



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I469951 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 01 月 21 日

(21)申請案號：101109036

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 16 日

(51)Int. Cl. : C04B35/52 (2006.01)

H01M4/133 (2010.01)

(30)優先權：2011/04/08 德國

10 2011 016 468.5

(71)申請人：何瑞斯廓格拉斯公司 (德國) HERAEUS QUARZGLAS GMBH & CO. KG (DE)
德國

(72)發明人：諾伊曼 克里斯汀 NEUMANN, CHRISTIAN (DE)；貝克 約爾格 (DE)

(74)代理人：李品佳

(56)參考文獻：

CN 101444710A

CN 101916844A

審查人員：梁一凡

申請專利範圍項數：21 項 圖式數：6 共 27 頁

(54)名稱

具多層疊合結構之多孔性碳製品、製造方法及其應用

POROUS CARBON PRODUCT WITH LAYERED COMPOSITE STRUCTURE, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF AND USE THEREOF

(57)摘要

此係提出一種方法，以便由多孔性碳元素便宜製造產品，而其多孔結構適合用來做為電極成分之結構，尤其適合做為鋰硫二次電池之電極材料，其具下列方法步驟：(a)由無機材料製造一種模板，該模板含有球形奈米級粒子及孔洞，(b)以第一類碳元素之前驅物質滲透模板之孔洞，(c)加以碳化，於奈米級粒子形成具第一種微多孔性之內層，(d)以第二類碳前驅物質滲透模板剩餘之孔洞，(e)將前驅物質加以碳化，於其內層覆上一層具第二種微多孔性之外層，其微多孔性較第一種微多孔性為低，以及(f)移除模板，以形成具多層疊合結構之碳製品，其結構包含一層由碳元素所構成之內層，並具第一種較高之微多孔性，含有一個向著空腔之開放表面，另具一層由碳元素所構成之外層，其具第二種較低之微多孔性，含有一個背對空腔之開放表面。

It is an object of the invention to provide an inexpensive method for producing a porous carbon product with layered composite structure which is suited for retaining electrode components, and which can particularly be used as an electrode material for a lithium-sulfur secondary battery. The method comprises the steps of providing a template containing spherical nanoparticles and pores, infiltrating the pores with a precursor for carbon of a first variety, carbonizing the precursor for carbon so as to form an inner layer with a first microporosity, infiltrating remaining pores with a precursor substance for carbon of a second variety, carbonizing the precursor substance, wherein an outer layer with a second microporosity lower than the first microporosity is produced on the inner layer and removing the template so as to form the carbon product with layered composite structure.

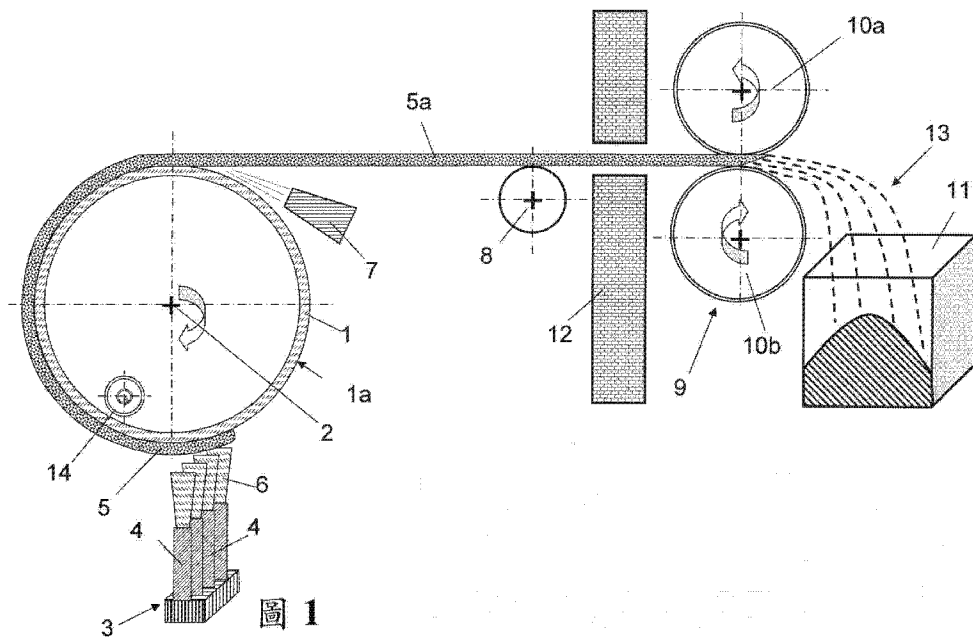


圖 1

- 1 . . . 滾筒
- 1a . . . 側面
- 2 . . . 長軸
- 3 . . . 焰火排
- 4 . . . 火焰水解燈
- 5 . . . 煤灰層
- 5a . . . 煤灰片
- 6 . . . 燈焰
- 7 . . . 吹氣口
- 8 . . . 支撐滾子
- 9 . . . 打碎機
- 10a、10b . . . 滾子
- 11 . . . 收集簍
- 12 . . . 隔板
- 13 . . . 小顆粒
- 14 . . . 紅外線輻射器

發明專利說明書

公告本

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：101109036

※ 申請日：101.3.16

※IPC 分類：C04B 35/52 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

H01M 4/133 (2006.01)

具多層疊合結構之多孔性碳製品、製造方法及其應用

Porous carbon product with layered composite structure, method for the production thereof and use thereof

二、中文發明摘要：

此係提出一種方法，以便由多孔性碳元素便宜製造產品，而其多孔結構適合用來做為電極成分之結構，尤其適合做為鋰硫二次電池之電極材料，其具下列方法步驟：(a)由無機材料製造一種模板，該模板含有球形奈米級粒子及孔洞，(b)以第一類碳元素之前驅物質滲透模板之孔洞，(c)加以碳化，於奈米級粒子形成具第一種微多孔性之內層，(d)以第二類碳前驅物質滲透模板剩餘之孔洞，(e)將前驅物質加以碳化，於其內層覆上一層具第二種微多孔性之外層，其微多孔性較第一種微多孔性為低，以及(f)移除模板，以形成具多層疊合結構之碳製品，其結構包含一層由碳元素所構成之內層，並具第一種較高之微多孔性，含有一個向著空腔之開放表面，另具一層由碳元素所構成之外層，其具第二種較低之微多孔性，含有一個背對空腔之開放表面。

三、英文發明摘要：

It is an object of the invention to provide an inexpensive method for producing a porous carbon product with layered composite structure which is suited for retaining electrode components, and which can particularly be used as an electrode material for a lithium-sulfur secondary battery. The

method comprises the steps of providing a template containing spherical nanoparticles and pores, infiltrating the pores with a precursor for carbon of a first variety, carbonizing the precursor for carbon so as to form an inner layer with a first microporosity, infiltrating remaining pores with a precursor substance for carbon of a second variety, carbonizing the precursor substance, wherein an outer layer with a second microporosity lower than the first microporosity is produced on the inner layer and removing the template so as to form the carbon product with layered composite structure.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- | | |
|---------|--------|
| 1 | 滾筒 |
| 1a | 側面 |
| 2 | 長軸 |
| 3 | 焰火排 |
| 4 | 火焰水解燈 |
| 5 | 煤灰層 |
| 5a | 煤灰片 |
| 6 | 燈焰 |
| 7 | 吹氣口 |
| 8 | 支撐滾子 |
| 9 | 打碎機 |
| 10a、10b | 滾子 |
| 11 | 收集簍 |
| 12 | 隔板 |
| 13 | 小顆粒 |
| 14 | 紅外線輻射器 |

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種具多層疊合結構之多孔性碳製品之製造方法，其具一由第一種碳元素所構成之內層，外接一層由第二種碳元素所構成之外層。

此外，本發明亦關於一種具多層疊合結構之多孔性碳製品，其具一由第一種碳元素所構成之內層，外接一層由第二種碳元素所構成之外層。

此外，本發明係關於該碳製品之一種應用。

基於可攜式電子器材之發展，可充電電池(「蓄電池」或「二次電池」)之需求亦隨之升高。其基本要求為高電池電壓、以及在最低化學當量之下有較高蓄電容量。此外，亦要求較高之循環生命週期，亦即在充電和放電時電荷損失較小。對於商業應用而言，其電極材料應更為便宜、無毒性、非爆炸性以及容易加工。

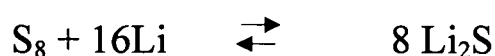
【先前技術】

近來，鋰二次電池之技術重要性高漲。其具一陰極(正電極)以及一陽極(負電極)，由一種材料構成，該材料適合用於鋰離子之充電及放電(層間化合及釋放)，並與一電解質相接，讓鋰離子得以行動。陽極材料係採用多孔性碳結構，該結構能反覆吸收及釋放鋰離子，但不會明顯改變其結構及電氣特性。鋰二次電池之陰極，主要是由鋰及一種過渡金屬之複合氧化物所構成，例如氧化鈷鋰(LiCoO_2)。隨著電解質種類之不同，鋰二次電池係分成鋰離子電池(LIBs)以及鋰聚合物電池(LPBs)兩種。鋰離子電池係採用液態電解質，而鋰聚合物電池則採用聚合物電解質。理論電池電壓約為3.7V，而

高效能(約90%)時之能量密度，隨電池種類之不同，約為120至210Wh/kg。理論上之最大容量約在300mAh/g以下。

除了鋰之外，硫因為化學當量很低，亦是合適之電極材料候選者。硫除了便宜之外，毒性亦較低。多年前，鋰硫二次電池即已開始發展，屬於多種前途看好之下一代二次電池之一。該電池之最簡單架構，係由一硫製之正電極，以及一鋰製之負電極所構成。其理論容量為1.675mAh/g(此係假設電極放電時，所有硫原子完全還原為 S^{2-})，計算之電壓為2.2V/電池，而且有冠於所有蓄電池之最高能量密度之趨勢，約為2500Wh/kg。但實務上至今所能達到之效能仍十分有限。

究其根本，即在於鋰硫二次電池之電化學特性。其基本氧化還原反應，係以下列反應式表示：



然而參與該反應之硫成分(或是含硫之有機化合物)，卻為電或離子之絕緣體，因此該電化學反應便需要與導電性良好之成分一例如碳—保持深度接觸。

為使含硫之電極能有電或離子之導電性，遂採用液態電解質—通常是有極性之有機溶劑。該電解質不僅是陽極和陰極間之離子傳遞媒介，亦為含硫電極內部之離子導體。如此一來，一方面會產生一問題，即電極之結構無法阻擋電解質之進入，另一方面則是 Li_2S_2 或 Li_2S 這類硫或聚硫之放電產物，會溶於該電解質內，並被其帶走。當電解質之容器較大時，此一問題尤為嚴重。由正電極擴開之硫成分，已無法用於後續之電化學反應，造成電荷容量之降低。其放電之產物亦可能無法被電解液逆轉，此時其電荷

容量亦下降。

為減少這些負面效應，US 2009/0311604 A1 建議把陰極所擴散開之含硫電荷減到最小，以具奈米級孔之多孔性碳元素陣列做為陰極之結構材料，用以吸附含硫之電荷。其奈米級孔可以設為 10 至 99% 間之電極材料體積百分比，其中有小於 100% 係填滿含硫之電荷，以便一部分體積能讓液態電解質自由進出。

硫粒子會滲入碳元素陣列之奈米級細孔內。其細孔係以奈米級通道互通，該通道能限制放電時釋放至電解質內之硫粒子以及體積較大之硫鋰化合物之流動性。如此一來，這些粒子將留在碳元素陣列近處，並因此與電導體接觸，讓蓄電池充電時之逆向電化學反應能經由該導體進行。就碳元素陣列而言，適合之起始材料有氣凝膠、乾凝膠以及分子篩。

該方法之進一步發展，可由 Xiulei Ji, Kyu Tae Lee, Linda F. Nazar 發表於 Nature Materials 8, 500 - 506 (2009) 之論文, „A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries“ 得知。其中，碳元素陣列係採用一種以 CMK-3 之符號標示、含中型孔之碳元素製品，該產品具有孔洞大小統一之規律多孔性結構，而且具有大孔洞體積。該碳製品係以一種稱為「硬模板法」製成。其硬模板係採用「SBA-15」(Santa Barbara Amorphous type material(加州大學)之縮寫)——一種比表面積很高，且具週期性及可調中型孔排列之二氧化矽製品。以此方式，即可獲得規律性碳元素結構，其具平行且以六邊形排列之碳元素奈米小管，厚度為 6.5nm，並以寬度為 3-4nm 通道彼此相隔。其碳元素奈米小管係以張在通道上之碳纖維縛在一起，以免該結構瓦解。此一碳結構將以熔融之硫漿加以滲透，讓硫因毛細力被吸入通道內，並於冷卻之後，形成直徑約為 3nm 之硫奈米纖維，該纖維與碳元素結

構為深度接觸。

既知碳元素結構之起始成分之製造很繁複，所以以此製成之電極也相對較貴。

因此，本發明之基本目的，係以多孔性碳元素製成便宜之製品，其多孔性結構適合做為電極組成材料之基本架構，尤其適合做為鋰硫二次電池之電極材料。

此外，本發明之基本目的為提供一種方法，該方法能以多孔性碳元素便宜製造此類製品，而其多孔性結構特別適合做為鋰硫二次電池之電極材料。

【發明內容】

針對方法而言，本發明之目的係以一種方法達成，該方法包含下列方法步驟：

- (a) 由無機材料製造一種模板，該模板含有球形奈米級粒子及孔洞，
- (b) 以第一類碳元素之前驅物質滲透模板之孔洞，
- (c) 加以碳化，於奈米級粒子形成具第一種微多孔性之內層，
- (d) 以第二類碳前驅物質滲透模板剩餘之孔洞，
- (e) 將前驅物質加以碳化，於其內層覆上一層具第二種微多孔性之外層，其微多孔性較第一種微多孔性為低，
- (f) 移除模板，以形成具多層疊合結構之碳製品，其結構包含一層由碳元素所構成之內層，並具第一種高度微多孔性，含有一個向著空腔之開放表面，另具一層由碳元素所構成之外層，其具第二種較低之微多孔性，含有一個背對空腔之開放表面。

本發明方法之結果，是一種碳元素所構成之混合製品，其具多層疊合結構以及許多空腔，至少具有兩個銜接在一起且由不同碳元素所構成之覆層，而各覆層之微多孔性並不相同。其製造係

由多孔性硬模板開始。該模板係由球形奈米級粒子構成，而且往往以聚積或聚合之方式，形成或多或少為球形之較大單位，成為一具多孔性、團聚在一起之模板結構。典型地，是把球形單位加以燒結，再以所謂之「燒結頸」互相連結。

在第一個滲透程序中，其多孔性模板結構係以第一類碳元素前驅物質加以滲透。這類碳元素之特徵，為該材料經碳化之後，可獲得一種微多孔性相對較高之碳元素(下文將稱之為「高多孔性碳元素」或「渦流層狀碳元素」)。針對高多孔性碳元素而言，合適之前驅物質舉例來說有水溶性有機碳化物—例如蔗糖、果糖、或葡萄糖。這類物質能以較低之黏稠度簡單溶進模板孔洞中，並且均勻滲透。由於其黏稠度較低，所以經過一次或相當少數次之滲透程序，就能讓模板之孔洞達到飽和。即使是多次滲透，也只要相對有限之花費而已。

這類滲透係以既知之技術進行，例如浸泡、澆灌和淘洗，其中單獨一次滲透程序可能即已足夠。若為多次連在一起之滲透程序，每次滲透程序完畢之後，即偶爾進行一次碳化程序，或最後總結一次碳化程序。內層之碳化，也可以和下文即將進一步說明之外層碳化同時進行。上述之方法步驟(c)和(e)，有時也會同時進行。碳化讓內層變成高多孔性碳元素，並覆蓋住模板之奈米級粒子或是奈米級粒子之團塊或聚塊。與本發明相關之內層基本特性為，其開放表面朝向空腔。本發明之另一特性為其微多孔性。兩種特性均有助於支撐其電極組成材料。這點在下文中將進一步說明。

內層之高度微多孔性，可能伴隨著導電性之惡化。為避免此一缺點，在第一個滲透程序所產生之含碳覆層之上，即續以第二個滲透程序覆上另一種碳材料—基本上為可石墨化之材料。如此

一來，第一個滲透程序(以及任何可能之碳化程序)後所殘餘之孔洞體積，即完全或局部被前驅物質所填滿。此係以例如上述之方法達成，並且包含一次或多次滲透程序在內。

經最後一次碳化之後，即可獲得一層類似石墨覆層結構之外層，該覆層具有微多孔性較低之內層、比表面積較低之表層以及較高之導電性，而且還能對碳元素結構之機械穩定度產生貢獻。可石墨化前驅物質之碳化結果所獲得之碳種類，下文中亦以「低多孔性碳元素」或「類石墨碳元素」稱呼。與本發明相關之外層基本特性為較低之微多孔性，以及伴隨而來、與內層相反之高導電性。

經過方法步驟(e)之碳化後，無機模板材料即被移除。移除基本上採用化學溶解法，其中若以矽酸為預加工，其溶劑即為酸(例如氟酸)或鹼(例如氫氧化鈉)。此時，其模板僅為機械及熱穩定之結構，做為碳前驅物質之沈積及碳化之用。

最後之多孔性碳製品具多層疊合結構，其內層為高多孔性碳元素，而外層則為低多孔性碳元素。模板材料移除之後，原本被球形奈米級粒子及其團/塊所覆蓋之內層表面區域即暢通無阻。內層之開放表面，映照出原本之奈米級粒子表面及其經過燒結頸之通道，並因此呈現出基本上為凹面、負曲面之空腔外壁(燒結頸區域除外)。空腔上有一些開放的、在原本燒結頸上彼此連通之中型及大型孔洞，該孔洞原本是被奈米級粒子所佔據。空腔係由相當窄之通道(原本之燒結頸)形成三維連接之網路。其內部可以困住一定量之物質—例如硫或硫化物或硫錯合物，該物質係於鋰硫蓄電池之放電程序中於硫電極上形成。該特性在下文中亦稱為「支撐能力」。其貢獻係來自於空腔壁之微多孔性。此外，較大之表面積通常也伴隨著較大數量之活性表面群，該表面群也能對空腔內

之成分提供一定程度之鍵結及支撐。表面之微多孔性，係指孔徑大小小於 2nm 之孔洞。反之，密封空腔之平均大小為中型孔，典型孔洞大小範圍為 2 至 50nm，以及超過此範圍者。

外層之低多孔性碳元素，係減少其整體連接材料之比表面積及微多孔性，但不會妨礙液態電解質流至高度多孔性、渦流層狀內層碳元素之流通性。

因此，利用本發明之方法，即可獲得一種由多孔性碳元素製成、具高度多孔性、而且有相當高導電性之便宜製品。該製品所含之微型孔，能關住、困住適當之物質，而使該碳製品特別適合用來做為鋰硫電池之電極材料。

方法步驟(b)之滲透，主要採用非石墨化之碳前驅物質，尤其是水溶性碳水化合物—主要為蔗糖。

水溶性碳水化合物為容易取得之便宜量產化學藥劑。碳水化合物溶液(當然也可以考慮醇類或其他有機溶液)具有很小之黏稠度，因此，即使是狹窄之多孔性通道也能輕易進行完整且均勻之滲透。經過滲透並去除其溶劑之後，即可在碳化後於模板表面得到一層內層，其係由非石墨與非石墨化之高多孔性碳元素所構成，該表面在文獻上稱之為「渦流層狀碳元素」或「硬碳」。

渦流層狀碳元素為石墨層所構成之層疊結構。與具大範圍石墨層晶格結構之石墨相反，渦流層狀碳元素之層疊結構為各層間之偏移或旋轉，而且或多或少呈現不規則狀。渦流層狀碳元素之層疊結構，經過加熱亦無法石墨化，所以此處亦稱之為「非石墨化之碳元素」。與本發明相關之情況為，有許多商場上常見之含碳量產型化學藥劑，可用來做為非石墨化碳元素之前驅物質，而且還能以高濃度溶解。如此一來，便能相對簡單且便宜地製造非石墨化之渦流層狀碳元素。

經碳化之後，其內層便具有以 BET 法計算範圍為 400 至 600m²/g 之比表面積。

此一數據係以內層兩側均為開放計算，也就是外層及模板材料均未覆蓋其表面。高度微多孔性有助於支撐能力。其比表面積係依據 2003 年 5 月之 DIN ISO 9277(依據 BET 法，利用氣體吸附來估算固體之比表面積)估算。

當內層於碳化之後具有範圍為 1 至 50 之平均覆層厚度，尤其是 2 至 10nm 時，特別有益。

與石墨相比，渦流層狀(非石墨化的)碳元素導電性較小，因此無法毫無限制地應用為電導體。針對其支撐能力而言，很薄之內層，厚度範圍為 1 至 2nm 即已足夠。另一方面，較厚之內層具有較大孔洞體積，同時也有較大比容量以及較大支撐能力。當覆層厚度超過 50nm 時，導電性即開始受損。

方法步驟(d)之滲透，主要採用可石墨化之碳前驅物質，尤其瀝青。

瀝青—尤其是「中間相瀝青」，是一種含碳材料，該材料含有一種規律之液晶結構。用來滲透之瀝青熔漿，會在碳化之後，形成一層類似石墨之覆層結構。該覆層雖然也可能含有渦流層成份，但主要仍為規律、類似石墨者，而不是由非石墨化之前驅物質所獲得之渦流層狀、高多孔性碳元素，其具有特別小之微多孔性，同時也有較小比表面積以及相較之下較大之導電性。可石墨化之前驅物質經碳化之後，會在石墨之結構方向產生明顯之石墨堆疊，因此在文獻上亦稱之為「軟碳」。這種類似石墨之碳元素沈積，形成覆層銜接之外層，而且與內層緊密連接。

由碳製品之整體要有最高導電性之觀點來看，其外層經碳化之後，最好要有一個依 BET 法計算範圍為 50m²/g 之比表面積。

這個值係以外層兩側均為開放，表面未覆蓋來計算。

以覆層結構之機械穩定性、以及高導電性之角度來看，當其外層經碳化之後，平均覆層厚度至少為2nm時，最為優良。

在一特別優良之變化方法中，關於方法步驟(d)之滲透，至少有50%之剩餘模板孔洞體積，被填滿前驅物質，尤其是至少70%以上。

此處，原有之模板孔洞體積、或至少大部分的孔洞體積，都完全覆上碳元素，而且特別是以第二類低多孔性碳元素加以覆蓋。如此滲透及碳化之碳元素，會產生一個近似原先模板奈米粒子之負面圖案。因此，該結構亦稱之為「逆模板」。逆模板之特徵為階層式多孔結構，以及相當高之導電性。

依據方法步驟(c)或(e)，其碳前驅物質之碳化，係於盡可能不含氧之氣體或於真空之下，以高達3000°C之高溫達成。碳化之最低溫度為500°C，取決於其前驅物質或前級物質之裂解溫度。當摻入之碳化物形成之後，其碳化溫度上限即受限制—例如含二氧化矽之模板，會因為SiC之形成，而讓溫度降到1000°C以下。製造模板時，若包含煤灰沈積程序在內，特別具有優點，因為所添加之材料經水解或熱解之後，即轉化成模板材料粒子，並且沈積在一沈積面上，形成由模板材料構成之煤灰體，而使煤灰體分解成模板粒子。

若模板是由矽酸煤灰製成，並有一種具階層式多孔結構之非等向性質量分布，則為最佳。

本發明這種變化方法，其模板之製造係包含煤灰沈積程序在內。其中，有液態或氣態起始物質將進行化學變化(水解或熱解)，並沈積於一沈積面上。其反應區，舉例來說為火焰或電弧(電漿)。採用這類電漿或CVD沈積法—例如習稱為OVD、VAD、POD法之

方法，即能以工業規模製造人工合成石英玻璃、氧化錫、氮化鈦、以及其他人工合成材料。

其沈積面，舉例來說可以是桶狀、尖角狀、圓柱面狀、平板狀或是漏斗狀。該面上所沈積之多孔性煤灰(英文為 Soot)，將堆積成為一層煤灰層。只要沈積面之溫度保持夠低，其多孔性即可保證所沈積之材料不會密閉燒結。

反應區會形成粒子大小為奈米級之初始粒子，該粒子會在前往沈積面途中聚集，而且或多或少堆積成球狀之一團或一塊。在前往沈積面途中，隨其與反應區之交互作用程度之不同，所沈積出來之粒子數量也不同。因此基本上粒子大小分布範圍較廣，約在5nm至200nm之間。在團塊內部一也就是初始粒子之間，具有奈米級之細小空隙及孔洞，其亦稱為中型孔。反之，在各個團塊之間則會形成較大之孔空隙及孔洞，這些孔洞在煤灰體及其本身碎片當中，會形成一種以大型孔彼此連接之系統。這種內部多孔結構為寡模多孔大小分布者，其特性即為多孔性材料之「階層式多孔性」。利用這種煤灰沈積程序，即可產生一種具有階層式多孔結構之非等向性質量分布。

若欲以某種程度加熱固化煤灰體，只須在沈積程序中、其他不同程序中或增添之程序中，緊接在沈積程序之後以個別獨立之加熱程序為煤灰體進行局部燒結，即可達成。加熱固化之目的，是得到一種多孔性煤灰體，其具一定程度之機械穩定性，足以在後續打碎煤灰時得到一種小顆粒，該小顆粒具比初始粒子還大之可重製尺寸。經過打碎或磨碎而得到之模板材料粒子，同樣也具有與煤灰材料相同之階層式結構，為寡模多孔性大小分布。

與「溶膠凝膠法」之製造方法相比，煤灰沈積法是一種便宜方法，能以工業規模便宜製造模板。

在煤灰沈積程序中，模板材料也能以煤灰粉末形式堆積而成。然後再以顆粒化法、壓力法、磨擦法或燒結法，繼續加工成為模板粒子。其中間產品稱為顆粒或薄片。

人工合成之多孔性矽酸(SiO_2)，可以利用這種煤灰沈積法，採用便宜之起始物質以工業規模相當便宜地加以製造。煤灰之初期形態在碳化時能耐高溫。其溫度上限係取決於二氧化矽與碳反應而加入之SiC(約為 1000°C)。

煤灰初期形態之平均相對密度，典型範圍為10%至40%，尤其是小於25%，此即為石英玻璃之理論比密度。密度越小，去除其模板材料之花費以及伴隨而來之材料損失越小。但平均密度小於10%時，機械穩定度反而較小，讓煤灰初期形態之處理變得困難。

採用這類多孔性模板，其孔洞之內表面會在滲透時被高多孔性碳元素覆蓋，而使模板內既有之多孔性結構和粒子分布，或多或少都會精準地在其內層出現，因此內層便具有一個與模板相同之階層式結構，具有寡模多孔大小分布。

碳製品最好以細小顆粒、多孔性碳元素碎片製成。

依據本發明方法，碳製品通常係以單塊狀、碟片狀或薄片狀之形態產出，因此可以輕易粉碎成較小之粒子。經粉碎而得之粒子，具有階層式多孔性結構，而且舉例來說，可以利用一般漿糊或泥漿法再加工，成為一膜體或覆層。由碳製品繼續加工成為電極一例如用於鋰硫電池者，可用既有技術所知之方法進行。

關於多孔性碳製品，上述關於前述種類碳製品之目的，係依據本發明以如下方式解決，即內層具有第一種微多孔性及一開放表面，該表面朝向空腔，而其外層則具有小於第一種微多孔性之第二種微多孔性，並具一開放表面，該表面係背向空腔。

本發明之碳製品具多層疊合結構，其內層為高多孔性碳元

素，而外層則為低多孔性碳元素。內層基本上具一開放表面，該表面為原先奈米級模板材料表面之映像，因此成為空腔之外壁，具有平均大小為中型孔及大型孔之區域，即原先由奈米粒子所佔據之區域。空腔上有一些開放的、在原本燒結頸上彼此連通之中型及大型孔洞區，該區原本被奈米級粒子所佔據。空腔係由相當窄之通道(原本之燒結頸)形成三維連接之網路。其內部可以困住一定量之物質—例如硫或硫化物或硫錯合物，該物質係於鋰硫蓄電池之放電程序中於硫電極上形成。

因此，該開放表面基本上呈現凹面、負曲面，而且具有高度多孔性。其作用為限制空間，讓內部物質(例如鋰硫蓄電池之放電程序中，於硫電極上所形成之硫化物或硫錯合物)形成一定程度之化學甚至物理鍵結，而被困在碳結構附近。本發明之內層，其基本特性為微多孔性，以及朝向空腔之開放表面。這些特性能讓物質被留在空腔內。具微多孔性之內層微細孔，具有範圍小於 2nm 之孔洞尺寸大小。封閉之空腔則形成孔洞尺寸範圍為 2 至 50nm 之中型孔，以及孔洞尺寸範圍大於 50nm 之大型孔。

內層背對著空腔那一側，係由一層以「類似石墨之碳元素」所構成之外層所覆蓋。與內層相較，該覆層具有較小微多孔性、以及較高導電性。如此一來，即可改善疊合材料之導電性，而且不會影響內層之多孔性碳元素之支撐能力。除此之外，外層對於碳元素結構之機械穩定性也有貢獻。

內層基本上由渦流層狀碳元素所構成，具有範圍為 1 至 50nm 之平均覆層厚度，尤其是 2 至 10nm 之範圍。

碳元素結構之支撐能力，基本上與內層所包覆之空腔有關，而且和內層之高多孔性以及大表面積有關。要展現其支撐能力，厚度為 1 至 2nm 之內層厚度即已足夠。另一方面，較厚內層吸附

能力略大，或具較大鍵結能力，因此能產生較大之支撐能力。當內層之覆層厚度大於 50nm 時，其導電性即開始受損。

以高導電性之角度來看，外層最好具有至少 2nm 以上之平均覆層厚度。

外層可以具有一個值得一提之較大覆層厚度，以形成一個密實、穩定之碳元素結構，並具有較少之孔洞體積以及良好導電性。一如前文關於本發明方法所述那般，這一類碳元素結構，能以原先之模板經持續填充其孔洞之後獲得，成為一「逆模板」。

多孔性碳製品以前述之硬模板法獲得者為佳。該方法通常係以多孔性碳元素碎片或薄片之形式堆疊而成，以平均覆層厚度範圍為 10 μ m 至 500 μ m 為佳，尤其是 20 μ m 至 100 μ m，特別是小於 50 μ m 者。

覆層厚度小於 10 μ m 時，會讓碳元素薄片之機械穩定性較小。當碳元素薄片之厚度大於 500 μ m 時，其厚度會越來越不均勻。

具有階層式多孔結構之多孔性碳製品，特別優良。

此係基於前文關於本發明方法已進一步闡述之氣相沈積法煤灰模板之製造，而且特別適合用來製造可充電鋰硫電池之電極。

採用碳元素薄片來製造鋰硫電池之電極覆層時，理想之碳元素薄片之覆層厚度，大致上即為電極覆層之厚度。如此一來，即可避免散置及較小碳元素粒子間之過渡電阻，或將其減至最小。

製造這一類電極覆層時，碳元素薄片係散佈於液體中，並以既知之方法繼續加工成為多孔性碳元素層。

關於碳製品之應用，上述之目的係依據本發明以如下方式解決，即應用本發明之多孔性碳製品來製造可充電式鋰硫電池之電極。

【實施方式】

圖1所示之裝置，係用來製造以二氧化矽製成之多孔性小顆粒，其係於本發明之方法中用來做為硬模板。該裝置包含一繞著長軸2旋轉之滾筒1，滾筒由一個貴重金屬製成之本體構成，外覆一層由碳化矽構成之薄層。滾筒1具有30cm之外徑，寬度為50cm。滾筒1之側面1a有一層由二氧化矽煤灰沈積層所構成之煤灰層5，該覆層經過輕微加熱，直接變成多孔之二氧化矽煤灰片5a。

針對煤灰沈積而言，係採用火焰水解燈4，其中有四個燈被排了一個共同焰火排3上，一個接著一個地排在滾筒之長軸2上。焰火排3與長軸2平行，並且在兩個固定之返折點間來回擺動。火焰水解燈4係注入氧和氫做為燃燒氣體，以及注入八甲環四矽氧烷(OMCTS)做為形成二氧化矽粒子之基礎材料。如此形成之二氧化矽初始粒子，尺寸大小為奈米級，其中有許多初始粒子在燈焰6中聚集，並以或多或少為球體之形狀聚成團塊，其依BET法計算之比表面積約為 $25\text{m}^2/\text{g}$ ，並於滾筒之側面1a形成一層連續且厚度均勻之二氧化矽煤灰層5。

本應用例中，滾筒1之旋轉速度和火焰水解燈4之沈積速率之設定，應形成寬度約40cm、厚度約為 $45\mu\text{m}$ 之二氧化矽煤灰層5(為求圖式效果，圖1之煤灰層係以誇張之厚度展示)。火焰水解燈4之作用，係同時為煤灰層5進行某種程度之預燒結，使其變成煤灰片5a，其中，在最上方之煤灰層表面，將產生平均約為 1200°C 之溫度。預燒結係以一個管狀之紅外線輻射器14為輔助，該輻射器係置於中空之滾筒1之左下方象限內，並於滾筒1之側面，於煤灰層5剝離之後不久即由內部加熱。

如此獲得之輕柔多孔性預燒煤灰片5a，具有約為22%之平均相對密度(以 $2.21\text{g}/\text{m}^3$ 之石英玻璃密度為基準)。

滾筒大約轉過半圈之後，煤灰片5a即進入吹氣口7之作用區內。該器具會在煤灰片5a下方形成一逆向之氣流，讓煤灰片5a自滾筒之側面1a撐起。

接下來，煤灰片5a會經過一個支撐滾子8進入打碎機9內，該機具係由兩個相對旋轉之滾子10a及10b構成，兩滾筒之間有一個與煤灰片5a厚度相等之間隙，其表面則為長條形之紋路。

通過該間隙之煤灰片5a，會被滾子10、10a之長條形紋路打碎，成為大小大致相等之碎片(小顆粒13)，並被收集在一收集簍11內。

滾筒1和打碎機9之間設有一面隔板12，用以遮蔽煤灰沈積程序，以免受到打碎程序影響。隔板設有一個開口，用來讓煤灰片5a通過。

以該方法獲得之小顆粒13為片狀或層狀形態，厚度大致上和煤灰片5a之厚度相當，約為 $45\mu\text{m}$ 。依照前述之打碎方法，其小顆粒13亦有大致相等之大小，因此也有很窄之顆粒大小分布。

圖2所示，是本發明這一類非球形之片狀二氧化矽小顆粒。小顆粒13具有一個或多或少為平面狀之上表面20，以及一個與此平行之下表面21，和側面之破裂面22，每一面均有開放之孔洞。厚度之尺寸係以「c」標示，而兩個側面之尺寸則以「a」和「b」標示。小顆粒13之結構比「A」—即最大結構寬度(a或b)與厚度(c)之比，在本應用例中約為10。

範例1

如此獲得之小顆粒13，係做為製造多孔性碳元素片所用之模板。其係如圖3至圖6所示，而下文將參照此圖式進一步加以說明。

以微觀的角度來看，非球形之薄片狀小顆粒13，係由或多或少為球形之二氧化矽奈米顆粒團聚而成。圖3展示這一類團聚之奈米團塊30。

小顆粒13將置入一個浸泡缸內，內有多汁之蔗糖之飽和液。經浸泡之材料，隨後即加以乾燥。浸泡和乾燥程序將重複一次。在小顆粒13之孔洞內，以及在奈米粒子之團塊30上，將形成一層乾燥之蔗糖覆層。

於氮氣中以 700°C 加熱碳化，即變成一層多孔、渦流層狀之碳元素內層 31。一如圖 4 所示，內層 31 亦覆蓋住奈米粒子之團塊 30，其平均厚度為 3nm 。依 BET 法測量，其比表面積約為 $250\text{m}^2/\text{g}$ 。值得注意的是，內層 31 之內側係完全或大部分被奈米粒子覆蓋。對於兩側均為開放而且無覆蓋之表面來說，理論上可預期一個值為 $500\text{m}^2/\text{g}$ 之兩倍 BET 表面。

接下來，小顆粒13將與細研磨之瀝青粉以重量比1:4(瀝青:小顆粒)之比例均勻混合，而該粉末混合物將加熱至 300°C 。低黏度之瀝青將包覆二氧化矽小顆粒13，並鑽入其孔入進行滲透。瀝青和小顆粒之重量比例選擇方式，須讓瀝青填入孔洞，使孔洞體積沒有值得一提之殘餘空缺留下。

經過 30 分鐘滲透之後，其溫度將提高到 700°C ，使瀝青因此而碳化。此際，奈米粒子團塊 30 將被另一層含碳之外層 32 所包覆，一如圖 5 所示。其外層 32 係由可石墨化之碳元素構成，而且有較小之多孔性。其平均厚度約為 50nm ，但請注意，圖 2 至圖 7 之圖式並未依比例繪製。多層疊合之比表面積，其值約為 $275\text{m}^2/\text{g}$ ，其中，約有 $250\text{m}^2/\text{g}$ 可以歸算在內層之開放表面，而有 $25\text{m}^2/\text{g}$ 被歸算在外層之開放表面(因此，外層之兩側均為開放之 BET 法比表面積，可以計算為 $50\text{m}^2/\text{g}$)。

如此即形成一多孔性複合質塊，由非球狀多孔性二氧化矽小顆粒構成，而孔洞則近乎完全被雙覆層 31;32 所填滿—即非石墨化之碳元素層和可石墨化之碳元素層。二氧化矽小顆粒隨後即被移除，其中複合質塊係浸入一氟酸池中。

圖 6 所示，為二氧化矽小顆粒腐蝕完畢之後，所獲得之多孔性碳之多層疊合結構 35。該多層疊合結構 35 幾乎為原先小顆粒 13 之映照。重要的是，其內層 31 具有一個具高度多孔性之開放表面，該表面包覆一個中型尺寸、具有凹面之三維空腔 36。該空腔 36 並非完全密封，而是與其他同樣由微多孔性內層所包覆之中型孔或大型孔以通道相連。反之，其外層 32 係由多孔性較低之碳元素所構成，其開放表面基本上呈凸面。

為清楚起見，圖 7 係以放大圖式展示圖 6 之多層疊合結構 35 之截面 A。內層 31 較高之內表面，係以粗糙之內側來表示。該表面包覆著空腔 36，並如圖所示那般，呈現能留住或困住物質之狀態，困住一個大體積之聚硫放電產品 37(Li_2S_2)。

圖 6 以二維之示意圖展示之多層疊合結構 35，係於所有空間方向伸展，形成一具有階層式多孔結構之碳製品。此一多層疊合結構 35，具有(依據 BET 法)大約 $275\text{m}^2/\text{g}$ 之比表面積，其值大約等於兩個覆層 31;32 之 BET 表面積之總和。

依此法獲得之碳製品，將被沖洗、乾燥，並依照需求進一步加以粉碎。如此即可獲得碳元素薄片，該薄片會有細小之崎嶇表面被較大孔洞以穴道之方式貫穿。

由具階層式多孔結構之碳元素所構成之碳元素薄片，特別適合用來製造可充電式鋰硫電池之硫電極(陰極)之電極覆層。針對這點，其係以既知之方式以硫加以滲透，讓硫完全或局部填滿原先被模板粒子所佔據之空腔 36。由於空腔 36 具有較大之內表面積，

所以電池在放電時所產生並釋放出來之硫化合物，就會與其產生物理鍵結而被困住。由於該產物係均勻分布在電解質中，因此無法再進行電化學反應。

範例2

其外層 32 之製造係由範例 1 變化而來，其中，小顆粒 13 與細研磨之瀝青粉係以體積比 1.6:1(瀝青:小顆粒)之比例混合。選擇此一比例，是讓瀝青近乎完全消耗地填入孔洞，使孔洞體積沒有值得一提之殘餘空缺出現。

此際，小顆粒 13 係被一層特別厚之含碳外層所包覆，其係由低多孔性、可石墨化之碳元素所構成。碳化以及二氧化矽小顆粒之移除，係以範例 1 所述方法進行。

如此即可獲得多孔性碳製品，其結構基本上為原先二氧化矽小顆粒之負面圖案。這種「逆模板」具有多層疊合之結構，具有一層具高度多孔性開放表面之內層，並包覆住一個具有凹面之三維空腔(中型或大型孔)，而且具有一個相較之下為厚壁之外層。

【圖式簡單說明】

下文將依據應用例及圖式進一步加以說明。圖式之內容為：

- 圖1 一種製造二氧化矽小顆粒之裝置，
- 圖2 二氧化矽小顆粒之放大圖式。
- 圖3至圖6 本發明之碳製品製造步驟之圖式，
- 圖7 圖6中碳製品截面A之放大圖式。

【主要元件符號說明】

- 1 滾筒
- 1a 側面
- 2 長軸
- 3 焰火排

- 4 火焰水解燈
- 5 煤灰層
- 5a 煤灰片
- 6 燈焰
- 7 吹氣口
- 8 支撐滾子
- 9 打碎機
- 10a、10b 滾子
- 11 收集簍
- 12 隔板
- 13 小顆粒
- 14 紅外線輻射器
- 20 上表面
- 21 下表面
- 22 破裂面
- 30 團塊
- 31 內層
- 35 多層疊合結構
- 36 空腔
- 32 外層
- 37 放電產品

七、申請專利範圍：

1. 一種用來製造具多層疊合結構之多孔性碳製品之方法，其包含下列方法步驟：
 - (a)由無機材料製造一種模板，該模板含有球形奈米級粒子及孔洞，
 - (b)以第一類碳元素之前驅物質滲透模板之孔洞，
 - (c)加以碳化，於奈米級粒子形成具第一種微多孔性之內層(31)，
 - (d)以第二類碳前驅物質滲透模板剩餘之孔洞，
 - (e)將前驅物質加以碳化，於其內層(31)覆上一層具第二種微多孔性之外層(32)，其微多孔性較第一種微多孔性為低，
 - (f)移除模板，以形成具多層疊合結構之碳製品，其結構包含一層由碳元素所構成之內層(31)，並具第一種較高之微多孔性，含有一個向著空腔(36)之開放表面，另具一層由碳元素所構成之外層(32)，其具第二種較低之微多孔性，含有一個背對空腔(36)之開放表面。
2. 根據申請專利範圍第 1 項所述之方法，其特徵為，方法步驟(b)之滲透，主要採用非石墨化之碳前驅物質。
3. 根據申請專利範圍第 1 項所述之方法，其特徵為，方法步驟(b)之滲透，主要採用水溶性碳水化合物。
4. 根據申請專利範圍第 1 項所述之方法，其特徵為，經碳化之後，其內層具有以 BET 法計算範圍為 400 至 600m²/g 之比表面積。
5. 根據申請專利範圍第 1 項所述之方法，其特徵為，碳化之後，內層(31)具有範圍為 1 至 50nm 之平均覆層厚度。
6. 根據申請專利範圍第 1 項所述之方法，其特徵為，碳化之後，內層(31)具有範圍為 2 至 10nm 之平均覆層厚度。
7. 根據申請專利範圍第 1 項所述之方法，其特徵為，方法步驟(d)

- 之滲透，主要採用可石墨化之碳前驅物質。
8. 根據申請專利範圍第 1 項所述之方法，其特徵為，外層(32)經碳化之後，具有一個依 BET 法計算範圍為 $50\text{m}^2/\text{g}$ 之比表面積。
 9. 根據申請專利範圍第 1 項所述之方法，其特徵為，外層(32)經碳化之後，平均覆層厚度至少為 2nm 。
 10. 根據申請專利範圍第 1 項所述之方法，其特徵為，方法步驟(d)之滲透，至少有 50%之剩餘模板孔洞體積被填滿前驅物質。
 11. 根據申請專利範圍第 1 項所述之方法，其特徵為，方法步驟(d)之滲透，至少有 70%之剩餘模板孔洞體積被填滿前驅物質。
 12. 根據申請專利範圍第 1 項所述之方法，其特徵為，模板之製造包含煤灰沈積程序在內，其起始物質經水解或熱解之後，即變成模板材料粒子，並形成煤灰體沈積在該模板材料上，而該煤灰體再經打碎成為模板粒子。
 13. 根據申請專利範圍第 1 項所述之方法，其特徵為，碳製品係以精細研磨之多孔性碳薄片製成。
 14. 一種具多層疊合結構之多孔性碳製品，其具一由第一種碳元素所構成之內層(31)，外接一層由第二種碳元素所構成之外層(32)，其特徵為，內層(31)具有第一種微多孔性及一開放表面，該表面朝向空腔(36)，而其外層(32)則具有小於第一種微多孔性之第二種微多孔性，並具一開放表面，該表面係背向空腔(36)。
 15. 根據申請專利範圍第 14 項所述之碳製品，其特徵為，內層(31)係由渦流層狀碳元素構成，具有範圍為 1 至 50nm 的平均覆層厚度。
 16. 根據申請專利範圍第 14 項所述之碳製品，其特徵為，內層(31)係由渦流層狀碳元素構成，具有範圍為 2 至 10nm 的平均覆層

厚度。

17. 根據申請專利範圍第 14 項所述之碳製品，其特徵為，外層(32)係由類似石墨之碳元素構成，並且具有至少 2nm 以上之平均覆層厚度。
18. 根據申請專利範圍第 14 項所述之碳製品，其特徵為具有階層式多孔結構。
19. 根據申請專利範圍第 14 項所述之碳製品，其特徵為，其係為多孔性碳元素薄片之碳元素覆層，平均覆層厚度範圍為 10 μ m 至 500 μ m。
20. 根據申請專利範圍第 14 項所述之碳製品，其特徵為，其係為多孔性碳元素薄片之碳元素覆層，平均覆層厚度範圍為 20 μ m 至 100 μ m。
21. 根據申請專利範圍第 14 項所述之碳製品，其特徵為，其係為多孔性碳元素薄片之碳元素覆層，平均覆層厚度範圍小於 50 μ m。

1/2

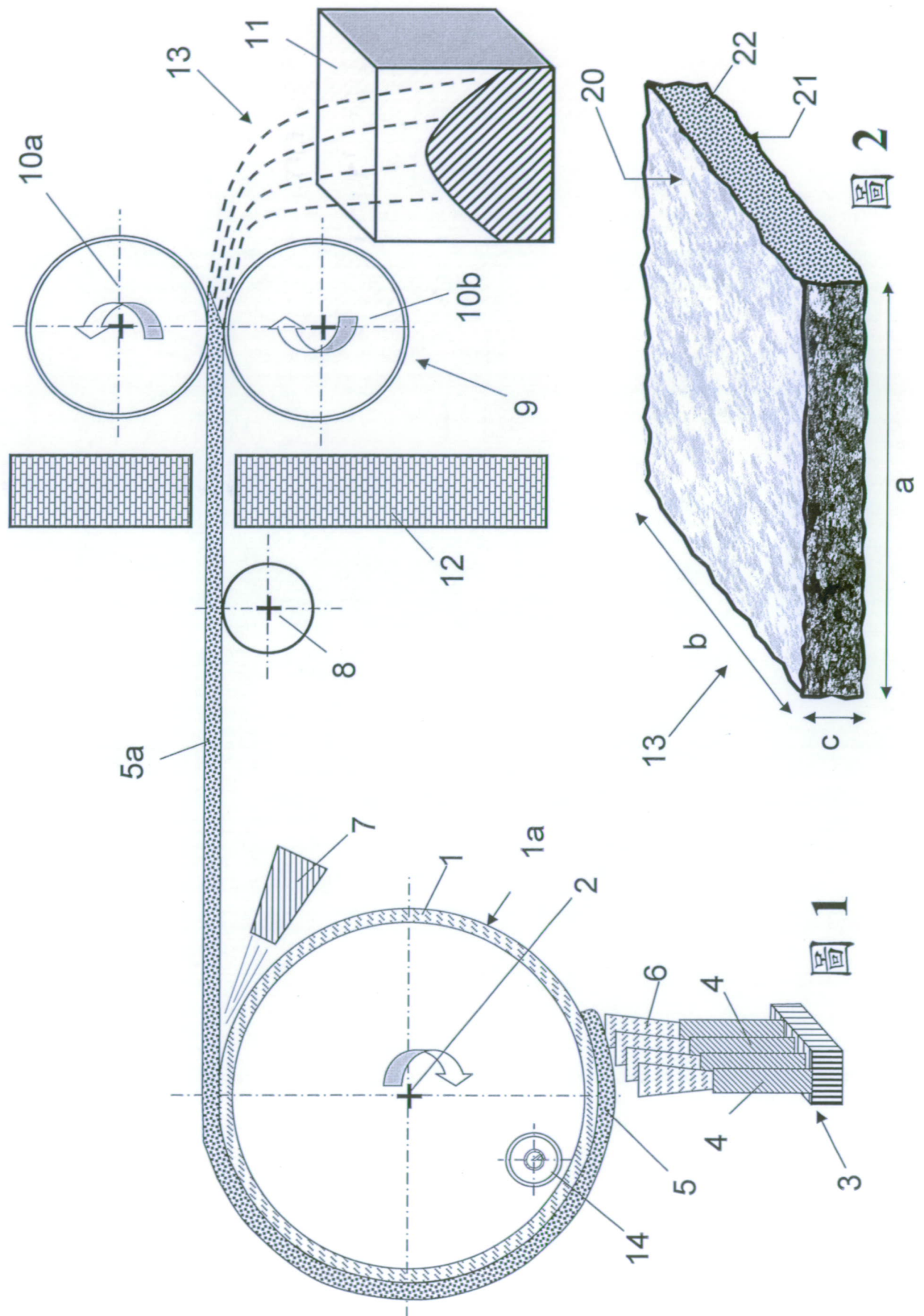


圖 1

圖 2

2/2

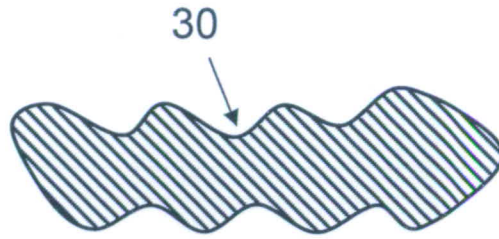


圖 3

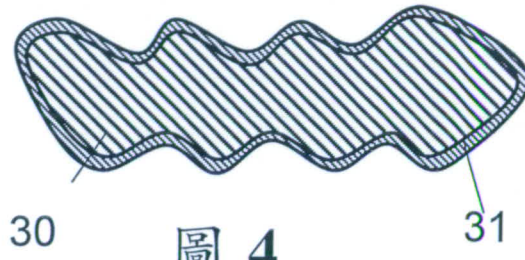


圖 4

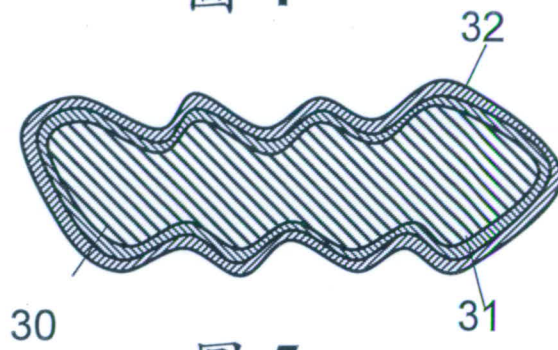


圖 5

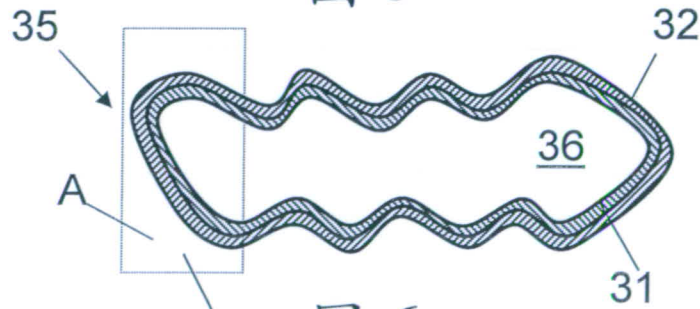


圖 6

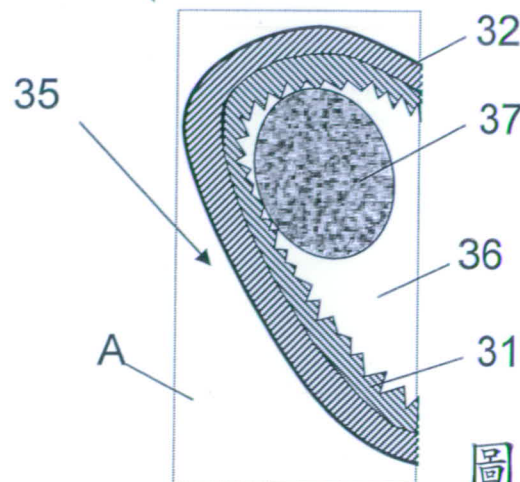


圖 7