



(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 I582059 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 05 月 11 日

(21)申請案號：105136416

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 12 月 10 日

(51)Int. Cl. : C04B35/52 (2006.01)

C04B38/06 (2006.01)

H01M4/13 (2010.01)

(30)優先權：2010/01/27 德國

10 2010 005 954.4

(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)

(74)代理人：李品佳；徐火明

(56)參考文獻：

CN 1375886A

CN 101611509A

審查人員：唐繁

申請專利範圍項數：3 項 圖式數：6 共 21 頁

(54)名稱

多孔性碳製品及其製造方法

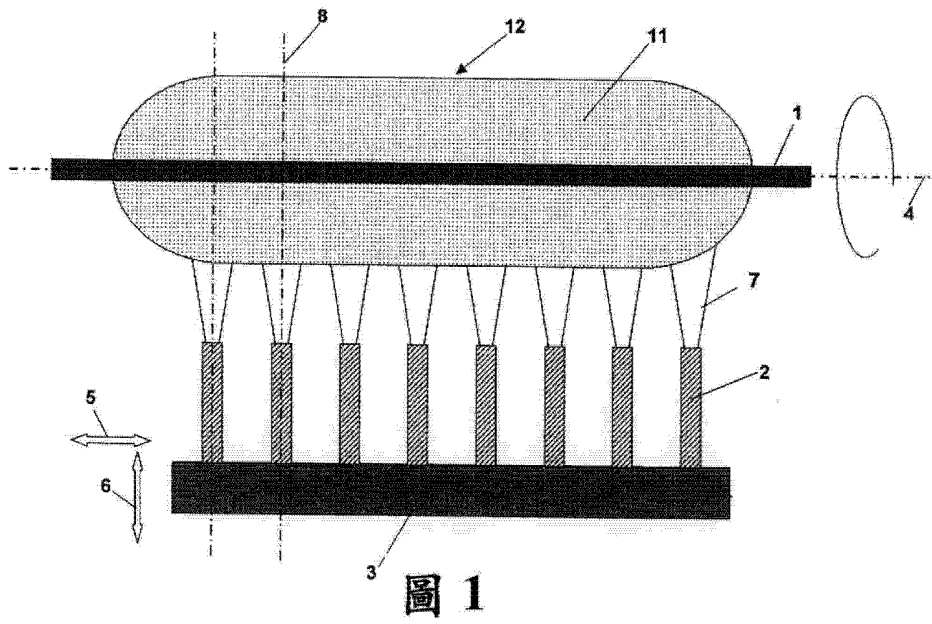
POROUS CARBON PRODUCT AND METHOD FOR THE MANUFACTURE THEREOF

(57)摘要

一種既知方法，用以製造一種多孔性碳製品，包含由無機基質材料製造單塊模板，該模板具有彼此連通之基質材料孔，以碳或碳前驅物質滲透模板之孔，以形成一由基質材料所包覆之含碳綠體框架，以及鍛燒綠體框架，以形成多孔性碳製品。此處提出一種方法，能夠低成本製造由多孔性碳製成之製品，根據本發明之建議為，模板製造包含一種煤灰沉積程序在內，其中有一種能水解或氧化的基質材料起始化合物，將投入反應區，使其經由水解或熱解轉換成基質材料粒子，而基質材料粒子經結塊或聚集之後，即形成模板。

A known method for producing a porous carbon product, comprises the steps of producing a monolithic template of inorganic matrix material that exhibits interconnected pores of the matrix material, infiltrating the pores of the template with carbon while forming a carbon-containing green-body skeleton surrounded by matrix material, and calcinating the green body skeleton while forming the porous carbon product. In order to present a method permitting low-cost production of a product made of porous carbon, it is suggested that the preparation of the template comprises a soot deposition process in which a hydrolyzable or oxidizable start compound of the matrix material is supplied to a reaction zone and converted therein by hydrolysis or pyrolysis to form matrix material particles, the matrix material particles are agglomerated or aggregated and shaped into the template.

指定代表圖：



符號簡單說明：

1 . . . 載具管

2 . . . 火焰水解燈

3 . . . 燈架

4 . . . 長軸

5、6 . . . 方向箭頭

7 . . . 燈焰

8 . . . 主要擴散方向

11 . . . 胚層

12 . . . 胚層表面

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】 多孔性碳製品及其製造方法

Porous carbon product and method for the manufacture thereof

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種多孔性碳製品之製造方法，該方法包含下列步驟：

- (a)由無機基質材料製造單塊模板，該模板具有彼此連通之基質材料孔，
- (b)以碳或碳前驅物質滲透模板之孔，用以形成一由基質材料所包覆之含碳綠體框架，以及
- (c)鍛燒綠體框架，用以形成多孔性碳製品，

【0002】 本發明亦關於一種碳製品，該製品含有多孔性碳，具有階層式多孔結構。

【0003】 此外，本發明亦關於一種基質材料，用來做為多孔性碳模體之製造模板。

【0004】 由多孔性碳製成之單塊模體，其機械堅固性極佳，具有重量輕、高導熱性及吸附性，此外，亦具有很高之化學及熱耐受力。

【0005】 多孔性碳係應用於燃料電池、超級電容及蓄電池(二次電池)之電極，並作為液體及氣體之吸附劑、氣體之儲存媒介、色層分析應用或催化程序之載體材料、以及機械製造或醫藥技術之材料。

【先前技術】

【0006】 關於多孔性碳之製造，已知有多種方法，各方法會產生不同特性，尤指其多孔性、孔之大小分佈以及孔的形態。

【0007】 德國專利案第DE 20 2004 006 867 U1號即敘述一種以碳為基礎的多孔性模體之製造，應用於細胞培養皿，其半成品模體係由一種由可被碳化之塑膠粒子及無機填充粒子(例如鹽)混成之混合物製成，然後該模體再於無氧環境下加以碳化。得出一種以碳為基礎之模體，將其粒子狀填充物洗去或燒去，即可釋出細孔。

【0008】 以碳為基礎之模體應用於可充電之鋰電池時，需要一種電極材料，其用途為反覆吸收及釋放鋰(層間化合)。該種電池需要儘可能短的充電時間。關於「快速充電性」，電極的活性表面積顯然是關鍵參數，該面積係由幾何表面積、以及來自於內部細孔的額外表面積加總而成。

【0009】 一種稱為「碳氣凝膠」的物質具有特別大的內表面積，其係以有機化合物為基礎的氣凝膠經高溫分解製成。如此方法製成的電極材料，因具大表面積，以致於有相當高的「電荷損失」，而第一次進行鋰層間化合時，該損失為不可逆的損失。

【0010】 此外，已知有一種多孔性碳之製造，係採用多孔性材料的預製模體(稱之為模板)。德國專利案第DE 29 46 688 A1號敘述該類方法，其中亦揭露一種方法，用以製造本文最初所述類型之碳製品。此處，碳將會沉積在一由無機基質材料所製成之「模板」細孔上，該模板至少具有 $1\text{m}^2/\text{g}$ 的表面積。適合做為模板的基質材料有二氧化矽凝膠、多孔性玻璃、氧化鋁或其他多孔性耐熱氧化物。基質材料至少具有40%多孔性，平均細孔大小範圍在 3nm 至 $2\mu\text{m}$ 之間。

【0011】 模板細孔內之碳沉積，採用一種可聚合有機材料來產生，該材料以液體或氣體方式添加，然後細孔內就會產生聚合及碳化。聚合及碳化之後，模板的無機基質材料即被去除，例如採用氫氧化鈉或氫氟酸溶液。

【0012】 如此即得一種以碳為基礎之模體，該模體具有一與模板材料分佈相當的多孔結構。

【0013】 關於快速充電性，內表面之容易進入特性亦至為關鍵。就此而言，一種稱為「階層式多孔性」即具有優點。大表面積可以利用奈米級的細孔製成。為提昇該類細孔之可進入性，理想方式為與具流通性大型孔之輸送系統相結合。

【0014】 美國專利案第US 2005/0169829 A1號敘及一種本文最初所述類型，具有大型孔及中型孔之階層式多孔結構的碳單塊。大型孔之孔徑大小範圍在 $0.05\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$ 之間，尤佳為 $0.8\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 之範圍之間，而中型孔之孔徑大小範圍為 1.8nm 至 50nm 之間，尤佳為 5nm 至 30nm 之範圍之間。碳單塊之框架結構，其壁厚範圍在 100nm 至 $20\mu\text{m}$ 之間。

【0015】 有一種二氧化矽模板之製作，係用以製造階層式多孔結構。關於這點，於一模體內投入一批直徑為 800nm 至 $10\mu\text{m}$ 的二氧化矽小顆粒以及可聚物質，並於該模體內加熱，聚合之後即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。

【0016】 如此獲得的二氧化矽模板之細孔，後續將填滿碳的前驅物質，使碳前驅物質碳化為碳，然後再用氫氟酸或氫氧化鈉溶液去除二氧化矽模板。

【0017】 既知的二氧化矽模板製作，需要花費大量時間及材料，對於二次電池之類的量產型商品應用，是無法接受的，因為該類商品的製造成本很低。

【發明內容】

【0018】 本發明之基本目的為提出一種方法，該方法能夠低成本製造多孔性碳製品。

【0019】 本發明另一基本目的為，提出一種多孔性碳製品，該製品具有階層式多孔結構，且應用於鋰電池之電極時，具有高度快速充電性的優異特性。

【0020】 本發明另一基本目的為，提出一種作為模板使用的基質材料。

【0021】 針對方法而言，本目的為根據本發明，由本文最初所述類型的一種方法加以解決，其模板製造包含一種煤灰沉積程序，其中具一種能水解或氧化的基質材料起始化合物，將其投入反應區，使經由水解或熱解轉換成基質材料粒子，而基質材料粒子經結塊或聚集之後，即形成模板。

【0022】 本發明方法中，模板製造包含一種煤灰沉積程序。其中，一種液態或氣態的起始物質將產生化學反應(水解或熱解)，並於氣相程序中，以固態成份沉積於附著面上。反應區係指例如焰火或弧光(電漿)。利用該類電漿沉積法或化學氣相(CVD)沉積法，即能以工業規模，製造人工合成石英玻璃、氧化錫、鈦氮化物以及其他合成材料，而該類方法舉例來說稱為外部氣相沉積法(OVD)、軸向氣相沉積法(VAD)、改良式化學氣相沉積法(MCVD)、電漿化學氣相沉積法(PCVD)或熱絲化學氣相沉積法(FCVD)。

【0023】 此處，可用來製造模板的合格沉積基質材料，其基本要素為，基質材料能在沉積面上堆積成多孔性「煤灰」(英文稱為Soot)，而該平面舉例來說可以是桶狀、尖角狀、平板狀或是漏斗狀。如此一來，只要沉積平面的溫度保持夠低，即可保證所沉積的基質材料不會密閉燒結。如此，即可獲得稱為「煤灰體」或「煤灰塵」的中間產品。

【0024】 與「溶膠-凝膠法」的製造方法相比，煤灰沉積法是一種便宜的方法，該方法能以工業規模，便宜製造以碳為基礎的模體模板。

【0025】 利用煤灰沉積程序，即可使基質材料以階層式多孔結構產生非等向性質量分佈，該點為有益的。

【0026】 氣相沉積時，反應區會形成粒子大小為奈米級的基質材料初始粒子，該粒子會在前往沉積面途中聚集，並以或多或少為球形的一團或一塊，堆積於沉積面上，下文將其稱之為「二次粒子」。隨著反應區內形成位置之不同、以及前往沉積面的途徑之不同，二次粒子亦由不同數量的初始粒子所構成，因此基本上亦具有較寬廣的粒子大小分佈。二次粒子內的初始粒子之間，具有奈米級的細小空隙及孔洞，其亦稱為中型孔，而各個二次粒子之間，則形成較大的空隙及孔洞。

【0027】 採用該類基質材料製造模板時，其空隙及孔洞之內表面將滲入含碳的起始物質，使模板內的多孔結構，或多或少精確變成以碳為基礎之製品，因此該製品即有寡模多孔大小分佈，與基質材料的階層式結構相當。

【0028】 在煤灰沉積程序中，基質材料能以煤灰粉末之形式堆積，而該材料隨後即利用顆粒化法、壓力法、磨擦法或燒結法，繼續加工成為中間產品或模板。中間產品為顆粒或薄片。煤灰沉積程序以包含一種基質材料粒子之分層沉積為佳，其係沉積於一與反應區相對運動之載具上，以形成煤灰體。

【0029】 如此獲得之單塊煤灰體，或是局部的單塊煤灰體，可直接做為模板，單塊結構能減輕步驟(b)的滲透。基質材料粒子之分層沉積，有助於完工基質材料的非等向性質量分佈。因為經由基質材料之分層沉積而得的煤灰體，自然具有一種分層結構，其各層之間的密度與基質材料內部層之間的密度有差異。煤灰體的分層結構，甚至以此製成的模板，會在碳製品中回復，並以小碟片或薄片的形態出現。

【0030】 如果基質材料粒子於一沿長軸轉動、路徑很長的載具之圓柱表面沉積，以便形成一中空圓柱狀煤灰體時，更是特別有保證。

【0031】 該氣相沉積法一般稱為「OVD法」(外部氣相沉積法，**Outside Vapor Deposition**)。其中，基質材料粒子將會沉積於一沿長軸轉動的圓柱載具表面，形成一「螺旋狀繞製而成」的基質材料粒子沉積層。

【0032】 如此而得的模板之層次狀非等向性質量分佈，於一依此製成的碳製品上，同樣也會產生顯著的層次結構。該種形態能夠輕易分開各層，讓碳製品能在該種情況下堆疊成彎曲的薄片(或是小碟片)，而每一片小碟片均包含一層，但通常都是包含多層。該種碳製品，舉例來說，適合用來做為製造鋰電池電極的起始原料，由於其具階層式多孔結構，所以具有高速充電性的特點。

【0033】 沉積的煤灰層平均厚度範圍以 $10\mu\text{m}$ 至 $200\mu\text{m}$ 為最優，尤其為 $30\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$ 之間。

【0034】 沉積層厚度若小於 $10\mu\text{m}$ ，可能導致煤灰體的機械穩定性不足。煤灰層厚度若大於 $200\mu\text{m}$ ，則越來越難加以均勻滲透。

【0035】 當模板的平均相對密度範圍為10%至25%，尤其是小於20%時，即可保證製造出基質材料的理論比重值。

【0036】 模板的密度越小，基質材料的損失以及去除該材料的花費越少。但平均密度小於10%的模板，卻有較小的機械穩定度，使模板的處理變得困難。多孔性模板的密度，舉例來說，是在煤灰沉積程序中透過表面溫度加以調整，或是把粒子狀基質材料加壓成為模板時，透過壓力及/或溫度加以調整。

【0037】 一種根據本發明方法之優良變化中，其無機基質材料於方法步驟(c)的鍛燒之後被去除。

【0038】 此處的無機基質材料，僅做為機械及熱穩定的框架使用，用以堆積和鍛燒碳之前驅物質。如此製成的碳製品，基本上不含基質材料，因

此，連之前被基質材料所覆蓋的表面區域也能自由進入。因此，該碳製品應用時即有一個很高的容量，也有很高的表面積。

【0039】 另一種同為優良的方法中，該方法專為碳製品製成的鋰電池電極之製造而設，其中，基質材料係為氧化劑，而碳製品以及至少一部分的基質材料，均被運用為電極製造之起始材料。

【0040】 鋰電池短路時，可能會產生劇烈放熱反應，以及造成電池爆炸一類之燃燒。氧化物基質材料成分可以減少該類危險，因為該成分可以額外穩固電極。當碳製品分解成為多孔粒子所組成的細微碳元素時，即可保證此點。

【0041】 根據本發明之方法，碳製品通常堆積成單塊或堆積成小碟片或薄片形態，因此可以輕易分解成為較小的粒子。經由分解而得的粒子，具有能回復至模板煤灰沉積物的階層式多孔結構，而且舉例來說，可利用一般的漿糊或泥漿法再加工，成為一模體或覆層。

【0042】 基質材料最佳為二氧化矽。

【0043】 人工合成的二氧化矽，可採用便宜的起始物質，以工業規模利用煤灰沉積法相當便宜的加以製造。二氧化矽模板在鍛燒時可耐高溫。溫度上限取決於二氧化矽與碳變成碳化矽(約為1000℃)的反應程度。按照方法步驟(d)，去除形式為人工合成二氧化矽之基質材料，採用化學溶液來進行。

【0044】 由方法步驟(a)所得的模板之再加工，依據既有技術已知之方法來進行。

【0045】 舉例來說，只要其內表面設有官能基，模板的後續處理即有益處。對於二氧化矽模板而言，比如說加入矽烷，即可使其官能化，成為疏水性物質、矽氧烷、矽氮烷或其他有機材料。此外，在方法步驟(b)滲透之前，

為放大其自由表面積，可考慮將二氧化矽模版之熱處理和一層含鋁之覆層相結合，以便轉換成矽鋁沸石。

【0046】 用碳或碳之前驅物質來滲透模板之孔，係採用流體狀(氣態或液態)的起始物質來進行。石墨態的碳前驅物質，可以考慮比如說中間相瀝青或奈酚溶液。非石墨態的碳前驅物質，例如蔗糖、果糖或葡萄糖，往往也可以使用。適當的物質將以溶液的形態滲入模板內。前述石墨態前驅物質的合適溶劑，舉例來說有氯仿和四氫呋喃(THF)；而前述的非石墨態前驅物質，則為水溶性。

【0047】 前驅物質於模板內之滲透，採用既有技術已知的方法進行，特別值得一提有浸泡、抽吸及搖晃。

【0048】 方法步驟(c)綠體框架之鍛燒，儘可能在不含氧或真空之下，以高溫進行。

【0049】 方法步驟(d)無機基質材料之去除，以化學溶解的方式進行。針對二氧化矽基質材料而言，特別值得一提的溶劑為酸(例如氫氟酸)或鹼(例如氫氧化鈉)。

【0050】 基質材料被去除後，如此得到的多孔性模體便進行沖洗和乾燥，並進行可能的後續處理，用以包裝其他基礎材料。此處特別值得一提的，在真空或惰性氣體中，以至多為3000°C的高溫再加以鍛燒成為石墨化，或在氧化物環境下，以最高約為400°C的溫度鍛燒，讓單塊內部的非石墨化活性中心，選擇性的被氧化。

【0051】 針對碳製品而言，前述以本文最初所述類型之碳製品為起點之目的，根據本發明，以如下方式解決，即使該製品以多孔性碳薄片的方式呈現。

【0052】 該類碳薄片，於一種「模板方法」之製造過程中堆積在一起，而該模板為根據本發明方法，由分層的煤灰沉積製成。如此而得的碳薄片或是小碟片，為片狀的形態，且包含一層碳層，但通常都是許多層碳層。每一層碳層均由一個多孔性碳框架所構成。

【0053】 本發明的碳薄片，係由具有階層式多孔性結構的多孔性碳所構成，該結構係於製造中由氣相沉積法達成，如前述關於本發明方法所詳盡說明。

【0054】 具有高度快速充電性的可充電鋰電池之電極之製造，本發明特別優良。此處的電極，以一片由碳粒子形式的薄片構成。在各個離散粒子之間的接觸點，會出現過渡電阻，該電阻可能會影響導電性，而且會隨著老化而變大。本發明的碳薄片不會有該缺點。因為該種薄片不是由離散、可移動的各個粒子所組成，而是由一個碳框架或許多連在一起的碳框架所構成。

【0055】 碳框架適合用來鋪設奈米粒子，因此也適合用來做為蓄電池的陰極材料，如同本文初始所提的應用。

【0056】 碳薄片最好具有平均層厚範圍在 $10\mu\text{m}$ 至 $200\mu\text{m}$ 的薄層結構，尤其是 $30\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$ 的範圍。

【0057】 碳薄片的薄層結構，反映出二氧化矽模板的薄片狀、非等向性質量分佈。層厚若小於 $10\mu\text{m}$ ，可能導致碳薄片的機械穩定性不足。碳薄片厚度若大於 $200\mu\text{m}$ ，其厚度就越來越不均勻。

【0058】 採用碳薄片製造鋰電池的電極層時，碳薄片的層厚，理想情形下大致為電極層的厚度。如此一來，即可避免或減少在較小的、離散的碳粒子之間的過渡電阻。

【0059】 製造該類電極層時，碳薄片會被打散成液體，並以既知方法再加工成為多孔性碳覆層。

【0060】 關於一種由多孔性碳構成的製品之模板應用而言，前述目的係以如下方式解決，即針對該目的使用一種二氧化矽煤灰體。

【0061】 人工合成的二氧化矽，可採用便宜的起始物質，以工業規模利用煤灰沉積法相當便宜的加以製造。由人工合成二氧化矽所製成的煤灰體，特性良好，因為有良好的耐熱性、以及非等向性之細孔分佈，使該煤灰體能直接用來做為模板。

【圖式簡單說明】

【0062】 以下本發明根據實施例和圖示，詳細說明。各圖示為：

圖 1 用來製造二氧化矽煤灰體之裝置，以示意圖表示，

圖 2 煤灰體之電腦斷層掃描圖，以煤灰體長軸方向圖示，

圖 3 以掃描式電子顯微鏡攝得之模板，形態為二氧化矽煤灰體，具有階層式多孔結構，

圖 4 以掃描式電子顯微鏡攝得之二氧化矽煤灰體，為圖 3 放大 10 倍，

圖 5 以掃描式電子顯微鏡攝得的碳製品，其採用圖 3 之煤灰體製成，以及

圖 6 圖 5 碳製品之孔徑大小分佈圖，利用水銀孔隙計測得。

【實施方式】

【0063】 圖1所示之裝置，為用來製造一種二氧化矽煤灰體。沿氧化鋁製之載具管1，設有許多排成一系列的火焰水解燈2。火焰水解燈2安裝於共同之燈架3上，燈架與載具管1的長軸4平行，且於二相對於長軸4之位置為固定

的返折點之間來回擺動，且能於垂直方向上移動，一如方向箭頭5及6所示。
火焰水解燈2由石英玻璃構成，彼此間距為15cm。

【0064】 火焰水解燈2分別設有一燈焰7，其主要擴散方向8垂直於載具管1之長軸4方向。利用火焰水解燈2，即可於沿長軸4轉動的載具管1之圓柱狀表面上，沉積出二氧化矽粒子，使400mm外徑的胚層11逐層建立起來。每一層二氧化矽煤灰層，平均厚度為50 μm 。

【0065】 火焰水解燈2分別注入氧氣和氫氣作為燃燒氣體，並以四氯化矽(SiCl_4)為添料，用以形成二氧化矽粒子。燈架3係以二個燈的間距(30cm)之振幅來回擺動。沉積程序中，胚層表面12上可達約1200 $^{\circ}\text{C}$ 的平均溫度。

【0066】 沉積程序結束後，可得一由多孔性二氧化矽煤灰製成之管子(煤灰管)，長度為3m，外徑為400mm，內徑為50mm。建造煤灰體時，其溫度將保持在相對低的值，使二氧化矽煤灰材料具22%的較小平均相對密度(相對於石英玻璃2.21g/cm³的密度)。

【0067】 煤灰管將進行電腦斷層掃描檢驗(CT檢驗)。此時，煤灰管之長軸以X光照射。如此攝得之照片，可定性及定量描述二氧化矽的質量分佈，以及煤灰管的軸向及徑向層結構之強度及均勻度。

【0068】 圖2所示為相對應之電腦斷層掃描照片。該照相技術中，相對密度較高的平面區域為顯示較亮的區塊。由明顯的亮度差異，可以明顯看出彼此平行的層，其層厚為50 μm 。

【0069】 圖3及圖4之煤灰體掃描式電子顯微鏡照片，顯示一個具有許多彼此相連的孔、以及不同大小孔洞之框架結構。圖4可特別明顯看出，框架結構係由各個球狀、彼此一起成長之二氧化矽二次粒子所組成。如此即形成一個精細連結之堅硬表面，表面上穿過隧道般的較大孔洞。以BET法(DIN ISO 9277，2003年5月)來測量其額定內表面積，可得20m²/g的測量值。

【0070】 製造多孔性碳時，煤灰體被用來作為模板。針對這點，煤灰體被浸泡於一個中間相瀝青之四氫呋喃(THF)溶液的浸泡槽內。然後，被浸飽的材料將被乾燥。重複該種浸飽及乾燥之步驟，直到沒有多餘空孔洞為止。

【0071】 如此得到的煤灰體之綠體框架，以及乾燥的瀝青層，將在氮氣中加熱鍛燒。如此，即可形成一個框架狀之複合結構，由石英玻璃及碳所組成，其額定表面積約為 $100\text{m}^2/\text{g}$ (根據BET)。相對於二氧化矽煤灰體而言，其額定表面積之提高，係回復到所覆的碳之細微結構。

【0072】 二氧化矽基質材料之去除，係把浸飽的煤灰體放進氫氟酸槽中。當二氧化矽框架結構被腐蝕完畢之後，所得之多孔性碳模體即被沖洗並乾燥，然後再於真空中以 2500°C 之溫度鍛燒，再度加以石墨化。

【0073】 如此而得之碳製品，具有類似石墨、層次狀的形態，而且由許多相疊的小碟片或薄片狀構造組成，其構造為彎曲，可以輕易被壓碎。像紙一樣的每一片薄層，係回復到二氧化矽煤灰體原先的薄層結構，具有大約 $50\mu\text{m}$ 之平均厚度。

【0074】 圖5之掃描式電子顯微鏡照片，展示如此得到的多孔性碳模體的多孔結構。本圖展示原先球狀二氧化矽二次粒子的負足跡，此外也和模板的多孔結構相似。尤其是階層式多孔結構的特性，更具有相當大的孔洞(大孔)，形成精細連結的堅硬表面結構。根據BET法所測得的額定內表面，可得 $200\text{m}^2/\text{g}$ 的測量值，也就是約為碳和石英玻璃之複合體的額定表面的二倍。

【0075】 圖6之圖表，展示多孔性碳的孔洞大小分佈。左側的座標是以 $[\text{cm}^3/\text{g}]$ 表示累計多孔體積 V_t ，而右側的座標，則是相對於孔徑 D (以 $[\text{nm}]$ 表示)的相對多孔體積 V_r (以 $[\%]$ 表示)。請注意，此處所示的測量結果，是利用水銀孔隙計測得。該技術是把未受潮的液態水銀加壓注入一多孔系統內。本方法

可以得到孔洞分佈、孔洞體積的可靠資訊，以及大孔至較大中孔範圍之近似密度和實際密度，不過並不適用於奈米級的孔洞。

【0076】 很明顯的，多孔性碳的特徵是較寬的孔洞大小分佈，範圍可達5nm至100,000nm，而孔洞尺寸最大值約為400nm。由此測得的額定內表面約為27m²/g。這和BET法所測得的200m²/g左右之值，其差異可以解釋如下，即佔內表面積總數之絕大部分的奈米級孔，無法用這種測量方法測得。

【0077】 碳製品係做為可充電鋰電池電極之製造的起始材料。針對這點，碳會被打碎，加入一擴散液中，再以一般方法加工製成電極。其小碟片狀或薄片狀的粒子形態，以及寬廣的孔洞分佈和階層式多孔結構，仍會保持。此即鋰電池之高度快速充電的條件。

【符號說明】

【0078】

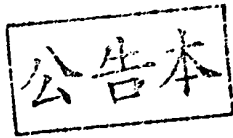
- 1 載具管
- 2 火焰水解燈
- 3 燈架
- 4 長軸
- 5、6 方向箭頭
- 7 燈焰
- 8 主要擴散方向
- 11 胚層
- 12 胚層表面

V_c in [cm³/g] 以[cm³/g]表示累計多孔體積

V_r in [%] 以[%]表示相對多孔體積

0.000000

D in [nm] 以[nm]表示孔徑



發明摘要

※ 申請案號：105136416

※ 申請日：99.12.10

※IPC 分類：

C04B 35/52 (2006.01)

38/06 (2006.01)

【發明名稱】多孔性碳製品及其製造方法

H01M 4/13 (2010.01)

Porous carbon product and method for the manufacture thereof

【中文】

一種既知方法，用以製造一種多孔性碳製品，包含由無機基質材料製造單塊模板，該模板具有彼此連通之基質材料孔，以碳或碳前驅物質滲透模板之孔，以形成一由基質材料所包覆之含碳綠體框架，以及鍛燒綠體框架，以形成多孔性碳製品。此處提出一種方法，能夠低成本製造由多孔性碳製成之製品，根據本發明之建議為，模板製造包含一種煤灰沉積程序在內，其中有一種能水解或氧化的基質材料起始化合物，將投入反應區，使其經由水解或熱解轉換成基質材料粒子，而基質材料粒子經結塊或聚集之後，即形成模板。

【英文】

A known method for producing a porous carbon product, comprises the steps of producing a monolithic template of inorganic matrix material that exhibits interconnected pores of the matrix material, infiltrating the pores of the template with carbon while forming a carbon-containing green-body skeleton surrounded by matrix material, and calcinating the green body skeleton while forming the porous carbon product. In order to present a method permitting low-cost

production of a product made of porous carbon, it is suggested that the preparation of the template comprises a soot deposition process in which a hydrolyzable or oxidizable start compound of the matrix material is supplied to a reaction zone and converted therein by hydrolysis or pyrolysis to form matrix material particles, the matrix material particles are agglomerated or aggregated and shaped into the template.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- 1 載具管
- 2 火焰水解燈
- 3 燈架
- 4 長軸
- 5、6 方向箭頭
- 7 燈焰
- 8 主要擴散方向
- 11 胚層
- 12 胚層表面

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

申請專利範圍

年 月 日 修訂
完整版

1. 一種作為製造可充電鋰電池電極之起始原料之碳製品，其具有階層式多孔結構，其特徵為，其形式為多孔性碳薄片，該碳薄片具有一薄層結構，該薄層結構包含許多層碳層，每一層碳層均由一個多孔性碳框架所構成，且該碳層具有平均層厚範圍在 $10\mu\text{m}$ 至 $200\mu\text{m}$ 。
2. 根據申請專利範圍第1項所述之碳製品，其特徵為，碳薄片具有平均層厚範圍在 $30\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$ 之薄層結構。
3. 根據申請專利範圍第1項或第2項所述之碳製品，其特徵為，碳薄片藉由一模板方法及採用一模板材料被取得，該模板材料具有一經由分層之煤灰沉積製成之薄層結構。