



(12)发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 90103223.9

[51] Int.Cl⁵

C22C 1/09

(43) 公开日 1991年1月30日

[22]申请日 90.5.23

[30]优先权

[32]89.5.24 [33]US [31]356.861

[32]89.11.13 [33]US [31]435.167

[71]申请人 奥本大学

地址 美国亚拉巴马州

[72]发明人 布鲁斯·J·塔塔丘克

米勒德·F·罗斯

阿拉娃穆坦·克里斯那古帕兰

约翰·N·泽巴沙贾

大卫·A·科勒

[74]专利代理机构 永新专利代理有限公司

代理人 程伟

C22C 1/08 B22F 3/10 H01M 4/80

H01M 4/96

说明书页数: 45

附图页数: 14

[54]发明名称 混合纤维复合材料结构及其制法和用途

[57]摘要

一族复合材料,其特征在于该复合材料是一种第一种纤维和至少一种第二种纤维的网络结构,至少第一种纤维在其交叉点上具有多个固结点。最大的一类复合材料是金属作为两者或两者之一所说的纤维,但是第二种纤维可以是如碳,陶瓷,和高表面积材料。该复合材料容易制备,并且在如空隙体积,孔径,及电学性质等性质方面有很大的可变性。

24

(BJ)第1456号

权 利 要 求 书

1.一种含有第一种纤维和至少一种第二种纤维的网络结构制品，其中，至少所说的第一种纤维在第一种纤维的交叉点上，具有多个固结连接点。

2.按照权利要求1的制品，其中，所说的第一种纤维是金属，第二种纤维是从第一种金属，第二种金属，陶瓷，高表面积材料，碳，或者上述材料的组合中选出的。

3.按照权利要求1的制品，其中，至少第二种纤维的表面积为 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 至 $1500\text{m}^2/\text{g}$ 。

4.按照权利要求3的制品，其中，所说的纤维是从二氧化硅，碳，氧化镁，氧化铝，二氧化钛，铝硅酸盐，铝磷酸盐，硅铝磷酸盐和粘土中选出的。

5.按照权利要求3的制品，其中，所说的第二种纤维的表面积至少为 $50\text{m}^2/\text{g}$ 。

6.按照权利要求1的制品，其中，所说的第一种纤维是从铝、钛、钒、铬、铁、钴、镍、铜、锌、镉、铌、钼、钨、铈、钡、银、镉、铟、锡、铪、钽、钨、铍、钒、铂、金、铈、铍、铕、硅、镁、锰、镓及其合金中选出的一种金属或这些金属的任何组合。

7.按照权利要求2的制品，其中，所说的第二种纤维是金属。

8.按照权利要求7的制品，其中，所说的第一种纤维的金属和每个第二种纤维的金属是分别从铝、钛、钒、铬、铁、钴、镍、铜、锌、镉、铌、钼、钨、铈、钡、银、镉、铟、锡、铪、钽、钨、铍、钒、铂、金、铈、铍、铕、硅、镁、锰、镓及其合金中选出的。

9.按照权利要求7的制品，其中，所说的第二种纤维的直径是第一种纤维的直径的0.001倍至1000倍。

10.按照权利要求9的制品，其中，所说的第二种纤维的长

度直径比在10至10000之间。

11.按照权利要求7的制品，其中，所说的第二种纤维与第一种纤维的重量比为0.001至100。

12.按照权利要求1的制品，其中，至少第一种纤维被电镀过。

13.按照权利要求1的制品，其中，至少第一种纤维有导电涂层。

14.按照权利要求1的制品，其中，至少第一种纤维是金属，并且第二种纤维的表面积为 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 至 $1500\text{m}^2/\text{g}$ 。

15.按照权利要求14的制品，其中，第二种纤维是从二氧化硅，碳，氧化镁，氧化铝，氧化钛，铝硅酸盐，铝磷酸盐，硅铝磷酸盐，和粘土中选出的。

16.按照权利要求2的制品，其中，第二种纤维是一种陶瓷，所述的陶瓷是从铝、钛、钒、铬、铁、钴、镍、铜、锌、镉、铋、钼、钨、钽、钇、铌、钽、银、镉、铟、锡、铟、钨、铪、铌、钽、铍、钇、硅、镁、锰、镓及其混合物的氧化物，碳化物和氮化物中选出的。

17.按照权利要求3或14的制品，其中至少第二种纤维被第三种金属或该金属的化合物所浸渍，所说的第三种金属是从铝、钛、钒、铬、铁、钴、镍、铜、锌、镉、铋、钼、钨、钽、钇、铌、钽、银、镉、铟、锡、铟、钨、铪、铌、钽、铍、钇、硅、镁、锰和镓中选出的。

18.按照权利要求1的制品，其进一步的特征为在网络中包裹有大小为0.1至5000um的颗粒。

19.按照权利要求18的制品，其中，所说的颗粒被具有催化性质的一种金属或金属化合物浸渍。

20.一种含有交织在熔合金属纤维网络内的碳纤维基体的复合材料。

21.按照权利要求20的复合材料，其中，所述的复合材料含有1%（重量）至98%（重量）的碳纤维。

22.按照权利要求20的复合材料，其中，所说的碳纤维的直径为20nm至1mm。

23.按照权利要求20的复合材料，其中，所说的碳纤维的表面积为 $1\text{m}^2/\text{g}$ 至 $1500\text{m}^2/\text{g}$ 。

24.按照权利要求23的复合材料，其中，所说的碳纤维的表面积为 $50\text{m}^2/\text{g}$ 至 $1350\text{m}^2/\text{g}$ 。

25.按照权利要求24的复合材料，其中，所说的碳纤维的表面积为 $250\text{m}^2/\text{g}$ 至 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 。

26.按照权利要求20的复合材料，其进一步的特征在于碳纤维的表面积为 $0.001\text{m}^2/\text{g}$ 至 $1350\text{m}^2/\text{g}$ 。

27.按照权利要求20的复合材料，其中，所说的金属纤维的直径为1至10 μm 。

28.按照权利要求20的复合材料，其中含有20%至98%（重量）的碳纤维。

29.按照权利要求20的复合材料，其中，所说的金属从铝、钛、钒、铬、铁、钴、镍、铜、锌、镉、铌、钼、钨、铈、钇、银、镉、铟、锡、铅、钽、钨、铼、钕、铂、金、铍、铀、铯、硅、镁、锰、镓及其组合物中选出的。

30.按照权利要求20的复合材料，其中，所说的金属是一种导电合金。

31.按照权利要求20的复合材料，其中，所说的导电合金是从康铜合金、哈斯特洛伊镍基合金、镍铬合金、铬镍铁合金、蒙乃尔高强度耐蚀镍铜（锰铁）合金、卡彭特金属合金、不锈钢、其它钢、以及其它铁合金中选出的。

32.按照权利要求31的复合材料，其中，所说的导电合金是一种不锈钢。

33.一种含有多层且每层为权利要求1所说的网络结构的制品。

34.一种包含一种第一种纤维，至少一种第二种纤维，以及一种有机结构形成剂的分散体的制品。

35.一种包含一种固结在一种导电材料上的复合材料的电极，其中，所说的复合材料包括一种交织在熔合金属纤维网络中的碳纤维基体。

36.按照权利要求35的电极，其中，所说的复合材料含有重量为1%至98%的碳纤维。

37.按照权利要求35的电极，其中，所说的碳纤维的直径为20nm至1mm。

38.按照权利要求35的电极，其进一步的特征在于碳纤维的表面积为 $0.001\text{m}^2/\text{g}$ 至 $1350\text{m}^2/\text{g}$ 。

39.按照权利要求35的电极，其中，所说的碳纤维的表面积为 $1\text{m}^2/\text{g}$ 至 $1500\text{m}^2/\text{g}$ 。

40.按照权利要求39的电极，其中，所说的碳纤维的表面积为 $50\text{m}^2/\text{g}$ 至 $1350\text{m}^2/\text{g}$ 。

41.按照权利要求40的电极，其中，所说的碳纤维的表面积为 $250\text{m}^2/\text{g}$ 至 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 。

42.按照权利要求35的电极，其中，所说的金属纤维的直径为1至14 μm 。

43.按照权利要求35的电极，其中含有20%至98%（重量）的碳。

44.按照权利要求35的电极，其中，所说的金属是从铝、钛、钒、铬、铁、钴、镍、铜、锌、镉、铌、钼、钨、铈、钡、银、镉、铟、锡、铅、钽、钨、铼、钨、铱、铂、金、铋、铍、铀、硅、及其组合物中选出的。

45.按照权利要求35的电极，其中，所说的金属是一种导电

合金。

46.按照权利要求35的电极，其中，所说的导电合金是从康铜合金，哈斯特洛伊镍基合金、镍铬合金、铬镍铁合金，蒙乃尔高强度耐蚀镍铜（锰铁）合金、卡彭特金属合金、不锈钢，其它钢，以及其它铁合金中选出的。

47.按照权利要求46的电极，其中，所说的导电合金是一种不锈钢。

48.按照权利要求35的电极，其中，所说的导电材料是一种第二种金属，并且复合材料通过烧结固结在所说的第二种金属上。

49.一种制备复合材料用的预形件，该预形件包含碳纤维，金属纤维以及有机粘合剂的分散体，其中，在足以熔合金属纤维的温度下，所说的有机粘合剂至少有90%（重量）挥发掉，碳损失小于25%（重量）。

50.按照权利要求49的预形件，其中，所说的粘合剂是纤维素。

51.按照权利要求49的预形件，其中，所说的粘合剂是一种有机树脂。

52.按照权利要求51的预形件，其中，所说的树脂是从聚氨酯类，聚乙烯醇、环氧树脂、丁苯胶乳、尿甲醛树脂、三聚氰胺一甲醛树脂、以及聚酰胺一聚氨表氯醇树脂中选出的。

53.按照权利要求49的预形件，其中，所说的粘合剂的量是预形件总重量的2%至80%。

54.按照权利要求53的预形件，其中，所说的粘合剂为纤维素，其用量为预形件总重量的10%至60%。

55.按照权利要求54的预形件，在足以熔合金属纤维的温度下，所说的粘合剂至少有99%（重量）挥发掉，碳损失小于25%（重量）。

56.按照权利要求42的预形件，其中，在足以熔合金属纤维的温度下，所说的粘合剂至少有99%（重量）挥发掉，碳损失小于5%（重量）。

57.一种制备具有第一种纤维和至少一种第二种纤维构成的网络结构的成形制品的方法，其中，至少所说的第一种纤维在第一种纤维的交叉点上具有多个固结连接点，所说的方法包括制备一种由所说的纤维，任意选择的组份，以及至少一种结构形成剂在液体中形成的分散体，将所说的分散体浇注到一个预成形的预形件中，对浇注后的分散体进行处理，使得至少第一种纤维在第一种纤维的多个连接点上产生固结，并分离该成形制品。

58.按照权利要求57的方法，其中，所说的第一种纤维是金属，所说的第二种纤维是从第一种金属，一种第二种金属，陶瓷，高表面积材料，碳，或者任何这些材料的组合物中选出的。

59.按照权利要求57的方法，其中，至少所说的第二种纤维的表面积为 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 至 $1500\text{m}^2/\text{g}$ 。

60.按照权利要求59的方法，其中，所说的纤维是从二氧化硅、碳、氧化镁、氧化铝、氧化钛、铝硅酸盐、铝磷酸盐、硅铝磷酸盐，以及粘土中选出的。

61.按照权利要求59的方法，其中，所说的第二种纤维的表面积至少是 $50\text{m}^2/\text{g}$ 。

62.按照权利要求57的方法，其中，所说的第一种纤维是金属，或者金属的任何组合物，所说的金属从铝、钛、钒、铬、铁、钴、镍、铜、锌、锆、铌、钼、钨、铈、钡、银、镉、铟、锡、铅、钽、钨、铼、钨、铂、金、铋、铍、铱、硅、镁、锰、镓、及其合金中选出的。

63.按照权利要求58的方法，其中，所说的第二种纤维是一种金属。

64.按照权利要求63的方法，其中，所说的第一种纤维的金

属和每个第二种纤维的金属是分别从铝、钛、钒、铬、铁、钴、镍、铜、锌、镉、铌、钼、钨、铈、钡、银、镉、铟、锡、铪、钽、钨、铼、钼、铂、金、铋、铍、铷、铯、硅、镁、锰、镓、及其合金中选出的。

65.按照权利要求63的方法，其中，所说的第二种纤维的直径是第一种纤维的直径的0.001倍至1000倍。

66.按照权利要求65的方法，其中，所说的第二种纤维的长度直径比在10至10000之间。

67.按照权利要求63的方法，其中，所说的第二种纤维与第一种纤维的重量比为0.001至100。

68.按照权利要求57的方法，其中，至少第一种纤维被电镀。

69.按照权利要求57的方法，其中，至少第一种纤维有一层导电涂层。

70.按照权利要求57的方法，其中，所说的第一种纤维是金属，并且第二种纤维的表面积为 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 至 $1500\text{m}^2/\text{g}$ 。

71.按照权利要求70的方法，其中，所说的第二种纤维是从二氧化硅、碳、氧化镁、氧化铝、氧化钛、铝硅酸盐、铝磷酸盐、硅铝磷酸盐和粘土中选出的。

72.按照权利要求58的方法，其中，所说的第二种纤维是陶瓷，该陶瓷是从铝、钛、钒、铬、铁、钴、镍、铜、锌、镉、铌、钼、钨、铈、钡、银、镉、铟、锡、铪、钽、钨、铼、钼、铂、金、铋、铍、铷、铯、硅、镁、锰、镓、及其混合物的氧化物、碳化物和氮化物中选出的。

73.按照权利要求59的方法，其中，至少第二种纤维被第三种金属或该金属的化合物浸渍过，所说的第三种金属是从铝、钛、钒、铬、铁、钴、镍、铜、锌、镉、铌、钼、钨、铈、钡、银、镉、铟、锡、铪、钽、钨、铼、钼、铂、金、铋、

铍、铌、硅、镁、锰、镓中选出的。

74.按照权利要求57的方法，其中，对所说的浇注分散体进行处理，除去至少90%（重量）的结构形成剂。

75.按照权利要求57的方法，其中，所说的结构形成剂是从纤维素、聚乙烯醇、聚氨酯类、丁苯胶乳、环氧树脂、尿甲醛树脂、三聚氰胺-甲醛树脂以及聚酰胺-聚氨基醇树脂中选出的。

76.按照权利要求74的方法，其中，所说的结构形成剂是纤维素。

77.按照权利要求57的方法，其中，所说的处理浇注分散体以形成固结的方法为加热、电沉积、电镀、化学气相沉积、反应性等离子喷射。

78.按照权利要求57的方法，其进一步的特征在于，在处理以产生固结之前，将预形件加压压实。

79.一种制备复合材料的方法，包括制备一种碳纤维、金属纤维、以及一种固体粘结剂分散在液体介质中的均匀分散体，收集该润湿的均匀固体分散体，从固体分散体中除去液体介质，得到干燥的预形件，在含 H_2 的气氛中，在足以使至少99%的粘合剂挥发并熔合金属的条件下，加热所说的干燥预形件，碳纤维的损失小于15%（重量），并分离得到复合材料。

80.按照权利要求79的方法，其中，所说的金属是从铝、钛、钒、铬、铁、钴、镍、铜、锌、镉、铌、钼、钨、铈、钡、银、镉、铟、锡、铅、钽、钨、铼、钨、铂、金、铋、铍、铌、硅、镁、锰、镓及其组合物中选出的。

81.按照权利要求79的方法，其中，所说的金属是一种导电合金。

82.按照权利要求81的方法，其中，所说的导电合金是从康铜合金、哈斯特洛伊镍基合金、镍铬合金、铬镍铁合金、蒙乃尔

高强度耐蚀镍铜(锰铁)合金、卡彭特金属合金、不锈钢、其它钢以及其它铁合金中选出的。

83.按照权利要求82的方法,其中,所说的导电合金是一种不锈钢。

84.按照权利要求79的方法,其中,所说的粘合剂是纤维素。

85.按照权利要求79的方法,其中,所说的粘合剂是一种有机树脂。

86.按照权利要求79的方法,其中,所说的树脂是从聚氨酯类、聚乙烯醇、环氧树脂、丁苯胶乳、尿甲醛树脂、三聚氰胺-甲醛树脂,以及聚酰胺-聚氨基醇树脂选出的。

87.按照权利要求79的方法,其中,在足以熔合金属纤维的条件下,所说的粘合剂至少有99%(重量)挥发掉,碳损失小于25%(重量)。

88.按照权利要求79的方法,其中,在足以熔合金属纤维的条件下,所说的粘合剂至少有99%(重量)挥发掉,碳损失小于5%(重量)。

混合纤维复合材料结构及其制法和用途

本发明涉及新型的复合材料，该复合材料的性质，如表面积、气孔率、空隙体积以及传导性可显示出巨大的可变性，同时在腐蚀性的环境中表现出化学稳定性。该复合材料具有机械和结构牢固性，实际上可以制成任意形状的制品。为了使阐述简洁明了起见，将在这一部分主要讨论本发明的复合材料用于电极材料。这里，需要强调的是本发明要求保护的复合材料除了在电化学领域的应用外，还可广泛应用于其他领域，这将在后面更详细地讨论。但是，为了更好地介绍本发明，在概述其更宽的应用范围之前，最好是先讨论它的一个窄的，特定方面的应用。

目前，在许多高能量密度和 / 或高功率密度的应用中使用碳基电极，例如在 $\text{Li} / \text{SOCl}_2$ 电池，液体双层电容器以及燃料电池中。从这些装置中可获得的最大能量和功率密度取决于发生在电极 - 电解质界面上的各种物理化学变化速率。例如，在高能量密度的锂 / 氯化亚硫酸酯电池中，碳阴极的减活作用，使电池在高放电速率 ($> 10\text{mA} / \text{cm}^2$) 下的应用受到限制。由于固体反应产物在阴极外部的优先沉积使阴极发生去活作用，因而阻塞电极内部使其不能参与反应，从而使得电池放电过程中的功率密度受到碳阴极的气孔率、空隙体积以及电极活性或可通过的表面积的限制。

如前所述，当沉积物沉积在阴极的外部表面上时，阻塞电极的内表面，使其不能处理电池反应产物时，阴极上电池反应产物的低溶解性，严格限制了电池在高放电速率下的使用。当阴极被阻塞时，在阳极发生的界面电化学反应则受反应产物溶解到电解质中的速率的限制，而溶解速率反过来又受阴极上的沉积物沉积速率的控制。人们试图改进碳阴极的制备和设计，但成效有限。通常是在碳中加入金属元素，例如将铜加到碳中，或是在阴

极上涂覆过渡金属酞花青层。另一些方法是利用各种碳处理步骤或是采用具有不同物理性能的各种碳黑。但是过去的这些尝试看起来并没有解决与碳黑有关的本质问题，即材料显微结构中的小孔的不可通过性以及最外层碳的低空隙体积等问题。因此需要提供一种高功率密度的阴极材料，这种材料必须是韧性的，具有高的比表面积，不同的和可调节的气孔率和空隙体积，以使得反应产物在阴极上沉积时，不致于明显降低其表面积，该材料同时还具有抗腐蚀性。

在液体双层电容器中，能量密度随朝向电解质的电极的活性表面积的增加而增加。另一方面，功率密度受电解质经微孔电极材料的低扩散速率的控制和限制。这些电容的能量和功率密度的增加是扩散过程加快的结果。大的孔径和高的空隙体积以及较高的比表面积有利于加速扩散过程；而要获得较高的比表面积，则需要小的孔径和低的空隙体积。迄今为止，还没有得到同时具有大孔径/高空隙体积和高的表面积的材料，因此，由于能量密度随着表面积和气孔率的增加而增加，功率密集装置随着电极的表面积的增加，而越来越受到扩散过程速率的限制。

在燃料电池中，高效率的电极材料应显示出高的催化活性和高导电性，以使得装置内的焦耳能量损失为最小。电极应该是高度多孔的，以使气体和电解质能自由通过电极。电极材料的最佳孔径分布兼顾几个因素。对高强度，要求低的气孔率和小孔径是有利的；而对低极化强度来说，具有最大的内表面积的大孔则更有利。电极中也含有金属，例如铂、镍等，它们是燃料氧化和氧化剂还原的良好催化剂。催化活性取决于电极的活性表面积以及电极与由燃料和电解质组成的反应物的接触程度。有鉴于此，电极的有控制的润湿成了电极设计上的一个更严重的限制：必须使得装置在无渗漏、无鼓泡以及无溢流的情况下，能在气-液-催化剂界面上保持最佳的接触。

碳是一种很有吸引力的电极材料；高表面积碳电极通常是由碳黑制备的。但是，在制备以及使用高表面积碳电极的过程中，一个主要的困难是碳的物理支承问题。所使用的碳黑通常是粉末状的，在不使用聚四氟乙烯或其他类型的粘结剂的情况下，它们很难成型。本发明与已有技术本质上不同的方法是使不相似和一般来说不相容的材料结合起来，形成一个物理稳定的复合材料结构，该结构所具有的性质介于各组分材料的性能之间。对碳电极来说，得到的材料具有高的表面积，可变的气孔率和可变的空隙体积，其结构稳定，实际上能制成各种形状和大小的电极。更特别的是，高表面积的碳纤维和高导电性的金属纤维被结合到结构稳定的、交织的烧结固定的网络或栅格中，得到的具有高表面积和高传导性的复合材料使气体和电解质有高的可透过性，该复合材料同时具有可调节的气孔率和空隙体积。细纤维的交连的网络可以固接在金属骨架上，这使得电极材料具有韧性结构，并且甚至当其中的某一组份相对较脆时，或是通常不能固接或粘着在金属骨架上时，电极材料也易于安装到装置中。

但是，不管前面的段落中所述的纤维网络可能是有用和有效的，对我们来说，它则似乎仅仅是一类复合材料在其应用范围内的一个实施例而已，这一范围超出了其在电化学方面的应用。它包括在各种领域中的应用，例如用作生化反应器、磁性分离器以及过滤器的网状支撑体，它们的这些应用以及其他应用将在下文中详细叙述。对于复合材料本身来说，它们最基本的共性是其不可还原特性。从材料的角度来考虑，这些不可还原特性是必需的，并要足以提供给所要得到的那些复合材料具有所需要的性能。该复合材料的一个必要特性是它是至少两种不同纤维的网络。所述的纤维可以是化学性质不同的纤维，例如一种金属纤维和一种碳纤维；或者它们也可以是物理性质不同的纤维，例如同一种金属的具有不同截面尺寸的两种纤维。复合材料的第二个也即

唯一的另一个必要特性是在网络中有大量的结点，纤维在结点处物理连接，即固接，这里，物理联结有多方面的适应性和多变性，例如对于相对数量的固结点来说，或是不同纤维之间的固结 (interbond) 或者是相似纤维之间的固结 (intra bond)。而且就相似纤维之间的固接而言，或者是全部类型的纤维这样固接，或者只有一种类型的纤维固接。

图1是本发明带有一些想象性的非文字性的图解描述。在左边区域，用A表示两种类型的纤维的物理混合，如图中开放式虚线所示。B表示这些纤维中只有一种纤维之间固接的情况，C则表示相似纤维中的两种类型的纤维固接的情况；而D则表示不同的纤维间的固接时的情况。两种纤维的相对数量显然影响复合材料的空隙体积。固结点的密度影响复合材料的结构韧性。如果固结的纤维是导电性的材料，则固结点的密度也影响复合材料的导电性。如果一种纤维是无孔的，则两种纤维的相对数量将决定复合材料的气孔率。简而言之，以这一过分简化的图解中，可以很容易地理解复合材料的最终性质是如何变化的，还可以理解复合材料的性质是由不相似的、通常是不相容的材料的性质的调合一—也就是说，复合材料的性质本身也是形成网络的各种材料的性质的组合。但这种特性不能过分强调，因为，如果不是独特的话，这种特性极少发现，很难获得，而且这种特性对新材料来说是非常需要的。

本发明的目的是提供作为新材料的复合材料。这种复合材料是由不相似的纤维形成的，其物理化学性质可能是这些不相似的纤维的物理化学性质的综合结果；其物理化学特性可以变化而且其性质可以控制。它的一个实施例是这样的一种制品：该制品包括第一种纤维和至少一种第二种纤维的网络结构，其中至少在第一种纤维的交叉点上有多个固结点。在一个更特殊的实施例中，不同的纤维都是一种金属。在另一个特殊的实施例中，第一

种纤维是一种金属，第二种纤维的表面积在 1.5 至 $1500\text{m}^2/\text{g}$ 之间。本发明的另一目的是提供制备所述的复合材料的方法。本发明的其他目的以及实施例将在下文中很清楚地述及。

图1表示不同的材料的电阻是如何随表面积而变化的；

图2表示烧结前，将薄片预形件组装成电极预形件；

图3表示烧结前，不锈钢—纤维素复合材料薄片的显微照片，其中不锈钢纤维的直径为 $2\mu\text{m}$ ；

图4表示烧结前，不锈钢—碳—纤维素复合材料薄片的显微照片，其中不锈钢纤维的直径为 $2\mu\text{m}$ ；

图5为图4中的复合材料薄片在表 I 中所列实验E的条件下烧结后的不锈钢—碳复合材料基质的显微照片；

图6为图5中的不锈钢—碳复合材料在更高放大倍数下的显微照片，该照片显示出烧结后，金属纤维和碳纤维之间的紧密接触；

图7为烧结后，金属—金属结点在更高的放大倍数下的显微照片；

图8为本发明的非文字性的概述图；

图9和10为两种不同直径的不锈钢纤维复合材料在不同的放大倍数下的电子显微照片，参见实施例1；

图11为夹有95%氧化铝—5%二氧化硅纤维的金属纤维复合材料的电子显微照片，参见实施例2；

图12为夹有云母片和在不锈钢纤维上化学吸附高岭石颗粒的金属纤维复合材料的电子显微照片，参见实施例3，图13为同一样品在更高放大倍数下的电子显微照片；

图14为两种不同直径的金属纤维复合材料的电子显微照片，在复合材料的网络结构中夹有一种生物支撑体(biosupport)；图15为同一复合材料用生长细胞浸渍后的电子显微照片，参见实施例4；

图16为不锈钢纤维和碳纤维复合材料的电子显微照片，参见实施例5；

图17为不锈钢——不锈钢纤维和碳纤维复合材料的电子显微照片，参见实施例6。

图16中，金属纤维的直径为 $2\mu\text{m}$ ，长度为 5mm ；图17中，金属纤维的直径为 $0.5\mu\text{m}$ ，长度为 0.1mm 。

图18表示在碱性燃料电池中氧气还原的极化强度曲线，参见实施例7。

在球形电极中，通常希望电极材料具有高表面积，高的空隙体积以及高的导电性。尽管在使用电极的每一个物理装置中，没有必要使电极同时具有这三种性能，但是特别希望一种电极材料不仅允许这些性质具有可变性，而且还要能任意制备出在某一特定应用情况下，这组性能为最佳的电极。电极的性质，如高的表面积和高的导电性之间是相互矛盾的，如图1所示。这种情况的产生是因为，例如，碳的密度低（相对较高的表面积）和中等导电性，而金属的密度高（相对较低的表面积）而且其导电性通常都较高。因此，现有材料的性质，特别由于上述三种性质中的两种的相互矛盾性，限制了制备同时具有上述三种性质的电极的可能性，并且妨碍了完整设计方案的选择性。

从理论上来说，碳和金属的结合能得到具有两者的最好特性的复合材料。但是碳黑和金属彼此之间不能形成牢固的粘结结合，而且两者的密度和抗张力学性质差异很大。因此，通常条件下，在干燥状态时，它们既不能很好地混合，也不能牢固地结合在金属基体上。如前所述，本发明的目的是将不相似的和通常是不相容的材料结合起来形成物理性能稳定的复合材料结构，该结构的性质介于各组分材料的性质之间，本发明成功地达到了这一目的，这在本文中所述及到。一个实施例是这样的一种复合材料，它是一种碳纤维交织或交连在熔合金属纤维的网络中的基

体。另一个实施例是前已述及的复合材料固结在导电性材料上形成的电极。再一个实施例是制备该复合材料的一个预形件，该预形件包含碳纤维、金属纤维和一种有机粘合剂的分散体，其中至少99%的有机粘合剂在足以使金属纤维熔合的条件下挥发。同时，碳的损失小于15%（重量）。还有一个实施例是制备该复合材料的方法，包括，制备碳纤维、金属纤维和固体纤维素粘合剂在一液体介质中的均匀分散物，收集该润湿均匀的固体分散物，并除去其中的液体介质以形成一个预形件。在一气态环境中加热该预形件，加热条件能使其中至少99%的粘合剂挥发掉，并使金属纤维熔合，同时碳纤维的重量损失小于15%，然后回收得到的复合材料。

如上所述，本发明的这种复合材料是碳纤维交织或交连在熔合金属纤维网络中的基体，尽管很明显地，词组“碳纤维”中的“碳”应该包括并包含石墨，但在这里还是要特别地指出，在本说明书的下文中以及权利要求书中，“碳纤维”也包括石墨材料，最终的复合材料中，碳纤维组分的重量含量为1%到98%，优选是在20%至98%（重量）之间。对复合材料本身来说，对碳纤维的直径并没有明显的上限或下限限制。也就是说，复合材料所使用的碳纤维的直径只是影响其最终性质，而不是对复合材料本身加以限制。已有报道的碳纤维的表面积从 $1500\text{m}^2/\text{g}$ 到 $1\text{m}^2/\text{g}$ ，或更小些，直径从 20nm 到 1mm 。作为一个实施例将在下文中更清楚地描述到，当用于液体双层电容器、 $\text{H}_2/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{O}_2$ 燃料电池和 Li/SOCl_2 电池中时，复合材料中碳纤维的最适宜的表面积为 $250\text{m}^2/\text{g}$ 至 $1000\text{m}^2/\text{g}$ ，纤维直径为1至 $10\mu\text{m}$ ，复合材料中碳的重量在30%至90%的范围内。

碳纤维通常以束状形式存在。单根纤维是脆性的，而纤维束或纤维的聚集体则使得复合材料具有所需要的机械性质。随着碳纤维束直径的增加，使该纤维束保持交织或交连所需要的金属

纤维的重量随之减少。最终复合材料的物理性质也取决于所使用的碳纤维的物理性质，例如，复合材料的热稳定性、表面积、平均孔径、机械韧性、对电解质和酸的抵抗性以及电催化性质。复合材料的性质受其中的碳纤维组分的性质以及其他任何浸渍在纤维上的电活性材料的性质的影响，必须强调的是所使用的碳纤维的表面积基本上决定了最终复合材料的表面积。不同的应用情况下，需要有不同的特性。因此，通常是根据复合材料的应用来决定所选择的碳纤维所应具有的性质。例如，当复合材料用于双层电容器中时，通常要求材料具有最小的孔径，而小的孔径反过来又限制了其表面积。电池中，传质更为重要，因此需要具有高的空隙体积，优选是具有双峰孔径分布。本发明也可能得到一种具有分级孔径的材料。这在某种特定的应用中，可能是重要的。但是，必须强调的是，复合材料的许多性质不仅是可变的，而且在一相当宽的和可灵活掌握的限制范围内由研究者或制造者控制。

碳纤维交织和交联在金属纤维的网络中。本发明的实施中，复合材料用作电极时，其中可使用的金属纤维必须是导电性的；在预期应用的条件下，必须是化学惰性的；以及在预期应用的条件下，必须使最终复合材料具有结构牢固性和机械稳定性。例如，最终复合材料一般需要保持其完整的形状并使网络中的碳纤维有一定的刚性和不移动性。本发明的实施中可使用的金属纤维包括：铝、钛、钒、铬、铁、钴、镍、铜、锌、镉、铌、钼、钨、铈、钇、银、镉、铟、锡、铅、钽、钨、铪、铱、铂、金、铋、铍、铀、硅以及上述金属的组合物。也可在本发明的实施中使用金属合金，例如，康铜合金，哈斯特洛伊耐蚀镍基合金，镍铬合金，铬镍铁合金，蒙乃尔高强度耐蚀镍铜（锰铁）合金、卡彭特金属合金及各种钢，特别是不锈钢及其它铁合金，正如所知道的那样，在选择金属纤维时，有很大的灵活性。不锈钢除了有利的物理性质和化学性质外，还由于各种不锈钢都比较容

易得到，并且价格相对来说不算太贵，因此，它们通常被选作金属纤维，尤其是在用作各种电极时。

所使用的金属纤维的直径主要是由其可获得性所限定。尽管从理论上来说，金属纤维的直径没有上限和下限的限制，但是实际操作中有很大的限制。例如，如果金属纤维的直径大于碳纤维直径的十倍，或是小于碳纤维直径的十分之一，那么熔合的金属网络结构则可能不能将碳纤维充分地支撑起来。换一种说法，

金属纤维的直径 D_m 相对于碳纤维的直径 D_c 的范围为 $0.1D_m < D_c < 10D_m$ 。另一个操作限制与金属-金属接点或熔合点的数目有关，而这些结点在复合材料中支撑碳纤维时起主要作用。计算结果表明：金属-金属结点数目与金属纤维直径的平方成反比。因此，当需要增加所得的复合材料的碳的总的重量分数和表面积时，需要直径小的金属纤维。但是就已知的新的复合材料本身而言，所使用的金属纤维的直径则不是关键因素。金属纤维的直径至少高达 $50\mu m$ 时，复合材料的制备或获得方法都不会因此而受到限制。但是，对复合材料的性质来说，金属纤维的直径则是很重要的。实施中，金属纤维的直径在 $10\mu m$ 以下是有利的。金属纤维的直径在 $0.5\mu m$ 至 $4\mu m$ 的范围内是最有利的。但是需要再次强调的是，在实施本发明中，金属纤维直径大小主要是受其可获得性的限制控制，而并不是受理论方面的考虑的限制。

重要的是最终的复合材料中金属的用量取决于每克复合材料的表面积大小，或许更重要的是取决于希望得到的复合材料中金属和碳纤维之间接触的良好程度。应该清楚的是，要使得到的最终的复合材料中这种接触更好，则所需要的金属纤维的重量百分数越高（纤维直径一定）。一般地，本发明的复合材料中的金属的重量含量在 2% 至 99% 之间。随着金属含量的增加，复合材料显示出降低的阻抗、更高的功率密度/克和更低的表面积以及

更低的能量密度/克。

碳和金属纤维与粘结剂混合形成一个预形件，该预形件是固态的，其中的纤维是非交织分散的。粘结剂提供了使碳纤维和金属纤维分散于其中的基质。粘结剂的作用是用来制备固体预形件，该预形件含有最终复合材料的各种组份——即碳和金属纤维——的结构不稳定的另一种分散体。该分散体能成型，贴存以及在利用金属纤维的熔合制备交联的网络之前进行其他方式的处理。粘结剂仅仅提供了一个稳定的，尽管是弱的，物理结构，该结构使得最终的复合材料的各种组份在随后的成型之前保持空间的联系，尽管该预形件仅仅是一种临时结构，但它是最终复合材料的制备过程中一个非常重要的中间体。预形件的制备过程中所使用的粘结剂也可能含有添加剂，例如气孔和空隙形成剂。

本发明的实施中可使用的粘结剂的一个关键性质是在使金属纤维熔合的条件下，至少90%（重量），优选是至少99%（重量）的粘结剂挥发掉，复合材料中的粘结剂不起任何作用，因此，其中的粘结剂量应降低到最少。本发明的实施中，可选用的粘结剂包括纤维素，有机树脂，如聚乙烯醇、聚氨酯类和丁苯胶乳和热固性树脂，如环氧树脂、尿甲醛树脂、三聚氰胺——甲醛树脂和聚酰胺——聚氨基氯醇树脂。纤维素是优先考虑的粘结剂，因为它在相对较低的温度下完全挥发并且几乎不留下灰分，它与复合材料中的其它组分不发生反应。

预形件中存在的原粘结剂在2%（重量）到80%（重量）的范围内。粘结剂的最小用量是形成一个稳定的预形件所必需的量，也就是说，该预形件能够处理，成型等等，粘结剂的用量取决于碳纤维的荷载、纤维大小等等，该预形件中粘结剂的用量将会影响最终的复合材料的空隙体积：粘结剂的含量越多，则空隙体积越大。因此，粘结剂是可用来控制复合材料的这一性质（空隙体积）的一个独立变量。在采用纤维素、碳纤维和不锈钢纤维的一

个实施例中，纤维素的典型用量范围是从10%（重量）至60%（重量）。

碳纤维和金属纤维与粘结剂以及一种具有适当粘度的液体混合，该液体的作用是提供一个能使固体成份容易地和有效地分散的介质，因为在最终的预形件中，需要均匀一致的分散体。除了需要该液体不与预形件中的组份反应外，对可采用的液体没有什么其他的重要的限制。在使用纤维素时，通常采用的液体是水，当然水—醇混合物，特别是水—乙二醇混合物也可以被采用。有说明性的举例醇包括甲醇，乙醇、丙醇、乙二醇、丙二醇、丁二醇、聚（乙二醇），聚（丙二醇）等等，需要的话，液体介质中也可以含有盐。

得到分散体后，收集固体物于一栅网上，可将过量的液体除去，例如通过挤压的方法除去，然后将得到的固体分散体干燥。当使用热固性粘结剂时，干燥时的温度很重要。但是，在更常见的情况下，在干燥过程中并没有什么特别关键的步骤。干燥可在空气中升温进行或是在气流中进行干燥。也可通过控制分散体块的压实程度来影响空隙体积的大小，分散体块的压实程度越大，空隙体积则越小。

干燥的预形件中的金属纤维的熔合或烧结（预形件的制备在上文中已描述过了）是制备复合材料的最后一个步骤。加热预形件，并使得其中的金属烧结形成金属纤维熔合的网络结构。金属纤维在其接触点上熔合，使碳纤维刚性固定在固定的位置形成刚性结构，该结构是将碳纤维交织或交联在金属纤维的网状结构中形成的一个基体，金属纤维的网状结构由于接触处具有多个熔合点而具有结构刚性。典型的烧结是在含氢气的气氛中进行的，氢气的分压大约是水蒸汽分压的5倍。水蒸汽典型地是从粘结剂中以及金属表面的氧化物产生的。在金属熔合温度下，金属通常也促进了碳通过与氢反应形成甲烷的气化作用。因此，优选是在高

温下，在短时间内促使金属熔合，以减轻碳的气化作用。烧结完成后，希望由于气化作用而损失的碳纤维的重量小于25%，优选是小于15%，更优选是小于5%。在决定特定的熔合条件时，预形件中的材料的性质比这些材料的相对用量要显得更为重要。最佳的烧结温度可由本领域的熟练技术人员通过简单的实验，用常规方法确定。例如，由纤维素作粘结剂的预形件得到的碳纤维和不锈钢纤维的复合材料，熔合温度确定为：最好是在1000℃至1200℃的温度下，在氢气氛中，压力为101KPa，烧结2.5分钟至3小时。附带可能注意到的是，空隙的有控制的形成是由于粘结剂的挥发的结果。

必须理解的是，尽管上文中提出了一个可工作的温度范围，但是复合材料的性质以及组成仍然取决于烧结时间和温度。同一预形件在1200℃下烧结5分钟，得到的电极材料大大不同于在1000℃烧结3小时得到的电极材料。根据特定的应用，两者都可认为是最优的。所采用的烧结条件肯定会大大地影响金属的抗腐蚀性和金属/碳的比率。抗极化强度也与烧结条件有关。

如本说明书起始部分所述，复合材料的性质可在一很宽的范围内变化。复合材料的表面积取决于其中碳的含量及其制备过程中所使用的碳纤维的表面积。当复合材料用作电极时，希望其表面积大，而当其用作电磁防护罩时，则希望其表面积小。最终的复合材料的表面积在 $0.001\text{m}^2/\text{g}$ 到 $1350\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内。在普通电化学领域，最感兴趣的表面积范围是50至 $1350\text{m}^2/\text{g}$ 。特别是从 $250\sim 1300\text{m}^2/\text{g}$ 。当复合材料用作电极时，其空隙体积决定了其容纳固体沉积物而不影响电极表面积的能力，以及提供良好的传热和传质的能力。如前所述，空隙体积可通过所使用的粘结剂的用量、粘结剂纤维的直径以及烧结过程中的压力来调节。很明显，这可以由研究者来控制。因此，可以制得在特定的应用下所需要的那一组性质的复合材料。

在如液体双层电容器、 Li/SOCl_2 的阴极以及 $\text{H}_2/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{O}_2$ 燃料电池所需要的双极电极的情况下，预形件材料被放置在一金属薄片的两面，并用上文描述的方法烧结，这样在电极薄板的两面，金属纤维将高表面积的碳纤维都固定住了。金属薄片起电解质隔板和连接外部接点的电极基体的作用。金属纤维和电极基体可由同一材料制备，而使用不相同的金属时，粘合性很好并且可形成烧结固结接点。

如前所述，本发明的复合材料除可用作电极外，还可以有许多其他用途。如，复合材料预形件薄片可以叠加并烧结以形成孔径大小和空隙体积可变的特制的过滤材料。这些过滤材料可以缠绕在一合适的芯棒上，以使烧结后得到的材料的性质接近于网状结构的性质。对所使用的纤维材料没有什么太大的限制。孔径尺寸和空隙体积的分别调整将有助于，例如，不锈钢滤网的制备，制得的滤网使用寿命长，并且在阻塞前压降低。

带有合适的滤网材料的超导磁性分离器通常用于选矿工业，以除去非磁性原矿中的磁性矿石或颗粒。吸引磁性颗粒的磁力大小与几个因素有关，其中一个因素是磁性滤网上的磁场梯度的大小。通过用摇晃和漂洗的方法去磁以前，材料的滞留，阻塞也是设计的关键因素。

过去，没有制备空隙体积、孔径大小以及纤维直径分别为最佳的滤网材料的方法。纤维直径是重要的，因为产品滤网的金属线以及滤网的孔或空隙的半径大小控制着磁场梯度的大小。目前，这些滤网中使用400号的具有一定的磁性的不锈钢。但是，通常不使用直径在10或20 μm 以下的纤维，因为用这些纤维形成的丝网或滤网由于其空隙小而容易发生阻塞和/或如果要保持大尺寸的空隙，则由于材料的直径小而使其变得脆弱（即，低密度材料）。

本发明的方法（I）是可直接采用400号的不锈钢，（II）能

用来相对分别地控制空隙体积和孔的体积，(III)能够将松散的纤维融合形成网状结构，这种结构不能从天然存在的原料获得，(IV)能够用来形成多层/叠加的，具有分级的气孔率和强化性能的片状物以及(V)能够采用直径大的和直径小的混合纤维。最后一个方法可以采用直径大的纤维来作为结构支撑物，而使用直径较小的纤维材料，则可以得到高梯度的区域。这里，各种可能性似乎是无止境的。

在如液体双层电容器、Li/SOCl₂的阴极以及H₂/H₃PO₄/O₂燃料电池所需要的双极电极的情况下，预形件材料被放置在一金属薄片的两面并用上文描述的方法烧结，这样在电极薄板的两面，金属纤维将高表面积的碳纤维都固定住了。金属薄片起电解质隔板和连接外部接点的电极基体的作用，金属纤维和电极基体可由同一材料制备，而使用不同的金属时，粘合性很好并且可以形成烧结固结的接点。

下面的实验描述以及实验结果仅用来说明本发明，它们是本发明中可使用的方法的实施例以及可能得到的结果，但不能理解为以任何方式来限制本发明。

材料——电极制备过程中所使用的各组分材料为从Charcoal Cloth LTD得到的碳纤维，从Bekaert Steel Wire Corp获得的不锈钢纤维，纤维素纤维是软硬木纤维的混合物，而316L不锈钢薄板是从Arnold Engineering公司获得的。单根碳纤维的直径为2~3 μm，但实际使用的是直径为20 μm，长度高达5mm的纤维束，其中含有约30%的单一纤维。不锈钢纤维的直径为2 μm长度为2mm，纤维素纤维的直径为20~30 μm，长度从100~500 μm间变化，不锈钢薄片的厚度为5 μm。

纤维的制备——各种纤维材料在结合成薄片预形件之前，碳和不锈钢纤维需要分离，然后分散到一浆液中以使它们易于与

其他材料混合。在原始形式，将碳纤维捆扎并绞合成碳纤维束，然后织到碳织品中。将该“织品”分解成束，然后切成0.5cm的块，使单个的纤维束分散于水中，“得到的”不锈钢纤维用Mowiol 4-88型的聚乙烯醇(PVA)涂覆，这些不锈钢纤维用于装货前的测量尺寸和切割过程中，这些纤维在蒸馏水中的反复冲洗可除去其上的PVA。

薄片预形件的形成——因为金属和碳纤维的物理混合物是机械不稳定的，因此使用纤维素纤维作为粘合剂以形成薄片预形件。该预形件用于制备电极时，采用Noran仪器按照TAPPI标准方法进行加工。经预处理过的碳和不锈钢纤维以及纤维素纤维在1升水中，以50HZ的频率搅拌5至20分钟，然后将分散后的纤维混合物收集到一薄片模具上(200cm²)，形成湿的薄片复合材料预形件，该预形件在大约400KN/m²的压力压制，并使其在室温下空气干燥。

电极预形件的组装——碳-不锈钢-纤维素混合物薄片(即，薄片预形件)和不锈钢薄板分别切成直径为13和19mm的园片，然后，以图2所示的方式一层一层地组装起来，在大多数情况下，附加的直径为19mm的不锈钢-纤维素薄片预形件放置在复合材料结构顶层的每一面上，形成一防护层，如图2所示。

在电极制备以及复合材料制备过程中所使用的薄片预形件的组成结果如下：50%碳(1.0克)，25%不锈钢(0.5克)和25%纤维素(0.5克)，表层防护层由50%不锈钢(0.5克)和50%纤维素(0.5克)组成。

电极预形件的烧结——图1所示的层状电极预形件放置在两块石英片(20×30mm)之间，石英片用一石英夹固定，将样品置于一石英U形管反应器(直径为25mm)中进行热处理。该反应器中的气体气氛受到控制。该烧结反应器装有可挠曲的气体管

线，使得能够很容易地将该反应器放入立式烧结炉 (Heviduty, 10A, 1150W) 中或是从其中取出来。烧结是在 H_2 气体还原气氛中进行的，气体流速为 $10 \sim 100 \text{cc} / \text{min}$ (STP)，总压为 101Pa ，气体由 Liquid Air 公司提供，氢气纯度为 99.995% 。气流用一台 Linde Model F-4550 型流量控制计监测。

通入的气体混合物在大约 500K 的温度下通过铜转机 (Cu turnings) 以除去其中混有的 CO ， CO_2 ， O_2 以及 H_2O ，然后通过一浸于液氮中的分子筛分离器以进一步除去其中混有的可冷凝物，反应前，用通入的气体将反应器最少钝化 3 小时，在开始每次实验之间，烧结炉要先预热到 1423K ，然后将反应器放到烧结炉中，此时引起烧结炉的快速冷却，温度降到约 1400K 。一般地，在 $5 - 7$ 分钟的时间内又达到实验温度，然后在所需要的温度下进行烧结，将烧结反应器从烧结炉中快速取出可使其骤冷。

样品分析——烧结后电极中的碳的保留量可通过测量碳的重量变化来推算出来。这些测量值是用沙多利斯 R160D 型 (Sartorius) 半微量天平测得的，其精度为 0.02mg 。

通过测定体积 N_2 B.E.T. 表面积值可以确定样品是否保留了碳的高表面积特性，测量了在制备薄片预形件之前的原始碳织品以及烧结后复合材料电极的体积 N_2 B.E.T. 表面积值，使用的 B.E.T. 仪器是高真空的 Purex 仪，其基压为 $4 \times 10^{-2} \text{Pa}$ 。为使混入的杂质降低到最小程度，采用高真空的无润滑脂旋塞阀 (Ace Glass) 来控制气体的储存和使用。用 Texas Instruments 公司的带有熔融石英布尔登 (Bourdon) 封壳的精密测压计 (Model 145) 控制实验压力在 1.3Pa 以内，样品在真空中， 473K 下至少加热预处理 2 小时，以除去其中的杂质，如从样品中除去水。对于进行的每一个实验，至少要在压力在 5.1

至30KPa范围内采集四个数据点。

烧结后的复合材料中的不锈钢薄片的表面组成用X射线光电子能谱分析，X射线光电子能谱分析是采用MgK α X射线的Leybold Heraeus LHS-10分光计完成的，在测量之前，将样品置于空气气氛中约100小时，使其表面氧化。分析过程是在 1.3×10^{-6} Pa真空度、300K下进行的，表面组成是通过计算所测峰面积的比而得到的，并考虑到峰的剖面形状、非弹性电子散射深度及分光计的灵敏度等因素，对其予以校正。

扫描电镜用来观测各种组份纤维的相互混合程度及烧结行为，扫描电镜显微照片由一台5KV电子束能量的ISI 5540型扫描电镜得到。

表I列出了几种烧结条件下碳保留量和烧结的结果。

碳保留量——通过测量复合材料的重量变化来确定烧结后的复合材料基体中的碳保留量，假设烧结过程中金属的重量不变，并且所有的纤维素都转化成气体产物。分离实验证实复合材料在1323K下于氢气气氛中所剩纤维素的重量可忽略不计。在这些条件下，没有测出不锈钢的重量变化。根据所测碳保留量值，由保留在烧结后的电极中的初始碳的百分含量决定的“最佳烧结条件”是在1423K下，H₂气氛中，烧结2.5分钟。H₂气体流量保持在10cc/min (STP)，总压为101KPa。在这些最佳烧结条件下，碳保留量可达到98%，所选择的几种烧结实验结果列于表I中。

表I 碳保留量作为烧结条件的函数

实验	温度 (k)	时间 (min)	初始碳保留 百分数 (%)	烧结程度
A	1323	10	97.3	G
B	1323	5	ND	NS

C	1373	5	97.5	G
D	1373	2.5	ND	NS
E	1423	2.5	98.3	G
F	1423	1.5	ND	NS

其中 G——良好，结构稳定

ND——没有检测到

NS——未烧结，结构不完整

B.E.T. 表面积——同碳保留量同等重要的是烧结后碳能否保持它的高表面积结构，体积B.E.T. 法表明，初始表面积约为 $790\text{m}^2/\text{g}$ 的碳织品，在烧结后的复合材料电极结构中的表面积约为 $760\text{m}^2/\text{g}$ 。

表面组成——在表 I 中的实验 H 的条件下烧结的不锈钢薄板的 XPS 测量结果表明，铁是表面含量最多的金属。测量了表面上铁铬和镍的丰度，所得峰形及位置与已报道的铁的三价氧化物 (Fe_2O_3) 和铬的三价氧化物 (Cr_2O_3) (21) 的峰形及位置相一致，在表面 Fe_2O_3 的丰度是 Cr_2O_3 的 2.8 倍，没有检测到镍氧化物 (NiO)。烧结后的 316L 不锈钢薄板的基体及表面组成结果列于表 II。

表 II 316L 型不锈钢薄板的基体及表面组成

	基体组成 (原子百分数%)	表面组成 (原子百分数%)	气化热 (KJ/mol)
铬	17	35	396
铁	71	65	416
镍	12	ND	429

ND--XPS未检测到

复合材料基体结构--用SEM研究复合材料电极基体中纤维的混合程度。图3和图4分别是烧结前不锈钢-纤维素和不锈钢-碳-纤维素复合材料的薄片预形件的显微照片，显微照片很清楚地显示出了这两种薄片预形件中金属和碳纤维的交连程度。

图5显示的是表 I 中实验E的条件下烧结后的金属-碳复合材料基体。结构中没有发现纤维素，烧结后复合材料的相互交织结构很明显，从图6可以看出不锈钢和碳纤维的紧密接触情况。图7显示出烧结基体中的金属-金属烧结程度，这种烧结影响电极的结构完整性和导电性。

另外，为使本发明得到更广泛的应用，发明了制备成形复合材料制品的一般方法，它对得到的复合材料以及得到的制品的形状都有很大的用处，本发明的方法可以在纤维网络中的多个连接点上固接纤维，该方法尤其能使纤维网络具有高强度和结构完整性。并且，当其中一种纤维是金属或其它种类的导电性材料或是用导电性材料涂敷时，可以提供良好的电接触点。本发明方法的结果之一是可以把不同性质的不同材料结合到一起，而这些材料和这些材料的性质通常被认为是不相容的即相互排斥的，得到一具有每一种不相似的材料的良好性能的制品。

由于本发明的方法对很多材料都具有广泛的适用性，考察了用该方法制备的制品的性能，和几种用途及根据经验可期望出现的变体。一方面，本发明是制备成形制品的一般方法，这种成形制品至少含有两种固结在网络中的纤维；另一方面，本发明就是由本发明的方法制备的各种复合材料。这些制品的最基本的共同特性，也就是说，每种制品普遍具有的特性是，都是由至少两种纤维形成的网络。在该网络中，至少有一种纤维在网络中的多个连接点上固结。有关这方面的问题将在下文中作详尽的阐述。

本文中所用的术语“网络”(network)与一般词典中的定义相同,即是绳索或电线等以一定的间隔相交并在交叉点打结或扣紧而形成的一种结构,参见Webster's Seventh New Collegiate Dictionary G and C. Merriam Co. (1970) P568。需要说明的是本发明中的网络,在某种意义上说是二维的,因为扁平形状制品的厚度相对于其它尺寸来说很小。然而,即使是最大尺寸的纤维,其直径与制品的厚度相比也是很小的、这就意味着本发明中的制品并不是真正的单层纤维,而是由多层不连续纤维组成的。在网络的定义内容中,纤维的交叉点(crossing point)可以处在不同的平面上,并且纤维并不是在所有交叉点上都发生接触(contact)。本申请中的术语“连结点”(junctions)是指网状结构中的交叉点。纤维在连结点呈接触状态或是引起接触。

如前所述,本发明所制备的制品的共同特征是,一个至少由两种类型的纤维形成的网络,其中,至少有一种纤维在它们的多个连结点发生固结。所谓“固结”(bonded)是指纤维是物理连接的,即或是直接地连接,或是通过纤维间的链或桥连接,特别地,术语“固结”并不包括两种纤维之间纯粹的物理连接,而是指需要纤维间某种类型的永久联合的连接,即将纤维“粘接”在一起。固结的纤维非常牢固,不易分开。还可以注意到两种纤维可以不通过直接的物理接触,而通过纤维间的链或桥间接接触的固结。是否只有第一种纤维在它们的连结点固结,或是第一种和第二种纤维都在它们的连接点上固结,取决于制品所用的材料,采用的固结方法及固结条件。同样地,第一种和第二种纤维能否互相固结也取决于所用的纤维材料、固结方法及固结条件。例如,如果第一种与第二种纤维是同一种金属,那么,一般来说,第一种和第二种纤维都在它们各自的连结点相互固结,而且,第一种和第二种纤维之间也在它们的连结点相互固结。

又例如，第二种纤维是与第一种纤维不同的金属，并且，固结方法是烧结，那么第二种纤维在其连结点是否固结，除取决于第二种纤维的特定的金属材料外，还取决于烧结温度和烧结时间，第一种和第二种纤维是否在它们的连结点固结，取决于相同的因素。相反，当第一种纤维是金属材料，而第二种纤维，例如是陶瓷时，固结的种类将在很大程度上取决于实际所用的固结方法和固结条件。因此，举例来说，如果用加热作为固结的方法，那么，在足够高的温度下烧结金属和陶瓷后，第一种纤维在其连结点固结，第二种纤维也在其连结点固结。但是，一般说来，在金属与陶瓷的连结点不发生固结。

另一方面，当第一种纤维是金属，第二种纤维是非金属时，假设固结方法是电镀法，并假设第二种纤维在所使用的条件下可以被电镀，那么，在所有的连结点都会发生固结，当只有金属可以在所使用的条件下被电镀时，那么只会在第一种纤维的连结点发生固结。例如镍的电解沉积到由直径 $2\mu\text{m}$ 的不锈钢纤维和直径 $2\mu\text{m}$ 的碳纤维组成的纤维网络的金属纤维之上或之中时，可以使金属纤维的直径物理地增大。这使得碳和金属在电学上的和物理上的接触的机会增加大于30%。这样一个过程可以做为一个例子说明，为了获得所希望的电性能或其它有益的机械性能，可以加强不同类材料的固结程度。在任何情况下，在什么样的连结点可以被固结的问题，一般可以从所用材料的性质，固结方法及所用的固结条件这方面的知识得出答案，在适当的情况下，可以进一步通过简单的实验得出答案。

本发明的实施过程中，可能采用的固结方法包括：加热、电镀、化学键的形成、化学气相沉积法、等离子喷射、热固法、在一由有机粘结剂（结构成形剂，参看下文）和溶剂组成的溶液中浸渍和干燥的方法，向具有流动性、熔合性、蠕变性等伸缩性的混合复合材料纤维网络施加压力、或其它能够使网状结构中的

全部纤维或有选择的各种纤维物理连接的方法。

加热可以使类似或不同的金属或陶瓷通过表面原子的扩散而烧结，从而形成象焊接一样的连结点，这些连结点具有良好的电学上的或机械上的接触，或者加热可以使不同类型的金属和材料克服扩散或反应能垒，使表面涂有金属的或聚合物涂敷的纤维在不同条件下固结或是在比基体固接条件苛刻程度小得多的条件下固接。对这些材料进行适当的热处理的同时施加压力，聚合物或非晶态热固性的材料可用于熔合这些材料。

电解沉积金属（电镀法）到混合的纤维复合材料之中或之上，提供了一种增加或加厚和加强导电材料之间存在的或形成的接触的方法，电解金属沉淀在导电材料上。它还提供一种增加基质的导电性的方法，并且如前所述，在电解沉积过程中导体“膨胀”可以增加导体和非导体纤维材料之间的接触。另一种方法是，通过一种金属盐和一种合适的有机还原剂借助于无电沉积电镀可用作任意固接方法，这一方法的操作不受涂敷材料的基本导电性的影响。例如，硝酸银水溶液与甲醛生成的还原金属的胶体悬浮液。该还原金属通过沉积和各种基质固接，并在基质上形成附着的金属膜。

化学气相沉积法和反应性的等离子喷射法，提供了使用效果良好的、以一相对均匀的方式使薄膜或涂层（如果能够涂敷的话）生长的方法，与各种制品的几何形状无关，也与它们的不同的电学或机械性质无关。因此，这些方法能够使相似的，或不相似但相对很接近的材料固结。由于本发明的实施例，多次涉及紧密接触的微纤维的混合，因此附属沉积物可通过，例如，化学气相沉积法的生长，而引起这些材料在局部位置的物理附着。在这些局部位置上，这些材料早就已非常接近，但还没有直接的物理接触。这就是两种纤维通过它们之间的桥固结的例子。

将一种复合材料纤维基体浸渍到一溶剂化的有机粘合剂或

树脂中，当逐步干燥除去溶剂后，粘结剂通过表面张力的作用，在纤维间隙和交叉点浓缩（例如，在水中的聚乙烯醇），从而使相似的或不相似的纤维间产生附着。随后的干燥过程将使纤维发生物理接触。高温下，有机物可被碳化或石墨化，使交连的材料具有导电性。另一种方法是，溶剂化的有机金属盐溶液也可以通过干燥沉积在纤维的交叉点上。这种有机盐随后被还原，产生一个导电性的涂层，并导致物理接触。

还有另外一种连接方法，它可能涉及室温下纤维的连接，这一连接是通过加压，压力增加使材料发生弹性变形而流动来实现的。有机纤维的加入或通过用加热和加压相结合的方法可以实现和/或更易于实现这一方法。

当第一种纤维或是金属或是陶瓷的情况下，加热可以有效地在纤维的连接点处烧结熔合纤维，烧结温度和烧结时间根据被熔合材料的性质以及第二种纤维的性质的不同，而有很大的变化。但是，它们一般可以通过简单的实验或通过烧结时发生的各种过程的活化能知识来确定。例如，当第一种纤维是不锈钢，第二种纤维是碳，并且烧结是在氢气氛下进行，那么，竞争反应是不锈钢的熔合和碳通过与 H_2 反应而发生的气化，特别是当反应由该金属催化时。实验表明后一过程的活化能显著低于前一过程的活化能。另外，后一过程与 H_2 的压力有关。因此，不锈钢在其连接点处烧结熔合可选择在低的 H_2 分压下以及在相对较高的温度下和相对较短的时间内为最佳。

特定的固接方法和固接条件很显然取决于复合材料中纤维材料的性质以及复合材料的用途。例如，当第一种纤维是金属而复合材料准备用作电极，那么，金属纤维之间需要有良好的导电接触，而且发现，通过烧结来固接的方法非常有效。然而，同时也发现电镀法可以进一步改善连接处的固接，虽然固接方法在一般实施本发明的过程中是很重要的，而特定的固接方法还需要根

据复合材料的用途以及复合材料中的纤维的性质来选择。

最重要的一小类复合材料也许是第一种纤维是金属的复合材料。实际上任何金属纤维都可用于实施本发明。但一般说来，在复合材料的使用条件下，金属必须是化学惰性的，而且在使用条件下，一般必须保持最终复合材料的结构完整性、强度及机械稳定性。例如，在大多数应用情况下，最终复合材料需保留它的完整形状及相对的刚性和固定性。然而，当最终产物在使用的环境下需保留韧性时，那么选择的材料应当具有这种性质。实施本发明过程中，可能使用的金属纤维的例子包括：铝、钛、钒、铬、铁、钴、镍、铜、锌、镉、铋、钼、钨、铪、钽、银、镉、铟、锡、铅、钽、钨、铼、钨、铂、金、铈、铍、铌、硅、镁、锰、镓、及上述金属的组合物。本发明的实施过程中，也可以使用金属合金，例如康铜合金，哈斯特洛伊耐蚀镍基合金、镍铬合金、铬镍铁合金、蒙乃尔高强度耐蚀镍铜（锰铁）合金，卡彭特金属合金和各种钢，特别是不锈钢及其它合金。正如所理解的那样，本发明选择金属纤维时，具有很大的灵活性，这使得本发明具有很大的吸引力。

所用金属纤维很大程度上取决于它们的可得到性。虽然从理论上来说，对金属纤维的直径无上、下限的限制，但当第二种纤维是非金属，被熔合的金属网络所容纳时，可能有操作上的限制。例如，当第二种纤维是交织在熔合的金属纤维中的碳纤维时，那么，如果金属纤维的直径比碳纤维直径大10倍以上或小于碳纤维直径的十分之一时，则熔合的金属网络不能将碳纤维充分地支撑起来。但在更普遍的情况下，第一种纤维与第二种纤维的直径比值可以从最高到1000至最低到0.001之间的范围内变化，这取决于纤维的性质，它们的密度，特别是制品的用途，另外一个操作上的限制可能与固连接点的数目有关。在前面所提到的复合材料中，这些固结连接点主要起支撑碳纤维的作用。计

算表明这种连接点的数目与金属纤维直径的平方成反比。因此，金属纤维直径要小，以期增加得到的复合材料中碳的总重量分数，但是就新复合材料本身而言，所用金属纤维直径不是关键因素。复合材料的制备和获得方法在金属纤维直径至少高达 $50\mu\text{m}$ 时，并不受金属纤维直径的限制。本发明的实施过程中，非常成功地使用了直径小到大约 $0.5\mu\text{m}$ 以及高达至少 $25\mu\text{m}$ 的金属纤维。需要强调的是，前面提到的范围只是那些预期成功的例证及具有代表性的可得到的金属纤维，但并不限制金属纤维的直径。

本文中，第一种纤维是金属，第二种纤维可以是金属，陶瓷，碳，高表面积的材料或者上述几种材料的任意组合。当第二种纤维是金属时，可以得到一类重要的复合材料。可作为第二种纤维组份的金属与以上所述可作为第一种纤维的金属族一样，这里不必重复。第二种纤维可能是一种金属，该金属与第一种纤维的金属相同或不相同，就是说，第二种纤维是一种金属时，它是从第一种纤维的金属所属的族中独立地选择出来的，与第一种纤维的金属选择不相关。通常第二种纤维为金属时，将与第一种纤维直径的不同加以区分。更确切地，在一网络中，直径相对较大的纤维将使复合材料具有强度及结构整体性。另一方面，直径小的第二种纤维可选作调节得到的复合材料的空隙体积和气孔率，所用的两种金属的直径差异很大，因此，在一大的网络上构造一个小的网络。这种网络是非常有用的结构，第二种纤维的直径可以是第一种纤维直径的 0.001 倍到 1000 倍。第二种纤维的重量与第一种纤维的重量比可以从 0.001 到 100 之间的范围内变化，应该清楚的是调节第二种纤维直径比和重量比，将使我们几乎不受限制地以及基本上连续地控制最后复合材料的气孔率和空隙体积，并可制备出特定用途的制品。纤维长度对纤维直径的比即长度与直径之比，是另一个独立变量，而且当第一种纤维与第二种纤维都是金属时，第二种纤维的长度与直径之比可以从 10 到

10000之间变化。

如图9和图10的电子显微照片所示，本发明的实施可以制备一复合材料，在此处该复合材料是一电极结构，该电极结构里有高的空隙体积和良好的孔径大小分布，电极的这两个性质通常认为是相互排斥的，图中所讨论的复合材料是两种直径和长度不同的不锈钢纤维之一。假如该复合材料电镀上镍，或者是由镍纤维制备的一种类似复合材料，然后通过电化学沉积技术将 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉积到复合材料上，则对 $\text{Ni}-\text{H}_2$ 电池系统可以得到一理想的阳极结构。在这个特殊例子中，通过传统镍阳极板空隙中的低导电性的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 时通常高内电阻被大大降低，这种降低是通过附着小的导电线来实现的，该导电线贯穿由较大的镍纤维（或镍涂覆）形成的空隙。较大的镍（或镍涂层）纤维作为小的纤维的结构支撑物。本发明的完整实施例中，要求完整的电极利用至少两种不同直径和长度与直径之比的纤维。制备好的电极具有低质量，较高的理论容量，长的循环寿命，低的内阻及可得到高的能量密度和功率密度。这个电极设计的特性可直接应用到其它电池系统中，如 $\text{Ni}-\text{Cd}$ ， $\text{Li}-\text{SOCl}_2$ ， $\text{Zn}-\text{Air}$ ，等等，参见D.L.Britton，“镍——氢气电池的轻型镍纤维电极” NASA-TM——100958，1988。

直径小的金属纤维的网络构造在直径大的金属纤维上形成的网状结构复合材料用途广泛。例如可以调节空隙体积和微孔大小来调节压降。在典型的化学升级反应和催化反应的应用中，需要提供最大的纤维内表面积，同时减少压降。当需要控制膨胀系统时，例如，汽车的空气箱，当汽车碰撞时，需要一种能提供焦耳——汤姆逊冷却并能控制易爆气源的膨胀的物质。本发明的复合材料可以提供这样一种降低成本及质量的滤网，并可灵活提供各种制品。

在需要超导磁性分离材料或滤网以对煤、粘土基颜料等选

矿的情况下，需要同时具有高空隙体积或容量、结构完整性（由大直径纤维得到）及高的磁场梯度（由小纤维得到）等性质的材料。在这个情况下，分离器所要求的空隙体积和结构完整性是由大的金属纤维提供的（例如，可以采用400号磁性不锈钢），而由这些大的纤维形成的空隙区域充满了小的纤维。这些间隙纤维的较小的曲率半径可产生强的磁场梯度——以较强的力吸引并保留磁性杂质于分离器中，在去磁和清理之前，此例中大的空隙体积使分离器有较大的容量。

在另一实施例中，直径不同的金属纤维的结构可以通过第三种材料的颗粒包裹在其空隙中而制得。这样的复合材料含有包裹或夹带的颗粒，如碳、沸石、金属，二氧化硅、氧化铝、氧化锆、氧化镁、氧化钛，其它的金属氧化物或高比表面积的混合金属氧化物，陶瓷，盐和/或其他上述任何材料的纤维。图11表示含95% Al_2O_3 —5% SiO_2 纤维的金属纤维基质，其比表面积为 $150m^2/g$ 。图12表示一种混合金属纤维基质，该基质含有包裹在其中的云母片，以及通过高岭石颗粒表面的铁杂质而化学吸附在不锈钢纤维上的高岭石。包裹在网络中的颗粒尺寸不是关键因素，但通常颗粒尺寸在 $0.1\mu m \sim 5000\mu m$ 的范围内。

图14所示是颗粒如何包在本发明制品的网络中，以及两种不同的金属纤维如何协助包住这些颗粒。图14所示的材料包住一种商品化生物支撑体的颗粒，虽然实际上任何承载的催化剂或催化剂载体都可以取代该生物支撑体。特别是本发明的制品可以包住这样的颗粒，它们已被一种具有催化性质的金属或金属化合物浸渍过。得到的材料有韧性，可叠层，并可被制成各种形状和尺寸、不同等级气孔率的制品。该材料有导电性，和固定床相比压降低。它具有许多流化床的优点，包括加强传热传质，改善产品的控制和选择，同时比流化床易于操作。因为单个的催化剂颗粒牢固地附着，因此当产物流以较高的速率通过反

应床时， 催化剂颗粒不会被产物流带走。由于在该结构中极小的催化剂颗粒可被夹带， 因此通过减小颗粒间的传质限制可获得高效系数， 并大大降低了总装载和贵金属催化反应器的成本。

图15表示图14的材料已被生长细胞浸渍。本发明的材料可起生物支撑体的作用， 并具有许多上述的传质优点。另外金属基体的导电性， 通过含水电解质的电解作用， 使共同反应物， 例如氧气， 从内部产生。该方法促进生长并提高产率。当不再向该系统泵送空气时， 从系统中除去惰性气体如氮气， 从而降低昂贵的泵送成本。整个系统比固定床压降低， 易反转流向， 且比固定床的抗阻塞性能好。进一步， 期望在应用电子学领域加强的细胞和酶方法可以大大简化本发明的实施， 如图13， 14所示。如果生物分离器或吸附剂的颗粒与基体结合， 则当生产之后， 基体内的产物被迅速吸附时， 在没有产物和反馈抑制的情况下， 可达到相当高的转化。由于许多生物吸附剂是电激活的， 基体所具有的独特的传导性能提供了一种从基体中释放产物的方法， 并以循环方式操作。

由于许多生物学方法预计用于空间， 生物支撑体的固有性质， 以及在电极内易于产生高扩散的气体共反应物， 似乎使得这种材料极少能够在失重情况下应用。如上所述， 在含有传统的多相催化剂或电催化剂的基体内， 产生气体共反应物的能力也可用于电有机合成领域， 并期望本发明在该领域应用时也有很多优点。

如上所述， 例如， 当复合材料用作电极时， 纤维之间良好的电接触是最重要的， 这些纤维也可被电镀以加强这种接触。当第一种纤维和第二种纤维均为金属， 以及第二种纤维不是金属， 或者说第二种纤维不论是否导电， 如碳， 均可这样做。

另一类重要的复合材料是其中的第二种纤维不是金属而是高表面积材料的复合材料。需要第二种纤维的表面积至少是 $50\text{m}^2/\text{g}$ ，优选为表面积大于 $100\text{m}^2/\text{g}$ 的材料，更优选的是表面积大于 $250\text{m}^2/\text{g}$ 的材料。需要的最小表面积为 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 。这样的高表面积材料中可用作纤维的有：碳，氧化硅，氧化镁，氧化铝，粘土，氧化钛，铝硅酸盐，硅铝磷酸盐，铝磷酸盐，等等。

另一类重要的复合材料是那些第二种纤维是陶瓷材料的复合材料，所述的陶瓷材料是金属的氧化物，氮化物，或碳化物。这些金属为：铝，钛，钒，铬，铁，钴，镍，铜，锌，锆，铌，钼，钨，铈，钡，银，镉，铟，锡，铅，钽，钨，铼，铱，铂，金，铋，铍，铱，铊，硅，镁，锰，镓，及其混合物。本发明中使用的陶瓷的特例包括：氧化硅，氧化铝，氧化硅-氧化铝，氮化硼，碳化硼，氮化硅，碳化硅，氮化钛，碳化钛，硼化钛，氮化锆，碳化铌，氮化铌，氮化钼，碳化钼，碳化钨，碳化钽等等。

本发明的另外一种情况是第二种纤维是多孔的，因为这种纤维可用一种金属或金属化合物浸渍，尤其是至少在一个化学过程中用具有催化性质的金属浸渍。如上所述，这一情况特别适合第二种纤维具有相对高的表面积时，并且通常用那种方式实施。如前所述，可使用任何有催化性质的金属，这些金属包括铝，钛，钒，铬，铁，钴，镍，铜，锌，锆，铌，钼，钨，铈，钡，银，镉，铟，锡，铅，钽，钨，铼，铱，铂，金，铋，铍，铱，铊，硅，镁，锰，和镓，以及它们的碳化物，氧化物，硫化物，氮化物及其组合。多孔的第二种纤维可以用所述的金属或金属化合物用本领域任何已知的方法浸渍。这些浸渍方法包括电化学沉积，渍渗

和干燥，先润湿后干燥，离子交换，气体吸附，液体吸附，以及气相沉积，沉积方法为催化领域内的熟练技术人员所知，无须详述。

可以用相对简捷的方法制备本发明的复合材料。简单方法通常可用来制备多种材料。纤维，以及其它可存在的组份连同所谓的结构形成剂一起分散在液体介质中。然后将得到的分散体浇注成一个预先确定的形状，按照上述讨论过的各种固结方法处理该浇注分散体，结果至少第一种纤维在其多个连接点上固结。然后，除去大部分，通常实际上是全部的结构形成剂（如果使用了形成剂的话），这一步骤经常与固结过程同时进行，有时也随后进行，特别是当固结步骤之后进行化学或电学滤除结构形成剂或气孔形成剂时。例如，用适当的有选择性的腐蚀有机酸可除去剩余物质；通过热氧化，离子氧化等可除去剩余物质；通过热氧化，离子氧化等可除去电镀碳纤维的核；用适当的腐蚀剂可以优先除去陶瓷颗粒或孔隙形成剂。本发明的方法非常灵活，广泛应用于具有不同用途的各种纤维。该方法也广泛用于制备各种不同形状的制品。实际上，易制得网状或近似网状的颗粒。该方法也清楚表示出对固结方法的万能性，该方法在工艺上提供了很大的灵活性。

可用于本发明的纤维已充分地讨论过了，在这点上无须赘述。这些纤维连同其它可任意选择的固体和/或液体组份分散在液体介质中。这些选择性组分在最后得到的复合材料中起重要作用，它们被夹在或塞在网络中并占据了所得复合材料中的空隙。实施本发明时可用作固体颗粒组分的例子有：沸石，一般的颗粒催化剂，吸附剂，陶瓷和它们的组合物。

用合适的方式将纤维和其它组份，如果有的话，分散在液体中。并不必需是均匀的分散，虽然通常这种均匀的分散更为理想。采用诸如超声波，搅动，球磨等方式来完成分散。液

体的作用只是使固体易于有效地分散，尤其是在最终的预形体中需要适宜的均匀分散体时。通常地，所用液体和分散体中的其它组份不发生反应，但可以设想那些特殊情形下，液体介质的功能上理想的反应性质与其流动性相结合很有益处。因为随后还要除去液体，显然液体应当是易于除去的，如通过挥发。水通常是非常合适的液体，但也可以使用水——乙醇混合物，以及特别是水——乙二醇混合物。其它举例液体包括：甲醇，乙醇，丙醇，乙二醇，丙二醇，丁二醇，聚乙二醇，聚丙二醇，等等。也可用其它的有机溶剂，但通常效果不佳。因为水是最经济，最易获得的液体，因此它也为实施本发明选用的液体之一。需要的话，液体介质中也可含有盐。由于盐在水中的溶解度比在有机溶剂中大，因此采用水具有更大的优势。当上述液体的某些混合物被用来调节分散体的粘度时，结果不管作用在各种颗粒上的密度和阻力如何，在筛网和过滤器上过滤或沉降时，在“湿”预形件内产生了某种程度的均匀一致性，还可使用包括表面活性剂和分散剂的其它添加物，来促进混合过程，还特别适用于两种固体与另外一种固体混合。

预形件为固体，它含有一种纤维的非交织分散体和其他任意选择的组份，它们或是在结构形成剂内，或是在一种纤维的孔隙体积内。结构形成剂是一种固体基质，纤维和任意选择的组份被分散在其中。结构形成剂的作用是使得能够制备含有最终复合材料中各种组份的、结构不太稳定的固体预形件。在经至少第一种纤维在其连接点上固结而形成一个相互交连的网络之前，该复合材料可被成形，贮藏以及进行其它处理。结构形成剂仅提供一种稳定的但相对弱的，物理结构，该结构在最终复合材料形成之前，保持其各组份的空间关系。虽然预形件只是一个临时的结构，但它在制备最终复合材料的过程中是一个很重要的结构。用于制备预形件的结构形成剂可以含有诸如孔和空隙形成剂

的添加剂。

对术语的简短注释可能是合适的。所谓的“结构形成剂”通常是指上下文中所称的“粘结剂”。然而人们更为熟悉的表达可能是“粘结剂”，这些术语可能和描述本发明时所用的特定概念“固结”(bonding)相混淆。仅为避免混淆，采用“结构形成剂”这个术语。

在结构形成剂对最终复合材料内的纤维和其它组份化学上或物理上不利的条件下，选择的结构形成剂至少挥发90% (重量)，有时至少挥发99% (重量)。结构形成剂一般在复合材料中不起什么作用，其含量极低。实施本发明所用的结构形成剂有纤维素，有机树脂例如聚乙烯醇、聚氨酯类和丁苯胶乳，以及热固性树脂，例如环氧树脂、尿甲醛树脂、三聚氰胺-甲醛树脂和聚酰胺-聚氨基醇树脂。纤维素似乎是理想的结构形成剂，因为它可在相对较低的温度下完全挥发并且几乎不留下灰分，它和预形件中的其它组分不发生反应。

预形件中存在的结构形成剂在2% (重量)至90% (重量)的范围内，结构形成剂的最小用量是形成一个稳定的预形件所必需的量，即该预形件能够处理，成型等等。结构形成剂的用量取决于碳纤维的荷载，纤维大小等等。该预形件中存在的结构形成剂的用量将会影响最终的复合材料的空隙体积：结构形成剂的含量越多，则空隙体积越大；结构形成剂是可用来控制复合材料的这一性质的独立变量。以前注意到可使用不同纤维尺寸的两种金属纤维，较细的纤维的用量可以用来改变空隙体积和孔大小。使用纤维素作为结构形成剂时，典型的例子是纤维素的含量在10% (重量)至60% (重量)的范围内。

在获得纤维、任意选择组分和结构形成剂在液体中的分散体后，收集固体于一栅网上。除去过量的液体，例如用挤压的方法，然后将所得的固体分散体干燥，尤其是在进一步处理前要

储存的时候。当使用热固性结构形成剂时，干燥温度很重要。但是，在更常见的情况下，在干燥过程中并没有什么特别关键的步骤，干燥可在空气中升温进行，或是在气流中进行干燥。也可通过控制分散体块的压实程度来影响空隙体积的大小，分散体块的压实程度越大，空隙体积则越小。这提供了控制最终复合材料中空隙体积的第三个独立方法。还有第四种控制空隙体积和孔大小的独立方法，即通过改变纤维的张力性质和长度直径之比。例如图15和16是从相同的薄片预形件制备的复合材料，该预形件含有不锈钢纤维，碳纤维和纤维素纤维，它们的相对重量比分别是0.5: 1.0: 0.5。图16中，不锈钢纤维的直径为2 μm ，长度接近5mm；图17中，纤维直径为0.5 μm ，平均长度为0.1mm。正如所注意到的那样，直径越小，越短的不锈钢纤维会产生实际上越小的空隙体积和孔径分布的烧结沉积物或电极。

在干燥之前，干燥的同时或干燥之后，将分散体浇注成一个预先确定的形状，最通常的是在干燥后浇注。干燥后的预形件一般很有韧性，适于制备各种形状的制品。将分散体浇注为片状是最方便的，这样它可卷起来，并在处理固结之前便于保存。这些片可以长期贮存，其本身可以浇注成为近似网状体，可用于就此进行固结，以制造各种制品。为了生产具有立体分级组成的，分级气孔率的，非导电分离器等功能的复合材料，在处理进行固结之前，将不同类型的预形件薄片堆积起来。另一种方法是，不同形状的预形件薄片可以堆积起来，以形成不同用途的二维和三维结构。例如，含有预形件的金属可以烧结成为薄薄的金属薄片，用于双极电极装置中的液体电池，或者在流经几何结构的情形下，省略所述的金属薄片。在固结处理前，由于含纤维素的预形件薄片可以粘结形成类似皱纹卡片类的结构，因此可获得复杂的流动型式和几何形状，并显示出在处理之后仍保留其形状。

处理浇注的分散体主要是为了至少在第一种纤维的连接点

处产生固结。用来产生固结的方法常常具有去除结构形成剂和剩余的液体介质的重要的补充的即辅助的作用。去除结构形成剂和剩余的液体介质可以是第二和分离的步骤，这一步骤在固结前或者在固结后进行。为简明起见，将在下面把固结方法看成同时具有去除结构形成剂和剩余的液体的作用。但必需十分清楚地认识到，这种情形不是必需的。

在用于至少在第一种纤维的连接处固结的方法中，有上述的加热、电成形、电镀、和各种化学反应方法；应该考虑对以前给出的固结方法作更加完整的说明。至少，在要求在金属连接处固结时，加热是最有效的固结方法。加热还具有同时去除某些有机结构形成剂和剩余液体作用的理想特性。加热产生金属—金属连接的烧结，以及陶瓷—陶瓷连接的烧结，但它基本上对其它纤维材料不起作用。另一种有用的固结方法是电镀。其它的固结方法，前面已有描述。

通常用下述方法除去结构形成剂，这些方法包括挥发（升华和蒸发），碳化，其它产生挥发物质的化学反应（或一般气化反应），酸或碱沥滤，和溶解，不论是结构形成剂本身的溶解，还是来自结构形成剂的化学分解或转变的二次产物的溶解。通过在适当的气氛中加热挥发以除去结构形成剂是最一般的方法，在实施本发明中是最好的。

以前的描述表示结构形成剂在随后被大量地除去。在另一大类复合材料中，所述结构形成剂不必大量地除去。有时也不希望除去它们。例如，可用一种聚合物作为结构形成剂，该聚合物随后进行碳化，但不挥发。然而，得到的复合材料是在石墨基体中具有固结纤维的网状结构。另一实施例中，在适当的条件下，可将溶剂化的金属盐作为结构形成剂，该金属盐以后被还原以交连该结构。重要的是不论这类结构形成剂多么重要，它们在随后的处理中大部分要除去。在实施本发明中，它不是唯一的一类

结构形成剂。

如前所述，本发明的复合材料具有多种用途。本节中，将描述几种用途，需要提醒的是，本节中所描述的仅是大量用途中的几个范例，而且不想全部加以描述，本节中所示的特定用途仅仅说明该用途的相对重要性。

液体双层电容器：已制造出高面积的导电电极（见图15，16），当该电极浸入适当的液体或固体电解液中时，具有在极化的双层间贮存大量电能的能力。当需要电能时，这种能量易于放出，这取决于装置的结构和所用材料及电解液的物理性质。

燃料电池：高表面积纤维结构被用作燃料电池的电极，并使用液体或固体电解质。采用液体电解质时，当电解液/反应物通过电极表面，而不是在电极表面上迁移时（即流动方向垂直于而不是平行于电极片表面），本发明创造出一种高气孔率高空隙体积结构，它有助于在电极（即纤维）表面传热和传质。本设计的电极，由于其绒毛性质，即使当流动方向平行于电极片或有滞流存在时，也能较好地工作。一般地说，性能加强是因为本发明的纤维结构使得能制造出一种自支撑电极，它具有高空隙体积，结构中保留的不规则通道允许在结构中有稳定的电解质/反应物迁移。由于传质的限制，具有较小空隙体积的传统电极，仅利用它们结构的最外面的区域来产生化学反应。图18显示一块本发明的电极，其工作性能优于市售的燃料电池电极，而且本发明的材料较轻，又不含有贵金属催化剂！这些数据是在滞留条件下的，如果让电解质流经本发明的电极结构，可期望效果增强。顺便提及，传统的电极不能用于流经电极结构（flow through design），因为其相应的压升高和低空隙体积。

在使用固体聚合物电解质的情形下，催化剂相和质子传导膜之间的界面接触会限制氢氧燃料电池的功率密度。在本发明中，催化剂具有绒毛状性质，该性质使其一端能经热压进入传导

膜，而该纤维的自由端则延伸到气相中。当很小的铂晶体（约2.0nm）被固定在这些纤维上时，氢气在金属上分解，氢原子经表面扩散及溢流传向碳纤维，进入质子传导膜，并传向另一电极，在该电极上，氢原子与氧结合生成水和产生电，绒毛表面延伸进入气相能帮助氢原子传向另一电极，正如大面积的草场帮助发生在土壤中的各种代谢过程一样。

电池：由于本发明方法能够制备机械韧性的电极结构，利用不同材料的排列，使该电极具有高的/可调的空隙体积，它很理想地适用于电池，特别是那些被固体物质限制能量水平（即放电速率）的电池，这些固体物质阻塞通向电极的内表面区。例如，使用常规电极的Li-SOCl₂电池，在放电速率为10mA/cm²时，将会产生“阴极阻塞”，在实施例8的表1的试验研究中，清楚地说明了本发明结构的良好传质和高空隙体积，使电池在表面积阻塞与损耗之前，能在15至27倍高电流密度下工作。这些优点应该适用于面临同样问题的其它电池系统。

图9和10表示一种高空隙体积的结构，它可以容纳沉积物，而且，当要给电极充电或放电时，使用第二种细的金属纤维使得在空隙内沉积物发生电接触。电接触的加强意味着更高的效率，更低的内阻，更大的电容量，更高的放电速率，长循环寿命等等。在Ni-Cd及Ni-H₂以及其它电池中需要这种改进。

混合装置：混合装置将燃料电池或普通电池和双层电容器的特性结合起来，换言之，当能量从法拉第过程以及贮存在双层电容器中的能量释放出来时，前一装置中的一个装置放电可以产生大的能量骤增。

过滤器和分离器：本发明方法提供一种生产各种材料的具有高均匀性的非交织制品的一种独特的和廉价的方法。得到的复合材料特别适用于各种气孔尺寸的过滤器材料。本发明的复合材料可制成导体，用来帮助分离充电的或可极化的样品。

通常用5-20nm孔径的氧化硅-氧化铝材料来进行生物分离，在其孔结构中选择性地吸附蛋白质和其它生物物质。在这些材料的充电和极化的基础上，已知电场可大大帮助这种分离。使用氧化硅-氧化铝材料的一个问题是固定床上的压降，以及这些分离材料的绝缘性质。因为本发明方法可将金属纤维和生物分离材料颗粒结合起来，它很容易使用电场，并在低压降和抗阻塞情形下分离颗粒。流动场能容易地改变成非阻塞过滤器，而不用清洗分离器，可以通过增加流速来降低边界层上的扩散阻力，并且当需要的时候，可通过开关电场以释放或夹带走蛋白质。

有许多其它类型的电吸附分离方法，可使用本发明的材料，例如，在这些材料中，碳基材料能被用来有选择性地吸附复杂混合物中的乙醇。当在固定床上应用这些方法时，移去和分离的速率被床表面上的界面层的扩散以及床内的扩散所限制。对本发明的材料，可能通过通道流动，一旦去掉电压，材料能被很快地吸附或释放。这一优点可以缩短分离的时间并降低分离成本。另外，本发明的优点，例如，含有不动的酵母细胞和乙醇吸附剂的本发明的复合材料，可用于乙醇发酵。不仅水的电离可用于向酵母提供氧，而且反应产物可同时被吸附，结果和通常活细胞的耐受性相比，该过程的转化率更高。这仅是一个实施例，即生物系统如何在反应选择性上，如何通过它的反馈抑制点。其它实施例涉及通过产物的选择性电吸附，推动平衡反应通过平衡产率。有大量的反应系统可以利用这一方法，包括最近发展的膜反应体系的一部份。

磁分离系统的例子已加以阐述。小纤维意味着高磁场梯度和强吸引力；大纤维意味着在去磁和震荡前，有高空隙体积，机械整体性和大容量，因此，大小金属纤维的组合对于磁分离方法大有好处。

非均相催化剂载体：本发明材料将提供低压降，床保持不

动但具有流化床特性，而且与流体流速无关；可改变流向；传质传热速率高；可以包裹几乎任何有载体或无载体的非均相催化剂颗粒；由于连结线，可利用所包裹的材料作为电催化剂；借助于金属纤维可使低导电率材料的电导增加；（即，新型电催化剂支撑材料），高的热稳定性取决于构成材料的热稳定性；借助于电解适当的溶剂可从内部产生某些反应物，以及可浇注成各种形状和尺寸的制品！上述特性，单独的或组合的，对制备催化剂载体十分吸引人。

生物电催化剂：图13，图14的情形如前所述。总之，本发明的复合材料可被用于（1）提供低压降，（2）在不从反应器冲洗出来时，固定住细胞（3）比利用纯液体系统提供较高的局部细胞浓度，（4）夹住几乎任何生物支撑体，（5）经溶剂或电解质的电解，从内部生成氧或其它反应物，（6）通过电场的增强，提供高生长率，高生产效率，高反应速率和高的酶活性，（7）提供抗阻塞能力，（8）提供一种具有独特的形状或电学性质的选择性吸附剂的共同结合物，（9）容易制造各种尺寸大小的制品，（10）提供改变流向或者增加流速的能力，（11）在失重条件下反应，需要两相流动，气-液混合和静止，这经常是难于做到的。

传感器和吸附剂：碳黑是最常用的吸附剂/吸收剂/过滤器材料之一。本发明方法中的高表面积碳纤维可使用碳黑。本发明方法提供了一种理想地适合于吸附剂应用的复合材料，该材料可很好地叠加，具有低压降特性等等。其电学特性是时间的函数。因为电学性质随着吸附而发生变化，利用这种电学特性可不断监测吸附材料是否处于正常状态并决定其剩余容量。这种特性使本发明材料非常适于降低成本，增加需要过滤的系统的后勤供应。例如，军事上需要供给大量的碳黑滤筒用于化学战

争，就后勤目的，这种滤筒要周期性地报废或再生，很明显，反应床的正常状态指示器会是大有益处的。

高级复合材料的预形件：因为本发明的材料在加工固结之前或固结过程中，易于成形，它能提供接近网状的，纤维增强的复合材料预形件。另外，可供选择的大量纤维加入复合材料，使其具有良好的柔韧性，同时，本发明复合材料的非交织的，三维性质在三个方向都提供了韧性。换言之，在使用本发明的复合材料时，可以减少传统的碳-碳复合材料所常常遇到的分层问题。这种碳-碳复合材料是使用石墨纤维增强的材料。

在需要控制微波、复盖、电磁脉冲、射频干扰、电磁干扰等的相互作用的情形下应用本发明的材料时，可以控制纤维组成，其相对荷载，长度直径之比，以及预形件的交连性质，等等，来控制最终材料的传导性和性能。朝着上述材料设计的目标，本发明方法具有的灵活程度意义重大，非其它方法所能获得。

废水/污水处理：上述性质中的许多特性均能直接加以利用，这些特性包括特定的孔径，为不同用途/收益而夹杂的辅助材料，低压降/高通过量，反转流向，抗阻塞能力，易于再生，通过(Cl_2 , O_2 , H_2O 等)电解作用产生内反应物，形成内电场促进生长，分解，过滤，分离，聚合等等，能够大量生产具有机械柔韧性的产品，等等。

实施例

以下描述制备复合材料的实施例，对每个复合材料，给出不同材料和不同的条件等等。

材料一—用于制备复合材料的组份材料包括Charcoal

Cloth, Ltd.生产的碳纤维, Bekaert Steel Wire Corp. 和 / 或国家标准局生产的316L不锈钢纤维, 纤维素纤维是软硬木混合物纤维素, 以及Arnod Engineering 生产的316L不锈钢薄片。单个碳纤维直径是 $2-3\mu\text{m}$, 也可使用直径为 $20\mu\text{m}$, 5mm 长, 含大约30根纤维的纤维束。纤维素纤维的直径为 $20-30\mu\text{m}$, 长 $100-1000\mu\text{m}$, 不锈钢箔为 $5\mu\text{m}$ 厚。

纤维制备——在各种纤维被制成一个薄片预形件之前, 碳纤维和不锈钢纤维要分离, 并分散到一种淤浆中, 以使得其容易同其它材料混合。在原始形式, 碳纤维捆扎并扭绞成束, 并交织进入碳织物中。该“织物”被拆成纤维束, 然后切成 0.5cm 的段, 使单个纤维束分散在水中, “所得到”的不锈钢纤维涂敷一层聚乙烯醇(PVA), 其型号为Mowilo 4-88, 运输之前, 在确定尺寸和将其切割过程中实施这一步骤, 在蒸馏水中反复洗涤这些纤维以除去PVA。

薄片预形件的成形——因为纤维的物理混合物在机械上不稳定, 用纤维素纤维作粘合剂制成薄片预形件。用Noran设备并按照TAPPI标准205, 加工用于制备复合材料的薄片预形件。预处理的纤维连同纤维素纤维一起, 在1升水中, 以 50HZ 的频率搅拌 $5-20$ 分钟。然后将分散的纤维混合物收集在一张 200 平方厘米的薄片型模具上, 制成湿的薄片复合材料预形件。预形件在大约 $400\text{KN}/\text{m}^2$ 的压力下挤压, 并在室温下干燥。

组装电极预形件——含第一种纤维—第二种纤维—纤维素的复合材料薄片(即薄片预形件)和不锈钢箔被分别切成直径为 13mm 和 19mm 的圆片, 然后分层组装, 大多数情况下, 把直径为 19mm 的不锈钢—纤维素薄片预形件放在复合材料每一面的顶部, 起保护层作用。

电极预形件的烧结——将层状电极预形件放在两个石英片

(20×30mm) 之间，并用石英夹固定。样品放在气体气氛被控制的石英U形管反应器(直径为25mm)中处理。烧结反应器装有可弯的气体管线，使该反应器易于进出立式烧结炉。(Heviduty, 10A, 1150W)，烧结在H₂还原气氛中进行，其流速为10-100cc/min(STP)，总压为101KPa。氢气由Liquid Air公司提供，其纯度为99.995%。气流由流速控制器Linde Model FM-4550控制。

进气混合物在大约500K的温度下通过铜转机(Cu turnings)，以除去其中的CO，CO₂，O₂和H₂O，然后通过浸在液氮中的分子筛分离器，以进一步除去其中混有的可冷凝物。反应前，通入的气体将烧结反应器最少钝化3小时。在开始每次实验之前，烧结炉要先预热到1423K，然后将反应器放到烧结炉中，此时引起烧结炉的快速冷却，温度降到约1400K。一般，在5-7分钟内又达到实验温度，然后在所需的温度下进行烧结。将烧结反应器从烧结炉中快速取出可使其骤冷。

实施例1: 用等重的2μm直径和0.5mm直径的316不锈钢纤维制备混合纤维的复合材料。加到预形件中的直径为2μm的纤维，其长度为5mm，直径为0.5μm的纤维的长度约为100μm。图9和图10所示的电极是熔铸一直径为16cm的圆形预形件片来制备的，该圆形预形件片采用0.5g，直径为2μm的316不锈钢纤维，0.5g直径为0.5μm的316不锈钢纤维，以及0.5g纤维素纤维。在注入滤网之前，这些纤维在1升水中以50Hz的频率搅拌混合，预形件薄片在400KN/m²的压力下挤压，在空气中干燥时间超过24小时，在1323K，101KPa的H₂中，烧结固结20分钟。

实施例2： 图11的电极制备如下， 将0.5g直径为 $2\mu\text{m}$ 的316不锈钢纤维， 0.5g直径为 $0.5\mu\text{m}$ 的316不锈钢纤维， 0.5g纤维素纤维， 0.5g市售 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 纤维(商品牌号Saffil, ICI Chemicals 提供)浇注成直径为16cm的圆形预形件片， 然后再制成电极。Saffil 含95% Al_2O_3 和5% SiO_2 ， Saffil 纤维直径为 $3\pm 1\mu\text{m}$ ， 表面积为 $150\text{m}^2/\text{g}$ ， 直径为 $2\mu\text{m}$ 的不锈钢纤维的长度是5mm， 直径为 $0.5\mu\text{m}$ 的不锈钢纤维的长度是 $100\mu\text{m}$ 。在注入滤网之前， 这些纤维在1升水中以50Hz的频率搅拌混合， 预形件薄片在 $400\text{KN}/\text{m}^2$ 的压力下挤压， 在空气中的干燥时间超过24小时， 并且在1323K， 101KPa约 H_2 中， 烧结固结20分钟。

实施例3： 图12的复合材料制备如下， 将0.5g直径为 $2\mu\text{m}$ 的316不锈钢纤维， 0.5g直径为 $0.5\mu\text{m}$ 的316不锈钢纤维， 0.5g纤维素纤维， 以及0.5g粘土填料(Hi White, Huber Clays Inc.)浇注成直径为16cm的圆形预形件片， 然后再制成复合材料。直径为 $2\mu\text{m}$ 的不锈钢纤维的长度为5mm， 直径为 $0.5\mu\text{m}$ 的不锈钢纤维的长度为 $100\mu\text{m}$ 。预形件薄片的制备如前面实施例所述， 在 $400\text{KN}/\text{m}^2$ 的压力下将其挤压， 在空气中的干燥时间超过24小时， 在1323K， 101KPa的 H_2 中， 烧结固结20分钟。

实施例4： 图13， 14的复合材料制备如下， 将0.5g直径为 $2\mu\text{m}$ 的316不锈钢纤维， 1.0g直径为 $0.5\mu\text{m}$ 的316不锈钢纤维， 2.0g纤维素纤维， 以及2.5g市售的生物支撑体(Biofix, English China Clay)， 浇注成直径为16cm的圆形预形件片， 然后再制成复合材料。直径为 $2\mu\text{m}$ 的不锈钢纤维长度为5mm， 直径为 $0.5\mu\text{m}$ 的不锈钢纤维长度为 $100\mu\text{m}$ ， 所用的

液体是水和阳离子助留剂的混合物，它由Betz Paper Chemical 公司提供，可帮助生物支撑体在水溶液中与纤维素纤维发生联系。预形件薄片的制备、挤压、干燥、以及烧结如前面实施例所述。图15是用含酵母细胞的溶液循环通过上述复合材料而制备的材料的显微照片。图中所示的细胞被夹在基质内，得到的复合材料可用作，例如，酶反应器，或者用于发酵稳定状态的细胞群。

实施例5：图16所示的复合材料制备如下，将0.5g直径为 $2\mu\text{m}$ 的316不锈钢纤维，1.0g直径为 $2\mu\text{m}$ 的碳纤维，以及0.5g纤维素纤维浇注成直径为16cm的圆形预形件片，然后再制成复合材料，直径为 $2\mu\text{m}$ 的不锈钢纤维长度为5mm。碳纤维被切成长5mm，表面积大约 $800\text{m}^2/\text{g}$ ，这些纤维扎成直径大约为 $10\mu\text{m}$ 的束，每束含大约30根纤维。预形件薄片的制备、挤压、干燥、以及烧结如前面实施例所述。

实施例6：图17的复合材料制备如下，将0.5g直径为 $0.5\mu\text{m}$ 的316不锈钢纤维，1.0g直径为 $2\mu\text{m}$ 的碳纤维（如前面的实施例所述），以及0.5g纤维素纤维浇注成为直径为16cm的圆形预形件薄片，然后再制成复合材料。直径为 $0.5\mu\text{m}$ 的不锈钢纤维长度为 $1000\mu\text{m}$ 。预形件薄片的制备、挤压、干燥、以及烧结如前面的实施例所述。

实施例7：市售电极材料，Prototech，可从纽约的Electrosynthesis Inc. of East Amherst. 购买， $24\text{mg}/\text{cm}^2$ 的薄片含10%（重量）的支撑铂微晶，以及多孔Teflon 分离器材料作为基材，并用作商业参考材料。

本发明称为“复合材料”的制备如下：将1.0g直径为 $2\mu\text{m}$ 的

316不锈钢纤维，1.0直径为 $2\mu\text{m}$ 的碳纤维以及0.5g纤维素纤维浇注成直径为16cm的圆形预形件片。直径为 $2\mu\text{m}$ 的不锈钢纤维长度为5mm。预形件薄片的制备、挤压、干燥、以及烧结如前面的实施例所述。

为了生产如图18所示的电极，将如上所制得的一块预形件片切成直径为1.3cm的圆片，将它夹在两片直径为1.9cm的屏蔽件和保护预形件之间，该屏蔽件和保护预形件仅含有不锈钢和纤维素纤维。后一个预形件片与作为活性层的预形件片的制法完全相同，不同之处只是没有碳纤维束，每一片中的不锈钢纤维和纤维素纤维的量都是0.5g。所得的一组三明治式的预形件块，在1323K温度下，101KPa的纯 H_2 中烧结固结30分钟，以生产密度为 $16\text{mg}/\text{cm}^3$ ，不含铂的制品。电极两边的不锈钢层作为保护层，以保护含碳层免于各种类型的机械磨损。

图18中的数据是本发明的电极和市售电极的电极化强度数据的对比，在低电流密度时，市售产品优于本发明电极。但是，在较高的电流密度下，本发明电极只有较小的极化强度损失，尽管本发明的电极不含铂。本发明材料的开放结构比市售材料的传质性能好。市售材料的低空隙体积和低气孔率使其活性Pt材料不能以高反应速率参与反应，而本发明的电极材料，当接近反应时，碳的固有的活性足以在高反应速率下，克服因Pt的存在而产生的问题。

实施例8：在指定的电流密度和时间内，用 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液将实施例5所描述的材料电镀上Ni。烧结电极内的碳的重量含量为21%，而不是预形件组合物里的67%，这一事实表明预形件被烧结到316号不锈钢箔上，而且在烧结过程中，有些碳被气化。实验数据总结在表1中。

表1 镍电沉积在复合材料电极上

复合材料内碳的含量: 0.00582g (20% 重量的碳)

几何电极面积: 1.27cm²

电镀溶液: 0.2M NiSO₄ · 6H₂O

反电极: 铂栅

参考电极: SCE

所用电流密度 (mA / cm ²)	持续时间 (mins)	总伏安量 (coul / g)
—	—	1.79
27.6	10	2.61
55.1	5	2.80
78.7	5	2.90
157.5	6.7	2.85
236.0	6.7	0.395
275.0	6.7	0.347

表1中“全部伏安量”(coul / g)只是基于碳的重量, 而不包括不锈钢箔或不锈钢纤维中的碳量。在这一项中的上升值表示在开始电沉积时, 如何引起碳和不锈钢之间接触增加, 而在高电流密度和长时间的情形下, 由于镍外层阻塞了活性材料的缘故, 而使这种接触减少(如显微照片所示)。总的说来, 本发明材料比市售阴极的电流密度高15—27倍。

说 明 书 附 图

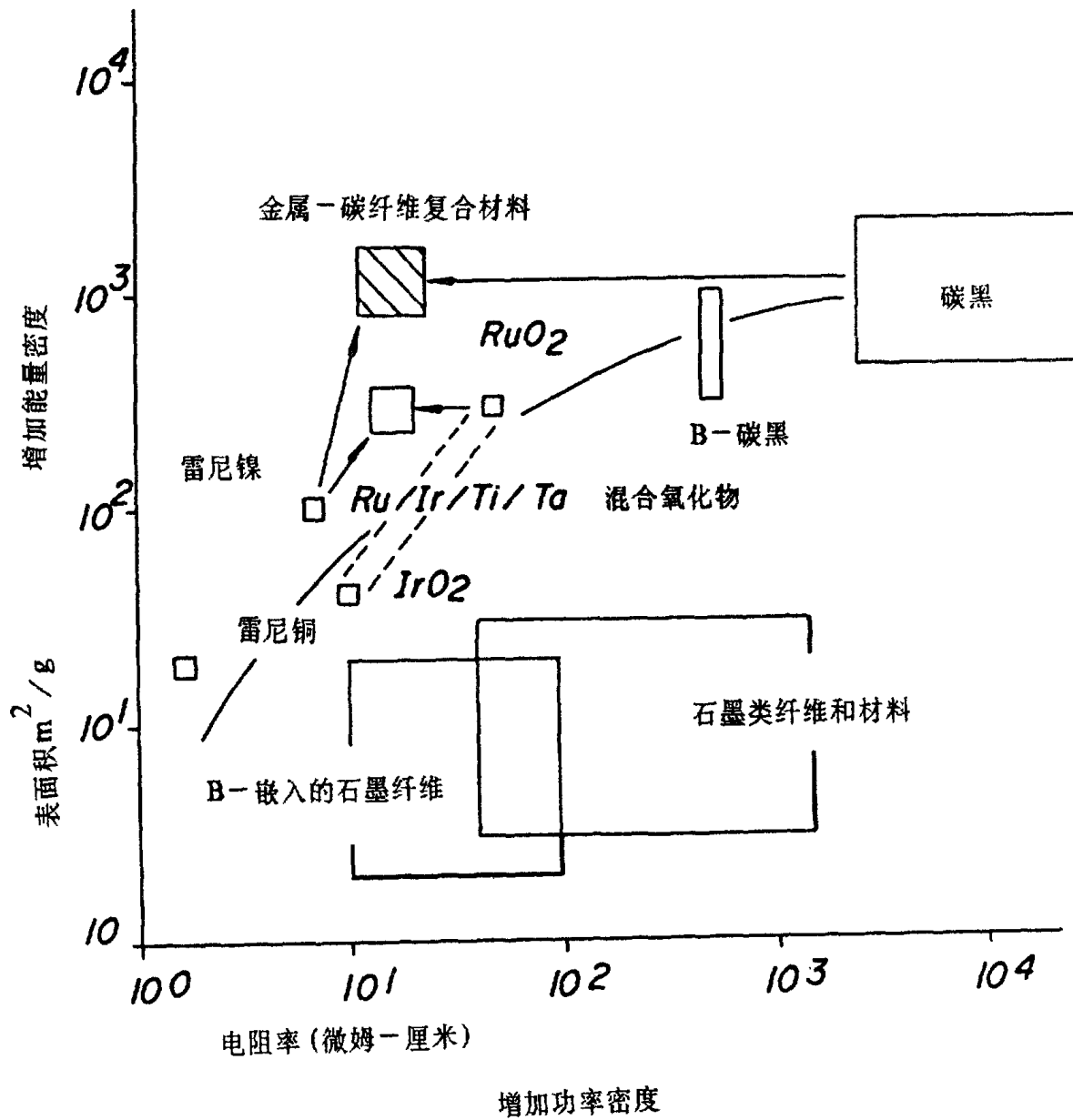


图1

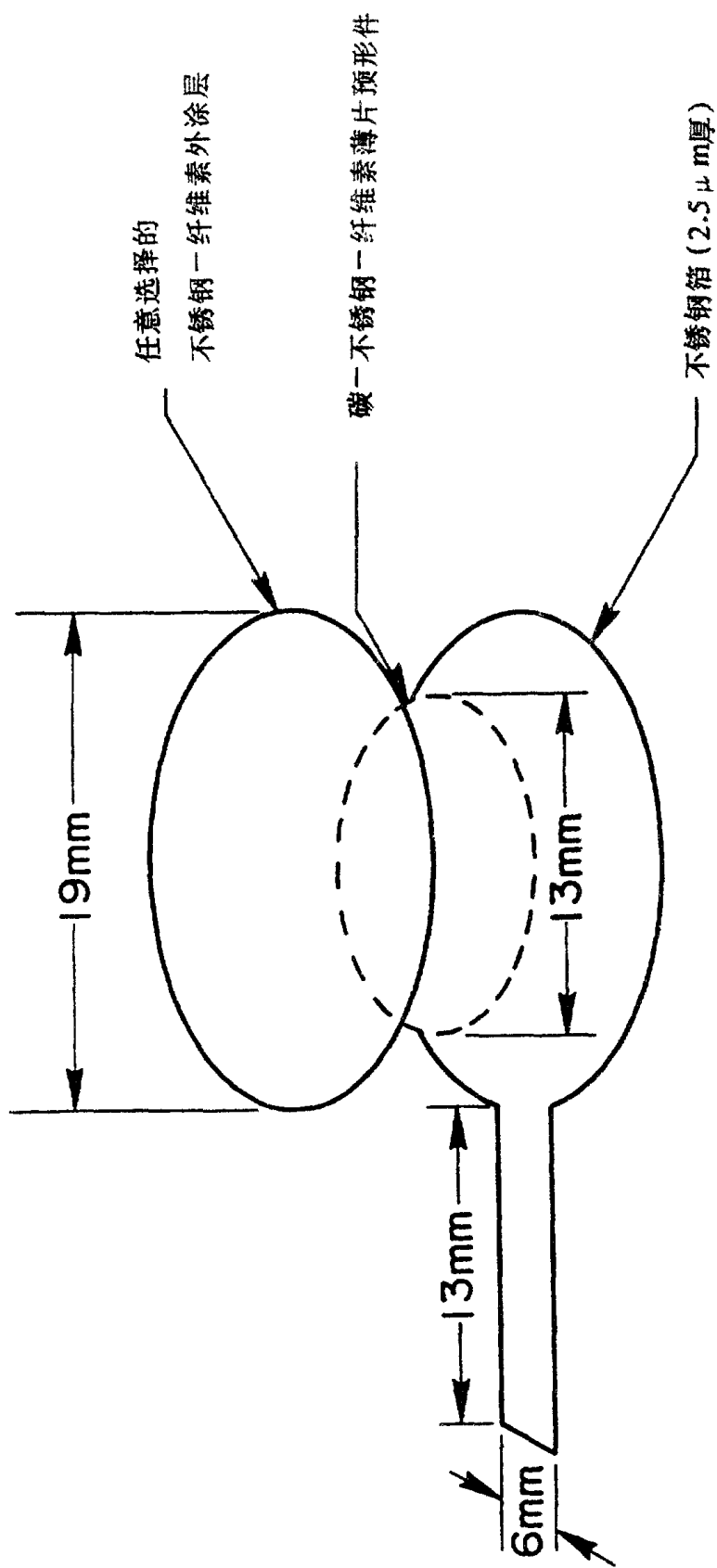


图2



3



图4

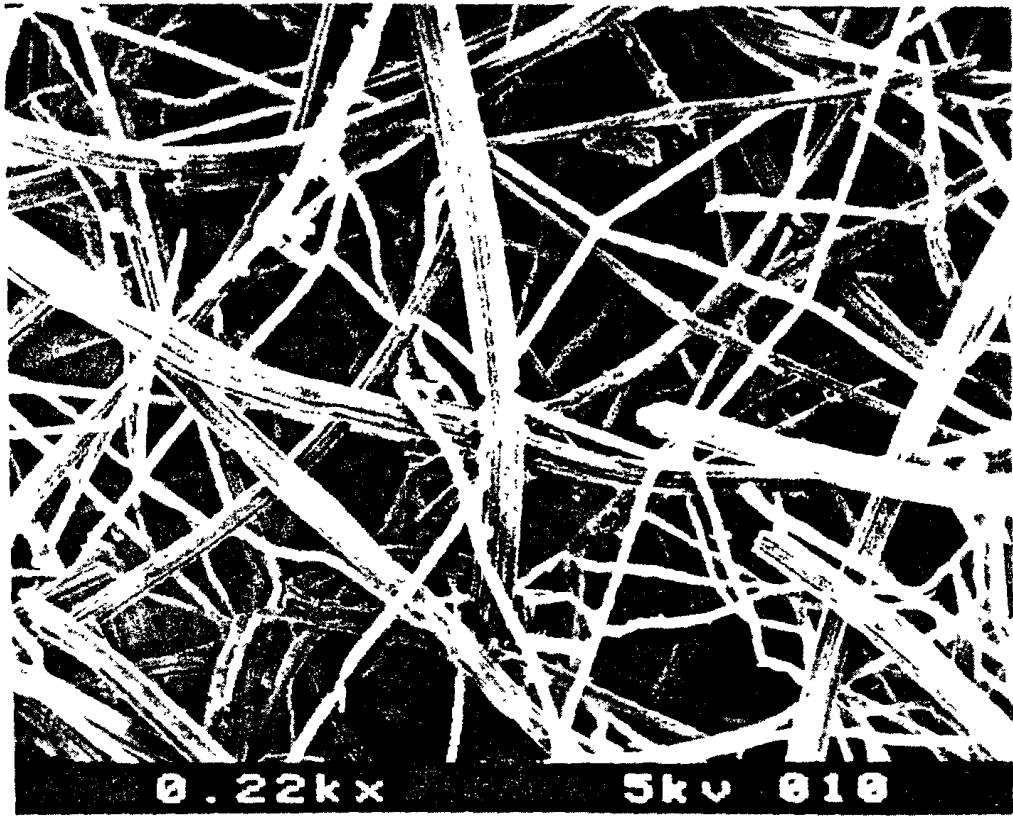


图5

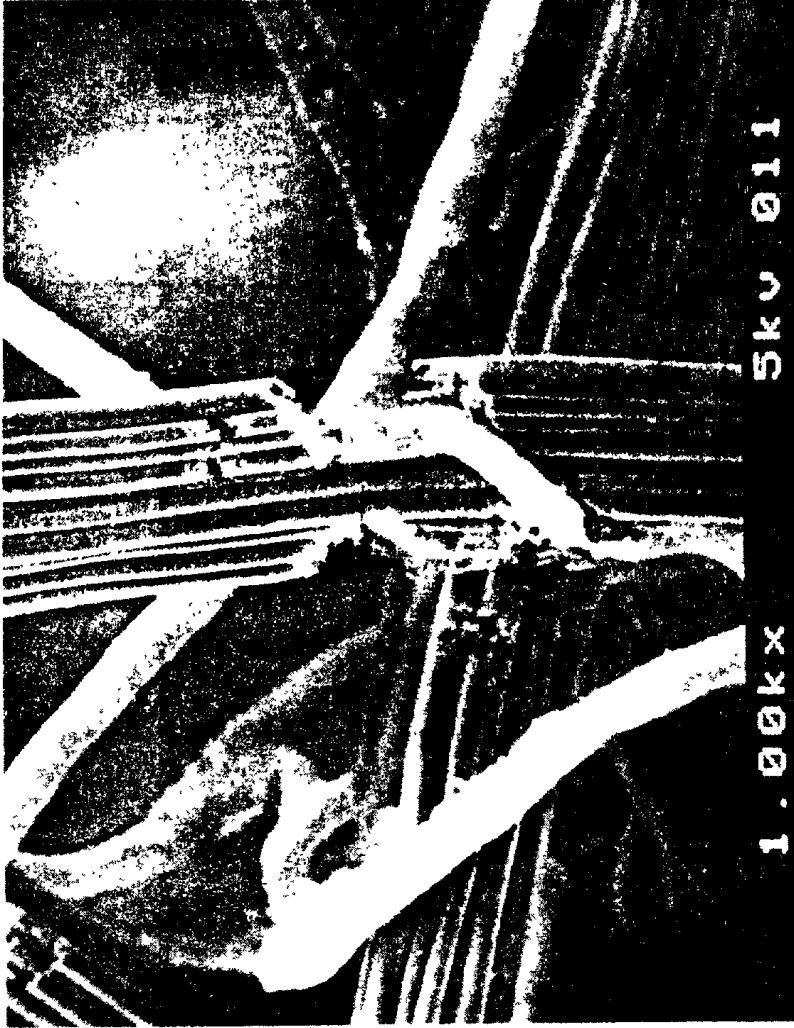


图 6



图7

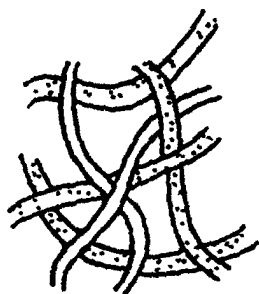


图8A

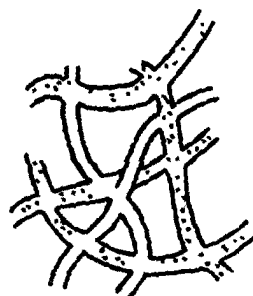


图8D

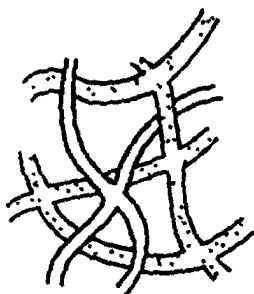


图8C

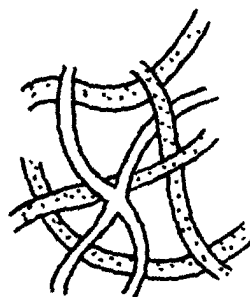


图8B

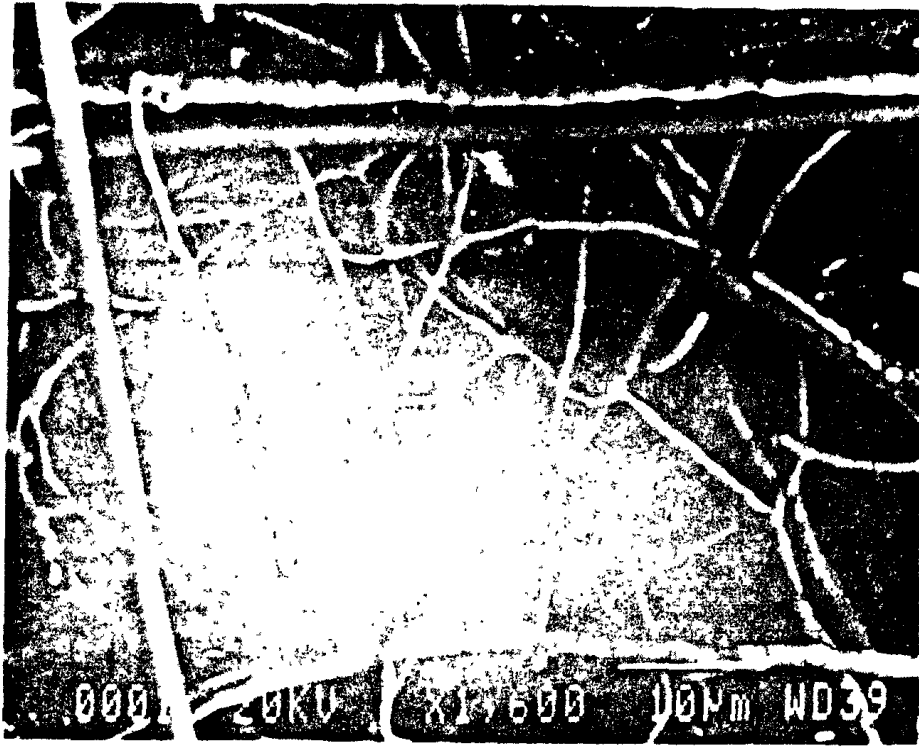


图9

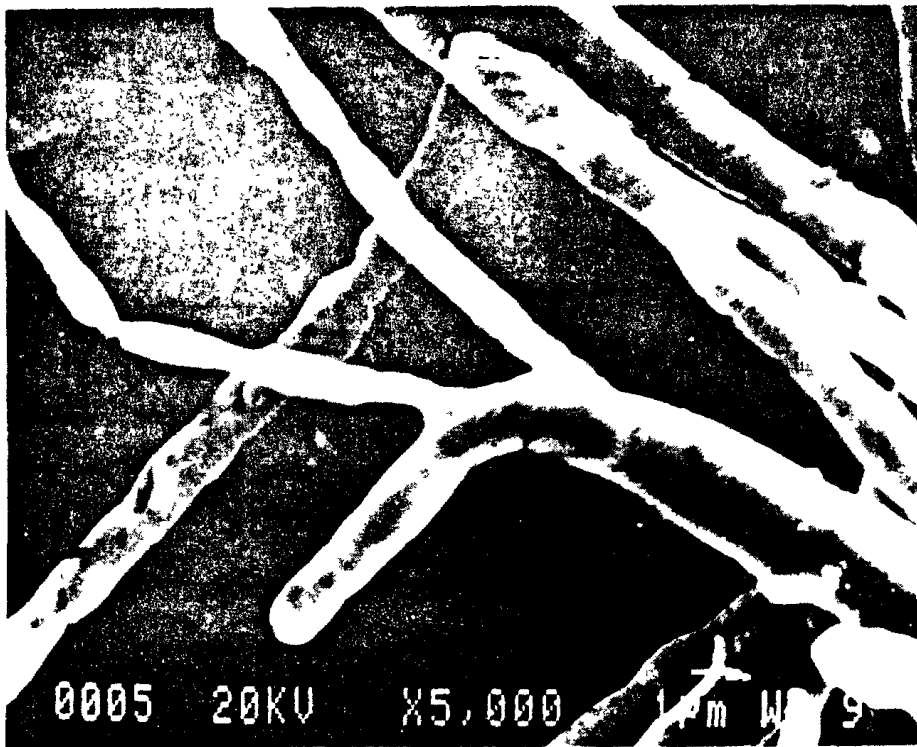


图10



图11

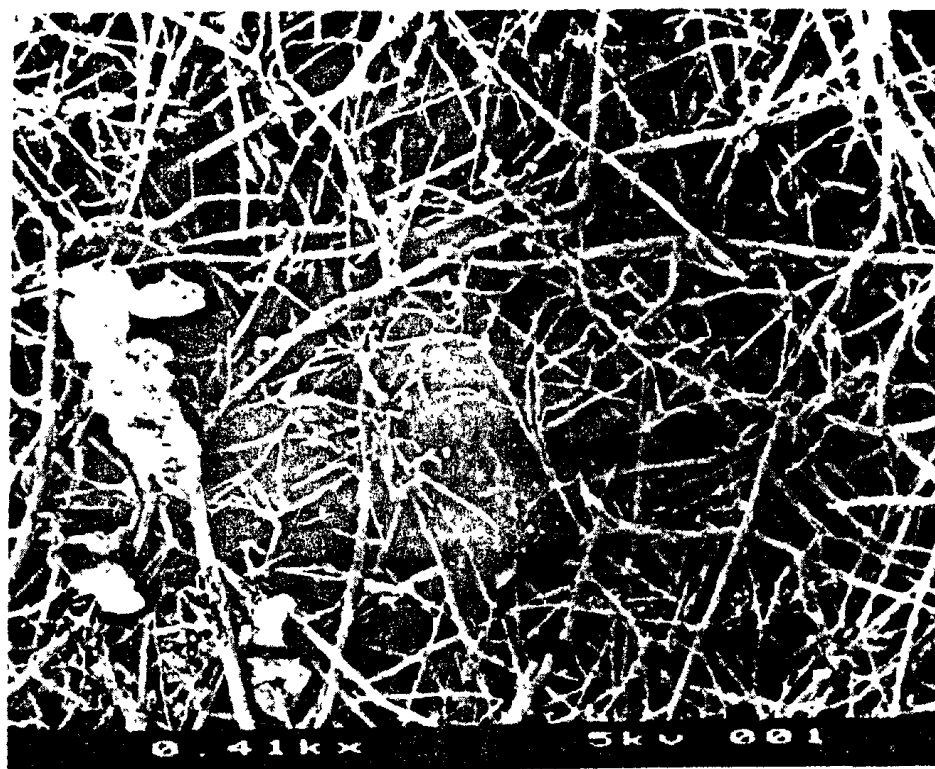


图12

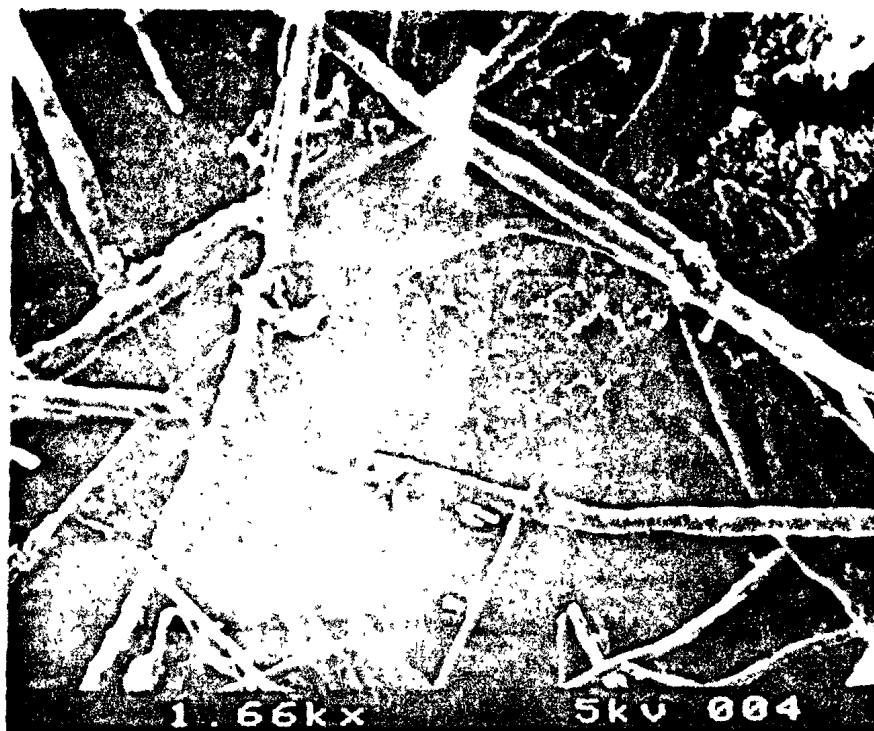


图13

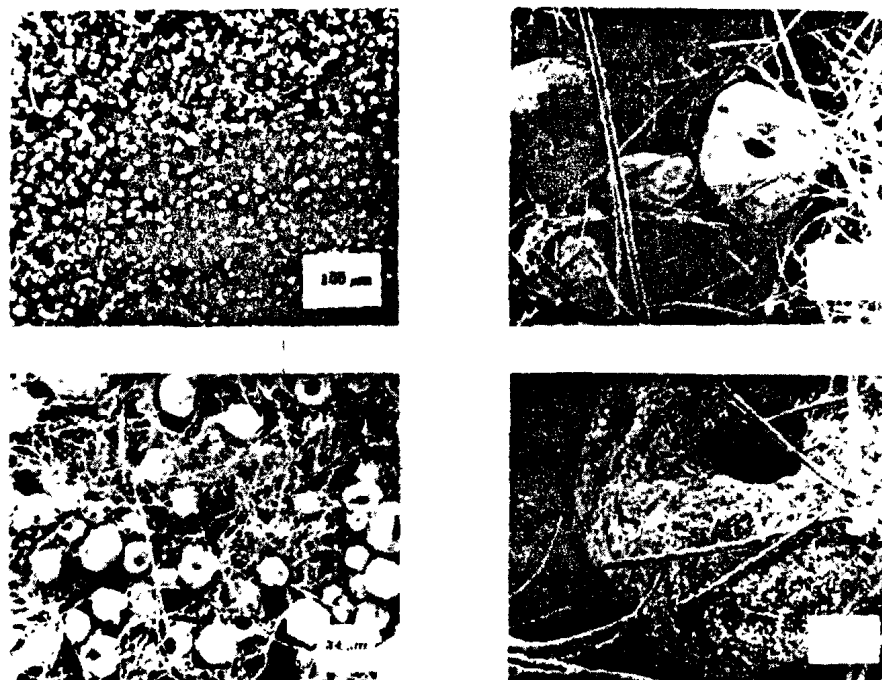


图 14

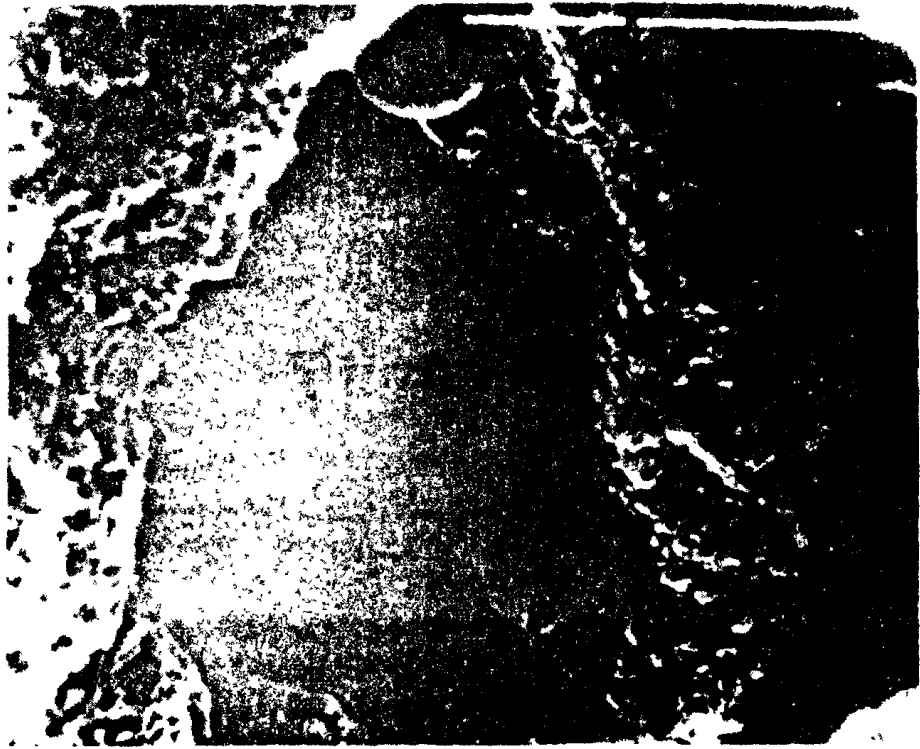


图 15

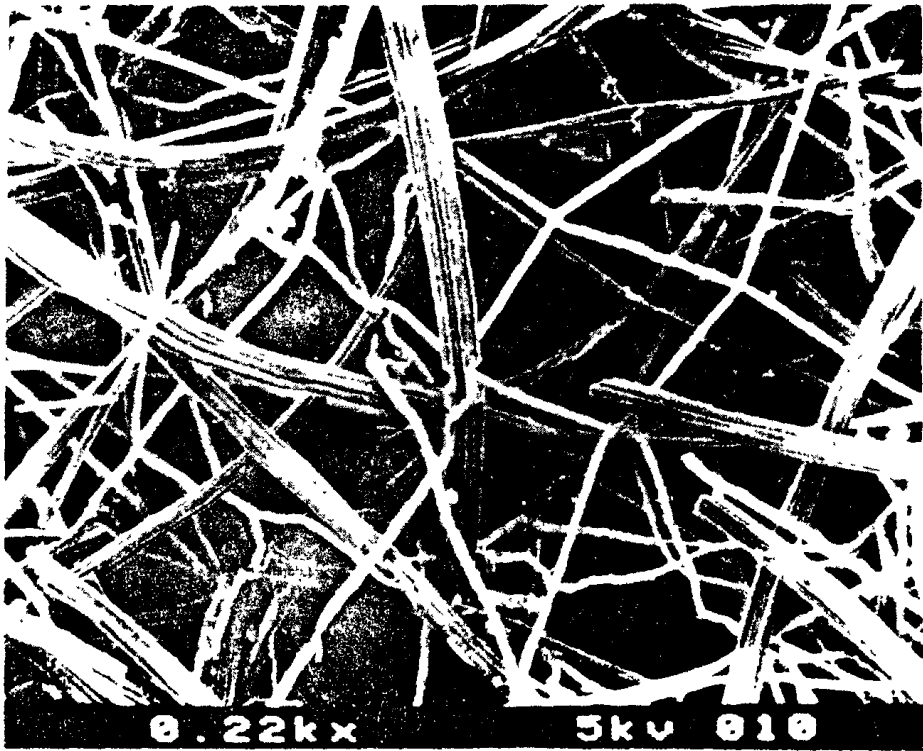


图 16

图 17



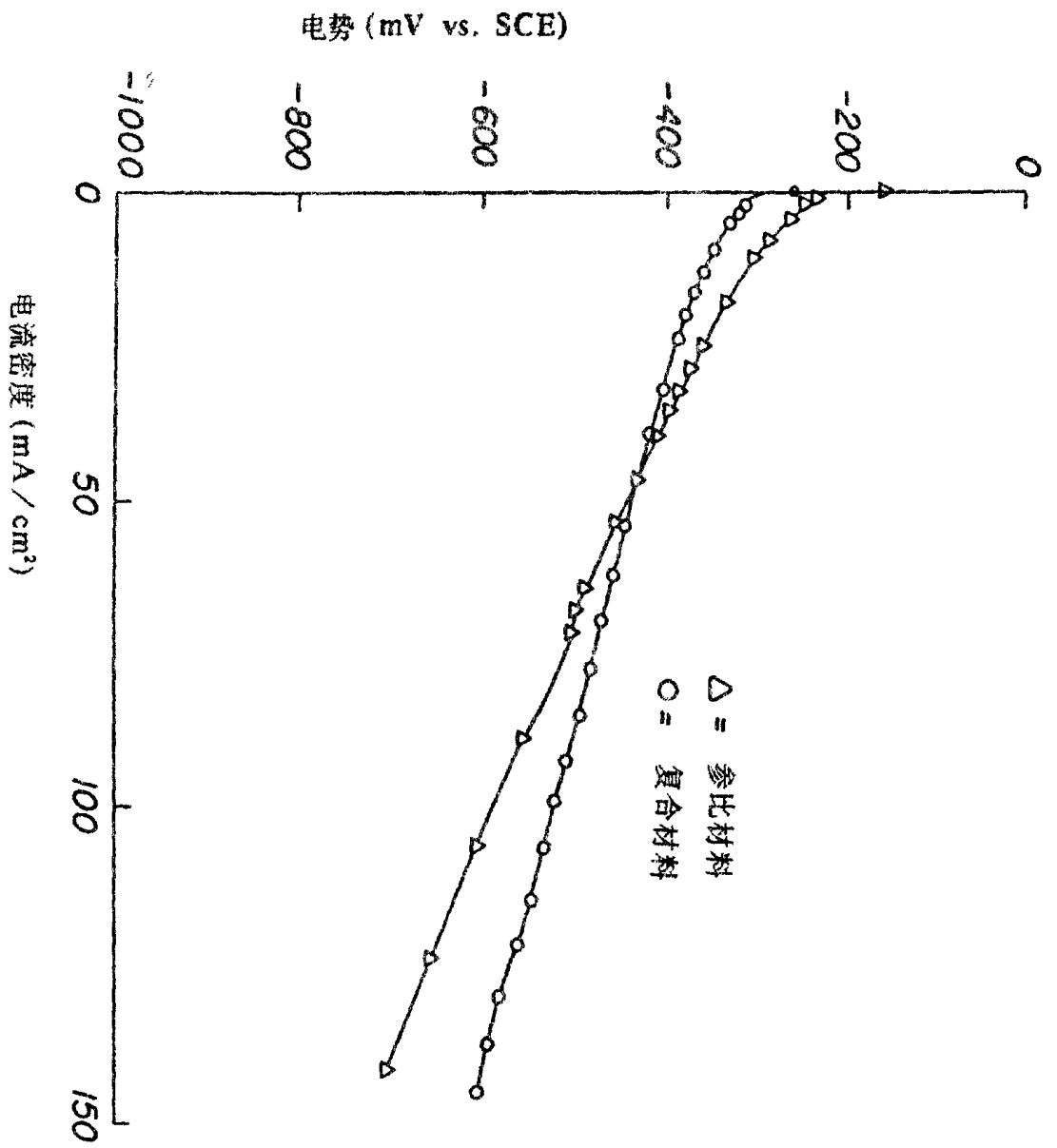


图 18