



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103647054 B

(45) 授权公告日 2015. 10. 07

(21) 申请号 201310565818. 3

(22) 申请日 2013. 11. 13

(73) 专利权人 河南师范大学

地址 453007 河南省新乡市建设东路 46 号

(72) 发明人 上官恩波 李晶 李全民 常照荣

郭丹 赵桐辉

(74) 专利代理机构 新乡市平原专利有限责任公

司 41107

代理人 路宽

(51) Int. Cl.

H01M 4/32(2006. 01)

H01M 4/58(2010. 01)

H01M 4/26(2006. 01)

H01M 10/30(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2001/0012586 A1, 2001. 08. 09,

Enbo Shangguan 等. Enhancement of the

high-temperature of advanced nickel-metal hydride batteries with NaOH electrolyte containing NaBO₂. 《International Journal of Hydrogen Energy》. 2013, 第 38 卷

审查员 李根

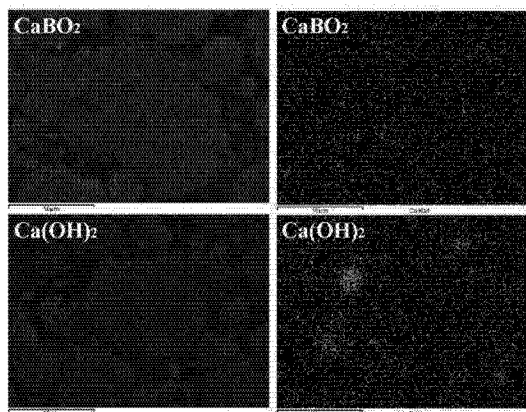
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种镍基电池正极及其制备方法和使用该正极的镍基电池

(57) 摘要

本发明公开了一种镍基电池正极及其制备方法和使用该正极的镍基电池。本发明的技术方案要点为：一种镍基电池正极，包括正极活性材料，所述的正极活性材料含有氢氧化镍和可溶性钙盐偏硼酸钙或硼酸钙，其中可溶性钙盐偏硼酸钙或硼酸钙的含量为氢氧化镍重量的 0. 01%—5%。本发明还公开了该镍基电池正极的制备方法及使用该镍基电池正极的碱性镍基二次电池。本发明可溶性钙盐中钙离子的均匀分布和有益阴离子的引入可以有效改善镍基电池的综合性能，包括降低镍基电池内阻，提高高温性能和改进循环性能。



1. 一种镍基电池正极的制备方法,其特征在于包括以下步骤:(1)将100重量份的氢氧化镍和0.5-10重量份的导电剂混合均匀得到半成品混合物;(2)将0.5-5重量份的亲水性粘结剂和0.01-5重量份的可溶性钙盐偏硼酸钙或硼酸钙混合均匀,溶于10-30重量份的去离子水中;(3)将步骤(1)制得的半成品混合物加入到步骤(2)所得的溶液中,在搅拌的条件下加入0.1-2重量份的疏水性粘结剂,经过充分搅拌制备出流动性良好的浆料;(4)将步骤(3)制备的浆料经过涂浆或拉浆工艺涂覆在正极集流体上,经过烘干,压制,裁剪成所需尺寸的镍基电池正极,步骤(1)中所述的导电剂为氧化亚钴或T255镍粉或二者的混合物,步骤(2)中所述的亲水性粘结剂为羧甲基纤维素钠或羟丙基甲基纤维素,步骤(3)中所述的疏水性粘结剂为聚四氟乙烯乳液,步骤(4)中所述的正极集流体为发泡镍、纤维镍或冲孔镀镍钢带。

一种镍基电池正极及其制备方法和使用该正极的镍基电池

技术领域

[0001] 本发明属于镍基电池技术领域,具体涉及一种镍基电池正极及其制备方法和使用该正极的镍基电池。

背景技术

[0002] 现有的碱性镍基二次电池包括镉镍电池、氢镍电池、锌镍电池和铁镍电池等,具有不同的性能和应用途径,被广泛地应用于人们的日常生活和工业生产中,各自处于不同的发展阶段。镉镍电池由于负极含有有毒的镉,会造成重金属污染的环境问题,目前被氢镍电池逐步取代,开始退出市场。氢镍电池负极是以储氢合金为活性物质,具有较高的容量和优异的电性能,并且绿色环保,被广泛的应用到民用和电动汽车等领域,是目前发展最快,用途最广,工艺最成熟的镍基二次电池。近些年来,随着锌负极技术的进步和其性能的改善,发展有近百年历史的锌镍电池又重新走入了人们的视野,受到了较多关注,目前处于蓬勃的发展期。铁镍电池由于具有最好的性价比,随着人们对于铁负极的研究取得不断地进步,近些年来,也越来越受到人们的关注,目前仍然处于研发期。碱性镍基二次电池的共同特点就是它们都采用氢氧化镍活性物质作为正极,而且正极制备的方法都类似;此外,镍基二次电池都是正极限量的,也就是说正极的放电性能决定了镍基电池的容量,因此,对于氢氧化镍正极的改进技术对于不同的镍基电池都是同样适用的。

[0003] 近年来,镍基二次电池高温性能的改进受到了人们的关注。研究发现,制约镍基电池高温性能的主要因素是高温环境下正极析氧电位降低造成的。因此,改进镍基电池高温性能的主要途径就是提高正极的析氧电位,改善镍正极在高温条件下的充电效率。现有技术通过在氢氧化镍活性物质中掺杂、包覆以及使用添加剂的方式对镍基电池正极的高温性能进行改进。其中,包括稀土元素的掺杂和包覆、钴化合物的修饰等。这些方法一定程度上可以改善镍基电池正极的析氧电位,提高高温充电效率。然而,稀土元素成本高,包覆方法工艺复杂,制备的成本偏高。因此,这些方法一定程度上会明显地增加镍基电池的成本。近些年来,便宜的钙盐由于具有同样的提高镍基电池正极高温充电效率的作用,受到了人们的关注。

[0004] 例如,CN101357781A 中公开了一种高温镍电池用球形氢氧化镍,通过在氢氧化镍表面包覆难溶性金属氟盐,例如氟化钙;CN101357780A 中公开了一种高温镍电池用球形氢氧化镍,通过在氢氧化镍表面包覆难溶性磷酸盐,例如磷酸钙;CN102760874A 中公开了一种高温镍电池用球形氢氧化镍,通过在氢氧化镍表面修饰碳酸钙。同时,文献还有使用难溶性钙盐氢氧化钙、碳酸钙或氟化钙做为正极添加剂直接加入到镍基电池正极中使用的报道。这些方法对于镍基电池高温性能的改善都取得了一定效果,然而,包覆难溶性钙盐的方法过程复杂,条件苛刻,成本较高。因此,工业化生产通常采用难溶性钙盐(例如氢氧化钙、碳酸钙或氟化钙等)掺杂的方法进行生产。然而,由于钙盐都是非导电性物质,少量的难溶性钙盐颗粒很难与大量微米级的氢氧化镍颗粒混合均匀,该方法会造成钙离子在正极中分布不均匀,阻隔镍基电池的导电网络,造成镍基电池内阻升高,循环寿命变差。因此,采用掺

杂难溶性钙盐的方法虽然成本相对包覆工艺较低,但钙离子在镍基电池正极中分布的均匀性较差,有待进一步的改进。

发明内容

[0005] 本发明为解决现有技术的不足而提供了一种采用可溶性钙盐修饰的镍基电池正极及其制备方法,解决了现有技术中钙盐包覆型氢氧化镍制备工艺复杂,难溶性钙盐添加剂分散不均匀造成镍基电池内阻偏高的技术问题,另外,本发明还提供了采用该镍基电池正极制备的碱性镍基二次电池。

[0006] 本发明的技术方案为:一种镍基电池正极,包括正极活性材料,其特征在于:所述的正极活性材料含有氢氧化镍和可溶性钙盐偏硼酸钙或硼酸钙,其中可溶性钙盐偏硼酸钙或硼酸钙的含量为氢氧化镍重量的 0.01%-5%。

[0007] 一种镍基电池正极的制备方法,其特征在于包括以下步骤:(1)将 100 重量份的氢氧化镍和 0.5-10 重量份的导电剂混合均匀得到半成品混合物;(2)将 0.5-5 重量份的亲水性粘结剂和 0.01-5 重量份的可溶性钙盐混合均匀,溶于 10-30 重量份的去离子水中;(3)将步骤(1)制得的半成品混合物加入到步骤(2)所得的溶液中,在搅拌的条件下加入 0.1-2 重量份的疏水性粘结剂,经过充分搅拌制备出流动性良好的浆料;(4)将步骤(3)制备的浆料经过涂浆或拉浆工艺涂覆在正极集流体上,经过烘干,压制,裁剪成所需尺寸的镍基电池正极,其中步骤(1)中所述的导电剂为氧化亚钴或 T255 镍粉或二者的混合物,步骤(2)中所述的亲水性粘结剂为羧甲基纤维素钠(CMC)或羟丙基甲基纤维素(HPMC),所述的可溶性钙盐为偏硼酸钙或硼酸钙,步骤(3)中所述的疏水性粘结剂为聚四氟乙烯(PTFE)乳液,步骤(4)中所述的正极集流体为发泡镍、纤维镍或冲孔镀镍钢带。

[0008] 作为优选,本发明所选用的可溶性钙盐进一步优选偏硼酸钙,研究发现,偏硼酸根对于镍基电池正极性能的改进,特别是析氧电位的提高是有益的。

[0009] 作为优选,本发明所选用的疏水性粘结剂是 CMC 或 HPMC,鉴于 HPMC 与偏硼酸钙良好的兼容性,进一步优选 HPMC。

[0010] 一种镍基电池,包括电池壳体,密封在电池壳体中的电极组和电解液,所述电极组包括正极,负极及隔膜,其特征在于,所述的正极采用本发明所提供的镍基电池正极。鉴于镍基电池正极制作方式和配方差别较小,该发明所制备镍基电池正极对于碱性镍基二次电池包括镉镍电池、氢镍电池、锌镍电池和铁镍电池等都同样适用,此为技术领域技术人员所公知。

[0011] 本发明镍基电池正极的制备方法中,通过在和浆过程中加入可溶性钙盐,使得钙离子可以非常容易地均匀地混合在正极浆料中,经过拉浆或涂浆,烘干,压制,裁切制成极板。由于可溶性钙盐的优异分散性,使得钙离子在最终极板中的分布很均匀,对正极导电性的不良影响比难溶性钙盐小的多。在组装成碱性二次电池后,加入碱液,这时正极板中的钙离子会和碱液中的氢氧根离子形成氢氧化钙,均分地分布在活性物质表面,从而使得先前的均匀分布的钙离子转变为均匀分布的氢氧化钙(由于碱液中可能会有碳酸根存在,因此也会形成小部分碳酸钙)。该发明对于可溶性钙盐的选择,是基于有益阴离子来进行的,研究发现,偏硼酸根和硼酸根等阴离子的引入对于镍基电池正极的电性能改进是有益的,而其它的可溶性钙盐,如硝酸钙或氯化钙等均会引入造成镍基电池性能恶化的阴离子,

譬如,硝酸根会严重影响镍基电池的自放电性能。总之,本发明提供的镍基电池正极的制备方法对正极性能改进效果明显,步骤简单,易于实现。

[0012] 本发明与现有技术对比的有益效果是:本发明的制备方法步骤简单,易于实施,钙离子的分布均匀和有益阴离子的引入可以有效改善镍基电池的综合性能,包括降低镍基电池内阻,提高高温性能和改进循环性能。该方法解决了目前碱性镍基二次电池正极制备中使用难溶性钙盐所造成的分散困难,镍基电池内阻高,循环性能差等问题以及使用难溶性钙盐包覆氢氧化镍所面临的成本过高,工艺复杂,条件苛刻等问题。

附图说明

[0013] 图1是本发明实施例1制备的镍基电池正极与实施例6制备的镍基电池正极的EDX钙离子分布对比图。

具体实施方式

[0014] 以下通过实施例形式的具体实施方式,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。

[0015] 实施例1

[0016] 正极的制备:(1)将球形氢氧化镍100g、氧化亚钴5g和T255镍粉5g混合均匀,制成活性物质混合料;(2)将1.0g偏硼酸钙和2.5g羟丙基甲基纤维素混合均匀后加入到20g的去离子水中,搅拌形成均匀的水溶液;(3)将步骤(1)制得的活性物质混合料加入到步骤(2)的水溶液中,并加入1.0g聚四氟乙烯乳液混合均匀制成浆料;(4)通过拉浆,烘干,裁切,清粉,焊极耳等工序制备成长宽尺寸为90mm×42mm的正极成品。

[0017] 负极的制备:将储氢合金粉末使用镍氢电池干法负极工艺辊压到负极基体铜网上,在其表面浸润一层聚四氟乙烯乳液,经烘干和辊压后,裁切成制成尺寸为125mm×42mm的负极成品。

[0018] 电池装配:将上述镍正极,储氢负极中间夹隔着PP材质磺化处理的隔膜,用卷绕机卷绕成多圈型卷芯入AA型钢壳中,注入质量浓度为30%的KOH和质量浓度为2%的LiOH电解液,最后封口制成AA1700的氢镍电池。

[0019] 实施例2

[0020] 正极的制作:(1)将球形氢氧化镍100g、氧化亚钴0.25g和T255镍粉0.25g混合均匀,制成活性物质混合料;(2)将0.01g硼酸钙和0.5g羧甲基纤维素钠混合均匀加入到10g的去离子水中,搅拌形成均匀的水溶液;(3)将步骤(1)制得的活性物质混合料加入到步骤(2)的水溶液中,并加入0.1g聚四氟乙烯乳液混合均匀制成浆料;(4)通过拉浆,烘干,裁切,清粉,焊极耳等工序制备成长宽尺寸为90mm×42mm的正极成品。

[0021] 负极的制备:将储氢合金粉末使用镍氢电池干法负极工艺辊压到负极基体铜网上,在其表面浸润一层聚四氟乙烯乳液,经烘干和辊压后,裁切成制成尺寸为125mm×42mm的负极成品。

[0022] 电池装配:将上述镍正极,储氢负极中间夹隔着PP材质磺化处理的隔膜,用卷绕机卷绕成多圈型卷芯入AA型钢壳中,注入质量浓度为30%的KOH和质量浓度为2%的LiOH

电解液,最后封口制成 AA1700 的氢镍电池。

[0023] 实施例 3

[0024] 正极的制作:(1)将球形氢氧化镍 100 份、氧化亚钴 2g 和 T255 镍粉 4g 混合均匀,制成活性物质混合料;(2)将 5g 偏硼酸钙和 5g 羟丙基甲基纤维素混合均匀加入到 30g 的去离子水中,搅拌形成均匀的水溶液;(3)将步骤(1)制得的活性物质混合料加入到步骤(2)的水溶液中,并加入 2g 聚四氟乙烯乳液混合均匀制成浆料;(4)通过拉浆,烘干,裁切,清粉,焊极耳等工序制备成长宽尺寸为 90mm×42mm 的正极成品。

[0025] 负极的制备:将储氢合金粉末使用镍氢电池干法负极工艺辊压到负极基体铜网上,在其表面浸润一层聚四氟乙烯乳液,经烘干和辊压后,裁切成制成尺寸为 125mm×42mm 的负极成品。

[0026] 电池装配:将上述镍正极,储氢负极中间夹隔着 PP 材质磺化处理的隔膜,用卷绕机卷绕成多圈型卷芯入 AA 型钢壳中,注入质量浓度为 30% 的 KOH 和质量浓度为 2% 的 LiOH 电解液,最后封口制成 AA1700 的氢镍电池。

[0027] 实施例 4

[0028] 对照组 1 的负极制备与上述实施例相同,正极的制备的区别是没有添加偏硼酸钙或硼酸钙,其它配方与制备方式相同,氢镍电池的制备方式也与上述实施例相同。

[0029] 实施例 5

[0030] 对照组 2 的负极制备与上述具体实施方式相同,正极的制备的区别是没有添加偏硼酸钙或硼酸钙,而是添加 1.0g 的氟化钙,其它配方与制备方式相同,氢镍电池的制备方式也与上述实施例相同。

[0031] 实施例 6

[0032] 对照组 3 的负极制备与上述具体实施方式相同,正极的制备的区别是没有添加偏硼酸钙或硼酸钙,而是添加 1.0g 的氢氧化钙,其它配方与制备方式相同,氢镍电池的制备方式也与上述实施例相同。

[0033] 实施例 1 制备的正极与实施例 6 制备的正极中钙离子分布的对比:

[0034] 为了验证钙离子在正极中的分布情况,将实施例 1 制备的镍基电池正极与实施例 6 制备的镍基电池正极的进行了 EDX 钙离子分布对比,如图 1 所示,采用本发明的正极钙离子在正极内分布均匀,而采用难溶性钙盐的正极钙离子分布不均匀。通过对比充分说明,采用可溶性钙盐这个简单的方法可以轻易的解决难溶性钙盐在正极中分布不均匀的问题。

[0035] 具体实施方式制作的电池与对照组制作的电池性能对比:

[0036] 电池高温性能测试:

[0037] 将实施例 1 制备的氢镍电池与对照组制备的氢镍电池分别在 25℃ 和 70℃ 条件下以 1800mA 充电 1.2 小时,之后电池搁置 20 分钟,然后 0.2C 放电至电压为 1.0V,测定电池的容量,测试结果见表 1。

[0038] 表 1 电池高温性能测试

[0039]

电池类别	添加剂	25℃	70℃	电池内阻
		放电容量	放电容量	
实施例 1	偏硼酸钙	1851	1623	23.3
实施例 4	无	1842	1062	23.2
实施例 5	氟化钙	1822	1455	25.6
实施例 6	氢氧化钙	1831	1524	24.7

[0040] 电池循环性能测试：

[0041] 将实施例 1 制备的氢镍电池与对照组制备的氢镍电池分别在 25℃ 和 70℃ 环境温度下进行 1C 充放电测试循环寿命的测试方法进行循环寿命测试，容量衰减以初始容量的 80% 终止测试，测试结果见表 2。

[0042] 表 2 电池循环性能测试

[0043]

电池类别	添加剂	25℃	70℃
		循环次数	循环次数
实施例 1	偏硼酸钙	192	76
实施例 4	无	188	20
实施例 5	氟化钙	165	32
实施例 6	氢氧化钙	174	45

[0044] 从以上测试结果可以看出，采用本发明制备的正极的氢镍电池可以有效提高电池高温放电容量和循环寿命。与实施例 5 和 6 相比，本发明的实施例 1 制备的氢镍电池内阻明显偏低，这主要归因于钙离子在正极内部的均匀分布和有益阴离子的引入，另外，本发明实施例 2、3 制得氢镍电池与实施例 5 和 6 相比也具有较为优异的高温性能和循环性能。

[0045] 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。

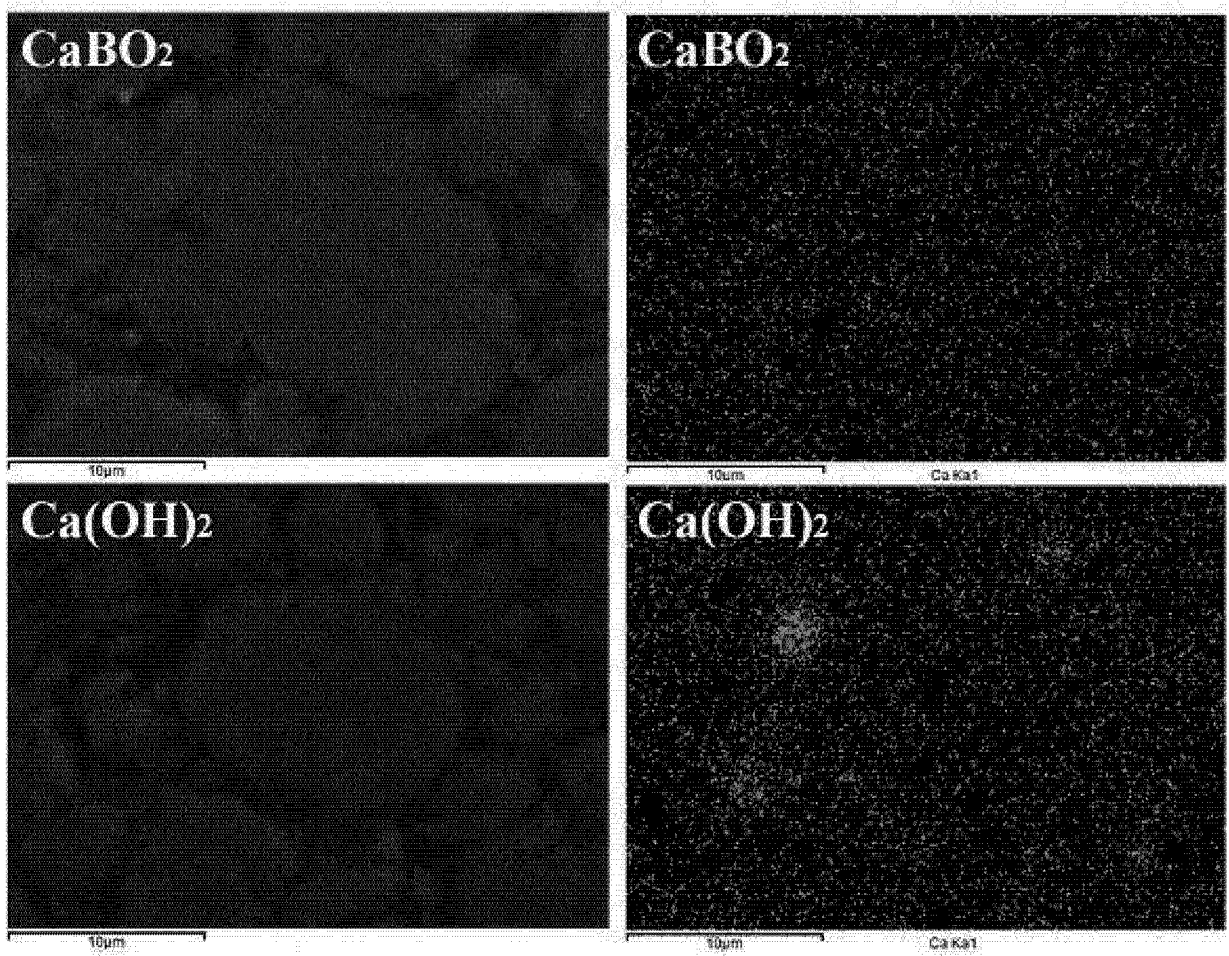


图 1