



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107658442 B

(45)授权公告日 2020.04.24

(21)申请号 201710782809.8

H01M 4/38(2006.01)

(22)申请日 2017.09.03

H01M 4/62(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

H01M 4/24(2006.01)

申请公布号 CN 107658442 A

H01M 4/26(2006.01)

H01M 4/28(2006.01)

(43)申请公布日 2018.02.02

H01M 4/30(2006.01)

(73)专利权人 河南师范大学

H01M 4/04(2006.01)

地址 453007 河南省新乡市牧野区建设东
路46号

H01M 10/30(2006.01)

(72)发明人 上官恩波 付淑倩 李晶 宁飒爽
王芹 李全民

(56)对比文件

CN 106716679 A,2017.05.24,

CN 105390755 A,2016.03.09,

CN 201725831 U,2011.01.26,

CN 104103858 A,2014.10.15,

(74)专利代理机构 新乡市平原智汇知识产权代
理事务所(普通合伙) 41139

代理人 路宽

审查员 张钰

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

权利要求书2页 说明书6页

(54)发明名称

氢镍二次电池负极板及其制备方法和使用该负极板的氢镍二次电池

(57)摘要

本发明公开了一种氢镍二次电池负极板及其制备方法和使用该负极板的氢镍二次电池,属于氢镍二次电池技术领域。本发明的技术方案要点为:氢镍二次电池负极板,该氢镍二次电池负极板的活性物质由70-94.5重量份的贮氢合金、1-20重量份的锌基多元层状氢氧化物 $[Zn_xM_yM'_z(OH)_2] \cdot [(A^{q-})_n \cdot mH_2O]$ 、0-10重量份的添加剂、3-30重量份的导电剂和0.5-5重量份的粘结剂组成。本发明还具体公开了该氢镍二次电池负极板的制备方法和使用该负极板的氢镍二次电池。本发明采用该新型氢镍二次电池负极板能够极大提高氢镍二次电池的能量密度、倍率性能和循环寿命。

1. 一种氢镍二次电池负极板的制备方法,其特征在于:所述氢镍二次电池负极板的活性物质由70-94.5重量份的贮氢合金、1-20重量份的锌基多元层状氢氧化物 $[Zn_xM_yM'_z(OH)_2] \cdot [(A^{a-})_n \cdot mH_2O]$ 、0-10重量份的添加剂、3-30重量份的导电剂和0.5-5重量份的粘结剂组成,其中M为铝、镉、铋、镧、铈、钪、钛、锡、钇或锆, M' 为铝、镉、铋、镧、铈、钪、钛、锡、钇、铜、镍或钴, A^{a-} 为 CO_3^{2-} 、 BO_2^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 OH^- 、 Cl^- 、 F^- 、 S^{2-} 、 MoO_4^{2-} 、 WO_4^{2-} 、柠檬酸根、硼酸根、苯甲酸根、十二烷基苯磺酸根、十二烷基硫酸根或十二烷基磺酸根中的一种或多种, $0.8 \geq x \geq 0.5$, $0.4 > y > 0$, $0.4 > z \geq 0$, $x+y+z=1$, $m > 0$, $n > 0$,贮氢合金为 AB_5 型稀土镍系贮氢合金、La-Mg-Ni系具有 $PuNi_3$ 型结构的 AB_3 型贮氢合金或La-Mg-Ni系具有 Ce_2Ni_7 型结构的 A_2B_7 型贮氢合金;

所述添加剂为硫化铋、氧化铈、硫化亚钴、氧化亚钴、氧化铋、氧化钇、硫化亚锡、氧化钪、硫化亚镍、硫化铜或氧化铜中的一种或多种;

所述导电剂为导电石墨、乙炔黑、导电炭黑、碳纳米管、石墨烯、碳纤维、二氧化钛、铜粉、镍粉、钴粉或锡粉中的一种或多种;

所述粘结剂为羧甲基纤维素钠、聚乙烯醇、聚四氟乙烯、羟丙基甲基纤维素、聚丙烯酸钠、聚乙烯、聚环氧乙烯或丁苯橡胶中的一种或多种;

所述氢镍二次电池负极板中的活性物质负载在载体上或填充于载体中间或负载并包裹于载体中,该载体为穿孔镀镍或镀锡钢带、三维立体钢带、镀镍不锈钢网、镀锡不锈钢网、发泡镍、发泡铜、镀镍发泡铁或铜网;

其中活性物质负载在载体上的负极板的具体制备过程为:

(1)活性物质浆料的配制:将70-94.5重量份的贮氢合金、1-20重量份的锌基多元层状氢氧化物 $[Zn_xM_yM'_z(OH)_2] \cdot [(A^{a-})_n \cdot mH_2O]$ 、0-10重量份的添加剂和3-20重量份的导电剂混合均匀,再加入由0.5-5重量份的粘结剂配制成的粘结剂水溶液,搅拌均匀制得活性物质浆料;

(2)氢镍二次电池负极板的制备:将步骤(1)制得的活性物质浆料通过拉浆模具刮涂于穿孔镀镍或镀锡钢带或三维立体钢带或发泡镍或发泡铜或镀镍发泡铁或铜网基体上,经过烘干,辊压,裁切制得氢镍二次电池负极板;

其中活性物质填充在载体中间的负极板的具体制备过程为:

(1)活性物质颗粒的制备:将70-94.5重量份的贮氢合金、1-20重量份的锌基多元层状氢氧化物 $[Zn_xM_yM'_z(OH)_2] \cdot [(A^{a-})_n \cdot mH_2O]$ 、0-10重量份的添加剂和3-20重量份的导电剂混合均匀,再加入由0.5-5重量份的粘结剂配制成的粘结剂水溶液,搅拌均匀,干燥后进行造粒得到活性物质颗粒;

(2)氢镍二次电池负极板的制备:将步骤(1)制得的活性物质颗粒通过包粉机包在用镀镍钢带或铜带做成的条状小盒内,然后将多个条状小盒进行并条并在其表面压出横纹加以固定,最终经包边筋和集流板点焊导电电极耳制得氢镍二次电池负极板;

其中活性物质负载并包裹于载体中的负极板的具体制备过程为:

(1)活性物质浆料的配制:将70-94.5重量份的贮氢合金、1-20重量份的锌基多元层状氢氧化物 $[Zn_xM_yM'_z(OH)_2] \cdot [(A^{a-})_n \cdot mH_2O]$ 、0-10重量份的添加剂和3-20重量份的导电剂混合均匀,再加入由0.5-5重量份的粘结剂配制成的粘结剂水溶液,搅拌均匀制得活性物质浆料;

(2)氢镍二次电池负极板的制备:将步骤(1)制得的活性物质浆料通过拉浆模具刮涂于

穿孔镀镍或镀锡钢带或三维立体钢带或发泡镍或发泡铜或镀镍发泡铁或铜网基体上,经过烘干、辊压、裁切制备成毛坯极板,然后将镀镍不锈钢网或镀锡不锈钢网或铜网或镍网包覆于毛坯极板两侧,最终通过辊压或焊接或辊压与焊接后使毛坯极板被包裹于镀镍不锈钢网或镀锡不锈钢网或铜网或镍网之内制得氢镍二次电池负极板。

2. 一种氢镍二次电池,包括电池壳体及位于电池壳体内部的极板组和电解液,其中极板组包括正极板、负极板和隔膜或隔板,其特征在于:所述负极板采用权利要求1所述方法制得的氢镍二次电池负极板。

[0008] 进一步优选,所述粘结剂为羧甲基纤维素钠、聚乙烯醇、聚四氟乙烯、羟丙基甲基纤维素、聚丙烯酸钠、聚乙烯、聚环氧乙烯或丁苯橡胶中的一种或多种。

[0009] 进一步优选,所述氢镍二次电池负极板中的活性物质负载在载体上或填充于载体中间或负载并包裹于载体中,该载体为穿孔镀镍或镀锡钢带、三维立体钢带、镀镍不锈钢网、镀锡不锈钢网、发泡镍、发泡铜、镀镍发泡铁或铜网。

[0010] 本发明所述的氢镍二次电池负极板的制备方法,其特征在于活性物质负载在载体上的负极板的具体制备过程为:

[0011] (1) 活性物质浆料的配制:将70-94.5重量份的储氢合金、1-20重量份的锌基多元层状氢氧化物 $[Zn_xM_yM'_z(OH)_2] \cdot [(A^{a-})_n \cdot mH_2O]$ 、0-10重量份的添加剂和3-20重量份的导电剂混合均匀,再加入由0.5-5重量份的粘结剂配制成的粘结剂水溶液,搅拌均匀制得活性物质浆料;

[0012] (2) 氢镍二次电池负极板的制备:将步骤(1)制得的活性物质浆料通过拉浆模具刮涂于穿孔镀镍或镀锡钢带或三维立体钢带或发泡镍或发泡铜或镀镍发泡铁或铜网基体上,经过烘干、辊压,裁切制得氢镍二次电池负极板。

[0013] 本发明所述的氢镍二次电池负极板的制备方法,其特征在于活性物质填充在载体中间的负极板的具体制备过程为:

[0014] (1) 活性物质颗粒的制备:将70-94.5重量份的储氢合金、1-20重量份的锌基多元层状氢氧化物 $[Zn_xM_yM'_z(OH)_2] \cdot [(A^{a-})_n \cdot mH_2O]$ 、0-10重量份的添加剂和3-20重量份的导电剂混合均匀,再加入由0.5-5重量份的粘结剂配制成的粘结剂水溶液,搅拌均匀,干燥后进行造粒得到活性物质颗粒;

[0015] (2) 氢镍二次电池负极板的制备:将步骤(1)制得的活性物质颗粒通过包粉机包在用镀镍钢带或铜带做成的条状小盒内,然后将多个条状小盒进行并条并在其表面压出横纹加以固定,最终经包边筋和集流板点焊导电电极耳制得氢镍二次电池负极板。

[0016] 本发明所述的氢镍二次电池负极板的制备方法,其特征在于活性物质负载并包裹于载体中的负极板的具体制备过程为:

[0017] (1) 活性物质浆料的配制:将70-94.5重量份的储氢合金、1-20重量份的锌基多元层状氢氧化物 $[Zn_xM_yM'_z(OH)_2] \cdot [(A^{a-})_n \cdot mH_2O]$ 、0-10重量份的添加剂和3-20重量份的导电剂混合均匀,再加入由0.5-5重量份的粘结剂配制成的粘结剂水溶液,搅拌均匀制得活性物质浆料;

[0018] (2) 氢镍二次电池负极板的制备:将步骤(1)制得的活性物质浆料通过拉浆模具刮涂于穿孔镀镍或镀锡钢带或三维立体钢带或发泡镍或发泡铜或镀镍发泡铁或铜网基体上,经过烘干、辊压、裁切制备成毛坯极板,然后将镀镍不锈钢网或镀锡不锈钢网或铜网或镍网包覆于毛坯极板两侧,最终通过辊压或焊接或辊压与焊接后使毛坯极板被包裹于镀镍不锈钢网或镀锡不锈钢网或铜网或镍网之内制得氢镍二次电池负极板。

[0019] 本发明所述的氢镍二次电池,包括电池壳体及位于电池壳体内的极板组和电解液,其中极板组包括正极板、负极板和隔膜或隔板,其特征在于:所述负极板采用上述的氢镍二次电池负极板。

[0020] 本发明与现有技术相比具有以下有益效果:在现有技术中,已知在氢镍二次电池负极板中存在抗粉化和抗腐蚀能力差问题,导致负极活性物质利用率低,循环寿命差,自放

电大等问题。这些问题的存在大大限制了氢镍二次电池的应用,而现有的改进方法存在各种不足,不能很好的解决上述问题。本发明通过研究发现,将锌基多元层状氢氧化物材料用作氢镍二次电池负极添加剂,通过控制相关的材料结构和用量以及配方的优化可以有效的改善贮氢负极的性能,尤其是改善其容量和循环性能。

具体实施方式

[0021] 以下通过实施例对本发明的上述内容做进一步详细说明,但不应该将此理解为本发明上述主题的范围仅限于以下的实施例,凡基于本发明上述内容实现的技术均属于本发明的范围。

[0022] 实施例1

[0023] $[Zn_xTi_y(OH)_2] \cdot [(A^{a-})_n \cdot mH_2O]$ ($Zn/Ti=4/1, A=S^{2-}$) 添加剂的制备:

[0024] 在通风橱中,将四氯化钛溶液溶于一定量的去离子水中,加入氯化锌,将四氯化钛与锌盐的投料摩尔比控制为 $Zn/Ti=4/1$,再加入一定量的尿素,搅拌后配制成摩尔浓度为 $2mol/L$ 的锌钛复合盐溶液;将锌钛复合盐溶液移入水热反应釜中于 $180^\circ C$ 水热处理25小时,然后进行过滤,获得中间产物白色粉末;将白色粉末转移到摩尔浓度为 $1mol/L$ 的硫化钠溶液中,在惰性气体氮气下于 $80^\circ C$ 处理5h,再经过滤、洗涤、干燥得到目标产品。

[0025] 添加剂的应用:

[0026] 将 $MmNi_5$ 系贮氢合金85g、合成的 $[Zn_xTi_y(OH)_2] \cdot [(A^{a-})_n \cdot mH_2O]$ 8g、镍粉5g、质量浓度为2.5%的CMC溶液1g和质量浓度为60%的PTFE水溶液0.3g混合均匀制成负极活性物质浆料,通过拉浆模具涂布至钢带两侧上,经过干燥、辊压、裁切制成负极板。

[0027] 实施例2

[0028] $[Zn_xBi_y(OH)_2] \cdot [(A^{a-})_n \cdot mH_2O]$ ($Zn/Bi=3/1, A=CO_3^{2-}$) 添加剂的制备:

[0029] 将硫酸铋溶于硝酸溶液中,加入硫酸锌,其中硫酸铋和硫酸锌的投料摩尔比控制为($Zn/Bi=3/1$),再加入去离子水中配成摩尔浓度为 $2mol/L$ 的铋锌复合盐溶液;将氢氧化钠溶于去离子水中配制成摩尔浓度为 $2mol/L$ 的氢氧化钠溶液;在 $30^\circ C$ 的反应条件下将氢氧化钠溶液滴加到铋锌复合盐溶液中,不断搅拌直至反应完成后混合液的pH为8;将混合液转入到水热反应釜中于 $130^\circ C$ 水热处理15h,冷却至室温后,经过滤、洗涤、干燥得到白色粉末;将所得白色粉末转移到配制好的摩尔浓度为 $0.2mol/L$ 的碳酸钠溶液中,在空气中于 $60^\circ C$ 处理6h,经过滤、洗涤干燥得到目标产品。

[0030] 添加剂的应用:

[0031] 将 $MmNi_5$ 系贮氢合金78g、合成的 $[Zn_xBi_y(OH)_2] \cdot [(A^{a-})_n \cdot mH_2O]$ 10g、硫化铜5g、碳纳米管5g、质量浓度为2.5%的HPMC溶液1.0g、质量浓度为4%的聚乙烯醇溶液0.3g和质量浓度为60%的PTFE水溶液0.2g混合均匀制成负极活性物质浆料,通过拉浆模具涂布至发泡镍两侧上,经过干燥、辊压、裁切制成负极板。

[0032] 实施例3

[0033] $[Zn_xTi_yCu_z(OH)_2] \cdot [(A^{a-})_n \cdot mH_2O]$ ($Zn/Ti/Cu=4/1/1, A=WO_4^{2-}, OH^-$) 添加剂的制备:

[0034] 在通风橱中,将四氯化钛溶液溶于一定量的去离子水中,加入氯化锌和氯化铜,将 $Zn/Ti/Cu$ 的投料摩尔比控制为 $4/1/1$,再加入一定量的尿素,搅拌后配制成摩尔浓度为

3mol/L的复合盐溶液;将复合盐溶液移入水热反应釜中于170℃水热处理25小时,然后进行过滤,获得中间产物白色粉末;将白色粉末转移到pH值为14的摩尔浓度为2mol/L的钨酸钠碱性溶液,在惰性气体氮气下于100℃处理10h,再经过滤、洗涤、干燥得到目标产品。

[0035] 添加剂的应用:

[0036] 将MmNi₅系贮氢合金76g、合成的 $Zn_xTi_yCu_z(OH)_2 \cdot [(A^{a-})_n \cdot mH_2O]$ 12g、硫化铋5g、鳞片石墨5g、质量浓度为2.5%的HPMC溶液1.4g和质量浓度为60%的PTFE水溶液0.2g混合均匀制成负极活性物质浆料,通过拉浆模具涂布至发泡镍两侧上,经过干燥、辊压、裁切制成负极板。

[0037] 实施例4

[0038] $[Zn_xCe_yAl_z(OH)_2] \cdot [(A^{a-})_n \cdot mH_2O]$ (Zn/Ce/Al=4/1/1, A=OH⁻) 添加剂的制备:

[0039] 将硫酸锌,硫酸铈和硫酸铝的投料摩尔比控制为(Zn/Ce/Al=4/1/1),溶入去离子水中配成摩尔浓度为2mol/L的复合盐溶液;将氢氧化钠溶于去离子水中配制成摩尔浓度为3mol/L的氢氧化钠溶液;在30℃的反应条件下将氢氧化钠溶液滴加到复合盐溶液中,不断搅拌直至反应完成后混合液的pH为10;将混合液转入到水热反应釜中于140℃水热处理15h,冷却至室温后,经过滤、洗涤、干燥得到白色粉末;将所得白色粉末转移到配制好的摩尔浓度为0.2mol/L的氢氧化钠溶液中,在空气中于60℃处理6h,经过滤、洗涤干燥得到目标产品。

[0040] 添加剂的应用:

[0041] 将MmNi₅系贮氢合金85g、合成的 $[Zn_xCe_yAl_z(OH)_2] \cdot [(A^{a-})_n \cdot mH_2O]$ 5g、氧化铋5g、乙炔黑5g、质量浓度为4%的聚乙烯醇溶液1.5g和质量浓度为60%的PTFE水溶液0.2g混合均匀制成负极活性物质浆料,通过拉浆模具涂布至发泡镍两侧上,经过干燥、辊压、裁切制成负极板。

[0042] 实施例5

[0043] $[Zn_xAl_ySn_z(OH)_2] \cdot [(A^{a-})_n \cdot mH_2O]$ ((Zn/Al/Sn=4/1/0.5, A=OH⁻、柠檬酸根、PO₄³⁻) 添加剂的制备:

[0044] 将氯化锌,硫酸铝和二氯化锡的投料摩尔比控制为(Zn/Al/Sn=4/1/0.5),溶入去离子水中配成摩尔浓度为3mol/L的复合盐溶液;将氢氧化钠溶于去离子水中配制成摩尔浓度为3mol/L的氢氧化钠溶液;在20℃的反应条件下将氢氧化钠溶液滴加到复合盐溶液中,不断搅拌直至反应完成后混合液的pH为12;将混合液转入到水热反应釜中于160℃水热处理15h,冷却至室温后,经过滤、洗涤、干燥得到白色粉末;将白色粉末转移到pH值为14的摩尔浓度为4mol/L的柠檬酸三钠和磷酸钠的碱性溶液中(柠檬酸三钠和磷酸钠的摩尔比为1:0.5),在惰性气体氮气下于60℃处理24h,再经过滤、洗涤、干燥得到目标产品。

[0045] 添加剂的应用:

[0046] 将MmNi₅系贮氢合金77g、合成的 $[Zn_xAl_ySn_z(OH)_2] \cdot [(A^{a-})_n \cdot mH_2O]$ 10g、氧化铟4g、超导炭黑5g、铜粉5g、质量浓度为2.5%的HPMC溶液1.4g和质量浓度为60%的PTFE水溶液0.2g混合均匀制成负极活性物质浆料,通过拉浆模具涂布至发泡铜两侧上,经过干燥、辊压、裁切制成负极板。

[0047] 实施例6

[0048] $[Zn_xBi_yIn_z(OH)_2] \cdot [(A^{a-})_n \cdot mH_2O]$ (Zn/Bi/In=3/1/0.5, A=OH⁻) 添加剂的制备:

[0049] 将硫酸铋溶于硝酸溶液中,加入氯化锌和氯化铟,其中Zn/Bi/In的投料摩尔比控制为 3/1/0.5,再加入去离子水中配成摩尔浓度为1mol/L的复合盐溶液;将氢氧化钠溶于去离子水中配制成摩尔浓度为0.5mol/L的氢氧化钠溶液;在30℃的反应条件下将氢氧化钠溶液滴加到复合盐溶液中,不断搅拌直至反应完成后混合液的pH为10;将混合液转入到水热反应釜中于140℃水热处理10h,冷却至室温后,经过滤、洗涤、干燥得到白色粉末;将所得白色粉末转移到配制好的摩尔浓度为0.2mol/L的氢氧化钠溶液中,在空气中于60℃处理8h,经过滤、洗涤干燥得到目标产品。

[0050] 添加剂的应用:

[0051] 将MmNi₅系贮氢合金75g、 $[Zn_xBi_yIn_z(OH)_2] \cdot [(A^{a-})_n \cdot mH_2O]$ 5g、硫化亚镍8g、二氧化铈5g、导电石墨5g和质量浓度为4%的聚乙烯醇溶液1.5g混合均匀制成负极活性物质浆料,通过拉浆模具涂布至发泡镍两侧上,经过干燥、辊压、裁切制成负极板。

[0052] 对比例1

[0053] 将MmNi₅系贮氢合金88g、超导炭黑5g、镍粉5g和质量浓度为4%的聚乙烯醇溶液1.5g混合均匀制成负极活性物质浆料,通过拉浆模具涂布至发泡镍两侧上,经过干燥、辊压、裁切制成负极板。

[0054] 电池装配:将烧结正极板与上述实施例1-6和对比例1的负极板之间夹隔着碱性电池隔膜,装入特制模拟电池壳中,注入质量浓度为30%的KOH和质量浓度为2%的LiOH电解液,组装成半密封的氢镍二次电池。

[0055] 电池容量性能测试:将采用具体实施例1-6和对比例1制备的负极材料制作的电池经 0.2C活化后,0.2C充电6h,之后电池搁置10min,然后以0.2C和2C分别放电至电压为 1.0和0.8V,得到室温放电容量。

[0056] 电池循环性能测试:将实施例1-6和对比例1制得的电池分别在25℃环境温度下进行 0.2C充电6h,1C放电至电池电压为1.0V,每次充电或放电结束后均搁10min,1C充放电循环200次。

[0057] 表1电池充放电性能测试

电池类别	负极材料	0.2C 克容量	2C 克容量	容量保持率
		(mAh/g)	(mAh/g)	
实施例 1	贮氢合金+ $[Zn_xTi_y(OH)_2] \cdot [(A^{a-})_n \cdot mH_2O]$	335	305	89%
实施例 2	贮氢合金+ $[Zn_xBi_y(OH)_2] \cdot [(A^{a-})_n \cdot mH_2O]$	341	303	88%
[0058] 实施例 3	贮氢合金+ $[Zn_xTi_yCu_z(OH)_2] \cdot [(A^{a-})_n \cdot mH_2O]$	348	317	93%
实施例 4	贮氢合金+ $[Zn_xCe_yAl_z(OH)_2] \cdot [(A^{a-})_n \cdot mH_2O]$	338	306	90%
实施例 5	贮氢合金+ $[Zn_xAl_ySn_z(OH)_2] \cdot [(A^{a-})_n \cdot mH_2O]$	349	318	92%
实施例 6	贮氢合金+ $[Zn_xBi_yIn_z(OH)_2] \cdot [(A^{a-})_n \cdot mH_2O]$	355	326	94%
对比例 1	贮氢合金	316	281	71%

[0059] 从以上测试结果可以看出,采用本发明制备的负极具有较高的克容量、优异的倍率性能和循环稳定性,能满足商业化电池,特别是高容量高功率电池的要求。这些性能的改进主要归因于:锌基层状氢氧化物中有益金属离子在充放电过程中的复合掺杂对贮氢合金负极的修饰和调控作用,提高其抗氧化和粉化能力,极大地改善了贮氢负极的容量性能和

循环性能。因此，锌基层状氢氧化物的结构特征和电极配方的合理优化是改善贮氢电极性能的关键。

[0060] 以上实施例描述了本发明的基本原理、主要特征及优点。本行业的技术人员应该了解，本发明不受上述实施例的限制，上述实施例和说明书中描述的只是说明本发明的原理，在不脱离本发明原理的范围下，本发明还会有各种变化和改进，这些变化和改进均落入本发明保护的范围内。