

(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
11. August 2022 (11.08.2022)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2022/167450 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C08G 8/22 (2006.01) C01B 32/00 (2017.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2022/052406
- (22) Internationales Anmeldedatum:
02. Februar 2022 (02.02.2022)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
A 60034/2021 02. Februar 2021 (02.02.2021) AT
- (72) Erfinder; und
- (71) Anmelder: SALIHOVIC, Miralem [AT/AT]; Weiglhofstraße 3/13, 5400 Hallein (AT). ELSÄSSER, Michael [DE/AT]; Ahauerweg 62, 5400 Hallein (AT).
- (74) Anwalt: KLIMENT & HENHAPEL PATENTANWÄLTE OG; Gonzagagasse 15, 1010 Wien (AT).
- (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A CARBON-CONTAINING MOLDED BODY

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES KOHLENSTOFFHALTIGEN FORMKÖRPERS

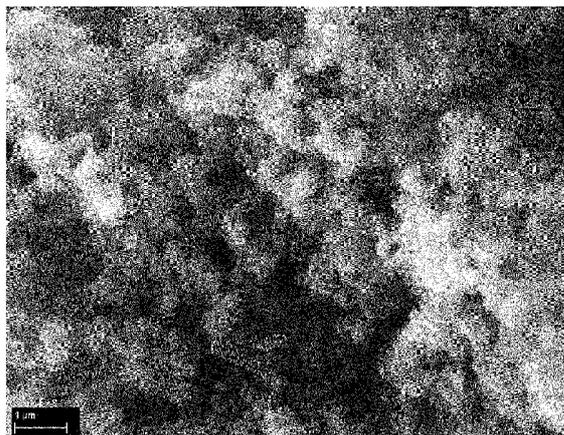
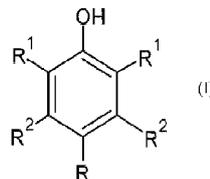


Fig. 1

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a carbon-containing molded body using a sol gel process, having the following steps: - providing a suspension of a two-dimensional and/or three-dimensional polymer template in an organic solvent; - adding a phenyl compound of the formula (I) to the suspension, wherein R is hydrogen, a C1-C4 alkyl, hydroxy, or carboxy group, preferably hydrogen or a C1-C4 alkyl group, R1 is hydrogen, a hydroxy group, or a carboxy group, preferably hydrogen, and R2 is hydrogen, a hydroxy group, or a carboxy group, preferably a hydroxy group or a carboxy group, with the proviso that at least one R1 is hydrogen and if R, R1, and R2 are not all hydrogen, at least R or one R1 or one R2 is a hydroxy group or a carboxy group, and forming a sol; - adding an aldehyde compound of the formula RCHO, where R is selected from the group consisting of H, C1-C4 alkyl, formyl,

WO 2022/167450 A1

GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, 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)

3-formylpropyl, and furan-2-yl; - adding an organic catalyst and stirring the mixture in order to form a gel; - aging the gel, and - drying and carbonizing the gel in order to obtain the molded body.

(57) Zusammenfassung: Ein Verfahren zur Herstellung eines kohlenstoffhaltigen Formkörpers mittels Sol-Gel-Prozess umfasst die folgenden Schritte: - Bereitstellen einer Suspension eines zweidimensionalen und/oder dreidimensionalen Polymertemplats in einem organischen Lösungsmittel; - Hinzufügen einer Phenyl Verbindung der Formel (I) zur Suspension wobei R Wasserstoff, eine C1-C4-Alkyl-, Hydroxy- oder Carboxygruppe, vorzugsweise Wasserstoff oder eine C1-C4- Alkylgruppe, ist, R1 Wasserstoff, eine Hydroxy- oder Carboxygruppe, vorzugsweise Wasserstoff, ist, R2 Wasserstoff, eine Hydroxy- oder Carboxygruppe, vorzugsweise eine Hydroxy- oder Carboxygruppe, ist, mit der Maßgabe, dass mindestens ein R1 Wasserstoff ist, und wenn nicht alle R, R1, R2 Wasserstoff sind, mindestens R oder ein R1 oder ein R2 eine Hydroxy- oder Carboxygruppe ist, und Bilden eines Sols; - Hinzufügen einer Aldehydverbindung der Formel RCHO, wobei R ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus H, C1-C4- Alkyl, Formyl, 3-Formylpropyl und Furan-2-yl; - Hinzufügen eines organischen Katalysators und Rühren der Mischung zur Bildung eines Gels; - Altern des Gels, und - Trocknen und Carbonisieren des Gels, um den Formkörper zu erhalten.

Verfahren zur Herstellung eines kohlenstoffhaltigen Formkörpers

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines kohlenstoffhaltigen Formkörpers mittels Sol-Gel-Prozess sowie einen durch das Verfahren erhältlichen kohlenstoffhaltigen Formkörper. Weiters betrifft die Erfindung einen monolithischen kohlenstoffhaltigen Formkörper.

Der Sol-Gel-Prozess ist ein Verfahren zur Erzeugung fester Materialien aus kolloidalen Dispersionen, den sogenannten Solen. Das Prinzip dieses Verfahrens beruht auf einer sauer oder basisch katalysierten Hydrolyse der Ausgangsmaterialien, auch als Präkursoren bezeichnet, und dem anschließenden Gelieren durch Kondensationsreaktionen. Dabei geht das ursprünglich flüssige Sol durch die Bildung eines Netzwerks von Präkursorpartikeln in einen gelartigen Zustand über. Das so erhaltene Gel, das aus einem Gelgerüst und dem von ihm eingeschlossenen Lösungsmittel besteht, wobei jedoch alle Poren miteinander in Verbindung stehen, wird anschließend getrocknet.

Bei einer Trocknung bei Normaldruck schrumpft der Gelkörper stark, weil das Lösungsmittel Poren in nanoskaliger Größenordnung (Mesoporen) benetzt und dadurch hohe Kapillarkräfte auf das Gelnetzwerk wirken (Kelvingleichung), welche bei der Entfernung des Lösungsmittels das Gelgerüst mechanisch verformen. Reaktive, nicht-gelierte Gruppen sich berührender Gelpartikel kondensieren so miteinander, wodurch sich die ursprüngliche Dichte und Mikrostruktur des Gels verändert. Ein derart getrocknetes Gel wird als Xerogel bezeichnet.

Wird die Porenflüssigkeit von Gelen durch Erhöhung von Druck und Temperatur in den überkritischen Zustand gebracht, verliert sie ihre Oberflächenspannung und es wirken keine Kapillarkräfte auf das Gelnetzwerk mehr, wodurch das Lösungsmittel ohne Materialverformung entfernt werden kann. Eine solche überkritische Trocknung liefert dann die sogenannten Aergele, die hochporöse Festkörper sind und zu einem Großteil ihres Volumens aus Poren bestehen, deren Größe im Nanometerbereich liegt.

Bekanntes Aergele sind zum Beispiel Siliziumdioxid-, Titandioxid- und Aluminiumoxid-Aergele und organische Resorcin-Formaldehyd-Aergele. Aufgrund ihrer besonders vorteilhaften elektrochemischen Eigenschaften sind seit einigen Jahren Kohlenstoff-Aergele von besonderem Interesse.

Die Herstellung von kohlenstoffhaltigen Aerogelen ist im Stand der Technik bekannt. So wurde 1989 von R.W. Pekala ein Verfahren zur Herstellung eines Kohlenstoff-Aerogels aus den Präkursoren Resorcin und Formaldehyd vorgeschlagen (Journal of Materials Science, 1989, 24, 3221-3227). Resorcin wird dabei in wässriger Lösung mit Formaldehyd zur Reaktion gebracht, um ein vernetztes Polymer zu erhalten, das nachfolgend carbonisiert wird.

Kohlenstoff-Aerogele bestehen typischerweise aus einem Netzwerk aus amorphen Kohlenstoffpartikeln in Nano- bis Mikrometergröße und weisen eine sehr hohe spezifische Oberfläche ($> 500 \text{ m}^2/\text{g}$) bei einer sehr geringen Dichte ($< 0,1 \text{ g}/\text{cm}^3$) auf. Aufgrund dieser Eigenschaften finden Kohlenstoff-Aerogele typischerweise Anwendung als Elektrodenmaterialien, z.B. in Superkondensatoren und Batterien, oder beispielsweise als Katalysatorträger in Brennstoffzellen.

Der typische im Stand der Technik beschriebene Sol-Gel-Prozess von Kohlenstoff-Aerogelen besteht aus den folgenden vier Schritten:

- (1) Gelierung
- (2) Alterung
- (3) Trocknung
- (4) Carbonisierung

Der dritte Schritt des Herstellungsprozesses, die Trocknung, wird herkömmlicherweise dadurch vorgenommen, dass zuerst das im nassen Gel (Aquagel) befindliche Lösungsmittel, zumeist Wasser, einen Lösungsmittelaustausch erfährt. Das flüssige Ersatzlösungsmittel, z.B. Aceton, etc., wird durch überkritisches CO_2 und dann durch Luft ersetzt. Die überkritische Trocknung hat jedoch den Nachteil, dass sie spezifische Druckbehälter unter sehr hohen Drücken ($>100 \text{ bar}$) erfordert. Zudem ist der Trocknungsprozess zeitaufwendig und kostenintensiv.

Nasse Gele des Sol-Gel-Prozesses können zwar grundsätzlich auch unterkritisch getrocknet werden, die dabei erhaltenen Xerogele besitzen im Vergleich zu Aerogelen jedoch deutlich höhere Dichten ($> 0,3 \text{ g}/\text{cm}^3$) und geringere spezifische Oberflächen ($\ll 500 \text{ m}^2/\text{g}$).

Die EP 2080736 B beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoff-Aerogelen, bei dem ein Mono- und/oder Polyhydroxybenzol, ein Aldehyd und ein Katalysator in einem Reaktor

bei einer Temperatur von 75-200°C und einem Druck von 80-2400 kPa zur Reaktion gebracht werden und das Reaktionsgemisch anschließend in eine Säure gesprüht wird. Nach Trocknung und Carbonisierung wird ein feinteiliges Aerogel mit einer Partikelgröße < 1 µm erhalten.

Aus der US 4997804 sind Kohlenstoff-Aerogele, hergestellt aus Resorcin-Formaldehyd, Hydrochinon-Resorcin-Formaldehyd, Phloroglucinol-Resorcin-Formaldehyd und Catechol-Resorcin-Formaldehyd, bekannt. Bei diesem Verfahren entstehen makroskopische Formkörper, deren Volumen und Form durch die Reaktorgeometrie bestimmt wird.

Die CN 104528891 B beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines dreidimensional geordneten makroporösen Fe₂O₃/Kohlenstoff-Aerogels und dessen Anwendung als Elektrodenmaterial. Zur Herstellung des Trägermaterials werden Resorcin und Formaldehyd mit Natriumcarbonat über einen Sol-Gel-Prozess in Wasser geliert, das Lösungsmittel gegen Aceton ausgetauscht, das Gel bei Raumtemperatur getrocknet und dann carbonisiert. Das erhaltene Kohlenstoff-Aerogel wird mit einer Emulsion von monodispersen Polystyrolkugeln mit einem Durchmesser von 500 nm imprägniert und das Lösungsmittel entfernt. Das mit den Polystyrol-Template versehene Aerogel wird mit einer Lösung von Eisennitrat in Ethanol versetzt, das Ethanol abgedampft und der Formkörper zur Entfernung des Polystyrols kalziniert.

Von M. Salihovic et al. (Carbon 153 (2019), 189-195) wird ein Verfahren zur Herstellung monolithischer Kohlenstoff-Aerogele beschrieben, bei dem Polystyrolkugeln als Template im Sol-Gel-Prozess eingesetzt werden. Die PS-Kugeln werden vom Resorcin beschichtet und polykondensieren nach Zugabe des Formaldehyds zu einem Gel, das nach Trocknung und Carbonisierung in einem monolithischen Festkörper resultiert, der ausschließlich aus Hohlkugeln aufgebaut ist (Kohlenstoff Spherocele). Die Trocknung wird auch bei diesem Verfahren nach Lösungsmittelaustausch bei überkritischen Bedingungen vorgenommen.

Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von kohlenstoffhaltigen Formkörpern mittels Sol-Gel-Prozess bereitzustellen, das ein schnelleres und kostengünstigeres Trocknen ermöglicht und zu Kohlenstoff-Formkörpern mit einer hohen spezifischen Oberfläche und einer geringen Dichte führt. Das Verfahren soll insbesondere auch die Inkorporierung von Metallspezies in die Formkörper gestatten, d.h. die Herstellung von "hybriden" Formkörpern.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung von kohlenstoffhaltigen Formkörpern, die eine hohe spezifische Oberfläche, eine geringe Dichte und gute Eigenschaften in Bezug auf

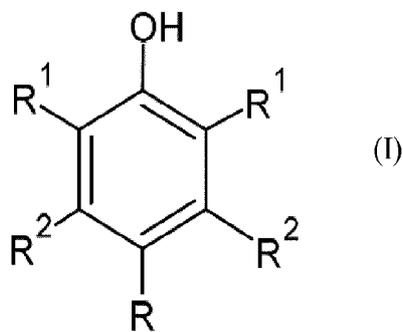
elektrische Kapazität und Ladungsraten aufweisen. Insbesondere sollen auch Formkörper verfügbar sein, die Metalle in ihrem Festkörpernetzwerk integriert haben.

Weitere Aufgaben und Vorteile der Erfindung werden aus der nachfolgenden Beschreibung ersichtlich.

Diese Aufgaben werden erfindungsgemäß durch den Gegenstand der unabhängigen Patentansprüche gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindungen sind in den Unteransprüchen gekennzeichnet. Der Wortlaut sämtlicher Ansprüche wird hiermit durch Bezugnahme zum Inhalt dieser Beschreibung gemacht. Die Erfindungen umfassen auch alle sinnvollen und insbesondere alle erwähnten Kombinationen von unabhängigen und/oder abhängigen Ansprüchen.

Gegenstand der Erfindung ist in einem ersten Aspekt ein Verfahren zur Herstellung eines kohlenstoffhaltigen Formkörpers mittels Sol-Gel-Prozess, umfassend die folgenden Schritte:

- Bereitstellen einer Suspension eines zweidimensionalen und/oder dreidimensionalen Polymertemplats in einem organischen Lösungsmittel;
- Hinzufügen einer Phenylverbindung der Formel (I) zur Suspension



wobei

R Wasserstoff, eine C1-C4-Alkyl-, Hydroxy- oder Carboxygruppe, vorzugsweise Wasserstoff oder eine C1-C4-Alkylgruppe, ist,

R1 Wasserstoff, eine Hydroxy- oder Carboxygruppe, vorzugsweise Wasserstoff, ist,

R2 Wasserstoff, eine Hydroxy- oder Carboxygruppe, vorzugsweise eine Hydroxy- oder Carboxygruppe, ist,

mit der Maßgabe, dass

mindestens ein R1 Wasserstoff ist, und

wenn nicht alle R, R1, R2 Wasserstoff sind, mindestens R oder ein R1 oder ein R2 eine Hydroxy- oder Carboxygruppe ist,
und Bilden eines Sols;

- Hinzufügen einer Aldehydverbindung der Formel RCHO, wobei R ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus H, C1-C4-Alkyl, Formyl, 3-Formylpropyl und Furan-2-yl;
- Hinzufügen eines organischen Katalysators und Rühren der Mischung zur Bildung eines Gels;
- Altern des Gels, und
- Trocknen und Carbonisieren des Gels, um den Formkörper zu erhalten.

Die Erfindung bedient sich eines Sol-Gel-Prozesses, bei dem anstelle von Wasser ein organisches Lösungsmittel als Gelierungsmedium verwendet wird. Hierdurch kann der im Herstellungsprozess von Aerogelen typische Lösungsmittelaustausch und die nachfolgende überkritische Trocknung vermieden werden, woraus sich entsprechende Zeit- und Kostenvorteile ergeben.

Die Herstellung des kohlenstoffhaltigen Formkörpers erfolgt, indem die Präkursoren (Phenylverbindung und Aldehydverbindung) zunächst auf, in demselben organischen Lösungsmittel dispergierte, Polymertemplate beschichtet werden und durch Starten der Polymerisation durch Zugabe eines Katalysators anschließend zu einem Gel polykondensieren.

Das Rühren des Sols nach Zugabe des Katalysators erfolgt zweckmäßigerweise bei konstanter Rührgeschwindigkeit, z.B. für zumindest 5 Minuten.

Das so erhaltene Gel wird dann gealtert, z.B. typischerweise über mindestens einen Tag, und anschließend getrocknet, bei unterkritischen Bedingungen insbesondere bei Umgebungsbedingungen, und zu einem Kohlenstoff-Festkörper carbonisiert, wobei das Polymertemplat thermisch entfernt wird.

Netzwerkbauteile von typischen Kohlenstoff-Aerogelen, welche durch herkömmliche Sol-Gel-Systeme hergestellt werden, besitzen im Allgemeinen eine polydisperse Partikelgrößenverteilung in nanoskaliger Größenordnung, da die Reaktionskinetik des Sol-Gel-Prozesses nicht jedes einzelne Netzwerkbauteil steuert, sondern das Verhalten von Netzwerkbauteil-Agglomeraten. Dadurch entstehen amorphe Partikel- und Netzwerkgeometrien in monolithischen oder partikulären Formkörpern. Der erfindungsgemäße Einsatz von Templaten erlaubt dagegen eine zielgerichtete Steuerung der finalen Morphologie der Netzwerkbauteile, nämlich in Form des Abbilds des Templats, z.B. durch Templatgröße und Konzentration.

Die erfindungsgemäße Verwendung des organischen Lösungsmittels und der Polymertemplate ermöglicht eine unterkritische Trocknung und direkte Carbonisierung von nassen Gelen, unter Beibehaltung der für Kohlenstoffaerogele typischen Materialeigenschaften, insbesondere niedrige Dichte (z.B. $< 0,1 \text{ g/cm}^3$) und/oder hohe spezifische Oberfläche ($> 500 \text{ m}^2/\text{g}$) und elektrische Leitfähigkeit. Diese Eigenschaften machen die hergestellten Formkörper besonders interessant für einen Einsatz in Energiespeichersystemen, z.B. Batterien, Superkondensatoren, Brennstoffzellen, und als Adsorptionsmaterialien, z.B. bei der Reinigung von Abwässern von Schwermetallen oder für die Adsorption von Gasen.

Alternativ kann die Trocknung natürlich auch unter überkritischen Bedingungen, z.B. mit CO_2 , durchgeführt werden, eine solche Vorgehensweise ist jedoch aus den oben genannten vorteilhaften Gründen gar nicht erforderlich.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist das Polymer des Templats ein Thermoplast, vorzugsweise eine aromatische Polymerverbindung mit delokalisierten π -Elektronen, besonders bevorzugt Polystyrol.

Die für das Templat verwendbaren Polymere unterliegen keinen signifikanten Einschränkungen, Voraussetzung ist jedoch, dass sie thermisch entfernbar sind, d.h. mittels Pyrolyse (Carbonisierung) entfernt werden können. Besonders gute Beschichtungsergebnisse zeigen sich, wenn die Phenylverbindung und das Kunststofftemplat eine ähnliche Molekularstruktur aufweisen, z.B. beide aromatische Eigenschaften besitzen. Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden zu sein, wird angenommen, dass in diesem Fall die Template durch einen Beschichtungsmechanismus über π - π -Wechselwirkungen von der Phenylverbindung besonders leicht umhüllt werden können.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Polymertemplate weisen eine variable Form auf, die zwei- oder dreidimensional sein kann. Nach einer bevorzugten Ausführungsform ist das Templat faserförmig und/oder kugelförmig und weist vorzugsweise ausschließlich eine Kugelform auf, besonders bevorzugt mit einem Durchmesser im Bereich von 25-1000 nm.

Durch die erfindungsgemäßen Polymertemplate ist es möglich, poröse Formkörper bereitzustellen, deren Netzwerkbauteile, im Nanometerbereich, ausschließlich aus hohlen Abbildungen der eingesetzten Templatagenzien bestehen. Diese Kohlenstoffmaterialien sind vorteilhaft als Elektrodenmaterial in elektrochemischen Batterien oder Kondensatoren einsetzbar.

Werden Hohlkugeln als Ausführungsform der Polymertemplate eingesetzt, bietet der bereitgestellte Innenraum zwei wesentliche Vorteile: (1) mechanische Stabilität während elektrochemischer Belastung und dadurch eine erhöhte Zyklusfähigkeit (Ladung/Entladung von Ionen oder Elektronen) (2) Möglichkeit der Inkorporierung von Metallspezies in die Formkörper, d.h. die Herstellung von "hybriden" Formkörpern für eine verbesserte elektrochemische Leistung oder die Bereitstellung von Minireaktorzellen.

Die Konzentration der Polymertemplate im organischen Lösungsmittel, das gleichzeitig als flüssige Phase der Suspension dient, liegt vorzugsweise im Bereich von 0,05-20 Massen%.

Durch Polykondensation der auf den Templaten beschichteten Präkursoren bildet sich ein Festkörpernetzwerk aus, das den Formkörper bei der Trocknung stabilisiert und eine Schrumpfung hintanhält. Besonders ausgeprägt ist dieser Effekt bei dreidimensionalen, insbesondere kugelförmigen Templaten. Die Porenstruktur der mit derartigen Templaten hergestellten Formkörper enthält Makroporen im μm -Bereich, die dem Formkörper ein reversibel kompressibles Verhalten verleihen, sowie mikroporöse Hohlkugelmwände, die eine Zugänglichkeit des Kugellinneren erlauben.

In einer bevorzugten Ausgestaltung des Verfahrens erfolgt das Trocknen und Carbonisieren (Pyrolysieren) des Gels gleichzeitig in einem einzigen Schritt, vorzugsweise bei einer Temperatur von 600-1200°C. So kann die Carbonisierung beispielsweise bei 800°C in einem Röhrenofen unter Argon-Atmosphäre bei 75 Nl/h vorgenommen werden.

Im Unterschied zum Stand der Technik ist erfindungsgemäß eine direkte Pyrolyse von nassen Gelen möglich, wobei im Vergleich zu einem überkritisch getrockneten Analogon mindestens 60% des makroskopischen Durchmessers des Kohlenstoff-Aerogel-Formkörpers, bezogen auf den Durchmesser des nassen Gels, bei mindestens 80% der spezifischen Oberfläche beibehalten werden.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird vor dem Hinzufügen der Aldehydverbindung eine Metalloxid-Vorstufe, vorzugsweise ein Metall-Acetylacetonat, zur Suspension gegeben.

Hierdurch können Metalloxid-Partikel, insbesondere Metall-Acetylacetonate der Hauptgruppe des Periodensystems, der Nebengruppe des Periodensystems und/oder der Lanthanoide/Actinoide, in das Sol-Gel eingebracht und somit hybride monolithische Metall-Kohlenstoff-Formkörper hergestellt werden. Die Festkörpereigenschaften können damit um

weitere Funktionalitäten, z.B. Magnetismus bei Verwendung von para- oder ferromagnetischen Metalloxiden oder photo-bzw. elektrochemische Aktivität im Falle von Titandioxid, erweitert werden. Diese Erweiterung ermöglicht einen vielseitigen Einsatz der Formkörper, beispielsweise in kontrollierter Abwasserreinigung oder Arzneimittelabgabe.

Das erfindungsgemäße Verfahren erweist sich als besonders vorteilhaft, da im Unterschied zu den herkömmlichen Sol-Gel-Verfahren, die in wässriger Lösung durchgeführt werden, eine Inkorporierung aufgrund der Unlöslichkeit der meisten Metallspezies nicht oder nur äußerst schwierig ist. Da sich viele organische Metallverbindungen, insbesondere Metalloxid-Vorstufen wie Metall-Acetylacetonate, in organischen Lösungsmitteln befriedigend lösen lassen, kann der Einbau von Metallen in den Formkörper in einfacher Weise bewerkstelligt werden.

Bei Verwendung von kugelförmigen Templaten wird die Metallspezies dabei in die Polymerhülle des Templats integriert, so dass sie nach dem Carbonisierungsschritt in der Kohlenstoffhülle der Kohlenstoffhohlkugel vorliegt.

In einer anderen bevorzugten Ausgestaltung des Verfahrens kann alternativ oder zusätzlich als Templat ein Thermoplastpolymer verwendet werden, in das eine Metallspezies inkorporiert wurde.

Bei Verwendung von kugelförmigen Templaten ist die Metallspezies dabei in das Kugellinnere des Templats integriert, so dass sie nach dem Carbonisierungsschritt im Innenraum der Kohlenstoffhohlkugeln vorliegt.

Phenylverbindungen der Formel I, die für das erfindungsgemäße Verfahren besonders geeignet sind, umfassen Phenol, Brenzcatechin, Hydrochinon und Pyrogallol. Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist die Phenylverbindung der Formel (I) Resorcin.

Die Menge an Phenylverbindung der Formel I in der Präkursorzusammensetzung liegt vorzugsweise im Bereich von 0,35-40 Massen%.

Aldehydverbindungen der Formel RCHO, die für das erfindungsgemäße Verfahren besonders geeignet sind, umfassen Acetaldehyd, Propylaldehyd, Glyoxal, Glutaraldehyd und Furfural. Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist die Aldehydverbindung Formaldehyd.

Die Menge an Aldehydverbindung der Formel RCHO in der Präkursorzusammensetzung liegt vorzugsweise im Bereich von 0,35-40 Massen%.

Bevorzugt ist das Stoffmengenverhältnis von Phenylverbindung zu Aldehydverbindung ≤ 8 , vorzugsweise 0,5.

Als organische Lösungsmittel werden herkömmliche, typischerweise für Phenyle geeignete Lösungsmittel verwendet. Als bevorzugtes Lösungsmittel wird eines von Isopropylalkohol, Acetonitril und Ethanol eingesetzt. Die Menge an Lösungsmittel in der Präkursorzusammensetzung liegt vorzugsweise im Bereich von 50-99,5 Massen%.

Je nach Zusammensetzung der Sol-Gel-Komponenten, d.h. je nach Verdünnung bzw. Präkursor/Lösungsmittel-Verhältnis, ist es möglich eine der folgenden Formkörpervarianten herzustellen: (1) kolloidale Lösungen von mit Sol-Gel beschichteten Polymertemplaten, und in weiterer Folge Kohlenstoffmaterialien (Pulver) mit templat-analogen Hohlkörperstrukturen; (2) mechanisch flexible, hochporöse und monolithische Kohlenstoffmaterialien, aufgebaut aus Nanomorphologien mit templat-analogen Hohlkörperstrukturen; (3) mechanisch spröde monolithische Kohlenstoffmaterialien, aufgebaut aus einer Kombination aus Aerogelstrukturen und Nanomorphologien mit templat-analogen Hohlkörperstrukturen.

Bei Variante (1) ist die Konzentration der Polymertemplate so gering, dass sich die einzelnen, z.B. hohlkugelförmigen, Formkörper im Wesentlichen nicht miteinander verbinden bzw. "vernetzen", um einen monolithischen Formkörper (siehe Fig. 1 und 3) zu bilden. Damit wird eine Gelierung des Sols verhindert und es entsteht eine kolloidale Lösung beschichteter Polymertemplate. Diese Lösung kann als Beschichtungsmaterial für Oberflächenbeschichtungen (beispielsweise mittels dip-coating oder spin-coating, etc.) verwendet werden. Alternativ kann die Lösung getrocknet und carbonisiert werden, um separate Kohlenstoff-Abbildungen der Kunststoffemplate zu erzielen (beispielsweise separate Kohlenstoff-Hohlkugeln in nanoskaliger Größenordnung in Pulverform).

Variante (1) wird vorzugsweise bei einer Konzentration des Templats von mindestens 1,5 Massen% und höchstens 20 Massen% erzeugt, wobei das Gel zusätzlich noch vor dem Alterungsschritt auf vorzugsweise mindestens 1:100 mit dem(selben) organischen Lösungsmittel verdünnt wird.

Bei Variante (2) bildet sich aus den einzelnen Formkörpern ein dreidimensionales Netzwerk, das eine monolithische Struktur annimmt. Eine Synthese nach Variante (2) erzielt monolithische Materialien, die sich aufgrund ihres reversibel kompressiblen Verhaltens besonders gut für die Anwendung als Elektrodenmaterial oder Katalysatorträger eignen. Bei Variante (2) beträgt die

Konzentration des Templats vorzugsweise mindestens 1,5 Massen% und höchstens 20 Massen%. Materialien, die nach Variante (2) hergestellt wurden, sind in Fig. 1 und 3 dargestellt.

Bei Variante (3) bildet sich aus den einzelnen Formkörpern ein dreidimensionales Netzwerk, jedoch im Unterschied zu Variante (2) ist die Konzentration des Templats so gering, dass sich zwischen den beschichteten Polymertemplaten noch ein klassisches Aerogel-Netzwerk ausbilden kann und so die Materialdichte erhöht wird. Bei Variante (3) beträgt die Konzentration des Templats vorzugsweise höchstens 1,5 Massen%.

Vorzugsweise liegt das Stoffmengenverhältnis von Phenylverbindung zur Metalloxid-Vorstufe bzw. Metallspezies im Bereich von 1:1 bis 1000:1.

Als organische Katalysatoren werden herkömmliche Kondensierungskatalysatoren verwendet. Vorzugsweise wird als organischer Katalysator eines von Triethylamin, Hexamethylentetramin, Pyridin und Tetramethylammoniumhydroxid eingesetzt. Bevorzugt beträgt die Menge an Katalysator in der Präkursorzusammensetzung etwa 0-10 Massen%, wobei das Stoffmengenverhältnis von Phenylverbindung zu Katalysator im Bereich von 1-1000 liegen kann.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausbildung des Verfahrens wird der carbonisierte Formkörper bei Temperaturen über 600°C einem Kohlendioxid-Gasstrom von > 60 NI/h ausgesetzt. Hierdurch kann die spezifische Oberfläche physikalisch z.B. auf über 2000 m²/g erhöht werden.

Die durch eine solche physikalische Aktivierung erhaltenen Festkörper sind als Elektrodenmaterial in Superkondensatoren verwendbar, wobei spezifische Kapazitäten von über 100 F/g erreicht werden können.

Das erfindungsgemäße Verfahren führt zu Sol-Gel-Systemen, in welchen die Netzwerkbauteile des Gels die Form des Polymertemplats (Soft-Harttemplat) übernommen haben. Im Unterschied dazu besitzen Netzwerkbauteile von Gelen, die durch herkömmliche Sol-Gel-Verfahren hergestellt werden, keine definierte Form. Die Gele, welche durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellt werden, können unterkritisch getrocknet werden, ohne dass sie ihre hochporöse Netzwerkstruktur (>500 m²/g) einbüßen. Die templatierte Netzwerkstruktur bietet, im Gegensatz zu herkömmlichen Netzwerkstrukturen, Stabilität während des Trocknungsschrittes und verhindert eine irreversible Schrumpfung des Formkörpers.

Gegenstand der Erfindung ist in einem zweiten Aspekt ein kohlenstoffhaltiger Formkörper, der durch das oben beschriebene erfindungsgemäße Verfahren erhältlich ist.

Die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlichen Festkörper erreichen eine spezifische Oberfläche von $> 500 \text{ m}^2/\text{g}$ und ein Elastizitätsmodul unter 1500 kPa .

Gegenstand der Erfindung ist in einem weiteren Aspekt ein monolithischer kohlenstoffhaltiger Formkörper, welcher dadurch gekennzeichnet ist, dass er aus einem dreidimensionalen Festkörpernetzwerk, bestehend aus Hohlkugeln von Nano- bis Mikrometergröße, vorzugsweise mit einem Durchmesser von $25\text{-}1000 \text{ nm}$, gebildet ist.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform unterscheiden sich die Hohlkugeln in ihrem Durchmesser um maximal 30% voneinander.

Vorzugsweise weisen die Hohlkugeln Wandstärken im Bereich von 10 bis 1000 nm auf, wobei sich die Wandstärken untereinander vorzugsweise um maximal 20% voneinander unterscheiden.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform des monolithischen kohlenstoffhaltigen Formkörpers sind in den Wänden und/oder im Inneren der Hohlkugeln Metallspezies, vorzugsweise ausgewählt aus der Hauptgruppe des Periodensystems, der Nebengruppe des Periodensystems und/oder den Lanthanoiden/Actinoiden, inkorporiert.

Der erfindungsgemäße Formkörper weist eine hauptsächlich mikroporöse Struktur, die durch ein Porenvolumen gekennzeichnet ist, das aus mehr als 60% Mikroporen (Durchmesser $< 2 \text{ nm}$) besteht, und eine spezifische Oberfläche über $500 \text{ m}^2/\text{g}$ auf.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand eines Beispiels und der Figuren näher erläutert.

Fig. 1 zeigt eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme der Mikrostruktur eines Formkörpers gemäß der Erfindung. Zu sehen ist eine typische Mikrostruktur eines monolithischen Formkörpers gemäß einer Ausführungsform der Erfindung, bei der kugelförmige Polymertemplate zur Anwendung kamen. Wie klar zu erkennen ist, besteht jedes Formkörper-Netzwerkbauteil aus einer Kohlenstoff-Hohlkugel.

Fig. 2 zeigt eine schematische Darstellung der zwei Ausführungsvarianten zur Herstellung von hybriden Formkörpern unter Verwendung kugelförmiger Polymertemplate gemäß der Erfindung.

Die Inkorporierung der Metall-Spezies kann nach zwei unterschiedlichen Versionen erfolgen.

Version A: die Metallspezies (3) wird in das polykondensierte Gel, das als organische Polymerhülle (2) das kugelförmige Polymertemplat (1) beschichtet, bzw. nach der Carbonisierung (4) in die Kohlenstoffhülle der Kohlenstoffhohlkugel integriert.

Version B: die Metallspezies (3) wird in das Polymertemplat (1) und somit in den Kugelinnenraum integriert und liegt nach der Carbonisierung (4) im Innenraum der Kohlenstoffhohlkugel (5) vor.

In beiden Versionen wird das Polymertemplat (1) während des Carbonisierungsschritts entfernt.

Möglich ist auch eine Kombination der Versionen A und B.

Fig. 3 zeigt eine makroskopische, zylindrische Probe eines monolithischen kohlenstoffhaltigen Formkörpers mit eingekapselter Metalloxid-Spezies gemäß der Erfindung.

Beispiel:

Versuchsdurchführung

Monodisperse Polystyrolkugeln (Polydispersionsindex < 0.1) mit einer Größe zwischen 25 nm und 1000 nm werden mittels Lösungsmittelaustausch aus Wasser in einem organischen Lösungsmittel (bevorzugt Isopropanol oder Acetonitril) suspendiert. Die Konzentration der Polystyrolkugeln in dem organischen Lösungsmittel beträgt zwischen 0,05 und 20 Massen%. 25 ml dieser Suspension werden vorgelegt und 1,84 g Resorcinol darin gelöst. Im Fall von hybriden Kohlenstofffestkörpern wird nachfolgend ein Metallacetylacetonat darin gelöst (0,01 – 3 g). Nun erfolgt die Zugabe von 2,72 g einer 37 Gew% Formaldehyd-Lösung (stabilisiert mit 10 Gew% Methanol). Die Lösung wird bei einer Rührgeschwindigkeit von 100 rpm 5 min gerührt. Als Katalysator wird nun Triethylamin 668 μl zugegeben und die Lösung für 60 min bei geringer Geschwindigkeit gerührt.

Gelation: Das Gel wird in Glasgefäße mit 5 ml Volumen abgefüllt, gasdicht verschlossen und nachfolgend 1 Woche bei höchstens 60°C gehalten.

Nach Entnahme des Gels aus den Glasgefäßen wird dieses im gleichen Lösungsmittel gelagert und das Lösungsmittel zumindest einmal erneuert, um nicht-reagierte Präkursorrückstände zu entfernen.

Trocknen: Die Trocknung des Gels geschieht entweder bei 50°C im Trockenschrank unter Luft oder direkt beim Carbonisierungsschritt bei 800°C unter Argon.

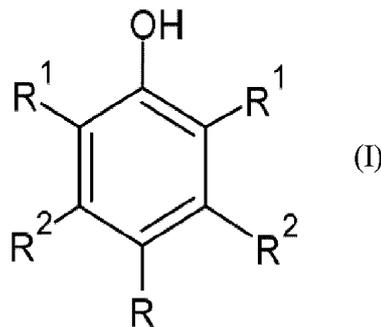
Die Polystyrol-templatierten Resorcinol-Formaldehyd-Gele (mit Metallpräkursorbeladung) werden vorzugsweise bei 800°C im Röhrenofen unter Argon-Atmosphäre bei 75 NI/h carbonisiert. Die Carbonisierung kann zwischen 600°C und 1200°C erfolgen.

Die Materialeigenschaften von erfindungsgemäßen bzw. erfindungsgemäß hergestellten Formkörpern können beispielsweise durch Variation von Polymertemplatdurchmesser, Stoffmengenverhältnis von Phenylverbindung zu organischem Lösungsmittel, Phenylverbindung zu Aldehydverbindung und Phenylverbindung zu organischem Katalysator sowie durch Rührzeiten/-geschwindigkeiten beeinflusst und modifiziert werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines kohlenstoffhaltigen Formkörpers mittels Sol-Gel-Prozess, umfassend die folgenden Schritte:

- Bereitstellen einer Suspension eines zweidimensionalen und/oder dreidimensionalen Polymertemplats in einem organischen Lösungsmittel;
- Hinzufügen einer Phenylverbindung der Formel (I) zur Suspension



wobei

R Wasserstoff, eine C1-C4-Alkyl-, Hydroxy- oder Carboxygruppe, vorzugsweise Wasserstoff oder eine C1-C4-Alkylgruppe, ist,

R1 Wasserstoff, eine Hydroxy- oder Carboxygruppe, vorzugsweise Wasserstoff, ist,

R2 Wasserstoff, eine Hydroxy- oder Carboxygruppe, vorzugsweise eine Hydroxy- oder Carboxygruppe, ist,

mit der Maßgabe, dass

mindestens ein R1 Wasserstoff ist, und

wenn nicht alle R, R1, R2 Wasserstoff sind, mindestens R oder ein R1 oder ein R2 eine Hydroxy- oder Carboxygruppe ist,

und Bilden eines Sols;

- Hinzufügen einer Aldehydverbindung der Formel RCHO, wobei R ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus H, C1-C4-Alkyl, Formyl, 3-Formylpropyl und Furan-2-yl;
- Hinzufügen eines organischen Katalysators und Rühren der Mischung zur Bildung eines Gels;
- Altern des Gels, und
- Trocknen und Carbonisieren des Gels, um den Formkörper zu erhalten.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer des Templats ein Thermoplast, vorzugsweise eine aromatische Polymerverbindung mit delokalisierten π -Elektronen, besonders bevorzugt Polystyrol, ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Templat faserförmig und/oder kugelförmig ist und vorzugsweise ausschließlich eine Kugelform aufweist, besonders bevorzugt mit einem Durchmesser im Bereich von 25-1000 nm.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, dass das Trocknen und Carbonisieren (Pyrolysieren) des Sol-Gels gleichzeitig in einem einzigen Schritt erfolgt, vorzugsweise bei einer Temperatur von 600-1200°C.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-4, dadurch gekennzeichnet, dass vor dem Hinzufügen der Aldehydverbindung eine Metalloxid-Vorstufe, vorzugsweise ein Metall-Acetylacetonat, zur Suspension gegeben wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-5, dadurch gekennzeichnet, dass als Templat ein Thermoplastpolymer verwendet wird, in das eine Metallspezies inkorporiert wurde.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-6, dadurch gekennzeichnet, dass die Phenylverbindung der Formel (I) Resorcin ist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-7, dadurch gekennzeichnet, dass die Aldehydverbindung Formaldehyd ist.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-8, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration der Polymertemplate im organischen Lösungsmittel im Bereich von 0,05-20 Massen% liegt.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration der Polymertemplate im organischen Lösungsmittel zwischen 1,5 Massen% und 20 Massen% beträgt.
11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration der Polymertemplate im organischen Lösungsmittel zwischen 1,5 Massen% und 20 Massen% beträgt und das Gel vor dem Alterungsschritt mit dem organischen Lösungsmittel, vorzugsweise auf mindestens 1:100, verdünnt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration der Polymertemplate im organischen Lösungsmittel $\leq 1,5$ Massen% beträgt.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-12, dadurch gekennzeichnet, dass das Stoffmengenverhältnis von Phenylverbindung zu Aldehydverbindung ≤ 8 , vorzugsweise 0,5, ist.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-13, dadurch gekennzeichnet, dass das Stoffmengenverhältnis von Phenylverbindung zum organischen Lösungsmittel mindestens 0,002 beträgt.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 5-14, dadurch gekennzeichnet, dass das Stoffmengenverhältnis von Phenylverbindung zur Metalloxid-Vorstufe im Bereich von 1:1 bis 1000:1 ist.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-15, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Lösungsmittel eines von Isopropylalkohol, Acetonitril und Ethanol ist.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-16, dadurch gekennzeichnet, dass der organische Katalysator eines von Triethylamin, Hexamethylentetramin, Pyridin und Tetramethylammoniumhydroxid ist.
18. Kohlenstoffhaltiger Formkörper, erhältlich durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1-17.
19. Monolithischer kohlenstoffhaltiger Formkörper, dadurch gekennzeichnet, dass er aus einem dreidimensionalen Festkörpernetzwerk, bestehend aus Hohlkugeln von Nano- bis Mikrometergröße, vorzugsweise mit einem Durchmesser von 25-1000 nm, gebildet ist.
20. Monolithischer kohlenstoffhaltiger Formkörper nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass sich die Hohlkugeln in ihrem Durchmesser um maximal 30% voneinander unterscheiden.

21. Monolithischer kohlenstoffhaltiger Formkörper nach Anspruch 19 oder 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Hohlkugeln Wandstärken im Bereich von 10 bis 1000 nm aufweisen, wobei sich die Wandstärken untereinander vorzugsweise um maximal 10% voneinander unterscheiden.
22. Monolithischer kohlenstoffhaltiger Formkörper nach einem der Ansprüche 19-21, dadurch gekennzeichnet, dass in den Wänden und/oder im Inneren der Hohlkugeln Metallspezies, vorzugsweise ausgewählt aus der Hauptgruppe des Periodensystems, der Nebengruppe des Periodensystems und/oder den Lanthanoiden, inkorporiert sind.

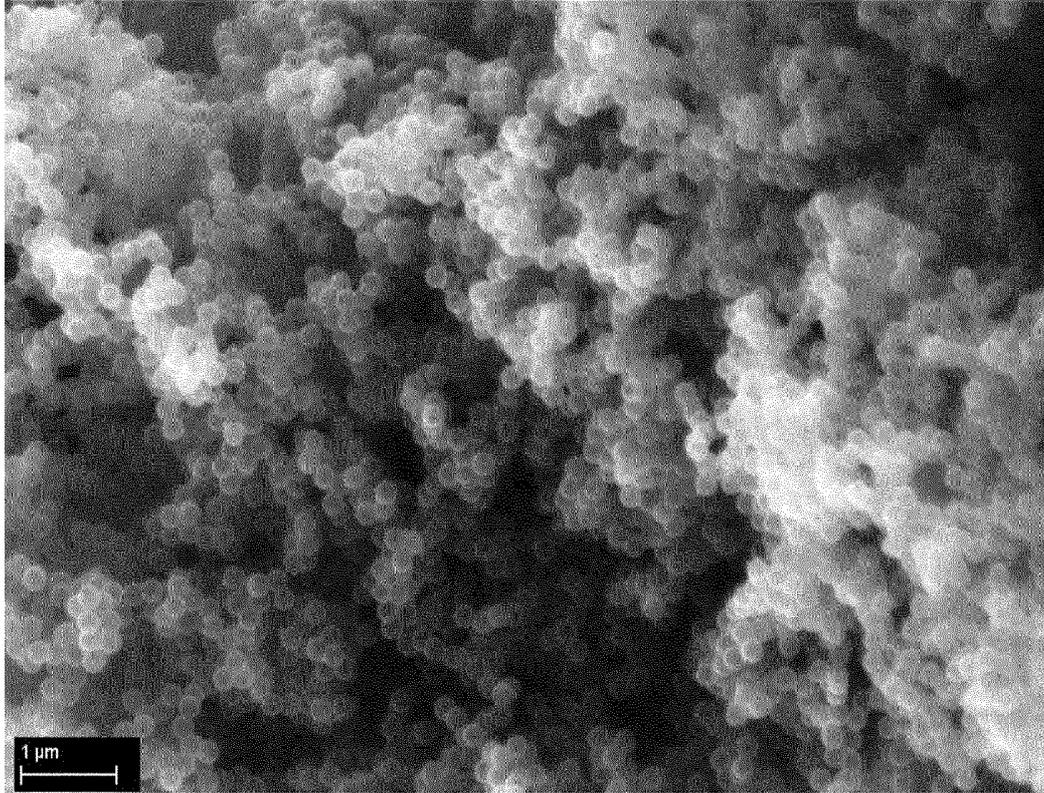


Fig. 1

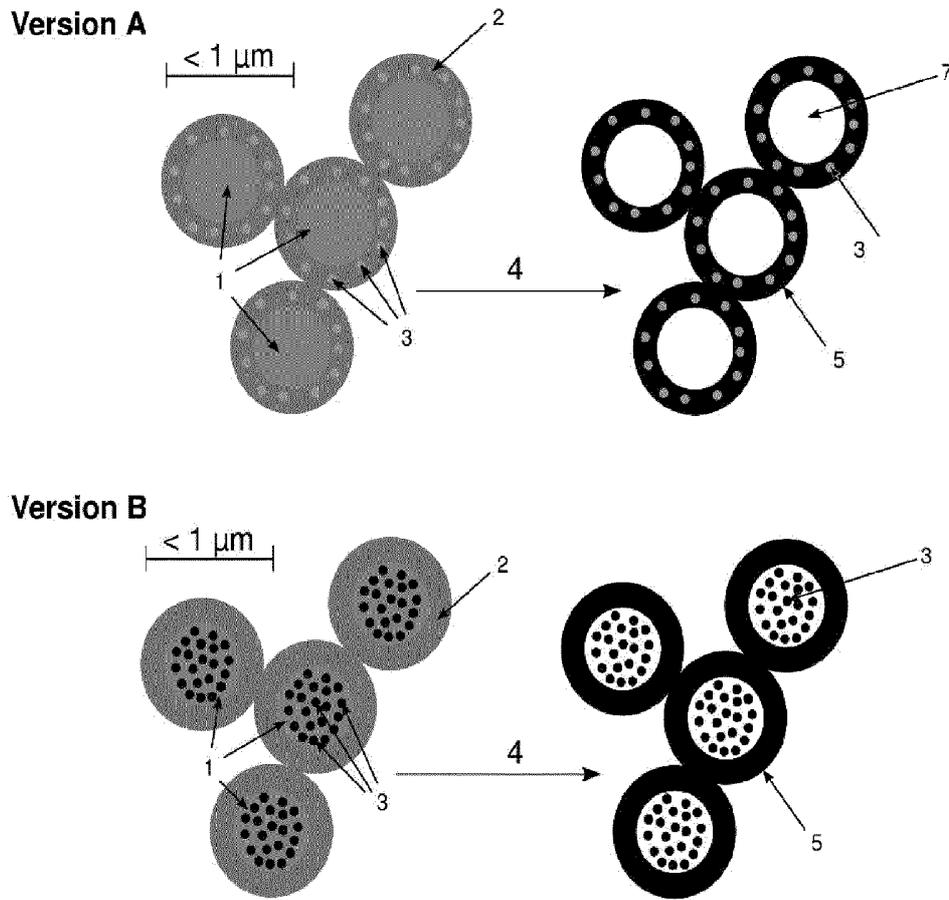


Fig. 2

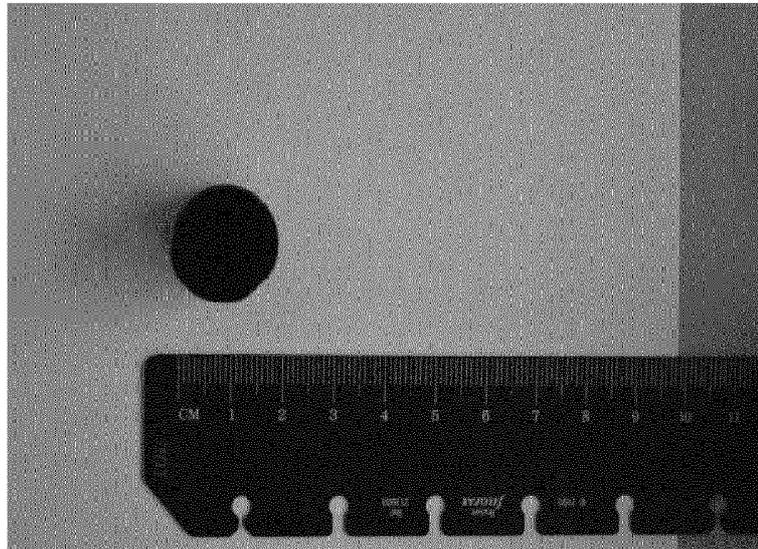


Fig. 3