



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112751010 B

(45) 授权公告日 2022.10.28

(21) 申请号 201911149603.7

(22) 申请日 2019.11.21

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112751010 A

(43) 申请公布日 2021.05.04

(66) 本国优先权数据
201911053998.0 2019.10.31 CN

(73) 专利权人 青岛海尔智能技术研发有限公司
地址 266101 山东省青岛市崂山区海尔路1号

专利权人 海尔智家股份有限公司
国网江苏省电力有限公司
国网江苏省电力有限公司电力科学研究院

(72) 发明人 杨少强 董玮利 俞国新 袁宇波
陈庆 杨景刚 肖小龙 魏星琦
李小娇 李超

(74) 专利代理机构 北京康盛知识产权代理有限公司 11331

专利代理师 高会会

(51) Int.Cl.
H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/48 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01)
H01M 4/139 (2010.01)
H01M 12/08 (2006.01)
F24H 9/1809 (2022.01)

(56) 对比文件
US 2013280603 A1, 2013.10.24
WO 2010091116 A2, 2010.08.12
CN 102496471 A, 2012.06.13

审查员 马佳萌

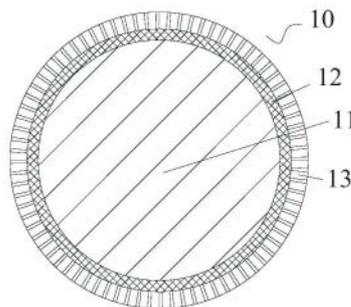
权利要求书1页 说明书10页 附图3页

(54) 发明名称

双层包覆锌负极及其制备方法、锌空气电池和直流电热水器

(57) 摘要

本申请涉及电热水器技术领域,公开了一种用于锌空气电池的锌负极,为由复合纤维丝构建的多孔毡状体;复合纤维丝包括碳纤维芯体、氧化锌包覆内层和多孔碳包覆外层。本公开实施例的多孔毡状体的锌负极,为在碳纤维芯体外包覆了氧化锌和多孔碳的双层包覆的碳纤维毡。多孔碳包覆外层包覆在氧化锌包覆内层的外面,能防止负极活性物质脱落,实现锌空气电池的长期免维护充放电,降低维护成本。且多孔碳层上的孔隙可以使电解质进入并与氧化锌包覆内层接触,保证电极反应的进行。还公开了一种锌负极的制备方法,包括其的锌空气电池,以及一种直流电热水器。



1. 一种用于锌空气电池的双层包覆锌负极,其特征在于,所述双层包覆锌负极为由复合纤维丝构建的多孔毡状体;所述复合纤维丝包括碳纤维芯体、氧化锌包覆内层和多孔碳包覆外层;

所述双层包覆锌负极的制备方法,包括:

配制内层碳源纺丝液;配制锌盐纺丝液;配制外层碳源纺丝液;

采用同轴三喷头进行静电纺丝,获得毡状坯体;其中,所述内层碳源纺丝液由内侧喷头喷出,所述锌盐纺丝液由中间喷头喷出,所述外层碳源纺丝液由外侧喷头喷出;

将所述毡状坯体进行热处理,得到多孔毡状体;

其中,所述外层碳源纺丝液,包括,有机碳源化合物、成孔剂和有机溶剂,有机碳源化合物、成孔剂和有机溶剂的比例为50~105g:90g:1L。

2. 如权利要求1所述的双层包覆锌负极的制备方法,其特征在于,包括,

配制内层碳源纺丝液;

配制锌盐纺丝液;

配制外层碳源纺丝液;

采用同轴三喷头进行静电纺丝,获得毡状坯体;其中,所述内层碳源纺丝液由内侧喷头喷出,所述锌盐纺丝液由中间喷头喷出,所述外层碳源纺丝液由外侧喷头喷出;

将所述毡状坯体进行热处理,得到多孔毡状体;

完成双层包覆锌负极的制备;

其中,所述外层碳源纺丝液,包括,有机碳源化合物、成孔剂和有机溶剂,有机碳源化合物、成孔剂和有机溶剂的比例为50~105g:90g:1L。

3. 根据权利要求2所述的双层包覆锌负极的制备方法,其特征在于,所述内层碳源纺丝液,包括,有机碳源化合物和有机溶剂,所述有机碳源化合物和有机溶剂的比例为230~350g:1L。

4. 根据权利要求2所述的双层包覆锌负极的制备方法,其特征在于,所述锌盐纺丝液,包括,锌盐和有机溶剂,所述锌盐与有机溶剂的比例为0.3~0.8mol:1L。

5. 根据权利要求2所述的双层包覆锌负极的制备方法,其特征在于,所述热处理,包括,在保护气氛下,升温至1100~1300℃,保温,然后自然冷却。

6. 根据权利要求5所述的双层包覆锌负极的制备方法,其特征在于,所述保护气氛为包括还原性气体和惰性气体的混合气氛。

7. 一种锌空气电池,其特征在于,包括如权利要求1所述的双层包覆锌负极;

或者,包括如权利要求2至6中任一项所述的制备方法制备得到的双层包覆锌负极。

8. 根据权利要求7所述的一种锌空气电池,其特征在于,还包括,空气电极、隔膜和电解液;所述双层包覆锌负极、所述隔膜和所述空气电极顺次叠置;所述电解液填充于所述双层包覆锌负极内。

9. 一种直流电热水器,其特征在于,包括如权利要求7所述的锌空气电池,所述锌空气电池作为直流电热水器的外加电源。

双层包覆锌负极及其制备方法、锌空气电池和直流电热水器

技术领域

[0001] 本申请涉及电热水器技术领域,例如涉及一种用于锌空气电池的双层包覆锌负极及其制备方法、锌空气电池和直流电热水器。

背景技术

[0002] 目前,针对电热水器的内胆腐蚀问题,利用外加电源对内胆实施阴极保护是一种有效的方法。电热水器,例如,直流电热水器,其外加电源主要有直流市电和化学电源两种。直流市电通过降压可以用作内胆阴极保护的电源,但是市电存在断电的情况,在断电时,无法为内胆施加有效保护;化学电源是一类实现化学能与电能之间相互转换的装置,利用稳压模块可以使化学电源输出适宜的阴极保护电压,并且可以利用直流市电为化学电源充电,从而实现内胆的长期有效保护。

[0003] 金属空气电池是一类具备比能量高、放电电压平稳、性价比高、环保等特点的化学电源,主要集中在应用在动力电源和应急备用电源方面。其中,锌空气电池的电化学反应不会消耗水,体积小,并且锌的电化学活性相对较低,电池自放电反应速率较小,锌空气电池兼具体积、成本优势。

[0004] 电热水器产品使用寿命为8~10年,并且结构设计趋向于小型化,因此,为内胆提供阴极保护的化学电源需具有容量高、体积小、寿命长的特性。虽然,锌空气电池的电化学反应不会消耗水,并且锌的电化学活性相对较低,电池自放电反应速率较小,锌空气电池兼具体积、成本优势。但是,锌空气电池在放电过程中,锌负极转变为氧化锌,并且容易脱落,再次充电后,电池容量大幅度下降。目前,锌空气电池一般采用更换锌负极的机械式充电,维护频率大,维护成本高。

[0005] 在实现本公开实施例的过程中,发现相关技术中至少存在如下问题:锌空气电池的机械式充电,导致其维护频率大,维护成本高,限制了其作为外加电源应用至电热水器上。

发明内容

[0006] 为了对披露的实施例的一些方面有基本的理解,下面给出了简单的概括。所述概括不是泛泛评述,也不是要确定关键/重要组成元素或描绘这些实施例的保护范围,而是作为后面的详细说明确定的序言。

[0007] 本公开实施例提供了一种双层包覆锌负极及其制备方法、锌空气电池和直流电热水器,以解决锌空气电池的机械式充电,导致其维护频率大,维护成本高,限制了其作为外加电源应用至直流电热水器上的技术问题。

[0008] 在一些实施例中,一种用于锌空气电池的双层包覆锌负极,为由复合纤维丝构建的多孔毡状体;该复合纤维丝包括碳纤维芯体、氧化锌包覆内层和多孔碳包覆外层。

[0009] 在一些实施例中,一种双层包覆锌负极的制备方法,包括,

[0010] 配制内层碳源纺丝液;

- [0011] 配制锌盐纺丝液；
- [0012] 配制外层碳源纺丝液；
- [0013] 采用同轴三喷头进行静电纺丝，获得毡状坯体；其中，内层碳源纺丝液由内侧喷头喷出，锌盐纺丝液由中间喷头喷出，外层碳源纺丝液由外侧喷头喷出；
- [0014] 将毡状坯体进行热处理，得到多孔毡状体；
- [0015] 完成双层包覆锌负极的制备。
- [0016] 在一些实施例中，一种锌空气电池，包括前述的双层包覆锌负极；
- [0017] 或者，包括前述的制备方法制备得到的双层包覆锌负极。
- [0018] 在一些实施例中，一种直流电热水器，包括前述的锌空气电池，锌空气电池作为直流电热水器的外加电源。
- [0019] 本公开实施例提供的一种双层包覆锌负极及其制备方法、锌空气电池和直流电热水器，可以实现以下技术效果：
- [0020] 本公开实施例的多孔毡状体的双层包覆锌负极，为在碳纤维芯体外包覆了氧化锌和多孔碳的双层包覆的碳纤维毡。多孔碳包覆外层包覆在氧化锌包覆内层的外面，能防止负极活性物质（锌/氧化锌）脱落，实现锌空气电池的长期免维护充放电，降低维护成本。且多孔碳层上的孔隙可以使电解质进入并与氧化锌包覆内层接触，保证电极反应的进行。
- [0021] 以上的总体描述和下文中的描述仅是示例性和解释性的，不用于限制本申请。

附图说明

- [0022] 一个或一个以上实施例通过与之对应的附图进行示例性说明，这些示例性说明和附图并不构成对实施例的限定，附图中具有相同参考数字标号的元件示为类似的元件，附图不构成比例限制，并且其中：
- [0023] 图1是本公开实施例提供的锌负极中的复合纤维丝的截面结构示意图；
- [0024] 图2是本公开实施例提供的锌空气电池的结构示意图；
- [0025] 图3是本公开实施例提供的锌空气电池的循环充放电曲线图；
- [0026] 图4是本公开实施例提供的对比锌空气电池的放电曲线图；
- [0027] 图5是本公开实施例提供的对比锌负极的SEM照片；
- [0028] 附图标记：
- [0029] 10、复合纤维丝；11、碳纤维芯体；12、氧化锌包覆内层；13、多孔碳包覆外层；20、锌空气电池；21、双层包覆锌负极；22、空气电极；23、隔膜；24、外壳。

具体实施方式

[0030] 为了能够更加详尽地了解本公开实施例的特点与技术内容，下面结合附图对本公开实施例的实现进行详细阐述，所附附图仅供参考说明之用，并非用来限定本公开实施例。在以下的技术描述中，为方便解释起见，通过多个细节以提供对所披露实施例的充分理解。然而，在没有这些细节的情况下，一个或一个以上实施例仍然可以实施。在其它情况下，为简化附图，熟知的结构和装置可以简化展示。

[0031] 本公开实施例提供了一种用于锌空气电池的双层包覆锌负极。结合图1所示，双层包覆锌负极为由复合纤维丝10构建的多孔毡状体；复合纤维丝10包括碳纤维芯体11、氧化

锌包覆内层12和多孔碳包覆外层13。

[0032] 本公开实施例的多孔毡状体的双层包覆锌负极,为在碳纤维芯体外包覆了氧化锌和多孔碳的双层包覆的碳纤维毡。多孔碳包覆外层包覆在氧化锌包覆内层的外面,能防止负极活性物质(锌/氧化锌)脱落,实现锌空气电池的长期免维护充放电,降低维护成本。且多孔碳层上的孔隙可以使电解质进入并与氧化锌包覆内层接触,保证电极反应的进行。同时,复合纤维丝10的碳纤维芯体11作为导电部分,多孔毡状体的锌负极中作为导电部分的碳纤维芯体连续不间断,电流可传导至整个多孔毡状体,则复合纤维丝10的表面均可以进行电极反应。且多孔毡状体的比表面积高,则氧化锌的表面积大,反应活性面积大,有利用负极的充放电反应的顺利进行。电解液进入锌负极的多孔结构内,实现金属锌与电解液的充分接触,锌空气电池放电过程的极化程度降低,电流利用率高。

[0033] 另外,本公开实施例的多孔毡状体的双层包覆锌负极,毡状体的孔隙内即可填充电解液,实现了锌负极与电解液的一体化设计,降低电解液中水分的损失,大幅度延长了电池的使用寿命。

[0034] 在一些实施例中,多孔毡状体是通过静电纺丝技术获得毡状坯体,再将该毡状坯体经热处理后制备得到的。有效保证复合纤维丝10的连续性,以及表面的氧化锌包覆层的连续性,使得氧化锌的覆盖率可高达96%以上。

[0035] 本实施例中,毡状坯体是通过静电纺丝技术获得的纺丝堆叠而成的,孔隙率高,填充的电解液的量也多,更好地降低电解液中水分的损失,大幅度延长了电池的使用寿命。

[0036] 本公开实施例提供了一种用于锌空气电池的双层包覆锌负极的制备方法,包括以下步骤:

[0037] S10、配制内层碳源纺丝液;配制锌盐纺丝液;配制外层碳源纺丝液;

[0038] S20、采用同轴三喷头进行静电纺丝,获得毡状坯体;其中,内层碳源纺丝液由内侧喷头喷出,锌盐纺丝液由中间喷头喷出,外层碳源纺丝液由外侧喷头喷出;

[0039] S30、将毡状坯体进行热处理,得到多孔毡状体;

[0040] 完成双层包覆锌负极的制备。

[0041] 本公开实施例的双层包覆锌负极的制备方法,采用静电纺丝技术,利用同轴三喷头,获得包括内侧的碳源芯体、中间的锌盐包覆内层和外侧的碳源包覆外层的纺丝,纺丝堆叠使得纺丝交叉纵横,形成很多孔隙,进行获得多孔的毡状坯体;对毡状坯体进行热处理后,纺丝的内侧的碳源芯体碳化形成碳纤维芯体,中间的锌盐包覆内层分解形成氧化锌包覆层,外侧的碳源包覆外层碳化并成孔形成多孔碳包覆外层,得到了多孔毡状体的锌负极。多孔碳包覆外层包覆在氧化锌包覆内层的外面,能防止负极活性物质(锌/氧化锌)脱落,实现锌空气电池的长期免维护充放电,降低维护成本。且多孔碳层上的孔隙可以使电解质进入并与氧化锌包覆内层接触,保证电极反应的进行。而且,利用静电纺丝技术获得的锌负极中,复合纤维丝10的碳纤维芯体11保证连续不间断,电流可传导至整个多孔毡状体,电流利用率高。表面的氧化锌包覆层12的连续性,使得氧化锌的覆盖率可高达96%以上。另外,获得的双层包覆锌负极的孔隙内即可填充电解液,实现了双层包覆锌负极与电解液的一体化设计,降低电解液中水分的损失,大幅度延长了电池的使用寿命。

[0042] 本公开实施例中,步骤S10中,内层碳源纺丝液不限定,采用现有的可利用静电纺丝技术获得碳纤维材料的即可。在一些实施例中,内层碳源纺丝液,包括,有机碳源化合物

和有机溶剂,有机碳源化合物和有机溶剂的比例为230~350g:1L。其中,将有机碳源化合物加入有机溶剂中,溶解,即得到内层碳源纺丝液。

[0043] 可选地,有机碳源化合物和有机溶剂的比例为230~300g:1L。

[0044] 可选地,有机碳源化合物和有机溶剂的比例为230~260g:1L。

[0045] 可选地,有机碳源化合物和有机溶剂的比例为240g:1L。

[0046] 其中,有机碳源化合物的种类不限定,只要经热处理,可以碳化形成碳材料即可。可选地,有机碳源化合物为聚丙烯腈、交联聚磷腈、纳聚氧化乙烯等材料中的一种或几种的组合。

[0047] 其中,有机溶剂的种类不限定。可选地,有机溶剂为氮甲基吡咯烷酮、环己烷、异丙醇和苯酚等中的一种或几种的混合物。

[0048] 可选地,内层碳源纺丝液,包括,聚丙烯腈和氮甲基吡咯烷酮,聚丙烯腈和氮甲基吡咯烷酮的比例为230~350g:1L。

[0049] 可选地,内层碳源纺丝液,包括,聚丙烯腈和氮甲基吡咯烷酮,聚丙烯腈和氮甲基吡咯烷酮的比例为240g:1L。

[0050] 本公开实施例中,步骤S10中,锌源纺丝液不限定,采用将锌源分散至可用于静电纺丝技术的有机溶剂中即可。在一些实施例中,锌源纺丝液,包括,锌盐和有机溶剂,锌盐与有机溶剂的比例为0.3~0.8mol:1L。其中,将有机溶剂加热后,加入锌盐,混合,即得锌源纺丝液。加热温度不限定,依据实际情况确定即可。例如,加热至40~50℃。

[0051] 可选地,锌盐与有机溶剂的比例为0.4~0.6mol:1L。

[0052] 可选地,锌盐与有机溶剂的比例为0.42mol:1L。

[0053] 可选地,锌盐与有机溶剂的比例为0.48mol:1L。

[0054] 可选地,锌盐与有机溶剂的比例为0.53mol:1L。

[0055] 其中,锌盐的种类不限定,只要经热处理后可形成氧化锌即可。锌盐可以是有机锌盐,也可以是无机锌盐。

[0056] 可选地,锌盐为有机锌盐。可选地,有机锌盐为草酸锌、醋酸锌等。

[0057] 可选地,锌盐为无机锌盐。可选地,无机锌盐为碳酸锌、硫酸锌、硝酸锌和氯化锌等。

[0058] 其中,有机溶剂的种类不限定,只要能具有分散锌盐的功能即可。可选地,有机溶剂为乙醇。

[0059] 可选地,锌源纺丝液,包括,草酸锌和乙醇;草酸锌和乙醇的比例为0.4~0.6mol:1L。

[0060] 本公开实施例中,步骤S10中,外层碳源纺丝液中,除了包括可碳化的有机碳源化合物外,还包括在热处理过程中可挥发的化合物作为成孔剂,以形成多孔碳结构。在一些实施例中,外层碳源纺丝液,包括,有机碳源化合物、成孔剂和有机溶剂,有机碳源化合物、成孔剂和有机溶剂的比例为50~105g:90g:1L。其中,将有机碳源化合物和成孔剂加入有机溶剂中,混合,即得外层碳源纺丝液。

[0061] 可选地,成孔剂为在热处理过程中可以挥发的化合物。挥发后,成孔剂在外侧的碳源包覆外层上的位置就形成了孔隙。可选地,成孔剂为聚乙烯吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、乙二醇和N-甲基吡咯烷酮等中的一种或多种的组合物。

[0062] 本公开实施例的外层碳源纺丝液中,成孔剂的用量决定了多孔碳包覆外层中孔隙的量,但是其用量也不可无限多,否则影响静电方式的成型。有机碳源化合物和成孔剂的比例为50~105g:90g时,可形成良好的多孔碳包覆外层。

[0063] 可选地,有机碳源化合物、成孔剂和有机溶剂的比例为50~80g:90g:1L。

[0064] 可选地,有机碳源化合物、成孔剂和有机溶剂的比例为60g:90g:1L。

[0065] 其中,有机碳源化合物的种类不限定,只要经热处理,可以碳化形成碳材料即可。可选地,有机碳源化合物为聚丙烯腈、交联聚磷腈、纳聚氧化乙烯等材料中的一种或几种的组合。

[0066] 其中,有机溶剂的种类不限定。可选地,有机溶剂为乙醇、氮甲基吡咯烷酮、环己烷、异丙醇和苯酚等中的一种或几种的混合物。

[0067] 可选地,外层碳源纺丝液,包括,聚丙烯腈、聚乙烯吡咯烷酮和乙醇,聚丙烯腈、聚乙烯吡咯烷酮和乙醇的比例为50~105g:90g:1L。

[0068] 可选地,外层碳源纺丝液,包括,聚丙烯腈、聚乙烯吡咯烷酮和乙醇,聚丙烯腈、聚乙烯吡咯烷酮和乙醇的比例为50~80g:90g:1L。

[0069] 可选地,外层碳源纺丝液,包括,聚丙烯腈、聚乙烯吡咯烷酮和乙醇,聚丙烯腈、聚乙烯吡咯烷酮和乙醇的比例为60g:90g:1L。

[0070] 本公开实施例的步骤S20中,采用具有同轴三喷头的静电纺丝设备进行静电纺丝。

[0071] 在一些实施例中,步骤S30中,热处理,包括,在保护气氛下,升温至1100~1300℃,保温,然后自然冷却。在热处理过程中,保护气氛可以保证碳纤维芯体的纯度。可选地,保护气氛为还原性保护气氛。

[0072] 可选地,保护气氛为包括还原性气体和惰性气体的混合气氛。在保护气氛中加入还原性气体,防止热处理过程中碳纤维的氧化,保证碳纤维芯体的纯度。

[0073] 可选地,还原性气体和惰性气体的体积比为0.04~0.06:1。既可以保证保护气氛的还原性,还可避免安全隐患。

[0074] 可选地,还原性气体为氢气。

[0075] 可选地,惰性气体为氮气或者氩气。

[0076] 可选地,保护气氛为包括氢气和氩气的混合气氛;氢气和氩气的体积比为0.05:1。

[0077] 本公开实施例中,步骤S30中,热处理过程中,升温方式不限定,可以采用阶梯式升温方式,也可以采用均速升温方式。可选地,升温采用均速升温方式,升温速率为3~6℃/min。可选地,升温速率为5℃/min。

[0078] 本公开实施例中,步骤S30中,保温时间不限定,依据实际情况确定即可。可选地,保温时间为2~4h。可选地,保温时间为3h。

[0079] 本公开实施例还提供了一种锌空气电池,包括前述的双层包覆锌负极;

[0080] 或者,包括前述的制备方法制备得到的双层包覆锌负极。

[0081] 采用前述的双层包覆锌负极作为锌空气电池的负极,双层包覆锌负极为在碳纤维芯体外包覆了氧化锌和多孔碳的双层包覆的碳纤维毡。多孔碳包覆外层包覆在氧化锌包覆内层的外面,能防止负极活性物质(锌/氧化锌)脱落,实现锌空气电池的长期免维护充放电,降低维护成本。且多孔碳层上的孔隙可以使电解质进入并与氧化锌包覆内层接触,保证电极反应的进行。同时,可将电解液填充至多孔毡状体的孔隙结构内,实现锌负极与电解液

的一体化设计,降低电解液中水分的损失,大幅度延长了锌空气电池的使用寿命。而且,电解液进入双层包覆锌负极的多孔结构内,实现金属锌与电解液的充分接触,锌空气电池放电过程的极化程度降低,电流利用率高。

[0082] 在一些实施例中,如图2所示,锌空气电池20,还包括,空气电极22、隔膜23和电解液;锌负极21、隔膜23和空气电极22顺次叠置;电解液填充于锌负极21内。

[0083] 本实施例中,空气电极作为正极,双层包覆锌负极为负极,分别位于隔膜的两侧。空气电极22的一侧(作为内侧)与隔膜23的一侧连接,另一侧(作为外侧)暴露与空气种,与空气接触。

[0084] 本实施例中,隔膜23位于空气电极22和双层包覆锌负极21之间,将两个电极阻隔,防止两极短路。并且可使电解液中电解质通过。因此,隔膜的材质和厚度不限定,只要满足上述两个功能即可。

[0085] 可选地,隔膜采用硼硅酸玻璃纤维膜。

[0086] 可选地,隔膜的厚度为0.2mm。

[0087] 在一些实施例中,电解液为包括碱性化合物的碱性水溶液。其中,碱性化合物可以包括含有OH⁻根的化合物,例如,KOH、NaOH;也包括水解后可呈碱性的化合物,例如,NH₄Cl。也可以是包括Zn²⁺离子的可溶性化合物,例如,ZnCl₂。

[0088] 可选地,碱性化合物的质量百分含量为5%~8%。可选地,碱性化合物的质量百分含量为6%。

[0089] 在一些实施例中,锌空气电池,还包括,外壳24,外壳24设置于双层包覆锌负极21、隔膜23和空气电极22外部。将锌空气电池组装完成。外壳24的材质不限定,例如,ABS塑料材质。

[0090] 本公开实施例中,前述的双层包覆锌负极中的锌以氧化锌形式存在,因此,在一些实施例中,锌空气电池在组装完成后,进行化成处理,最终获得锌空气电池。化成后,使氧化锌包覆层转化为锌包覆层。

[0091] 在一些实施例中,化成工艺如下表所示:

步骤	电池状态	电流/A	时间/h
1	充电	0.05C ₁₀	5
2	充电	0.15C ₁₀	35
3	充电	0.08C ₁₀	10
[0092] 4	静置	—	1
5	放电	0.12C ₁₀	6
6	充电	0.15C ₁₀	8
7	充电	0.09C ₁₀	30

[0093] 本公开实施例还提供了一种直流电热水器,包括前述的锌空气电池,锌空气电池作为直流电热水器的外加电源。

[0094] 本公开实施例中,前述的锌空气电池应用至直流电热水器中,满足其结构设计趋

向于小型化的要求。而且,寿命长,可达到3年以后,例如3~6年。当然,本公开实施例中,锌空气电池所应用至的电热水器,不限于直流电热水器,其他的需要外加电源的电热水器均可采用前述的锌空气电池作为外加电源。

[0095] 下面给出具体实施例,以进一步说明书本公开实施例。

[0096] 实施例1双层包覆锌负极I

[0097] 本实施例1的双层包覆锌负极,通过以下步骤制备得到。制备方法,包括以下步骤:

[0098] S11、配制内层碳源纺丝液,内层碳源纺丝液,包括,聚丙烯腈和氮甲基吡咯烷酮,聚丙烯腈和氮甲基吡咯烷酮的比例为240g:1L;按比例将聚丙烯腈加入氮甲基吡咯烷酮中,溶解,得到聚丙烯腈纺丝液。

[0099] 配制锌盐纺丝液,锌源纺丝液,包括,草酸锌粉体和乙醇;草酸锌($\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和乙醇的比例为0.4mol:1L(即80g:1L)。按比例准备乙醇和草酸锌,将乙醇加热至45℃,然后加入草酸锌,混合,得到锌源纺丝液。

[0100] 配制外层碳源纺丝液,外层碳源纺丝液,包括,聚丙烯腈、聚乙烯吡咯烷酮和乙醇,聚丙烯腈、聚乙烯吡咯烷酮和乙醇的比例为60g:90g:1L。按比例,将聚丙烯腈和聚乙烯吡咯烷酮加入乙醇中,混合,得到外层碳源纺丝液。

[0101] S21、采用同轴三喷头进行静电纺丝,获得毡状坯体;其中,内层碳源纺丝液由内侧喷头喷出,锌盐纺丝液由中间喷头喷出,外层碳源纺丝液由外侧喷头喷出。其中,采用具有同轴三喷头的静电纺丝设备。

[0102] S31、将毡状坯体置于混合气氛下,以5℃/min的升温速率加热至1100℃,保温3h,自然冷却,得到多孔毡状体,即,氧化锌包覆的碳纤维毡。其中,混合气氛包括氢气和氩气,氢气和氩气的体积比为0.05:1。

[0103] 本实施例1制备得到的双层包覆锌负极记为双层包覆锌负极I,其为由复合纤维丝10构建的多孔毡状体;复合纤维丝10包括碳纤维芯体11和氧化锌包覆层12。

[0104] 实施例2双层包覆锌负极II

[0105] 本实施例2的双层包覆锌负极,通过以下步骤制备得到。制备方法,包括以下步骤:

[0106] S12、配制内层碳源纺丝液,内层碳源纺丝液,包括,聚丙烯腈和氮甲基吡咯烷酮,聚丙烯腈和氮甲基吡咯烷酮的比例为240g:1L;按比例将聚丙烯腈加入氮甲基吡咯烷酮中,溶解,得到聚丙烯腈纺丝液。

[0107] 配制锌盐纺丝液,锌源纺丝液,包括,草酸锌和乙醇;草酸锌($\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和乙醇的比例为0.47mol:1L(即90g:1L)。按比例准备乙醇和草酸锌粉体,将乙醇加热至45℃,然后加入草酸锌,混合,得到锌源纺丝液。

[0108] 配制外层碳源纺丝液,外层碳源纺丝液,包括,聚丙烯腈、聚乙烯吡咯烷酮和乙醇,聚丙烯腈、聚乙烯吡咯烷酮和乙醇的比例为60g:90g:1L。按比例,将聚丙烯腈和聚乙烯吡咯烷酮加入乙醇中,混合,得到外层碳源纺丝液。

[0109] S22、同实施例1的S21。

[0110] S32、同实施例1的S31。

[0111] 本实施例2制备得到的双层包覆锌负极记为双层包覆锌负极II,其为由复合纤维丝10构建的多孔毡状体;复合纤维丝10包括碳纤维芯体11和氧化锌包覆层12。

[0112] 实施例3双层包覆锌负极III

[0113] 本实施例3的双层包覆锌负极,通过以下步骤制备得到。制备方法,包括以下步骤:

[0114] S13、配制内层碳源纺丝液,内层碳源纺丝液,包括,聚丙烯腈和氮甲基吡咯烷酮,聚丙烯腈和氮甲基吡咯烷酮的比例为240g:1L;按比例将聚丙烯腈加入氮甲基吡咯烷酮中,溶解,得到聚丙烯腈纺丝液。

[0115] 配制锌盐纺丝液,锌源纺丝液,包括,草酸锌和乙醇;草酸锌($ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$)和乙醇的比例为0.47mol:1L(即90g:1L)。按比例准备乙醇和草酸锌粉体,将乙醇加热至45℃,然后加入草酸锌,混合,得到锌源纺丝液。

[0116] 配制外层碳源纺丝液,外层碳源纺丝液,包括,聚丙烯腈、聚乙烯吡咯烷酮和乙醇,聚丙烯腈、聚乙烯吡咯烷酮和乙醇的比例为60g:90g:1L。按比例,将聚丙烯腈和聚乙烯吡咯烷酮加入乙醇中,混合,得到外层碳源纺丝液。

[0117] S23、同实施例1的S21。

[0118] S33、同实施例1的S31。

[0119] 本实施例3制备得到的双层包覆锌负极记为双层包覆锌负极Ⅲ,其为由复合纤维丝10构建的多孔毡状体;复合纤维丝10包括碳纤维芯体11和氧化锌包覆层12。

[0120] 实施例4锌空气电池

[0121] 如图2所示,锌空气电池,包括双层包覆锌负极21、空气电极22、隔膜23和电解液,以及外壳24。双层包覆锌负极21、隔膜23和空气电极22顺次叠置;电解液填充于锌负极21内。外壳24设置于双层包覆锌负极21、隔膜23和空气电极22外部。其中,隔膜23采用0.2mm的硼硅酸玻璃纤维膜。外壳24为ABS塑料材质。电解质为质量分数为6%的KOH水溶液。

[0122] 将组装好的锌空气电池,采用如下表所示的化成工艺进行化成,化成工艺如下:

步骤	电池状态	电流/A	时间/h
1	充电	0.05C ₁₀	5
2	充电	0.15C ₁₀	35
3	充电	0.08C ₁₀	10
[0123] 4	静置	—	1
5	放电	0.12C ₁₀	6
6	充电	0.15C ₁₀	8
7	充电	0.09C ₁₀	30

[0124] 其中,双层包覆锌负极21分别采用实施例1的双层包覆锌负极I、实施例2的双层包覆锌负极Ⅱ和实施例3的双层包覆锌负极Ⅲ,对应地,分别得到锌空气电池I、锌空气电池Ⅱ和锌空气电池Ⅲ。

[0125] 对比实施例1对比锌负极

[0126] 对比锌负极I,与双层包覆锌负极I的制备方法不同的是,步骤S11中,仅配制内层碳源纺丝液和锌盐纺丝液;步骤S21中,采用同轴两喷头进行静电纺丝,获得毡状坯体;其中,碳源纺丝液由内侧喷头喷出,锌盐纺丝液由外侧喷头喷出。其中,采用具有同轴两喷头的静电纺丝设备。其余步骤及参数均与锌负极I的制备方法相同。得到的对比锌负极I中,复

合纤维丝具有两层,内层的碳纤维芯体(同碳纤维芯体11)和氧化锌包覆层(同氧化锌包覆内层12)。

[0127] 对比锌负极Ⅱ,其双层包覆锌负极Ⅱ的制备方法不同的是,步骤S12中,仅配制内层碳源纺丝液和锌盐纺丝液;步骤S22中,采用同轴两喷头进行静电纺丝,获得毡状坯体;其中,碳源纺丝液由内侧喷头喷出,锌盐纺丝液由外侧喷头喷出。其中,采用具有同轴两喷头的静电纺丝设备。其余步骤及参数均与锌负极I的制备方法相同。得到的对比锌负极Ⅱ中,复合纤维丝具有两层,内层的碳纤维芯体(同碳纤维芯体11)和氧化锌包覆层(同氧化锌包覆内层12)。

[0128] 对比锌负极Ⅲ,其双层包覆锌负极Ⅲ的制备方法不同的是,步骤S13中,仅配制内层碳源纺丝液和锌盐纺丝液;步骤S23中,采用同轴两喷头进行静电纺丝,获得毡状坯体;其中,碳源纺丝液由内侧喷头喷出,锌盐纺丝液由外侧喷头喷出。其中,采用具有同轴两喷头的静电纺丝设备。其余步骤及参数均与锌负极Ⅲ的制备方法相同。得到的对比锌负极Ⅲ中,复合纤维丝具有两层,内层的碳纤维芯体(同碳纤维芯体11)和氧化锌包覆层(同氧化锌包覆内层12)。

[0129] 对比实施例2对比锌空气电池

[0130] 将实施例4中的双层包覆锌负极替换为对比实施例1中的对比锌负极,对应地得到对比锌空气电池I、对比锌空气电池Ⅱ和对比锌空气电池Ⅲ。

[0131] 对上述的锌空气电池I至锌空气电池Ⅲ,以及对比锌空气电池I至对比锌空气电池Ⅲ,进行如下测试:

[0132] 1、循环充放电测试

[0133] 对锌空气电池I、锌空气电池Ⅱ和锌空气电池Ⅲ,以及对比空气电池I,进行60% DoD充放电测试验证,放电电流密度为0.2C,充电电流密度为0.25C,当电池容量低于额定容量的60%时,测试终止。各锌空气电池的循环次数-电池容量曲线图,如图3所示。其中,“——”为锌空气电池I的曲线,“-.-”为锌空气电池Ⅱ的曲线,“.....”为锌空气电池Ⅲ的曲线,“- -”为对比锌空气电池I的曲线。

[0134] 由图3可知,与对比锌空气电池I相比,本公开实施例的锌空气电池的循环充放电次数明显增加,可达到300多次,甚至接近400次,具有很好的循环使用效果。而对比锌空气电池I的循环充放电次数为200次。可以说明,氧化锌包覆内层和多孔碳包覆外层在碳纤维芯体上的结合强度好,不易脱落;且,多孔碳包覆外层起到了很好的保护作用,有效防止负极活性物质(锌/氧化锌)脱落,实现锌空气电池的长期免维护充放电,降低维护成本。

[0135] 2、恒流放电测试

[0136] 放电电流密度为0.02A/kg,各对比锌空气电池放电曲线图,如图4所示。其中,“——”为对比锌空气电池I的放电曲线,“.....”为对比锌空气电池Ⅱ的放电曲线,“- -”为对比锌空气电池Ⅲ的放电曲线,“-.-”为对比锌空气电池的放电曲线。

[0137] 对于应用在直流电热水器的锌空气电池,其电压必须高于1.05V。从图4可以看出,随着放电时间的增加,电池电压均出现逐渐降低的趋势,采用实施例中所述方法制备的锌空气电池的电压高于对比比例电池,采用实施例中所述方法制备的锌空气电池具有更长的使用寿命。

[0138] 3、将对比锌负极I进行扫描电镜(SEM)测试,如图5所示的SEM照片,可见,对比锌负

极I内的复合纤维丝堆叠,纵横交织,孔隙率高,为多孔结构。因此,本公开实施例的锌负极I也具有如图5所示的多孔结构。

[0139] 本申请并不局限于上面已经描述并在附图中示出的结构,并且可以在不脱离其范围进行各种修改和改变。本申请的范围仅由所附的权利要求来限制。

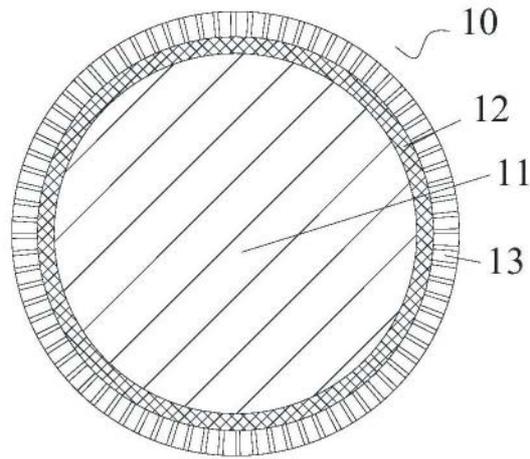


图1

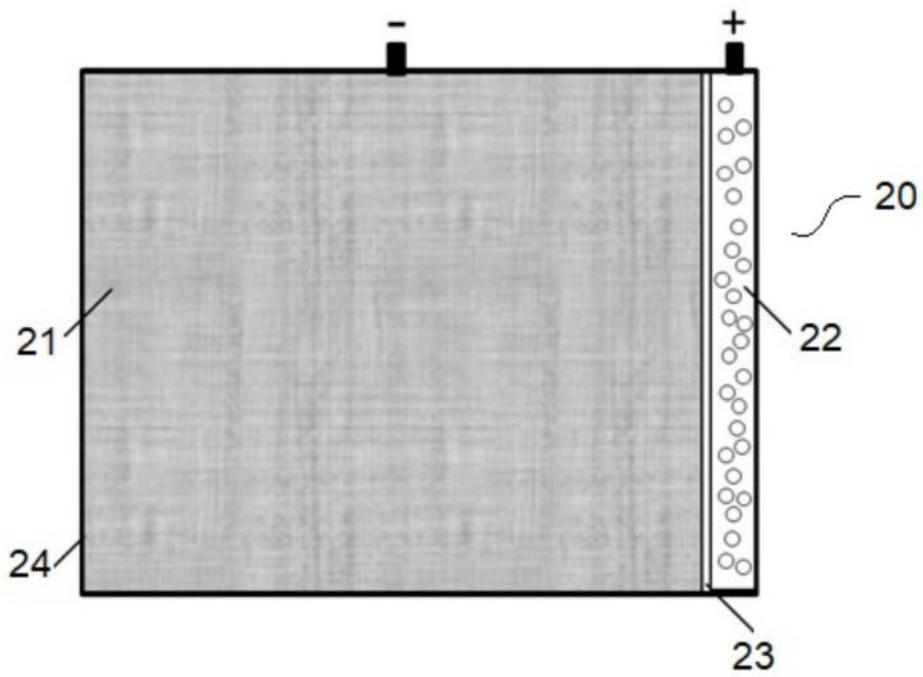


图2

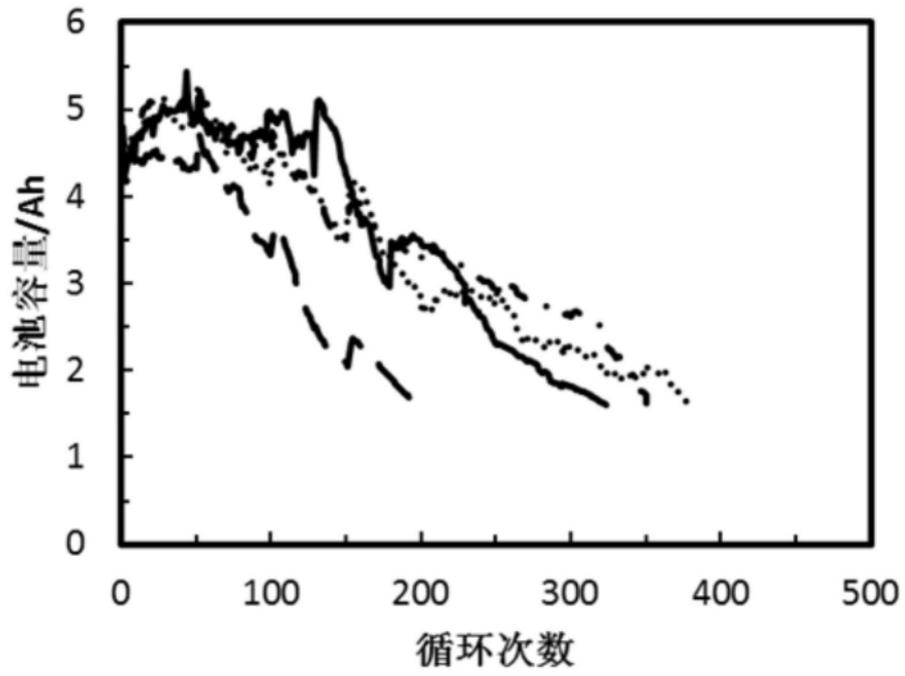


图3

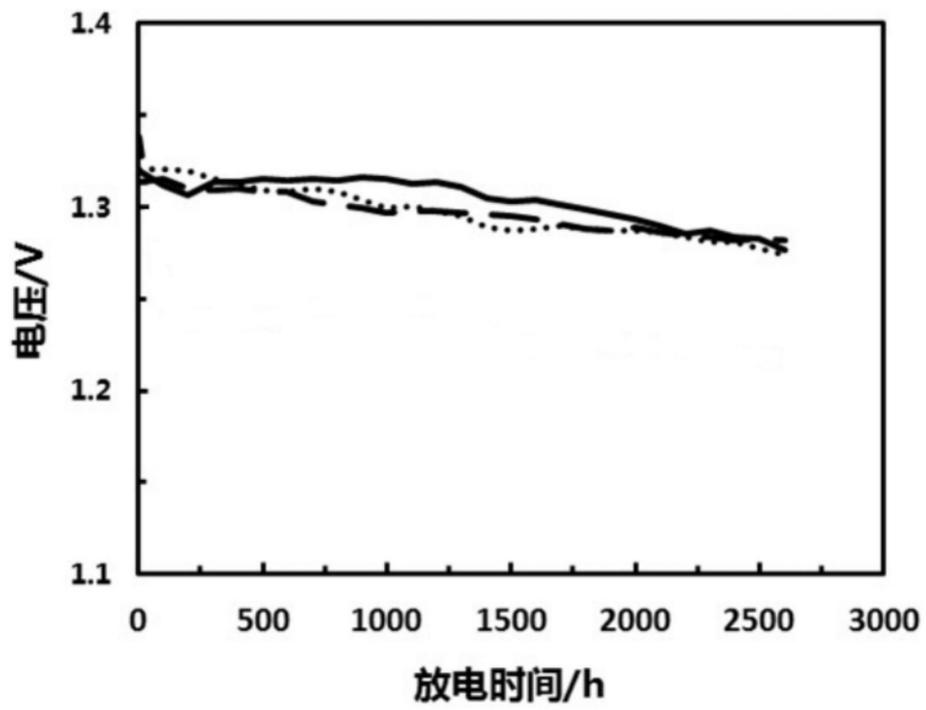


图4

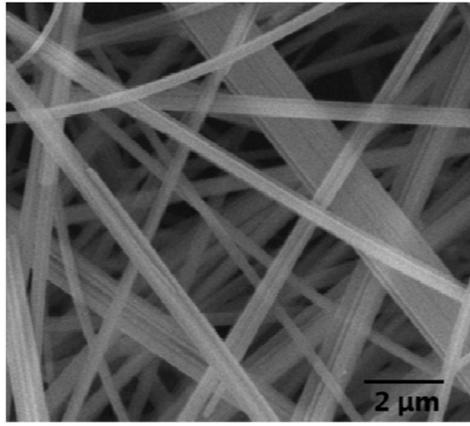


图5