



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114709357 A

(43) 申请公布日 2022. 07. 05

(21) 申请号 202210207562.8

(22) 申请日 2022.03.03

(71) 申请人 五邑大学

地址 529000 广东省江门市蓬江区东成村
22号

(72) 发明人 卢锡洪 杨帆 王付鑫 郑得洲

(74) 专利代理机构 广州嘉权专利商标事务所有
限公司 44205

专利代理师 黄琳娟

(51) Int. Cl.

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 10/24 (2006.01)

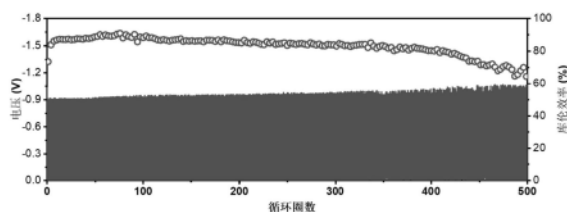
权利要求书1页 说明书5页 附图5页

(54) 发明名称

铈负极及基于铈负极的水系碱性电池

(57) 摘要

本发明属于电化学储能领域,具体涉及一种铈负极及基于铈负极的水系碱性电池。本发明公开了一种铈负极,包括基底和沉积在基底上的铈金属;以碱和铈源的溶液作为电解液,将铈金属电沉积到所述基底上。本发明制备的铈负极具有较低的电极电位、高的比容量、优异的倍率性能、循环稳定性好、成本低廉和环境友好等特点。本发明基于铈负极的水系碱性电池具有高的能量密度和长的循环寿命。



1. 铈负极,其特征在于,包括基底和沉积在基底上的铈金属;以碱和铈源的混合溶液作为电解液,将所述铈金属电沉积到所述基底上。

2. 根据权利要求1所述的铈负极,其特征在于,所述基底为碳材料或金属。

3. 根据权利要求2所述的铈负极,其特征在于,所述碳材料选自碳纤维、多孔碳、碳纳米管和乙炔黑中的一种或多种;所述金属选自镍、钛、铜、铅、锡、铋、锡铈合金、铅铈合金和铜铈合金中的一种或多种。

4. 根据权利要求1所述的铈负极,其特征在于,所述碱选自氢氧化钾、氢氧化钠和氢氧化锂中的一种或多种;所述铈源为三价铈源;所述三价铈源选自乙酸铈、硫酸铈、三氯化铈和酒石酸铈钾中的一种或多种。

5. 根据权利要求1所述的铈负极,其特征在于,所述混合溶液中碱的浓度为1-12mol/L;所述混合溶液中铈源的浓度为0.1-3mol/L;所述铈金属的沉积量为0.5-10mAh cm⁻²。

6. 根据权利要求1-5中任一项所述的铈负极,其特征在于,所述电解液还包括添加剂;所述添加剂的浓度为3mol/L以下。

7. 根据权利要求6所述的铈负极,其特征在于,所述添加剂包括大阳离子盐和/或阴离子表面活性剂;所述大阳离子盐选自Li、Na、Al和Rb盐中的一种或多种;所述阴离子表面活性剂选自脂肪酸盐、磺酸盐、硫酸酯盐和磷酸酯盐中的一种或多种。

8. 如权利要求1-7中任一项所述的铈负极的制备方法,其特征在于,以碱和铈源的混合溶液作为电解液,通过电沉积得到所述铈负极。

9. 如权利要求1-7中任一项所述的铈负极在碱性电池中的应用。

10. 碱性电池,其特征在于,包括权利要求1-7中任一项所述的铈负极。

铈负极及基于铈负极的水系碱性电池

技术领域

[0001] 本发明属于电化学储能技术领域,更具体地,涉及一种铈负极及基于铈负极的水系碱性电池。

背景技术

[0002] 水系碱性电池,以碱性水溶液作为电解液,是一类重要的电化学电源体系,具有高能量密度、高功率密度、低成本、高安全性、制备过程简单以及清洁无污染等优点。目前已经应用于小型电器、便携式电子产品、电动汽车和电网储能等领域。目前大多数研究主要集中在正极材料,并取得了实际性进展。然而,目前开发的负极材料性能远远滞后于正极,严重制约了水系碱性电池的应用和发展。例如,目前广泛报道的镍锌、镍铁、镍镉电池,均面临能量密度低、循环寿命差等问题,无法满足未来便携式、轻量和微型器件的需求。

[0003] 水系碱性电池的发展由来已久,然而负极材料的滞后严重影响着该体系在实际应用中的发展,也是该体系发展面临的主要挑战。根据储能机理,水系碱性电池中的负极材料可以分为两类,一类是转化型负极、另一类是沉积/溶解型负极。前者主要通过充放电过程中发生的氧化还原反应储能,如铋、镉、氧化铁等材料。而后者通常通过金属在电极表面的沉积/溶解过程进行能量的存储和释放。与转化型负极相比,沉积/溶解型负极(如锌负极)具有更快的反应动力学和更高的电荷转移能力。然而,沉积/溶解型负极面临严重的枝晶问题以及表面钝化/腐蚀和析氢副反应。由此,导致了低的能量密度和稳定性。因此,开发新型沉积/溶解型负极材料,使其为水系碱性电池的发展注入了新的活力。

发明内容

[0004] 本发明旨在至少解决上述现有技术中存在的技术问题之一。为此,本发明提出一种铈负极,该铈负极具有较低的电极电位、高的比容量、优异的倍率性能、循环稳定性好、成本低廉和环境友好等特点。

[0005] 本发明还提出一种上述铈负极的制备方法。

[0006] 本发明还提出一种上述铈负极在碱性电池中的应用。

[0007] 本发明还提出一种具有上述铈负极的碱性电池。

[0008] 根据本发明的一个方面,提出了一种铈负极,包括基底和沉积在基底上的铈金属;以碱和铈源的混合溶液作为电解液,将所述铈金属电沉积到所述基底上。

[0009] 在本发明的一些实施方式中,所述基底为碳材料或金属,即以碳材料或金属为负极集流体。

[0010] 在本发明的一些优选的实施方式中,碳材料包括但不限于碳纤维、多孔碳、碳纳米管和乙炔黑中的一种或多种。其中,碳材料的导电性、浸润性能、比表面积以及化学吸附性能是影响铈负极性能的主要因素,优质的碳材料基底有利于铈金属在其表面的可逆沉积/溶解,有利于获得高比能量、长寿命的水系碱性电池。碳材料选择种类丰富,成本低廉,可以满足低成本电源的需求。

[0011] 在本发明的一些优选的实施方式中,金属包括但不限于镍、钛、铜、铅、锡、铋、锡铈合金、铅铈合金和铜铈合金中的一种或多种。金属基底具有良好的导电性和亲铈性能,因而金属基底可以改善铈负极的沉积和溶解过程,从而改善铈负极的库伦效率和放电深度,提高铈负极的比容量。

[0012] 在本发明的一些实施方式中,所述电解液为水溶液,即所述电解液为碱和铈源的混合水溶液。

[0013] 在本发明的一些实施方式中,所述碱包括但不限于氢氧化钾、氢氧化钠和氢氧化锂中的一种或多种。

[0014] 在本发明的一些优选的实施方式中,混合溶液中碱的浓度为1-12mol/L;例如可以为1mol/L、2mol/L、4mol/L、6mol/L、8mol/L、10mol/L或12mol/L。由于碱的来源丰富、价格低廉,降低了铈负极的应用成本;通过对碱浓度的调控可以改善电解液的离子电导率,从而调控铈负极的充放电可逆性和循环稳定性。

[0015] 在本发明的一些实施方式中,所述铈源为三价铈源,具体地,可以为三价铈盐。更具体地,铈源包括但不限于乙酸铈、硫酸铈、三氯化铈和酒石酸铈钾中的一种或多种。三价的铈源在碱性电解液中溶解,其中铈以 SbO_2^- 的形式存在,在充电过程中会沉积在基底上形成Sb金属。不同的铈源在碱液中有不同的配位形式,受不同阴离子的影响,在去溶剂化过程和表面吸附、成核、生长过程中都会表现出不同的状态。

[0016] 在本发明的一些优选的实施方式中,混合溶液中铈源的浓度为0.1-3mol/L;例如可以为0.1mol/L、0.5mol/L、1mol/L、1.5mol/L、2mol/L、2.5mol/L或3mol/L。通过对铈源浓度的调控,可以调控铈金属在表面的沉积/溶剂速率,从而调控铈负极的倍率性能。

[0017] 在本发明的一些实施方式中,所述铈金属的沉积量为 $0.5\text{--}10\text{mAh cm}^{-2}$,例如可以为 0.5mAh cm^{-2} 、 2mAh cm^{-2} 、 5mAh cm^{-2} 、 7mAh cm^{-2} 或 10mAh cm^{-2} 。

[0018] 在本发明的一些实施方式中,所述电解液还包括添加剂。

[0019] 在本发明的一些优选的实施方式中,添加剂的浓度为3mol/L以下,例如可以为0.1mol/L、0.5mol/L、1mol/L、1.5mol/L、2mol/L、2.5mol/L或3mol/L。

[0020] 在本发明的一些实施方式中,添加剂包括大阳离子盐和/或阴离子表面活性剂。

[0021] 在本发明的一些具体的实施方式中,大阳离子盐包括但不限于Li、Na、Al和Rb盐中的一种或多种。在本发明的一些具体的实施方式中,阴离子表面活性剂包括但不限于脂肪酸盐、磺酸盐、硫酸酯盐和磷酸酯盐中的一种或多种,例如十二烷基磺酸钠、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和/或十二烷基硫酸钠等。

[0022] 电解液中加入大尺寸的阳离子,有利于调控电解液中水分子的转移速率,从而调控电极表面铈金属的沉积。而阴离子表面活性剂的加入,有利于改变 SbO_2^- 离子的配位环境,降低 SbO_2^- 离子在电极表面的扩散,抑制副反应,调控沉积形貌。

[0023] 根据本发明的再一个方面,提出了一种上述铈负极的制备方法,以碱和铈源的混合溶液作为电解液,通过电沉积得到所述铈负极。

[0024] 根据本发明的又一个方面,提出了一种上述铈负极在碱性电池中的应用。

[0025] 根据本发明的又一个方面,提出了一种碱性电池,包括上述铈负极。优选的,所述碱性电池为水系碱性电池。

[0026] 本发明提出的基于铈负极的水系碱性电池,重点在于以铈元素作为负极的活性物

质。

[0027] 本发明采用锑元素为主要的体系碱性电池的负极活性物质,其工作原理和特性为:

[0028] 1) 在碱性电解液中,金属Sb与 SbO_2^- 之间的氧化还原电极电位可达约 -0.66V vs. SHE ,作为负极具有较低的电极电位。

[0029] 2) 锑负极具有 660mAh g^{-1} 的高理论比容量,且成本低廉,约 $7\$/\text{kg}$ 。

[0030] 3) 在碱性溶液中,锑的存在形式为 SbO_2^- ,Sb与 SbO_2^- 可以通过沉积/溶解的电化学反应机理进行储能和释放,具有优异的电化学动力学,有利于电池的高倍率性能。

[0031] 由此可见,基于锑负极的体系碱性电池,具有高比容量,高倍率性能,以及长寿命等特点。

[0032] 本发明具有以下有益效果:

[0033] 本发明以碱和锑源的溶液作为电解液,通过电沉积的方法制备锑负极。在碱性溶液中,锑的存在形式为 SbO_2^- ,Sb与 SbO_2^- 可以通过沉积/溶解的电化学反应机理进行储能和释放。本发明制备得到的锑负极具有较低的电极电位、高的比容量、优异的倍率性能、循环稳定性好、成本低廉和环境友好等特点。本发明基于锑负极的体系碱性电池具有高的能量密度和长的循环寿命。

附图说明

[0034] 下面结合附图和实施例对本发明做进一步的说明,其中:

[0035] 图1碳纤维(CC)和碳纳米管网络(CC-CNT)在不同放大倍数下的扫描电子显微镜(SEM)图像。其中,(a、b)CC;(c、d)CC-CNT。

[0036] 图2Sb/CC和Sb/CC-CNT负极的性能图。其中,(a)Sb/CC负极的循环伏安曲线;(b)Sb/CC-CNT负极的循环伏安曲线;(c)Sb/CC和Sb/CC-CNT负极在相同电流密度(2mA cm^{-2}),不同容量下的沉积/溶解电曲线。

[0037] 图3黄铜表面沉积了锑金属在不同放大倍数下的SEM图像。

[0038] 图4以黄铜为基底的锑负极的充放电曲线和库伦效率图(2mA cm^{-2} , 2mAh cm^{-2})。

[0039] 图5不同浓度的碱对锑负极的充放电性能的影响(5mA cm^{-2} , 0.5mAh cm^{-2})。

[0040] 图6不同浓度的酒石酸锑钾对锑负极的性能影响;其中,(a)循环伏安曲线(10mV s^{-1});(b)充放电曲线(5mA cm^{-2} , 0.5mAh cm^{-2})。

[0041] 图7不同添加剂对锑负极的充放电性能的影响(5mA cm^{-2} , 0.5mAh cm^{-2})。

[0042] 图8以CS和D-CS为基底的 $\text{Fe-Co(OH)}_2/\text{Sb}$ 碱性电池的性能图;其中,(a)充放电曲线;(b)倍率性能;(c)循环稳定性。

具体实施方式

[0043] 以下将结合实施例对本发明的构思及产生的技术效果进行清楚、完整地描述,以充分地理解本发明的目的、特征和效果。显然,所描述的实施例只是本发明的一部分实施例,而不是全部实施例,基于本发明的实施例,本领域的技术人员在不付出创造性劳动的前提下所获得的其他实施例,均属于本发明保护的范围。

[0044] 除非特别说明,本发明采用的试剂、方法和设备为本技术领域常规试剂、方法和设

备。除非特别说明,本发明所用试剂和材料均为市购。在本部分中浓度以M(mol/L)表示。

[0045] 实施例1

[0046] 采用碳纤维(CC)和碳纤维上原位生长的碳纳米管网络(CC-CNT)分别作为基底,以3M KOH和0.1M酒石酸锑钾的混合溶液作为电解液,以石墨棒作为对电极,Hg/HgO电极作为参比电极,固定Sb金属的沉积容量,分别对比不同样品表面Sb金属的沉积/溶解性能。

[0047] 图1为CC和CC-CNT的SEM图像。可以发现,碳纤维表面光滑,比表面积较小,而碳纳米管网络浓密的分布在碳纤维上形成导电网络,比表面积大,间隙形成均匀的孔洞,有利于电解液的存储和反应。

[0048] 如图2所示,Sb/CC和Sb/CC-CNT负极的循环伏安(CV)曲线均表现出一对对称的氧化还原峰,对应于Sb金属的沉积和溶解。可以看出,Sb/CC-CNT负极具有更大的电流密度和更小的极化,表明Sb/CC-CNT负极具有较好的导电性和更可逆的Sb金属沉积/溶解。此外,在 2mA cm^{-2} 电流密度下,不同容量的CP曲线表明,相对于Sb/CC负极,Sb/CC-CNT负极表现出优异的充放电性能,其库伦效率更高,抑制析氢作用更强,循环寿命更长。

[0049] 实施例2

[0050] 以黄铜为基底,以3M KOH和0.1M酒石酸锑钾的混合溶液作为电解液,以石墨棒作为对电极,Hg/HgO电极作为参比电极,恒电流沉积/溶解Sb金属,测试锑负极的循环稳定性。

[0051] 图3为黄铜表面沉积了锑金属的SEM图像。可以看出,锑金属可以均匀的沉积在黄铜表面,黄铜基底被完全覆盖,沉积的锑金属颗粒尺寸均一,没有明显的凸起或脱落。表明黄铜基底与锑金属具有良好的相互作用,是一种优良的锑负极基底材料。

[0052] 图4为以黄铜为基底的锑负极的充放电曲线和库伦效率图,在 2mA cm^{-2} 电流密度,Sb的沉积容量为 2mAh cm^{-2} 下,该锑负极可以稳定循环500圈,其库伦效率在400圈时可以保持80%以上,表明黄铜基底具有良好的锑金属可逆沉积/溶解性。

[0053] 实施例3

[0054] 以碳纤维为基底,以不同浓度(1M、2M、3M、4M和6M)的KOH和0.1M酒石酸锑钾的混合溶液作为电解液,以石墨棒作为对电极,Hg/HgO电极作为参比电极,分别测试锑负极的充放电性能。其中电极的充放电电流密度为 5mA cm^{-2} ,锑金属的沉积量为 0.5mAh cm^{-2} 。

[0055] 从图5可以看出,KOH的浓度对锑负极的充放电性能有很大的影响,当KOH的浓度为6M时,锑负极具有最小的充电平台,而当浓度为4M时,锑负极具有最高的库伦效率和最小的极化。

[0056] 实施例4

[0057] 以碳纤维为基底,以3M KOH和不同浓度(0.5M、1M、1.5M、2M、2.5M和3M)的酒石酸锑钾混合溶液作为电解液,以石墨棒作为对电极,Hg/HgO电极作为参比电极,分别测试锑负极的充放电性能,其中电极的充放电电流为 5mA cm^{-2} ,锑金属的沉积量为 0.5mAh cm^{-2} 。

[0058] 从图6可以看出,当添加不同浓度的酒石酸锑钾时,锑负极的循环伏安曲线表现出不同的极化特征,且酒石酸锑钾的浓度对电流密度也有很大的影响。此外,由锑负极的充放电曲线可以发现,锑负极的充放电平台受酒石酸锑钾浓度的影响较大。

[0059] 实施例5

[0060] 以碳纤维为基底,以3M KOH和0.1M酒石酸锑钾的混合溶液作为电解液,同时添加不同的添加剂(0.1M-1M)对电解液进行改性,以石墨棒作为对电极,Hg/HgO电极作为参比电

极,测试铈负极的充放电性能,其中电极的充放电电流为 5mA cm^{-2} ,铈金属的沉积量为 0.5mAh cm^{-2} 。

[0061] 从图7可以看出,添加不同的表面活性剂对电解液进行改性,可以很好的改善铈负极的沉积/溶解效率,从而改善铈负极的库伦效率。

[0062] 实施例6

[0063] 分别采用碳纤维(CS)和具有丰富本征碳缺陷的碳纤维(D-CS)作为基底,以 $3\text{M KOH} + 0.1\text{M}$ 酒石酸铈钾的混合溶液作为电解液,以Fe掺杂的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ (Fe- $\text{Co}(\text{OH})_2$)作为匹配正电极,组装成Fe- $\text{Co}(\text{OH})_2$ //Sb碱性电池。

[0064] 从图8可以看出,在电流密度为 6mA cm^{-2} 下,Sb/D-CS电极展现出 0.32mAh cm^{-2} 的面积容量,且展现出更好的倍率性能;当充放电循环1800圈之后,其面积容量和库伦效率基本没有衰减。

[0065] 显然,本发明的上述实施例仅仅是为清楚地说明本发明所作的举例,而并非是对本发明的实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明权利要求的保护范围之内。

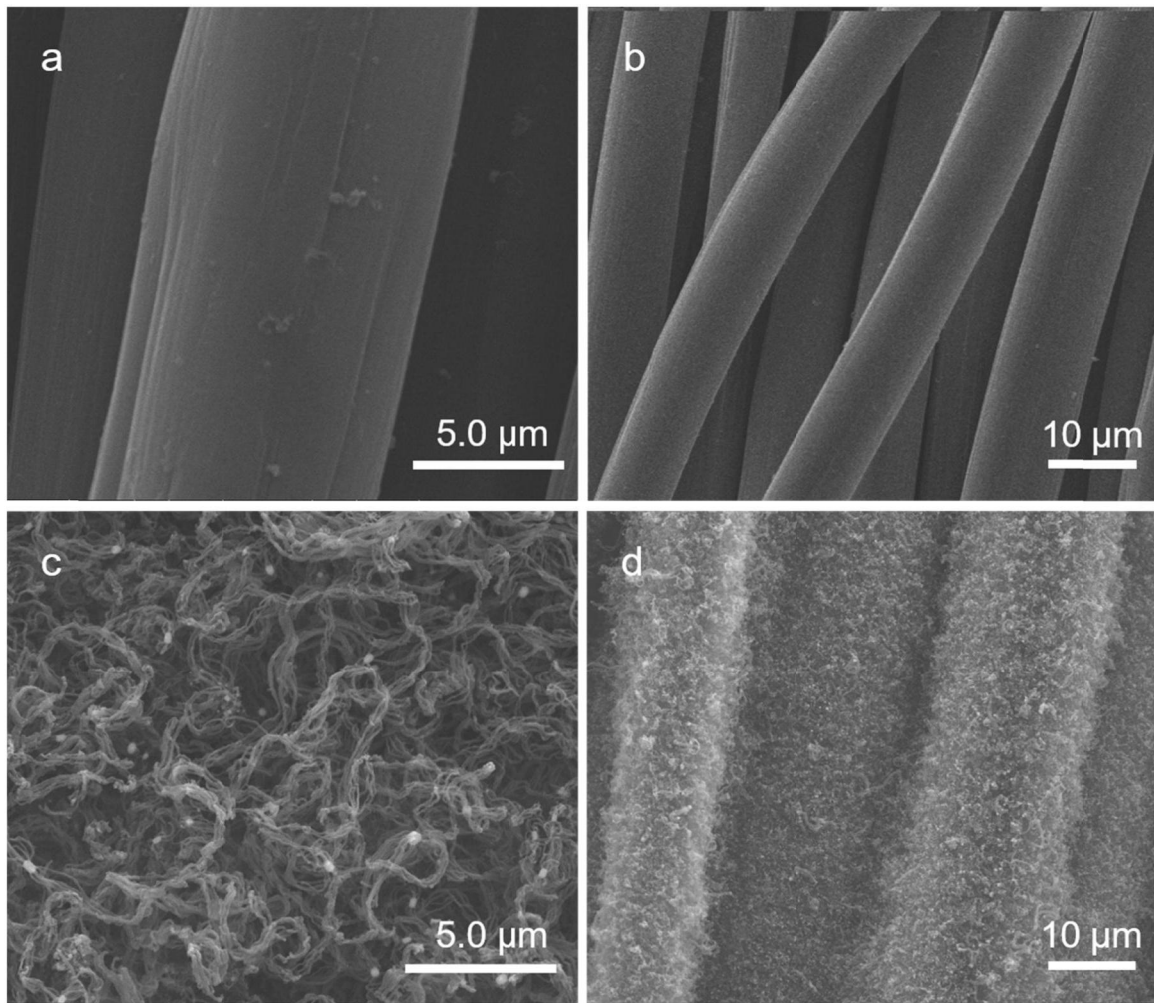


图1

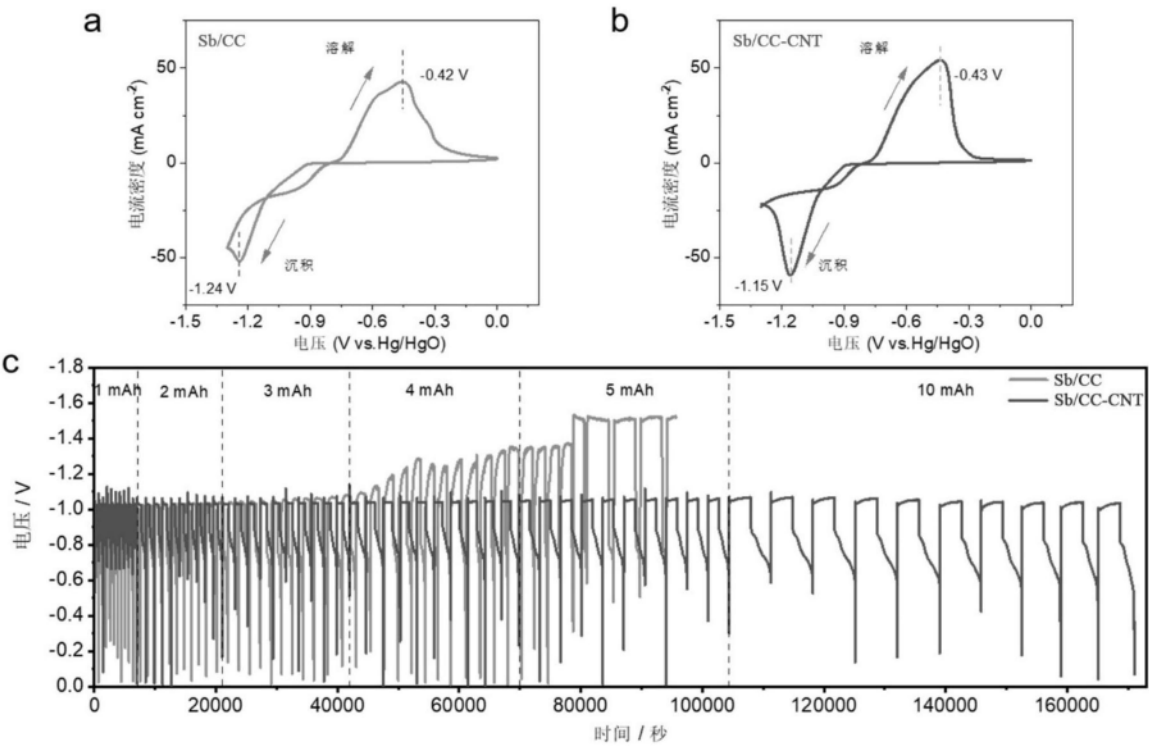


图2

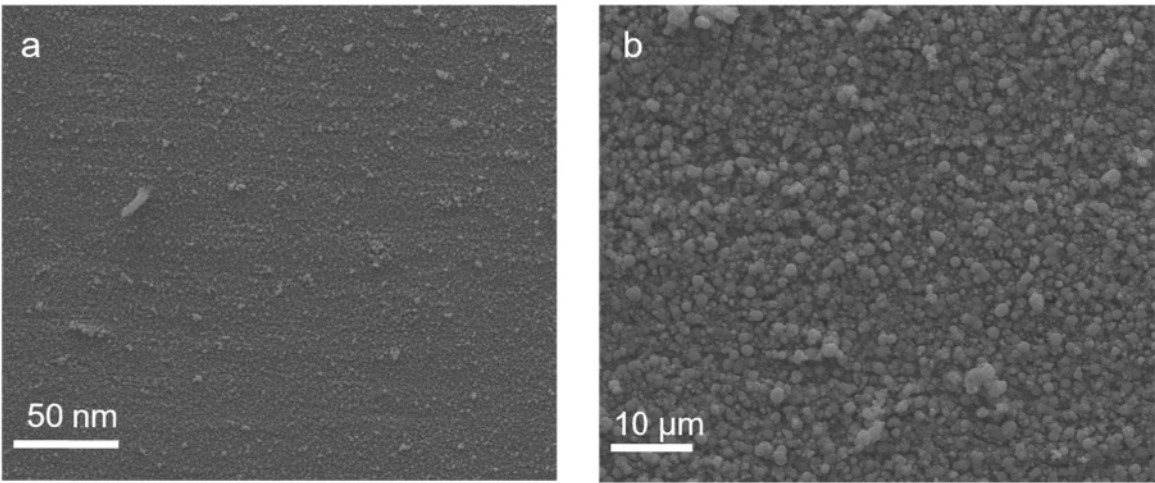


图3

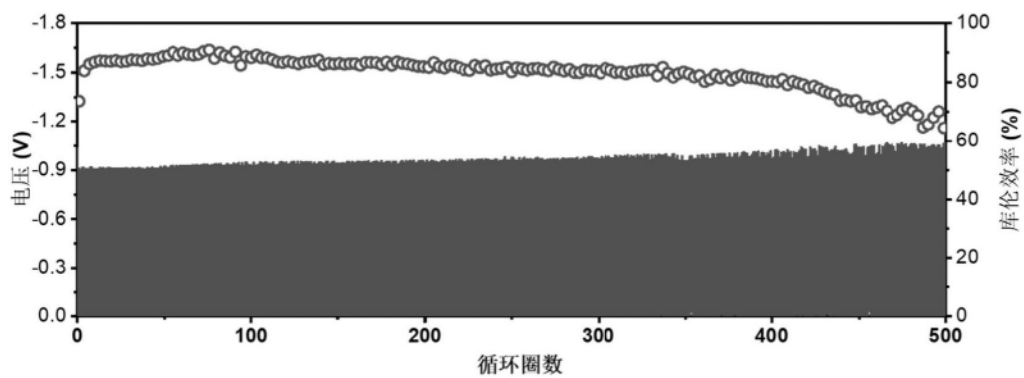


图4

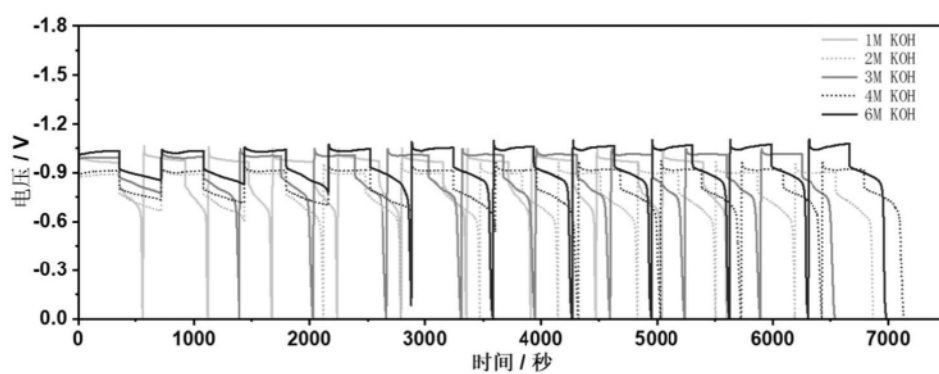


图5

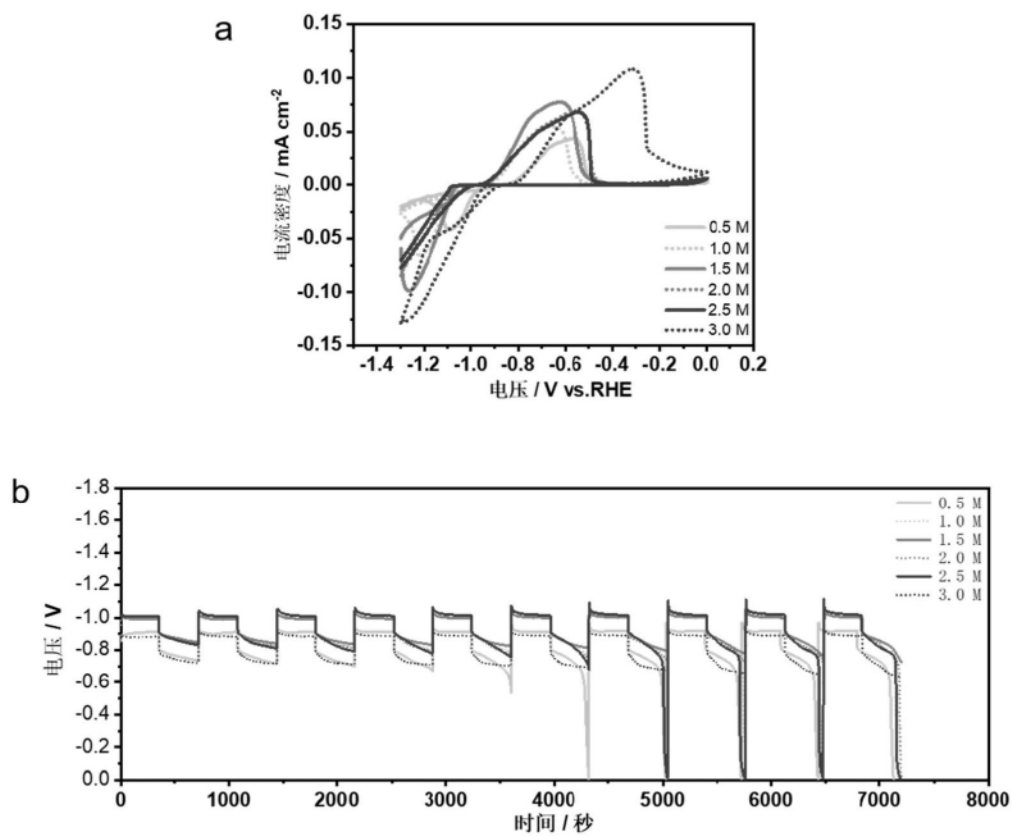


图6

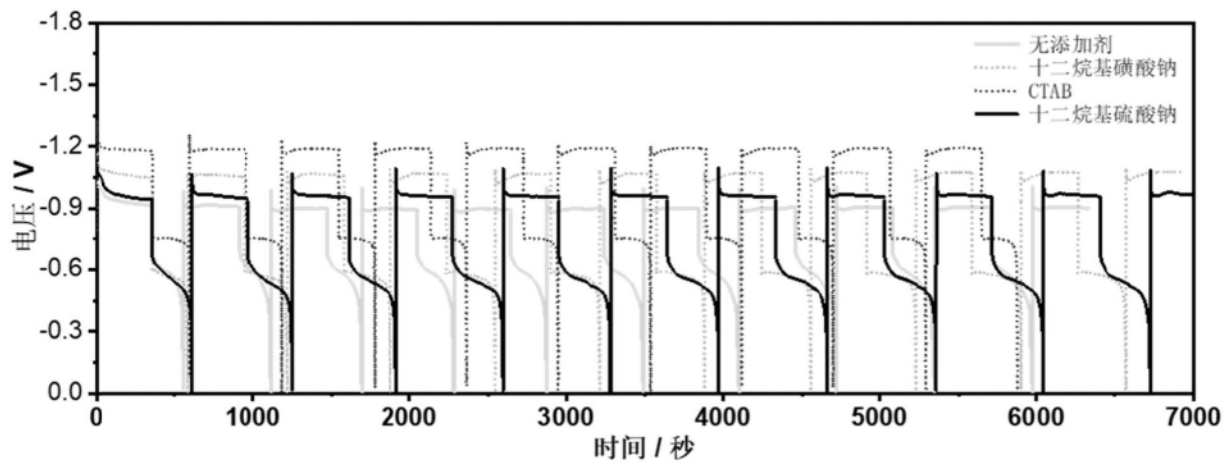


图7

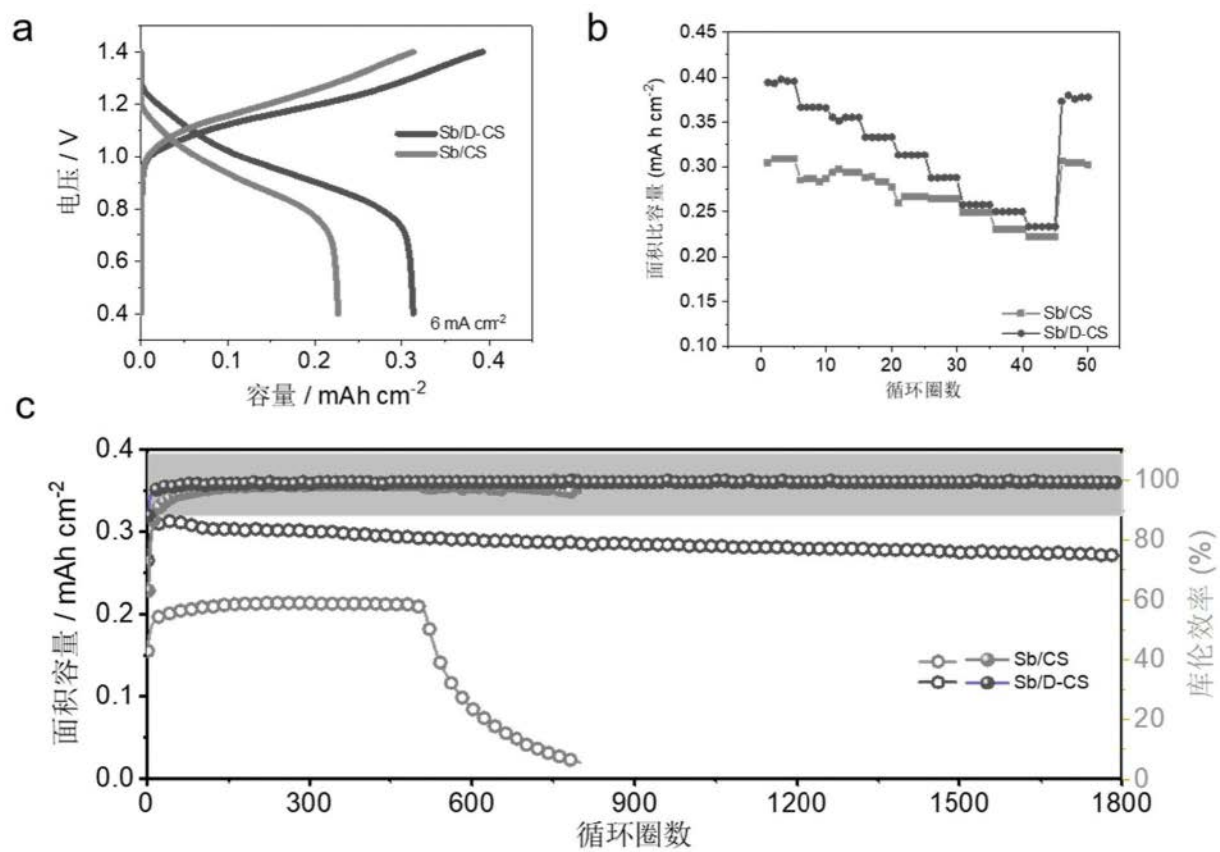


图8