



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 10 2007 019 832 A1 2008.10.30

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 10 2007 019 832.0

(22) Anmeldetag: 25.04.2007

(43) Offenlegungstag: 30.10.2008

(51) Int Cl.⁸: **B01J 20/34** (2006.01)
B01J 20/20 (2006.01)

(71) Anmelder:

**Bayerisches Zentrum für Angewandte
Energieforschung e.V., 97074 Würzburg, DE**

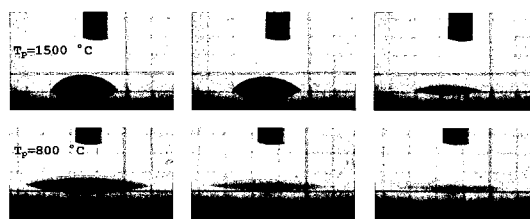
(72) Erfinder:

**Reichenauer, Gudrun, Dr., 97218 Gerbrunn, DE;
Braxmeier, Stephan, 97082 Würzburg, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Änderung des Benetzungsverhaltens von mikroporösen Kohlenstoffen**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Änderung des Benetzungsverhaltens von mikroporösen Kohlenstoffen oder Silikaten durch Veränderung der Struktur der inneren Oberflächen. Durch das Verfahren können geschlossene Mikroporen zugänglich gemacht oder offene Mikroporen geschlossen werden. Somit verändert sich die Wechselwirkung zwischen Fluiden und den Oberflächen von Formkörpern, Partikeln oder Schichten aus mikroporösen Kohlenstoffen oder Silikaten. Das Öffnen der Mikroporen verbessert die Zugänglichkeit des Materials für Fluide. Durch das Öffnen der äußeren Mikroporen wird die äußere Oberfläche wesentlich besser benetzt, werden die inneren Mikroporen geöffnet, benetzen auch die inneren Oberflächen des mikroporösen Materials besser. Dies bedeutet, dass Materialien an Stellen, an denen Mikroporen geöffnet wurden, wesentlich besser und schneller mit Fluiden infiltriert werden können, wohingegen Stellen mit geschlossenen Mikroporen wesentlich schlechter benetzen.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Änderung des Benetzungsverhaltens von mikroporösen Kohlenstoffen durch Veränderung der Struktur der äußeren und inneren Oberflächen. Durch das Verfahren können geschlossene Mikroporen zugänglich gemacht oder offene Mikroporen geschlossen werden. Die Wechselwirkung zwischen Fluiden und den Oberflächen von Formkörpern, Partikeln oder Schichten aus mikroporösen Kohlenstoffen wird dadurch verändert. Die geöffneten Mikroporen sind für Fluide sehr gut zugänglich. Durch das Öffnen der äußeren Mikroporen wird die äußere Oberfläche des Formkörpers wesentlich besser benetzt. Werden die inneren Mikroporen geöffnet, benetzen auch die inneren Oberflächen des mikroporösen Materials besser. Dies bedeutet, dass die Materialien wesentlich besser und schneller infiltrieren.

[Stand der Technik]

[0002] Poren, deren Durchmesser kleiner als 2 nm ist, werden per definitionem als Mikroporen bezeichnet [J. Rouquerol et. al., Pure And Applied Chem. 66 (1994), 1739–1758]. Für das Benetzungsverhalten von Fluiden gegenüber Festkörpern ist das Verhältnis von Fluidmolekülgröße zur Weite der Pore relevant. Eine gute Benetzung findet statt, wenn die Öffnung der Pore etwa das Zwei- bis Vierfache der Molekülgröße der Flüssigkeit beträgt. Deshalb können die hier benannten Mikroporen bis zu 10 nm groß sein.

[0003] Weiterhin können die hier behandelten mikroporösen Kohlenstoffe auch Poren größer als 10 nm aufweisen (Meso- und/oder Makroporen), diese tragen aber zu den hier beschriebenen Effekten nicht bei und sind daher irrelevant.

[0004] Je nach Herstellungsverfahren von mikroporösen Kohlenstoffen (z. B. Aerogelen) sind mehr oder weniger Mikroporen für Flüssigkeiten oder Gase zugänglich. Anhand des hier beschriebenen Verfahrens können die für Fluide geschlossenen oder schwer zugänglichen Mikroporen in einem mikroporösen Formkörper, Partikel oder in einer Schicht geöffnet werden.

[0005] Typischerweise wird das Benetzungsverhalten von porösen Materialien durch chemische Veränderung der inneren Oberfläche (z. B. durch Addition von OH-Gruppen) verbessert werden. In dem im Folgenden beschriebenen Verfahren wird die Oberfläche primär physikalisch durch Einkopplung von Energie (thermisch, Mikrowelle, Plasma) verändert.

[0006] Graphitische Materialien mit verschiedener Porosität zeigen sehr unterschiedliches Benetzungsverhalten. Dieses Verhalten wird von Young für unporöse und glatte Oberflächen, von Wenzel für benetzende Materialien mit rauer Oberfläche [Tadmor, R., Line energy and the relation between advancing, receding, and Young contact angles. Langmuir, 2004. 20 (18): p. 7659–7664] und von Cassie-Baxter [Youngblood, J. P. and T. J. McCarthy, Ultrahydrophobic polymer surfaces prepared by simultaneous ablation of polypropylene and sputtering of poly (tetrafluoroethylene) using radio frequency plasma. Macromolecules, 1999. 32 (20): p. 6800–6806] für nicht benetzende poröse Materialien durch Beziehungen für den effektiven Kontaktwinkel beschrieben, in die der Kontaktwinkel des unporösen Materials und die Porosität bzw. die Oberflächenrauigkeit eingeht.

[0007] Der Benetzungswinkel ist bei hochporösem, expandiertem Graphit (Blähgraphit) deutlich größer als beispielsweise bei einer Graphitfolie. Diesen Effekt beobachtet man auch beim Vergleich von porösem und unporösem amorphem Kohlenstoff. Der Unterschied ist darauf zurückzuführen, dass für die makroskopisch wirksame Benetzung der Anteil der Festkörperphase, d. h. die Porosität der Probe bzw. die auf die Grenzfläche projizierte Kontaktfläche, entscheidend ist. Im Gegensatz zum Lotuseffekt, der durch Porositäten im μm -Bereich entsteht, lassen sich durch Oberflächenveränderung im Mikroporenbereich ($< 10 \text{ nm}$) ähnliche Benetzungsunterschiede einstellen. Beispielsweise muss bei der Infiltration von Salzhidraten in Blähgraphit (zur Herstellung von Latentwärmespeichermaterialien) [M. Christ, O Öttinger, S. Hiebler, H. Mehling, High Performance PCM-Graphite Composite Heat Storage Materials, Extended Abstract, Carbon 2006, Aberdeen, Scotland, 16.–21. Juli 2006.] zum Teil erheblicher Druck aufgebracht werden um einen höheren Füllgrad zu erreichen. Aufgrund der niedrigen Dichte des Blähgraphits und des damit verbundenen niedrigen Elastizitätsmoduls E ist bei der Infiltration auch bei kleinen Belastungsdrücken bereits eine Verdichtung des Materials zu erwarten. Eine Verbesserung des Infiltrationsverhaltens durch veränderte Eigenschaften der inneren Oberfläche bei gleich bleibenden Materialeigenschaften wäre hier erstrebenswert.

[0008] Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Benetzung der Oberfläche von Partikeln, wenn diese in einem Fluid gut dispergiert werden sollen. Eine gute Dispersion wird durch eine verbesserte Wechselwirkung zwischen

Partikeloberfläche und Umgebungsmedium erreicht. Hierzu wird an der Oberfläche von Partikeln die Zugänglichkeit und Weite der Mikroporen (z. B. durch Aktivierung) gezielt eingestellt; somit werden die einzelnen Pulverteilchen von einem Fluid besser benetzt. Durch diese Wechselwirkung zwischen Fluid und Partikel über die mikroporöse Grenzfläche wird die Wechselwirkung (z. B. van der Waals oder elektrostatisch) zwischen den Partikeln oder aus Partikeln gebildeten Aggregaten aufgehoben oder deutlich reduziert.

[Aufgabe der Erfindung]

[0009] Aufgabe des Verfahrens ist es zum einen unzugängliche Mikroporen (siehe [Abb. 3](#)) von mikroporösen Kohlenstoffen zu „aktivieren“, zum anderen können die Mikroporen wieder verschlossen (siehe [Abb. 3](#)), sozusagen „deaktiviert“ werden. Unter „Aktivierung“ versteht man in diesem Zusammenhang die Öffnung bereits vorhandener Mikroporen, die Erzeugung zusätzlicher Mikroporen oder die Vergrößerung der Mikroporenweite auf einen definierten Wert.

[0010] Die Aktivierung von mikroporösem Kohlenstoff kann durch Temperaturbehandlung zwischen 600°C bis 1200°C (vorzugsweise bei etwa 800°C) unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre stattfinden. Hierdurch werden die Mikroporen (< 10 nm) für das zu benetzende Fluid geöffnet bzw. zugänglich gemacht bzw. die Porenweite der Mikroporen erhöht und dadurch das Benetzungsverhalten des Materials verändert. Entspricht die geöffnete Mikroporengröße dem Ein- bis Vierfachen der Größe des Fluidmoleküls, infiltriert ein vorher nur schlecht benetzendes bzw. träge infiltrierendes Material nach der Behandlung um ein etwa 3 bis 100faches schneller. Die so behandelten (aktivierten) inneren und/oder äußeren Oberflächen sind sehr gut benetzend, so dass sich eine Fluidmatrix ausbildet. Bei schlecht dispergierenden Pulvern (z. B. ein schlecht benetzender Ruß in H₂O) wird durch diese Fluidmatrix das Bilden von Agglomeraten und/oder das Sedimentieren der Teilchen innerhalb einer Fluid-Umgebung verhindert bzw. reduziert.

[0011] Das zugängliche Mikroporenvolumen eines Formkörpers oder Schicht aus Kohlenstoff bzw. Pulvers kann gegebenenfalls durch eine Hochtemperatur-Behandlung > 1200°C bis 2500°C in sauerstofffreier Atmosphäre entscheidend reduziert werden. Durch diese Behandlung verändert sich die Morphologie des mikroporösen Kohlenstoffs unterhalb von 10 nm. Mikroporen, die im Größenbereich von unter 10 nm liegen werden für die eingesetzten Fluidmoleküle geschlossen. Dies hat zur Folge, dass der zugängliche Volumenanteil dieser Mikroporen stark abnimmt. Die inneren Oberflächen der Poren > 10 nm sind glatter und weniger O-haltige Gruppen sitzen an den inneren Oberflächen. Dies hat zur Folge, dass sich das Benetzungs- und Infiltrationsverhalten des Kohlenstoffs entscheidend verändert.

[0012] Die Infiltration eines Tropfens in einen isotropen porösen Körper wird durch die modifizierte Washburn-Gleichung (1) beschrieben:

$$\Delta V_{\text{inf-Halbraum}} = -k' \left(\frac{\sigma_{lv} \cdot \cos \theta}{2\eta} \right)^{3/2} \cdot t^{3/2} = B \cdot t^{3/2} \quad (1)$$

[0013] Durch Hochtemperaturbehandlung oder Aktivierung von Kohlenstoffen ändert sich bei gegebener Meso-/Makroporosität durch die Veränderung der Mikroporeneigenschaften (Reduzierung oder Vergrößerung der zugänglichen Breite der Mikroporen) die Infiltrationsgeschwindigkeit erheblich.

[0014] Dieses Verhalten lässt sich nach Gleichung (1) durch Beobachtung des Kontaktwinkels θ bestimmen und begründet sich durch die veränderten Mikroporeneigenschaften der inneren Oberfläche.

[0015] Zur Bestimmung des Benetzungs- und Infiltrationsverhalten von porösen Festkörpern empfiehlt sich das Sessile-Drop-Verfahren (siehe [Abb. 1](#)), bei dem ein Tropfen einer Testflüssigkeit auf der Probenoberfläche mit der Kamera beobachtet wird. [Abb. 1](#) zeigt die Sessile Drop Methode mit zeitlicher Auflösung des Kontaktwinkels bzw. der Aufnahme des Wassertropfens durch die poröse Probe. Die beiden Proben unterscheiden sich lediglich durch die Pyrolyse- bzw. Nachbehandlungstemperatur, d. h. die Morphologie auf einer Längenskala > 5 nm ist identisch, die Oberflächengruppen und die Mikroporosität dagegen ist stark unterschiedlich. Der zeitliche Abstand zwischen den Bildern bei der Serie für 1500°C liegt bei 4 s, bei der 800°C-Serie bei 200 ms.

[0016] In [Abb. 2](#) ist die Abnahme des Flüssigkeitsvolumens auf der Probenoberfläche in Abhängigkeit von der Zeit (in Abhängigkeit von $t^{3/2}$) dargestellt. Der Vergleich in [Abb. 2](#) ist für Kohlenstoff-Aerogele mit unterschiedlicher Meso-/Makrostruktur (Porengrößen von 80 bis 250 nm) und unterschiedlicher Nachbehandlung as prepared = ohne Nachbehandlung, aktiviert, Hochtemperatur(HT)-behandelt zu sehen. Im rechten Plot von

Abb. 2 sind explizit die mittleren Meso- bzw. Makro-Porengrößen des verwendeten Aerogels angegeben.

[0017] Die Hochtemperaturbehandlung verringert die Mikroporenoberfläche des porösen Materials um etwa einen Faktor 10 bis 1000 gleichzeitig wird auch die Oberflächenchemie verändert, weniger O-haltige Gruppen sind auf den Oberflächen zu finden. Dies hat zur Folge, dass die Oberfläche – ähnlich wie beim Lotuseffekt – schlechter benetzt und die Infiltrationsgeschwindigkeit erheblich abnimmt. Die Mikroporen verschwinden oder werden deutlich größer als die Flüssigkeitsmoleküle, so dass sie nicht mehr als Pore wahrgenommen werden, oder die Mikroporen werden unzugänglich, z. B. durch Schließen der einzelnen Poren oder durch Umschließen mit geschlossenen Oberflächen.

[0018] Beispielsweise kann mit diesem Verfahren die Oberfläche von einem Kohlenstoffformkörper, dessen Poren mit einem PCM (z. B. Salzhydrat) infiltriert wurden, über eine dramatische Änderung der Benetzung im Randbereich „versiegelt“ werden, wenn die Gefahr besteht, dass das Salzhydrat wieder herausläuft. Um nicht den ganzen Formkörper erhitzen zu müssen und somit eventuell das PCM thermisch zu zerstören, kann die Oberfläche des Formkörpers gegebenenfalls mit einem Laser thermisch behandelt werden.

[0019] Das Laserverfahren kann auch genutzt werden um äußere Oberflächen einer Schicht oder eines Formkörpers bzgl. ihres Benetzungsverhaltens räumlich zu strukturieren. Eine nur partielle thermische Behandlung an bestimmten Positionen eines mikroporösen Formkörpers mit einem Laser führt zu einer strukturierten Hydrophobisierung der Oberfläche, womit z. B. Schichten für Druckverfahren erzeugt werden könnten. Schichten mit einstellbarer Benetzung sind auch in chromatographischen Verfahren einsetzbar.

[Ausführungsbeispiel]

[0020] Die äußere Oberfläche eines Formkörpers aus amorphem Kohlenstoff-Aerogel (Pyrolysetemperatur unter 800°C) wurde mit einem Neodym-YAG-Laser teilweise beschossen. Während die unbehandelten Flächen eine wässrige NaCl-Lösung schnell infiltrieren, zeigen die Laser-behandelten Flächen eine ca. 10-fach längere Infiltrationszeit. Eine Testflüssigkeit wird auf die gesamte Oberfläche des Formkörpers gebracht. Nach einer Sekunde wird die noch nicht infiltrierte Testflüssigkeit von der Oberfläche entfernt, somit sind nur Teile der Aerogel-Oberfläche Flüssigkeitstragend.

Bezugszeichenliste

ΔV	Tropfenvolumen
σ_{IV}	Oberflächenspannung
θ	Kontaktwinkel
η	dynamische Viskosität
k'	Vorfaktor, der die Größe d der gefüllten Pore, die für die Infiltration verfügbare Porosität und die Änderung des Benetzungswinkels durch Oberflächenmodifikation enthält

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

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

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- J. Rouquerol et. al., Pure And Applied Chem. 66 (1994), 1739–1758 [0002]
- Tadmor, R., Line energy and the relation between advancing, receding, and Young contact angles. Langmuir, 2004. 20 (18): p. 7659–7664 [0006]
- Youngblood, J. P. and T. J. McCarthy, Ultrahydrophobic polymer surfaces prepared by simultaneous ablation of polypropylene and sputtering of poly (tetrafluoroethylene) using radio frequency plasma. Macromolecules, 1999. 32 (20): p. 6800–6806 [0006]
- M. Christ, O Öttinger, S. Hiebler, H. Mehling, High Performance PCM-Graphite Composite Heat Storage Materials, Extended Abstract, Carbon 2006, Aberdeen, Scotland, 16.–21. Juli 2006. [0007]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Öffnung der Mikroporen auf der inneren und/oder äußeren Oberfläche eines mikroporösen Formkörpers, deren Mikroporen auf der Oberfläche geschlossen oder für Fluide unzugänglich sind, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine Aktivierung der Oberfläche anhand einer Temperaturbehandlung bei 600°C bis 1200°C unter Sauerstoffhaltiger Atmosphäre erfolgt.
2. Verfahren zur Verschließung der Mikroporen auf der Oberfläche eines mikroporösen Formkörpers, dadurch gekennzeichnet, dass eine Versiegelung der inneren Oberfläche oder Teilbereichen der inneren Oberfläche anhand einer Temperaturbehandlung bei 1200°C bis 2500°C unter sauerstofffreier Atmosphäre erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper aus Kohlenstoff besteht.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper in Pulverform vorliegt.
5. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3 dadurch gekennzeichnet, dass die Hochtemperaturbehandlung mit einem Laser durchgeführt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3 oder 5 dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche des Formkörpers durch die Behandlung mit einem Laser eine Struktur von Bereichen unterschiedlichen Benetzungsverhaltens aufweist.
7. Verfahren nach Anspruch 2 oder 6 dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper vor der Temperaturbehandlung mit einem Fluid infiltriert wurde.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Anzahl Anhängende Zeichnungen: 3

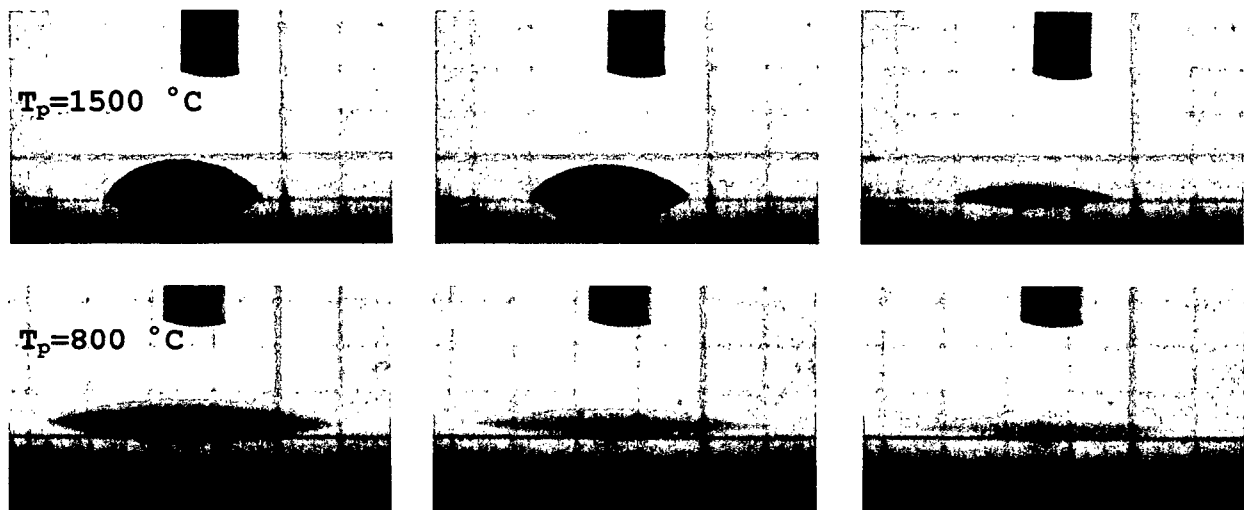


Abbildung 1.

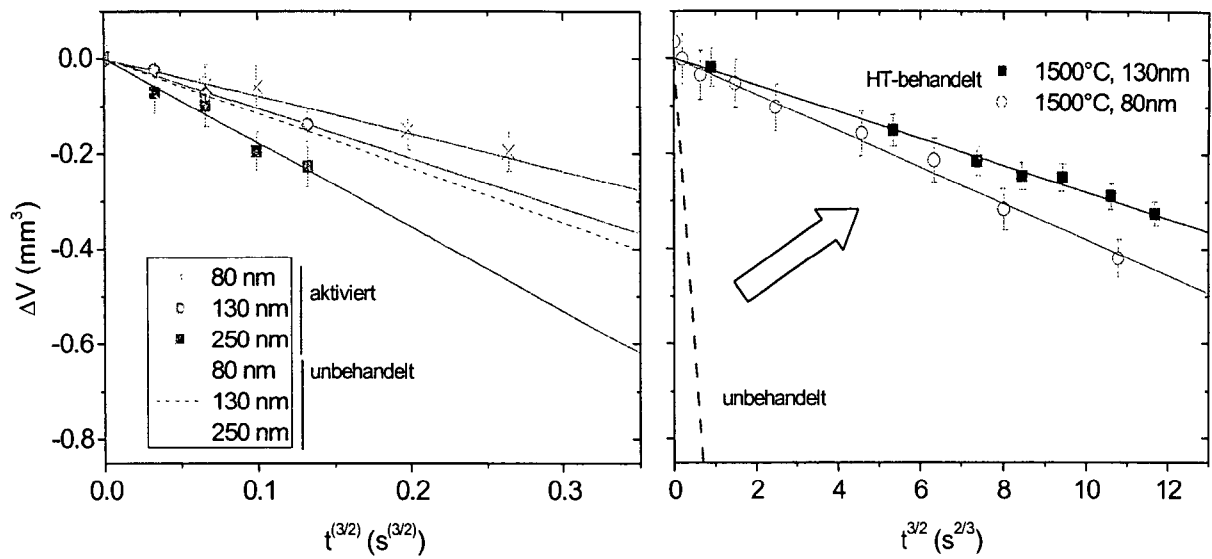


Abbildung 2.

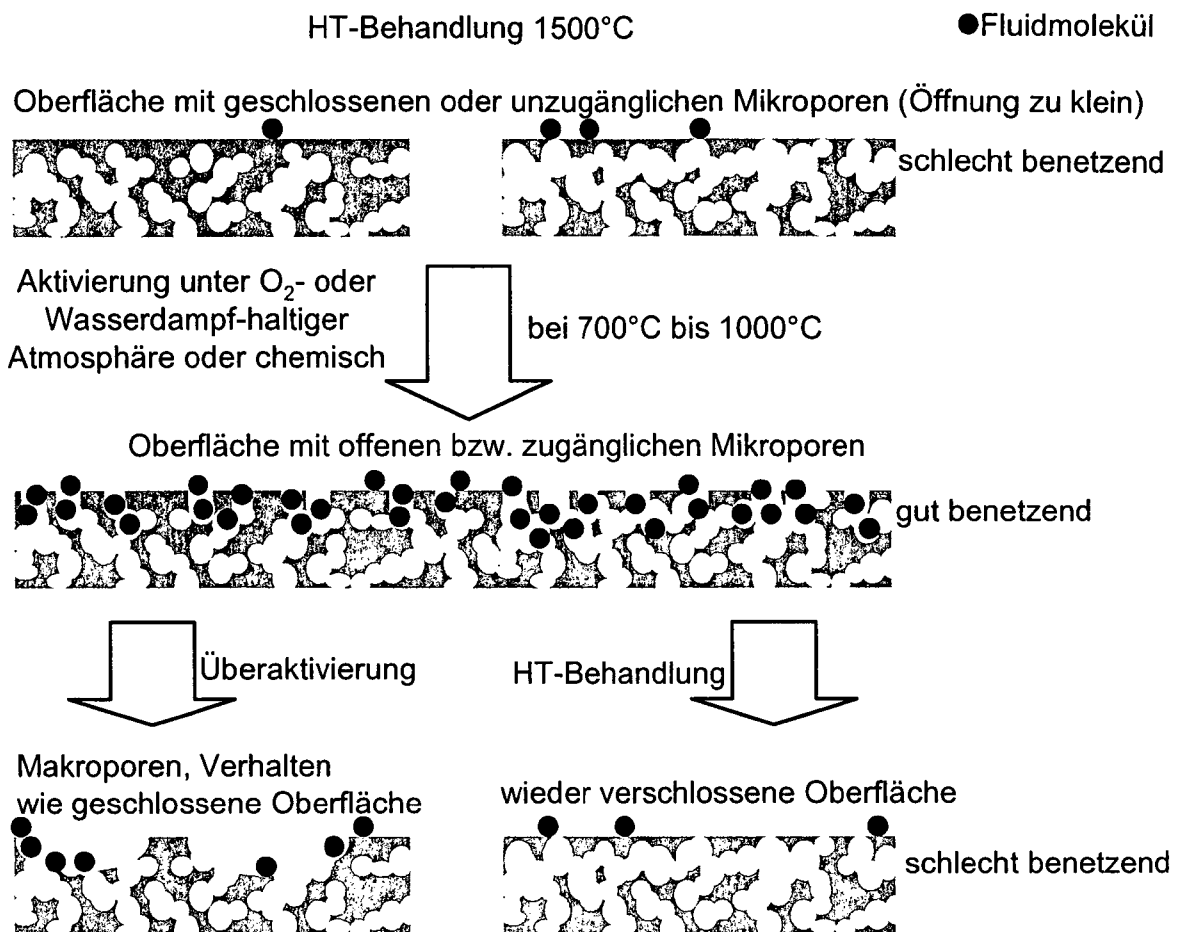


Abbildung 3.