(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 2 959 991 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
30.12.2015 Patentblatt 2015/53

(51) Int Cl.:
B22F 3/11 *(2006.01)* ***C22C 1/04*** *(2006.01)*
C22C 33/02 *(2006.01)*

(21) Anmeldenummer: **15001854.7**

(22) Anmeldetag: **23.06.2015**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
MA

(30) Priorität: **23.06.2014 DE 102014009371**

(71) Anmelder: **Technische Universität Dresden**
01069 Dresden (DE)

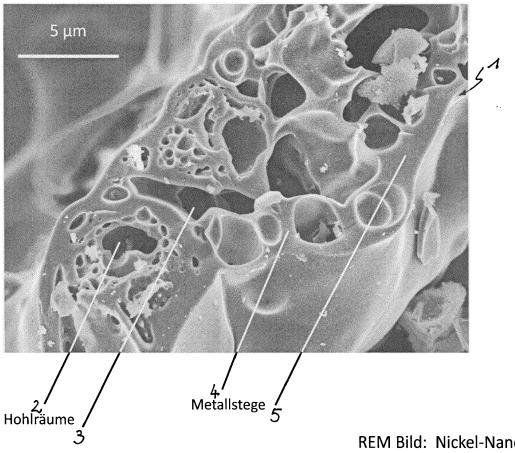
(72) Erfinder:
- **Eng, Lukas**
  01277 Dresden (DE)
- **Thiessen, Andreas**
  01156 Dresden (DE)
- **Thiessen, Wladimir**
  01156 Dresden (DE)

(74) Vertreter: **Hempel, Hartmut**
Patentanwaltskanzlei,
Jagdweg 10
01159 Dresden (DE)

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON METALLNANOSCHÄUMEN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Metallnanoschäumen (1).

Dabei werden als Ausgangsstoffe zumindest mindestens ein Metallsalz (MS), Zitronensäure (ZS) und Wasser (W) sowie Stärke (S) eingesetzt, die zu einem rheopexen und scherverzähenden nicht-Newtonschen Fluid vermischt werden, wobei
das entstandene rheopexe und scherverzähende nicht-Newtonsche Fluid zumindest mit einer exothermen Reaktion in einem Temperaturbereich von 400° C bis 600° C und innerhalb einer vorgegebenen Umgebung in Abhängigkeit der Metalle zu einem Block aus Hohlräumen (2, 3) und die Hohlräume (2, 3) umgebenden Metallstege (4, 5) oder Metalloxid-Stege bestehenden Metallnanoschaum (1) ausgebildet wird,
wobei als vorgegebene Umgebung in einem hochtemperierten Reaktionsbehälter für die Metalle Eisen, Kobalt, Nickel, Platin, Palladium, Gold, Silber, Kupfer sowie Legierungen davon eine inerte Umgebung mit Schutzgas oder Vakuum vor gesehen wird oder
wobei als vorgegebene Umgebung in einem hochtemperierten Reaktionsbehälter für unedle Metalle wie Magnesium, Aluminium, Cer, Zirkonium sowie Legierungen davon eine Luft-Umgebung vorgesehen wird und
wobei das rheopexe und scherverzähende nicht-Newtonsche Fluid als Gel nach Vermischen der vorgegebenen Ausgangsstoffe ausgebildet wird.



REM Bild: Nickel-Nanoschaum

Fig. 3

EP 2 959 991 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Metallnanoschäumen.

[0002] Die hergestellten Metallnanoschäume können Metalle und Metalloxide enthalten.

[0003] Einerseits wird in der Druckschrift Fuhrmann, Kassel 2004. Rheologie 1: Einführung in die Polymer- und Kolloidwissenschaften, Grundlagen der Rheologie, Intemetausdruck vom 29.05.2015 die zentrale Größe der Rheologie als Scherviskosität definiert. Dabei werden als nicht-Nawtonsche Flüssigkeiten Polymer- und Kolloidlösungen bezeichnet, bei denen die Viskosität von der Schergeschwindigkeit abhängt Dabei werden Flüssigkeiten, deren Viskosität mit zunehmender Scherrate zunimmt als scherverdickende, scherverzähende oder dilatante Flüssigkeiten bezeichnet. Zusätzlich kann die Viskosität bei nicht-Newtonschen Fluiden auch noch von der Zeit abhängen: Ein Beispiel dafür im Bereich der nicht-Newtonschen Fluide sind rheopexe Fluide, bei denen die Viskosität bei konstanter Scherrate mit der Zeit zunimmt.

[0004] Ein Beispiel für eine dilatante Flüssigkeit ist eine Stärkesuspension in Wasser. Bei langsamem Rühren wird die Mischung flüssig. Bei schneller Rührbewegung nimmt die wässrige Stärkesuspension einen gelartigen Zustand an. Die eingesetzte Stärke besteht unter anderem aus dem linearen Polymer Amylose und dem Netzwerk Amylopektin. Bei starken Kräften, also intensiver Drehbewegung, werden Wassermoleküle zwischen den Polymersträngen verdrängt und es bilden sich mehr Wasserstofforücken zwischen den Ketten aus. Dadurch steigt die Viskosität.

[0005] Nicht-Newtonsche Flüssigkeiten können z.B. mit Rotationsviskosimetern vermessen werden.

[0006] Dilatanz bei Flüssigkeiten wird gemäß der Druckschrift Wikipedia: Suchbegriff Dilatanz, Internetausdruck vom 29.05.2015, auch als Scherverzähung bezeichnet, die in der Rheologie die Eigenschaft eines nicht-Newtonschen Fluids ist, die sich bei hohen zeitlichen Änderungen der Scherung bzw. der Schergeschwindigkeit als eine höhere Viskosität zeigt. Im Englischen wird ein dilatantes Fluid auch als "shear-thickening", also "scherverdickendes" oder "scherverzähendes" Fluid genannt.

[0007] In der Druckschrift Fall, A., Huang, N., Bertrand, F., Ovarlez, G. und Bonn, D.: Shear Thickening of Comstarck Suspensions as a Reentrant Jamming Transition, Physical Review Letters, 100, 018301, 2008 Ist eine Stärkemehl-Suspension, ein nicht-Brownsches Partikel-System, das eine Scherverzähung mit wiederauftretendem Verfestigungs-Übergang aufweist, angegeben. Aus einer magnetischen Resonanz-Bildgebungs-Velozimetrie und der klassischen Rheologie folgt, dass unter einer Funktion von vorhandener Krafteinwirkung (Stress) die Suspension zuerst fest wird, dann flüssig und später wieder fest, wenn eine Scherverzähung vorliegt.

[0008] Andererseits wird als Metallschaum eine Form des Metalls bezeichnet, die mindestens zu 50% aus Hohlräumen besteht. Die Hohlräume können mit Gas gefüllt oder evakuiert sein. Die Dichte der Metallschäume kann weniger als ein Tausendstel der Dichte des zugrunde liegenden Metalls betragen, was so viel bedeutet, dass ein Block aus diesem Metall zu 99,9% aus Luft bestehen kann. Deshalb auch die Bezeichnung Aerogel, die für alle hochporösen Festkörper öfters benutzt wird, wie in der Druckschrift Tappan et al: Nanoporous Metal Foams, Angewandte Chemie Int. Ed., 2010, 49, 4544 - 4565 beschrieben ist.

[0009] Es ist zwischen Nanoschäumen und Metallschäumen im engeren Sinne zu unterscheiden. Letztere sind seit ca. 50 Jahren bekannt und dienen als Strukturmaterial in der Luft- und Raumfahrt. Die Festigkeit bei geringem Eigengewicht steht hier im Vordergrund. Metallschäume sind aber nicht Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Der Unterschied zu Nanoschäumen zeigt sich in der Größe der inneren Porenoberfläche, der Porosität. Diese Größe ist nicht nur das wichtigste Unterscheidungskriterium, sondern auch ein Maß, das zum Vergleich der Qualität verschiedener Schäume verwendet wird.

[0010] Metalischäume, die als Baumaterial verwendet werden, haben wesentlich weniger als einen Quadratmeter innerer Oberfläche pro Gramm. Nanoschäume dagegen können über $100 m^2/g$ aufweisen. Gerade diese enorme innere Oberfläche bestimmt die Anwendungsgebiete der Nanoschäume. Der Name selbst ist auf die Größe der charakteristischen Strukturen (das sind Filamente und Hohlräume) dieser Materialien zurück zu führen. Die Größe liegt im Nanometer-Bereich, im Unterschied zu herkömmlichen Metallschäumen, in denen die Hohlräume im Mikrometer- bis Millimeterbereich angesiedelt sind.

[0011] In der Druckschrift Tappan et al: Nanoporous Metal Foams, Angewandte Chemie Int. Ed., 2010, 49, 4544 - 4565 ist ein Überblick-Artikel über Metallnanoschäume beschrieben, mit einer Angabe des Standes der Forschung auf diesem Gebiet. Darin ist nur eine Zusammenfassung der wesentlichen Probleme und Perspektiven der bekannten Metallnanoschäume angegeben.

[0012] Das größte Problem bei der Herstellung der hochporösen Metalle ist die hohe Oberflächenenergie der Metalle, im Vergleich zu anderen Stoffklassen. Grob gesagt, tendieren Metalle zu einer möglichst kompakten Form. Deshalb sind Schäume aus Natur- und Kunststoffen oder auch Keramiken seit langem bekannt und in den Druckschriften Kistler: Coherent expanded aerogels and jellies, Nature 1931, 127, Seite 741 und Pekala, Alviso und LeMay: Organic aerogeld, Non-Cryst. Solids, 1990, 125, S. 57 beschrieben.

[0013] Die bekannten Metalischäume können sehr hohe innere Oberflächen und Volumina besitzen, während die Nanoschäume entsprechender Metalle jedoch noch recht neu sind.

[0014] Ein Zahlenbeispiel mag dies veranschaulichen: Poröse Formen des Kohlenstoffs, Aktivkohlen, haben innere Oberflächen über 1000m^2/g und sind seit dem Altertum bekannt. Raney-Nickel, eine hochporöse Form des Nickels, die als Katalysator in der chemischen Industrie weite Verwendung findet, hat selbst nach über einem Jahrhundert gezielter Forschung und Entwicklung nur eine Oberfläche von höchstens 100 m^2/g.

[0015] Es wird eine hohe Oberflächenenergie während der Synthese aufgewendet, weshalb energiereiche Ausgangsstoffe oder Syntheseverfahren eingesetzt werden müssen. Gegenwärtig existieren nur zwei Klassen pro Verfahren, die eine Herstellung von Metallnanoschäumen mit Oberflächen in der Größenordnung von einigen 10m^2/g ermöglichen.

[0016] Die erste Klasse betrifft eine Synthese von Metallnanopartikeln und eine vorsichtige Koagulation mit anschließender Trocknung mit überkritischem Kohlendioxid. Eine besonders erfolgreiche Variante ist in der Druckschrift Liu, Herrmann, et al.: High-performance electrocatalysts on palladium aerogels, Angewandte Chemie Int. Ed., 2012, vol. 51 (23), S. 5743 - 5767 beschrieben.

[0017] Darin werden Metallnanoschäume aus Platin, Palladium, Gold und Silber synthetisiert mit Oberfläche bis zu 150 m^2/g. Nachteilig ist die lange Synthesezeit und der hohe Aufwand. Diese Faktoren verteuern die so erzeugten Metallnanoschäume bis zur Unwirtschaftlichkeit, zumindest für die meisten Anwendungen.

[0018] Die zweite Klasse von Verfahren zur Herstellung von Metalinanoschäumen ist eine Verbrennungssynthese und zu dieser gehört auch die vorliegende Erfindung. Hierbei handelt es sich um eine hochexotherme Reaktion von Metall-Precursoren (-Reduktionsmitteln), die eine Art kontrollierte Explosion darstellt, wobei die Explosion die benötigte Energie liefert.

[0019] Dazu ist in der Druckschrift Tappan et al.: Ultralow-density nanostructural metal foams combustion synthesis, morphology and composition, Journal of the American Chemical Society, 2006, 128 (20) 6589 - 6594, ein Verfahren beschrieben, das als Bisaminotetrazöl-Verfahren bekannt ist. Dabei wird zunächst ein hochenergetischer Ligand, das Bisaminotetrazol, hergestellt, anschließend mit Metallsalzen zu einem Komplex umgesetzt und durch Zündung unter Schutzgas zur Reaktion gebracht. Eisen, Kobalt, Nickel, Gold und Kupfer werden als Metalle für Nanoschäume eingesetzt. Es werden dabei Oberfläche von bis zu 278 m^2/g erreicht.

[0020] Der Nachteil besteht darin, dass eine aufwändige Synthese von Liganden erforderlich ist, die extrem giftige Chemikalien (Cyanamid) und große Mengen Lösungsmittel zum Einsatz bringt.

[0021] Anwendungen der Metallnanoschäume machen in erster Linie Gebrauch von ihren großen inneren Oberflächen. Das heißt, ihr Einsatz ist vor allem in technologischen Prozessen, die an Oberflächen ablaufen, besonders zweckmäßig. Das sind:

1) Chemische Katalyse: Hier ist der Zusammenhang einfach - je größer die Oberfläche des Katalysators, desto höher die Reaktivität und desto weniger wird davon gebraucht, was bei Platinmetallen durchaus ins Gewicht fällt.

2) Elektroden: Hier sind die Zusammenhänge nicht anders als bei Katalysatoren. Besonders vielversprechend ist der Einsatz in Brennstoffzellen, dort kann eine Metallnanoschaum-Elektrode den Unterschied zwischen dem Zustand wirtschaftlich lebensfähig und dem Zustand nicht rentabel ausmachen.

3) Wärmetauscher: Das stellt eine noch nicht sehr weit entwickelte, jedoch sehr interessante Anwendung dar. Effektive Wärmetauscher werden im Elektronikbereich, z.B. CPU von Personalcomputern benötigt, bei denen große Wärmemengen schnell abgeführt werden müssen, in der - chemischen und nuknuklearen- Reaktortechnik, für Wärmekraftmaschinen (z.B. Stirling-Motoren, solare und geothermische Wärmepumpen) und in der Kühltechnik.

[0022] Daneben sind weitere Anwendungen möglich, wobei es entscheidend auf den Preis des Nanoschaums ankommt. Ist dieser hinreichend klein, so kann beispielsweise auch ein Einsatz in der Bauindustrie als Dämmstoff in Frage kommen. Auch zahlreiche Nischenanwendungen, wie etwa die Nutzung zur elektromagnetischen Abschirmung sind möglich.

[0023] In der Druckschrift DE 692 26 203 T2 ist ein vernetzter, hochporöser Körper angegeben, der durch Vernetzen eines wasserlöslichen Hydrogelpolymers in der Gelphase erhältlich ist, wodurch der poröse Körper eine offenzellige, dreidimensionale Gitterstruktur, eine Dichte von 0,01 bis 1,0 g/cm^3, eine Oberfläche größer gleich 85 m^2/g und eine Druckfestigkeit von kleiner gleich 50% Stauchung bei 2,17 MPa (300 psi) aufweist, wobei das Hydrogelpolymer unter Alginaten, Gummen, Agar, Gelatinen, Kollagen, Polyvinylalkohol, Acrylatpolymeren und deren Gemischen und Copolymeren ausgewählt ist. Im Wesentlichen ist ein Körper angegeben, der zumindest aus einem Chitosangel besteht.

[0024] Der vernetzte, hochporöse Körper stellt somit Nanoschäume aus organischen Substanzen, vor allem aus dem Biopolymer Chitosan dar.

[0025] In der Druckschrift DE 10 2008 000 100 A1 ist ein leichtgewichtiger Grün- und Formkörper aus einem keramischen und/oder pulvermetallurgischen Material angegeben, der aus einer mindestens hochporösen Struktur aus dreidimensional miteinander verbundenen Stegen besteht, die vollständig nur aus Keramikpartikeln und/oder Metallpartikeln und gegebenenfalls aus Bindemittelpartikeln und aus bekannten Hilfs- und Zusatzstoffen für die Sinterung von kerami-

schen und/oder pulvermetallurgischen Materialien bestehen, wobei keinerlei Materialien zur Erzeugung der Hochporosität vorhanden sind, und wobei Stege die Erstarrungsstrukturen eines sublimierten Suspendiermittels aufweisen.

[0026] Es können die bereits beschriebenen Metallschäume entstehen, die sich von den Metallnanoschäumen unterscheiden und aus dem Bereich der Metallnanoschäume ausgeschlossen werden. Solche Metallschäume haben zwar eine geringe spezifische Dichte von 10% bis 90% des reinen Materials, aber auch nur eine geringe innere Oberfläche mit kleiner als $1m^2/g$, Die Porengröße in diesen mikroporösen Schäumen beträgt $10\mu m$ bis 10mm.

[0027] In der Druckschrift US 2011/0 014 300 A1 sind Verfahren zur Herstellung formfreier und polymerfreier Metallnanoschäume angegeben, wobei die Metallnanoschäume Silber-, Gold-, Platin-, Palladium- und Kupfemanoschäume sind, wobei jeder Nanoschaum eine maximale einzelne Oberfläche von etwa 16 m^2/g, 35 m^2/g, 48 m^2/g, 81 m^2/g und 50 m^2/g aufweist.

[0028] Die Metallnanoschäume sind schwarz eingefärbt und bei einer Temperatur im Bereich von etwa 25° C bis etwa 300° C stabil und haben eine Porosität im Bereich von etwa 50 nm bis etwa 100 nm und eine Dichte von etwa 0,5 g cm^{-3} bis etwa 1 g cm^3.

[0029] Folgende Nachteile sind vorhanden:

Nur auf Edelmetalle, Silber, Gold, Kupfer, Palladium und Platin ist das Verfahren anwendbar. Des Weiteren sind die inneren Oberflächen von 16 m^2/g bis 81 m^2/g, wobei z.B. Platin mit $40m^2/g$ ausgewiesen wird. Der Hauptnachteil ist jedoch, dass die beschriebenen Strukturen keine Metallnanoschäume, sondern lediglich Agglomerationen von Metallnanopartikeln sind.

[0030] Dafür spricht die thermische Unbeständigkeit der inneren Oberfläche. Für Silber z.B. erfolge ein Abfall der inneren Oberfläche von $16m^2/g$ bei Raumtemperatur auf $1m^2/g$ nach Erhitzen auf 500° C (siehe Fig. 12 bis Fig. 15 der Druckschrift).

[0031] Deshalb werden als potentielle Anwendungsgebiete auch nur die Surface-Enhanced-Raman-Spectroscopy/Spektroskopie (SERS) und die antibakterielle Wirkung erwähnt.

[0032] Für heterogene Katalyse-Prozesse werden unter realen Bedingungen hohe Temperaturen verwendet und damit eine thermische Beständigkeit der Metallnanoschäume gefordert.

[0033] Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Metallnanoschäumen anzugeben, das derart geeignet ausgebildet ist, dass Nanoschäume mit einer größeren inneren Oberfläche, von hoher Qualität aus sehr billigen Ausgangsstoffen, mit geringem Aufwand und in kurzer Zeit hergestellt werden können. Das Verfahren soll zudem auf eine breite Klasse von metallischen Materialien angewandt werden können, die bisher nicht in der Weise dargestellt werden können. Zudem sollen die Herstellung der Nanoschäume und die Nanoschäume selbst umweltschonend sein. Es soll eine thermische Beständigkeit der Metallnanoschäume erreicht werden.

[0034] Die Aufgabe wird mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1 gelöst.
In dem Verfahren zur Herstellung von Metallnanoschäumen werden gemäß dem Kennzeichenteil des Patentanspruchs 1 als Ausgangsstoffe zumindest mindestens ein Metallsalz (MS), Zitronensäure (ZS) und Wasser (W) sowie Stärke (S) eingesetzt, die zu einem rheopexen und scherverzähenden nicht-Newtonschen Fluid vermischt werden, wobei das entstandene rheopexe und scherverzähende nicht-Newtonsche Fluid zumindest mit einer exothermen Reaktion innerhalb einer vorgegebenen Umgebung zu einem formvorgegebenen Block aus Nanoschaum mit Metall oder mit Metalloxid ausgebildet wird.

[0035] Variationen des Grundverfahrens beziehen sich auf die Form des Endprodukts und die Prozessführung, die diskret oder kontinuierlich sein kann. Mit diesem Verfahren werden Nanoschäume folgender Metalle: Eisen, Cobalt, Nickel, Platin, Palladium, Gold, Silber, Kupfer, sowie Legierungen einiger dieser Metalle in inerter Umgebung mit Schutzgas oder unter Vakuum hergestellt.

[0036] Eine weitere Variation des Verfahrens führt zu Metalloxid-Nanoschäumen. Dabei wird völlig analog zum Grundverfahren vorgegangen, nur dass die thermische exotherme Reaktion in vorgegebener Luft-Umgebung durchgeführt wird. Die Variante der thermischen exothermen Reaktion in Luft ist besonders zweckmäßig für Oxide unedler Metalle, wie Magnesium, Aluminium, Cer, Zirkonium, die eine weite Verbreitung als Industriekatalysatoren gefunden haben.

[0037] Die vorgegebenen Ausgangsstoffe - zumindest mindestens ein Metallsalz (MS), Zitronensäure (ZS) und Wasser (W) sowie Stärke (S) - werden im Wesentlichen mit einem Gewichts-Verhältnis
MS : ZS : W : S = 5 : 3: 10 : 24 eingesetzt und zu dem rheopexen und scherverzähenden nicht-Newtonschen Fluid vermischt.

[0038] Dabei werden folgende gewichtsbezogenen Toleranzgrenzen der Ausgangsstoffe zur Herstellung vorgegeben:

Metallsalz/Metallsalze (MS)	5g $\pm$ 1g,
Zitronensäure (ZS)	3g $\pm$ 1g,
Wasser (W)	10g $\pm$ 2g,

(fortgesetzt)

Stärke (S)	24g ± 10g.

[0039] Im Detail werden folgende Schritte zur Erstellung der Metallnanoschäume durchgeführt:

- Mischung mindestens eines Metallsalzes mit Zitronensäure in Wasser zu einer wässrigen Lösung,
- Verrühren der wässrigen Lösung mit Stärke solange, bis das rheopexe und scherverzähende nicht-Newtonsche Fluid entsteht,
- Verflüssigung zu einem vergießbaren Gel-Rohling,
- Gießen des Gel-Rohlings in eine vorgegebene Form,
- Erhitzen des in der Form befindlichen Gel-Rohlings in einem als Ofen ausgebildeten hochtemperierten Reaktionsbehälter mit Schutzgas-Umgebung oder im Vakuum oder bei unedlen Metallen mit Luft als vorgegebener Umgebung zur Durchführung einer exothermen Reaktion,
- Entnahme des durch die exotherme Reaktion entstandenen Metallnanoschaumblocks,
- Abkühlung des Metallnanoschaumblocks.

[0040] Als Stärke kann insbesondere Maisstärke in Form von Stärkemehl eingesetzt werden, wobei das Stärkemehl während der exothermen Reaktion weitgehend verbrennt und sich an den Verbrennungsorten Hohlräume ausbilden.

[0041] Die Entnahme des Metallnanoschaumblocks aus dem Ofen nach der exothermen Reaktion kann je nach vorgegebenen Abmaßen des Gel-Rohlings nach ca. 20 Minuten bis nach etwa 2 Stunden zur nachfolgenden Abkühlung vorgenommen werden.

[0042] Die exothermen Reaktionen können z.B. je nach vorgegebenem Metall in einem hochtemperierten Reaktionsbehälter mit innerem inertem Reaktionsraum, einem Ofen mit Schutzgas oder einem Ofen mit Vakuum, oder in einem hochtemperierten Reaktionsbehälter mit Luft als vorgegebene Umgebung im Fall unedler Metalle durchgeführt werden.

[0043] Die Metallnanoschaumblöcke können aus Platinmetallen und aus Metallen der Eisengruppe ausgebildet werden.

[0044] Ein erfindungsgemäßer Metallnanoschaum stellt in einem Zwischenzustand des Verfahren ein rheopexes und scherverzähendes nicht-Newtonsches Fluid In Form eines Gel-Rohlings aus vorgegebenen Ausgangsstoffe dar und besteht im Endzustand des Verfahrens nach einer Abkühlung einer vorangegangenen exothermen Reaktion aus Hohlräumen, wobei die Hohlräume von Metallstegen oder Metalloxidstegen umgeben sind und die Hohlräume Abmaße im Bereich von 10nm bis 10000nm aufweisen, wobei die Metallstege bei Einsatz von Salzen von zumindest edlen Metallen bei inerter Umgebung oder Vakuum und die Metalloxidstege bei Einsatz von Salzen von zumindest unedlen Metallen bei Luftumgebung jeweils nach der exothermen Reaktion im Bereich von 400°C bis 600° C ausgebildet sind.

[0045] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Metallnanoschäume haben als vorgegebene Ausgangsstoffe zumindest ein Metallsalz (MS), Zitronensäure (ZS) und Wasser (W) sowie Stärke (S) im Wesentlichen mit einem Gewichts-Verhältnis

MS : ZS : W : S = 5 : 3 : 10 : 27,5.

[0046] Folgende auf Gewichtseinheiten (GWE) bezogenen Toleranzgrenzen der Ausgangsstoffe zur Herstellung werden vorgegeben:

Metallsalz/Metallsalze	5 GWE ± 1 GWE,
Zitronensäure	3 GWE ± 1 GWE,
Wasser	10 GWE ± 2 GWE,
Stärke	27,5 GWE ± 12,5 GWE.

[0047] Die erfindungsgemäßen Metallnanoschäume haben folgende auf die Gewichtseinheit (GWE) Gramm bezogene Toleranzgrenzen der Ausgangsstoffe zur Herstellung vorgegeben:

Metallsalz/Metallsalze	5g ± 1g,
Zitronensäure	3g ± 1g,
Wasser	10g ± 2g,
Stärke	27,5g ± 12,5 g.

[0048] Mit dem Nanometer-Hohlräume auslösenden Reaktionssystem, das aus dem vorgegebenen Gewichtsverhältnis aus Stärke und Zitronensäure besteht, werden nicht giftige Ausgangsstoffe für die Herstellung von Metallnanoschäu-

men erfindungsgemäß eingesetzt.

[0049] Im Folgenden wird eine detaillierte Beschreibung der Herstellung mit anschließenden Ausführungsbeispielen genannt

[0050] Das Salz eines vorgegebenen Metalls oder auch zwei oder mehrere Salze von vorgegebenen Metallen, falls ein Nanoschaum aus einer Legierung angestrebt wird, bevorzugt ein Nitrat, wird mit Zitronensäure in Wasser gemischt, umgesetzt und gelöst.

[0051] Als Salze werden insbesondere Metall-Nitrate eingesetzt.

[0052] Erfindungsgemäß werden als Ausgangsstoffe-Ansatz auf 5 Gramm Metallsalz 3 Gramm Zitronensäure und 10 Milliliter Wasser eingesetzt und daraus eine wässrige Lösung hergestellt. Die wässrige Lösung wird mit 15 bis 40 Gramm Maisstärke, vorzugsweise Maisstärke und besonders bevorzugt 30 Gramm davon, verrührt. Aus der wässrigen Lösung und der in ihr verrührten Stärke entsteht ein dickflüssiges, rheopexes und scherverzähendes nicht-Newtonsches Fluid, weiches sich unter Krafteinwirkung bei langsamen zeitlichen Änderungen der Scherung vergießen lässt. Der entstandene Gel-Rohling wird in eine vorgegebene Form gegossen und in einem hochtemperierten Ofen unter Schutzgas, z.B. Stickstoff oder Argon oder im Vakuum oder im Fall des Einsatzes von Salzen unedler Metalle unter Luft bei 400° C bis 600° C, besonders bevorzugt bei 500°C, zur Reaktion gebracht. Die Reaktion ist exotherm, es wird also Wärme freigesetzt, was bei größeren Mischungen der Ausgangsstoffe zu beachten ist. Je nach Abmaßen des Gels kann bereits nach einer halben Stunde Verweilzeit im als hochtemperierter Reaktionsbehälter wirkenden Ofen ein Metalinanoschaumblock dem hochtemperierten Reaktionsbehälter entnommen und abgekühlt werden.

[0053] Variationen des angegebenen Grundverfahrens beziehen sich auf die Form des Endprodukts und auf die Prozessführung, die diskret und kontinuierlich sein kann.

[0054] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren unter inerter Umgebung können z.B. Nanoschäume folgender Metalle hergestellt werden: Eisen, Kobalt, Nickel, Platin, Palladium, Gold, Silber, Kupfer sowie Legierungen mit einem dieser Metalle.

[0055] Zusammenfassend kann festgestellt werden,
dass es mit dem erfindungsgemäßen Verfahren möglich ist, Metallnanoschäume von hoher Qualität aus sehr billigen, nichtgiftigen Ausgangsstoffen, mit geringem Aufwand und in kurzer Zeit herzustellen. Das Verfahren kann zudem auf eine breite Klasse von metallischen Materialien angewandt werden, die bisher nicht in der Nanoschaum-Form dargestellt werden können. Zudem sind die Herstellung der Metallnanoschäume und die hergestellten Metallnanoschäume selbst umweltschonend.

[0056] Weiterbildungen und vorteilhafte Ausgestaltungen sind in den Unteransprüchen angegeben.

[0057] Die Erfindung wird mittels Ausführungsbeispielen anhand von Zeichnungen näher erläutert.
Es zeigen:

Fig. 1 eine elektronenmikroskopische Aufnahme eines einen Endzustand darstellenden und hergestellten Metallnanoschaums mit Nickel nach Ausführungsbeispiel 1,

Fig. 2 einen vergrößerten Ausschnitt aus der elektronenmikroskopischen Aufnahme nach Fig. 1 und

Fig. 3 einen nochmals vergrößerten Ausschnitt der elektronenmikroskopischen Aufnahme nach Fig. 2.

[0058] Das Verfahren zur Herstellung von Metalinanoschäumen weist als Ausgangsstoffe zumindest mindestens ein Metallsalz (MS), Zitronensäure (ZS) und Wasser (W) sowie Stärke (S) im Wesentlichen mit einem Basis-Gewichtseinheiten-Verhältnis MS : ZS : W: S = 5 : 3 : 10: 27,5 auf, wobei die Ausgangsstoffe zu einem rheopexen und scherverzähenden nicht-Newtonschen Fluid vermischt werden, wobei das entstandene rheopexe und scherverzähende nicht-Newtonsche Fluid zumindest mit einer exothermen Reaktion in einem Bereich von 400° C bis 600° C in einer vorgegebenen Umgebung zu einem Block aus Metallnanoschaum ausgebildet wird.

[0059] Als vorgegebene Umgebung in einem hochtemperierten Reaktionsbehälter wird bei Einsatz von Salzen der Metalle Eisen, Kobalt, Nickel, Platin, Palladium, Gold, Silber, Kupfer sowie Legierungen davon eine inerte Umgebung mit Schutzgas oder Vakuum vorgesehen.

[0060] Als vorgegebene Umgebung in einem hochtemperierten Reaktionsbehälter wird bei Einsatz von Salzen unedler Metalle wie Magnesium, Aluminium, Cer, Zirkonium sowie Legierungen davon eine Luft-Umgebung vorgesehen.

[0061] Das jeweils durch Vermischen der vorgegebenen Ausgangsstoffe entstandene rheopexe und scherverzähende nicht-Newtonsche Fluid wird in den Zustand eines Gels gebracht, bevor die exotherme Reaktion stattfindet.

[0062] Folgende auf Gewichtseinheiten (GWE) bezogenen Toleranzgrenzen der Ausgangsstoffe können zur Herstellung vorgegeben werden:

Metallsalz/Metallsalze 5 GWE $\pm$ 1 GWE,

(fortgesetzt)

Zitronensäure	3 GWE ± 1 GWE,
Wasser	10 GWE ± 2 GWE,
Stärke	27,5 GWE ± 12,5 GWE.

[0063] Dabei kann eine Gewichtseinheit (GWE) z.B. ein Gramm oder ein Kilogramm sein.

[0064] Im Detail werden zumindest folgende Schritte durchgeführt:

- Mischung mindestens eines Metellsolzes mit Zitronensäure in Wasser zu einer Lösung,
- Verrühren der wässrigen Lösung mit Stärke solange, bis das rheopexe und scherverzähende nicht-Newtonsche Fluid entsteht,
- Verflüssigung zu einem vergießbaren Gel-Rohling,
- Gießen des Gel-Rohlings in eine vorgegebene Form,
- Erhitzen des in der Form befindlichen Gel-Rohlings in einem hochtemperierten Reaktionsbehälter mit Schutzgas-Reaktionsraum oder mit Vakuum zur Durchführung einer exothermen Reaktion,
- Entnahme des durch die exotherme Reaktion entstehenden Metallnanoschaumblocks,
- Abkühlung des Metallnanoschaumblocks.

[0065] Im Folgenden werden mehrere Ausführungsbeispiele angegeben: Ausführungsbeispiel 1 unter Berücksichtigung der Figuren 1, Fig. 2 und Fig. 3, die elektronenmikroskopische Aufnahmen in verschiedenen Größen darstellen. Die Herstellung von Nickelnanoschaum erfolgt folgendermaßen:

- Mischung und Umsetzung von 5 Gramm Nickel-Nitrat Hexahydrat zusammen mit 3 Gramm Zitronensäure in 10 Milliliter Wasser zu einer wässrigen Lösung,
- Verrühren der wässrigen Lösung mit 20 Gramm Maisstärke solange, bis das rheopexe und scherverzähende nicht-Newtonsche Fluid entsteht,
- Verflüssigung zu einem vergießbaren Gel-Rohling,
- Gießen des Gel-Rohlings in eine vorgegebene Form,
- Erhitzen des in der Form befindlichen Gel-Rohlings in einem Ofen bei 450°C mit Schutzgas-Umgebung unter Argon für 20 Minuten zur Durchführung einer exothermen Reaktion,
- Entnahme des durch die exotherme Reaktion entstehenden Nickelnanoschaumblocks,
- Abkühlung des Nickelnanoschaumblocks 1 gemäß den Figuren 1 bis 3.

[0066] Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen Fig. 1, Fig. 2, Fig. 3 zeigen den erfindungsgemäßen Nickelnanoschaum 1 mit den Hohlräumen 2, 3 verschiedener Abmaße und die die Hohlräume 2, 3 umgebenden Nickelstege 4, 5 unterschiedlicher Ausbildung.

[0067] Im Folgenden werden Details des Verfahrens zur Herstellung eines Metallnanoschaums aus Nickelsalz erläutert:

Dabei werden 5 Gramm Nickel-Nitrat Hexahydrat zusammen mit 3 Gramm Zitronensäure in 10 ml Wasser gelöst und mit 20 Gramm Stärke zu einem Nickel-Gel verrührt. Das Nickel-Gel wird bei 450 °C unter Argon für 20 Minuten gehalten. Nach kurzer Initialphase, die etwa 5 Minuten beträgt, setzt eine exotherme Pyrolyse-Reaktion ein. Wasser, Zitronensäure und Stärke reagieren zu Synthesegas, einem Gemisch aus Kohlenmonoxid und Wasserdampf, mit Beimengungen von nitrosen Gasen (Oxide des Stickstoffs) aus dem Nitrat-Anion des Nickelsalzes. Dieses Gas ist stark reduzierend, und das Nickelsalz wird davon reduziert Das bei dieser Reaktion entstehende Nickel wird durch das Synthesegas gleichzeitig aufgeschäumt und liegt anschließend in einer hochporösen Form als Nickelnanoschaum 1 vor. Die vorgegebenen Ausgangsstoffe Wasser, Zitronensäure und Stärke wirken somit während der Pyrolyse als Treibmittel und induzieren die 10 nm bis 10 μm großen Hohlräume 2, 3 in dem Geflecht aus Nickelstegen 4, 5 innerhalb des Nanoschaums 1 gemäß den Fig. 1, Fig. 2 und Fig. 3.

[0068] Letzteres ist auf eine durch Proportionen der Reaktanden und Synthesebedingungen genau eingestellte Balance von Reduktion und Deflagration zurückzuführen. Wird diese verschoben, so resultiert, je nach Richtung der Verschiebung, entweder eine Explosion, oder ein Zusammenbacken zu kohleartiger Masse ohne ausgeprägte Porosität. In beiden Fällen entsteht kein Nickelnanoschaum.

[0069] Im Verlauf der exothermen Reaktion, die etwa 20 bis 30 Minuten dauert, pyrolysiert das gesamte organische Material und entweicht als Synthesegas aus dem hochtemperierten Ofen, Ein Teil des Gases wird zur Reduktion des

Nickelsalzes benötigt, ein weiterer Teil bleibt als pyrolytischer Kohlenstoff im fertigen Produkt zurück (ca. 40 % des Gewichtes des Produkts). Die Poren/Hohlräume 2, 3 des entstehenden Nickelnanoschaums 1 sind mit Schutzgas gefüllt, oder leer, wenn die Reaktion in Vakuum durchgeführt wird.

[0070] Die anschließende porosimetrische Analyse des Produkts ergibt eine innere O-berfläche von 304 m^2/g und inneres Volumen von 98 cm^3/g. Die Dichte beträgt 10 kg/m^3.

Ausführungsbeispiel 2

[0071] Die Herstellung eines weiteren zweiten Nickel-Nanoschaums mit mehr Maisstärke erfolgt folgendermaßen:

- Mischung von 5 Gramm Nickel-Nitrat Hexahydrat zusammen mit 3 Gramm Zitronensäure in 10 Milliliter Wasser zu einer wässrigen Lösung,
- Verrühren der wässrigen Lösung mit 30 Gramm Maisstärke (gegenüber 20 Gramm Maisstärke im Ausführungsbeispiel 1 solange, bis das rheopexe und scherverzähende nicht-Newtonsche Fluid entsteht,
- Verflüssigung zu einem vergießbaren Gel-Rohling,
- Gießen des Gel-Rohlings in eine vorgegebene Form,
- Erhitzen des in der Form befindlichen Gel-Rohlings in einem Ofen bei 450°C mit Schutzgas-Umgebung unter Argon für 20 Minuten zur Durchführung einer exothermen Reaktion,
- Entnahme des durch die exotherme Reaktion entstehenden Nickelnanoschaumblocks,
- Abkühlung des Nickelnanoschaumblocks.

[0072] Die anschließende porosimetrische Analyse des Nickelnanoschaumblocks ergibt eine innere Oberfläche von 329 m^2/g und ein inneres Volumen von 107 cm^3/g.

Ausführungsbeispiel 3

[0073] Die Herstellung eines FeCoNi-Legierungs-Nanoschaums erfolgt folgendermaßen:

- Mischung von jeweils 1 Gramm Nickel-Nitrat, Eisen-Nitrat und Cobalt-Nitrat zusammen mit 2 Gramm Zitronensäure in 7 Milliliter Wasser zu einer wässrigen Lösung,
- Verrühren der wässrigen Lösung mit 15 Gramm Maisstärke solange, bis das rheopexe und scherverzähende nicht-Newtonsche Fluid entsteht,
- Verflüssigung zu einem vergießbaren Gel-Rohling,
- Gießen des Gel-Rohlings in eine vorgegebene Form,
- Erhitzen des in der Form befindlichen Gel-Rohlings in einem Ofen bei 450°C mit Schutzgas-Umgebung unter Argon für 20 Minuten zur Durchführung einer exothermen Reaktion,
- Entnahme des durch die exotherme Reaktion entstehenden FeCoNi-Legierungs-Nanoschaumblocks,
- Abkühlung des FeCoNi-Legierungs-Nanoschaumblocks.

[0074] Die anschließende porosimetrische Analyse des entstandenen FeCoNi-Legierung-Nanoschaumblocks ergibt eine innere Oberfläche von 180 m^2/g.

Ausführungsbeispiel 4

[0075] Die Herstellung von Platinnanoschaum erfolgt folgendermaßen:

- Mischung von 1 Gramm Platin-Acethylacetonat zusammen mit 0,6 Gramm Zitronensäure in 2 Milliliter Wasser zu einer Lösung,
- Verrühren der wässrigen Lösung mit 4 Gramm Maisstärke solange, bis das rheopexe und scherverzähende nicht-Newtonsche Fluid entsteht,
- Verflüssigung zu einem vergießbaren Gel-Rohling,
- Gießen des Gel-Rohlings in eine vorgegebene Form,
- Erhitzen des in der Form befindlichen Gel-Rohlings in einem Ofen bei 450°C mit Schutzgas-Umgebung unter Argon für 20 Minuten zur Durchführung einer exothermen Reaktion,
- Entnahme des durch die exotherme Reaktion entstehenden Platinnanoschaumblocks,
- Abkühlung des Platinnanoschaumblocks.

[0076] Die anschließende porosimetrische Analyse des Platinnanoschaumblocks ergibt eine innere Oberfläche (auf

ein Gramm bezogen) von 253 m^2/g.

Ausführungsbeispiel 5

[0077] Die Herstellung von Aluminiumnanoschaum als Beispiel des Einsatzes von Salzen unedler Metalle erfolgt folgendermaßen:

- Mischung von 5 Gramm Aluminium-Nitrat Hexahydrat zusammen mit 3 Gramm Zitronensäure in 10 Milliliter Wasser zu einer Lösung,
- Verrühren der wässrigen Lösung mit 30 Gramm Maisstärke solange, bis das rheopexe und scherverzähende nicht-Newtonsche Fluid entsteht,
- Verflüssigung zu einem vergießbaren Gel-Rohling,
- Gießen des Gel-Rohlings In eine vorgegebene Form,
- Erhitzen des in der Form befindlichen Gel-Rohlings in einem Ofen bei 500°C mit Luft-Umgebung für 40 Minuten zur Durchführung einer exothermen Reaktion,
- Entnahme des durch die exotherme Reaktion entstehenden Aluminiumnanoschaumblocks,
- Abkühlung des Aluminiumnanoschaumblocks.

[0078] Im Folgenden werden Details des Verfahrens für das fünfte Ausführungsbeispiel unter Zwischenherstellung eines Aluminium-Gel-Rohlings angegeben:

Dabei werden 5 Gramm Aluminium-Nitrat Hexahydrat zusammen mit 3 Gramm Zitronensäure in 10 ml Wasser gelöst und mit 30 Gramm Stärke verrührt. Das Fluid bzw. der Gel-Rohling wird bei 500 °C unter Luft für 40 Minuten gehalten.

[0079] Nach kurzer Initialphase, die etwa 5 Minuten beträgt, setzt eine exotherme Pyrolyse-Reaktion ein. Wasser, Zitronensäure und Stärke reagieren zu Synthesegas, einem Gemisch aus Kohlenmonoxid und Wasserdampf, mit Beimengungen von nitrosen Gasen (Oxide des Stickstoffs) aus dem Nitrat-Anion des Aluminiumsalzes. Synthesegas kann unedle Metalle nicht reduzieren, folglich spielt es hier die Rolle des Treibmittels und nimmt an der Reaktion nicht teil. Bei dieser Version des Verfahrens entsteht somit Metalloxid, also Aluminiumoxid, und zwar in hochporöser Form, als Stege im Aluminiumoxidnanoschaum.

[0080] Im Verlauf der Reaktion, die etwa 20 bis 30 Minuten dauert, pyrolysiert das gesamte organische Material und entweicht als Kohlendioxid und Wasserdampf aus dem hochtemperierten Ofen. Da die Reaktion unter Sauerstoffzutritt geführt wird, ist der gesamte Kohlenstoff am Ende zu Kohlendioxid oxidiert. Die Poren des entstehenden Aluminiumoxidnanoschaums sind mit Luft gefüllt.

[0081] Die anschließende porosimetrische Analyse des Aluminiumoxidnanoschaums ergab eine gemessene innere Oberfläche von 228 m^2/g.

[0082] Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens sind:

Da nur das in der Druckschrift Tappan et al.: Ultralow-density nanostructural metal foams combustion synthesis, morphology and composition, Journal of the American Chemical Society, 2006, 128 (20) 6589 - 6594, beschriebene Verfahren mit dem erfindungsgemäßen Verfahren vergleichbar ist und ähnlich hochwertige Aerogele bzw. Nanoschäume liefert, werden die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens gegenüber dem bekannten Verfahren genannt:

1) Das erfindungsgemäße Verfahren ist kostengünstiger, weil keine aufwändige Synthese des energetischen Liganden benötigt wird.
2) Das erfindungsgemäße Verfahren ist sicherer in der Anwendung, weil keine brisanten Komponenten - Bisamotetrazol und seine Metallkomplexe - eingesetzt werden.
3) Das erfindungsgemäße Verfahren ist nachhaltiger, weil erstens nur nachwachsende Rohstoffe oder Mineralien als Ausgangsstoffe eingesetzt werden, und zweitens die aufwändige chemische Synthese des Liganden entfällt, die extrem giftige Chemikalien (Cyanamid) und große Mengen Lösungsmittel zum Einsatz gelangen.
4) Schließlich liefert das erfindungsgemäße Verfahren Metallnanoschäume mit durchschnittlich größerer innerer Oberfläche pro Gramm Metallnanoschaum (329 m^2/g im Ausführungsbeispiel 2 gegenüber im Stand der Technik angegebenen 278 m^2/g).

[0083] In den Fig. 1 bis Fig. 3 sind elektronenmikroskopische Aufnahmen für einen Metallnanoschaum 1 mit dem Metall Nickel dargestellt, wobei der Metallnanoschaum 1 nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt ist.

[0084] Erfindungsgemäß besteht gemäß der Fig. 1, Fig. 2 und Fig. 3 der hergestellte Metallnanoschaum/Nickelschaum 1,
der in einem Zwischenzustand des Verfahrens als rheopexes und scherverzähendes nicht-Newtonsches Fluid in Form eines Gel-Rohlings aus vorgegebenen Ausgangsstoffen ausgebildet ist,
im Endzustand des Verfahrens nach einer Abkühlung einer vorangegangenen exothermen Reaktion aus Hohlräumen 2, 3, wobei die Hohlräume 2, 3 von Metallstegen 4, 5 oder Metalloxidstegen umgeben sind und die Hohlräume 2, 3 Abmaße im Bereich von 10nm bis 10000nm aufweisen, wobei die Metallstege 4, 5 bei Einsatz von Salzen von zumindest edlen Metallen bei inerter Umgebung oder Vakuum und die Metalloxidstege bei Einsatz von Salzen von zumindest unedlen Metallen bei Luftumgebung jeweils nach der exothermen Reaktion ausgebildet sind.

[0085] Metalloxidstege entstehen bei Einsatz von Salzen von unedlen Metallen bei Luftumgebung anstelle der inerten Umgebung oder Vakuum jeweils bei exothermer Reaktion.

[0086] Als Ausgangsstoffe für die rheopexe und scherverzähende nicht-Newtonsche Fluidmischung zur Herstellung eines Metallnanoschaums 1 sind zumindest ein Metallsalz (MS), Zitronensaure (ZS) und Wasser (W) sowie Stärke (S) im Wesentlichen mit einem Gewichts-Verhältnis
MS : ZS : W : S = 5 : 3 : 10 : 27,5 eingesetzt.

[0087] Die Fluidmischung besitzt folgende auf Gewichtseinheiten (GWE) bezogenen Toleranzgrenzen der Ausgangsstoffe:

Metallsalz/Metallsalze	5 GWE $\pm$ 1 GWE,
Zitronensäure	3 GWE $\pm$ 1 GWE,
Wasser	10 GWE $\pm$ 2 GWE,
Stärke	27,5 GWE $\pm$ 12,5 GWE.

Bezugszeichenliste

[0088]

1 Metallnanoschaum
2 erster Hohlraum
3 zweiter Hohlraum
4 erster Steg aus Metall/Metalloxid
5 zweiter Steg aus Metall/Metalloxid

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Metallnanoschäumen (1),
gekennzeichnet dadurch,
dass als Ausgangsstoffe zumindest mindestens ein Metallsalz (MS), Zitronensäure (ZS) und Wasser (W) sowie Stärke (S) eingesetzt werden, die zu einem rheopexen und scherverzähenden nicht-Newtonschen Fluid vermischt werden, wobei
das entstandene rheopexe und scherverzähende nicht-Newtonsche Fluid zumindest mit einer exothermen Reaktion innerhalb einer vorgegebenen Umgebung zu einem Block aus Hohlräumen (2, 3) und die Hohlräume (2, 3) umgebenden Stege (4, 5) bestehenden Metallnanoschaum (1) ausgebildet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1,
gekennzeichnet dadurch,
dass die Ausgangsstoffe - zumindest mindestens ein Metallsalz (MS), Zitronensäure (ZS) und Wasser (W) sowie Stärke (S) - im Wesentlichen mit einem Gewichts-Verhältnis
MS : ZS : W : S = 5 : 3 : 10 : 27,5 eingesetzt und zu dem nicht-Newtonschen Fluid vermischt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass folgende auf Gewichtseinheiten (GWE) bezogenen Toleranzgrenzen der Ausgangsstoffe vorgegeben werden:

Metallsalz/Metallsalze (MS), 5 GWE $\pm$ 1 GWE,

(fortgesetzt)

Zitronensäure (ZS)	3 GWE ± 1 GWE,
Wasser (W)	10 GWE ± 2 GWE,
Stärke (S)	27,5 GWE ± 12,5 GWE.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass als vorgegebene Umgebung in einem hochtemperierten Reaktionsbehälter bei Einsatz von Salzen der Metalle Eisen, Kobalt, Nickel, Platin, Palladium, Gold, Silber, Kupfer sowie Legierungen davon eine inerte Umgebung mit Schutzgas oder Vakuum vorgesehen wird.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass als vorgegebene Umgebung in einem hochtemperierten Reaktionsbehälter bei Einsatz von Salzen unedler Metalle wie Magnesium, Aluminium, Cer, Zirkonium sowie Legierungen davon eine Luft-Umgebung vorgesehen wird.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
dass im Detail folgende Schritte durchgeführt werden:

- Mischung mindestens eines Metallsalzes mit Zitronensäure in Wasser zu einer wässrigen Lösung,
- Verrühren der wässrigen Lösung mit Stärke solange, bis das rheopexe und scherverzähende nicht-Newtonsche Fluid entsteht,
- Verflüssigung zu einem vergießbaren Gel-Rohling,
- Gießen des Gel-Rohlings in eine vorgegebene Form,
- Erhitzen des in der Form befindlichen Gel-Rohlings in einem hochtemperierten Reaktionsbehälter mit Schutzgas-Reaktionsraum oder mit Vakuum-Reaktionsraum oder bei unedlen Metallen einen Luft-Reaktionsraum zur Durchführung einer exothermen Reaktion,
- Entnahme des durch die exotherme Reaktion entstehenden Metallnanoschaumblocks,
- Abkühlung des Metallnanoschaumblocks.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Stärke Maisstärke in Form von Stärkemehl eingesetzt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Entnahme des Metallnanoschaumblocks nach der exothermen Reaktion in einem Temperaturbereich zwischen 400° C und 600° C aus dem hochtemperierten Reaktionsbehälter je nach Abmaßen des Gel-Rohlings nach ca. 20 Minuten bis nach 2 Stunden zur nachfolgenden Abkühlung vorgenommen wird.

9. Verfahren nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass für die Ausbildung der Metallnanoschaumblöcke Salze der Platinmetalle und Salze der Metalle der Eisengruppe eingesetzt werden.

10. Verfahren nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass zur Herstellung eines Metallnanoschaums (1) mit Nickelsalz folgende Schritte durchgeführt werden:

- Mischung von 5 Gramm Nickel-Nitrat Hexahydrat zusammen mit 3 Gramm Zitronensäure in 10 Milliliter Wasser zu einer wässrigen Lösung,
- Verrühren der wässrigen Lösung mit 20 Gramm oder 30 Gramm Maisstärke solange, bis das rheopexe und scherverzähende nichtNewtonsche Fluid entsteht,
- Verflüssigung zu einem vergießbaren Gel-Rohling,
- Gießen des Gel-Rohlings in eine vorgegebene Form,

- Erhitzen des in der Form befindlichen Gel-Rohlings in einem hochtemperierten Reaktionsbehälter bei 450°C mit Schutzgas-Umgebung unter Argon für 20 Minuten zur Durchführung einer exothermen Reaktion,
- Entnahme des durch die exotherme Reaktion entstehenden Nickelnanoschaumblocks,
- Abkühlung des Nickelnanoschaumblocks (1).

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,
dass zur Herstellung eines FeCoNi-Legierungs-Nanoschaums folgende Schritte durchgeführt werden:

- Mischung von jeweils 1 Gramm Nickel-Nitrat, Eisen-Nitrat und Cobalt-Nitrat zusammen mit 2 Gramm Zitronensäure in 7 Milliliter Wasser zu einer wässrigen Lösung,
- Verrühren der wässrigen Lösung mit 15 Gramm Maisstärke solange, bis das rheopexe und scherverzähende nicht-Newtonsche Fluid entsteht,
- Verflüssigung zu einem vergießbaren Gel-Rohling,
- Gießen des Gel-Rohlings in eine vorgegebene Form,
- Erhitzen des in der Form befindlichen Gel-Rohlings in dem hochtemperierten Reaktionsbehälter bei 450°C mit Schutzgas-Umgebung unter Argon für 20 Minuten zur Durchführung einer exothermen Reaktion,
- Entnahme des durch die exotherme Reaktion entstehenden FeCoNi-Legierungs-Nanoschaumblocks,
- Abkühlung des FeCoNi-Legierungs-Nanoschaumblocks.

12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4 und 6 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,
dass zur Herstellung eines Platinnanoschaums folgende Schritte durchgeführt werden:

- Mischung von 1 Gramm Platin-Acethylacetonat zusammen mit 0,6 Gramm Zitronensäure in 2 Milliliter Wasser zu einer wässrigen Lösung,
- Verrühren der wässrigen Lösung mit 4 Gramm Maisstärke solange, bis das rheopexe und scherverzähende nicht-Newtonsche Fluid entsteht,
- Verflüssigung zu einem vergießbaren Gel-Rohling,
- Gießen des Gel-Rohlings in eine vorgegebene Form,
- Erhitzen des in der Form befindlichen Gel-Rohlings in dem hochtemperierten Reaktionsbehälter bei 450°C mit Schutzgas-Umgebung unter Argon für 20 Minuten zur Durchführung einer exothermen Reaktion,
- Entnahme des durch die exotherme Reaktion entstehenden Platinnanoschaumblocks,
- Abkühlung des Platinnanoschaumblocks.

13. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3 und 5 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
dass zur Herstellung eines Aluminiumnanoschaums folgende Schritte durchgeführt werden:

- Mischung von 5 Gramm Aluminium-Nitrat Hexahydrat zusammen mit 3 Gramm Zitronensäure in 10 Milliliter Wasser zu einer Lösung,
- Verrühren der wässrigen Lösung mit 30 Gramm Maisstärke solange, bis das rheopexe und scherverzähende nicht-Newtonsche Fluid entsteht,
- Verflüssigung zu einem vergießbaren Gel-Rohling,
- Gießen des Gel-Rohlings in eine vorgegebene Form,
- Erhitzen des in der Form befindlichen Gel-Rohlings in einem Ofen bei 500°C mit Luft-Umgebung für 40 Minuten zur Durchführung einer exothermen Reaktion,
- Entnahme des durch die exotherme Reaktion entstehenden formvorgegebenen Aluminiumnanoschaumblocks,
- Abkühlung des Aluminiumnanoschaumblocks.

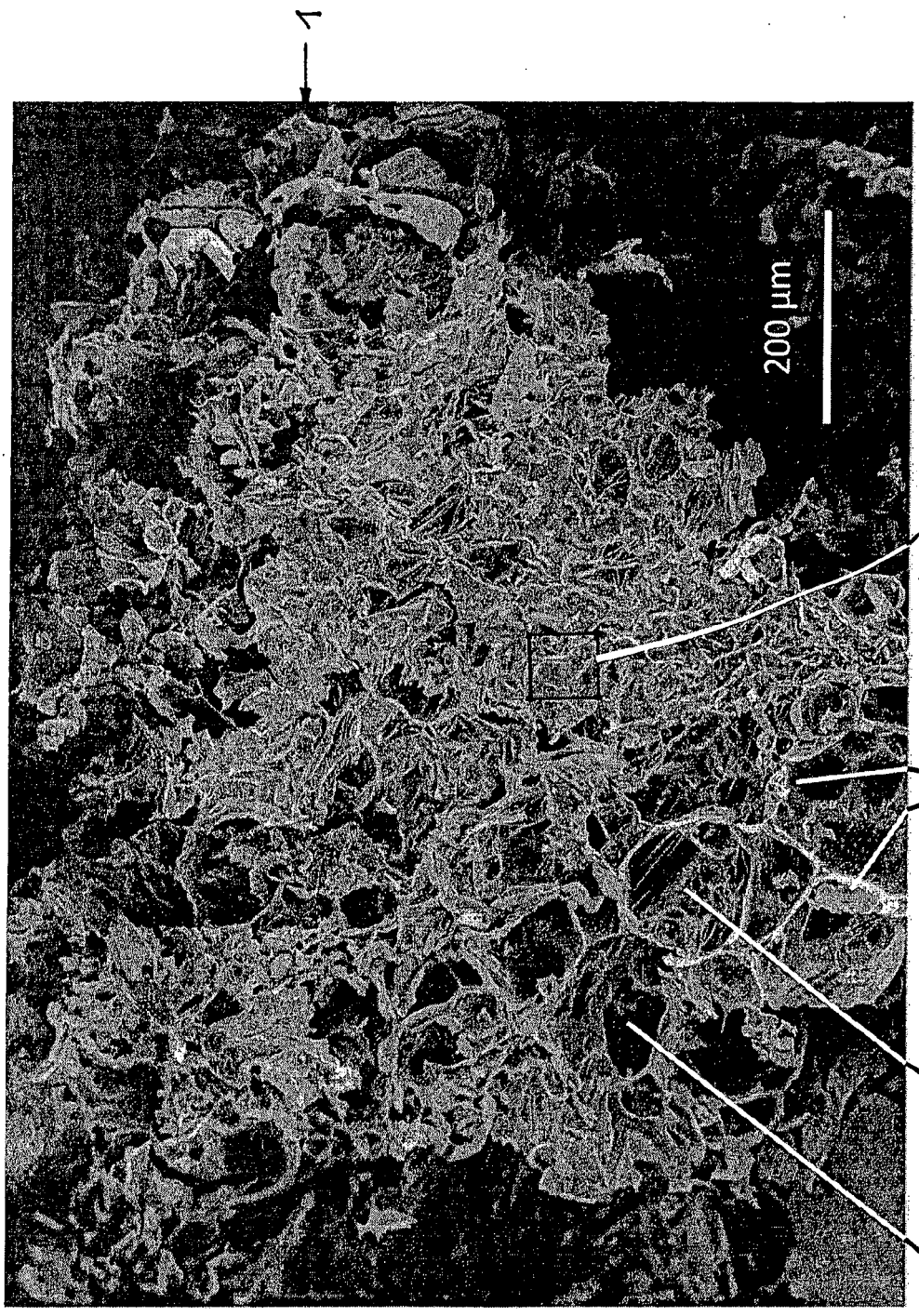
14. Metallnanoschaum (1),
hergestellt nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet,**
dass der Metallnanoschaum (1) in einem Zwischenzustand des Verfahrens als rheopexes und scherverzähendes nicht-Newtonsches Fluid in Form eines Gel-Rohlings aus vorgegebenen Ausgangsstoffen ausgebildet ist und im Endzustand des Verfahrens nach einer Abkühlung einer vorangegangenen exothermen Reaktion aus Hohlräumen (2, 3) besteht und die Hohlräume (2, 3) von Metallstegen (4, 5) oder Metalloxidstegen umgeben sind und die Hohlräume (2, 3) Abmaße im Bereich von 10nm bis 10000nm aufweisen, wobei die Metallstege (4, 5) bei Einsatz von Salzen von zumindest edlen Metallen bei inerter Umgebung oder Vakuum und die Metalloxidstege bei Einsatz

von Salzen von zumindest unedlen Metallen bei Luftumgebung jeweils nach der exothermen Reaktion ausgebildet sind.

15. Metallnanoschaum nach Anspruch 14,
dadurch gekennzeichnet,
dass als vorgegebene Ausgangsstoffe für das rheopexe und scherverzähende nicht-Newtonsche Fluid zumindest ein Metallsalz (MS), Zitronensäure (ZS) und Wasser (W) sowie Stärke (S) im Wesentlichen mit einem Gewichts-Verhältnis
MS : ZS : W: S = 5 : 3 : 10 : 27,5 eingesetzt sind.

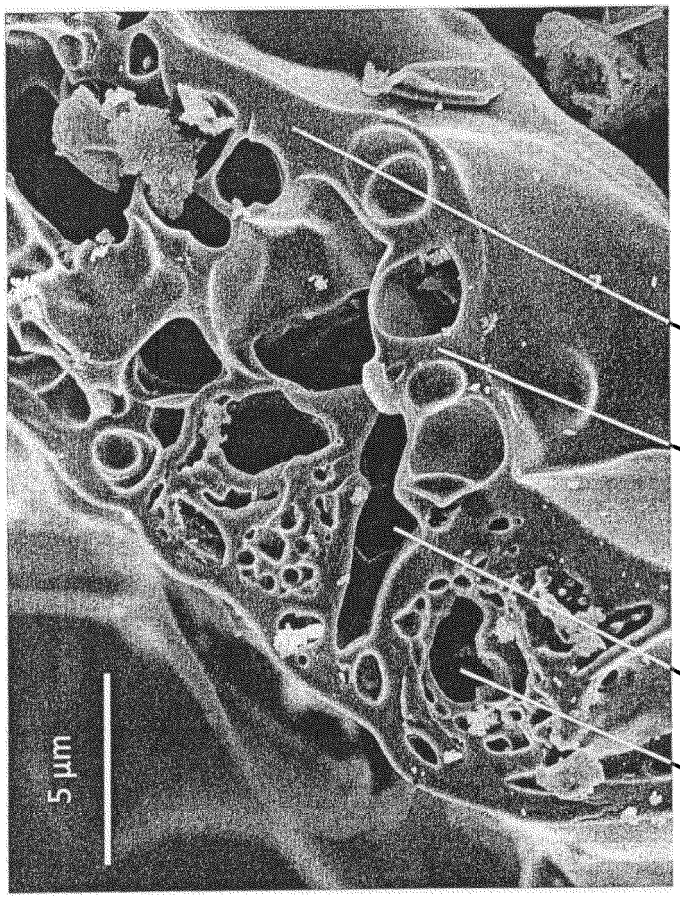
16. Metallnanoschaum nach Anspruch 15,
dadurch gekennzeichnet,
dass folgende auf Gewichtseinheiten (GWE) bezogenen Toleranzgrenzen der Ausgangsstoffe zur Herstellung einer Fluidmischung vorgegeben sind:

Metallsalz/Metallsalze	5 GWE $\pm$ 1 GWE,
Zitronensäure	3 GWE $\pm$ 1 GWE,
Wasser	10 GWE $\pm$ 2 GWE,
Stärke	27,5 GWE $\pm$ 12,5 GWE.



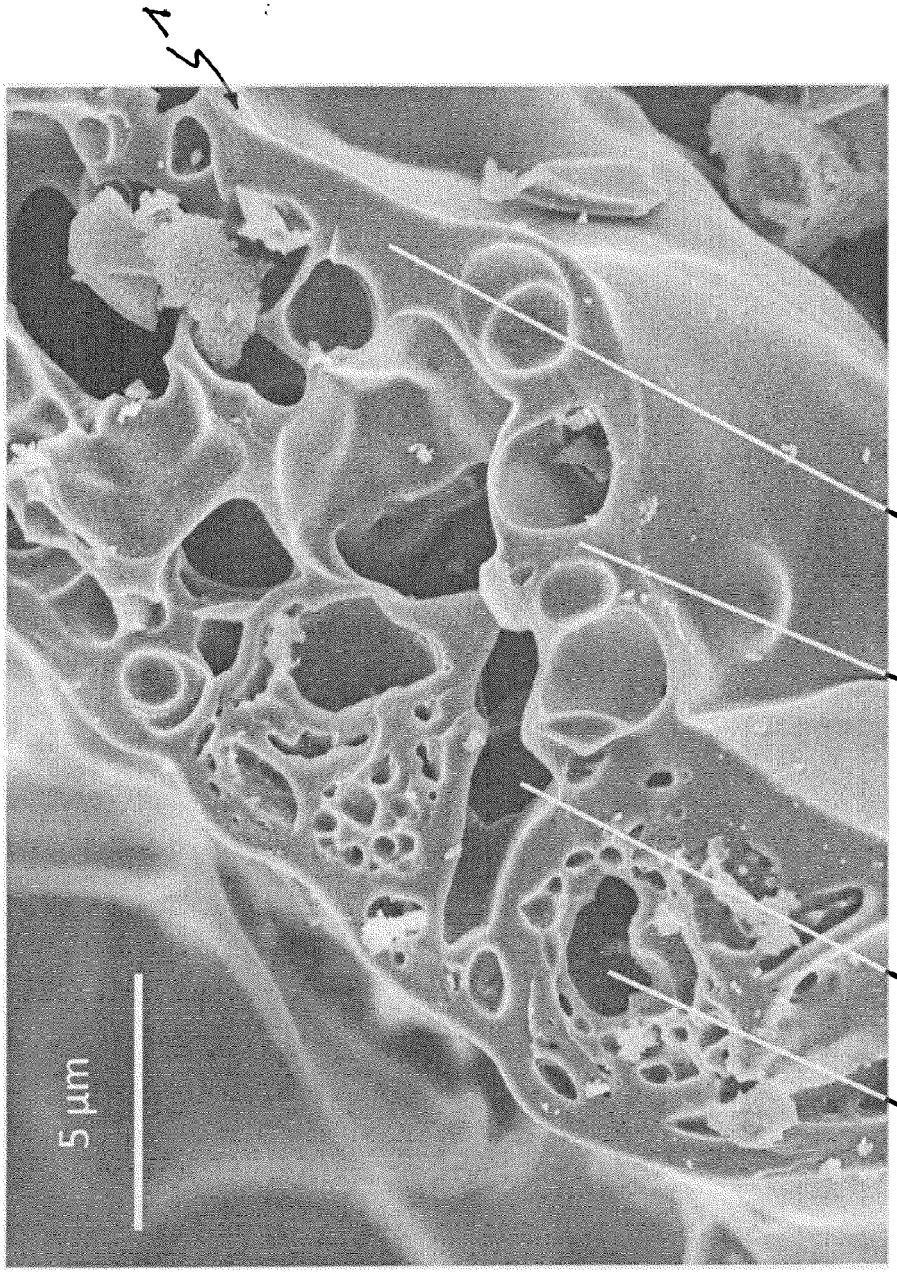
REM Bild: Nickel-Nanoschaum

Fig. 1



REM Bild: Nickel-Nanoschaum

Fig. 2



REM Bild: Nickel-Nanoschaum

Fig. 3

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 15 00 1854

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	LAI WEIKUN ET AL: "The effect of starch addition on combustion synthesis of NiMo-Al2O3catalysts for hydrodesulfuriza", JOURNAL OF CATALYSIS, Bd. 303, 22. April 2013 (2013-04-22), Seiten 80-91, XP028539986, ACADEMIC PRESS, DULUTH, MN, US ISSN: 0021-9517, DOI: 10.1016/J.JCAT.2013.03.001 * 2.1 experiment * * Abbildung 3 * -----	1-16	INV. B22F3/11 C22C1/04 C22C33/02
X	Zhenghe Hua ET AL: "Low-density nanoporous iron foams synthesized by sol-gel autocombustion", Nanoscale Research Letters, 1. Dezember 2012 (2012-12-01), Seiten 1-7, XP055227304, New York DOI: 10.1186/1556-276X-7-129 Gefunden im Internet: URL:http://download.springer.com/static/pdf/204/art%3A10.1186%2F1556-276X-7-129.pdf?originUrl=http://link.springer.com/article/10.1186/1556-276X-7-129&token2=exp=1447163726~acl=/static/pdf/204/art%253A10.1186%252F1556-276X-7-129.pdf?originUrl=http%3A%2F%2Flink.springer.com%2Farticle%2F10.1186%2F1556-276 [gefunden am 2015-11-10] * experiment; Seite 1 - Seite 2 * * Abbildung 4 * ----- -/--	14-16	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) B22F C22C

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag	10. November 2015	Forestier, Gilles

KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE

X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie
A : technologischer Hintergrund
O : nichtschriftliche Offenbarung
P : Zwischenliteratur

T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze
E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
D : in der Anmeldung angeführtes Dokument
L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument

& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 15 00 1854

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	E Luther ET AL: "Los Alamos N AT I O N AL LA BOR A TORY Nanostructured Metal Foams : Synthesis and Applications Author(s). PowderMet2009 , Las Vegas , NV Nanostructured Meta l Foams : Synthesis and Applications", , Bd. 7, 129, 1. Januar 2009 (2009-01-01), Seite 13pp, XP055227061, Gefunden im Internet: URL:http://permalink.lanl.gov/object/tr?what=info:lanl-repo/lareport/LA-UR-09-03301 [gefunden am 2015-11-09] * Seiten 1-2 * -----	14-16	
X	TAPPAN B C ET AL: "Ultralow-density nanostructured metal foams: Combustion synthesis, morphology, and composition", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Bd. 128, Nr. 20, 24. Mai 2006 (2006-05-24) , Seiten 6589-6594, XP002750728, ISSN: 0002-7863 * Zusammenfassung * * Seite 6590 - Seite 6591 * -----	14-16	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag	10. November 2015	Forestier, Gilles

KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE

X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie
A : technologischer Hintergrund
O : nichtschriftliche Offenbarung
P : Zwischenliteratur

T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze
E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
D : in der Anmeldung angeführtes Dokument
L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument

& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 69226203 T2 **[0023]**
- DE 102008000100 A1 **[0025]**
- US 20110014300 A1 **[0027]**

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **TAPPAN et al.** Nanoporous Metal Foams. *Angewandte Chemie Int. Ed.,* 2010, vol. 49, 4544-4565 **[0008] [0011]**
- *Nature,* 1931, vol. 127, 741 **[0012]**
- **PEKALA ; ALVISO ; LEMAY.** *Organic aerogeld, Non-Cryst. Solids,* 1990, vol. 125, 57 **[0012]**
- **LIU, HERRMANN et al.** High-performance electrocatalysts on palladium aerogels. *Angewandte Chemie Int. Ed.,* 2012, vol. 51 (23), 5743-5767 **[0016]**
- **TAPPAN et al.** Ultralow-density nanostructural metal foams combustion synthesis, morphology and composition. *Journal of the American Chemical Society,* 2006, vol. 128 (20), 6589-6594 **[0019] [0082]**