



(10) **DE 10 2013 110 453 A1** 2015.03.26

(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2013 110 453.3**

(22) Anmeldetag: **20.09.2013**

(43) Offenlegungstag: **26.03.2015**

(51) Int Cl.: **C04B 38/10** (2006.01)
C04B 35/524 (2006.01)

(71) Anmelder:

**Heraeus Quarzglas GmbH & Co. KG, 63450
Hanau, DE**

(74) Vertreter:

Staudt, Armin, Dipl.-Ing. (Univ.), 63450 Hanau, DE

(72) Erfinder:

**Neumann, Christian, 35410 Hungen, DE; Otter,
Matthias, 63739 Aschaffenburg, DE; Becker,
Jörg, 61194 Niddatal, DE; Pihan, Sascha, 63743
Aschaffenburg, DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

DE 29 46 688 A1

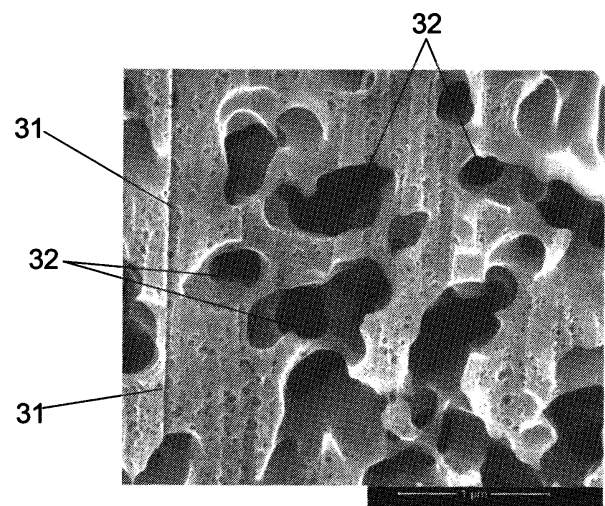
**Lu, An-Hui; Schüth, Ferdi: Nanocasting: A
Versatile Strategy for Creating Nanostructured
Porous Materials. In: Adv. Mater., 18, 2006, 1793-
1805.**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung eines porösen Kohlenstoffzeugnisses**

(57) Zusammenfassung: Bei einem bekannten Verfahren zur Herstellung eines porösen Kohlenstoffzeugnisses werden Templatmaterial in Form von Templat-Partikeln, die Makroporen enthalten, sowie eine polymerisierbare Vorläufersubstanz für Kohlenstoff bereitgestellt. Die Makroporen des Templats werden mit der Vorläufersubstanz in Fluidphase infiltriert. Nach dem Carbonisieren der infiltrierten Vorläufersubstanz wird das unter Bildung des porösen Kohlenstoffzeugnisses entfernt. Um das Verfahren so zu modifizieren, dass eine Kohlenstoffstruktur mit hierarchischer Porosität mit einem hohen Anteil an Mesoporen mit Porengrößen im Bereich von 2 bis 50 nm erhalten wird, wird erfindungsgemäß vorgeschlagen, dass die Vorläufersubstanz nach dem Infiltrieren gemäß Verfahrensschritt (c) und vor dem Carbonisieren gemäß Verfahrensschritt (d) innerhalb der Makroporen des Templats einer Behandlung bei einer Schaumbildungstemperatur unterzogen wird, bei der die Vorläufersubstanz unter Polykondensation aufschäumt und dabei die Makroporen als im Wesentlichen mesoporiger Schaum auffüllt.



Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines porösen Kohlenstoffzeugnisses, umfassend folgende Verfahrensschritte:

- (a) Bereitstellen von Templatmaterial in Form von Templat-Partikeln, die Makroporen enthalten,
- (b) Bereitstellen einer polymerisierbaren Vorläufersubstanz für Kohlenstoff,
- (c) Infiltrieren der Makroporen des Templats mit der Vorläufersubstanz in Fluidphase bei einer Temperatur T_a ,
- (d) Carbonisieren der Vorläufersubstanz bei einer Temperatur T_c , und
- (e) Entfernen des Templats unter Bildung des porösen Kohlenstoffzeugnisses. Poröser Kohlenstoff wird beispielsweise in Elektroden für Brennstoffzellen, Superkondensatoren, elektrischen Akkumulatoren (Sekundärbatterien) und als Adsorptionsmittel für Flüssigkeiten und Gase, als Speichermedium für Gase, als Trägermaterial in chromatographischen Anwendungen oder katalytischen Prozessen und als Werkstoff im Maschinenbau oder in der Medizintechnik eingesetzt.

Stand der Technik

[0002] Seit langem bekannt sind Bauteile aus porösem Kohlenstoffschaum. Dieser wird durch Erhitzen organischer Ausgangssubstanzen auf Temperaturen zwischen 1000 bis 1500°C unter Inertgas erhalten. So beschreibt etwa die DE 69 934 256 T2 ein Verfahren zur Herstellung von offenporigem, im Wesentlichen graphitischem Kohlenstoffschaum durch Erwärmen und Verkoken von Pech unter nichtoxidierenden Bedingungen unter Druck.

[0003] Kohlenstoffschaum zeichnet sich durch eine extrem geringe Dichte von weniger als 0,1 g/cm³ und durch eine hohe Temperaturbeständigkeit bis zu 4000°C unter Inertgas aus. Typische minimale Porengrößen jedoch um 5 µm; für viele Anwendungen werden jedoch Poren im Nanometerbereich und große spezifische Oberflächen benötigt, die mit diesem Werkstoff nicht erreichbar sind.

[0004] Aus der DE 29 46 688 A1 sind Verfahren zur Herstellung von porösem Kohlenstoff unter Einsatz einer temporären Vorform aus porösem Material (eines so genannten „Templats“) bekannt. Dabei wird eine Vorläufersubstanz für Kohlenstoff in den Poren des „Templats“ aus anorganischem Templatmaterial abgelagert, das eine Oberfläche von mindestens 1 m²/g aufweist. Als geeignete Templatmaterialien für das Templat werden SiO₂-Gel, poröses Glas, Aluminiumoxid oder andere poröse hitzebeständige Oxide genannt. Das Templatmaterial hat eine Porosität von

mindestens 40% und eine mittlere Porengröße im Bereich von 3 nm bis 2 µm.

[0005] Als Vorläufersubstanz für Kohlenstoff werden polymerisierbare organische Materialien empfohlen, wie etwa einer Mischung aus Phenol und Hexamin oder einem Phenol-Formaldehyd-Resol. Diese wird als Flüssigkeit oder als Gas in die Poren des Templats eingeführt und polymerisiert. Nach der Polymerisierung und anschließender Carbonisierung wird das anorganische Templatmaterial des Templats entfernt, beispielsweise durch Lösen in NaOH oder in Flusssäure.

[0006] Auf diese Weise wird ein partikel- oder flockenförmiges Kohlenstoffzeugnis erhalten, das eine Porenstruktur aufweist, dessen Makroporen im Wesentlichen die vormalige Templatstruktur wiedergeben. Diese Kohlenstoffstruktur kann auch Mikroporen enthalten, die durch eine Nachbehandlung, wie Beschichten mit Pyro-Kohlenstoff oder durch Graphitisierung reduziert oder beseitigt werden können. Das Kohlenstoffzeugnis ist für den Einsatz in der Gas-Chromatographie oder als Katalysatorträger geeignet.

[0007] Für viele Anwendungen erweist sich jedoch eine so genannte „hierarchische Porenstruktur“ als vorteilhaft. Große Oberflächen können durch Poren im Nanometerbereich bereitgestellt werden. Um die Zugänglichkeit zu diesen Poren zu steigern, sind diese idealerweise über ein durchgängiges makroporöses Transportsystem verbunden. Ein monolithisches Kohlenstoffzeugnis mit einer derartigen hierarchischen Porenstruktur aus Makroporen und Mesoporen ist in der US 2005/0169829 A1 beschrieben. Zur Herstellung der hierarchischen Porenstruktur wird ein SiO₂-Templat erzeugt, indem eine Dispersion aus Siliziumdioxidkügelchen mit Durchmessern von 800 nm bis 10 µm und einer polymerisierbaren Substanz in einer Form erhitzt wird, so dass durch Polymerisation ein poröses Silica-Gel erhalten wird, das nach dem Entfernen der überschüssigen Flüssigkeit getrocknet und vollständig auspolymerisiert wird.

[0008] Die Poren des so erhaltenen SiO₂-Templats werden anschließend mit einer Vorläufersubstanz für Kohlenstoff imprägniert, die Kohlenstoffvorläufersubstanz zu Kohlenstoff carbonisiert und das SiO₂-Templat anschließend durch Lösen in HF oder NaOH entfernt. Auch das so erhaltene Kohlenstoffzeugnis weist eine etwa der Materialverteilung des Templats entsprechende Porenstruktur auf. Als Vorläufersubstanz für Kohlenstoff wird hier in Tetrahydrofuran (THF) gelöstes Phenolkunstharz eingesetzt.

[0009] Die gängigen graphitisierbare Kohlenstoff-Vorläufersubstanzen für die Infiltration sind nicht in hoher Konzentration löslich und haben einen Anteil unlöslicher Bestandteile. So liegt beispielsweise die

Löslichkeit von Pechen in THF bei weniger als 10 Vol.-%, so dass nach dem Verdampfen des Lösungsmittels mehr als 90% des ursprünglich gefüllten Porenvolumens ungefüllt bleiben. Das Volumen des verbleibenden Belags an Kohlenstoff-Vormaterial verringert sich noch weiter durch das anschließende Carbonisieren.

[0010] Umgekehrt zeigen Kohlenstoff-Vormaterialien in Form von Kohlenhydraten – wie etwa Zucker – zwar eine hohe Löslichkeit in Lösungsmittel, jedoch verliert der nach dem Verdampfen des Lösungsmittels verbleibende Zucker beim Carbonisierungsprozess bis zu 75% seiner ursprünglichen Masse, so dass auch hier ein großes Porenvolumen ungefüllt bleibt. Daher ergeben diese Kohlenstoff-Vormaterialien grundsätzlich nur geringe Stärken der abgelagerten Kohlenstoffschicht. Um technisch sinnvolle Wandstärken der porösen Kohlenstoffstruktur zu erzielen, sind daher in der Regel mehrere derartige Infiltrations- und Carbonisierungsprozesse nacheinander auszuführen. Solche Mehrfachprozesse erhöhen jedoch die Fertigungskosten und sie können Inhomogenitäten hervorrufen, etwa infolge der allmählichen Verstopfung von Infiltrationskanälen.

[0011] Um dieses Problem zu mindern, wird in der WO 201211966 A1 eine Modifikation der Herstellung von porösem Kohlenstoff unter Einsatz von porösem Templatmaterial mit hierarchischer Porenstruktur vorgeschlagen. Dabei werden vorab erzeugte Pulver sowohl aus dem porösen Templatmaterial als auch von der Vorläufersubstanz bereitgestellt, diese Pulver homogen miteinander vermischt und die homogene Pulvermischung so weit erhitzt, dass die Partikel der Vorläufersubstanz schmelzen und Vorläufersubstanz-Schmelze in die Poren des Templats eindringen kann. Auf ein Lösungsmittel für die Kohlenstoff-Vorläufersubstanz kann dabei verzichtet werden. Es stellt sich eine gleichmäßige Verteilung und Belegung über das gesamte zu infiltrierende Porenvolumen des Templatmaterials ein, so dass sich ein auch bei nur einmaliger Infiltration bereits ein hoher Füllgrad des Porenvolumens ergibt.

[0012] Das Carbonisieren der Vorläufersubstanz erfolgt gleichzeitig oder anschließend zum Infiltrieren der Poren der Templat-Partikel. Die damit einhergehende Schrumpfung der Vorläufersubstanz ist auf die Zersetzungs- und Abdampfungsprozesse beim Carbonisieren zurückzuführen. Das anorganische Templatmaterial dient lediglich als mechanisch und thermisch stabiles Gerüst zum Ablagern und Carbonisieren der Kohlenstoff-Vorläufersubstanz.

[0013] Nach dem Entfernen, wie beispielsweise durch chemische Auflösung, ist das resultierende Kohlenstoffergebnis im Wesentlichen frei von Templatmaterial. Es zeigt eine feingliedrig zerklüftete Oberfläche, die von einer Vielzahl zusammenhän-

gender Poren und Hohlräume unterschiedlicher Größe kanalartig durchzogen ist.

Technische Aufgabenstellung

[0014] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, das eine kostengünstige Herstellung einer Kohlenstoffstruktur mit hierarchischer Porosität mit einem hohen Anteil an Mesoporen mit Porengrößen im Bereich von 2 bis 50 nm ermöglicht.

Allgemeine Beschreibung der Erfindung

[0015] Diese Aufgabe wird ausgehend von einem Verfahren der eingangs genannten Gattung erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass die Vorläufersubstanz nach dem Infiltrieren gemäß Verfahrensschritt (c) und vor dem Carbonisieren gemäß Verfahrensschritt (d) innerhalb der Makroporen des Templats einer Behandlung bei einer Schaumbildungstemperatur T_b unterzogen wird, bei der die Vorläufersubstanz unter Polykondensation aufschäumt und dabei die Makroporen als im Wesentlichen mesoporiger Schaum auffüllt.

[0016] Wie auch bei den bekannten Methoden wird die Kohlenstoff-Vorläufersubstanz – wie etwa Saccharose – bei einer vergleichsweise niedrigen Temperatur T_a als Schmelze oder in gelöster Form in Kontakt mit dem Templat gebracht, so dass es in die Poren desselben eindringen und diese mindestens teilweise auffüllen kann. Dabei bildet die Kohlenstoff-Vorläufersubstanz an den Wandungen der infiltrierten Poren eine schichtförmige Ablagerung.

[0017] Die Ablagerung wird bei den bekannten Methoden anschließend durch Carbonisieren in graphitischen, graphitähnlichen oder turbostratischen Kohlenstoff umgesetzt. Das Carbonisieren erfolgt durch Aufheizen der Ablagerung auf eine vergleichsweise hohe Temperatur T_c , typischerweise mehr als 400°C.

[0018] Im Unterschied dazu ist beim erfindungsgemäßen Verfahren dem Carbonisieren eine gesonderte Behandlung der abgelagerten Schicht bei einer niedrigeren Temperatur T_b vorgeschaltet. Diese Behandlung soll ein möglichst vollständiges und gleichmäßiges Aufschäumen des abgelagerten Schichtmaterials vor dem Carbonisieren bewirken und sie beansprucht deswegen eine gewisse Haltedauer. Durch die Schaumbildung vergrößert sich das Volumen der Ablagerungen, so dass die Poren mindestens teilweise und im Idealfall vollständig mit Schaum aufgefüllt werden. Dieser Effekt ist auch bei anderen Schaumwerkstoffen bekannt – beispielsweise bei Polyurethanschaum zum Einsatz im Baubereich. Die Schaumbildung beruht auf Abspaltung funktioneller Gruppen bei der Polymerisation der Vorläufersubstanz, welche bei T_b gasförmige Komponenten bil-

den, wie etwa Wasser oder Kohlendioxid. Damit das freigesetzte Gas in der Vorläufersubstanz Blasen bilden kann, muss die Vorläufersubstanz bei der Temperatur T_b noch plastisch verformbar sein.

[0019] Diese Polykondensationsreaktion kann thermisch aktiviert werden, wobei die Starttemperatur auch von Umgebungsparametern wie dem Druck und der Atmosphäre abhängt und durch Fremdsubstanzen katalytisch begünstigt oder gehemmt sein kann. Die Reaktion selbst läuft typischerweise innerhalb eines Temperaturbereichs ab. Der Behandlungstemperatur T_b ist daher keine konkrete Temperatur zuzuordnen, sondern sie liegt in einem Temperaturbereich, innerhalb dem die jeweilige Polykondensationsreaktion abläuft.

[0020] In der Regel gilt aber $T_a < T_b < T_c$. Zeigt die Vorläufersubstanz eine diskrete Schmelztemperatur T_a , so liegt diese in der Regel unterhalb von T_b . Häufig ist der Vorläufersubstanz jedoch ein Schmelzbereich zuzuordnen, der sich gegebenenfalls mit dem Schmelzbereich für T_b überschneiden kann.

[0021] Die Behandlung der abgelagerten Vorläufersubstanz erfolgt somit bei einer Temperatur T_b , die dadurch gekennzeichnet ist, dass das Freisetzen von Gas aus der Vorläufersubstanz erfolgt und dass die Vorläufersubstanz gleichzeitig noch plastisch verformbar ist

[0022] Damit der sich bildende Schaum eine im Wesentlichen mesoporige Porenstruktur hat, das bedeutet, dass mindestens 75% der Poren Porengrößen im Bereich von 2 bis 50 nm haben, ist eine Begrenzung des Blasenwachstums bei der Schaumbildung erforderlich. Die Begrenzung beruht auf zwei Maßnahmen.

[0023] Zum einen wird das Blasenwachstum bereits durch die Größe der Makroporen des Templatmaterials und durch die Menge der in die Poren eingebrachten Vorläufersubstanz begrenzt. Die mittlere Porengröße der Makroporen ist daher möglichst klein und liegt typischerweise um 400 nm bis etwa 1000 nm. Zum anderen findet die Blasenbildung über das Volumen der Ablagerungen von Vorläufersubstanz im Idealfall gleichmäßig statt, was durch möglichst geringe räumliche Temperaturunterschiede begünstigt wird. Ein geringer Temperaturgradient wird durch Haltezeiten und flache Temperaturrampen im Temperaturbereich um T_b erreicht.

[0024] Im Hinblick darauf hat es sich als günstig erwiesen, wenn die Schaumbildungstemperatur T_b eine Temperaturintervall von maximal 100°C, vorzugsweise von maximal 50°C umfasst und dass die Behandlungsdauer bei der Schaumbildungstemperatur T_b mindestens 10 min, vorzugsweise mindestens 30 min beträgt.

[0025] Vorzugsweise wird eine Vorläufersubstanz eingesetzt, die bei der Schaumbildungsbehandlung mindestens 30%, besonders bevorzugt mindestens 50% ihrer Ausgangsmasse vor der Polykondensationsreaktion als Gas abspaltet.

[0026] Je größer das abgespaltene Gasvolumen ist, umso höher ist die Porosität der Vorläufersubstanz nach dem Carbonisieren.

[0027] Als Vorläufersubstanz für den hochporösen Kohlenstoff sind grundsätzlich schmelzbare organische Kohlenstoffverbindungen mit einem gewissen Anteil an abspaltbarem Kondensat geeignet. Dazu gehören auch Peche, sofern diese durch Polykondensation zersetzbar sind, wie etwa Petroleumpech.

[0028] Vorzugsweise wird als Kohlenstoff-Vorläufersubstanz jedoch Kohlenhydrat eingesetzt.

[0029] Kohlenhydrate, insbesondere Zucker, wie Saccharose, Fructose oder Glucose, sind schmelzbar und haben einen hohen Wasseranteil, der bei der Polymerisation als Reaktionsprodukt entsteht und zur Blasenbildung beiträgt. Sie stellen nicht-graphitische Kohlenstoff-Vorläufersubstanzen dar, die sich nach dem Carbonisieren durch eine hohe spezifische Oberfläche auszeichnen.

[0030] Es hat sich bewährt, wenn Templat-Partikel mit nicht sphärischer Morphologie eingesetzt werden, die plättchenförmig oder stäbchenförmig mit einem Strukturverhältnis von mindestens 5, vorzugsweise von mindestens 10 ausgebildet sind, und die eine mittlere Dicke im Bereich von 5 µm bis 100 µm, besonders bevorzugt weniger als 50 µm aufweisen.

[0031] Unter dem „Strukturverhältnis“ wird das Verhältnis von größter Strukturbreite des Partikels und seiner Dicke verstanden. Ein Strukturverhältnis von mindestens 5 bedeutet demnach, dass die größte Strukturbreite eines Partikels mindestens 5 mal größer ist als seine Dicke. Derartige Partikel haben im Wesentlichen Plättchen- oder Stäbchenform und zeichnen sich durch zwei im Wesentlichen parallel verlaufende große Oberflächen aus, über die das Infiltrieren der schmelzflüssigen Vorläufersubstanz relativ schnell erfolgen kann, da die Dicke des aufzufüllenden Volumens vergleichsweise gering ist, vorzugsweise weniger als 100 µm und bevorzugt zwischen 10 und 50 µm.

[0032] Templat-Partikel mit einer Dicke von weniger als 10 µm haben eine geringe mechanische Festigkeit und erschweren die Ausbildung einer ausgeprägten Hierarchischen Porenstruktur. Bei Dicken von mehr als 100 µm wird es zunehmend schwierig, eine homogene Infiltration mit der schmelzflüssigen Vorläufersubstanz zu gewährleisten.

[0033] Bei einer vorteilhaften Verfahrensweise ist vorgesehen, dass die Vorläufersubstanz in Form von Vorläufersubstanz-Partikeln aus einem Material bereitgestellt wird, das eine Schmelztemperatur unterhalb von T_a aufweist, und dass die Vorläufersubstanz-Partikel mit den Templat-Partikeln in einem Massenverhältnis im Bereich zwischen 0,05 und 1,6, vorzugsweise in einem Massenverhältnis im Bereich zwischen 0,1 und 0,8 miteinander gemischt werden.

[0034] Hierbei werden Vorläufersubstanz-Partikel – vorzugsweise in Form von Pechen – und Templat-Partikel vorab gemischt und die Partikel-Mischung erhitzt, so dass die Vorläufersubstanz schmilzt und in schmelzflüssige Phase in die Poren des Templats eindringen kann. Durch das Mischungsverhältnis von Vorläufersubstanz und Templatmaterial wird der Befüllungsgrad der Poren eingestellt. Bei einem Mischungsverhältnis von 0,05 sind die inneren Oberflächen des Templatmaterials mit nur einer Schicht geringer Dicke belegt, so dass sich lediglich ein schwammartiges Gespinnst aus Kohlenstoff ergibt. Noch kleinere Mischungsverhältnisse sind daher nicht bevorzugt. Beim Mischungsverhältnis von 1, 6 ergibt sich hingegen eine im Wesentlichen gefüllte Porenstruktur, abhängig vom ursprünglichen Porenvolumen des Templatmaterials.

[0035] Als Templatmaterial kommen Harttempleate aus oxidischen, nitridischen, carbidischen Werkstoffen in Frage, aber auch Template aus anderen Substanzen, wie Kunststoffe. Vorzugsweise ist das Templatmaterial SiO_2 .

[0036] Synthetisches SiO_2 ist mittels Sootabscheideverfahren unter Einsatz preiswerter Ausgangssubstanzen im industriellen Maßstab relativ kostengünstig herstellbar. Das SiO_2 -Templat hält hohen Temperaturen beim Carbonisieren stand und ist bis mindestens 1000°C chemisch inert. Die Temperaturbergrenze wird durch das Einsetzen der Reaktion von SiO_2 mit Kohlenstoff zu SiC (bei etwa 1000°C) vorgegeben. Das Entfernen des Templatmaterials in Form von synthetischem SiO_2 gemäß Verfahrensschritt (e) erfolgt durch chemische Auflösung.

[0037] Je feinteiliger die Templat-Partikel sind, umso schneller, effektiver und gleichmäßiger erfolgt die Infiltration bei ansonsten gleichen Prozessbedingungen. Die Templat-Partikel werden beispielsweise durch Aufmahlen poröser Körper aus dem Templatmaterial oder durch Brechen von Schichten aus dem Templatmaterial hergestellt, durch Pressen eines Pulvers aus dem Templatmaterial oder durch Sol-Gel-Verfahren oder Granulationsverfahren hergestellt. Für das erfindungsgemäße Verfahren ist eine schmale, im Idealfall monodisperse Partikelgrößenverteilung vorteilhaft, die beispielsweise durch Sieben erzielt wird.

[0038] Es hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn das Bereitstellen der Templat-Partikel einen Soot-Abscheideprozess umfasst, bei dem ein Einsatzmaterial durch Hydrolyse oder Pyrolyse zu Templatmaterialteilchen umgesetzt und diese auf einer Ablagerungsfläche unter Bildung eines Sootkörpers aus dem Templatmaterial abgeschieden werden, und dass der Sootkörper zu den Templat-Partikeln zerkleinert wird.

[0039] Bei dieser Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst die Herstellung des Templats einen Sootabscheideprozess. Dabei wird eine flüssige oder gasförmige Ausgangssubstanz einer chemischen Reaktion (Hydrolyse oder Pyrolyse) unterzogen und aus der Gasphase als Feststoffkomponente auf einer Ablagerungsfläche abgeschieden. Die Reaktionszone ist beispielsweise eine Brennerflamme oder ein Lichtbogen (Plasma). Mittels derartiger Plasma- oder CVD-Sootabscheideverfahren, die beispielsweise unter den Bezeichnungen OVD- oder VAD-Verfahren bekannt sind, werden im industriellen Maßstab synthetisches Quarzglas, Zinnoxid, Titanoxid, Titanitrid und andere synthetische Werkstoffe hergestellt.

[0040] Dabei ist es für die Eignung des abgeschiedenen Templatmaterials zur Herstellung eines Templats wesentlich, dass das Templatmaterial auf der Ablagerungsfläche, bei der es sich beispielsweise um ein Gefäß, einen Dorn, eine Platte oder einen Filter handeln kann, als poröser „Ruß“ (hier als „Soot“ bezeichnet) anfällt. Dies wird gewährleistet, indem die Temperatur der Ablagerungsfläche so niedrig gehalten wird, dass ein Dichtsintern des abgeschiedenen Templatmaterials verhindert wird. Als Zwischenprodukt wird ein so thermisch verfestigter aber poröser „Sootkörper“ erhalten.

[0041] Bei dem Sootabscheideverfahren handelt es sich im Vergleich zu dem Herstellungsverfahren über die „Sol-Gel-Route“ um ein preiswertes Verfahren, das eine kostengünstige Herstellung von Templaten im industriellen Maßstab ermöglicht.

[0042] Bei den so erhaltenen Sootkörpern erweist es sich als besonders günstig, dass diese herstellungsbedingt eine anisotrope Masseverteilung mit hierarchischer Porenstruktur aufweisen. Denn bei der Gasphasenabscheidung entstehen in der Reaktionszone Primärpartikel des Templatmaterials mit Partikelgrößen im Nanometerbereich, die sich auf ihrem Weg zur Ablagerungsfläche zusammenlagern und in Form mehr oder weniger sphärischer Agglomerate oder Aggregate auf der Ablagerungsfläche anfallen, die im Folgenden auch als „Sekundärteilchen“ bezeichnet werden. Innerhalb der Primärpartikel und innerhalb der Sekundärteilchen – also zwischen den Primärpartikeln – liegen besonders kleine Hohlräume und Poren im Nanometerbereich vor, also so genannte

Mesoporen, wohingegen sich zwischen den einzelnen Sekundärteilchen größerer Hohlräume oder Poren ausbilden.

[0043] Die daraus durch Zerbrechen oder Zermahlen erhaltenen Templat-Partikel zeigen ebenfalls die im Templatmaterial vorgegebene hierarchische Struktur mit oligomodaler Porengrößenverteilung.

[0044] Beim Sootabscheidungsprozess kann das Templatmaterial auch in Form von Sootpulver anfallen, das anschließend anhand von Granulations-, Press-, Schlicker- oder Sinterverfahren zu den Templat-Partikeln weiterverarbeitet wird. Als Zwischenprodukte sind Granulate oder Schülpen zu nennen.

[0045] Die durch Sootabscheidung erzeugte Schicht des Templatmaterials kann mit geringem Aufwand zerkleinert werden, wobei Templat-Partikel mit plättchenartiger oder flockenartiger Morphologie erhalten werden.

[0046] Derartige Templat-Partikel, die sich durch eine nicht sphärische Morphologie auszeichnen, sind für den Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren besonders vorteilhaft.

[0047] Denn Partikel mit sphärischer Morphologie, also Partikel mit einer Kugelform oder annähernd kugelförmiger Morphologie zeigen eine geringe Oberfläche in Bezug auf ihr Volumen. Demgegenüber zeigen Partikel mit nicht sphärischer Morphologie ein größeres Verhältnis von Oberfläche zu Volumen, was die Infiltration mit der Vorläufersubstanz vereinfacht und gleichmäßiger.

Ausführungsbeispiel

[0048] Nachfolgend wird die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels und einer Zeichnung näher erläutert. Im Einzelnen zeigt

[0049] Fig. 1 eine Vorrichtung zur Herstellung eines SiO₂-Sootkörpers in schematischer Darstellung,

[0050] Fig. 2 ein Heizprofil zum Schmelzen der Vorläufersubstanz, zur Schaumbildung und zum Carbonisieren,

[0051] Fig. 3 eine REM-Aufnahme einer Ausführungsform des nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen porösen Kohlenstoffzeugnisses mit hierarchischer Porenstruktur, und

[0052] Fig. 4 ein Diagramm zur Porengrößenverteilung des porösen Kohlenstoffzeugnisses gemäß der Erfindung

Herstellen von Templatmaterial
mit hierarchischer Porenstruktur

[0053] Die in Fig. 1 dargestellte Vorrichtung dient zur Herstellung eines SiO₂-Sootkörpers. Entlang eines Trägerrohres 1 aus Aluminiumoxid ist eine Vielzahl in einer Reihe angeordneter Flammhydrolysebrenner 2 angeordnet. Die Flammhydrolysebrenner 2 sind auf einem gemeinsamen Brennerblock 3 montiert, der parallel zur Längsachse 4 des Trägerrohres 1 zwischen zwei, in Bezug auf die Längsachse 4 ortsfesten Wendepunkten hin- und herbewegt wird und der senkrecht dazu verschiebbar ist, wie dies die Richtungspfeile 5 und 6 andeuten. Die Brenner 2 bestehen aus Quarzglas; ihr Abstand zueinander beträgt 15 cm.

[0054] Den Flammhydrolysebrennern 2 ist jeweils eine Brennerflamme 7 zugeordnet, deren Hauptausbreitungsrichtung senkrecht zur Längsachse 4 des Trägerrohres 1 verläuft. Mittels der Flammhydrolysebrenner 2 werden auf der Zylindermantelfläche des um seine Längsachse 4 rotierenden Trägerrohres 1 SiO₂-Partikel abgeschieden, so dass schichtweise der poröse SiO₂-Rohling 8 mit einem Außendurchmesser von 400 mm aufgebaut wird. Die einzelnen SiO₂-Sootlagen haben im Mittel eine Dicke um 50 µm.

[0055] Den Flammhydrolysebrennern 2 werden jeweils als Brennergase Sauerstoff und Wasserstoff zugeführt sowie SiCl₄ als Einsatzmaterial für die Bildung der SiO₂-Partikel. Der Brennerblock 3 wird dabei mit einer Amplitude von zwei Brennerabständen (als 30 cm) hin- und herbewegt. Während des Abscheidungsprozesses stellt sich auf der Rohlingoberfläche 9 eine mittlere Temperatur von etwa 1200°C ein.

[0056] Nach Abschluss des Abscheidungsprozesses wird ein Rohr aus porösem SiO₂-Soot (Sootrohr) mit einer Länge von 3 m, einem Außendurchmesser von 400 mm und einem Innendurchmesser von 50 mm erhalten. Das Temperatur beim Aufbau des Sootkörpers wird vergleichsweise niedrig gehalten, so dass das SiO₂-Sootmaterial eine geringe mittlere relative Dichte von 22% (bezogen auf die Dichte von Quarzglas 2,21 g/cm³) hat.

[0057] Wegen der geringen Dichte lässt sich das poröse Sootmaterial leicht zerkleinern. Infolge des schichtweisen Aufbaus des Sootkörpers neigen aufeinander liegende Schichten bei hohen mechanischen Kräften zur Ablation, so dass beim Zermahlen plättchen- oder flockenähnliche Sootpartikel mit einer Dicke im Bereich von 20 und 50 µm erhalten werden. Diese Sootpartikel werden im weiteren Herstellungsprozess als Templatmaterial-Partikel eingesetzt

[0058] Die Sootpartikel zeigen herstellungsbedingt eine anisotrope Masseverteilung mit hierarchischer Porenstruktur. Dies ist darauf zurückzuführen, dass

bei der Gasphasenabscheidung in der Reaktionszone SiO_2 -Primärpartikel mit Partikelgrößen im Nanometerbereich entstehen, die sich auf ihrem Weg zur Ablagerungsfläche zusammenlagern und in Form mehr oder weniger sphärischer Agglomerate oder Aggregate auf der Ablagerungsfläche anfallen. Diese „Sekundärteilchen“ bestehen aus einer unterschiedlichen Anzahl von Primärpartikeln und zeigen daher grundsätzlich eine breite Teilchengrößenverteilung. Innerhalb der Sekundärteilchen – zwischen den Primärpartikeln – liegen besonders kleine Hohlräume und Poren im Nanometerbereich vor, also so genannte Mesoporen, wohingegen sich zwischen den einzelnen Sekundärteilchen Makroporen mit typischen lichten Weiten um 400 nm bis 1.000 nm ausbilden.

Herstellen einer Trockenmischung aus Partikeln des Templatmaterials und einer schaubildungsfähigen Kohlenstoff-Vorläufersubstanz

[0059] Durch Mahlen von Rohrzucker und Absieben wird eine feinkörnige Rohrzuckerpulverfraktion erzeugt, die im Wesentlichen aus sphärischen Partikeln mit Partikelgrößen zwischen 5 und 20 μm besteht. Die Rohrzucker- und die Sootpartikel werden im Gewichtsverhältnis 25:75 homogen miteinander vermischt.

Aufschmelzen der Partikelmischung und Infiltration

[0060] Die Partikel-Mischung wird auf eine Temperatur von etwa 160°C erhitzt (entspricht der Temperatur T_a). Rohrzucker wird dabei zähflüssig und beginnt, sich zu zersetzen. Gleichzeitig umhüllt die zähflüssige Rohrzuckerschmelze die kleinen SiO_2 -Sootpartikel und dringt in die Poren ein. Das Verhältnis von Rohrzucker- und Sootpartikelmasse ist so gewählt, dass die Rohrzuckerschmelze die Poren füllt, so dass kein nennenswertes freies Porenvolumen mehr übrig bleibt und dabei nahezu vollständig verbraucht wird. Nach einer Infiltrationsdauer von etwa 30 min ist die Infiltration der Poren weitgehend abgeschlossen. Die Poren der Sootpartikel sind nun weitgehend mit einer schmelzflüssigen Rohrzuckerschicht gefüllt.

Schaumbildungsprozess

[0061] Danach wird die Temperatur langsam auf etwa 205°C erhöht (entspricht der Temperatur T_b) und etwa 60 min gehalten. Bei dieser Temperatur unterliegt Rohrzucker unter dehydrierenden Bedingungen einer rasch ablaufenden Polykondensationsreaktion unter Abspaltung von Wasser. Bis zur vollständigen Umwandlung in Kohlenstoff ist die verbleibende Rohrzucker-Schmelze noch weitgehend plastisch verformbar. Dadurch führt kann das in der Polykondensationsreaktion freigesetzte und abdampfende Wasser eine Blasenbildung bewirken, die sich als Schaumbildung des Rohrzuckers zeigt.

[0062] Diese Blasenbildung kann unter unkontrollierten Bedingungen zu einer inhomogenen Blasenbildung mit großen Blasen innerhalb der Makroporosität der Templat-Partikel führen, die bei der Erfindung jedoch unerwünscht sind. Große Blasen werden durch die beschriebene schonende Behandlung des Rohrzuckers bei der Temperatur T_b vermieden. Denn dadurch bilden sich gleichzeitig an einer Vielzahl von Stellen erste Blasenkeime, die ein vergleichsweise langsames Blasenwachstum erfahren und deren Wachstum zudem durch die Porengröße des Templatmaterials beschränkt ist. Unter diesen Randbedingungen wird eine Schaumbildung erzielt, bei der die Blasen im Wesentlichen aus Mesoporen mit Porengrößen um 10 bis 150 nm bestehen und dabei die Poren des Templatmaterials infolge eines vergleichsweise hohen Blasenvolumens mindestens teilweise und im Idealfall vollständig mit Schaum auffüllen.

Carbonisieren

[0063] Nach Abschluss des Schaumbildungsprozesses wird die Behandlungstemperatur auf etwa 650°C erhöht (entspricht der Temperatur T_c) und der vorab aufgeschäumte Rohrzucker in Stickstoff-Atmosphäre zu porösem, turbostratischem Kohlenstoff carbonisiert. Spätesten bei diesem Verfahrensschritt wird die schaumartige mesoporige Blasenstruktur offenporig, da bisher eingeschlossene Gase entweichen.

[0064] Nach vollständiger Carbonisierung wird eine Kompositmasse aus porösen SiO_2 -Sootpartikeln, die außen und innen (das heißt, innerhalb ihrer Poren) mit einer Lage aus ebenfalls porösem Kohlenstoff belegt sind, erhalten. Die Porosität des Kohlenstoffs wird überwiegend (mindestens 70% der Poren) von Mesoporen mit Porengrößen im Bereich von 10 bis 150 nm gebildet.

[0065] Das Diagramm von **Fig. 2** zeigt das Heizprofil (Temperatur T in °C über der Zeit t in Minuten) der oben erläuterten thermischen Behandlungsschritte. Besonders wichtig für eine gleichmäßigen und homogenen Schaumbildung innerhalb des von den Makroporen des Templatmaterials vorgegeben Volumens ist der insgesamt langsame Aufheizprozess der schmelzflüssigen Rohrzuckerphase auf die Schaumbildungs-Temperatur T_b .

Entfernen des Templatmaterials

[0066] Das SiO_2 -Sootmaterial wird anschließend entfernt, indem die Kompositmasse in ein Flusssäurebad eingebracht wird. Nach dem Wegätzen der SiO_2 -Partikel wird das Material gespült, getrocknet und zerkleinert, wobei es zu Flocken aus porösem Kohlenstoff zerfällt, dessen Struktur im Wesentlichen einen Negativabdruck der ursprünglichen SiO_2 -Sootpartikel darstellt. Das vorher von SiO_2 beleg-

te netzwerkartige Volumen bildet nun einen zusätzlichen, kanalartigen Porenraum um den mesoporigen Schaum. Das so erhaltene Kohlenstoffzeugnis zeichnet sich daher durch eine hierarchische Porenstruktur aus, bei der eine Vielzahl von miteinander verbundenen Porenkanälen (Makroporen) eine ansonsten feinporige Masse (Mesoporen) durchziehen.

[0067] Die REM-Aufnahme gemäß **Fig. 3** zeigt die so erhaltene Kohlenstoffstruktur mit einer Vielzahl zusammenhängender Poren und Hohlräume unterschiedlicher Größe. Die von feinen Mesoporen durchzogene, schwammartige Masse **31** ist von größeren Hohlräumen **32** umgeben und wird von diesen kanalartig durchzogen. Eine Messung der spezifischen inneren Oberfläche nach der BET-Methode ergibt Messwerte um $450 \text{ m}^2/\text{g}$.

[0068] Das Diagramm von **Fig. 4** zeigt die Porengrößenverteilung des Kohlenstoffzeugnisses. Auf der linken Ordinate ist das kumulative Porenvolumen V_c in $[\text{cm}^3/\text{g}]$ und auf der rechten Ordinate das relative Porenvolumen V_r in $[\%]$ gegen den Porendurchmesser D in $[\text{nm}]$ aufgetragen. Es ist erkennbar, dass ein erstes Maximum der Porengrößenverteilung im Mesoporenbereich um 50 nm liegt und dass Poren mit Porengrößen bis 100 nm (Linie **42**) etwa $0,53 \text{ cm}^3/\text{g}$ ausmachen (Differenz des kumulativen Porenvolumens zwischen den Linien **41** und **42**), was einem Anteil am Gesamt-Porenvolumen (etwa $2,45 \text{ cm}^3/\text{g}$) von rund 20% entspricht. Das zweite Maximum der Porengrößenverteilung liegt im Makroporenbereich 400 nm .

[0069] Das so erhaltene Kohlenstoffzeugnis ist relativ filigran und fragil. Beispielsweise für den Einsatz als Elektrodenmaterial für elektrochemische Zellen in Batterien und Sekundärbatterien ist es sehr gut geeignet. Da das nicht am elektrochemischen Prozess teilnehmende Templatmaterial entfernt ist, trägt es nicht zum Gewicht der Zelle bei. Für Anwendungen, bei denen eine höhere mechanische Stabilität erwünscht ist, kann Templatmaterial teilweise oder vollständig beibehalten werden.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- DE 69934256 T2 [0002]
- DE 2946688 A1 [0004]
- US 2005/0169829 A1 [0007]
- WO 201211966 A1 [0011]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines porösen Kohlenstoffzeugnisses, umfassend folgende Verfahrensschritte:

- (a) Bereitstellen von Templatmaterial in Form von Templat-Partikeln, die Makroporen enthalten,
- (b) Bereitstellen einer polymerisierbaren Vorläufersubstanz für Kohlenstoff,
- (c) Infiltrieren der Makroporen des Templats mit der Vorläufersubstanz in Fluidphase bei einer Temperatur T_a ,
- (d) Carbonisieren der Vorläufersubstanz bei einer Temperatur T_c , und
- (e) Entfernen des Templats unter Bildung des porösen Kohlenstoffzeugnisses,

dadurch gekennzeichnet, dass die Vorläufersubstanz nach dem Infiltrieren gemäß Verfahrensschritt (c) und vor dem Carbonisieren gemäß Verfahrensschritt (d) innerhalb der Makroporen des Templats einer Behandlung bei einer Schaumbildungstemperatur T_b unterzogen wird, bei der die Vorläufersubstanz unter Polykondensation aufschäumt und dabei die Makroporen als im Wesentlichen mesoporiger Schaum auffüllt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Schaumbildungstemperatur T_b ein Temperaturintervall von maximal 100°C , vorzugsweise von maximal 50°C umfasst und dass die Behandlungsdauer bei der Schaumbildungstemperatur T_b mindestens 10 min, vorzugsweise min 30 min beträgt. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine Vorläufersubstanz eingesetzt wird, die bei der Schaumbildungsbehandlung mindestens 30%, vorzugsweise mindestens 50% ihrer Ausgangsmasse vor der Polykondensationsreaktion als Gas abspaltet.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass Kohlenhydrat als Kohlenstoff-Vorläufersubstanz eingesetzt wird.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass Templat-Partikel mit nicht sphärischer Morphologie eingesetzt werden, die plättchenförmig oder stäbchenförmig mit einem Strukturverhältnis von mindestens 5, vorzugsweise von mindestens 10 ausgebildet sind, und die eine mittlere Dicke im Bereich von $5\ \mu\text{m}$ bis $100\ \mu\text{m}$, besonders bevorzugt weniger als $50\ \mu\text{m}$ aufweisen.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Vorläufersubstanz in Form von Vorläufersubstanz-Partikeln aus einem Material bereitgestellt wird, das eine Schmelztemperatur unterhalb von T_a aufweist, und dass die Vorläufersubstanz-Partikel mit den Templat-Partikeln in einem Massenverhältnis im Bereich zwi-

schen 0,05 und 1,6, vorzugsweise in einem Massenverhältnis im Bereich zwischen 0,1 und 0,8 miteinander gemischt werden.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Templatmaterial SiO_2 ist.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Bereitstellen der Templat-Partikel einen Soot-Abscheidungsprozess umfasst, bei dem ein Einsatzmaterial durch Hydrolyse oder Pyrolyse zu Templatmaterialteilchen umgesetzt und diese auf einer Ablagerungsfläche unter Bildung eines Sootkörpers aus dem Templatmaterial abgeschieden werden, und dass der Sootkörper zu den Templat-Partikeln zerkleinert wird.

Es folgen 2 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

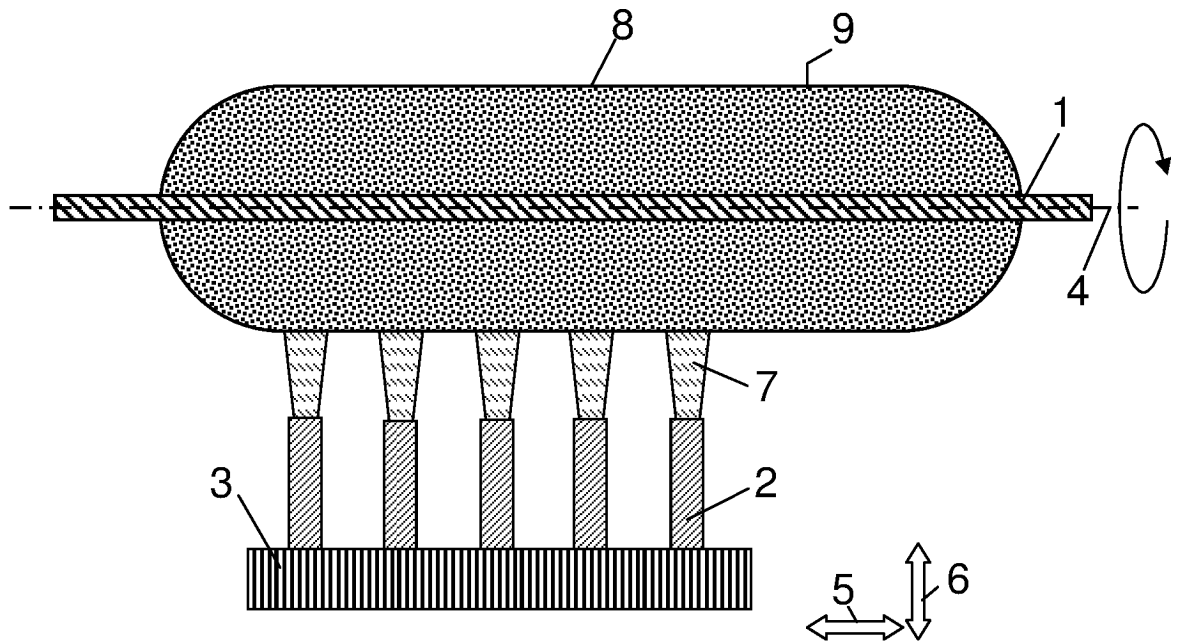


Fig. 1

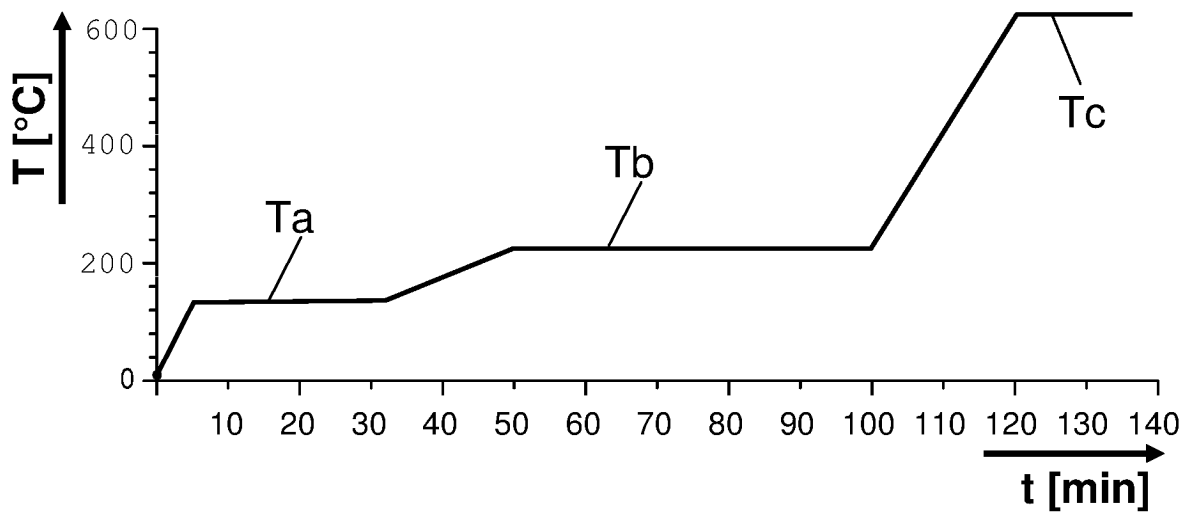


Fig. 2

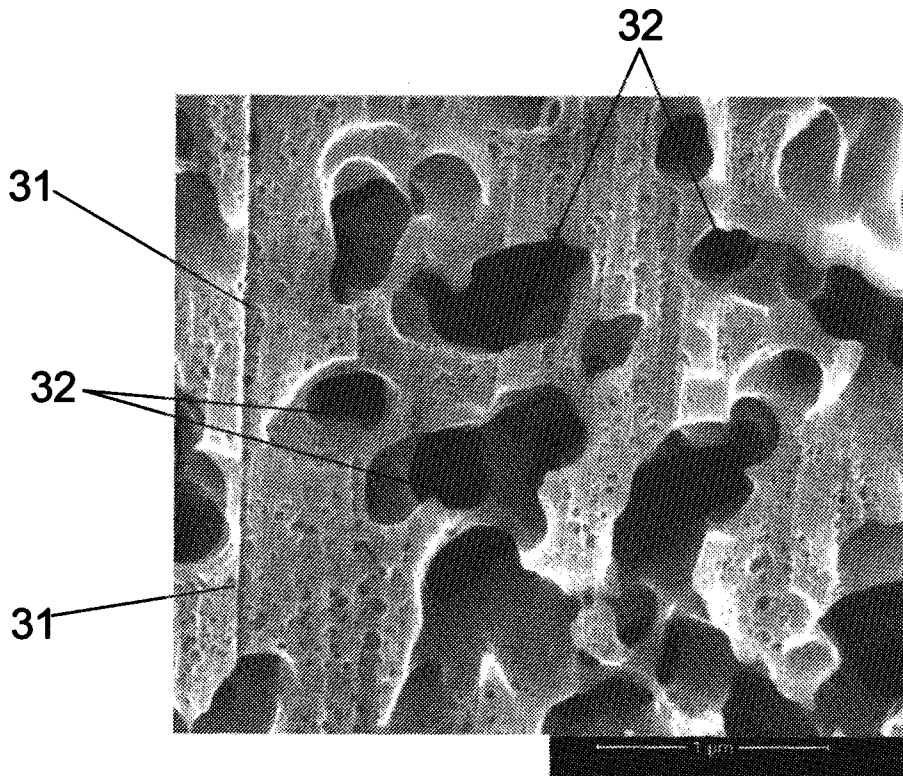


Fig. 3

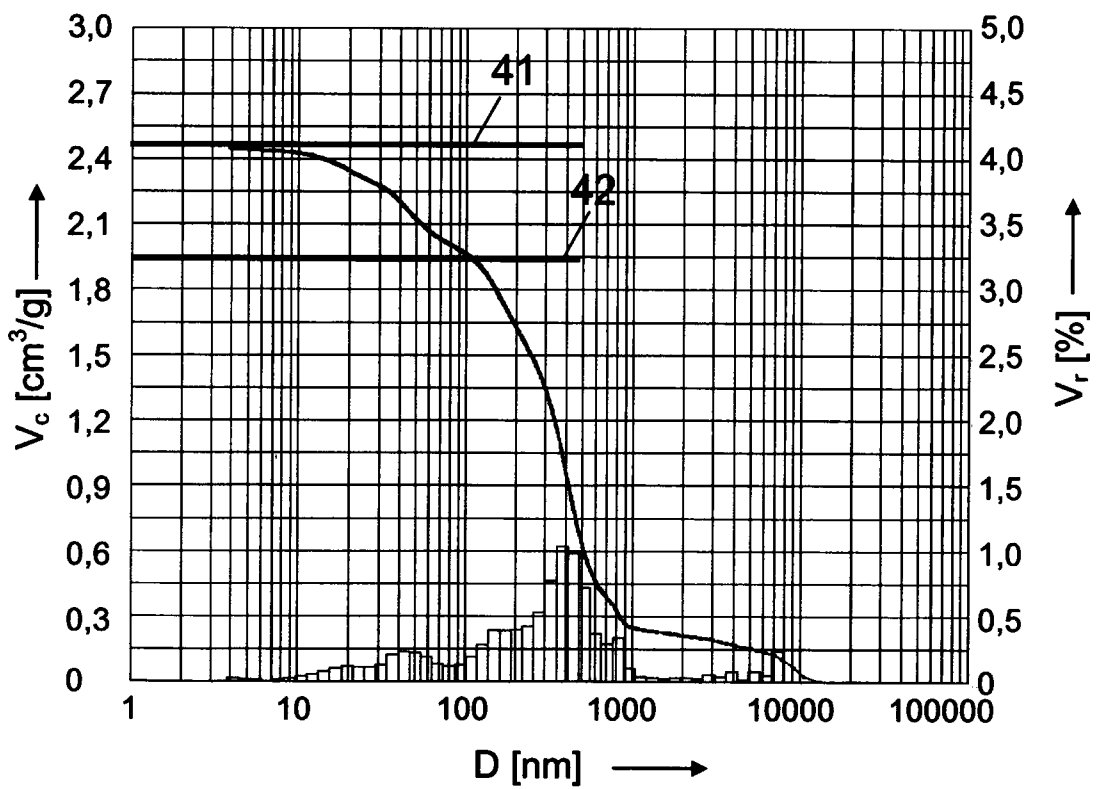


Fig. 4