



Innovative Energiespeicher auf Basis von Kohlenstoffnanostrukturen

**gefördert vom BMWi
Förderkennzeichen 0327304F**

Abschlussbericht

ZAE Bayern
Abt. 1, Energieumwandlung und -speicherung
Abt. 2, Wärmedämmung und Wärmetransport
ZAE –Report Nr. 0303-3

März 2003

Inhaltsverzeichnis

1	Kohlenstoffnanofasern	5
1.1	Kohlenstoff-Fasersynthese	5
1.1.1	Katalysatordarstellung.....	5
1.1.1.1	Pulverkatalysatoren	5
1.1.1.1.1	Konventionelle Fällung	6
1.1.1.1.2	Nanoreaktoren.....	7
1.1.1.2	Geträgerte Katalysatoren	8
1.1.2	Katalysatorpräparation	8
1.1.3	CCVD-Synthese.....	8
1.1.3.1	Aufbau des Synthesereaktors	9
1.1.3.2	Syntheseprofil.....	10
1.1.3.3	Syntheseparameter	11
1.2	Nachbehandlung der Fasern.....	12
1.2.1	Reinigung	12
1.2.2	Trennung.....	12
1.2.3	Temperaturbehandlung.....	13
1.2.3.1	Aktivierung / Passivierung ungereinigter Nanofasern	13
1.2.3.1.1	Ar-Aktivierung nach Rodriguez & Baker	13
1.2.3.1.2	Behandlung in aktivierenden / passivierenden Atmosphären....	14
1.2.3.2	Temperaturbehandlung von gereinigten Nanofasern	14
1.3	Ergebnisse und Diskussion	15
1.3.1	Katalysatoren	15
1.3.2	Unbehandelte Nanofasern	17
1.3.2.1	Nanofaser-Deposits.....	17
1.3.2.2	Übersicht über hergestellte Fasern	18
1.3.2.3	Variation von Syntheseparametern	19
1.3.3	Nachbehandlung von Nanofasern.....	27

2	Sonstige Nanostrukturen.....	30
2.1	Materialsynthese und -modifikation.....	30
2.1.1	Kohlenstoff-Aerogele.....	30
2.1.2	Graphitische Materialien.....	32
2.2	Ergebnisse.....	33
2.2.1	Gegenüberstellung der Modifikationen.....	33
2.2.2	Bewertung der Ergebnisse.....	36
3	Bestimmung der Wasserstoffbeladung.....	39
3.1	Experimentelle Grundlagen.....	39
3.1.1	Messprinzip.....	39
3.1.2	Auswertung.....	39
3.1.3	Messaufbau.....	41
3.2	Durchführung der Messungen.....	43
3.2.1	Kalibriermessungen, Fehlerabschätzung.....	44
3.2.2	Referenzmessungen.....	45
3.3	Aktivierung.....	47
3.4	Messergebnisse für Kohlenstoff-Nanofasern.....	49
4	Zusammenfassung.....	57
	Literatur.....	60
	Anhang.....	64

1 Kohlenstoffnanofasern

1.1 Kohlenstoff-Fasersynthese

In Abgrenzung zu einem parallel laufenden Projekt, das sich mit der Thematik „Wasserstoffspeicherung in Carbon Nanotubes“ beschäftigte [1], wurden im Rahmen des INES-Projektes für den Bereich „H₂-Speichermaterialien“ fast ausschließlich Kohlenstoff-Nanofasern synthetisiert und untersucht. Zielstrukturen waren hierbei die nach Rodriguez & Baker (Catalytic Materials Ltd., Holliston, MA, USA) zur Speicherung geeigneten Nanofasertypen, bei denen die Graphenebenen-Schichtung unter einem Winkel relativ zur Faserachse verläuft, d.h. Nanofasern mit sog. Fischgräten- bzw. Plättchen-artiger Unterstruktur [2,3]. Die Herstellung der Nanofasern erfolgte durch katalytische Abscheidung von Kohlenstoff aus der Gasphase (catalytic chemical vapour deposition, CCVD). Von den dafür in Frage kommenden Katalysatorsystemen zur CCVD-Synthese der Fasern wurden am ZAE Bayern - in Abstimmung mit den anderen Projektpartnern – vor allem Ni und Ni/Cu-Systeme untersucht; vom Projektpartner BAM in Berlin wurden Fe, Fe/Cu und exemplarisch ternäre Katalysatoren verwendet.

1.1.1 Katalysatordarstellung

Zur Nanofasersynthese wurden am ZAE Bayern analog zu den Arbeiten von Rodriguez & Baker standardmäßig Pulverkatalysatoren verwendet. Neben der konventionellen nasschemischen Darstellung wurden die Katalysatoren auch in sog. Nanoreaktoren über Mikroemulsionen synthetisiert. Exemplarisch wurden geträgerte Ni-Katalysatoren eingesetzt, die über Sputtern dargestellt wurden. Eine Auflistung der synthetisierten und zur Nanofaser-Synthese verwendeten Katalysatoren findet sich im Anhang.

1.1.1.1 Pulverkatalysatoren

Eigene Untersuchungen sowie Publikationen anderer Gruppen zeigen, dass die Zugabe von Cu in geringen Anteilen die katalytische Aktivität von Ni-Katalysatoren bezüglich der Umsetzung von Kohlenwasserstoffen stark beeinflusst [4,5]. Zur Nanofasersynthese wurden deswegen Katalysatoren mit unterschiedlichem Cu-Gehalt dargestellt. Bevorzugt wurden Katalysatoren mit einer Zusammensetzung Ni/Cu (7:3) eingesetzt, da nach Veröffentlichungen der Gruppe um Rodriguez & Baker damit bevorzugt die oben erwähnten Zielstrukturen synthetisiert werden können [6].

1.1.1.1 Konventionelle Fällung

Im Standardverfahren wurden die Katalysatoren analog der bei Sintfelt bzw. Best angegebenen Route synthetisiert [7,8]; diese Synthese-Methode wird auch von Rodriguez & Baker verwendet [2]. Nach einer nasschemischen Fällung der Metall-Nitrate mit Ammoniumcarbonat (vgl. Abb. 1) werden die resultierenden Carbonate nach Filtrations- und Trocknungsschritten im Muffelofen bei 400° C kalziniert und dadurch in Oxide überführt.

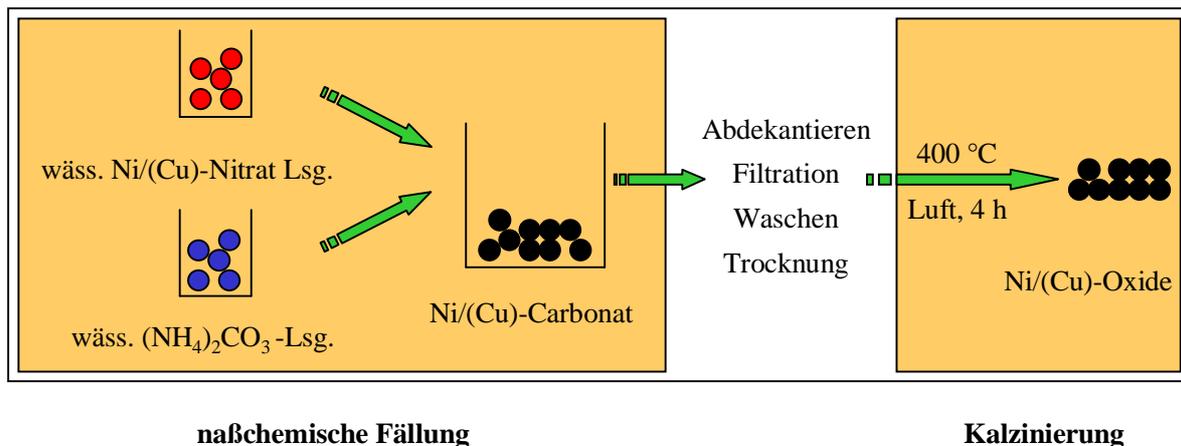


Abb. 1: Ablaufschema zur Darstellung der Pulverkatalysatoren über nasschemische Fällungsreaktion und Kalzinierung.

Die Metalloxide dienen als Lagerungsform und wurden i.a. als Precursor für den metallischen Katalysator in den CCVD-Reaktor eingebracht und dort vor dem eigentlichen Fasersyntheseschritt reduziert. Exemplarisch wurden die Oxide in einem separaten Verfahrensschritt mit Wasserstoff / Inertgasgemischen über mehrere Stunden reduziert und die Oberfläche des Metallpulvers anschließend passiviert. In Abstimmung mit den Projektpartnern wurde diese relativ aufwändige Behandlung, die von Rodriguez & Baker standardmäßig durchgeführt wird [2], am ZAE Bayern allerdings nicht routinemäßig angewandt, da deutliche Unterschiede in den Nanofaser-Charakteristika im Vergleich zur Reduzierung der Oxide direkt vor der Synthese nicht zu beobachten waren. Neben den Reduktionsbedingungen wurde auch der Einfluss der Kalzinierungstemperatur für Ni- und Ni/Cu(7:3) Katalysatoren untersucht.

Um die Vergleichbarkeit der Nanofaser-Synthesen in Berlin (BAM) und in Würzburg (ZAE Bayern) zu überprüfen, wurden exemplarisch Fe/Cu-Katalysatoren synthetisiert und zur Nanofasersynthese eingesetzt bzw. Katalysatoren verwendet, die vom Projektpartner BAM in Berlin nach gleicher Synthesevorschrift hergestellt wurden.

1.1.1.1.2 Nanoreaktoren

Alternativ zur konventionellen Route (vgl. Abschnitt 1.1.1.1.1) wurde der erste Fällungsschritt in Anlehnung an Shi et al. [9] auch in Mikroemulsionströpfchen, sog. Nanoreaktoren, annähernd einheitlicher Größe durchgeführt (vgl. Abb. 2).

Diese Mikroemulsionströpfchen – bzw. „Wasser-in-Öl Mikroemulsionen“ – entstehen, wenn ein Tensid (Oberflächen-aktive Substanz mit hydrophobem bzw. hydrophilem Ende) in geringer Konzentration einer Ölphase beigemischt wird und zusätzlich geringe Mengen an wässriger Phase hinzugefügt werden [10,11]. Dabei sammelt sich die wässrige Phase innerhalb der Tröpfchen-artigen inversen Kugelmizellen. Durch geeignete Wahl von Wasser- zu Tensidkonzentration lässt sich die Größe der Mikroemulsionströpfchen – der sog. Nanoreaktoren – beeinflussen.

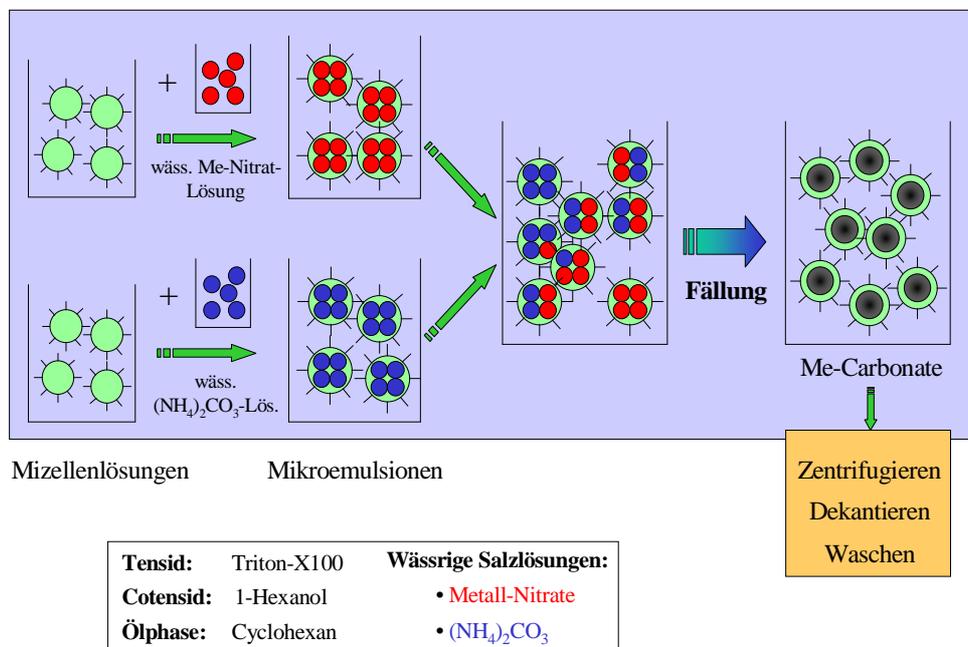


Abb. 2: Ablaufschema zur Durchführung der nasschemischen Fällung aus Abschnitt 1.1.1.1 in Nanoreaktoren (in Anlehnung an Shi et al. [9]).

Nach Ansetzen zweier inverser Mizellenlösungen (Tensidgemisch: Triton-X100 und 1-Hexanol; Ölphase: Cyclohexan) werden jeweils die wässrigen Salzlösungen zugegeben (Metallnitratlösung; Ammoniumcarbonatlösung). Diese beiden Mikroemulsionen werden schließlich gemischt, wodurch ein Austausch zwischen den Mikroemulsionen eingeleitet wird und in den Tröpfchen Carbonatpartikel einheitlicher Größe ausfallen. Nach aufwändiger Aufbereitung werden diese Carbonatpartikel erneut durch Kalzinierung bei 400°C in Luft in die Oxide überführt (vgl. 1.1.1.1.1). Nach dieser Syntheseroute wurde eine Serie von Katalysatoren mit unterschiedlichem Ni/Cu-Verhältnis hergestellt.

1.1.1.2 Geträgerte Katalysatoren

Zusätzlich zu Pulverkatalysatoren kamen auch geträgerte Katalysatoren zum Einsatz. Hierbei hat das Substrat-Material je nach Element, elektrischer Leitfähigkeit, spezifischer Oberfläche, Porosität, Rauigkeit oder sterischen Bedingungen (Templat) häufig einen entscheidenden Einfluss auf den Wachstumsmodus und damit die entstehenden Nanofasern oder –tubes [12,13].

Exemplarisch wurden folgende Substratmaterialien verwendet und mit einer konventionellen Sputterapparatur [14] mit Ni (< 2mg) beladen:

Katalysatorbezeichnung:	Trägermaterial:
W200	Quarzplättchen
W201	Si-Wafer
W203	Silica-Aerogel, glatt
W204	Silica-Aerogel, rau
W205	Kohlenstoff-Aerogel

1.1.2 Katalysatorpräparation

Zur Nanofasernsynthese werden die Pulverkatalysatoren im Zentrum der temperaturkonstanten Zone eines Rohrofens (vgl. Kap. 1.1.3.1) positioniert. Hierzu wurde im einfachsten Fall das Pulver in ein 12 cm langes Quarzglas-Schiffchen oder ein ca. 9 cm langes Keramik-Schiffchen eingestreut (vgl. Abb.9, Kap. 1.3.2.1). Zur Verbesserung der Homogenität der Katalysatorpräparation wurde jedoch i.a. bei Verwendung von Keramikschißchen das Katalysatorprecursorpulver zunächst in Ethanol suspendiert, in das Schiffchen gegeben und der Alkohol abgedampft. Für Experimente zum Einfluss der Position des Katalysators längs der Rohrofenachse auf die Nanofasernsynthese wurde der Katalysator ebenfalls in Ethanol suspendiert und mit einer Pipette auf Quarzplättchen aufgebracht.

Geträgerte Katalysatoren wurden in Quarzschiffchen gelegt und im Zentrum des Rohrofens platziert.

1.1.3 CCVD-Synthese

Die Synthese der Nanofasern erfolgte über die Methode der katalytischen Kohlenstoffabscheidung aus der Gasphase (catalytic chemical vapour deposition, CCVD) [15]. Hierbei wird mit Hilfe von metallischen Katalysatoren Kohlenstoff aus einem Kohlenstoff-haltigen Eduktgasgemisch bei Temperaturen von etwa 600° C als Nanofasern abgeschieden. Die Nanofasern wachsen ausgehend vom Katalysatorpartikel unter Ausbildung von Morphologien und Mikrostrukturen, die über die Syntheseparameter beeinflusst werden können. Zielstrukturen im Rahmen des

Projektes und speziell für den Bereich Wasserstoffspeicherung waren sog. Fischgräten-artige Nanofasern (vgl. Abb. 3). Details zur Nanofasersynthese und zu Wachstumsmodellen sind in einschlägigen Veröffentlichungen zu finden [15,16].

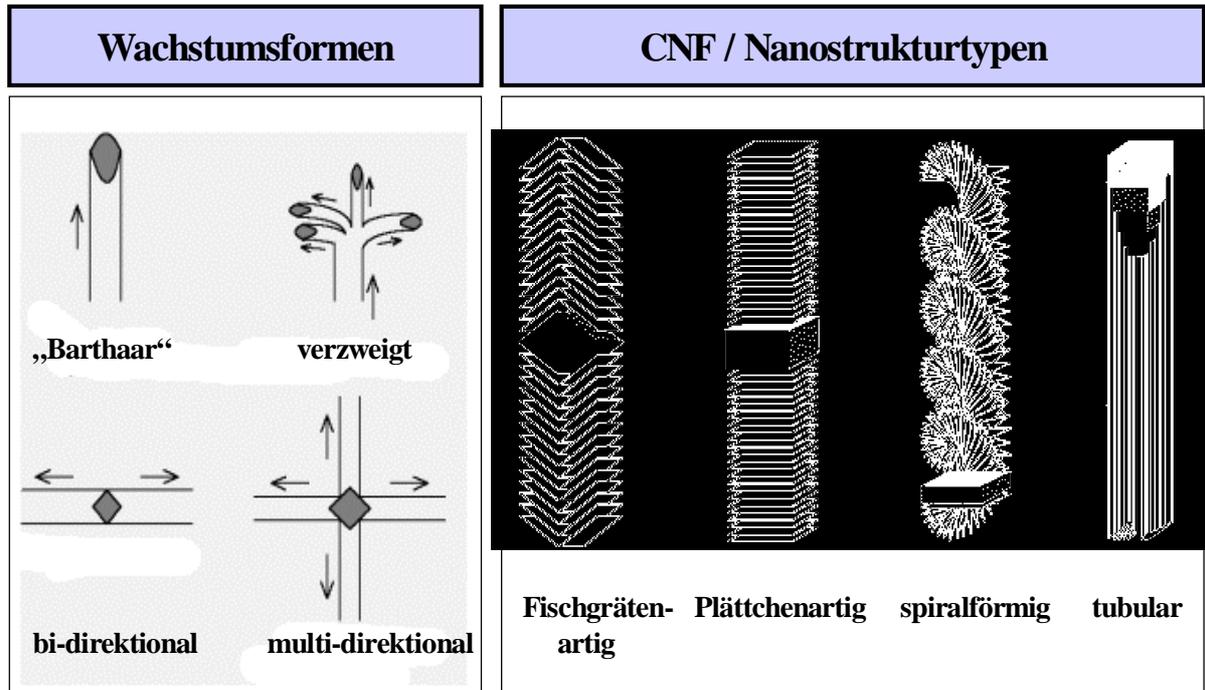


Abb. 3: Überblick über mögliche Faserwachstumsformen und Nanostrukturtypen.

1.1.3.1 Aufbau des Synthesereaktors

Zur Synthese der Nanofasern standen zwei Rohröfen mit unterschiedlichem Rohrrinnendurchmesser (45 und 75 mm) zur Verfügung (Abb. 4).

Über Rechnersteuerung können beide Öfen simultan betrieben werden. Zur Überwachung der Gasatmosphäre kann optional ein Gaschromatograph an einen der Gasauslässe angeflanscht werden (siehe Abb. 4, unten).

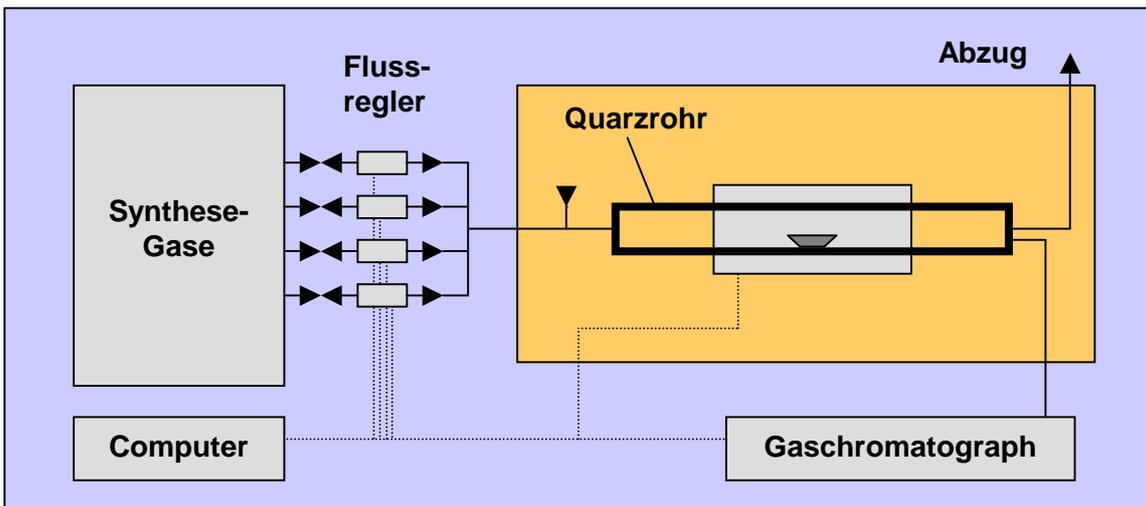


Abb. 4: Zwei rechnergesteuerte Syntheseapparaturen, jeweils bestehend aus einem Rohrofen und einer Gasmischeinheit mit Massendurchflussreglern (oben); schematischer Aufbau (unten).

1.1.3.2 Syntheseprofil

Abb. 5 zeigt ein typisches Temperaturprogramm zur Synthese von Kohlenstoff-Nanofasern. Nach einer Spülphase mit Inertgas schließt sich ein Reduktionsschritt unter Wasserstoff an, bei dem der Metalloxid-Katalysatorprecursor zur eigentlichen katalytischen Phase, dem Metall, reduziert wird. Nach dem Aufheizen unter Inertgas auf die Reaktionstemperatur von typischerweise 600° C wird in der Nanofaser Wachstumsphase i.a. für 90 min ein Kohlenstoff-haltiges Gasgemisch (i.a. C₂H₄/H₂) eingeleitet. Je nach Katalysatormasse und Gasflussbedingungen entstehen so zwischen wenigen 100 mg und 10 g Kohlenstoffdeposit. Abschließend wird der Reaktor unter Inertgas abgekühlt.

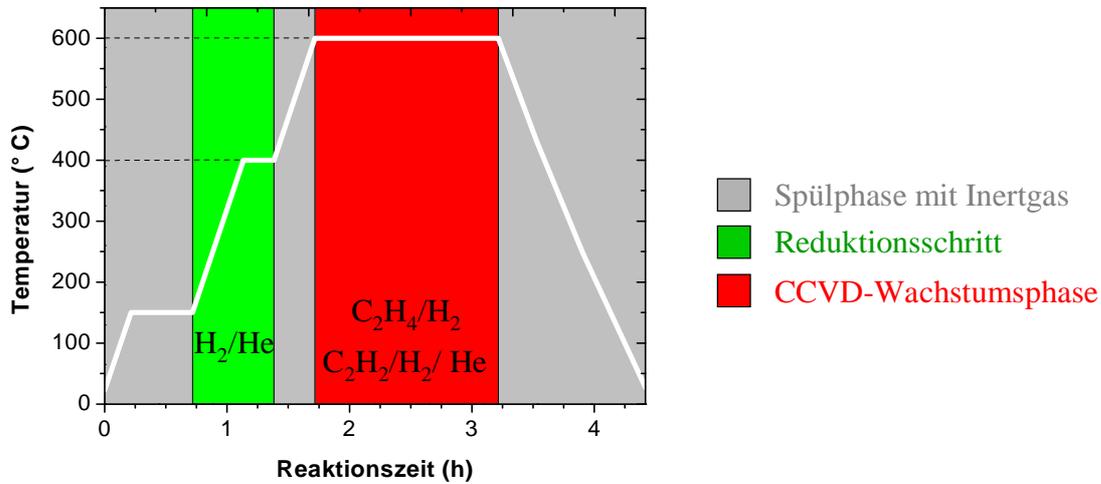


Abb. 5: Typische Syntheseroute zur Herstellung von Kohlenstoffnanofasern.

1.1.3.3 Syntheseparameter

Im Rahmen des Projektes wurden die in Tabelle 1 gelisteten Parameter genauer untersucht.

Tabelle 1. Zusammenstellung der untersuchten Syntheseparameter.

Reduktion:

	Variationsbereich	Standardeinstellungen	
Reduktionsdauer		15 min	120 min
Reduktionstemperatur	350 – 600 °C	400 °C	600 °C
Gasgemisch		50 Nml/min H ₂	10 Nml/min H ₂ 90 Nml/min He

CCVD-Wachstumsphase:

	Variationsbereich	Standardeinstellungen		
Abscheidedauer (min)	30 – 120	90		
Abscheidetemperatur (°C)	500 – 700	600		
Katalysatormasse (mg)	1 – 100	2	12	50
verwendete Gase	C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ , H ₂ , He, Ar	C ₂ H ₄ /H ₂ =4:1		C ₂ H ₂ /H ₂ =1:5
C ₂ H ₄ Fluss (Nml/min)	10 – 80	80		
C ₂ H ₂ Fluss (Nml/min)	5 – 50	5		
H ₂ Fluss (Nml/min)	12 – 250	20	25	
He Fluss (Nml/min)	50 - 210	100		
Ar Fluss (Nml/min)		100		

1.2 Nachbehandlung der Fasern

1.2.1 Reinigung

Zur Reinigung der synthetisierten Nanofasern von metallischen Rückständen des eingesetzten Katalysators wurden ausgewählte Chargen einer Säurebehandlung unterzogen. Dabei wurde das Kohlenstoffdeposit für 5,5 h unter Rückfluss in 37%iger Salzsäure gekocht. Um Verluste zu vermeiden, wurde die überstehende Flüssigkeit abpipetiert, danach wieder mit destilliertem Wasser aufgefüllt und aufgekocht. Diese Prozedur wurde mehrmals wiederholt, bis der pH-Wert der Flüssigkeit neutral war. Abschließend wurden die Fasern mehrmals mit Aceton aufgekocht und im Trockenschrank bei 50° C oder per Vakuumtrocknung unter Erhitzen getrocknet.

Da die in den Nanofasern (im Rohzustand) enthaltenen metallischen Katalysatoren nach Vereinbarung mit den anderen Projektpartnern weder für die Anwendung in Li-Speichern noch im Bereich H₂-Speicher standardmäßig entfernt werden sollten, wurden die Nanofasern i.a. unbehandelt belassen.

1.2.2 Trennung

Zur Aufarbeitung von inhomogenen Nanofaser-Chargen wurden verschiedene Techniken – teilweise kombiniert (vgl. Abb. 6) – eingesetzt. Auf chromatografische Trennverfahren, wie bei Carbon-Nanotubes zum Teil üblich, oder cross-flow Filtrationstechnik wurde aus Kostengründen verzichtet.

Aufgrund der unterschiedlichen in einer Charge enthaltenen Nanostrukturen und deren Agglomerationsverhalten kann das Suspensionsverhalten von unterschiedlichen Chargen je nach Suspensions-/Lösungsmittel deutlich differieren. Als Ausgangsreagenz zur Suspension der Nanofasern für die Trenn-/Filtrationsschritte hat sich das anionische Tensid Natriumdodecylsulfat (SDS) in Wasser bewährt (0.5 Gew. % SDS/H₂O); eine solche Suspension hält die Fasern über Wochen in Schwebe.

Die Trennung der Nanofasern von den Filtern (Filterrückstand) erfolgte durch Ultraschallbehandlung in Ethanol. Zur Aufarbeitung des CNF-SDS-H₂O Filtrates wurde Ethanol oder Aceton zugegeben und so das Ausfallen der CNF eingeleitet. Nach Zentrifugieren und Abdekantieren können so die CNF erhalten werden.

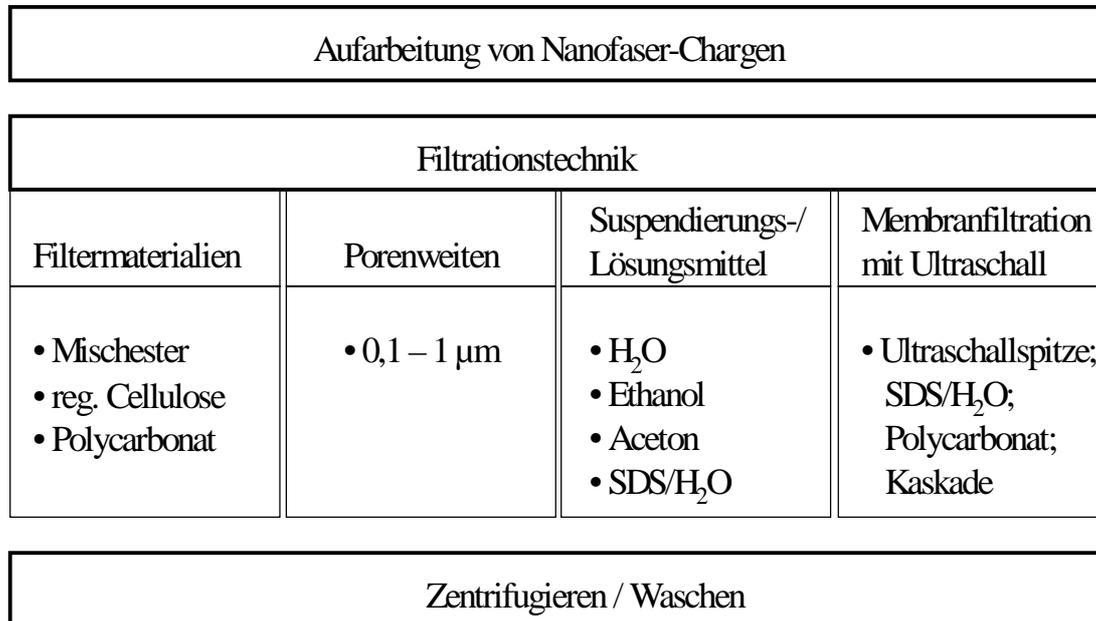


Abb. 6: Überblick über die Verfahrensschritte und verwendete Chemikalien bzw. Materialien zur Aufarbeitung von Nanofaserchargen.

1.2.3 Temperaturbehandlung

Eigene sowie Ergebnisse anderer Gruppen bestätigen, dass z.B. für die Anwendung der Kohlenstoffmaterialien als Wasserstoffspeichermatrix die Art der Nachbehandlung von entscheidender Bedeutung sein kann [17,18]. Neben thermischer Aktivierung in Ar bei verschiedenen Temperaturen wurde auch exemplarisch die Modifizierung unter CO_2 (Aktivierung) bzw. Methan (Passivierung) getestet.

1.2.3.1 Aktivierung / Passivierung ungereinigter Nanofasern

1.2.3.1.1 Ar-Aktivierung nach Rodriguez & Baker

Zur Aktivierung der unbehandelten Nanofasern wurde den Projektpartnern eine detaillierte Vorbehandlungsvorschrift vorgegeben (vgl. Kapitel 4) [19]. Dabei handelt es sich um eine 2-stufige Temperaturbehandlung unter Ar:

1. Schritt (925° C, extern)
2. Schritt (190° C, in H_2 -Beladungszelle)

Diese Nachbehandlung wurde an einigen von R&B bereit gestellten Proben als auch an Nanofaserchargen, die am ZAE Bayern synthetisiert wurden, durchgeführt.

Details zu Auswirkungen dieser Behandlung auf die Faserstruktur finden sich im Bericht der Universität Würzburg (zum 1.Schritt) und der DLR in Köln (1. und 2. Schritt).

1.2.3.1.2 Behandlung in aktivierenden / passivierenden Atmosphären

Mit dem Ziel, die Mikroporosität innerhalb der Fasern bzw. an der Faseroberfläche zu modifizieren, wurden exemplarisch folgende Nachbehandlungen an unbehandelten, am ZAE Bayern hergestellten Nanofaserchargen durchgeführt:

- a) 60 min, 950 ° C, Methan/Ar-Gasatmosphäre
- b) 35 min, 950 ° C, CO₂-Atmosphäre, anschließend 60 min, 950 ° C, CH₄/Ar-Gasatmosphäre

1.2.3.2 Temperaturbehandlung von gereinigten Nanofasern

Um den Einfluss einer Temperaturbehandlung unter Ar auf die Kristallinität zu untersuchen, ohne überlagerte Effekte durch die enthaltenen Katalysatoren, wurden HCl-behandelte Kohlenstoffnanofasern (s. Kapitel 1.2.1) bei unterschiedlichen Temperaturen (1000, 1500, 1800° C) unter Ar-Atmosphäre nachbehandelt.

1.3 Ergebnisse und Diskussion

1.3.1 Katalysatoren

Zum Einsatz in der Nanofasersynthese wurden sowohl über konventionelle Fällung als auch durch Fällung in Nanoreaktoren (Mizellentechnik) Ni/(Cu)-Katalysatoren mit jeweils mindestens vier verschiedenen Stöchiometrien synthetisiert (Tab. 2). Die bei den Projektpartnern BAM und NBT durchgeführten ICP-Messungen bestätigen die in der Synthese angestrebten Ni/Cu-Anteile. Nur der Katalysator Wb112 (Ziel Ni/Cu(50/50)) zeigte eine deutlich abweichende Stöchiometrie und wurde in der Folge nicht zur Nanofasersynthese eingesetzt.

Tabelle 2. Stöchiometrie von Ni/(Cu)-Pulverkatalysatoren, die konventionell („konv.“) oder in Nanoreaktoren („Mizellen“) gefällt wurden; die Daten wurden mittels ICP bestimmt (NBT, BAM).

Katalysator	Synthese-Route	Syntheseziel		Stöchiometrie (ICP)	
		At.% Ni	At.% Cu	At.% Ni	At.% Cu
Wb101	Konv.	100	0	—	—
Wb301	Konv. (BAM)	98	2	97	3
Wb113	Konv.	90	10	94	6
Wb104	Konv.	70	30	68	32
Wb112	Konv.	50	50	69	31
Wb108	Mizellen	100	0	—	—
Wb117	Mizellen	90	10	88	12
Wb111	Mizellen	70	30	—	—
Wb116	Mizellen	50	50	47	53

Konventionell gefällte Ni/Cu(7/3)-Katalysatoren gelten als besonders effektive Katalysatoren in der Nanofasersynthese [6]. Deswegen werden im Folgenden exemplarisch, anhand der beiden Ni/Cu(7/3)-Katalysatoren (Wb104, Wb111), prinzipielle Unterschiede zwischen den beiden Katalysatorsyntheserouten diskutiert. Details finden sich im Bericht der Universität Würzburg.

Der Vergleich der TEM-Aufnahmen an den Katalysatorprecursoren (Oxiden) zeigt jeweils feinststrukturierte Partikel auf Nanometerskala (um 10 nm), die in z. T. μm -großen Clustern agglomeriert sind (Abb. 7). Laut Rodriguez & Baker [15] weisen die von ihnen verwendeten und ebenfalls nach konventioneller Route dargestellten Katalysatoren dagegen eher Partikelgrößen im μm -Bereich auf. Wahrscheinlich handelt es sich hier jedoch um die Metalle nach erfolgter vollständiger Reduktion der Oxide.

Während die Morphologie der beiden Pulver ähnlich ist, unterscheiden sich die XRD-Pattern (Abb. 8) grundlegend. Beim konventionell gefällten Pulver sind die für Ni/Cu-Oxide typischen Peaks deutlich schmaler, d.h. die Kristallitgrößen deutlich größer.

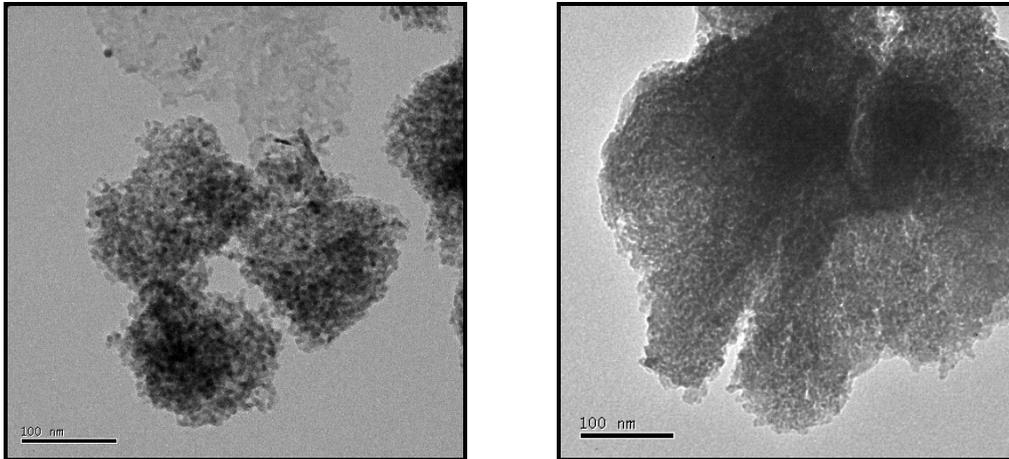


Abb. 7: TEM-Aufnahmen zweier Ni/Cu (7/3)-Katalysatorprecursoren (Oxide); konventionell gefällt, Wb104 (links), in Mikroemulsionen gefällt, Wb111 (rechts). Man beachte den identischen Maßstab.

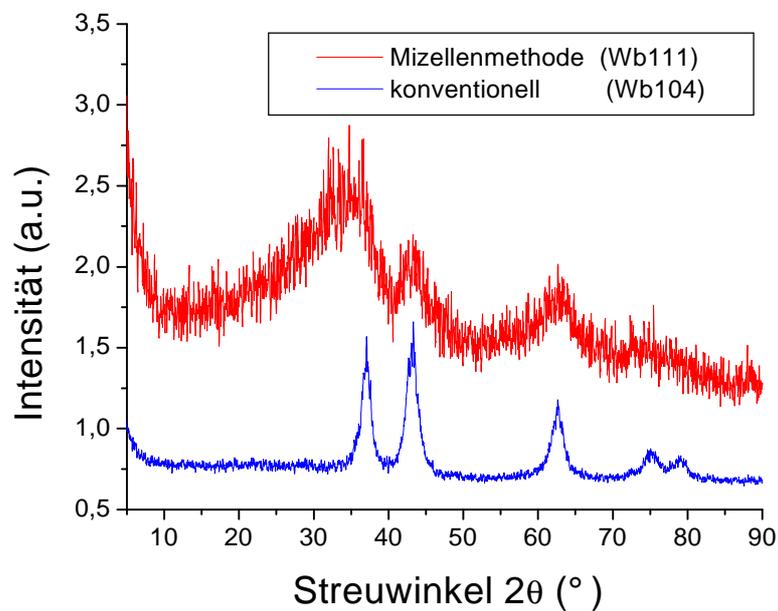


Abb. 8: XRD-Pattern zweier Ni/Cu (7/3)-Katalysatoren; konventionell gefällt, Wb104 (blau), in Mikroemulsionen gefällt, Wb111 (rot).

Die über Mizellen dargestellte Charge enthält dagegen einen größeren Anteil an amorphen Bestandteilen. Dies wird auch durch Elektronenbeugung (DLR, Köln) bestätigt, wo definierte Reflexe von einem amorphen Halo überlagert sind [20].

Die gezeigten Tendenzen wiederholen sich in ähnlicher Weise für alle anderen dargestellten „Katalysatorpaare“ (vgl. Bericht Universität Würzburg).

EDX-Messungen (DLR, Köln) zeigen weiterhin, dass in den „Mizellen-Katalysatoren“ Fremdatome (wie z.B. Phosphor) in Spuren gefunden werden. Aus den Untersuchungen verschiedener Forschergruppen ist bekannt, dass die gezielte Verunreinigung der Katalysatoren mit z.B. Schwefel oder Phosphor zu einer deutlichen Abänderung der katalytischen Eigenschaften und damit der erhaltenen Fasern führen kann [21,22,23].

1.3.2 Unbehandelte Nanofasern

In den folgenden zwei Kapiteln wird zunächst zusammenfassend ein Überblick über die erhaltenen *Nanofaser-Deposits* (Kapitel 1.3.2.1) und die synthetisierten *Nanofasertypen* (Kapitel 1.3.2.2) gegeben. Eine genauere Darstellung zum *Einfluss wichtiger Syntheseparameter* findet sich im daran anschließenden Abschnitt (1.3.2.3).

1.3.2.1 Nanofaser-Deposits

Abb. 9 zeigt exemplarisch verschiedene Kohlenstoffnanofaserchargen. Das Deposit (einige Gramm) in Abb. 9 (a) ist zusammenhängend und wurde dem Quarzschiffchen nach der Synthese entnommen. Bei der Nanofasercharge in Abb. 9 (b) handelt es sich um einige 100 mg an pulverförmigem Deposit, das in einem Keramikschißchen synthetisiert wurde. In Abb. 9 (c) ist ein Si-Aerogel geträgerter Ni-Katalysator in einem Quarzschiffchen gezeigt, auf dem Nanofasern synthetisiert wurden. Die Konsistenz des Kohlenstoffdeposits variiert stark und ist abhängig davon, wie viel Deposit entstanden ist, welche Syntheseparameter und welcher Katalysator verwendet wurde.

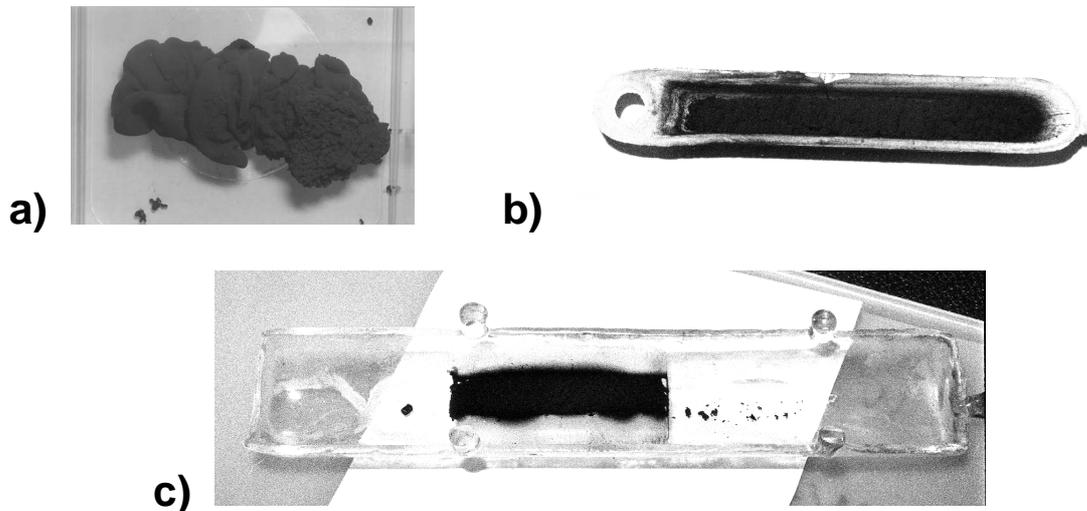


Abb. 9: Kohlenstoffdeposits, die bei unterschiedlichen Synthesebedingungen und unterschiedlicher Katalysatoreinbringung synthetisiert wurden. (a): Zusammenhängendes Nanofaserdeposit, nach der Synthese dem Quarzschiffchen entnommen; (b): Keramischiffchen mit Nanofaserdeposit in lockerer Schüttung; (c): Quarzschiffchen mit auf Silica-Aerogel geträgertem Ni abgeschiedenen Nanofasern.

1.3.2.2 Übersicht über hergestellte Fasern

Im Rahmen des Projektes konnten die in Abb. 10 gezeigten Nanofasermorphologien mit hohen Ausbeuten synthetisiert werden.

- 1) **geradlinige, lange Nanofasern:** Dieser Typ von Nanofasern kann bei Verwendung von verschiedenen Katalysatoren und Synthesebedingungen synthetisiert werden; die Kristallinität ist vor allem durch die Wahl des Katalysators beeinflussbar.
- 2) **verdrillte, lange Nanofasern:** Wird ein konventionell dargestellter Ni/Cu(7:3) - Pulverkatalysator und C_2H_4/H_2 als Reaktionsgasgemisch eingesetzt, entstehen bevorzugt eng verdrillte Fasern.
- 3) **spiralförmige Nanofasern:** Spiralförmige Fasern mit einheitlichem Durchmesser von ca. 250 nm können bei Verwendung von Ni-Katalysatoren, welche über Nanoreaktoren (Mikroemulsionen) dargestellt wurden, hergestellt werden.
- 4) **segmentierte Nanofasern:** Segmentierte Fasern, d.h. Fasern, die durch linsenartige Bereiche geringer Kohlenstoffdichte regelmäßig unterbrochen sind, entstehen, wenn Acetylen-Wasserstoff-Gemische zusammen mit konventionell dargestellten Ni-Katalysatoren zum Einsatz kommen. Die Größe und der Anteil solcher Strukturen hängt hier von der Katalysatormenge und den Gasflüssen während der Synthese ab.
- 5) **tubulare Hohlfasern:** Dieser Fasertyp, der sich durch einen zentralen Kanal von den übrigen Vollfasern (Typ 1 bis 4) unterscheiden lässt, entsteht häufig in

kleinen Ausbeuten bei Verwendung eines konventionell dargestellten Ni-Katalysators (vgl. Abb. 13). I.a. weisen diese Fasern Durchmesser von maximal 60 nm auf. In manchen Fällen enthält der Hohlraum Bereiche mit Katalysatormaterial. Bei Verwendung von geträgerten Katalysatoren (vor allem Ni auf Kohlenstoff-Aerogel) wurde dieser Fasertyp in erhöhten Ausbeuten erhalten.

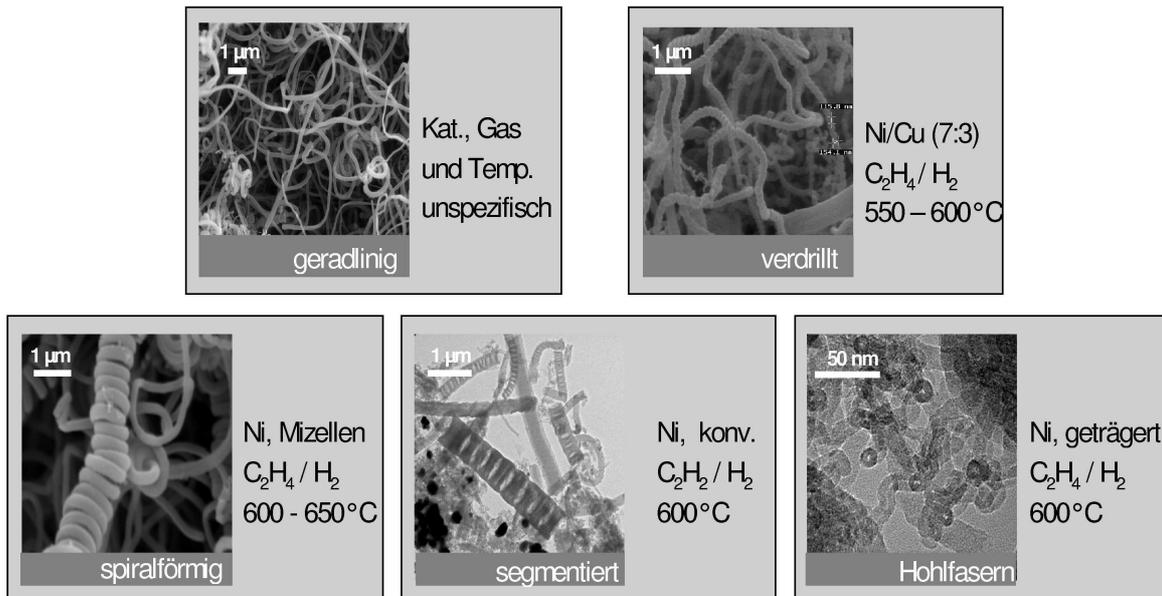


Abb. 10: Übersicht über die im Rahmen des Projektes synthetisierten fünf Fasermorphologien. Mit angegeben sind jeweils typische Synthesebedingungen, bestehend aus Katalysator- und Reaktionsgassystem sowie der Abscheidetemperatur.

1.3.2.3 Variation von Syntheseparametern

Zunächst wurden die synthetisierten Nanofaserchargen bezüglich Konsistenz und Nanofasertyp im Überblick vorgestellt; im Folgenden wird nun die Auswirkungen einiger Syntheseparameter auf die entstehenden Kohlenstoff-Nanofasern detaillierter betrachtet:

1. Einfluss des Parameterfeldes „Katalysatormasse vs. Flussbedingungen“ (speziell : Reaktionsgas-Katalysatorsystem „C₂H₂/H₂-Ni“)
2. Einfluss des Ni/Cu-Verhältnisses und der Methode der Katalysatordarstellung (speziell : Reaktionsgassystem „C₂H₄/H₂“)
3. Einfluss der Temperatur während des CCVD-Schrittes (speziell : Reaktionsgassystem „C₂H₄/H₂“)

In Abb. 11 (links) ist im System „C₂H₂/H₂-Ni“ der Einfluss der Katalysatormasse auf die Kohlenstoffausbeute und die spezifische Oberfläche der erhaltenen Kohlenstoff-Nanofaser-Strukturen veranschaulicht. Um eine über die Charge gemittelte Aussage

über die Durchmesser der enthaltenen Fasern zu bekommen, wird die BET-Oberfläche herangezogen: kleine spezifische Oberflächen entsprechen dicken Fasern und umgekehrt. Abb.11 zeigt, dass ab einer bestimmten Katalysatormasse im Rahmen der Fehlerbalken annähernd die maximal mögliche Kohlenstoffmenge vom Katalysator als Kohlenstoff-Deposit abgeschieden wird. Gleichzeitig nimmt mit zunehmender Katalysatormasse die BET-Oberfläche deutlich ab, d.h. es entstehen größere Kohlenstoffstrukturen. TEM-Aufnahmen zeigen, dass es sich im Wesentlichen um segmentierte Nanofasern (vgl. Abb. 10) handelt, deren mittlerer Faserdurchmesser mit zunehmender Katalysatormasse zunimmt.

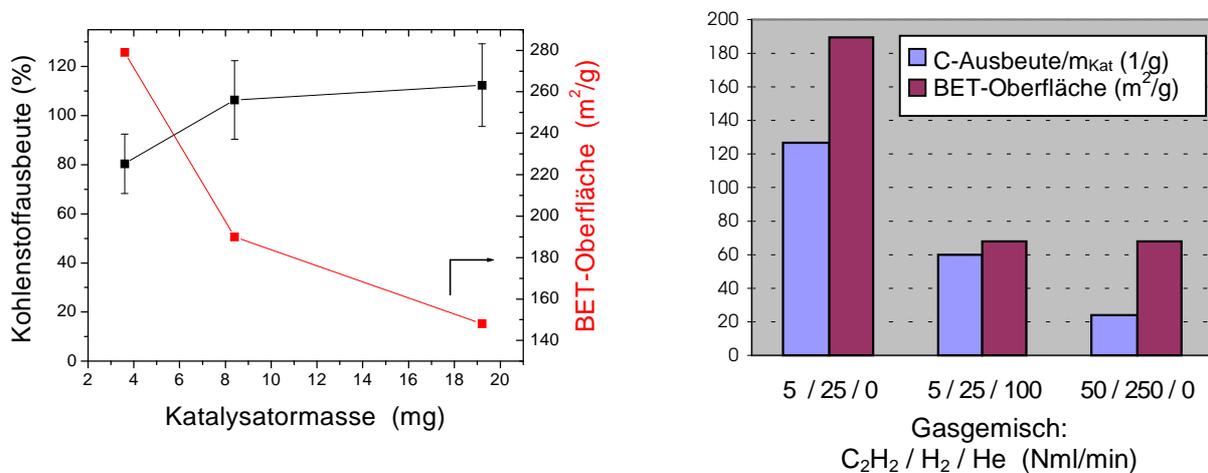


Abb. 11: Kohlenstoffausbeuten und BET-Oberflächen als Funktion der Masse des eingesetzten Ni-Katalysators (Wb101), bei konstanten Flussbedingungen von 5 Nml/min C₂H₂ / 25 Nml/min H₂ (links) bzw. als Funktion der Zusammensetzung des Synthesegases, bei annähernd konstanter Katalysatormasse (8,4 bis 9,8 mg) (rechts). Die Kohlenstoff-(C)-Ausbeute bezeichnet den Anteil der abgeschiedenen Kohlenstoffmasse im Verhältnis zur Menge des im Synthesegas enthaltenen Kohlenstoffs.

Die Analyse der Nanofaserdeposits dieser drei Synthesedurchgänge zeigt eine zunehmende Inhomogenität bezüglich der abgeschiedenen Kohlenstoffmenge in Abhängigkeit von der Entnahmeposition längs der Achse des Rohrofens. Auf der dem Gaseinlass zugewandten Seite entsteht grundsätzlich mehr Kohlenstoff. Diese Tendenz wird ausgeprägter, wenn die eingesetzte Katalysatormenge erhöht wird. Um diesen Effekt zu vermindern und den Einfluss der Flussbedingungen genauer zu studieren, wurden in zusätzlichen Experimenten –bei einer in etwa konstanter Katalysatormasse von ca. 9 mg- erhöhte Gasflüsse eingestellt. Die Auswirkungen der veränderten Flussbedingungen auf die Kohlenstoff-Ausbeute und die BET-Oberfläche sind in Abb. 11 (rechts) zusammengestellt. Die Reaktionsgas-flüsse wurden hierbei so variiert, dass das Verhältnis aus C₂H₂ zu H₂ jeweils konstant blieb, da bekannt ist, dass die Struktur der Nanofasern von diesem Verhältnis entscheidend abhängt [24,25]. Erhöhte Gasflüsse wurden deswegen in der Weise realisiert, dass entweder ein Trägergas beigemischt oder sowohl der H₂- als auch

der C_2H_2 -Fluss im gleichem Maße (hier : Faktor 10) erhöht wurden. Aus Abb. 11 (rechts) ist zu erkennen, dass mit zunehmendem Gesamtgasfluss die Ausbeute an Kohlenstoff (relativ zur eingeleiteten C-Gasmenge) abnimmt. Dies ist bei 10fachen Synthesegas-Flüssen (bei gleicher Katalysatormasse) zu erwarten, für die Beimengung von 100 Nml/min He jedoch nicht. Weiterhin zeigt sich, dass bereits durch zusätzliches Einleiten von He deutlich größere Strukturen (BET-Oberfläche gedrittelt) wachsen und diese auch bei noch größeren Flüssen in etwa erhalten bleiben. Demnach hat der Gasfluss bei dem hier betrachteten Ni-Katalysator entscheidend Einfluss auf den Wachstumsmechanismus der Kohlenstoff-nanostrukturen. Insgesamt zeigt sich, dass vor allem in Reaktionsgas-Katalysator-Systemen mit hohen Umsätzen, z.B. bei der Hochskalierung der Synthese, die genauen Zusammenhänge zwischen dem Parameterfeld „Katalysatormasse vs. Flussbedingungen“ und den Nanofasercharakteristika ermittelt werden müssen.

Alle im Folgenden beschriebenen Nanofaserchargen wurden unter Einsatz von C_2H_4/H_2 -Gasgemischen synthetisiert. Da im Rahmen des Projekts für die H_2 -Speicheranwendung Nanofasern mit Plättchen- und Fischgräten-artiger Anordnung der Graphenschichten synthetisiert werden sollten, wurde häufig ein konventionell gefällter Ni/Cu(7/3) Pulverkatalysator eingesetzt. Dieser hat sich nach Veröffentlichungen von Rodriguez & Baker [6,26] als besonders geeignet zur Herstellung dieses Fasertyps erwiesen. Einige Faserchargen, die unter Einsatz dieses Ni/Cu(7/3)-Katalysators hergestellt wurden, sollen im Folgenden als Vergleichschargen verwendet werden. Da aus der Literatur über die bei ähnlichen oder identischen Reaktionsbedingungen entstehenden Fasern bereits Erkenntnisse vorliegen [6,26], sollen die Faserchargen, die mit diesem Katalysatorsystem synthetisiert wurden, im Weiteren nicht separat diskutiert werden.

Wie in Kapitel 1.1.1 beschrieben, wurden neben konventionell hergestellten Katalysatoren auch über Nanoreaktoren (Mizellen) dargestellte Metallpulver eingesetzt. Außerdem wurde das Ni/Cu-Verhältnis im Katalysator systematisch variiert. Die aus den beiden Darstellungsweisen des Katalysators resultierenden Nanofasern sollen im weiteren vergleichend diskutiert werden :

Abb. 12 enthält eine Zusammenstellung der auf die Katalysatormasse (jeweils ca. 2 mg) normierten Kohlenstoffausbeuten von CCVD-Synthesen, die mit Katalysatoren unterschiedlicher Ni/Cu-Zusammensetzung und Darstellungsweise durchgeführt wurden.

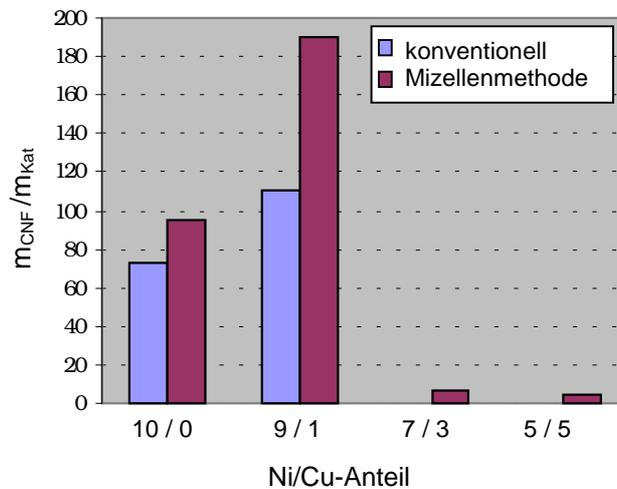


Abb. 12: Kohlenstoffausbeuten in Abhängigkeit von der Katalysatorstöchiometrie (Ni/Cu-Verhältnis) und der Darstellung des Katalysatorpulvers („konventionell“ vs. „Mizellenmethode“) bei einer Wachstumstemperatur von 600° C.

Klar zu erkennen ist die bei konventioneller Fällung auch aus der Literatur bekannte Tendenz, dass eine geringe Beimengung von Cu zu Ni dessen katalytische Aktivität deutlich steigert. Nach Veröffentlichungen von Rodriguez & Baker nimmt die Kohlenstoffausbeute von Ni/Cu(9/1) nach Ni/Cu(3/7) weiter zu, um zu höheren Cu-Anteilen hin wieder abzunehmen [26].

Bei den Synthesen, bei denen „Mizellen-Katalysatoren“ eingesetzt wurden, zeigt sich für kleine Cu-Anteile die gleiche Tendenz bei allerdings jeweils erhöhter Kohlenstoffausbeute; ab einem Cu-Anteil von 30% sinkt die C-Ausbeute jedoch rapide ab. Im Folgenden werden deswegen nur die Nanofaserchargen genauer untersucht, die mit Ni- oder Ni/Cu(9/1)-Pulverkatalysatoren synthetisiert wurden. In Abb. 13 sind die resultierenden Nanofasermorphologien anhand von REM- und TEM-Aufnahmen miteinander verglichen.

Die Aufnahmen sind nach dem Ni/Cu-Verhältnis („Ni“ vs. „Ni/Cu(9/1)“) des jeweils eingesetzten Katalysators bzw. nach dessen Darstellungsmethode („konventionell“ vs. „Mizellen“) in vier Gruppen unterteilt. Vergleicht man die beiden oberen, mit Ni katalysierten Faserchargen, so lassen sich deutliche Unterschiede feststellen: Die Charge, welche über einen konv. Ni-Katalystor synthetisiert wurde, zeigt ein relativ inhomogenes Gefüge. Neben groben, kaum noch als Fasern zu identifizierenden Strukturen sind dünnere und kürzere Fasern vorhanden, teilweise auch sehr dünne (Hohl)-Fasern. Demgegenüber zeigen die über einen „Ni-Mizellen“-Katalysator hergestellten Fasern eine völlig andere Morphologie: Neben relativ langen, glatten liegen auch spiralförmige Fasern vor, beide mit Durchmessern zwischen ca. 200-300 nm. In manchen Chargen sind fast ausschließlich Spiralen im REM-Ausschnitt zu erkennen.

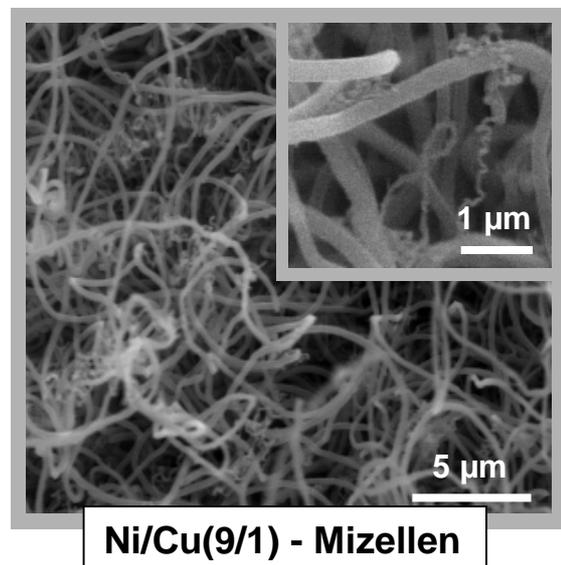
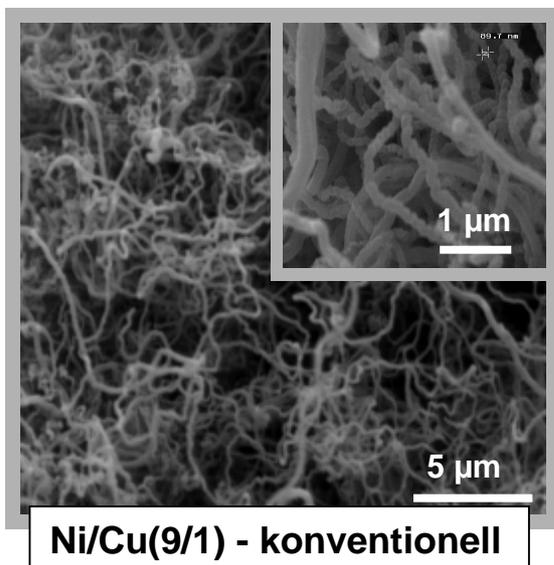
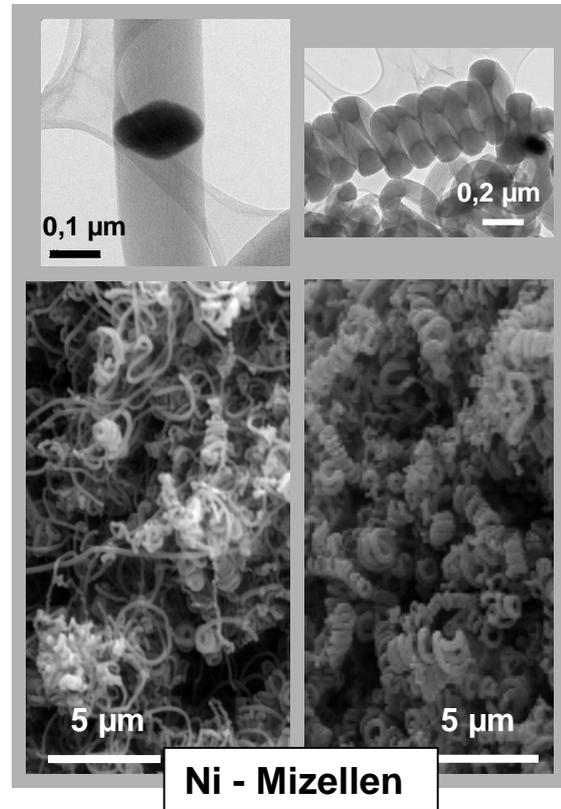
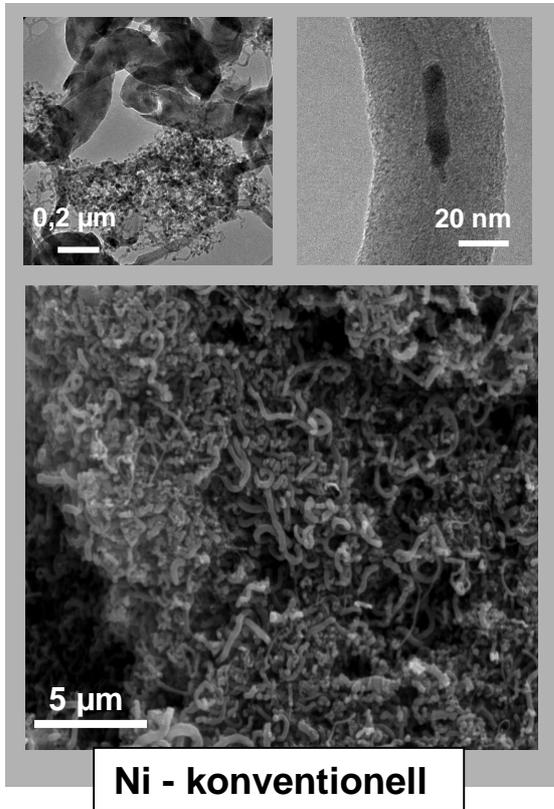


Abb. 13: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Morphologie von Nanofasern in Abhängigkeit des Ni/Cu-Verhältnisses (Ni vs. Ni/Cu(9/1)) und der Darstellungsmethode der zur Synthese eingesetzten Pulverkatalysatoren (konventionell vs. Mizellen). TEM-Aufnahmen : DLR, Köln.

In den höher aufgelösten TEM-Aufnahmen sieht man, dass es sich bei den geraden langen Fasern (sowie bei den Spiralen) um bidirektionale Wachstumsformen mit dem für Fischgräten-artige Unterstrukturen typischen Rauten-förmigen Katalysator handelt.

Beim Übergang zu den Ni/Cu(9/1)-katalysierten Faserchargen zeigt sich - unabhängig von der Darstellung des jeweils verwendeten Katalysators - ein kompletter Morphologiewechsel hin zu sehr langen, ca. 100-150 nm dicken Fasern. Offenbar werden bei diesen Synthesen die resultierenden Fasern durch den Einfluss der Cu-Beimengung dominiert. Eine genauere Analyse der elektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigt, dass es sich bei den über einen konventionellen Ni/Cu(9/1) Katalysator hergestellten Fasern häufig um verdrehte, bei den über die Mizellen-Methode erhaltenen Ni/Cu(9/1)-katalysierten Fasern dagegen um relativ glatte Fasern handelt.

Um den Einfluss der Temperatur während des CCVD-Schritts auf die erzielbaren Kohlenstoffausbeuten und die resultierenden Fasern zu untersuchen, wurden Vergleichssynthesen bei 550°C und 650°C mit den beiden über Mizellen dargestellten Katalysatoren (Ni und Ni/Cu(9/1)) durchgeführt. In Abb. 14 sind die auf die Katalysatormasse bezogenen Kohlenstoffausbeuten der entsprechenden Synthesedurchgänge geplottet. Weiterhin sind zum direkten Vergleich der Charakteristik die Kohlenstoffausbeuten für einen konventionellen Ni/Cu(7/3)-Katalysator eingezeichnet. Da bei den drei Synthesen mit dem Ni-Katalysator (Wb108, Mizellensynthese) nur Katalysatormassen von ca. 2 mg - anstelle von ca. 12 mg bei allen anderen eingezeichneten Synthesen - verwendet wurden, sind nur die qualitativen Verläufe als Funktion der Wachstumstemperatur zu vergleichen. I.a. sinken die auf die Katalysatormasse bezogenen Kohlenstoffausbeuten mit zunehmender Katalysatormasse, da tendenziell die Katalysatorausnutzung (angebotene Kohlenstoffmenge ist gleich) schlechter wird. Abb. 14 zeigt, dass für alle drei Katalysatorsysteme eine Erhöhung der Temperatur um ca. 100°C zu einer starken Zunahme der erzielten Kohlenstoffmengen führt. Die Abfolge der katalytischen Aktivitäten bei 600°C (Abb. 12) bleibt für alle getesteten Temperaturen gültig. Im Vergleich zum konventionell dargestellten Ni/Cu(7/3)-Katalysator sind für die beiden „Mizellen-Katalysatoren“ Temperaturen oberhalb 550°C nötig, damit eine katalytische Kohlenstoffabscheidung stattfindet.

Neben der lokalen Charakterisierung mittels elektronenmikroskopischen Techniken wurden die Nanofaserchargen auch mit integralen, über die Charge mittelnden Charakterisierungsmethoden an der Universität Würzburg untersucht (vgl. Projektbericht Universität Würzburg). In Tabelle 3 werden für alle wichtigen, in diesem Abschnitt behandelnden Nanofaserproben die Ergebnisse aus N₂-Sorption und Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) zusammengefasst. Dabei sind verschiedene Serien jeweils farblich hervorgehoben: Einfluss der „Katalysatormasse“ (blau), Vergleich der Katalysatordarstellung „konv. vs. Mizellen“ (orange), Einfluss des „Ni/Cu-Verhältnisses“ (orange, rot, grün, gelb) und Einfluss der Wachstumstemperatur (Ni-Mizellen: orange, rot / Ni/Cu(9/1)-Mizellen: grün / Ni/Cu(7/3)-konv.: gelb).

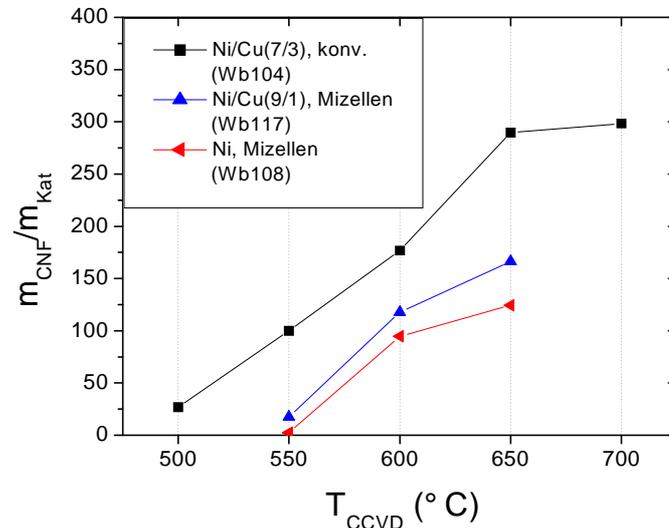


Abb. 14: Kohlenstoffausbeuten bei Nanofaser-Synthesedurchgängen, bei denen unterschiedliche Pulverkatalysatoren eingesetzt wurden, in Abhängigkeit der Temperatur T_{CCVD} während der Abscheidephase. Die über das Synthesegas angebotene Kohlenstoffmenge war in allen Synthesen identisch.

Aus den Strukturdaten wird ersichtlich, dass sich die größeren Strukturen bei zunehmender Katalysatormasse erwartungsgemäß in kleineren externen Oberflächen widerspiegeln. Weiterhin zeigen die mit Ni/Cu(9/1)-Katalysatoren - unabhängig von der Darstellungsmethode der Katalysatoren - hergestellten Chargen durchgehend im Vergleich zu den entsprechenden, mit Ni synthetisierten Fasern geringere Sorptions- und Mikrokristallitwerte. Bei den Chargen, die über Mizellen erhalten wurden, ist dieser Trend ausgeprägter. Die Strukturdaten zeigen jedoch, dass vor allem die Syntheseroute des Katalysators die spätere (Mikro-)Struktur der Fasern bestimmt: Die über Mizellen-Katalysatoren hergestellten Nanofasern sind durchweg deutlich ungeordneter, was sich in geringeren Mikrokristallitgrößen und deutlich erhöhten Sorptionswerten (besonders : Mikroporenvolumen) niederschlägt. Die Erhöhung der Wachstumstemperatur führt in allen Fällen zu einer moderaten Zunahme der Kristallitgrößen, die Sorptionsdaten zeigen hier nur eine verhältnismäßig geringe Variation.

Insgesamt kann durch gezielte Einstellung des Ni/Cu-Verhältnisses, der Wachstumstemperatur und durch die Syntheseroute des Katalysatorprecursors die mittlere Faserdicke über einen weiten Bereich variiert werden (siehe entsprechende Variation der BET-Oberfläche). Weiterhin kann die Mikroporosität durch das Ni/Cu-Verhältnis und die Syntheseroute des Katalysators zwischen ca. 0,01 und 0,14 cm³/g verändert werden. Die Einstellung der Kristallinität ist mit Ni/Cu-Katalysatoren allerdings nur in begrenztem Umfang (kleinere Mikrokristallitgrößen) über die Variation des Ni/Cu-Verhältnisses bzw. die Wahl der Syntheseroute des Katalysators und der Abscheidetemperatur möglich. Sollen höher geordnete Fasern mit größeren

Mikrokristallitgrößen synthetisiert werden, so müssen Fe/(Cu)-Katalysatoren eingesetzt oder die erhaltenen Nanofasern einer graphitierenden Nachbehandlung unterzogen werden (vgl. Kapitel 1.3.3). Durch Einsatz eines konventionell erhaltenen Fe/Cu(7/3)-Katalysators (Wb300) konnten im Reaktionsgas-System „C₂H₄/H₂“ bereits bei einer Abscheidetemperatur von 600° C Fasern mit Mikrokristallitgrößen von 8,3 nm (Probe W500, vgl. Abschlussbericht Universität Würzburg) hergestellt werden.

Tabelle 3. Aus N₂-Sorptions und XRD ermittelte Strukturdaten für Ni(Cu)-katalysierte Nanofasern in Abhängigkeit der zur CCVD-Synthese eingesetzten Katalysatormasse, des Cu-Anteils, der Methode der Katalysatordarstellung und der Abscheidetemperatur T_{CCVD}; L_c bezeichnet die interplanare Mikrokristallitgröße (XRD) und S_{BET}, S_{ext} bzw. V_{mic} die über BET-, t-plot- und Dubinin-Radushkevich(DR)-Auswertung ermittelten spezifischen Oberflächen bzw. Mikroporenvolumina (jeweils N₂-Sorptions). (Daten : Univ. Würzburg).

Probe	Katalysator	Katalysatordarstellung	T _{CCVD} (°C)	L _c (nm)	S _{BET} (m ² /g)	S _{ext} (m ² /g)	V _{mic,DR} (cm ³ /g)
W020	3,6 mg Ni	Konventionell	600	—	279	—	—
W021	8,4 mg Ni	Konventionell	600	—	190	—	—
W022	19,2 mg Ni	Konventionell	600	—	148	—	—
W524	Ni	Konventionell	600	4,5	70	51	0,023
W561	Ni/Cu(9/1)	Konventionell	600	3,8	61	34	0,022
W526	Ni	Mizellen	600	2,9	258	65	0,098
W560	Ni/Cu(9/1)	Mizellen	600	2,5	124	40	0,045
W531	Ni	Mizellen	650	3,4	176	27	0,068
W565	Ni/Cu(9/1)	Mizellen	550	2,1	227	51	0,081
W563	Ni/Cu(9/1)	Mizellen	600	2,6	279	49	0,097
W564	Ni/Cu(9/1)	Mizellen	650	2,8	226	32	0,076
W548	Ni/Cu(7/3)	Konventionell	500	3,0	52	28	0,019
W549	Ni/Cu(7/3)	Konventionell	550	3,2	—	—	—
W552	Ni/Cu(7/3)	Konventionell	600	—	38	22	0,014
W550	Ni/Cu(7/3)	Konventionell	650	3,5	—	—	—
W551	Ni/Cu(7/3)	Konventionell	700	4,0	71	41	0,024

1.3.3 Nachbehandlung von Nanofasern

Reinigung vom Katalysator / Trennung unterschiedlicher Fasermorphologien:

Die "as prepared" Nanofaserchargen wurden nur exemplarisch einer Säurebehandlung zur Herauslösung des Metallkatalysators unterworfen. Aufgrund der teilweisen Inertisierung der Katalysatoren durch Umhüllung mit Kohlenstoff (vgl. Abbildungen 13, 15, 16) ist eine vollständige Reinigung der Fasern von Katalysatorresten nicht möglich. Da die verwendeten Metalle die Performance der Fasern in den jeweiligen Anwendungen (H_2 - bzw. Li-Speichermatrix) a priori nicht verschlechtern, wurde im Rahmen des Projektes auf die standardmäßige Entfernung des Katalysators verzichtet.

Eine effektive Filtration der SDS/ H_2O -Nanofaser-Suspensionen konnte nur unter Einsatz einer Ultraschallspitze erzielt werden – ohne Ultraschalleinwirkung war stets ein schnelles Blockieren der Filter zu beobachten. Aufgrund der höheren Stabilität und der speziellen Porengeometrie von Polycarbonat-Filtern (Poren sind – im Gegensatz zur gewöhnlichen „Schwamm“-Struktur - alle senkrecht zur Filterebene ausgerichtet) eignen sich diese besonders für die Ultraschall-Filtration. Eine Kaskadenfiltration in drei Stufen unter Verwendung von Polycarbonatfiltern mit abnehmender Porenweite (800, 400, 200 nm) hat gezeigt, dass eine grobe Anreicherung – jedoch keine Trennung – der Kohlenstoff-Nanofasern nach Größen unter Einsatz der beschriebenen Apparaturen und Methoden möglich ist.

Ar-Aktivierung ungereinigter Fasern nach Rodriguez & Baker:

Die Auswirkungen des ersten Behandlungsschrittes bei $925^\circ C$ wurden am ZAE Bayern (Würzburg) an vereinzelt selbst synthetisierten Fasern als auch an zwei von Catalytic Materials (Rodriguez & Baker) erhaltenen Nanofaserchargen genauer untersucht. Für eine genaue Diskussion der induzierten strukturellen Veränderungen durch eine solche Nachbehandlung sei auf die Abschlussberichte der Universität Würzburg und der DLR, Köln, verwiesen. Die gefundenen Effekte sollen hier nur zusammengefasst werden. In Abb. 15 sind an den Beispielen zweier von Catalytic Materials synthetisierten Proben die Haupteffekte illustriert: Obgleich die Proben integral durch die Nachbehandlung max. nur 5 % an Masse verlieren, kommt es lokal zu erheblichen Umlagerungen von Kohlenstoff und Katalysatormaterial. An den Enden der Fasern entstehen teilweise hochgeordnete und regelmäßige Nanotubes (offensichtlich durch feinverteilte Katalysatorpartikel katalysiert), die Fasern lösen sich in Teilbereichen auf, Katalysatormaterial wird innerhalb der Fasern umverteilt und zur Absättigung der reaktiven edge-C-Valenzen verbinden sich benachbarte „edge-C-Atome“ unter Einbau weiterer Kohlenstoff-Atome und bilden so Schlaufenartige Graphitstrukturen an den Faseroberflächen aus. Nach den TEM-Aufnahmen der DLR in Köln ist der Anteil an Fasern, der erhebliche Modifikationen zeigt, sehr hoch.

Aktivierung / Passivierung ungereinigter Fasern:

Nach einer aktivierenden (CO_2) oder einer Kombination aus einer aktivierenden und passivierenden (CO_2 , CH_4/Ar) Behandlung, erkennt man bei der Probe W564 in TEM-Aufnahmen die in Abb. 16 gezeigten Veränderungen der Struktur.

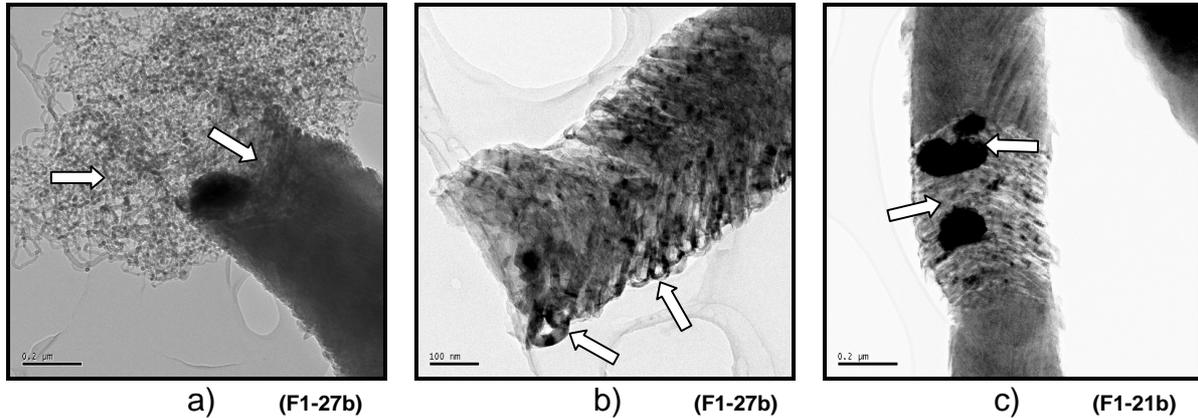


Abb. 15: Auswirkung der Ar-Aktivierung (Zusatz „b“ in Probenkennzeichnung) bei 925°C nach Rodriguez & Baker auf die Morphologie von Nanofasern mit ausgeprägter Fischgräten-Unterstruktur (F1-21, F1-27). (a) Nanotube-Neubildungen an den Faserenden, (b) Ausbildung von Graphitschleifen an der Fasermantelfläche, (c) Katalysatorumverteilung und Faserauflösung in Teilbereichen der Fasern. (TEM-Aufnahmen : DLR, Köln).

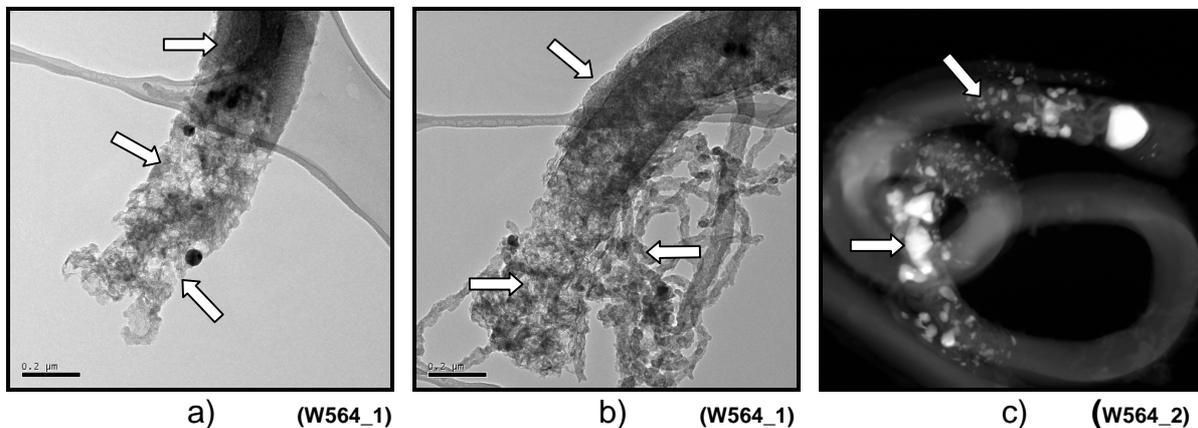


Abb. 16: Veranschaulichung der Auswirkung von aktivierender (CO_2) bzw. passivierender (CH_4/Ar) Nachbehandlung bei 950°C auf die Nanofasercharge W564. a) und b) : Aktivierung und Passivierung; c) : nur Passivierung. a) „Auflösung“ der Nanofaser an den Enden, b) Neubildung von dünnen Fasern am Faserende, c) Katalysatorumverteilung/-fragmentierung in die Faser hinein (Z-Kontrast-Aufnahme, helle Bereiche zeigen metallische Anteile, DLR Köln).

Der Vergleich der strukturellen Veränderungen bei Aktivierung und Passivierung (mit CO_2 bzw. CH_4) mit den bei der Nachbehandlung nach Rodriguez & Baker auftretenden Gefügeänderungen (Abb. 15) zeigt, dass im Wesentlichen ähnliche Strukturveränderungen auftreten, die sich jedoch im Detail leicht unterscheiden. Offensichtlich unabhängig davon, ob eine Kombination aus passivierender und aktivierender (W564_1) oder nur eine passivierende Behandlung (W564_2) erfolgt, wird Katalysatormaterial in der Faser umverteilt; besonders anschaulich ist dies in der Z-Kontrast-Aufnahme (Abb. 16c) zu erkennen. Vor allem bei der aktivierten und anschließend passivierten Charge (Abb. 16a,b) sind weiterhin dünne Faserneubildungen und die Auflösung der Faserstruktur zu beobachten. Die Faserneubildungen können hier jedoch aufgrund ihrer geringen Nahordnung nicht als Nanotubes bezeichnet werden; vielmehr sind die Fasern ähnlich wie die beim Einsatz von C-Aerogel-geträgerten Ni-Katalysatoren (vgl. Abb. 10) beobachteten Hohlfasern. Eventuell hängt der Typ der entstehenden Fasern stark mit dem vormals als Katalysator eingesetzten Katalysatorsystem zusammen. Im Vergleich zur Auflösung der Faser in Abb. 15c, die sich an der ausgeprägten Fischgräten-artigen Ausrichtung der Graphenebenen orientiert, ist in Abb. 16a eher ein Ausdünnen der Fasern zu beobachten, das auf eine geringere Nahordnung innerhalb der Fasern hindeutet. Schließlich ist in Abb. 16a,b an der Faseroberfläche eine relativ ungeordnete, Pyro-Kohlenstoffschicht von der Methan-Abscheidung zu erkennen. Von einer „passivierenden Deckschicht“ kann jedoch aufgrund der gleichzeitig ablaufenden strukturellen Veränderungen integral nicht gesprochen werden. Die ähnlichen Effekte bei Temperaturbehandlungen um 900°C in Ar , CH_4/Ar - oder CO_2 -Atmosphäre deuten darauf hin, dass für die beobachteten Gefügeänderungen hauptsächlich die spezielle Kombination von Kohlenstoff und Katalysatormaterial in den Nanofasern entscheidend ist.

Temperaturnachbehandlung gereinigter Fasern:

Um die Möglichkeit zu untersuchen, Nanofaserchargen nachträglich in gewissem Umfang zu graphitieren, wurden vom Katalysator gereinigte Faserchargen (segmentierte Fasern und lange, gerade Fasern) bei drei Temperaturen (1000°C , 1500°C , 1800°C) in Ar -Atmosphäre getempert. Die erhaltenen Proben wurden mit XRD und Raman-Spektroskopie hinsichtlich Änderungen der Kristallinität vermessen. Exemplarisch sind die Messkurven für die Nanofasercharge W006r (lange, gerade Fasern) in Abb. 17 zusammengestellt. Sowohl aus den XRD- als auch aus den Raman-Messungen ist zu erkennen, dass die Kristallinität (ausgedrückt durch die Mikrokristallitgrößen) erst ab ca. 1500°C merklich zunimmt. In den Raman-Spektren kann dies vor allem an der ab 1500°C deutlich abnehmenden Halbwertsbreite der sog. D-Bande bei ca. 1325 cm^{-1} abgelesen werden; in den XRD-Pattern treten ab dieser Temperatur signifikant kleinere Halbwertsbreiten des sog. Graphit-(002)-Peaks auf. Es zeigt sich, dass vor allem die interplanare Mikrokristallitgrößen durch Nachbehandlungen in Ar bei Temperaturen $> 1500^\circ\text{C}$ erhöht werden können. Bei der zweiten in dieser Weise nachbehandelten Nanofaserprobe (segmentierte Fasern) werden diese Tendenzen bestätigt.

Die zur Synthese der Fasern eingesetzten Katalysatoren können i.a. nicht vollständig entfernt werden; es ist deswegen anzunehmen, dass ähnliche Effekte - wie für die Temperatur-Nachbehandlung ungereinigter Proben berichtet – in deutlich abgeschwächter Form ebenfalls auftreten. Da keine HRTEM-Aufnahmen von diesen Chargen vorliegen, kann der Anteil nicht genauer konkretisiert werden.

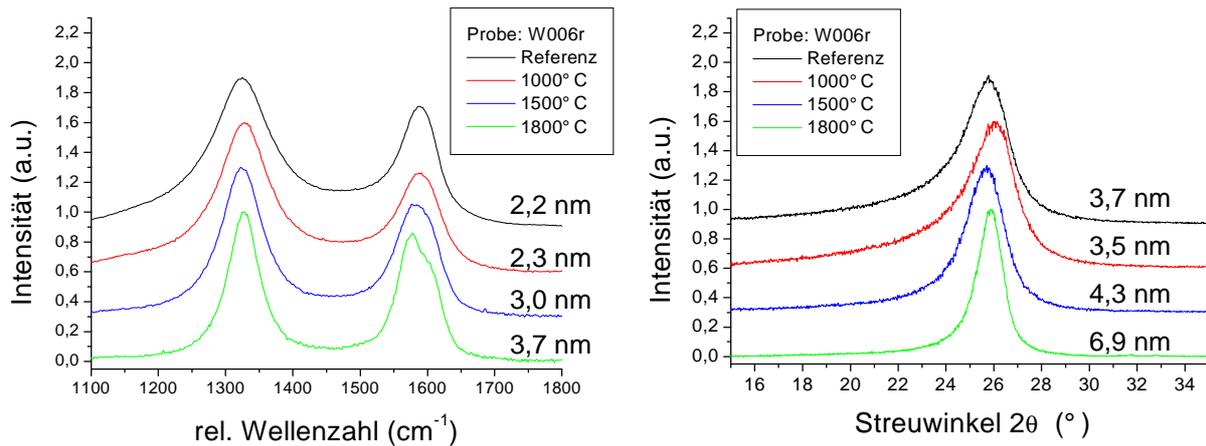


Abb. 17: Raman-Spektren (links) und XRD-Pattern im Bereich des Graphit-(002)-Peaks (rechts) einer vom Katalysator gereinigten Nanofasercarge W006r, die bei unterschiedlichen Temperaturen unter Ar nachbehandelt wurde. Zusätzlich sind bei den Raman-Messkurven die jeweils ermittelten intraplanaren Mikrokristallitgrößen und bei den XRD-Pattern die bestimmten interplanaren Kristallitgrößen eingetragen. Die Raman- bzw. XRD-Messungen wurden jeweils Untergrund-korrigiert und auf die maximalen Intensitäten normiert. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Kurven senkrecht gegeneinander verschoben.

2 Sonstige C-Nanostrukturen

Neben C-Nanofasern wurden am ZAE Bayern weitere Kohlenstoffmodifikationen synthetisiert und bzgl. ihrer Struktur charakterisiert. Die Lithium-Ladeigenschaften der Proben wurden beim Projektpartner NBT GmbH bestimmt. Die hergestellten bzw. modifizierten Kohlenstoffe können grob in zwei Klassen unterteilt werden:

- Kohlenstoffaerogele (Hard-Carbons)
- kommerzielle Graphite

Ausgehend von den synthetisierten Proben wurden unterschiedliche Modifikations-schritte, wie z.B. die Abscheidung von Pyrokohlenstoff, getestet und ihr Einfluss auf die Li-Lade/Entladeperformance untersucht (NBT).

2.1 *Materialsynthese und – modifikation*

2.1.1 Kohlenstoff-Aerogele

Edukt für die Herstellung von Aerogelen ist ein Sol aus Resorcin, Formaldehyd und Natriumcarbonat. Im Zuge eines Sol-Gel Prozesses entsteht durch Polykondensation ein dreidimensionales organisches Netzwerk, dessen Poren im Wesentlichen mit Wasser gefüllt sind, das sog. Naßgel [27]. Durch Austausch der Porenflüssigkeit gegen eine geeignete Flüssigkeit niedrigerer Oberflächenspannung und anschließender Trocknung entsteht ein offenporiges Resorcin-Formaldehyd-Aerogel (RF-Aerogel). Dieser organische Precursor wird anschließend durch Pyrolyse in ein Kohlenstoffaerogel überführt (s. Abb. 18).

Die mittlere Größe der Meso- bzw. Makroporen und die Größe der Partikel, die das 3-D-Skelett der Aerogele bilden, lassen sich innerhalb mehrerer Größenordnungen (nm - μm) variieren (s. Abb. 19). Die Parameter hierfür sind das molare Verhältnis von Resorcin zu Katalysator (R/C-Verhältnis) und das prozentuale Verhältnis von Resorcin und Formaldehyd an der Gesamtlösung (Massenverhältnis). Außerdem haben die Gelierbedingungen (Dauer und Temperatur) und die Pyrolysetemperatur Einfluss auf die entstehende Struktur. Insbesondere entstehen die für hardcarbons typischen Mikroporen ($< 2\text{nm}$) erst bei der Pyrolyse des organischen Precursors [27]. Die Zugänglichkeit der Mikroporen und damit die effektive innere Oberfläche der Proben wurde durch Methanabscheidung bzw. CO_2 -Aktivierung [27] variiert, um die Korrelation zwischen Li-Lade-/Entladeverhalten und innerer Oberfläche systematisch zu untersuchen.

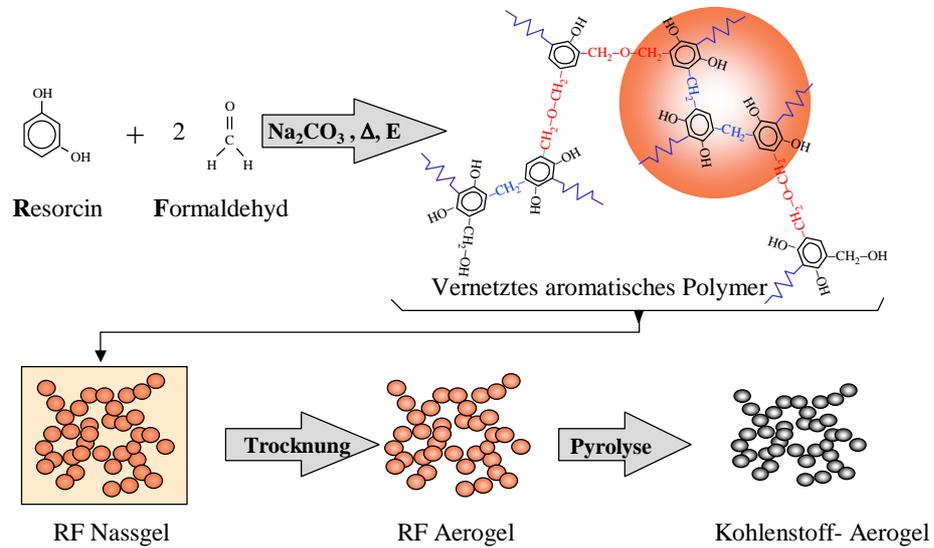


Abb. 18 : Schematische Darstellung der einzelnen Prozessschritte einer Kohlenstoff-Aerogelsynthese [27].

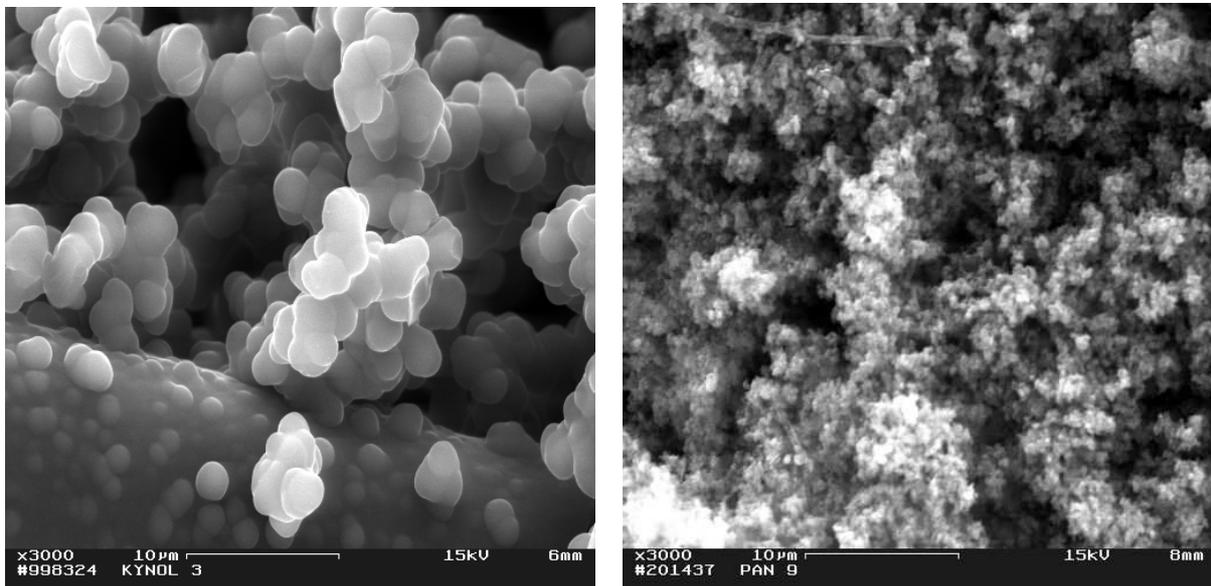


Abb. 19 : REM-Aufnahme eines grobstrukturierten und eines feinstrukturierten Kohlenstoffaerogels.

2.1.2 Graphitische Materialien

Im Rahmen des Projekts wurde kommerziell erhältlicher Graphit verwendet, der die Herstellung kompakter Elektroden mit hohem volumetrischen Energieinhalt erlaubt. Zur Reduktion der für den Elektrolyten zugänglichen Oberfläche und damit –nach gegenwärtigem Kenntnisstand- zur Verringerung der irreversiblen Kapazität, wurde der Graphit durch Kohlenstoffabscheidung aus der Gasphase (Methanabscheidung) bzw. durch Infiltration von Pech und anschließender Pyrolyse bei unterschiedlichen Temperaturen behandelt.

Abb. 20 zeigt den Vergleich einer unbehandelten Probe mit einer pechinfiltrierte, pyrolysierte Probe. Die scharfen Kanten und die rauhe Morphologie der unbehandelten Struktur wurden durch die Kohlenstoffabscheidung deutlich geglättet. Die entsprechenden Oberflächendaten zeigen zudem eine deutliche Reduktion der zugänglichen Oberfläche nach der Behandlung (von $6,3 \text{ m}^2/\text{g}$ auf $\sim 4 \text{ m}^2/\text{g}$ nach der Methanabscheidung und bis zu $\sim 1 \text{ m}^2/\text{g}$ nach Pechinfiltration, s. Tabelle 4).

Aus unbehandeltem Graphit und Polymerpartikeln wurden außerdem freistehende, flexible Folienelektroden angefertigt (s. Tab. 4, Proben W417-419).

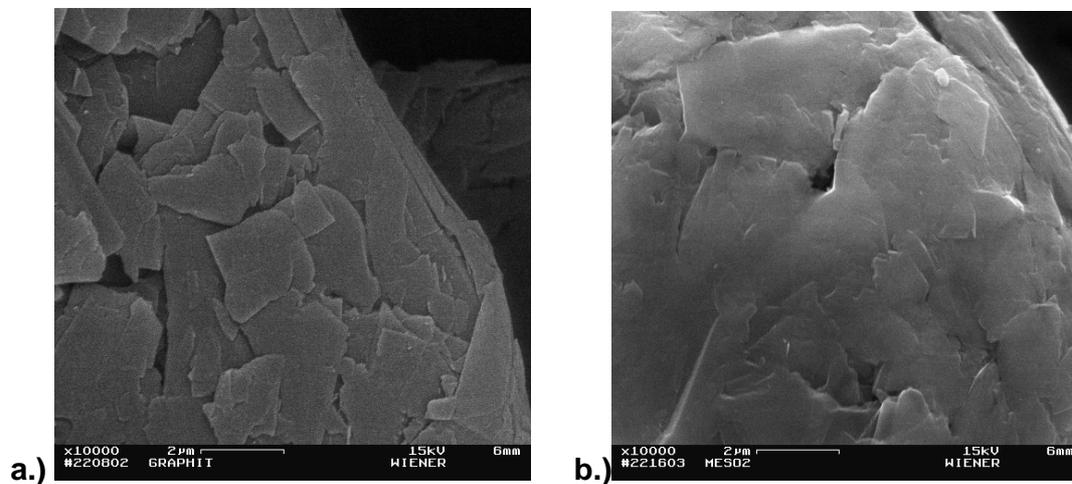


Abb. 20 : a) un behandelter Graphit, b) Graphit mit Pech infiltrierte und pyrolysierte.

Tabelle 4. Zusammenstellung der sonstigen C-Nanostrukturen. Farbig gekennzeichnet sind jeweils die unterschiedlichen Modifizierungsreihen.

Probe	Kohlenstofftyp	Bemerkungen Massenänderung Δm , Behandlungstemperatur ($^{\circ}$ C)	Spezifische (BET)- Oberfläche (m^2/g)
W415	Aerogel		
W413	Aerogel		
W414	Aerogel	geschl. Poren (SAXS-Daten)	
W412	Aerogel		
W416	Aerogel		
MCMB		MCMB	3,5
W408r	Aerogel	Aerogel (Referenz)	711
W409	Aerogel	Aerogel (W408r) Methanabscheidung $\Delta m=19\%$	54
W410	Aerogel	Aerogel (W408r) Methanabscheidung $\Delta m=3,5\%$	325
W411	Aerogel	Aerogel (W408r) Aktivierung/Abscheidg. $\Delta m=-/+19\%$	90
W400r	Graphit	Referenz	6,3
W407r	Graphit	Referenz (2000° C)	4,3
W403	Graphit	Pechabscheidung 12,2% (600° C)	1,7
W404	Graphit	Pechabscheidung 25% (600° C)	1,2
W405	Graphit	Pechabscheidung 8,8% (1050° C)	1,3
W406	Graphit	Pechabscheidung 8,8% (2000° C)	1,1
W417	Graphit	Binderelektrode (5% Polymer)	4,5
W418	Graphit	Binderelektrode (2% Polymer)	
W419	Graphit	Binderelektrode (1% Polymer)	
W401	Graphit	Methanabscheidung 1,1%	4,2
W402	Graphit	Methanabscheidung 1,6%	

2.2 Ergebnisse

2.2.1 Gegenüberstellung der Modifikationen

Alle vom ZAE präparierten Proben wurden vom Projektpartner NBT GmbH bezüglich ihrer Li-Speicherfähigkeit getestet (s. Abschlußbericht NBT-GmbH). In Abb. 21 sind für die einzelnen Proben jeweils die irreversible Kapazität des ersten Ladezyklus und die reversible Kapazität des ersten und sechsten Ladezyklus dargestellt; dabei sind die Messwerte bezüglich Kohlenstoffmodifikation (Aerogel/Graphit) und Präparationsmethode in Blöcke unterteilt. Die Bezeichnungen der jeweiligen Referenzproben (unmodifiziert) sind eingerahmt. Außerdem sind über den Messdatenbalken jeweils die Temperaturen angegeben, bei denen die Proben präpariert bzw. nachbehandelt wurden.

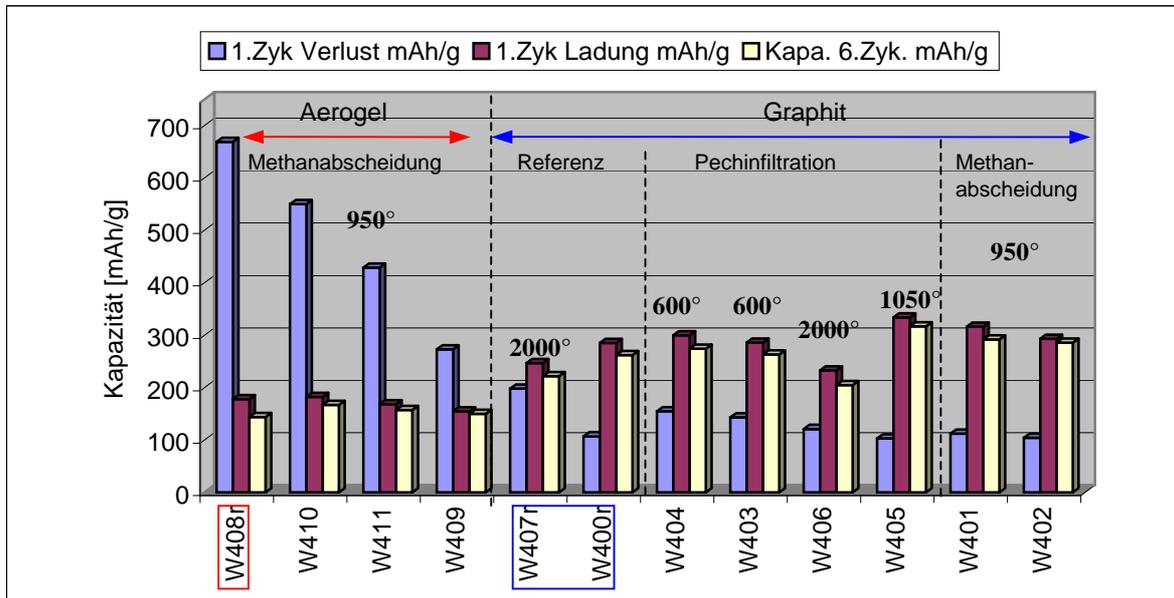


Abb. 21 : Einfluss der unterschiedlichen Materialien und Probenpräparationen auf die Li-Speicherfähigkeit.

Zunächst fällt auf, dass die irreversible Kapazität aller Aerogelproben höher liegt als die der Graphite. Diese Messwerte korrelieren mit den Oberflächendaten der Proben (s. Tab.4). Die Abnahme der irreversiblen Kapazität der Aerogele von 669 mAh/g auf 273 mAh/g mit zunehmender Kohlenstoff-Abscheiderate (W408r : $\Delta m=0$ % bis W409 : $\Delta m=19\%$) ist auf die Verringerung der zugänglichen Mikroporenoberfläche zurückzuführen. Die reversiblen Kapazitäten werden dadurch kaum beeinflusst.

Auch die Graphitproben zeigen in Abhängigkeit von der Modifikation starke Unterschiede (Abb. 22). Im Zuge der Reduktion der für Stickstoffsorptionsmessungen zugänglichen Oberfläche durch die Nachbehandlung der Materialien, ergeben sich Ladeigenschaften, die z. T. im Widerspruch zur gängigen Korrelation zwischen BET-Oberfläche und den irreversiblen Verlusten im 1. Zyklus stehen (Abb. 22). So hat z.B. u.a. auch die Temperatur bei der die Nachbehandlungsschritte durchgeführt werden, einen entscheidenden Einfluss auf die irreversiblen Kapazitäten des Graphits.

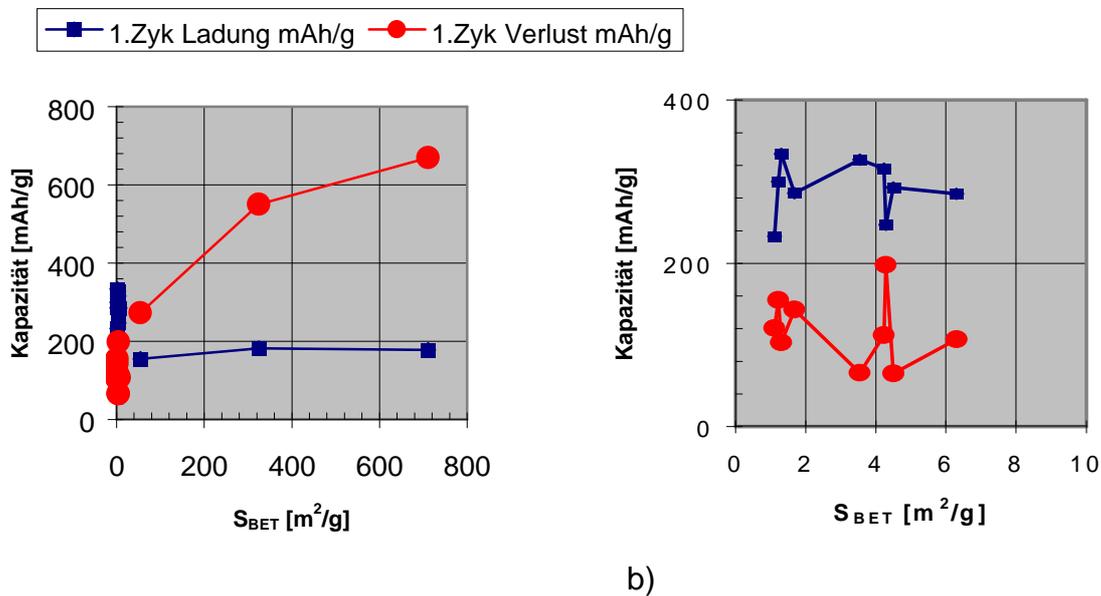


Abb. 22 : Reversible Kapazitäten und irreversible Verluste a) für alle modifizierten C-Nanostrukturen, b) für die Materialien auf Graphitbasis.

Um diesen Effekt genauer zu untersuchen, wurden zwei identisch präparierte Proben (pechinfiltriert; $\Delta m=8,8\%$) bei 1050°C (W405) bzw. 2000°C (W406) pyrolysiert und anschließend charakterisiert. Die Kapazitätsmessungen zeigen, dass sich die höhere Nachbehandlungs-Temperatur nachteilig auf die Speicherfähigkeit auswirkt. Um auszuschließen, dass der infiltrierte Kohlenstoff die Kapazität verringert, wurde eine Referenzprobe (unbehandelt) ebenfalls bei 2000°C getempert (W407r) und mit einer unbehandelten Referenz (W400r) verglichen. Auch bei dieser Messung sind die Kapazitäten der 2000°C -Referenz geringer.

Durch eine Erhöhung der abgeschiedenen Kohlenstoffmenge durch Pechinfiltration über $\Delta m=12\%$ (Probe W403) hinaus konnte keine signifikante Leistungssteigerung mehr festgestellt werden (siehe Probe W404; $\Delta m=25\%$). Die Kohlenstoffabscheidung aus der Gasphase (Proben W401; $\Delta m=1\%$ und W402; $\Delta m=1,6\%$) erhöht die Li-Speicherfähigkeit des Graphits ebenfalls im Vergleich zur Referenz (W400r). Die N_2 -Sorptionsdaten dieser Proben (s. Tab. 5, sowie Abschlussbericht Univ. Würzburg) zeigen, dass durch diese Präparationsmethode das zugängliche Mikroporenvolumen und damit die mit Stickstoff-Sorption detektierte BET-Oberfläche verringert wurde.

Innerhalb der durchgeführten Modifikationsversuche führt sowohl Methanabscheidung als auch Pechinfiltration mit anschließender Pyrolyse innerhalb eines

Temperaturbereichs von 950 – 1050° C zu einem verbesserten Lade-/Entladeverhalten:

Insbesondere zeigt W405 nach Pechinfiltration deutlich geringere BET-Oberflächen und eine Erhöhung der reversiblen Speicherfähigkeit von 262 mAh/g (6. Zyklus; Referenz) auf 317 mAh/g (6. Zyklus). Die Speicherdichte konnte somit um 21% erhöht werden. Die irreversible Kapazität der Probe liegt bei 23,5% (Referenz W400r bei 27%).

2.2.2 Bewertung der Ergebnisse

In Abb. 23 sind die Lade-/Entlade-Kapazitäten aller, am ZAE hergestellten, bzw. modifizierten Proben gegeneinander aufgetragen.

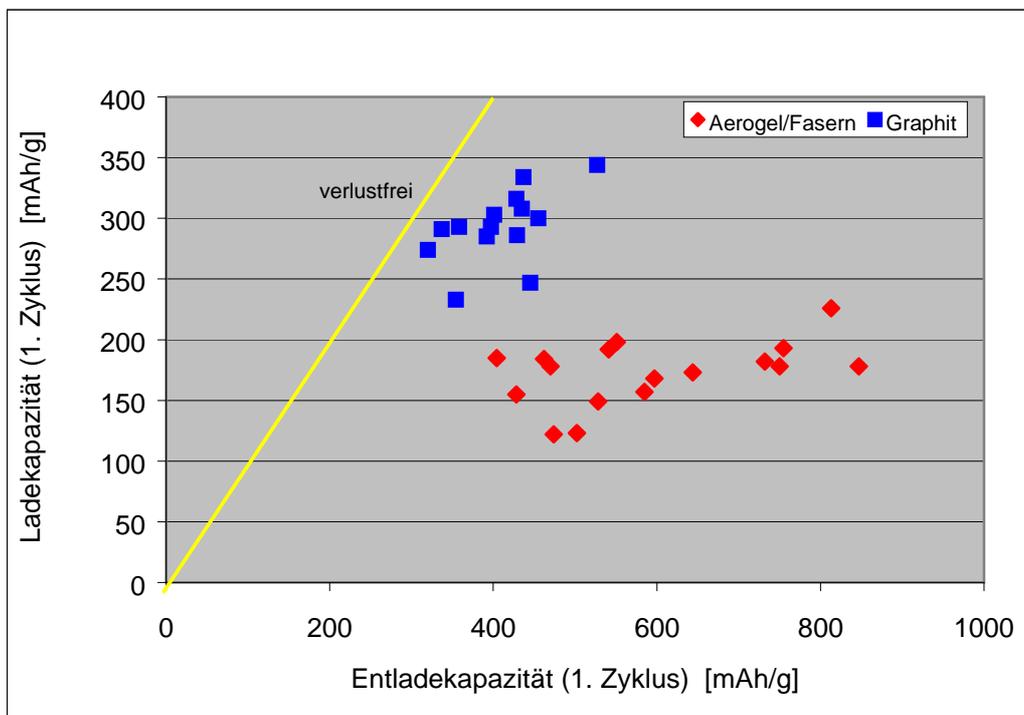


Abb. 23 : Auftragung der Lade-/Entladekapazität im ersten Zyklus aller am ZAE hergestellten Proben (Daten : NBT).

Die gelbe Linie stellt idealisierte Wertepaare dar, bei denen keine irreversiblen Verluste vorliegen. Im Allgemeinen zeigen die Graphitproben in dieser Auftragung deutlich bessere Speichereigenschaften als Aerogele oder Nano-Fasern; bei den

hard-carbon-Modifikationen besteht allerdings noch erhebliches Optimierungspotential. Ein Ziel zukünftiger Projektarbeit sollte insbesondere eine weitere Reduktion der Oberfläche von Aerogelen und Fasern in Kombination mit effizienten Abscheidemethoden sein.

Auch die Infiltration der hochporösen, leitfähigen Strukturen mit besonders guten Lithiumspeichermaterialien, wie z.B. Übergangsmetalloxiden (z.B. SnO), ist ein interessanter Aspekt zukünftiger Forschungsvorhaben.

Für die Probe W413 wurde im Rahmen des Projekts eine reversible Kapazität von ca. 120 mAh/g ermittelt. Frühere Messungen dieser Probe am Paul-Scherrer-Institut (Schweiz) lieferten dagegen einen Wert von über 320 mAh/g. Deshalb ist - abhängig von der Kohlenstoffmodifikation - zu klären, welchen Einfluss der Elektrolyt während der Speicherung hat; daneben können auch das verwendete Lösungsmittel und die eingesetzten Leitsalze einen Einfluss auf die Messwerte haben.

In Abb. 24 sind die Kapazitätsdaten aller, am ZAE hergestellten Proben, im Vergleich zum Standardmaterial MCMB, zusammengestellt.

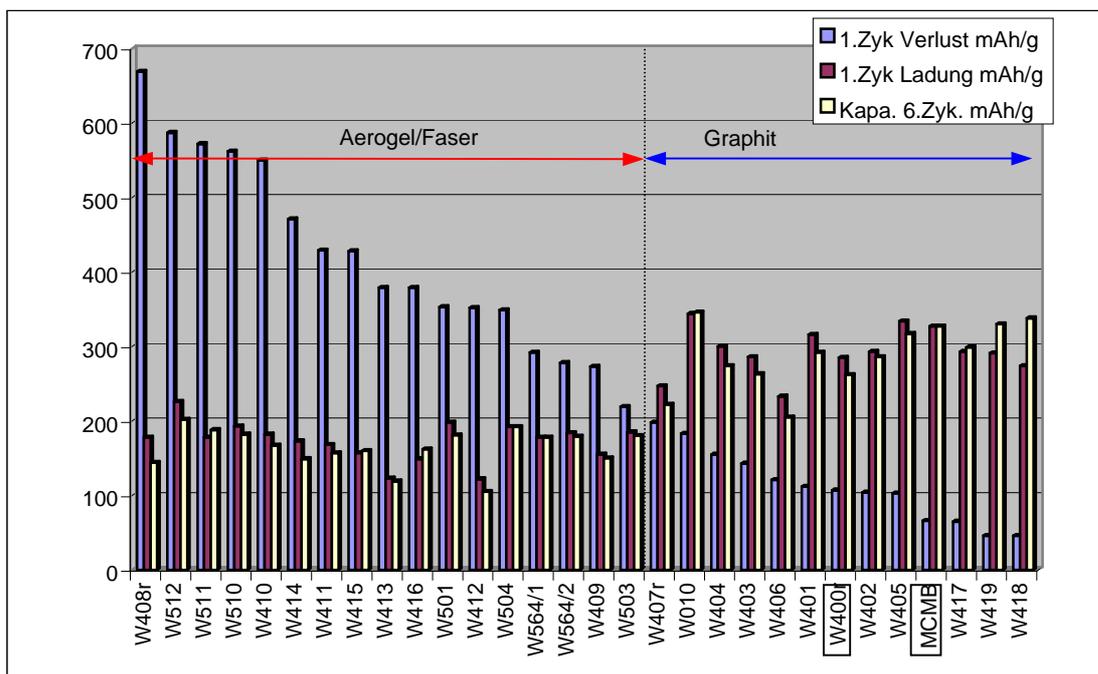


Abb. 24 : Zusammenstellung aller am ZAE hergestellten Proben (Ausnahme MCMB), geordnet nach abnehmendem Verlust im ersten Zyklus.

Die Daten sind nach abnehmendem Verlust im ersten Zyklus geordnet. Die Modifikation der Graphitproben W402 und W405 bewirken gegenüber der unbehandelten Referenz W400r eine Zunahme der reversiblen Kapazität, bei gleichzeitiger Abnahme der irreversiblen Kapazität. Die Pechinfiltration, angewandt auf Graphite (W405) stellt vor allem bzgl. der günstigen Ausgangsmaterialien (Graphit W400r < 10 €/kg) und des einfachen ~~raschemischen~~ Modifikationsverfahrens, gefolgt von Pyrolyseschritten bei (relativ niedrigen) Temperaturen um 1000° C, eine ernsthafte Alternative zum synthetischen MCMB-Graphit dar. Wichtig ist allerdings im Hinblick auf die Anwendung zunächst die Untersuchung und ggf. Verbesserung der Zyklenstabilität dieser Materialien.

Bei den drei Proben mit den geringsten irreversiblen Kapazitäten (W417 bis W419) handelt es sich um freistehende Graphitfolien, die aus dem Referenzmaterial und Polymerpartikeln hergestellt wurden. Interessant ist die zum Teil erhebliche Zunahme an reversibler Speicherfähigkeit (274 mAh/g im 1. bis 338 mAh/g im 6. Zyklus), bei einem Verlust unter 50 mAh/g im ersten Zyklus. Diese Veränderung kann auf einen Tränkungseffekt durch den Elektrolyten in der durch das spezielle Herstellungsverfahren stark kompaktierten Elektrode zurückgeführt werden. Zur genaueren Klärung der einzelnen Einflussfaktoren sind weitere Forschungsvorhaben geplant.

3 Bestimmung der Wasserstoffbeladung

3.1 Experimentelle Grundlagen

3.1.1 Messprinzip

Zur Bestimmung der Hochdruck-Wasserstoffbeladung wurde innerhalb des Verbundprojektes INES am ZAE Bayern, Abt. 1, ein neuer Messstand aufgebaut, mit dem die Wasserstoffaufnahme von kleinen Probenmengen (ca. 100 mg) mit höchster Präzision gemessen werden kann. Als Messprinzip dient dabei der Druckabfall, der sich ergibt, wenn Wasserstoffmoleküle von der Probe adsorbiert und damit der Gasphase entzogen werden. Als wichtigste Messgröße dient daher der Wasserstoffdruck in der Probenzelle. Da dieser Druck stark mit der Temperatur variiert, wurde das gesamte Messvolumen mit Hilfe eines Flüssigbades thermostatisiert (Abb. 28). Zu Beginn jeder Messung befindet sich die Probe im Volumen V_P (siehe Abb. 25) der evakuierten Probenzelle, wobei alle Ventile geschlossen sind; der Druck im Wasserstoffreservoir mit Volumen V_R liegt bei etwa 90 bar. Nach Öffnen des Ventils V_2 kommt es zum Druckausgleich, wodurch der Reservoirdruck auf etwa 50 bar absinkt. Wird gleichzeitig auch noch Wasserstoff von der Probe adsorbiert, so ist der daraus resultierende Enddruck entsprechend niedriger. Ist die Adsorption sehr langsam im Vergleich zur Zeitkonstante des Druckausgleichs, so kann dieser Druckabfall direkt aus dem Messplot abgelesen werden, wie in Abb. 26 für eine Metallhydrid-Referenzprobe zu sehen ist. Bei sehr schneller Adsorption können die beiden Effekte Druckausgleich und Adsorption messtechnisch nicht mehr getrennt werden. Daher muss in diesem Fall der „theoretische“ Druckwert, der nur auf dem Druckausgleich zwischen V_R und V_P beruht, aus den Teilvolumina, Drücken, Temperaturen sowie einem möglichst präzisen Gasgesetz berechnet werden. Die dabei auftretenden Konstanten wurden mit Hilfe einer ganzen Serie von Leermessungen (bzw. Messungen mit Stahlkugeln mit bekanntem Volumen) feinjustiert und die ganze Apparatur damit präzise kalibriert.

3.1.2 Auswertung

Zur Auswertung der einzelnen Messungen werden mit Hilfe des realen Gasgesetzes

$$\left(p + a \cdot \frac{n^2}{V^2}\right) \cdot (V - b \cdot n) = n \cdot R \cdot T$$

die Teilchenzahlen n in der Gasphase für die 4 beteiligten Teilvolumina (Probenzelle, Wasserstoffreservoir sowie die nicht thermostatisierten Kapillarovolumina der beiden Drucksensoren, s. Abb. 25) berechnet und addiert. Als Beladungswert Δn ergibt sich

letztendlich die Differenz dieser beiden Gesamtsummen vor und nach Öffnen des Ventils V2: $\Delta n = n_{\text{vorher}} - n_{\text{nachher}}$.

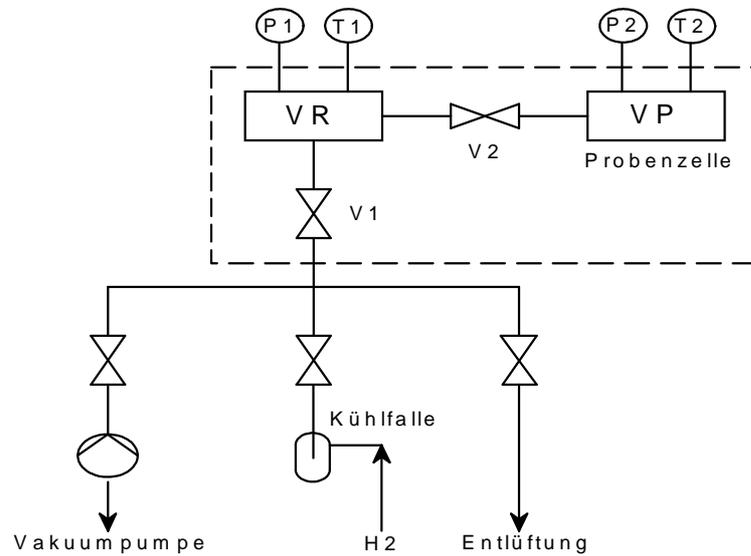


Abb. 25 : Prinzipskizze des volumetrischen Messstandes. Gestrichelt eingezeichnet ist der thermostatisierte Bereich.

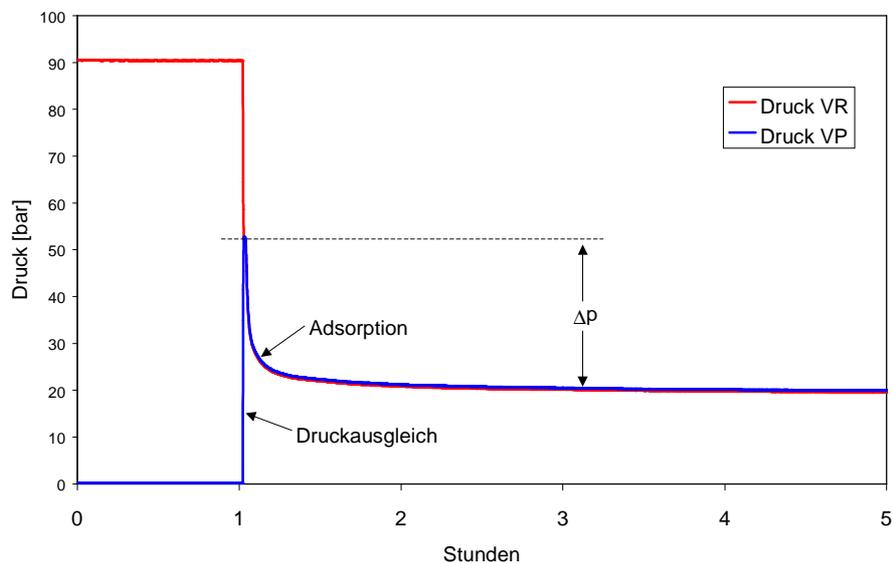


Abb. 26 : Druckverlauf nach Öffnen des Ventils V2 (bei $t \approx 1$ Std.) in Reservoir und Probenzelle bei der Messung einer Metallhydrid-Referenzprobe.

3.1.3 Messaufbau

Abb. 27 zeigt die fertig montierte Messzelle ohne die erst später eingelöteten Druckaufnehmer und Temperaturfühler. Die Kohlenstoffprobe befindet sich in einem separaten Probendöschen am äußersten Ende des fingerartigen Probenvolumens VP. Dadurch kann die Probe in situ in einem Röhrenofen auf etwa 600 °C erhitzt werden, ohne dass es zu Dichtungsproblemen kommt.

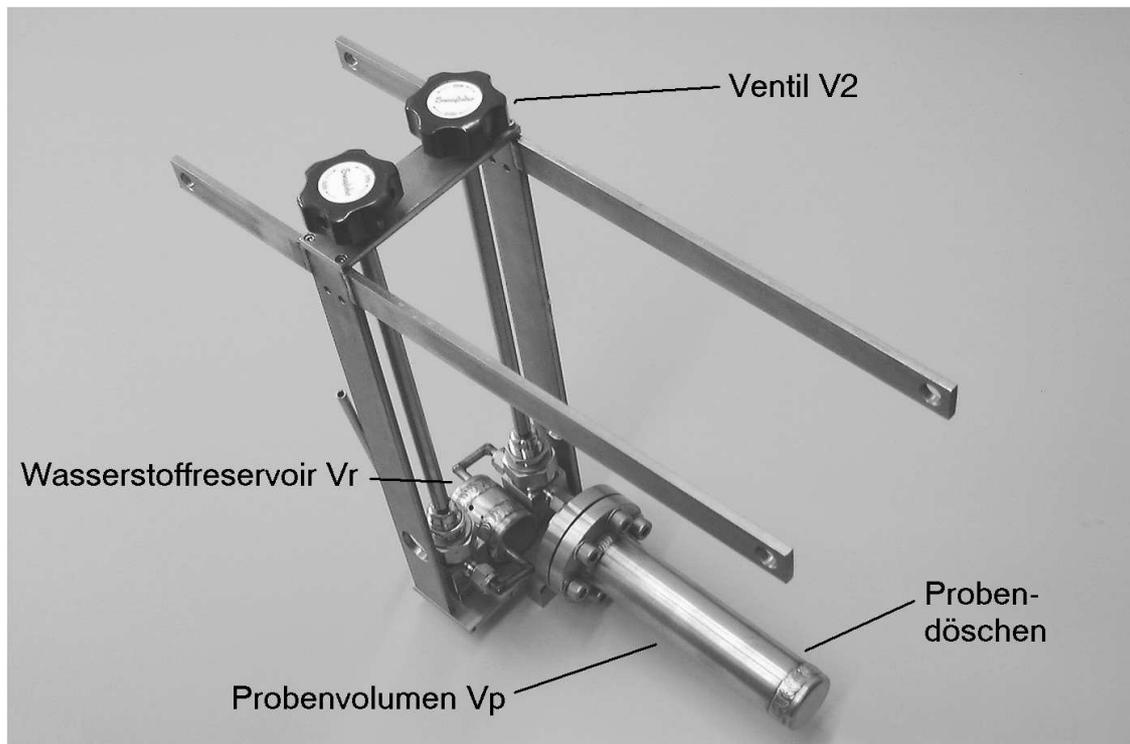


Abb. 27 : Probenzelle.

Das Probendöschen ($V = 1,5 \text{ ml}$) aus Edelstahl ist mit einem Sintermetallfilter (Korngröße 60μ) verschlossen. Dieser verhindert das Entweichen der teilweise sehr feinstaubigen Kohlenstoffproben aus dem Döschen in das gesamte Messsystem. Zum Absperrern der einzelnen Bereiche werden Membranventile (Nupro DS) verwendet, die sowohl für Ultrahochvakuum als auch für den Hochdruckbereich bis zu 240 bar geeignet sind. Die Leckrate der gesamten Probenzelle konnte bis unter die Messempfindlichkeit der Sensoren gesenkt werden ($< 0,01 \text{ bar} / 4 \text{ Tage}$ bei 100 bar Zelldruck).

Die gesamte Messzelle ist kompakt konstruiert, so dass sie in einen Standard-Flüssigbadthermostat (Julabo FP80-SP) eingebracht werden kann (Abb. 28).

Dadurch wird eine Temperaturstabilität von $\pm 0,02 \text{ }^\circ\text{C}$ erreicht. Die Druckaufnehmer befinden sich jedoch außerhalb des temperierten Bereiches auf Raumtemperatur und sind mit einer dünnen Kapillare ($d = 0,5 \text{ mm}$, $V = 10^{-7} \text{ ml}$) an die Messzelle angeschlossen. Für das außerhalb des Thermostaten befindliche Volumen ist ein weiterer Temperatursensor installiert, der die Raumtemperatur in unmittelbarer Nähe der Druckaufnehmer misst. Der Messfehler aufgrund der Unsicherheit der Gastemperatur in der Kapillare unmittelbar oberhalb des Thermostatbades ist sehr klein und wird weiter unten diskutiert.



Abb. 28 : Probenzelle und Thermostat.

Zur Druckmessung werden zwei Silizium-Drucktransmitter für den Druckbereich 0 - 400 bar verwendet (Endress+Hauser, Cerebar S), wobei beide Drucktransmitter vor Beginn der Messungen einzeln kalibriert wurden. Zur Temperaturmessung werden vier Chrom-Nickel Thermoelemente vom Typ K an folgenden Messstellen verwendet: a) Raumtemperatur in unmittelbarer Umgebung der Drucksensoren; b) Gastemperatur im Wasserstoffreservoir; c) Gastemperatur in der Probenzelle dicht am Ventil V2; d) Gastemperatur in der Probenzelle in unmittelbarer Nähe der Kohlenstoffprobe). Alle Signale der Sensoren werden von einem Vielkanal-PC-System ausgelesen und mit einer Messrate von 5 Sekunden dargestellt und abgespeichert.

Um das System zu evakuieren, wird ein Pumpstand (Leybold Turbovac 361) bestehend aus Vorpumpe und Turbomolekularpumpe verwendet. Dieser reduziert den Systemdruck auf etwa 10^{-7} mbar, gemessen am Einlaßventil der Pumpe.

Als Messgas wird Wasserstoff der Reinheit 6.0 verwendet. Zum Entfernen eines evtl. vorhandenen Restwasseranteils wird dieses Gas noch zusätzlich durch eine mit Flüssigstickstoff gefüllte Kühlfalle geleitet.

3.2 Durchführung der Messungen

Vor jeder Messung wird die „frische“ Probe ggf. einer speziellen Aktivierungsprozedur unterzogen. Auf diese wird weiter unten ausführlich eingegangen. Danach wird eine Einwaage der Probe in das Probendöschen gefüllt. Der Messfehler in der Probenmasse beträgt dabei 1 mg.

Nach dem Schließen der Messzelle kann die Probe weiteren „in-situ“ Vorbehandlungsschritten unterzogen werden. Standardmäßig wurde sie mind. 12 Stunden evakuiert, um eventuell an der Probenoberfläche haftende Verunreinigungen zu desorbieren. Zusätzlich kann die Probe auch im Röhrenofen ausgeheizt werden (s.o.). Ein weiteres Gasaustrittsventil am Ende des Probenfingers (in Abb. 27 noch nicht vorhanden) erlaubt es auch, die Probe während der Temperaturbehandlung mit einem Inertgas (Ar, He) zu spülen.

Nach der Vorbehandlung wird die Probe in drei Stufen, nämlich bei 50, 90 und 140 bar, mit Wasserstoff beladen (s. Abb. 29). Die Beladung der jeweiligen Druckstufe ist bei 90 bar B1, bei 130 bar B1+B2 und bei 180 bar B1+B2+B3.

Bei allen gemessenen Kohlenstoffproben ergibt sich innerhalb weniger Sekunden nach Öffnen des Ventils V2 ein konstanter Druckwert. Trotzdem wurden die Beladungsdrücke bei 50 bar und bei 90 bar mindestens 60 Minuten gehalten, um so auch evtl. langsamer ablaufende Absorptionsprozesse beobachten zu können. Die letzte Druckstufe von 140 bar Beladungsdruck wurde mindestens 5 Stunden, in Einzelfällen auch bis zu 3 Tagen aufrecht erhalten.

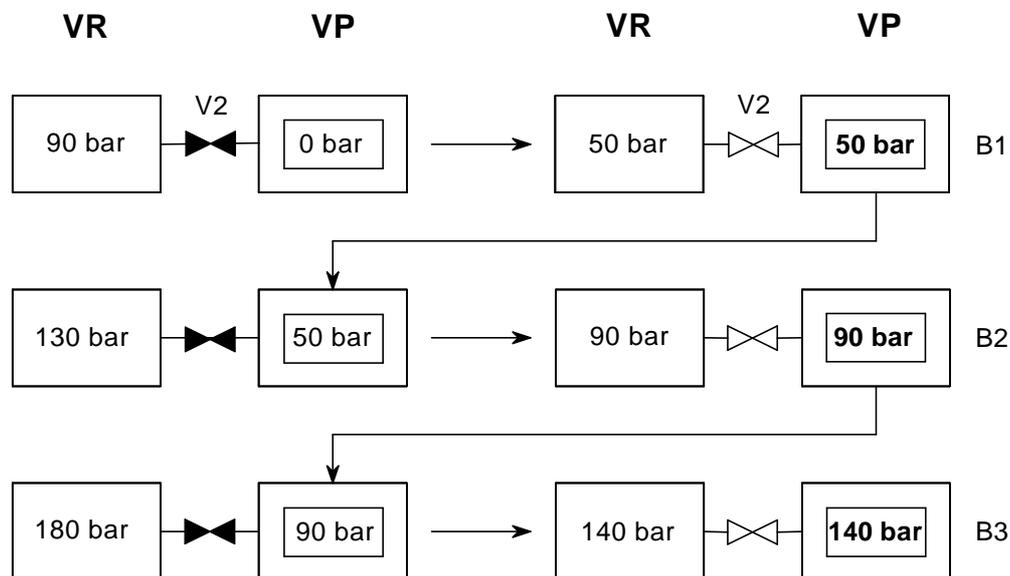


Abb. 29 : Messschema für die Beladungsmessungen.

3.2.1 Kalibriermessungen, Fehlerabschätzung

Zur Kalibrierung des gesamten Messstandes wurde eine Reihe von Leermessungen durchgeführt, bei denen sich statt der Kohlenstoffprobe Edelstahlfüllkörper mit unterschiedlichen Volumina in der Probenzelle befanden. Da diese praktisch keinen Wasserstoff adsorbieren, sollte sich bei all diesen Leermessungen ein Beladungswert von 0,0 mg ergeben. Aufgrund statistischer Fehler streut das Ergebnis der Leermessungen aber natürlich um diesen Mittelwert von Null, wobei die Breite der Verteilung direkt den statistischen Fehler der Beladungsmessungen angibt. Zur Auswertung der Kalibrierungsmessungen variiert eine automatische Routine die Volumina der Probenzelle sowie die Konstanten a und b des realen Gasgesetzes innerhalb vorgegebener Schranken solange, bis die mittlere quadratische Abweichung der Leermessungen minimal wird. Damit ergeben sich die in Abb. 30 gezeigten Werte; der statistische Fehler jeder Einzelmessung liegt bei 0,120 mg. Da sich der Beladungswert bei 140 bar als Summe der drei Einzelwerte ergibt, ist der statistische Fehler in diesem Fall 0,21 mg ($\sqrt{3} \cdot 0,120$ mg). Bei typischen Probenmengen von 200 mg ergibt dies insgesamt für den Beladungswert einen Fehler von ca. 0,1 Gew.%.

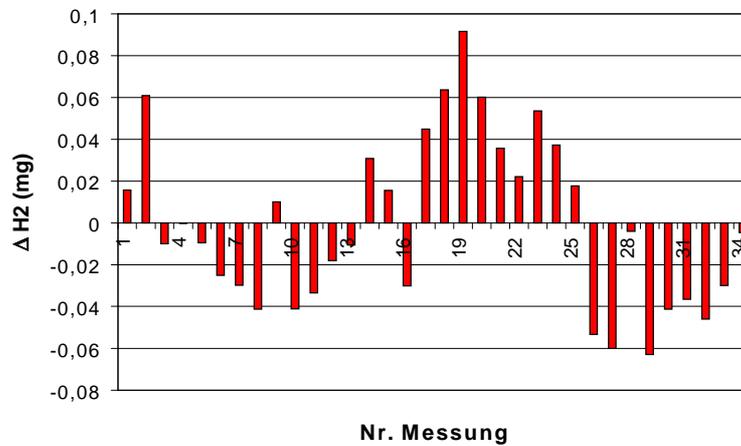


Abb. 30 : Ergebnisse der Leermessungen in chronologischer Reihenfolge.

3.2.2 Referenzmessungen

Zum Test des Messaufbaus wurde eine Reihe von Referenzproben mit bekannter Beladungskapazität für Wasserstoff untersucht. Abb. 31 zeigt das Ergebnis für ein Metallhydrid der Firma Hycob: Nach dem Öffnen von Ventil 2 kommt es zum Druckausgleich und anschließend über einen Zeitraum von mehreren Stunden zur Aufnahme von Wasserstoff. Der Druck sinkt deutlich ab bis zu einem Endwert von etwa 20 bar. Daraus lässt sich eine Wasserstoff-Beladung von 0,93 Gew. % berechnen.

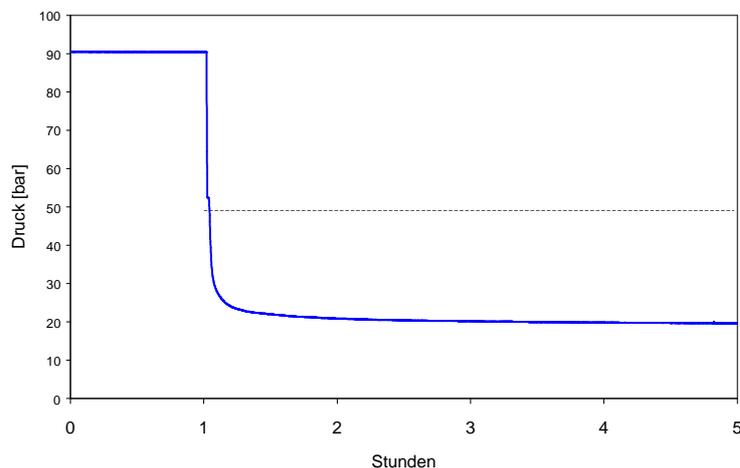


Abb. 31 : Beladungsmessung einer Metallhydridprobe. Die gestrichelte Linie entspricht dem Enddruckniveau einer Leermessung unter sonst gleichen Bedingungen.

Dies stimmt sehr gut mit den Angaben auf dem Datenblatt der Herstellerfirma überein (s. Abb. 32, die obere Messkurve entspricht dabei der Adsorption, die untere der Desorption).

Als weitere Referenzproben wurden verschiedene Aktivkohlen mit spezifischen Oberflächen oberhalb von 2000 m²/g untersucht. Abb. 33 zeigt die Ergebnisse der Beladungsmessungen an der Probe M30-B. Die Messwerte stimmen sehr gut mit den theoretisch zu erwartenden Beladungswerten überein: Abb. 34 zeigt die Ergebnisse einer Monte-Carlo-Rechnung für zwei verschiedene Porengeometrien.

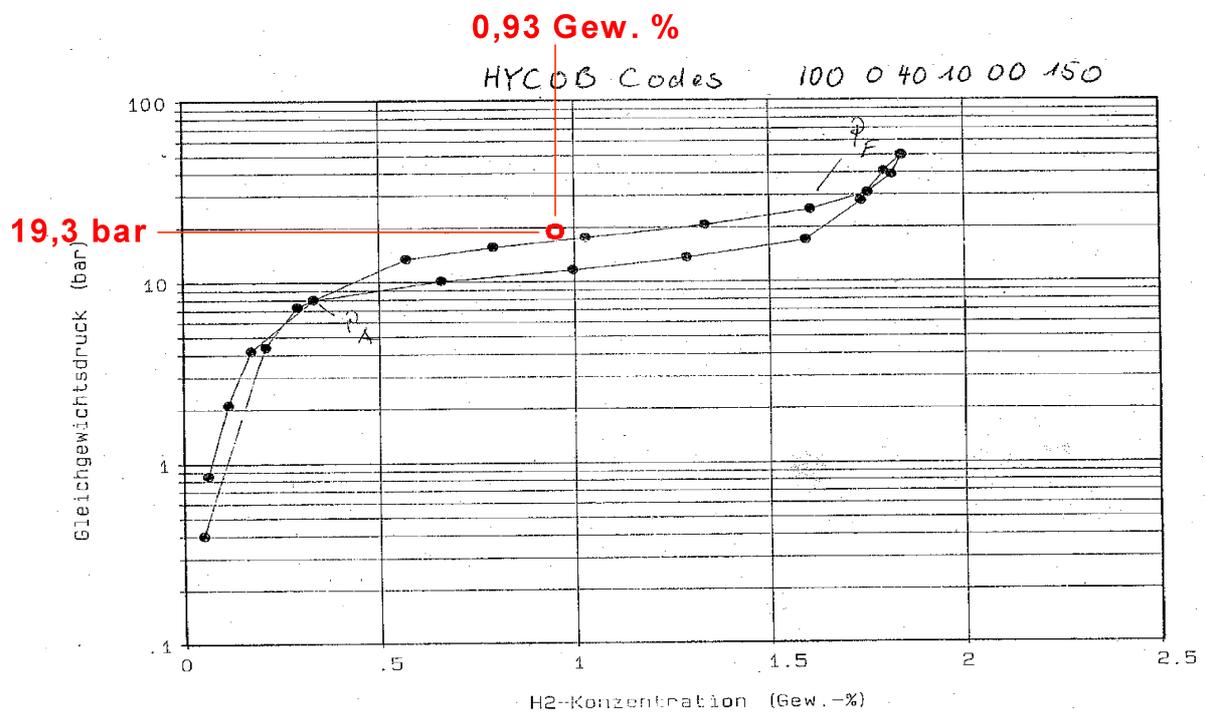


Bild K D I - Abs. / Des. 20 C (Aush. 150 C)
 Material : 5800 FH 561 Proben-Nr.: L - 0000283.00-01

Abb. 32 : Datenblatt HYCOB mit eigenem Messwert (rot).

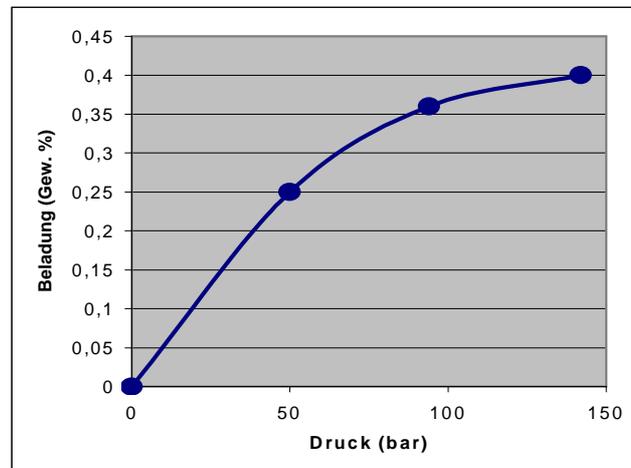


Abb. 33 : Wasserstoffbeladung der Aktivkohle M30-B in Abhängigkeit vom Druck.

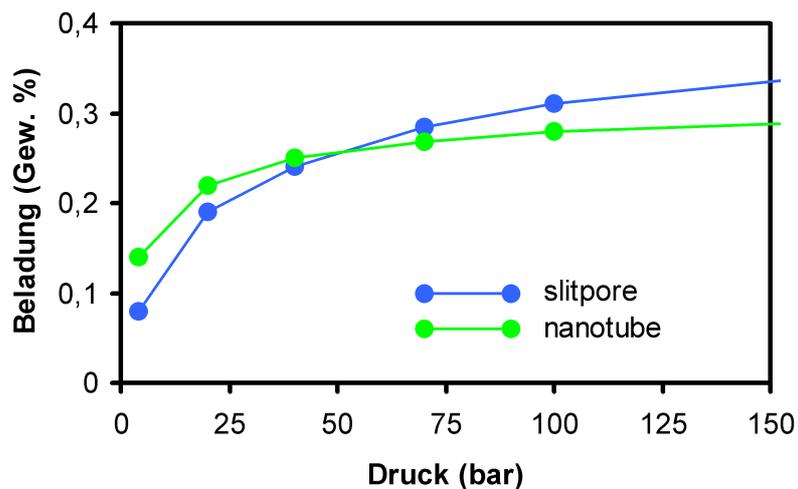


Abb. 34 : GCMC – Simulation der Wasserstoffadsorption in Mikroporen.

3.3 Aktivierung

Laut Rodriguez & Baker können gewisse Kohlenstoffnanofasern sehr große Mengen an Wasserstoff aufnehmen [6], wobei der physikalisch-chemische Effekt, auf dem dieser Beladungsmechanismus beruht, völlig ungeklärt ist. Es ist auch nicht klar, in

welchem Maße die Eigenschaften der Oberfläche der Nanofasern eine Rolle spielen, und inwieweit gewisse Vorbehandlungsmethoden die Speicherfähigkeit der Materialien verändern können. Daher wurden alle Proben zumindest einmal „roh“ vermessen, d.h. direkt aus der Vorratsdose, in der sie unter Luftatmosphäre aufbewahrt waren, in die Beladungsanlage gefüllt. Dort wurden alle Proben vor der Beladungsmessung mehrere Stunden evakuiert.

Laut persönlicher Mitteilung von Rodriguez & Baker zeigen die von ihnen synthetisierten Proben dann eine besonders hohe Wasserstoffbeladung, wenn eine ganz bestimmte Vorbehandlungsroutine durchgeführt wird. Diese besteht aus folgenden Teilschritten [19] :

1. *Load a fresh GNF sample in a vertical quartz reactor.*
2. *Approximately 50 cm³/min of argon is allowed to continuously flow through the GNF. The vertical reactor is then heated at a rate of about 25 °C/min from room temperature to 925 °C.*
3. *Then reactor should be maintained at 925 °C for 60 minutes before the sample is allowed to cool down to room temperature in flowing argon.*
4. *The treated GNF sample is (a) removed from the vertical reactor (b) a suitable amount is weighed (c) the known weight of GNF is loaded into the high-pressure sample vessel and (d) attached to the absorption unit. It should be noted that the total amount of time for step 4 is typically less than 20 minutes.*
5. *The sample chamber is evacuated with a rotary pump (equipped with a liquid nitrogen trap to prevent oil vapor from reaching GNF) for about 5 minutes.*
6. *About 5 to 10 cm³/min of pre-heated argon (about 150°) is allowed to flow through the sample overnight. The external temperature of the sample vessel should be maintained at about 190 °C. The purpose of this step is to remove any chemisorbed gases.*
7. *The sample is allowed to cool to room temperature with cold argon flowing through the sample.*
8. *At room temperature, the argon flow is stopped and the sample evacuated for about 5 minutes.*

Es wurde versucht, diese Vorbehandlungsschritte möglichst exakt nachzuvollziehen, wobei aufgrund der experimentellen Gegebenheiten teilweise kleinere Abweichungen unvermeidbar waren, die aber keinerlei Einfluss auf das Aktivierungsergebnis haben sollten. Im Einzelnen:

zu 1. Aufgrund der baulichen Begebenheiten des Röhrenofens wurde ein horizontales Quarz-Glasrohr verwendet. Das Argongas strömt daher horizontal an

dem nach oben offenen Quarzschiffchen vorbei, anstatt vertikal durch die Probencharge hindurch. Da es sich aber in allen Fällen um eine sehr lockere, nur bodenbedeckende Schüttung handelte, sollte der Kontakt und die Spülwirkung des Inertgases trotzdem ausreichend sein. (Beim INES-Partner TU Freiberg steht ein „vertikaler“ Aktivierungsöfen zur Verfügung. Vergleichsmessungen mit identischen Proben aus diesen beiden Aktivierungsöfen zeigen keinerlei Unterschiede bzgl. der Beladung).

zu 2. Am Ausgang des Quarzrohres wurde eine Kapillare (L: 2m, Ø: 2mm) angebracht, durch die das Argon ausströmen kann, um die Sauerstoffrückdiffusion zu verhindern. Vor dem Beginn des Ausheizens wurde zusätzlich etwa eine Stunde lang mit Argon gespült, um die O₂-Konzentration im Quarzrohr deutlich zu reduzieren (um Faktor 10⁷). Messungen der Probenmasse vor und nach der Aktivierung zeigen einen Masseverlust von etwa 10%. Leistungsbedingt konnte die Probe im Ofen nur mit etwa 15 ° C/min aufgeheizt werden.

zu 3. Die Dauer des Abkühlvorganges auf Raumtemperatur beträgt etwa 4 – 5 Stunden.

zu 4. Die Maximaldauer von 20 Minuten zum Umfüllen an Umgebungsatmosphäre konnte eingehalten werden.

3.4 Messergebnisse für Kohlenstoff-Nanofasern

Im Laufe des Projektes wurden folgende Proben untersucht:

Proben von der BAM Berlin (Dr. Maneck):

B130
B133
B134

Proben vom ZAE Bayern, Würzburg (Dr. Reichenauer), s. Anhang, Tabelle I

W545
W546
W800

Proben aus Boston (Rodriguez-Baker, Catalytic Materials Ltd.):

F1-21
F1-27
F1-28

F1-64
B158
B159
G1-M137

Die Syntheseparameter der Proben aus Berlin finden sich in dem Bericht dieses Partners. Über die Synthese der Proben aus Boston ist nichts bekannt. Laut persönlicher Mitteilung von Herrn Baker zeigen jedoch alle Bostoner Proben Beladungskapazitäten im Bereich von 1 bis 5 Gew.% Wasserstoff.

Alle Proben wurden im volumetrischen Messstand mehrmals nach verschiedenen Vorbehandlungsschritten beladen. Es ergeben sich die in Tabelle 5 zusammen gefassten Messwerte.

Tabelle 5. Zusammenstellung aller durchgeführten H₂-Beladungsmessungen.

B130

Vorbehandlung	Masse	Druck	Δm	Beladung	Fehler
Roh	311 mg	50,3 bar	0,57 mg	0,18 wt. %	0,07 wt. %
		95,0 bar	-0,18 mg	0,12 wt. %	0,10 wt. %
		142,8 bar	-0,42 mg	-0,01 wt. %	0,17 wt. %
Roh	311 mg	50,7 bar	0,28 mg	0,09 wt. %	0,07 wt. %
		95,3 bar	-0,12 mg	0,05 wt. %	0,10 wt. %
		143,9 bar	-0,06 mg	0,03 wt. %	0,17 wt. %

B133

Vorbehandlung	Masse	Druck	Δm	Beladung	Fehler
925° (50 ml/min Argon, ca. 6 Std.) + 190° (10 ml/min Argon, ca. 12 Std.)	246 mg	50,5 bar	-0,08 mg	-0,03 wt. %	0,05 wt. %
		94,9 bar	-0,06 mg	-0,06 wt. %	0,07 wt. %
		142,2 bar	-0,12 mg	-0,11 wt. %	0,08 wt. %

B134

Vorbehandlung	Masse	Druck	Δm	Beladung	Fehler
925° (50 ml/min Argon, ca. 6 Std.) + 190° (10 ml/min Argon, ca. 12 Std.)	227 mg	50,4 bar	0,07 mg	0,03 wt.%	0,05 wt.%
		94,8 bar	0,03 mg	0,04 wt.%	0,07 wt.%
		142,0 bar	0,02 mg	0,05 wt.%	0,09 wt.%

W545

Vorbehandlung	Masse	Druck	Δm	Beladung	Fehler
925° (50 ml/min Argon, ca. 6 Std.) + 190° (10 ml/min Argon, ca. 12 Std.)	255 mg	50,5 bar	-0,07 mg	-0,03 wt.%	0,05 wt.%
		94,9 bar	-0,11 mg	-0,07 wt.%	0,07 wt.%
		142,0 bar	-0,15 mg	-0,13 wt.%	0,12 wt.%

W546

Vorbehandlung	Masse	Druck	Δm	Beladung	Fehler
925° (50 ml/min Argon, ca. 6 Std.) + 190° (10 ml/min Argon, ca. 12 Std.)	144 mg	50,4 bar	-0,13 mg	-0,09 wt.%	0,09 wt.%
		94,9 bar	-0,03 mg	-0,11 wt.%	0,13 wt.%
		141,8 bar	-0,07 mg	-0,16 wt.%	0,22 wt.%

W800

Vorbehandlung	Masse	Druck	Δm	Beladung	Fehler
925° (50 ml/min Argon, ca. 6 Std.) + 190° (10 ml/min Argon, ca. 12 Std.)	223 mg	50,2 bar	0,30 mg	0,13 wt.%	0,06 wt.%
		94,4 bar	0,12 mg	0,19 wt.%	0,08 wt.%
		141,3 bar	0,00 mg	0,19 wt.%	0,14 wt.%
925° (in Würzburg) 190° (10 ml/min Argon, ca. 12 Std.)	159 mg	50,6 bar	-0,20 mg	0,12 wt.%	0,07 wt.%
		95,0 bar	-0,08 mg	0,17 wt.%	0,10 wt.%
		141,9 bar	-0,23 mg	0,30 wt.%	0,13 wt.%

F1-21

Vorbehandlung	Masse	Druck	Δm	Beladung	Fehler
roh	153 mg	50,4 bar	0,22 mg	0,14 wt.%	0,07 wt.%
		94,5 bar	0,29 mg	0,33 wt.%	0,11 wt.%
		141,3 bar	0,10 mg	0,39 wt.%	0,13 wt.%
190° im Vakuum	216 mg	50,1 bar	0,26 mg	0,12 wt.%	0,05 wt.%
		94,3 bar	0,17 mg	0,19 wt.%	0,07 wt.%
		141,6 bar	0,09 mg	0,24 wt.%	0,09 wt.%
925° (50 ml/min Argon, ca. 6 Std.) + 190° (10 ml/min Argon, ca. 12 Std.)	127 mg	50,2 bar	0,14 mg	0,11 wt.%	0,09 wt.%
		94,7 bar	0,17 mg	0,24 wt.%	0,13 wt.%
		142,0 bar	-0,02 mg	0,22 wt.%	0,16 wt.%

F1-27

Vorbehandlung	Masse	Druck	Δm	Beladung	Fehler
roh	178 mg	50,5 bar	0,19 mg	0,10 wt. %	0,06 wt. %
		94,9 bar	0,21 mg	0,22 wt. %	0,09 wt. %
		142,2 bar	0,13 mg	0,29 wt. %	0,11 wt. %
190° (10 ml/min Argon, ca. 12 Std.)	178 mg	50,5 bar	0,09 mg	0,05 wt. %	0,12 wt. %
		94,9 bar	0,02 mg	0,06 wt. %	0,17 wt. %
		142,3 bar	0,33 mg	0,25 wt. %	0,30 wt. %
925° (50 ml/min Argon, ca. 6 Std.) + 190° (10 ml/min Argon, ca. 12 Std.)	136 mg	50,3 bar	0,15 mg	0,11 wt. %	0,16 wt. %
		94,5 bar	0,05 mg	0,15 wt. %	0,23 wt. %
		142,4 bar	-0,01 mg	0,14 wt. %	0,39 wt. %

F1-28

Vorbehandlung	Masse	Druck	Δm	Beladung	Fehler
roh	104 mg	50,2 bar	0,15 mg	0,14 wt. %	0,12 wt. %
		94,4 bar	0,01 mg	0,15 wt. %	0,18 wt. %
		142,2 bar	-0,15 mg	0,00 wt. %	0,31 wt. %
190° (10 ml/min Argon, ca. 12 Std.)	104 mg	50,1 bar	0,18 mg	0,18 wt. %	0,12 wt. %
		94,5 bar	0,00 mg	0,18 wt. %	0,18 wt. %
		141,7 bar	-0,12 mg	0,06 wt. %	0,31 wt. %
		50,3 bar	-0,10 mg	-0,05 wt. %	0,06 wt. %

roh	206 mg	94,6 bar 141,8 bar	-0,07 mg -0,24 mg	-0,08 wt.% -0,19 wt.%	0,09 wt.% 0,15 wt.%
190° (10 ml/min Argon, ca. 12 Std.)	206 mg	50,4 bar 94,7 bar 142,0 bar	-0,09 mg -0,07 mg -0,20 mg	-0,04 wt.% -0,08 wt.% -0,17 wt.%	0,06 wt.% 0,09 wt.% 0,15 wt.%
925° (50 ml/min Argon, ca. 6 Std.) + 190° (10 ml/min Argon, ca. 12 Std.)	158 mg	50,5 bar 94,9 bar 141,9 bar	-0,16 mg -0,07 mg -0,11 mg	-0,10 wt.% -0,14 wt.% -0,21 wt.%	0,08 wt.% 0,12 wt.% 0,20 wt.%
925° (50 ml/min Argon, ca. 6 Std.) + 190° (10 ml/min Argon, ca. 12 Std.)	165 mg	50,3 bar 94,6 bar 141,8 bar	0,05 mg 0,01 mg -0,11 mg	0,03 wt.% 0,03 wt.% -0,04 wt.%	0,08 wt.% 0,11 wt.% 0,19 wt.%
925° (50 ml/min Argon, ca. 6 Std.) + 190° (10 ml/min Argon, ca. 12 Std.)	92 mg	50,3 bar 94,6 bar 141,8 bar	-0,07 mg 0,11 mg -0,12 mg	-0,08 wt.% 0,03 wt.% -0,10 wt.%	0,14 wt.% 0,20 wt.% 0,35 wt.%
925° (50 ml/min Argon, ca. 6 Std.) + 190° (10 ml/min Argon, ca. 12 Std.)	92 mg	50,4 bar 94,9 bar 142,2 bar	-0,17 mg -0,11 mg -0,05 mg	-0,18 wt.% -0,30 wt.% -0,35 wt.%	0,13 wt.% 0,18 wt.% 0,22 wt.%
925° (50 ml/min Argon, ca. 6 Std.) + 190° (10 ml/min Argon, ca. 12 Std.)	150 mg	50,7 bar 94,9 bar 142,4 bar	-0,21 mg -0,06 mg -0,12 mg	-0,14 wt.% -0,18 wt.% -0,26 wt.%	0,08 wt.% 0,11 wt.% 0,13 wt.%
925° (50 ml/min Argon, ca. 6		50,4	-0,09	-0,06 wt.%	0,08 wt.%

Std.) + 190° (10 ml/min Argon, ca. 12 Std.)	150 mg	bar	mg		
		94,7	-0,15	-0,16 wt.%	0,11 wt.%
		bar	mg		
925° (50 ml/min Argon, ca. 6 Std.) + 190° (10 ml/min Argon, ca. 12 Std.)	137 mg	142,6	-0,14	-0,25 wt%	0,13 wt.%
		bar	mg		
		50,5	-0,07	-0,05 wt.%	0,08 wt.%
		bar	mg		
		94,9	-0,06	-0,09 wt.%	0,12 wt.%
		bar	mg		
		141,9	-0,12	-0,18 wt.%	0,15 wt.%
		bar	mg		

G1-M137

Vorbehandlung	Masse	Druck	Δm	Beladung	Fehler
roh	236 mg	50,6	0,04	0,01 wt.%	0,05 wt.%
		bar	mg		
		95,0	0,04	0,03 wt.-%	0,07 wt.%
		bar	mg		
		142,0	-0,05	0,01 wt.%	0,08 wt.%
		bar	mg		

F1-64

Vorbehandlung	Masse	Druck	Δm	Beladung	Fehler
roh	189 mg	50,5	0,00	0,00 wt.%	0,06 wt.%
		bar	mg		
		94,6	0,00	0,00 wt.%	0,08 wt.%
		bar	mg		
190° (10 ml/min Argon, ca. 12 Std.)	189 mg	142,0	-0,14	-0,07 wt.%	0,10 wt.%
		bar	mg		
		50,4	0,07	-0,03 wt.%	0,06 wt.%
190° (10 ml/min Argon, ca. 12 Std.)	189 mg	bar	mg		
		94,7bar	0,01	-0,03 wt.%	0,08 wt.%
		bar	mg		
190° (10 ml/min Argon, ca. 12 Std.)	189 mg	142,0	-0,02	-0,04 wt.%	0,10 wt.%
		bar	mg		
		50,8	-0,58	-0,31 wt.%	0,12 wt.%
190° (10 ml/min Argon, ca. 12 Std.)	189 mg	bar	mg		
		94,6	0,08	-0,27 wt.%	0,16 wt.%
		bar	mg		
		142,0	-0,33	-0,45 wt.%	0,28 wt.%
		bar	mg		

B158

Vorbehandlung	Masse	Druck	Δm	Beladung	Fehler
unter Heliumatm. umgefüllt	277 mg	50,4 bar	0,11 mg	0,03 wt. %	0,04 wt. %
(Glove Bag)		94,6 bar	0,12 mg	0,08 wt. %	0,06 wt. %
190° (10 ml/min Helium, ca. 12 Std.)		141,8 bar	0,04 mg	0,09 wt. %	0,07 wt. %

B159

Vorbehandlung	Masse	Druck	Δm	Beladung	Fehler
unter Heliumatm. umgefüllt	192 mg	50,3 bar	0,05 mg	0,03 wt. %	0,06 wt. %
(Glove Bag)		94,8 bar	0,06 mg	0,06 wt. %	0,08 wt. %
190° (10 ml/min Helium, ca. 12 Std.)		141,6 bar	0,28 mg	0,20 wt. %	0,10 wt. %

4 Zusammenfassung

Im Rahmen des Projektes wurden ca. 80 Nanofaserchargen synthetisiert. Hierzu wurden zwei Computer-gesteuerte CCVD-Syntheseapparaturen aufgebaut. Die zur Synthese benötigten Katalysatoren wurden in der Mehrzahl im eigenen Labor dargestellt. Im Wesentlichen handelte es sich um Ni/(Cu)-Katalysatoren; vereinzelt wurde auch Fe/Cu eingesetzt.

Katalysatoren:

Zweikomponentige Pulverkatalysatoren mit variablem Ni/Cu-Anteil wurden sowohl über konventionelle nasschemische Fällung als auch durch Fällung in Nanoreaktoren („Mizellenroute“) dargestellt. Unabhängig von der Darstellungsmethode können jeweils sehr feinkörnige Pulver (Partikelgrößen < 20 nm) mit definierten Stöchiometrien erhalten werden. Im Vergleich mit konventionell hergestellten Katalysatoren zeigen in Nanoreaktoren gefällte Katalysatoren eine deutlich geringere Nahordnung (kleinere Mikrokristallite). Außerdem enthalten diese „Mizellenkatalysatoren“ teilweise geringe Mengen an Fremdatomen, die einen Einfluss auf die Nanofaser-Synthese haben können. In einem ersten Screening wurden Ni-geträgerte Katalysatoren durch Besputtern von verschiedenen Substraten (z.B. C-Aerogel) hergestellt.

Kohlenstoffnanofasern – as prepared:

Mit den eingesetzten Katalysatoren konnten Nanofasern mit allen angestrebten Zielstrukturen synthetisiert werden. Bzgl. ihrer Morphologie lassen sich im Wesentlichen fünf Fasermorphologien unterscheiden:

- 1) gerade, lange Nanofasern (Vollfasern)
- 2) verdrehte Nanofasern (Vollfasern)
- 3) spiralförmige Fasern (Vollfasern)
- 4) segmentierte Fasern (unterbrochene Vollfasern)
- 5) dünne tubulare Fasern/Tubes (Hohlfasern)

Gerade lange Nanofasern können dabei abhängig von den Syntheseparametern und dem verwendeten Katalysator mit verschiedenen Durchmessern und unterschiedlich ausgeprägter Kristallinität synthetisiert werden. Verdrehte Fasern entstehen bevorzugt bei Verwendung von konventionell dargestellten Ni/Cu-Katalysatoren und C_2H_4/H_2 - Reaktionsgasgemischen. Spiralförmige Fasern können unter Verwendung von Ni-Pulverkatalysatoren (Mizellenroute) in hohen Ausbeuten hergestellt werden. Segmentierte Fasern erhält man mit Ni- (bzw. Ni/Cu-) Katalysatoren und bestimmten Reaktionsgasgemischen aus C_2H_2/H_2 (bzw. C_2H_4/H_2). Tubulare Hohlfasern mit Durchmessern < 20nm entstehen mit höherer Ausbeute unter Einsatz eines Kohlenstoff-Aerogel-geträgerten Ni-Katalysators. Die im Allgemeinen < 60 nm dicken

Hohlfasern sind charakterisiert durch einen engen Kanal im Zentrum, in dem teilweise – besonders bei dickeren Fasern- Katalysator eingelagert ist.

Allgemein zeigt sich, dass das Verhältnis Reaktionsgasfluss zu eingesetzter Katalysatormenge einen entscheidenden Einfluss auf die erzielbaren Nanofasermengen bzw. die strukturelle Homogenität bezüglich Größe und Typus der Kohlenstoffstrukturen in einer Charge hat. Die Erniedrigung des Gasflusses führt tendenziell zu höheren Ausbeuten an Kohlenstoff bezogen auf die zugeführte Kohlenstoffmenge. Die Erhöhung der Wachstumstemperatur im CCVD-Schritt als auch die Beimengung von kleinen Anteilen an Cu zu Ni resultieren bei konventionell dargestellten Katalysatoren in erhöhten Kohlenstoffabscheideraten. Dies gilt auch für „Mizellenkatalysatoren“; allerdings erhält man in diesem Fall systematisch höhere Ausbeuten. Die Trägerung von Ni hatte in den getesteten Varianten keinen signifikanten Einfluss auf die entstandenen Kohlenstoff-Deposit-Mengen.

Die Nanofasercharakteristika CNF-Morphologie, Fasertyp und Nahordnung/Kristallinität der Nanofaserunterstruktur werden maßgeblich vom eingesetzten Katalysator und der jeweiligen Syntheseroute der Katalysatoren (konventionell oder Mizellenverfahren) festgelegt. Einen vergleichsweise geringeren Einfluss hat i.a. die Reaktortemperatur während der Wachstumsphase; im Temperaturintervall von ca. 500 bis 700° C hat die Temperatur einen vergleichsweise geringen Einfluss auf die Kristallinität der Fasern; mit zunehmender Synthesetemperatur nimmt die Nahordnung moderat zu. Dagegen erniedrigt sich die Nahordnung innerhalb der Fasern bei Verwendung von Cu-reicheren Ni/Cu-Katalysatoren bzw. vor allem, wenn die Katalysatoren über die Mizellentechnik dargestellt werden. Fe/Cu-katalysierte Fasern zeigen die höchste Kristallinität.

Nachbehandlung von Kohlenstoff-Nanofasern :

Die „as-prepared“ Nanofaserchargen wurden lediglich exemplarisch einer Säurebehandlung zur Herauslösung des Metallkatalysators unterworfen. Aufgrund einer teilweisen Inertisierung der Katalysatoren durch Umhüllung mit Kohlenstoff ist eine vollständige Reinigung der Fasern von Katalysatorresten nicht möglich. Für die beiden Zielanwendungen im Rahmen des Projektes wurde nach Absprache mit den Projektpartnern auf die Entfernung des Katalysators verzichtet, da die verwendeten Metalle die Performance der Fasern in den jeweiligen Anwendungen a priori nicht verschlechtern.

Eine Auftrennung der in einer Nanofasercharge enthaltenen, unterschiedlichen Kohlenstoff-Morphologien ist mit der getesteten Kaskadenfiltration nur schwer möglich; es kann eine Anreicherung – jedoch keine vollständige Trennung - von Strukturen ähnlicher Größe erreicht werden.

Die Nachbehandlung (Aktivierung) von „as prepared“ Nanofaserproben bei Temperaturen um 900° C unter Ar führt bei Anteilen innerhalb einer Charge zu einer

Umverteilung von Katalysator- und Kohlenstoff-Material innerhalb des Faserkörpers sowie zu Faserneubildungen. Verwandte Phänomene treten auch dann auf, wenn bei ähnlichen Temperaturen statt der Behandlung in Ar eine passivierende (CH_4/Ar) oder aktivierende (CO_2) Nachbehandlung angewendet wird.

Vom Katalysator gereinigte Nanofaserchargen, welche Temperaturbehandlungen bis zu $1800\text{ }^\circ\text{C}$ unter Ar ausgesetzt wurden, zeigen oberhalb $1500\text{ }^\circ\text{C}$ eine deutliche Zunahme der Mikrokristallitgrößen.

Sonstige nanostrukturierte Kohlenstoffe :

Für den Einsatz als Lithiumspeichermaterialien wurden in Ergänzung zu Nanofasern auch andere Kohlenstoffe synthetisiert bzw. modifiziert; neben Kohlenstoff-Aerogelen wurden vor allem Graphit-Binderelektroden hergestellt bzw. Graphite modifiziert. Um die unerwünschten irreversiblen Verluste im ersten Ladezyklus zu reduzieren, wurde gezielt versucht, die innere Oberfläche dieser Kohlenstoffe so weit wie möglich zu verkleinern. Dazu wurde in den Proben Pyrokohlenstoff abgeschieden bzw. Pech infiltriert und die Probe anschließend pyrolysiert.

Die elektrochemischen Untersuchungen der Materialien beim Projektpartner NBT ergaben, dass die Proben auf Graphitbasis bei niedrigeren irreversiblen Verlusten deutlich höhere Speicherkapazitäten besitzen als Aerogele oder Nanofasern (340 mAh/g gegenüber max. 220 mAh/g). Dabei lässt sich keine allgemein zutreffende Korrelation zwischen den irreversiblen Verlusten und der BET-Oberfläche der Materialien feststellen. Die besten Speicher-Ergebnisse lieferten die Pech-modifizierten und die Polymer-gebundenen Graphite. Die Performance dieser Materialien erreicht bereits ohne extensive Optimierung – bei geringeren Herstellungskosten – annähernd die Werte des MCMB-Standards. Hier bieten sich nach weiteren Tests (vor allem der Zyklenfestigkeit) ggf. Untersuchungen an einem Batterieprototyp an.

Offene Fragen ergaben sich in Hinblick auf weitere Optimierungsmöglichkeiten bei Kohlenstoff-Aerogelen: Frühere Messungen an einer Probe hatten sehr hohe Speicherkapazitäten ergeben, konnten aber im Rahmen dieses Projekts nicht reproduziert werden. In diesem Zusammenhang sind weitere Untersuchungen notwendig, die sich auch mit dem Einfluss des eingesetzten Lösungsmittels und der Leitsalze beschäftigen.

Messung der Wasserstoffbeladung :

Zur Bestimmung der Wasserstoffspeicherefähigkeit wurde ein Messstand aufgebaut, der Beladungsmessungen bis zu Drücken von 150 bar erlaubt. Durch die Thermostatisierung der Anlage konnte der Messfehler bei typischen Proben-Einwaagen von 200 mg bis auf ca. 0.1 Gew. \% reduziert werden. Der spezielle Aufbau der Probenzelle ermöglicht ein Ausheizen der Probe in-situ bis Temperaturen von $600\text{ }^\circ\text{C}$. Außerdem kann die Probenkammer bei Bedarf mit Inertgas gespült

werden. Die Messungen wurden jeweils bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Messzeit pro Messpunkt lag typischerweise bei 60 min, in Einzelfällen bei bis zu 3 Tagen.

Gemessen wurden drei Proben des Projektpartners BAM, sowie drei am ZAE synthetisierte Kohlenstoffnanofaser-Chargen; dabei wurde z. T. der Einfluss unterschiedlicher Vorbehandlungen auf die Ergebnisse der Wasserstoffbeladung getestet.

Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag allerdings auf Kohlenstoff-Nanofasern (7 Chargen), die von Rodriguez und Baker, Catalytic Materials, USA, zur Verfügung gestellt wurden, und die laut Aussage der Hersteller eine Wasserstoff-Speicherfähigkeit zwischen 1 und 5 Gew. % besitzen sollten. Die Proben wurden einer vom Hersteller vorgegebenen Aktivierung unterzogen und jeweils vor und nach den beiden angegebenen Aktivierungsschritten in der Beladungsanlage vermessen. Zur Absicherung des Ergebnisses wurden z.T. Mehrfachmessungen durchgeführt.

Alle Proben zeigten – bei einem absoluten Fehler von ca. 0.1 Gew. % - Beladungswerte unter 0.4 Gew. %. Systematische Effekte auf Grund der Vorbehandlung bzw. Aktivierung konnten nicht festgestellt werden.

Literatur

- [1] BMBF- Verbundprojekt: *Grundlagenuntersuchung zur Wasserstoffspeicherung in Nanocarbonstrukturen; Teilvorhaben: Herstellung, Aufarbeitung und Längenselektion von durchmesserkontrollierten, einwandigen Kohlenstoffnano-röhren*, 1999-2001, siehe z.B. <http://www.uni-karlsruhe.de/~ibk/FORDAT/PROJEKTE/ka1302.htm>, März, 03.
- [2] N.M. Rodriguez, A. Chambers, R.T.K. Baker, *Catalytic engineering of carbon nanostructures*, Langmuir 11 (1995) 3862.
- [3] A. Chambers, C. Park, R.T.K. Baker, N.M. Rodriguez, *Hydrogen storage in graphite nanofibers*, The Journal of Physical Chemistry B 102 (1998) 4253.
- [4] T. Schliermann, *Herstellung und Charakterisierung von Kohlenstoff-Nanostrukturen*, Diplomarbeit, Universität Würzburg, Report E21-0698-1(1998).
- [5] M.S. Kim, N.M. Rodriguez, R.T.K. Baker, *The role of interfacial phenomena in the structure of carbon deposits*, Journal of Catalysis 134 (1992) 253.

- [6] N.M. Rodriguez, R.T.K. Baker, *Storage of hydrogen in layered nanostructures*, United States Patent, Patent Number: 5,653,951, Date of Patent: Aug. 5, (1997).
- [7] J.H. Sintfeld, J.L. Carter, D.J.C. Yates, *Catalytic hydrogenolysis and dehydrogenation over copper-nickel alloys*, *Journal of Catalysis* 24 (1972) 283.
- [8] R.J. Best, W.W. Russell, *Nickel, copper and some of their alloys as catalysts for ethylene hydrogenation*, *Journal of the American Chemical Society* 76 (1954) 838.
- [9] L. Shi, B. Hua, J. Zhang, *Preparation of ultrafine γ -Al₂O₃ particles in non-ionic water in oil microemulsions*, *Journal of Shanghai University* 1(2) (1997) 163.
- [10] M. Pileni, in *Structure and reactivity in reverse micelles* (ed.: M. Pileni, Elsevier, Amsterdam, 1989).
- [11] D.O. Shah (Ed.), *Micelles, Microemulsions, and Monolayers Science and Technology* (Marcel Dekker, 1998).
- [12] P.E. Anderson, N.M. Rodriguez, *Influence of the support on the structural characteristics of carbon nanofibers produced from the metal-catalyzed decomposition of ethylene*, *Chem. Mater.* 12 (2000) 823.
- [13] A. Fonseca, K. Hernadi, P. Piedigrosso, J.-F. Colomer, K. Mukhopadhyay, R. Doome, S. Lazarescu, L.P. Biro, Ph. Lambin, P.A. Thiry, D. Bernaerts, J.B. Nagy, *Synthesis of single- and multi-wall carbon nanotubes over supported catalysts*, *Applied Physics A* 67 (1998) 11.
- [14] M. Gloor, *Charakterisierung von Gasdiffusionsschichten auf der Basis von Kohlenstoff-Aerogelen für PEM-Brennstoffzellen*, Dissertation, Universität Würzburg, Report E21-0502-1(2002).
- [15] N.M. Rodriguez, *A review of catalytically grown carbon nanofibers*, *Journal of Materials Science* 8(12) (1993) 3233.
- [16] I. Alstrup, *A new model explaining carbon filament growth on nickel, iron, and Ni-Cu alloy catalysts*, *Journal of Catalysis* 109 (1988) 241.
- [17] V. Trapp, H. Klos, W. Schütz, P. Lamp, M. Rzepka, L. Jörissen, R. Ströbel, *Wasserstoffspeicherung in Kohlenstoffmodifikationen*. Abschlussbericht zum WIBA-Projekt 1303 / 89266 / 2/98 (1999).

- [18] C. Park, P.E. Anderson, C.D. Tan, R. Hidalgo, A. Chambers, N.M. Rodriguez, *Further Studies on the Interaction of Graphite Nanofibers with Hydrogen*, Journal of Physical Chemistry B 103 (1999) 10572.
- [19] R.T.K. Baker, N.M. Rodriguez, Persönliche Mitteilung, November 2001.
- [20] W. Braue, DLR Köln, Persönliche Mitteilung, Februar 2003.
- [21] S. Motojima, I. Hasegawa, S. Kagiya, K. Andoh, H. Iwanaga, *Vapor phase preparation of micro-coiled carbon fibers by metal powder catalyzed pyrolysis of acetylene containing a small amount of phosphorous impurity*, Carbon 33(8) (1995) 1167.
- [22] J.R. Rostrup-Nielsen, *Sulfur-passivated nickel catalysts for carbon-free steam reforming of methane*, Journal of Catalysis 85 (1984) 31.
- [23] W.T. Owens, M.S. Kim, N.M. Rodriguez, R.T.K. Baker, *Influence of sulfur on the interaction of iron with carbon monoxide*, in: B. Delmon, G.F. Froment (Hg.), *Studies in surface science and catalysis*, Catalyst Deactivation 88 (1994) 191.
- [24] P.E. Nolan, D.C. Lynch, A. Hall Cutler, *Carbon deposition and hydrocarbon formation on group VIII metal catalysts*, J. Phys. Chem. B 102 (1998) 4165.
- [25] C. Park, N.M. Rodriguez, R.T.K. Baker, *Carbon deposition on iron-nickel during interaction with carbon monoxide-hydrogen mixtures*, Journal of Catalysis 169 (1997) 212.
- [26] N.M. Rodriguez, M.S. Kim, R.T.K. Baker, *Deactivation of copper-nickel catalysts due to changes in surface composition*, Journal of Catalysis 140 (1993) 16.
- [27] J. Fricke, R. Petricevic, *Carbon Aerogels* in: *Handbook of Porous Solids*, F. Schüth, K.S.W. Sing and J. Weitkamp (Eds.), Wiley-VCH (Weinheim) 2002, 2037ff.
- [28] M. Rzepka, R. Lamp and M. A. de la Casa-Lillo, *Physisorption of Hydrogen on Microporous Carbon and Carbon Nanotubes*, J. Phys. Chem. B 102 (1998) 10894-10898.

Anhang

Tabelle I : Übersicht über die für die CCVD-Synthese eingesetzten Katalysatoren.

Katalysatorbezeichnung	Zusammensetzung	Herstellungsverfahren	Anmerkung
Wb100	Ni	konventionelle Fällung	300°C kalz.
Wb101	Ni	konventionelle Fällung	400°C kalz.
Wb102	Ni	konventionelle Fällung	500°C kalz.
Wb103	Cu ₃ Ni ₇	konventionelle Fällung	300°C kalz.
Wb104	Cu ₃ Ni ₇	konventionelle Fällung	400°C kalz.
Wb105	Cu ₃ Ni ₇	konventionelle Fällung	500°C kalz.
Wa108	Ni	Mikroemulsionen	
Wb108	Ni	Mikroemulsionen	
Wa109	Ni	Mikroemulsionen	
Wb109	Ni	Mikroemulsionen	
Wb110	Ni	Mikroemulsionen	
Wa111	Cu ₃ Ni ₇	Mikroemulsionen	
Wb111	Cu ₃ Ni ₇	Mikroemulsionen	
Wb112	Cu ₅ Ni ₅	konventionelle Fällung	
Wb113	Cu ₁ Ni ₉	konventionelle Fällung	
Wb114	Fe	konventionelle Fällung	
Wb115	Fe ₇ Cu ₃	konventionelle Fällung	
Wb116	Cu ₅ Ni ₅	Mikroemulsionen	
Wb117	Cu ₁ Ni ₉	Mikroemulsionen	
Wb118	Fe	Mikroemulsionen	
Wb119	Fe ₇ Cu ₃	Mikroemulsionen	
W_200	Ni	Sputtern	auf Quartzplättchen
W_201	Ni	Sputtern	auf Si-Wafer
W_203	Ni	Sputtern	auf Si-Aerogel; glatt
W_204	Ni	Sputtern	auf Si-Aerogel; rau
W_205	Ni	Sputtern	auf C-Aerogel
Wb300	Fe ₇ Cu ₃	konventionelle Fällung	von BAM
Wb301	Ni ₉₈ Cu ₂	konventionelle Fällung	von BAM

Tabelle II : Übersicht über die durchgeführten CCVD-Synthesen.

Probe	Katalysator	Gase (CCVD)	t(CCVD) / min	T(CCVD) / °C	Anmerkungen
W001	Wb104	H ₂ ,C ₂ H ₄ ,CO	90	600	Vorgängerprojekt
W002	Wb104	H ₂ ,C ₂ H ₄	90	600	Vorgängerprojekt
W003	Wb101	C ₂ H ₂	90	600	Vorgängerprojekt
W004	Wb104	H ₂ ,C ₂ H ₄	90	600	Vorgängerprojekt
W005	Wb104	H ₂ ,C ₂ H ₄	90	600	Vorgängerprojekt
W006	Wb104	H ₂ ,C ₂ H ₄	90	700	Vorgängerprojekt
W008	Wb104	C ₂ H ₂	90	600	Vorgängerprojekt
W009	Wb104	C ₂ H ₂	240	600	Vorgängerprojekt
W010					SGL Carbon, Vorgängerprojekt
W011	Wb101	H ₂ ,C ₂ H ₂	90	600	Vorgängerprojekt
W012	Wb101	H ₂ ,C ₂ H ₂	90	600	Vorgängerprojekt
W020	Wb101	H ₂ ,C ₂ H ₂	90	600	Vorgängerprojekt
W021	Wb101	H ₂ ,C ₂ H ₂	90	600	Vorgängerprojekt
W022	Wb101	H ₂ ,C ₂ H ₂	90	600	Vorgängerprojekt
W500	Wb300	He,H ₂ ,C ₂ H ₄	120	600	
W501	Wb300	He,H ₂ ,C ₂ H ₄	120	600	
W502	Wb300	He,H ₂ ,C ₂ H ₄	120	600	
W503	Wb300	He,H ₂ ,C ₂ H ₄	120	600	+900°C/20min/10C ₂ H ₄ /90He
W504					W500 + W502
W505	Wb101	H ₂ ,C ₂ H ₄	90	600	
W506	Wb102	H ₂ ,C ₂ H ₄	90	600	
W507	Wb100	H ₂ ,C ₂ H ₂	90	600	
W508	Wb101	H ₂ ,C ₂ H ₂	90	600	
W509	Wb102	H ₂ ,C ₂ H ₂	90	600	
W510	Wb103	H ₂ ,C ₂ H ₄	90	600	
W511	Wb104	H ₂ ,C ₂ H ₄	90	600	
W512	Wb105	H ₂ ,C ₂ H ₄	90	600	
W513	W_200	H ₂ ,C ₂ H ₄	90	600	
W514	W_201	H ₂ ,C ₂ H ₄	90	600	
W515	W_202	H ₂ ,C ₂ H ₄	90	600	
W516	W_203	H ₂ ,C ₂ H ₄	90	600	
W517	W_204	H ₂ ,C ₂ H ₄	90	600	
W518	W_205	H ₂ ,C ₂ H ₄	90	600	
W519	Wb101	H ₂ ,C ₂ H ₂	90	600	Vorgängerprojekt
W520	Wb101	H ₂ ,C ₂ H ₂	90	600	Vorgängerprojekt
W521	Wb101	H ₂ ,C ₂ H ₂	90	600	Vorgängerprojekt
W522	Wc101	H ₂ ,C ₂ H ₂	90	600	
W523	Wb104	H ₂ ,C ₂ H ₄	90	600	

W524	Wb101	H2,C2H4	90	600	
W525	Wc101	H2,C2H4	90	600	
W526	Wb108	H2,C2H4	90	600	
W527	Wb104	H2,C2H4	90	600	
W528	Wb111	H2,C2H4	90	600	
W529	Wb111	H2,C2H4	90	600	
W530	Wb108	H2,C2H4	90	550	
W531	Wb108	H2,C2H4	90	650	
W532	Wb108	H2,C2H4	90	600	
W533	Wb110	H2,C2H4	90	600	
W534	Wb108	H2,C2H4	90	600	
W535	Wb108	H2,C2H4	90	600	
W536	Wb111	H2,C2H4	90	600	
W537	Wb108	H2,C2H4	190	550-650	
W538	Wb111	H2,C2H4	190	550-650	
W539	Wb110	H2,C2H4	90	600	
W540	Wb110	H2,C2H4	90	600	
W541	Wb104	H2,C2H4	90	600	
W542	Wb104	H2,C2H4	90	600	
W543	Wb104	H2,C2H4	90	550	
W544	Wb104	H2,C2H4	90	650	
W545	Wb104	He,H2,C2H4	60	600	
W546	Wb104	Ar,H2,C2H4	60	600	
W547	Wb104	H2,C2H4	90	600	
W548	Wb104	He,H2,C2H4	90	500	
W549	Wb104	He,H2,C2H4	90	550	
W550	Wb104	He,H2,C2H4	90	650	
W551	Wb104	He,H2,C2H4	90	700	
W552	Wb104	He,H2,C2H4	90	600	
W553	Wb104	H2,C2H4	60	600	
W554	Wb114	H2,CO	90	900	
W555	Wb116	H2,C2H4	90	600	
W556	Wb118	H2,C2H4	90	600	
W557	Wb119	H2,C2H4	90	600	
W558	Wb114	H2,C2H4	90	600	
W559	Wb104	H2,C2H4	30	600	
W560	Wb117	H2,C2H4	90	600	
W561	Wb113	H2,C2H4	90	600	
W562	Wb104	He,H2,C2H4	90	600	
W563	Wb117	H2,C2H4	90	600	
W564	Wb117	H2,C2H4	90	650	
W565	Wb117	H2,C2H4	90	550	
W569	Wb301	He,H2,C2H4	120	600	
W570		H2,C2H4	190	550-650	

W571	Wb301	He,H ₂ ,C ₂ H ₄	120	600	
W572	Wb101	H ₂ ,C ₂ H ₄	190	550-650	
W573	Wb104	H ₂ ,C ₂ H ₄	190	550-650	
W574	Wb113	H ₂ ,C ₂ H ₄	190	550-650	
W575	Wb117_1	H ₂ ,C ₂ H ₄	190	550-650	
W576	Wb117	He,H ₂ ,C ₂ H ₄	135	600-700	
W577	Wb113	He,H ₂ ,C ₂ H ₄	135	600-700	
W578	Wb101	He,H ₂ ,C ₂ H ₄	135	600-700	
W579	Wb108	He,H ₂ ,C ₂ H ₄	135	600-700	
W580	Wb101	H ₂ ,C ₂ H ₄	90	550	
W581	Wb101	H ₂ ,C ₂ H ₄	90	650	
W582	Wb101	H ₂ ,C ₂ H ₄	90	600	
W583	Wb101	H ₂ ,C ₂ H ₄	90	600	
W800	Wb104	H ₂ ,C ₂ H ₄	90	600	W523+W527+W541+W542

Tabelle III : Übersicht über die durchgeführten Nachbehandlungsschritte.

Bezeichnung	Modifizierung
r	Reinigung der Fasern mit HCl (vgl. Abschnitt 2.1)
a1000	Ar-Nachbehandlung bei 1000°C
a1500	Ar-Nachbehandlung bei 1500°C
a1800	Ar-Nachbehandlung bei 1800°C
b	Ar-Temperaturbehandlung nach Rodriguez & Baker, 1. Schritt (925°C), vgl. Abschnitt 1.2.3
2	60 min, 950 °C, Methan/Ar-Gasatmosphäre
1	35 min, 950 °C, CO ₂ -Atmosphäre → 60 min, 950 °C, CH ₄ /Ar-Gasatmosphäre