



(11) BR 112012018383-4 B1



(22) Data do Depósito: 25/01/2011

República Federativa do Brasil

Ministério da Economia

Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(45) Data de Concessão: 03/12/2019

(54) Título: MÉTODO PARA PRODUZIR UM PRODUTO POROSO DE CARBONO E USO DE UM CORPO DE FULIGEM DE SIO₂

(51) Int.Cl.: C04B 35/52; C04B 38/00; C03B 19/10; C03B 19/14.

(30) Prioridade Unionista: 27/01/2010 DE 10 2010 005 954.4.

(73) Titular(es): HERAEUS QUARZGLAS GMBH & CO. KG..

(72) Inventor(es): CHRISTIAN NEUMANN.

(86) Pedido PCT: PCT EP2011050939 de 25/01/2011

(87) Publicação PCT: WO 2011/092149 de 04/08/2011

(85) Data do Início da Fase Nacional: 24/07/2012

(57) Resumo: Patente de Invenção: PRODUTO POROSO DE CARBONO E MÉTODO PARA SUA PRODUÇÃO. A presente invenção refere-se a um métodos conhecido para produzir um produto de carbono poroso que compreende produzir um gabinete monolítico de material de matriz inorgânico tendo poros conectados uns aos outros, infiltrar os poros do gabinete com carbono ou uma substância precursora de carbono formando uma estrutura de corpo verde contendo carbono cercado por material de matriz, e calcinar a estrutura de corpo verde formando o produto poroso de carbono. Para prover um método procedente deste que permite produção econômica de um produto de carbono poroso, de acordo com a invenção, a produção do gabinete inclui um processo de separação de fuligem em que um composto de partida hidrolisável ou oxidável do material de matriz é suprido a uma zona de reação e convertido em partículas de material de matriz por hidrólise ou pirólise, as partículas de material de matriz sendo aglomeradas ou agregadas e conformadas no gabinete.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "MÉTODO PARA PRODUZIR UM PRODUTO POROSO DE CARBONO E USO DE UM CORPO DE FULIGEM DE SIO₂".

Descrição

[001] A presente invenção refere-se a um método para produzir um produto poroso de carbono, o método compreendendo as seguintes etapas:

(a) produzir um gabarito monolítico de material de matriz inorgânico que apresenta poros interconectados de material de matriz,

(b) infiltrar os poros do gabarito com carbono ou uma substância precursora de carbono formando um esqueleto de corpo verde contendo carbono cercado por material de matriz, e

(c) calcinar o esqueleto de corpo verde de modo a formar o produto poroso de carbono.

[002] Além disso, a presente invenção refere-se a um produto de carbono contendo carbono poroso tendo uma estrutura de poros hierárquica.

[003] Além disso, a invenção trata de um material de matriz para uso como um gabarito para produzir um corpo moldado de carbono poroso.

[004] Corpos moldados monolíticos de carbono poroso são caracterizados em relação a sua robustez mecânica por baixo peso, alta condutividade térmica e poder de absorção, e, além disso, apresentam alta resistência química e térmica.

[005] Carbono poroso é usado em eletrodos para células de combustível, supercapacitores e acumuladores elétricos (baterias secundárias) e como um absorvente para líquidos e gases, como um meio de estocagem para gases, como um material portador em aplicações cromatográficas ou processos catalíticos e como um material em engenharia mecânica ou médica.

Técnica anterior

[006] Muitos métodos que resultam em características diferentes especialmente em relação à porosidade, distribuição de tamanho de poros e morfologia dos poros, são conhecidos na produção de produtos porosos de carbono.

[007] DE 20 2004 006 867 U1, por exemplo, descreve a produção de um corpo moldado baseado em carbono poroso para uso como um portador para cultura de células formando uma mistura de partículas plásticas carbonizáveis e partículas inorgânicas de carga (como sais) para obter uma peça moldada semiacabada, e subsequentemente carbonizando a mesma em uma atmosfera não-oxidante. Isto fornece um corpo moldado baseado em carbono do qual as cargas particuladas são removidas por lavagem ou combustão, com o que os poros são expostos.

[008] Aplicações de corpos moldados baseados em carbono para eletrodos de baterias recarregáveis de íons de lítio requerem, entretanto, um material de eletrodo que seja capaz de inserir e remover (intercalar), reversivelmente, lítio. Tempos de carregamento que são tão curtos quanto possível são aqui desejados para a bateria. Foi verificado que a superfície reativa do eletrodo, que é composta por sua superfície geométrica e a superfície adicional proveniente da porosidade interna, é um parâmetro chave para "carregabilidade rápida".

[009] Os chamados "aerogéis de carbono" contêm superfícies internas particularmente grandes; são produzidos pela pirólise de aerogéis baseados em compostos orgânicos. Por causa da grande superfície, entretanto, materiais de eletrodo feitos com eles apresentam uma "perda de carga" relativamente alta que se manifesta substancialmente como perda irreversível durante a primeira intercalação de lítio.

[0010] São conhecidos também métodos para produzir carbono

poroso usando uma pré-forma temporária de material poroso (um chamado gábarito). Tal método está descrito em DE 29 46 688 A1, que também revela um método para produzir um produto de carbono de acordo com o tipo já mencionado. Carbono é aqui depositado nos poros de um gábarito de material de matriz inorgânico que tem uma superfície de pelo menos $1 \text{ m}^2/\text{g}$. SiO_2 gel, vidro poroso, óxido de alumínio ou outros óxidos porosos resistentes a calor são indicados como materiais de matrizes adequados para o gábarito. O material de matriz tem uma porosidade de pelo menos 40% e um tamanho médio de poro na faixa de 3 nm a 2 μm .

[0011] Carbono é aqui depositado nos poros do gábarito usando um material orgânico polimerizável que é introduzido como um líquido ou como um gás e é subsequentemente polimerizado dentro dos poros e carbonizado. Após a polimerização e carbonização o material inorgânico da matriz do gábarito é removido, e.g. por dissolução em NaOH ou ácido fluorídrico.

[0012] Isto forma um corpo moldado baseado em carbono tendo uma estrutura de poros correspondendo aproximadamente à distribuição de material do gábarito.

[0013] Facilidade de acesso às superfícies internas é, entretanto, também decisiva para uma boa e rápida capacidade de carregamento. Neste contexto, uma chamada "porosidade hierárquica" mostra-se vantajosa. Grandes superfícies podem ser providas de poros na faixa de nanômetros. Para melhorar a acessibilidade a estes poros, eles são idealmente conectados através de um sistema contínuo macroporoso de transporte.

[0014] Um monólito de carbono com tal estrutura hierárquica de poros composta de macroporos e mesoporos de acordo com o tipo mencionado está descrita na US 2005/0169829 A1. Os macroporos têm um tamanho de poro na faixa de 0,05 μm a 100 μm , preferivel-

mente na faixa de 0,8 µm a 10 µm, e os mesoporos têm um tamanho de poro na faixa de 1,8 nm a 50 nm, preferivelmente na faixa de 5 nm a 30 nm. As espessuras de parede da estrutura de esqueleto do monólito de carbono estão na faixa de 100 nm a 20 µm.

[0015] Para a preparação da estrutura hierárquica de poros é produzido um gabarito de SiO₂. Para este fim uma dispersão de glóbulos de sílica com diâmetros de 800 nm a 10 µm e de uma substância polimerizável são introduzidas em um molde no qual a dispersão é aquecida, de modo que a polimerização fornece uma sílica gel porosa que é seca após remoção do excesso de líquido e completamente polimerizada.

[0016] Os poros do gabarito de SiO₂ obtidos desta maneira são subsequentemente impregnados com uma substância precursora de carbono, a substância precursora de carbono é carbonizada para obtenção de carbono e o gabarito de SiO₂ é subsequentemente removido por dissolução com HF ou NaOH.

[0017] A fabricação do gabarito de SiO₂ conhecido consome muito tempo e material e isto é particularmente inaceitável em aplicações para artigos de consumo em massa como baterias secundárias em cujo caso baixos custos de produção são de decisiva importância.

Objetivo técnico

[0018] O objetivo da presente invenção é prover um método que permita a produção com baixo custo de um produto feito com carbono poroso.

[0019] É também objetivo da presente invenção indicar um produto de carbono poroso que tem uma estrutura hierárquica de poros e distingue-se por uma alta e rápida capacidade de carregamento, quando usado em um eletrodo de uma bateria de íon de lítio.

[0020] É também objetivo da presente invenção indicar um material de matriz para uso como um gabarito.

[0021] Quanto ao método, este objetivo, partindo de um método do tipo acima mencionado, é atingido de acordo com a invenção, preparando o gabarito com um processo de deposição de fuligem no qual um composto de partida hidrolisável ou oxidável do material de matriz é suprido a uma zona de reação e aí convertido por hidrólise ou pirólise para formar partículas de material de matriz, as partículas de material de matriz sendo aglomeradas ou agregadas e conformadas no gabarito.

[0022] No método de acordo com a invenção a produção do gabarito comprehende um processo de deposição de fuligem. Uma substância de partida líquida ou gasosa é submetida a uma reação química (hidrólise ou pirólise) e depositada a partir da fase gasosa como um componente sólido sobre uma superfície de deposição. A zona de reação é por exemplo, uma chama de queimador ou um arco elétrico (plasma). Com o auxílio de tais métodos de plasma ou CVD, que são e.g. conhecidos com os nomes de métodos OVD, VAD, MCVD, PCVD ou FCVD, vidro de quartzo sintético, óxido de estanho, nitreto de titânio e outros materiais sintéticos são produzidos em escala industrial.

[0023] É aqui essencial para a adequabilidade do material de matriz depositado para a produção de um gabarito que o material de matriz esteja presente como fuligem porosa sobre a superfície de deposição, que pode ser por exemplo, um frasco, um mandril, uma chapa ou um filtro. Isto é assegurado mantendo a temperatura da superfície de deposição tão baixa que qualquer sinterização densa do material de matriz depositado é evitada. É obtido um chamado "corpo de fuligem" ou "poeira de fuligem" como produto intermediário.

[0024] Quando comparado com o método de produção pela "via sol-gel", o método de deposição de fuligem é um método econômico que permite uma produção de baixo custo de gabaritos para corpos moldados baseados em carbono em escala industrial.

[0025] Neste método, mostrou-se vantajosa a produção de uma distribuição de massa anisotrópica do material de matriz com estrutura hierárquica de poros, por meio do processo de deposição de fuligem.

[0026] Durante a deposição em fase gasosa partículas primárias do material de matriz são formadas na zona de reação com tamanho de partículas na faixa de nanômetros; as partículas primárias aglomeram-se a caminho da superfície de deposição sendo obtidas na forma de aglomerados ou agregados mais ou menos esféricos na superfície de deposição, que serão no que segue denominados "partículas secundárias". Dependendo do local de formação na zona de reação e da rota até a superfície de deposição, as partículas secundárias são formadas por números diferentes de partículas primárias, apresentando, portanto, ampla distribuição de tamanho de partículas como regra. Cavidades e poros particularmente pequenos, na faixa de nanômetros, isto é, os chamados mesoporos, estão presentes dentro das partículas secundárias – entre as partículas primárias, ao passo que cavidades ou poros maiores são formados entre as partículas secundárias individuais.

[0027] Quando tal material de matriz é usado para produzir um gabarito, as superfícies internas dos poros e cavidades são ocupadas pela substância de partida contendo carbono durante a infiltração, de modo que a estrutura de poros do gabarito é transferida mais ou menos exatamente ao produto baseado em carbono que tem, portanto, uma estrutura hierárquica, que corresponde ao material de matriz, com uma distribuição de tamanho de poros oligomodal.

[0028] No processo de deposição de fuligem o material de matriz pode crescer na forma de pó de fuligem que é então processado adicionalmente por processos de granulação, prensagem, suspensão ou sinterização em produtos intermediários ou no gabarito. Grânulos ou flocos podem aqui ser denominados produtos intermediários. Preferi-

velmente, entretanto, o processo de deposição de fuligem compreende uma deposição em camadas das partículas de material de matriz sobre um portador em movimento em relação à zona de reação de modo a formar um corpo de fuligem.

[0029] O corpo de fuligem monolítico assim obtido, ou partes do mesmo, são diretamente usáveis como um gabarito, a estrutura monolítica facilitando a infiltração de acordo com a etapa (b) do método. A deposição em camadas das partículas de material de matriz contribui para uma distribuição de massa anisotrópica no material de matriz acabado. A razão é que o corpo de fuligem obtido por deposição em camadas das partículas de material de matriz tem obrigatoriamente uma estrutura em camadas em cujo caso a densidade entre as camadas individuais difere da densidade dentro das camadas do material de matriz. A estrutura em camadas do corpo de fuligem, ou do gabarito produzido a partir do mesmo, respectivamente, podem ser de novo encontradas no produto de carbono e manifesta-se em uma morfologia similar à placa ou similar a floco.

[0030] Neste aspecto revelou-se particularmente útil o modo de deposição em que as partículas de material de matriz são depositadas sobre a superfície lateral cilíndrica de um portador alongado girando em torno de seu eixo longitudinal formando um corpo de fuligem cilíndrico oco.

[0031] Este método de deposição em fase gasosa é geralmente conhecido como "método OVD" (outside vapor deposition -). Partículas de material de matriz são aqui depositadas sobre a superfície lateral cilíndrica de um portador girando em torno de seu eixo longitudinal, resultando em um "enrolamento em espiral" da camada de partículas de material de matriz depositada.

[0032] A distribuição em camadas da massa anisotrópica do gabarito produzido leva a uma pronunciada estrutura em camadas no pro-

duto de carbono feito com o mesmo. Devido a esta morfologia uma separação entre camadas pode facilmente ocorrer, de modo que o produto de carbono em tais casos é obtido na forma de flocos curvos (ou plaquetas ou placas), cada plaqueta tendo uma camada, mas normalmente várias camadas. Este produto de carbono é por exemplo, adequado como um material de partida para a produção do eletrodo de uma bateria de íon de lítio, e se distingue, devido a sua estrutura hierárquica de poros, por uma alta e rápida capacidade de carregamento.

[0033] Vantajosamente, as camadas de fuligem são depositadas com uma espessura média na faixa de 10 µm a 200 µm, preferivelmente na faixa de 30 µm a 100 µm.

[0034] Espessuras de camada de menos que 10 µm podem levar a uma baixa estabilidade mecânica do corpo de fuligem. No caso de camadas de fuligem tendo uma espessura superior a 200 µm, fica mais e mais difícil a sua infiltração de maneira uniforme.

[0035] É vantajoso quando um gabarito é feito com densidade relativa média na faixa de 10% a 25%, preferivelmente de menos que 20%, da densidade específica teórica do material de matriz.

[0036] Quanto menor a densidade do gabarito tanto menor a perda de material de matriz e os esforços para remover o mesmo. Com densidades médias do gabarito de menos que 10%, entretanto, uma baixa estabilidade mecânica é obtida, o que torna o manuseio do gabarito mais difícil. A densidade do gabarito poroso é e.g. determinada pela temperatura da superfície no processo de deposição de fuligem ou por pressão e/ou temperatura durante a prensagem de material particulado de matriz no gabarito.

[0037] Em uma variante preferida do método de acordo com a invenção, o material inorgânico de matriz é removido após calcinação de acordo com etapa (c) do método.

[0038] O material inorgânico só serve aqui como um esqueleto mecanicamente e termicamente estável para depositar e calcinar a substância precursora de carbono. O produto de carbono resultante é essencialmente livre de material de matriz, de modo que a área da superfície previamente ocupada por material de matriz é também livremente acessível. O produto de carbono manifesta, portanto, uma alta capacidade em aplicações em que uma grande superfície é também importante.

[0039] Em um procedimento alternativo, igualmente preferido, que visa particularmente a produção de um eletrodo para uma bateria de íon de lítio feita com o produto de carbono, é desejado que o material de matriz seja um material oxidado, e que o produto de carbono e pelo menos parte do material de matriz sejam usados como material de partida para produzir o eletrodo.

[0040] Durante curtos-circuitos em baterias de íon de lítio, reações fortemente exotérmicas e queima similar a explosão dos acumuladores pode acontecer. Uma proporção de material de matriz de material oxidado pode reduzir este risco porque estabiliza adicionalmente os eletrodos. Mostrou-se útil ser o produto de carbono finamente dividido em partículas porosas de carbono.

[0041] No método de acordo com a invenção o produto de carbono está normalmente presente como um monólito ou com morfologia similar a placa ou similar a floco e pode ser facilmente dividido em partículas menores. As partículas obtidas após a divisão apresentam uma estrutura hierárquica de poros que é devida à deposição de fuligem do gabarito e são e.g. processadas adicionalmente por meio de métodos padronizados de pasta ou suspensão em corpos ou camadas moldadas.

[0042] Preferivelmente, o material de matriz é SiO₂.

[0043] SiO₂ sintética pode ser produzida com custos relativamente

baixos em escala industrial por meio do método de deposição de fuligem usando materiais de partida baratos. O gabarito de SiO₂ resiste a altas temperaturas durante calcinação. O limite superior de temperatura é determinado pelo começo da reação de SiO₂ com carbono para formar SiC (a cerca de 1000°C). A remoção do material de matriz na forma de SiO₂ sintética de acordo com a etapa (d) do método é efetuada por dissolução química.

[0044] O processamento adicional do gabarito obtido de acordo com a etapa (a) do método é feito por meio de medidas conhecidas da técnica anterior.

[0045] Por exemplo, um pós-tratamento do gabarito pode ser vantajoso quando a superfície interna é provida com grupos funcionais. No caso de um gabarito de SiO₂ uma funcionalização é e.g. recomendada usando silanos para hidrofobização, siloxanos, silazanos ou outros materiais orgânicos. Além disso, para aumentar a superfície livre antes da infiltração de acordo com a etapa (b) do método um tratamento térmico do gabarito de SiO₂ em combinação com um revestimento contendo alumínio para conversão em zeólitas aluminossilicatadas é possível.

[0046] A infiltração dos poros do gabarito com carbono ou uma substância precursora de carbono é efetuada usando substâncias de partida fluidas (gasosas ou líquidas). Soluções de piche mesofásico ou naftol são e.g. substâncias grafíticas precursoras de carbono adequadas. Substâncias precursoras de carbono não-grafíticas são também muitas vezes usadas, e.g. sacarose, frutose ou glicose. As substâncias correspondentes são infiltradas em forma de solução no gabarito. Solventes adequados para as referidas substâncias precursoras grafíticas são e.g. clorofórmio e tetra-hidrofurano (THF), ao passo que as referidas substâncias precursoras não-grafíticas são solúveis em água.

[0047] A infiltração das substâncias precursoras no gabarito é feita

por meio de métodos conhecidos da técnica anterior; são aqui especialmente mencionados imersão, bombeamento e rotação (swiveling).

[0048] A calcinação do esqueleto de corpo verde de acordo com a etapa (c) do método é feita em alta temperatura em atmosfera gasosa sem oxigênio, se possível, ou em vácuo.

[0049] A remoção do material inorgânico da matriz de acordo com a etapa (d) do método é efetuada por dissolução química. No caso de material de matriz de SiO₂, particularmente ácidos (como ácido fluorídrico) ou bases (como hidróxido de sódio) devem ser mencionados como solventes.

[0050] Após remoção do material de matriz o corpo moldado contendo poros obtido desta maneira é lavado e seco e submetido a um possível pós-tratamento para acabamento adicional do material de base. Deve ser aqui feita particular referência a calcinação sob vácuo ou gás inerte em alta temperaturas de até 3000°C para grafitação adicional ou calcinação sob uma atmosfera oxidante em temperaturas de até cerca de 400°C para a oxidação seletiva de centros ativos não-grafíticos dentro do monólito.

[0051] Quanto ao produto de carbono, o objetivo acima mencionado foi atingido de acordo com a invenção, pois o produto de carbono do tipo inicialmente mencionado está presente em forma de flocos porosos de carbono.

[0052] Tais flocos de carbono são obtidos durante sua produção via um "método de gabarito" quando o gabarito é produzido por deposição de fuligem em camadas com base no método de acordo com a invenção. Os flocos de carbono ou plaquetas assim obtidos têm morfologia do tipo em camadas contendo uma camada de carbono, mas normalmente várias camadas individuais de carbono. Cada camada de carbono consiste de um esqueleto de carbono poroso.

[0053] Os flocos de carbono de acordo com a invenção consistem

de carbono poroso tendo uma estrutura de poros hierárquica que é obtida em virtude de sua produção por deposição em fase gasosa, como já foi explicado com maior detalhe na referência ao método de acordo com a invenção.

[0054] Eles são particularmente bem adequados para a produção dos eletrodos de baterias recarregáveis de íons de lítio tendo uma alta e rápida capacidade de carregamento. O eletrodo está presente na forma de uma camada de partículas de carbono. Nos pontos de contato entre partículas individuais discretas ocorrem resistências de transição que podem prejudicar a condução de elétrons e que podem aumentar com o envelhecimento. Os flocos de carbono de acordo com a invenção não apresentam esta desvantagem, pois não são compostos de partículas individuais discretas e móveis, mas são formados por um esqueleto de carbono ou por vários esqueletos de carbono coerentes.

[0055] O esqueleto de carbono é adequado para ocupação por nanopartículas e é assim também usável como um material de eletrodo de acumulador ou bateria, e também para as aplicações já mencionadas.

[0056] Preferivelmente, os flocos de carbono têm uma estrutura em camadas com uma espessura média de camada na faixa de 10 µm a 200 µm, preferivelmente na faixa de 30 µm a 100 µm.

[0057] A estrutura em camadas dos flocos de carbono reflete a distribuição do tipo em camadas da massa anisotrópica do gabarito de SiO₂. Espessuras de camada de menos que 10 µm podem levar a baixa estabilidade mecânica dos flocos de carbono. Flocos de carbono com uma espessura de mais de 200 µm são crescentemente não homogêneos ao longo de sua espessura.

[0058] Quando flocos de carbono são usados para produzir uma camada de eletrodo de uma bateria de íon de lítio, a espessura de camada dos flocos de carbono é idealmente da ordem de grandeza da

espessura da camada de eletrodo. Isto evita ou reduz resistências de transição entre partículas discretas menores de carbono.

[0059] Para a produção de tal camada de eletrodo, os flocos de carbono são dispersos em um líquido e processados adicionalmente por meio de métodos conhecidos na camada de carbono poroso.

[0060] Quanto ao uso como um gabarito para fazer um produto de carbono poroso, o objetivo acima mencionado é atingido de acordo com a invenção pelo uso de um corpo de fuligem de SiO₂ para este fim.

[0061] SiO₂ sintética pode ser produzida com custos relativamente baixos em escala industrial por meio do método de deposição de fuligem usando materiais de partida baratos. Corpos de fuligem de SiO₂ sintética se distinguem por uma resistência térmica alta e por uma distribuição de poros anisotrópica que os tornam diretamente adequados para uso como um gabarito.

Modalidade

[0062] A invenção será agora explicada mais detalhadamente com referência a uma modalidade e um desenho. Em detalhe,

[0063] a figura 1 mostra um aparelho para produzir um corpo de fuligem de SiO₂ em uma ilustração esquemática;

[0064] a figura 2 mostra uma fotografia CT de um corpo de fuligem em uma vista tirada na direção do eixo longitudinal do corpo de fuligem;

[0065] a figura 3 mostra uma fotografia SEM de um gabarito na forma de um corpo de fuligem de SiO₂ com estrutura hierárquica de poros;

[0066] a figura 4 mostra uma fotografia SEM do corpo de fuligem de SiO₂ com uma ampliação de 10x em comparação com a Figura 3;

[0067] a figura 5 mostra uma fotografia SEM de um produto de carbono obtido usando o corpo de fuligem de acordo com a figura 3; e

[0068] a figura 6 mostra um diagrama da distribuição de tamanho de poros do produto de carbono de acordo com a figura 4, determinada por porosimetria de mercúrio.

[0069] O aparelho mostrado na **figura 1** serve para produzir um corpo de fuligem de SiO_2 . Vários queimadores de chama de hidrólise 2 são dispostos em série ao longo de um tubo portador 1 de óxido de alumínio. Os queimadores de chama de hidrólise 2 são montados em um bloco de queimadores 3 que é movido para diante e para trás paralelamente ao eixo longitudinal 4 do tubo portador 1 entre dois pontos de retorno que são estacionários em relação ao eixo longitudinal 4, e móveis em uma direção perpendicular ao mesmo, como ilustrado pelas setas direcionais 5 e 6. Os queimadores 2 consistem de vidro de quartzo; sua distância mútua é 15 cm.

[0070] Cada um dos queimadores de chama de hidrólise 2 tem uma chama de queimador 7 cuja direção de propagação principal 8 é perpendicular ao eixo longitudinal 4 do tubo portador 1. Com o auxílio dos queimadores de chama de hidrólise 2 partículas de SiO_2 são depositadas sobre a superfície lateral cilíndrica do tubo portador 1 que gira em torno de seu eixo longitudinal 4, de modo que o branco (blank) 11 é formado camada por camada com um diâmetro externo de 400 mm As camadas individuais de fuligem de SiO_2 têm uma espessura média de cerca de 50 μm .

[0071] Cada um dos queimadores de chama de hidrólise 2 é alimentado com oxigênio e hidrogênio, como gases de queimador, e com SiCl_4 , como material de alimentação, para a formação das partículas de SiO_2 . O bloco de queimadores 3 é aqui alternado com uma amplitude de duas distâncias de queimador (i.e., 30 cm). Durante o processo de deposição uma temperatura média de cerca de 1200°C pode ser observada sobre a superfície do branco (blank) 12.

[0072] Após o término do processo de deposição, um tubo de fuli-

gem de SiO₂ porosa (tubo de fuligem) com um comprimento de 3 m, um diâmetro externo de 400 mm e um diâmetro interno de 50 mm é obtido. A temperatura durante o processo de formação do corpo de fuligem é mantida em valor comparativamente baixo de modo que o material de fuligem de SiO₂ tem uma pequena densidade média relativa de 22% (com base na densidade de vidro de quartzo 2,21 g/cm³).

[0073] O tubo de fuligem é submetido a exame por CT (computer tomography-tomografia computadorizada). O tubo de fuligem é penetrado ao longo de seu comprimento por raios X. As imagens obtidas permitem afirmações quantitativas e qualitativas sobre a distribuição da massa de SiO₂ e intensidade e homogeneidade da estrutura em camadas axial e radial do tubo de fuligem.

[0074] A **figura 2** mostra a imagem CT correspondente. Nesta técnica de imagem, áreas de uma densidade relativamente alta aparecem como áreas superficiais brilhantes. Com base em diferenças de brilhância distintas podem ser claramente observadas camadas estendendo-se paralelas uma com a outra com uma espessura de camada de cerca de 50 µm.

[0075] As fotos SEM do corpo de fuligem de acordo com as **figuras 3 e 4** mostram uma estrutura de esqueleto com muitos poros e cavidades coerentes de diferentes tamanhos. Como pode ser visto de modo particularmente claro na figura 4, a estrutura de esqueleto é composta de partículas secundárias de SiO₂ individuais esféricas e intercrescidas. Estas formam uma superfície finamente fissurada, através da qual cavidades maiores estendem-se na forma de canais. Uma medição da área superficial interna específica de acordo com o método BET (DIN ISO 9277, May 22003) mostra valores de cerca de 20 m²/g.

[0076] O corpo de fuligem é usado como um gabarito para a produção de carbono poroso. O corpo de fuligem é aqui introduzido em

um banho de imersão de uma solução de piche mesofásico em THF. O material impregnado é subsequentemente seco. Estas etapas de impregnação e secagem são repetidas até não existir mais um volume de poros livre de qualquer significância.

[0077] O esqueleto de corpo verde resultante, consistindo de corpo de fuligem e camadas de piche seco, é calcinado por aquecimento em nitrogênio. Uma estrutura de esqueleto compósita de vidro de quartzo e carbono que tem uma área superficial específica (BET) de cerca de 100 m²/g é formada. O aumento da área superficial específica quando comparada com a do corpo de fuligem de SiO₂ pode ser devido a uma estruturação fina da cobertura de carbono.

[0078] O material de matriz de SiO₂ é removido introduzindo o corpo de fuligem impregnado em um banho de ácido fluorídrico. Depois que o esqueleto de SiO₂ foi removido, o corpo moldado assim obtido e que consiste de carbono poroso é lavado e seco e submetido a uma etapa de calcinação adicional sob vácuo a uma temperatura de cerca de 2500°C para grafitização adicional.

[0079] O produto de carbono assim obtido tem uma configuração em camadas similar a grafita e é composto de várias camadas de estruturas similares a placa ou similares a floco que são curvadas e podem ser facilmente esmagadas. As camadas individuais similares a papel que tem uma espessura média de cerca de 50 µm são devidas à estrutura em camadas original do corpo de fuligem de SiO₂.

[0080] A foto SEM da **figura 5** mostra a estrutura de poros do corpo moldado de carbono poroso resultante. Ela mostra impressões negativas das partículas secundárias esféricas originais de SiO₂ e é também de outras maneiras similar à estrutura de poros do gabarito. Distingue-se particularmente por uma estrutura hierárquica de poros, com muitos canais de poros relativamente grandes (macroporos) que se estendem através de uma estrutura superficial finamente fissurada.

Uma medição da área superficial interna específica de acordo com o método BET fornece valores de medição de aproximadamente 200 m²/g, isto é, cerca de duas vezes a área superficial específica do corpo composto de carbono e vidro de quartzo.

[0081] O diagrama da **figura 6** mostra a distribuição de tamanho de poros do carbono poroso. O volume cumulativo de poros Vc em [cm³/g] é mostrado na ordenada da esquerda e o volume relativo de poros V em [%] na ordenada da direita contra o diâmetro de poro D em [nm]. Deve ser levado em consideração que os resultados da medição ilustrada foram obtidos por porosimetria de mercúrio. A técnica é baseada na intrusão do mercúrio líquido não molhado no sistema poroso sob pressão. Este método provê informação confiável sobre a distribuição de tamanho de poros, o volume de poros, a densidade aparente e a densidade verdadeira na faixa de macroporos até grandes mesoporos, mas não para poros na faixa de nanômetros.

[0082] Pode ser visto que o carbono poroso se distingue por uma ampla distribuição de tamanho de poros na faixa de 5 nm a 100 000 nm e mostra um máximo em um tamanho de poro de cerca de 400 nm. A área superficial interna específica determinada é de cerca de 27 m²/g. A discrepância em relação ao valor determinado de acordo com método BET de cerca de 200 m²/g pode ser explicada porque os poros na faixa de nanômetros que constituem a maior proporção relativamente à área superficial interna total não podem ser considerados por esta medição.

[0083] Este produto de carbono é usado como um material de partida para a produção de um eletrodo de uma bateria recarregável de íon de lítio. Para este fim é cominuído e recebido em uma dispersão e é processado com o auxílio de métodos padronizados para formar o eletrodo. A morfologia similar a placa ou similar a floco das partículas e sua ampla distribuição de tamanhos de poro bem como a estrutura hi-

erárquica de poros são aqui mantidas. Isto é, uma pré-condição para uma alta e rápida capacidade de carregamento da bateria de íon de lítio.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para produzir um produto poroso de carbono, compreendendo as seguintes etapas de método:

(a) produzir um gabarito monolítico de material de matriz inorgânico que apresenta poros interconectados,

(b) infiltrar os poros do gabarito com carbono ou uma substância precursora de carbono formando um esqueleto de corpo verde contendo carbono cercado por material de matriz, e

(c) calcinar o esqueleto de corpo verde formando o produto poroso de carbono,

caracterizado pelo fato de que a preparação do gabarito compreende um processo de deposição de fuligem, no qual um composto de partida hidrolisável ou oxidável do material de matriz é suprido a uma zona de reação e ali convertido por hidrólise ou pirólise para formar partículas de material de matriz, as partículas de material de matriz são aglomeradas ou agregadas e conformadas no gabarito.

2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que uma distribuição de massa anisotrópica do material de matriz com estrutura hierárquica de poros é produzida por meio do processo de deposição de fuligem.

3. Método de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o processo de deposição de fuligem compreende uma deposição em camadas das partículas de material de matriz sobre um portador em movimento em relação à zona de reação de modo a formar um corpo de fuligem.

4. Método de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que as partículas de material de matriz são depositadas sobre uma superfície lateral cilíndrica de um portador alongado girando em torno de seu eixo longitudinal formando um corpo de fuligem cilíndrico oco.

5. Método de acordo com a reivindicação 3 ou 4, caracterizado pelo fato de que camadas de fuligem são depositadas com uma espessura média na faixa de 10 µm a 200 µm, preferivelmente na faixa de 30 µm a 100 µm.

6. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato que o produto de carbono é obtido na forma de flocos de carbono poroso.

7. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que um gabarito é produzido com uma densidade relativa média na faixa de 10% a 25%, preferivelmente menos de 20%, da densidade específica teórica do material de matriz.

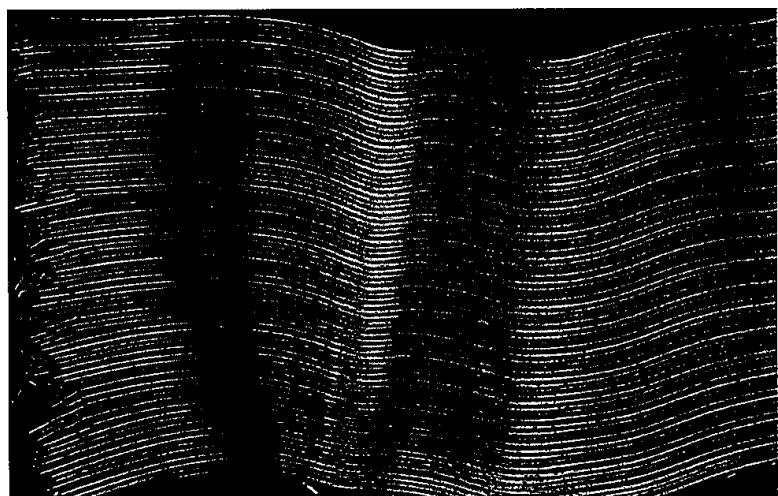
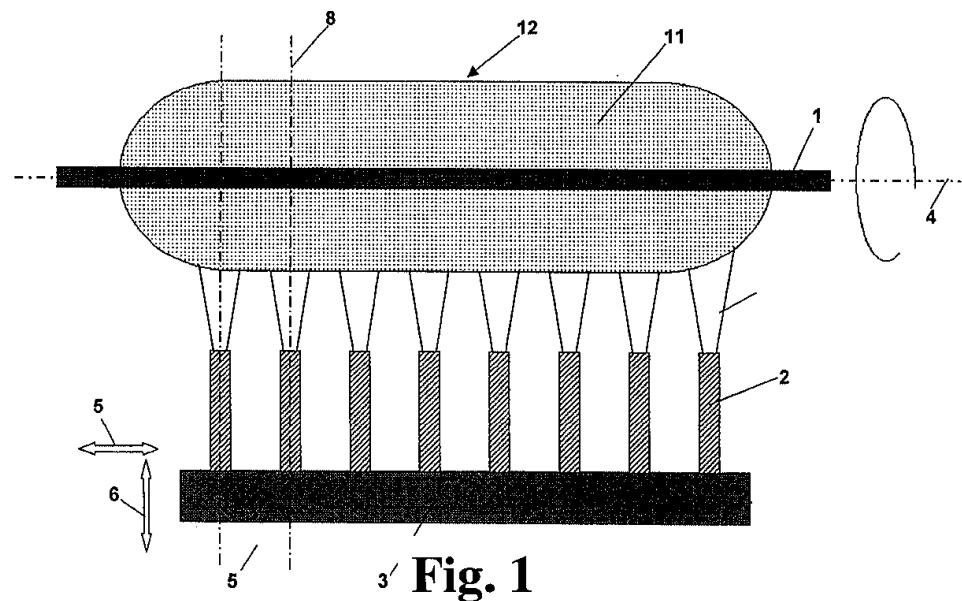
8. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o material inorgânico de matriz é removido após a calcinação de acordo com a etapa (c) do método.

9. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que o material de matriz é um material oxidado, e que o produto de carbono e pelo menos uma parte do material de matriz são usados como material de partida para produzir um eletrodo para uma bateria de íon de lítio.

10. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o produto de carbono está dividido em carbono finamente dividido de partículas porosas.

11. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o material de matriz é SiO₂.

12. Uso de um corpo de fuligem de SiO₂, caracterizado pelo fato de ser como gabarito para produzir um produto de carbono poroso.



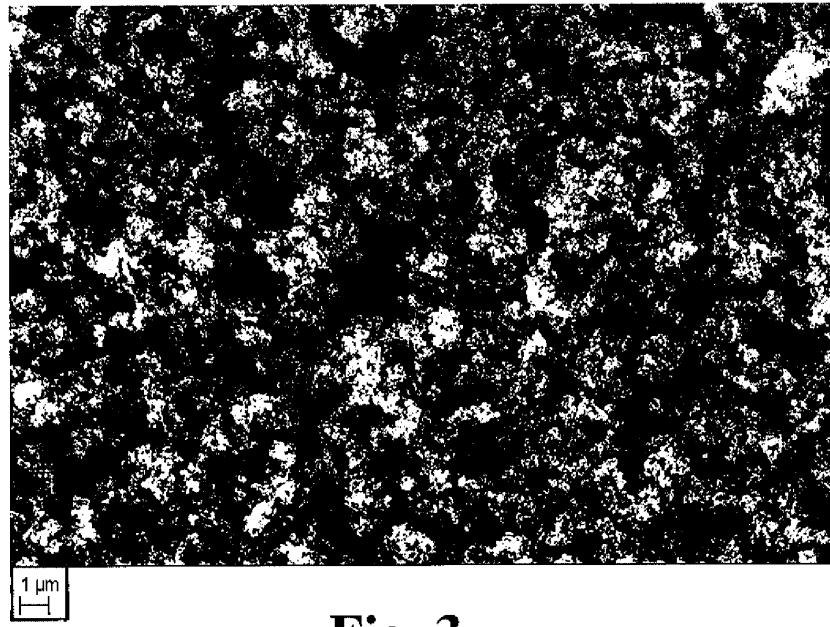


Fig. 3

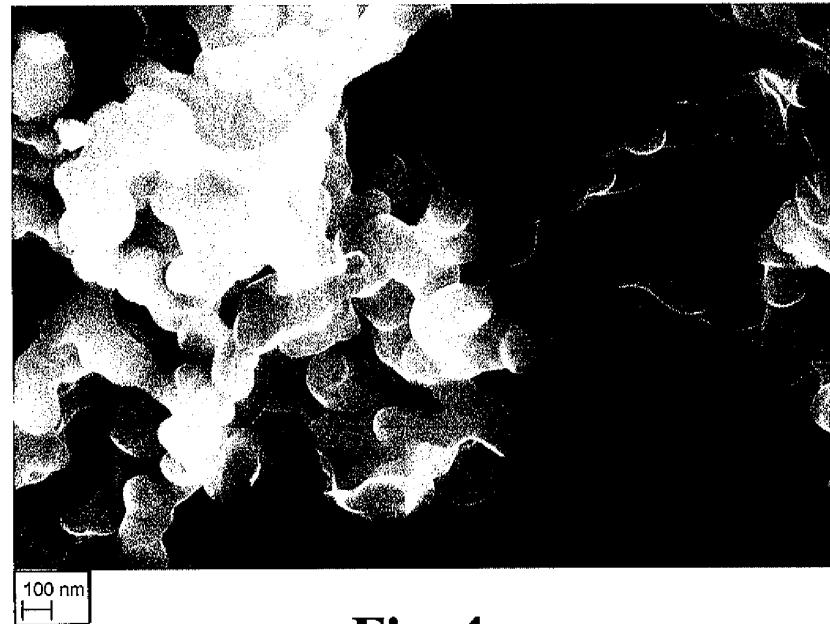


Fig. 4

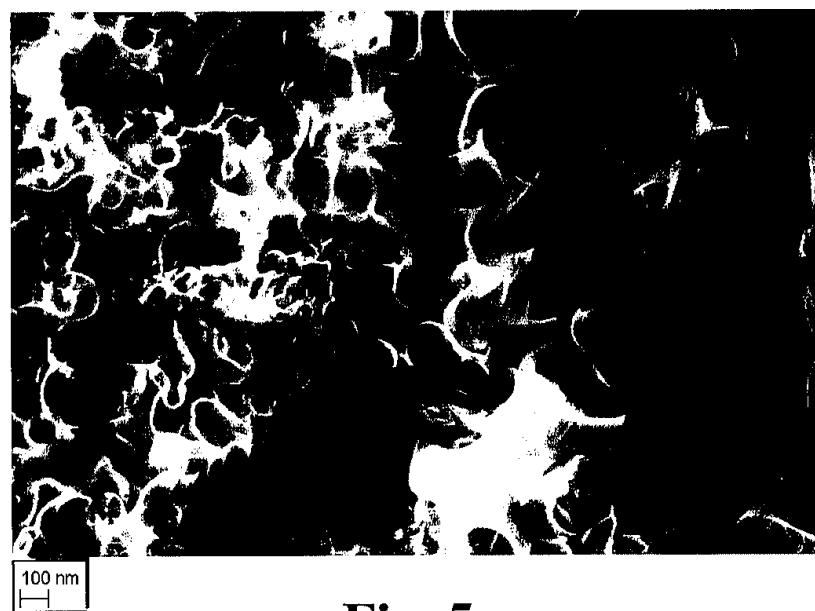


Fig. 5

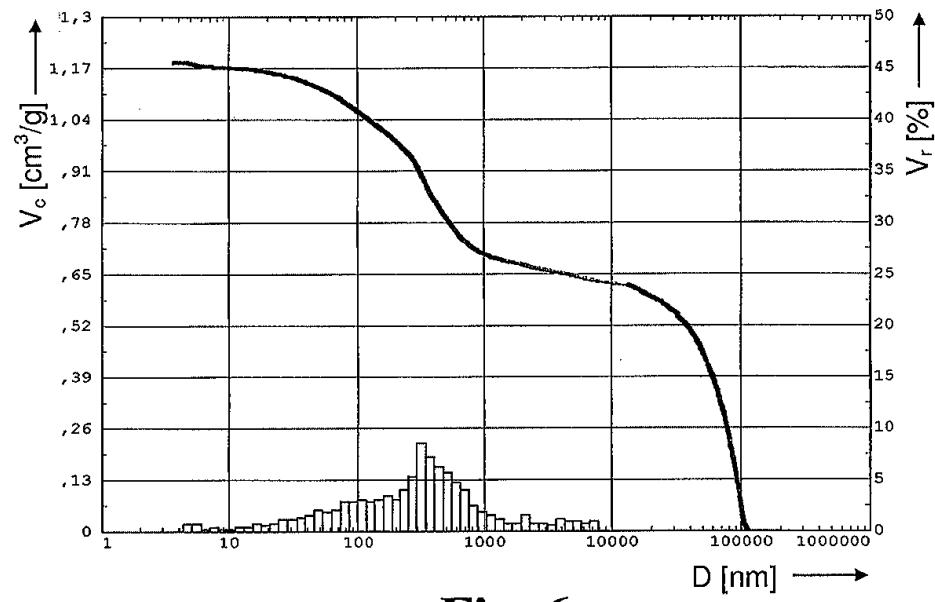


Fig. 6