

(21)申請案號：099143153

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 12 月 10 日

(51)Int. Cl. : **C04B35/52 (2006.01)**
H01M4/13 (2010.01)

C04B38/06 (2006.01)

(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

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：6 共 24 頁

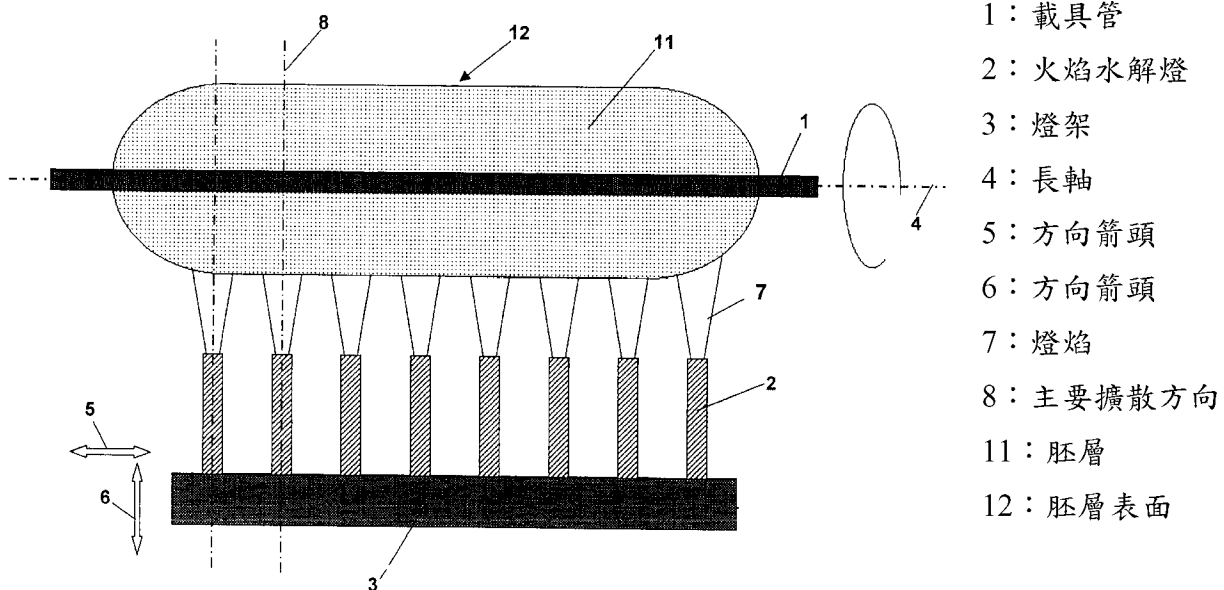
(54)名稱

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。



(21)申請案號：099143153

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 12 月 10 日

(51)Int. Cl. : **C04B35/52 (2006.01)**
H01M4/13 (2010.01)

C04B38/06 (2006.01)

(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

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：6 共 24 頁

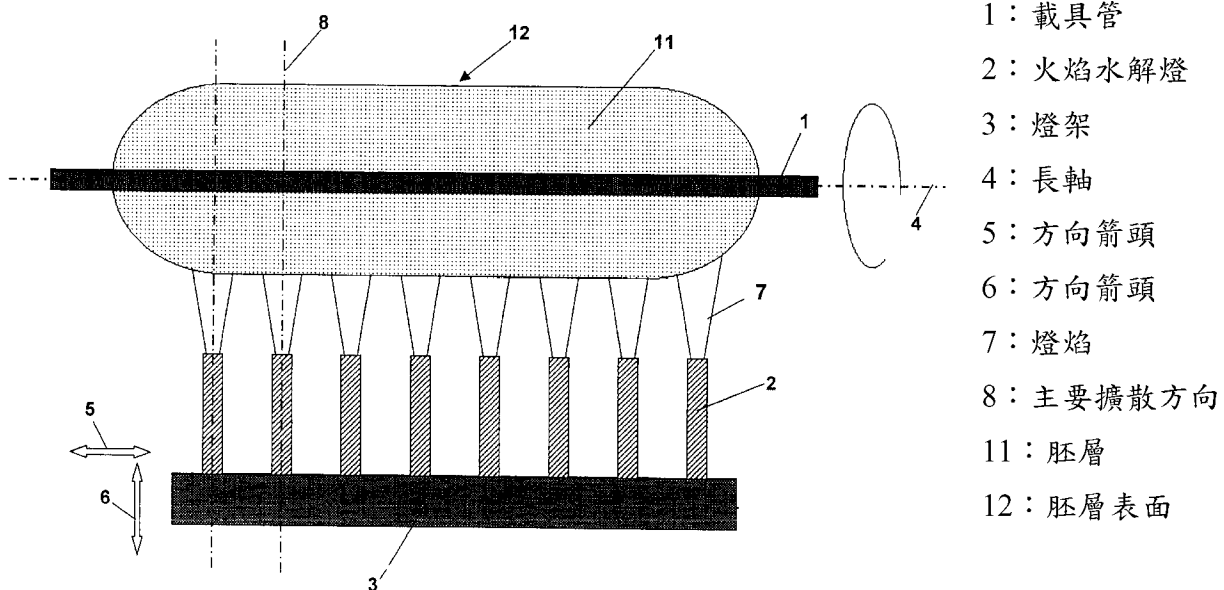
(54)名稱

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。



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

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，

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。

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。

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。

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】

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。

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。

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。

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。

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。

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。

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。

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。

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。

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合物質，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。

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。

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】

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。

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。

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。

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。

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)。

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。

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。

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。

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。

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。

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。

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。

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。

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。

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。

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。

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。

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。

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。

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。

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。

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。

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。

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。

基質材料最佳為二氧化矽。

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°C) 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。

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。

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、矽氮烷或其他無機材料。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。

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。

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。

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。

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)。

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℃ 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℃ 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。

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。

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。

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。

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。

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。

碳薄片最好具有平均層厚範圍在 10 μ m 至 200 μ m 的薄層結構，尤其是 30 μ m 至 100 μ m 的範圍。

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。

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。

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。

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。

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。

【實施方式】

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。

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 。

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。

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)。

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。

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 。

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。

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。

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。

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。

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。

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。

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_c ，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。

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 $27\text{m}^2/\text{g}$ 。這和 BET 法所測得的 $200\text{m}^2/\text{g}$ 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。

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。

【圖式簡單說明】

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。

【主要元件符號說明】

- | | |
|-----|-------|
| 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
V_c in $[\text{cm}^3/\text{g}]$	以 $[\text{cm}^3/\text{g}]$ 表示累計多孔體積
V_r in $[\%]$	以 $[\%]$ 表示相對多孔體積
D in $[\text{nm}]$	以 $[\text{nm}]$ 表示孔徑

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：99143153

※申請日：99.12.10

※IPC 分類：

C04B 35/52 (2006.01)

38/66 (2006.01)

H01M 4/13 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

多孔性碳製品及其製造方法

Porous carbon product and method for the manufacture thereof

二、中文發明摘要：

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。

三、英文發明摘要：

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.

七、申請專利範圍：

1. 一種製造多孔性碳製品之方法，其包含下列方法步驟：
 - (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，其特徵為，模板之製造包含一種煤灰沉積程序在內，其中有一可水解或氧化之基質材料起始化合物，將其投入反應區，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。
2. 根據申請專利範圍第 1 項所述之方法，其特徵為，利用煤灰沉積程序，可以讓基質材料以階層式多孔結構產生非等向性質量分佈。
3. 根據申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之方法，其特徵為，煤灰沉積程序包含一種基質材料粒子之分層沉積，其係沉積在一與反應區相對運動之載具上，以形成煤灰體。
4. 根據申請專利範圍第 3 項所述之方法，其特徵為，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，以形成一中空圓柱狀煤灰體。
5. 根據申請專利範圍第 3 項或第 4 項所述之方法，其特徵為，沉積之煤灰層平均厚度範圍為 $10\mu\text{m}$ 至 $200\mu\text{m}$ ，尤其是 $30\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$ 之間的範圍。
6. 根據前述申請專利範圍任一項所述之方法，其特徵為，碳製品堆積成多孔性碳薄片。

7. 根據前述申請專利範圍任一項所述之方法，其特徵為，模板之平均相對密度範圍為 10%至 25%，尤其小於 20%時，即可製造出基質材料之理論比重值。
8. 根據前述申請專利範圍任一項所述之方法，其特徵為，依方法步驟(c)去除鍛燒後的無機基質材料。
9. 根據申請專利範圍第 1 項至第 7 項任一項所述之方法，其特徵為，基質材料為氧化劑，而碳製品以及至少一部分之基質材料，均被運用為鋰電池之電極製造之起始材料。
10. 根據前述申請專利範圍任一項所述之方法，其特徵為，碳製品將分解成多孔粒子所組成的細微碳元素。
11. 根據前述申請專利範圍任一項所述之方法，其特徵為，基質材料為二氧化矽。
12. 一種包含多孔性碳、具有階層式多孔結構之碳製品，其特徵為，其形式為多孔性碳薄片。
13. 根據申請專利範圍第 12 項所述之碳製品，其特徵為，碳薄片具有平均層厚範圍在 10 μ m 至 200 μ m 之層結構，尤其為 30 μ m 至 100 μ m 之範圍。
14. 一種使用二氧化矽煤灰體為模板之方法，用以製造由多孔性碳所構成之製品。

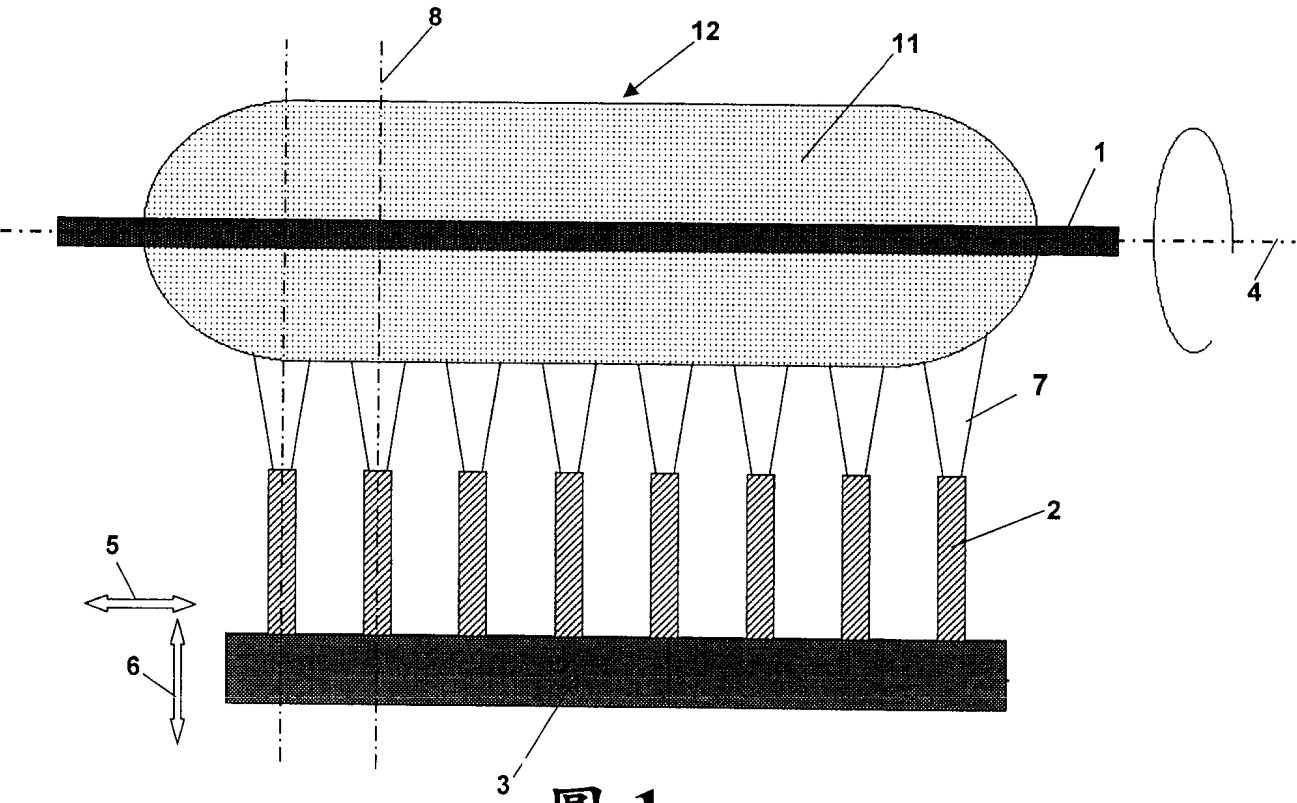


圖 1

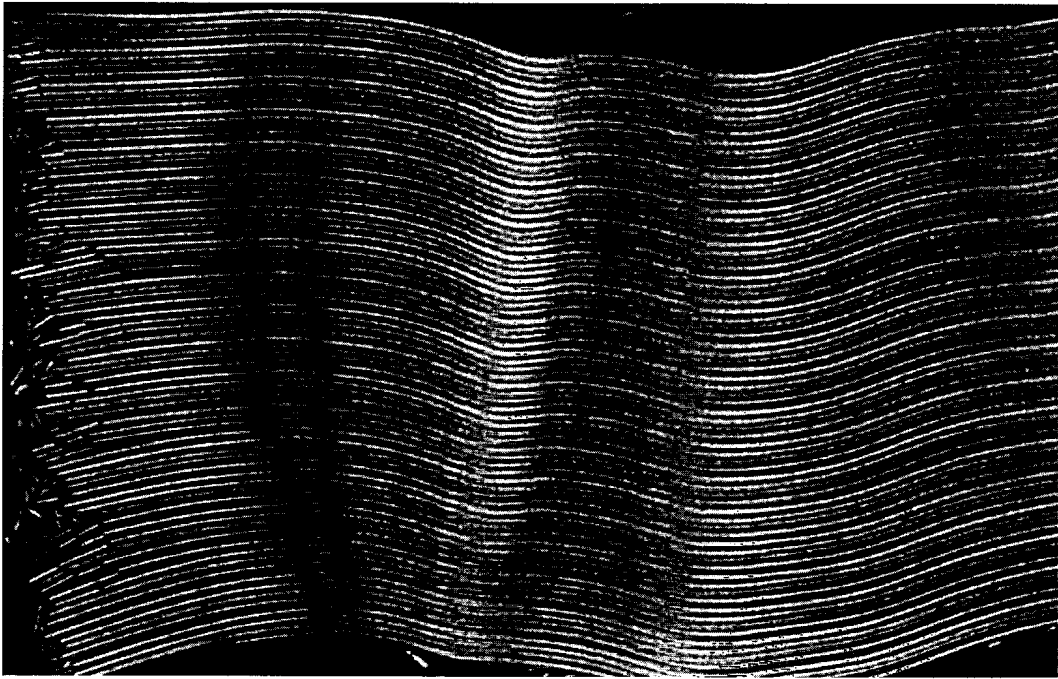


圖 2

2/3

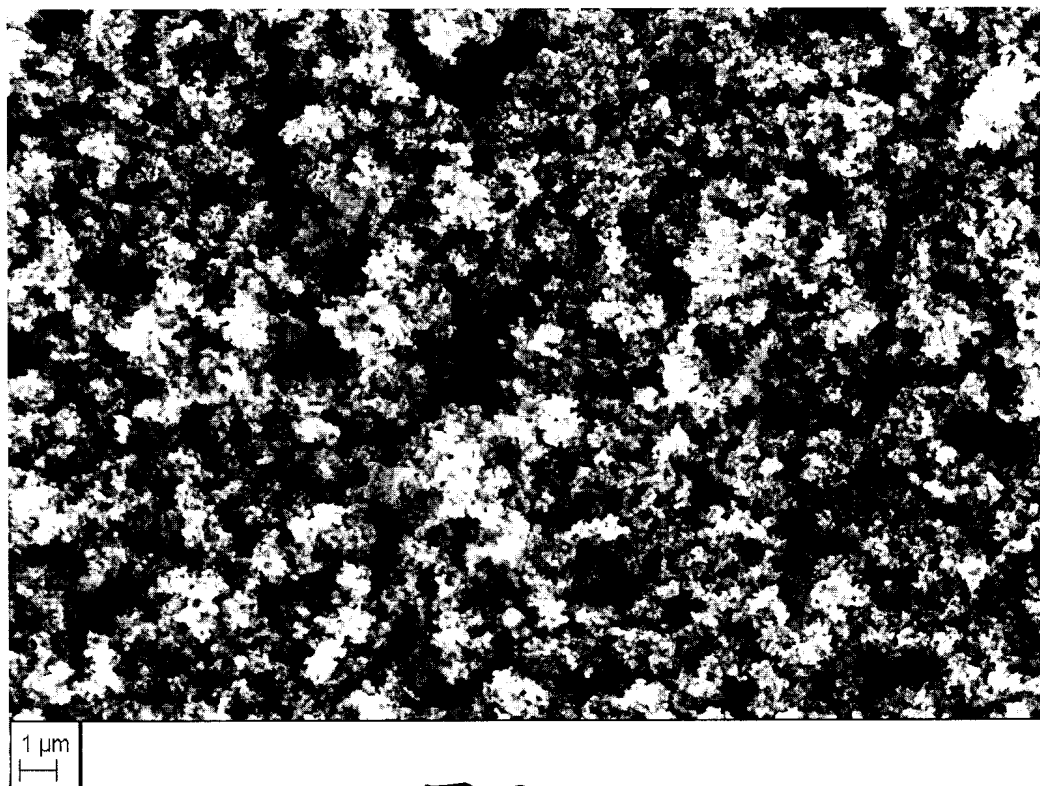


圖 3

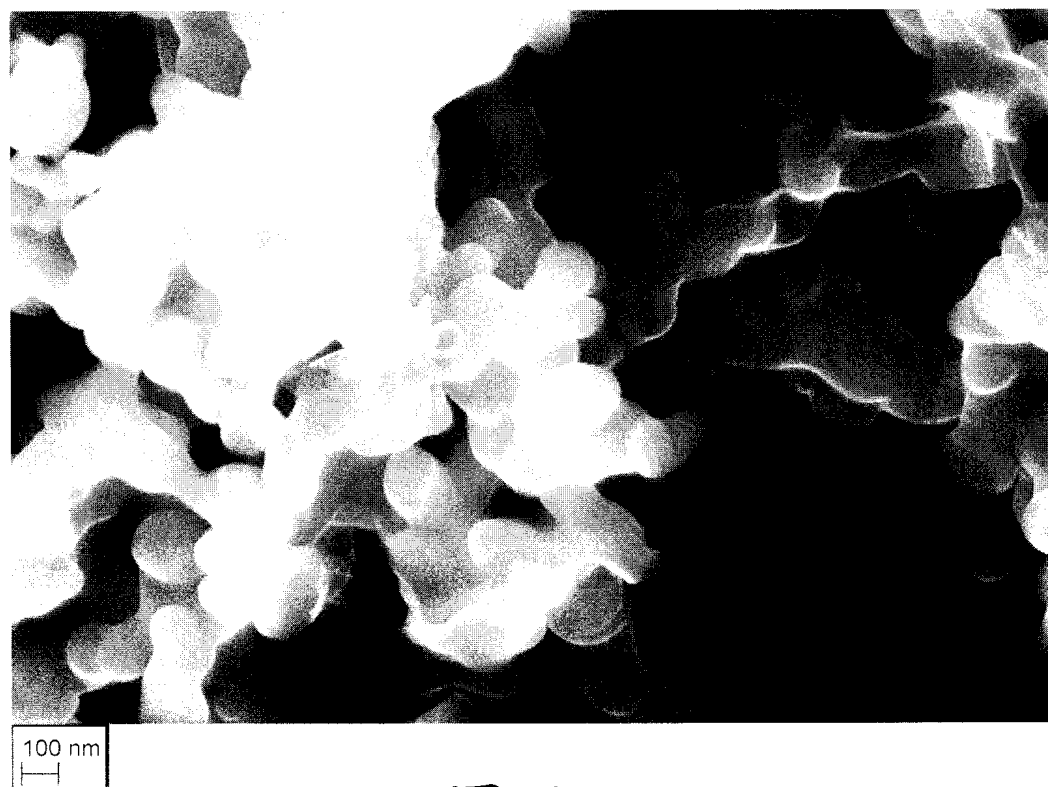


圖 4

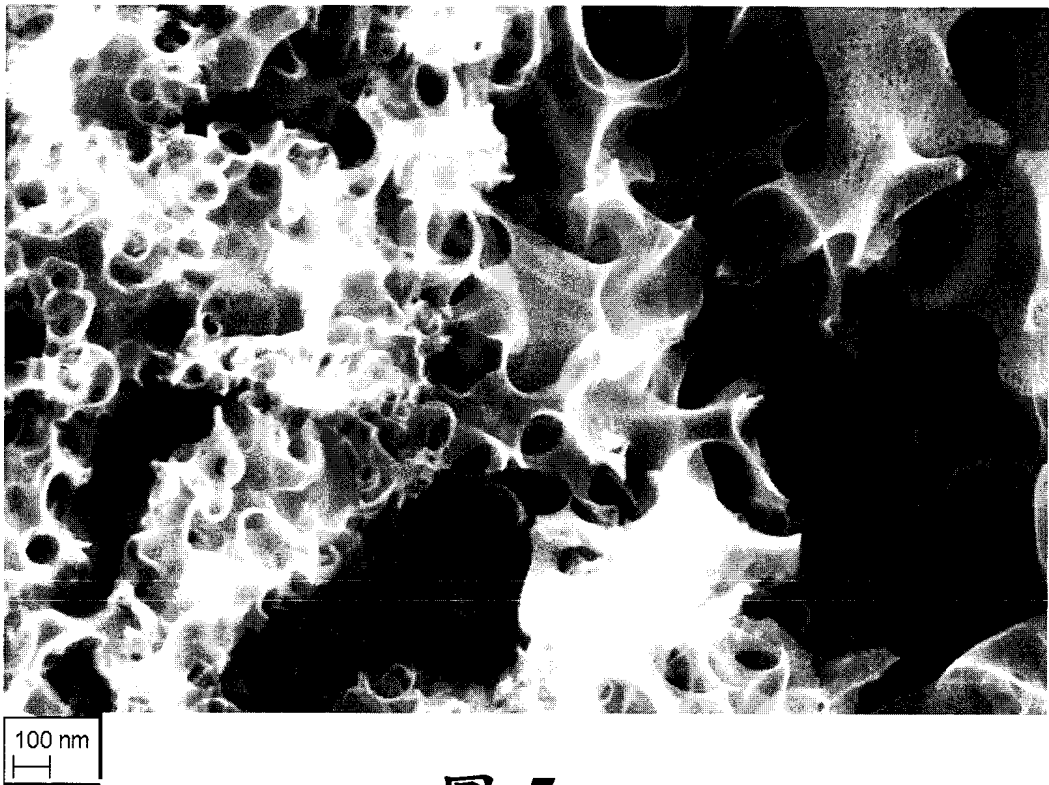


圖 5

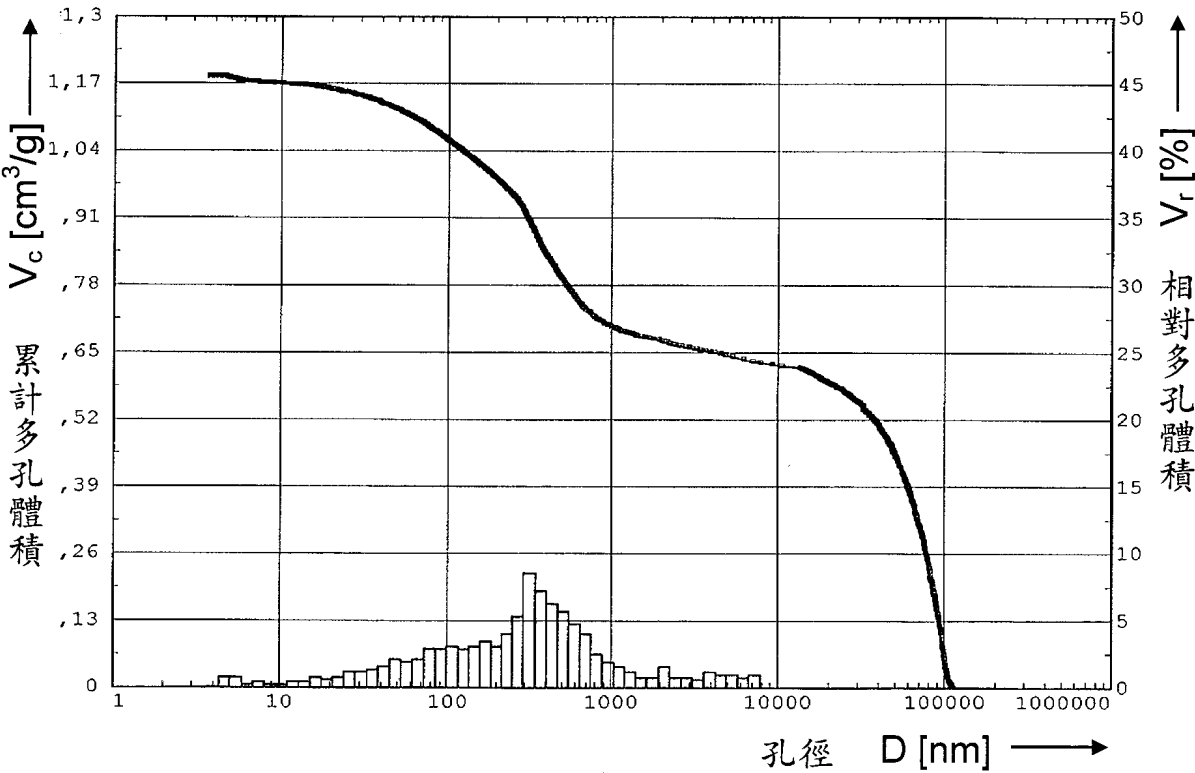


圖 6

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	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

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：