

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/32 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610061895.5

[45] 授权公告日 2009 年 11 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 100557867C

[22] 申请日 2006.7.27

[21] 申请号 200610061895.5

[73] 专利权人 深圳市力可兴电池有限公司

地址 518105 广东省深圳市宝安区松岗镇
溪头第三工业区

[72] 发明人 高学锋 谢 勋 张 平 廖 爽
杨彦秋

[56] 参考文献

US5766789A 1998.6.16

CN1269615A 2000.10.11

CN1179631A 1998.4.22

CN1505197A 2004.6.16

CN1702902A 2005.11.30

审查员 王兴娟

[74] 专利代理机构 深圳市中知专利商标代理有限公司

代理人 孙 皓 林 虹

权利要求书 1 页 说明书 11 页

[54] 发明名称

镍基充电电池用高温复合添加剂

[57] 摘要

本发明公开了一种镍基充电电池用高温复合添加剂，要解决的技术问题是提高电池在高温下的涓流充电转化效率，本发明的镍基充电电池用高温复合添加剂，相对于质量为 100 份的氢氧化镍，包含的该添加剂质量比组份为： ErO_2 2.0 份、 TiO_2 2.0 份、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 1.0 份，本发明与现有技术相比，通过加入复合高温添加剂，较大幅度地降低正极活性物质在高温下的转化电位并提高析氧过电位，使在高温下的涓流充电转化效率提高 20 - 50%，实现电池在 80℃ 环境中能正常使用，拓宽了其使用领域，且电池的制造工艺流程、结构与常规镍氢电池一致，操作简单。

-
1. 一种镍基充电电池用高温复合添加剂，其特征在于：相对于质量为100份的氢氧化镍，包含的该添加剂质量组份为：ErO₂ 2.0份、TiO₂ 2.0份、Ca(OH)₂ 1.0份。

镍基充电电池用高温复合添加剂

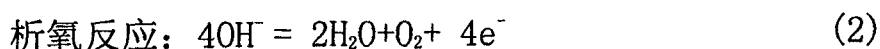
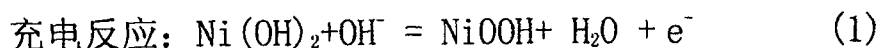
技术领域

本发明涉及一种可充电电池用的添加剂，特别是一种镍基可充电电池用的添加剂。

背景技术

镍基电池，包含镍氢、镍镉和镍锌等以氢氧化镍/羟基氧化镍作为正极的可充电电池具有能量密度高、寿命长、体积小、重量轻、使用方便、安全可靠和经济实惠的优点，在各领域得到越来越广泛的应用。但其在高温下充电性能存在缺陷，制约了此类电池的应用领域，主要问题是高温充电效率低下，普通镍基电池在 45℃ 以上的环境中涓流充电，其容量只为其标称容量的 50% 或更低；而在应急照明、户外太阳能应用和 HEV 等领域，电池的工作环境可能会超过 45℃，甚至达到 80℃，因此提高镍基电池的高温充电性能是其能否更广泛应用的关键。

镍基电池在充电时其正极进行有两个并行的电化学反应：



镍基电池在 25℃ 以下的温度充电时，直至充入 90% 电量，反应式 (2) 过程所占的比例非常小，大部分电量的充入进行反应式 (1) 的过程。当温度升高时，反应式 (2) 的过程变得更容易进行，因此可能在充入 50% 或更少电量时析氧反应就开始发生，析出的氧扩散到负极，发生化

学反应:



使得电池内部温度更高,析氧反应得到进一步促进,结果形成恶性循环,使充入的电量大部分用于析氧反应,从而造成正极的充电反应进行不完全,电池放电容量偏低。为了提高电池在高温条件下的容量利用率,即实际放电容量/标称容量,一条途径是让充电反应变得更加容易进行,如申请号为97117716.3的中国专利申请,在氢氧化镍中共沉积5%wt的氢氧化钴;另外一条途径是添加能够阻碍析氧反应发生的化学物质,如申请号为99116113.0的中国专利申请,在正极中添加1-5%wt的钛化合物,申请号为97120505.1的中国专利申请,在正极中添加0.1-5%wt的钇、铟、镱组成的基团中选择至少两种元素的化合物,申请号为200510040591.6的中国专利申请,在正极中添加锆元素。采用这些技术手段虽然对提高镍基充电电池的高温充电性能产生明显的效果,但是对80℃条件下的涓流充电,即0.05倍率电流充电48小时,其容量利用率最高只能到40%,仍然不能达到正常使用的水平,镍基充电电池在高温下的涓流充电转化效率。

发明内容

本发明的目的是提供一种镍基充电电池用高温复合添加剂,要解决的技术问题是提高电池在高温下的涓流充电转化效率。

本发明采用以下技术方案:一种镍基充电电池用高温复合添加剂,相对于质量为100份的氢氧化镍,包含的该添加剂质量比组份为:ErO₂ 2.0份、TiO₂ 2.0份、Ca(OH)₂ 1.0份。

本发明与现有技术相比,通过加入复合高温添加剂,较大幅度地降低正极活性物质在高温下的转化电位并提高析氧过电位,使在高温下的涓流充电转化效率提高 20-50%,实现电池在 80℃环境中能正常使用,拓宽了其使用领域,且电池的制造工艺流程、结构与常规镍氢电池一致,操作简单。

具体实施方式

下面结合实施例对本发明作进一步详细说明。

从钇、镱和铈稀土元素的单质或其化合物 Y_2O_3 、 $Y(OH)_3$ 、 Yb_2O_3 、 $Yb(OH)_3$ 、 ErO_2 、 Er_2O_3 、 $Er(OH)_3$ 中,钛和锆 IVB 族元素的单质或其化合物 $Ti(OH)_3$ 、 $Ti(OH)_2$ 、 Ti_2O_3 、 TiO_2 、 TiO 、 Ti_3O_5 、 $Zr(OH)_3$ 、 $Zr(OH)_2$ 、 Zr_2O_3 、 ZrO_2 、 ZrO 、 Zr_3O_5 中,钙和镁 II A 族元素的单质或其化合物 CaO 、 $Ca(OH)_2$ 、 MgO 、 $Mg(OH)_2$ 中,选择任意一族/类的一种物质按质量比 0.1-10 份、 $Ni(OH)_2$ 100 份加入电池中构成比较例;在任意两族/类中或三族/类中各选择一种物质按质量比各 0.1-10 份、 $Ni(OH)_2$ 100 份加入电池中构成实施例。

比较例一,镍正极的制作:按质量比将球形 $Ni(OH)_2$ 100 份、 TiO_2 5 份与 1% 粘结剂 EMC 30 份溶液,混合成糊状浆料,填充到发泡镍基体中,经干燥、辊压、裁切成 7 号 600mAh 电池的正极片。负极的制作:将负极活性物质贮氢合金 $MmNi_5$ 100 份与 2.75% 粘结剂 EMC 12.0 份溶液混合成糊状浆料,涂布到 0.04mm 厚的冲孔镀镍钢带上,经干燥、辊压、裁切成 7 号 600mAh 电池尺寸规格。电池的制作:在镍正极和负极中间夹以聚丙烯材质隔膜,卷绕成涡卷状极片组,将此极片组装入圆

形金属外壳，经注 KOH、NaOH、LiOH 三元电解液、点焊盖帽，封口，采用 60mA 充 16 小时，120mA 放电至正负极两端电压差为 1.0V，循环二周，充分活化后制成电池。

比较例二，镍正极的制作：按质量比将球形 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 100 份、 ErO_2 5 份与 1% 粘结剂 EMC 30 份溶液，混合成糊状浆料，填充到发泡镍基体中，经干燥、辊压、裁切成 7 号 600mAh 电池的正极片。负极的制作：将负极活性物质贮氢合金 MmNi_5 100 份与 2.75% 粘结剂 EMC 12.0 份溶液混合成糊状浆料，涂布到 0.04mm 厚冲孔镀镍钢带上，经干燥、辊压、裁切成 7 号 600mAh 电池负极片。电池的制作：在镍正极和负极中间夹以聚丙烯材质隔膜，卷绕成涡卷状极片组，将此极片组装入圆形金属外壳，经注 KOH、NaOH、LiOH 三元电解液、点焊盖帽，封口，采用 60mA 充 16 小时，120mA 放电至正负极两端电压差为 1.0V，循环二周，充分活化后制成电池。

比较例三，镍正极的制作：按质量比将球形 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 100 份、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 5 份与 1% 粘结剂 EMC 30 份溶液，混合成糊状浆料，填充到发泡镍基体中，经干燥、辊压、裁切成 7 号 600mAh 电池的正极片。负极的制作：将负极活性物质贮氢合金 MmNi_5 100 份与 2.75% 粘结剂 EMC 12.0 份混合成糊状浆料，涂布到 0.04mm 厚冲孔镀镍钢带上，经干燥、辊压、裁切成 7 号 600mAh 电池尺寸规格负极片。电池的制作：在镍正极和负极中间夹以聚丙烯材质隔膜，卷绕成涡卷状极片组，将此极片组装入圆形金属外壳，经注 KOH、NaOH、LiOH 三元电解液、点焊盖帽，封口，采用 60mA 充 16 小时，120mA 放电至正负极两端电压差为 1.0V，循环二

周，充分活化后制成电池。

实施例一，镍正极的制作：按质量比将球形 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 100 份、 ErO_2 2.5 份、 TiO_2 2.5 份与 1% 粘结剂 EMC 30 份溶液，混合成糊状浆料，填充到发泡镍基体中，经干燥、辊压、裁切成 7 号 600mAh 电池的正极片。

负极的制作：将负极活性物质贮氢合金 MmNi_5 100 份与 2.75% 粘结剂 EMC 12.0 份与粘结剂溶液混合成糊状浆料，涂布到 0.04mm 厚冲孔镀镍钢带上，经干燥、辊压、裁切成 7 号 600mAh 电池尺寸规格负极片。

电池的制作：在镍正极和负极中间夹以聚丙烯材质隔膜，卷绕成涡卷状极片组，将此极片组装入圆形金属外壳，经注 KOH 、 NaOH 、 LiOH 三元电解液、点焊盖帽，封口，采用 60mA 充 16 小时，120mA 放电至正负极两端电压差为 1.0V，循环二周，充分活化后制成电池。

实施例二，镍正极的制作：按质量比将球形 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 100 份、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 2.5 份、 TiO_2 2.5 份与 1% 粘结剂 EMC 30 份溶液，混合成糊状浆料，填充到发泡镍基体中，经干燥、辊压、裁切成 7 号 600mAh 电池的正极片。

负极的制作：将负极活性物质贮氢合金 MmNi_5 100 份与 2.75% 粘结剂 EMC 12.0 份与粘结剂溶液混合成糊状浆料，涂布到 0.04mm 厚冲孔镀镍钢带上，经干燥、辊压、裁切成 7 号 600mAh 电池尺寸规格负极片。

电池的制作：在镍正极和负极中间夹以聚丙烯材质隔膜，卷绕成涡卷状极片组，将此极片组装入圆形金属外壳，经注 KOH 、 NaOH 、 LiOH 三元电解液、点焊盖帽，封口，采用 60mA 充 16 小时，120mA 放电至正负极两端电压差为 1.0V，循环二周，充分活化后制成电池。

实施例三，镍正极的制作：按质量比将球形 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 100 份、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$

2.5份、 ErO_2 2.5份与粘结剂1%粘结剂EMC 30份溶液，混合成糊状浆料，填充到发泡镍基体中，经干燥、辊压、裁切成7号600mAh电池的正极片。负极的制作：将负极活性物质贮氢合金MmNi₅ 100份与2.75%粘结剂EMC 12.0份与粘结剂溶液混合成糊状浆料，涂布到0.04mm厚冲孔镀镍钢带上，经干燥、辊压、裁切成7号600mAh电池尺寸规格负极片。电池的制作：在镍正极和负极中间夹以聚丙烯材质隔膜，卷绕成涡卷状极片组，将此极片组装入圆形金属外壳，经注KOH、NaOH、LiOH三元电解液、点焊盖帽，封口，采用60mA充16小时，120mA放电至正负极两端电压差为1.0V，循环二周，充分活化后制成电池。

实施例四，镍正极的制作：按质量比将球形Ni(OH)₂ 100份、 ErO_2 2.0份、 TiO_2 2.0份、 Ca(OH)_2 1.0份与1%粘结剂EMC 30份溶液，混合成糊状浆料，填充到发泡镍基体中，经干燥、辊压、裁切成7号600mAh电池的正极片。负极的制作：将负极活性物质贮氢合金MmNi₅ 100份与2.75%粘结剂EMC 12.0份与粘结剂溶液混合成糊状浆料，涂布到0.04mm厚冲孔镀镍钢带上，经干燥、辊压、裁切成7号600mAh电池尺寸规格负极片。电池的制作：在镍正极和负极中间夹以聚丙烯材质隔膜，卷绕成涡卷状极片组，将此极片组装入圆形金属外壳，经注KOH、NaOH、LiOH三元电解液、点焊盖帽，封口，采用60mA充16小时，120mA放电至正负极两端电压差为1.0V，循环二周，充分活化后制成电池。

实施例五，镍正极的制作：按质量比将球形Ni(OH)₂ 100份、 ErO_2 1.0份、Ti粉5.0份、 Ca(OH)_2 0.5份与1%粘结剂EMC 30份溶液，混合成糊状浆料，填充到发泡镍基体中，经干燥、辊压、裁切成7号600mAh

电池的正极片。负极的制作：将负极活性物质贮氢合金 $MmNi_5$ 100 份与 2.75% 粘结剂 EMC 12.0 份与粘结剂溶液混合成糊状浆料，涂布到 0.04mm 厚冲孔镀镍钢带上，经干燥、辊压、裁切成 7 号 600mAh 电池尺寸规格负极片。电池的制作：在镍正极和负极中间夹以聚丙烯材质隔膜，卷绕成涡卷状极片组，将此极片组装入圆形金属外壳，经注 KOH、NaOH、LiOH 三元电解液、点焊盖帽，封口，采用 60mA 充 16 小时，120mA 放电至正负极两端电压差为 1.0V，循环二周，充分活化后制成电池。

实施例六，镍正极的制作：按质量比将球形 $Ni(OH)_2$ 100 份、Y 粉 0.1 份、 TiO_2 5 份、 $Ca(OH)_2$ 1.0 份与 1% 粘结剂 EMC 30 份溶液，混合成糊状浆料，填充到发泡镍基体中，经干燥、辊压、裁切成 7 号 600mAh 电池的正极片。负极的制作：将负极活性物质贮氢合金 $MmNi_5$ 100 份与 2.75% 粘结剂 EMC 12.0 份与粘结剂溶液混合成糊状浆料，涂布到 0.04mm 厚冲孔镀镍钢带上，经干燥、辊压、裁切成 7 号 600mAh 电池尺寸规格负极片。电池的制作：在镍正极和负极中间夹以聚丙烯材质隔膜，卷绕成涡卷状极片组，将此极片组装入圆形金属外壳，经注 KOH、NaOH、LiOH 三元电解液、点焊盖帽，封口，采用 60mA 充 16 小时，120mA 放电至正负极两端电压差为 1.0V，循环二周，充分活化后制成电池。

实施例七，镍正极的制作：按质量比将球形 $Ni(OH)_2$ 100 份、 ErO_2 0.5 份、 TiO_2 10 份、Mg 粉 0.5 份与 1% 粘结剂 EMC 30 份溶液，混合成糊状浆料，填充到发泡镍基体中，经干燥、辊压、裁切成 7 号 600mAh 电池的正极片。负极的制作：将负极活性物质贮氢合金 $MmNi_5$ 100 份与 2.75% 粘结剂 EMC 12.0 份与粘结剂溶液混合成糊状浆料，涂布到 0.04mm

厚冲孔镀镍钢带上，经干燥、辊压、裁切成7号600mAh电池尺寸规格负极片。电池的制作：在镍正极和负极中间夹以聚丙烯材质隔膜，卷绕成涡卷状极片组，将此极片组装入圆形金属外壳，经注KOH、NaOH、LiOH三元电解液、点焊盖帽，封口，采用60mA充16小时，120mA放电至正负极两端电压差为1.0V，循环二周，充分活化后制成电池。

将比较例和实施例中活化稳定后制得的电池在室温下60mA充电16小时，然后搁置1小时，在120mA放电至正负极两端电压差为1.0V，得到初始容量为 C_0 mAh；分别在60°C和80°C条件下，用60mA充电48小时，然后搁置1小时，120mA放至正负极两端电压差为1.0V，得到放电容量为 C_1 mAh和 C_2 mAh，利用公式 $\eta = (C_1/C_0) \times 100\%$ 、 $(C_2/C_0) \times 100\%$ 计算在60°C和80°C的充电转化效率。前述各比较例和实施例容量和充电效率 η 的比较结果如表1所示。

前述实施例中只列举了元素的氧化物或氢氧化物作为添加剂的例子，由于添加剂是通过元素阳离子溶解-再沉积过程生成在氢氧化镍表面的氧化物/氢氧化物沉积而产生作用，因此任何可以在碱性电解液环境中提供元素阳离子的化合物，如各种盐类、与碱性电解液反应生成元素的氧化物/氢氧化物的单质都可以作为添加剂使用，当然要考虑阴离子对电池无害。同理，这些添加剂除可以添加到正极活性物质中以外，添加到负极、隔膜或电解液中也能通过阳离子的溶解-再沉积过程在氢氧化镍表面形成析氧副反应的阻碍，因此效果也是相同的。

稀土元素中包括镧系元素和钇、镱两元素，钇、镱和镧原子的价层电子构型为 $(n-1)d^1ns^2$ ，外层电子最高能级组中的电子总数同为3；

可失去 3 个电子形成氧化态为 +3 的化合物。因此它们彼此之间性质非常相似。另镧系元素除镧原子外，其余原子的基态电子层结构中都有 f 电子。镧虽然没有 f 电子，但镧系其余元素最外两个电子层对 4f 轨道有较强的屏蔽作用，因此尽管 4f 能级中电子数不同，它们的化学性质受 4f 电子数的影响很小，因而它们的化学性质很相似，所以除铈、镱和铒外的其他稀土元素的单质和化合物同样适用本发明的方法。

IVB 族元素原子的价电子层结构为 $(n-1)d^2ns^2$ ，外层电子最高能级组中的电子总数同为 4，由于 d 轨道在全空 (d^0) 的情况下，原子的结构比较稳定，所以除了最外层的两个 s 电子参加成键以外，次外层的两个 d 电子也容易参加成键，它们彼此之间性质非常相似。由于镧系收缩的影响，使锆和铪两者的原子半径和离子半径非常接近，因而它们的化学性质也非常相似。所以除钛和锆外的其他 IVB 族元素的单质和化合物同样适用本发明的方法。

IIA 族元素金属原子的最外层电子排布为 ns^2 ，它们具有强还原性。IIA 族元素最外层电子数目一样同为 2，因此它们彼此之间性质非常相似。所以除钙和镁外的其他 IIA 族元素的化合物同样适用本发明的方法。

IIA 族元素与稀土元素的单质还原性较强，加入电池系统后不能稳定存在，会被氧化为化合物的形式存在，所以单质或其化合物同样适用本发明的方法。

《国际电池》杂志曾报道，单独加入稀土元素、IVB 族元素或 IIA 族元素，可以通过溶解-再沉积在氢氧化镍表面生成该元素的氧化物/

氢氧化物沉积，阻碍析氧副反应的发生。本发明采用两类以上特别是三类元素共同加入时，其作用比单类元素有明显的提高，其机理目前尚不明确，但估计是多种不同外电子结构的元素阳离子可以起到协同阻碍析氧副反应发生的缘故。

本发明的镍基充电电池用高温复合添加剂，其包含的组分从元素周期表中IIA族、IVB族和稀土类元素中各选取至少一种元素，以单质或化合物形式添加在可充式镍基电池内，与添加单一族/类的元素的单质或化合物的情况相比，通过在正极氢氧化镍的表面共沉积或包覆，防止添加剂之间的聚积以及在正极构成材料之间的聚积，使添加剂均匀地分布在活性物质的表面上，并粘附或被吸附在该材料的表面上，从而使添加剂发挥较全面的作用，提高活性物质充电转化效率。在提高正极活性能物质的利用率上获得极佳的效果，也就是说这种复合高温添加剂与单一化合物添加剂相比，进一步提高了正极的析氧过电位。在负极活性物质贮氢合金中添加复合高温添加剂，有助于改进贮氢合金电极的特性。

当本发明的镍基充电电池用高温复合添加剂在正极氢氧化镍的表面共沉积或包覆，或机械混合在正极活性物质中，或分布在负极活性物质中，或在隔膜表面上具有可溶性的IIA族、IVB族和稀土金属的化合物时，此化合物能溶解并存在于碱性电解液内，通过电液的扩散分布在电池的正、负极及隔膜中，从而使充电反应进行得更加均匀，提高氧生成电位，对析氧反应的抑制作用变得更强，同时可增强氧化镍转化成氢氧化镍的充电反应。

表1 容量和充电效率 η 比较

电池	比较 例一	比较 例二	比较 例三	实施 例一	实施 例二	实施 例三	实施 例四	实施 例五	实施 例六	实施 例七
常温下 容量 C_0	613.2	619.8	613.6	623.5	609.8	628.7	621.1	618.9	612.8	602.7
60℃下 容量 C_1	383.3	404.7	359.6	549.9	508.6	570.2	616.1	579.9	563.8	573.2
60℃下 充电效 率 η	62.5%	65.3%	58.6%	88.2%	83.4%	90.7%	99.2%	93.7%	92.0%	95.1%
80℃下 容量 C_2	249.0	264.7	223.4	339.2	354.3	357.7	485.7	375.7	362.8	377.3
80℃下 充电效 率 η	40.6%	42.7%	36.4%	54.4%	58.1%	56.9%	78.2%	60.7%	59.2%	62.6%