



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104603980 B

(45)授权公告日 2017.07.21

(21)申请号 201380040727.6

(22)申请日 2013.06.21

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104603980 A

(43)申请公布日 2015.05.06

(30)优先权数据
61/662,393 2012.06.21 US
61/663,513 2012.06.22 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.01.30

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2013/047029 2013.06.21

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/192513 EN 2013.12.27

(73)专利权人 分子钢筋设计有限责任公司
地址 美国德克萨斯州

(72)发明人 库尔特·W·斯沃格
克莱夫·P·博什尼亚克
米洛斯·马林科维奇

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 顾晋伟 冷永华

(51)Int.Cl.

H01M 2/16(2006.01)

H01M 4/14(2006.01)

H01G 9/02(2006.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01G 11/38(2013.01)

H01G 11/54(2013.01)

H01G 11/52(2013.01)

H01G 9/022(2006.01)

(56)对比文件

WO 2011/163129 A2,2011.12.29,

WO 2011/163129 A2,2011.12.29,

CN 101320800 A,2009.12.10,

CN 101368301 A,2009.02.18,

CN 101428783 A,2009.05.13,

CN 101538032 A,2009.09.23,

F. Aviles.Evaluation of mild acid
oxidation treatments for MWCNT
functionalization.《Carbon》.2009,

审查员 王敏

权利要求书2页 说明书12页 附图1页

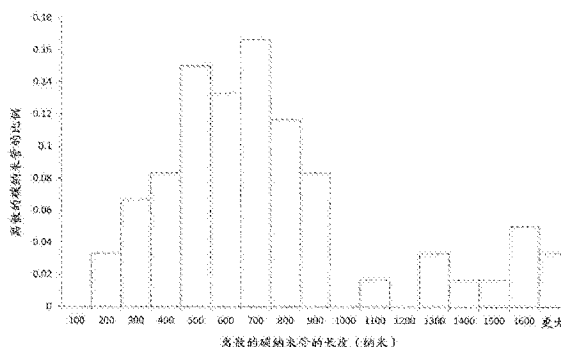
(54)发明名称

使用离散的碳纳米管的用于能量储存和收集装置的粘合剂、电解质及隔离膜

(57)摘要

各实施方案中公开了使用离散的碳纳米管的经改善的粘合剂组合物、电解质组合物及隔离膜组合物。描述了它们的生产方法及用于能量储存和收集装置(例如电池、电容器及光伏装置)的用途。所述粘合剂组合物、电解质组合物或隔离膜组合物还包含聚合物。离散的碳纳米管还包含:至少一部分是末端开口的和/或官能化的。所述粘合剂组合物、电解质组合物或隔离膜组合物的用途包括在能量储存和收集装置中提高容

量、功率或耐久性。电解质组合物和/或隔离膜组合物的用途包括在能量储存和收集装置中提高离子传输性。



1. 一种用作能量储存或收集装置的粘合剂材料、电解质材料或隔离膜材料的组合物，其包含：

多根离散的碳纳米管纤维，所述纤维具有10到500的长径比，并且其中至少一部分所述离散的碳纳米管纤维是末端开口的，其中末端开口的这部分碳纳米管纤维包含电解质。

2. 根据权利要求1所述的组合物，其中所述电解质包含聚合物或液体。

3. 根据前述权利要求任一项所述的组合物，其中所述碳纳米管纤维具有直径和/或长度的单峰、双峰或多峰分布。

4. 根据权利要求3所述的组合物，其中40%到90%数量的所述离散的碳纳米管的长径比在30-70之间。

5. 根据权利要求3所述的组合物，其中1%到30%数量的碳纳米管的平均长径比在80-140之间。

6. 根据权利要求1所述的组合物，其中末端开口的这部分离散的碳纳米管是离子传导性的。

7. 根据权利要求6所述的组合物，还包含额外的无机结构，所述无机结构包含元素周期表中第2到第14族的元素。

8. 根据权利要求6所述的组合物，还包含选自炭黑、石墨、石墨烯、氧化石墨烯、富勒烯及其混合物的非纤维碳结构。

9. 根据权利要求8所述的组合物，还包含至少一部分散布于石墨烯片和/或氧化石墨烯片之间的离散的碳纳米管。

10. 根据权利要求1所述的组合物，其中所述碳纳米管是取向性的。

11. 根据权利要求10所述的组合物，其中所述取向是以片材、微层、具有垂直膜取向的微层、膜、模塑、挤出或纤维纺丝的制造方法实现的。

12. 根据权利要求10或权利要求11所述的组合物，其中取向包括制造后方法。

13. 根据权利要求1所述的组合物，还包含至少一种聚合物。

14. 根据权利要求13所述的组合物，其中所述聚合物选自：乙烯基聚合物，聚(苯乙烯-丁二烯)，包含部分或全部氢化的聚(苯乙烯-丁二烯)的共聚物，官能化的聚(苯乙烯-丁二烯)共聚物，聚(苯乙烯-异戊二烯)，聚(甲基丙烯酸)，聚(甲基丙烯酸甲酯)，聚(丙烯酸)，聚(乙烯醇)，聚(乙酸乙烯酯)，氟化聚合物，聚乙烯吡咯烷酮，导电聚合物，源自天然来源的聚合物，聚醚，聚酯，聚氨酯及聚酰胺；均聚物，接枝、嵌段或无规共聚物或三元聚合物，及其混合物。

15. 根据权利要求1所述的组合物，其中所述碳纳米管被进一步官能化。

16. 根据权利要求1所述的组合物，还包含至少一种分散助剂。

17. 根据权利要求1所述的组合物，其为粘合剂材料，所述粘合剂材料的阻抗低于或等于十亿欧姆-米。

18. 根据权利要求1所述的组合物，其为电解质材料或隔离膜，所述电解质材料或隔离膜的电荷转移电阻低于或等于一千万欧姆-米。

19. 根据权利要求1所述的组合物，其为用于铅酸电池的电极糊料，包含：

平均长度为400到1400nm的离散的碳纳米管；和
聚乙烯醇。

20. 根据权利要求10或权利要求11所述的组合物,其中取向包括拉幅、单轴取向、双轴取向或热成型。

21. 根据权利要求13所述的组合物,其中所述聚合物为羧化聚(苯乙烯-丁二烯)。

使用离散的碳纳米管的用于能量储存和收集装置的粘合剂、 电解质及隔离膜

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本专利申请要求提交于2012年6月21日的USSN 61/662393及提交于2012年6月22日的USSN 61/663513的优先权；并且与提交于2011年6月20日的USSN 13/164456、提交于2010年12月14日的USSN12/968151、提交于2009年12月18日的USSN 13/140029、提交于2011年6月23日的USSN 61/500561、提交于2011年6月23日的USSN61/500560以及提交于2012年4月25日的USSN 61/638454相关联，其公开内容通过引用并入本文中。

[0003] 关于联邦资助研究的声明

[0004] 不适用。

背景技术

[0005] 许多能量储存装置如电池、电容器及光伏器件可以利用粘合剂和/或电解质以及隔离膜来提供在机械稳定性方面增强的性能、阴极或电极中使用的粉末的改善的导电性，以及电活性或光敏材料和电解质中改善的离子传输。

[0006] 锂离子电池广泛用于便携电子设备，并且电池例如锂离子及铅酸电池日益增长地用于提供风能和太阳能的电力后备。锂离子电池中用于阴极材料的盐通常已知具有差的导电性及差的电化学稳定性，从而导致差的循环(充电/放电)能力。许多电池类型(例如基于锂离子的电池)中的阴极材料和阳极材料在电池充放电时都表现出溶胀和退溶胀。这种空间运动导致某些粒子的进一步分离并增加了电阻。电池的高内阻、特别是在诸如用于电动车的锂离子电池的大型阵列中的高内阻，可能导致过多的热量产生，从而由于有机液体电解质所致而引起失控的化学反应和火灾。

[0007] 锂原电池例如由锂、聚(单氟化碳)和四氟硼酸锂以及作为电解质的溶剂例如 γ -丁内酯组成。这些锂原电池具有优异的储存寿命，但是却存在只能提供低电流并且容量为理论上可能容量的约十分之一的问题。这归因于聚(单氟化碳)的差的导电性。在一些情况下，加入一部分的二氧化锰来有助于锂电池的导电性和功率。

[0008] 克服对集流体粘合性差的缺点并防止可再充电电池在膨胀和收缩期间的微裂缝的尝试包括研发粘合剂。粘合剂例如用于阴极的聚丙烯酸(PAA)，用于阳极的聚(苯乙烯-丁二烯)、羧甲基纤维素(CMC)、苯乙烯-丁二烯(SBR)，以及特别地用于阴极和阳极的聚偏二氟乙烯(PVDF)被用于锂基电池中，以将活性材料颗粒保持在一起并维持与集流体(即，铝(A1)或铜(Cu)箔)的接触。PAA和SBR以水性悬浮体或溶液形式来使用，被认为是比基于有机溶剂的体系例如N-甲基2-吡咯烷酮(NMP)与PVDF的体系对环境更加友好。

[0009] 锂离子电池的阴极通常以如下方法制成：将活性材料粉末(例如磷酸铁锂)、粘合剂粉末(即，高分子量PVDF)、溶剂(例如如果使用PVDF时的NMP)及添加剂(例如炭黑)混合成浆料(糊料)，并将该浆料泵送至涂布机。锂离子电池的阳极以类似的方法制成：通常将作为活性材料的石墨或其他材料例如硅连同粘合剂、溶剂和添加剂进行混合。涂布机在用于阴极的A1箔和用于阳极的Cu箔的两面上铺展经混合的浆料(糊料)。之后对经涂布的箔进行压

延以使电极厚度更均一,接着进行切分操作以获得适当的电极尺寸并且干燥。

[0010] 对于锌-碳电池,正电极可以由二氧化锰、粉末状炭黑及电解质(例如氯化铵和水)的湿粉末混合物组成。炭黑可以增加二氧化锰颗粒的导电性,但需要范围占二氧化锰重量的约10%到50%的高重量百分比。用来改善电池导电性或降低阻抗所需的这些高含量的炭黑,降低了电池每单位体积的容量,这是因为每单位体积的正电极糊料混合物可使用的二氧化锰更少。因此,一般而言,需要在使每单位体积的活性材料的量最大化的同时改进电池的阻抗。

[0011] 对于铅酸电池,阳极可由碳颗粒与粘合剂一同制成以提供较高的比容量(每单位重量的容量)。锌-碳电池的阳极经常是碳棒,其通常由压缩的碳颗粒、石墨和粘合剂例如沥青制成。碳颗粒阳极往往具备差的机械强度,从而在振动和机械冲击的条件下引起破裂。

[0012] 粘合剂材料的特性对于电池的制造和性能都是相当重要的。这些相关特性中的一部分为:导电性和离子传导性、拉伸强度和延展性、对颗粒及箔片的粘合力,及电解质的溶胀性。为了提高电池的容量和功率需要提高导电性和离子传导性。诸如用于阴极的锂锰氧化物和用于阳极的硅颗粒的材料,表现出比其理论可得容量低得多的实际比容量。更高导电性和离子传导性的粘合剂材料对于实现更接近其理论值的比容量是最有利的。期望提高粘合剂的拉伸强度及粘合强度,使得可使用更少的粘合剂材料以及还可提高电池循环寿命。加入导电性颗粒例如炭黑,降低了粘合剂的拉伸强度和延展性。粘合剂在电解质中的受控溶胀也是重要的。如果发生过度溶胀,这会使颗粒分离并显著增加颗粒间的欧姆电阻。另外,由于阳极或阴极的颗粒涂布有粘合剂,粘合剂的层厚可薄至50到100纳米。这样的层厚阻止了尺寸大于粘合剂层厚的颗粒的均匀分布。例如,通常在气相反应器中制备的多壁碳纳米管由直径在约50到500微米的管束组成,因此将仅驻留于颗粒间的间隙空间处。

[0013] 粘合剂中的杂质,例如非锂盐、铁和锰(仅举几个例子),对电池性能还可能是高度有害的。通常,粘合剂材料的高纯度,及包含粘合剂材料以提高导电性的其他添加剂例如炭黑的高纯度,对于最小化电化学过程中的不期望副反应而言是重要因素。例如,在碱性-二氧化锰电池中,二氧化锰中的总铁含量低于100ppm以防止在阳极处释放氢气。商购碳纳米管,例如**Baytubes®** (Bayer AG) 或**Graphistrength®** (Arkema),可包含以重量计多至百分之十以上的残余金属催化剂,对于电池处于这样的杂质水平并不认为是有利的。

[0014] 对于光伏装置,由溶剂、粘合剂、金属粉末和玻璃粉制成的导电性糊料油墨线,被丝网印刷到太阳能面板模块上。粘合剂通常是基于聚合物的,例如ETHOCEL™ (Dow Chemical Company),以提高可印刷性。在烧掉聚合物并冷却的过程中,所述线由于收缩力所致可能断裂并因此增加阻抗。高度期望具有更坚固的导电性糊料油墨,以防止加热和冷却过程中的断裂。

[0015] 提高锂离子电池安全性的努力包括:使用不可燃液体例如离子液体(例如双-(三氟甲磺酰基)-亚胺乙基-甲基-咪唑鎓盐(EMI-TFSI)),以及固体聚合物,有时使用额外的添加剂,例如具有二氧化钛纳米颗粒的聚环氧乙烷,或无机固体电解质,例如陶瓷或该玻璃陶瓷类的玻璃: $\text{Li}_{1+x+y}\text{Ti}_2-x\text{Al}_x\text{Si}_y\text{P}_3-y\text{O}_{12}$ (LTAP)。有机液体电解质的电导率值在 10^{-2} 到 10^{-1}S/cm 的一般范围内。取决于温度,聚合物电解质的电导率值在约 10^{-7} 到 10^{-4}S/cm 范围内,而无机固体电解质一般具有在 10^{-8} 到 10^{-5}S/cm 范围内的值。室温下大部分聚合物电解质的电导率值约为 10^{-5}S/cm 。聚合物和无机固体电解质的低离子传导性目前对于它们在能量储存和

收集装置中的普遍使用是一个限制。因此,高度期望提高电解质的传导性,特别是聚合物电解质及无机电解质的传导性,因为它们的可燃特性相较于有机液体得到改进。另外,在高振动或机械冲击环境中要求耐久性的电池应用中以及在简化装置制造中,期望提高固体电解质的机械强度。

[0016] 在碱性电池中,电解质通常为氢氧化钾。已知碱性电池在高电流放电时的容量相对较低电流放电时明显更差。电解质离子传输限制以及锌阳极的极化是如此的已知原因。电解质离子传输的提高是高度期望的。

[0017] 在新一代薄膜光伏技术中,染料敏化太阳能电池(DSSC)拥有最令人期望的潜力之一:其成本-性能比。目前DSSC技术最严重的缺点之一是其使用了液体和腐蚀性的电解质,这强烈限制了它们的商业开发。目前用于DSSC的电解质的一个实例是碘化钾/碘。期望替换目前使用的电解质,但候选电解质的离子传输都较差。

[0018] 典型的电解电容器由钽、铝或陶瓷与电解质体系(例如硼酸、硫酸或固体电解质例如聚吡咯)制成。期望的改进包括:更高的放电和充电倍率,其受到电解质的离子传输的限制。

[0019] 隔离膜经常被添加到具有液体电解质的电池或电容器中,以发挥电极之间电绝缘但仍允许离子传输的功能。通常,在锂电池中隔离膜为多孔聚合物膜,所述聚合物为,例如聚乙烯、聚丙烯或聚偏二氟乙烯。可例如通过使用纺织纤维垫或通过溶剂和/或薄膜拉伸技术来引入多孔性。在铅酸电池中,其中所使用的隔离膜通常为玻璃纤维垫。本发明的包含离散的碳纳米管的聚合物隔离膜可以提高离子传输,而仍然在电极之间提供必要的电绝缘性。

[0020] 本发明包括:用于能量储存和收集装置例如电池、电容器及光伏装置的、包含离散的碳纳米管的改进的粘合剂、电解质及隔离膜,它们的制造方法和由其所获得的产品。

发明内容

[0021] 在一个实施方案中,本发明是一种包含多根离散的碳纳米管纤维的组合物,所述纤维具有约10到约500的长径比,并且其中至少一部分离散的碳纳米管纤维是末端开口的,其中所述组合物包含能量储存或收集装置的粘合剂材料、电解质材料或隔离膜。

[0022] 在另一个实施方案中,所述组合物包含多根离散的碳纳米管纤维,其中一部分离散的碳纳米管纤维是末端开口的和离子传导性的。所述组合物还可包含至少一种聚合物。所述聚合物选自:乙烯基聚合物,优选聚(苯乙烯-丁二烯);包含部分或全部氢化的聚(苯乙烯-丁二烯)的共聚物;官能化的聚(苯乙烯-丁二烯)共聚物,例如羧化聚(苯乙烯-丁二烯)等;聚(苯乙烯-异戊二烯);聚(甲基丙烯酸);聚(丙烯酸);聚(乙烯醇)及聚(乙酸乙烯酯);氟化聚合物,优选聚(偏二氟乙烯)及聚(偏二氟乙烯)共聚物;导电聚合物,优选聚(乙炔)、聚(亚苯基)、聚(吡咯)及聚(丙烯腈);源自天然来源的聚合物,优选藻酸酯、多糖、木素磺酸酯以及基于纤维素的材料;聚醚;聚烯烃;聚酯;聚氨酯及聚酰胺;均聚物,接枝、嵌段或无规共聚物或三元聚合物,及其混合物。

[0023] 本发明的又一个实施方案中,所述多根离散的碳纳米管纤维被进一步官能化,优选所述官能团包含大于50g/mol的分子量,更优选所述官能团包括:羧基、羟基、酯基、醚基或酰胺基,或其混合。

[0024] 本发明的又一个实施方案包括：多根离散的碳纳米管纤维还包含至少一种分散助剂。

[0025] 在本发明还一个实施方案中，所述多根碳纳米管还包含额外的无机结构，该结构包含元素周期表中第2到第14族的元素。

[0026] 本发明的另一个实施方案包含多根碳纳米管，其中所述组合物的弯曲强度比不使用多根离散的碳纳米管而制成的对比组合物高至少约百分之十。

[0027] 本发明的又一个实施方案是包含多根离散的碳纳米管纤维的粘合剂、电解质或隔离膜组合物，其还包含非纤维碳结构，其中一部分离散的碳纳米管是末端开口的和离子传导性的。所述非纤维碳结构包括选自如下的组分：炭黑、石墨、石墨烯、氧化石墨烯、富勒烯及其混合物。优选石墨烯或氧化石墨烯具有散布于石墨烯片或氧化石墨烯片之间的至少一部分离散的碳纳米管。

[0028] 本发明的还一个实施方案为包含多根离散的碳纳米管纤维的组合物，其中粘合剂材料的阻抗低于或等于约十亿 (1×10^9) 欧姆-米，所述电解质材料的电荷转移电阻低于或等于约一千万 (1×10^7) 欧姆-米。

[0029] 本发明的另一个实施方案包括含有多根离散的碳纳米管纤维的电解质或隔离膜组合物，其中所述碳纳米管是取向性的。可通过诸如以下制造技术实现取向：片材、微层、具有垂直膜取向的微层、膜、模塑、挤出或纤维纺丝制造方法。所述取向还可通过制造后方法实现，例如：拉幅、单轴取向、双轴取向及热成型。

[0030] 本发明的又一个实施方案为包含多根离散的碳纳米管的组合物，其中末端开口的部分管包含电解质。对于包含聚合物的电解质而言，聚合物优选包含的聚合物分子量低于10000道尔顿，使得聚合物可进入所述碳纳米管中。电解质可包含液体。

[0031] 本发明另外的一个实施方案包括含有多根离散的碳纳米管纤维的组合物，所述纤维的长径比为约10到约500，以及其中至少一部分所述离散的碳纳米管纤维是末端开口的，优选其中40%到90%数量的碳纳米管的长径比为30-70，更优选长径比为40-60，并且1%到30%的数量的长径比为80-140，最优选长径比为90到120。统计学上，双峰分布为两种不同模式的连续概率分布。这些表现为概率密度函数中的不同峰（局部最大值）。更一般的，多峰分布为两种或更多种模式的连续概率分布。离散的碳纳米管可具有直径和/或长度的单峰、双峰或多峰分布。例如，离散的碳纳米管可具有直径的双峰分布，其中直径的峰值之一在2到7纳米范围内，而另一个峰值在10到40纳米范围内。类似地，离散的碳纳米管的长度可具有双峰分布，使得一个峰的最大值在150到800纳米范围内，而第二个峰的最大值在1000到3000纳米范围内。所述组合物用于本发明的粘合剂和电解质中。

[0032] 在又一个实施方案中，本发明为用于铅酸电池的电极糊料，优选阳极糊料，所述糊料包含：平均长度在约400到约1400nm的离散的碳纳米管、聚乙烯醇、水、氧化铅及硫酸。优选地，碳纳米管、聚乙烯醇和水形成悬浮体，之后使所述悬浮体与氧化铅接触，接着与硫酸接触以形成电极糊料。

附图说明

[0033] 如下附图构成本说明书的一部分，包含在此以进一步说明本发明的某些方面。通过参照这些附图中的一副或更多副并结合下文给出的特定实施方案的详述可更好地理解

本发明。

[0034] 图1显示了本发明的离散的碳纳米管,其具有双峰长度分布,其中一个峰的最大值为约700纳米,第二个峰的最大值为约1600纳米。所述长度是通过将离散的碳纳米管沉积在硅片上并利用扫描电子显微镜测得的。

具体实施方式

[0035] 在以下描述中,阐述了某些细节例如具体的量、尺寸等,以便提供对本文中所公开的实施方案的透彻理解。但是,对于本领域普通技术人员明显的是,本公开可在没有这些具体细节的情况下实施。在许多情况下,由于关于这些考虑等的细节对于获得本公开的全面理解而言不是必须的并且在相关领域普通技术人员的技能范围内,所以省略了这样的细节。

[0036] 虽然本文中使用的大多数术语是本领域普通技术人员知道的,但是应理解,当没有明确定义时,术语应理解为采用本领域普通技术人员目前认可的意思。在术语的构成使得其无意义或基本无意义的情况下,定义应取自2009年第3版韦氏词典。定义和/或解释不应从相关或不相关的其他专利申请、专利或公开并入,除非本说明书中有特别指出。

[0037] 本发明中,离散的经氧化的碳纳米管,或者称为经剥离的碳纳米管,通过例如使用浓硫酸和硝酸的组合进行氧化并且超声的方法获自即制的成束碳纳米管。成束的碳纳米管可由任意已知方式例如化学气相沉积、激光烧蚀和高压一氧化碳合成制备。成束的碳纳米管可以多种形式存在,包括例如烟灰、粉末、纤维和巴克纸(bucky paper)。此外,成束的碳纳米管可具有任意长度、直径或手性。基于其手性和壁的数目,碳纳米管可以是金属性的、半金属性的、半导体性的或非金属性的。它们还可在碳壁结构内包含一定量的氮。离散的经氧化的碳纳米管可包括例如单壁碳纳米管、双壁碳纳米管或多壁碳纳米管及其组合。离散的碳纳米管的直径和长度是通过将来自稀溶液的离散的碳纳米管沉积在硅片上并利用扫描电子显微镜测得的。

[0038] 本领域普通技术人员将认识到,利用特定类型的碳纳米管所阐明的本发明的多个具体方面可等同地利用其他类型碳纳米管在本公开的精神和范围内实施。

[0039] 本公开的官能化的碳纳米管一般指对上文所述任意类型的碳纳米管的化学修饰。这样的修饰可涉及纳米管末端、侧壁或这两者。化学修饰可包括但不限于:共价键合、离子键合、化学吸附、嵌入、表面活性剂相互作用、聚合物包裹、切断、溶剂化及其组合。

[0040] 本发明公开的利用离散的碳纳米管的任何方面还可在本公开的精神和范围内进行修饰以替代其他管状纳米结构,包括例如无机或矿物纳米管。无机或矿物纳米管包括例如:硅纳米管、氮化硼纳米管和纳米管结构中具有杂原子(例如氮)取代的碳纳米管。纳米管可包括或结合有有机或无机元素或化合物(来自例如碳、硅、硼和氮元素)。无机元素可单种地或组合地包含元素周期表中第2到第14族的元素。结合可经由范德华力、离子或共价键键合到纳米管表面而处于无机或矿物纳米管的内部或外部上。

[0041] 有助于本发明的离散的碳纳米管或其他组分的分散的分散剂为,例如:阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂或非离子表面活性剂,例如十二烷基磺酸钠、十六烷基三甲基溴化物或聚醚,例如由BASF生产的Pluronic。它们可以以物理或化学方式附接到离散的碳纳米管。在某些情况下,分散助剂还可起粘合剂的作用。例如,铅酸电池中聚乙烯醇可用于

将本发明的离散的碳纳米管分散于糊料颗粒之间的水中,之后加入硫酸时,聚乙烯醇被认为沉积于糊料颗粒之上并起粘合剂的作用。优选聚乙烯醇的平均分子量小于约100000道尔顿。

[0042] 在某些实施方案中,本发明包括用作能量储存或收集装置中的粘合剂材料、电解质材料或隔离膜材料的组合物,其包含多根离散的碳纳米管纤维。纳米管纤维的长径比为约10到约500,至少一部分所述离散的碳纳米管纤维可以是末端开口的。末端开口的这部分离散的碳纳米管可以是传导性的。

[0043] 在本发明的某些实施方案中,所述组合物还可包含至少一种聚合物。所述聚合物可以选自:乙烯基聚合物,例如聚(苯乙烯-丁二烯),包含部分或全部氢化的聚(苯乙烯-丁二烯)的共聚物,官能化的聚(苯乙烯-丁二烯)共聚物,例如羧化聚(苯乙烯-丁二烯),聚(苯乙烯-异戊二烯),聚(甲基丙烯酸),聚(甲基丙烯酸甲酯),聚(丙烯酸),聚(乙醇),聚(乙酸乙烯酯),氟化聚合物,聚乙烯吡咯烷酮,导电聚合物,源自天然来源的聚合物,聚醚,聚酯,聚氨酯及聚酰胺;均聚物,接枝、嵌段或无规共聚物或三元聚合物,及其混合物。

[0044] 在另外的实施方案中,本发明的组合物可包含进一步被官能化的碳纳米管。本发明的组合物可包含额外的无机结构,其包含元素周期表中第2到第14族的元素。本发明的组合物还可包含至少一种分散助剂。

[0045] 本发明的组合物还可包含醇,例如聚乙烯醇。

[0046] 在某些实施方案中,本发明包括粘合剂材料,所述粘合剂材料还包含非纤维碳结构,例如炭黑、石墨、石墨烯、氧化石墨烯、富勒烯及其混合物。在某些实施方案中,至少一部分离散的碳纳米管散布于石墨烯片和/或氧化石墨烯片之间。在该实施方案中,粘合剂材料可具有低于或等于约十亿欧姆-米的阻抗。

[0047] 在另外的实施方案中,本发明的组合物包括电解质材料或隔离膜。所述组合物可具有低于或等于约一千万欧姆-米的电荷转移电阻。

[0048] 在另外的实施方案中,本发明的碳纳米管是取向性的,例如通过片材、微层、具有垂直膜取向的微层、膜、模塑、挤出或纤维纺丝的制造方法。取向还可利用制造后方法实现,例如:拉幅、单轴取向、双轴取向及热成型。

[0049] 在本发明的某些实施方案中,一部分末端开口的管包含电解质。电解质可包含聚合物或液体。

[0050] 在本发明的另外的实施方案中,40%到90%数量的离散的碳纳米管的长径比为30-70。在其他实施方案中,1%到30%数量的碳纳米管的平均长径比为80-140。

[0051] 在某些实施方案中,本发明包括用于铅酸电池的电极糊料,其包含平均长度在约400到约1400nm的离散的碳纳米管。所述电极糊料还可包含醇,例如聚乙烯醇。

[0052] 本发明还包括一种制造用作能量储存或收集装置中的粘合剂材料、电解质材料或隔离膜材料的组合物的方法。所述方法包括如下步骤:a)将碳纳米管加入液体、溶剂或聚合物熔体中;b)例如利用超声器或高剪切混合器剧烈混合一段时间;以及c)任选加入其他材料,例如PVDF,以及无机填料,例如炭黑,并继续混合直至获得均匀的分散体。之后可通过如下方法进一步将所述混合物加工成各种形状:薄膜挤出、纤维挤出、溶剂浇铸及热成型。所述方法还可包括:加入聚合物、分散助剂、额外的无机结构或醇,例如聚乙烯醇。

[0053] 电解质

[0054] 术语“电解质”定义为能运载电流的溶液。将离子盐溶于能够进行离子传输的介质中。“离子传输”定义为离子穿过电解质的运动。所述离子优选单种离子,但可为不同种离子的混合物。所述介质可为固体、液体或半固体,例如凝胶状。例如,在铅酸电池中,电解质介质优选为液体或凝胶状。对于基于锂的电池,电解质介质优选为凝胶状,并且更优选在使用温度下为固体,以防止高浓度的可燃有机液体,其在短路或渗透引起的电池失效中能够逸出。电解质必须具有足够的导电性,以防止储存稳定性差或短路。

[0055] 隔离膜经常被添加到具有液体电解质的电池中,以发挥电极之间电绝缘但仍允许离子传输的功能。通常,在锂电池中隔离膜为多孔聚合物膜,所述聚合物为,例如:聚乙烯、聚丙烯或聚偏二氟乙烯。可例如通过使用纺织纤维垫或通过溶剂和/或薄膜拉伸技术来引入多孔性。在铅酸电池中,其中所使用的隔离膜通常为玻璃纤维垫。本发明的包含离散的碳纳米管的隔离膜可以提高离子传输,而仍然提供必要的电绝缘性。导电性的程度可通过粘合剂或隔离膜介质内的离散的碳纳米管的量来控制。在粘合剂中,使用比电解质介质或隔离膜中更高含量的离散的碳纳米管是有利的,例如在粘合剂介质重量的10到50%的范围内,以取得低电阻率(1×10^7 欧姆-米)与强度的最佳平衡,而电解质介质或隔离膜中使用低于10%重量的离散的碳纳米管可能是有利的以维持电阻率大于约 1×10^7 欧姆-米。使用离散的碳纳米管以提高强度和简化薄电解质或隔离膜电池的装配,也被认为是有价值的。

[0056] 固体电解质的弯曲强度或抗断裂性可通过如下方法测定:在三点弯曲夹具及Instron拉伸测试机中,使铝或铜薄膜之上的固体电解质膜或片进行弯曲。所述测试类似于ASTM D-790中给出的标准测试程序。记录变形阻力和使固体电解质沿固体电解质膜的厚度断裂的应力。单位为MPa。

[0057] 可将离子盐加入到聚合物介质例如聚环氧乙烷中以产生电解质。例如,对于锂离子电池,可将离子盐例如高氯酸锂、四氟硼酸锂、三氟甲磺酸锂、双三氟甲磺酰亚胺锂、双草酸硼酸锂,加入聚合物(利用溶剂)或聚合物熔体中。溶剂可为保留作为电解质介质的那些,例如碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯,或之后通过干燥除去的溶剂例如乙腈。

[0058] 包含聚合物材料的电解质或隔离膜可含有聚合物,或不同分子量和/或类型的聚合物的组合。例如,在包含聚环氧乙烷的电解质中,一部分聚环氧乙烷的分子量可高于约200000道尔顿,而一部分则低于10000道尔顿。作为另一个实例,聚环氧乙烷可被另一种聚合物例如聚偏二氟乙烯、聚乙烯吡咯烷酮或聚甲基丙烯酸甲酯部分替代。

[0059] 用于粘合剂材料的阻抗和溶胀评估的程序

[0060] 利用22mm直径的冲孔获得各个干燥的样品膜。还通过将膜在室温下浸渍1-20天获得了用纯电解质(碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯的50/50组合物)和电解质与50%重量的高氯酸锂饱和的膜。通过重量增加评估所述膜的溶胀,并利用LCR计(Agilent 4263B)在25℃及约70psi的压力(0.483MPa)下以1KHz测定阻抗。阻抗的单位通常以欧姆-米给出。

[0061] 糊料的弯曲强度或抗断裂性可通过如下方法测定:在三点弯曲夹具及Instron拉伸测试机中,使铝或铜薄膜之上的糊料进行弯曲。所述测试类似于ASTM D-790中给出的标准测试方法。记录将糊料沿糊料厚度断裂的压力。单位为MPa。

[0062] 糊料的粘合强度可通过使用搭接剪切强度程序及Instron拉伸测试机测定。所述测试类似于EN1465。试样由两个刚性基底组成,例如铝片或铜片,在搭接接头处通过糊料粘合在一起。这导致试样的两端与测试的垂直装载线发生偏移。糊料置于两个材料条之间。记

录拉断搭接的试样的应力。单位为MPa。

[0063] 用于电解质材料的电荷转移电阻评估的程序

[0064] 将电解质膜置于两电极之间,利用LCR计(Agilent 4263B)在25℃及2伏直流偏压(20mv的正旋测试水平)下以100Hz、120Hz、1KHz、10KHz及100KHz的频率测定电解质膜的电阻和电抗。由阻抗的实分量和虚分量构建Nyquist图,从而获得电荷转移电阻。

[0065] 实施例1-3

[0066] 用于粘合剂和隔离膜的包含聚(偏二氟乙烯)中的离散的碳纳米管的组合物。

[0067] 一般步骤:首先,通过将具有约2%重量的氧化部分且平均长径比为约60的碳纳米管在剧烈搅拌下加入到N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中制得离散的碳纳米管在NMP中的分散体。上述加入之后,进行约15分钟的超声处理,以剥离碳纳米管。将一定量PVDF在30分钟内缓慢加入上述体系中,以获得碳纳米管相对于PVDF的期望重量分数。继续剧烈搅拌并超声,直至获得均匀的分散体。通过在真空中除去NMP到恒重获得了均匀黑色的PVDF膜。

[0068] 实施例1-3为分别含重量百分比2.5%、7.5%和10%的离散的碳纳米管的干燥PVDF膜,并示于表1中。

[0069] 对照例1以与实施例1类似的方式制得,只不过不加入离散的碳纳米管。所得到的干燥膜为浅黄色。表1中给出了干燥膜以及在50/50碳酸亚乙酯/碳酸亚丙酯与50%重量的高氯酸锂的混合物中溶胀20天的膜的阻抗测量结果。

[0070] 表1中的结果说明包含在PVDF中的本发明的离散的经氧化碳纳米管的实施例1-3给出了比对照例1的单独的PVDF膜显著更低的阻抗。另外,在PVDF中包含本发明的碳纳米管表现出对LiClO₄溶剂混合物更高的质量摄取,这能够提高离子传输性。关于加入本发明的离散的碳纳米管的这些提高的特性应当产生粘合剂或隔离膜的大幅性能提高。

[0071] 表1.

[0072]

PVDF	% wt 碳 纳 米 管	ECO/PCO 及 LiClO ₄ 中的 % 质 量摄取	干 燥 膜 体 积电阻率 欧姆-米	用 ECO/PCO 及 LiClO ₄ 溶胀 后的体积电阻 率 欧姆-米
对照例 1	0	6	1.579 × 10 ¹²	3.035 × 10 ¹¹
实施例 1	2.5	7	1.315 × 10 ¹¹	1.403 × 10 ¹⁰
实施例 2	7.5	9	3.326 × 10 ⁷	1.239 × 10 ⁹
实施例 3	10	14	1.216 × 10 ⁸	3.694 × 10 ⁸

[0073] 实施例4和5

[0074] 离散的碳纳米管 (w/w) 在SBR胶乳中的的粘合剂组合物

[0075] 将作为离散的碳纳米管的分散助剂的聚醚 (BASF, Pluronic F-127) 以1.5比1的聚醚与干燥的氧化碳纳米管的重量比溶解于通过反渗透净化的水中, 之后以1.5的碳纳米管与水的重量/体积比加入氧化碳纳米管, 并超声30分钟的时间以分散氧化的碳纳米管。将SBR胶乳 (Dow Chemical Company, CP 615NA级, 50%固体含量) 以期望的碳纳米管与SBR的重量比直接加入到经剥离的碳纳米管中, 并剧烈搅拌直至均匀。将混合物在空气中干燥后得到黑色膜, 之后在真空中干燥至获得膜的恒重。

[0076] 实施例4利用离散的碳纳米管相对于干燥SBR为5重量%进行。

[0077] 实施例5利用离散的碳纳米管相对于干燥SBR为7.5重量%进行。

[0078] 对照例2如实施例4和5进行, 只不过不加入离散的碳纳米管。薄膜是透明的。

[0079] 表2中给出了干燥薄膜以及在50/50碳酸亚乙酯 (ECO) 和碳酸亚丙酯 (PCO) 与50%重量的高氯酸锂的混合物中溶胀2天的膜的阻抗测量结果。结果显示SBR中包含本发明的离散的碳纳米管提供了显著降低的阻抗。

[0080] 表2.

SBR	% 重量 碳纳米管	% 质量摄取*	体积电阻率 欧姆-米
		ECO/PCO LiClO ₄	
对照例 2	0	-3	9.99×10^{11}
实施例 4	5	-2	4.241×10^{11}
实施例 5	7.5	-2	1.073×10^{11}

[0082] * 溶胀2天

[0083] 实施例6

[0084] 形成包含离散的碳纳米管的固体电解质, 其中所述管进一步用聚环氧乙烷官能化。

[0085] 首先, 以1%w/v将碳纳米管纤维束 (CNano, 9000级) 在浓硫酸/硝酸的混合物中在约30℃下超声2小时以上, 来制得氧化碳纳米管纤维。过滤并用水洗涤之后, 最终洗涤液的pH约为4。在真空中约80℃下干燥经氧化的碳纳米管纤维4小时。如通过氮气中200到600℃之间的热重分析所测得的, 得到的经氧化碳纳米管通常包含约1.5-6重量%的氧化物质, 并且如通过扫描电镜所测得的, 至少一部分碳纳米管是末端开口的。空气中烧制经氧化碳纳米管到800℃后残余的灰分为约0.5到2%w/w。将过量的分子量约1900道尔顿的单羟基聚乙二醇PEG-MH (Sigma Aldridge) 以及作为催化剂的少量硫酸一同加入到经干燥及经氧化的纳米管中, 将混合物在超声的同时加热到100℃保持约1小时。冷却并加水后, 将官能化的碳纳米管过滤、随后洗涤以除去过量的PEG-MH和硫酸。在40℃下的真空中干燥经官能化的碳纳米管过夜。将0.5%w/w的与PEG-MH反应过的碳纳米管加入到PEG-MH中, 加热到60℃并超

声30分钟。获得均匀的黑色液体,通过高达150倍放大率的光学显微镜在处于液态时进行检查,显示碳纳米管没有可辨别出的团聚,即,所述管是离散的和已分散的。冷却具有离散的碳纳米管的PEG-MH时,观察到PEG-MH结晶,并且观察到碳纳米管位于晶体薄片之间,即,在固体聚合物的非晶区。这被认为是非常有利的,因为离子被认为优先在非晶区中移动。

[0086] 实施例7-15

[0087] 具有离散的碳纳米管的固体电解质组合物

[0088] 将约2%被氧化且平均长径比为60的离散的碳纳米管(部分碳纳米管是末端开口的)在真空中80℃下干燥4小时。如表3所详述那样通过如下步骤配制组合物:首先,用乙腈(Sigma Aldridge,99.8%无水)作为溶剂制备各组分的溶液;1%w/v的离散的碳纳米管溶液,2.5%w/v的聚环氧乙烷(PEO,Alfa Aesar),其由一定比例的两种PEO组成,一种分子量为300000道尔顿,另一种分子量为4000道尔顿,重量比分别为1:0.23,以及5%w/v的三氟甲磺酸锂溶液(Aldrich)。首先将经干燥的离散的碳纳米管利用超声浴在乙腈中超声30分钟。将溶液制成表3中给出的各种组成(每100份PEO的份数),再在超声浴(Ultrasonics)中约30℃下超声30分钟。之后该混合物转移到玻璃盘中,将乙腈蒸发4小时以生产膜。将膜在真空中50℃下干燥2小时,之后在120℃下模压3分钟,聚对苯二甲酸乙二醇酯片之间20吨的压板压力,冷却到室温并在测试前储存在干燥器中。

[0089] 表3的结果显示:相较对照例,加入本发明的离散的碳纳米管的固体电解质膜的导电性获得显著提高。还看到,通过其被处置而无撕裂的能力判断,用离散的碳纳米管制成的电解质膜比对照例具有更高的强度。

[0090] 表3.

[0091]

	LiCF₃SO₃ phr	PEO phr	离散的碳纳 米管 phr	10KHz、25℃时的 导电率, S/cm
对照例 3	15	100	0.0	3.89×10^{-5}
对照例 4	20	100	0.0	1.49×10^{-5}
对照例 5	30	100	0.0	4.90×10^{-6}
实施例 7	15	100	1.5	6.21×10^{-4}
实施例 8	20	100	1.5	5.74×10^{-4}
实施例 9	30	100	1.5	4.32×10^{-4}
实施例 10	15	100	2.0	1.27×10^{-4}
实施例 11	20	100	2.0	2.27×10^{-4}
实施例 12	30	100	2.0	2.67×10^{-4}
实施例 13	15	100	3.0	3.62×10^{-4}
实施例 14	20	100	3.0	1.11×10^{-4}
实施例 15	30	100	3.0	2.89×10^{-4}

[0092] 实施例16

[0093] 用于铅酸电池的包含离散的碳纳米管的糊料组合物

[0094] 表4中示出了对照例6和实施例16中的用于制作铅酸电池的阳极糊料的组合物。膨胀剂(Hammond)为重量比分别为1:1:0.5的木质素磺酸盐、硫酸钡和炭黑的组合物。将所述膨胀剂加入氧化铅的干粉中,再加入水并混合,之后缓慢加入酸(硫酸,比重1.4)并混合,同时维持低于55℃的温度。在实施例16中,将平均长度700纳米且约2%氧化水平的离散的碳纳米管和聚乙烯醇(PVA,Sigma Aldridge,平均分子量30000到70000道尔顿,87到90%被水解)与水混合,并超声以得到包含以重量计2.25%的离散的碳纳米管和以重量计3.375%的PVA的分散体。将离散的碳纳米管溶液与水一同加入氧化铅中,之后缓慢加入硫酸。将阳极材料贴到铅栅板上,并装配进具有氧化铅阴极的电池中,之后如别处,即Lead-Acid Batteries:Science and Technology:Science and Technology,Elsevier 2011.作者:D.Pavlov中记录的形成标准电池。离散的碳纳米管相对于阳极糊料中的干燥氧化铅的重量百分比为0.16。

[0095] 相对于对照例6,实施例16显示出充电效率更高(在14.2v的充电电压下至少30%),增加的充电倍率(至少200%),以及14和15伏之间极化至少降低50%。极化是指平衡

状态的电池电压与电流通过时的电池电压的差异。

[0096] 表4.

[0097]

	对照例6	实施例16
	Kg	Kg
氧化铅	230	230
纤维絮 (fiber flock)	0.15	0.15
膨胀剂	1.4	1.4
离散的碳纳米管	0	0.368
聚乙烯醇	0	0.552
水	27	27
硫酸1.4比重	23.1	23.1

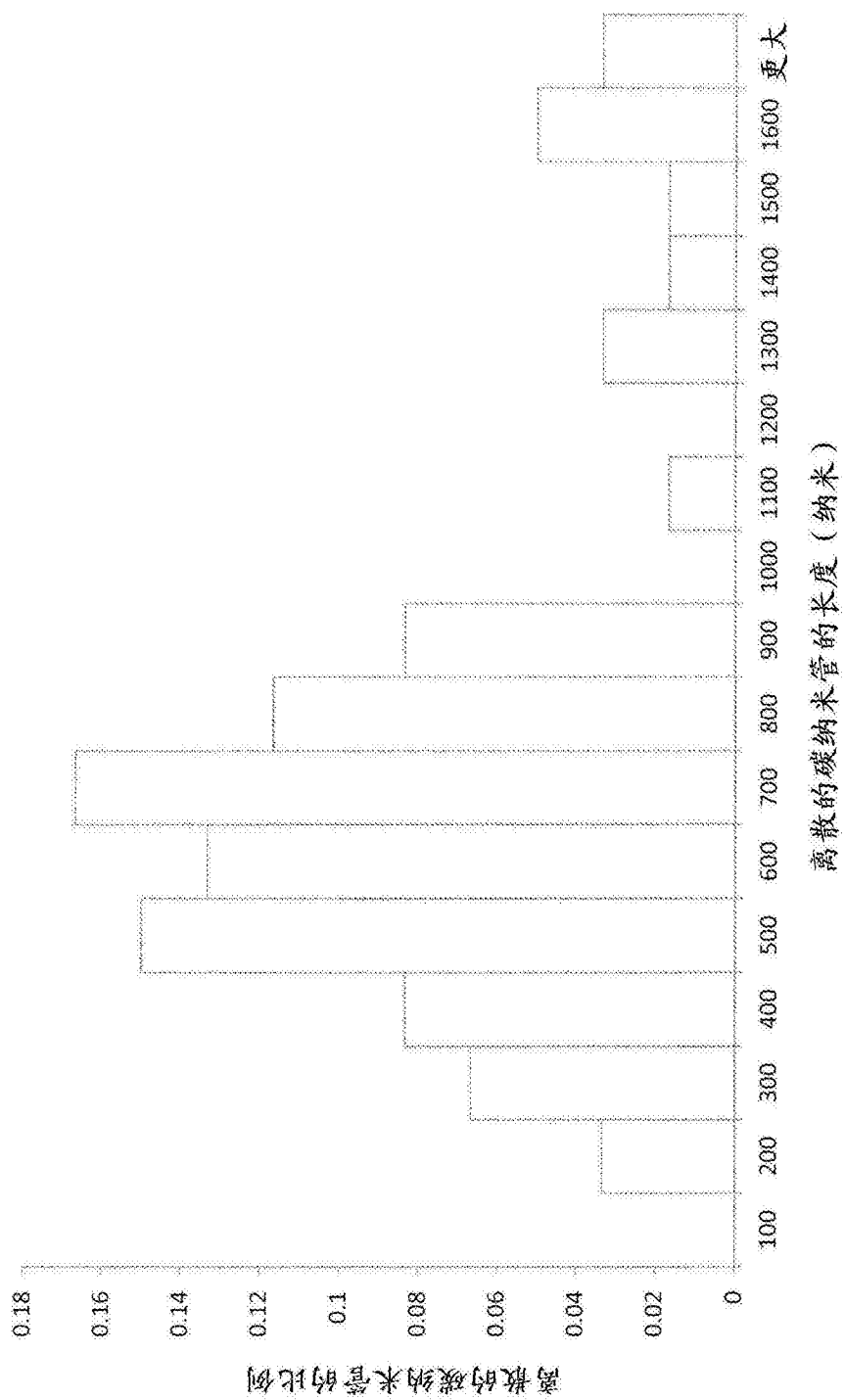


图1