



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113660999 A

(43) 申请公布日 2021.11.16

(21) 申请号 202080026962.8

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司 11240

(22) 申请日 2020.03.22

代理人 殷爽

(30) 优先权数据

62/822,698 2019.03.22 US

(51) Int.Cl.

B01D 61/00 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.09.30

B01D 67/00 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2020/024113 2020.03.22

(87) PCT国际申请的公布数据

WO2020/198095 EN 2020.10.01

(71) 申请人 思攀气凝胶公司

地址 美国马萨诸塞州

(72) 发明人 尼古拉斯·扎菲罗普洛斯

乔治·古尔德

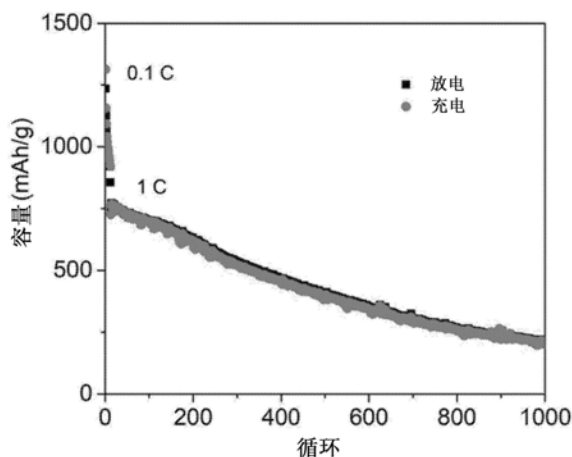
权利要求书3页 说明书19页 附图12页

(54) 发明名称

用于锂硫电池的碳气凝胶基阴极

(57) 摘要

本发明涉及纳米多孔碳基支架或结构,并且具体地涉及碳气凝胶及它们的制造和其用途。实施方式包括在锂-硫电池内的硫掺杂的阴极材料,其中阴极无集流体并且由不含粘合剂的整体聚酰亚胺衍生的碳气凝胶形成。碳气凝胶包括围绕元素硫并在转化为硫化锂期间适应硫的膨胀的孔。阴极和下面的碳气凝胶为在锂-硫电池内使用提供了最佳性能。



1. 一种硫掺杂的纳米多孔碳材料,包括孔结构,所述孔结构包括纤维状形态并且围绕元素硫的孔阵列。
2. 一种硫掺杂的纳米多孔碳材料,包括:
包含纤维状形态的孔结构;
至少约0.2GPa的杨氏模量;以及
约0.10g/cc与约1.5g/cc之间的密度。
3. 一种掺杂有硫的纳米多孔碳材料,包括:
包含纤维状形态的孔结构;
至少约1S/cm的电导率;以及
约0.10g/cc与约1.5g/cc之间的密度。
4. 根据权利要求1和/或权利要求2所述的纳米多孔碳材料,其中所述碳材料具有至少约1S/cm的电导率。
5. 根据权利要求1和/或权利要求3所述的纳米多孔碳材料,其中所述碳材料具有至少约0.2GPa的杨氏模量。
6. 根据权利要求1至5中任一项或多项所述的纳米多孔碳材料,其中所述纳米多孔碳材料包含碳气凝胶。
7. 根据权利要求6所述的纳米多孔碳材料,其中所述碳材料包含聚酰亚胺衍生的碳气凝胶。
8. 根据权利要求6和/或权利要求7所述的纳米多孔碳材料,其中所述碳气凝胶为整体式或粉末形式。
9. 根据权利要求8所述的纳米多孔碳材料,其中整体式碳气凝胶基本上或完全不含粘合剂。
10. 根据权利要求6和/或权利要求7所述的纳米多孔碳材料,其中整体式碳气凝胶具有约10 μ m与约1000 μ m之间的厚度。
11. 根据权利要求1至10中任一项或多项所述的纳米多孔碳材料,其中所述孔结构的特征在于孔围绕硫。
12. 根据权利要求11所述的纳米多孔碳材料,其中所述孔形成围绕硫的互连结构,其特征在于硫与其中包围所述硫的每个孔的孔壁之间存在多个连接点。
13. 根据权利要求1至12中任一项或多项所述的纳米多孔碳材料,其中所述碳材料掺杂有按所述碳材料的重量计约5%至90%的硫。
14. 根据权利要求1至13中任一项或多项所述的纳米多孔碳材料,其中所述碳材料具有至少0.3cc/g的孔体积。
15. 根据权利要求1至14中任一项或多项所述的纳米多孔碳材料,其中所述碳材料具有约10%与约90%之间的孔隙率。
16. 根据权利要求1至15中任一项或多项所述的纳米多孔碳材料,其中所述碳材料具有约800mAh/g与约1700mAh/g之间的容量。
17. 根据权利要求1至16中任一项或多项所述的纳米多孔碳材料,其中所述孔结构包括约50nm或以下的半峰全宽。
18. 根据权利要求1至17中任一项或多项所述的纳米多孔碳材料,其中所述孔结构包括

约100nm或以下的分布最大峰值处的孔径。

19. 根据权利要求1至18中任一项或多项所述的纳米多孔碳材料,其中所述纳米多孔碳材料的纤维状形态包括约2至10nm的平均支柱宽度。

20. 一种由纳米多孔碳材料形成的含硫的、整体式聚酰亚胺衍生的碳气凝胶复合材料,其中所述复合材料不含粘合剂并且其中元素硫被包围在整体式聚酰亚胺衍生的碳气凝胶复合材料的孔内。

21. 一种用于锂硫电池的无集流体、无粘合剂、互连的阴极材料,包含具有纤维状网络和孔阵列的开孔、整体式、聚酰亚胺衍生的纳米多孔碳气凝胶;和被所述孔阵列包围的元素硫。

22. 一种包含前述权利要求1至20中任一项或多项所述的纳米多孔碳材料的电极。

23. 根据权利要求22所述的电极,其中所述电极是阴极。

24. 根据权利要求23所述的电极,其中所述阴极没有明显的集流体。

25. 一种电化学电池,包含前述权利要求1至20中任一项或多项所述的纳米多孔碳材料。

26. 一种电化学电池,包括权利要求22至24中任一项或多项所述的电极。

27. 一种能量储存装置,包含前述权利要求1至20中任一项或多项所述的纳米多孔碳材料。

28. 一种能量储存装置,包括权利要求25和/或权利要求26所述的电化学电池。

29. 根据权利要求27和权利要求28中任一项所述的能量储存装置,其中所述能量储存装置是电池。

30. 根据权利要求29所述的能量储存装置,其中所述电池为锂硫电池。

31. 一种形成连续多孔碳硫复合材料的方法,所述方法包括:

提供聚酰亚胺前体;

化学地或热地酰亚胺化所述聚酰亚胺前体;

干燥酰亚胺化的混合物以产生连续的多孔聚酰亚胺;

将所述多孔聚酰亚胺热解以产生连续多孔碳;以及

将硫掺入到所述连续多孔碳上或所述连续多孔碳内以产生具有按重量计大于0%且小于约95%的硫并且具有约10%与约90%之间的孔隙率的连续多孔硫复合材料。

32. 根据权利要求31所述的方法,其中所述多孔碳硫复合材料是整体式的。

33. 根据权利要求31所述的方法,其中所述多孔碳硫复合材料是独立式结构的。

34. 根据权利要求31所述的方法,其中在衬底上制备所述多孔碳硫复合材料。

35. 根据权利要求31至34中任一项或多项所述的方法,其中使用非编织材料增强所述多孔碳硫复合材料。

36. 根据权利要求31至34中任一项或多项所述的方法,其中使用编织材料增强所述多孔碳硫复合材料。

37. 根据权利要求31或34至36中任一项或多项所述的方法,其中微粉化所述多孔碳硫复合材料以形成粉末。

38. 根据权利要求31至37中任一项或多项所述的方法,其中使用亚临界二氧化碳和/或超临界二氧化碳干燥聚酰亚胺湿凝胶复合材料以形成所述多孔聚酰亚胺。

39. 根据权利要求31至38中任一项或多项所述的方法,其中所述复合材料包括气凝胶。
40. 根据权利要求31至39中任一项或多项所述的方法,其中最高热解温度在约750°C与和1600°C之间。
41. 根据权利要求40所述的方法,其中在至高约3000°C下石墨化所述多孔碳硫复合材料。
42. 根据权利要求31至39中任一项或多项所述的方法,其中压缩、优选单轴压缩所述多孔聚酰亚胺以增加密度。
43. 根据权利要求42所述的方法,其中所述多孔聚酰亚胺被压缩至多达约95%的应变。
44. 根据权利要求42所述的方法,其中基于压缩量,所述多孔碳硫复合材料具有至多约1.5g/cc的可调节密度。
45. 根据权利要求31至44中任一项或多项所述的方法,其中通过熔体注入将所述硫掺入到所述连续多孔碳之上或之内。
46. 根据权利要求31至45中任一项或多项所述的方法,其中通过用对硫和多硫化物具有亲和性的化学官能团对所述连续多孔碳进行表面处理,将所述硫掺入到所述连续多孔碳之上或之内。
47. 根据权利要求31至46中任一项或多项所述的方法,其中所述聚酰亚胺前体包括在合适溶剂中的二胺和二酐。
48. 根据权利要求47所述的方法,其中所述二胺和所述二酐中的至少一种包括芳香族基团。
49. 根据权利要求47和/或权利要求48所述的方法,其中所述合适溶剂包含极性非质子溶剂。

用于锂硫电池的碳气凝胶基阴极

[0001] 相关申请的引用

[0002] 本申请要求2020年3月22日提交的美国专利申请序列第16/826,276号和2019年3月22日提交的美国临时专利申请第62/822,698号的优先权权益,其全部内容通过引用并入本文,以本申请中的任何术语的定义为准。

技术领域

[0003] 本发明总体涉及纳米多孔碳基材料。更具体地,其涉及适用于包含电化学反应的环境中的碳气凝胶,例如作为锂硫电池内的电极材料。

背景技术

[0004] 气凝胶是固体材料,包括微孔和中孔的高度多孔网络。根据所使用的前体材料和所进行的加工,当气凝胶的密度为约0.05g/cc时,气凝胶的孔通常会占体积的90%以上。气凝胶通常通过以使凝胶在其表面处的毛细管力可以使凝胶收缩最小或不收缩的方式从凝胶(包含其溶剂的固体网络)中去除溶剂来制备。去除溶剂的方法包括但不限于超临界干燥(或使用超临界流体干燥,使得超临界流体的低表面张力与凝胶内的瞬态溶剂交换)、用超临界流体交换溶剂、用随后转变为超临界状态的流体交换溶剂、亚临界或近临界干燥以及在冷冻干燥过程中升华冷冻溶剂,参见例如PCT专利申请公开号W02016127084A1。需要注意的是,在环境条件下干燥时,可能会随着溶剂蒸发而发生凝胶收缩,并且可形成干凝胶。因此,通过溶胶-凝胶过程或其他聚合过程制备气凝胶通常按以下一系列步骤进行:溶质在溶剂中的溶解、溶胶/溶液/混合物的形成、凝胶的形成(可能涉及额外的交联),以及通过超临界干燥技术或从凝胶中去除溶剂而不导致孔塌陷的任何其他方法去除溶剂。

[0005] 气凝胶可由无机材料和/或有机材料形成。当由有机材料形成时,例如酚类、间苯二酚甲醛(RF)、间苯三酚糠醛(PF)、聚丙烯腈(PAN)、聚酰亚胺(PI)、聚氨酯(PU)、聚丁二烯、聚二环戊二烯及其前体或聚合衍生物,例如——气凝胶可以被碳化(例如,通过热解)以形成碳气凝胶,其可以具有彼此不同或重叠的特性(例如,孔体积、孔径分布、形态等),这取决于使用的前体材料和方法。然而,在所有情况下,都存在基于材料和应用的某些缺陷,例如低孔体积、宽孔径分布、低机械强度等。最近,人们致力于开发和表征碳气凝胶作为具有改进性能的电极材料用于能量存储装置,例如锂硫电池(LSB)。

[0006] LSB已成为一种越来越有吸引力的电化学储能形式和锂离子电池(LIB)的替代品,因为它们具有以低成本实现高可逆能量存储和高循环的潜力。LSB是一种类型的可充电电池,其中锂离子在放电期间从阳极移动到阴极,并且在充电期间从阴极移动到阳极。通常,对于LSB系统,阳极由锂金属形成,且阴极由碳硫复合材料形成,其中元素硫和多硫化物位于碳的多孔结构中,并使用聚合物粘合剂来保持复合材料完整性。硫是地球上含量丰富的元素,当用作LSB中的阴极时,已知它具有很高的理论比容量(约1672mAh/g,比LIB中常用的金属氧化物阴极材料大一个数量级)。

[0007] 尽管有机会用LSB实现超高能量密度,但传统LSB并没有像其LIB对应物那样得到

广泛的商业采用,LIB对应物的特点是更高的循环寿命但很低的能量密度。传统LSB面临两个重大挑战。第一个挑战是硫的高电阻率和放电过程中Li-S物种的形成。这种形成硫化锂(Li_2S)的转化反应伴随着高达80%的体积膨胀。另一个主要挑战是中间多硫化锂在多次充电放电循环中的溶解度或溶解到电解质中,最终导致放电期间必要转化反应的可用硫减少。

[0008] 因此,需要改进的纳米多孔碳材料,其包括功能形态和最佳孔结构,其中可以实现最佳硫负载并且其中硫被截留在尺寸一致的环境中(例如,窄孔尺寸分布)。然而,考虑到在做出本发明时作为整体考虑的技术,如何克服现有技术的缺点对于本发明领域的普通技术人员来说并不明显。

[0009] 虽然已经讨论了常规技术的某些方面以促进本发明的公开,但申请人决不否认这些技术方面,并且预期要求保护的发明可以包括本文讨论的一个或多个常规技术方面,尤其是与本文描述的创新方面结合。

[0010] 本发明可以解决以上讨论的本领域的一个或多个问题和缺陷。然而,预期本发明可证明可用于解决多个技术领域中的其他问题和缺陷。因此,要求保护的发明不必被解释为限于解决本文讨论的任何特定问题或缺陷。

[0011] 在本说明书中,当引用或讨论文件、行为或知识项目时,该引用或讨论并非承认该文件、行为或知识项目或其任何组合在优先权日、公开可用、公众已知、公知常识的一部分,或以其他方式构成适用法律规定下的现有技术;或已知与解决本说明书所涉及的任何问题的尝试有关。

发明内容

[0012] 通过一种新的、有用的且非显而易见的发明现在满足了对改进的纳米多孔碳材料的长期但迄今为止未满足的需求。

[0013] 第一个总体方面涉及硫掺杂的纳米多孔碳材料。硫掺杂的纳米多孔碳材料包括孔结构,孔结构包括纤维状形态和围绕元素硫的孔阵列。

[0014] 第二个总体方面涉及一种硫掺杂的纳米多孔碳材料,其包括具有纤维状形态的孔结构、至少约0.2GPa的杨氏模量;并且密度在约0.10g/cc与约1.5g/cc之间。在示例性实施方式中,纳米多孔碳材料具有至少约1S/cm的电导率。

[0015] 第三个总体方面涉及掺杂硫的纳米多孔碳材料,其包括具有纤维状形态的孔结构、至少约1S/cm的电导率和约0.10g/cc与约1.5g/cc之间的密度。在示例性实施方式中,纳米多孔碳材料具有至少约0.2GPa的杨氏模量。

[0016] 在示例性实施方式中,纳米多孔碳材料包括碳气凝胶。例如,碳材料包括聚酰亚胺衍生的碳气凝胶。在某些实施方式中,碳气凝胶可以是整体式(monolith form)或粉末形式(powder form)。在整体式实施方式中,碳气凝胶基本上或完全不含粘合剂。例如,整体式碳可以具有约10 μm 与约1000 μm 之间的厚度。

[0017] 在示例性实施方式中,纳米多孔碳材料的孔结构的特征在于围绕硫的孔。例如,孔可形成围绕硫的互连结构,其特征在于硫与其中包围硫的每个孔的孔壁之间的多个连接点。碳材料可以掺杂有按碳材料重量计为约5%至约90%的硫。

[0018] 在任意实施方式中,碳材料可具有至少0.3cc/g的孔体积。在任意实施方式中,碳

材料可具有约10%与约90%之间的孔隙率。在任意实施方式中,碳材料可具有约800mAh/g与约1700mAh/g之间的容量。在任意实施方式中,碳材料的孔结构包括约50nm或以下的半峰全宽(full width at half max)。在任意实施方式中,孔结构包括约100nm或以下的分布最大峰值处的孔径(pore size at max peak from distribution)。在任意实施方式中,纳米多孔碳材料的纤维状形态可包括约2至10nm的平均支柱宽度。

[0019] 进一步的总体方面涉及由纳米多孔碳材料形成的含硫的、整体式聚酰亚胺衍生的碳气凝胶复合材料,其中所述复合材料不含粘合剂并且其中元素硫被包围在整体式聚酰亚胺衍生的碳气凝胶复合材料的孔内。

[0020] 另一个总体方面涉及用于锂硫电池的无集流体、无粘合剂、互连的阴极材料,包括具有纤维状网络和孔阵列的开孔、整体式、聚酰亚胺衍生的纳米多孔碳气凝胶;和被孔阵列包围的元素硫。

[0021] 示例性实施方式包括包含任何其他实施方式的纳米多孔碳材料的电极。例如,电极可以是阴极。阴极可以没有明显的集流体。进一步的示例性实施方式包括包含任何其他实施方式的纳米多孔碳材料或电极的电化学电池或能量存储装置。例如,能量存储装置可以是电池,例如锂硫电池。

[0022] 进一步的总体方面涉及形成连续多孔碳硫复合材料的方法。在示例性实施方式中,该方法包括提供聚酰亚胺前体、化学或热地使聚酰亚胺前体酰亚胺化、干燥酰亚胺化的混合物以产生连续多孔聚酰亚胺、热解多孔聚酰亚胺以产生连续多孔碳、以及将硫掺入到连续多孔碳之上或之内以产生按重量计大于0%且小于约95%的硫并且具有约10%至约90%的孔隙率的连续多孔硫复合材料。

[0023] 在示例性实施方式中,聚酰亚胺前体包括在合适溶剂中的二胺和二酐。例如,合适的溶剂可包括极性非质子溶剂。在一些实施方式中,二胺和二酐中的至少一种可以包括芳香族基团。

[0024] 在示例性实施方式中,多孔碳硫复合材料可以是整体式。例如,多孔碳硫复合材料可以是独立式结构。多孔碳硫复合材料可以在衬底上制备。在一些实施方式中,多孔碳硫复合材料用非编织材料例如编织材料增强。在一些实施方式中,多孔碳硫复合材料可以被微粉化以形成粉末。

[0025] 在示例性实施方式中,可以使用亚临界二氧化碳和/或超临界二氧化碳干燥聚酰亚胺湿凝胶复合材料以形成多孔聚酰亚胺。在一些实施方式中,复合材料可包括气凝胶。

[0026] 在示例性实施方式中,最大热解温度在约750°C与约1600°C之间。

[0027] 在一些实施方式中,多孔碳硫复合材料在至高约3000°C下石墨化。在一些实施方式中,压缩、优选单向地压缩多孔聚酰亚胺以增加密度。例如,多孔聚酰亚胺可被压缩至高达约95%的应变。基于压缩量,多孔碳硫复合材料可具有可调节至高达约1.5g/cc的密度。

[0028] 在示例性实施方式中,硫可以通过熔体注入而被掺入到连续多孔碳之上或之内。在一些实施方式中,通过用对硫和多硫化物具有亲和性的化学官能团对连续多孔碳进行表面处理,将硫掺入到连续多孔碳之上或之内。

附图说明

[0029] 为了更全面地理解本发明,应结合附图参考以下详细描述,其中:

[0030] 图1是示出了形成用于能量存储应用例如锂硫电池中的硫掺杂的碳气凝胶的流程图。

[0031] 图2A是任选地设置在衬底上的碳气凝胶的示意图。

[0032] 图2B是任选地设置在衬底上的碳气凝胶的示意图,其中电化学活性物种(例如,元素硫)已在碳表面上形成保形涂层。

[0033] 图2C是任选地设置在衬底上的碳气凝胶的示意图,其中电化学活性物种(例如,元素硫)在气凝胶网络内形成纳米颗粒并连接至气凝胶网络。

[0034] 图3A是根据本文公开的实施方式的硫掺杂的碳材料的SEM图像。

[0035] 图3B是根据本文公开的实施方式的硫掺杂的碳材料的SEM图像。

[0036] 图4A示出了使用由以0.05g/cc的目标密度制备的聚酰亚胺凝胶制备的硫掺杂的碳材料制成的电极在0.1C下的第一次循环的半电池容量。

[0037] 图4B示出了使用由以0.05g/cc的目标密度制备的聚酰亚胺凝胶制备的硫掺杂的碳材料制成的电极在1C下的第一次循环的半电池容量。

[0038] 图5A示出了使用由以0.125g/cc的目标密度制备的聚酰亚胺凝胶制备的硫掺杂的碳材料制成的电极在0.1C下的第一次循环的半电池容量。

[0039] 图5B示出了使用由以0.125g/cc的目标密度制备的聚酰亚胺凝胶制备的硫掺杂的碳材料制成的电极在1C下的第一次循环的半电池容量。

[0040] 图6示出了使用由以0.05g/cc的目标密度制备的聚酰亚胺凝胶制备的硫掺杂的碳材料制成的电极的半电池循环性能。

[0041] 图7示出了使用由以0.125g/cc的目标密度制备的聚酰亚胺凝胶制备的硫掺杂的碳材料制成的电极的半电池循环性能。

具体实施方式

[0042] 在本发明的以下详细描述中,参考了构成本发明一部分的附图,在附图中以举例说明的方式示出了可以实施本发明的具体实施方式。应当理解,在不脱离本发明的范围的情况下,可以利用其他实施方式并且可以进行结构改变。

[0043] 如本说明书和所附权利要求中使用的,单数形式“一”、“一个”和“该”包括复数所指对象,除非上下文另有明确规定。如本说明书和所附权利要求中使用的,术语“或”通常以其包括“和/或”的含义使用,除非上下文另有明确规定。

[0044] 如本文所用,“约”是指大约或几乎,并且在所阐述的数值或范围的上下文中是指该数值的 $\pm 15\%$ 。在一个实施方式中,术语“约”可包括根据数值的有效数字的传统四舍五入。此外,短语“约‘x’至‘y’”包括“约‘x’至约‘y’”。

[0045] 在本公开的上下文中,术语“气凝胶”或“气凝胶材料”是指包含互连结构的框架的凝胶,具有集成在框架内的相应互连孔网络,并且包含气体例如空气作为分散的间隙介质;并且其特征在于气凝胶具有以下物理和结构特性(根据氮气孔隙率测定法测试):(a) 平均孔径范围为约2nm至约100nm;(b) 孔隙率为至少80%或以上,和(c) 表面积为约 $20\text{m}^2/\text{g}$ 或以上。可以理解,包含添加剂,例如增强材料或电化学活性物种,可以降低所得气凝胶复合材料的孔隙率。致密化还可以降低所得气凝胶复合材料的孔隙率。随着本说明书继续,这将变得更加清晰。

[0046] 因此,本公开的气凝胶材料包括任何气凝胶或其他开孔化合物,其满足在前面段落中阐述的限定元素,包括可以另外分类为干凝胶、晶胶、ambigel (环境干燥的气凝胶)、微孔材料等的化合物。

[0047] 在本公开的上下文中,术语“框架”或“框架结构”是指形成凝胶或气凝胶的固体结构的互连低聚物、聚合物或胶体粒子的网络。构成框架结构的聚合物或粒子通常具有约100埃的直径。然而,本公开的框架结构还可以包括在凝胶或气凝胶中形成固体结构的所有直径尺寸的互连低聚物、聚合物或胶体粒子的网络。

[0048] 在本公开的上下文中,术语“气凝胶组合物”是指包括气凝胶材料作为复合材料的组分的任何复合材料。气凝胶组合物的实例包括但不限于纤维增强的气凝胶复合材料;气凝胶复合材料,包括添加剂元素,如遮光剂和电化学活性物种;气凝胶泡沫复合材料;气凝胶聚合物复合材料;以及将气凝胶颗粒、粒子、颗粒、珠子或粉末掺入到固体或半固体材料中的复合材料,例如粘合剂、树脂、水泥、泡沫、聚合物或类似的固体材料。

[0049] 在本公开的上下文中,术语“增强的气凝胶组合物”是指在气凝胶材料内包含增强相的气凝胶组合物,其不是气凝胶框架的一部分或者可以共价键合到气凝胶框架的方式进行改性。增强相可以是气凝胶材料提供增加的柔性、弹性、适形性或结构稳定性的任何材料。众所周知的增强材料的实例包括但不限于开孔泡沫增强材料、闭孔泡沫增强材料、开孔膜、蜂窝增强材料、聚合物增强材料和纤维增强材料,例如离散纤维、编织材料、非编织材料、棉絮、网、垫子和毛毡。此外,增强剂可以与一种或多种其他增强材料组合并且可以在组合物的整个或有限的优选部分中连续取向。在其他实施方式中,如果气凝胶材料和/或气凝胶框架本身在结构上是稳定的(即,自维持的),则可以根本不使用增强相。随着本说明书的继续,某些碳气凝胶的这种自我维持性质将变得更加清晰。

[0050] 在本公开的上下文中,术语“湿凝胶”是指凝胶,其中互连孔网络内的移动间隙相主要由液相如常规溶剂、液化气体如液态二氧化碳或其组合组成。气凝胶通常需要首先生产湿凝胶,然后进行加工和提取,以用空气或其他气体代替凝胶中的流动间隙液相。湿凝胶的实例包括但不限于醇凝胶、水凝胶、酮凝胶、碳凝胶和本领域技术人员已知的任何其他湿凝胶。

[0051] 在本公开的上下文中,术语“添加剂”或“添加剂元素”是指可以在组合物生产之前、期间或之后添加到组合物中的材料。例如,可以添加添加剂以改变或改善气凝胶组合物中的期望特性,或者抵消或减轻气凝胶组合物中的不期望特性。添加剂通常在胶凝之前或胶凝期间添加到气凝胶组合物中。还可以通过原子层沉积或化学气相沉积(CVD)将添加剂添加到气凝胶组合物中。添加剂的一个特定实例是电化学活性物种,例如元素硫。

[0052] 在本公开的上下文中,术语“自支撑”是指气凝胶材料或组合物主要基于气凝胶的物理特性而具有柔性和/或弹性的能力。本公开的自支撑气凝胶材料或组合物可以与其他气凝胶材料(例如,涂层)不同,其依赖于下层衬底或增强材料以为材料提供柔性和/或弹性。

[0053] 在本公开的上下文中,术语“密度”是指气凝胶材料或组合物每单位体积的质量的测量值。术语“密度”通常是指气凝胶材料的真实密度,以及气凝胶组合物的堆积密度。密度通常记录为 kg/m^3 或 g/cc 。气凝胶材料或组合物的密度可以通过本领域已知的方法确定,包括但不限于:预制块和板式热绝缘材料的尺寸和密度的标准测试方法(ASTM C303, ASTM

International, West Conshohocken, Pa.); 毯子或棉絮热绝缘材料的厚度和密度的标准测试方法 (ASTM C167, ASTM International, West Conshohocken, Pa.); 或预制管道绝缘材料的表观密度的测定 (ISO 18098, International Organization for Standardization, Switzerland)。在本公开的上下文中, 除非另有说明, 否则根据 ASTM C167 标准获取密度测量值。优选地, 本公开的气凝胶材料或组合物具有约 1.50g/cc 或以下、1.40g/cc 或以下、1.30g/cc 或以下、1.20g/cc 或以下、1.10g/cc 或以下、1.00g/cc 或以下、0.90g/cc 或以下、0.80g/cc 或以下、0.70g/cc 或以下、0.60g/cc 或以下、0.50g/cc 或以下、0.40g/cc 或以下、0.30g/cc 或以下、0.20g/cc 或以下、0.10g/cc 或以下, 或在这些值中的任何两个之间的范围内的密度。

[0054] 根据某些实施方式, 气凝胶的生产通常包括以下步骤: i) 形成含有凝胶前体的溶液; ii) 从溶液中形成凝胶; 和 iii) 从凝胶材料中提取溶剂以获得干燥的气凝胶材料。下面更详细地讨论该过程, 特别是在形成有机气凝胶如聚酰亚胺气凝胶的上下文中。然而, 本文提供的具体实施例和说明并不旨在将本公开限制于任何具体类型的气凝胶和/或制备方法。本公开可包括通过本领域技术人员已知的任何相关制备方法形成的任何气凝胶。

[0055] 生产二氧化硅气凝胶的示例性溶液通过将至少一种胶凝前体与溶剂组合而形成。用于形成溶液的合适溶剂包括具有 1 至 6 个碳原子, 优选 2 至 4 个碳原子的低级醇, 尽管也可使用本领域技术人员已知的其他溶剂。可用溶剂的实例包括但不限于: 甲醇、乙醇、异丙醇、乙酸乙酯、乙酰乙酸乙酯、丙酮、二氯甲烷、四氢呋喃等。也可以组合多种溶剂以达到期望的分散水平或优化凝胶材料的性能。因此, 聚合和凝胶形成步骤的最佳溶剂的选择取决于掺入溶液中的特定前体、填料和添加剂; 以及胶凝和液相提取的目标加工条件, 和最终气凝胶材料的期望特性。

[0056] 生产聚酰亚胺气凝胶的示例性溶液通过将至少一种二胺和至少一种二酐在一种或多种常见极性非质子溶剂中组合而形成。关于聚酰亚胺凝胶/气凝胶形成的其他细节可以在授予 Rhine 等人的美国专利号 7,074,880 和 7,071,287; 授予 Suzuki 等人的美国专利号 6,399,669; 授予 Leventis 等人的美国专利号 9,745,198; Leventis 等人, Polyimide Aerogels by Ring-Opening Metathesis Polymerization (ROMP), Chem. Mater. 2011, 23, 8, 2250-2261; Leventis 等人, Isocyanate-Derived Organic Aerogels: Polyureas, Polyimides, Polyamides, MRS Proceedings, 1306 (2011), Chidambareswarapattar 等人 doi:10.1557/opl.2011.90; Chidambareswarapattar 等人, One-step room-temperature synthesis of fibrous polyimide aerogels from anhydrides and isocyanates and conversion to isomorphic carbons, J. Mater. Chem., 2010, 20, 9666-9678; Guo 等人, Polyimide Aerogels Cross-Linked through Amine Functionalized Polyoligomeric Silsesquioxane, ACS Appl. Mater. Interfaces 2011, 3, 546-552; Nguyen 等人, Development of High Temperature, Flexible Polyimide Aerogels, American Chemical Society, proceedings published 2011; Meador 等人, Mechanically Strong, Flexible Polyimide Aerogels Cross-Linked with Aromatic Triamine, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2012, 4 (2), pp 536-544; Meador 等人, Polyimide Aerogels with Amide Cross-Links: A Low Cost Alternative for Mechanically Strong Polymer Aerogels, ACS Appl. Mater. Interfaces 2015, 7, 1240-1249; Pei 等人, Preparation and

Characterization of Highly Cross-Linked Polyimide Aerogels Based on Polyimide Containing Trimethoxysilane Side Groups, Langmuir 2014, 30, 13375-13383 中获悉, 其各自的全部内容通过引用并入本文。也可以使用三胺、四胺、五胺、六胺等代替二胺或其组合, 或者除了二胺或其组合之外, 以优化凝胶材料的性能。也可以使用三酐、四酐、五酐、六酐代替二酐或其组合, 或者除了二酐或其组合之外, 以优化凝胶材料的性能。可以将脱水剂和催化剂掺入到溶液中以引发和驱动酰亚胺化。

[0057] 该溶液可以包括额外的共胶凝前体, 以及填料材料和其他添加剂。填料材料和其他添加剂可以在凝胶形成之前或期间的任何时间点分配到溶液中。在凝胶化之后, 还可以通过本领域技术人员已知的各种技术将填料材料和其他添加剂掺入凝胶材料中。优选地, 包含胶凝前体、溶剂、催化剂、水、填料和其他添加剂的溶液是均匀溶液, 其能够在合适的条件下有效地形成凝胶。

[0058] 一旦形成溶液并优化, 溶液中的凝胶形成组分就可以转变为凝胶材料。将凝胶形成组分转变为凝胶材料的过程包括初始凝胶形成步骤, 其中凝胶固化至凝胶材料的凝胶点。凝胶材料的凝胶点可被视为其中胶凝溶液表现出流动阻力和/或在其整个体积中形成基本上连续的聚合物框架的点。一系列凝胶形成技术是本领域技术人员已知的。实例包括但不限于: 将混合物保持在静止状态足够长的时间段; 调节催化剂的浓度; 调节溶液温度; 将某种形式的能量引导到混合物上 (紫外线、可见光、红外线、微波、超声波、粒子辐射、电磁); 或其组合。

[0059] 将凝胶形成组分转变为凝胶材料的过程还可包括在液相萃取之前的老化步骤 (也称为固化)。凝胶材料在达到其凝胶点后老化可以通过增加网络内的交联数量来进一步加强凝胶框架。可以调节凝胶老化的持续时间以控制所得气凝胶材料内的各种特性。这种老化过程可用于防止液相萃取过程中潜在的体积损失和收缩。老化可能涉及将凝胶 (提取前) 长时间保持静止状态; 在高温下保持凝胶; 添加交联促进化合物; 或其任何组合。老化的优选温度通常在约 10°C 与约 200°C 之间。凝胶材料的老化通常持续到湿凝胶材料的液相萃取。

[0060] 凝胶形成材料转变为凝胶材料的时间段包括初始凝胶形成的持续时间 (从凝胶化开始到凝胶点), 以及凝胶材料在液相萃取 (从凝胶点到液相萃取开始) 之前的任何后续固化和老化的持续时间。将凝胶形成材料转变为凝胶材料的总时间通常在约 1 分钟与几天之间, 优选约 30 小时或以下、约 24 小时或以下、约 15 小时或以下、约 10 小时或以下、约 6 小时或以下、约 4 小时或以下、约 2 小时或以下、约 1 小时或以下、约 30 分钟或以下、或约 15 分钟或以下。

[0061] 所得凝胶材料可以在合适的二级溶剂中洗涤以代替存在于湿凝胶中的主要反应溶剂。这种二级溶剂可以是具有一个或多个脂肪族碳原子的直链一元醇、具有两个或多个碳原子的二元醇、支链醇、环醇、脂环醇、芳香醇、多元醇、醚、酮、环醚或其衍生物。

[0062] 一旦形成凝胶材料并加工, 然后可以使用提取方法 (包括加工和提取技术) 从湿凝胶中至少部分提取凝胶的液相, 以形成气凝胶材料。除其他因素外, 液相萃取在设计气凝胶的特性 (如孔隙率和密度) 以及相关特性 (如热导率) 方面起着重要作用。通常, 当以对湿凝胶的多孔网络和框架造成低收缩的方式从凝胶中提取液相时, 获得气凝胶。

[0063] 气凝胶通常通过在接近或高于液体流动相临界点的温度和压力下从凝胶材料中除去液体流动相而形成。一旦达到 (接近临界) 或超过 (超临界) 临界点 (即, 系统的压力和温

度分别处于或高于临界压力和临界温度),流体中就会出现新的超临界相,其不同于液相或气相。然后可以在不引入液体-蒸汽界面、毛细管压力或通常与液体-蒸汽边界相关的任何相关传质限制的情况下去除溶剂。此外,超临界相通常与有机溶剂更易混溶,因此具有更好的萃取能力。共溶剂和溶剂交换也常用于优化超临界流体干燥过程。

[0064] 如果蒸发或萃取发生在超临界点以下,液体蒸发产生的毛细管力可能导致凝胶材料内的收缩和孔塌陷。在溶剂萃取过程中将流动相保持在接近或高于临界压力和温度减少这种毛细管力的负面影响。在本公开的某些实施方式中,使用刚好低于溶剂体系临界点的近临界条件可以允许生产具有足够低收缩的气凝胶材料或组合物,从而生产商业上可行的最终产品。

[0065] 本领域已知几种额外的气凝胶提取技术,包括使用超临界流体干燥气凝胶的一系列不同方法,以及环境干燥技术。例如,Kistler(J.Phys.Chem.(1932)36:52-64)描述了一种简单的超临界提取过程,其中凝胶溶剂保持在其临界压力和温度以上,从而减少蒸发毛细管力并保持凝胶网络的结构完整性。美国专利号4,610,863描述了一种提取过程,其中凝胶溶剂与液态二氧化碳交换,随后在其中二氧化碳处于超临界状态的条件下来提取。美国专利号US 6,670,402教导了通过将超临界(而不是液体)二氧化碳注入已经预热和预加压至基本上超临界条件或以上的提取器中,经由快速溶剂交换从凝胶中提取液相,从而产生气凝胶。美国专利号5,962,539描述了一种从在有机溶剂中呈溶胶-凝胶形式的聚合物材料获得气凝胶的方法,通过将有机溶剂交换成临界温度低于聚合物分解温度的流体,并超临界提取流体/溶胶-凝胶。美国专利号6,315,971公开了一种生产凝胶组合物的方法,包括:干燥包含凝胶固体和干燥剂的湿凝胶,以在足以减少干燥过程中凝胶收缩的干燥条件下除去干燥剂。美国专利号5,420,168描述了一种方法,由此可以使用简单的空气干燥程序制造间苯二酚/甲醛气凝胶。美国专利号5,565,142描述了干燥技术,其中将凝胶表面改性为更强和更疏水,使得凝胶框架和孔可以在环境干燥或亚临界提取期间抵抗塌陷。从气凝胶材料中提取液相的其他实例可以在美国专利号5,275,796和5,395,805中获悉。

[0066] 从湿凝胶中提取液相的一个优选实施方式使用二氧化碳的超临界条件,包括例如:首先用液态二氧化碳充分交换凝胶孔隙网络中存在的主要溶剂;然后加热湿凝胶(通常在高压釜中)超过二氧化碳的临界温度(约31.06°C),并将系统压力增加到大于二氧化碳临界压力(约1070psig)的压力。凝胶材料周围的压力可以略微波动以促进从凝胶中去除超临界二氧化碳流体。二氧化碳可以通过萃取系统再循环,以促进从湿凝胶中持续去除主要溶剂。最后,将温度和压力缓慢恢复到环境条件以产生干燥的气凝胶材料。二氧化碳也可以在注入提取室之前被预处理成超临界状态。在其他实施方式中,可以使用任何合适的机制进行提取,例如改变上述压力、时间和溶剂。

[0067] 在本公开的某些实施方式中,干燥的聚酰亚胺气凝胶组合物可经受一种或多种热处理,持续时间为3小时或以上、10秒与3小时之间、10秒与2小时之间、10秒与1小时、10秒与45分钟、10秒与30分钟之间、10秒与15分钟之间、10秒与5分钟之间、10秒与1分钟之间、1分钟与3小时之间、1分钟与1小时之间、1分钟与45分钟之间、1分钟与30分钟之间、1分钟与15分钟之间、1分钟与5分钟之间、10分钟与3小时之间、10分钟与1小时之间、10分钟与45分钟之间、10分钟与30分钟之间、10分钟与15分钟之间、30分钟与3小时之间、30分钟与1小时之间、30分钟与45分钟之间、45分钟与3小时之间、45分钟与90分钟之间、45分钟与60分钟之

间、1小时与3小时之间、1小时与2小时之间、1小时与90分钟之间、或在这些值中的任何两个之间的范围内。

[0068] 在某些实施方式中,本发明涉及纳米多孔碳基支架或结构(例如碳气凝胶)的形成和使用,作为能量存储装置内的电极材料,例如作为LSB中的主要阴极材料。纳米多孔支架的孔被设计、组织和结构化以容纳硫、磷酸铁或其他合适的物种。或者,纳米多孔支架的孔可以用硫化物、氢化物、任何合适的聚合物或其他添加剂填充,其中有利于将添加剂与导电材料(即,支架/气凝胶)接触以提供更有效的电极。

[0069] 为了进一步扩展LSB内的示例性应用,当如本发明的某些实施方式中那样将碳气凝胶材料用作主要阴极材料时,气凝胶纳米多孔结构具有窄的孔径分布,并提供高电导率、高机械强度,以及形态和足够的孔体积(在最终密度下)以容纳高重量百分比的元素硫及其扩展。在结构上,本发明的某些实施方式具有具有支柱尺寸的纤维状形态,其产生上述窄孔径分布和高孔体积,以及增强的连通性,除了其他特性之外。

[0070] 如下文将进一步讨论的,碳气凝胶的表面可以通过化学、物理或机械方法进行改性,以提高碳气凝胶孔内包含的硫和多硫化物的性能。

[0071] 在另外的或替代的实施方式中,碳气凝胶本身由于其电导率和机械强度而充当集流体,因此,在优选的实施方式中,消除对阴极侧的不同集流体的需要(当阴极由碳气凝胶形成时)。值得注意的是,在传统的LSB中,铝箔作为其集流体连接到阴极。然而,根据碳气凝胶的应用,去除这些组件中的一个或两个,为更多电极材料提供额外的空间,导致电池/单个电极的甚至更大容量,和封装电池系统的整体更大能量密度。然而,在某些实施方式中,现有的集流体可与各种其他实施方式的阴极材料集成以增加铝箔的集流体能力或容量。

[0072] 在某些实施方式中,纳米多孔碳基支架或结构,特别是碳气凝胶,可用作能量存储装置阴极侧的导电网络或集流体。完全互连的碳气凝胶网络充满电化学活性物种,其中电化学活性物种与碳网络直接接触或物理连接。电化学活性物种的负载根据孔体积和孔隙率进行调整,以获得高且稳定的容量并提高能量存储装置的安全性。当在阴极侧使用时,电化学活性物种可以包括例如,硫、磷酸铁或其他功能上合适的物种。在又一个实施方式中,阴极可包括纳米多孔碳基支架或结构,并且特别是碳气凝胶。

[0073] 在本公开的上下文中,术语“无集流体”是指不存在直接连接到电极的独特集流体。如上所述,在传统的LSB中,铝箔通常连接到阴极作为其集流体。根据本发明的实施方式,由纳米多孔碳基支架或结构(例如,碳气凝胶)形成的电极可以是独立式结构或另外具有无收集器的能力,因为支架或结构本身由于其高电导率充当集流体。在电化学电池中,通过在制备连续多孔碳的溶液步骤期间嵌入实心、网状、编织片;或通过将引线钎焊、焊接或金属沉积到多孔碳表面的一部分上,可以连接无集流体电极以形成电路。将碳与系统的其余部分接触的其他机制也在本文中被考虑。在替代实施方式中,基于纳米多孔碳的支架或结构,特别是碳气凝胶,可以设置在专用集流衬底(例如,铜箔、铝箔等)上或以其他方式与专用集流衬底连通。在这种情况下,碳气凝胶可以使用导电粘合剂附着在固体集流体上,并施加不同量的压力。

[0074] 此外,本文预期纳米多孔碳基支架或结构,特别是碳气凝胶,可以采用整体结构的形式或粉末形式。当本质上是整体式时,碳气凝胶消除了对任何粘合剂的需要;换言之,阴极可以是无粘合剂的。如本文所用,术语“整体式(monolithic)”是指气凝胶材料,其中气凝

胶材料或组合物中包含的气凝胶的大部分(按重量计)为单一、连续、互连的气凝胶纳米结构的形式。整体式气凝胶材料包括气凝胶材料,其最初形成为具有单一互连的凝胶或气凝胶纳米结构,但其随后可裂开、断裂或分割成非单一气凝胶纳米结构。整体式气凝胶可以采用独立式结构或增强(纤维或泡沫)材料的形式。相比之下,使用LSB为例,与使用常规工艺将相同量的硫掺入浆料中相比,掺入整体式气凝胶中的硫相对于理论容量可以更有效地利用。

[0075] 整体式气凝胶材料与颗粒气凝胶材料不同。术语“颗粒气凝胶材料”是指其中包含在气凝胶材料中的气凝胶的大部分(按重量计)为颗粒、粒子、颗粒、珠子或粉末的形式的气凝胶材料,其可以组合在一起(即,通过粘合剂,例如聚合物粘合剂)或压缩在一起但其在单个粒子之间缺乏互连的气凝胶纳米结构。共同地,这种形式的气凝胶材料将被称为具有粉末或颗粒形式(与整体形式相反)。应该注意的是,尽管粉末的单个粒子具有单一结构,但在本文中该单个粒子不被认为是整体式。将气凝胶粉末集成到电化学电池中通常包括从粉末制备糊剂或浆料、在衬底上浇铸并干燥,并且可以任选地包括压延。

[0076] 在本公开的上下文中,术语“无粘合剂(binder-less)”或“无粘合剂(binder-free)”(或其衍生物)是指基本上不含粘合剂或粘附剂以将该材料保持在一起的材料。例如,整体式纳米多孔碳材料不含粘合剂,因为其框架形成为单一的、连续的互连结构。无粘合剂的优点包括避免粘合剂的任何负面影响,例如对电导率和孔体积的影响。另一方面,气凝胶粉末或粒子需要粘合剂将其粘合在一起以形成更大的功能性材料;这种较大的材料在本文中不被认为是整体式。此外,这种“无粘合剂”术语并不排除粘合剂的所有用途。例如,根据本发明的整体式气凝胶可以通过将粘合剂或粘附剂设置在气凝胶材料的主表面上而固定到另一整体式气凝胶或非气凝胶材料上。以这种方式,粘合剂用于制造层压复合材料,但粘合剂没有维持整体式气凝胶框架本身稳定性的功能。

[0077] 此外,本公开的整体式聚合物气凝胶材料或组合物可被压缩至高95%应变而不会显著破坏或破裂气凝胶框架,同时使气凝胶致密并最低程度地减小孔隙率。在某些实施方式中,压缩的聚合物气凝胶材料或组合物随后使用本文所述的不同方法碳化,以形成纳米多孔碳材料。可以理解,压缩量影响所得碳材料的厚度,其中厚度对容量有影响,随着本说明书的继续,这一点将变得更加清晰。下文描述的实施例将说明由本发明形成和考虑的不同厚度,其中厚度可基于压缩进行调整。因此,基于最终复合材料所需的益处,复合材料的厚度(通常被压缩)可为约10至1000 μm ,或其中的任何更窄范围。本发明还考虑了碳气凝胶的粉末或粒子形式,其中需要粘合剂并优化粒度。粒度范围可为约5至50 μm 。

[0078] 根据本发明,纳米多孔碳例如碳气凝胶可以由任何合适的有机前体材料形成。此类材料的实例包括但不限于RF、PF、PI、聚酰胺、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸酯低聚物、聚氧化烯、聚氨酯、多酚、聚丁二烷、三烷氧基甲硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷、聚苯乙烯、聚丙烯腈、聚糠醛、三聚氰胺甲醛、甲酚甲醛、苯酚-糠醛、聚醚、多元醇、多异氰酸酯、聚羟基苯、聚乙烯醇二醛、聚氰脲酸酯、聚丙烯酰胺、各种环氧树脂、琼脂、琼脂糖、壳聚糖及其组合和衍生物。这些材料的任何前体均可用于产生和使用所得材料。在示例性实施方式中,碳气凝胶由热解/碳化的基于聚酰亚胺的气凝胶形成,即聚酰亚胺的聚合。甚至更具体地,可以使用授予Rhine等人的美国专利号7,071,287和7,074,880中描述的一种或多种方法,例如通过聚酰胺酸的酰亚胺化并使用超临界流体干燥所得凝胶来制备聚酰亚胺基

气凝胶。本文还考虑了生产聚酰亚胺气凝胶(和由其衍生的碳气凝胶)的其他适当方法,例如如授予Suzuki等人的美国专利号6,399,669;授予Leventis等人的美国专利号9,745,198;Leventis等人,Polyimide Aerogels by Ring-Opening Metathesis Polymerization (ROMP), Chem. Mater. 2011, 23, 8, 2250-2261; Leventis等人, Isocyanate-Derived Organic Aerogels: Polyureas, Polyimides, Polyamides, MRS Proceedings, 1306 (2011), Chidambareswarapattar等人doi:10.1557/opl.2011.90; Chidambareswarapattar等人, One-step room-temperature synthesis of fibrous polyimide aerogels from anhydrides and isocyanates and conversion to isomorphic carbons, J. Mater. Chem., 2010, 20, 9666-9678; Guo等人, Polyimide Aerogels Cross-Linked through Amine Functionalized Polyoligomeric Silsesquioxane, ACS Appl. Mater. Interfaces 2011, 3, 546-552; Nguyen等人, Development of High Temperature, Flexible Polyimide Aerogels, American Chemical Society, proceedings published 2011; Meador等人, Mechanically Strong, Flexible Polyimide Aerogels Cross-Linked with Aromatic Triamine, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2012, 4 (2), pp 536-544; Meador等人, Polyimide Aerogels with Amide Cross-Links: A Low Cost Alternative for Mechanically Strong Polymer Aerogels, ACS Appl. Mater. Interfaces 2015, 7, 1240-1249; Pei等人, Preparation and Characterization of Highly Cross-Linked Polyimide Aerogels Based on Polyimide Containing Trimethoxysilane Side Groups, Langmuir 2014, 30, 13375-13383中所述。然后将所得聚酰亚胺气凝胶热解以形成聚酰亚胺衍生的碳气凝胶。

[0079] 根据本公开的示例性实施方式的碳气凝胶,例如,聚酰亚胺衍生的碳气凝胶,可以具有至少约4wt%的残余氮含量。例如,根据本文公开的实施方式的碳气凝胶可具有至少约0.1wt%、至少约0.5wt%、至少约1wt%、至少约2wt%、至少约3wt%、至少约4wt%、至少约5wt%、至少约6wt%、至少约7wt%、至少约8wt%、至少约9wt%、至少约10wt%、或在这些值中的任何两个之间的范围内的残余氮含量。

[0080] 在本公开的某些实施方式中,干燥的聚合物气凝胶组合物可以经受200°C或以上、400°C或以上、600°C或以上、800°C或以上、1000°C或以上、1200°C或以上、1400°C或以上、1600°C或以上、1800°C或以上、2000°C或以上、2200°C或以上、2400°C或以上、2600°C或以上、2800°C或以上,或在这些值中的任何两个之间的范围内的处理温度,用于有机(例如,聚酰亚胺)气凝胶的碳化。在示例性实施方式中,干燥的聚合物气凝胶组合物可经受约1000°C至约1100°C范围内,例如在约1050°C下的处理温度。不受理论的束缚,本文预期气凝胶组合物的电导率随碳化温度而增加。

[0081] 在本公开的上下文中,术语“电导率”是指对材料传导电流或其他允许电子流过其或其中的能力的测量。电导率具体测量为每单位尺寸材料的材料的电导率/电纳/导纳。它通常记录为S/m(西门子/米)或S/cm(西门子/厘米)。材料的电导率或电阻率可以通过本领域已知的方法确定,例如包括但不限于:在线四点电阻率(使用ASTM F84-99的双配置测试方法)。在本公开的上下文中,除非另有说明,否则根据ASTM F84-通过测量电压(V)除以电流(I)获得的电阻率(R)测量获得电导率的测量。在某些实施方式中,本公开的气凝胶材料或组合物具有约1S/cm或以上、约5S/cm或以上、约10S/cm或以上、20S/cm或以上、30S/cm或

以上、40S/cm或以上、50S/cm或以上、60S/cm或以上、70S/cm或以上、80S/cm或以上,或在这些值中的任何两个之间的范围内的电导率。

[0082] 在本公开的上下文中,术语“电化学活性物种”是指能够在能量存储装置内接受和释放离子的添加剂。使用LSB为例,阴极内的电化学活性物种在放电期间接受锂离子(从而经历转化为硫化锂物质)并在充电期间释放锂离子。通过与纳米多孔碳具有直接/物理连接,可以在阴极内稳定电化学活性物种。在某些实施方式中,纳米多孔碳网络在电化学活性物种周围形成互连结构。电化学活性物种在多个点连接到纳米多孔碳。电化学活性物种的一个实例是硫,其在转化为硫化锂时膨胀。然而,由于硫与纳米多孔碳(气凝胶)有多个连接点,硫可以保留在孔内并保持活性。掺入到纳米多孔碳材料中的硫的量相对于LSB中的常规阴极可以增加。在某些实施方式中,本公开的气凝胶材料或组合物具有在阴极的约5重量%和阴极的约90重量%之间或这两个值之间的任何范围的硫含量。

[0083] 在本公开的上下文中,术语“压缩强度”、“挠曲强度”和“拉伸强度”是指材料分别在压缩力、挠曲力或弯曲力以及张力或拉力下对断裂或破裂的抵抗力。这些强度被具体测量为每单位面积抵抗负载/力的负载/力的量。它通常记录为磅每平方英寸(psi)、兆帕(MPa)或千兆帕(GPa)。除其他因素外,材料的压缩强度、挠曲强度和拉伸强度共同影响材料的结构完整性,这在LSB中是有益的。具体参考杨氏模量,其是机械强度的指标,模量可以通过本领域已知的方法确定,例如包括但不限于:仪器压痕测试的标准测试实践(ASTM E2546,ASTM International,West Conshocken,PA);或标准化纳米压痕(ISO 14577,International Organization for Standardization,Switzerland)。在本公开的上下文中,杨氏模量的测量是根据ASTM E2546和ISO 14577获得的,除非另有说明。在某些实施方式中,本公开的气凝胶材料或组合物具有约0.2GPa或以上、0.4GPa或以上、0.6GPa或以上、1GPa或以上、2GPa或以上、4GPa或以上、6GPa或以上、8GPa或以上或在这些值中的任何两个之间的范围内的杨氏模量。

[0084] 在本公开的上下文中,术语“孔径分布”是指多孔材料的样品体积内每个孔径的统计分布或相对量。较窄的孔径分布是指在较窄的孔径范围内有相对大的比例的孔,从而优化了可以包围电化学活性物种的孔隙量,并最大限度地利用了孔体积。相反,较宽的孔径分布是指在较窄的孔径范围内,孔的相对较小的比例。因此,孔径分布通常作为孔体积的函数测量并记录为孔径分布图中主要峰的半峰全宽的单位尺寸。多孔材料的孔径分布可以通过本领域已知的方法确定,例如包括但不限于通过氮吸附和解吸的表面积和孔隙率分析仪,由此可以计算孔径分布。在本公开的上下文中,除非另有说明,否则根据该方法获得孔径分布的测量值。在某些实施方式中,本公开的气凝胶材料或组合物具有约50nm或以下、45nm或以下、40nm或以下、35nm或以下、30nm或以下、25nm或以下、20nm或以下、15nm或以下、10nm或以下、5nm或以下或在这些值中的任何两个之间的范围内的相对窄的孔径分布(半峰全宽)。

[0085] 在本公开的上下文中,术语“孔体积”是指多孔材料样品内孔的总体积。孔体积被具体地测量为多孔材料内的空隙空间的体积,其中该空隙空间可以是可测量的和/或可以被另一种材料例如电化学活性物种如硫接近。它通常记录为每克立方厘米(cm^3/g 或 cc/g)。多孔材料的孔体积可以通过本领域已知的方法确定,例如包括但不限于通过氮吸附和解吸的表面积和孔隙率分析仪,由此可以计算孔体积。在本公开的上下文中,除非另有说明,否则根据该方法获得孔体积的测量值。在某些实施方式中,本公开的气凝胶材料或组合物(不

掺入电化学活性物种,例如硫)具有约1cc/g或以上、1.5cc/g或以上、2cc/g或以上、2.5cc/g或以上、3cc/g或以上、3.5cc/g或以上、4cc/g或以上,或在这些值中的任何两个之间的范围内的相对大的孔体积。在其他实施方式中,本公开的气凝胶材料或组合物(掺入电化学活性物种,例如硫)具有约0.10cc/g或以上、0.3cc/g或以上、0.6cc/g或以上、0.9cc/g或以上、1.2cc/g或以上、1.5cc/g或以上、1.8cc/g或以上、2.1cc/g或以上、2.4cc/g或以上、2.7cc/g或以上、3.0cc/g或以上、3.3cc/g或以上、3.6cc/g或以上,或在这些值中的任何两个之间的范围内的孔体积。

[0086] 在本公开的上下文中,术语“孔隙率”是指不包含结合到孔壁的另一材料(例如,电化学活性物种,例如硫)的孔的体积比。为了澄清和说明的目的,应该注意的是,在作为LSB中主要阴极材料的硫掺杂碳气凝胶的具体实施中,孔隙率是指包含元素硫后的空隙空间。孔隙率可以通过本领域已知的方法确定,例如包括但不限于气凝胶材料的孔体积与其堆积密度的比率。在本公开的上下文中,除非另有说明,否则根据该方法获得孔隙率的测量值。在某些实施方式中,本公开的气凝胶材料或组合物具有约80%或以下、70%或以下、60%或以下、50%或以下、40%或以下、30%或以下、20%或以下、10%或以下、或在这些值中的任何两个之间的范围内的孔隙率。

[0087] 需要注意的是,孔体积和孔隙率是孔结构相同性质的不同量度,即孔结构内的“空白空间”。例如,当硫用作包围在纳米多孔碳材料的孔内的电化学活性物种时,孔体积和孔隙率是指“空白”空间,即未被碳或电化学活性物种利用的空间。将会看到,预碳化纳米多孔材料的致密化,例如通过压缩,也可以对孔体积和孔隙率以及其他性质产生影响。

[0088] 在本公开的上下文中,术语“来自分布的最大峰处的孔径”是指在说明孔径分布的图表上的可辨别峰处的值。分布最大峰值处的孔径具体测量为形成最大百分比的孔时的孔径。它通常记录为孔径的任何单位长度,例如 μm 或 nm 。分布最大峰值处的孔径可以通过本领域已知的方法确定,例如包括但不限于通过氮吸附和解吸的表面积和孔隙率分析仪,由此可以计算孔径分布并且可以确定最大峰处的孔径。在本公开的上下文中,除非另有说明,否则根据该方法获得分布最大峰值处的孔径测量值。在某些实施方式中,本公开的气凝胶材料或组合物在分布的最大峰值处的孔径为约150nm或以下、140nm或以下、130nm或以下、120nm或以下、110nm或以下、100nm或以下、90nm或以下、80nm或以下、70nm或以下、60nm或以下、50nm或以下、40nm或以下、30nm或以下、20nm或以下、10nm或以下、5nm或以下,2nm或以下,或在这些值中的任何两个之间的范围内。

[0089] 在本公开的上下文中,术语“支柱宽度”是指形成具有纤维状形态的气凝胶的纳米支柱、纳米棒、纳米纤维或纳米丝的平均直径。它通常记录为任何单位长度,例如 μm 或 nm 。支柱宽度可以通过本领域已知的方法确定,例如包括但不限于扫描电子显微镜图像分析。在本公开的上下文中,除非另有说明,否则根据该方法获得支柱宽度的测量值。在某些实施方式中,本公开的气凝胶材料或组合物具有约10nm或以下、9nm或以下、8nm或以下、7nm或以下、6nm或以下、5nm或以下、4nm或以下、3nm或以下、2nm或以下,或在这些值中的任何两个之间的范围内的支柱宽度。较小的支柱宽度,例如约2至5nm范围内的那些,允许更大量的支柱存在于网络中并因此接触电化学活性物种,进而允许更多的电化学活性物种存在于网络中。这增加了电导率和机械强度。

[0090] 在本公开的上下文中,术语“纤维状形态”是指纳米多孔碳(例如,气凝胶)的结构

形态,包括支柱、棒、纤维或丝。例如,在一个实施方式中,溶剂的选择,例如二甲基乙酰胺(DMAC),可以影响这种形态的产生。此外,在某些实施方式中,当碳气凝胶衍生自聚酰亚胺时,结晶聚酰亚胺由形成线性聚合物的聚酰亚胺产生。如在以下实施方式中将变得更清晰,令人惊讶地观察到某些实施方式包括作为互连聚合物结构的纤维状形态,其中基于聚酰亚胺前体的已知行为预期长线性结构。相比之下,纳米多孔碳的产品形式可替代地为颗粒性质或粉末,其中碳气凝胶的纤维状形态仍然存在。随着本说明书的继续,将变得更加清晰,纤维状形态可以提供优于颗粒形态的某些优势,例如机械稳定性/强度和电导率,特别是当纳米多孔碳在特定应用中实施时,例如作为LSB中的阴极材料。应该注意的是,这种纤维状形态可以在整体形式和粉末形式的纳米多孔碳中找到;换句话说,整体式碳可以具有纤维状形态,气凝胶粉末/粒子可以具有纤维状形态。此外,在某些实施方式中,当纳米多孔碳材料包含添加剂,例如硫或其他添加剂时,碳材料固有的纤维状纳米结构被保留并用作添加剂粒子之间的桥。

[0091] 在本公开的上下文中,术语“循环寿命”是指阴极或电池(例如,LSB)在其容量低于其原始额定容量的约80%之前能够支持的完整充电/放电循环的次数。循环寿命可能会受到多种因素的影响,这些因素不会随着时间的推移而受到显著影响,例如下层衬底(例如碳气凝胶)的机械强度、气凝胶内硫的连接性、硫或多硫化物溶解到气凝胶网络内的电解质中,并维持气凝胶的互连性。应注意,这些因素实际上随时间保持相对不变是本发明的某些实施方式的令人惊奇的方面。循环寿命可以通过本领域已知的方法确定,例如包括但不限于循环测试,其中电池以预定的电流速率和工作电压进行重复的充电/放电循环。在本公开的上下文中,除非另有说明,否则根据该方法获得循环寿命的测量值。在本公开的某些实施方式中,诸如电池或其电极的能量存储装置具有约25个循环或更多、50个循环或更多、75个循环或更多、100个循环或更多、200个循环或更多、300个循环或更多、500个循环或更多、1000个循环或更多,或在这些值中的任何两个之间的范围内的循环寿命。

[0092] 在本公开的上下文中,术语“容量”是指电池能够存储的特定能量或电荷的量。容量专门测量为电池每单位质量随时间可递送的放电电流。它通常记录为每克总电极质量的安培小时或毫安小时,Ah/g或mAh/g。电池(尤其是阴极)的容量可以通过本领域已知的方法来确定,例如包括但不限于:向充满电的电池施加固定的恒流负载直到电池的电压达到放电结束电压值;达到放电结束电压的时间乘以恒流即为放电容量;通过将放电容量除以电极材料的重量或体积,可以确定比容量和体积容量。在本公开的上下文中,除非另有说明,否则根据该方法获得容量的测量值。在某些实施方式中,本公开的气凝胶材料或组合物具有约200mAh/g或以上、300mAh/g或以上、400mAh/g或以上、500mAh/g或以上、600mAh/g或以上、700mAh/g或以上、800mAh/g或以上、900mAh/g或以上、1000mAh/g或以上、1100mAh/g或以上、1200mAh/g或以上、1300mAh/g或以上、1400mAh/g或以上、1500mAh/g或以上、1600mAh/g或以上、1700mAh/g或以上,或在这些值中的任何两个之间的范围内的容量。

[0093] 在某些实施方式中,本发明是具有一系列孔的PI衍生的纳米多孔碳材料(例如,碳气凝胶),这些孔围绕、包含或包封其中的元素硫。由于其最佳的孔结构、功能孔形态和高机械完整性,纳米多孔碳材料可充当硫的理想主体。纳米多孔碳材料(碳气凝胶)的特征在于孔径分布窄,导致整个互连网络中硫和多硫化物物种的一致行为。碳材料本身还特征在于高电导率,这用于克服传统LSB的主要缺点,即硫和多硫化物物种的高电阻率。当前纳米多

孔碳材料的上述特性,单独地和组合地赋予某些益处以增加所得LSB系统或其阴极的循环寿命和电池寿命。

[0094] 在一个实施方式中,本发明是LSB的阴极,其包含硫掺杂的、聚酰亚胺衍生的碳气凝胶,其中元素硫被包围在碳气凝胶的孔内(参见图2A-2C)。可以看出,碳气凝胶孔的结构可根据需要(例如LSB中电极的大小或容量)调整为具有不同的性质(例如,孔体积、孔径、孔径分布和表面积)。在另一个实施方式中,本发明是包含这种阴极的LSB或其电化学电池中的电极。在LSB中,硫阴极-例如本文描述为硫掺杂的纳米多孔碳材料或硫掺杂的碳气凝胶的那些-最常与锂金属阳极配对以实现平衡容量。这些硫阴极还可以与能够实现高容量的非锂金属阳极配对,例如包括硅基、硅掺杂或硅为主的阳极材料。在另外的实施方式中,本发明是结合了这种能量存储装置的装置或系统。

[0095] 在某些实施方式中,本发明是一种形成或制造硫掺杂的、连续的、多孔的碳复合材料,例如碳气凝胶的方法。聚酰亚胺前体,例如可以各自包括芳香族基团和/或脂族基团的二胺和二酐,在合适的溶剂(例如极性非质子溶剂)中混合。然后加入酰亚胺化凝胶化催化剂以引发混合物凝胶化。在替代实施方式中,酰亚胺化可以通过热酰亚胺化完成,其中考虑了任何合适的温度和时间范围(例如,约100°C至200°C持续约20分钟到约8小时,然后在约300°C至400°C下加热约20分钟至约1小时)。然后将凝胶混合物干燥以产生连续多孔聚酰亚胺复合材料,其中可以使用亚临界二氧化碳和/或超临界二氧化碳进行干燥。任选地,聚酰亚胺复合材料可被压缩以增加密度,基于压缩量可调节至至多约1.5g/cc。在示例性实施方式中,在热解复合材料之前,可以将聚酰亚胺复合材料压缩至大于约80%的应变。不管是否发生压缩,聚酰亚胺复合材料都被热解以产生连续多孔碳,其中碳包括约5%-99%的孔隙率。在某些实施方式中,热解可以在约750°C与约1600°C之间的最大温度下进行,例如约1050°C,任选地从约1600°C直到约3000°C石墨化。

[0096] 在碳化之后,使用任何合适的方法将硫掺入到多孔碳的网络中,以形成硫掺杂的连续多孔碳复合材料。将硫掺入碳网络的示例性方法是通过熔体注入。可控制该掺入以实现最佳硫重量负载和保留孔隙率。例如,本公开的气凝胶材料或组合物可具有约5wt%、约10wt%、约15wt%、约20wt%、约25wt%、约30wt%、约35wt%、约40wt%、约45wt%、约50wt%、约55wt%、约60wt%、约65wt%、约70wt%、约75wt%、约80wt%、约85wt%、约90wt%,或在这些值中的任何两个之间的范围内的硫含量。在示例性实施方式中,本公开的硫掺杂的纳米多孔碳材料可具有在约60wt%至75wt%范围内,例如约70wt%的硫含量。本公开的气凝胶材料或组合物可具有10mg/cm²或以上、8mg/cm²或以上、7mg/cm²或以上、6mg/cm²或以上、5mg/cm²或以上、4mg/cm²或以上、3mg/cm²或以上、2.5mg/cm²或以上、2mg/cm²或以上、1.5mg/cm²或以上、1mg/cm²或以上、或在这些值中的任何两个之间的范围内的硫的面积质量负载。在示例性实施方式中,本公开的硫掺杂的纳米多孔碳材料可具有在约1.5mg/cm²至约2.5mg/cm²范围内,例如约2mg/cm²的硫的面积质量负载。

[0097] 将硫掺入多孔碳的网络中使硫掺杂的复合材料的孔隙率低于未掺杂材料的孔隙率。结果,硫掺杂的复合材料中的孔径比未掺杂材料中的孔径小。在另一个实例中或与熔体注入相结合,天然碳网络可用对硫和多硫化物具有亲和力的化学官能团进行表面处理,以增强网络内的包容性并帮助稳定循环寿命容量。在又一实施方式中,可与凝胶前体(即,预凝胶化)一起包含添加剂,其将有助于碳化后添加的硫的化学或物理适应。

[0098] 在某些实施方式中,碳硫复合材料可以是整体式或独立式结构,可以在衬底上或衬底外制备,或者可以微粉化成粉末形式。此外,复合材料可以用或不用非编织材料或编织材料(例如,纤维、泡沫等)来增强。任选地,碳硫复合材料可以选择性地掺杂氮,单独或与其他合适的添加剂组合,以抑制多硫化物的扩散,从而保持高循环寿命。

[0099] 在某些实施方式中,本公开的硫掺杂的纳米多孔碳材料或组合物在分布的最大峰值处的孔径为约150nm或以下、140nm或以下、130nm或以下、120nm或以下、110nm或以下、100nm或以下、90nm或以下、80nm或以下、70nm或以下、60nm或以下、50nm或以下、40nm或以下、30nm或以下、20nm或以下、10nm或以下、5nm或以下,2nm或以下,或在这些值中的任何两个之间的范围内。此外,本文预期孔径可以根据需要进行调节。例如,当硫掺杂的碳材料被掺入到电池中时,可以调节孔径以容纳足够用于有效电池操作的电解质的量。本文教导了五种调节孔径的主要方法。首先,固含量的量,特别是聚酰亚胺前体单体(例如,芳香族或脂肪族二胺和芳香族或脂肪族二酐)的量,可以调节孔径。较小的孔径是由于每单位体积的流体含有较多的固体,因为可用空间较小,从而使互连发生得更紧密。应该注意的是,无论使用的固体量如何,支柱宽度都不会发生可测量的变化。固体的量更多地与网络的密度有关。

[0100] 调节孔径的另一种方法是在聚酰亚胺状态或碳状态的复合材料上使用辐射(例如,无线电波、微波、红外线、可见光、紫外线、X射线、伽马射线)。辐射具有氧化作用,导致表面积增加、孔径增大和孔径分布变宽。第三,孔径受聚酰亚胺复合材料宏观压缩的影响。如以下实施方式所示,孔径随压缩而减小。

[0101] 另一种调节孔径的方法是对聚酰亚胺状态或碳状态的复合材料的离子轰击。离子轰击的效果取决于指定的方法。例如,存在附加离子轰击(例如,CVD),其中添加了一些东西,导致孔径减小。还有破坏性离子轰击,其中孔径会增加。最后,孔径可以通过在不同气体环境(例如二氧化碳或一氧化碳的存在、化学活性环境、氢还原环境等)下进行热处理来调整(增加或减少)。例如,二氧化碳环境是已知的制造活性炭,在活化的情况下,质量被去除,孔径增加,且表面积增加。

[0102] 实施例

[0103] 描述以下实施例仅用于说明目的,并不旨在以任何方式限制本发明的各种实施方式的范围。

[0104] 实施例1:PI复合材料

[0105] PI凝胶在目标密度为0.05g/cc(低密度)和0.125g/cc(高密度)下由均苯四酸二酐(PMDA)和1,4-苯二胺(PDA)在DMAC溶剂中以1:1的摩尔比制备。将前体在室温下混合3小时,然后将乙酸酐(AA)以4.3摩尔比加入PMDA并与溶液混合2小时。用吡啶(Py)催化酰亚胺化。

[0106] 为了制备PI复合材料,将溶液以约6mm的厚度浇铸在聚四氟乙烯容器中。凝胶在室温下固化过夜,然后在超临界CO₂提取之前在68°C下进行乙醇交换。PI气凝胶复合材料在惰性气氛下热解1小时进行碳化以形成整体式PI复合材料。较低的目标密度PI(0.05g/cc目标密度)在850°C下热解。所得碳气凝胶材料的表面积为629.9m²/g,孔体积为4.0cc/g,且孔径为20.8nm。较高的目标密度PI(0.125g/cc)在1050°C下热解。所得碳气凝胶材料的表面积为553.8m²/g,孔体积为1.7cc/g,且孔径为10.9nm。多孔结构的参数使用Quadrasorb气体吸附分析仪(Quantachrome Instruments, Boynton Beach, USA)从-196°C下的氮吸附等温线(S_{BET}-表面积;V_t-总孔体积)计算。使用Barrett-Joyner-Halenda模型估计孔宽度(以nm为

单位)。在分析之前,样品在100mTorr和60℃下脱气12小时。

[0107] 实施例2:PI复合材料的硫掺杂

[0108] 将每个整体式PI复合材料研磨成粉末形式。将所得粉末状PI材料与硫粉以30:72(wt%)的比例混合,并将混合物研磨约10分钟。然后将硫和粉末状PI混合物放入小瓶中并在Ar气氛中在155℃下退火12小时。所得硫掺杂的碳材料含有约70wt%的硫。图3A和3B示出了硫掺杂的碳材料的SEM图像。由较低目标密度PI(0.05g/cc目标密度)制备的硫掺杂的碳气凝胶材料具有109m²/g的表面积,0.82cc/g的孔体积和17.6nm的孔径。由较高目标密度PI(0.125g/cc)制备的硫掺杂的碳气凝胶材料具有29m²/g的表面积,0.12cc/g的孔体积和12.4nm的孔径。多孔结构的参数使用与实施例1相同的方法计算。

[0109] 实施例3:使用硫掺杂的碳材料制备的电极

[0110] 将实施例2的硫掺杂的碳材料干磨30分钟,然后与PVDF(聚偏二氟乙烯)和Super C45(导电碳)以80wt%硫掺杂的碳材料、10wt%PVDF和10wt%的Super C45(比例为8:1:1)在N-甲基吡咯烷酮(NMP)中混合以制成浆液。将浆液湿磨30分钟。用刮刀将所得浆液涂布在铝箔上并真空干燥12小时。干燥后,获得S的面积质量负载为约2mg/cm²的电极。

[0111] 实施例4:由硫掺杂的碳电极制成的半电池单元

[0112] 半电池单元(2032纽扣电池)由根据实施例3制备的电极构建,其中锂箔作为对电极,且CELGARD 2500作为电极之间的微孔隔膜。电解质是二甲醚(DME)/1,3-二氧戊环(DOL)(1:1重量比)中的1.0M LiTFSI。图4A示出了由根据上述实施例制备的低密度硫掺杂的碳制备的电极在0.1C下的第一次循环的半电池容量。图4B示出了由根据上述实施例制备的低密度硫掺杂的碳制备的电极在1C下的第一次循环的半电池容量。图5A示出了由根据上述实施例制备的高密度硫掺杂的碳制备的电极在0.1C下的第一次循环的半电池容量。图5B示出了由根据上述实施例制备的高密度硫掺杂的碳制备的电极在1C下的第一次循环的半电池容量。图6示出了由根据上述实施例制备的低密度硫掺杂的碳制备的电极的半电池循环性能。图7示出了由根据上述实施例制备的高密度硫掺杂的碳制备的电极的半电池循环性能。

[0113] 生产PI气凝胶的替代方法

[0114] 本文讨论的先前实施例教导了形成PI气凝胶的某些方法。在某些实施方式中,本发明也考虑形成PI气凝胶的替代方法。现在将讨论此类替代方法的一组非详尽且非限制性的示例。

[0115] 例如,授予Suzuki等人的美国专利号6,399,669教导了制造PI干凝胶(气凝胶)的四(4)种相关方法。在第一种方法中,合成PI前体,然后由PI前体形成酰亚胺,从而产生聚酰亚胺。制备PI溶液或溶胀块,并将溶液/溶胀块凝胶化以产生PI湿凝胶。干燥这种湿凝胶,得到PI干凝胶(气凝胶)。在第二种方法中,合成PI前体,然后制备PI前体溶液或溶胀块。溶液/溶胀块被胶凝以产生PI前体湿凝胶。然后由PI前体形成酰亚胺以形成PI湿凝胶。干燥这种湿凝胶,得到PI干凝胶(气凝胶)。在第三种方法中,合成PI前体,然后制备PI前体溶液或溶胀块。然后由PI前体形成酰亚胺,同时将其凝胶化以产生PI湿凝胶。在第三种方法中,合成PI前体,然后制备PI前体溶液或溶胀块。溶液/溶胀块被胶凝以产生PI前体湿凝胶。然后将该湿凝胶干燥以产生PI前体干凝胶。然后由PI前体干凝胶形成酰亚胺以形成PI干凝胶(气凝胶)。

[0116] 作为进一步的实例,Leventis等人,[Polyimide Aerogels by Ring-Opening

Metathesis Polymerization (ROMP), Chem. Mater. 2011, 23, 8, 2250-2261] 讨论了使用 ROMP 方法形成 PI 气凝胶。提供用可聚合基团封端的低分子量酰亚胺化低聚物并与聚合 (例如, ROMP) 催化剂混合。因此引发聚合, 产生交联的聚酰亚胺。将该聚酰亚胺胶凝并干燥以形成 PI 气凝胶。Leventis 等人 [美国专利号 9,745,198; Chidambareswarapattar 等人, One-step room-temperature synthesis of fibrous polyimide aerogels from anhydrides and isocyanates and conversion to isomorphous carbons, J. Mater. Chem., 2010, 20, 9666-9678] 还教导了通过将二酐 (例如, PMDA) 与异氰酸酯 (例如, 4,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷或亚甲基二对苯基二异氰酸酯) 混合以形成溶胶凝胶材料的 PI 气凝胶的形成。然后将该溶胶-凝胶材料干燥以生产 PI 气凝胶。Leventis 等人, [Isocyanate-Derived Organic Aerogels: Polyureas, Polyimides, Polyamides, MRS Proceedings, 1306 (2011), Mrsf10-1306-bb03-01. doi:10.1557/opl.2011.90] 还指出 DESMODUR N3300A、DESMODUR RE 和 MONDUR CD (均从 BAYER CORP. 获得) 可用作异氰酸酯。

[0117] 在替代方法中, Guo 等人, [Polyimide Aerogels Cross-Linked through Amine Functionalized Polyoligomeric Silsesquioxane, ACS Appl. Mater. Interfaces 2011, 3, 546-552] 讨论了通过氨基倍半硅氧烷与用酸酐基团封端的聚酰胺酸低聚物反应形成 PI 气凝胶。使用吡啶将产物酰亚胺化 (尽管也考虑了热酰亚胺化) 并胶凝, 然后干燥以获得 PI 气凝胶。Nguyen 等人, [Development of High Temperature, Flexible Polyimide Aerogels, American Chemical Society, 2011 年出版的论文集] 讨论了通过混合二胺和二酐并进行酰亚胺化, 然后与多氨基化合物 (例如, 1,3,5-三(4-氨基苯氧基苯) 反应产生支链聚酰亚胺)。然后将该产物与 4,4'-亚甲基二异氰酸酯反应, 并干燥以形成 PI-尿素气凝胶。

[0118] 在其他实施方式中, Meador 等人, [Mechanically Strong, Flexible Polyimide Aerogels Cross-Linked with Aromatic Triamine, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2012, 4 (2), pp 536-544] 讨论了通过交联用酸酐基团封端的聚酰胺酸低聚物与溶液中的芳香族三胺, 然后进行酰亚胺化来生产 PI 凝胶。将所得湿物干燥以形成 PI 气凝胶。此外, Meador 等人, [Polyimide Aerogels with Amide Cross-Links: A Low Cost Alternative for Mechanically Strong Polymer Aerogels, ACS Appl. Mater. Interfaces 2015, 7, 1240-1249] 讨论了通过将胺封端的低聚物与 1,3,5-苯三甲酰氯交联来形成 PI 凝胶。将所得凝胶干燥以形成 PI 气凝胶。

[0119] 在又一个实施方式中, Pei 等人, [Preparation and Characterization of Highly Cross-Linked Polyimide Aerogels Based on Polyimide Containing Trimethoxysilane Side Groups, Langmuir 2014, 30, 13375-13383] 从含三甲氧基硅烷侧基的聚酰亚胺生产 PI 气凝胶, 该气凝胶是含酰基氯侧基的聚酰亚胺和 3-氨基丙基三甲氧基硅烷的缩合产物。将所得凝胶干燥以形成 PI 气凝胶。

[0120] 在这些方法中的任何一种中, 都可以添加石墨烯的悬浮液 (参见 Zhang 等人, Graphene/carbon aerogels derived from graphene crosslinked polyimide as electrode materials for supercapacitors, RSC Adv., 2015, 5, 1301)。

[0121] 这些方法中的每一种都可以产生聚酰亚胺气凝胶, 并且本发明考虑了用于生产这种聚酰亚胺气凝胶的任何合适的方法。根据本发明的某些实施方式, 无论使用哪种方法来生产 PI 气凝胶, 所得 PI 气凝胶都可以热解以形成 PI 衍生的碳气凝胶。根据本文讨论的某些

实施方式,也可以引入添加剂,例如硫。

[0122] 所有引用的出版物的全部内容通过引用并入本文。此外,在通过引用并入本文的参考文献中术语的定义或使用与本文提供的该术语的定义不一致或相反的情况下,则本文提供的该术语的定义适用,并且参考文献中该术语的定义应忽略。

[0123] 有效地获得了上述优点以及从前面的描述中显而易见的那些优点。由于可以在不脱离本发明的范围的情况下对上述结构进行某些改变,因此意图是将上述描述中包含的以及附图中示出的所有内容解释为说明性的,而不是局限意义上的。

[0124] 还应理解的是,以下权利要求旨在涵盖本文描述的本发明的所有一般和特定特征,以及本发明范围的所有陈述,就语言而言,可能会被认为落入其间。

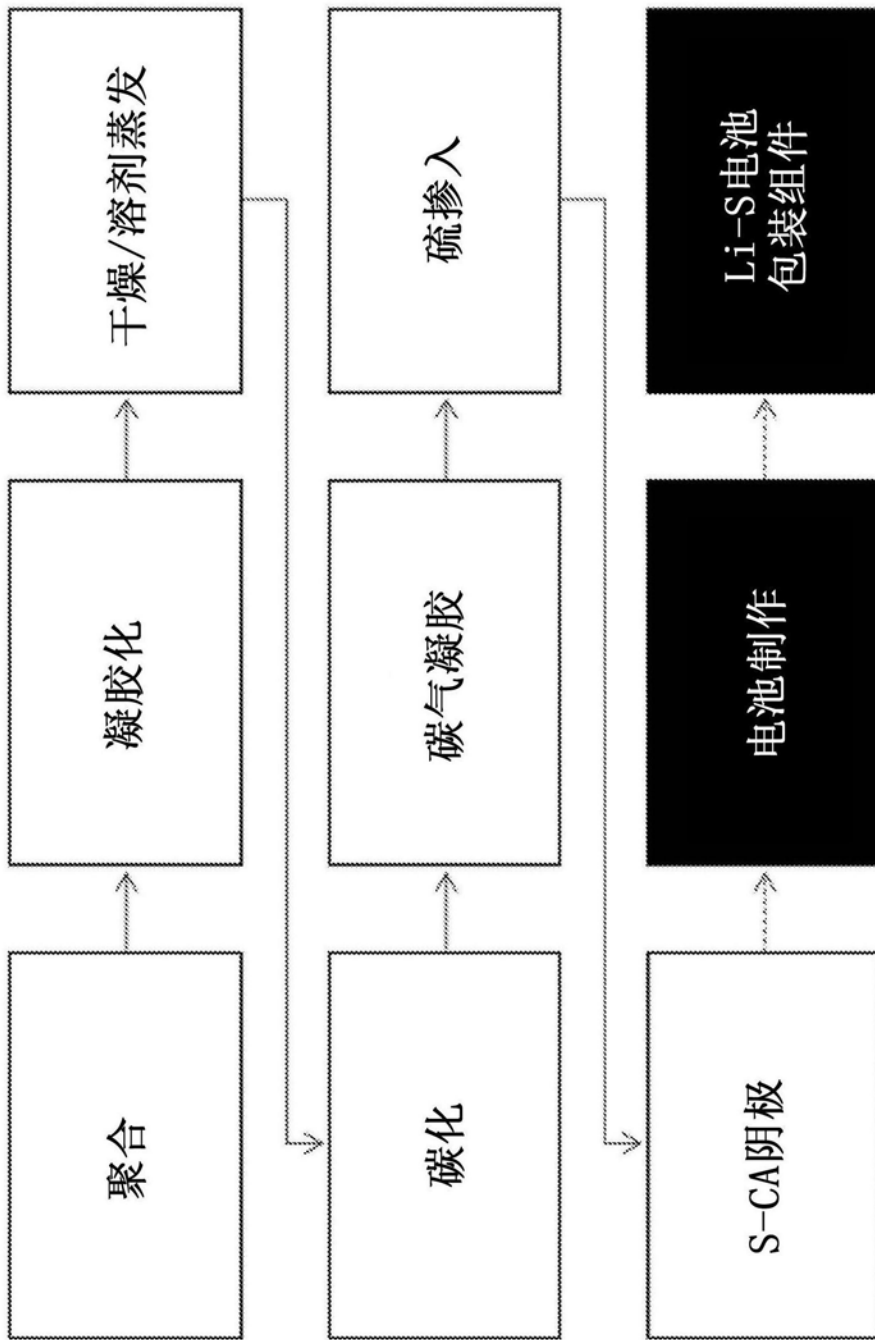


图1

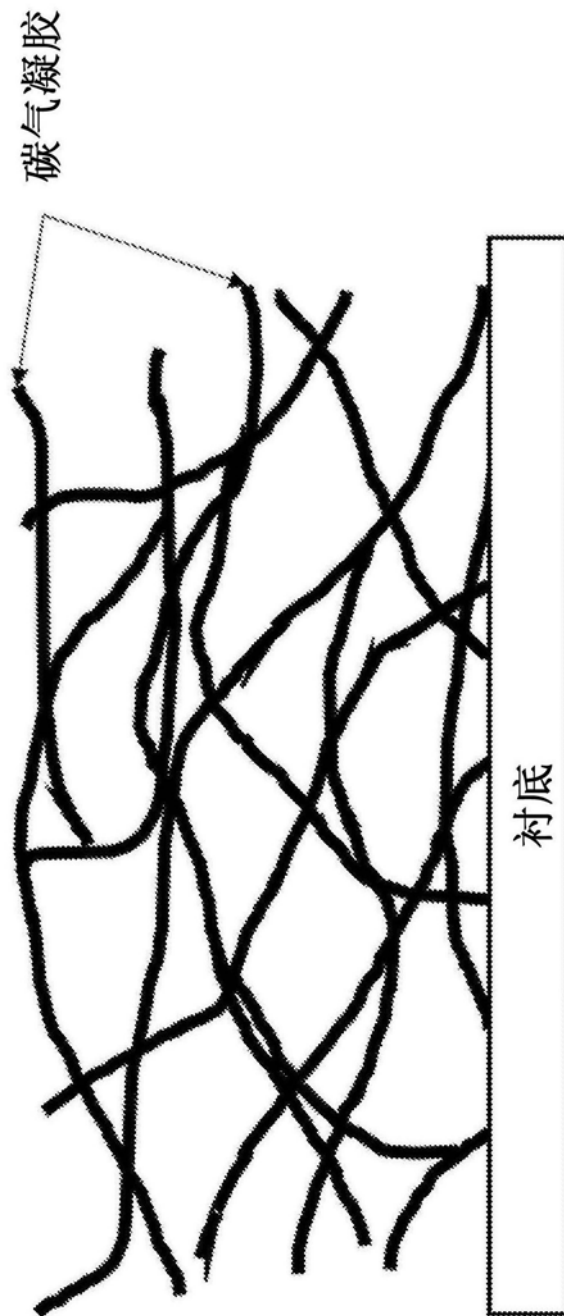


图2A

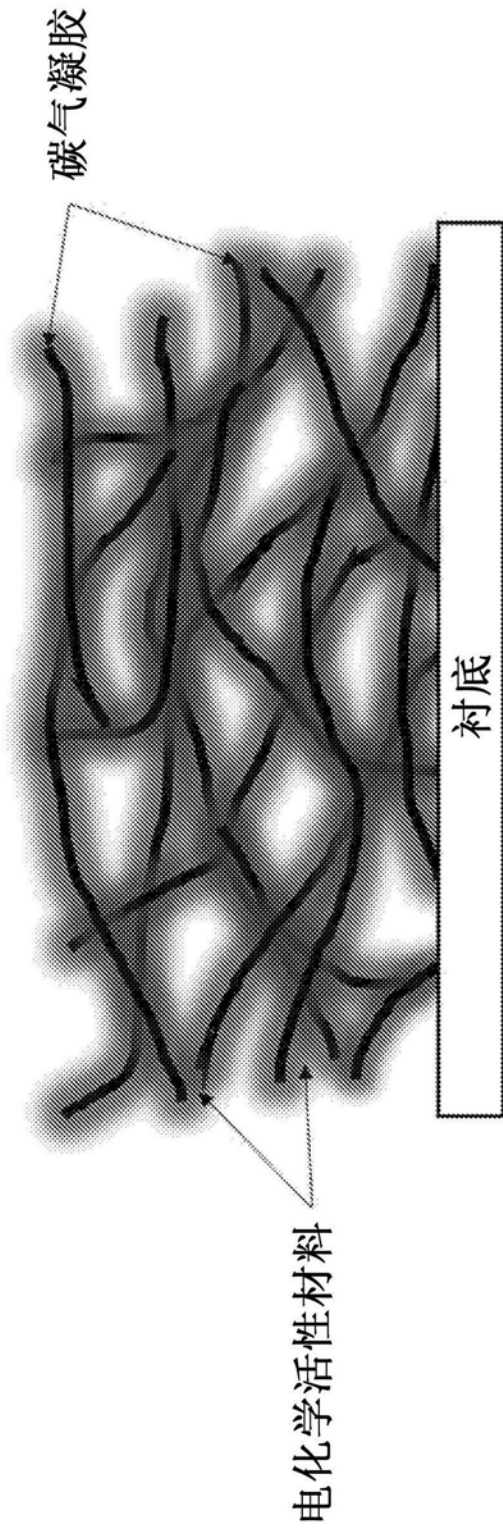


图2B

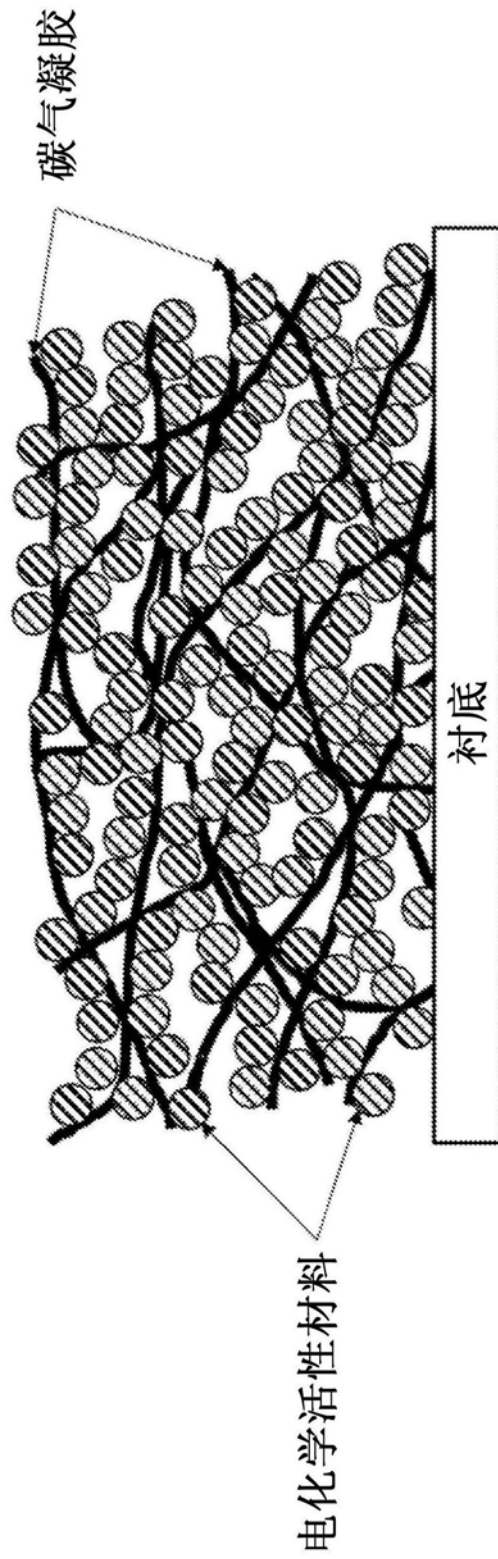


图2C

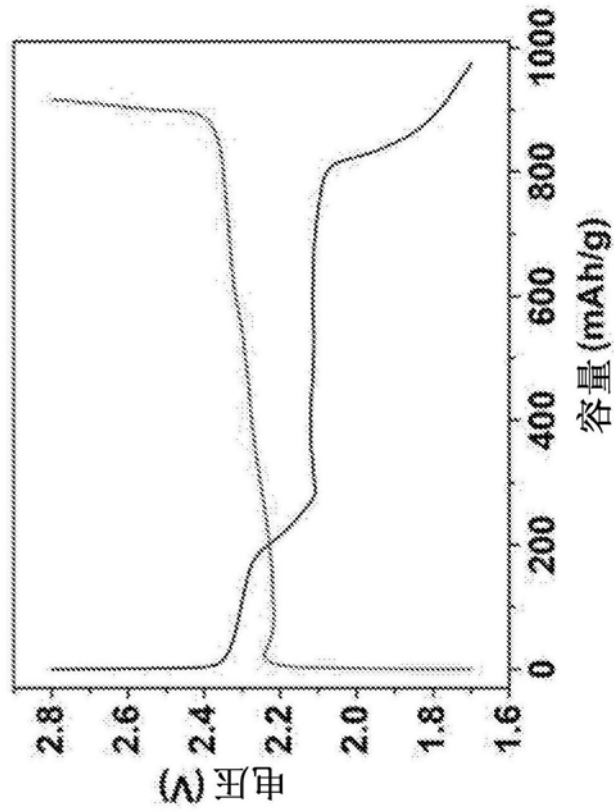


图4A

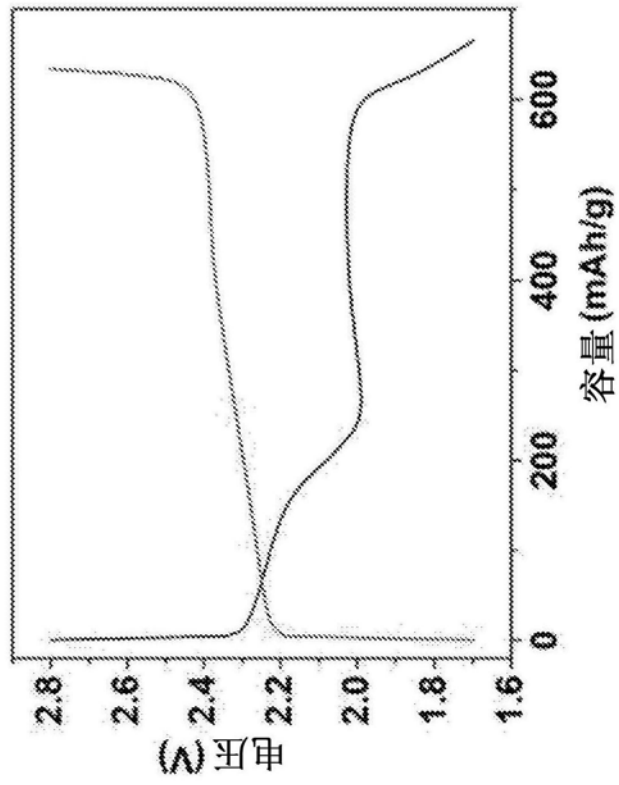


图4B

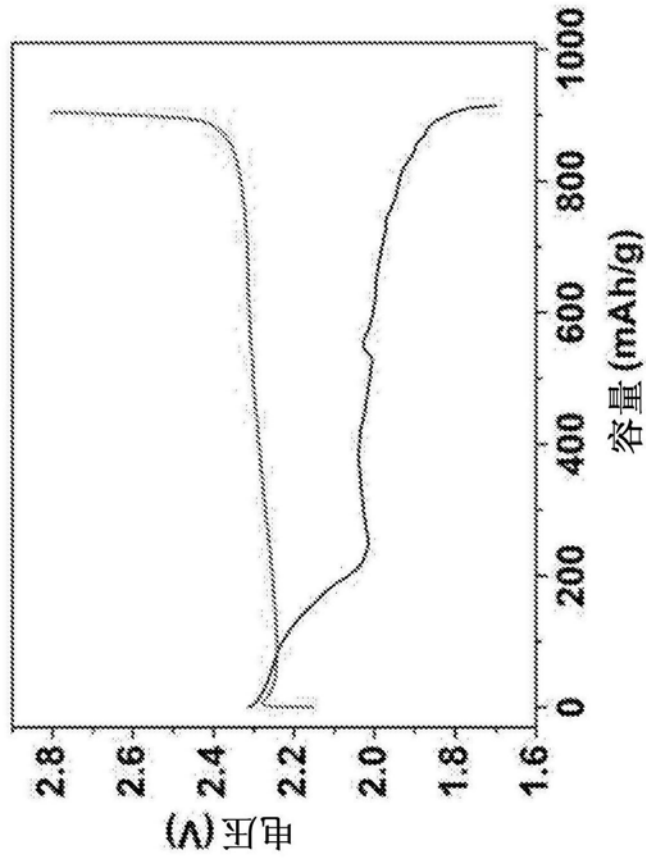


图5A

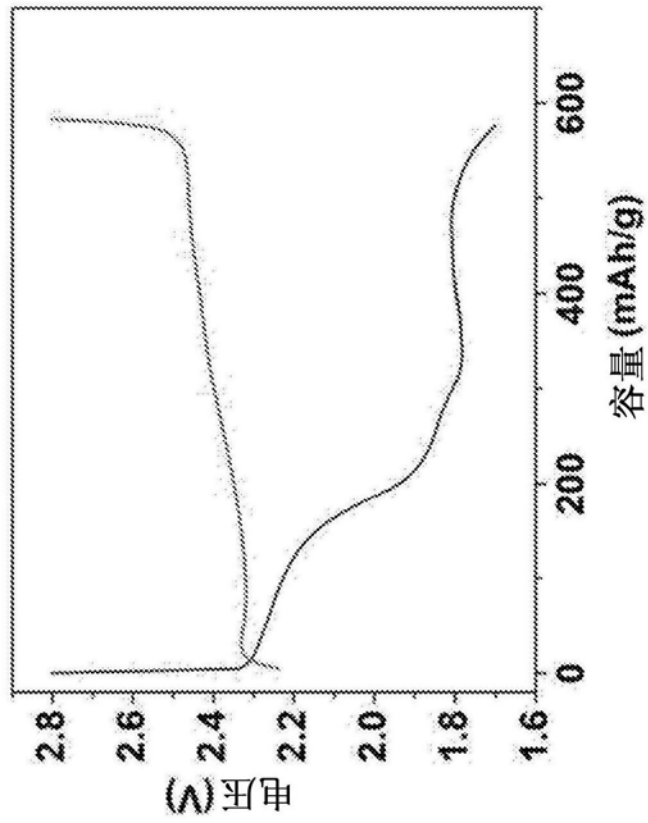


图5B

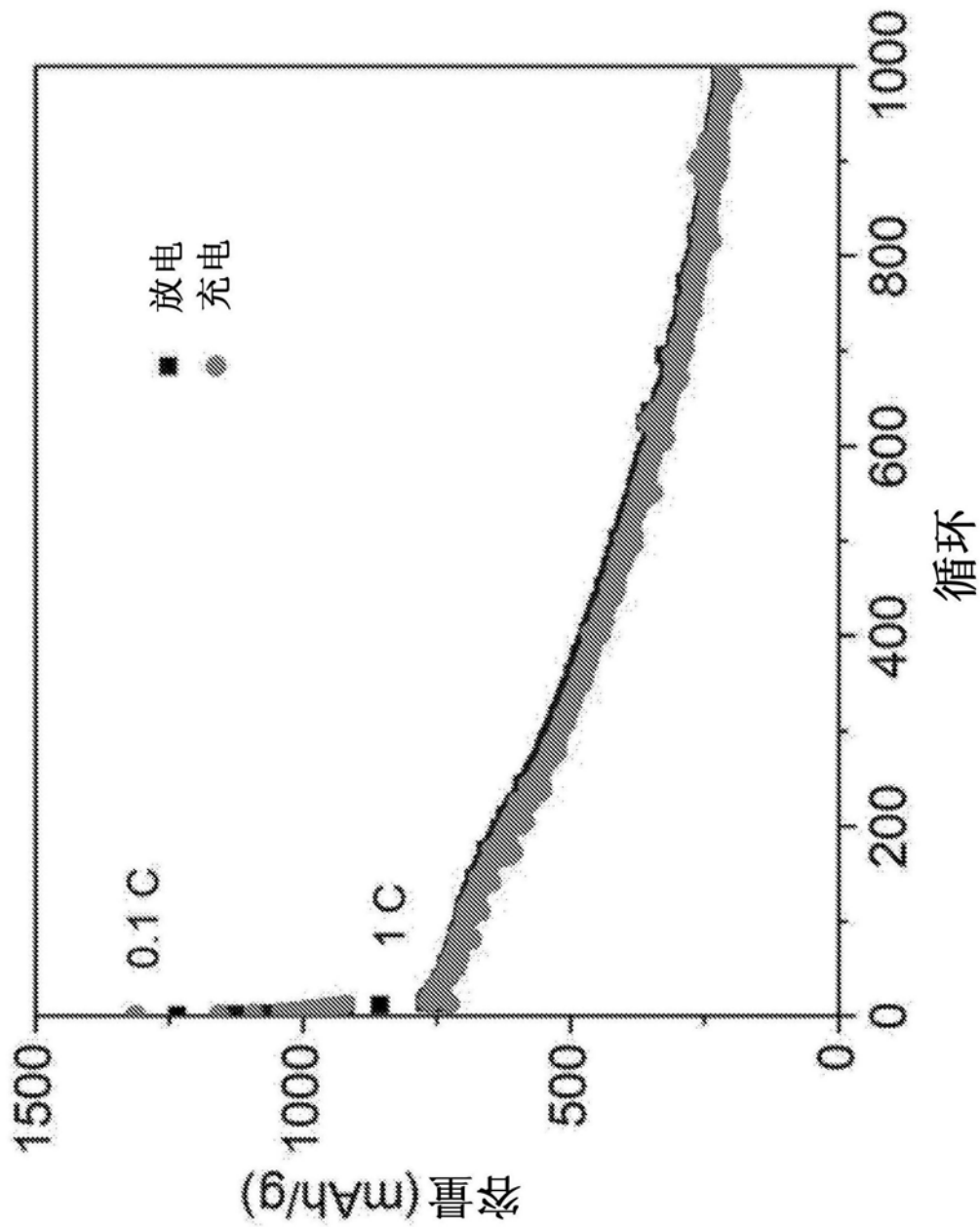


图6

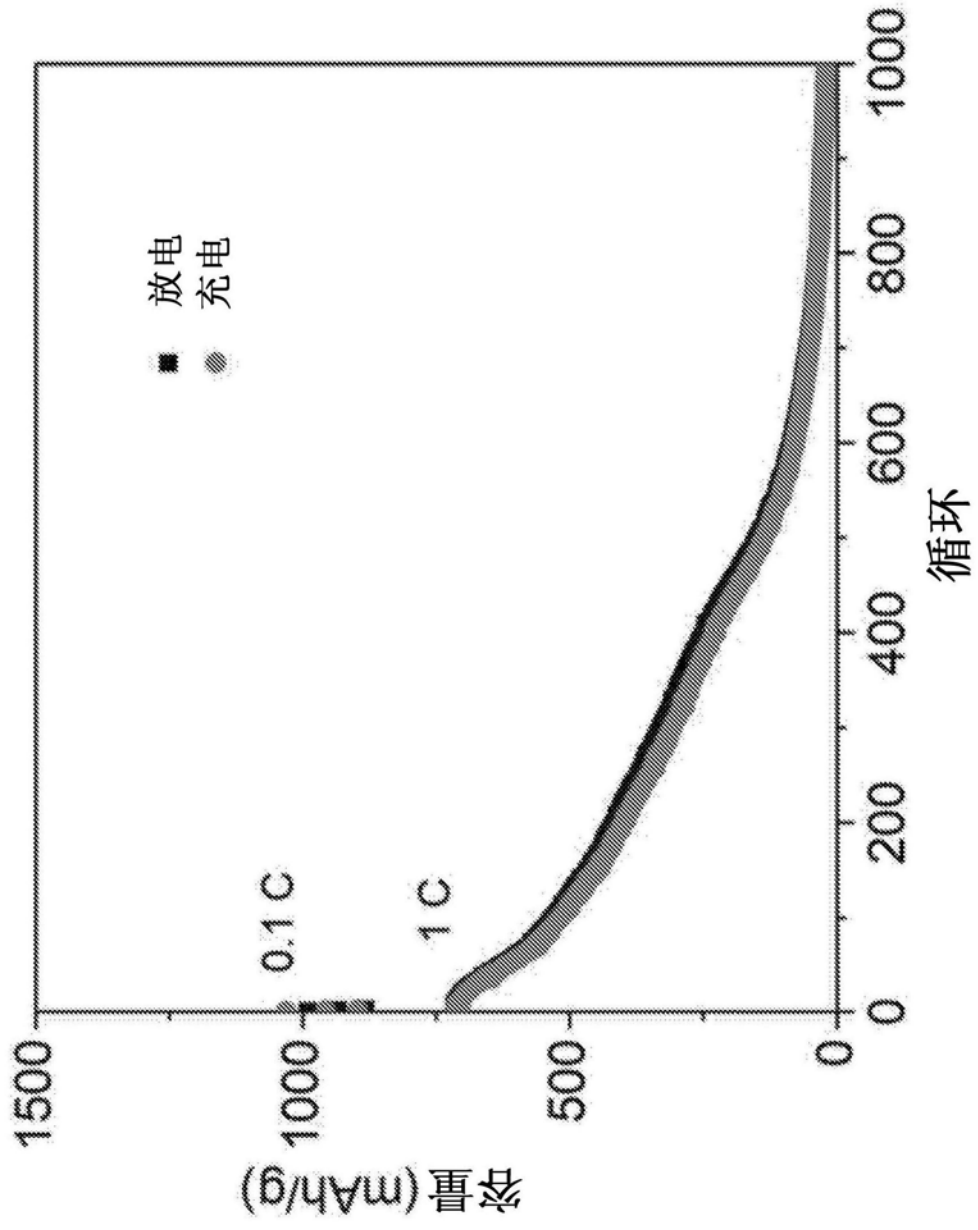


图7