



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102082302 A

(43) 申请公布日 2011.06.01

(21) 申请号 200910188446.0

(22) 申请日 2009.11.27

(71) 申请人 比亚迪股份有限公司

地址 518118 广东省深圳市龙岗区坪山镇横
坪公路 3001 号

(72) 发明人 谢红波

(51) Int. Cl.

H01M 10/30 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

一种镍氢二次电池

(57) 摘要

本发明提供了一种镍氢二次电池,属于镍氢电池领域,该电池包括电池壳体、电极组和碱性电解液,所述电极组和碱性电解液密封在电池壳体内,所述电极组包括正极、负极及隔板,其特征在于,所述碱性电解液为凝胶电解液,该凝胶电解液包括羧甲基纤维素、碱金属的氢氧化物和水。本发明提供的镍氢电池电解液低温时不易冻结,长期使用时电解液损失很少,在大电流时不会引起泄露,低温放电性能好。

1. 一种镍氢二次电池,该电池包括电池壳体、电极组和碱性电解液,所述电极组和碱性电解液密封在电池壳体内,所述电极组包括正极、负极及隔板,其特征在于,所述碱性电解液为为凝胶电解液,该凝胶电解液包括羧甲基纤维素、碱金属的氢氧化物和水。

2. 根据权利要求 1 所述的镍氢二次电池,其特征在于,以所述凝胶电解液的重量为基准,所述羧甲基纤维素的含量为 1.0-4.0wt%。

3. 根据权利要求 1 所述的镍氢二次电池,其特征在于,以所述凝胶电解液的重量为基准,所述碱金属的氢氧化物的含量为 35-45wt%。

4. 根据权利要求 1 所述的镍氢二次电池,其中,所述碱金属的氢氧化物为氢氧化钠和/或氢氧化钾。

5. 根据权利要求 1-4 任意一项所述的镍氢二次电池,其中,还包括氧化锌。

6. 根据权利要求 5 所述的镍氢二次电池,其中,以所述电解液的重量为基准,所述氧化锌的含量为 0.5-1.5wt%。

一种镍氢二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种二次电池,尤其涉及一种镍氢二次电池。

背景技术

[0002] 近年来,由于便携式电子器件的发展和交通动力能源的革命,高能电池能源的研究与开发已成为世界各国学术界和产业革命的热点。镍氢二次电池因为能量高、安全性好、无污染、无记忆效应等优点而受到广泛重视,是电子设备的主要供电电池类型之一。

[0003] 目前,镍氢二次电池的电解液主要是浓 KOH 水溶液,但是使用浓 KOH 水溶液作为镍氢电池的电解质在较低温度下使用时电解液会冻结,无法再进行充放电,致使镍氢电池的低温放电效率较低。

发明内容

[0004] 本发明要解决的技术问题是现有的镍氢二次电池的电解液低温放电效率低的缺陷,从而提供了一种低温放电效率高的镍氢二次电池。

[0005] 本发明提供了一种镍氢二次电池,该电池包括电池壳体、电极组和碱性电解液,所述电极组和碱性电解液密封在电池壳体内,所述电极组包括正极、负极及隔板,其中,所述碱性电解液为凝胶电解液,该凝胶电解液包括羧甲基纤维素、碱金属的氢氧化物和水。

[0006] 本发明所述的镍氢二次电池,该电池的电解液中含有羧甲基纤维素,由于羧甲基纤维素有很好的吸水性,当羧甲基纤维素吸收了电解液中的大量的水就会形成凝胶电解液,由于碱金属氢氧化物是溶解在水中的,所以可以很均匀的分散羧甲基纤维素形成的凝胶中,本发明的镍氢二次电池克服了浓氢氧化钾作为电解液产生的液体电解质冻结问题,同时解决了浓氢氧化钾作为电解液时电解液容易干涸及泄漏等。从而进一步提高电池的低温放电性能及镍氢电池的安全性、可靠性及持久耐用性。

具体实施方式

[0007] 本发明提供了一种镍氢二次电池,该电池包括电池壳体、电极组和碱性电解液,所述电极组和碱性电解液密封在电池壳体内,所述电极组包括正极、负极及隔板,其中,所述碱性电解液为凝胶电解液,该凝胶电解液包括羧甲基纤维素、碱金属的氢氧化物和水。

[0008] 由于羧甲基纤维素有很好的吸水性,当羧甲基纤维素吸收了电解液中的大量的水就会形成凝胶电解液,由于碱金属氢氧化物是溶解在水中的,所以可以很均匀的分散羧甲基纤维素形成的凝胶中。克服了浓氢氧化钠作为电解液产生的液体电解质冻结、干涸及泄漏等问题,从而进一步提高镍氢电池的低温放电性能及安全性、可靠性及持久耐用性。同时,本发明的电解液的原材料简单且便宜,可以降低镍氢电池生产的费用。使用本发明的电解质后,对隔膜的要求降低,可以采用便宜的隔膜,降低成本。

[0009] 根据本发明所提供的镍氢二次电池,优选地,以所述电解液的重量为基准,所述羧甲基纤维素的含量为 1.0-4.0wt%,所述碱金属的氢氧化物的含量为 35-45wt%。

[0010] 根据本发明所提供的镍氢二次电池,所述碱金属的氢氧化物可以为本领域技术人员所公知的各种碱金属的氢氧化物,优选为氢氧化钠和 / 或氢氧化钾。

[0011] 根据本发明所提供的镍氢二次电池,为了提高电解液的导电性,优选地,所述电解液还包括氧化锌。

[0012] 根据本发明所提供的镍氢二次电池,所述氧化锌的含量没有特别的限制,只要能提到电解液的导电性即可,为了使电解液的导电性有很好的提高,同时尽量不浪费材料及不影响电池的容量,优选地,以所述电解液的重量为基准,所述氧化锌的含量为 0.5-1.5wt%。

[0013] 根据本发明所述的镍氢二次电池,其中,所述电解液可以在注入电池之前形成凝胶,也可以在注入电池之后形成凝胶,为了便于组装电池,优选为注入电池之后形成凝胶。形成凝胶的方法为使含有上述所述成分的电解液静置一段时间,是羧甲基纤维素能够充分的吸收电解液中的水即可。

[0014] 根据本发明所提供的镍氢二次电池,其中,凝胶电解液的制备方法为,将羧甲基纤维素溶于水中,然后缓慢加入碱性氢氧化物,不停搅拌到完全溶解后注入镍氢电池中,电解液在电池中形成凝胶电解液。

[0015] 本发明所述的镍氢二次电池除了电解液之外,其它结构可以是本领域技术人员公知的用于镍氢二次电池的结构。

[0016] 按照本发明所提供的镍氢二次电池,所述隔板设置于正极和负极之间,它具有电绝缘性能和电解液保持性能,并使所述电极组和碱性电解液一起容纳在电池壳中。所述隔板可以选自碱性二次电池中所用的各种隔板,如聚烯烃纤维无纺布且表面引入亲水性纤维或经磺化处理的片状元件。所述隔板的位置、性质和种类为本领域技术人员所公知。

[0017] 所述正极可以选自各种镍氢二次电池所用的正极,它可以市购得到,也可以采用现有方法制备。所述正极导电基体为镍氢二次电池常用的正极导电基体,如泡沫镍基体、毛毡片结构的基体、金属穿孔板或多孔拉制金属网。

[0018] 镍氢二次电池的所述正极材料含有氢氧化镍和粘合剂,所述粘合剂可以采用负极中所用的粘合剂。例如,用于正极的所述粘合剂可以选自羧甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素、甲基纤维素、聚丙烯酸钠、聚四氟乙烯和聚乙烯醇中一种或几种。粘合剂的含量为本领域技术人员所公知,一般以正极活性物质氢氧化镍为基准,所述正极粘合剂的含量为 0.01-5 重量%,优选为 0.02-3 重量%。

[0019] 所述正极的制备方法可以采用常规的制备方法。例如,将所述氢氧化镍、粘合剂和溶剂混和成糊状,涂覆和 / 或填充在所述导电基体上,干燥,压模或不压模,即可得到所述正极。其中,所述溶剂可以选自能够使所述混合物形成糊状的任意溶剂,优选为水。溶剂的用量能够使所述糊状物具有粘性,能够涂覆到所述导电基体上即可。一般来说,所述溶剂的含量为氢氧化镍的 15-40 重量%,优选为 20-35 重量%。其中,干燥,压模的方法和条件为本领域技术人员所公知。

[0020] 所述负极可以选自各种镍氢二次电池所用的负极,它可以市购得到,也可以采用现有方法制备。所述负极材料的组成已为本领域技术人员所公知。一般来说,所述负极材料含有主组分和粘合剂,主组分为储氢合金。所述储氢合金可以选自能作为碱性二次电池负极主要组分的任何储氢合金,该储氢合金可以将碱性电解液在电化学反应中产生的氢吸

收,并且,在放电时能够使吸收的氢可逆地解析。常用的贮氢合金为 AB_5 。

[0021] 所述粘合剂的种类和含量为本领域技术人员所公知,例如,所述粘合剂可以选自羧甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素、甲基纤维素、聚丙烯酸钠、聚四氟乙烯中一种或几种;一般来说,根据所用粘合剂种类的不同,粘合剂的含量为主组分的 0.01-5 重量%,优选为 0.02-3 重量%。

[0022] 所述负极材料还可以含有添加剂,添加剂的种类和含量为本领域技术人员所公知。例如,所述添加剂选自石墨、炭黑、镍粉、钴粉等中的一种或几种。一般来说,所述添加剂的含量为主组分的 0.1-15 重量%,优选为 0.5-10 重量%。

[0023] 所述负极片可以采用本领域公知的制备方法进行制备。例如,将负极材料和溶剂混合得到负极浆料,然后将负极浆料涂覆和/或填充在负极导电基体上,干燥,压模或不压模,即可得到所述负极片。其中,所述溶剂优选为水。溶剂的用量能够使所述负极浆料具有粘性和流动性,能够涂覆到负极导电基体上即可。一般来说,所述溶剂的含量为主组分的 10-30 重量%,优选为 15-25 重量%。其中,干燥,压模的方法和条件为本领域技术人员所公知。

[0024] 按照本发明提供的镍氢二次电池的制备方法,除了所述碱性电解液为本发明提供的镍氢电池电解液之外,其它步骤为本领域技术人员所公知。一般来说,将所述制备好的正极和负极之间设置隔板,构成一个电极组,将该电极组容纳在电池壳体中,注入电解液,然后将电池壳体密闭,即可得到本发明提供的碱性二次电池。

[0025] 下面通过实施例对本发明作更详细地说明。

[0026] 实施例 1

[0027] (1) 制作正极

[0028] 将重量比为 60 : 4 : 8 : 3 : 25 的氢氧化镍、 CoO 、 Ni 、羧甲基纤维素和水混合搅拌均匀制成正极浆料,将该浆料涂布于尺寸为 184 毫米 × 24 毫米 × 1.5 毫米的镍网上。将镍网长度方向上距离一端 40 毫米的地方的浆料刮掉,并压制成 184 毫米 × 24.5 毫米 × 0.6 毫米尺寸的正极片。镍网压片后,在刮料的地方点焊正极极耳。正极极耳为镀镍钢带,形状为长方形,尺寸为长 28.5 毫米,宽 7.0 毫米,厚度 0.12 毫米。其中,该正极中含 8.8 克氢氧化镍。

[0029] (2) 制作负极

[0030] 将重量比为 85 : 6 : 9 的储氢合金粉、羟丙基甲基纤维素和水混合搅拌均匀制成负极浆料,将该浆料涂布于 240 毫米 × 24.8 毫米 × 0.6 毫米的钢带上。将钢带长度方向上距离一端 40 毫米的地方的浆料刮掉,并压制成 242 毫米 × 24.8 毫米 × 0.3 毫米尺寸的负极片。钢带压片后,在刮料的地方点焊负极极耳。负极极耳为镀镍钢带,包括长方形的焊接部分 1 和圆形的接触部分 2,焊接部分 1 的长度为 8 毫米,宽度为 7 毫米,接触部分 2 的直径为 20.5 毫米,负极极耳的厚度为 0.12 毫米。其中,该负极中含 9.6 克储氢合金粉。

[0031] (3) 组装电池

[0032] 将 (1)、(2) 制备的正极、负极和经过磺化处理的聚丙烯隔膜(面密度为 60 克/平方米,厚度为 0.12 毫米)卷绕后,装进电池壳。

[0033] (4) 电解液制备

[0034] 将羧甲基纤维素 2.4 克和水 56.1 克放入烧杯中,搅拌 20 分钟后将 40 克氢氧化钾

缓慢加入烧杯中,搅拌 20 分钟,直至烧杯温度冷却为止;在搅拌的条件下,把 1.5 克氧化锌加入电解液中,待加完后再搅拌 20 分钟,直至氧化锌完全溶解即得到本实施例的电解液 A1。

[0035] (5) 封装

[0036] 将电解液 A1 注入步骤 (3) 中的电池中,并进行封口,制作成镍氢电池 B1。

[0037] 实施例 2

[0038] 按照与实施例 1 相同的方法制备镍氢电池 B2,不同的是,在电解液的制备过程是将羧甲基纤维素 4.0 克和水 51 克放入烧杯中,搅拌 20 分钟后将 45 克氢氧化钾缓慢加入烧杯中,搅拌 20 分钟,直至烧杯温度冷却即得到本实施例的电解液 A2。

[0039] 实施例 3

[0040] 按照与实施例 1 相同的方法制备镍氢电池 B3,不同的是,在电解液的制备过程是将羧甲基纤维素 1.0 克和水 63.9 克放入烧杯中,搅拌 20 分钟后将 35 克氢氧化钾缓慢加入烧杯中,搅拌 20 分钟,直至烧杯温度冷却为止;在搅拌的条件下,把 0.1 克氧化锌加入电解液中,待加完后再搅拌 20 分钟,直至氧化锌完全溶解即得到本实施例的电解液 A3。

[0041] 实施例 4

[0042] 按照与实施例 1 相同的方法制备镍氢电池 B4,不同的是,在电解液的制备过程是将羧甲基纤维素 3.0 克和水 58 克放入烧杯中,搅拌 20 分钟后将 38 克氢氧化钾缓慢加入烧杯中,搅拌 20 分钟,直至烧杯温度冷却为止;在搅拌的条件下,把 1.0 克氧化锌加入电解液中,待加完后再搅拌 20 分钟,直至氧化锌完全溶解即得到本实施例的电解液 A4。

[0043] 对比例 1

[0044] 按照与实施例 1 相同的方法制备电池,不同的是,电解液为 7mol/L 的 KOH, 制得镍氢电池 C1。

[0045] 测试方法

[0046] 1、将实施例 1-4 和对比例 1 中的电池 B1-B4 和 C1 分别在 -10°C , -20°C , -30°C 下 0.2C 放电,结果见表 1。

[0047] 表 1

[0048]

电解质类型	-10°C 放电效率 (%)	-20°C 放电效率 (%)	-30°C 放电效率 (%)
B1	93	74	31
B2	94	74	33
B3	93.5	72	30
B4	94	73	31
C1	84	68	22

[0049] 2、测试实施例 1-4 和对比例 1 中的电池 B1-B4 和 C1 的内阻,结果见表 2。

[0050] 表 2

[0051]

电解质类型	电池1内阻 (毫欧)	电池2内阻 (毫欧)	电池3内阻 (毫欧)	平均内阻 (毫欧)
B1	16	16.2	16.1	16.1
B2	15.8	15.7	15.8	15.8
B3	15.5	15.7	15.6	15.6
B4	15.4	15.2	15.6	15.4
C1	15.4	15.7	15.5	15.5

[0052] 从表 1 可以看出,应用本发明的镍氢电池电解液的镍氢电池在 -10°C 的放电效率大于 93%, -20°C 的放电效率大于 72%, -30°C 的放电效率大于 30%,而对比例的放电效率分别为 84%、68%和 22%,所以说应用本发明的电解液的镍氢电池有很好的低温放电性能。从表 2 可以看出,电解液中没有加入氧化锌的的电解液组装成的镍氢电池的平均内阻明显比电解液中加入氧化锌的的电解液组装成的镍氢电池的平均内阻大,所以说氧化锌可以增加电池的导电性。