



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99810398.5

[45] 授权公告日 2004 年 10 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 1172390C

[22] 申请日 1999.7.1 [21] 申请号 99810398.5
[86] 国际申请 PCT/IT1999/000196 1999.7.1
[87] 国际公布 WO2001/003213 英 2001.1.11
[85] 进入国家阶段日期 2001.2.28
[71] 专利权人 斯奎勒尔控股有限公司
地址 开曼群岛(英)开曼
[72] 发明人 安德利·祖奇 阿尔伯托·皮勒格利
巴里·迈克尔·布罗曼
审查员 刘 颖

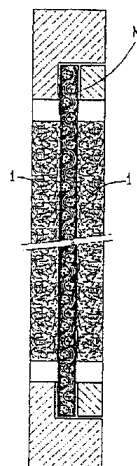
[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所
代理人 王以平

权利要求书 3 页 说明书 15 页 附图 3 页

[54] 发明名称 用于电化学氧化还原反应的双极电极

[57] 摘要

用于酸性电解液中发生的电化学还原氧化反应的以碳作为主要成分的双极电极是以流体密封导电隔膜形式存在,其至少一个面由或部分由用碳纤维活碳纤维丝编织或非编织形成的流体可渗透性电极活性织物,并且具有用碳纤维或碳纤维丝紧密编织或纺织形成的网格状织物构成的导电流体密封隔膜,其中,用含碳导电材料至少部分填充到网格状织物的孔中而将孔液力密封。导电材料可以是通过对预注入网格状织物的前体材料进行原地热转换形成的玻璃态碳或者是由掺加碳和/或石墨颗粒和/或纤维的聚合的热塑性树脂或者是热塑性树脂和碳和/或石墨颗粒和/或纤维形成的热回流聚集体。电极表面上的可渗透织物可以是碳纤维的拉起堆。



1. 一种以流体密封导电隔膜形式存在并用于酸性电解液中发生的电化学反应的以碳作为主要成分的双极电极，其至少一个面至少部分地包括碳纤维或碳纤维丝编织或非编织形成的流体可渗透性电极活性织物，其特征在于，所述导电流体密封隔膜是以碳纤维或碳纤维丝紧密编织或纺织物形式存在的网格状织物的复合物，通过用含碳导电材料至少部分填充所述网格状织物的孔而将其孔液力密封。

2. 如权利要求1中所述的以碳为主要材料的双极电极，其中，所述含碳导电材料是通过将预注入网格状织物的前体材料进行现场热转换而形成的玻璃态碳。

3. 如权利要求1中所述的以碳为主要材料的双极电极，其中，所述含碳导电材料是掺加碳和/或石墨颗粒和/或纤维的聚合热硬性树脂。

4. 如权利要求1中所述的以碳为主要材料的双极电极，其中，所述含碳导电材料是由掺加碳和/或石墨颗粒和/或纤维的热塑性树脂构成的热回流聚集体。

5. 如权利要求1中所述的以碳为主要材料的双极电极，其中，所述流体可渗透性织物与液力密封性复合物通过所述含碳导电材料电连续性地结合在一起。

6. 如权利要求1中所述的以碳为主要材料的双极电极，其中，在电极面上的所述流体可渗透性织物是由许多单碳纤维构成的拉起堆。

7. 如权利要求6中所述的电极，其中，所述拉起堆的单根丝直径在0.01毫米和0.006毫米之间。

8. 如权利要求6中所述的电极，其中，单位面积上所述拉起堆中丝的平均密度为每平方毫米具有1到15根拉起丝。

9. 一种用于酸性电解液中发生的电化学反应的以碳为主要材料的双极电极的制造工艺，包括如下步骤：

- a) 提供网格状织物或由碳纤维碳纤维丝构成的网格状织物;
- b) 提供由碳纤维或碳纤维丝构成的流体可渗透性织物;
- c) 获得一种流态混合物,其包含的材料属于由玻璃态碳构成的可碳化前体类材料及没有聚合或部分聚合的、掺加石墨或碳颗粒和/或纤维的可聚合热硬性树脂;
- d) 用所述流态混合物对所述网格状织物进行注入;
- e) 将碳纤维或碳纤维丝构成的流体可渗透织物片与已注入的网格状织物的两个相对的面接触放置;

f)在一定条件下对该夹层进行热处理,时间足以使所述玻璃态碳形成或者所述网格状织物的孔中以及在已注入的网格状织物的两个相对面上保持接触的所述流体可渗透织物片的接触碳纤维上的掺碳热硬性树脂完全聚合,将所述网格状织物的孔实现液力密封并且用导电玻璃态碳或导电颗粒和/或纤维以及树脂聚集体将所述两片多孔织物与已密封的网格状织物结合在一起。

10. 一种用于酸性电解液中发生的电化学还原氧化反应的以碳为主要材料的双极电极的制造工艺,包括如下步骤:

- a)提供网格状织物或由碳纤维碳纤维丝构成的网格状织物;
- b)提供由碳纤维或碳纤维丝构成的流体可渗透性织物;
- c)获得一种由热塑性树脂和碳颗粒和/或纤维构成的导电聚集体制成的薄片;
- d)将所述薄片导电薄片放置在所述网格状织物的相对的面上;
- e)将碳纤维或碳纤维丝构成的所述薄片流体渗透性织物片与已注入的网格状织物的相对的面接触放置;

f)在一定条件下对该夹层进行热处理,其时间足以使所述导电聚集体回流,将所述网格状织物的孔液力密封并且以重新固化的导电聚集体将所述薄片多孔织物与已密封的网格状织物结合在一起。

11. 如权利要求9或10中所述的工艺,其特征在于,用金属通透网格挤压外侧的由碳纤维或碳纤维丝构成的流体可渗透性织物片使其在整个接触面上均匀密集分布的许多压点处与已注入的网格状织物或

插入的导电热塑性薄片的表面紧密接触，从而使所述夹层结合在一起并且在所述热处理过程时不会妨碍气体和水汽流出该夹层。

用于电化学氧化还原反应的双极电极

技术领域

本发明涉及用于酸性电解液中发生的电化学反应的电极并且特别涉及以碳为主要成分的电极。

背景技术

在许多工艺过程中，对电解液中以离子形式存在（溶解）的化合物进行还原或氧化是很有用或方便的。电解液通常为包含溶解的待还原或氧化化合物的离子的酸性水溶液。

该类工艺的最典型代表是所谓的还原氧化流动电池。作为存储以化学形式（次级电池系统）存在的剩余或可再生电能的非常高效和简单的方法，该工艺已经获得重大发展。

当然，电化学还原氧化工艺不仅仅用于这个领域，在许多化学合成、酸洗液再生和污染控制过程中都需要对某些可溶解化合物进行还原或氧化。

在所有这些电化学还原氧化工艺中，为了保证在某一电极（半电池）处高效率地进行特定氧化或还原反应（从而获得高能源效率），一个或两个电极处的半电池条件必须阻止不必要的寄生氧化或还原反应。典型地，需要防止溶剂的电解。在水电解液中，防止水的电解是基本要求因而这需要有效地防止正极处氧的形成与/或负电极处氢的形成。

这些要求使得不能在这些半电池系统中使用由导电材料构成的、具有固有的低的过电压的电极，从而防止有害的反应。对于水电解液，就不能使用氧和（或）氢过电压特别低的材料。

这些要求以及要求电极在半电池反应中很好地抵抗浸蚀酸性电解液和离子种类干预（新生种类），都极大地限制了可用材料的范围。

在这些特别的条件之下，仍然有一种电极材料以各种形式得到广泛应用，这就是碳。

在此类应用中，石墨、无定形碳、活性木炭和玻璃态碳都是制造电极的基本导电材料。

固体石墨和机械性能较高的玻璃态碳板经常被用作双极电极。然而，其电极性能相当低。

考虑到半电池还原氧化反应的速率限制因素，为了使半电池反应以可接受的速率进行而不会由于经常在根据经验确定的电势系数下化合而进行的、进出于电极表面上的活性点并最终穿过所谓电极的双层的质量交换机制产生的插入“饱和”作用引起半电池电压的突然升高，突出的电池（电极）区域的部件需要使用具有高活性表面的电极。半电池电压的升高反过来会提高寄生半电池反应，例如分别在正极和负极处生成氧和（或）氢。

已经出现了用于还原氧化流动电池中的 Teflon[®] (E.Du Pont de Nemours 的注册商标)形式的多孔碳电极(参考 GB-A-2, 030, 349-A)，该电极将碳颗粒构成的多孔层直接与电化学电池的离子交换膜或微多孔隔板结合。然而，尽管这些结合电极结构可以具有实际上最小化的电池间隙并且电极厚度与作为电池隔板（所谓 SPE 电池，各取自 Solid Polymer Electrolyte 的首字母）的离子交换膜或微多孔横膈膜的厚度相当，但是它在为结合电极层上高效可靠地聚集和分配电流方面仍然具有严重的、经常不可克服的缺点。这些树脂结合多孔碳颗粒层的有限导电性以及实际上难于利用压力在适当的电流配电器与电极活性结合层之间建立可靠的点状接触，使得这种电池结构无法实施，特别是对于包含一百甚至几百个电串联的电池堆叠在双极电池组件中的相对大面积的电池的情况。

对于在电池隔板和集电器之间放置多孔碳织物或毡代替结合碳层的情况，尽管可以使以碳织物或毡构成的多孔电极层具有良好的横向导电性能，但仍然难于与电流配电器建立以压力保持的可靠电接触，尤其是在多电池堆中。

通常, 电解液中的碳材料之间以压力保持的电接触呈现出极不稳定的随时间增加的接触电阻, 这也许是由于与碳材料化学结合而生成的薄膜状化合物造成的。

为了能够在多孔(三维)活性电极结构上可靠地分配和聚集电流并且使进出多孔电极结构(三维)中活性较大的点的电流具有低电阻通道, 提出了在合适的导电衬底上直接结合具有很多孔的(高效表面)、可渗透电解液的三维碳电极结构, 其中导电衬底可以构成电极(或半电池)室的端壁或用于在分别属于电池堆中两个不同电池的结合在其一面的正极和结合在其另一面负极之间保持电连续性的流体密封双极隔膜。

这样组成的双极电极结构将互相串联的电池形成的电池组或堆中电池的负半电池室与邻接电池的正半电池室之间在液力上隔开。

导电隔离膜可以由适当的热塑性树脂构成, 如高密度聚乙烯(HDPE)与苯乙烯-乙烷/丁基-苯乙烯(SEBS)成块聚合物或与苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物混合并且掺加黑烟末石墨纤维和(或)炭粉或其他抗腐蚀导电材料粉末以提供充分的导电性能。

另外也可以采用掺碳导电粘合剂在固体玻璃态碳、石墨或碳板上粘结碳毡的方法。然而, 由于不能非常可靠地结合并且在大电池面积的情况下使用固体石墨或玻璃态碳板很昂贵且易于破碎的缺陷, 因此不能使用该方法。

当所述双极电极结构特别地用在还原氧化流动电池中时, 发现其存在严重缺陷。

为使碳毡或纤维与部分液化的热塑性聚集体之间紧密结合而不会永久性破坏碳毡或织物并(或)将其嵌入热塑性聚集体中, 因而不能在一面施加强层压力, 因此, 即使是将高密度多孔和可渗透碳电极层向热塑性聚集体层压的过程也是非常困难的。进一步, 进行后层压处理使热塑性聚集体与多孔电极结构结合在一起并保持电通道连续性的要求与聚集体具备低电阻系数的要求相矛盾, 这种矛盾在于实践中严格限制掺加的导电粉末数量同时不削弱将多孔电极后层压到预成型导

电片上的可能性。

这些热压合成物的另外一个固有缺点是实践上碳毡或织物电极中的丝或纤维经常只有少量以导电方式与导电热塑性聚集体板结合。

通过碳毡或织物所构成的其余多孔层的电流分配依赖于碳毡或织物多孔结构中肉眼可辨地间隔点之间偶然电通道。大部分通过多孔电极结构团块的偶然电通道要求纤维基本与合成物平面平行从而形成或有助于形成相对曲折和长的通道从而使通道不可避免地具有高阻抗。

无论采用何种配置，经过热挤压的由碳纤维构成的碳织物或毡存在的另外一个严重缺陷是它对于流经电极室的流动电解液的有限的残留“渗透性”。

实际上，尽管通过适当处理可以使碳织物或毡呈现良好亲水性并且对于液体电解液易于渗透，其互相盘绕的结构对于经过半电池室抽送的流动电解液存在较大的压降。

另一方面，这种互相盘绕的结构不能太松散或具有无限大空隙比率，因为毡的体积导电率会变至极坏。因此，流动电解液将不可避免地几乎绝大部分流经优先“旁路”，典型地，经由电流分配器结构形成的流动空间或通道和（或）经由离子交换膜表面或微孔隔板与织物或毡电极之间形成的间隙。

实际上，毡或织物电极中的碳纤维或丝形成的错综复杂的团块中的电解液实际上只通过本地扩散过程进行“更新”，扩散过程是由其间的浓度梯度驱动的而不是通过抽送产生的湍流产生的效率更高更均匀地“更新”。

实际上，随电流密度增加，半电池处产生的过电压主要是由于反应种类向着三维电极结构中大量的活性点极不充分地机械化运输（分配）造成的。

现有电极结构的所有这些特点和其固有缺点及限制表明，很难实现低电阻并且可以承受高达 1000 安培/平方米甚至更高的电流密度而不会使得电化学还原氧化电池的电压特性严重变坏的电极结构。

最后，现有双极电极组件相当重，这主要是由于导电热塑性隔膜

或支柱造成的。

发明内容

现在已经明确本发明的目的就是设计能够在酸性电解液中高效进行还原氧化反应的双极电极结构以克服本领域已有电极存在的上述限制并且提出制造它的可行方法。

本发明的第一个基本特点是，为了克服固体碳板易碎和相对较重的缺点，导电流体密封隔膜采用由碳纤维或碳纤维纱紧密编织或纺织而成的网格状织物构成的合成物材料，从而将良好的刚性和优异的弹性与良好的横向导电性能和重量极轻等特性结合起来。

可以通过对预注入网格状织物的前体材料现场碳化得到的导电玻璃态碳将紧密编织网格状织物的孔密封而实现隔膜的流体密封性。

也可以用热硬性树脂或者用热硬性热塑性树脂前体的混合物预注入网格状织物，树脂前体中一般掺加碳粉和（或）碳纤维，因而在将树脂聚合后生成导电密封孔聚集体。

另一种替代方法是在热塑性树脂可以充分回流的温度下，将网格状织物与至少一个或者最好将其夹在两个掺加碳粉和（或）碳纤维的导电热塑性树脂薄片之间热层压在一起。回流聚集体与网格状织物基底表面形态相吻合，因而导电树脂膜部分侵入网格状织物表面上的开口孔中而有效地将其密封。

本发明的第二个特点在于，利用上述可以选择使用的方法，无论使用何种导电材料实现导电网格状织物的流体密封，密封材料都与导电的流体密封隔膜融合和（或）结合在一起。由于这种组成，在使用导电材料对孔进行密封的过程中，流体密封织物或席中表面的碳纤维或碳纤维丝与已经预注入的网格状织物的表面或位于中间的可流回导电热塑性聚集体薄片固定接触。

最令人满意地是，紧密编织或纺织的网格状织物不但具有有限的横向孔隙和高抗张强度，流体可渗透织物与密封隔膜两个相对的面结合，其中隔膜由碳纤维或碳纤维纱形成的通透性较好的编织或纺织织

物构成或者非编织通透毡或席构成，因而容易渗透通过电解液从而实际上允许电解液由此流过。

本发明的双极结构具有高的机械强度从而可以承受很大的挠曲而不会破裂，并且重量较轻同时具有很好的横向导电性。最后一个重要特性是，与现有结构不同，绝缘粘合剂（树脂）的存在及影响在将注入的前体材料现场转化成导电玻璃态碳填充到空隙中并和纤维熔合在一起的情况下得到消除，或者在将掺加碳的热硬性树脂预注入到网格状织物中的情况下或者在掺加碳的可流回热塑性聚集体构成的夹层薄片的情况下得到显著减小。

本发明的电极结构的一个重要特征在于其特别的构造，即导电的流体密封隔膜位于由碳纤维或丝构成的多孔电极活性织物构成的面上。实际上，化合物隔膜具有良好的流体性能，从而可以避免分别属于两个不同、互相串联的电池的室中的正极和负极充电电解液互相混合。同时，隔膜对于电流是具有低欧姆降差的电通道。由于双极电极需要是或最好是基本全碳结构，由于碳具有很大的电阻率，因而非常有必要尽量减小横穿双极电极结构的横向导电性。

在这点上，不渗透性导电碳隔膜起决定性作用。

根据本发明，由于基本上不使用本领域中现有双极电极结构中普遍使用的不导电结合混和料，横向导电性能得到极大加强。碳纤维或碳纤维纱构成的织物形成高机械性能的导电支柱或网格状织物，在一个实施方案中，通过将预注入织物中的前体材料碳化而在网格状织物的孔内原地生成的、具有优良导电性能的玻璃态碳填充到织物中而将其孔密封。

网格状织物支柱具有的机械强度可以充分弥补玻璃态碳的易碎特性。因而合成物变的非常坚硬从而可以轻微弯曲而不会破裂。

网格状织物可以由对聚丙烯腈（PAN）或沥青以及其他合适的前体材料进行碳化得到的碳纤维构成。

该织物也可以是编织或纺织织物或者甚至是由非编织的铺成席或制成毡的织物，其较佳地具有相对紧密的结构。在由碳纤维纱构成织

物的情况下，这些丝可以进行中等或较多的缠绕从而提高其密闭性和微孔性并且配合较高的抗张强度。

织物可以用碳纤维或丝编织或纺织而成，或者最初是前体构成的织物如聚丙烯腈织物，然后经过碳化而获得。

对于编织或纺织织物的情况，该织物可以是平面编织织物或采用更复杂的织法。

网格状织物的厚度在大约 0.5 毫米到 2 毫米之间或者更厚，这依使用双极电极的电池面积而定。也可以采用两块或更多的相同碳织物堆叠在一起形成所需厚度的合成物隔膜。

前体材料可以采用任何合适的可溶或悬浮的由聚酯、聚醚、聚氨酯和糠基乙醇预聚物等等构成的部分聚合物或预聚物。最好使用便于可调整粘性的部分聚合酚醛树脂（可以将其稀释在适当的溶剂如丙酮中）或者使用呋喃树脂如糠基乙醇和低分子量的糠基乙醇预聚物与酯和乙醚或者与其中悬浮的聚醚和（或）聚氨酯颗粒相混合预注入网格状织物中。

碳化处理可以在 1000 摄氏度附近甚至更高温度下在无氧化气氛中例如氮气气氛中进行几个小时。

在将玻璃态碳前体溶液或将热硬性树脂和导电碳粉的混合物注入网格状织物前，织物在受控气氛中进行热处理以调整碳纤维表面，即促进碳纤维表面上化学结合活性基的生成以提高润湿性能以及促使网格状织物的所有孔中的前体溶液或掺树脂混合物的最大注入量。

在使用不同织物的情况下，使用第一网格状织物和不同的作为流体可渗透透电极的织物。碳纤维或碳纤维纱组成的流体可渗透织物与液力密封网格状织物两个相对的面上并保持导电连续性，其可以由聚丙烯腈（PAN）或由沥青或其他合适材料制得的碳纤维或碳纤维纱编织、纺织织物或者非编织的制成毡或铺成席而形成的织物。即使在这种情况下，该织物也可以用碳纤维或前体材料纤维构成编织物或毡随后进行碳化而获得。

不同于网格状织物，这种不同的织物具有比较通透的结构从而容

易渗透通过电解液，并且该织物最好在受控气氛中进行热处理从而通过促进碳纤维表面上化学结合活性基如羧基、内酯酸基、酚基和（或）羰基的生成来调整碳纤维表面。这种调整将提高碳纤维的催化和亲水特性，这可以使得大部分石墨结构与纤维轴向非常一致从而使纤维具有优良的导电性能。

这种通透结构的织物用于使流体可渗透的基本上呈现三维形状的两电极厚度在 1.0 毫米到 10.0 毫米之间，然而其通常为 2.0 毫米到 5.0 毫米厚。

从活性炭织物中碳纤维的优异催化特性看，活性炭织物也是非常有效的。通常这些织物不是由碳纤维编织或纺织而成，而是直接由前体织物经碳化处理而得到。

根据本发明的一种实施方案，在对网格状织物充分注入后，将两片比较通透的流体可渗透碳纤维织物放置在已注入的网格状织物两个相对的面上并且利用特别的通透格状工具以夹层形式紧密结合在一起，该工具是网格状或蜂窝状的金属夹板，它在夹层面积上均匀分织物的大量密集的点状或线性压点处将三层不同的织物压在一起。

因此，在每个压点处及其邻近点处，两个多孔织物的纤维被“钉”在内侧的网格状织物的已注入表面上并且至少部分被注入溶液或树脂混合物浸润。

这种夹层组合如此结合在一起然后放置在碳化炉内在受控气氛中加热而将前体材料碳化直到这些材料转变为玻璃态碳而将网格状织物的孔和洞填充并密封，从而使得织物具有良好的流体密封性，同时，将两个外侧碳席或织物中钉住的纤维熔化到夹层内侧的层或隔膜的合成玻璃态碳网格状织物结构上。因此，如此形成的以碳为主要成分的双极电极结构具有优异的横向电连续性。

对于使用热硬性树脂浸渍剂的情况，也可以将夹层组件放在炉中加热直到将树脂聚合或完全聚合。同样，在这种情况下，导电树脂混合物（聚合物）浸润外侧碳席或织物中的固定纤维并且最终使它们耐久地结合在一起而且与导电隔膜电连续。

在本发明的特别有效的另一个实施方案中，与中间流体密封隔膜相结合的两个外侧电活性织物是由碳纤维纱编织物或纺织物或者制成席而构成，并且具有单个碳纤维构成的突起堆。

实际上，三维流体可渗透电极结构是由与基底碳织物表面方向基本垂直放置的碳纤维或细丝突起堆构成。

突起堆的每根细丝都是由用于编织或纺织织物的纱中的细丝或纤维被截断和（或）拔起而形成的桩。因而除了突起部分外，每个突起细丝安全地保留下来并且与纱中其他细丝及整个编织或纺织织物电气上结合在一起。

因此，整个织物形成具有良好导电性能的碳基底，其中密集分织物地大量单个碳纤维从碳基底上伸出很短距离。突起堆的平均高度在大约 1.5 毫米到 6.0 毫米之间，然而对于特殊的应用也可以使用更长或更短的突起堆。

突起堆中单个碳细丝或纤维的直径一般在 0.01 毫米与 0.006 毫米之间，并且突起堆单位面积的平均密度一般为 1 到 15 个突起细丝/平方毫米。

当然，单位面积上突起细丝的密度、细丝直径和堆的平均高度都可以相应地作为优化参数从而在特定工作状况（电解液成分、最大电流密度、碳纤维电催化特性、温度、电解液流速等）下获得最好的性能。

根据该实施方案，本发明的电极结构具备理想的构造而使得进出电极表面上活性点的电通道长度最小，这些活性点是至少部分从基底织物上伸出的单个碳纤维的柱状表面，并且该织物本身与中间隔膜结合且具有良好的导电性能，从而保证它对于电流是真正的低电阻通道。本发明的电极结构非常好地满足了当促进电解液“无阻碍地”沿着并经过三维电极结构流动时要具有相当大的比表面积（为了使“实际”电流密度较低）这种通常矛盾的要求。

该电极结构的外部突起堆对于沿着织物表面流动并且最好流经突起堆所占据的电池间隙的流动电解液具有很好的渗透性。

碳纤维织物可用具有较轻缠绕程度的碳纤维细纱编织或者纺织而成。如后面所述,轻缠绕细纱构成的纤维更容易在堆拉升机械的作用下被截断或部分分离及拔起。当然也可以使用任何其他初始碳织物。

纱中细丝的平均数目一般在 1500 到 6000 之间。

碳纤维用聚丙烯腈或者沥青以及其它合适的前体材料制得。

可以在前体纺织织物转变成为基本上碳纤维织物之前或之后拉升堆。

对于另一个可以使用的实施方案,特别适合于生产具有良好柔韧性且重量轻的双极电极结构。通过将两个或更多已经发生转变(碳化)的纺织织物和在其中间的可流回导电薄片层压在一起而这些织物结合在一起构成流体密封导电隔膜,其中导电薄片由具有良好热硬性的树脂和石墨或碳颗粒和(或)纤维聚集体构成的。其后,为了拔起密集的碳纤维堆,对已结合在一起的织物的两个面进行常规机械拉升处理。

由于编织或纺织织物的通常呈波纹状的表面上几何重合的顶点的存在,两个织物的碳纤维丝之间存在密集的大量直接接触而使横向导电性能得到保证。

该夹层结构的电连续性除了决定于两个织物的突出部分互相侵入形成的织物点之间的直接接触外(两个织物在流态热硬性树脂聚合物厚度方向上挤压在一起而互相接触),还依赖于周围塑性流动的导电聚集体,该聚集体填充在两个织物的突出部分之间形成的孔洞中将夹层结构可行地密封从而使其对于横向液体的流动具有很好的密封性。

附图说明

图 1、2 和 3 是对于所选用的实施方案本发明的双极电极结构的图解说明。

图 4 和 5 示意说明构成图 1 和 2 中所示结构的夹层组件在碳化或聚合处理过程中结合在一起的方式。

图 6 是可以紧接密封地结合在一起形成流体密封隔膜并且具有突起碳纤维头堆的两个导电碳织物的透视图。

图 7 是电极活性堆的示意说明图。

图 8 显示了安装在电池框架中的由流体密封隔膜构成的双极电极。

具体实施方式

需要指出，下面对于几个优选实施例的说明不是为了限制本发明的范围，而是纯粹出于说明目的以便于本领域的熟练技术人员实施本发明。

图 1 所示为第一种实施方案中以碳为主要成分的双极电极的横截面图。

图中由碳纤维或碳纤维丝构成的三个可分辨的不同织物堆叠在一起形成夹层组件。中间网格状织物或网格状织物 M 与外侧织物 1 相比编织较为紧密，两个外侧织物 1 相同但是相对编织比较疏松从而使电解液容易渗透通过。另外，两个外侧织物 1 可以是碳纤维构成的无编织席或毡，它同样具有比较疏松的结构而使电解液容易渗透通过。

网格层 M 由于用含有材料 C 的导电碳填充几乎所有的空隙和孔而具有流体密封性，如示意图中加黑的间隙部分所示。

对于第一实施方案，密封材料 C 本质上是导电的，可以通过对预注入网格状织物 M 中的前体材料在现场碳化而得到的玻璃态碳。前体材料可以是任何合适的可溶解或可悬浮且部分聚合或预聚合的聚酯、聚醚、聚亚安酯或糠基乙醇等等。实际上，可以使用任何易于分散在碳纤维网格状织物中且可以碳化为基本是玻璃态碳的材料。仍然处于流体状态的这种混合物被预注入到网格状织物中并且最终在原处被聚合。

填充在空隙中并对以碳织物为主构成的化合物隔膜进行液力密封的导电材料 C 也可以是聚合的导电树脂聚集体例如苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯成块聚合物和高密度聚乙烯混合物、环氧树脂等等，在其中添加碳和（或）石墨颗粒和（或）纤维从而使聚集体具有良好的导电性能。该混合物在处于流态时被预注入到网格状织物并最终在原处聚合。

在两者中的任一种情况下，注入的前体材料向玻璃态碳的转变或注入的树脂混合物的聚合不仅使网格状织物流体密封从而构成导电的液力密封合成物隔膜并且使合成物隔膜非常坚硬。

本发明的一个根本特点在于，导电密封材料 C 同样熔合和（或）结合到合成物隔膜和两个外侧织物 1 的接触纤维上，两个外侧织物 1 在碳化或聚合工艺过程中被适当地压进夹层组件中。

由此形成的高效双极电极结构不但具有很高的机械强度和较轻的重量，而且具有良好的横向导电性。

对于由图 2 中横截面所示的另一种可以使用的实施方案，以碳为主要成分的双极电极结构具有良好的液力密封性，这是由于其掺加石墨或碳颗粒和（或）纤维的两个热硬性薄片 Fa 和 Fb 中导电材料的；回流和重固化现象，其中两个薄片放在网格状织物 M 的两个面上且夹在网格状织物 M 和外侧电极织物 1 之间。

可流回导电热塑性 Fa 和 Fb 可以是掺加碳的聚乙烯或是苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯成块聚合物和高密度聚乙烯混合物构成的膜，也可以是三氟聚聚乙烯或是任何其他同样导电的掺碳热塑性材料。通常，薄片厚度在 0.5 毫米到 2.0 毫米之间。

这种堆叠式结构经过热层压使得两个导电热塑性薄片 Fa 和 Fb 充分流态化，填充在空隙中其材料将网格状织物层的塑化材料接触的孔密封并与外侧织物 1 的接触纤维在该处结合。

同样，在此情况下，所获得的夹层组件具有优异的横向导电性、高的强度和轻的重量并且比图 1 中所示合成物具有更高的柔韧性。

图 4 和 5 中说明了构造图 1 和 2 中所示结构的适当布置。如图中所示，特别的挤压夹板 J1 和 J2 是具有通透结构的金属网格，在所示实施例中是由薄片金属构成的蜂窝状结构。构成蜂窝状结构 J1 和 J2 的金属板的边缘轮廓是凹进的或锯齿状的，因此将夹层组件的各个部分，即图 4 中的预注入网格状织物 M 和两个外侧织物 1 以及图 5 中网格状织物 M、两个置于中间的由导电热塑性塑料构成的薄片 Fa 和 Fb 以及两个外侧织物 1 通过整个夹层面积上均匀密集分布的织物的压点

压在一起。

在碳化或聚合处理过程中，夹层中的水汽和气体可以通过夹板 J1 和 J2 的通透结构泄出而不会将比较通透的外侧织物 1 压缩太大。

如图 3 所示为本发明的另外一种实施方案。该实施方案中，将许多碳纤维丝纱制成的两个相似的编织或纺织织物 1 结合在一起构成液力密封隔膜，并将两个织物 1 与由石墨或碳颗粒和（或）纤维构成的导电热塑性聚集体形成的中间薄片 F 进行热层压。在热层压过程中，导电热塑性薄片 F 被流化而可以充分塑性流动并填充到受挤压而互相紧密接触的两个网织物 1 上的丝之间的空隙中。

通过两个背对背结合的织物 1 之间的直接接触以及重固化到空隙中的导电热塑性材料对夹层组件进行有效地液力密封来实现横向导电性能。

如图 3 所示，根据该替代实施方案，双极组件的外部电极活性结构至少部分地由拉升碳纤维堆 4 构成。

堆拉升处理最好在流体密封隔膜组件形成后进行，其中，此情况下由碳纤维丝编织或纺织形成的两个基底织物结合在一起而形成隔膜组件，并且基底织物最好具有较轻的缠绕从而便于随后进行的、使双极电极的两个面为易渗透碳电极结构的堆拉升处理。

图 6 所示为两个由纬纱 2 和经纱 3（均由碳纤维形成）构成的平面编织织物 1 的不完整透视图。纱 2 和 3 中细丝的平均数目在 1000 到 6000 之间，并且碳纤维或纱的每根丝具有中等到极轻的缠绕程度。

对于平面编织织物的实施例，纬纱（末端）经过交错的经纱（尖）上下反之亦然，并且单位长度中末端 x 尖的数目一般在 40x40/10 厘米和 140x140/10 厘米之间。

通过热挤压将两个织物与置于中间的、掺加石墨粉末和/或纤维的聚乙烯构成的导电薄片结合在一起，并且具有在 $0.3\ \Omega\text{ cm}$ 到 $1.0\ \Omega\text{ cm}$ 的体电阻系数。也可以使用除聚乙烯之外的其它可流回热塑性材料，例如在三氟氯聚乙烯中掺加石墨颗粒或折断的碳纤维使得聚集体导电。设定热压温度为最优以产生受控程度的聚集体流态化从而无需充

分地渗透两个织物就可以有效地将孔密封并且使得组件对于流过的电解液不可渗透。

织物 1 的外表面具有由许多单根碳纤维或丝 5 构成的拉升堆 4 (在将两个基底织物结合后进行机械拉升)。分别拉起轻缠绕纱 (经纱和纬纱) 形成的碳纤维桩 5 的平均高度一般在 1.5 到 6.0 毫米之间甚至更长。

利用众所周知且普通的纺织织物处理方法, 在特制的堆拉起机器中对编织或纺织碳纤维进行处理而实现堆拉起过程。

这种织物处理方法是众所周知的, 并且有大量的技术和商业资料对其进行介绍。

美国 4,463,483 号专利公开了普遍用于织物拉毛和堆拉起的该类型的一种机器。

堆拉起处理的参数可以根据待处理的具体碳织物或前体纺织品进行调整。

堆拉起处理过程将单根丝提升而最终将其从轻缠绕丝的上部或表面层上断开, 从而从丝上拉出大量的单纤维桩。根据覆盖的这些针状物和堆拉起辊调节器的几何形状, 可以对织物处理一次或连续几次 (几遍) 直到获得所需的堆密度 (单位织物面积上丝的数目)。

当然, 堆拉起处理引起适当数量撕断的纤维损失, 但这种损失极小, 并不明显改变原始比重, 机械特性和织物导电性。

碳纤维 5 构成的拉起堆 4 形成大致三维 (大表面积) 的电极结构。织物 1 尽管只包含整个活性电极表面的一部分, 但它实际上是不但沿织物平面而且沿横向透过织物厚度方向都具有优良导电性能的高导电基底。进一步, 由于将堆拉起而引起织物表面的断裂有助于增加有效电极面积。

本发明的三维电极结构中其他的有益构造可以通过图 7 中所示示意图看出。

假设拉起的碳纤维桩的平均长度为 0.3 毫米并且每个单碳丝直径为 0.01 毫米, 对于体积电阻率为 $400 \mu\Omega \text{ cm}$ 的碳, 可以计算得到拉起堆 4 (图 6、7) 中每根丝 5 的电阻从顶到底为 15.28 欧姆。

对于 1000 安培/平方米（等于 1 毫安/平方毫米）的电池电流密度，在将 1 毫安电流从顶输送到根部最坏情况下，单个碳丝上的欧姆压降等于 15.3 毫伏。

当然，突起电池（电极）表面上堆密度为每平方毫米几根丝时，实际的欧姆压降将成比例减小。

另一方面，每 0.3 毫米长的单根碳纤维桩 5 将使支持电极半电池反应的柱状表面积增加 79×10^{-6} 平方毫米。

除了基底织物上有序表面织物的“断裂”可以使其增加外，更高的堆密度也可以成比例地使其增加。

实际上，堆拉起过程可以产生大量更高或更短的纤维桩从而具有远大于 1 根丝/平方毫米的整体混合堆密度，因而形成非常有效的三维电极结构。

另一方面，如图 7 中示意图表明，多个单纤维桩构成的拉起堆使电解液的横向流动（与从衬底织物的平整表面上正常突出的碳纤维桩相垂直）易于透过。

这个特点对于保证最快地更新与三维电极结构活性表面接触的电解液非常重要，这可以使进出于分布在三维电极表面上的电极活性点上的反应离子最快地进行交换。

如图 8 所示安装在电池框架中的本发明的双极电极结构。通过在两个端部元件之间放入离子交换隔膜使多个元件堆叠在一起形成压滤器结构。

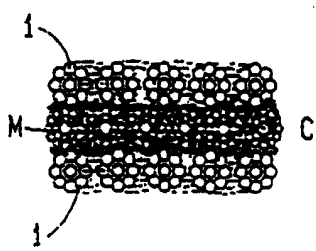


图 1

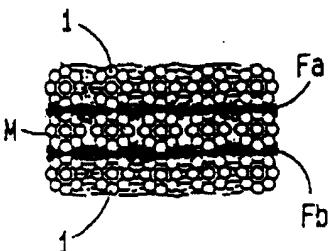


图 2

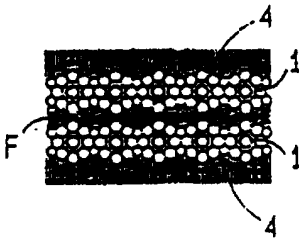


图 3

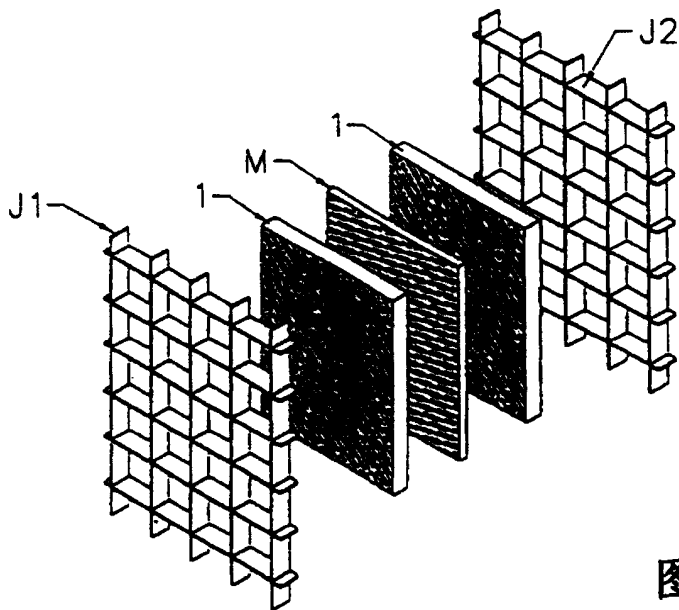


图 4

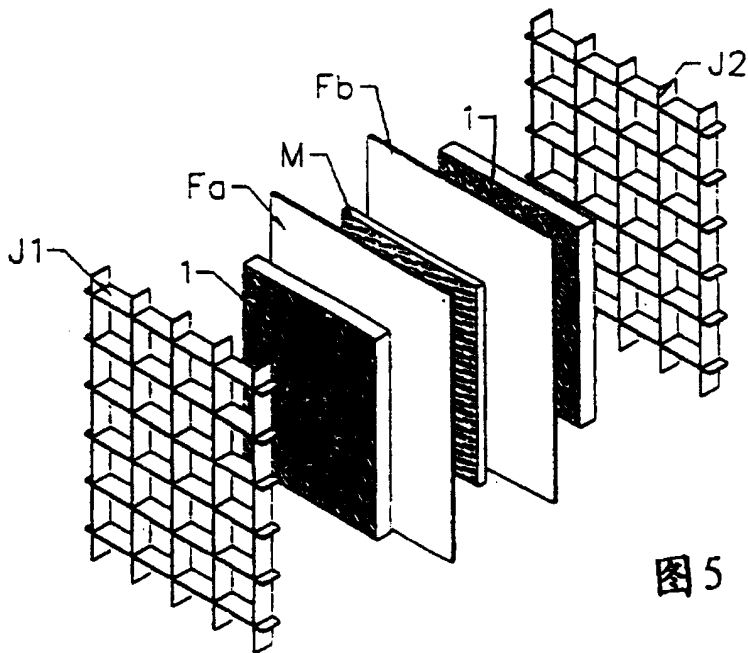


图 5

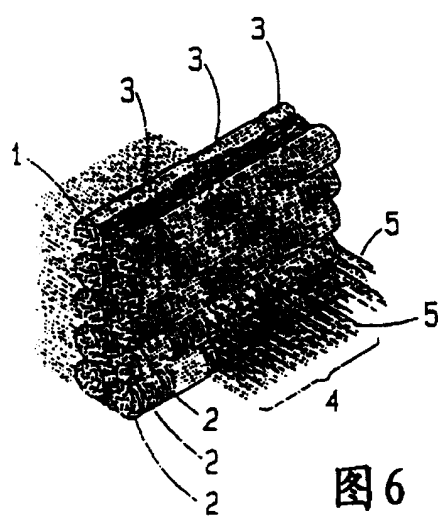


图6

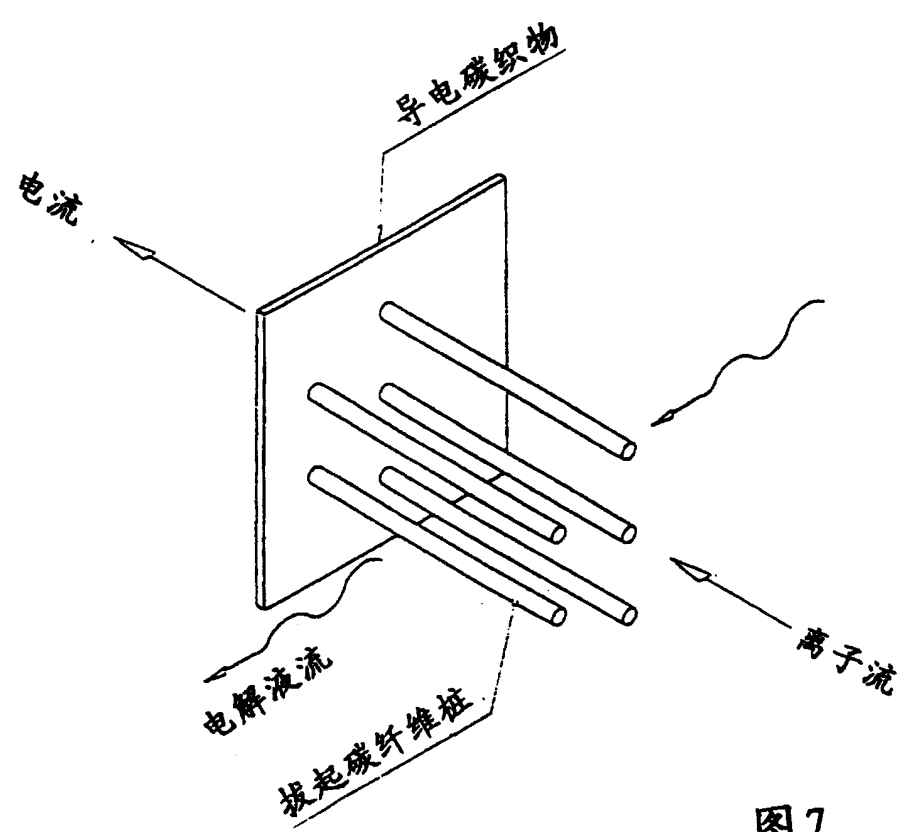


图7

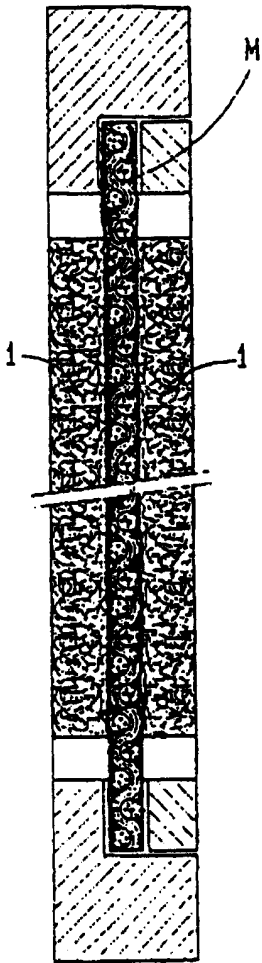


图 8