(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. Februar 2014 (06.02.2014)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/019880 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C01B 31/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/065426

(22) Internationales Anmeldedatum:
22. Juli 2013 (22.07.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2012 213 595.2
1. August 2012 (01.08.2012) DE

(71) Anmelder: **TECHNISCHE UNIVERSITÄT DRESDEN** [DE/DE]; Mommsenstrasse 11, 01062 Dresden (DE).

(72) Erfinder: **OSCHATZ, Martin**; Zeunerstr. 73, 01069 Dresden (DE). **BORCHARDT, Lars**; Förstereistr. 30, 01099 Dresden (DE). **KASKEL, Stefan**; Hainichener Str. 26, 01159 Dresden (DE).

(74) Anwalt: **KAILUWEIT & UHLEMANNN PATENTANWÄLTE**; Bamberger Straße 49, 01187 Dresden (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

WO 2014/019880 A1

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING POROUS CARBON

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PORÖSEM KOHLENSTOFF

(57) Abstract: The invention provides a process for producing porous carbon by embedding inorganic nanoparticles into a carbon-containing matrix and then reacting them with a halogen gas. By virtue of the size of the nanoparticles used, the process according to the invention advantageously enables precise control of the pore size and the pore size distribution of the resulting carbon materials. The porous carbon produced by the process advantageously contains micropores and preferably mesopores of defined size, and finds use in chemistry, medicine and electrical engineering, and is especially suitable as an adsorbent, filtration material and electrode material, for example in lithium batteries.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung stellt ein Verfahren zur Herstellung von porösem Kohlenstoff durch Einbetten von anorganischen Nanopartikeln in eine kohlenstoffhaltige Matrix und anschließende Umsetzung mit einem Halogengas bereit. Durch die Größe der verwendeten Nanopartikel erlaubt das erfindungsgemäße Verfahren vorteilhaft eine präzise Kontrolle der Porengröße sowie der Porengößenverteilung der resultierenden Kohlenstoffmaterialien. Der mit dem Verfahren hergestellte poröse Kohlenstoff enthält vorteilhaft Mikroporen und bevorzugt Mesoporen definierter Größe und findet Anwendung in der Chemie, Medizin und Elektrotechnik und eignet sich insbesondere als Adsorbens, Filtrations-und als Elektrodenmaterial, z. B. in Lithiumbatterien.

Verfahren zur Herstellung von porösem Kohlenstoff

Die Erfindung stellt ein Verfahren zur Herstellung von porösem Kohlenstoff bereit. Der mit dem Verfahren hergestellte poröse Kohlenstoff findet Anwendung in der Chemie, Medizin und Elektrotechnik und eignet sich insbesondere als Adsorbens, Filtrations- und als Elektrodenmaterial, z. B. in Lithium Ionen-Batterien.

Poröse Kohlenstoffe oder Aktivkohlen sind bedeutende Materialien für die Reinigung von Gasen und Flüssigkeiten. Sie kommen als Adsorbentien in medizinischen Applikationen sowie als Elektrodenmaterialien in der Batterieforschung vor. In all diesen Bereichen ist oft eine präzise Steuerung der Porengröße notwendig, die optimal auf das zu filternde oder adsorbierende Substrat angepasst ist. Kommerziell erhältliche Aktivkohlen zeigen überwiegend nur sehr kleine Poren (Mikroporen; Porendurchmesser < 2nm) und sind somit nur für die Filtration ebenfalls sehr kleiner Materien dienlich. Größere Substanzen (Proteine etc.) können bisher nur unzureichend abgefiltert werden.

Nach dem Stand der Technik werden poröse Kohlenstoffmaterialien hauptsächlich über die Verkokung und anschließender Aktivierung (mit H_2O, CO_2, Luft, KOH etc.) von Kohlenstoffvorläufern (Polymere, Moos, Pilze, Holz etc.) hergestellt. Die über diese klassische Aktivierung gewonnenen Materialien weisen allerdings vergleichsweise breite Porenradienverteilungen auf, wodurch sie für größenselektive Anwendungen wenig geeignet sind. Ein anderes Verfahren stellt die Herstellung von porösem Kohlenstoff aus Carbiden (sogenanntem „Carbid derived Carbon – (CDC)“ dar (s. z. B. US 6,579,833B2, WO2005118471A1, WO2006130706A1, WO2007062095A1). Diese Materialklasse zeichnet sich durch vergleichsweise enge Porenradienverteilungen aus. Beide genannten Verfahren sind allerdings auf mikroporöse Materialien (Porendurchmesser < 2 nm) limitiert. Die Generierung größeneinheitlicher und zugänglicher Mesoporen über diese Verfahren ist nach dem gegenwärtigen Stand der Technik nicht möglich.

Die Methoden der klassischen Aktivierung und der Herstellung von porösem Kohlenstoff aus Carbiden sind prinzipiell ungeeignet um größeneinheitliche Mesoporen zu generieren.

Dafür geeignet sind allerdings Harttemplatverfahren die jedoch sehr aufwendige und teure Synthesen oxidischer Template und deren Auflösung unter harschen Bedingungen notwendig machen.

Materialien mit engen Mesoporenradienverteilungen werden derzeit über templatbasierte Methoden hergestellt. So können oxidische Template (SiO_2) mit Kohlenstoffvorläufern (z. B. Saccharose oder Furfurylalkohol) infiltriert werden und nach Verkokung unter inerten Bedingungen sowie Auflösen des SiO_2 mittles Flusssäure oder Natriumhydroxid Materialien mit größeneinheitlichen Mesoporen erhalten werden (Lu AH, Schüth F, *Adv. Mater.* 2006, *18*, 179). Dieses Verfahren wird als Harttemplatmethode bezeichnet. Weichtemplatbasierte Methoden erfordern große Mengen an Tensiden zur Generierung von Flüssigkristallen in polaren Lösungsmitteln (z. B. Wasser/Ethanol). Um diese mizellaren Strukturen werden monomere Moleküle polymerisiert und das Lösungsmittel verdampft. Über eine Hochtemperaturbehandlung unter inerten Bedingungen werden die Polymere Verkokt und die Flüssigkristalle entfernt (Meng Y et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005 *44,* 7053). Das Weichtemplatverfahren wird in sehr großen Mengen an polaren Lösungsmitteln durchgeführt und erfordert den Einsatz großer Mengen an umweltschädlichen Tensiden.

Aus der Patentliteratur sind einige Verfahren zur Herstellung von porösem Kohlenstoff bekannt:

In der US2004202602 A1 wird ein Gel eines Oxids mit einem Kohlenstoffhaltigen Material vermischt und dieses anschließend zu porösem Kohlenstoff karbonisiert. Das anorganische Oxid verbleibt im porösen Kohlenstoff oder wird optional durch herauslösen mit einer Säure oder Base entfernt.

In der EP2444369 A1 wird Magnesiumoxid (MgO) als Maske mit einem organischen Polymer als kohlenstoffhaltigem Material vermischt und dieses zu porösem Kohlenstoff karbonisiert. Parallel dazu erfolgt eine Metallabscheidung auf dem Kohlenstoff. Das MgO wird anschließend mit Säure herausgelöst.

In der US2009136808 A1 wird eine Mischung von Mesoporen-bildenden Partikeln und mindestens zwei Makroporen-bildende Partikel mit unterschiedlichen Durchmessern vermischt und getrocknet. Nach Entfernen der Makroporen-bildenden Partikel wird ein kohlenstoffhaltiges Material in die erhaltenen Poren gegeben und das erhaltene Komposit karbonisiert. Anschließend werden die Mesoporen-bildenden Partikel entfernt. Das Entfernen der Partikel erfolgt durch Herauslösen oder Ätzen oder auch durch Erhitzen.

In der US2011082024 A1 wird ein kolloides Siliziumtemplat mit einem wasserlöslichen kohlenstoffhaltigem Material vermischt und in kleinen Tropfen pyrolysiert (Ultraschall Sprühpyrolyse). Aus den erhaltenen sphärischen Karbon/Silika-Partikeln wird das Silizium durch Säure oder Base herausgelöst.

In der US2011311873 und der DE102009033251 werden Zinn- oder Silizium-Nanopartikeln in eine organische Polymermatrix eingebettet und diese karbonisiert. Die Partikel verbleiben in dem Material um dessen Leitfähigkeit zu erhöhen.

US6475461 B1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von porösem kohlenstoffhaltigem Material durch eine Halogenierung und anschließende Dehalogenierung. Hier erfolgt eine Aktivierung der Kohle mit elementarem Chlor.

WO2011092149 A2 offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines porösen Kohlenstofferzeugnisses, mit folgenden Verfahrensschritten: (a) Herstellen eines monolithischen Templats aus anorganischem Matrixmaterial, das miteinander verbundene Poren aufweist, durch einen Sootabscheideprozess, (b) Infiltrieren der Poren des Templats mit Kohlenstoff oder einer Kohlenstoff-Vorläufersubstanz und (c) Kalzinieren.

WO2012055731 A1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines porösen Kohlenstofferzeugnisses mit folgenden Verfahrensschritten: (a) Bereitstellen einer porösen Kohlenstoffstruktur (12) mit einer ersten spezifischen Oberfläche, (b) Infiltrieren der Kohlenstoffstruktur (12) mit einer Vorläufersubstanz für graphitisierbaren Kohlenstoff, (c) Carbonisieren der Vorläufersubstanz.

Aufgabe der Erfindung ist es ein Verfahren zur Herstellung von porösem Kohlenstoff anzugeben, welches es erlaubt, das Porenvolumen möglichst definiert einzustellen und welches in einer geringen Größenverteilung der Poren resultiert.

Erfindungsgemäß gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung eines porösen Kohlenstoffmaterials durch Einbetten von anorganischen Nanopartikeln in eine kohlenstoffhaltige Matrix und anschließende Umsetzung mit einem Halogengas X_2.

Die anorganischen Nanopartikel sind bevorzugt Metalloxid- oder Halbmetalloxid-Nanopartikel. Das Metalloxid- oder Halbmetalloxid ist bevorzugt ausgewählt aus Titanoxid, Zirkoniumoxid, Zinnoxid, Boroxid, Siliziumoxid und Aluminiumoxid, sowie weniger bevorzugt Manganoxid oder Wolframoxid.

Durch die Umsetzung wird das Metall-/Halbmetalloxid in ein flüchtiges Halogenid umgewandelt. D. h. die Nanopartikel werden aufgelöst und es verbleiben Poren in der Größe der ursprünglich eingebetteten Nanopartikel. Da der die Nanopartikel umgebende Kohlenstoff oxidiert wird (insbesondere zu CO) entstehen zusätzliche kleine Poren (s. g. Mikroporen). Definitionsgemäß weisen Mikroporen einen Porendurchmesser von kleiner 2 nm auf.

Durch die Größe der verwendeten Nanopartikel erlaubt das erfindungsgemäße Verfahren vorteilhaft eine präzise Kontrolle der Porengröße sowie der Porengößenverteilung der resultierenden Kohlenstoffmaterialien.

Vorteilhaft können die anorganischen Nanopartikel aus einem Metalloxid und/oder Halbmetalloxid in verschiedensten Größen eingesetzt werden, was eine präzise Kontrolle der Porengröße sowie der Porengößenverteilung des resultierenden Kohlenstoffmaterials erlaubt.

Bevorzugt wird im erfindungsgemäßen Verfahren als Halogengas Chlor oder auch Brom eingesetzt.

Für Titanoxid und Chlorgas ergibt sich folgende bevorzugte Reaktionsgleichung:

$$TiO_2 + 2\,C + 2\,Cl_2 \longrightarrow TiCl_4 + 2\,CO$$

Das erfindungsgemäße Verfahren entspricht weitgehend dem aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren der Carbochlorierung. Dieses dient nach dem Stand der Technik in erster Linie als Zwischenschritt zur Herstellung von elementarem Titan und findet auch Anwendung in der Herstellung von reinem TiO_2. Dabei wird ein Titanoxid-haltiges Erz - wie z. B. Ilmenit ($FeTiO_3$), Rutil (TiO_2) oder Titanit ($CaO–TiO_2–SiO_2$) - mit Petrolkoks vermengt und dieses Gemisch bei Temperaturen von 750-1000°C mit Chlorgas behandelt, um $TiCl_4$ herzustellen, welches anschließend durch Destillation abgetrennt wird. Der überschüssige Kohlenstoff stellt nach dem Stand der Technik ein Nebenprodukt dar.

Erfindungsgemäß wird dieses Verfahren nun auf nanoskalige Komposite aus anorganischen Nanopartikeln und einer kohlenstoffhaltigen Matrix angewandt. Dadurch lassen sich poröse Kohlenstoff-Negativabdrücke der Nanopartikel herstellen.

Das erfindungsgemäße Verfahren unterscheidet sich von den aus dem Stand der Technik bekannten Templat-basierten Verfahren darin, dass eine Entfernung der anorganischen Nanopartikel ohne Säuren oder Basen erfolgt. Neu ist die Verwendung der Carbochlorierung zur Entfernung der Nanopartikel bei der Herstellung von porösem Kohlenstoff. Durch die Carbochlorierung wird das bevorzugte Titanoxid mit Halogengas zu Titantetrahalogenid, bevorzugt $TiCl_4$, umgesetzt, welches bei den Prozesstemperaturen als Gas entweicht.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten anorganischen Nanopartikel sind daher aus einem Material, welches mit dem Halogengas und Kohlenstoff ausschließlich zu Produkten reagiert, die bei der Temperatur der Umsetzung mit Halogengas (bevorzugt 700 bis 1000°C) gasförmig sind. Diese Produkte sind ein gasförmiges Halogenid, bevorzugt ein Tetrahalogenid, sowie Kohlenstoffoxide, bevorzugt Kohlenmonoxid und/oder Kohlendioxid. Bevorzugt sind die anorganischen Nanopartikel aus einem Metalloxid- oder Halbmetalloxid, vorzugsweise von Metallen oder Halbmetallen, die ausgewählt sind aus Metallen) oder Halbmetallen der Gruppe 4 bis 14, bevorzugt der Gruppen 4 und 13, des Periodensystems, insbesondere Titan, Bor, Silizium, Aluminium, Zinn und Zirkonium.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist vorteilhaft einfach und preisgünstig. Im erfindungsgemäßen Verfahren kann je nach eingesetzten Nanopartikeln das entsprechende Halbmetall- oder Metalltetrachlorid, bevorzugt $TiCl_4$ als nützliches Nebenprodukt gewonnen werden.

Die Nanopartikel weisen vorzugsweise einen Durchmesser von 5 nm bis 1000 nm, bevorzugt 5 nm bis 200 nm, besonders bevorzugt 5 bis 50 nm und vorzugsweise über 10 nm auf.

Als kohlenstoffhaltige Matrix kommen prinzipiell alle kohlenstoffhaltige Materialien in Betracht, die sich verkoken lassen, d. h. durch Pyrolyse in nahezu reinen (bevorzugt über 90 %) Kohlenstoff umwandeln lassen. Bevorzugt ist die kohlenstoffhaltige Matrix ausgewählt aus natürlichen und synthetischen organischen Materialen, insbesondere Kohlenhydraten (bevorzugt Zucker), synthetischen Polymeren (bevorzugt Polyolefinen), Harzen, bituminösen Rohstoffe und Pech.

Bevorzugt wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren das natürliche und/oder synthetische organische Material in flüssiger Phase mit den anorganischen Nanopartikeln in Kontakt gebracht. Bevorzugt liegt das organisches Material in der flüssigen Phase in flüssiger Form oder gelöst und/oder suspendiert vor.

Der Gehalt des natürlichen und/oder synthetischen organischen Materials, dass gelöst und/oder suspendiert in einer Flüssigkeit vorliegt kann grundsätzlich frei gewählt werden und liegt bevorzugt zwischen 0,1 und 90 Massenprozent (Ma.-%), besonders bevorzugt zwischen 1 und 75 Ma.-%, ganz besonders bevorzugt zwischen 5 und 60 Ma.-% bezogen auf die Mischung organisches Material/Flüssigkeit vor.

Bevorzugt ist die Flüssigkeit ausgewählt aus der Gruppe Wasser, aliphatische Alkohole, insbesondere lineare oder verzweigter C1-8-Alkohole, besonders C1-4-Alkohole (wie bspw. Methanol, Ethanol, n- oder Isopropanol, n-, 2-, iso- oder tert.-Butanol) Carbonsäureester, besonders bevorzugt C2-10-Carbonsäureester mit linearen oder verzweigten Alkylgruppen (wie bspw. Essigsäuremethylester, Essigsäureethylester, Essigsäurepropylester oder Essigsäurebutylester), acyclische und alicyclische Ether, insbesondere C2-8-Dialkylether oder C2-8-alicyclische Ether (wie bspw. Tetrahydrofuran (THF), 1,4-Dioxan, Methyl-tert.-butylether (MTBE), Diethylether, Di-n-butylether, 1,2-Dimethoxyethan, 1,3-Dimethoxypropan; aber auch C2-9-Diol-di(C1-4-alkyl)ether, wie bspw. Monoethylenglykol-dimethylether, Monoethylenglykol-diethylether, Diethylenglykol-dimethylether, Diethylenglykol-diethylether, Tripropylenglykol-dimethylether) sowie aliphatische Etheralkohole (wie bspw. Methoxypropanol, Monoethylenglykolmonomethylether) und Mischungen hiervon.

Im Falle einer Suspension handelt es sich um ein heterogenes Gemisch aus Feststoffpartikeln des natürlichen und synthetischen organischen Materials und Wasser oder einer wasserhaltigen Lösung. Das Wasser oder eine wasserhaltige Lösung dienen dabei als Trägerflüssigkeit in der die Feststoffpartikel des natürlichen und synthetischen organischen Materials grobdispers vorliegen und daher zur Sedimentation neigen.

Bevorzugt erfolgt durch die Vermischung von Nanopartikeln mit Flüssigkeit enthaltenden natürlichen und/oder synthetischen organischen Materialen eine homogene Beschichtung, d. h. Einbettung bzw. Imprägnierung der Nanopartikel mit den natürlichen und/oder synthetischen organischen Materialen. Vorteilhaft erlaubt die homogene Beschichtung bzw. Imprägnierung der Nanopartikel mit den natürlichen und/oder synthetischen organischen Materialen, dass die Porengrößen des und die Porengößenverteilung des resultierenden porösen Kohlenstoffmaterials gezielt und exakt eingestellt werden kann.

Das Halogengas ist bevorzugt ausgewählt aus Chlor und Brom.

Bevorzugt erfolgt zunächst eine Vermischung der Nanopartikel mit der kohlenstoffhaltigen Matrix und vor der Umsetzung mit Halogengas eine Verkokung (Pyrolyse) der kohlenstoffhaltige Matrix. Die Pyrolyse erfolgt abhängig von der eingesetzten kohlenstoffhaltigen Matrix nach an sich bekannten Methoden. Bei Zuckern erfolgt zunächst eine Polymerisation bei bevorzugten Temperaturen von 100°C bis 250 °C und anschließend eine Pyrolyse bei vorzugsweise 700°C bis 1000°C.

Durch die Polymerisation bzw. Pyrolyse entsteht vorteilhaft ein Kompositmaterial, in welchem die Nanopartikel in die kohlenstoffhaltigen Matrix bzw. den verbleibenden Kohlenstoff eingebettet sind.

Die Umsetzung mit dem Halogengas findet bevorzugt unter Sauerstoffausschluss statt. Das Halogengas wird bevorzugt mit einem Inertgas als Trägergas vermischt in die Reaktionskammer eingeleitet. Der Anteil des Halogengases beträgt bevorzugt 30 – 60 Vol %, besonders bevorzugt 40 – 60 Vol %. Bevorzugte Trägergase sind Edelgase oder auch Stickstoff. Die Umsetzung mit Halogengas erfolgt bevorzugt bei 200 bis 1200 °C, bevorzugt 700 bis 1000 °C. Die Reaktion kann vorteilhaft bei Normaldruck durchgeführt werden.

Optional kann dem erfindungsgemäßen Verfahren eine postreduktive Behandlung im Wasserstoffstrom nachgeschaltet werden. Dabei wird das absorbierte Halogengas (X_2, insbesondere Chlor) mit Wasserstoff (H_2) zu HX (bevorzugt HCl oder auch HBr und bevorzugt bei 400°C bis 800°C) umgesetzt, welches als Gas entweicht. Alternativ erfolgt ein Entfernen des adsorbierten Halogengas durch Umsetzen mit Kohlendioxid.

Das wesentlich Neue an der Erfindung ist die Herstellung von porösem Kohlenstoff über das erfindungsgemäße Verfahren. Durch gezielte Veränderung der Beschaffenheit der Nanopartikel (Partikelgröße, Textur etc.) können auf eine vergleichsweise einfache und kosteneffiziente Weise wohldefinierte Kohlenstoffmaterialien hergestellt werden. Je nach Porengröße sind diese für Anwendungen in der Enzymimmobilisierung oder als Elektrodenmaterialien in der Batterieforschung prädestiniert.

Vorteilhaft kann die Porengrößen des porösen Kohlenstoff durch das erfindungsgemäße Verfahren gezielt und exakt in einem vergleichsweise weiten Größenbereich eingestellt werden, um optimale Speicherungs-/Separationseigenschaften zu erreichen.

Gegenstand der Erfindung ist auch das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte poröse Kohlenstoffmaterial.

Das erfindungsgemäße poröse Kohlenstoffmaterial, kennzeichnet sich insbesondere durch folgende Eigenschaften und Vorteile aus:

Das erfindungsgemäße poröse Kohlenstoffmaterial weist, bevorzugt nach postreduktiver Wasserstoffbehandlung, spezifische Oberflächen (BET) im Bereich von 1500 bis 2000 m^2/g, besonders bevorzugt im Bereich von 1700 m^2/g bis 1900 m^2/g auf. Die totalen Porenvolumina bewegen sich bevorzugt im Bereich von 1 cm^3/g bis 3 cm^3/g, besonders

bevorzugt im Bereich 1,5 cm^3/g bis 2,5 cm^3/g. Bevorzugt sind 5 % bis 40 %, besonders bevorzugt maximal 20 %, der Poren Mikroporen (Porendurchmessern im Bereich unter 2 nm).

Elektronenmikroskopische Aufnahmen (Fig. 3 bis 6) zeigen eine ausgeprägte Mesoporenstruktur und einen graphitischen Charakter der Porenwände, was auf eine hohe elektrische Leitfähigkeit hindeutet. Bevorzugt sind über 60 %, bevorzugt über 70% bis 95 % des Porenvolumens Mesoporen (Porendurchmessern im Bereich 2-50 nm) oder auch Makroporen (Porendurchmessern im Bereich über 50 nm, bevorzugt bis 1000 nm, besonders bevorzugt bis 200 nm). Bevorzugt sind jedoch 60 % bis 90 %, bevorzugt 70% bis 80 % des Porenvolumens Mesoporen (Porendurchmessern im Bereich 2-50 nm). Die Größe der Mesoporen und der Makroporen kann vorteilhaft durch die Größe der verwendeten Nanopartikel eingestellt werden. Die Mikroporen entstehen durch die partielle Oxidation des Kohlenstoffs. Vorteilhaft sind alle Poren offenporig.

Vorteilhaft können durch die Erfindung größeneinheitliche Mesoporen oder auch Makroporen erhalten werden. Besonders bevorzugt werden mindestens 60 % bis 90 %, besonders bevorzugt 70 % bis 80 % des Porenvolumens durch Poren mit einem Durchmesser von 12 nm bis 26 nm, besonders bevorzugt 15 nm bis 20 nm gebildet.

Durch die Verwendung von Nanopartikeln unterschiedlicher Größe können auch gezielt Mesoporen oder Makroporen unterschiedlicher Größe erhalten werden. In diesem Fall gelten die Angaben für die Porengrößenverteilung jeweils für die Poren, die durch Nanopartikel einer Größe gebildet wurden.

Das erfindungsgemäße poröse Kohlenstoffmaterial besteht vorzugsweise mindestens 90 Gew.-%, bevorzugt mindestens 95 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 98 Gew.-% aus Kohlenstoff.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung des erfindungsgemäßen porösen Kohlenstoffmaterials als Trägermaterial insbesondere für biotechnologische Anwendungen, z. B. für die Enzym- oder Antikörperimmobilisierung, als Elektrodenmaterial, insbesondere für Batterien, in Brennstoffzellen, als Katalysatorträger, in der Gasadsorption, als Filtermaterial, in der Immobilisierung und Filtration von Biomaterialien oder in adsorptiven Trennverfahren.

Die Erfindung wird nachfolgend durch Abbildungen und ein Ausführungsbeispiel näher erläutert.

Dabei zeigen:

Fig. 1 eine schematische Darstellung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Fig. 2 Daten der Stickstoffphysisorption von erfindungsgemäß hergestellten porösen Kohlenstoffpartikeln – Vergleich Herstellung bei 800°C (Rauten) und 1000 °C (schwarze Kästchen).

Fig. 3 eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines erfindungsgemäß hergestellten porösen Kohlenstoffpartikels.

Fig. 4 eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Poren eines erfindungsgemäß hergestellten porösen Kohlenstoffpartikels.

Fig. 5 eine transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme eines erfindungsgemäß hergestellten porösen Kohlenstoffpartikels.

Fig. 6 eine transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme von Poren eines erfindungsgemäß hergestellten porösen Kohlenstoffpartikels.

Beispiel zur Herstellung eines porösen Kohlenstoffes über das Verfahren der Carbochlorierung:

Beispiel 1 – Herstellung eines porösen Kohlenstoffs durch Umsetzung von TiO_2-Nanopartikel

Es werden 2 g TiO_2-Nanopartikel (kommerziell erhältliches Degussa P25 ($50 m^2/g$ +/- $15 m^2/g$ spezifische Oberfläche, gemessene Primärpartikelgröße ca. 21 nm Durchmesser) mit einem Gemisch aus 10 ml Wasser, 2,75 g Saccharose und 2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure in einer Petrischale vermischt. Die Polymerisation der Saccharose erfolgt unter Luftatmosphäre für 3 h bei 100°C und anschließend für weitere 3 h bei 160°C. Das so erhaltene Kompositmaterial wird anschließend unter Argonfluss (50ml/min) mit einer Heizrate von 300 K/h auf 800 °C oder 1000 °C aufgeheizt und 1 h gehalten. Nun wird der Gasfluss auf

ein Gemisch aus 80 ml/min Chlor und 70 ml/min Argon umgestellt und die Temperatur für weitere 2 h gehalten. Die Abkühlung des so erhaltenen Kohlenstoffmaterials erfolgt unter einem Argonfluss von 30 ml/min.

Elektronenmikroskopische Aufnahmen (Fig. 3 bis 6) zeigen eine ausgeprägte Mesoporenstruktur und einen sp^2 dominierten Charakter der Porenwände, was auf eine hohe elektrische Leitfähigkeit hindeutet.

Für das erfindungsgemäß hergestellte poröse Kohlenstoffmaterial wurden die in der Tabelle 1 dargestellten physikalischen Daten gemessen:

Tabelle 1:

	Synthese bei 800 °C	Synthese bei 1000 °C
Spezifische Oberfläche*	1649 m^2/g	1715 m^2/g
totales Porenvolumen**:	1,735 cm^3/g	2,327 cm^3/g
Elementarzusammensetzung***	>99,9 Gew.-% Kohlenstoff	>99,9 Gew.-% Kohlenstoff
Mittlerer Mesoporendurchmesser****	16 nm	16 nm

*ermittelt mittels Multi-Point-BET-Gleichung von 0,05-0,2 p/p0.

**ermittelt bei einem Relativdruck von 0,965 p/p_0.

*** ermittelt mittels elektronendispersiver Röntgenspektroskopie.

**** berechnet mittels Auswertung des Desorptionsastes mit BJH-Methode (Barrett-Joyner-Halenda).

Beispiel 2 – Herstellung eines porösen Kohlenstoffs durch Umsetzung von SiO_2-Nanopartikel

Es werden 2 g SiO_2-Nanopartikel (kommerziell erhältliche pyrogene Kieselsaeure; Degussa-Evonik; spezifische Oberflächen von 90-380 m^2/g) mit einem Gemisch aus 10 ml Wasser, 4,75 g Saccharose und 2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure in einer Petrischale vermischt. Die Polymerisation der Saccharose erfolgt unter Luftatmosphäre für 3 h bei 100°C und anschließend für weitere 3 h bei 160°C. Das so erhaltene Kompositmaterial wird

anschließend unter Argonfluss (50 ml/min) mit einer Heizrate von 300 K/h auf 900°C oder 1000°C aufgeheizt und 1 h gehalten. Nun wird der Gasfluss auf ein Gemisch aus 80 ml/min Chlor und 70 ml/min Argon umgestellt und die Temperatur für weitere 2 h gehalten. Die Abkühlung des so erhaltenen Kohlenstoffmaterials erfolgt unter einem Argonfluss von 30 ml/min.

Für das erfindungsgemäß hergestellte poröse Kohlenstoffmaterial wurden die in der Tabelle 2 dargestellten physikalischen Daten gemessen:

Tabelle 2:

	Synthese bei 900 °C	Synthese bei 1000 °C
Spezifische Oberfläche*	1708 m2/g	1637 m2/g
totales Porenvolumen**:	2,72 cm3/g	2,63 cm3/g
Mittlerer Mesoporendurchmesser***	13 nm	13 nm

*ermittelt mittels Multi-Point-BET-Gleichung von 0,05-0,2 p/p0.

**ermittelt bei einem Relativdruck von 0,965 p/p0.

*** berechnet mittels Auswertung des Desorptionsastes mit BJH-Methode (Barrett-Joyner-Halenda).

Beispiel 3 – Herstellung eines porösen Kohlenstoffs durch Umsetzung von Al_2O_3-Nanopartikel

Es werden 2,54 g Al_2O_3-Nanopartikel (kommerziell erhältliches Aeroxide Alu; Degussa-Evonik; spezifische Oberfläche 130±20 m^2/g) in einem Gemisch aus 80 ml Wasser, 5 g Saccharose und 8 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure in einem Becherglas dispergiert und in eine Petrischale gegossen. Die Polymerisation der Saccharose erfolgt unter Luftatmosphäre für 3 h bei 100°C und anschließend für weitere 3 h bei 160°C. Das so erhaltene Kompositmaterial wird anschließend unter Argonfluss (50 ml/min) mit einer Heizrate von 300 K/h auf 900°C oder 1000°C aufgeheizt und 1 h gehalten. Nun wird der Gasfluss auf ein Gemisch aus 80 ml/min Chlor und 70 ml/min Argon umgestellt und die Temperatur für weitere 2 h gehalten. Die Abkühlung des so erhaltenen Kohlenstoffmaterials erfolgt unter einem Argonfluss von 30 ml/min.

Für das erfindungsgemäß hergestellte poröse Kohlenstoffmaterial wurden die in der Tabelle 3 dargestellten physikalischen Daten gemessen:

Tabelle 3:

	Synthese bei 900 °C	Synthese bei 1000 °C
Spezifische Oberfläche*	2357 m2/g	2033 m2/g
totales Porenvolumen**:	2,38 cm3/g	2,38 cm3/g
Mittlerer Mesoporendurchmesser***	8,6 nm	8,6 nm

*ermittelt mittels Multi-Point-BET-Gleichung von 0,05-0,2 p/p0.

**ermittelt bei einem Relativdruck von 0,965 p/p0.

*** berechnet mittels Auswertung des Desorptionsastes mit BJH-Methode (Barrett-Joyner-Halenda).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines porösen Kohlenstoffmaterials durch Einbetten von anorganischen Nanopartikeln in eine kohlenstoffhaltige Matrix ausgewählt aus natürlichen und synthetischen organischen Materialien und anschließende Umsetzung mit einem Halogengas.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die anorganischen Nanopartikel Metalloxid- oder Halbmetalloxid-Nanopartikel der Metalle oder Halbmetalle der Gruppe 4 bis 14 des Periodensystems sind, insbesondere ausgewählt aus Titan, Bor, Silizium, Aluminium, Zirconium und Zinn.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Nanopartikel einen Durchmesser von 5 nm bis 1000 nm, bevorzugt 10 nm bis 200 nm, aufweisen.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die kohlenstoffhaltige Matrix ausgewählt ist aus organischen Materialen, insbesondere Kohlenhydraten, synthetischen Polymeren, Harzen, bituminösen Rohstoffe und Pech.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Halogengas ausgewählt ist aus Chlor und Brom.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass vor der Umsetzung mit Halogengas eine Verkokung der kohlenstoffhaltige Matrix erfolgt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung mit Halogengas bei 200 bis 1200 °C, bevorzugt 600 bis 1000 °C erfolgt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass absorbiertes Halogengas anschließend mit Wasserstoff oder Kohlendioxid entfernt wird.

9. Poröses Kohlenstoffmaterial hergestellt nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8.

10. Poröses Kohlenstoffmaterial, bevorzugt nach Anspruch 9, enthaltend mindestens 90 % Kohlenstoff, wobei 10 % bis 40 % des Porenvolumens durch Mikroporen gebildet wird und 60 % bis 90 % des Porenvolumens durch Mesoporen mit einem Porendurchmesser von 12 bis 26 nm.

11. Verwendung eines porösen Kohlenstoffs nach Anspruch 9 oder 10 als Trägermaterial, insbesondere als Elektrodenmaterial, insbesondere für Batterien, in Brennstoffzellen, als Katalysatorträger, in der Gasadsorption, als Filtermaterial, in der Immobilisierung und Filtration von Biomaterialien oder in adsorptiven Trennverfahren.

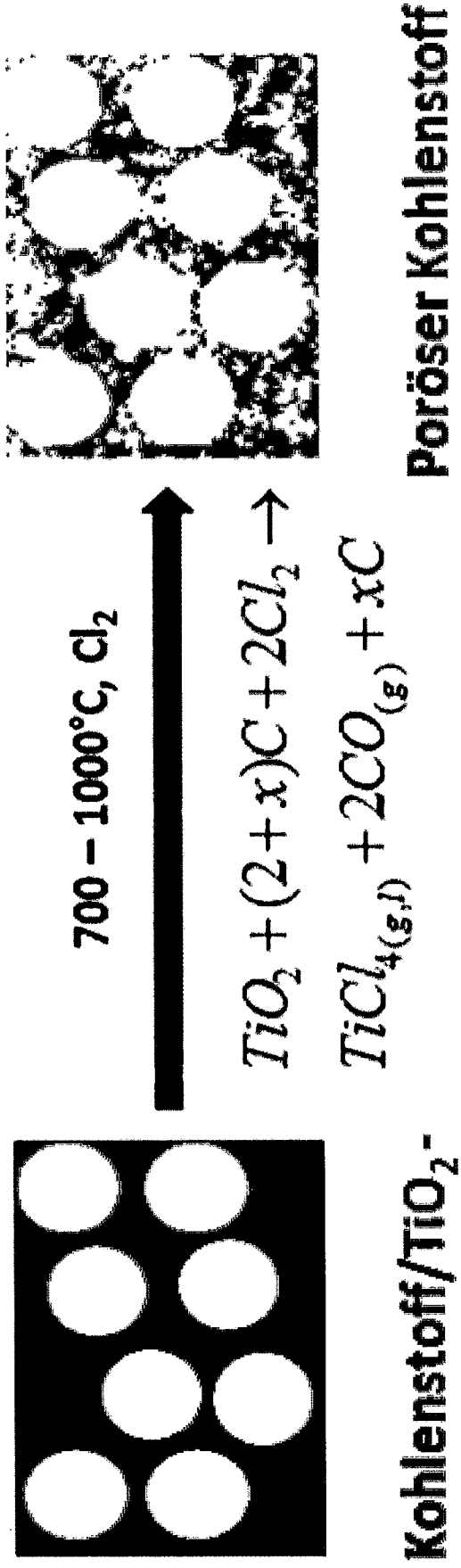

Kohlenstoff/TiO2-Komposit
700 – 1000°C, Cl2
TiO2 + (2 + x)C + 2Cl2 →
TiCl4(g,l) + 2CO(g) + xC
Poröser Kohlenstoff

Fig. 1

Fig. 2

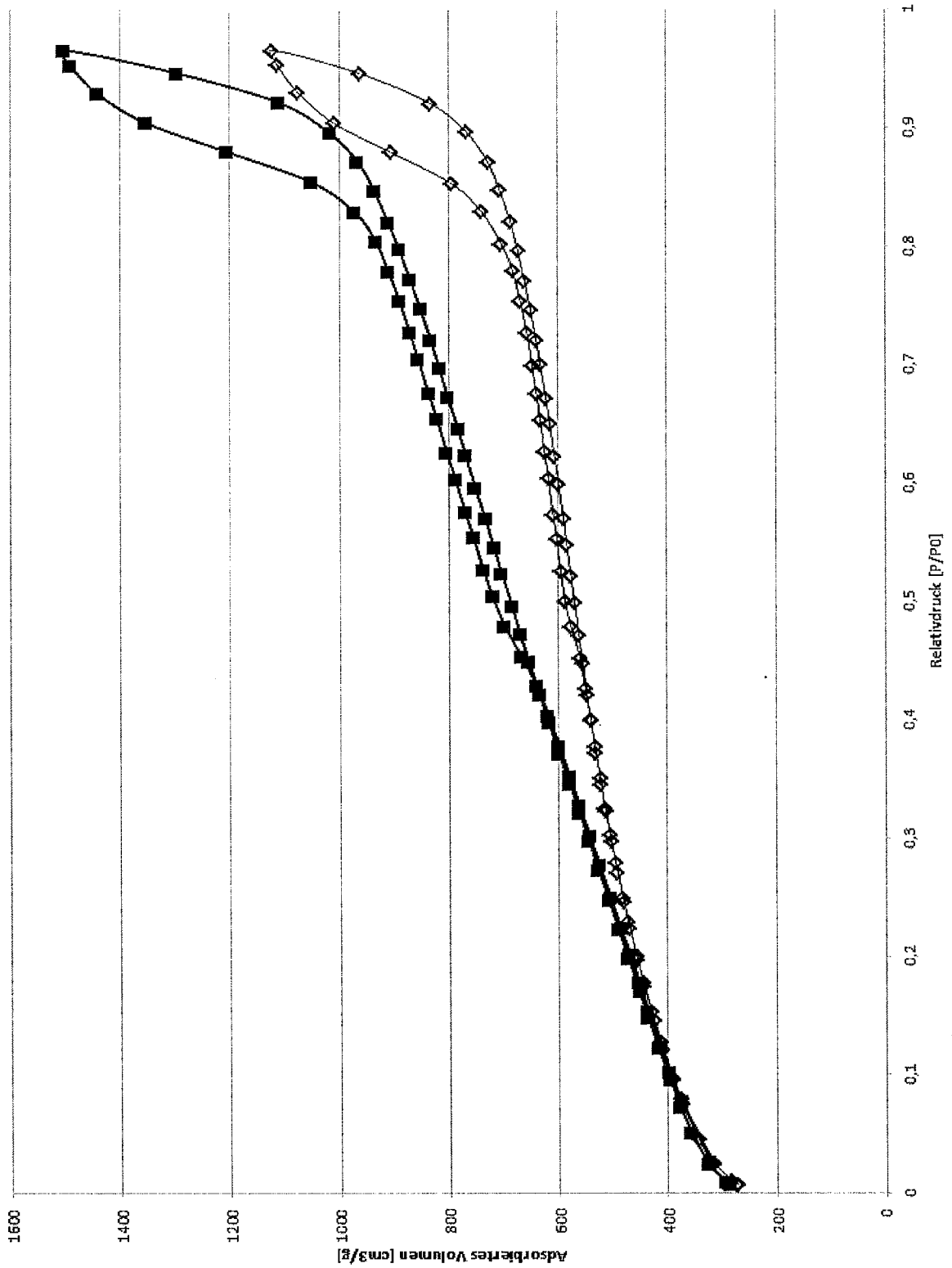

Adsorbiertes Volumen [cm3/g]
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
0,9
1
Relativdruck [P/P0]

Fig. 3

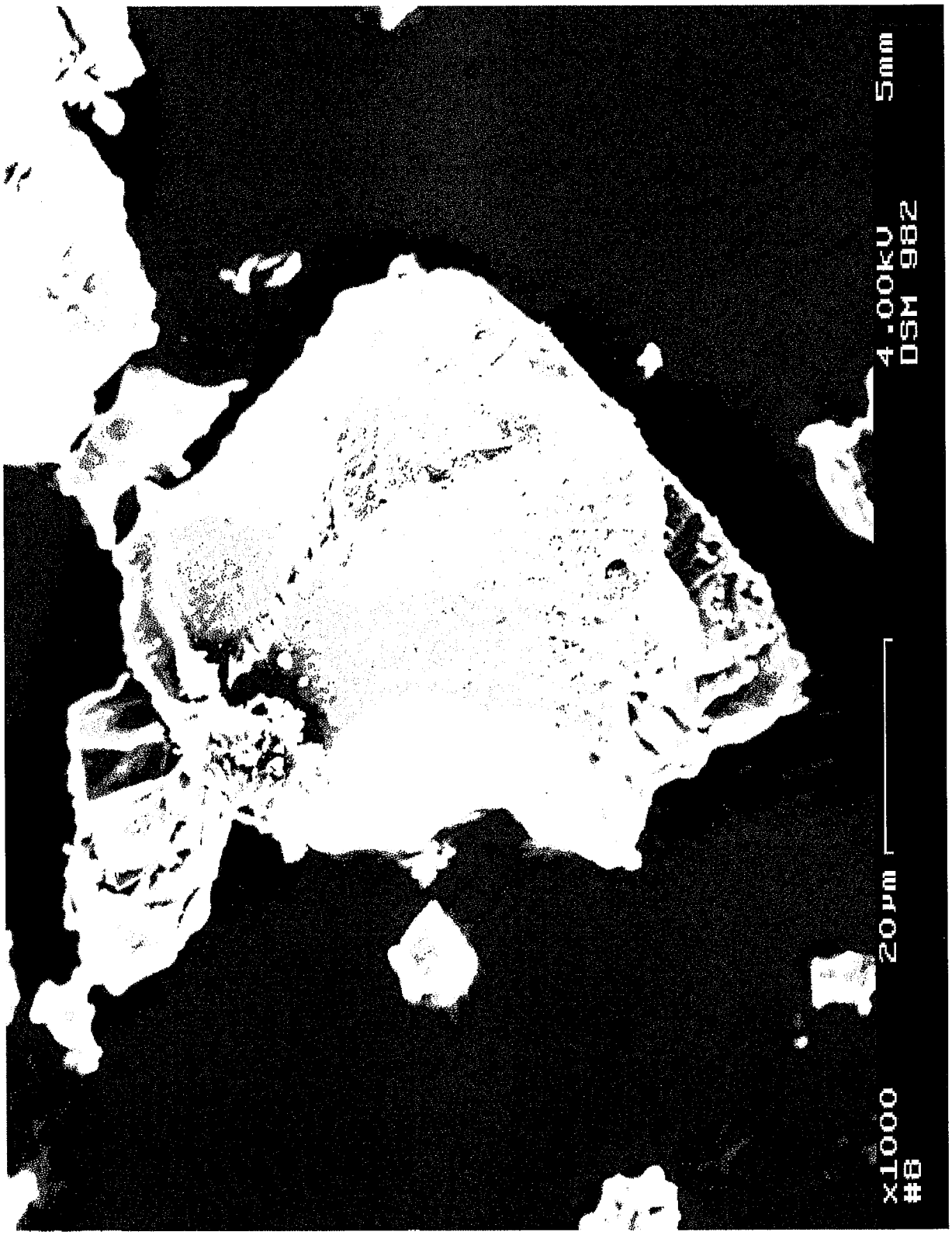


Fig. 4

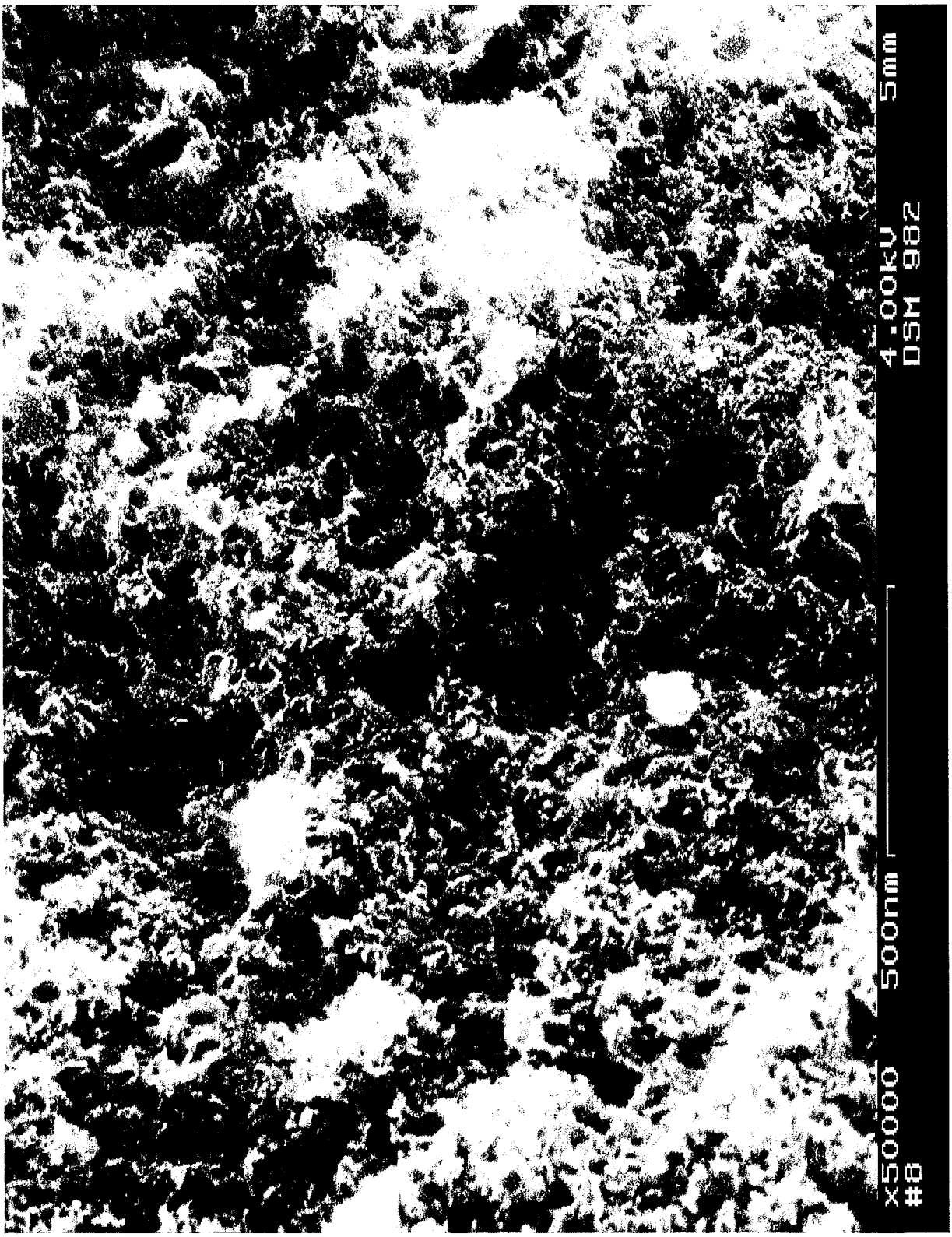


Fig. 5

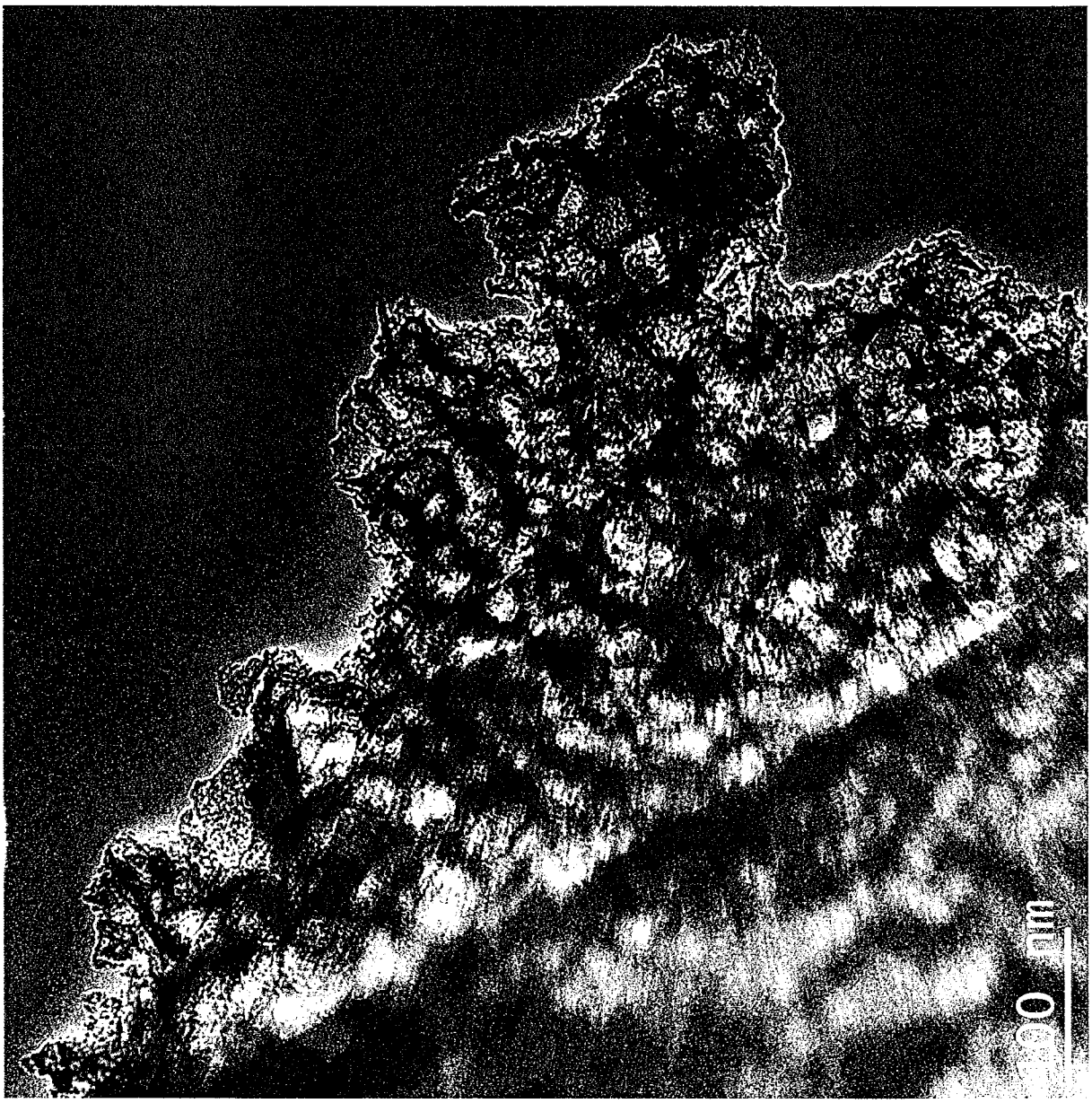


Fig. 6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/065426

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C01B31/00
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2005/118471 A1 (TARTU TEHNOLOOGIAD OUE [EE]; LEIS JAAN [EE]; ARULEPP MATI [EE]; LAETT) 15 December 2005 (2005-12-15) cited in the application	1-5,7-11
A	claims 1-18 page 1, lines 12-18 examples 1,2	6

X	US 6 475 461 B1 (OHSAKI TAKUSHI [JP] ET AL) 5 November 2002 (2002-11-05)	9-11
A	claims 1,2,18,19	1-8

Y	EP 2 444 369 A1 (TOYO TANSO CO [JP]) 25 April 2012 (2012-04-25) cited in the application claims 1-12 paragraph [0033]	1-11

	-/--	

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
16 October 2013	23/10/2013

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Gerwann, Jochen

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/065426

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2005/007566 A2 (UNIV DREXEL [US]; GOGOTSI YURY [US]; BARSOUM MICHEL W [US]) 27 January 2005 (2005-01-27) the whole document -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2013/065426

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005118471 A1	15-12-2005	EP 1751056 A1	14-02-2007
		US 2009117094 A1	07-05-2009
		WO 2005118471 A1	15-12-2005
US 6475461 B1	05-11-2002	CA 2191211 A1	03-10-1996
		CN 1154686 A	16-07-1997
		EP 0763509 A1	19-03-1997
		US 6475461 B1	05-11-2002
		WO 9630318 A1	03-10-1996
EP 2444369 A1	25-04-2012	CN 102414122 A	11-04-2012
		EP 2444369 A1	25-04-2012
		JP 2011001224 A	06-01-2011
		KR 20120039517 A	25-04-2012
		TW 201119939 A	16-06-2011
		US 2012077670 A1	29-03-2012
		WO 2010147087 A1	23-12-2010
WO 2005007566 A2	27-01-2005	AU 2004257183 A1	27-01-2005
		CA 2530806 A1	27-01-2005
		EP 1667932 A2	14-06-2006
		JP 4646911 B2	09-03-2011
		JP 2007531678 A	08-11-2007
		US 2006165584 A1	27-07-2006
		US 2012093709 A1	19-04-2012
		WO 2005007566 A2	27-01-2005

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2013/065426

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C01B31/00
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C01B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2005/118471 A1 (TARTU TEHNOLOOGIAD OUE [EE]; LEIS JAAN [EE]; ARULEPP MATI [EE]; LAETT) 15. Dezember 2005 (2005-12-15) in der Anmeldung erwähnt	1-5,7-11
A	Ansprüche 1-18 Seite 1, Zeilen 12-18 Beispiele 1,2	6

X	US 6 475 461 B1 (OHSAKI TAKUSHI [JP] ET AL) 5. November 2002 (2002-11-05)	9-11
A	Ansprüche 1,2,18,19	1-8

Y	EP 2 444 369 A1 (TOYO TANSO CO [JP]) 25. April 2012 (2012-04-25) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-12 Absatz [0033]	1-11

	-/--	

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
16. Oktober 2013	23/10/2013

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Gerwann, Jochen

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2013/065426

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 2005/007566 A2 (UNIV DREXEL [US]; GOGOTSI YURY [US]; BARSOUM MICHEL W [US]) 27. Januar 2005 (2005-01-27) das ganze Dokument -----	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2013/065426

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2005118471 A1	15-12-2005	EP 1751056 A1	14-02-2007
		US 2009117094 A1	07-05-2009
		WO 2005118471 A1	15-12-2005
US 6475461 B1	05-11-2002	CA 2191211 A1	03-10-1996
		CN 1154686 A	16-07-1997
		EP 0763509 A1	19-03-1997
		US 6475461 B1	05-11-2002
		WO 9630318 A1	03-10-1996
EP 2444369 A1	25-04-2012	CN 102414122 A	11-04-2012
		EP 2444369 A1	25-04-2012
		JP 2011001224 A	06-01-2011
		KR 20120039517 A	25-04-2012
		TW 201119939 A	16-06-2011
		US 2012077670 A1	29-03-2012
		WO 2010147087 A1	23-12-2010
WO 2005007566 A2	27-01-2005	AU 2004257183 A1	27-01-2005
		CA 2530806 A1	27-01-2005
		EP 1667932 A2	14-06-2006
		JP 4646911 B2	09-03-2011
		JP 2007531678 A	08-11-2007
		US 2006165584 A1	27-07-2006
		US 2012093709 A1	19-04-2012
		WO 2005007566 A2	27-01-2005