



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114335446 A

(43) 申请公布日 2022.04.12

(21) 申请号 202210081348.2

(22) 申请日 2022.01.24

(71) 申请人 华南理工大学

地址 510640 广东省广州市天河区五山路
381号

(72) 发明人 程爽 李露平 邓力瑜 刘玉秀

(74) 专利代理机构 广州市华学知识产权代理有
限公司 44245

代理人 宫爱鹏

(51) Int. Cl.

H01M 4/24 (2006.01)

H01M 4/28 (2006.01)

H01M 4/48 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/30 (2006.01)

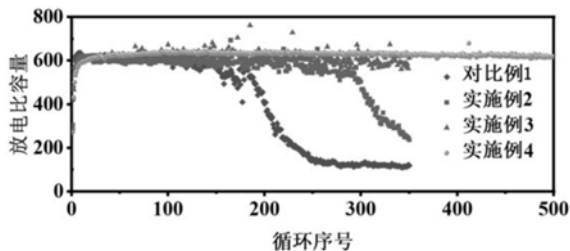
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种镍锌碱性电池负极极片的制备方
法及其应用

(57) 摘要

本发明属于镍锌碱性电池制备技术领域,公开了一种镍锌碱性电池负极极片的制备方
法及其应用,该方法将负极活性材料、导电剂与粘结剂混合均匀,滴加N-甲基吡咯烷酮搅
拌10~15h后得到均匀的浆液,将浆液滴加和/或涂敷在集流体上,经干燥得到极片,将极片
放入浸泡液中1~5min,干燥形成隔膜后制得负极极片。采用本发明的碳包覆和薄膜层双
重保护的负极极片不仅通过抑制锌枝晶的产生显著提高了碱性镍锌电池的使用寿命,而
且通过抑制析氢反应和锌的自反应提高了负极的容量和库伦效率。本发明的负极材料
和负极片的制作方法操作方便、简单,便于实施和规模化制备。采用本发明制得的镍
锌电池装配方便、使用寿命长且无枝晶产生。



1. 一种镍锌碱性电池负极极片的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

A1: 负极材料制备:将负极活性材料、导电剂与粘结剂按比例混合均匀,滴加溶剂搅拌10~15h后得到均匀的浆液;

A2: 负极材料滴加:将浆液滴加和/或涂敷在集流体上,经干燥得到极片;

A3: 负极极片制备:将A2中的极片放入浸泡液中1~5min,干燥后制得负极极片;

步骤A1所述负极活性材料为包碳氧化锌,步骤A3所述浸泡液浓度为0.05~0.1g/mL。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤A1所述负极活性材料、导电剂与粘结剂重量份数比为(70-90):(5-20):(5-20),所述溶剂质量与负极活性材料、导电剂、粘结剂三者总质量的比为(10~15):1;步骤A3所述浸泡液为聚乙烯醇溶液,浸泡液浓度为0.0875g/mL。

3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,步骤A1所述导电剂为乙炔黑,所述粘结剂为聚偏氟乙烯、聚乙烯醇、羟甲基纤维素和丁苯橡胶中的一种或两种以上,所述溶剂为水溶性的水或乙醇,或非水溶性的N-甲基吡咯烷酮或二甲基乙酰胺;步骤A2所述集流体为碳布或石墨纸或铜网,所述干燥条件为80~100℃干燥12±6h;步骤A3所述聚乙烯醇为1799型或1797型,所述干燥为常温干燥。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述包碳氧化锌的制备方法包括以下步骤:

(1) 将锌盐与草酸混合,研磨30~60分钟,得到草酸锌;

(2) 将步骤(1)的草酸锌以3~5℃/min的速率升温至300~450℃,保温30~60min,冷却至室温得到氧化锌;

(3) 取步骤(2)的氧化锌与碳源在氮气气氛保护下以2℃/min的速度升温到500~800℃保温2~5h,冷却至室温后取出,得到包碳氧化锌。

5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,步骤(1)所述锌盐为醋酸锌或碳酸锌,锌盐与草酸的质量比为(2~4):1,步骤(3)所述碳源为固态有机物,氧化锌与碳源的质量比为1:(3~6)。

6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,所述固态有机物为酚类有机物、酯类有机物、苯类有机物中的一种或两种以上。

7. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,所述固态有机物为萘酚、二氯苯、乙酸甘油单酯的一种或两种以上。

8. 一种镍锌碱性电池的负极极片,其特征在于,由权利要求1~7任一项所述的方法制备得到。

9. 权利要求8所述负极极片在制备镍锌碱性电池中的应用。

10. 根据权利要求9所述的应用,其特征在于,包括以下步骤:

将锌负极极片、镍正极极片与隔膜组合成极组,放入软包电池中,向电池软包内注入电解液,封口,制得镍锌电池;

所述隔膜为玻璃纤维隔膜,所述电解液中电解质为氢氧化钾,溶剂为蒸馏水或膜过滤纯水,并加入饱和的氧化锌,电解液浓度为6.0~7.0mol/L,电解液体积为200~400μL。

一种镍锌碱性电池负极极片的制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及镍锌碱性电池制备技术领域,特别涉及一种镍锌碱性电池负极极片的制备方法及其应用。

背景技术

[0002] 目前,商业化应用规模较大的二次电池主要有铅酸电池、镍氢电池和锂离子电池等。但是,他们都存在一定的局限性。例如,铅酸电池的低能量密度与环境有害特性使其面临淘汰;较低的工作电压和功率密度,以及有限的使用寿命制约了镍氢电池的推广应用;锂电池则受限于易燃且高粘度的有机电解液、高昂的制造成本和有限的锂、钴资源等,在规模化应用中存在较大的安全隐患,且快充快放能力差,成本居高不下。在构建绿色和谐社会,实现碳中和目标的时代背景下,急需一种绿色、环保、安全,同时具有高储能特性的电池。在已知的众多电池体系中,碱性镍锌电池作为绿色环保的水系电池,是最可能满足上述要求的一类电池,其具有功率高、电极材料资源丰富、安全性能优异等优点,被认为是锂电池、铅酸电池和镍氢电池的有力竞争者与替代者。

[0003] 尽管碱性镍锌电池有诸多优势,且从其提出至今已有两百多年的历史,但其推广应用一直很缓慢,目前可商用的电池非常有限,且性能较差。造成这一现象的主要原因是电池的循环性能较差、库伦效率较低,而锌负极相关的诸多问题是其中的关键,包括电极材料的腐蚀、锌枝晶的生长和析氢反应等。并且,这些问题并不是相互独立,而是相互影响的。具体而言,枝晶的形成会导致负极表面积的增加,这会加速锌的氧化和腐蚀溶解,提高析氢速率(锌的氧化伴有氢气析出);另外,锌氧化的部分产物会覆盖在材料表面形成惰性层,减少锌的反应活性,从而加剧充放电过程的析氢比例。枝晶和电极材料的腐蚀溶解是造成镍锌电池循环稳定性差的主要原因,而电极材料的自腐蚀(自放电)和析氢反应是造成其库伦效率不高的主因。

[0004] 为了缓解锌负极的相关问题,已经提出了各种策略,例如添加剂的使用,表面改性和材料结构优化。添加剂与负极材料的物理混合是改变材料性能的最简单方法。其中,金属氧化物添加剂 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的研究最多。锌酸钙的形成会降低锌酸盐在电解液中的溶解度,减少锌负极的溶解。但是,锌酸钙的形成和分解缓慢,导致电池的高倍率充放电性能较差。此外,还有一些关于使用碳进行相关涂层改性的研究报告,例如氧化石墨(GO)和 TiN_xO_y 涂层(Yan Y,Zhang Y,Wu Y,Wang Z,Mathur A,Yang H,et al.A Lasagna-Inspired Nanoscale ZnO Anode Design for High-Energy Rechargeable Aqueous Batteries.ACS Applied Energy Materials.2018;1:6345-51.)。然而,这些系统的库伦效率和耐用性对于实际应用来说远非令人满意。要平衡基于ZnO的阳极的放电电压、耐久性、可逆容量和功率密度,还有很长的路要走,有必要找到一种更全面的解决方案来平衡阳极的放电电压、耐久性、可逆容量和功率密度。因此,本发明主要针对锌负极的上述问题,提出一种两层保护法解决锌枝晶和自溶解的有效解决方案。

发明内容

[0005] 本发明的首要目的是提供一种镍锌碱性电池负极极片的制备方法,有效解决锌负极存在的各类问题。

[0006] 本发明的又一目的是提供一种镍锌碱性电池负极极片。

[0007] 本发明的再一目的是提供上述负极极片的应用,将其用于碱性镍锌电池的组装,使高效、稳定镍锌电池具备产业化应用的基础。

[0008] 为了达到上述目的,本发明通过以下技术方案实现:

[0009] 一种镍锌碱性电池负极极片的制备方法,包括以下步骤:

[0010] A1: 负极材料制备:将负极活性材料、导电剂与粘结剂按比例混合均匀,滴加溶剂搅拌10~15h后得到均匀的浆液;

[0011] A2: 负极材料滴加:将浆液滴加和/或涂敷在集流体上,经干燥得到极片;

[0012] A3: 负极极片制备:将A2中的极片放入浸泡液中1~5min,干燥后制得负极极片;

[0013] 步骤A1所述负极活性材料为包碳氧化锌,步骤A3所述浸泡液浓度为0.05~0.1g/mL。

[0014] 优选地,步骤A1所述负极活性材料、导电剂与粘结剂重量份数比为(70-90):(5-20):(5-20),所述溶剂质量与负极活性材料、导电剂、粘结剂三者总质量的比为(10~15):1;步骤A3所述浸泡液为聚乙烯醇溶液,浸泡液浓度为0.0875g/mL。

[0015] 优选地,步骤A1所述导电剂为乙炔黑,所述粘结剂为聚偏氟乙烯、聚乙烯醇、羟甲基纤维素和丁苯橡胶中的一种或两种以上,所述溶剂为水溶性的水或乙醇,或非水溶性的N-甲基吡咯烷酮或二甲基乙酰胺;步骤A2所述集流体为碳布或石墨纸或铜网,所述干燥条件为80~100℃干燥12±6h;步骤A3所述聚乙烯醇型号为1799型或1797型,所述干燥为常温干燥。

[0016] 优选地,所述包碳氧化锌的制备方法包括以下步骤:

[0017] (1) 将锌盐与草酸混合,研磨30~60分钟,得到草酸锌;

[0018] (2) 将步骤(1)的草酸锌以3~5℃/min的速率升温至300~450℃,保温30~60min,冷却至室温得到氧化锌;

[0019] (3) 取步骤(2)的氧化锌与碳源在氮气气氛保护下以2℃/min的速度升温到500~800℃保温2~5h,冷却至室温后取出,得到包碳氧化锌。

[0020] 优选地,步骤(1)所述锌盐为醋酸锌或碳酸锌,锌盐与草酸的质量比为(2~4):1,步骤(3)所述碳源为固态有机物,氧化锌与碳源的质量比为1:(3~6)。

[0021] 优选地,所述固态有机物为酚类有机物、酯类有机物、苯类有机物中的一种或两种以上。

[0022] 优选地,所述固态有机物为萘酚、二氯苯、乙酸甘油单酯的一种或两种以上。

[0023] 一种镍锌碱性电池的负极极片,由上述的方法制备得到。

[0024] 上述负极极片在制备镍锌碱性电池中的应用。

[0025] 优选地,制备镍锌碱性电池包括以下步骤:

[0026] 将锌负极极片、镍正极极片与隔膜组合成极组,放入软包电池中,向电池软包内注入电解液,封口,制得镍锌电池;

[0027] 所述隔膜为玻璃纤维隔膜,所述电解液中电解质为氢氧化钾,溶剂为蒸馏水或膜

过滤纯水,并加入饱和的氧化锌,电解液浓度为6.0~7.0mol/L,电解液体积为200~400 μ L。

[0028] 与现有技术相比,本发明具有以下优点和有益效果:

[0029] (1) 本发明采用锌盐和草酸为原料,制得纳米颗粒氧化锌,再以有机碳源,通过气相沉积法包覆一层石墨化程度较高的碳壳层。石墨化程度较高的碳具有高的电导率,因而所得粉末材料为黑色;另一方面,纳米结构具有更短的离子传输路径,有利于离子的快速穿梭;同时,碳层的包覆有利于缓解材料在充放电过程的体积变化,氧化锌的溶解再沉积均在碳层内进行,可有效抑制锌的不均匀沉积和锌枝晶的生长。因此材料具有更好的循环稳定性和倍率性能。

[0030] (2) 本发明制备的负极极片以制备的包碳氧化锌为活性材料制浆涂敷在集流体上,然后将其涂敷PVA浸泡液后形成薄膜保护层,薄膜层的保护进一步降低了材料与水分子和氧气的接触,抑制了析氢反应。此外,在碳壳层和薄膜层的双重保护下,氧化锌负极的自溶解问题,以及充电状态锌的自反应问题得到明显改善。因此,该负极极片在限制电解液含量的软包电池中有较高的库伦效率和稳定的循环性能,电池的放电比容量达到630mA \cdot h g⁻¹,库伦效率高达97%,并且可以保持500圈的稳定。

[0031] (3) 本发明采用的制备包碳纳米化氧化锌和表面层保护负极极片的方法,过程简单有效,且所用的化学试剂均为实验室常见的药品。制备过程和材料均环保无害,所得负极极片可批量生产,具有非常高的经济效益。

附图说明

[0032] 图1为本发明的实施例制备的包碳纳米化氧化锌的Raman图。

[0033] 图2为本发明的实施例中软包电池的结构示意图。

[0034] 图3为本发明的实施例与对比例的性能测试对比图。

[0035] 图4为本发明的实施例与对比例的负极极片循环后的SEM图。

具体实施方式

[0036] 下面结合实施例,对本发明作进一步地详细说明,但本发明的实施方式不限于此。

[0037] 本发明实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或者制造商建议的条件进行。所用未注明生产厂商者的原料、试剂等,均为可以通过市售购买获得的常规产品。

[0038] 实施例1:碳包覆氧化锌的制备

[0039] 碳包覆氧化锌的制备方法包括以下步骤:

[0040] (1) 将醋酸锌与草酸按质量比2:1的比例在研钵中混合研磨60分钟,生成草酸锌;

[0041] (2) 将步骤(1)所得的产物置于马弗炉中以5 $^{\circ}$ C/min的速率由室温升至450 $^{\circ}$ C,保温30min,冷却至室温后取出得到白色粉末氧化锌;

[0042] (3) 取步骤(2)中所得的氧化锌,以天然樟脑丸(主要成分萘酚)为碳源,将碳源与氧化锌粉末以质量比3:1的比例按气体流动顺序置于管式炉内,在氮气气氛保护下以2 $^{\circ}$ C/min的速度升温到800 $^{\circ}$ C保温3h,冷却至室温后取出,得到黑色粉末为包碳的氧化锌。

[0043] 实施例2:纳米化氧化锌组装的镍锌电池

[0044] 选用商业氢氧化镍作为正极活性材料,泡沫镍作为正极集流体,氢氧化镍、四氧化三钴、乙炔黑和聚四氟乙烯分别以重量份数70、10、10和10混合均匀,制得正极浆料,将制得

的浆料均匀涂布在泡沫镍上,然后采用对辊机均匀压制,得到正极片;负极选用本发明制备的纳米化氧化锌作为活性材料,选用碳布作为负极集流体,氧化锌、乙炔黑和聚偏氟乙烯分别以重量份数80、10和10混合均匀,滴加十倍量(为氧化锌,乙炔黑,聚偏氟乙烯总质量的十倍)的N-甲基吡咯烷酮(NMP)搅拌后形成均匀的浆液,将制得的浆液滴加在特定面积的碳布上(冲片机冲成的直径为1.3cm的圆片),80℃下干燥后得到负极片;选用玻璃纤维隔膜,将其与正极片和负极片隔开,组成极组,然后放入软包中;将氢氧化钾溶解于蒸馏水中,制得浓度为6mol/L的水溶液,并加入氧化锌粉末至饱和;取上述溶液澄清液200μL为电解液,注入软包内,然后封口,制得所需的镍锌电池。

[0045] 实施例3:包碳氧化锌一层保护组装的镍锌电池

[0046] 选用商业氢氧化镍作为正极活性材料,泡沫镍作为正极集流体,氢氧化镍、四氧化三钴、乙炔黑和聚四氟乙烯分别以重量份数70、10、10和10混合均匀,制得正极浆料,将制得的浆料均匀涂布在泡沫镍上,然后采用对辊机均匀压制,得到正极片;负极选用本发明制备的包碳氧化锌作为活性材料,选用碳布作为负极集流体,包碳氧化锌、乙炔黑和聚偏氟乙烯分别以重量份数80、10和10混合均匀,滴加十倍量(氧化锌,乙炔黑,聚偏氟乙烯总质量的十倍)的N-甲基吡咯烷酮(NMP)搅拌后形成均匀的浆液,将制得的浆液滴加在特定面积的碳布上(冲片机冲成的直径为1.3cm的圆片),80℃下干燥后得到负极片;选用玻璃纤维隔膜,将其与正极片和负极片隔开,组成极组,然后放入软包中;将氢氧化钾溶解于蒸馏水中,制得浓度为6mol/L的水溶液,并加入氧化锌粉末直至饱和;取上述水溶液澄清液200μL为电解液,注入软包内,然后封口,制得所需的镍锌电池。

[0047] 实施例4:包碳氧化锌和薄膜层涂敷双重保护制备的负极片组装的镍锌电池

[0048] 选用商业氢氧化镍作为正极活性材料,泡沫镍作为正极集流体,氢氧化镍、四氧化三钴、乙炔黑和聚四氟乙烯分别以重量份数70、10、10和10混合均匀,制得正极浆料,将制得的浆料均匀涂布在泡沫镍上,然后采用对辊机均匀压制,得到正极片;负极选用本发明制备的纳米尺寸包碳氧化锌作为活性材料,选用碳布作为负极集流体,包碳氧化锌、乙炔黑和聚偏氟乙烯分别以重量份数80、10和10混合均匀,滴加十倍量(氧化锌,乙炔黑,聚偏氟乙烯总质量的十倍)的N-甲基吡咯烷酮(NMP)搅拌后形成均匀的浆液,将制得的负极浆液滴加在特定面积(冲片机冲成的直径为1.3cm的圆片)的碳布上,将干燥后的碳布浸泡在PVA凝胶(3.5g 1799型聚乙烯醇,分子量为44.05,在85℃水浴中溶于40ml蒸馏水)中1~5min,然后取出常温下干燥得到负极片;选用玻璃纤维隔膜,将其与正极片和负极片隔开,组成极组,然后放入软包中;将氢氧化钾溶解于蒸馏水中,制得浓度为6mol/L的水溶液,并加入氧化锌粉末直至饱和;取上述溶液的澄清液200μL为电解液,注入软包内,然后封口,制得所需的镍锌电池。

[0049] 对比例1:商用氧化锌组装的碱性镍锌电池

[0050] 选用商业氢氧化镍作为正极活性材料,选用泡沫镍作为正极基体,氢氧化镍、四氧化三钴、乙炔黑和聚四氟乙烯分别以重量份数70、10、10和10混合均匀,制得正极材料,将制得的浆料均匀涂布在泡沫镍上,然后采用对辊机均匀压制,得到正极片;负极选用商用氧化锌作为活性材料,选用碳布作为负极集流体,氧化锌、乙炔黑和聚偏氟乙烯分别以重量份数80、10和10混合均匀,滴加十倍量(氧化锌,乙炔黑,聚偏氟乙烯总质量的十倍)的N-甲基吡咯烷酮(NMP)搅拌后形成均匀的浆液,将制得的负极浆料滴加在特定面积(冲片机冲成的直

径为1.3cm的圆片)的碳布上,80℃下干燥后得到负极片;选用玻璃纤维隔膜,将其与正极片和负极片组成极组,然后放入软包中;将氢氧化钾溶解于蒸馏水中,制得浓度为6mol/L的水溶液,并加入氧化锌粉末直至饱和;取上述溶液的澄清液200 μ L为电解液,注入软包内,然后封口,制得所需的镍锌电池。

[0051] 为了更清晰的说明实施本发明可以获得的有益效果,以下结合对比例详细说明采用本发明制得的负极片组装的镍锌电池的突出优点;具体地,测试镍锌电池的比容量和稳定性,结果详见图3。此外,为了更清晰的说明实施本发明可以抑制枝晶的产生,将实施例和对比例循环后的极片进行SEM表征,探究其形貌的变化。具体结果详见图4。

[0052] 从图3中可看出,在充电比容量为658mA \cdot h g⁻¹,充放电电流为4A/g下时,使用商用氧化锌(对比例1)作为负极,其前期放电比容量可以达到600mA \cdot h g⁻¹,库伦效率为90%,但仅能维持稳定工作少于200圈,随后比容量急剧下降;而使用纳米尺寸氧化锌(实施例2)的负极,其稳定性可以达到300圈,之后开始急剧衰减。这说明直接用氧化锌为负极活性材料,不经过任何保护,电池的循环性能都不是很好,这主要是由锌负极相关的腐蚀、变形、枝晶、析氢等问题造成的。而经过碳包覆一步保护的氧化锌负极(实施例3),放电比容量可达到620mA \cdot h g⁻¹,库伦效率为95%,在经过350圈循环后仍能保持550mA \cdot h g⁻¹的放电比容量,性能要明显优于直接用氧化锌负极组装的镍锌电池,说明碳包覆对电池的放电容量和稳定性有明显改善。进一步地,使用碳包覆层和薄膜层双重保护的负极片(实施例4),电池的循环性能得到更明显的提升活化几圈后放电比容量达到630mA \cdot h g⁻¹,库伦效率高达97%,并且可以保持500圈的稳定。因此,采用本发明提出的方法可制得容量高,并且稳定性好的镍锌碱性电池。

[0053] 从图4中可以看出,未经保护的商用氧化锌和所制备的纳米氧化锌电极循环后表面形貌都发生了明显的变化,出现大量长度几微米,直径几十纳米的针状结构,表明产生了不均匀沉积的锌枝晶。而有碳包覆层保护,和碳包覆、薄膜层双重保护的氧化锌负极,循环后均未观察到明显的形貌变化,仍然为颗粒结构。这一结果表明在保护层作用下,锌的沉积被有效的限定在碳保护层内,避免了锌的不均匀沉积,有效抑制了锌枝晶的生长。同时,在涂敷层的进一步保护下,析氢反应得到抑制,氧化锌负极的自反应问题得到明显改善。因此,采用本发明的方法可制得使用容量高、库伦效率高、且寿命长的无枝晶镍锌碱性电池。

[0054] 综上所述,本发明的镍锌碱性电池负极制作方法采用了合成包碳纳米氧化锌,并且在极片上涂敷一层薄膜保护层,与商业化镍正极组装成软包电池,抑制了锌枝晶的产生,极大地改善了镍锌电池的循环稳定性。本发明通过借助碳包覆和PVA薄膜保护层的双重效应,在很大程度上解决了碱性环境锌负极长期困滞于前的电极材料自反应、锌枝晶和析氢等问题,显著提高了碱性镍锌电池的库伦效率和使用寿命。

[0055] 以上所述仅为本发明的优选实施例,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则内所作的任何修改、等同替换或改进等,均应包含在本发明的保护范围内。

[0056] 对比例2

[0057] 与实施例4不同的是:干燥后的碳布浸泡在其他浓度的PVA凝胶中,当PVA凝胶过稠或过稀时,无法包覆极片,效果不理想。

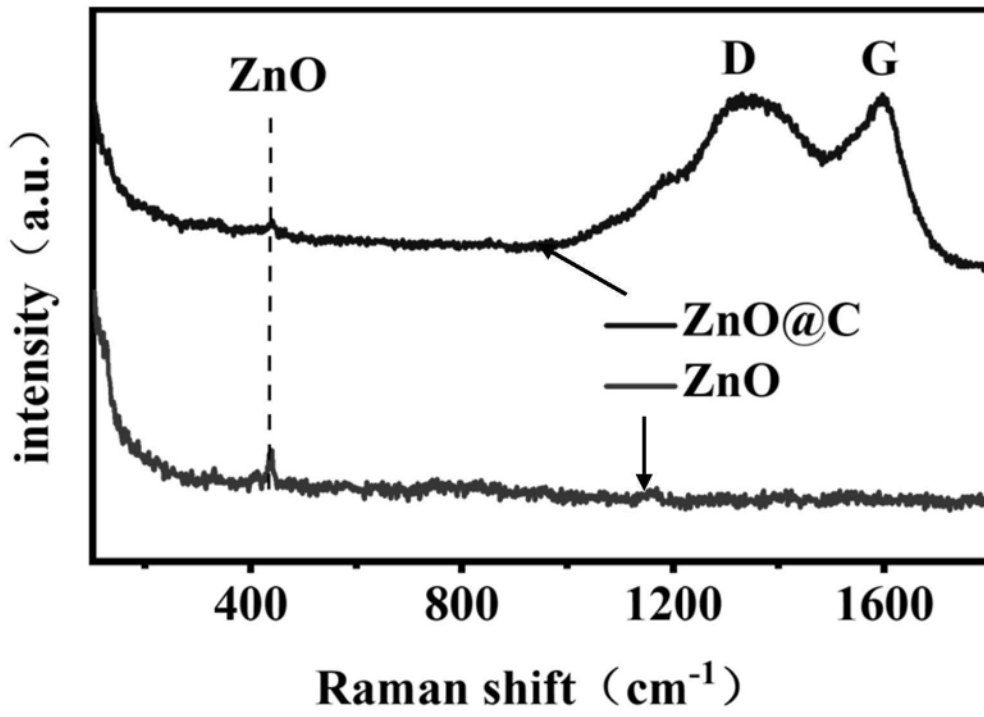


图1

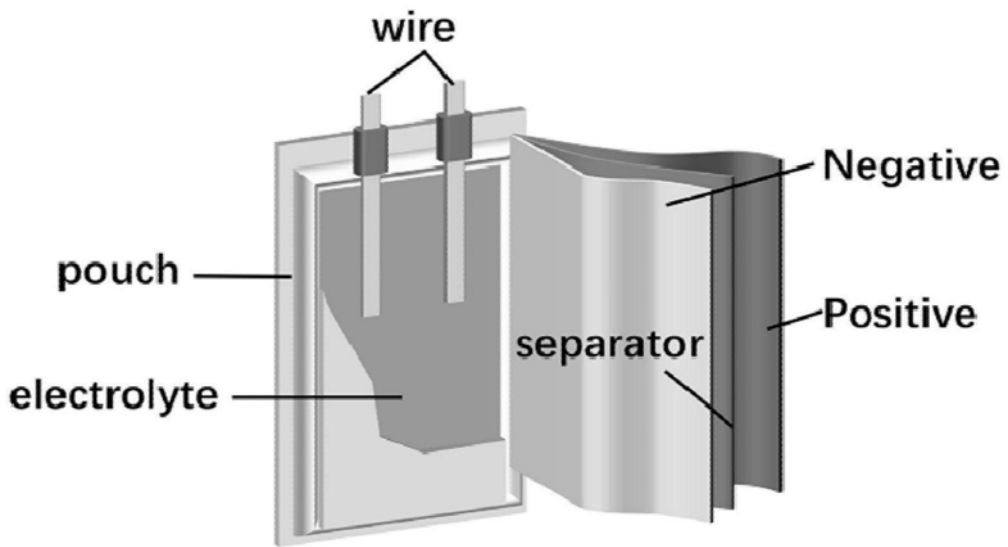


图2

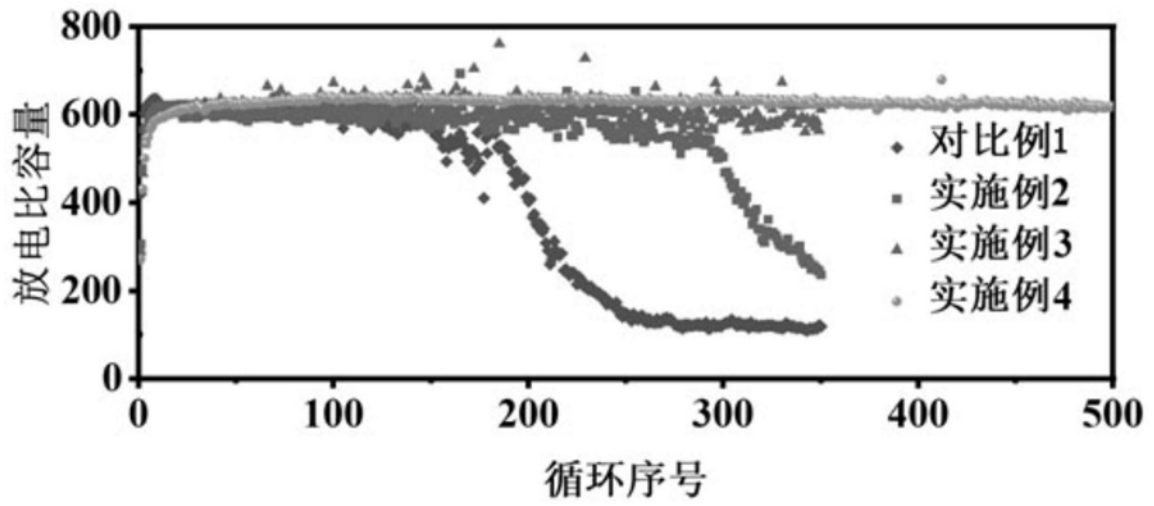


图3

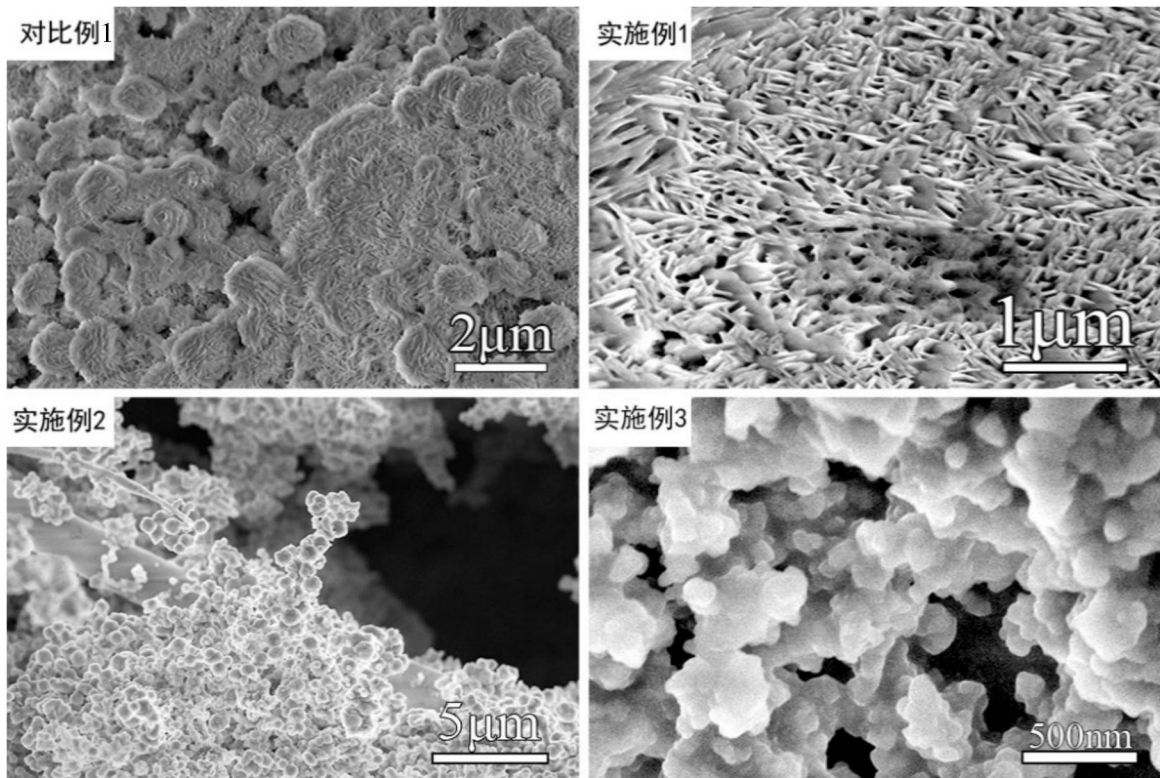


图4