

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2019 年 11 月 21 日 (21.11.2019)



(10) 国际公布号
WO 2019/218540 A1

- (51) 国际专利分类号:
C01B 32/05 (2017.01) **D01F 9/12** (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2018/103674
- (22) 国际申请日: 2018 年 8 月 31 日 (31.08.2018)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201810479908.3 2018年5月18日 (18.05.2018) CN
- (71) 申请人: 山东大学 (SHANDONG UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国山东省济南市历下区经十路 17923 号, Shandong 250061 (CN)。
- (72) 发明人: 赵国群 (ZHAO, Guoqun); 中国山东省济南市历下区经十路 17923 号, Shandong 250061 (CN)。 龚洁 (GONG, Jie); 中国山东省济南市历下区经十路 17923 号, Shandong 250061 (CN)。
- (74) 代理人: 济南圣达知识产权代理有限公司 (JINAN SHENGDA INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD); 中国山东省济南市经十路 17703 号华特广场 B308 室, Shandong 250061 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,

GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第 21 条 (3))。

(54) Title: METHOD FOR PREPARING POLYACRYLONITRILE-BASED THREE-DIMENSIONAL MACROPOROUS CARBON BLOCK

(54) 发明名称: 一种聚丙烯腈基三维大孔碳块的制备方法

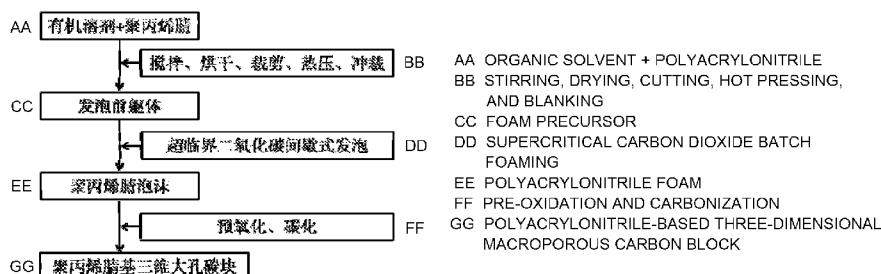


图 1

(57) Abstract: A method for preparing a polyacrylonitrile-based three-dimensional macroporous carbon block. The process route of the method comprises dissolving polyacrylonitrile completely in an organic solvent, performing drying, cutting, hot pressing, and blanking to obtain a foam precursor, preparing a polyacrylonitrile foam having a controlled cell structure by a supercritical carbon dioxide batch foaming method, and performing pre-oxidation and carbonization to obtain the polyacrylonitrile-based three-dimensional macroporous carbon block.

(57) 摘要: 一种聚丙烯腈基三维大孔碳块制备方法, 其工艺路线是, 先将聚丙烯腈完全溶解于有机溶剂中, 然后经烘干、裁剪、热压和冲裁后得到发泡前驱体, 再通过超临界二氧化碳间歇式发泡法制备泡孔结构可控的聚丙烯腈泡沫, 最后经预氧化和碳化处理后得到聚丙烯腈基三维大孔碳块。

WO 2019/218540 A1

一种聚丙烯腈基三维大孔碳块的制备方法

技术领域

本发明涉及一种多孔碳的制备方法，尤其涉及一种聚丙烯腈基三维大孔碳块的制备方法。

背景技术

多孔碳材料具有丰富的孔道结构、大比表面、低密度、优良的化学稳定性和导电性以及较低的生产成本等优点，被广泛应用于燃料电池电极材料、双电层电容器和锂离子电池电极材料、催化剂载体、电磁屏蔽材料、水源净化过滤、吸音材料等领域。孔的结构是影响多孔碳材料应用的关键因素。其中，大孔的可控制备是获得三维整体结构碳块的关键。然而，目前制备的大孔碳材料大都存在孔尺寸、孔径分布及空间排列极其不均匀，或仅表面存在一定的有序孔结构等问题，很难获得三维整体大孔结构材料，目前制备的大孔碳材料孔结构混乱和加工成本高的问题限制了三维大孔碳块的进一步研究和应用。

在众多的碳材料前驱体中，聚丙烯腈分子结构简单、碳化程度可控、碳收率高、力学性能优良、原料成本较低，占目前碳纤维市场总量的 90%以上，是一种优秀的碳前驱体。但其软化温度和分解温度十分接近，且熔点高，粘度大，现有加工方法十分局限。

迄今为止，为获得结构可控的聚丙烯腈基三维大孔碳块，研究者们提出了多种不同的方法。这些方法分为模板法和无模板法两大类。模板法根据模板牺牲相的不同，又分为硬模板法和软模板法。无模板法主要包括热至相分离法和间歇式发泡法。

硬模板法能较好地复制模板的结构，但工艺路线繁琐，加工成本高且不环保，因而极大地限制了该方法的规模化应用。同时，由于聚丙烯腈粘度高，在模板中的分散性不好，难以填满块状材料的整个体积空间，尤其是模板之间的狭窄缝隙处，导致获得的多孔碳材料存在许多缺陷。因此，硬模板法难以适用于聚丙烯腈块状材料的制备。软模板法相对硬模板法工艺简单，但孔结构的可控性明显低于硬模板法。同时，粘度高的聚丙烯腈较难与牺牲相合成嵌段共聚物，且聚丙烯腈与聚合物的相分离机制目前也仍不明确。因此，无论从可控程度、生产成本还是环保角度考虑，硬模板法和软模板法均不是制备聚丙烯腈基三维大孔碳块的有效方法。

田辞关于《碳泡沫的发泡法和模板法制备及其表征》的研究公开了采用中间相沥青、聚丙烯腈、聚氯乙烯以及某些树脂为前驱体的物理发泡法。将前驱体放入模具中做成模压制品，然后将此模压制品放入高压釜中，在惰性气氛与高压下加热使沥青融化，同时不断地通入惰

性气体，然后缓慢地放空，就得到了一个多孔的沥青泡沫，最后经预氧化和碳化处理得到碳泡沫。但其前驱体是以沥青为主体材料制备模压制品的，而且需要在沥青的熔融温度以上压制成型，也未涉及纯聚丙烯腈的热压工艺。由于聚丙烯腈的软化温度和分解温度十分接近，当加热至 220℃ 以上时，即开始软化并同时分解，其熔点为 317℃。因此，为保障聚丙烯腈不发生分解，其热压温度不能超过其分解温度。所以，无法通过该方法制备聚丙烯腈的模压制品。

吴青芸、徐志康等曾于 2013 年在《Polymer》上发表了一篇名为“Crystallizable diluent-templated polyacrylonitrile foams for macroporous carbon monoliths”的论文，先采用聚丙烯腈为溶质，二甲基砜为稀释相制备均相溶液，然后降温冷却使体系发生相分离，再用去离子水把二甲基砜萃取出来，接着用乙醇和己烷置换出去离子水并烘干制备聚丙烯腈泡沫，最后经预氧化和碳化处理制备了聚丙烯腈基三维大孔碳块，并研究了二甲基砜含量对孔形状和尺寸的影响规律。聚丙烯腈泡沫随二甲基砜含量不同，具有蜂窝状或通道状的孔结构，但蜂窝状结构的聚丙烯腈泡沫经碳化后孔结构塌陷严重。热至相分离方法所获得的孔结构主要取决于稀释相的形貌，而稀释相的形貌通常仅能通过选择不同的稀释剂和改变溶液的配比来调整，因此，热至相分离法对孔结构的可控性较低。同时，由于聚丙烯腈仅溶于少数有机溶剂且溶解度小，相对于其它聚合物，其可选择的稀释剂种类更少，且稀释窗口更窄。所以，热至相分离法同样难以实现聚丙烯腈基三维大孔碳块的可控制备。

因此，如何解决聚丙烯腈在分解温度以下的热压成型问题以及聚丙烯腈基三维大孔碳块制备工艺复杂、加工成本高、环保性差和孔结构不可控的问题，以实现聚丙烯腈基三维大孔碳块的规模化生产，成为本领域亟待解决的一个重要技术问题。

发明内容

为了克服上述不足，本发明提供一种聚丙烯腈基三维大孔碳块的制备方法，旨在解决现有技术中聚丙烯腈在分解温度以下的热压成型问题以及聚丙烯腈基三维大孔碳块制备工艺复杂、加工成本高、环保性差以及孔结构不可控的问题。

为了实现上述目的，本发明采用如下技术方案：

本发明的目的之一是提供一种聚丙烯腈基三维大孔碳块的制备方法，包括：

将聚丙烯腈溶解在有机溶剂中，蒸除部分溶剂，得薄片；

将上述薄片裁剪后、热压成块状样品，冲裁成小块作为发泡前驱体；

将上述的发泡前驱体经物理发泡、预氧化、碳化，得聚丙烯腈基三维大孔碳块。

中国专利 CN 103985881A 公开了一种三维孔状碳泡沫支架电极的制备方法及应用，但本申请在后续研究中发现：该技术存在以下问题：一是采用表面皿制备的前驱体薄片在后续发泡成型过程中机械强度差、易弯曲变形。二是薄片保留的溶剂在后续发泡成型过程中易挥发，使孔的形状不规则、孔隙率较低，孔壁较厚。三是在超临界二氧化碳间歇式发泡的过程中，发泡温度过高、饱和时间过长，可能存在溶剂小分子逸出和相互聚集，导致溶剂在聚丙烯腈发泡过程中产生了自发泡现象。

为此，本申请尝试采用热压工艺将前驱体薄片制成块状，以提高整体强度，并对溶剂进行重新分配（保证块状前驱体的均一性），但由于聚丙烯腈软化温度（220℃~230℃）较高，使聚丙烯腈产生部分分解，影响了后续的发泡性能。为此，本申请对聚丙烯腈的热压工艺进行了系统研究：发现在 140℃-160℃ 下热压可保证聚丙烯腈不分解，且在后续发泡成型过程中具有最优的发泡性能。同时，为了实现各聚丙烯腈薄片能够在 140℃-160℃ 下结合成块状前驱体，本申请对聚丙烯腈前驱体中的剩余溶剂含量进行了摸索，发现：剩余溶剂与聚丙烯腈的质量比应控制在 35~55wt% 范围，此时，模具中的溶剂具有较好的流动性，可热压成与模具型腔形状一致且均匀不分层的块状前驱体。

因此，本申请优选的所述热压的条件为：于 140~160℃、10~20Mpa 下热压 10~20min。

另一方面，本发明在较低的饱和温度为 100~150℃ 下对前驱体进行发泡，二甲基亚砷不会迅速挥发，且对聚丙烯腈的发泡起到增塑作用，因此，可获得均匀的泡孔结构，且饱和压力调控区间大，泡孔结构可调控。

优选的，所述有机溶剂为二甲基亚砷、二甲基甲酰胺或二甲基乙酰胺中的至少一种。

优选的，所述聚丙烯腈为聚丙烯腈粉末或聚丙烯腈纤维。

优选的，所述物料发泡采用超临界二氧化碳作为物理发泡剂在高压釜中制备微孔聚丙烯腈发泡材料。

更优选的，所述物料发泡的具体步骤为：先将高压釜加热至发泡温度 100~150℃，然后将前驱体置于釜中，往釜内通入超临界二氧化碳并加压至饱和压力 10.34~31.09Mpa，饱和 1~3h 后，迅速卸压，获得聚丙烯腈泡沫。

优选的，所述预氧化在空气充足的条件下进行。

优选的，所述碳化分为低温碳化和高温碳化两个阶段。

优选的，所述碳化在惰性气体条件下进行。

本发明的目的之二是提供任一上述的方法制备的聚丙烯腈基三维大孔碳块。

本发明的目的之三是提供任一上述的聚丙烯腈基三维大孔碳块在制备燃料电池电极材料、双电层电容器、锂离子电池电极材料、催化剂载体、电磁屏蔽材料、水源净化过滤或吸音材料中的应用。

本发明的有益效果

(1) 本发明主要利用超临界二氧化碳与前驱体在近乎分子水平上的均匀混合，制备了泡孔结构均匀的蜂窝状聚丙烯腈泡沫。泡沫的泡孔密度、平均孔径和孔隙率的可调控范围分别高达 $1.157 \times 10^8 \sim 5.928 \times 10^{10} \text{ cells/cm}^3$ 、 $5.34 \sim 51.43 \mu\text{m}$ 和 $74.8\% \sim 93.8\%$ 。进一步通过预氧化和碳化处理，获得了聚丙烯腈基三维大孔碳块，在热解过程中聚丙烯腈泡沫的泡孔结构不改变，孔壁不坍塌，且经相同热处理后，不同泡孔的收缩程度也十分接近。由于本发明制备的聚丙烯腈基三维大孔碳块具有较低的密度和良好的导电性，且孔结构均匀、可控，制备方法简单、工艺条件温和、环境友好、成本低，有利于实现规模生产，具有良好的应用前景。

(2) 本发明制备方法简单、制孔效率高、实用性强，易于推广。

附图说明

构成本申请的一部分的说明书附图用来提供对本申请的进一步理解，本申请的示意性实施例及其说明用于解释本申请，并不构成对本申请的不当限定。

图1为本发明的制备过程工艺流程框图。

图2为本发明实施例1制备的聚丙烯腈基三维大孔碳块的扫描电镜图。

图3为本发明实施例2制备的聚丙烯腈基三维大孔碳块的扫描电镜图。

图4为本发明实施例3制备的聚丙烯腈基三维大孔碳块的扫描电镜图。

具体实施方式

应该指出，以下详细说明都是例示性的，旨在对本申请提供进一步的说明。除非另有指明，本文使用的所有技术和科学术语具有与本申请所属技术领域的普通技术人员通常理解的含义。

需要注意的是，这里所使用的术语仅是为了描述具体实施方式，而非意图限制根据本申请的示例性实施方式。如在这里所使用的，除非上下文另外明确指出，否则单数形式也意图包括复数形式，此外，还应当理解的是，当在本说明书中使用术语“包含”和/或“包括”时，其指明存在特征、步骤、操作、器件、组件和/或它们的组合。

下面结合具体的实施例，对本发明做进一步的说明。

一种聚丙烯腈基三维大孔碳块的制备方法，其工艺过程包括制备发泡前驱体、制备聚丙烯

烯腈泡沫和制备聚丙烯腈基三维大孔碳块共三个步骤。

具体步骤如下：

(1) 制备发泡前驱体：在烧瓶中加入有机溶剂和 8~12wt% 聚丙烯腈后，于 55~75℃ 下进行搅拌 8~24h 至聚丙烯腈完全溶解，然后将溶液倒入培养皿中，在 60℃ 下烘干 10~16h，部分溶剂蒸干后，剩余溶剂与聚丙烯腈的质量比应控制在 35~55wt% 范围内。

得到薄片并裁剪成与热压模具型腔大小相同的薄片，取 10~16 片，经 140~160℃、10~20Mpa 热压 10~20 分钟后获得块状样品，最后将其冲裁成小块作为发泡前驱体。

(2) 制备聚丙烯腈泡沫：采用超临界二氧化碳作为物理发泡剂，通过间歇式发泡装置（由高压釜、ISCO 高压柱塞泵和 PID 基温度控制系统组成）发泡。先将高压釜加热至发泡温度 100~150℃，然后将前驱体置于釜中，往釜内通入超临界二氧化碳并加压至饱和压力 10.34~31.09Mpa，饱和 1~3h 后，迅速卸压，获得聚丙烯腈泡沫。

(3) 制备聚丙烯腈基三维大孔碳块：聚丙烯腈碳化需要经历预氧化和碳化两个阶段。为保证聚丙烯腈泡沫进行充分氧化，首先将泡沫切成厚度约 1~5mm 的圆片，然后在空气充足的条件下，在鼓风干燥箱中以 2~5℃/min 的升温速率，升至 200~300℃ 并保温 1~5h，进行预氧化处理。碳化过程分低温碳化和高温碳化两个阶段，分别在惰性气氛保护下于管式炉中进行。低温碳化温度为 300~600℃，升温速率为 4~20℃/min，保温时间为 0.5~4h。高温碳化温度为 800~1000℃，升温速率为 4~20℃/min，保温时间为 0.5~4h。碳化后即可获得聚丙烯腈基三维大孔碳块。

所述的制备发泡前驱体的方法，其中，所述有机溶剂为二甲基亚砷、二甲基甲酰胺或二甲基乙酰胺中的一种，或多种经不同比例混合得到的溶剂。

所述的制备发泡前驱体的方法，其中，所述聚丙烯腈为聚丙烯腈粉末或聚丙烯腈纤维。

所述的制备发泡前驱体的方法，其中，所述搅拌为机械搅拌或磁力搅拌。

所述的制备聚丙烯腈基三维大孔碳块的方法，其中，所述惰性气氛为氮气或氩气。

本发明涉及的制备聚丙烯腈泡沫采用的是间歇式发泡法，其原理是：先将聚合物置于一定的气氛中，通过控制温度和压力，使气体在聚合物中饱和，然后快速降压或升温，气体因过饱和在聚合物内形核、长大，形成聚合物发泡材料。其原理简单、成本低、占地面积小、泡孔结构均匀、工艺参数易于控制、可实现规模生产。

本发明涉及的聚丙烯腈泡沫制备方法采用的是超临界二氧化碳作为物理发泡剂，其特点是：具有环境友好、无毒和价格便宜等优点，其在超临界状态下的扩散系数大、粘度小、渗

透性好，可以与聚合物达到近乎分子水平上的均匀混合，在发泡过程中气核密度高，可以达到控制泡孔结构的目的。

实施例 1:

本实施例涉及的聚丙烯腈基三维大孔碳块制备方法的工艺过程包括制备发泡前驱体、制备聚丙烯腈泡沫和制备聚丙烯腈基三维大孔碳块共三个步骤:

(1) 制备发泡前驱体: 在烧瓶中加入二甲基亚砜和 10wt% 聚丙烯腈粉末后, 于 60℃ 下进行机械搅拌 10h 至聚丙烯腈完全溶解, 然后将溶液倒入培养皿中, 在 60℃ 下烘干 12h (此时, 剩余溶剂与聚丙烯腈的质量为 42wt% 左右), 得到薄片并裁剪成与热压模具型腔大小相同的薄片, 取 12 片, 经 160℃、10Mpa 热压 10 分钟后获得块状样品, 最后将其冲裁成小块作为发泡前驱体。

(2) 制备聚丙烯腈泡沫: 采用超临界二氧化碳作为物理发泡剂, 通过间歇式发泡装置 (由高压釜、ISCO 高压柱塞泵和 PID 基温度控制系统组成) 发泡。先将高压釜加热至发泡温度 100℃, 然后将前驱体置于釜中, 往釜内通入超临界二氧化碳并加压至饱和压力 24.13Mpa, 饱和 1.5h 后, 迅速卸压, 获得聚丙烯腈泡沫。

(3) 制备聚丙烯腈基三维大孔碳块: 聚丙烯腈碳化需要经历预氧化和碳化两个阶段。为保证聚丙烯腈泡沫进行充分氧化, 首先将泡沫切成厚度约 2mm 的圆片, 然后在空气充足的条件下, 在鼓风干燥箱中以 5℃/min 的升温速率, 升至 250℃ 并保温 5h, 进行预氧化处理。碳化过程分低温碳化和高温碳化两个阶段, 分别在氩气保护下于管式炉中进行。低温碳化温度为 500℃, 升温速率为 5℃/min, 保温时间为 2h。高温碳化温度为 800℃, 升温速率为 5℃/min, 保温时间为 2h。碳化后即可获得聚丙烯腈基三维大孔碳块。

本实施例预氧化泡沫的平均孔径比 PAN 泡沫的平均孔径缩小约 13.6%, 碳化泡沫的平均孔径比 PAN 泡沫的平均孔径缩小约 18.9%。经 800℃ 碳化后的大孔碳块的密度为 0.156g/cm³, 室温下的电导率为 1.08±0.14S/cm。

实施例 2:

本实施例涉及的聚丙烯腈基三维大孔碳块制备方法的工艺过程包括制备发泡前驱体、制备聚丙烯腈泡沫和制备聚丙烯腈基三维大孔碳块共三个步骤:

(1) 制备发泡前驱体: 在烧瓶中加入二甲基亚砜和 10wt% 聚丙烯腈粉末后, 于 60℃ 下进行机械搅拌 10h 至聚丙烯腈完全溶解, 然后将溶液倒入培养皿中, 在 60℃ 下烘干 12h (此时, 剩余溶剂与聚丙烯腈的质量为 42wt% 左右), 得到薄片并裁剪成与热压模具型腔大小相同

的薄片，取 12 片，经 160℃、10Mpa 热压 10 分钟后获得块状样品，最后将其冲裁成小块作为发泡前驱体。

(2) 制备聚丙烯腈泡沫：采用超临界二氧化碳作为物理发泡剂，通过间歇式发泡装置（由高压釜、ISCO 高压柱塞泵和 PID 基温度控制系统组成）发泡。先将高压釜加热至发泡温度 130℃，然后将前驱体置于釜中，往釜内通入超临界二氧化碳并加压至饱和压力 24.13Mpa，饱和 1.5h 后，迅速卸压，获得聚丙烯腈泡沫。

(3) 制备聚丙烯腈基三维大孔碳块：聚丙烯腈碳化需要经历预氧化和碳化两个阶段。为保证聚丙烯腈泡沫进行充分氧化，首先将泡沫切成厚度约 2mm 的圆片，然后在空气充足的条件下，在鼓风干燥箱中以 5℃/min 的升温速率，升至 250℃并保温 5h，进行预氧化处理。碳化过程分低温碳化和高温碳化两个阶段，分别在氩气保护下于管式炉中进行。低温碳化温度为 500℃，升温速率为 5℃/min，保温时间为 2h。高温碳化温度为 800℃，升温速率为 5℃/min，保温时间为 2h。碳化后即可获得聚丙烯腈基三维大孔碳块。

实施例 3：

本实施例涉及的聚丙烯腈基三维大孔碳块制备方法的工艺过程包括制备发泡前驱体、制备聚丙烯腈泡沫和制备聚丙烯腈基三维大孔碳块共三个步骤：

(1) 制备发泡前驱体：在烧瓶中加入二甲基亚砜和 10wt% 聚丙烯腈粉末后，于 60℃下进行机械搅拌 10h 至聚丙烯腈完全溶解，然后将溶液倒入培养皿中，在 60℃下烘干 12h，（此时，剩余溶剂与聚丙烯腈的质量为 42wt%左右），得到薄片并裁剪成与热压模具型腔大小相同的薄片，取 12 片，经 160℃、10Mpa 热压 10 分钟后获得块状样品，最后将其冲裁成小块作为发泡前驱体。

(2) 制备聚丙烯腈泡沫：采用超临界二氧化碳作为物理发泡剂，通过间歇式发泡装置（由高压釜、ISCO 高压柱塞泵和 PID 基温度控制系统组成）发泡。先将高压釜加热至发泡温度 110℃，然后将前驱体置于釜中，往釜内通入超临界二氧化碳并加压至饱和压力 31.09Mpa，饱和 1.5h 后，迅速卸压，获得聚丙烯腈泡沫。

(3) 制备聚丙烯腈基三维大孔碳块：聚丙烯腈碳化需要经历预氧化和碳化两个阶段。为保证聚丙烯腈泡沫进行充分氧化，首先将泡沫切成厚度约 2mm 的圆片，然后在空气充足的条件下，在鼓风干燥箱中以 5℃/min 的升温速率，升至 250℃并保温 5h，进行预氧化处理。碳化过程分低温碳化和高温碳化两个阶段，分别在氩气保护下于管式炉中进行。低温碳化温度为 500℃，升温速率为 5℃/min，保温时间为 2h。高温碳化温度为 900℃，升温速率为 5℃/min，

保温时间为 2h。碳化后即可获得聚丙烯腈基三维大孔碳块。

综上所述，本发明的聚丙烯腈基三维大孔碳块的制备方法简单、工艺条件温和、环境友好、成本低，主要利用超临界二氧化碳与前驱体在近乎分子水平上的均匀混合，制备了泡孔结构均匀的蜂窝状聚丙烯腈泡沫。泡沫的泡孔密度、平均孔径和孔隙率的可调控范围分别高达 $1.157 \times 10^8 \sim 5.928 \times 10^{10} \text{ cells/cm}^3$ 、 $5.34 \sim 51.43 \mu\text{m}$ 和 74.8%~93.8%。进一步通过预氧化和碳化处理，获得了大孔碳块，在热解过程中聚丙烯腈泡沫的泡孔结构不改变，孔壁不坍塌，且经相同热处理后，不同泡孔的收缩程度也十分接近。由于本发明制备的聚丙烯腈基三维大孔碳块具有较低的密度和良好的导电性，且孔结构均匀、可控，因此特别适合高质量大孔碳块的规模化生产。所以，本发明有效解决了现有技术中的聚丙烯腈基三维大孔碳块制备方法面临的问题，具有高度产业利用价值和良好的应用前景。

最后应该说明的是，以上所述仅为本发明的优选实施例而已，并不用于限制本发明，尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明，对于本领域的技术人员来说，其依然可以对前述实施例所记载的技术方案进行修改，或者对其中部分进行等同替换。凡在本发明的精神和原则之内，所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。上述虽然结合附图对本发明的具体实施方式进行了描述，但并非对本发明保护范围的限制，所属领域技术人员应该明白，在本发明的技术方案的基础上，本领域技术人员不需要付出创造性劳动即可做出的各种修改或变形仍在本发明的保护范围以内。

权利要求书

1.一种聚丙烯腈基三维大孔碳块的制备方法，其特征在于，包括：

将聚丙烯腈溶解在有机溶剂中，蒸除部分溶剂，得薄片；

将上述薄片裁剪后、热压成块状样品，冲裁成小块作为发泡前驱体；

将上述的发泡前驱体经物理发泡、预氧化、碳化，得聚丙烯腈基三维大孔碳块。

2.如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述热压的条件为：于140~160℃、10~20Mpa下热压10~20min。

3.如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述有机溶剂为二甲基亚砷、二甲基甲酰胺或二甲基乙酰胺中的至少一种。

4.如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述聚丙烯腈为聚丙烯腈粉末或聚丙烯腈纤维。

5.如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述物料发泡采用超临界二氧化碳作为物理发泡剂在高压釜中制备微孔聚丙烯腈发泡材料。

6.如权利要求5所述的方法，其特征在于，所述物料发泡的具体步骤为：先将高压釜加热至发泡温度100~150℃，然后将前驱体置于釜中，往釜内通入超临界二氧化碳并加压至饱和压力10.34~31.09Mpa，饱和1~3h后，迅速卸压，获得聚丙烯腈泡沫。

7.如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述预氧化在空气充足的条件下进行。

8.如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述碳化在惰性气体条件下进行。

9.权利要求1-8任一项所述的方法制备的聚丙烯腈基三维大孔碳块。

10.权利要求9所述的聚丙烯腈基三维大孔碳块在制备燃料电池电极材料、双电层电容器、锂离子电池电极材料、催化剂载体、电磁屏蔽材料、水源净化过滤或吸音材料中的应用。

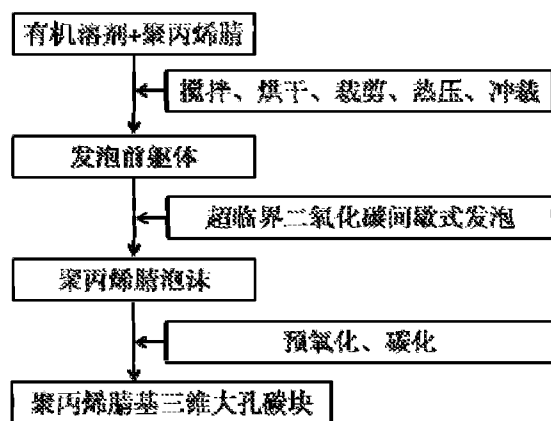


图 1

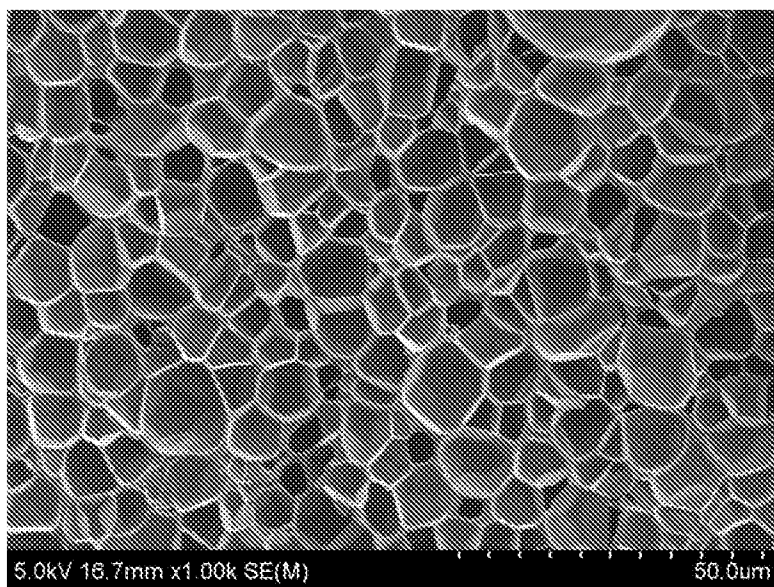


图 2

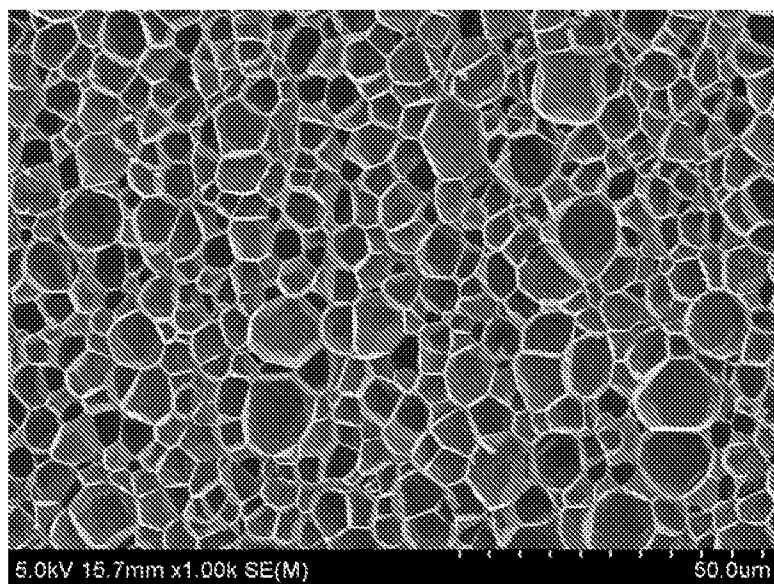


图 3

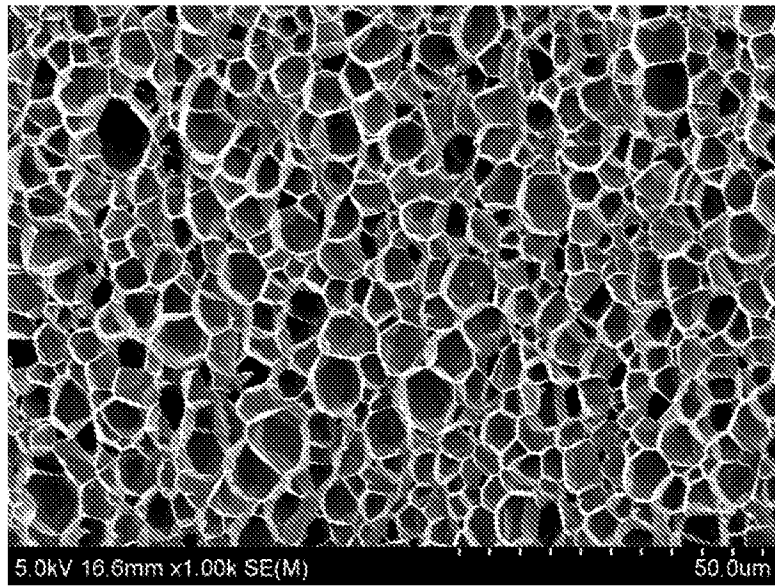


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/103674

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 32/05(2017.01)i; D01F 9/12(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B D01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS; CNTXT; CNKI; VEN; USTXT; EPTXT; WOTXT; JPTXT; WEB OF SCIENCE: 炭, 碳, 前驱体, 发泡, 聚丙烯腈, 压, 块, 热压, 泡沫, 泡孔, 氧化, carbon+, oxid+, polyacrylonitril+, briquet+, block+, foam+, mo?ld+, press+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 108383101 A (SHANDONG UNIVERSITY) 10 August 2018 (2018-08-10) claims 1-10	1-10
Y	CN 103985881 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 13 August 2014 (2014-08-13) description, paragraphs 0004-0019	1-10
Y	CN 1303964 A (INSTITUTE OF COAL CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 18 July 2001 (2001-07-18) description, p. 1, paragraph 3 to p. 2, second-to-last paragraph	1-10
A	CN 1986491 A (INSTITUTE OF METAL RESEARCH, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 27 June 2007 (2007-06-27) entire document	1-10
A	US 2007277704 A1 (TOUCHSTONE RES LAB LTD) 06 December 2007 (2007-12-06) entire document	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 December 2018

Date of mailing of the international search report

25 January 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

State Intellectual Property Office of the P. R. China (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2018/103674

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	108383101	A	10 August 2018	None			
CN	103985881	A	13 August 2014	CN	103985881	B	13 April 2016
CN	1303964	A	18 July 2001	CN	1114729	C	16 July 2003
CN	1986491	A	27 June 2007	CN	100591644	C	24 February 2010
US	2007277704	A1	06 December 2007	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/103674

A. 主题的分类

C01B 32/05(2017.01)i; D01F 9/12(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C01B D01F

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS;CNTXT;CNKI;VEN;USTXT;EPTXT;WOTXT;JPTXT;WEB OF SCIENCE; 炭, 碳, 前驱体, 发泡, 聚丙烯腈, 压, 块, 热压, 泡沫, 泡孔, 氧化, carbon+, oxid+, polyacrylonitril+, briquet+, block+, foam+, mo?ld+, press+

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 108383101 A (山东大学) 2018年 8月 10日 (2018 - 08 - 10) 权利要求1-10	1-10
Y	CN 103985881 A (华南理工大学) 2014年 8月 13日 (2014 - 08 - 13) 说明书第0004-0019段	1-10
Y	CN 1303964 A (中国科学院山西煤炭化学研究所) 2001年 7月 18日 (2001 - 07 - 18) 说明书第1页第3段至说明书第2页倒数第2段	1-10
A	CN 1986491 A (中国科学院金属研究所) 2007年 6月 27日 (2007 - 06 - 27) 全文	1-10
A	US 2007277704 A1 (TOUCHSTONE RES LAB LTD) 2007年 12月 6日 (2007 - 12 - 06) 全文	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2018年 12月 25日

国际检索报告邮寄日期

2019年 1月 25日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

李啸颖

电话号码 86-(0512)-88997668

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/103674

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	108383101	A	2018年 8月 10日	无			
CN	103985881	A	2014年 8月 13日	CN	103985881	B	2016年 4月 13日
CN	1303964	A	2001年 7月 18日	CN	1114729	C	2003年 7月 16日
CN	1986491	A	2007年 6月 27日	CN	100591644	C	2010年 2月 24日
US	2007277704	A1	2007年 12月 6日	无			

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2015年1月)