



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113270648 A

(43) 申请公布日 2021.08.17

(21) 申请号 202110568669.0

(22) 申请日 2021.05.24

(71) 申请人 中国科学技术大学

地址 230026 安徽省合肥市包河区金寨路  
96号

(72) 发明人 陈维 揣明艳

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
公司 11021

代理人 吴梦圆

(51) Int. Cl.

H01M 10/36 (2010.01)

H01M 10/38 (2006.01)

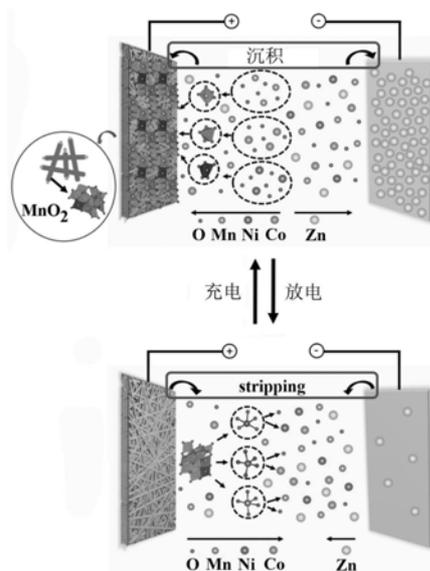
权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54) 发明名称

金属离子诱导的水系锌锰二次电池

(57) 摘要

本发明公开了一种金属离子诱导的水系锌锰二次电池,包括正极集流体、负极和电解液,其中,电解液包括水、锰盐、钴盐、镍盐、锌盐和酸。



1. 一种金属离子诱导的水系锌锰二次电池,包括正极集流体、负极和电解液,其中,所述电解液包括水、锰盐、钴盐、镍盐、锌盐和酸。

2. 根据权利要求1所述的二次电池,所述锰盐的阴离子、所述钴盐的阴离子、所述镍盐的阴离子、所述锌盐的阴离子与所述酸的酸根离子相同。

3. 根据权利要求1所述的二次电池,其中,

所述锰盐包括硫酸锰、氯化锰、醋酸锰中的一种或多种;

所述钴盐包括硫酸钴、氯化钴、硝酸钴、醋酸钴中的一种或多种;

所述镍盐包括硫酸镍、氯化镍、硝酸镍、醋酸镍中的一种或多种;

所述锌盐包括硫酸锌、氯化锌、溴化锌、碘化锌中的一种或多种。

4. 根据权利要求1所述的二次电池,其中,所述酸包括硫酸、盐酸、醋酸、磷酸中的一种或多种。

5. 根据权利要求1所述的二次电池,其中,所述正极集流体包括碳毡、石墨毡、碳布、碳纸、碳纳米管纸、石墨烯膜、碳纳米管膜、介孔碳膜、导电活性碳膜、石墨烯网、导电石墨网、导电石墨板中的一种或多种。

6. 根据权利要求5所述的二次电池,其中,所述正极集流体还包括活性炭、石墨烯、碳纳米管、聚苯胺、介孔碳、二氧化锰、聚吡咯、氧化锰及四氧化三锰中的一种或多种修饰的碳毡、石墨毡、碳布、碳纸、碳纳米管纸、石墨烯膜、碳纳米管膜、介孔碳膜、导电活性碳膜、石墨烯网、导电石墨网、导电石墨板中的一种或多种。

7. 根据权利要求1所述的二次电池,其中,所述负极包括锌箔、锌片、锌板中的一种或多种。

8. 根据权利要求1所述的二次电池,其中,所述电解液浓度包括0.1~1g/mL。

9. 根据权利要求1所述的二次电池,所述电解液中的阳离子包括二价锰离子、二价钴离子、二价镍离子、氢离子和锌离子,其中,

所述二价锰离子、所述锌离子的离子浓度均包括 $10^{-2}$ ~10mol/L;

所述氢离子的离子浓度包括 $10^{-5}$ ~10mol/L;

所述二价钴离子、二价镍离子的离子浓度均包括 $10^{-3}$ ~ $10^{-1}$ mol/L。

10. 根据权利要求1所述的二次电池,所述电解液中阴离子包括氢氧根离子、所述锰盐的阴离子、所述钴盐的阴离子、所述镍盐的阴离子、所述锌盐的阴离子和所述酸的酸根阴离子,其中,

所述氢氧根离子的离子浓度包括0.5~1.5mol/L;

所述锰盐的阴离子、所述钴盐的阴离子、所述镍盐的阴离子、所述锌盐的阴离子和所述酸的酸根阴离子的离子浓度均包括 $10^{-3}$ ~10mol/L。

## 金属离子诱导的水系锌锰二次电池

### 技术领域

[0001] 本发明涉及二次电池技术领域,具体涉及一种金属离子诱导的水系锌锰二次电池。

### 背景技术

[0002] 由于传统的不可再生的化石燃料的燃烧和消耗所导致的严重的能源危机和环境污染问题,合理开发和利用新型的清洁的可再生能源十分的重要。而清洁能源因其具有随机性和间接性难以直接并入电网,因此优化能源管理和开发大规模储能技术迫在眉睫。大规模储能技术作为一种适用于电网规模的储能技术被认为是支持可再生能源普及的战略技术,有望在电力系统发展和能源改革中发挥重要作用。

[0003] 在各种储能设备中,水系可充电 $\text{MnO}_2$ -Zn电池因其具有高能量密度、低成本、高安全性和环境友好性而备受关注并有望应用于大规模储能领域。一方面,廉价的Zn负极具有一系列优异的电化学性能,例如低的电化学还原电位(-0.763V, vs SHE)、高的理论比容量( $820\text{mAh g}^{-1}$ )和可逆的Zn/ $\text{Zn}^{2+}$ 的沉积/溶解反应等。另一方面, $\text{MnO}_2$ 作为Mn基正极材料的代表,由于其低成本、高容量和对 $\text{Zn}^{2+}$ 的可逆嵌入/剥离反应,可用于组装具有高能量密度的水系电池的理想正极。然而, $\text{MnO}_2$ -Zn电池的发展仍然受到一些问题的阻碍,如能量密度低、 $\text{MnO}_2$ 导电性差、固态电荷储存反应慢、电化学极化引起的过电势大以及离子嵌入和相变过程引起的电压曲线的倾斜等等。

[0004] 但是,正极容量低、反应动力学迟缓仍然阻碍着 $\text{MnO}_2$ -Zn电池的实际应用和发展,特别是严重制约了其在大规模储能中的应用。

### 发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明提供了一种金属离子诱导的水系锌锰二次电池,以期至少部分地解决上述技术问题。

[0006] 作为本发明的一个方面,本发明提供了一种金属离子诱导的水系锌锰二次电池,包括正极集流体、负极和电解液,其中,电解液包括水、锰盐、钴盐、镍盐、锌盐和酸。

[0007] 根据本发明实施例,锰盐的阴离子、钴盐的阴离子、镍盐的阴离子、锌盐的阴离子与酸的酸根离子相同。

[0008] 根据本发明实施例,锰盐包括硫酸锰、氯化锰、醋酸锰中的一种或多种;钴盐包括硫酸钴、氯化钴、硝酸钴、醋酸钴中的一种或多种;镍盐包括硫酸镍、氯化镍、硝酸镍、醋酸镍中的一种或多种;锌盐包括硫酸锌、氯化锌、溴化锌、碘化锌中的一种或多种。

[0009] 根据本发明实施例,酸包括硫酸、盐酸、醋酸、磷酸中的一种或多种。

[0010] 根据本发明实施例,正极集流体包括碳毡、石墨毡、碳布、碳纸、碳纳米管纸、石墨烯膜、碳纳米管膜、介孔碳膜、导电活性碳膜、石墨烯网、导电石墨网、导电石墨板中的一种或多种。

[0011] 根据本发明实施例,正极集流体还包括活性炭、石墨烯、碳纳米管、聚苯胺、介孔

碳、二氧化锰、聚吡咯、氧化锰及四氧化三锰中的一种或多种修饰的碳毡、石墨毡、碳布、碳纸、碳纳米管纸、石墨烯膜、碳纳米管膜、介孔碳膜、导电活性碳膜、石墨烯网、导电石墨网、导电石墨板中的一种或多种。

[0012] 根据本发明实施例,负极包括锌箔、锌片、锌板中的一种或多种。

[0013] 根据本发明实施例,电解液浓度包括0.1~1g/mL。

[0014] 根据本发明实施例,电解液中的阳离子包括二价锰离子、二价钴离子、二价镍离子、氢离子和锌离子,其中,二价锰离子、锌离子的离子浓度均包括 $10^{-2}$ ~10mol/L;氢离子的离子浓度包括 $10^{-5}$ ~10mol/L;二价钴离子、二价镍离子的离子浓度均包括 $10^{-3}$ ~ $10^{-1}$ mol/L。

[0015] 根据本发明实施例,电解液中阴离子包括氢氧根离子、锰盐的阴离子、钴盐的阴离子、镍盐的阴离子、锌盐的阴离子和酸的酸根阴离子,其中,氢氧根离子的离子浓度包括0.5~1.5mol/L;锰盐的阴离子、钴盐的阴离子、镍盐的阴离子、锌盐的阴离子和酸的酸根阴离子的离子浓度均包括 $10^{-3}$ ~10mol/L。

[0016] 本发明涉及的金属离子诱导的水系锌锰二次电池,采用钴离子和镍离子协同作用诱导电解效应,由于钴元素和镍元素具有多种化合价态,有利于进行电化学氧化还原反应。由于钴元素和镍元素的原子序数与锰元素的原子序数接近,有利于钴、镍和二氧化锰实现共沉积和共溶解的反应过程,从而提高电池正极上共沉积的二氧化锰的电导率,使得电池能够在大容量下保持高倍率性能和高库伦效率。

[0017] 同时,由于钴、镍的电负性强,使得电池正极共沉积的二氧化锰具有更活跃的电子态,更容易的电荷转移和良好的导电性,有效催化二氧化锰的沉积和溶解的动力学。

## 附图说明

[0018] 图1示意性地示出了Co-Ni-MnO<sub>2</sub>//Zn电池(金属离子诱导的水系锌锰二次电池)的沉积/溶解反应机理图;

[0019] 图2示意性地示出了MnO<sub>2</sub>半电池和Co-Ni-MnO<sub>2</sub>半电池在1.13V恒电压下充电至10mAh cm<sup>-2</sup>的面容量时充电电流响应与时间的关系;

[0020] 图3示意性地示出了MnO<sub>2</sub>半电池和Co-Ni-MnO<sub>2</sub>半电池在1C和10C放电速率下的倍率性能表现;

[0021] 图4示意性地示出了MnO<sub>2</sub>半电池和Co-Ni-MnO<sub>2</sub>半电池的循环稳定性测试;

[0022] 图5示意性地示出了MnO<sub>2</sub>//Zn电池和Co-Ni-MnO<sub>2</sub>//Zn电池的阻抗谱图;

[0023] 图6示意性地示出了MnO<sub>2</sub>//Zn电池和Co-Ni-MnO<sub>2</sub>//Zn电池从低容量到高容量下的充放电曲线;

[0024] 图7示意性地示出了Co-Ni-MnO<sub>2</sub>//Zn电池与LED电连接的示意图。

## 具体实施方式

[0025] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚明白,以下结合具体实施例,并参照附图,对本发明作进一步的详细说明。

[0026] 在实现本发明的过程中发现,相关技术中锌锰二次电池的电解液中添加的电解质主要是锌盐、锰盐,或添加钾盐等作为支持电解质。相关技术中电池的正极容量低,主要是因为正极MnO<sub>2</sub>沉积量过多,导致导电性不足。

[0027] 作为本发明的一个方面,本发明提供了一种金属离子诱导的水系锌锰二次电池,包括正极集流体、负极和电解液,其中,电解液包括水、锰盐、钴盐、镍盐、锌盐和酸。

[0028] 本发明实施例中,采用钴离子和镍离子协同作用诱导电解效应,由于钴元素和镍元素具有多种化合价态,有利于进行电化学氧化还原反应。由于钴元素和镍元素的原子序数与锰元素的原子序数接近,有利于钴、镍和二氧化锰实现共沉积和共溶解的反应过程,从而提高电池正极上共沉积的二氧化锰的电导率,使得电池能够在大容量下保持高倍率性能和高库伦效率。

[0029] 同时,由于钴、镍的电负性强,使得电池正极共沉积的二氧化锰具有更活跃的电子态,更容易的电荷转移和良好的导电性,有效催化二氧化锰的沉积和溶解的动力学。

[0030] 根据本发明实施例,锰盐的阴离子、钴盐的阴离子、镍盐的阴离子、锌盐的阴离子与酸的酸根离子相同。

[0031] 本发明实施例中,电解液中除氢氧根之外,仅存在一种阴离子,避免了其他阴离子与阳离子发生副反应。

[0032] 根据本发明实施例,锰盐包括硫酸锰、氯化锰、醋酸锰中的一种或多种;钴盐包括硫酸钴、氯化钴、硝酸钴、醋酸钴中的一种或多种;镍盐包括硫酸镍、氯化镍、硝酸镍、醋酸镍中的一种或多种;锌盐包括硫酸锌、氯化锌、溴化锌、碘化锌中的一种或多种。

[0033] 根据本发明实施例,酸包括硫酸、盐酸、醋酸、磷酸中的一种或多种。

[0034] 根据本发明实施例,正极集流体包括碳毡、石墨毡、碳布、碳纸、碳纳米管纸、石墨烯膜、碳纳米管膜、介孔碳膜、导电活性碳膜、石墨烯网、导电石墨网、导电石墨板中的一种或多种。

[0035] 根据本发明实施例,正极集流体还包括活性炭、石墨烯、碳纳米管、聚苯胺、介孔碳、二氧化锰、聚吡咯、氧化锰及四氧化三锰中的一种或多种修饰的碳毡、石墨毡、碳布、碳纸、碳纳米管纸、石墨烯膜、碳纳米管膜、介孔碳膜、导电活性碳膜、石墨烯网、导电石墨网、导电石墨板中的一种或多种。

[0036] 本发明实施例中,采用活性炭、石墨烯、碳纳米管、聚苯胺、介孔碳、二氧化锰、聚吡咯、氧化锰及四氧化三锰中的一种或多种修饰碳毡、石墨毡、碳布、碳纸、碳纳米管纸、石墨烯膜、碳纳米管膜、介孔碳膜、导电活性碳膜、石墨烯网、导电石墨网、导电石墨板,可以增大电解液和电极的接触面积。

[0037] 根据本发明实施例,负极包括锌箔、锌片、锌板中的一种或多种。

[0038] 根据本发明实施例,电解液浓度包括0.1~1g/mL,例如0.1g/mL、0.2g/mL、0.5g/mL、0.8g/mL、1g/mL。

[0039] 根据本发明实施例,电解液中的阳离子包括二价锰离子、二价钴离子、二价镍离子、氢离子和锌离子,其中,二价锰离子、锌离子的离子浓度均包括 $10^{-2}$ ~10mol/L,例如:0.01mol/L、0.05mol/L、1mol/L、5mol/L、10mol/L;氢离子的离子浓度包括 $10^{-5}$ ~10mol/L,例如: $10^{-5}$ mol/L、 $10^{-2}$ mol/L、1mol/L、3mol/L、5mol/L、10mol/L;二价钴离子、二价镍离子的离子浓度均包括 $10^{-3}$ ~ $10^{-1}$ mol/L,例如: $10^{-3}$ mol/L、 $10^{-2}$ mol/L、0.09mol/L、0.06mol/L、 $10^{-1}$ mol/L。

[0040] 根据本发明实施例,电解液中阴离子包括氢氧根离子、锰盐的阴离子、钴盐的阴离子、镍盐的阴离子、锌盐的阴离子和酸的酸根阴离子,其中,氢氧根离子的离子浓度包括0.5

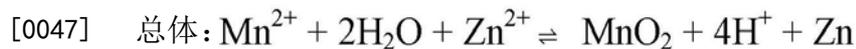
~1.5mol/L,例如0.5mol/L、1mol/L、1.5mol/L;锰盐的阴离子、钴盐的阴离子、镍盐的阴离子、锌盐的阴离子和酸的酸根阴离子的离子浓度均包括 $10^{-3}$ ~10mol/L,例如: $10^{-3}$ mol/L、 $10^{-2}$ mol/L、0.09mol/L、0.06mol/L、1mol/L、4mol/L、6mol/L、10mol/L。

[0041] 本发明实施例中,金属离子诱导的水系锌锰二次电池由于采用的是单液电池体系,不需要采用隔膜,可以完全避免电池性能受到电池隔膜的离子传导能力的限制,且显著降低电池的生产成本。

[0042] 下面结合电化学测试,对本发明进一步详细说明。

[0043] 实施例1

[0044] 采用碳毡作为正极集流体,锌箔作为负极,配置200mL的电解液,电解液为1mol/L  $\text{MnSO}_4$ +0.1mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ +0.09mol/L  $\text{CoSO}_4$ +0.06mol/L  $\text{NiSO}_4$ +1mol/L  $\text{ZnSO}_4$ 的混合溶液。取20mL配置好的电解液注入电解槽中,将一块 $2 \times 1\text{cm}$ (长 $\times$ 宽)的碳毡放入装有电解液的电解槽中,使电解液完全浸没碳毡,随后用陶瓷镊子将碳毡取出并用铂夹子夹住。然后,将一块 $2 \times 1\text{cm}$ (长 $\times$ 宽)的锌箔用铂夹子夹住。将这两个铂夹子插在电解槽盖子上并将盖子与电解槽拧紧,调节盖子上的铂夹子高度,使得碳毡和锌箔进入电解液中的面积均为 $1\text{cm}^2$ 。完成金属离子诱导的水系锌锰二次电池(Co-Ni- $\text{MnO}_2$ //Zn电池)的组装,该电池的主要电极反应如下:



[0048] 该电池充放电时的工作原理如图1所示,该电池的负极工作机制可归因于在充放电过程中 $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ 发生可逆的液/固相的双电子转移的氧化还原反应。在充电过程中,大量的 $\text{Mn}^{2+}$ 离子、少量的 $\text{Co}^{2+}$ 离子和 $\text{Ni}^{2+}$ 离子在正极上进行沉积,形成Co-Ni- $\text{MnO}_2$ 固体。电解液中的Co离子和Ni离子不仅在充电过程中与 $\text{MnO}_2$ 同时进行沉积,也能够一定程度上促进 $\text{MnO}_2$ 的沉积。在放电过程中,固态的Co-Ni- $\text{MnO}_2$ 逐渐分解,形成 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 和 $\text{Ni}^{2+}$ 并返回到电解液中。

[0049] 本发明实施例中的Co-Ni- $\text{MnO}_2$ //Zn电池,采用双电子转移固/液相沉积溶解反应,可有效避免离子在电极材料晶体结构中的扩散和相转化。

[0050] 实施例2

[0051] 将碳毡( $1\text{cm}^2$ )作为工作电极,Ag/AgCl电极为参比电极,铂电极作为对电极,并将这三个电极浸没在由1mol/L  $\text{MnSO}_4$ +0.1mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ +0.09mol/L  $\text{CoSO}_4$ +0.06mol/L  $\text{NiSO}_4$ 混合溶液组成的电解液中,组装成Co-Ni- $\text{MnO}_2$ 半电池并对其进行电化学性能测试。

[0052] 实施例3

[0053] 将碳毡( $1\text{cm}^2$ )作为工作电极,Ag/AgCl电极为参比电极,铂电极作为对电极,并将这三个电极浸没在由1mol/L  $\text{MnSO}_4$ +0.1mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ +混合溶液组成的电解液中,组装成 $\text{MnO}_2$ 半电池并对其进行电化学性能测试。

[0054] 将实施例3中的 $\text{MnO}_2$ 半电池作为对比样,与实施例2中的Co-Ni- $\text{MnO}_2$ 半电池分别进行电化学测试。

[0055] 如图2所示,将碳毡用作恒压充电的集流体时会存在很大的瞬时电流,因此在半电池初始测试期间,电池的电流响应会急剧下降。Co-Ni- $\text{MnO}_2$ 半电池的电流响应值高于 $\text{MnO}_2$ 半

电池的电流响应值,能够在更短的时间内达到 $10\text{mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的面容量,表明 $\text{Co}^{2+}$ 和 $\text{Ni}^{2+}$ 离子的引入有利于促进正极 $\text{MnO}_2$ 的沉积。

[0056] 如图3所示,在低放电速率下( $1\text{C}$ ,  $10\text{mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ ), $\text{MnO}_2$ 半电池和 $\text{Co-Ni-MnO}_2$ 半电池的放电曲线在大约 $1\text{V}$ 左右时呈现了一个超缓的平台。 $\text{Co-Ni-MnO}_2$ 半电池在高放电速率下( $10\text{C}$ ,  $100\text{mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ )不仅保持了较高的放电平台还保持了较高的库伦效率,突出了该水系电池在大规模储能领域中应用的优势。

[0057] 如图4所示,比较 $\text{MnO}_2$ 半电池和 $\text{Co-Ni-MnO}_2$ 半电池的循环稳定性,可以发现 $\text{MnO}_2$ 半电池在高容量下( $10\text{mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 放电速率为 $3\text{C}$ )仅能循环70圈左右,而 $\text{Co-Ni-MnO}_2$ 半电池在同样条件下能够循环更多圈(约120圈),表明 $\text{Co-Ni-MnO}_2$ 电极材料具有良好的循环稳定性。

[0058] 实施例4

[0059] 将实施例2制备的半电池,以锌箔为负极组装成 $\text{MnO}_2//\text{Zn}$ 电池。

[0060] 将实施例1制备的 $\text{Co-Ni-MnO}_2//\text{Zn}$ 电池与实施例4制备的 $\text{MnO}_2//\text{Zn}$ 电池分别进行电化学测试。

[0061] 如图5所示, $\text{Co-Ni-MnO}_2//\text{Zn}$ 电池的内阻和电荷转移电阻分别为 $5.87 \Omega$ 和 $0.815 \Omega$ (如图5所示),均小于 $\text{MnO}_2//\text{Zn}$ 电池的内阻和电荷转移电阻( $9.26 \Omega$ ,  $2.342 \Omega$ ),揭示了 $\text{Co-Ni-MnO}_2$ 的电解催化动力学具有较高的电子迁移率和电化学活性。

[0062] 如图6所示,与 $\text{MnO}_2//\text{Zn}$ 电池相比, $\text{Co-Ni-MnO}_2//\text{Zn}$ 电池在大容量下的库伦效率和放电电压平台都明显的提高和延长,突出了 $\text{Co-Ni-MnO}_2//\text{Zn}$ 电池在大容量下的优异的电化学性能。

[0063] 实施例5

[0064] 将实施例1制备的 $\text{Co-Ni-MnO}_2//\text{Zn}$ 电池在 $2.2\text{V}$ 恒压下充电至 $10\text{mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的面容量,随后将其连接至LED电路中(如图7所示),发现可以使得LED灯点亮 $266\text{s}$ 。 $\text{Co-Ni-MnO}_2//\text{Zn}$ 电池在大容量下的优异性能有利于其实际储能应用,特别是在大规模电网储能中的应用。

[0065] 以上所述的具体实施例,对本发明的目的、技术方案和有益效果进行了进一步详细说明,应理解的是,以上所述仅为本发明的具体实施例而已,并不用于限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

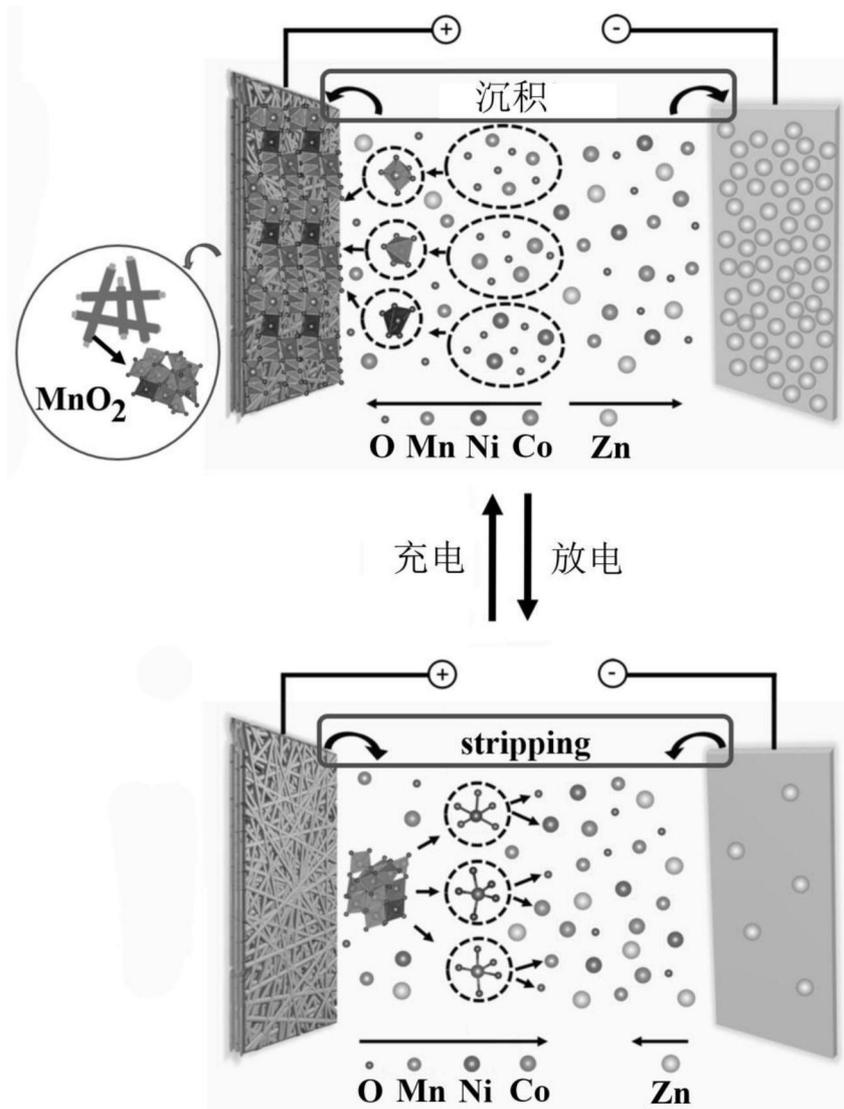


图1

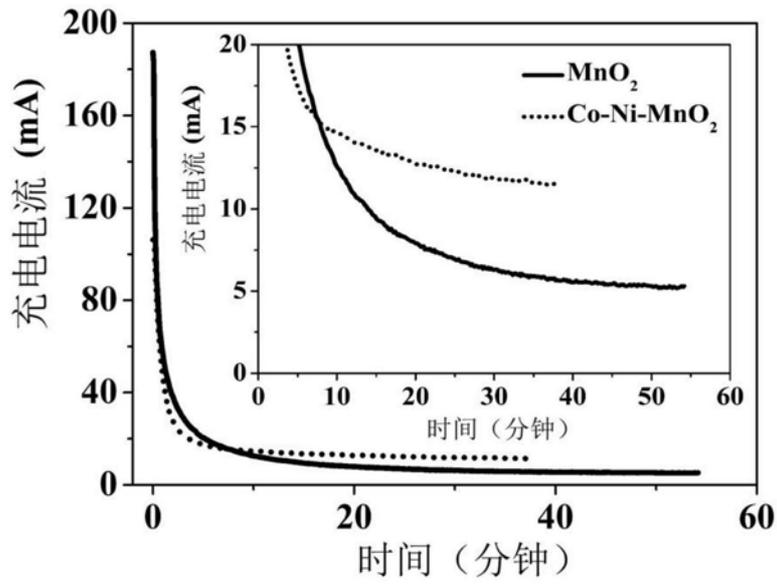


图2

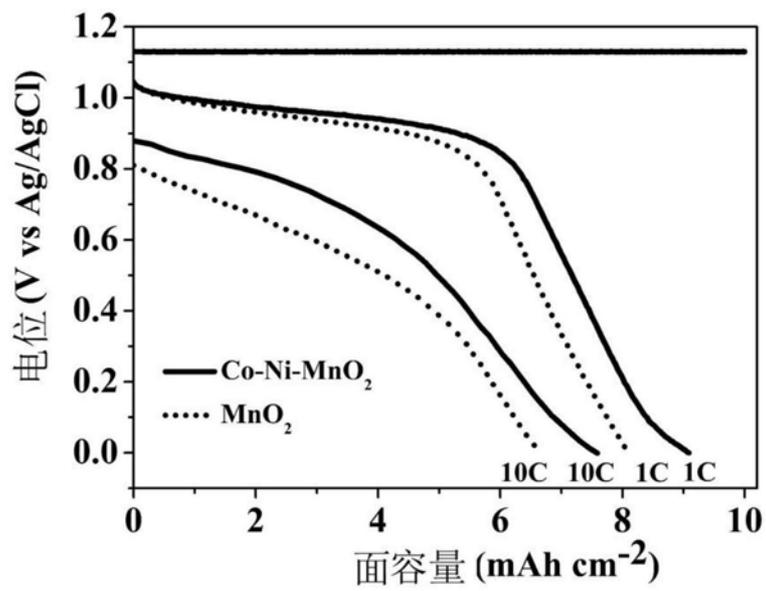


图3

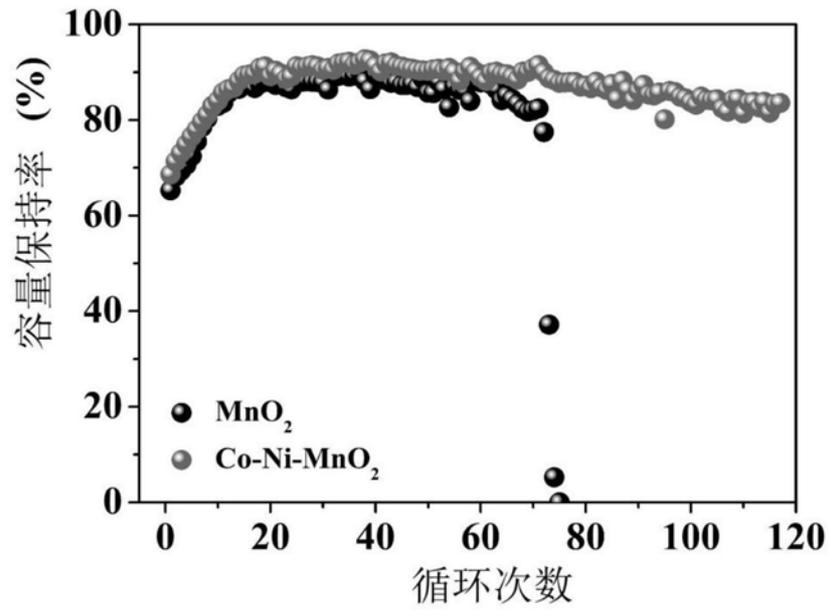


图4

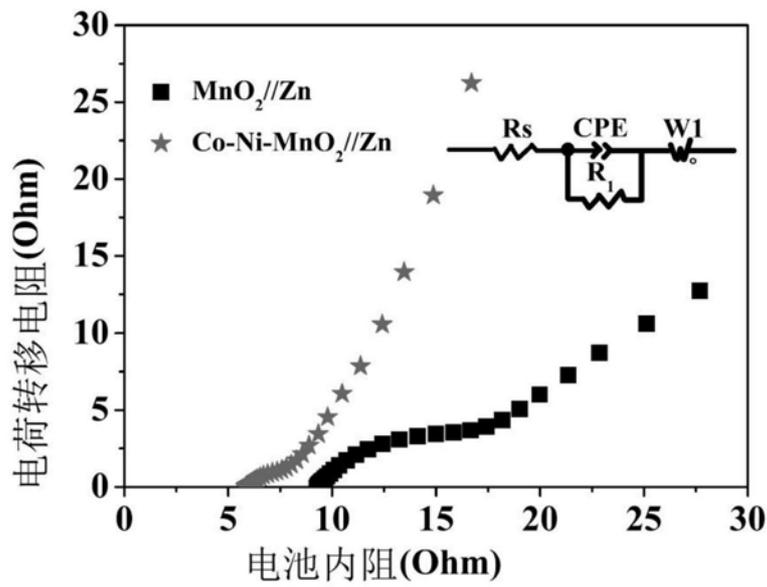


图5

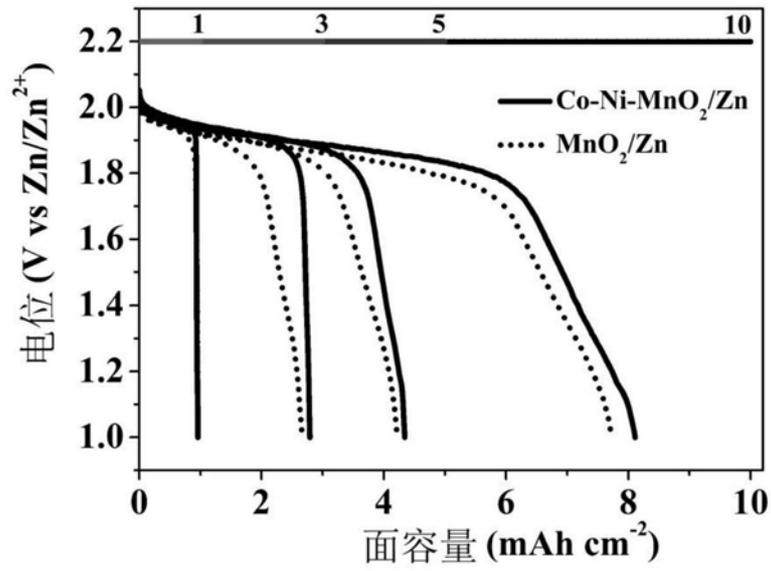


图6

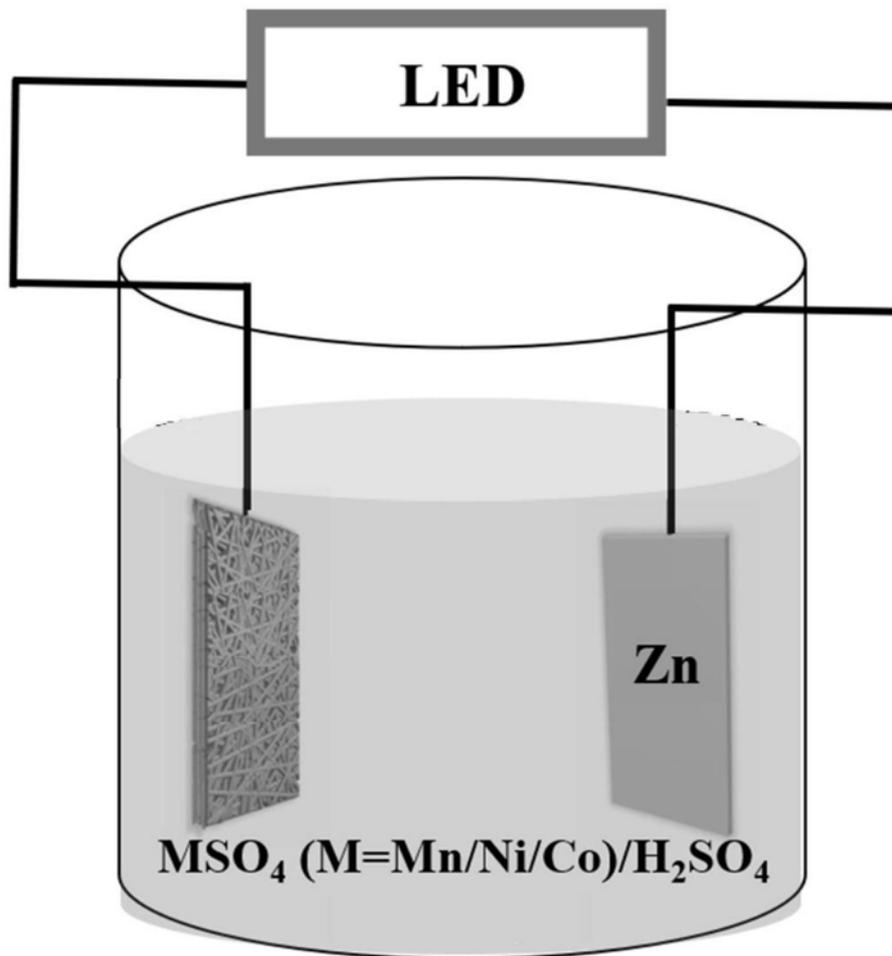


图7