

CDC 法制备纳米多孔碳研究进展

段力群, 马青松, 陈朝辉

(国防科技大学 新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室, 长沙 410073)

摘 要: 纳米多孔碳具有很多优良的性能, 如优异的生物相容性、高导电性、高比表面积等, 可应用于电极材料、吸附、分离、催化剂载体等领域。碳化物衍生碳法(Carbide-derived carbons, CDC)在制备纳米多孔碳方面具有比表面积大范围可调、孔结构和石墨化程度精确可控、成本低、保持原有碳化物形态等优点, 逐步引起了材料研究者的重视。本文从 CDC 工艺原理出发, 重点概述了 CDC 工艺的最新研究进展, 并介绍了其在超电容电极材料、吸附等领域中的应用情况, 最后针对 CDC 工艺的不足, 对其未来发展进行了展望。

关 键 词: 纳米多孔碳; CDC 法; 卤化反应; 刻蚀; 综述

中图分类号: TB32 文献标识码: A

Progress on Fabrication of Nanoporous Carbon *via* CDC Method

DUAN Li-Qun, MA Qing-Song, CHEN Zhao-Hui

(Science and Technology on Advanced Ceramic Fibers & Composites Laboratory, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: Nanoporous carbon possesses great potential in many areas, such as adsorption, separation, catalyst support and so on for its favorable performances (excellent biocompatibility, good conductivity, high specific surface area, etc.). The carbide-derived carbons (CDC) methods have a series of advantages, such as well-tuned specific surface area in large-scale, well-controlled pore structure and graphitization degree, lower synthesis temperature, near net shape transformation compared with other methods, which arouse interests from researchers. This article aims to summarize the current development of nanoporous carbon *via* CDC methods from principles to application and its prospect is also introduced.

Key words: nanoporous carbon; halogenation reaction; CDC methods; etching; review

纳米多孔碳材料(Nanoporous carbon, NPC)是指具有纳米孔道结构的一类碳材料, 且孔径一般小于 50 nm。其种类较多, 包括活性炭(AC)、活性碳纤维(ACF)、碳纳米管(CNTs)以及有序介孔碳(OMC)等。NPC 既具有碳质材料良好生物相容性、化学稳定性(非氧化环境中)、高热导性能, 优异的导电性能以及可加工性强的特点, 还具有纳米多孔材料比表面积

高, 孔容量大的孔隙特征, 因而被广泛地用做吸附剂、催化剂载体、双电层电容器或电池用电极材料等等^[1-4]。

制备 NPC 的几种常规方法主要是活化法(包括物理活化法、化学活化两种)、催化活化法、聚合物混合碳化法、有机凝胶碳化法以及模板法。活化法可以获得超高比表面积的活性碳材料($\sim 3000 \text{ m}^2/\text{g}$),

收稿日期: 2013-01-09; 收到修改稿日期: 2013-03-02

基金项目: 湖南省自然科学基金; 湖南省高校科技创新团队支持计划; 国防科技大学创新群体计划

Hunan Provincial Natural Science Foundation of China(S2010J504B); Aid program for Science and Technology Innovative Research Team in Higher Educational Institutions of Hunan Province; Aid Program for Innovative Group of National University of Defense Technology

作者简介: 段力群(1985-), 男, 博士研究生. E-mail: duanliqun5990379@163.com

通讯作者: 马青松, 研究员. E-mail: nudtmqs1975@163.com

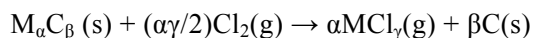
但对孔径结构的控制能力较差;模板法能得到有序多孔碳材料,但其比表面积一般低于 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, 昂贵模板的使用也导致工艺成本偏高,限制了工艺的大规模应用。催化活化法的孔径控制能力较好,但残余金属不易除去。而聚合物混合碳化法和有机凝胶碳化法工艺不容易获得大比表面积的 NPC。

近十年来,一种非常规制备 NPC 的方法,即碳化物衍生碳法(Carbide-derived carbons, CDC)逐渐受到人们的青睐。与其它制备多孔碳的工艺相比,该方法通过选择合适的碳前驱体、一定工艺参数等手段,对碳比表面积能实现大范围调节、对孔径等微观结构能进行精细控制,从而可以满足不同应用对 NPC 结构和性能的需求。

美国 Drexel 大学 Gogotsi 课题组利用 CDC 法制备得到具有多种结构、形态的纳米多孔碳(或 CDCs),在 CDC 工艺、CDCs 性能及应用方面做了系统深入的研究。德国、西班牙、瑞士及爱沙尼亚等不少国家也掀起了利用 CDC 法制备 NPC 的研究热潮。而中国这方面的研究很少,主要是华东理工大学的凌立成等人近两年针对超级电容器电极材料应用领域对 TiC 进行了氯化刻蚀研究,取得了一些成果^[3, 5-7]。本文从工艺原理出发,对 CDC 法的最新工艺研究及应用进展进行了介绍。

1 CDC 法工艺原理

CDCs 法是指以碳化物作为碳前驱体,通过卤化反应或水热处理,或真空分解等方法将非碳元素从碳化物(晶格)中刻蚀出来从而得到多孔碳的一种方法^[8]。其中卤化反应法因工艺简单、经济环保得到普遍应用。制备过程原理如图 1 所示,分为两个阶段。I 阶段为刻蚀过程,即在管式炉中通过一定的刻蚀剂(etchant)将非碳元素(用 M 表示)从碳化物中刻蚀除去,典型的反应式如下所示:



其中, $\text{M}_\alpha\text{C}_\beta$ 为 SiC 、 TiC 、 Cr_3C_2 、 Fe_3C 、 Mo_2C 、 Al_4C_3 、 B_4C 、 BaC_2 、 CaC_2 、 NbC 、 SrC_2 、 Ta_2C 、 TaC 、 Ti_2AlC 、 Ti_3AlC_2 、 Ti_3SiC_2 、 VC 、 WC 、 ZrC 二元或三元碳化物等。刻蚀剂(etchant)除了 Cl_2 外,还有 HCl 、 F_2 、 Br_2 、 $\text{Cl}_2\text{-H}_2$ 等气体。在 I 阶段得到的 CDCs 孔中常吸附氯化物(MCl_γ)杂质,通过 II 阶段的后处理可将其除去。原理是将 I 阶段的产物置于流动气体装置中进行热处理(温度常采用 600°C),气体一般采用 H_2 、 NH_3 或 Ar 。通过这种方法生成的碳微观结构种类很多,如无定形结构、纳米金刚石结构、石墨烯结构、石墨结构、类洋葱结构、涡轮碳结构、碳纳米管等等。

2 CDC 工艺新近研究进展

2.1 CDC 工艺影响因素

2.1.1 刻蚀温度

刻蚀温度是决定 CDCs 生成的关键因素之一。根据 Arrhenius 方程式 $k=A\exp(-E_a/RT)$, 反应速率常数 k 与活化能 E_a 、反应温度 T 有着直接的联系。不同的碳前驱体,其活化能 E_a 不同,因此刻蚀反应活化温度 T 也不同。此外,刻蚀温度不同,生成碳的微观结构有时存在较大差异。Urbonaite 等^[9]发现 TiC 在不同温度刻蚀后 TiC-DCs 孔径结构呈现较大区别,比表面积先增大后减小,变化范围为 $1077\sim 1599 \text{ m}^2/\text{g}$;而孔径呈双峰分布,并且次峰随氯化温度升高而趋于变宽,其位置也趋于大孔径方向移动。此外,还可观察到在 $1000\sim 1100^\circ\text{C}$ 碳产物开始发生明显的有序化转变。

2.1.2 碳前驱体

碳前驱体是影响 CDC 工艺的首要因素,因而其种类的选择至关重要。不同的前驱体,氯化刻蚀规律不同,得到的 CDCs 结构及性能也大相径庭。大致可以分为两种,其中一种是结晶较好的二元

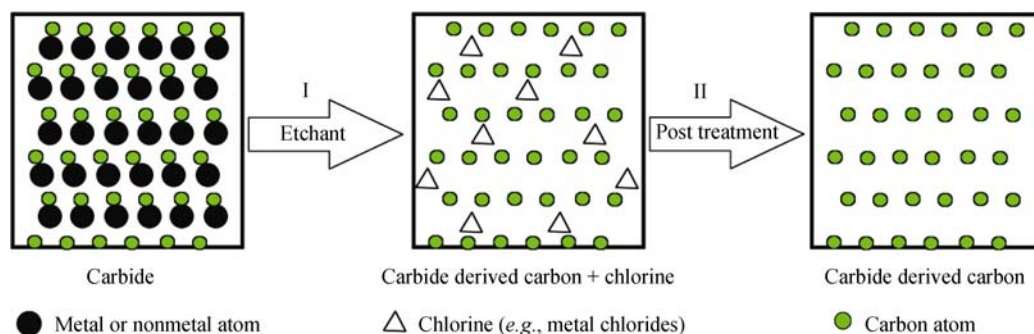


图 1 CDC 工艺过程示意图

Fig. 1 Sketch map of the CDC process

或三元碳化物。大部分文献报道采用这类碳前驱体,但因种类和形态上不同导致 CDCs 结构及性能存在差异。

Urbonaitė 等^[10]利用不同碳前驱体(VC、WC、TaC、NbC、HfC、ZrC 以及 TiC)制备了多种 CDCs。并通过 HRTEM 对碳结构进行表征。结果发现 NbC-DCs 基本为无定形结构,而 TaC、TiC、WC 和 ZrC 得到的碳结构非常相似,在无定形结构中含有一些高度卷曲的石墨烯;VC-DCs 中含有几层平坦堆垛的石墨烯层;HfC-DCs 有序化程度最高,中心还含有类似碳黑的碳粒子。

Hoffman 等^[11]以 Ti_3SiC_2 、 Ti_3AlC_2 、 Ti_2AlC 、 $\text{Ti}_2\text{AlC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ 、 Ta_2AlC 、 Ta_2C 以及 TaC 三元或二元碳化物作为碳前驱体,进行了氯化刻蚀研究。结果显示 CDCs 的孔隙因碳前驱体的不同差别较大。例如 800℃、3 h 氯化后, $\text{Ti}_2\text{AlC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ 比表面积(DFT 模型)只有 390 m^2/g , TaC 同等条件刻蚀后比表面积达到 1955 m^2/g 。原因是与二元化合物相比,三元碳化物因结构各向异性,刻蚀后更容易获得介孔含量大的碳材料,导致用于提供大比表面积的微孔含量相对不足。

另一种是有机硅聚合物的热解产物,如 PSZ-SiCN、PSO-SiOC 以及 PCS-SiC 等,结构呈亚稳态、无定形或纳米晶。先驱体转化制备陶瓷具有很多优势,如具有分子可设计、制备温度低、成型和加工容易、对设备要求低等优点,因此受到人们的青睐^[12-15]。因而近两年 NPC 材料研究者开始热衷于利用有机硅聚合物的热解产物作为 CDCs 前驱体进行 NPC 的制备研究,取得了许多成果,极大地拓宽了 CDC 工艺研究思路。

Yeon 等^[16]首次将聚硅氮烷(PSZ)600~1400℃裂解产物 SiCN 陶瓷粉体作为碳前驱体,进行氯化刻蚀研究。裂解温度为 600℃、氯化温度为 1200℃时样品的比表面积和小于 1.5 nm 的孔容量最大,分别达到 2433 m^2/g 、0.3 cm^3/g (总孔容为 1.6 cm^3/g),平均孔径为 3.5 nm。1400℃裂解、900℃氯化样品比表面积最小,只有 780 m^2/g ,但此时总孔容和大于 1.5 nm 的孔容量最大,分别达到 1.86、1.82 cm^3/g ,且介孔/微孔容量比值达到 21.2,高于其它样品,平均孔径达到 10 nm。样品孔径均为多模态分布。研究认为介孔是通过 Si_3N_4 纳米晶或者无定形 Si-N 区域刻蚀而得到的,而微孔则是通过对 SiC 区域刻蚀得到。

Vakifahmetoglu 等^[17]首次采用两种不同碳含量的聚硅倍半氧烷(polysilsesquioxane)裂解的 SiOC 陶瓷粉体作为前驱体氯气刻蚀制备得到超大比表面积和孔容的微介孔碳材料(用“SiOC-DCs”表示)。其最

高比表面积和孔容分别达到了 2726 m^2/g 、1.72 cm^3/g ,孔径呈多模态分布。研究认为多级孔的来源不同:超微孔主要来源于对 SiC 的刻蚀,而微介孔(1~4 nm)主要是来源于对 SiOC 基体的刻蚀。

2.1.3 刻蚀气体

卤化时气体种类及浓度也是影响卤化速率的一个重要因素。 Cl_2 作为刻蚀剂研究的最多,而 Batisse 等^[18-19]研究发现采用 F_2 或者 XeF_2 作为刻蚀剂可实现碳化物较低温甚至室温下的刻蚀,还能一定程度上抑制碳的氟化转变,从而提高多孔碳的产量。而 Cambaz 等^[20]发现采用 HCl 作为反应气氛,刻蚀反应速度极为缓慢,而且只有温度达到 1200℃,刻蚀时间达到 9 h,才能观察到碳相的形成。气体浓度方面, Kormann 等^[21]在对 TiC 进行氯化刻蚀时引入 H_2 作为稀释气体。研究发现 Cl_2 浓度对刻蚀速率有很大的影响:当加入 20%的 H_2 时,刻蚀速率降低了 20%~25%,原因是 Cl_2 和 H_2 生成的 HCl 对 TiC 的刻蚀相比 Cl_2 而言反应能力要低。

2.1.4 刻蚀后热处理

Portet 等^[22]研究发现氯化刻蚀后通氩气进行热处理后碳产物倾向于无序态结构,而通氨气或氢气时,碳呈现高度有序化结构。EDS 结果显示,氯化温度为 600℃时,Ar 处理后样品中仍然含有将近 15%的 Cl,而其它两种环境下处理后均不到 1%,并且采用 NH_3 的效果最好(<0.5wt%)。采用 Ar 时样品比表面积、总的孔容量也都相对要小一些。

2.2 CDC 工艺改进

CDC 法具有极大的灵活性,能与其它多种工艺结合使用,从而为 CDCs 结构及性能的优化控制提供了可能。

2.2.1 引入活化处理

CDC 方法很大的优点是可以通过选择合适的碳前驱体、调节反应温度达到孔径控制的目的,但是刻蚀时由于金属碳化物中金属含量有限使得孔容扩增受到一定限制。因此为了进一步提高比表面积和孔容量, Kormann 等^[23]采用具有生物孔结构形态的 TiC 和 SiC 陶瓷结构作为碳前驱体,高温氯化制备得到 CDCs 材料,然后进行 CO_2 活化处理。活化后碳产物的比表面积和孔容分别达到 2300 m^2/g 、1.3 cm^3/g 。活化 6 h 能提高微孔含量,但再延长活化时间至 9 h,微孔向介孔转变,导致微孔含量降低。

Gogotsi 等^[24]研究发现,600℃刻蚀后得到的 TiC-DCs 经过 CO_2 活化处理(975℃、2 h)后的 CDCs 比表面积高达 3360 m^2/g ,甲烷吸附性能表现优异。Gogotsi 等^[25]还对 TiC-CDC 进行了 CO_2 活化和 KOH 活化对比研究。发现 600℃氯化刻蚀、950℃

CO₂活化后, TiC-DCs 比表面积和孔容最高分别达到 3038 m²/g, 1.34 cm³/g; 而对 800℃ 刻蚀后实行 KOH 活化后 TiC-CDCs 比表面积和孔容最高分别为 2471 m²/g, 1 cm³/g。

Schmirler 等^[26]对 CO₂ 活化做了改进, 即在氯化刻蚀 SiC 的同时, 同时通入 CO₂ 气氛, 结果发现产物比表面积、孔容及平均孔径均比直接氯化刻蚀和刻蚀后再进行 CO₂ 活化处理的要大。

2.2.2 引入模板

Krawiec 等^[27-28]首次以有序介孔 SiC(OM-SiC) 作为碳前驱体, 700~1000℃ 氯化刻蚀 3 h 得到有序介孔碳化物衍生碳(OM-CDCs)。OM-SiC 则是通过聚碳硅烷(PCS)注塑六方孔 SBA-15 介孔模板、裂解 2 h 并最终腐蚀除掉模板得到。氯化温度为 700℃ 时, 1300℃ 裂解氯化得到的 OM-CDCs 比表面积和孔容量最高分别为 2550 m²/g, 1.88 cm³/g。氯化温度提高至 1000℃ 时, 比表面积和孔容量分别达到了 2700 m²/g, 1.98 cm³/g。而裂解温度为 1000℃ 时, 比表面积和孔容量则因 PCS 的种类而有所区别, 比表面积和孔容量最高分别达到 2819 m²/g, 2.26 cm³/g。加入 DVB 后, OM-CDCs 的比表面积和孔容量均小幅度下降, 分别为 2749 m²/g, 2.10 cm³/g。孔径分布最大范围在 4~5 nm。而采用孔连通性更好立方孔有序氧化硅(KIT-6)作为模板时, 材料的甲烷等吸附应用性能进一步得到提高^[29]。

2.2.3 引入溶胶-凝胶工艺

成果等^[5]以钛酸正丁酯为钛源、蔗糖为碳源, 采用溶胶-凝胶法制得有机-无机复合干凝胶, 然后通过高温炭热反应制备得到富含中孔的 TiC, 又经氯化刻蚀得到分级多孔 TiC-DCs。通过改变钛酸正丁酯和蔗糖的比例, TiC-DCs 的比表面积和孔容分别在 1479~1640 m²/g 和 1.06~2.03 cm³/g 之间可调。研究发现 TiC-DCs 具有三种不同层次的孔隙结构, 分别为氯气刻蚀碳化钛晶体所产生的微孔、蔗糖残留炭中所含的 3~4 nm 中孔以及炭颗粒间相互叠加和连接所形成的大孔。因此他们认为在炭热反应过程所形成的中孔和大孔孔隙能够在氯气刻蚀过程中保持并传递给最终的碳材料。这种原位生成、具备特殊孔道的分级多孔碳材料在电化学电容器应用上, 比一般市售 TiC 粉末氯化得到的多孔碳材料表现出更优良的离子快速传输能力和电容稳定性^[6]。

2.2.4 引入表面改性处理

Seredych 等^[30]将 TiC-CDCs 进行了表面改性, 即利用尿素溶液浸渍然后在 950℃、氮气(100 mL/min)气氛下保温 0.5 h 最终得到含 N 原子多孔碳材料。研究发现改性后材料对 H₂S 气体的吸附能力得到显著

提高。

2.2.5 引入金属催化剂

Jeong 等^[31]在高温(1000~1200℃)氯化刻蚀烧结 α-SiC 时, 研究了引入 Fe 催化剂对 CDCs 薄膜结构及其摩擦性能的影响。发现同一氯化温度下 Fe 催化剂的存在并没有使薄膜厚度增加, 但却提高了碳结晶性, 如出现了碳纳米管、类洋葱结构, 从而使材料的硬度增加, 最终导致磨损率降低, 抗摩擦性能得到有效提高。Käärik 等^[32]在不同氯化温度下(900、1000、1100℃), 改变催化剂的含量, 氯化刻蚀 α-SiC 制备得到 CDCs 材料。催化剂(由 Fe、Co、Ni 等量组成)含量在 0.1wt%~5wt%之间波动。研究发现由于氯化温度和催化剂比例的不同, 碳产物的比表面积和石墨化程度有很大差别。氯化温度为 900℃、未加入催化剂时比表面积最高, 为 1359 m²/g; 而在 1100℃、加入 15wt%的催化剂时比表面积最小, 为 296 m²/g。Raman 和 XRD 结果显示催化剂含量越高, 碳结晶性越好, 反之越低。

3 应用研究进展

由于 CDCs 法制备纳米多孔碳具有其它制备方法(活化法和模板法等)所不具备的一些优势, 例如比表面积大范围可调、孔径原子水平上精细可控、工艺成本低以及保持碳前驱体原有形态等优点, 在实际应用中逐渐得到人们的青睐。

3.1 双电层电容器(EDLC)用电极材料

CDCs 材料在 EDLC 碳电极材料应用方面有着巨大的潜力。Chmiola 等^[33]对 ZrC 和 TiC 氯化后的样品进行电容测试发现在 H₂SO₄ 电解液中质量比电容最高分别达到 190 和 150 F/g。而且不同前驱体、氯化温度得到的碳电极性能差别较大。

Dash 等^[34]利用氯气在 200~1200℃热化学刻蚀 TiC 制备得到 CDC 进行有机电解液中超级电容器电极测试发现样品的质量比电容达到 130 F/g, 而且 10000 次循环后电极性能依然保持稳定。

3.2 气体吸附、存储介质

CDCs 材料具有丰富的微孔, 巨大的比表面积, 因此人们常常对它的吸附性能进行研究, 主要集中在对氢气和甲烷的吸附存储上。Vakifahmetoglu 等^[17]对 SiOC-DCs 材料的氢气和甲烷吸附性能进行了研究, 发现在-196°、6 MPa 条件下氢气吸附量达到 5.5wt%。这一结果比利用其它碳化物得到的 CDCs 要高, 与美国能源部(DOE)2010 年的储氢目标(6.0wt%)较为接近。室温、6 MPa 条件下甲烷吸附量也能达到 21.5wt%, 有望应用于能量存储。

此外, Bhatia 等^[35]认为 SiC-DCs 材料含有极少的极性功能基团($-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 等), 对 H_2O 和 N_2 分子的吸附较弱, 具有选择吸附捕捉 CO_2 气体的潜能, 可用于缓解温室效应。

3.3 催化剂载体

Schlangea 等^[36]通过 1200°C 氯化刻蚀纯 TiC 制备得到纳米多孔 TiC-DC, 然后通过湿法注入和化学还原引入 Pt(平均粒径为 1.16 nm)。结果发现材料的功率密度最高达到 50.16 mW/cm^2 , 比市售催化剂载体活性炭(20wt%的 Pt)的还要高出 18%。他们认为这是由于材料比表面积高、催化剂 Pt 粒径小且分散性较好而导致。

3.4 摩擦润滑涂层

CDCs 材料可以作为碳化物(如 SiC)的摩擦润滑涂层, 作用是降低摩擦(尤其是干磨)时的摩擦系数。通过 CDCs 法生成在 SiC 材料表面的 CDCs 层与原 SiC 基体紧密结合形成非常好的 SiC/C 界面层。McNallan 等^[37]发现, 对 SiC 陶瓷进行氯化刻蚀在其表面生成碳涂层后, 有效地降低了材料的干摩擦系数, 从原来 $0.6\sim 0.7$ 降至 $0.1\sim 0.2$ 。

3.5 蛋白质吸附

CDCs 材料具有很好的生物相容性。通过 CDC 工艺参数的控制, 可以得到高比表面积、富含中孔的 CDCs 材料, 适合应用于蛋白质等大分子的吸附。Yushin 等^[38-39]研究了 Ti_2AlC -DCs 和 Ti_3AlC_2 -DCs 材料蛋白质吸附性能。发现样品能很好的吸附去除细胞中炎症因子(如 $\text{TNF-}\alpha$ 、 IL-6 以及 $\text{IL-1}\beta$), 从而达到有效治愈脓血症的目的。特别是对 Ti_2AlC 氯化以及随后氨气中 800°C 热处理得到的介孔 CDCs 样品, 能在 1 h 内完全除去血浆中大分子 $\text{TNF-}\alpha$ 因子, 而短时间 5 和 30 min 内对 $\text{TNF-}\alpha$ 的去除率也分别能达到 85%和 95%以上, 在生物分子吸附剂上显示出很好的应用前景。

4 结语及展望

CDCs 方法最大的优点就是通过调节反应温度、反应时间等工艺参数以及选择合适的碳前驱体可以达到比表面积大范围可调、孔径等微观结构精确可控的目的。在能量相关的领域方面, 如双电层电容器、氢气和天然气存储, 以及蛋白质吸附等领域都有着巨大的应用潜力。对其展望如下:

1) CDC 法存在一些局限性, 如难以制备大孔径或有序孔的碳材料等, 可在制备 NPC 过程中加强与其它方法的耦合。利用活化、模板、表面改性等方

法的特点, 取长补短, 从而满足不同应用的需求。

2) 目前研究人员在 CDC 法制备纳米多孔碳方面的研究重心主要集中于对某一碳前驱体进行刻蚀, 然后研究 CDCs 的孔隙结构以及各种工艺参数或后续处理对孔径等微观结构的影响, 而对刻蚀机理的研究相对偏弱, 今后需要加强。研究方法上也需要进一步丰富或优化选择。

3) 与其它应用相比, CDCs 作为超级电容器(或 EDLCs)电极材料以及气体存储媒介(如储氢、甲烷等)得到了人们重点关注。但也存在电极综合性能不强、室温常压下 CDCs 的储氢能力偏低等问题。除了继续完善工艺参数优化外, 还可在碳(CDCs)/金属氧化物或导电聚合物(如 C/RuO_2 、 C/IrO_2 、 $\text{C/V}_2\text{O}_5$ 、 C/PANI)复合或混合型电极、吸附机理等相关方面加强研究。

参考文献:

- [1] Yürüm Y, Taralp A, Veziroglu T N. Storage of hydrogen in nanostructured carbon materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, **34**(9): 3784–3798.
- [2] TANG Shui-Hua, SUN Gong-Quan, QI Jing, *et al.* New carbon materials as catalyst supports in direct alcohol fuel cells. *Chinese Journal of Catalysis*, 2010, **31**(1): 12–17.
- [3] Zhao Y F, Wang W, Xiong D B, *et al.* Titanium carbide derived nanoporous carbon for supercapacitor applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, **37**(24): 19395–19400.
- [4] ZHAO Jiang-Hong, LIU Zhen-Yu. Effect of carbon support on $\text{CuO}/\text{AC}(\text{F})$ catalyst-sorbents used for catalytic dry oxidation of phenol. *New Carbon Materials*, 2005, **20**(2): 115–121.
- [5] Cheng G, Long D H, Liu X J, *et al.* Fabrication of hierarchical porous carbide-derived carbons by chlorination of mesoporous titanium carbides. *New Carbon Materials*, 2009, **24**(3): 243–250.
- [6] Sun G W, Song W H, Liu X J, *et al.* New concept of *in situ* carbide-derived carbon/xerogel nanocomposite materials for electrochemical capacitor. *Materials Letters*, 2011, **65**(9): 1392–1395.
- [7] Wang H L, Gao Q M. Synthesis, characterization and energy-related applications of carbide-derived carbons obtained by the chlorination of boron carbide. *Carbon*, 2009, **47**(3): 820–828.
- [8] Presser V, Heon M, Gogotsi Y. Carbide-derived carbons—from porous networks to nanotubes and graphene. *Advanced Functional Materials*, 2011, **21**(5): 810–833.
- [9] Urbonaite S, Juárez-Galán Jv M, Leis J, *et al.* Porosity development along the synthesis of carbons from metal carbides. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, **113**(1/2/3): 14–21.
- [10] Urbonaite S, Wachtmeister S, Mirguet C, *et al.* EELS studies of carbide derived carbons. *Carbon*, 2007, **45**(10): 2047–2053.
- [11] Hoffman E N, Yushin G, El-Raghy T, *et al.* Micro and mesoporosity of carbon derived from ternary and binary metal carbides. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, **112**(1/2/3): 526–532.
- [12] Zhang B F, Wang S, Li W, *et al.* Mechanical behavior of C/SiC composites under simulated space environments. *Materials Science and Engineering A*, 2012, **534**: 408–412.
- [13] Yu H J, Zhou X G, Zhang W, *et al.* Properties of carbon nano-tubes-C(f)/SiC composite by precursor infiltration and pyro-

- lysis process. *Materials and Design*, 2011, **32**(6): 3516–3520.
- [14] Ma Q S, Chen Z H. Electrical resistivity of silicon oxycarbide ceramics fabricated via polysiloxane pyrolysis. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2007, **36**(Suppl.1): 619–621.
- [15] Liu H T, Cheng H F, Wang J, *et al.* Effects of the SiC powder contents on the mechanical properties of the 2D-SiC(f)/SiC composites fabricated via precursor infiltration pyrolysis process. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2009, **38**(Suppl.2): 454–457.
- [16] Yeon S H, Reddington P, Gogotsi Y, *et al.* Carbide-derived-carbons with hierarchical porosity from a preceramic polymer. *Carbon*, 2010, **48**(1): 201–210.
- [17] Vakifahmetoglu C, Presser V, Yeon S H, *et al.* Enhanced hydrogen and methane gas storage of silicon oxycarbide derived carbon. *Micro-porous and Mesoporous Materials*, 2011, **144**(1/2/3): 105–112.
- [18] Batisse N, Guérin K, Dubois M, *et al.* Fluorination of silicon carbide thin films using pure F₂ gas or XeF₂. *Thin Solid Films*, 2010, **518**(23): 6746–6751.
- [19] Batisse N, Guérin K, Dubois M, *et al.* The synthesis of microporous carbon by the fluorination of titanium carbide. *Carbon*, 2011, **49**(9): 2998–3009.
- [20] Cambaz Z G, Yushin G N, Gogotsi Y, *et al.* Formation of carbide-derived carbon on b-silicon carbide whiskers. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, **89**(2): 509–514.
- [21] Kormann M, Ghanem H, Gerhard H, *et al.* Processing of carbide-derived carbon (CDC) using biomorphic porous titanium carbide ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, **28**(6): 1297–1303.
- [22] Portet C, Kazachkin D, Osswald S, *et al.* Impact of synthesis conditions on surface chemistry and structure of carbide-derived carbons. *Thermochim Acta*, 2010, **497**(1/2): 137–142.
- [23] Kormann M, Popovska N. Processing of carbide-derived carbons with enhanced porosity by activation with carbon dioxide. *Micro-porous and Mesoporous Materials*, 2010, **130**(1/2/3): 167–173.
- [24] Yeon S H, Osswald S, Gogotsi Y, *et al.* Enhanced methane storage of chemically and physically activated carbide-derived carbon. *Journal of Power Sources*, 2009, **191**(2): 560–567.
- [25] Gogotsi Y, Portet C, Osswald S, *et al.* Importance of pore size in high-pressure hydrogen storage by porous carbons. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, **34**(15): 6314–6319.
- [26] Schmirler M, Glenk F, Etzold B J M. *In-situ* thermal activation of carbide-derived carbon. *Carbon*, 2011, **49**(11): 3679–3686.
- [27] Krawiec P, Kockrick E, Borchardt L, *et al.* Ordered mesoporous carbide derived carbons: novel materials for catalysis and adsorption. *Journal of Physical and Chemistry C*, 2009, **113**(18): 7755–7761.
- [28] Kockrick E, Schrage C, Borchardt L, *et al.* Ordered mesoporous carbide derived carbons for high pressure gas storage. *Carbon*, 2010, **48**(6): 1707–1717.
- [29] Oschatz M, Kockrick E, Rose M, *et al.* A cubic ordered, mesoporous carbide-derived carbon for gas and energy storage applications. *Carbon*, 2010, **48**(14): 3987–3992.
- [30] Seredych M, Portet C, Gogotsi Y, *et al.* Nitrogen modified carbide-derived carbons as adsorbents of hydrogen sulfide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, **330**(1): 60–66.
- [31] Jeong J H, Bae H T, Lim D S. The effect of iron catalysts on the microstructure and tribological properties of carbide-derived carbon. *Carbon*, 2010, **48**(12): 3628–3634.
- [32] Käärik M, Arulepp M, Karelson M, *et al.* The effect of graphitization catalyst on the structure and porosity of SiC derived carbons. *Carbon*, 2008, **46**(12): 1579–1587.
- [33] Chmiola J, Yushin G, Dash R, *et al.* Effect of pore size and surface area of carbide derived carbons on specific capacitance. *Journal of Power Sources*, 2006, **158**(1): 765–772.
- [34] Dash R, Chmiola J, Yushin G, *et al.* Titanium carbide derived nanoporous carbon for energy-related applications. *Carbon*, 2006, **44**(12): 2489–2497.
- [35] Bhatia S K, Nguyen T X. Potential of silicon carbide-derived carbon for carbon capture. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2011, **50**(17): 10380–10383.
- [36] Schlangea A, Rodolfo dos Santos A, Hasseb B, *et al.* Titanium carbide-derived carbon as a novel support for platinum catalysts in direct methanol fuel cell application. *Journal of Power Sources*, 2012, **199**: 22–28.
- [37] McNallan M, Ersoy D, Zhu R, *et al.* Nano-structured carbide-derived carbon films and their tribology. *Tsinghua Science and Technology*, 2005, **10**(6): 699–703.
- [38] Yushin G, Hoffmana E N, Barsoum M W, *et al.* Mesoporous carbide-derived carbon with porosity tuned for efficient adsorption of cytokines. *Biomaterials*, 2006, **27**(34): 5755–5762.
- [39] Yachamaneni S, Yushin G, Yeon S H, *et al.* Mesoporous carbide-derived carbon for cytokine removal from blood plasma. *Biomaterials*, 2010, **31**(18): 4789–4794.