

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610092534.7

[51] Int. Cl.

H01M 10/06 (2006.01)

H01M 4/14 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/66 (2006.01)

H01B 1/08 (2006.01)

H01M 4/86 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 7 月 11 日

[11] 公开号 CN 1996656A

[51] Int. Cl. (续)

H01G 4/08 (2006.01)

H01G 4/12 (2006.01)

[22] 申请日 1996.9.27

[21] 申请号 200610092534.7

分案原申请号 96197245.9

[30] 优先权

[32] 1995. 9. 29 [33] US [31] 60/004,553

[32] 1995. 12. 28 [33] US [31] 08/581,298

[71] 申请人 高级电力设备公司

地址 美国马里兰州

[72] 发明人 戴维·詹姆斯

丹尼尔·B·阿里森二世

约翰·J·凯利 詹姆斯·B·多伊

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司
代理人 柳春琦

权利要求书 35 页 说明书 29 页

[54] 发明名称

使用导电陶瓷纤维的电能装置

[57] 摘要

一些电化学能装置诸如电池组, 燃料电池、电容器及传感器等的性能可通过以纤维、粉末、芯片及基质的形式引入一些陶瓷材料而增强。优选的是纤维形式, 其长度可为从约 10 微米至约 10,000 微米。纤维可涂覆以金属。

1、一种具有多个电极在其中的铅-酸电池组，所说的电极包含一种活性材料组份及一电流集电器，其中导电陶瓷纤维包含在至少一种所说的活性材料中及所说的电流集电器中。

2、如权利要求1所述的铅酸电池组，其中所说的活性材料组份是二氧化铅和所说的导电陶瓷纤维含有亚化学计量的二氧化钛基质及均匀分散在所说基质中的Sn-Pb合金。

3、如权利要求2所述的铅酸电池组，其中所说的电流集电器包含有由亚化学计量钛和超化学计量钛类组所形成的导电陶瓷纤维。

4、如权利要求3所述的铅酸电池组，其中所说的陶瓷纤维包含有Sn-Pb合金在内的亚化学计量二氧化钛。

5、如权利要求4所述的铅酸电池组，其中所说的亚化学计量二氧化钛是 Ti_4O_7 。

6、一种包含有导电陶瓷的电池组，含有导电的氧化钒，其中所说的导电氧化钒包括至少有M氧化物类和游离金属的一种，其中M是选自Cr、Cu、Ni、Pt、Ta、Zn、Mg、Ru、Ir、Nb、V类组或它们的混合物，所说的氧化钒具有通式 VO_x ，其中x是处于约1与2.5之间。

7、一种含有导电陶瓷纤维的电池组，含有选自涂布金属的一组 Ti_4O_7 和 Ti_5O_9 的氧化物。

8、一种导电组合物，含有约80%至约90% $Ti_n(2n-1)$ ，其中n=4或更大，多至约10% TiO_2 ，

至少1% (Ti_2O_3 和 Ti_3O_5)，以及

多至约10%的添加剂，添加剂是选自下一组：M氧化物类、M硼化物类、M碳化物类、M氮化物、以及M金属，或它们的混合物。

其中M是选自如下组类：Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、La、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Lu、B、Al、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、Sb、Bi、Se、Te。

9、一种导电陶瓷组合物，包含有至少约90% $Ti_n(2n-1)$ ，其中n至少为4，和多至约10%的添加剂选自如下一组类：M氧化物类、M金属或其混合物，

其中M是选自由Cr、Cu、Ni、Pt、Ta、Zn、Mg、Ru、Ir、Nb及V。

10、一种导电组合物，包含有约50%至约90% $VO_x(x=1-2.5)$ ，约10%至约50%的添加剂选自如下一组类：M氧化物类、M硼化物类、M碳化物类、M氮化物类以及M金属，

其中M是选自如下组成的金属组类：Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、La、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Lu、B、Al、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、Sb、Bi、Se、Te。

11、如权利要求10所述的导电组合物，其中所说的 $VO_x(x=1-2.5)$ 的用量约90%至100%，

所说的添加剂是选自由M氧化物类、M金属、或它们的混合物，

其中M是选自由Cr、Cu、Ni、Pt、Ta、Zn、Mg、Ru、Ir、Nb及V或它们的混合物所组成的一组类。

12、一种组合物包含有： Al_2O_3 和另一成份选自M氧化物类、M金属或其混合物的一组，

其中M是选自以下金属组成的一组类：Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、La、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Lu、In、Tl、Sn、Pb、Sb、Bi、Se、Te或它们的混合物。

13、如权利要求12所述的组合物，其所说的 Al_2O_3 的用量以所说的组合物的总重量计算，为约85%至约90%。

14、如权利要求12所述的组合物，其所说的另一成份的用量以所说的组合物的总重量计算，为约5%至约15%。

15、一种组成合物，含有 ZrO_2 和另一成分选自由M氧化物、M金属或其混合物所组成的一组类，

其中M是选自如下一组金属：Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、La、Hf、Ta、W、

Re、Os、Ir、Pt、Au、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Lu、In、Tl、Sn、Pb、Sb、Bi、Se、Te或它们的混合物。

16、如权利要求15所述的组合物，其所说的 ZrO_2 的用量基于所说的组合物的总重量计算，为约85%至约95%，所说的另一成份的用量为所说的组合物的约5%至约15%。

17、一种组合物，含有 Al_2O_3 、 ZrO_2 及另一成份选自M氧化物类、M金属或其混合物所组成的一组类，

其中M是选自如下金属组成的一组类：Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、La、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Lu、In、Tl、Sn、Pb、Sb、Bi、Se、Te或它们的混合物。

18、如权利要求12所述的组合物，其所说的 Al_2O_3 的用量为约40%至约48%，所说的 ZrO_2 的用量为约40%至48%，

以及

所说的另一成份的用量为约4%至约20%。

19、一种具有导电陶瓷组合物的阴极。

20、如权利要求19所述的阴极，其中所说的组合物含有：

$Ti_nO_{(2n-1)}$ ，其中 $n=4$ 或更大， TiO ，(Ti_2O_3 和 Ti_3O_5)及另一成份选自由M氧化物类、M硼化物类、M碳化物类、M氮化物类、以及M金属，或者所说M氧化物类、M硼化物类、M碳化物类、M氮化物类、以及M金属的混合物所组成的一组类。

其中M是选自如下金属组成的一组类：Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、La、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Lu、B、Al、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、Sb、Bi、Se、Te。

21、如权利要求20所述的阴极，其中所说的 $Ti_nO_{(2n-1)}$ 的用量以组合物的总重量计算为约80%至约90%，所说的 TiO 的用量以组合物的总重量计算为高至约10%，所说的(Ti_2O_3 和 Ti_3O_5)的用量为至少约1%，以及所说的另一成份的用量为高至约10%。

22、一种具有一组合物的阴极，包含有：

至少约90%的 $Ti_nO_{(2n-1)}$ ，其中n至少为4以及高至约10%的另一成份选自M氧化物类、M金属或其混合物的一组类，

其中M是选自由Cr、Cu、Ni、Pt、Ta、Zn、Mg、Ru、Ir、Nb及V所组成的一组类。

23、一种具有一组合物的阴极，它含有 VO_x ($x=1-2.5$)，和另一成份选自由M氧化物类、M硼化物、M碳化物、M氮化物、以及M金属所组成的一组类，

其中M是选自如下金属：Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、La、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Lu、B、Al、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、Sb、Bi、Se、Te。

24、如权利要求23所述的阴极，其中所说的 VO_x ($x=1-2.5$)的用量约50%至约90%，以及

所说的另一成份的用量为约10%至约50%。

25、一种具有陶瓷组合物和金属涂层涂布于所说的陶瓷组合物上面的阴极。

26、如权利要求25所述的阴极，其中所说的组合物包含有 Al_2O_3 和另一成份选自M氧化物类、M金属或其混合物所组成的的一组类，

其中M是选自如下组成的金属组类：Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、La、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Lu、In、Tl、Sn、Pb、Sb、Bi、Se、Te或它们的混合物。

27、如权利要求26所述的阴极，其所说的 Al_2O_3 的用量约为85%至约90%，以及所说的另一成份的用量为约5%至约15%。

28、如权利要求25所述的阴极，其中所说的组合物包含有：

ZrO₂和另一成分选自由M氧化物类、M金属或其混合物所组成的一组类，

其中M是选自如下金属所成的一组类：Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、La、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、

Ho、Tm、Yb、Lu、In、Tl、Sn、Pb、Sb、Bi、Se、Te或它们的混合物。

29、如权利要求28所述的阴极，其中所说的 ZrO_2 的用量约85%至约95%，以及所说的另一成份的用量为约5%至约15%。

30、如权利要求25所要述的阴极，其中所说的组合物包含有 Al_2O_3 、 ZrO_2 及另一成份选自M氧化物类、M金属或它们的混合物所组成的一组类，此处M是选自如下金属组成的一组类：Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、La、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Lu、In、Tl、Sn、Pb、Sb、Bi、Se、Te或它们的混合物。

31、如权利要求30所述的阴极，其所说的 Al_2O_3 的用量为约40%至约48%，所说的 ZrO_2 的用量为约40%至48%，以及所说的另一成份的用量为约4%至约20%

32、一种电池组，具有权利要求31所述的阴极。

33、如权利要求32所述的电池组，其中所说的电池组是一锂电池组。

34、如权利要求32所述的电池组，其中所说的电池组是一Zn空气电池组。

35、如权利要求32所述的电池组，其中所说的电池组是一Al空气电池组。

36、如权利要求32所述的电池组，其中所说的电池组是一带克朗瑟（Leclanche）电池组。

37、如权利要求32所述的电池组，其中所说的电池组是一钠-硫电池组。

38、如权利要求32所述的电池组，其中所说的电池组是一镍电池组。

39、如权利要求32所述的电池组，其中所说的电池组是一铅酸电池组。

40、一种燃料电池电极，包含有导电的陶瓷组合物。

41、如权利要求40所述的电极，其中所说的组合物含有 $Ti_nO_{(2n-1)}$ ，其中 $n=4$ 或更大， TiO 、 $(Ti_2O_3$ 和 $Ti_3O_5)$ 及另一成份选自由M氧化物类、M硼化物

类、M碳化物类、M氮化物类、以及M金属，或它们的混合物，

其中M是选自如下金属组成的一组类：Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、La、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Lu、B、Al、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、Sb、Bi、Se、Te。

42、如权利要求41所述的电极，其中所说的 $Ti_nO_{(2n-1)}$ ，此处 $n=4$ 或更大，其用量为约80%至90%，所说的TiO的用量为多至约10%，所说的(Ti_2O_3 和 Ti_3O_5)用量至少为约1%，以及所说的另一成份的用量可高至约10%。

43、如权利要求40所述的电极，其中所说的 $Ti_nO_{(2n-1)}$ ，此处 n 至少为4，及另一成份选自M氧化物类、M金属或其混合物的一组类，

其中M是选自Cr、Cu、Ni、Pt、Ta、Zn、Mg、Ru、Ir、Nb及V。

44、如权利要求43所述的电极，其中所说的 $Ti_nO_{(2n-1)}$ ，此处 n 至少为4，其用量为至少约90%，和所说的另一成份的用量为多至约10%。

45、如权利要求40所述的电极，其中所说的化合物含有 VO_x ($x=1-2.5$)，和另一成份选自由M氧化物类、M硼化物类、M碳化物类、M氮化物类、以及M属金所组成的一组类，

其中M是选自如下金属所组成的一组类：Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、La、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Lu、B、Al、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、Sb、Bi、Se、Te。

46、如权利要求45所述的电极，其中所说的 VO_x ($x=1-2.5$)的用量约50%至约90%，以及所说的另一成份的用量为约10%至约50%。

47、一种具有陶瓷组合物和一金属涂层涂布于所说的陶瓷组合物上面的燃料电池电极。

48、如权利要求47所述的电极，其中所说的组合物包含有 Al_2O_3 和另一成份选自M氧化物类、M金属或其混合物所组成的一组类，

其中M是选自如下组成的金属组类：Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、La、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Lu、In、Tl、Sn、Pb、Sb、Bi、Se、Te或它们的混合物。

49、如权利要求47所述的电极，其所说的 Al_2O_3 的用量约为85%至约90%，以及所说的另一成份的用量为约5%至约15%。

50、如权利要求47所述的电极，其中所说的组合物包含有： ZrO_2 和另一成分选自M氧化物、M金属或其混合物，

其中M是选自如下一组金属：Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、La、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Lu、In、Tl、Sn、Pb、Sb、Bi、Se、Te或它们的混合物。

51、如权利要求50所述的电极，其中所说的 ZrO_2 的用量约85%至约95%，以及所说的另一成份的用量为约5%至约15%。

52、如权利要求47所要述的电极，其中所说的组合物包含有 Al_2O_3 、 ZrO_2 及另一成份选自M氧化物类、M金属或其混合物，

其中M是选自如下一组金属：Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、La、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Lu、In、Tl、Sn、Pb、Sb、Bi、Se、Te或它们的混合物。

53、如权利要求52所述的电极，其所说的 Al_2O_3 在组合物中的用量为约40%至约48%，所说的 ZrO_2 在组合物中的用量为约40%至48%，以及所说的另一成份的用量为约4%至约20%。

54、如权利要求53所述的具有燃料电池。

55、一种含有导电陶瓷组合物的电流集电器。

56、如权利要求55所述的电流集电器，其中所说的组合物含有 $\text{Ti}_n\text{O}_{(2n-1)}$ ，此处 $n=4$ 或更大， TiO ， $(\text{Ti}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Ti}_3\text{O}_5)$ 及另一成份选自一组M氧化物类、M硼化物类、M碳化物类、M氮化物类、以及M金属或它们的混合物。

其中M是选自如下一组金属：Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、La、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Lu、B、Al、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、Sb、Bi、Se、Te。

57、如权利要求56所述的电流集电器，其中所说的 $\text{Ti}_n\text{O}_{(2n-1)}$ 在组合物

中的用量为约80%至90%，所说的TiO的用量为约10%，所说的(Ti_2O_3 和 Ti_3O_5)的用量为至少约1%，以及所说的另一成份的用量为多至约10%。

58、如权利要求55所述的电流集电器，其中所说的组合物含有： $\text{Ti}_n\text{O}_{(2n-1)}$ ，其中n至少为4和另一成份选自一组M氧化物类、M金属或其混合物，

其中M是选自Cr、Cu、Ni、Pt、Ta、Zn、Mg、Ru、Ir、Nb及V。

59、如权利要求58所述的电流集电器，其中，所说的 $\text{Ti}_n\text{O}_{(2n-1)}$ 在组合物中的用量为至少约90%，和所说的另一成分的用量为多至约10%。

60、如权利要求55所述的集电器，其中所说的组合物含有 VO_x ($x=1-2.5$)，和另一成份选自由M氧化物类、M硼化物类、M碳化物类、M氮化物类、以及M金属，

其中M是选自一组如下金属：Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、La、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Lu、B、Al、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、Sb、Bi、Se、Te。

61、如权利要求60所述的电流集电器，其中所说的 VO_x ($x=1-2.5$)的用量约90%，和所说的另一成分在组合物中的用量为约10%至约50%。

62、一种具有陶瓷组合物和一种金属涂层涂布于该组合物上面的电流集电器。

63、如权利要求62所述的电流集电器，其中所说的组合物包含有 Al_2O_3 和另一成份选自M氧化物类、M金属或其混合物，

其中M是选自如下一组金属：Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、La、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Lu、In、Tl、Sn、Pb、Sb、Bi、Se、Te或它们的混合物。

64、如权利要求63所述的电流集电器，其所说的 Al_2O_3 在组合物中的存在量约为约85%至约90%，和所说的另一成份在组合物中的存在量为约5%至约15%。

65、如权利要求62所述的电流集电器，其中所说的组合物包含有 ZrO_2 和另一成分选自一组M氧化物类、M金属或其混合物，

其中M是选自一组如下金属：Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、La、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Lu、In、Tl、Sn、Pb、Sb、Bi、Se、Te或它们的混合物。

66、如权利要求65所述的电流集电器，其中所说的 ZrO_2 在组合物的用量约85%至约95%，以及所说的另一成份在组合物中的用量为约5%至约15%。

67、如权利要求62所述的电流集电器，其中所说的组合物包含有 Al_2O_3 、 ZrO_2 及另一成份选自一组M氧化物类、M金属或其它混合物，

其中M是选自如下一组金属：Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、La、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Lu、In、Tl、Sn、Pb、Sb、Bi、Se、Te或它们的混合物。

68、如权利要求67所述的电流集电器，其所说的 Al_2O_3 的用量为约40%至约48%，所说的 ZrO_2 在组合物中的用量为约40%至48% ZrO_2 ，以及所说的另一成份的用量为约4%至约20%

69、一种具有导电陶瓷组合物的双极电极。

70、如权利要求69所述的双极电极，其中所说的组合物含有： $Ti_nO_{(2n-1)}$ ，此处 $n=4$ 或更大， TiO 、 $(Ti_2O_3$ 和 $Ti_3O_5)$ 及另一成份选自由M氧化物类、M硼化物类、M碳化物类、M氮化物类、以及M金属，或它们的混合物，

其中M是选自如下一组金属：Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、La、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Lu、B、Al、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、Sb、Bi、Se、Te。

71、如权利要求70所述的双极电极，其中所说的 $Ti_nO_{(2n-1)}$ ，此处 $n=4$ 或更大，在组合物中的用量为约80%至约90%，所说的 TiO 的用量为多至约10%，所说的 $(Ti_2O_3$ 和 $Ti_3O_5)$ 的用量为至少约1%，以及所说的另一成份的用量为高至约10%。

72、如权利要求69所述的双极电极，其中所说的组合物包含至少约90% $Ti_nO_{(2n-1)}$ ，此处 n 至少为4，和多至约10%的所说的另一成份，以及其中

M选自如下一组金属：Cr、Cu、Ni、Pt、Ta、Zn、Mg、Ru、Ir、Nb及V。

73、如权利要求69所述的双极电极，其中所说的组合物包含有 VO_x ($x=1-2.5$)，和另一成份选自M氧化物类、M硼化物类、M碳化物类、M氮化物类以及M金属，

其中M是选自由如下金属和它们的混合物：Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、La、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Lu、B、Al、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、Sb、Bi、Se、Te。

74、如权利要求73所述的双极电极，其中所说的 VO_x ($x=1-2.5$) 在组合物中的用量约50%至90%，和所说的另一成份在组合物中的用量为约10%至约50%。

75、一种具有陶瓷组合物和一种金属涂层涂布于该陶瓷组合物上面的双极电极。

76、如权利要求114所述的双极电极，其中所说的组合物包含有 Al_2O_3 和另一成份选自M氧化物类、M金属或其混合物，

其中M是选自一组如下金属和它们的混合物：Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、La、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Lu、In、Tl、Sn、Pb、Sb、Bi、Se、Te。

77、如权利要求76所述的双极电极，其所说的 Al_2O_3 的用量为约85%至约90%，以及所说的另一成份的用量为约5%至约15%。

78、如权利要求75所述的双极电极，其中所说的组合物包含有 ZrO_2 和另一成分选自由M氧化物、M金属或其混合物，

其中M是选自一组如下金属或它们的混合物：Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、La、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Lu、In、Tl、Sn、Pb、Sb、Bi、Se、Te。

79、如权利要求78所述的双极电极，其中所说的 ZrO_2 的用量约85%至约95%，以及所说的另一成份的用量为约5%至约15%。

80、如权利要求75所要述的双极电极，其中所说的组合物含有 Al_2O_3 、 ZrO_2 及另一成份选自M氧化物类、M金属或其混合物，

其中M是选自一组如下金属或它们的混合物：Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、La、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Lu、In、Tl、Sn、Pb、Sb、Bi、Se、Te。

81、如权利要求80所述的双极电极，其所说的组合物含有约40%至约48%的 Al_2O_3 ，约40%至约48%的 ZrO_2 ，及约4%至约20%的所说的另一成份。

82、一种具有权利要求81所述的双极电极的铅酸电池组。

83、一种含有导电陶瓷组合物的电容器。

84、如权利要求83所述的电容器，其中所说的组合物含有 $\text{Ti}_n\text{O}_{(2n-1)}$ ，此处 $n=4$ 或更大， TiO ，(Ti_2O_3 和 Ti_3O_5)及另一成份选自一组M氧化物类、M硼化物类、M碳化物类、M氮化物类、以及M金属，或它们的混合物，

其中M是选自如下一组金属：Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、La、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Lu、B、Al、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、Sb、Bi、Se、Te。

85、如权利要求84所述的电容器，其中所说的组合物含有约80%至约90%的 $\text{Ti}_n\text{O}_{(2n-1)}$ 此处 $n=4$ 或4以上，多至约10%的 TiO ，至少1%的(Ti_2O_3 和 Ti_3O_5)以及多至约10%的另一成份。

86、如权利要求84所述的电容器，其中所说的组合物含有 $\text{Ti}_n\text{O}_{(2n-1)}$ ，其中 n 至少为4和另一成份选自一组M氧化物类、M金属或其混合物，

其中M是选自一组金属：Cr、Cu、Ni、Pt、Ta、Zn、Mg、Ru、Ir、Nb及V。

87、如权利要求86所述的电容器，其中所说的在组合物中至少约90% $\text{Ti}_n\text{O}_{(2n-1)}$ 此处 n 至少为4，和多至约10%的所说的另一成分。

88、如权利要求84所述的电容器，其中所说的组合物含有 VO_x ($x=1-2.5$)，和另一成份选自M氧化物类、M硼化物类、M碳化物类、M氮化物类、以及M金属，

其中M是选自一组如下金属：Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、

Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、La、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Lu、B、Al、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、Sb、Bi、Se、Te。

89、如权利要求88所述的电容器，其中所说的组合物包含有约50%至约90%的 VO_x ($x=1-2.5$) 和约10%至约50%的所说的另一成份。

90、一种具有陶瓷组合物和陶瓷组合物上面有金属涂层的电容器。

91、如权利要求90所述的电容器，其中所说的组合物包含有 Al_2O_3 和另一成份选自一组M氧化物类、M金属或其混合物，

其中M是选自如下一组金属或它们的混合物：Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、La、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Lu、In、Tl、Sn、Pb、Sb、Bi、Se、Te。

92、如权利要求90所述的电容器，其中所说的组合物含有约85%至约90%的 Al_2O_3 和约5%至约15%的所说的另一成份。

93、如权利要求90所述的电容器，其中所说的组合物包含有 ZrO_2 和另一成分选自由M氧化物、M金属或其混合物，

其中M是选自如下一组金属或它们的混合物：Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、La、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Lu、In、Tl、Sn、Pb、Sb、Bi、Se、Te。

94、如权利要求93所述的电容器，其中所说的组合物含有约85%至约95%的 ZrO_2 和约5%至约15%的所说的另一成份。

95、如权利要求90所述的电容器，其中所说的组合物包含有 Al_2O_3 、 ZrO_2 及另一成份选自一组M氧化物类、M金属或其它混合物，

其中M是选自如下一组金属或它们的混合物：Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、La、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Lu、In、Tl、Sn、Pb、Sb、Bi、Se、Te。

96、如权利要求95所述的电容器，其中所说的组合物含有约40%至约48%的 Al_2O_3 ，约40%至约48%的 ZrO_2 ，及约4%至约20%的所说的另一成份。

97、一种含有导电陶瓷组合物的传感器。

98、如权利要求97所述的传感器，其中所说的组合物含有： $\text{Ti}_n\text{O}_{(2n-1)}$ ，此处 $n=4$ 或更大， TiO ， $(\text{Ti}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Ti}_3\text{O}_5)$ 以及另一成份选自M氧化物类、M硼化物类、M碳化物类、M氮化物类、以及M金属，或所说的M氧化物类、M硼化物类、M碳化物类、M氮化物类、以及M金属的混合物，其中M是选自如下一组金属：Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、La、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Lu、B、Al、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、Sb、Bi、Se、Te。

99、如权利要求98所述的传感器，其中所说的组合物含有约80%至约90%的 $\text{Ti}_n\text{O}_{(2n-1)}$ ，此处 $n=4$ 或4以上，多至约10% TiO ，至少1%的 $(\text{Ti}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Ti}_3\text{O}_5)$ 以及多至约10%的另一成份。

100、如权利要求97所述的传感器，其中所说的组合物含有 $\text{Ti}_n\text{O}_{(2n-1)}$ ，此处 n 至少为4，和另一成份选自一组M氧化物类、M金属或它们的混合物，其中M是选自一组金属：Cr、Cu、Ni、Pt、Ta、Zn、Mg、Ru、Ir、Nb及V。

101、如权利要求100所述的传感器，其中所说的组合物含有约90%的 $\text{Ti}_n\text{O}_{(2n-1)}$ ，此处 n 至少是4，和高至约10%的所说的另一份。

102、如权利要求97所述的传感器，其中所说的组合物包含约50%至约90%的 VO_x ($x=1-2.5$)，和约10-50%的另一成份选自一组M氧化物类、M硼化物类、M碳化物类、M氮化物类、以及M金属，

其中M是选自如下一组金属：Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、La、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Lu、B、Al、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、Sb、Bi、Se、Te。

103、一种具有陶瓷组合物和该陶瓷组合物上面有一层金属的传感器。

104、如权利要求103所述的传感器，其中所说的组合物含有约85%至约90%的 Al_2O_3 和约5%至约15%的另一成份选自一组M氧化物、M金属或其混合物，

其中M是选自如下一组金属：Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、La、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Lu、In、Tl、Sn、Pb、Sb、Bi、Se、Te。

105、如权利要求103所述的传感器，其中所说的组合物含有约85%至约95%的 ZrO_2 和约5%至约15%的第二成分选自一组M氧化物类、M金属或其混合物，

其中M是选自如下一组金属：Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、La、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Lu、In、Tl、Pb、Sb、Bi、Se、Te或它们的混合物。

106、如权利要求103所述的传感器，其所说的组合物含有约40%至约48%的 Al_2O_3 ，约40%至约48%的 ZrO_2 ，及约4%至约20%的第二成份选自一组M氧化物、M金属或它们的混合物，

其中M是选自如下一组金属：Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、La、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Lu、In、Sn、Tl、Pb、Sb、Bi、Se、Te或它们的混合物。

107、如权利要求103所述的传感器，其中所说的传感器是氧传感器。

108、如权利要求103所述的传感器，其中所说的传感器是湿度传感器。

109、一种含有导电陶瓷纤维的活性糊浆，所说的纤维具有长度为约 $10\mu m$ 至约 $10,000\mu m$ 及长度与直径之比为约1至约100。

110、如权利要求109所述的具有导电陶瓷纤维的活性糊浆，所说的纤维具有长度为约 $3175\mu m$ 至约 $6350\mu m$ 及直径约0.002英寸至约0.007英寸。

111、如权利要求109所述的活性糊浆，其中所说的活性糊浆含有一种材料选自 PbO 和 $PbSO_4$ 所组成的一组。

112、如权利要求111所述的糊浆，其中所说的纤维含有 Ti_4O_7 ， Ti_5O_9 ，

Ti₄O₇具有一种选自SnO₂、Cu、Ni和Co组成的添加剂，Ti₅O₉具有一种选自SnO₂、Cu、Ni和Co组成的添加剂，以及它们的混合物，以及第二纤维选自一组碳纤维、镍纤维、不锈钢纤维、烯烃纤维、及纤维素纤维、聚酯纤维以及复合纤维。

113、如权利要求112所述的活性糊浆，其中所说的第二种纤维存在于糊浆中其用量为约1%至约30%。

114、如权利要求113所述的活性糊浆，其中所说的烯烃纤维是选自一组聚乙烯和聚丙烯。

115、如权利要求112所述的活性糊浆，其中所说的复合纤维是铅涂布了的玻璃纤维。

116、一种导电组合物，包含有导电陶瓷纤维、金属纤维及烯烃纤维。

117、如权利要求116所述的组合物，其中所说的导电陶瓷纤维包含有Ti₄O₇，所说的金属纤维是Ni，及所说的烯烃纤维是聚丙烯。

118、如权利要求117所述的组合物，其中所说的导电陶瓷纤维在组合物中的用量为约30%至约20%，所说的金属纤维在组合物中的用量为约20%，以及所说的烯烃纤维在组合物中的用量为约10%。

119、如权利要求116所述的组合物，其中所说的导电纤维含有Ti₃O₅并且中间嵌入有Nb，所说的金属纤维是不锈钢，所说的烯烃纤维是聚丙烯。

120、如权利要求119所述的组合物，其中所说的导电陶瓷纤维在组合物中的用量为约30%至约70%，所说的金属纤维在组合物中的用量为约60%至约70%，以及所说的烯烃纤维在组合物中的用量为约10%至约20%。

121、一种导电组合物，含有导电陶瓷纤维和一种有机纤维选自聚烯烃和聚酯的一组。

122、如权利要求121所述的组合物，其中所说的纤维是SnO₂，所说的烯烃是聚丙烯。

123、如权利要求122所述的组合物，其中所说的纤维在组合物中的用量为约90%及所说的聚丙烯的用量为约10%。

124、如权利要求121所述的组合物，其中所说的纤维是Ti₄O₇，中间

嵌入有Cu, 所说的烯烃是聚丙烯。

125、如权利要求124所述的组合物, 其中所说的纤维在组合物中的用量为约90%而所说的聚丙烯的用量为约10%。

126、如权利要求121所述的组合物, 其中所说的纤维是 Ti_4O_7 , 所说的有机纤维是聚酯。

127、如权利要求126所述的组合物, 其中所说的纤维在组合物中的用量为约50%至约90%, 而所说的聚酯在组合物中的用量约10%至约50%。

128、一种用于铅酸电池组的电流集电器, 所说的集电器具有约50%至约100%的导电陶瓷纤维其选自由 Ti_4O_7 、 Ti_5O_9 、含有一种氧化物选自 SnO_2 、 WO_3 的 Ti_4O_7 、(TiO 和 Ti_4O_7)及(TiO 和 Ti_5O_9)组成的类组。

129、一种活性糊浆, 含有导电陶瓷组合物。

130、如权利要求129所述的活性糊浆, 其中所说的组合物包含约80%至约90%的 $Ti_nO_{(2n-1)}$ 此处 $n=4$ 或更大, 直至约10%的 TiO , 至少1%的(Ti_2O_3 和 Ti_3O_5), 以及直至约10%的另一成份选自一组M氧化物类、M硼化物类、M碳化物类、M氮化物类、以及M金属或它们的混合物。

其中M是选自由如下一组金属: Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、La、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Lu、B、Al、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、Sb、Bi、Se、Te。

131、如权利要求130所述的活性糊浆, 其中所说的组合物含有约90%的 $Ti_nO_{(2n-1)}$, 此处 n 至少为4, 及高至约10%的第二成份选自一组M氧化物类、M金属或它们的混合物, 其中M是选自一组金属: Cr、Cu、Ni、Pt、Ta、Zn、Mg、Ru、Ir、Nb及V。

132、如权利要求129所述的活性糊浆, 其中所说的组合物含有约50%至约90%的 VO_x ($x=1-2.5$), 和约10至约50%的第二成份选自一组M氧化物类、M硼化物类、M碳化物类、M氮化物类、以及M金属,

其中M是选自如下一组金属: Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、La、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Lu、B、Al、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、

As、Sb、Bi、Se、Te。

133、一种具有陶瓷组合物和该陶瓷组合物上面涂布有金属涂层的活性糊浆。

134、如权利要求133所述的活性糊浆，其中所说的组合物包含约80%至约90%的 Al_2O_3 和约5%至约15%的M氧化物类，M金属或它们的混合物，

其中M是选自如下一组金属：Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、La、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Lu、In、Tl、Sn、Pb、Sb、Bi、Se、Te或它们的混合物。

135、如权利要求133所述的活性糊浆，其中所说的组合物包含约85%至约95%的 ZnO_2 和约5%至约15%的另一成份选自一组M氧化物类，M金属或它们的混合物，

其中M是选自如下一组金属：Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、La、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Lu、Inl、Tl、Sn、Pb、Sb、Bi、Se、Te或它们的混合物。

136、如权利要求133所述的活性糊浆，其中所说的组合物含有约40%至约48%的 Al_2O_3 ，约40%至约48%的 ZnO_2 和约20%的第二成份选自一组M氧化物类、M金属或它们的混合物，

其中M是选自如下一组金属：Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、La、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Lu、In、Tl、Sn、Pb、Sb、Bi、Se、Te或它们的混合物。

137、如权利要求83所述的电容器，其中所说的电容器是一种多层芯片电容器。

138、如权利要求83所述的电容器，其中所说的电容器是一种超电容器。

139、一种纤维，含有权利要求8所述的组合物。

140、如权利要求139所述的纤维，其中所说的纤维具有直径小于约 $200\text{ }\mu\text{m}$ 。

141、如权利要求140所述的纤维，其中所说的纤维具有直径小于约100 μm 。

142、如权利要求141所述的纤维，其中所说的纤维具有直径小于约50 μm 。

143、如权利要求139所述的纤维，其中所说的纤维具有直径小于约20 μm 。

144、一种金属涂布的陶瓷纤维，包含有一种陶瓷纤维的在其上面的金属涂层，所说的金属涂层选自一组金属：Cu、Ni、Co、Ag、Pt、Ta、Zn、Mg、Ru、Ir、Nb、V、W、Sn、SnO、SnO₂、Pb及它们的合金。

145、如权利要求144所述的金属涂布的陶瓷纤维，其中所说的金属涂层是Sn-Pb合金。

146、如权利要求145所述的金属涂布的陶瓷纤维，其中所说的金属涂层是一种具有Sn高达约90%而其余为Pb的Sn-Pb合金。

147、如权利要求145所述的金属涂布的陶瓷纤维，其中所说的金属涂层是Sn-Pb合金，厚度为约0.1密耳（mil）至约1.0密耳。

148、如权利要求144所述的金属涂布的陶瓷纤维，其中所说的陶瓷纤维含有至少Ti₄O₇，Ti₅O₉，或它们的混合物的一种。

149、如权利要求148所述的金属涂布的陶瓷纤维，其中所说的金属涂层含有Ni、Ag及Cu。

150、如权利要求149所述的金属涂布的陶瓷纤维，其中所说的金属涂层具有厚度为约0.1密耳至约1.0密耳。

151、如权利要求144所述的金属涂布的陶瓷纤维，其中所说的陶瓷纤维含有至少Ti₄O₇，Ti₅O₉，中间嵌入Cu的Ti₄O₇，中间嵌入Cu的Ti₅O₉，或它们的混合物。

152、如权利要求151所述的金属涂布的陶瓷纤维，其中所说的金属涂层是选自一组Ni、Ag、Cu、Li及SnO以及它们的混合物。

153、如权利要求152所述的金属涂布的陶瓷纤维，其中所说的金属涂层具有厚度为约0.1密耳至约1.0密耳。

154、如权利要求144所述的金属涂布的陶瓷纤维，其中所说的陶瓷纤维至少含有Ti₄O₇、Ti₅O₉或它们的混合物的一种。

155、如权利要求154所述的金属涂布的陶瓷纤维，其中所说的金属涂层是选自一组Ni、Co、NiCO合金、及它们的混合物。

156、如权利要求154所述的金属涂布的陶瓷纤维，其中所说的金属涂层是SnO₂。

157、如权利要求144所述的金属涂布的陶瓷纤维，其中所说的陶瓷纤维含有至少一种Ti₄O₇、Ti₅O₉、其中含有Cu的Ti₄O₇、其中含有Cu的Ti₅O₉或它们的混合物。

158、如权利要求157所述的金属涂布的陶瓷纤维，其中所说的金属涂层是Cu。

159、一种NiCd电池组，具有约0.1%至约20%的导电陶瓷纤维选自一组Ti₄O₇以及TiO和Ti₄O₇的混合物，所说的陶瓷混合有Ni于其中。

160、一种碱性电池组；具有权利要求144的金属涂布纤维。

161、如权利要求160所述的碱性电池组，其中所说的碱性电池组是一NiCd电池组。

162、如权利要求160所述的碱性电池组，其中所说的碱性电池组是一NiMH电池组。

163、如权利要求160所述的碱性电池组，其中所说的碱性电池组是一NiFe电池组。

164、如权利要求160所述的碱性电池组，其中所说的碱性电池组是一Ni-Zn电池组。

165、如权利要求160所述的碱性电池组，其中所说的碱性电池组是一MnO-Zn电池组。

166、一种Li电池组，具有权利要求144所述的金属涂布的纤维。

167、如权利要求166所述的Li电池组，其中所说的Li电池组是一Li-MnO₂电池组。

168、一种Ni电池组，具有权利要求144所述的金属涂布的纤维。

169、如权利要求168所述的Ni电池组，其中所说的Ni电池组是一NiCd电池组。

170、如权利要求168所述的Ni电池组，其中所说的Ni电池组是一NiMH电池组。

171、一种传感器，具有权利要求144所述的金属涂布的纤维。

172、如权利要求171所述的传感器，其中所说的传感器是一种气体传感器。

173、一种电容器，具有权利要求144所述的金属涂布的纤维。

174、如权利要求173所述电容器，其中所说的电容器是 Ti_4O_7 ， Ti_5O_9 或其混合物上的 TiO_2 。

175、如权利要求173所述电容器，其中所说的电容器是 Ti_4O_7 ， Ti_5O_9 或其混合物上的碳或石墨。

176、一种铅酸电池，它具有一种在其上具有一个金属涂层的陶瓷纤维，所说的纤维选自 Ti_4O_7 、 Ti_5O_9 ，其中具有 SnO_2 的 Ti_4O_7 ，其中具有 SnO_2 的 Ti_5O_9 ，或它们的混合物。

177、如权利要求176所述的铅酸电池，其中所说的金属选自Pb、Sn、Sb或它们的合金。

178、如权利要求177所述的铅酸电池，其中所说的涂层为约0.001英寸厚度。

179、一种锂电池，它具有一种在其上具有一个金属涂层的陶瓷纤维，所说的纤维选自 Ti_4O_7 、 Ti_5O_9 ，其中具有选自Li、Ni或Mn的金属的 Ti_4O_7 ，以及其中具有选自Li、Ni或Mn的金属的 Ti_5O_9 。

180、如权利要求179所述的锂电池，其中所说的金属涂层为约0.001英寸厚度。

181、一种Ni电池，它具有一种在其上具有一个金属涂层的陶瓷纤维，所说的纤维选自 Ti_4O_7 、 Ti_5O_9 ，其中具有选自Ni或Co的金属的 Ti_4O_7 ，和其中具有选自Ni或Co的金属的 Ti_5O_9 。

182、如权利要求181所述的Ni电池，其中所说的金属涂层为约0.001英寸厚度。

183、一种陶瓷纤维，其上具有多个金属涂层，

所述的陶瓷纤维含有其中具有选自Cu、Ni、Ni-Co的第一金属的 Ti_4O_7 ，

一个第一涂层，它具有选自Sn、Ni，和Ni-Co的第二金属，和一个第二涂层，它具有选自Pb，Co，和Ni的第三金属。

184、如权利要求183所述的陶瓷纤维，其中所说的第一金属是Cu，所说的第二金属是Sn，所说的第三金属是Pb。

185、如权利要求183所述的陶瓷纤维，其中所说的第一金属是Ni，所说的第二金属是Ni，所说的第三金属是Co。

186、如权利要求183所述的陶瓷纤维，其中所说的第一金属是Ni-Co，所说的第二金属是Ni-Co，所说的第三金属是Ni。

187、一种陶瓷纤维，其上具有多个涂层，
所述的陶瓷纤维含有其中具有选自Ni和Ni-Co的第一金属的 Ti_5O_9 ，
一个第一涂层，它具有选自Ni和Ni-Co的第二金属，和
一个第二涂层，它具有选自Co和Ni的第三金属。

188、如权利要求187所述的陶瓷纤维，其中所说的第一金属是Ni，所说的第二金属是Ni，所说的第三金属是Co。

189、如权利要求187所述的陶瓷纤维，其中所说的第一金属是Ni-Co，第二金属是Ni-Co及所说的第三金属是Ni。

190、一种碱性电池组，它具有一种在其上具有金属涂层的陶瓷纤维，

所说的纤维选自 Ti_4O_7 ， Ti_5O_9 ，其中具有一种金属的 Ti_4O_7 ，其中具有一种金属的 Ti_5O_9 ，或其混合物，所说的金属选自Ni、Co、Cu、NiCo合金或其混合物。

191、如权利要求190所述的碱性电池，其中所说的金属涂层为Ni。

192、如权利要求191所述的碱性电池，其中所说的金属涂层为约0.001英寸厚度。

193、一种具有一种阴极的铅酸电池组，所说的阴极具有一种活性浆糊材料，其中该活性浆糊材料含有 PbO_2 和约5%至约10%的导电陶瓷纤维。

194、如权利要求193所述的电池组，其中所说的陶瓷纤维选自其中具有 SnO_2 的 Ti_4O_7 ，和其中具有 SnO_2 的 Ti_5O_9 。

195、如权利要求194所述的电池组，其中所说的 SnO_2 在所说的纤维中的含量为约0.5%至约1.8%。

196、一种Zn-MnO₂电池组，它具有一种活性浆糊，该活性浆糊含有MnO₂；和约1-30%的选自具有Cu的 Ti_4O_7 ，和其中具有Cu的 Ti_5O_9 的导电陶瓷

纤维。

197、一种Li—MnO₂电池组，它具有约1-10%的选自其中具有Cu的Ti₄O₇，和其中具有Cu的Ti₅O₉的导电陶瓷纤维。

198、一种NiMH电池组，它具有约1-10%的选自其中具有Co的Ti₄O₇，和其中具有Co的Ti₅O₉的导电陶瓷纤维。

199、一种具有NiCd电池组，所说的电极是用含有Ni(OH)₂和导电陶瓷纤维的活性材料粘糊的。

200、如权利要求199所述的电池组，它具所说的陶瓷纤维选自Ti₄O₇，其中具有Ni的Ti₄O₇和其中具有Ni的Ti₅O₉。

201、如权利要求200所述的电池组，其中所说的导电陶瓷纤维存在量为10%。

202、一种NiMH电池组，它具有一个NiOH的阴极和一个含有稀土金属混合物氧化物(Mischmetal hydride)的阴极，

所说的阴极具有一种导电陶瓷纤维，它含有Ti₄O₇，Ti₅O₉，其中具有铜的Ti₄O₇，和其中具有Cu的Ti₅O₉，其中具有Ni的Ti₄O₇和其中具有Ni的Ti₅O₉，以及它们的混合物。

203、如权利要求241所述的NiMH电池组，其中所说阴极含有一种选自Ti₄O₇，其中具有Cu的Ti₄O₇，其中具有Cu的Ti₅O₉，其中具有Ni的Ti₄O₇和其中具有Ni的Ti₅O₉，以及它们的混合物的导电陶瓷纤维。

204、一种具有一种含有ZnO的活性浆糊的NiZn电池组，所说的浆糊具有一种选自Ti₄O₇，Ti₅O₉，其中具有Cu的Ti₄O₇，和其中具有Cu的Ti₅O₉，以及它们的混合物的导电陶瓷纤维。

205、一种Ni—Cd碱性电池，它具有一种含有一种活性材料浆糊的电极，所说的浆糊含有NiOH，CdOH，以及导电陶瓷纤维。

206、如权利要求205所述的电池，其中所说的导电纤维在所说的活性浆糊中的含量基于该活性浆糊的重量为约0.5%至约5%（重量）。

207、如权利要求206所述的电池，其中所说的导电纤维选自Ti₄O₇，Ti₅O₉，其中具有Cu的Ti₄O₇，和其中具有Cu的Ti₅O₉，其中具有Ni的Ti₄O₇，其中具有Ni的Ti₅O₉，其中具有Cu和Ni的Ti₄O₇，其中具有Cu和Ni的Ti₅O₉，以及它们的混合物。

208、如权利要求207所述的电池，其中所说的活性浆糊还含有一种有机聚合物粘合剂。

209、如权利要求208所述的电池，其中所说的有机聚合物粘合剂是羧甲基纤维素。

210、如权利要求209所述的电池，其中所说的羧甲基纤维素在所说的活性浆糊中的含量为约0.5%至约5%。

211、一种含有Li的电池组，它具有一种选自 Ti_4O_7 ， Ti_5O_9 ，其中具有Li的 Ti_4O_7 ，其中具有Li的 Ti_5O_9 ，其中具有Co的 Ti_4O_7 ，其中具有Co的 Ti_5O_9 ，其中具有Cu的 Ti_4O_7 ，其中具有Cu的 Ti_5O_9 ，其中具有Ni的 Ti_4O_7 ，其中具有Ni的 Ti_5O_9 ，以及它们的混合物的导电陶瓷纤维。

212、如权利要求211所述的电池组，其中所说的电池组是一种Li-AgV₂O₅电池组。

213、如权利要求212所述的电池组，其中所说的电池组是一种Li-CFx电池组。

214、如权利要求213所述的电池组，其中所说的电池组是一种Li-CuO电池组。

215、如权利要求211所述的电池组，其中所说的电池组是一种Li-FeS电池组。

216、如权利要求214所述的电池组，其中所说的电池组是一种Li-FeS₂电池组。

217、如权利要求211所述的电池组，其中所说的电池组是一种Li-I₂电池组。

218、如权利要求217所述的电池组，其中所说的电池组是一种Li-MnO₂电池组。

219、如权利要求211所述的电池组，其中所说的电池组是一种Li-MoS₂电池组。

220、如权利要求211所述的电池组，其中所说的电池组是一种Li-V₂O₅电池组。

221、如权利要求211所述的电池组，其中所说的电池组是一种Li-SOCl₂电池组。

222、如权利要求211所述的电池组，其中所说的电池组是一种Li-SO₂电池组。

223、一种含Li电池组，它具有一个含有Li的阳极和一个含有陶瓷导电纤维的阴极。

224、如权利要求223的含Li的电池组，其中所说的阴极含有一种选自AgV₂O₅，CF_x，CuO，MnO₂，FeS，FeS₂，TiS₂，MoS₂，V₂O₅，SOCl₂，SO₂，和I₂的化合物。

225、如权利要求224的含Li电池组，其中所说的陶瓷纤维选自Ti₄O₇，Ti₅O₉，其中具有Ni的Ti₄O₇，其中具有Co的Ti₅O₉，其中具有Cu的Ti₄O₇，其中具有Cu的Ti₅O₉，其中具有NiCo合金的Ti₄O₇，其中具有NiCo合金的Ti₅O₉，以及它们的混合物。

226、一种制造导电陶瓷产品的方法，包括形成一种陶瓷氧化物和有机粘合剂的混合物，对所说的混合物进行热处理，以烧尽粘合剂，并在还原气氛下烧结，形成一种导电陶瓷粉末。

227、如权利要求226所述的方法，其中所说的陶瓷氧化物选自氧化钛和氧化钒。

228、如权利要求226所述的方法，其中所说的陶瓷氧化物具有约40微米至约150微米的颗粒尺寸

229、如权利要求227所述的方法，其中所说的混合物还包括含有金属的添加剂。

230、如权利要求227所述的方法，其中所说的混合物还包括选自嵌合石墨、石墨和碳的还原剂。

231、如权利要求226所述的方法，其中所说的热处理是在约300℃的温度下进行的。

232、如权利要求231所述的方法，其中所说的烧结是在约1000-2000℃的温度下进行的。

233、如权利要求232所述的方法，其中所说的还原气氛选自H₂，CO或它们的混合物。

234、如权利要求233所述的方法，还包括在一种惰性气氛中冷却。

235、如权利要求226所述的方法，其中所说的产物是一种陶瓷芯

片。

236、一种产生金属涂布的导电陶瓷芯片的方法，包括：

提供一种选自 Al_2O_3 ， ZrO_2 ， $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 或其混合物的氧化物，一种有机粘合剂，形成一种所说的氧化物和所说的粘合剂的混合物，在还原气氛下烧结所说的混合物，从而提供一种烧结产物，将金属涂层涂布在所说的烧结产品上。

237、如权利要求236所述的方法，其中所说的还原气氛选自H，CO或它们的混合物。

238、如权利要求237所述的方法，其中所说的烧结是在约1000至2000℃的温度下进行的。

239、如权利要求238所述的方法，还包括在惰性气氛下冷却。

240、一种形成其中具有导电陶瓷纤维的陶瓷产品的方法，包括：

提供一种含有导电陶瓷纤维的泥浆，浇铸所说的泥浆的以形成一种成型产品，烧结所说的成型产品以提供所说的具有导电纤维的陶瓷产品。

241、如权利要求240所述的方法，还包括一种有机粘合剂。

242、一种包括导电陶瓷材料的基质。

243、如权利要求240所述的基质，其中所说的基质是一种栅格。

244、如权利要求240所述的基质，其中所说的基质是一种电极。

245、如权利要求240所述的基质，其中所说的基质是一种集电器。

246、如权利要求240所述的基质，其中所说的基质是一种泡沫。

247、如权利要求240所述的基质，其中所说的基质是一种蜂窝格栅。

248、如权利要求240所述的基质，其中所说的基质是一种固体片层。

249、一种制造其中具有导电陶瓷纤维的基质的方法，包括：

形成一种其中具有导电陶瓷纤维的混合物，

将所说的混合物模制成预坯，在一种非氧化气氛中烧结所说的预坯以产生所说的基质。

250、如权利要求249所述的方法，其中所说的基质是一种栅格。

251、如权利要求250所述的方法，其中所说的导电纤维含有一种选自Ti和V的元素的亚氧化物。

252、如权利要求250所述的方法，其中所说的导电纤维含有权利要求47的组合物。

253、如权利要求250所述的基质，其中所说的基质是一种电极。

254、如权利要求253所述的方法，其中所说的导电纤维含有选自Ti和V的元素的亚氧化物。

255、如权利要求253所述的方法，其中所说的导电纤维含有权利要求47的组合物。

256、如权利要求249所述的方法，其中所说的基质是一种集电器。

257、如权利要求256所述的方法，其中所说的导电纤维含有选自Ti和V的元素的亚氧化物。

258、如权利要求256所述的方法，其中所说的导电纤维含有权利要求47的组合物。

259、如权利要求249所述的方法，其中所说的基质是一种泡沫。

260、如权利要求259所述的方法，其中所说的导电纤维含有选自Ti和V的元素的亚氧化物。

261、如权利要求259所述的方法，其中所说的导电纤维含有权利要求47的组合物。

262、如权利要求249所述的方法，其中所说的基质是一种蜂窝格栅。

263、如权利要求262所述的方法，其中所说的导电纤维含有选自Ti和V的元素的亚氧化物。

264、如权利要求263所述的方法，其中所说的导电纤维含有权利要求47的组合物。

265、如权利要求249所述的方法，其中所说的基质是一种固体片层。

266、如权利要求265所述的方法，其中所说的导电纤维含有选自Ti和V的元素的亚氧化物。

267、如权利要求265所述的方法，其中所说的导电纤维含有权利要

求47的组合物。

268、一种制造其中具有导电陶瓷材料的基质的方法，包括：

形成一种其中具有导电陶瓷材料的混合物，

将所说的混合物模制成一种预坯，将所说的预坯在一种非氧化气氛下烧结，以形成所说的基质。

269、如权利要求268所述的方法，其中所说的基质是一种栅格。

270、如权利要求269所述的方法，其中所说的导电材料包括选自Ti和V的元素的亚氧化物。

271、如权利要求269所述的方法，其中所说的导电材料含有权利要求47的组合物。

272、如权利要求270所述的方法，其中所说的材料是粉末和芯片中的至少一种。

273、如权利要求271所述的方法，其中所说的材料是粉末和芯片中的至少一种。

274、如权利要求268所述的方法，其中所说的基质是一种电极。

275、如权利要求274所述的方法，其中所说的导电材料含有选自Ti和V的元素的亚氧化物。

276、如权利要求274所述的方法，其中所说的导电纤维含有权利要求47的组合物。

277、如权利要求274所述的方法，其中所说的材料是粉末和芯片中的至少一种。

278、如权利要求275所述的方法，其中所说的材料是粉末和芯片中的至少一种。

279、如权利要求268所述的方法，其中所说的基质是一种集电器。

280、如权利要求279所述的方法，其中所说的导电材料含有选自Ti和V的元素的亚氧化物。

281、如权利要求279所述的方法，其中所说的导电纤维含有权利要求47的组合物。

282、如权利要求280所述的方法，其中所说的材料是粉末和芯片中的至少一种。

283、如权利要求281所述的方法，其中所说的材料是粉末和芯片中的至少一种。

284、如权利要求268所述的方法，其中所说的基质是一种泡沫。

285、如权利要求284所述的方法，其中所说的导电材料含有选自Ti和V的元素的亚氧化物。

286、如权利要求284所述的方法，其中所说的导电纤维含有权利要求47的组合物。

287、如权利要求285所述的方法，其中所说的材料是粉末和芯片中的至少一种。

288、如权利要求285所述的方法，其中所说的材料是粉末和芯片中的至少一种。

289、如权利要求268所述的方法，其中所说的基质是一种蜂窝栅格。

290、如权利要求289所述的方法，其中所说的导电材料含有选自Ti和V的元素的亚氧化物。

291、如权利要求289所述的方法，其中所说的导电纤维含有权利要求47的组合物。

292、如权利要求290所述的方法，其中所说的材料是粉末和芯片中的至少一种。

293、如权利要求291所述的方法，其中所说的材料是粉末和芯片中的至少一种。

294、如权利要求268所述的方法，其中所说的基质是一种固体片层。

295、如权利要求294所述的方法，其中所说的导电材料含有选自Ti和V的元素的亚氧化物。

296、如权利要求294所述的方法，其中所说的导电纤维含有权利要求47的组合物。

297、如权利要求295所述的方法，其中所说的材料是粉末和芯片中的至少一种。

298、如权利要求296所述的方法，其中所说的材料是粉末和芯片中

的至少一种。

299、如权利要求249所述的方法，其中所说的烧结是在非氧化气氛中进行的。

300、如权利要求299所述的方法，其中所说的烧结是在约1000至约2000℃的温度下进行的。

301、如权利要求252所述的方法，其中所说的烧结是在非氧化气氛中进行的。

302、如权利要求301所述的方法，其中所说的烧结是在约1000至约2000℃的温度下进行的。

303、如权利要求255所述的方法，其中所说的烧结是在非氧化气氛中进行的。

304、如权利要求303所述的方法，其中所说的烧结是在约1000至约2000℃的温度下进行的。

305、如权利要求258所述的方法，其中所说的烧结是在非氧化气氛中进行的。

306、如权利要求305所述的方法，其中所说的烧结是在约1000至约2000℃的温度下进行的。

307、如权利要求261所述的方法，其中所说的烧结是在非氧化气氛中进行的。

308、如权利要求307所述的方法，其中所说的烧结是在约1000至约2000℃的温度下进行的。

309、如权利要求264所述的方法，其中所说的烧结是在非氧化气氛中进行的。

310、如权利要求309所述的方法，其中所说的烧结是在约1000至约2000℃的温度下进行的。

311、如权利要求267所述的方法，其中所说的烧结是在非氧化气氛中进行的。

312、如权利要求311所述的方法，其中所说的烧结是在约1000至约2000℃的温度下进行的。

313、如权利要求271所述的方法，其中所说的烧结是在非氧化气氛

中进行的。

314、如权利要求313所述的方法，其中所说的烧结是在约1000至约2000℃的温度下进行的。

315、如权利要求273所述的方法，其中所说的烧结是在非氧化气氛中进行的。

316、如权利要求315所述的方法，其中所说的烧结是在约1000至约2000℃的温度下进行的。

317、如权利要求281所述的方法，其中所说的烧结是在非氧化气氛中进行的。

318、如权利要求297所述的方法，其中所说的烧结是在约1000至约2000℃的温度下进行的。

319、如权利要求286所述的方法，其中所说的烧结是在非氧化气氛中进行的。

320、如权利要求319所述的方法，其中所说的烧结是在约1000至约2000℃的温度下进行的。

321、如权利要求288所述的方法，其中所说的烧结是在非氧化气氛中进行的。

322、如权利要求321所述的方法，其中所说的烧结是在约1000至约2000℃的温度下进行的。

323、如权利要求291所述的方法，其中所说的烧结是在非氧化气氛中进行的。

324、如权利要求323所述的方法，其中所说的烧结是在约1000至约2000℃的温度下进行的。

325、如权利要求293所述的方法，其中所说的烧结是在非氧化气氛中进行的。

326、如权利要求325所述的方法，其中所说的烧结是在约1000至约2000℃的温度下进行的。

327、如权利要求296所述的方法，其中所说的烧结是在非氧化气氛中进行的。

328、如权利要求327所述的方法，其中所说的烧结是在约1000至约

2000℃的温度下进行的。

329、如权利要求298所述的方法，其中所说的烧结是在非氧化气氛中进行的。

330、一种电能装置，它具有至少一个其中具有导电陶瓷材料的部件。

331、如权利要求330所述的装置，其中所说的材料是导电陶瓷粉末，导电陶瓷芯片，和导电陶瓷泡沫中的至少一种。

332、如权利要求331所述的装置，其中所说的材料含有权利要求47的组合物。

333、如权利要求331所述的装置，其中所说的导电陶瓷材料含有一种陶瓷基质和分散于所说的陶瓷基质中的含有金属的添加剂。

334、如权利要求333所述的装置，其中所说的基质材料是选自氧化物，碳化物，氮化物和硼化物。

335、如权利要求334所述的装置，其中所说的氧化物选自亚化学计量的二氧化钛，超化学计量的二氧化钛，和钙钛矿氧化物。

336、如权利要求335所述的装置，其中所说的钙钛矿氧化物是氧化钨。

337、如权利要求333所述的装置，其中所说的含有金属的添加剂选自Cu、Ni、Co、Ag、Pt、Ta、Zn、Mg、Ru、Ir、Nb、V、Sn、SnO、SnO₂、Pb、Pd和它们的合金。

338、如权利要求333所述的装置，其中所说的导电陶瓷粉末在所说的陶瓷基质上包括至少一个金属涂层。

339、如权利要求338所述的装置，其中所说的金属涂层具有基本上与所说的含有金属的添加剂基本上相同的组成。

340、如权利要求331所述的装置，其中所说的装置是电池组，燃料电池，电容器和传感器中的至少一种。

341、如权利要求340所述的装置，其中所说的装置为电池组。

342、如权利要求340所述的装置，其中所说的电池组是铅酸电池组，碱电池组，含硫电池组，含锂电池组和含镍电池组中的至少一种。

343、如权利要求342所述的装置，其中所说的电池组是铅酸电池

组。

344、如权利要求342所述的装置，其中所说的电池组是碱电池组。

345、如权利要求344所述的装置，其中所说的碱电池组是Zn-AgO₂，Zn-AgO，Zn-AgNO₂，Zn-Ag₂PbO₂，Zn-HgO，Zn-MnO₂，Zn-Br₂，及Zn-空气(O₂)中的任意一种。

346、如权利要求345所述的装置，其中所说的碱电池组中，所说的导电陶瓷材料含有权利要求47的组合物。

347、如权利要求342所述的装置，其中所说的含硫电池组是钠-硫电池组。

348、如权利要求347所述的装置，其中所说的含硫电池组中，所说的导电陶瓷材料含有权利要求47的组合物。

349、如权利要求342所述的装置，其中所说的装置是Li-AgV₂O₅，Li-CFx，Li-CuO，Li-FeS，Li-FeS₂，Li-I₂，Li-MnO₂，Li-MoS₂，Li-V₂O₅，Li-TiS₂，Li-SOCl₂和Li-SO₂中的任一种含锂的电池组。

350、如权利要求349所述的装置，其中所说的含锂电池组中，所说的导电陶瓷材料含有权利要求47的组合物。

351、如权利要求342所述的装置，其中所说的装置是Ni-Cd，Ni-H₂，Ni-Zn，Ni-MH和Ni-Fe中的任一种含Ni电池组。

352、如权利要求351所述的含Ni电池组，其中所说的电池组中，所说的导电陶瓷材料含有权利要求47的组合物。

353、如权利要求342所述的装置，其中所说的电池组是双极电池组。

354、如权利要求352所述的装置，其中所说双极电池组中，所说的导电陶瓷材料含有权利要求47的组合物。

355、一种其中具有多个电极的铅酸电池组，所说的电极含有一种活性材料组合物和一种集电器，

其中，导电陶瓷材料至少存在于所说的活性材料和所说的集电器中的至少一种，

所说的活性材料含有导电陶瓷粉末，导电陶瓷芯片，和导电陶瓷泡沫中的至少一种。

356、如权利要求355所述的铅酸电池组，其中所说的导电陶瓷材料含有权利要求47的组合物。

357、如权利要求356所述的铅酸电池组，其中所说的导电陶瓷材料存在于所说的集电器中，并且其中在所说的导电陶瓷材料中含有导电陶瓷粉末。

358、如权利要求342所述的装置，其中所说的电池组含有一个阳极部件，该阳极部件具有一种含锂材料，该含锂材料的热动力活性略低于锂金属的热动力活性。

359、如权利要求356所述的装置，其中所说的电池组含有一个阴极，该阴极具有一种含有锰的材料。

360、如权利要求359所述的装置，其中所说的电池组含有一种电解质，该电解质含有一种有机聚合物。

361、如权利要求358所述的装置，其中所说的阳极部件含有选自石墨和石油焦炭的碳材料。

362、一种含有导电陶瓷材料的电池组，该材料含有导电氧化钒，其中所说的材料是陶瓷导电芯片，陶瓷导电粉末，和陶瓷导电泡沫中的任一种。

363、一种含有导电陶瓷材料的电池组，该材料含有一种选自金属涂布的 Al_2O_3 和金属涂布 ZrO_2 的氧化物，其中所说的材料是陶瓷导电芯片，陶瓷导电粉末，和陶瓷导电泡沫中的任一种。

364、如权利要求340所述的装置，其中所说的装置是燃料电池。

365、如权利要求364所述的装置，其中所说的燃料电池含有一种电极，该电极中具有集电器和活性浆糊中的至少一种。

366、如权利要求365所述的装置，其中所说的导电陶瓷材料存在于所说的集电器中。

367、如权利要求366所述的装置，其中所说的导电陶瓷材料在所说集电器中的存在量为所说的集电器重量的约50%至约100%。

368、如权利要求367所述的装置，其中所说的材料是导电陶瓷粉末，导电陶瓷芯片，和导电陶瓷泡沫中的至少一种。

369、如权利要求368所述的装置，其中所说的燃料电池组中，所说

的导电陶瓷材料含有权利要求47的组合物。

370、如权利要求365所述的装置，其中所说的导电陶瓷材料存在于所说的活性浆糊中。

371、如权利要求370所述的装置，其中所说材料是导电陶瓷粉末，导电陶瓷芯片，和导电陶瓷泡沫中的至少一种。

372、如权利要求371所述的装置，其中所说的燃料电池组中，所说的导电陶瓷材料含有权利要求47的组合物。

373、如权利要求340所述的装置，其中所说的装置是一种电容器。

374、如权利要求373所述的装置，其中所说的电容器是多层和超电容器中的至少一种。

375、如权利要求374所述的装置，其中所说的电容器中，所说的导电陶瓷材料含有权利要求47的组合物。

376、如权利要求339所述的装置，其中在所说的传感器是热传感器和化学传感器中的任意一种。

377、如权利要求376所述的装置，其中所说的传感器是含有导电陶瓷材料的热传感器，所说的材料以导电陶瓷粉末，导电陶瓷芯片，和导电陶瓷沫中的至少一种形式存在。

378、如权利要求377所述的装置，其中所说的材料含有权利要求47的组合物。

379、如权利要求378所述的装置，其中所说的传感器是薄片，纸，无纺垫和纺织垫中的任一种。

380、如权利要求376所述的装置，其中所说的传感器是含有导电陶瓷材料的化学传感器，所说的材料以导电陶瓷粉末，导电陶瓷芯片，和导电陶瓷沫中的至少一种形式存在。

381、如权利要求380所述的装置，其中所说的材料含有权利要求47的组合物。

382、如权利要求381所述的装置，其中所说的传感器是薄片，纸，无纺垫和纺织垫中的任一种。

383、一种电能装置，它能够产生电能和贮存电能中的至少一种，它具有至少一个其中具有导电陶瓷纤维的电极，所说的电极具有一种集电

器和活性材料，所说的纤维具有约10至约10000 μ ($1 \mu = 10^{-6} \text{m}$) 的长度，并且长度与直径的比率为约1至约20，其中，所说的导电纤维包括一种含金属的添加剂，其中，所说的纤维在所说的浆糊中的含量为所说的浆糊重量的约0.1至30%。

384、如权利要求383所述的电能装置，其中所说的纤维在所说浆糊中的含量为所说的浆糊重量的约5-20%。

使用导电陶瓷纤维的电能装置

本申请是PCT国际申请日为1996年9月27日，PCT国际申请号为PCT/US96/15621的发明名称为《使用导电陶瓷纤维的电能装置》的申请的分案申请。

要求1995年9月29日提交的临时申请60004553的优先权。

发明领域

本发明是关于一些电化学装置，例如电池类、燃料电池类、电容器类及传感器类，它们在其中使用各种导电陶瓷材料、纤维、粉末、芯片及基质以改善电化学装置的性能。

背景技术

涉及在高度腐蚀环境中输送电流或能使金属导电体性能衰减的环境中输送电流，有许多应用。最值得注意的是在高度腐蚀条件下和高温下操作的一些电化学装置。这些应用的例子是，电极用于氯-碱电池中来制取氯气、电极用于金属回收、电极用于氢/氧燃料电池、电极用于生产臭氧、水的电解以及电极用于高温固体氧化物燃料电池。这些应用的大多数都涉及电极与电解质（液）接触的条件不利，这些条件会使电极在长期使用过程中变得无效。其有效性的损失可以是逐渐的，这种损失表现为电极的电流负载量减低。当电极用于电流负载应用情况下会使其变得无效的实例条件类型如下。

一种这样的条件是涉及电极受到腐蚀气体的化学侵蚀，腐蚀气体是在使用过程中发生分解而从电解质中逸散出来。例如一种高度腐蚀性物质氯气，从含氯电解质水溶液中，例如在氯-碱电池中，逸放出来，即为一例。

另一类条件是涉及电极与电解液中的阴离子结合而在其表面上形成一层不溶层使电极发生钝化。当电化学反应产物不能从电极表面扩散开来，并且因而产生电学位点和/或孔隙的堵塞时，这种钝化状态

便会发生。最后结果是电极电流负载容量的减小。这种钝化的一例，是二氧化铅电极在硫酸水溶液中的情况。

使电极变得无效的另一类条件是涉及电极遭受电解质的溶解。锌电极用于氢氧化钾水溶液中便是一例。现在有各种类型的电池诸如二次（可再充电）电池：铅酸（ Pb/PbO_2 ）， NaS ， Ni/Cd ， NiMH （金属氢化物）， Ni/Zn ， Zn/AgO ， Zn/MnO_2 ， Li/SO_4 ， Zn/Br_2 ；和原电池（非再充电电池）： Zn/MnO_2 ， AgCl/Mg ， Zn/HgO ， $\text{Al/空气}(\text{O}_2)$ ， $\text{Zn/空气}(\text{O}_2)$ ， Li/SO_4 ， $\text{Li/Ag}_2\text{CrO}_4$ 以及 Li/MnO_2 等。

虽然各种各样的电池组都可买到，但铅酸电池仍保持优势用于诸如开动内燃机、电力车辆动力源以及工业与军事应用的可携带的电源和事故急用电源。

铅—酸电池组包括一阴极，该阴极包含一铅合金栅极（活性物质载体结构和电网络结构与电池终端接触），在其上有 PbO_2 活性物质；和一阳极，该阳极包含在栅极上的海绵状铅。在栅极上的活性物质叫做极板，而在电学上阳极（ Pb ）板，是负性的，而阴极（ PbO_2 ）板是正性的。一隔离器，为玻璃纤维或者多孔塑料，当这些极板置于硫酸电解质中时，该隔离器是用来将阴极与阳极分开，防止直接接触。对铅—酸电池组来说，额定容量（安培/小时）决定于电池组各极板中电活性物质的总量、硫酸电解质的浓度和含量、放电速率以及活性物质（阴极或 PbO_2 通常是限制因素）的百分利用率（活性物质转变成安培/小时）。

在铅酸电池组放电过程中，铅和二氧化铅活性材料便转变成硫酸铅。硫酸铅能形成一种不需要的绝缘层或钝化层于阴极活性材料粒子周围，从而减少放电过程中活性材料的利用率。这种钝化层可能是由于不适当的电池组放电、低温操作、和/或过高的（高电流）放电速率等的结果。为了增加阴极活性材料的利用率，各种增加阴极活性材料孔隙度的办法是有效的，因增加孔隙度会增加活性材料与硫酸接触的量 and/或增加活性材料的导电率而减少活性材料粒子的电阻和电绝缘。然而，提高阴极活性材料孔隙率有增加材料疏松度的倾向，并有可能造成活性材料从极板上流失以及活性材料与栅极结构间的电绝缘。用玻垫包覆阴极板能使疏松的活性材料紧密地保持在极板上和减少活性

材料沉积于电池容器底部（电化学上损失阴极材料）的倾向。增加导电材料（炭、石油焦炭、石墨）以增加阴极活性材料的导电率是已知的，但这些材料在充电过程中会从阴极上产生的氧中迅速衰变。

由于铅-酸电池组阳极是高度导电的，故用于海绵状铅活性材料的添加剂曾经集中于改进低温电池性能和循环寿命。向阳极中的基本添加剂是膨胀剂，包括灯黑、硫酸钡以及与氧化铅（ PbO ）载体相混合的木质素磺酸等。向海绵铅内添加膨胀剂会抑制孔隙度的稠密化或者减少海绵状铅的孔隙度。如果阳极活性材料变得太紧密，便不能在低温下操作和不再能维持实用的电流放电。

在铅-酸电池组生产中，阴极电极通常是由铅合金栅格制得，栅格填充以含有硫酸化氧化铅的活性糊浆。这种硫酸化氧化铅此后转变或形成海绵状铅用作阳极和转变成氧化铅用作阴极。在另外一种已知为管状阴极板结构中，阴极活性材料是一种硫酸化氧化铅粉末，后者被注入到含有多孔铅合金棒或柱的不导电管子（编制的或编织的玻璃或聚乙烯）内。数根这样的管子构制成栅格结构，通过多孔铅合金棒与各终端进行电路连接。然后一些管状阴极和通常的一些板阳极组装成电池单元，并将这些电池元件放入电池组容器中。将电池填充以电解质并使电池组进行成型加工过程。参见关于铅-酸电池组的详细情况，Doe 在 Kirk-othmer: Encyclopedia of Chemical Technology, Volume 3(1978), Page 640-663中所述。

在铅-酸电池组成型过程中，活性材料粒子与栅格接触进行第一步成型，然后粒子进一步从栅格上脱去而再成型。这有减低成型效率的倾向。对此问题一个明显的解决办法是向活性材料糊浆中添加导电材料。添加剂应当在铅-酸系统中是电化学上稳定的，即对电池在充电与放电过程中经受电势的氧化与还原，以及对硫酸溶液的化学腐蚀是稳定的。

为强化铅-酸电池组的成型，关于对铅-酸电池组阳极和阴极使用偏高铅酸钡和其它陶瓷钙钛矿（perovskite）粉及电镀添加剂等已有报道。参见 Bullock and kao 的美国专利号 5,045,170。然而，这些添加剂只限于用于铅-酸电池组系统并且需要添加高达 50%（重量）才有效。

对另外一些电池组系统来说，用于锂原电池组的阴极材料诸如 MoO_3 、 V_2O_3 、 Ag_2CrO_4 及 $(\text{CF}_x)_n$ 等，典型的是与炭、金属或石墨粉一起混合来改进总的阴极电导率，从而改善阴极材料的利用率。按照电池组的设计，电流集电极是阴极材料本身，或者是压制到阴极材料中的一种镍栅网。用于阳极（锂）的电流集电极是一种压制到锂金属中的镍栅网。锂电池组阴极与阳极间的隔离膜，典型的是一种非编织的聚丙烯、泰氟隆或聚氯乙烯薄膜。锂电池组的电解质为有机溶剂诸如丙烯碳酸酯、二甲基亚砷、二甲基甲酰胺、四氢呋喃等，向其中加入某些无机盐诸如 LiClO_4 、 LiCl 、 LiBr 、 LiAlF_6 以改进溶液离子导电率。Hughes, Hampson and Karunathilaka (J. power Sources, 12(1984), pages 83-144) 论述了一些用于改进锂阳极电池的阴极导电率的强化技术。虽然添加某些材料来改进阴极的导电率及利用率是可行的，但所需添加材料的量意味着很少的电化学活性阴极材料能够获得，并且在某些锂电池设计中，由于体积限制，这可能是关键性的。

另外有一些电池组系统，要求阴极改善了导电率并以此改进了阴极（ $\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ ）活性材料利用率，它们就是二次镍电池组诸如 Ni/Cd 、 Ni/Zn 及 Ni/MH （金属氢化物）。镍电池系统的电解质是通常的氢氧化钾溶液，而阳极与阴极间的隔离膜是非编织聚丙烯。为了增加阴极导电率，可添加石墨，但这种材料耐久性不好，因会逐渐氧化成二氧化碳。除石墨裂解之外，还会逐渐产生碳酸盐离子，它们会减低电解质的导电率。参见 Berndt 在“Maintenance-Free Batteries”中关于镍电池的论述。

一种钠—硫电池组，包含熔融硫或熔融多硫化钠作为阴极，熔融钠作为阳极，以及由 β -三氧化二铝制成的非多孔性固体电解质只能透过钠离子。阴极中的硫或多硫化钠本身，具有很低的电导率。已有技术曾想论述这一问题，是通过添加导电纤维例如金属纤维或碳纤维到熔融硫或熔融多硫化钠中。对于一般性信息，可参见美国专利号 3,932,195 及 4,649,022。但是，这种类型的纤维在钠—硫电池的 electrochemical 环境中容易遭受腐蚀。因而，需要继续研究钠—硫电池组，其中使用化学上稳定的导电陶瓷材料。

另一类技术上已知的电能发生装置是燃料电池，诸如酸燃料电池类，熔融碳酸钠燃料电池类，固体聚合物电解质燃料电池类及固体氧化物燃料电池类。燃料电池是由燃料与氧化剂进行电化学反应而连续产生电流的设备。更具体地说，燃料电池是一种电能转换装置，它能在电化学上转变某种燃料如氢或烃与一种氧化剂，在电极上催化反应，来生产直流电输出。在一种类型的燃料电池中，阴极材料限定为氧化剂过道，而阳极材料限定为燃料过道。一种电解质将阴极材料与阳极材料隔离开来。燃料与氧化剂，典型为一些气体，是连续通过电池各过道进行反应。燃料电池与电池组的重要区别是，燃料电池是从燃料电池的外部连续供给燃料和氧化剂。燃料电池产生的电压输出小于理想值，并随增加负荷（电流密度）而减少。这种减少的输出，部分原因是由于燃料电池中的欧姆损失，包括通过各电极、接触点及电流集电极等造成的电子阻抗所致。因而对燃料电池还存在需要，要求燃料电池减少欧姆损失。石墨电流集电极在磷酸和固体聚合物电解质燃料电池中用于阴极金属氧化物，例如，氧化镨，氧化铈用于固体氧化物燃料电池，以及石墨电流集电极在熔融碳酸盐燃料电池中用于氧化镍阴极等。便是对导电添加剂需要的一些例子。这方面一般可参见Linden编辑的“Handbook of Batteries and Fuel Cells”。

储存电能的各种多层表面装设的陶瓷芯片电容器，已被电子工业广泛用于电路板上。一种典型的多层表面装设的芯片电容器是由交替多层的介电体（陶瓷例如 BaTiO_3 ）电极（金属类如Pb或Pb-Ag）组成。电容器的末端帽盖或终端，典型的为一种金属（Ag/Pb）与导电玻璃的结合。这种终端是与多层陶瓷电容器各内部电极接触的器具。现在正在积极寻求发展其它一些电极，例如镍和铜电极，以减低成本和向玻璃中使用低价导电添加剂。可参见Sheppard(American Ceramic Society Bulletin, Vol. 72, pages 45-57, 1993) 和 Selcuker and Johnson(American Ceramic Society Bulletin, 72, pages 88-93, 1993)的一般性文章。

一种超电容器，有时叫做超高电容器，是一种混杂的(hybrid)电容器，包含有电容器和电池组的一些功能元器件。各种类型的超电容器见著作“ Ultracapacitors, Friendly Competitors and

Helpmates for Batteries ”, A. F. Burke, Idaho National Engineering Laboratory,

February 1994。超电容器有关的一个问题是生产成本太高。

各种传感器, 在技术已知, 在对刺激感应时便产生电势。例如气体传感器类诸如氧传感器类, 是由于氧与传感器材料相互作用而产生电势。氧传感器的一例可见Takami的论述 (Ceramic Bulletin 67, pages 1956-1960, 1988)。在此设计中, 传感器材料, 二氧化钛 (TiO_2), 是涂布在三氧化二铝 (Al_2O_3) 基质上, 该基质具有对基质和二氧化钛组份的分别铅连接。为改善氧传感器的感应, 更高导电率的二氧化钛的发展, 还处在前进过程中, 另一种传感器, 湿度传感器, 是基于 MgCr_2O_4 TiO_2 多孔陶瓷的导电性, Nitta等人已作论述 (J. American Ceramic society, 63, pages 295-300, 1980)。用于湿度传感, 是将铅置于多孔陶瓷金属板的两侧面上, 然后将传感器置于空气—湿气流中进行电阻率 (电导率倒数) 测量。相对湿度值是与所测得的电阻率值有关系。在这种设计中, 多孔陶瓷的电阻率值要尽可能低, 便成为关键因素, 这是因为需快速测量感应时间 (秒), 而感应时间又关系到准确的相对湿度值。

另一类电气装置, 在技术已知, 是双极性电池组。这种电池组典型的包括一电极对, 其构建方法是阴极和阳极活性材料是装设在一导电板的相反侧面上, 即为一双极性板。具有这种电极对的电池构型是这样的: 电池-对-电池的放电路径是比较短并且分散在一大截面面积上, 因而提供了较低的欧姆电阻, 与单极性电池组如汽车电池组相比, 已改善了电源能力。双极性电极是竖立在一多电池电池组中, 这样电解质和隔离膜是置于一些相邻的双极性板之间。铅-酸电池组是用于双极性结构的吸引人的后选者, 因有高能电源能力, 是已知的化学, 有优良的热特性, 能安全操作及可广泛应用。然而, 具有双极性结构的这些铅-酸电池组, 当与活性材料接触时由于导电板遭受腐蚀而常会失效, 因而对双极性电池组有需要研究, 希望改进耐腐蚀性、有低电阻和减轻重量。对于双极性电池组的一般信息, 可参见Bullock的报道 (J. Electrochemical Society, 142, pages 1726-1731, 1995及美国专利号 5,045,170) 以及美国专利号 4,353,969。

虽然已有技术的各种装置，能够产生和贮存电能，其作用正如氧传感器和相对湿度传感器，但需要改善了的结构材料以便减少腐蚀、有较高的电容量和/或较高的电导率，即克服已有技术的缺点。

除上述应用方面的前述材料之外，还有几份美国专利描述了导电陶瓷诸如钛的亚氧化物等的电化学反应应用，钛的亚氧化物是在高温下（1000℃或以上）于氢或一氧化碳还原气体中由二氧化钛还原所形成。例如，美国专利号5,126,218论述了利用 TiO_x （其中 $x=1.55$ 至 1.95 ）作为载体结构（栅、壁、导电棒隔离膜）、作为电池组各电极上的导电涂层以及作为铅-酸电池组极板中的粉末等。类似的论述可参见美国专利号4,422,917，该专利谈到电化学反应电极最好由块体材料制作，其中 TiO_x 中的 x 是可变的，可从 1.67 至 1.85 ，从 1.7 至 1.8 ，从 1.67 至 1.8 及从 1.67 至 1.9 。

上述这些电极材料，当它们包括材料来自铂族金属类、铂族金属合金类、铂族金属氧化物类、铅及二氧化铅时，便适用于电化学反应上的活性表面。这些电极也适用于金属电镀、电解合金法、阴极保护、氯电池的双极性电极、瓦片（tile）构建以及无机与有机化合物的合成。

钛的各种氧化物在美国专利号5,173,215中有论述，其中谈到Magneli相（ $Ti_n O_{2n-1}$ ，其中 n 是4或更大）的理想形状是各种粒子，其直径约为1微米（以 μ 表示）等于 10^{-6} 米（以 m 表示）或更大，其表面积为 $0.2m^2/g$ 或以下。

美国专利号5,281,486论述了Magneli相化合物以粉状形式用于电化学反应中。粉末用途只打算用于电极结构。

美国专利号4,931,213论述了一种含有导电Magneli相的钛亚氧化物及一种金属如铜、镍、铂、铬、钽、锌、镁、钨、铌、或钒或两种以上这些金属的混合物的粉末。

发明内容揭示

本发明的目的是通过改进电化学反应装置来解决已有技术的某些问题，所说的电化学反应装置有如各种电池组，燃料电池、电容器、传感器以及其它电化学反应装置，要解决的问题如下：（1）在各电池组方面，例如，改进放电速率、增加电化学反应上活性材料的利用率、改进充电效

率、减少电化学活性材料形成过程中的电能以及减少电化学活性材料基质的电阻；（2）在燃料电池方面，例如，减少电流集电极和阴极的电阻，以及增加一些反应物的电化学效率；（3）在电容器方面，例如发展一些较低成本费的电极和导电玻璃；（4）在传感器方面，发展较低电阻的用作氧传感器的二氧化钛及较低电阻的用作相对湿度传感器的含二氧化钛的二元化合物；以及（5）在其它电能化学装置方面，例如发展更加耐腐蚀的和更高电流效率的用于电解、电合成的电极。

如本发明所使用的，导电陶瓷材料包括一些导电陶瓷组合物例如固体类、板块、板片（实体和多孔性的），纤维类、粉末类、芯片类以及基质类（栅网、电极、电流集电极、隔离膜、泡沫状、蜂窝状、被用作各种组件的复杂形状物，例如，用于用已知方法如编织、组织、编绺、制毡、形成纸状材料、挤压、膜带铸塑或瓷泥铸塑制作的栅网），它们制自具有含金属添加剂及金属涂层的导电陶瓷组合物，或者制自具有含金属添加剂及金属涂料分散于其上的非导电陶瓷组合物。

本发明所使用的导电陶瓷材料，当以各种纤维、粉末、芯片或基质形式使用时，均为惰性的、重量轻的、每单位重量有高的表面面积、具有适当的导电性以及高的耐腐蚀性。

本发明的典型的导电陶瓷纤维、粉末、芯片或基质，具有导电率 $0.1 (\text{欧姆} \cdot \text{cm})^{-1}$ 或更高。

本发明中所使用的导电陶瓷纤维、粉末、芯片或基质，包括导电的或不导电的陶瓷基质，优选具有含金属的添加剂和 / 或金属涂层。可使用的陶瓷基质材料包括金属钛的和钒的氧化物类，及锆和铝的氧化物。钛和钒的还原氧化物类具有一定量的固有的导电性，而锆和铝的氧化物类是本质上的绝缘体。所有上述这些陶瓷氧化物都有不同的化学和物理属性，这些材料包括广泛范围的实用性。任何一种陶瓷金属氧化物通过添加或电镀或涂布或沉积金属d区组（d-block）过渡元素（Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、La、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au），镧系元素（Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Lu）的一种

或它们的混合物而得到增加了的导电率，和 / 或通过添加或电镀或涂布或沉积选择的主族元素（B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、Sb、Bi、Se、Te）中一种或其混合物和 / 或上述元素的氧化物、卤化物、硫化物、氮化物及硼化物而增加其导电率。对选择的混合物的化学还原过程，可将陶瓷材料还原到它的最终导电形式。同样，化学氧化过程可用来形成超化学计量钛氧化物，其中原子氧与钛之比是稍许高于 2。

本发明中所提到的各种导电陶瓷材料、纤维、粉末及芯片可用来增加阴极中电化学活性材料的导电性并以比增加这种材料在以下这些原电池组和二次电池组系统阴极的利用率：锂电池组，锌空气电池组，铝空气电池组，碱电池组，Leclanche 电池组，镍电池组，铅—酸电池组，及钠—硫电池组。本发明中提到的导电陶瓷基质，能适用于燃料电池电极和电流集电极及二元板极电池组。此外，本发明所述的各种电化学上的导电陶瓷材料，纤维、粉末、芯片及基质，能适用于氧和湿度传感器以及多层芯片电容器和超电容器。根据本发明制造的电极，还可用作阳极或阴极，无论哪一种都可用于电化学装置，包括电池组，也可用于产生臭氧、氯气或钠的电解池，用于回收金属自废水中以及用于以电解法纯化金属。

本文中述及的电学上导电陶瓷材料、纤维、粉末、芯片及 / 或基质，可赋予优良的电池组放电及充电性能、电池组循环周期寿命、电池组电荷保持性、电池组重量减轻、深电池组放电恢复以及电池组结构的抗震动冲击。其中使用电学上导电陶瓷材料、纤维、粉末、芯片及 / 或基质的电池组如铅—酸电池组，在形成过程中可有利地需要较少的电能。使用各种导电陶瓷材料、纤维、粉末和 / 或基质用作电流集电器及电极的燃料电池，因有优良的耐腐蚀性可有较长的操作寿命和由于有优良的导电性而提高了性能。使用本发明的这些导电陶瓷材料、纤维、粉末、芯片及基质，可使氧和湿度传感器、多层芯片电容器，以及超电容器进行低成本生产，并具有优良的电阻性能。

本发明的一些其它优点，当从下面的详述对本发明有充分了解后会更加清楚。

本发明的实施方式

根据本发明，各种导电陶瓷材料、纤维、粉末、芯片及其质或者是加入或者是用来制造电化学装置如电池组、燃料电池、电容器、传感器及其它电化学装置的组件的。所使用的导电陶瓷材料的类型决定于这些导电陶瓷材料所处的化学、电势、及电化学等环境的类型。

优选的陶瓷材料

本发明所用导电亚氧化物钛陶瓷的优选材料如下： TiO_2 （优选金红石）、 Ti 、 Ti_2O_3 、 Ti_3O_5 、含有金属（Cr、Cu、Ni、Pt、Ta、Zn、Mg、Ru、Ir、Nb、及V或者上述两种或两种以上金属的混合物）的嵌合石墨、石墨及碳。还可能加入金属d-区部过渡元素的混合物（Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、La、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au），镧系元素（Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Lu）中的一种或它们的混合物以及所选择的主族元素（B、Al、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、Sb、Bi、Se、Te）的一种或其混合物和/或添加上述元素的氧化物、卤化物、硫化物、氮化物及硼化物等。所使用的所有材料都应有一定的纯度水平，以排除对于这一过程和规划的用途中的有害的物质。

本发明用于导电亚氧化钒陶瓷的优选原料如下： V_2O_5 ， V_2O_3 ， VO_2 ，V，含有金属（铬、铜、镍、铂、钽、铟、锌、镁、钨、铋及钒或上述金属的两种或两种以上的混合物）的嵌合石墨、石墨及炭。还可能添加金属d-block过渡元素（Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、La、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au），镧系元素（Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Lu）的一种或它们的混合物，添加选择的主族元素（B、Al、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、Sb、Bi、Se、Te）中一种或其混合物，和/或前述元素的氧化物、卤化物、硫化物、氮化物及硼化物。使用的所有这些材料都应有一定的纯度水平，以排除对于这一过程和规划的用途中的有害的物质。

美国专利No. 4, 422, 917教导说，选用的钛的亚氧化物类的导电材料应基本上由 Ti_4O_7 和 Ti_5O_9 组成，以便最大限度地增加导电性。这一概念进一步被美国专利 NO. 5, 173, 215的教导发展了，该专利谈

道，可更加适当地说，适合的导电钛的亚氧化物作为MagneIi相具有通式 $Ti_n O_{2n-1}$ ，式中 $n=4$ 或更大。在两篇专利中 TiO 决没有被认为是重要成份，由于有报道认为它不稳定和缺乏需要的耐化学腐蚀性，对于钛的亚氧化物来说，已测定了 $Ti_4 O_7$ 具有导电率值为 $1585 (\text{欧姆-cm})^{-1}$ ， $Ti_5 O_9$ 已测得的导电率值为 $533 (\text{欧姆-cm})^{-1}$ ，而 TiO 的导电率已测得为 $3060 (\text{欧姆-cm})^{-1}$ 。这一 TiO 值几乎是MagneIi相 $Ti_4 O_7$ 值的两倍。在本发明中， TiO 被认为是全部电导率重要的成份。通过明智地选择亚氧化物钛的还原过程条件来得到明确的 TiO 结构以将前述金属化合物添加于钛氧化物的原料中，在加工过程中发生了协同作用，并且在钛的亚氧化物的陶瓷基质内得到了一种稳定的和耐化学腐蚀的 TiO 结构。分别为NO. 4, 422, 917和NO. 5, 173, 215的两份美国专利，均未谈到原子氧与钛之比稍许高于2的钛的超氧化物（超化学计量“ TiO_2 ”）。

一种用于电学上的导电陶瓷材料、纤维、粉末、芯片及基质的含钛的亚氧化物与添加剂的优选物质组合物如下：

成份	重量百分（%）
$Ti_n O_{2n-1}$ ， 其中 $n=4$ 或更大	80-90
TiO	0-10
$Ti_2 O_3$ 和 $Ti_3 O_5$	>>>1
M氧化物, 和/或硼化物, 和/或碳化物, 和/或氮化物, 和/或游离金属, 其中上	0-10

述各百分数之和小于或等于100%以及其中 $M=Sc$ 、 Ti 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Y 、 Zr 、 Nb 、 Mo 、 Tc 、 Ru 、 Rh 、 Pd 、 Ag 、 Cd 、 La 、 Hf 、 Ta 、 W 、 Re 、 Os 、 Ir 、 Pt 、 Au 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Pm 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Tm 、 Yb 、 Lu 、 B 、 Al 、 Tl 、 Si 、 Ge 、 Sn 、 Pb 、 As 、 Sb 、 Bi 、 Se 、 Te 。

另一种用于电学上的导电陶瓷材料、纤维、粉末、芯片及基质的含钛的亚氧化物（无金属化合物添加剂；原料仅为 TiO_2 （优选金红石）和含金属的嵌入石墨）的组合物如下：

成份	重量百分（%）
$Ti_n O_{2n-1}$ ， 其中 $n=4$ 或更大	90-100

M氧化物, 和/或游离金属, 0-10

其中M=Cr、Cu、Ni、Pt、Ta、Zn、Mg、Ru、Ir、Nb、V

一种用于导电陶瓷材料、纤维、粉末、芯片及基质的含钒的亚氧化物及添加剂的优选组合物如下:

成份	重量百分 (%)
----	----------

VO_x (x=1至2.5)	50-90
-------------------------	-------

M氧化物, 和/或硼化物, 和/或碳化物,

和/或氮化物, 和/或游离金属 10-50

其中上述重量百分是小于或等于100%以及其中M=Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、La、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、

Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Lu、B、Al、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、Sb、Bi、Se、Te

另一种用于电学上的导电陶瓷材料、纤维、粉末、芯片及基质的含钒的亚氧化物(无金属化合物添加剂, 并且原料仅为 V_2O_3 和含金属的嵌合石墨)的组合物是:

成份	重量百分 (%)
----	----------

VO_x (x=1至2.5)	90-100
-------------------------	--------

M氧化物, 和/或游离金属, 0-10

其中M=Cr、Cu、Ni、Pt、Ta、Zn、Mg、Ru、Ir、Nb、V, 单独使用或以其混合物使用。

对于由 μC 镀、涂布及沉积某些金属和/或导电陶瓷的电学上导电陶瓷来说, 其物质组合物如下:

成份	重量百分 (%)
----	----------

Al_2O_3	85-90
-------------------------	-------

M氧化物和/或游离金属 5-15

其中M=Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、La、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Lu、In、Tl、

Sn、Pb、Sb、Bi、Se、Te, 上述金属单独使用或以其混合物使用。

成份	重量百分 (%)
ZrO ₂	85-95
M氧化物和/或游离金属	5-15
其中M=Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、La、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Lu、B、Al、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、Sb、Bi、Se、Te, 上述金属单独使用或以其混合物使用。	

成份	重量百分 (%)
Al ₂ O ₃	40-48
ZrO ₂	40-48
M氧化物和/或游离金属	4-20

其中M=Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、La、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Lu、B、Al、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、Sb、Bi、Se、Te, 上述金属单独使用或以其混合物使用。

其中使用本发明的导电陶瓷材料的应用实例如下：（1）纤维、粉末、或芯片用作铅-酸、锂、镍、锌以及金属空气等电池组的阴极活性材料；（2）纤维、粉末或芯片用来制作各种基质，作用各种电流集电器和电极，以及纤维、粉末和芯片用于燃料电池作为电极；

（3）用纤维、粉末、或芯片制造各种基质用作各种电极，用于电合成，阴极保护、电催化、电解，及金属回收；（4）使用纤维、粉末及芯片制造各种基质，作为二元电极构件，用于铅-酸电池组；

（5）用纤维、粉末及芯片制造基质用作电极以及将纤维和粉末用在玻璃中用作电容器；（6）用纤维、粉末、芯片制造基质，用作传感器中的电极。如果需要，由本发明制造的电极可用金属电镀、涂布或沉积以增强其电化学性能。

各种形状材料的成型

各种导电陶瓷材料和纤维可由钛或钒的氧化物材料来形成，这些材料可有或可无含各种添加剂及分散在其中的“原位”还原剂的金属。可对各种导电材料进行成形。在后一种情况下，将氧化物活化成导电状态是在已成形的材料上进行的。对于钛或钒材料来说，这种活化可通过化学还原进行。通常非导电氧化物诸如 Al_2O_3 或 ZrO_2 是通过电镀导电材料而制成导电的，如下所述。下面讨论各种可能的形状。

纤维类

这些陶瓷基质制成纤维是通过已知的纤维制造工艺如粘胶悬浮液纺丝过程 (Cass, Ceramic Bulletin, Vol, 70, Pages 424-429, 1991) 使用和不用含金属的中间嵌入石墨，或通过溶胶—凝胶过程 (Klein, sol-Gel Technology for Thin Film, Fibers, Preforms, Electronics, and Speciality Shapes, Noyes Publications, Pages 154-161) 和 / 或通过稠浆或溶液挤压过程 (Schwartz, Handbook of Structural Ceramics, page 4-55, 1992)。样品稠浆或瓷泥的制备方法，抽丝或挤压材料以及适当干燥除去水份、加热烧掉有机物，以及烧结等，在这些文章中已作详细论述。在经过1000-2000℃烧结操作后，这些陶瓷纤维材料在1000-2000℃的高温炉内用氢气、一氧化碳气或这些气体的混合物进行还原而制成导电纤维。此外，根据原料陶瓷基质中含有添加剂的金属情况，在干燥、加热、烧结和还原循环周期过程中便发生“原位”还原和 / 或分解过程，是通过使用“原位”还原的材料诸如碳、含中间嵌入石墨的金属、石墨、以及金属粉末，是将它们单独或以混合物引入陶瓷基质内。一旦在还原过程结束之后，将纤维在干燥空气中冷却并贮存备用。进行到这一工序时，导电陶瓷纤维便准备使用。在制备稠浆或瓷泥之前，先将粉状的所有初始原料和陶瓷基质粉末进行混合，得到均匀的各材料混合物，然后制浆和进入纤维制造过程。为了增强陶瓷基质的反应性，最好是使原料粉末的粒子大小处于40至150微米范围内。最好使导电陶瓷纤维具有轴径比大于1和电导率值为 $0.1 (\text{欧姆} \cdot \text{厘米})^{-1}$ 或更高。

非导电陶瓷纤维是由氧化铝 (Al_2O_3) 或氧化锆 (ZrO_2) 或氧化锆—氧化铝材料与不含有金属添加剂或“原位”还原剂一起成形。

这些陶瓷基质然后通过前面提到的粘胶悬浮液纺丝过程制成纤维，或者通过溶胶—凝胶过程和 / 或通过稠浆或溶液过程制成纤维。样品稠浆或瓷泥制备、抽丝或挤压材料以及适当干燥除去水份、加热烧掉有机物、烧结以及贮存条件等，与对导电陶瓷材料基质所述的情况完全相同。在纤维制造过程之前和稠浆或瓷泥制备之前，先将所有的粉状起始原料和陶瓷粉状基质一起混合而制得一种均匀混合物。最好使各原料粉末的粒子大小处于40至150微米范围。这样得到的陶瓷纤维被认为是绝缘体或非导电体。

纺丝和烧结制造纤维详述

在溶液纺丝和烧结使导电陶瓷纤维成形过程中，陶瓷材料粒子的悬浮液的制备，是将陶瓷粉粒放入溶解于溶剂中的可裂解载体的溶液中。然后由悬浮液经湿法或干法纺制成纤维，烘干并燃烧除去载体及烧结纤维。最好粉粒大小为5微米或更小，聚乙烯醇 / 水系统可用作载体 / 溶剂。

在将上述各组份以所需陶瓷材料的一定组份比例特性进行混合后，将得到的混合物分散和溶解在聚合物溶液中。这样便制得纺丝液。可任意地，将上述混合物在高温如900-1,100℃烧烤1—5小时，然后分散或溶解在含聚合物的溶液中。

可用于本发明的聚合物例子，包括聚丙烯腈，聚乙烯，聚丙烯，聚酰胺，聚酯，聚乙烯醇聚合物（“PVA”），纤维素衍生物（例如甲基纤维素，羟乙基纤维素，羟乙基甲基纤维素等），聚乙烯吡咯酮，聚丙烯酰胺，聚乙二醇等。

通常，上述PVA聚合物的皂化度可为70-100mol%，更佳为85-100mol%，最佳为95-100mol%。聚合物的聚合度可为500-20,000，优选为1,000-15,000。

可使用的聚乙烯醇聚合物类，包括未改性的聚乙烯醇及改性的聚乙烯醇类。作为改性的聚乙烯醇类，可使用一种乙酸乙烯酯与一种可共聚单体的皂化共聚物。这些共聚单体包括乙烯酯类，例如，乙烯基丙酸酯、乙烯基硬脂酸酯、乙烯基苯甲酯、乙烯基饱和化支脂肪酸盐等，不饱和单羧酸类如丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯酸等以及它们的烷基酯类，不饱和多羧酸如丁烯二酸、丁烯二酸酐、富马酸、甲叉丁二

酸等以及它们的部分酯类或全部酯类，丙烯腈、甲基丙烯腈，丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺，烯烴磺酸类如乙烯磺酸、烯丙基磺酸、甲基丙烯基磺酸等及其盐类， α -烯烴类如乙烯、丙烯、丁烯、 α -辛烯、 α -十二碳烯、 α -十八碳烯等，乙烯醚，含硅烷的单体类等。上述共聚单体的浓度对其聚物而言，可少于20mol%。

作为其它改性聚乙烯醇类，可使用对乙烯基乙酸酯均聚物或上述皂化共聚物改性得到的产物。一些改性反应的例子包括乙酰化、氨基甲酸酯化、磷酸酯化、硫酸酯化、磺酸酯化等。

本发明形成纤维的有用纺丝溶液，可将陶瓷材料或基质分散或溶解于上述聚合物化合物溶液中而制得，这种陶瓷材料或基质通过热处理便能转变成导电陶瓷材料（最好为纤维）。

作为聚合物化合物溶液的溶剂，可使用能够溶解聚合物化合物的水或其它一些溶剂。

除水之外的其它一些溶剂的例子包括醇类、酮类、醚类、芳香化合物类、酰胺类、胺类、矾类等。这些溶剂可与水以一定比例混合。

聚乙烯醇聚合物类可用作聚合物化合物。溶剂类诸如水，二甲基亚砷，甘油，乙撑二醇，二乙二醇，N-甲基吡咯烷酮，二甲基甲酰胺，以及它们的一些混合物可优先使用。

在本发明中可使用干法生产本发明保护的各种纤维，作为已知技术，纺法是将纺丝液从喷丝头或以无喷丝头的状态抽丝到空气中或另一种气体中。典型的抽丝牵伸为约0.1-2.0倍，随后将所得到的前体纤维给予热处理。这种前体纤维可在热处理之前拉伸。在典型热处理中，是将纤维在所需气氛中烧烤数分钟至数小时，使纤维达到所需量级的导电率。然后将纤维冷却。

对得到的导电纤维的直径没有特殊限制。典型的直径为约200 μm 或以下，可优选100 μm 或以下，较佳为50 μm 或以下，最佳为20 μm 或以下。对直径大小的最低限度没有特殊限定。

在上述纺丝液中，聚合物化合物与导电陶瓷材料或基质的重量比为约15（重量）%或以下和3（重量）%或以上，可分别优选10（重量）%或以下和3（重量）%或以上，所说的聚合化合物和导电陶瓷材料或基质能通过热处理转变成导电陶瓷（纤维）。

当上述纺丝液制备时，还可使用对导电陶瓷材料或基质的分散剂，它可通过加热转变成导电陶瓷材料。一些分散剂的例子，包括阳离子乳化剂类，非离子型乳化剂类，以及阴离子乳化剂类诸如聚氧化乙烯（10）辛基苯醚和十二碳烷硫酸钠。而且，聚丙烯酸及其盐，聚苯乙烯，中和的马来酸酐共聚物类，马来酸酐-异丁烯共聚物，以及其它聚合物分散稳定剂等，均可使用。

对上述纺丝液的总固体含量没有特殊限制。然而，一般说来，固体含量为约20-70（重量）%。在纺丝液已经干纺之后，将其干燥。这样便得到一种连续前体长纤维。

陶瓷粉末，与任选的金属的混合物一起烧结，也可用来生产导电陶瓷纤维。在以烧结法生产导电陶瓷材料的工艺中，是将陶瓷基质和金属添加剂，与粘结剂相结合，并将其在选用的气体中进行高温处理。特定温度和气体是依要烧结的组合物而定。参阅例如美国专利No. 4,931,213，其中论述了含有Cu的亚化学计量 TiO_2 的烧结。通过烧结引入陶瓷基质的含金属添加剂，具有相对高的熔点和低的蒸气压以减少含金属添加剂的损失。某些金属可包含在陶瓷基质中来提供导电陶瓷材料用于本发明，这些金属包括Cu、Ni、Co、Ag、Pt、Ta、Zn、Mg、Ru、Ir、Nb、V、Sn、 SnO 、 SnO_2 、Pb以及它们的合金，以及在装置的电化学系统中较稳定的其它金属。例如，可使用其中含有Cu并由非化学计量 TiO_2 如 $Ti_{4.07}$ 和/或 $Ti_{5.09}$ 基质形成的导电陶瓷纤维。

各种纤维涂层

本发明中所使用的导电陶瓷纤维可涂布以金属诸如Cu、Ni、Co、Ag、Pt、Ta、Zn、Mg、Ru、Ir、Nb、V、W、Sn、 SnO 、 SnO_2 、Pb以及它们的合金。在导电陶瓷材料和纤维上涂布的金属的选择，取决于活性材料、和/或其中使用带有涂层的导电陶瓷材料的组份。例如，在铅-酸电池组中，特别有效的金属涂层包括Sn-Pb合金，其中Sn量可高达90%，其余为Pb，此合金涂层在 $Ti_{4.07}$ 和/或 $Ti_{5.09}$ 导电陶瓷纤维材料上的厚度为约0.1-1.0密尔（ml）。

在碱电池组中，例如NiCd, NiMH, Ni-Fe, Ni-Zn及 MnO_2 -Zn电池组中，特别有用的金属涂层包括Ni、Ag及Cu，在亚化学计量 TiO_2 如 $Ti_{4.07}$ 和/或 $Ti_{5.09}$ 和其间嵌入Cu的导电陶瓷纤维基质上的涂层厚度为

0.1—1.0密尔。

在锂电池组如Li-MnO₂ 电池组中，特别有用的涂层包括Ni、Zn、Cu、Li及SnO₂，其厚度为约0.1-1.0密尔，是涂复在亚化学计量TiO₂ 诸如Ti₄O₇ 和 / 或Ti₅O₉ 的导电陶瓷纤维基质上。

在Ni电池组，如NiCd和NiMH电池组中，特别有用的金属涂层包括Co、Ni、和 NiCo合金类，是涂复于Ti₄O₇ 和 / 或Ti₅O₉ 陶瓷基质上，每种陶瓷基质中可含有Cu。在传感器类如气体传感器中，特别有用的涂层包括SnO₂，涂复在例如Ti₄O₇ 和 / 或Ti₅O₉ 陶瓷基质中，它们每种都可含有Cu。

在电容器类中如Ti₄O₇ 和 / 或Ti₅O₉ 上的TiO₂，Ti₄O₇ 和 / 或Ti₅O₉ 的碳或石墨，特别有用的涂层包括在Ti₄O₇ 和 / 或Ti₅O₉ 陶瓷基质上的Cu。

导电陶瓷基质材料和其中含金属的添加剂以及在其上涂复的金属组合物等的选择，可由技术人员按照装置使用的纤维或其它导电陶瓷材料的特定电化学系统来确定。一些主要要求是，纤维或其它导电陶瓷材料及金属涂层能与电池组的电学性质相适应。因而，在导电陶瓷纤维或材料上涂复的金属的选择，是依装置的电化学性质、涂复于导电陶瓷纤维或材料的陶瓷基质上的金属的粘附力而变。一般而言，金属涂层不应遭受装置内电解质的腐蚀。

在导电陶瓷纤维或其它导电陶瓷材料上金属涂层的厚度，也同样决定于其中使用导电陶瓷纤维或其它导电陶瓷材料的装置。一般地讲，所涂布的金属涂层的厚度应当足以提供无孔洞的涂层。例如，由其中含有SnO₂ 的Ti₄O₇ 和 / 或Ti₅O₉ 形成导电陶瓷纤维的铅—酸电池组，可具有约0.001寸厚的Pb、Sn或Sb涂层。同样碱电池组，如NiCd 电池组，使用了含有Ni、Co、Cu，或NiCo合金Ti₄O₇ 和 / 或Ti₅O₉ 基质形成的导电陶瓷纤维，可具有0.001英寸厚的Ni涂层。在诸如LiMnO₂等的Li电池组中，使用含有Li、Ni或Mn的Ti₄O₇ 和 / 或Ti₅O₉ 基质形成的导电陶瓷纤维，其上可涂有约0.001英寸厚的Cu涂层。在用含有Ni或Co的Ti₄O₇ 和 / 或Ti₅O₉ 基质形成的导电陶瓷纤维的Ni电池组中，可采用约0.001英寸厚度的Co涂层。

可用一些已知方法，诸如化学蒸气沉积法，等离子体喷镀法、激

光沉积，以及溶液浸渍法等，来将金属涂料涂布到导电陶瓷纤维上，或其它导电陶瓷材料上，假如这种方法不致对下层基质产生腐蚀的话。例如，锡、铅、及它们的合金可用来浸渍以提供厚度为数微米至数密尔的涂层。

在本发明进一步方面，导电陶瓷纤维或其它导电陶瓷材料，可涂复以不同组合物的一些交替金属层。导电陶瓷纤维或其它导电陶瓷材料与其上的金属涂层的有效组合方法列示于表1。

表 I

陶瓷基质	分数在陶瓷基质中的含金属添加剂	第一层金属涂层	第二层金属涂层
Ti ₄ O ₇	Cu	Cu	无
Ti ₄ O ₇	Sn	Sn	无
Ti ₄ O ₇	Pb	Pb	无
Ti ₄ O ₇	Cu	Sn	Pb

陶瓷基质	分数在陶瓷基质中的含金属添加剂	第一层金属涂层	第二层金属涂层
Ti ₄ O ₇	Sn	Pb	无
Ti ₄ O ₇	Ag	Sn-Pb alloy	--
Ti ₄ O ₇	Sb	Pb	--
Ti ₄ O ₇	W	--	--
Ti ₄ O ₇	Ni	Ni	Co
Ti ₄ O ₇	Co	Ni	--
Ti ₄ O ₇	Ni-Co	Ni-Co	Ni
Ti ₄ O ₇	Li	Cu	--
Ti ₄ O ₇	Zn	Cu	
Ti ₄ O ₇	Pb-Sn	Pb-Sn	
Ti ₄ O ₇	SnO ₂	Pb	
Ti ₅ O ₉	Cu	Cu	无
Ti ₅ O ₉	Sn	Sn	无
Ti ₅ O ₉	Pb	Pb	无
Ti ₅ O ₉	Cu	Sn	Pb
Ti ₅ O ₉	Sn	Pb	无
Ti ₅ O ₉	Ag	Sn-Pb alloy	--
Ti ₅ O ₉	Sb	Pb	--
Ti ₅ O ₉	W	--	--
Ti ₅ O ₉	Ni	Ni	Co
Ti ₅ O ₉	Co	Ni	--
Ti ₅ O ₉	Ni-Co	Ni-Co	Ni
Ti ₅ O ₉	Li	Cu	--
Ti ₅ O ₉	Zn	Cu	
Ti ₅ O ₉	Pb-Sn	Pb-Sn	
Ti ₅ O ₉	SnO ₂	Pb	
SiC	Li	Cu	
ZrB	Li	Cu	

其中使用导电陶瓷纤维或其它导电陶瓷材料的活性糊浆，典型的具有0.1—30%的活性糊浆，可优选约5-20%，作为导电陶瓷纤维可依导电陶瓷纤维组合物的导电性而定。在活性糊浆中，纤维的尺寸大小应能足够使陶瓷纤维材料在整个糊浆中的均匀分布为准。导电陶瓷的有效尺寸大小可处于约2—10微米直径范围内。

其中可使用导电陶瓷纤维或其它导电陶瓷材料的一些组件的例子，包括电池组的一些电极栅网。导电陶瓷纤维可存在于栅网中，其量约为栅网重量的80-100%。

在电容器中如双层电容器和超电容器中，可使用导电陶瓷纤维或其它导电陶瓷材料如 Ti_4O_7 和/或 Ti_5O_9 的材料和组份，其存在量按照电容器一些极板总重量计算约为30至100%。

在燃料电池中，可使用导电陶瓷纤维或其它导电陶瓷材料及模制品诸如由这些纤维或其它导电陶瓷材料所形成的各种电极等的材料和组件，包括 H_2 和 O_2 电极。

在各种传感器中，例如 O_2 气传感器或有机蒸气传感器中，可使用导电陶瓷纤维或其它导电陶瓷材料的一些材料和组件，包括一些电极。

在双极性电池组中，例如铅—酸双极性电池组中，可使用导电陶瓷纤维或其它导电陶瓷材料的一些材料和组件，包括例如活性材料。

导电陶瓷纤维或其它导电陶瓷材料，可成形为一些复杂的形状，以适用于某些组件例如用已知方法如编织、结织、编绺、制毡、挤压和瓷泥浇铸等制得电极栅网。导电陶瓷纤维和其它电陶瓷材料可用已知方法成形为多孔纸状材料。方法的选择决定于栅网中所需要的孔隙度和强度。例如，用导电陶瓷纤维液浆制毡形成的一种栅网具有表面积大于用编织法得到的表面积。

当用挤压法成形各组份时，是将导电陶瓷前体材料与粘结剂的共混物通过混合而形成。导电陶瓷前体材料与粘结剂的用量可在宽广范围内调变，这决定于要挤压的形状及特定陶瓷材料与粘结剂组份。有用的粘结剂组份包括在生产挤压陶瓷产品中通常所使用的组份。有效粘结剂的例子包括有机粘结剂诸如聚乙烯、聚丙烯、硬脂酸酯类，纤

纤维素类如羟基丙基纤维素，聚酯类等，当成形错综复杂形状的物件时，典型的是使用较大量的粘结剂材料。为提供一种适用于挤压的混合物，与特定导电陶瓷前体材料一起使用的粘结剂的特定量和组份，能够由本技术领域熟悉的人员容易地确定。然后将产物干燥和烧烤来生产所需要的组件如极板或双极电极等。

在瓷泥浇铸中，正如一般在技术上所知，是将导电陶瓷前体材料液浆与水等液体载体、任意添加一种有机粘结剂及一些表面活性剂等，一起浇注到一个铸模中，来提供所需形状的物品。陶瓷材料、有机粘结剂及液体载体的特定量，可依据浇铸产品中所需密度而变。将得到的浇铸产物，用本技术领域内常用技术来烘干和烧烤。

导电陶瓷纤维或其它导电陶瓷材料的制毡技术，也可用来生产一些组件例如电极栅网，用于电化学装置中如电池组中。制毡方法如 John Badger 专利中所述，该专利是针对玻璃毡隔离器的发明。可用陶瓷材料的粗制纤维及某些烧结纤维，按照已知编织方法，来生产一些组件如电极栅网，然后将其烧烤用作电化学装置如电池组。

对纤维的一些要求

用于本明中的各种导电陶瓷纤维，应具有与使用导电陶瓷纤维糊浆或其它组份加工要求相适应的直径和长度。一般而言，优选的纤维应具有长度10至10,000 μ 和长度与直径之比为1至100。典型的，当导电陶瓷纤维用于活性糊浆中时，该纤维为约0.125英寸（3.175 μ ）至0.250英寸（6.350 μ ）长，和约0.02至0.007英寸直径。而且，这种纤维应能抗耐基本水平（量级）的剪切应力。用通用混合器将纤维混入活性材料糊浆中。

用于电池组或燃料电池等装置的电极中的栅网，可包括有可变量的陶瓷纤维或其它导电材料，其量依装置的类型而变。例如，在铅—酸电池组中，电流集电极可由约百分之五十至百分之百的导电陶瓷纤维材料如 Ti_4O_7 和 / 或 Ti_5O_9 等形成，而 Ti_4O_7 和 / 或 Ti_5O_9 中具有的氧化物是导电的、对硫酸是稳定的并能使 PbO_2 形成晶核，这种氧化物包括 SnO_2 、 WO_3 ，（ TiO 和 Ti_4O_7 和 / 或 Ti_5O_9 ）。

同样，在诸如NiCd等碱电池组中，可使用约0.1—20%的导电陶

瓷纤维（属于 TiO_2 和 $(\text{Ti}_4 \text{ O}_7)$ 和 / 或 $\text{Ti}_4 \text{ O}_7$ ），其中具有Ni。

当陶瓷纤维是由液浆沉积纤维的方法成形为电极栅网时，纤维的直径可为约0.002-0.007英寸并具有长度约0.125至约0.250英寸。一般地说，导电陶瓷纤维应当足够长以获得交叉连接结点和 / 或扩展栅网网目尺寸宽度以获得导电通路。特殊的纤维直径和长度可由对给定纤维组份的特定应用熟悉的技术人员确定。

导电陶瓷纤维可与活性材料例如 PbO 或 PbSO_4 混合以提供改进了的活性材料糊浆。导电陶浆纤维是均匀地分布于整个活性材料糊浆中以便对活性材料粒子与栅网之间的电子流提供低电阻电路。这些低电阻电路的功能是减低使用活性材料的装置的内部电阻，特别是处于电荷状态下的电阻。

导电陶瓷纤维或其它导电陶瓷材料，可用于各种装置中如一些电池组、燃料电池、电容器及传感器中。这些电池组可以按照各电极的形状分类。其类型包括糊浆型电极类及管状电极类。糊浆型电极类具有一铅或铅合金栅网，或由编织、或结织的导电陶瓷纤维形成的栅网。管状电极类是通过插入一个围绕栅网编织纤维的筒管制成，所用纤维为玻璃纤维和聚酯纤维，然后将筒管填充以活性材料。这些管型电极，典型的，是用作正（阳）电极，而糊浆型电极为典型正性或负性电极。根据本发明，期望导电陶瓷纤维或其它导电陶瓷材料可用于糊浆电极和管状电极。

导电陶瓷纤维或其它导电陶瓷材料，可与电池组的活性糊浆及电流集电器中所用的其它补充纤维和所得到的共混物一起混合。在糊浆或电流集电器中补加的纤维的量，可依所需物理性能而变。受到注视的一些有用共混物包括 $\text{Ti}_4 \text{ O}_7$ 和 / 或 $\text{Ti}_5 \text{ O}_9$ （其中含有 SnO_2 、Cu、Ni、Co等）与任何一种碳纤维，镍纤维，不锈钢纤维，聚烯烃纤维诸如聚乙烯、聚丙烯纤维，纤维素纤维，聚酯如DaCron纤维，复合纤维如铅上涂复的玻璃纤维。补加纤维的量，以活性材料的总重量计算，可以1 %变动至30 %。这些补加的纤维可用来对由导电陶瓷纤维形成的各组件赋予补充性机械强度和耐腐蚀性。有用共混物的一些例子，列示于表II。

表 II

样例编号 No.	导电陶瓷纤维 %	金属纤维 %	烯烃纤维 %
1	Ti_4O_7 ¹ 30-70%	Ni 60-20%	聚丙烯 10%
2	Ti_5O_9 ² 30-70%	Stainless Steel 60-70%	聚丙烯 10-20%
3	SnO_2 90%	--	聚丙烯 10%
4	Ti_4O_7 90%	--	聚丙烯 10%
5	Ti_4O_7 50-90%	--	聚酯 10-50%

1、 Ti_4O_7 其中嵌入了Cu；

2、 Ti_5O_9 其中嵌入了Nb。

本发明中所使用的导电陶瓷纤维或其它导电陶瓷材料，典型的，有足够高的导电性，能增加活性材料的导电性，但还有足够的空隙并且提高了活性材料的电化学利用率。其中添加有导电陶瓷纤维的活性材料糊浆，会影响其中所使用的导电陶瓷纤维的量。例如在铅—酸电池组中，阴极活性糊浆材料是 PbO_2 ，含有约5-10%的 Ti_4O_7 和/或 Ti_5O_9 基质的导电陶瓷纤维，含有约0.5-1.8%的含 SnO_2 的金属，这些都可用于阴极中。在碱电池组如Zn- MnO_2 电池组中，使用了较少的导电 MnO_2 材料作为活性糊浆材料，在活性材料中可使用基质为 Ti_4O_7 和/或 Ti_5O_9 并含有Cu的约1-30%的导电陶瓷纤维。在含锂的电池组如Li- MnO_2 电池组中，可使用基质为 Ti_4O_7 和/或 Ti_5O_9 并具有Cu的约1-10%的导电陶瓷纤维或其它导电陶瓷材料；在含镍电池组如NiMH中，可使用基质为 Ti_4O_7 和/或 Ti_5O_9 并含有Co的约1-10%的导电陶瓷纤维。典型的，可使用导电陶瓷纤维作为活性材料中的添加物，其量以活性材料的重量计算为约0.1%至40%。

用于电能装置诸如电池组、燃料电池，传感器及电容器中的导电

陶瓷纤维的直径和长度，可按照其中要形成的材料和组份以及其中需使用纤维的组份或糊浆材料的导电性而改变。用于制造其中含有导电陶瓷纤维的特定材料或组份的方法，也是决定导电陶瓷纤维直径与长度的一个因素。

在形成含有导电陶瓷纤维的活性糊浆中，所用纤维的尺寸大小需足以能够与糊浆的活性材料一道加工处理。典型的是，导电陶瓷纤维的尺寸可以改变，其长度为约0.125—0.250英寸，其直径为约0.001—0.005英寸，亦即纤维的尺寸大小需足以保持在活性糊浆材料中的纤维形状。

各种电池组可通过使用导电陶瓷纤维得到改善。例如，在NiCd电池组中，Ni泡沫电极可与Ni(OH)₂ 活性材料一起形成糊浆，其中含有约 10%的Ti₄O₇ 和 / 或Ti₅O₉ 并具有Ni的导电陶瓷纤维。在NiMH电池组中，可将Ti₄O₇ 和 / 或Ti₅O₉ 并含有Ni或Cu的导电陶瓷纤维，加入到NiOH阴极和混合金属氢化物形成的阳极中。在Ni-Zn电池组中，可将 Ti₄O₇ 和 / 或Ti₅O₉ 并含有Cu的导电陶瓷纤维加入到ZnO糊浆中。

一些镍电极也可使用导电陶瓷纤维，即将这些纤维加入到电极材料中，电极材料基本上为NiOOH。

在镍—镉碱电池中，是将多孔性镍板用于正电极和负电极。正电极和负电极的活性材料是含于镍糊浆中。正极板含有氢氧化镍，而负极板含有氢氧化镉。为形成改进的电极用于Ni-Cd电池，可将NiOH、CdOH及0.5-5%的Ti₄O₇ 和 / 或Ti₅O₉ （其中每种均含有Cu、Ni）的导电陶瓷纤维等的共混物与足以提供活性材料糊的约0.5—5%有机聚合物粘结剂如羧基甲基纤维素在水中的溶液，一起混合。

在含锂电池组诸如Li-AgV₂O₅、Li-CF、Li-CuO、Li-FeS、Li-FeS₂、Li-I₂、Li-MnO₂、Li-MoS₂、Li-V₂O₅、LiSOCl₂ 以及Li-SO₂ 中，特别有效的陶瓷导电纤维包括在Ti₄O₇ 和 / 或Ti₅O₉ 陶瓷基质中的Li、Co、Cu或Ni。导电陶瓷纤维或其它导电陶瓷材料如Ti₄O₇ 和 / 或Ti₅O₉ 并含有Co或Cu，可用粘胶悬浮液纺丝工艺来生产，详见Cass在《Ceramic Bulletin》，No, 70, Pages 424-429, 1991，中

所述或该文所述的其它工艺方法。

在某些电池组中，可将导电陶瓷纤维加入到阴极材料中以增强电流的会集，在这些电池组中，一种热力学活性小于锂金属的锂化合物作为阳极材料（一例为锂嵌入石墨或石油焦炭中，参见J.M.Tarascon and Guyomard的文章，Electrochimica Acta, 38:1221-1231(1992)）和阴极材料是选自含有 AgV_2O_5 、 CF_x 、 CuO 、 MnO_2 、 FeS 、 FeS_2 、 TiS_2 、 MoS_2 、 V_2O_5 、 SOCl_2 、 SO_2 及 I_2 等的一组化合物以及衍生自它们的含锂材料（包括适用于“摇摆椅”电池组的阳极材料，如Michel Armand在“Materials for Advanced Batteries”，编者D.W.Murphy, J.Broadhead, and B.C.H.Steele, Plenum出版社, New York, Page160中所述及J.M.Tarascon and D.Guyomard在《Electrochimica Acta》38:1221-1231 1992)中所述。）

特别有效的陶瓷导电纤维，包括在 Ti_4O_7 和/或 Ti_5O_9 陶瓷基质中的Ni、Co、Cu及NiCo合金，同时添加或不添加 TiO_2 。导电陶瓷纤维诸如 $\text{Ti}_4\text{O}_7\text{-Ni}$ ， $\text{Ti}_5\text{O}_9\text{-Cu}$ ，可从ACI获（购）得。

虽然用各种具体实施方法和实施例对本发明作了描述，但应明白本发明不限于这些实施例并可能有各种实施方法，然而都属于本发明如下权利要求的范围。

各种粉末

一些电导陶瓷粉末，是由钛或钒材料的氧化物形成的，这些氧化物可有或可无含金属的添加剂及“原位”还原剂诸如碳、含金属的嵌入石墨、石墨以及单独加入或以分散于其中的混合物加入的一些金属粉末。制造电导陶瓷粉末的所有材料都为粉末形式并加以混合而得到一种均匀混合物。为增强陶瓷基质的反应性，较好是粉末的颗粒大小处于40至150微米范围内。将这些粉末混合物放入高温炉在300℃烧除有机物，然后加热到1000-2000℃在氢或一氧化碳或这些气体的混合物等还原气氛中，进行还原。一般，已还原的粉末混合物，需研磨到适合的粒度，要求其纵横此为1。

各种芯片

各种电导芯片是制自钛或钒材料的一些氧化物，其中可有或可无

含金属的添加物及“原位”还原剂诸如碳、含金属的石墨、石墨以及单独引入或以混合引入的某些金属粉末。制造电导陶瓷芯片的所有材料，均为粉末形式并予以混合而得到均匀混合物。芯片是由这种混合物制造并用于磁带铸造工艺中（参见 Mistler 工程材料手册中磁带铸造一章，Vol, 4, 1992）。此工艺可制得一种干燥的或“粗制品”（未烧烤的）陶瓷基质磁带。然后将这种干燥的磁带用pasta或类似切割机切成陶瓷芯片。然后将这些芯片放入高温炉在空气中于300℃烧除有机物，然后炉温升高到1000-2000℃进行烧结，此后将炉内气体，而不是温度，改变成还原气体诸如氢气或一氧化碳或这两种气体的混合物。对某些电化学装置的应用，将干燥磁带进行热处理和还原而不切成芯片（小片）用作电极或多层芯片电容器的层片。在热处理和还原之后，芯片便大致为长方形尺寸，长宽比（空气动力学定义(长尺寸 / 短尺寸)）为 8 以下。将热芯片在干燥空气中，惰性气体中冷却，贮存在密封的容器中。到此点为止，电导陶瓷芯片便制成备用。

非电导陶瓷芯片是由氧化铝 (Al_2O_3) 或氧化锆 (ZrO_2) 或氧化锆-氧化铝材料制成，可不用含金属的添加物或“原位”还原剂。所有制造非电导陶瓷芯片材料都为粉末形式并予以混合而得到一种均匀混合物。由这种混合物制造并用于磁带铸造的瓷泥，可制成陶瓷基质的干燥磁带。然后将此干燥磁带用pasta或类似的切割机切成陶瓷芯片。然后将这些芯片放入高温炉内在空气中于300℃烧去其中的有机物，然后将炉温升至1000-2000℃进行烧结，此后将炉内气体而不是炉温，改变成还原气体诸如氢气或一氧化碳或这两种气体的混合物。对某些电化学装置的应用，干燥磁带可进行热加工处理而不切成小芯片。然后对特定应用来说，可将干燥磁带切成各种尺寸的电极并涂复以一种金属或多种金属。在热加工处理后，将芯片大致作成长方形尺寸，其长宽比（空气动力学定义(长尺寸 / 短尺寸)）为 8 以下。将热芯片在干燥的惰性气体中冷却并贮存在密封的容器中。到此点止，非电导陶瓷芯片已经制成。准备用一种金属或多种金属涂复、电镀或沉积，将它们制成导电的或催化用的活性芯片。

各种基质

对基质（栅网类、电极类、电流集电器类、隔离膜类、多孔板类、泡沫、蜂窝板、实心板等）的制造，可将各种电导陶瓷材料、纤维、粉末及芯片与适合的粘结剂和填料一起混合，再将得到的混合物在一冲压机中模制成或挤压成所需形状。然后将此形状在非氧化气氛中于1000—2000℃进行玻璃化转变，以抑制该钛或钒的亚氧化物的氧化。在此玻璃化处理后，冷却了的基质便贮存备用，陶瓷泡沫可按照Scotfoam制法制造（Selee公司的方法）。

非电传导材料的活化

由于各种电传导陶瓷纤维、粉末、芯片及基质都有本征的电导率，这种本征电导率通过一些金属化合物添加剂和 / 或通过金属亚氧化物的还原作用而被发展增强，所以对于要制成导电的那些非电传导陶瓷纤维、粉末、芯片及基质来说，仅保持基本电导率、对各种非电传导陶瓷材料和电传导基质来说，电导率的增加可通过电镀或涂复或沉积金属性d-区组过渡元素的一种或其混合物（Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、La、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au）或镧系元素的一种或其混合物（Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Lu）及通过添加或电镀或涂复或沉积所选主族元素（In、Tl、Sn、Pb、Sb、Bi、Se、Te）的一种或其混合物。使用的所有材料应具有纯度水平（级），包括对一些有害物质的规定，用于本发明工艺及计划用途。

还有几种金属电镀、金属沉积及陶瓷涂复技术，可用来处理非电传导材料，这些技术简述如下：（1）使用甲醛或联氨的还原溶液电解出一种或多种所需金属对非导体进行电解电镀（参见Lowenheim著书《电镀》，第387-425页，1978及《1994年产品抛光指南》，第112-130页）；（2）所需一种或多种金属及导电陶瓷的热金属喷涂（见Thorp，“化学工程工艺方法” pages 54-57, 1991）；（3）逐层（一层跟一层）沉积：离子束喷镀和激光沉积（Beardsley, “Scientific American”, Pages 32-33, 1995 and Wasa et al., Science and Technology of Thin Film Superconductors-2, pages 1-2），来沉积本发明所限定的电传导陶瓷材料，以及任何其它

方法用以提供所需金属的适合的电镀、涂复或沉积。一旦非电传导陶瓷与一种金属，多种金属或导电陶瓷相互作用，成为导电的，这些非导电陶瓷便可备用。