

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410068690.0

C08J 9/00

C08G 8/00

C08F 8/00

H01G 9/155

H01M 8/00

[43] 公开日 2005 年 5 月 4 日

[11] 公开号 CN 1611530A

[22] 申请日 2004.9.2

[21] 申请号 200410068690.0

[30] 优先权

[32] 2003.9.12 [33] US [31] 60/502,590

[71] 申请人 罗姆和哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚

[72] 发明人 E·G·伦德奎斯特 G·R·帕克

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 邓毅

权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图 1 页

[54] 发明名称 用于能量存储设备的大网状含碳材料

[57] 摘要

本发明涉及包括具有微孔、中孔和大孔的分布的大网状含碳材料的储能设备，其中大网状含碳材料具有大于 $500\text{m}^2/\text{g}$ 到 $2500\text{m}^2/\text{g}$ 的总表面积和其中总表面积的 20% - 80% 归属于具有 17 埃到 100,000 埃的直径的孔隙。另外，本发明涉及包括大网状含碳材料的储能设备，其中大网状含碳材料具有当利用 $H-K \text{ dv}/\text{dlog}(W)$ 孔隙大小分布测量时代表小于或等于 20 埃的孔隙尺寸的至少一个第一清晰峰以及当利用 $BJH \text{ dv}/\text{dlog}(D)$ 孔隙大小分布测量时代表大于 20 埃的孔隙尺寸的至少一个第二清晰峰。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 包括具有微孔、中孔和大孔的分布的大网状含碳材料的储能设备，其中大网状含碳材料具有大于 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 到 $2500 \text{ m}^2/\text{g}$ 的总表面积和其中总表面积的20% - 80%归属于具有17埃到100,000埃的直径的孔隙。

2. 根据权利要求1的储能设备，其中大网状含碳材料具有大于 $800 \text{ m}^2/\text{g}$ 到 $2500 \text{ m}^2/\text{g}$ 的总表面积。

3. 根据权利要求1的储能设备，其中总表面积的24% - 60%归属于具有17埃到100,000埃的直径的孔隙。

4. 权利要求1的储能设备，它包括大网状含碳材料，其中大网状含碳材料的孔隙大小分布的测量得到了当利用H-K $dv/d\log (W)$ 孔隙大小分布测量时代表小于或等于20埃的孔隙尺寸的至少一个第一清晰峰以及当利用BJH $dv/d\log (D)$ 孔隙大小分布测量时代表大于20埃的孔隙尺寸的至少一个第二清晰峰。

5. 权利要求4的储能设备，其中至少一个第二清晰峰代表了当利用BJH $dv/d\log (D)$ 孔隙大小分布测量时大于30埃的孔隙大小。

6. 权利要求4的储能设备，其中至少一个第二清晰峰代表了当利用BJH $dv/d\log (D)$ 孔隙大小分布测量时大于50埃的孔隙大小。

7. 权利要求4的储能设备，其中至少一个第二清晰峰代表了当利用BJH $dv/d\log (D)$ 孔隙大小分布测量时大于100埃的孔隙大小。

8. 包括含碳材料的储能设备，其中含碳材料的孔隙大小分布的测量得到了当利用H-K $dv/d\log (W)$ 孔隙大小分布测量时代表小于20埃的孔隙尺寸的至少一个第一清晰峰以及当利用BJH $dv/d\log (D)$ 孔隙大小分布测量时代表大于125埃的孔隙尺寸的至少一个第二清晰峰。

9. 权利要求1或权利要求8的储能设备，其中储能设备是电容器，电池，燃料电池，电力稳定设备，或电容性去离子设备。

10. 碳基储能设备，其中从0.1 Hz到1000Hz，在有机电解质中电容减少低于100%和在含水电解质中减少低于75%。

11. 权利要求1或权利要求8的含碳材料，其中测量品质因数并且

在有机电解质中是大于5 W/g和在含水电解质中是大于25 W/g。

12. 权利要求1或权利要求8的含碳材料，其中含碳材料是选自粉末，微粒，单块，珠粒，片，块，线状物，长丝，管，纸，薄膜，毡，泡沫体，板，织物和无纺织的形式。

13. 由大网状苯酚/甲醛聚合物的热解所生产的大网状含碳材料，其中苯酚/甲醛聚合物是通过苯酚与甲醛在低于50的苯酚/催化剂比率下的碱催化缩合反应所形成的。

14. 制造含碳材料的方法，包括聚合物的热解，其中孔隙大小和密度能够在热解之前通过溶胀或收缩聚合物的孔隙来改变。

15. 权利要求14的含碳材料，其中含碳材料是大网状的。

16. 权利要求1或权利要求8的储能设备在汽车应用，电力质量，发动机的起动，在光致电压中的能量存储，在风车中的能量存储，医学应用，汽车推进系统，军用和防御电子领域，运输系统，商业和商品电子领域，消费者电子领域，声频系统，和消费者器械中的用途。

用于能量存储设备的大网状含碳材料

本发明涉及具有微孔、中孔和大孔和高表面积的大网状含碳材料。这些大网状含碳材料可被用于能量存储应用的领域中，如电池，燃料电池和作为电极，如在用于能量存储，电力应用和用于电容性水去离子的电双层电容器。

高表面积、导电性含碳材料作为可用于能量应用中的材料已受到人们很大的关注。以极高表面积碳或碳布为基础的电双层电容器(EDLC, “电容器”)已经开发出来并从市场上可买到。虽然已经获得了具有超过 $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ 的表面积的碳材，但是利用这些碳制造的电容器显示了比预期低得多的电容。获得预期电容的这一无能为力被认为是归因于这些高表面积材料的孔隙结构(主要为微孔(<20 埃)孔隙结构)的性质。由于主要的微孔性的孔隙结构，用于电极中的电解质溶液不能够到达碳材料的所有可用表面积或在孔隙尺寸和双层具有相同的尺寸大小的区域中形成电双层。另外，具有微孔性结构的这些高表面积碳常常缓慢地释放它们的存储电荷，引起长的(>0.1 秒)放电响应时间。这一长的响应时间对于需要高脉冲功率的应用如电子应用以及在高频率下进行的应用如电力稳定和调节中是不利的。

碳基电容器典型地在从 0.1 Hz 到 1000 Hz 中经历了高达100%的电容下降。因此，对于具有高电容和快速能量响应速率的电容器的需求被认为对于高脉冲功率特性是关键性的。为此，已经由J.R. Miller, Pulse Power Performance of Electrochemical Capacitors: Technical Status of Present Commercial Devices, Proceedings of the 8th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices, Deerfield Beach, FL, 1998进行了品质因数(FOM)测量以便定量分析使用不同碳的电容器的脉冲功率特性。该FOM基于阻抗测量并通过确定电容器的阻抗达到 -45° 相角的频率 f_0 ，然后取

该频率的倒数以获得特征电容器响应时间 T_c 来测定。在 f_c 下的阻抗 Z'' 的虚数部分的值然后用于使用方程式 $E_c = 1/2 CV^2$ 来计算可利用的电容器能量，其中 $C = -1/2(2\pi f_c Z'')$ 和 V 是电容器的额定电压。最后，每单位质量的有效能量 E_c/M 和每单位体积的能量 E_c/v 对于响应时间 T_c 描绘曲线。

在水的电容性去离子作用中，在阳极和阴极周围形成了双层。水中的离子然后被吸引到该电极并以静电方式保留在那里(吸附/去离子化)，直到电源被关闭或电路发生短路为止。该离子然后被释放和从多孔电极中扩散出来(再生)。因为所形成的电介质层与电解质的离子强度成正比和在这种情况下该电解质是水，常常在低于10 meq/L的离子强度下，所形成的电介质层更扩散和因此需要更大的孔隙大小。另外，孔隙尺寸需要是足够的大，这样在再生步骤中离子能够快速扩散出来。

已经通过开发由有机气凝胶泡沫前体的碳化所产生的碳泡沫材料来尝试解决上述问题。具体地说，US专利No. 5, 945, 084公开了含有在5 - 50nm之间的孔隙(中孔)的碳泡沫体。这些材料具有200-800 m^2/g 的表面积并通过按照大于1000的间苯二酚/催化剂比率所生产的间苯二酚-甲醛有机气凝胶泡沫体的碳化来制备。然而，在US专利No. 5, 945, 084中的问题是碳泡沫体的极限表面积是低的，因为仅仅中孔隙的存在。减少的表面积会降低电容，使得它对于电容性的去离子作用和能量存储应用是不太有效的。

欧洲专利申请1 049 116(A1)试图通过采用含碳材料来解决这一问题，其中在微孔、中孔和大孔之间的体积关系被优化以获得电容性能的平衡。在10和200埃之间的孔隙的体积被最大化和同时大于200埃的孔隙的体积被最小化，因为这些孔隙降低了碳的堆积密度和因此降低了电容器的能量密度。

为了获得EP 1 049 116的含碳材料，使用液体热固性树脂，它是含有挥发性组分所需要的。该挥发性组分是溶剂，二聚物或三聚物，沸点为120°C到400°C。在产生具有上述孔隙体积的多孔碳材的碳化过程中挥发性组分会蒸发。这一所需挥发性组分的使用会在这一含碳材料的制

造过程中产生问题。这些问题包括需要除去或回收从碳化过程蒸发的挥发性组分以及与没有回收的挥发性组分有关的成本。

与US专利No. 5, 945, 084和EP 1 049 116有关的问题现在可由本发明克服。现在已发现, 从大网络树脂或聚合物形成的含碳材料消除了与挥发性组分在形成含碳材料中的使用有关的问题。另外, 大网络树脂或聚合物作为可用于本发明中的含碳材料的前体的使用会获得具有大于 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 的表面积的大网状含碳材料, 其中表面积分布在大孔、中孔和微孔之间, 可用作电容性的去离子作用和能量存储应用的电极。这一孔隙分布可以实现大网状含碳材料的表面积的高效利用, 达到高电容、短的放电响应时间和高功率特性。本发明涉及包括具有微孔、中孔和大孔的分布的大网状含碳材料的储能设备, 其中大网状含碳材料具有大于 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 到 $2500 \text{ m}^2/\text{g}$ 的总表面积和其中总表面积的20% - 80%归属于具有17埃到100, 000埃的直径的孔隙。

附图的简述

图1是实施例2的大网状含碳材料的H-K和BJH孔隙大小分布的曲线图。

可用于本发明中的大网状含碳材料的孔隙分布也能够分类为具有一个以上的峰, 例如双峰型, 具有在Horvath-Kawazoe (H-K) 吸附 $dv/d\log(W)$ 孔隙大小分布中在小于或等于20埃的孔隙尺寸下的第一个清晰峰以及在Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 解吸 $dv/d\log(D)$ 孔隙大小分布中代表大于20埃的孔隙尺寸的第二个清晰峰。因此本发明还涉及包括大网状含碳材料的储能设备, 其中大网状含碳材料的孔隙大小分布的测量得到了当利用H-K $dv/d\log(W)$ 孔隙大小分布测量时代表小于或等于20埃的孔隙尺寸的至少一个第一清晰峰以及当利用BJH $dv/d\log(D)$ 孔隙大小分布测量时代表大于20埃的孔隙尺寸的至少一个第二清晰峰。至少一个第一清晰峰的另一例子是代表了小于或等于17埃的孔隙尺寸的峰。至少一个第二清晰峰的其他例子是代表了大于25埃, 大于30埃, 大于35埃, 大于40埃, 大于45埃, 大于50埃或大于100埃的孔隙尺寸的峰。至少一个第一峰有助于含碳材料的高表面积和电容, 而至少一个第

二峰已经发现有助于快速放电时间和高功率特性。可用于本发明中的大网状含碳材料的双峰分布的例子在图1中给出。

在本发明的另一个方面，本发明的储能设备含有含碳材料，其中含碳材料的孔隙大小分布的测量得到了当利用H-K $dv/d\log(W)$ 孔隙大小分布测量时代表小于或等于20埃的孔隙尺寸的至少一个第一清晰峰以及当利用BJH $dv/d\log(D)$ 孔隙大小分布测量时代表大于125埃的孔隙尺寸的至少一个第二清晰峰。至少一个第二清晰峰的另一个例子是当利用BJH $dv/d\log(D)$ 孔隙大小分布测量时代表大于150埃的孔隙大小的一个峰。这一含碳材料的例子是非大网状的和另一个例子是大网状的。

可用于本发明中的大网状含碳材料能够从大网络树脂或聚合物前体形成。术语大网状和大孔性的常常在离子交换多孔聚合物领域中可互换地使用。当谈及碳、聚合物或树脂时，该术语大网状/大孔性的能够被定义为具有含大孔，中孔和微孔的开放、连续孔隙网络的结构。正如IUPAC命名法所定义，微孔是具有低于20埃的直径的孔隙，中孔是具有20-500埃的直径的孔隙和大孔是具有大于500埃的直径的孔隙。大网络树脂或聚合物例如与通过气泡分散于材料中所产生的聚合物泡沫体不同或与通过超临界二氧化碳技术的使用所形成的聚合物气凝胶不同。具体地说，聚合物泡沫体含有孔径尺寸的窄分布，因此，当使用聚合物泡沫体作为含碳材料的前体时，难以获得可用于本发明中的大孔、中孔和微孔的最佳分布。

属于可用于本发明的实施中的大网状含碳材料的大网状聚合物前体包括，但不限于，苯酚甲醛缩合共聚物，间苯二酚甲醛缩合共聚物，交联的和非交联的聚丙烯腈共聚物，磺化的交联聚苯乙烯共聚物，改性的交联聚苯乙烯共聚物，交联的蔗糖，聚糠醇和聚氯乙烯。大网状聚合物前体的形成已公开在美国专利No. 4, 221, 871中和交联的大网状苯酚/甲醛缩合聚合物已经描述在Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1975, 14, 2, 108-112中。

大网状聚合物能够通过添加剂的添加进一步改性。添加剂包括金属氢氧化物，胺，氢氧化铵，无机酸，路易斯酸和交联剂。这些添加剂

能够溶胀或收缩所存在的大网状聚合物结构，改变聚合物的孔隙结构和密度。因为本发明的含碳材料从大网状聚合物前体派生出它的孔隙结构，所以在结构和密度上的这些变化也可以在所形成的碳中见到。因此，本发明的另一个方面是包括聚合物的热解的一种制造含碳材料的方法，其中孔隙大小和密度通过在热解之前溶胀或收缩聚合物的孔隙来改变。碱金属氢氧化物的例子包括但不限于氢氧化钠，氢氧化锂，氢氧化钾，氢氧化钡，氢氧化镁。胺的例子包括氨和三甲胺。氢氧化铵的例子包括但不限于氢氧化铵，氢氧化四乙铵，和氢氧化四丁铵。无机酸的例子包括但不限于硫酸，磷酸和硼酸。路易斯酸的例子包括但不限于二氯化锌，氯化铝和二氯化锡。交联剂包括但不限于二酸酐，脲，二异氰酸酯。在碳化时发生石墨化和非石墨化反应的附加添加剂能够被添加到大网状聚合物中。此类添加剂包括但不限于纤维素，碳纤维，碳纳米管，蔗糖，聚丙烯腈，沥青，煤焦油，煤焦油沥青，蒽，木质素和聚氯乙烯。

该大网状聚合物能够制成或形成为各种的成型体或制品和然后碳化形成了本发明的成形的含碳材料。形状或形式的例子包括粉末，微粒，单块，珠粒，片，块，线状物，长丝，管，纸，薄膜，毡，泡沫体，板，织物和无纺布。成形和模塑技术包括但不限于压缩模塑和注塑。粉末能够通过使用为本领域中的技术人员所熟知的研磨技术来生产。

为了制备可用于本发明中的大网状含碳材料，大网络树脂或聚合物前体在惰性或活化气氛中热解。该热解温度例如是约500到2000℃，另一个例子是在700和1500℃之间和再另一个例子是在800和1200℃之间。该热解时间典型地是在1和12小时之间，另一个例子是在2和10小时之间和再另一个例子是在3和8小时之间。该热解气氛能够是惰性或活化的或两者的结合。惰性热解气氛包括惰性、非氧化气体如氮气，氩气或氦气的使用。活化气氛包括，例如，一氧化碳，二氧化碳，蒸汽或空气的使用。另外，化学活化能够通过使用碱金属氢氧化物如氢氧化钾，无机酸如硫酸或路易斯酸如二氯化锌来进行。

由大网络树脂或聚合物前体的热解所生产的大网状含碳材料的例子是苯酚/甲醛聚合物的热解，其中苯酚/甲醛聚合物是通过苯酚与甲醛

在低于50的苯酚/催化剂比率下的碱催化缩合反应所形成的。这些类型的大网络树脂或聚合物前体的例子可以从Rohm and Haas Company以商品名Amberhte™ XAD761商购。

可用于本发明中的大网状含碳材料具有微孔、中孔和大孔的孔隙分布。小于或等于20埃的孔径的孔隙尺寸通过使用氩气吸附等温线和Horvath - Kawazoe (H - K) 孔隙大小分析来测定的。大于17埃的孔径的孔隙尺寸通过使用氮吸附/解吸等温线和Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 孔隙大小分析来测定的。该表面积通过使用Brunauer, Emmett, Teller (BET) 分析方法来测定。大网状含碳材料体现特征于具有, 例如BJH孔隙大小分布, 其中总表面积中的20 - 80%归属于具有17埃 - 100,000埃的直径的孔径, BJH孔隙大小分布, 其中总表面积的24 - 60%归属于具有17埃 - 100,000埃的直径的孔隙, 或作为再一个例子, BJH孔隙大小分布, 其中总表面积的24 - 60%归属于具有17埃 - 3000埃的直径的孔隙。例如, 可用于本发明中的大网状含碳材料被测得具有2025 m²/g的总表面积和576 m²/g的在17埃和100,000埃之间的孔隙的BJH解吸累积表面积。这一大网状含碳材料有28%的总表面积归属于具有17埃到100,000埃的直径的孔隙。

大网状含碳材料的表面积通过使用BET法测得。大网状碳材料能够具有例如大于500 m²/g到2500 m²/g的表面积, 作为另一个例子, 表面积能够是800 m²/g - 2500 m²/g, 又一个例子是1000 m²/g - 2500 m²/g的表面积, 和另一个例子是1300 m²/g - 2500 m²/g和再另一个例子是1500 m²/g - 2500 m²/g。

根据本发明, 该储能设备能够是包括含有大网状含碳材料(如上所述)的至少一个电极的电容器。该电容器的例子包括通过将电解质溶于有机溶剂中所获得的有机型电解质溶液。对于可用于本发明中的含碳材料所使用的电解质溶液能够包括有机的或含水的电解质溶液。一个例子, 有机电解质溶液, 显示了比电解质水溶液大至少两倍的分解电压和因为电容器的能量密度与电容跟电压的平方的乘积的一半成正比, 能够获得高得多的能量密度。然而, 因为有机电解质的电阻高于含水电解质,

电容器循环的速度急剧下降。因此，本发明的另一个方面是碳基储能设备，其中从0.1 Hz到1000Hz，在有机电解质中电容减少低于100%和在含水电解质中减少低于75%。

本发明的储能设备能够用作，例如，电容器，电池，燃料电池，功率稳定设备，或电容性去离子设备。电容器的例子包括超级电容器和不对称电容器。对于本发明的储能设备有许多最终应用。这些最终应用中的一些例如是用于汽车应用，电力质量（power quality），发动机的起动，在光致电压中的能量存储，在风车中的能量存储，医学应用，汽车推进系统，军用和防御电子领域，运输系统，商业和商品电子领域，消费者电子领域，声频系统，和消费者器械中。

实施例1

大网状苯酚-甲醛树脂缩合聚合物，从Rohm and Haas Company商购的Amberlite™ XAD761，具有以下范围的性能：

水分保持能力：60-65%

湿的堆积密度：0.550-0.650 g/ml

干的堆积密度：0.200-0.400 g/ml

表面积：100-300 m²/g

孔隙度：0.6 cm³/g - 1.3 cm³/g

平均孔径：100 埃 - 500 埃

这些商购的材料通过在真空下于100℃加热12小时来干燥。

以上大网状苯酚-甲醛树脂缩合聚合物因此热解：

具有272 m²/g的表面积和1.02 cm³/g的孔隙度的干燥60克XAD761样品被放入到在室温下的管式炉中。2 L/min氮气流然后被启动和在60分钟之后样品以10℃/分钟的速率被加热至200℃。样品在200℃下保持30分钟，和然后以5℃/min的速率继续升温至1000℃。在达到1000℃后，样品保持1小时，然后2 L/min二氧化碳流被启动，并在1000℃下继续另外3小时。大网状含碳材料发现具有1321 m²/g的总表面积，1.62 cm³/g的总孔隙度，以及具有17埃到100,000埃的孔隙直径的微孔和中孔和大孔占总表面积的48%的分布。该大网状含碳材料然后研磨到低于20微米

的粒度。

实施例2. 实施例1大网状苯酚-甲醛树脂缩合聚合物的另一种热解以2小时二氧化碳活化步骤制备实施例1的大网状聚合物。大网状含碳材料样品发现具有 $923 \text{ m}^2/\text{g}$ 的总表面积, $1.10 \text{ cm}^3/\text{g}$ 的总孔隙度, 以及具有17埃到100,000埃的孔隙直径的微孔和中孔和大孔占总表面积的37%的分布。该大网状含碳材料然后研磨到低于20微米的粒度。

实施例3

具有 $210 \text{ m}^2/\text{g}$ 的表面积和 $0.548 \text{ cm}^3/\text{g}$ 的孔隙度的干燥60克XAD761样品被放入到在室温下的管式炉中。2 L/min氮气流然后被启动和在60分钟之后样品以 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速率被加热至 200°C 。样品在 200°C 下保持30分钟, 和然后以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率继续升温至 1000°C 。在达到 1000°C 后, 样品保持1小时, 然后2 L/min二氧化碳流被启动, 并在 1000°C 下继续另外3小时。大网状含碳材料发现具有 $1587 \text{ m}^2/\text{g}$ 的总表面积, $1.14 \text{ cm}^3/\text{g}$ 的总孔隙度, 以及具有17埃到100,000埃的孔隙直径的微孔和中孔和大孔占总表面积的28%的分布。该大网状含碳材料然后研磨到低于20微米的粒度。

实施例4. 大网状交联丙烯腈共聚物

向装有冷凝器、机械搅拌器和热电偶的1升圆底烧瓶中添加300克的含有悬浮稳定剂的水相。在搅拌下, 添加含有151.5克的有机相, 它含有60克的4-甲基-2-戊醇, 60克的丙烯腈, 30克的55%二乙烯基苯和1.5克的AIBN。搅拌维持在150 rpm下形成液滴和反应被加热至 70°C 并在 70°C 下维持12小时。经蒸馏从聚合物珠粒中抽提出4-甲基-2-戊醇, 该聚合物珠粒用DI水洗涤几次。最终的大孔性共聚物珠粒然后在 60°C 和真空下干燥12小时。

实施例5. 所述大网状交联丙烯腈共聚物的热解

将大网状交联丙烯腈共聚物的干燥25克样品加入到在室温下的管式炉中。0.06 L/min的空气流被启动和该样品以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率从室温加热至 200°C 。样品在 200°C 下和在空气中保持10小时。该气氛然后转换为氮气和样品以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率被加热至 850°C 。在达到 850°C 后, 样品

保持1小时和然后在氮气下冷却。大网状含碳材料发现具有 $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ 的总表面积, $1.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 的总孔隙度, 以及具有17埃到100,000埃的孔隙直径的微孔和中孔和大孔占总表面积的27%的分布。该大网状含碳材料然后研磨到低于20微米的粒度。

电容测量

试验设备

频率响应分析器 (FRA), Schlumberger Solartron Model 1250

恒电位仪, EG & G Model 273

数字式万用表, Keithley Model 197

电容试验盒S/N 005, 100欧姆设定值

RCL仪, Philips PM6303

电源, Hewlett-Packard Model E3610A

天平, Mettler H10

微米计, Brown/Sharp

泄漏电流装置

电池/电容器试验器, Arbin Model HSP-2042

有机电解质电容器

所述碳样品作为在具有有机电解质的电化学电容器中的电极而评价它们的性能和工作特性。获得由Kuraray Chemical Company制造的商购碳BP-15并用于对比目的。全部是颗粒状形式并形成具有1.59 cm直径和0.005 cm厚度的电极。隔板是0.0076 cm厚度。电极在最后制备步骤中浸泡在电解质中之前在真空条件(机械初步抽空泵)下、在 195°C 下干燥18小时。冷却了的电极盘(仍然处于真空下)被转移到干燥箱中。在干燥箱中进行全部后续的装配工作。该电极盘在有机电解质中浸泡10分钟, 然后组装到电池中。该电解质是含有1.0 M的四乙基铵四氟硼酸盐 (TEATFB)的碳酸亚丙基酯(PC)和碳酸二甲基酯(DMC)的等体积混合物。隔板是“开孔泡沫型”材料, 当组装在电池中时它是大约0.0076 cm厚度。组装的电池从干燥箱中取出以进行试验。金属板相对各导电性面板夹紧并用作集流器。电容器电池(Capacitor cells)在1.0 V下调理十分

钟，测量性能，然后在2.0 V下调理10分钟和测量性能。

试验测量

下列实施例表明本发明的大网状碳具有高的电容，高的FOM，低的等效串联电阻(ESR)和在有机电解质中的快速响应时间。全部测量是在室温下进行。在1.0 V下的顺序是如下：使用RCL仪的1 kHz ESR，使用电容试验盒以100欧姆串联电阻为电容充电，使用泄漏电流装置在30分钟后的泄漏电流，使用恒电位仪的电化学阻抗谱(EIS)测量和FRA。然后该电池将电压提高到2.0 V以进行10分钟调理，之后进行相同顺序的试验。最后的测量是使用Arbin的恒流充电/放电测量。EIS测量是在具有0.010-V-振幅正弦波-信号的四引线(four-lead)构型中进行。

通过在串联的电容器和100Ω电阻器上施加1.0或2.0 V之后测量从 $0 \cdot V$ 到 $(1-1/e) \cdot V = 0.632 \cdot V$ 为电容器充电的时间来测定C100充电电容。通过将充电时间(秒)除以100(串联电阻值)来计算电容(F)。响应时间是1 kHz ESR和C100电容的乘积。通过10欧姆串联电阻对电容器施加试验电压，然后用万用表测量该电阻器两端的电压，来测量泄漏电流。然后该电压升高到2.0 V和在30分钟后再次记录泄漏电流。该特征时间是作为阻抗达到 -45° 相角时的频率(f_c)的倒数来测定。能量来源于在相同频率下的阻抗值。FOM等于重量分析的能量密度除以特征时间。作为频率的函数的电容损失是通过使用表示为串联-阻容电路(series - RC circuit)的阻抗数据在1.5 V偏压下测定。

表I: 使用采用有机电解质的在实施例1, 2和3中所述的大网状含碳材料所构造的电容器的试验结果。报导的值是在1.0 V下调理之后的测定值。

碳	总表面积 m ² /g	孔隙表面积 (17-100,000Å) m ² /g	1kHz ESR (Ω)	在2伏特下 的电容 (F/g)	响应时间 τ = RC (秒)	FOM (W/g)	在1.5 V偏压下从 0.1Hz到1000Hz的 电容损失
实施例1	1321	647	1.45	79	0.19	20	96%
实施例2	923	344	1.075	56	0.24	12	86%
实施例3	1587	422	1.42	95	0.36	11	97%
对比例BP-15	1605	228	1.85	90	0.65	3.5	100%

含水硫酸电解质电容器

所述碳样品作为在具有含水硫酸电解质的电化学电容器中的电极而评价它们的性能和工作特性。全部是颗粒状形式并用电解质进行制造和润湿。通过使用0.0025 cm厚度微孔性隔板, 热塑性塑料封边材料和导电性面板将电极对组装到如上所述的原型电容器电池中。周边密封通过使用脉冲热封机来进行, 后者最大程度地减少热量输入到电池中。金属板相对各导电性面板夹紧并用作集流器。电容器电池在1.0 V下和在60℃下调理十分钟并测量性能。

试验测量

下列实施例表明本发明的大网状碳具有高的电容, 高的品质因数(FOM), 低的ESR和在含水电解质中的快速响应时间。全部测量是在室温下进行。顺序是如下: 使用RCL仪的1 kHz 等效串联电阻(ESR), 使用电容试验盒以100欧姆串联电阻为电容充电, 使用泄漏电流装置在30分钟后的在0.5、0.75和1.0 V下的泄漏电流, 使用恒电位仪的电化学阻抗谱(EIS)测量和在三种偏压下的FRA, 和最后使用Arbin的充电/放电测量。EIS测量是在四引线构型中, 以0.010-V-振幅正弦波-信号, 在0.5、0.75和1.0V的直流偏压下, 和在65 kHz - 典型地0.01 Hz的频率范围中进行。

通过在串联的电容器和100Ω电阻器上施加1.0V之后测量从0·V到

$(1-1/e) \cdot V = 0.632 \cdot V$ 为电容器充电的时间来测定C100充电电容。通过将充电时间(秒)除以100(串联电阻值)来计算电容(F)。响应时间是1 kHz ESR和C100电容的乘积。通过10欧姆串联电阻对电容器施加试验电压,然后用万用表测量该电阻器两端的电压,来测量泄漏电流。在0.5 V施加于电容器之后,泄漏电流记录30分钟。然后该电压升高到0.75 V和在30分钟后再次记录泄漏电流。然后该电压升高到1.0 V和在30分钟后再次记录泄漏电流。该特征时间是作为阻抗达到 -45° 相角时的频率的倒数来测定。能量来源于在相同频率下的阻抗值。FOM等于重量分析的能量密度除以特征时间。作为频率的函数的电容损失是通过使用表示为串联-阻容电路的阻抗数据在0.75 V偏压下测定。

表II: 使用采用含水电解质的在实施例1和2中所述的大网状含碳材料所构造的电容器的试验结果。报导的值是在1.0 V下调理之后的测定值。

碳	总表 面积 m ² /g	孔隙表面积 (17-100,000Å) m ² /g	1kHz ESR (Ω)	电容 (F/g)	响应时间 $\tau = RC$ (秒)	FOM (W/g)	在0.75 V偏压下 从0.1Hz到1000Hz 的电容损失
实施例1	1321	647	0.071	160	0.026	38	60%
实施例2	923	344	0.088	134	0.028	39	62.5%
对比例BP-15	1605	228	0.103	180	0.072	36	95%

实施例6. 使用含有大网状含碳材料的电极的电容性水去离子作用
将含有大网状含碳材料的两个电极放置在样品池中,该大网状含碳材料具有509 m²/g的总表面积,1.10 cm³/g的总孔隙度,以及具有17埃到100,000埃的孔隙直径的微孔和中孔和大孔占总表面积的52%的分布,这些孔隙是由大网状苯酚-甲醛树脂缩合聚合物片的碳化所产生。在碳质电极之间是由聚丙烯栅(mesh)制成的隔板(5 cm × 5 cm × 0.1 cm)。在该碳质电极之外是Ti栅极。整个电极组装体被放置于由0.6 cm厚度聚丙烯酸类板材制成的夹持器中。正面、背面和侧面被密封。在顶部和底部开钻合适的开孔以供管路接头用,从而将水溶液输入和输出该电池并与Ti电极实现电连接。

含有 NaCl 的水 (5.8 meq/L, 340mg/L) 从贮器中泵出, 穿过样品电池, 穿过电导电池, 和回到贮器中。初始溶液导电性是 0.700 mS/cm。流速是 1 mL/min。该电路由直流电源, 与碳质电极平行的数字电压表, 和与碳质电极串联的数字安培计组成。配备计算机的数据获取系统记录电位, 电流, 和排放液 (effluent) 导电性, 作为消逝时间的函数。当 1.2 V 的电位施加于碳质电极时, 记录 80mA 的初始电流。该电流经 4 小时的时间降低到 3 mA 的值。同时, 观察到在排放溶液导电性上的初始减少, 达到 0.35 mS/cm 的最低值。这是随着离子以静电被吸引到碳质电极时离子浓度减少 50% 的指征。该导电性然后经过 4 hr 负荷时间慢慢地回到初始值。当碳质电极一起短路时, 记录 -80 mA 的初始电流, 它然后经过 3 小时时间下降到 -0.1 mA。同时, 观察到排放溶液的初始增加, 达到 1.8 mS/cm 的最大值。这是随着碳质电极释放离子时离子浓度显著提高的指征。该导电性然后经过 3 hr 再生时间回到初始值。在流入液和排放液浓度之间的差异乘以当在整个消逝时间中积分时的流速得到了从碳质电极中吸附或解吸的总电荷。对于这一实验, 积分估计 350 μ eq 的离子被吸附和 370 μ eq 被解吸。电流相对时间曲线的积分得到了提供给碳质电极的或从碳质电极中除去的总电子电荷。

图1
含碳材料的孔隙大小分布

