



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102263262 B

(45) 授权公告日 2013. 09. 11

(21) 申请号 201110167284. X

(22) 申请日 2011. 06. 21

(73) 专利权人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路
932 号

(72) 发明人 杨占红 范鑫铭 温润娟 谭志勇
龙伟 殷晶莉 陈红燕 赵志远

(74) 专利代理机构 长沙市融智专利事务所
43114

代理人 袁靖

(51) Int. Cl.

H01M 4/52 (2010. 01)

H01M 4/32 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1805185 A, 2006. 07. 19, 全文.

JP 特开 2007-227032 A, 2007. 09. 06, 全文.

审查员 刘永欣

权利要求书2页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种阴离子型锌基水滑石在制备锌镍二次电
池锌负极中的应用方法

(57) 摘要

本发明公开了一种阴离子型锌基水滑石在制
备锌镍二次电池锌负极中的应用方法。具体步骤
包括:(1) 将 65-85 重量份的阴离子型锌基水滑
石、5-10 重量份的导电剂、10-30 重量份的其他锌
化合物进行机械混合得到负极材料混合物;(2)
将分散剂水溶液加入到步骤(1)的负极材料混合
物中,然后在强烈搅拌下加入粘结剂,得到均匀的
流动性锌负极浆料;(3) 将步骤(2)的锌负极浆
料均匀的涂覆于锌电极集流体两面并烘干,裁切
得到锌负极成品极片。本发明首次将阴离子型锌
基水滑石应用到制备锌镍二次电池锌负极中,该
应用方法能减弱锌负极变形,抑制锌电极活性物
质的溶解并提高锌镍二次电池的可逆性和循环寿
命。

1. 一种阴离子型锌基水滑石在制备锌镍二次电池锌负极中的应用方法,其特征在于,所述的阴离子型锌基水滑石用作锌镍二次电池的锌负极的活性物质;

具体包括以下步骤:

(1) 将 65-85 重量份的阴离子型锌基水滑石、5-10 重量份的导电剂、10-30 重量份的其他含锌物质进行机械混合得到负极材料混合物;

(2) 将分散剂水溶液加入到步骤(1)的负极材料混合物中,然后在强烈搅拌下加入粘结剂,得到均匀的流动性锌负极浆料;

(3) 将步骤(2)的锌负极浆料均匀的涂覆于锌电极集流体两面并烘干,裁切得到锌负极成品极片;

所述导电剂为导电碳黑、乙炔黑、钨粉、铝粉、锡粉或铜粉中的一种与导电石墨的混合物;所述的含锌物质为锌粉、氧化锌、锌-钨、锌-钨-铋、锌-锡和锌-锡-钨合金粉的一种或两种;

所述的阴离子型锌基水滑石的制备过程如下:

1) 将 5-16 重量份分析纯的二价金属硝酸盐溶于 100-200 重量份的去离子水中;将 3-7 重量份分析纯的三价金属硝酸盐溶于 100-200 重量份的去离子水中;然后将两种溶液混合均匀形成盐溶液;

2) 将 2-8 重量份的氢氧化物和 1-4 重量份的该氢氧化物的碳酸盐溶解在 50-100 重量份的去离子水中形成碱溶液;

3) 在强烈的机械搅拌下,将盐溶液和碱溶液缓慢的滴加到盛有 50-100 重量份去离子水的烧杯中,控制溶液 pH 为 9.0-12.0,继续搅拌 60-250min,陈化 15-20h;

4) 将所得沉淀进行过滤、洗涤,并在 50-100°C 下干燥 4-6h 即得碳酸根型锌基水滑石交换前体;

5) 将 2-10 重量份的碳酸根型锌基水滑石交换前体置于 50-100 重量份的分散介质中形成浆液;再按交换阴离子与交换前体摩尔比为 2:1 进行离子交换反应;用氢氧化钠或稀硝酸调节 pH 为 4.5 ~ 8.0 在 50 ~ 150°C 温度下搅拌回流 1 ~ 6h;

6) 将所得沉淀进行过滤、洗涤,并在 50-100°C 下干燥 18 ~ 24h 即得不同阴离子型锌基水滑石;

所述的二价金属硝酸盐是硝酸锌,或者是硝酸锌和 Cu^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Mg^{2+} 的硝酸盐中的一种或几种的混合,所述的三价金属硝酸盐是 Al^{3+} 、 In^{3+} 、 Bi^{3+} 、 La^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Sb^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Tl^{3+} 的一种或几种的混合,所述的氢氧化物包括氢氧化钠或氢氧化钾;所述的氢氧化物的碳酸盐包括碳酸钠或碳酸钾;

所述的阴离子包括 SO_4^{2-} 、 OH^- 、 F^- 、 Cl^- 、苯甲酸根、苯二甲酸根、乙二酸根、丁二酸根、十二烷基苯磺酸根、十二烷基硫酸根、十二烷基磺酸根中的一种。

2. 根据权利要求 1 所述的应用方法,其特征在于,

所述的步骤(2)中将 0.02-5 重量份的分散剂溶于 25-35 重量份的去离子水中,得到分散剂水溶液;所述的粘结剂与步骤(1)得到的负极材料混合物重量比为 1-5:100。

3. 根据权利要求 1 所述的应用方法,其特征在于,步骤(2)所述的分散剂包括十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、十六烷基三甲基溴化铵、次亚磷酸钠、六次甲基四胺、聚乙二醇、四丁基溴化铵、硫脲、溴化四乙铵、聚乙二醇辛基苯基醚中的一种或几种;所述粘结剂

为聚四氟乙烯、羧甲基纤维素钠、聚乙烯醇、含氟聚合物、聚乙烯、橡胶和水玻璃的一种或几种。

4. 根据权利要求 1 所述的应用方法,其特征在于,步骤 5)所述的分散介质包括去离子水、乙醇、乙二醇的一种或几种混合。

一种阴离子型锌基水滑石在制备锌镍二次电池锌负极中的应用方法

技术领域

[0001] 本发明属于电池及其应用领域,涉及一种阴离子型锌基水滑石在制备锌镍二次电池锌负极中的应用。

背景技术

[0002] 碱性锌镍二次电池具有比能量大、比功率高、工作电压平稳、价格低廉的特点,然而,活性物质锌的形变和枝晶等问题是限制该电池广泛发展的关键。引起这些问题的主要原因是活性物质在碱性电解液中的溶解。在充电过程中,活性物质锌沉积是不均匀的,就会导致电流密度梯度,从而引起锌的形变和枝晶。针对这一难题,人们在锌负极的改进方面做了很多研究。主要是在制备锌电极时加入添加剂。目前在锌电极中普遍采用的和正在研究的添加剂主要有三类:代汞缓蚀剂、无机添加剂和有机添加剂。有专利报道,将无机添加剂氢氧化钙添加到锌电极中以达到降低活性物质在碱性电解液中的溶解从而减缓锌电极的形变。研究发现,在循环过程中,有一种在碱性电解液中溶解度较低的新物质生成,即锌酸钙。研究者就直接将该新物质用于锌电极的活性物质,同样得到了很好的效果。但该活性物质的缺点就是大大的降低了氧化锌的容量。也有研究者将具有较高吸氢过电位的金属、金属氧化物或氢氧化物作为代汞添加剂来改性锌电极。这种添加剂主要有 In、Bi、Sn、Ga、Tl 等金属。这些金属通过各自的特性改性锌负极。与此同时,研究者对电解液做了很多改进,即在电解液中添加硼酸、磷酸、氟化钾、有机缓蚀剂等用于降低锌电极在碱性电解液中的溶解度,从而改善锌电极性能。

[0003] 本发明将具有层状结构的改性锌基水滑石应用到锌镍二次电池的锌电极中。该类活性物质对锌电极的改性要优于锌酸钙。这类物质既可以较好的解决锌负极形变的难题提高锌电极的可逆性,同时对电池的容量不会造成很大的影响。水滑石型的双羟基氢氧化物(LDHs)是一类具有层状结构的阴离子型粘土,这些物质具有类似于水镁石 $Mg(OH)_2$ 型正八面体结构。这些八面体通过边-边共享 OH 基团形成层,层与层间对顶迭加,层间以氢键缔合。这样就形成了板层结构。水滑石最基本的性质是呈碱性,这为锌基水滑石在碱性电池中的应用提供了保证。同时,值得注意的是水滑石的层状结构对锌电极的溶解、形变、枝晶等难题都有很大的改善。有效地提高锌电极的循环可逆性。本发明主要是以锌为基础,选择可以对锌电极有改进的金属离子和阴离子合成锌基水滑石。该类锌基水滑石对锌电极的导电性、电阻率、沉积形态和速率、电流密度分布等方面都有改善。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种阴离子型锌基水滑石在制备锌镍二次电池锌负极中的应用方法,采用该应用方式后得到的锌镍二次电池锌负极能降低锌电极形变、抑制锌电极活性物质溶解、提高锌电极可逆性和延长锌镍二次电池循环使用寿命。

[0005] 一种阴离子型锌基水滑石应用于制备锌镍二次电池锌负极;具体是用作锌镍二次

电池的锌负极的活性物质。

[0006] 应用方法包括以下步骤：

[0007] (1) 将 65-85 重量份的所述的阴离子型锌基水滑石、5-10 重量份的导电剂、10-30 重量份的其他锌化合物进行机械混合得到负极材料混合物；

[0008] (2) 将分散剂水溶液加入到步骤 (1) 的负极材料混合物中，然后在强烈搅拌下加入粘结剂，得到均匀的流动性锌负极浆料；

[0009] (3) 将步骤 (2) 的锌负极浆料均匀的涂覆于锌电极集流体两面并烘干，裁切得到锌负极成品极片。

[0010] 所述的步骤 (2) 中将 0.02-5 重量份的分散剂溶于 25-35 重量份的去离子水中，得到分散剂水溶液；所述的粘结剂与步骤 (1) 得到的负极材料混合物重量比为 1-5 : 100。

[0011] 所述导电剂为导电碳黑、乙炔黑、钨粉、铝粉、锡粉或铜粉中的一种与导电石墨的混合物；所述其他锌化合物为锌粉、氧化锌、锌-钨、锌-钨-铋、锌-锡和锌-锡-钨合金粉的一种或两种。

[0012] 所述的分散剂包括十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、十六烷基三甲基溴化铵、次亚磷酸钠、六次甲基四胺、聚乙二醇、四丁基溴化胺、硫脲、溴化四乙铵、聚乙二醇辛基苯基醚中的一种或几种；所述粘结剂为聚四氟乙烯、羧甲基纤维素钠、聚乙烯醇、含氟聚合物、聚乙烯、橡胶和水玻璃的一种或几种。

[0013] 所述的阴离子型锌基水滑石的制备过程如下：

[0014] (1) 将 5-16 重量份分析纯的二价金属硝酸盐溶于 100-200 重量份的去离子水中；将 3-7 重量份分析纯的三价金属硝酸盐溶于 100-200 重量份的去离子水中；然后将两种溶液混合均匀形成盐溶液；

[0015] (2) 将 2-8 重量份的氢氧化物和 1-4 重量份的该氢氧化物的碳酸盐溶解在 50-100 重量份的去离子水中形成碱溶液；

[0016] (3) 在强烈的机械搅拌下，将盐溶液和碱溶液缓慢的滴加到盛有 50-100 重量份去离子水的烧杯中，控制溶液 pH 为 9.0-12.0，继续搅拌 60-250min，陈化 15-20h；

[0017] (4) 将所得沉淀进行过滤、洗涤，并在 50-100℃ 下干燥 4-6h 即得碳酸根型锌基水滑石交换前体；

[0018] (5) 将 2-10 重量份的碳酸根型锌基水滑石交换前体置于 50-100 重量份的分散介质中形成浆液；再按交换阴离子与交换前体摩尔比为 2 : 1 进行离子交换反应；用氢氧化钠或稀硝酸调节 pH 为 4.5 ~ 8.0 在 50 ~ 150℃ 温度下搅拌回流 1 ~ 6h；

[0019] (6) 将所得沉淀进行过滤、洗涤，并在 50-100℃ 下干燥 18 ~ 24h 即得不同阴离子型锌基水滑石。

[0020] 所述的二价金属硝酸盐是硝酸锌，或者是硝酸锌和 Cu^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Mg^{2+} 的硝酸盐中的一种或几种的混合，所述的三价金属硝酸盐是 Al^{3+} 、 In^{3+} 、 Bi^{3+} 、 La^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Sb^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Tl^{3+} 的一种或几种的混合，所述的氢氧化物包括氢氧化钠或氢氧化钾；所述的氢氧化物的碳酸盐包括碳酸钠或碳酸钾。

[0021] 所述的分散介质包括去离子水、乙醇、乙二醇的一种或几种混合。

[0022] 所述的阴离子包括 BO_3^{3-} 、 PO_4^{3-} 、 AsO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 OH^- 、 F^- 、 Cl^- 、苯甲酸根、苯二甲酸根、乙二酸根、丁二酸根、十二烷基苯磺酸根、十二烷基硫酸根、十二烷基磺酸根中的一种。

[0023] 本发明的优点在于,具有板层结构的锌基水滑石利用其结构特点使沉积的锌在放电过程中,活性物质的溶解是沿同一方向进行的,大大的改善了锌电极的形变枝晶等问题。同时,层板结构中的其他二价、三价金属离子不同的缓蚀机理对锌电极起到缓蚀作用。具有较高吸氢过电位的金属能很好的改善锌电极的电接触、电流密度分布和锌沉积形态和速率。因此可以抑制锌枝晶的成长,大大的改善了锌电极的电化学性能。层板间的阴离子可以阻碍锌酸盐的溶解和扩散,改善锌枝晶的生长形态。本发明与现有技术相比,具有制备方法适合规模化生产、材料形貌可控、所制得的锌镍二次电池循环寿命长,可逆性良好等优点。

附图说明

[0024] 图 1 是本发明制备的锌负极活性物质硼酸根型和碳酸根型锌铜铝水滑石的常温存储后的放电曲线对比图;

[0025] 图 2 是本发明制备的锌负极活性物质硼酸根型和碳酸根型锌铜铝水滑石循环寿命曲线对比图。

具体实施方式

[0026] 以下结合实施例旨在进一步说明本发明,而非限制本发明。

[0027] 本发明的具体实施例有以下:

[0028] 实施例 1

[0029] 将 7.72 重量份的分析纯的硝酸锌和 1.26 重量份的分析纯硝酸铜溶于 100 重量份的去离子水中,将 3.75 重量份的分析纯的硝酸铝溶于 100 重量份的去离子水中,将上述两种溶液混合均匀形成盐溶液。将 3.2 重量份的氢氧化钠和 2.12 重量份碳酸钠溶解在 50 重量份的去离子水中形成碱溶液。在强烈的机械搅拌下,将盐溶液和碱溶液缓慢的滴加到盛有 50 重量份去离子水中,控制溶液 pH 为 10.0,继续搅拌 80min,陈化 20h,最后对沉淀进行过滤、洗涤,并在 60°C 下干燥 4h 即得碳酸根型锌铜铝水滑石 ($m^{2+}/M^{3+} = 3 : 1$) 样品。用去离子水将 4.9 重量份的该样品在室温下磁力搅拌配置成水滑石浆液。将该浆液与 1.2M 的硼酸溶液按体积比为 1 : 10 的比例,在磁力搅拌下将硼酸溶液缓慢的滴加到水滑石浆液中,控制溶液 PH 为 4.5,滴加完毕后 70°C 回流 4h 完成离子交换反应。最后对沉淀过滤洗涤,60°C 干燥 20h 即得硼酸根型锌铜铝水滑石。将 0.86g 的硼酸根型锌铜铝水滑石和氧化锌、0.1g 导电石墨、0.01g 羧甲基纤维素钠和 0.03g 聚四氟乙烯加入到 25ml 的小烧杯中充分搅拌均匀后,加入 1h 已溶解 0.01g 十六烷基三甲基溴化铵的去离子水调制成均匀的流动性的负极浆料,用刮刀将该浆料涂覆到铜网两面并干燥,经裁制成 20mm×20mm 的锌负极极片。正极采用尺寸规格为 50mm×50mm 的烧结镍正极极片。将正负极极片分别用聚丙烯微孔膜和聚丙烯无纺布隔膜包裹 2-3 层,做成开口电池,其中电解液为 5.5M KOH、1M NaOH、0.5M LiOH 且被氧化锌饱和的混合液。

[0030] 实施例 2

[0031] 将 10.69 重量份的分析纯的硝酸锌和 1.26 重量份的分析纯的硝酸铜溶于 100 重量份的去离子水中,将 3.75 重量份的分析纯的硝酸铝溶于 100 重量份的去离子水中,将上述两种溶液混合均匀形成盐溶液。将 5.60 重量份的氢氧化钾和 2.76 重量份碳酸钾溶解在 50 重量份的去离子水中形成碱溶液。在强烈的机械搅拌下,将盐溶液和碱溶液缓慢的滴加

到盛有 50 重量份去离子水中,控制溶液 pH 为 10.0,继续搅拌 100min,陈化 20h,最后对沉淀进行过滤、洗涤,并在 60℃ 下干燥 4h 即得碳酸根型锌铜铝水滑石 ($M^{2+}/M^{3+} = 4 : 1$) 样品。用去离子水将 4.9 重量份的该样品在室温下磁力搅拌配置成水滑石浆液。将该浆液与 1.2M 的硼酸溶液按体积比为 1 : 10 的比例,在磁力搅拌下将硼酸溶液缓慢的滴加到水滑石浆液中,控制溶液 PH 为 4.5,滴加完毕后 70℃ 回流 4h 完成离子交换反应。最后对沉淀过滤洗涤,60℃ 干燥 20h 即得硼酸根型锌铜铝水滑石。将 0.86g 的硼酸根型锌铜铝水滑石和氧化锌、0.1g 导电石墨、0.01g 羧甲基纤维素钠和 0.03g 聚四氟乙烯加入到 25ml 的小烧杯中充分搅拌均匀后,加入 1g 已溶解 0.01g 十六烷基三甲基溴化铵的去离子水调制成均匀的流动性的负极浆料,用玻璃棒将该浆料涂覆到铜网两面并干燥,经裁制成 20mm×20mm 的锌负极极片。正极采用尺寸规格为 50mm×50mm 的烧结镍正极极片。将正负极极片分别用聚丙烯微孔膜和聚丙烯无纺布隔膜包裹 2-3 层,做成开口电池,其中电解液为 5.5M KOH、1M NaOH、0.5M LiOH 且被氧化锌饱和的混合液。

[0032] 实施例 3

[0033] 将 13.66 重量份的分析纯的硝酸锌和 1.26 重量份的分析纯的硝酸铜溶于 100 重量份的去离子水中,将 3.75 重量份的分析纯的硝酸铝溶于 100 重量份的去离子水中,将上述两种溶液混合均匀形成盐溶液。将 6.72 重量份的氢氧化钾和 2.76 重量份碳酸钾溶解在 50 重量份的去离子水中形成碱溶液。在强烈的机械搅拌下,将碱溶液和碱溶液缓慢的滴加到盛有 50 重量份去离子水中,控制溶液 pH 为 10.0,继续搅拌 120min,陈化 20h,最后对沉淀进行过滤、洗涤,并在 60℃ 下干燥 4h 即得碳酸根型锌铜铝水滑石 ($M^{2+}/M^{3+} = 5 : 1$) 样品。用去离子水将 4.9 重量份的该样品在室温下磁力搅拌配置成水滑石浆液。将该浆液与 1.2M 的硼酸溶液按体积比为 1 : 10 的比例,在磁力搅拌下将硼酸溶液缓慢的滴加到水滑石浆液中,控制溶液 PH 为 4.5,滴加完毕后 70℃ 回流 4h 完成离子交换反应。最后对沉淀过滤洗涤,60℃ 干燥 20h 即得硼酸根型锌铜铝水滑石。将 0.86g 的硼酸根型锌铜铝水滑石和氧化锌、0.1g 导电石墨、0.01g 羧甲基纤维素钠和 0.03g 聚四氟乙烯加入到 25ml 的小烧杯中充分搅拌均匀后,加入 1g 已溶解 0.01g 十六烷基三甲基溴化铵的去离子水调制成均匀的流动性的负极浆料,用玻璃棒将该浆料涂覆到铜网两面并干燥,经裁制成 20mm×20mm 的锌负极极片。正极采用尺寸规格为 50mm×50mm 的烧结镍正极极片。将正负极极片分别用聚丙烯微孔膜和聚丙烯无纺布隔膜包裹 2-3 层,做成开口电池,其中电解液为 5.5M KOH、1M NaOH、0.5M LiOH 且被氧化锌饱和的混合液。电池性能测试

[0034] 将上述实施例组装得到的电池做如下活化处理:0.1C 充电 10h,搁置 15min,后以 0.2C 放电至 1.4V,再搁置 15min;如此充放 5 次,完成活化。然后在室温 ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) 下以 0.1C 电流充电,0.2C 放电,循环测量锌镍二次电池的循环寿命。试验电池循环 100 次以后终止测试。测试结果分别显示于图 1 和 2。分析图 1 和图 2,可以得出本发明具有板层结构的硼酸根型锌铜铝水滑石具有良好的循环寿命。层板结构中的铜优化了活性物质与集流体之间的电接触,铝的存在也大大的改善了锌电极的表面性能。水滑石型的锌电极活性物质很大程度上改善了活性物质锌在碱性电解液中的溶解度,从而优化锌电极的各项性能。

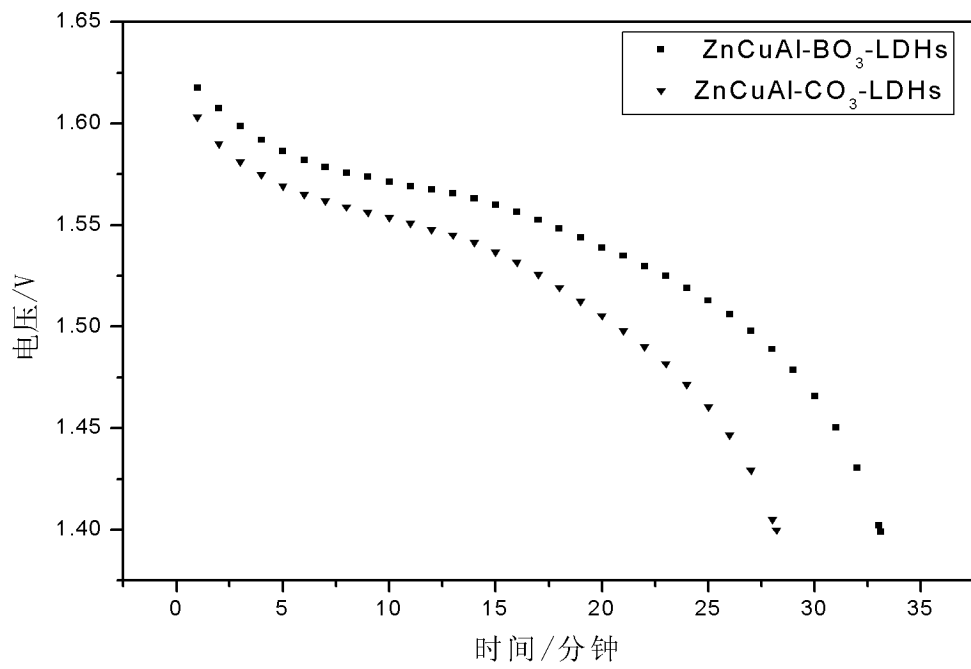


图 1

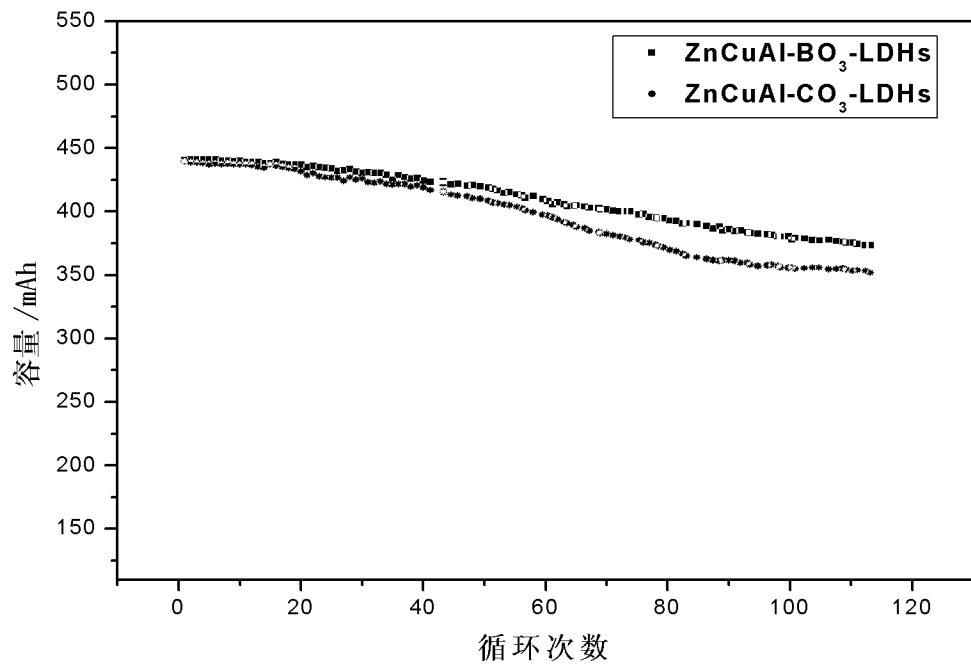


图 2