



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102712545 B

(45) 授权公告日 2015.02.11

(21) 申请号 201180007261.0

C03B 19/10 (2006.01)

(22) 申请日 2011.01.25

C03B 19/14 (2006.01)

(30) 优先权数据

102010005954.4 2010.01.27 DE

(56) 对比文件

CN 1636634 A, 2005.07.13, 参见说明书第3页第3-14行.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012.07.26

WO 2004024641 A1, 2004.03.25, 全文.

US 2004091415 A1, 2004.05.13, 全文.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2011/050939 2011.01.25

US 2005169829 A1, 2005.08.18, 全文.

J. I. PAREDES ET AL. A Microscopic

(87) PCT国际申请的公布数据

WO2011/092149 DE 2011.08.04

View of Physical and Chemical Activation in the Synthesis of Porous Carbons.

《LANGMUIR》. 2006, 第22卷(第23期), 第9730-9739页.

(73) 专利权人 赫罗伊斯石英玻璃股份有限两合公司

地址 德国哈瑙

SHI Z-G ET AL. Synthesis of a silica monolith with textural pores and ordered mesopores. 《MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS》. 2004, 第68卷第55-59页.

(72) 发明人 C. 诺伊曼

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

审查员 李旭

代理人 石克虎 林森

(51) Int. Cl.

C04B 35/52 (2006.01)

C04B 38/00 (2006.01)

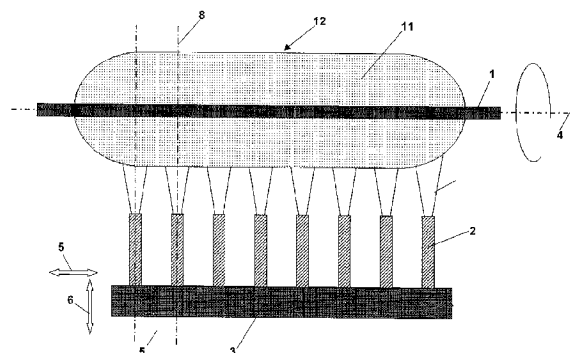
权利要求书2页 说明书7页 附图3页

(54) 发明名称

多孔碳制品及其生产方法

(57) 摘要

一种已知用于生产多孔碳制品的方法,包括生产一种无机基质材料的一体式模板,该模板具有彼此相连的孔以及该基质材料的质量分布;用碳或一种碳前体物质渗透该模板的孔,同时形成一种被该基质材料包围的含碳生坯骨架;并且煅烧该生坯骨架,同时形成该多孔碳制品。为了由此出发提供一种有价值地生产多孔碳制品的方法,根据本发明提出,生产该模板包括一个灰料沉积过程,其中向一个反应区域中加入该基质材料的一种可水解的或可氧化的起始化合物,在其中通过水解或热解被转化成基质材料颗粒,使这些基质材料颗粒结块或者聚结并且成型为模板。



1. 用于生产多孔碳制品的方法,包括以下方法步骤:

(a) 由无机基质材料生产一种一体式的模板,该模板具有所述基质材料的多个彼此相连的孔,

(b) 用碳或者碳前体物质渗透所述模板的孔,形成由基质材料包围的含碳生坯骨架,和

(c) 煅烧所述生坯骨架,形成所述多孔碳制品,

其特征在于,生产所述模板包括一个灰料沉积过程,其中向一个反应区域中加入所述无机基质材料的一种可水解的或可氧化的起始化合物,所述反应区域是燃烧器火焰或电弧,并且在所述反应区域中通过水解或热解使所述无机基质材料的起始化合物转化成基质材料颗粒,使这些基质材料颗粒结块或者聚结,作为固体组分从气相沉积到沉积面上,并由此成型以形成模板。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,借助于所述灰料沉积过程制造了具有分层孔结构的基质材料的一种各向异性的质量分布。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述灰料沉积过程包括将所述基质材料颗粒逐层地沉积到一个相对于所述反应区域而移动的载体上,形成一种灰料体。

4. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,将所述基质材料颗粒沉积在一个围绕其纵轴线旋转的长形支撑物的一个圆柱形罩面上,形成一种空心圆柱形的灰料体。

5. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,将多个灰料层沉积为具有在从 10 μm 到 200 μm 范围内的中位厚度。

6. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,将多个灰料层沉积为具有在从 30 μm 到 100 μm 范围内的中位厚度。

7. 根据以上权利要求1-6中任何一项所述的方法,其特征在于,所述碳制品以多孔碳小片的形式获得。

8. 根据以上权利要求1-6中任何一项所述的方法,其特征在于,生产了一种具有的中位相对密度在所述基质材料的理论比密度的 10% 到 25% 范围内的模板。

9. 根据以上权利要求1-6中任何一项所述的方法,其特征在于,生产了一种具有的中位相对密度比所述基质材料的理论比密度小 20% 的模板。

10. 根据以上权利要求1-6中任何一项所述的方法,其特征在于,在根据方法步骤(c)煅烧之后将所述无机基质材料去除。

11. 根据权利要求1至6中任何一项所述的方法,其特征在于,该基质材料是一种氧化性的材料,并且所述碳制品以及至少一部分的所述基质材料被用作生产锂离子电池电极的起始材料。

12. 根据以上权利要求1-6中任何一项所述的方法,其特征在于,所述碳制品被粉碎为由多孔颗粒组成的精细的碳。

13. 根据以上权利要求1-6中任何一项所述的方法,其特征在于,所述基质材料是 SiO_2 。

14. SiO_2 灰料体作为生产多孔碳制品的模板的用途,其中所述灰料体通过灰料沉积过程获得,在所述灰料沉积过程中向一个反应区域中加入所述无机基质材料的一种可水解的或可氧化的起始化合物,所述反应区域是燃烧器火焰或电弧,并且在所述反应区域中通过

水解或热解使所述无机基质材料的起始化合物转化成基质材料颗粒,使这些基质材料颗粒结块或者聚结,并且作为固体组分从气相沉积到沉积面上。

多孔碳制品及其生产方法

[0001] 本发明涉及一种用于生产多孔碳制品的方法,该方法包括以下方法步骤:

[0002] (a) 由无机基质材料生产一种一体式的模板,该模板具有多个彼此相连的孔以及该基质材料的质量分布,

[0003] (b) 在形成一种由基质材料包围的含碳生坯骨架的同时,用碳或者含碳的前体物质渗透该模板的孔,并且

[0004] (c) 煅烧该生坯骨架,同时形成该多孔碳制品。

[0005] 此外,本发明涉及一种碳制品,它含有多孔的、具有分层孔结构的碳。

[0006] 此外,本发明涉及一种基质材料作为用于由多孔碳生产模制品的模板的用途。

[0007] 由多孔碳制成的一体式模制品,相对于其机械稳健性而言,其突出之处在于很低的重量、较高的导热能力以及吸附力,并且此外它们具有高的化学耐受性和热耐受性。

[0008] 多孔碳被用于燃料电池的电极、超导体、以及蓄电池(二次电池),并且作为液体和气体的吸附材料,作为气体的存储介质,作为色谱法应用或催化过程中的载体材料,并且作为机械制造或医药技术中的原料。

技术背景

[0009] 已知了多种用于生产多孔碳的方法,这些方法尤其在孔隙度、孔径分布和孔的形态方面造成了不同的特性。

[0010] 在 DE 20 2004 006 867 U1 中描述了一种用作细胞培养皿(Zellkulturträger)的多孔的碳基模制品,其中将碳基的塑料颗粒与无机填充颗粒(如某些盐)的混合物成形为半成品模制品,并且随后将其在非氧化性的气氛中碳化。获得了一种碳基的模制品,从该模制品中将这些颗粒状的填充材料洗脱出来或烧出来,并由此清理出这些孔。

[0011] 然而,这种碳基模制品用于可再充电锂离子电池的电极的用途要求一种能够使锂可逆地插层并脱层(插入)的电极材料。在此情况下的目标是尽可能短的电池充电时间。已经显示出,对于这种“快速充电能力”,电极的反应活性表面积是一个关键参数,该反应活性表面积是由其几何表面积和由内部孔隙度造成的额外表面积组成的。

[0012] 所谓的“碳气凝胶”具有特别大的内表面积,这是通过基于有机化合物的气凝胶的热解产生的。然而,由此生产的电极材料因为其较大的表面积而显示出了较高的“充电损失”,这基本上表现为在锂的第一次插入时的不可逆损失。

[0013] 此外,用于在采用由(所谓的“模板”的)多孔材料制成的高温预成型件的同时生产多孔碳的方法是已知的。一种此类的方法在 DE 29 46 688 A1 中进行了描述,其中还已知了一种用于生产上述类别的碳制品的方法。在其中将碳沉积在由无机基质材料制成的“模板”的孔中,该模板具有至少 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 的表面积。作为适合于该模板的基质材料,可以提及 SiO_2 凝胶、多孔玻璃、氧化铝或者其他多孔耐热的氧化物。该基质材料具有至少 40% 的孔隙率以及在从 3 nm 到 2 μm 范围内的中位孔径。

[0014] 其中,在采用一种可聚合的有机材料的情况下进行碳向模板孔中的沉积,将该有机材料作为液体或气体引入,并且随后在这些孔内进行聚合并碳化。在聚合和碳化之后,将

模板的无机基质材料去除,例如通过在 NaOH 或氢氟酸中溶解。

[0015] 获得了一种具有孔结构的碳基模制品,该孔结构大致对应于模板的材料分布。

[0016] 然而,对于良好的快速充电能力,较容易接近的内表面也是决定性的。在此背景下,证明所谓的“分层的孔隙度”是有利的。较大的表面积可以通过纳米范围内的孔而提供。为了提高这些孔的可接近性,在理想状态下,这些孔是通过一个贯穿的大孔传输系统相连接的。

[0017] 具有此类由上述类型的大孔和中孔组成的分层孔结构的一体碳制品在 US 2005/169829 A1 中进行了描述。大孔具有的孔径在从 0.05 μm 到 100 μm 的范围内、优选在从 0.8 μm 到 10 μm 的范围内,而中孔具有的孔径在从 1.8 nm 到 50 nm 的范围内、优选在从 5 到 30 nm 的范围内。一体碳制品的骨架结构的壁厚处于从 100 nm 到 20 μm 的范围内。

[0018] 为了生产分层的孔结构,制造了一种 SiO_2 模板。为此,以如下形式给出了一种具有从 800 nm 到 10 μm 直径的二氧化硅球粒与一种可聚合的物质的分散体:该分散体在该形式下被加热,从而通过聚合获得了一种多孔硅胶,在去除多余的液体之后使其干燥并完全聚合。

[0019] 随后将如此获得的 SiO_2 模板的这些孔用一种碳前体物质浸渍、将该碳前体物质碳化化为碳、并且随后通过在 HF 或 NaOH 中溶解而除去该 SiO_2 模板。

[0020] 生产这种已知的 SiO_2 模板要求较大的时间消耗和材料消耗,尤其对于大规模产品如二次电池而言(其中低生产成本是重要的)这是无法接受的。

[0021] 技术目的

[0022] 本发明的基本目的在于提供一种方法,该方法允许有价值地生产一种多孔碳的制品。

[0023] 此外,本发明的基本目的在于给出一种多孔碳的制品,该制品具有分层的孔结构,并且其突出之处在于,在用于锂离子电池的电极中时具有高的快速充电能力。

[0024] 此外,本发明的基本目的在于,给出一种基质材料用作模板的用途。

[0025] 关于该方法,这个目的是从一种上述类别的方法出发,以如下方式实现的:生产该模板包括一个灰料沉积过程,其中向一个反应区域中加入该基质材料的一种可水解的或可氧化的起始化合物,在其中通过水解或热解被转化成基质材料颗粒、使这些基质材料颗粒结块或者聚结并且成型为模板。

[0026] 在根据本发明的方法中,生产该模板包括了一个灰料沉积过程。在此,使一种液态或气态的起始物质经受化学反应(水解或热解)并且作为固体组分从气相中沉积到一个沉积面上。该反应区域例如是一种燃烧器火焰或者电弧(等离子体)。借助此类等离子体沉积方法或 CVD 沉积方法,例如分别作为 OVD、VAD、MCVD、PCVD 或 FCVD 方法已知的,在工业规模下生产了合成的石英玻璃、氧化锌、氮化钛和其他合成的材料。

[0027] 在此,对于用来生产模板的基质材料的适合性而言重要的是,该基质材料作为多孔“炭黑”(本文中也称为“灰料”)累积在该沉积面上,该沉积面例如可以是器皿(Gefäß)、芯模(Dorn)、板或者过滤器。这是以如下方式来保证的:将沉积面的温度保持得如此低,从而阻止了所沉积的基质材料的致密烧结。作为中间产物,获得了一种所谓的“灰料体”或者“灰粒(Sootstaub)”。

[0028] 与通过“溶胶凝胶途径”进行的生产方法相比,灰料沉积方法是一种有价值的方

法,它能够以工业规模廉价地生产用于碳基模制品的模板。

[0029] 在此已经证明有益的是,借助灰料沉积过程来制造一种具有分层孔结构的基质材料的、各向异性的质量分布。

[0030] 在气相沉积时,在反应区域中出现了粒径处于纳米范围的基质材料初级颗粒,这些颗粒在其到达沉积面的路径上堆积在一起并且以某种程度上球状的结块物或聚结物的形式在该沉积面上积累,在下文中这些结块物或聚结物也称为“次级颗粒”。依据其在反应区域内的出现位置及其到达沉积面的途径,存在由不同数量的初级颗粒组成的次级颗粒,并且这些次级颗粒由此显示了基本上较宽的粒径分布。在次级颗粒中,在初级颗粒之间存在有纳米范围内的、特别小的空间和孔,也就是所谓的中孔,与此相反的是,在这些独立的次级颗粒之间形成了更大的空间或孔。

[0031] 在使用此类基质材料来生产模板时,在用含碳的起始物质来渗透时将孔和空间的内表面涂覆,从而使得模板中预先存在的孔结构在某种程度上准确地转移到碳基的产品上,由此该产品具有一种对应于该基质材料的、分层的、具有寡峰的孔径分布的结构。

[0032] 在灰料沉积过程中,该基质材料能够以灰粉的形式累积,随后借助粒化、压制、浆料、或烧结方法将该基质材料加工成中间产物或模板。作为中间产物可以提及粒料或片料(Schülpen)。然而,优选地该灰料沉积过程包括将基质材料颗粒逐层沉积到一个相对于该反应区域移动的载体上,同时形成灰料体。

[0033] 由此获得的一体式灰料或者其多个部分是能够直接作为模板使用的,其中该一体式结构使得根据方法步骤(b)的渗透更简单。基质材料颗粒的这种逐层沉积有助于在成品基质材料中的各向异性的质量分布。因为通过基质材料颗粒的逐层沉积获得的灰料体强制地具有一种层结构,其中在这些独立的层之间的密度与基质材料的层之内的密度是不同的。灰料体的、或由其制造的模板的层结构在该碳制品中再度出现并且表现为一种小板式或小片式的形态。

[0034] 在此背景下,已经证明尤其有用的是,将基质材料颗粒沉积在一个长形的支撑物的一个圆柱形罩面上,该支撑物围绕其纵轴线旋转,同时形成了一种空心圆柱形的灰料体。

[0035] 这种气相沉积方法一般被称为“OVD 方法(外部气相沉积)”。在此将基质材料颗粒沉积在该支撑物的圆柱形罩面(该支撑物围绕其纵轴线旋转)上,这样所沉积的基质材料颗粒层造成了一种“螺旋形盘绕”。

[0036] 由此制造的模板的层状的、各向异性的质量分布在由此而生产的碳制品中同样实现了一种独特的层结构。由于这种形态,这使得多个层之间的分离较容易,从而使得在这种情况下碳制品以弯曲的小片(或小板)的形式累积,其中每个小板包含一个层,但一般是许多个层。这种碳制品例如是适合作为用于生产锂离子电池阳极的起始材料,其中由于其分层的孔结构,其突出之处在于较高的快速充电能力。

[0037] 有利的是,将灰料层沉积为具有在从 10 μm 到 200 μm 范围内、优选在从 30 μm 到 100 μm 范围内的中位厚度。

[0038] 小于 10 μm 的层厚度可能导致该灰料体具有很小的机械稳定性。在具有大于 200 μm 厚度的灰料层的情况下,对其进行均匀的渗透将更加困难。

[0039] 已经证明有用的是,生产一种具有的中位相对密度在该基质材料理论比密度的从 10% 到 25% 范围内、优选少于其 20% 的模板。

[0040] 模板的密度越小, 基质材料的损失越小, 并且用于将其去除的耗费就越小。然而, 在该模板的中位密度小于 10% 时, 这造成了很小的机械稳定性, 从而使得模板的处理更困难。多孔模板的密度例如是通过灰料沉积过程时的表面温度或者通过将颗粒状的基质材料压制成模板时的压力和 / 或温度来调节的。

[0041] 在根据本发明方法的一个优选的变体中, 在煅烧之后根据方法步骤 (c) 将无机基质材料去除。

[0042] 在此, 该无机基质材料仅作为用于沉积和煅烧该碳前体物质的、机械稳定的且热稳定的骨架。所获得的碳制品是基本上不含基质材料的, 这样还可以自由地接近此前被基质材料覆盖的表面区域。因此该碳制品在应用中显示出高的容量, 由此还造成了高的表面积。

[0043] 在一个替代性的同样优选的方式中、尤其是针对由碳制品来生产锂离子电池电极的方式中, 所提出的是, 该基质材料是一种氧化性的材料, 并且将该碳制品和该基质材料的至少一部分用作生产该电极的起始材料。

[0044] 在锂离子电池中短接的情况下, 可能造成强烈的放热反应并且造成蓄电池的爆炸性燃烧。由氧化性材料制成的基质材料的一部分可以降低这种危险, 因为它额外地稳定了这些电极。已经证明有用的是, 将该碳制品粉碎成由多孔颗粒组成的、精细颗粒的碳。

[0045] 在根据本发明的方法中, 碳制品一般作为一体件或以小板或小片式的形态进行累积, 并且可以较容易地粉碎成更小的颗粒。在粉碎之后获得的颗粒显示了源自该模板的灰料沉积的这种分层孔结构, 并且例如借助通常的糊剂方法或浆料方法来进一步加工成模制品或层。

[0046] 优选地该基质材料是 SiO_2 。

[0047] 合成的 SiO_2 是够在使用有价值的起始材料的情况下借助于灰料沉积方法在工业规模下相对廉价地生产。 SiO_2 模板能经受碳化时的高温。温度上限是通过利用 SiO_2 与碳形成 SiC 的反应 (在约 1000°C 下) 而预先给出。处于合成 SiO_2 形式的基质材料的去除根据方法步骤 (d) 通过化学溶解来进行。

[0048] 对在方法步骤 (a) 之后获得的模板的进一步加工是借助于现有技术已知的手段来进行。

[0049] 例如能够证实为有益的是以下的模板后处理: 使内部表面配备有官能团。在 SiO_2 模板的情况下, 在使用硅烷以进行疏水化的前提下, 例如硅氧烷、氮硅烷或其他有机材料自身提供了一种官能化作用。此外, 为了在根据方法步骤 (b) 进行渗透之前扩大自由表面积, 考虑将 SiO_2 模板与含铝涂层相结合地进行热处理以转化为硅酸铝沸石。

[0050] 以碳或一种碳前体物质渗透模板的孔是通过采用流体的 (气态的或液态的) 起始物质进行的。作为碳前体物质例如可以考虑中间相的沥青或萘酚。常见地还使用非石墨态的碳前体物质, 如蔗糖、果糖或葡萄糖。相应的物质是以溶解后的形式渗透到模板内。用于所述石墨态前体物质的适当的溶剂是例如氯仿和四氢呋喃 (THF); 而所述非石墨态的前体物质是水溶性的。

[0051] 前体物质向模板中的渗透借助于现有技术中已知的方法来进行, 其中尤其可以提及浸渍、泵送和振动。

[0052] 根据方法步骤 (c) 对生坯骨架的煅烧是在高温下、在尽可能无氧的气体中或真

空中进行的。

[0053] 根据方法步骤 (d) 对无机基质材料的去除通过化学溶解进行。在 SiO_2 基质材料的情况下,作为溶剂尤其可以提及酸(如氢氟酸)和碱(如氢氧化钠)。

[0054] 在去除该基质材料之后,所获得的含孔模制品经受了清洗和干燥以及任何一种用于进一步装配(Konfektionierung)该基础材料的后处理。在此尤其可以提及在真空或惰性气体中在高达 3000°C 的高温下用于进一步石墨化的一种煅烧,或者在氧化性气氛下在高达约 400°C 的温度下用于选择性地氧化该一体件中的活性的非石墨态中心的一种煅烧。

[0055] 在碳制品方面,上述目的是从一种上述类别的碳制品出发、根据本发明而实现的,该碳制品处于多孔碳小片的形式。

[0056] 当该模板是借助于根据本发明的方法通过逐层的灰料沉积进行制造时,此类碳小片在其生产过程中通过一种“模板方法”进行累积。如此获得的碳小片或碳小板具有层状的形态并且包含一个碳层、然而一般包含多个独立的碳层。每个碳层由一个多孔碳骨架组成。

[0057] 根据本发明的碳小片由具有分层孔结构的多孔碳组成,由于其制造过程,该孔结构通过气相沉积来调节,如以上借助根据本发明的方法已经详细说明的。

[0058] 它们尤其良好地适合于生产具有高的快速充电能力的、可充电锂离子电池的电极。其中阳极以碳颗粒层的形式存在。在离散的单个颗粒之间的接触点上出现了过渡电阻,这些过渡电阻不利地影响电导率并且可能因为老化而增大。根据本发明的碳小片没有显示出这个缺点。因为这些碳小片不是由离散的、可滑动的单个部分组成的,而是由一个碳骨架或多个连接在一起的碳骨架形成的。

[0059] 这种碳骨架适合于用纳米颗粒进行涂覆并且因此也可以用作蓄电池的阴极材料、以及如上所述的这些应用。

[0060] 有利的是,这些碳小片所具有的层结构具有在从 $10\text{ }\mu\text{m}$ 到 $200\text{ }\mu\text{m}$ 范围内、优选在从 $30\text{ }\mu\text{m}$ 到 $100\text{ }\mu\text{m}$ 范围内的中位层厚度。

[0061] 碳小片的层结构反映了 SiO_2 模板的层状的、各向异性的质量分布。小于 $10\text{ }\mu\text{m}$ 的层厚度可能导致该碳小片很小的机械稳定性。具有大于 $200\text{ }\mu\text{m}$ 厚度的碳小片在其厚度上更加不均匀。

[0062] 在使用碳小片来生产锂离子蓄电池的电极层时,在理想状态下,碳小片的层厚度是处于电极层厚度的数量级上。由此避免了在这些更小的、离散的碳颗粒之间的过渡电阻,或使其最小化。

[0063] 为了生产此类的电极,将这些碳小片分散在一种液体中并且借助已知的方法进一步加工成多孔碳层。

[0064] 在作为生产多孔碳制品的模板的用途方面,上述目的是根据本发明以如下方式实现的:将一种 SiO_2 灰体用于此目的。

[0065] 合成的 SiO_2 是能够在使用有价值的起始材料的情况下借助于灰料沉积方法在工业规模下相对廉价地生产的。来自合成的 SiO_2 的灰料体的突出之处在于良好的热耐受性以及各向异性的孔分布,这使得该灰料体适合于直接用作模板。

实施例

[0066] 以下借助一个实施例和附图来详细说明本发明。在附图中：

[0067] 图 1 一种用于生产 SiO_2 灰料体的设备的示意图；

[0068] 图 2 在该灰料体纵轴的方向上观看的、一种灰料体的计算机断层摄影图；

[0069] 图 3 处于具有分层孔结构的 SiO_2 灰料体的形式的模板的 REM 摄影图；

[0070] 图 4 相对于图 3 放大 10 倍的 SiO_2 灰料体的 REM 摄影图；

[0071] 图 5 使用根据图 3 的灰料体而获得的碳制品的 REM 摄影图；以及

[0072] 图 6 根据图 5 的碳制品的孔径分布的图表，是通过水银孔隙测定法测得。

[0073] 在图 1 中显示的装置是用于生产 SiO_2 灰料体。沿着氧化铝的支撑物管 1 安排有多个排列在一行中的火焰水解燃烧器 2。这些火焰水解燃烧器 2 安装在一个公共的燃烧器模块 3 上，该燃烧器模块平行于支撑物管 1 的纵轴 4 在两个相对于纵轴 4 而言位置固定的折返点之间往复运动，并且该燃烧器模块垂直于该纵轴是可移动的，如有向箭头 5 和 6 所显示的。燃烧器 2 由石英玻璃制成，其彼此间距为 15 cm。

[0074] 这些火焰水解燃烧器 2 分别配有一个燃烧器火焰 7，其主传播方向 8 垂直于支撑物管 1 的纵轴 4 而延伸。借助这些火焰水解燃烧器 2，将 SiO_2 颗粒沉积在围绕其纵轴 4 旋转的支撑物管 1 的圆柱形罩面上，这样逐层地建立起具有 400 mm 外径的工件 11。单独的 SiO_2 灰料层在中间部分具有 50 μm 的厚度。

[0075] 向这些火焰水解燃烧器 2 分别供应作为燃烧器气体的氧气和氢气，以及作为用于形成 SiO_2 颗粒的进料的 SiCl_4 。燃烧器模块 3 在此以两个燃烧器间距（即 30 cm）的幅度往复运动。在沉积过程中，将工件表面 12 上的中位温度设定为约 1200 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0076] 在沉积过程结束之后，获得了由一个多孔 SiO_2 灰料制成的管（灰料管），其长度为 3 m、外径 400 mm、且内径 50 mm。同样将构造该灰料管时的温度保持得较低，这样使得 SiO_2 灰料具有 22% 的、较小的中位相对密度（相对于石英玻璃的密度 2.21 g/cm^3 ）。

[0077] 将该灰料管经受计算机断层摄像检查（CT-检查）。在此，在该灰料管的长度上以 X 射线照穿。所获得的摄影图使得能够获得对 SiO_2 质量分布以及灰料管的轴向和径向层结构的强度和均匀性的定性和定量的描述。

[0078] 图 2 显示了对应的 CT 摄影图。在这种摄像技术中，具有相对较高密度的区域显示为明亮的平面区域。通过显著的亮度区别，可以明显辨认出彼此平行延伸的、具有 50 μm 层厚度的多个层。

[0079] 根据图 3 和图 4 的灰料体的 REM 摄影图显示了具有多个尺寸不同的、彼此相连的孔和空隙的一种骨架结构。从图 4 尤其可以明显地辨认出，该骨架结构是由多个独立的球状的并且彼此共生（verwachsenen）的 SiO_2 次级颗粒组成的。它们形成了一种有细小裂纹的表面，更大的孔隙通道式地贯穿该表面。根据 BET 方法（DIN ISO 9277, 2003 年 5 月）测量内部比表面积所给出的测量值是约 20 m^2/g 。

[0080] 该灰料体用作生产多孔碳的模板。为此，将该灰料体引入中间相沥青在 THF 中的溶液的浸渍浴中。随后将浸渍后的材料干燥。重复这种浸渍步骤和干燥步骤，直到不再残留有明显的、空的孔体积为止。

[0081] 如此获得的、由灰料体制成的生坯骨架和干燥后的沥青层就通过加热而在氮气中煅烧。这样形成了由石英玻璃和碳制成的骨架式复合结构，它具有约 100 m^2/g 的比表面积（根据 BET）。相对于 SiO_2 灰料体的比表面积提高可能是来自碳涂层的精细结构化作用。

[0082] 去除 SiO_2 基质材料是通过将浸渍后的灰料体引入氢氟酸浴中而进行的。在蚀刻掉 SiO_2 骨架之后,如此获得的多孔碳模制品经受清洗、干燥、以及在真空下约 2500°C 的温度下的另一个煅烧步骤,以便进一步石墨化。

[0083] 如此获得的碳制品具有类石墨的、层状的构造,并且多个层组成了小板状或小片状的形态,这种形态是弯曲的并且能够较容易地压碎。具有约 $50\text{ }\mu\text{m}$ 中位厚度的这些独立的、类似纸质的层是来自 SiO_2 灰料体的原始层结构。

[0084] 图 5 的 REM 摄影图显示了如此获得的、由多孔碳制成的模制品的孔结构。该图展示了原始的球状 SiO_2 次级颗粒的反向印模(Negativabdrücke),并且在其他方面与该模板的孔结构类似。它的突出之处尤其在于一种分层的孔结构,其中有多数相对较大的孔通道(大孔),这些孔通道穿过了一个在其他部分有精细裂纹的表面结构。根据 BET 方法测量内部比表面积给出了约 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 的测量值,也就是约为由碳和石英玻璃制成的复合体的比表面积的两倍。

[0085] 图 6 的图表显示了多孔碳的孔径分布。在左侧的坐标上是以 $[\text{cm}^3/\text{g}]$ 计的累积孔体积 V_c ,右侧的坐标是以 $[\%]$ 计的相对孔体积 V_r ,针对以 $[\text{nm}]$ 计的孔直径 D 。在此可以看到,所示出的测量结果是通过水银孔隙度测量法获得的。这种技术的基础是,使未浸润的液体水银在压力下渗透到一个多孔系统中。这个方法在大孔至较大的中孔范围内提供了关于孔径分布、孔体积、表观和实际密度的信息,然而不能用于纳米范围内的孔。

[0086] 可以辨认出,这种多孔碳的突出之处在于宽的孔径分布,该孔径分布从 5 nm 直至 100000 nm 并且显示出在约 400 nm 的孔径处的最大值。从此获得的内部比表面积为约 $27\text{ m}^2/\text{g}$ 。与根据 BET 方法所获得 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 左右的值之间的差异可以按如下方式解释:占据整个内表面中最大比例的、处于纳米范围内的孔不能通过这种测量而测定。

[0087] 这种碳制品被用作生产可再充电锂离子电池的阳极的起始材料。为此,将其粉碎并且接收在一种分散体中,并借助一般的方法加工为电极。其中仍然保留了这些颗粒的小板式或小片式形态及其宽的孔径范围以及分层的孔结构。这是锂离子电池的较高的快速充电能力的前提。

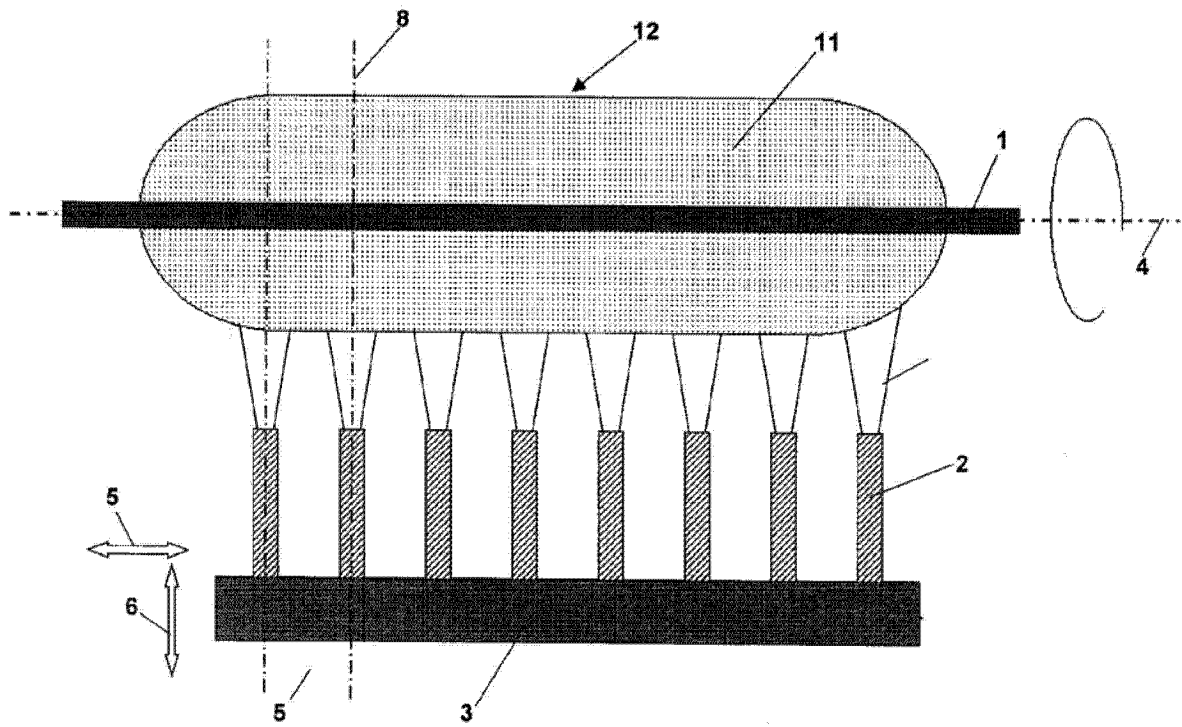


图 1

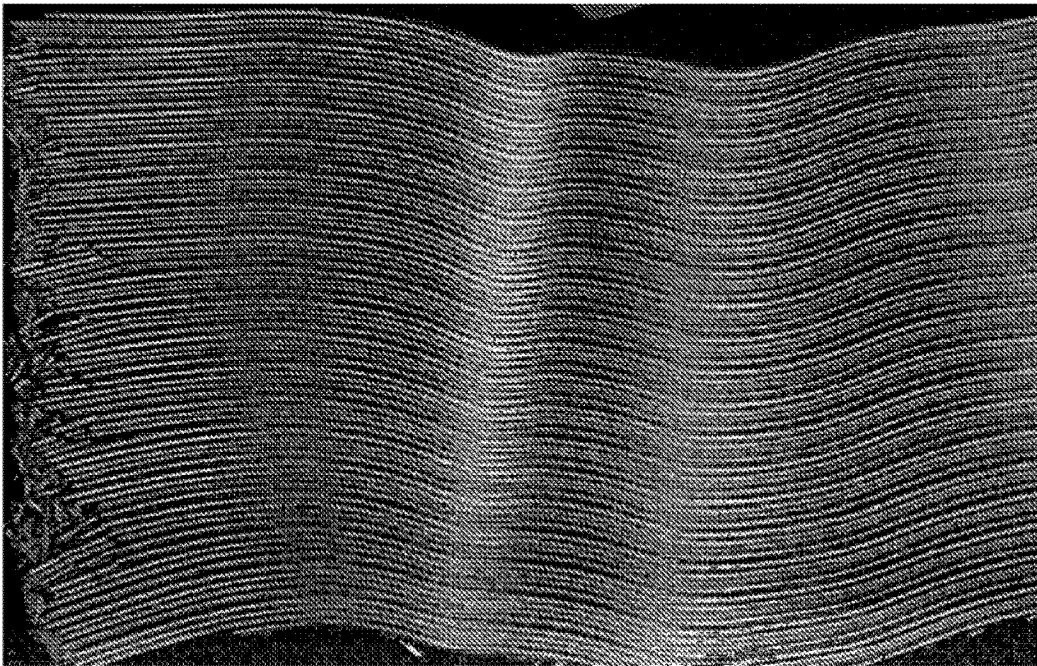


图 2

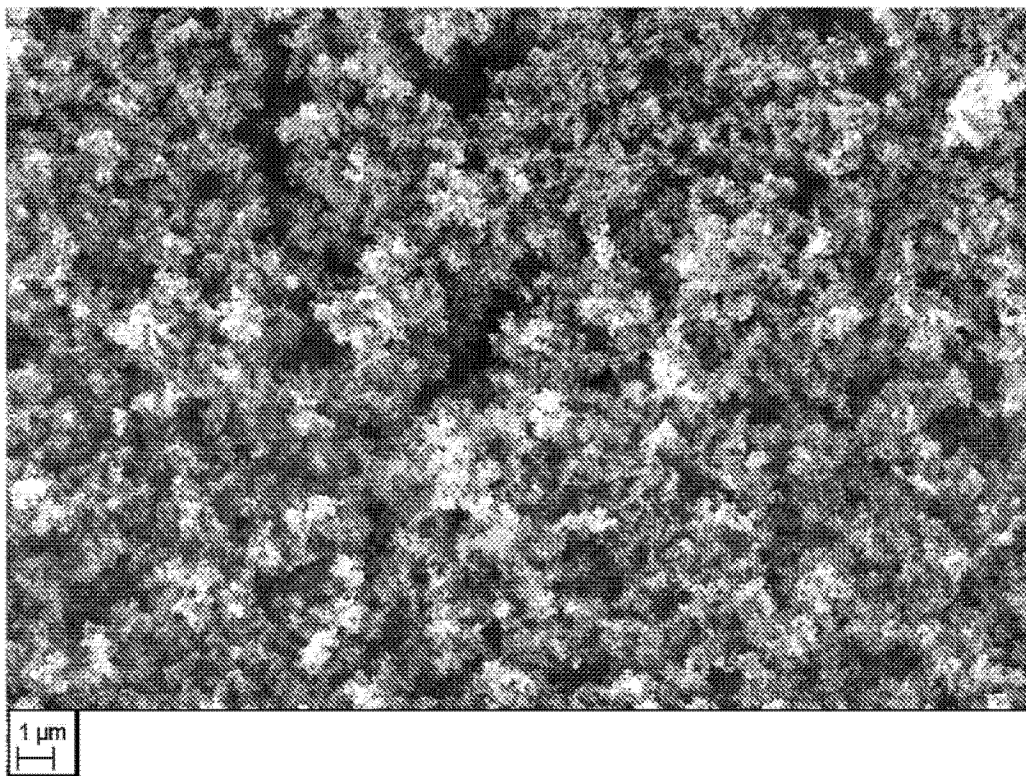


图 3

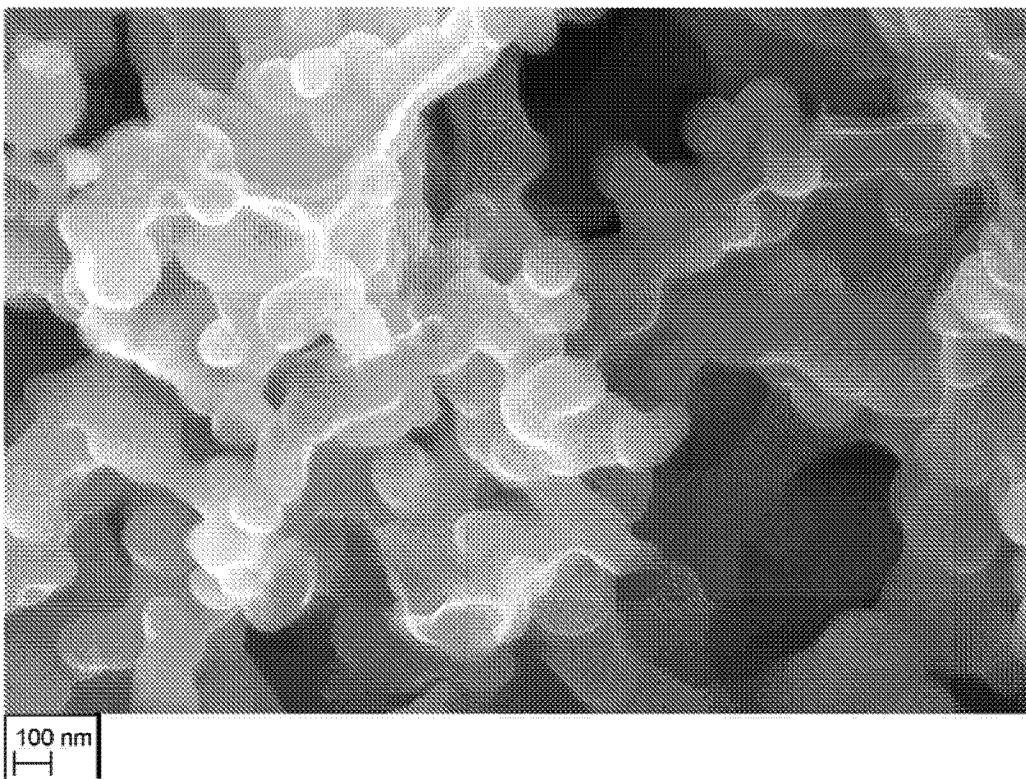


图 4

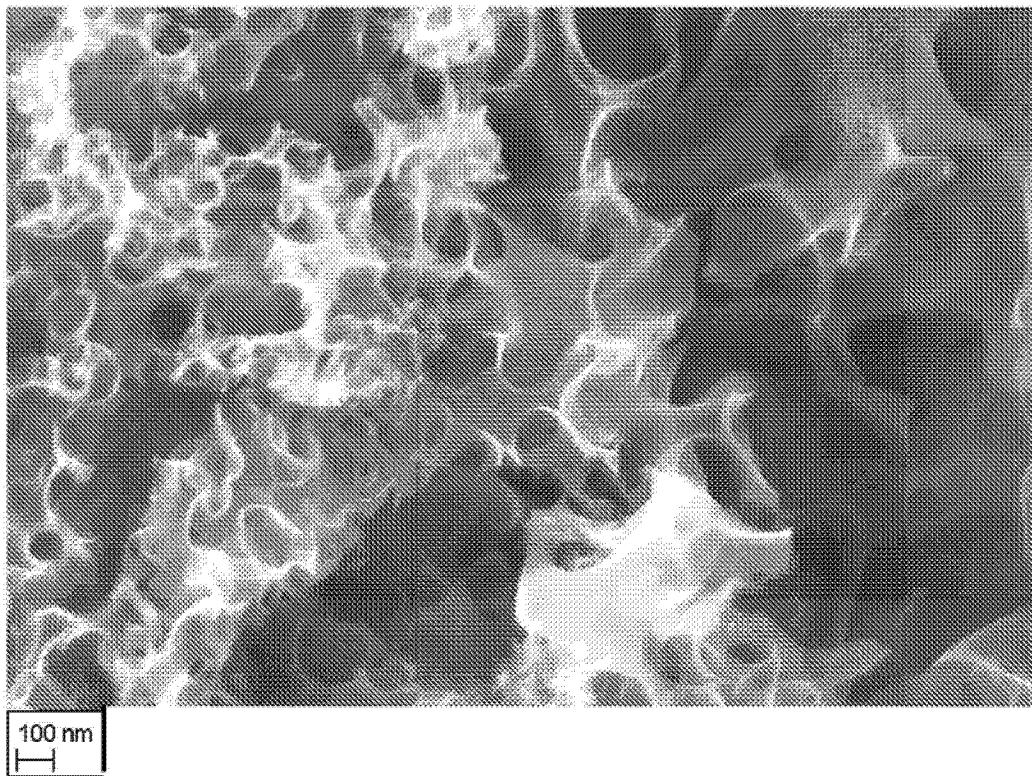


图 5

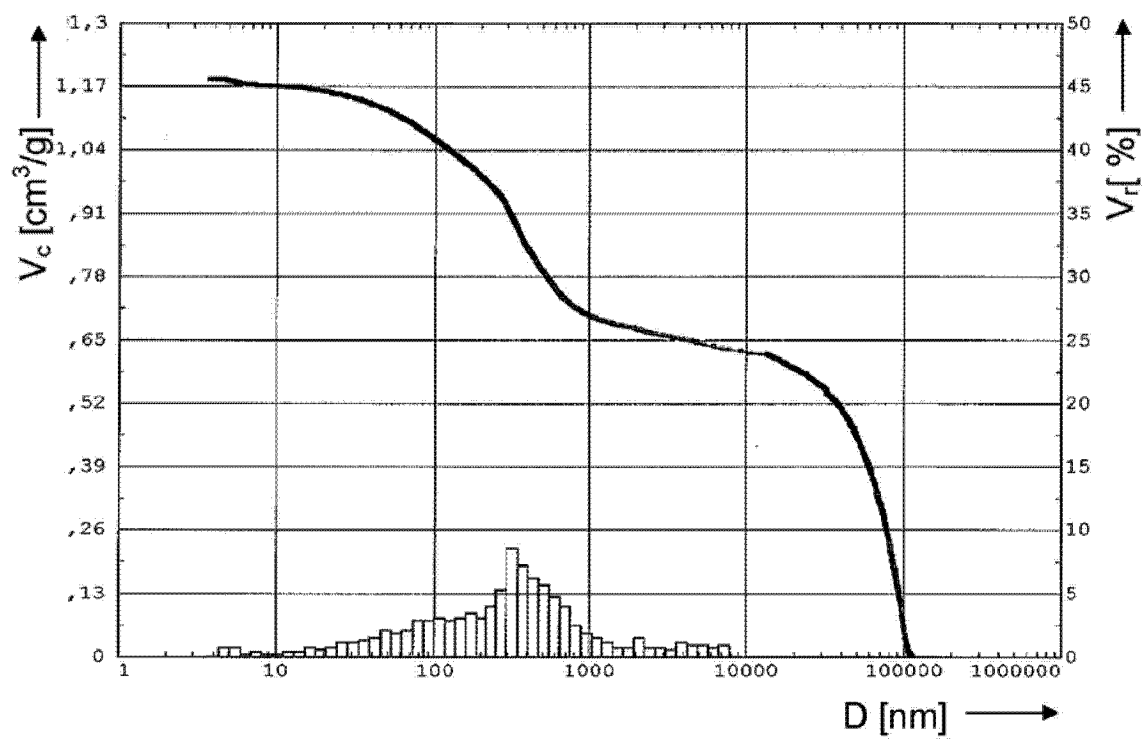


图 6