

文章编号: 1007-8827(2008)01-0095-02

# 碳化物衍生炭 (Carbide-derived carbons)

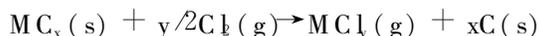
徐 斌, 曹高萍  
(防化研究院, 北京 100083)

中图分类号: TQ 127.1<sup>+</sup>1

文献标识码: E

碳化物衍生炭 (Carbide-derived carbons 简称 CDC) 是以碳化物为前驱体, 从其晶格中提取掉金属元素而形成的一类新型炭材料。采用超临界水过滤、高温卤化、真空热分解等方法都可将碳化物中的金属原子除去制得 CDC 的包覆层、薄膜、粉体或块体。通过控制合成条件, 由碳化物已制备出无定形碳、单壁和多壁碳纳米管、碳洋葱、纳米晶金刚石、纳米晶石墨和有序石墨等各种结构的炭材料。其中, 多孔碳化物衍生炭比表面积高 (可达  $2\,000\text{ m}^2/\text{g}$  以上)、纳米孔结构发达 (开孔孔隙率可达 80% 以上)、孔径分布很窄且精确可调 ( $0.5\text{ nm} \sim 5\text{ nm}$ ), 在双电层电容器、气体储存、催化剂载体等领域具有独特的应用优势, 是当前炭材料领域研究的热点之一。

热力学分析表明几乎所有的碳化物在合适的条件下 (温度、压强、蚀刻剂) 都可制备出 CDC, 现已报道的有 SiC、TiC、ZrC、VC、NbC、WC、MoC、TaC、Nb<sub>2</sub>C、Ta<sub>2</sub>C、V<sub>2</sub>C、Mo<sub>2</sub>C、W<sub>2</sub>C、BaC<sub>2</sub>、CaC<sub>2</sub>、SiC<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>C<sub>2</sub>、Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>、B<sub>4</sub>C、Fe<sub>3</sub>C、Ti<sub>3</sub>AlC、Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 等二十余种。多孔 CDC 的制备通常采用高温卤化法, 将碳化物在氯气中于  $200^\circ\text{C} \sim 1\,200^\circ\text{C}$  进行高温热处理, 其反应方程式如下:



式中  $x$  和  $y$  取决于金属 M 的化合价。此反应最早报道于 1918 年, 当时是用来从 SiC 制备 SiCl<sub>4</sub>, 副产物炭并没有引起人们的兴趣。直到 1959 年 Mohun 将 CDC 列为继硬炭、软炭和炭黑之后的第四种无定形碳, 碳化物衍生炭才引起研究者的注意。1975 年 Boehm 和 Wamecke 首次研究了 CDC 的多孔结构和分子筛性能。碳化物衍生炭真正成为研究的热点则是近两三年的事, 研究的重点是基于不同前驱体 CDC 的制备、纳米孔结构控制以及在储能、催化

剂载体等新兴领域的应用。

在 CDC 的制备过程中, 碳化物的原始骨架结构基本保持不变, 高温下氯气与金属原子反应将其从碳化物晶格中除去, 留下了具有特定孔径尺寸的多孔炭。可见, 碳化物实际上充当了模板剂的角色。在高温卤化过程中, 金属原子由表及里一层层地被氯气提取出来, 因此 CDC 在制备过程中可实现原子水平的控制。孔径分布窄、孔结构可调是 CDC 区别于普通活性炭的突出优势, 而结构调控也正是 CDC 研究的热点。碳化物衍生炭的结构是其模板碳化物结构的复制, 因此 CDC 的结构首先取决于作为模板剂的碳化物的种类。由于前驱体的差异, CDC 的孔隙率在 50%~80% 之间不等。不同的金属碳化物具有不同的组成和晶格类型, 所制 CDC 的比表面积和孔径大小差别很大。如: SiC 基 CDC 的比表面积为  $800\text{ m}^2/\text{g} \sim 1\,400\text{ m}^2/\text{g}$  孔径为  $0.7\text{ nm} \sim 0.8\text{ nm}$ , 而 Mo<sub>2</sub>C 基 CDC 的比表面积可达  $2\,200\text{ m}^2/\text{g}$  孔径在  $0.8\text{ nm} \sim 4\text{ nm}$  的范围内可调。

CDC 的孔结构还可通过控制温度、时间、压强、氯气的流量和其他过程参数进一步调节, 其中温度的影响最为显著。通过控制卤化温度, CDC 的孔径可在  $0.5\text{ nm} \sim 4\text{ nm}$  的范围内实现精度可达  $0.05\text{ nm}$  的精细调控。一般地随温度升高, 氯气对碳化物中金属元素的脱除会更加彻底, CDC 的比表面积和孔容逐渐增大, 在  $1\,000^\circ\text{C} \sim 1\,200^\circ\text{C}$  达到最大。对于多数 CDC, 随温度升高其吸附等温线由 I 型向 IV 型过渡, 孔径逐渐变大, 由微孔向中孔发展, 孔径分布变宽。随卤化温度的升高, CDC 的结构也经历一个渐进向部分石墨化演化的过程,  $400^\circ\text{C}$  以下得到的 CDC 为完全的无定形结构,  $800^\circ\text{C}$  左右开始出现一些短小、弯曲的石墨烯片结构,  $1\,200^\circ\text{C}$  开始形成一

些有序性好、厚 1 nm 至数纳米的石墨带。在这一结构演化过程中,有的研究者们还发现了部分纳米管和纳米晶金刚石结构的存在。

有必要指出的是, CDC 制备所用前驱体为属于无机物的金属碳化物,而传统制备多孔炭所用的煤、树脂和木质原料都属于有机物,因此 CDC 的出现也使多孔炭材料制备原料拓宽。

CDC 的应用可涵盖纳米炭材料的各种应用领域,如吸附、催化、分子筛、场发射、储氢、电化学储能等。TC 基 CDC 在 77K、常压下的储氢量可达 3%。CDC 在双电层电容器上的应用格外受到关注,因为它几乎具备了理想的双电层电容器炭电极材料应具备的所有性能特点:高比表面积、高电导率、高密度、

孔径分布很窄且精确可调。CDC 既有高的比表面积、又有高的密度,因此其体积比电容非常突出,在无机电解液和有机电解液中分别可达  $150 \text{ F}/\text{cm}^3$  和  $100 \text{ F}/\text{cm}^3$ , 远大于普通活性炭。通过控制条件制备出孔径分别与电解液中阴、阳离子的尺寸相匹配的 CDC 用作双电层电容器的正、负电极材料时,可提高炭电极的容量利用率,使电容器的能量密度大大提高。爱沙尼亚的 Tartu 公司致力于 CDC 基双电层电容器的开发,他们给碳化物衍生炭形象地取名为“骨架炭”,据报道他们已开发出能量密度达  $8.0 \text{ Wh}/\text{kg}$  ( $13.3 \text{ Wh}/\text{L}$ )、功率密度达  $15 \text{ kW}/\text{kg}$  ( $24.9 \text{ kW}/\text{L}$ ) 的“骨架炭”基双电层电容器。

## 第七届海峡两岸新型炭材料学术研讨会 第一轮通知

尊敬的学者专家:

为了提高新型炭材料研究开发水平,进一步促进海峡两岸新型炭材料的学术交流与研讨,由中国科学院炭材料重点实验室主办的第七届海峡两岸新型炭材料学术交流研讨会定于 2008 年 7 月 23 日-25 日在山西太原召开。

会议将邀请两岸炭材料科学研究与工业界知名专家及学者与会,针对碳纤维、多孔炭表面吸附与催化、插层与化学改性炭、储能炭材料、炭基复合材料、纳米碳、炭材料工业应用等科学与技术领域的新理论及新概念进行交流。真诚地欢迎从事新型炭材料科学研究的各位领导、专家学者、科研工作者和技术工作者莅临本届会议。

为保证会议论文集的顺利出版,本次会议论文(中、英文均可)的截稿日期是 2008 年 6 月 1 日,投稿信箱:klm@sxice.ac.cn 来稿要求请参照《新型炭材料》征稿简则。关于具体的会议日程安排、会议地点以及会议注册等信息,将在第二轮通知中告知。

热烈欢迎两岸炭材料同仁参会!

联系人:宋 燕

电 话:0351-4250553

第七届海峡两岸新型炭材料学术交流研讨会组委会

2008 年 3 月 1 日