



(21) 申请号 202210338758.0

(22) 申请日 2022.04.01

(71) 申请人 三峡大学

地址 443002 湖北省宜昌市西陵区大学路8号

(72) 发明人 陶华超 侯振华 张发文 张露露
杨学林

(74) 专利代理机构 宜昌市三峡专利事务所
42103

专利代理师 成钢

(51) Int. Cl.

H01M 4/42 (2006.01)

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 4/02 (2006.01)

H01M 10/36 (2010.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图6页

(54) 发明名称

水系锌离子电池锌汞合金负极的制备方法与应用

(57) 摘要

本发明公开了水系锌离子电池锌汞合金负极的制备方法和应用,其制备方法为:使用砂纸对商业化的厚度为10~500 μm 锌片进行打磨处理,除去锌片表面的氧化层;将砂纸处理的锌片在酒精中超声处理;在容器中倒入金属汞,将上述锌片放入容器中0.1~30 min;取出锌片,静置1~50 h,得到锌汞合金。本发明制备的负极不仅具备超快的离子/电子转移能力,降低成核势垒,减小成核过电位,实现均匀的锌沉积;而且该负极还可以与沉积在其表面的金属锌进行合金化反应。金属锌在该负极表面均匀的沉积和能与负极进行合金化反应,这有效的抑制锌枝晶的生长和副反应的发生,能更好的发挥其循环稳定性的性能。

1. 水系锌离子电池锌汞合金的制备方法,其特征在于,所述方法包括如下步骤:
将锌片浸渍到金属汞中,取出后,空气条件下静置,得到锌汞合金。
2. 根据权利要求1所述的水系锌离子电池锌汞合金的制备方法,其特征在于,所述的锌片采用砂纸打磨后在酒精中超声清洗。
3. 根据权利要求2所述的水系锌离子电池锌汞合金的制备方法,其特征在于,所述的锌片厚度为10~500 μm 。
4. 根据权利要求3所述的水系锌离子电池锌汞合金的制备方法,其特征在于,锌片浸渍到金属汞的时间为0.1~30 min。
5. 根据权利要求3所述的水系锌离子电池锌汞合金的制备方法,其特征在于,空气条件下静置时间为1~50 h。
6. 根据权利要求1-5中任意一项所述制备得到的水系锌离子电池锌汞合金,其特征在于,锌汞合金的化学式为 Zn_3Hg 。
7. 根据权利要求1-5中任意一项所述制备得到的水系锌离子电池锌汞合金在制备锌汞合金锌金属负极材料上的应用。
8. 根据权利要求1-5中任意一项所述制备得到的水系锌离子电池锌汞合金在可充电的水系锌离子电池中的应用。

水系锌离子电池锌汞合金负极的制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明属于可充电的水系锌离子电池负极的技术领域,具体涉及锌汞合金负极的制造方法及其产品与应用。

背景技术

[0002] 高效能源存储系统需求很多,锂离子电池受到金属锂资源稀缺和有机电解液的安全性问题的束缚。可充电的水系锌离子电池因其制备工艺简单、成本低廉、安全性高和环境友好等诸多优势,具有十分广阔的市场应用前景。它采用廉价的金属锌作为负极,成本低、平衡电位高(-0.76 V vs标准析氢电极)、理论比容量高(820 mAh g^{-1} 和 5851 mAh cm^{-3}),水系电解液对环境友好,不易燃。当前,可充电水系锌离子电池成为了极具发展潜力的能源存储体系。

[0003] 但是直接采用金属锌作为负极材料在循环过程中存在着枝晶生长和副反应的发生等问题,这会严重影响可充电水系锌离子电池的循环寿命。通过在金属锌表面构建 TiO_2 、Nano- CaCO_3 、In、Sn等人工保护层,已经证明能有效抑制枝晶生长,减轻副反应的发生,提高电化学性能。然而,在长期循环过程中,特别是在大电流密度和高截止容量的情况下,金属锌负极在连续的锌沉积/溶出过程中体积变化剧烈,这些保护层可能被破坏。因此,迫切需要探索解决金属锌负极固有问题的新策略。

发明内容

[0004] 本发明针对可充电的水系锌离子电池的锌金属负极循环稳定性差,在循环过程中出现枝晶生长和发生副反应的问题,提供了一种可充电的水系锌离子电池锌汞合金负极及其制备方法和应用。本发明通过在室温下金属锌和金属汞的合金化反应制备了一种锌汞合金负极(Zn_3Hg),该负极和2 M ZnSO_4 电解液的浸润性更好,有利于 Zn^{2+} 在其表面的均匀分布;优异的离子/电子转移特性,使其具有优异的锌沉积/剥离可逆性;降低的成核势垒和成核过电位,有利于锌的均匀沉积;该锌汞合金负极(Zn_3Hg)可与沉积在其表面的金属锌进行合金化反应,有效的解决了锌枝晶生长和副反应的发生的问题,有利于锌金属负极的稳定循环,从而提高电池的电化学性能和循环寿命。

[0005] 本发明的目的是这样实现的:可充电水系锌离子电池锌汞合金负极及其制备方法,其工艺步骤:将锌片浸渍到金属汞中,取出后,空气条件下静置,得到锌汞合金。

[0006] 所述的锌片采用砂纸打磨后在酒精中超声清洗,所述砂纸为2000目及以上的砂纸。

[0007] 所述的锌片厚度为10~500 μm 。

[0008] 锌片浸渍到金属汞的时间为0.1~30 min。

[0009] 空气条件下静置时间为1~50 h。

[0010] 所述制备得到的水系锌离子电池锌汞合金的化学式为 Zn_3Hg 。

[0011] 本发明将所述制备得到的水系锌离子电池锌汞合金在制备锌汞合金锌金属负极

材料上的应用。

[0012] 本发明将所述制备得到的水系锌离子电池锌汞合金在可充电的水系锌离子电池中的应用。

[0013] 本发明提供的锌汞合金负极的制备方法,具备以下有益效果:

(1)与纯锌金属负极相比,所制备的锌汞合金负极(Zn_3Hg)和2 M ZnSO_4 水系电解液具有更好的浸润性,电解质更加有效的保留有利于 Zn^{2+} 在锌汞合金表面更加均匀的分布;

(2)与纯锌金属负极相比,所制备的锌汞合金负极(Zn_3Hg)具有更小的锌成核过电位,有利于锌在锌汞合金表面的均匀成核和生长;

(3)与纯锌金属负极相比,所制备的锌汞合金负极(Zn_3Hg)具有更快的离子/电子转移速率,使得锌汞合金中锌的沉积/剥离的可逆性更强;

(4)与纯锌金属负极的沉积相比,本发明所制备的锌汞合金负极(Zn_3Hg)中,锌均匀沉积在锌汞合金表面之后会和锌汞合金发生合金化反应,抑制了锌枝晶的生长和副反应的发生,极大的增加了锌金属负极的寿命。

附图说明

[0014] 图1为本发明实施例1制备的锌汞合金负极的X-射线衍射(XRD)图谱。

[0015] 图2为本发明实施例1制备的锌汞合金负极的高分辨率Zn 2p(a)和Hg 4f X射线光电子能谱图(XPS)(b)。

[0016] 图3为本发明实施例1制备的锌汞合金负极的俯视扫描电镜照片(SEM)。

[0017] 图4为本发明实施例1制备的锌汞合金负极的断面扫描电镜照片(SEM)。

[0018] 图5为本发明实施例2中将实施例1制备的锌汞合金负极浸泡在电解液中7天后的俯视扫描电镜照片(SEM)。

[0019] 图6为本发明实施例2中将实施例1制备的纯锌金属负极浸泡在电解液中7天后的俯视扫描电镜照片(SEM)。

[0020] 图7为本发明实施例2中将实施例1制备的锌汞合金负极对称电池在5 mA cm^{-2} 、1 mAh cm^{-2} 测试条件下的电压-时间曲线。

[0021] 图8为本发明实施例2中将对比例1制备的纯锌金属负极对称电池在5 mA cm^{-2} 、1 mAh cm^{-2} 测试条件下的电压-时间曲线。

[0022] 图9为本发明实施例3中制备的锌汞合金负极对称电池在5 mA cm^{-2} 、1 mAh cm^{-2} 测试条件下的电压-时间曲线。

[0023] 图10为本发明实施例4中制备的锌汞合金负极对称电池在5 mA cm^{-2} 、1 mAh cm^{-2} 测试条件下的电压-时间曲线。

[0024] 图11为本发明实施例2中将实施例1制备的锌汞合金负极对称电池在5 mA cm^{-2} 、5 mAh cm^{-2} 测试条件下的电压-时间曲线。

[0025] 图12为本发明实施例2中将对比例1制备的纯锌金属负极对称电池在5 mA cm^{-2} 、5 mAh cm^{-2} 测试条件下的电压-时间曲线。

[0026] 图13为实施例2中将实施例1制备的锌汞合金负极与二氧化锰组装的全电池在1 A g^{-1} 的条件下,库伦效率、循环次数和比容量曲线,并给出对比例1制备的纯锌金属负极与二氧化锰组装的全电池在1 A g^{-1} 的条件下,库伦效率、循环次数和比容量曲线作为对比。

具体实施方式

[0027] 下面结合具体实例对本发明进一步说明。

[0028] 实施例1 锌汞合金负极I

使用2000目的砂纸对商业化的锌片(100 μm)进行处理,除去锌片表面的氧化层;将砂纸处理的锌片在酒精中超声处理30 min;在烧杯中倒入金属汞(1 ml),将上述锌片放入烧杯中3 min;取出烧杯中的锌片,静置5 h,得到锌汞合金负极(Zn_3Hg)。图1为制备的锌汞合金负极(Zn_3Hg)的XRD图谱,可以看到锌汞合金的成功制备,主要由简单正交的 Zn_3Hg 构成。图2为制备的锌汞合金负极(Zn_3Hg)的高分辨率Zn 2p 和Hg 4f XPS光谱图。 Zn_3Hg 在结合能为1021.8 eV和1044.8 eV时的两个峰分别属于Zn 2p_{1/2}和Zn 2p_{3/2},大面积的峰向更高结合能方向移动,原因是随着Hg的加入,锌的外层电子减少,削弱了外层电子对内部电子的屏蔽作用,增加了它们的结合能。在100.4 eV和104.5 eV处出现两个峰值分别属于Hg 4f_{7/2}和Hg 4f_{5/2},表明Hg接近金属Hg(0)状态。图3为制备的锌汞合金负极(Zn_3Hg)的俯视SEM,锌汞合金负极(Zn_3Hg)的表面平整。图4为制备的锌汞合金负极(Zn_3Hg)的断面SEM,锌汞合金锌金属负极的厚度大约为83 μm 。

[0029] 对比例1 纯锌金属负极

使用2000目的砂纸对商业化的锌片(100 μm)进行处理,除去锌片表面的氧化层;将砂纸处理的锌片在酒精中超声处理30 min;剪裁成为直径14 mm的圆形极片,作为纯锌金属负极(Pure Zn)。

[0030] 实施例2 性能测试

1) 耐腐蚀性能测试

为了测试锌汞合金负极抗电解液腐蚀能力,将实施例1制备的锌汞合金负极(Zn_3Hg)放在2 M ZnSO_4 电解液中浸泡7天,被浸泡后的锌汞合金负极(Zn_3Hg)的扫描图片如图5所示,其表面没有观察到明显的副产物且保持光滑。

[0031] 将对比例1中纯锌金属负极(Pure Zn)放在2 M ZnSO_4 电解液中浸泡7天,被浸泡后的纯锌金属负极(Pure Zn)的扫描图片如图6所示,可观察到明显的副产物聚集,腐蚀情况严重。

[0032] 2) 制备得到的对称电池性能测试

将实施例1中的锌汞合金负极(Zn_3Hg)放在玻璃纤维隔膜两边,组成对称电池;对比例1,将纯锌金属负极(Pure Zn)放在玻璃纤维隔膜两边,组成对称电池。电解液采用2 M ZnSO_4 水溶液。

[0033] 实施例1组成的对称电池在5 mA cm^{-2} 、1 mAh cm^{-2} 测试条件下,其时间-电压曲线如图7所示,可以看到锌汞合金负极组成的对称电池的循环寿命为1200 h,电压滞后为12.3 mV。

[0034] 对比例1组成的对称电池在5 mA cm^{-2} 、1 mAh cm^{-2} 测试条件下,其时间-电压曲线如图8所示,可以看到纯锌金属负极组成的对称电池的循环寿命为150 h,电压滞后为61.3 mV。

[0035] 实施例1组成的对称电池在5 mA cm^{-2} 、5 mAh cm^{-2} 测试条件下,其时间-电压曲线如图9所示,可以看到锌汞合金负极组成的对称电池的循环寿命为500 h,电压滞后为21.3 mV。

[0036] 对比例1组成的对称电池在 5 mA cm^{-2} 、 5mAh cm^{-2} 测试条件下,其时间-电压曲线如图10所示,可以看到纯锌金属负极组成的对称电池的循环寿命为120 h,电压滞后为36.3mV。

[0037] 3) 全电池的性能测试

为了检测锌汞合金负极(Zn_3Hg)的实际应用性能,将实施例1中锌汞合金负极与二氧化锰组装全电池($\text{Zn}_3\text{Hg}/\text{MnO}_2$),其中电解液为 $2\text{ M ZnSO}_4+0.2\text{ M MnSO}_4$ 水溶液。将对比例1中纯锌金属负极与二氧化锰组装全电池($\text{Pure Zn}/\text{MnO}_2$),其中电解液为 $2\text{ M ZnSO}_4+0.2\text{ M MnSO}_4$ 水溶液。

[0038] 实施例1和对比例1组装的全电池的性能如图11所示,锌汞合金负极组装的全电池($\text{Zn}_3\text{Hg}/\text{MnO}_2$)在 1 A g^{-1} 条件下,经过400次循环,测得的容量保持率为50.2%,而纯锌金属负极组装的全电池($\text{Pure Zn}/\text{MnO}_2$)在相同的条件下的容量大幅度衰减,容量保持率仅为12.7%。

[0039] 实施例3 锌汞合金负极 II

商业化锌片的处理方法与实施例1相同。在烧杯中倒入金属汞(1 ml),将上述锌片放入烧杯中1 min;取出烧杯中的锌片,静置5 h,得到锌汞合金负极($\text{Zn}_3\text{Hg-II}$)。将锌汞合金负极放在玻璃纤维隔膜两边,组成对称电池。电解液采用 2 M ZnSO_4 水溶液。采用实施例2的方法进行检测,锌汞合金负极组成的对称电池在 5 mA cm^{-2} 、 1 mAh cm^{-2} 测试条件下,其循环寿命为501 h。

[0040] 实施例4 锌汞合金负极 III

商业化锌片的处理方法与实施例1相同。在烧杯中倒入金属汞(1 ml),将上述锌片放入烧杯中5 min;取出烧杯中的锌片,静置5 h,得到锌汞合金负极($\text{Zn}_3\text{Hg-III}$)。将锌汞合金负极放在玻璃纤维隔膜两边,组成对称电池。电解液采用 2 M ZnSO_4 水溶液。采用实施例2的方法进行检测,锌汞合金负极组成的对称电池在 5 mA cm^{-2} 、 1 mAh cm^{-2} 测试条件下,其循环寿命为241 h。

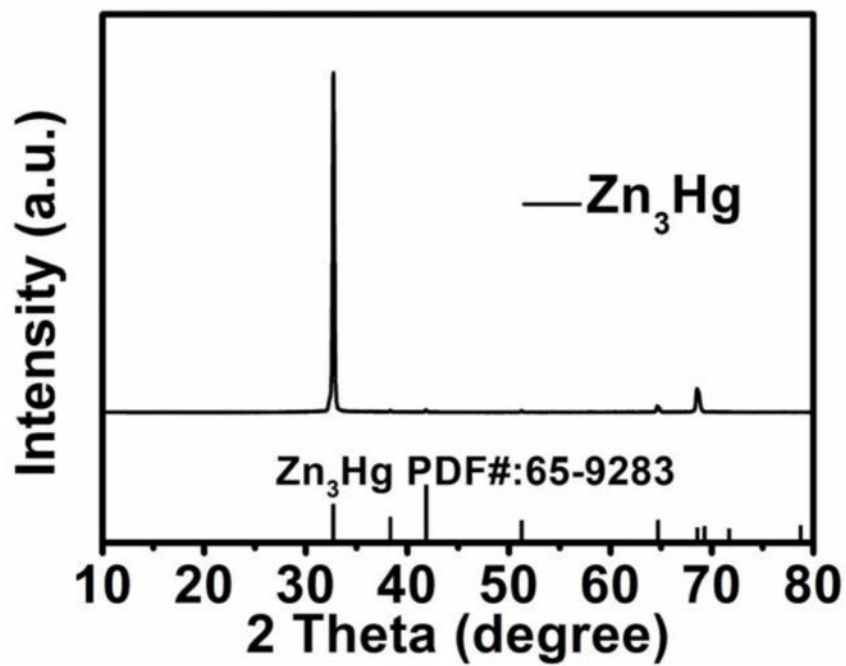


图1

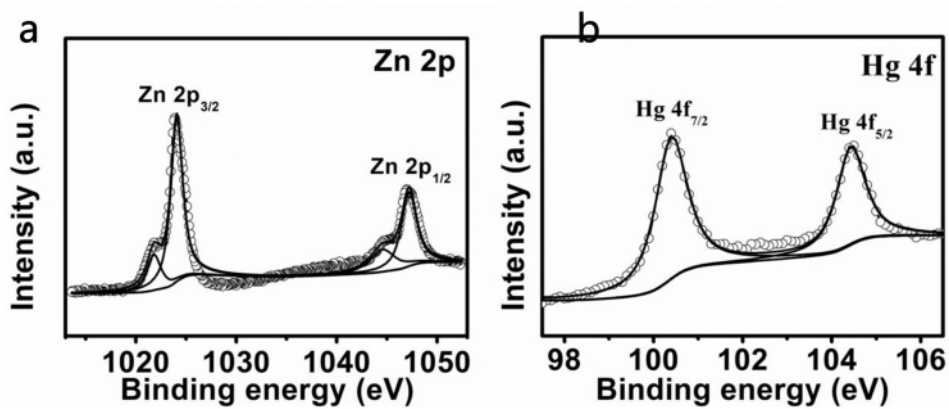


图2

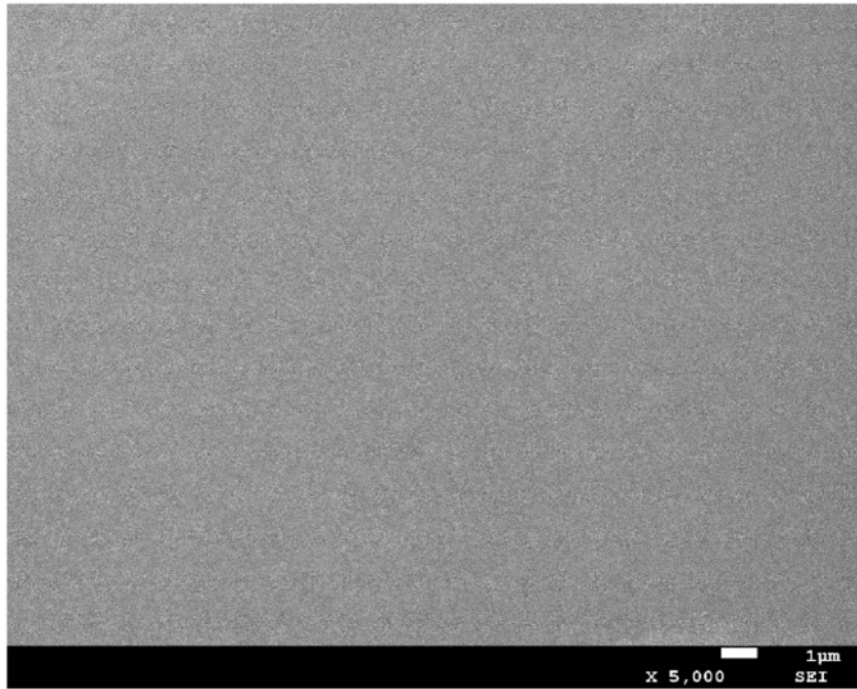


图3

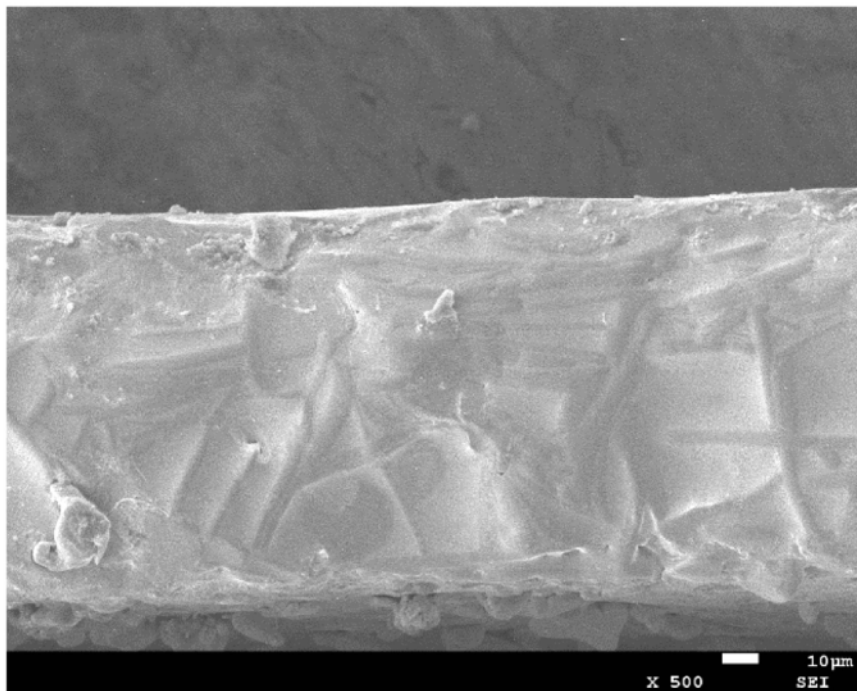


图4

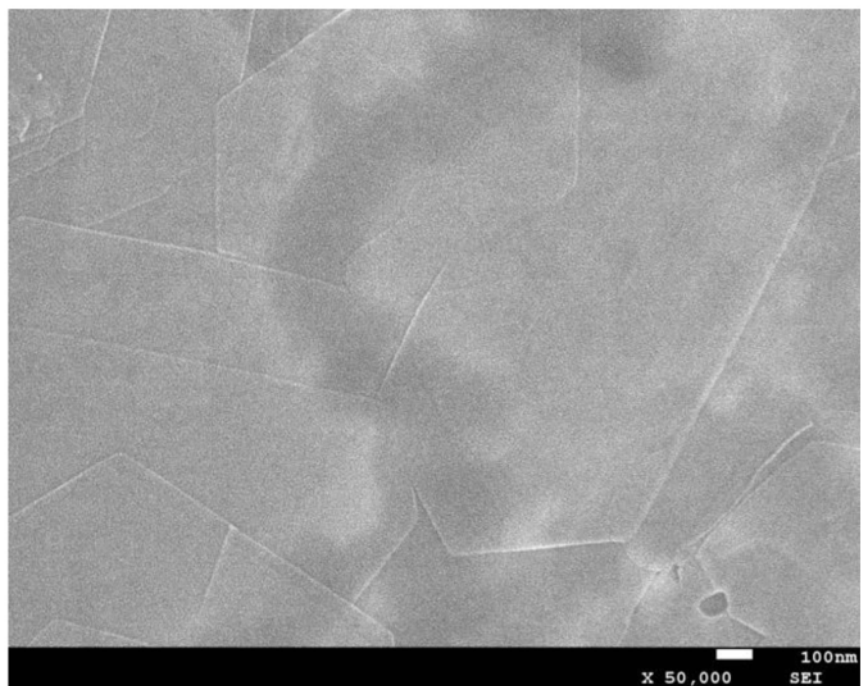


图5

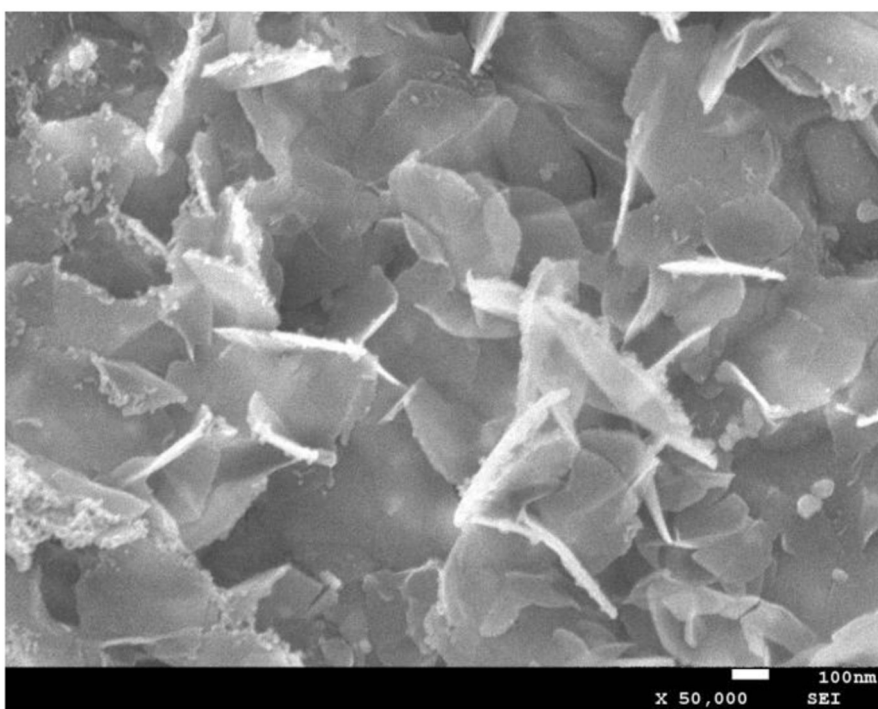


图6

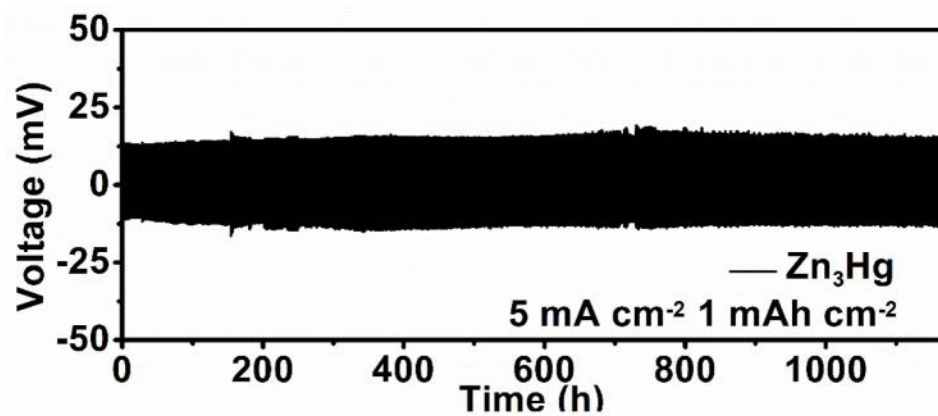


图7

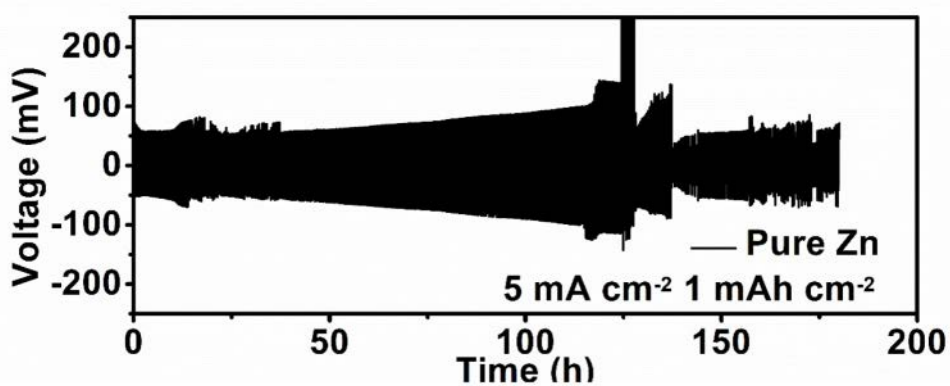


图8

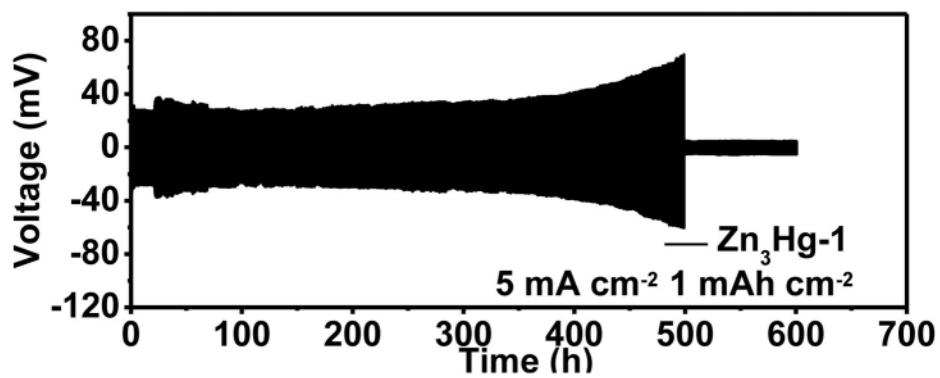


图9

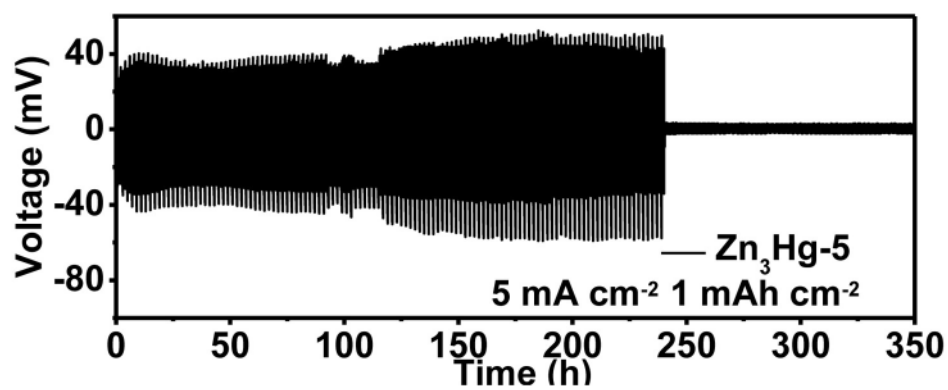


图10

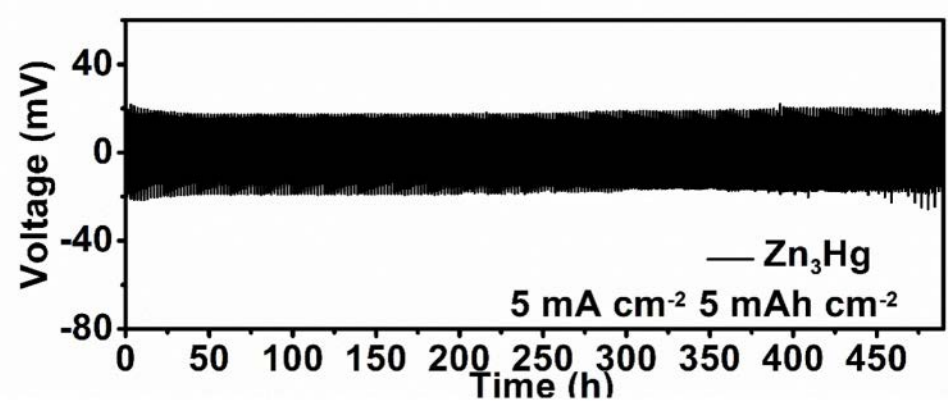


图11

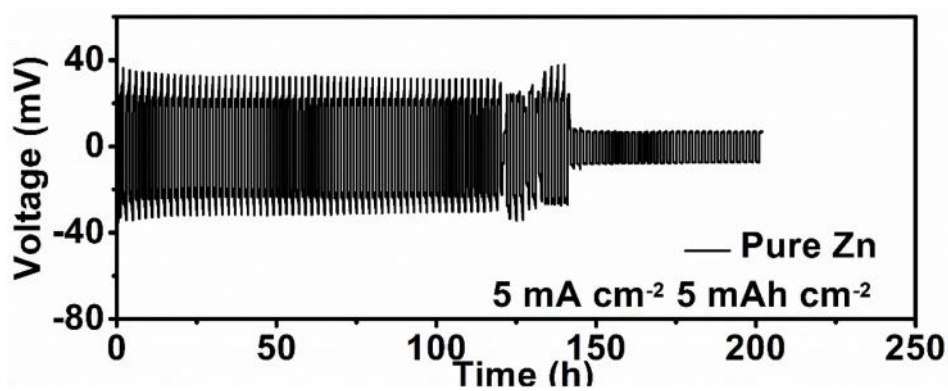


图12

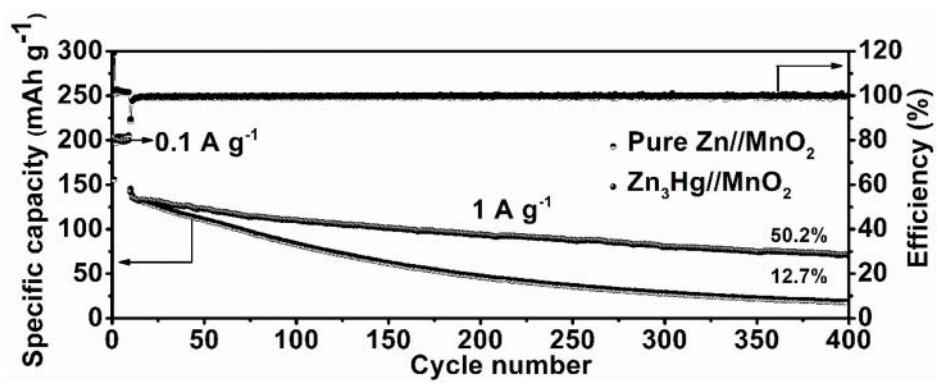


图13