{wt} \%$ 。合适的纳米纤维素浓度能够为硫酸和高锰酸钾的反应提供良好的反应位点,降低反应动力学阻碍,促进二氧化锰在纳米纤维素上的原位合成;反应原料中,高锰酸钾具有强氧化性,同时硫酸是一种强腐蚀性的酸,因此,需要严格控制硫酸和高锰酸钾在反应体系中的浓度上限,在获得目标二氧化锰的同时,避免强氧化作用以及强酸作用对纳米纤维素隔膜基体造成的性能损害,同时,也需要控制二者的比例以及总添加量,以获得充足的二氧化锰产物。

[0012] 其中,所述步骤一中,持续反应时间为40~60分钟。优化的反应时间可以充分完成反应获得二氧化锰,同时避免时间过长造成的纳米纤维素溶液分散不稳定及团聚等不良缺陷。

[0013] 其中,所述步骤三中,冷冻干燥的温度为 $-40 \sim -20^{\circ}\text{C}$,真空度低于300Pa,有利于纳米纤维素/二氧化锰薄膜在干燥过程的稳定,避免发生过度收缩、二氧化锰脱附等缺陷。

[0014] 其中,所述步骤三中,冷冻干燥时间为24~48小时。

[0015] 相比于现有技术,本发明具有如下优点:

[0016] 1、本发明所使用的原料价格便宜、无污染,制备过程不产生污染,制备工艺简单。

[0017] 2、本发明制备的纳米纤维素/二氧化锰薄膜中,纳米纤维素的原料可以采用木浆,环保且可再生,具有拉伸强度高和优异的保水能力,作为锌离子电池隔膜材料可物理抑制锌枝晶的生长,提高锌负极的循环寿命;二氧化锰具有良好的锌离子传输能力和离子吸附能力,可调控 Zn^{2+} 在内部的传输行为,能促进锌沉积;纳米纤维素/二氧化锰薄膜具有机械强度高、孔隙率高、保水能力强等优点,可提高水系锌离子电池整体电化学性能。

附图说明

[0018] 下面通过附图和实施例,对本发明实施例的技术方案做进一步详细描述。

[0019] 图1为实施例(A)和对比例1(B)、对比例2(C)制得的纳米纤维素/二氧化锰悬浊液;

[0020] 图2为实施例所得的纳米纤维素/二氧化锰膜对 ZnSO_4 电解液的接触角;

[0021] 图3为实施例所得的纳米纤维素/二氧化锰膜的表面SEM照片;

[0022] 图4为实施例所得的纳米纤维素/二氧化锰膜(A)组装成锌对称电池后,在电流密度为1mA时的循环曲线与无二氧化锰的纳米纤维素隔膜(B)、普通的玻璃纤维隔膜(C)的对

比。

[0023] 图5为实施例所得的纳米纤维素/二氧化锰膜(A)组装成锌对称电池后,在电流密度为5mA时的循环曲线与无二氧化锰的纳米纤维素隔膜(B)的对比;

[0024] 图6为实施例所得的纳米纤维素/二氧化锰膜(A)组装成锌对称电池后,在电流密度为10mA时的循环曲线与无二氧化锰的纳米纤维素隔膜(B)的对比;

[0025] 图7为实施例所得的纳米纤维素/二氧化锰隔膜组装的电池与普通玻璃纤维隔膜电池的电化学阻抗图。

具体实施方式

[0026] 下面通过附图和具体的实施例,对本发明进行进一步的说明,但应当理解为这些实施例仅仅是用于更详细说明之用,而不应理解为用以任何形式限制本发明,即并不意于限制本发明的保护范围。

[0027] 下面结合实施例对本发明做进一步描述。下述实施例的说明只是用于帮助理解本发明。应当指出,对于本技术领域的普通人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以对本发明进行若干修饰,这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。

[0028] 一、实施实例

[0029] 实施例

[0030] (1)称取0.3g纳米纤维素加入10mL去离子水中,机械搅拌30min,将纳米纤维素分散均匀,形成纳米纤维素分散液;

[0031] (2)在烧杯中加入纳米纤维素分散液和300mL去离子水,边加热边搅拌,90℃

[0032] 时加入0.4~0.6mL浓度为50wt%的硫酸(浓度0.06wt%~0.1wt%)和0.1g高锰酸钾,保持90℃水浴50分钟得到纳米纤维素/二氧化锰悬浊液;

[0033] (3)将纳米纤维素/二氧化锰悬浊液过滤、洗涤,得到纳米纤维素/二氧化锰薄膜;

[0034] (4)将得到的纳米纤维素/二氧化锰薄膜-40℃冷冻后在真空200Pa下冷冻干燥48小时,得到纳米纤维素/二氧化锰隔膜。

[0035] 对比例1

[0036] (1)称取0.3g纳米纤维素加入10mL去离子水中,机械搅拌30min,将纳米纤维素分散均匀,形成纳米纤维素分散液;

[0037] (2)在烧杯中加入纳米纤维素分散液和300mL去离子水,边加热边搅拌,95℃

[0038] 时加入0.1mL浓度为50wt%的硫酸(浓度0.017wt%)和0.1g高锰酸钾,保持95℃

[0039] 水浴50分钟得到纳米纤维素/二氧化锰悬浊液;

[0040] (3)将纳米纤维素/二氧化锰悬浊液过滤、洗涤,得到纳米纤维素/二氧化锰薄膜;

[0041] (4)将得到的纳米纤维素/二氧化锰薄膜-40℃冷冻后在真空200Pa下冷冻干燥48小时,得到纳米纤维素/二氧化锰隔膜。

[0042] 对比例2

[0043] (1)称取0.3g纳米纤维素加入10mL去离子水中,机械搅拌30min,将纳米纤维素分散均匀,形成纳米纤维素分散液;

[0044] (2)在烧杯中加入纳米纤维素分散液和300mL去离子水,边加热边搅拌,95℃

[0045] 时加入1mL浓度为50wt%的硫酸(浓度0.16wt%)和0.10g高锰酸钾,保持95℃

[0046] 水浴50分钟得到纳米纤维素/二氧化锰悬浊液；

[0047] (3) 将纳米纤维素/二氧化锰悬浊液过滤、洗涤，得到纳米纤维素/二氧化锰薄膜；

[0048] (4) 将得到的纳米纤维素/二氧化锰薄膜-40℃冷冻后在真空200Pa下冷冻干燥48小时，得到纳米纤维素/二氧化锰隔膜。

[0049] 对比例3

[0050] (1) 称取0.3g纳米纤维素加入10mL去离子水中，机械搅拌30min，将纳米纤维素分散均匀，形成纳米纤维素分散液；

[0051] (2) 在烧杯中加入纳米纤维素分散液和300mL去离子水，边加热边搅拌，90℃水浴50分钟得到纳米纤维素悬浊液；

[0052] (3) 将纳米纤维素悬浊液过滤、洗涤，得到纳米纤维素薄膜；

[0053] (4) 将得到的纳米纤维素/二氧化锰薄膜-40℃冷冻后在真空200Pa下冷冻干燥48小时，得到纳米纤维素隔膜。

[0054] 二、结果与表征

[0055] 图1为实施例(A)和对比例1(B)、对比例2(C)制得的纳米纤维素/二氧化锰悬浊液，从中可以看出，对比例1(B)、对比例2(C)的产物呈现出紫红色，实施例(A)得到产物为土黄色的二氧化锰。说明硫酸过多或者过少，都不利于高锰酸钾在纳米纤维素上生长二氧化锰。

[0056] 图2为实施例制备的纳米纤维素/二氧化锰隔膜对2mol/L ZnSO_4 和0.2mol/L MnSO_4 混合溶液的接触角，显示出该纳米纤维素/二氧化锰隔膜具有良好亲水性，具有较好的离子吸附能力。

[0057] 图3是实施例制备的纳米纤维素/二氧化锰隔膜的表面和横截面的扫描电子显微镜(SEM)照片，可以看出 MnO_2 均匀地生长在了纳米纤维素表面。

[0058] 纳米纤维素/二氧化锰隔膜性能测试：将真空干燥后获得的隔膜切成直径约为16mm的圆片，作为水系锌离子电池的隔膜。以2mol/L ZnSO_4 和0.2mol/L MnSO_4 溶液作为测试用的电解液，往纳米纤维素/二氧化锰隔膜表面一滴电解液，采集电解液落在隔膜表面后的图像；用0.1mm厚的锌箔作为对称电池的正极和负极，以2mol/L ZnSO_4 和0.2mol/L MnSO_4 溶液作为测试用的电解液，组装成2032纽扣电池。使用新威BTS7.6电池测试系统进行恒流充放电测试，电流密度为 1mA cm^{-2} ，比容量为 1mAh cm^{-2} 。

[0059] 图4为使用实施例制备的纳米纤维素/二氧化锰隔膜(A)组装成的对称电池在电流密度为 1mA cm^{-2} ，比容量为 1mAh cm^{-2} 下的充放电循环曲线，从图中可以看出在循环800小时后仍保持较低的极化电压且没发生短路，而对比例3的无二氧化锰的纳米纤维素隔膜(B)、市售普通的玻璃纤维隔膜(C)在相同条件下组装的电池循环寿命分别为350h和85h，说明该隔膜抑制了锌枝晶的生长，提高了电池的循环寿命。

[0060] 图5和图6分别为实施例所得的纳米纤维素/二氧化锰膜(5A、6A)组装成锌对称电池后，在分别在电流密度为5mA(图5)、10mA(图6)时的循环曲线与对比例3的无二氧化锰的纳米纤维素隔膜(5B、6B)的对比，其结果表明了生长在纳米纤维素上的二氧化锰的作用。可见在高电流密度下，纳米纤维素/二氧化锰膜均能够对电池循环寿命起到明显提高的效果。

[0061] 图7为实施例所得的纳米纤维素/二氧化锰隔膜组装的电池与市售普通玻璃纤维隔膜电池的电化学阻抗图，显示出本发明纳米纤维素/二氧化锰隔膜有更好的电导率。

[0062] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

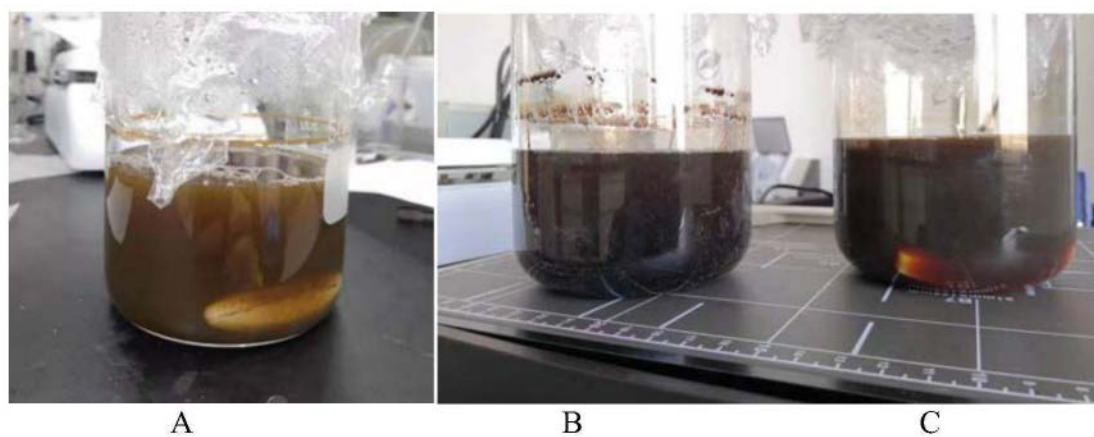


图1

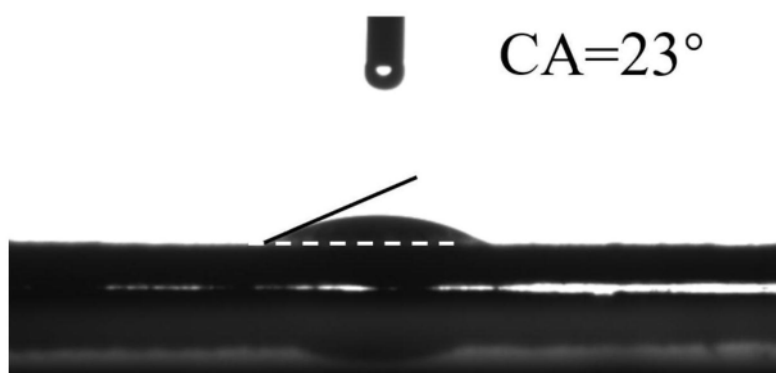


图2

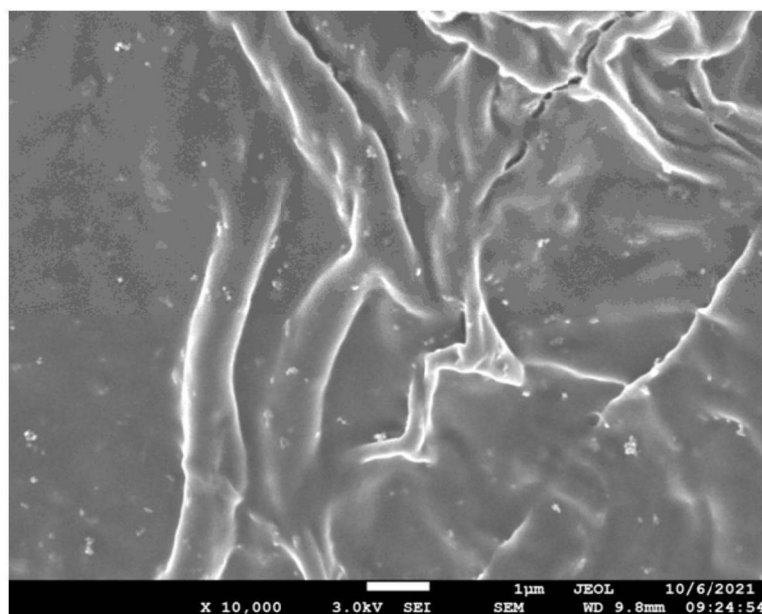


图3

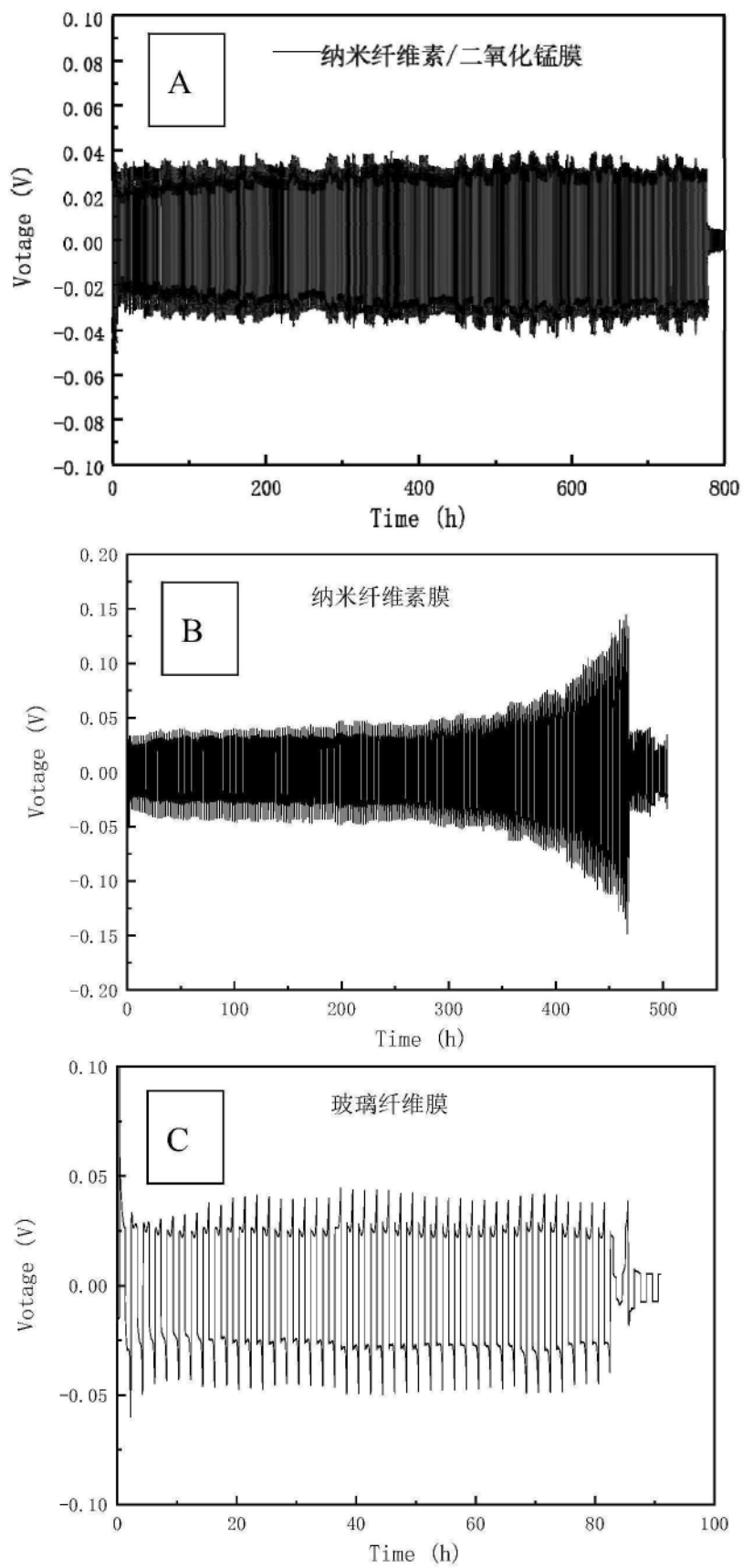


图4

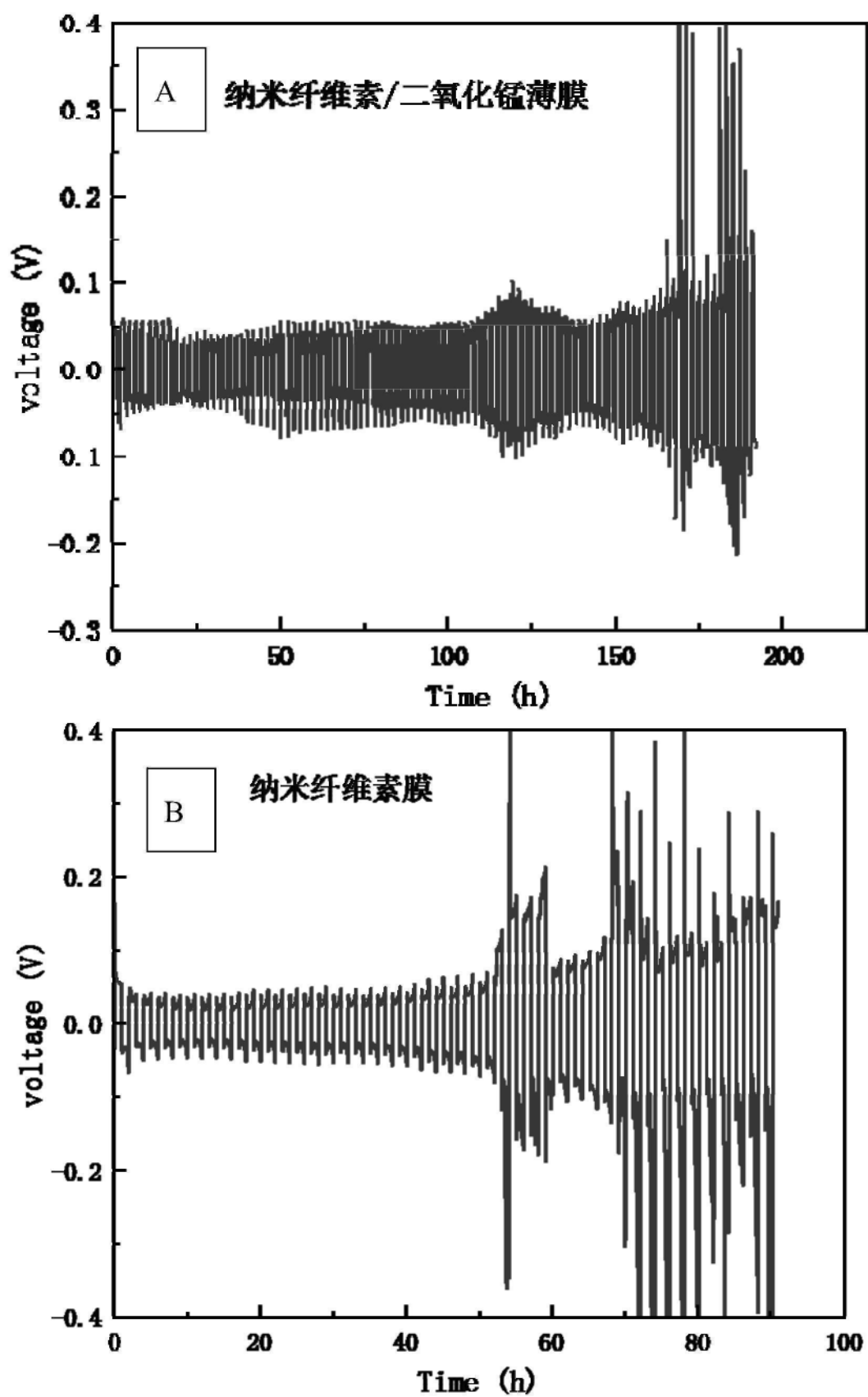


图5

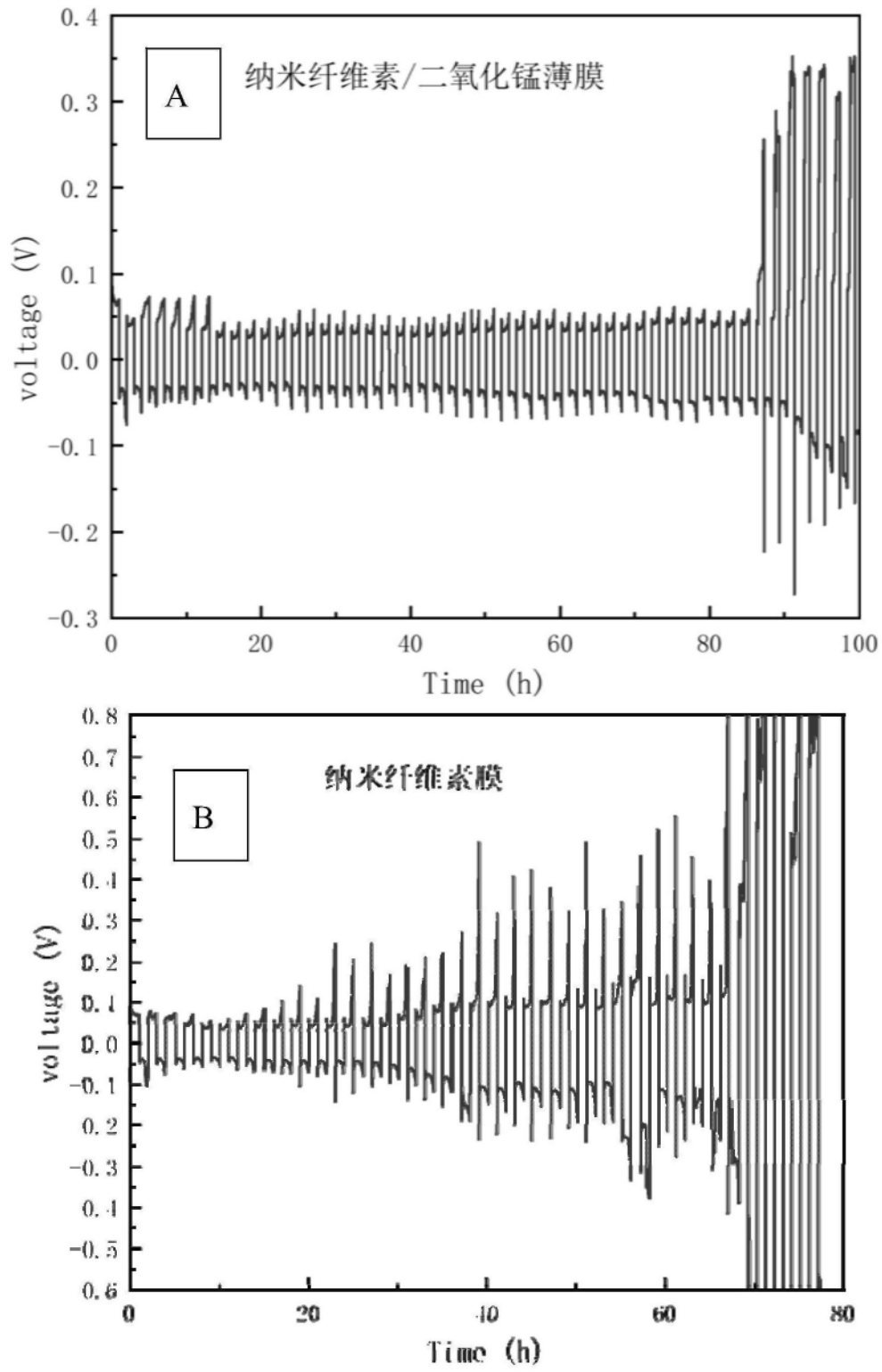


图6

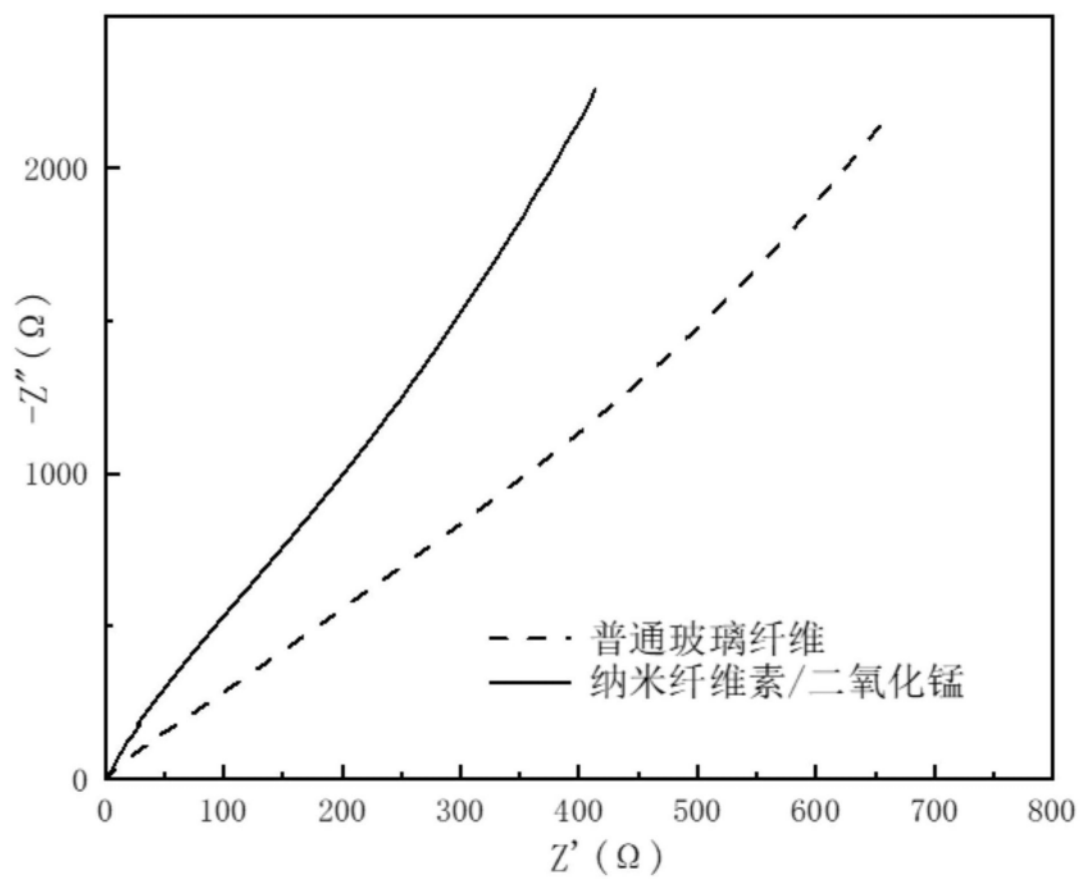


图7