



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 106058290 A

(43) 申请公布日 2016. 10. 26

(21) 申请号 201510540597. 3

(22) 申请日 2015. 08. 28

(30) 优先权数据

2015/0471. 1 2015. 04. 02 KZ

(71) 申请人 电池研究所有限责任公司

地址 哈萨克斯坦阿斯塔纳

(72) 发明人 Z·贝克诺夫 T·哈拉 张永光

I·库尔曼巴耶娃 A·门特巴耶娃

A·科纳罗夫 Z·贝克诺夫

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 张海涛 于辉

(51) Int. Cl.

H01M 8/18(2006. 01)

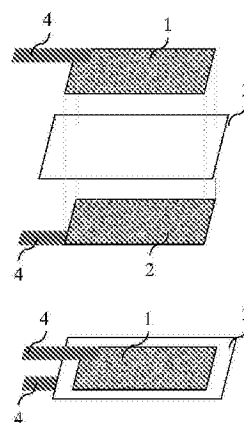
权利要求书2页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

无液流辅助的 Zn/NiOOH 电池

(57) 摘要

本发明涉及一种无液流辅助的 Zn/NiOOH 电池,其包括外壳、阳极、阴极、电解质。根据本发明,所述无液流辅助的 Zn/NiOOH 电池包括:第一基于碳的多孔集流体(1),其具有电沉积于其上的包括锌的阳极材料,由此形成多孔阳极;敷形地涂覆到所述多孔阳极上的电引发聚合的锌须状晶体生长抑制物;第二基于碳的多孔集流体(2),其具有电沉积于其上的包括 NiOOH 的阴极材料,由此形成多孔阴极;隔膜(3)和 KOH 和 ZnO 的电解质水溶液。



1. 一种无液流辅助的 Zn/NiOOH 电池,其包括外壳、阳极、阴极、电解质,所述电池的特征在于其包括:

- 第一基于碳的多孔集流体 (1),该集流体具有电沉积于其上的包括锌的阳极材料,由此形成多孔阳极,
- 敷形地涂覆到所述多孔阳极上的电引发聚合的锌须状晶体生长抑制物,
- 第二基于碳的多孔集流体 (2),该集流体具有电沉积于其上的包括 NiOOH 的阴极材料,由此形成多孔阴极,
- 隔膜 (3) 和
- KOH 和 ZnO 的电解质水溶液。

2. 根据权利要求 1 所述的无液流辅助的 Zn/NiOOH 电池,其特征在于所述第一基于碳的多孔集流体和所述第二基于碳的多孔集流体中的每个基于碳的多孔集流体包括以下材料中的至少一种:(a) 碳纤维纸;(b) 碳纤维布;(c) 纳米结构的自立碳膜。

3. 根据权利要求 1 所述的无液流辅助的 Zn/NiOOH 电池,其特征在于电沉积到所述第一基于碳的多孔集流体 (1) 上的所述阳极材料包括锌,锌在所述无液流辅助的 Zn/NiOOH 电池的充电期间作为  $Zn(OH)_4^{2-}$  可溶于水基电解质溶液中,并且所述电解质溶液中的  $Zn(OH)_4^{2-}$  在所述无液流辅助的 Zn/NiOOH 电池的放电期间作为金属锌沉积到所述多孔阳极的第一表面上。

4. 根据权利要求 1 所述的无液流辅助的 Zn/NiOOH 电池,其特征在于敷形地涂覆到所述多孔阳极上的所述电引发聚合的锌须状晶体生长抑制物包括以下材料中的至少一种:(a) 聚甲基丙烯酸缩水甘油酯;(b) 聚丙烯腈-丙烯酸甲酯;(c)  $SiO_2$ 。

5. 根据权利要求 1 所述的无液流辅助的 Zn/NiOOH 电池,其特征在于电沉积到所述第二基于碳的多孔集流体 (2) 上的所述阴极材料包括 NiOOH, NiOOH 在所述无液流辅助的 Zn/NiOOH 电池的放电期间被还原为  $Ni(OH)_2$ , 并且  $Ni(OH)_2$  在所述无液流辅助的 Zn/NiOOH 电池的充电期间被可逆地氧化为 NiOOH。

6. 根据权利要求 1 所述的无液流辅助的 Zn/NiOOH 电池,其特征在于所述隔膜 (3) 包括浸泡到 KOH 与 ZnO 的水溶液中的非织造玻璃纤维布。

7. 根据权利要求 3 所述的无液流辅助的 Zn/NiOOH 电池,其特征在于所述第一基于碳的多孔集流体和所述第二基于碳的多孔集流体中的每个基于碳的多孔集流体包括以下材料中的至少一种:(a) 碳纤维纸;(b) 碳纤维布;(c) 纳米结构的自立碳膜,所述阳极材料锌被还原地且间歇地电沉积到所述第一基于碳的多孔集流体 (1) 上,锌电沉积期间的电流接通时间被包含在 1 毫秒到 100 毫秒的区间中,并且所述锌电沉积期间的电流关断时间被包含在 1 毫秒到 100 毫秒的区间。

8. 根据权利要求 4 所述的无液流辅助的 Zn/NiOOH 电池,其特征在于敷形地涂覆到所述多孔阳极上的所述电引发聚合的锌须状晶体生长抑制物被还原地聚合到所述多孔阳极上,和/或经由使用硅醇盐的溶胶-凝胶方法被沉积。

9. 根据权利要求 5 所述的无液流辅助的 Zn/NiOOH 电池,其特征在于包括 NiOOH 的阴极材料被氧化地且间歇地电沉积到所述第二基于碳的多孔集流体 (2) 上, NiOOH 电沉积期间的电流接通时间被包含在 1 毫秒到 100 毫秒的区间,并且所述 NiOOH 电沉积期间的电流关断时间被包含在 1 毫秒到 100 毫秒的区间。

10. 一种用于生产无液流辅助的 Zn/NiOOH 电池的方法, 所述电池包括外壳、阳极、阴极、电解质, 所述方法的特征在于其包括以下步骤:

- 将包括锌的阳极材料电沉积到第一基于碳的多孔集流体 (1) 的第一表面上, 从而形成多孔阳极;
- 将锌须状晶体生长抑制物敷形涂覆到所述多孔阳极上;
- 将包括 NiOOH 的阴极材料电沉积到第二基于碳的多孔集流体 (2) 的第二表面上, 从而形成多孔阴极;
- 将隔膜 (3) 浸泡到包含 9mol/l KOH 和 50g/l ZnO 的电解质水溶液中;
- 上下地堆叠所述多孔阳极、所述隔膜 (3) 和所述多孔阴极; 和
- 将堆叠体置于 Zn/NiOOH 电池的所述外壳中, 每个堆叠体包括所述多孔阳极、所述隔膜 (3) 和所述多孔阴极。

## 无液流辅助的 Zn/NiOOH 电池

### 背景技术

[0001] 本发明涉及电池,特别涉及无液流辅助的 Zn/NiOOH 电池。

[0002] 存在一种已知发明,其最接近所提出的技术方案的技术性质并且包括:外壳、阴极、阳极、电解质。(日本专利申请 JP2010073533A, 2010)。然而,该发明具有限制其使用的严重缺陷:在工作期间,可形成阳极材料的树枝状晶体,这可能引起电池的短路并终止其运行。

[0003] 存在一种已知的被称为的“液流 Zn/Ni 电池”,其包括:电池外壳、置于所述电池外壳中的锌阳极和 NiOOH 阴极、含于所述电池外壳内的 KOH 电解质水溶液;和用于使所述电解质在所述阳极与所述阴极之间循环的装置(国际专利申请 W02011047105A1, 2009)。该液流电池(flow battery)显示超过 5000 次循环的运行,因为电解质的循环阻止了由于 Zn 须状晶体生长所致的短路,所述短路是 Zn/NiOOH 电池的缺点。然而,在该技术中,使用了用于电解质和其循环系统的罐,这造成了额外的运行成本。

[0004] 已成为用于众多种便携式电子装置中的最常见电池的锂离子电池(缩写形式为 LIB)已促进了它们在混合动力车辆(缩写形式为 HEV)和电动车辆(缩写形式为 EV)以及在将可再生能源整合到电网中的能量储存中的应用。锂离子电池包括高度易燃的非水电解质溶液并导致使用中的安全问题,这是重要因素,尤其是在用于运输和/或可再生能源中时。另外,LIB 必需在具有非常低的含湿量的惰性气氛下制造,从而导致高的制造成本。此外,锂离子电池的短循环寿命不符合在智能电网中的应用。

[0005] 本发明的问题是产生具有低成本/低价格、持久可靠运行和长使用寿命的电池。

[0006] 本发明的技术结果是降低成本/价格,改善电池运行性能,特别是提供高容量、高可靠性并且增加其使用寿命。

[0007] 这一技术结果由于以下事实而得以实现:所研发的无液流辅助的 Zn/NiOOH 电池包括:

- [0008] • 第一基于碳的多孔集流体,其具有电沉积的阳极材料 Zn,由此形成多孔锌阳极,
- [0009] • 敷形地涂覆到所述锌阳极上的电引发聚合的锌须状晶体生长抑制物,
- [0010] • 第二基于碳的多孔集流体,其具有电沉积的阴极材料 NiOOH,由此形成多孔阴极,以及
- [0011] • 隔膜和
- [0012] • 作为电解质的 9mol/l KOH 与 50g/l ZnO 的水溶液。

[0013] 集流体可包括碳纤维纸、碳纤维布或纳米结构的自立碳膜。电沉积的阳极可包括在充电期间作为  $Zn(OH)_4^{2-}$  可有效地溶于水基电解质溶液中的锌,和电解质溶液中在放电期间作为金属 Zn 沉积到阳极上的  $Zn(OH)_4^{2-}$ 。电沉积的阴极材料可包括有效地在放电期间可逆地还原为  $Ni(OH)_2$  且在充电期间氧化为 NiOOH 的 NiOOH。

[0014] 将可再生能源(缩写形式为 RES)整合到电网中是通过“智能工业化”实现全球经济连续增长的关键因素之一。关于 RES 广泛使用的主要限制是缺乏完全符合将可再生能源整合到电网中的要求的能量储存系统,主要因为现有系统的高成本、其安全性和有限的使

使用寿命。

### 发明内容

[0015] 因此,本发明的问题是提供在不利用电解质水溶液的循环的情况下可有效限制阳极与阴极之间的短路的 Zn/NiOOH 电池。

[0016] 为了实现上述目标,并且根据本发明的目的,如其在本文中被体现的并且详细描述,无液流辅助的 Zn/NiOOH 电池包括:

[0017] • 第一基于碳的多孔集流体,其具有电沉积于其上的阳极材料锌,由此形成多孔锌阳极,

[0018] • 敷形地涂覆到所述锌阳极上的电引发聚合的锌须状晶体生长抑制物,

[0019] • 第二基于碳的多孔集流体,其具有电沉积于其上的阴极材料 NiOOH,由此形成多孔阴极,以及

[0020] • 隔膜和

[0021] • 包含 ZnO 与 KOH 的溶液的电解质水溶液。

[0022] 电沉积的锌阳极的受控形态和锌须状晶体生长抑制物的形成可抑制锌树枝状晶体生长:因为金属树枝状晶体由于金属膜中的应力增长而生长,所以通过间歇式电沉积方法实现的高成核速率和缓慢的晶粒生长可缓和锌电沉积期间的压缩应力,且因此导致锌树枝状晶体生长的抑制。直接沉积到电沉积物锌上的锌须状晶体生长抑制物还可通过溶解的  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  靠近锌阳极表面的再分布(均质化)来抑制锌树枝状晶体生长。虽然它可能看似液流辅助电池的相反策略,其中  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  的分布始终通过使电解质溶液循环来更新,但通过  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  的均质化来抑制锌须状晶体生长的基本方法与液流辅助电池的那些相同。

### 附图说明

[0023] 合并在本说明书中并且形成本说明书一部分的附图图解说明本发明的实施方案并且与说明书一起用来解释本发明的原理。

[0024] 在图 1 中(部分地)显示了无液流辅助的 Zn/NiOOH 电池的示意图,所述电池包括:

[0025] • 基于碳的多孔集流体 1,其具有电沉积于其上的阳极材料锌,由此形成多孔阳极,

[0026] • 通过电引发聚合方法敷形地涂覆到多孔锌阳极上的锌须状晶体生长抑制物(未显示于图 1 中),

[0027] • 第二基于碳的多孔集流体 2,其具有电沉积于其上的阴极材料 NiOOH,由此形成多孔阴极,以及

[0028] • 隔膜 3 和

[0029] • 作为 ZnO 与 KOH 的溶液的电解质水溶液(未显示于图 1 中),其中第一和第二基于碳的集流体 1、2 两个电极使用镍涂料/粘合剂 [PELCO® 导电镍涂料(丙烯酸系)或 PELCO® 高性能镍粘合剂(硅酸盐)]或碳粘合膏 [PELCO® 高温碳膏(硅酸盐)] 分别连接到第一和第二镍接片(tab)/接点(contact)。

[0030] 发明详述

[0031] 本发明包括:

[0032] • 第一基于碳的多孔集流体 1, 其具有电沉积于其上的阳极材料锌, 由此形成多孔锌阳极,

[0033] • 通过电引发聚合方法敷形地涂覆到锌阳极上的锌须状晶体生长抑制物,

[0034] • 第二基于碳的多孔集流体 2, 其具有电沉积于其上的阴极材料 NiOOH, 由此形成多孔阴极, 以及

[0035] • 隔膜 3 和

[0036] • 由 9mol/l KOH 和 50g/l ZnO 溶液组成的电解质水溶液。

[0037] 如前所述, Zn/NiOOH 可再充电电池的缺陷是由锌树枝状晶体生长引起的短路。电沉积的锌阳极的受控形态和锌须状晶体生长抑制物的形成可抑制锌树枝状晶体生长: 因为金属树枝状晶体由于金属膜中的应力增长而生长, 所以通过间歇式电沉积方法实现的高成核速率和缓慢的晶粒生长可缓和锌电沉积期间的压缩应力, 且因此导致锌树枝状晶体生长被抑制。直接沉积到电沉积物锌上的锌须状晶体生长抑制物还可通过溶解的  $Zn(OH)_4^{2-}$  靠近锌阳极表面的再分布 (均质化) 来抑制锌树枝状晶体生长。

[0038] 进行脉冲电沉积以控制电沉积的锌形态: 为了达到一定水平的放电, 定期关断施加电压以允许形成的双电层的放电。该过程显著地促进了离子通过双电层到基底的输送。因此, 可在更高的电流强度下实现脉冲电沉积, 而不引起发生在电沉积的常用非脉冲方法期间的二次反应, 如气态  $H_2$  和  $O_2$  的生成。考虑到试样尺寸和用于电沉积的电源模块的电流极限来确定电流密度和施加电压。在本发明内, 采用 1 毫秒到 100 毫秒的电流接通时间和 1-100 毫秒的电流关断时间。

[0039] 电沉积是伴有超电势的不平衡过程。超电势是当电流正在通过时平衡电势与其工作电势之间的差。超电势是因为促成给定速率下的电极反应需要额外的能量而被观察到的。超电势可用于形态控制。当电流密度增加时, 电沉积物的显微结构往往更精细: 这是因为电沉积物上的阴极超电势随着电流密度的增加而增加。电沉积物上的成核速率与阴极超电势成指数比例。大的阴极超电势降低成核的能量, 且因此增加核密度, 即每表面积的核数。

[0040] 此外, 呈现了本发明的详细说明, 其实施例图解说明于附图中。类似的结构和 / 或组成将使用相同的附图标记标识于图中。在图 1 中 (部分地) 显示了由以下组成的无液流辅助的电池:

[0041] • 第一基于碳的多孔集流体 1, 其具有电沉积的锌 (阳极) 和敷形地涂覆到锌阳极上的锌须状晶体生长抑制物 (未显示于图 1 中);

[0042] • 第二基于碳的多孔集流体 2, 其具有电沉积的 NiOOH (阴极);

[0043] • 隔膜 3 和

[0044] • 包含 9mol/l KOH 与 50g/l ZnO 的溶液的电解质水溶液 (未显示于图 1 中);

[0045] • 第一和第二镍接片 4, 其使用镍粘合剂 / 涂料 [PELCO® 导电镍涂料 (丙烯酸系) 或 PELCO® 高性能镍粘合剂 (硅酸盐 (或硅酸酯) (silicate))] 或碳粘合膏 [PELCO® 高温碳膏 (硅酸盐或 (硅酸酯) (silicate))] 分别与第一和第二基于碳的多孔集流体 1、2 两个电极 (阳极和阴极) 连接。

[0046] 用于图 1 中的点 1 和 2 中的基于碳的多孔集流体 (即第一多孔集流体 1 和第二多孔集流体 2 中的每个多孔集流体) 由碳纤维纸、碳纤维布或纳米结构的自立碳膜组成。包

括电沉积的锌的多孔阳极（形成于如图 1 中所示的第一多孔集流体 1 上）在充电期间作为  $Zn(OH)_4^{2-}$  可有效地溶于水基电解质溶液中，并且电解质溶液中的  $Zn(OH)_4^{2-}$  在放电期间作为金属锌沉积到阳极表面上。锌须状晶体生长抑制物（敷形地涂覆到形成于如图 1 中所示的第一多孔集流体 1 上的多孔阳极上）可包含聚甲基丙烯酸缩水甘油酯（缩写形式为 PGYM）、聚丙烯腈 - 丙烯酸甲酯（缩写形式为 PAN-MA）和 / 或  $SiO_2$ 。阴极材料（形成于如图 1 中所示的第二多孔集流体 2 上）可包含在放电期间有效地还原为  $Ni(OH)_2$  且在充电期间可逆地氧化为  $NiOOH$  的  $NiOOH$ 。图 1 中的隔膜 3 可由吸收性玻璃垫（缩写形式为 AGM）（Nippon Sheet Glass 有限公司）组成。图 1 中的第一和第二接片 4 由镍制成。

[0047] 通过所用的沉积参数控制的电沉积的锌阳极粒子的大小可从 10 纳米到 10 微米，更优选大约在 10 纳米与 1 微米之间变化。对锌阳极粒子大小的控制是有用的，因为它允许对阳极材料的循环性能进行优化，并且提供了用于匹配阳极材料的电化学容量与阴极材料的电化学容量的另一方法。

[0048] 电沉积的锌须状晶体生长抑制物（下层）的厚度可从 1 纳米到 1 微米，更优选大约在 10 纳米与 100 纳米之间变化。溶胶 - 凝胶沉积的须状晶体生长抑制物（上覆层（over-layer））可沉积到电沉积的须状晶体生长抑制物（下层（under-layer））上，以改善抑制物的机械强度。

[0049] 通过所用的沉积参数控制的电沉积的  $NiOOH$  阴极粒子的大小可从 100 纳米到 10 微米变化。对粒子大小的控制是有用的，因为它提供了用于匹配阴极材料的电化学容量与阳极材料的电化学容量的另一方法。

## 具体实施方式

[0050] 实施例

[0051] 多孔阳极的制备：

[0052] 锌沉积物：

[0053] 首先，描述了在恒定电流和环境温度下将结晶锌从水溶液直接电沉积到碳纤维纸（Toray 碳纸，TGP-H-60）上。使锌从  $0.52\text{mol/l ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $0.15\text{mol/l (NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $0.7\text{g/l}$  聚丙烯酰胺（缩写形式为 PAA， $MW = 200,000$ ）、 $0.05\text{g/l}$  硫脲的水溶液还原地电沉积。在开始电沉积之前，通过添加  $40\text{g/l H}_3\text{BO}_3$  将溶液 pH 调节到 4。通过使用脉冲电沉积设备（恒电势器 / 恒电流器 HP96；脉冲发生器 DT9834 和软件 ASOFT7. Bank Elektronik-Intelligent Controls GmbH），在 10 毫秒的电流接通时间下，在 10 毫秒的电流关断时间下并且在  $1\text{A/cm}^2$  的脉冲电流密度下进行在碳纤维纸上的电沉积，获得锌沉积物。使用了具有 2 个电极的沉积单元（deposition cell）：该单元由工作电极 - 碳纤维纸和第二电极 - 锌板组成。工作电极（即由碳纤维纸组成的第一集流体 1）使用镍粘合剂 / 涂料 [PELCO® 导电镍涂料（丙烯酸系）或 PELCO® 高性能镍粘合剂（硅酸盐或（硅酸酯））] 或碳膏粘合剂 [PELCO® 高温碳膏（硅酸盐或（硅酸酯））] 连接到第一镍接片 4。第一镍接片 4 用于进行与用于沉积锌的工作电极的电连接。改变沉积时间以控制沉积的锌的直径 / 厚度，例如从 1min（沉积的锌的直径被包含在 100-200 纳米的区间中）到 10min（沉积的锌的厚度被包含在 1-2 微米的区间中）。在沉积之后，用去离子水冲洗试样并且在  $200^\circ\text{C}$  下在空气中在 1 小时期间退火。

[0054] 锌须状晶体生长抑制物的制备：

[0055] 聚（丙烯腈-丙烯酸甲酯）（缩写形式为 PAN-MA）薄膜：

[0056] 描述了在恒定的电势和环境温度下将 PAN-MA 薄膜从二甲基甲酰胺（缩写形式为 DMF）溶液直接电沉积到具有电沉积物锌的基于碳的多孔集流体上。使 PAN-MA 薄膜从由 1mol/l 丙烯腈（缩写形式为 AN）、1mol/l 丙烯酸甲酯（缩写形式为 MA）和 0.5mol/l 四丁基氯化铵（缩写形式为 TBACl）组成的 DMF 溶液还原地沉积。通过使用如上文所述的已被用于锌电沉积的相同脉冲电沉积设备，在环境温度下并且在 -2.5 伏的电势下在氮气流下进行在具有锌电沉积物的碳纤维纸集流体上的电沉积，获得 PAN-MA 膜。PAN-MA 膜的电沉积还可无氧且无水的手套箱（<1ppm 的  $O_2$  和  $H_2O$ ）中进行。具有两个电极的单元被用于电沉积，该单元由工作电极-具有电沉积物锌的碳纤维纸和第二电极-铂板或铂网组成。工作电极（即由具有电沉积物锌的碳纤维纸组成的多孔阳极）使用镍粘合剂/涂料 [PELCO® 导电镍涂料（丙烯酸系）或 PELCO® 高性能镍粘合剂（硅酸盐（或硅酸酯））] 或碳粘合膏 [PELCO® 高温碳膏（硅酸盐（或硅酸酯））] 附接到第一镍接片 4。第一镍接片 4 用于进行与用于沉积 PAN-MA 薄膜的工作电极的电连接。沉积时间因为所述膜的电子绝缘性质而受到自身限制。

[0057] 多孔  $SiO_2$  薄膜：

[0058] 描述了在环境温度下将多孔  $SiO_2$  薄膜从水溶液直接溶胶-凝胶沉积到 PAN-MA 锌须状晶体生长抑制物上。首先，将具有电沉积物锌和 PAN-MA 锌须状晶体生长抑制物（阳极）的第一基于碳的多孔集流体 1 浸入多巴胺溶液中保持 8 小时，之后通过去离子水冲洗。此外，将阳极浸入四乙氧基硅烷（缩写形式为 TEOS）/乙醇（50/50wt.%）的混合物中保持 3 分钟，之后通过水/乙醇 = 50/50wt.% 混合物快速冲洗并且在环境温度下干燥超过 5 小时，然后在炉中在 150°C 下干燥 1 小时。

[0059] 多孔阴极的制备：

[0060]  $NiOOH$  沉积物：

[0061] 描述了在恒定电流和环境温度下将结晶  $NiOOH$  从水溶液直接电沉积到由碳纤维纸（Toray 碳纸，TGP-H-60）组成的第二多孔集流体 2 上。使  $NiOOH$  从 0.13mol/l  $Na(CH_3COO) \cdot 3H_2O$ 、0.13mol/l  $NiSO_4$  和 0.1mol/l  $NaSO_4$  的水溶液氧化地电沉积。通过使用如上文所述的已被用于锌和 PAN-MA 电沉积的相同脉冲电沉积设备，在环境温度下，在 10 毫秒的电流接通时间下，在 10 毫秒的电流关断时间下，并且在 1mA/cm<sup>2</sup> 的脉冲电流密度下，通过进行在碳纤维纸上的电沉积，获得  $NiOOH$  沉积物。

[0062] 具有两个电极的单元被用于电沉积，该单元由工作电极（即由碳纤维纸组成的第二多孔集流体 2）和第二电极（铂板或铂网）组成。工作电极使用镍粘合剂/涂料 [PELCO® 导电镍涂料（丙烯酸系）或 PELCO® 高性能镍粘合剂（硅酸盐（或硅酸酯））] 或碳粘合膏 [PELCO® 高温碳膏（硅酸盐（或硅酸酯））] 连接到第二镍接片 4。第二镍接片 4 用于进行与用于沉积  $NiOOH$  的工作电极的电连接。改变沉积时间以控制沉积的  $NiOOH$  的直径/厚度，例如从 1 分钟（沉积的  $NiOOH$  的直径被包含在 100-200 纳米的区间中）到 10 分钟（沉积的  $NiOOH$  的厚度被包含在 1-2 微米的区间中）。

[0063] 隔膜



[0064] 吸收性玻璃垫（缩写形式为 AGM）（Nippon Sheet Glass 有限公司）用作隔膜。

[0065] 电池外壳

[0066] 为了抑制  $\text{CO}_2$  溶解到电解质溶液中，将阳极 / 隔膜 / 阴极堆叠（图 1）置于“袋样”电池外壳（未显示于图 1 中）中。此后，将外壳密封，而将第一和第二镍接片 4 的边缘暴露在外壳外部，以与电池测试器连接。

[0067] 虽然本发明 - 无液流辅助（flow-assist-free）的 Zn/NiOOH 电池 - 与液流辅助的 Zn/NiOOH 电池一样，也需要定期的再调理（低电流深度放电）程序，该程序是溶解不需要的锌须状晶体的程序化充电过程，但与液流辅助的 Zn/NiOOH 电池不同，本发明的无液流辅助的 Zn/NiOOH 电池可将额外利用的电解质溶液贮存器和循环机制省略。

[0068] 对于 Zn/NiOOH 电池来说，通常通过在恒定电流下监测时间来终止充电，因为过充电可导致  $\text{H}_2$  和  $\text{O}_2$  逸出（放电可在 1.2 伏下终止）；然而，本发明具有当通过增加阳极和阴极的表面积使电极 / 电解质界面阻抗降低来监测电压变化时终止充电的可能性。

[0069] 因此，根据一个实施方案，本发明涉及一种无液流辅助的 Zn/NiOOH 电池，其包括外壳、阳极、阴极和电解质。根据本发明，无液流辅助的 Zn/NiOOH 电池包括：

[0070] • 第一基于碳的多孔集流体 1，其具有电沉积于其上的包括锌的阳极材料，由此形成多孔阳极，

[0071] • 敷形地涂覆到所述多孔阳极上的电引发聚合的锌须状晶体生长抑制物，

[0072] • 第二基于碳的多孔集流体 2，其具有电沉积于其上的包括 NiOOH 的阴极材料，由此形成多孔阴极，

[0073] • 隔膜 3 和

[0074] • KOH 和 ZnO 的电解质水溶液。

[0075] 有利地，第一和第二基于碳的多孔集流体中的每个基于碳的多孔集流体包括以下材料中的至少一种：(a) 碳纤维纸；(b) 碳纤维布；(c) 纳米结构的自立碳膜。

[0076] 有利地，电沉积到第一基于碳的多孔集流体 1 上的阳极材料包括锌。在这些条件下：

[0077] • 锌在无液流辅助的 Zn/NiOOH 电池的充电期间作为  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  可溶于水基电解质溶液中，并且

[0078] • 电解质溶液中的  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  在无液流辅助的 Zn/NiOOH 电池的放电期间作为金属锌沉积到多孔阳极的第一表面。

[0079] 有利地，敷形地涂覆到多孔阳极上的电引发聚合的锌须状晶体生长抑制物包括以下材料中的至少一种：(a) 聚甲基丙烯酸缩水甘油酯；

[0080] (b) 聚丙烯腈 - 丙烯酸甲酯；(c)  $\text{SiO}_2$ 。

[0081] 有利地，电沉积到第二基于碳的多孔集流体 2 上的阴极材料包括 NiOOH。在这些条件下：

[0082] • NiOOH 在无液流辅助的 Zn/NiOOH 电池的放电期间被还原为  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ，并且

[0083] •  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  在无液流辅助的 Zn/NiOOH 电池的充电期间被可逆地氧化为 NiOOH。

[0084] 有利地，隔膜 3 包括浸泡到 KOH 与 ZnO 的水溶液中的非织造玻璃纤维布。

[0085] 有利地，第一和第二基于碳的多孔集流体中的每个基于碳的多孔集流体包括以下材料中的至少一种：(a) 碳纤维纸；(b) 碳纤维布；(c) 纳米结构的自立碳膜。在这些条件

下：

[0086] • 阳极材料锌被还原地且间歇地电沉积到第一基于碳的多孔集流体 1 上，

[0087] • 锌电沉积期间的电流接通时间被包含在 1 毫秒到 100 毫秒的区间中，并且

[0088] • 锌电沉积期间的电流关断时间被包含在 1 毫秒到 100 毫秒的区间中。

[0089] 有利地，敷形地涂覆到多孔阳极上的电引发聚合的锌须状晶体生长抑制物被还原地聚合到多孔阳极上，和 / 或经由使用硅醇盐如四烷基原硅酸盐的溶胶 - 凝胶方法被沉积。

[0090] 有利地，包括 NiOOH 的阴极材料被氧化地且间歇地电沉积到第二基于碳的多孔集流体 2 上。在这些条件下：

[0091] • NiOOH 电沉积期间的电流接通时间被包含在 1 毫秒到 100 毫秒的区间中，并且

[0092] • NiOOH 电沉积期间的电流关断时间被包含在 1 毫秒到 100 毫秒的区间中。

[0093] 根据另一实施方案，本发明涉及一种用于生产无液流辅助的 Zn/NiOOH 电池的方法，所述电池如上文所述且包括外壳、阳极、阴极、电解质。该用于生产的方法包括以下步骤：

[0094] • 将包括锌的阳极材料电沉积到第一基于碳的多孔集流体 1 的第一表面上，从而形成多孔阳极；

[0095] • 将锌须状晶体生长抑制物敷形地涂覆到所述多孔阳极上；

[0096] • 将包括 NiOOH 的阴极材料电沉积到第二基于碳的多孔集流体 2 的第二表面上，从而形成多孔阴极；

[0097] • 将隔膜 3 浸泡到包含 9mol/l KOH 和 50g/l ZnO 的电解质水溶液中；

[0098] • 上下地堆叠所述多孔阳极、所述隔膜 3 和所述多孔阴极；和

[0099] • 将所述堆叠体置于所述 Zn/NiOOH 电池的所述外壳中，每个堆叠体均包括所述多孔阳极、所述隔膜 3 和所述多孔阴极。

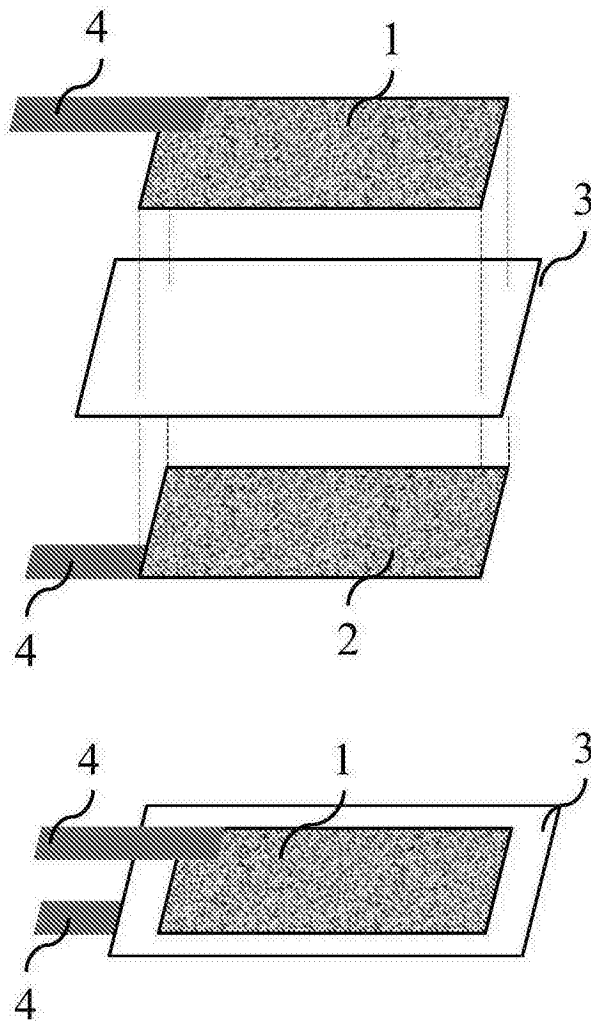


图 1