



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107710335 B

(45)授权公告日 2020.06.02

(21)申请号 201680025217.5

(72)发明人 金溶进

(22)申请日 2016.04.29

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司 11240

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107710335 A

代理人 张英 沈敬亭

(43)申请公布日 2018.02.16

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

H01B 1/22(2006.01)

62/155,479 2015.05.01 US

H01B 12/00(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.10.31

H01F 1/42(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2016/029942 2016.04.29

(56)对比文件

CN 101663351 A,2010.03.03,

US 5250228 A,1993.10.05,

CN 101765399 A,2010.06.30,

(87)PCT国际申请的公布数据
W02016/178943 EN 2016.11.10

审查员 江成龙

(73)专利权人 金溶进
地址 美国波多黎各

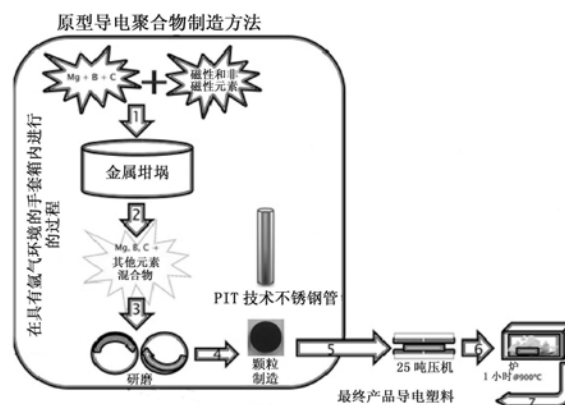
权利要求书1页 说明书5页 附图7页

(54)发明名称

导电聚合物、它们的制造方法、以及它们的应用

(57)摘要

本发明涉及基于C、Mg、和B,包含磁性和非磁性离子,熔点超过1,000°C的无机导电聚合物。它们形成无定形聚合物相并且电阻率可以从 10^{-6} Ω cm至 10^{18} Ω cm变化。它们是非常硬的、耐久的、以及非常轻的。所述导电聚合物可以用于电线、胶带、和电缆、热表面点火器、电子器件,如LED、太阳能电池、手机屏幕、笔记本电脑屏幕、电池、以及超级电容器、以及用于汽车和宇航船的结构材料。它还可以用于耐辐射材料。



1. 一种导电聚合物,其具有超过1,000°C的高熔点,其包含碳、Mg、硼,以及进一步包含磁性离子和非磁性离子,其中,所述磁性离子的浓度为0.1原子%至40原子%;其中,所述非磁性离子的浓度为1原子%至50原子%;其中,所述导电聚合物形成聚合物相以及具有 10^{-6} 欧姆厘米至 10^{18} 欧姆厘米范围内的电阻率;其中,在所述导电聚合物内的碳的浓度为5原子%至90原子%;在所述导电聚合物内的Mg的浓度为5原子%至90原子%;在所述导电聚合物内的硼的浓度为0原子%至50原子%。

2. 根据权利要求1所述的导电聚合物,其中,所述磁性离子包括选自由Mn、Fe、Co、Ni、Cr、Ru、和Rh组成的组中的至少一种材料。

3. 根据权利要求1所述的导电聚合物,其中,所述磁性离子包括选自由Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、和U组成的组中的至少一种材料。

4. 根据权利要求1所述的导电聚合物,其中,所述非磁性离子包括选自由Zn、Ca、Al、Cu、Sc、Ti、V、O、S、Si、Sn、Zr、Y、和Li组成的组中的至少一种材料。

5. 一种用于制造熔点超过1,000°C的导电聚合物的方法,包括:

制备包含碳、Mg和硼的材料;

在所述材料中形成磁性离子;以及

在所述材料中形成非磁性离子,

其中,所述磁性离子的浓度为0.1原子%至40原子%;

其中,所述非磁性离子的浓度为1原子%至50原子%;

使用至少在900°C下的高温烧结或者使用化学合成,

其中所述导电聚合物的电阻率从 10^{-6} 欧姆厘米至 10^{18} 欧姆厘米变化;

其中,在所述导电聚合物内的碳的浓度为5原子%至90原子%;

在所述导电聚合物内的Mg的浓度为5原子%至90原子%;

在所述导电聚合物内的硼的浓度为0原子%至50原子%。

6. 一种包含权利要求1所述的导电聚合物的电线、胶带、和电缆。

7. 一种包含权利要求1所述的导电聚合物的导电膜。

8. 一种包含权利要求1所述的导电聚合物的热表面点火器。

9. 一种包含权利要求1所述的导电聚合物的电子器件。

10. 根据权利要求9所述的电子器件,其中所述电子器件包括电池、电容器、PCB、LED、电
解质、和显示器。

11. 一种用于汽车和宇航船的轻质结构材料,包含权利要求1所述的导电聚合物。

12. 一种包含权利要求1所述的导电聚合物的耐辐射材料。

13. 一种用于3d打印的导电丝,包含权利要求1所述的导电聚合物。

14. 一种包含权利要求1所述的导电聚合物的导电油墨和/或糊。

导电聚合物、它们的制造方法、以及它们的应用

[0001] 发明人

[0002] 金溶进 (KIM, Yong-Jihn)。

[0003] 受让人

[0004] 尖端塑料, 马亚圭斯, 波多黎各, 00680 (Cutting-Edge Plastics, Mayaguez, PR 00680)。

[0005] 相关申请的引用

[0006] 本申请要求于2015年5月1日提交的题目为“New Generation Conducting Plastics, Manufacturing Method Thereof, and their Applications including hot surface igniters, electronics devices, 3d printing, and lightweight materials for automobiles and aerospace”的美国临时专利申请系列号62/155,479的优先权, 其全部内容以引用方式结合于本文。

[0007] 联邦资助研究

[0008] “本发明是在由国家科学基金会资助的NSF SBIR, 1315159下在政府支持下完成的。政府对本发明有一定的权利。”

技术领域

[0009] 本发明涉及具有超过1,000°C的高熔点的新型的导电聚合物或塑料, 它们的合成, 以及它们在以下各项中的应用: 电线、胶带、和电缆、电子器件、热表面点火器 (hot surface igniter)、3d打印、用于空间研究的辐射屏蔽材料、以及用于汽车和航空航天工业的轻质结构材料。

背景技术

[0010] 已发现聚乙炔是高导电样金属, 这是由于p掺杂 [A. J. Heeger et. Al., 美国专利4, 222, 903], 以及这种发现开辟了导电聚合物的新前沿。然而, 它的物理和机械性能变得对于实际应用不是足够好。后来, 发现了其它导电聚合物, 如聚苯胺、聚吡咯、聚(对亚苯基亚乙烯基) (PPV)、和聚(3,4-亚乙二氧基噻吩) (PEDOT)。

[0011] 这些导电聚合物基本上是共轭聚合物, 由于掺杂, 其可以是导电的。

[0012] 目前, 导电聚合物用于电子器件, 如发光二极管 (LED)、太阳能电池、手机显示器、笔记本显示屏、场效应晶体管、生物传感器、和超级电容器 [M. Ates, T. Karazehir, 和 A. S. Sarac, Conducting Polymers and Their Applications, Current Physical Chemistry, 2, 224 (2012)]。尤其是, PEDOT用于广泛的应用, 如防静电涂料、透明和柔性电极、低ESR (等效串联电阻 (Equivalent Series Resistance)) 电解电容器、用于显示器和照明应用的有机LED、以及有机太阳能电池。但这些聚合物需要昂贵的过程并且它们易受热损坏, 而这种新一代无机导电聚合物可以成本有效地生产并且具有超过1,200°C的高熔点。

[0013] 注意, PEDOT可以具有电导率1,000S/cm, 即, 电阻率 $10^{-3}\Omega\text{cm}$, 其对于电力传输 (power transmission) 和分配不是足够好。新一代导电聚合物可以具有约 $1.5 \times 10^{-6}\Omega\text{cm}$ 的电

阻率,其打开了电线和电缆用于电力行业的机会。

[0014] 可以以高度结晶形式(90%结晶度和10%非晶相)来合成聚乙炔(具有 10^5S/cm 等级的电导率)[M.Angelopoulos et al.,美国专利6,616,863],虽然由于聚合物的不溶性、不可处理和环境不稳定的特性,其应用不可行。

[0015] 基于硼的聚合物,如氮化硼聚合物[M.Cote,P.D.Haynes,和C.Molteni, Phys.Rev.B 63,125207(2001)],没有良好的电气性能。另一方面,Electriplast公司的导电性混合塑料(conductive hybrid plastics)是可用的,尽管其需要基于昂贵的纳米技术的制造。

[0016] 借助于良好建立的丝制造技术,铜在电气行业占主导地位已有百年以上。用于高压13,200V电力传输的最常见的导体是钢增强的铝导体(aluminum conductor steel reinforced)(ACSR),而铜则用于较低电压4,160V配电。

[0017] 关于铜包铝线(copper clad aluminum wire)(CCAW)的专利是相当老的并且已经过期[Kudo et al.,美国专利5,223,349]。我们预计这种导电聚合物将导致优良品质的Cu护套电线,其优于铜包铝线(CCAW)和钢增强的铝导体(ACSR)并且甚至可以与纯铜线媲美,其具有大大降低的价格、轻得多的重量、和好得多的耐热性。

[0018] 由于低密度和高强度重量比,镁和镁合金用于汽车轮和其它汽车零件[Z.Yang et al.,Acta.Metall Sin.21,313(2008)]。分别地,镁具有密度 1.74g/cm^3 ,而Mg-Li合金则具有密度 1.4g/cm^3 。

[0019] 对于应用,如用于汽车和飞机的电线和结构材料,密度约 1g/cm^3 的这种导电聚合物的较轻的重量是超过金属的优点。这种新一代导电聚合物是耐久的、非常轻的、和非常强的(strong),其是用于汽车和飞机的轻质结构材料的可行的选择。

[0020] 目前,SiC和SiN用于热表面点火器。SiC是脆弱的以及SiN是更昂贵的。这种新一代导电聚合物可以用于热表面点火器。相比与目前的SiC和SiN表面点火器,这种导电聚合物将是更便宜和更耐久的。

发明内容

[0021] 在本文中示例性地描述的一种实施方式一般可以表征为具有超过 $1,000^\circ\text{C}$ 的高熔点的无机导电聚合物。新的导电聚合物可以包含碳、Mg、和硼,具有非磁性元素,如Sc、Ti、Ca、和O,以及磁性元素,如Fe、Co、Ni、和Mn。它的电阻率可以为 $10^{-6}\ \Omega\ \text{cm}$ 至 $10^{18}\ \Omega\ \text{cm}$ (通过改变成分的浓度)。

[0022] 在本文中示例性地描述的另一实施方式一般可以表征为用于制造导电聚合物的方法。上述方法可以包括制备熔点超过 $1,000^\circ\text{C}$ 的导电聚合物,包括:

[0023] 制备包含C、Mg和B的材料;

[0024] 在该材料中形成磁性离子;以及

[0025] 在材料中形成非磁性离子,

[0026] 其中电阻率为 10^{-6} 欧姆厘米至 10^{18} 欧姆厘米。

[0027] 在本文中示例性地描述的又一种实施方式一般可以表征为包含本文描述的聚合物的电线、胶带、和电缆、热表面点火器,电子器件,如电池、太阳能电池、LED、超级电容器、和电解质,以及用于汽车和航空航天工业的轻质结构材料。

[0028] 通过参考以下对本发明的描述,经常参照附图,本发明的这些和其它方面将变得明显的。

附图说明

[0029] 图1示出原型导电聚合物样品的制造方法。

[0030] 图2示出通过压制颗粒技术(pressed pellet technique)所制作的典型的新一代导电聚合物。

[0031] 图3示出导电聚合物的SEM图像。

[0032] 图4示出导电聚合物的XRD。

[0033] 图5示出常用聚合物,聚(乳酸),的XRD。来自B.W.Chieng,N.A.Ibrahim,W.M.Z.W.Yunus,M.Z.Hussein,Y.Y.Then,和Y.Y.Loo,Polymers,6,2232(2014)。

[0034] 图6(a)和图6(b)示出安装在样品架上的导电聚合物的片,图6(a)PPMS(物理性能测定系统(Physical Property Measurement System)),图6(b)具有 $25\ \Omega$ 的电阻。

[0035] 图7示出导电聚合物的电阻, $3.3\text{m}\ \Omega$ 。

[0036] 图8示出漂浮的导电聚合物粉末(floating conductive polymer powder)。

[0037] 图9示出使用1,150°C马弗炉的熔点测试结果。

[0038] 图10示出新一代导电聚合物定位在材料之中的示意图。

[0039] 图11示出目前的导电聚合物和新一代导电聚合物的电导率的比较。

[0040] 图12示出新一代导电聚合物的示意性相图。MC和NMC分别是指磁性组分和非磁性组分。

具体实施方式

[0041] 本发明的实施方式一般可以表征为具有超过 $1,000^\circ\text{C}$ 的高熔点,包含碳、Mg、和硼,具有非磁性元素,如Sc、Ti、Ca、和O,以及磁性元素,如Fe、Co、Ni、和Mn的无机导电聚合物。它们是极耐久的、硬的、以及非常轻的,密度为约 $1\text{g}/\text{cm}^3$ 。通过改变成分的浓度,可以容易地操纵它们的电气和机械性能。例如,我们预计通过改变成分的浓度,电阻率可以为 $10^{-6}\ \Omega\ \text{cm}$ 至 $10^{18}\ \Omega\ \text{cm}$ 。

[0042] 根据Y.-J.Kim的美国专利7,791,343,并得到NSF SBIR第一阶段资助,1315159的支持,通过添加磁性和非磁性杂质,在 MgB_2 的高温和高压烧结过程中,通过熔点超过 $1,000^\circ\text{C}$ 的新一代导电聚合物的发现来实现本发明的实施方式。超过 900°C 的高温和高压烧结揭示了用来产生熔点超过 $1,000^\circ\text{C}$ 的新一代导电聚合物的特殊的(exotic)化学反应。对于高温相无机导电聚合物,好像是冰山一角。

[0043] 图1示出按照本发明的一种实施方式的导电聚合物样品的制造方法。粉末套管(powder-in-tube) (PIT) 技术[N.Varghese,K.Vinod,A.Rao,Y.K.Kuo,和U.Syamaprasad,J.Alloys compd,470,63(2009)]和颗粒制造方法(pellet fabrication process)可以用于制造导电聚合物。化学计量地混合C、Mg、B、以及磁性和非磁性元素的粉末,然后在不锈钢管中或在颗粒模具(pellet die)中压制。对于烧结,在超过 900°C 下施加热量至少一小时。基本上固相反应用来制作本体导电聚合物(bulk conductive polymer),其容易按比例放大用于大规模制造和良好的质量控制。此外,该方法比导电聚合物的通常的制造方法更便

宜。

[0044] 图2示出按照本发明的一种实施方式通过颗粒技术 (pellet technique) 制作的典型的导电聚合物。

[0045] 图3示出导电聚合物的SEM图像。清楚地看到非晶相。强调的是,它不是多孔的。图4中的XRD图案证实了导电聚合物的非晶相。图5示出用于比较的典型聚合物,聚(乳酸),的XRD图案[B.W.Chieng,N.A.Ibrahim,W.M.Z..Yunus,M.Z.Hussein,Y.Y.Then,和Y.Y.Loo, Polymers,6,2232 (2014)]。注意在两种情况下的宽XRD峰。

[0046] 从图2中的导电聚合物切割小片,用于通过PPMS (物理性能测量 (Physical Property Measurement)) 的电阻测量,如图6 (a) 所示。在室温下,电阻是约25 Ω ,如图6 (b) 所示。

[0047] 可以通过改变成分的浓度来容易地调节导电聚合物的电阻,如图7所示。电阻是约3.3毫欧姆。这证明对于增加样品的电导率而言,硼不是关键的,虽然硼可以用来制作具有所期望的性能的样品,如更加耐久、坚固、和更稳定。

[0048] 令人着迷的是看到,这种无机导电聚合物粉末漂浮在水上,如图8所示。很显然,纯的导电聚合物具有约1.0g/cm³的质量密度。事实上,由于一些氧化,样品的密度是约1.15g/cm³。当我们降低氧气污染时,相比与铜的1.67X10⁻⁶ Ω cm,电阻率达到2.88X10⁻⁶ Ω cm。

[0049] 熔点似乎是超过1,200 $^{\circ}$ C,虽然通过马弗炉被测试仅达到1,150 $^{\circ}$ C (由于缺乏必要的炉子),如图9所示。虽然,在316不锈钢网上的导电聚合物显示达到那个温度时的结构完整性而没有任何损坏的迹象。白斑点是由于在马弗炉中的热处理过程中的氧化。此外,3,000 $^{\circ}$ C Bernzomatic火炬用来熔化那些聚合物而没有成功,证实了非常高的熔点。

[0050] 虽然尚未确定新一代导电聚合物的分子结构,但它具有独特的优良的性能,这是由于它享有金属、陶瓷和塑料的一些有用的性能,如图10所示,其示出新一代导电聚合物在材料之中的定位的示意图。注意,MgB₂是陶瓷金属 (具有共价键和金属键),而导电聚合物是具有交替的双键和单键的碳主链的共轭聚合物。它们的重叠的p轨道导致金属行为。工程塑料还具有独特的性能组合,如耐热、耐磨、耐冲击、和耐火。

[0051] 图11示出目前的导电聚合物和新一代导电聚合物的电导率的比较的示意图。图12示出新一代导电聚合物 (塑料) 的示意性相图。MC和NMC分别是指磁性组分和非磁性组分。碳似乎形成 (共轭) 聚合物的主链,而硼可以取代部分的C。因此,硼不是那么重要,虽然硼可以使样品具有一些期望的性能。磁性和非磁性离子使聚合物更具导电性。

[0052] 按照本发明的一些实施方式,磁性杂质可以,例如,包括至少一种杂质,其选自自由具有部分填充的d电子的离子 (即,过渡金属) 如Mn、Fe、Ni、Cr、Co、Ru、Rh等;具有部分填充的f电子的离子 (即,稀土元素) 如Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、U等;以及磁性纳米颗粒 (例如,磁性沉淀物) 组成的组。

[0053] 按照本发明的一些实施方式,非磁性离子可以,例如,包括至少一种离子,其选自自由具有s-电子和/或p-电子的非磁性离子如Zn、Al、Ca、Sc、Ti、V、O、S、Li等组成的组。

[0054] 可以依据最佳电气和机械性能来确定磁性离子和非磁性离子的最佳量。在一种实施方式中,磁性离子的浓度可以为聚合物材料的0.1at.%至20at.%。

[0055] 在一种实施方式中,非磁性离子的浓度可以为聚合物材料的1at.%至40at.%。

[0056] 在本文中示例性地描述的另一实施方式一般可以表征为用于制造熔点超过1,

000°C的无机导电聚合物的方法。用于制造熔点超过1,000°C的导电聚合物的方法可以包括制备包含C、Mg和B的材料,在材料中形成磁性离子,以及在材料中形成非磁性离子,其中电阻率是 $10^{-6} \Omega \text{ cm}$ 至 $10^{18} \Omega \text{ cm}$ 。

[0057] 按照本发明的实施方式,任何可用的技术可以用来制造具有超过1,000°C的高熔点的导电聚合物,如固态反应、化学气相沉积(CVD)、脉冲激光沉积(PLD)、分子束外延(molecular beam epitaxy)(MBE)、溅射、粉末套管(powder-in-tube)(PIT)技术、颗粒制造方法(pellet making process)、先进的分散技术、化学反应、和浇铸等。

[0058] 如将理解的,可以以许多方式来实践本发明的实施方式。在以下各段中的内容是本发明的一些实施方式的非限制性讨论。

[0059] 根据本发明,新一代导电聚合物可以用于多种应用,如电线、胶带和电缆、电线线束(electric wire harness)、热表面点火器、电子器件,包括电池、太阳能电池、LED、超级电容器、和电解质、以及用于汽车和航空航天工业的轻质结构材料。

[0060] 在一种实施方式中,熔点超过1,000°C、电阻率为 $10^{-6} \Omega \text{ cm}$ 至 $10^{18} \Omega \text{ cm}$ 的无机导电聚合物包括:碳、Mg、和硼;聚合物材料中形成的磁性离子;以及聚合物材料中形成的非磁性离子。

[0061] 在另一种实施方式中,用于制造具有超过1,000°C的高熔点的导电聚合物的方法包括以下步骤:制备电阻率为 $10^{-6} \Omega \text{ cm}$ 至 $10^{18} \Omega \text{ cm}$ 的聚合物材料;在聚合物材料中形成磁性离子;以及在聚合物材料中形成非磁性离子。

[0062] 本发明的实施方式可以容易适应于铜护套导电聚合物电线、胶带、和电缆(使用粉末套管(powder-in-tube)(PIT)技术和挤出)。

[0063] 虽然已经在上面示例性地示出和描述了本发明的实施方式,但是本领域的技术人员可以理解的是,在不脱离如由所附权利要求限定的本发明的精神和范围的情况下,可以在形式和细节上进行各种改变。

[0064] 提供本发明的以下实施例以说明本发明而并不旨在限制本发明的范围。

[0065] 实施例1

[0066] 对于用于汽车和飞机的耐久的轻质结构材料,绝缘聚合物看起来更好。通过颗粒制造方法(pellet making process)来制备电阻率为 $0.2 \text{ M} \Omega \text{ cm}$ 的一种绝缘聚合物,如图1所示。成分的原子浓度如下:C[19.81%],O[19.92%],Mg[56.11%],Ti[1.20%],以及Co[2.96%]。它是非常轻的、坚固的、和非常强的。

[0067] 实施例2

[0068] 对于在电子器件和电力传输和分配中的应用,高导电聚合物是所期望的。通过PIT技术来制备一种高导电聚合物样品,如图1所示,具有 $3.3 \text{ m} \Omega$ 的电阻,如图7所示。成分的原子浓度如下C[40.0%],O[5%],Mg[45.0%],Ti[5.0%],以及Co[5.0%]。

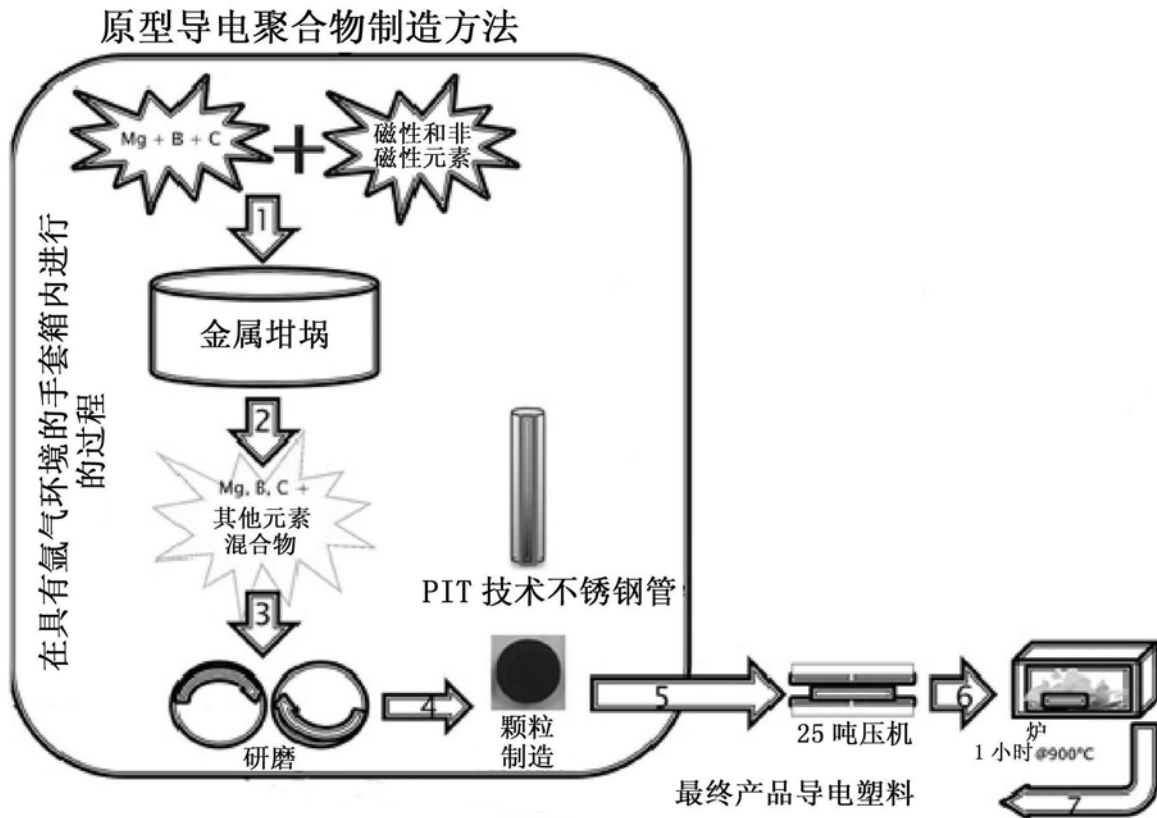


图1

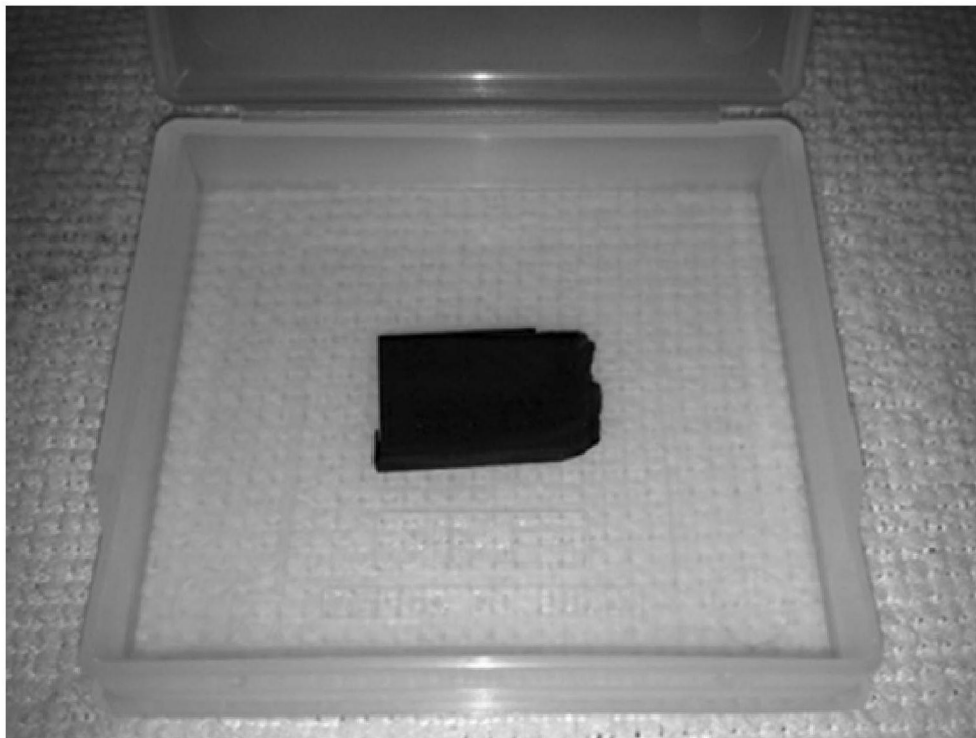


图2

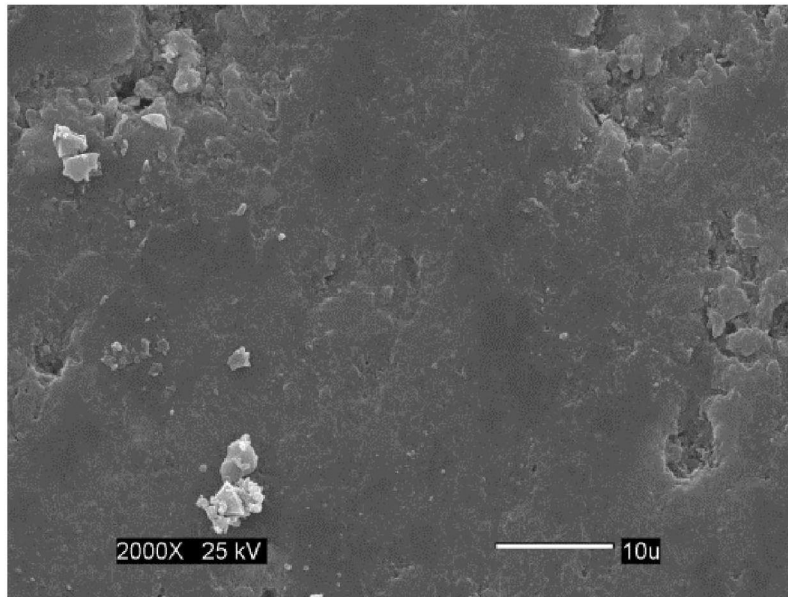


图3

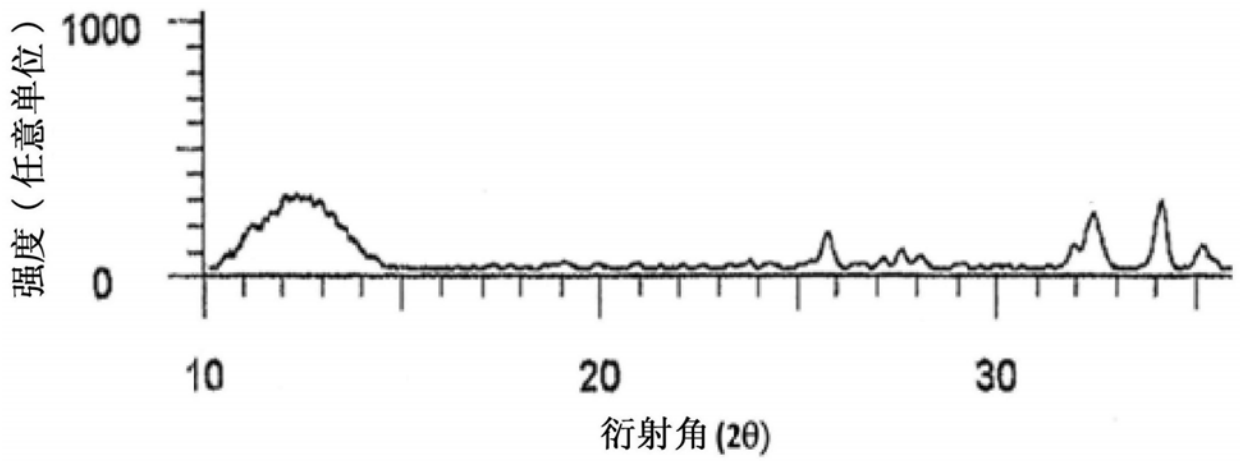


图4

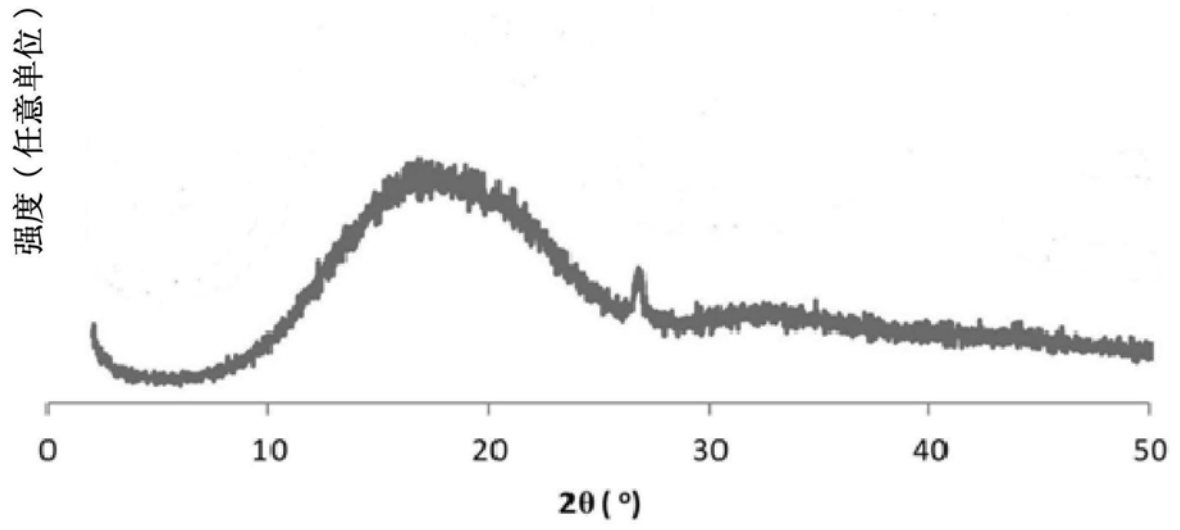


图5

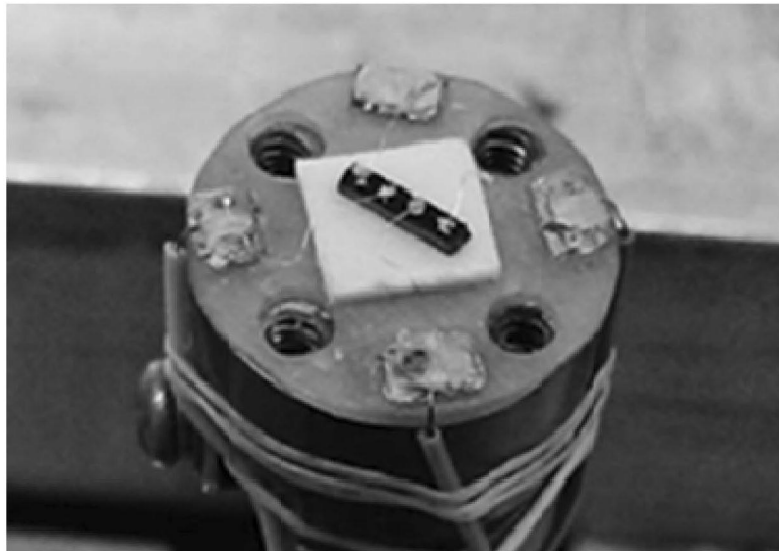


图6 (a)

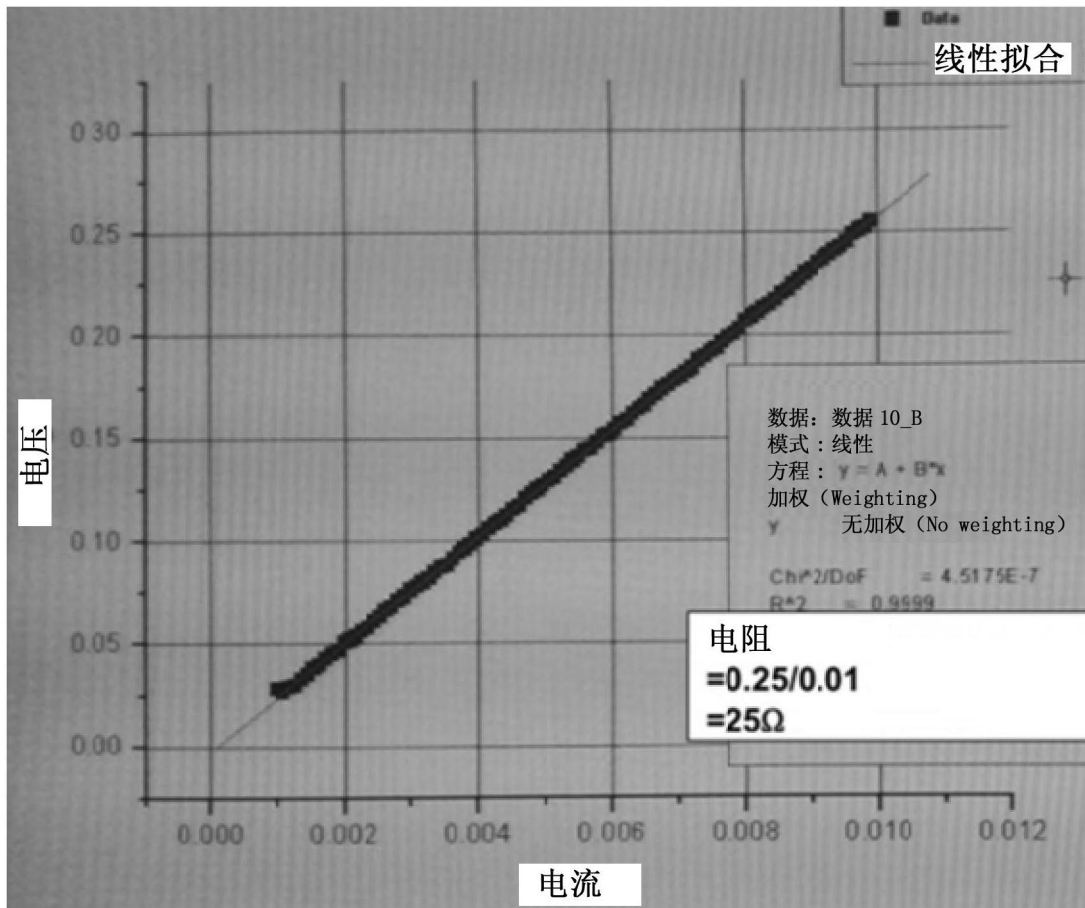


图6 (b)



图7



图8

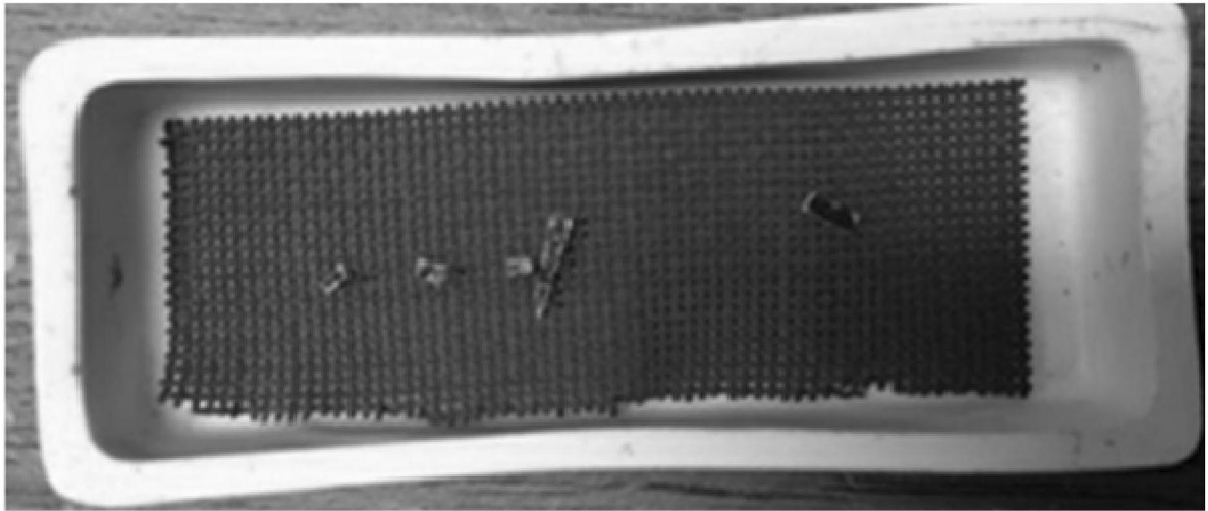


图9

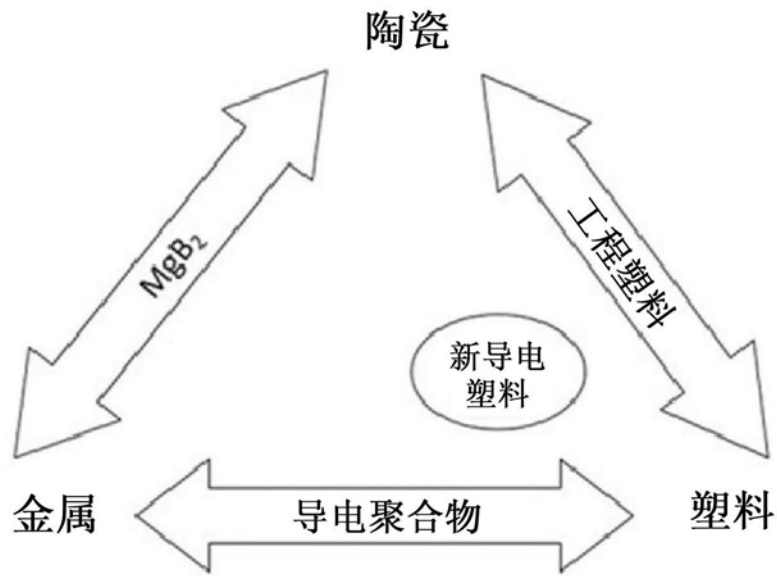


图10

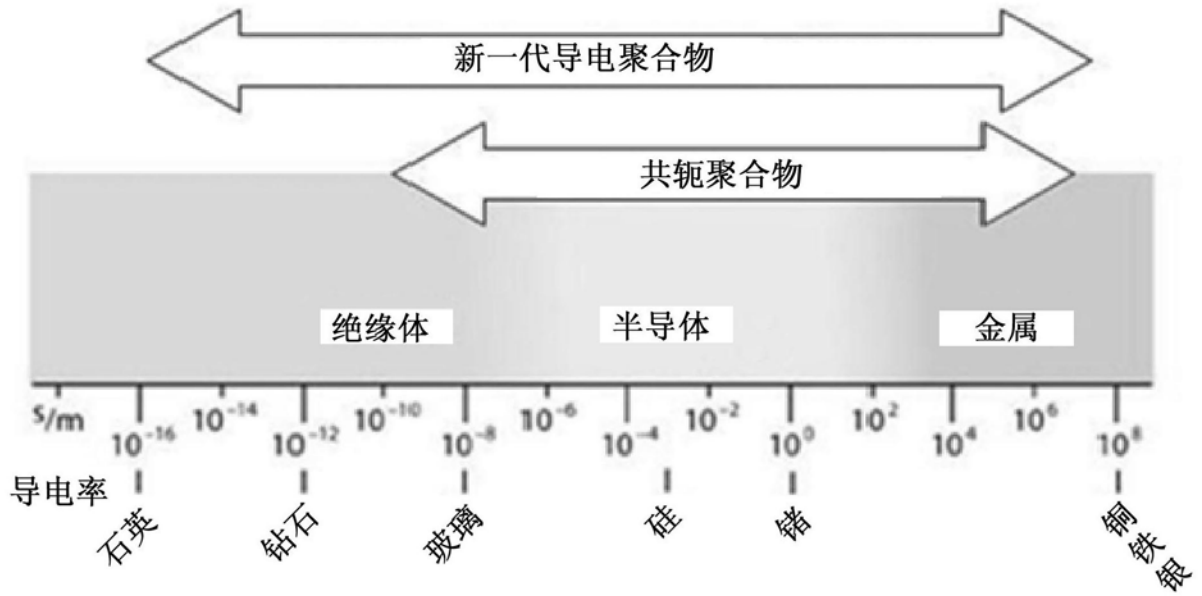


图11

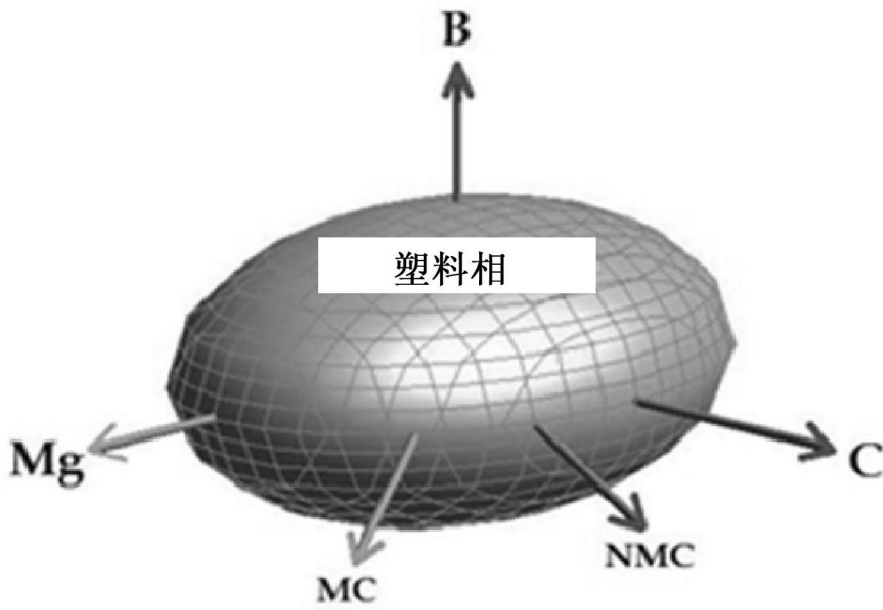


图12