



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201615542 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：104129793

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 09 月 09 日

(51)Int. Cl.：

*C01B31/04 (2006.01)**H01M4/583 (2010.01)**H01M4/96 (2006.01)**H01G11/32 (2013.01)*

(30)優先權：2014/09/09

日本

2014-183619

2015/07/17

日本

2015-143437

(71)申請人：東北泰克諾亞奇股份有限公司 (日本) TOHOKU TECHNO ARCH CO., LTD. (JP)

日本

T P R 工業股份有限公司 (日本) TPR INDUSTRY CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：加藤秀実 KATO, HIDEMI (JP)；俞承根 YU, SEUNG-GEUN (KR)；和田武 WADA, TAKESHI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：26 共 54 頁

(54)名稱

多孔質石墨之製造方法及多孔質石墨

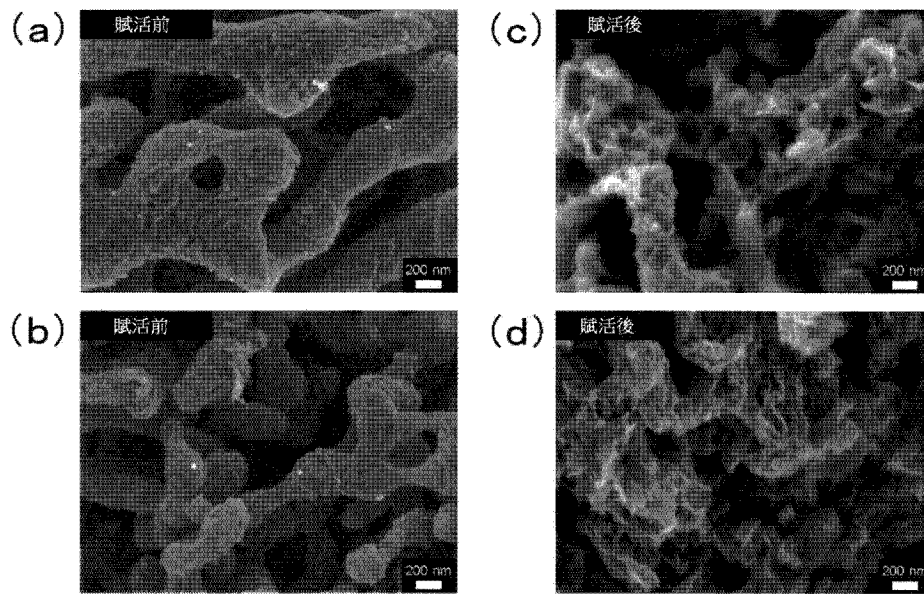
(57)摘要

本發明提供可實現更高耐久性、輸出、容量之多孔質石墨之製造方法及多孔質石墨。

本發明之多孔質石墨之製造方法係藉由脫成分步驟，將由含碳之化合物、合金或非平衡合金所成之含碳材料(11)浸漬於金屬浴(12)中，該金屬浴(12)具有比該含碳材料(11)之熔點低的凝固點，且溫度被控制在比從含碳材料(11)因碳以外之其他主成分減少而及至碳之組成變動範圍內之液相線溫度之最小值低之溫度，藉此使碳以外之其他主成分選擇性熔出至金屬浴(12)內，獲得具有微小間隙之碳構件(13)。藉由石墨化步驟，使脫成分步驟所得之碳構件(13)加熱而石墨化。藉由賦活步驟，對在石墨化步驟被石墨化之碳構件進行賦活處理。

指定代表圖：

圖 11



發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

多孔質石墨之製造方法及多孔質石墨

【技術領域】

[0001] 本發明係關於多孔質石墨之製造方法及多孔質石墨。

【先前技術】

[0002] 活性碳等之碳材料係利用因莫大的比較面積所致之高反應效率，而使用於各種電池之電極等(參照專利文獻 1)。作為利用碳材料之電極等之性能，對於例如鋰離子電池之負極活性物質要求高輸出、高充放電速度、高容量，但對於燃料電池之電極觸媒擔體則要求高輸出、高耐久性，但對電雙層電容器之分極性電極則要求高輸出、高容量。

[0003] 作為碳材料例如活性碳或碳黑、石墨烯、碳奈米管等已利用於電極或燃料電池之電極觸媒擔體等中。然而，活性碳或碳黑由於結晶性低且接觸點多，故電阻高且導電率低，而有在電極內產生電壓下降，引起輸出密度或充放電速度降低之問題。且，由於結晶性低，故亦有耐腐蝕性或耐久性下降之問題。且，石墨烯或碳奈米管等之結晶由於導電率高，比表面積大，但鬆密度小，故有助於

電池反應之碳量本身變少，而有無法使電池絕對容量運轉之問題。

[0004] 為了解決該問題，已開發施以磺化處理及碳化處理而得之多孔質碳(例如參考非專利文獻 1)，或使用超音波放射及低觸媒濃度之 RF 溶液而獲得之多孔質碳(例如參考非專利文獻 2)。該等多孔質碳由於為塊狀狀且鬆密度大，可提高導電率，故可實現比較高的輸出或電容。

[0005] 又，由本發明人等開發出可製造於表面或全體具有微小氣孔之金屬構件之所謂金屬熔液脫成分法(參照例如專利文獻 2)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0006]

[專利文獻 1] 日本專利第 4762424 號公報

[專利文獻 2] 國際公開第 WO2011/092909 號

[非專利文獻]

[0007]

[非專利文獻 1] G. Hasegawa 等人，“Fabrication of activated carbons with well-defined macropores derived from sulfonated poly(divinylbenzene) networks”, Carbon, 2010, 48, p.1757-1766

[非專利文獻 2] N. Tananon 等人，“3D interconnected macroporous carbon monoliths prepared by ultrasonic irradiation”, Carbon, 2005, 43, p.2808~2811

【發明內容】**[發明欲解決之課題]**

[0008] 非專利文獻 1 及 2 中記載之多孔質碳由於結晶性稍低，表面積亦不怎麼大，故具有之課題為耐久性或輸出、容量尚有改善之餘地。例如，於燃料電池之電極觸媒擔體等要求比藉非專利文獻 1 及 2 所記載之多孔質碳獲得之輸出或容量更高之性能，而期望開發具有更高耐久性、輸出、容量之碳材料。

[0009] 本發明係著眼於解決該課題，其目的在於提供可實現更高耐久性、輸出、容量之多孔質石墨之製造方法及空孔質石墨。

[用以解決課題之手段]

[0010] 為達成上述目的，本發明之多孔質石墨之製造方法之特徵係具有下列步驟：脫成分步驟，其係將由含碳之化合物、合金或非平衡合金所成之含碳材料與熔融金屬接觸，該熔融金屬具有比該含碳材料之熔點低的凝固點，且溫度被控制在從前述含碳材料因碳以外之其他主成分減少而及至前述碳之組成變動範圍內之液相線溫度之最小值低之溫度，藉此使前述其他主成分選擇性熔出至前述熔融金屬內，獲得具有微小間隙之碳構件；及賦活步驟，其係對在前述脫成分步驟所得之前述碳構件進行賦活處理。

[0011] 本發明之多孔質石墨之製造方法中，於脫成分步驟，藉由使碳以外之其他主成分自含碳材料選擇性熔出至熔融金屬，而使殘存之碳彼此重複鍵結，形成具有奈米等級尺寸之粒子。再者，由於該等粒子部分鍵結，故可獲得具有中孔(meso-porous)(直徑 2nm~60nm)及巨孔(直徑 60nm 以上)等之微小間隙之多孔質且塊狀之碳構件。又，藉由使熔融金屬之溫度及含碳材料與熔融金屬之接觸時間、含碳材料內之碳成分比變化，可使所製造之碳構件之間隙尺寸及間隙率變化。

[0012] 又，本發明之多孔質石墨之製造方法中，於脫成分步驟所得之碳構件已被充分石墨化時，藉由對於該碳構件以賦活步驟進行賦活處理，可於碳構件表面形成無數之微孔(直徑 2nm 以下)，可增大比表面積。又，賦活處理若為可於碳構件上形成微孔者，則亦可使用利用二氧化碳或水蒸氣、空氣等之氣體賦活、或利用氯化鋅或硫酸鹽、磷酸等之化學品賦活等之任何方法。

[0013] 如此，依據本發明之多孔質石墨之製造方法，可獲得結晶性、導電率及耐久性高、比表面積大、為塊狀且鬆密度大之多孔質石墨。所得之多孔質石墨使用於各種電池之電極等時，由於係由中孔・巨孔構成，故性質之熱安定性高，且由於比表面積大，故可獲得高充放電速度、高輸出。又，由於結晶性及導電率高，故可獲得高輸出、高充放電速度、高耐久性。且，由於鬆密度大，故可獲得高容量。

[0014] 本發明之多孔質石墨之製造方法具有石墨化步驟，其係使脫成分步驟所得之前述碳構件加熱而石墨化，且前述賦活步驟係對在前述石墨化步驟被石墨化之前述碳構件進行賦活處理。該情形時，脫成分步驟所得之碳構件未充分被石墨化時，該碳構件藉由於石墨化步驟中被石墨化，而可提高結晶性、降低電阻率且提高導電率。且，亦可提高耐久性。又，於石墨化步驟中，中孔及巨孔未消失，可維持多孔質構造。

[0015] 本發明之多孔質石墨之製造方法於脫成分步驟中，若可將含碳材料之碳以外之其他主成分熔出至熔融金屬中，則亦可藉任何方法使含碳材料與熔融金屬接觸。例如，前述脫成分步驟係藉由將前述含碳材料浸漬於由前述熔融金屬所成之金屬浴中，而使前述其他主成分選擇性熔出至前述金屬浴內，獲得前述碳材料亦可。且，具有將具有比前述含碳材料之熔點低之凝固點的固體金屬預先配置於與前述含碳材料接觸之前處理步驟，前述脫成分步驟係藉由加熱前述固體金屬作成前述熔融金屬，而將前述其他主成分選擇性熔出至前述熔融金屬，而獲得前述碳構件亦可。

[0016] 本發明之多孔質石墨之製造方法，較好前述脫成分步驟於前述碳構件自前述熔融金屬脫離後，藉由酸或鹼水溶液，選擇性地僅溶出且去除附著於周圍或前述微小間隙之內部之包含前述熔融金屬之成分及/或前述其他主成分之附著混合體。該情況下，藉由使用不溶出碳而可

僅選擇性溶出附著混合體之酸或鹼水溶液，可獲得以碳作為主成分且附著混合體已去除之多孔質碳構件。又，所去除之附著混合體會例如附著於所得之碳構件之周圍，一部分附著於微小間隙之內部，並填充於微小間隙之內部。

[0017] 本發明之多孔質石墨之製造方法，較好前述熔融金屬係由 Ag、Bi、Cu、Ga、Ge、Hg、In、Ir、Pb、Pt、Rh、Sb、Sn、Zn、或以該等中之至少一種作為主成分之合金之混合體所成，前述其他主成分係由 Al、B、Be、Ca、Ce、Cr、Dy、Er、Eu、Fe、Gd、Hf、Ho、K、La、Li、Lu、Mg、Mn、Mo、Na、Nb、Nd、Pr、Sc、Se、Si、Sm、Sr、Ta、Ti、V、W、Zr 之任一者或包含其複數之混合體所成。該情況下，可獲得特別有效率之多孔質石墨。

[0018] 本發明之多孔質石墨之製造方法，較好前述石墨化步驟係將前述碳構件加熱至 1500℃ 以上，更好加熱至 2000℃ 以上。尤其較好加熱至 2400℃ 以上。該等情況下，可使碳構件效率良好地石墨化，可獲得電阻率顯著降低、具有更高導電率及耐腐蝕性之石墨。

[0019] 本發明之多孔質石墨之製造方法，較好前述脫成分步驟係在惰性氛圍中或真空氛圍中進行，或對前述熔融金屬添加助熔劑並於大氣中進行。該情況下，亦可防止於大氣中使金屬浴氧化。

[0020] 本發明之多孔質石墨之特徵係塊體狀，由石墨之(002)繞射線所導出之(002)面平均間隔之值為 0.342 以下，且全氣孔體積中，2 至 100nm 大小之氣孔包含 80%

以上，BET 比表面積為 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

[0021] 且，本發明之多孔質石墨較好其石墨之(002)繞射線之波峰半值寬為 1.02° 以下，結晶尺寸為 9nm 以上。又，較好拉曼光譜之 D 頻帶之波峰強度(I_D)與 G 頻帶之波峰強度(I_G)之比 I_D/I_G 為 0.5 以下，且前述 G 頻帶之波峰半值寬為 45cm^{-1} 以下。且，BET 比表面積為 $300\text{m}^2/\text{g}$ 以上，進而較好為 $700\text{m}^2/\text{g}$ 以上，最好為 $2400\text{m}^2/\text{g}$ 以上。且，本發明之多孔質石墨亦可為薄片狀。

[0022] 本發明之多孔質石墨尤其較好係由本發明之多孔質石墨之製造方法製造。本發明之多孔質石墨之結晶性、導電率及耐久性高，比表面積大，且鬆密度大。因此，使用於各種電池之電極時，可實現更高之耐久性、輸出、容量。

[發明效果]

[0023] 依據本發明，可提供可實現更高耐久性、輸出、容量之多孔質石墨之製造方法及多孔質石墨。

【圖式簡單說明】

[0024]

圖 1 係 Mn-C 系狀態圖。

圖 2 係顯示本發明實施形態之多孔質石墨之製造方法之脫成分步驟之(a)將含碳材料浸漬於金屬浴之步驟，(b)洗淨碳構件之步驟之概略立體圖。

圖 3 係顯示本發明實施形態之多孔質石墨之製造方法之脫成分步驟之(a)去除附著混合體之步驟，(d)回收碳構件之步驟之概略立體圖。

圖 4 係顯示本發明實施形態之多孔質石墨之製造方法之由脫成分步驟所得之碳構件之(a)顯微鏡照片，(b)倍率為(a)之一半之顯微鏡照片。

圖 5 係顯示本發明實施形態之多孔質石墨之製造方法之由脫成分步驟所得之碳構件之細孔分佈之圖表。

圖 6 係本發明實施形態之多孔質石墨之製造方法之(a)石墨化處理前之碳構件之顯微鏡照片，(b)石墨化處理後之碳構件之顯微鏡照片。

圖 7 係本發明實施形態之多孔質石墨之製造方法之(a)石墨化處理前之碳構件之與圖 6 不同部位之顯微鏡照片，(b)石墨化處理後之碳構件之與圖 6 不同部位之倍率為(a)之一半的顯微鏡照片。

圖 8 係本發明實施形態之多孔質石墨之製造方法之石墨化處理前後之碳構件之 X 射線繞射(XRD)圖型。

圖 9 係顯示本發明實施形態之多孔質石墨之製造方法之(a)石墨化處理後之碳構件之細孔分佈，(a)石墨化處理前之碳構件之細孔分佈之圖表。

圖 10 係顯示本發明實施形態之多孔質石墨之製造方法之石墨化處理前後之與圖 8 及圖 9 不同之碳構件之(a)XRD 圖型，(b)細孔分佈之圖表。

圖 11 係顯示本發明實施形態之多孔質石墨之製造方

法之(a)賦活處理前之碳構件之顯微鏡照片，(b)賦活處理前之碳構件之與(a)不同部位之顯微鏡照片，(c)賦活處理後之碳構件之顯微鏡照片，(d)賦活處理前之碳構件之與(c)不同部位之顯微鏡照片。

圖 12 係顯示本發明實施形態之多孔質石墨之製造方法之石墨化處理及賦活處理所致之(a)吸附量變化，(b)細孔分佈變化之圖表。

圖 13 係顯示本發明實施形態之多孔質石墨之製造方法之使用氧化硼助熔劑在大氣氛圍中進行脫成分步驟時之石墨化處理後之碳構件之(a)掃描型電子顯微鏡照片，(b)比(a)更高倍率之掃描型電子顯微鏡照片，(c)X 射線繞射圖形(XRD)圖型。

圖 14 係本發明實施形態之多孔質石墨之製造方法之使用 $\text{Mn}_{85}\text{C}_{15}$ 作為含碳材料時之脫成分步驟後之碳構件之(a)源自 $\alpha\text{-Mn}$ 相，(b)源自 Mn_{23}C_6 化合物之構造之掃描型電子顯微鏡照片。

圖 15 係本發明實施形態之多孔質石墨之製造方法之使用 $\text{Mn}_{85}\text{C}_{15}$ 作為含碳材料時之於 2000°C 之(a)石墨化處理前，(b)石墨化處理後之碳構件之掃描型電子顯微鏡照片。

圖 16 係顯示本發明實施形態之多孔質石墨之製造方法之使用 $\text{Mn}_{85}\text{C}_{15}$ 作為含碳材料時之石墨化之每加熱溫度及石墨化處理前之(a) N_2 吸附量，(b)細孔分佈之圖表。

圖 17 係本發明實施形態之多孔質石墨之製造方法之

使用 $\text{Mn}_{85}\text{C}_{15}$ 作為含碳材料時之石墨化之每加熱溫度及石墨化處理前之(a)XRD 圖型，(b)拉曼光譜。

圖 18 係顯示本發明實施形態之多孔質石墨之製造方法之使用 $\text{Mn}_{85}\text{C}_{15}$ 作為含碳材料時之石墨化處理前及 2500°C 之石墨化處理後之密度(Density)與體積電阻率(Volume Resistivity)之關係之圖表。

圖 19 係顯示本發明實施形態之多孔質石墨之製造方法之使用 $\text{Mn}_{85}\text{C}_{15}$ 作為含碳材料時之 BET 比表面積及燃燒損失相對於賦活處理溫度之變化之圖表。

圖 20 係顯示本發明實施形態之多孔質石墨之製造方法之使用 $\text{Mn}_{85}\text{C}_{15}$ 作為含碳材料時之使用二氧化碳之賦活處理引起之(a)吸附解吸量之變化，(b)細孔分佈之變化之圖表。

圖 21 係顯示本發明實施形態之多孔質石墨之製造方法之使用 $\text{Mn}_{85}\text{C}_{15}$ 作為含碳材料時之使用氯化鋅之賦活處理引起之(a)吸附解吸量之變化，(b)細孔分佈之變化之圖表，以及賦活處理前後之 BET 比表面積(S_{BET})及氣孔量(V_p)之表。

圖 22 係本發明實施形態之多孔質石墨之製造方法之使用 $\text{Mn}_{79}\text{C}_{21}$ 作為含碳材料以 Zn 金屬浴進行脫成分步驟所得碳構件之(a)掃描型電子顯微鏡照片，(b)比(a)更高倍率之掃描型電子顯微鏡照片。

圖 23 係本發明實施形態之多孔質石墨之製造方法之使用 $\text{Mn}_{79}\text{C}_{21}$ 作為含碳材料以 Cu 金屬浴進行脫成分步驟

所得碳構件之(a)掃描型電子顯微鏡照片，(b)比(a)更高倍率之掃描型電子顯微鏡照片，(c)比(b)更高倍率之掃描型電子顯微鏡照片。

圖 24 係本發明實施形態之多孔質石墨之製造方法之使用 $\text{Mn}_{79}\text{C}_{21}$ 作為含碳材料以 Cu 金屬浴進行脫成分步驟所得碳構件之 XRD 圖型與使用同樣含碳材料以 Bi 金屬浴進行脫成分步驟所得碳構件之 XRD 圖型進行比較之圖。

圖 25 係本發明實施形態之多孔質石墨之製造方法之脫成分步驟後之薄片狀碳構件之(a)掃描型電子顯微鏡照片，(b)比(a)更高倍率之掃描型電子顯微鏡照片。

圖 26 係本發明實施形態之多孔質石墨之製造方法之脫成分步驟後之薄片狀碳構件之拉曼光譜。

【實施方式】

[0025] 以下，基於圖式，邊例舉實施例邊對本發明之實施形態加以說明。

本發明之實施形態之多孔質石墨之製造方法係對前驅物之含碳材料進行脫成分步驟、石墨化步驟、賦活步驟，可製造本發明之實施形態之多孔質石墨。又，藉由脫成分步驟已充分石墨化時，亦可省略石墨化步驟。

[實施例 1]

[0026]

[前驅物之製作]

本發明之實施形態之多孔質石墨之製造方法係首先製作作為由含碳材料之包含碳與碳以外之其他主成分之化合物、合金或非平衡合金所成之前驅物。例如，以圖 1 所示之 Mn-C 系狀態圖為參考，將碳以外之其他成分設為 Mn，製作 Mn-C 系之前驅合金。又，由於 Mn 及其合金之熔融體一般易於氧化，故於熔製時，較好在氬等之惰性氛圍中進行。

[0027]

[脫成分步驟]

其次，如圖 2(a)所示，所製作之前驅物之含碳材料 11 為了提高反應性而成粉末狀或薄片狀，並於具有比該含碳材料 11 之熔點低的凝固點之金屬浴 12 內部浸漬特定時間。此時，金屬浴 12 之溫度被控制在比從含碳材料 11 因使碳以外之其他主成分減少而及至碳之組成變動範圍內之液相線溫度之最小值低之溫度。例如，使用 Mn-C 系之前驅物作為含碳材料 11 時，由圖 1 所示之狀態圖，金屬浴 12 之溫度被控制在 Mn 減少而及至 C 之組成變動範圍內之液相線溫度之最小值 1231℃ 低之溫度。又，該情況下，由於在 600℃ 以下不易引起反應，故金屬浴 12 較好為 600℃ 以上。

[0028] 浸漬於金屬浴 12 之時間係根據金屬浴 12 或前驅物之含碳材料 11 之成分而有各種時間，但例如使用 Bi 熔液或 Ag 熔液作為金屬浴 12，且浸漬作為含碳材料 11 之 Mn-C 系前驅物時，約為 5~10 分鐘左右。且，例如

使用 Bi 熔液作為金屬浴 12，且浸漬作為含碳材料 11 之 Mn-C 系前驅物時，因密度差而有粉末狀之 Mn-C 系前驅物浮在熔液表面，故浸漬之間，較好以棒等攪拌前驅物與熔液。且由於 Bi 或其合金之熔融體一般易於氧化，故使用其作為金屬浴 12 之脫成分步驟中，較好在氬等惰性氛圍中或真空氛圍中進行。

[0029] 藉由浸漬於金屬浴 12，可自含碳材料 11 選擇性將碳以外之其他主成分(例如 Mn)熔出至金屬浴 12 內部。藉此，殘存於金屬浴 12 內部之碳彼此重複鍵結，而形成具有奈米等級尺寸之粒子。再者，由於該等粒子部分鍵結，故可獲得具有中孔(直徑 2nm~60nm)及巨孔(直徑 60nm 以上)等之微小間隙之多孔質且塊體狀之碳構件 13。

[0030] 又，由於在熔液表面附近有殘留未反應前驅物 14 之可能性，故自金屬浴 12 取出之快體狀之碳構件 13 表面上會附著該未反應前驅物 14。因此，如圖 2(b)所示，使用超音波洗淨機等洗淨並去除附著於碳構件 13 表面上之未反應前驅物 14。

[0031] 於碳構件 13 之周圍或微小間隙內部附著有由金屬浴 12 之成分或碳以外之其他主成分(例如 Mn)所成之附著混合體。因此，如圖 3(a)所示，為了選擇性地僅溶出並去除該附著混合體，而將所得之碳構件 13 放入酸或鹼水溶液 15 中。圖 3(a)中所示之一例中，放入碳構件 13 之水溶液 15 為硝酸水溶液。此時，碳構件 13 若直接放入則反應慢，故使用旋盤等將碳構件 13 之上部細小地剝落，

將其移入燒杯等中，放入浸漬程度之蒸餾水，隨後逐次少量放入硝酸。硝酸與附著混合體反應，使附著混合體溶出後，如圖 3(b)所示，進行過濾等而回收固體部分之碳構件 13，並施以水洗・乾燥。如此，獲得以碳為主成分、附著混合體被去除之多孔質碳構件 13。

[0032] 如此獲得之碳構件之顯微鏡照片示於圖 4。且，所得碳構件之細孔分佈示於圖 5。又，圖 4 及圖 5 所示之碳構件為使前驅物之含碳材料 $\text{Mn}_{80}\text{C}_{20}$ (數值為原子比：以下只要未指定則同樣為原子比) 於惰性氛圍中，於 1000°C 之 Bi 熔液之金屬浴中浸漬 10 分鐘而得者。如圖 4 及圖 5 所示，可確認所得碳構件為多孔質，且具有主要由中孔(直徑 $2\text{nm}\sim 60\text{nm}$)及巨孔(直徑 60nm 以上)所成之微小間隙。又，圖 4 及圖 5 所示之碳構件之 BET 比表面積為 $223.8\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0033]

[石墨化步驟]

其次，加熱所得碳構件進行石墨化處理。此時，為了藉由石墨化處理而提高結晶性，降低電阻率且提高導電率，故加熱溫度較好為 2000°C 以上，特佳為 2400°C 以上。石墨化處理前後之碳構件之顯微鏡照片示於圖 6 及圖 7。且，石墨化處理前後之碳構件之 X 射線繞射(XRD)圖型示於圖 8。又，(直徑 $2\text{nm}\sim 60\text{nm}$)或巨孔(直徑 60nm 以上)等之微小間隙細孔分佈示於圖 9。又，圖 6 至圖 9 所示之碳構件係將前驅物之含碳材料 $\text{Mn}_{80}\text{C}_{20}$ 浸漬於 1200°C 之

Ag 熔液之金屬浴中 5 分鐘而得之碳構件，在 2000℃ 加熱 1 小時之石墨化處理者。

[0034] 如圖 6 及圖 7 所示，石墨化處理前後，碳構件之外觀幾乎未見到變化，確認石墨化處理前後之碳構件具有高的熱安定性。且，如圖 8 所示，確認藉由石墨化處理，(002)繞射線之半值寬變窄，藉由石墨化處理而提高碳構件之結晶性，亦提高導電率及耐腐蝕性(耐久性)。又，圖 8 中之石墨化後之 $B_{13}C_2$ 之波峰係源自含碳材料的 Mn-C 熔製時所用之 BN 坩堝者。

[0035] 且，如圖 9 所示，於石墨化處理前後，碳構件之細孔分佈幾乎未變化，即使藉由石墨化處理，碳構件之中孔及巨孔亦未消失，確認可維持多孔質構造。又，石墨化處理前後之 BET 比表面積分別為 $53\text{m}^2/\text{g}$ 及 $49\text{m}^2/\text{g}$ ，亦確認幾乎未變化。由該等可說石墨化處理前後之碳構件具有熱安定性高之狀態。

[0036] 作為其他石墨化處理之實施例，關於將前驅物之含碳材料 $Mn_{80}C_{20}$ 在 900℃ 之 Bi 熔液中浸漬 10 分鐘所得之碳構件在 2000℃ 加熱 1 小時之石墨化處理者，石墨化處理前後之 XRD 圖型示於圖 10(a)，石墨化處理前後之細孔分佈示於圖 10(b)。如圖 10(a)所示，與圖 8 同樣地，確認藉由石墨化處理，(002)繞射線之半值寬變窄。且，如圖 10(b)所示，與圖 9 同樣地，確認石墨化處理前後，碳構件之細孔分佈幾乎無變化。且，石墨化處理前後之 BET 比表面積分別為 $151\text{m}^2/\text{g}$ 及 $135\text{m}^2/\text{g}$ ，亦確認幾乎

未變化。

[0037]

[賦活步驟]

其次，對於藉由石墨化處理而石墨化之碳構件進行賦活處理。賦活處理時，若可於碳構件形成為孔者，則可使用利用二氧化碳或水蒸氣、空氣等之氣體賦活，或利用氯化鋅或硫酸鹽、磷酸等之化學品賦活等之任何方法。

[0038] 對於石墨化處理後之碳構件使用氫氣與二氧化碳之混合氣體邊於 800°C 維持 2 小時進行賦活處理時之賦活處理前後之碳構件之顯微鏡照片示於圖 11。且，石墨化處理及賦活處理引起之吸附量變化及細孔分佈變化分別示於圖 12(a)及(b)。又，圖 11 及圖 12 所示之碳構件係使用將前驅物之含碳材料 $\text{Mn}_{80}\text{C}_{20}$ 浸漬於 900°C 之 Bi 熔液之金屬浴中 10 分鐘而得者。且石墨化處理係將該碳構件在 2000°C 加熱 1 小時而進行。

[0039] 如圖 11 所示，藉由進行賦活處理，確認石墨化之碳構件之表面成為凹凸。且，如圖 12(a)所示，藉由進行賦活處理，確認經石墨化之碳構件之表面吸附量增加。且，如圖 12(b)所示，藉由賦活處理，確認至少直徑 100nm 以下之細孔容積增加。又，賦活處理前後之 BET 比表面積分別為 $135\text{m}^2/\text{g}$ 及 $153\text{m}^2/\text{g}$ ，確認藉由賦活處理而增大。

[0040] 又，如圖 12(a)及(b)所示，未進行石墨化處理而進行賦活處理之情況，與石墨化處理後進行賦活處理之

情況相比，吸附量、細孔容積及 BET 比表面積變大，但為了不僅增大比表面積，亦提高碳構件之結晶性，較好於賦活處理前進行石墨化處理。

[0041] 如圖 11 及圖 12 所示，藉由賦活處理可使碳構件之比表面積增大。依據非專利文獻 1，關於由微米等及尺寸之紐帶 (ligament) 與巨孔所形成之多孔質碳材料，藉由使用氮氣與二氧化碳之混合氣體施以氣體賦活處理，而達成最大 $2355\text{m}^2/\text{g}$ 之比表面積。本發明之實施形態所用之氣體賦活對於如非專利文獻 1 所提供之石墨度低之碳材料其效果較大，對於本發明之石墨化之碳構件之效果小。本發明之脫成分步驟可形成由比非專利文獻 1 更小一位數之次微米等級尺度之紐帶與巨孔所成之多孔質石墨材料。因此，若對其施以與非專利文獻 1 具有同樣效果之賦活效果之強賦活處理，則認為可獲得超過 $2400\text{m}^2/\text{g}$ 之超大比表面積。

[0042] 作為賦活效果之強賦活處理舉例有鹼賦活，但其以外亦可考慮使用如下之金屬浴之賦活處理。亦即，於與碳分離而未反應之金屬浴 (例如 Bi 或 Pb 等) 中，事先溶解可熔於 (混合於) 該金屬浴且與碳亦易反應之元素 (例如 Ca 或 Mn 等)。於其中浸漬施以石墨化處理之多孔質石墨，但此時，將金屬浴溫度控制在碳與易與碳反應之元素之間之反應無法成為均質反應之程度之低溫度。藉此，期待可於石墨表面上產生不均質反應區域。將浸漬之多孔質石墨自金屬浴拉起後，藉由浸漬於酸或鹼水溶液中而去除

殘留於石墨上之金屬浴成分及易與碳反應之元素成分，或視情況，直接加熱至例如超過 2000℃ 之超高溫而蒸發去除該等成分。該處理結果，認為與易與碳反應之元素反應之石墨表面區域新形成凹陷之微孔或中孔，或者以該反應區域為起點將石墨烯層自紐帶本體部分分離。藉由該作用，認為可一面維持多孔質石墨之表面以及內部之石墨度，一面可飛躍地提高比表面積。

[實施例 2]

[0043] 於石英管中插入 20 克 Bi，於其上投入 2 克之經粉碎前驅物之含碳材料 $\text{Mn}_{78}\text{C}_{22}$ ，進而自其上投入作為助熔劑之氧化硼 (B_2O_3) 粒子。將其直接放入預先加熱至 800℃ 之電爐中並振動等，邊促進 Bi 與前驅物之脫成分反應邊保持 20 分鐘。此時，Bi 熔融而於石英管內作成金屬浴，可自含碳材料將 Mn 選擇性熔出至金屬浴內。隨後，自電爐拉起石英管，並凝固。將該凝固物浸漬於水中，去除氧化硼成分後，浸漬於濃硝酸水溶液中，去除 Mn 及 Bi 成分。將其在 2000℃ 加熱 1 小時進行石墨化處理。

[0044] 石墨化處理後之碳構件之掃描型電子顯微鏡照片分別示於圖 13(a)及(b)，XRD 圖型示於圖 13(c)。如圖 13(a)及(b)所示，可確認所得碳構件為多孔質且具有主要由中孔(直徑 2nm~60nm)及巨孔(直徑 60nm 以上)所成之微小間隙。且，如圖 13(c)所示，明確見到 $\theta=25$ 度附近之 (002) 繞射線之半值寬，可確認碳構件之結晶性高。

[0045] 由該結果，確認使用 Bi 浴之脫成分步驟中，藉由使用氧化硼作為助熔劑，即使於大氣氛圍下亦可施以脫成分步驟，可製作具有與未使用助熔劑而於惰性氛圍中製作時(例如參考圖 4、圖 6(b)、圖 7(b)、圖 8)同樣形態之多孔質石墨。

[實施例 3]

[0046] 將前驅物之含碳材料 $\text{Mn}_{85}\text{C}_{15}$ 於 800°C (1073K)之 Bi 金屬浴中浸漬 10 分鐘(600 秒)，獲得多孔質碳構件。進而，為了去除殘留於周圍或微小間隙中之 Mn 及 Bi 成分，而將該碳構件於硝酸水溶液中浸漬 24 小時後，進行洗淨及乾燥。

[0047] 又，由於前驅物之 $\text{Mn}_{85}\text{C}_{15}$ 具有 $\alpha\text{-Mn}$ 與 Mn_{23}C_6 化合物之兩相構造，故源自該等之各相之碳構件之構造的掃描型顯微鏡照片分別示於圖 14(a)及(b)。圖 14(a)所示之源自 $\alpha\text{-Mn}$ 之構造確認比圖 14(b)所示之源自 Mn_{23}C_6 化合物之構造之氣孔率要高。由此，認為 $\alpha\text{-Mn}$ 相發揮使 Bi 流動並擴散之流路之角色。

[0048]

[石墨化步驟]

針對如此所得之脫成分步驟之碳構件分別於 1500°C (1773K)、 2000°C (2273K)及 2500°C (2773K)加熱 2 小時，進行石墨化處理。在 2000°C 進行石墨化處理時之石墨化處理前後之碳構件之掃描型電子顯微鏡照片示於圖 15。

如圖 15 所示，於石墨化處理前後，碳構件之外觀幾乎未見到變化，確認石墨化處理前後之碳構件具有高的熱安定性。

[0049] 石墨化之每加熱溫度及石墨化處理前之 N₂ 吸附量是於圖 16(a)，細孔分佈示於圖 16(b)。且，由圖 16(a)及(b)之結果，求出 BET 比表面積(S_{BET})及氣孔量(V_P)，並示於表 1。又，表 1 中，為了參考，亦顯示碳黑之一種的乙炔黑(「DENKA BLACK(註冊商標)」；電氣化學工業股份有限公司製)之各數據。

[0050]

【表 1】

	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	V_P ($cm^3 g^{-1}$)	d_{002} (nm)	$FWHM_{002}$ (°)	L_C (nm)	I_D/I_G	$FWHM_G$ (cm^{-1})
石墨化處理前	184.8	0.84	0.342	1.022	8.908	0.571	49.218
石墨化處理後 1500°C	157.9	0.84	0.342	1.010	9.007	0.462	44.879
石墨化處理後 2000°C	134.2	0.85	0.341	0.912	9.982	0.325	32.351
石墨化處理後 2500°C	117.6	0.78	0.340	0.774	11.754	0.247	26.647
乙炔黑	52.9	0.20	0.348	1.863	4.884	0.996	70.871

[0051] 如圖 16(a)所示，藉由石墨化處理，雖見到吸附量稍有降低之傾向，但確認其降低量本身不怎麼大。且，如圖 16(b)所示，於石墨化處理前後，碳構件之細孔

分佈幾乎無變化，即使藉由石墨化處理，碳構件之中孔及巨孔亦未消失，確認維持了多孔質構造。如表 1 所示，BET 比表面積藉由石墨化處理且加熱溫度越高越降低，但仍確認顯示約 $117\text{m}^2/\text{g}$ 以上之較高值。且，儘管藉由石墨化處理而 BET 比表面積降低，但確認氣孔量約 $0.8\text{cm}^3/\text{g}$ 左右，顯示幾乎相同值。

[0052] 石墨化之每加熱溫度及石墨化處理前之 XRD 圖型示於圖 17(a)，拉曼光譜示於圖 17(b)。且，由圖 17(a)之結果，求出由石墨之(002)繞射線導出之(002)面平均間隔(d_{002})、(002)繞射線之波峰半值寬(FWHM_{002})及基準面內之結晶尺寸(L_c)並示於表 1。且，由圖 17(b)之結果，求出 D 頻帶(拉曼位移為 1350cm^{-1} 附近)與 G 頻帶(拉曼位移為 1582cm^{-1} 附近)之波峰強度比(I_D/I_G)，及 G 頻帶之波峰半值寬(FWHM_G)並示於表 1。

[0053] 如圖 17(a)及(b)所示，確認加熱溫度越高，平面性越增大，缺陷密度越降低。且，如表 1 所示，確認加熱溫度越高， d_{002} 、 FWHM_{002} 、 I_D/I_G 及 FWHM_G 越降低，但 L_c 變大。

[0054] 石墨化處理前及在 2500°C 之石墨化處理後之密度(Density)與體積電阻率(Volumn Resistivity)之關係示於圖 18。又，圖 18 中，為了參考，亦顯示乙炔黑(「DENKA BLACK(註冊商標)」；電氣化學工業股份有限公司製)之數據。如圖 18 所示，藉由石墨化處理，確認體積電阻率降低至一半左右。由以上之圖 16~圖 18 及表 1

之結果可知，藉由石墨化處理，提高了碳構件之結晶性，也提高了導電率及耐腐蝕性(耐久性)。

[0055]

[賦活步驟]

針對脫成分步驟後之碳構件(未進行石墨化處理者)進行賦活處理。賦活處理係以使用二氧化碳者及使用氯化鋅者之兩種方法。首先，使用二氧化碳之賦活處理時，使用於氮氣中含有約 10% 二氧化碳之混合氣體，分別在 700℃、800℃、850℃、900℃ 及 950℃ 進行處理。各溫度之前之升溫速度設為 10℃/分鐘，到達各溫度後維持 2 小時。且，混合氣體流量設為 1 升/分鐘。

[0056] 賦活處理後之 BET 比表面積及燃燒損失示於圖 19。又，賦活處理前之 BET 比表面積為 184.8m²/g。如圖 19 所示，確認藉由進行賦活處理，BET 比表面積及燃燒損失增大。尤其，BET 比表面積於賦活處理溫度越高越急遽增大，在 950℃ 之賦活處理成為約 700m²/g。

[0057] 賦活處理(Activation)前後之吸附量(Quantity Adsorbed)之變化及細孔(Pore)分佈之變化分別示於圖 20(a)及(b)。此處，圖 20(a)中之塗色符號表示氮吸附量，空白符號表示氮氣之解吸量。如圖 20(a)所示，確認藉由進行賦活處理，碳構件之表面吸附量增加。且，如圖 20(b)所示，確認藉由賦活處理，至少直徑 100nm 以下之細孔容積增加，比表面積增加。尤其處理溫度為 850℃ 以上時，確認不僅微孔增加，直徑 30nm 附近之中孔亦增

之比率於水 50ml 中混合，在 70℃ 攪拌 2 小時左右並含浸。隨後，為了使水全部蒸發，於 120℃ 乾燥 1 天左右。乾燥後之物質利用電爐在 500℃ 加熱 4 小時，藉由使碳構件表面附著之氯化鋅蒸發而進行賦活處理。加熱後，以 1 莫耳之鹽酸水溶液為洗劑，進行過濾而回收碳構件。

[0062] 賦活處理 (Activation) 前後之吸附量 (Quantity Adsorbed) 之變化及細孔 (Pore) 分佈之變化分別示於圖 21(a) 及 (b)。此處，圖 21(a) 中之塗色符號表示氮吸附量，空白符號表示氮氣之解吸量。如圖 21(a) 所示，確認藉由進行賦活處理，碳構件之表面吸附量增加。且，如圖 21(b) 所示，確認藉由賦活處理，主要為直徑 3nm 以下之微孔容積增加。此顯示與圖 20(b) 所示之二氧化碳之賦活處理不同之傾向。

[0063] 由圖 21(a) 及 (b) 之結果，求出 BET 比表面積 (S_{BET}) 及氣孔量 (V_p) 並示於圖 21(b) 中。藉由賦活處理，BET 比表面積及氣孔量增大，分別為 $426.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 及 $1.02 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。尤其確認 BET 比表面積比賦活處理前增大 2 倍以上。

[實施例 4]

[0064] 將前驅物之含碳材料 $\text{Mn}_{79}\text{C}_{21}$ 於 700℃ (973K) 之 Zn 金屬浴中邊以 250rpm 攪拌邊浸漬 15 分鐘 (900 秒)，獲得多孔質碳構件。進而，為了去除周圍或微小間隙中殘存之 Mn 成分及 Zn 成分，將該碳構件浸漬於硝酸水溶液

中 24 小時後，進行洗淨及乾燥。如此獲得之碳構件之顯微鏡照片示於圖 22。如圖 22 所示，確認所得碳構件為多孔質且具有微小間隙。由該結果，確認可藉由 Zn 金屬浴進行脫成分步驟。

[實施例 5]

[0065] 將前驅物之含碳材料 $\text{Mn}_{79}\text{C}_{21}$ 於 1150°C (1423K)之 Cu 金屬浴中浸漬 5 分鐘(300 秒)，獲得多孔質碳構件。進而，為了去除周圍或微小間隙中殘存之 Mn 成分及 Cu 成分，將該碳構件浸漬於硝酸水溶液中 24 小時後，進行洗淨及乾燥。如此獲得之碳構件之顯微鏡照片示於圖 23。如圖 23 所示，確認所得碳構件為多孔質且具有微小間隙。由該結果，確認可藉由 Cu 金屬浴進行脫成分步驟。

[0066] 所得之碳構件之 XRD 圖型示於圖 24。且，由圖 24 之結果，求出波峰位置(2θ)、 d_{002} 、 FWHM_{002} 並示於表 3。且由所得之碳構件之拉曼光譜之結果，求得 FWHM_G 、 I_D/I_G 並示於表 3。又，圖 24 及表 3 中，為了比較，亦顯示將同樣前驅物浸漬於 1100°C 之 Bi 金屬浴中 15 分鐘所得之碳構件之結果。

[0067]

【表 3】

	2 θ (deg)	d ₀₀₂ (nm)	FWHM ₀₀₂ (deg)	I _D /I _G	FWHM _G (cm ⁻¹)
Bi 金屬浴	26.11	3.410	1.100	0.48	45.31
Cu 金屬浴	26.50	3.360	0.468	0.20	29.02

[0068] 如表 3 所示，確認與 Bi 金屬浴相比，以 Cu 金屬浴進行脫成分步驟者， d_{002} 、 $FWHM_{002}$ 、 I_D/I_G 及 $FWHM_G$ 變小。由此可謂，以 Cu 金屬浴進行脫成分步驟，可獲得結晶性高、導電率及耐腐蝕性(耐久性)高之碳材料。

[實施例 6]

[0069] 製造薄片狀之多孔質石墨。作為第一種製造方法，首先，於 Si 基板上，使前驅物之含碳材料之 MnC 薄膜($Mn_{85}C_{15}$ 之薄膜)濺鍍成膜，連同 Si 基板於 1100℃ 之 Bi 金屬浴中浸漬 10 分鐘，獲得薄片狀多孔質碳構件。再者，為了去除周圍或微小間隙中殘存之 Mn 成分及 Bi 成分，將該碳構件於硝酸水溶液中浸漬 3 小時後，進行洗淨及乾燥。如此所得之薄片狀碳構件之掃描型電子顯微鏡照片示於圖 25，拉曼光譜示於圖 26。

[0070] 又，做為第 2 種製造方法，於 Si 基板上成膜 Bi，進而於其上使前驅物之含碳材料之 MnC 薄膜($Mn_{85}C_{15}$ 之薄膜)濺鍍成膜。將其升溫至 1100℃，邊促進 Bi 與前驅物之脫成分反應邊保持 10 分鐘。此時，Bi 熔融作為金屬

浴，可自含碳材料選擇性將 Mn 熔出至金屬浴內。該脫成分步驟後，連同 Si 基板一起冷卻，為了去除周圍或微小間隙中殘存之 Mn 成分及 Bi 成分，將該碳構件於硝酸水溶液中浸漬 3 小時後，進行洗淨及乾燥。

[0071] 又，將前驅物之 MnC 薄膜配置於 Bi 薄膜上，但於 Bi 熔融時，則將 MnC 薄膜配置為與該熔融金屬接觸即可，可為任何配置，例如可配置於 Si 基板與 Bi 薄膜之間，亦可以 Bi 薄膜夾持之方式配置。又，以該等 2 種製造方法，該薄片狀之碳構件厚度可藉由前驅物之 MnC 薄膜厚度或濺鍍之 MnC 成膜時間控制，大小可藉 Si 基板之大小或前驅物之 MnC 薄膜之大小控制。

[0072] 如以上之實施例所示，依據本發明之實施形態之多孔質石墨之製造方法，可獲得結晶性、導電率及耐久性高，比表面積大，為塊體狀且鬆密度大之多孔質石墨。所得之多孔質石墨使用於各種電池之電極等時，由於比表面積較大，故可獲得熱安定性高、高充放電速度、高輸出。又，由於結晶性及導電率高，故可獲得高輸出、高充放電速度、高耐久性。且，由於鬆密度大，故可成為高容量。薄片狀之多孔質石墨尤其可較好地使用於燃料電池之氣體擴散層、鋰離子電池之集電體兼負極活性物質、各種空氣電池之空氣極擔體等。

[0073] 又，以本發明之實施形態之多孔質石墨之製造方法，金屬浴不限於 Ag、Bi、Zn、Cu，亦可為 Ga、Ge、Hg、In、Ir、Pb、Pt、Rh、Sb 或 Sn，亦可為以該等

12：金屬浴

13：碳構件

14：未反應前驅物

15：水溶液

發明摘要

※申請案號：104129793

※申請日：104 年 09 月 09 日

※IPC 分類：
C01B31/04(2006.01)
H01M4/583(2010.01)
H01M4/96(2006.01)
H01G11/32(2013.01)

【發明名稱】(中文/英文)

多孔質石墨之製造方法及多孔質石墨

【中文】

● 本發明提供可實現更高耐久性、輸出、容量之多孔質石墨之製造方法及多孔質石墨。

● 本發明之多孔質石墨之製造方法係藉由脫成分步驟，將由含碳之化合物、合金或非平衡合金所成之含碳材料(11)浸漬於金屬浴(12)中，該金屬浴(12)具有比該含碳材料(11)之熔點低的凝固點，且溫度被控制在比從含碳材料(11)因碳以外之其他主成分減少而及至碳之組成變動範圍內之液相線溫度之最小值低之溫度，藉此使碳以外之其他主成分選擇性熔出至金屬浴(12)內，獲得具有微小間隙之碳構件(13)。藉由石墨化步驟，使脫成分步驟所得之碳構件(13)加熱而石墨化。藉由賦活步驟，對在石墨化步驟被石墨化之碳構件進行賦活處理。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(11)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【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

1. 一種多孔質石墨之製造方法，其特徵係具有下列步驟：

脫成分步驟，其係將由含碳之化合物、合金或非平衡合金所成之含碳材料與熔融金屬接觸，該熔融金屬具有比該含碳材料之熔點低的凝固點，且溫度被控制在較從前述含碳材料因前述碳以外之其他主成分減少而及至前述碳之組成變動範圍內之液相線溫度之最小值為低之溫度，藉此使前述其他主成分選擇性熔出至前述熔融金屬內，獲得具有微小間隙之碳構件；及

賦活步驟，其係對在前述脫成分步驟所得之前述碳構件進行賦活處理。

2. 如請求項 1 之多孔質石墨之製造方法，其中具有石墨化步驟，其係使脫成分步驟所得之前述碳構件加熱而石墨化，且

前述賦活步驟係對在前述石墨化步驟被石墨化之前述碳構件進行賦活處理。

3. 如請求項 2 之多孔質石墨之製造方法，其中前述石墨化步驟係將前述碳構件加熱至 2000℃ 以上。

4. 如請求項 1 至 3 中任一項之多孔質石墨之製造方法，其中前述脫成分步驟係藉由使前述含碳材料浸漬於由前述熔融金屬所成之金屬浴，而使前述其他主成分選擇性熔出至前述金屬浴內，獲得前述碳構件。

5. 如請求項 1 至 3 中任一項之多孔質石墨之製造方

法，其中具有將具有比前述含碳材料之熔點低之凝固點的固體金屬預先配置於與前述含碳材料接觸之前處理步驟，

前述脫成分步驟係藉由加熱前述固體金屬作成前述熔融金屬，而將前述其他主成分選擇性溶出至前述熔融金屬，而獲得前述碳構件。

6. 如請求項 1 至 5 中任一項之多孔質石墨之製造方法，其中前述脫成分步驟於前述碳構件自前述熔融金屬脫離後，藉由酸或鹼水溶液，選擇性地僅溶出且去除附著於周圍或前述微小間隙之內部之包含前述熔融金屬之成分及/或前述其他主成分之附著混合體。

7. 如請求項 1 至 6 中任一項之多孔質石墨之製造方法，其中前述熔融金屬係由 Ag、Bi、Cu、Ga、Ge、Hg、In、Ir、Pb、Pt、Rh、Sb、Sn、Zn、或以該等中之至少一種作為主成分之合金之混合體所成，

前述其他主成分係由 Al、B、Be、Ca、Ce、Cr、Dy、Er、Eu、Fe、Gd、Hf、Ho、K、La、Li、Lu、Mg、Mn、Mo、Na、Nb、Nd、Pr、Sc、Se、Si、Sm、Sr、Ta、Ti、V、W、Zr 之任一者或包含其複數之混合體所成。

8. 如請求項 1 至 7 中任一項之多孔質石墨之製造方法，其中前述脫成分步驟係在惰性氛圍中或真空氛圍中進行，或對前述熔融金屬添加助熔劑並於大氣中進行。

9. 一種多孔質石墨，其特徵係塊體狀，由石墨之(002)繞射線所導出之(002)面平均間隔之值為 0.342 以下，且全氣孔體積中，2 至 100nm 大小之氣孔包含 80%以

上，BET 比表面積為 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

10. 如請求項 9 之多孔質石墨，其中石墨之(002)繞射線之波峰半值寬為 1.02° 以下，結晶尺寸為 9nm 以上。

11. 如請求項 9 或 10 之多孔質石墨，其中拉曼光譜之 D 頻帶之波峰強度(I_D)與 G 頻帶之波峰強度(I_G)之比 I_D/I_G 為 0.5 以下，且前述 G 頻帶之波峰半值寬為 45cm^{-1} 以下。

12. 如請求項 9 至 11 中任一項之多孔質石墨，其中 BET 比表面積為 $2400\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

13. 如請求項 9 至 12 中任一項之多孔質石墨，其係片狀。

以上，BET 比表面積為 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

[0021] 且，本發明之多孔質石墨較好其石墨之(002)繞射線之波峰半值寬為 1.02° 以下，結晶尺寸為 9nm 以上。又，較好拉曼光譜之 D 頻帶之波峰強度(I_D)與 G 頻帶之波峰強度(I_G)之比 I_D/I_G 為 0.5 以下，且前述 G 頻帶之波峰半值寬為 45cm^{-1} 以下。且，BET 比表面積為 $300\text{m}^2/\text{g}$ 以上，進而較好為 $700\text{m}^2/\text{g}$ 以上，最好為 $2400\text{m}^2/\text{g}$ 以上。且，本發明之多孔質石墨亦可為薄片狀。

[0022] 本發明之多孔質石墨尤其較好係由本發明之多孔質石墨之製造方法製造。本發明之多孔質石墨之結晶性、導電率及耐久性高，比表面積大，且鬆密度大。因此，使用於各種電池之電極時，可實現更高之耐久性、輸出、容量。

[發明效果]

[0023] 依據本發明，可提供可實現更高耐久性、輸出、容量之多孔質石墨之製造方法及多孔質石墨。

【圖式簡單說明】

[0024]

圖 1 係 Mn-C 系狀態圖。

圖 2 係顯示本發明實施形態之多孔質石墨之製造方法之脫成分步驟之(a)將含碳材料浸漬於金屬浴之步驟，(b)洗淨碳構件之步驟之概略立體圖。

圖 3 係顯示本發明實施形態之多孔質石墨之製造方法之脫成分步驟之(a)去除附著混合體之步驟，(b)回收碳構件之步驟之概略立體圖。

圖 4 係顯示本發明實施形態之多孔質石墨之製造方法之由脫成分步驟所得之碳構件之(a)顯微鏡照片，(b)倍率為(a)之一半之顯微鏡照片。

圖 5 係顯示本發明實施形態之多孔質石墨之製造方法之由脫成分步驟所得之碳構件之細孔分佈之圖表。

圖 6 係本發明實施形態之多孔質石墨之製造方法之(a)石墨化處理前之碳構件之顯微鏡照片，(b)石墨化處理後之碳構件之顯微鏡照片。

圖 7 係本發明實施形態之多孔質石墨之製造方法之(a)石墨化處理前之碳構件之與圖 6 不同部位之顯微鏡照片，(b)石墨化處理後之碳構件之與圖 6 不同部位之倍率為(a)之一半的顯微鏡照片。

圖 8 係本發明實施形態之多孔質石墨之製造方法之石墨化處理前後之碳構件之 X 射線繞射(XRD)圖型。

圖 9 係顯示本發明實施形態之多孔質石墨之製造方法之(a)石墨化處理後之碳構件之細孔分佈，(b)石墨化處理前之碳構件之細孔分佈之圖表。

圖 10 係顯示本發明實施形態之多孔質石墨之製造方法之石墨化處理前後之與圖 8 及圖 9 不同之碳構件之(a)XRD 圖型，(b)細孔分佈之圖表。

圖 11 係顯示本發明實施形態之多孔質石墨之製造方