



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113036233 B

(45) 授权公告日 2022. 10. 04

(21) 申请号 201911250090.9

(22) 申请日 2019.12.09

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113036233 A

(43) 申请公布日 2021.06.25

(73) 专利权人 中国科学院大连化学物理研究所
地址 116023 辽宁省大连市沙河口区中山
路457-41号

(72) 发明人 李先锋 尹彦斌 张华民

(74) 专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限
公司 21002
专利代理师 郑伟健

(51) Int. Cl.

H01M 10/36 (2010.01)

H01M 10/38 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 103413954 A, 2013.11.27

CN 103413960 A, 2013.11.27

CN 105024032 A, 2015.11.04

EP 3439092 A1, 2019.02.06

审查员 丁洪阁

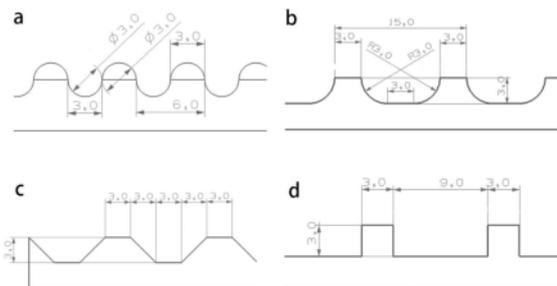
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

一种锌基单电池电极结构及应用

(57) 摘要

一种锌基电池电极结构,将电极表面进行凹凸起伏的结构设计,可将该结构单独应用于电池正极或者负极;也可以将该结构同时应用于正负极交错耦合使用。该电极表面结构设计方法,使得电池的充放电面容量、能量密度与循环寿命显著提高。该电极具有结构简单、加工及制造工艺简单的优点。



1. 一种锌溴液流电池电极结构, 锌基单电池包括依次层叠的正极、隔膜、负极, 其特征在于:

以电极与隔膜的接触面为基准平面, 于基准平面上定义相互垂直的X轴与Y轴两个方向; 定义垂直于电极表面且远离隔膜的方向为Z轴方向; 其中电极包括正极与负极;

于正极面向隔膜的表面沿X轴方向均匀设有两组以上的相间隔的凹槽行, 每个X轴凹槽行均包含2个以上沿Y轴方向依次间隔设置的凹槽, 除凹槽处外, 面向隔膜的电极原表面保留部分形成孤岛表面A, 孤岛表面的几何中心为AC; 凹槽底面形成新的电极表面B, 凹槽底面几何中心为BC; 所有凹槽于正极表面投影的面积之和为正极一侧表面积80%至小于100%;

于负极面向隔膜的表面沿X轴方向均匀设有两组以上的相间隔的凹槽行, 每个X轴凹槽行均包含2个以上沿Y轴方向依次间隔设置的凹槽, 除凹槽处外, 面向隔膜的电极原表面保留部分形成孤岛表面D, 孤岛表面的几何中心为DC; 凹槽底面形成新的电极表面E, 凹槽底面几何中心为EC; 所有凹槽于负极表面投影的面积之和为负极一侧表面积80%至小于100%;

正极和负极于隔膜两侧相对设置, 从上向下观看, 依次为正极、隔膜和负极; 正极和负极分别向隔膜一侧表面投影, 每行投影中正极孤岛表面与负极孤岛表面一一均匀交错分布, 即正极孤岛表面几何中心AC与负极凹槽底面几何中心EC重合; 负极孤岛表面几何中心DC与正极凹槽底面几何中心BC重合;

从X轴或Y轴的方向上看, 正极孤岛AC投影行与负极孤岛DC投影行依次交替排列;

所述凹槽沿Z轴方向的深度尺寸范围为0.5~6mm。

2. 根据权利要求1所述的结构, 其特征在于, 所有凹槽于正极表面投影的面积之和为正极一侧表面积的90-95%;

所有凹槽于负极表面投影的面积之和为负极一侧表面积的90-95%。

3. 根据权利要求1所述的结构, 其特征在于, 从X轴或Y轴方向上观察, 所述凹槽的垂直于X轴或Y轴方向的截面形状为矩形、椭圆形、梯形、或异型体。

4. 根据权利要求1所述的结构, 其特征在于, 所述凹槽中带有线段棱边的拐角部分可加工成直径为0.5~6mm的圆弧倒角。

5. 一种权利要求1-4任一所述的锌溴液流电池电极结构分别作为正极和负极在锌溴液流电池中的应用。

一种锌基单电池电极结构及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种新型锌基电池电极。

技术背景

[0002] 锌基电池体系是一种低成本、高能量密度、长寿命、环境友好、安全性高的储能系统,主要应用于电网调峰、风能和太阳能等可再生能源发电、电动汽车等领域。锌基电池系统主要包括锌离子电池、锌离子电容器、锌镍电池、锌空气电池及其锌基液流电池体系(锌镍液流电池、锌铁液流电池、锌碘液流电池、锌溴液流电池等)。其特征在于负极部分利用锌的沉积溶解反应,故锌基电池的电极结构,将对电池的性能起到十分关键的作用。

[0003] 该新型锌基电池的结构设计,针对锌基电池的面容量低、循环稳定性差、容易形成枝晶等问题,结合锌基电池的工作特点,通过改变宏观电极表面结构,增加宏观结构的比表面积,调整锌的沉积方式。该结构可以有效地增加锌的沉积量,提高能量密度;可以有效地降低锌枝晶对电池循环稳定性的影响,提升电池的库伦效率与循环寿命。

[0004] 相比于其他电极结构的微观与化学法的结构设计,该方法对电池性能的提升效果更加显著,操作工艺简单,仅使用机械加工的方法便可实现;也可以减小电极材料的使用量,实现经济效益的提升。

发明内容

[0005] 本发明结合锌基电池的工作原理与电池结构特点,通过在电极表面进行凹凸不平的宏观结构设计,构筑宏观三维表面,使得锌在电极上的沉积行为得到有效调节,进而提升电池的能量密度、库伦效率与循环寿命。

[0006] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案如下:

[0007] 电极表面宏观结构如图6所示。该电极表面的凹凸结构具有尺寸均匀的特征。其凸起结构与凹陷结构具有可交错耦合的特点(即若正负极交错耦合使用,每个凸起结构或凹陷结构所处的相对位置一致且对称)。图7所示为正负极交错耦合使用的方法。

[0008] 本发明的有益效果:

[0009] 本发明针对水系锌基电池面容量低、循环稳定性差等问题,通过在电极表面设计宏观凹凸不平的结构,增加电极表面积,使得负极锌的沉积量增加,正极有效利用的活性面积增加。可有效地提高了电池能量密度、库伦效率与循环寿命。本电极结构与加工简单,可批量化生产,可提高锌基电池的循环稳定性,推动锌基电池的发展。

附图说明

[0010] 图1.所述每种电极结构设计的大体尺寸。

[0011] 图2.所述电极结构设计示意图。

[0012] 图3.所述正负极使用方法结构示意图

[0013] 图4.未做处理碳毡的循环性能。

- [0014] 图5.未做处理碳毡的首次充放电曲线。
- [0015] 图6.正负极均使用带有凹凸设计的碳毡的循环性能。
- [0016] 图7.正负极均使用带有凹凸设计的碳毡的首次充放电曲线。

具体实施方式

[0017] 一种锌基单电池电极结构,锌基单电池包括依次层叠的正极、隔膜、负极,其中正负极带有沟槽结构。

[0018] 以电极与隔膜的接触面为基准平面,于基准平面上定义相互垂直的X轴与Y轴两个方向;定义垂直于电极表面且远离隔膜的方向为Z轴方向;其中电极包括正极与负极。

[0019] 于正极面向隔膜的表面沿X轴方向均匀设有两组以上的相间隔的凹槽行,每个X轴凹槽行均包含2个以上沿Y轴方向依次间隔设置的凹槽,除凹槽处外,面向隔膜的电极原表面保留部分形成孤岛表面A,孤岛表面的几何中心为AC;凹槽底面形成新的电极表面B,凹槽底面几何中心为BC。

[0020] 于负极面向隔膜的表面沿X轴方向均匀设有两组以上的相间隔的凹槽行,每个X轴凹槽行均包含2个以上沿Y轴方向依次间隔设置的凹槽,除凹槽处外,面向隔膜的电极原表面保留部分形成孤岛表面D,孤岛表面的几何中心为DC;凹槽底面形成新的电极表面E,凹槽底面几何中心为EC。

[0021] 其使用方法在于,正极和负极于隔膜两侧相对设置,从上向下观看,依次为正极、隔膜和负极;正极和负极分别向隔膜一侧表面投影,每行投影中正极孤岛表面与负极孤岛表面一一均匀交错分布,即正极孤岛表面几何中心AC与负极凹槽底面几何中心EC重合;负极孤岛表面几何中心DC与正极凹槽底面几何中心BC重合。

[0022] 从X轴或Y轴的方向上看,正极孤岛AC投影行与负极孤岛DC投影行依次交替排列。

[0023] 根据权利要求1所述的结构,其特征在于,从X轴或Y轴方向上观察,所述凹槽的垂直于X轴或Y轴方向的截面形状为矩形、梯形或异型体。

[0024] 所述凹槽沿Z轴方向的深度尺寸为3mm。

[0025] 将隔膜表面的四周的四个方向分别定义为左右上下;左右方向相反、上下方向相反,左右分别与上下方向相垂直;

[0026] 对比例

[0027] 组装锌溴液流电池正负极有效面积 $3*3\text{cm}^2$;极集流体材质为石墨,使用正负极未做任何处理的原始6mm碳毡,其电解液组成为0.8M MEP、2M ZnBr_2 、3M KCl 组装双液流电池。充电电流密度为 $40\text{mA}/\text{cm}^2$,充电2.5h,充电截止电压2.5V;放电电流密度 $40\text{mA}/\text{cm}^2$,截止电压0.4V。由图4可以看出,在每次充电末期都会产生较大的极化,充电电压迅速飙升至2.5V;图5可以说明,充电尚未进行到预定的2.5h的充电时间就由于电压保护而停止充电。

[0028] 实施例1

[0029] 本发明的电极结构组装的锌溴液流电池正负极有效面积 $3*3\text{cm}^2$;极集流体材质为石墨;正负极均使用由X轴或Y轴方向观察带异形沟槽结构的碳毡,异形结构具体描述为直径为3mm的半圆两侧连接1/4直径为3mm的圆弧(不构成整个圆),圆弧末端端点直线相连,半圆端指向Z轴方向,此种毡的结构如图1a,2a,3a所示;其电解液组成为0.8M MEP、2M ZnBr_2 、3M KCl 组装双液流电池。充电电流密度为 $40\text{mA}/\text{cm}^2$,充电2.5h,充电截止电压2.5V;放电能

流密度 $40\text{mA}/\text{cm}^2$,截止电压 0.4V 。在每次充电末期都没有产生较大的极化,充电电压没有飙升至 2.5V ,电池循环稳定(大于30次稳定循环);充电可以进行 2.5h ,且充电电压曲线平稳。该实施例可以充分的说明,正负极碳毡采用该结构设计及与组装方法,在高容量条件下性能优于没有经过任何处理的碳毡。

[0030] 实施例2

[0031] 本发明的电极结构组装的锌溴液流电池正负极有效面积 $3*3\text{cm}^2$;极集流体材质为石墨;正负极均使用由X轴方向或Y轴方向观察带异形沟槽结构的碳毡,两个直径为 3mm 的 $1/4$ 圆对称连接在边长为 3mm 的正方形上,所组成的异形的 3mm 边长的远离孤岛面积方向,该所述电极结构如图1b,2b,3b所示;其电解液组成为 0.8M MEP 、 2M ZnBr_2 、 3M KCl 组装双液流电池。充电电流密度为 $40\text{mA}/\text{cm}^2$,充电 2.5h ,充电截止电压 2.5V ;放电电流密度 $40\text{mA}/\text{cm}^2$,截止电压 0.4V 。在每次充电末期都没有产生较大的极化,电池循环稳定(大于30次稳定循环),充电电压没有飙升至 2.5V ;充电可以进行 2.5h ,且充电电压曲线平稳。该对实施可以充分的说明,正负极碳毡采用该结构设计及与组装方法,在高容量条件下性能优于没有经过任何处理的碳毡。

[0032] 实施例3

[0033] 本发明的电极结构组装的锌溴液流电池正负极有效面积 $3*3\text{cm}^2$;极集流体材质为石墨;正负极均使用由X轴方向或Y轴方向观察带等腰梯形沟槽结构的碳毡,该等腰梯形具体描述为,平行边之间的距离为 3mm ,平行边的短边为 3mm ,长边为 9mm ,其中平行的短边远离孤岛面积放置,所述电极结构如图1c,2c,3c所示;其电解液组成为 0.8M MEP 、 2M ZnBr_2 、 3M KCl 组装双液流电池。充电电流密度为 $40\text{mA}/\text{cm}^2$,充电 2.5h ,充电截止电压 2.5V ;放电电流密度 $40\text{mA}/\text{cm}^2$,截止电压 0.4V 。在每次充电末期都没有产生较大的极化,充电电压没有飙升至 2.5V ,电池循环稳定(大于30次稳定循环);充电可以进行 2.5h ,且充电电压曲线平稳。该实施例可以充分的说明,正负极碳毡采用该结构设计及与组装方法,在高容量条件下性能优于没有经过任何处理的碳毡。

[0034] 实施例4

[0035] 本发明的电极结构组装的锌溴液流电池正负极有效面积 $3*3\text{cm}^2$;极集流体材质为石墨;正负极均使用由X轴方向或Y轴方向观察带矩形沟槽结构的碳毡,该矩形长边为 9mm ,短边为 3mm ,其中,长边平行于电极原表面放置,所述电极结构如图1d,2d,3d所示;其电解液组成为 0.8M MEP 、 2M ZnBr_2 、 3M KCl 组装双液流电池。充电电流密度为 $40\text{mA}/\text{cm}^2$,充电 2.5h ,充电截止电压 2.5V ;放电电流密度 $40\text{mA}/\text{cm}^2$,截止电压 0.4V 。由图6可以看出,在每次充电末期都没有产生较大的极化,电池循环稳定(大于30次稳定循环);图7可以说明,充电可以进行 2.5h ,且充电电压曲线平稳。该实施例可以充分的说明,正负极碳毡采用该设计与组装方法,在高容量条件下性能优于没有经过任何处理的碳毡。

[0036] 实施例5

[0037] 本发明的电极结构组装的锌溴液流电池正负极有效面积 $3*3\text{cm}^2$;极集流体材质为石墨;仅正极使用由X轴方向或Y轴方向观察带矩形沟槽结构的碳毡,该矩形长边为 9mm ,短边为 3mm ,其中,长边平行于电极原表面放置,所述电极结构如图1d,2d所示;其电解液组成为 0.8M MEP 、 2M ZnBr_2 、 3M KCl 组装双液流电池。充电电流密度为 $40\text{mA}/\text{cm}^2$,充电 2.5h ,充电截止电压 2.5V ;放电电流密度 $40\text{mA}/\text{cm}^2$,截止电压 0.4V 。结果显示,在每次充电末期产生较

大的极化,充电不可以进行2.5h,电压迅速飙升至2.5V,电池循环不稳定。该实施例可以充分的说明,仅正极碳毡采用该设计与组装方法,在高容量条件下性能并没有表现出明显优于正负极都是原始碳毡的性能,该性能也不优于正负极都采用由X轴方向或Y轴方向观察带矩形沟槽结构的碳毡。

[0038] 实施例6

[0039] 本发明的电极结构组装的锌溴液流电池正负极有效面积 $3 \times 3 \text{cm}^2$;极集流体材质为石墨;仅负极均使用由X轴方向或Y轴方向观察带矩形沟槽结构的碳毡,该矩形长边为9mm,短边为3mm,其中,长边平行于电极原表面放置,所述电极结构如图1d,2d所示;其电解液组成为0.8M MEP、2M ZnBr_2 、3M KCl组装双液流电池。充电电流密度为 $40 \text{mA}/\text{cm}^2$,充电2.5h,充电截止电压2.5V;放电电流密度 $40 \text{mA}/\text{cm}^2$,截止电压0.4V。结果显示,在每次充电末期都没有产生较大的极化;充电可以进行2.5h,且充电电压曲线平稳,但是循环稳定性(小于30次稳定循环)不优于正负极都采用由X轴方向或Y轴方向观察带矩形沟槽结构的碳毡。该实施例可以充分的说明,仅负极碳毡采用该设计与组装方法,在高容量条件下该性能也不优于正负极都采用由X轴方向或Y轴方向观察带矩形沟槽结构的碳毡。

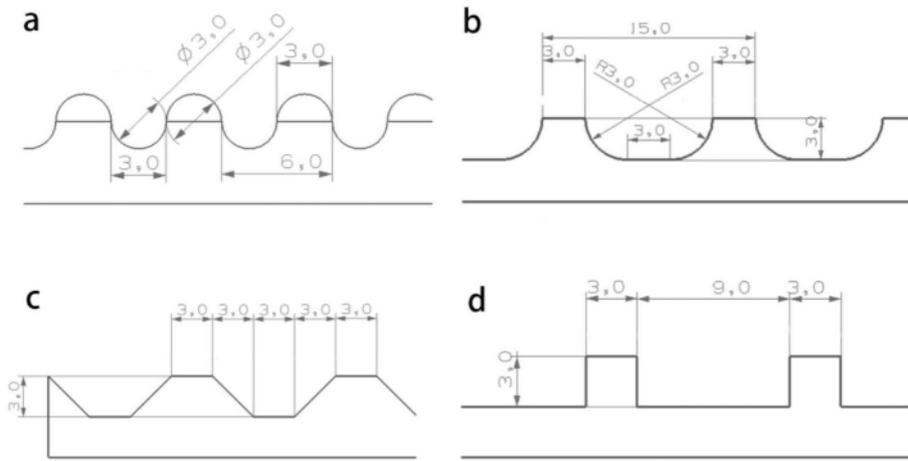


图1

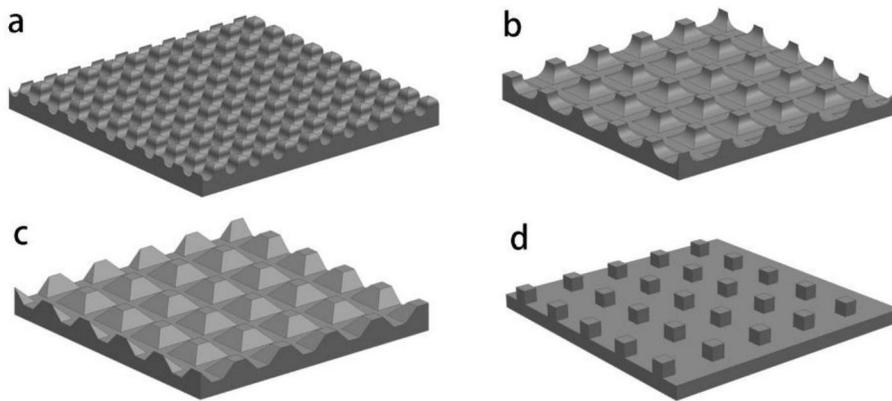


图2

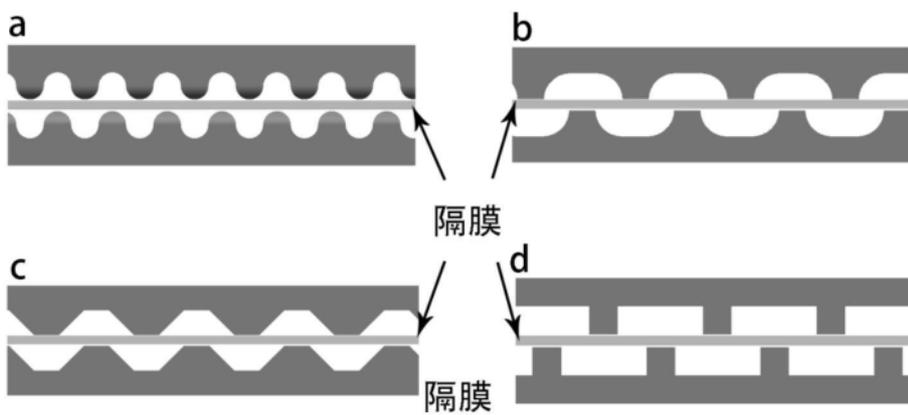


图3

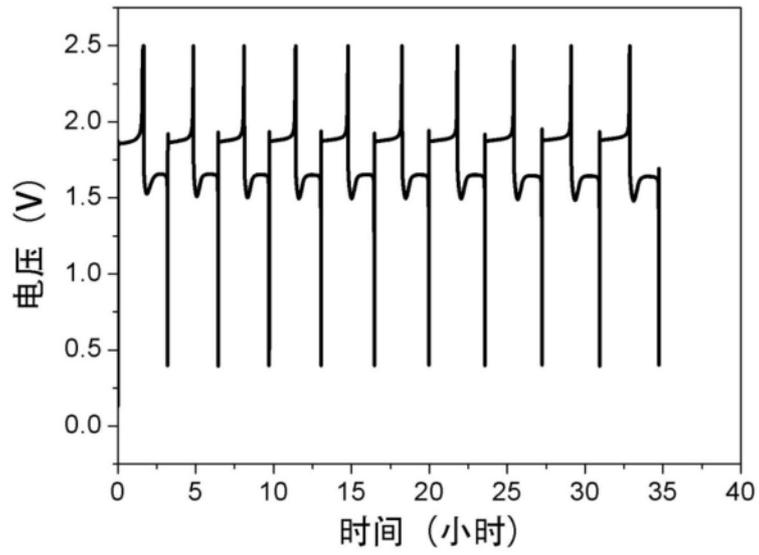


图4

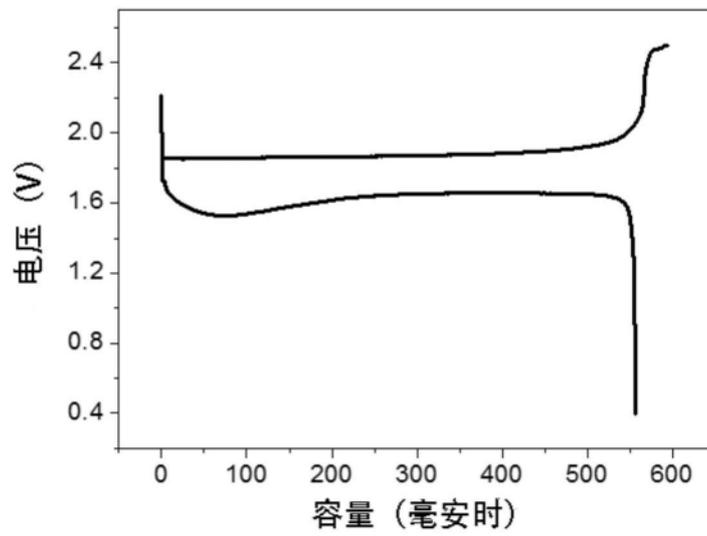


图5

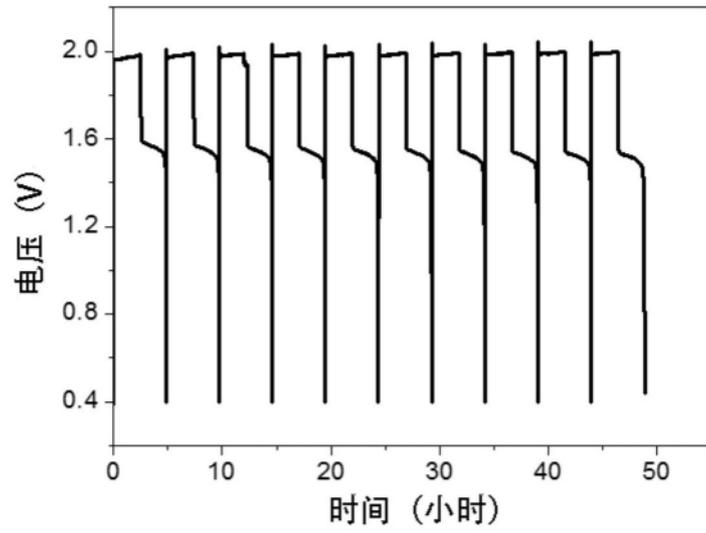


图6

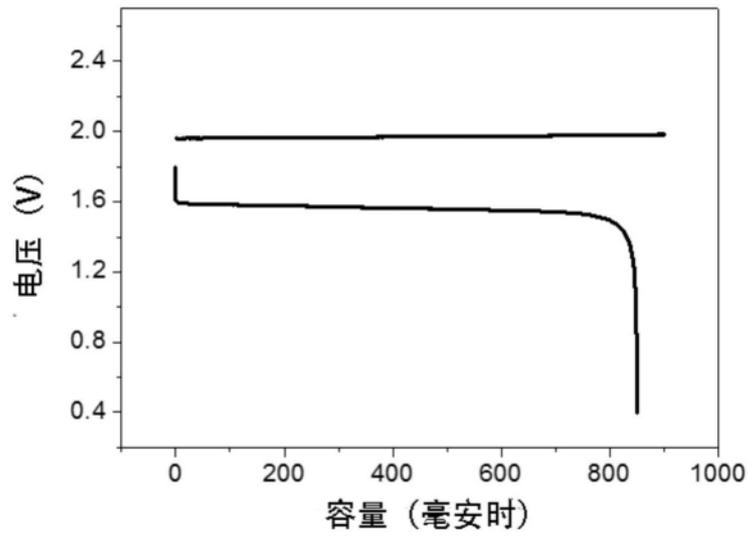


图7