



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105226284 B

(45)授权公告日 2017.11.28

(21)申请号 201510738088.1
 (22)申请日 2010.07.01
 (65)同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 105226284 A
 (43)申请公布日 2016.01.06
 (30)优先权数据
 61/222,431 2009.07.01 US
 61/255,037 2009.10.26 US
 61/255,054 2009.10.26 US
 61/261,703 2009.11.16 US
 (62)分案原申请数据
 201080037992.5 2010.07.01
 (73)专利权人 巴斯夫欧洲公司
 地址 德国路德维希港
 (72)发明人 亚伦·M·费沃尔
 亨利·R·克斯坦蒂诺
 威廉·D·斯科特
 (74)专利代理机构 北京英赛嘉华知识产权代理
 有限责任公司 11204
 代理人 王达佐 安佳宁

(51)Int.Cl.
 H01M 4/583(2010.01)
 C01B 32/324(2017.01)
 C01B 32/342(2017.01)
 C01B 32/348(2017.01)
 H01G 11/24(2013.01)
 H01G 11/34(2013.01)
 H01G 11/48(2013.01)

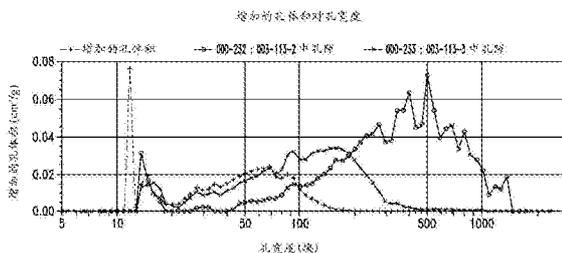
(56)对比文件
 CN 1986401 A,2007.06.27,
 JP 特开2007-115749 A,2007.05.10,
 JP 特开2004-67498 A,2004.03.04,
 US 2002/0168314 A1,2002.11.14,
 US 2008/0180881 A1,2008.07.31,
 US 5945084 A,1999.08.31,
 US 2008/201925 A1,2008.08.28,
 CN 101318648 A,2008.12.10,
 US 2007/008677 A1,2007.01.11,
 审查员 钟丽敏

权利要求书2页 说明书48页 附图18页

(54)发明名称
 超纯合成碳材料

(57)摘要

本发明一般涉及具有高表面积和高孔隙率的超纯的合成碳材料、超纯的聚合物凝胶以及包含所述超纯的合成碳材料和超纯的聚合物凝胶的装置。公开的超纯的合成碳材料在许多装置中得到应用,例如在双电层电容器装置和电池中。还公开了制备超纯的合成碳材料和超纯的聚合物凝胶的方法。



1. 超纯的合成碳材料,其包含至少 $500\text{m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积以及通过质子诱发的X射线发射测量的总杂质含量小于 500ppm 的原子序数为11至92的元素,其中通过燃烧分析和质子诱发的X射线发射测量,所述碳材料包含至少85%重量比的碳。

2. 如权利要求1所述的碳材料,其中所述碳材料为超纯的合成无定形碳材料。

3. 如权利要求1所述的碳材料,其中通过质子诱发的X射线发射测量,所述碳材料包含总杂质含量小于 200ppm 的原子序数为11至92的元素。

4. 如权利要求1所述的碳材料,其中通过燃烧分析和质子诱发的X射线发射测量,所述碳材料包含至少90%重量比的碳。

5. 如权利要求1所述的碳材料,其中通过质子诱发的X射线发射测量,所述碳材料包含小于 3ppm 的铁。

6. 如权利要求1所述的碳材料,其中通过质子诱发的X射线发射测量,所述碳材料包含小于 1ppm 的镍。

7. 如权利要求1所述的碳材料,其中通过质子诱发的X射线发射测量,所述碳材料包含小于 5ppm 的硫。

8. 如权利要求1所述的碳材料,其中通过质子诱发的X射线发射测量,所述碳材料包含小于 1ppm 的铬。

9. 如权利要求1所述的碳材料,其中通过质子诱发的X射线发射测量,所述碳材料包含小于 1ppm 的铜。

10. 如权利要求1所述的碳材料,其中通过质子诱发的X射线发射测量,所述碳材料包含小于 100ppm 的钠、小于 300ppm 的硅、小于 50ppm 的硫、小于 100ppm 的钙、小于 20ppm 的铁、小于 10ppm 的镍、小于 140ppm 的铜、小于 5ppm 的铬以及小于 5ppm 的锌。

11. 如权利要求1所述的碳材料,其中通过质子诱发的X射线发射测量,所述碳材料包含小于 50ppm 的钠、小于 50ppm 的硅、小于 30ppm 的硫、小于 10ppm 的钙、小于 2ppm 的铁、小于 1ppm 的镍、小于 1ppm 的铜、小于 1ppm 的铬以及小于 1ppm 的锌。

12. 如权利要求1所述的碳材料,其中通过燃烧分析测定,所述碳材料包含小于10%的氧。

13. 如权利要求1所述的碳材料,其中通过燃烧分析测定,所述碳材料包含小于5%的氧。

14. 如权利要求1所述的碳材料,其中通过燃烧分析测定,所述碳材料包含小于10%的氢。

15. 如权利要求1所述的碳材料,其中通过燃烧分析测定,所述碳材料包含小于5%的氢。

16. 如权利要求1所述的碳材料,其中通过燃烧分析测定,所述碳材料包含小于5%的氮。

17. 如权利要求1所述的碳材料,其中通过燃烧分析测定,所述碳材料包含小于2.5%的氮。

18. 如权利要求1所述的碳材料,其中所述碳材料包含热解的超纯聚合物冻凝胶。

19. 如权利要求1所述的碳材料,其中所述碳材料包含活化的热解的超纯聚合物冻凝胶。

20. 如权利要求1所述的碳材料,其中所述BET比表面积为至少 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 。
21. 如权利要求1所述的碳材料,其中所述BET比表面积为至少 $1500\text{m}^2/\text{g}$ 。
22. 如权利要求1所述的碳材料,其中所述碳材料包含至少 $2000\text{m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积。
23. 如权利要求1所述的碳材料,其中所述碳材料包含至少 $2400\text{m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积。
24. 如权利要求1所述的碳材料,其中所述碳材料包含至少 $0.7\text{cc}/\text{g}$ 的孔体积。
25. 包含权利要求1所述的碳材料的电存储和分配装置。
26. 如权利要求25所述的装置,其中所述装置为双电层电容器装置,其包括:
 - a) 正极和负极,其中所述正极和负极的每一个包含所述超纯的合成碳材料;
 - b) 惰性多孔隔离器;以及
 - c) 电解质;其中所述正极和负极被所述惰性多孔隔离器隔离。
27. 如权利要求26所述的装置,其中所述双电层电容器装置包含至少 $15\text{W}/\text{g}$ 的重量功率。
28. 如权利要求26所述的装置,其中所述双电层电容器装置包含至少 $10\text{W}/\text{cc}$ 的体积功率。
29. 如权利要求26所述的装置,其中所述双电层电容器装置包含至少 $20.0\text{Wh}/\text{kg}$ 的重量能量。
30. 如权利要求26所述的装置,其中所述双电层电容器装置包含至少 $10.0\text{Wh}/\text{升}$ 的体积能量。
31. 如权利要求26所述的装置,其中采用 1.8M 的四氟硼酸四乙铵的乙腈电解质溶液和 $0.5\text{A}/\text{g}$ 的电流密度,通过具有5秒时间常数的由 2.7V 至 0.1V 的恒电流放电测量,所述双电层电容器装置包含至少 $25\text{F}/\text{g}$ 的重量电容。
32. 如权利要求26所述的装置,其中采用 1.8M 的四氟硼酸四乙铵的乙腈电解质溶液和 $0.5\text{A}/\text{g}$ 的电流密度,通过具有5秒时间常数的由 2.7V 至 0.1V 的恒电流放电测量,所述双电层电容器装置包含至少 $20\text{F}/\text{cc}$ 的体积电容。
33. 如权利要求25所述的装置,其中所述装置为电池。
34. 如权利要求33所述的装置,其中所述装置为锂/碳电池、锌/碳电池、锂空气电池或铅酸电池。
35. 包含权利要求1所述的碳材料的电极。

超纯合成碳材料

[0001] 本申请是2010年07月01日提交的发明名称为“超纯合成碳材料”的第201080037992.5号中国发明专利申请的分案申请。

[0002] 政府利益声明

[0003] 根据国防部提供的第W15P7T-09-C-S311号合约,本文所述工作的部分资金由美国政府提供。美国政府可以具有本发明的某些权利。

[0004] 相关申请的交叉引用

[0005] 本申请根据35U.S.C. §119(e) 要求于2009年7月1日提交的第61/222,431号美国临时专利申请、2009年10月26日提交的第61/255,037号美国临时专利申请、2009年10月26日提交的第61/255,054号美国临时专利申请以及2009年11月16日提交的第61/261,703号美国临时专利申请的权益,上述专利申请全部以其整体通过引入方式并入本文。

[0006] 背景

技术领域

[0007] 本发明一般涉及超纯合成碳材料、制备所述碳材料的方法以及包含所述碳材料的装置。

[0008] 相关领域描述

[0009] 活性炭通常应用在电存储和分配装置中。活性炭的高表面积、导电率和孔隙率使得设计的电动装置与采用其它材料的装置相比具有更高的能量密度。双电层电容器(EDLC)为这类装置的实例。EDLC通常具有由活性炭材料和合适的电解质制成的电极,并且与常用电容器相比具有极高的能量密度。EDLC的典型用途包括在需要用于数据传输或峰值功率运行的功率短脉冲的装置中的能量存储和分配,例如无线调制解调器、移动电话、数码相机和其它手提电子装置。EDLC还通常在诸如电动汽车、火车、公共汽车等的电动交通工具中使用。

[0010] 电池是另一种常用的能量存储和分配装置,其通常包含活性炭材料(例如,作为阳极材料、集电器或导电率增强器)。例如,设置有锂的具有碳阳极的锂/碳电池表现为有前景的能量存储装置。含碳的电池的其它类型包括将多孔碳用作空气电极的集电器的锂空气电池,以及通常在阳极或阴极中包含碳添加剂的铅酸电池。电池在许多需要低电流密度电功率(与EDLC的高电流密度相比)的电子装置中使用。

[0011] 一个已知的EDLC和碳基电池的局限性为在高温、高电压操作、重复充电/放电循环下和/或老化时的降低的性能。该降低的性能归因于电解质杂质或碳电极自身的杂质导致电极在电解质/电极界面处击穿。因此,建议与现有装置相比,能将包含由更高纯度的碳材料制成的电极的EDLC和/或电池在更高的电压下操作并能在更高温度下操作更长时间。

[0012] 尽管亟需确认具有高表面积和高孔隙率的更高纯度的碳材料,但这类碳材料不可商购,并且报道的制备方法不能产生高性能电动装置所需的高纯度碳。一种制备高表面积活性炭材料的常规方法为热解现有的含碳材料(例如,椰子纤维或轮胎橡胶)。这导致具有相对低表面积的碳,其随后能被过度活化以产生具有期望应用所必须的表面积和孔隙率的

材料。这类方法固有地受限于前体材料的现有结构,并且通常导致低过程产率和含灰量(即金属杂质)等于或大于1%的碳材料。

[0013] 活化石材料还能通过化学活化而制备。例如,使用酸、碱或盐(例如,磷酸、氢氧化钾、氢氧化钠、氯化锌等)以及随后进行加热来处理含碳材料而产生活化石材料。然而,这类化学活化产生了具有高水平的残留过程杂质(例如金属)的活化石材料。

[0014] 制备高表面积的活化石材料的另一种方法为从含碳的有机基础材料(例如,超纯聚合物凝胶)制备合成的聚合物。对于现有的有机材料,将合成制备的聚合物热解并活化以产生活化石材料。与上述常规方法相比,合成制备的聚合物的固有孔隙率导致更高的过程产率,因为在活化步骤中损失更少的材料。然而,对于从其它已知方法制备的碳材料,通过报道的方法从合成聚合物制备的活化石材料包含不适当水平的杂质(例如金属)。

[0015] 尽管在本领域已经得到显著的发展,但在本领域还亟需高纯碳材料以及制备高纯碳材料的方法和包含高纯碳材料的装置。本发明实现了这些需求并提供其它相关优势。

[0016] 简述

[0017] 一般而言,本发明涉及超纯合成碳材料以及制备这类材料的方法和包含这类材料的装置。这类材料在电存储和分配装置的环境中得到应用,特别在EDLC和电池的电极中使用。现有的碳材料包含残留水平的多种杂质(例如,氯、硫、金属等),其已知降低电极所浸入的电解质的击穿电压。因此,与包含本发明的超纯合成碳材料的装置相比,现有的电极必须在较低电压下操作并具有较短的寿命。碳电极中的杂质还促使EDLC或电池内的其它组分的降解。例如,在EDLC中隔离两个碳电极的多孔膜可被碳电极内的氯或其它杂质降解。本文公开的超纯合成碳材料与任何已知的碳材料相比显著更纯,并因此改善了许多电存储和/或分配装置的操作。

[0018] 因此,在一个实施方案中,公开了超纯合成碳材料。如质子诱发的X射线发射所测量的,超纯合成碳材料包含总杂质含量小于500ppm的原子序数为11至92的元素。在前述的另一实施方案中,碳材料为超纯合成无定形碳材料。

[0019] 在另一实施方案中,如质子诱发的X射线发射所测量的,超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料包含总杂质含量小于200ppm的原子序数为11至92的元素。

[0020] 在其它实施方案中,如质子诱发X射线数据所计算的,超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料的含灰量小于0.03%、例如小于0.01%。

[0021] 在其它实施方案中,如燃烧分析和质子诱发的X射线发射所测量的,超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料包含至少95%重量比的碳。

[0022] 在其它实施方案中,如质子诱发的X射线发射所测量的,超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料包含小于3ppm的铁、小于1ppm的镍、小于5ppm的硫、小于1ppm的铬或小于1ppm的铜。

[0023] 在其它实施方案中,如质子诱发的X射线发射所测量的,超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料包含小于100ppm的钠、小于300ppm的硅、小于50ppm的硫、小于100ppm的钙、小于20ppm的铁、小于10ppm的镍、小于140ppm的铜、小于5ppm的铬以及小于5ppm的锌。例如,在一些实施方案中,如质子诱发的X射线发射所测量的,超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料包含小于50ppm的钠、小于50ppm的硅、小于30ppm的硫、小于10ppm的钙、小于2ppm的铁、小于1ppm的镍、小于1ppm的铜、小于1ppm的铬以及小于1ppm的锌。

[0024] 在其它实施方案中,由燃烧分析所测定的,超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料包含小于3.0%的氧、小于0.1%的氮和小于0.5%的氢。例如,在其它具体实施方案中,由燃烧分析所测定的,超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料包含小于1.0%的氧。

[0025] 在其它实施方案中,超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料包含热解的超纯聚合物冻凝胶(cryogel)。而在其它实施方案中,超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料包含活化的超纯聚合物冻凝胶。

[0026] 在一些其它实施方案中,超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料的BET比表面积为至少 $1500\text{m}^2/\text{g}$ 、至少 $2000\text{m}^2/\text{g}$ 或至少 $2400\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0027] 在其它实施方案中,超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料的孔体积为至少 $0.7\text{cc}/\text{g}$ 。

[0028] 在另一实施方案中,提供超纯聚合物凝胶。如质子诱发的X射线发射所测量的,超纯聚合物凝胶包含碳、氢、氧,和总杂质含量小于500ppm且通常小于200ppm的原子序数为11至92的元素。

[0029] 在一些实施方案中,超纯聚合物凝胶为干燥的超纯聚合物凝胶。在另一实施方案中,超纯聚合物凝胶的BET比表面积为至少 $400\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0030] 在一些其它的实施方案中,通过将一种或多种可混溶剂、一种或多种酚化合物、一种或多种醛和一种或多种催化剂进行混合来制备超纯聚合物凝胶。例如,在一些实施方案中,通过将水、乙酸、间苯二酚、甲醛和乙酸铵进行混合来制备超纯聚合物凝胶。

[0031] 该公开的碳材料的高纯度能归因于公开的溶胶凝胶过程。申请人发现在挥发性碱性催化剂的存在下,当诸如酚化合物和醛的一种或多种聚合物前体在酸性条件下共聚时,产生超纯聚合物凝胶。这与其它报道的导致超纯聚合物凝胶包含残留水平的金属和/或其它杂质以及残留水平的反应溶剂和/或萃取溶剂的制备超纯聚合物凝胶的方法相反。从这些不纯的超纯聚合物凝胶中通过例如高温分解和/或活化而制备的碳材料导致碳材料仍为不纯的。

[0032] 公开的超纯合成无定形碳材料可由超纯聚合物凝胶通过超纯聚合物凝胶的高温分解和/或活化而制成。超纯聚合物凝胶反过来可在挥发性碱性催化剂存在下通过将一种或多种聚合物前体在酸性条件下进行反应以获得超纯聚合物凝胶而制得。

[0033] 因此,在本公开的一个实施方案中提供了制备超纯合成碳材料的方法,所述方法包括在挥发性碱性催化剂的存在下,使一种或多种聚合物前体在酸性条件下反应以获得超纯聚合物凝胶。在其它实施方案中,碳材料为超纯合成无定形碳材料。

[0034] 在其它实施方案中,该方法还包括在包含乙酸和水的溶剂中混合一种或多种聚合物前体。在其它实施方案中,所述挥发碱性催化剂包括碳酸铵、碳酸氢铵、乙酸铵、氢氧化铵或其组合,在其它实施方案中,一种或多种聚合物前体包含间苯二酚和甲醛。

[0035] 在一些其它实施方案中,该方法还包括:

[0036] (a) 冷冻干燥所述超纯聚合物凝胶以获得超纯聚合物冻凝胶;

[0037] (b) 热解所述超纯聚合物冻凝胶以获得热解的超纯冻凝胶;以及

[0038] (c) 活化热解的超纯冻凝胶以获得超纯合成活化石材料。

[0039] 超纯合成无定形碳材料在许多电存储和分配装置中得到应用。超纯度、高孔隙率和高表面积的组合允许制备具有优于已知装置的性质性的电存储和分配装置。包含超纯合成

无定形碳材料的装置与从较低纯度的碳制备的对比装置相比,能在更高的温度下,在更高电压下操作更长时间。

[0040] 因此,在本公开的另一实施方案中提供了包含超纯合成碳材料的装置,其中如质子诱发的X射线发射所测量的,所述超纯合成碳材料包含总杂质含量小于500ppm、特别是200ppm的原子序数为11至92的元素。例如,在所述的一些其它实施方案中,碳材料为超纯合成无定形碳材料。

[0041] 在一些其它实施方案中,装置为双电层电容器(EDLC)装置,其包括:

[0042] a) 正极和负极,其中每一所述正极和负极包含超纯合成碳材料;

[0043] b) 惰性多孔隔离器;以及

[0044] c) 电解质;

[0045] 其中由所述惰性多孔隔离器隔离所述正极和负极。

[0046] 在一些其它实施方案中,EDLC装置的重量功率为至少15W/g、体积功率为至少10W/cc、重量能量为至少20.0Wh/kg或体积能量为至少10.0Wh/升。

[0047] 在一些其它实施方案中,采用1.8M四氟硼酸四乙铵的乙腈电解质溶液和0.5A/g电流密度,通过具有5秒时间常数的由2.7V至0.1V的恒电流放电所测量的,所述EDLC装置的重量电容为至少25F/cc或体积电容为至少20F/cc。

[0048] 在EDLC装置的一些其它实施方案中,如从质子诱发的X射线发射数据所计算的,碳材料的含灰量为小于0.03%,特别为小于0.01%,并且在一些其它实施方案中,由燃烧分析和质子诱发的X射线发射所测量的,碳材料包含至少95%的碳。

[0049] 在EDLC装置的一些其它实施方案中,如质子诱发的X射线发射所测量的,碳材料包含小于3ppm的铁、小于1ppm的镍、小于5ppm的硫、小于1ppm的铬或小于1ppm的铜。

[0050] 在EDLC装置的其它实施方案中,如质子诱发的X射线发射所测量的,碳材料包含小于100ppm的钠、小于300ppm的硅、小于100ppm的钙、小于50ppm的硫、小于20ppm的铁、小于10ppm的镍、小于140ppm的铜、小于5ppm的铬以及小于5ppm的锌。

[0051] 在EDLC装置的一些其它实施方案中,碳材料包含活化的超纯聚合物冻凝胶,并且在EDLC装置的一些其它实施方案中,碳材料的BET比表面积为至少1500m²/g、至少2000m²/g或至少2400m²/g。

[0052] 在其它特定实施方案中,本公开涉及电池,例如锂/碳电池、锌/碳电池、锂空气电池或铅酸电池,所述电池包含本文所公开的超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料。在其它实施方案中,本公开涉及包含本文所公开的超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料的电极。这类电极可用于电存储和分配装置,例如EDLC和电池。

[0053] 附图简述

[0054] 在图中,相同的序号确定相似的元素。在图中元素的尺寸和相对位置不必按比例绘制,并且这些元素中的一些被任意放大并放置以改善图的可读性。此外,绘制的元素的特定形状并非旨在表达任何与特定元素真实形状有关的信息,并且对其单独地进行选择以易于在图中识别。

[0055] 图1显示由100%乙酸溶剂制备的RF超纯聚合物冻凝胶的增加的孔体积对孔宽度。

[0056] 图2描述由90:10的乙酸:水的溶剂制备的RF超纯聚合物冻凝胶的增加的孔体积对孔宽度。

[0057] 图3描述由50:50的乙酸:水的溶剂制备的RF超纯聚合物冻凝胶的增加的孔体积对孔宽度。

[0058] 图4表示由25:75的乙酸:水的溶剂制备的RF超纯聚合物冻凝胶的增加的孔体积对孔宽度。

[0059] 图5表示由10:90的乙酸:水的溶剂制备的RF超纯聚合物冻凝胶的增加的孔体积对孔宽度。

[0060] 图6为由 $RS=0.3$ 且不同水平的乙酸和铵盐制备的RF超纯聚合物冻凝胶的比表面积对pH的图。

[0061] 图7A和7B分别为RF超纯聚合物冻凝胶和热解的RF超纯聚合物冻凝胶的增加的孔体积的图。

[0062] 图8A和8B分别为RF超纯聚合物冻凝胶和热解的RF超纯聚合物冻凝胶的增加的孔体积的图。

[0063] 图9A和9B分别为RF超纯聚合物冻凝胶和热解的RF超纯聚合物冻凝胶的增加的孔体积的图。

[0064] 图10A和10B分别为RF超纯聚合物冻凝胶和热解的RF超纯聚合物冻凝胶的增加的孔体积的图。

[0065] 图11A和11B分别为RF超纯聚合物冻凝胶和热解的RF超纯聚合物冻凝胶的增加的孔体积的图。

[0066] 图12描述了多种超纯合成活性炭材料的比表面积对活化重量损失。

[0067] 图13为超纯合成活性炭材料的增加的孔体积的图。

[0068] 发明详述

[0069] 在下述描述中,陈述了某些具体细节以提供多种实施方案的深入理解。然而,本领域技术人员应明白本发明可以在没有这些细节的情况下而实施。在其它实例中,未将公知结构示出或详细描述以避免不必要地使实施方案描述变得模糊。除非上下文另有需要,整个说明书和权利要求书遵循下述要求,措辞“包含”及其变体,例如“包含(comprises)”和“包含(comprising)”应被解释为开放式、包含的含义,即,解释为“包括,但不限于”。此外,本文提供的标题仅为了便利,并不说明所要求保护的发明的范围和内涵。

[0070] 整个本说明书对“一个实施方案”或“实施方案”的参考是指实施方案中描述的特定特征、结构或特性包括在至少一个实施方案中。因此,在整个本说明书的多处中均出现的措辞“在一个实施方案中”或“在实施方案中”不必全部涉及相同的实施方案。此外,在一个或多个实施方案中,特定特征、结构或特性可以以任何合适的方式组合。同样,如在本说明书和随附的权利要求书中所用,单数形式“一个(a)”、“一个(an)”和“该(the)”包括复数指示物,除非该内容明显另有所指。还应注意,术语“或”通常以其包含“和/或”的含义而使用,除非内容明显另有所指。

[0071] 定义

[0072] 如本文所用,并且除非上下文另有所指,以下术语具有下述所指的含义。

[0073] “碳材料”是指基本由碳组成的材料或物质。碳材料包括无定形碳材料和结晶碳材料。碳材料的实例包括但不限于,活性炭、热解的干燥超纯聚合物凝胶、热解的超纯聚合物冻凝胶、热解的超纯聚合物干凝胶、热解的超纯聚合物气凝胶、活化的干燥超纯聚合物凝

胶、活化的超纯聚合物冻凝胶、活化的超纯聚合物干凝胶、活化的超纯聚合物气凝胶等。

[0074] “无定形”是指诸如无定形碳材料的材料,其的组成原子、分子或离子无规排列,且没有规则的重复型式。无定形材料可具有一些局部结晶性(即,规则性),但缺少长程有序的原子位置。热解和/或活化的碳材料通常为无定形的。

[0075] “结晶”是指材料的组成原子、分子或离子以有序重复型式排列。结晶碳材料的实例包括但不限于钻石和石墨烯。

[0076] “合成”是指通过化学方法而非从天然来源制备的物质。例如,合成的碳材料为从前体材料合成而不从天然来源分离的碳材料。

[0077] “杂质”或“杂质元素”是指在材料内的外来物质(即,元素),其不同于基材的化学组成。例如,在超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料中的杂质是指除碳之外的任何元素或元素的组合,其在超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料中存在。杂质水平通常以每百万份(ppm)的形式表达。

[0078] “PIXE杂质”为碳原子序数为11至92的杂质元素(即从钠到铀)。措辞“总PIXE杂质含量”和“总PIXE杂质水平”二者是指在样品中存在的所有PIXE杂质的总和,所述样品例如超纯聚合物凝胶、超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料。PIXE杂质浓度和同一性可由质子诱发的X射线发射(PIXE)而测定。

[0079] “超纯”是指总PIXE杂质含量小于0.050%的物质。例如,“超纯碳材料”、“超纯合成碳材料”或“超纯合成无定形碳材料”为总PIXE杂质含量小于0.050%(即,500ppm)的碳材料。

[0080] “含灰量”是指在物质经过高分解温度之后残留的非挥发性无机物。对此,从通过质子诱发的X射线发射测量的总PIXE杂质含量计算碳材料的含灰量,假设非挥发性元素完全转化为期望的燃烧产物(即,氧化物)。

[0081] “聚合物”是指由两种或多种结构重复单元组成的大分子。

[0082] “合成聚合物前体材料”或“聚合物前体”是指在制备合成聚合物中使用的化合物。能在本文公开的制备中使用的聚合物前体的实例包括但不限于醛(即, $\text{HC}(=\text{O})\text{R}$,其中R为有机基团),例如甲醛(methanal)(甲醛(formaldehyde))、乙醛(ethanal)(乙醛(acetaldehyde))、丙醛(propanal)(丙醛(propionaldehyde))、丁醛(butanal)(丁醛(butyraldehyde))、葡萄糖、苯甲醛和肉桂醛。其它示例性的聚合物前体包括但不限于酚化合物,例如苯酚和诸如二羟基苯或三羟基苯的多羟基苯,例如间苯二酚(即,1,3-二羟基苯)、邻苯二酚、对苯二酚和间苯三酚。两种或多种多羟基苯的混合物也包含在聚合物前体的含义内。

[0083] “整体”是指本质上不为颗粒的固体、三维结构。

[0084] “溶胶”是指前体颗粒(即,聚合物前体)的胶状悬浮液,并且术语“凝胶”是指由前体颗粒的缩合或反应获得的湿润的三维多孔网格。

[0085] “聚合物凝胶”是指其中网格组分为聚合物的凝胶,通常,聚合物凝胶为由从合成前体或聚合物前体形成的聚合物组成的湿润(水性或非水性基)三维结构。

[0086] “溶胶凝胶”是指聚合物凝胶的子类,其中聚合物为通过聚合物前体反应获得的形成湿润三维多孔网格的胶状悬浮液。

[0087] “聚合物水凝胶”或“水凝胶”是指聚合物凝胶或凝胶的子类,其中用于合成前体或

单体的溶剂为水或水和一种或多种水溶性溶剂的混合物。

[0088] “RF聚合物水凝胶”是指聚合物凝胶的子类,其中在水或水和一种或多种水溶性溶剂的混合物中,由间苯二酚和甲醛的催化反应形成所述聚合物。

[0089] “酸”是指能够降低溶液pH的任何物质。酸包括阿伦尼乌斯酸、布朗斯泰德酸和路易斯酸。“固体酸”是指当溶解于溶剂中能产生酸性溶液的干燥或粒状化合物。术语“酸性”表示具有酸的性质。

[0090] “碱”是指能够升高溶液pH的任何物质。碱包括阿伦尼乌斯碱、布朗斯泰德碱和路易斯碱。“固体碱”是指当溶解于溶剂中能产生碱性溶液的干燥或粒状化合物。术语“碱性”表示具有碱的性质。

[0091] “混合的溶剂体系”是指由两种或多种溶剂、例如两种或多种可混溶剂组成的溶剂体系。二元溶剂体系(即,包含两种溶剂)的实例包括但不限于水和乙酸;水和甲酸;水和丙酸;水和丁酸等。三元溶剂体系(即,包含三种溶剂)的实例包括但不限于:水、乙酸和乙醇;水、乙酸和丙酮;水、乙酸和甲酸;水、乙酸和丙酸;等。本发明包含所有包含两种或多种溶剂的混合溶剂体系。

[0092] “可混”是指混合物的性质,其中所述混合物在某些温度、压力和组分范围内形成单相。

[0093] “催化剂”是改变化学反应速率的物质。催化剂以催化剂循环再生的循环方式参与反应。本公开包含不含钠的催化剂。在本文所述制备超纯聚合物凝胶中使用的催化剂能为促进聚合物前体聚合以形成超纯聚合物凝胶的任何化合物。“挥发性催化剂”为在大气压下或低于大气压下具有蒸发趋势的催化剂。示例性的挥发性催化剂包括但不限于铵盐,例如碳酸氢铵、碳酸铵、氢氧化铵及其组合。

[0094] “溶剂”是指溶解或悬浮反应物(例如,超纯聚合物前体)并提供可发生反应的介质的物质。本文所公开的制备凝胶、超纯聚合物凝胶、超纯合成碳材料和超纯合成无定形碳材料中可用的溶剂的实例包括但不限于水、醇及其组合。示例性的醇包括乙醇、叔丁醇、甲醇及其混合物。这类溶剂可用于溶解合成超纯聚合物前体材料,例如溶解酚或醛化合物。此外,在一些方法中,可采用这类溶剂以在聚合物水凝胶中进行溶剂交换(在冷冻和干燥之前),其中将来自诸如间苯二酚和甲醛的前体的聚合的溶剂交换为纯的醇。在本申请的一个实施方案中,通过不包括溶剂交换的方法制备冻凝胶。

[0095] “干燥凝胶”或“干燥超纯聚合物凝胶”分别是指从其中基本除去溶剂的凝胶或超纯聚合物凝胶,通常为水或水和一种或多种水溶性溶剂的混合物。

[0096] “热解的干燥超纯聚合物凝胶”是指已热解但未活化的干燥超纯聚合物凝胶,而“活化的干燥超纯聚合物凝胶”是指已经活化的干燥超纯聚合物凝胶。

[0097] “冻凝胶”是指已经通过冷冻干燥而干燥的干燥凝胶。类似地,“超纯聚合物冻凝胶”为已通过冷冻干燥而干燥的干燥超纯聚合物凝胶。

[0098] “RF冻凝胶”或“RF超纯聚合物冻凝胶”分别是指已通过冷冻干燥而干燥的干燥凝胶或干燥超纯聚合物凝胶,其中所述凝胶或超纯聚合物凝胶由间苯二酚和甲醛的催化反应而形成。

[0099] “热解的冻凝胶”或“热解的超纯聚合物冻凝胶”分别为已热解但未活化的冻凝胶或超纯聚合物冻凝胶。

[0100] “活化的冻凝胶”或“活化的超纯聚合物冻凝胶”分别为已被活化以获得活化碳材料的冻凝胶或超纯聚合物冻凝胶。

[0101] “干凝胶”是指例如在大气压下或低于大气压下,已通过空气干燥而干燥的干燥凝胶。类似地,“超纯聚合物干凝胶”为已通过空气干燥而干燥的干燥超纯聚合物凝胶。

[0102] “热解的干凝胶”或“热解的超纯聚合物干凝胶”分别为已热解但未活化的干凝胶或超纯聚合物干凝胶。

[0103] “活化的干凝胶”或“活化的超纯聚合物干凝胶”分别为已被活化以获得活化碳材料的干凝胶或超纯聚合物干凝胶。

[0104] “气凝胶”是指例如使用超临界二氧化碳,已通过超临界干燥而干燥的干燥凝胶。类似地,“超纯聚合物气凝胶”为已通过超临界干燥而干燥的干燥超纯聚合物凝胶。

[0105] “热解的气凝胶”或“热解的超纯聚合物气凝胶”分别为已热解但未活化的气凝胶或超纯聚合物气凝胶。

[0106] “活化的气凝胶”或“活化的超纯聚合物气凝胶”分别为已被活化以获得活化碳材料的气凝胶或超纯聚合物气凝胶。

[0107] “有机萃取溶剂”是指在聚合物前体聚合开始之后,通常在聚合物水凝胶聚合完成之后向聚合物水凝胶添加的有机溶剂。

[0108] “快速多向冷冻”是指通过从整体聚合物凝胶生成聚合物凝胶颗粒并使所述聚合物凝胶颗粒经过合适的冷介质而冷冻聚合物凝胶的方法。冷介质能为,例如,液氮、氮气或固体二氧化碳。在快速多向冷冻期间,冰的成核作用在冰晶体生长中占优。合适的冷介质能为,例如,具有低于约-10℃的气体、液体或固体。或者,合适的冷介质能为具有低于约-20℃的气体、液体或固体。或者,合适的冷介质能为具有低于约-30℃的气体、液体或固体。

[0109] “活化(activate)”和“活化作用(activation)”各自是指在暴露于氧化环境(例如,二氧化碳、氧气或蒸气)时,在活化滞留温度(dwell temperature)下加热原材料或碳化/热解的物质以生成“活化”物质(例如,活化的冻凝胶或活化碳材料)的过程。活化过程通常导致颗粒表面的剥离,导致增加的表面积。或者,活化作用能通过化学方法实现,例如通过注入含碳的前体材料与化学物然后进行碳化,其中所述化学物例如诸如磷酸的酸或诸如氢氧化钾、氢氧化钠的碱或诸如氯化锌的盐。“活化的”是指已经过活化过程的材料或物质,例如,超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料。

[0110] “碳化(carbonizing)”、“热解(pyrolyzing)”、“碳化(carbonization)”和“高温分解(pyrolysis)”各自是指在惰性环境(例如,氩气或氮气)或真空中,在高温分解滞留温度下,将含碳的物质加热以使在过程结束时收集的靶材料主要为碳的过程。“热解的”是指已经过高温分解过程的材料或物质,例如,超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料。

[0111] “滞留温度”是指在一部分过程期间,保留以维持相对恒温(即,不升高也不降低温度)的炉温。例如,高温分解滞留温度是指在高温热解期间相对恒定的炉温,并且活化滞留温度是指在活化期间相对恒定的炉温。

[0112] “孔隙”是指表面中的开口或凹陷,或者是指碳材料中的通道,碳材料例如活化碳、热解的干燥超纯聚合物凝胶、热解的超纯聚合物冻凝胶、热解的超纯聚合物干凝胶、热解的超纯聚合物气凝胶、活化的干燥超纯聚合物凝胶、活化的超纯聚合物冻凝胶、活化的超纯聚合物干凝胶、活化的超纯聚合物气凝胶等。孔隙在贯穿结构的连续网络中能为单独的通道

或与其它通道连接。

[0113] “孔隙结构”是指在诸如活性炭材料的碳材料内的内在孔隙表面的布置。孔隙结构的构成包括孔径、孔体积、表面积、密度、孔径分布和孔隙长度。通常，活性炭材料的孔隙结构包括微孔隙和中孔隙。

[0114] “中孔隙”通常是指直径为约2纳米至约50纳米的孔隙，而术语“微孔隙”是指直径小于约2纳米的孔隙。

[0115] “表面积”是指通过BET技术测量的物质的总比表面积。表面积通常以 m^2/g 的单位表达。BET (Brunauer/Emmett/Teller) 技术采用诸如氮气的惰性气体以测量在材料上吸附的气体量，并通常在本领域中使用时以测定材料的可及表面积。

[0116] 当在中孔隙和微孔隙中使用时“连接的”是指这类孔隙的空间定位。

[0117] “有效长度”是指部分的孔隙长度，即为足以可用于从电解质接收盐离子的直径。

[0118] “可调的”是指向上或向下调节碳材料中孔隙和微孔隙中之一或二者的孔径、孔体积、表面积、密度、孔径分布、孔隙长度或其组合的能力。例如，可调性可以是指调节孔径从而当将本文所述的超纯合成无定形碳材料用作电极材料时适当地容纳靶电解质离子。在一些实施方案中，能调节超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料的孔隙结构。例如，在超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料的制备中，能以许多方式完成调节孔隙结构，包括但不限于，改变生产超纯聚合物凝胶时的参数；改变冷冻干燥超纯聚合物凝胶时的参数；改变碳化超纯聚合物冻凝胶时的参数以及改变活化热解的超纯聚合物冻凝胶时的参数。

[0119] “电极”是指电进入或离开目标、物质或区域所通过的导体。

[0120] “粘合剂”是指能够将碳的单独颗粒保持在一起的材料，以便在将粘结剂和碳混合在一起之后，生成的混合物能成形为片状、球状、盘状或其它形状。粘合剂的非排他性实例包括氟化超纯聚合物，例如，PTFE (聚四氟乙烯，特氟纶)、PFA (全氟烷氧基超纯聚合物树脂，还称为特氟纶)、FEP (氟化乙烯丙烯，还称为特氟纶)、ETFE (聚乙烯四氟乙烯，以Tefzel和Fluon销售)、PVF (聚氟乙烯，以Tedlar销售)、ECTFE (聚乙烯氯三氟乙烯，以Halar销售)、PVDF (聚偏二氟乙烯，以Kynar销售)、PCTFE (聚氯三氟乙烯，以Kel-F和CTFE销售)、三氟乙醇及其组合。

[0121] “惰性”是指在电解质中不活跃的材料，即，其不吸附显著量的离子或在化学方面变化，例如降解。

[0122] “导电的”是指材料通过传送松散保持的价电子而传导电子的能力。

[0123] “电解质”是指包含游离离子以使物质导电的物质。电解质的实例包括但不限于与溶质结合的溶剂，所述溶剂例如碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、环丁砜、甲基环丁砜、乙腈或其混合物，所述溶质例如四烷基铵盐，诸如TEA TFB (四氟硼酸四乙铵)、MTEATFB (四氟硼酸甲基三乙铵)、EMITFB (四氟硼酸1-乙基-3-甲基咪唑)、四乙铵、基于三乙铵的盐或其混合物。在一些实施方案中，电解质能为水基酸或水基碱电解质，例如弱水性硫酸或水性氢氧化钾。

[0124] A. 超纯聚合物凝胶和超纯合成碳材料

[0125] 在一个实施方案中，提供了超纯合成碳材料。在另一个实施方案中，提供了超纯合成无定形碳材料。如上所讨论，已知包含具有残留水平的各种杂质 (例如，氯、硫、金属等) 的碳材料的电极降低了电极所浸入的电解质的击穿电压。因此，与包含较高纯度的碳的装置

相比,这些电极必须在较低的电压下操作并具有更短的寿命。还认为碳电极中的杂质促使EDLC或电池内的其它组分的降解。例如,在EDLC中隔离两个碳电极的多孔膜可被碳电极内的氯或其它杂质降解。本文公开的超纯合成碳材料和超纯合成无定形碳材料与任何已知的碳材料相比显著更纯,并因此预期改善许多电存储和/或分配装置的操作。

[0126] 该公开的碳材料的高纯度能归因于公开的溶胶凝胶过程。申请人发现在挥发碱性催化剂存在下,当一种或多种聚合物前体、例如酚化合物和醛在酸性条件下共聚时,产生超纯聚合物凝胶。这与其它报道的制备聚合物凝胶的方法相比,所述其它报道的方法导致聚合物凝胶包含残留水平的金属和/或其它杂质以及残留水平的反应溶剂和/或萃取溶剂。从这些不纯的聚合物凝胶中通过例如高温分解和/或活化而制备的碳材料导致碳材料仍为不纯的。

[0127] 与制备碳材料的已知方法相比,公开的超纯聚合物凝胶允许制备超纯合成碳材料和超纯合成无定形碳材料。例如,能通过惰性环境(例如氮气)中加热而热解超纯聚合物凝胶以产生公开的包含高表面积和高孔体积的碳材料。这些碳材料在不使用化学活化技术-其引入杂质-的情况下进一步活化以获得公开的超纯活化石材料。这类材料在许多电存储和分配应用中得到利用。

[0128] 由公开的方法制备的碳材料不仅为超纯的,它们还包含期望的物理性质,例如高孔隙率和高表面积。对于超纯度,公开的碳材料的高孔隙率和高表面积归因于本文公开的独特过程。公开的过程允许改变许多工艺参数以控制碳材料的物理性质。超纯度、高孔隙率和高表面积的组合允许制备具有优于已知装置的性质的电存储和分配装置。

[0129] 在下面更详细地讨论公开的超纯聚合物凝胶、超纯合成碳材料和超纯合成无定形碳材料的性质以及它们的制备方法。

[0130] 1.超纯聚合物凝胶

[0131] 超纯聚合物凝胶为在公开的超纯碳材料的制备中的中间体。对此,超纯聚合物凝胶的物理和化学性质对超纯碳材料的性质起作用。因此,在一些实施方案中,超纯聚合物凝胶为干燥的超纯聚合物凝胶,例如,在一些实施方案中,干燥的超纯聚合物凝胶为超纯聚合物冻凝胶。在其它实施方案中,干燥的超纯聚合物凝胶为超纯聚合物干凝胶或超纯聚合物气凝胶。在一些实施方案中,超纯聚合物凝胶由酚化合物和醛类化合物而制备,例如,在一个实施方案中,超纯聚合物凝胶能由间苯二酚和甲醛制备。在另一实施方案中,在酸性条件下制备超纯聚合物凝胶。在一些实施方案中,能通过溶解固体酸性化合物、通过将酸用作反应溶剂或通过采用其中一种溶剂为酸的混合溶剂体系来提供酸性。在下面更详细地描述超纯聚合物凝胶的制备。

[0132] 公开的方法包括在碱性挥发性催化剂存在下聚合以形成聚合物凝胶。因此,在一些实施方案中,超纯聚合物凝胶包含一种或多种盐,例如,在一些实施方案中,一种或多种盐为碱性挥发性盐。碱性挥发性盐的实例包括但不限于碳酸铵、碳酸氢铵、乙酸铵、氢氧化铵及其组合。因此,在一些实施方案中,本公开提供了包含碳酸铵、碳酸氢铵、乙酸铵、氢氧化铵及其组合的超纯聚合物凝胶。在其它实施方案中,超纯聚合物凝胶包含碳酸铵。在其它实施方案中,超纯聚合物凝胶包含乙酸铵。

[0133] 在本文所述任一方面或变体的一个实施方案中,超纯聚合物凝胶基本不含叔丁醇。例如,在一个实施方案中,超纯聚合物凝胶包含小于1000ppm的叔丁醇、小于100ppm的叔

丁醇、小于10ppm的叔丁醇或小于1ppm的叔丁醇。

[0134] 在本文所述任一方面或变体的另一实施方案中,超纯聚合物凝胶基本不含叔丙酮。例如,在一个实施方案中,超纯聚合物凝胶包含小于1000ppm的丙酮、小于100ppm的丙酮、小于10ppm的丙酮或小于1ppm的丙酮。

[0135] 超纯聚合物凝胶包含低水平的杂质。因此,在一些实施方案中,超纯聚合物凝胶包含碳、氢和氧,并且总PIXE杂质含量小于或等于1000ppm。在另一实施方案中,超纯聚合物凝胶的总PIXE杂质含量为小于1000ppm、小于800ppm、小于500ppm、小于300ppm、小于200ppm、小于100ppm、小于50ppm、小于25ppm、小于10ppm、小于5ppm或小于1ppm。

[0136] 超纯聚合物凝胶还可包含低含灰量,其可对由其制备的超纯碳材料的低含灰量起到作用。因此,在一些实施方案中,超纯聚合物凝胶的含灰量为0.1%至0.001%。在另一实施方案中,超纯聚合物凝胶的含灰量为小于0.1%、小于0.08%、小于0.05%、小于0.03%、小于0.025%、小于0.01%、小于0.0075%、小于0.005%或小于0.001%。

[0137] 在其它实施方案中,超纯聚合物凝胶具有小于500ppm的总PIXE杂质含量和小于0.08%的含灰量。在其它实施方案中,超纯聚合物凝胶具有小于300ppm的总PIXE杂质含量和小于0.05%的含灰量。在另一其它实施方案中,超纯聚合物凝胶具有小于200ppm的总PIXE杂质含量和小于0.02%的含灰量。在另一其它实施方案中,超纯聚合物凝胶具有小于200ppm的总PIXE杂质含量和小于0.01%的含灰量。

[0138] 如上所述,包含杂质的聚合物凝胶一般产生也包含杂质的碳材料。因此,本发明的一方面为具有低残留杂质的超纯聚合物凝胶。在超纯聚合物凝胶中存在的单独的PIXE杂质量能由质子诱发的X射线发射而测定。在一些实施方案中,在超纯聚合物凝胶中存在的钠水平为小于1000ppm、小于500ppm、小于100ppm、小于50ppm、小于10ppm或小于1ppm。在一些实施方案中,在超纯聚合物凝胶中存在的镁水平为小于1000ppm、小于100ppm、小于50ppm、小于10ppm或小于1ppm。在一些实施方案中,在超纯聚合物凝胶中存在的铝水平为小于1000ppm、小于100ppm、小于50ppm、小于10ppm或小于1ppm。在一些实施方案中,在超纯聚合物凝胶中存在的硅水平为小于500ppm、小于300ppm、小于100ppm、小于50ppm、小于20ppm、小于10ppm或小于1ppm。在一些实施方案中,在超纯聚合物凝胶中存在的磷水平为小于1000ppm、小于100ppm、小于50ppm、小于10ppm或小于1ppm。在一些实施方案中,在超纯聚合物凝胶中存在的硫水平为小于1000ppm、小于100ppm、小于50ppm、小于30ppm、小于10ppm、小于5ppm或小于1ppm。在一些实施方案中,在超纯聚合物凝胶中存在的氯水平为小于1000ppm、小于100ppm、小于50ppm、小于10ppm或小于1ppm。在一些实施方案中,在超纯聚合物凝胶中存在的钾水平为小于1000ppm、小于100ppm、小于50ppm、小于10ppm或小于1ppm。在一些实施方案中,在超纯聚合物凝胶中存在的钙水平为小于100ppm、小于50ppm、小于20ppm、小于10ppm、小于5ppm或小于1ppm。在一些实施方案中,在超纯聚合物凝胶中存在的铬水平为小于1000ppm、小于100ppm、小于50ppm、小于10ppm、小于5ppm、小于4ppm、小于3ppm、小于2ppm或小于1ppm。在一些实施方案中,在超纯聚合物凝胶中存在的铁水平为50ppm、小于20ppm、小于10ppm、小于5ppm、小于4ppm、小于3ppm、小于2ppm或小于1ppm。在一些实施方案中,在超纯聚合物凝胶中存在的镍水平为小于20ppm、小于10ppm、小于5ppm、小于4ppm、小于3ppm、小于2ppm或小于1ppm。在一些实施方案中,在超纯聚合物凝胶中存在的铜水平为小于140ppm、小于100ppm、小于40ppm、小于20ppm、小于10ppm、小于5ppm、小于

4ppm、小于3ppm、小于2ppm或小于1ppm。在其它实施方案中,在超纯聚合物凝胶中存在的锌水平为小于20ppm、小于10ppm、小于5ppm、小于2ppm或小于1ppm。在其它实施方案中,在超纯聚合物凝胶中存在的除了钠、镁、铝、硅、磷、硫、氯、钾、钙、铬、铁、镍、铜和锌以外的所有PIXE杂质的总量为小于1000ppm、小于500ppm、小于300ppm、小于200ppm、小于100ppm、小于50ppm、小于25ppm、小于10ppm或小于1ppm。如上所述,在一些实施方案中,诸如氢、氧和/或氮的其它杂质可以以小于10%至小于0.01%的水平存在。

[0139] 在一些实施方案中,超纯聚合物凝胶包含邻近或低于质子诱发的X射线发射分析的检测限的PIXE杂质。例如,在一些实施方案中,超纯聚合物凝胶包含小于50ppm的钠、小于15ppm的镁、小于10ppm的铝、小于8ppm的硅、小于4ppm的磷、小于3ppm的硫、小于3ppm的氯、小于2ppm的钾、小于3ppm的钙、小于2ppm的钪、小于1ppm的钛、小于1ppm的钒、小于0.5ppm的铬、小于0.5ppm的锰、小于0.5ppm的铁、小于0.25ppm的钴、小于0.25ppm的镍、小于0.25ppm的铜、小于0.5ppm的锌、小于0.5ppm的镓、小于0.5ppm的锗、小于0.5ppm的砷、小于0.5ppm的硒、小于1ppm的溴、小于1ppm的铷、小于1.5ppm的锶、小于2ppm的钇、小于3ppm的锆、小于2ppm的铈、小于4ppm的钼、小于4ppm的钨、小于7ppm的铊、小于6ppm的铋、小于6ppm的钡、小于9ppm的银、小于6ppm的镉、小于6ppm的铟、小于5ppm的锡、小于6ppm的铟、小于6ppm的碲、小于5ppm的碘、小于4ppm的铯、小于4ppm的钡、小于3ppm的镧、小于3ppm的铈、小于2ppm的镨、小于2ppm的钕、小于1.5ppm的铈、小于1ppm的钐、小于1ppm的铈、小于1ppm的钐、小于1ppm的铈、小于1ppm的钐、小于1ppm的铈、小于1ppm的钐、小于1ppm的铈、小于1ppm的钐、小于1ppm的铈、小于1ppm的钐、小于1ppm的铈、小于1ppm的钐、小于1ppm的铈、小于1ppm的钐、小于1.5ppm的铈、小于1ppm的钐、小于1ppm的铈、小于1ppm的钐、小于1ppm的铈、小于1ppm的钐、小于1ppm的铈、小于1ppm的钐、小于1ppm的铈、小于1ppm的钐、小于1.5ppm的铈、小于2ppm的钐或小于4ppm的铈。

[0140] 在一些特定实施方案中,超纯聚合物凝胶包含小于100ppm的钠、小于300ppm的硅、小于50ppm的硫、小于100ppm的钙、小于20ppm的铁、小于10ppm的镍、小于40ppm的铜、小于5ppm的铬以及小于5ppm的锌。在一些特定实施方案中,超纯聚合物凝胶包含小于50ppm的钠、小于100ppm的硅、小于30ppm的硫、小于50ppm的钙、小于10ppm的铁、小于5ppm的镍、小于20ppm的铜、小于2ppm的铬以及小于2ppm的锌。

[0141] 在其它特定实施方案中,超纯聚合物凝胶包含小于50ppm的钠、小于50ppm的硅、小于30ppm的硫、小于10ppm的钙、小于2ppm的铁、小于1ppm的镍、小于1ppm的铜、小于1ppm的铬以及小于1ppm的锌。

[0142] 在一些特定实施方案中,超纯聚合物凝胶包含小于100ppm的钠、小于50ppm的镁、小于50ppm的铝、小于10ppm的硫、小于10ppm的氯、小于10ppm的钾、小于1ppm的铬以及小于1ppm的锰。

[0143] 公开的方法产生包含高比表面积的超纯聚合物凝胶。为了不受理论限制,应认为超纯聚合物凝胶的表面积有助于、至少部分有助于期望的超纯合成无定形碳材料的表面积性质。能使用本领域技术人员公知的BET技术来测量表面积。在本文公开的任一方面的一个实施方案中,超纯聚合物凝胶的BET比表面积为至少 $150\text{m}^2/\text{g}$ 、至少 $250\text{m}^2/\text{g}$ 、至少 $400\text{m}^2/\text{g}$ 、至少 $500\text{m}^2/\text{g}$ 、至少 $600\text{m}^2/\text{g}$ 或至少 $700\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0144] 在一个实施方案中,超纯聚合物凝胶的BET比表面积为至少 $100\text{m}^2/\text{g}$ 至 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 。或者,超纯聚合物凝胶的BET比表面积为 $150\text{m}^2/\text{g}$ 至 $700\text{m}^2/\text{g}$ 。或者,超纯聚合物凝胶的BET比表

面积为 $400\text{m}^2/\text{g}$ 至 $700\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0145] 在一个实施方案中,超纯聚合物凝胶的振实密度为 $0.10\text{g}/\text{cc}$ 至 $0.60\text{g}/\text{cc}$ 。在一个实施方案中,超纯聚合物凝胶的振实密度为 $0.15\text{g}/\text{cc}$ 至 $0.25\text{g}/\text{cc}$ 。在本公开的一个实施方案中,超纯聚合物凝胶的BET比表面积为至少 $150\text{m}^2/\text{g}$,并且振实密度小于 $0.60\text{g}/\text{cc}$ 。或者,超纯聚合物凝胶的BET比表面积为至少 $250\text{m}^2/\text{g}$,并且振实密度小于 $0.4\text{g}/\text{cc}$ 。在另一实施方案中,超纯聚合物凝胶的BET比表面积为至少 $500\text{m}^2/\text{g}$,并且振实密度小于 $0.30\text{g}/\text{cc}$ 。

[0146] 在本文公开的任一方面或变体的另一实施方案中,超纯聚合物凝胶包含的残留含水量为小于15%、小于13%、小于10%、小于5%或小于1%。

[0147] 在一个实施方案中,超纯聚合物凝胶的为100nm或低于100nm孔隙具有孔体积分数,其包括至少50%的总孔体积、至少75%的总孔体积、至少90%的总孔体积或至少99%的总孔体积。在另一实施方案中,超纯聚合物凝胶的20nm或低于20nm的孔隙具有孔体积分数,其包括至少50%的总孔体积、至少75%的总孔体积、至少90%的总孔体积或至少99%的总孔体积。

[0148] 在一个实施方案中,超纯聚合物凝胶的为100nm或低于100nm孔隙具有孔隙表面积分数,其包括至少50%的总孔隙表面积、至少75%的总孔隙表面积、至少90%的总孔隙表面积或至少99%的总孔隙表面积。在另一实施方案中,超纯聚合物凝胶的为20nm或低于20nm孔隙具有孔隙表面积分数,其包括至少50%的总孔隙表面积、至少75%的总孔隙表面积、至少90%的总孔隙表面积或至少99%的总孔隙表面积。

[0149] 在催化条件下,能通过将一种或多种聚合物前体在适当的溶剂体系中聚合而制备超纯聚合物凝胶。因此,在一个实施方案中,通过将一种或多种可混溶剂、一种或多种酚化合物、一种或多种醛和一种或多种催化剂进行混合来制备超纯聚合物凝胶。例如,在其它实施方案中,通过将水、乙酸、间苯二酚、甲醛和乙酸铵进行混合来制备超纯聚合物凝胶。在下面更详细地讨论超纯聚合物凝胶的制备。

[0150] 2. 超纯合成碳材料

[0151] 如上所述,本发明涉及为超纯(即,小于500ppm的总PIXE杂质)的合成碳材料。在一些实施方案中,合成超纯碳材料为无定形的。尽管不希望由理论所限制,但应认为碳材料的纯度和性质为其制备方法的函数,并且制备参数的变化能产生具有不同性质的碳材料。因此,在一些实施方案中,超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料为热解的干燥超纯聚合物凝胶,例如,热解的超纯聚合物冻凝胶、热解的超纯聚合物干凝胶或热解的超纯聚合物气凝胶。在其它实施方案中,超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料为活化的(即,超纯合成活化碳材料)。例如,在其它实施方案中,超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料为活化的干燥超纯聚合物凝胶,活化的超纯聚合物冻凝胶、活化的超纯聚合物干凝胶或活化的超纯聚合物气凝胶。

[0152] 超纯合成碳材料和超纯合成无定形碳材料包含低的总PIXE杂质。因此,在一些实施方案中,超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料的总PIXE杂质含量(由质子诱发的X射线发射所测量)为小于1000ppm。在其它实施方案中,超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料的总PIXE杂质含量为小于800ppm、小于500ppm、小于300ppm、小于200ppm、小于150ppm、小于100ppm、小于50ppm、小于25ppm、小于10ppm、小于5ppm或小于1ppm。在前述的其它实施方案中,超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料为热解的干燥超纯聚合物凝胶、热解的

超纯聚合物冻凝胶、热解的超纯聚合物干凝胶、热解的超纯聚合物气凝胶、活化的干燥超纯聚合物凝胶、活化的超纯聚合物冻凝胶、活化的超纯聚合物干凝胶或活化的超纯聚合物气凝胶。

[0153] 除了低的PIXE杂质含量,公开的碳材料包含高的总碳含量。除了碳,超纯合成碳材料和超纯合成无定形碳材料还可包含氧、氢和氮。在一些实施方案中,以重量/重量为基础,超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料包含至少85%的碳、至少90%的碳、至少95%的碳、至少96%的碳、至少97%的碳、至少98%的碳或至少99%的碳。在一些其它实施方案中,以重量/重量为基础,超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料包含小于10%的氧、小于5%的氧、小于3.0%的氧、小于2.5%的氧、小于1%的氧或小于0.5%的氧。在其它实施方案中,以重量/重量为基础,超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料包含小于10%的氢、小于5%的氢、小于2.5%的氢、小于1%的氢、小于0.5%的氢或小于0.1%的氢。在其它实施方案中,以重量/重量为基础,超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料包含小于5%的氮、小于2.5%的氮、小于1%的氮、小于0.5%的氮、小于0.25%的氮或小于0.01%的氮。公开的碳材料的氧、氢和氮含量能由燃烧分析而测定。在本领域已知由燃烧分析来测定元素组成的技术。

[0154] 在某些实例中,碳材料的总含灰量对碳材料的电化学性能具有影响。因此,在一些实施方案中,超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料的含灰量为0.1%至0.001%,例如,在某些特定实施方案中,超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料的含灰量为小于0.1%、小于0.08%、小于0.05%、小于0.03%、小于0.025%、小于0.01%、小于0.0075%、小于0.005%或小于0.001%。

[0155] 在其它实施方案中,超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料的总PIXE杂质含量小于500ppm,并且含灰量小于0.08%。在其它实施方案中,超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料的总PIXE杂质含量小于300ppm,并且含灰量小于0.05%。在其它实施方案中,超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料的总PIXE杂质含量小于200ppm并且含灰量小于0.05%。在其它实施方案中,超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料的总PIXE杂质含量小于200ppm,并且含灰量小于0.025%。在其它实施方案中,超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料的总PIXE杂质含量小于100ppm,并且含灰量小于0.02%。在其它实施方案中,超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料的总PIXE杂质含量小于50ppm,并且含灰量小于0.01%。

[0156] 在公开的碳材料中存在的单独的PIXE杂质质量能由质子诱发的X射线发射测定。单独的PIXE杂质可以以不同方式对公开的碳材料的总体电化学性起作用。因此,在一些实施方案中,在超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料中存在的钠水平小于1000ppm、小于500ppm、小于100ppm、小于50ppm、小于10ppm或小于1ppm。在一些实施方案中,在超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料中存在的镁水平为小于1000ppm、小于100ppm、小于50ppm、小于10ppm或小于1ppm。在一些实施方案中,在超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料中存在的铝水平为小于1000ppm、小于100ppm、小于50ppm、小于10ppm或小于1ppm。在一些实施方案中,在超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料中存在的硅水平为小于500ppm、小于300ppm、小于100ppm、小于50ppm、小于20ppm、小于10ppm或小于1ppm。在一些实施方案中,在超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料中存在的磷水平为小于1000ppm、小于100ppm、小

纯合成无定形碳材料包含小于100ppm的钠、小于300ppm的硅、小于50ppm的硫、小于100ppm的钙、小于20ppm的铁、小于10ppm的镍、小于140ppm的铜、小于5ppm的铬以及小于5ppm的锌。在一些特定实施方案中,超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料包含小于50ppm的钠、小于30ppm的硫、小于100ppm的硅、小于50ppm的钙、小于10ppm的铁、小于5ppm的镍、小于20ppm的铜、小于2ppm的铬以及小于2ppm的锌。

[0159] 在其它特定实施方案中,超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料包含小于50ppm的钠、小于50ppm的硅、小于30ppm的硫、小于10ppm的钙、小于2ppm的铁、小于1ppm的镍、小于1ppm的铜、小于1ppm的铬以及小于1ppm的锌。

[0160] 在一些其它特定实施方案中,超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料包含小于100ppm的钠、小于50ppm的镁、小于50ppm的铝、小于10ppm的硫、小于10ppm的氯、小于10ppm的钾、小于1ppm的铬以及小于1ppm的锰。

[0161] 公开的碳材料包含高的表面积。尽管不希望由理论所限制,但应认为这类高表面积可以对从包含超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料的装置中获得的高的能量密度起作用。因此,在一些实施方案中,超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料包含的BET比表面积为至少 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 、至少 $1500\text{m}^2/\text{g}$ 、至少 $2000\text{m}^2/\text{g}$ 、至少 $2400\text{m}^2/\text{g}$ 、至少 $2500\text{m}^2/\text{g}$ 、至少 $2750\text{m}^2/\text{g}$ 或至少 $3000\text{m}^2/\text{g}$ 。例如,在前述一些实施方案中,超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料为活化的。

[0162] 在另一实施方案中,超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料的振实密度为 $0.2\text{g}/\text{cc}$ 至 $0.6\text{g}/\text{cc}$ 、 $0.3\text{g}/\text{cc}$ 至 $0.5\text{g}/\text{cc}$ 或 $0.4\text{g}/\text{cc}$ 至 $0.5\text{g}/\text{cc}$ 。在另一实施方案中,超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料的总孔体积为至少 $0.5\text{cm}^3/\text{g}$ 、至少 $0.7\text{cm}^3/\text{g}$ 、至少 $0.75\text{cm}^3/\text{g}$ 、至少 $0.9\text{cm}^3/\text{g}$ 、至少 $1.0\text{cm}^3/\text{g}$ 、至少 $1.1\text{cm}^3/\text{g}$ 、至少 $1.2\text{cm}^3/\text{g}$ 、至少 $1.3\text{cm}^3/\text{g}$ 、至少 $1.4\text{cm}^3/\text{g}$ 、至少 $1.5\text{cm}^3/\text{g}$ 或至少 $1.6\text{cm}^3/\text{g}$ 。

[0163] 公开的碳材料的孔径分布为一个可对合成无定形碳材料的电化学性能产生影响的参数。例如,大小可以包含容纳特定电解质离子的孔隙的碳材料可以在EDLC装置中特别有用。此外,包含具有短有效长度(即,如由TEM所测量,为小于10nm、小于5nm或小于3nm)的中孔隙的碳材料可用于增强离子传送并使功率最大化。因此,在一个实施方案中,超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料包含为100nm或低于100nm的孔隙的孔体积分数,其包括至少50%的总孔体积、至少75%的总孔体积、至少90%的总孔体积或至少99%的总孔体积。在其它实施方案中,超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料包含为20nm或低于20nm的孔隙的孔体积分数,其包括至少50%的总孔体积、至少75%的总孔体积、至少90%的总孔体积或至少99%的总孔体积。

[0164] 在另一实施方案中,超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料包含为100nm或低于100nm的孔隙的孔隙表面积分数,其包括至少50%的总孔隙表面积、至少75%的总孔隙表面积、至少90%的总孔隙表面积或至少99%的总孔隙表面积。在另一实施方案中,超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料包含为20nm或低于20nm的孔隙的孔隙表面积分数,其包括至少50%的总孔隙表面积、至少75%的总孔隙表面积、至少90%的总孔隙表面积或至少99%的总孔隙表面积。

[0165] 在本公开的另一实施方案中,超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料由本文公开的方法制备,例如,在一些实施方案中,超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料通过包

括如本所公开的热解干燥的超纯聚合物凝胶的方法制备。在一些实施方案中,将热解的超纯聚合物凝胶进一步活化以获得超纯合成活化碳材料或超纯合成无定形碳材料。下面更详细地描述制备公开的碳材料的方法。

[0166] B.超纯合成无定形碳材料的制备

[0167] 在一个实施方案中,提供了制备新型超纯聚合物凝胶的方法。在另一实施方案中,提供了制备超纯合成碳材料的方法,例如,在一些实施方案中,超纯合成碳材料为超纯合成无定形碳材料。这类超纯聚合物凝胶和超纯合成碳材料不能通过以前报道的方法获得。在一些其它实施方案中,提供了制备诸如超纯合成无定形活化碳材料的超纯合成活化碳材料的方法。下面描述公开方法的多种实施方案的可变工艺参数的细节。

[0168] 1.超纯聚合物凝胶的制备

[0169] 超纯聚合物凝胶可由溶胶凝胶过程制备。例如,超纯聚合物凝胶可通过在适当溶剂中共聚一种或多种聚合物前体制备。在一个实施方案中,在酸性条件下共聚一种或多种聚合物前体。在一些实施方案中,第一聚合物前体为酚化合物并且第二聚合物前体为醛化合物。在本方法的一个实施方案中,酚化合物为间苯二酚、邻苯二酚、对苯二酚、间苯三酚、苯酚或其组合;并且醛化合物为甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、苯甲醛、肉桂醛或其组合。在其它实施方案中,酚化合物为间苯二酚、苯酚或其组合物,醛化合物为甲醛。在其它实施方案中,酚化合物为间苯二酚,并且醛化合物为甲醛。

[0170] 溶胶凝胶聚合过程通常在催化剂条件下进行。因此,在一些实施方案中,制备超纯聚合物凝胶包括在催化剂存在下共聚一种或多种聚合物前体。在一些实施方案中,催化剂包含碱性挥发性催化剂。例如,在一些实施方案中,碱性挥发性催化剂包含碳酸铵、碳酸氢铵、乙酸铵、氢氧化铵或其组合。在其它实施方案中,碱性挥发性催化剂为碳酸铵。在另一其它实施方案中,碱性挥发性催化剂为乙酸铵。

[0171] 催化剂与酚化合物的摩尔比可对超纯聚合物凝胶的最终性质以及由此制备的诸如超纯合成无定形碳材料的超纯合成碳材料的最终性质产生影响。因此,在一些实施方案中,这类催化剂以为10:1至2000:1的酚化合物:催化剂的摩尔比使用。在一些实施方案中,这类催化剂以为20:1至200:1的酚化合物:催化剂的摩尔比使用。例如,在其它实施方案中,这类催化剂以为25:1至100:1的酚化合物:催化剂的摩尔比使用。

[0172] 反应溶剂为另一个工艺参数,可以使其变化以获得超纯聚合物凝胶和合成无定形碳材料的期望性质。在一些实施方案中,用于制备超纯聚合物凝胶的溶剂为水和可混共溶剂的混合溶剂体系。例如,在某些实施方案中,溶剂包括水溶性酸。水溶性酸的实例包括但不限于丙酸、乙酸和甲酸。在其它实施方案中,溶剂包括的水溶性酸与水的比为99:1、90:10、75:25、50:50、25:75、10:90或1:90。在其它实施方案中,通过向反应溶剂添加固体酸来提供酸性。

[0173] 在前述一些其它实施方案中,用于制备超纯聚合物凝胶的溶剂为酸性的。例如,在某些实施方案中,溶剂包括乙酸。例如,在某些实施方案中,溶剂为100%的乙酸。在其它实施方案中,提供了混合溶剂体系,其中溶剂中的一种为酸性的。例如,在本方法的一个实施方案中,溶剂为包含乙酸和水的二元溶剂。在其它实施方案中,溶剂包含的乙酸与水的比为99:1、90:10、75:25、50:50、25:75、10:90或1:90。在其它实施方案中,通过向反应溶剂添加固体酸来提供酸性。

[0174] 公开的方法的一些实施方案不包括在冻干之前的溶剂交换步骤(例如,将丁醇交换成水)。例如,在本文描述的任一方法的一个实施方案中,在冷冻之前,用水冲洗超纯聚合物凝胶或超纯聚合物凝胶颗粒。在一个实施方案中,在冷冻之前,所述超纯聚合物凝胶颗粒的平均直径为小于25mm,例如,为0.001mm至25mm;或者,在冷冻之前,所述超纯聚合物凝胶颗粒的平均直径为0.01mm至15mm,例如,为1.0mm至15mm。在一些实例中,超纯聚合物凝胶颗粒为1mm至10mm。在其它实施方案中,超纯聚合物凝胶颗粒通过浸入低于约-10°C、例如低于-20°C或者低于约-30°C的介质中冷冻。例如,介质可为液氮或在干冰中的乙醇(或其它有机溶剂)或由其它方法冷却的乙醇。在一些实施方案中,真空干燥包括使冷冻的颗粒经过低于约1400毫托的真空压力。

[0175] 还设想了快速冷冻超纯聚合物凝胶颗粒的其它方法。在另一实施方案中,通过将超纯聚合物凝胶颗粒与诸如干冰(固体二氧化碳)的适当冷固体共混或物理混合来快速冷冻超纯聚合物凝胶。另一种方法是在-60°C下使用气流冷冻器与金属板以从在其表面上散布的超纯聚合物凝胶颗粒快速除去热量。快速冷却超纯聚合物凝胶颗粒中的水的第三种方法是通过非常快速地抽高真空来骤冷(snap freeze)颗粒(真空度使得对应于平衡气压的温度允许冷冻)。快速冷冻的另一方法包括将超纯聚合物凝胶与适当的冷气体混合。在一些实施方案中,冷气体的温度可小于约-10°C。在一些实施方案中,冷气体的温度可低于约-20°C。在一些实施方案中,冷气体的温度可低于约-30°C。在其它实施方案中,气体的温度可为约-196°C。例如,在一些实施方案中,气体为氮气。

[0176] 在其它实施方案中,在-20°C或更低的温度下,在冷干机搁板上冷冻超纯聚合物凝胶颗粒。例如,在一些实施方案中,在-30°C或更低的温度下,在冷干机搁板上冷冻超纯聚合物凝胶颗粒。在一些其它实施方案中,使超纯聚合物凝胶整体经过冷冻解冻循环(从室温至-20°C或更低的温度,并且返回至室温)、冷冻解冻凝胶的物理破坏从而产生颗粒,然后进一步经过冻干过程。例如,在一些其它实施方案中,使超纯聚合物凝胶整体经过冷冻解冻循环(从室温至-30°C或更低的温度,并且返回至室温)、冷冻解冻凝胶的物理破坏从而产生颗粒,然后进一步经过冻干过程。

[0177] 在本文所述方法的一些实施方案中,酚前体与催化剂的摩尔比为约10:1至约2000:1或酚前体与催化剂的摩尔比为约20:1至约200:1。在其它实施方案中,酚前体与催化剂的摩尔比为约25:1至约100:1。在其它实施方案中,酚前体与催化剂的摩尔比为约25:1至约50:1。在其它实施方案中,酚前体与催化剂的摩尔比为约100:1至约50:1。

[0178] 在聚合物前体中的一种为间苯二酚并且另一种聚合物前体为甲醛的特定实施方案中,能改变间苯二酚与催化剂的比以获得生成的超纯聚合物凝胶和合成无定形碳材料的期望性质。在本文所述方法的一些实施方案中,间苯二酚与催化剂的摩尔比为约10:1至约2000:1或间苯二酚与催化剂的摩尔比为约20:1至约200:1。在其它实施方案中,间苯二酚与催化剂的摩尔比为约25:1至约100:1。在其它实施方案中,间苯二酚与催化剂的摩尔比为约25:1至约50:1。在其它实施方案中,间苯二酚与催化剂的摩尔比为约100:1至约50:1。

[0179] 能通过本领域所述的各种方法来形成超纯聚合物凝胶的聚合。例如,能在适当的催化剂的存在下,通过将适当的聚合物前体材料孵育一段时间来完成聚合。聚合时间根据温度能为几分钟或几小时至几天(温度越高,反应速率越快,并且相应地,所需时间越短)。聚合温度能为室温至接近(但低于)初始溶液沸点的温度。例如,温度能为约20°C至约

90℃。在一种聚合物前体为间苯二酚并且一种聚合物前体为甲醛的特定实施方案中,温度为约20℃至约100℃,通常为约25℃至约90℃。在一些实施方案中,能在约90℃下,在催化剂的存在下,通过将适当的合成聚合物前体材料孵育至少24小时来完成聚合。通常,在约90℃下,在约6小时至约24小时能完成聚合,例如在约90℃下,在约18小时至约24小时能完成聚合。

[0180] 本文公开的聚合物前体材料包括(a)醇、酚化合物及其它单羟基化合物或多羟基化合物以及(b)醛、酮及其组合。在本文中典型的醇包括直链和支链、饱和和不饱和醇。适当的酚化合物包括多羟基苯,例如二羟基或三羟基苯。典型的多羟基苯包括间苯二酚(即,1,3-二羟基苯)、邻苯二酚、对苯二酚以及间苯三酚。还能使用两种或多种多羟基苯的混合物。还能使用苯酚(单羟基苯)。典型的多羟基化合物包括诸如葡萄糖的糖以及诸如甘露醇的多元醇。本文中的醛包括:直链饱和醛,例如甲醛(methanal)(甲醛(formaldehyde))、乙醛(ethanal)(乙醛(acetaldehyde))、丙醛(propanal)(丙醛(propionaldehyde))、丁醛(butanal)(丁醛(butyraldehyde))等;直链不饱和醛,例如乙烯酮和其它烯酮、2-丙烯醛(丙烯醛)、2-丁烯醛(巴豆醛)、3-丁烯醛等;支链饱和和不饱和醛;以及芳香型醛,例如苯甲醛、水杨醛、氢化肉桂醛等。合适的酮包括:直链饱和酮,例如丙酮和2-丁酮等;直链不饱和酮,例如丙酮,2-丁酮和3-丁酮(甲基乙烯酮)等;支链饱和和不饱和酮;以及芳香型酮,例如甲基苄基酮(苯基丙酮)、乙基苄基酮等。超纯聚合物前体材料还能在上述前体的组合。

[0181] 在一些实施方案中,一种聚合物前体为含醇的物质并且另一种聚合物前体为含羰基的物质。基本能改变与含羰基的物质(例如,醛、酮或其组合)反应的含醇的物质(例如,醇、酚化合物以及单羟基化合物或多羟基化合物或其组合)的相对量。在一些实施方案中,选择含醇的物质与含醛物质的比,以便含醇的物质中的反应性醇基团的总摩尔与醛物质中的反应性羰基的总摩尔基本相同。类似地,可以选择含醇的物质与含酮物质的比,以便含醇的物质中的反应性醇基团的总摩尔与酮物质中的反应性羰基的总摩尔基本相同。当含羰基的物质包含醛物质和酮物质的组合时,使相同的大体1:1的摩尔比保持准确。

[0182] 能改变在超纯聚合物凝胶形成之前的水溶液中的总固体含量。间苯二酚与水的重量比为约0.05比1至约0.70比1。或者,间苯二酚与水的比为约0.15比1至约0.6比1。或者,间苯二酚与水的比为约0.15比1至约0.35比1。或者,间苯二酚与水的比为约0.25比1至约0.5比1。或者,间苯二酚与水的比为约0.3比1至约0.4比1。

[0183] 在本文公开的制备超纯聚合物凝胶中可使用的溶剂的实例包括但不限于水或诸如乙醇、叔丁醇、甲醇的醇或者这些任选地进一步与水的混合物。这类溶剂可用于溶解聚合物前体材料,例如溶解酚化合物。此外,在一些方法中,可采用这类溶剂以在超纯聚合物凝胶中进行溶剂交换(在冷冻和干燥之前),其中将得自诸如间苯二酚和甲醛的前体的超纯聚合的溶剂交换为纯的醇。在本申请的一个实施方案中,通过不包括溶剂交换的方法制备超纯聚合物凝胶。

[0184] 在制备超纯聚合物凝胶中的合适的催化剂包括促进将前体材料聚合为整体超纯聚合物的挥发性碱性催化剂。催化剂还包括上述催化剂的多种组合。在包含酚化合物的实施方案中,这类催化剂能以为20:1至200:1的酚化合物:催化剂的摩尔比使用。例如,在一些特定实施方案中,这类催化剂能以为25:1至100:1的酚化合物:催化剂的摩尔比使用。

[0185] 2. 超纯聚合物凝胶颗粒的产生

[0186] 能按照本领域已知的多种技术,将整体超纯聚合物凝胶物理破坏以产生更小的颗粒。生成的超纯聚合物凝胶颗粒通常的平均直径为小于约30mm,例如为约1mm至约25mm,或为约1mm至约5mm或为约0.5mm至约10mm。或者,超纯聚合物凝胶颗粒的尺寸能为低于约1mm,例如为约10微米至1000微米。从整体材料产生超纯聚合物凝胶颗粒的技术包括手动或机械破坏方法,例如,筛选、碾磨、研磨或其组合。这类方法对本领域技术人员是公知的。在本文中可采用多种类型的研磨,例如轧制机、珠磨机和球磨机及旋转压碎机,以及本领域已知的类似颗粒产生设备。

[0187] 在特定实施方案中,采用轧制机。轧制机具有三个台面以逐渐降低凝胶颗粒的尺寸。对于“湿”材料,超纯聚合物凝胶通常非常易碎,并且摸上去不潮湿。因此,它们易于使用该法研磨,然而,适当地设定各个台面的宽度以达到靶标的最终目数。对凝胶配方和目径的各个组合进行该调整并使该调整有效。使各个凝胶经过已知目径的筛网研磨。筛选的颗粒能临时储存在密封容器中。

[0188] 在一个实施方案中,采用旋转破碎机。旋转压碎机的筛子目径为约 $1/8^{\text{th}}$ 英寸。在另一实施方案中,旋转压碎机的筛子目径为约 $3/8^{\text{th}}$ 英寸。在另一实施方案中,旋转压碎机的筛子目径为约 $5/8^{\text{th}}$ 英寸。在另一实施方案中,旋转压碎机的筛子目径为约 $3/8^{\text{th}}$ 英寸。

[0189] 在室温下,按照本领域技术人员的公知方法能完成研磨。或者,例如通过将超纯聚合物凝胶与固体二氧化碳(干冰)颗粒共研磨来低温完成研磨。在该实施方案中,在单一步骤中完成两步,即(a)从整体超纯聚合物凝胶产生颗粒以及(b)快速多向冷冻超纯聚合物凝胶。

[0190] 3. 超纯聚合物凝胶的快速冷冻

[0191] 在从整体超纯聚合物凝胶形成超纯聚合物凝胶颗粒之后,如上详细描述,快速并以多向方式完成超纯聚合物凝胶颗粒的冷冻。如在本文实例中所证实的,诸如通过在冻干机中的搁板冷冻的缓慢且单向方式的冷冻,导致了干燥的材料具有非常低的表面积。类似地,骤冷(即,通过由抽深度真空而快速冷却超纯聚合物凝胶颗粒来完成的冷冻)还导致干燥的材料具有低的表面积。如本文所公开,能通过使材料温度快速降低为至少约 -10°C 或更低,例如 -20°C 或更低,或者例如至少约 -30°C 或更低,来完成多向方式的快速冷冻。由于冰晶体的广泛成核,所以超纯聚合物凝胶颗粒的快速冷冻在颗粒内产生了精细冰晶体结构,但几乎没有留下冰晶体生长时间。这提供了冰晶体和羟模块间的高比表面积,必须从冰模块中排除这种高比表面。

[0192] 在晶体生长期间促进成核的极快速冷冻的概念能应用于混合的溶剂体系。在一个实施方案中,当混合的溶剂体系快速冷却时,主要的溶剂组分将在其平衡熔融温度下经历结晶,同时共溶剂的浓度增加并伴随着进一步的冰点降低。当温度进一步降低时,主要溶剂的结晶和共溶剂的浓度增加,直至达到共晶组合物,在该点,共晶组合物经历了从液态至固态的转变,而没有进一步的组分浓缩和产物冷却,直至实现完全冷冻。在水和乙酸(其作为纯物质分别具有 0°C 和 17°C 的冰点)的特定情况下,共晶组合物由约59%的乙酸和41%的水组成,并且在约 -27°C 下冷冻。因此,在一个实施方案中,混合的溶剂体系为共晶组合物,例如,在一个实施方案中,混合的溶剂体系包含59%的乙酸和41%的水。

[0193] 4. 超纯聚合物凝胶的干燥

[0194] 在一个实施方案中,在设定为避免材料破裂并保持在干燥产物中的精细表面结构

和孔隙率的条件下,将包含精细冰模块的冷冻的超纯聚合物凝胶颗粒冻干。本文提供了冻干条件的详述。通常,在将产物温度保持低于将以其它方式导致产物孔隙破裂的温度,由此能使干燥的材料保留极高的表面积的情况下完成干燥。

[0195] 在干燥产物中具有极高表面积的一个益处为超纯聚合物凝胶对于制造电容器、能量存储装置的用途以及其它能量相关应用的改善的效用。不同的超纯聚合物凝胶应用需要孔径分布的变化,例如,不同水平的微孔体积、中孔体积、表面积和孔径。通过调节超纯聚合物凝胶的多种工艺参数,能根据期望的应用,在许多不同孔径下实现高孔体积。

[0196] 在超纯干燥的聚合物凝胶结构中反映出最终碳材料的结构,所述超纯干燥的聚合物凝胶结构反过来由超纯聚合物凝胶性质确定。使用本文所述的溶胶凝胶处理方法能在超纯聚合物凝胶中产生这些特征,但若在溶剂去除过程中不细心的话,则结构将不能保持。目的在于基于冷冻过程的控制而保留超纯聚合物凝胶的初始结构并随着冰晶体形成来改变其结构二者。在一些实施方案中,在干燥之前,超纯聚合物凝胶的含水量为约50%至约99%。在某些实施方案中,当干燥时,超纯聚合物冻凝胶的含水量为小于约10%,或者为小于约5%或小于约2.5%。

[0197] 超纯聚合物水凝胶的差示扫描量热(DSC)数据证明了在约-18°C的大量放热情况。这些数据与冷冻约4nm半径的孔隙内的水相一致。这些发现指出对于电流应用目的的极快速冷冻不仅形成快速冷却速率,而且降低程度使材料低于至少-18°C。

[0198] DSC数据还证明了当升温时,存在广泛、复杂的吸热行为,同时在约-13°C开始并中点为约-10°C。似乎在约-2°C处出现热传递,并且在约+1°C处出现最终熔融。所述各种情况可对应于不同类型的微观结构的熔融。数据表示,为了避免在冷冻态的最终产物结构的损失,在初始(例如,初级)干燥期间的产物温度应保持在低于-13°C。例如,这可以在干燥步骤中完成,在所述干燥步骤中,在初级干燥期间的热传递主要受控于对流而非传导,因此,在升华期间的产物温度将对应于与腔室压力(chamber pressure)平衡的冰温度。

[0199] 约2250微米的冻干机腔室压力导致为约-10°C的干燥产物的初级干燥温度。在约2250微米腔室压力或更低的腔室压力下干燥提供了在初级干燥期间的产物温度,其不高于约-10°C。为了进一步说明,约1500微米的腔室压力导致为约-15°C的干燥产物初级干燥温度。在约1500微米腔室压力或更低的腔室压力下干燥提供了在初级干燥期间不高于约-15°C的产物温度。为了进一步说明,约750微米的腔室压力导致为约-20°C的干燥产物初级干燥温度。在750微米腔室压力或更低的腔室压力下干燥提供了在初级干燥期间不高于约-20°C的产物温度。为了进一步说明,约300微米的腔室压力导致为约-30°C的干燥产物初级干燥温度。在300微米腔室压力或更低的腔室压力下干燥提供了在初级干燥期间不高于约-30°C的产物温度。

[0200] 5. 超纯聚合物凝胶的高温分解和活化

[0201] 在另一实施方案中,提供了制备诸如超纯合成活化无定形碳材料的超纯合成活化碳材料的方法,其包括本文公开的干燥聚合物凝胶的高温分解和活化。在本公开的一些实施方案中,所提供的超纯合成活化碳材料或超纯合成活化无定形碳材料具有的比表面积为至少1000m²/g、至少1500m²/g、至少2000m²/g、至少2400m²/g、至少2500m²/g或至少3000m²/g。

[0202] 通常,在高温分解过程中,将干燥的超纯聚合物凝胶称重并放置在回转窑中。温度斜度设定为每分钟5°C,设定滞留时间和滞留温度;通过炉子的自然冷却速率来测定冷却。

整个过程通常在诸如氮气环境的惰性环境下进行。然后将热解的样品移除并称重。其它高温分解过程对本领域技术人员是公知的。

[0203] 在一些实施方案中,高温分解滞留时间(样品处于期望温度所经历的时间)为约0分钟至约120分钟、约0分钟至约60分钟、约0分钟至约30分钟、约0分钟至约10分钟、约0分钟至5分钟或约0分钟至1分钟。

[0204] 与上述相比,高温分解还能更缓慢地进行。例如,在一个实施方案中,在约120分钟至480分钟进行高温分解。在其它实施方案中,在约120分钟至240分钟进行高温分解。

[0205] 在一些实施方案中,高温分解滞留温度为约650°C至1800°C。在其它实施方案中,高温分解滞留温度为约700°C至约1200°C。在其它实施方案中,高温分解滞留温度为约850°C至约1050°C。在其它实施方案中,高温分解滞留温度为约800°C至约900°C。

[0206] 在一些实施方案中,在高温分解过程中改变高温分解滞留温度。在一个实施方案中,在具有分离的不同加热区的回转窑中进行高温分解,每个区的温度从回转窑管的入口至出口末端依次降低。在一个实施方案中,在具有分离的不同加热区的回转窑中进行高温分解,每个区的温度从回转窑管的入口至出口末端依次升高。在一个实施方案中,将加热区的入口末端设定为690°C,加热区中部设定为750°C并且加热区出口末端设定为850°C。

[0207] 活化时间和活化温度均对最终活化的性能及其制备成本产生重大影响。与更低温度和更短滞留时间相比,增加的活化温度和活化滞留时间导致更高的活化百分率,这通常对应于去除更多材料。活化温度还能改变碳的孔隙结构,其中更低的温度导致更多微孔隙碳,而更高温度导致中孔隙。这归因于发生在更高温度下的活化气体扩散限制性反应和发生在更低温度下的反应动力学驱动反应。更高的活化百分率通常增加最终活化的性能,但其还通过降低总产率增加成本。改善活化水平相当于在更低的成本下实现更高性能的产品。

[0208] 热解的超纯聚合物凝胶可通过使热解的超纯聚合物凝胶与活化剂接触而活化。许多气体适于活化,例如包含氧的气体。活化气体的非限制性实例包括二氧化碳、一氧化碳、蒸气和氧气。活化剂还可包括腐蚀性化学物,例如酸、碱或盐(例如,磷酸、氢氧化钾、氢氧化钠、氯化锌等)。其它活化剂为本领域技术人员已知的。

[0209] 在一个实施方案中,活化时间为1分钟至48小时。在其它实施方案中,活化时间为1分钟至24小时。在其它实施方案中,活化时间为5分钟至24小时。在其它实施方案中,活化时间为1小时至24小时。在其它实施方案中,活化时间为12小时至24小时。在某些其它实施方案中,活化时间为30分钟至4小时。在一些其它实施方案中,活化时间为1小时至2小时。

[0210] 通常,在活化过程中,将样品称重并放置在回转窑中,对于所述回转窑,自动气体控制管的斜度设定为在每分钟20°C速率处。一旦达到合适的活化温度,将二氧化碳引入窑环境中,持续一段时间。在发生活化之后,由氮气取代二氧化碳,并且将窑冷却。在过程结束时,将样品称重以评价活化水平。其它活化过程对本领域技术人员是公知的。在本文公开的一些实施方案中,活化温度可为800°C至1300°C。在另一实施方案中,活化温度可为800°C至1050°C。在另一实施方案中,活化温度可为约850°C至约950°C。本领域技术人员应认识到可以采用其它的更低或更高的活化温度。

[0211] 根据在活化步骤期间损失的热解干燥超纯聚合物凝胶的质量百分比来测量活化度。在本文公开方法的一个实施方案中,活化包括的活化度为5%至90%或10%至80%;在

一些情况下,活化包括的活化度为40%至70%或45%至65%。

[0212] 在本文公开的用于产生高表面积超纯合成活性炭材料的方法中,设计超纯聚合物凝胶以产生已为高孔隙且在其超纯聚合物骨架内包含碳结构的材料,其中,当热解和活化时,所述碳结构将产生包含中孔隙和微孔隙的靶标混合物的活性炭材料。通过产生具有合适的中孔隙和微孔隙的靶标混合物的超纯聚合物凝胶,降低所需活化的量,由此改善产率并降低成本。此外,调节中间体性质(例如,孔径)的能力引入了可调度,其还未通过更常用的热解和过度活化现有碳材料的方法实现。例如,与调节高温分解和活化变量的常规方法相比,操作本文所述中间体的处理变量对最终碳纳米结构具有更显著的影响。

[0213] 已证实了按比例扩大本文公开的制备方法以满足本文公开的活性炭材料所期望的高需求的能力。能确定所述过程的三个部分:1)从前体超纯聚合物材料超纯聚合;2)冷冻干燥;以及3)高温分解/活化。在一个实施方案中,采用三个现有行业的标准制备设备可以分别衡量这些步骤中的每一个,所述现有行业例如:从事黏合剂和环氧的专业化学公司;药品和食品相关的冷冻干燥提供商;以及低等级活性炭的制造商。

[0214] 已表明在初始溶胶中的催化剂的量和水的百分比对活性炭材料的最终性能具有重要影响(例如,当在超级电容器中使用时)。大量的工艺变量和在这些变量间的相互作用能连续精炼所述过程并允许在最终碳结构上进行一些控制。因此,在一个实施方案中,本公开提供了精炼的工艺变量。公开的精炼导致了以先前未获得的方式在最终碳结构上施加控制的能力。

[0215] 在本领域中使用的精炼工艺变量的最常见的方法为除了使一个变量可以改变外保持所有变量恒定,并且测定改变一个参数的影响。或者,如本文所述,将统计分析方法的组合DFE Pro Software以及实验方法的析因设计用于系统地改变多个参数,同时获得制备活性炭材料的最优工艺。通过使用该方法,评价这些变量中的每一个对与活性炭材料结构相关的不同度量(例如,表面积、密度、孔体积等)范围的影响。当在超级电容器中采用超纯合成活性炭材料时,可以评价其它的性能度量。例如,可以评价电容、密度和功率密度。

[0216] C. 超纯聚合物凝胶和超纯合成碳材料的表征

[0217] 使用在17K下的氮吸附可以测量最终的超纯合成活性炭材料、超纯合成活化无定形碳材料、干燥的聚合物凝胶以及热解但未活化的超纯聚合物凝胶的结构性质,所述氮吸附为本领域技术人员已知的方法。成品超纯合成活性炭材料的最终性能和表征至关重要,但是,如本领域技术人员已知的,特别从品质控制标准点,还能评价中间体产物(干燥的超纯聚合物凝胶和热解但未活化的超纯聚合物凝胶)。将Micromeritics ASAP 2020用于进行详细的微孔隙和中孔隙分析,其显示孔径分布为0.35nm至50nm。系统生成在 10^{-7} 大气压下开始的氮气等温线,这能给予亚1nm范围的高分辨孔径分布。软件生成的报告利用了密度泛函理论(DFT)法以计算诸如孔径分布、表面积分布、总表面积、总孔体积和某些孔径范围内的孔体积的性质。

[0218] 在一些实施方案中,热解的超纯聚合物凝胶的表面积为约 $100\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $1200\text{m}^2/\text{g}$ 。在其它实施方案中,热解的超纯聚合物凝胶的表面积为约 $500\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $800\text{m}^2/\text{g}$ 。在其它实施方案中,热解的超纯聚合物凝胶的表面积为约 $500\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $600\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0219] 在一些实施方案中,热解的超纯聚合物凝胶的振实密度为约 $0.1\text{cc}/\text{g}$ 至约 $1.0\text{cc}/\text{g}$ 。在其它实施方案中,热解的超纯聚合物凝胶的振实密度为约 $0.3\text{cc}/\text{g}$ 至约 $0.6\text{cc}/\text{g}$ 。在其

它实施方案中,热解的超纯聚合物凝胶的振实密度为约0.35cc/g至约0.45cc/g。

[0220] D.调整超纯聚合物凝胶的孔径和其它性质

[0221] 公开的从合成的充分表征的前体中合成的超纯碳材料不同于得自诸如煤、沥青、椰子等天然来源的活性炭。这部分归因于它们能通过仔细地预先设计和实施工艺控制而在微孔隙和中孔隙结构和化学方面进行调节的事实。此外,本文所述的超纯碳材料包含多孔结构,这能对给定的应用(例如,当在超级电容器或其它能量存储装置中使用)进行优化。伴随调整碳纳米结构的能力,获得超过得自常规活性炭的现有性能数据的性能。重要的变量包括大的可及表面积、短的用于电解盐扩散的微孔以及最小限度的损耗孔体积,从而增强比电容。

[0222] 工艺变量的操作允许产生具有适于期望应用的性质的超纯合成活性炭材料。因此,在一个实施方案中,提供了使产生超纯聚合物凝胶、干燥的超纯聚合物凝胶、热解的超纯聚合物凝胶和超纯合成活性炭材料的工艺变量最优化的方法。使工艺参数最优化的一个方法包括设计实验策略。使用该策略,能由相对较少的实验来研究多个工艺变量(例如,高达8个变量)的影响。从实验设计中获得的数据能用于操作工艺变量以获得超纯聚合物凝胶、干燥的超纯聚合物凝胶、热解的超纯聚合物凝胶和活化的超纯聚合物冻凝胶的特定性质。例如,在一些实施方案中,对工艺参数进行操作以获得期望的产品特性,所述工艺参数选自:间苯二酚/催化剂的比、间苯二酚/水的比、冷冻步骤的粒径、淬灭温度、高温分解时间、高温分解温度、活化温度和活化时间,及其组合。

[0223] 在一些实施方案中,与四甲铵(TMA)阳离子共同使用一组电化学测试电池。尽管四乙铵(TEA)离子直径为0.69nm,但四甲铵离子直径仅为0.57nm。各个阳离子与直径为0.46nm的四氟硼酸盐(TFB)阴离子配对。这些各种离子的尺寸阐明了上述孔径范围。只要微孔隙为短的且不为弯曲的,则它们接纳比孔隙直径更小的离子。增加电容和能量密度的一种方法为通过使离子进入碳网络中尽可能多的孔隙中。例如,小于0.5nm的孔隙接纳TFB阴离子,但不接纳TEA或TMA阳离子。0.5nm至0.65nm的孔隙接纳TMA阳离子,但不接纳TEA,并且大于0.65nm的孔隙将接纳TEA离子。该概念总结了离子筛分理论,其中认为碳材料为仅允许小于孔径的离子进入的筛。在包含TMA/TFB与TEA/TFB电解质的电池的阳极和阴极上发展的电容和由此发展的能量密度的差异的评价提供了对某些孔径范围内孔体积重要性的深入理解。

[0224] 工艺变量的操作允许产生具有适于所选择的电解质体系的孔径分布的超纯合成活性炭。例如,可以产生具有约0.8nm的微孔隙峰的碳阳极,其集中在适于TEA离子的孔径。基于DFE Pro Software的输出值,基于最统计显著的那些变量,对于设定为最初性能度量的孔体积和表面积为0.7nm至1.0nm的孔隙选择工艺设置。将变量的相互作用和多个变量“等高线”用于推断工艺设置,其位于上述使用的设定之间或位于上述规定的范围外。在确定用于满足本任务的孔径需求的靶标工艺变量之后,根据使用这些设置来生产一批诸如活性炭冻凝胶的超纯合成活性炭。然后,使用孔径分布分析用的ASAP 2020和密度泛函理论来表征阳极材料,以确认高体积和表面积峰存在于0.7nm至1.0nm的规定范围内。

[0225] 类似地,将不同的孔径范围0.6nm至0.8nm用作调整TMA阳离子孔径的靶标,同时还使用本文所述的相同方法。此外,该方法能用于生产对应于TFB阴离子的孔径分布小于0.6nm的碳。

[0226] 改变阳极和阴极中每克碳开发的电容能够产生具有匹配的阴离子和阳离子容量

的电荷平衡电池。该方法改善了总电池的能量密度,同时降低了与产生对电解质离子不适合的尺寸的孔隙有关的成本。

[0227] 此外,根据本文公开的方法,对于许多电解质离子,能够批量生产具有靶标粒径分布的碳。对于特定体系研究,选择本文所述的孔径范围,然而,根据本文公开的方法能够产生其它范围。例如,能从ASAP2020软件产生的报告中提取数据,并且能改变实验的DFE Pro设计以显示任何尺寸的孔隙用的合适调整参数。尽管本文未公开特定参数,但实验的析因设计方法能使本领域技术人员进行调整以产生靶标峰值孔径。

[0228] 这些结果的分析提供了许多不同的理解。使用已知尺寸的盐离子,研究具有已知微孔尺寸峰的阳极或阴极开发最大电容的能力提供了对离子发挥作用的有效尺寸以及何种孔径筛选出哪种离子的信息。使用本文公开的孔体积数据以及体系电容数据提供了对开发具有较大四乙铵阳离子与较小的四甲铵阳离子或四氟硼酸盐阴离子的电容所需的最小孔径的识别。当孔隙过小以不能使离子电吸附至孔隙壁表面时,一种用作电极的靶标碳材料为微孔隙峰恰好高于阈值的体系,同时使孔体积在其它范围中最小化。

[0229] 当与特定范围内的孔体积共同用作性能度量时,实验的析因设计方法指示如何调节工艺参数以使孔径体积在该孔径范围中最大化。

[0230] 在电场不存在的情况下,当电解质离子在无约束溶剂中为游离的时,它们通常由溶剂离子包围,这有助于平衡它们的电荷。期望这在某种程度仍然发生,尽管在孔隙内存在强电场和狭窄的空间。各个离子对保持自身成为溶剂化物具有不同倾向,因此具有不同的有效尺寸,即对强溶剂化物更大并对弱溶剂化物更小。上述离子筛选研究评价了这些盐保持为溶剂化物的程度,以及何种尺寸孔隙为合适的。

[0231] 如上所述,一种使纳米结构碳电极的能量密度最大化的方法为产生对电吸附至该电极表面的离子而言为适当尺寸的孔隙。将具有适于阴离子的孔径分布和适于阳离子的另一孔径分布的活性炭装配在非对称电池中,其能够超过其它对称电池的电容和能量密度。

[0232] E. 干燥的超纯聚合物凝胶和超纯合成碳材料的用途

[0233] 诸如超纯合成无定形碳材料的超纯合成碳材料能用在需要稳定、高表面积的微孔隙和中孔隙结构的装置中。公开的碳材料的应用实例包括但不限于:能量存储和分配装置;超级电容器电极;伪电容器电极;电池电极;铅酸电池电极;气体扩散电极,其包括锂空气电池和锌空气电池;锂离子电池和电容器(例如作为阴极材料);在电化学体系中用于其它活性材料的导电收集器/支架;纳米结构材料支持支架;固态气体存储器(例如, H_2 和 CH_4 存储器);盐水的电容去电离;生物医学应用,包括中毒控制和药物控释;空气过滤;水过滤;化学过滤;催化剂转化器;隔热;色谱填充物;吸附剂和用于其它催化作用的碳基支架支持结构,例如氢存储或燃料电池电极。

[0234] 公开的碳材料还可以在动能收集应用中使用,例如混合动力机动车辆、重型混合动力、全机动车辆、起重机、铲车、升降机、电动轨道、混合机车以及电动自行车。超纯合成无定形碳材料还可以在电气备用应用中使用,例如:UPS、数据中心桥式电源、电压骤降补偿、电动制动执行器、电动门执行器、电子产品、电信塔桥式电源。可以使用本公开的超纯合成活性炭的需要脉冲电源的应用包括但不限于:板网稳定;电子产品,包括手机、PDA、相机闪光灯、电动玩具;风力涡轮叶片节距执行器;功率品质/功率调节/频率调节;电动增压器。超纯合成无定形碳材料的其它应用包括在下述中的用途:汽车启动和制动系统、电动工具、闪

光灯、个人电子产品、自包含的太阳能照明系统、RFID片和系统、用于测量装置功率的风场显色剂、感应器、脉冲激光系统和移相器。

[0235] 公开的碳材料还可在超纯度为决定性的应用中使用,例如在医药、电子、化学分析、mems(微型机械)和生物领域中使用。所有类型的化学和电化学感应器或探测器将经历更少的杂质干扰或经历更少的由杂质引起或催化的副反应。实例为空气中的杂质(爆炸物、危险化学物、合成的突出部分)或水中的杂质,诸如有机液体中的有机物或水杂质。

[0236] 碳的酸/碱性质很大程度上为包含化学吸附的氧的杂质的函数。因此,超纯合成无定形碳材料可用于期望控制碳材料的酸/碱性质的应用。

[0237] 碳用作化学制备材料中的反应物,并且用作电化学制备材料中的电极。因此,公开的碳材料在化学和电化学制备高纯度材料,尤其是金属,中得到应用。公开的碳材料还可用作锌-锰氧化物电池(通常为手电筒电池)和锌-卤素电池中的电极,并且并入碳-超纯聚合物复合物以用作导电粘合剂和封条,以及用于使辐射泄漏最小化。

[0238] 本文公开的干燥超纯聚合物凝胶在许多应用中得到使用。例如,干燥超纯聚合物凝胶可用作木材粘合剂(例如,用于夹板和刨花板)、将织物和金属粘合至橡胶(例如,橡胶轮胎)、过滤介质、介电绝缘、隔热以及用作复合材料(例如,玻璃纤维和碳纤维等)中的树脂。

[0239] 1. 超级电容器装置

[0240] EDLC使用浸入电解质溶液的电解作为它们的能量存储元件。通常,浸入电解质或注有电解质的多孔隔离器确保了电极不发生彼此接触,避免电子电流直接在电极间流动。同时,多孔隔离器使离子电流以两个方向流经电极间的电解质,由此在电解和电解质间的界面处形成双层电荷。

[0241] 当在EDLC的电极对间施加电势时,在电解质内存在的离子被吸引至相反电荷电极的表面,并且向该电极迁移。因此,产生了相反电荷离子层,并且保持在各个电极表面附近。在相应电极表面的这些离子层和电荷层之间的电荷分离层中存储电能。实际上,电荷分离层基本表现为静电电容器。在由电势诱发的电场的影响下,通过电解液分子的取向和排列,还能将静电能存储在EDLC中。然而,该能量存储模式是次要的。

[0242] 包含诸如超纯合成无定形碳材料的超纯合成碳材料的EDLC能在多种期望高功率的电子装置中应用。因此,在一个实施方案中,提供了包含超纯合成碳材料的电极。在另一实施方案中,提供了包含超纯合成无定形碳材料的电极。在其它实施方案中,电极包含超纯合成活性炭材料,例如包含超纯合成活性无定形碳材料。在其它实施方案中,提供了包括包含超纯合成碳材料的电极的超级电容器。在前述的其它实施方案中,超纯合成碳材料为超纯合成无定形碳材料,例如为超纯合成活性无定形碳材料。

[0243] 公开的碳材料在许多电子装置中得到应用,例如,无线用户和商业装置,诸如数码相机、笔记本PC、医疗装置、位置跟踪装置、汽车装置、紧凑型闪存装置、移动电话、PCMCIA卡、手持装置和数码音乐播放器。超级电容器还应用在重型设备中,例如:挖掘机和其它推土设备;铲车;垃圾车;用于港口和建筑的起重机;以及运送系统,例如公共汽车、汽车和火车。

[0244] 在一个实施方案中,包含超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料的超级电容器装置包括的重量功率为至少10W/g、至少15W/g、至少20W/g、至少25W/g、至少30W/g或至少

35W/g。在另一实施方案中,包含超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料的超级电容器装置包括的体积功率为至少5W/cc、至少10W/cc、至少15W/cc或至少20W/cc。在另一实施方案中,包含超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料的超级电容器装置包括的重量能量为至少2.5Wh/kg、至少5.0Wh/kg、至少7.5Wh/kg、至少10Wh/kg、至少12.5Wh/kg、至少15.0Wh/kg、至少17.5Wh/kg、至少20.0Wh/kg、至少22.5Wh/kg或至少25.0Wh/kg。在另一实施方案中,包含超纯合成活化碳的超级电容器装置包括的体积能量为至少1.5Wh/升、至少3.0Wh/升、至少5.0Wh/升、至少7.5Wh/升、至少10.0Wh/升、至少12.5Wh/升、至少15Wh/升、至少17.5Wh/升或至少20.0Wh/升。

[0245] 在所述的一些实施方案中,采用1.0M四氟硼酸四乙铵的乙腈(在AN中为1.0M的TEATFB)电解质溶液和0.5秒时间常数,通过从2.7V至1.89V的恒电流放电来测量包含超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料的超级电容器装置的重量功率、体积功率、重量能量和体积能量。

[0246] 在一个实施方案中,包含超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料的超级电容器装置包括至少2.5W/g的重量功率、至少10.0W/cc的体积功率、至少5.0Wh/kg的重量能量和至少3.0Wh/L的体积能量。

[0247] 在另一实施方案中,包含超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料的超级电容器装置包括至少15W/g的重量功率、至少10.0W/cc的体积功率、至少20.0Wh/kg的重量能量和至少12.5Wh/L的体积能量。

[0248] 在一个实施方案中,包含超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料的超级电容器装置包括的重量电容为至少15F/g、至少20F/g、至少25F/g、至少30F/g或至少35F/g。在另一实施方案中,包含超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料的超级电容器装置包括的体积电容为至少10F/cc、至少15F/cc、至少18F/cc、至少20F/cc、至少22F/cc或至少25F/cc。在所述的一些实施方案中,使用5秒时间常数并且采用1.8M四氟硼酸四乙铵的乙腈(在AN中为1.8M的TEATFB)电解质溶液和0.5A/g、1.0A/g、4.0A/g或8.0A/g的电流密度,通过从2.7V至0.1V的恒电流放电来测量重量电容和体积电容。

[0249] 在一个实施方案中,本公开提供了包含如本文所公开的超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料的超级电容器,其中在电压保持期之后,包含超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料的超级电容器的初始电容(即,在经过电压保持之前的电容)的降低百分率小于包含已知碳材料的超级电容器的初始电容的降低百分率。在一个实施方案中,在65°C下,在2.7V的保持电压持续24小时之后,包含超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料的超级电容器剩余的初始电容的百分率为至少90%、至少80%、至少70%、至少60%、至少50%、至少40%、至少30%、至少20%或至少10%。在所述的其它实施方案中,在0.5A/g、1A/g、4A/g或8A/g的电流密度下测量在保持电压期之后剩余的原始电容的百分率。

[0250] 在另一实施方案中,本公开提供了包含如本文所公开的超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料的超级电容器,其中在重复电压循环之后,包含超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料的超级电容器的初始电容的降低百分率小于经过相同条件的包含已知碳材料的超级电容器的初始电容的降低百分率。例如,在一个实施方案中,在4A/g的电流密度下,在包含2V至1V间循环的1000次、2000次、4000次、6000次、8000次或1000次电压循环活动之后,包含超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料的超级电容器剩余的初始电容的百分

率大于包含已知碳材料的超级电容器剩余的初始电容的百分率。在另一实施方案中,在4A/g的电流密度下,在包含2V至1V间循环的1000次、2000次、4000次、6000次、8000次或1000次电压循环活动之后,包含超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料的超级电容器剩余的初始电容的百分率为至少90%、至少80%、至少70%、至少60%、至少50%、至少40%、至少30%、至少20%或至少10%。

[0251] 如上所述,能将超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料并入超级电容器装置。在一些实施方案中,使用Labomi 11气流研磨机在氮气环境中进行操作,将超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料研磨至平均粒径为约10微米。尽管希望不受理论限制,但应认为该精细粒径增加了颗粒与颗粒的导电性,以及能制备非常薄的片电极。气流研磨机基本通过将碳在由高压氮推进的盘形腔室内旋转来使碳与其自身进行碾磨。当供给更大颗粒时,离心力将它们推至腔室外部;当它们彼此碾磨时,颗粒向中心迁移,其中,一旦它们已达到适当的尺寸,则它们最终离开碾磨腔室。

[0252] 在其它实施方案中,在气流研磨之后,将碳与纤维性特氟纶粘合剂(3%重量比)混合以将颗粒以片的形式保持在一起。将碳特氟纶混合物捏合,直至达到均匀一致。然后,使用导致50微米最终厚度的高压辊成型,将混合物卷成片。在干燥氩气环境下,将这些电极冲压为盘形并加热至195°C以去除水和/或其它空气运输的污染物。将电极称重并使用卡尺测量它们的大小。

[0253] 使用适当的电解液湿润EDLC的碳电极。用于本申请装置中的电解液中使用的溶剂的实例包括但不限于碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、环丁砜、甲基环丁砜和乙腈。这类溶剂通常与溶质混合,所述溶质包括:四烷基铵盐,诸如TEATFB(四氟硼酸四乙铵)、TEMATFB(四氟硼酸三乙基甲铵)、EMITFB(四氟硼酸1-乙基-3-甲基咪唑)、四甲铵或基于三乙铵的盐。此外,电解质可为水基酸性或碱性电解质,例如弱硫酸或氢氧化钾。

[0254] 在一些实施方案中,使用1.0M的四氟硼酸四乙铵的乙腈(在AN中为1.0M的TEATFB)电解质溶液湿润电极。在其它实施方案中,使用1.0M的四氟硼酸四乙铵的碳酸丙烯酯(在PC中为1.0M的TEATFB)电解质溶液湿润电极。这些为在研究和工业中均使用的常规电解质,并且被认为用于评价装置性能的标准。在其它实施方案中,在诸如氩气手套箱(glove box)的惰性环境中组装对称碳-碳(C-C)电容器,并且30微米厚的NKK多孔膜用作隔离器。一旦组装,可根据样品的孔隙率而将样品在电解质中浸渍20分钟或更长时间。

[0255] 在一些实施方案中,在生物VMP3电化学工作台上,在多种电压(从1.0V至2.5V的最大电压)和电流水平(1mA至10mA)下,使用循环伏安法(CV)、计时电势分析法(CP)和阻抗谱来测量电容和功率输出。在该实施方案中,可以使用下述公式从电势图的放电曲线中计算电容:

$$[0256] \quad \text{方程1 } C = \frac{I \times \Delta t}{\Delta V}$$

[0257] 其中I为电流(A)且 ΔV 为电压降, Δt 为时间差。因此在该实施方案中,测试电容器为对称碳-碳(C-C)电极,因此,由下述来测定比电容:

$$[0258] \quad \text{方程2 } C_s = 2C/m_e$$

[0259] 其中 m_e 为单个电极的质量。可以使用下式测定比能量和功率:

[0260] 方程3
$$E_s = \frac{1}{4} \frac{CV_{max}^2}{m_g}$$

[0261] 方程4 $P_s = E_s / 4ESR$

[0262] 其中,C为测量的电容,V_{最大}为最大测试电压,并且ESR为由放电开始时的电压降获得的等效串联电阻。或者,ESR能得自阻抗谱。

[0263] 2. 电池

[0264] 公开的碳材料还发现在许多类型的电池中用作电极。一种这类电池为金属空气电池,例如,锂空气电池。锂空气电池通常包括在阳极和阴极间插入的电解质。阳极通常包括诸如氧化锂或过氧化锂的锂化合物,并且其用于氧化或还原氧。负极电极通常包括吸附和释放锂离子的含碳物质。对于超级电容器,希望包含更高纯度碳材料的诸如锂空气电池的电池优于包含已知碳材料的电池。因此,在一个实施方案中,本发明提供了金属空气电池,例如,锂空气电池,其包含如本文所公开的超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料。

[0265] 还期望许多具有更高纯度碳材料的其它电池,例如,锌-碳电池、锂/碳电池、铅酸电池等表现得更好。本领域技术人员应认识到其它特定类型的含碳电池将由于更高纯度的碳而受益。因此,在另一实施方案中,本发明提供了电池,特别是锌/碳、锂/碳电池或铅酸电池,其包含本文所公开的超纯合成碳材料或超纯合成无定形碳材料。

实施例

[0266] 根据本文公开的方法,制备下列实施例中公开的超纯聚合物凝胶、冻凝胶、热解的冻凝胶和超纯合成无定形碳材料。从商业来源获得试剂级纯度或更高纯度的化学物,并且按照从供应商接受的使用无需进一步纯化。

[0267] 除非另有所指,通常采用下述条件。在二元溶剂体系中,在催化剂存在下,将酚化合物和醛反应。酚化合物与醛的摩尔比通常为0.5比1。在90℃下,使反应在密封玻璃安瓿中孵育至少24小时或直至完成凝胶。生成的超纯聚合物水凝胶包含水,但不包含有机溶剂,并且不进行溶剂交换,即将水交换为有机溶剂,例如叔丁醇。然后,将超纯聚合物水凝胶整体进行诸如研磨的物理破坏以形成平均直径小于约30mm的超纯聚合物水凝胶颗粒。除非另有所指,然后将颗粒快速冷冻,通常通过浸入冷流体(例如,液氮或乙醇/干冰)并冻干。通常,在将包含冷冻的超纯聚合物水凝胶颗粒的托盘装载在冷干机搁板上之前,将冻干机搁板预冷至-50℃。用于冻干的腔室压力通常为50毫托至1000毫托,并且搁板温度为+10℃至+25℃。或者能将搁板温度设定得更低,例如为0℃至+10℃。或者,能将搁板温度设定得更高,例如为25℃至+40℃。

[0268] 通常,在800℃至1200℃的温度下,在氮气环境中通过加热来热解干燥的超纯聚合物水凝胶,时间为实施例中规定的时间。活化条件通常包括在900℃至1000℃下,在CO₂环境中将热解的超纯聚合物水凝胶加热实施例中规定的时间。具体的高温分解和活化条件在下述实施例中描述。

[0269] 实施例1

[0270] 从100%乙酸溶液中制备RF凝胶

[0271] 由“纯”乙酸(即无水乙酸)制备一些列RF凝胶。使用不同水平的碳酸铵(作为“催化

剂”)来制备三种样品,即:无、以及约100R/C和约25R/C。手动破碎这些样品以生成颗粒,通过浸入液氮而冷冻,并且冻干。在表1中示出这些试剂以及它们的比表面积的概述。三种样品均为整体的并且为橙色。包含碳酸铵的那些样品的颜色强度更大。三种样品的比表面积为 $597\text{m}^2/\text{g}$ 至 $644\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0272] 图1示出这些样品的增加的孔体积对孔宽度。没有催化剂而制备的样品的DFT平均孔径为约 185Å ,宽峰为约 100Å 至 1000Å ,并且次峰在约 14Å 处(并且之间相对缺乏孔体积)。相反,当添加催化剂时,主宽峰证明了分布变化朝向更低的孔宽度(还在约 12Å 至 16Å 处存在次峰)。包含约100R/C和约25R/C的碳酸铵的样品的DFT平均孔径分别为约 78Å 和 45Å 。有趣地,这些后面的样品相对缺乏高于 300Å 的孔隙。

[0273] 表1

[0274] 由100%乙酸溶液制备的凝胶的总结

[0275] (在添加甲醛之间未添加水)

[0276]

样品	R/S	R/C	最终 pH	胶凝条件	干燥的凝胶的比表面积(m^2/g)
003-113-2	0.3	∞	2.0	O/N @ 90 °C	644
003-113-3	0.3	95	1.9		597
003-113-4	0.3	25	2.1		605

[0277] 缩写:R/S=间苯二酚与溶剂的比(以 g/mL 计);R/C=间苯二酚与催化剂的比(以 g/g 计);O/N=过夜,通常为约18小时。

[0278] 实施例2

[0279] 从90:10的乙酸:水(体积:体积)溶液中制备RF凝胶

[0280] 为了检测在体系中添加少量水的影响,从乙酸:水为90:10体积:体积比(在添加甲醛之前)的混合溶剂制备一系列的RF凝胶。使用不同水平的碳酸铵来制备三种样品,即:无、以及约100R/C和约25R/C。手动破碎这些样品以生成颗粒,通过浸入液氮而冷冻,并且冻干。

[0281] 在表2中示出这些试剂以及它们的比表面积的总结。三种样品均为整体的并且为橙色。包含碳酸铵的那些样品的颜色强度更大。三种样品的比表面积为 $586\text{m}^2/\text{g}$ 至 $653\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0282] 图2示出这些样品的增加的孔体积对孔宽度。没有催化剂而制备的样品的DFT平均孔径为约 160Å ,宽峰为约 100Å 至 1000Å ,并且次峰在约 11Å 和 13Å 处(并且之间相对缺乏孔体积)。相反,当添加催化剂时,主宽峰证明了分布变化朝向更低的孔宽度(还在约 12Å 至 15Å 处存在次峰)。包含约100R/C和约25R/C的碳酸铵的样品的DFT平均孔径分别为约 59Å 和 39Å 。总体而言,90:10的乙酸:水的样品的趋势与如上所讨论的将间苯二酚初始溶解在100%乙酸的情况下所观察到的那些相似。

[0283] 表2

[0284] 从50:50的乙酸:水(体积:体积)溶液(在添加甲醛之前)制备的RF凝胶的总结

[0285]

样品	R/S	R/C	最终 pH	胶凝条件	干燥的凝胶的比表 面积(m ² /g)
----	-----	-----	----------	------	-----------------------------------

[0286]

003-113-6	0.3	∞	1.3	O/N @ 90 °C	653
003-113-7	0.3	100	1.9		599
003-113-8	0.3	25	2.1		586

[0287] 缩写:R/S=间苯二酚与溶剂的比(以g/mL计);R/C=间苯二酚与催化剂的比(以g/g计);O/N=过夜,通常为约18小时。

[0288] 实施例3

[0289] 从50:50的乙酸:水(体积:体积)溶液中制备RF凝胶

[0290] 为了进一步检测添加水的影响,从50:50的乙酸:水(在添加甲醛之前)制备一些列RF凝胶。使用不同水平的碳酸铵来制备三种样品,即:无、以及约100R/C和约25R/C。添加乙酸铵制备第四种样品,比例为约25R/C。手动破碎这些样品以生成颗粒,通过浸入液氮而冷冻,并且冻干。

[0291] 在表3中示出这些制剂以及它们的比表面积的总结。四种样品均为整体的并且为橙色。包含碳酸铵或乙酸铵的那些样品的颜色强度更大。四种样品的比表面积为560m²/g至693m²/g。

[0292] 图3示出这些样品的增加的孔体积对孔宽度。没有催化剂而制备的样品的DFT平均孔径为约193 Å,宽峰为约100 Å至1000 Å,并且次峰在约14 Å处(并且之间相对缺乏孔体积)。相反,当添加催化剂时,主宽峰证明了分布变化朝向更低的孔宽度(还在约10 Å至14 Å处存在次峰)。包含约100R/C和约25R/C的碳酸铵的样品的DFT平均孔径分别为约79 Å和32 Å。包含约25R/C乙酸铵的样品的DFT平均孔径为约33 Å。总体而言,50:50的乙酸:水的样品的趋势与如上所讨论的将间苯二酚初始溶解在100%乙酸或90:10乙酸:水的情况下所观察到的那些相似。

[0293] 表3[0294] 从50:50的乙酸:水(体积:体积)溶液(在添加甲醛之前)制备的RF凝胶的总结

[0295]

样品	R/S	R/C	最终 pH	胶凝条件	干燥的凝胶的比表 面积(m ² /g)
----	-----	-----	----------	------	-----------------------------------

[0296]

003-117-1	0.3	∞	1.4	O/N @ 90 °C	693±27
003-117-2	0.3	95	2.0		663±23
003-117-3	0.3	25	2.5		600±40
003-117-4 (乙酸铵)	0.3	24	2.4		560

[0297] 缩写:R/S=间苯二酚与溶剂的比(以g/mL计);R/C=间苯二酚与催化剂的比(以g/g计);O/N=过夜,在该情况下,将添加的样品孵育额外一天,导致总时间为约36小时。当以平均和标准偏差形式给出比表面积时,从两个数据点计算数值。

[0298] 实施例4

[0299] 从25:75的乙酸:水(体积:体积)溶液中制备RF凝胶

[0300] 下一个体系主要由水、具体地为25:75的乙酸:水(在添加甲醛之前)组成。使用不同水平的碳酸铵来制备三种样品,即:无、以及约100R/C和约25R/C。通过添加乙酸铵制备第四种样品,比例为约25R/C。手动破碎这些样品以生成颗粒,通过浸入液氮而冷冻,并且冻干。

[0301] 在表4中示出这些制剂以及它们的表面积的总结。在表中还包括R/C比为10:1和1:1,使用乙酸铵制备的其它样品。在没有催化剂的情况下制备的样品为浅橙色,并且在干燥之后,冻凝胶的比表面积为约340m²/g。包含碳酸铵或乙酸铵的那些样品颜色更深(特别对于100R/C样品),并且还在本质上表现得更澄清。然而,以最高的乙酸铵水平,即,R/C为1:1,制备的样品为粘土状且均匀潮湿,并且具有极低的表面积。与缺乏催化剂的该系列的冻凝胶相比,包含25:1至100:1的R/C的碳酸铵或乙酸钠的那些具有超过700m²/g的更高的比表面积。以10和1的R/C使用乙酸铵制备的样品分别产生约427m²/g和3.4m²/g的更低的表面积。

[0302] 图4示出这些样品中的一些样品的增加的孔体积对孔宽度。没有催化剂而制备的样品具有约100 Å至大于1000 Å的宽峰,在1000 Å的孔宽度上具有基本增加的孔体积,并且具有在约13 Å处的次峰,并且BJH吸附平均孔宽度为193 Å。添加约100R/C的碳酸铵显著偏移了分布,尽管DFT吸附平均孔径与在没有催化剂所观察到的那些(约200Å)相似。包含约25R/C的碳酸铵或乙酸铵的样品表现出分布变化朝向更低的孔宽度,导致DFT平均孔径分别为92 Å和104 Å。在孔宽度为约12 Å至16 Å内,所有样品在增加的孔体积中具有峰。

[0303] 表4[0304] 从25:75的乙酸:水(体积:体积)溶液(在添加甲醛之前)制备的RF凝胶的总结

[0305]

样品	R/S	R/C	最终 pH	胶凝条件	干燥的凝胶的比表面积(m ² /g)
003-118-1	0.3	∞	2.3	O/N @ 90 °C	469
003-118-2	0.3	97	2.9		722
003-118-3	0.3	25	3.3		724
003-118-4 (乙酸铵)	0.3	24	3.1		728
003-127-3 (乙酸铵)	0.3	10	3.5		427
003-127-4 (乙酸铵)	0.3	1	3.9		3.4

[0306] 缩写:R/S=间苯二酚与溶剂的比(以g/mL计);R/C=间苯二酚与催化剂的比(以g/g计);O/N=过夜,通常为约18小时。

[0307] 实施例5

[0308] 从10:90的乙酸:水(体积:体积)溶液中制备RF凝胶

[0309] 以10:90的乙酸:水(在添加甲醛之前)制备类似系列的样品。使用不同水平的碳酸铵来制备三种样品,即:无、以及约100R/C和约25R/C。以约25R/C的比,通过添加乙酸铵制备第四种样品。手动破碎这些样品以生成颗粒,通过浸入液氮而冷冻,并且冻干。

[0310] 在表5中示出这些制剂以及它们的比表面积的总结。在没有催化剂的该系列中制备的样品在视觉上有些为整体的,但为粘土状并均匀潮湿,并且为极浅橙色。在干燥时,材料的极低的表面积为<1m²/g。具有铵盐的样品颜色较深,并且表现出较为透明。这些样品在冻凝胶状态下还表现出更高的比表面积。此外,存在对于更高水平的铵盐增加比表面积的趋势。

[0311] 图5示出得自包括铵盐的该系列的样品的增加的孔体积对孔宽度。所有三个样品的分布均相似,在更高量的催化剂存在下,具有朝向更小分布变化的趋势。具体地,与在R/C 25:1的碳酸铵和乙酸铵存在下,分别为187 Å 和 201 Å 相比,在R/C100:1的碳酸铵存在下,BHJ吸附平均孔宽度为338 Å。

[0312] 表5[0313] 从10:90的乙酸:水(体积:体积)溶液(在添加甲醛之前)制备的RF凝胶的总结

[0314]

样品	R/S	R/C	最终 pH	胶凝条件	干燥的凝胶的比表面积(m ² /g)
003-116-3	0.3	∞	2.2	O/N @ 90 °C	0.5
003-116-1	0.3	99	2.9		327±10
003-116-2	0.3	25	3.6		429
03-116-4	0.3	24	3.2		539±175

[0315] 缩写:R/S=间苯二酚与溶剂的比(以g/mL计);R/C=间苯二酚与催化剂的比(以g/

g计);0/N=过夜,通常为约18小时。

[0316] 实施例6

[0317] 从1:99的乙酸:水(体积:体积)溶液中制备RF凝胶

[0318] 此外,研究乙酸与水的更低比例,即1:99(在添加甲醛之前)。使用不同水平的碳酸铵来制备三种样品,即:无、以及约100R/C和约25R/C。以约25R/C的比,通过添加乙酸铵制备第四种样品。手动破碎这些样品以生成颗粒,通过浸入液氮而冷冻,并且冻干。

[0319] 在表6中示出这些制剂以及它们的比表面积的总结。三种样品均为粘土状并且均匀潮湿。没有催化剂而制备的样品表现出 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 的极低表面积。与在更高量的乙酸下制备的样品相比,该系列样品通常为浅橙色并且本质上为不透明的。添加铵盐的样品适当地表现出 $140\text{m}^2/\text{g}$ 至 $278\text{m}^2/\text{g}$ 的高比表面积,但通常低于从以更高乙酸含量而制备的样品中所获得的数值。

[0320] 表6

[0321] 从1:99的乙酸:水(体积:体积)溶液(在添加甲醛之前)制备的RF凝胶的总结

[0322]

样品	R/S	R/C	最终 pH	胶凝条件	干燥的凝胶的比表面积(m^2/g)
003-119-1	0.3	∞	2.9	O/N @ 90 °C	1.5
003-119-2	0.3	101	4.3		210
003-119-3	0.3	25	5.0		140
03-119-4	0.3	24	4.3		278

[0323] 缩写:R/S=间苯二酚与溶剂的比(以g/mL计);R/C=间苯二酚与催化剂的比(以g/g计);0/N=过夜,通常为约18小时。

[0324] 实施例7

[0325] 多种RF凝胶的PH值和表面特性之间的关系

[0326] 在图6中示出所有样品的比表面积对pH的图表。能够看出,随着pH值降低,存在朝向更高比表面积的大体趋势。然而,显著例外为样品003-116-3和003-119-1(其为从研究的两个最低乙酸含量制备的材料,并且不包含任何铵盐)以及样品003-127-4(其从25%乙酸和研究的最高量的乙酸铵(R/C=1)制备)。类似的pH对DFT吸附平均孔宽度的图表不表现任何可识别的趋势。因此,似乎单独的pH值不为调整RF超纯聚合物凝胶中的孔宽度分布的控制变量,并且认为必须伴随着添加的催化剂量(和类型),在该情况下,催化剂为碱性铵盐,具体为碳酸盐或乙酸盐。

[0327] 实施例8

[0328] 从25:75的乙酸:水以及0.6的RS比制备RF凝胶

[0329] 图7示出从25:75的乙酸:水制备的RF超纯聚合物凝胶的数据,并且在该情况下,RS为相对高,即为0.6。该系列的样品为坚硬的且为整体的,并且与对应的缺少任何铵盐的超纯聚合物凝胶(比表面积为 $271\text{m}^2/\text{g}$)相比,具有铵盐的样品表现出显著更高的比表面积($591\text{m}^2/\text{g}$ 至 $612\text{m}^2/\text{g}$)。

[0330] 表7

[0331] 从25:75的乙酸:水(体积:体积)溶液(在添加甲醛之前)以及RS=0.6中制备的RF

凝胶的总结

	样品	R/S	R/C	最终 pH	胶凝条件	干燥的凝胶的比表面积(m ² /g)
[0332]	006-048-1	0.6	∞	2.9	72 小时 @ 90 °C	271
	006-048-2	0.6	100	3.6		612
	006-048-3	0.6	25	4.1		595
	006-048-4	0.6	25	3.9		591

[0333] 缩写:R/S=间苯二酚与溶剂的比(以g/mL计);R/C=间苯二酚与催化剂的比(以g/g计)。

[0334] 实施例9

[0335] RF超纯聚合物凝胶的高温分解

[0336] 将得自上述讨论的那些的八个样品热解。在表8中提供了这些样品的细节。表中的所有样品均通过在900°C下孵育60分钟的滞留时间而热解。当高温分解时,重量损失为53±3%。一般而言,热解的凝胶的比表面积与在热解前的干燥超纯聚合物凝胶的比表面积相似。

[0337] 表8

[0338] 热解的样品的总结

	样品	干燥的凝胶的比表面积(m ² /g)	高温分解重量损失(%)	热解的凝胶比表面积(m ² /g)
[0339]	003-116-4 PC	539±179	56	743
	003-117-1 PC	693±27	57	697
	003-117-2 PC	663±23	57	699
	003-117-3 PC	600±40	56	548
	003-117-4 PC	560	56	573
	003-118-2 PC	722	52	705±24
	003-118-3 PC	724	52	702
	003-118-4 PC	728	51	689±24

[0340] 热解的凝胶的孔径分布与热解前的干燥的超纯聚合物凝胶的孔径分布有关。具体地,相对于孔宽度朝向更低的孔宽度,存在朝向增加的孔体积变化的趋势。例如,图7显示在高温分解之前(图7A)和之后(7B),样品003-117-2的增加的孔体积对孔宽度的图表。能看到总体分布是类似的,在高温分解之后,具有朝向更低孔宽度的轻微变化。

[0341] 在图8、图9、图10和图11中分别对样品003-117-4、003-118-2、003-118-3和003-118-4提供了其它实例。在各个情况下,热解的样品的孔宽度分布(图8B、9B、10B和11B)反映了在高温分解之前干燥的超纯聚合物凝胶(并且朝向更小孔宽度的稍微向下变化)(图8A、

9A、10A和11A)。这些数据对于表明将干燥超纯聚合物凝胶的可调性实施为热解材料的可调性而言至关重要。

[0342] 实施例10

[0343] 超纯合成活性炭材料的制备

[0344] 从热解的样品中制备超纯合成活性炭材料。在表9中示出制备的超纯合成活性炭材料的总结。在图12中描述了活化过程期间重量损失百分比对比比面积的图表。如所观察的,存在随着增加的活化重量损失而增加比表面积的趋势。对于给定的活化重量损失,观察到的趋势为在热解材料中具有高比表面的样品趋于在活性炭中具有更高的比表面积。这些数据表明能从本文所述的超纯聚合物凝胶制剂中制备高比表面积超纯合成活性炭。

[0345] 表9

[0346] 活性炭样品概述

[0347]

样品	热解的凝胶比表面积(m ² /g)	活化条件	活化(总)重量损失(%)	活性炭比表面积(m ² /g)
003-116-4 AC	743	20 分钟, 900°C	13	910
003-116-4 AC2		110 分钟, 900°C	87	2895
003-117-1 AC	697	90 分钟, 900°C	40	1565
003-117-3 AC	548	45 分钟, 900°C	38	1245
003-117-3 AC2		90 分钟, 900°C	98	2906
003-117-4 AC	573	45 分钟, 1000°C	41	1808

[0348]

003-118-4 AC	689±24	100 分钟, 900°C	25	1203
003-118-4 AC2		45 分钟, 1000°C	83	2716

[0349] 在图13中示出从本文所述的RF超纯聚合物凝胶中制备的活性炭的孔体积分布的实例。在该情况下,超纯合成活性炭材料,即003-118-AC2,具有反映出热解样品(参见图11)的孔体积分布。这些数据对于表明调整超纯聚合物凝胶孔隙和表面特性的能力将被转化为在由超纯聚合物凝胶制备的超纯合成热解碳材料和超纯合成活性炭材料中调节特性的能力而言至关重要。

[0350] 实施例11

[0351] 干燥的超纯聚合物凝胶的制备

[0352] 根据本文公开的方法,从由水和乙酸(75:25)、间苯二酚、甲醛和乙酸铵组成的二元溶剂体系制备超纯聚合物凝胶。然后,将材料升温放置以进行胶凝作用从而产生超纯聚合物凝胶。由超纯聚合物凝胶产生超纯聚合物凝胶颗粒并经过4750微米目筛,并且所述超纯聚合物凝胶颗粒通过浸入液氮而冷冻,并且以3g/in²至7g/in²的装载量装载于冻干机托盘中并冻干。干燥时间(由产物达到2°C的搁板温度内的时间推定)与装载在冻干机搁板上的产物有关。

[0353] 使用Micromeritics表面积和孔隙率分析仪(TriStar II型),通过氮表面分析来

检测干燥凝胶的表面积。使用BET法测量的比表面积为约 $500\text{m}^2/\text{g}$ 至 $700\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0354] 实施例12

[0355] 从干燥的超纯聚合物凝胶制备超纯热解的合成碳材料

[0356] 在 850°C 下,通过穿过氮气流速为 $200\text{L}/\text{h}$ 的旋转窑(具有内直径为3.75的铝管)使如实施例11所述的干燥凝胶热解。在高温分解时的重量损失为约52%。

[0357] 使用表面积和孔隙率分析仪,由氮气表面分析来检测热解的干燥超纯聚合物凝胶的表面积。使用标准BET法测量的比表面积为约 $600\text{m}^2/\text{g}$ 至 $700\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0358] 实施例13

[0359] 超纯合成活性炭的制备

[0360] 在 $30\text{L}/\text{min}$ 的 CO_2 流速下,在 900°C 通过多次经过旋转窑(具有内直径为2.75的铝管)活化实施例12所述的热解的合成碳材料,导致约45%的总重量损失。

[0361] 使用表面积和孔隙率分析仪,由氮气表面分析来检测超纯合成活性炭的表面积。使用BET法而测量的比表面积为约 $1600\text{m}^2/\text{g}$ 至 $2000\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0362] 实施例14

[0363] 通过气流研磨微粉化超纯合成活性炭

[0364] 使用2英寸直径气流研磨机Jet Pulverizer Micron Master,气流研磨得自实施例13的超纯合成活性炭。条件为每小时约0.71lbs的超纯合成活性炭,氮气流为每分钟约20scf以及压力为约100psi。在气流研磨之后的平均粒径为约8微米至10微米。

[0365] 实施例15

[0366] 干燥的超纯聚合物凝胶的制备

[0367] 根据本文公开的方法,从由水和乙酸(75:25)、间苯二酚、甲醛和乙酸铵组成的二元溶剂体系制备超纯聚合物凝胶。然后,将材料升温放置以进行胶凝作用从而产生超纯聚合物凝胶。由超纯聚合物凝胶产生超纯聚合物凝胶颗粒并经过4750微米目筛,并且所述超纯聚合物凝胶颗粒通过浸入液氮而冷冻,并且以 $3\text{g}/\text{in}^2$ 至 $7\text{g}/\text{in}^2$ 的装载量而装载于冻干机托盘中并冻干。干燥时间(由产物达到 2°C 的搁板温度内的时间推定)与装载在冻干机搁板上的产物有关。

[0368] 使用Micromeritics表面积和孔隙率分析仪(TriStar II型),通过氮气表面分析来检测干燥凝胶的表面积。使用BET法测量的比表面积为约 $500\text{m}^2/\text{g}$ 至 $700\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0369] 实施例16

[0370] 从干燥的超纯聚合物凝胶制备超纯热解的合成碳材料

[0371] 在 850°C 下,通过穿过氮气流速为 $200\text{L}/\text{h}$ 的旋转窑(具有内直径为3.75的铝管)使如实施例15所述的干燥凝胶热解。在高温分解时的重量损失为约51%。

[0372] 使用表面积和孔隙率分析仪,由氮气表面分析来检测热解的干燥超纯聚合物凝胶的表面积。使用标准BET法测量的比表面积为约 $600\text{m}^2/\text{g}$ 至 $700\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0373] 实施例17

[0374] 超纯合成活性炭的制备

[0375] 在具有 $6.7\text{L}/\text{min}$ 的 CO_2 流速的二氧化硅管(3.75英寸的内直径)中,通过在 900°C 下孵育而活化实施例16中所述的热解的合成碳材料,从而实现约54%的最终重量损失(与起始的热解碳相比)。

[0376] 使用表面积和孔隙率分析仪,由氮气表面分析来检测干燥的凝胶的表面积。使用BET法测量的比表面积为约1600m²/g至2000m²/g。

[0377] 实施例18

[0378] 超纯合成活性炭和对比碳的纯度分析

[0379] 通过质子诱发的X射线发射(PIXE)来检测超纯合成活性炭样品的杂质含量。PIXE为工业标准、高灵敏且准确的测量方法,其通过激发样品中的原子来产生检测到的特征X射线,并识别和量化该X射线强度,从而同时进行元素分析。PIXE能够测定原子序数为11至92(即从钠到铀)的所有元素。

[0380] 在表10中显示对比用途的本文公开的超纯合成碳以及其它活性炭的PIXE杂质(Imp.)数据。样品1为实施例13的超纯合成活性炭,样品2为实施例14的超纯合成微粉化的活性炭,样品3为实施例17的超纯合成活性炭,样品4为实施例35的超纯合成活性炭,样品5为实施例38的超纯合成活性炭,样品6为得自Kansai Coke and Chemicals Co.,Ltd.(Kakogawa, Japan)的标示为“MSP-20”的活性炭,样品7为得自Kuraray Chemical Co.(Osaka, Japan)的标示为“YP-50F(YP-17D)”的活性炭。

[0381] 如表10所示,与其它已知的活性炭样品相比,本公开的超纯合成活性炭具有更低的PIXE杂质含量和更低的含灰量。

[0382] 表10

[0383] 超纯合成活性炭和对比碳的纯度分析

[0384]

杂质	杂质浓度(PPM)						
	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6	样品 7
Na	ND*	ND	ND	ND	ND	353.100	ND
Mg	ND	ND	ND	ND	ND	139.000	ND
Al	ND	ND	ND	ND	ND	63.850	38.941
Si	53.840	92.346	25.892	17.939	23.602	34.670	513.517
P	ND	ND	ND	ND	ND	ND	59.852
S	ND	ND	ND	ND	ND	90.110	113.504
Cl	ND	ND	ND	ND	ND	28.230	9.126
K	ND	ND	ND	ND	ND	44.210	76.953
Ca	21.090	16.971	6.141	9.299	5.504	ND	119.804
Cr	ND	ND	ND	ND	ND	4.310	3.744
Mn	ND	ND	ND	ND	ND	ND	7.552
Fe	7.582	5.360	1.898	2.642	1.392	3.115	59.212
Ni	4.011	3.389	0.565	ND	ND	36.620	2.831
Cu	16.270	15.951	ND	ND	ND	7.927	17.011
Zn	1.397	0.680	1.180	1.130	0.942	ND	2.151
总计 (含灰量%)	104.190 (0.018)	134.697 (0.025)	35.676 (<0.007)	31.010 (0.006)	31.44 (0.006)	805.142 (0.13)	1024.198 (0.16)

[0385] *ND=PIXE分析未检测到

[0386] 实施例19

[0387] 超纯合成活性炭的电化学性能

[0388] 分析实施例13的超纯合成活性炭(即样品#1)的电化学性能,特别是其作为EDLC的电极材料的性能。下面描述制备电极、EDLC及其测试的具体细节。

[0389] 电容器电极包含99重量份的碳颗粒(平均粒径为5微米至15微米)和1重量份的特氟纶。在研钵和碾槌中将碳和特氟纶粉碎直至特氟纶均匀分布,并且复合物具有某些物理完整性。在混合之后,复合物碾平为平板,约50微米厚。将直径为约1.59cm的电极盘冲压出所述板。将电极放置在连接于干燥箱的真空烘箱中并在195°C下加热12小时。在电解制备期间,上述过程去除了从环境中吸附的水。在干燥之后,使电极冷却至室温,使用氩气填充烘箱中的环境,并且将电极移至烘干箱,在其中制备电容器。

[0390] 将碳电极放置在由1英寸(2.54cm)直径的碳涂覆铝箔盘和已热密封至铝的50微米厚聚乙烯密封圈形成的空腔中。然后以相同方法制备第二电极。向各个电极添加两滴包含1.8M的四氟硼酸四乙铵的乙腈溶液的电解质。使用0.825英寸直径的多孔聚丙烯隔离器覆盖各个电极。由彼此相对的隔离器将两个电极的一半夹在一起,并且将整个结构热压在一起。

[0391] 当完成时,电容器准备进行使用稳压器/信号发生器/频率响应分析器的电力测试。电容由恒电流放电法测量,其包括施加已知时间的电流脉冲并测量产生的电压曲线。通过选择给定时间和结束电压,由下式 $C = It / \Delta V$ 计算电容,其中,C=电容,I=电流,t=达到期望电压的时间,以及 ΔV =初始和最终电压间的电压差。通过将电容分别除以重量和体积获得基于两个碳电极的重量和体积的比电容。对于2.7V至1.89V之间的放电,在表11中报告了该数据。

[0392] 表11

[0393] 电容性能参数的总结

电容性能参数	测量值
重量功率*	13.1 W/g
体积功率*	8.7 W/cc
重量能量*	4.8 Wh/kg
[0394] 体积能量*	3.2 Wh/升
重量电容@ RC=5 **	22 F/g
体积电容@ RC=5 **	15 F/cc
重量电容@ RC=20 ‡	27 F/g
体积电容@ RC=20 ‡	18 F/cc

[0395] *使用在AN中的TEATFB,从2.7V至1.89V的恒电流放电,0.5秒的时间常数。

[0396] **从2.7V至0.1V的恒电流放电,5秒的时间常数。

[0397] ‡从2.7V至0.1V的恒电流放电,20秒的时间常数。

[0398] 实施例20

[0399] 超纯合成活性炭的制备

[0400] 在CO₂流速为15L/min的二氧化硅管(3.75英寸的内直径)中,通过在900℃下孵育活化实施例12中所述的热解的合成碳材料,从而实现约55%的最终重量损失(与起始的热解碳相比)。

[0401] 使用表面积和孔隙率分析仪,由氮气表面分析来检测干燥的凝胶的表面积。使用BET法测量的比表面积为约2000m²/g。测量的超纯合成活化的孔体积(Dv50)位于约1.8nm的孔径处。测量的超纯合成活化的孔体积(Dv5)位于约0.5nm的孔径处。测量的超纯合成活化的总孔体积为1.42cc/g。

[0402] 实施例21

[0403] 超纯合成活化的微粉化

[0404] 使用2英寸直径气流研磨机Jet Pulverizer Micron Master,气流研磨得自实施例20的超纯合成活化的。条件为每小时约0.71bs的超纯合成活化的,氮气流为每分钟约20scf以及压力为约100psi。在气流研磨之后的平均粒径(Dv50)为约6微米。在气流研磨之后的Dv95为约19微米。测量的超纯活化的总含灰量为0.008%。测量的超纯合成活化的振实密度为0.22g/cc。

[0405] 实施例22

[0406] 包含超纯合成活化的双电层电容器装置

[0407] 将实施例21的超纯合成活化的用作下述双电层电容器装置的电极材料。

[0408] 电容器电极包含99重量份的碳颗粒(平均粒径为5微米至15微米)和1重量份的特氟纶。在研钵和碾槌中将碳和特氟纶粉碎直至特氟纶均匀分布,并且复合物具有某些物理完整性。在混合之后,复合物碾平为平板,约50微米厚。将直径为约1.59cm的电极盘冲压出上述板。将电极放置在连接于干燥箱的真空烘箱中并在195℃下加热12小时。在电解制备期间,上述过程去除了从环境中吸附的水。在干燥之后,使电极冷却至室温,使用氩气填充烘箱中的环境,并且将电极移至干燥箱,在其中制备电容器。

[0409] 将碳电极放置在由1英寸(2.54cm)直径的碳涂覆铝箔盘和已热密封至铝的50微米厚聚乙烯密封圈形成的空腔中。然后以相同方法制备第二电极。向各个电极添加两滴包含1.8M的四氟硼酸四乙铵的乙腈溶液的电解质。使用0.825英寸直径的多孔聚丙烯隔离器覆盖各个电极。由彼此相对的隔离器将两个电极的一半夹在一起,并且将整个结构热压在一起。

[0410] 实施例23

[0411] 包含超纯合成活化的双电层电容器装置的电化学性能

[0412] 使实施例22中描述的装置经过使用稳压器/信号发生器/频率响应分析器的电力测试。电容由恒电流放电法测量,其包括施加已知时间的电流脉冲并测量随时间而产生的电压曲线。通过选择给定时间和结束电压,由下式 $C=It/\Delta V$ 来计算电容,其中,C=电容,I=电流,t=达到期望电压的时间,以及 ΔV =初始和最终电压间的电压差。通过分别用电容除以重量和体积获得基于两个碳电极的重量和体积的比电容。对于2.7V至1.89V之间的放电,在表12中报告了该数据。

[0413] 表12

[0414] 包含超纯合成活化的EDLC的电容性能参数

电容性能参数	测量值
[0415] 重量功率*	28.8 W/g
体积功率*	14.4 W/cc
重量能量*	7.4 Wh/kg

体积能量*	3.7 Wh/升
[0416] 重量电容@ RC=5 **	28 F/g
体积电容@ RC=5 **	14 F/cc
重量电容@ RC=20 ‡	29 F/g
体积电容@ RC=20 ‡	14 F/cc

[0417] *使用在AN中的TEATFB,从2.7 V至1.89 V的恒电流放电,0.5秒的时间常数

[0418] **从2.7 V至0.1 V的恒电流放电,5秒的时间常数。

[0419] ‡从2.7 V至0.1 V的恒电流放电,20秒的时间常数。

[0420] 实施例24

[0421] 包含市售活性炭的双电层电容器装置的电化学性能

[0422] 为了对比,还从两种其它市售活性炭:样品#6和样品#7制备装置。对于在2.7 V至1.89 V之间的放电,在表13中示出这些对比碳的重量功率和体积功率以及重量能量和体积能量性能数据。

[0423] 表13

[0424] 对比碳的电容性能参数

电容性能参数	样品 6 测量值	样品 7 测量值
[0425] 重量功率*	11.2 W/g	7.7 W/g
体积功率*	7.2 W/cc	6.2 W/cc
重量能量*	3.5 Wh/kg	3.0 Wh/kg
体积能量*	2.2 Wh/升	2.4 Wh/升

[0426] *使用在乙腈 (AN) 中的TEATFB,从2.7 V至1.89 V的恒电流放电,0.5秒的时间常数

[0427] 实施例25

[0428] 在电压保持条件下,与包含超纯合成活性炭的装置相比,包含市售活性炭的双电层电容器装置的电化学性能

[0429] 为了对比,从本文所公开的超纯合成活性炭或市售活性炭样品#6制备装置。如下述制备超纯合成活性炭。

[0430] 从根据本文公开的方法(即,由水和乙酸(75:25)、间苯二酚、甲醛和乙酸铵组成的

二元溶剂体系)制备的RF超纯聚合物凝胶,将其冷冻解冻、在约-30℃的冷冻机搁板上再冷冻,然后真空干燥来制备超纯合成活化碳样品#8。然后,与本文所述过程一致,将干燥的超纯聚合物凝胶在氮气下在850℃热解,然后在CO₂气流下在950℃活化。因此,制备的超纯合成活化碳具有:约0.42g/cm³的振实密度;约1836m²/g的比表面积;约0.95cm³/g的总孔体积;相对于总孔体积,直径小于或等于20nm的孔隙的约54%的孔体积分数;相对于总孔体积,直径小于或等于100nm的孔隙的约82%的孔体积分数;相对于总孔隙表面,直径小于或等于20nm的孔隙的约81%的孔隙表面分数;以及相对于总孔隙表面积,直径小于或等于100nm的孔隙的约97%的孔隙表面分数。

[0431] 与本文所述的过程一致,从根据本文公开的方法(即,由水和乙酸(75:25)、间苯二酚、甲醛和乙酸铵组成的二元溶剂体系)制备的RF超纯聚合物凝胶,将RF超纯聚合物凝胶颗粒浸入液氮中冷冻,真空干燥,然后在旋转窑中热解,整个窑具有三个分别设定为650℃、850℃和850℃的加热区,并且材料在氮气流下经过高温分解,然后在CO₂气流下在950℃活化,来制备超纯合成活化碳样品#9。制备的超纯合成活化碳具有:约0.42g/cm³的振实密度;约2148m²/g的比表面积;大于约0.93cm³/g的总孔体积;相对于总孔体积,直径小于或等于20nm的孔隙的约72%的孔体积分数;相对于总孔体积,直径小于或等于100nm的孔隙的大于约99%的孔体积分数;相对于总孔隙表面,直径小于或等于20nm的孔隙的约80%的孔隙表面分数;以及相对于总孔隙表面积,直径小于或等于100nm的孔隙的大于约99%的孔隙表面分数。

[0432] 在65℃下,使装置在保持在2.7V的电压下经历24小时。然后,在0.5A/g、1A/g、4A/g和8A/g的电流密度下(乙腈溶剂,TEATFB电解质),从2.7V至1.89V之间的恒电流放电来测试装置的电容。

[0433] 表14(样品#6)和表15以及表16(分别针对超纯合成活化碳样品8和样品9)示出与在电压保持过程之前相比,残留的相对重量电容的数据。数据显示对于市售活化碳,在电压保持过程之后,体积电容的显著降低。相反,包超纯合成活化碳的装置的性能降低量非常低。

[0434] 表14

[0435] 样品#6的电容性能参数

样品	电流密度(A/g)	在电压保持之前的电容百分比	在电压保持之后的电容百分比
[0436] 样品#6	0.5	100%	69%
	1	100%	60%
	4	100%	20%
	8	100%	0.6%

[0437] 表15

[0438] 超纯合成活化碳#8的电容性能参数

样品	电流密度(A/g)	在电压保持之前的电容百分比	在电压保持之后的电容百分比
[0439] 超纯合成活性炭#8	0.5	100%	91%
	1	100%	87%
	4	100%	58%
	8	100%	18%

[0440] 表16

[0441] 超纯合成碳#9的电容性能参数

样品	电流密度(A/g)	在电压保持之前的电容百分比	在电压保持之后的电容百分比
[0442] 超纯合成活性炭#9	0.5	100%	89%
	1	100%	85%
	4	100%	68%
	8	100%	54%

[0443] 实施例26

[0444] 在电压保持条件下,与包含超纯合成活性炭的装置相比,包含市售活性炭的双电层电容器装置的电化学性能

[0445] 为了对比,从本文所公开的超纯合成活性炭或市售活性炭:样品#6制成装置。如下述制备超纯合成活性炭。

[0446] 从根据本文公开的方法(即,由水和乙酸(75:25)、间苯二酚、甲醛和乙酸铵组成的二元溶剂体系)制备的RF超纯聚合物凝胶,将其在约-50℃的冷冻机搁板上冷冻,然后真空干燥,来制备超纯合成活性炭样品#10。然后,将干燥的超纯聚合物凝胶在氮气下在850℃热解,然后在CO₂气流下在900℃活化,与本文所述过程一致。因此,制备的超纯合成活性炭具有:约0.307g/cm³的振实密度;约1600m²/g的比表面积;约1.02cm³/g的总孔体积;相对于总孔体积,直径小于或等于2nm的孔隙的约59%的孔体积分数;相对于总孔体积,直径小于或等于10nm的孔隙的约76%的孔体积分数;相对于总孔隙表面,直径小于或等于2nm的孔隙的约94%的孔隙表面积分数;以及相对于总孔隙表面积,直径小于或等于10nm的孔隙的约98%的孔隙表面积分数。

[0447] 在室温下,使装置在保持在3.5V的电压下经历25小时。然后,在1mA、10mA、50mA的恒电流下(碳酸聚丙烯酯溶剂,TEATFB电解质),由3.5V和0.1V之间的恒电流放电对装置测量它们的电容。

[0448] 在表17(针对样品#6)和表18(针对超纯合成活性炭样品#10)示出与在电压保持过程之前相比,残留的相对体积电容的数据。数据表示对于市售活性炭,在电压保持过程之后,体积电容的显著降低。相反,包含超纯合成活性炭的装置的性能降低量非常低。

[0449] 表17

[0450] 样品#6的电容性能参数

[0451]

样品	放电电流(mA)	在电压保持之前的电容百分比	在电压保持之后的电容百分比
样品#6	1	100%	59%

[0452]

	10	100%	63%
	50	100%	3%

[0453] 表18

[0454] 超纯合成活性炭样品#10的电容性能参数

样品	放电电流(mA)	在电压保持之前的电容百分比	在电压保持之后的电容百分比
超纯合成活性炭#10	1	100%	101%
	10	100%	72%
	50	100%	59%

[0456] 实施例27

[0457] 在循环条件下,与包含超纯合成活性炭的装置相比,包含市售活性炭的双电层电容器装置的电化学性能

[0458] 为了对比,由本文所述的超纯合成活性炭材料或市售活性炭:样品#6制成装置。对于在2.7V和1.89V之间的放电,在表13中示出这些市售碳的重量功率和体积功率以及重量能量和体积能量性能数据。如下制备超纯合成活性炭。

[0459] 从根据本文公开的方法(即,由水和乙酸(75:25)、间苯二酚、甲醛和乙酸铵组成的二元溶剂体系)制备的RF超纯聚合物凝胶,将其碾磨为颗粒、在约-30℃的冷冻机搁板上冷冻,真空干燥,然后在氮气下在850℃热解,随后在900℃在CO₂气流下活化,与本文所述过程一致,来制备超纯合成活性炭样品#11。超纯合成活性炭具有:约0.28g/cm³的振实密度;约1754m²/g的比表面积;约1.15cm³/g的总孔体积;相对于总孔体积,直径小于或等于20nm的孔隙的约53%的孔体积分数;相对于总孔体积,直径小于或等于100nm的孔隙的约76%的孔体积分数;相对于总孔隙表面,直径小于或等于20nm的孔隙的约91%的孔隙表面分数;以及相对于总孔隙表面积,直径小于或等于100nm的孔隙的约99%的孔隙表面分数。

[0460] 使装置经历在2V和1V之间的数千次循环(乙腈溶剂,TEATFB电解质)。数据证明本文所述的超纯合成活性炭样品#11在3000次循环之后保留了其初始电容的99.78%。数据证明以完全相同方法制备的样品#6电极在2600次循环之后仅保留了其初始电容的97.11%。在两种情况下,从100%至99.78%的降低基本为完美线性的,因此,若外推至10,000次循环,超纯碳将保留其初始电容的99.25%,并且样品#8电容器将仅保留其初始电容的88.89%。这表示相对于样品#6,超纯合成碳在最初的数千次循环中基本更加稳定(在ACN

中,在2V和1V之间,在4A/g时的循环数据)。可以看出,超纯合成碳与非超纯碳相比,在循环之后具有显著改善的电容保持性。

[0461] 实施例28

[0462] 干燥的超纯聚合物凝胶的制备

[0463] 根据本文公开的方法,从由水和乙酸(75:25)、间苯二酚、甲醛和乙酸铵组成的二元溶剂体系制备超纯聚合物凝胶。然后,将材料升温放置以进行胶凝作用从而产生超纯聚合物凝胶。从超纯聚合物凝胶产生超纯聚合物凝胶颗粒,并使其经过装备有耐腐蚀不锈钢刀片和5/8"筛网的Stedman Aurora粉碎机。超纯聚合物凝胶颗粒通过浸入液氮中冷冻,并且以3g/in²至7g/in²的装载量而装载至冻干机托盘中,并且冻干。干燥时间(由产物达到2℃的搁板温度的时间推定)与装载在冻干机搁板上的产物有关。

[0464] 使用Micromeritics表面积和孔隙率分析器(TriStar II型),通过氮气表面分析来检测干燥凝胶的表面积。使用BET法测量的比表面积为约500m²/g至700m²/g。

[0465] 实施例29

[0466] 从干燥的超纯聚合物凝胶制备超纯热解的合成碳材料

[0467] 在680℃至850℃梯度加热区处,通过经过氮气流速为4,250L/h的旋转窑(具有4.18英寸内直径的具有莫来石内衬的金属管)将如实施例28所述的干燥的凝胶热解。在高温分解时的重量损失为约50%至52%。

[0468] 使用表面积和孔隙率分析仪,由氮气表面分析来检测热解的干燥超纯聚合物凝胶的表面积。使用标准BET法测量的比表面积为约600m²/g至700m²/g。

[0469] 实施例30

[0470] 超纯合成活性炭的制备

[0471] 在CO₂流速为6.7L/min的石英管(3.75英寸的内直径)中,通过在900℃下孵育活化实施例29中所述的热解的合成碳材料,从而实现约55%的最终重量损失(与起始的热解碳相比)。

[0472] 使用表面积和孔隙率分析仪,由氮气表面分析来检测活性炭材料的表面积。使用BET法测量的比表面积为约2500m²/g。测量的超纯合成活性炭的孔体积(Dv50)位于约1.8nm的孔径处。测量的超纯合成活性炭的孔体积(Dv5)位于约0.5nm的孔径处。测量的超纯合成活性炭的总孔体积为1.07cc/g。

[0473] 实施例31

[0474] 包含超纯合成活性炭的双电层电容器装置

[0475] 将实施例30的超纯合成活性炭用作下述双电层电容器装置的电极材料。

[0476] 电容器电极包含97重量份的碳颗粒(平均粒径为5微米至15微米)和3重量份的特氟纶。在研钵和碾槌中将碳和特氟纶粉碎直至特氟纶均匀分布,并且复合物具有某些物理完整性。在混合之后,复合物碾平为平板,约50微米厚。将直径为1.59cm的电极盘冲压出上述板。将电极放置在连接于干燥箱的真空烘箱中并在195℃下加热12小时。在电解制备期间,这去除了从环境中吸附的水。在干燥之后,使电极冷却至室温,使用氩气填充烘箱中的环境,并且将电极移至于干燥箱,在其中制备电容器。

[0477] 将标准2325不锈钢纽扣电池部分用于纽扣电池装置中。将0.625英寸直径的碳涂覆铝盘用作正极盖(positive cap)中的接触电阻减压器。使用几滴包含1.0M四氟硼酸四乙

烯铵的乙腈溶液的电解质来浸透铝盘顶部的0.625英寸直径的碳电极。然后,将得自NKK, Inc的两片0.825英寸的纤维素类多孔隔离器放置在碳盘的顶部上。接下来,将第二片碳电极放置在隔离器上,并且再添加一滴电解质以湿润顶部表面。此后,将第二碳涂覆铝接触电阻减压器放置在电极上。然后,依次放置一个不锈钢隔条和弹簧,并且使用聚丙烯索环在负极盖(negative cap)中覆盖整个堆。然后,将整个电池堆放置在水压操作的夹紧器上,并且以全压夹紧1分钟从而形成密封的纽扣电池。

[0478] 实施例32

[0479] 包含超纯合成活性炭的双电层电容器装置的电化学性能

[0480] 使实施例31中描述的装置经过使用稳压器/信号发生器/频率响应分析器的电力测试。电容由恒电流放电法测量,其包括施加已知时间的电流脉冲并测量随时间产生的电压曲线。通过选择给定时间和结束电压,由 $C = It / \Delta V$ 来计算电容,其中, C =电容, I =电流, t =达到期望电压的时间,以及 ΔV =初始和最终电压间的电势差。通过用电容分别除以重量和体积获得基于两个碳电极的重量和体积的比电容。对于2.7V至1.89V之间的放电,在表19中报告了该数据。

[0481] 表19

[0482] 包含超纯合成活性炭的EDLC的电容性能参数

[0483]

电容性能参数	测量值
重量功率*	16.9W/g
体积功率*	11.7W/cc
重量能量*	20.6Wh/kg
体积能量*	14.3Wh/升
重量电容@0.5A/g	30.5F/g
体积电容@0.5A/g	21.4F/cc
重量电容@1.0A/g	29.6F/g
体积电容@1.0A/g	20.8F/cc
重量电容@4.0A/g	24.6F/g

[0484]

体积电容@4.0A/g	17.2F/cc
重量电容@8.0A/g	18.7F/g
体积电容@8.0A/g	13.1F/cc

[0485] *使用在AN中的TEATFB,从2.7V至1.89V的恒电流放电。

[0486] 实施例33

[0487] 干燥的超纯聚合物凝胶的制备

[0488] 根据本文公开的方法,从由水和乙酸(75:25)、间苯二酚、甲醛和乙酸铵组成的二元溶剂体系制备超纯聚合物凝胶。然后,将材料升温放置以进行胶凝作用从而产生超纯聚合物凝胶。将超纯聚合物凝胶颗粒由超纯聚合物凝胶产生并经过4750微米目筛,并且将所述超纯聚合物凝胶颗粒以 $3\text{g}/\text{in}^2$ 至 $7\text{g}/\text{in}^2$ 的装载量而装载于冻干机托盘中,在预冷至约 -40°C 的冻干剂搁板上冷冻并冻干。干燥时间(由产物达到 2°C 的搁板温度的时间推定)与装载

在冻干机搁板上的产物有关。

[0489] 使用Micromeritics表面积和孔隙率分析器(TriStar II型),通过氮气表面分析来检测干燥凝胶的表面积。使用BET法测量的比表面积为约 $500\text{m}^2/\text{g}$ 至 $600\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0490] 实施例34

[0491] 从干燥的超纯聚合物凝胶制备超纯热解的合成碳材料

[0492] 在 850°C 下,通过经过氮气流速为 $200\text{L}/\text{h}$ 的旋转窑(具有3.75英寸内直径的石英管)热解如实施例11所述的干燥凝胶。在高温分解时的重量损失为约52%。

[0493] 使用表面积和孔隙率分析仪,由氮气表面分析来检测热解的干燥超纯聚合物凝胶的表面积。使用标准BET法测量的比表面积为约 $500\text{m}^2/\text{g}$ 至 $700\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0494] 实施例35

[0495] 超纯合成活化碳的制备

[0496] 在 $400\text{L}/\text{h}$ 的 CO_2 流速下,在 900°C 通过经过旋转窑(具有3.75英寸内直径的石英管)批量活化实施例12所述的热解的合成碳材料,导致约45%的总重量损失。

[0497] 使用表面积和孔隙率分析仪,由氮气表面分析来检测超纯合成活化碳的表面积。使用BET法测量的比表面积为约 $1600\text{m}^2/\text{g}$ 至 $2000\text{m}^2/\text{g}$ 。该碳在本文称为样品4。

[0498] 实施例36

[0499] 干燥的超纯聚合物凝胶的制备

[0500] 根据本文公开的方法,从由水和乙酸(75:25)、间苯二酚、甲醛和乙酸铵组成的二元溶剂体系制备超纯聚合物凝胶。然后,将材料升温放置以进行胶凝作用而产生超纯聚合物凝胶。由超纯聚合物凝胶产生超纯聚合物凝胶颗粒并经过4750微米目筛,并且将所述超纯聚合物凝胶颗粒以 $3\text{g}/\text{in}^2$ 至 $7\text{g}/\text{in}^2$ 的装载量装载于冻干机托盘中,在预冷至约 -40°C 的冻干剂搁板上冷冻并冻干。干燥时间(由产物达到搁板温度的 2°C 范围的时间而推定)与装载在冻干机搁板上的产物有关。

[0501] 使用Micromeritics表面积和孔隙率分析器(TriStar II型),通过氮气表面分析来检测干燥凝胶的表面积。使用BET法测量的比表面积为约 $500\text{m}^2/\text{g}$ 至 $700\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0502] 实施例37

[0503] 从干燥的超纯聚合物凝胶制备超纯热解的合成碳材料

[0504] 在 850°C 下,通过经过氮气流速为 $200\text{L}/\text{h}$ 的旋转窑(具有3.75英寸内直径的石英管)热解如实施例11所述的干燥的凝胶。在高温分解时的重量损失为约52%。

[0505] 使用表面积和孔隙率分析仪,由氮气表面分析来检测热解的干燥超纯聚合物凝胶的表面积。使用标准BET法测量的比表面积为约 $500\text{m}^2/\text{g}$ 至 $700\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0506] 实施例38

[0507] 超纯合成活化碳的制备

[0508] 在 $400\text{L}/\text{h}$ 的 CO_2 流速下,在 900°C 通过经过旋转窑(具有3.75英寸内直径的石英管)批量活化实施例12所述的热解的合成碳材料,导致约44%的总重量损失。

[0509] 使用表面积和孔隙率分析仪,由氮气表面分析来检测超纯合成活化碳的表面积。使用BET法测量的比表面积为约 $1600\text{m}^2/\text{g}$ 至 $2000\text{m}^2/\text{g}$ 。该碳在本文称为样品5。

[0510] 实施例39

[0511] 超纯合成活化碳的H、N、O的测量

[0512] 在Elemental Analysis, Inc. (Lexington, KY), 分析与样品1相同的合成活化碳材料的H、N和O。数据显示含氢量为0.25%、含氮量为0.21%并且含氧量为0.53%。

[0513] 能将上述各种实施方案进行组合以提供其它实施方案。将本说明书涉及的和/或申请数据单中列出的所有美国专利、美国专利申请公开、美国专利申请、国外专利、国外专利申请和非专利公开以其整体通过引用方式并入本文。若必要, 则实施方案的方面可以修改以采用各种专利、申请和公开的概念从而提供其它实施方案。根据上述详细描述, 能对实施方案进行这些和其它的改变。一般而言, 在下述权利要求中, 使用的术语不应解释为将权利要求限制在本说明书和权利要求中公开的具体实施方案, 但应解释为包括所有可能的实施方案连同这类权利要求所给予的等同物的所有范围。因此, 权利要求不受本公开的限制。

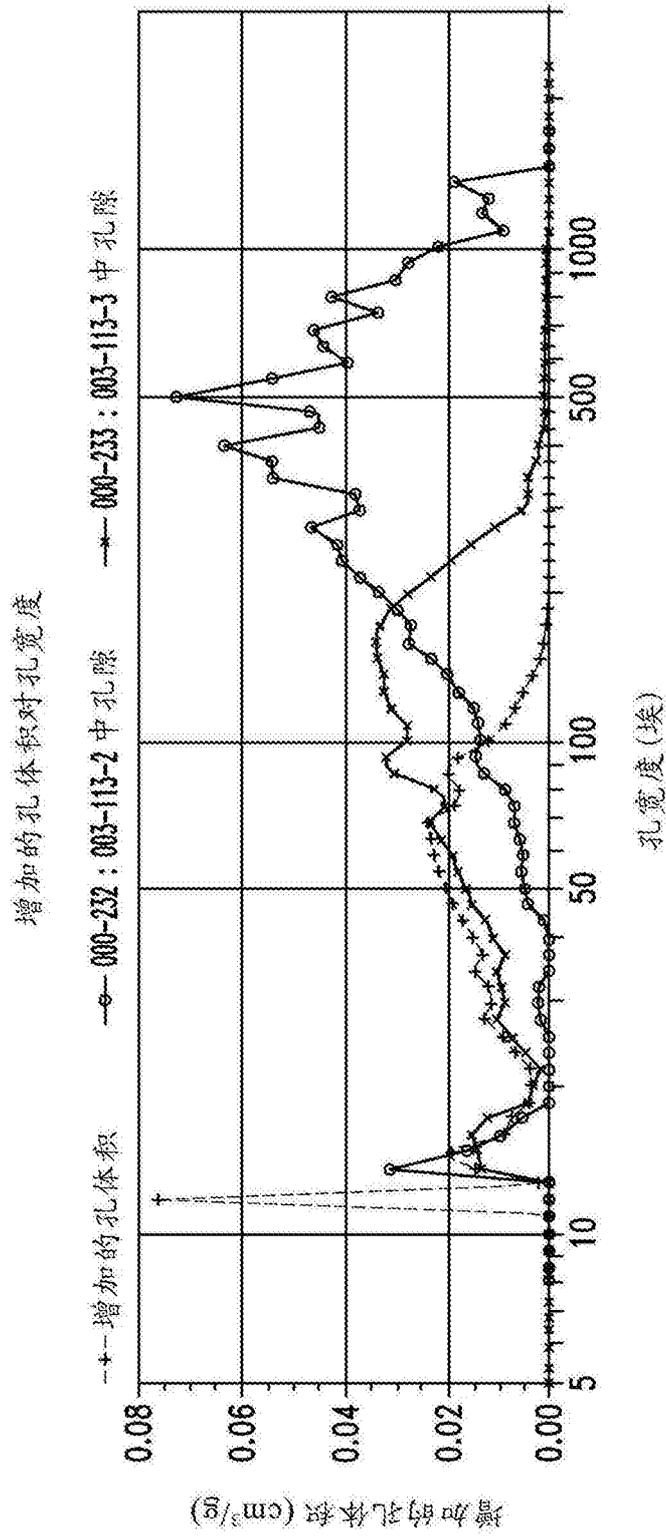


图1

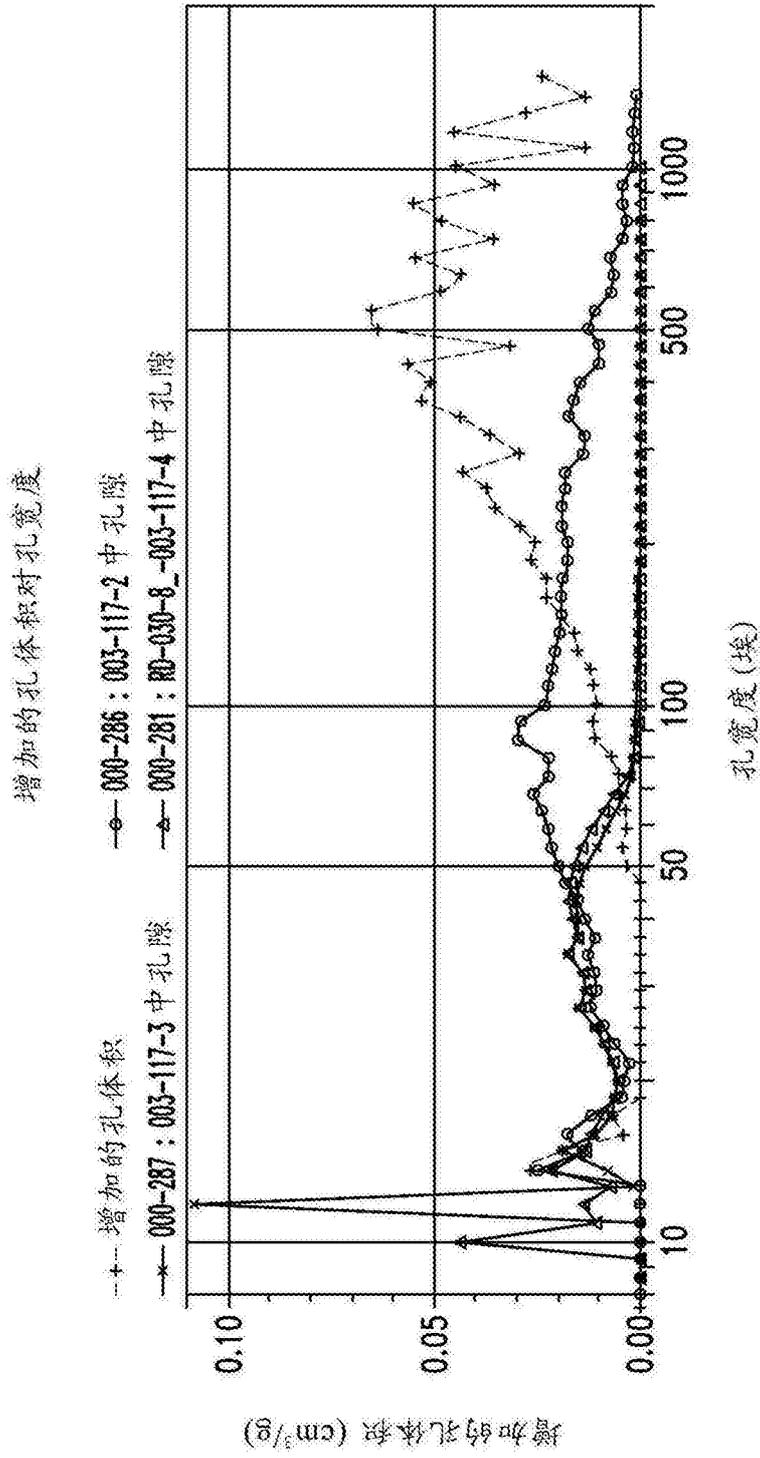


图3

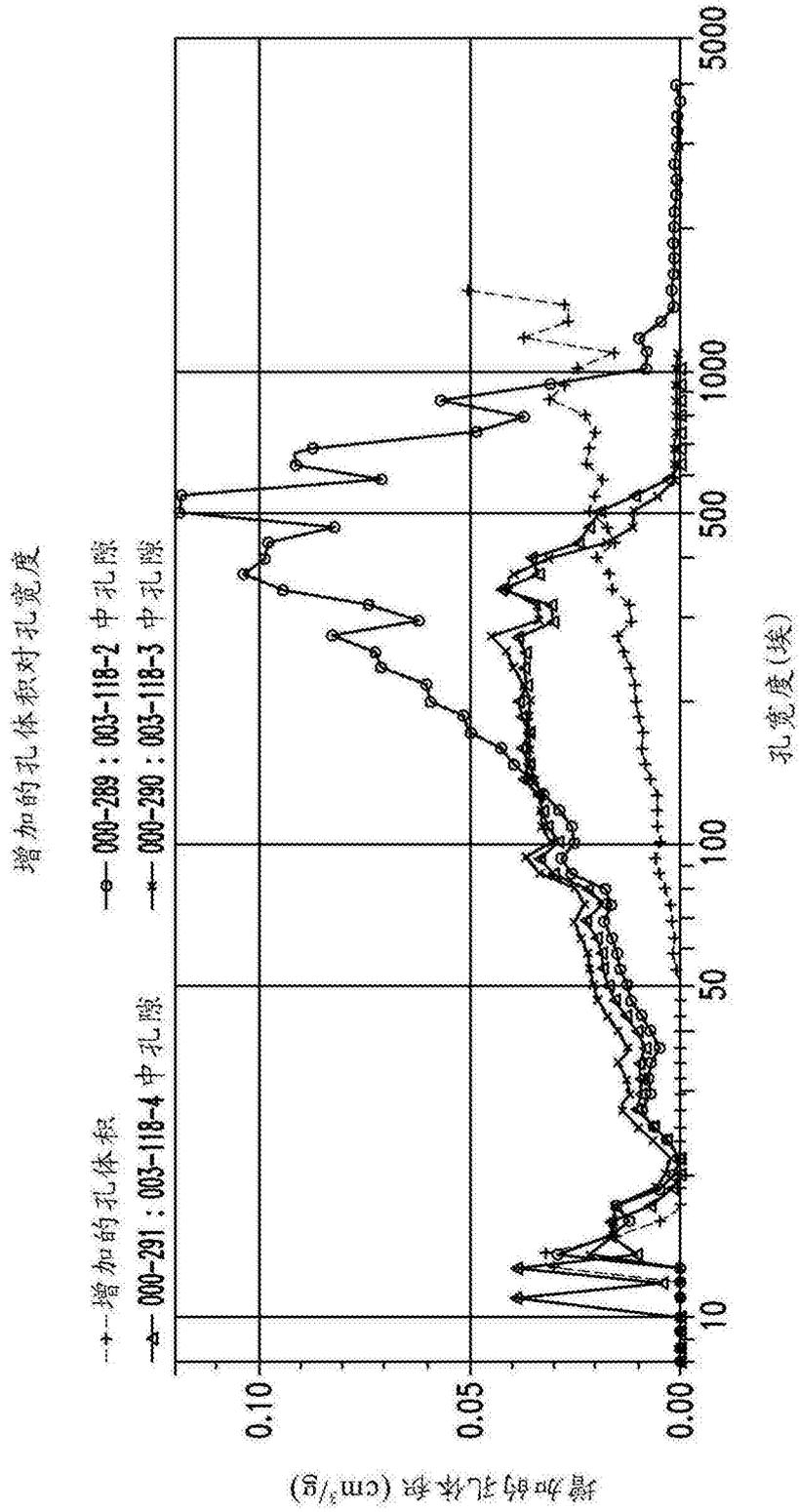


图4

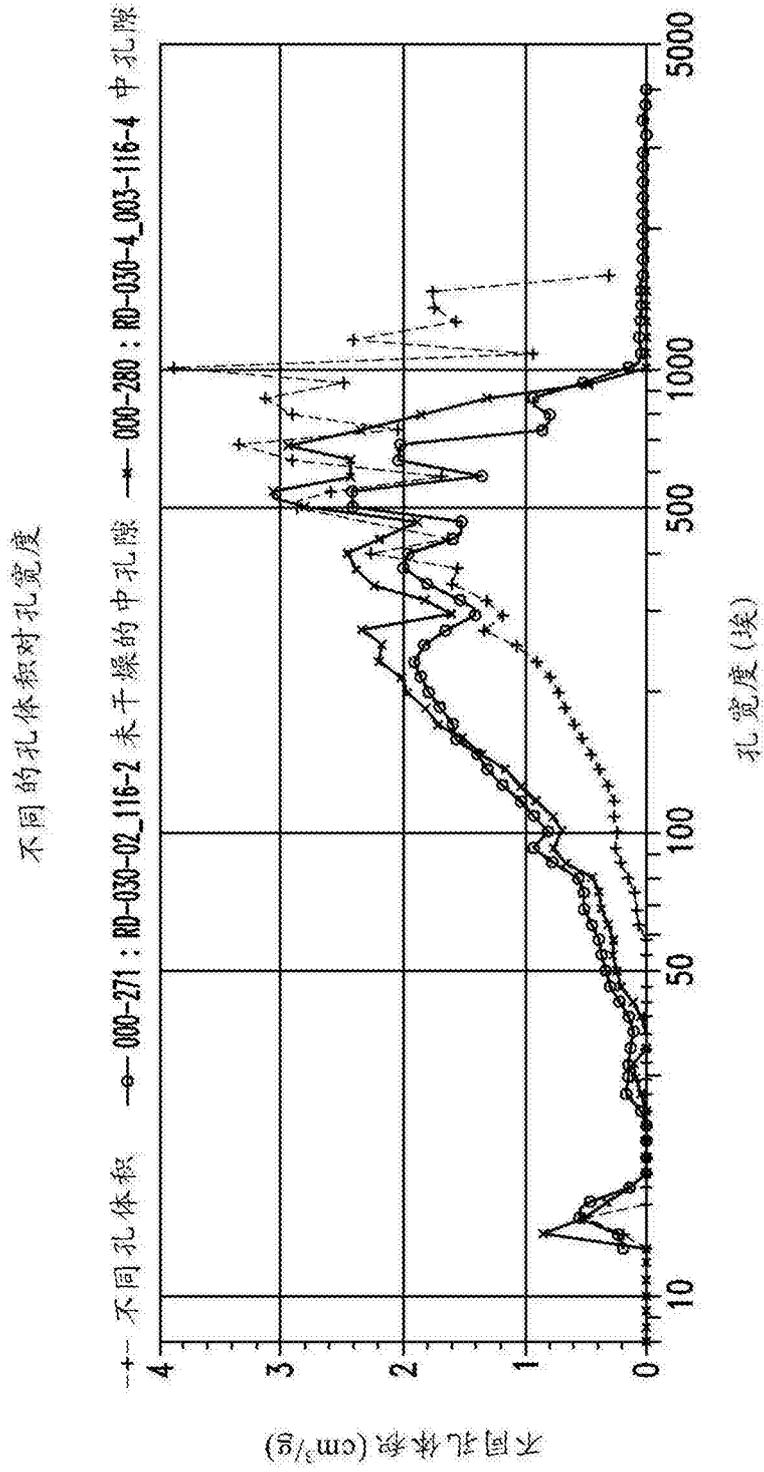


图5

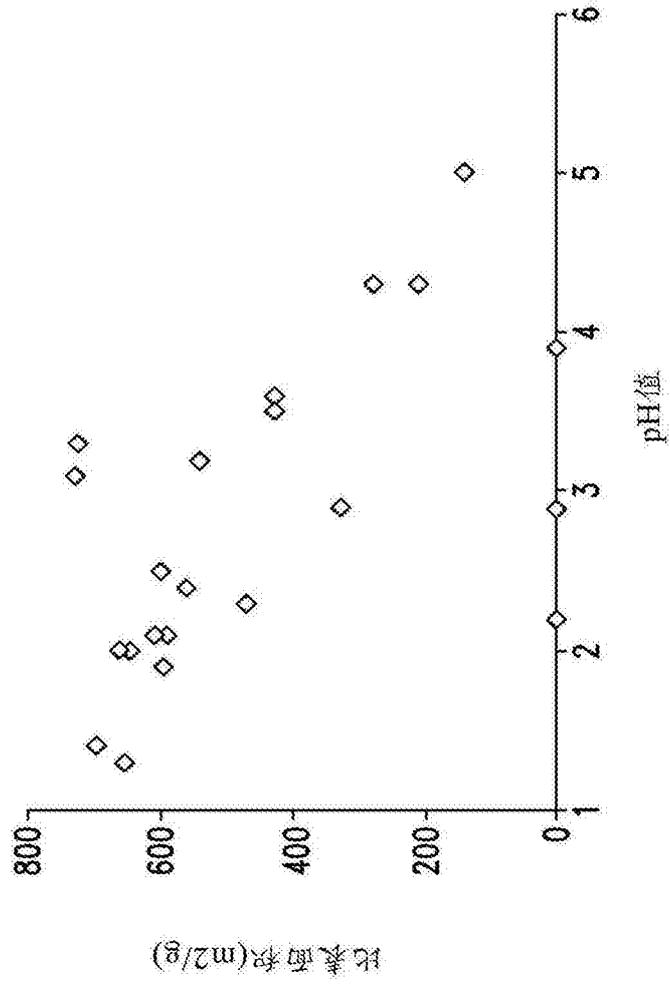


图6

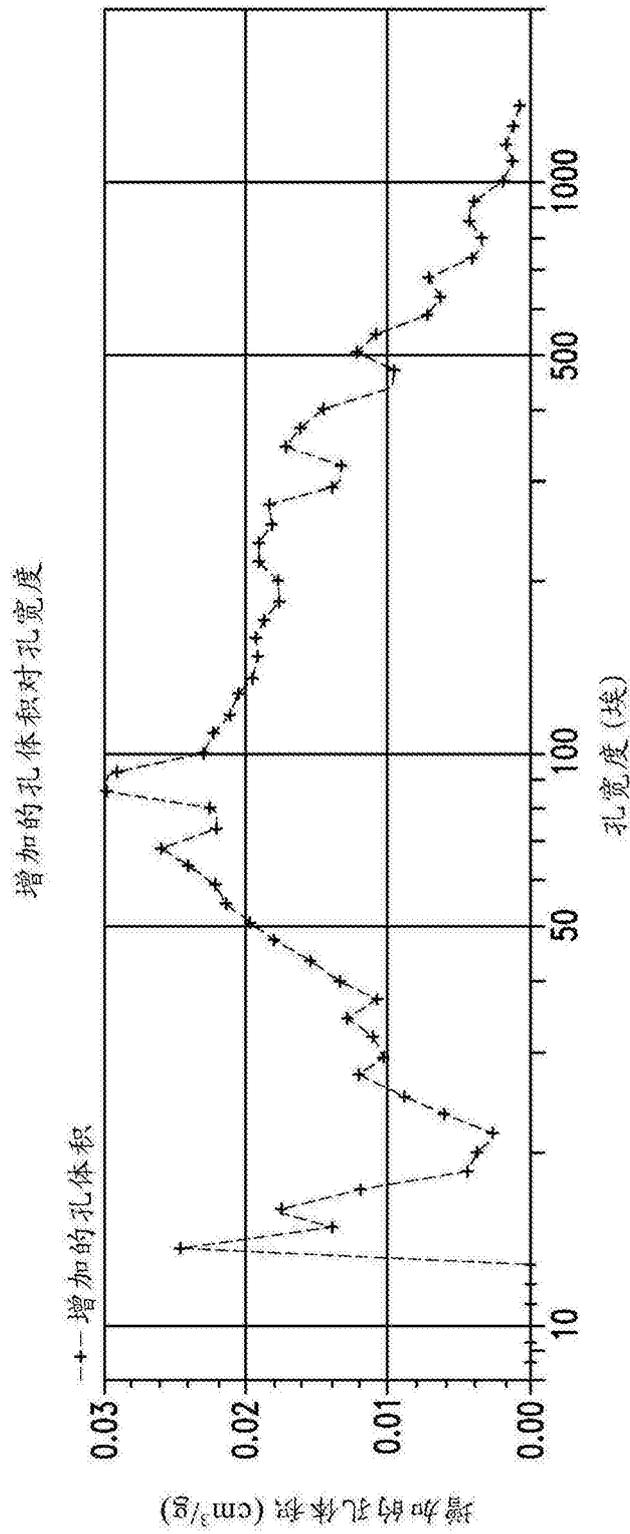


图7A

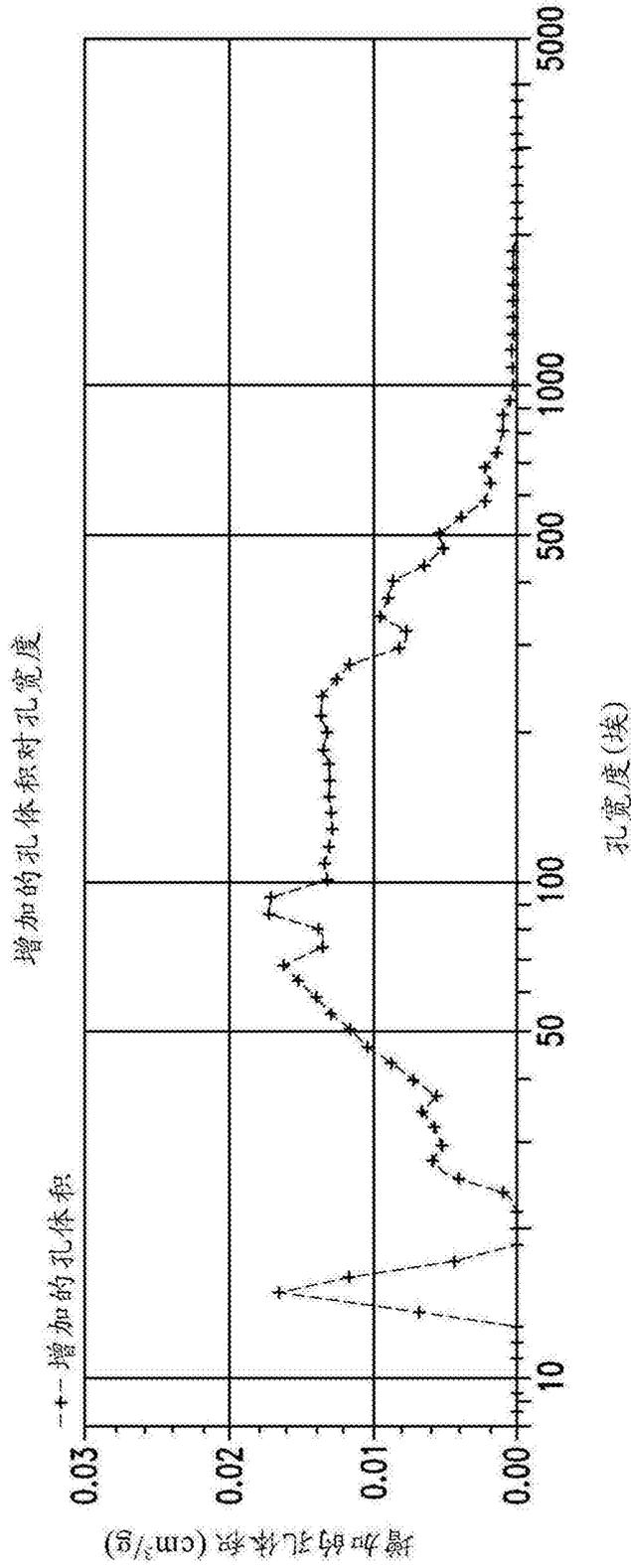


图7B

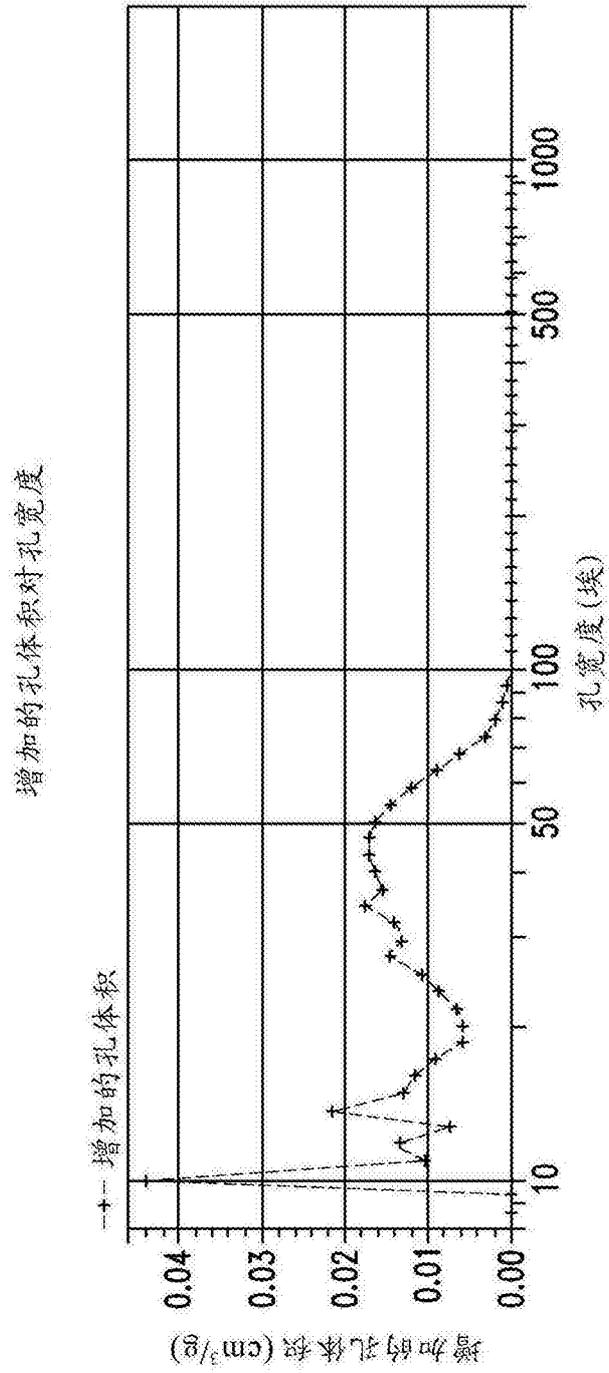


图8A

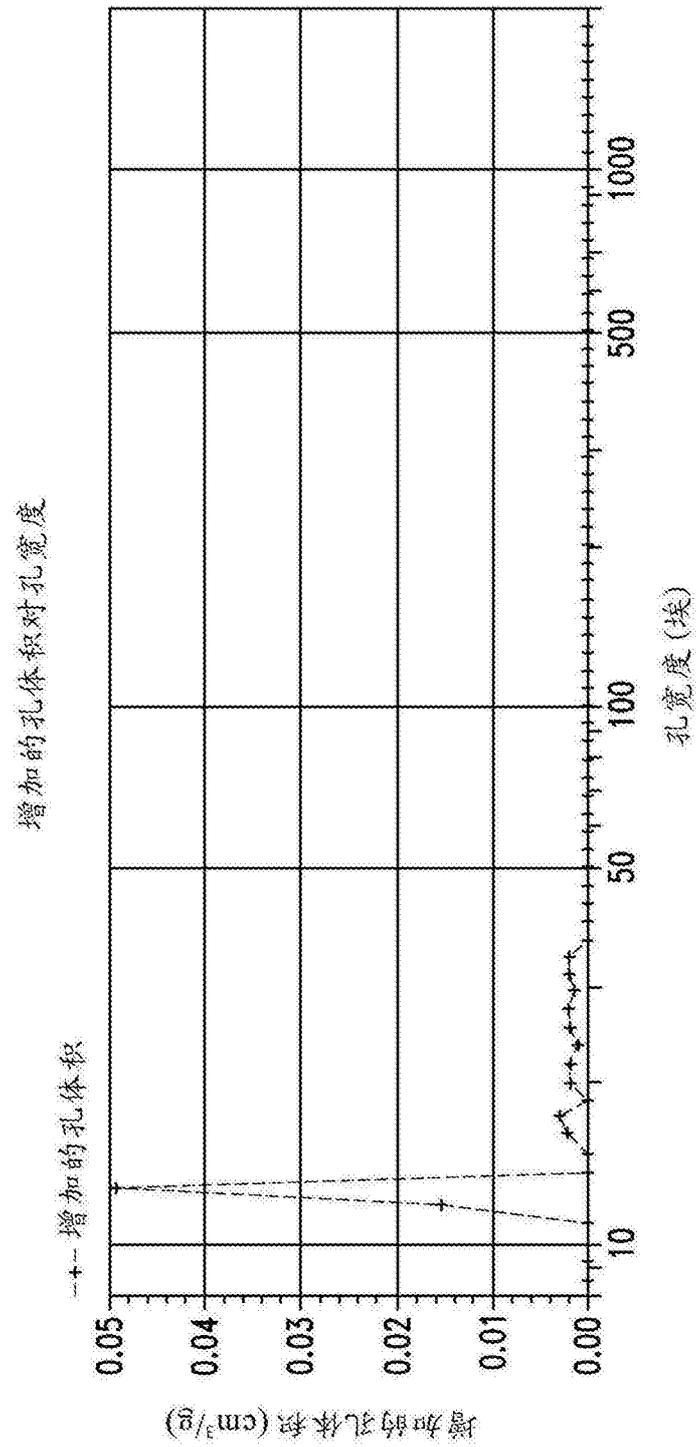


图8B

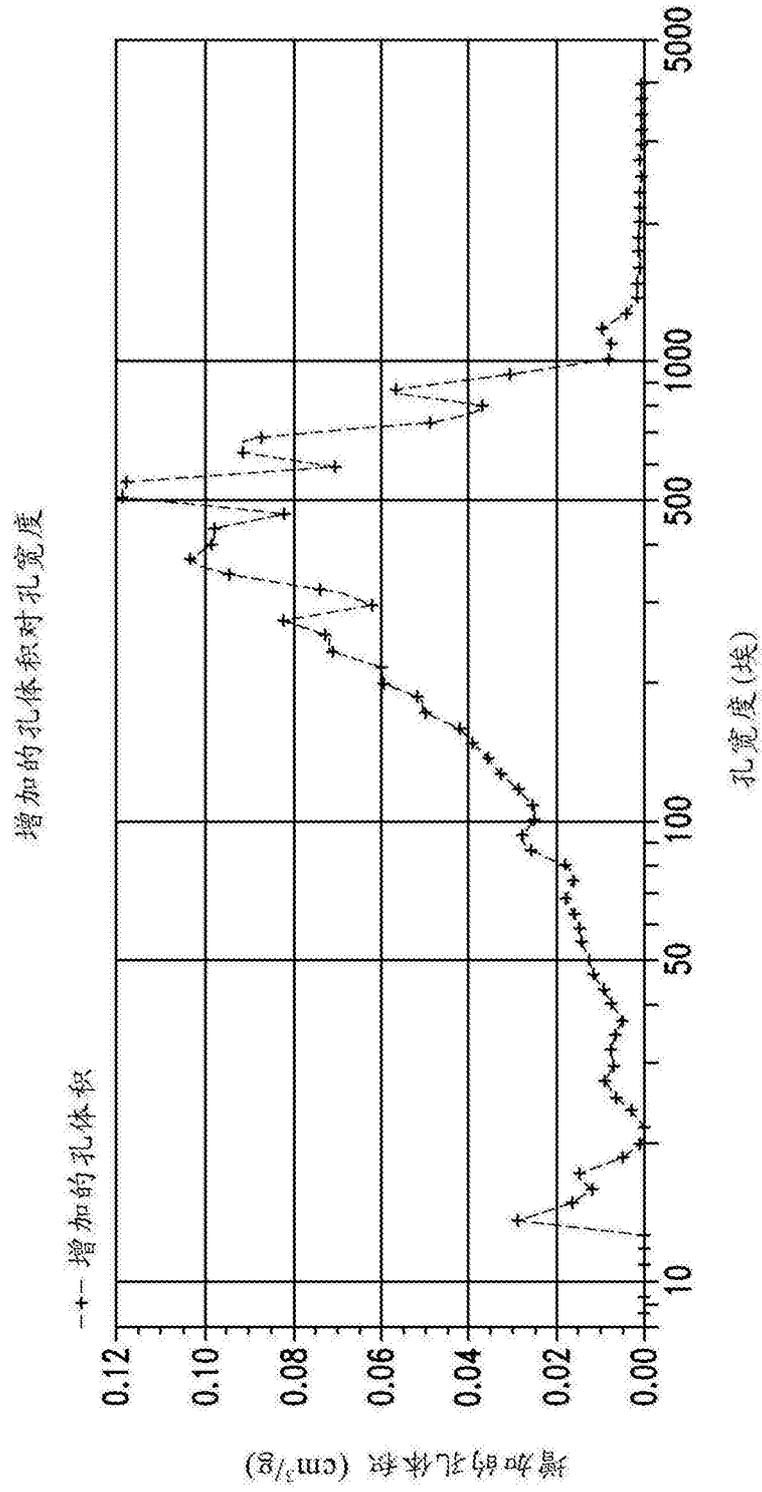


图9A

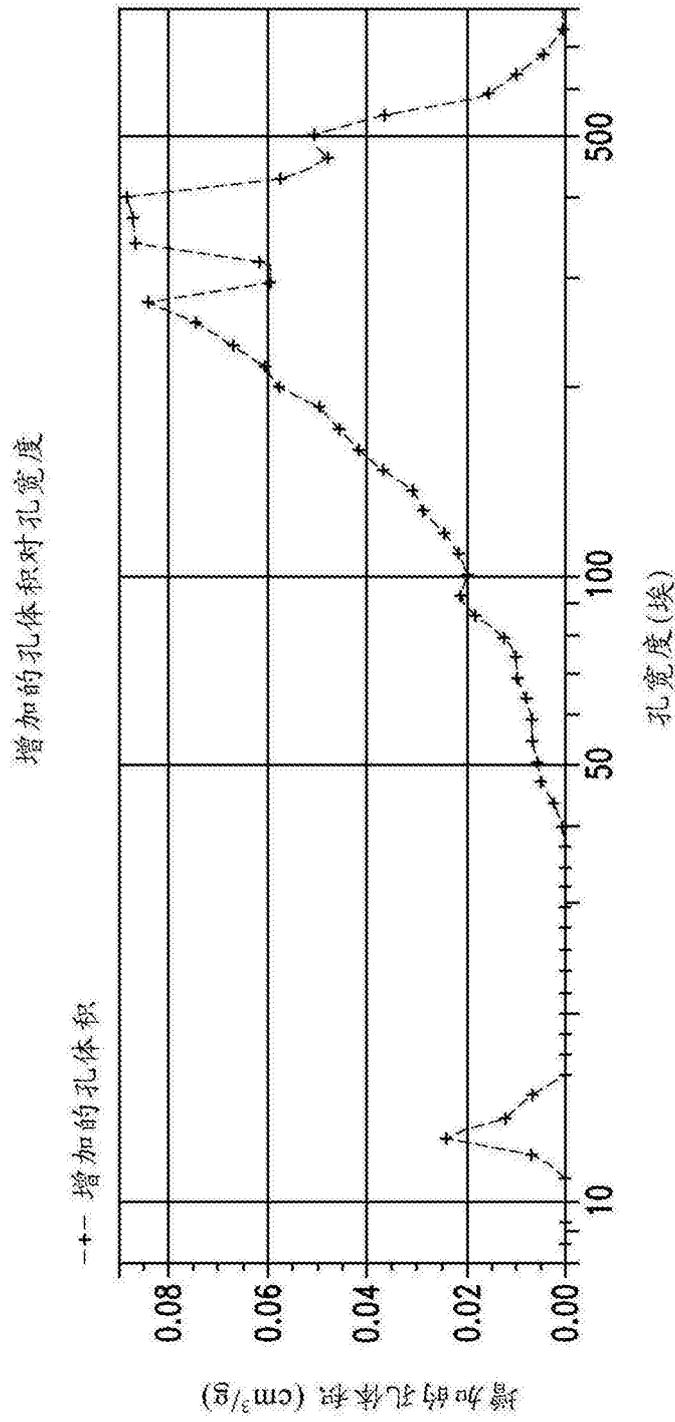


图9B

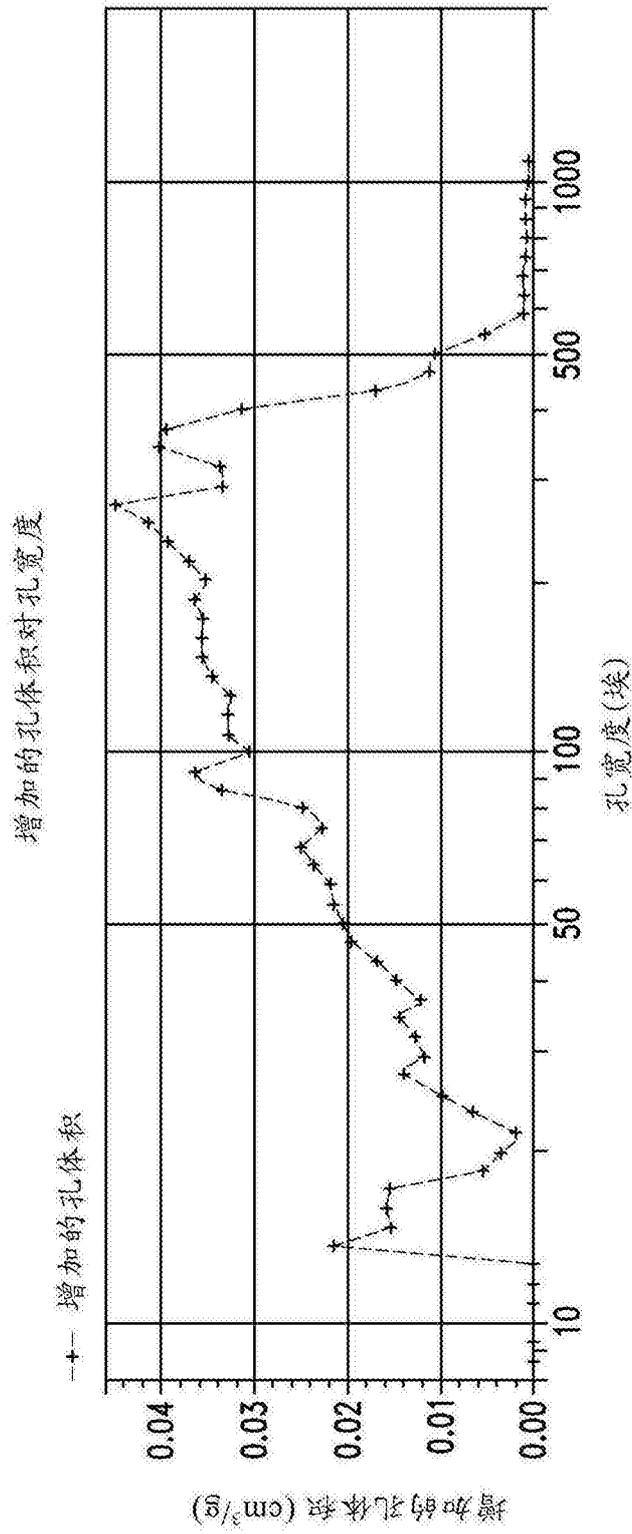


图10A

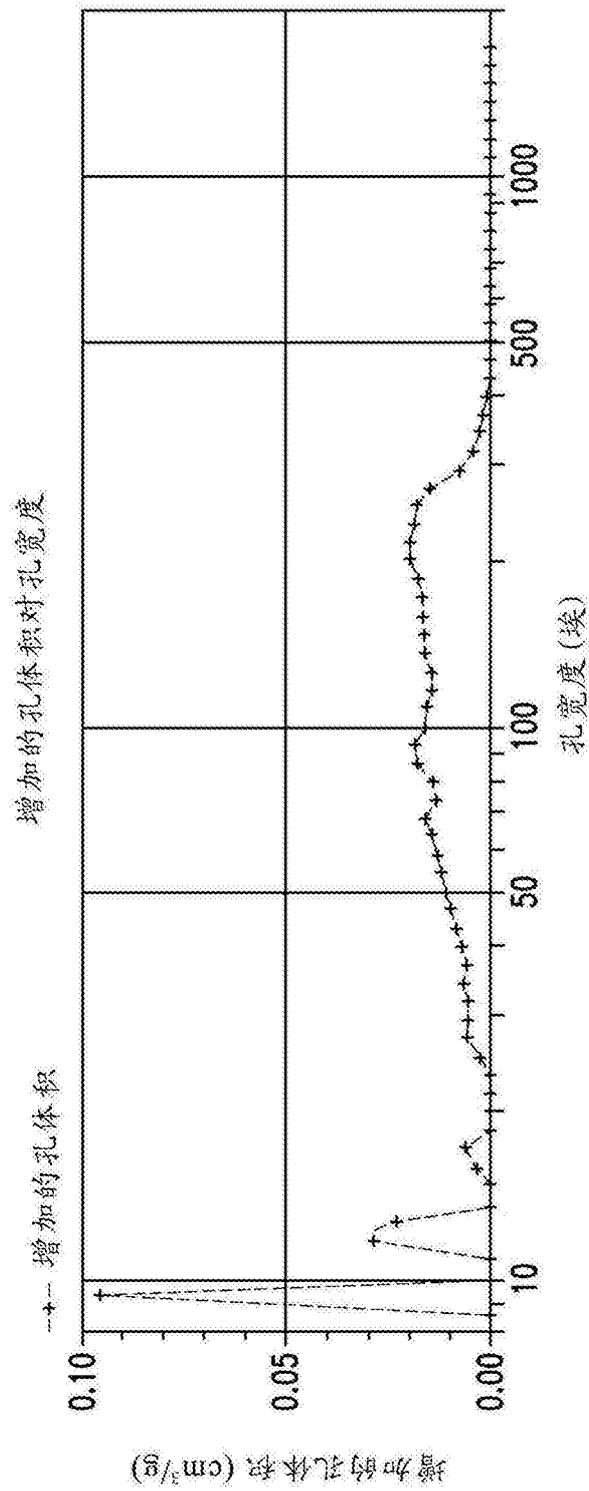


图10B

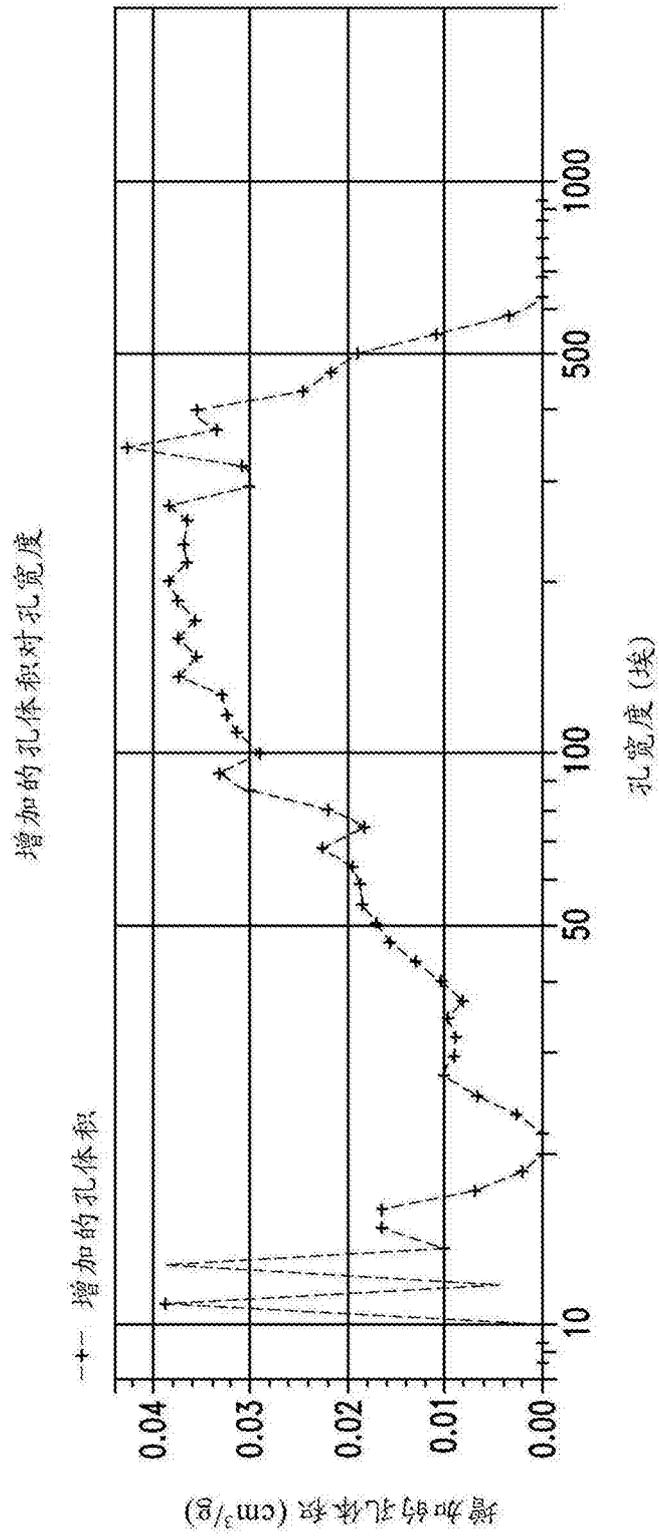


图11A

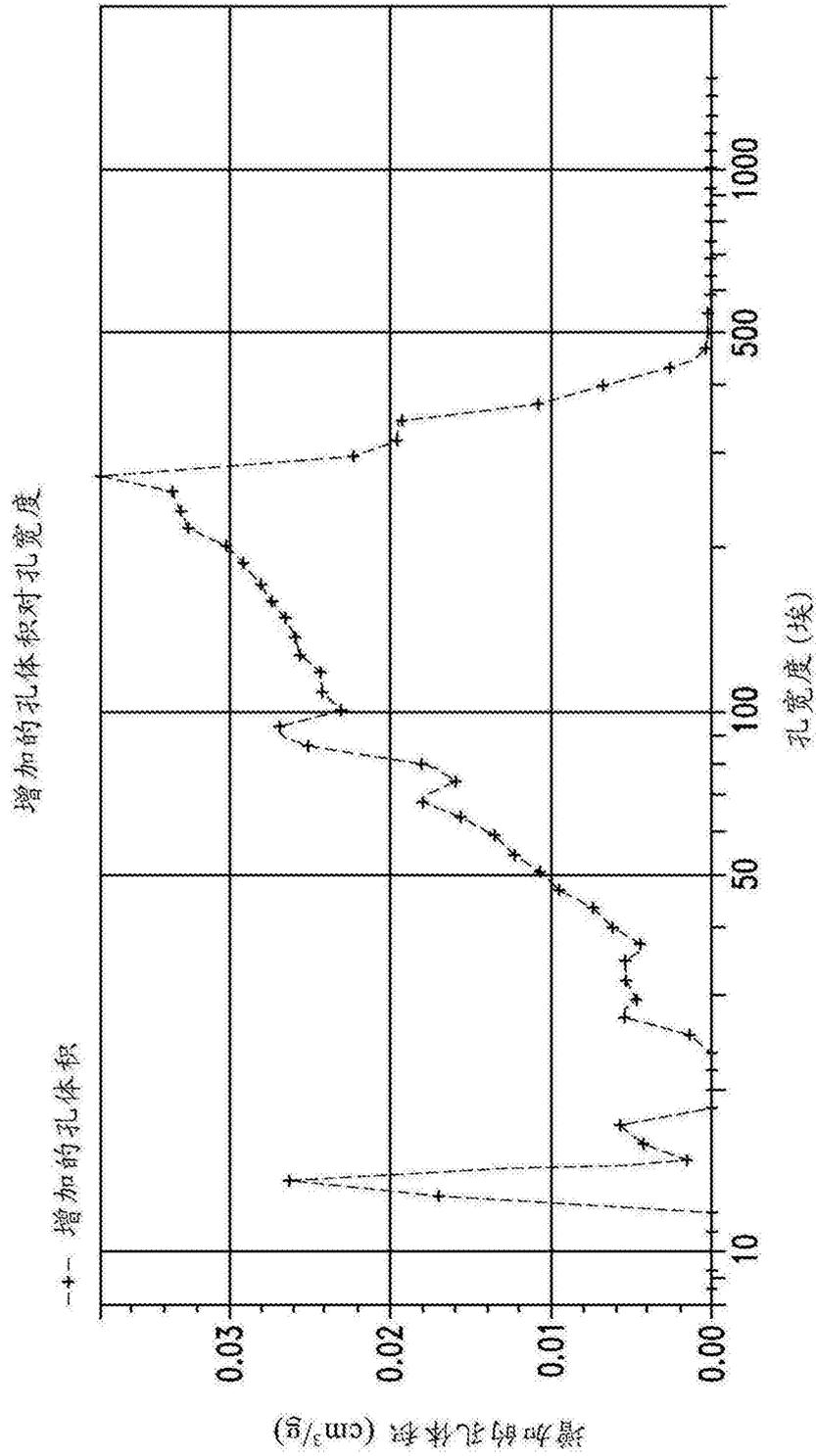


图11B

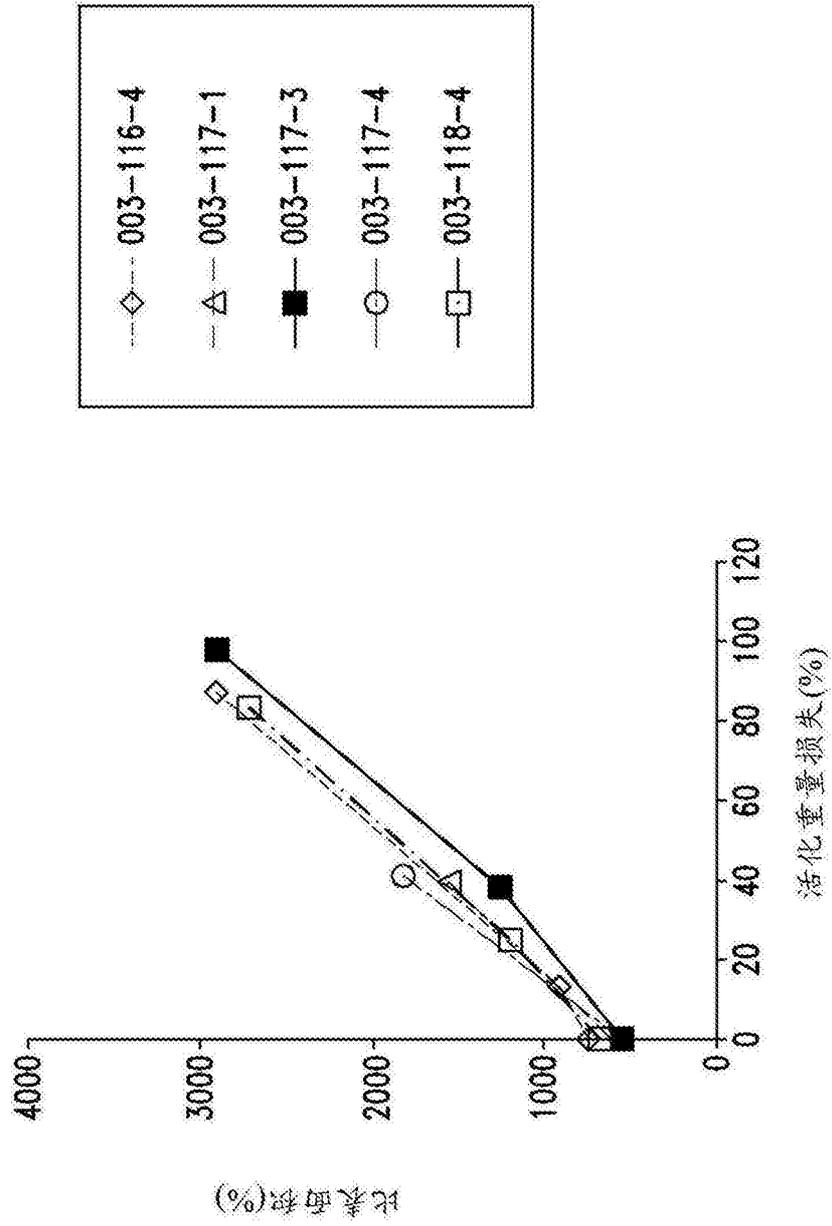


图12

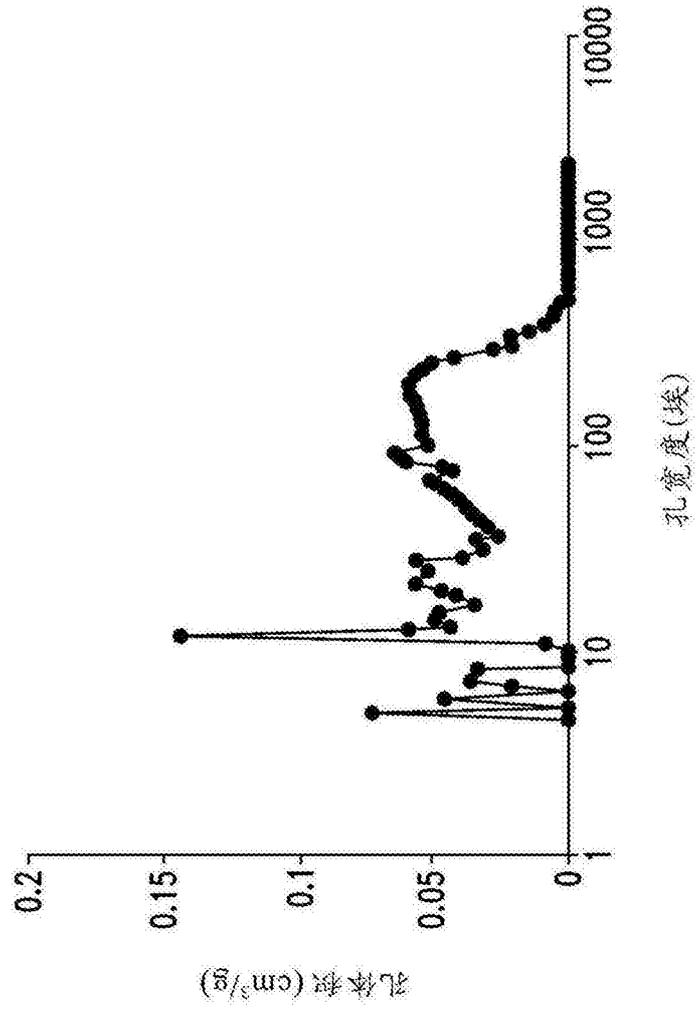


图13