



(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 I593659 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：101107584

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 07 日

(51)Int. Cl. : C04B38/04 (2006.01)

C03B19/14 (2006.01)

H01M4/13 (2010.01)

(30)優先權：2011/03/23 德國

10 2011 014 875.2

(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)；霍夫曼
亞慶 HOFMANN, ACHIM (DE)

(74)代理人：李品佳

(56)參考文獻：

TW 200911708

CN 1835896A

C. Neumann, J. Becker, B. Jache, S. Diegelmann, L. Chuenchom, P. Adelhelm, B. Smarsly, J. Janek (2010) "Synthesis of novel hierarchically porous carbon by infiltration of anisotropic silica monoliths and application as anodic material in Lithium Ion batteries" The 15th International Meeting on Lithium Batteries.

審查人員：葉猷全

申請專利範圍項數：17 項 圖式數：2 共 19 頁

(54)名稱

以無機材料製造多孔性小顆粒之方法及其應用

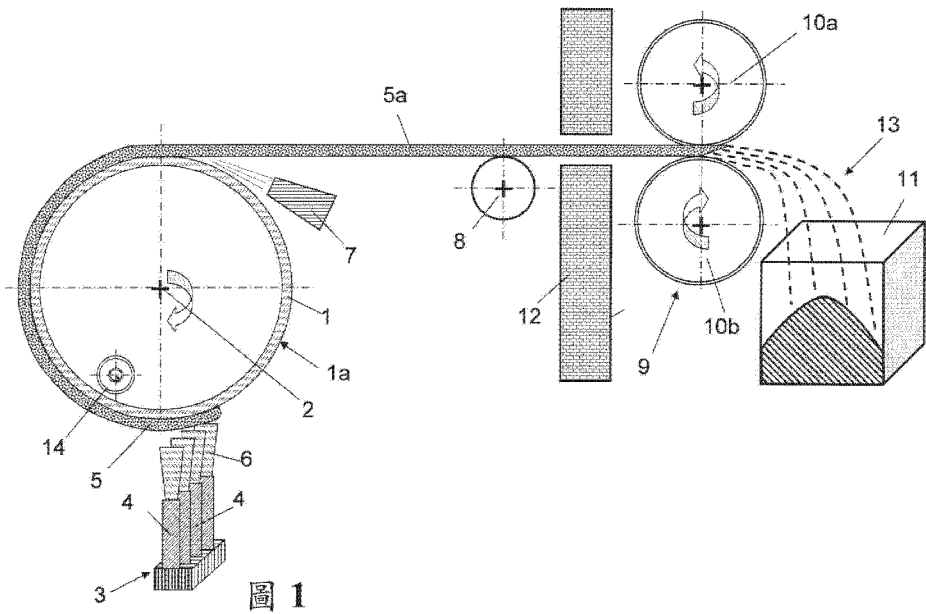
METHOD FOR PRODUCING POROUS GRANULATE PARTICLES OF INORGANIC MATERIAL AND USE THEREOF

(57)摘要

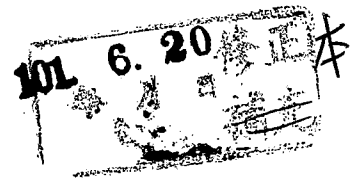
以多孔性無機材料製造小顆粒之方法，一般已知為生長製粒法或加壓製粒法。此處提出一種方法，該方法能以便宜且可重複製造之方式，來製造多孔性顆粒，該顆粒具有強烈階層式多孔性結構之特性，該方法包含下列方法步驟：(a)將使用材料流導入至一反應區內，在該區內，其使用材料係以熱解或水解方式轉化成材料之粒子，(b)在一沈積面上沈積出其材料粒子，以形成一層煤灰層，(c)加熱固化其煤灰層，使其變成多孔性煤灰片，(d)打碎煤灰片，使其變成多孔性小顆粒。

It is an object of the invention to provide a method which permits an inexpensive and also reproducible production of porous granulate with a stronger manifestation of a hierarchical pore structure. The method comprises the steps of feeding a feedstock material stream to a reaction zone in which the feedstock material is converted by pyrolysis or hydrolysis to particles from the inorganic material, depositing the particles on a deposition surface with formation of a soot layer, thermally consolidating the soot layer into a porous soot plate and comminuting the soot plate into the porous granulate particles made of the inorganic material.

指定代表圖：



- 符號簡單說明：
- 1 . . . 滾筒
 - 1a . . . 側面
 - 2 . . . 轉軸
 - 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



公告本

發明專利說明書

(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：101107584

※申請日：101.3.7

※IPC 分類：C03B³⁸/₀₄

C03B¹⁹/₁₄

一、發明名稱：(中文/英文)

H01M⁴/₁₃

以無機材料製造多孔性小顆粒之方法及其應用

Method for producing porous granulate particles of inorganic material
and use thereof

二、中文發明摘要：

以多孔性無機材料製造小顆粒之方法，一般已知為生長製粒法或加壓製粒法。此處提出一種方法，該方法能以便宜且可重複製造之方式，來製造多孔性顆粒，該顆粒具有強烈階層式多孔性結構之特性，該方法包含下列方法步驟：

- (a)將使用材料流導入至一反應區內，在該區內，其使用材料係以熱解或水解方式轉化成材料之粒子，
- (b)在一沈積面上沈積出其材料粒子，以形成一層煤灰層，
- (c)加熱固化其煤灰層，使其變成多孔性煤灰片，
- (d)打碎煤灰片，使其變成多孔性小顆粒。

三、英文發明摘要：

It is an object of the invention to provide a method which permits an inexpensive and also reproducible production of porous granulate with a stronger manifestation of a hierarchical pore structure. The method comprises the steps of feeding a feedstock material stream to a reaction zone in which the feedstock material is converted by pyrolysis or hydrolysis to particles from the inorganic material, depositing the particles on a deposition surface with formation of a soot layer, thermally

consolidating the soot layer into a porous soot plate and comminuting the soot plate into the porous granulate particles made of the inorganic material.

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 | 轉軸 |
| 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】

本發明係關於一種以無機材料製造多孔性小顆粒之方法。

此外，本發明亦關於此類小顆粒之一特殊應用。

具有內部細孔之小顆粒，係由氧化物、氮化物、碳化物或硼化物所構成之初始粒子經聚積或聚合而成。舉例來說，其係指二氧化矽、氧化錫及氮化鈦。其初始粒子係以合成法製成，例如聚合法、聚縮法、沈澱沈積法或化學氣相沈積法(CVD)——如製造合成石英玻璃所習知之方法。由於初始粒子之總體密度很小，難以處理，因此通常係以生長製粒法或加壓製粒法使該粒子密實化。舉例來說，所謂之滾筒製粒，係指顆粒製造盤、噴灑製粒機、離心噴霧機、流化床製粒機之製粒流程中，採用顆粒碾磨、壓縮、滾筒加壓、壓塊、痲塊製做或擠壓者。

其中，以機械預壓、甚至加熱預壓之零散狀多孔性小顆粒，此際即由許多初始粒子集結而成。其整體即形成「顆粒」。

【先前技術】

DE 102 43 953 A1敘述一種典型之生長製粒法，其中鬆散的、以熱原質製成之二氧化矽粉末(稱之為「煤灰」)，亦即石英玻璃之製造中所沈積之濾渣，混入水中形成一種懸浮物。該懸浮物係採用濕式製粒法製成二氧化矽顆粒，經乾燥及清潔後，在含氯之大氣環境下加熱壓縮，最後再燒結形成顆粒直徑約為140 μm 之透明石英玻璃顆粒。

WO 2007/085511 A1敘述一種製粒法，其細微之粉末起始物質，係以滾筒壓合之機械方式(亦包含潤滑劑或黏著劑之添加)聚積成較大之粒子，並以機械加壓使其密實化。其中，細微之矽酸粉末係由相對滾動之滾筒中間穿過一滾筒可為光滑或有紋路，並因

此壓成二氧化矽顆粒，形成所謂「痂塊」之外形。該顆粒或多或少會形成帶狀之結構，通常會加以粉碎，並依其大小加以分類。這些痂塊狀碎片，可以在含有鹵素之大氣環境下，以 400°C 至 1100°C 之溫度範圍加以乾燥，再以 1200°C 至 1700°C 之範圍，燒結濃縮成「矽玻璃顆粒」。

習知之製粒方法，係由細微粉末開始—例如二氧化矽煤灰粉末。該細微粉末係以其他方法繼續加工，這些方法部分來說很耗時，而且伴隨著較高之能量消耗。如此所取得之顆粒，往往為球形之形態。經過機械及/或加熱密實化之後，顆粒內所殘餘之孔洞，與粉末狀起始物質之密實化相關特性以及各個製粒製程有關。

多孔性顆粒係做為填充物，或用來製造不透明石英玻璃。對於製造可充電鋰電池之電極材料來說，其為無比合適之半成品。

可充電鋰電池之電極材料，必須在很小之電荷損失下，反覆吸收及釋放鋰。因此，企求儘可能高之多孔性(通孔性)，而同時亦有儘可能小之電極材料表面積。就此而言，一種稱為「階層式多孔性」之特殊形式內部細孔即可達成，其中，奈米級之細孔與連續之大型孔輸送系統彼此相連，讓外界通達該細孔之連通性得以提高。

利用適當內部細孔結構來製造一種半成品，可由 US 2005/0169829 A1 習知。其係於一模體內散置一批直徑為 800nm 至 $10\mu\text{m}$ 之二氧化矽小顆粒，經加熱後，即可聚合而得一種多孔性矽凝膠，該凝膠經過乾燥去除多餘液體之後，即可完全聚合。

此種材料係做為所謂之「模板」使用，用來製造具有大型孔及中型孔之階層式多孔結構之碳單塊。此處之二氧化矽模板細孔，係以碳前驅物質填滿，碳前驅物質將被碳化為碳，然後再用氟化氫或氫氧化鈉溶液去除二氧化矽模板。

這種二氧化矽模板之製造方法，需要花費大量時間和材料，而對例如二次電池之類之量產應用，即無法接受，因其需要較低之製造成本。

【發明內容】

本發明之基本目的，係提出一種方法，該方法能以便宜且可重複製造之方式，來製造多孔性顆粒，該顆粒具有強烈階層式多孔性結構之特性。

此外，本發明之基本目的，係提出該小顆粒之適當應用。

針對方法而言，本發明之目的係以一種方法達成，該方法包含下列之方法步驟：

- (a)將使用材料流導入至一反應區內，在該區內，其使用材料係以熱解或水解方式轉化成材料之粒子，
- (b)在一沈積面上沈積出其材料粒子，以形成一層煤灰層，
- (c)加熱固化其煤灰層，使其變成多孔性煤灰片，
- (d)打碎煤灰片，使其變成多孔性小顆粒。

本發明方法包含一種煤灰沈積程序。其中，有一種液態或氣態起始物質將進行化學變化(水解或熱解)，並由氣相變成固體成份沈積在其沈積面上。其反應區，舉例來說即為火焰或電弧(電漿)。採用這類電漿或化學氣相沈積法(CVD)一例如習稱為 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不同，其所沈積出來之粒子數量也不同。因此基本上有較廣之粒子大小分布，範圍約在 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，這些孔洞在加熱固化之煤灰片及其本身之碎片當中，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，其特性即為理想多孔性材料之「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。

所希望的，是就某種程度加熱固化煤灰層，使其變成多孔性煤灰片。只要在沈積程序中、或其他不同之程序、或與此程序併用之程序中，緊接在沈積程序之後以個別獨立之加熱程序為煤灰層進行局部燒結，即可達成加熱固化。加熱固化之目的，是得到一種多孔性煤灰片，其具一定程度之機械穩定性，足以在後續打碎煤灰片時，能得到一種小顆粒，該小顆粒具有比初始粒子還大之可重製尺寸，而且至少煤灰片厚度方向之尺寸大小一定比較小。只要論及高度均勻之滲透，小顆粒之尺寸大小均有益於滲透程序，如下文進一步所述。

在固化之多孔性煤灰片被打碎前，該煤灰片係由沈積面上取下。另一種方式，是直接在沈積面上把煤灰片打碎成多孔性小顆粒。

其機械硬度相當小，所以很小之力，便足以把煤灰片打碎成為多孔性小顆粒。打碎方式可以用裁切或折碎之方式進行。即使是折碎，小顆粒也具有相當窄小之顆粒大小分布，因為在煤灰片方向上看去之小顆粒尺寸，係受限於厚度。相對應之小顆粒尺寸

大小，在最簡單之情況下相當於煤灰片之厚度；其尺寸亦可小於此一尺寸，尤其當煤灰片因其片狀結構而略微分層時。狹窄之顆粒大小分布，有益於應用，因為小顆粒可以在最短時間內，由外部以液態或氣態物質進行均勻滲透。

相較於開頭所述之製造方法，煤灰沈積法可以用最便宜之製造成本，以工業規模來製造煤灰小顆粒，而其特徵則為階層式多孔結構。

當煤灰片之厚度範圍為 10 至 500 μm 時，尤其 20 至 100 μm 之範圍，其中尤以小於 50 μm 為最佳，即具有優點。

煤灰片之厚度，決定小顆粒之最大厚度，其厚度可以比煤灰片還要薄，但不會比較厚。小顆粒之此一尺寸，通常即為其最小之尺寸—由基本上為平面狀之上平面，以及基本上為平面狀之下平面所限制。任何與時間有關之滲透程序，通過上平面及/或下平面時，只需很短之時間，即能達成小顆粒之最佳均勻穿透。當小顆粒厚度超過 500 μm 時，這項優點開始消失，當小顆粒厚度小於 10 μm 時，其機械特性較不穩定，很難形成明確之階層式多孔性結構。

以煤灰沈積法製成，並經加熱密實化之煤灰片，可以用很小之成本打碎，所得之小顆粒，形狀為平面狀或片狀。因此，其特徵為非球形之形態，可以進行特別快速且均勻之滲透。

形態為球形之粒子，亦即圓珠狀或近似圓珠狀之粒子，與其體積相比具有較小之表面積。反之，具有非球形形態之小顆粒，其表面積與體積有較大之比例，這使得液態物質之滲透更加容易、更加均勻。

依此觀之，當小顆粒為片狀或條狀，而其結構比至少為 5，尤以至少為 10 時，特別具有優點。

此處之「結構比」，可解釋成小顆粒之最大結構寬度與其厚度之比。結構比至少為 5，表示小顆粒之最大結構寬度至少為厚度之 5 倍。這類小顆粒呈片狀或條狀，特徵為兩個基本上為平行、且具有開放性孔洞之大表面積，透過該表面積即能快速進行液態物質之滲透，因為要被填充之空間之厚度相對而言較小。

此外，當小顆粒側面含有具開放性孔洞之破裂面，亦有助益。

在小顆粒之這種應用形式中，其液態物質之滲透亦可由其開放性破裂面來完成。

小顆粒之厚度越小，這一類滲透越簡單、均勻。以此觀之，當小顆粒之平均厚度範圍為 $10\mu\text{m}$ 至 $500\mu\text{m}$ ，尤其是 $20\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$ 之範圍，其中尤以小於 $50\mu\text{m}$ 為最佳，即具有優點。

厚度小於 $10\mu\text{m}$ 之小顆粒，具有較小之機械硬度，因此很難形成明確之階層式多孔性結構。當厚度超過 $500\mu\text{m}$ 時，即逐漸難以保證有均勻之滲透。

欲使製造成本為最小，必須追求小顆粒之連續製造。針對這點，舉例來說可以把沈積面做成循環式輸送帶。當沈積面做成一種繞在一轉軸上旋轉之滾筒之圓柱側面，則為特別有益。

在最簡單之情況下，這種滾筒具有圓形截面；滾筒可以用實心圓柱或空心圓柱來實現。其表面最好由某種材料做成，該材料在沈積與密實化溫度下，不會與煤灰層之材料相結合，而使煤灰層容易被取下。該材料可由多種材料構成—例如金屬製之內裡，而外面則包覆一層陶瓷外表面，以防止腐蝕。

由 WO 2008/136924 A1 可得知一種石英玻璃片之製造方法。其係以多個火焰水解燈來製做二氧化矽煤灰粒子，而在其中心軸旋轉之滾筒之圓柱體側面上，則有厚度範圍為 0.8 至 1.25g/cm^3 之煤灰層沈積出來。該煤灰層將由滾筒上取下，並直接送入一加熱

區，於其中玻璃化，成為厚度為 10 至 40 μm 之石英片。由該文件所得知之裝置，也適合依據本發明之方法，用來製造多孔性顆粒。

滾筒之直徑，係以滾筒繞著轉軸轉動小於一圈時，即可完全形成煤灰層為最佳。

如此，可讓煤灰層由滾筒之圓柱側面取下變得容易。

只利用一個滾筒之旋轉，即快速且均勻地形成一煤灰層—針對這點，以下之變化方法特別有益，即煤灰層之形成係以一種沈積焰火之設計來完成，而該焰火係沿著轉軸逆轉。

該沈積焰火係以固定間距排成一排，或彼此錯置於一共同之長條燈架上，該燈架在一個比沈積面還短之路徑上來回擺動。這類焰火排設有一個或多個。

同樣優良之另一種變化方法，係採用經濟方法原則之觀點，以位置固定之直線焰火來形成均勻之煤灰層，而其長軸則沿著滾筒之方向延伸。

直線焰火，是在一排焰火上直接產生彼此緊鄰在一起之許多焰火，該焰火係於沈積面之寬度上延伸。這類焰火排設有一個或多個。

在最簡單之情況下，煤灰層經加熱密實化成為煤灰片之程序，是在煤灰粒子之沈積程序當中，直接以沈積焰火來加熱。此時，煤灰層一帶之表面溫度可以用如下方式來調整，使其達成階層式之密實化。以方法步驟(c)來進行煤灰層之加熱密實化時，利用至少一個補充焰火來加熱，亦為有益。

採用一個或多個補充焰火來進行密實化，可以讓沈積程序之沈積焰火，以及針對密實化任務而設之補充焰火達到最佳化。

當沈積面於一空心體上形成，即可由內部來加熱。

利用沈積面之加熱或冷卻，即可讓沈積程序之效率、密實化

之程度或是煤灰層之卸取達到最佳化。

當煤灰片之相對密度範圍為 10%至 40%(以該材料之規格最大密度計算)，尤其是小於 25%時，即具有優點。

煤灰片之平均密度越小，所能分配到之細孔體積越大，而且要去除其所使用之模板材料之材料損失及花費越小。但平均密度小於 10%時，機械穩定度反而較小，讓小顆粒之處理及應用變得困難。多孔性煤灰片之密度，是在煤灰沈積程序中透過表面溫度加以調整，或是在獨立之密實化程序中透過溫度來調整及/或在煤灰片上透過外來之機械壓力調整。

採用方法步驟(d)打碎煤灰片時，最好由沈積面上取下，並由煤灰片下方以氣流吹氣。

利用氣流，可以由架上連續把煤灰片撐高，並同時進行打碎程序。這種由輸送帶卸取貨物之方法，一般稱之為「氣刀」或「氣鋼片」。

以方法步驟(d)打碎煤灰片時，若於一區域內進行，而該區域與沈積面在空間上至少一部分為隔離時，證明特別有益。

如此一來，即可避免打碎程序中之灰塵被帶到沈積區域內。

煤灰片之打碎，最好採用折斷或裁切方式進行。

由於煤灰片之機械穩定性較小，所以其粉碎可以採用簡單之折斷或裁切方式進行。舉例來說，讓煤灰片穿過兩個有紋面之滾子，便足以將其打碎。與研磨法相反，該方法容易因為研磨機械之碎屑進入研磨物而污染，而且該碎屑通常具有很廣之顆粒大小分布，而折斷和裁切混入污染之危險性則較小，折斷或裁切之小顆粒，更特別顯示有可再製性之窄小顆粒分布。

無機材料以二氧化矽為佳。人工合成之二氧化矽，可以採用便宜之起始物質，以工業規模利用煤灰沈積法相當便宜地加以製

造。

關於小顆粒之應用，係依據本發明以下述方式解決，其係於製做多孔性碳製品時，應用做為模板材料。

以人工合成之無機材料所製成之煤灰層，尤其以二氧化矽製成者，均具有良好耐溫特性以及非等向性之孔洞分布，這些特性適合直接應用於多孔性碳元素層或碳元素片製造時之模板材料。以這種方式獲得之多孔性碳元素層或碳元素片，係由多孔性碳元素之結構構成，並具有多層次之形態以及階層式之多孔性架構。一如上文本發明方法進一步所述，這種架構適合以氣相沈積法所製成之小顆粒。

【實施方式】

圖1展示一種裝置，用於以二氧化矽製造多孔性小顆粒。該裝置包含一繞著轉軸2旋轉之滾筒1，滾筒由一個不鏽鋼製成之基板構成。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，該覆層會直接玻璃化成為二氧化矽煤灰片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轉軸2上。焰火排3與轉軸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法計算之額定表面積約為 $50\text{m}^2/\text{g}$ ，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，應形成寬度約40cm、厚度約為45 μ m之二氧化矽煤灰層5(為求圖示效果，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，並且在煤灰層5沈積之後不久，即由內部為滾筒1之側面加熱。

如此獲得之輕柔多孔性預燒煤灰片5a，具有一個約為22%之相對密度(以2.21g/m³之石英玻璃密度為基準)。

滾筒轉過半圈之後，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下方形成一個逆向之氣流，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，兩滾子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。

本發明方法之另一種應用形式，是採用直線焰火來取代獨立之火焰水解燈4，該焰火係沿著滾筒1之轉軸2方向延伸。

利用直線焰火沈積煤灰層之後，該煤灰層亦直接以滾筒之加熱作用繼續燒結，直到煤灰密度達到22%為止(以透明之石英玻璃密度為基準)。

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 μm 。依照前述之打碎方法，其小顆粒13大小亦大致相等，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。

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。針對此一目的，其係與細研磨之瀝青粉以體積比1.6:1(瀝青:小顆粒)之比例均勻混合，而該粉末混合物將加熱至300 $^{\circ}\text{C}$ 。

低黏度之瀝青將包覆二氧化矽小顆粒13，並鑽入其孔洞進行滲透。瀝青和小顆粒之體積比例之選擇方式，須讓瀝青填入孔洞，使孔洞體積沒有值得一提之殘餘空缺出現，達到近乎完全消耗之目的。

經過30分鐘滲透之後，其溫度將提高到700 $^{\circ}\text{C}$ ，使瀝青因此而碳化。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，其外部係覆上一層可石墨化之碳覆層，而孔洞則近乎完全被填滿。

二氧化矽小顆粒隨後即被移除，其中複合質塊將浸入一氟酸池中。二氧化矽小顆粒腐蝕完畢之後，即可獲得多孔性碳之前置產品，其結構基本上為原先多孔性二氧化矽小顆粒之映照，並具有階層式多孔性結構，亦即有許多相對較大之多孔性通道(大型孔洞)，以通常為細小之崎嶇表面彼此貫穿。

如此獲得之碳元素製品，將被沖洗、乾燥，並視需求再加以

打碎。如此即得碳元素片，其細小之崎嶇表面被較大之孔洞以穴道方式貫穿。依據 BET 法測量內表面之規格，得到之讀值為 $50\text{m}^2/\text{g}$ 。

由具階層式多孔性結構之多孔性碳所製成之碳製品，特別適合用來製造可充電式鋰電池之電極表層，尤其是複合式電極。

【圖式簡單說明】

下文將依據應用例及圖示進一步加以說明。圖示之內容為：

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示。

【主要元件符號說明】

1	滾筒
1a	側面
2	轉軸
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 平面狀上表面
- 21 下表面
- 22 側面之破裂面

七、申請專利範圍：

1. 一種以無機材料製造多孔性小顆粒(13)之方法，其包含下列方法步驟：
 - (a)將使用材料流導入至一反應區內，在該區內，其使用材料係以熱解或水解方式轉化成材料之粒子，
 - (b)在一沈積面上沈積出其材料粒子，以形成一層煤灰層(5)，
 - (c)加熱固化其煤灰層(5)，使其變成多孔性煤灰片(5a)，
 - (d)打碎煤灰片(5a)，使其變成多孔性小顆粒(13)。
2. 根據申請專利範圍第 1 項所述之方法，其特徵為，煤灰片(5a)之厚度範圍為 10 至 500 μm 。
3. 根據申請專利範圍第 1 項所述之方法，其特徵為，小顆粒(13)為非球形之形態。
4. 根據申請專利範圍第 3 項所述之方法，其特徵為，小顆粒(13)為片狀或條狀，其結構比至少為 5。
5. 根據申請專利範圍第 4 項所述之方法，其特徵為，小顆粒(13)含有具開放性孔洞之側面之破裂面(22)。
6. 根據申請專利範圍第 1 項所述之方法，其特徵為，小顆粒(13)之平均厚度為 20 μm 至 100 μm 之範圍。
7. 根據申請專利範圍第 1 項所述之方法，其特徵為，沈積面係做成一種繞在一轉軸(2)上旋轉之滾筒(1)之圓柱側面。
8. 根據申請專利範圍第 7 項所述之方法，其特徵為，煤灰層(5)是在滾筒(1)繞著轉軸(2)轉動小於一圈時即形成。
9. 根據申請專利範圍第 7 項所述之方法，其特徵為，煤灰層(5)之形成係以一種沈積焰火之設計來完成，該焰火係沿著轉軸(2)逆轉。
10. 根據申請專利範圍第 7 項所述之方法，其特徵為，煤灰層(5)

之形成係利用一種位置固定之直線焰火，其長軸係沿著滾筒(1)之方向延伸。

11. 根據申請專利範圍第 1 項所述之方法，其特徵為，以方法步驟(c)來進行煤灰層(5)之加熱密實化時，係採用至少一個補充焰火。
12. 根據申請專利範圍第 1 項所述之方法，其特徵為，沈積面係於一空心體上形成，該空心體可由內部加熱。
13. 根據申請專利範圍第 1 項所述之方法，其特徵為，煤灰片(5a)之相對密度範圍為 10%至 40%，以該材料之規格最大密度計算。
14. 根據申請專利範圍第 1 項所述之方法，其特徵為，採用方法步驟(d)來打碎煤灰片(5a)時，係由沈積面上取下，並由煤灰片(5a)下方以氣流吹氣。
15. 根據申請專利範圍第 1 項所述之方法，其特徵為，以方法步驟(d)來打碎煤灰片(5a)時，係於一區域內進行，該區域與沈積面在空間上至少一部分為隔離。
16. 根據申請專利範圍第 1 項所述之方法，其特徵為，煤灰片(5a)之打碎，係以折斷方式進行。
17. 一種依據申請專利範圍第 1 至 16 項中任一項所述之方法而獲得之小顆粒(13)之用途，做為模板材料，用以製造多孔性之碳製品，而其所獲之小顆粒係由煤灰片(5a)製成，其相對密度，以該材料之額定最大密度計算，係介於 10%至 40%之間。

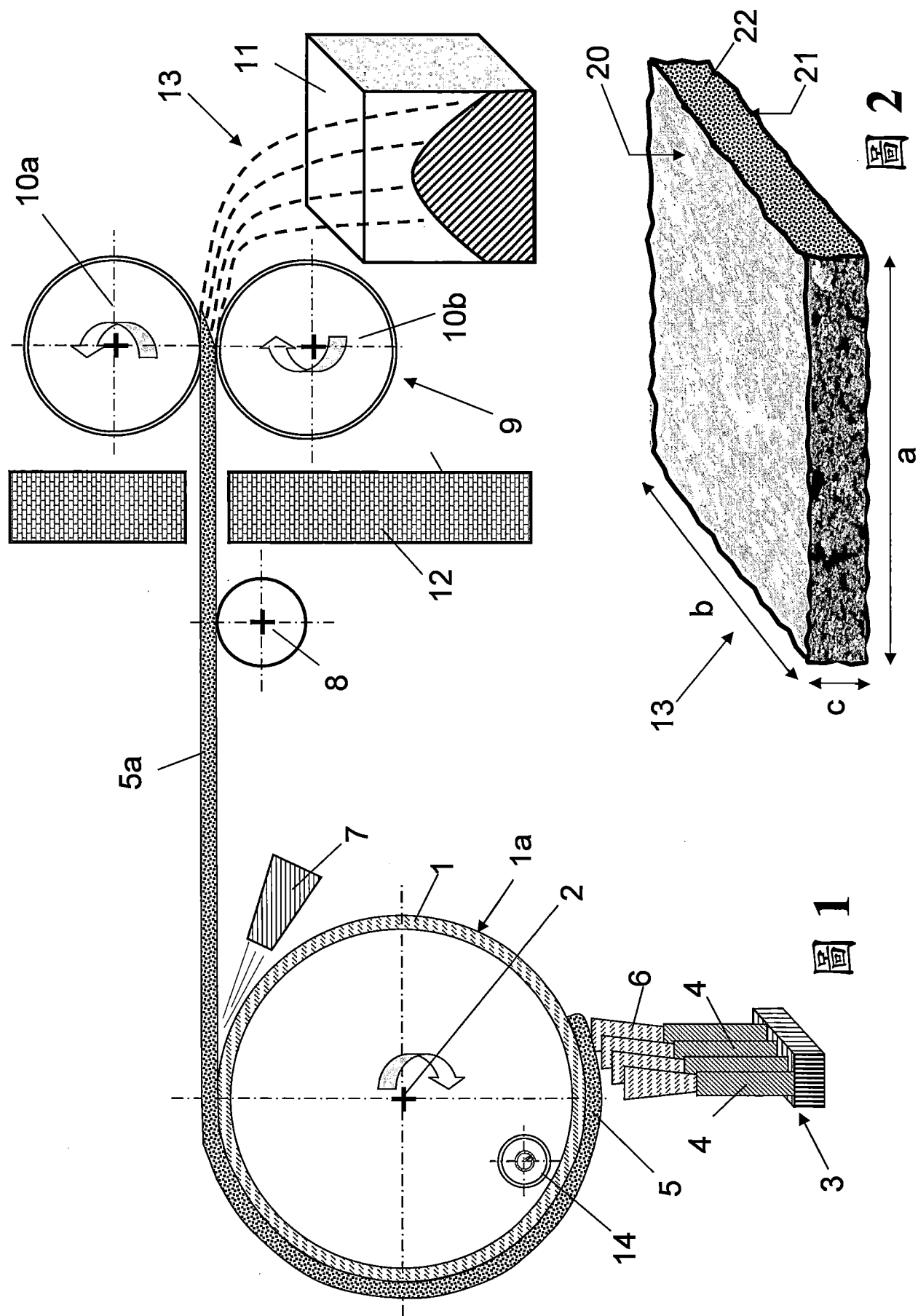


圖 1

圖 2