

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08J 7/12

H01M 2/02

//C08L23: 02

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 95193328.0

[45]授权公告日 2001 年 9 月 5 日

[11]授权公告号 CN 1070516C

[22]申请日 1995.3.24

[21]申请号 95193328.0

[30]优先权

[32]1994.4.8 [33]GB [31]9407048.9

[86]国际申请 PCT/GB95/00667 1995.3.24

[87]国际公布 WO95/27751 英 1995.10.19

[85]进入国家阶段日期 1996.11.28

[73]专利权人 国家电力有限公司

地址 英国韦尔特郡

[72]发明人 G·E·库利 K·J·尼克斯

审查员 李茂家

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 吴大建

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图页数 5 页

[54]发明名称 电化学电池的制造方法

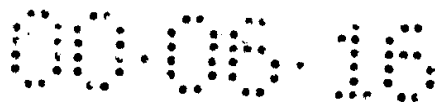
[57]摘要

一种用以制造电化学电池的方法,该电池对于 pH 值低于 2 及高于 12 的阳极电 解液及阴极电解液溶液具有长时间的化学安定性,该方法包含以下步骤:

(i)热处理一聚合性材料,该聚合性材料展现形成电 池构造或电池构造元件 的玻璃转变及/或熔融热转移, 及

(ii)令在使用中将与阳极电解液及阴极电解液接触 的电池构造的表面或电 池 构造的元件进行后卤化方法, 借此,形成该表面的该聚合性材料进行卤素取代 以形成 化学安定的卤素改质的聚合性材料。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4



权 利 要 求 书

1、一种制造电化学电池的方法，该电池对于 pH 值低于 2 及高于 12 的阳极电解液及阴极电解液溶液具有长时间的化学安定性，该方法包含下以步骤：

5 (i)热处理一聚合材料，该聚合性材料展现形成电池构造或电池构造元件的玻璃转移及/或熔融热转移，及

(ii)令在使用中将与阳极电解液及阴极电解液接触的电池构造的表面或电池构造的元件进行后卤化方法，借此，形成该表面的该聚合材料进行卤素取代以形成化学安定的卤素改质的聚合材料。

10 2、权利要求 1 的方法，其中该聚合材料具有的牛顿熔融黏度在 150 °C 及 400 帕斯卡下低于 1000 帕斯卡秒。

3、权利要求 1 的方法，其中用于步骤(i)的该聚合材料为高或低密度聚乙烯、聚丙烯或乙烯-丙烯共聚物。

15 4、权利要求 1 至 3 中任一项的方法，其中该电池构造或电池构造元件是借由将预制的板片或平板机械加工、注射模塑、压铸或压缩模塑而形成。

5、权利要求 1 至 3 中任一项的方法，其中该后卤化方法为氟化反应方法。

20 6、权利要求 5 的方法，其中该氟化方法是借由将在使用中与阳极电解液及阴极电解液接触的表面暴露于氟气体而实现。

7、权利要求 6 的方法，其中该暴露于氟气的步骤是在低于 50°C 的温度下完成。

8、权利要求 1 至 3 中任一项的方法，其中该后卤化方法为溴化方法。

25 9、权利要求 8 的方法，其中该溴化方法是借由将在使用中与阳极电解液及阴极电解液接触的表面暴露于含溴溶液而实现。

10、权利要求 9 的方法，其中该电池的阳极电解液室是欲用作为溴/溴化物反应，且在该电池被操作之前，该电池的表面被暴露于含溴溶液中。

30 11、一种电化学电池，其是由 1 至 10 中任一项的方法所制成。

说明书

电化学电池的制造方法

5 本发明涉及一种用以制造电化学电池的方法，且特别涉及制造一种在室温至 60℃ 的温度下对于 pH 值低于 1 及/或高于 12 的阳极电解液及阴极电解液溶液具有长时间的化学安定性，且可借传统技术由可热处理的材料制成的电化学电池的方法。

US - A - 4485154 公开一可再充电的阴离子活性还原 - 氧化电能贮存 - 供给系统，其是利用在电池的一半中的硫化物/聚硫化物反应，
10 以及在电池的另一半中的碘/聚碘化物，氯/氯化物或溴/溴化物反应。该说明书建议该电池可在阳极电解液及阴极电解液维持在微碱性但接近中性 pH 值之下操作。我们已发现当以溴/溴化物电偶极操作此系统时，在电池的溴的一侧遭遇非常低的 pH 值，而在电池的硫的一侧遭遇非常高的 pH 值。

15 聚四氟乙烯(PTFE)对于化学品，包括强酸及强碱的作用有高度的抗性。但是，其并非一种可热处理的材料。

聚偏二氯乙烯(PVDF)为一热塑性氟碳聚合物，其可以传统技术处理，如压缩模塑，注射模塑，挤塑，真空形成，滚压加工及焊接等。虽然 PVDF 对强酸有相当的抗性，其在强碱中并不安定。

20 我们现已发展出一种由可热处理的聚合材料制造电化学电池的方法，该电池在高 pH 值及低 pH 值下皆具有化学抗性及长时间的安定性。

据此，本发明提供一种制造电化学电池的方法，该电池对于 pH 值低于 2，较佳为低于 1，及高于 12 的阳极电解液及阴极电解液溶液具有长时间的化学安定性，该方法包括以下步骤：

(i) 热处理一聚合性材料，该聚合性材料展现形成电池构造或电池构造元件的玻璃转变及/或熔融热转移，及

(ii) 令在使用中将与阳极电解液及阴极电解液接触的电池构造的表面或电池构造的元件进行后卤化方法，借此，形成该表面的该聚合性材料进行卤素取代以形成化学安定的卤素改质的聚合性材料。
30

用于本发明步骤(i)的聚合材料可为(a)可热处理及展现一玻璃转变及/或熔融热转移的任何材料。该聚合材料较佳具有牛顿熔融黏性在 150

℃及400帕斯卡下低于1000帕斯卡秒，较佳低于600帕斯卡秒，且(b)当卤化后在其表面形成一化学安定的改质聚合物材料。适当聚合物的例子为高密度或低密度聚乙烯，聚丙烯或乙烯-丙烯共聚物。

该聚合材料可借任何已为人熟知的技术制成所需的电池结构或电
5 池结构的元件，例如借由对预制的板片或平板进行机械加工，注射模塑法，压铸法或压缩模塑法等。

卤化方法较佳为氟化方法，虽然亦可用溴化或氯化方法。氟化较佳是借由令在使用中将与阳极电解液及阴极电解液接触的表面暴露于氟
10 气体中而达成。以氟气体处理较佳可借由将该表面与氟气体在低于50℃的温度下接触而完成。一用于制造氟化聚乙烯膜及氟化聚乙烯容器的氟化方法揭示于US - A - 2811468，而在本发明中可用类似的方法。

该氟化反应可用一含有100%氟的气体氛围完成，或该氟气可以一惰性气体如氮稀释。

当该卤化方法为溴化方法时，其可借由将该表面暴露于含溴的溶液
15 中而完成。例如，若该电池是欲被使用，做为一电化学电池，其中电池之一半是利用溴/溴化物反应，则在电池欲被操作之前，电池的表面可有效地借着将其暴露于含溴溶液中而处理。

在使用中将与阳极电解液及阴极电解液接触的仅属于电池构造的
20 部分必需进行卤化反应是可了解的。因此，若欲制成一复杂的电池构造，可分区对该电池结构进行后卤化，以确保任何需要连接在一起的区域或电池的任何其它形成最终电池构造的元件不经受此卤化过程。例如，电池构造的特定区域例如其边缘在卤化过程中可被掩护着。另外，电池构造的特定区域例如其边缘可有直立柱或牺牲珠串形成于其上，其可用机器除去而留下暴露出的未卤化的表面，该区域即可借焊接等而与其它未卤化的表面连结。因此电池构造的元件可以此方式连结至电池的
25 其它元件如电池电极或电池膜。

或者，除此之外，电池构造的任何对卤化敏感的元件在卤化之前可先掩护着，并在卤化之后移除该护罩。例如，电极在卤化之前可先并入
30 电池构造的适当区域中并在卤化过程中被掩护着。然后电极将不会被卤化方法所影响，且之后，当护罩被移除时，该区域的电极构造之后可被结合在一起，或与电池的其它元件结合。

本发明的范围中亦包括一电化学电池，其可依据本发明的方法制

备,其中在使用中将与阳极电解液及阴极电解液接触的电池构造表面受到后卤化处理而形成一化学安定的卤素改质的聚合材料。

参考以下的实例以进一步描述本发明:

实例 1

5 将一毫米厚的高密度聚乙烯,氟化高密度聚乙烯,填充有二氧化钛的高密度聚乙烯及填充有二氧化钛的氟化高密度聚乙烯浸于 1.5MBr₂/3M NaBr 的溶液中,测其质量及尺寸的百分比变化。

结果示于第 1 至 4 图。第 1 及 2 图分别显示一未氟化的高密度聚乙烯的尺寸及质量的百分比变化。由这些图中可注意到,初期当聚乙烯表面以含溴溶液溴化时,聚乙烯的尺寸及质量有显著的变化。之后,该高密度聚乙烯在溶液中变得相当安定。第 3 及 4 图分别显示经填充的氟化高密度聚乙烯与未经填充的氟化高密度聚乙烯试样的尺寸及质量改变。尤其,第 4 图显示经填充的氟化高密度聚乙烯与未经填充的氟化高密度聚乙烯试样在当其浸于 Br₂/NaBr 溶液中经历起始的变化之后,在
10 该溶液是安定的。
15

实例 2

利用一种方法,其是 ASTM 测试方法 D2684 的一种变化,来研究具表面氟处理或不具表面氟处理的高密度聚乙烯(HDPE)对溴的渗透性。

20 在 250ml 容量的聚乙烯容器中皆注入 200ml 的 1.5M 溴的水溶液于 4M 的溴化钠中,容器以荧光弹性体塞子封住。然后将该等容器各浸于一含有 100ml 的 0.1M 氢氧化钠水溶液的玻璃罐,亦将其封住。借着浸于一恒温控制的水浴中,该等瓶在各测试的期间均维持在 21 °C 或 58 °C。该氢氧化钠溶液时时被置换,并以离子色层分析法测定自各容器中
25 逃逸出的溴以及被氢氧化钠捕捉的溴的量。

此方法除了表面氟化处理外,亦可直接比较自该等容器中所逃逸的溴,它们是相同的。

结果示于第 5 图,由其中可看出溴的由未处理的 HDPE 容器的逃逸几乎是立即开始的,且进行地相当快速,而关于氟化的 FL - HDPE 容器,溴的逃逸显著的较迟且之后进展非常缓慢。
30

实例 3

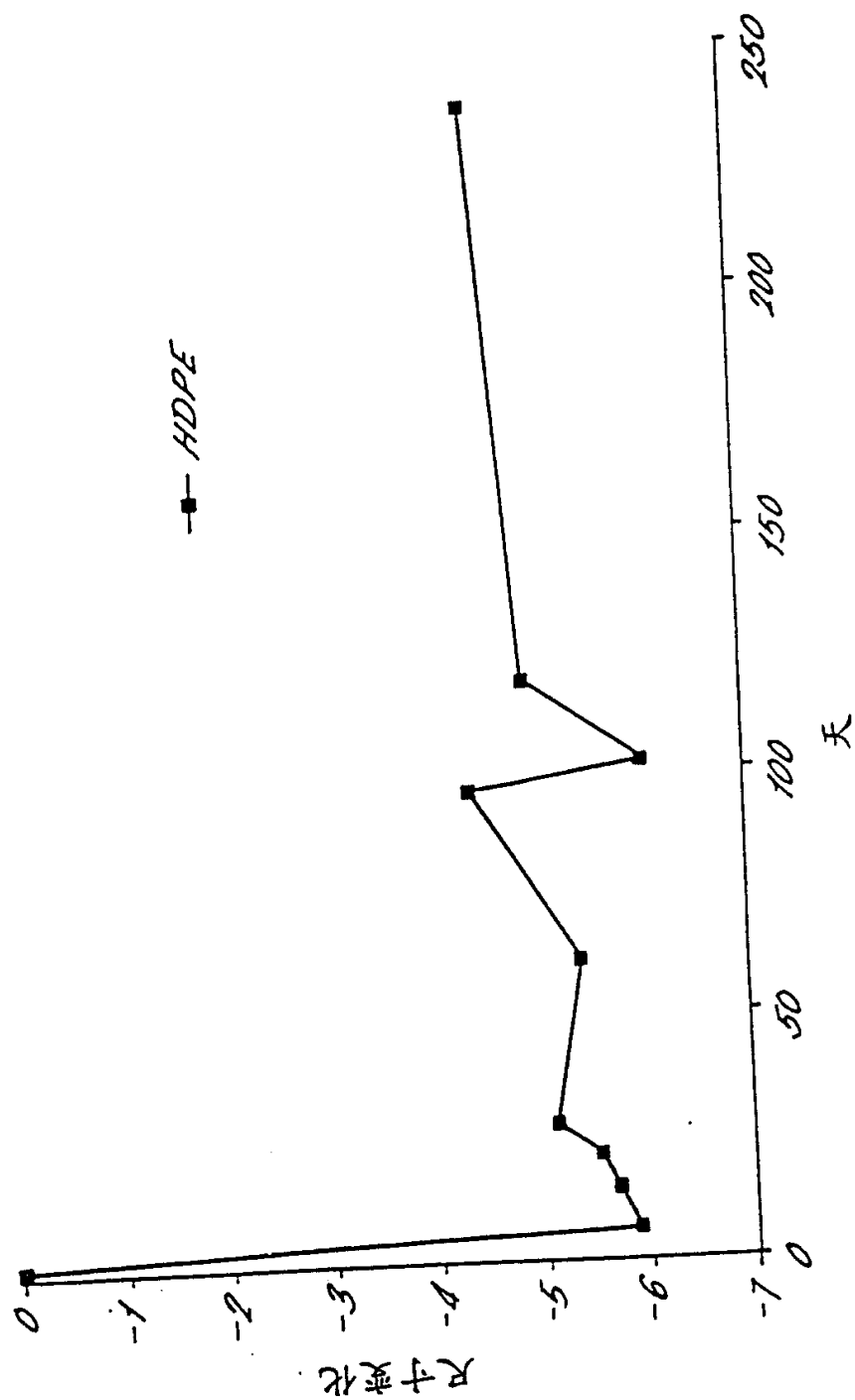
依据以下的方法建构一个依据本发明的电池。

将高密度聚乙烯板机械加工以在各板片的表面提供所需的凸起，而提供所需的电池设计。因此，该等板片被机械加工以提供电解液的流量分布器，流量分布槽及用于电极的适当孔洞。然后将电极焊接至该经机械加工的板片上所设的孔洞中，将其掩护，并依据美国专利第 2811468 5 号的教示利用氟气体与氮气混合使平板受氟化处理。

然后自电极上移除该掩护。氟化板片然后以阳离子交换膜彼此分离，并将多数个借该膜分离的板片栓在一起而形成一多区间电池。

说明书附图

图1



1983

图 2

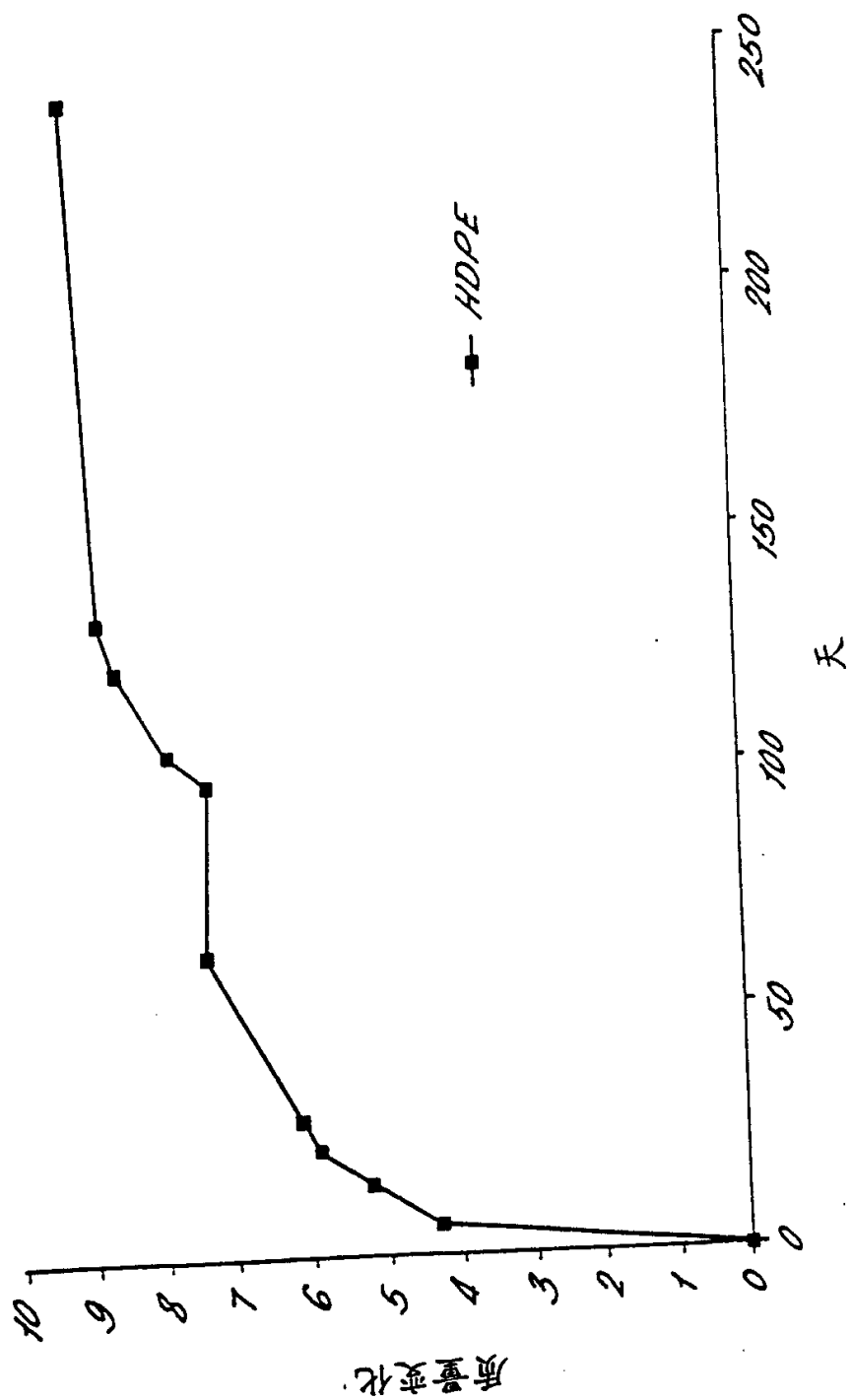


图3

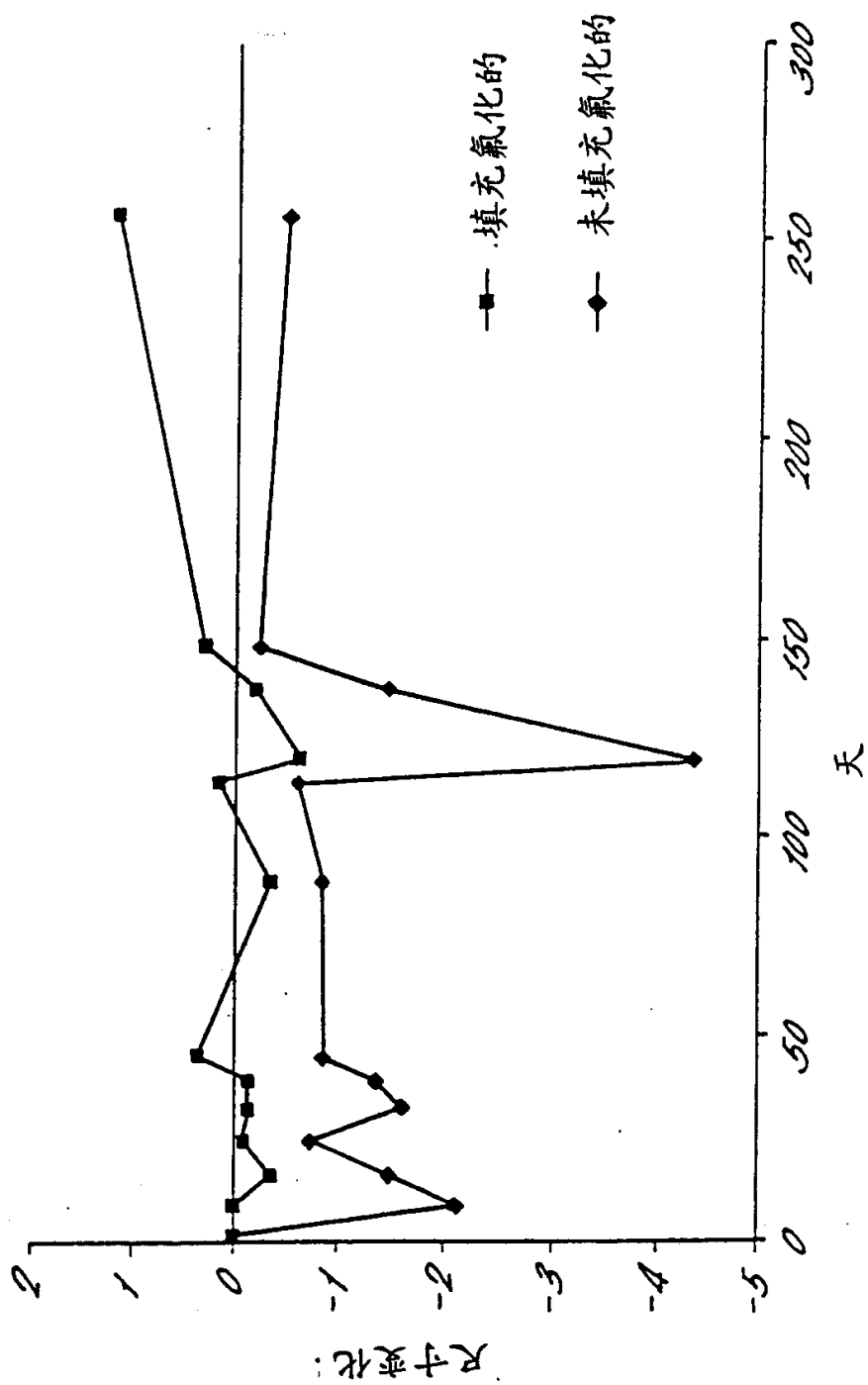


图 4

