



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112467064 B

(45) 授权公告日 2021. 11. 02

(21) 申请号 202011295915.1

H01M 4/42 (2006.01)

(22) 申请日 2020.11.18

H01M 10/36 (2010.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

G22C 1/02 (2006.01)

申请公布号 CN 112467064 A

G22C 18/04 (2006.01)

(43) 申请公布日 2021.03.09

审查员 赵瑾

(73) 专利权人 燕山大学

地址 066004 河北省秦皇岛市海港区河北大街西段438号

(72) 发明人 余超 邓泽军 祁梓宸 和志斌
梁树杰 郑阳 肖宏

(74) 专利代理机构 北京孚睿湾知识产权代理事务所(普通合伙) 11474

代理人 葛凡

(51) Int. Cl.

H01M 4/04 (2006.01)

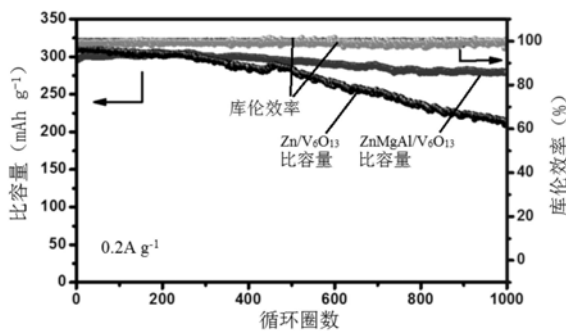
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

水系锌离子电池负极的制备方法、电池

(57) 摘要

本发明公开了一种水系锌离子电池负极的制备方法,其包括以下步骤:S1、准备锌材、铝材和镁材;S2、按照重量配比切取材料:锌板83%~88%,铝板11%~15%,镁板1%~2%;S3、清理材料;S4、将清理后的锌材、铝材和镁材放入石墨坩埚;S5、加热熔炼;S6、将熔炼好的熔液倒入模具冷却成型,得到锌铝镁合金,通过控制冷却速率得到水系锌离子电池负极。本发明提供的制备方法,大大抑制了负极枝晶的产生,从而提高了水系锌离子电池的充电放电循环寿命。



1. 一种水系锌离子电池负极的制备方法,其特征在于:其包括以下步骤:

金属材料准备工序,按照锌材83%~88%,铝材11%~15%,镁材1%~2%重量配比,称取金属锌材、铝材、镁材,并进行去除氧化层的处理;

熔炼准备工序,将金属材料准备工序中准备的锌材、铝材、镁材放入容器,金属的排列方式为镁材和铝材均匀放在下层,锌材平铺在铝材和镁材的上面;

加热熔炼工序,在保护气氛下或真空环境的加热炉中对锌材、铝材和镁材进行加热熔炼,合金熔炼的温度控制在520~570℃,保温时间控制在5~10分钟;

控速冷却工序,将熔炼好的熔液倒入模具冷却成型,得到锌铝镁合金,此过程中,控制冷却速率为 $R_T \sim 5R_T$ 的速度,单位℃/s,所述 R_T 满足下述关系式,

$$R_T = \frac{609.2 - 33.3\alpha_1 - 104.6\alpha_2 + 3.77\alpha_1\alpha_2}{700} \times 1000$$

其中, α_1 为铝所占重量比例,单位%; α_2 为镁所占重量比例,单位%;

合金整形工序,将上述控速冷却工序得到的锌铝镁合金整形成所需形状。

2. 根据权利要求1所述的水系锌离子电池负极的制备方法,其特征在于:金属材料准备工序中,所述的锌材为选自Zn99.995锌材、Zn99.99锌材、Zn99.95锌材、Zn99.5锌材中的一种。

3. 根据权利要求1所述的水系锌离子电池负极的制备方法,其特征在于:金属材料准备工序中,所述的铝材为选自1A99铝材、1A97铝材、1A95铝材、1A93铝材中的一种。

4. 根据权利要求1所述的水系锌离子电池负极的制备方法,其特征在于:金属材料准备工序中,所述的镁材为选自MA18镁材、工业纯镁、MA21镁材中的一种。

5. 根据权利要求1所述的水系锌离子电池负极的制备方法,其特征在于:金属材料准备工序中,所述去除氧化层的处理为将金属锌材、铝材、镁材机械打磨表面,并利用浓度为75%酒精或工业丙酮进行表面处理,并烘干的工序。

6. 根据权利要求1所述的水系锌离子电池负极的制备方法,其特征在于:控速冷却工序中,控制冷却速率为 $R_T \sim 2R_T$ 的速度,单位℃/s。

7. 根据权利要求1所述的水系锌离子电池负极的制备方法,其特征在于:加热熔炼工序在氩气或者氮气的保护气氛下进行熔炼,并利用搅拌保证熔炼的均匀性。

8. 一种水系锌离子电池负极,其特征在于:按重量计,其含有锌材83%~88%,铝材11%~15%,镁材1%~2%,其通过权利要求1~7中任一项所述的制备方法制造。

9. 一种电池,其特征在于,其含有权利要求8所述的电池负极。

水系锌离子电池负极的制备方法、电池

技术领域

[0001] 本发明属于可充电电池负极材料制备技术领域,具体涉及无枝晶的水系锌离子电池负极、电池的制备方法。

背景技术

[0002] 相比于使用易燃、有毒的有机电解质的锂离子电池,基于水系电解液的水系锌离子电池(ZIBs)是一种低成本、环保、安全的新型储能系统,并且其在将来可能会被应用于电网储能系统和可穿戴设备。近年来对水系ZIBs的正极、锌负极和电解液的研究已经取得了一定的进展,但水系ZIBs在正极和负极方面仍然面临着巨大的挑战。正极溶解、静电相互作用产生的不良影响、锌枝晶、腐蚀、钝化和副产物等问题都可能会导致水系ZIBs容量衰减、库仑效率低和短路等,这严重制约了水系ZIBs的发展和商业化。

[0003] 水系电解液的水系锌离子电池众多的造成电池寿命降低的原因中,锌枝晶是非常难以解决的问题之一。所谓锌枝晶,是在锌作为电池活性物质反复发生电池反应的过程中,因共晶合金在结晶时,后析出相依附于领先相表面析出,形成具有两相共同生长界面的双相核心,然后依靠溶质原子在界面前沿两相间横向扩散,互相不断为对方提供生长所需组元,使两相一起向前生长,最终形成二元相间的层片组织。锌枝晶会高于电池电极板形成,从而刺破基板间的隔膜,容易造成电池的短路失效。另外,纯锌在水系电解质的充放电过程中表面会被腐蚀生成 ZnO 和 $Zn(OH)_2$ 副产物,影响了负极表面的电场分布,多次充放电过程后不均匀的沉积行为会加速锌枝晶的生长,导致刺破隔膜的时间提前,进一步不利于电池的使用寿命提高。

[0004] 现有技术中,曾通过特殊的电沉积的方式制备复杂的负极体,例如CN110660970A公开了一种柔性自支撑三维层状MXene/锌复合电极及其制备方法和应用。由三维层状的MXene膜与金属锌组成的复合材料,三维层状MXene膜由 Ti_3C_2 、 Nb_4C_3 、 Ti_2C 、 Ta_4C_3 、 $TiNbC$ 、 $(V_{0.5}Cr_{0.5})_3C_2$ 、 V_2C 、 Nb_2C 、 Ti_3CN 、 Ti_3C_2 、 Ti_2C 、 Ta_4C_3 、 $TiNbC$ 、 $(V_{0.5}Cr_{0.5})_3C_2$ 、 V_2C 、 Nb_2C 、 Nb_4C_3 或 Ti_3CN 中的一种或两种以上的混合物组成,三维层状的MXene膜负载锌。比表面积更大,能够负载更多的锌,可以作为锌金属负极,或者作为锂金属电极的集流体,可以很好的抑制锌枝晶生长。另外,CN110492069A公开了一种 $Zn@$ 金属有机骨架复合电极材料的合成方法,所述的方法通过将经盐酸、丙酮、甲醇处理后的AA型锌筒置于一定浓度的2-甲基咪唑甲醇溶液中,进行水热反应,清洗,烘干,得到所述的 $Zn@ZiF-8$ 复合电极材料;本发明制备方法能耗低,原料简便易取,而且所用材料廉价,操作简单,易于实现,可实现工业化生产;本发明制备得到的 $Zn@ZiF-8$ 能有效抑制锌枝晶的生长,从而提高电池的循环寿命。进而,CN108767215A中,公开了一种抑制锌枝晶的材料及其制备方法与应用,该材料为锌基材料和碳单质材料的复合材料,所述锌基材料呈粉末状或者呈板状或片状,所述碳单质材料包覆在该锌基材料粉末颗粒的表面或附着在锌基材料板材或片材的表面上。本发明通过对金属锌单质材料进行改性,在锌板表面涂覆碳层,或者在锌粉粉末颗粒的周围包覆碳层,得到的复合材料能有效抑制锌枝晶的生长,尤其可作为负极材料应用于水系锌基电池,发挥其

抑制锌枝晶生长的性能。

[0005] 然而,上述方法制备的抑制枝晶生产的负极成本太高,其应用的电沉积、有机物复合方法、溅射等方法显然是无法大工业化生产的。产业界仍然急需更简单易行的能够实现抑制锌枝晶生长的负极材料。

发明内容

[0006] 为了实现简单易行的能够实现抑制锌枝晶生长的负极材料的目的,发明人经过深入研究和实验,发现按配比制成的锌铝镁合金,并通过冷却过程控制,得到的锌铝镁合金能够非常有效的抑制锌枝晶的形成,最终提高水系锌离子电池的使用寿命和性能。

[0007] 具体而言,本发明目的在于提供一种水系锌离子电池负极的制备方法,该方法操作简便易实现工业化生产,该方法将制备的纳米级晶粒尺寸的锌铝镁合金为电池的负极材料,能明显抑制锌枝晶的生长现象,极大地改善了水系锌离子电池负极材料的循环可逆性,大大提高了电池的使用寿命。

[0008] 本发明的具体实施方式为一种水系锌离子电池负极的制备方法,其包括以下步骤:

[0009] 金属材料准备工序,按照锌材83%~88%,铝材11%~15%,镁材1%~2%重量配比,称取金属锌材、铝材、镁材,并进行去除氧化层的处理;

[0010] 熔炼准备工序,将金属材料准备工序中准备的锌材、铝材、镁材放入容器,金属的排列方式为镁材和铝材均匀放在下层,锌材平铺在铝材和镁材的上面;

[0011] 加热熔炼工序,在保护气氛下或真空环境的加热炉中对锌材、铝材和镁材进行加热熔炼,合金熔液的温度控制在520~570℃,保温时间控制在5~10分钟;

[0012] 控速冷却工序,将熔炼好的熔液倒入模具冷却成型,得到锌铝镁合金,此过程中,控制冷却速率为 $R_T \sim 5R_T$ 的速度,单位℃/s,所述 R_T 满足下述关系式,

$$[0013] \quad R_T = \frac{609.2 - 33.3\alpha_1 - 104.6\alpha_2 + 3.77\alpha_1\alpha_2}{700} \times 1000$$

[0014] 其中, α_1 为铝所占重量比例,单位%; α_2 为镁所占重量比例,单位%,

[0015] 合金整形工序,将上述控速冷却工序得到的锌铝镁合金整形成所需形状。

[0016] 在优选的实施方式中,金属材料准备工序中,所述的锌材为选自Zn99.995锌材、Zn99.99锌材、Zn99.95锌材、Zn99.5锌材中的一种。

[0017] 在优选的实施方式中,金属材料准备工序中,所述的铝材为选自1A99铝材、1A97铝材、1A95铝材、1A93铝材中的一种。

[0018] 在优选的实施方式中,金属材料准备工序中,所述的镁材为选自MA18镁材、工业纯镁、MA21镁材中的一种。

[0019] 在优选的实施方式中,金属材料准备工序中,所述去除氧化层的处理为将金属锌材、铝材、镁材机械打磨表面,并利用浓度为75%酒精或工业丙酮进行表面处理,并烘干的工序。

[0020] 在优选的实施方式中,控速冷却工序中,控制冷却速率为 $R_T \sim 2R_T$ 的速度,单位℃/s。

[0021] 在优选的实施方式中,加热熔炼工序在氩气或者氮气的保护气氛下进行熔炼,并利用搅拌保证熔炼的均匀性。

[0022] 本发明还能提供一种水系锌离子电池负极,其通过上述的制备方法制造。本发明还提供使用该负极的电池。

[0023] 本发明的优点如下:

[0024] 本发明的水系锌离子电池负极的制备方法所需的设备非常普遍,工艺过程也并不复杂,相比现有的制备抑制枝晶的锌离子电池负极中使用的电解、电沉积、溅射等方法,极大的提高了工艺可操作性,非常有利于产业化。而且本发明制备的水系锌离子电池负极抑制枝晶产生的效果非常优异,能够极大提高水系锌离子电池的使用寿命和性能。

附图说明

[0025] 图1为实施例1制备得到的锌铝镁合金微观形貌图;

[0026] 图2为本发明的实施例1制备的锌铝镁合金负极小薄片组装的对称电池与由纯锌负极小薄片组装的对称电池在 2mA cm^{-2} 电流密度下的循环性能对比;

[0027] 图3为本发明的实施例1制备的锌铝镁合金负极小薄片和 V_6O_{13} 正极组装的全电池与由纯锌负极小薄片和 V_6O_{13} 正极组装的全电池在 0.2A g^{-1} 电流密度下的长循环性能对比图;

[0028] 图4为本发明的实施例1制备的锌铝镁合金负极小薄片组装的对称电池在 2mA cm^{-2} 电流密度下的循环后锌铝镁合金负极的表面形貌;

[0029] 图5为纯锌做负极组装的对称电池在 2mA cm^{-2} 电流密度下的循环后纯锌负极的表面形貌。

具体实施方式

[0030] 以下,更具体的说明本发明。

[0031] 本发明水系锌离子电池负极的制备方法主要包括以下步骤:

[0032] 金属材料准备工序,按照锌材83%~88%,铝材11%~15%,镁材1%~2%重量配比,称取金属锌材、铝材、镁材,并进行去除氧化层的处理;

[0033] 熔炼准备工序,将金属材料准备工序中准备的锌材、铝材、镁材放入容器,金属的排列方式为镁材和铝材均匀放在下层,锌材平铺在铝材和镁材的上面;

[0034] 加热熔炼工序,在保护气氛下或真空环境的加热炉中对锌材、铝材和镁材进行加热熔炼,合金熔液的温度控制在 $520\sim 570^\circ\text{C}$,保温时间控制在 $5\sim 10$ 分钟;

[0035] 控速冷却工序,将熔炼好的熔液倒入模具冷却成型,得到锌铝镁合金,此过程中,控制冷却速率为 $R_T\sim 5R_T$ 的速度,单位 $^\circ\text{C}/\text{s}$, R_T 满足下述关系式,

$$[0036] \quad R_T = \frac{609.2 - 33.3\alpha_1 - 104.6\alpha_2 + 3.77\alpha_1\alpha_2}{700} \times 1000$$

[0037] 其中, α_1 为铝所占重量比例,单位%; α_2 为镁所占重量比例,单位%;

[0038] 合金整形工序,将上述控速冷却工序得到的锌铝镁合金整形成所需形状。

[0039] 金属材料准备工序中,锌材、铝材、镁材的来源并没有特别限制,只要是单质的锌

材、铝材、镁材即可。从原料易得、操作方便角度出发,锌材为选自Zn99.995锌材、Zn99.99锌材、Zn99.95锌材、Zn99.5锌材中的一种,铝材为选自1A99铝材、1A97铝材、1A95铝材、1A93铝材中的一种,镁材为选自MA18镁材、工业纯镁、MA21镁材中的一种。

[0040] 锌材83%~88%,铝材11%~15%,镁材1%~2%的重量配比是非常重要的,该配比决定了产品锌合金板中的微观晶粒结构,发明人发现铝、镁元素的适当比例掺和会时金属表面离子剥离与沉积过程中有较高的稳定性,因此在此配比下产生的锌合金材料,电化学反应在锌合金表面更均匀进行,因此用于电池时特别利于抑制枝晶生长,而且作为活性材料的活性基本相比纯锌材料没有影响。

[0041] 去除氧化层的处理没有任何限制,只要是能够去除这些金属材料表面氧化性的常见的物理、化学方法都可以使用。通常,将金属锌材、铝材、镁材机械打磨表面,并利用浓度为75%酒精或工业丙酮进行表面处理,然后烘干备用。

[0042] 熔炼准备工序,将锌材、铝材、镁材放入容器,这里的容器可以是任何适于熔炼的容器,例如可以使用石墨坩埚、刚玉坩埚,只要是不会在熔炼过程中带入杂质的容器即可。优选使用石墨坩埚。

[0043] 在该准备工序中,金属的排列方式为镁材和铝材均匀放在下层,锌材平铺在铝材和镁材的上面,主要的原因是这种排列能够使得熔炼液快速的均匀,因为投入量少的铝和镁都是比重较轻的金属,如果放置在锌之上,难以快速混合均匀。

[0044] 加热熔炼工序是无氧熔炼过程,只要是在密闭的无氧环境的加热装置中进行即可,例如密封电磁感应炉等,优选利用氩气或者氮气的保护气氛下进行熔炼。另外,如果加热装置能够提供搅拌,则能进一步保证熔炼的均匀性,因此是优选的。

[0045] 合金熔液的温度控制在520~570℃,保温时间控制在5~10分钟是重要的,该条件涉及产品锌合金材料中的微观结构。

[0046] 控速冷却工序是本发明中的重要步骤,发明人发现只有保证满足上述 $R_T \sim 5R_T$ 的速度制备的锌合金材料,才能起到相应的抑制锌枝晶的作用。此步骤重要的原因发明人有如下推论:

[0047] 上述的控速冷却,能够使得锌合金实现晶粒细化,甚至能使晶粒尺寸达到纳米级别,细化晶粒可增加锌负极的晶间耐腐蚀能力,由此可实现锌离子在负极表面的均匀沉积,从而大大降低锌枝晶的形成,最终提高水系锌离子电池的使用寿命和性能。

[0048] 发明人发现当高于 R_T 的速度控制冷却时,即可得到抑制枝晶能力很好的锌合金,如果速度太快,难以控速进行, $5R_T$ 的速度即可满足要求。

[0049] 综上,与现有纯锌负极材料相比,本发明按配比制成的锌铝镁合金,并通过快速冷却实现晶粒细化,使晶粒尺寸达到纳米级别,一方面,铝、镁元素使金属表面离子剥离与沉积过程中有较高的稳定性,增加了锌负极的表面耐腐蚀能力,另一方面,细化晶粒可增加锌负极的晶间耐腐蚀能力,由此可实现锌离子在负极表面的均匀沉积,从而大大降低锌枝晶的形成,最终提高水系锌离子电池的使用寿命和性能。在优选的实施方式中,控速冷却工序中,控制冷却速率为 $R_T \sim 2R_T$ 的速度,单位℃/s。

[0050] 上述方法获得的锌合金,通过适当整形即可直接用于水系锌离子电池负极,既是活性材料,本身也是集电体。利用其制作的电池的充放电容量与用纯锌制成的负极的电池没有太大的区别,然而抑制枝晶的性能非常明显。图4为本发明的实施例1制备的锌铝镁合

金负极小薄片组装的对称电池在 2mA cm^{-2} 电流密度下的循环后锌铝镁合金负极的表面形貌,与图5的用纯锌负极制备的电池中的负极的形貌相比,枝晶得到了极大的抑制。

[0051] 以下,将借助实施例进一步描述本发明一种水系锌离子电池负极的制备方法,下述的描述中Sn代表工序步骤的代号。

[0052] 实施例1

[0053] 电极制备:

[0054] S1、装备Zn99.995锌材,1A99铝材,工业纯镁,机械打磨去除表面氧化物;

[0055] S2、按照重量:锌材:86.7g,铝材:12g,镁材:1.3g,切取材料,备用;

[0056] S3、用酒精擦拭表面,再用丙酮去除表面油污,最后用酒精擦拭去除残余丙酮,随后用吹风机吹干,备用;

[0057] S4、将配比好的金属材料放入石墨坩埚,先将铝块放入坩埚底部,然后将镁块均匀放在铝块上,最后放入锌块;

[0058] S5、在保护气氛下或真空环境的电磁感应炉中进行加热熔炼,熔炼温度 530°C ,保温时间6min,并利用电磁搅拌保证熔炼的均匀性;

[0059] S6、将熔炼好的熔液倒入模具冷却成型,冷却速度 220°C/s (约为 R_T),得到锌铝镁合金;

[0060] S7、将锌铝镁合金制成负极小薄片,尺寸为直径12mm、厚度2mm的圆片状。

[0061] 电池制备即循环试验:

[0062] 将制备的锌铝镁合金负极小薄片组装成CR2025的对称纽扣电池,与由纯锌负极小薄片组装成CR2025的对称纽扣电池作对比,使用武汉蓝电CT 2001A系统在 2mA cm^{-2} 电流密度下进行循环性能测试。另外,将制备的锌铝镁合金负极小薄片和由纯锌负极小薄片分别与 V_6O_{13} 正极组装成全电池,均在 0.2A g^{-1} 电流密度下进行性能测试,电解液为 $3\text{MZn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$,隔膜为玻璃纤维滤纸。

[0063] 如图1所示,为本实施例得到的锌铝镁合金微观形貌,晶粒平均尺寸细小,约为600nm。

[0064] 如图2所示,本实施例得到的锌铝镁合金负极在组装成对称电池,与纯锌对称电池相比,具有更低的过电位和稳定的循环性能,充电放电循环寿命显著提升。

[0065] 如图3所示,为本实施例得到的锌铝镁合金负极与 V_6O_{13} 正极材料组装成全电池,与纯锌负极与 V_6O_{13} 正极材料组装的全电池对比,大大提高了水系锌离子电池的比容量,性能改善明显。

[0066] 如图4所示,将锌铝镁合金对称电池的负极取出观察表面形貌,发现表明形成了均匀的锌沉积层,从而提高锌离子剥离/脱出的循环次数,大大提高了电池的使用寿命。

[0067] 如图5所示,将纯锌短路后的对称电池的负极取出观察纯锌片表面形貌,发现表面生成了大量纵向生长的枝晶,纵向生长的枝晶会刺穿隔膜造成短路,降低了电池的使用寿命。

[0068] 实施例2

[0069] 电极制备:

[0070] S1、准备Zn99.995锌材,1A99铝材,工业纯镁,机械打磨去除表面氧化物;

[0071] S2、按照重量:锌材:258.3g,铝材:36.6g,镁材:5.1g,切取材料,备用;

[0072] S3、用酒精擦拭表面,再用丙酮去除表面油污,最后用酒精擦拭去除残余丙酮,随后用吹风机吹干,备用;

[0073] S4、将配比好的金属材料放入石墨坩埚,先将铝块放入坩埚底部,然后将镁块均匀放在铝块上,最后放入锌块;

[0074] S5、在保护气氛下或真空环境的电磁感应炉中进行加热熔炼,熔炼温度 560°C ,保温时间10min,并利用电磁搅拌保证熔炼的均匀性;

[0075] S6、将熔炼好的熔液倒入模具冷却成型,冷却速度 $150^{\circ}\text{C}/\text{s}$ (约为 R_T),得到锌铝镁合金;

[0076] S7、将锌铝镁合金制成负极小薄片,尺寸为直径12mm、厚度2mm的圆片状。

[0077] 电池制备即循环试验:

[0078] 将制备的锌铝镁合金负极小薄片组装成CR2025的对称纽扣电池,与由纯锌负极小薄片组装成CR2025的对称纽扣电池作对比,使用武汉蓝电CT 2001A系统在 2mA cm^{-2} 电流密度下进行循环性能测试。另外,将制备的锌铝镁合金负极小薄片和纯锌负极小薄片分别与 V_6O_{13} 正极组装成全电池,均在 0.2A g^{-1} 电流密度下进行性能测试,电解液为 $3\text{MZn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$,隔膜为玻璃纤维滤纸。

[0079] 制备得到的锌铝镁合金负极具有更高的容量,更强的循环性能,锌枝晶得到明显抑制,水系锌离子电池的使用寿命得到了大幅的提高。

[0080] 最后应说明的是:以上所述的各实施例仅用于说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分或全部技术特征进行等同替换;而这些修改或替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的范围。

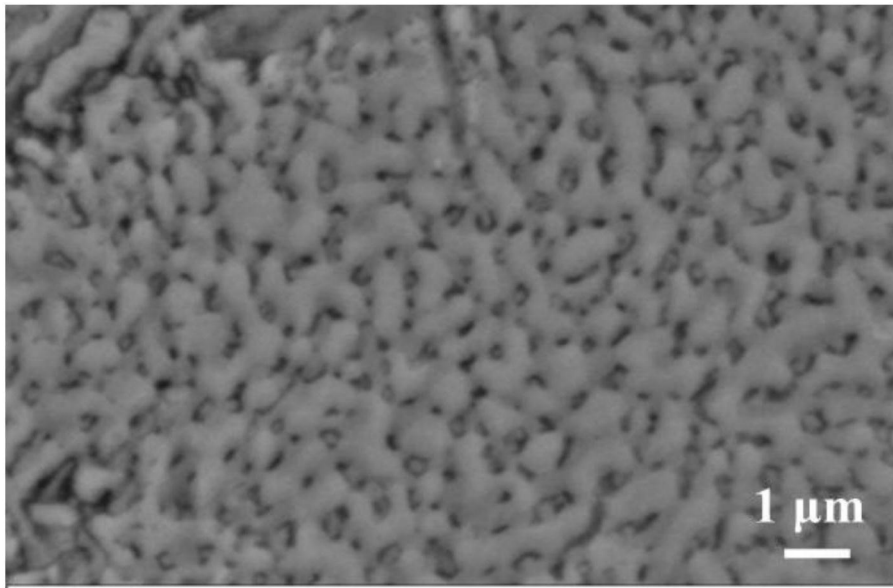


图1

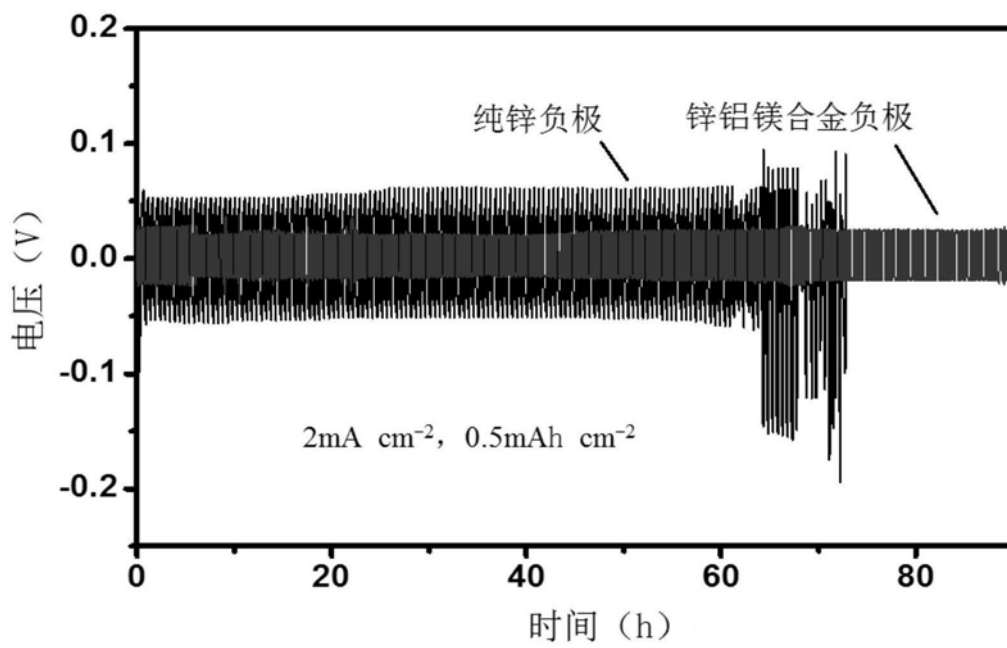


图2

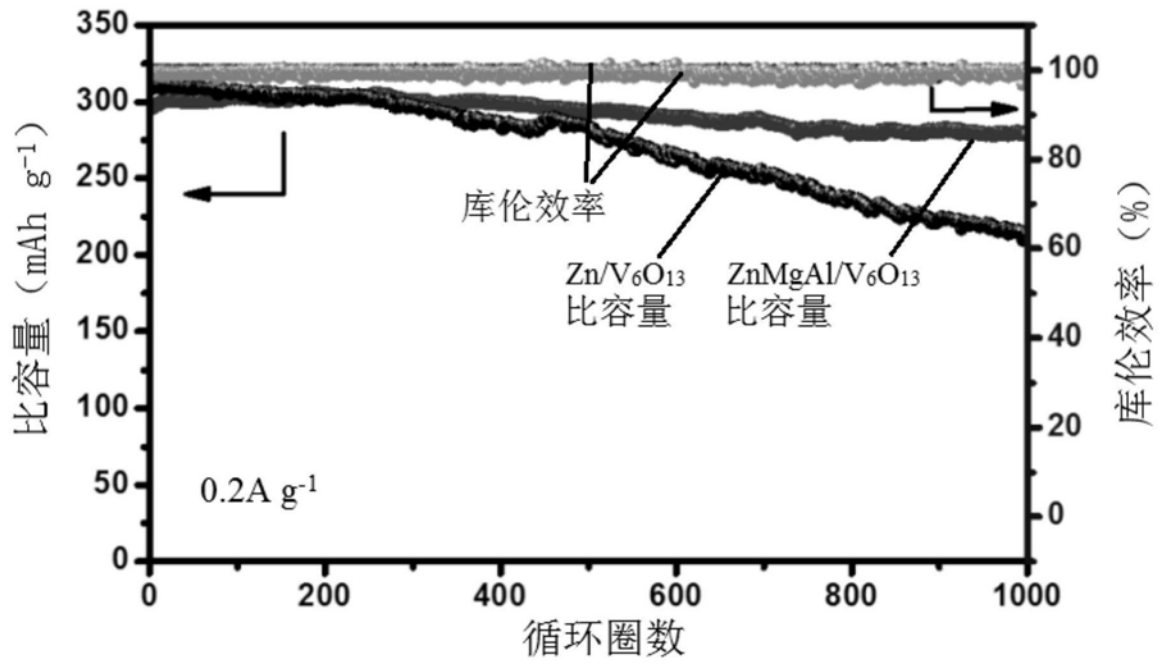


图3

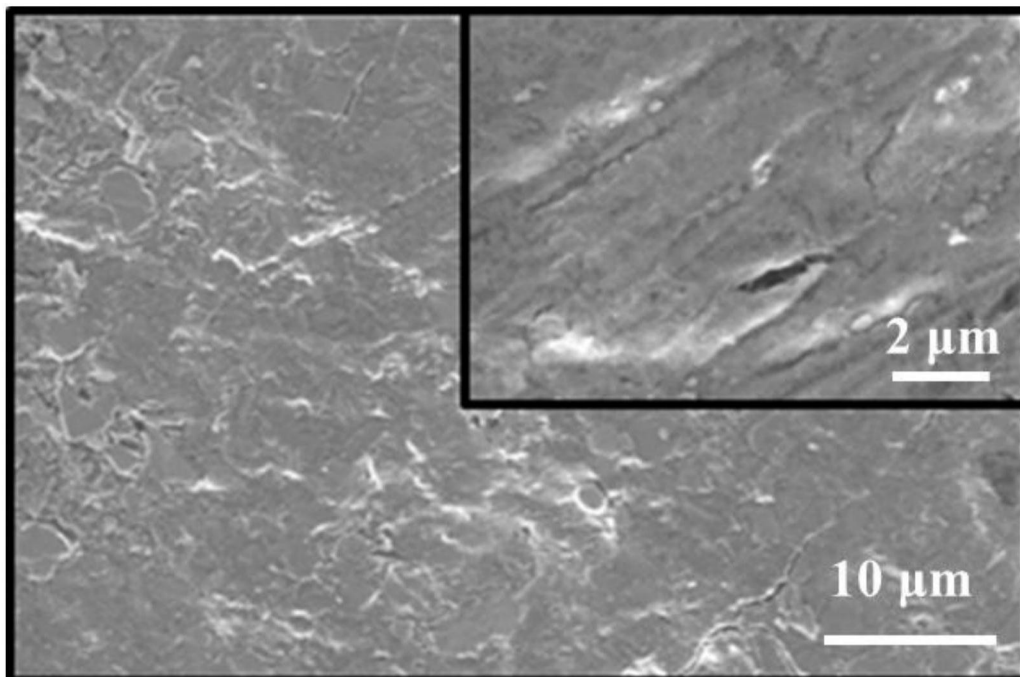


图4

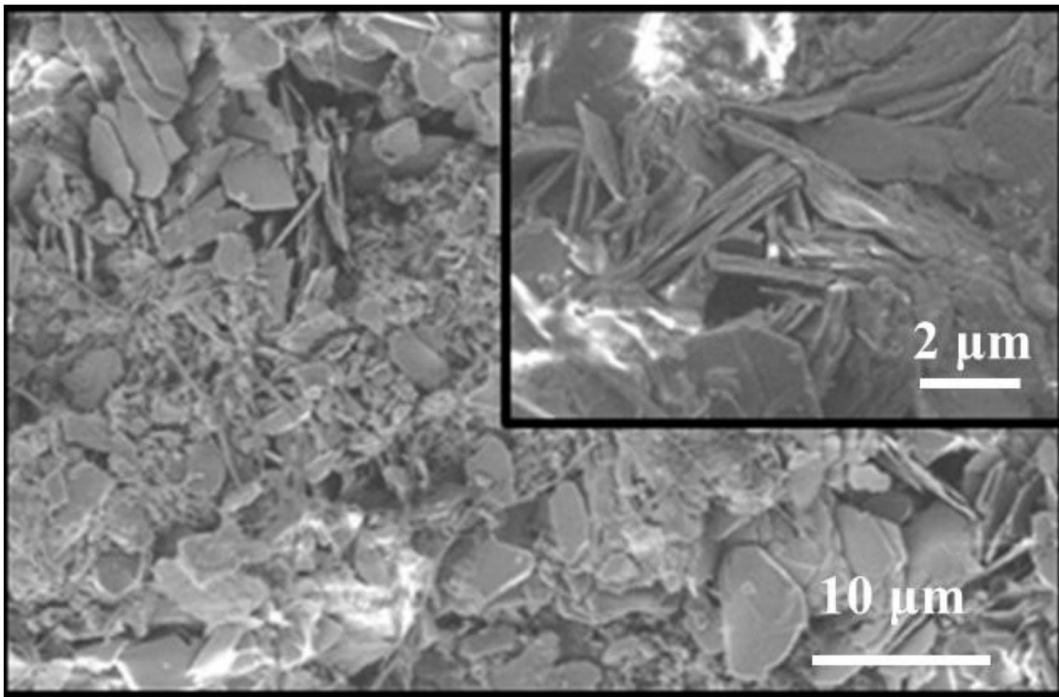


图5