



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 106029564 B

(45)授权公告日 2018.02.27

(21)申请号 201480053516.0

(22)申请日 2014.09.29

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106029564 A

(43)申请公布日 2016.10.12

(30)优先权数据

61/884,872 2013.09.30 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.03.28

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/057947 2014.09.29

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/048605 EN 2015.04.02

(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 保罗·埃韦里尔

克莱夫·P·博什尼亚克

迈克尔·戈捷

(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 蔡胜有 苏虹

(51)Int.Cl.

C01B 32/174(2017.01)

(56)对比文件

WO 2013026827 A1, 2013.02.28,

WO 2013042482 X, 2015.03.26,

EP 2583940 A1, 2013.04.24,

审查员 白璐

权利要求书2页 说明书11页

(54)发明名称

高碳纳米管含量流体

(57)摘要

公开了黏度小于约三泊的包含离散的碳纳米管的新的均匀流体,所述离散的碳纳米管的体积分数高于针对液体中随机定向的棒计算的逾渗阈值浓度。还公开了用于生产所述新流体的方法。所述流体可特别地用于制备电池糊料。

1. 一种均匀水性流体,其包含:

离散的碳纳米管,所述离散的碳纳米管包含以所述碳纳米管的重量计占0.5%至8%重量范围的氧部分;和

至少一种表面活性剂,

其中 $0.6 \leq V * (L/D) \leq 3$,其中V是体积分数;L是以纳米计的所述碳纳米管的平均长度,D是以纳米计的所述碳纳米管的平均直径,并且其中所述流体在25℃下的黏度小于3泊。

2. 根据权利要求1所述的流体,其中所述表面活性剂中的至少一种至少部分地结合至所述离散的碳纳米管。

3. 根据权利要求1所述的流体,其中大部分的离散的碳纳米管是末端开口的。

4. 根据权利要求1所述的流体,其中制备所述碳纳米管的剩余催化剂占所述碳纳米管的小于约2重量%。

5. 根据权利要求1所述的流体,其还包含选自碳质材料中的至少一个其他种类的物质。

6. 根据权利要求1所述的流体,其中所述表面活性剂以适于获得1:0.2至1:3的碳纳米管:表面活性剂重量比的量存在。

7. 根据权利要求1所述的流体,其中所述表面活性剂包含可溶于所述流体至占流体的重量至少0.5重量%的聚合物。

8. 根据权利要求1所述的流体,其中所述表面活性剂包含还含有氧和/或硫部分的聚合物,优选所述聚合物的分子量小于200kDa。

9. 根据权利要求1所述的流体,其中所述表面活性剂包含聚乙烯醇或聚乙烯醇共聚物,其中至少50摩尔%的乙烯单元含有羟基。

10. 根据权利要求1所述的流体,其中所述表面活性剂包含聚苯乙烯磺酸盐/酯。

11. 根据权利要求1所述的流体,其是温度稳定的,其中所述流体在0℃至60℃下保持可倾倒黏度。

12. 根据权利要求1所述的流体,其中所述表面活性剂是生物相容性的。

13. 根据权利要求1所述的流体,其中10%或更少的所述离散的碳纳米管的L/D为100至200,约30%或更多的所述离散的碳纳米管的L/D为40至80。

14. 根据权利要求1所述的流体,其中所述L/D分布是不对称的,意味着相对小百分比的离散的碳纳米管具有特定L/D,而更大量的离散的碳纳米管包括另一种长径比分布。

15. 一种铅酸电活性糊料,其包含根据权利要求1所述的流体。

16. 一种锂离子电活性糊料,其包含根据权利要求1所述的流体。

17. 一种光伏电活性糊料,其包含根据权利要求1所述的流体。

18. 一种电解质,其包含根据权利要求1所述的流体。

19. 一种墨,其包含根据权利要求1所述的流体。

20. 一种获得包含离散的碳纳米管和表面活性剂的均匀水性流体的方法,其中所述流体中所述碳纳米管的体积分数V在由式 $0.6 \leq V * (L/D) \leq 3$ 确定的范围内,其中L是以纳米计的所述碳纳米管的平均长度,D是以纳米计的所述碳纳米管的平均直径,以及其中所述水性流体在25℃下的黏度小于3泊,所述方法包括:

a) 形成在至少一种水性流体中包含2重量%至50重量%的离散的碳纳米管的混合物,所述离散的碳纳米管的表面包含以所述离散的碳纳米管的重量计占0.5%至8%的重量范

围的氧部分，

b) 以一定量向碳纳米管混合物中添加至少一种表面活性剂，所述量适于获得1:0.2至1:3的碳纳米管:表面活性剂重量比，

c) 任选地，向所述流体中添加作为溶液的所述表面活性剂，

d) 将所述水性流体的pH调节为4至9，

e) 任选地，用另外的水性流体调节所述碳纳米管的体积浓度，以及

f) 搅拌所述混合物同时使温度保持低于35℃。

高碳纳米管含量流体

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2013年9月30日提交的题为“高碳纳米管含量流体 (High Carbon Nanotube Content Fluids)”的美国临时专利申请序列号61/884872的优先权,其全部内容通过引用并入本文。

[0003] 关于联邦政府资助研究的声明

[0004] 不适用

背景技术

[0005] 如电纺丝和印刷的应用需要高度流动的流体,这是因为流体经常穿过微米或更小尺度直径的小孔。电纺丝使用电力来生产具有纳米尺度直径的聚合物纤维。当聚合物溶液或熔体表面上的电力克服了表面张力并引起带电射流喷射时,电纺丝发生。流体中具有碳纳米管可有助于产生电力和电压梯度均匀性以用于改善可印刷性。也非常期望具有浓缩但流动的碳纳米管流体以有效地分散到材料(例如,氧化铅或硅颗粒)中,所述材料可被制成用于能量储存或收集装置(例如,电池、电容器和光伏电池)的糊料。浓缩但流动的碳纳米管流体的另一种要求是用于形成均匀的薄导电涂层,例如在显示器和传感器中。涂层厚度通常为微米尺度或以下,并且需要更高浓度的固体以缩短干燥时间,从而降低制造成本。

[0006] 生产具有高固体含量的流动流体(其中所述固体是棒状结构)的挑战在于在一定浓度下所述棒可彼此相互作用。这就是所谓的逾渗阈值浓度(percolation threshold concentration)。研究表明,体积浓度逾渗阈值 V 通常符合公式: $V=0.6/(L/D)$,其中 L 是所述棒的长度,并且 D 是所述棒的直径。涉及该公式的实例是“Simulations and electrical conductivity of percolated networks of finite rods with various degrees of axial alignment”S.I.White B.A.DiDonna,M.Mu,T.C.Lubensky和K.I.Winey.Department of Materials Science&Engineering Departmental Papers(MSE),University of Pennsylvania 2009。比例 L/D 也称为棒的长径比。在逾渗阈值浓度之上,复合材料的性质显示出性能变化,例如黏度大大增加。例如,如果棒的相互作用是充分的,则可以形成凝胶。棒之间相互作用的性质可以是例如机械的或静电的。机械相互作用的实例是弹性棒缠绕的情况。

[0007] 碳纳米管可以按照管中壁的数目分类为单壁、双壁和多壁。碳纳米管的每个壁可以进一步分类为手性或非手性形式。目前,碳纳米管被制造成团聚的碳纳米管球或束。公知其具有良好的电性能和热性能。

[0008] PCT US2011/0294013A1公开了剥离的碳纳米管、其生产方法及产品。术语“剥离”或“离散”被用来指由其最初制备(例如在气相反应器中使用催化剂)得到的碳纳米管簇或相结合的碳纳米管束拆开(untangled)的碳纳米管。在制备离散的碳纳米管(其可以是单壁、双壁和多壁结构)的过程中,将纳米管切成段并任选地功能化。管的切割使管的长度减小为碳纳米管段(本文中定义为“分子钢筋(Molecular Rebar)”)的长度。

[0009] 已开发了多种方法以在溶液中解开(unbundle)碳纳米管。例如,可以通过氧化方

法使碳纳米管大幅度缩短,然后分散在稀溶液中。溶液中碳纳米管的浓度常常小于0.1重量/体积%。在表面活性剂的存在下,通过超声处理也可以使碳纳米管作为个体分散在溶液中。用于将碳纳米管分散在溶液中的示例性表面活性剂包括例如十二烷基硫酸钠和嵌段聚合物(例如由BASF以 **Pluronic®** 商标出售的聚环氧乙烷-聚环氧丙烷聚合物)。在一些情况下,可以由聚合物包覆的碳纳米管制备个体化的碳纳米管溶液。使用多糖、多肽、水溶性聚合物、核酸、DNA、多核苷酸、聚酰亚胺和聚乙烯吡咯烷酮也制备了个体化的单壁碳纳米管溶液。US7682590 B2中公开了分散在极性有机溶剂中的碳纳米管及其制造方法。在本公开内容中,使用非离子表面活性剂将从高压一氧化碳工艺中直接得到而未被氧化的单壁碳纳米管以0.01重量%的浓度分散在N-甲基吡咯烷酮中,并且进一步使用孔隙度为0.1微米至3微米的过滤器过滤。据报道,所得的更稀的单壁碳纳米管滤液混合物是稳定的并且不形成可见的聚集或沉淀。

[0010] 在流体介质(例如水)中解开碳纳米管的这些方法的每一种中,流体介质中碳纳米管的浓度低于其逾渗阈值体积浓度。由于碳纳米管的长度可以为几微米,而直径为1纳米至50纳米,这意味着逾渗阈值浓度可以与体积百分比分数一样小。因此,非常期望获得固体含量高于如由碳纳米管的长度和直径决定的逾渗阈值浓度的碳纳米管流体,以用于需要最大碳纳米管含量和最小溶剂含量或者最大碳纳米管含量和最小流体黏度的应用。应用的一个实例是向氧化铅糊料中添加离散的碳纳米管,在所述氧化铅糊料中容许水含量受限并且氧化铅糊料中需要高浓度的离散的碳纳米管。

[0011] 在一些应用(例如印刷墨和涂料)中,可以将含有浓度高于逾渗阈值的离散的碳纳米管的流体干燥以形成膜,其中离散的碳纳米管坍塌在彼此之上成为管和表面活性剂的密集网络。所述膜是不可粉化的(non-dustable)和导电的。所述膜(聚合物包封的离散的碳纳米管集合)使得用户的安全问题减少并使吸入风险最小。产生该膜的干燥工艺与墨印刷过程中观察到的相同;所印刷的墨也是不可粉化的,很好地粘附至纸和其他基材,并且离散的碳纳米管释放到空气或环境中的可能性最低。流动流体中更高浓度的离散的碳纳米管允许例如喷墨印刷和快干的工艺,但不限于此。

发明内容

[0012] 在多个实施方案中,本公开内容描述了包含离散的碳纳米管和表面活性剂的均匀流体,其中流体中所述碳纳米管的体积分数 V 在由公式 $0.6 \leq V * (L/D) \leq 3$ 确定的范围内,其中 L 是以纳米计的碳纳米管的平均长度, D 是以纳米计的碳纳米管的平均直径,并且其中所述流体在25℃下的黏度小于3泊。换句话说,由公式 $X = V * (L/D)$ 得到的 X 的值可以为从约0.6或更大,或者优选约0.8或更大的较低值至约3或更小,优选约2.7或更小,更优选约2或更小,最优选约1.4或更小的 X 的较高值。刚才公开的 X 值的上限和下限可以以任何组合进行组合,但最优的组合是当 X 值是约0.8至约1.4时。所述流体的性质可以是极性或非极性的,有机的或水性的。有机流体可以是但不限于烷烃、芳族烃、醇、醚、酯、酮、酰胺、腈和胺。水是优选的。

[0013] 在一个实施方案中,包含离散的碳纳米管和表面活性剂的流体还包含表面含有按所述离散的碳纳米管重量计占0.5%至8%的重量范围的氧部分的离散的碳纳米管。尽管范围没有限制,但是含有氧部分的典型离散的碳纳米管表面官能团是羟基和羧酸盐/酯基。所

述氧部分还可以包含有机或无机部分。

[0014] 在另一个实施方案中,包含离散的碳纳米管和表面活性剂的流体还包含其中大部分离散碳纳米管是末端开口的离散的碳纳米管。所述离散的碳纳米管优选具有按所述离散的碳纳米管重量计小于约2%的来自制备非离散的碳纳米管的剩余催化剂含量。

[0015] 在一个实施方案中,包含离散的碳纳米管和表面活性剂的流体还可以包含选自碳质材料中的至少一个其他种类的物质,所述碳质材料例如但不限于炭黑、石墨烯、氧化石墨烯或碳纤维。碳纤维与离散的碳纳米管的区别在于平均纤维直径大于100纳米并且在整个纤维直径上是实心的。

[0016] 在另一个实施方案中,包含离散的碳纳米管和表面活性剂的流体包含表面活性剂相对于离散的碳纳米管的重量重量分数范围为大于约0.2且小于约3的表面活性剂。较低的重重量分数为大于约0.2,优选大于约0.25,优选大于约0.6或优选大于约1。较高的重量分数为小于约3,优选小于2.5,更优选小于约1.5。对于聚乙烯醇作为表面活性剂,相对于干碳纳米管的重量,表面活性剂的优选重量分数范围是0.225至0.55。表面活性剂可包含聚合物或聚合物的组合,相对于流体的重量,至少0.5重量%的聚合物可溶于流体。所述聚合物还可以包含氧和/或硫部分,优选聚乙烯醇或其共聚物。聚乙烯醇或共聚物可以包含至少约50摩尔%的乙烯基羟基。包含硫部分的表面活性剂还可以包含磺化基团。包含硫部分的表面活性剂的实例是聚苯乙烯磺酸盐/酯。聚合物的重均分子量还可以为小于约200kDa,优选小于100kDa。

[0017] 在又一个实施方案中,流体包含离散的碳纳米管和表面活性剂,其中至少一种所述表面活性剂至少部分地结合至离散的碳纳米管,优选2%的表面活性剂是结合的,更优选约20%,更优选约50%,甚至更优选约80%并且多达100%。

[0018] 在又一个实施方案中,本发明公开了一种获得包含离散的碳纳米管和表面活性剂的均匀流体的方法,其中流体中所述碳纳米管的体积分数V在由公式 $0.6 \leq V * (L/D) \leq 3$ 确定的范围内,其中L是以纳米计的碳纳米管的平均长度,D是以纳米计的碳纳米管的平均直径,并且其中所述流体在25℃下的黏度小于3泊,所述方法包括以下步骤:

[0019] a) 形成流体中包含1重量%至50重量%的碳纳米管的混合物,

[0020] b) 向所述碳纳米管混合物中添加一定量的表面活性剂,所述量适于获得约1:0.2至约1:3的碳纳米管:表面活性剂重量比,

[0021] c) 任选地,在流体中添加作为溶液的表面活性剂,

[0022] d) 任选地,当所述流体包含水时,将所述流体的pH调节至4至9,优选6至8,最优选约7,

[0023] e) 任选地,调节碳纳米管体积浓度,以及

[0024] f) 搅拌所述混合物同时使温度保持低于35℃,优选使用高强度搅拌器,直至获得恒定黏度。

[0025] 在多个实施方案中,所述流体可用于制造含碳纳米管的结构,包括纤维、膜、涂层、层、能量储存/收集装置、光活性糊料或电活性糊料,更特别地用于铅酸电池或锂离子电池。

[0026] 一个实施方案包括包含流体的铅酸电活性糊料,所述流体包含离散的碳纳米管和表面活性剂。所述铅酸电活性糊料包含氧化铅。所述电活性糊料的附加组分可以包括铅、硫酸铅、硫酸钡、炭黑和木质素磺酸盐。

[0027] 另一个实施方案包括包含流体的锂离子电活性糊料,所述流体包含离散的碳纳米管和表面活性剂。所述锂离子电活性糊料可以包括含锂化合物或者与锂形成合金以允许吸附和解吸锂离子的元素。含锂化合物的实例包括锂过渡金属氧化物或磷酸盐,例如但不限于,磷酸铁锂、锂钴氧化物、锂锰氧化物、磷酸锰锂、钛酸锂和锂锰镍钴氧化物。

[0028] 与锂形成合金的元素是例如硅、碳、硅碳合金和锡,但范围不限于此。电活性糊料的附加组分可包括粘合剂,例如聚偏二氟乙烯、羧甲基纤维素钠、聚丙烯酸、聚丙烯腈、聚乙烯醇、聚乙烯醇共聚物和苯乙烯-丁二烯共聚物,但范围不限于此。

[0029] 再一个实施方案是包含含有离散的碳纳米管和表面活性剂的流体的光伏光活性糊料。所述光活性糊料包含光活性化合物,例如二氧化钛和氧化锡,但范围不限于此。所述光活性糊料还可以包含与离散的碳纳米管物理结合或共价键合的光活性材料。所述光活性糊料还可以包含光活性有机染料。所述光活性有机染料也可以与碳纳米管的表面相结合。优选的光活性染料包括钐。

[0030] 另一个实施方案是包含含有离散的碳纳米管和表面活性剂的流体的电解质。电解质被用于例如电池、电容器和光伏电池。

[0031] 一个实施方案提供了包含含有离散的碳纳米管和表面活性剂的流体的墨。所述墨还可以包含附加的导电颗粒,例如但不限于,银薄片、铜颗粒、氧化铜、石墨烯、石墨烯醇(graphenol)。所述墨还可以包含可溶于流体介质的导电聚合物。

[0032] 另一个实施方案是包含离散的碳纳米管和至少一种无定形表面活性剂的温度稳定的均匀流体,其中 $0.6 \leq V * (L/D) \leq 3$,其中V是体积分数,L是以纳米计的碳纳米管的平均长度,D是以纳米计的碳纳米管的平均直径,并且其中所述流体在25℃下的黏度小于3泊,其中所述流体在0℃至60℃下保持可倾倒黏度。

[0033] 在又一个实施方案中,均匀流体包含离散的碳纳米管和至少一种表面活性剂,其中 $0.6 \leq V * (L/D) \leq 3$,其中V是体积分数,L是以纳米计的碳纳米管的平均长度,D是以纳米计的碳纳米管的平均直径,并且其中所述流体在25℃下的黏度小于3泊,其中所述表面活性剂是生物相容性的。

具体实施方式

[0034] 在以下描述中,对某些细节如具体的量、尺寸等进行了阐述以便提供对本文所公开的实施方案的彻底理解。然而,对本领域普通技术人员显而易见的是,可以在没有这些具体细节的情况下实施本公开内容。在许多情况下,省略了关于这些考虑等的细节,因为这些细节对于充分理解本公开内容不是必需的,并且这些细节在本领域普通技术人员的技能范围内。

[0035] 虽然本文所使用的大多数术语可被本领域普通技术人员所知晓,但应该理解,当没有明确定义时,术语应该被理解为采用本领域普通技术人员目前接受的含义。在术语的结构使其无意义或基本上无意义的情况下,定义应取自韦氏词典(Webster's Dictionary) 2009年第三版。除非在本说明书中特别说明,否则定义和/或解释不应该从相关或不相关的其他专利申请、专利或公开并入。

[0036] 如本文所使用的术语“碳纳米管”是指具有圆柱形纳米结构的碳的同素异形体。纳米管可以是单壁、双壁或多壁的。

[0037] 如本文所用术语“离散的碳纳米管”是指被分离以得到单个管而基本上没有进一步的管破损的碳纳米管。单个管可以组织成例如包含许多单个管的簇或定向纤维的结构。

[0038] 如本文所使用的术语“石墨烯”是指单个原子厚度的碳片。

[0039] 如本文所使用的术语“氧化石墨烯”是指使石墨烯片氧化的产物。被氧化的物质通常在石墨烯片的边缘处。氧化石墨烯也可被称为石墨烯醇。

[0040] 如本文所使用的术语“氧化碳纳米管”是指使碳纳米管氧化的产物。通常，被氧化的物质是羧酸、酮、内酯、酸酐或羟基官能团。

[0041] 如本文所使用的术语表面活性剂是指降低碳纳米管与流体之间的界面张力的化合物。表面活性剂可以与碳纳米管表面共价键合、离子键合或氢键键合。

[0042] 如本文所使用的术语流体是指其中在25℃下液体的黏度小于约3泊的液体。

[0043] 如本文所使用的术语“均匀流体”是指在25℃下黏度小于3泊并且组成均匀(即,人类肉眼看不到可见结块或不规则)的流体。

[0044] 用于体积分数和重量分数相互换算的碳纳米管密度取为1.85g/毫升。

[0045] 离散的氧化碳纳米管(或者称为剥离的碳纳米管)是使用浓硫酸和浓硝酸的组合通过例如氧化方法从即制(as-made)的成束的碳纳米管获得。PCT/US09/68781(其公开内容通过引用并入本文)中公开的技术可特别地用于生产本发明中使用的离散的碳纳米管。成束的碳纳米管可由任何已知的方法例如化学气相沉积、激光烧蚀和高压一氧化碳合成制成。成束的碳纳米管可以以多种形式存在,包括例如烟灰、粉末、纤维和巴基纸(bucky paper)。此外,成束碳纳米管可以具有任何长度、直径或手性。碳纳米管基于其手性和壁的数目可以是金属性的、半金属性的、导电性的或非金属的。离散的氧化碳纳米管可以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。

[0046] 在制备离散或剥离的碳纳米管(其可以是单壁、双壁和多壁结构)的工艺中,纳米管被切成段,优选具有至少一个开口端,并且至少部分地除去从制造商处得到时碳纳米管内部的残留催化剂颗粒。管的这种切割有助于剥离。管的切割使管的长度减小为碳纳米管段(本文中定义为“分子钢筋”,MR)的长度。涉及碳纳米管中的催化剂颗粒类型和分布的碳纳米管原料的适当选择允许更好地控制所得的单个管长度和整体管长度分布。优选的选择是内部催化剂位点均匀隔开的情况以及催化剂最有效的情况。为了黏性与机械性能的平衡,优选的长径比(长度与直径之比)大于约25且小于约200。优选地,基本上所有的离散的碳纳米管管端在MR转变过程之后是末端开口的。所述选择可以使用电子显微镜和离散管分布测定来评估。

[0047] 分子钢筋在表面上具有氧化部分。氧化部分包括但不限于羧酸盐/酯、羟基、酮和内酯。经氧化的物质可以有利地与例如但范围不限于以下的物质反应:酰卤、环氧化物、异氰酸酯、羟基、羧酸或胺基。该反应可以增加MR在流体中分散的稳定性。使用热重分析仪在氮气中以5℃/分钟运行下由200℃至600℃温度范围内的重量损失来测定氧化部分的重量分数。

[0048] 通过使用热重分析仪将分子钢筋在空气中加热至800℃保持30分钟来测定分子钢筋中的残留催化剂。

[0049] 表1:

[0050] 长度(nm)

[0051]

	条件1	条件2	条件3
平均值	424	487	721
标准误差	25.3	34.9	50
中值	407	417.0	672
标准偏差	177	281	315
样本方差	31461	79108	99418
峰度	-0.83	1.5	-0.02
偏斜度	0.03	1.2	0.64
极差	650	1270.0	1364
最小值	85	85.0	161
最大值	735	1355	1525

[0052] 条件1是具有低平均长度的窄分布的实例。条件2是具有低平均长度的宽分布的实例。条件3是高平均长度和宽分布的实例。

[0053] 可以包含添加剂,并且所述添加剂可以与制剂的其他组分进一步反应或者对制剂的其他组分是完全惰性的。纤维性添加剂可以是表面活性的以与周围物质反应。为了确定管的长度,将管的样品在异丙醇中稀释并超声处理30分钟。然后使其沉积到二氧化硅晶片上,并通过SEM在15kV和20000×放大倍率下拍摄图像。在不同的位置拍摄三个图像。利用JEOL软件(SEM中所包括的)在每个图像上绘制最少2条线并测量与该线相交的管的长度。

[0054] 偏斜度是概率分布不对称性的量度。正值意指分布直方图右侧的尾部比左侧长,并且反之亦然。正偏斜度对于本发明纳米管是优选的,这表明长度长的管更多。零值意味着在平均值两侧的分布相对均匀。峰度是分布曲线形状的度量并且其通常相对于正态分布。偏斜度和峰度都是无单位的。

[0055] 下表示出了离散的碳纳米管直径的代表值:

[0056] 表2:直径(与上述条件无关)

平均直径 (nm*)	12.5
中值直径 (nm)	11.5
峰度	3.6
偏斜度	1.8
计算的长径比 (L/D)	34 39 58

***nm=纳米**

[0058] 作为上述内容的结果,与不含分子钢筋的材料相比,当分子钢筋被添加到其他材料中时,分子钢筋提供了有利的机械特性和输送特性。

[0059] 制备离散的碳纳米管(DCNT)或分子钢筋(MR)的一般方法

[0060] 所制造的纤维束形式的碳纳米管(CNT)可以从不同来源获得以制备离散的碳纳米管。然而,对于本文所使用的实例,可以使用由CNano获得的碳纳米管(等级Flotube 9000)。

Flotube 9000具有小于5重量%的杂质,所述杂质的约4重量%是残留催化剂金属。通过扫描电子显微镜(SEM),平均管径为约13纳米。根据制造技术,管制造商可以具有不同%的杂质、管径分布和平均管径。其他管制造商包括Arkema和Southwest Nano Technologies (SWeNT)。

[0061] 离散的碳纳米管形成(剥离)

[0062] 使用硝酸溶液(在水中,大于约60重量%浓度,优选高于65%硝酸浓度)来剥离碳纳米管。也可以使用混合酸系统(例如,硝酸和硫酸),优选在室温下。除了酸之外,还可以利用其他氧化性物质,例如过氧化异丙基苯、过氧化氢或过硫酸钠。可以使用多种标准过滤系统从氧化性流体中分离碳纳米管,例如离心、真空和加压。氧化类型(酸、醇、酮和醛)及其浓度分布受温度、时间和其他另外的机械能(例如,超声能量)影响。期望的氧化物质类型根据每个应用类型的制剂要求而变化。例如,对于橡胶,期望橡胶基质与离散的碳纳米管表面之间的高度结合。这可能要求离散的碳纳米管表面上高浓度的羧酸和羟基基团。

[0063] 如果必要的话,在25℃至50℃下,优选约50℃下,向搅拌并加热的混合器罐中的硝酸中添加每酸体积约1重量%至5重量%,优选约1.2重量%的CNT。酸首先通过喷嘴装入,CNT通过料斗装入。混合器与洗涤器相通并在轻微负压下运行。然后将混合物泵送通过有高剪切速率能力的机器(例如,超声波仪、转子-定子、喷磨机或Gaulin均化器)并注入到浸泡罐中。所述浸泡罐可以再循环回到混合罐。

[0064] 在另一个实例中,如果必要的话,在25℃至90℃下,优选约70℃下,向搅拌并加热的混合器罐中的硝酸中添加每酸体积约2重量%至5重量%,优选约3重量%的CNT。酸首先通过喷嘴装入,CNT通过料斗装入。混合器与洗涤器相通并在轻微负压下运行。然后将混合物泵送通过有高剪切速率能力的机器(例如,超声波仪、转子-定子、喷磨机或Gaulin均化器)并注入到浸泡罐中。所述浸泡罐可以再循环回到混合罐。

[0065] 根据所需的氧化程度,在约25℃至100℃,优选50℃至80℃下,将酸/CNT浆料在浸泡罐中浸泡一小时至八小时,然后将其供应给超声波仪罐。这种浸泡有助于氧化并帮助降低氧化和剥离所需的超声波仪能量。所述罐是混合的。

[0066] 在CNT酸浆料浸泡后,将其泵入具有混合器并维持在25℃至100℃范围内的超声波仪罐中。

[0067] 用于制备离散的碳纳米管的示例性方法如下:使用34mm声导装置(sonitrode)将>65%硝酸中的1.2% CNT(从CNano获得,Flotube 9000)的16升混合物以1.5升/分钟泵送通过1000瓦Hielscher槽。背压为30psi,振幅设定为85%,并且所记录的瓦数是500至600。将所有的16升都泵送通过槽之后,将CNT浆料排回到超声波仪罐中,并且重复该过程直至CNT剥离至期望规格,例如通过光学显微镜和/或紫外吸收所测试的。加工材料的次数或重复次数取决于达到期望剥离程度所需的总能量。对于Flotube 9000级CNT,根据所需的剥离程度,该能量为约20000焦耳/克CNT至35000焦耳/克CNT,优选24000焦耳/克CNT。由其他制造商提供的CNT所需的能量可能不同。所需的能量也随着给定应用所需的剥离程度而变化。对于橡胶增强和铅电池应用(例如,糊料),剥离程度期望大于约95%(意味着约95重量%的进料粗CNT被转变或分离成离散的碳纳米管;剩余约5%可以仍然基本上是缠绕状态)。氧化程度可以通过多种测试来测量,例如01s光谱、能量色散X射线和热重分析。一旦完成,CNT被转变成离散的碳纳米管或分子钢筋。

[0068] 过滤

[0069] 成功剥离之后,将MR的浆料混合物转移到维持在恒定温度下的过滤储存罐,所述温度取决于所使用的酸混合物。这种MR浆料比初始浆料更加粘稠。为了离心,期望在其中浆料添加与流体去除速率相匹配的条件下运行。如果需要真空带式过滤器,那么可以采用酸去除区和附加水洗涤区。压力过滤器通常需要10磅/平方英寸至100磅/平方英寸的压力。当MR滤饼压紧并取向时,过滤速率在任何过滤系统中可以是非常慢的。薄滤饼容许低的过滤压力和更快的过滤速率。在较厚的滤饼时,过滤所需的压降急剧增加并且过滤非常困难。在酸去除步骤中去除的酸量为约65%至75% (MR相对于滤饼中剩余酸为约5重量%/体积至6重量%/体积)。这些酸被重复利用。在使用25℃至50℃水的阶段中使剩余的酸被水洗掉。经洗涤的MR滤饼含有约92%至94%水以及少量的酸(约pH 3-5的液相)。将MR刮到水浆料罐中以制备用于分散的浆料。必要时也可以用更多水或其他稀释的酸或碱处理该浆料并且过滤以去除更多杂质。

[0070] 根据制剂化学品,调节MR浆料的pH,例如通过稀苛性碱调节。可以添加制剂化学品例如表面活性剂,例如在铅酸电池产品的情况下为木质素磺酸盐或聚乙烯醇,并且混合所述浆料。

[0071] 然后将配制的MR通过高剪切速率混合器(例如超声波仪、转子-定子、喷磨机或Gaulin均化器)泵送到产品罐中。此时,在产品罐中收集所配制的MR并通过光学显微镜和UV测试分散。其可以是作为铅酸电池添加剂的最终产物,或者其可以是下一个步骤(例如,在橡胶母料产物)的原料。另一种方法可以是将分散体喷雾干燥,随后使用再分散装置例如上述的高剪切速率混合器或挤出机(单螺杆或双螺杆)将离散管分散在流体(例如水)中。

[0072] 本发明的离散的碳纳米管(DCNT)的长径比可以为约10至约500,优选25至200,并且最优选50至120。

[0073] 用于生产离散的碳纳米管的另一种示例性方法如下:将3升硫酸(包含97%硫酸和3%水)和1升浓硝酸(包含70%硝酸和30%水)添加到配备有超声波仪和搅拌器的10升温度控制反应容器中。将40克非离散的碳纳米管(来自CNano公司的Flotube 9000级)装入到反应器容器中,同时搅拌该酸混合物并将温度维持在30℃。将超声波仪功率设定为130瓦至150瓦并使反应持续3小时。3小时之后将粘稠溶液转移至具有5微米过滤网孔的过滤器中,并通过使用100psi压力过滤除去大部分酸混合物。将滤饼用约4升去离子水洗涤一次,接着用pH大于9的约4升氢氧化铵溶液洗涤一次,然后再用4升去离子水洗涤两次。最终洗涤物的所得pH为4.5。

[0074] 将少量滤饼样品在真空中于100℃下干燥4小时并对其进行热重分析。纤维上的氧化物质的量为8重量%,并且如通过扫描电子显微镜测定的平均长径比为60。将润湿形式的离散的碳纳米管(DCNT或分子钢筋)添加到水中以形成1重量%的浓度,并使用氢氧化铵任选地调节pH。以氧化碳纳米管质量1.5倍的浓度添加十二烷基苯磺酸钠。对溶液进行超声处理同时搅拌直至离散的碳纳米管完全分散在溶液中。对于 2.5×10^{-5} g氧化碳纳米管/ml的浓度,当在500nm下的紫外吸收大于1.2个吸收单位时,定义为单个管的充分分散(离散的)。

[0075] 本公开内容的功能化碳纳米管通常是指上文所述的任何碳纳米管类型的化学改性。这样的改性可以包括纳米管端部、侧壁或二者。化学改性可以包括但不限于共价结合、离子结合、化学吸附、嵌入、表面活性剂相互作用、聚合物包裹、切割、溶剂化及其组合。

[0076] 包含离散的碳纳米管的材料可以具有其他添加剂,例如其他纤维(碳、石墨、石墨烯、聚合物(举两个例子而言,聚丙烯、聚乙烯)以及颗粒(例如,粉末(炭黑)、砂、硅藻土、纤维素、胶体、团聚物、抗微生物剂和无机盐)。

[0077] 分子钢筋(MR)可以占制剂重量的0.01%至90%,优选0.1%至50%,更优选制剂重量的0.25%至25%。

[0078] 基于期望的应用(例如增强泡沫制品),制剂的10重量%或更少的离散的碳纳米管(MR)的L/D可以为约100至200,并且制剂的约30%或更多的离散的碳纳米管MR的L/D可以为40至80。离散的碳纳米管的L/D可以是单峰分布或多峰分布(例如,双峰分布)。多峰分布可以具有均匀分布的长径比范围(例如,50%的一个L/D范围以及约50%的另一个L/D范围)。所述分布也可以是不对称的,这意味着相对小百分比的离散的碳纳米管可具有特定L/D,而更大量的离散的碳纳米管可包括另一种长径比分布。然而,对于本发明,离散的碳纳米管的平均长度和平均直径被用于确定“X”的值。

[0079] 本领域普通技术人员将认识到,利用特定类型的碳纳米管阐明的本发明的多个具体方面可以利用其他类型的碳纳米管在本公开内容的精神和范围内等同地实施。

[0080] 实验实施例

[0081] 包括以下实验实施例以证明本公开内容的特定方面。本领域普通技术人员应当理解,以下实施例中描述的方法仅代表本公开内容的示例性实施方案。根据本公开内容,本领域普通技术人员应当理解,可以对所述的具体实施方案做出许多改变并且仍然获得相同或相似结果而不偏离本公开内容的精神和范围。

[0082] 实施例1:

[0083] 将15g干分子钢筋(平均长度L为约900纳米;平均直径D为约13纳米,1.8重量%氧化以及残余含量1.6重量%)置于500mL烧杯中。添加3.375g聚苯乙烯磺酸盐PSS(Spectrum Chemicals,重均分子量70kDa)作为22.5mL的15%原液,并使用以800rpm旋转的顶置式搅拌器使其与100ml水混合。这提供了1重量份MR:0.225重量份PSS比。用1M NaOH将混合物调节至pH 7,并将顶置式搅拌器减慢至300rpm。然后使用水将流体体积调节为总共250ml以产生6.0重量%MR和1.35重量%PSS(1:0.225)的最终混合物,pH 7。然后使用功率设定为约40W的超声探针对流体进行超声处理1小时,同时将温度维持在低于35℃。使用光学显微镜在45X放大倍数下检查流体,并示出了均匀分散的碳纳米管。在25℃下三周后,分散体仍然是均匀的。流体具有乳脂(cream)的黏度,为约0.1泊。

[0084] 由公式 $X = V * (L/D)$ 得到的X的值是2.71,其中 $V = [(所使用的MR, g) / (MR密度, g/mL)] / (体积分散, ml) = [15/1.85] / 250 = 0.0324$,L为约900纳米,并且D为约13纳米。

[0085] 实施例2:

[0086] 将30g分子钢筋(平均长度L为约900纳米;平均直径D为约13纳米,1.8重量%氧化以及残余含量1.6重量%)和570ml水置于1升烧杯中。添加15g聚乙烯醇PVA(Sigma,87%至90%水解的,重均分子量为30kDa至70kDa)作为100mL的15%原液,并使用以800rpm旋转的顶置式搅拌器使其与15ml额外的水混合。这产生了1重量份MR:0.5重量份PSS比。搅拌5分钟之后,用1M NaOH将pH值调节至7。观察到该混合物的黏度显著降低,将顶置混合器减慢至300rpm。使用水将体积调节为总共1L以得到3.0重量%分子钢筋和1.5重量%聚乙烯醇(1:0.5)的最终混合物,pH 7。然后通过将该混合物在冷室中顶置搅拌2小时使其冷却至8℃。在

50MPa的压力下,通过使1升冰冷水流经Matten-Gaulin混合器系统使Matten-Gaulin混合器预冷。然后使冷却的MR混合物经过该仪器两次。完全分散体在数周期间保持乳的流动性(约为3cP),并保持完全分散而几乎没有观察到变化。

[0087] 由公式 $X = V * (L/D)$ 得到的X的值是1.12,其中 $V = [(\text{所使用的MR, g}) / (\text{MR密度, g/mL})] / (\text{体积分散, ml}) = [30 / 1.85] / 1000 = 0.0162$,平均L为约900纳米,并且平均D为约13纳米。

[0088] 实施例3

[0089] 如实施例2,不同之处在于MR的平均长度为约700纳米,平均直径为约13纳米,MR的氧化水平为约2重量%,并且最终组成为2.25重量%和PVA 3.375重量%。

[0090] 由公式 $X = V * (L/D)$ 的X得到的值是0.66。

[0091] 比较例1:

[0092] 如实施例2,不同之处在于未调节混合物的pH。混合物的最终pH是约2.5。混合物是糊状的并且难以搅拌。未得到完全均匀的分散体。

[0093] 该实施例说明了将水性混合物的pH控制在7附近的重要性。

[0094] 比较例2:

[0095] 重复上述过程,但使用22.5g的分子钢筋(平均长度L为约900纳米;平均直径D为约13,1.8重量%氧化以及残余含量1.6重量%) 和37.5ml 15%聚乙烯醇原液以产生包含2.25重量%MR和0.56重量%聚乙烯醇(1:0.25)的混合物,pH 7。在50MPa下,将该混合物引入到Matten-Gaulin混合器中而未经冷却。在进行一遍后,混合物显著增稠,并且混合物的温度从28℃升高到41℃。通过光学显微镜检查混合物显示出分子钢筋的不良分散。第二遍不改变黏度并且未能提高分散体的品质,产生了非均匀流体。第二遍产生了35℃至46℃的温度跃变。

[0096] 由公式 $X = V * (L/D)$ 得到的X的值是0.84,其中 $V = [(\text{所使用的MR, g}) / (\text{MR密度, g/mL})] / (\text{分散体体积, ml}) = [22.5 / 1.85] / 1000 = 0.0121$,平均L是约900纳米,并且平均D是约13纳米。该实施例说明了在混合过程中维持混合物温度低于约35℃以获得X值大于0.6的分子钢筋的良好分散体的重要性。

[0097] 比较例3:

[0098] 将22.5g的干分子钢筋(平均长度L为约900纳米;平均直径D为约13纳米,1.8重量%氧化以及残余含量1.6重量%) 添加到500ml烧杯中。向该烧杯中添加11.25g的聚乙烯醇作为75ml的15%聚乙烯醇原液。添加水以得到250ml的总体积以及9重量%分子钢筋和4.5重量%聚乙烯醇的混合物。即使在用1M NaOH将混合物的pH设定为7并使烧杯冷却之后,混合物的黏度实在太高而不能用顶置式搅拌器进行搅拌。混合物形成高黏度糊料并且使用超声处理不能使分子钢筋分散。

[0099] 由公式 $X = V * (L/D)$ 得到的X的值是3.36,其中 $V = [(\text{所使用的MR, g}) / (\text{MR密度, g/mL})] / (\text{体积分散, ml}) = [22.5 / 1.85] / 250 = 0.0486$,平均L是约900纳米,并且平均D是约13纳米。这说明,为了得到分子钢筋的流体分散体,X的值小于约3。

[0100] 实施例4和比较例4-铅酸糊料

[0101] 表3示出了用于制备比较例4和实施例4的铅酸电池阳极糊料的组合物,比较例4的糊料不含含有离散的碳纳米管的流体,实施例4为含有实施例3中所述流体的铅酸阳极糊

料。膨胀剂 (Hammond) 分别是重量比为1:1:0.5的木质素磺酸盐、硫酸钡和炭黑的组合物。典型的短绒 (flock) 是纤维形式的聚对苯二甲酸乙二醇酯或尼龙, 将其添加到氧化铅的干粉末中。将膨胀剂添加到氧化铅的干粉末中, 然后添加水并混合, 接着缓慢添加1.4比重的硫酸并混合, 同时将温度维持在低于55℃。在实施例4中, 将来自实施例3的流体与水一起添加到氧化铅中, 接着缓慢添加硫酸以制备阳极材料。将所述阳极材料涂在铅栅板上, 干燥并组装成具有用于阴极的干氧化铅栅板的电池, 接着如其他地方 (即, Lead-Acid Batteries: Science and Technology: Science and Technology, Elsevier 2011. 作者: D. Pavlov) 所记录的形成标准电池。

[0102] 相对于不含MR的比较例4的糊料, 实施例4在14.2v充电电压下显示出至少30%的更高充电效率, 在14伏与15伏之间的充电速率增加至少200%且极化降低至少50%。极化是平衡时的电池电压与有电流时的电池电压之差。相对于不含MR的比较例4的糊料, 实施例4显示出循环寿命增加至少60%, 动态充电接受能力高至少50%, 并且冷充电接受能力高至少10%。

[0103] 实施例5:

[0104] 包含离散的碳纳米管和一种或更多种表面活性剂的流体可以与包含标准周期表第1族至第7族, 优选第3族至第7族元素的化合物结合。作为一个实例, 将实施例3的等分试样添加到50mL的中性或酸性水性流体中。稀释该混合物以形成最终离散的碳纳米管含量为约0.1%w/v的良好分散的均匀黑色/棕色溶液。当将10g氧化铅添加到该稀释物中并短暂混合时, 氧化铅下沉并且流体变得澄清且无色, 表明离散的碳纳米管已粘附于氧化铅。将30mg的炭黑添加到如上所述的氧化铅当量酸溶液中在相同的时间范围内在沉淀氧化铅的上方没有形成澄清的流体。

[0105] 表3:

[0106]

	不含MR的对照糊料	实施例4
	重量%	重量%
氧化铅	81.66	81.40
纤维短绒	0.05	0.05
膨胀剂	0.50	0.50
离散的碳纳米管	0.00	0.13
聚乙烯醇	0.00	0.20
水	9.59	9.56
1.4比重的硫酸	8.20	8.17