



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201604899 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 02 月 01 日

(21)申請案號：104116548

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 05 月 22 日

(51)Int. Cl.：

*H01B5/14 (2006.01)**H01B1/02 (2006.01)**H01B1/04 (2006.01)**H01G9/004 (2006.01)*

(30)優先權：2014/05/22

俄羅斯聯邦

2014120780

(71)申請人：M C D 科技公司 (盧森堡) MCD TECHNOLOGIES S.A.R.L. (LU)

盧森堡

(72)發明人：彼德泰臣斯基 麥克 魯道佛契 PREDTECHENSKIY, MIKHAIL RUDOLFOVICH

(RU)；包博諾客 歐雷加 菲力普契 BOBRENOK, OLEG FILIPPOVICH (RU)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：6 共 28 頁

(54)名稱

具有導電層之金屬箔及形成該箔之方法

METAL FOILS WITH CONDUCTIVE LAYERS AND METHODS OF FORMING SUCH FOILS

(57)摘要

本發明係關於導電裝置及其製造技術。本發明可較佳用於如集電器之電化學能源，然而本發明不限於此應用且可具有其他用途。

本發明提供一種金屬箔，其具有包括碳奈米管之導電層，使得在該箔之表面上形成該等奈米管無規定向且量為 $100\text{ng}/\text{cm}^2$ 至 $10\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 之導電層。

本發明提供一種形成具有碳奈米管導電層之金屬箔之方法，使得該等碳奈米管與分散劑混合形成懸浮液，將該懸浮液以一定方式沈積於該金屬箔之表面上，由此使該等碳奈米管在該表面上具有無規定向及 $100\text{ng}/\text{cm}^2$ 至 $10\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 之量。

本發明以低成本及相對簡單之製造方法解決形成具有導電層之金屬箔的問題。

This disclosure is related to electro-conductive devices and technologies for making thereof. This disclosure may be used, preferably, in electrochemical energy sources as current collectors, however the disclosure is not limited to this application, and may have other uses.

Provided is a metal foil having a conductive layer including carbon nanotubes such that the conductive layer is formed on the surface of the foil with random orientations of the nanotubes and in the amount of $100\text{ ng}/\text{cm}^2$ - $10\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Provided is a method of forming a metal foil having a conductive layer of carbon nanotubes such that the carbon nanotubes are mixed with a dispersant forming a suspension, which is deposited on the surface of the metal foil in such a way that the carbon nanotubes have random orientation and in the amount of $100\text{ ng}/\text{cm}^2$ - $10\mu\text{g}/\text{cm}^2$ on the surface.

The disclosure solves the problem of forming a metal foil with a conductive layer having low cost and relative simple manufacturing process.

指定代表圖：

- 符號簡單說明：
- 100 . . . 電極組件
 - 101 . . . 基板
 - 101a . . . 表面
 - 102 . . . 導電層
 - 103 . . . 電極層
 - 110 . . . 基板組件或集電器

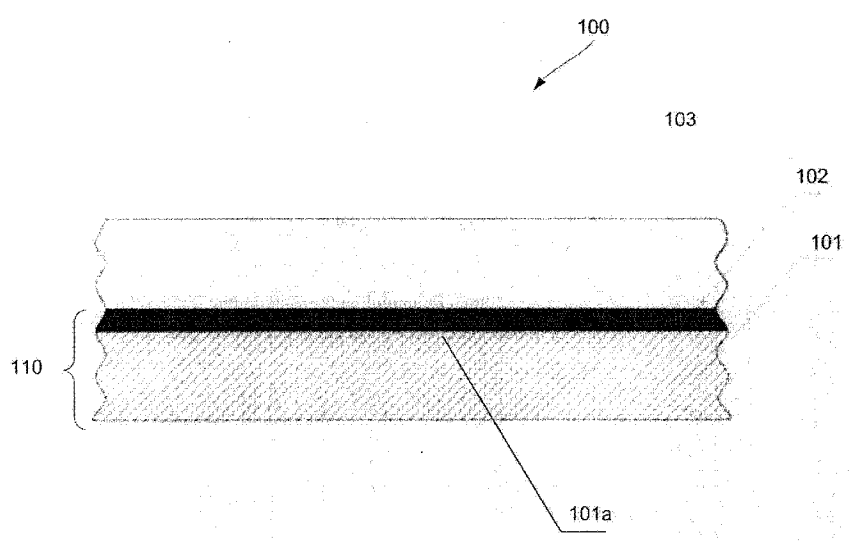


圖1

發明摘要

※ 申請案號：104116548

※ 申請日：104.5.22

※IPC 分類：

H01B5/14 (2006.01)
1/02
1/04
H01G9/04

【發明名稱】

具有導電層之金屬箔及形成該箔之方法

METAL FOILS WITH CONDUCTIVE LAYERS AND METHODS
OF FORMING SUCH FOILS

●【中文】

本發明係關於導電裝置及其製造技術。本發明可較佳用於如集電器之電化學能源，然而本發明不限於此應用且可具有其他用途。

本發明提供一種金屬箔，其具有包括碳奈米管之導電層，使得在該箔之表面上形成該等奈米管無規定向且量為 100 ng/cm^2 至 $10 \mu\text{g/cm}^2$ 之導電層。

● 本發明提供一種形成具有碳奈米管導電層之金屬箔之方法，使得該等碳奈米管與分散劑混合形成懸浮液，將該懸浮液以一定方式沈積於該金屬箔之表面上，由此使該等碳奈米管在該表面上具有無規定向及 100 ng/cm^2 至 $10 \mu\text{g/cm}^2$ 之量。

本發明以低成本及相對簡單之製造方法解決形成具有導電層之金屬箔的問題。

【英文】

This disclosure is related to electro-conductive devices and technologies for making thereof. This disclosure may be used, preferably, in electrochemical energy sources as current collectors, however the disclosure is not limited to this application, and may have other uses.

Provided is a metal foil having a conductive layer including carbon nanotubes such that the conductive layer is formed on the surface of the foil with random orientations of the nanotubes and in the amount of 100 ng/cm^2 - $10 \mu\text{g/cm}^2$.

Provided is a method of forming a metal foil having a conductive layer of carbon nanotubes such that the carbon nanotubes are mixed with a dispersant forming a suspension, which is deposited on the surface of the metal foil in such a way that the carbon nanotubes have random orientation and in the amount of 100 ng/cm^2 - $10 \mu\text{g/cm}^2$ on the surface.

The disclosure solves the problem of forming a metal foil with a conductive layer having low cost and relative simple manufacturing process.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- 100 電極組件
- 101 基板
- 101a 表面
- 102 導電層
- 103 電極層
- 110 基板組件或集電器

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

（無）

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

具有導電層之金屬箔及形成該箔之方法

METAL FOILS WITH CONDUCTIVE LAYERS AND METHODS
OF FORMING SUCH FOILS

【技術領域】

本發明係關於諸如集電器之導電裝置及其形成方法。本發明可應用於電化學能源以增進其集電器之效能。然而，本發明不限於此應用且可具有其他用途，諸如封裝、複合材料、導電塗層及消費型電子裝置。

舉例而言，電化學能源，諸如鋰離子電池及超電容器，具有兩個電極。此等電極包括附接集電器且受其支撐之活性電極層。集電器可由金屬箔形成。集電器可向活性電極層提供機械支撐，且可在活性電極層與例如電化學能源之電連接器之間傳導電流。

在形成該等電極時必須考慮的一個問題為電極之總電阻。過高之電阻可能引起顯著能量損耗且因此降低能源之效率。影響電極之內部電阻的一個因素為活性電極層與集電器之間的接觸電阻。此接觸電阻可能受集電器之表面粗糙度、集電器之表面污染及組成(例如，氧化)、與活性電極層之結合強度及其他因素影響。另一因素為活性電極層與集電器之黏著性，此取決於電極之組成及箔之表面特性，且可能係不令人滿意的且可能引起如下文概述之安全問題。又一因素為焊接電極，或更具體言之，將集電器彼此焊接在一起及將集電器與其他部件(諸如突片)焊接在一起，從而在電極與電化學電源之外部接頭之間提供導電路徑之能力。

為了降低此接觸電阻且在一些情況下改良黏著性，可以使用各種技術方法，具體言之，在集電器表面上形成特殊導電層，使得該特殊導電層接觸活性電極層。

【先前技術】

舉例而言，首先由非晶矽形成用於鋰離子電池之陰極。集電器係呈鋁箔形式且其上沈積有無孔鈦層，且可作為導電層操作(俄羅斯專利第135187號，IPC：H01M4/12、H01M4/20)。

亦已知具有鋁集電器之電極，其具有幾奈米厚的氧化物層形成於其上。藉由經氧化物層之表面將硬碳顆粒併入集電器中來將活性碳形成之活性電極層附接至此氧化物層，從而降低活性電極層與集電器之間的接觸電阻(美國專利第6191935號，IPC H01G 9/00)。顆粒之實例包括乙炔黑、石墨粉及結晶碳。

「Showa Denko K.K.」公司製造出具有由碳及有機黏合劑材料形成之層之金屬箔。使用碳黑(諸如Super P或Denka Black)，或者天然或人造石墨作為提供導電性之來源。一些缺點包括附加層之較高價格(此箔比不具有導電層之類似箔貴2-3倍)及顯著厚度。塗碳箔之厚度通常為每側0.5-1.5微米且有時更大。歸因於每側厚度大於0.5微米或0.2微米或甚至0.1微米之典型塗碳箔之厚度及特性，此箔難以使用超音波焊接或雷射焊接或電阻焊接來進行熔接(solder)或焊接。此需要碳塗層呈圖案形式或具有用於焊接之裸露側。在一些情況下，部分塗層需要藉由焊接移除。塗碳箔之另一缺點係塗層為深色的。在箔經塗佈後或在電池製造製程之後期處理該箔的自動設備在辨別塗層末端與箔之起始之間存在問題。當需要以特定圖案塗佈箔時，此亦常常例如在18650電池或其他圓柱形電池製造中產生問題。必須製造或獲得針對特定產品具有特定圖案之箔使採購材料之物流變得複雜，使製造不夠靈活且另外產生碳塗層及電極塗層之圖案取向之問題。

更常見的是，由碳或石墨製造之箔之覆蓋度不良，且該箔之一些區域未塗佈材料。此係因為塗層之厚度相對較低，且與導電劑(諸如具有單個粒子及聚結物之石墨及碳黑)通常達數百奈米且多達數微米之粒度相當。

亦已知一種鋁箔，其在表面上具有以碳奈米管為基礎生長之有序垂直佈置[Journal of Power Sources 227 (2013) 第218-228頁]。此箔具有低接觸電阻(0.42毫歐/公克至0.15毫歐/公克)，使得其對於集電器應用，例如在大功率超導體中尤其具有吸引力。

此箔為所呈現之箔最接近之實例且作為本發明之原型呈現。

此原型之缺點為由於在箔表面上生長垂直定向之奈米管之複雜且昂貴之製程所引起的高價格。使垂直取向之碳奈米管生長之製程緩慢且無法在多種基板上容易地進行。所描述之塗佈可在大多數金屬及合金以及非金屬及不導電基板上進行。垂直突出之管亦可干擾電極材料之塗佈。

【圖式簡單說明】

圖1為包括基板101 (例如，金屬箔)、導電層102及電極層103之電極組件100的示意性圖示。

圖2說明對應於此類方法200之一個實例的製程流程圖。

圖3為Li離子袋式電池之阻抗譜300之奈奎斯曲線(Nyquist plot)，該Li離子袋式電池係由石墨陽極及塗佈於裸箔(線302)及具有SWCNT之箔(304)上的LFP陰極製成。

圖4為Li離子袋式電池之阻抗譜400之奈奎斯曲線，該Li離子袋式電池係由石墨陽極及塗佈於裸箔(線402)及具有SWCNT之箔(線404)上的NCM陰極製成。

圖5為Li離子袋式電池之阻抗譜之奈奎斯曲線，該Li離子袋式電池係由石墨陽極及塗佈於裸箔及具有不同負載SWCNT之箔上的LFP陰

極製成。

圖6為根據一些實施例，具有一或多個帶導電層之電極之電化電池600的示意性圖示。

【實施方式】

本文中呈現之本發明藉由具有低成本，使用不如上文所描述之先前方法複雜之方法的解決方案解決了形成具有導電層之金屬箔的問題。所提出之導電層可以容易地進行熔接及焊接(經由導電層)，具有較淺顏色及高透明度，提供基板表面之完全或極高程度之覆蓋，具有低厚度、改良的與基板之黏著性及低電阻。

所呈現之問題係藉由提供具有含碳奈米管之導電層之金屬箔(或一些其他導電基板)來解決，由此在基板表面上(例如，當基板為膜時，在基板之一側或兩側上)形成導電層。碳奈米管可以在導電層內無規定向。導電層中奈米管之濃度(按導電層之面積計，或更具體言之，按導電層與基板之界面面積計)可以在約 100 ng/cm^2 與 $10 \text{ } \mu\text{g/cm}^2$ 之間，或更具體言之在約 500 ng/cm^2 與 $5 \text{ } \mu\text{g/cm}^2$ 之間或甚至在約 $1 \text{ } \mu\text{g/cm}^2$ 與 $3 \text{ } \mu\text{g/cm}^2$ 之間。在相同或其他實施例中，導電層中碳奈米管之濃度在約5重量%與99.8重量%之間，或更具體言之在約10重量%與75重量%之間或甚至在約25重量%與50重量%之間。導電層之其他組分可為分散劑，其亦可作為黏合劑操作。此外，導電層除分散劑以外，亦可包括黏合劑。

具有較重奈米管負載(例如，大於 $10 \text{ } \mu\text{g/cm}^2$)之導電層可能是不夠透明的，其可以對一些應用(諸如發光二極體之發光側或太陽能面板之光接收側)為重要的，或更具體言之，導電層可以具有較深顏色。此外，具有較重負載之導電層可能更難以焊透。最後，當此負載增加時，由上文指定之奈米管負載所達成之黏著特性及導電特性可能無法按比例調整。換言之，當負載超過 $10 \text{ } \mu\text{g/cm}^2$ 時，使用較重奈米管

負載之導電及黏著益處可能減小。另一方面，奈米管負載比上文指定之負載低(例如，小於 100 ng/cm^2)之層可能無法提供足夠黏著性及/或導電性。應注意，上文呈現之奈米管之濃度範圍係針對安置於基板一側上之單個導電層。基板可具有兩個或兩個以上此類層，例如兩個導電層，每一層安置於導電基板之不同側上。此外，所用導電層可在基板上，而無另一組分或層覆蓋該導電層(諸如電池電極之活性材料層)。

在一些實施例中，用於形成導電層之碳奈米管主要由單壁碳奈米管(SWCNT)構成。在一些實施例中，單壁碳奈米管可以與其他含碳材料(例如，多壁奈米管)及其他非碳材料(例如，可以用作催化劑以形成奈米管之金屬)混合。此混合物(在與分散劑及/或溶劑組合之前)中SWNT之濃度可以為至少約50重量%，或更具體言之至少約60重量%或甚至在約75重量%與95重量%之間。在一些實施例中，金屬雜質之濃度可以小於15重量%或甚至小於10重量%。其他含碳結構之濃度可以小於15重量%或甚至小於10重量%。此等非SWCNT材料之較高濃度可能導致導電層效能(例如，其導電性及黏著性)降級。同時，形成SWCNT濃度大於90重量%之導電層可能很難，因為達成此等濃度需要之漿料極不穩定且易於加速奈米管聚集。若可能的話，一般亦極難獲得高純度SWCNT。含較高量(大於75重量%) SWCNT之奈米管的一個適合實例為可購自OSCIAl (Palo Alto, CA)的TUBALL™奈米管。

碳奈米管之SWCNT之直徑可以在約0.5奈米與5奈米之間，或更具體言之在約1奈米與5奈米之間或甚至在約1奈米與2奈米之間。SWCNT之長度可以在約0.5微米與50微米之間，或更具體言之在約1微米與20微米之間。較長WCNT可以具有較高導電性。然而，當製造用於塗佈之懸浮液時，較長WCNT可能更難分散。此外，較長WCNT可能干擾塗佈，產生有缺陷(例如，不均勻)之塗層。

上文所描述之SWCNT具有極高導電性且具有低滲濾臨限值。出於本發明之目的，滲濾臨限值係定義為含SWCNT介質之導電性顯著增加的濃度，此表明此等SWCNT在介質中形成導電矩陣。低滲濾臨限值(在一些聚合物基質中可為約0.01%至0.2%)允許在導電層中使用少量SWCNT及大量聚合物以促進黏著，同時保持高水準導電性。在一些實施例中，導電層中SWCNT之濃度為0.02重量%至10重量%，或更具體言之在約0.1重量%與1重量%之間。

在諸如水或有機溶劑之介質中製備奈米管懸浮液涉及音波處理及使用分散劑來防止SWCNT彼此重新附接且形成集束及聚結物。SWCNT與分散劑之重量比在3:1與1:20之間，或更具體言之在1:1與1:10之間且甚至在1:1與1:5之間。在一些實施例中，分散劑為聚合物且在製造層後且在應用中進一步使用期間保留在層中。在此情況下，該層具有5%至33%之SWCNT，更通常具有10%至50%之SWCNT，甚至更通常具有20%至50%之SWCNT，其中其餘部分為分散劑，在一些實施例中為聚合物。

在其他實施例中，分散劑在製造層期間或之後蒸發或分解。在此情況下，SWCNT之濃度可能較高且達到大於50%、大於90%且甚至大於99%。SWCNT為可撓性的，可撓性比碳纖維或MWCNT強，此有助於與基板具有較好接觸，產生較低阻抗。

與SWCNT相反，MWCNT直徑更大(例如，直徑為10 nm或20 nm或大於20 nm)，使其具有較低可撓性且體積更龐大。MWCNT通常具有降低其導電性之缺陷。市售MWCNT通常為纏結的且具有在製備用於塗佈之懸浮液時難以分散之聚結物。與由SWCNT形成之類似塗層相比，由MWCNT製造之塗層通常具有更多缺陷且提供不太均勻之覆蓋。因此，基於MWCNT之塗層通常導電性較低。MWCNT之滲濾臨限值比SWCNT之滲濾臨限值高10-100。

在一些實施例中，含SWCNT之導電層的每側厚度小於1 μm 或甚至小於100 nm，且在一些實施例中每側小於50 nm。甚至在此等較小厚度下，導電層亦可實質上改良界面電阻及與基板之黏著性。如上文所指出，基板可以具有兩個導電層，每一層安置於該基板之不同側上。

上面沈積有導電層之基板可以為由金屬，諸如鋁、銅、鎳、鋼(例如不鏽鋼)、鈦、或其合金、或其他金屬及合金製造之箔。在一些實施例中，網格、網板、Exmet或多孔材料亦可塗有導電層。舉例而言，用於一次電池(諸如鹼性、Li-MnO₂及Li-CF_x電池)中之不鏽鋼或鋁製Exmet可用作基板。一般而言，箔之選擇取決於應用。對於鋰電池及超電容器，鋁箔可以用作正極集電器。鋁箔亦可以在超電容器中用作負極集電器。鋁箔可以在一些Li離子電池(例如具有鈦酸鋰(LTO)陽極之電池)中用作負極集電器。由於鋁箔在其表面上形成氧化物，故其可以具有較高接觸電阻且可以極大受益於藉由在其表面上沈積導電界面層而降低此接觸電阻。適合基板之另一實例為銅箔，其可以在鋰離子電池中用作負極集電器。銅箔可尤其用一些類型之活性材料層塗佈以降低界面電阻，且可以有益於在低溫下操作之鋰離子電池。在一些實施例中，亦可使用不導電基板。當基板表面塗佈含SWCNT之導電層時，基板被轉變成導電組件。

導電層可以藉由沈積含SWCNT之懸浮液而形成於基板表面上。懸浮液亦可包括分散劑。在一些實施例中，基板表面可以在塗佈前經處理以移除表面膜或氧化物、諸如油之雜質，或用以在塗佈層前改變表面之粗糙度。鋁或鈦(其為易於在其表面上形成電阻性氧化物膜之金屬)之表面可以經化學或電化學蝕刻以增加表面粗糙度且改良界面阻抗。銅箔亦可經蝕刻以增加其粗糙度。在一些實施例中，可以藉由用界面活性劑或有機溶劑(諸如異丙醇、乙醇、己烷或溶解油及脂肪

之任何其他適合的溶劑)洗滌箔之表面來清潔其表面之污跡及油污染物。當藉由浸漬法製造導電層時，例如當拉動箔通過含奈米管懸浮液之浸浴時，可以使用表面清潔。威信浸漬法對表面條件較敏感且將受益於該箔之預清潔，此允許層具有更全面覆蓋及較少缺陷。在一些實施例中，表面亦可經噴砂處理或藉由其他機械方法而變粗糙。

在一些實施例中，用於懸浮液中之分散劑可以為表面活性劑，諸如聚乙炔吡咯啉酮(PVP)、聚丙烯酸(PAA)、聚苯乙烯磺酸酯(PSS)、羧甲基纖維素(CMC)及CMC之鈉鹽、木質素磺酸鹽、聚合物之銨鹽、十二烷基硫酸鈉及十二烷基苯磺酸鈉(sodium dodecylbenzenesulfonate)。分散劑之選擇取決於用於形成懸浮液之溶劑。其他考慮因素可以包括分散劑之毒性、熔點及分解溫度。在一些實施例中，使用分子量為10 k至500 k或更佳為20 k至200 k之聚乙炔吡咯啉酮(PVP)。聚乙炔吡咯啉酮(PVP)允許製備具有至多0.2%奈米管之穩定懸浮液。或者，可以使用分子量在約50 k與500 k之間的聚丙烯酸(PAA)或羧甲基纖維素(CMC)，尤其是在懸浮液中奈米管濃度較低之情況下。在一些實施例中，CMC之鈉鹽(BLANOSE™ 7H9，可購自Ashland Inc., Covington, KY)、羥乙基纖維素(NATROSOL™ 250HHBR，亦可購自Ashland Inc., Covington, KY)可以用於低濃度懸浮液(< 0.01%)。可以使用木質素磺酸鹽以1:10至1:3奈米管與分散劑比率來製成0.1%懸浮液。聚合物之銨鹽(例如DISPERBYK™，可購自Altana, Germany)可以用於製備分散液(< 0.05%)。十二烷基硫酸鈉及十二烷基苯磺酸鈉可以用於製備具有至多0.1% SWCNT之分散液。奈米管與此等化合物之比率為1:10至1:2。

SWCNT可以具有約400 m²/g至500 m²/g的相對較高表面積，且在製造時藉由凡得瓦爾力(Van-Der-Waals force)彼此牽引而形成集束。一旦SWCNT與溶劑組合，且在一些實施例中與分散劑組合而形成懸

浮液，即可使懸浮液經受音波處理以分解SWCNT集束。分散劑可以防止奈米管再次形成集束。具體言之，分散劑之分子可環繞個別奈米管或附著至其表面，且防止奈米管重新黏在一起。在懸浮液中良好分散之奈米管允許產生具有低缺陷、高導電性及良好表面覆蓋之導電層。分散劑之選擇可以取決於金屬箔之應用，諸如其環境。舉例而言，可能需要所選分散劑與用於電池應用之電解質、電極電壓以及其他操作環境及條件相容。分散劑及溶劑之選擇影響奈米管分散液潤濕表面之良好程度。

含SWCNT之懸浮液可以使用水、異丙醇、N-甲基-2-吡咯啉酮或使用其他有機溶劑製備。用於懸浮液之溶劑可以基於稍後在上面塗佈懸浮液以例如確保可濕性，防止基板損傷(氧化、溶解等)之基板及其他因素進行選擇。此外，沈積技術及/或乾燥可以驅動溶劑之選擇。舉例而言，N-甲基-2-吡咯啉酮提供鋁表面之良好可濕性，但可能比水或異丙醇難乾燥。

亦提供一種形成包含基板(例如，金屬箔)及含SWCNT之導電層之組件的方法。圖2說明對應於此類方法200之一個實例的製程流程圖。在操作202期間，方法200可以混合SWCNT與溶劑，且在一些實施例中亦混入分散劑開始，由此形成懸浮液。分散劑(亦即，形成懸浮液且使其穩定之材料)可以為表面活性劑，諸如聚乙烯吡咯啉酮(PVP)。分散劑之其他實例呈現於上文中。碳奈米管之懸浮液可以使用水或使用有機溶劑，諸如N-甲基吡咯啉酮(NMP)或異丙醇或異丙醇與水之混合物來製備。

操作202可以包括音波處理以使奈米管分散於懸浮液內，如上文所描述。在一些實施例中，方法200亦涉及在操作203期間準備基板表面，且隨後在下文所描述之操作204期間在該表面沈積懸浮液。基板之各種實例在上文描述。

在操作204期間，方法200可藉由在基板表面上沈積懸浮液來進行。形成於基板上之層中SWCNT之濃度可以在約100 ng/cm²與10 μg/cm²之間，或更具體言之在約500 ng/cm²與5 μg/cm²之間。如下文進一步展示，甚至在此等低濃度SWCNT下，亦可實質上增加所得組件之導電性。

在操作206期間，方法206亦可涉及乾燥基板表面上之懸浮液。在此操作後，導電層形成於基板上。在一些實施例中，包括基板及導電層之組件可以為最終產物。此組件可以用於如上文所描述之各種應用中。對於電池應用，在操作208期間，方法200可以繼續在覆蓋有導電層之基板之至少一部分上形成活性材料層。應注意，整個基板可以覆蓋有導電層，同時僅一部分基板亦可覆蓋有活性材料層。雖然活性材料層一般防止與安置於活性材料層之下之基板形成焊接連接或任何其他電連接，但導電層允許經由該層形成電連接(例如，焊接)。在一些實施例中，活性材料層可以實際上增強此等電連接(例如，當該連接係藉由捲曲進行時)。在一些實施例中，方法200可以涉及焊接至覆蓋有導電層之基板之一部分。方法200亦可涉及將電極佈置於電池組件中(例如，在視情況選用之操作210期間)、用電解質填充電池(例如，在視情況選用之操作212期間)及形成或調節電池(例如，在視情況選用之操作214期間)。

應注意，一些SWCNT (諸如TUBALL™奈米管，可購自OSCIAl, Palo Alto, CA)可以在無任何先前處理或準備之情況下使用。具體言之，SWCNT可以按「合形式」使用而不經進一步純化或功能化。此方法顯著減少SWCNT之成本，此為在多種應用(諸如電池電極)中採用SWCNT之重要因素。此外，習知純化技術，諸如在酸溶液中洗滌奈米管，可能將COOH或其他基團引入奈米管之表面且可能降低其導電性。

圖1為包括基板101 (例如，金屬箔)、導電層102及電極層103之電極組件100的示意性圖示。基板101與導電層102之組合亦可稱作基板組件或集電器(以數字110標識)。如圖1中所展示，導電層102係安置於基板101之表面101a上。導電層102包括碳奈米管或更具體言之SWCNT，且在一些實施例中包括分散劑。分散劑亦可充當用於支撐在基板101之表面101a上之碳奈米管(或更具體言之SWNT)的黏合劑。至少部分支撐可以由凡得瓦爾力提供。碳奈米管(或更具體言之SWCNT)可以在導電層102內無規定向。此無規定向確保導電層102在所有方向上具有高導電性且在所有方向上具有均勻機械特性。此外，不受任何特定理論限制，咸信無規定向亦可幫助改良電極層103與導電層之黏著性，例如同基板101與電極層103之間的直接黏著(亦即，當不使用導電層102時)形成對比。導電層中碳奈米管或更具體言之SWNT之濃度可以在約 100 ng/cm^2 與 $10 \text{ } \mu\text{g/cm}^2$ 之間。

導電層101可以表示集電器110之一小部分，例如按導電層101及集電器之各別厚度計。然而，將導電層102添加至基板101產生電阻比基板101本身電阻低得多的集電器110，如下文進一步展示。圖1說明電極層103，其包括活性材料且安置於導電層102之上，使得導電層102安置於基板101與電極層103之間。參看圖1與圖2，集電器110可以在操作206後形成，而電極組件100可以在操作208後形成。

返回至圖2，將所製備的碳奈米管(單壁奈米管或含 $> 75\%$ 單壁奈米管之混合物)與例如水基聚乙炔吡咯啉酮(PVP)溶液之分散劑混合，且使用分散器之超音波將此混合物分散，從而形成含碳奈米管之懸浮液。其後，基於碳奈米管在表面上具有無規定向且量為 100 ng/cm^2 至 $10 \text{ } \mu\text{g/cm}^2$ 之條件，將此懸浮液沈積於箔1之表面上。懸浮液可以氣霧劑噴射、噴槍、超音波噴射或適用於此等目的之任何其他已知方法沈積。一些方法具有高製造產率且產生具有良好控制之所需厚度及寬度

之層，該等方法例如輥上刮刀塗佈法(blade-over-roll)、狹縫型擠壓式塗佈法、微型凹版塗佈法及浸塗法。

懸浮液中奈米管之量可以在約0.01重量%與0.02重量%之間。在一些情況下，在懸浮液中可以使用0.05%至0.2%奈米管。當懸浮液中奈米管之濃度過低時，達到塗層之所需厚度變得困難。舉例而言，為達到0.5微克/平方公分至1.5微克/平方公分之負載，取決於塗層，濕厚度應為約15微米至90微米，其可以藉由可獲得的微型凹版設備進行。另一方面，當碳奈米管之百分比過高時，分散液極黏稠且難以在良好製造速度下藉由常用塗佈方法塗佈。懸浮液中奈米管與分散劑之重量比可以為3:1至1:20。低滲濾臨限值(在聚合物基質中為約0.01%至0.2%)允許使用具有促進黏著但導電性仍極高之大量聚合物的層調配物。該層中聚合物或黏合劑之百分比可以為10%至99.8%，較佳調配物有30%至80%聚合物。此係因為獲得具有低聚結及良好存放期之奈米管分散液通常需要具有3:1至1:20之奈米管與分散劑比率。在一些情況下，當在80℃-180℃下進行層乾燥期間藉由蒸發或分解來移除界面活性劑時，可以產生具有高百分比奈米管(高於50%、90%或甚至99%)之層調配物。在一些實施例中，懸浮液可以含有兩種或兩種以上分散劑。在一些實施例中，至少一種分散劑保留在層中，而至少一種分散劑蒸發或分解。

乾燥金屬箔表面之後，含碳奈米管²之薄層保留在表面上，其中奈米管之量足以形成良好導電性。當使用此箔作為電極之集電器時，導電層使集電器與連接到箔之活性電極材料³之間的接觸電阻降低。

應注意，在一些實施例中，至少在形成活性電極層之前，在懸浮液中不使用黏合劑且無黏合劑保留在金屬箔表面上形成之導電層中。不受任何特定理論限制，咸信單壁及雙壁碳奈米管具有足夠凡得瓦爾力將其保持在表面金屬箔上。亦應注意，當最初形成懸浮液時，

可能需要相同凡得瓦爾力將此等奈米管分散於懸浮液中。

已發現，導電層不干擾與塗佈有導電層之金屬箔形成焊接接合的能力。已使用鋁箔及超音波焊接執行各種測試。然而，咸信當焊接其他類型箔及/或使用不同焊接技術(例如，電阻焊接、超音波焊接、雷射焊接)時，導電層將沒有干擾。

形成此提供之箔比形成具有由奈米管之垂直佈置形成之導電層的箔便宜，且形成所提供之箔之技術要簡單得多。因此，所描述之箔之成本低於原型之成本。

圖6為根據一些實施例，具有一或多個帶導電層之電極之電化電池600的示意性圖示。具體言之，電化電池600具有一或多個第一電極604 (例如，正電極)及一或多個第二電極608 (例如，負電極)。在一些實施例中，電化電池600之正電極各自例如在覆蓋有活性材料層之基板之每一側上包括一個或兩個導電層。在相同或其他實施例中，電化電池600之負電極各自例如在覆蓋有活性材料層之基板之每一側上包括一個或兩個導電層。第一電極604及第二電極608可以佈置成堆疊、捲繞(例如，如捲芯之捲繞)形式或具有任何其他佈置，以使得一種類型電極之活性材料層面向其他類型電極之活性材料層。除增加電極之導電性以外，導電層亦可改良活性材料層與基板之黏著性，此可以幫助形成具有更小半徑之電極(例如，捲繞式電池，尤其稜柱形捲繞式電池)。此外，改良黏著性可以藉由降低自由浮動粒子(其可以在活性材料層較弱地黏著至基板時，藉由活性材料層分層而產生)來增強電池之安全性。該等粒子可導致電短路，變為形成枝狀結晶之來源及其類似情形。

第一電極604及第二電極608可以藉由隔板606彼此電子分離。此外，使用可以流過隔板606之電解質，使第一電極604與第二電極608彼此離子連通。在一些實施例中，隔板606及電解質可以為相同組

分，例如固體電解質。

第一電極604係使用例如第一突片605與第一端子603電耦合。在一些實施例中，第一突片605經由安置於基板上之導電層焊接至基板。第二電極608係使用例如第二突片607與第二端子(例如，圖6中所展示之實例中之殼體602)電耦合。在一些實施例中，第一突片605經由安置於基板上之導電層焊接至基板。一般而言，第一突片605及第二突片607可以焊接、熔接、捲曲或者以其他方式機械附接及電連接至各別電極之基板上。

第一電極604及第二電極608可以密封於包括殼體602及頂蓋601之外殼中。在一些實施例中，電化電池600之殼體602為實質上剛性的。或者，殼體602可以為可撓性的且可以不使用獨立罩蓋。在此實例中，電化電池600可以被稱作袋式電池。

實例1.

將單壁碳奈米管或含> 75% SWCNT之混合物與聚乙烯吡咯啉酮(PVP)以50重量%/50重量%之量混合。向此混合物中添加水，以使得奈米管之濃度在0.2重量%水準。使用超音波分散器將所得混合物分散。使用噴槍，基於1 m²箔面積約50 ml至60 ml之懸浮液消耗，將以此方式形成之懸浮液沈積於鋁箔表面上。對沈積於箔表面上之層進行空氣乾燥。所得層中奈米管之量為10 μg/cm²。

當使用具有所得導電層之鋁箔作為電極之集電器時，電極之電阻為40歐。

當使用不具有所得導電層之類似鋁箔時，電極之電阻為300歐。

實例2.

將單壁碳奈米管或含>75% SWCNT之混合物與聚乙烯吡咯啉酮(PVP)以50重量%/50重量%之量混合。向此混合物中添加N-甲基吡咯啉酮(NMP)，以使得奈米管之濃度在0.1重量%水準。使用超音波分散

器將所得混合物分散。使用噴槍，基於1 m²箔面積約50 ml至60 ml之懸浮液消耗，將以此方式形成之懸浮液沈積於鋁箔表面上。對沈積於箔表面上之層進行空氣乾燥。所得層中奈米管之量為5 µg/cm²。

當使用具有所得導電層之鋁箔作為電極之集電器時，電極之電阻為42歐。

當使用不具有所得導電層之類似鋁箔時，電極之電阻為300歐。

實例3.

圖3為Li離子袋式電池之阻抗譜300之奈奎斯曲線(Nyquist plot)，該Li離子袋式電池係由石墨陽極及塗佈於裸箔(線302)及具有SWCNT之箔(304)上的LFP陰極製成。對於具有SWCNT塗層之電池，在高頻率至中等頻率處之下部半圓明顯較小，表明較低電阻與陰極相關。

實例4.

圖4為Li離子袋式電池之阻抗譜400之奈奎斯曲線，該Li離子袋式電池係由石墨陽極及塗佈於裸箔(線402)及具有SWCNT之箔(線404)上的NCM陰極製成。較小半圓表明具有SWCNT塗層之電池之阻抗較低，亦即，較低電阻與陰極相關。

實例5.

圖5為Li離子袋式電池之阻抗譜之奈奎斯曲線，該Li離子袋式電池係由石墨陽極及塗佈於裸箔及具有不同負載SWCNT之箔上的LFP陰極製成。塗佈於常規鋁箔上之基線電極之配方為LFP 90%、KS6 1%、Super P65 2%、PVDF 7%。具有0.5% SWCNT之基線電極具有以下配方：LFP 90%、KS6 1%、Super P 1.5%、SWNT 0.5%、PVDF 7%。所有電極之負載為10微克/平方公分。該圖展示SWCNT層顯著減小電極阻抗。

【符號說明】

100

電極組件

101	基板
101a	表面
102	導電層
103	電極層
110	基板組件或集電器
200	方法
202	操作
204	操作
206	操作
208	操作
210	操作
212	操作
214	操作
300	阻抗譜
302	線/裸箔
304	線/具有SWCNT之箔
400	阻抗譜
402	線/裸箔
404	線/具有SWCNT之箔
600	電化電池
601	頂蓋
602	殼體
603	第一端子
604	第一電極
605	第一突片
606	隔板

607	第二突片
608	第二電極

申請專利範圍

1. 一種集電器，其包含：
具有表面之基板；及
安置於該基板之該表面上之導電層，
其中該導電層包含碳奈米管，
其中該等碳奈米管在該導電層內無規定向，且
其中該導電層內該等碳奈米管之濃度係在約100 ng/cm²至10 μg/cm²之間。
2. 如請求項1之集電器，其中該等碳奈米管包含至少約75重量%之單壁碳奈米管。
3. 如請求項1之集電器，其中該導電層為包含選自由鋁、銅、鎳及其合金組成之群之材料的金屬箔。
4. 如請求項1之集電器，其中該導電層內該等碳奈米管之濃度係在約5重量%與99.8重量%之間。
5. 如請求項1之集電器，其中該導電層進一步包含分散劑。
6. 如請求項5之集電器，其中該分散劑係選自由聚乙烯吡咯啉酮(PVP)、聚丙烯酸(PAA)、聚苯乙烯磺酸酯(PSS)、羧甲基纖維素(CMC)及CMC之鈉鹽、木質素磺酸鹽、聚合物之銨鹽、十二烷基硫酸鈉及十二烷基苯磺酸鈉組成之群。
7. 如請求項1之集電器，其中該等碳奈米管之直徑在約0.5奈米與5奈米之間。
8. 如請求項1之集電器，其中該等碳奈米管之長度在約0.5微米與50微米之間。
9. 如請求項1之集電器，其中相較於不具有該導電層之基板，該導電層使該基板之電阻減小至少兩倍。

10. 一種電極組件，其包含：

具有表面之基板；

安置於該基板之該表面上之導電層，

其中該導電層包含碳奈米管，且

其中該等碳奈米管在該導電層內無規定向；及

安置於該導電層上之活性電極層，由此該導電層係位在該活性電極層與該基板之間，

其中該活性電極層包含電極活性材料。

11. 如請求項10之電極組件，其中該導電層內該等碳奈米管之濃度係在約100 ng/cm²至10 µg/cm²之間。

12. 如請求項10之電極組件，其中包含該導電層且不含該活性電極層之該基板之一部分具有與該部分形成之焊接。

13. 一種形成集電器之方法，該方法包含：

將碳奈米管與分散劑及溶劑混合以形成懸浮液；

將該懸浮液沈積於基板之表面上以形成懸浮液層；及

乾燥該懸浮液層以移除該溶劑且在該基板之該表面上形成導電層，

其中該等碳奈米管在該導電層內無規定向。

14. 如請求項13之方法，其中該導電層內該等碳奈米管之濃度係在約100 ng/cm²至10 µg/cm²之間。

15. 如請求項13之方法，其中該等碳奈米管包含至少約75重量%之單壁碳奈米管。

16. 如請求項13之方法，其中該溶劑為N-甲基吡咯啉酮(NMP)。

17. 如請求項13之方法，其中該溶劑為水。

18. 如請求項13之方法，其中懸浮液中該等碳奈米管之濃度係在約0.01重量%與1重量%之間。

19. 如請求項13之方法，其中該懸浮液係使用選自由澆注、氣霧劑噴射、噴槍及超音波噴射組成之群的技術沈積於該基板之該表面上。
20. 如請求項13之方法，其中該分散劑係選自由聚乙烯吡咯啉酮(PVP)、聚丙烯酸(PAA)、聚苯乙烯磺酸酯(PSS)、羧甲基纖維素(CMC)及CMC之鈉鹽、木質素磺酸鹽、聚合物之銨鹽、十二烷基硫酸鈉及十二烷基苯磺酸鈉組成之群。

圖式

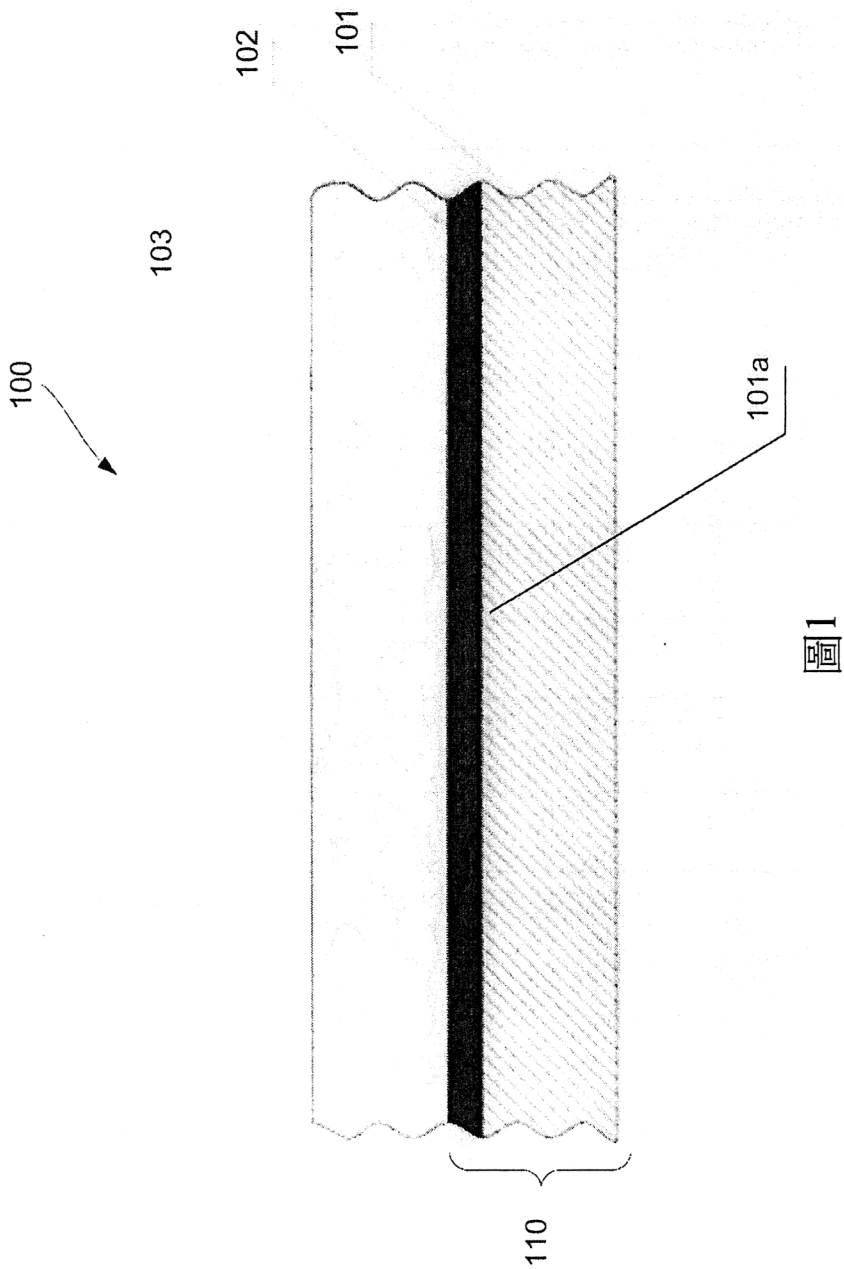


圖 1

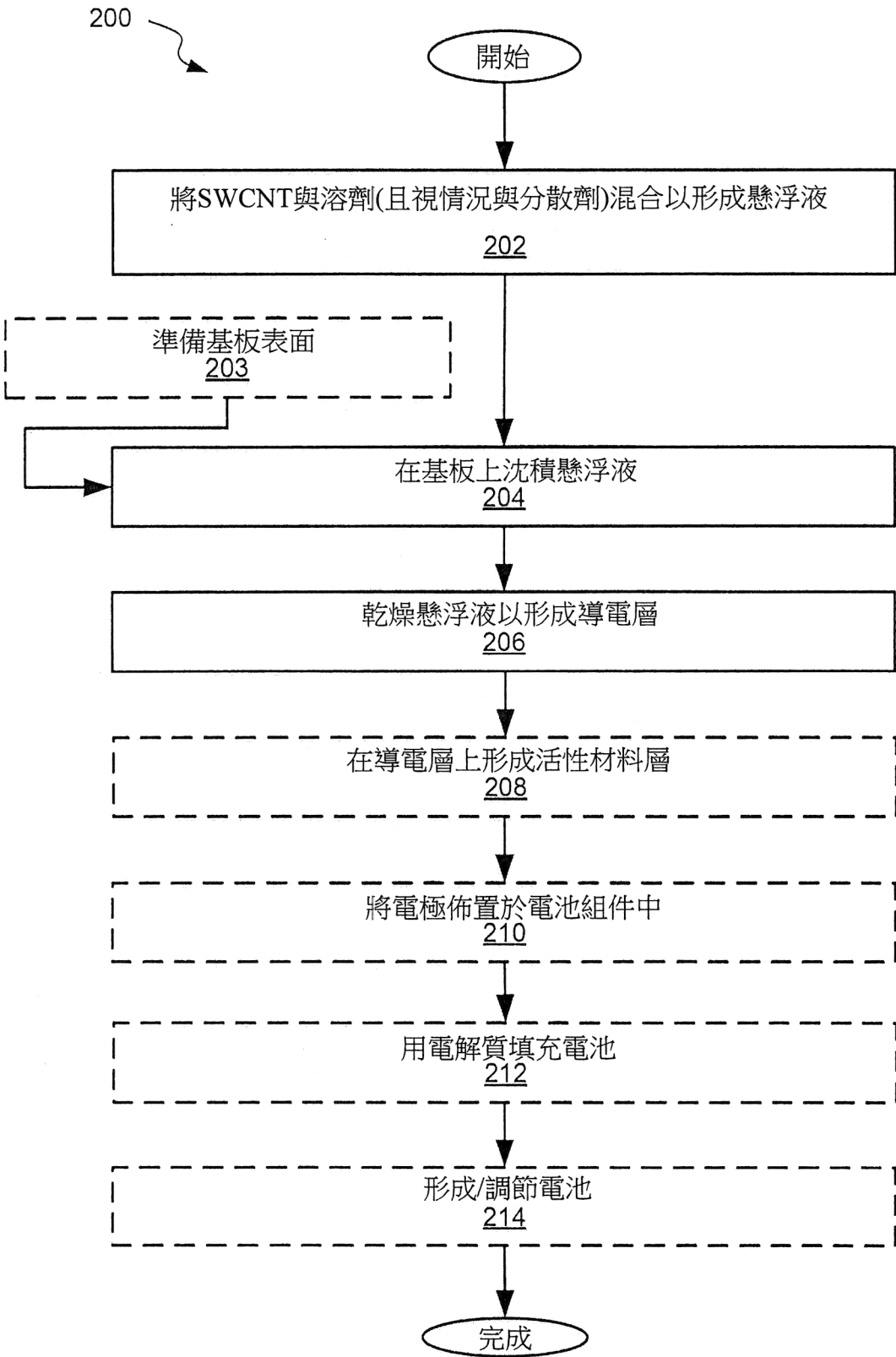


圖2

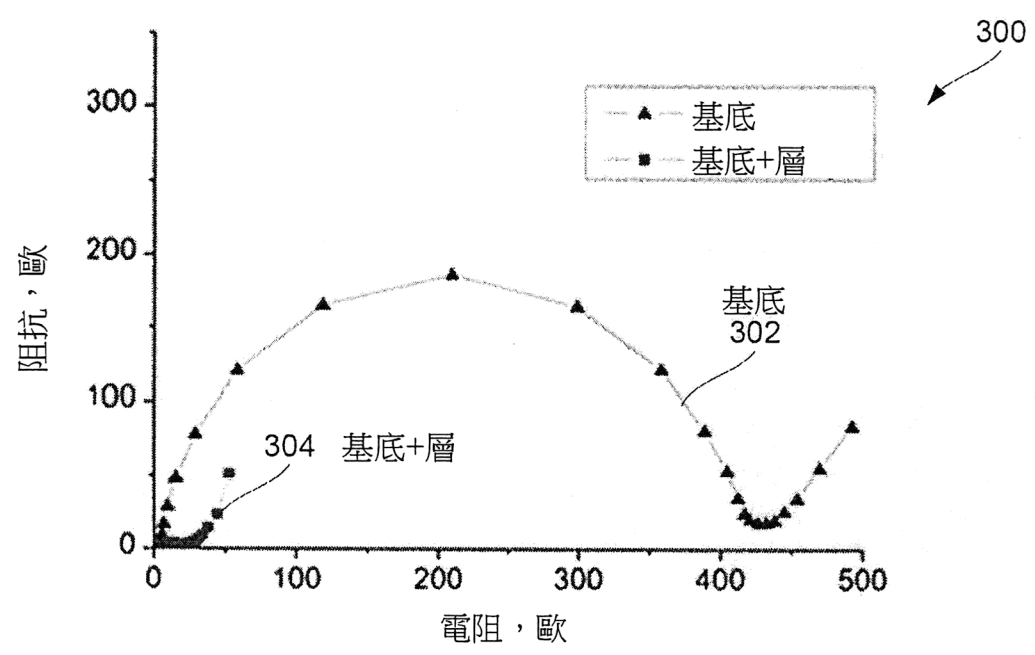


圖3

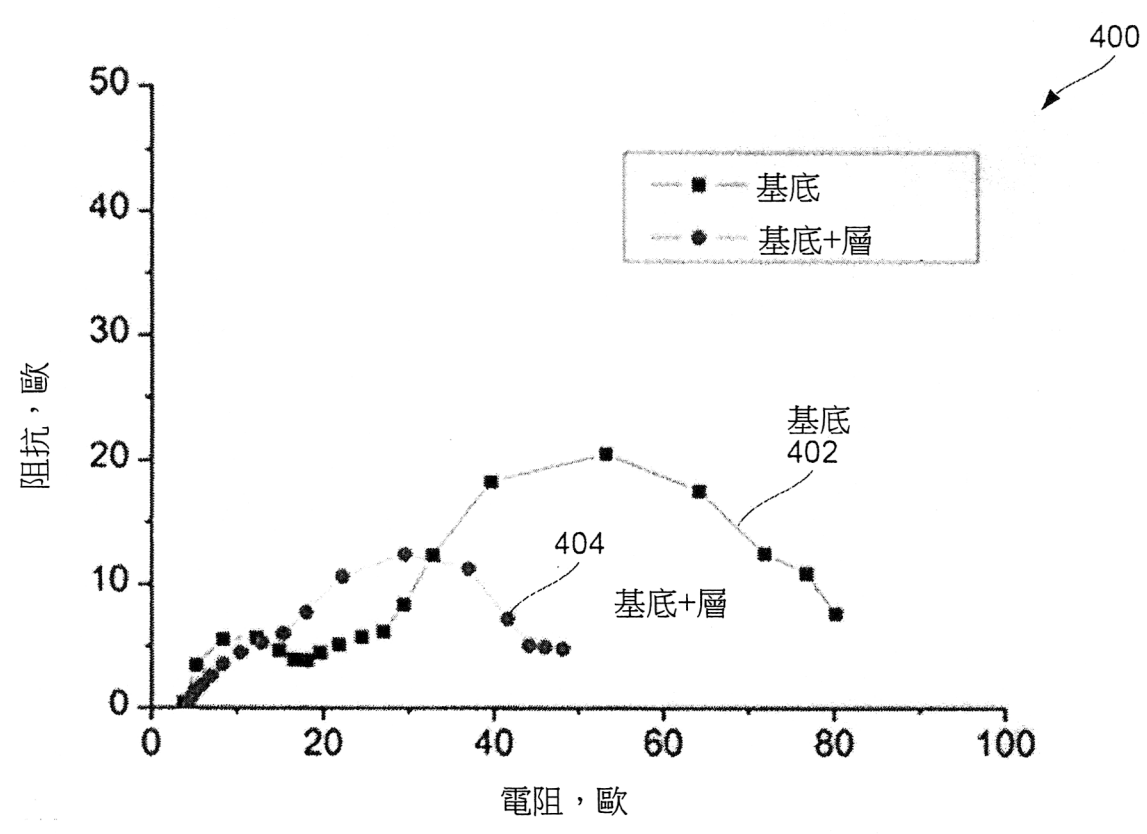


圖4

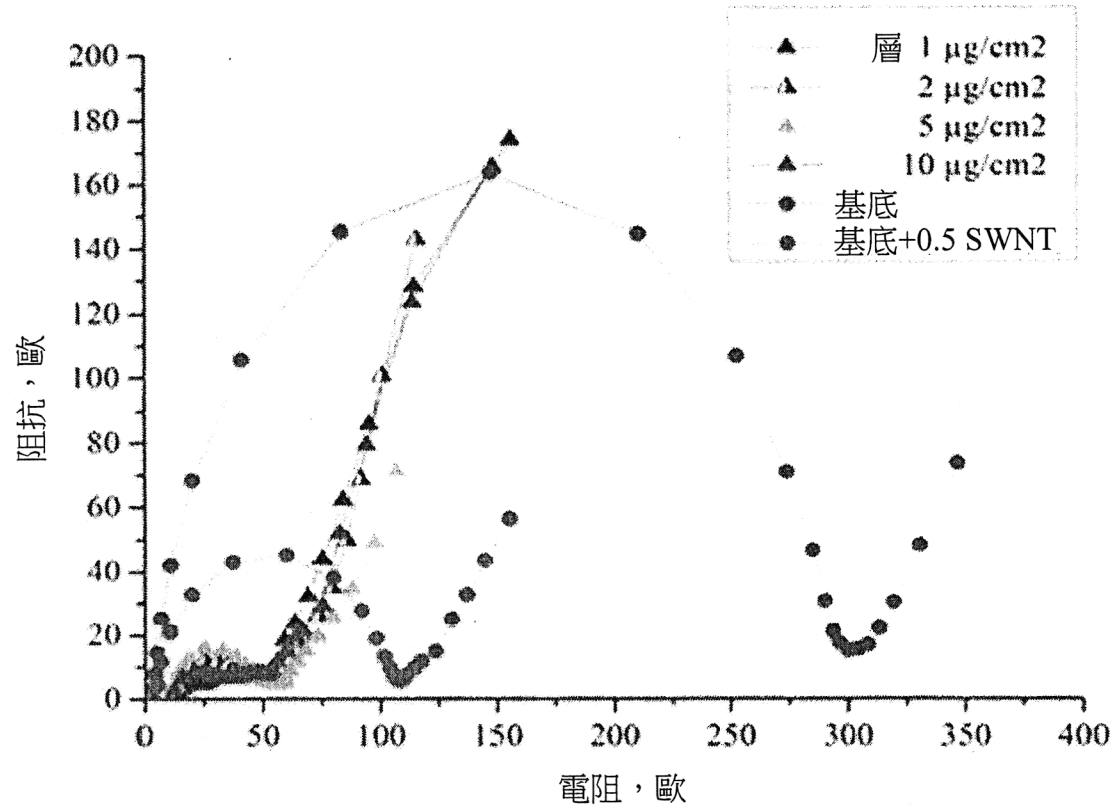


圖5

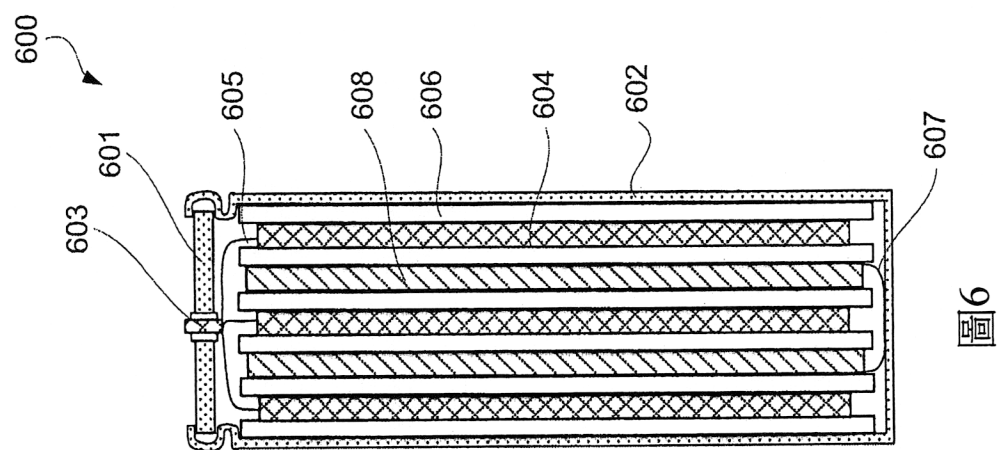


圖6