



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 116666638 B

(45) 授权公告日 2024. 01. 23

(21) 申请号 202310904025.3

(22) 申请日 2023.07.24

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 116666638 A

(43) 申请公布日 2023.08.29

(73) 专利权人 首都师范大学  
地址 100048 北京市海淀区西三环北路105号首都师范大学本部

(72) 发明人 宋卫星 蔡鑫鑫

(51) Int. Cl.  
H01M 4/62 (2006.01)  
H01M 4/02 (2006.01)  
H01M 4/04 (2006.01)  
H01M 10/36 (2010.01)  
H01M 10/04 (2006.01)

(56) 对比文件

- CN 115472839 A, 2022.12.13
- CN 114864858 A, 2022.08.05
- CN 116344730 A, 2023.06.27
- CN 115224271 A, 2022.10.21
- US 2021320295 A1, 2021.10.14
- CN 109346725 A, 2019.02.15
- CN 116111068 A, 2023.05.12
- CN 108155363 A, 2018.06.12
- KR 20230079975 A, 2023.06.07
- US 2012282530 A1, 2012.11.08

审查员 彭夏容

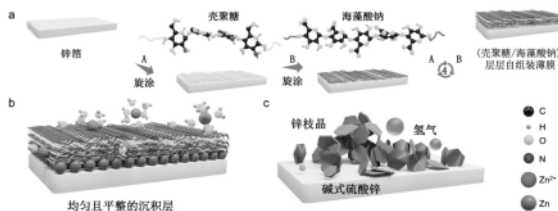
权利要求书1页 说明书11页 附图5页

(54) 发明名称

一种水系锌离子二次电池

(57) 摘要

本发明提供一种人工固/液界面保护层,其通过层层自组装技术由不同分子通过分子间相互作用在金属表面形成的薄膜。本发明提出利用聚电解质之间的相互作用在金属表面交替吸附形成多层自组装保护膜,将带有相反电荷的天然有机聚电解质壳聚糖和海藻酸钠通过静电吸附作用在锌电极表面逐层吸附自组装成人工固/液界面保护层用于稳定锌阳极。两种聚电解质均含有丰富的羟基官能团,可以改变锌离子溶剂化结构,降低活性水分子含量减少水分解反应,拓宽电解液的稳定窗口;同时凝胶状薄膜具有优秀的机械强度,可以均匀电极表面的电场强度并且适应锌沉积剥离造成的体积变化,延长电池寿命。



1. 一种水系锌离子二次电池,其特征在于,所述水系锌离子二次电池包括金属电极;所述金属电极包括:金属电极片和人工固/液界面保护层;所述人工固/液界面保护层是基于层层自组装技术由壳聚糖和海藻酸钠在金属电极片表面构建而成的薄膜;所述壳聚糖和海藻酸钠带有相反电荷,所述壳聚糖和海藻酸钠自组装成多层薄膜,所述多层薄膜的厚度是300nm;所述多层薄膜的驱动力为静电作用力和短程的次级作用力,所述金属电极片为锌电极;所述短程的次级作用力为氢键;

所述金属电极的制备方法包括以下步骤:

(1) 裁取锌箔;用砂纸将锌箔表面氧化物打磨去除后浸泡于去离子水和乙醇中超声清洗后真空干燥备用;

(2) 配置3g/L的壳聚糖溶液和海藻酸钠溶液;

(3) 利用匀胶机在锌箔表面交替旋涂吸附海藻酸钠溶液与壳聚糖溶液,旋涂后的锌箔真空干燥后裁成不同尺寸形状的电极片备用,得到4层自组装薄膜,所述4层自组装薄膜为旋涂4次海藻酸钠溶液和4次壳聚糖溶液后得到的薄膜;其中,利用匀胶机进行旋涂吸附时,设置低转速500-1000转/分钟,旋涂20-50秒,高转速1200-2000转/分钟,旋涂7-15秒。

2. 根据权利要求1所述的水系锌离子二次电池,其特征在于,选择无机溶剂或有机溶剂作为所述壳聚糖和海藻酸钠的分散剂。

3. 根据权利要求2所述的水系锌离子二次电池,其特征在于,所述无机溶剂为水。

4. 根据权利要求1所述的水系锌离子二次电池,其特征在于,步骤(2)中,溶解壳聚糖时,需滴加冰乙酸直至壳聚糖全部溶解,溶解海藻酸钠时需要适当加热直至全部溶解。

5. 根据权利要求1所述的水系锌离子二次电池,其特征在于,步骤(3)中,利用匀胶机进行旋涂吸附时,设置低转速700转/分钟,旋涂30秒,高转速1500转/分钟,旋涂10秒。

## 一种水系锌离子二次电池

### 技术领域

[0001] 本发明属于水系锌离子二次电池技术领域,具体涉及一种基于层层自组装技术的人工固/液界面保护层、金属电极、电池及其制法和用途。

### 背景技术

[0002] 由于现代社会对能源需求不断增加,但是金属锂资源短缺、成本高、毒性大等问题严重阻碍了锂电池的进一步应用。为寻替代,研究者发现了蕴藏丰富的多价金属锌(Zn)。由于金属锌具有高导电性、低氧化还原电位(-0.762VvsSHE)、高理论比容量(820mAh/g, 5851mAh/cm<sup>3</sup>)、低离子半径(0.075nm)、低成本和丰富的供应量,因此可以被用作阳极材料。应运而生的水系锌离子电池因其制造技术简单、高能量密度、安全性好受到极大关注,有望取代锂电池成为大规模储能装置。

[0003] 然而,目前水系锌离子电池的金属锌阳极面临了严峻的枝晶和水分解挑战,锌阳极和水电解质的直接接触导致了不可控的副反应,如析氢反应和锌腐蚀,不断消耗金属锌并导致电池膨胀崩溃。此外,电解液/电极界面附近不均匀的电场分布导致严重的树枝状晶体生长,严重威胁电池的循环寿命。

[0004] 为了克服这些技术问题,大量研究致力于探索锌主体结构,电解质改性,以及电极/电解质界面工程。泡沫铜等具有高导电性三维结构材料的电极表现出较低的成核过电位和较小的锌核尺寸减少枝晶生长。但是,接触点数量的增加会加剧析氢反应和腐蚀反应。另有研究发现,一定量的添加剂如硫脲、乙醚和带有羰基或氨基等极性基团的有机物可以促进锌的均匀沉积。然而,不稳定的电解液往往限制了这些材料的广泛使用。高浓度电解液虽可以均匀锌离子分布于沉积,却被高成本限制了其实际应用。在锌阳极表面构建致密的保护层可以改善电极材料表面不稳定的电解质/阳极界面,解决重大的副反应。已经被发现的CaCO<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、ZnS、ZIF-8和MCM41等,可以用来在金属阳极表面形成致密的保护层,从而抑制枝晶生长。但是,这些精致的涂层很容易受到与锌沉积有关的体积变化的损害。聚合物材料如聚酰胺涂层也可以用作锌阳极的保护涂层以改善界面性能,但在水性电解质中制备一个稳定的聚合物层可能是一个挑战。

[0005] 水系锌离子电池在应用道路上面临的最大的挑战就是难以根除的副反应,其中以析氢反应和枝晶生长为首要解决目标。水的电化学稳定窗口在客观理论下固定在1.23V,过窄的稳定窗口使得水系电解质的电池无法获得更大的电动势。随着电位的变化,水分子发生分解反应生成氢气导致电池膨胀崩溃,同时局部pH变大导致副产物不可逆的生长。锌箔表面肉眼观察不到的沟壑与坑洼在电池循环中却得到了放大,凹凸不平的电极表面导致阴阳两极间不均匀的电场分布,进而在“尖端效应”的作用下导致锌离子不均匀沉积生成枝晶。

[0006] 公开于该背景技术部分的信息仅仅旨在增加对本发明的总体背景的理解,而不应当被视为承认或以任何形式暗示该信息构成已为本领域一般技术人员所公知的现有技术。

## 发明内容

[0007] 为了解决上述技术瓶颈,本发明提出了利用层间自组装技术在电极表面构建人工多层保护膜的方法,重塑金属锌表面电极/电解质界面并且优化水系锌离子电池循环性能。

[0008] 层层自组装薄膜的成膜推动力主要是聚电解质分子或带电物质在固/液界面上的静电作用力,短程的次级作用力(如亲水/疏水性、电荷转移、 $\pi$ - $\pi$ 重叠、氢键、范德华力)对于形成稳定层层自组装薄膜也起到了重要作用。依靠静电力推动形成的自组装多层膜有很多优点,主要包括:(1)天然存在或人工合成的可被选择的聚电解质不计其数;(2)自组装薄膜普遍具有较好的机械/化学稳定性;(3)自组装薄膜的结构通过组装方式和过程是容易控制的;(4)通过对组装聚电解质分子的选择和修饰,可以得到不同功能的聚合物自组装薄膜。本发明中带有磺酸基、羧基、磷酸基、羟基的聚电解质、带电聚合物、树状分子、有机小分子、纳米微粒和生物大分子,如聚吡咯、聚噻吩、聚苯胺、DNA等都可以通过静电吸附作用形成多层自组装薄膜,并且薄膜的厚度可以精准调控在纳米级单层膜。

[0009] 为达到上述目的,本发明提供一种人工固/液界面保护层,所述人工固/液界面保护层通过层层自组装技术由不同分子通过分子间相互作用在金属表面形成的薄膜;其中,所述不同分子自组装成单层薄膜或多层薄膜,单层薄膜的厚度是30nm~40nm,多层薄膜的厚度是200nm~400nm;其中,所述单层薄膜或多层薄膜的驱动力为静电作用力和短程的次级作用力,所述不同分子包括带有相反电荷或不同极性官能团聚电解质、树状分子、有机小分子、纳米微粒、生物大分子中的一种或几种。

[0010] 在一个或多个具体实施方式中,上述单层薄膜的厚度是35nm~38nm,多层薄膜的厚度是280nm~305nm。

[0011] 在一个或多个具体实施方式中,上述静电作用力和短程的次级作用力为亲水/疏水性、电荷转移、 $\pi$ - $\pi$ 重叠、氢键或范德华力。

[0012] 在一个或多个具体实施方式中,选择水、无机溶剂或有机溶剂作为上述不同分子的分散剂;优选的,上述分散剂为水。

[0013] 在一个或多个具体实施方式中,上述分子在分散剂中的浓度为2~10g/L;优选的,上述分子在分散剂中的浓度为2.5~7g/L;最优选的,上述分子在分散剂中的浓度为2.5~3.5g/L。

[0014] 在一个或多个具体实施方式中,上述聚电解质为聚酰胺、聚苯胺、聚吡咯、聚乙烯基吡啶、聚丙烯酰胺、聚乙烯醇、聚乳酸、葡萄糖、聚谷氨酸、壳聚糖、海藻酸钠中的任意一种或多种;优选的,上述聚电解质为壳聚糖、海藻酸钠、聚乙烯基吡啶、聚丙烯酰胺、聚乙烯醇、聚乳酸、葡萄糖中的任意一种或多种;最优选的,上述聚电解质为壳聚糖和海藻酸钠。

[0015] 在一个或多个具体实施方式中,上述树状分子为聚醚树状分子、聚酯树状分子、两亲性树状分子中的任意一种或多种。

[0016] 在一个或多个具体实施方式中,上述有机小分子为巯基化合物、吡啶、咪唑、双季铵盐、酞菁、卟啉中的任意一种或多种。

[0017] 在一个或多个具体实施方式中,上述纳米微粒为金属纳米微粒、金属氧化物纳米微粒、无机纳米微粒、非球形纳米微粒中的任意一种或多种。

[0018] 在一个或多个具体实施方式中,上述生物大分子为酶、蛋白质、DNA、细菌中的任意一种或多种。

[0019] 在一个或多个具体实施方式中,上述人工固/液界面保护层是基于层层自组装技术由壳聚糖和海藻酸钠在金属电极表面构建而成。

[0020] 基于水系锌离子电池固有的技术问题,本发明选用两种天然有机可降解聚合物海藻酸钠(Sodiumalginate,简称:SA)和壳聚糖(Chitosan,简称CS),利用层层自组装技术得到灵活柔软的聚合物薄膜,可以有效地将金属电极与水系电解质分开,减弱水分子分解现象;而且通过筛选,两种聚合物结构中含有丰富的极性官能团——羟基,可以在锌离子通过薄膜时利用氢键作用将锌离子溶剂化层中的水分子剥离,减少到达锌电极表面的水分子进而从根本上减弱析氢反应;而且在本发明中选择的壳聚糖与海藻酸钠两种聚合物自组装形成的薄膜灵活柔软如凝胶,可以重新构建锌阳极表面,使得电极表面更加平整,在电池工作时可以均匀电场强度使锌离子均匀沉积,并且可以适应因锌的沉积/剥离造成的体积变化。此外,壳聚糖和海藻酸钠均为天然可降解聚合物,经酶促降解实验证实形成的自组装薄膜可以被降解且无毒无害。

[0021] 本发明还提供一种金属电极,包括:金属电极片和上述人工固/液界面保护层;其中,上述人工固/液界面保护层是由不同分子通过分子间相互作用在金属电极片表面形成的薄膜。

[0022] 在一个或多个具体实施方式中,上述金属电极片选自锌电极、铝电极、铜电极、锌合金电极、铝合金电极、铜合金电极中的任意一种;优选的,上述金属电极片为锌电极或铜电极;最优选的,上述金属电极片为锌电极。

[0023] 在一个或多个具体实施方式中,金属电极为经层层自组装的人工固/液界面保护层修饰后的锌箔或铜箔。

[0024] 为了解决上述技术问题,本发明还提供一种金属电极的制备方法,上述制备方法包括:通过旋涂法、滴加法、涂抹方法、浸泡吸附法中的一种或几种在金属电极表面形成人工固/液界面保护层。

[0025] 当上述制备方法为旋涂法时,上述金属电极的制备方法包括以下步骤:

[0026] (1) 裁取金属电极片,浸泡于去离子水和乙醇中进行超声清洗,然后真空干燥备用;

[0027] (2) 将上述分子配置成2~10g/L的溶液;

[0028] (3) 在金属电极片逐层旋涂吸附步骤(2)所得溶液;旋涂后的金属电极片真空干燥后裁成不同尺寸形状的金属电极备用。

[0029] 当上述分子为壳聚糖和海藻酸钠、上述金属电极片为锌箔和铜箔,上述壳聚糖和海藻酸钠通过旋涂吸附于锌箔和铜箔上,上述制备方法包括以下步骤:

[0030] (1) 裁取锌箔和铜箔;用砂纸将锌箔表面氧化物打磨去除后浸泡于去离子水和乙醇中超声清洗后真空干燥备用,铜箔浸泡于去离子水和乙醇中超声清洗后真空干燥备用;

[0031] (2) 配置2~10g/L的壳聚糖溶液和海藻酸钠溶液;优选的,溶解壳聚糖时,需滴加冰乙酸直至壳聚糖全部溶解,溶解海藻酸钠时需要适当加热直至全部溶解;

[0032] (3) 利用匀胶机在锌箔和铜箔表面逐层旋涂吸附海藻酸钠与壳聚糖,旋涂后的锌箔和铜箔真空干燥后裁成不同尺寸形状的电极片备用;其中,利用匀胶机进行旋涂吸附时,设置低转速500~1000转/分钟,旋涂20~50秒,高转速1200~2000转/分钟,旋涂7~15秒;优选的,利用匀胶机进行旋涂吸附时,设置低转速700转/分钟,旋涂30秒,高转速1500转/分

钟,旋涂10秒。

[0033] 本发明还提供一种上述人工固/液界面保护层用于金属电极保护的用途,所述人工固/液界面保护层通过在金属电极表面构建用于提高金属电极的稳定性。

[0034] 为了解决上述技术问题,本发明还提供一种二次金属离子电池,包含上述金属电极或上述制备方法制成的金属电极。

[0035] 在一个或多个具体实施方式中,上述二次金属离子电池为上述锌箔作为正负极片组装成的锌锌对称纽扣电池,或为上述铜箔作为正极片组装成锌铜纽扣电池。

[0036] 在一个或多个具体实施方式中,构建一种基于层层自组装技术在金属电极表面用于提高金属阳极稳定性的人工固/液界面保护层。利用静电吸附作用选择带有正电荷的壳聚糖溶液和带有负电荷的海藻酸钠溶液,通过简单的旋涂手段在锌箔表面交替吸附多次得到层层自组装薄膜;锌箔衬底在覆载自组装薄膜前需要进行充分的打磨清洗;所用到的海藻酸钠与壳聚糖溶液的浓度均为3g/L。

[0037] 在一个或多个具体实施方式中,上述金属电极的制备方法具体如下:

[0038] (1) 截取适当大小(本方案为 $5 \times 5$ cm)锌箔,用砂纸进行打磨去除表面氧化物,后将锌箔置于去离子水和乙醇中超声清洗2分钟,真空干燥30分钟备用;铜箔在使用前只需超声清洗备用;

[0039] (2) 配置3g/L壳聚糖水溶液与3g/L海藻酸钠水溶液;

[0040] (3) 利用匀胶机,调整低转速700转/分钟下转30秒,高转速1500转/分钟下转10秒,在清洗后的锌箔与铜箔表面交替旋涂壳聚糖溶液与海藻酸钠溶液,得到不同层数的自组装薄膜;将所得自组装薄膜修饰的锌箔在 $50^{\circ}\text{C}$ 条件下真空烘干备用。

[0041] 在一个或多个具体实施方式中,步骤(2)中,上述配置壳聚糖溶液和海藻酸钠溶液时,溶解壳聚糖时需逐滴加入适量冰乙酸直至壳聚糖恰好全部溶解;溶解海藻酸钠时需要适当加热直至全部溶解。

[0042] 在一个或多个具体实施方式中,,用修饰上自组装薄膜的铜箔作为正极,锌箔作为负极,组装成纽扣电池进行电化学测试以及循环测试,用锌箔组装为对称纽扣电池进行长循环测试。上述组装的纽扣电池为四部分,分别为正极片、负极片、电池隔膜,电解液。纽扣电池的组成顺序为:正极壳-正极片(对称电池为锌箔,锌铜电池为铜箔)-玻纤隔膜-适当电解液(本发明为160微升2M硫酸锌溶液)-负极片(锌箔)-垫片-弹片-负极壳。

[0043] 本发明的具有如下技术效果:

[0044] 本发明层层自组装薄膜可以重塑电极/电解质界面,保护金属电极在电池循环时不遭到破坏,增强锌离子转移/沉积动力学、电池电极反应可逆性、电池循环寿命;本发明为金属电极的保护提供了一种价格低廉,简单且绿色环保的策略,有望促进水系金属离子电池尤其是水系锌离子电池的大规模应用。

## 附图说明

[0045] 图1为层层自组装成膜示意图;其中,图1a为带相反电荷聚合物壳聚糖与海藻酸钠进行层层自组装形成保护层的示意图;图1b为未处理锌阳极在电池循环中的副反应示意图;图1c为壳聚糖与海藻酸钠在锌阳极表面形成层层自组装保护层示意图;

[0046] 图2为3g/L壳聚糖溶液和海藻酸钠溶液的Zeta电势;

- [0047] 图3为不同锌阳极在水系电解液中的线性扫描伏安测试;其中,图3a为析氢电位;图3b为析氧电位;
- [0048] 图4为有/无层层自组装薄膜修饰的锌阳极在水系电解液中的动电位扫描测试;
- [0049] 图5为有/无层层自组装薄膜修饰的锌阳极在水系电解液中的恒电位计划测试;
- [0050] 图6为分别以有/无层层自组装薄膜修饰的锌电极为正负组装的锌锌对称电池的长循环测试,其中电流密度为 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ ,容量为 $1\text{mAh}/\text{cm}^2$ ;
- [0051] 图7为分别以不同厚度自组装薄膜修饰的锌电极为正负组装的锌锌对称电池的长循环测试,其中电流密度为 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ ,容量为 $1\text{mAh}/\text{cm}^2$ ;
- [0052] 图8为以不同厚度自组装薄膜修饰的锌电极为负极,以不同厚度自组装薄膜修饰的铜电极为正极组装的锌铜半电池的测试;其中,图8a为长循环测试,其中电流密度为 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ ,容量为 $1\text{mAh}/\text{cm}^2$ ;图8b为层层自组装薄膜修饰的锌铜电池的充放电曲线;图8c为裸锌铜电池的充放电曲线;
- [0053] 图9为锌阳极循环前后的扫描电镜图像;其中,图9a为新制备层层自组装保护膜锌阳极;图9b为新制备层层组装保护膜锌阳极的截面图;图9c为裸锌电极循环后扫描电镜结果;图9d为层层自组装保护膜锌阳极循环后的扫描电镜图;其中,图9c和图9d的电流密度为 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ ,容量为 $1\text{mAh}/\text{cm}^2$ ,循环500小时;
- [0054] 图10为以不同厚度自组装薄膜修饰的锌电极组装的对称电池的离子迁移数;
- [0055] 图11为以不同厚度自组装薄膜修饰的锌电极组装的对称电池的反应活化能。

### 具体实施方式

[0056] 下面结合附图对本发明的具体实施方式进行详细描述,但应当理解本发明的保护范围并不受具体实施方式的限制。

[0057] 除非另有其它明确表示,否则在整个说明书和权利要求书中,术语“包括”或其变换如“包含”或“包括有”等等将被理解为包括所陈述的元件或组成部分,而并未排除其它元件或其它组成部分。

#### [0058] 实施例1

[0059] 壳聚糖溶液和海藻酸钠溶液的制备:常温常压下,配置 $3\text{g}/\text{L}$ 壳聚糖水溶液和海藻酸钠水溶液;分别称取 $0.6\text{g}$ 海藻酸钠与壳聚糖溶解于 $200\text{mL}$ 去离子水中;壳聚糖溶解时需要逐滴加入冰乙酸直至壳聚糖全部溶解;海藻酸钠溶解时需适当加热,搅拌至全部溶解降至室温。

[0060] 图2为利用粒度分析仪测得 $3\text{g}/\text{L}$ 壳聚糖溶液与海藻酸钠溶液的Zeta电势,从理论上证明了带有相反电荷的壳聚糖与海藻酸钠聚电解质可以通过静电作用自组装成多层薄膜。

#### [0061] 实施例2

[0062] 层层自组装保护层锌电极和铜电极的制备,按照如下步骤制备:

[0063] 旋涂溶液的制备:常温常压下,配置 $3\text{g}/\text{L}$ 壳聚糖水溶液和海藻酸钠水溶液;分别称取 $0.6\text{g}$ 海藻酸钠与壳聚糖溶解于 $200\text{mL}$ 去离子水中;壳聚糖溶解时需要逐滴加入冰乙酸直至壳聚糖全部溶解;海藻酸钠溶解时需适当加热,搅拌至全部溶解降至室温;

[0064] 锌电极和铜电极准备:截取适当大小(本方案为 $5\times 5\text{cm}$ )锌箔和铜箔,用砂纸对锌

箔表面进行打磨去除表面氧化物,后将锌箔置于去离子水和乙醇中超声清洗2分钟,真空干燥30分钟后备用;铜箔在使用前只需超声清洗并真空干燥30分钟备用;

[0065] 旋涂:利用匀胶机,调整低转速700转/分钟下转30秒,高转速1500转/分钟下转10秒;在清洗后的锌箔与铜箔表面交替旋涂壳聚糖溶液与海藻酸钠溶液,得到不同层数的自组装薄膜,其中,一层自组装薄膜为旋涂一次壳聚糖溶液加一次海藻酸钠溶液,记为:(壳聚糖/海藻酸钠)<sub>1</sub>,本方案选择2、4、6层自组装薄膜进行对比实验,实验显示4层自组装薄膜为最佳厚度,记为:(壳聚糖/海藻酸钠)<sub>4</sub>;真空干燥30分钟后将锌箔与铜箔裁成半径为6mm的圆形电极片备用;

[0066] 电池组装:分别将裸铜箔和(壳聚糖/海藻酸钠)<sub>4</sub>-铜箔做正极,将裸锌箔和(壳聚糖/海藻酸钠)<sub>4</sub>-锌箔做负极组装成锌铜半电池,进行线性扫描伏安测试,施加不同电压测试得到电极表面水分解生成氢气和氧气时对应的电位,即为析氢电位和析氧电位。

[0067] 图3为线性扫描伏安测试结果。由于层层组装保护膜的存在,将电极与电解液隔开,到达电极表面的水分子减少,使得水系电解液更加稳定,析氢析氧变得更加困难。

[0068] 实施例3

[0069] 锌电极准备:裁取适当大小(本方案为5×5cm)锌箔,用砂纸对锌箔表面进行打磨去除表面氧化物,后将锌箔置于去离子水和乙醇中超声清洗2分钟,真空干燥30分钟备用;

[0070] 旋涂:利用匀胶机,调整低转速800转/分钟下转25秒,高转速1300转/分钟下转15秒。在清洗后的锌箔表面交替旋涂壳聚糖与海藻酸钠溶液,得到4层自组装薄膜锌电极,(壳聚糖/海藻酸钠)<sub>4</sub>-锌箔;真空干燥30分钟后将其裁成1\*2cm电极片备用;

[0071] 电池组装:采用三电极体系,有/无自组装薄膜修饰的锌箔为工作电极,铂片电极为对电极,银/氯化银电极为参比电极,2mol/L硫酸锌溶液为电解质进行动电位扫描。

[0072] 测试结果塔菲尔曲线展示在图4。相较于裸锌电极,(壳聚糖/海藻酸钠)<sub>4</sub>-锌电极的腐蚀电位变得更正,腐蚀电流密度变小,证明在多层自组装薄膜的保护下锌阳极的稳定性更高,腐蚀速率更小。

[0073] 实施例4

[0074] 锌电极准备:裁取适当大小(本方案为5×5cm)锌箔,用砂纸对锌箔表面进行打磨去除表面氧化物,后将锌箔置于去离子水和乙醇中超声清洗2分钟,真空干燥30分钟后备用;

[0075] 旋涂:利用匀胶机,调整低转速600转/分钟下转40秒,高转速1800转/分钟下转7秒;在清洗后的锌箔表面交替旋涂壳聚糖溶液与海藻酸钠溶液,得到4层自组装薄膜锌电极和铜电极,(壳聚糖/海藻酸钠)<sub>4</sub>-锌箔。真空干燥30分钟后将其裁成半径为6mm的圆形电极片备用;

[0076] 电池组装:将有/无自组装薄膜修饰的锌箔作为正负极组装为纽扣电池,进行恒电位极化测试。

[0077] 图5中显示随极化时间的延长,裸锌电池的极化电流密度持续变大,说明枝晶在锌电极表面持续生长;(壳聚糖/海藻酸钠)<sub>4</sub>-锌电池的极化电流密度在200s后平稳不再变化,说明锌离子均匀还原沉积,没有明显枝晶生长。

[0078] 实施例5

[0079] 锌电极准备:裁取适当大小(本方案为5×5cm)锌箔,用砂纸对锌箔表面进行打磨



去除表面氧化物,后将锌箔置于去离子水和乙醇中超声清洗2分钟,真空干燥30分钟后将备用;

[0080] 旋涂:利用匀胶机,调整低转速1000转/分钟下转15秒,高转速1800转/分钟下转7秒;在清洗后的锌箔表面交替旋涂壳聚糖溶液与海藻酸钠溶液,得到4层自组装薄膜锌电极,(壳聚糖/海藻酸钠)<sub>4</sub>-锌箔真空干燥30分钟后将其裁成半径为6mm的圆形电极片备用;

[0081] 电池组装:分别将裸锌箔和(壳聚糖/海藻酸钠)<sub>4</sub>-锌箔用作电池正负极组装成锌锌对称电池,进行长时间充放电测试,其中电流密度为 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ ,容量为 $1\text{mAh}/\text{cm}^2$ 。

[0082] 图6为锌锌对称电池充放电长循环测试结果。裸锌电极对称电池在循环400小时后因枝晶等副反应发生短路导致电池崩溃。层层自组装薄膜的保护下,锌锌对称电池可以循环5000小时以上,证实了海藻酸钠和壳聚糖自组装而成的薄膜对锌电极优异的保护作用。

[0083] 实施例6

[0084] 锌电极准备:裁取适当大小(本方案为 $5\times 5\text{cm}$ )锌箔,用砂纸对锌箔表面进行打磨去除表面氧化物,后将锌箔置于去离子水和乙醇中超声清洗2分钟,真空干燥30分钟后将备用;

[0085] 旋涂:利用匀胶机,调整低转速600转/分钟下转35秒,高转速1400转/分钟下转13秒;在清洗后的锌箔表面交替旋涂壳聚糖溶液与海藻酸钠溶液,得到2、4、6层自组装薄膜锌电极,(壳聚糖/海藻酸钠)<sub>2,4,6</sub>-锌箔,真空干燥30分钟后将其裁成半径为6mm的圆形电极片备用;

[0086] 电池组装:分别将(壳聚糖/海藻酸钠)<sub>2,4,6</sub>-锌箔用作电池正负极组装成锌锌对称电池,进行长时间充放电测试,其中电流密度为 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ ,容量为 $1\text{mAh}/\text{cm}^2$ 。

[0087] 图7为锌锌对称电池充放电长循环测试结果。(壳聚糖/海藻酸钠)<sub>2</sub>-对称电池可以循环1200小时以上,(壳聚糖/海藻酸钠)<sub>6</sub>-对称电池可以循环2000小时以上,(壳聚糖/海藻酸钠)<sub>4</sub>-对称电池可以循环5000小时以上,证实了壳聚糖/海藻酸钠自组装而成的薄膜对锌电极优异的保护作用并提升了电池性能,其中4层自组装薄膜的效果最佳。

[0088] 实施例7

[0089] 锌电极和铜电极准备:锌电极和铜电极准备:裁取适当大小(本方案为 $5\times 5\text{cm}$ )锌箔和铜箔,用砂纸对锌箔表面进行打磨去除表面氧化物,后将锌箔置于去离子水和乙醇中超声清洗2分钟,真空干燥30分钟后备用。铜箔在使用前只需超声清洗并真空干燥30分钟备用;

[0090] 旋涂:利用匀胶机,调整低转速700转/分钟下转30秒,高转速1500转/分钟下转10秒;在清洗后的锌箔与铜箔表面交替旋涂壳聚糖溶液与海藻酸钠溶液,得到2,4,6层自组装薄膜锌电极,(壳聚糖/海藻酸钠)<sub>2,4,6</sub>-锌箔和铜箔,真空干燥30分钟后将其裁成半径为6mm的圆形电极片备用;

[0091] 电池组装:分别将裸铜箔和(壳聚糖/海藻酸钠)<sub>2,4,6</sub>-铜箔用作电池正极,分别将裸锌箔和(壳聚糖/海藻酸钠)<sub>2,4,6</sub>-锌箔用作电池负极,组装成锌铜半电池,进行长时间充放电测试,其中电流密度为 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ ,容量为 $1\text{mAh}/\text{cm}^2$ 。

[0092] 图8a为锌铜半电池长循环测试结果。对照组无自组装薄膜的锌铜半电池循环300小时后失效,(壳聚糖/海藻酸钠)<sub>2</sub>-锌铜半电池和(壳聚糖/海藻酸钠)<sub>6</sub>-锌铜半电池在循环700小时后,库伦效率出现较大幅度波动,电池循环不稳定。相较而言(壳聚糖/海藻酸钠)<sub>4</sub>-

锌铜半电池可以稳定循环2300小时以上,库伦效率稳定在99.6%以上,表明电池循环稳定,电极反应可逆程度高。层层自组装薄膜可以改善电池副反应程度,提升电池循环性能。

[0093] 图8b和图8c中可以看到锌铜电池的充放电曲线,其中(壳聚糖/海藻酸钠)<sub>4</sub>-锌铜半电池的成核过电位和极化电位低于裸锌铜半电池,证明锌离子成核所需能量更低,成核更容易,沉积更均匀。

[0094] 实施例8

[0095] 锌电极准备:裁取适当大小(本方案为5×5cm)锌箔,用砂纸对锌箔表面进行打磨去除表面氧化物,后将锌箔置于去离子水和乙醇中超声清洗2分钟,真空干燥30分钟后备用;

[0096] 旋涂:利用匀胶机,调整低转速700转/分钟下转30秒,高转速1500转/分钟下转10秒;在清洗后的锌箔表面交替旋涂壳聚糖溶液与海藻酸钠溶液,得到4层自组装薄膜锌电极,(壳聚糖/海藻酸钠)<sub>4</sub>-锌箔;

[0097] 电池组装:分别将裸锌箔和(壳聚糖/海藻酸钠)<sub>4</sub>-锌箔用作电池正负极组装成锌锌对称电池,进行长时间充放电测试,其中电流密度为1mA/cm<sup>2</sup>,容量为1mAh/cm<sup>2</sup>;

[0098] 扫面电子显微镜测试样品制备:将新制备的层层自组装保护层(壳聚糖/海藻酸钠)<sub>4</sub>-锌电极用液氮淬断得到截面扫描电镜测试样品。裸锌箔和(壳聚糖/海藻酸钠)<sub>4</sub>-锌箔用作电池正负极组装成的锌锌对称电池,在循环100小时后,清洗锌阳极并真空干燥得到扫描电子显微镜测试样品。

[0099] 图9为扫描电子显微镜测试结果。图9a中观察到新制备的层层自组装薄膜是均匀透明的,图9b为截面电镜测试图,可以观察到层层自装薄膜是均匀附着在锌电极表面可以锌箔表面的细碎沟壑填平,厚度约为300nm。在循环100小时后,裸锌阳极表面存在大量尖锐块状枝晶,随循环时间增长,枝晶将逐渐变大最终刺透隔膜破坏电池。图9d可以证明,(壳聚糖/海藻酸钠)<sub>4</sub>薄膜可以有效保护锌阳极,均匀电场,使得锌离子均匀分布并还原,没有发现大块装的直径出现,证明其对电池性能的提升效果明显。

[0100] 实施例9

[0101] 锌电极准备:裁取适当大小(本发明为5×5cm)锌箔,用砂纸对锌箔表面进行打磨去除表面氧化物,后将锌箔置于去离子水和乙醇中超声清洗2分钟,真空干燥30分钟后将备用。

[0102] 旋涂:利用匀胶机,调整低转速700转/分钟下转30秒,高转速1500转/分钟下转10秒;在清洗后的锌箔表面交替旋涂壳聚糖溶液与海藻酸钠溶液,得到2,4,6层自组装薄膜锌电极,(壳聚糖/海藻酸钠)<sub>2,4,6</sub>-锌箔,真空干燥30分钟后将其裁成半径为6mm的圆形电极片备用;

[0103] 电池组装:分别将裸锌箔和(壳聚糖/海藻酸钠)<sub>2,4,6</sub>-锌箔用作电池正负极组装成锌锌对称电池;将对称电池进行计时电流测试,结合测试前后阻抗值根据公示计算得到不同电池的离子迁移数。

[0104] 图10显示不同层数自组装薄膜修饰的锌电极测得的离子迁移数均高于裸锌电极(0.3223),其中(壳聚糖/海藻酸钠)<sub>4</sub>-锌电极的离子迁移数最大(0.7572),证明锌离子传输动力学最快,有利于锌离子均匀沉积。

[0105] 实施例10

[0106] 锌电极准备:裁取适当大小(本方案为 $5 \times 5$ cm)锌箔,用砂纸对锌箔表面进行打磨去除表面氧化物,后将锌箔置于去离子水和乙醇中超声清洗2分钟,真空干燥30分钟后将备用;

[0107] 旋涂:利用匀胶机,调整低转速700转/分钟下转30秒,高转速1500转/分钟下转10秒;在清洗后的锌箔表面交替旋涂壳聚糖溶液与海藻酸钠溶液,得到2、4、6层自组装薄膜锌电极,(壳聚糖/海藻酸钠)<sub>2,4,6</sub>-锌箔,真空干燥30分钟后将其裁成半径为6mm的圆形电极片备用;

[0108] 电池组装:分别将裸锌箔和(壳聚糖/海藻酸钠)<sub>2,4,6</sub>-锌箔用作电池正负极组装成锌锌对称电池。

[0109] 通过电池在不同温度下的阻抗值计算得到不同厚度自组装薄膜修饰的电池的反应活化能在图11中展示。其中不同层数自组装薄膜修饰的锌电极测得的反应活化能均高于裸锌电池(69.62kJ/mol),其中(壳聚糖/海藻酸钠)<sub>4</sub>-锌电极的离子迁移数最大(40.76kJ/mol),证明电极反应所需能量更小,有利于锌离子还原并均匀沉积。

[0110] 表1实施例2、3、5、6、7、9、10的层层自组装保护层的电化学以及电池性能测试结果数据

实施例 2		析氢电位 (V)		析氧电位 (V)	
修饰组	(壳聚糖/海藻酸钠) <sub>4</sub>	0.165		2.5	
空白组	空白	0.212		2.39	
实施例 3		腐蚀电位 (V)		腐蚀电流 (mA/cm <sup>2</sup> )	
修饰组	(壳聚糖/海藻酸钠) <sub>4</sub>	-0.9332		2.09	
空白组	空白	-0.9439		2.29	
实施例 5,6		锌锌对称电池长循环(h)	实施例 7-a	锌铜半电池长循环(h)	
修饰组	(壳聚糖/海藻酸钠) <sub>4</sub>	>5000h	修饰组	(壳聚糖/海藻酸钠) <sub>4</sub>	2300
	(壳聚糖/海藻酸钠) <sub>2</sub>	1100h		(壳聚糖/海藻酸钠) <sub>2</sub>	700
	(壳聚糖/海藻酸钠) <sub>6</sub>	2000h		(壳聚糖/海藻酸钠) <sub>6</sub>	700
空白组	空白	500h	空白组	空白	250
实施例 7-b,7-c		成核过电位 (mV)	放电极化电位 (mV)	充电极化电位 (mV)	
修饰组	(壳聚糖/海藻酸钠) <sub>4</sub>	-72.26	-35.60	32.17	
空白组	空白	-171.74	-136.19	61.36	
实施例 9		离子迁移数	实施例 10	反应活化能 (kJ/mol)	
修饰组	(壳聚糖/海藻酸钠) <sub>4</sub>	0.7558	修饰组	(壳聚糖/海藻酸钠) <sub>4</sub>	40.76
	(壳聚糖/海藻酸钠) <sub>2</sub>	0.3223		(壳聚糖/海藻酸钠) <sub>2</sub>	51.46
	(壳聚糖/海藻酸钠) <sub>6</sub>	0.4612		(壳聚糖/海藻酸钠) <sub>6</sub>	43.61
空白组	空白	0.6574	空白组	空白	69.62

[0112] 通过表1对层层自组装保护层涉及的实施例2、3、5、6、7、9、10的电化学以及电池性能测试结果数据汇总,可以证明本发明自组装保护层可以有效稳定金属锌阳极,减缓阳极腐蚀速度并且诱导锌离子均匀分布沉积,减少枝晶生长。锌离子的传输动力学的到增强且电极反应活化能降低,使得锌离子可以更快传输到电极表面,并且更容易沉积。

[0113] 图1为层层自组装薄膜形成示意图。其中,图1a为壳聚糖和海藻酸钠在锌表面逐层自组装形成保护膜的示意图。壳聚糖结构中含有丰富的羟基和氨基,可以在锌箔表面牢牢

吸附形成带正电的薄膜,之后带负电的海藻酸钠旋涂于表面,海藻酸钠中含有丰富的羧基,可以同壳聚糖中的氨基通过静电吸附作用进行结合组装为薄膜;后重复壳聚糖/海藻酸钠交替吸附,最终形成层层自组装薄膜(壳聚糖/海藻酸钠)<sub>4</sub>薄膜。

[0114] 图1b为层层自组装薄膜(壳聚糖/海藻酸钠)<sub>4</sub>对锌电极的保护功能示意图。壳聚糖和海藻酸钠中都含有丰富的极性官能团——羟基。当水合锌离子在电场作用下穿过自组装薄膜时,羟基通过氢键作用将锌离子溶剂化结构中的水分子剥离,使得锌离子周围的水分子含量降低,进而减少析氢反应的发生,同时锌离子溶剂化结构的改变使得锌离子脱溶剂化能降低,更容易还原并均匀沉积。

[0115] 图1c为裸锌电极在没有任何处理下进行电池循环测试发生副反应的示意图。因为水分子的分解,锌电极表面会生成氢气使得电池膨胀破败,同时析氢反应会导致局部pH值变大,生成不溶性副产物,逐渐导致锌钝化失活;此外不均匀的电场分布会导致锌沉积层凹凸不平,最终形成尖锐的枝晶。

[0116] 上述实施例只为说明本发明的技术构思及特点,其目的在于让熟悉此项技术的人士能够了解本发明的内容并加以实施,并不能以此限制本发明的保护范围,凡根据本发明精神实质所作的等效变化或修饰,都应涵盖在本发明的保护范围内。

[0117] 前述对本发明的具体示例性实施方案的描述是为了说明和例证的目的。这些描述并非想将本发明限定为所公开的精确形式,并且很显然,根据上述教导,可以进行很多改变和变化。对示例性实施例进行选择 and 描述的目的在于解释本发明的特定原理及其实际应用,从而使得本领域的技术人员能够实现并利用本发明的各种不同的示例性实施方案以及各种不同的选择和改变。本发明的范围意在由权利要求书及其等同形式所限定。

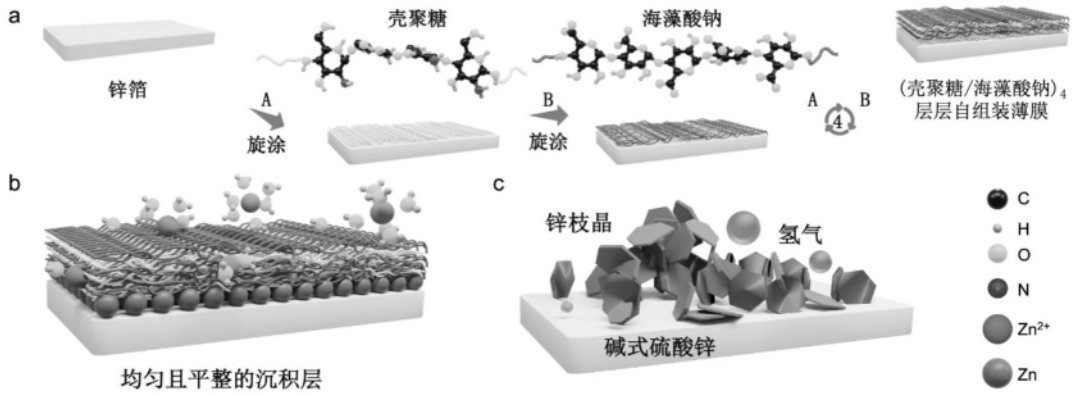


图1

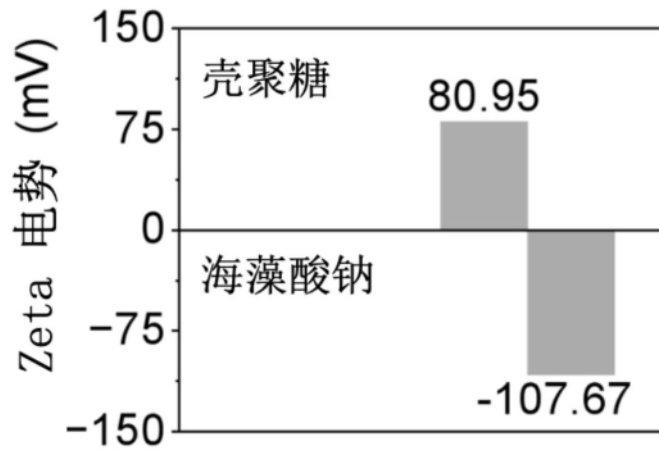


图2

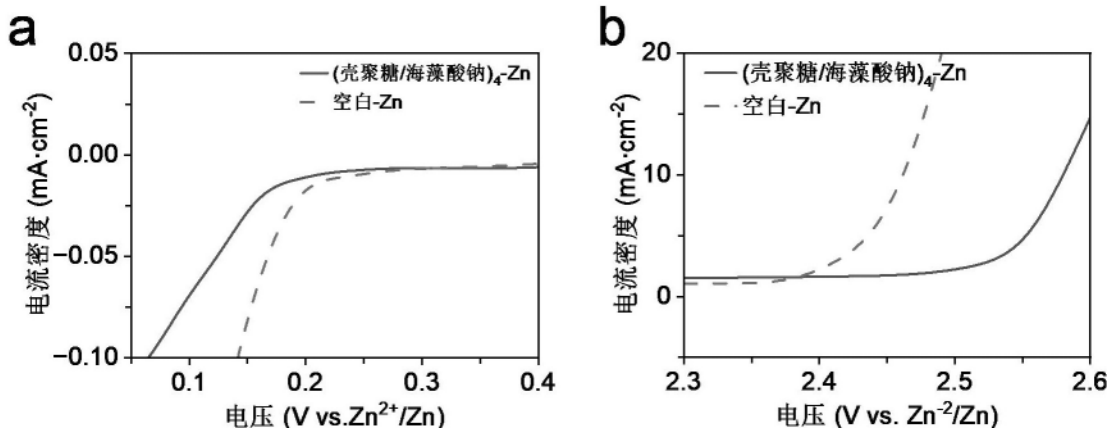


图3

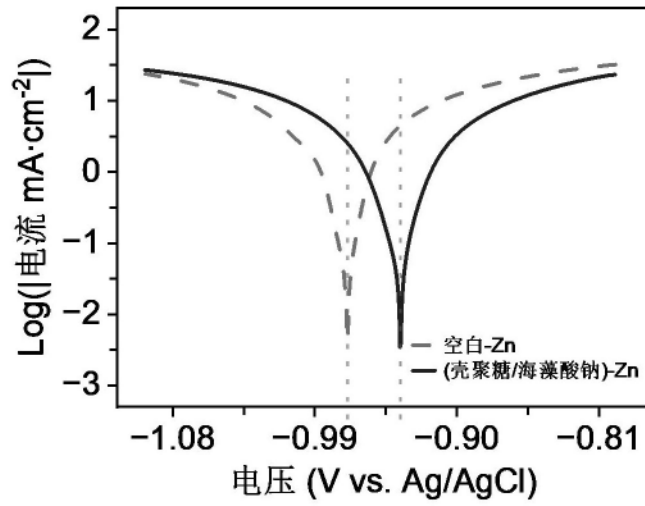


图4

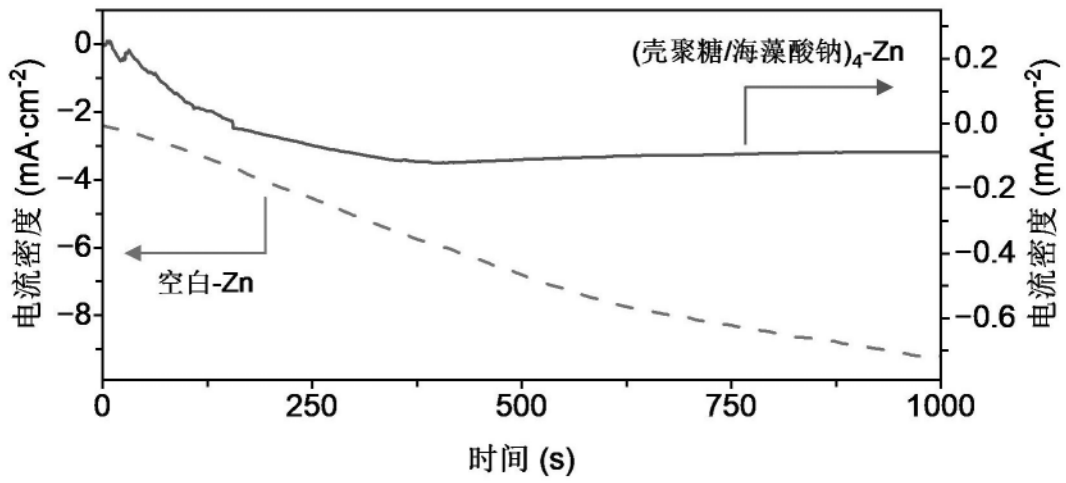


图5

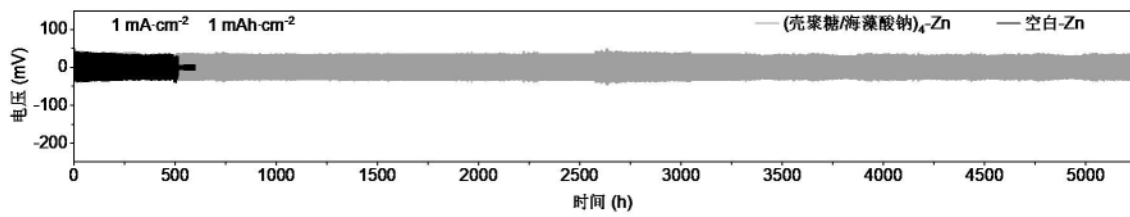


图6

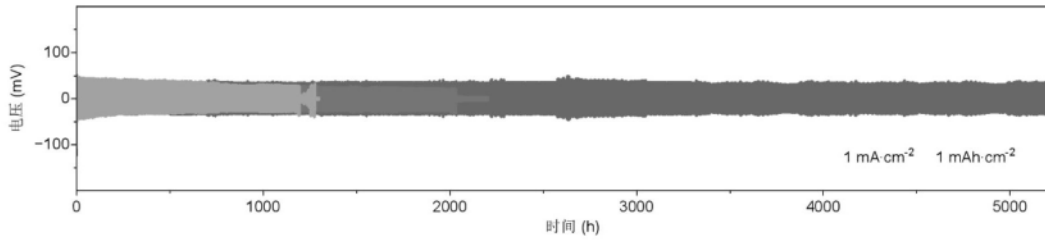


图7

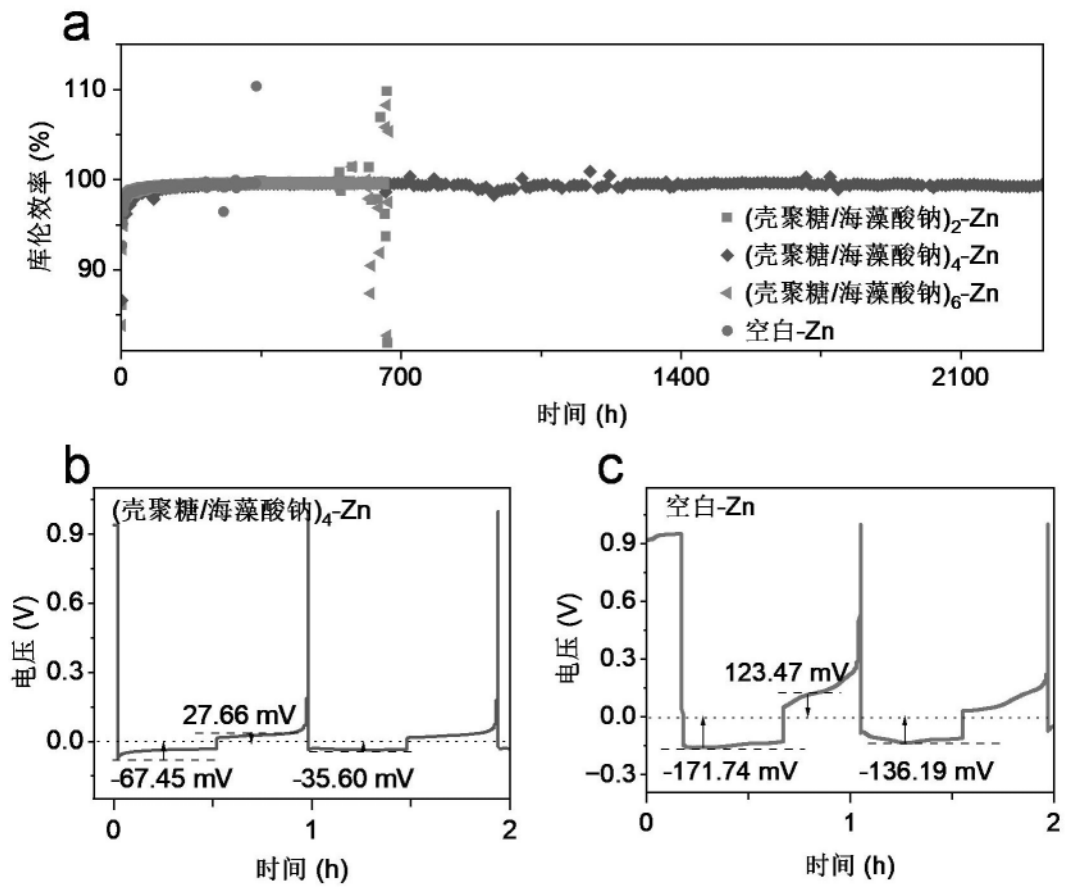


图8



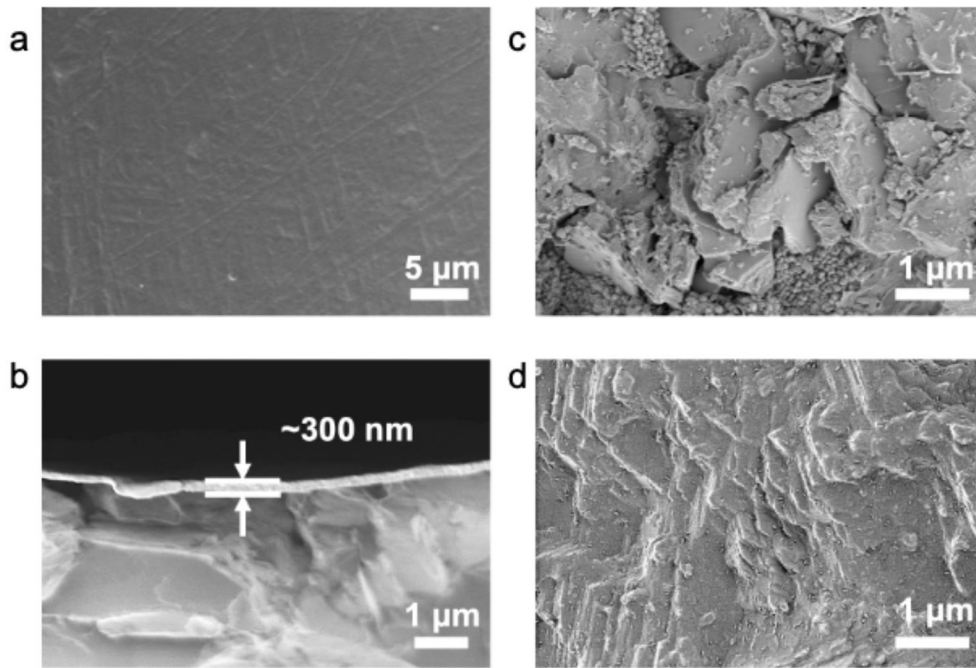


图9

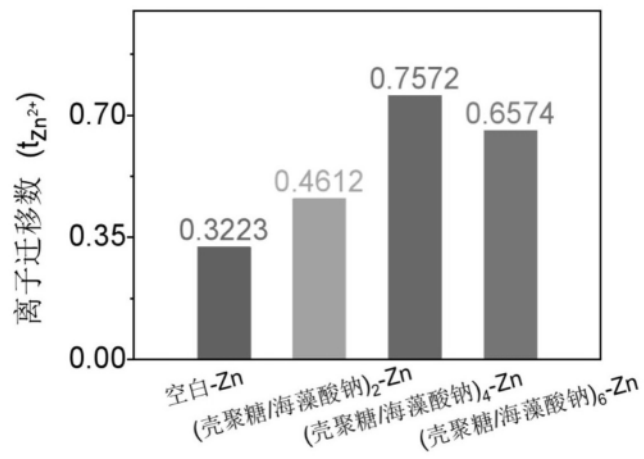


图10

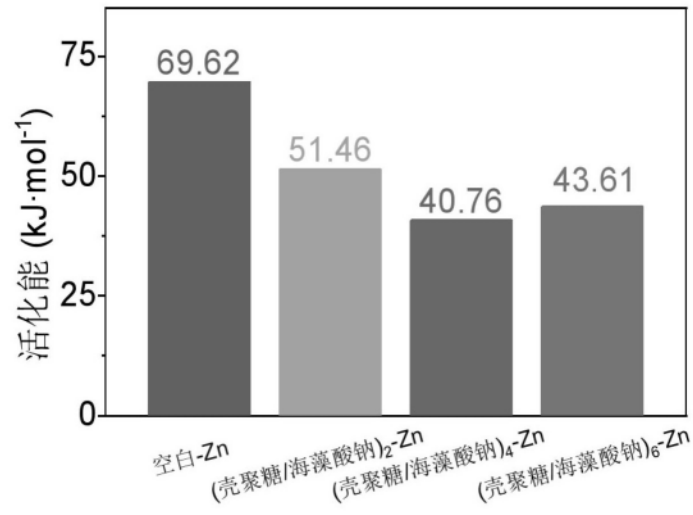


图11