



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106935865 A

(43)申请公布日 2017. 07. 07

(21)申请号 201710333961.8

(22)申请日 2017.05.12

(71)申请人 吉林唯圣能源科技开发有限公司

地址 132000 吉林省吉林市龙潭区黎明路
东侧兴光路南侧交汇处吉林碳纤维创
业孵化园基地

(72)发明人 周文 尹颢博 秦立新

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限
公司 11227

代理人 赵青朵

(51)Int.Cl.

H01M 4/66(2006.01)

H01M 4/04(2006.01)

H01M 10/30(2006.01)

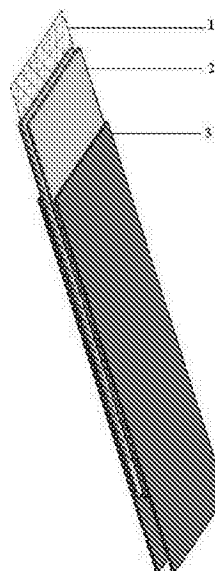
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54)发明名称

一种电池负极及其制备方法、锌镍电池

(57)摘要

本发明提供了一种电池负极,包括金属网载体;附着在所述金属网载体的两侧负极浆料层;附着在所述负极浆料层上的导电网层,且与所述金属网载体相接触。与现有技术相比,本发明在负极浆料层上附着有导电网层,且其与金属网载体相接触,使整个电极形成良好的导电网络,不仅使电池负极表面平整,同时还可有效制约电极变形,使电池负极物质分布更为均匀,提高了物质的利用率,减少了负极的附料量,进而大幅提高电池的循环寿命。



1. 一种电池负极, 其特征在于, 包括:
金属网载体;
分别附着在所述金属网载体两侧的负极浆料层;
设置在所述负极浆料层上的导电网层, 嵌入负极浆料层且与所述金属网载体相接触。
2. 根据权利要求1所述的电池负极, 其特征在于, 所述金属网载体的厚度为0.20~0.50mm。
3. 根据权利要求1所述的电池负极, 其特征在于, 所述负极浆料层的厚度为0.1~0.5mm。
4. 根据权利要求1所述的电池负极, 其特征在于, 所述导电网层为涂碳的化学编织网层或金属网层。
5. 根据权利要求4所述的电池负极, 其特征在于, 所述涂碳的化学编织网载体层为涂碳的尼龙网层; 所述金属网层与金属网载体为铜网。
6. 根据权利要求4所述的电池负极, 其特征在于, 所述涂碳的化学编织网层中涂碳的化学编织网的面密度为17~35g/m²; 所述金属网层中金属网的面密度为250~550g/m²。
7. 根据权利要求1所述的电池负极, 其特征在于, 所述导电网层的厚度为0.01~1mm。
8. 一种电池负极的制备方法, 其特征在于, 包括:
将金属网载体在浆料中进行拉浆或将浆料涂覆在金属网载体上, 形成浆料层;
在浆料层未干时, 在浆料层的两侧覆上一层导电网, 干燥后, 碾压, 得到电池负极。
9. 根据权利要求8所述的制备方法, 其特征在于, 所述浆料包括: 胶水15~30重量份; 粘结剂1~5重量份; Bi₂O₃1~3重量份; 碱土金属氢氧化物0.01~0.5重量份; Al₂O₃1~3重量份; Zn10~20重量份; ZnO40~60重量份; 所述胶水包括水与聚合物; 所述聚合物为羟丙基甲基纤维素和/或聚乙烯醇。
10. 一种锌镍电池, 其特征在于, 包括权利要求1~7任意一项所述的电池负极或权利要求8~9任意一项所制备的电池负极。

一种电池负极及其制备方法、锌镍电池

技术领域

[0001] 本发明属于电池领域,尤其涉及一种电池负极及其制备方法、锌镍电池。

背景技术

[0002] 目前,由于日益严峻的环保形势迫使各国政府出台日益严格的环保法规,而国际化石原料随着贮量的进一步减少价格日益高涨,中国是石油全进口国且生产生活消耗巨大,环境污染更一步加剧,因此急需一种环保、价格适中、安全对环境友好的新型能源取代化石能源。目前电子产品、交通工具、能量储存系统、数据中心的不间断电源等等,随着混合动力汽车,可插式混合动力汽车,以及纯电动汽车的繁荣发展,市场迫切需要一种可满足未来对于耐低温性、高功率、高储能、高可靠性和安全性、更环保的电池产品。而过去最主要的电池技术,铅酸电池和镍镉电池(Ni-Cd),无法跟上市场发展的需求,同时它们也不具备环保的要求,锂离子电池虽然在便携式电子设备中获得成功,但是由于功率不足、价格昂贵、安全隐患、耐低温性差问题,无法满足大型系统的要求。而新兴的锌镍电池技术由于锌镍电池是一种功率高、能量足(高达铅酸电池的4倍)、无环境污染(不含铅、不含镉、不含汞)、高可靠性和安全性好(不易燃)、成本低廉、使用寿命长的可充电电池,因此可以满足以上所有要求。

[0003] 二十世纪六十年代,人们做了相当多的努力研发锌镍电池永久取代军事上的银锌电池。七十年代由于能源危机和日益增长的石油价格,电动交通工具的优势日益增长,为此人们又花费了许多努力研究它。但是:(1)由于锌在碱性电解液中易溶解、其寿命有限;(2)在锌电极充电过程中易产生树状枝晶导致短路;(3)循环过程中锌极变形;(4)锌极循环过程钝化。由于以上原因,锌镍电池多年被阻碍发展。

[0004] 锌镍电池中,锌电极局部反应滞后及电流不均衡是负极变形以及枝晶生长的关键之一。现有的锌镍电池设计中基于通过一个或多个极耳由集流基体引伸与盖帽和钢壳焊接的方式。这样做带来的问题是电流分布不均匀,在极耳位部位电流与热量集中,远离极耳位地方电流密度较小,因此在电池充放电(循环)过程中相对于电流与热集中的部位,锌极优先发生阴极还原反应时优先在电极突出电极平面的高点沉淀从而容易引起极片枝晶生产,久而久之该处Zn会逐渐积累增高最终形成尖锐枝晶刺穿隔膜而使电池造成短路,降低电池的循环寿命。

[0005] 不仅如此,通过长期调查分析还发现电极的发生反应先后顺序是受电池内部温度分布高低和电液分布多少所决定,其中的重要依据是循环后的负极两面、前后物质的分布。锌电极在循环之前其物质分布和极片厚度是非常均匀,循环数百次之后物质分布发生了变化,而且这一变化具有一致性。为便于理解暂且将卷绕时面向电池中心的一面称为A面,靠容器内壁称为B面,靠近电池中心负极端称为C点,靠近锌电极尾端称为D点。循环后的物质A面大于B面,C点至D点的物质呈逐渐减少趋势。这与之前强调的锌电极反应顺序保持一致。这一现象直接导致结果是锌电极物质集结于A面及D点物质致密而变厚减少反应面积容量衰减过快。进一步分析还发现,目前的锌电极的工艺上的缺陷制约了电池的使用寿命,其锌

电极表面如图1所示,以铜网作骨架的锌电极,表面起伏不平,很明显网孔交错位是极片平面高点,而网孔为低点,高点即为枝晶的培植点,从而导致电极物质利用率较差,寿命也比较短。

发明内容

[0006] 有鉴于此,本发明要解决的技术问题在于提供一种电池负极及其制备方法、锌镍电池,该电池负极的物质利用率较高。

[0007] 本发明提供了一种电池负极,包括:

[0008] 金属网载体;

[0009] 分别附着在所述金属网载体两侧的负极浆料层;

[0010] 设置在所述负极浆料层上的导电网层,嵌入负极浆料层且与所述金属网载体相接触。

[0011] 优选的,所述金属网载体的厚度为0.20~0.50mm。

[0012] 优选的,所述负极浆料层的厚度为0.1~0.5mm。

[0013] 优选的,所述导电网层为涂碳的化学编织网层或金属网层。

[0014] 优选的,所述涂碳的化学编织网载体层为涂碳的尼龙网层;所述金属网层与金属网载体为铜网。

[0015] 优选的,所述涂碳的化学编织网层中涂碳的化学编织网的面密度为17~35g/m²;所述金属网层中金属网的面密度为250~550g/m²。

[0016] 优选的,所述导电网层的厚度为0.01~1mm。

[0017] 本发明还提供了一种电池负极的制备方法,包括:

[0018] 将金属网载体在浆料中进行拉浆或将浆料涂覆在金属网载体上,形成浆料层;

[0019] 在浆料层未干时,在浆料层的两侧覆上一层导电网,干燥后,碾压,得到电池负极。

[0020] 优选的,所述浆料包括:胶水15~30重量份;粘结剂1~5重量份;Bi₂O₃1~3重量份;碱土金属氢氧化物0.01~0.5重量份;Al₂O₃1~3重量份;Zn10~20重量份;ZnO40~60重量份;所述胶水包括水与聚合物;所述聚合物为羟丙基甲基纤维素和/或聚乙烯醇。

[0021] 本发明还提供了一种锌镍电池,包括上述的电池负极。

[0022] 本发明提供了一种电池负极,包括金属网载体;分别附着在所述金属网载体两侧的负极浆料层;设置在所述负极浆料层上的导电网层,嵌入负极浆料层且与所述金属网载体相接触。与现有技术相比,本发明在负极浆料层上附着有导电网层,且其与金属网载体相接触,使整个电极形成良好的导电网络,不仅使电池负极表面平整,同时还可有效制约电极变形,使电池负极物质分布更为均匀,提高了物质的利用率,减少了负极的附料量,进而大幅提高电池的循环寿命。

附图说明

[0023] 图1为本发明提供的电池负极的结构示意图;

[0024] 图2为本发明提供的电池负极的制备流程示意图。

具体实施方式

[0025] 下面将结合本发明实施例,对本发明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发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,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,都属于本发明保护的范围。

[0026] 本发明提供了一种电池负极,包括:金属网载体;分别附着在所述金属载体两侧的负极浆料层;设置在所述负极浆料层上的导电网层,嵌入负极浆料层且与所述金属网载体相接触。

[0027] 图1为本发明提供的电池负极的结构示意图,其中1为金属网载体,2为负极浆料层,3为导电网层。

[0028] 其中,所述金属网载体为本领域技术人员熟知的金属网载体即可,并无特殊的限制,本发明中优选为铜网,在本发明中更优选为铜网的表面镀锡或镀银厚不超过一微米,原则上铜网一卷最短要求不低于170M,接头不大于1个,表面平整无油污水渍,铜网必须平整无据曲,抗折性必须大于3次开合;所述金属网载体的厚度优选为0.20~0.50mm,更优选为0.22~0.35mm;所述金属网载体的密度优选为250~550g/m²。

[0029] 所述金属网载体的两侧附着有负极浆料层;所述负极浆料层的厚度优选为0.1~0.5mm,更优选为0.2~0.5mm;所述负极浆料层为本领域技术人员熟知的负极浆料层即可,并无特殊的限制,在本发明中优选形成负极浆料层的浆料包括:胶水15~30重量份;粘结剂1~5重量份;Bi₂O₃1~3重量份;碱土金属氢氧化物0.01~0.5重量份;Al₂O₃1~3重量份;Zn10~20重量份;ZnO40~60重量份;所述胶水包括水与与聚合物;所述聚合物为羟丙基甲基纤维素和/或聚乙烯醇。所述胶水的含量优选为18~25重量份,更优选为20~24重量份,再优选为22重量份;其包括水与与聚合物,两者的质量比优选为100:(0.5~1),更优选为100:(0.6~0.9),再优选为100:0.8;所述粘结剂为本领域技术人员熟知的粘结剂即可,并无特殊的限制,本发明中优选为聚四氟乙烯(PTFE);所述粘结剂的含量优选为2~4重量份,更优选为2重量份;所述Bi₂O₃的含量优选为1.4~2.5重量份,更优选为1.4~2重量份,再优选为1.6~1.8重量份,最优选为1.7重量份;所述碱土金属氢氧化物为本领域技术人员熟知的碱土金属氢氧化物即可,并无特殊的限制,本发明中优选为氢氧化钙;所述碱土金属氢氧化物的含量优选为0.05~0.3重量份,更优选为0.1~0.2重量份,再优选为0.155重量份;所述Al₂O₃优选为1.5~2.5重量份,更优选为1.8~2.4重量份,再优选为2.1重量份;所述Zn的含量优选为14~18重量份,更优选为16~17重量份,再优选为16.8重量份;所述ZnO的含量优选为45~60重量份,更优选为50~60重量份,再优选为52~56重量份,最优选为54.5重量份。

[0030] 按照本发明,所述负极浆料层中设置有导电网层,且其与所述金属网载体相接触。所述导电网层为本领域技术人员熟知的导电网层即可,并无特殊的限制,本发明中优选为涂碳的化学编织网层或金属网层;所述涂碳的化学编织网优选为涂碳的尼龙网层;所述金属网层优选为铜网;所述导电网层的厚度优选为0.01~1mm,更优选为0.01~0.5mm;当所述导电网层为涂碳的化学编织网层时,其厚度优选为0.02~0.1mm,更优选为0.02~0.05mm;当所述导电网层为金属网层时,其厚度优选为0.2~0.5mm;当所述导电网层为涂碳的化学编织网层时,其面密度优选为17~80g/m²,更优选为17~35g/m²;当所述导电网层为金属网层时,其面密度优选为250~550g/m²。当所述导电网层为涂碳的化学编织网层时,由于碳可

以快速吸附充电时正极析出的氧与负极析出的氢发生反应,最后生成水,因此可以降低负极的内部压力,可快速充电。

[0031] 本发明在负极浆料层上附着有导电网层,且其与金属网载体相接触,采用物理处理方法,使整个电极形成良好的导电网络,不仅使电池负极表面平整,同时还可有效制约电极变形,使电池负极物质分布更为均匀,提高了物质的利用率,减少了负极的附料量,进而大幅提高电池的循环寿命,使负极在循环使用时不会发生变形和长枝晶,还可提高电池大电流放电能力。

[0032] 本发明还提供了一种上述电极负极的制备方法,包括:将金属网载体在浆料中进行拉浆或将浆料涂覆在金属网载体上,形成浆料层;在浆料层未干时,在浆料层的两侧覆上一层导电网,干燥后,碾压,得到电池负极。

[0033] 本发明对所有原料的来源并没有特殊的限制,为市售即可。

[0034] 其中,所述金属网载体、浆料与导电网均同上所述,在此不再赘述。

[0035] 所述浆料的制备方法为本领域技术人员熟知的方法即可,并无特殊的限制,本发明中优选先将胶水与粘结剂混合,搅拌,优选搅拌3~8min,更优选搅拌5min后,加入过80目筛后混匀的 Bi_2O_3 、碱土金属氢氧化物与 Al_2O_3 ,搅拌,优选搅拌10~30min,更优选搅拌15~25min后,加入Zn,搅拌,优选搅拌30~40min,更优选搅拌35min后,加入 ZnO ,在减压条件下分散,得到浆料;所述减压优选至0~-0.05MPa,更优选为-0.03MPa;所述分散的温度优选为15℃~25℃,更优选为18℃~22℃,再优选为20℃;所述分散的转速优选为1500~2500r/min,更优选为1600~2000r/min,再优选为1800r/min;所述分散的时间优选为30~60min,更优选为40~50min,再优选为45min。

[0036] 将金属网载体在浆料中进行拉浆,或将浆料涂覆在金属网载体上,形成浆料层;本发明中优选采用拉浆的方法,形成浆料层。在拉浆时优选先将金属网载体后先通过一个可调整刮浆模具以可控制铜网的附料重量,可以根据铜网的面积密度首先计出目标负极的面密重量 $A + \text{负极湿浆} + \text{干粉百分比} * \text{水份百分比} = \text{试拉浆时的湿片重}$ 作为依据,在边续操作时根据极片重量的波动而适时调整刮浆间隙以保证极片附料量附合工艺范围。

[0037] 在浆料层未干,具有粘性时,在浆料层的两侧覆上一层导电网,然后进行干燥;所述干燥优选在具有四个温段的烤箱中进行,且烤箱具有连续性;四个温段中第一温区的温度优选为200℃~220℃,更优选为210℃;第二温区的温度优选为170℃~180℃,更优选为177℃;第三温区的温度优选为150℃~168℃,更优选为160℃~168℃,再优选为165℃;所述第四温区的温度优选为120℃~140℃,更优选为130℃。此干燥程序既可达到烘干出炉冷却又便于操作的目的,在需暂停拉浆时,将四段炉门开启散热避免负极烤糊。

[0038] 干燥后,进行碾压;所述碾压的方法为本领域技术人员熟知的方法即可,并无特殊的限制,通常压轴直径越大越好不使负极变形,一般采用直径300~500mm,先将压流间隙用量具调整至要求的厚度,必须两侧厚度完全相同再开始试压,达到工艺要求再进行连续碾压。碾压使导电网深入浆料层表面以下,并与中间的金属网载体接触,使整个电极形成良好的导电网络,不仅使表面平整,更重要的是可有效制约电极变形同时使物质分布更为均匀,大幅度提高了物质的利用率,减少了负极的附料量;并且本发明为物理处置方法,能大幅提高电池的循环寿命,且制备简单。

[0039] 碾压后,优选进行切片,得到电池负极。压过的负极连续段可通过设备自动切片机

的长度来切负极的长度,需一边切片一连不断称量极片重量,将数值适时报告给前段拉浆工以使用调整刮浆模具。

[0040] 本发明提供的电池负极具有以下优点:一可以增加导电、二可提高负极物质利用率、三是负极循环使用中不会发生变形和长枝晶、四可以提高电池大电流放电能力,因为导电网可以快速吸附充电时正极析出的氧与负极析出的氢发生反应最后生成水因此可以降低负极的内部压力所以可以快速充电。

[0041] 本发明还提供了一种锌镍电池,包括上述的电池负极。

[0042] 为了进一步说明本发明,以下结合实施例对本发明提供的一种电池负极及其制备方法、锌镍电池进行详细描述。

[0043] 以下实施例中所用的试剂均为市售。

[0044] 实施例1

[0045] A、去离子 H_2O :HPME=100:0.8浴热搅拌成胶水

[0046] B、ZnO

[0047] C、Zn

[0048] D、 Bi_2O_3

[0049] E、 Al_2O_3

[0050] F、 $Ca(OH)_2$

[0051] G、PTFE

[0052] 浆料的制做

[0053] 1、将胶水按总额定量比例22%倒入搅拌容器中;

[0054] 2、将3%比例PTFE乳液倒入并慢速搅拌5min;

[0055] 3、将 Bi_2O_3 、 $Ca(OH)_2$ 、 Al_2O_3 比例分别是1.7%、0.155%、2.1%先过80目筛混均后倒入搅拌容器中搅拌17min;

[0056] 4、将Zn按16.8%比例称量后倒入搅拌容器中持续搅拌35min;

[0057] 5、将ZnO按比例54.5%称量倒入搅拌容器中同时将容器真空度调到-0.03MPa,分散器速度调到1800r/min,夹层冷却温度调至20℃;抽真空同时快速搅拌45min得到浆料。

[0058] 拉浆

[0059] 将铜网进行拉浆,形成浆料层;铜网面密度为 $250g/m^2$,厚0.2mm。

[0060] 在浆料层的两面覆上涂碳的尼龙网(面密度 $17g/m^2$ 厚0.02mm);然后进入一个具有4温段的烤箱干燥7min,烤箱的温区具有连续性,一温区为210℃、二温度177℃、三温度165℃、四温度130℃达到既烘干出炉冷却便于操作的目的,在需暂停拉浆时需将四段炉门开启散热避免负极烤糊。

[0061] 碾压

[0062] 负极拉浆烘干完成前部工序,下工序需要进行碾压,通常压轴直径越大越好不使负极变形,一般采用直径300~500mm,先将压流间隙用量具调整至要求的厚度,必须两侧厚度完全相同再开始试压,达到工艺要求再进行连续压碾。

[0063] 切片,得到电池负极。

[0064] 电池极片制备的工艺流程示意图如图2所示。

[0065] 对实施例1中得到的电池负极进行检测,物质的利用率为513.7mAh/g(去除骨架及

添加剂后活性物质的利用率)。

[0066] 将实施例1中得到的电池负极、镍正极隔着聚丙烯隔膜用卷绕机卷绕多圈形成极芯并收存于F型电池钢壳中,经点焊、冲槽、注入电解液(水65wt%,氢氧化钾30wt%,氢氧化钠3wt%,氟化钾2wt%)并封口后得到锌镍电池,对其进行检测,得到其电池比能量为103Wh/Kg(正极尺寸为500*80*0.45mm重量为51g,附料量43g;负极675*80*0.41mm重量为65g附料量52g注液量为23g)。电池化成前内阻6毫欧以下,化成后内阻3.3毫欧以下;电池循环容量减小,寿命可以超过1500次以上;低温-40℃放电效率达到97%以上。

[0067] 实施例2

[0068] 采用实施例1中的浆料。

[0069] 将铜网进行拉浆,形成浆料层;铜网面密度为550g/m²,厚0.5mm。

[0070] 在浆料层的两面覆上涂碳的尼龙网(面密度35g/m²厚0.03mm);然后进入一个具有4温段的烤箱干燥7min,烤箱的温区具有边续性,一温区为210℃、二温度177℃、三温度165℃、四温度130℃达到既烘干出炉冷却便于操作的目的,在需暂停拉浆时需将四段炉门开启散热避免负极烤糊。

[0071] 碾压

[0072] 负极拉浆烘干完成前部工序,下工序需要进行碾压,通常压轴直径越大越好不使负极变形,一般采用直径300~500mm,先将压流间隙用量具调整至要求的厚度,必须两侧厚度完全相同再开始试压,达到工艺要求再进行连续压碾。

[0073] 切片,得到电池负极。

[0074] 对实施例2中得到的电池负极进行检测,物质的利用率为513.7mAh/g(去除骨架及添加剂后活性物质的利用率)。

[0075] 将实施例2中得到的电池负极、镍正极隔着聚丙烯隔膜用卷绕机卷绕多圈形成极芯并收存于F型电池钢壳中,经点焊、冲槽、注入电解液(水65wt%,氢氧化钾30wt%,氢氧化钠3wt%,氟化钾2wt%)并封口后得到锌镍电池,对其进行检测,得到其电池比能量为96.8Wh/Kg(正极尺寸为500*80*0.45mm重量为51g,附料量43g;负极675*80*0.41mm重量为65g附料量52g注液量为23g)。电池化成前内阻6毫欧以下,化成后内阻3.3毫欧以下;电池循环容量减小,寿命可以超过1500次以上;低温-40℃放电效率达到97%以上。

[0076] 比较例1

[0077] 步骤同实施例1,仅没有覆上涂碳的尼龙网。

[0078] 对比较例1中得到的电池负极进行检测,物质的利用率为365mAh/g(此项为空白与覆碳网负极之间的负极克容量对比值可以用正极过量的方法进行完全放电后可以测量)。

[0079] 将比较例1中得到的电池负极按照实施例1~2的方法组装成锌镍电池,对其进行检测,得到其电池比能量为83Wh/Kg。

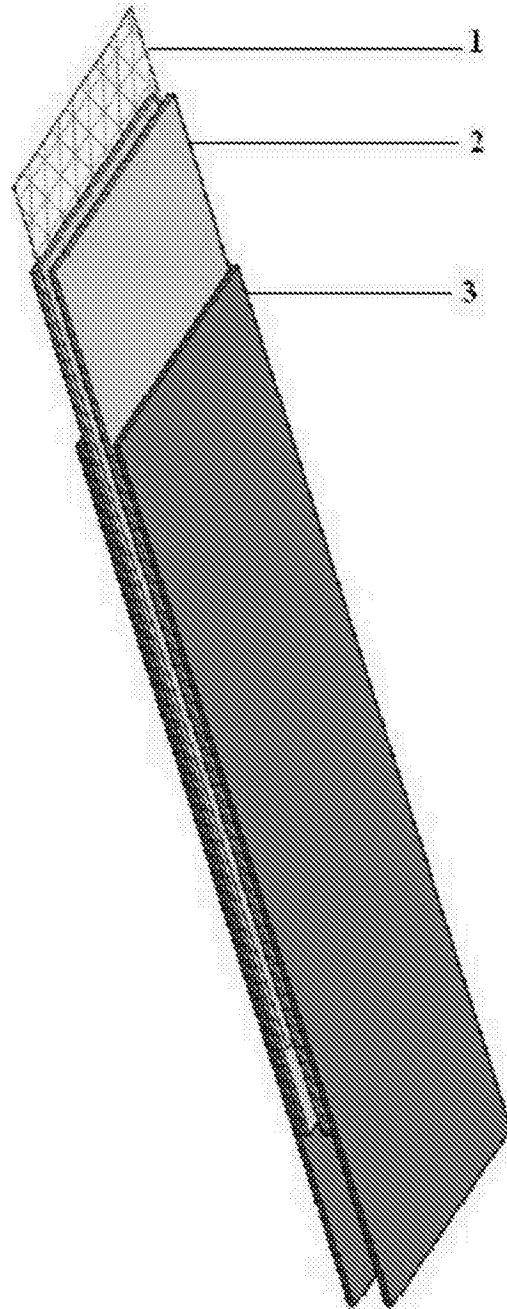


图1

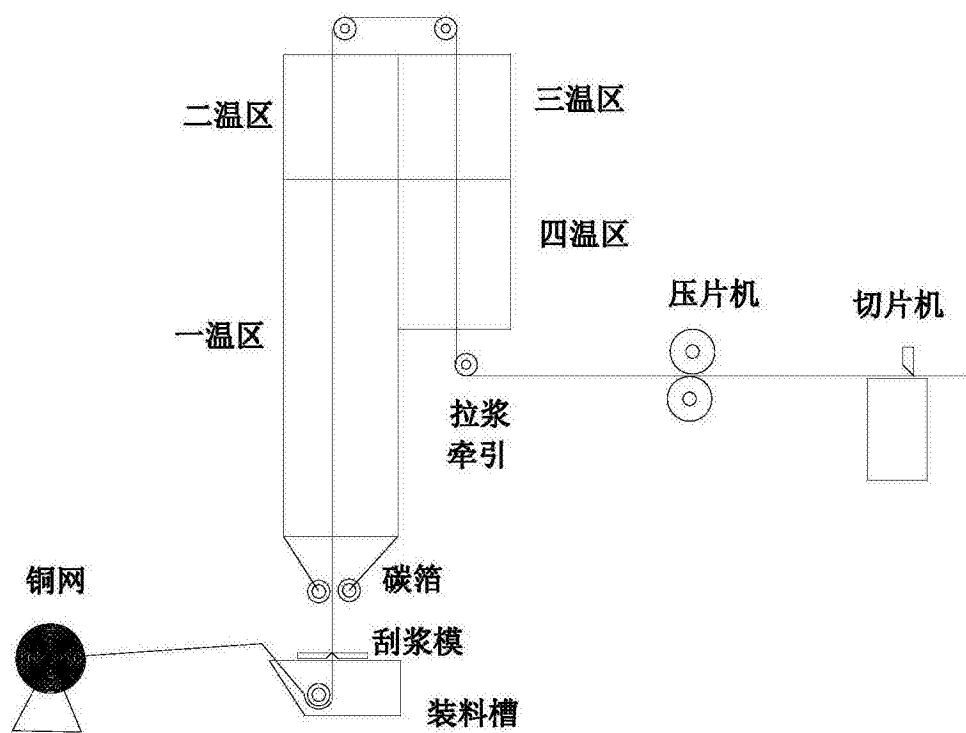


图2