



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112563479 B

(45) 授权公告日 2024.04.30

(21) 申请号 202011434658.5

CN 107337964 A, 2017.11.10

(22) 申请日 2020.12.10

CN 108129841 A, 2018.06.08

(65) 同一申请的已公布的文献号

US 2018309156 A1, 2018.10.25

申请公布号 CN 112563479 A

US 2012244418 A1, 2012.09.27

(43) 申请公布日 2021.03.26

CN 107658423 A, 2018.02.02

(73) 专利权人 香港理工大学

CN 111916744 A, 2020.11.10

地址 中国香港九龙红磡香港理工大学

CN 1890825 A, 2007.01.03

(72) 发明人 费宾 贾浩 王子奇

JP 2019153503 A, 2019.09.12

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

JP H04121961 A, 1992.04.22

专利代理人 苏云辉

JP H08138656 A, 1996.05.31

(51) Int.Cl.

JP H09298060 A, 1997.11.18

H01M 4/42 (2006.01)

US 2017214096 A1, 2017.07.27

H01M 4/04 (2006.01)

WO 2015066359 A1, 2015.05.07

H01M 10/36 (2010.01)

Hao Jia et al. Recent advances in zinc anodes for high-performance aqueous Zn-ion batteries.《Nano Energy》.2020, 第1-12页.

(56) 对比文件

审查员 焦玉娜

CN 105088043 A, 2015.11.25

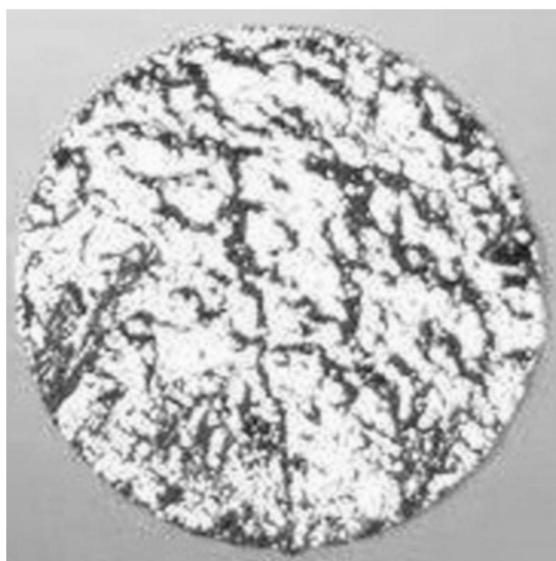
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

一种水凝胶赋形的锌负极材料及其制备方法、负极和电池

(57) 摘要

本申请属于电池的技术领域,尤其涉及一种水凝胶赋形的锌负极材料及其制备方法、负极和电池。本申请公开了一种水凝胶赋形的锌负极材料的制备方法,包括以下步骤:步骤1、将第一金属加热至熔融状态,制得第一金属液体;步骤2、将第二金属与所述第一金属液体混合,制得复合金属液体;步骤3、将所述复合金属液体和聚合物水溶液混合,制得水凝胶赋形的锌负极材料;其中,所述第一金属的熔点比所述第二金属的熔点低;所述第二金属选自锌、铟、锡、铋、钛、镍、钒和锰中的一种或多种。本申请提供的锌负极材料及其制备方法、负极和电池,能有效解决现有的锌负极材料的安全性低和电化学性能差的技术缺陷。



1. 一种水凝胶赋形的锌负极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:
  - 步骤1、将第一金属加热至熔融状态,制得第一金属液体;
  - 步骤2、将第二金属与所述第一金属液体混合,制得复合金属液体;
  - 步骤3、将所述复合金属液体和聚合物水溶液混合,制得水凝胶赋形的锌负极材料;其中,所述第一金属的熔点比所述第二金属的熔点低;所述第二金属选自锌、铟、锡、铋、钛、镍、钒和锰中的一种或多种;
  - 所述第一金属选自镓、铟和锡中的一种或多种。
2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,按照质量百分比计算,所述复合金属液体占所述锌负极材料的70% ~ 99%;所述聚合物水溶液占所述锌负极材料的1% ~ 30%。
3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述锌占所述复合金属液体的3 ~ 30%。
4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述聚合物水溶液的溶质选自聚氧化乙烯、聚乙二醇、聚乙烯醇、聚丙烯酰胺、聚丙烯酸、海藻酸、卡拉胶、琼脂、透明质酸和聚乙二胺中的一种或多种。
5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述聚合物水溶液的水含量为10% ~ 80%。
6. 一种水凝胶赋形的锌负极材料,其特征在于,包括如权利要求1至5任意一项所述的制备方法制得的水凝胶赋形的锌负极材料。
7. 根据权利要求6所述的锌负极材料,其特征在于,所述水凝胶赋形的锌负极材料在-30 ~ 100℃的温度范围内具有可控的赋形性和流动性;所述水凝胶赋形的锌负极材料的粘度为1000-100000cP。
8. 一种负极,其特征在于,包括如权利要求1至5任意一项所述的制备方法制得的水凝胶赋形的锌负极材料或权利要求6或7所述的水凝胶赋形的锌负极材料。
9. 一种电池,其特征在于,包括如权利要求8所述的负极。

## 一种水凝胶赋形的锌负极材料及其制备方法、负极和电池

### 技术领域

[0001] 本申请属于电池的技术领域,尤其涉及一种水凝胶赋形的锌负极材料及其制备方法、负极和电池。

### 背景技术

[0002] 金属锌负极因其理论容量高( $820\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ )、氧化还原电位相对低(相对于标准氢电极为-0.76V)、成本低、高安全性和在水中具有良好的电化学稳定性,使得其成为较为理想的二次电池的负极材料,特别是适用于大规模储能以及可穿戴设备等领域。然而,传统的金属锌负极材料会因为不均匀的锌沉积而导致枝晶的形成,持续的锌枝晶生长会刺穿隔膜并造成电池内部短路,严重影响电池的使用寿命及使用安全。

[0003] 针对此问题,科学界提出了不同的解决方案,包括锌负极表面处理以及采用复合电极等。然而已知的方法中,鲜有能同时提升锌负极材料的安全性和电化学性能的解决方案。

### 发明内容

[0004] 有鉴于此,本申请的目的是提供一种水凝胶赋形的锌负极材料及其制备方法、负极和电池,能有效解决现有的锌负极材料的安全性低和电化学性能差的技术缺陷。

[0005] 本申请第一方面公开了一种水凝胶赋形的锌负极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0006] 步骤1、将第一金属加热至熔融状态,制得第一金属液体;

[0007] 步骤2、将第二金属与所述第一金属液体混合,制得复合金属液体;

[0008] 步骤3、将所述复合金属液体和聚合物水溶液混合,制得水凝胶赋形的锌负极材料;其中,所述第一金属的熔点比所述第二金属的熔点低;所述第二金属选自锌、铟、锡、铋、钛、镍、钒和锰中的一种或多种。

[0009] 其中,步骤1的第一金属液体在惰性气氛下熔融制得;步骤2的复合金属液体在惰性气氛下熔融制得。

[0010] 另一个实施例中,所述第一金属选自镓、铟和锡中的一种或多种。

[0011] 另一个实施例中,所述第一金属为镓;所述第二金属为锌、铟、锡和铋。

[0012] 另一个实施例中,按照质量百分比计算,所述复合金属液体包括:76%的镓、12%的铟和12%的锌。

[0013] 另一个实施例中,按照质量百分比计算,所述复合金属液体包括:71%的镓、20%的铟、8%的锌和1%的锡。

[0014] 需要说明的是,所述第一金属的熔点比所述第二金属的熔点低为所述第一金属的每种金属的熔点均比所述第二金属的每种金属的熔点低。

[0015] 另一个实施例中,按照质量百分比计算,所述复合金属液体占所述锌负极材料的70%~99%;所述聚合物水溶液占所述锌负极材料的1%~30%。

- [0016] 另一个实施例中,按照质量百分比计算,所述复合金属液体占所述锌负极材料的85% ~ 90%;所述聚合物水溶液占所述锌负极材料的10% ~ 15%。
- [0017] 另一个实施例中,所述锌占所述复合金属液体的3 ~ 30%。
- [0018] 另一个实施例中,所述锌占所述复合金属液体的8 ~ 12%。
- [0019] 另一个实施例中,所述聚合物水溶液的溶质选自聚氧化乙烯、聚乙二醇、聚乙烯醇、聚丙烯酰胺、聚丙烯酸、海藻酸、卡拉胶、琼脂、透明质酸和聚乙二胺中的一种或多种。
- [0020] 另一个实施例中,所述聚合物水溶液的水含量为10% ~ 80%。
- [0021] 另一个实施例中,所述复合金属液体和聚合物水溶液混合之后包括:剪切分散处理。
- [0022] 本申请第二方面公开了一种水凝胶赋形的锌负极材料,包括所述制备方法制得的水凝胶赋形的锌负极材料。
- [0023] 另一个实施例中,所述水凝胶赋形的锌负极材料在-30 ~ 100℃的温度范围内具有可控的赋形性和流动性;所述水凝胶赋形的锌负极材料的粘度为1000-100000cP。
- [0024] 本申请第三方面公开了一种负极,包括所述制备方法制得的水凝胶赋形的锌负极材料或所述水凝胶赋形的锌负极材料。
- [0025] 具体的,所述负极包括所述制备方法制得的水凝胶赋形的锌负极材料或所述水凝胶赋形的锌负极材料,和至少一种集流体中。
- [0026] 需要说明的是,本申请的水凝胶赋形的锌负极材料工作时为液态,优选的,所述集流体为碳纸、石墨烯纸、石墨烯泡沫、碳管纸、不锈钢箔、不锈钢网、泡沫铜、铜箔、钛箔、泡沫钛、钛网、覆碳钛网、覆碳不锈钢网、覆导电塑料不锈钢网和切拉钛网中的至少一种;所述水凝胶赋形的锌负极材料可直接涂覆在集流体上,或者通过真空抽滤的方法浸润在多孔导电基底内部。
- [0027] 本申请第四方面公开了一种电池,包括所述负极。
- [0028] 具体的,所述电池为二次电池;所述二次电池包括锌离子电池、锌锰电池、锌银电池、锌固态电池和锌空电池。
- [0029] 需要说明的是,本申请的复合金属液体为液体锌合金的一种,液体锌合金由于其内部不同于晶体的特殊原子排列结构,表现出良好流动性、高弹性变形能力、低热膨胀系数等特殊性能,本申请创造性地使用水凝胶赋形的液态锌合金来解决锌负极的枝晶问题并增加其氧化还原活性。
- [0030] 本申请的有益效果在于:
- [0031] 本申请一方面,公开了一种水凝胶赋形的锌负极材料及其制备方法,该锌负极材料采用熔融法制备,将复合金属液体和聚合物水溶液混合,使得本申请的水凝胶赋形的锌负极材料在-30 ~ 100℃的温度范围内能呈现液态、具有流动性。本申请另一方面,公开了本申请的水凝胶赋形的锌负极材料在二次电池中的应用,利用水凝胶赋形的锌负极材料的流动性和形变性从根本上消除锌枝晶问题,提升锌二次电池负极的循环稳定性和使用寿命。另外,水凝胶赋形的锌负极材料和电解液间的液-液界面相比传统固液界面具有更好的离子动力学传输特性,界面电荷传输阻力和传质阻力都将显著减小,从而实现锌二次电池在大规模储能的能量型以及快速存储和释放能量的功率型两方面的应用。
- [0032] 综上所述,本申请的水凝胶赋形的锌负极材料在电池充放电过程中呈现液态,具

有流动性和形变性。使用时,一方面,避免了锌枝晶的产生,大大提高了锌二次电池的使用寿命及使用安全;另一方面,液态的水凝胶赋形的锌负极材料与电解液之间为液-液界面,能有效降低界面离子传输能垒,进而提高锌二次电池的倍率性能。

## 附图说明

[0033] 为了更清楚地说明本申请实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍。

[0034] 图1为本申请实施例1提供的第一种水凝胶赋形的锌负极材料制成的第一种负极的锌沉积/剥离测试电压-时间曲线图;

[0035] 图2为本申请实施例2提供的第二种水凝胶赋形的锌负极材料的实物照片;

[0036] 图3为本申请实施例2提供的第二种水凝胶赋形的锌负极材料制成的第二种电池循环500圈循环曲线图;

[0037] 图4为本申请对比例1提供的金属锌负极的的锌沉积/剥离测试电压-时间曲线图;

[0038] 图5为本申请对比例2提供的未与聚合物水溶液混合制得的液态锌合金负极的锌沉积/剥离测试电压-时间曲线图。

## 具体实施方式

[0039] 本申请提供了一种水凝胶赋形的锌负极材料及其制备方法、负极和电池,用于解决现有技术中锌负极材料的安全性低和电化学性能差的技术缺陷。

[0040] 下面将对本申请实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本申请一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本申请中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本申请保护的范围。

[0041] 其中,以下实施例的原料或试剂均为市售或自制,以下实施例所用的镓的纯度>99%,铟的纯度>99%,锌的纯度>99%,锡的纯度>99%。

[0042] 实施例1

[0043] 本申请实施例提供了第一种水凝胶赋形的锌负极材料、负极和电池,具体制备方法包括:

[0044] 1、量取质量百分比为76%的镓,质量百分比为12%的铟,质量百分比为12%的锌。然后,在惰性气体保护下将原料镓加热至29℃,使其熔化,停止加热后将其倒入玻璃容器内,制得第一金属液体。再将确定比例的铟和锌金属倒入该玻璃容器中,在室温下与第一金属液体进行机械搅拌,使各组分混合均匀,制得复合金属液体。将复合金属液体与卡拉胶水溶液(卡拉胶的浓度为20%)按照质量比9:1混合后剪切分散,得到均一稳定的液态的第一种水凝胶赋形的锌负极材料。

[0045] 2、将第一种水凝胶赋形的锌负极材料涂覆在钛箔集流体表面,制得第一种负极,将第一种负极作为电极材料进行锌沉积/剥离测试。以玻璃纤维薄膜作为隔膜,2M的ZnSO<sub>4</sub>水溶液为电解液,制得第一种电池。

[0046] 3、在0.1mA/cm<sup>2</sup>电流下,第一种水凝胶赋形的锌负极材料的锌沉积/剥离测试结果如图1所示。液态的水凝胶赋形的锌负极材料具有较低的锌沉积/剥离电压,证明其较小的

过电势,离子扩散速率更高,具有更好的动力学性能。

[0047] 实施例2

[0048] 本申请实施例提供了第二种水凝胶赋形的锌负极材料、负极和电池,具体制备方法包括:

[0049] 1、量取质量百分比为71%的镓,质量百分比为20%的铟,质量百分比为8%的锌,质量百分比为1%的锡。然后,在惰性气体保护下将原料镓加热至29℃,使其熔化,停止加热后将其倒入玻璃容器内,制得第一金属液体。再将确定比例的铟、锌和锡金属倒入该玻璃容器中,在室温下与第一金属液体进行机械搅拌,使各组分混合均匀,制得复合金属液体。经测定该复合金属液体凝固点约为5℃;18℃下的密度为 $6.52\text{g/cm}^3$ ,导电率约为 $3.5 \times 10^6\text{S/m}$ 。将得到的复合金属液体与PEG水溶液(PEG的浓度为20%)按照质量比8.5:1.5混合后剪切分散,得到均一稳定的液态的第二种水凝胶赋形的锌负极材料。

[0050] 2、将液态的第二种水凝胶赋形的锌负极材料真空抽滤在多孔碳纸基材内部作为第二种负极(如图2所示,图2为本申请实施例2提供的第二种锌负极材料的实物照片),以 $\text{MnO}_2$ 为正极材料,2M  $\text{ZnSO}_4$ 水溶液为电解液,组装第二种电池,对第二种电池进行相关电化学性能测试。

[0051] 本实施例的第二种电池在10C充放电倍率下,前500圈循环性能如图3所示。实施例说明在实际锌离子电池中液态锌合金凝胶负极能够很好的工作,循环稳定性、倍率性能很好。

[0052] 实施例3

[0053] 本申请实施例提供了第三种水凝胶赋形的锌负极材料、负极和电池,具体制备方法包括:

[0054] 1、按照质量百分比量取71份的纯度>99%镓,20份纯度>99%的铟,8份纯度>99%的锌,1份纯度>99%的锡。然后,在惰性气体保护下将原料镓加热至29℃,使其熔化,停止加热后将其倒入玻璃容器内,制得第一金属液体。再将确定比例的铟、锌和锡金属倒入该玻璃容器中,在室温下与第一金属液体进行机械搅拌,使各组分混合均匀,制得复合金属液体。经测定该合金凝固点约为5℃;18℃下的密度为 $6.52\text{g/cm}^3$ ,导电率约为 $3.5 \times 10^6\text{S/m}$ 。将得到的复合金属液体与聚乙二胺按照质量比8:2混合后剪切分散,得到均一稳定的液态的第三种水凝胶赋形的锌负极材料。

[0055] 2、将液态的第三种水凝胶赋形的锌负极材料真空抽滤在多孔碳纸基材内部作为第三种负极,以 $\text{MnO}_2$ 为正极材料,KOH水溶液为电解液,组装碱性锌锰电池并进行相关电化学性能测试。

[0056] 本实施例的碱性锌锰电池的循环后的液态锌合金凝胶负极并未发现枝晶的产生,说明本申请的液态锌合金凝胶负极在电池中能有效地避免锌枝晶的产生。

[0057] 对比例1

[0058] 本申请对比例提供固态金属锌片为负极的电化学性能试验,具体步骤如下:

[0059] 以固态金属锌片为对比,并进行锌的沉积/剥离测试。金属锌片经打磨光滑后直接作为负极,以玻璃纤维薄膜作为隔膜,2M  $\text{ZnSO}_4$ 水溶液为电解液,在 $0.1\text{mA/cm}^2$ 电流下,本对比例金属锌电极的锌沉积/剥离测试结果如图4所示。其沉积剥离电压远大于实施例1和实施例2的锌负极材料,说明本申请水凝胶赋形的锌负极材料具有较小的界面阻抗,能有效提

高锌二次电池的倍率性能。

[0060] 对比例2

[0061] 本申请对比例提供复合金属液体真空抽滤在多孔碳纸基材内部作为负极的电化学性能试验,具体步骤如下:

[0062] 本对比例的负极的制备方法包括:

[0063] 1、量取质量百分比为76%的镓,质量百分比为12%的铟,质量百分比为12%的锌。然后,在惰性气体保护下将原料镓加热至29℃,使其熔化,停止加热后将其倒入玻璃容器内,制得第一金属液体。再将确定比例的铟和锌金属倒入该玻璃容器中,在室温下与第一金属液体进行机械搅拌,使各组分混合均匀,制得复合金属液体;

[0064] 2、将复合金属液体通过真空抽滤方式设置在多孔碳纸基材内部,制得负极,以玻璃纤维薄膜作为隔膜,2M  $\text{ZnSO}_4$ 水溶液为电解液,0.1mA/cm<sup>2</sup>电流下,本对比例负极的锌沉积/剥离测试结果如图5所示。

[0065] 图5说明,本对比例的未与聚合物凝胶复合的复合金属液体流动性强,与多孔碳纸基材附着力弱,液态锌合金在电池内流动,很快造成电池短路失效。在较高外力下,还会出现液体泄漏。

[0066] 从上述数据可知,本申请水凝胶赋形的锌负极材料中含有聚合物水溶液,可增加与集流体的附着力并防止电池短路及漏液,锌负极材料进行赋形后处理,使其具有赋形性和流动性,从根本上消除锌枝晶问题,提升锌二次电池负极的循环稳定性和使用寿命。

[0067] 以上所述仅是本申请的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本申请原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本申请的保护范围。

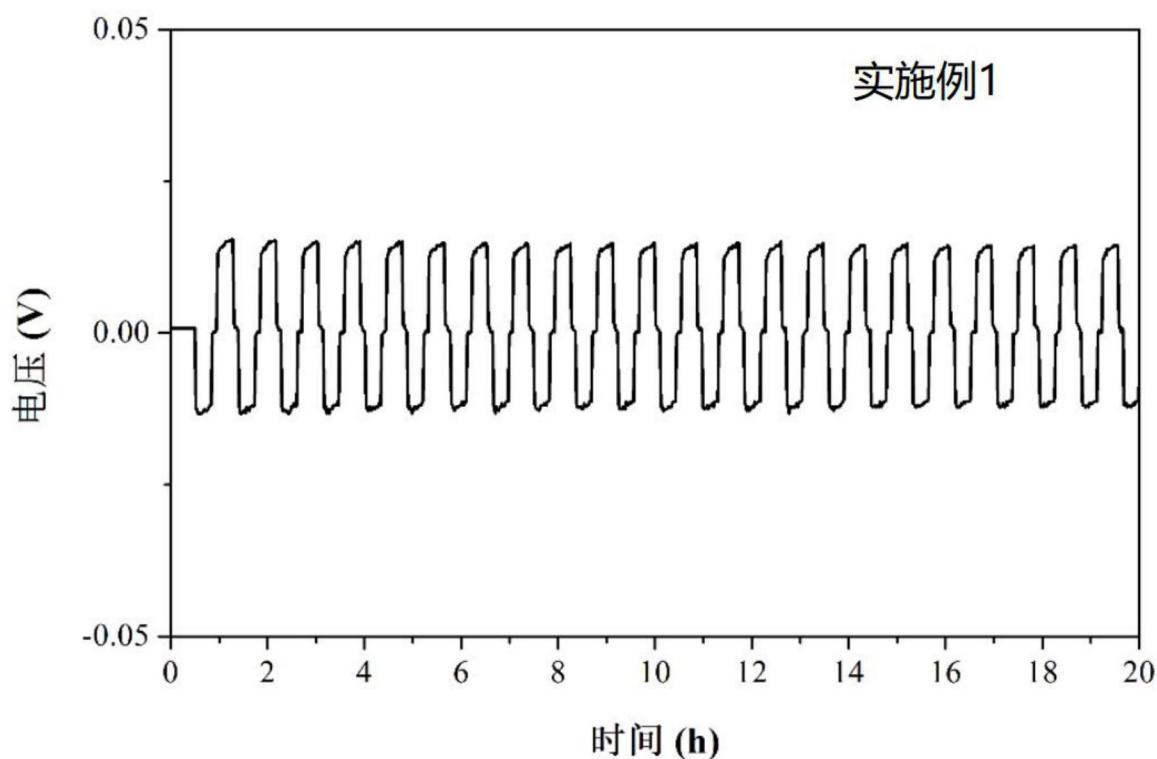


图1

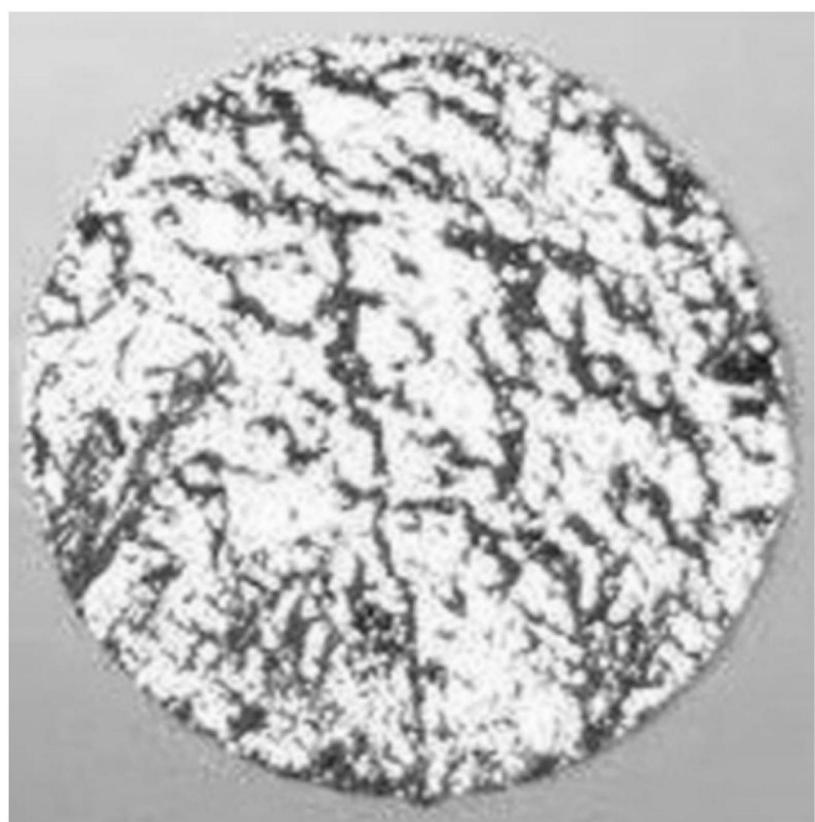


图2

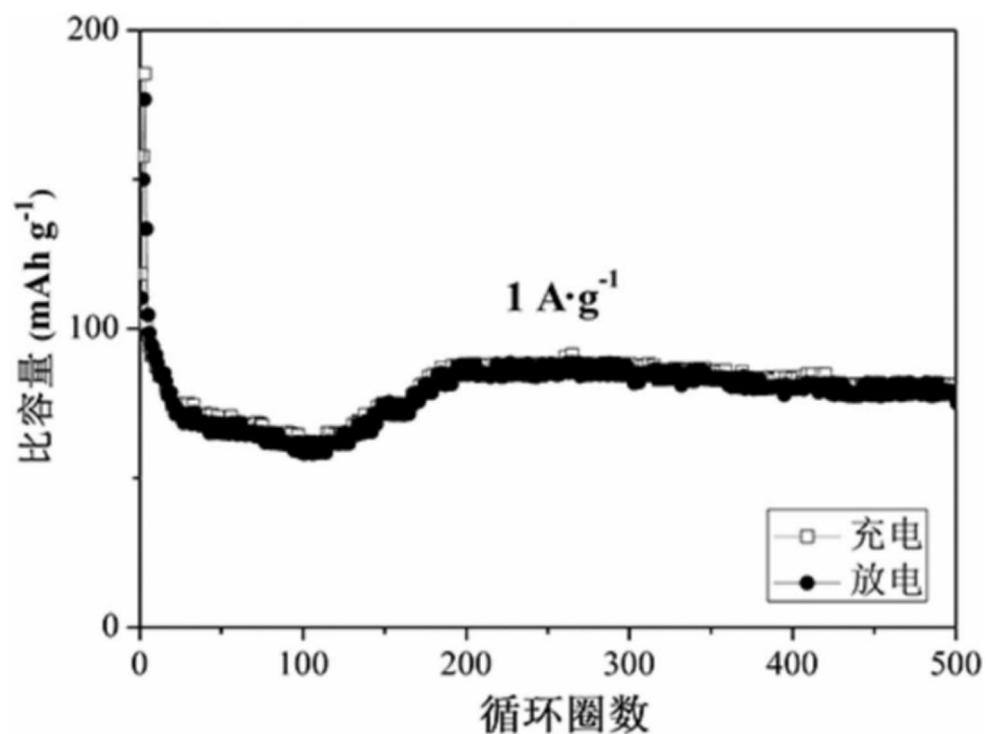


图3

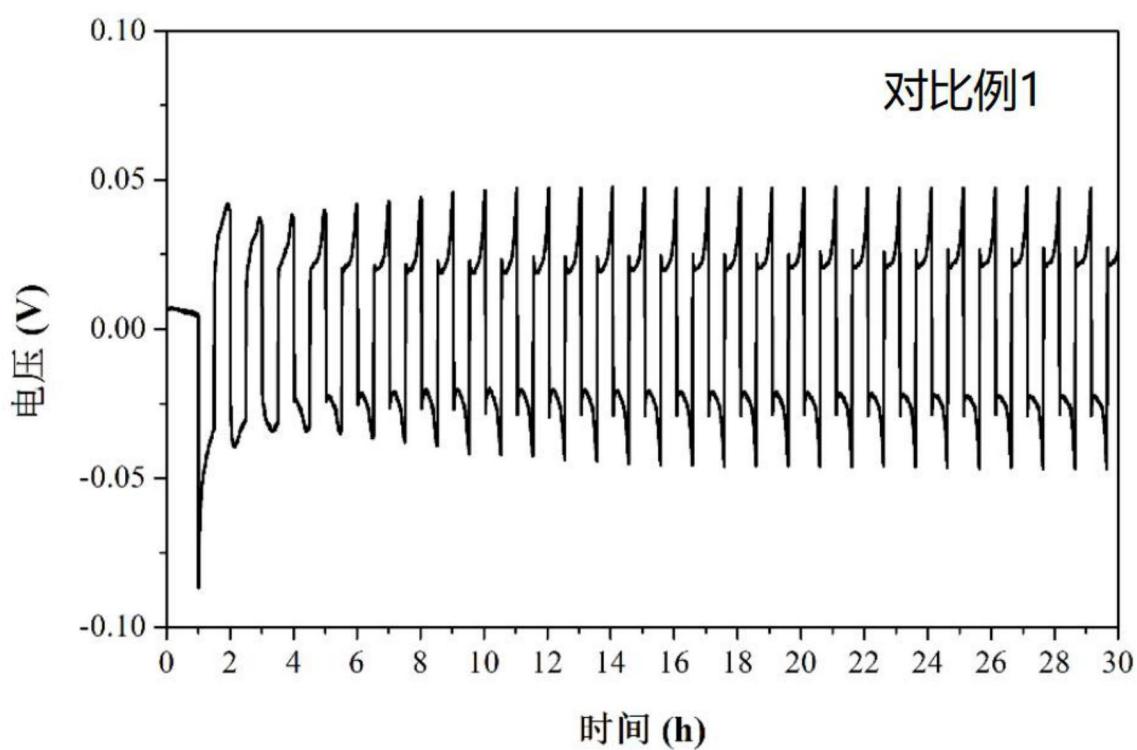


图4

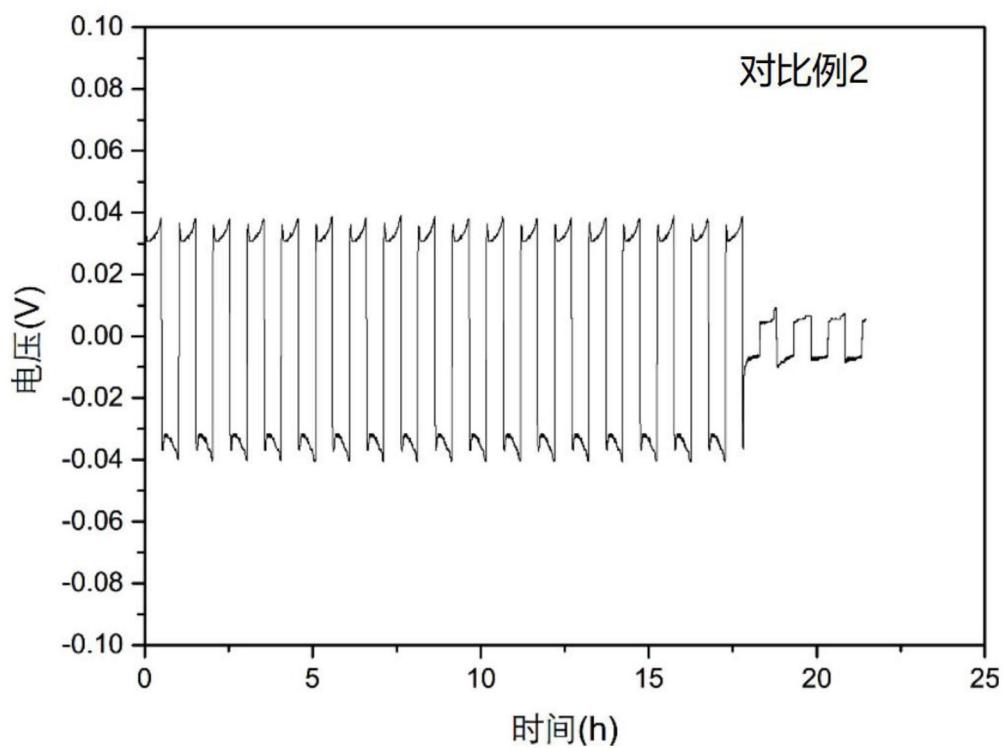


图5