[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl[7]
C04B 38/00
C04B 35/52

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 98807729.9

[43]公开日 2000年9月6日

[11]公开号 CN 1265638A

[22]申请日 1998.5.29 [21]申请号 98807729.9
[30]优先权
[32]1997.5.30 [33]RU [31]97109619
[86]国际申请 PCT/EP98/03204 1998.5.29
[87]国际公布 WO98/54111 英 1998.12.3
[85]进入国家阶段日期 2000.1.28
[71]申请人 弗伦顿有限公司
地址 英国马恩岛
[72]发明人 瑟吉·K·戈德伊夫
罗伯特·G·阿瓦尔布茨
阿列克山德罗·E·克拉夫特吉克
瓦西利吉·V·索科洛夫
塔特加娜·V·马扎埃娃
阿拉·格雷钦斯卡娅

[74]专利代理机构 柳沈知识产权律师事务所
代理人 巫肖南

权利要求书4页 说明书13页 附图页数2页

[54]发明名称 生产多孔碳制品的方法及由其生产的制品

[57]摘要

本发明涉及一种生产多孔碳制品的方法，包括形成具有传递孔隙的半成品及通 过热化学处理在所述半成品中形成纳米孔的步骤。按照本发明将该半成品制成为一种含碳硬骨架，其结构内含有一种或数种碳化物颗粒，经选择和排列使该 制品容积内形成预定纳米孔径、纳米孔容及纳米孔分布。

ISSN1008-4274

权　利　要　求　书

1、一种生产多孔碳制品的方法，包括形成具有传递孔隙的半成品和采用热化学处理的方法在所述半成品中形成纳米孔隙，其特征在于使该半成品形成含碳硬骨架，其结构中含有一种或数种碳化物的颗粒，经选择及排列使之在整个制品容积内形成预定的纳米孔径及预定纳米孔容和预定纳米孔分布。

2、按照权利要求 1 的方法，其特征在于选择以门捷列夫周期表 III 、IV、 V 或 VI 族元素的碳化物作为碳前体。

3、按照权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于对形成似狭槽结构碳的碳化物，是根据所指定的纳米孔尺寸对该碳化物的物理化学常数之间的关系对该碳化物加以选择的:

$$X = Z \cdot (1 - R)/R \quad ----- \quad (1)$$

式中 X = 指定的纳米孔径， nm；

Z = 0 .65 - 0.75 nm;

$$R = \upsilon M_c \rho_k / M_k \rho_c$$

式中 M_c - 碳的分子量， 克/摩尔;

M_k - 碳化物的分子量，克/摩尔 ；

ρ_k - 碳化物的密度，克/立方厘米;

ρ_c - 碳的密度，克/立方厘米;

υ - 碳化物分子中碳原子数。

4、按照权利要求 1 - 3 任意项的方法，其特征在于该碳化物颗粒混合物的配方根据所需纳米孔径分布采用下述关系式加以选择:

$$\psi_i = K_i \varphi / \sum_{i=1}^{n} K_i \varphi_i$$

ψ_i - 纳米孔总容积中尺寸为 x_i 的纳米孔容积份数;

φ_i - 在颗粒混合物中第 i 种碳化物的容积份数;

n - 碳化物的数目;

$K_i = 1 - \upsilon M_c \rho_{ki} / M_{ki} \rho_c$

式中 M_c 碳的分子量，克/摩尔 ；

M_{ki} - 第 i 种碳化物的分子量，克/摩尔；

ρ_{ki} - 第 i 种碳化物的密度，克/立方厘米；

ρ_c - 碳的密度，克/立方厘米；

υ - 碳化物分子中碳原子数。

5、按照权利要求 1 - 4 任意项的方法，其特征在于成形步骤包括成形一种或数种碳化物颗粒的中间体，然后于气态烃或烃混合物的介质中在温度超过该烃或烃类的分解温度下对这种中间体进行处理，直至该中间体的质量增加至少 3 %。

6、按照权利要求 1 - 5 任意项的方法，其特征在于成形该中间体，使之孔隙率达 30 - 70% 容积，优选 35 - 50 %容积。

7、按照本发明权利要求 1 - 6 任意项的方法，其特征在于按照下述公式确定孔隙率对该中间体进行成形：

$$\varepsilon_0 = [\,1 - v_{np} / \sum_{i=1}^{n} K_i \varphi_i\,] \cdot 100$$

ε_0 - 中间体孔隙率 体%；

φ_i - 粉状混合物中的第 i 种碳化物的容积份数；

v_{np} - 最终制品中的纳米孔预定容积份数。

$K_i = 1 - \upsilon M_c \rho_{ki} / M_{ki} \rho_c$

式中 M_c - 碳的分子量，克/摩尔；

M_{ki} - 第 i 种碳化物的分子量，克/摩尔；

ρ_{ki} - 第 i 种碳化物的密度，克/立方厘米；

ρ_c - 碳的密度， 克/立方厘米；

υ - 碳化物分子中碳原子数。

8、按照权利要求 1 - 7 任意项的方法，其特征在于该处理过程在烃或烃类的介质中进行，直到该中间体的质量变化符合下述关系式为止：

$$\Delta m = Q\,(\varepsilon_0 - v_{tr}) / (1 - \varepsilon_0)$$

式中 Δm - 中间体质量相对变化，克/克；

ε_0 - 中间体的孔隙率，体积%；

v_{tr} - 传递孔预定容积量，体积%；

$Q = \rho_c/\rho_{mix}$

式中 ρ_c - 碳的密度，克/立方厘米

ρ_{mix} - 碳化物混合物的密度，克/立方厘米。

9、按照权利要求 1 - 8 任意项的方法，其特征在于该中间体采用压制方法成形。

10、按照权利要求 1 - 8 任意项的方法，其特征在于该中间体是采用滑移浇铸、带条浇铸或浆液浇铸的方法成形。

11、按照权利要求 1 - 10 任意项的方法，其特征在于天然气用作烃的混合物。

12、按照本发明权利要求 1 - 11 任意项的方法，其特征在于在烃混合物介质中的处理是在 750 - 950°C 下进行的。

13、按照权利要求 1 - 10 任意项的方法，其特征在于在该中间体处理过程中所用的烃类至少一种是选自乙炔、甲烷、乙烷、丙烷、戊烷、己烷、苯及其它衍生物。

14、按照权利要求 1 - 10 或权利要求 13 任意项的方法，其特征在于在烃介质中的处理是在 550 至 1200°C 下进行的。

15、按照权利要求 1 - 14 任意项的方法，其特征在于热化学处理是在诸如氯化物的气态卤素的介质中进行的。

16、按照权利要求 1 - 15 任意项的方法，其特征在于该热化学处理是在 350 至 1200°C 下进行的。

17、按照权利要求 1 - 16 任意项的方法，其特征在于构成中间体的碳化物或几种碳化物的颗粒在其整个容积中是均匀排列的。

18、按照权利要求 1 - 16 任意项的方法，其特征在于构成中间体的碳化物或几种碳化物的颗粒在其整个容积中是非均匀排列的。

19、一种具有纳米孔和传递孔的多孔碳制品，其特征在于传递孔隙的容积为 10 - 55%。

20、按照权利要求 19 的制品，其特征在于纳米孔隙的容积为 15 - 50%。

21、按照权利要求 19 或 20 的制品，其特征在于纳米孔的孔径峰值在 0.8 及/或 3.5 纳米。

22、按照权利要求 19 - 21 中任意项的制品，其特征在于纳米孔在

整个容积中是均匀分布的。

23、按照权利要求 19 - 21 中任意项的制品，其特征在于纳米孔在整个容积中是非均匀分布的。

24、按照权利要求 20 的制品，其特征在于当用作双电层电容器时具有至少 30F/g 的比电容。

说　明　书

生产多孔碳制品的方法
及由其生产的制品

技术领域

本发明涉及一种生产多孔碳制品的方法，包括形成具有传递孔隙的半成品及通过热化学处理在所述半成品中形成纳米孔的步骤。本发明也涉及用所述方法生产的制品。

发明背景

从 Breslavets, K.S 等人著“冷冻吸附泵//碳吸附剂中的管式制品及其工业应用”一书中(莫斯科，科学出版社， 1983， p 243)，得悉一种生产多孔碳制品的方法。该方法包括对一种由碳化硅粉末及作为粘结剂的工业合成树脂所组成的膏状物进行成形或挤出生产所需制品的步骤。在此情况下，材料结构中形成传递孔，其孔径在 100nm 以上。然后在惰性介质中加以碳化，增强该制品，并使之结构更为均匀。再将制品在 900 至 1000 °C 下用氯进行热化学处理，使碳化物转变为碳。在此步骤中，在制品容积中形成了孔径小于 10nm 的纳米多孔结构。

采用聚合树脂作为粘结剂，对达到高的机械强度有防碍，因为碳化树脂机械强度低。树脂破坏过程伴随着生成碳的过程，这种碳也参与到纳米孔隙形成过程中，但所形成的孔隙尺寸实际上是不可控制的。因而不可能用已知方法生产预定吸附性能的材料。

用已知方法生产的制品是一种与树脂碳化产物粘结一起的碳材料，其孔隙率为 65% 至 75%的。 在这种情况下，一部分孔隙(30%至 32%)属于传递孔，其孔径大于 100 nm，而其它孔的孔径在 10 nm 以下。

用已知方法得到的制品，由于不可能控制其孔径，也不能控制传递孔隙及纳米孔隙二者的容积含量，应用受到了限制。

已知具有高纳米孔隙率的许多所谓活性炭，但这些材料的孔径分布非常宽，而且也是未加控制的，参阅“碳”一书(John Wiley & Son 出版社，纽约， 1988, USA)。

的方法。这两种孔是孔径小于１０nm的具有吸附性能的孔和孔径大于１００nm能将组分输送至参与吸附的孔。按照这种方法生产的制品可用于与医药技术中吸附及吸收过程相关的不同工艺领域，诸如从液体或气体中选择吸附某个组分，电化学电极等。

本发明目的在于使生产整个制品容积中具有传递孔隙率和预定纳米孔径、孔容及孔分布的多孔碳制品成为可能。

发明概述

采用包括构成一种具有传递孔隙的半成品和通过热化学处理在所述半成品中形成纳米孔的步骤，生产多孔碳制品的方法，本发明的目的是可以达到的，该方法特征在于制成一种含刚性的碳骨架的半成品，其结构内含一种或数种碳化物颗粒，并经选择和排列使该制品容积内形成预定纳米孔径、纳米孔容及纳米孔分布。采用这种方法，可以生产出具有可控及预定的纳米孔，传递孔和纳米孔之间容积比最佳，以及机械强度高和形状复杂的材料。

在一组优选实施方案中，选择了门捷列夫周期表中 III 、IV 、V 或 VI 族元素的碳化物作为碳前体。对用于形成具有所设想的似狭孔状(slot－like)结构碳的碳化物，根据所指定的纳米孔径与该碳化物的物理化学常数间的关系来选择该碳化物：

$$X = Z \cdot (1 - R)/R$$

式中 X = 所指定的纳米孔径， nm ；

Z = 0 .65 － 0.75 nm;

$R = \upsilon M_c \rho_k / M_k \rho_c$

式中 M_c 碳的分子量，克/摩尔；

M_k －碳化物的分子量，克/摩尔；

ρ_k －碳化物的密度，克/立方厘米；

ρ_c －碳的密度，克/立方厘米;

υ －碳化物分子中碳原子数。

碳化物颗粒混合物的配方按照所需纳米孔径分布采用以下的关系式加以选择：

$$\psi_i = K_i \varphi_i / \sum_{i=1}^{n} K_i \varphi_i$$

式中 ψ_i - 纳米孔总容积中孔尺寸 X_i 的纳米孔容积份数；

φ_i - 在颗粒混合物中第 i 种碳化物的容积份数；

n - 碳化物数目；

$K_i = 1 - \upsilon M_c \rho_{ki} / M_{ki} \rho_c$

式中 M_c - 碳的分子量，克/摩尔 ；

M_{ki} - 第 i 种碳化物的分子量，克/摩尔 ；

ρ_{ki} - 第 i 种碳化物的密度，克/立方厘米；

ρ_c - 碳的密度， 克/立方厘米

υ - 碳化物分子中碳原子数。

该成形步骤包括成形一种或数种碳化物颗粒的中间体，然后在气态烃或烃混合物的介质中于温度超过该烃或烃类的分解温度下处理这种中间体，直至该中间体的质量增加至少 3 %为止，和形成中间体的孔隙率达 30 - 70%(体)，优选 35 - 50 %(体)。此外，该中间体形成具有用下述公式确定的孔隙率：

$$\varepsilon_0 = [1 - \upsilon_{np} / \sum_{i=1}^{n} K_i \varphi_i] \cdot 100$$

ε_0 - 中间体容积率 (体)%；

φ_i - 颗粒混合物中第 i 种碳化物容积份数；

υ_{np} - 最终制品中的纳米孔预定容积份数。

$K_i = 1 - \upsilon M_c \rho_{ki} / M_{ki} \rho_c$

式中 M_c 为碳的分子量，克/摩尔 ；

M_{ki} - 第 i 种碳化物的分子量，克/摩尔 ；

ρ_{ki} - 第 i 种碳化物的密度，克/立方厘米；

ρ_c - 碳的密度， 克/立方厘米； υ - 碳化物分子中碳原子数，

在气态烃或烃类介质中的处理过程一直进行到该中间体的质量按照下述关系式变化：

$$\Delta m = Q (\varepsilon_0 - v_{tr}) / (1 - \varepsilon_0)$$

式中 Δm - 中间体质量相对变化，克/克；

ε_0 － 中间体的孔隙率，(体)%；

v_{tr} － 传递孔预定容积量，(体)%；

$Q = \rho_c/\rho_{mix}$

式中 ρ_c －碳的密度，克/立方厘米

ρ_{mix} －碳化物混合物的密度，克/立方厘米。

中间体可压制成形。当然其它众所周知的成型方法，诸如滑移浇铸、带条浇铸、浆液浇铸、注塑等均可使用。天然气可用作烃类混合物，烃介质中的处理在 750 至 950°C 下进行。

另一方面，用于在烃介质中进行中间体处理的烃至少有一种选自乙炔、甲烷、乙烷、丙烷、戊烷、己烷、苯及它们的衍生物，而且烃介质中的处理是在 550 至 1200°C 下进行。

热化学处理是于 350 至 1200°C 下在气态卤素介质中进行，并产生挥发性卤化物，诸如氯化物。

形成中间体的碳化物颗粒或碳化物在其整个容积内排列是均匀或不均匀的。

本发明也涉及一种多孔碳制品，具有纳米孔和传递孔，其特征在于传递孔容积为 10 － 55%，而纳米孔容积 为 15 － 50%。纳米孔径在 0.6 － 3.5 纳米的范围，在整个制品的容积内纳米孔是均匀或不均匀分布的。

下述术语是当前使用的：

－孔径大于 100nm 的孔隙－为传递孔隙，或大孔隙；

－ 孔径小于 10nm 的孔隙－为纳米孔隙。

这些术语用于这里是要揭示本发明的基本发明点。

附图简述

本发明将参照以下附图加以描述：

图 1 表示实施例 1 至 3 生产的材料性质表。

图 2 － 4 说明实施例 1 － 3 中样品的孔隙率数据。

本发明优选实施方案描述

按照本发明的方法包括以下步骤：

1)用门捷列夫周期表中 III 、IV 、V 及 VI 族元素的某一碳化物或若干碳化物的颗粒，形成刚性碳质骨架的传递孔隙半成品，其骨架结构内含选自所述族的某一碳化物或几种碳化物的颗粒，并按预定的顺序排

列，以便在此后的步骤中在整个制品容积内形成具备所希望的孔径、孔容及孔分布的传递孔隙及纳米孔隙；

2)在升高温度350至1200°C的范围内，优选500－1100°C的范围内，用诸如氯的气态卤素对所述半成品进行热化学处理，使步骤1中所得的半成品在整个容积内形成纳米孔隙；

目前对碳材料结构的说明，指出了在热化学处理过程中产生的纳米孔是通过使碳的石墨面有序或无序化而形成的，为简单起见，可考虑将其成形为狭孔，其宽度取决于所用形成具有传递孔隙半成品的碳化物类型。

这些理论的设想是与实验数据很一致的，使得本发明人可以发现下述具有这样结构的碳材料的关系式：

$$X = Z \cdot (1 - R)/R \qquad -------- \quad (1)$$

式中X为预定的纳米孔径，nm；

Z－按选自门捷列夫周期表中III、IV、V及VI族元素的若干碳化物结构所确定的实验因子，为0.65－0.75 nm;

$$R = \upsilon M_c \rho_k / M_k \rho_c$$

式中 M_c －碳的分子量，克/摩尔；

M_k －碳化物的分子量，克/摩尔；

ρ_k －碳化物的密度，克/立方厘米；

ρ_c －碳的密度，克/立方厘米

υ －碳化物分子中碳原子数。

通过一系列预备实验，有可选择出实际可获得预定纳米孔径所需的碳化物。

用已知的方法，将所选某种碳化物(粉末)的颗粒成形为孔隙在30－70%(体)的中间体，如采用有或暂时无粘结剂的压制、滑移浇铸、浆液浇铸等方法。成形的最后步骤，生产高机械强度和所需传递孔隙半成品，是在气体烃或烃类介质中于其分解温度以上的温度下对该中间体进行处理。

有可能采用天然气及/或至少一种选自乙炔、甲烷、乙烷、丙烷、戊烷、己烷、苯及它们衍生物的烃类。

在这些条件下，烃类分解发生反应如下：

$$C_mH_m \rightarrow mC + n/2\ H_2\uparrow \quad ---\quad (2)$$

同时所生成的高温碳在中间体容积的表面上和孔隙中沉积下来。

对初期孔隙所指定的范围是以以下事实为根据：孔隙率小于 30% 时，难于在制品中得到足够的传递孔容，使吸附物能进入纳米孔进行吸附过程，而孔隙在 70%以上时，该制品却无令人满意的机械强度。

35 - 50%(体)是优选的，因为采用任何现有成形半成品的方法，都易于达到这个数值，而且也可保证制品中传递孔与纳米孔之间的最佳比例。

选择适宜的颗粒尺寸及颗粒分布可以控制传递孔的孔径及孔分布。当然，成形过程中颗粒的可充填量也会影响半成品的孔隙。

为达到纳米孔预定容积所需的中间体孔隙率，采用以下的关系式进行具体数值的计算：

$$\varepsilon_0 = [1 - v_{np}/\sum_{i=1}^{n} K_i \varphi_i] \cdot 100 \quad ----(3)$$

ε_0 - 中间体孔隙率 (体)%；

φ_I - 粉状混合物中 第 i 种的碳化物容积份数；

υ_{np} - 最终制品中纳米孔的预定容积份数。

$K_i = 1 - \upsilon M_c \rho_{ki} / M_{ki} \rho_c$

式中 M_c 碳的分子量，克/摩尔 ；

M_{ki} - 第 i 种碳化物的分子量，克/摩尔 ；

ρ_c - 碳的密度， 克/立方厘米；

ρ_{ki} - 第 i 种碳化物的密度，克/立方厘米；

υ - 碳化物分子中碳原子数；

n - 混合物中碳化物数目。

用测量制品质量的方法来控制在所述介质中处理持续的时间。在质量变化至少 3 %时，强度足以允许该制品用于例如作为吸附元件、电容电极或色谱仪薄膜。

在质量变化 3 - 2 0 %时，该过程通常完成，可使该制品具备所需强度和其传递孔隙。上限或下限是根据不同密度的所述族的碳化物确定的。

实际上，对给定类型的碳化物在预定强度性质下，可利用实验表达式来获得能决定过程动力学的传递孔隙率的必要数值，这取决于孔隙中的活化剂。该表达式如下：

$$\Delta m = Q(\varepsilon_0 - v_{tr})/(1 - \varepsilon_0) \quad ----(4)$$

式中 Δm - 中间体质量相对变化，克/克；

ε_0 - 中间体的孔隙率，(体)%；

v_{tr} - 传递孔预定容积量，(体)%；

$Q = \rho_c/\rho_{mix}$

式中 ρ_c - 碳的密度，克/立方厘米；

ρ_{mix} - 碳化物混合物的密度，克/立方厘米。

为获得孔径不同的纳米孔制品，使之可能实现选择性过滤及吸附，应当选择一种以上的碳化物。为此目的，可采用公式(1)或实验确定的孔径的数值，下述关系式，经试验证实，可用来确定生产这种制品所需的混合物中每一碳化物的份数：

$$\psi_i = K_i \varphi / \sum_{i=1}^{n} K_i \varphi_i \quad ----(5)$$

式中 ψ_i - 纳米孔总容积中尺寸 X_i 的纳米孔容积份数；

φ_i - 在颗粒混合物中第 i 种碳化物的容积份数；

n - 碳化物数目；

$K_i = 1 - \upsilon M_c \rho_{ki}/M_{ki}\rho_c$

式中 M_c 碳的分子量，克/摩尔；

M_{ki} - 第 i 种碳化物的分子量，克/摩尔；

ρ_{ki} - 第 i 种碳化物的密度，克/立方厘米；

ρ_c - 碳的密度，克/立方厘米

υ - 碳化物分子中碳原子数。

为达到整个制品容积中纳米孔均匀分布，用均匀分布的各种碳化物的粉末来构成混合物(均质混合物)；如果要得到容积内按所需顺序均匀分布的纳米孔，可采用任何已知方法，按所需顺序如成层状的颗粒分布来制备混合物。

成形完成之后，得到容积中形成传递孔隙的含碳硬骨架的半成品，

可在热化学处理步骤中得到预定尺寸的均匀纳米孔。

为形成纳米孔隙，将所得半成品在５００至１１００℃下用氯气进行热化学处理。在按照下述反应使组成碳化物的元素的易挥发氯化物脱出后，形成纳米孔隙：

$$E_kC_f + (km/2n)Cl_2 \rightarrow k/n\,E_nCl_m + f\,C \quad --- \quad (6)$$

E_kC_f － 为主要碳化物；

k、f、n及m － 化学计量系数。

此处理一直进行至半成品的质量停止变化为止。

由所述方法生产的最终制品具有预定形状及尺寸，其结构为多孔碳骨架，在成形步骤中所得的传递孔隙占 10 － 55%，纳米孔隙占 15 － 50%。该制品包括一种或几种类型的纳米孔，每种类型都是以孔径分布狭窄为特征。骨架中碳含量在 95%以上，优选在 99%以上，即实际上所得制品是由纯碳组成，其强度高，在操作过程需要保持形状的条件下可延长使用寿命，扩大应用范围。

由于选择了适宜的碳化物和按发明人已定关系式的方法在事先预定的条件下进行成形，可得到具有与制品控制目的相符的纳米孔径、孔容及孔分布的最终制品。

在实现所述方法可能使用的成形方法中，可以提及的有压制、滑移浇铸、带条浇铸及浆液浇铸。

成形后的中间体是在选自乙炔、甲烷、乙烷、丙烷、戊烷、己烷、苯及它们的衍生物中的至少一种烃介质中进行处理的。当选用所述组合的烃类时，最佳温度范围为 550 至 1200°C，这些烃类的分解温度也正在这个范围。也有可能采用天然气，在这种情况下，保持温度在 750 － 950 °C 的范围是最适宜的。

卤化按已知方法进行，选择在 350 － 1200°C 的温度范围，这取决于初始碳化物的性质和所形成的易挥发卤化物。在这些条件下，制品中组成碳化物的元素的易挥发卤化物，按照类似于反应(6)的反应被完全脱出。但是只能使用在这样通行的温度下不与碳发生反应的卤素和卤化物。

采用下述实施例对本发明权利要求的概念进一步加以说明。

实施例 1

这是一个生产片状制品的实施例，其尺寸 d=20 mm， h = 5 mm，纳米孔径为 0.8 nm，纳米孔容为 0.3 立方厘米/立方厘米，并均匀分布在整个制品容积中，它适宜于在其表面上形成在电解质溶液中电容高的双电层。

为生产根据前述已得关系式(1)对 x = 0.8 nm 的制品，选用了碳化钛粉末。在公式(1)中代入碳化钛和碳的分子量及密度值(M_c=12 克/摩尔; ρ_c=2.2 克/立方厘米; $\rho_k = \rho_{TiC}$ = 4.92 克/立方厘米; $M_k = M_{TiC}$ = 59.88 克/摩尔)，即得下述：

R=12 · 4.92/59.88 · 2.2=0.488， X=Z(1 − 0.488)/0.488 = 1.232Z nm;

因此，当 Z 在范围 0.65 − 0.75 范围时，所产生的碳材料的纳米孔径将在 0.8 − 0.92 的范围。

为了获得预定容积的纳米孔(v_{np} = 0.3 立方厘米/立方厘米)，在处理之前，通过关系式(3)确定中间体所需孔隙率，式中φ_i = 1， n = 1：

ε_0=[1 − 0.3 /(1 − 0.448)] · 100 = 46%

为生产具有预定尺寸的及已得出了孔隙率的中间体，其所需 TiC 粉末的数量按下述关系式计算：

$m = \rho_k (100 - \varepsilon_0) \cdot v /100$

式中 v − 制品容积， $v = (\pi d^2/4)\, h$, 立方厘米

d − 为半成品的直径， 2 cm ；

h − 半成品的高度， 0.5 cm;

因此：

$m = 4.92(100 - 46)(3.14 \cdot 2^2/4) \cdot 0.5 = 5.01$ 克

高温碳沉积过程中，半成品所需质量变化按公式(4)计算，假设传递孔隙为 35%(体)，则；

Δm = [0.4476(46 − 35)/(100 − 46) · 100= 9.1%

用 5.01 克的粒度 20μm 的 TiC 粉末制备一种混合物。加入乙醇，其量为该混合物质量的 10%。然后，用水压机(P − 125)对该中间体进行压制成形，压力为 30 ± 1 MPa 。压制之后，于 150°C 下干燥此中间体 1 − 1.5 小时，直至完全脱出暂时粘结剂。

此后，采用在石英连续反应器内于天然气介质中在常压及 850 °C 下

热处理 12 小时直至质量变化 9.1%的方法，对在半成品进行高温碳沉积。

然后对样品进行氯化。氯化在等温石英反应器中 650°C 下进行 4 小时。再用氩气于 800 °C 下吹扫反应器，脱出反应区内和样品内表面的过剩氯。

所得材料的性质列于表 1 中。由表可以看出，采用气体孔隙仪测定纳米孔径的峰值与计算值相当。

将按照实施例 1 所制备的两个制品置于沸腾电解质溶液(20% KOH 溶液)中，用 20 % KOH 溶液加以饱和。对每一制品施加反向电压，使该材料的纳米孔容积内形成双电层。在这种情况下，在该材料中所形成的双电层的比电容为 37.8 F/g 。

实施例 2

这是一个生产一种片状制品的实施例，其尺寸 d = 30 mm， h = 3 mm，纳米孔容为 0.4 立方厘米/立方厘米，并均匀分布于整个制品容积中，选择了适宜于吸附有机物质的 Mo_2C 粉末。

为生产预定的纳米孔容(为 v_{np} = 0.44 立方厘米/立方厘米)，在压制之前，采用表达式(3)计算所需中间体的孔隙率，式中 M_{Mo2C}= 203.88 克/摩尔; ρ_{Mo2C} = 8.91 克/立方厘米; R = 0.238, φ_1= 1， n =1 ，结果得 ：ε_0 = 48 %。

按照实施例 1 的方法计算生产具有预定孔隙率的中间体所需碳化钼粉末的数量。此时计算粉末制品的数量为： m = 9.82 g 。

半成品在高温碳的沉积过程中所需质量变化，按关系式(4)计算，并假设传递孔隙为 40%(体)：得 Δm = 3.8%。

混合物制备、高温碳沉积及氯化过程均按实施例 1 的方法进行。

所得材料的性质见表 1 。从表可以看出，计算的纳米孔径 1.95 - 2.25 nm，这不同于按照图 3 及 4 的测定峰值 3.5 nm，表明 Mo_2C 可能不遵从关系式(1)的模型结构。

将所得制品置于含异辛烷蒸汽的干燥箱中，保持 24 小时。然后称重，确定该制品中异辛烷的吸附量，结果为 0.95 立方厘米/克。

实施例 3

这是一个生产直径 30 mm，高 5 mm，纳米孔径计算值为 0.8 nm 和 2.1 nm 并均匀分布于整个制品容积中的制品的实施例。为了得到根据前

述所得关系式(1)的制品，按照实施例 2 的测定值，对 $x_1 = 0.8$ nm 的，选择了碳化钛粉末，对 x_2=0.35 nm 的， 选择了碳化钼。

为了使两种尺寸纳米孔的体积含量相等，采用了按照公式(5)确定的内含 40%(体)碳化钼和 60%(体)碳化钛的混合物。这些碳化物的所需数量按照下式计算：

$\rho_{mix} = \varphi_1\rho_1 + \varphi_2\rho_2$

式中 φ_1、φ_2 为碳化钛和碳化钼的体积含量，分别为 $\varphi_1 = 0.4$, $\varphi_2 = 0.6$;

ρ_1、ρ_2 为碳化钛和碳化钼的密度，分别为 ρ_1 = 8.91 克/立方厘米、ρ_2 = 4.92 克/立方厘米;

因此，$\rho_{mix} = 0.4 \cdot 8.91 + 0.6 \cdot 4.92 = 6.52$ 克/立方厘米

因此碳化钼的质量份数为：

$\alpha_1 = 0.4 \cdot 8.91/6.52 = 0.55$ 重量份数；

碳化钛的质量份数为：

$\alpha_2 = 0.6 \cdot 4.92/6.52 = 0.45$ 重量份数。

按实施例 1 的条件制备及压制该混合物。

为了得到指定形状及尺寸的制品，按照下述关系式计算重量：

$m = \rho_{mix}(100 - \varepsilon_0) \cdot v/100$

式中 ρ_{mix} - 碳化物混合物的密度；

ε_0 - 中间体的孔隙率，(体)%；

v - 制品体积；立方厘米;

d - 制品直径, 3 cm；

h - 制品高度， 0.5 cm 。

中间体所需孔隙率按照关系式(3)加以选择。

将所指定的总纳米孔容 0.4 立方厘米/立方厘米的所述数值代入，则得：

ε_0 = [100-0.4/[1-12 · 8.91/2.2 · 203.88)0.4 +(1-12 · 4.92/2.2 · 59.88)

0.6]]100 ≈ 37%(体)，

因此所需的重量为：

$m = 6.52(100 - 37) \cdot (3.14 \cdot 5^2/4) \cdot 0.2/100 = 16.1$g

在实施例 1 的条件下对所得中间体进行热处理。高温碳的引入是在

实施例 1 的条件下进行的，直至按公式(4)在下述条件确定的该制品质量变化 7% 为止：

$v_{tr} = 20\ \%$(体)

$\Delta m = 0.337(37 - 20)/(100 - 37) \cdot 100 = 9.1\%$

所得半成品的氯化在实施例 1 的条件下进行。

实施例 1 - 3 生产样品的性质列于表 1 中。由表似乎可以看出,用 Mo_2C 形成的碳纳米孔结构不同于用碳化钛的。

将所制样品置于含四氯化碳蒸汽的干燥器中，保持时间 24 小时，然后称重，确定该制品所吸附的四氯化碳量，为 0.61 立方厘米/克。

注：

1)按照 GOST 473.4 - 81 静水压法测定总孔容。

2)在静态条件下，用苯吸附干燥器法测定纳米孔容，参阅“吸附工艺原理” Keltsev N.V.,著,莫斯科，化学出版社，1984，第 33 页。

3)按下述公式确定传递孔容：

$$v_{tr} = v_{\Sigma} - v_{np}$$

4) 采用汞及气体孔隙仪方法测定纳米孔径(分别按微晶学自动孔 III(Micromeretics Auto Pore III)及微晶学 ASAP 2010 法)。数据列于图 2 - 4 中。符号 Hg 表示汞孔隙仪输入数据，符号 BJH 表示用 BJH 法分析的气体孔隙仪脱附数据以及符号 Micro 表示用 Horvath - Kawazoe 法分析的气体孔隙仪数据。

由所列数据可以得出结论，一种用于生产包括传递孔和纳米孔的多孔碳制品的新方法已经开发形成，该方法可控制整个制品容积中纳米孔的孔径及孔分布以及两类孔隙的孔容。按照本发明的这种制品，由于存在所需尺寸的孔隙，可广泛用于物质的吸附及微计量、深冷液体和气体混合物的提纯及分离，如高多孔电极材料等。

采用本发明方法，有可能通过与在所生产材料中形成传递孔隙机理不相关的机理，生产纳米孔隙容积及孔道或孔隙。从而可能做到有目的地控制它们多孔结构的参数。例如在发展吸附材料中，在应用本发明时，可使下述参数最佳化：

1)制造由这些材料所制成的设备工作元件的适应性；

2)为提供高效吸附，在传递孔与纳米孔的容积之间的最佳关连；

3)机械强度；

4)增加导热系数使这些材料用于冷冻吸附的抽真空单元。

此外，本发明方法，除已指出的优点外，还可生产复杂形状的制品而只须用最少的机械加工，特别是，采用其它已知方法所不能得到的形状的制品。由于高的机械强度，按照本发明的制品可用于要求保持它们形状的条件。

说 明 书 附 图

实施例	碳化物组成重（%）	总孔容 [1], V_{tot} 毫升/毫升	纳米孔容 [2], V_{nano} 毫升/毫升	传递孔容 [3], V_{tr} 毫升/毫升	孔径计算值 [4] (nm)		孔径测定值 [5] (nm)	
					X_1	X_2	X_1	X_2
1	100% TiC	0,67	0,32	0,35	0.74-0.85		0.8	
2	100% Mo2C	0,80	0,39	0,41		1.95-2.25		3.5
3	45% TiC + 55% Mo2C	0.62	0.41	0.21	0.74-0.85	1.95-2.25	0.8	3.5

图 1

由 TiC 制成的碳材料

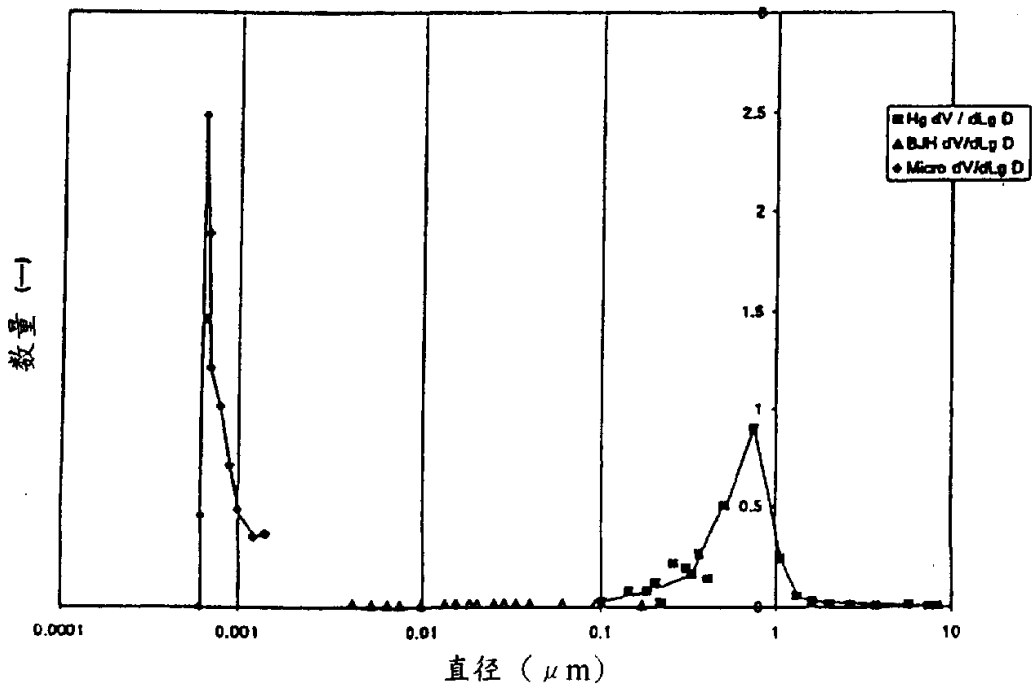

图 2

由 Mo_2C制成的碳材料

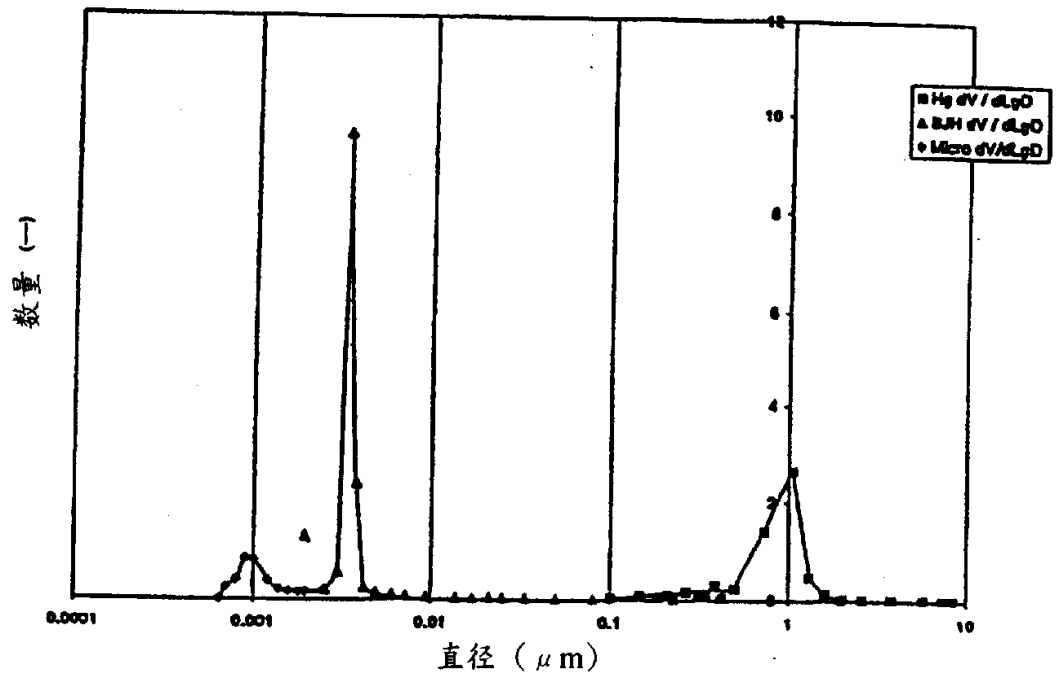

图 3

由 TiC 及 Mo_2C 制的碳

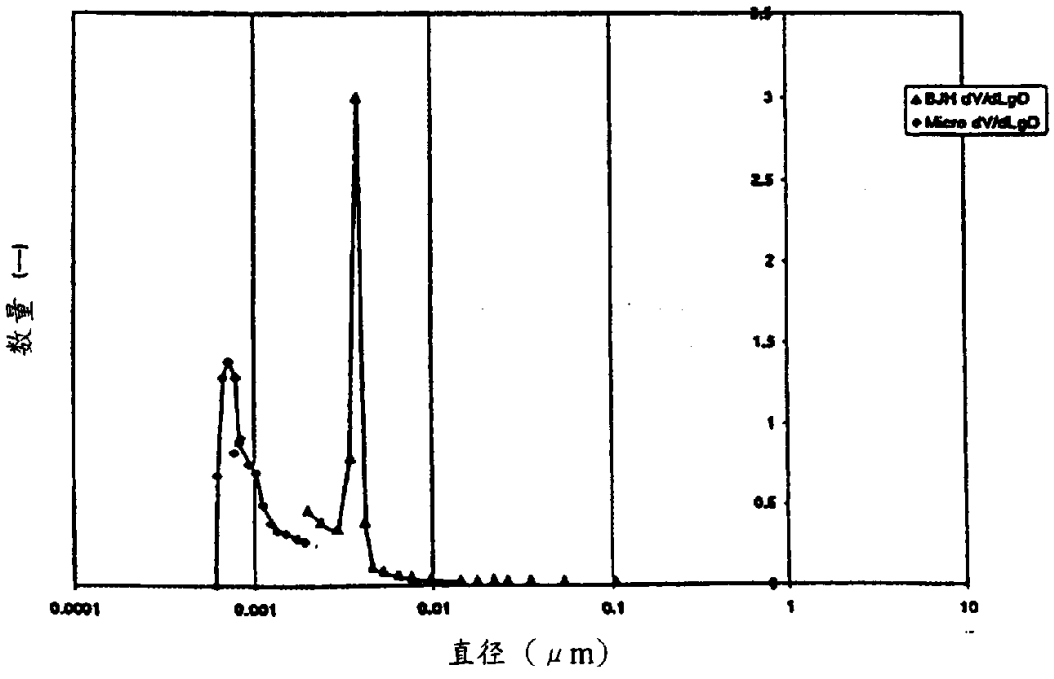

图 4