



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201213233 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：100117129

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 05 月 17 日

(51)Int. Cl. : **C01B31/08 (2006.01)**

C01B31/12 (2006.01)

H01G9/042 (2006.01)

(30)優先權：2010/05/27 美國

12/788,478

(71)申請人：康寧公司 (美國) CORNING INCORPORATED (US)

美國

(72)發明人：葛喀 卡夏普魯坦 GADKAREE, KISHOR PURUSHOTTAM (US) ；賈亞拉曼 士
蘇得森 JAYARAMAN, SHRISUDERSAN (IN)

(74)代理人：蔡坤財；李世章

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：25 項 圖式數：0 共 26 頁

(54)名稱

高能量密度超電容器之鹵化物活性碳材料

HALOGENATED ACTIVATED CARBON MATERIALS FOR HIGH ENERGY DENSITY
ULTRACAPACITORS

(57)摘要

一種用以產生鹵化活性碳材料的方法，其中包含在惰性或還原性大氣下加熱自然性、非木質纖維素碳先質以形成第一碳材料；將第一碳材料混合於無機化合物以形成水性混合物；在惰性或還原性大氣下加熱該混合物以將該無機化合物加入至第一碳材料內；自第一碳材料去除該無機化合物以產生活性碳材料；以及藉由鹵素來源以對該活性碳材料進行處理以形成鹵化活性碳材料。該鹵化活性碳材料適合於形成運用在高能量密度裝置內的改良碳基電極。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201213233 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：100117129

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 05 月 17 日

(51)Int. Cl. : **C01B31/08 (2006.01)**

C01B31/12 (2006.01)

H01G9/042 (2006.01)

(30)優先權：2010/05/27 美國

12/788,478

(71)申請人：康寧公司 (美國) CORNING INCORPORATED (US)

美國

(72)發明人：葛喀 卡夏普魯坦 GADKAREE, KISHOR PURUSHOTTAM (US) ；賈亞拉曼 士
蘇得森 JAYARAMAN, SHRISUDERSAN (IN)

(74)代理人：蔡坤財；李世章

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：25 項 圖式數：0 共 26 頁

(54)名稱

高能量密度超電容器之鹵化物活性碳材料

HALOGENATED ACTIVATED CARBON MATERIALS FOR HIGH ENERGY DENSITY
ULTRACAPACITORS

(57)摘要

一種用以產生鹵化活性碳材料的方法，其中包含在惰性或還原性大氣下加熱自然性、非木質纖維素碳先質以形成第一碳材料；將第一碳材料混合於無機化合物以形成水性混合物；在惰性或還原性大氣下加熱該混合物以將該無機化合物加入至第一碳材料內；自第一碳材料去除該無機化合物以產生活性碳材料；以及藉由鹵素來源以對該活性碳材料進行處理以形成鹵化活性碳材料。該鹵化活性碳材料適合於形成運用在高能量密度裝置內的改良碳基電極。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

[0001] 本揭示是關於鹵化活性碳材料以及有關用於備製此等材料的方法。該鹵化活性碳可具有低度的氧含量。本揭示亦有關一種含有鹵化活性碳的高功率密度能量儲存裝置。

【先前技術】

[0002] 像是超高電容器(Ultracapacitors)的能量儲存裝置可運用在眾多需要離散性功率脈衝的應用項目上。此等應用項目的範圍包含從行動電話到混合動力車輛。超高電容器的一項重要特徵是在於該者所能提供的能量密度。此為一種可包含兩個或更多個由多孔性分隔器及/或有機電解液所分隔之碳基電極的裝置，而其能量密度主要是由該等碳基電極的性質所決定。

[0003] 適用於加入在高能量密度裝置內的碳基電極為業界已知。例如，形成此等電極之基礎的高效能碳材料可為由合成酚醛樹脂先質所製成。然而，由於合成樹脂的高成本之故，因此該等碳基電極的成本昂貴。所以，若能提供一種較具經濟性且可運用於形成足供高能量密度裝置使用之碳基電極的碳材料確為有利。

【發明內容】

[0004] 根據本揭示之一特點，可從自然的非木質纖維素材料衍生出一種適用於加入在碳基電極內且適用於超高電容器及其他高功率密度能量儲存裝置的鹵化活性碳材料。藉由利用非木質纖維素材料作為該多孔性、活性碳材料的

先質，即可形成具有經濟性、高功率密度、高能量密度的裝置。即如本揭所定義者，”自然性、非木質纖維素碳先質”是指至少一種自然性、非木質纖維素碳先質。

[0005] 根據其一具體實施例，一種鹵化活性碳材料的備製方式如下，即藉由形成自然性、非木質纖維素碳先質以及無機化合物的水性混合物；在惰性或還原性大氣下加熱該水性混合物以碳化該碳先質；去除該無機化合物以產生活性碳材料；以及藉由鹵素來源以對該活性碳材料進行處理以形成鹵化活性碳材料。

[0006] 根據另一具體實施例，一種鹵化活性碳材料的備製方式如下，即藉由在惰性或還原性大氣下加熱自然性、非木質纖維素碳先質以形成第一碳材料；將第一碳材料混合於無機化合物以形成水性混合物；在惰性或還原性大氣下加熱該水性混合物以將該無機化合物加入至第一碳材料內；自第一碳材料去除該無機化合物以產生活性碳材料；以及藉由鹵素來源以對該活性碳材料進行處理以形成鹵化活性碳材料。

[0007] 本發明其他特性及優點揭示於下列說明，以及部份可由說明清楚瞭解，或藉由實施下列說明以及申請專利範圍以及附圖而明瞭。

[0008] 人們瞭解先前一般說明及下列詳細說明只作為範例性及說明性，以及預期提供概要或架構以瞭解申請專利範圍界定出本發明原理及特性。

【實施方式】

[0009] 一種用以產生鹵化活性碳材料的方法，其中包含形成自然性、非木質纖維素碳先質以及無機化合物的水性混合物；在惰性或還原性大氣下加熱該水性混合物以碳化該碳先質；自該經碳化碳先質去除該無機化合物；以及藉由鹵素來源以對該活性碳材料進行處理以形成鹵化活性碳材料。

[0010] 一種用以產生鹵化活性碳材料的進一步方法，其中包含在惰性或還原性大氣下加熱自然性、非木質纖維素碳先質以形成第一碳材料，將第一碳材料混合於無機化合物以形成混合物；在惰性或還原性大氣下加熱該混合物以將該無機化合物加入至第一碳材料內；自第一碳材料去除該無機化合物；以及藉由鹵素來源以對該活性碳材料進行處理以形成鹵化活性碳材料。根據前述方法之任一者所形成的鹵化活性碳材料為適合於形成運用在高能量密度裝置內的碳基電極。

[0011] 在混合處理的過程中，該無機化合物可被加入到該自然性、非木質纖維素碳先質的結構裡或是第一碳材料內。該無機化合物可含有鹼金屬氫氧化物或氯化物（例如NaOH, KOH, NaCl, KCl），磷酸，或其他適當的鹽類例如CaCl₂或ZnCl₂。

[0012] 為有助於此項混合處理，可首先將該無機化合物溶解在像是水的液體內。該混合作業包含接著將該無機化合物混合於該自然性、非木質纖維素碳先質或是第一碳材料，並且選擇性地令該混合物老化一段有效於讓該無機化合物加入至該自然性、非木質纖維素碳先質或第一碳材

料內的時間量。混合物能夠老化歷時0.5, 1, 2, 4, 8
或更多小時(例如由0.5至8小時)。

[0013] 該非木質纖維素碳先質及該無機化合物可為依照任何適當比例所合併。該自然性、非木質纖維素碳先質對該無機化合物按重量百分比所表示之比例的範圍可為自約10:1至1:10。非限制性範例比值包含9:1, 8:1, 7:1, 6:1, 5:1, 4:1, 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6, 1:7, 1:8以及1:9。根據其一具體實施例, 該無機化合物對該自然性、非木質纖維素碳先質的比例為大於或等於1(例如10:1, 9:1, 8:1, 7:1, 6:1, 5:1, 4:1, 3:1, 2:1或1:1)。

[0014] 同樣地, 第一碳材料及該非木質纖維素碳先質可為依照任何適當比例所合併。該自然性、非木質纖維素碳先質對該無機化合物按重量百分比所表示之比例的範圍可為自約10:1至1:10(例如9:1, 8:1, 7:1, 6:1, 5:1, 4:1, 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6, 1:7, 1:8 或1:9)。

[0015] 在其中該無機化合物被加入至該自然性、非木質纖維素碳先質內的具體實施例裡, 可將該混合物在惰性或還原性大氣下加熱至有效於碳化該碳先質的溫度處。例如可將該混合物加熱至自約600°C至900°C(例如600, 650, 700, 750, 800, 850 或900°C)的溫度一段預定時間(例如0.5, 1, 2, 4, 8或更多小時), 然後令以冷卻。在此項加熱步驟的過程中, 該自然性、非木質纖維素碳先質分解且形成碳, 同時該無機化合物被加入至該碳。

[0016] 在其中該無機化合物被加入至第一碳材料的具體實施例裡，該混合物會被加熱至有效於將該無機化合物加入第一碳材料的溫度處。可將該混合物加熱至自約300°C至850°C的溫度一段預定時間(例如0.5, 1, 2, 4, 8或更多小時)，然後令以冷卻。所冷卻的碳接著可予活化。

[0017] 在冷卻之後，將其內加入有該無機化合物的碳材料(即如第一碳材料)清洗於一溶劑內以去除該無機化合物。一種用以萃取該無機化合物的較佳溶劑為水。該萃取溶劑可視需要含有酸。一項用以去除該無機化合物的製程是牽涉到利用水及酸來循序地清洗該碳材料。一項用以去除該無機化合物的進一步製程牽涉到以水性酸混合物(即如酸及水的混合物)來清洗該碳材料。在該萃取過程中所使用的酸可包含氫氯酸。萃取該無機化合物的製程可形成多孔性、活性碳材料，而其孔隙則是由該無機化合物先前填佔的容積所定義。

[0018] 在碳化及/或活化的過程中，氧質可能會不利地加入至該碳(或活性碳)材料內。氧質的加入，尤其是按含氧表面機能性之形式者，可能會對含有由該活性碳所製成的電極之能量儲存裝置的性質造成負面影響。例如，含氧表面機能性的出現可能會引起虛電容、提高自我放電或溢漏速率、造成電解液分解，及/或導致電阻長期增加和電容劣化。

[0019] 在多項具體實施例裡，該活性碳(亦即鹵化活性碳)的總氧含量係限制在最高10wt.%以下。所謂總氧含量是指該碳物之內所有的原子及分子氧，包含在含氧機能性群組

裡及/或在該碳材料上的氧質，的總和。在進一步具體實施例中，該總氧含量是低於9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 或1wt. %。

[0020] 在一具體實施例裡，經活化之後，即令該活性碳材料承受於再澄清步驟，其中會在惰性或還原性環境下將該活性碳加熱至例如約450-1000°C的溫度範圍一段例如約0.5-10小時的時間。最好，在該再澄清步驟的過程中，此環境大致為無氧狀態。

[0021] 對於該等碳化及活化步驟，該再澄清步驟的加熱及冷卻速率可自約10-600°C/hr而改變。可在與該等碳化及/或活化步驟中所使用之溫度相同的溫度處進行該再澄清步驟，或者可在高於或低於該(等)碳化/活化溫度的溫度處進行該再澄清步驟。

[0022] 該再澄清步驟可有利地降低該活性碳內的氧質含量。在多項具體實施例中，該再澄清步驟中所運用的惰性或還原性環境可含有氮氣，或者是氮氣與氫氣的混合物而其中氫氣的濃度會維持在低於6%。該再澄清步驟可為選擇性。若確執行，則進行該再澄清步驟後即進行一鹵化步驟。

[0023] 該活性碳材料的鹵化可為藉由令該活性碳受曝於鹵素來源所進行。範例鹵素可包含氟、氯、溴及碘。範例鹵素來源可為氣態、液態或電漿形式者，並且可包含例如元素性鹵素(F_2 , Cl_2 , Br_2 及 I_2)以及含鹵素化合物。除雙原子氣體以外，該鹵素來源可為氣態、含鹵素化合物，

或是鹵素基鹽類或酸(例如HF, HCl, HBr, HI), 而可供加入在水性溶液內。進一步的鹵素來源範例包含像是CF₄電漿的含鹵素電漿。

[0024] 該活性碳材料可藉由混合方式, 或另藉由讓該鹵素來源接觸到該活性碳, 以受曝於該鹵素來源。該活性碳的適當鹵化條件可包含對溫度及壓力的一或更多項目進行控制。適當的溫度及壓力可由熟練技師隨即決定。例如, 可依室溫至約800°C的溫度範圍來進行藉由CF₄電漿的氟化處理。在曝出之後, 可藉由像是篩濾或汽化蒸發的適當技術以自該碳去除過度的鹵素物。

[0025] 該鹵化步驟可或無須將鹵素物加入在該活性碳的結構內。無意受限於理論, 該等反應性鹵素可去除另會與該電解液產生反應並且導致高電壓不穩定性的表面群組。

[0026] 該鹵化活性碳材料可包含微多孔性活性碳。即如本揭所定義者, 微階孔隙具有大小為2nm或以下的孔隙。中階孔隙具有大小為2至50nm的孔隙。巨階孔隙則具有大小為大於50nm的孔隙。在一具體實施例裡, 經加入在碳基電極內的鹵化活性碳含有大部分是微階孔隙。即如本揭中所使用者, 該詞彙”微多孔性碳”及其變化項目是指一種具有主要是(亦即至少50%)微階孔隙的活性碳。微多孔性、活性碳材料可具有高於50%的微多孔性(例如大於50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90或95%微孔隙)。該鹵化活性碳可具有大於約300m²/g, 即大於00, 350, 400, 500 或1000 m²/g的特定表面積。藉由範例, 該鹵化活性碳可具有小於約2500m²/g, 即小於2500,

2000, 1500, 1200或1000 m^2/g 的特定表面積。該鹵化活性碳可具有低於10wt.%的總氧含量。

[0027] 在一範例具體實施例裡，該鹵化活性碳可包含具有大小為上達1nm的孔隙，如此可提供至少 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ 的合併孔隙容積；包含具有大小為1nm至2nm的孔隙，如此可提供至少 $0.05\text{cm}^3/\text{g}$ 的合併孔隙容積；以及任何大小為大於2nm的孔隙，如此可提供低於 $0.15\text{cm}^3/\text{g}$ 的合併孔隙容積。

[0028] 根據進一步具體實施例，該鹵化活性碳材料包含具有大於 $0.4\text{cm}^3/\text{g}$ (例如大於0.4, 0.45, 0.5, 0.55, 0.6, 0.65 或 $0.7\text{cm}^3/\text{g}$)之總多孔性的活性碳材料。該總孔隙容積中獲自於微孔隙($d < 2\text{nm}$)的局部可為95%或更高(例如至少95, 96, 97, 98或99%)，同時該總孔隙容積中獲自於超微孔隙($d < 1\text{nm}$)的局部可為60%或更高(例如至少60, 65, 70, 75, 80, 85, 90或95%)。該鹵化活性碳的孔隙大小分佈可包含超微孔隙、微孔隙、中孔隙和巨孔隙，並且可特徵化如具有單模性、雙模性或多模性的孔隙大小分佈。超微孔隙可含有 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ 或更高(例如 $0.4\text{cm}^3/\text{g}$ 或更高)的總孔隙容積。具有在 $1 < d < 2\text{nm}$ 範圍內之孔隙大小的孔隙可含有 $0.05\text{cm}^3/\text{g}$ 或更高(例如至少0.1, 0.15, 0.2或 $0.25\text{cm}^3/\text{g}$)的總孔隙容積。若確出現，則包含中階孔隙及/或巨階孔隙在內任何大於2nm的孔隙大小可含有 $0.15\text{cm}^3/\text{g}$ 或更低(例如小於0.1或 $0.04\text{cm}^3/\text{g}$)的總孔隙容積。

[0029] 一旦形成後，即可將該鹵化活性碳材料加入在碳基電極

內。鹵化活性碳材料可混合於碳黑及/或高分子黏著劑，像是聚四氟乙烯(PTFE)，或是其他的適合黏著劑並予壓密以形成該電極。

[0030] 藉由範例，可藉由滾壓含有60-90wt.%鹵化活性碳材料、5-20wt.%碳黑及5-20wt.% PTFE的粉末混合物來備製具有約100-300微米之厚度範圍的碳紙。碳薄片可為對該碳紙進行沖壓或另樣式化並予疊覆於一導體電流收集器以形成電極。

[0031] 該高能量密度裝置可含有超高電容器。超高電容器可擁有果凍捲心式設計、稜鏡式設計、蜂巢式設計或者其他適當組態。根據本揭示所製作的碳基電極可加入在碳-碳超高電容器內或混合式超高電容器內。在碳-碳超高電容器中，兩者電極皆為碳基電極。另一方面，在混合式超高電容器裡，其中一個電極為碳基，並且另一電極為虛電容性材料，像是氧化鉛、氧化鈮、氫氧化鎳、氧化錳、氧化鐵，或者其他像是導體性聚合物(即如對氟苯基-噻吩)的材料。

[0032] 比起自商業可獲用(非鹵化)之碳材料所衍生的電極而獲者，具備包含鹵化活性碳之碳基電極的超高電容器能夠展現較高的能量密度。

[0033] 碳先質是一種自然性的非木質纖維素材料。即如本揭中所定義者，含有纖維素及木質兩者的物質即為木質纖維素性，並且例如可含有任何許多密切關聯於組成具有與木質緊密相關之纖維素的植物之木質細胞邊壁基本部分

的物質。併同於本發明所運用的非木質纖維素碳先質為大致上不含木質及纖維素的至少一者。所謂”大致上不含”是指木質及纖維素的至少一者在該碳先質的組成成份裡含有例如最多0.5、1或2wt.%。

[0034] 在一具體實施例裡，該自然性非木質纖維素碳先質含有纖維素並且大致上不含木質。在進一步具體實施例裡，該自然性非木質纖維素碳先質則含有木質，然大致上不含纖維素。在又進一步具體實施例裡，該自然性非木質纖維素碳先質大致上不含木質及纖維素兩者。該自然性、非木質纖維素碳先質並非像是合成樹脂的合成材料。

[0035] 木質(Lignin)為表示”木”的拉丁字，這是一種可對植物授予硬固度的化合物。木質是一種三維性的聚合物，並且具有非晶態結構及高分子重量。在植物纖維裡的三種組成物中，木質對水具有最低的親合度。除此之外，木質為熱塑性(亦即木質在相對低溫處會開始軟化，然後隨著溫度上升而產生流動)。

[0036] 纖維素為植物纖維的基本結構性成份。纖維素分子可包含即如多個葡萄糖單元，該等單元彼此鏈結成長鏈，這些長鏈又會串束地彼此鏈結而稱為微纖絲(Microfibrils)。在植物纖維中亦可發現半纖維素。半纖維素通常為按相對短小、分支串鏈之方式連附合一的多醣體。半纖維素通常為親水性，並且一般說來近密關聯於纖維素微纖絲而可將纖維素嵌入在基體內。

[0037] 來自農作物的典型木質纖維素纖維可在例如麻莖、麻絮

、亞麻、瓊麻及黃麻中尋得。另一方面，非木質纖維素纖維大致上不含木質及/或纖維素。

[0038] 可自可食用穀粒，像是小麥粉末、胡桃粉末、玉米粉末、玉米澱粉、米粉末和馬鈴薯粉末，導引出自然性、非木質纖維素碳先質。其他的自然性、非木質纖維素碳先質包含甜菜、栗子、黃豆、大麥及棉籽。非木質纖維素材料可由既經或未經基因工程處理的穀物或植物導引出。

[0039] 一種示範性非木質纖維素碳先質為小麥粉。小麥粉是藉由研磨小麥植物之種子的小麥籽粒所導得。小麥籽粒具有三個主要部分：胚乳、胚芽和籽糠。全麥粉是含有籽粒的這三個部分，然白麥粉則是藉由僅研磨該胚乳部分所得。

[0040] 在組成成份上，白麥粉含有最多的是澱粉，然可自然出現有額外成份。白麥粉的主要成份為，括號中為近似百分比，澱粉(68-76%)、蛋白質(6-18%)、水分(11-14%)、膠質(2-3%)、脂質(1-1.5%)、灰質(<0.5%)和糖分(<0.5%)。

[0041] 澱粉是組成白麥粉的大部分。即使是被視為“低度”澱粉含量的麵包粉也含有超過所有其他成份合併的澱粉。澱粉通常是以細微粒子或顆粒的方式出現在小麥粉中。大量的蛋白質可將澱粉顆粒連附合一並且將該等在胚乳中保持定位。麥穀蛋白及麥膠蛋白，即麵筋形成蛋白質，通常組成該胚乳中所含蛋白質的達約百分之80。白麥

粉中的其他蛋白質則包含酵素，像是澱粉酶、蛋白酶和脂肪酶。麥粉中除澱粉外的其他碳水化合物包含膠質，尤其是戊聚醣膠。戊聚醣膠是可溶膳食纖維的來源。脂質包含油脂及乳化劑，並且灰質包含無機物質(礦物質鹽類)，這些可包含鐵、銅、鉀、鈉及鋅。

[0042] 本揭所示者為自非木質纖維素材料所導衍出的經鹵化、電子化學穩定活性碳材料。該活性碳材料的特徵是在於高微多孔性和低氧含量，並且比起傳統的碳材料可在超高電容器裝置裡達到較高的操作電壓。此等活性碳材料提供高度特定電容，而如此又能在EDLC裡提供高能量儲存容量以及長期的穩定度。

[0043] 範例

現將藉由下列範例以進一步闡述本發明。

[0044] 範例1

小麥粉(3000g)首先藉由將該麥粉放置在烘爐內，依150°C/hr加熱至800°C然後保持在750°C且維持2小時，以在流動氮氣下(~60 SLPM)進行碳化。在研磨成粉末之後，將所獲經碳化先質以碳：KOH為2：1 (wt./wt.)的比例混合於KOH溶液(在水中45wt.%)。該混合物首先按100°C予以乾燥化以形成固體餅塊。然後在流動氮氣下將此餅塊加熱至750°C維持2小時。將烤爐冷卻至100°C且保持在100°C維持3小時，在此過程中以13SLPM並含飽和水蒸氣的氮氣對該烤爐進行淨化。經冷卻後的混合物以水清洗，然後利用經稀釋的HCL去除鉀和其他的不純物。可藉由監視流出液的pH值以確認完全去除鉀質。令該活性

碳粉末產物乾燥化(以125°C維持18小時)，然後再研磨成細微粉末(~10微米)。

[0045] 在活化後，該活性碳的再澄清處理包含在流動 N_2 或是 N_2 及 H_2 混合物下以150°C/hr將該活性碳加熱至650-900°C的溫度範圍，然後繼續進行氣體淨化並同時保持在該溫度處維持2小時。接著令該烘爐自然地冷卻，並且當冷卻至100°C時將該烘爐保持在100°C維持3小時，而在此過程中以13SLPM並含飽和水蒸氣的氮氣對該烘爐進行淨化。令該經再澄清的活性碳乾燥化(以125°C維持18小時)。

[0046] 該活性碳是藉由將該活性碳粉末混合於水性HF (50%)溶液並在固定攪動然後予以乾燥化之下所鹵化。

[0047] 範例2

來自範例1之鹵化活性碳的BET表面面積經測量為1700m²/g。在此是利用離子色譜(Dionex ICS3000)以測量氟含量。樣本是由Dionex ION Pac AS19 (陰離子特定)以及Dionex ION Pac CS12A (陽離子特定)縱杆而按1ml/min的流率所檢測。在受曝於HF之前，氟含量為38ppm。而該活性碳的氟含量在以HF進行處理之後則變成724ppm。

[0048] 範例3

將80公克來自範例1的鹵化活性碳粉末混合於10公克的碳黑及10公克的PTFE以獲得經良好混合的質團。將此混合物合併於異丙醇，然後以滾軋機進行滾壓以獲得具有厚

度約~100微米的經良好編織薄膜。再藉由沖壓該薄膜以產生出碳基電極。

[0049] 令該等電極按120°C隔夜乾燥，然後浸泡在乙腈內的1.5M四乙胺基-四氟硼酸(TEA-TFB)裡。多孔性分隔器亦經浸沒在該電解液溶液裡，並且將電極/分隔器/電極堆疊組裝成具有相對白金箔片電流收集器的鈕扣式電池。該分隔器為纖維素紙質。

[0050] 可利用電子化學實驗來對該電池進行測量，這些包含循環電位計量(CV)、電化學阻抗圖譜(EIS)以及恆電流充/放電。循環電位計量實驗是在最大0至4.0V範圍內的各種電位窗口裡按2mV/sec掃描速率的方式進行。EIS測試包含當在0.01-10,000Hz頻率範圍上按0V之固定DC電壓施以具10mV振幅的AC擾動時來測量阻抗。而恆電流充/放電實驗是按10mA的電流規模執行。

[0051] 該裝置的電容值可利用”積分能量方法”所算得。恆電流資料(電位vs時間資料)係經數值積分，並且乘上放電電流，藉以獲得該裝置在兩個電位 V_1 及 V_2 之間所遞送的能量(按瓦數)。

$$E = I_{\text{disch}} * \int V dt \quad (\text{積分下限為 } V_1, \text{ 上限為 } V_2)$$

可根據下列關係式自該能量算出裝置電容值(C_{device} ，按法拉)：

$$C_{\text{device}} = 2E / (V_1^2 - V_2^2)$$

然後再藉由將此裝置電容值除以該等碳基電極的總容積以計算出特定電容值(F/cm^3)。

[0052] 穩定電壓係該裝置所能承受而不致出現可觀法拉第反應的最大電壓，此值可自一系列在許多不同電壓窗口上進行的循環電位計量(CV)實驗所測得。對於CV資料，可利用下列等式以測量”法拉第分數”：

$$\text{法拉第分數} = Q_{\text{Faradaic}} / Q_{\text{non-Faradaic}} = (Q_{\text{anodic}} - Q_{\text{cathodic}}) / Q_{\text{cathodic}}$$

藉由積分該CV曲線並將此結果除以進行該CV時的掃描速率即可計算出在陰離子及陽離子掃描過程中的電荷(Q)。穩定電壓係經定義為該”法拉第分數”近似於0.1時的電位。

[0053] 可利用下列關係式計算出在該穩定電壓處，即該裝置所能承受而不致出現可觀法拉第反應的最大電壓，的能量密度，其中 C_{device} 為該裝置電容值(按法拉)， V_1 為該穩定電壓， V_2 為 $V_1/2$ ，並且Volume為該裝置容積，按公升：

$$\text{能量密度(Wh/L)} = 1/2 C_{\text{device}} (V_1^2 - V_2^2) * 3600 / \text{Volume}$$

按前文所述方式備製的鈕扣式電池裝置顯示操作電壓為3V及17.3Wh/l的能量密度。

[0054] 範例4 (比較性)

比較性鈕扣式電池裝置是利用範例1的活性碳備製方法所製作，除省略該鹵化步驟外。該比較性裝置顯示操作電壓為2.8V及15.1Wh/l的能量密度。

[0055] 範例5

利用在25：75之碳酸乙烯酯：乙腈溶液混合物裡含有1.5M TEA-TFB的電解液重複進行範例1的實驗。該所獲

鈕扣式電池裝置顯示穩定的操作電壓2.8V及26Wh/l的能量密度。

[0056] 範例6

重複進行範例5的實驗，但是首先按75°C在HF中處理碳。碳的氟含量為4671ppm。在本例中所觀察到的穩定電壓為3.4V，能量密度為29Wh/l。

[0057] 範例7（比較性）

在流動氮氣中對小麥粉進行加熱，首先是按500°C維持5小時，然後再按1000°C維持另外5小時。在氮氣中冷卻至室溫後，以46%的HF隔夜處理該碳材料，再以水及乙醇清洗，直到流出液Ph值約為7為止，接著予以乾燥化。

[0058] 此未經活性碳的BET表面為117m²/g，並且氟含量為1589ppm。然後透過如範例1中所描述的鈕扣式電池程序以評估該碳的效能，如此顯示出能量密度為1.64Wh/l。而即便是高氟含量，低能量密度亦表達出高表面積對於高效能的重要性。

[0059] 範例8（比較性）

在空氣中將範例7的碳加熱至900°C維持兩小時，如此獲以完整地燒竭碳。

[0060] 無意受限於理論，然據信可自具備有效表面面積及氟含量兩者的經鹵化、活性碳基電極備製出高能量密度、高功率密度裝置。

[0061] 必需說明說明書及申請專利範圍中，單數形式之冠詞"a"，"an"以及"the"亦包含複數之含意，除非另有清楚地

表示。例如"材料"包含該兩種或多種該材料等。

[0062] 範圍能夠以"大約"為一個特定數值及/或至"大約"另一特定值表示。當以該範圍表示時,另一項包含由一個特定數值及/或至另一特定數值。同樣地,當數值藉由前面加上"大約"表示為近似值,人們了解該特定值形成另外一項。人們更進一步了解每一範圍之每一端點值表示與另一端點關係以及不受另一端點支配兩種意義。

[0063] 除非另有說明,在此所揭示方法並不預期視為需要依照特定順序實施。因而申請專利範圍方法並不實際說明步驟依循次序或在申請專利範圍中特定地說明或說明步驟限制於特定次序,並不預期推斷按照任何特定順序。

[0064] 熟知此技術者瞭解本發明能夠作許多變化及改變而並不會脫離本發明之精神及範圍。預期本發明含蓋本發明各種變化及改變,其屬於下列申請專利範圍以及同等物範圍內。

【圖式簡單說明】

[0065] 無。

【主要元件符號說明】

[0066] 無。

專利案號: 100117129



日期: 100年11月01日

發明專利說明書

※申請案號: 100117129

※IPC分類:

C01B 31/08 (2006.01)

※申請日:

C01B 31/12 (2006.01)

H01G 9/042 (2006.01)

一、發明名稱:

高能量密度超電容器之鹵化物活性碳材料

HALOGENATED ACTIVATED CARBON MATERIALS FOR HIGH ENERGY DENSITY ULTRACAPACITORS

二、中文發明摘要:

一種用以產生鹵化活性碳材料的方法，其中包含在惰性或還原性大氣下加熱自然性、非木質纖維素碳先質以形成第一碳材料；將第一碳材料混合於無機化合物以形成水性混合物；在惰性或還原性大氣下加熱該混合物以將該無機化合物加入至第一碳材料內；自第一碳材料去除該無機化合物以產生活性碳材料；以及藉由鹵素來源以對該活性碳材料進行處理以形成鹵化活性碳材料。該鹵化活性碳材料適合於形成運用在高能量密度裝置內的改良碳基電極。

三、英文發明摘要:

A method for producing a halogenated activated carbon material includes heating a natural, non-lignocellulosic carbon precursor in an inert or reducing atmosphere to form a first carbon material, mixing the first carbon material with an inorganic compound to form a mixture, heating the mixture in an inert or reducing atmosphere to incorporate the inorganic compound into the first carbon material, removing the inorganic compound from the first carbon material to produce an activated carbon material, and treating the activated carbon material with a halogen source to form a halogenated activated carbon material. The halogenated activated carbon material is suitable to form improved car-

201213233

bon-based electrodes for use in high energy density devices.

七、申請專利範圍：

- 1 . 一種鹵化活性碳材料，其包含：
鹵素含量至少為100ppm；以及
BET表面面積至少為 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 。
- 2 . 依據申請專利範圍第1項之鹵化活性碳材料，其中鹵素含量至少為500ppm。
- 3 . 依據申請專利範圍第1項之鹵化活性碳材料，其中BET表面面積至少為 $1500\text{m}^2/\text{g}$ 。
- 4 . 依據申請專利範圍第1項之鹵化活性碳材料，其中鹵化活性碳材料具有總氧含量為小於10wt%。
- 5 . 依據申請專利範圍第1項之鹵化活性碳材料，其中包含：
孔隙大小為 $\leq 1\text{nm}$ ，其提供至少 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ 的合併孔隙容積；
孔隙大小為 $>1\text{nm}$ 至 $\leq 2\text{nm}$ ，其提供至少 $0.05\text{cm}^3/\text{g}$ 的合併孔隙容積；以及
任何大小為 $>2\text{nm}$ 的孔隙 $<0.15\text{cm}^3/\text{g}$ 的合併孔隙容積。
- 6 . 依據申請專利範圍第1項之鹵化活性碳材料，其中碳來自於非木質纖維素碳先質。
- 7 . 一種用以產生鹵化活性碳材料的方法，該方法包含：
在惰性或還原性大氣下加熱自然性非木質纖維素碳先質以形成第一碳材料；
將第一碳材料混合於無機化合物以形成混合物；在惰性或還原性大氣下加熱混合物將無機化合物加入至第一碳材料內；
自第一碳材料去除無機化合物以形成活性碳材料；以及

利用鹵素來源對活性碳材料進行處理以形成鹵化活性碳材料。

- 8 . 依據申請專利範圍第7項之方法,其中非木質纖維素碳先質由包含小麥粉末、胡桃粉末、玉米粉末、米粉末、馬鈴薯粉末、杏仁殼、咖啡研磨物、馬鈴薯、甜菜、栗子、黃豆、油菜、大麥及棉籽種類選取出。
- 9 . 依據申請專利範圍第7項之方法,其中無機化合物由鹼金屬氫氧化物,鹼金屬氯化物,磷酸, CaCl_2 及 ZnCl_2 種類選取出。
- 10 . 依據申請專利範圍第7項之方法,其中無機化合物由氫氧化鈉,氫氧化鉀,氯化鈉及氯化鉀種類選取出。
- 11 . 依據申請專利範圍第7項之方法,其中在水溶性混合物中無機化合物與非木質纖維素碳先質之重量比在5:1及1:5之間。
- 12 . 依據申請專利範圍第7項之方法,其中在水溶性混合物中無機化合物與非木質纖維素碳先質之重量比為大於或等於1。
- 13 . 依據申請專利範圍第7項之方法,其中在加熱步驟之前更進一步包含將水溶性混合物老化歷時老化時間在0.5至8小時之間。
- 14 . 依據申請專利範圍第7項之方法,其中加熱步驟包含加熱混合物在300°C至850°C溫度範圍內。
- 15 . 依據申請專利範圍第7項之方法,其中去除無機化合物之步驟包含在溶劑中清洗第一碳材料。
- 16 . 依據申請專利範圍第15項之方法,其中溶劑為水。
- 17 . 依據申請專利範圍第7項之方法,其中在利用鹵素來源處理

活性碳材料之前更進一步包含在惰性或還原性環境下將活性碳加熱至約450-1000℃的溫度範圍。

- 18 . 依據申請專利範圍第7項之方法,其中鹵素來源由氣態、液態或電漿種類選取出。
- 19 . 依據申請專利範圍第7項之方法,其中鹵素來源包含HF水溶性溶液。
- 20 . 依據申請專利範圍第7項之方法,其中鹵素來源包含由F₂及CF₄種類選取出之氣體。
- 21 . 一種鹵化活性碳材料,其依據申請專利範圍第7項之方法製造出。
- 22 . 一種產生鹵化活性碳材料的方法,該方法包含:
形成自然性非木質纖維素碳先質及無機化合物之水溶性混合物;
在惰性或還原性大氣下加熱水溶性混合物以形成第一碳材料;
由第一碳材料去除無機化合物以產生活性碳材料;以及
利用鹵素來源對活性碳材料進行處理以形成鹵化活性碳材料。
- 23 . 依據申請專利範圍第22項之方法,其中在加熱混合物步驟之前更進一步包含將混合物老化歷時老化時間在0.5至8小時之間。
- 24 . 依據申請專利範圍第22項之方法,其中加熱混合物步驟包含加熱混合物在600℃至900℃溫度範圍內。
- 25 . 一種鹵化活性碳材料,其依據申請專利範圍第22項之方法製造出。

201213233

八、圖式：

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：