(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105143519 B
(45)授权公告日 2018.05.04

(21)申请号 201480005588.8

(22)申请日 2014.01.31

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105143519 A

(43)申请公布日 2015.12.09

(30)优先权数据
61/759,777 2013.02.01 US
61/898,151 2013.10.31 US
61/898,191 2013.10.31 US
61/902,041 2013.11.08 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.07.31

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2014/014028 2014.01.31

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2014/121009 EN 2014.08.07

(73)专利权人 恩塞尔技术股份有限公司
地址 美国佛罗里达

(72)发明人 R·奥格 C·H·韦尔奇
A·P·塞德尔

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038
代理人 谭冀

(51)Int.Cl.
C25B 11/00(2006.01)

(56)对比文件
US 2011/0039159 A1,2011.02.17,
US 4021911 ,1977.05.10,说明书第2栏第28-44行.
US 2008/0057403 A1,2008.03.06,
US 2008/0057403 A1,2008.03.06,
US 2008/0057403 A1,2008.03.06,
US 4216045 ,1980.08.05,全文.
US 3630781 ,1971.12.28,全文.
US 2012/0070746 A1,2012.03.22,
US 2012/0070746 A1,2012.03.22,

审查员 刘重阳

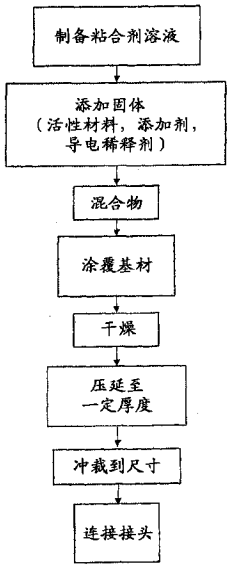
权利要求书1页 说明书9页 附图8页

(54)发明名称

涂覆的铁电极及其制备方法

(57)摘要

提供了一种铁基电极,包含单层导电基材,该单层导电基材在至少一侧上涂覆有包含铁活性材料和粘合剂的涂层。该铁基电极用于Ni-Fe蓄电池中作为阳极。还可通过用包含铁活性材料和粘合剂的涂层混合物连续涂覆该基材的每一侧来制备该电极。



CN 105143519 B

1.一种铁电极，其包含单层导电基材，该单层导电基材在至少一侧上涂覆有包含铁活性材料、聚乙烯醇和硫的涂层，该铁活性材料包含金属Fe或铁氧化物物质。

2.权利要求1的铁电极，其包含单层导电基材，该单层导电基材在至少一侧上涂覆有包含铁活性材料的涂层，该涂层包含至少两个层。

3.权利要求2的铁电极，其中该涂层包含两个层。

4.权利要求3的铁电极，其中该两个层具有不同的孔隙率。

5.权利要求3的铁电极，其中该两个层具有不同的组成。

6.权利要求2的铁电极，其中该涂层包含三个层。

7.权利要求6的铁电极，其中该三个层中的至少两个层具有不同的孔隙率。

8.权利要求6的铁电极，其中该三个层中的至少两个层具有不同的组成。

9.权利要求1的铁电极，其中聚乙烯醇在电极中的量处于从1至5wt％范围内。

10.权利要求1的铁电极，其中聚乙烯醇在电极中的量处于从2.5至4wt％范围内。

11.权利要求1的铁电极，其中该铁电极进一步包含添加剂。

12.权利要求11的铁电极，其中该添加剂包含镍粉。

13.权利要求1的铁电极，其中该硫包括单质硫。

14.一种铁电极，包含活性材料和粘合剂，由下述方法制备：

-制备包含铁活性材料、聚乙烯醇和硫的混合物，该铁活性材料包含金属Fe或铁氧化物物质；

-用该混合物在至少一侧上连续涂覆连续的基材材料；

-干燥、压实和切割铁电极到尺寸；和

-将接头连接到电极。

15.用于制备铁电极的方法，包括

-制备包括铁活性材料、聚乙烯醇和硫的混合物，该铁活性材料包含金属Fe或铁氧化物物质；

-用该混合物在至少一侧上涂覆连续的基材材料；

-干燥、压实和切割电极到尺寸；和

-将接头连接到电极。

16.权利要求15的方法，其中聚乙烯醇在电极中的量处于从2.5至4wt％范围内。

17.权利要求15的方法，其中该连续基材的涂层包含具有不同性质的材料的叠层。

18.权利要求17的方法，其中该叠层具有不同孔隙率和/或密度。

19.权利要求17的方法，其中该叠层具有不同的添加剂浓度。

20.权利要求15的方法，其中以第一步骤中的IR、微波或UV干燥和第二步骤中的对流干燥的组合来进行干燥。

21.一种蓄电池，包含镍基阴极和作为阳极的权利要求1的铁电极。

涂覆的铁电极及其制备方法

[0001] 发明背景

发明领域

[0002] 本申请属于能量储存装置技术领域。更具体地，本发明属于使用铁电极的可再充电蓄电池技术领域。

[0003] 技术现状

[0004] 铁电极用于能量储存蓄电池及其它装置中已经超过100年了。经常将铁电极与镍基阴极组合以形成镍-铁蓄电池。镍-铁蓄电池(Ni-Fe蓄电池)是可再充电蓄电池，其具有镍(III)氧化物/氢氧化物阴极和铁阳极以及电解质例如氢氧化钾。将活性材料保持在镀镍的钢管或穿孔的袋状物中。它是一种非常耐用的蓄电池，其容忍误用(过度充电、过度放电和短路)，并且即使如此处理仍能具有很长的寿命。它经常用于后备情况，在此情况下它能够连续充电并可持续超过20年。然而，由于其低比能量、不良的充电保持能力和高制造成本，其它类型的可再充电蓄电池在大多数应用中替代了镍-铁蓄电池。

[0005] 传统上，通过以下方式制备铁电极活性材料：将纯铁粉溶解在硫酸中，接着干燥和焙烧以产生铁氧化物(Fe_2O_3)。将该材料洗涤，并且在氢中部分还原和部分氧化以得到Fe和磁铁矿(Fe_3O_4)的混合物。可将添加剂例如FeS添加到该活性材料块。负电极结构一般是袋状板构造，其中将活性材料引入集流体中。该集流体由钢带或钢条制成，该钢带或钢条为穿孔且镀镍的，并且该带成形成具有一端开口用于引入活性材料的管或袋状物(D.Linden和T.Reddy编辑，“Handbook of Batteries，第三版”，McGraw-Hill，©2002)。可替代地，可在还原气氛下烧结精细的铁粉以产生坚固的电极形状。

[0006] 这些用于生产铁电极的方法都是昂贵的，导致低的活性材料利用率和差的比能量。因此，由于高制造成本和低比能量，Ni-Fe蓄电池大部分被其它蓄电池技术取代。虽然铁电极的制备技术是众所皆知的并且当前优选的制备这些电极的工艺是袋式设计，袋式设计电极不是成本有效的且制造复杂。尽管铁电极的理论容量高，但是由于铁氧化物差的导电性，实际上仅实现少量百分比的理论容量。在袋式电极设计中，与外部基体表面接触的损耗导致增加的极化和电池电压的下降。为了避免这一点，必须将大量导电材料例如石墨添加到活性材料，这进一步增加了成本和降低了能量密度。工业应当提供低成本、高品质和高性能的铁电极设计。

[0007] 在本领域中已知其它形式的电极生产，特别是具有涂膏构造的电极。这种类型的电极一般纳入粘合剂与活性材料，随后可将其涂覆到二维或者三维的集流体上、干燥并压实以形成成品电极。

[0008] US 3,853,624描述了一种纳入铁电极的Ni-Fe蓄电池，该铁电极采用金属纤维结构，该金属纤维结构通过湿涂膏方法负载有硫化磁性氧化铁。在电池外电化学形成板以将铁活性材料电化学连接到板状结构。这样的方法在大量生产中不实用并且增加产品成本。

[0009] US 4,021,911描述了一种铁电极，其中将铁活性块铺展在网格上、辊压并且干燥。然后用环氧树脂溶液处理该电极以在电极表面上形成固体加强的膜状层。然而，可以预期

这样的表面膜会导致电极表面的绝缘属性，显著地增加了电荷转移电阻并降低了电池维持高充电和/或放电倍率的能力。

[0010] 类似地，提出PTFE作为粘合剂体系用于碱性蓄电池的膏型电极。US 3,630,781描述了使用PTFE含水悬浮液作为用于可再充电蓄电池电极的粘合剂体系。然而，为了维持PTFE粉末处于悬浮，必需向悬浮液添加表面活性剂，必须通过大量的洗涤从得到的电极除去该表面活性剂，这增加了成本和制造工艺的复杂性。在US 4,216,045中描述了一种用于粘合PTFE的电极的替代方案，采用氟碳树脂粉末以形成可连接到导电体的片材。然而，使用PTFE导致防水表面，尽管这对重组蓄电池例如NiCd或NiMH为有益的，但是这对富液型Fe-Ni蓄电池的性能有害，在该富液型Fe-Ni蓄电池中电极和电解质之间良好的接触是有益的。

[0011] 提出采用各种粘合剂的膏状电极用于碱性电极，最特别地用于NiMH蓄电池的采用了吸氢合金的电极(例如US 5,780,184)。然而，这些电极的所需性质与高容量铁电极的所需性质显著不同。在MH电极的情况下，要求高电极密度(低孔隙率)以维持合金颗粒之间良好的电接触以及促进合金中的固态氢扩散。相反，由于铁氧化物物质的低溶解度，高孔隙率对于铁电极是所需的。因此，为其它类型碱性电极开发的粘合剂体系对于Ni-Fe蓄电池来说没有得到优化，因此没有发现商业应用。

[0012] 用于制备铁电极(阳极)的方法相对于Ni-Fe蓄电池的成本而言导致低性能。

[0013] 制备铁电极的技术是熟知的，目前优选的用于制备这些电极的工艺是袋式设计。袋式设计成本不是成本有效的并且其制造复杂，袋式设计电极也难于大量生产，并且来自这种设计的能量和动力利用率低。需要的是一种低成本、高容量、高品质和高性能的铁电极设计及制造工艺。

[0014] 发明概述

[0015] 本发明提供一种新颖的涂覆铁电极以及制造该铁电极的改进方法。提供了一种铁基电极，包含单层导电基材，该单层导电基材在至少一侧上涂覆有包含铁活性材料和粘合剂的涂层。该铁基电极用于Ni-Fe蓄电池中作为阳极。通过采用包含铁活性材料和粘合剂的涂层混合物涂覆基材来制备该电极。

[0016] 制造益处是与标准的袋式电极设计相比的更低成本、更高容量、连续工艺，以及如果需要那么是更高品质产品和制造方法。

[0017] 在其它因素中，发现可采用连续涂覆工艺最经济地制备高品质和高性能铁电极。生产的是膏型铁电极，其采用单一导电基材以使得用于可再充电蓄电池体系(包括但不限于Ni-Fe、Ag-Fe、Fe-空气或MnO_2-Fe)的高容量铁电极成为可能。

[0018] 在其它因素中，发现多层涂覆的铁电极可提供所需的优点。不同的层在各种物理特性或者组成上可为不同的。物理特性可包括孔隙率。具有不同孔隙率的多个层，例如可实现气体从活性材料到电解质的改进流动。可将不同的添加剂添加到每个不同层的涂层组合物，这还在铁电极的操作中提供突出和有效的结果。

[0019] 附图简要描述

[0020] 图1是使用连续工艺制造本发明的铁电极的流程图。

[0021] 图2是本发明的涂覆铁电极的透视图。

[0022] 图3是根据本发明在基材两侧上均有涂覆的铁电极的侧视图和横截面视图。

[0023] 图4是目前的袋式铁电极的透视图。

[0024] 图5是目前的袋式铁电极的侧视图和横截面视图。

[0025] 图6是具有不同粘合剂组合物的铁电极的Ni-Fe电池的放电容量。

[0026] 图7是具有不同镍和铁含量的铁电极的Ni-Fe电池的放电容量。

[0027] 图8是具有不同硫含量的铁电极的Ni-Fe电池的放电容量。

[0028] 发明详述

[0029] 本发明包含铁电极，该铁电极包含单一的涂覆导电基材，由可以为连续的简单涂覆工艺制备。

[0030] 该基材用作电流传导和收集材料，其容纳电极的活性材料(铁)。在目前的袋式设计中，该基材包围该活性材料并保持该材料。因此每个电极需要两层基材。在本发明中，使用了单一层基材。该单一层用作至少一侧粘合涂覆材料的载体。在一个实施方案中，涂覆基材的两侧。这种基材可以是薄导电材料例如金属箔或片，金属泡沫，金属网，编织金属，多孔金属网。例如使用0.060英寸，80ppi的镍泡沫材料。在一个实施方案中，该基材是三维材料例如金属泡沫或金属毡。在一个实施方案中，可使用镀镍的穿孔箔。

[0031] 施加到基材的涂层混合物是粘合剂和活性材料在水溶液或有机溶液中的混合。该混合物还可含有其它添加剂，例如造孔剂或导电添加剂。导电添加剂包括但不限于碳、石墨或Ni粉。可纳入造孔剂以增加电极孔隙率，并且造孔剂包括但不限于碳酸铵和碳酸氢铵。可以包括在该涂层混合物中的其它添加剂是铋、锡、硫和金属硫化物。粘合剂材料具有在活性材料颗粒之间、以及活性材料颗粒和基材集流体之间提供粘附和粘合的性质。粘合剂通常抵抗由于老化、温度和腐蚀性环境引起的降解。粘合剂可以包括聚合物、醇、橡胶和其它材料，例如被证明为有效的先进胶乳配制剂。在一个实施方案中使用聚乙烯醇(PVA)粘合剂。使用粘合剂将活性材料机械粘附到支撑单一基材消除了对于昂贵的烧结或电化学后处理的需求。水基溶液具有低毒性的优点，并且在干燥过程中除去水是环境友好的并且不需更对溶剂进一步处理或捕获。

[0032] 相对于常规粘合剂，采用PVA作为粘合剂具有几个优点。PVA易溶于水，通过允许直接添加PVA溶液到活性材料混合物来简化制造工艺，以及消除了与PTFE粘合剂共有的保存期限有关的问题。PVA不会赋予电极表面疏水性属性，这确保了活性材料和碱性电解质之间良好的接触。可以以浓溶液或者以粉末的形式将PVA添加至活性材料膏中。在一个实施方案中优选水解在98.5和100％之间的PVA。一个最优选的实施方案使用水解在99.2和100％之间的PVA。此外，PVA在20℃下具有的4％水溶液粘度介于3-70cP之间。在一个优选的实施方案中，PVA的4％水溶液的粘度在20℃下介于20-40cP之间。在最优选的实施方案中，PVA的4％水溶液的粘度在20℃下介于27-33cP之间。在最终的膏中PVA的浓度为总重量的1至10％。优选的PVA浓度处于1至5％范围内，并且PVA在膏中最优选的浓度介于2.5至4％之间。更低的PVA浓度不提供活性材料足够的粘合，而更高的浓度导致电极电阻的增大，劣化蓄电池在高电流负载下的性能。

[0033] 用于混合配制剂的活性材料选自能可逆地氧化和还原的铁物质。这样的材料包括金属Fe、铁氧化物材料或它们的混合。当充电时该铁氧化物材料将转化为铁金属。合适的铁氧化物材料包括Fe_3O_4。铁的优选形式是氢还原的，具有约96％或更高的纯度，并且具有325筛目。此外，可将其它添加剂添加到混合配制剂中。这些添加剂包括但不限于硫、锑、硒、碲、铋、锡和金属硫化物。可添加的导电添加剂包括但不限于镍粉、碳和石墨。

[0034] 发现硫作为添加剂处于从0.25到1.5％的浓度范围内为有用的，并且更高的浓度甚至可改进性能更多。镍用作导电改进剂，且发现从8到20％的浓度范围改进性能，并且更高的浓废甚至可改进性能更多。

[0035] 本发明的电极的进一步的优点在于可将添加剂结合到膏配制剂中，因为电极加工在相对低的温度下进行，否则添加剂在高温下会损失。如在现有技术文献中描述的烧结构造的使用阻止将添加剂例如硫添加到活性块中，因为添加剂会在烧结过程中损失。

[0036] 涂覆方法可以是向基材施加活性材料混合物的连续工艺例如喷洒、浸渍和擦拭、挤压、低压涂覆模具或表面转移。还可以使用分批工艺，但是连续工艺在成本和加工方面为有利的。涂层混合物必须保持重量和厚度的高一致性以及涂层均匀性。这种方法有益于不同材料的层叠并且提供不同性质例如孔隙率、密度和厚度的层。例如，可以用三个层涂覆基材。第一层具有高密度，第二层具有中等密度，并且最后一层具有较低密度，从而产生密度梯度，其促进了气体从活性材料到电解质的流动，并且提供了较好的电解质接触和在整个电极结构中活性材料的离子扩散。

[0037] 因此，本发明还提供了一种用于生产铁电极的方法，该铁电极包括单一导电基材，通过连续涂覆工艺该单一导电基材在一侧或者两侧上涂覆有铁活性材料。该方法包括：在合适的溶剂中混合铁活性材料和粘合剂，用活性材料混合物在至少一侧上涂覆连续的基材材料，干燥所述涂层，和将所得涂层压实成所需的厚度，冲裁，和将接头连接到电极体。总体过程示意性地示于图1中。

[0038] 在一个实施方案中，涂覆方法是连续工艺。该工艺包括在合适的溶剂中将铁活性材料通常与粘合剂混合，用活性材料混合物在至少一侧上涂覆连续的基材材料，干燥涂层到所需厚度，冲裁或者切割涂覆的基材到所需尺寸，和将接头连接到电极。涂覆步骤将活性材料混合物施加到基材，例如喷涂、浸渍和擦拭、挤压、低压涂覆模具或表面转移。在一个实施方案中使用低压涂覆模具。涂覆方法必须维持重量、厚度和涂层均匀性的高一致性。这保证了成品电极将具有相似的活性材料负载，从而在成品蓄电池产品中提供均匀的容量。

[0039] 本发明的涂覆方法有利于层叠各种材料和提供具有不同性质例如孔隙率、密度和厚度的层。例如，可用三个层涂覆基材；第一层具有高密度，第二层具有中等密度，并且最后一层具有较低密度，从而产生密度梯度。该梯度改进了气体从活性材料到电解质的流动，并且提供了较好的电解质接触和活性材料在整个电极结构中的离子扩散。外层可具有高孔隙率和表面积，以提高活性材料的利用和倍率能力。表面和外层可包含增加氢过电势的添加剂和帮助减少电极的早期钝化的添加剂例如硫。高致密的内层改进了与基材的电连接。

[0040] 在一个实施方案中，本发明包含铁电极，该铁电极包含在单一导电基材上的多层涂层。该涂层包含两个或者更多个层。涂层的每一个层与相邻层具有不同的孔隙率和/或组成。可通过将连续的涂层混合物施加到导电基材来完成层叠。在每个涂层施加之间，将电极干燥并且可将其压延(calendared)到所需的厚度。可通过在施加过程中向涂层混合物施加不同的压力、包含造孔剂、涂层混合物组成和在涂覆后改变压延厚度来实现每层中孔隙率的变化。层的组成由涂层混合物的组成确定。

[0041] 可通过将连续的涂层混合物施加到导电基材来完成层叠。在每个涂层施加之间，可将电极干燥可将其压延到所需的厚度。例如通过在涂覆过程中施加不同的压力、包含造孔剂和涂覆后改变压延厚度来实现每层中不同的孔隙率。

[0042] 涂覆之后，干燥电极以去除任何残余液体，即含水或有机溶剂。干燥方法通常将提供用于从涂覆活性材料去除液体的连续方法，其将增加干燥成分的粘附和粘合效果而没有铁燃烧。这种干燥方法提供了基材材料的均匀和稳定的活性材料涂层。可使用两阶段干燥。例如，第一阶段可为用于整体干燥的辐照(为了控制成本和品质)，接着是对流干燥以去除剩余液体。所使用的辐照可以是任何辐照例如红外线、微波或紫外线，并且很快。然而，辐照产生了涂覆的电极表面处的高温。只要水仍存在以充当散热器，高温就无影响。因此，通常将水去除到约10-20wt％水。这通常可以使用控制图来确定。降到10％水以下是危险的，因为电极变得十分干燥并且高温可点燃铁。因此，一旦剩余水量在10-20wt％范围内，使用对流(convention)干燥完成去除水/液体是优选的实施方案。在另一个实施方案中，如果工艺在惰性气氛中进行，那么辐照可用于完成干燥。

[0043] 为了高品质和低成本的连续加工，使用的压实方法可以通过辊轧、立式压制和磁性压实活性材料至所需的从0.005到0.500英寸的所需厚度和从10％到50％的孔隙率来完成。在一个实施方案中，电极的孔隙率为15-25％孔隙率。这种压实方法可以与上述的用于提供密度、厚度、孔隙率和机械粘附的材料性质的层叠方法结合使用。

[0044] 另外，贯穿包括涂覆、层叠和干燥过程的任何步骤可以连续施加连续的在线表面处理。该处理可以施加硫、聚合物、金属喷镀和表面层化(lament)等。

[0045] 将电极坯料从连续的基材材料切割成所需的尺寸，坯料的长度尺寸将取决于其中将使用电极的蓄电池。可以在干燥步骤前切割坯料，并且随后干燥每个分离的坯料。也可在干燥后但在压实前将坯料切割成所需的尺寸。在实施方案中，随后将每个坯料压实到所需的厚度。在一个实施方案中，在干燥和压实步骤后，如图1标注的切割坯料。

[0046] 在干燥压实和冲裁步骤之后，出于连接目的，通常将接头连接到电极。该接头由导电材料构成且可用常规方法例如焊接来连接。

[0047] 铁电极可与合适的正极(阴极)一起使用以制备蓄电池，例如具有镍阴极和本发明的铁电极的Ni-Fe蓄电池。可如常规的那样制备该蓄电池，其具有标准电解质和蓄电池分隔体。电解质例如可为基于氢氧化钾的电解质。

[0048] 包括铁电极的本蓄电池可以用于例如移动电话中，由此需要仅涂覆单一侧的电极。然而，优选涂覆两侧，从而允许蓄电池用于如本领域中已知的许多应用中。

[0049] 转向附图的图形，图2是涂覆铁电极的透视图。用包含铁活性材料和粘合剂的涂层2在每一侧上涂覆基材1。这进一步显示于图3中。在图3中，用铁活性材料和粘合剂的涂层11在每一侧上涂覆基材10。可连续横跨基材表面涂覆该基材，或者优选如图2和3所示，可不涂覆基材的清洁边线(lane)以简化后续操作例如集流体接头的焊接。

[0050] 附图的图4和图5显示了常规的袋式铁电极。在图4中，显示两个基材30形成容纳铁活性材料的袋。在图5中，铁活性材料40容纳在两个基材41和42之间。

[0051] 说明性实施例

[0052] 膏制备

[0053] 使用数字搅拌设备和3翼搅拌叶片在1300RPM下操作10-15分钟，制备包含氢还原的铁粉(325筛目)、16％镍粉#255、0.5％单质硫(沉淀的、纯化的)和适量粘合剂的水基膏。将去离子水添加到混合物以产生粘度介于120,000-130,000cP之间的膏。

[0054] 电极制备

[0055] 实施例1

[0056] 通过供给带进料穿过连接到具有设置成0.068”间隙宽度的刮刀夹具(doctor-blade fixture)的底部开口的罐的顶部，来将该水基膏施加到1.63”宽的具有2mm穿孔的镀镍连续穿孔带上。将该膏混合物倒入该罐中，将穿孔带以2.7英尺/分钟的速率向下拉，从而用该膏混合物涂覆穿孔带。从涂覆带上切割4-5”的段并将其放置到150°F下的干燥炉中20分钟。

[0057] 干燥之后，将涂覆带切割成3”标准长度，然后压制到一定厚度以实现约40％的孔隙率。为了给待点焊至其上的不锈钢接头提供干净的空间，从该带的上部0.25”去除干燥的膏混合物。

[0058] 实施例2

[0059] 通过用包含如表1中所述的几种不同粘合剂组成的各种膏浸渍镍泡沫来制备一系列铁电极。测量由这些电极制备的单个电池的放电容量，并在图6中相对铁在阳极中的量作图。通过在C/10、C/5、C/2和2C的多个倍率下使电池放电来评估速率对容量的影响，其中C代表在一小时内使蓄电池放电所需要的电流。

[0060] 表1

[0061]

电池#	粘合剂	粘合剂	铁的克数
1	1％CMC	1％PTFE	6.4
2	1％PVA	1％PTFE	8.5
3	1％CMC	1％AL-2002胶乳	7.9
4	1％CMC	1％AL-3001胶乳	7.4
5	1％PVA	1％AL-1002胶乳	8.3

[0062] 由于粘合剂可导致电极电阻，因此需要使用使电池电阻的增大最小化且提供最高mA h/g容量的粘合剂。比较Ni-Fe蓄电池的2C容量，在采用PVA作为粘合剂的电池中获得了在2C放电倍率下的最好结果。

[0063] 实施例3

[0064] 通过供给带进料穿过连接到具有设置成0.068”间隙宽度的刮刀夹具的底部开口的罐的顶部，来将水基膏(表2)施加到1.63”宽的具有2mm穿孔的镀镍穿孔带。将该膏混合物倒入该罐中，并且将穿孔带以2.7英尺/分钟的速率向下拉，从而用该膏混合物涂覆穿孔带。从涂覆带切割4-5”的段并将其放置到150℃下的干燥炉中20分钟。

[0065] 表2

[0066]

样品	PVA 浓度(%)	电极中的铁(g)	容量(mAh/g Fe)
1	3.5	8.3	117
2	3.5	8.45	116
3	3.5	11.4	112
4	5	8.25	89
5	7	10.1	69
6	9	8.55	8

[0067] 干燥之后,将涂覆带切割成3”标准长度,然后压制到一定厚度以实现约40%的孔隙率。为了给特点焊至其上的不锈钢接头提供干净的空间,从该带的上部0.25”去除干燥的膏混合物。

[0068] 通过用作为导电助剂的镍粉、铁粉、单质硫和采用PVA作为粘合剂的含水混合物涂覆穿孔NPS来制备一系列的连续涂覆铁电极。在混合物中采用多种PVA水平以评估粘合剂浓度对电极的机械稳定性和电极的倍率能力的影响。在低于3重量百分比PVA的浓度下,电极的物理完整性不可接受。高于约5重量百分比的粘合剂浓度显示放电容量的急剧下降,这最有可能是由于增加的电极电阻以及来自电解质界面的活性材料可能的遮蔽。具有各种PVA水平的电池的数据概括于表2中。

[0069] 实施例4

[0070] 将预热到120-125°F之间的10wt%的PVA溶液(Elvanol 7130)添加到夹套容器中,该容器具有铁粉(325筛目)、镍粉#255和硫,并预热到120°F。在120°F下搅拌该混合物30分钟。这种膏的固体组分混合物是80%的铁、16%的镍、0.4%的硫和3.5%的PVA。膏的粘度测量在从容器中去除后即刻具有25000至39000cP的范围,经过另外90秒后,粘度在从22000至31000cP范围内。

[0071] 然后将该膏混合物转移至预热到110°F的夹套容纳罐中,在其中进行搅拌。将该膏泵送到膏料斗中,在膏料斗中涂覆穿孔镀镍钢带。然后将涂覆带通过刮刀,以实现介于0.040-0.050”之间的涂层厚度,并引入竖直干燥炉。第一干燥阶段由在240°F下IR加热1.67分钟接着在常规烘箱中在240°F下加热3.35分钟构成,第二干燥阶段由在260°F预定干燥温度的强制热空气中停留时间为1.7分钟构成。从烘箱离开的膏温度不超过210°F。冷却后,将完成的涂层压延到0.025”的厚度。切割涂层片到尺寸并称重以得到涂层孔隙率,孔隙率在34-43%范围内,目标孔隙率是38%。

[0072] 用实施例4的电极构建Ni-Fe蓄电池。表3显示了铁电级相比于与采用袋状板电极的其它商业化Ni-Fe蓄电池的性能。

[0073] 表3

[0074]

蓄电池	中国三川电子(Seiden)	中国太行(Taihang)	乌克兰	俄罗斯	Zappworks	本发明的电极
Ah/g (粉末)	0.095 Ah/g	0.130 Ah/g	0.117 Ah/g	0.116 Ah/g	-	0.126 Ah/g
Ah/g (总电极)	0.059 Ah/g	0.076 Ah/g	0.075 Ah/g	0.084 Ah/g	0.034 Ah/g	0.105 Ah/g
Ah/cm^3 (总电极)	0.199 Ah/cm^3	0.203 Ah/cm^3	0.216 Ah/cm^3	0.238 Ah/cm^3	0.099 Ah/cm^3	0.430 Ah/cm^3
铁电极类型	袋状板	袋状板	袋状板	袋状板	袋状板	连续涂覆(涂膏)

[0075] 实施例5

[0076] 膏制备

[0077] 使用数字搅拌设备和3翼搅拌叶片在1300RPM下操作10-15分钟，制备包含氢还原铁粉(325筛目)、镍粉#255、单质硫(沉淀的、纯化的)和适量粘合剂的水基糊料。将去离子水添加到混合物以产生粘度介于120,000-130,000cP之间的膏。镍和铁含量根据表3变化，硫含量为0.5%，粘合剂含量为3.5%。

[0078] 通过使带进料穿过连接到具有设置成0.068"间隙宽度的刮刀夹具的底部开口的罐的顶部，来将具有不同的镍和铁含量的水基糊料(表4)施加到1.63"宽的具有2mm穿孔的镀镍穿孔带上。将膏混合物倒入该罐中，并且将穿孔带以2.7英尺/分钟的速率向下拉，从而用该膏混合物涂覆穿孔带，从涂覆带切割4-5"的段并将其放置到150℃下的干燥炉中20分钟。

[0079] 表4

[0080]

样品	镍(%)	铁(%)
1	8	88
2	12	84
3	16	80
4	20	76

[0081] 干燥之后，将涂覆带切割成3"标准长度，然后压制到一定厚度以实现约40%的孔隙率。为了给待点焊至其上的不锈钢接头提供干净的空间，从该带的上部0.25"去除干燥的膏混合物。

[0082] 使用由具有不同的镍和铁含量的膏制作的电极来构建Ni-Fe电池。数据显示于图7中。在8-16%之间的浓度范围内，电池性能显得不十分依赖于镍浓度，但是对于具有20%镍的电极观察到在高倍率(1C)和低倍率(C/10)下的改进容量。

[0083] 实施例6

[0084] 膏制备

[0085] 使用数字搅拌设备和3翼搅拌叶片在1300RPM下操作10-15分钟，制备包含氢还原

铁粉(325筛目)、镍粉#255、单质硫(沉淀的、纯化的)和适量粘合剂的水基膏。将去离子水添加到混合物以制备粘度介于120,000-130,000cP之间的膏。镍含量为16％,聚乙烯醇为3.5％,并且硫含量在0和1.5％之间变化,电极组合物的余量为铁粉。

[0086] 通过使带进料穿过连接到具有设置成0.068”的间隙宽度的刮刀夹具的底部开口的罐的顶部,来将具有不同的硫含量的水基膏施加到1.63”宽的具有2mm穿孔的镀镍穿孔带上。将该膏混合物倒入该罐中,并且将穿孔带以2.7英尺/分钟的速率向下拉,从而用该膏混合物涂覆穿孔带。从涂覆带切割4-5”的段并将其放置到150℃下的干燥炉中20分钟。

[0087] 干燥之后,将涂覆带切割成3”标准长度,然后压制到一定厚度以实现约40％的孔隙率。为了给待点焊至其上的不锈钢接头提供干净的空间,从该带的上部0.25”去除干燥的膏混合物。

[0088] 使用由具有不同的硫含量的膏制作的电极来构建Ni-Fe电池。数据显示于图8中。增加电极的硫含量增大了在C/10放电倍率下的容量,直到硫含量达到约1.5％,此处容量不再增大。增加硫含量增大了铁电极在1C和2C放电倍率下的容量(甚至在高至1.5％的硫含量下)。

[0089] 在具有采用前述实施例的方法制备的铁电极的Ni-Fe电池中,使用包含氢氧化钠(NaOH)、氢氧化锂(LiOH)和硫化钠(Na_2S)的电解质。使用用氢氧化镍浸渍的烧结镍电极作为正电极,使用0.010英寸厚的聚烯烃无纺布网作为这些具有本发明的铁电极的Ni-Fe电池实施例中的分隔体。用于常规Ni-Fe蓄电池的电解质是氢氧化钾(KOH),采用隔板保持阳极与阴极电隔离。结果显示本发明的Ni-Fe蓄电池在性能特性上的巨大改进。

[0090] 虽然本发明前面撰写的描述使得普通技术人员能够制造和使用其中现在被认为是最好的模式,但是那些普通技术人员将理解和认可这里的具体实施方案、方法和实施例的变体、组合和等价物的存在。本发明因此不应该由上述的实施方案、方法和实施例来限制,而应该由在本发明的范围和精神内的所有实施方案和方法来限制。

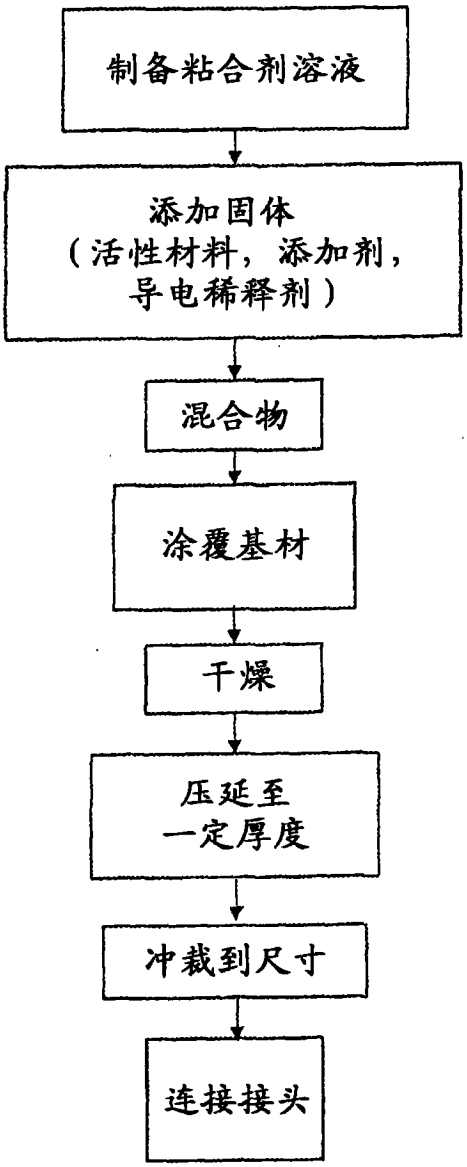


图1

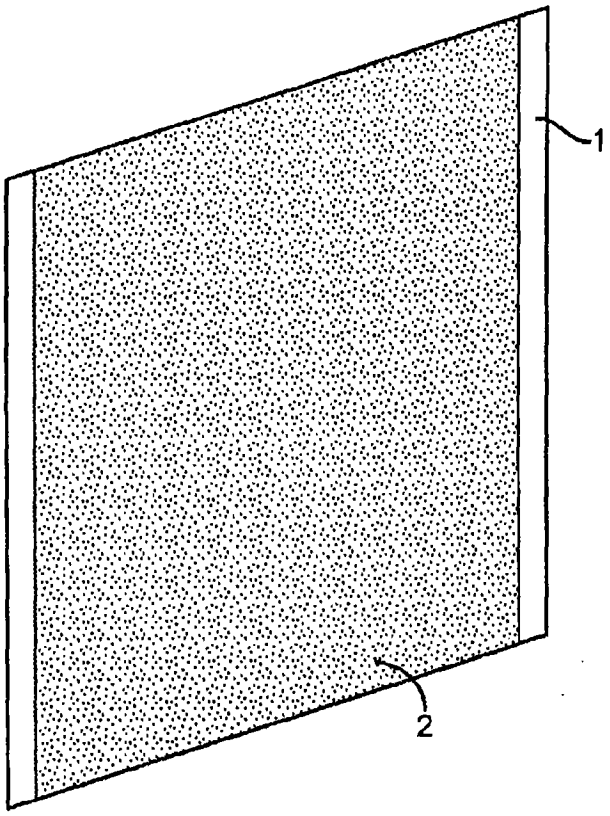


图2

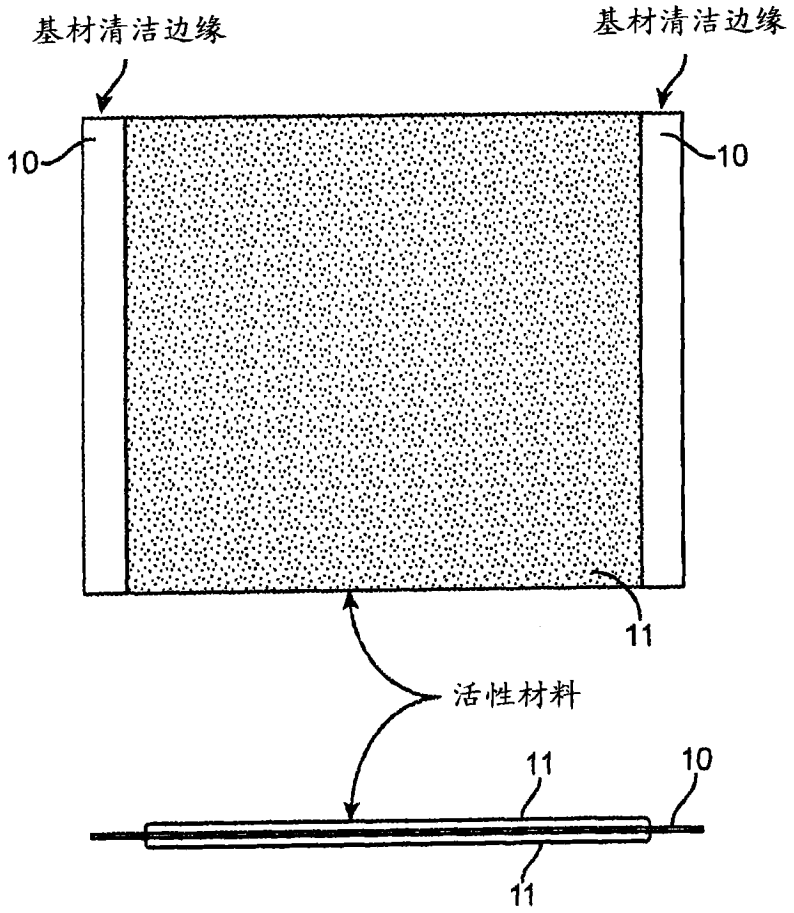


图3

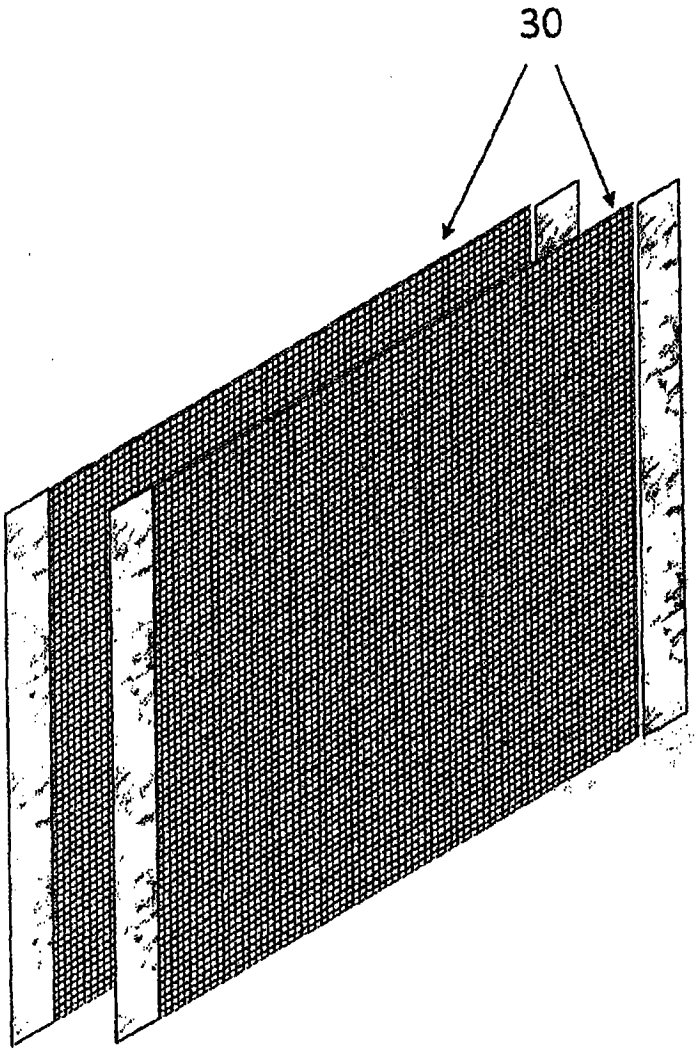


图4

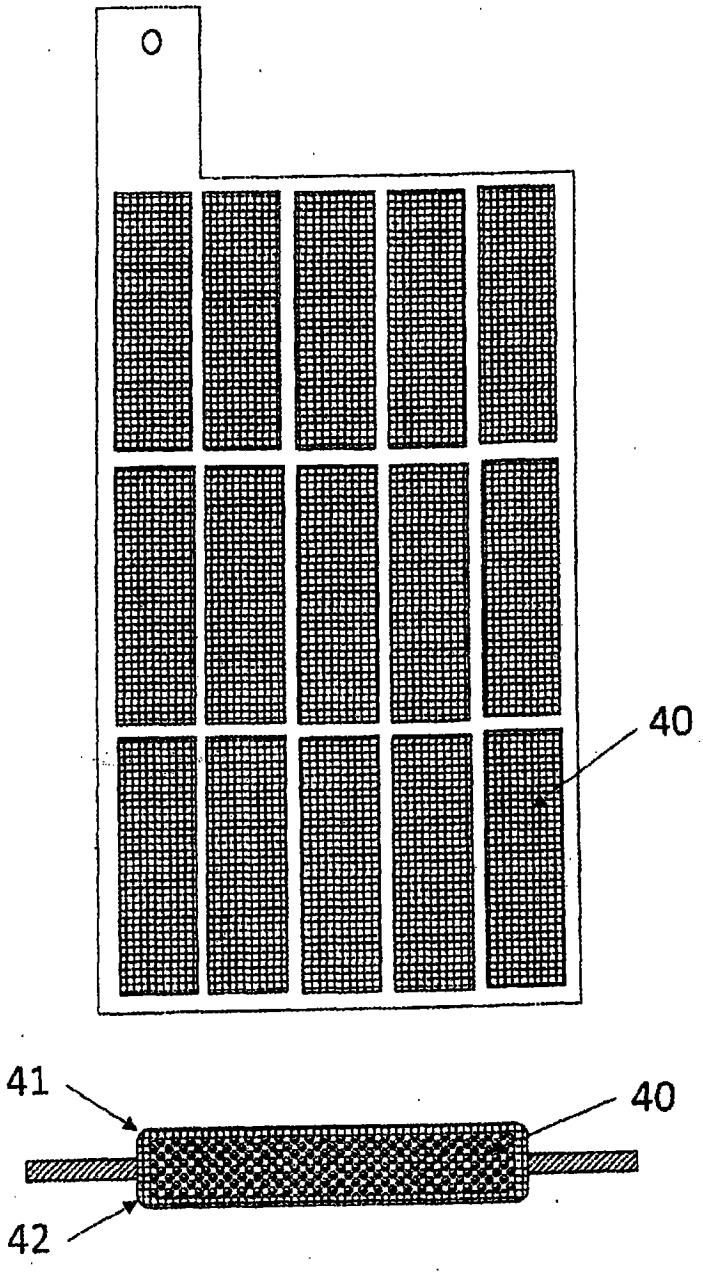


图5

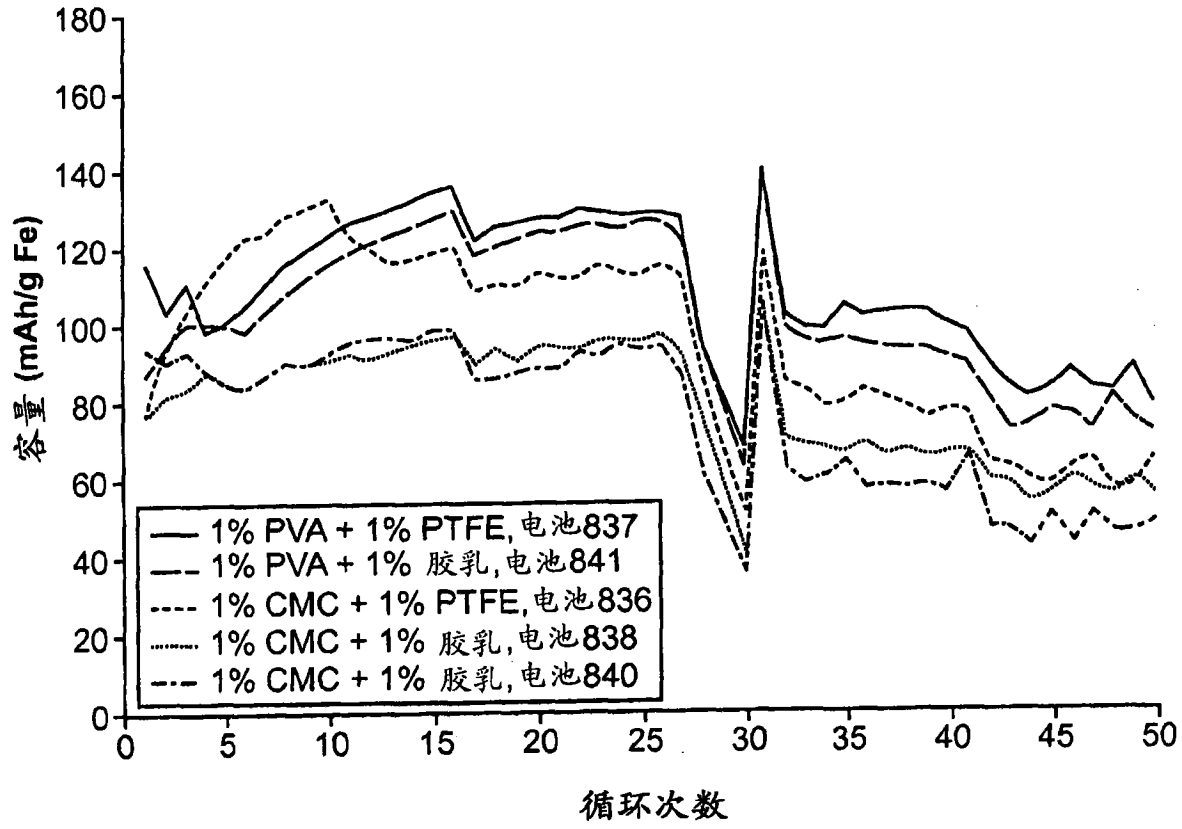

180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
容量 (mAh/g Fe)
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
循环次数
1% PVA + 1% PTFE, 电池837
1% PVA + 1% 胶乳, 电池841
1% CMC + 1% PTFE, 电池836
1% CMC + 1% 胶乳, 电池838
1% CMC + 1% 胶乳, 电池840

图6

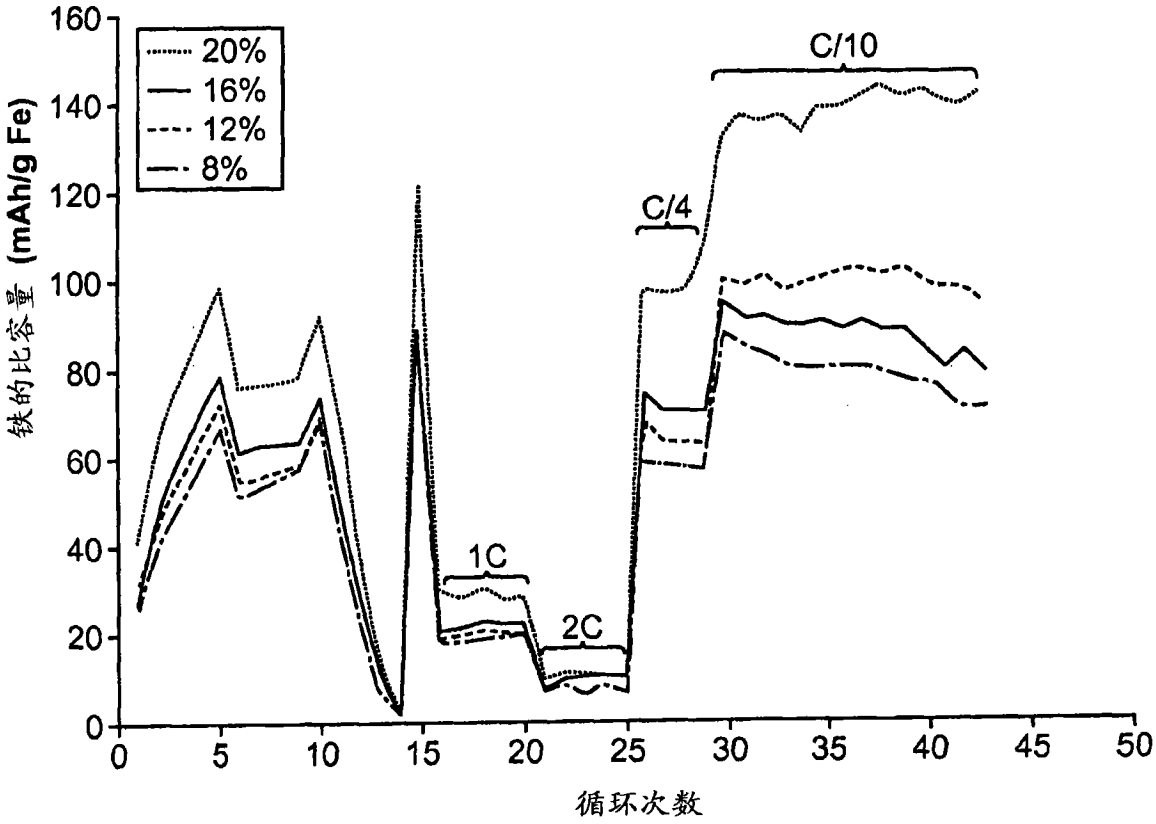

160
140
120
100
80
60
40
20
0
铁的比容量 (mAh/g Fe)
20%
16%
12%
8%
C/10
C/4
1C
2C
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
循环次数

图7

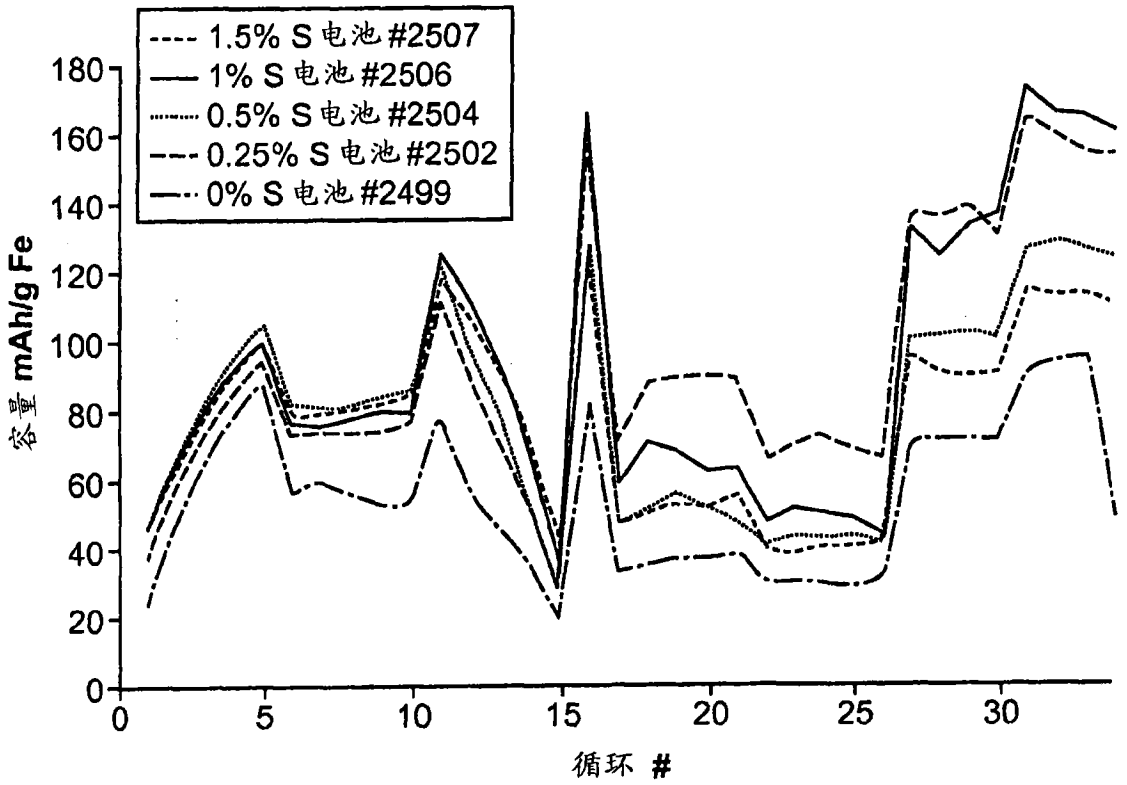

---- 1.5% S 电池 #2507
—— 1% S 电池 #2506
····· 0.5% S 电池 #2504
– – – 0.25% S 电池 #2502
—·· 0% S 电池 #2499
容量 mAh/g Fe
循环 #
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
0
5
10
15
20
25
30

图8