

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

H01M 4/96

H01M 8/18

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99808376.3

[43]公开日 2001 年 9 月 19 日

[11]公开号 CN 1314011A

[22]申请日 1999.5.5 [21]申请号 99808376.3

[30]优先权

[32]1998.5.7 [33]GB [31]9809773.6

[86]国际申请 PCT/GB99/01396 1999.5.5

[87]国际公布 WO99/57775 英 1999.11.11

[85]进入国家阶段日期 2001.1.8

[71]申请人 国际电力有限公司

地址 英国韦尔特郡

[72]发明人 T·J·卡尔维尔 S·E·马勒

P·J·米歇尔 I·怀特

[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 罗才希

权利要求书 3 页 说明书 7 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 碳基电极

[57]摘要

一种用于硫或氧的电化学还原的碳基电极,包括一种电极芯,以及与其电接触的一种结构,所述结构包含用聚合物粘结剂材料粘结的多孔颗粒活性碳,特征在于所述结构至少 1mm 厚,并且特征在于所述颗粒活性碳用木质纤维材料制成,且具有下列性能: i) 颗粒尺寸在 200-850 μm 范围内; ii) 气孔体积为 0.45-1.0 cm^3/g ; iii) 表面积在 800-1500 m^2/g 范围内;并且特征在于以活性碳和粘结剂材料的混合物为基准,所述粘结剂用量不超过 25 重量%。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种用于硫或氧的电化学还原的碳基电极，其包含一种电极芯，和一种与其电连接的、包含用聚合物粘结剂材料粘结的多孔颗粒活性碳的结构，其特征在于所述结构至少 1mm 厚，所述颗粒活性碳是由木质纤维材料制备，并且具有下列性能：
 - i) 颗粒尺寸在 200-850 μ m 范围；
 - ii) 气孔体积为 0.45-1.0 cm^3/g ；
 - iii) 表面积在 800-1500 m^2/g ；
 并且以活性碳与粘结剂材料的混合物为基准计，所述粘结剂的用量不超过 25 重量%。
2. 一种根据权利要求 1 的电极，其中，所述活性碳的颗粒尺寸在 200-600 μ m 范围内。
3. 一种根据权利要求 1 或 2 的电极，其中，所述活性碳的气孔体积为 0.6 - 0.7 cm^3/g 。
4. 一种根据前面的权利要求的任一项的电极，其中，所述活性碳的表面积为 1000 - 1100 m^2/g 。
5. 一种根据前面的权利要求的任一项的电极，其中，所述表面层的厚度为 2-5mm。
6. 一种根据前面的权利要求的任一项的电极，其中，所述聚合物粘结剂材料是聚乙烯、聚丙烯或聚偏氟乙烯。
7. 一种根据前面的权利要求的任一项的电极，其中，所述粘结剂的用量最多为 20 重量%。
8. 一种根据权利要求 7 的电极，其中，所述粘结剂是高密度聚乙烯，用量为 5-15 重量%。
9. 一种根据权利要求 7 的电极，其中，所述粘结剂是聚偏氟乙烯，用量为 10-20 重量%。
10. 一种根据权利要求 7 的电极，其中，所述粘结剂是聚丙烯，用量为 5-15 重量%。
11. 一种根据前面的权利要求的任一项的电极，其包含一种导电碳聚合物复合芯，用聚合物粘结剂粘结的活性碳层与所述复合芯直接粘结。

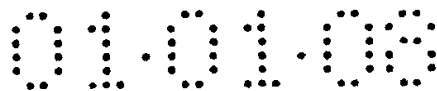
12. 一种根据权利要求 11 的电极, 其中, 所述复合芯包含与合成石墨粉和碳黑混合的高密度聚乙烯。
13. 一种根据前面的权利要求的任一项的电极, 所述电极是一种双极电极。
- 5 14. 一种根据权利要求 13 的电极, 其中, 所述双极电极的每个表面包含一个至少 1mm 厚的、根据权利要求 1 的用聚合物粘结剂材料粘结的颗粒活性碳的表面层。
15. 一种用于制备权利要求 1 的碳基电极的方法, 所述方法包括: 形成权利要求 1 的颗粒状活性碳与以所述混合物的重量为基准计, 最多 25 重量%的粉末状聚合物粘结剂材料的混合物, 在预成型的导电碳聚合物复合电极芯上涂敷所述混合物的层, 并把所述混合物压制成型在所述电极芯上, 以在其上形成要求厚度的叠层。
- 10 16. 一种根据权利要求 15 的方法, 其中, 所述压制成型在 150-250℃ 的温度范围内和 0.5-5.0 MPa 的压力下进行。
- 15 17. 一种制备根据权利要求 1 的碳基电极的方法, 所述方法包括: 形成根据权利要求 1 的颗粒状活性碳与以所述混合物的重量为基准计, 最多 25 重量%的粉末状聚合物粘结剂材料的混合物, 把所述混合物送入模具中或者聚合物支持板上, 使所述混合物经过加热加压, 以形成一种板, 以及或者把所述预成型的板直接或间接粘结到预成型的导电碳聚合物复合电极芯材料板上, 然后把粘结的组合物切割到要求的尺寸, 或者把所述预成型的板切成要求的尺寸, 形成一种瓦片, 然后使预成型的瓦片直接或间接与各个预成型导电碳聚合物电极芯电接触。
- 20 18. 一种根据权利要求 17 的方法, 其中, 在所述预成型的板或瓦片与所述电极芯之间放入一种中间导电布。
- 25 19. 一种根据权利要求 17 或 18 的方法, 其中, 所述粘结是通过加热加压进行的。
20. 一种电化学设备, 包含一种单个的电池或一组电池, 每个电池有一个含有正极和电解质的正极室, 和一个含有负极和电解质的负极室, 所述正极和负极室通过阳离子交换膜相互隔开, 所述负极是根据权利要求 1 的碳基电极。
- 30 21. 一种根据权利要求 20 的电化学设备, 所述电化学设备是一种储能和/

或动力输送用的设备。

22. 根据权利要求 1 的碳基电极在包含硫或氧的电化学还原过程中的应用。

23. 根据权利要求 22 的应用，其中，所述过程是一种用于包含硫化物/多硫化物氧化还原作用的还原反应的电化学储能的过程。

5



说明书

碳基电极

本发明涉及碳基电极，特别地，本发明涉及用于硫或氧的电化学还原的碳基电极。

众所周知，在电化学领域中，碳不是硫还原的电催化剂 (Allen, P. L. 和 Hickling, A., 法拉第学会志 (Trans. Faraday Soc.), 53 (1957) 1626)。已经努力进行了各种工作，来寻找用于硫还原的良好电催化剂，使得所述电极能在大于 20mAcm^{-2} 的电流密度下、在小于 50mV 的过电势下操作。目前为止，已经发现具有足够活性的唯一材料是金属硫化物。然而，具有最高活性的材料没有良好的长期稳定性，并且生产成本低。

如 US-A-4485154 中所述，在进行硫化物/多硫化物氧化还原作用的还原时，产生一个分离的问题。进行硫化物/多硫化物氧化还原的还原时，电极上的电流密度受溶液中的反应和缓慢的电化学反应动力学的联合作用限制。许多作者 (Lessner, P.M., McLaron, F. R., Winnick, J. 和 Cairns, E. J. 应用电化学, 22 (1996) 927-934, 同上作者, 同上杂志, 133 (1986) 2517) 已经提出，在高表面积电极上沉积金属或金属硫化物，通过提供单位体积内高界面面积和电催化表面来克服这些作用。Ni、Co 或 Mo 金属或这些金属的硫化物的催化电极表面层，在 50mV 的过电势下，仅获得 $10\text{--}20\text{mAcm}^{-2}$ 的普通电流密度。

公认的是，表面有碳的电极比 Ni、Co 或 Mo 金属或这些金属的硫化物的催化电极表面层差 2-3 个数量级。因此，只能在 $0.1\text{--}1\text{mAcm}^{-2}$ 的电流密度下获得 50mV 的过电压。例如，即使所述电极表面涂敷高表面积的碳，在 40mAcm^{-2} 下会遇到 300-500mV 的过电压 (见 US-A-4069371 和 US-A-4177204)。

在所述硫化物/多硫化物氧化还原作用的储能体系中，对于硫的电化学还原，能够使用碳基电极是有利的，因为碳基电极不会出现由于各种硫化物相之间的相互转化导致的退化。我们现在开发了一种制造碳基电极的技术，所述碳基电极对于硫还原过程是具有电催化活性的。这样的电极也适用于氧的电化学还原。

因此，本发明提供了一种用于硫或氧的电化学还原的碳基电极，它

包含一种电极芯，以及与其电接触的一种用聚合物粘结剂材料粘结的多孔颗粒活性碳的结构，特征在于所述结构至少 1mm 厚，所述颗粒活性碳用木质纤维制造，并具有下列性能：

- i) 颗粒尺寸在 200-850 μm 范围内；
- ii) 气孔体积为每克 0.45-1.0 cm^3 ；
- iii) 表面积在 800-1500 m^2/g 范围内；

并且特征在于所述粘结剂用量，以活性碳和粘结剂材料的混合物为基准计，不超过 25 重量%。

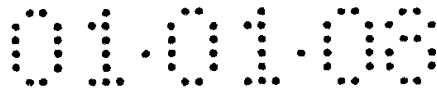
本发明中所用的活性碳用木质纤维材料，如坚果壳或果核制备。根据 EP-A-0395353 的说明，所述活性碳可以按下法制造：在较高温度下，使坚果壳与一种氧化性的酸接触使其氧化，产生一种中间产物，然后使之碳化获得所述活性碳。制备本发明所用的活性碳的另一种方法，是通过用木质纤维材料制备的碳化产物的蒸汽活化。所述活化方法在该技术中是已知的，一般在 600-1000 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下。在该技术中众所周知的另一种活化的技术是空气活化法，也可以生产在本发明中使用的活性碳。

然后为了分离用于本发明的颗粒尺寸在 200-850 μm 范围内的粒度，把处理木质纤维材料所得的活性碳产物通过一系列筛子。在本发明中使用颗粒尺寸在 200-600 μm 范围内的活性碳是特别优选的。如果存在大量高于或低于特定限制的颗粒，所述电催化表面的活性对于发生硫的还原来说，是不够的。

不希望受理论限制，据认为在本发明中所用的活性碳由于硫或氧优先化学吸附到所述表面上，表现出不寻常的高催化性能，这可能是由于在活化过程中产生了活化位置。然后，认为化学吸附的硫或氧作为低活化能还原过程的中间物。可以用于生产活性碳的坚果壳或果核是例如桃核、杏核、橄榄核、棕榈壳、椰子壳或巴巴苏椰子 (babassau)。

本发明所用活性碳的气孔体积为每克碳有 0.45-1.0，优选为 0.5-0.8，更优选的是 0.6-0.7 cm^3 。气孔率用四氯化碳吸附法（用于微气孔率）和压汞气孔计（用于中气孔和大气孔）测量。

本发明中所用活性碳的表面积为 800-1500 m^2/g ，优选的是 1000-1100 m^2/g 的范围内。所述表面积用氮吸附法测量，如 John W. Patrick, Edward Arnold 编的《碳中的气孔率》(1995) 中所述。



包含所述活性碳和聚合物粘结剂材料的结构厚度至少为 1mm。优选的是所述结构的厚度为 2-5mm。

所述聚合物粘结剂可以是，例如聚乙烯，特别是高密度聚乙烯；聚丙烯或聚偏氟乙烯。优选的是，所述粘结剂的用量最多为 20 重量%，虽然优选的用量取决于所用的特定粘结剂。优选的范围是：

- 聚乙烯 - 5-15 重量%
- 聚丙烯 - 5-15 重量%
- 聚偏二乙烯 - 10-20 重量%

所述电极包括一种电极芯，它与含有所述活性碳/聚合物粘结剂的结构电接触。所述电极芯可以是一种导电的碳聚合物复合材料，例如与合成石墨粉和碳黑混合的高密度聚乙烯。

与所述电极芯电接触的结构可以是与所述芯紧密接触，例如把所述活性碳聚合物粘结剂混合物压制成型到所述电极表面，或者通过粘结，或者利用加热加压。此外，所述结构可以通过一种中间部件，如碳布或纸张中间层，与所述电极芯表面电接触。

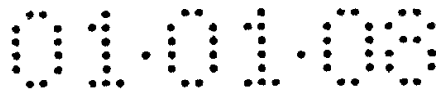
本发明的电极可以是单极电极，或者双极电极，其中，一个或两个表面上带有包含上述活性碳/粘结剂混合物的层。

本发明的电极可以通过用最多 25 重量%，优选的是最多 20 重量%的聚合物粘结剂材料与所述活性碳的混合物，涂敷预成型的导电碳聚合物复合电极芯而形成。所述混合物的层涂敷到预成型的复合聚合物电极芯上，并且压制成型在所述电极芯上，在其上形成要求厚度的叠层。

所述压制成型优选在 150-250℃范围内的温度和 0.5-5Mpa 的压力下进行。

另外，所述活性碳/聚合物粘结剂可以通过合适的热处理生产成瓦片或平板。然后是所述瓦片或平板与所述碳聚合物复合电极芯的表面紧密接触，任选地通过热压或粘结进行。

因此，本发明在其范围内包括一种制备本发明的碳基电极的方法，该方法包括形成上述颗粒状活性碳与粉末状聚合物粘结剂材料（以所述混合物重量为基准，用量最多 25 重量%）的混合物；把所述混合物送入模型中或者聚合物支持板上，使所述混合物经过加热和加压，以形成板；以及或者把预成型的板直接或间接粘结到预成型的导电碳聚合物复合电



极芯材料上，然后把粘结的组件切割到要求的尺寸，或者把预成型的板切成要求的尺寸，以形成瓦片并把预成型的瓦片直接或间接与各个预成型导电碳聚合物复合电极芯电接触。

5 在进行这种方法的过程中，可以在所述预成型板或瓦片与所述电芯之间放置一种中间的导电布或纸。例如通过粘结、通过加热加压或者通过电解槽结构进行原位压制，可以获得紧密的电接触。

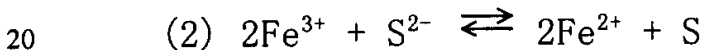
本发明在其范围内还包括一种电化学设备，包括一个单个的电池或一组电池，每个电池有一个含有正极和电解质的正极室和一个含有负极和电解质的负极室，所述正极和负极室通过一个离子交换膜相互分开，
10 所述负极是本发明的碳基电极。

所述电化学设备优选的是一种用于储能和/或动力输送的设备。在动力输送过程中，所述电化学设备的负极中的电解质优选含有一种硫化物，而所述电化学设备的正极中的电解质含有溴、铁、空气或氧。在所述负极室中的电解质中所含硫化物可以是钠、钾、锂或铵的硫化物中的一种
15 或多种，优选的是浓度为 1-2M。

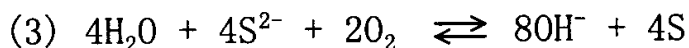
在这三个体系中涉及的化学反应如下：



上述反应实际上分别发生，但是由溴和硫的反应确定，溴的反应在正极上发生，硫的反应在负极上发生。



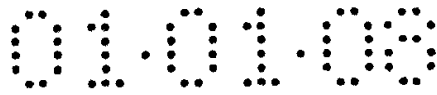
同样，该反应实际上分别发生，但是由铁和硫的反应确定，铁的反应在正极上发生，硫的反应在负极上发生。



同样，该反应实际上分别发生，但是由氧和硫的反应确定，氧的反
25 应在正极上发生，硫的反应在负极上发生。

优选的是，在上述的电池组中使用的电极是双极电极，其负极表面是本发明的碳基电极。然而，更优选的是，所述双极电极的两个表面都由根据本发明的碳基电极构成。

因此，本发明在其范围内还包括碳基电极的应用，如在包含硫或氧
30 的电化学反应的过程中所确定的应用。特别地，其中应用的过程是一种用于电化学储能的过程，包含硫化物/多硫化物的氧化还原的还原反应。



下面将参考附图进一步描述本发明的碳基电极的生产，其中：

图 1 是碳基电极生产方法的示意图。

参看所述示意图，所述示意图的左侧示意地描述了所述电极芯的生产，所述示意图的右侧描述了电催化活性瓦片的生产。

5 在形成所述电极芯的过程的步骤 1 中，把高密度聚乙烯与合成石墨和碳黑混合，形成电阻率小于 0.3 欧姆 厘米的聚合物材料。然后在该方法的步骤 2 中，把这种混合物挤出，形成厚度为 1-5mm 的所述聚合物材料的板。然后在步骤 3 中把所述板切成要求的尺寸。

10 在形成所述电催化活性瓦片的过程中，把通过 70 目筛但是保留在 30 目筛上的来自 Sutcliffe Speakman Carbons Ltd. 的活性碳粒级 207C 与含量不超过 25 重量%的粉末状聚乙烯、聚丙烯或聚偏氟乙烯混合（步骤 4）。在步骤 5 中，把该粉末混合物通过漏斗送到一种聚合物(PET)支持膜上，并用筛网和辊子整平。所述薄膜在红外线加热器组下通过。所述活性碳吸收来自红外加热器的热量并传导到所述结构中，使聚合物熔化但是不会裂解。然后使该复合材料（粉末混合物/支持薄膜）通过加热的辊子压平并把所述混合物压制成型，成为电催化板。然后，在步骤 6 中把所述板切成要求尺寸的部件。

20 然后，在步骤 7 中，把电催化的活性部件放在加热到约 50℃ 的压制模具中，把电极芯部件放在上面，用红外加热板把该电极芯部件加热到约 250℃，并把第二个电催化活性部件放在所述电极芯部件上，使得所述电催化活性部件（去掉了支持板）粘结到所述电极芯部件上，形成电极。通过使用活塞对所述复合材料施加 4-25Mpa 的压力，使所述部件粘结在一起。两个电催化活性板都粘结到所述电极芯上。然后使所述部件冷却。

下面将参考下列实施例进一步描述本发明。

25 在这些实施例中，使用下列测量技术。

过电压

在装有铂参比电极的标准单极氧化还原贯流分析池（flow cell）中测量过电压。对于 1.3M Na_2S_4 溶液作为平衡溶液，给出了测量结果。所述过电压是在整个充电（还原）周期中测得的平均值。

30 气孔率

通过四氯化碳吸附（用于微气孔）和压汞气孔计（中气孔和大气孔）

测量气孔体积，如 John W. Patrick, Edward Arnold 编的《碳中的气孔率》(1995)中所述。

表面积

通过氮吸附等温法测量表面积，如 John W. Patrick, Edward Arnold 编的《碳中的气孔率》(1995)中所述。

实施例 1

用 50 重量%的合成石墨和 50 重量%的 Kynar 6000LD 聚偏氟乙烯粉末 (Elf Atochem)，在 210℃ 的温度和 4.5Mpa 压力下成型，制备一种导电碳聚合物复合电极 (CPE)。把所述 CPE 用 14.3 重量%的粉末状聚偏氟乙烯粘结剂 (Kynar 6000LD - Elf Atochem) 和 85.7 重量%的碳颗粒的混合物涂敷表面，所述碳颗粒的颗粒尺寸在 212-600μm 范围内 (30-70 目 - 美国标准筛系列)，通过筛分 Sutcliffe Speakman Carbons Limited 以 207C 的商品出售的活性碳制得。该活性碳的表面积为 1100m²/g，气孔体积为 0.65cm³/g。在 210℃、1.25MPa 的压力下，把所述 207C/粘结剂混合物压制成型到所述 CPE 上，形成一种叠层制品。通过这种技术制备具有不同表面叠层厚度的各种电极。

把每种电极引入到电极电池上作为其负极。正极具有相同结构。所述电极通过离子交换膜分开。在所述电池的负极室的电解质是 1M Na₂S₄，在所述电池的正极室内的电解质是 5M NaBr 中的 1M 溴。

表 1 中给出了除了硫还原的过电压结果：

结构 (活性碳层厚度)	在 40MA cm ⁻² 时硫还原的过电压 (mV)
<1mm 厚	800
2.0mm 厚	57
3.0mm 厚	40
4.0mm 厚	43
2.0mm 厚-带有细粉的粉末	740
表面镀镍的电极	550

实施例 2

根据实施例 1 制备活性碳/聚偏氟乙烯混合物。在 210℃、1.25MPa 的压力下，把所述粉末混合物压制成型成为各种厚度的电催化碳瓦片。然

后在引入所述电极的单极电池的组合上通过机械压制在所述瓦片与所述电极芯之间放置一层导电碳布、纸或毡使所述瓦片与导电芯接触。

所述单极电池如实施例 1 所述，表 2 给出了硫还原的过电压。

结构（活性碳层的厚度）	在 40mA cm^{-2} 时的硫还原的过电压
2.0mm 厚	45mV
3.5mm 厚	52mV
2.0mm 厚，没有碳布中间层	660mV

实施例 3

- 5 根据实施例 2 形成活性碳/聚偏氟乙烯瓦片。通过电阻焊接把所述瓦片连结在所述导电芯上，形成叠层结构。对于在 40mA cm^{-2} 下的硫还原，过电压为 75mV。

实施例 4

- 10 根据实施例 1 制备一种叠层，所述活性碳粉末粘结在所述基板的两面上，形成一种双极电极。然后把这种电极引入到双极电极电池结构中，并用实施例 1 中所述的电解质操作。对于在 40mA cm^{-2} 的硫的还原，过电压为 70mV。

说明书附图

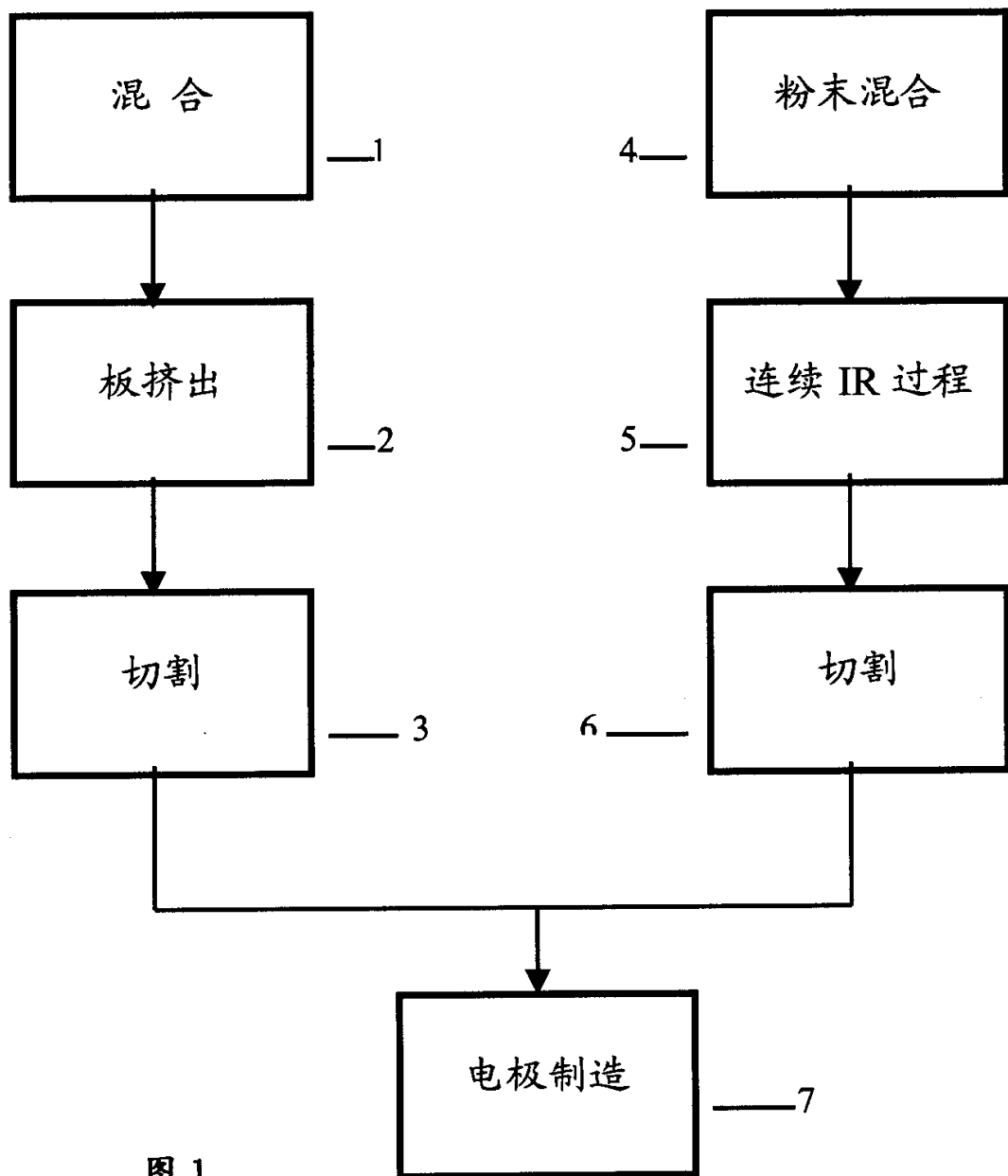


图 1