



(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 200946603 A1

(43)公開日：中華民國 98 (2009) 年 11 月 16 日

(21)申請案號：098105334

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 02 月 19 日

(51)Int. Cl.：

C09C1/56 (2006.01)

C08K3/04 (2006.01)

C09D11/00 (2006.01)

H01M4/86 (2006.01)

H01G9/042 (2006.01)

(30)優先權：2008/02/19

美國

61/029,873

(71)申請人：客寶公司 (美國) CABOT CORPORATION (US)

美國

(72)發明人：葛林 馬汀 C GREEN, MARTIN C. (GB)；泰勒 羅斯科 W TAYLOR, ROSCOE W.

(AU)；莫瑟 喬佛瑞 D MOESER, GEOFFREY D. (CA)；凱理迪斯 阿葛沙傑洛

KYRLIDIS, AGATHAGELOS (GR)；梭卡 雷蒙 M SAWKA, RAYMOND M. (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：39 項 圖式數：8 共 51 頁

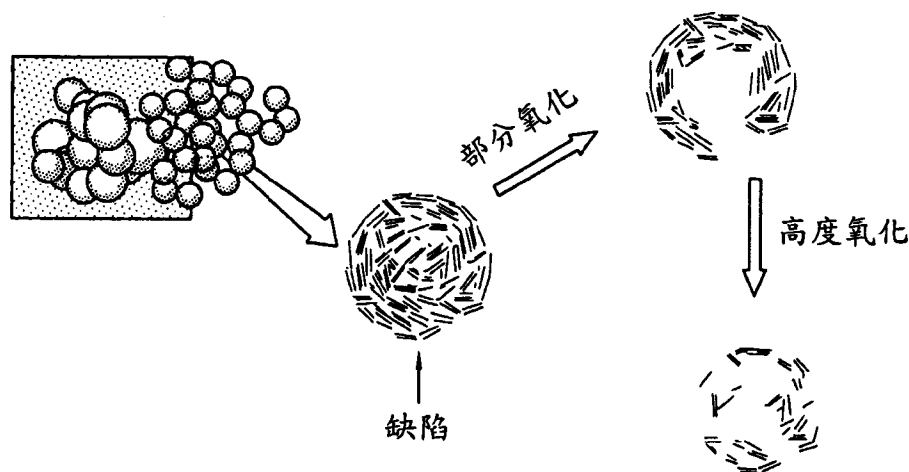
(54)名稱

介孔性碳黑及其製造方法

MESOPOROUS CARBON BLACK AND PROCESSES FOR MAKING SAME

(57)摘要

本發明係針對增加碳黑起始材料之表面積及形成介孔性碳黑之方法。該方法包括在流化床中在有效形成具有大於第一 BET 氮氣表面積之第二 BET 氮氣表面積的碳黑產物之條件下使具有第一 BET 氮氣表面積之碳黑起始材料與氧化劑接觸之步驟。本發明亦針對由此方法形成之碳黑產物。





(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 200946603 A1

(43)公開日：中華民國 98 (2009) 年 11 月 16 日

(21)申請案號：098105334

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 02 月 19 日

(51)Int. Cl.：

C09C1/56 (2006.01)

C08K3/04 (2006.01)

C09D11/00 (2006.01)

H01M4/86 (2006.01)

H01G9/042 (2006.01)

(30)優先權：2008/02/19

美國

61/029,873

(71)申請人：客寶公司 (美國) CABOT CORPORATION (US)

美國

(72)發明人：葛林 馬汀 C GREEN, MARTIN C. (GB)；泰勒 羅斯科 W TAYLOR, ROSCOE W.

(AU)；莫瑟 喬佛瑞 D MOESER, GEOFFREY D. (CA)；凱理迪斯 阿葛沙傑洛

KYRLIDIS, AGATHAGELOS (GR)；梭卡 雷蒙 M SAWKA, RAYMOND M. (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：39 項 圖式數：8 共 51 頁

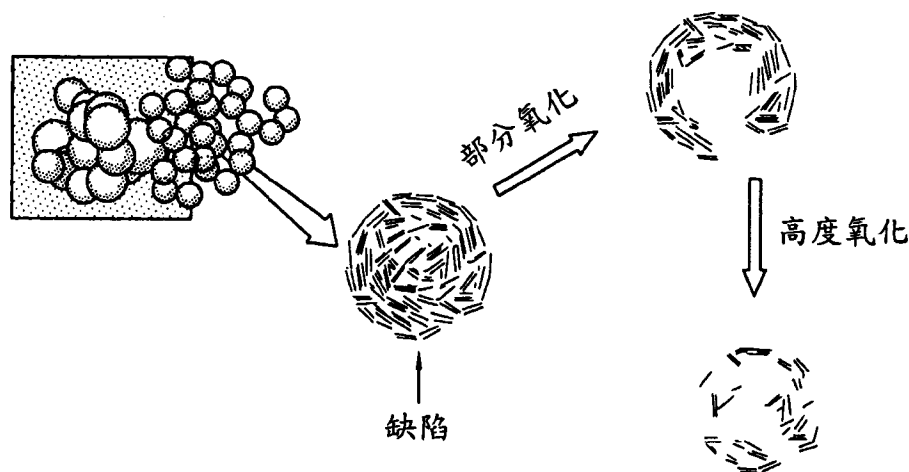
(54)名稱

介孔性碳黑及其製造方法

MESOPOROUS CARBON BLACK AND PROCESSES FOR MAKING SAME

(57)摘要

本發明係針對增加碳黑起始材料之表面積及形成介孔性碳黑之方法。該方法包括在流化床中在有效形成具有大於第一 BET 氮氣表面積之第二 BET 氮氣表面積的碳黑產物之條件下使具有第一 BET 氮氣表面積之碳黑起始材料與氧化劑接觸之步驟。本發明亦針對由此方法形成之碳黑產物。



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於含碳材料。詳言之，本發明係關於介孔性碳黑及製造介孔性碳黑之方法。

【先前技術】

介孔性碳黑為具有大於2 nm，但小於碳黑之平均一次粒徑(D_p)之平均微孔尺寸之碳黑。介孔性碳黑通常具有高於微孔性碳黑(亦即具有小於2 nm平均微孔尺寸之碳黑)之表面積。

可經由若干方法達成碳黑中之孔隙度。一種增加爐法碳黑之孔隙度的常見方式為增加在碳黑反應器中之滯留時間，從而允許尾氣附加時間以侵蝕及蝕刻碳表面。另一法為將鹼土金屬離子添加至碳黑原料中，此係因為已知此等離子催化經由尾氣之碳黑的蝕刻。此等技術兩者均涉及"就地"蝕刻碳黑，亦即在爐反應器中在產生期間蝕刻碳黑以產生具有內部孔隙度之碳黑。在碳黑反應器中延長滯留時間之主要限制為反應器之物理長度及溫度；碳黑反應器一般不足夠長以獲得極高程度之孔隙度。此外，在較低反應器溫度(其可用以製造較大一次粒子)下蝕刻速度並不足夠快。添加鹼土金屬離子之限制為其將於碳黑上遺留下雜質，在一些應用中此可能不當。兩種此等就地蝕刻技術之另一主要限制為迄今為止其有利於形成微孔性碳黑而非介孔性碳黑。迄今為止，不存在使用傳統碳黑爐反應器以產生高度介孔性碳黑之已知方式。

一定程度之介孔度存在於經由氣化方法製造之某些競爭性碳黑中，其中碳黑為反應之副產物(例如，Ketjen EC600、Ketjen EC300或Printex XE-2)。此等產物具有顯著介孔度，但由於與氣化方法相關之其他因子，可經由此方法製造之基礎形態(亦即，一次粒子直徑及聚集體直徑)似乎相當受限。此等產物通常具有小於30 nm之一次粒徑 D_p 。此外，氣化方法中所形成之碳黑粒子的結構一般較高階，意謂碎形碳黑聚集體含有大量一次粒子。

因此，存在對用於製造介孔性碳黑之方法的需要，該等方法亦提供謹慎控制形態(亦即一次粒子與聚集體尺寸)之能力。此外，存在對具有不同於由習知氣化方法形成之碳黑的孔及形態特徵之介孔性碳黑的需要。

【發明內容】

在一實施例中，本發明係針對一種增加碳黑表面積之方法，該方法包含在流化床中在有效形成具有大於第一BET氮氣表面積(例如，至少約1.5倍，諸如約1.5倍至約8.0倍)之第二BET氮氣表面積之碳黑產物的條件下使具有第一BET氮氣表面積之碳黑起始材料與氧化劑接觸。較佳地，該方法進一步包含在流化床中用包含氧化劑之流化劑流體化碳黑起始材料。在流化床中流化劑視情況具有約0.03 m/s至約0.15 m/s之表觀速度。

視情況，氧化劑包含蒸汽。該等條件視情況包含約0.5至約15小時之反應時間。

流化劑除氧化劑外視情況包含氮氣。在各種其他可選實

施例中，流化劑包含蒸汽，基本上由蒸汽組成或由蒸汽組成。

較佳地，碳黑起始材料包含經顆粒化碳黑，該經顆粒化碳黑提供合乎需要之流化特徵。

在該方法中，在反應時間結束時累積氧化劑與碳黑起始材料之質量比視情況為約0.5至約2.5。

該等條件視情況包含利用約700°C至約1300°C(例如約900°C到約1100°C)之流化床溫度。

在流化床中蒸汽流與碳黑起始材料之比率視情況為約0.05公斤蒸汽/公斤碳黑起始材料/小時至約0.50公斤蒸汽/公斤碳黑起始材料/小時。

在另一實施例中，本發明係關於一種由包含以下步驟之方法形成之碳黑產物：在流化床中在有效形成具有大於第一BET氮氣表面積之第二BET氮氣表面積的碳黑產物之條件下使具有第一BET氮氣表面積之碳黑起始材料與氧化劑接觸。較佳將碳黑起始材料在流化床中用包含氧化劑之流化劑流體化。

在另一實施例中，本發明係關於一種包含碳黑產物及塑膠之導電塑膠，其中該碳黑產物係由包含以下步驟之方法形成：在流化床中在有效形成具有大於第一BET氮氣表面積之第二BET氮氣表面積的碳黑產物之條件下使具有第一BET氮氣表面積之碳黑起始材料與氧化劑接觸。較佳將碳黑起始材料在流化床中用包含氧化劑之流化劑流體化。

在另一實施例中，本發明係關於一種包含分散於液體媒

劑中之碳黑產物的噴墨墨水，其中該碳黑產物係由包含以下步驟之方法形成：在流化床中在有效形成具有大於第一BET氮氣表面積之第二BET氮氣表面積的碳黑產物之條件下使具有第一BET氮氣表面積之碳黑起始材料與氧化劑接觸。較佳將碳黑起始材料在流化床中用包含氧化劑之流化劑流體化。

在另一實施例中，本發明係關於一種包含碳黑產物及置於其上之活性相的燃料電池催化劑，其中該碳黑產物係由包含以下步驟之方法形成：在流化床中在有效形成具有大於第一BET氮氣表面積之第二BET氮氣表面積的碳黑產物之條件下使具有第一BET氮氣表面積之碳黑起始材料與氧化劑接觸。較佳將碳黑起始材料在流化床中用包含氧化劑之流化劑流體化。

在另一實施例中，本發明係關於一種包含碳黑產物之超級電容器，其中該碳黑產物係由包含以下步驟之方法形成：在流化床中在有效形成具有大於第一BET氮氣表面積之第二BET氮氣表面積的碳黑產物之條件下使具有第一BET氮氣表面積之碳黑起始材料與氧化劑接觸。較佳將碳黑起始材料在流化床中用包含氧化劑之流化劑流體化。

在另一實施例中，本發明係關於多孔碳黑(例如介孔性碳黑)，其具有(i)約600 m²/g至約1200 m²/g或約1500 m²/g至約1800 m²/g(例如，約600 m²/g至約900 m²/g，約900 m²/g至約1200 m²/g或約1500 m²/g至約1800 m²/g)之BET氮氣表面積，及(ii)約0.95至約1.1之BET氮氣表面積：

STSA(統計厚度表面積)比率。

在另一實施例中，本發明係關於多孔碳黑(例如介孔性碳黑)，其具有約35 nm至約80 nm之平均一次粒徑，約600 m²/g至約1800 m²/g之BET氮氣表面積及約0.95至約1.1之BET氮氣表面積:STSA比率。

在另一實施例中，本發明係關於多孔碳黑(例如介孔性碳黑)，其具有約600 m²/g至約1800 m²/g之BET氮氣表面積及約1至約7之D_{agg}/D_p比率，例如約1至約5或約1至約3。D_p視情況為約35 nm至約80 nm或約5 nm至約15 nm。多孔碳黑視情況具有約900 m²/g至約1400 m²/g之BET氮氣表面積及約1至約5，例如約1至約3之D_{agg}/D_p比率。多孔碳黑視情況具有約0.95至約1.1之BET氮氣表面積:STSA比率。

在另一實施例中，本發明係關於多孔碳黑，其具有如由氮氣脫附所量測之約1.2 cm³/g至約2.0 cm³/g之尺寸在2 nm與5 nm之間的孔之總體積。

在另一實施例中，本發明係關於多孔碳黑，其具有如由氮氣脫附所量測之約3.0 cm³/g至約5.0 cm³/g之尺寸在2 nm與100 nm之間的孔之總體積。

【實施方式】

將鑒於以下非限制性圖較佳理解本發明。

引言

在一態樣中，本發明係針對一種藉由在流化床反應器中用氧化劑氧化碳黑起始材料以增加其表面積且較佳形成介孔性碳黑產物而增加碳黑表面積之方法。舉例而言，在一

實施例中，本發明係關於一種包含在流化床中在有效形成具有大於第一BET氮氣表面積之第二BET氮氣表面積的碳黑產物之條件下使具有第一BET氮氣表面積之碳黑起始材料與氧化劑(例如蒸汽)接觸之步驟的方法。在一較佳實施例中，該方法進一步包含在流化床中用包含氧化劑及視情況稀釋劑(諸如氮氣)之流化劑流體化碳黑起始材料之步驟。本發明亦針對由此方法製造之各種碳黑產物。如本文所用之術語"BET氮氣表面積"意謂如由全文以引用的方式併入本文中之ASTM D6556-04所測定之表面積。

碳黑起始材料

如上所示，在一態樣中，本發明係針對增加碳黑起始材料之表面積。碳黑起始材料之物理特性可能極大不同，但碳黑較佳呈使其適用於在流化床反應器中流化之形式。碳黑起始材料之形態、尺寸、外形及質量將視(例如)所用之特定流化條件而定，例如流化劑之表觀速度、流化板之設計等。

在一較佳實施例中，碳黑起始材料包含經顆粒化碳黑。已發現經顆粒化碳黑呈現合乎本發明之方法需要之流化特徵。可利用多種習知碳黑顆粒化技術中之任一者以顆粒化未經顆粒化碳黑材料且形成經顆粒化碳黑起始材料。舉例而言，可經由潤濕顆粒化形成顆粒，其中將精細碳黑粉末與水饋入葉式混合器中且接著在高剪切下混合。亦可將聚合或小分子黏合劑添加至水中以改良顆粒硬度或耐久性。顆粒化之另一方法為乾燥顆粒化，其中將精細碳黑粉末饋

入使該粉末與再循環(或接種)顆粒混合之大轉筒中，且筒之旋轉作用使精細粉末與顆粒混合且合併。

在一些例示性實施例中，例如經顆粒化碳黑起始材料之碳黑起始材料具有大於約25 μm ，例如大於約50 μm 、大於約100 μm 、大於約200 μm 、大於約500 μm 或大於約1 mm之平均顆粒尺寸。就範圍而言，例如經顆粒化碳黑起始材料之碳黑起始材料視情況具有約10 μm 至約5 mm，例如約100 μm 至約5 mm或約200 μm 至約2 mm之平均顆粒尺寸。碳黑起始材料視情況具有以下顆粒尺寸分布：大於2 mm有0重量%至3重量%，在1 mm與2 mm之間有15重量%至80重量%，在500 μm 與1 mm之間有15重量%至80重量%，在250 μm 與500 μm 之間有1重量%至15重量%，在125 μm 與250 μm 之間有0重量%至10重量%且小於125 μm 有0重量%至5重量%。關於此點，顆粒尺寸分布及平均顆粒尺寸係藉由根據全文以引用的方式併入本文中之ASTM D1511-00使碳黑顆粒穿過一系列振動之具有遞減篩孔尺寸之堆疊篩且接著量測每一篩上所收集之質量來測定。

較佳地，碳黑起始材料實質上不含本文定義為穿過#120網篩(例如具有小於約125 μm 之顆粒尺寸)之碳黑粒子部份的碳黑細粉，其傾向於呈現不良流化特徵。在各種可選實施例中，碳黑起始材料包含小於約15重量%之碳黑細粉，例如小於約10重量%，小於約5重量%或小於約2重量%之碳黑細粉。

碳黑起始材料之第一BET氮氣表面積(亦稱為 N_2SA)類似

地可能極大不同。在各種可選實施例中，第一BET氮氣表面積小於約1000 m²/g，例如小於約500 m²/g，小於約300 m²/g或小於約100 m²/g。

如由全文以引用的方式併入本文中之ASTM D3849-04所測定之碳黑起始材料之平均一次粒徑(D_p)(亦稱為ASTM粒徑)視情況小於約100 nm，例如小於約75 nm，小於約50 nm，小於約30 nm，小於約20 nm或小於約10 nm。就範圍而言，碳黑起始材料之平均一次粒徑視情況為約5 nm至約100 nm，例如約10 nm至約50 nm，約10 nm至約40 nm，約10 nm至約30 nm或約10 nm至約20 nm。

將碳黑聚集體定義為在接觸點下融合且不能容易地藉由剪切分離之一次碳黑粒子之結構。碳黑起始材料之平均聚集體尺寸(D_{agg})可使用全文以引用的方式併入本文中之ASTM D3849-04中所述之成像技術自TEM影像分析提取，且接著特定基於以下方程：

$$D_{agg} = (D_{max} D_{min})^{0.5}$$

其中D_{max}為來自TEM分析之粒子的算術數量平均最大直徑且D_{min}為來自TEM分析之粒子的算術數量平均最小直徑。在一些例示性實施例中，碳黑起始材料具有小於約500 nm，例如小於約400 nm，小於約300 nm，小於約200 nm或小於約100 nm之平均聚集體尺寸。就範圍而言，碳黑起始材料之平均聚集體粒徑視情況為約30 nm至約500 nm，例如約50 nm至約300 nm或約100 nm至約300 nm。

碳黑起始材料之結構可由平均聚集體尺寸與平均一次粒徑之比率(D_{agg}/D_p)來表徵。碳黑起始材料之 D_{agg}/D_p 比率視情況在約1至約12，例如約2至約10或約4至約10之範圍內，其中較高數字指示較大結構。就較低範圍限制而言，碳黑起始材料之 D_{agg}/D_p 比率視情況大於約4，例如大於約7或大於約11。

碳黑起始材料之容積密度對碳黑起始材料之流化特徵可能具有顯著影響。在一些例示性實施例中，例如經顆粒化碳黑起始材料之容積密度視情況為約150 kg/m³至約500 kg/m³，例如約200 kg/m³至約450 kg/m³或約250 kg/m³至約450 kg/m³。

高度蝕刻碳黑之介孔度比微孔度之程度可由BET氮氣表面積與統計厚度表面積(STSA)之比率來表徵。BET氮氣表面積一般反映碳黑之總表面積，亦即包括外表面積及可歸因於介孔及微孔之表面積，而STSA表面積一般僅反映外表面積及可歸因於介孔之碳黑的表面積(亦即，排除可歸因於微孔之表面積)。如本文所用之術語"STSA表面積"意謂如根據全文以引用的方式併入本文中之ASTM D6556-04所測定之表面積。一般而言，BET氮氣及STSA表面積愈相似(亦即，當比率接近1時)，碳黑之微孔性愈小。在一些例示性實施例中，碳黑起始材料具有大於0.9，例如大於約1.1，大於約1.3或大於約1.5之BET氮氣表面積/STSA比率。在本發明之氧化方法中，如以下關於圖1及圖8所述，微孔性(及因此BET氮氣表面積/STSA比率)最初可能增加，

但當微孔性結構被氧化且碳黑粒子被"挖空"時最終將減小。在氧化微孔性結構期間，BET氮氣表面積/STSA比率理想地接近1。

由本發明之方法所形成之碳黑產物的一次粒子及聚集體尺寸可藉由選擇具有適當形態之碳黑起始材料而控制。可獲得寬範圍之一次粒子及聚集體尺寸的爐法碳黑。此等碳黑起始材料視情況可能未經蝕刻，或可能已在某種程度上就地(亦即，在碳黑反應器內)蝕刻。諸如熱碳黑、乙炔碳黑、燈碳黑、槽法碳黑或媒氣爐碳黑之其他碳黑可用作碳黑起始材料。

在一些特定非限制性實例中，碳黑起始材料包含一或多種選自由以下各物組成之群的碳黑：Vulcan XC72(在有或無黏合劑之情況下)、Black Pearls 700、Black Pearls 800、Vulcan XC605、Regal 350、Regal 250、Black Pearls 570及Vulcan XC68。

流化劑

該方法較佳包含在流化床中用包含氧化劑及視情況稀釋劑(諸如氮氣)之流化劑流體化碳黑起始材料之步驟。

氧化劑之組成可能視(例如)所用碳黑起始材料之組成及所要反應條件而極大不同。在一些非限制性實施例中，氧化劑包含 O_2 、 O_3 、含氧酸、水(例如，蒸汽)、 NO_x 、 SO_3 或 CO_2 中之一或多者。在一些尤其較佳實施例中，氧化劑包含蒸汽、由蒸汽組成或基本上由蒸汽組成。較佳地，流化劑包含至少50重量%之蒸汽，至少75重量%之蒸汽，至少

90重量%之蒸汽或100%之蒸汽。若流化劑基本上由氧化劑組成，而無獨立非氧化性流體化組份，則額外益處為無需在氧化步驟之後純化碳黑產物或自碳黑產物中分離流體化組份。

視情況，流化劑進一步包含稀釋劑，亦即一種主要出於除氧化碳黑起始材料之外的原因而包括於流化劑中的材料。舉例而言，稀釋劑可包含惰性氣體，例如氮氣或氫氣。因此，流化劑視情況進一步包含惰性氣體，例如氮氣或氫氣。在啟動期間，流化劑可包含稀釋劑及少量氧化劑或無氧化劑。藉由利用含有稀釋劑但少量或無氧化劑之流化劑，可在調整流化床反應器之溫度概況時(亦即，當加熱床時)用稀釋劑將碳黑起始材料流體化以使反應在熱力學上有利。一旦達成所要溫度概況，則可增加流化劑之氧化劑含量以提供所要氧化劑：稀釋劑比率且反應進行。類似程序可用於反應器停機。

合意地，可藉由在流化床中在有效形成碳黑產物之條件下使碳黑起始材料與氧化劑接觸之步驟期間控制流化劑中氧化劑(例如，蒸汽)與稀釋劑(例如，氮氣)之比率而謹慎控制本發明之方法的氧化速率(例如，蝕刻速率)。因此，可藉由控制流化劑中氧化劑(例如，蒸汽)與稀釋劑(例如，氮氣)之比率而謹慎控制根據本發明之方法所形成之碳黑產物的第二BET氮氣表面積。

氧化條件

目前已發現可在流化床反應器中有效氧化碳黑以增加其

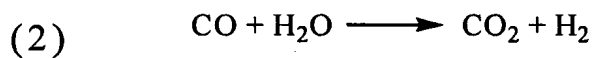
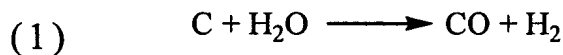
表面積。與其他反應器類型相比流化床反應器提供改良氧化劑與碳黑起始材料之接觸的益處，在形成碳黑產物中其導致更快之反應時間及碳黑起始材料之更均勻蝕刻。在較佳實施例中，氧化包含蒸汽蝕刻方法。如本文所用之術語"蒸汽蝕刻"意謂用蒸汽氧化碳黑起始材料。

流化床反應器通常包含流化劑引入區或充氣間，及置於流化劑引入區上之反應區(蝕刻區)或床。在操作期間，將碳黑起始材料在蝕刻區中流體化以形成流化床。兩個區域較佳藉由基礎柵、篩、板或類似分隔結構分隔，其包含複數個開口以使流化劑由流化劑引入區流向蝕刻區(流化床)同時實質上消除碳黑起始材料由蝕刻區至流化劑引入區之流動。

不受理論束縛，咸信本發明之方法藉由自碳黑起始材料中移除(例如)諸如缺陷、無定形碳、單層平面等之活性部位而增加表面積。此方法說明於圖1中，其展示移除缺陷以形成高度氧化、高表面積碳黑產物。在圖1中，將一次粒子(碳黑起始材料)描述為具有同心微晶模式，其由包含較大、較完整微晶的"殼"表示，該等微晶具有大體上平行於粒子表面定向之層狀平面。粒子之中心區域或"核"主要包含小、不完整微晶、單層平面及未併入層狀平面之可能解組之碳。此外，在碳表面上存在一些活性部位(具有較高能量)，諸如缺陷、官能基等。在本發明之方法中，氧化劑分子(例如，水分子)首先侵蝕碳表面上之活性部位且自表面移除碳原子且形成氣相CO或CO₂及氫氣(參見以下

方程 1-2)，從而曝露更多碳原子。因為粒子核心中之碳原子與表面上之彼等碳原子相比傾向於具有較高能量，所以粒子核心中之氧化(例如，蝕刻)速率與表面上相比傾向於較快。

更特定言之，對於蒸汽蝕刻而言，又不受理論束縛，在類似於蒸汽重整之反應機制中將碳黑起始材料轉化為碳黑產物。蒸汽蝕刻之產物包含 CO 及氫氣及 / 或 CO₂ 及氫氣。CO 及 CO₂ 之相對含量視蒸汽與碳之比率及溫度而定。舉例而言，較高蒸汽與碳比率有利於 CO₂ 及氫氣產生。相關蒸汽蝕刻反應如下：



若將蒸汽蝕刻用作氧化步驟，則蒸汽蝕刻較佳包含在流化床反應器中用包含蒸汽之流化劑流體化碳黑起始材料。如上所示，流化劑可包含一或多種額外組份，例如惰性氣體，諸如氮氣或氫氣。藉由控制饋入流化床反應器中之蒸汽與稀釋劑之比率，可合意地謹慎控制碳黑起始材料之蒸汽蝕刻程度。碳黑之蒸汽蝕刻程度亦可藉由蒸汽流動速率與碳之比率控制，較高蒸汽流動速率與碳之比率有利於較大蝕刻。

用於流化床反應器之有效形成具有大於第一 BET 氮氣表面積之第二 BET 氮氣表面積的碳黑產物之條件將視諸如碳黑起始材料之物理特性及尤其碳黑起始材料之流化性能之

因子而改變。影響流化床反應器之所要條件之其他因子包括流化板設計以及所用流化床反應器之設計。

在流化床反應器中控制氧化速率及程度之另一重要參數為流化床之溫度。一般而言，床溫度愈大，氧化速率將愈快。蒸汽蝕刻方法較佳在大於約700°C之溫度下進行，此係由於反應之高吸熱性質($\Delta H_{300K} = 31.4 \text{ kcal/mol}$)。在一些非限制性實施例中，床溫度大於約700°C，例如大於約900°C或大於約1000°C。就範圍而言，床溫度視情況為約700°C至約1400°C，例如約700°C至約1300°C，例如約900°C至約1100°C或約1000°C至約1100°C。如本文所用之術語"床層溫度"意謂在流化床中在有效形成碳黑產物之條件下使碳黑起始材料與氧化劑(例如蒸汽)接觸之步驟期間之床之平均溫度。

將流化劑引入流化床中之表觀速度為控制氧化劑與碳黑起始材料之間的接觸程度之另一重要因子。理想地，表觀速度足夠高以便使流化床中所含有之碳黑以流體化方式表現，但未高至夾帶碳黑顆粒或粒子藉此攜其離開流化床反應器。在一些非限制性實施例中，在流化床中流化劑具有約0.03 m/s至約0.15 m/s，例如約0.05 m/s至約0.13 m/s或約0.05 m/s至約0.10 m/s之表觀速度。

期望形成碳黑產物之碳黑起始材料的氧化程度一般與在反應時間結束時累積氧化劑與碳黑起始材料之質量比成比例。在一些例示性非限制性實施例中，在反應時間結束時累積氧化劑與碳黑起始材料之質量比為約0.5至約3，例如

約 0.5 至約 2.5，約 0.5 至約 2 或約 1 至約 2。相似參數為流化床中蒸汽流與碳黑起始材料之比率，其較佳為約 0.05 公斤蒸汽/公斤碳黑起始材料/小時至約 0.50 公斤蒸汽/公斤碳黑起始材料/小時，例如約 0.1 公斤蒸汽/公斤碳黑起始材料/小時至約 0.4 公斤蒸汽/公斤碳黑起始材料/小時，或約 0.2 公斤蒸汽/公斤碳黑起始材料/小時至約 0.3 公斤蒸汽/公斤碳黑起始材料/小時。

用於由碳黑起始材料形成碳黑產物之反應時間將視(例如)碳黑起始材料與碳黑產物之間的表面積與孔隙度之所要差異、流化床反應器之溫度、流化劑之表觀氣速、流化劑之氧化劑含量、碳黑起始材料之質量負載及完全屬於熟習流化床反應方法者之知識範圍內的其他參數而改變。在一些非限制性實施例中，該等條件包含約 0.5 小時至約 24 小時，例如 0.5 小時至約 15 小時，約 2 小時至約 12 小時或約 3 小時至約 9 小時之反應時間。

所要碳黑起始材料之氧化程度以及反應時間將視尤其碳黑產物之第二 BET 氮氣表面積與碳黑起始材料之第一 BET 氮氣表面積之間的所要差異而定。在一些非限制性例示性實施例中，控制例如反應時間、床溫度、流化劑之氧化劑含量等中之一或多者之條件以便使第二 BET 氮氣表面積大於第一 BET 氮氣表面積至少約 1.2 倍、至少約 1.5 倍、至少約 2.0 倍、至少約 4.0 倍或至少約 8.0 倍。就範圍而言，視情況控制該等條件以便使第二 BET 氮氣表面積大於第一 BET 氮氣表面積約 1.5 倍至約 8.0 倍，例如約 3.0 倍至約 8.0 倍或約

5.0倍至約8.0倍。視情況，第二BET氮氣表面積與第一BET氮氣表面積之間的差異大於約 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ ，例如大於約 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ，大於約 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ ，大於約 $400 \text{ m}^2/\text{g}$ ，大於約 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ ，大於約 $800 \text{ m}^2/\text{g}$ ，大於約 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 或甚至大於約 $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

視情況在高壓下執行氧化(例如，蒸汽蝕刻)方法。用於(例如)流化床反應器內之氧化方法之氧化劑(例如，蒸汽)的分壓可在寬範圍上改變。通常，用於該方法之分壓在約0.1至約1，例如約0.2至約0.8或約0.3至約0.7個大氣壓之範圍內。

視情況，在催化劑存在下進行本發明之方法。若使用，則該催化劑視情況包含(例如)金屬氧化物(諸如， NiO 、 CuO 、 Fe_2O_3)、金屬硝酸鹽(諸如 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$)、或金屬氫氧化物(諸如 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 NaOH 、 KOH 及 $\text{Ca}(\text{OH})_2$)、或鹼土金屬鹽(具有有機陰離子或無機陰離子)(諸如乙酸鈣、甲酸鈣、氯化鈣、乙酸鋇、甲酸鋇或氯化鋇)。若使用催化劑，則催化劑與碳之重量比視情況為約0.0001至約0.5，例如約0.001至約0.1或約0.005至約0.05。

在蒸汽蝕刻方法中，可獲得含於流化床中之碳黑樣品且將其分析以測定是否已達成所要之表面積增加。在一較佳實施例中，諸如與流化床流體連通(例如，經由管道)之旋風分離器之分離裝置定期取樣其中所含之碳黑。給定樣品之蝕刻程度可藉由以類似於ASTM D2414-06a中所述之方式但使用手動(亦即手工)混合法而非機器來人工量測以

cc/100 g 碳黑計之油吸收(亦即 DBP 或鄰苯二甲酸二丁酯吸收)量來估計。舉例而言，約 400 與約 750 cc/100 g 之間的目標手動油吸收量可為合乎需要的(此目標量對應於約 800 m^2/g 至約 1500 m^2/g 之 Vulcan XC72 碳黑的 BET 表面積)。在已達成所要之表面積增加之後，將所得碳黑產物通常藉由中止流化劑之流動，在純氮氣或其他惰性氣體之流動下使床冷卻且接著(例如)經由流化劑引入區及經由與流化劑引入區連通之產物出口移除含碳材料而自蒸汽蝕刻裝置移除。

圖 2 提供本發明之一實施例之例示性蒸汽蝕刻系統 200 之流程圖。蒸汽蝕刻系統 200 包含流化床反應器 208，其包含流化劑引入區或充氣間 210 及蝕刻區 211，該等區域藉由基礎篩或柵 225 彼此分離。在正常操作期間，蝕刻區 211 包括流化床 212，其包含碳黑及視情況催化劑。蝕刻區 211 較佳係藉由一或多個加熱器加熱以提供所要溫度概況。

如所示，流化劑包含蒸汽及/或實質上惰性流化劑(例如 N_2)。蒸汽係藉由蒸汽發生器 201 提供(藉由泵 202 促進)，且實質上惰性流化劑係藉由實質上惰性流化劑源 203 提供。實質上惰性流化劑及蒸汽(藉由閥門控制以提供所要比率)分別經引導穿過管道 204 及 205 且在引入氣體預熱器 206 之前合併，該氣體預熱器 206 較佳在將流化劑引入流化床反應器 208 中之前增加該流化劑之溫度以促進蒸汽蝕刻方法。

在氣體預熱器 206 中預先加熱之後，將流化劑經由管道

207引導至流化劑引入區或充氣間210。引入流化劑引入區或充氣間210中之流化劑的正壓力使流化劑穿過篩或柵225中之開口且進入蝕刻區211。當流化劑進入蝕刻區211時，其在流化床212中流體化碳黑及可選催化劑。另外，當流化劑進入蝕刻區211時，將過量蒸汽、氣體副產物及一定量之所夾帶細粉經由管道215自蒸汽蝕刻裝置208之頂部移除且引導至可包含一或多個分離裝置(例如旋風分離器、袋濾室、過濾器 etc)之分離系統216中以分離碳黑細粉與氣體副產物。

如所示，取樣裝置214經由管道213與流化床212流體連通且定期取樣其中所含之碳黑以測定是否已達成所要蒸汽蝕刻程度。在已達成所要之表面積增加之後，將所得經蒸汽蝕刻之碳黑(亦即碳黑產物)藉由中止流化劑之流動，在純氮氣或其他惰性氣體之流動下使床冷卻且接著經由流化劑引入區210及經由與流化劑引入區210連通之產物出口224移除碳黑而自蒸汽蝕刻裝置移除。

圖3A-圖3C呈現與蝕刻時間呈函數關係之經蒸汽蝕刻之碳的XRD圖案。如所示，與碳類型無關，在(002)處之XRD峰一般對蒸汽蝕刻敏感。此敏感性係藉由當進行蒸汽蝕刻時峰(002)處之峰強度的顯著減小而反映。相反，(10)處之峰強度受蒸汽蝕刻方法影響最小。(002)處之峰反映碳之三維次序，而(10)處之峰與層狀平面更具相關性。不受理論束縛，如圖4所示，此等結果表明在蝕刻期間長程晶格定向之次序被破壞或當蝕刻進行時層狀平面變得更亂向。

圖 5A 及圖 5B 呈現根據以下實例 4 在 950°C 下歷時 360 分鐘之蒸汽蝕刻之前(圖 5A)及之後(圖 5B)碳黑(Vulcan XC72)的微孔尺寸分布。如所示，母體(未經蒸汽蝕刻)碳黑之最大微孔尺寸約 10 nm 至約 100 nm。因為一次粒子約 14 nm，所以此等孔主要為聚集體間孔(例如在聚集體之間所形成之孔)。在蒸汽蝕刻期間，藉由自粒子移除碳原子而產生微孔及介孔。大部分藉由蒸汽蝕刻產生之孔具有約 3 nm 至約 5 nm 之平均微孔尺寸，儘管亦觀察到一小部分大於 50 nm 之孔。已用 Hg 孔隙度測定法確定此結果。

碳黑產物

在各種其他實施例中，本發明係針對較佳由以上所述方法中之任一者所形成之碳黑產物。碳黑產物之各種特性將視(例如)所要應用、氧化條件及所用碳黑起始材料之物理特性而改變。

碳黑產物之平均顆粒尺寸將主要視碳黑起始材料之顆粒尺寸而定。舉例而言，在各種例示性實施例中，例如經顆粒化碳黑產物之碳黑產物具有大於約 10 μm ，例如大於約 50 μm ，大於約 100 μm ，大於約 200 μm ，大於約 500 μm 或大於約 1 mm 之平均顆粒尺寸。就範圍而言，例如經顆粒化碳黑產物之碳黑產物具有約 10 μm 至約 5 mm，例如約 100 μm 至約 5 mm 或約 200 μm 至約 2 mm 之平均顆粒尺寸。

因為碳黑起始材料較佳實質上不含碳黑細粉，所以類似地碳黑產物較佳實質上不含碳黑細粉。此外，碳黑細粉不容易由流化床反應器保留。因此，與碳黑起始材料相比，

碳黑產物通常具有較小部份之碳黑細粉。在各種可選實施例中，碳黑產物包含小於約5重量%之碳黑細粉，例如小於約3重量%或小於約1重量%之碳黑細粉。

碳黑產物之第二BET氮氣表面積(N_2SA)將主要基於所用氧化條件及碳黑產物之所要應用而改變。在各種可選實施例中，第二BET氮氣表面積大於約 $600\text{ m}^2/\text{g}$ ，例如大於約 $900\text{ m}^2/\text{g}$ ，大於約 $1000\text{ m}^2/\text{g}$ ，大於約 $1200\text{ m}^2/\text{g}$ 或大於約 $1500\text{ m}^2/\text{g}$ 。就範圍而言，第二BET氮氣表面積視情況為約 $600\text{ m}^2/\text{g}$ 至約 $1800\text{ m}^2/\text{g}$ ，例如約 $600\text{ m}^2/\text{g}$ 至約 $900\text{ m}^2/\text{g}$ ，約 $900\text{ m}^2/\text{g}$ 至約 $1200\text{ m}^2/\text{g}$ ，約 $1200\text{ m}^2/\text{g}$ 至約 $1500\text{ m}^2/\text{g}$ 或約 $1500\text{ m}^2/\text{g}$ 至約 $1800\text{ m}^2/\text{g}$ 。

碳黑產物之平均一次粒徑(D_p)可能略大於碳黑起始材料之平均一次粒徑，儘管碳黑產物及碳黑起始材料之平均一次粒徑應大體上彼此相當。在一些例示性實施例中，碳黑產物之平均一次粒徑大於碳黑起始材料之平均一次粒徑至少約 0.5 nm ，例如至少約 1 nm ，至少約 2 nm ，至少約 3 nm 或至少約 4 nm 。視情況，碳黑產物具有小於約 100 nm ，例如小於約 75 nm ，小於約 50 nm ，小於約 30 nm ，小於約 20 nm 或小於約 10 nm 之平均一次粒徑。就範圍而言，碳黑產物之平均一次粒徑視情況為約 7 nm 至約 100 nm ，例如約 5 nm 至約 15 nm ，約 35 nm 至約 80 nm ，約 10 nm 至約 50 nm ，約 10 nm 至約 40 nm ，約 10 nm 至約 30 nm 或約 10 nm 至約 20 nm 。

類似地，碳黑產物之平均聚集體尺寸(D_{agg})可能略大於

碳黑起始材料之平均聚集體尺寸，儘管碳黑產物及碳黑起始材料之平均聚集體尺寸應大體上彼此相當。在一些例示性實施例中，碳黑產物之平均聚集體尺寸大於碳黑起始材料之平均聚集體尺寸至少約10 nm，例如至少約20 nm，至少約30 nm，至少約40 nm或至少約50 nm。視情況，碳黑產物具有小於約500 nm，例如小於約400 nm，小於約300 nm，小於約200 nm或小於約100 nm之平均聚集體尺寸。就範圍而言，碳黑產物之平均聚集體尺寸視情況為約30 nm至約500 nm，例如約50 nm至約300 nm或約100 nm至約300 nm。

如由 D_{agg}/D_p 比率所表徵，碳黑產物較佳具有與碳黑起始材料相似之結構。在一些例示性實施例中，碳黑產物具有小於約10，例如小於約7，小於約4或小於約2之 D_{agg}/D_p 比率。就範圍而言， D_{agg}/D_p 比率視情況為約1至約7，例如約1至約5，約1至約3或約1至約2。

如上所示，在本發明之氧化方法中，微孔度(及由此之BET氮氣表面積/STSA比率)最初可增加，但最終將減小。因此，當進行本發明之方法時，BET氮氣表面積/STSA比率最終將減小且接近1。在一些較佳實施例中，碳黑產物具有小於約1.5，例如小於約1.4，小於約1.3，小於約1.2，小於約1.1或小於約1.05之BET氮氣表面積/STSA比率。就範圍而言，碳黑產物視情況具有約0.95至約1.5，例如約0.95至約1.4，約0.95至約1.3，約0.95至約1.2，約0.95至約1.1或約0.95至約1.05之BET氮氣表面積/STSA比率。

儘管根據本發明之方法微孔度較佳減小，但理想地本發明之碳黑產物具有實質程度之介孔度。在一些例示性實施例中，碳黑產物具有如由BJH氮氣脫附所量測之約0.3 cm³/g至約2 cm³/g，例如約0.5 cm³/g至約1.5 cm³/g，約1.2 cm³/g至約2.0 cm³/g或約1 cm³/g至約1.5 cm³/g之尺寸在約2 nm與約5 nm之間的孔之總體積。在另一實施例中，碳黑產物具有如由BJH氮氣脫附所量測之約1.0 cm³/g至約5.0 cm³/g，例如約2.0 cm³/g至約4.0 cm³/g，約3.0 cm³/g至約5.0 cm³/g或約2.5 cm³/g至約4.0 cm³/g之尺寸在約2 nm與約100 nm之間的孔之總體積。量測微孔尺寸分布及孔體積之BJH氮氣脫附方法描述於ASTM 4222-03及ASTM 4641-94中，其全文以引用的方式併入本文中，且用於本文所述之微孔尺寸量測。

在一些尤其較佳實施例中，本發明係針對包含不可經由習知氣化碳黑製造方法達成之物理性質之某些組合的碳黑(較佳根據本發明之方法所形成)。

舉例而言，在一實施例中，本發明係關於一種具有約600 m²/g至約900 m²/g(例如，約600 m²/g至約800 m²/g，或約700 m²/g至約800 m²/g)之BET氮氣表面積及約0.95至約1.1(例如，約0.95至約1.05)之BET氮氣表面積:STSA比率之多孔碳黑。

在另一實施例中，本發明係關於一種具有約900 m²/g至約1200 m²/g(例如，約900 m²/g至約1100 m²/g或約1000 m²/g至約1100 m²/g)之BET氮氣表面積及約0.95至約1.1(例

如，約 0.95 至約 1.05) 之 BET 氮氣表面積:STSA 比率之多孔碳黑。

在另一實施例中，本發明係關於一種具有約 $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ 至約 $1800 \text{ m}^2/\text{g}$ (例如，約 $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ 至約 $1700 \text{ m}^2/\text{g}$ 或約 $1600 \text{ m}^2/\text{g}$ 至約 $1700 \text{ m}^2/\text{g}$) 之 BET 氮氣表面積及約 0.95 至約 1.1 (例如，約 0.95 至約 1.05) 之 BET 氮氣表面積:STSA 比率之多孔碳黑。

在另一實施例中，本發明係關於一種具有約 35 nm 至約 80 nm 之平均一次粒徑，約 $600 \text{ m}^2/\text{g}$ 至約 $1800 \text{ m}^2/\text{g}$ (例如，約 $800 \text{ m}^2/\text{g}$ 至約 $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ 或約 $800 \text{ m}^2/\text{g}$ 至約 $1300 \text{ m}^2/\text{g}$) 之 BET 氮氣表面積及約 0.95 至約 1.1 (例如，約 0.95 至約 1.05) 之 BET 氮氣表面積:STSA 比率的多孔碳黑。

在另一實施例中，本發明係關於一種具有約 $600 \text{ m}^2/\text{g}$ 至約 $1800 \text{ m}^2/\text{g}$ (例如，約 $800 \text{ m}^2/\text{g}$ 至約 $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ 或約 $800 \text{ m}^2/\text{g}$ 至約 $1300 \text{ m}^2/\text{g}$) 之 BET 氮氣表面積及約 1 至約 7，例如約 1 至約 5，約 1 至約 3 或約 1 至約 2 之 D_{agg}/D_p 比率的多孔碳黑。

在另一實施例中，本發明係關於一種具有約 $900 \text{ m}^2/\text{g}$ 至約 $1400 \text{ m}^2/\text{g}$ (例如，約 $900 \text{ m}^2/\text{g}$ 至約 $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ 或約 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 至約 $1200 \text{ m}^2/\text{g}$) 之 BET 氮氣表面積及約 1 至約 5 (例如，約 1 至約 3 或約 1 至約 2) 之 D_{agg}/D_p 比率之多孔碳黑。

碳黑產物之應用

本發明之碳黑產物可用於許多應用中。舉例而言，碳黑產物可用於形成導電塑膠、噴墨墨水、催化劑載體 (例如，用於燃料電池催化劑)、燃料電池電極及超級電容

器。因此，本發明亦針對由碳黑產物所形成之導電塑膠、噴墨墨水、催化劑載體(例如，對於燃料電池催化劑而言)及超級電容器。當然，此等應用為非限制性實例，且可能有其他應用。

在第一應用中，將碳黑產物用於形成導電塑膠。碳黑為高導電的且因此將其以足夠含量添加至(通常非導電)塑膠中以達成碳黑之滲透網路，藉此產生導電之塑膠部分或薄膜。一般而言，在較低碳黑質量負載下達成電滲透之可能有利之處在於其可賦予塑膠其他優勢，諸如黏度、斷裂韌性、黏著性、密度或其他特性。已將高孔隙度碳用於導電應用(意欲達成在低質量負載下之滲透)，其中目標為增加高OAN碳之孔隙度而不特定集中於孔之尺寸。舉例而言，全文以引用的方式併入本文中之EP 0175327 B1描述將物質注入爐反應器中以增加導電碳黑之(多孔)表面積。全文以引用的方式併入本文中之EP 1453898 B1描述使用經高度蝕刻(高表面積)之碳黑及其在導電聚烯烴中之益處。全文以引用的方式併入本文中之美國專利第5,171,774號描述在結晶聚合物組合物中使用經高度蝕刻之碳黑以改良電阻之正溫度係數。

在另一實施例中，將碳黑產物併入噴墨墨水中。在此態樣中，墨水較佳包含液體媒劑(例如，分散劑)及碳黑產物，且具有使其適用於噴墨印刷之表面張力及黏度特徵。由於其高表面積及相對低密度，故本發明之碳黑產物尤其較佳適用於形成具有令人驚奇及出乎意料之高穩定性程度

的噴墨墨水。較低密度導致較小沈澱力，而所保持之總形態維持相似拖曳力及相同(或可能改良之)光學密度。因此，本發明之經氧化(例如經蒸汽蝕刻)之碳黑產物容許光學密度與分散穩定性之間的經改良折衷。

在另一實施例中，本發明係關於包含根據本發明之以上所述方法中之任一者所形成之碳黑產物且進一步包含置於碳黑產物上之活性相的催化劑粒子，該碳黑產物充當活性相之載體相。

已知許多方法用以形成包含碳黑載體相及置於其上之活性相的催化劑粒子。在一較佳實施例中，催化劑粒子係於噴霧轉化反應器中形成。在此實施例中，形成包含碳載體粒子(亦即以上所述介孔性碳黑產物中之任一者)、活性相前驅體及液體媒劑之液體混合物。在高溫下在有效汽化液體媒劑且將活性相前驅體轉化為置於碳載體粒子上之活性相的條件下噴霧液體混合物。視情況，活性相包含鉑、鈦、鉑及鈦或鉑合金。該等方法描述於(例如)2006年1月10日申請之美國專利申請案第11/328,147號中，其全文以引用的方式併入本文中。

在一尤其較佳實施例中，本發明係關於一種形成催化劑粒子之方法，該方法包含以下步驟：(a)提供包含第一金屬前驅體、液體媒劑及包含以上所述碳黑產物中之任一者(例如，介孔性碳黑)之基質前驅體之前驅體介質；(b)噴霧轉化(例如乾燥)該前驅體介質以汽化至少一部分液體媒劑且形成中間物粒子；且視情況(c)加熱中間物粒子至有效形

成催化劑粒子之溫度(例如，約250℃至約750℃)，該等催化劑粒子包含置於碳黑產物上之活性相(較佳包含活性相奈米粒子，例如具有小於約25 nm，例如小於約10 nm，小於約8 nm，小於約5 nm或小於約3 nm之平均粒徑的粒子)。對於例如一些鉑前驅體之一些金屬前驅體而言，活性相可在噴霧轉化步驟中完全形成且不需要後續加熱步驟(以上步驟(c))。若(例如)期望在多孔(例如介孔性)碳上形成合金活性相，則前驅體介質可包含一或多種其他金屬前驅體。當然，在其他實施例中，可使用熟知潤濕沈澱方法以在碳黑產物上形成催化劑粒子。參見，例如美國專利第5,068,161號，其全文以引用的方式併入本文中。

活性相可極大不同。在一較佳實施例中，活性相包含鉑或任何其他貴金屬，此係因為此等材料最具活性且最佳能夠經得起燃料電池之腐蝕環境。在另一實施例中，活性相包含一或多種合金，例如貴金屬之合金。一些例示性催化合金揭示於(例如)美國專利第4,186,110號(Pt-Ti、Pt-Al、Pt-Al-Si、Pt-Sr-Ti、Pt-Ce)、美國專利第4,316,944號(Pt-Cr)及美國專利第4,202,934號(Pt-V)中，其全文以引用的方式併入本文中。

另外，在一些實施例中，本發明係針對電極，尤其諸如直接甲醇燃料電池(DMFC)或氫燃料電池之燃料電池的電極，該等電極包含以上所述催化劑粒子；以及係針對形成該等電極之方法。介孔性碳黑粒子極合乎燃料電池應用之需要，此係因為其允許在粒子之整個表面積上進行質量轉

移，藉此使得鉑或鉑合金催化劑粒子之沈積與離子及物質之轉移能夠進行以達成有效燃料電池操作。(參見，例如2007年6月1日申請之美國專利申請案第11/756,997號，其全文以引用的方式併入本文中，其揭示置於碳基質粒子上之Pt/Ru合金催化劑粒子。)在一較佳實施例中，將以上所述催化劑粒子調配至墨水中，將其沈積於碳纖維布或碳紙上或直接沈積於薄膜(例如，聚合物電解膜(PEM)，諸如Nafion薄膜)上以形成電極。沈積步驟可藉由噴霧沈積實現。或者，可(例如)藉由筆/注射器、連續或按需滴落式噴墨、小滴沈積、噴霧、彈性凸版印刷、平版印刷、凹板印刷、其他凹紋印刷及其他方式進行本發明之催化劑粒子的沈積。參見，例如2003年4月16日申請之美國專利公開案第2004/0038808號，其全文以引用的方式併入本文中，其揭示用於使用諸如噴墨印刷之直接書寫印刷方法於PEM上印刷含催化劑墨水之方法。

用於在噴霧沈積方法中由包含催化劑粒子之墨水形成電極及薄膜電極總成之方法完全揭示於同在申請中之2006年9月22日申請之美國專利申請案第11/534,561號(代理人案號2006A019)及2007年2月27日申請之美國專利申請案第11/679,758號(代理人案號2007A001)中，其全文以引用的方式併入本文中。

在另一實施例中，將碳黑產物用於形成亦稱為超級電容器之電氣雙層電容器的電極。超級電容器利用具有特定孔尺寸之高表面積碳(例如，Black Pearls(BP)2000)。在本發

明之此態樣中，碳黑產物具有高表面積及非典型形態(例如，低起始 OAN 或 D_{agg}/D_p ，例如，Regal 250、Regal 350 等)且彼增強超級電容器效能。因為歸因於電極中之碳黑的最終容積裝填密度高於習知碳黑而使新穎材料提供較高容量電容，所以形態差異增強超級電容器效能。作為碳黑之替代或除碳黑之外工業上當前使用氣凝膠或活性碳，主要係因為當裝填此等材料時可達成之每單位體積之較高表面積。例如，全文以引用的方式併入本文中之美國專利第 7,160,615 號描述形成併有作為電導率增強劑之活性碳及碳黑之電氣雙層電容器的電極之製造方法。全文以引用的方式併入本文中之美國專利第 5,260,855 號描述泡沫碳或氣凝膠用於形成具有較高比電容之電氣雙層電容器之電極的用途。本發明將使能夠僅使用碳黑以達成相應或更佳效能。

此等新穎含碳材料之表面改質可提供額外方法以增強電容。此可(例如)使用重氮、氧化作用、熱處理或其他技術將官能基連接至多孔碳黑粒子而實現。表面改質方法包括以下各專利中所述之方法：美國專利第 5,554,739 號、第 5,707,432 號、第 5,837,045 號、第 5,851,280 號、第 5,885,335 號、第 5,895,522 號、第 5,900,029 號、第 5,922,118 號及第 6,042,643 號及 PCT 公開案 WO 99/23174，其全文以引用的方式併入本文中。該等方法與使用(例如)聚合物及/或界面活性劑之分散劑型方法相比提供基團於顏料或含碳材料上之更穩定連接。關於氧化作用，亦可藉由氧化劑氧化含碳材料以於表面上引入離子及/或可電離

基團。已發現以此方式製備之含碳材料在表面上具有較大量之含氧基團。氧化劑包括(但不限於)氧氣；臭氧； NO_2 (包括 NO_2 與空氣之混合物)；過氧化物，諸如過氧化氫；過氧硫酸鹽，包括過氧硫酸鈉、過氧硫酸鉀或過氧硫酸銨；次鹵酸鹽，諸如次氯酸鈉、石鹽、鹵酸鹽或高鹵酸鹽(諸如亞氯酸鈉、氯酸鈉或高氯酸鈉)；氧化性酸，諸如硝酸；及含有過渡金屬之氧化劑，諸如高錳酸鹽、四氧化鐵、氧化鉻或硝酸銻銨。亦可使用氧化劑之混合物，尤其諸如氧氣及臭氧之氣態氧化劑之混合物。此外，亦可使用由使用引入離子基團或可電離基團至含碳材料表面上之其他表面改質方法(諸如氯化及磺醯化)製備之含碳材料。

不希望受任何理論束縛，若親水性官能基係經由表面改質方法中之一者連接，則可增加固體粒子與孔中液體電解質之間的雙層界面上之電荷分離，藉此增加能量儲存能力。此外，親水性基團之連接可改良孔之潤濕，從而有助於電解質完全潤濕多孔結構及形式且遍及多孔碳黑之導電途徑。熱處理可用以移除可導致電容隨時間降級之特定官能基。

實例

將鑒於以下非限制性實例較佳理解本發明。

將六種碳黑起始材料(選自四種不同市售碳黑)在實質上類似於以上關於圖2所討論之反應系統之中試規模流化床反應系統中蒸汽蝕刻。在室溫下在實驗室規模流體化裝置中用空氣評估每一碳黑起始材料之理想流體化速度。將初

始裝填量之每一碳黑起始材料載入流化床中，以便使其位於底板之上。接著將床密封且使氮氣流穿過碳黑，經由底部充氣間進入，穿過底板且接著碳黑，且接著最終經由流化床反應器之頂部排出。啟動電加熱器以使床溫度升高至以下表1所示之運作溫度。接著中止氮氣流且接通具有粗略等於理想流體化速度之表觀速度的氧化劑流(在所有六個實例中為純蒸汽)且起始運作。將樣品使用封液管自床取出且經量測以追蹤碳黑蝕刻之進程。在表1中所示之運作時間結束時，將氧化劑流以及電加熱器斷開，且將氮氣再次穿過流化床同時其冷卻至室溫。接著自流化床反應器之底部收集最終床產物。在所有運作中，一些碳黑損失至細粉收集系統中；此為由反應器頂部離開之流體化氣體所夾帶之物質。

表 1
流化床操作參數

實例編號	1	2	3	4	5	6*
碳黑起始材料	Vulcan XC72(在有黏合劑之情況下)	Black Pearls 700	Black Pearls 800	Vulcan XC72(在有黏合劑之情況下)	Vulcan XC605	Vulcan XC72
初始 D_p ASTM(nm)	14.0	12.7	12.1	14.0	36.4	14.0
初始 D_{agg} (nm)	125	84.7	59.4	125	278	125
初始 D_{agg}/D_p	8.9	6.7	4.9	8.9	7.6	8.9
初始容積密度 (kg/m^3)	272	304	432	272	272	184
所量測之流體 化速度(m/s)	0.102	0.056	0.056	0.102	0.102	0.102

流體化氣體	蒸汽	蒸汽	蒸汽	蒸汽	蒸汽	蒸汽
初始CB裝填量 (kg)	21.8	12.0	16.8	21.8	21.8	21.8
床溫度(°C)	950	950	950	950	950	1025
蒸汽床速度 (m/s)	0.102	0.056	0.056	0.102	0.102	0.098*
蒸汽流速 (kg/hr)	6.51	3.58	3.58	6.51	6.51	5.92*
蒸汽:碳 (kg/kg/hr)	0.30	0.30	0.21	0.30	0.30	0.27*
反應時間(hr)	4.1	4.5	6.0	6.0	6.0	7.4

*用提供不良流化之底板執行實例6，從而導致較慢反應速率。

使用表1中所述之操作參數以產生具有表2中所示材料特性之經蒸汽蝕刻碳黑產物。可見在蝕刻方法中平均一次粒子直徑及平均聚集體直徑(如由TEM所量測)保持約相同或略增加。

表 2

碳黑產物特性

實例編號	1	2	3	4	5	6*
D_p ASTM(nm)	18.3	未分析	10.7	17.3	未分析	14.5
D_{agg} (nm)	139	未分析	59.9	165	未分析	143
D_{agg}/D_p	7.6	未分析	5.6	9.5	未分析	9.9
$N_2SA(m^2/g)$	885	1643	1627	1484	1010	897
$STSA(m^2/g)$	820	1679	1601	1428	998	851
$N_2SA/STSA$	1.08	0.98	1.02	1.04	1.01	1.05
孔體積 $2 < D < 100$ nm(cm^3/g)	1.42	3.81	2.84	3.13	1.56	未分析
孔體積 $2 < D < 5$ nm(cm^3/g)	0.64	1.03	1.15	1.37	0.86	未分析

表3展示由除在流化床中氣體氧化蝕刻外之方法所產生之比較碳黑。

表 3
比較介孔性碳黑

實例編號	C1	C2	C3
商品名	Ketjen EC600	Printex XE-2	Black Pearls 2000
D_p ASTM(nm)	12.8	24.0	9.7
D_{agg} (nm)	129	173	87.4
D_{agg}/D_p	10.1	7.2	9.0
$N_2SA(m^2/g)$	1443	953	1553
STSA(m^2/g)	1407	802	663
$N_2SA/STSA$	1.03	1.19	2.34
孔體積 $2 < D < 100$ nm(cm^3/g)	2.89	未知	未知
孔體積 $2 < D < 5$ nm(cm^3/g)	1.01	未知	未知

如上表1中所示，可調整蒸汽:碳比率(具有公斤蒸汽/(公斤碳/小時)之單位)以控制蝕刻之速率。給定流體化速度大體上藉由碳黑之材料特性設定，蒸汽與碳之比率可實際上藉由改變氧化劑氣體中蒸汽與惰性氣體(通常氮氣)之比率或藉由改變床之初始碳黑裝填量而調整。粗略近似地，已發現在恆定蒸汽與碳之比率下，如由表面積之相對增加所量測對於不同碳黑蝕刻反應在粗略相似速率下進行。此係藉由圖6中之圖所說明。實際上，流化床反應器係藉由選擇床溫度及蒸汽:碳比率以達成所要蝕刻反應速率，且接著運作反應器歷時固定時間以達成所要蝕刻程度(如由表面積或其他測試所量測)而控制。可觀察到若如實例6中在

床中流體化不良(例如，藉由在臨界流體化速度以下運作或藉由使用不能良好分布氣體之不良流體化板)，則蝕刻速度顯著下降(參見圖6)。此進一步證明在流化床反應器中用有效氣體-固體接觸進行氧化蝕刻之重要性。

該等實例進一步說明在流化床反應器中用蒸汽及蒸汽/氮氣混合物蝕刻碳黑起始材料可形成具有顯著程度之介孔性的碳黑產物。圖7展示如經由氮氣脫附等溫線所量測之經由此方法製造之碳黑產物(實例1-5)的微孔尺寸分布。存在於圖7中之所有碳黑產物具有 $800 \text{ m}^2/\text{g}$ - $1700 \text{ m}^2/\text{g}$ 之間的氮氣表面積。蝕刻時間及流化床條件根據以上實例改變。對於所有經蒸汽蝕刻之實例而言，在微孔尺寸分布中在直徑3 nm與5 nm之間似乎存在特徵峰，其類似於亦以實例C1展示於圖7中之經由氯化方法製造之材料(例如，Ketjen EC600)。經蒸汽蝕刻之碳黑BP700及BP800(實例2及3)分別在約10 nm及30 nm處展示顯著第二峰，其可能係由於聚集體間孔隙度。該等實例提供形成迄今為止未知之碳黑之新穎方法，該等碳黑具高度介孔性及較小聚集體尺寸及如由 D_{agg}/D_p 所表徵之低級結構。此外，若干實例(例如實例2、3及4)所達成之介孔度的程度(由2 nm-5 nm孔之體積表徵)高於Ketjen EC600(實例C1)。

不同於包括於圖7中之經蒸汽蝕刻碳黑，諸如Black Pearls 2000(實例C3)之經高度蝕刻之碳黑(其中蝕刻在爐反應器中就地進行)在2 nm-5 nm範圍內不展示大峰，此係因為孔隙度主要為微孔(具有1.5-2.5之BET氮氣表面積/STSA

比率)。相反，根據本發明製造之高介孔性碳黑產物在2 nm-5 nm之範圍內具有峰且通常具有約1之BET氮氣表面積/STSA比率。藉由追蹤在流化床中蒸汽蝕刻期間出現之BET氮氣表面積/STSA比率之改變，可控制反應時間以確保形成介孔性碳黑產物。此展示於圖8中，其說明在本發明之氧化方法中Vulcan XC72之孔結構如何改變。最初，當在約225 m²/g之BET氮氣表面積之情況下BET氮氣表面積/STSA比率約1.5時Vulcan XC72包含微孔。當材料在流化床反應器中蝕刻時，BET氮氣表面積不斷增加。然而，當產生額外微孔性時BET氮氣表面積/STSA比率最初增加，但接著當孔變得較大且微孔性結構被破壞時開始減小且接近1。此係藉由以下事實證明：圖8中之樣品A及B不具有在3 nm-5 nm微孔尺寸範圍內之峰，然而圖8中之實例1、4及6在微孔尺寸分布中展示與粒子間介孔度相關之3 nm-5 nm峰。因此，適當總表面積、孔體積及微孔尺寸可藉由控制床中之溫度、蒸汽:碳比率及時間而控制。

應注意，已提供上述實例僅用於解釋目的且決不應將其理解為限制本發明。雖然已參照各種例示性實施例描述本發明，但應瞭解已使用之詞係描述性及說明性詞而非限制性詞。在如目前所述及如所修正之隨附申請專利範圍內，在不背離其各態樣中之本發明之範疇及精神之前提下，可進行改變。儘管本文中已參考特定方法、材料及/或實施例來描述本發明，但本發明並不意欲限於本文中所揭示之特定者。相反，本發明擴展至諸如在隨附申請專利範圍之

範疇內之所有功能等效結構、方法及用途。

【圖式簡單說明】

圖1說明碳表面積如何經由蒸汽蝕刻藉由移除晶格缺陷而增加；

圖2呈現根據本發明之一態樣之流化床反應系統之流程圖，其中流化劑包含蒸汽及/或氮氣；

圖3A-圖3C呈現與蝕刻時間呈函數關係之經蒸汽蝕刻之碳黑的XRD概況；

圖4說明在蒸汽蝕刻進程中碳微觀結構之非限制性可能改變；

圖5A及圖5B呈現根據實例4在950°C下歷時360分鐘之蒸汽蝕刻之前(圖5A)及之後(圖5B)碳黑(Vulcan XC72)的微孔尺寸分布；

圖6為說明與累積蒸汽/碳(kg/kg)呈函數關係之根據實例2-6所蝕刻碳黑之BET氮氣表面積改變的圖表；

圖7為說明與微孔尺寸呈函數關係之實例C1及實例1-5之差異孔體積的圖表；及

圖8為說明實例1、4及6之與BET氮氣表面積呈函數關係之BET氮氣表面積/STSA表面積改變之圖表。

【主要元件符號說明】

200	蒸汽蝕刻系統
201	蒸汽發生器
202	泵
203	實質上惰性流化劑源

204	管 道
205	管 道
206	氣 體 預 熱 器
208	流 化 床 反 應 器
210	流 化 劑 引 入 區 或 充 氣 間
211	蝕 刻 區
212	流 化 床
213	管 道
214	取 樣 裝 置
215	管 道
216	分 離 系 統
224	產 物 出 口
225	基 礎 篩 或 柵

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 98105334

009C1/56, (2006.01)

※ 申請日： 98.2.19

※IPC 分類：

08K3/04, (2006.01)

09D11/00, (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

H01M 4/86, (2006.01)

介孔性碳黑及其製造方法

H01M 9/04, (2006.01)

MESOPOROUS CARBON BLACK AND PROCESSES FOR MAKING
SAME

二、中文發明摘要：

本發明係針對增加碳黑起始材料之表面積及形成介孔性碳黑之方法。該方法包括在流化床中在有效形成具有大於第一BET氮氣表面積之第二BET氮氣表面積的碳黑產物之條件下使具有第一BET氮氣表面積之碳黑起始材料與氧化劑接觸之步驟。本發明亦針對由此方法形成之碳黑產物。

三、英文發明摘要：

The invention is directed to processes for increasing the surface area of a carbon black starting material and for forming mesoporous carbon black. The process includes the step of contacting a carbon black starting material having a first BET nitrogen surface area with an oxidant in a fluidized bed under conditions effective to form a carbon black product having a second BET nitrogen surface area greater than the first BET nitrogen surface area. The invention is also directed to carbon black product formed by this process.

七、申請專利範圍：

1. 一種增加碳黑表面積之方法，其包含在流化床中在有效形成具有大於第一BET氮氣表面積之第二BET氮氣表面積的碳黑產物之條件下使具有該第一BET氮氣表面積之碳黑起始材料與氧化劑接觸。
2. 如請求項1之方法，該方法進一步包含在該流化床中用包含該氧化劑之流化劑將該碳黑起始材料流體化。
3. 如請求項2之方法，其中該氧化劑包含蒸汽。
4. 如請求項2之方法，其中該氧化劑包含二氧化碳。
5. 如請求項3之方法，其中該流化劑進一步包含惰性氣體。
6. 如請求項5之方法，其中該惰性氣體包含氮氣或氫氣。
7. 如請求項2之方法，其中該流化劑基本上由蒸汽組成。
8. 如請求項2之方法，其中該碳黑起始材料包含經顆粒化碳黑。
9. 如請求項2之方法，其中該等條件包含約0.5至約15小時之反應時間。
10. 如請求項9之方法，其中在該反應時間結束時累積氧化劑與碳黑起始材料之質量比為約0.5至約2.5。
11. 如請求項2之方法，其中該等條件包含約700°C至1300°C之流化床溫度。
12. 如請求項2之方法，其中該等條件包含約900°C至1100°C之流化床溫度。
13. 如請求項2之方法，其中在該流化床中蒸氣流與碳黑起

始材料之比率為約0.05公斤蒸汽/公斤碳黑起始材料/小時至約0.50公斤蒸汽/公斤碳黑起始材料/小時。

14. 如請求項2之方法，其中在該流化床中該流化劑具有約0.03 m/s至約0.15 m/s之表觀速度。
15. 如請求項2之方法，其中該第二BET氮氣表面積大於該第一BET氮氣表面積至少約1.5倍。
16. 如請求項2之方法，其中該第二BET氮氣表面積大於該第一BET氮氣表面積約1.5倍至約8.0倍。
17. 一種碳黑產物，其由包含以下步驟之方法所形成：在流化床中在有效形成具有大於第一BET氮氣表面積之第二BET氮氣表面積之該碳黑產物之條件下使具有該第一BET氮氣表面積之碳黑起始材料與氧化劑接觸，其中在該流化床中用包含該氧化劑之流化劑將該碳黑起始材料流體化。
18. 一種包含碳黑產物及塑膠之導電塑膠，其中該碳黑產物係由包含以下步驟之方法形成：在流化床中在有效形成具有大於第一BET氮氣表面積之第二BET氮氣表面積的碳黑產物之條件下使具有該第一BET氮氣表面積之碳黑起始材料與氧化劑接觸，其中在該流化床中用包含該氧化劑之流化劑將該碳黑起始材料流體化。
19. 一種包含分散於液體媒劑中之碳黑產物的噴墨墨水，其中該碳黑產物係由包含以下步驟之方法形成：在流化床中在有效形成具有大於第一BET氮氣表面積之第二BET氮氣表面積的碳黑產物之條件下使具有該第一BET氮氣

表面積之碳黑起始材料與氧化劑接觸，其中在該流化床中用包含該氧化劑之流化劑將該碳黑起始材料流體化。

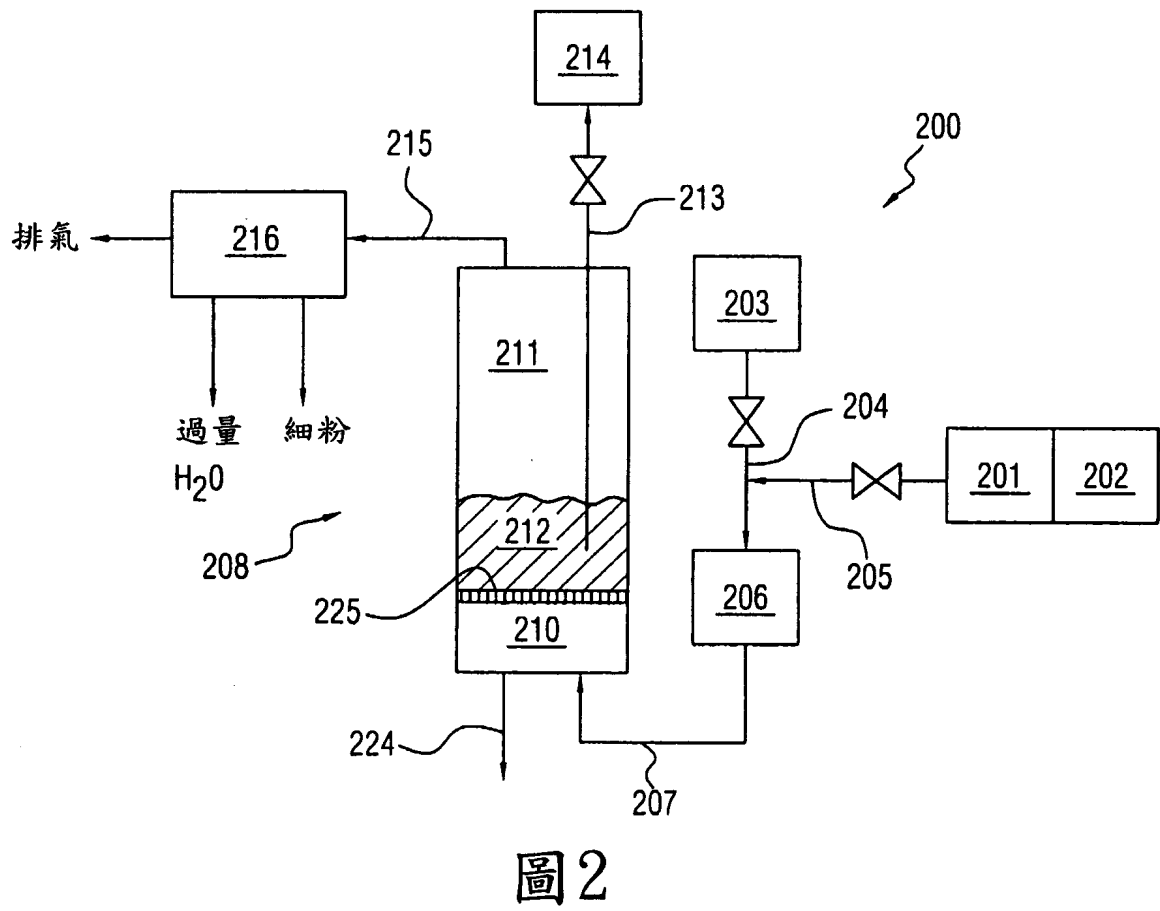
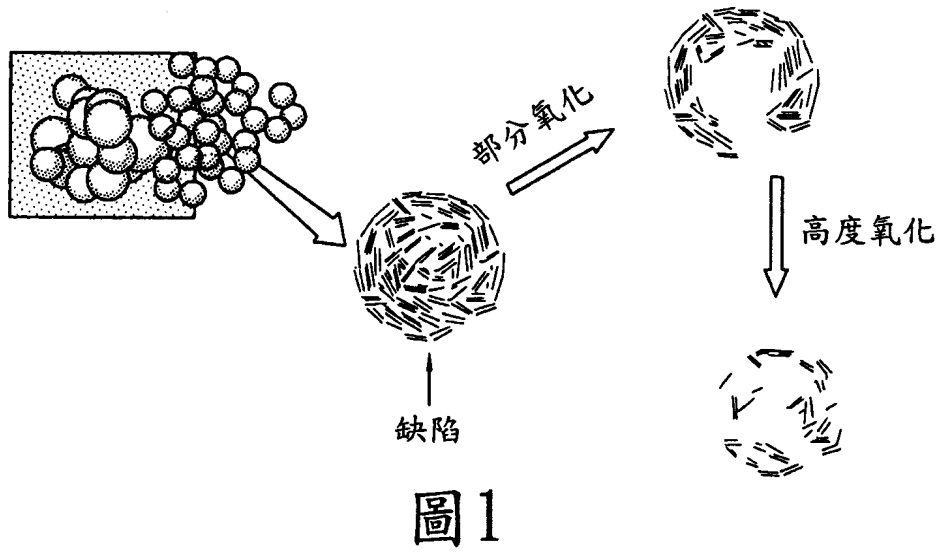
20. 一種包含碳黑產物及置於其上之活性相的燃料電池催化劑，其中該碳黑產物係由包含以下步驟之方法形成：在流化床中在有效形成具有大於第一BET氮氣表面積之第二BET氮氣表面積的碳黑產物之條件下使具有該第一BET氮氣表面積之碳黑起始材料與氧化劑接觸，其中在該流化床中用包含該氧化劑之流化劑將該碳黑起始材料流體化。
21. 一種包含碳黑產物之超級電容器，其中該碳黑產物係由包含以下步驟之方法形成：在流化床中在有效形成具有大於第一BET氮氣表面積之第二BET氮氣表面積的碳黑產物之條件下使具有該第一BET氮氣表面積之碳黑起始材料與氧化劑接觸，其中在該流化床中用包含該氧化劑之流化劑將該碳黑起始材料流體化。
22. 一種多孔碳黑，其具有(i)約600 m²/g至約1200 m²/g或約1500 m²/g至約1800 m²/g之BET氮氣表面積，及(ii)約0.95至約1.1之BET氮氣表面積:STSA比率。
23. 如請求項22之多孔碳黑，其中該BET氮氣表面積為約600 m²/g至約900 m²/g。
24. 如請求項22之多孔碳黑，其中該BET氮氣表面積為約900 m²/g至約1200 m²/g。
25. 如請求項22之多孔碳黑，其中該BET氮氣表面積為約1500 m²/g至約1800 m²/g。

26. 一種多孔碳黑，其具有約35 nm至約80 nm之平均一次粒徑，約600 m²/g至約1800 m²/g之BET氮氣表面積及約0.95至約1.1之BET氮氣表面積：STSA比率。
27. 一種多孔碳黑，其具有約600 m²/g至約1800 m²/g之BET氮氣表面積及約1至約7之D_{agg}/D_p比率。
28. 如請求項27之多孔碳黑，其中該D_{agg}/D_p比率為約1至約5。
29. 如請求項28之多孔碳黑，其中D_p為約35 nm至約80 nm。
30. 如請求項28之多孔碳黑，其中D_p為約5 nm至約15 nm。
31. 如請求項27之多孔碳黑，其中該D_{agg}/D_p比率為約1至約3。
32. 如請求項31之多孔碳黑，其中D_p為約35 nm至約80 nm。
33. 如請求項31之多孔碳黑，其中D_p為約5 nm至約15 nm。
34. 如請求項27之多孔碳黑，其中該多孔碳黑具有約900 m²/g至約1400 m²/g之BET氮氣表面積及約1至約5之D_{agg}/D_p比率。
35. 如請求項34之多孔碳黑，其中該多孔碳黑具有約0.95至約1.1之BET氮氣表面積：STSA比率。
36. 如請求項34之多孔碳黑，其中該D_{agg}/D_p比率為約1至約3。
37. 如請求項36之多孔碳黑，其中該多孔碳黑具有約0.95至約1.1之BET氮氣表面積：STSA比率。
38. 一種多孔碳黑，其具有如由氮氣脫附所量測之約1.2 cm³/g至約2.0 cm³/g之孔之總體積，該等孔之尺寸在2 nm

與 5 nm 之間。

39. 一種多孔碳黑，其具有如由氮氣脫附所量測之約 $3.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 至約 $5.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 之孔之總體積，該等孔之尺寸在 2 nm 與 100 nm 之間。

八、圖式：



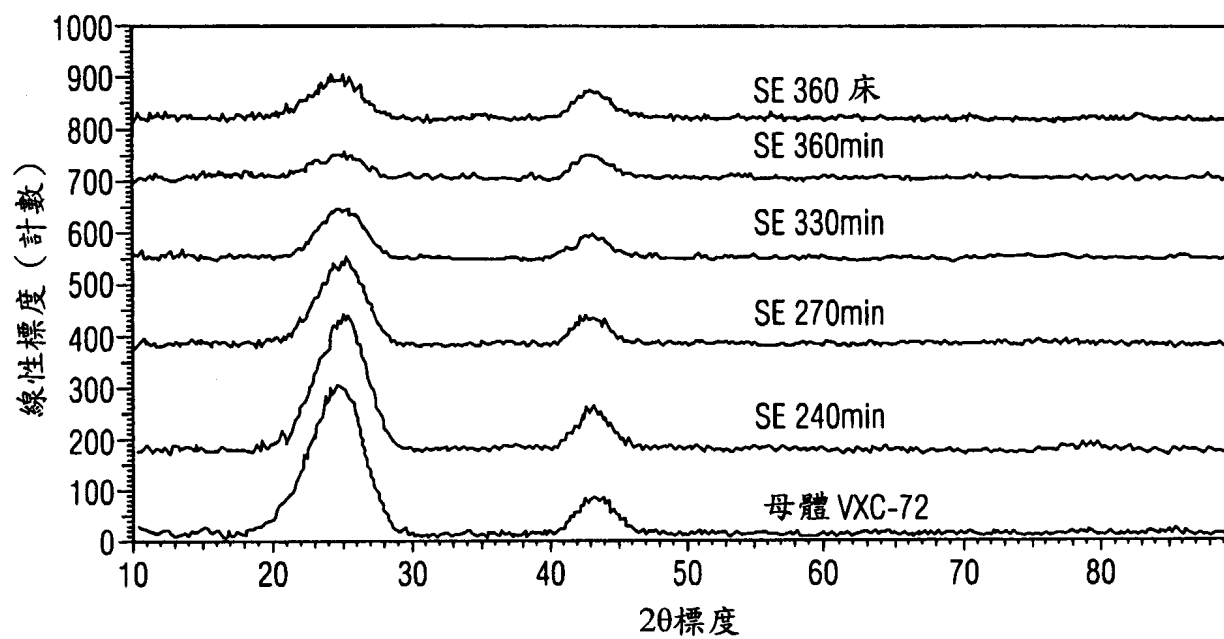


圖 3A

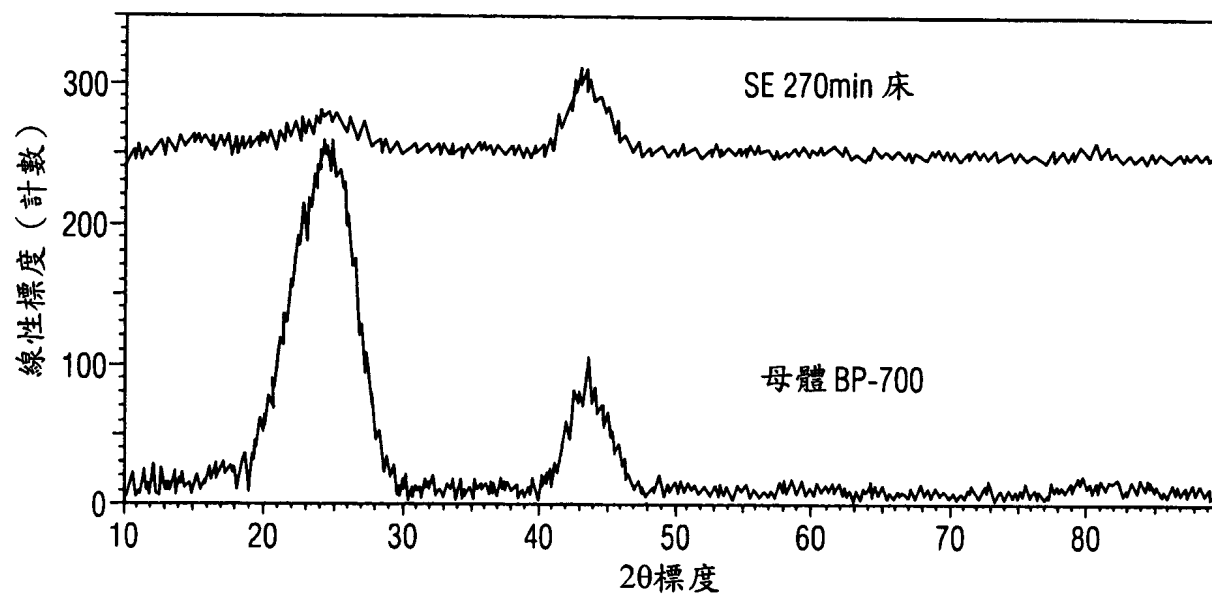


圖 3B

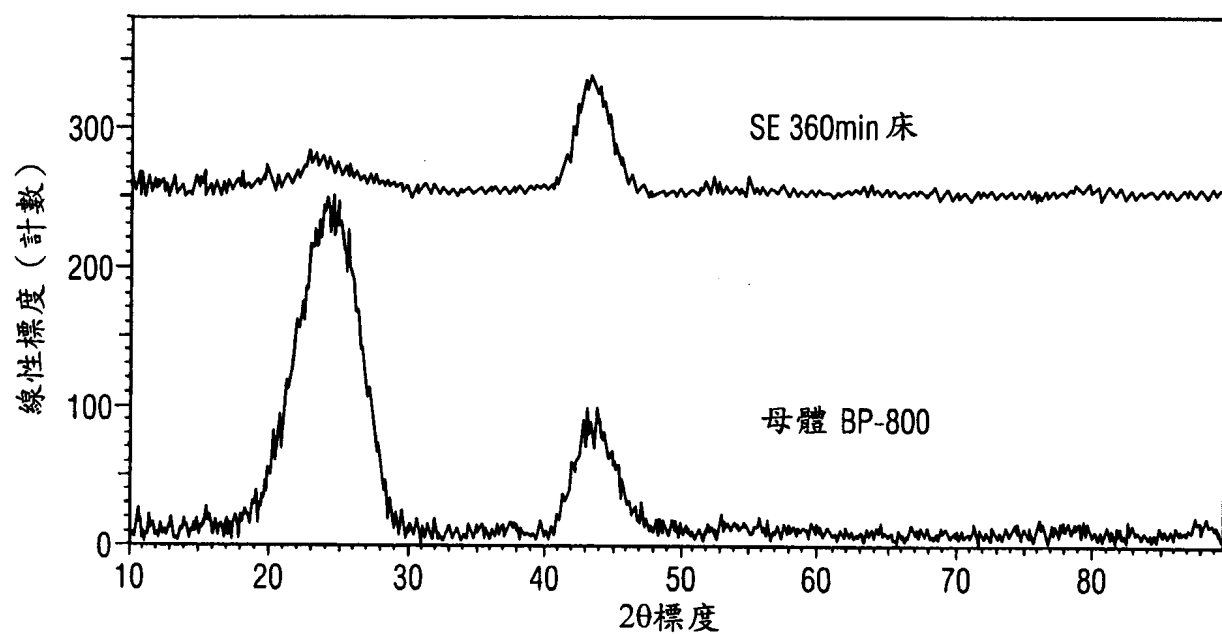


圖 3C

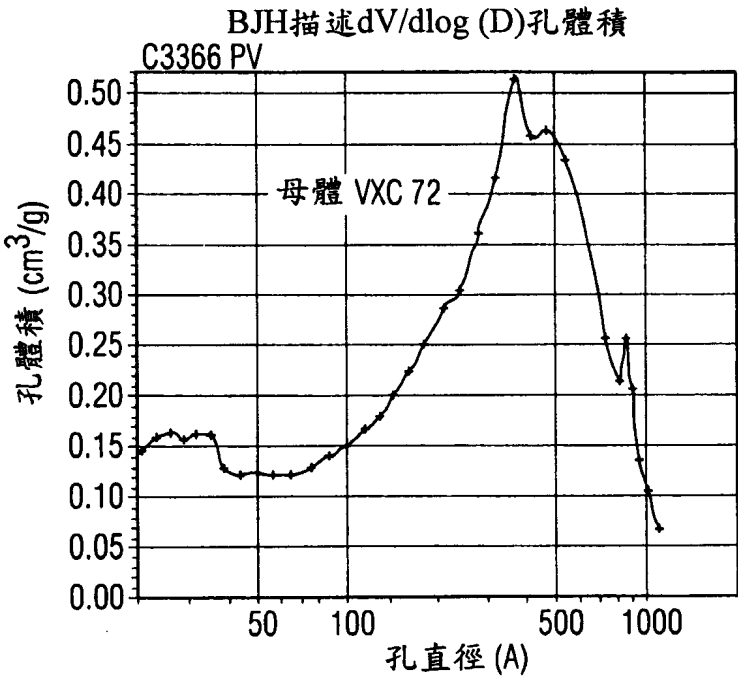
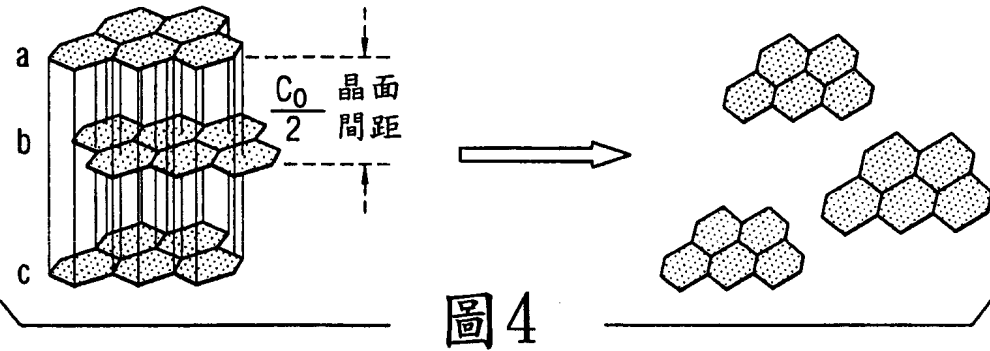


圖 5A

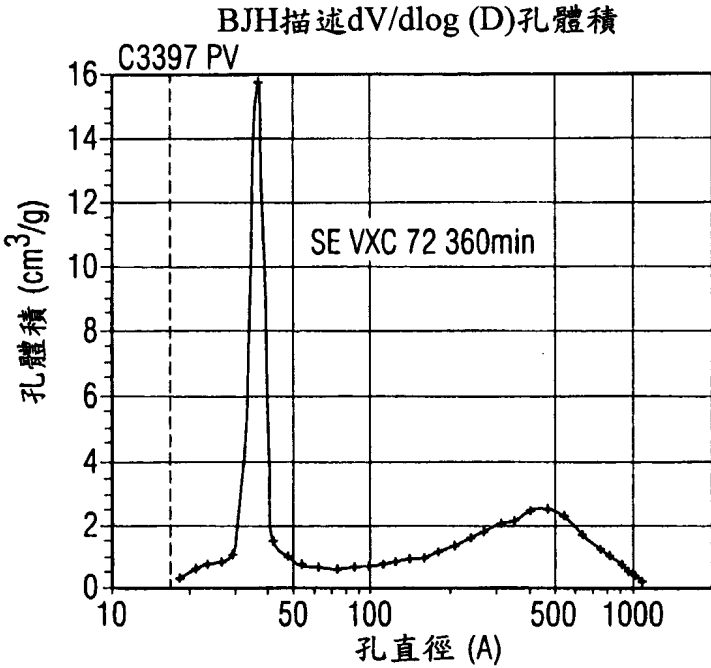


圖 5B

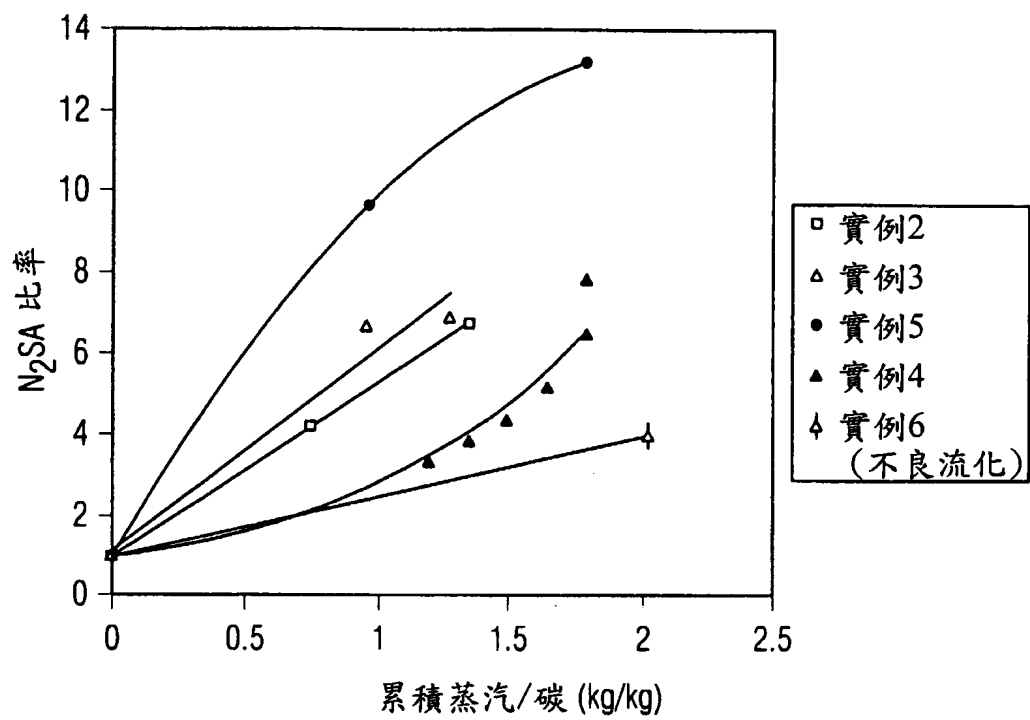


圖 6

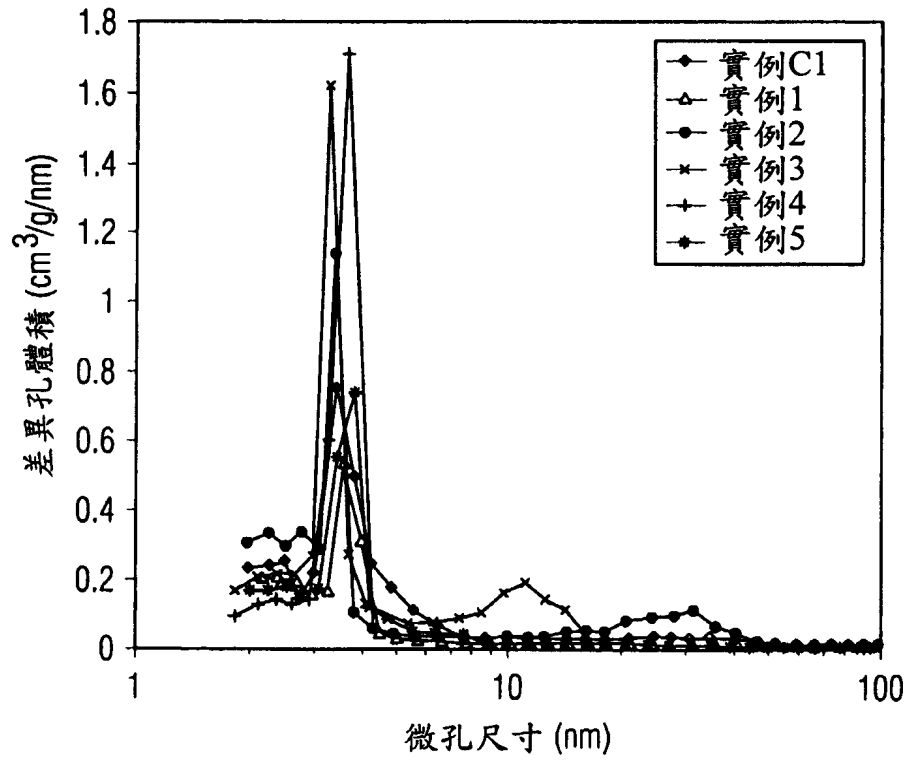


圖 7

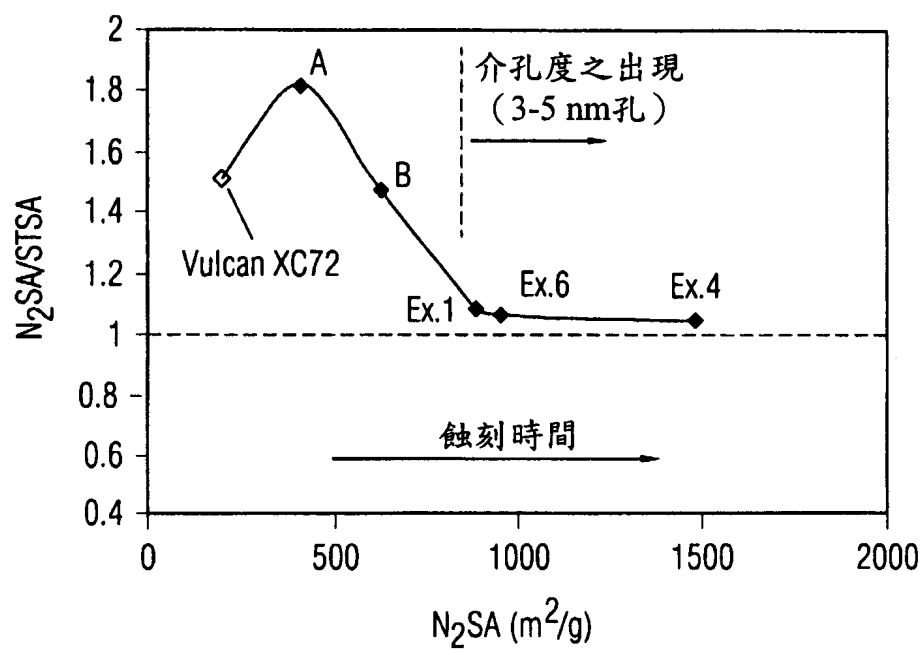


圖8

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：

(無元件符號說明)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)