



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108352520 B

(45) 授权公告日 2020.10.27

(21) 申请号 201680064282.9

(22) 申请日 2016.11.01

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 108352520 A

(43) 申请公布日 2018.07.31

(30) 优先权数据  
2015-218656 2015.11.06 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2018.05.03

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2016/082375 2016.11.01

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02017/077991 JA 2017.05.11

(73) 专利权人 日产自动车株式会社  
地址 日本神奈川县  
专利权人 国立大学法人京都大学

(72) 发明人 小野正树 中田明良 荒井创  
小久见善八

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所  
11105

代理人 刘晓迪

(51) Int.Cl.  
H01M 4/42 (2006.01)  
C01G 23/047 (2006.01)  
H01M 4/24 (2006.01)  
H01M 4/38 (2006.01)

(56) 对比文件  
US 2009/0169996 A1, 2009.07.02  
US 2011/0033747 A1, 2011.02.10  
US 2014/0157586 A1, 2014.06.12

审查员 马冬娜

权利要求书1页 说明书14页

(54) 发明名称

二次电池用锌负极材料

(57) 摘要

二次电池用锌负极材料具有由含有一种以上选自钛(Ti)、锆(Zr)、镁(Mg)、锡(Sn)、钇(Y)的金属氧化物的包覆组合物包覆的含锌粒子。而且,由下式(1)表示的所述包覆组合物的表面偏析比为1.6~16。其中,在式(1)中,包覆组合物表面金属原子比由下式(2)表示,包覆组合物金属原子比由下式(3)表示

$$\text{包覆组合物表面偏析比} = \frac{\text{包覆组合物表面金属原子比}}{\text{包敷组合物金属原子比}} \quad \dots\text{式(1)}$$

$$\text{包覆组合物表面金属原子比} = \frac{\text{表面包覆组合物所含的金属量} / \text{mol}\%}{\text{表面包覆组合物所含的金属量} + \text{表面Zn量} / \text{mol}\%} \quad \dots\text{式(2)}$$

$$\text{包敷组合物金属原子比} = \frac{\text{包敷组合物所含的金属量} / \text{mol}\%}{\text{包敷组合物所含的金属量} + \text{Zn量} / \text{mol}\%} \quad \dots\text{式(3)}$$

1. 一种二次电池用锌负极材料, 含有至少具有包覆层的含锌活性物质, 其特征在于, 形成所述包覆层的包覆组合物含有一种以上选自钛 (Ti)、锆 (Zr)、镁 (Mg)、锡 (Sn)、钇 (Y) 的金属的氧化物,

由下式 (1) 表示的所述包覆组合物的表面偏析比为 1.6~16

$$\text{包敷组合物表面偏析比} = \frac{\text{包敷组合物表面金属原子比}}{\text{包敷组合物体金属原子比}} \quad \dots\text{式 (1)}$$

其中, 在式 (1) 中,

包覆组合物表面金属原子比由下式 (2) 表示,

包覆组合物体金属原子比由下式 (3) 表示

$$\text{包敷组合物表面金属原子比} = \frac{\text{表面包敷组合物所含的金属量} / \text{mol}\%}{\text{表面包敷组合物所含的金属量} + \text{表面Zn量} / \text{mol}\%} \quad \dots\text{式 (2)}$$

$$\text{包敷组合物体金属原子比} = \frac{\text{包敷组合物所含的金属量} / \text{mol}\%}{\text{包敷组合物所含的金属量} + \text{Zn量} / \text{mol}\%} \quad \dots\text{式 (3)}。$$

2. 如权利要求1所述的二次电池用锌负极材料, 其特征在于,

所述包覆组合物表面金属原子比为 0.087~0.90。

3. 如权利要求1或2所述的二次电池用锌负极材料, 其特征在于,

细孔径 5nm 以下的细孔的容量相对于全部的细孔的容量、即细孔径 5nm 以下的细孔的容量/全部的细孔的容量为 0.12 以上。

4. 如权利要求1或2所述的二次电池用锌负极材料, 其特征在于,

所述包覆层的厚度为 5~500nm。

5. 一种二次电池用锌负极, 其特征在于,

在基材上具有负极材料,

所述负极材料为权利要求1~4中任一项所述的二次电池用锌负极材料。

6. 一种二次电池, 其特征在于,

具备正极、负极、电解液,

所述负极为权利要求5所述的二次电池用锌负极。

## 二次电池用锌负极材料

### 技术领域

[0001] 本发明涉及二次电池用锌负极材料。更详细地,本发明涉及例如适用于以空气-锌二次电池、镍-锌二次电池等二次电池为代表的二次电池的二次电池用锌负极材料。

### 背景技术

[0002] 近年来,为了应对大气污染及地球温暖化,迫切地希望二氧化碳排出量的降低。在汽车业界,由电动汽车(EV)及混合动力汽车(HEV)等的导入带来的二氧化碳排出量的降低备受期待。

[0003] 尤其是,上述电动汽车要求每一次充电的续航里程与汽油汽车相匹敌、及汽油汽车同等的行驶性能。成为这些实用化的关键的电动机驱动用二次电池的开发正在盛行。

[0004] 作为上述电动机驱动用二次电池,具有高能量密度的锂离子二次电池备受关注,当前急速地进行着开发。但是,在现有的锂离子二次电池的技术改进中,指出非常难以实现目标。

[0005] 因此,作为能够实现超过锂离子二次电池更高的能量密度化的电池,负极使用了锌的金属空气电池受到关注。

[0006] 用于上述金属空气电池的锌(Zn)是在地球上具有大量资源的廉价材料,理论容量密度高。将这种锌作为负极使用的二次电池与目前正在实用的二次电池相比较,期待作为低成本且能够大幅提高能量密度的二次电池而实用化。

[0007] 但是,在使用了水系电解液的锌二次电池中,存在充放电循环的寿命非常短的问题,成为面向实用化必须克服的大障碍。

[0008] 即,在负极活性物质使用了锌的二次电池中,通过充放电的重复,由于锌枝晶成长、致密化(Densification)及形状变化(Shape change)等,引起内部短路的发生及放电容量的降低等电池性能的劣化。

[0009] 上述锌(Zn)通过下述反应式(1)所示的放电反应,作为放电生成物生成在强碱电解液中可溶的锌酸盐阴离子( $Zn(OH)_4^{2-}$ )。

[0010] 放电反应: $Zn+4OH^- \rightarrow Zn(OH)_4^{2-}+2e^- \cdots$ 反应式(1)

[0011] 为了抑制这种Zn成分向电解液的溶解,在使用锌负极的电池中,通常,作为电解液使用使氧化锌(ZnO)饱和溶解的强碱水溶液。

[0012] 但是,即使使ZnO饱和溶解,因为锌酸盐阴离子过饱和溶解,相对于饱和溶解度溶解到数倍的浓度,故而由于放电产生的锌酸盐阴离子也能够容易地在电解液中扩散移动。

[0013] 在负极的充电或放电的过程中,在锌酸盐阴离子浓度局部地超过过饱和溶解度的情况、或者因电解液的 $OH^-$ 浓度局部地变低而相对于锌酸盐阴离子的过饱和溶解度降低的情况下,锌酸盐阴离子通过下述反应式(2)所示的化学反应而成为固体的氧化锌而析出。

[0014]  $Zn(OH)_4^{2-} \rightarrow ZnO+H_2O+2OH^- \cdots$ 反应式(2)

[0015] 即,认为通过重复充放电,在负极内的同样的部位反复进行上述那样的氧化锌的析出和堆积,因此,锌极发生形状变化。

[0016] 另外,锌负极的充电反应通过将锌氧化品种 ( $ZnO$ 或 $Zn(OH)_4^{2-}$ ) 电化学还原而生成金属锌。

[0017] 充电反应1: $ZnO+H_2O+2e^- \rightarrow Zn+2OH^-$ ...反应式(3)

[0018] 充电反应2: $Zn(OH)_4^{2-}+2e^- \rightarrow Zn+4OH^-$ ...反应式(4)

[0019] 但是,金属锌相对于强碱电解液可溶,因此,引起下述反应式(5)的氢发生型溶解反应,进行消耗所生成的金属锌的自放电,因此,相对于充电容量的锌负极的放电容量会降低。

[0020]  $Zn+2OH^-+H_2O \rightarrow Zn(OH)_4^{2-}+H_2\uparrow$ ...反应式(5)

[0021] 为了抑制这种氢发生型溶解反应导致的锌负极的自放电的进行,尝试使用低碱浓度的电解液等的对策,但是,由于通过电解液的离子导电率的降低及电解液的 $H_2O$ 活量提高而引起锌极充电时的氢发生副反应的增加等,所以存在电池的充放电过电压上升导致的能量损耗的增大、充放电效率降低的缺点,因此,使用低碱浓度的电解液变得困难。

[0022] 在非专利文献1中公开的是,使用了用氧化钛( $TiO_2$ )对氧化锌( $ZnO$ )粒子进行涂层的活性物质的二次电池与未包覆氧化锌( $ZnO$ )粒子而直接作为活性物质的二次电池相比,充电循环耐久性提高。

[0023] 非专利文献1:Characteristics and Electrochemical Performance of the  $TiO_2$ -Coated  $ZnO$  Anode for Ni-Zn Secondary Batteries S-H Lee et al., J.Phys.Chem.C,115,2572(2011)

[0024] 但是,非专利文献1中记载的是,对氧化锌粒子表面进行涂层的氧化钛的涂层状态不适当,因此,随着充放电循环数的增加,放电容量连续地降低,充放电循环耐久性还不充分。另外,循环初期的放电容量也不充分。

## 发明内容

[0025] 本发明是鉴于这种现有技术具有的课题而开发的,其目的在于提供一种二次电池用锌负极材料,能够提高二次电池的充电循环耐久性,而且能够抑制自放电。

[0026] 本发明者为了实现上述目的而反复深入研究,结果发现,通过将包覆盖含锌粒子的包覆层设定为适当的状态,能够实现上述目的,直到完成本发明。

[0027] 即,本发明的二次电池用锌负极材料具有由含有一种以上选自钛(Ti)、锆(Zr)、镁(Mg)、锡(Sn)、钇(Y)的金属的氧化物的包覆组合物包覆的含锌粒子。

[0028] 而且,由下式(1)表示的上述包覆组合物的表面偏析比为1.6~16。

[0029] [数1]

$$[0030] \text{包敷组合物表面偏析比} = \frac{\text{包敷组合物表面金属原子比}}{\text{包敷组合物体金属原子比}} \quad \dots \text{式(1)}$$

[0031] 其中,在式(1)中,

[0032] 包覆组合物表面金属原子比由下式(2)表示,

[0033] 包覆组合物体金属原子比由下式(3)表示

[0034] [数2]

$$\text{包敷组合物表面金属原子比} = \frac{\text{表面包敷组合物所含的金属量} / \text{mol}\%}{\text{表面包敷组合物所含的金属量} + \text{表面Zn量} / \text{mol}\%}$$

[0035] ...式(2)

[0036] [数3]

$$\text{包敷组合物体金属原子比} = \frac{\text{包敷组合物所含的金属量} / \text{mol}\%}{\text{包敷组合物所含的金属量} + \text{Zn量} / \text{mol}\%}$$

[0037] ...式(3)。

[0038] 根据本发明,能够得到如下的二次电池用锌负极材料,即,在负极使用了锌的电池内的环境中,使用具有化学及电化学具有足够的稳定性的特定的包覆组合物,在适当的状态下包覆含锌的活性物质,因此,维持高的充放电循环耐久性。

### 具体实施方式

[0039] 对具备具有本发明的包覆层的含锌活性物质的二次电池用锌负极材料进行详细说明。

[0040] 首先,对构成本发明的二次电池用锌负极材料进行说明。

[0041] <包覆组合物>

[0042] 构成上述包覆层的包覆组合物可使用在强碱电解液中在锌的充电及放电电位的范围稳定地存在,且在充电时(锌金属生成时)相对于氢发生反应的过电压与锌相同或其以上大小的组合物。

[0043] 即,使用在充电时的锌金属生成反应( $\text{Zn(OH)}_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn} + 4\text{OH}^-$ )的同时引起氢发生反应( $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ )的物质时,使锌的充电效率降低,因此,使用相对于氢发生反应的过电压为锌以上的物质。

[0044] 作为上述包覆组合物,例如可举出选自钛(Ti)、锆(Zr)、镁(Mg)、锡(Sn)、钇(Y)的金属的氧化物。

[0045] 测定上述金属氧化物相对于强碱电解液的溶出量,评价金属氧化物的化学稳定性。

[0046] 具体而言,在将金属氧化物粉末在保持为60℃的8M氢氧化钾(KOH)水溶液中浸渍了7天后,利用ICP-AES法对在水溶液中溶出的金属成分进行了定量分析。表1表示评价结果。

[0047] [表1]

| 金属氧化物                         | 溶出量            |
|-------------------------------|----------------|
| TiO <sub>2</sub>              | 检测下限以下(<10ppm) |
| ZrO <sub>2</sub>              | 检测下限以下(<10ppm) |
| MgO <sub>2</sub>              | 检测下限以下(<10ppm) |
| SnO <sub>2</sub>              | 检测下限以下(<10ppm) |
| Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 检测下限以下(<10ppm) |

[0049] 在上述评价试验中,模拟将电池设为保存状态的情况,能够评价包覆组合物在电

解液中的化学稳定性。上述金属氧化物的金属成分的溶出量为检测界限以下,均非常稳定,因此,可知作为负极材料,表示充分的化学稳定性。

[0050] 另外,对上述金属氧化物进行了还原分极试验。

[0051] 具体而言,通过将纯金属板的表面热氧化而形成致密的氧化膜,将此作为试验极而浸渍于强碱电解液中(4M KOH水溶液),在温度25℃下从开电路电位到与锌的充电电位相当的电位(-1.60V vs.Hg/HgO)以一定的扫描速度(-1mV/s)通过线性扫描伏安法进行还原分极试验,评价电流密度和试验极的外观有无变化。表2表示评价结果。

[0052] [表2]

| 试验极   | 还原电流密度@-1.6Vvs.Hg/HgO | 试验极外观变化 |
|-------|-----------------------|---------|
| Ti氧化物 | <1mA/cm <sup>2</sup>  | 无变化     |
| Zr氧化物 | <1mA/cm <sup>2</sup>  | 无变化     |
| Mg氧化物 | <1mA/cm <sup>2</sup>  | 无变化     |
| Sn氧化物 | <1mA/cm <sup>2</sup>  | 无变化     |
| Y氧化物  | <1mA/cm <sup>2</sup>  | 无变化     |

[0054] 上述金属氧化物可发现:-1.60V vs.Hg/HgO的还原电流密度低于1mA/cm<sup>2</sup>,而且,不会因强碱电解液造成溶损及变形、色调的变化,因此,电化学稳定,氢发生反应速度非常小,可知可适用作包覆组合物材料。

[0055] 上述金属氧化物的电子传导性非常低,相对于强碱电解液,化学及电气化学稳定,因此,即使还原分极,也不会引起含有上述金属氧化物的包覆组合物参与的反应。

[0056] 因此,在作为锌负极的包覆组合物适用了上述金属氧化物的情况下,在充电时仅选择性地对锌进行充电反应,能够抑制另外的副反应,因此,即使含有上述金属氧化物的包覆组合物存在,含有锌的负极也能够保持高的充电效率。

[0057] <含锌活性物质>

[0058] 作为含锌活性物质,可使用作为负极活性物质含有锌及氧化锌等锌化合物任意一方或双方的物质,优选为粒子状的含锌活性物质。

[0059] 本发明的二次电池用锌负极材料为利用包覆层包覆盖含锌活性物质,下式(1)表示的包覆组合物表面偏析比满足1.6~16。

[0060] [数4]

$$[0061] \quad \text{包敷组合物表面偏析比} = \frac{\text{包敷组合物表面金属原子比}}{\text{包敷组合物体积金属原子比}} \quad \dots\text{式}(1)$$

[0062] 其中,在式(1)中,

[0063] 包覆盖组合物表面金属原子比由下式(2)表示,

[0064] 包覆盖组合物体金属原子比由下式(3)表示

[0065] [数5]

$$[0066] \quad \text{包敷组合物表面金属原子比} = \frac{\text{表面包敷组合物所含的金属量} / \text{mol}\%}{\text{表面包敷组合物所含的金属量} + \text{表面Zn量} / \text{mol}\%} \quad \dots\text{式}(2)$$

[0067] [数6]

$$\text{包敷组合物金属原子比} = \frac{\text{包敷组合物所含的金属量} / \text{mol}\%}{\text{包敷组合物所含的金属量} + \text{Zn量} / \text{mol}\%}$$

[0068]

...式(3)

[0069] 上述式(1)表示的包覆组合物表面偏析比满足1.6~16的二次电池用锌负极材料形成包覆组合物不容易脱离的包覆层,由于抑制锌负极材料的形状变化及自放电,故而具有高的充放电循环耐久性。

[0070] 即,本发明的包覆组合物附着在含锌活性物质上,不仅是简单地包富含锌活性物质的表面,还含有大量固定于含锌活性物质的表面且不容易脱离的物质。

[0071] 因此,能够防止在放电时生成的Zn放电生成物在电解液中自由地移动,能够在生成部位附近保持Zn放电生成物。

[0072] 而且,由于滞留在生成部位附近的上述Zn放电生成物在充电时还原而返回生成部位附近,因此,认为能够抑制枝晶的成长等、电极的形状变化的发生。

[0073] 另外,在利用包覆层包富含锌活性物质时,能够大幅抑制在电解液中可溶的锌种的扩散流出,且保持含锌活性物质表面的溶解锌种浓度高的状态,由此,能够大幅抑制反应式(5)所示的金属锌的溶解反应的进行,所以能够防止自放电反应导致的容量降低。

[0074] 在上述包覆组合物表面偏析比低于1.6时,固定于含锌活性物质的包覆组合物少,因此,锌放电生成物的扩散抑制效果变小,不能获得充放电循环寿命的改善。另外,含锌活性物质露出且与电解液直接接触的比例增大,不能抑制金属锌的溶出扩散而进行自放电反应。而且,无助于放电生成物的扩散抑制的包覆组合物的含量变多,能量密度降低。

[0075] 另一方面,在包覆组合物表面偏析比超过16时,固定于含锌活性物质表面的包覆组合物过多,因此,妨碍电极反应中必要的 $\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{OH}^-$ 的扩散及向含锌活性物质的电子传导,充放电本身变得困难,电池性能降低。

[0076] 对上述包覆组合物表面偏析比进行说明。

[0077] 在二次电池用锌负极材料的表面存在的包覆组合物的比率根据在锌负极材料表面的包覆组合物中含有的金属和锌的总和中所占的包覆组合物金属的比率可知。

[0078] 上述包覆组合物金属的比率可通过X射线光电子分光法(XPS)进行测定,上述X射线光电子分光法能够测定锌负极材料的表面(深度到数纳米)的元素分布。

[0079] 但是,在含锌活性物质的表面也存在未固定于含锌活性物质而仅简单地附着于含锌活性物质的非固定包覆组合物。因此,在上述X射线光电子分光法中,仅通过上述简单地附着,也能够检测到无助于放电生成物的移动限制的非固定包覆组合物。

[0080] 即,二次电池用锌负极材料有时是通过在含锌活性物质表面固定的包覆组合物包富含锌活性物质、和不固定于含锌活性物质的自由的非固定包覆组合物的混合物。

[0081] 在这种混合物中,在相对于上述包富含锌活性物质,上述非固定包覆组合物的含量变多时,载置于含锌活性物质表面的非固定包覆组合物的量也变多,因此,在上述X射线光电子分光法中不能知道在含锌活性物质中固定的包覆组合物的量。

[0082] 上述非固定包覆组合物通过载置于含锌活性物质的表面而在该含锌活性物质的表面存在的量与在含锌活性物质的表面固定的包覆组合物在含锌活性物质的表面偏析的量相比变少。

[0083] 因此,在本发明中,通过表示在二次电池用锌负极材料整体中含有的包覆组合物体积金属原子中、哪种程度的包覆组合物金属原子存在于含锌活性物质的表面的、上述包覆组合物表面偏析比来规定在含锌活性物质中固定的包覆组合物量。

[0084] 由上述式(2)表示的包覆组合物表面金属原子比表示在二次电池用锌负极材料的表面所占据的包覆组合物量,能够如下测定,即,根据通过X射线光电子分光法(XPS)由在二次电池用锌负极材料的表面(数nm左右的深度)存在的峰值测定元素的种类、存在量等,通过解析软件求出原子浓度。

[0085] 另外,由上述式(3)表示的包覆组合物金属原子比表示在二次电池用锌负极材料整体所占据的包覆组合物量,能够通过感应耦合等离子(ICP)发光分析法测定。

[0086] 具体而言,能够如下测定,即,使二次电池用锌负极材料在稀酸水溶液中溶解而制成试样溶液,将该溶液制成雾状向氩(Ar)等离子导入,将激发的元素回到基底状态时放出的光分光,根据波长进行元素的定性,根据强度进行定量。

[0087] 上述包覆组合物表面偏析比为二次电池用锌负极材料整体中含有的包覆组合物与在含锌活性物质的表面存在的包覆组合物之比,与表示含锌活性物质表面被包覆组合物包覆哪种程度的包覆率不同。即,具有即使包覆率相同,在含锌活性物质的表面面积变小时包覆组合物表面偏析比的值也变大的倾向。

[0088] 本发明的二次电池用锌负极材料优选包覆组合物表面金属原子比为0.087~0.90。

[0089] 只要包覆组合物表面金属原子比为0.087以上,则在深度高的充放电、循环数多的充放电循环及由于低速率而需要长时间的充放电循环中,相对于生成的锌放电生成物的量,具有充分的包覆率,能够长期抑制锌放电生成物的扩散,因此,表示较高的充放电循环耐久性。

[0090] 另外,若包覆组合物表面金属原子比为0.90以下,则在包覆层内,锌放电生成物浓度不极端地上升,充放电效率不降低。因此,能够抑制充放电中不能使用的电化学上为惰性的锌的增加,在每次充放电循环,放电容量不降低,表示较高的充放电循环耐久性。

[0091] 本发明的二次电池用锌负极材料优选细孔径5nm以下的细孔的容量相对于全部的细孔的容量(细孔径5nm以下的细孔的容量/全部的细孔的容量)为0.12以上。

[0092] 构成包覆层的包覆组合物自身未必具有电子传导性及离子传导性,具有电极反应所需的物质可在其中移动的细孔,由此,可进行电极反应所需的物质的移动。即,即使含锌活性物质的表面被包覆层包覆,由于包覆层具有细孔,电极反应所需的物质也可通过上述细孔而移动。

[0093] 细孔径5nm以下的细孔不妨害电极反应所需的物质的移动,能够抑制锌放电生成物的扩散,细孔径5nm以下的细孔的容量相对于全部的细孔的容量为0.12以上,由此,能够抑制锌放电生成物的扩散。

[0094] 细孔径5nm以下的细孔能够抑制锌放电生成物的扩散的理由无法由物理的筛选效果单独说明,不一定能够明了能明白,但认为直径5nm以下的细孔径是包覆组合物细孔内壁与锌放电生成物的相互作用开始有效地作用的直径。

[0095] 而且,认为在直径5nm以下的细孔中,通过在细孔内实际形成的扩散矩阵及细孔内壁和锌放电生成物的静电的相互作用等,有效地控制锌放电生成物的扩散。



[0096] 在细孔径5nm以下的细孔的容量低于0.12时,大径的细孔的容量变大,该大径的细孔的锌放电生成物的扩散抑制效果减小,因此,有时包覆组合物导致的充放电循环改善效果降低。

[0097] 上部细孔径分布可通过氮吸附法测定,根据通过BJH法解析的结果能够求出细孔径分布。

[0098] 此外,在氮吸附法中,即使存在比吸附介质即氮分子的有效直径(氮单分子吸附层厚度:0.354nm)小的细孔,由于在这样的细孔的内部不进入氮分子,故而不能测定0.354nm以下的细孔的容量。可测定正确的细孔的容量的细孔径至少为吸附介质分子的有效直径的2倍以上大小的细孔。

[0099] 因此,上述细孔径5nm以下实质上是0.7nm~5nm的意思。

[0100] 另外,上述细孔径的分布能够通过后述的烧结条件及构成包覆组合物的成为金属氧化物的金属醇盐的水解条件等调节。

[0101] 进而,上述包覆层的厚度优选为5~500nm。

[0102] 在包覆层的厚度低于5nm时,不能充分获得锌放电生成物的扩散抑制效果,不能使充放电循环耐久性充分提高。另外,在超过500nm时, $H_2O$ 、 $OH^-$ 、电子等电极反应所需的物质的移动距离变长,容易成为放电及充电反应的物质移动的限速领域,因此,有时不能获得实用的充电率及高输出。

[0103] 包覆组合物的厚度通过将负极材料利用切片法及离子碾磨法等紧密地形成截面后进行电子显微镜观察而测定。

[0104] 另外,上述包覆层的厚度能够通过成为构成包覆组合物的金属氧化物的金属醇盐和含量、磷酸二氢的添加量等而进行调节。

[0105] 接着,对本发明的二次电池用锌负极材料的制造方法进行说明。

[0106] 二次电池用锌负极材料能够如下制造,即:将成为构成包覆组合物的金属氧化物的金属醇盐进行水解而形成金属氧化物前体,通过磷酸二氢在含锌活性物质的表面固定了上述金属氧化物前体后,进行烧结。

[0107] 作为上述磷酸二氢,可使用与含锌活性物质表面及金属氧化物表面的电荷不同符号地带电的物质。

[0108] 虽然也取决于负极材料分散液的液性及形成包覆组合物的金属氧化物前体,但可举出例如尿素、草酰胺、乙二胺、腐胺、苯二胺、甘氨酸胺等具有多个氨基的有机化合物、二羧酸等具有多个羧酸基的有机化合物、具有氨基和羧酸基两者的有机化合物等。

[0109] 上述磷酸二氢的使用量优选为金属氧化物前体的当量以上。通过使用当量以上的磷酸二氢,能够将大致所有的金属氧化物前体固定于含锌活性物质,无助于放电生成物的移动限制的非固定包覆组合物量减少,能够使能量密度提高。

[0110] 包覆组合物能否通过磷酸二氢固定于含锌活性物质,可通过用X射线光电子分光法(XPS)检测磷酸二氢来源的元素例如氮(N)来确认。

[0111] 作为上述烧结条件,例如可举出在空气中或氩等惰性气体中以 $300^{\circ}C \sim 400^{\circ}C$ 的温度烧结1小时~10小时。

[0112] <锌二次电池>

[0113] 接着,对本发明一实施方式的锌二次电池进行说明。

[0114] 在适用于上述二次电池用锌负极材料空气-锌二次电池及镍-锌二次电池等碱二次电池时,可抑制因副反应生成的氢气的发生、在锌析出时产生的枝晶、锌的形状变化。其结果,可实现长期的充放电循环及优异的充放电效率。

[0115] 本实施方式的锌二次电池具有正极、负极、电解液,作为上述负极使用本发明的上述二次电池用锌负极材料。

[0116] 作为正极,作为合适的例子可举出:由碳材料、氧还原催化剂和粘结剂构成的空气极、由以羟基氢氧化镍为主要成分的金属氢氧化物和发泡镍等集电体构成的镍极等。但不限于此,也可适当使用作为碱二次电池的正极使用的目前公知的材料。

[0117] 作为上述电解液,可举出例如在水中溶解有碱盐的碱电解液。作为碱盐,作为合适的例子,可举出氢氧化钾(KOH)、氢氧化钠(NaOH)、氢氧化锂(LiOH)等。它们可单独使用一种或将两种以上组合使用。

[0118] 在本发明中,例如只要能够反复实施上述负极和氧化还原反应即可,不限于这些。

[0119] 实施例

[0120] 以下,通过实施例详细地说明本发明,但本发明不限于下述实施例。

[0121] [实施例1]

[0122] <TiO<sub>2</sub>包覆Zn粉末的制备>

[0123] Zn活性物质使用Zn粉末,作为Ti源,使用了四丁氧基钛(IV)(TNBT)。

[0124] 在1-丁醇中溶解规定量的TNBT,在其中添加Zn粉末后高效地搅拌,制作了Zn粉末分散TNBT溶液。

[0125] 将该Zn粉末分散溶液在水浴中加热到60℃后,添加pH约为11的氨水,将TNBT水解。

[0126] 向上述Zn粉末分散溶液中添加尿素,在60℃搅拌1.5小时,使通过TNBT的水解而生成的TiO<sub>2</sub>前体纳米粒子附着固定于Zn粉末表面。

[0127] 之后,从Zn粉末分散溶液滤取粉末,用纯水充分洗净干燥后,在空气中以330℃烧结5小时,由此获得TiO<sub>2</sub>包覆Zn粉末。

[0128] 为了求取制备的TiO<sub>2</sub>包覆Zn粉末的包覆组合物金属原子比,通过ICP-AES进行定量分析。

[0129] 具体而言,在碱金属盐中融解处理规定量的TiO<sub>2</sub>包覆Zn粉末,将融合物溶解在酸中,适当用纯水稀释,对得到的物质使用SII纳米技术公司制造的感应耦合等离子体发光分光分析装置(SPS-3520)进行金属成分的定量分析。

[0130] 其结果,Ti为65.2mol%,Zn为5.0mol%,包覆组合物金属原子比为0.072。

[0131] 另外,为了求取制备的TiO<sub>2</sub>包覆Zn粉末的包覆组合物表面金属原子比,通过X射线光电子分光法(XPS)进行了表面金属组成的分析。

[0132] 具体而言,将规定量的TiO<sub>2</sub>包覆Zn粉末置于X射线光电子分光分析装置(ULVAC-PHI制ESCA5800)的试样设置部并进行测定。X射线源根据使用单色化AlK $\alpha$ 线(1486.6eV)300W得到的宽扫描光谱进行了定性及定量。光电子取出角度为45°(测定深度约5nm),测定区域为 $\phi$ 800 $\mu$ m。

[0133] 其结果,Ti为17.6mol%,Zn为14.1mol%,包覆组合物表面金属原子比为0.56。

[0134] 该TiO<sub>2</sub>包覆Zn粉末的包覆组合物表面偏析比为7.8,细孔径5nm以下的细孔的容量比为0.53,包覆层厚度为40nm。

[0135] 另外,用X射线光电子分光法测定的表面氮浓度为1.4mol%。上述表面氮源自作为磷酸二氢使用的尿素。尿素在烧结工序中挥发或分解,因此,认为不会以尿素的形式残留,而作为任何的氮化合物从包覆层内部的锌表面与包覆层的界面遍及多孔质包覆层内部及包覆层表面而存在。

[0136] <TiO<sub>2</sub>包覆Zn负极的制作>

[0137] 将TiO<sub>2</sub>包覆Zn粉末92质量份、导电材料(乙炔黑)4质量份、粘合剂(聚氟化亚乙烯(PVdF)4质量份混合,添加N-甲基吡咯烷酮进行浆料化。将上述浆料涂布于集电极材料(Cu箔)表面,通过干燥、挤压而形成负极活性物质层,获得TiO<sub>2</sub>包覆Zn负极。

[0138] <电池的制作>

[0139] 将上述TiO<sub>2</sub>包覆Zn负极、隔板(将两张聚烯烃系无纺布隔板层叠而成)、羟基氢氧化镍(NiO(OH))正极层叠,在电解液(ZnO饱和溶解4M KOH水溶液)中浸渍,得到了二次电池。

[0140] <充放电循环试验>

[0141] 使用制作的二次电池进行充放电循环试验。

[0142] 充放电循环试验设为锌利用率75%的0.5C充放电循环。在循环试验中,能够看到仅负极的劣化程度,因此,监视负极相对于Hg/HgO参照电极的电位。试验在25℃下进行。就充放电循环耐久性而言,将相对于放电容量与锌利用率75%相当的容量值至实际的放电容量值降低至90%以下的值为止的循环数作为充放电循环试验的终点,评价负极耐久性。

[0143] <自放电率的测定>

[0144] 使用与用于充放电循环试验的试验电池相同构成的电池进行了自放电率评价试验。就自放电率评价试验而言,进行基于反复充放电的调节,确认充放电特性稳定,在使锌负极完全放电后,以充电速率0.5C充电到充电深度75%。充电后,将电池在开电路状态下保持12小时后,以0.5C速率放电到锌极电位-0.90V vs. Hg/HgO,根据充电电量和放电电量的比较求取放电库仑效率。自放电率越高,放电库仑效率越低。在此,基于充电时的副反应(氢发生反应等)的金属锌充电损耗被看作零,作为自放电率=100(%) - 放电效率(%)测定了自放电率。试验全部在25℃下进行。表3表示评价结果。

[0145] [实施例2]

[0146] 除了在氩气中进行烧结以外,用与实施例1相同的制备法制作了TiO<sub>2</sub>包覆Zn粉末。在与实施例1相同的条件下进行了包覆组合物表面偏析比的计算、电极制作及充放电循环试验。

[0147] 上述TiO<sub>2</sub>包覆Zn粉末的包覆组合物金属原子比为0.065,包覆组合物表面偏析比为8.3,细孔径5nm以下的细孔的容量比为0.48,包覆层厚度为50nm。另外,表面氮浓度为2.3mol%。

[0148] [实施例3]

[0149] 除了将烧结时间设为2小时以外,用与实施例1相同的制备法制作了TiO<sub>2</sub>包覆Zn粉末。在与实施例1相同的条件下进行了包覆组合物表面偏析比的计算、电极制作及充放电循环试验。

[0150] 该TiO<sub>2</sub>包覆Zn粉末的包覆组合物金属原子比为0.072,包覆组合物表面偏析比为9.0,细孔径5nm以下的细孔的容量比为0.26,包覆层厚度为55nm。另外,表面氮浓度为0.9mol%。

[0151] [实施例4]

[0152] 除了将Ti源的准备量设为半量以外,用与实施例1相同的制备法制作了TiO<sub>2</sub>包覆Zn粉末。在与实施例1相同的条件下进行了包覆组合物表面偏析比的计算、电极制作及充放电循环试验。

[0153] 该TiO<sub>2</sub>包覆Zn粉末的包覆组合物金属原子比为0.043,包覆组合物表面偏析比为2.0,细孔径5nm以下的细孔的容量比为0.16,包覆层厚度为5nm。

[0154] 另外,表面氮浓度为0.6mol%。

[0155] [实施例5]

[0156] 除了将Ti源的准备量设为2倍量以外,用与实施例1相同的制备法制作了TiO<sub>2</sub>包覆Zn粉末。包覆组合物表面偏析比的计算、电极制作及充放电循环试验也在与实施例1相同的条件下进行。

[0157] 该TiO<sub>2</sub>包覆Zn粉末的包覆组合物金属原子比为0.060,包覆组合物表面偏析比为15.0,细孔径5nm以下的细孔的容量比为0.12,包覆层厚度为100nm。另外,表面氮浓度为2.5mol%。

[0158] [实施例6]

[0159] 除了将Ti源的准备量设为2倍量,在氩气中以300℃进行了烧结以外,用与实施例1相同的制备法制作了TiO<sub>2</sub>包覆Zn粉末。在与实施例1相同的条件下进行了包覆组合物表面偏析比的计算、电极制作及充放电循环试验。

[0160] 该TiO<sub>2</sub>包覆Zn粉末的包覆组合物金属原子比为0.084,包覆组合物表面偏析比为11.0,细孔径5nm以下的细孔的容量比为0.096,包覆层厚度为95nm。另外,表面氮浓度为4.1mol%。

[0161] [实施例7]

[0162] 除了将尿素添加后的搅拌温度设为40℃以外,用与实施例4相同的制备法制作了TiO<sub>2</sub>包覆Zn粉末。在与实施例1相同的条件下进行了包覆组合物表面偏析比的计算、电极制作及充放电循环试验。

[0163] 该TiO<sub>2</sub>包覆Zn粉末的包覆组合物金属原子比为0.025,包覆组合物表面偏析比为2.9,细孔径5nm以下的细孔的容量比为0.093,包覆层厚度为8nm。另外,表面氮浓度为2.1mol%。

[0164] [实施例8]

[0165] 除了将烧结环境设为含有5体积%氢的氩气以外,用与实施例1相同的制备法制作了TiO<sub>2</sub>包覆Zn粉末。在与实施例1相同的条件下进行了包覆组合物表面偏析比的计算、电极制作及充放电循环试验。

[0166] 该TiO<sub>2</sub>包覆Zn粉末的包覆组合物金属原子比为0.084,包覆组合物表面偏析比为5.8,细孔径5nm以下的细孔的容量比为0.39,包覆层厚度为60nm。另外,表面氮浓度为2.2mol%。

[0167] [实施例9]

[0168] 除了将Ti源的准备量设为2倍量、将烧结环境设为含有5体积%氢的氩气以外,用与实施例1相同的制备法制作了TiO<sub>2</sub>包覆Zn粉末。在与实施例1相同的条件下进行了包覆组合物表面偏析比的计算、电极制作及充放电循环试验。

[0169] 该TiO<sub>2</sub>包覆Zn粉末的包覆组合物金属原子比为0.068,包覆组合物表面偏析比为12,细孔径5nm以下的细孔的容量比为0.13,包覆层厚度为100nm。另外,表面氮浓度为1.9mol%。

[0170] [实施例10]

[0171] 除了将尿素添加后的搅拌温度设为40℃、将烧结环境设为含有5体积%氢的氩气以外,用与实施例1相同的制备法制作了TiO<sub>2</sub>包覆Zn粉末。在与实施例1相同的条件下进行了包覆组合物表面偏析比的计算、电极制作及充放电循环试验。

[0172] 该TiO<sub>2</sub>包覆Zn粉末的包覆组合物金属原子比为0.060,包覆组合物表面偏析比为8.5,细孔径5nm以下的细孔的容量比为0.33,包覆层厚度为30nm。另外,表面氮浓度为2.6mol%。

[0173] [实施例11]

[0174] 除了将Ti源的准备量设为2倍量、将烧结环境设为含有5体积%氢的氩气以外,用与实施例1相同的制备法制作了TiO<sub>2</sub>包覆Zn粉末。在与实施例1相同的条件下进行了包覆组合物表面偏析比的计算、电极制作及充放电循环试验。

[0175] 该TiO<sub>2</sub>包覆Zn粉末的包覆组合物金属原子比为0.045,包覆组合物表面偏析比为1.6,细孔径5nm以下的细孔的容量比为0.098,包覆层厚度为5nm。另外,表面氮浓度为2.9mol%。

[0176] [实施例12]

[0177] 除了将Ti源的准备量设为半量、尿素添加后的搅拌温度设为40℃、将烧结环境设为含有5体积%氢的氩气以外,用与实施例1相同的制备法制作了TiO<sub>2</sub>包覆Zn粉末。在与实施例1相同的条件下进行了包覆组合物表面偏析比的计算、电极制作及充放电循环试验。

[0178] 该TiO<sub>2</sub>包覆Zn粉末的包覆组合物金属原子比为0.060,包覆组合物表面偏析比为16,细孔径5nm以下的细孔的容量比为0.066,包覆层厚度为100nm。另外,表面氮浓度为2.9mol%。

[0179] [比较例1]

[0180] 用上述非专利文献1(J.Phys.Chem.C,115,2572(2011))所示的制备法制作。

[0181] 具体而言,使Zn粉末在乙醇中分散,向此添加TNBT。在将该分散液搅拌了6小时后,加热到70℃,进行搅拌直到凝胶化。用纯水充分洗净凝胶化的前体,干燥后在空气中以330℃烧结5小时,获得了TiO<sub>2</sub>包覆Zn粉末。包覆组合物表面偏析比的计算、电极制作及充放电循环试验在与实施例1相同的条件下进行。

[0182] 该TiO<sub>2</sub>包覆Zn粉末的包覆组合物金属原子比为0.062,包覆组合物表面偏析比为1.1,细孔径5nm以下的细孔的容量比为0.086,包覆层厚度由于不能确认观察的结果、锌粒子表面的明确的TiO<sub>2</sub>包覆层的形成,因此不能测定。另外,表面氮浓度为检测下限以下(<0.1mol%)。

[0183] [比较例2]

[0184] 除了将Ti源的准备量设为1/8量以外,用与实施例1相同的制备法制作了TiO<sub>2</sub>包覆Zn粉末。在与实施例1相同的条件下进行了包覆组合物表面偏析比的计算、电极制作及充放电循环试验。

[0185] 该TiO<sub>2</sub>包覆Zn粉末的包覆组合物金属原子比为0.027,包覆组合物表面偏析比

为1.0,细孔径5nm以下的细孔的容量比为0.10,包覆层厚度为3nm。另外,表面氮浓度为0.5mol%。

[0186] [比较例3]

[0187] 除了将Ti源的准备量设为3倍量、将烧结温度设为380℃以外,用与实施例1相同的制备法制作了TiO<sub>2</sub>包覆Zn粉末。在与实施例1相同的条件下进行了包覆组合物表面偏析比的计算、电极制作及充放电循环试验。

[0188] 该TiO<sub>2</sub>包覆Zn粉末的包覆组合物金属原子比为0.054,包覆组合物表面偏析比为18.0,细孔径5nm以下的细孔的容量比为0.051,包覆层厚度为140nm。另外,表面氮浓度为1.1mol%。

[0189] [比较例4]

[0190] 除了不添加尿素以外,用与实施例1相同的制备法制作了TiO<sub>2</sub>包覆Zn粉末。在与实施例1相同的条件下进行了包覆组合物表面偏析比的计算、电极制作及充放电循环试验。

[0191] 该TiO<sub>2</sub>包覆Zn粉末的包覆组合物金属原子比为0.057,包覆组合物表面偏析比为1.3,细孔径5nm以下的细孔的容量比为0.081,包覆层厚度为3nm以下。另外,表面氮浓度为检测下限以下(<0.1mol%)。

[0192] [比较例5]

[0193] 除了将Ti源的准备量设为2倍量、将尿素添加后的搅拌温度设为40℃、在含有5体积%氢的氩气流中以300℃烧结2小时以外,用与实施例1相同的制备法制作了TiO<sub>2</sub>包覆Zn粉末。在与实施例1相同的条件下进行了包覆组合物表面偏析比的计算、电极制作及充放电循环试验。

[0194] 该TiO<sub>2</sub>包覆Zn粉末的包覆组合物金属原子比为0.056、包覆组合物表面偏析比为17、细孔径5nm以下的细孔的容量比为0.10、包覆层厚度为140nm。另外,表面氮浓度为3.1mol%。

[0195] [表3]

[0196]

|        | 包覆组合物表面偏析比 | 包覆组合物体金属原子比 | 包覆组合物表面金属原子比 | 5nm 以下细孔容积比 | 包覆层厚度 (nm) | 循环数 | 自放电率 (%) |
|--------|------------|-------------|--------------|-------------|------------|-----|----------|
| 实施例 1  | 7.8        | 0.072       | 0.56         | 0.53        | 40         | 126 | 1.2      |
| 实施例 2  | 8.3        | 0.065       | 0.54         | 0.48        | 50         | 124 | 1.1      |
| 实施例 3  | 9.0        | 0.072       | 0.65         | 0.26        | 55         | 119 | 1.3      |
| 实施例 4  | 2.0        | 0.043       | 0.087        | 0.16        | 5          | 91  | 1.4      |
| 实施例 5  | 15.0       | 0.060       | 0.90         | 0.12        | 100        | 80  | 1.8      |
| 实施例 6  | 11.0       | 0.084       | 0.92         | 0.096       | 95         | 58  | 1.9      |
| 实施例 7  | 2.9        | 0.025       | 0.072        | 0.093       | 8          | 56  | 1.8      |
| 实施例 8  | 5.8        | 0.084       | 0.49         | 0.39        | 60         | 108 | 1.6      |
| 实施例 9  | 12         | 0.068       | 0.81         | 0.13        | 100        | 90  | 1.5      |
| 实施例 10 | 8.5        | 0.060       | 0.51         | 0.33        | 30         | 120 | 1.1      |
| 实施例 11 | 1.6        | 0.045       | 0.072        | 0.098       | 5          | 68  | 1.4      |
| 实施例 12 | 16         | 0.060       | 0.960        | 0.066       | 100        | 62  | 1.8      |
| 比较例 1  | 1.1        | 0.062       | 0.068        | 0.086       | --         | 26  | 4.2      |
| 比较例 2  | 1.0        | 0.027       | 0.027        | 0.1         | 3          | 20  | 4.8      |
| 比较例 3  | 18.0       | 0.054       | 0.98         | 0.051       | 140        | 0   | 4.6      |
| 比较例 4  | 1.3        | 0.057       | 0.074        | 0.081       | 3          | 30  | 4.0      |
| 比较例 5  | 17         | 0.056       | 0.95         | 0.10        | 140        | 8   | 4.8      |

[0197] 使用了实施例的二次电池用锌负极材料的二次电池相对于比较例1的二次电池表示了2倍以上的充放电循环耐久性。

[0198] 比较例1的二次电池用锌负极材料的制备法通过大气中的水蒸气水解钛醇盐,在锌粉末分散溶液中进行制成TiO<sub>2</sub>前体粒子的工序,之后,通过加热使溶剂即乙醇蒸发而使其凝胶化。

[0199] 认为在上述锌粉末分散溶液中,锌粒子和TiO<sub>2</sub>前体粒子分别容易凝聚,因此,通过该方法获得的二次电池用锌负极材料成为TiO<sub>2</sub>和Zn的简单的混合物。

[0200] 即,认为在比较例1的制备法的分散液中,锌粒子的表面和TiO<sub>2</sub>前体粒子的表面都带有负电荷而相互地排斥,因此,在锌粒子表面附着包覆TiO<sub>2</sub>前体粒子非常困难。

[0201] 而且,认为比较例1的二次电池用锌负极材料的包覆组合物表面偏析比的值大致为1,因此,通过比较例1的制备法获得的二次电池用锌负极材料是TiO<sub>2</sub>和Zn的简单的混合物。

[0202] 在将这种二次电池用锌负极材料用于负极的情况下,几乎看不到充放电循环耐久性的改善。

[0203] 而实施例的二次电池用锌负极材料在锌粉末分散液中形成了TiO<sub>2</sub>前体粒子后,再添加尿素,在锌表面包覆TiO<sub>2</sub>前体粒子。

[0204] 上述尿素在锌粉末分散液中,分子两端的氨基带有正电荷,因此,起到将具有负电荷的锌粒子表面和 $\text{TiO}_2$ 前体粒子表面接合的链接(linker)的作用。

[0205] 实施例的二次电池用锌负极材料通过这种尿素的作用,形成在锌粒子表面附着固定有 $\text{TiO}_2$ 前体粒子的包覆层。

[0206] 认为各实施例的二次电池用锌负极材料的包覆组合物表面偏析比表示了大幅超过1的值,固定于锌粒子表面的包覆组合物以高的包覆率包覆锌的表面。

[0207] 另外,包覆组合物表面偏析比为1.6的实施例11的自放电率为1.4%,但包覆组合物表面偏析比为1.3的比较例4的自放电率为4.0,较高,因此,可知包覆组合物表面偏析比为1.6以上时能够抑止自放电。

[0208] 进而,可知包覆组合物表面偏析比为16的实施例12的充放电循环数为62,不会因包覆层而妨碍充放电反应,但是,包覆组合物表面偏析比为17的比较例5妨碍充放电反应且充放电循环数低至8。