



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108928811 B

(45) 授权公告日 2023. 08. 01

(21) 申请号 201810503719.5

C01B 32/162 (2017.01)

(22) 申请日 2018.05.23

C01B 32/174 (2017.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C01B 32/159 (2017.01)

申请公布号 CN 108928811 A

H01M 4/62 (2006.01)

(43) 申请公布日 2018.12.04

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

US 2008258117 A1, 2008.10.23

15/604,131 2017.05.24 US

WO 2005052053 A1, 2005.06.09

(73) 专利权人 本田技研工业株式会社

CN 1972739 A, 2007.05.30

地址 日本东京都

WO 2005096089 A1, 2005.10.13

专利权人 纳米综合加有限公司

US 2016082404 A1, 2016.03.24

(72) 发明人 A·哈鲁特尤亚恩 N·皮尔斯

US 2016082404 A1, 2016.03.24

E·M·皮格斯

CN 103204492 A, 2013.07.17

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

CN 1922347 A, 2007.02.28

11256

顾玲玲等. 碳纳米管/高分子复合材料的制备及应用研究进展.《高分子材料科学与工程》.2009, (第11期),

专利代理师 刘迎春 王春俏

审查员 赵梦佳

(51) Int. Cl.

C01B 32/164 (2017.01)

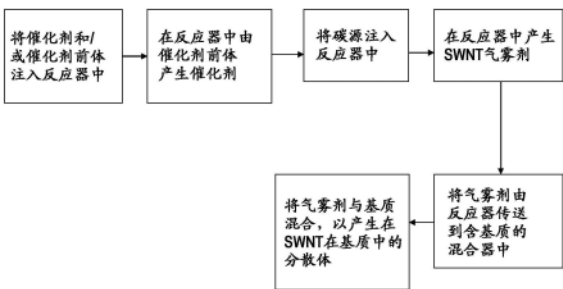
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

通过单一步骤分散来制备碳纳米管改性的
电池电极粉末

(57) 摘要

本发明涉及一种制备单壁碳纳米管 (SWNT) 的方法, 包括用于制备SWNT在电池电极粉末中的均匀分散体的单一步骤。该方法可以包括提供与混合器流体连通的反应器, 其中将含有SWNT的气雾剂从反应器直接传送到含有电池电极粉末的混合器。



1. 用于制备单壁碳纳米管在电池电极粉末中的分散体的方法,所述方法包括:
在反应器中制备含有所述单壁碳纳米管的气雾剂;和
将所述气雾剂从所述反应器直接传送到含有所述电池电极粉末的混合器,以产生所述分散体,
其中所述电池电极粉末包含电池电极粉末主要材料和次要材料,所述次要材料为表面活性剂,或表面活性剂和粘合剂的混合物,
其中所述单壁碳纳米管与所述电池电极粉末的比率为0.01至80重量%,
其中所述表面活性剂包含十二烷基硫酸钠。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述电池电极粉末主要材料包含有机溶剂。
3. 根据权利要求2所述的方法,其中所述有机溶剂包含N-甲基吡咯烷酮。
4. 根据权利要求1所述的方法,其中,随着所述气雾剂被传输到所述混合器,连续地混合所述电池电极粉末。
5. 根据权利要求4所述的方法,其中所述电池电极粉末通过设置为所述混合器的一部分的机械搅拌器、磁力搅拌器、球磨机、超声波仪、或其组合被连续地混合。
6. 根据权利要求1所述的方法,其中随着在所述反应器中生产所述单壁碳纳米管,将所述气雾剂连续地传送到所述混合器。
7. 根据权利要求1所述的方法,其中通过使碳源和催化剂在所述反应器中接触来生产所述单壁碳纳米管。
8. 根据权利要求7所述的方法,其中所述催化剂包含金属。
9. 根据权利要求7所述的方法,其中催化剂前体在所述反应器中转化成所述催化剂。
10. 根据权利要求7所述的方法,其中所述催化剂包含纳米颗粒。
11. 根据权利要求1所述的方法,其中所述单壁碳纳米管与所述电池电极粉末的比率为0.01至50重量%。

通过单一步骤分散来制备碳纳米管改性的电池电极粉末

技术领域

[0001] 本发明一般性地涉及一种制造单壁碳纳米管(SWNT)的方法。该方法包括一个用于制备SWNT在电池电极粉末中的均匀分散体的单一步骤。

背景技术

[0002] SWNT为用于例如导电和导热的功能材料提供了许多益处。在许多情况中,SWNT被分散在电池电极粉末材料中以制造碳增强的复合材料,相对于相应的非复合材料,其通常具有改进的性能。

[0003] 然而,现有的分散技术不仅昂贵,而且降低了纳米管的性能,导致纵横比减小并引入了缺陷。这些技术最终需要更多的纳米管负载(以重量百分比计)用以提高性能。另外,现有的技术常常导致SWNT在复合材料中高度附聚。

[0004] 因此,本领域中需要一种优选地减少SWNT附聚的更有效的用于制备含SWNT的分散体的方法。

发明内容

[0005] 本发明一般性地涉及制造SWNT的方法,所述SWNT例如可用作复合材料中的添加剂,例如用于电池电极中。特别地,本发明提供了用于制备SWNT在电池电极粉末中的均匀分散体的单一步骤方法。该方法可包括提供与混合器流体连通的反应器,其中将含有SWNT的气雾剂从反应器直接传送到具有电池电极粉末的混合器。

[0006] 本发明的各方案还涉及SWNT、含SWNT的分散体和包含可通过本文中公开的方法获得的SWNT的复合材料。此外,本发明的各方案还涉及用于制备如本发明中所述的含SWNT的分散体的装置。

附图说明

[0007] 图1示出了用于制备根据本发明的各方案的含SWNT的分散体的示例性装置。

[0008] 图2示出了描绘用于制备根据本发明的各方案的含SWNT的分散体的示例性方法的流程图。

具体实施方式

[0009] 本发明一般性地涉及制造SWNT的方法,所述SWNT例如可用作复合材料中的添加剂,例如用于电池电极中。具体地,本发明提供了用于制备SWNT在电池电极粉末中的均匀分散体的单一步骤方法。该方法可包括提供与混合器流体连通的反应器,其中将含有SWNT的气雾剂从反应器直接传送到含有电池电极粉末的混合器。

[0010] 本发明的方法包括提供用于制备SWNT气雾剂的反应器。根据一些方案,该反应器被配置用于与用于制备SWNT的化学气相沉积(CVD)方法一起使用。

[0011] 该反应器可以与催化剂源和/或催化剂前体源和碳源流体连通。例如,如图1中所

示,反应器1可以与源室2流体连通,构造源室2来容纳催化剂和/或催化剂前体和/或碳源。根据一些方案,该反应器可以与一个或多个源室流体连通。例如,催化剂和/或催化剂前体和/或碳源气体可以容纳在不同或相同的源室中。

[0012] 该方法可以包括将催化剂和/或催化剂前体和碳源注入反应器中。例如,反应器可以设有用于将催化剂和/或催化剂前体从源室注入反应器的第一入口。第一入口可以与例如如图1中所示的液体泵3连通,其可以将催化剂和/或催化剂前体从源室2泵送到反应器1。

[0013] 如本文中所述的,术语“催化剂”是指引起或加速化学反应的组分,所述化学反应例如为SWNT的合成。催化剂可以包含例如金属。金属的实例包括但不限于过渡金属,镧系金属,铜系金属及其组合。例如,所述催化剂可以包含过渡金属如铬(Cr)、钼(Mo)、钨(W)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)、钌(Ru)、铑(Rh)、钯(Pd)、锇(Os)、铱(Ir)、铜(Cu)、银(Ag)、金(Au)、镉(Cd)、钪(Sc)、钇(Y)、镧(La)、铂(Pt)、和/或其组合。

[0014] 根据一些方案,可以将催化剂前体注入反应器中,代替催化剂或与催化剂组合。如本文中所述,术语“催化剂前体”是指可以转化为活性催化剂的组分。催化剂前体的实例包括但不限于过渡金属盐,如硝酸盐、乙酸盐、柠檬酸盐、氯化物、氟化物、溴化物、碘化物、和/或其水合物。例如,所述催化剂前体可以是金属茂、金属乙酰丙酮化物、金属酞菁、金属卟啉、金属盐、金属有机化合物、金属硫酸盐、金属氢氧化物、金属碳酸盐、或它们的组合。

[0015] 根据一些方案,所述催化剂可以在反应器内由催化剂前体来制备。例如,在已经将催化剂前体注入到反应器中之后,可以在制备SWNT之前将催化剂前体的一种组分或所有组分、例如金属还原成活性催化剂。所述反应器可以包括可在其中生产催化剂的第一区域。

[0016] 根据一些方案,所述催化剂和/或催化剂前体可以作为纳米颗粒提供。例如,所述催化剂和/或催化剂前体可以具有约0.01至500nm,优选约0.01至250nm,甚至更优选约0.05至200nm,并且最优选约0.5至100nm的直径。

[0017] 根据一些方案,可以将催化剂和/或催化剂前体作为液体、喷雾剂或气雾剂注入反应器中。例如,可以在注入反应器之前将催化剂和/或催化剂前体与第一载气、如惰性气体混合。所述惰性气体的实例包括但不限于氩气、氢气、氦气、氮气及其混合物。例如,如图1中所示,可以在注入反应器之前将催化剂和/或催化剂前体与氢气组合。

[0018] 该方法还可以包括将碳源注入到反应器中。根据一些方案,反应器可以设有第二入口,其用于将碳源从源室注入到反应器。第二入口可以与第一入口相同或不同。第二入口可以与液体泵连通,液体泵可以将碳源从源室泵送至反应器。

[0019] 所述碳源的实例包括但不限于烃、醇、酯、酮、芳族化合物、醛及其组合。例如,所述碳源可选自二甲苯、丙烷、丁烷、丁烯、乙烯、乙醇、一氧化碳、丁二烯、戊烷、戊烯、甲烷、乙烷、乙炔、二氧化碳、萘、己烷、环己烷、苯、甲醇、丙醇、丙烯、商业燃料气体(例如液化石油气、天然气等)、及其组合。

[0020] 根据一些方案,所述碳源可以作为液体、喷雾剂或气雾剂来注射。例如,所述碳源可以与第二载气混合,其中第二载气与第一载气相同或不同。该碳源可以在催化剂和/或催化剂前体之前、之后或同时注入到反应器中。

[0021] 根据一些方案,可以在反应器中生产SWNT的气雾剂。例如,所述碳源可以在反应器中通过热分解和/或催化分解在催化剂颗粒的表面分解,由此导致SWNT的形成和/或生长。

[0022] 根据一些方案,可以使用一个或多个热源、例如炉,来维持和/或改变反应器的温

度。如图1中所示,炉4可以邻近反应器1。例如,炉4可以邻近反应器1的一个或多个部分的一侧、两侧或更多侧,或者可以完全围绕反应器1的一个或多个部分。

[0023] 一个或多个热源可以将反应器1的温度保持在适合于本文中所述的一个或多个反应的温度下。例如,炉4可以将反应器的温度保持在适于将催化剂前体还原成活性催化剂和/或适于合成和/或形成SWNT的温度下。

[0024] 根据一些方案,反应器1的不同区域可以被保持在不同的温度下。例如,反应器的第一区域可以被保持在适于将催化剂前体还原成活性催化剂的温度下,并且反应器的第二区域可以被保持在适合于SWNT合成和/或生长的温度下。根据一些方案,反应器1的每个区域可以被相同和/或不同的热源加热。

[0025] 根据一些方案,一个或多个热源可以将反应器的温度保持在约200至1600℃之间的温度下。

[0026] SWNT可以作为气雾剂存在于反应器中。该方法可以包括将含有SWNT的气雾剂从反应器直接传送到混合器,该混合器包含电池电极粉末。例如,如图1中所示,混合器5可以设置为与反应器1流体连通。混合器5可以在反应器1之上、之下或旁边。根据一些方案,随着合成SWNT,可以将气雾剂连续地引入混合器。或者,一旦已经合成了一部分或全部的SWNT,则可以将含有SWNT的气雾剂引入混合器。

[0027] 根据一些方案,所述电池电极粉末可以是能够提供分散的SWNT材料的任何材料。例如,所述电池电极粉末可以包含电池电极粉末主要材料。如本文中所用,术语“电池电极粉末主要材料”是指存在于电池电极粉末中的最主要的材料,例如构成该电池电极粉末的所有材料中具有最高重量百分比的材料。根据一些方案,所述电池电极粉末主要材料可以包括液体,例如金属合金、碳沥青、分散的石墨烯或氧化石墨烯片的溶液,焦油,水泥,沥青,选自咪唑鎓基液体的离子液体,有机溶剂(例如N,N-二甲基甲酰胺或N-甲基吡咯烷酮),熔融聚合物(例如熔融的聚酯、环氧树脂、聚酰亚胺、有机硅酮、尼龙、特氟龙、聚苯乙烯、聚乙烯、或其组合),或者它们的组合。

[0028] 根据一些方案,所述电池电极粉末也可以包含一种或多种电池电极粉末次要材料。如本文中所用,术语“电池电极粉末次要材料”是指电池电极粉末的以比电池电极粉末主要材料少的量存在的一种或多种组分。

[0029] 根据一些方案,电池电极粉末次要材料可以包含表面活性剂,例如阴离子表面活性剂。阴离子表面活性剂的实例包括但不限于十二烷基硫酸钠(SDS)、羧酸盐、磺酸盐、硫酸盐、溴化十二烷基三甲基铵、辛基苯磺酸钠、磷酸酯和多磷酸酯、磷酸烷基酯、磷酸单烷基酯(MAP)、丁基苯磺酸钠、苯甲酸钠、和全氟羧酸的盐。

[0030] 根据一些方案,所述次要材料可以包含粘合剂。粘合剂的实例包括但不限于含氟树脂(例如,聚四氟乙烯(PTFE)或聚偏二氟乙烯(PVdF)),聚丙烯腈(PAN),聚酰亚胺树脂,丙烯酸树脂,聚烯烃树脂,或其组合。

[0031] 根据一些方案,所述含SWNT的气雾剂可以包含一种或多种载气,其将来自反应器的SWNT携带到混合器。例如,所述载气可以与用于将催化剂和/或催化剂前体和/或碳源注入反应器中的第一和/或第二载气相同。根据一些方案,额外的载气可以被注入或已经存在于反应器中。所述额外的载气可以与第一和/或第二载气相同或不同。例如,如图1中所示,反应器可以包括载气入口6,其中将额外的载气、如氢气,注入到反应器中。根据一些方案,

混合器5可以设置有出口11,以允许随着SWNT被分散在电池电极粉末内释放一种或多种载气。

[0032] 该方法包括将SWNT分散在电池电极粉末中。例如,混合器可以设有分散组件,例如机械搅拌器、磁力搅拌器、球磨机、超声波仪、或其组合。例如,如图1中所示,混合器5可以包括搅拌器7,该搅拌器7被配置成将SWNT 8分散在包含电池电极粉末主要材料9和次要材料10的电池电极粉末中。根据一些方案,SWNT可以在持续搅拌下被传送到混合器。

[0033] 根据一些方案,可以选择本文中的任何组分的量,以提供SWNT与电池电极粉末的特定比例。可以选择特定的比率,以实现在电池电极粉末中SWNT低附聚的情况。例如,SWNT与电池电极粉末的重量比可以为约0.01至100重量%,优选约0.01至80重量%,更优选约0.01至65重量%,并且最优选约0.01至50重量%重量%。

[0034] 根据一些方案,所述方法还可以任选地包括使用常用既定方法将所产生的分散体与活性材料混合和/或制备包含所述分散体的浆料。

[0035] 本发明还涉及SWNT、含SWNT的分散体和包括含可通过本文中公开的方法获得的SWNT和/或含SWNT的分散体的复合材料。例如,本发明涉及包含本文中所述的复合材料的电池电极。

[0036] 本发明还涉及用于制备如本文中所述的含SWNT的分散体的装置。应该理解的是,可以以各种方式(例如,在上面、下面、彼此的侧面)布置本文中所描述的装置的元件,只要它们不偏离本文中描述的功能即可。

[0037] 由于已经结合上述的示例方案描述了本文描述的各个方案,各种替代方案、修改、变体、改进和/或实质等同物,无论是已知的还是目前未预见到的或者可能是目前未预见到的,对于至少具有本领域普通技术的人员均可变得显而易见。因此,如上所述的实施例方案旨在说明,而非限制。在不脱离本发明的精神和范围的情况下可以做出各种改变。因此,本发明旨在涵盖所有已知或以后开发的替代方案、修改、变化、改进和/或实质等价物。

[0038] 因此,权利要求并非旨在受限于本文中示出的各方案,而是要符合与权利要求的语言一致的全部范围,其中以单数形式提及的要素并非旨在表示“一个和仅一个”,除非特别如此申明,而是“一个或多个”。已知的或将来将为本领域的普通技术人员已知的通过本发明所描述的各个方案的要素的所有结构和功能等同物明确地通过引用并入本文,并且旨在被权利要求所涵盖。此外,本文中公开的任何内容都并非旨在为公众做贡献,无论这些公开是否在权利要求中明确记载。任何权利要求要素都不应被解读为手段/方法加功能,除非使用短语“用于.....的手段/方法”明确表述该要素。

[0039] 此外,本文中使用词语“示例”来表示“用作实施例、实例或说明”。本文中被描述为“示例”的任何方案不一定被解释为比其他方案优选或有利。除非特别说明,否则术语“一些”是指一个或多个。诸如“A、B或C中的至少一个”,“A、B和C中的至少一个”和“A、B、C或其任何组合”的组合包括A、B、和/或C的组合,并且可以包括A的倍数、B的倍数或C的倍数。具体地,诸如“A、B或C中的至少一个”,“A、B和C中的至少一个”,和“A、B、C或其任何组合”可以是仅A,仅B,仅C,A和B,A和C,B和C或者A和B和C,其中任何这样的组合可以包含A,B或C的一个或多个成员。本文中公开的任何内容都并非旨在为公众做贡献,无论这些公开是否在权利要求中明确记载。

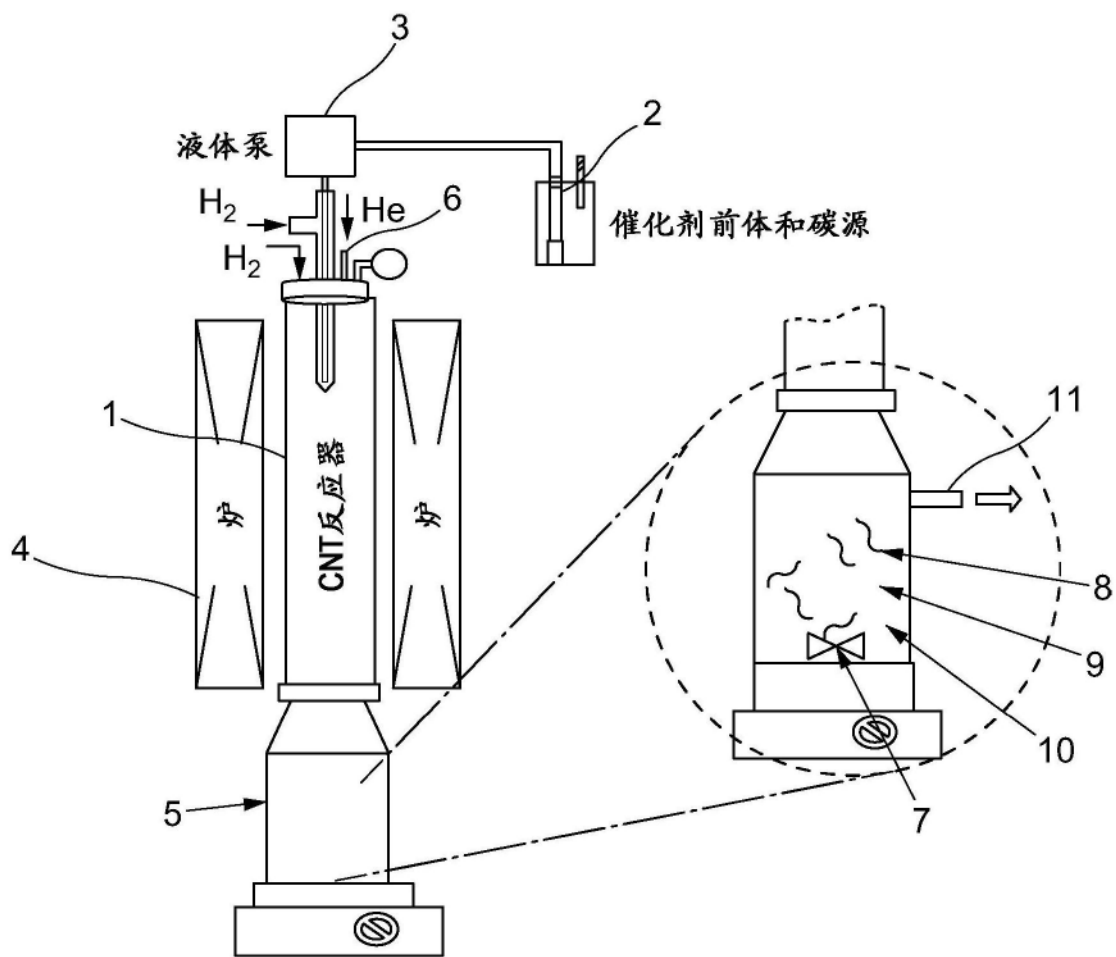


图1

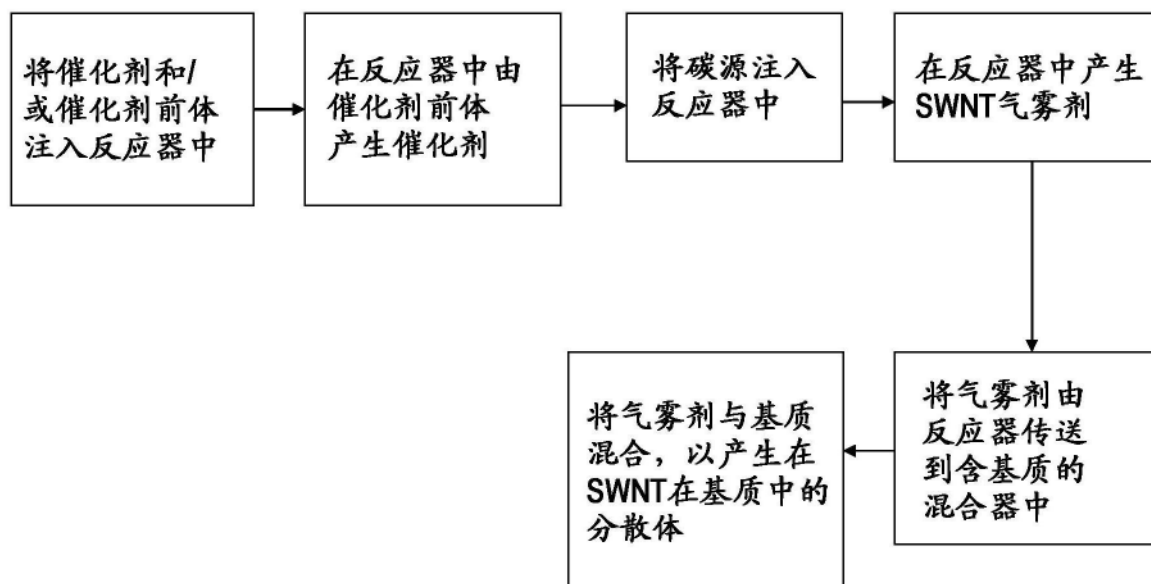


图2