

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C01B 31/08

C04B 38/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97194425.3

[43]公开日 1999 年 5 月 26 日

[11]公开号 CN 1217706A

[22]申请日 97.11.6 [21]申请号 97194425.3

[30]优先权

[32]97.1.9 [33]JP [31]2421/97

[86]国际申请 PCT/JP97/04036 97.11.6

[87]国际公布 WO98/30496 日 98.7.16

[85]进入国家阶段日期 98.11.6

[71]申请人 日本酸素株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 中村章宽 岩崎忠佳 翰 隆

巽泰郎 安达忠男 渡边良纪

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

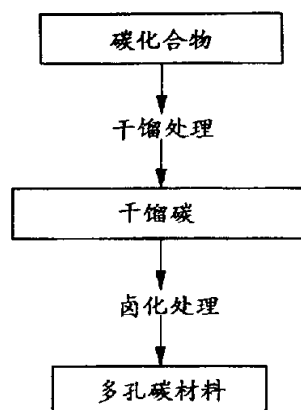
代理人 张元忠 杨丽琴

权利要求书 2 页 说明书 20 页 附图页数 4 页

[54]发明名称 多孔碳材料及其制造方法

[57]摘要

在对通过干馏碳化合物所得干馏碳实施卤化处理制造多孔碳材料的方法中,使用氢含量为 0.1-5.0 重量%的干馏碳,或将碳化合物在 250-1200℃下干馏得到的干馏碳,或在对碳化合物实施卤化处理制造多孔碳材料的方法中,该碳化合物是原料碳化合物或/和将碳化合物在 250℃以下加热的碳化合物,通过以上制造方法可以获得作为气体分离用吸附材料,具有比过去更优良的吸附性能,和电化学能量贮存性能更优良的多孔性碳材料。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种多孔碳材料的制造方法,其特征是对碳化合物、及干馏碳化合物得到的干馏碳中任何一种实施卤化处理,以制得多孔碳材料。

2. 根据权利要求1记载的多孔碳材料的制造方法,其特征是在对通过干馏碳化合物所得干馏碳实施卤化处理制造多孔碳材料的方法中,上述干馏碳的氢含量为0.1 ~ 5.0重量%。

3. 根据权利要求1记载的多孔碳材料的制造方法,其特征是在对通过干馏碳化合物所得干馏碳实施卤化处理制造多孔碳材料的方法中,上述干馏碳是将上述碳化合物在250 ~ 1200℃下进行干馏获得的干馏碳。

4. 根据权利要求2或3记载的多孔碳材料的制造方法,其特征是上述卤化处理包括:将上述干馏碳在卤素气体和含卤素的惰性气体的任何一种气体中,进行使卤素和干馏碳反应的卤化处理,并将这种卤化处理的干馏碳,在从惰性气体中、真空排气下、氢化合物气体中、及含氢化合物的惰性气体组中,选出的1种的气氛中,进行加热脱卤处理。

5. 根据权利要求1记载的多孔碳材料的制造方法,在对碳化合物实施卤化处理制造多孔碳材料的方法中,其特征是该碳化合物是选自原料碳化合物、将原料碳化合物在250℃下加热的碳化合物、及它们的混合物中的1种。

6. 根据权利要求5记载的多孔碳材料的制造方法,其特征是上述卤化处理包括,将上述碳化合物在卤素气体和含卤素的惰性气体中的任一种中加热,进行使卤素和碳化合物反应的卤化处理,并将这种卤化处理的碳化合物在选自惰性气体、真空排气下、氢化合物气体及含氢化合物的惰性气体中的任一种气氛中,进行加热脱卤处理。

7. 根据权利要求6记载的多孔碳材料的制造方法,其特征是上述卤化处理是在500 ~ 1000℃的温度进行。

8. 根据权利要求1、2、3、5中的任一项记载的多孔碳材料的制造方法,其特征是上述卤素是选自氯和溴中的至少一种。

9. 根据权利要求1、2、3、5中任一项记载的多孔碳材料的制造方法,其特征是上述原料碳化合物是选自椰壳、酚醛树脂、呋喃树脂、偏氯乙烯树脂和沥青中的至少一种。

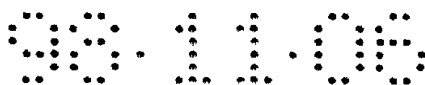
10. 一种由权利要求1、2、3、5中任一项记载的方法制造的多孔碳材料,其特征是该材料在25℃,1个大气压下的氮吸附量为12 ~

98.11.08

20cm³/g.

11. 一种由权利要求 1、2、3、5 中任一项记载的方法制造的多孔碳材料，其特征是该材料的双电荷层电容器的静电容量为 30 ~ 90F/cm³。

5



说明书

多孔碳材料及其制造方法

技术领域

- 5 本发明是关于制造具有能吸附氮和氧等小分子的微孔和/或亚微孔结构多孔碳材料的方法，可应用于工业玻璃精制或分离用吸附剂、双电荷层电容器等电极材料的碳材料。

本说明书是根据向日本专利局提出的专利申请(特愿平9-2421)，该日本申请中记载的内容作为一部分内容撰写入本说明书内。

10 背景技术

(碳材料的原料)

- 作为碳材料的原料，可利用褐煤·次褐煤·无烟煤·焦炭·木炭和椰壳炭等动植物物质的碳化物，在惰性气体下加热酚醛树脂·呋喃树脂·偏氯乙烯树脂等各种树脂的生成物，等等。这些物质也应用于本发明中。本发明中把块状原料碳化合物、原料碳化合物的粉碎处理物、进一步将其成型处理物、等等碳化前的原材料，简单地统称为碳化合物。将碳化合物进行干馏得到的物质称为干馏碳。

(碳材料的用途)

- 20 由于碳材料在化学上是惰性的，虽然广泛用作吸附剂、催化剂、电极材料、机械用材料等等。但这些用途都与碳材料的结构和密集情况息息相关。

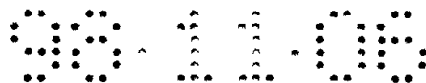
被称作多孔碳的碳，具有发达的细孔，所以也就具有不同的特殊作用。例如，利用吸附现象，进行分离和精制混合物，或用作双电荷层电容器用碳和锂二次电池用碳等贮存电化学能量的媒体。

25 (碳材料的构造)

碳材料的结构，根据原料或制造方法可获得各种不同的结构。

对炭等赋予活化而得到的活性炭，是由除去了微晶碳(微晶)、链状结构的碳等所形成。难以石墨化的碳，去除了微晶杂乱叠层的结构，在这些微晶的间隙中形成了由微孔到大孔的广大范围的细孔。

- 30 微晶是数层平行的碳六元环网面重叠累积成的物质，构成碳六元环的石墨碳是利用SP²混杂轨道结合而成。将碳六元环形成网面叫作基本面。



易于石墨化的碳，通过高温下加热微晶增长，最终形成石墨。

难以石墨化的碳和完全没进行石墨化的易于石墨化的碳，通常含有未组织化的碳。所谓未组织化的碳，是除只和石墨碳进行化学结合的石墨碳之外的其它碳，称作具有链状结构的碳、附着在碳六元环周边上的碳、在碳六元环的最外缘（棱柱面）上的碳、使碳六元环（微晶）彼此形成交联结构的碳。在未组织化的碳中，以 C-H、C-OH、C-OOH、C=O 等形式与氢原子、氧原子等相结合或形成碳的双键（-C=C-）。

将孔径为 0.8nm 以下的细孔称作亚微孔，将 0.8 ~ 2nm 范围的细孔称作微孔。这些范围内的细孔的大小具有和吸附分子和离子大小大致相同的量级，可以认为这些细孔的结构与气体分子的吸附和离子的吸藏现象和密集息息相关。

（碳吸附剂）

作为用于气体分离的碳吸附剂一般使用的活性炭，以活化法制造，作为老技术，在特开平 1 - 242409 号公报（水蒸汽活化法）、特开平 15 - 132377 号公报（二氧化碳气活化法）中有所公开。作为由空气分离氮气所使用的碳分子筛的制造方法，在特公昭 52 - 18675 号等公报中有所公开。

（双电荷层电容器）

双电荷层电容器的电极，也称作极化性电极，要求具有很大的静电容量。在双电荷层上储蓄的电容量（静电容量），大概取决于固液界面的表面积，作为电极材料，可以使用比表面积大，具有导电性的碳材料。特别是活化处理的活性炭供于实际应用。作为双电荷层电容器用的碳电极老技术，已知在特公平 4 - 70770 号公报、特公昭 63 - 10574 号公报、特开平 4 - 175277 号公报、特开平 1 - 321620 号等公报中有所公开。

在以往的多孔碳材料制造方法中，所利用的吸附剂是以氮、氧等分子直径小的气体为对象，吸附容量很不充分。用作双电荷层电容器等电池的电极材料时，电化学能量的贮存容量也不充分。

发明的公开

本发明的目的是提供一种碳孔碳材料，作为气体分离用吸附剂，具有比老产品更优良的吸附性能，而且具有优良的电化学能量贮存性能。

本发明的多孔碳材料的制造方法，其特征是对碳化合物进行干馏所得干馏碳实施卤化处理，制造多孔碳材料的方法中，该干馏碳中氢含量

为 0.1 ~ 5.0 重量%。

或者，本发明的多孔碳材料的制造方法，其特征是对碳化合物进行干馏所得干馏碳，实施卤化处理，制造多孔碳材料的方法中，干馏碳是将碳化合物在 250 ~ 1200 °C 下进行干燥得到的干馏碳。

5 或者，本发明的多孔碳材料的制造方法，其特征是对碳化合物实施卤化处理，制造多孔碳材料的方法中，该碳化合物是将原料碳化合物或/和碳化合物在 250 °C 以下进行加热，得到的碳化合物。

本发明的多孔碳材料，其特征是由上述任何一种制造方法所制造，在 25 °C，1 个大气压下的氮吸附量为 12 ~ 20 cm³/g。

10 或者，本发明的多孔碳材料，其特征是由上述任何一种制造方法所制造，双电荷层电容器的静电容量为 30 ~ 90 F/cm³。

附图的简述

图 1 是本发明多孔碳材料的制造方法工序示意图。

图 2 是本发明多孔碳材料的另一制造方法工序示意图。

15 图 3 是制造本发明碳材料装置的简要示意图。

图 4 是测量静电容量的装置简要断面图。

图 5 是比较例和实施例的碳，对氮吸附量的比较图。

图 6 是比较例和实施例的碳，对静电容量的比较图。

实施本发明的最佳方案

20 本发明的特征是将碳化合物和对碳化合物进行干馏所得干馏碳任何一种实施卤化处理，以制造多孔碳材料。

在本发明的第 1 个实施方案中，其特征是如图 1 所示，将碳化合物进行干馏处理，对所得干馏碳实施卤化处理制造多孔碳材料，在此多孔碳材料的制造方法中，是对氢含量为 0.1 ~ 5.0 重量%的干馏碳实施卤化
25 处理。

本发明的第 2 个实施方案中，其特征是如图 1 所示，对碳化合物进行干馏处理，对所得干馏碳实施卤化处理，以制造多孔碳材料，在此多孔碳材料的制造方法中，是对在 250 ~ 1200 °C 下进行干馏的干馏碳实施卤化处理。

30 本发明的第 3 个实施方案中，其特征是如图 2 所示，对碳化合物实施卤化处理，在此多孔碳材料的制造方法中，该碳化合物是原料碳化合物或/和将原料碳化合物在 250 °C 下加热的碳化合物（以下也称之为碳化

合物)。

(原料碳化合物)

本发明可以使用各种形式的原料碳化合物，最好使用椰壳、酚醛树脂、呋喃树脂、偏氯乙烯树脂、沥青。当原料碳化合物的形状过大时，
5 由于干馏或氧化难以均匀，且迅速地进行到内部，所以不理想。当原料碳化合物大小约 10mm 以上时，最好粗粉碎到约 2 ~ 4mm 后，再进行干馏处理。原料碳化合物为高分子树脂时，最好通过热交联实施固化处理后，再粉碎。原料碳化合物的粗粉碎方法，可使用早已公知的方法。当原料碳化合物的形状小于 0.1mm 时，在干馏或氧化处理中，由于这种原
10 料不便于处理，所以要加入粘合剂进行造粒，例如，制成直径 2mm，长 4 ~ 5mm 的颗粒（小圆柱状）。

(干馏处理)

干馏是从碳化合物中除去氧和氢，进行碳化的处理。作为干馏方法，最通行的方法是在氮气和氩气等惰性气体中进行加热的方法。

15 在本发明的第 1 个实施方案中，为充分呈现卤化处理的效果，干馏碳的氢含有率（干馏碳中的氢的量（g）对于干馏碳（g）的百分率）为 0.1 ~ 5.0 重量%，最好为 0.15 ~ 3.0 重量%。当不足 0.1 重量%时，氢和卤素的取代不充分，因此，没有充分呈现卤化处理效果。当超过 5.0 重量%时，卤化处理也难以获得理想效果。

20 在本发明的第 2 个实施方案中，干馏处理的温度为 250 ~ 1200 ℃，最好 300 ~ 1150 ℃，更好 500 ~ 1100 ℃。当干馏温度低于 250 ℃时，碳化不充分，不足 500 ℃的卤化处理温度下，得不到卤化处理效果，也不能并行产生干馏效果。当在超过 1200 ℃下进行干馏时，碳化会过度进行，残留氢的量不能保持在 0.1 重量%，而且，由于碳的石墨结构增加，
25 未组织化碳减少，不能充分产生卤化反应，也就不能充分获得卤化处理效果。

干馏作业中惰性气体的供给量（空塔速度），最好为 0.05 ~ 0.3L/cm² · 分（L 大约为大气压、室温下的气体体积。cm² 为反应炉的截面积。以下相同）。

30 本发明的第 1 或第 2 实施方案中，供卤化处理的碳（干馏碳），依照碳化合物的碳化过程，有经由固相得到的碳，当然也有经由液相得到的碳，也包括在气相中热分解析出的碳。

将原料的碳化合物和原料碳化合物，在 250 ℃ 以下的温度下进行加热的试料中，最好在 500 ℃ 以上的温度下，在含卤素的惰性气体中，对其进行加热处理时，干馏和卤化同时产生，从而获得本发明的效果（本发明的第 3 个实施方案）。

5 （干馏的作用）

干馏可以以固相，也可以以液相进行。原料碳化物中所含的氢、碳或氧原子，在比较低的干馏温度下，挥发出低分子的石蜡、烯烃或芳香烃，随着温度的增高，释放出二氧化碳、一氧化碳和甲烷，或氢。在残存的固相或液相中产生碳键的分解、环化、芳香化、缩聚反应，生成石墨结构的碳。

10

在本发明的第 1 和第 2 实施方案中，由于卤化处理是干馏碳中未组织化碳和卤素反应，所以卤化的程度取决于未组织化碳的量。未组织化碳的量取决于干馏的程度，即，由于干馏温度决定的。因此，卤化处理的效果依赖于干馏温度。本发明的第 3 个方案中，由于干馏和卤化同时产生，所以卤化的程度取决于卤化处理温度。

15

（造粒处理）

原料的碳化合物，例如，大小在 0.1mm 以下，为了以后容易进行处理，而加入粘合剂，最好形成颗粒。但是，0.1mm 仅是示例，并不限定于此。

20

粘合剂可使用酚醛树脂、沥青、煤焦油等。为使造粒或分型性很好进行，也可以添加乙醇或液体石蜡。粘合剂的添加量过多时，会降低卤化处理的效果。过少时，进行造粒会降低它的物理强度。例如，在本发明的第 1 和第 2 实施方案中，对于 100 重量份干馏碳，或在本发明第 3 实施方案中，对于 100 重量份碳化合物，以酚醛树脂 + 溶剂 + 液体石蜡的总合计，最好添加 30 ~ 60 重量份。

25

将干馏碳或碳化合物进行造粒后，再将其干燥，干燥的目的是将颗粒加热到 140 ~ 200 ℃，最好 150 ~ 180 ℃，除去粘合剂中所含的低沸点挥发成分，增强颗粒的强度，以适宜后续的干馏。

将粘合剂加入到粉末干馏碳或粉末碳化合物中，进行造粒，干燥的颗粒，为使粘合剂碳化，最好接着进行再次干馏处理。再次干馏处理是在氮气等惰性气体中进行加热的处理。再次干馏处理的条件，最好是在和干馏处理原料的碳化合物相同的条件下进行。

30

(卤化处理)

在本发明的第 1 和第 2 实施方案中, 对于干馏处理碳化合物得到的干馏碳, 或本发明第 3 实施方案中, 将原料碳化合物或将原料碳化合物在 250 °C 下加热的碳化合物实施卤化处理。

5 这种卤化处理包括卤化处理和脱卤处理。

卤化处理是通过将干馏碳或碳化合物在卤素或含卤素的惰性气体中进行加热, 使卤素进行反应的处理。作为卤素可以使用所有的卤素, 但最好使用氯或溴。

10 卤化处理干馏碳时的加热温度为 350 ~ 1000 °C, 最好是 450 ~ 800 °C。在低于 350 °C 下, 必须延长反应时间, 效率降低, 超过 1000 °C, 进行干馏, 由于氢原子减少, 导致卤化反应难以进行。对原料碳化合物或在 250 °C 下对原料碳化合物进行加热的碳化合物, 或者它们的混合物, 进行卤化处理时, 最好 500 ~ 1000 °C, 更好 600 ~ 800 °C。

15 卤化处理时的卤素浓度, 例如, 氮气中的卤素气的浓度最好为 1 ~ 50 容量%, 更好是 3 ~ 30 容量%, 但并不仅限于此。对含卤素气体的空塔速度没有特殊限制, 最好是 0.05 ~ 0.3 L/cm² · 分。

脱卤处理, 可以是 (a) 高温脱卤处理或 (b) 低温脱卤处理中任何一种, 或者在 (a) 处理后再进行 (b) 处理, 或者在 (b) 处理后再进行 (a) 处理。

20 高温脱卤处理是在氮气或氩气等惰性气体中, 或真空排气下, 对卤化处理碳进行加热的处理。真空排气时的真空度最好是 10mmHg。加热温度最好 600 ~ 1300 °C, 650 ~ 1200 °C 更好。在低于 600 °C 下, 伴随着脱卤的进行, 碳原子的结合或排列的反应很不充分。在超过 1300 °C 下, 热收缩的效果过大, 对细孔构造的形成产生恶劣影响。虽然对惰性气体的供给量没有特殊限制, 最好是 0.05 ~ 0.3 L/cm² · 分。

25 低温脱卤处理是在氢化合物 (含氢原子的化合物) 或含氢化合物的惰性气体中, 对卤化处理碳进行加热的处理。作为氢化合物, 可以使用水蒸汽, 或甲烷、乙烷、乙烯、丙烷、丙烯、丁烷、丁烯等低级烃类, 或氢、或它们的混合气。工业上也适当地使用液化石油气 (LPG) 没有完全燃烧时的燃烧排气。

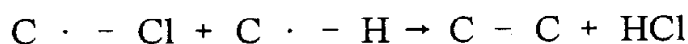
30 氢化合物的浓度, 水蒸汽时, 为 2 ~ 10 容量%, 低级烃时, 为 5 ~ 50 容量%, 氢时, 为 10 ~ 60 容量%。低温脱卤处理时气体的供给量,

最好为 $0.05 \sim 0.3 \text{ L/cm}^2 \cdot \text{分}$ 。

低温脱卤处理的温度，氢化合物是水蒸汽或低级烃时，最好为 $600 \sim 850^\circ\text{C}$ 。在低于 600°C 下，处理时间增长，超过 850°C 时，水蒸汽有时产生活化，低级烃时有碳析出，不理想。氢化物为氢时，最好是 $600 \sim 1200^\circ\text{C}$ 。低于 600°C 时，处理时间增长，超过 1200°C 时，由于热收缩的作用，对细孔构造的形成产生恶劣影响。

(卤化处理的作用)

当使卤气与干馏碳或碳化合物接触时，卤气和未组织化碳进行反应。这些反应有，对碳的双键进行卤素加成反应，与未组织化碳结合的氢原子和卤原子的交换反应（产生和卤素等摩尔的卤化氢），脱氢反应等。在卤化反应和脱卤反应中产生多种形式的反应，作为代表性的反应，是以下式表示的反应，



(但是，附与 C 旁边的 $\cdot$ ，表示未组织化的碳)

推测是由新的碳原子和碳原子的结合（碳键）形成的物质。

上述这种反应和，新形成的碳键，对碳网面或微晶的石墨结构缺陷起到修复作用，对微晶起到增长的作用，对于改变微晶的集合状态起作用，作为结果，可以推测，能很好地吸附小分子，硫酸离子等电介质离子适宜地形成双电荷层，能形成很多的微孔和/或亚微孔。

根据本发明可以获得用于氮气吸附量为 $12 \sim 20 \text{ cm}^3/\text{g}$ 的吸附剂、静电容量为 $30 \sim 90 \text{ F/cm}^3$ 的双电荷层电容器的碳材料。

实施例

以下借助实施例明确说明本发明的作用和效果，但以下实施例不过是示例而已，本发明并不仅限于以下实施例。

粉碎处理

利用日陶科学(株)制小型振动球磨机 NB - O 将干馏碳进行粉碎。粉碎程度可通过调节粉碎时间来进行。在粗粉碎原料碳化合物时，使用粗粉碎机粉碎到约 $2 \sim 5 \text{ mm}$ 大小。

造粒处理

使用圆盘造粒机(不二パウダ(株)制 PV - 5 型)进行造粒。以下所示实施例中，不进行特殊切断的情况下可制造出 $2 \text{ mm } \Phi \times 5 \sim 6 \text{ mm}$ 的颗粒。

干馏、卤化处理的设备

图 3 中简要示出了实施本发明时，干馏或卤化处理的设备。图中，标号 1 为加热炉、2 为石英管、3 为具有耐热性和通气性的搁板（碳材料的承载器）、4 为碳材料、5 为氮气供应管、6 为卤化处理时卤素、水蒸汽的供应管、7 为排气管、8 为橡胶栓。加热炉具有能控制所需温度的功能。各种气体的供入压力大致为大气压。气体供应量可用浮子流量计测定。

卤化处理

在下述实施例中，没有特殊记载时，都按如下方式进行卤化处理。

10 进行氯处理时，在含 10 容量% 氯气的氮气流（1 L/分）下，于 600℃ 对干馏碳试料（5 ~ 15g）进行加热 1 小时，使其氯化。接着，将氯化干馏碳，在氮气流（2L/分）下，于 900℃，加热 30 分钟，进行处理，再在含 25℃ 饱和水蒸汽的氮气流（1 L/分）下，于 700℃ 进行加热处理 30 分钟，脱除氯。另外，也进行了将原料碳化合物在含卤素气体的惰性
15 气体中进行加热，实施氯化处理，然后进行脱卤素处理的实验。

溴处理时，除了在含 8 容量% 溴气的氮气流下进行 3 小时溴化处理外，其它和氯处理一样。

卤化处理时的重量变化（%），以（卤化处理后的碳重量（g）÷ 原碳重量（g））× 100 表示。实际卤化处理时，伴随着碳化进行，重量同时减少，有时重量变化形成负值（以下用 - 号表示）。
20

吸附量的测定

以下实施例中氮吸附量的测定，利用容量法（机器：日本ベル（株）制ベルソープ 28），在 25℃、1 个大气压下进行。测定前，将试料在 100℃ 下进行 2 小时真空脱气。下述实施例的吸附量是 25℃、1 个大气压下的吸附气体体积。
25

静电容量的测定

将卤化处理的碳进行粉碎，使平均粒径约为 9μm，加入 30 重量% 的硫酸水溶液形成浆糊状，将其装入氯乙烯树脂制的型具（直径 25mm、厚 2mm）中，制备二个，再将它们以聚丙烯制的隔离片隔开，并相对重合，从两侧插入铂制的集电极，制作成图 4 所示的静电容量测定元件。
30 图中标号 11 为碳电极、12 为垫圈、13 为集电极、14 为隔离片。静电容量 C（F）是在充电后，以一定电流 I（A）进行放电，测定电压由

V_1 (V) 降到 V_2 (V) 的时间 Δt (s) , 按下式求出。

$$C = I \times \Delta t / (V_1 - V_2)$$

在本测定中, 以 900mV 充电 24 小时后, 再进行恒流放电 ($I = 4\text{mA}/\text{cm}^2$), 使电压从 $V_1 = 540\text{mV}$ 降到 $V_2 = 360\text{mV}$, 测定此时所用
5 的时间, 求出静电容量。静电容量是每 1cm^3 碳的值。

氢量的分析

将约 3g 碳材料在氧 0.1 L/分和氮 0.9L/分的混合气流下, 进行完全燃烧, 将氢变换成水蒸汽, 用五氧化二磷 (P_2O_5) 吸收管吸收, 由重量变化求出水蒸汽的量, 计算出氢的量。氢量对碳材料的重量 (氢含有率)
10 以重量 % 表示。

比较例 1: 酚醛树脂

将酚醛树脂 (群荣化学工业 (株) 制 PGA - 4560) 在约 160°C 下固化, 并粉碎, 将酚醛树脂作为粘合剂加工成颗粒。将这种颗粒约 15g 在氮气流 (1 L/分) 加热 30 分钟进行干馏, 试料①在 600°C 、试料②在
15 800°C 、试料③在 1000°C 、试料④在 1100°C 。这些试料的氮气吸附量分别是① $5.2\text{cm}^3/\text{g}$ 、② $10.4\text{cm}^3/\text{g}$ 、③ $11.2\text{cm}^3/\text{g}$ 、④ $10.8\text{cm}^3/\text{g}$ 。双电荷层电容器的静电容量分别是① $7.7\text{F}/\text{cm}^3$ 、② $16.1\text{F}/\text{cm}^3$ 、③ $14.4\text{F}/\text{cm}^3$ 、④ $11.8\text{F}/\text{cm}^3$ 。

比较例 2: 酚醛树脂

20 将酚醛树脂固化、粉碎, 作为粘合剂添加酚醛树脂, 加工成颗粒。将这种颗粒约 15g 在氮气流下 (1 L / 分) 加热 30 分钟进行干馏, 试料①在 300°C , 试料②在 400°C 。将这些试料分别在含 10 容量 % 氯气的氮气流 (1 L/分) 下, 加热进行氯化处理。试料①在 300°C 温度下处理 16 小时, 试料②在 400°C 温度下处理 16 小时。氯化处理时重量增加, ①是
25 - 0.7 重量%, ②是 - 1.8 重量%。将这些试料在氮气流 (2L/分) 下, 于 900°C 加热, 再在含 25 % 饱和水蒸汽的氮气流 (1 L/分) 下, 于 700°C 加热 20 分钟, 进行脱氯。这些试料的氮气吸附量, ①是 $10.9\text{cm}^3/\text{g}$ 、②是 $10.9\text{cm}^3/\text{g}$ 。双电荷层电容器的静电容量, ①是 $15.3\text{F}/\text{cm}^3$ 、②是 $15.2\text{F}/\text{cm}^3$ 。

30 比较例 3: 椰壳

将粗粉碎 2 ~ 5mm 大小的椰壳 (约 15g) 在氮气流下 (1 L / 分), 于 500°C 加热 20 分钟进行干馏。再将该干馏碳在氮气流 (1 L / 分) 下

加热 30 分钟次再进行干馏，试料①在 600 ℃，试料②在 700 ℃，试料③在 800 ℃，试料④在 1000 ℃、试料⑤在 1100 ℃。

这些试料的氮气吸附量分别是① 4.7cm³/g、② 5.6 cm³/g、③ 7.2 cm³/g、④ 9.1 cm³/g、⑤ 7.6cm³/g。双电荷层电容器的静电容量分别是
5 ① 3.7 F/cm³、② 11.3 F/cm³、③ 12.9 F/cm³、④ 9.5 F/cm³、⑤ 6.0 F/cm³。

比较例 4：呋喃树脂

将呋喃树脂（日立化成工业（株）制 VF - 302）固化、粉碎，以酚醛树脂作粘合剂加工成颗粒。将这种颗粒约 15g 在氮气流下（1 L/分）加热 30 分钟进行干馏，试料①在 600 ℃、试料②在 800 ℃、试料③在 1000
10 ℃、试料④在 1100 ℃。这些试料的氮气吸附量分别是① 4.8cm³/g、② 9.9 cm³/g、③ 10.6 cm³/g、④ 6.8 cm³/g。双电荷层电容器的静电容量分别是① 5.7 F/cm³、② 15.3 F/cm³、③ 11.2 F/cm³、④ 6.3 F/cm³。

比较例 5：偏氯乙烯树脂

将偏氯乙烯树脂（市售的卷材）在 500 ℃下干馏 30 分钟，并粉碎，以酚醛树脂作粘合剂加工成颗粒。将这种颗粒约 15g 在氮气流下（1 L/分）加热 30 分钟，进行再次干馏，试料①在 600 ℃、试料②在 800 ℃、试料③在 1000 ℃、试料④在 1100 ℃。这些试料的氮气吸附量分别是①
15 7.4cm³/g、② 10.6 cm³/g、③ 11.0 cm³/g、④ 10.8 cm³/g。双电荷层电容器的静电容量分别是① 6.6 F/cm³、② 15.8 F/cm³、③ 14.1 F/cm³、④ 11.1
20 F/cm³。

比较例 6：石油沥青

将石油沥青在 250 ℃的干燥机内保持 5 小时，并进行加热实施氧化处理。将这种沥青约 15g 在氮气流下（1 L/分）加热 30 分钟进行干馏，试料①在 600 ℃、试料②在 800 ℃、试料③在 1000 ℃、试料④在 1100
25 ℃。这些试料的氮气吸附量分别是① 1.9cm³/g、② 7.7 cm³/g、③ 8.9 cm³/g、④ 7.5 cm³/g。双电荷层电容器的静电容量分别是① 2.1 F/cm³、
② 12.0 F/cm³、③ 8.2 F/cm³、④ 5.0 F/cm³。

实施例 1：酚醛树脂、氯化处理

将酚醛树脂固化、粉碎、作为粘合剂添加酚醛树脂加工成颗粒。分析氮量，结果是 3.00 重量%。将这种试料约 15g 在含 10 容量%氮气的氮气流（1 L/分）下，于 500 ℃加热 1 小时进行氯化处理。氯化处理时的重量增加为-14.7 重量%。将这些试料在氮气流下（2L/分），于 900 ℃
30

加热，再在 25 °C 的含饱和水蒸汽的氮气流（1 L/分）下，于 700 °C 加热 20 分钟，进行脱氮。

这种碳材料的氮气吸附量为 $14.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。双电荷层电容器的静电容量为 66.4 F/cm^3 。在 500 °C 的氯化温度下，对原料酚醛树脂进行氯化处理时，非常有效。干馏碳的氢量为 3.00 重量% 是有效的，能获得很大值的氮吸附量、静电容量。

实施例 2：酚醛树脂、氯化处理

将酚醛树脂固化、粉碎、作为粘合剂添加酚醛树脂，加工成颗粒状（试料①）。将这种试料约 15g 在氮气流（1 L/分）下，加热 30 分钟进行干馏，而试料②在 300 °C、试料③在 600 °C、试料④在 800 °C、试料⑤在 900 °C、试料⑥在 1000 °C，试料⑦在 1100 °C。分析干馏碳中所含氢量，结果是① 3.00 重量%、② 2.95 重量%、③ 2.35 重量%、④ 1.00 重量%、⑤ 0.56 重量%、⑥ 0.48 重量%、⑦ 0.33 重量%。

将这些试料分别在含 10 容量% 氧气的氮气流（1 L/分）下，于 600 °C 加热 1 小时，进行氯化处理。氯化处理时的重量增加分别是①-21.3 重量%、②-15.7 重量%、③ 20.4 重量%、④ 22.3 重量%、⑤ 18.3 重量%、⑥ 12.4 重量%、⑦ 9.9 重量%。将这些试料在氮气流下（2 L/分）于 900 °C 加热，再在 25 °C 的含饱和水蒸汽的气流下（1 L/分）、于 700 °C 加热 20 分钟进行脱氮。

这些碳材料的氮气吸附量分别是① $15.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、② $15.7 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、③ $16.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、④ $14.9 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、⑤ $14.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、⑥ $13.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、⑦ $12.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。这些试料的双电荷层电容器的静电容量分别是① 71.1 F/cm^3 、② 73.2 F/cm^3 、③ 76.6 F/cm^3 、④ 73.0 F/cm^3 、⑤ 65.8 F/cm^3 、⑥ 53.0 F/cm^3 、⑦ 40.5 F/cm^3 。有效的干馏温度在 300 ~ 1100 °C 之间，对原料酚醛树脂进行氯化处理时也非常有效。干馏碳的有效含氢量在 3.00 ~ 0.33 重量% 之间，可获得很大值的氮吸附量、和静电容量。

实施例 3：椰壳、氯化处理

将椰壳破碎成 2 - 5mm（试料①），取约 15g，在氮气流（1 L/分）下，试料②在 600 °C、试料③在 800 °C、试料④在 900 °C、试料⑤在 1000 °C、试料⑥在 1100 °C 下，加热 30 分钟，进行再次干馏。分析干馏碳中含氢量，结果是① 2.80 重量%、② 2.01 重量%、③ 0.77 重量%、④ 0.54 重量%、⑤ 0.47 重量%、⑥ 0.35 重量%，将这些试料分别在含 10 容量

% 氯气的氮气流 (1L/分) 下, 于 600 °C 加热 1 小时, 进行氯化处理。氯化处理时的重量增加分别是① - 65.0 重量%、② 27.9 重量%、③ 25.3 重量%、④ 18.3 重量%、⑤ 7.3 重量%、⑥ 3.9 重量%, 将这些试料在氮气流下 (2 L / 分) 于 900 °C 加热, 再在 25 °C 的含饱和水蒸汽的氮气流
5 (1 L/分) 下, 于 700 °C 加热 20 分钟进行脱氯。

这些碳材料的氮气吸附量分别是① 14.3 cm³/g、② 15.3 cm³/g、③ 14.2 cm³/g、④ 13.9 cm³/g、⑤ 13.0 cm³/g、⑥ 12.1 cm³/g。这些试料的双电荷层电容器的静电容量分别是① 63.0 F/cm³、② 64.6 F/cm³、③ 63.9 F/cm³、④ 54.6 F/cm³、⑤ 42.5 F/cm³、⑥ 30.1 F/cm³。有效干馏温度在
10 600 ~ 1100 °C 之间, 对原料椰壳进行氯化处理时也很有效。有效的含氢量为 2.80 ~ 0.35 重量% 之间, 可获得很大值的氮气吸附量和静电容量。

实施例 4: 呋喃树脂、氯化处理

将呋喃树脂硬化并粉碎, 添加酚醛树脂作为粘合剂加工成颗粒 (试料①)。将这种试料约 15g, 在氮气流 (1 L/分) 下, 试料②在 300 °C、
15 试料③在 600 °C、试料④在 800 °C、试料⑤在 1000 °C、试料⑥在 1100 °C, 加热 30 分钟进行干馏。原料及干馏碳中所含氢量分别是① 3.20 重量%、② 3.10 重量%、③ 2.10 重量%、④ 0.90 重量%、⑤ 0.34 重量%、⑥ 0.20 重量%。

将这些试料分别在含 10 容量% 氯气的氮气流 (1 L/分) 下, 于 600
20 °C 加热 1 小时进行氯化处理。氯化处理时重量增加分别是① -45.3 重量%、② -30.2 重量%、③ 23.2 重量%、④ 19.3 重量%、⑤ 5.8 重量%、⑥ 3.3 重量%, 将这些试料在氮气流 (2 L / 分) 下, 于 900 °C 的温度加热, 再在 25 °C 的含饱和水蒸汽的氮气流 (1 L/分) 下, 于 700 °C 的温度加热 20 分钟进行脱氯。

25 这些碳材料的氮气吸附量分别是① 14.5 cm³/g、② 14.8 cm³/g、③ 15.4 cm³/g、④ 14.1 cm³/g、⑤ 12.9 cm³/g、⑥ 12.4 cm³/g。这些试料的双电荷层电容器的静电容量分别是① 72.0 F/cm³、② 73.3 F/cm³、③ 74.3 F/cm³、④ 75.0 F/cm³、⑤ 51.5 F/cm³、⑥ 45.5 F/cm³。有效干馏温度在
30 300 ~ 1100 °C 之间, 对原料呋喃树脂进行氯化处理时非常有效。有效含氢量在 3.2 ~ 0.20 重量% 之间, 可获得很大值的氮气吸附量和静电容量。

实施例 5: 偏氯乙烯树脂、氯化处理

将偏氯乙烯树脂在 500 °C 干馏 30 分钟, 并粉碎, 作为粘合剂添加酚

醛树脂，加工成颗粒状，将这种颗粒约 15g，在氮气流（1 L/分）下，试料①于 600 °C、试料②于 800 °C、试料③于 1000 °C、试料④于 1100 °C，加热 30 分钟，进行再次干馏。干馏碳中所含氢量分别是① 2.01 重量%、② 0.90 重量%、③ 0.32 重量%、④ 0.19 重量%。

5 将这些试料分别在含 10 容量% 氯气的氮气流（1 L/分）下，于 600 °C 加热 1 小时，进行氯化处理。氯化处理时的重量增加分别是① 25.2 重量%、② 18.5 重量%、③ 7.1 重量%、④ 3.8 重量%。将这些试料在氮气流（2 L/分）下，于 900 °C 加热，再在 25 °C 的含饱和水蒸汽的氮气流（1 L/分）下，于 700 °C 加热 20 分钟进行脱氯。

10 这些碳材料的氮气吸附量分别是① 15.3 cm³/g、② 14.6 cm³/g、③ 13.4 cm³/g、④ 12.8 cm³/g。这些试料的双电荷层电容器的静电容量分别是① 72.8 F/cm³、② 70.4 F/cm³、③ 51.3 F/cm³、④ 44.9 F/cm³。有效干馏温度为 600 ~ 1100 °C 之间，有效含氢量为 2.01 ~ 0.19 重量% 之间，可获得很大值的氮气吸附量和静电容量。

15 实施例 6：石油沥青、氯化处理

将石油沥青在 250 °C 的干燥机中保持 5 小时，进行加热实施氧化处理（试料①），将这种沥青（15g）在氮气流下（1 L/分），试料②于 600 °C、试料③于 800 °C、试料④于 1000 °C、试料⑤于 1100 °C 下，加热 30 分钟进行干馏。各试料中含氢量分别是① 4.20 重量%、② 2.01 重量%、
20 ③ 0.90 重量%、④ 0.40 重量%、⑤ 0.22 重量%。接着，将这些试料分别在含 10 容量% 氯气的氮气流下（1 L/分），于 600 °C 的温度加热 1 小时，进行氯化。氯化处理时重量增加分别是① 12.0 重量%、② 19.8 重量%、③ 20.0 重量%、④ 6.4 重量%、⑤ 3.5 重量%。接着，在氮气流下（2 L/分），于 900 °C 的温度加热 20 分钟，再在 25 °C 的含饱和水蒸汽的氮气流下（1 L/分），于 700 °C 加热进行脱氯。
25

各试料的氮气吸附量分别是① 14.7 cm³/g、② 15.5 cm³/g、③ 14.4 cm³/g、④ 12.7 cm³/g、⑤ 12.0 cm³/g。双电荷层电容器的静电容量分别是① 67.6 F/cm³、② 69.5 F/cm³、③ 67.2 F/cm³、④ 47.4 F/cm³、⑤ 34.5 F/cm³。有效的干馏温度为 600 ~ 1100 °C 之间，对氧化后的原料石油沥青进行氯化处理也非常有效。有效的含氢量为 4.20 ~ 0.22 重量% 之间，
30 可获得很大值的氮吸附量和静电容量。

实施例 7: 酚醛树脂, 溴化处理

将酚醛树脂固化并粉碎, 作为粘合剂添加酚醛树脂, 加工成颗粒状。将这种颗粒约 15g 在氮气流下 (1 L/分), 试料①于 600 °C, 试料②于 800 °C, 试料③于 900 °C, 试料④于 1000 °C、试料⑤于 1100 °C 的各温度下, 进行 20 分钟干馏, 得到干馏碳。各试料中所含氢量分别是① 2.35 重量%、② 1.00 重量%、③ 0.56 重量%、④ 0.48 重量%、⑤ 0.33 重量%。将这些试料分别在含 8 容量% 溴气的氮气流 (1 L/分) 下, 于 600 °C 的温度加热 3 小时, 进行溴化处理。溴化处理时的重量增加分别是① 19.3 重量%、② 30.1 重量%、③ 18.0 重量%、④ 12.0 重量%、⑤ 9.6 重量%。接着, 在氮气流下 (2 L/分), 于 900 °C 的温度加热 20 分钟, 再在 25 °C 的含饱和水蒸汽的氮气流下 (1 L/分), 于 700 °C 加热进行脱溴。

各试料的氮气吸附量分别是① 16.2 cm³/g、② 14.8 cm³/g、③ 14.0 cm³/g、④ 13.0 cm³/g、⑤ 12.0 cm³/g。双电荷层电容器的静电容量分别是① 76.6 F/cm³、② 72.7 F/cm³、③ 65.0 F/cm³、④ 52.0 F/cm³、⑤ 40.0 F/cm³。有效的干馏温度为 600 ~ 1100 °C 之间。有效的含氢量为 2.35 ~ 0.33 重量%, 可获得很大值的氮气吸附量和静电容量。

实施例 8: 椰壳、溴化处理

将粗粉碎的椰壳 (约 15g) 在氮气流下 (1 L/分), 试料①于 600 °C, 试料②于 800 °C, 试料③于 900 °C, 试料④于 1000 °C、试料⑤于 1100 °C 的各温度下, 进行 20 分钟干馏, 得到干馏碳。各试料中所含氢量分别是① 2.01 重量%、② 0.77 重量%、③ 0.54 重量%、④ 0.47 重量%、⑤ 0.35 重量%。将各试料分别在含 8 容量% 溴的氮气流下 (1 L/分), 于 600 °C 的温度加热 3 小时, 进行溴化处理。溴化处理时的重量增加分别是① 26.9 重量%、② 24.4 重量%、③ 17.6 重量%、④ 7.1 重量%、⑤ 3.6 重量%。接着, 在氮气流下 (2 L/分), 于 900 °C 的温度加热 20 分钟, 再在 25 °C 的含饱和水蒸汽的氮气流下 (1 L/分), 于 700 °C 的温度加热进行脱溴。

各试料的氮气吸附量分别是① 14.9 cm³/g、② 13.9 cm³/g、③ 13.4 cm³/g、④ 12.5 cm³/g、⑤ 12.0 cm³/g。双电荷层电容器的静电容量分别是① 64.0 F/cm³、② 63.1 F/cm³、③ 54.1 F/cm³、④ 42.2 F/cm³、⑤ 30.0 F/cm³。有效的干馏温度为 600 ~ 1100 °C 的广泛的范围。有效的氢含量为 2.01 ~ 0.35 重量% 之间, 可得到很大值的氮气吸附量和静电容量。

实施例 9：呋喃树脂，溴化处理

将呋喃树脂固化并粉碎，作为粘合剂添加酚醛树脂，加工成颗粒状，将这种颗粒约 15g 在氮气流下（1 L/分），试料①于 600℃，试料②于 800℃，试料③于 1000℃，试料④于 1100℃ 的温度下，进行 20 分钟干
5 馏，得到干馏碳。各试料中所含氢量分别是① 2.10 重量%、② 0.90 重量%、③ 0.34 重量%、④ 0.24 重量%。将这些试料分别在含 8 容量% 溴的氮气流下（1 L/分），于 600℃ 的温度加热 3 小时，进行溴化处理。溴化处理时的重量增加分别是① 23.0 重量%、② 19.0 重量%、③ 5.2 重量%、④ 2.8 重量%。接着，在氮气流下（2 L/分），于 900℃ 的温度加
10 热 20 分钟，再在 25℃ 的含饱和水蒸汽的氮气流下（1 L/分），于 700℃ 的温度加热进行脱溴。

各试料的氮气吸附量分别是① 15.2 cm³/g、② 13.9 cm³/g、③ 12.6 cm³/g、④ 12.1 cm³/g，双电荷层电容器的静电容量分别是① 74.0 F/cm³、
15 ② 74.0 F/cm³、③ 50.5 F/cm³、④ 44.3 F/cm³。有效的干馏温度为 600 - 1100℃ 的广泛的范围。干馏碳中所含氢量为 2.10 - 0.24 重量% 之间有效，可得到很大值的氮气吸附量和静电容量。

实施例 10：偏氯乙烯树脂，溴化处理

将偏氯乙烯树脂在 500℃ 下干馏 30 分钟，并粉碎，作为粘合剂添加酚醛树脂，加工成颗粒状，将这种颗粒约 15g 在氮气流下（1 L/分），
20 试料①于 600℃，试料②于 800℃，试料③于 1000℃，试料④于 1100℃ 的温度下，再次干馏 20 分钟，得到干馏碳。各试料中所含氢量分别是① 2.01 重量%、② 0.90 重量%、③ 0.32 重量%、④ 0.19 重量%，将各试料分别在含 8 容量% 溴的氮气流（1 L/分）下，于 600℃ 的温度加热 3 小时，进行溴化处理。溴化处理时的重量增加分别是① 25.0 重量%、②
25 18.0 重量%、③ 6.6 重量%、④ 3.2 重量%。接着，在氮气流下（2 L/分），于 900℃ 的温度加热 20 分钟，再在 25℃ 的含饱和水蒸汽的氮气流下（1 L/分），于 700℃ 的温度加热进行脱溴。

各试料的氮吸附量分别是① 15.1 cm³/g、② 14.6 cm³/g、③ 13.2 cm³/g、④ 12.6 cm³/g。双电荷层电容器的静电容量分别是① 72.4 F/cm³、
30 ② 70.0 F/cm³、③ 51.1 F/cm³、④ 44.6 F/cm³。有效的干馏温度为 600 - 1100℃ 的广泛的范围。有效的氢含量为 2.01 - 0.19 重量%，可获得很大值的氮气吸附量和静电容量。

95.11.05

将比较例和实施例的结果示于表 1、表 2、及图 5（氮吸附量）、图 6（静电容量）。由这些结果可知，本发明的制造方法，可以有效获得具有高氮气吸附性能、高静电容量的多孔性碳材料。

表 1

[1]	[2]	[3]	[4] ℃	[5] 重量%	[6]	[7] ℃	[8] 重量%	[9] ℃	[10] ℃	[11] cm ³ /g	[12] F/cm ³
比较例 1	酚醛 树脂	①	600		--	--	--	--	--	5.2	7.7
		②	800		--	--	--	--	--	10.4	16.1
		③	1000		--	--	--	--	--	11.2	14.4
		④	1100		--	--	--	--	--	10.8	11.8
比较例 2	酚醛 树脂	①	300		Cl	300	-0.7	900	700	10.9	15.3
		②	400		Cl	400	-1.8	900	700	10.9	15.2
比较例 3	椰壳	①	600		--	--	--	--	--	4.7	3.7
		②	700		--	--	--	--	--	5.6	11.3
		③	800		--	--	--	--	--	7.2	12.9
		④	1000		--	--	--	--	--	9.1	9.5
		⑤	1100		--	--	--	--	--	7.6	6.0
比较例 4	呋喃 树脂	①	600		--	--	--	--	--	4.8	5.7
		②	800		--	--	--	--	--	9.9	15.3
		③	1000		--	--	--	--	--	10.6	11.2
		④	1100		--	--	--	--	--	6.8	6.3
比较例 5	偏氯 乙烯 树脂	①	600		--	--	--	--	--	7.4	6.6
		②	800		--	--	--	--	--	10.6	15.8
		③	1000		--	--	--	--	--	11.0	14.1
		④	1100		--	--	--	--	--	10.8	11.1
比较例 6	沥青	①	600		--	--	--	--	--	1.9	2.1
		②	800		--	--	--	--	--	7.7	12.0
		③	1000		--	--	--	--	--	8.9	8.2
		④	1100		--	--	--	--	--	7.5	5.0

注: 表中的标号如下: [1]比较例、实施例的编号, [2]原料的种类, [3]试料编号, [4]干燥温度(℃), [5]氢含量(重量%), [6]卤素气体的种类, [7]氯化处理温度(℃), [8]氯化处理时的重量增加(重量%), [9]在氨气流下的加热(高温脱卤)处理的温度(℃), [10]在水蒸汽环境下的加热(低温脱卤)处理的温度(℃), [11]氨气吸附量(cm³/g), [12]双电荷电容器的静电容量(F/cm³), -- 没有进行该处理工序。

表 2

[1]	[2]	[3]	[4] ℃	[5] 重量%	[6]	[7] ℃	[8] 重量%	[9] ℃	[10] ℃	[11] cm ³ /g	[12] F/cm ³
实施例 1	酚醛树脂	①	-	3.00	Cl	500	-14.7	900	700	14.0	66.4
实施例 2	酚醛树脂	①	-	3.00	Cl	600	-21.3	900	700	15.5	71.1
		②	300	2.93	Cl	600	-15.7	900	700	15.7	73.2
		③	600	2.35	Cl	600	20.4	900	700	16.2	76.6
		④	800	1.00	Cl	600	22.3	900	700	14.9	73.0
		⑤	900	0.56	Cl	600	18.3	900	700	14.2	65.8
		⑥	1000	0.48	Cl	600	12.4	900	700	13.0	53.0
		⑦	1100	0.33	Cl	600	9.9	900	700	12.2	40.5
实施例 3	椰壳	①	-	2.80	Cl	600	-65.0	900	700	14.3	63.0
		②	600	2.01	Cl	600	27.9	900	700	15.3	64.6
		③	800	0.77	Cl	600	25.3	900	700	14.2	63.9
		④	900	0.54	Cl	600	18.3	900	700	13.9	54.6
		⑤	1000	0.47	Cl	600	7.3	900	700	13.0	42.5
		⑥	1100	0.35	Cl	600	3.9	900	700	12.1	30.1
实施例 4	呋喃树脂	①	-	3.20	Cl	600	-45.3	900	700	14.5	72.0
		②	300	3.10	Cl	600	-30.2	900	700	14.8	73.3
		③	600	2.10	Cl	600	23.2	900	700	15.4	74.3
		④	800	0.90	Cl	600	19.3	900	700	14.1	75.0
		⑤	1000	0.34	Cl	600	5.8	900	700	12.9	51.5
		⑥	1100	0.20	Cl	600	3.3	900	700	12.4	45.5
实施例 5	偏氯乙烯树脂	①	600	2.01	Cl	600	25.2	900	700	15.3	72.8
		②	800	0.90	Cl	600	18.5	900	700	14.6	70.4
		③	1000	0.32	Cl	600	7.1	900	700	13.4	51.3
		④	1100	0.19	Cl	600	3.8	900	700	12.8	44.9

注: 表中的标号如下: [1]比较例、实施例的编号, [2]原料的种类, [3]试料编号, [4]干燥温度(℃), [5]氢含量(重量%), [6]卤素气体的种类, [7]氯化处理温度(℃), [8]氯化处理时的重量增加(重量%), [9]在氮气流下的加热(高温脱卤)处理的温度(℃), [10]在水蒸汽环境下的加热(低温脱卤)处理的温度(℃), [11]氯气吸附量(cm³/g), [12]双电荷电容器的静电容量(F/cm³), -- 没有进行该处理工序。

表 3

[1]	[2]	[3]	[4] ℃	[5] 重量%	[6]	[7] ℃	[8] 重量%	[9] ℃	[10] ℃	[11] cm ³ /g	[12] F/cm ³
实施例 6	沥青	①	-	4.20	Cl	600	-12.0	900	700	14.7	67.6
		②	600	2.01	Cl	600	19.8	900	700	15.5	69.5
		③	800	0.90	Cl	600	20.0	900	700	14.4	67.2
		④	1000	0.40	Cl	600	6.4	900	700	12.7	47.4
		⑤	1100	0.22	Cl	600	3.5	900	700	12.0	34.5
实施例 7	酚醛 树脂	①	600	2.35	Br	600	19.3	900	700	16.2	76.6
		②	800	1.00	Br	600	30.1	900	700	14.8	72.7
		③	900	0.56	Br	600	18.0	900	700	14.0	65.0
		④	1000	0.48	Br	600	12.0	900	700	13.0	52.0
		⑤	1100	0.33	Br	600	9.6	900	700	12.0	40.0
实施例 8	椰壳	①	600	2.01	Br	600	26.9	900	700	14.9	64.0
		②	800	0.77	Br	600	24.4	900	700	13.9	63.1
		③	900	0.54	Br	600	17.6	900	700	13.4	54.1
		④	1000	0.47	Br	600	7.1	900	700	12.5	42.2
		⑤	1100	0.35	Br	600	3.6	900	700	12.0	30.0
实施例 9	呋喃 树脂	①	600	2.10	Br	600	23.0	900	700	15.2	74.0
		②	800	0.90	Br	600	19.0	900	700	13.9	74.0
		③	1000	0.34	Br	600	5.2	900	700	12.6	50.5
		④	1100	0.24	Br	600	2.8	900	700	12.1	44.3
实施例 10	偏氯 乙烯 树脂	①	600	2.01	Br	600	25.0	900	700	15.1	72.4
		②	800	0.90	Br	600	18.0	900	700	14.6	70.0
		③	1000	0.32	Br	600	6.6	900	700	13.2	51.1
		④	1100	0.19	Br	600	3.2	900	700	12.6	44.6

注: 表中的标号如下: [1]比较例、实施例的编号, [2]原料的种类, [3]试料编号, [4]干馏温度(°C), [5]氢含量(重量%), [6]卤素气体的种类, [7]卤化处理的温度(°C), [8]卤化处理时的重量增加(重量%), [9]在氮气流下的加热(高温脱卤)处理的温度(°C), [10]在水蒸汽环境下的加热(低温脱卤)处理的温度(°C), [11]氮气吸附量(cm^3/g), [12]双电荷层电容器的静电容量(F/cm^3), -- 没有进行该处理工序。

产业上的利用可能性

根据本发明，可以获得用于吸附氮气等小分子吸附量很大的吸附剂的和用于双电荷层电容器静电容量很大的多孔碳材料。

- 5 本发明获得的多孔碳材料，由于具有发达的微孔或亚微孔，所以除了上述用途外，还有多种多样的用途，例如，氩气、甲烷等小分子气体的吸附剂、锂离子二次电池等的电池的电极材料、催化剂、催化剂载体、生物化学中的用途等等。

说明书附图

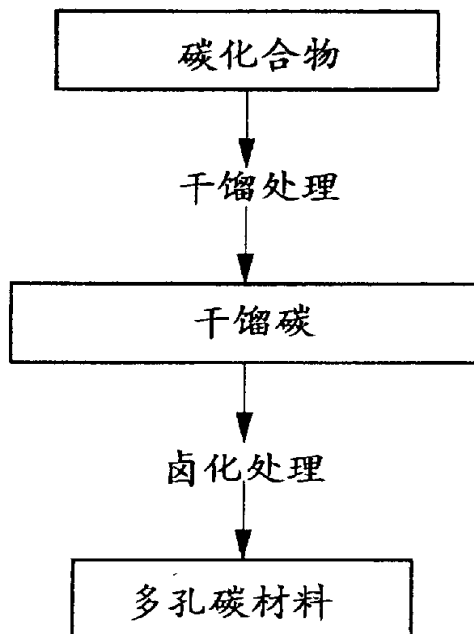


图 1

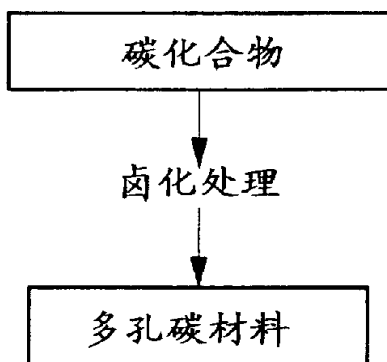


图 2

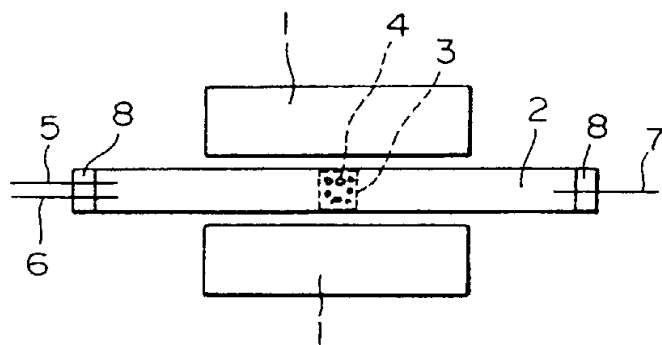


图 3

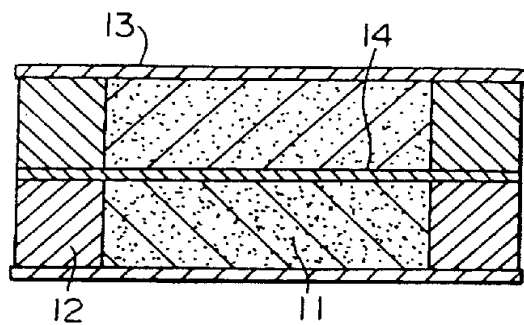


图 4

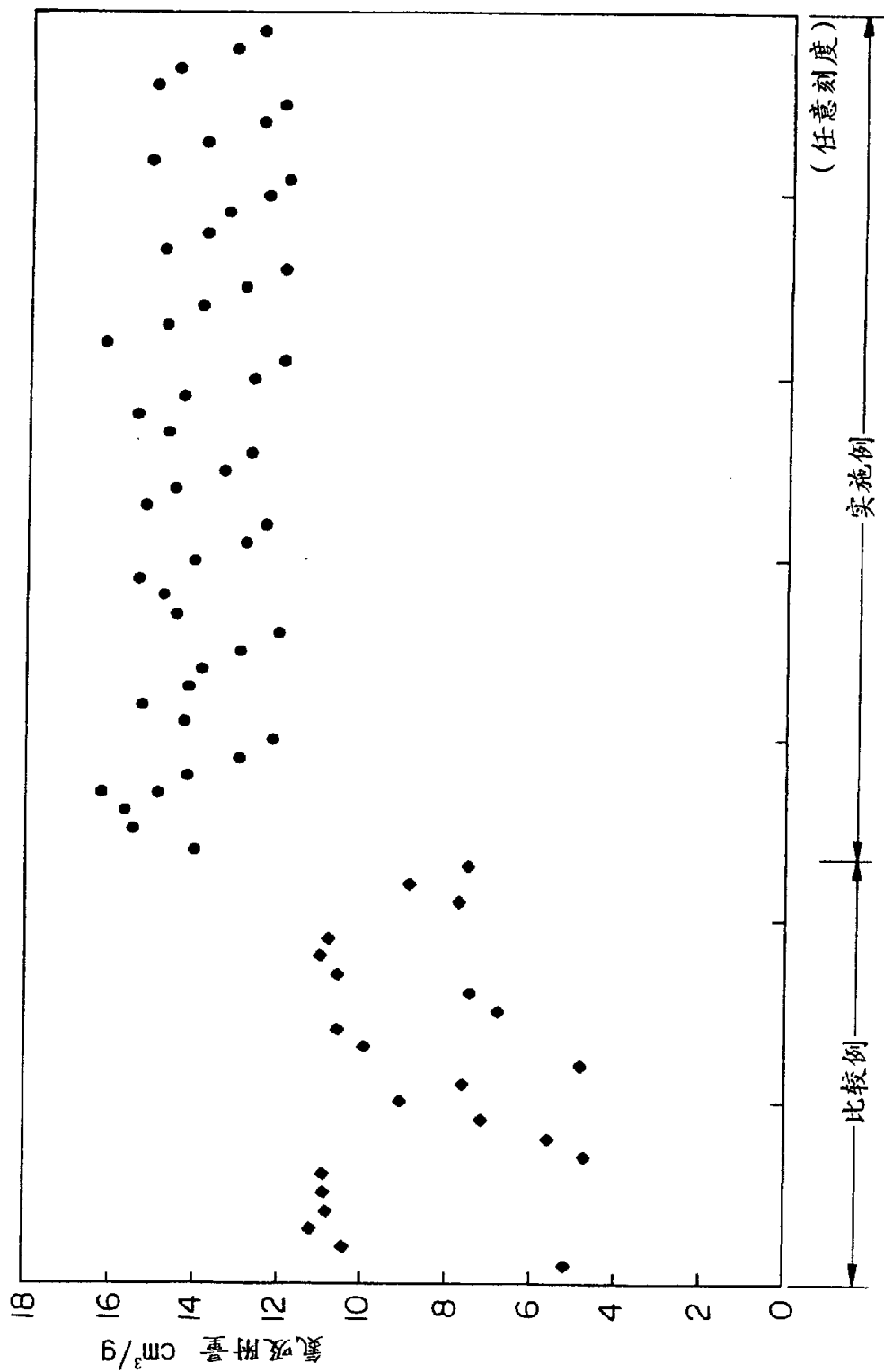


图 5

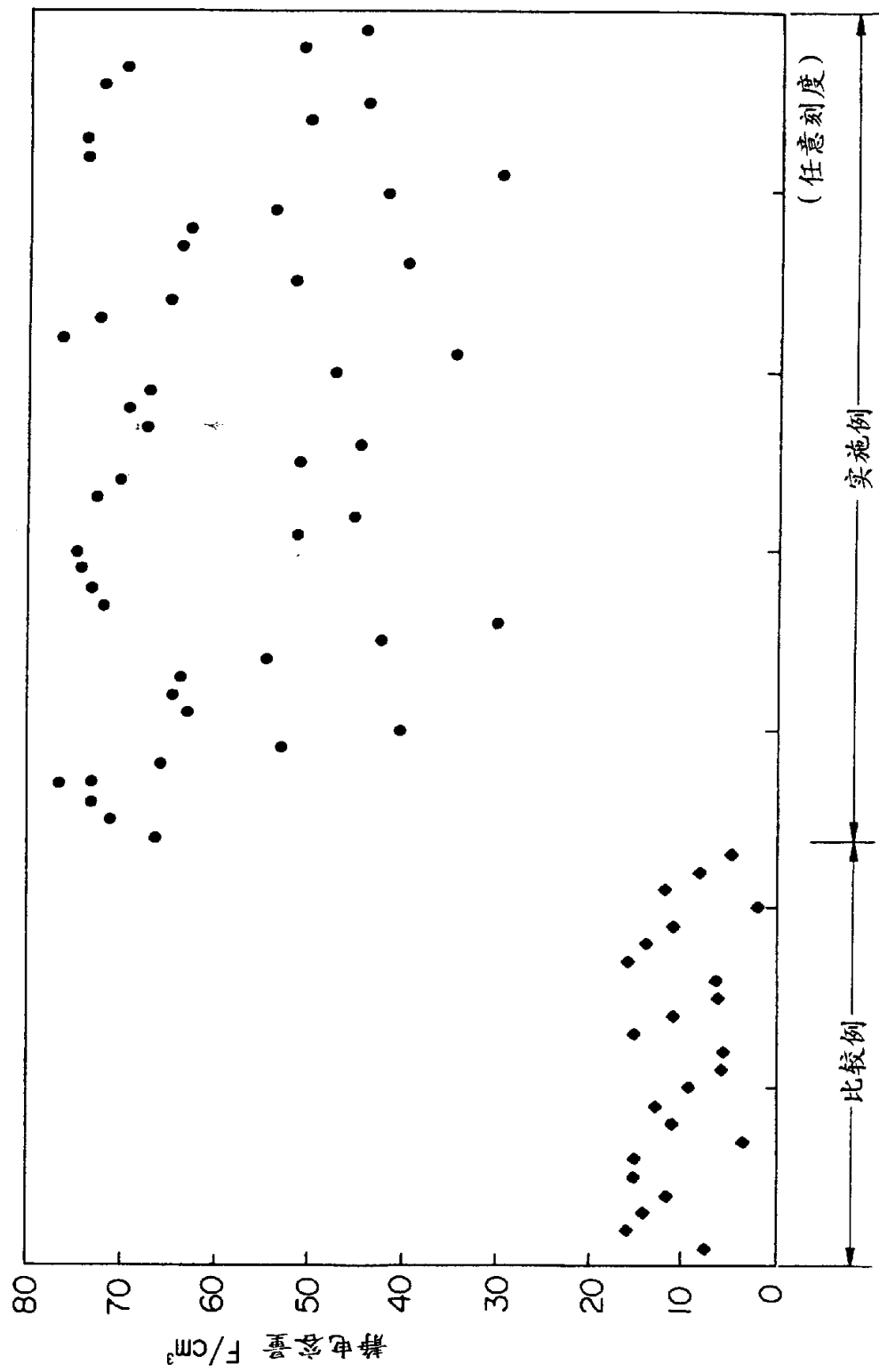


图 6