



# (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102439783 B

(45)授权公告日 2017.09.08

(21)申请号 201080019198.8

(22)申请日 2010.04.22

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 102439783 A

(43)申请公布日 2012.05.02

(30)优先权数据  
61/174,122 2009.04.30 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2011.10.31

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2010/031995 2010.04.22

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02010/126767 EN 2010.11.04

(73)专利权人 佛罗里达大学研究基金会公司  
地址 美国佛罗里达州

(72)发明人 A·G·林兹勒 R·K·达斯  
J·R·雷诺兹 R·M·沃科萨克

(74)专利代理机构 杭州天正专利事务所有限公  
司 33201  
代理人 王兵 黄美娟

(51)Int.Cl.  
H01M 4/86(2006.01)  
H01M 8/1007(2016.01)

(56)对比文件  
CN 101005136 A,2007.07.25,  
CN 1773757 A,2006.05.17,  
US 2005/0271932 A1,2005.12.08,  
CN 101151764 A,2008.03.26,  
CN 1338125 A,2002.02.27,

审查员 许成

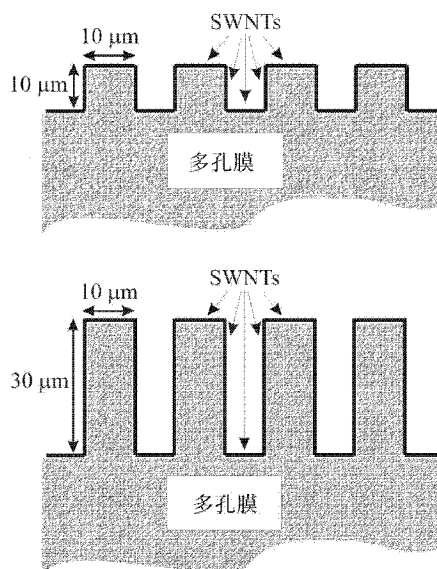
权利要求书2页 说明书8页 附图5页

## (54)发明名称

基于单壁碳纳米管的空气阴极

## (57)摘要

本发明一种实施方式是一种空气阴极,所述空气阴极具有一层具有至少一个疏水表面的多孔膜,所述疏水表面与一层导电催化膜连接,所述导电催化膜包含单壁碳纳米管SWNTs,其中单壁碳纳米管间具有密切的电接触。所述的导电催化膜除单壁碳纳米管外还可以包含富勒烯、金属、金属合金、金属氧化物或电活性聚合物。本发明另一些实施方式中,所述的空气阴极是一种金属-空气电池或一种燃料电池的组成部分。



1. 一种用于金属-空气电池或燃料电池的空气阴极,所述的金属-空气电池和燃料电池含有电解液,所述空气阴极包括:一层具有至少一个疏水表面的多孔膜;和

一层导电催化膜,所述导电催化膜由单壁碳纳米管(SWNTs)组成并在所述单壁碳纳米管间具有密切的电接触,其中所述的导电催化膜与所述多孔膜的疏水表面接触,并且所述导电催化膜与电解液直接接触。

2. 如权利要求1所述的空气阴极,其中所述的多孔膜包含一种疏水性聚合物,陶瓷或玻璃。

3. 如权利要求2所述的空气阴极,其中所述的疏水性聚合物包括聚四氟乙烯,聚偏氟乙烯,聚乙烯,聚丙烯,任何一种聚酰胺,任何一种聚砜,或一种含有全氟烷基侧链的聚烯烃。

4. 如权利要求1所述的空气阴极,其中所述的单壁碳纳米管被电荷转移或取代型掺杂物掺杂。

5. 如权利要求4所述的空气阴极,其中所述的掺杂物包括石墨插入剂。

6. 如权利要求4所述的空气阴极,其中所述的取代型掺杂物是硼或氮。

7. 如权利要求1所述的空气阴极,其中所述的多孔膜具有非平面形貌并且其中所述的导电催化膜符合所述的形貌。

8. 如权利要求1所述的空气阴极,其中所述的单壁碳纳米管间具有紧密的物理接触。

9. 如权利要求1所述的空气阴极,其中所述的导电催化膜厚度在10至20000nm。

10. 如权利要求1所述的空气阴极,进一步包括使外部电路电连接到所述导电催化膜的一部分的构件。

11. 如权利要求1所述的空气阴极,其中多孔膜包含多个孔径在0.1-0.22 $\mu\text{m}$ 的孔。

12. 一种金属-空气电池,包括:

一种电解液;

一个空气阴极,所述空气阴极包括一层多孔膜和一层导电催化膜,所述多孔膜具有至少一个疏水表面,所述导电催化膜由单壁碳纳米管SWNTs组成并且所述单壁碳纳米管间具有密切的电接触,其中所述的导电催化膜与所述的多孔膜的疏水表面接触,并与电解液直接接触;和

一种包含金属的阳极。

13. 如权利要求12所述的金属-空气电池,其中所述的金属包括钛,锌,铝,镁或锂。

14. 如权利要求12所述的金属-空气电池,其中多孔膜包含多个孔径在0.1-0.22 $\mu\text{m}$ 的孔。

15. 一种燃料电池,包括:

一种电解液;

一个空气阴极,所述空气阴极包括一层多孔膜和一层导电催化膜,所述多孔膜具有至少一个疏水表面,所述导电催化膜由单壁碳纳米管(SWNTs)组成并且所述单壁碳纳米管间具有密切的电接触,其中所述的导电催化膜与所述的多孔膜的疏水表面接触,并与电解液直接接触;和

一种阳极,在阳极中燃料被氧化。

16. 如权利要求15所述的燃料电池,其中所述的燃料包括氢,碳氢化合物或乙醇。

17. 如权利要求15所述的燃料电池,其中多孔膜包含多个孔径在0.1-0.22 $\mu\text{m}$ 的孔。

18. 一种制备空气阴极的方法,包含如下步骤:

提供一层具有至少一个疏水表面的多孔膜;

将含有多个单壁碳纳米管的悬浊液采用过滤通过所述多孔膜的方式沉积,其中均匀的单壁碳纳米管膜符合所述的疏水表面的形貌;并且

用溶剂洗涤所述的单壁碳纳米管膜,其中单壁碳纳米管之间密切的电接触导致形成由单壁碳纳米管(SWNTs)组成的导电催化膜。

19. 如权利要求18所述的方法,进一步包括将一个将导体连接到所述的导电催化膜的一部分上的步骤。

20. 如权利要求18所述的方法,其中所述的多孔膜具有非平面形貌,形成具有非平面形貌的多孔膜的方法包含以下步骤:

提供一种液体聚合物涂料,所述液体聚合物涂料包含一种聚合物、至少一种溶剂和至少一种非溶剂;

所述液体聚合物涂料在一个固体表面上流延和流平;

蒸发所述的溶剂和非溶剂,其中在蒸发过程中在所述的聚合物之间发生相分离,其中多孔膜在至少一个多孔膜表面上具有凸起和/或凹进结构;并且

从所述固体表面上取下所述的多孔膜。

21. 如权利要求20所述的方法,其中具有凸起和/或凹进的多孔膜表面是与固体表面相对的表面,溶剂和非溶剂从该表面蒸发。

22. 如权利要求20所述的方法,其中所述的固体表面包括一个模板,所述模板包含凹进和/或凸起,并且其中所述至少一个膜表面之一与所述的固体表面贴合。

23. 如权利要求18所述的方法,其中多孔膜包含多个孔径在0.1-0.22 $\mu\text{m}$ 的孔。

## 基于单壁碳纳米管的空气阴极

[0001] 相关专利申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2009年4月30日提交的第61/174,122号美国临时申请的权益,该申请的整体,包括所有的附图,表格或图表以引文方式并入本发明。

### (一) 背景技术

[0003] 金属-空气电池是潜在的可获得的最便宜的原电池,通常具有非常高的能量密度且对环境无害。它们在任何原电池系统中具有最高的重量和体积能量密度。给这些电池再充电是相对无效的。发展的可再充金属-空气电池只有几百周期的寿命和大约50%的效率。但是,金属-空气电池可以补充燃料,当其被配置成补充燃料时通常被称为金属-空气燃料电池,在该情况下,所消耗的金属被机械地替换并且失效的金属氧化物在一个单独的装置中被还原成金属。术语金属-空气燃料电池还可以用于电化学系统,该情况下所述金属用作共反应物协助一种替代燃料(比如氢,碳氢化合物,或酒精)的改进。已经可以展望这样一种“金属”经济,汽车和便携式设备和装置可以以这些金属-空气电池或金属-空气燃料电池作为动力。

[0004] 使用金属-空气电池的电动汽车的研究正在进行,特别是锌-空气电池,因为锌便宜且容易大规模生产。这些电池具有特有的高达 $370\text{W}\cdot\text{h}/\text{kg}$ 的能量,它们的端电压不会下降直到消耗80%-85%的金属。这样的电池当密封排除氧气时具有非常长的保存期限,但是当暴露在空气中时则具有非常高的自身放电率。小号锌-空气电池常用于助听器,并且2009年中一组非常薄的锌-空气电池正被引进用作消费者电子设备的低成本、长寿命原电池。

[0005] 金属-空气电池的阳极通常是金属,所述金属以颗粒形式与一种电解质(例如一种氢氧化物)混合并以糊状物的形式在氧化反应中释放电子。空气电极通常由如下制成:多孔碳结构位于金属筛网上,所述金属筛网上覆盖了氧还原催化剂,所述的氧还原催化剂通过氧气的还原和随后与水的反应形成氢氧化物。当金属是锌,反应有可能产生最大1.65V的电压,通常通过限制空气流入降至1.35至1.4V。

[0006] 聚合物电解质薄膜燃料电池中使用的空气阴极通常含有金属,特别贵金属比如铂。这些阴极可以很好地工作,但是它们通常非常昂贵。改进金属-空气电池和燃料电池通常就是改进空气阴极。

[0007] 几乎所有的空气阴极都是典型的具有相对表面的片状结构,其中一个表面暴露在空气中,另一表面与电池的电解质水溶液接触。空气阴极对于空气或氧气的其他来源必须是可渗透的,但必须基本上是疏水的,以致电解质水溶液不会通过空气阴极渗露,并且空气阴极具有一个与外部电路连接的电传导元件。Bidault等人[Bidault等人,“Review of gas diffusion cathodes for alkaline fuel cells”*Journal of Power Sources*,187(2009)39-48]描述了常规的空气阴极的结构。通常它们包括一层厚膜,所述的厚膜具有由纳米级金属催化剂浸渍的活性炭和聚四氟乙烯颗粒混合并粘贴到电传导背层上而形成的多层结构。由于疏水性PTFE颗粒和电解质润湿的碳载催化剂之间存在一个大的三相界面,它们获得了高面积的氧还原能力。

[0008] 这些常规的空气阴极通常表现出一些缺点。由于包含亲水的催化剂和碳的混合物,少有通道是完全疏水的,形成的用以提供气相氧气进入催化剂颗粒的通道的孔隙可以被电解液充满。孔隙被液体充满会大大减缓氧气向催化剂表面的扩散。防止孔隙被液体充满需要小心的控制氧气的压力和湿度。第二个缺点是氢氧根离子扩散的动力学屏障,这是因为用于离子扩散通过阴极的亲水部分的弯曲路径会产生限流阻抗。所述的金属催化剂通常是一种贵金属,比如铂,这使得阴极变得相对昂贵。在燃料电池中使用的贵金属的主要部分在于阴极。

[0009] 对于碳氢燃料电池,比如直接甲醇燃料电池,甲醇从阳极到阴极的渗透(cross over)是一个主要的问题。当甲醇或甲醇氧化产物到达电池的阴极侧,那么直接甲醇燃料电池的发电效率会显著降低。质子交换膜(比如Nafion®膜)被普遍用在许多燃料电池中,以在保持质子传导的同时显著减少而不是阻止甲醇从阳极渗透到阴极,具体参见Arico等人的综述:“DMFCs:from fundamental aspects of technology development”Fuel Cells 1, (2001) 133-161。在常规的含铂空气阴极中,所述的纳米级金属颗粒采用奥斯瓦德熟化法经历迁移、凝聚和颗粒生长。由于凝聚和颗粒生长减小了催化剂位点的表面积,阴极效率随时间降低。贵金属催化剂还会发生一氧化碳中毒,一氧化碳可以在燃料氧化过程中产生或者由氧气来源和/燃料中的杂质产生。

## (二) 发明内容

[0010] 避免了贵金属的使用、很薄、抗孔隙被液体充满(resists flooding)、具有很少或没有氢氧离子扩散屏障并且不会发生CO中毒的空气阴极将成为使用它们的技术上的显著进步。

[0011] 本发明的实施方式涉及金属-空气电池或燃料电池的空气阴极,在空气阴极中,一层多孔膜具有至少一个疏水表面,所述多孔膜的疏水表面与一层导电催化膜接触,所述的导电催化膜包含单壁碳纳米管(SWNTs)。导电催化膜的SWNTs在单壁碳纳米管之间显示出密切的电接触,并且在很多实施方式中遍及整个导电催化膜碳纳米管之间显示出紧密的物理接触。所述的疏水表面可以由聚合物、陶瓷或玻璃制成。根据需要,亲水表面可以通过处理形成疏水表面。疏水性聚合物可以是聚四氟乙烯,聚偏氟乙烯,聚乙烯,聚丙烯,任何一种聚酰胺,任何一种聚砜,或一个具有全氟烷基侧链的聚烯烃。在本发明一些实施方式中,具有一个疏水表面的多孔膜具有非平面形貌(non-planer topography),并且所述的导电催化膜符合疏水表面的非平面形貌。

[0012] 在本发明一些实施方式中,所述的单壁碳纳米管可以被电荷转移掺杂,例如通过一种石墨插入剂掺杂,或者单壁碳纳米管可以被取代型掺杂,例如纳米管的碳原子可被硼或氮原子代替。在本发明另外一些实施方式中,富勒烯或富勒烯衍生物可以包含在导电催化膜中。在本发明另外的实施方式中导电催化膜还可以包含金属颗粒,金属合金颗粒,金属氧化物颗粒,具有微米级直径的导电碳纤维,或上述物质的任意组合。在本发明另外一些实施方式中,导电催化膜可以包含共轭聚合物,例如一种粘性脚聚合物(sticky foot polymer)。例如,在本发明一种实施方式中,粘性脚聚合物具有侧取代基,所述的侧取代基可以增加或减少导电催化膜的单壁碳纳米管的疏水性。所述的导电催化膜的厚度可以是10至20000nm。

[0013] 本发明另外一些实施方式涉及金属-空气电池,所述金属-空气电池具有一个上述任何一种实施方式中的空气阴极和一个包含金属的阳极。所述的金属可以是钛,锌,铝,镁或锂。另外一些实施方式涉及一种燃料电池,所述燃料电池具有一个上述任何一种实施方式中的空气阴极和一个阳极,在所述阳极中燃料被氧化。所述的燃料可以是氢,碳氢化合物或乙醇。

[0014] 本发明另外一些实施方式涉及一种制备空气阴极的方法。所述空气阴极通过如下方法制备:将含有单壁碳纳米管的悬浊液沉积到多孔膜的疏水表面形成一层均匀膜,使单壁碳纳米管膜符合所述疏水表面的形貌,并且用溶剂洗涤单壁碳纳米管膜,使在单壁碳纳米管间实现密切的电接触。所述的单壁碳纳米管可以采用过滤通过多孔膜的方式沉积以在多孔膜上形成单壁碳纳米管膜。一种导体,比如一种金属,可以连接到单壁碳纳米管膜的一部分,以连接空气阴极和外部电路。本发明一些实施方式中,所述的悬浊液可以含有,单独地的或以组合的形式,富勒烯或富勒烯衍生物、金属颗粒、金属合金颗粒、金属氧化物颗粒、电活性聚合物或具有微米级直径的导电碳纤维。在本发明另一些实施方式中,单壁碳纳米管膜可以通过使富勒烯、金属颗粒、金属合金颗粒、金属氧化物颗粒、电活性聚合物或它们的任意组合随后沉积在所述单壁碳纳米管膜上进行改性。

### (三)附图说明

[0015] 图1是本发明实施方式中覆盖有单壁碳纳米管膜的具有图案的膜的横截面,其中表面包含a) 10um的柱子和b) 30um的柱子。

[0016] 图2是用于测试本发明实施方式所述的空气阴极的氧还原能力的电池的俯视图和侧视图。

[0017] 图3是本发明实施方式所述的空气阴极的电流分析。

[0018] 图4是在本发明实施方式所述的在指出的pH条件下电流密度随外加电位的变化。

[0019] 图5是在金属-空气电池中的空气阴极的载荷渐增的情况下两个端子电池的电流和电位变化,本发明实施方式指定的阳极和电解液包括:a) Al与NaCl电解液,b) Mg与NaCl电解液,c) Zn与NaOH电解液以及d) Zn与H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>电解液。

### (四)具体实施方式

[0020] 本发明的实施方式涉及包含单壁碳纳米管的空气阴极(氧还原阴极,其是气体扩散阴极,其中气体含有一些氧气),所述空气阴极可以被用于金属-空气电池和燃料电池。在本发明一种实施方式中,包含SWNTs的空气阴极具有高氧还原能力并且不会发生一氧化碳中毒。本发明的实施方式涉及单壁碳纳米管膜,其具有最大化的空气阴极的三相界面,以在包括所述新型空气阴极的金属-空气电池或燃料电池中获得最大的氧还原速度。本发明另外一些实施方式涉及通过过滤方法形成具有大三相界面的空气阴极,所述的大三相界面可以实现非常高的氧还原速度,所述过滤方法中过滤膜和滤液包含空气阴极。本发明另外一些实施方式涉及金属-空气电池或燃料电池,其包括含有单壁碳纳米管的空气阴极。

[0021] 本发明的一种实施方式中空气阴极包括一层多孔膜和一层与多孔膜的一个表面物理接触的单壁碳纳米管的导电催化膜。所述多孔膜至少一个表面具有拒水性以阻挡水溶

液(例如电解质溶液或其它亲水液体)流过多孔膜的孔隙,除非能促进液体流过孔隙的压力差或者其它潜在的差异被应用于多孔膜。所述的多孔膜允许空气或其他含有氧气的气体通过孔隙进入多孔膜单个表面上的单壁碳纳米管膜,但是不允许电解质溶液从具有单壁碳纳米管膜的表面通过多孔膜。在本发明的实施方式中,所述多孔膜可以由一种疏水性聚合物制成,例如聚四氟乙烯(PTFE),聚偏氟乙烯(PVDF),聚乙烯,聚丙烯,聚酯或聚酰胺。在本发明另外一些实施方式中,所述的多孔膜可以是一种通常被认为亲水的聚合物,所述聚合物表面已经过处理获得疏水表面。在本发明另外一些实施方式中,所述的多孔膜可以是一种多孔玻璃或陶瓷,其可以是具有天然的抗湿性或可以经处理产生疏水表面。例如烧结玻璃膜可以用硅烷偶联剂进行表面处理以使表面疏水,不易被水溶液润湿。

[0022] 所述的单壁碳纳米管膜包含多个单壁碳纳米管,所述单壁碳纳米管膜的长轴近似平行于多孔膜的本来表面,但是各碳纳米管在单壁碳纳米管膜的本来平面内的取向是随机的,使得在单壁碳纳米管膜的整个表面上纳米管之间存在密切的电接触,通常伴随着紧密的物理接触。以这种方式,对于一层很薄的单壁碳纳米管膜,例如厚度在约20nm到约200nm,在整个单壁碳纳米管膜上的导电率可以非常高。由于单壁碳纳米管的成本相对较高,本发明具有薄的单壁碳纳米管膜的实施方式是有利的,但是,较厚的膜(例如甚至是1至100um)可以被使用。

[0023] 本发明实施方式中新型的在疏水性多孔膜上包含单壁碳纳米管膜的空气阴极,解决了许多金属-空气电池和燃料电池普遍存在的技术问题。新型空气阴极能抵抗多孔膜的孔隙被液体充满,孔隙被液体充满会以一些现有技术水平的金属-空气屏障的形式阻碍氧气扩散。在本发明一些实施方式中,因为使用非常薄的单壁碳纳米管膜,离子扩散屏障相比于现有使用空气阴极的系统被降至最低。在基于单壁碳纳米管/疏水多孔膜的空气阴极中,贵金属催化剂不是必须的。

[0024] 通常,需要的贵金属数量高,本发明的单壁碳纳米管薄膜对昂贵材料的需要少得多,但它可以使用长得多的时间。阴极的中毒,特别是在燃料电池中由一氧化碳引起的中毒,在新型空气阴极中不会发生。在许多燃料电池中使用的燃料可以降低典型的空气阴极的活性,但是其对于本发明的新型空气阴极是惰性的。例如,当使用传统的基于贵金属的空气阴极时,甲醇燃料电池需要一个质子交换膜来发挥作用,因为甚至1%的甲醇都可以大大地降低阴极的活性。传统的贵金属催化可以迁移或进行奥斯特瓦尔德熟化从而导致空气阴极的钝化,但对于本发明实施方式所述的包含单壁碳纳米管的空气阴极,这两种情况都不会发生。

[0025] 对于本发明一些涉及金属-空气电池的实施方式,与碳纳米管膜接触的金属电极的电化学溶解通过将金属电极贴着一个密封圈(seal)放置而得以避免,所述密封圈在金属电极和电解质溶液之间形成一个屏障。在一个充满电解液的电池中,空气阴极的单壁碳纳米管膜被完全弄湿,包括多孔膜的表面。由于多孔膜的疏水性,电解质溶液不会渗透到它开放的孔结构中。与单壁碳纳米管膜相对的多孔膜的另一侧与含有氧气或其它氧化剂的气相介质接触。在很多实施方式中,气相介质是空气。

[0026] 氧气通过多孔膜的孔隙扩散到三相界面,在三相界面存在氧化气体、固体单壁碳纳米管膜和电解质。在这个三相界面,氧气溶解到电解质溶液的表面层,所述电解质溶液润湿单壁碳纳米管,氧气在与单壁碳纳米管膜阴极接触的情况下被从外部电路通过单壁碳纳

米管膜提供的电子还原。被还原的氧气通过在电解质溶液中与水反应形成氢氧化物,并通过电解质溶液扩散与金属-空气电池的金属阳极的金属离子结合。在本发明涉及氢、甲醇或微生物燃料电池的实施方式中,阳极反应的结果是,被还原的氧气类型与电解液中存在的质子结合。

[0027] 空气阳极可以通过将单壁碳纳米管薄膜沉积在一层多孔疏水膜上制备,其中多孔疏水膜作为制备单壁碳纳米管膜过程中的过滤膜,具体教导见Rinzler等人的美国专利7,261,852,该专利的整体在此通过引文形式并入本发明。当疏水膜的孔隙较小时,比如0.1至大约0.22 $\mu\text{m}$ ,通过应用压力形成压差迫使单壁碳纳米管的悬浊液通过疏水膜,例如在疏水膜的单壁碳纳米管一侧加压,或者在疏水膜相对于单壁碳纳米管的一侧减压,或者两者结合使用,从而所述的单壁碳纳米管沉积在疏水膜的一个表面。

[0028] 随后,用于形成单壁碳纳米管的分散体的表面活性剂可以根据希望和需要从单壁碳纳米管中洗除,使表面活性剂在操作条件下不会帮助电解质溶液扩散进入膜的孔隙中。然后单壁碳纳米管膜和疏水膜经干燥获得疏水膜支撑的连续的高导电膜。本发明的实施方式中,一种金属可以通过各种技术(例如蒸发或电沉积)沉积在单壁碳纳米管膜的特定部分(例如碳纳米管膜的一端),与单壁碳纳米管建立充分的电接触,使得空气阴极容易与外部电路连接。本发明一些实施方式中,长碳纤维可被分散使得碳纤维延伸横跨疏水膜表面的主要部分铺展在沉积的碳纳米管的上面或者与沉积的碳纳米管缠结在一起,这可以进一步提高了碳纳米管膜的导电率。

[0029] 正如本领域普通技术人员可以理解的,由于三相界面的有效尺寸增加,用于任何材料的任何空气阴极的效用得到改进。本发明的实施方式包括一个改性多孔膜,其中多孔膜的表面图案具有凸起和/或凹进(protrusions and/or pits)的形貌。在具有图案的多孔膜上进行单壁碳纳米管膜的沉积,使单壁碳纳米管膜与多孔膜接触并且符合所接触的多孔膜表面的形貌。由于在单壁碳纳米管膜制造过程中,通过渗透中的悬浊液的动水拖曳力的作用,纳米管被拉向多孔膜的整个可及表面,所以单壁碳纳米管膜覆盖在多孔膜具有图案面的整个表面,这显著提高了单壁碳纳米管膜与多孔膜之间的接触面积并且增大了三相界面的尺寸。

[0030] 具有图案的膜可以通过几种方法制成。例如,对于通过液体聚合物涂料(例如PVDF,尼龙,聚砜)流延法形成的膜材料,其中液体涂料是将一种膜聚合物溶解在由一种溶剂、非必需的共溶剂和一种非溶剂组成的混合物中,使所述的液体涂料在一个基底平面上流延成型,在该情况下其硬化形成多孔膜。当所述涂料中蒸发溶剂和非溶剂组分在控制的温度和压力条件下去除时,蒸发溶剂和非溶剂组分之间的相分离在膜中形成孔隙。

[0031] 在本发明一种实施方式中,液体涂料流延到一块基板上,所述基板具有大面积凸起和/或凹进阵列,所述阵列可以通过传统的微加工技术在基底模板上制造。在本发明各种实施方式中,大面积的凸起和/或凹进阵列可以通过一些方法在多孔膜上形成,例如:常规的微加工技术;激光熔融法,使用或者不使用微透镜阵列形成同步平行特征;光刻,随后化学刻蚀;或者掩膜和反应离子刻蚀。

[0032] 例如,多孔膜的表面的图案可以是如图1a所示的微加工成的方柱阵列,其中方柱排列成棋盘形图案。柱子的尺寸可以非常小,但是该尺寸相比于孔径通常还是大,使得图案在不影响多孔膜的孔隙率或者不损害多孔膜的力学完整性下形成。例如一个多孔膜,孔径



是0.22 $\mu\text{m}$ ,微加工形成如图1a所示的10 $\mu\text{m}$ ×10 $\mu\text{m}$ 、距离基础表面的高度为10 $\mu\text{m}$ 的柱子,允许单壁碳纳米管膜连续符合柱子的所有面。

[0033] 由多孔膜中的柱子的侧壁贡献的附加表面积导致表面积增加到微加工前平坦的膜表面的3倍。这样一种微加工有可能使空气阴极的电流密度增加到相当于原来的3倍。例如,通过如图1b中的横截面所示的将多孔膜上10 $\mu\text{m}$ ×10 $\mu\text{m}$ 的柱子高度增加到40 $\mu\text{m}$ ,单壁碳纳米管膜可以覆盖的面积增加到经微加工形成所述形貌前的平坦表面的9倍。

[0034] 正如本领域普通技术人员可以理解的,其他规则的、随意的或准规则的形貌可以在本发明所述的实施方式中使用,其中准规则形貌中,规则图案的一部分是不规则的或者在总尺寸上图案是规则的,但是在较小尺寸上是不规则的。多孔膜的拓扑图案设计应该考虑设计对于流体流速的影响,所述流体用于通过多孔膜的孔隙沉积单壁碳纳米管膜,因为显著不同的流量可以导致单壁碳纳米管在膜的各部分不均匀分布,这对于空气阴极的工作是不利的。最优化的图案表面的设计可以考虑与期望从图案中得到的表面面积相关的物理限制,并且通常必须通过建模和实验的各种组合以确定对于指定的膜材料的最优化图案。

[0035] 一种具有图案的多孔膜也可以通过一种包括将多孔疏水性颗粒沉积和融合(fusion)到多孔膜上的方法形成,所述方法中,例如融合可以通过下述方式实施:通过气相溶剂暴露(vapor phase solvent exposure)或通过一个控制步骤,在一定压力下加热使颗粒和多孔膜融合。此外,可以操纵多孔颗粒的大小,它们的浓度和沉积的方式,使颗粒的相对大小和颗粒之间的间距不仅能最大化负载的单壁碳纳米管膜的表面面积而且能最优化单壁碳纳米管分散体流入间距的流量,以维持所期望的单壁碳纳米管膜的导电率和连通性。

[0036] 在本发明一些实施方式中所述的单壁碳纳米管膜包含一种或多种其他颗粒材料,所述其他颗粒材料能促进单壁碳纳米管膜的氧还原能力。所述其他材料可以与单壁碳纳米管共沉积或可以沉积在事先沉积的单壁碳纳米管表面上以形成含有其他材料的膜。用于本发明实施方式所述的空气阴极的其他材料包括金属,金属合金和金属氧化颗粒,例如Fe, Co, Ni, Ru, Pt, Pt-Ru合金,  $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z$ 合金,  $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Te}_z$ 合金,  $\text{Ni}_x\text{Mo}_y\text{Te}_z$ 合金,  $\text{MnO}_x$ ,  $\text{NiO}_x$ ,  $\text{CoO}_x$ ,  $\text{RuO}_x$ 。这些与单壁碳纳米管膜相关的催化剂的使用增加了电流。

[0037] 在本发明另一种实施方式中,富勒烯( $\text{C}_{60}$ ,  $\text{C}_{70}$ ,或更大)或富勒烯衍生物(比如[6,6]-苯基-C<sub>61</sub>-丁酸甲酯),可以从溶剂中或者通过热蒸发技术沉积到单壁碳纳米管膜上,随后进行热处理以促进富勒烯在单壁碳纳米管膜内的分布。在本发明另一种实施方式中,多个小分子多环芳香化合物可以通过化学和/或电化学处理单独地或以组合的形式沉积到已沉积的单壁碳纳米管膜上以提高所述膜的氧还原活性,所述的小分子多环芳香化合物例如苊,苯并苊,蒽,屈,六苯并苯,并四苯,并五苯,二萘嵌苯或它们的衍生物,比如那些含有吡啶型氮,醌和吡喃酮的衍生物。单壁碳纳米管膜提供了电极,通过电极形成电化学活性催化位点。

[0038] 在本发明另一种实施方式中,所谓的“粘性脚”聚合物被包含在单壁碳纳米管膜内以在空气阴极内组装共轭和/或导电聚合物,所述的“粘性脚”聚合物在PCT专利申请W02008046010中进行了描述且该申请在这里通过引文方式并入本发明。最近似于像一个单层的粘性脚聚合物具有很高的结合能,能增进在单壁碳纳米管表面的附着。共轭聚合物的骨架提供了附加的结合位点可以连接到氧还原中心。这些粘性脚聚合物可以被功能化,例

如使用各种对于有机金属还原催化剂和/或金属纳米粒具有高结合能力的配体进行功能化的。

[0039] 配体的例子包括硫醇,三联吡啶,联吡啶,席夫碱,N-杂环碳烯,环戊二烯基,环辛二烯,双(二苯基膦基)烷基烯(bis(diphenylphosphino)alkylenes),以及porphyrins。配体可以在粘性聚合物吸附到单壁碳纳米管膜之前或之后连接到一个金属中心或金属纳米粒上。在本发明另一些实施方式中,粘性脚聚合物可用包含在单壁碳纳米管膜中的其他氧还原增强部分功能化。这些氧还原增强部分包含:富勒烯,比如C<sub>60</sub>,C<sub>70</sub>;其他碳纳米粒,比如纳米突(nanohorns)和石墨烯片层(graphene sheets);以及共轭聚合物和低聚物。在本发明另外一些实施方式中,粘性脚聚合物可以被功能化以改性单壁碳纳米管的疏水性,调整膜的表面性能,从而改进膜的性能,例如离子迁移和气体扩散。功能化的粘性脚聚合物,例如可以含有侧取代基以提高或降低单壁碳纳米管膜表面的疏水性,所述的侧取代基比如全氟烷基链,环氧乙烷链,烷基链,硅氧烷链或它们的组合。

[0040] 方法与材料

[0041] 图2显示了一种多孔膜上的与金属电极接触的单壁碳纳米管膜和一种用于测试空气阴极的电化学性能的电池的横截面。空气阴极具有一层单壁碳纳米管膜101,一个接触电极102,和下层的疏水性多孔膜103。电池体104由固体PTFE制成。通过电池侧壁的开口106进入电池内的电解质槽105。一个O型圈107围住电池的侧壁开口106,并且当在气流盖108的作用下多孔膜103支撑的单壁碳纳米管膜101和电极102受压贴住O型圈107时,O型圈107形成一个贴着单壁碳纳米管膜的无渗漏密封圈,所述的O型圈107由树脂玻璃制成。在永久性电池内,O型圈107可以替换为钳口盖(crimp seal),环氧粘结剂,粘合剂或固化密封剂。气流盖108通过四个螺丝穿过四个气流封盖108上的孔109固定在电池体上。气流盖108具有一个气体进口装置110,通孔111到气室112,然后通过通孔113到气体出口装置114。电池体104是对称的,具有另一个带有O型圈116的侧壁开口115。在一个金属-空气电池结构中,金属箔117放置在横跨电池另一侧壁开口115的位置,在空白盖118的压力作用下金属箔117贴着O型圈116形成密封。空白盖118通过四个螺丝穿过空白盖上的四个孔固定在电池体上。电解液气体吹扫管120(和装置)通过顶盖123。铂对电极121代表(和连接线)和Ag/AgCl参比电极122被用于三端计时电流测量。

[0042] 图3显示使用具有如图2所示结构的电池进行的空气阴极的三端计时电流测量结果。空气阴极包括一个120nm厚度的单壁碳纳米管膜,所述单壁碳纳米管膜沉积在孔径0.22um的尼龙膜上,从电解液中分离出的Pd溅射到空气阴极的一部分上以建立外部电连接。测量值是在下列条件下获得:使用浓度为0.1M、pH为13的磷酸盐缓冲液与-0.4V的电位(相对于Ag/AgCl参比电极),同时空气阴极装置的多孔膜侧暴露在气体中,结果如图3所示。图形表明当空气阴极循环暴露在氮气、空气、纯氧气以及再回到氮气中时,空气阴极具有迅速、稳定和可逆的工作特性。类似的实验(其中空气阴极暴露在空气中,然后在50%-100%的一氧化碳中暴露一段时间,然后再次暴露在空气中)显示没有因为暴露在一氧化碳中而带来电流下降(数据没有给出)。

[0043] 图4显示上述空气阴极以空气作为氧气来源在不同的电解液pH水平下获得的电流密度。pH是1的电解液是0.1M的硫酸溶液,pH是7的电解液是0.1M的磷酸盐缓冲液以及pH是13的电解液也是0.1M的磷酸盐缓冲液。连接的数据点反映在以Ag/AgCl为参比电极的三端

测量中每个外加电位下获得的稳态电流密度。

[0044] 在金属-空气电池中,分别以金属铝、镁和锌为阳极,在多种电解液中对本发明实施方式所述的空气阴极的性能进行了测试。被测试的电池的端子连接到一个可变电阻,通过一个电表测量不同载荷作用下的电池电位和电流。图5a-d显示了这些测试的结果。

[0045] 此处提及或引用的所有专利、专利申请书、临时申请和出版物通过引文方式以它们的整体并入本发明,包括所有的附图和表格,它们与本发明的详细教导是不矛盾的。

[0046] 需要理解的是,此处描述的实施例和实施方式仅仅是用于列举说明的目的,本领域普通技术人员将可以据此作出各种修改和变更,这些修改和变更包含在申请的精神和范围内。

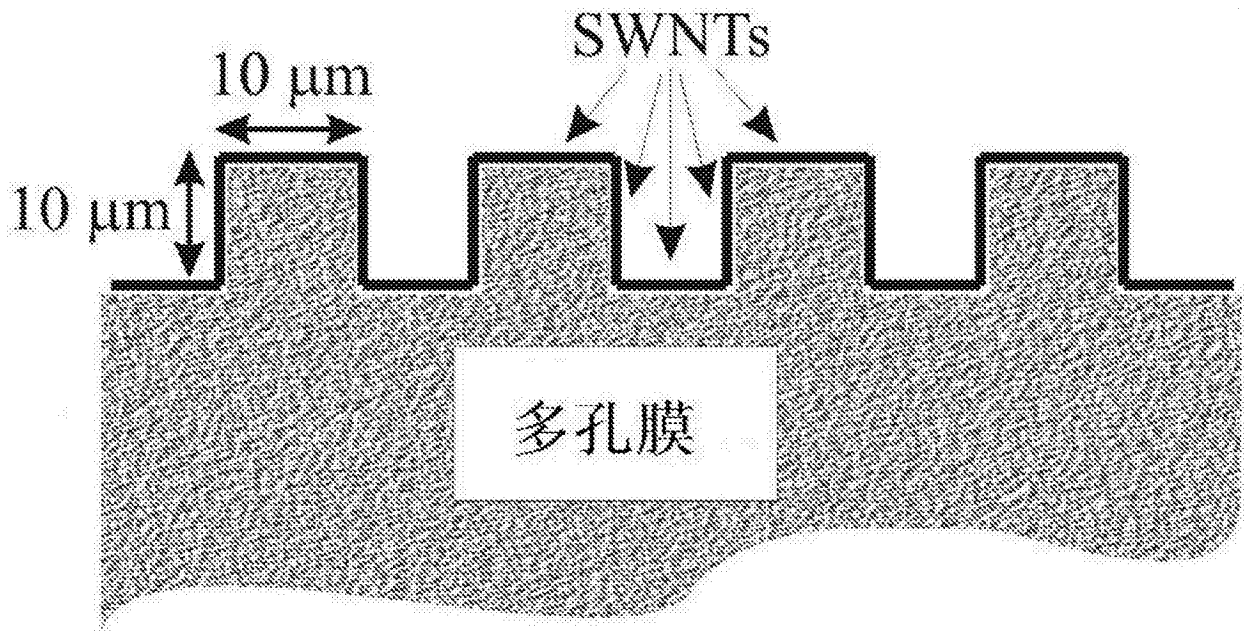


图1a

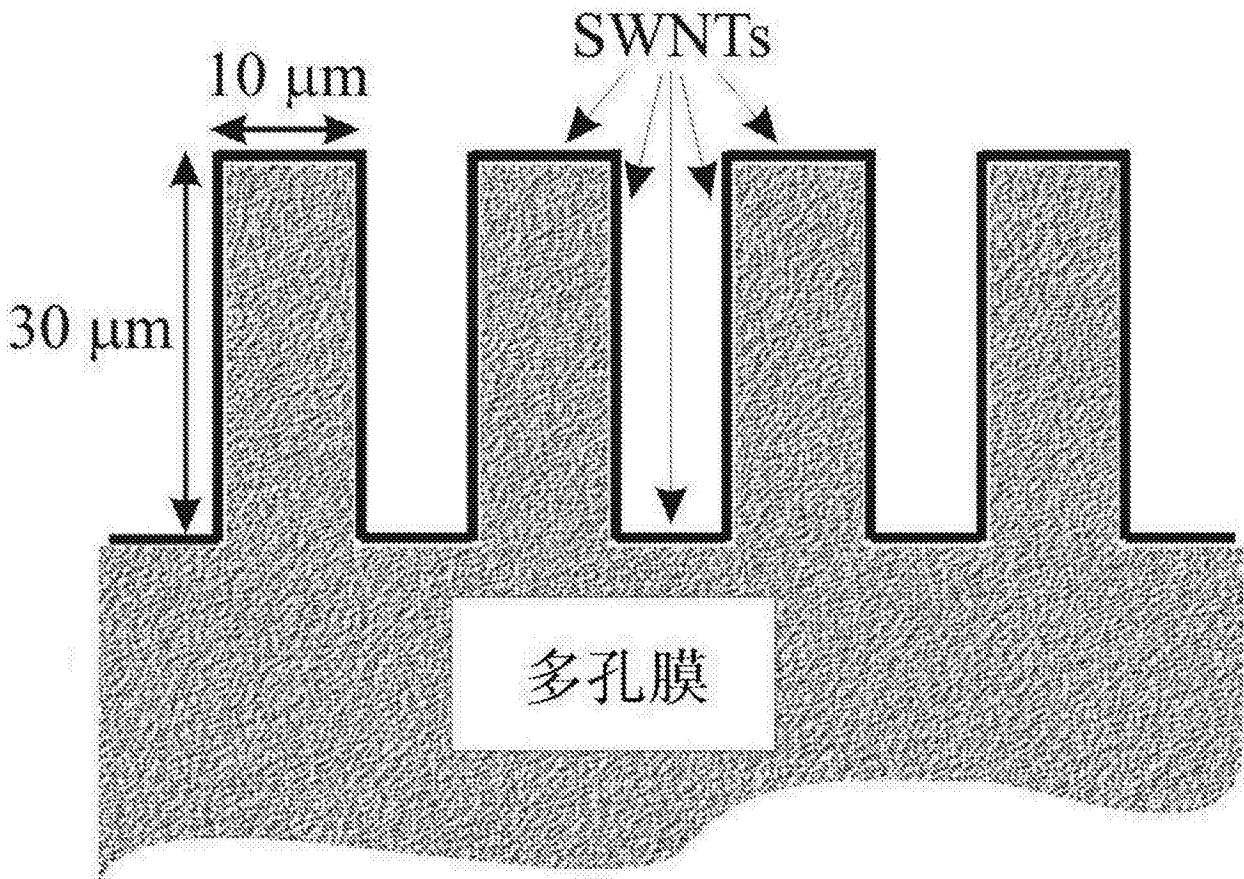


图1b

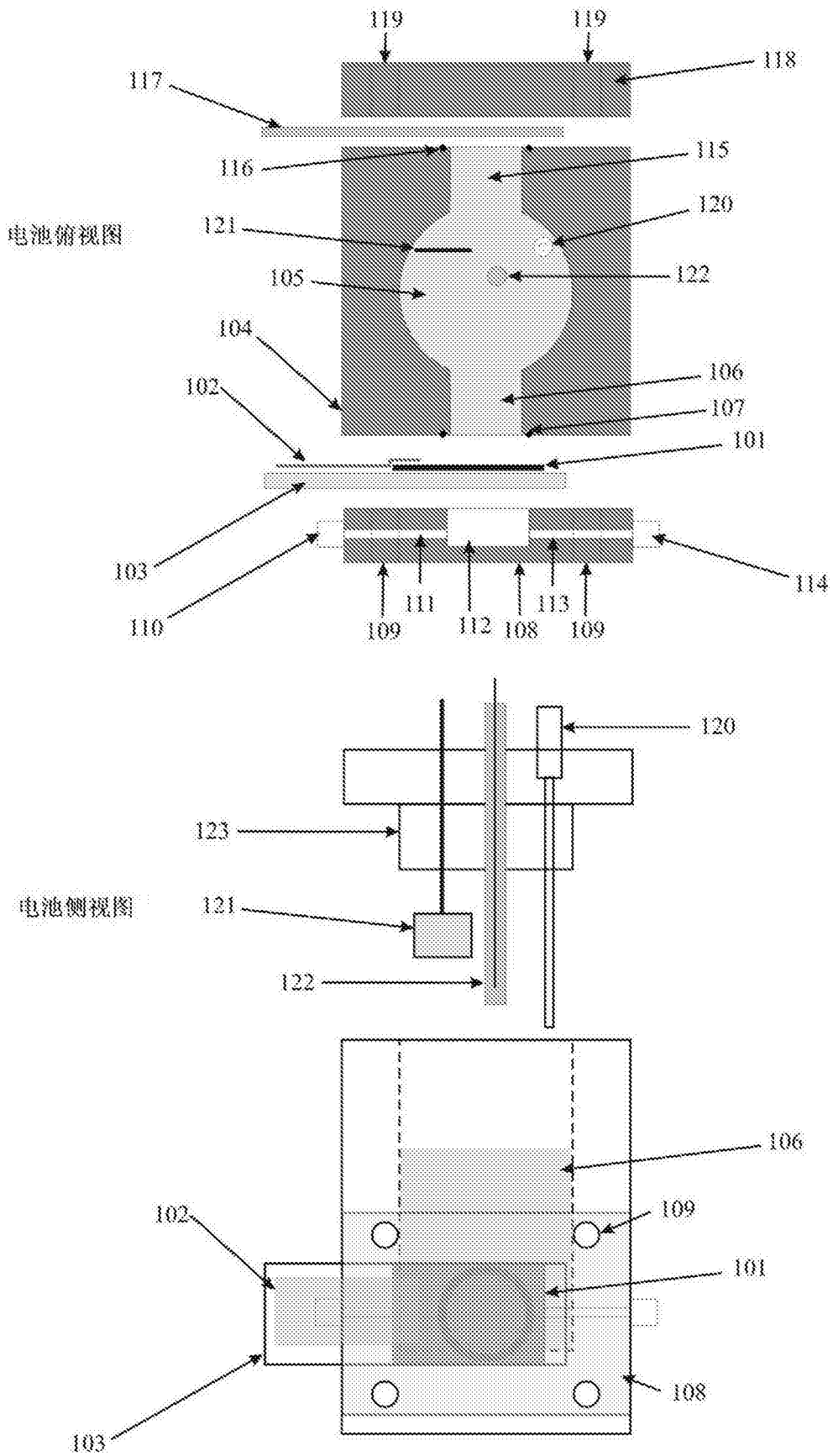


图2

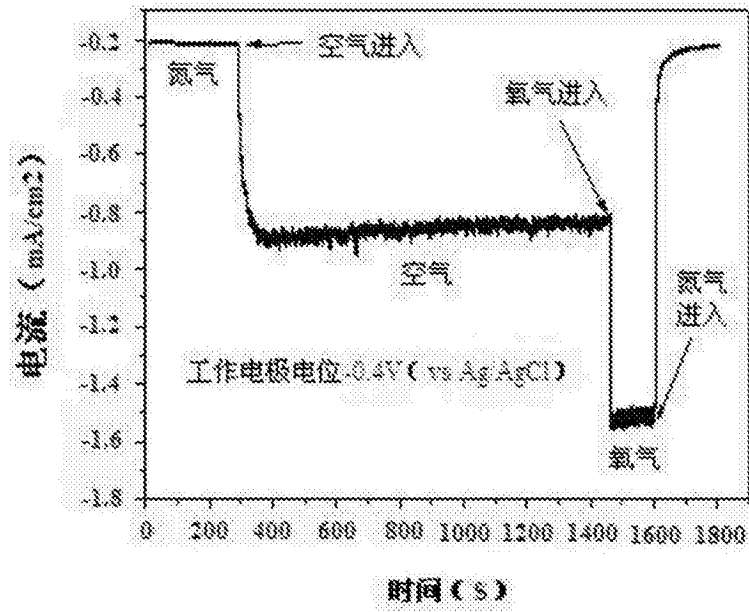


图3

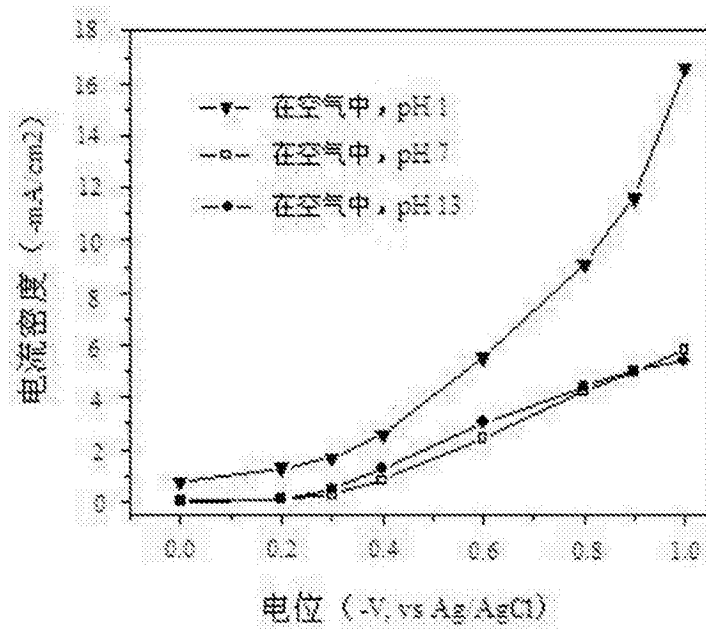


图4

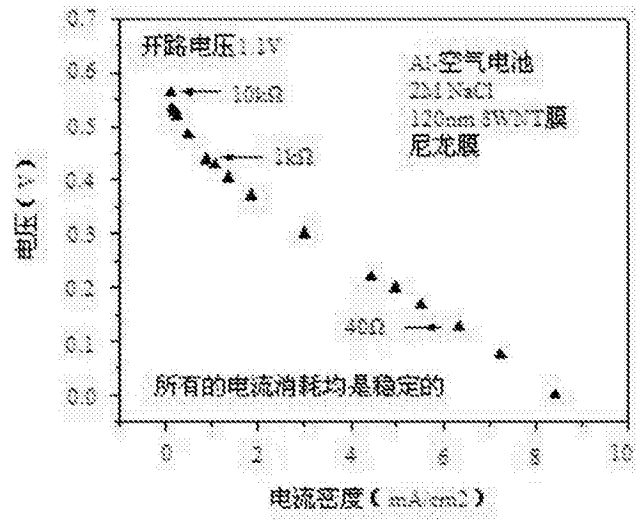


图5a

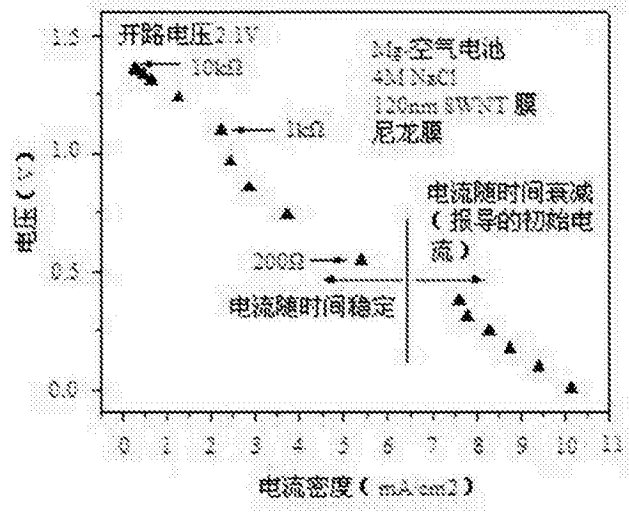


图5b

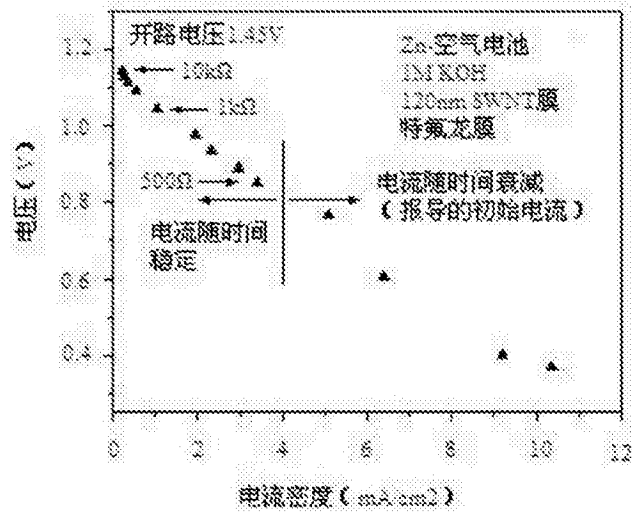


图5c

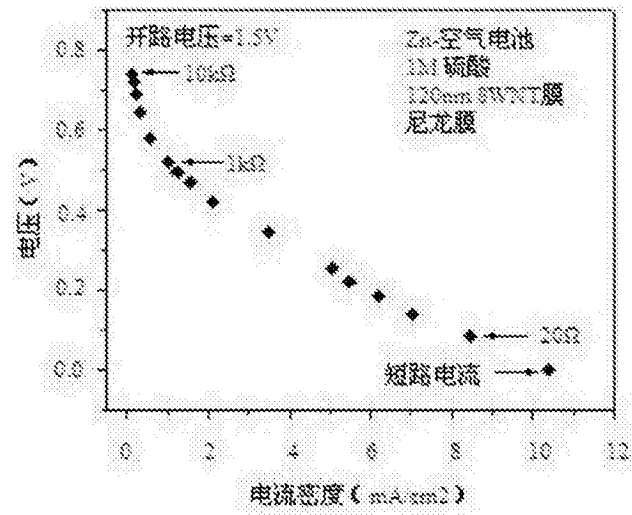


图5d