



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 93109474.7

[51]Int.Cl<sup>5</sup>

H01M 4/96

[43]公开日 1995年2月8日

[22]申请日 93.8.3

[71]申请人 中国科学院长春应用化学研究所  
地址 130022吉林省长春市斯大林文大街109号

[72]发明人 林兆勤 单义斌 江志韞

[74]专利代理机构 中国科学院长春专利事务所  
代理人 曹桂珍

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 碳纤维电极材料的活化方法

[57]摘要

本发明属于碳纤维电极材料的活化方法。

本发明用浸渍环氧树脂的聚丙烯碳纤维编织布为原料，在低真空条件下，600—700℃下短时间放入空气，再抽空，自然冷却，使碳纤维布表面性质改善，电极活性提高3倍以上。

# 权 利 要 求 书

---

1. 一种碳纤维电极材料的活化方法，其特征在于采用工业上约1300℃碳化的聚丙烯腈碳纤维，在不超过0.5%浓度的环氧树脂丙酮溶液中经1-5分钟浸渍处理后的碳纤维编织布为原料在60~0mmHg低真空条件下加热至 $600 \pm 50^{\circ}\text{C}$ ，放入300mmHg-1atm空气后，再抽真空，反复8-10次，温度变化为 $(600 \sim 700) \pm 50^{\circ}\text{C}$ ，经20-40分钟，自然降温冷却。

# 说明书

## 碳纤维电极材料的活化方法

本发明属于碳纤维电极材料的活化方法。

碳纤维制品具有良好的耐蚀性、导电性、多孔性等一系列有用的物理、化学性质。可做为电极或辅助材料用于各种类型电池，是发展新型储能电池的基本材料之一。

但是未经处理的碳纤维的电化学活性有限，例如铁铬氧化还原液流型电池的铬负极反应，只有在担载金等贵金属催化剂或经高温等特殊处理后，碳纤维才具有电极活性。

美国曾研究不同碳纤维毡、不同碳化温度、化学净化处理，不同催化体系等因素对碳纤维毡电极活性的影响。Giner 公司在1982年的NASA CR-167921报告中认为1630℃碳化的粘胶毡担载金—铅催化剂是改善铬负极反应的最佳条件。

日本一些公司不采用贵金属催化剂，主要研究途径是在较高温度(1600~2500℃)下进行碳化后，在含氧惰性气氛中再进行活化处理。如东洋纺绩公司的60253.164公开特许，经1600℃碳化的纤维素碳纤维布在含有200ppm氧的惰性气氛中、850℃处理30分钟。碳纤维表面的氧原子比从2.5%增加到10.2%，电极电导率提高，电池的电流效率从90%提高到96%。

以上的碳纤维制备都需要高温设备，而且还需进一步活化处理。

本发明的目的是采用工业上约1300℃碳化的聚丙烯腈碳纤维，经过去除部分环氧树脂，在60~0mmHg低真空条件，加热放空、再抽空、控制温度在(600~700)±50℃，最后得到的碳纤维，表面活性增加，电极反应速度大大加快。

本发明的特点是采用工业上约1300℃碳化的聚丙烯腈碳纤维，在不超过0.5%浓度的环氧树脂丙酮溶液中经1~5分钟浸渍处理后的碳纤维编织布，在60~0mmHg低真空条件下加热至600±50℃，放入300mmHg~1 atm 空气后，再抽空，反复8~10次，温度变化范围为(600~700)±50℃，经20~40分钟，自然降温冷却。碳纤维表面的环氧树脂经处理后碳化，形成三维结构的微小多孔体。比表面增加1倍以上。表面含氧基团增多，表面对水溶液的润湿性改善。热处理前后碳纤维表面性质的变化如表1。

表 1 热处理前后碳纤维表面性质对比

|                           | 表面基团相对含量   | 热处理前  | 热处理后  |
|---------------------------|------------|-------|-------|
| 电子能谱分析                    | COOH       | 5.38  | 8.33  |
|                           | C=O 或 C-OH | 17.70 | 19.91 |
|                           | C          | 76.92 | 71.76 |
| 比表面 ( m <sup>2</sup> /g ) |            | 133   | 320.2 |

电极活性提高的结果如附图 1。图1为1 cm<sup>2</sup>表观电极面积在0.05mol/L CrCl<sub>3</sub>-0.05mol/L FeCl<sub>2</sub>-1mol/L HCl电解液中，在25℃、0~-0.95v (vs. SCE) 电位范围、10mv/S扫描速度下所测的循环伏安特性。(a) 图为未经处理的碳布电极的测量结果，(b) 图为本发明方法的热处理碳布电极的测量结果。对比(a)、(b)曲线上Cr<sup>3+</sup>/Cr<sup>2+</sup>和Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>电对的混合氧化还原峰电流可知，热处理后比热处理前高3倍以上。所测曲线形状稳定，多次样品测量结果重复。说明本发明方法的热处理使碳纤维表面活化，电极反应速度大大加快。

本发明提供的碳纤维布活化处理工艺实施例如下：

### 实施例 1:

工业上约1300℃碳化的聚丙烯腈碳纤维，在不超过0.5%浓度的环氧树脂丙酮溶液中经1~5分钟浸渍处理后的碳纤维编织布，在60~0 mmHg低真空条件下升温至630℃，放入1 atm空气，再抽空，反复10次，温度自然在630~730℃内波动，约经40分钟，自然降温冷却。经处理后碳纤维的表面性质改善，如表 1数据。电极活性提高 3 倍以上，如图1。

### 实施例 2:

工业上约1300℃碳化的聚丙烯腈碳纤维，在不超过0.5%浓度的环氧树脂丙酮溶液中经1~5分钟浸渍处理后的碳纤维编织布，在60~0 mmHg低真空条件下升温至600℃，放入300~400 mmHg空气，再抽空，反复 8次，温度自然在600~714℃内波动，约经30分钟，自然降温冷却。经处理后的碳纤维表面性质改善，电极活性提高 3倍以上，如图 1。

### 实施例 3:

工业上约1300℃碳化的聚丙烯腈碳纤维，在不超过0.5%浓度的环氧树脂丙酮溶液中经1~5分钟浸渍处理后的碳纤维编织布在60~0 mmHg低真空条件下，升温至550℃放入300~500 mmHg空气，再抽空，反复 8次，温度自然在550~680℃内波动，约经20分钟，自然降温冷却。经处理后的碳纤维表面性质改善，电极活性提高 3倍以上 如图 1。

# 说明书附图

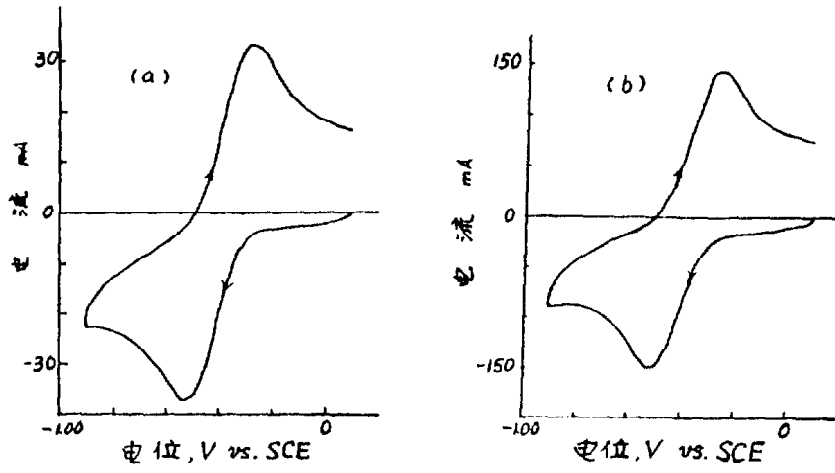


图 1