

**Kohlenstoffartige Materialien durch Pyrolyse von  
Polymeren und ihre Anwendung im  
elektrochemischen Doppelschichtkondensator**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades  
des Fachbereichs 6 (Chemie-Geographie)  
der Gerhard-Mercator-Universität Duisburg

vorgelegt von

**Ralph-Jürgen Chromik**

aus Oberhausen Rhld.

Duisburg 2001

Berichtersteller: Prof. Dr. F. Beck  
Prof. Dr. W. S. Veeman

Tag der mündlichen Prüfung: 1. Februar 2001

Meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde von Herrn Prof. Dr. F. Beck angeregt und betreut. Die zugrundeliegenden experimentellen Arbeiten wurden in der Zeit vom 1.10.1996 bis zum 31.12.1999 im Fachgebiet Elektrochemie des Fachbereichs 6 an der Gerhard-Mercator-Universität Duisburg durchgeführt.

## Danksagung

In erster Linie gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. F. Beck für die Anregung zu diesem interessanten Thema, seine Betreuung, Unterstützung und Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. W. Veeman und seinem Arbeitskreis Physikalische Chemie, insbesondere Frau I. Goltz danke ich für die Durchführung von NMR-Untersuchungen an einigen Produkten.

Herrn Dr. H. Krohn sei gedankt für seine Mithilfe bei apparativen Fragestellungen und der Diskussion zu elektrochemischen Aspekten, sowie der Hilfe bei verwaltungstechnischen Angelegenheiten.

Herrn Dr. B. Wermeckes danke ich für seine Diskussionsbereitschaft, speziell in Bezug zu Fragestellungen der Organischen Chemie und seine Mithilfe beim Erstellen von IR-Spektren.

Für die Durchführung von Zyklisierungsversuchen und der Erstellung von Abbildungen gebührt mein Dank Herrn M. Dolata.

Herrn W. Kaiser danke ich für schnelle Beschaffung von Materialien.

Frau I. Zellermann gilt mein Dank für Ihre Ausdauer bei der Messung von Widerständen und sonstigen Hilfsarbeiten.

Den Einrichtungen der Universität Duisburg, Zentrale Analytik, Werkstatt und Glasbläserei sei gedankt für die Durchführung von Elementaranalysen, der Anfertigung von Werkstoffen und Glasgeräten.

Für die finanzielle Unterstützung gilt der Dank der DFG im Rahmen des Projekts Be 895/11-1 "Superkondensatoren auf der Basis von Kohlenstoff-Aerogelen" und der Europäischen Union über das Brite Euram Projekt "Advanced Technologies for Supercapacitors (ATES)", Projekt-Nr. *BRPR-CT96-0233*, sowie den Projektpartnern für die gute Zusammenarbeit.

Desweiteren gilt mein ganz besonderer Dank allen Freunden, Verwandten und Bekannten, die mich während der Zeit meiner Doktorarbeit unterstützt haben.



# **Inhaltsverzeichnis**

Abkürzungen und Symbole	I
<b><u>1. Einleitung</u></b>	<b>1</b>
1.1. Die elektrochemische Doppelschicht	2
1.1.1. Das Helmholtz-Modell	2
1.1.2. Das Modell von Gouy-Chapman	4
1.1.3. Das Stern'sche Modell	5
1.2. Die elektrochemische Kapazität	7
1.3. Elektrodenmaterialien	10
1.3.1. Anorganische Elektrodenmaterialien	11
1.3.2. Organische Elektrodenmaterialien	13
1.3.3. Kohlenstoffartige Elektrodenmaterialien	14
1.3.3.1. Die maximale Oberfläche	17
1.3.3.2. Maximale Ausbeute	20
1.3.4. Kombination von Elektrodenmaterialien	21
1.4. Zielsetzung	21
<b><u>2. Experimentelles</u></b>	<b>23</b>
2.1. Ausgangspolymere	23
2.1.1. Polyacrylnitril	23
2.1.2. Phenol-Formaldehyd-Harze (Novolake)	24
2.1.2.1. Darstellung von unvernetzten Novolak	24
2.1.2.2. Darstellung von vernetzten Novolak	25
2.2. Pyrolyse von Polymeren	26
2.2.1. Pyrolyse im Festbettofen	26
2.2.2. Pyrolyse im Drehrohrföfen	28
2.2.3. Pyrolyse in der Wirbelbettzelle	29
2.3. Nichtelektrochemische Charakterisierung	31
2.3.1. Elementaranalysen	32

2.3.2. BET-Messungen	32
2.3.3. Bestimmung des Aschegehalts	32
2.3.4. IR-Spektroskopie	33
2.3.5. NMR-Spektroskopie	33
2.3.6. Widerstandsmessungen	33
2.3.7. Siebanalysen	35
2.3.8. Schütt- und Klopfdichte	35
2.4. Elektrochemische Untersuchungen	36
2.4.1. Basiselektroden	36
2.4.2. Bezugselektrode	37
2.4.3. Lösungsmittel-Elektrolyt-System	37
2.4.4. Herstellung der Elektroden	38
2.4.4.1. Herstellung von Dünnschichtelektroden	38
2.4.4.2. Herstellung von Pellets	39
2.4.5. Elektrochemische Zellen	39
2.4.5.1. Einzelelektrodenmessungen	40
2.4.5.2. Zellversuche	41
2.4.6. Messung von Zykelvoltammogrammen	43
2.4.7. Messung von galvanostatischen Zyklisierkurven	44
2.4.8. Messung der Selbstentladung	46
<b><u>3. Ergebnisse</u></b>	<b>47</b>
3.1. Charakterisierung der Ausgangspolymere	47
3.1.1. Polyacrylnitril (PAN)	47
3.1.2. Novolak (unvernetzt)	49
3.1.3. Novolak (vernetzt)	52
3.2. Basiselektroden	55
3.2.1. Variation des Anpressdrucks	59
3.2.2. Variation des Teflonanteils	61
3.3. Bezeichnung der Pyrolyseprodukte	62
3.4. Pyrolyse von Polymeren mit Co-Substanzen	64
3.4.1. Pyrolyse mit Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> als Co-Substanz	64



---

3.4.1.1. Pyrolyse von PAN mit Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	64
3.4.1.1.1. Variation des Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Anteils	64
3.4.1.1.2. Variation der Temperatur	72
3.4.1.2. Pyrolyse von Novolak (unvernetzt) mit Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	75
3.4.2. Pyrolysen mit CaCO <sub>3</sub> als Co-Substanz	78
3.4.2.1. Pyrolyse von PAN mit CaCO <sub>3</sub>	78
3.4.2.2. Pyrolyse von Novolak (unvernetzt) mit CaCO <sub>3</sub>	78
3.4.2.2.1. Variation der CaCO <sub>3</sub> -Konzentration	79
3.4.2.2.2. Variation der Pyrolysezeit	83
3.4.2.2.3. Variation der Pyrolysetemperatur	86
3.4.2.3. Pyrolyse von Novolak (vernetzt) mit CaCO <sub>3</sub>	89
3.4.2.4. Pyrolyse von Propan-Pyrolyseprodukten mit CaCO <sub>3</sub>	90
3.4.3. Pyrolyse von Novolak (unvernetzt) mit BaCO <sub>3</sub>	91
3.4.4. Pyrolyse von Novolak (unvernetzt)/Ruß-Mischungen	93
3.4.4.1. Co-Pyrolyse mit dem Ruß Corax L	94
3.4.4.2. Co-Pyrolyse mit dem Ruß E52 MM	97
3.4.5. Co-Pyrolyse von Novolak (unvernetzt) mit P-Novolak	101
3.5. Aktivierung mittels Reaktivgasen	105
3.5.1. Pyrolyse unter Inertgas	106
3.5.2. Aktivierung mit H <sub>2</sub> O-gesättigten Inertgas	108
3.5.2.1. Aktivierung mit H <sub>2</sub> O-gesättigten Inertgas in der Wirbelbettzelle	108
3.5.2.2. Aktivierung mit H <sub>2</sub> O-gesättigten Inertgas im Drehrohrofen	110
3.5.3. Aktivierung mit CO <sub>2</sub>	114
3.5.3.1. Aktivierung mit CO <sub>2</sub> in der Wirbelbettzelle	114
3.5.3.2. Aktivierung mit CO <sub>2</sub> im Drehrohrofen	118
3.5.4. Aktivierung mit H <sub>2</sub> O-gesättigten CO <sub>2</sub>	121
3.5.4.1. Aktivierung mit H <sub>2</sub> O-gesättigten CO <sub>2</sub> in der Wirbelbettzelle	121
3.5.4.2. Aktivierung mit H <sub>2</sub> O-gesättigten CO <sub>2</sub> im Drehrohrofen	124
3.6. Elektrochemische Aktivierung	127
3.7. Selbstentladung	130
3.7.1. Selbstentladung von DSC1000	131
3.7.2. Selbstentladung von E114 MM	132
3.7.3. Selbstentladung von Black Pearls 2000	134
3.8. Zellversuche	135

3.8.1. Zellversuch mit APS12	136
3.8.2. Zellversuch mit ANK12	138
3.8.3. Zellversuch mit DSC1000	140
<b><u>4. Diskussion</u></b>	<b>145</b>
4.1. Pyrolyse von Polymeren mit Co-Substanzen	145
4.1.1. Pyrolyse von PAN mit Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	146
4.1.1.1. Vergleich mit Ergebnissen früherer Arbeiten	149
4.1.2. Pyrolyse von Novolak (unvernetzt) mit CaCO <sub>3</sub>	153
4.1.3. Pyrolyse von Novolak (unvernetzt) mit Rußen	163
4.2. Pyrolyse von vernetzten Novolak unter Aktivierung mit Reaktivgasen	166
4.3. Vergleich von chemischer und physikalischer Aktivierung	171
4.4. Vergleich von spezifischer Kapazität mit spezifischer Oberfläche	172
4.5. Elektrochemische Aktivierung	176
4.6. Diskussion der Selbstentladung	178
4.7. Zellversuche	181
4.8. Vergleich mit anderen kohlenstoffartigen Materialien	184
<b><u>5. Zusammenfassung</u></b>	<b>187</b>
<b><u>6. Literatur</u></b>	<b>193</b>





**Abkürzungen und Symbole**

a	Steigung bzw. Austrag
$A_s$	spez. Oberfläche
ä.H.E.	äußere Helmholtzebene
b	Achsenabschnitt
ECDLC	Elektrochemischer Doppelschichtkondensator
C	Kapazität
$C_H$	Doppelschichtkapazität (nach Helmholtz)
$C_{GC}$	Doppelschichtkapazität (nach Gouy-Chapman)
$C_{s,1}$	massen-spezifische Kapazität einer <i>Einzelelektrode</i>
$C_{s,C}$	massen-spezifische Kapazität einer <i>Zelle</i>
$C_S$	Doppelschichtkapazität (nach Stern)
$C_{s,1}^V$	volumen-spezifische Kapazität einer Einzelelektrode
CCC	Constant Current Cyclization
d	Teilchengröße
D	Dichte
$E_{s,C}$	spezifische Energiedichte einer Zelle
F	Kraft
h	Höhe
j	Stromdichte
I	Strom
ICP	Intrinsically Conducting Polymer
l	Länge
M	molare Masse
n	Stoffmenge
p	Druck
PAN	Polyacrylnitril
PP	Polypropylen
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVDF	Polyvinylidenfluorid
Q	Ladung
r	Radius
t	Zeit

$t_{\text{Pyr}}$	Pyrolysezeit
$U$	Potential, Spannung
$U_{\text{S}}$	Potential gegen die Hg-(I)-sulfatelektrode
$U_{\text{N}}$	Nullladungspotential
$U_{\text{Z}}$	Zellspannung
UPD	Under Potential Deposition
$v_{\text{Gas}}$	Gasfluß
$v_{\text{S}}$	Spannungsgeschwindigkeit
$w$	Massenbruch (Massenausbeute)
$x$	Stoffmengenanteil
$Z$	Zyklenzahl
ZB	Zyklisierbereich
ZV	Zyklovoltammogramm
$\alpha$	Stromausbeute
$\epsilon_{\text{r}}$	relative Dielektrizitätszahl
$\zeta$	Zeta-Potential
$\eta$	Effizienz, Wirkungsgrad
$\vartheta$	Temperatur
$\vartheta_{\text{Pyr}}$	Pyrolysetemperatur
$\kappa$	spezifische el. Leitfähigkeit
$\nu$	Wellenzahl
$\upsilon$	Volumenanteil
$\rho$	spezifischer Widerstand
$\chi_{\text{H}}$	Abstand Elektrode / ä.H.E.
$\omega$	Umdrehungszahl

### **Konstanten**

$\epsilon_0$	Dielektrizitätskonstante des Vakuums	$8,85419 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$
$e$	Euler'sche Zahl	2,718281...
$F$	Faraday-Konstante	$9,6485 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
$R$	Gaskonstante	$8,31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$







## **1. Einleitung**

Elektrische Energiespeicher in Form von Batterien finden heute Anwendung in einer Vielzahl elektrischer Geräte, mit dem Vorteil eines netzunabhängigen Betriebes. Entscheidende Kriterien für die Wahl der "richtigen" Batterie sind deren Energie- und Leistungsdichte. Die Energiedichte hängt von den Potentialen und der spez. Kapazität (Ladung pro Masseneinheit) der in den aktiven Massen ablaufenden Elektrodenreaktionen ab, während die Leistungsdichte im wesentlichen durch deren Geschwindigkeit bestimmt wird. Wichtige Faktoren, die diese Geschwindigkeit bestimmen sind z.B. Ladungsdurchtrittsreaktionen, Diffusionsprozesse und eventuell auftretende Phasenumwandlungen. Die Energiedichte ist vom Entladestrom abhängig und sinkt mit höheren Strömen (Leistungen), gleichzeitig nimmt die Lebensdauer der Batterien aufgrund irreversibler Prozesse ab.

Die Leistungsdichten von Batterien sind allerdings, verglichen mit einem Plattenkondensator, relativ gering. Hier erfolgt die Energiespeicherung in zwei parallel zueinander angeordneten Platten, die elektrisch entgegengesetzt geladen und durch ein Dielektrikum voneinander getrennt sind. Im Fall der Entladung wird die Ladung zwischen den Platten ausgeglichen was relativ schnell verläuft, da keine chemischen Reaktionen beteiligt sind. Allerdings sind die Abmessungen solcher Kondensatoren im Verhältnis zur gespeicherten Ladung relativ hoch, was die Energiedichte herabsetzt. Wesentlich höhere Energiedichten werden dagegen mit dem elektrochemischen Doppelschichtkondensator (ECDLC) erreicht, bei dem die Ladungen im atomaren Maßstab durch die Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt voneinander getrennt sind. Der ECDLC bildet damit einen Übergang zwischen konventionellen Kondensatoren und Batterien. Neben seiner hohen Leistungsdichte zeichnet sich der ECDLC dadurch aus, daß über 100.000 Zyklen gefahren werden können, ohne oder nur mit einem geringem Rückgang der Kapazität.

Die Leistungsdichten von ECDLCs können bis zu einigen  $\text{kW kg}^{-1}$  betragen und sind damit einige Größenordnung höher als bei Batterien (ein Vergleich einiger kommerzieller ECDLCs mit Batterien findet sich in Lit.<sup>[1]</sup>). Demgegenüber liegen die Energiedichten allerdings um etwa ein bis zwei Größenordnungen kleiner im Bereich einiger  $\text{Wh kg}^{-1}$ .

Als Anwendungsmöglichkeiten<sup>[2,3]</sup> des ECDLC kommt z.B. der Einsatz zur Unterstützung von Brennstoffzellen oder Batterien in Elektrofahrzeugen zum Ausgleich von Leistungsspitzen<sup>[4-7]</sup>, die Backupspeicherung in Computern oder auch die Teilentsalzung konzentrierter Elektrolytlösungen<sup>[8,9]</sup> in Frage. Ebenfalls diskutiert wird eine Substitution des Bleiakкумуляtors als Starterbatterie in Fahrzeugen<sup>[10]</sup>.

## **1.1. Die elektrochemische Doppelschicht**

Das erste Modell zur Beschreibung der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt stammt aus dem Jahre 1879 und wurde von von Helmholtz entwickelt. Im Zeitraum von 1910 bis 1913 entwickelten Gouy und Chapman unabhängig voneinander das Modell der diffusen Doppelschicht und Stern kombinierte 1924 beide Modelle miteinander. All diese Modelle beruhen auf Untersuchungen der Phasengrenze Metallelektrode/Elektrolyt und werden in den folgenden Kapiteln näher vorgestellt. Dabei wird davon ausgegangen, daß sich aufgrund der guten Leitfähigkeit im Metall, die Ladungen nur auf der Oberfläche ausbilden, während sich im Fall von Halbleiterelektroden eine sogenannte Raumladungsrandschicht ausbildet, die sich in die Elektrode hinein erstreckt.

Weitere wichtige Modelle sind das Grahame-Modell<sup>[11]</sup>, das die spez. Adsorption von Ionen einbezieht und aus der neueren Zeit das Jellium-Modell<sup>[12]</sup>, bei dem entgegen den obigen Modellen berücksichtigt wird, daß sich die Elektronenverteilung des Metalls z.T. über die Phasengrenze hinweg auf die Lösungsmittelseite erstreckt.

Hinzu kommen in letzter Zeit Berechnungen zum Aufbau der elektrochemischen Doppelschicht aus Computersimulationen<sup>[13]</sup>.

### **1.1.1. Das Helmholtz-Modell**

Das von von Helmholtz entwickelte Modell<sup>[14]</sup> leitet sich im wesentlichen vom Plattenkondensator ab. Dabei bildet die aufgeladene Oberfläche der Elektrode eine Ebene und die auf der Elektrolytseite ausgerichteten, entgegengesetzt geladenen

Ionen die andere Ebene des Kondensators. Die Anordnung ist in Abbildung 1.1 schematisch verdeutlicht. Die durch die solvatisierten Ionen gebildete Ebene wird als äußere Helmholtzebene bezeichnet. Der Abstand der solvatisierten Ionen von der Elektrode wird daher vom Radius  $\chi_H$  derselbigen bestimmt.

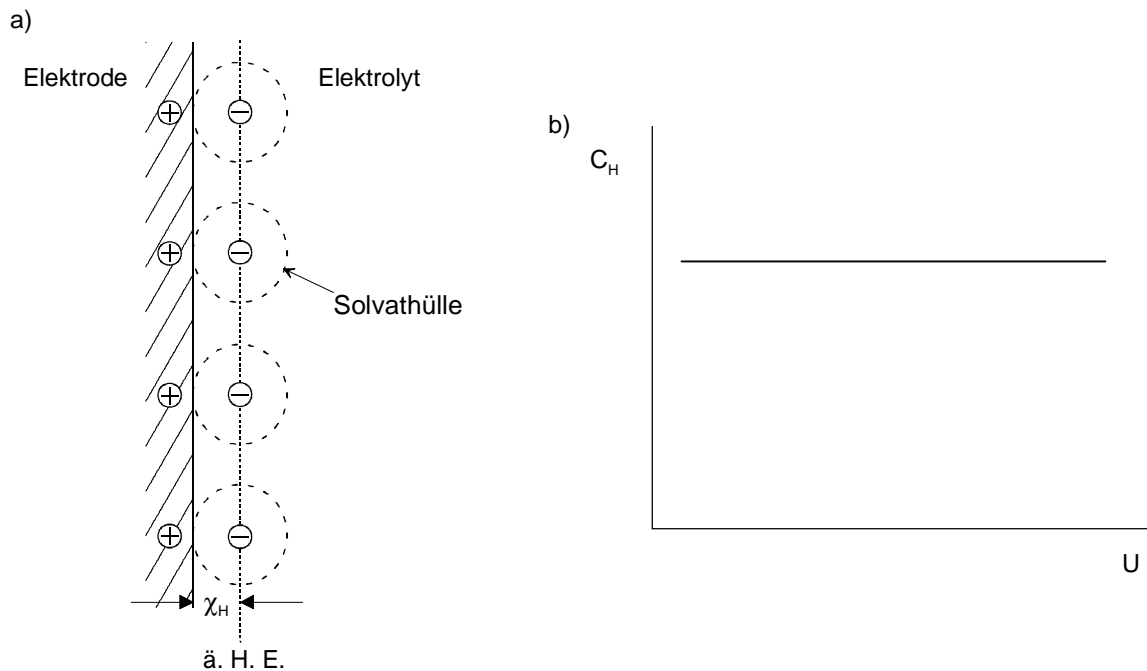


Abb. 1.1: Darstellung der Doppelschicht nach Helmholtz (a), sowie die Potentialabhängigkeit der flächenspez. Kapazität (b)

Die flächenspezifische Kapazität  $C_H$  lässt sich in Analogie zum Plattenkondensator mit folgender Formel berechnen:

$$C_H = \frac{\epsilon_r \cdot \epsilon_0}{\chi_H} \quad (\text{Gl. 1.1})$$

Hierbei entspricht  $\epsilon_0$  der Dielektrizitätskonstanten des Vakuums und  $\epsilon_r$  der relativen Dielektrizitätszahl des Lösungsmittels. Mit einem Wert von  $\chi_H \approx 500 \text{ pm}$  und einer, durch den Elektrostriktionseffekt verringerten Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_r = 6-10$  ergibt sich aus Gl. 1.1 eine spezifische Kapazität von  $20 \mu\text{F cm}^{-2}$  für wässrige Lösungen.

Aus dem Helmholtzmodell ergeben sich folgende Schlußfolgerungen:

- Die spezifische Kapazität ist über den gesamten Potentialbereich konstant
- Der gesamte Potentialabfall erfolgt zwischen Elektrode und äußerer Helmholtzebene

Nicht berücksichtigt sind bei diesem Modell die Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration und daß sich die Doppelschicht in den Elektrolyten hinein erstrecken kann. Außerdem widerspricht der aus Gl. 1.1 erhaltene Wert der experimentellen Erfahrung von  $\sim 20 \mu\text{F cm}^{-2}$  für wäßrige Elektrolyten an einer glatten Oberfläche. Letzteres kann unter Berücksichtigung einer auf der Elektrode anhaftenden Wasseradsorbatschicht erklärt werden, was im Prinzip zweier in Serie geschalteter Kondensatoren entspricht. Die Gesamtkapazität wird dabei durch die kleinere der beiden Kapazitäten (die der Wasseradsorbatschicht) bestimmt.

### **1.1.2. Das Modell von Gouy-Chapman**

Das Gouy-Chapman-Modell<sup>[15,16]</sup> entwickelte sich aus der Überlegung, daß zum einen die Wärmebewegung die starre Struktur der äußeren Helmholtzschicht aufzulösen trachtet, zum anderen im Helmholtz-Modell die Potential- und Konzentrationsabhängigkeit nicht berücksichtigt wurden.

Die Berechnungen gehen davon aus, daß die Verteilung der Ionen vor der Elektrode der Boltzmann-Verteilung gehorchen. Der relativ komplexe Rechengang kann Lehrbüchern entnommen werden<sup>[17]</sup>, hier sei nur auf das qualitative Ergebnis der Rechnung eingegangen:

Die Ionen sind nicht starr angeordnet, sondern bewegen sich relativ frei, weshalb dieses Modell auch als Modell der diffusen Doppelschicht bekannt wurde. Die Potentialänderung erfolgt exponentiell in Abhängigkeit vom Elektrodenabstand. Abb. 1.2 zeigt beispielhaft die Verteilung der Ionen vor der Elektrode, sowie die Potentialabhängigkeit der flächenspez. Kapazität.

Die sich aus der Berechnung ergebende „parabelförmige“ Abhängigkeit der Kapazität vom Potential wird allerdings nur in verdünnten Elektrolyten nahe des

Nullladungspotentials  $U_N$  (dem Potential bei dem sich keine Überschussladungen auf der Elektrode befinden) gefunden.

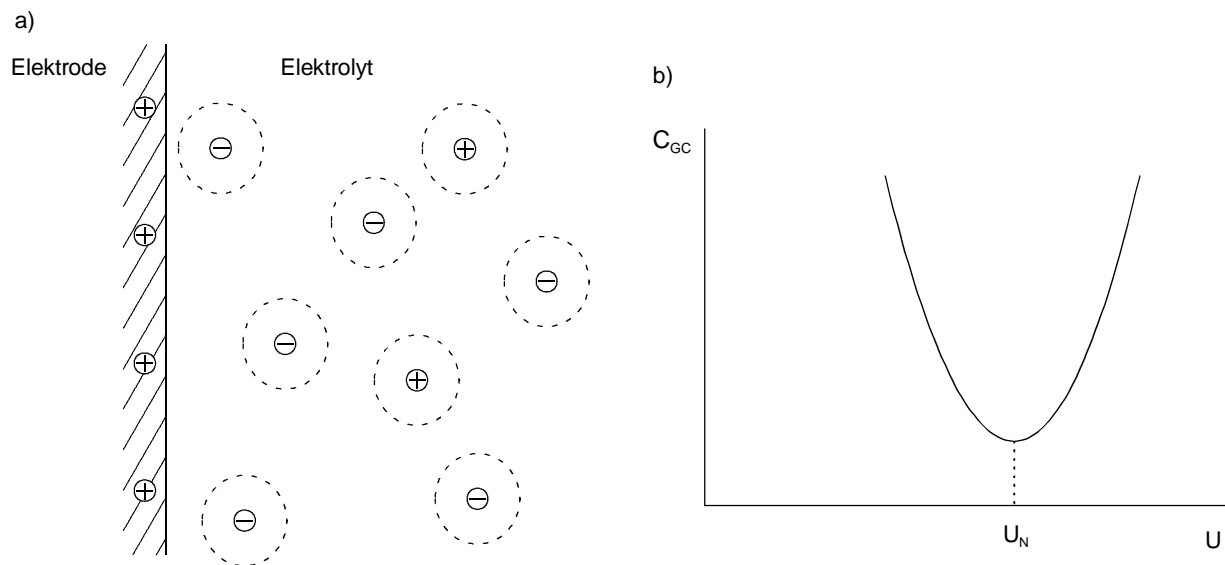


Abb. 1.2: Modell der diffusen Doppelschicht (a) und Potentialabhängigkeit der spez. Kapazität (b)

Der Abstand von der Elektrode, bei dem das Potential auf  $1/e$  seines Werts bei  $x = 0$  (Elektrodenoberfläche) abgefallen ist, gilt als Maß für die Dicke der Doppelschicht. Die Dicke nimmt mit steigender Elektrolytkonzentration ab, und bei hohen Konzentrationen nähert sich das Modell dem Helmholtz-Modell an. Die Ausdehnung kann in verdünnten Lösungen mehrere 10 nm betragen.

Das Modell ist besser als das des Plattenkondensators, allerdings nur nahe des Nullladungspotentials und in verdünnten Elektrolyten. Bei Potentialen die weit vom Nullladungspotential entfernt sind und bei höher konzentrierten Elektrolyten liefert das Helmholtz-Modell die besseren Werte.

### **1.1.3. Das Stern'sche Modell**

Stern<sup>[18]</sup> kombinierte das Helmholtz- und das Gouy-Chapman-Modell. Danach setzt sich die Doppelschicht aus einer kompakten Schicht von Ionen die sich vor der Elektrode orientieren sowie einer diffusen Schicht, die sich ins Lösungsinere

erstreckt zusammen. Die Potentialdifferenz zwischen äußerer Helmholtzebene und Lösungsinnern wird dabei als Zetapotential  $\zeta$  bezeichnet.

Die Anordnung der Ionen, sowie die Potentialabhängigkeit der spez. Kapazität ist in Abb. 1.2 schematisch dargestellt.

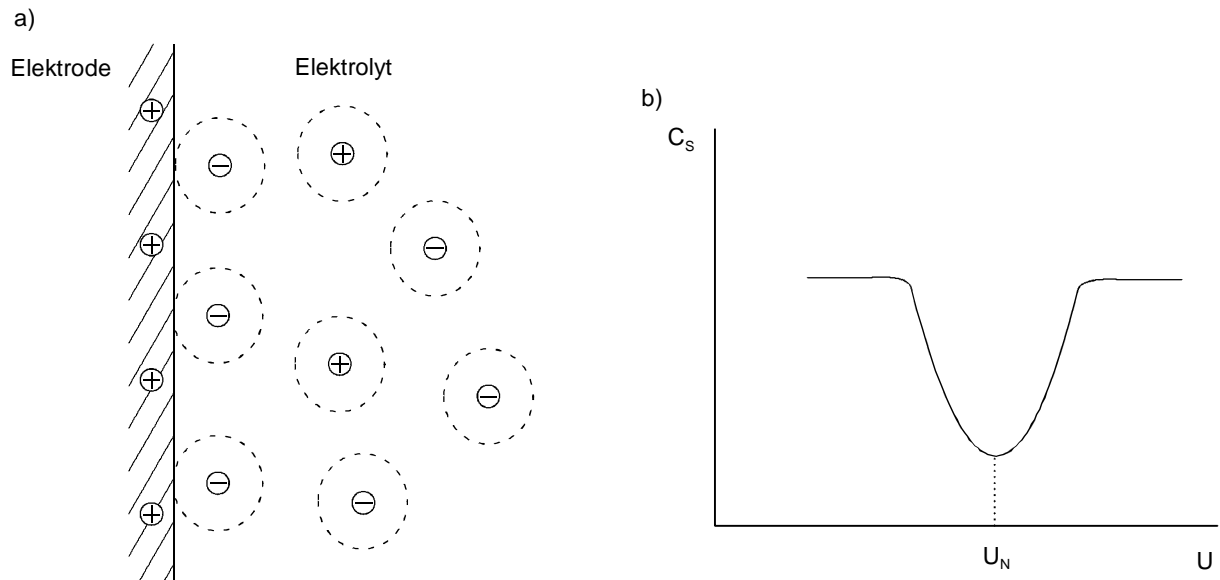


Abb. 1.3: Anordnung der Ionen nach dem Stern'schen Modell (a), sowie Potentialabhängigkeit der spez. Kapazität (b)

Innerhalb der starren Schicht ändert sich das Potential linear, innerhalb der diffusen Schicht exponentiell mit dem Abstand zur Elektrode, analog den beiden Modellen aus denen es zusammengesetzt ist.

Mathematisch entspricht das Modell zweier in Serie geschalteter Kondensatoren:

$$\frac{1}{C_s} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \quad \text{Gl (1.2)}$$

Die Gesamtkapazität  $C_s$  wird von der kleinsten Einzelkapazität bestimmt. In konzentrierten Lösungen ist dies der Anteil aus dem Helmholtz-Modell, in verdünnten Lösungen der aus dem Gouy-Chapman-Modell.

Ein zu Abb. 1.3 b ähnliches Verhalten wurde z.B. in wässriger NaF-Lösung an Hg gefunden, allerdings auch nur in verdünnten Elektrolyten. Bei hohen Konzentrationen wird ein Verhalten nach Helmholtz gefunden (siehe Abb. 3.20 in Lit.<sup>[19]</sup>)

## 1.2. Die elektrochemische Kapazität

Die Kapazität  $C$  eines Kondensators ist eine Kenngröße, die den Zusammenhang zwischen gespeicherter Ladung  $Q$  und angelegter Spannung  $U$  herstellt. Die Spannung ist dabei proportional zur gespeicherten Ladung. Es gilt:

$$C = \frac{Q}{U} \quad (\text{Gl. 1.3})$$

Die Einheit der Kapazität ist das Farad  $F$  [ $\text{As V}^{-1}$ ].

Bei einer Elektrode für den elektrochemischen Kondensator entspricht  $Q$  der zwischen zwei vorgegebenen Potentialen  $U_1$  und  $U_2$  ausgetauschten Ladung. Die Ladung kann dabei durch Integration des Stroms nach der Zeit erhalten werden, und mit  $\Delta U = U_2 - U_1$  ergibt sich:

$$C = \frac{Q}{U_2 - U_1} = \frac{\int I dt}{\Delta U} \quad (\text{Gl. 1.4})$$

Die nach dieser Formel erhaltene Kapazität gibt die durchschnittliche Kapazität im betrachteten Potentialbereich zwischen  $U_1$  und  $U_2$  an. Da sie durch Integration des Stroms erhalten wird, wird sie auch als integrale Kapazität bezeichnet. Experimentell kann sie durch galvanostatische Zyklisierungen bestimmt werden.

Für kleine Änderungen gilt  $C = \frac{dQ}{dU}$  und durch Kombination mit  $dQ = I dt$  ergibt sich:

$$C = I \frac{dt}{dU} = I \cdot \frac{1}{v_s} \quad (\text{Gl. 1.5})$$

wobei  $v_s$  der Potentialänderung pro Zeiteinheit entspricht (die sogenannte Spannungsgeschwindigkeit). Mit Gl. 1.5 kann die Kapazität bei jeden Potential bestimmt werden. Die so erhaltene Kapazität wird als differentielle Kapazität benannt.

Damit lässt sich die Kapazität relativ einfach mittels zyklischer Voltammetrie bestimmen, indem das Potential der Elektrode mit einer vorgegebenen Spannungsgeschwindigkeit  $v_s$  verändert und der Strom registriert wird. Im Idealfall ergibt sich ein der Abb. 1.5 entsprechendes Zyklovoltammogramm.

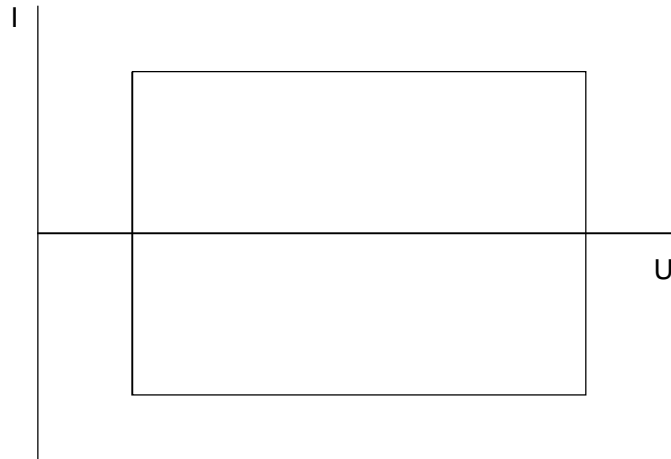


Abb. 1.5: Zyklovoltammogramm eines idealen Kondensators

Im Realfall ist die Kapazität aber vom Potential abhängig, sodaß kein exakt konstanter Strom erhalten wird und es treten meist noch faradaysche Reaktionen auf, die mit einem Ladungsdurchtritt Elektrode/Elektrolyt verbunden sind und somit für einen zusätzlichen Stromfluß sorgen. Verlaufen diese Reaktionen reversibel, so tragen sie ebenfalls zur Ladungsspeicherung/Kapazität bei. Dieser Beitrag zur Kapazität wird, da er nicht auf eine Aufladung der Doppelschicht zurückzuführen ist, als Pseudokapazität<sup>[20]</sup> bezeichnet.

Um verschiedene Elektrodenmaterialien miteinander vergleichen zu können, wird die Kapazität auf die Masse bezogen, sodaß die spezifische Kapazität  $C_s = \frac{C}{m}$  erhalten wird. Durch Multiplikation der spez. Kapazität mit der Dichte kann daraus die volumenspezifische Kapazität  $C_s^V$  erhalten werden.

Wird anstelle einer einzelnen Elektrode eine symmetrische Zelle (beide Elektroden bestehen aus dem gleichen Material und haben die gleiche Masse) betrachtet, so ist deren Kapazität deutlich geringer, als die der Einzelelektrode. Prinzipiell entspricht eine Zelle zweier in Serie geschalteter Kondensatoren. Abb. 1.6 gibt dies schematisch wieder.



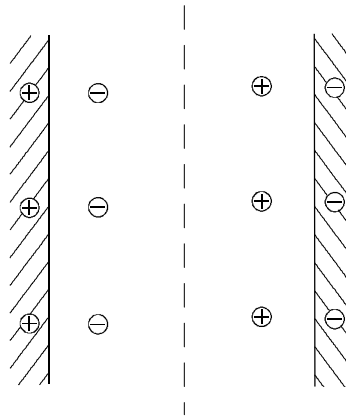


Abb. 1.6: Zellanordnung

Beim Laden einer Zelle mit einer bestimmten Ladung ist die Spannungsänderung doppelt so groß, als die Potentialänderung einer Einzelelektrode beim Laden mit der gleichen Ladung, da sich an beiden Elektroden der Zelle das Potential um den gleichen Betrag ändert. Hinzu kommt, daß bei der Berechnung der spez. Kapazität die doppelte Masse berücksichtigt werden muß. Insgesamt ist die spez. Kapazität einer Zelle also nur ein Viertel so groß wie die der Einzelelektrode (wobei die Masse des Elektrolyten vernachlässigt wird).

Der Spannungs- bzw. Potentialbereich, in dem ein Auf- bzw. Umladen der Doppelschicht möglich ist, wird von der Zersetzung des Elektrolyten begrenzt. Im wäßrigen Medium ist dies die Wasserstoff- bzw. Sauerstoffentwicklung. Aus thermodynamischen Daten ergibt sich eine vom pH-Wert unabhängige Zersetzungsspannung von 1,23 V. Die Zersetzungsspannung für organische Elektrolyte<sup>[21-23]</sup> liegt zwischen 3 und 4 V, damit also deutlich höher. Allerdings ist die spez. Kapazität in organischen Elektrolyten, bedingt durch die kleineren Dielektrizitätskonstanten geringer als im wäßrigen Medium. Als Faustregel für die Umrechnung der Kapazität von organischen zu wäßrigen Elektrolyten gilt ein Faktor von 4.

Die maximal in einem Kondensator speicherbare Ladung ergibt sich aus dem Produkt von Kapazität und maximal anlegbarer Spannung. Im organischen Elektrolyten ist die Spannung etwa 3-4 mal so hoch wie im wäßrigen Medium. Dafür ist die Kapazität um den Faktor 4 kleiner (siehe oben). Insgesamt kompensieren sich beide Effekte; die gespeicherte Ladung ist etwa gleich groß. Allerdings sind die Energiedichten bei der Verwendung organischer Elektrolyte höher. Die Energiedichte

$E_{s,C}$  eines Kondensators lässt sich aus seiner Kapazität  $C_{s,C}$  und der Zellspannung  $U$  nach Gl. 1.6 berechnen:

$$E_{s,C} = \frac{1}{2} C_{s,C} \cdot U^2 = \frac{1}{2} Q \cdot U \quad (\text{Gl. 1.6})$$

Wässrige Lösungen haben aber den Vorteil eines geringeren Elektrolytwiderstandes ( $\kappa \approx 0,1$  bis  $1 \text{ S cm}^{-1}$  gegenüber  $\kappa \approx 10^{-3}$  bis  $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ ). Dadurch können höhere Lade-/Entladungsströme erhalten werden. Bei Polymerelektrolyten<sup>[24-28]</sup> und Gelelektrolyten<sup>[29-33]</sup> ist der Widerstand nochmals höher ( $\kappa \approx 10^{-4}$  bis  $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ ), dafür besteht die Gefahr eines Auslaufens des Elektrolyten nicht, außerdem kann bei Polymerelektrolyten auf einen Separator verzichtet werden, daneben ist die Selbstentladungsrate geringer (wässriger Elektrolyt > organischer Elektrolyt > Polymerelektrolyt). Die Selbstentladung<sup>[34,35]</sup> ist im wesentlichen auf Verunreinigungen (z.B. Metallionen), der Zersetzung des Elektrolyten und Kurzschlüssen zurückzuführen. Ein weiterer Mechanismus zur Selbstentladung (bei auf Redoxreaktionen basierenden Kondensatoren) beruht auf einem Ausgleich von Oxidationszuständen zwischen äußerer und innerer Phase einer Schicht bzw. eines Teilchens<sup>[36]</sup>.

Als weitere Elektrolytform besteht die Möglichkeit des Einsatzes von geschmolzenen Salzen<sup>[37]</sup>, deren Schmelzpunkt unter der Raumtemperatur liegt.

### **1.3. Elektrodenmaterialien**

Die folgende Aufstellung gibt an welche Eigenschaften Elektrodenmaterialien für den ECDLC haben sollten:

- große spezifische Oberfläche
- gute Leitfähigkeit
- große Porenradien
- kleine Teilchengröße
- hohe Dichte
- geringer Preis
- Umweltverträglichkeit

Die Forderung nach einer möglichst großen Oberfläche ergibt sich schon daraus, daß die Doppelschichtkapazität proportional zur Oberfläche ist. Gemeint ist aber nicht nur die geometrische („äußere“) Oberfläche, sondern auch die „innere“, zugängliche Oberfläche, die durch Poren gebildet wird.

Eine gute Leitfähigkeit ist Voraussetzung für hohe Lade- bzw. Entladeströme. Ist der Widerstand zu groß fällt ein großer Teil der Spannung in der Elektrode ab. Hierzu zählt aber nicht nur der Widerstand der Elektrode, sondern auch der des Elektrolyten in den Poren der Elektrode und des Separators.

Große Porenradien sind Voraussetzung, damit sich die Doppelschicht vollständig ausbilden kann. So sollte der mittlere Porendurchmesser in wäßrigen Lösungen  $d > 2 \text{ nm}$  und in organischen Elektrolyten  $d > 5 \text{ nm}$  betragen<sup>[38]</sup>.

Eine geringe Teilchengröße verringert den Widerstand<sup>[39]</sup> und verkürzt die Wege der Ionen durch die Poren der Teilchen und ermöglicht auf diese Weise höhere Stromstärken.

Die hohe Dichte ermöglicht eine kompakte Bauweise des Kondensators und erhöht somit die volumenspezifische Energie- und Leistungsdichte.

Ein geringer Preis beschränkt die Anwendung nicht nur auf Spezialfälle bei denen Kosten nebensächlich sind und ist Voraussetzung für eine weite Verbreitung.

Umweltverträglichkeit der Elektrodenmaterialien ist die Grundlage zu einer leichten, kostengünstigen Entsorgung und trägt damit auch zu einem günstigen Preis bei.

Prinzipiell können die Elektrodenmaterialien in Stoffe unterteilt werden, die aus anorganischen, organischen und kohlenstoffartigen Materialien bestehen. Eine Übersicht findet sich auch in der Literatur<sup>[40,41]</sup>.

### **1.3.1. Anorganische Elektrodenmaterialien**

Abgesehen vom klassischen Elektrolytkondensator beruht die Speicherung elektrischer Energie in Kondensatoren unter Verwendung anorganischer Elektrodenmaterialien im wesentlichen auf faraday'sche Reaktionen. Diese Kondensatoren basieren also hauptsächlich auf Pseudokapazitäten. Die eigentliche Doppelschichtkapazität hat nur einen Anteil von  $\leq 10\%$  an der Gesamtkapazität.

Beim klassischen Elektrolytkondensator<sup>[2,42]</sup> werden der Aluminium-Elektrolytkondensator (Al-Elko) und der Tantal-Elektrolytkondensator (Ta-Elko) am häufigsten eingesetzt. Bei einem Elko besteht die Anode aus einem Metall. In Al-Elko's werden Aluminiumfolien verwendet, deren spezifische Oberflächen durch Ätzen um das 20 bis 100fache erhöht wurden. Bei Ta-Elko's wird die große Oberfläche durch Sintern von Ta-Pulver erzielt. Das Dielektrikum eines Elko's besteht aus einer Oxidschicht ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ), die durch Anodisieren aufgebracht ist. Durch einen flüssigen Elektrolyten wird die Leitung zur Kathodenfolie aus hochreinen Metall hergestellt. Elko's müssen polungsrichtig eingebaut werden, da sonst die Oxidschicht zerstört wird. Wegen dieser Oxidschicht bildet sich an der Anode die Doppelschicht nicht direkt an der Phasengrenze Metall/Elektrolyt aus, wohl aber an der Kathode. Diese Kondensatoren zählen deshalb nicht im eigentlichen Sinne zu den elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren.

Die bei auf Pseudokapazitäten beruhenden Kondensatoren ablaufenden Redoxprozesse werden auch als 2D- bzw. quasi-2D-Prozesse bezeichnet. Bei ersteren findet die Reaktion auf der Elektrodenoberfläche statt, bei letzteren auf der Oberfläche einer porösen Elektrode.

Das zur Zeit am besten untersuchte, auf Pseudokapazitäten beruhende, Elektrodenmaterial ist Rutheniumdioxid  $\text{RuO}_2$ <sup>[43-46]</sup>. Durch Änderung des Elektrodenpotentials können die Oxidationsstufen II, III und IV des Rutheniums durchlaufen werden. Es lassen sich dabei Kapazitäten von bis zu  $C_{s,1} = 768 \text{ F g}^{-1}$  bei Messung an einer Einzelelektrode erreichen. Das System ist seit Anfang der 70iger Jahre bekannt. Ebenfalls geeignet ist Iridiumdioxid<sup>[47,48]</sup>. Beide Systeme zeigen ein hochreversibles Verhalten, sind allerdings aus Kostengründen für kommerzielle Anwendungen nicht interessant. Mit  $C_{s,1} \approx 350$  bzw.  $200 \text{ F g}^{-1}$  ist die Kapazität von amorphen Vanadium<sup>[49]</sup>- bzw. Mangandioxid<sup>[50]</sup> deutlich geringer, allerdings sind die Materialien viel billiger. Eine weitere Alternative ist Molybdänitrid<sup>[51]</sup>, das seit kurzen für die Anwendung im Superkondensator untersucht wird. Dieses Material ist zwar billiger als Rutheniumdioxid, jedoch ist der nutzbare Potentialbereich mit  $0,65 \text{ V}$  deutlich kleiner als beim Rutheniumdioxid mit bis zu  $1,4 \text{ V}$ . Ähnliches gilt für Nickel-<sup>[52,53]</sup> bzw. Cobaltoxid<sup>[54]</sup>.

Mit der Unterpotentialabscheidung (Under Potential Deposition, UPD) ist eine weitere Reaktionsklasse untersucht worden, die ebenfalls ein lineares Q/U-Verhalten

zeigt<sup>[40]</sup>. Hierbei werden Monoschichten auf der Elektrodenoberfläche abgeschieden. Beispiele hierfür sind die Bildung einer Wasserstoffadsorbatschicht auf Pt<sup>[55]</sup> oder einer Pb-Monoschicht auf Gold. Es können Kapazitäten von bis zu  $400 \mu\text{F cm}^{-2}$  erzielt werden. Nachteilig ist der relativ kleine nutzbare Potentialbereich von nur einigen hundert mV und die ebenfalls hohen Kosten der Elektrodenmaterialien.

Desweiteren wurden auch Materialien als Elektrodenmaterial vorgeschlagen, bei denen die Ladungsspeicherung auf der Intercalation von Lithiumionen beruht<sup>[40]</sup>. Sie ähneln dem Typ I Kondensatoren, bei der Verwendung von organischen Elektrodenmaterialien, siehe unten.

### **1.3.2. Organische Elektrodenmaterialien**

Organische Elektrodenmaterialien für den elektrochemischen Doppelschichtkondensator, beschränken sich im wesentlichen auf leitende Polymere, wie Polypyrrol<sup>[56,57]</sup>, Polythiophen bzw. dessen Derivate<sup>[58-63]</sup>, sowie Polyanilin<sup>[64,65]</sup>, die durch Dotierung elektrisch leitfähig werden (ICP's). Die Polymere werden meist durch elektrochemische Polymerisation aus einer das entsprechende Monomer enthaltenden Lösung auf einer Basiselektrode abgeschieden.

Ebenfalls diskutiert wird der Einsatz von sogenannten Polyacene-Halbleiterelektroden<sup>[66]</sup>, die durch Pyrolyse von Phenol-Formaldehyd-Harzen mit  $\text{ZnCl}_2$  bei niedrigen Temperaturen ( $510^\circ\text{C}$ ) hergestellt werden.

Die Speicherung der Ladung erfolgt durch Dotierung der Polymere. Diese können p- als auch n-dotiert werden, wobei p-dotierte Materialien aber stabiler sind.

Diskutiert werden drei Möglichkeiten der Kombination von Einzelelektroden zu Zellen<sup>[67]</sup>:

Typ I Symmetrische Zellen mit p-dotierbaren Polymeren. Im geladenen Zustand ist eine Elektrode vollständig dotiert, die andere vollständig entdotiert. Beim ungeladenen Zustand sind beide Elektroden halb dotiert. Die maximal speicherbare Ladung ist deshalb gerade halb so groß wie die Ladung, die notwendig ist, um das Polymer vom undotierten zum vollständig dotierten Zustand zu überführen. Die erreichbare Zellspannung liegt bei etwa 1 V.

Typ II Asymmetrische Zellen<sup>[68]</sup> bestehen aus zwei unterschiedlichen p-dotierbaren Polymeren, die über unterschiedliche Zyklisierbereiche zyklisierbar sind. Hierdurch ist die Zellspannung größer als beim Typ I (~ 1,5 V sind erreichbar). Im geladenen Zustand ist eine Elektrode vollständig dotiert, eine vollständig entdotiert. Der Dotierungsgrad im ungeladenen Zustand hängt vom Unterschied im Zyklisierbereich ab.

Typ III Zellen aus einem p- und einem n-dotierbaren Polymer. Die beiden Elektroden können aus den gleichen, aber auch aus unterschiedlichen Polymeren bestehen. Im geladenen Zustand sind beide Elektroden vollständig dotiert, im ungeladenen Zustand vollständig entdotiert.

Typ I und II lassen sich sowohl in wässrigen, als auch in organischen Elektrolyten zyklisieren, während beim Typ III nur organische Elektrolyte eingesetzt werden können.

Mit einer Anordnung vom Typ III lassen sich die höchsten Zellspannungen (~ 3 V) und Energiedichten erzielen, jedoch weist dieser Typ Schwächen aufgrund der geringeren Stabilität der n-dotierten Polymere auf. Weitere Nachteile der organischen Polymere sind, daß die spezifische Kapazität mit der Schichtdicke deutlich abnimmt<sup>[69]</sup> und die Leitfähigkeit mit sinkendem Dotierungsgrad drastisch abfällt.

Die theoretisch erreichbare Dotierung liegt bei etwa einer Elementarladung auf zwei Monomereinheiten. Daraus läßt sich eine mögliche Kapazität von 600-1000 F g<sup>-1</sup> berechnen. In der Literatur wird die Kapazität jedoch immer auf die Fläche bezogen, ohne Angabe der Masse, sodaß ein Vergleich nicht möglich war.

### **1.3.3. Kohlenstoffartige Elektrodenmaterialien**

Unter kohlenstoffartige Materialien fallen amorphe Stoffe, die hauptsächlich aus Kohlenstoff<sup>[70]</sup> bestehen. Sie erfüllen z.T. alle der in Abschnitt 1.3 beschriebenen Eigenschaften und eine erste Veröffentlichung über die Verwendung von porösen Kohlenstoffen in Doppelschichtkondensatoren geht bereits auf das Jahr 1957

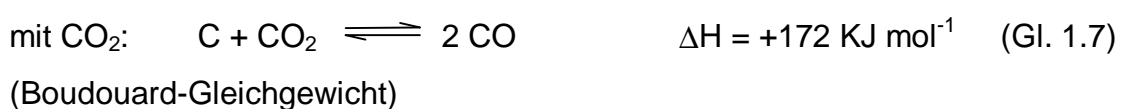
zurück<sup>[71]</sup>. Unter dieser Stoffgruppe fallen unter anderem Ruße, Aktivkohle und durch Pyrolyse von Polymeren erhaltene Stoffe. Wegen ihrer hohen spezifischen Oberflächen (siehe nächstes Kapitel) besteht die Kapazität zum größten Teil aus der Doppelschichtkapazität, allerdings können auch Pseudokapazitäten aufgrund von Oberflächengruppen eine beträchtliche Rolle spielen.

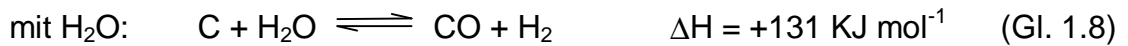
Ruße<sup>[72,73]</sup> entstehen durch teilweise Verbrennung niedermolekularer C-Verbindungen, wobei meist das Furnace-Verfahren angewandt wird. Der größte Teil der Substanz wird bei der Herstellung verbrannt, die Ausbeuten sind entsprechend gering, teilweise unter 5 %. Die maximal erreichbare Oberfläche liegt bei etwa  $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Dabei wurden Kapazitäten von bis zu  $260 \text{ F g}^{-1}$  an Einzelelektroden in Schwefelsäure gemessen. Neben der Anwendung in symmetrischen Zellen wurde auch eine asymmetrische Variante mit Graphit als Positive untersucht<sup>[74,75]</sup>.

Aktivkohlen<sup>[70,76]</sup> entstehen durch thermische Zersetzung natürlich vorkommender, organischer Materialien, z.B. Holz, Fruchtkerne, Frucht- und Nußschalen. Die Aktivierung zur Erhöhung der spez. Oberfläche kann gleichzeitig mit der Pyrolyse oder auch nachträglich erfolgen. Es wird zwischen chemischer und physikalischer Aktivierung unterschieden<sup>[76]</sup>.

Die chemische Aktivierung erfolgt mit Stoffen wie z.B.  $\text{ZnCl}_2$ <sup>[77]</sup>,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ <sup>[78,79]</sup> und  $\text{KOH}$ <sup>[80-84]</sup>, und hat damit aber den Nachteil, daß zuerst eine Imprägnierung mit den aktivierenden Stoff und anschließend eine Aufarbeitung zu deren Entfernung erfolgen muß. Allerdings sind die Ausbeuten meist höher als bei der physikalischen Aktivierung. Die Wirkung der aktivierenden Materialien beruht im wesentlichen auf der wasserentziehenden Eigenschaft der Stoffe. Es können spez. BET-Oberflächen bis  $3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  erzielt werden. Die Aktivierungstemperaturen liegen typischerweise zwischen  $\vartheta = 500$  und  $700^\circ\text{C}$ .

Bei der physikalischen Aktivierung erfolgt teilweise Oxidation mit Reaktivgasen, wie z.B.  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$ , durch die Poren in das Kohlenstoffgerüst geätzt werden. Es erfolgt eine Reaktion entsprechend den folgenden Reaktionsgleichungen:





In seltenen Fällen erfolgt auch eine Aktivierung mit Sauerstoff. Da diese Reaktion stark exotherm ist, ist sie schwerer regelbar, verglichen mit den endothermen Reaktionen von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . Vorteil ist aber, daß bei niedrigeren Temperaturen ( $\vartheta = 300\text{-}400^\circ\text{C}$ ) gearbeitet werden kann, gegenüber  $\vartheta = 800$  bis  $1000^\circ\text{C}$  bei der Aktivierung mit  $\text{CO}_2$  bzw  $\text{H}_2\text{O}$ . Da ein Teil des Kohlenstoffs bei der Reaktion verbraucht wird gilt prinzipiell: je höher die spezifische Oberfläche, desto kleiner die Ausbeute.

Generell sind beide Arten der Aktivierung auch auf die anderen kohlenstoffartigen Materialien anwendbar.

Polymere als Ausgangsmaterialien zur Herstellung kohlenstoffartiger Materialien haben den Vorteil, daß diese unter genau definierten Bedingungen synthetisiert werden. Die Ausgangsmaterialien unterliegen damit keinen Schwankungen, wie sie bei natürlich vorkommenden Stoffen auftreten. Desweiteren sind die Polymere nicht durch anorganische Substanzen verunreinigt. Sie werden entweder zusammen mit einer aktivierenden Substanz pyrolysiert oder erst pyrolysiert und dann aktiviert.

Bei C-Aerogelen<sup>[85-88]</sup> aus Resorcinol/Formaldehyd-Harzen entsteht eine hohe spezifische Oberfläche (bis zu  $A_s \approx 800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) direkt bei der Pyrolyse ohne aktivierende Stoffe. Sie werden teilweise aber trotzdem nachaktiviert, um die Oberfläche weiter zu erhöhen. Der Vorteil von C-Aerogelen liegt darin, daß sie aus einem Block bestehen, womit der Kontaktwiderstand zwischen den einzelnen Partikeln entfällt. Allerdings ist die Herstellung der C-Aerogele sehr aufwendig und nimmt viel Zeit in Anspruch (siehe Kapitel 4.8).

Der Kontaktwiderstand entfällt ebenfalls bei Glaskohlenstoffelektroden<sup>[3,89]</sup>, deren Oberfläche zur Erhöhung der Kapazität aktiviert wurde.

Eine weitere interessante Alternative, sind Kohlenstoffgewebe auf der Basis von Phenol-Formaldehyd-Harzen<sup>[90-93]</sup>. Durch Aktivierung mit  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  können Oberflächen von  $2500$  bis  $3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  erreicht werden. Allerdings haben diese Materialien nur geringe Dichten von etwa  $0,2 \text{ g cm}^{-3}$ , wodurch die Energie- bzw. Leistungsdichte herabgesenkt wird.

Als weitere Kohlenstoff-Modifikation wurden Kohlenstoff-Nanotubes<sup>[94,95]</sup> untersucht, die jedoch aus Kostengründen keine kommerzielle Anwendung finden dürften.



Die Kapazität der kohlenstoffartigen Materialien kann durch chemische bzw. elektrochemische Behandlung<sup>[96]</sup> erhöht werden. Durch Oxidation mit HNO<sub>3</sub> bzw. anodischer Oxidation wird die Oberfläche und die Anzahl der Oberflächengruppen, die für Pseudokapazitäten verantwortlich sind, erhöht. Zu den aktiven Oberflächengruppen zählt z.B. das Redoxpaar Hydrochinon/Chinon. Weitere Oberflächengruppen sind z.B. Carbonyl-, Carboxyl-, Ether- und Lactongruppen. Zum Einfluß des Sauerstoffgehaltes auf die Eigenschaften eines Kondensators siehe Lit.<sup>[97]</sup>.

Da die kohlenstoffartigen Materialien meist in Pulverform vorliegen und sich nicht ohne weiteres in eine Form pressen lassen, müssen sie vorher mit einem Binder vermischt werden. Am häufigsten finden (per)fluorierte Polymere, wie z.B. PTFE und PVDF, Verwendung. Neuere Anstrengungen gehen dahin, diese relativ teuren Binder durch Carboxymethylcellulose<sup>[98]</sup> oder Polymere auf der Basis von Butadien/Styrol<sup>[99]</sup> zu ersetzen. Allerdings steigt der Widerstand der Elektrode mit steigendem Binderanteil an<sup>[100]</sup>, weshalb dieser möglichst gering gehalten werden sollte. Desweiteren besteht die Möglichkeit, das Elektrodenmaterial zunächst mit einem Phenolharz zu verpressen und anschließend zu pyrolysieren, was zu stabilen Tabletten führt<sup>[101]</sup>. Eine weitere Option ist die Herstellung von Kohlenstoff/Keramik-Verbundelektroden<sup>[102,103]</sup>.

### **1.3.3.1. Die maximale Oberfläche**

Die Kenntnis der maximalen spezifischen Oberfläche ist in Hinblick auf die spezifische Kapazität von großer Bedeutung. Stellt man sich die Materialien aus kleinen Kugeln aufgebaut vor, so läßt sich die spez. Oberfläche  $A_s$  mit Gl. 1.9 berechnen:

$$A_s = \frac{6}{d \cdot D} \quad (\text{Gl. 1.9})$$

Mit einer Dichte von  $D = 1,8 \text{ g cm}^{-3}$  und Durchmessern  $d > 10 \text{ nm}$ , wie sie für Ruße typisch sind, werden so Oberflächen bis  $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  erhalten. In Abb. 1.7 ist Gl. 1.9

mit gemessenen Werten für Ruße verglichen.

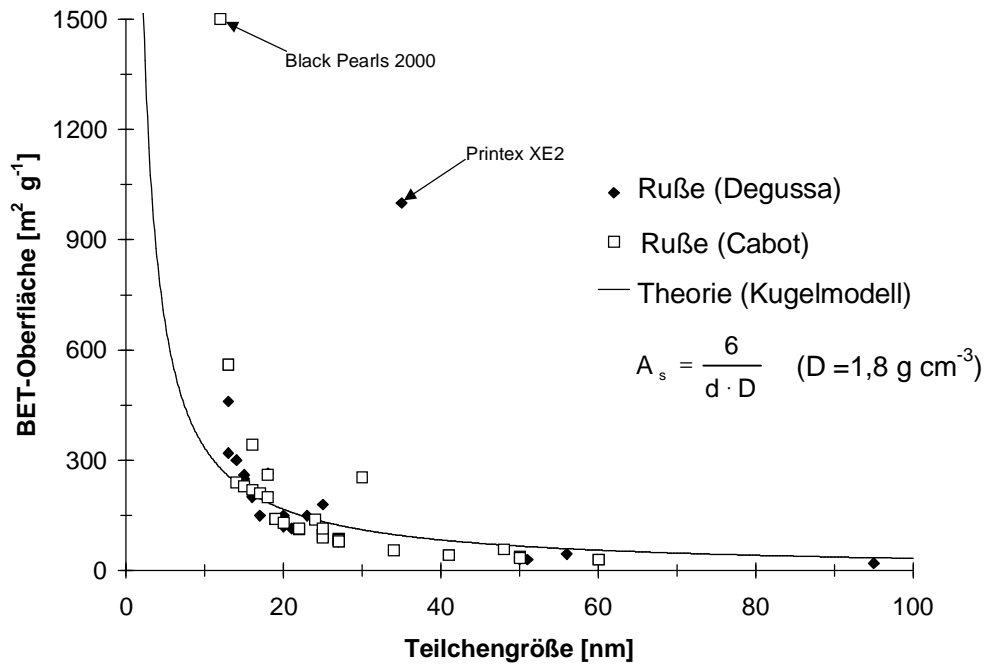


Abb. 1.7: Abhängigkeit der spez. Oberfläche von der Teilchengröße für Ruße der Firmen Cabot<sup>[104]</sup> und Degussa<sup>[105]</sup>

Besonders bei kleinen Teilchengrößen ist die Abweichung von der Theorie sehr hoch. Dies liegt zum einen daran, daß bei kleinen Durchmessern, die Abweichung von der idealen Kugelform hoch ist, zum anderen an der Existenz einer "inneren" Oberfläche, die durch Poren gebildet wird. Die Poren werden über ihren Durchmesser nach IUPAC in drei Arten unterteilt:

- Mikroporen  $d < 2 \text{ nm}$
- Mesoporen  $d = 2 - 50 \text{ nm}$
- Makroporen  $d > 50 \text{ nm}$

Bei Aktivkohlen oder kohlenstoffartigen Materialien aus Polymeren wird die Oberfläche zum größten Teil aus Poren gebildet, wobei in Materialien mit spez. Oberflächen bis zu  $3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  die Mikroporen den größten Anteil haben. Für den ECDLC sind aber besonders die Mesoporen von Bedeutung<sup>[106]</sup>. Aber auch der Einfluß der Makroporen ist nicht zu vernachlässigen<sup>[107]</sup>.

Der maximal erreichbare Wert der spez. Oberfläche wird erhalten, wenn die

Materialien aus einer endlos ausgedehnten Graphenebene (Abb. 1.8) aufgebaut betrachtet werden.

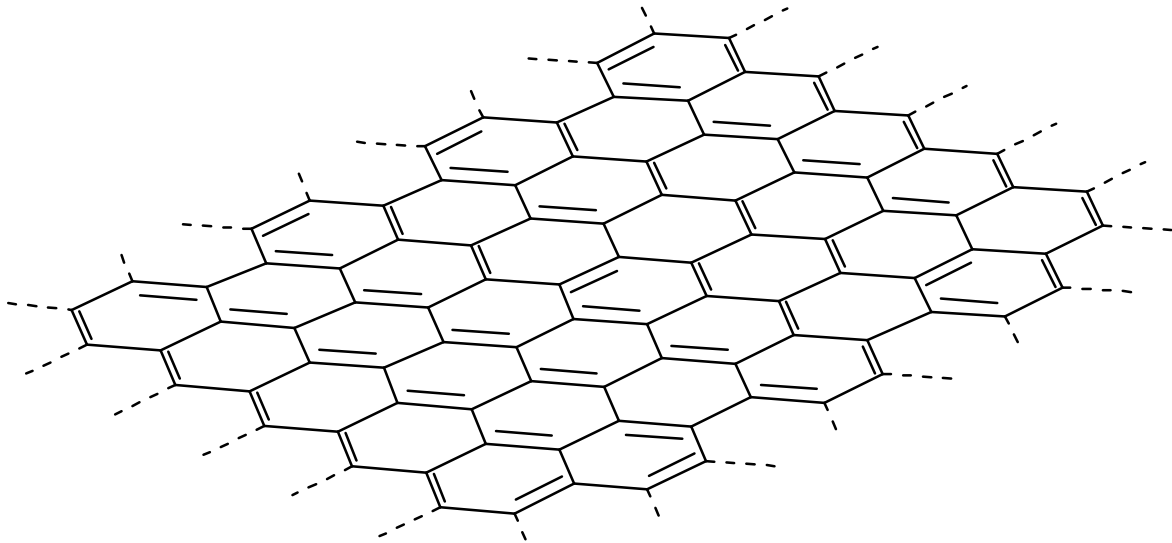


Abb. 1.8: Graphenebene

Wenn Ober- und Unterseite zugänglich sind wird mit einer C/C-Bindungslänge von 142 pm eine spez. Oberfläche von  $2629 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  erhalten<sup>[74,108]</sup>.

Dieser Wert liegt immer noch um rund  $400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  unter experimentell bestimmten Werten, allerdings liegt der Fehler hier in der Bestimmungsmethode. Die Oberfläche wird im allgemeinen nach der Methode von Brunauer-Emmett-Teller (BET) mittels Stickstoffadsorption bei  $\vartheta = -196^\circ\text{C}$  bestimmt. Der Probe wird langsam Stickstoff zugeführt und die Menge des adsorbierten Stickstoffs über den Druck bestimmt. Gerade in Mikroporen tritt durch Kapillarkräfte aber Kondensation des Stickstoffs auf, wodurch die Menge adsorbierten Stickstoffs erhöht wird und der Fehler zustande kommt. Der Fehler ist bei Substanzen mit einem hohen Anteil an Mikroporen (die meist auch eine hohe Oberfläche haben) am größten. Da aber immer unter gleichen Bedingungen gemessen wird, eignet sich die BET-Oberfläche trotzdem als guter Vergleichswert.

Ein neueres Modell, daß die Struktur der kohlenstoffartigen Materialien beschreibt, ist das sogenannte "Falling Card Model"<sup>[109]</sup>. Aus diesem Modell läßt sich jedoch nicht die maximal erreichbare Oberfläche berechnen. Abb. 1.9 zeigt einen schematischen Strukturausschnitt nach diesem Modell.

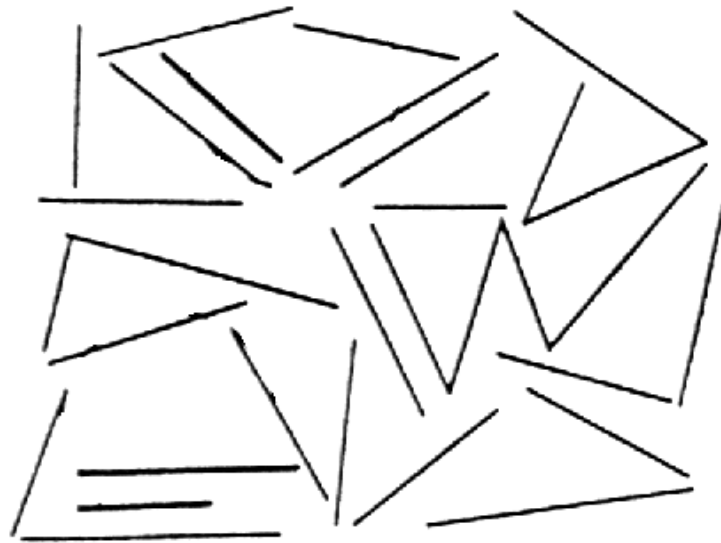


Abb. 1.9: Struktur nach dem Falling Card Model.  
Jede Linie entspricht einer Graphenebene

### **1.3.3.2. Maximale Ausbeute**

Die Ausgangssubstanzen zur Herstellung kohlenstoffartiger Materialien enthalten neben der Hauptkomponente Kohlenstoff noch andere Elemente, die vom Ursprung abhängig sind. Neben Wasserstoff und Sauerstoff können dies z.B. Stickstoff und Schwefel sein.

Ziel der Pyrolyse ist es, diese Elemente vollständig zu entfernen und den Kohlenstoff möglichst vollständig, als Produkt mit hoher Oberfläche zurückzubehalten.

Die maximal erreichbare Ausbeute  $w_{\text{Max}}$  ist deshalb gleich dem Anteil an Kohlenstoff im eingesetzten Material:

$$w_{\text{Max}} = w_{\text{C,Edukt}} \quad (\text{Gl. 1.10})$$

Meist enthält das Produkt aber neben Kohlenstoff noch Verunreinigungen und es bleibt nicht der gesamte Kohlenstoff zurück. Die erzielte Ausbeute bezüglich der maximalen Ausbeute ist dann nach folgender Gleichung berechenbar:

$$w_{\text{C-Ausbeute}} = \frac{w_{\text{Produkt}} \cdot w_{\text{C}}}{w_{\text{C,Edukt}}} \quad (\text{Gl. 1.11})$$

Hierin ist  $w_{\text{Produkt}}$  das Massenverhältnis von Produkt/eingesetzter Substanz (Ausbeute) und  $w_{\text{C}}$  bzw.  $w_{\text{C,Edukt}}$  der Kohlenstoffgehalt des Produkts bzw. der Ausgangssubstanz.

### **1.3.4. Kombination von Elektrodenmaterialien**

Neben den in den vorangegangenen Kapiteln vorgestellten Elektrodenmaterialien werden seit einiger Zeit auch Kombinationen dieser Materialien untersucht. Ein Bestandteil sind dabei immer die kohlenstoffartigen Materialien. Zum Beispiel wurden Kompositelektroden aus Rutheniumdioxid und Ruß untersucht<sup>[110]</sup>, wobei der Ruß die Rolle eines Elektrolyt-Puffers übernimmt. Hierbei ist der anorganische Bestandteil dominierend. Im umgekehrten Fall wurden Rutheniumpartikel auf C-Aerogele abgeschieden<sup>[111,112]</sup>, um die Kapazität zu erhöhen.

Eine weitere Kombinationsmöglichkeit ist die Co-Abscheidung eines leitfähigen Polymers mit Ruß<sup>[113]</sup>, wodurch das Material auch im undotierten Zustand des Polymers eine gute Leitfähigkeit zeigt.

## **1.4. Zielsetzung**

Aus den vorangegangenen Kapiteln zeigte sich, daß kohlenstoffartige Materialien die vielversprechendste Alternative für den Einsatz als Elektrodenmaterial im ECDLC darstellen. Durch geeignete Wahl der Synthesebedingungen lassen sich Materialien herstellen, die alle der in Kapitel 1.3 aufgeführten Eigenschaften erfüllen.

Die Aufgabe der Arbeit bestand deshalb darin, aus Polymeren mittels eines einfachen Verfahrens, durch Pyrolyse, oberflächenreiche, kohlenstoffartige Materialien herzustellen. Als Ausgangspolymere wurden Polyacrylnitril (PAN) und Phenol/Formaldehyd-Harze gewählt. Mit einem Kohlenstoffgehalt von  $w_{\text{C}} = 68 \%$  (PAN) bzw.  $\sim 75 \%$  (Phenol/Formaldehydharze), lassen beide Polymere relativ hohe Ausbeuten erwarten.

PAN wurde aus historischen Gründen gewählt, da es im Fachgebiet schon im Zusammenhang mit anderen Anwendungen untersucht wurde.

Die Wahl Phenol-Formaldehyd-Harze zu untersuchen stammt aus ökonomischen Überlegungen, da diese leicht und billig herzustellen sind. Ein ähnliches Polymer (Resorcinol-Formaldehyd-Harze) wurde von einem Projektpartner untersucht. Die Herstellung erfolgte hier über Aerogele, wodurch diese Methode allerdings relativ kosten- und zeitintensiv ist.

Es wurden sowohl Verfahren die auf chemischer Aktivierung beruhen, als auch Verfahren mittels physikalischer Aktivierung entwickelt bzw. untersucht.

Als Co-Substanzen bei der Pyrolyse mit chemischer Aktivierung wurden Carbonate der 1. und 2. Hauptgruppe des PSE gewählt, da hier eine erhöhte Reaktivität vermutet wurde und die Kationen in wäßriger Lösung keine Redoxaktivität zeigen und somit nicht zur Selbstentladung beitragen, falls Restmengen nach der Aufarbeitung in der Substanz verbleiben sollten. Weitere Bedingung war, daß die bei der Pyrolyse gebildeten Salze im Anschluß leicht mit Wasser oder Säuren herausgelaugt werden können.

Die physikalische Aktivierung mittels den Reaktivgasen  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  (getrennt und in Kombination) wurde sowohl in der Wirbelbettzelle als auch im Drehrohrofen untersucht, wobei ein einstufiges und auch ein zweistufiges Verfahren angewandt wurden. Beim einstufigen Verfahren erfolgt die Pyrolyse und die Aktivierung in einem Schritt, während beim zweistufigen Verfahren diese Schritte getrennt sind.

Desweiteren wurden diese Materialien auf ihre Verwendbarkeit für den Einsatz im elektrochemischen Doppelschichtkondensator untersucht. Hierzu wurden Versuche an Einzelelektroden und an symmetrischen Zellen durchgeführt. Die Charakterisierung erfolgte mittels zyklischer Voltammetrie und galvanostatischer Zyklierungen. Daneben wurden noch Versuche zur Steigerung der Kapazität durch elektrochemische Aktivierung und Messungen zur Selbstentladung angestellt. Als wäßriger Elektrolyt wurde wegen seiner hohen Leitfähigkeit 10 M Schwefelsäure verwendet.

Um das Prinzip einer metallfreien Zelle aufrechtzuerhalten, wurde als Stromableitung Basiselektroden aus expandierten Graphit (Grafoil) oder rußgefüllten Polypropylen (RPP) verwendet

## **2. Experimentelles**

Der experimentelle Teil gliedert sich folgendermaßen: Der erste Teil befaßt sich mit den Ausgangspolymeren und z.T. auch mit deren Herstellung. Im darauffolgenden Teil werden die verwendeten Öfen beschrieben. Im Anschluß wird auf die Methoden eingegangen, mit denen die Pyrolyseprodukte charakterisiert wurden. Der letzte Teil über die elektrochemischen Untersuchungen ist in mehrere Abschnitte gegliedert. Nach der Beschreibung der Bezugselektrode und des Lösungsmittel/Elektrolyt-Systems, wird auf die Herstellung der Elektroden und die Zellen für die elektrochemischen Untersuchungen eingegangen. Der letzte Abschnitt beschreibt die Messung von Zyklovoltammogrammen und galvanostatischen Zyklisierungskurven.

### **2.1. Ausgangspolymere**

Ausgangspolymere waren kommerziell bezogenes PAN, und selbst hergestelltes Novolak, wobei letzteres in einer unvernetzten und einer vernetzten Variante untersucht wurde. Sie werden in den folgenden Kapiteln näher vorgestellt und z.T. deren Herstellung beschrieben.

#### **2.1.1. Polyacrylnitril**

Für Untersuchungen an PAN wurde kommerziell erhältliches Dralon T<sup>®</sup> der Bayer AG verwendet. Das Polymer lag als sehr feines Pulver vor (siehe Siebanalyse in Kapitel 3.1.1).

Die Untersuchung der Pyrolyse von PAN beschränkte sich auf Versuche im Festbettofen. Versuche mit PAN in der Wirbelbettzelle bzw. im Drehrohrofen wurden nicht durchgeführt. Der Grund hierfür war, das PAN in der Anfangsphase der Pyrolyse zu einem festen Kuchen verbackt. Im Fall der Wirbelbettzelle würden dabei die Poren in der Glasfritte verstopft werden. Beim Drehrohrofens würde das

Pyrolyseprodukt an der Wandung der Trommel festbacken und nur die Oberfläche aktiviert werden.

Als Co-Substanz wurde hauptsächlich Soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) verwendet. Hinzu kommen einige ergänzende Versuche mit Calciumcarbonat.

### **2.1.2. Phenol-Formaldehyd-Harze (Novolake)**

Es wurden zwei Arten von Phenol-Formaldehyd-Harzen<sup>[114,115]</sup> untersucht, Vernetztes und Unvernetztes. Hinsichtlich des Herstellungsverfahrens unterscheiden sich beide Polymere nur im anfänglich eingesetzten, Verhältnis Phenol zu Formaldehyd, wobei beim vernetzten Novolak der Formaldehydanteil deutlich größer war. So betrug das molare Verhältnis Phenol : Formaldehyd beim unvernetzten Novolak  $n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} : n_{\text{CH}_2\text{O}} = 1 : 0,8$  und beim vernetzten  $n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} : n_{\text{CH}_2\text{O}} = 1 : 1,9$ . Zur Struktur der beiden Novolake sei auf die Abbildungen 3.3 und 3.6 verwiesen.

Die Vorschrift zur Darstellung der Novolake wurde in leicht veränderter Form *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*<sup>[114]</sup> entnommen.

Die beiden Polymere unterscheiden sich deutlich in ihrem Verhalten während der Pyrolyse. Während das unvernetztes Polymer beim Aufheizen schmilzt und sich erst dann zersetzt, zersetzt sich das vernetzte Polymer ohne vorher zu schmelzen<sup>[116,117]</sup>. Das vernetzte Polymer war damit insbesondere für den Einsatz im Drehrohrföfen und in der Wirbelbettzelle geeignet.

#### **2.1.2.1. Darstellung von unvernetzten Novolak**

Im 1000 ml Dreihalskolben mit Intensivkühler, Thermometer, Tropftrichter und Magnetrührer wurden 235 g Phenol (Aldrich, p.A.,  $w > 99\%$ ,  $M = 94,11 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $n = 2,5 \text{ mol}$ ) und 6,3 g Oxalsäure (Fluka, p.A.,  $w > 97\%$ ,  $M = 90,04 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $n = 0,07 \text{ mol}$ ) vorgelegt.

Der Ansatz wurde bei einer Ölbadtemperatur von  $50^\circ\text{C}$  unter Rühren aufgeschmolzen, wobei eine trübe Flüssigkeit erhalten wurde. Nach dem Aufheizen



auf 100°C war der Ansatz klar.

Innerhalb von 2 h wurden jetzt 150 ml 37 %ige Formaldehydlösung (J.T.Baker, stabilisiert mit 10-15 % Methanol,  $D = 1,09 \text{ g ml}^{-1}$ ,  $M = 30,03 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $n = 2,01 \text{ mol}$ ) zugetropft. Danach wurde weitere 5 h bei dieser Temperatur gerührt, währenddessen die Lösung immer zäher und trüber wurde. Gegen Ende war der Ansatz so zäh, das ein Rühren nicht mehr möglich war.

Die flüchtigen Bestandteile wurden dann zunächst unter Normaldruck, danach im Wasserstrahlvakuum (19 Torr) abdestilliert. Die Ölbadtemperatur wurde dabei bis auf 160°C erhöht. Insgesamt betrug die Gesamtdauer der Destillation rund 3 h.

Es wurden nach Zerschlagen des Kolbens rd. 230 g Novolak erhalten, der im Anschluß in einer Kugelmühle gemahlen wurde.

### **2.1.2.2. Darstellung von vernetzten Novolak**

Im 1000 ml Dreihalskolben mit Intensivkühler, Thermometer, Tropftrichter und Magnetrührer wurden 235 g Phenol (Aldrich, p.A.,  $w > 99 \%$ ,  $M = 94,11 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $n = 2,5 \text{ mol}$ ) und 6,3 g Oxalsäure (Fluka, p.A.,  $w > 97 \%$ ,  $M = 90,04 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $n = 0,07 \text{ mol}$ ) vorgelegt. Der Ansatz wurde bei einer Ölbadtemperatur von 50°C aufgeschmolzen, wobei eine milchig trübe Lösung entstand. Anschließend wurde auf 100°C Ölbadtemperatur aufgeheizt.

Innerhalb von 3,5 h wurden 360 ml einer 37 %igen Formaldehydlösung (J.T.Baker, stabilisiert mit 10-15% Methanol,  $D = 1,09 \text{ g ml}^{-1}$ ,  $M = 30,03 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $n = 4,83 \text{ mol}$ ) zugetropft. Zunächst wurde langsam zugetropft, dann aber schneller, da die Lösung immer zähflüssiger wurde.

Der Ansatz wurde 4 h bei einer Ölbadtemperatur von 100°C belassen. Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile zunächst bei Raumdruck und danach im Vakuum (bis 15 Torr) abdestilliert. Währenddessen wurde die Ölbadtemperatur bis auf 160°C erhöht. Die Gesamtdauer der Destillation betrug etwa 3 h.

Nach Zerschlagen des Kolbens wurden rd. 340 g Substanz erhalten. Die Substanz wurde mit einem Hammer grob zerkleinert und in einer Mörsermühle gemahlen, bis der Teilchendurchmesser  $d < 180 \mu\text{m}$  war.

Da die Substanz stark nach Formaldehyd roch wurde sie anschließend rd. 14 h im Vakuumtrockenschrank (20 Torr) bei 60°C getrocknet. Dabei gingen nochmal 8-9 % der Masse verloren. Durch diese Behandlung dunkelte das Produkt leicht nach.

## **2.2. Pyrolyse von Polymeren**

Insgesamt wurde die Pyrolyse in drei Ofenarten untersucht:

- Festbettofen
- Drehrohrföfen
- Wirbelbettzelle

Im Festbettöfen erfolgte die Untersuchung der Pyrolyse von PAN und Novolak (hauptsächlich unvernetztes) mit Co-Substanzen, wie z.B. anorganische Salze und Ruße.

Drehrohrföfen und Wirbelbettzelle wurden ausschließlich zur Untersuchung des Pyrolyseverhaltens von vernetzten Novolak mit Aktivierungsgasen wie z.B. CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O herangezogen. Unvernetztes konnte nicht eingesetzt werden, da es schmelzen und z.B. im Fall der Wirbelbettzelle die Quarzfritte zusetzen würde.

Nach der Pyrolyse wurden die Substanzen für jeweils eine halbe Stunde in einer Kugelmühle (Fritsch, Pulverisette) gemahlen.

Zur Berechnung der Ausbeute wurde die Masse des Produkts auf die Masse des eingesetzten Polymers bezogen.

### **2.2.1. Pyrolyse im Festbettöfen**

Der eingesetzte Ofen wurde in der Abteilung selbst hergestellt. Er bestand im wesentlichen aus einem Keramikrohr, das mit einem Heizdraht umwickelt war. Zum Schutz vor Oxidation war auf dem Draht ein Hitzeleitement aufgebracht. Im Keramikrohr befand sich das Quarzrohr mit dem Schiffchen aus Quarz oder

Edelstahl ( $d = 30 \text{ mm}$ ,  $l = 10 \text{ cm}$ ). Typischerweise wurden, abhängig von der Dichte, 10 bis 15 g der Ausgangsmischung eingesetzt.

Zur Herstellung der Ausgangsmischungen für die Pyrolyse mit Co-Substanzen/Spacern im Festbettofen wurden zunächst die Substanzen im entsprechenden Verhältnis eingewogen. Die Mischung (meist  $\sim 10\text{-}20 \text{ g}$ ) wurde in einer 250 ml Glasflasche mit Drehverschluss gegeben und  $\sim 10 \text{ min}$  intensiv von Hand geschüttelt. Die benötigte Menge wurde dann in das Pyrolyseschiffchen abgewogen und die Pyrolyse durchgeführt.

Nach beendeter Pyrolyse wurde der Rückstand gewogen und anschließend die Co-Substanz durch ein geeignetes Lösungsmittel herausgelöst. Das Produkt wurde über einen Glasfildertiegel abgenutscht, mit dest. Wasser gewaschen, bei  $110^\circ\text{C}$  im Trockenschrank getrocknet, nochmal gewogen und die Ausbeute bestimmt.

Der Ofen ist in Abb. 2.1 dargestellt.

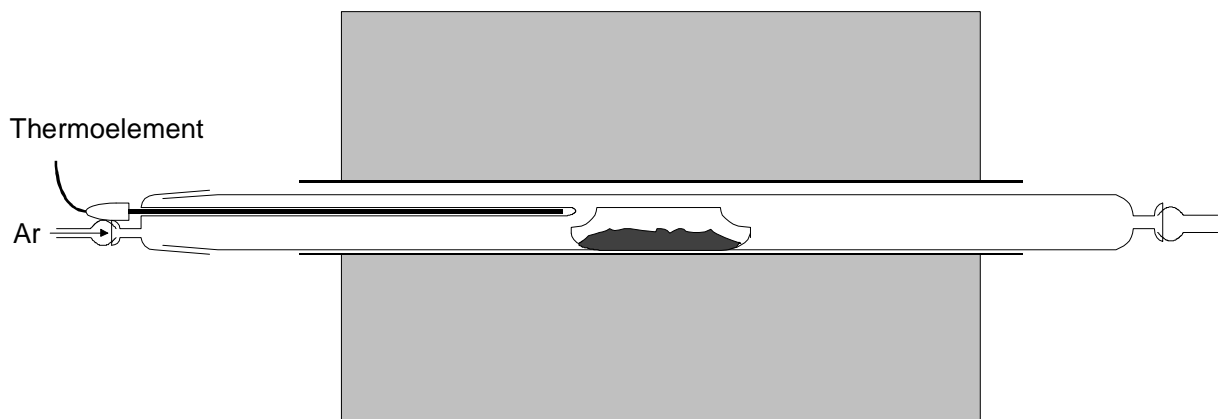


Abb. 2.1: Festbettofen

Der Ofen wurde mit einem Regler der Firma Jumo gesteuert. Es konnten die Aufheizrate und die Endtemperatur vorgegeben werden. Abgeschaltet wurde der Ofen nach Ende einer vorgegebenen Pyrolysezeit über eine Zeitschaltuhr. Typische Pyrolysebedingungen waren eine Aufheizrate von  $2^\circ\text{C min}^{-1}$  bei einer Endtemperatur von  $700^\circ\text{C}$ , wobei die Endtemperatur 4 h gehalten wurde. Der Argonfluß betrug meist  $200 \text{ ml min}^{-1}$ . Er wurde über ein Rotameter eingestellt.

Abb. 2.2 zeigt eine typische Aufheizkurve für einen bei  $700^\circ\text{C}$  durchgeführten Versuch. Die Oszillationen zu Anfang der Aufheizphase beruhen auf Schwankungen des Reglers.

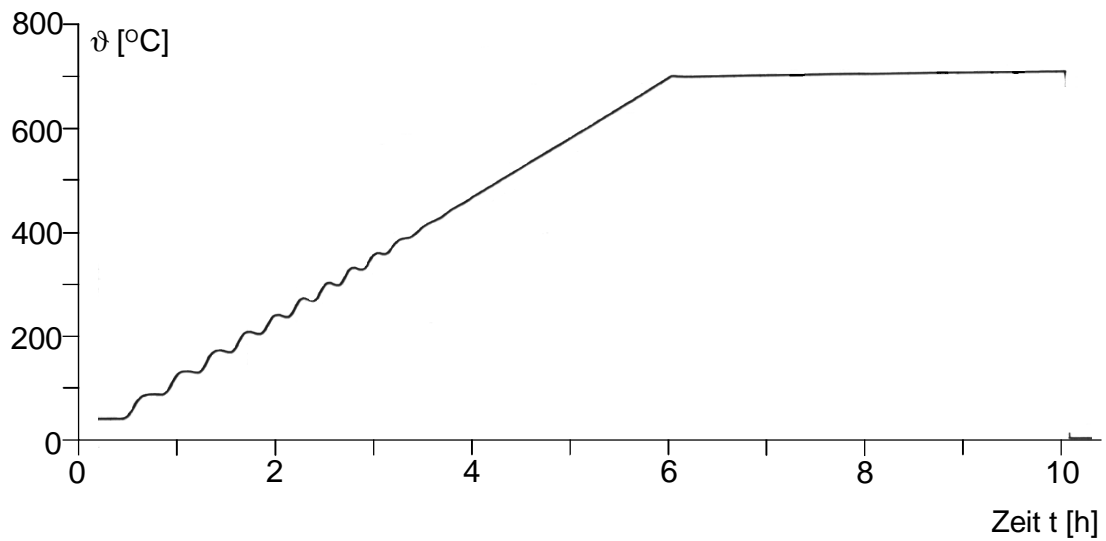


Abb. 2.2: Aufheizkurve Festbettoven

### 2.2.2. Pyrolyse im Drehrohrföfen

Der Drehrohrföfen ging durch Modifikation aus dem Festbettföfen hervor (siehe Abb. 2.3). Das Quarzrohr wurde auf Rollen gelagert und Gaszu- bzw. abfluß erfolgte mittels einer Kupplung. Das Schiffchen wurde durch eine Trommel (d = 34 mm, l = 10 oder 20 cm) ersetzt.

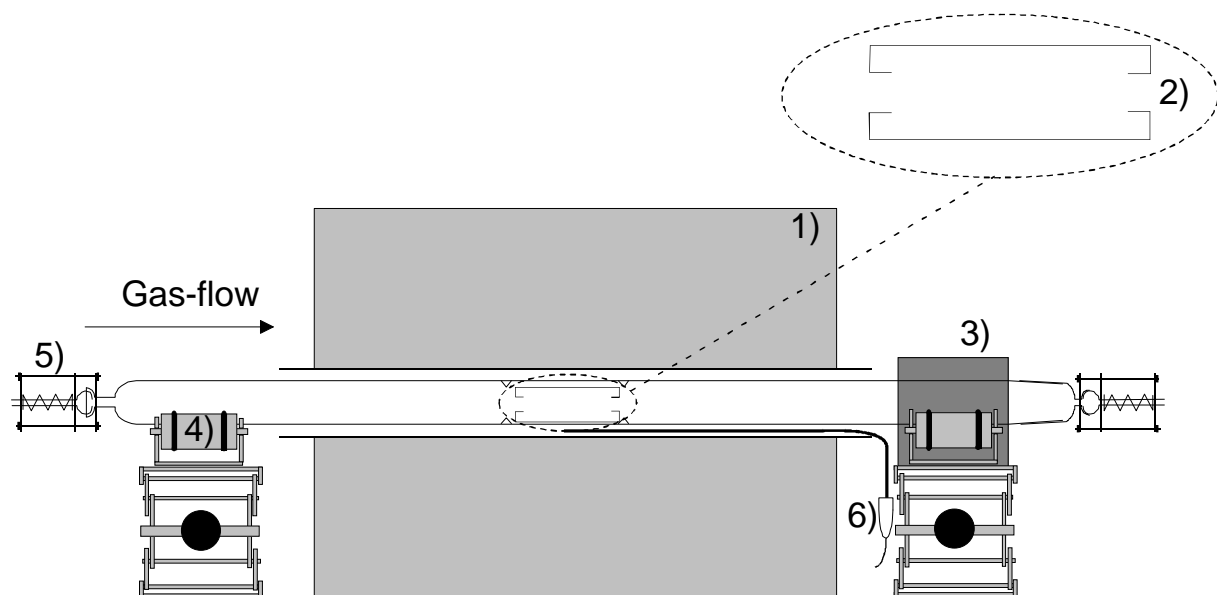


Abb. 2.3a: Experimenteller Aufbau des Drehrohrföfens (Seitenansicht)

1) Ofen, 2) Trommel, 3) Motor, 4) Rollen, 5) Kupplung, 6) Thermoelement

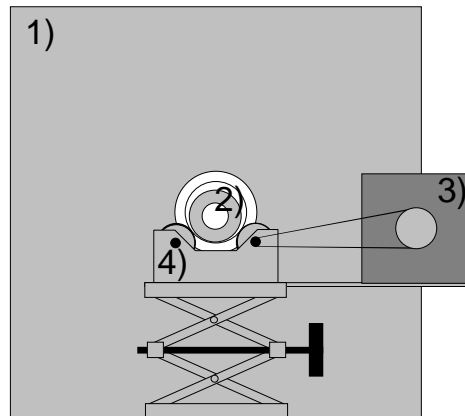


Abb. 2.3b: Experimenteller Aufbau des Drehrohrofens (Vorderansicht)  
 1) Ofen, 2) Trommel, 3) Motor, 4) Rollen, 5) Kupplung, 6) Thermoelement

Die Temperatursteuerung erfolgte analog zum Festbettofen (siehe dort). Die Umdrehungszahl  $\omega$  der Trommel konnte über die am Motor angelegte Spannung variiert werden. Der Gasfluß wurde im Falle von Ar und CO<sub>2</sub> über Rotameter eingestellt. Bei Aktivierung mit H<sub>2</sub>O wurde Ar zur Sättigung bei Raumtemperatur durch drei mit dest. Wasser gefüllte Waschflaschen geleitet.

Die Aufheizkurve war der des Festbettofens analog (siehe Abb. 2.2).

Die Ausgangssubstanz wurde in die Trommel eingewogen und die Ausbeute durch Rückwägung nach der Pyrolyse bestimmt. Ein Teil der Substanz wurde im Verlauf der Pyrolyse durch die Bewegung der Trommel und den Gasfluß ausgetragen. Der größte Teil davon sammelte sich im hinteren Teil des Quarzrohres an. Nach beendeter Pyrolyse wurde dieser Teil mit Aceton ausgespült, abfiltriert und gewogen und so der Austrag  $a$  bestimmt. Eine Addition des Austrags zur eigentlichen Ausbeute wurde nicht durchgeführt, da der Austrag während der gesamten Pyrolysezeit erfolgte und damit unterschiedlichen Stadien der Pyrolyse entspricht.

### **2.2.3. Pyrolyse in der Wirbelbettzelle**

Die Wirbelbettzelle bestand aus einer Quarzzone, wie sie in Abb. 2.4 dargestellt ist. Das Polymer wurde in der Zelle eingewogen, die Zelle zusammengebaut und

nochmal gewogen. Nach beendeter Pyrolyse wurde die Zelle zurückgewogen und so die Ausbeute bestimmt.

Während der Pyrolyse wurde die Substanz von unten durch die Quarzfritte (G0) mit den Aktivierungsgasen angeströmt. Die Einstellung des Gasflusses erfolgte über Rotameter. Der Innendurchmesser der Zelle betrug  $d_i \approx 35$  mm, die Gesamthöhe  $h \approx 15$  cm.

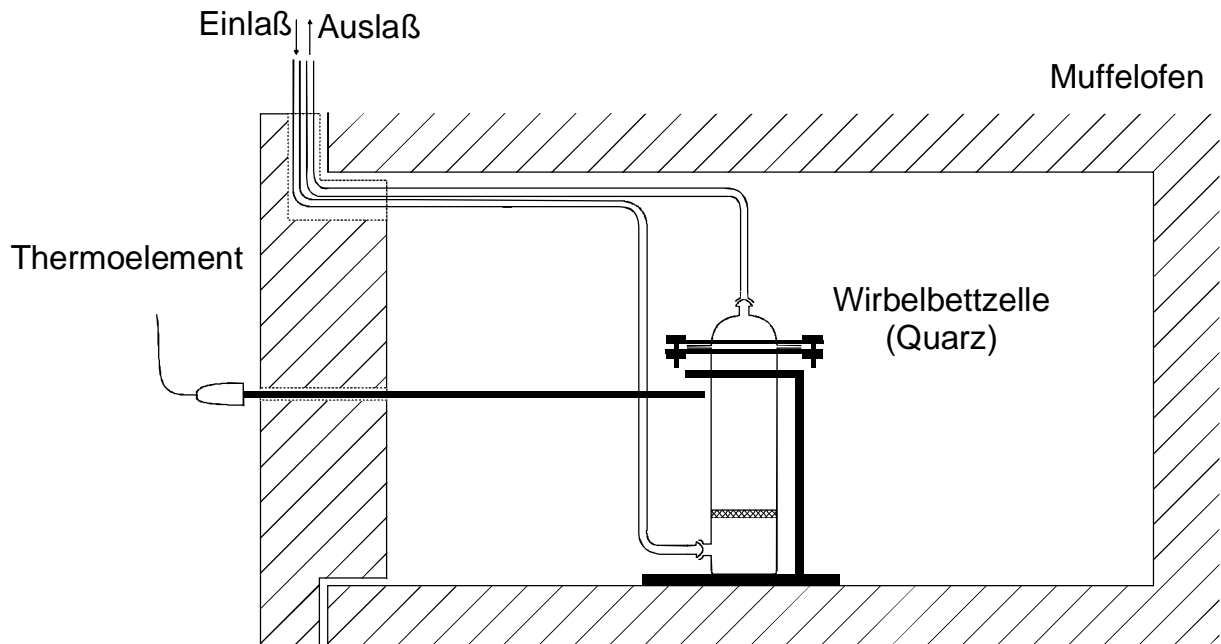


Abb. 2.4: Wirbelbettzelle

Zur Minimierung des Substanzaustrags befand sich im Deckel der Zelle Quarzwolle. Der Schliff zwischen Deckel und dem Unterteil der Zelle wurde durch eine Ringdichtung aus Grafoil abgedichtet. Im Verlauf der Pyrolyse wurde diese z.T. von außen her durch die Umgebungsluft wegoxidiert. Dieser Gewichtsverlust wurde durch Wägen der Dichtung vor und nach dem Versuch berücksichtigt.

Die Zelle wurde in einem Muffelofen der Firma Heraeus gestellt. Es konnte nur die Endtemperatur vorgegeben werden. Die Aufheizrate wurde von den Eigenschaften des Ofens bestimmt. Abb. 2.5 zeigt eine typische Aufheizkurve für einen Versuch bei einer Endtemperatur von  $\vartheta = 1000^{\circ}\text{C}$ .

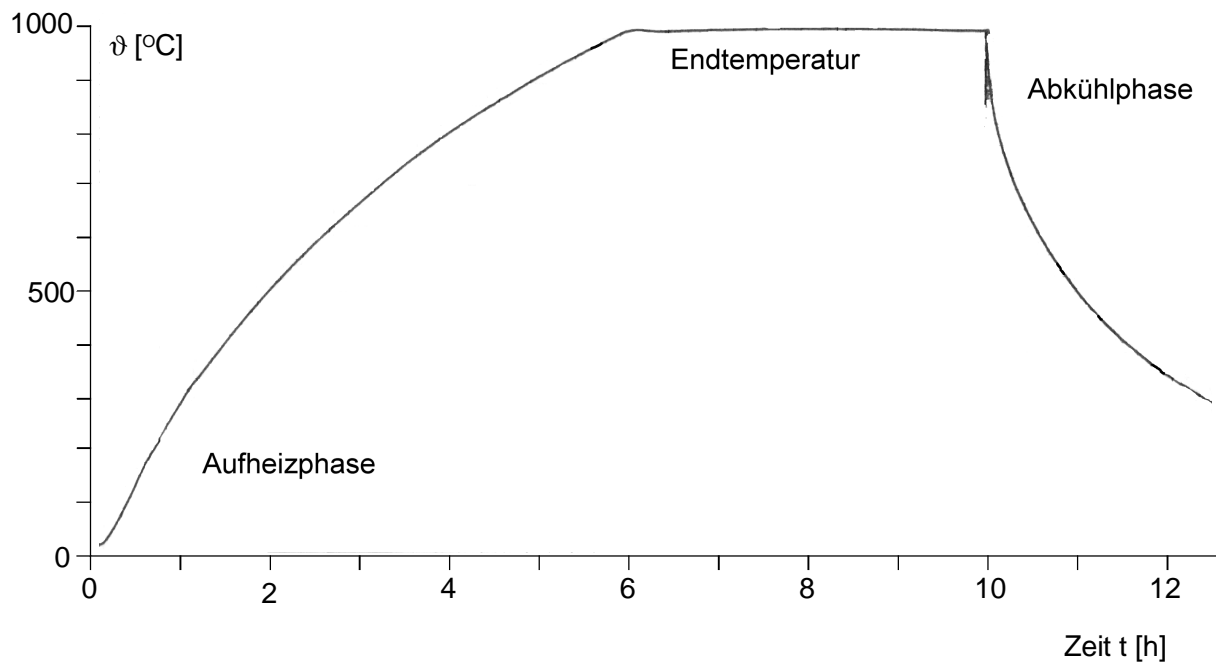


Abb. 2.5: Aufheizkurve Wirbelbettzelle

Aus der Aufheizkurve läßt sich deutlich erkennen, daß die Aufheizrate stark von der Temperatur abhängig ist. Zwischen 200 und 400 $^{\circ}\text{C}$  beträgt die durchschnittliche Aufheizrate  $\sim 4^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , während sie zwischen 800 und 900 $^{\circ}\text{C}$  nur noch  $\sim 2^{\circ}\text{C min}^{-1}$  beträgt.

### **2.3. Nichtelektrochemische Charakterisierung**

Die Charakterisierung der Pyrolyseprodukte erfolgte mittels Elementaranalyse, BET-Messung der spez. Oberfläche, Messung des spez. Widerstandes und IR-Spektroskopie. Hinzu kommt die elektrochemische Charakterisierung mittels zyklischer Voltammetrie und galvanostatischen Zyklisierungsversuchen, deren Methoden ab Kapitel 2.4 vorgestellt werden.

### **2.3.1. Elementaranalysen**

Die Elementaranalysen wurden in der Zentralen Analytik der Universität durchgeführt. Bestimmt wurde der Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff. Die Differenz zu 100 % ergab den Gehalt an Sauerstoff. Es wurden jeweils 2 Bestimmungen durchgeführt. Angegeben ist immer der Mittelwert der Messungen.

### **2.3.2. BET-Messungen**

Die Bestimmung der Oberfläche nach BET erfolgte bei einem Partner des Brite Euram-Projekts, MMM Carbon (jetzt: ERACHEM Europe) in Brüssel. Die Messung erfolgte durch Stickstoffadsorption bei  $\vartheta = -196^{\circ}\text{C}$  nach der ein Punkt Methode, sodaß keine Porenverteilungen erhalten werden konnten.

### **2.3.3. Bestimmung des Aschegehalts**

Die Bestimmung des Aschegehalts erfolgte in einem Muffelofen (Heraeus) bei einer Temperatur von  $\vartheta = 800^{\circ}\text{C}$  unter Lufteinwirkung. Die zu untersuchende Substanz wurde in einer vorher, bei gleicher Temperatur ausgeglühten Porzellanschale eingewogen und anschließend verbrannt. Nach einer Zeit von  $t = 4\text{ h}$  wurde die Schale zurückgewogen und der Aschegehalt bestimmt.

Der Aschegehalt der Ausgangspolymere wurde indirekt bestimmt. Zunächst wurde das Polymer im Festbettofen bei  $\vartheta = 700^{\circ}\text{C}$  unter Argon pyrolysiert. Von dem dabei erhaltenen Produkt wurde dann, wie oben beschrieben der Aschegehalt bestimmt.



### **2.3.4. IR-Spektroskopie**

Alle IR-Spektren wurden mittels KBr-Presslingen aufgenommen<sup>[118]</sup>. Die Substanz/KBr-Massenverhältnisse wurden den jeweiligen Substanzen angepasst und lagen meist bei rd. 1/1000.

Herkömmliche IR-Spektren wurden mit einem Perkin Elmer 983 Infrared Spectralphotometer aufgenommen, FTIR-Spektren mit einem Nicolet 20 DXB Spectrometer im Fachgebiet Anorganische Chemie der Universität registriert.

### **2.3.5. NMR-Spektroskopie**

<sup>13</sup>C-NMR Untersuchungen von Produkten der Pyrolyse von PAN wurden im Fachgebiet Physikalische Chemie der Universität aufgenommen. Sie dienten im wesentlichen dazu, einen Strukturvorschlag des pyrolysierten PANs (PPAN) zu bestätigen bzw. auszuschließen (siehe Diskussion). Durchgeführt wurden die Arbeiten von Frau I. Goltz im Rahmen Ihrer Diplomarbeit<sup>[119]</sup>.

Die Messungen wurden an einem CXP-300-FT-Spektrometer der Firma Bruker durchgeführt.

### **2.3.6. Widerstandsmessungen**

Die ohmschen Widerstände der Pyrolyseprodukte wurden an den Pulvern in der in Abb. 2.6 dargestellten Presse bestimmt<sup>[120]</sup>.

Die Probe wurde im PP-Zylinder (Innendurchmesser  $d_i = 0,8$  cm,  $A = 0,50$  cm<sup>2</sup>) zwischen den Platinblechen mit einer Kraft  $F = 3000$  N ( $\Rightarrow p = 60$  MPa) verpresst. Die Widerstandsmessung erfolgte über die beiden Kontakte mittels eines Ohmmeters (Keithley 580 Micro-Ohmmeter). Jeder der beiden Kontakte spaltete sich in zwei Kabel auf, einen durch den der Strom floß, und einen, über den die Spannung gemessen wurde, um zu vermeiden den Widerstand der Kabel mitzumessen. Die Messung erfolgte im "Auto"-Modus des Geräts, in dem ein Strom durch die Probe

geschickt und der zugehörige Spannungsabfall gemessen wird. Der Strom wurde durch das Gerät dem Widerstand der Probe automatisch angepasst und lag zwischen 10  $\mu\text{A}$  und 100 mA. In den meisten Fällen lag er bei 1-10 mA. Die Anzeige erfolgte direkt in Ohm.

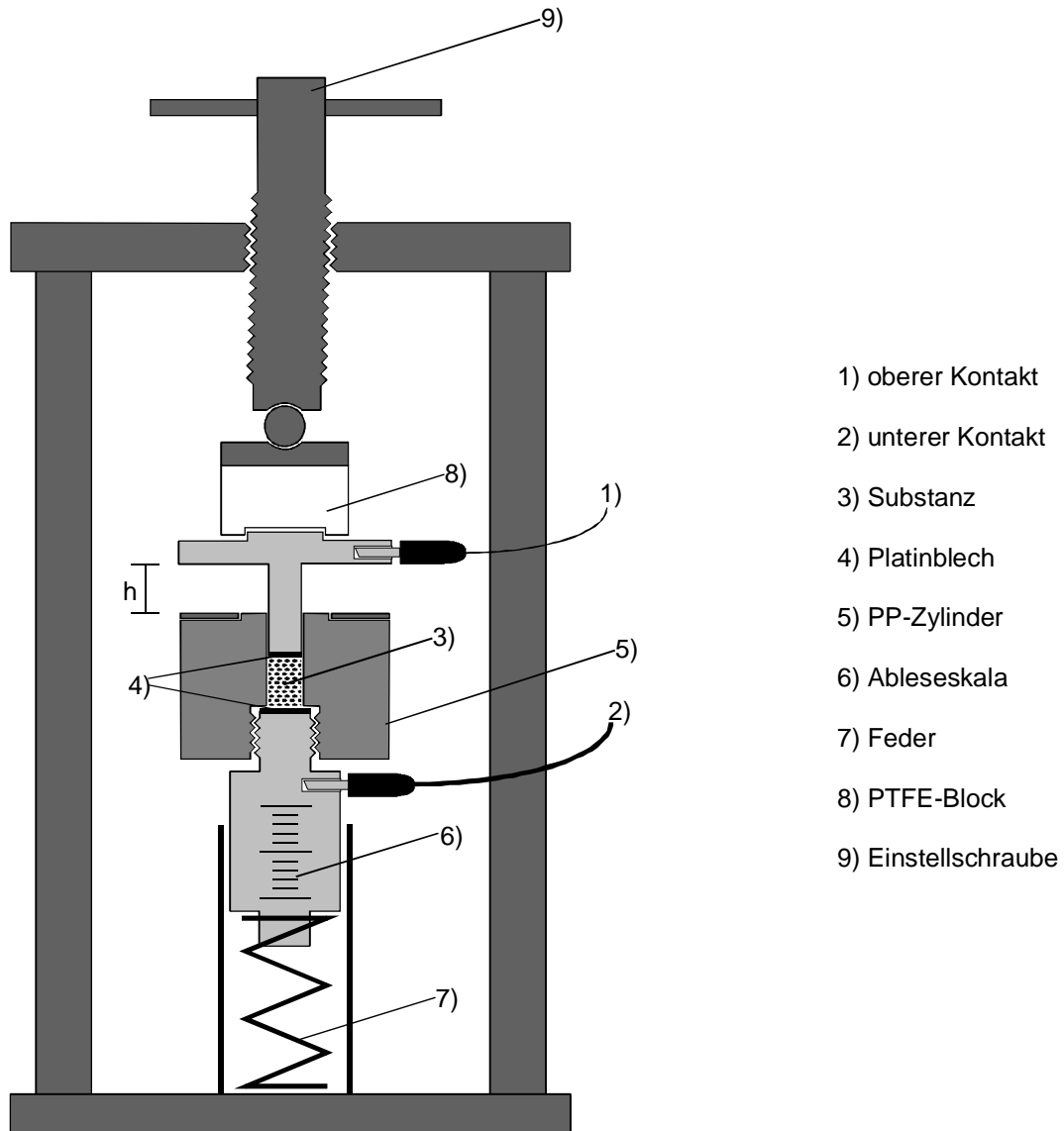


Abb. 2.6: Apparatur zur Bestimmung des Widerstandes von Pulvern

Der spez. Widerstand wurde anschließend nach Gl. 2.1 berechnet:

$$\rho = \frac{R \cdot A}{h - h_0} \quad (\text{Gl. 2.1})$$

Hierbei ist  $R$  der gemessene Widerstand,  $A$  die Querschnittsfläche und  $h$  bzw.  $h_0$  die Höhe im beladenen bzw. unbeladenen Zustand der Presse (siehe Abbildung).

### **2.3.7. Siebanalysen**

Zur Bestimmung der Teilchengrößenverteilung der Polymere wurden diese einer Siebanalyse unterzogen. Die Maschenweiten der Siebe betragen 20, 45, 63, 90, 125, 180, 250 und 500  $\mu\text{m}$ , der Durchmesser 20 cm. Etwa 200 g des Polymers wurden auf das oberste Sieb gegeben. Anschließend wurde die Vorrichtung 1 h automatisch geschüttelt. Die Bestimmung der Größenverteilung erfolgte durch Wiegen der Siebe vor und nach der Auftrennung.

Nach der Siebanalyse wurden alle Fraktionen wieder vereinigt und für die Pyrolysen verwendet.

### **2.3.8. Schütt- und Klopfdichte**

Die Kenntnis der Schütt- und Klopfdichte<sup>[121]</sup> war für die Untersuchung der Fragestellung, inwieweit der Einfluß einiger Substanzen auf deren Spacer-Wirkung beruht von Bedeutung.

Hierzu wurde die zu untersuchende Substanz vorsichtig in einen 100 ml Meßzylinder geschüttet und das Volumen, sowie die Masse bestimmt. Aus dem Verhältnis Masse zu Volumen wurde die Schüttdichte erhalten. Anschließend wurde der Meßzylinder solange auf eine Unterlage "geklopft" (wodurch die Substanz im Zylinder zusammensackte), bis ein konstantes Volumen erhalten wurde. Auf diese Weise wurde die Klopfdichte erhalten.

## **2.4. Elektrochemische Untersuchungen**

Die elektrochemische Charakterisierung erfolgte mittels Zyklovoltammetrie und galvanostatischen Zyklierungen. Beide Meßarten wurden sowohl an Einzelelektroden als auch an Zellen angewandt. Bevor auf diese Meßmethoden eingegangen wird, werden zunächst die Basiselektroden, die Bezugselektrode, das Lösungsmittel-Elektrolyt-System und die Herstellung der Elektroden beschrieben.

### **2.4.1. Basiselektroden**

Als Basiselektroden wurden rußgefülltes Polypropylen (RPP), Grafoil<sup>®</sup> und Platinnetz verwendet.

Das RPP wurde nach einem, in dieser Abteilung entwickelten Verfahren durch Verkneten und Verpressen bei  $\vartheta = 210^{\circ}\text{C}$  einer Mischung bestehend aus 24 Gew.-% des Rußes Corax L (Degussa AG) und 76 Gew.-% Novolen 1120 HX<sup>®</sup> (Polypropylengranulat der BASF AG) hergestellt<sup>[122]</sup>. Die quadratischen Platten besaßen eine Fläche von  $A = 100 \text{ cm}^2$  und eine Dicke von  $d = 1 \text{ mm}$ , aus denen die benötigten Scheiben ausgestanzt wurden. Vor ihrem Einsatz wurden die RPP-Scheiben mit Isopropanol gereinigt. Der spez. Widerstand von RPP beträgt  $\rho = 18 \Omega \text{ cm}$ . RPP wurde ausschließlich als Basiselektrode für Versuche mit Dünnschichtelektroden verwendet.

Bei Grafoil<sup>®</sup> handelt es sich um ein kommerzielles Produkt der Firma UCC. Hierzu wird aus Naturgraphit (Flockengraphit) zunächst eine Intercalationsverbindung hergestellt, die dann thermisch (bei  $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ ) zersetzt wird. Die erhaltenen Flocken werden anschließend zu Folien verpresst. Aus diesem flexiblen Material wurden die Elektroden dann ausgeschnitten und ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt. Die Dicke der Elektroden betrug etwa 1 mm. Das Grafoil<sup>®</sup> diente als Standard-Basiselektrode zur Bestimmung der spez. Kapazität von Pellet-Elektroden.

Die Platin-Netze (256 Maschen pro  $\text{cm}^2$ , Drahtdicke 0,15 mm) wurden zur Reinigung mit einem Schwefelsäure ( $w = 98 \%$ )/Salpetersäure ( $w = 65 \%$ )-Gemisch im Volumenverhältnis  $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3$  zu 2:1 unter Erhitzen behandelt, anschließend

gründlich mit dest. Wasser gespült und im Trockenschrank bei  $\vartheta = 110^{\circ}\text{C}$  getrocknet. Zur Untersuchung wurden die Pellets (Kapitel 2.4.4.2) in einem gefalteten Platinnetz beidseitig kontaktiert. Das Netz mit den Pellet wurde noch in einem Rahmen aus Titan befestigt, der gleichzeitig als Stromableitung diente. Die Platinnetze kamen dann zum Einsatz, wenn Untersuchungen in Potentialbereiche mit relativ positiven Endpotential durchgeführt wurden, bei dem in Grafoil Intercalationsreaktionen auftreten.

### **2.4.2. Bezugselektrode**

Für alle Versuche bei denen das Elektrodenpotential gemessen/variirt wurde, wurde die Quecksilber-I-sulfatelektrode in 1 M Schwefelsäure als Bezugselektrode verwendet. Die Potentialbestimmende Reaktion lautet:



Das Gleichgewichtspotential beträgt 674 mV gegen die Standardwasserstoffelektrode (SHE). Alle sich auf diese Elektrode beziehenden Potentiale sind mit dem Index S versehen.

Die verwendeten Bezugselektroden wurden in regelmäßigen Abständen gegen eine Quecksilber-I-sulfatelektrode vermessen, die als interner Standard verwendet und nur für Vergleichsmessungen eingesetzt wurde. Dabei wurde eine Abweichung von maximal 5 mV toleriert.

### **2.4.3. Lösungsmittel-Elektrolyt-System**

Die elektrochemischen Untersuchungen wurde fast ausschließlich in 10 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (hergestellt aus 98 %ige  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , p.a. von J.T. Baker und dest.  $\text{H}_2\text{O}$ ) durchgeführt. Der Elektrolyt wurde vor allen wegen der optimalen Anionen-Konzentration gewählt. Tab. 2.1 gibt eine Übersicht über einige physikalische Eigenschaften des Elektrolyten.

Tab. 2.1: physikalische Eigenschaften von 10 M  $H_2SO_4$ 

$w_{H_2SO_4}$ [Gew.-%] <sup>[124]</sup>	63,8
$D_{20}$ [ $g\ cm^{-3}$ ] <sup>[124]</sup>	1,54
$\rho$ [ $\Omega\ cm$ ] <sup>[123]</sup>	0,291

### **2.4.4. Herstellung der Elektroden**

Die elektrochemischen Untersuchungen der Produkte erfolgte mittels zweier verschiedener Elektrodenarten: den Dünnschichtelektroden und den Elektroden in Pelletform. Erstere wurden angewandt um einen Überblick der an der Elektrode stattfindenden Reaktionen zu bekommen und den Bereich für den zweiten Elektrodentyp zu bestimmen, mit Hilfe dessen die Kapazität bestimmt wurde.

#### **2.4.4.1. Herstellung von Dünnschichtelektroden**

Die Dünnschichtelektroden mit RPP (rußgefüllten Polypropylen) als Basiselektrode eignen sich besonders zur Untersuchung in größeren Potentialbereichen als dies mit Basiselektroden aus Platin oder Grafoil möglich ist. Diese Möglichkeit ergibt sich aus der mittleren Überspannung von RPP gegenüber der Wasser- bzw. Sauerstoffentwicklung.

Die Herstellung der Elektroden erfolgte in der, in Abb. 2.7 dargestellten Pressform, mit einem Innendurchmesser von  $d = 17\ mm$ .

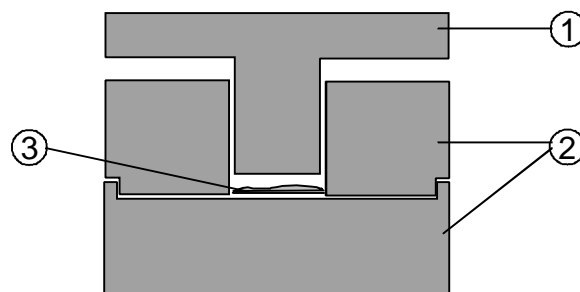


Abb. 2.7: Pressform zur Herstellung von Dünnschichten  
(1) oberer Stempel (2) Unterteil (3) RPP-Scheibe mit Substanz

Zur Aufpressung wurde im Unterteil der Pressform eine RPP-Scheibe mit einem Durchmesser von  $d = 16 \text{ mm}$  und einer Dicke von  $h = 1 \text{ mm}$  gelegt und mit  $\sim 100 \text{ mg}$  der zu untersuchenden Substanz bestreut. Anschließend wurde der auf  $90^\circ\text{C}$  aufgeheizte Stempel 5 Min mit einer Kraft von  $75 \text{ N}$  ( $373 \text{ MPa}$ ) auf die Scheibe gepresst.

Die Menge aufgepresster Substanz war dabei im wesentlichen von der Teilchengröße und der Härte der Substanz abhängig und lag zwischen  $1$  und  $5 \text{ mg cm}^{-2}$ .

#### **2.4.4.2. Herstellung von Pellets**

Zur Herstellung von Pellets wurde die zu untersuchende Substanz mit einer entsprechenden Menge einer wäßrigen PTFE-Suspension (59,9 Gew.-% PTFE, Erbslöh) vermischt, sodaß das Massenverhältnis Substanz : PTFE  $9 : 1$  betrug.

Die Mischung wurde im Trockenschrank bei  $110^\circ\text{C}$  entwässert und weiter über Nacht im Vakuumtrockenschrank ( $60^\circ\text{C}$ ,  $50 \text{ mbar}$ ) endgetrocknet.

Die so erhaltene Mischung wurde in der bereits in Abschn. 2.4.4.1 (Abb. 2.7) vorgestellten Pressform bei Raumtemperatur und einem Druck von  $p = 440 \text{ MPa}$  zu Pellets mit einem Durchmesser von  $d = 17 \text{ mm}$  verpresst. Durch Ausstanzen konnten daraus gegebenenfalls Pellets mit kleineren Durchmessern erhalten werden.

Aus den geometrischen Abmessungen der Pellets und der Masse wurde die Dichte der Pellets bestimmt.

#### **2.4.5. Elektrochemische Zellen**

Die elektrochemische Charakterisierung der Produkte erfolgte sowohl an Einzelelektroden mittels der Dreielektrodenanordnung, als auch in Zellen. Die hierfür verwendeten Zellen werden in den nächsten Kapiteln vorgestellt.

### 2.4.5.1. Einzelelektrodenmessungen

Die elektrochemische Untersuchung von Dünnschichtelektroden und Pellets erfolgte mittels der in Abb. 2.8 für das Beispiel der Vermessung eines Pellets dargestellten Zelle.

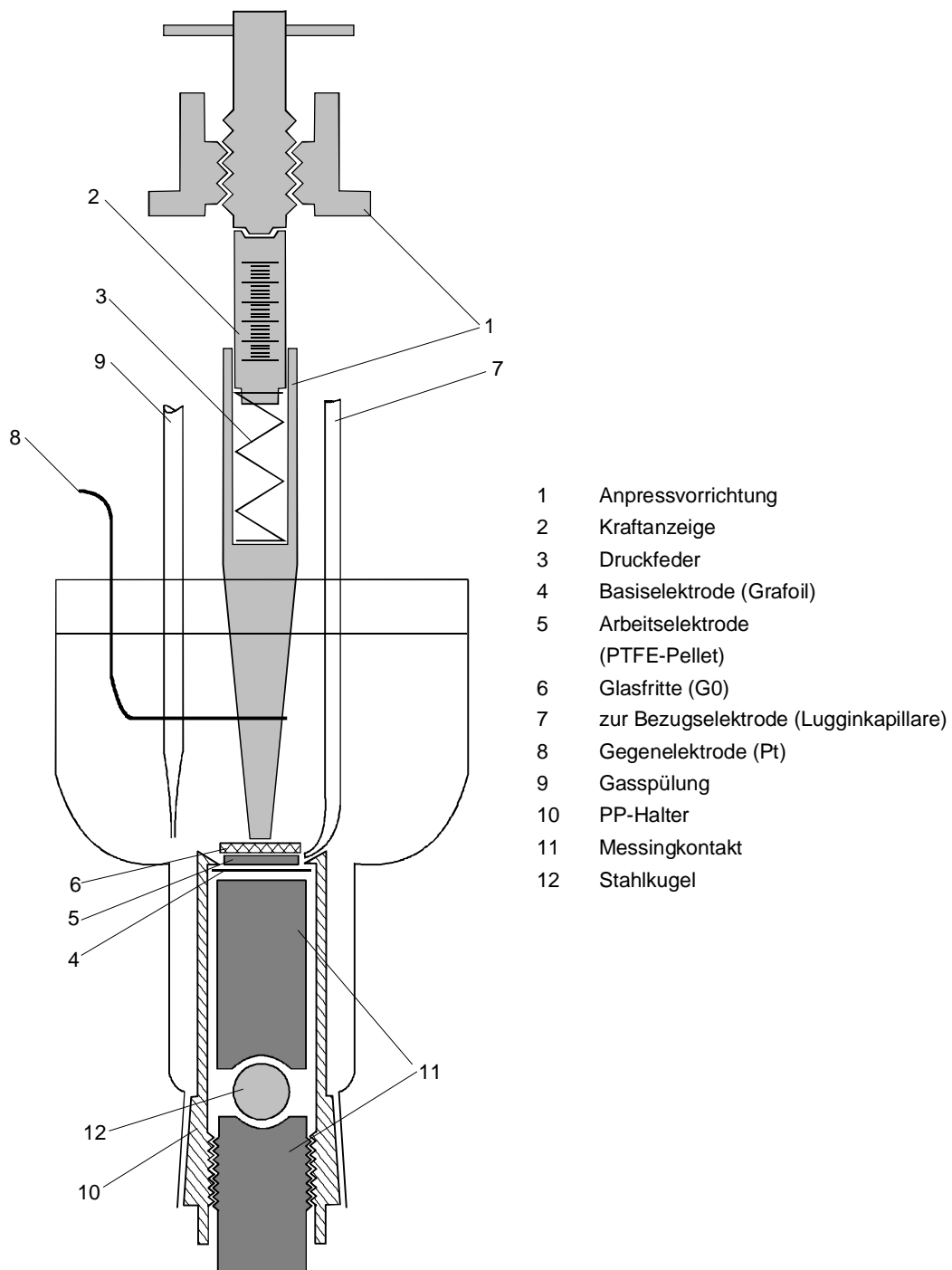


Abb. 2.8: Zelle zur Vermessung von Einzelelektroden am Beispiel der Vermessung eines Pellets



Das Pellet wurde mittels der Anpressvorrichtung auf die Basiselektrode (meist Grafoil®) gedrückt, um den Kontaktwiderstand zu minimieren. Der Anpressdruck betrug standardmäßig  $p = 0,2 \text{ MPa}$ . Zwischen Pellet und Anpressvorrichtung befand sich eine Glasfritte (G0), die dem Elektrolyten einen ungehinderten Zugang zum Pellet ermöglichte. Das Potential gegen die Bezugslektrode wurde mittels einer Luggin-Kapillare gemessen. Als Gegenelektrode wurde ein Platinblech verwendet. Während der Messung wurde ein leichter Gasstrom (Argon oder Stickstoff) durch den Elektrolyten geleitet. Das Elektrolytvolumen lag bei  $V \approx 100 \text{ ml}$ .

Die Vermessung von Dünnschichtelektroden erfolgte in einer leicht abgeänderten Form dieser Zelle. Die Anpressvorrichtung wurde ebenso wie die Glasfritte weggelassen und anstelle der Grafoilfolie mit dem Pellet wurde die Dünnschichtelektrode mit einem O-Ring (Viton) als Abdichtung in den Halter eingesetzt.

### **2.4.5.2. Zellversuche**

Abb. 2.9 und 2.10 zeigt die für Zellversuche benutzten Anordnungen (Zelle 1 bzw. Zelle 2). Die Elektroden bestanden aus vorkompaktierten Pellets (inkl. 10 % PTFE). In allen Fällen wurden symmetrische Anordnungen untersucht (gleiche Materialien und Massen für positive und negative Elektrode).

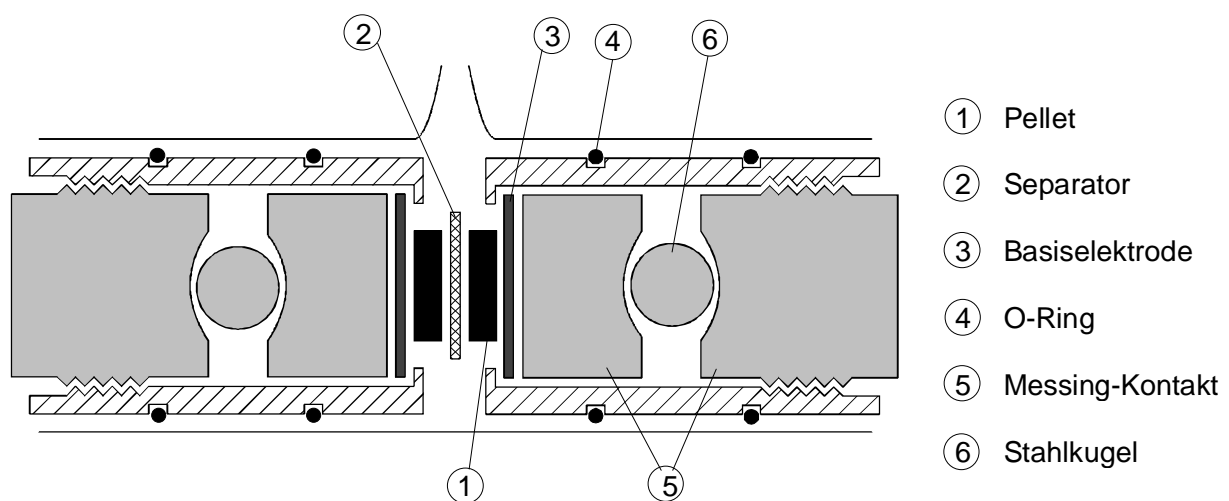


Abb. 2.9: Aufbau von Zelle 1

In Zelle 1 lag der Elektrolyt im Überschuß vor (~ 5 ml). Als Basiselektrode wurde Grafoil verwendet. Der Separator war Freudenberg Viledon FS 2108. Durch die Öffnung in der Mitte der Zelle bestand die Möglichkeit, die Einzelelektrodenpotentiale zu messen.

Neben der oben abgebildeten Zelle 1 kam eine Druckzelle zum Einsatz. Sie ist in Abb. 2.10 dargestellt. Durch Erhöhung des Drucks konnte der Kontaktwiderstand minimiert werden. Ein weiterer Vorteil dieser Zelle war die Reduzierung der Elektrolytmenge. Auf diese Weise war auch das Grafoil länger stabil, da es mit weniger Schwefelsäure in Kontakt kam und die Zelle so für Dauerversuche besser geeignet. Ein Elektrolytpuffer bestand in Form eines thixotropen Gels aus Schwefelsäure und Aerosil™ (Degussa AG), einer Form von SiO<sub>2</sub>. Das Gel wurde in einer dünnen Schicht auf die Pellets aufgetragen. Der Separator (Celgard™, Celanese AG) war seitlich mit der Grafoil-Basiselektrode mit UHU® Alleskleber verklebt. Die Messung der Einzelpotentiale erfolgte über eine lange, ausgezogene Luggin-Kapillare, die zwischen den beiden Separatoren positioniert war.

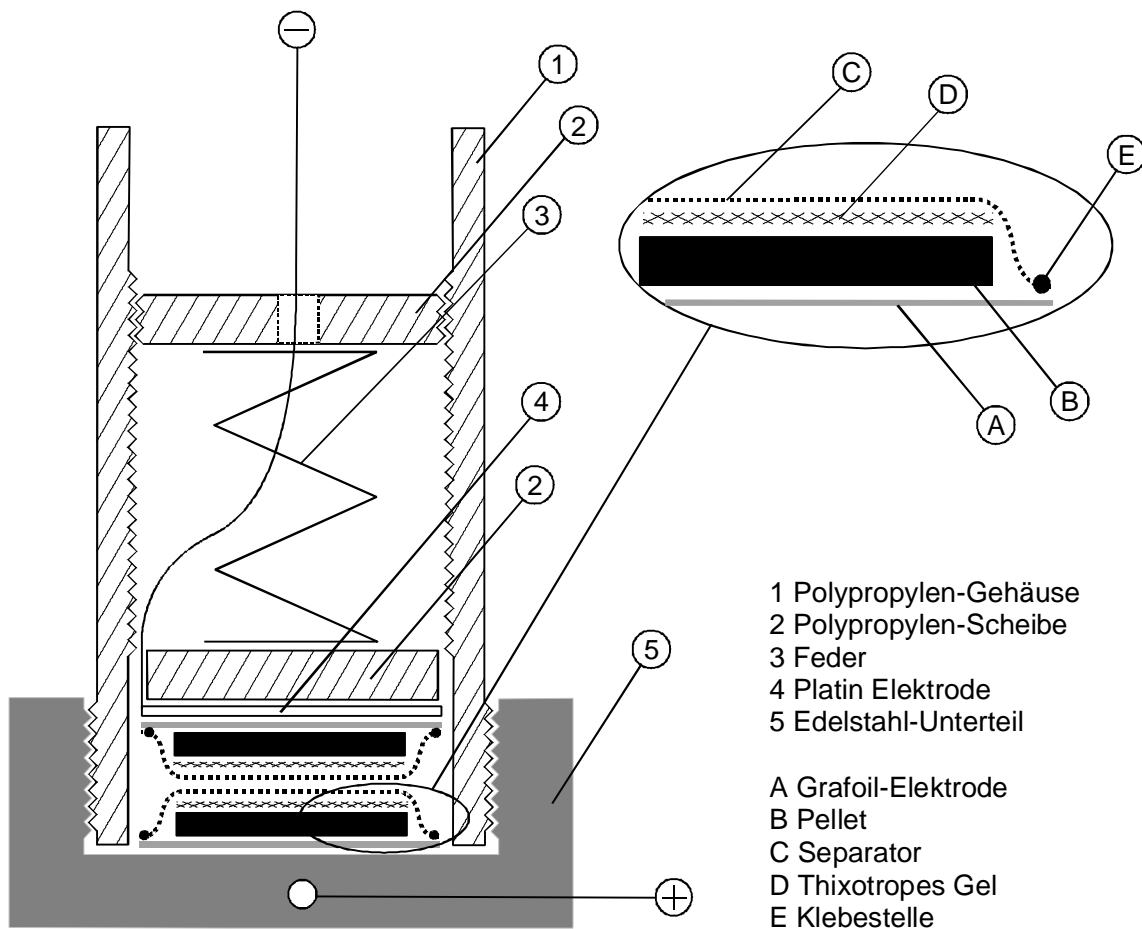


Abb. 2.10: Druckzelle (Zelle 2)

Die Zylisierung der Zellen erfolgte galvanostatisch. Teilweise wurde der Versuch unterbrochen, um ein ZV der Zelle aufzunehmen (siehe nächste Kapitel).

### **2.4.6. Messung von Zyklovoltammogrammen**

Beim Zyklovoltammogramm (ZV) wird das Potential einer Einzelelektrode bzw. die Spannung einer Zelle mit einer vorgegebenen, sogenannten Spannungsgeschwindigkeit  $v_s$  zwischen zwei vorgegebenen Werten variiert.

Die ZV's in dieser Arbeit wurden bis auf wenige Ausnahmen mit dem Potentiostaten *EG&G Princeton Applied Research Potentiostat/Galvanostat Model 273* aufgenommen. Gesteuert wurde der Potentiostat über einen Computer mit Intel 486 Prozessor. Die zugehörige Software "Echem" wurde in dieser Abteilung entwickelt. Jeder Zyklus wird dabei in 1000 Meßpunkte unterteilt. Am Ende eines jeden Zyklusses erfolgte automatisch eine kurze Unterbrechung (1 s), in der der Zyklus abgespeichert wurde. Aufgrund dieser Unterbrechung fällt der Strom an diesem Punkt leicht ab.

Im folgenden ist die Auswertung für die Messung an Einzelelektroden wiedergegeben. Die Auswertung der Messung an Zellen ist aber völlig analog. Hier sind lediglich die spez. Kapazität einer Einzelelektrode  $C_{s,1}$  durch die einer Zelle  $C_{s,C}$  zu ersetzen und es muß berücksichtigt werden, daß die Masse  $m$  dann die Summe der Masse von positiver und negativer Elektrode ist.

Die Auswertung erfolgte mit dem, ebenfalls in dieser Abteilung entwickelten Programm "CVA". Mit dieser Software wurde jeweils der anodische bzw. kathodische Teilzyklus separat integriert und so die ausgetauschte Ladung bestimmt. Die Berechnung der spez. Kapazität  $C_{s,1}$  erfolgte nach Gl. 2.3:

$$C_{s,1} = \frac{Q}{\Delta U \cdot m} \quad (\text{Gl. 2.3})$$

$\Delta U$  entspricht hierbei der Differenz zwischen positiven und negativen Umkehrpotential,  $Q$  der Ladung und  $m$  der Masse (ohne PTFE). Die bestimmte

Kapazität ist damit eine integrale Kapazität. Sie wurde für die Auftragung der Ergebnisse in Graphen und Diagrammen verwendet.

Bei Untersuchungen an Einzelelektroden wurde vom Ruhepotential ausgehend in positiver Richtung gestartet. Der anodische Teilzyklus wurde deshalb als Lade- und der kathodische als Entladezyklus bezeichnet. Das Verhältnis der Ladung des Entladezyklusses zur Ladung des Ladezyklusses ergab die Stromausbeute  $\alpha$ .

Zum besseren Vergleich der ZV's untereinander wurden die Ströme in die differenzielle spez. Kapazität  $C_{s,1}(U)$  mit Hilfe von Gl. 2.4 umgerechnet:

$$C_{s,1}(U) = \frac{I(U)}{m \cdot v_s} \quad (\text{Gl. 2.4})$$

$I(U)$  ist hierbei der Strom beim Potential  $U$ ,  $m$  die Masse (ohne PTFE) und  $v_s$  die Spannungsgeschwindigkeit.

Während der Messung der ZV's war in den meisten Fällen eine Entwicklung dahingehend beobachtbar, daß die spez. Kapazität mit steigender Zyklenzahl anstieg. Dies wird im wesentlichen auf die Anfangs unvollständige Durchdringung des Pellets mit Elektrolyt zurückgeführt und konnte durch vorheriges Einlegen des Pellets im Elektrolyten und anschließendem Evakuieren deutlich vermindert werden. Nach einigen Zyklen hatte die spez. Kapazität dann einen Wert erreicht, der sich in den folgenden Zyklen nur noch geringfügig änderte, bei einer Stromausbeute  $\alpha \geq 96\%$ . Aus diesem Grunde wurde der 10. Zyklus als Standardzyklus verwendet auf dem sich die in den Abbildungen dargestellten Werte und ZV's beziehen.

### **2.4.7. Messung von galvanostatischen Zyklisierkurven**

Bei galvanostatischen Zyklisierungen oder CCC (Constant Current Cycling) wird durch die zu untersuchende Elektrode oder Zelle ein konstanter Strom geleitet. Die Zyklisierung erfolgt dabei zwischen zwei vorgegebenen Potentialen bzw. Zellspannungen. Wird einer der beiden Werten erreicht, so wird der Strom umgekehrt bis zum Erreichen des jeweils anderen Werts, bei dem er dann wieder umgekehrt

wird usw. Normalerweise sind beide Ströme vom Betrag gleich groß, können prinzipiell aber auch unterschiedlich groß sein.

In der vorliegenden Arbeit erfolgte die Zyklisierung über eine Rechnergesteuerte Einheit. Als Stromgeber fungierte ein *Yokogawa 7651* und als Spannungsmesser ein *Hewlett Packard 34401 A*, die beide über eine IEEE-Karte von einem Computer mit Intel 286-Prozessor gesteuert wurden. Als Software wurde *Asystant GPIB Version 1.01* (Asyst Software Technologies Inc.) verwendet.

Abb. 2.11 zeigt schematisch den Verlauf der CCC-Kurve einer Einzelelektrode. Zyklisiert wurde zwischen negativen bzw. positiven Umkehrpotential  $U_{\text{neg.}}$  bzw.  $U_{\text{pos.}}$ . Der häufig zu beobachtende Spannungsabfall  $\Delta U$  an den Umkehrpotentialen ist hauptsächlich auf den ohmschen Widerstand der Elektrode und den Kontaktwiderstand zwischen Elektrode und Basiselektrode zurückzuführen.

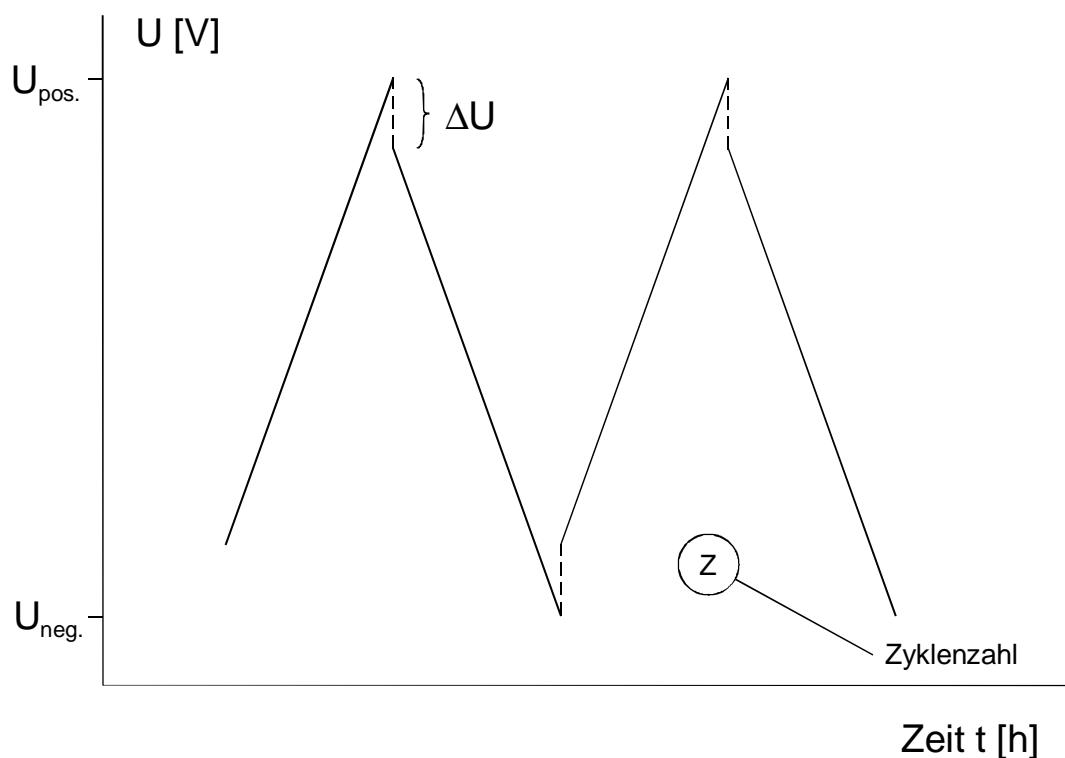


Abb. 2.11: Verlauf der CCC-Kurve einer Einzelelektrode (schematisch)

Die Angabe der Zyklenzahl erfolgte immer in der Weise, daß die Nummer zwischen dem anodischen und kathodischen Teilzyklus bei Einzelelektroden bzw. zwischen Lade- und Entladezyklus bei Zellen angebracht wurden.

Aus den Kurven wurde dann die spezifische (integrale) Kapazität für einen Teilzyklus nach Gl. 2.5 (hier am Beispiel einer Einzelelektrode) bestimmt.

$$C_{s,1} = \frac{I \cdot t}{(U_{\text{pos.}} - U_{\text{neg.}} - \Delta U) \cdot m} \quad (\text{Gl. 2.5})$$

Die Zeit  $t$  entspricht dabei der Zeit zwischen den zwei Umschaltpunkten für den entsprechenden Teilzyklus.

Die Berechnung der spez. Kapazität einer Zelle verläuft analog nur ist dann  $C_{s,1}$  durch  $C_{s,C}$  zu Ersetzen und  $m$  entspricht dann der Summe der Massen beider Elektroden.

Bei Messungen an Einzelelektroden wurde meist vom Ruhepotential ausgehend mit anodischen Strömen gestartet. Der anodische Teilzyklus wurde deshalb wieder als Lade- und der kathodische Teilzyklus als Enladezyklus bezeichnet. Die spezifische Kapazität wurde aus dem Entladezyklus bestimmt. Aus dem Verhältnis der Ladung vom Entlade- zu Ladezyklus wurde die Stromausbeute bestimmt.

### **2.4.8. Messung der Selbstentladung**

Die Messung der Selbstentladung wurde auf Einzelelektroden beschränkt. Das zu untersuchende Produkt wurde zunächst über Nacht galvanostatisch zyklisiert. Typische Zyklenzahlen lagen dabei im Bereich von 20-30 Zyklen. Nach dem Erreichen des oberen Umschaltpotentials wurde die Zyklisierung beendet und alle Kabel von der Zelle abgeklemmt. In festgelegten Zeitabständen wurde das Potential der Zelle über ein hochohmiges Multimeter gemessen. Die erste Messung erfolgte typischerweise nach einer Minute. Der Zeitabstand zwischen zwei Messungen wurde im Laufe des Versuchs immer weiter erhöht.

Zur Auswertung wurde der Potential/Zeit-Verlauf in halblogarithmischer Darstellung aufgetragen.

### **3. Ergebnisse**

Der Ergebnisteil läßt sich grob wie folgt gliedern. Im ersten Teil werden zunächst die Ergebnisse der Charakterisierung der Ausgangspolymere vorgestellt. Im Anschluß wird auf die Übersichtskurven der beiden Basiselektroden RPP und Grafoil eingegangen, sowie auf die, für die elektrochemische Charakterisierung wichtigen Parameter Anpressdruck und Teflonanteil. Bevor die Ergebnisse der Pyrolysen präsentiert werden, wird zunächst noch eine Kurzbezeichnung für die Produkte vorgestellt, die im wesentlichen aber nur in der Diskussion verwendet werden wird.

Die Resultate der Pyrolysen und die Charakterisierung der Produkte untergliedert sich in einen Teil über die Pyrolysen mit Co-Substanzen (chemische Aktivierung) und den Teil der Pyrolysen unter Aktivierung mit Reaktivgasen (physikalische Aktivierung).

Hierauf folgen abschließend die Ergebnisse der Zyklisierung von Zellen, die Untersuchung der elektrochemischen Aktivierung durch Variation des Zyklisierbereichs und einige Resultate zur Messung der Selbstentladung.

#### **3.1. Charakterisierung der Ausgangspolymere**

Die Charakterisierung der Ausgangspolymere erfolgte über Elementaranalyse, IR-Spektroskopie und Siebanalyse. Im Fall der Novolake sind zusätzlich die Ausbeuten der verschiedenen Chargen angegeben.

##### **3.1.1. Polyacrylnitril (PAN)**

Die Elementaranalyse des PAN (Dralon T) ergab eine Zusammensetzung von 67,3 Gew.-% Kohlenstoff, 5,7 Gew.-% Wasserstoff und 25,8 Gew.-% Stickstoff (Rest: 1,2 Gew.-%). Die theoretischen Werte (Zusammensetzung  $(C_3H_3N)_n$ ) betragen 67,9 Gew.-% Kohlenstoff, 5,7 Gew.-% Wasserstoff und 26,4 Gew.-% Stickstoff, und unterscheiden sich damit nur wenig von den gefundenen Werten. Es kann deshalb

von einer hohen Reinheit des PAN ausgegangen werden. Das IR-Spektrum ist in Abb. 3.1 dargestellt.

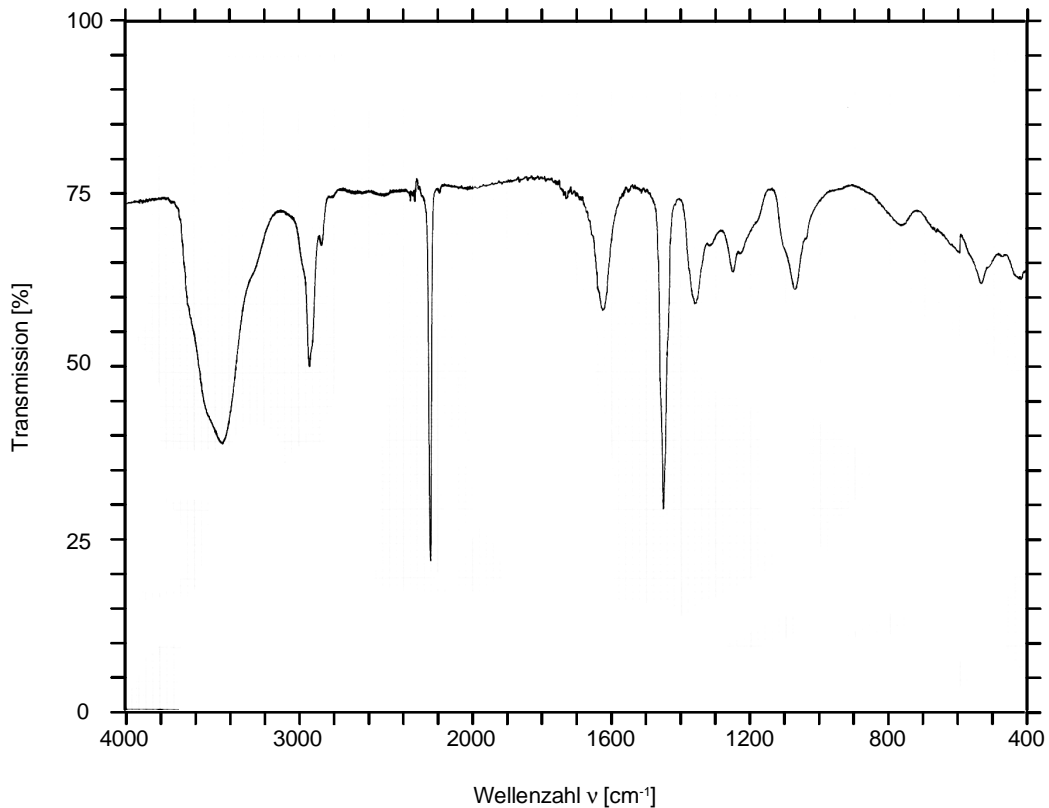


Abb. 3.1: IR-Spektrum von PAN (KBr-Pressling)

Im Spektrum zeigt sich zunächst durch den Peak bei  $\nu = 3400 \text{ cm}^{-1}$ , daß das KBr feucht war. Der Peak knapp unter  $\nu = 3000 \text{ cm}^{-1}$  ist auf die (C-H)-Valenzschwingung gesättigter Verbindungen zurückzuführen, die vom Grundgerüst des Polymers stammen. Die scharf ausgebildete, charakteristische Bande der (C $\equiv$ N)-Valenzschwingung ist bei  $\nu = 2240 \text{ cm}^{-1}$  beobachtbar. Bei  $\nu = 1620 \text{ cm}^{-1}$  tritt die (C-C)-Valenzschwingung auf. Der Bande bei  $\nu = 1450 \text{ cm}^{-1}$  ist der (C-H)-Deformationschwingung zuordnungsbar. Im darunterliegenden Fingerprintbereich treten die für das spezielle Polymer charakteristischen Banden auf, die nicht näher zugeordnet wurden. Das FTIR-Spektrum des unter Argon (mit und ohne  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) pyrolysierten Polymers ist in den Abbildungen 3.20 und 3.21 dargestellt. Das Ergebnis der Siebanalyse ist in Abb. 3.2 graphisch wiedergegeben.



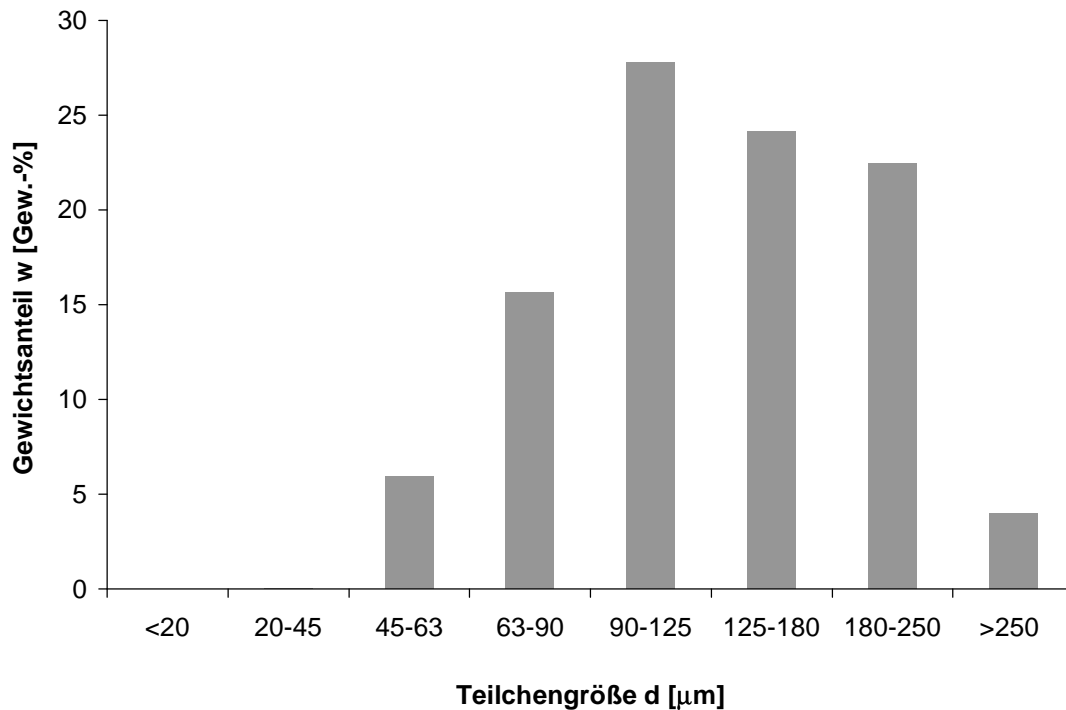


Abb. 3.2: Teilchengrößenverteilung von PAN

Mehr als 3/4 der Teilchen haben einen Durchmesser zwischen  $d = 90$  und  $250 \mu\text{m}$  und sind damit über einen relativ großen Bereich verteilt.

Die Schüttdichte des PAN lag bei  $0,18 \text{ g cm}^{-3}$ , die Klopfdichte bei  $0,28 \text{ g cm}^{-3}$ . Daneben wurde der Aschegehalt zu  $w < 0,1 \%$  bestimmt.

### 3.1.2. Novolak (unvernetzt)

Abb. 3.3 zeigt einen schematischen Strukturausschnitt des unvernetzten Novolaks, wie er aus dem anfänglich eingesetzten Phenol/Formaldehyd-Verhältnis zu erwarten ist.

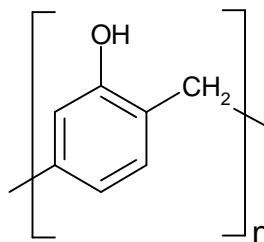


Abb. 3.3: schematischer Strukturausschnitt des unvernetzten Novolaks

In der Abbildung sind die Benzolringe über die ortho- und para-Position durch eine Methylenbrücke miteinander verknüpft. Allerdings besteht auch die Möglichkeit der Verknüpfung nur über ortho-Positionen. Die Summenformel der Struktureinheit beträgt  $C_7H_6O$ , die molare Masse  $M = 106,125 \text{ g mol}^{-1}$ . Dies entspricht einer theoretischen Zusammensetzung aus 79,2 Gew.-% Kohlenstoff, 5,7 Gew.-% Wasserstoff und 15,1 Gew.-% Sauerstoff.

Insgesamt wurden vom unvernetzten Novolak vier Chargen hergestellt. Die Ausbeuten mit den zugehörigen Elementaranalysen sind in Tab. 3.1 dargestellt.

Tab. 3.1.: Ausbeuten und Elementaranalysen von unvernetzten Novolak

Nr.	Ausbeute w [%]	w <sub>C</sub> [%]	w <sub>H</sub> [%]	w <sub>O</sub> [%]
1	86,8	76,0	5,8	18,2
2	84,5	76,5	5,9	17,6
3	83,7	-	-	-
4	88,0	75,2	5,8	19,0

Die Ausbeute w schwankt zwischen 84 und 88 %. Die Ursache der Schwankungen dürfte im letzten Schritt der Herstellung, der Trocknung im Vakuum liegen. Kleine Unterschiede im Vakuum bzw. der Temperatur und der Dauer können diese Abweichungen bewirken.

Der unvernetzte Novolak hat noch einen hohen Anteil wasserlöslicher Bestandteile. Zu deren Bestimmung wurden etwa 12 g Novolak in 250 ml dest.  $H_2O$  18 h bei Raumtemperatur gerührt, und die unlöslichen Bestandteile anschließend abgenutscht und im Vakuumtrockenschrank (50 mbar) bei  $60^\circ\text{C}$  getrocknet. Es ergab sich ein Anteil löslicher Bestandteile von  $w = 6,5 \%$ . Im wesentlichen dürfte es sich dabei um Phenol sowie niedermolekulare Bestandteile handeln.

Das vom unvernetzten Novolak (Charge Nr. 4) aufgenommene IR-Spektrum ist in der Abb. 3.4 dargestellt. Die Unterschiede in den Spektren der verschiedenen Chargen waren vernachlässigbar.

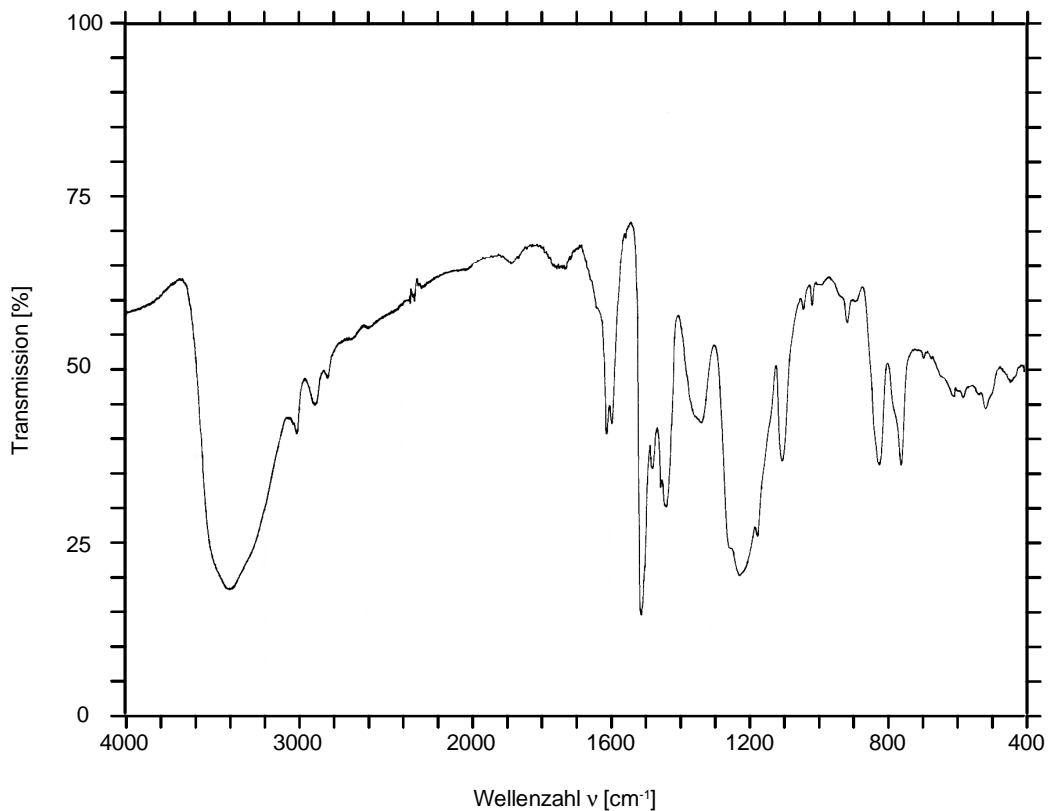


Abb. 3.4: IR-Spektrum des unvernetzten Novolaks (Charge Nr. 4)

Das breite bei  $\nu = 3400 \text{ cm}^{-1}$  auftretende Signal ist auf die (OH)-Valenzschwingung der Phenolgruppe zurückzuführen. Gefolgt wird diese Bande von der (C-H)-Valenzschwingung ungesättigter Gruppen am Aromaten, knapp über  $\nu = 3000 \text{ cm}^{-1}$  und gesättigter Gruppen, die direkt unter diesen Wert auftreten und auf die Methylenbrücken zurückzuführen sind. Der Bereich von  $\nu = 1400$  bis  $1600 \text{ cm}^{-1}$  wird beherrscht von den Deformationsschwingungen der (C=C)- und (C-H)-Bindungen. Zwischen  $\nu = 1100$  und  $1200 \text{ cm}^{-1}$  treten die Banden der (C-O)-Valenzschwingungen auf, wobei diese nicht nur auf die Phenoleinheit zurückzuführen ist, sondern auch auf eventuell vorhandene Ethergruppen, die bei der Herstellung in der Übergangsphase entstehen. Im gleichen Bereich treten auch (C-H)-Deformationsschwingungen aromatischer Verbindungen auf. Zum Vergleich sei auch auf das IR-Spektrum des vernetzten Novolaks in Abb. 3.7 hingewiesen.

Das Ergebnis der Siebanalyse wurde in Abb. 3.5 graphisch aufgetragen.

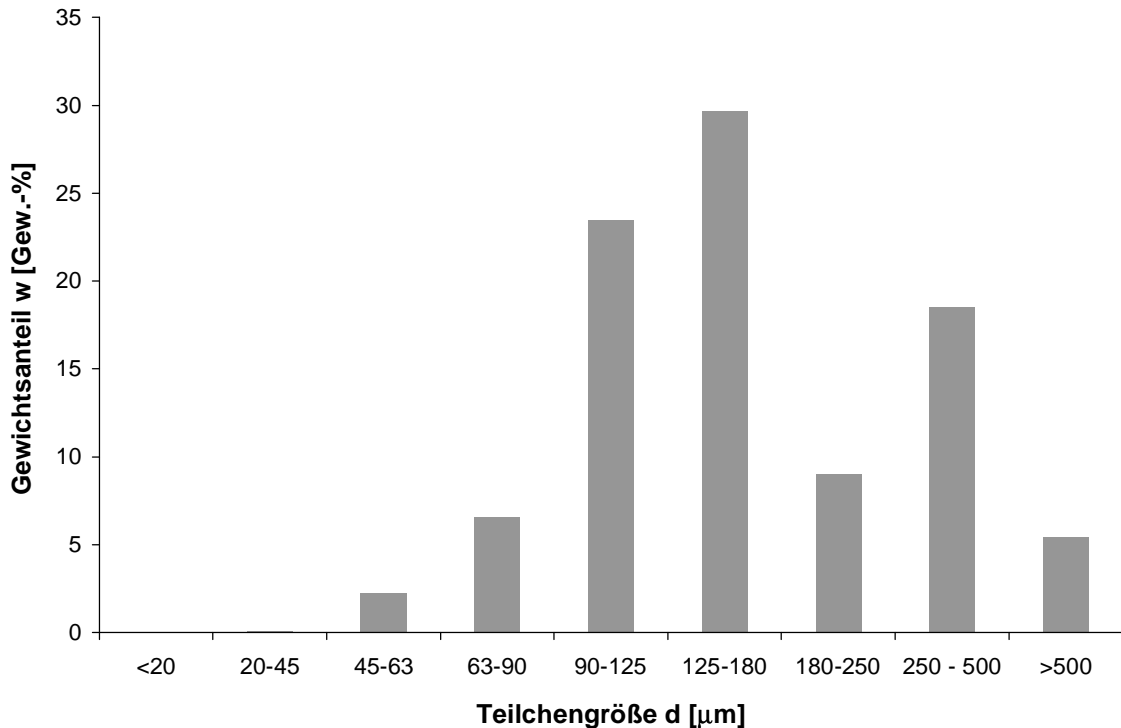


Abb. 3.5: Teilchengrößenverteilung von unvernetzten Novolak

Ähnlich wie beim PAN hat der größte Teil der Partikel einen Durchmesser zwischen 90 und 180  $\mu\text{m}$ . Daneben existiert allerdings noch eine weitere, relativ große Fraktion mit einem Durchmesser zwischen 250 und 500  $\mu\text{m}$ .

Die Schüttdichte vom unvernetzten Novolak betrug  $0,64 \text{ g cm}^{-3}$ , während die Klopfdichte bei  $0,83 \text{ g cm}^{-3}$  lag. Der Aschegehalt lag bei  $w < 0,1 \%$ .

### **3.1.3. Novolak (vernetzt)**

Bei vollständiger Vernetzung sollte der Novolak eine der Abb. 3.6 entsprechende Struktureinheit besitzen.

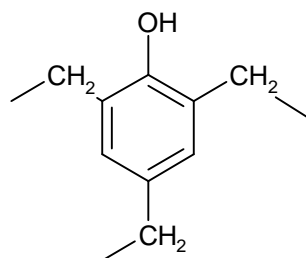


Abb. 3.6: Struktureinheit des vernetzten Novolaks

Da sich jede Methylenbrücke zwischen zwei Benzolringen aufteilt, lautet die Summenformel der Struktureinheit  $C_{7,5}H_6O$ , entsprechend einer molaren Masse von  $M = 112,13 \text{ g mol}^{-1}$ . Die Verbindung besitzt dann eine theoretische Zusammensetzung von 80,3 Gew.-% Kohlenstoff, 5,3 Gew.-% Wasserstoff und 14,3 Gew.-% Sauerstoff.

In Tabelle 3.2 sind die Ausbeuten der, nach der Vorschrift aus Kapitel 2.1.2.2 hergestellten, vernetzten Novolake zusammen mit deren Elementaranalyse wiedergegeben.

*Tab. 3.2: Ausbeuten und Elementaranalysen  
von vernetzten Novolak*

Nr.	Ausbeute w [%]	w <sub>C</sub> [%]	w <sub>H</sub> [%]	w <sub>O</sub> [%]
1	121,0	75,1	5,8	19,1
2	110,1	76,7	5,8	17,5
3	114,2	75,8	5,8	18,4
4	117,7	73,7	5,8	20,5
5	113,9	74,6	5,7	19,8
6	110,8	-	-	-

Da der Kohlenstoffgehalt deutlich unter dem theoretischen Wert liegt ist von einer nur unvollständigen Vernetzung auszugehen, weshalb auch die Ausbeuten über 100 % liegen.

Der Aschegehalt lag mit  $w = 0,15 \text{ %}$  geringfügig höher als beim unvernetzten Novolak.

Das IR-Spektrum eines vernetzten Novolaks (Nr. 2) ist in Abb. 3.7 dargestellt.

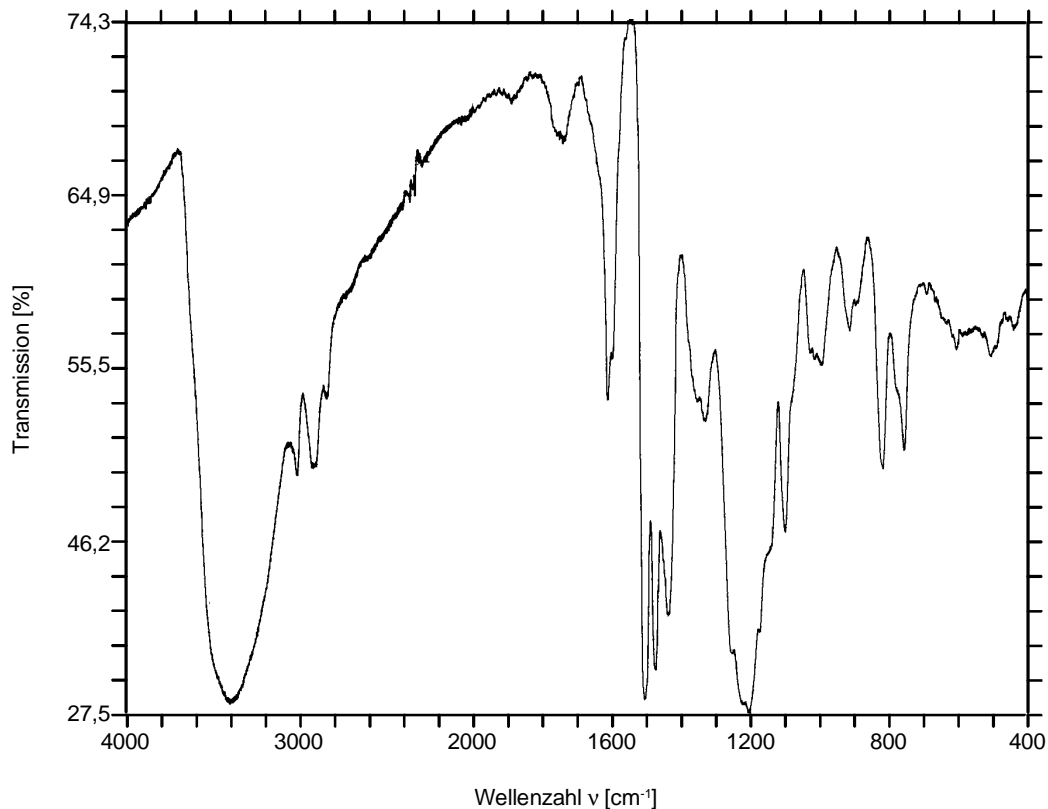


Abb. 3.7: IR-Spektrum vom vernetzten Novolak (Nr. 2)

Der breite Peak bei  $\nu = 3450 \text{ cm}^{-1}$  ist auf die OH-Gruppe am Benzolring zurückzuführen. Gefolgt wird dieser Peak von den Signalen der (C-H)-Deformationsschwingung aromatischer und aliphatischer Gruppen bei  $\nu = 3000$  bzw.  $2920 \text{ cm}^{-1}$ . Ein kleiner Peak bei  $\nu \approx 1800 \text{ cm}^{-1}$  deutet auf verbleibende Aldehydreste hin. Die Signale zwischen  $\nu = 1600$  und  $1400 \text{ cm}^{-1}$  sind im wesentlichen auf (C=C)-Deformationsschwingungen zurückzuführen. Um  $\nu = 1200 \text{ cm}^{-1}$  tritt die (C-O)-Valenzschwingung auf. Unterhalb  $\nu = 900 \text{ cm}^{-1}$ , im Fingerprintbereich, erscheinen die Signale von (C=C)- und (C-H)-Deformationsschwingungen. Eine genaue Zuordnung war hier nicht möglich.

Insgesamt bleibt zu vermerken, daß sich die IR-Spektren der unterschiedlichen Chargen nur geringfügig unterscheiden.

Das IR-Spektrum des vernetzten Novolaks gleicht wie zu erwarten stark dem des unernetzten Novolaks, das in Abb. 3.4 dargestellt ist.

Abb. 3.8 gibt das Ergebnis der Siebanalyse vom vernetzten Novolak graphisch wieder.

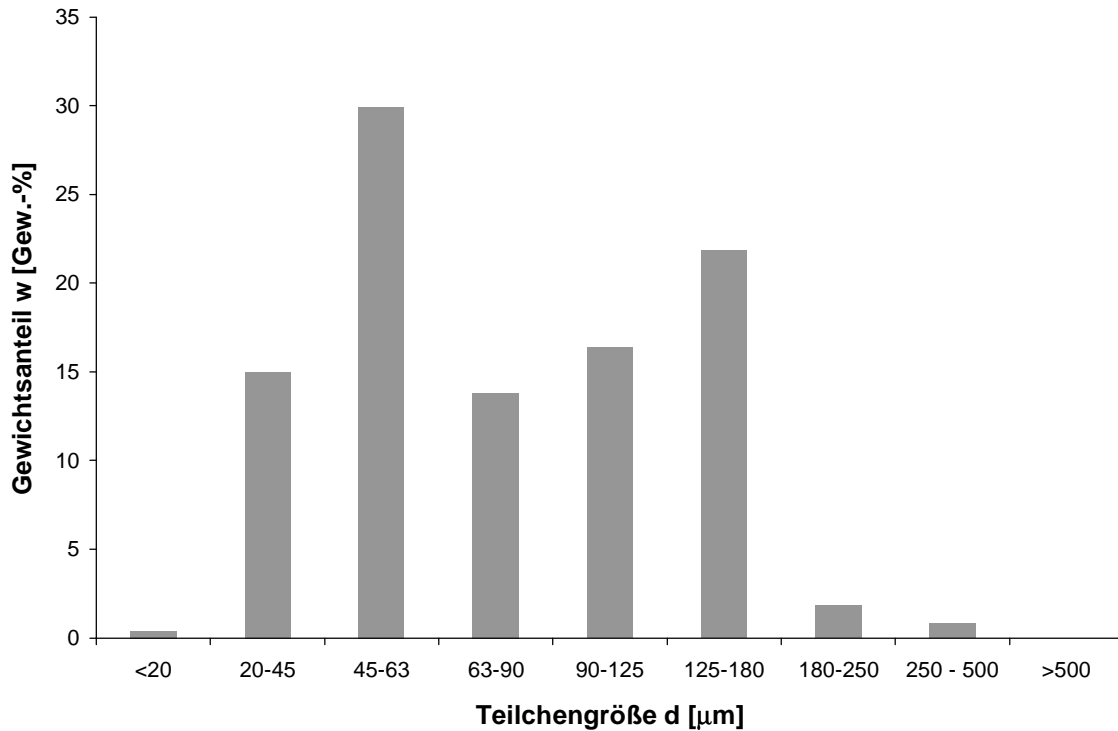


Abb. 3.8: Teilchengrößenverteilung von vernetzten Novolak

Beim vernetzten Novolak sind die Durchmesser der Partikel relativ homogen über den Bereich von 20 bis 180  $\mu\text{m}$  verteilt. Lediglich die Fraktion von 45 bis 63  $\mu\text{m}$  sticht aus der Gesamtverteilung hervor.

Die Schütt- bzw. Klopfdichte des vernetzten Novolaks wurde zu 0,48 bzw. 0,79  $\text{g cm}^{-3}$  bestimmt.

### **3.2. Basiselektroden**

Als Basiselektroden wurden RPP, Grafoil und vereinzelt auch Platin verwendet. Grafoil eignet sich besonders wegen seiner guten elektrischen Leitfähigkeit und dem geringen Kontaktwiderstand zu den untersuchten Materialien. Der Nachteil von Grafoil liegt aber im, aufgrund der bei positiveren Potentialen auftretenden Intercalation von Hydrogensulfationen, eingeschränkten Potentialbereich.

Dagegen ist die elektrische Leitfähigkeit von RPP ( $\kappa = 0,06 \text{ S cm}^{-1}$ ) zwar deutlich geringer und der Kontaktwiderstand höher, allerdings bietet es die Möglichkeit, Versuche über einen größeren Potentialbereich durchzuführen.

Platin wurde als Basiselektrode verwendet, wenn in einem Potentialbereich zyklisiert werden sollte, in dem Grafoil aufgrund der Intercalation nicht verwendet werden konnte und gleichzeitig ein geringerer Kontaktwiderstand als bei RPP erforderlich war.

Die Abbildung 3.9 zeigt zunächst das ZV von Grafoil im eingeschränkten Potentialbereich ( $U_S = -0,5$  bis  $+0,5$  V), der auch zur Charakterisierung der hergestellten Produkte verwendet wurde.

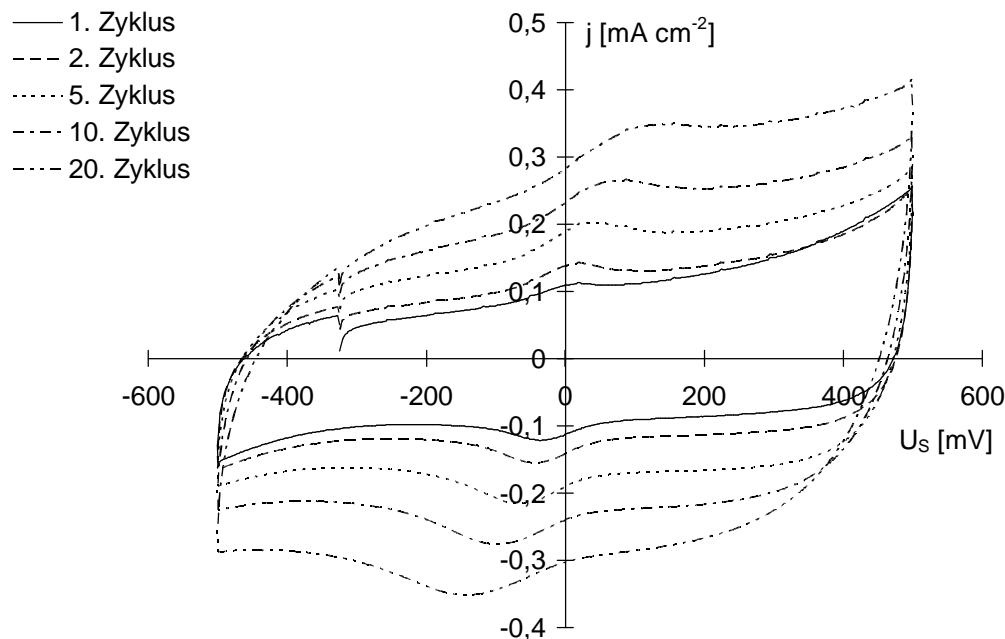


Abb. 3.9: Übersichtskurve von Grafoil in  $10\text{ M H}_2\text{SO}_4$   
 $A=5,31\text{ cm}^2$ ,  $v_S=2\text{ mV s}^{-1}$

Zwar ist hier eine Formierung zu beobachten, die Ströme sind aber relativ gering. Durch Integration der Stromdichte nach der Zeit wird für den 10. kathodischen Zyklus eine Ladung von  $104\text{ mC cm}^{-2}$  gefunden. Bei einer für die Charakterisierung verwendeten Basiselektrode mit einer Fläche von  $0,79\text{ cm}^2$  ( $d = 1,0\text{ cm}$ ) und einer typischen Masse der Elektrode von  $\sim 50\text{ mg}$  würde dies einer Kapazität von etwa  $2\text{ F g}^{-1}$  entsprechen.

Zum Vergleich ist in Abb. 3.10 ein ZV im erweiterten Potentialbereich aufgenommen worden, bei dem deutlich die Intercalation von Hydrogensulfationen zu erkennen ist. Die Intercalation beginnt bei einem Potential von  $U_S \approx 0,6\text{ V}$ .



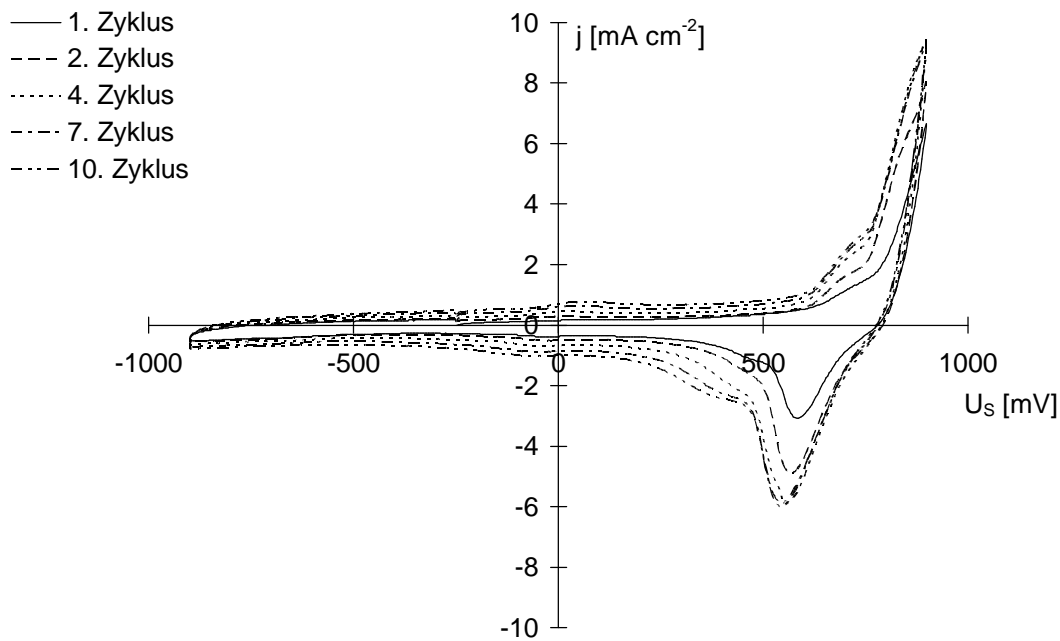


Abb. 3.10: Übersichtskurve von Grafoil in 10 M  $H_2SO_4$   
 $A=5,31 \text{ cm}^2$ ,  $v_s=2 \text{ mV s}^{-1}$

Auch hier ist eine deutliche Formierung zu beobachten. Während der Intercalation bzw. Desertion quillt das Grafoil, was auch schließlich dazu führt, daß das Material undicht wird.

Im Gegensatz zu Grafoil ist bei RPP, aufgrund der hohen Überspannungen ein viel größerer Potentialbereich von fast 3 V nutzbar. Der große Nachteil liegt aber in dem sehr hohen Kontaktwiderstand zu den meisten Materialien begründet. Das RPP wurde deshalb ausschließlich für Untersuchungen an Dünnschichten verwendet, wo die Ströme aufgrund der geringen Masse der aktiven Materialien relativ gering sind.

Abb 3.11 zeigt eine Übersichtskurve von RPP in 10 M  $H_2SO_4$  mit  $v_s = 10 \text{ mV s}^{-1}$  im Potentialbereich von  $U_s = -1,5$  bis  $+1,5 \text{ V}$ .

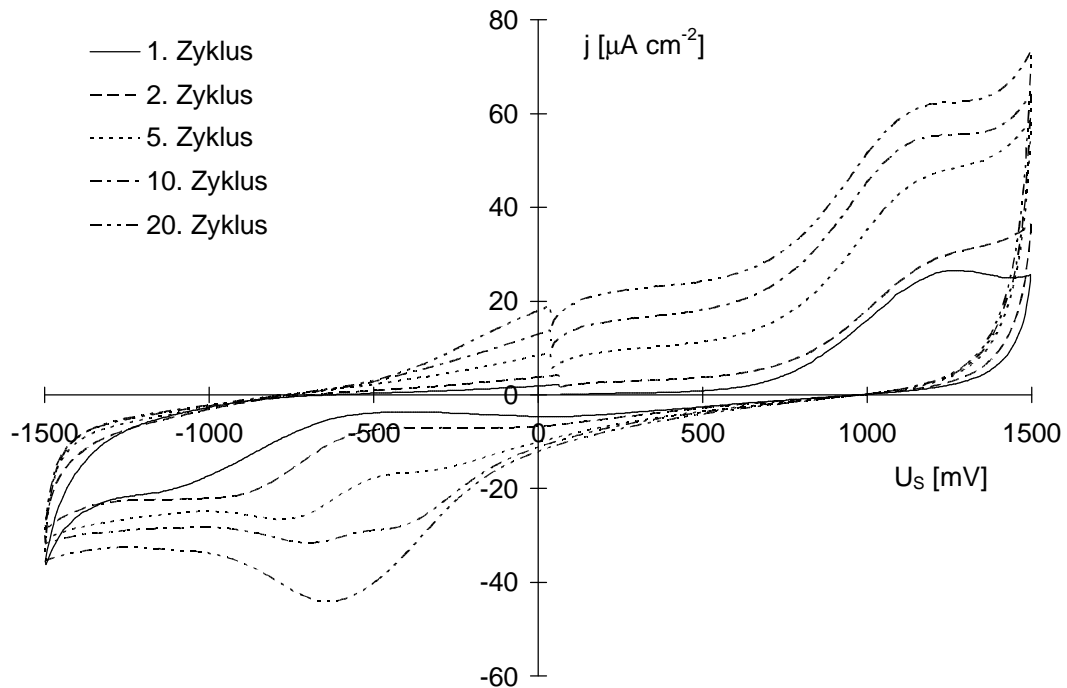


Abb. 3.11: Übersichtskurve von RPP  
 $A = 5,31 \text{ cm}^2$ ,  $10 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ,  $v_s = 10 \text{ mV s}^{-1}$

Trotz des großen Zyklisierbereich und der relativ hohen Spannungsgeschwindigkeit fließen nur sehr geringe Ströme von  $j < 100 \mu\text{A cm}^{-2}$  und erst nahe den Umkehrpotentialen läßt sich ein leichter Anstieg der Ströme beobachten.

Um den Einfluß des Kontaktwiderstandes Basiselektrode/Pellet zu verdeutlichen, wurden ZV's von Pellets auf Grafoil, RPP und modifizierten RPP als Basiselektrode aufgenommen. Die Modifizierung erfolgte auf zwei Arten: Zum einen wurde mit Grafoil auf dem RPP eine dünne Schicht aufgerieben, zum anderen wurde eine dünne Schicht des aktiven Materials, aus dem auch das Pellet bestand, aufgespresst. Die zugehörigen ZV's sind in Abb. 3.12 dargestellt. Die Versuche wurden mit dem Produkt der Pyrolyse von PAN mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  im Massenverhältnis 1:2 bei  $\vartheta = 700^\circ\text{C}$  (4 h) durchgeführt (siehe Kapitel 3.4.1.1).

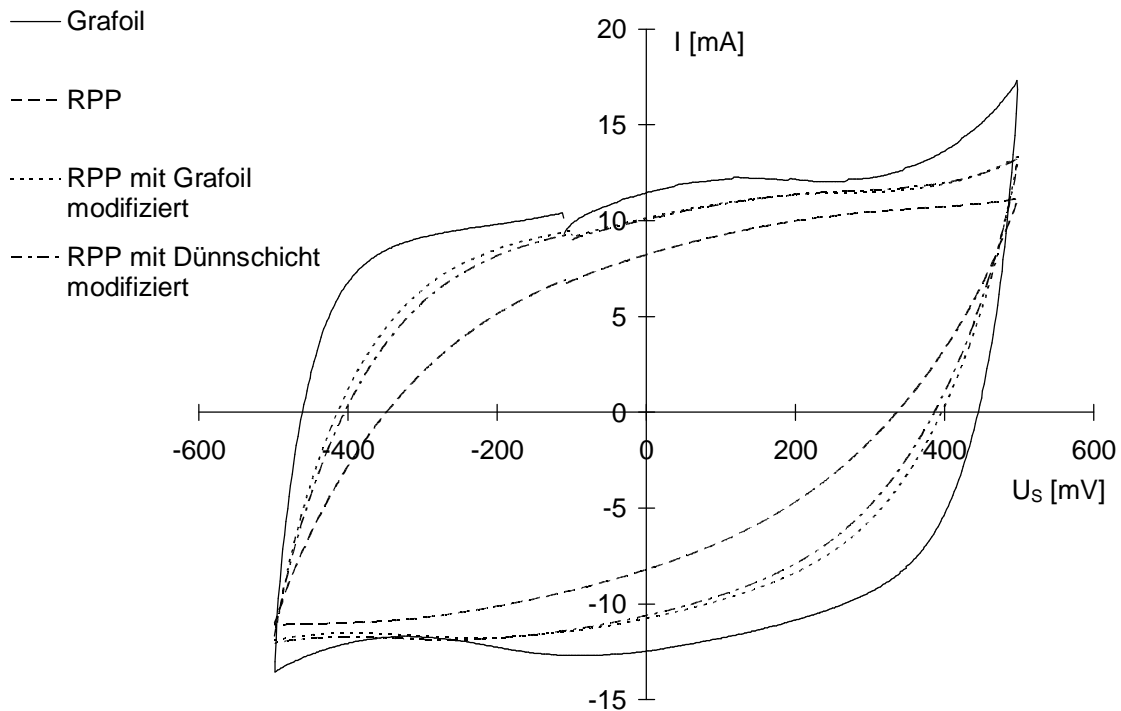


Abb. 3.12: Variation der Basiselektroden  
 $m \approx 24 \text{ mg}$ ,  $10 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ,  $v_s = 2,0 \text{ mV s}^{-1}$

Aus Abb. 3.12 wird deutlich, daß Grafoil sich am besten als Basis für die Untersuchungen an Pellet-Elektroden eignet, RPP am schlechtesten. Im ersten Fall wurde eine Kapazität von  $265 \text{ F g}^{-1}$ , im letzteren nur  $172 \text{ F g}^{-1}$  gefunden. Die Modifizierung des RPP mit Grafoil bzw. der Dünnschicht führt zwar zu einer deutlichen Verbesserung ( $213$  bzw.  $216 \text{ F g}^{-1}$ ), allerdings sind die Ergebnisse immer noch schlechter als mit Grafoil.

### 3.2.1. Variation des Anpressdrucks

Ein weiterer wichtiger Parameter ist neben der Art der Basiselektrode, der Druck mit dem das Pellet auf die Basiselektrode gepresst wird, da er einen hohen Einfluß auf den Kontaktwiderstand hat. Aus diesem Grund wurde eine Versuchsreihe durchgeführt, in der der Anpressdruck eines Pellets auf Grafoil variiert wurde. Die Proben wurden mittels CCC vermessen. In Abb. 3.13 ist der Verlauf der spez. Kapazität mit der Zyklenzahl dargestellt. Die Pellets bestanden aus dem Produkt der

Pyrolyse von unvernetzten Novolak mit  $\text{CaCO}_3$  im Massenverhältnis 1:2 bei  $\vartheta = 700^\circ\text{C}$  (4 h).

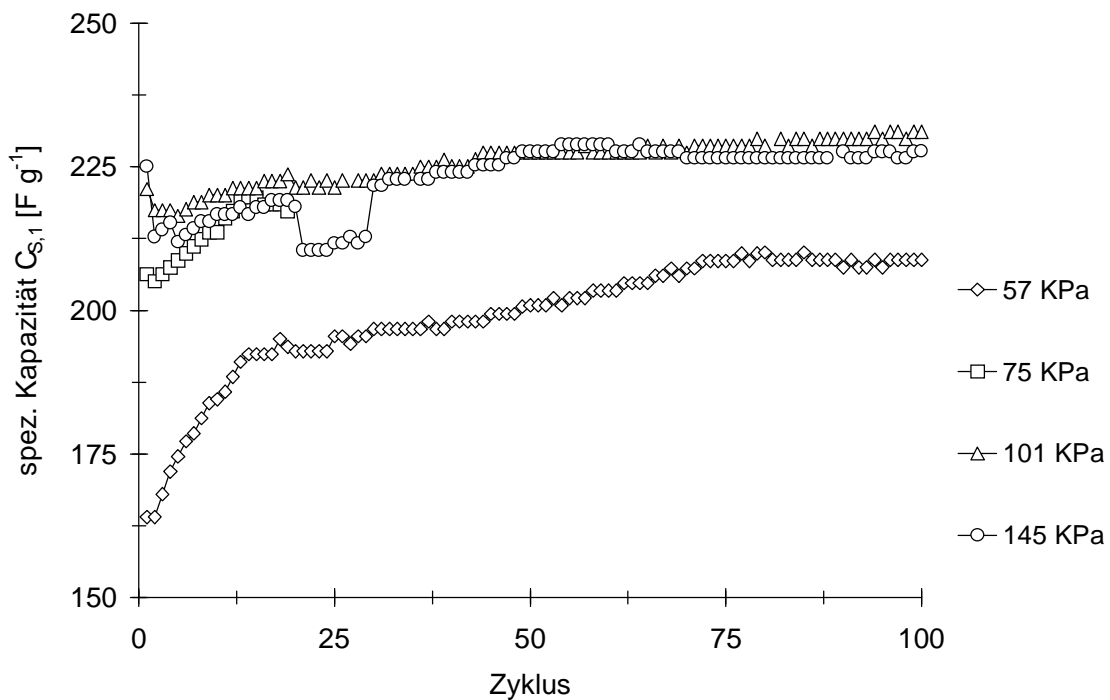


Abb. 3.13: Variation des Anpressdruckes  
( $m \approx 120$  mg,  $A = 2,27$  cm<sup>2</sup>,  $I \approx 30$  mA,  $10$  M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ZB:  $-0,50$  bis  $+0,50$  V<sub>S</sub>)

Aus Abb. 3.13 wird ersichtlich, daß bei einem zu kleinen Anpressdruck eine zu niedrige Kapazität gefunden wird. Die Ursache liegt im größeren Spannungsabfall an den Umkehrpotentialen begründet, sodaß nicht der gesamte Potentialbereich ausgenutzt wird. In Tabelle 3.3 ist deshalb zum Vergleich der Spannungsabfall des 20. Zyklus angegeben, der zu entnehmen ist, wie der Spannungsabfall mit sinkenden Druck ansteigt.

Tab. 3.3: Druckabhängigkeit des Spannungsabfalls  
(20. Zyklus)

Anpressdruck p [KPa]	Spannungsabfall [mV]
57	70
75	50
101	40
145	45

In allen darauf folgenden Versuchen wurde deshalb mit einem Anpressdruck von 200 KPa (2 bar) gearbeitet.

### 3.2.2. Variation des Teflonanteils

Um den Einfluß des Teflonanteils zu zeigen wurde die Kapazität von Pellets des Pyrolyseprodukts aus Novolak (unvernetzt) und  $\text{CaCO}_3$  (Massenverhältnis 1/2) bei  $700^\circ\text{C}$  und 4 h (siehe Abschnitt 3.4.2.2) mit einem Teflongehalt von 2, 5 und 10 Gew.-% durch galvanostatische Zyklisierung im Bereich von  $U_S = -0,5$  bis  $+0,5$  V bestimmt. Das Ergebnis der Zyklisierung ist in Abb. 3.14 zu sehen.

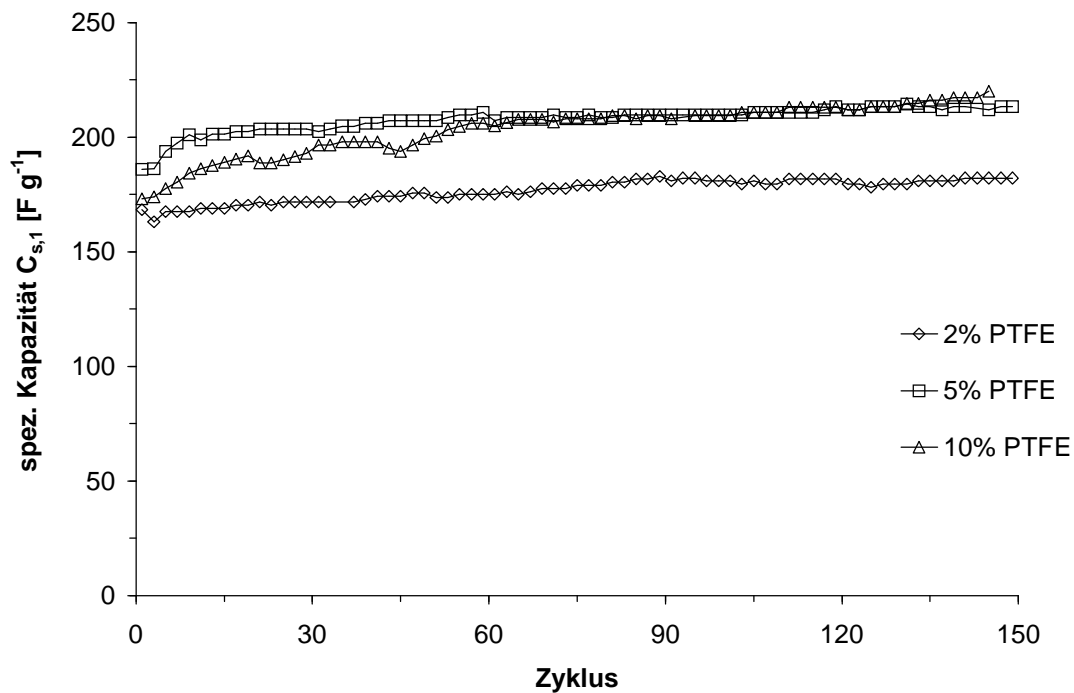


Abb. 3.14: Variation des Teflonanteils

( $m \approx 200$  mg,  $10$  M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $I = 50$  mA, Basiselektrode Grafoil)

Zwischen den Versuchen mit einem Teflongehalt von 5 bzw. 10 Gew.-% PTFE besteht nur in der Anfangsphase ein geringer Unterschied. Bei einer Zyklenzahl  $Z > 60$  ist keine Abweichung mehr festzustellen.

Dagegen liegt die Kapazität des Pellets mit einem Gewichtsanteil von nur 2 Gew.-% PTFE um rd. 15 % unter denen der anderen Pellets. Bei diesen Versuch war allerdings auch der Spannungsabfall mit  $\sim 140$  mV höher im Vergleich zu anderen Versuchen ( $\sim 100$  mV). Der insgesamt relativ hohe Spannungsabfall ist hauptsächlich auf den hohen Widerstand des Produkts ( $\rho = 0,35 \Omega \text{ cm}$ ) zurückzuführen.

Die mechanische Stabilität aller Pellets war trotz des Unterschiedes in der PTFE-Konzentration viel höher als bei Rußpellets.

Für alle folgenden Versuche wurde immer eine PTFE-Konzentration von  $w = 10 \%$  verwendet.

### **3.3. Bezeichnung der Pyrolyseprodukte**

Die Kennzeichnung der Pyrolyseprodukte setzt sich aus einem Buchstaben- und Zahlencode zusammen:

Der 1. Buchstabe gibt an in welchem Ofen das Produkt hergestellt wurde. Es liegen die folgenden drei Varianten vor.

D	Drehrohrföfen
F	Festbettöfen
W	Wirbelbettzelle

Beim Festbettöfen wurde der Buchstabe z.T. durch einen anderen Buchstaben ersetzt, der die verwendete Atmosphäre kennzeichnet (A für Argon oder L für Luft/Argon).

Gefolgt wird dieser Buchstabe von einem weiteren, der für das eingesetzte Material steht. Hier liegen folgende vier Möglichkeiten vor:

F	P-Novolak
N	Novolak (unvernetzt)
P	PAN (Dralon T)
S	Novolak (vernetzt)

Das P-Novolak entspricht dabei dem bei  $\vartheta = 900^{\circ}\text{C}$  und  $t = 4 \text{ h}$  im Festbettöfen durch Pyrolyse von vernetzten Novolak hergestellten Produkt.

Der nächste Buchstabe gibt die Co-Substanz bzw. das Aktivierungsgas an:

B	Bariumcarbonat ( $\text{BaCO}_3$ )
---	------------------------------------

C	Corax-L (Ruß)
C	Kohlendioxid (CO <sub>2</sub> )
E	Ensaco E 52 MM (Ruß)
K	Calciumcarbonat (CaCO <sub>3</sub> )
S	Natriumcarbonat (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )
W	Wasser (H <sub>2</sub> O)

Der Buchstabe C ist zwar doppelt besetzt, da aber Corax-L nur im Zusammenhang mit der Pyrolyse im Festbettofen, und Kohlendioxid nur in Verbindung mit der Wirbelbettzelle bzw. dem Drehrohrföfen verwendet wird besteht keine Verwechslungsgefahr.

Dieser Buchstabe wird gefolgt von einer Zahlenkombination die das Mischungsverhältnis Polymer/Co-Substanz bzw. den Volumenanteil des Aktivierungsgases beschreibt. Wurde mit Co-Substanz pyrolysiert so folgen zwei Zahlen die das Massenverhältnis Polymer/Co-Substanz angeben. Eine 12 bedeutet z.B. ein Massenverhältnis Polymer/Co-Substanz von 1/2. Wurde mit Wasser aktiviert folgt der Buchstabenkombination die Temperatur, bei der das Inertgas mit Wasser gesättigt wurde. Erfolgte die Sättigung bei Raumtemperatur so folgt anstelle der Temperatur die Abkürzung RT für Raumtemperatur. Bei Aktivierung mit Kohlendioxid folgt der Buchstabenkombination der mit zehn multiplizierte Volumenanteil des Aktivierungsgases im Inertgas (z.B. 1000 für 100 Vol.-% CO<sub>2</sub>).

Wurde ohne Co-Substanz bzw. ohne Gasaktivierung, also nur unter Inertgas pyrolysiert, folgt auf den ersten beiden Buchstaben ein drei-Buchstabencode der die eingesetzte Polymerart kennzeichnet

PAN	Polyacrylnitril
NOV	Novolak

An das so erhaltene Acronym wird noch die Pyrolysetemperatur und Pyrolysedauer angehängt.

Die Bezeichnung APS12 700<sup>o</sup>C (4 h) steht demnach z.B. für das Produkt der Pyrolyse einer PAN/Natriumcarbonat-Mischung im Verhältnis 1/2 bei 700<sup>o</sup>C und einer Dauer von 4 h unter Argon.

### **3.4. Pyrolyse von Polymeren mit Co-Substanzen**

Alle Versuche mit Co-Substanz wurden im Festbettofen durchgeführt. Als Co-Substanzen wurden Carbonate von Elementen der 1. und 2. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente und Ruße eingesetzt.

#### **3.4.1. Pyrolyse mit $\text{Na}_2\text{CO}_3$ als Co-Substanz**

Der Einfluß von Natriumcarbonat auf die Pyrolyse von Polymeren wurde mit PAN und dem unvernetzten Novolak untersucht.

Die Schüttdichte des verwendeten  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Riedel-de Haën, p.A., wasserfrei, min. 99,5 %) betrug  $1,02 \text{ g cm}^{-3}$ , während die Klopfdichte bei  $1,45 \text{ g cm}^{-3}$  lag.

##### **3.4.1.1. Pyrolyse von PAN mit $\text{Na}_2\text{CO}_3$**

Bei der Verwendung von Natriumcarbonat als Co-Substanz sind zwei Parameter von entscheidender Bedeutung. Zum einen ist dies die Konzentration, zum anderen die Temperatur. Der Unterschied zwischen den beiden untersuchten Atmosphären (Ar bzw. Luft/Ar, siehe nächstes Kapitel) ist dagegen relativ gering. Zum Herauslösen des Natriumcarbonats nach der Pyrolyse wurde der Rückstand 1,5 h in dest. Wasser unter leichtem Sieden erhitzt. Das Produkt wurde über einen Glasfiltertiegel (G3) abgenutscht und bei  $110^\circ\text{C}$  für mindestens 12 h getrocknet.

###### **3.4.1.1.1. Variation des $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Anteils**

Der Soda-Anteil in der Ausgangsmischung PAN/ $\text{Na}_2\text{CO}_3$  hat einen großen Einfluß auf die Eigenschaften der resultierenden Produkte. Aus Abb. 3.15 geht die Abhängigkeit der Pyrolyseausbeute vom Soda-Anteil hervor. Untersucht worden war



die Konzentrationsabhängigkeit bei  $\vartheta_{\text{Pyr}} = 700^{\circ}\text{C}$  (Pyrolysedauer  $t_{\text{Pyr}} = 4 \text{ h}$ ), wobei in zwei verschiedenen Atmosphären pyrolysiert wurde. Im ersten Fall wurde die Pyrolyse komplett unter Argon ( $200 \text{ ml min}^{-1}$ ) durchgeführt, im zweiten wurde bis  $400^{\circ}\text{C}$  in synthetischer Luft ( $50 \text{ ml min}^{-1}$ , 79 Vol.-%  $\text{N}_2$  und 21 Vol.-%  $\text{O}_2$ ) erhitzt und von dieser Temperatur ausgehend, unter Argon ( $200 \text{ ml min}^{-1}$ ) weiter pyrolysiert. Die Aufheizrate betrug immer  $2^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

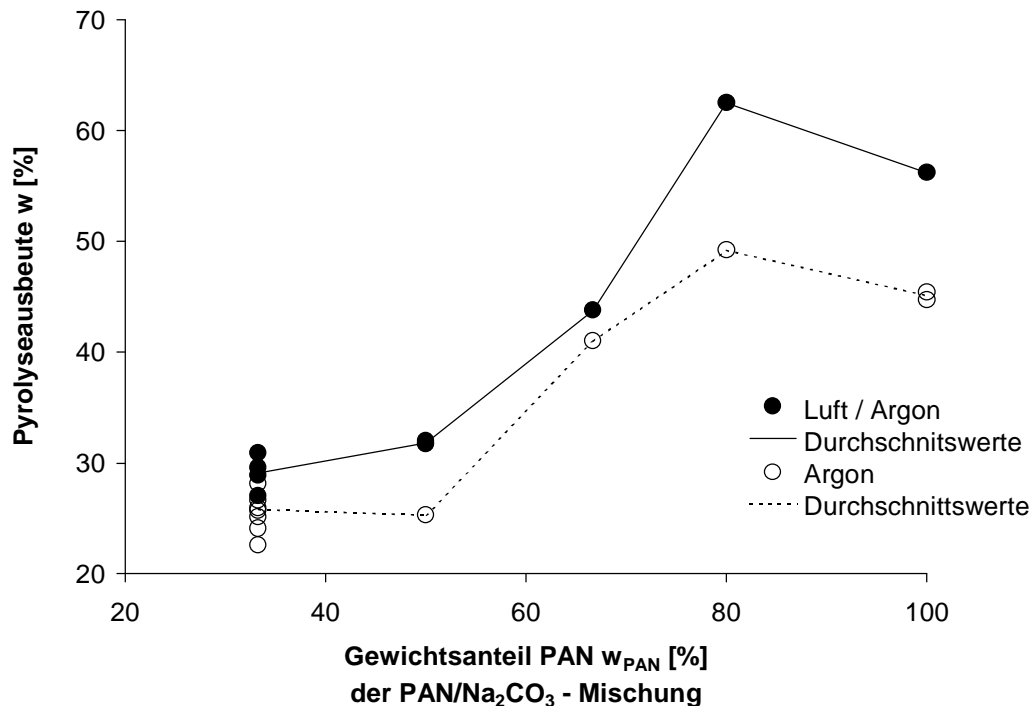


Abb 3.15: Abhängigkeit der Pyrolyseausbeute vom Gewichtsanteil PAN der PAN/ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Mischung

Aus der Abbildung 3.15 geht deutlich der Einfluß, sowohl vom Sodagehalt, als auch von der Art der Atmosphäre hervor, der Verlauf der Ausbeuten ist jedoch ähnlich. Ausgehend vom reinen PAN steigt die Ausbeute zunächst leicht an, um dann stark abzufallen und sich ab einen Natriumcarbonat-Gehalt von etwa  $w = 50 \%$  bei einem konstanten Wert zu stabilisieren (bei 26 % im Falle der Pyrolyse unter Argon und bei 30 % im Falle der Pyrolyse unter Luft/Argon). Unabhängig davon ist die Ausbeute der Pyrolyse unter Luft/Argon jeweils höher, als die der Pyrolyse unter Argon. Der Aschegehalt lag im Falle der mit  $w_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \geq 50 \%$  pyrolysierten Produkte bei  $w \approx 0,2 \%$  und zeigt damit, daß die Salze nahezu vollständig herausgelöst wurden.

Bemerkenswert ist auch der Verlauf der Härte der Pyrolyseprodukte (wobei es sich um rein subjektive Eindrücke handelt). Wird nur PAN pyrolysiert, so zeichnet sich das Produkt durch eine sehr große Härte aus; es lässt sich nur mit Mühe im Mörser zermahlen. Gleiches gilt für die Produkte, die mit einem Soda-Anteil von 20 bzw. 33 % pyrolysiert wurden. Erst bei einem Soda-Gehalt von  $w_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \geq 50\%$  ändert sich dies drastisch. Der Pyrolyserückstand ist dann sehr weich und lässt sich problemlos mahlen.

Auch wenn der Unterschied der Pyrolyseausbeute zwischen den beiden Atmosphären deutlich ist, so unterscheiden sich die Elementaranalysen der bei gleichen Sodagehalt, aber in unterschiedlicher Atmosphäre hergestellten Produkte kaum. Der Verlauf der Elementaranalysen in Abhängigkeit vom Sodagehalt ist in Abb. 3.16 dargestellt. Die ausgefüllten Symbole entsprechen der Elementaranalyse von Produkten unter Luft/Argon-Atmosphäre (durchgezogene Linie), die unausgefüllten der von Produkten unter Argon-Atmosphäre (gestrichelte Linie).

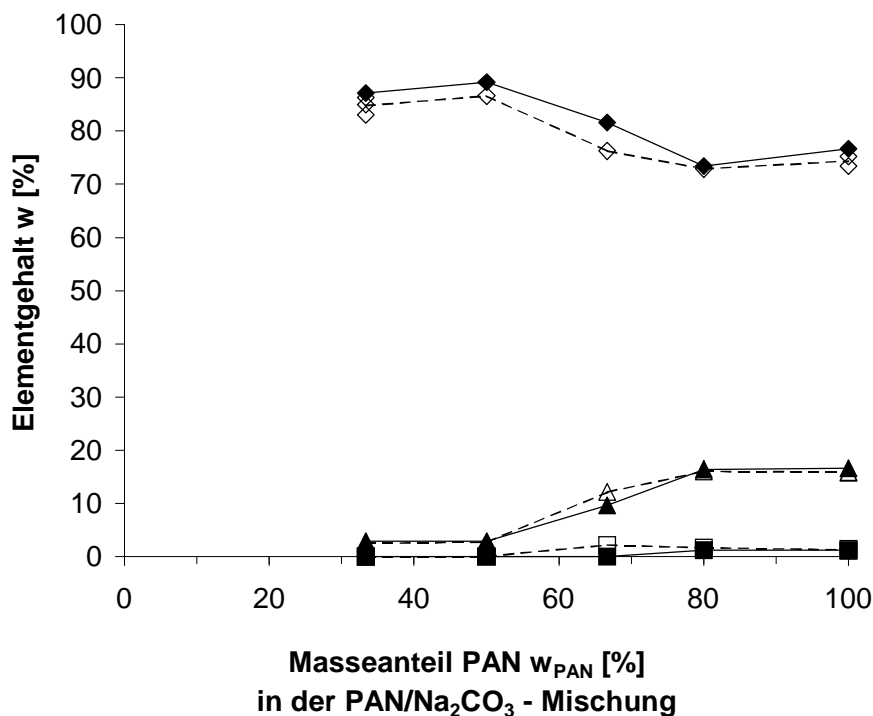


Abb. 3.16: Elementaranalysen der Pyrolyseprodukte  
 Kohlenstoffgehalt  $w_C$ :  $\blacklozenge$ ,  $\diamond$ ; Wasserstoffgehalt  $w_H$ :  $\blacksquare$ ,  $\square$ ; Stickstoffgehalt  $w_N$ :  $\blacktriangle$ ,  $\triangle$   
 ausgefüllte Symbole: Luft/Argon-; unausgefüllte: Argon-Reihe

Der Unterschied zwischen den beiden Atmosphären ist nur gering. Dabei scheint ein Übergang zwischen zwei Substanzen bei einem Grenzwert  $w_{\text{PAN}} = 60 - 80 \%$  zu erfolgen. Unterhalb dieses Wertes liegt der Wasserstoffgehalt unter der Nachweisgrenze, darüber bei  $w_{\text{H}} = 1,2 \%$ . Eine ähnlich drastische Änderung erfolgt beim Stickstoffgehalt: Unterhalb von  $w_{\text{PAN}} = 60 - 80 \%$  liegt der Gehalt  $w_{\text{N}}$  bei  $2,5 \%$ , darüber bei  $16 \%$ . Gleiches gilt für den Kohlenstoffgehalt: Unterhalb der Grenzschwelle beträgt  $w_{\text{C}} = 74 \%$ , darüber  $88 \%$ . In allen Fällen ist der Rest- (Sauerstoff-) anteil sehr hoch. Er liegt zwischen  $8$  und  $12 \%$ .

Die elektrochemische Charakterisierung erfolgte im Fall der Luft/Argon-Reihe mittels CCC und im Falle der Argon-Reihe mittels ZV. Die ermittelten spezifischen Kapazitäten sind zusammen mit den volumenspezifischen Kapazitäten in Abb. 3.17 in Abhängigkeit des bei der Pyrolyse eingesetzten Massenanteils PAN  $w_{\text{PAN}}$  graphisch aufgetragen.

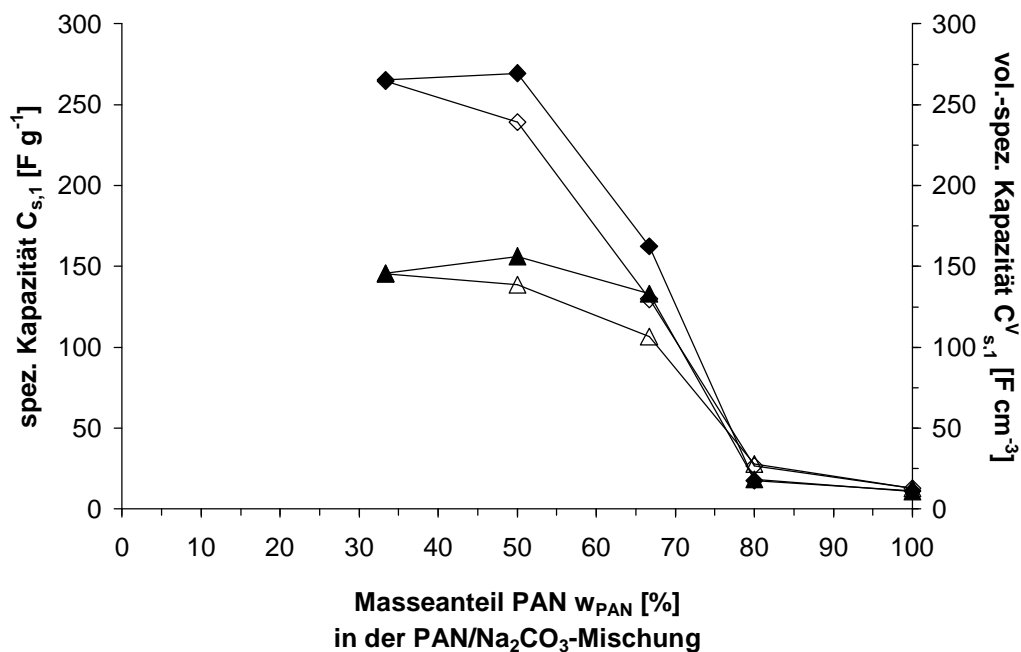


Abb. 3.17: Abhängigkeit der spezifischen Kapazität  $\diamond$ ,  $\blacklozenge$  und der volumenspez. Kapazität  $\triangle$ ,  $\blacktriangle$  vom bei der Pyrolyse eingesetzten Masseanteils PAN  $w_{\text{PAN}}$  ausgefüllte Symbole: Luft/Argon-Reihe; unausgefüllte: Argon-Reihe

Die spezifischen Kapazitäten erreichen Werte von  $C_{s,1} \approx 260 \text{ F g}^{-1}$ , bei Gewichtsanteilen  $w_{\text{PAN}} \leq 50 \%$ , darüber sinkt die Kapazität dramatisch ab. Dagegen

sind die volumenspezifischen Kapazitäten bei Werten bis zu  $w_{\text{PAN}} \leq 67\%$ , bedingt durch die steigende Dichte bei steigendem PAN-Anteil, annähernd konstant. Die Dichten steigen von  $D = 0,55 \text{ g cm}^{-3}$  bei  $w_{\text{PAN}} = 33\%$  auf  $D = 0,99 \text{ g cm}^{-3}$  bei  $w_{\text{PAN}} = 100\%$ .

CCC-Kurven von den Produkten der Luft/Argon-Reihe mit  $w_{\text{PAN}} = 33$  bzw.  $100\%$  sind in Abb. 3.18 dargestellt. Der Strom wurde der Kapazität der Produkte angepasst, um zu hohe IR-Abfälle zu vermeiden.

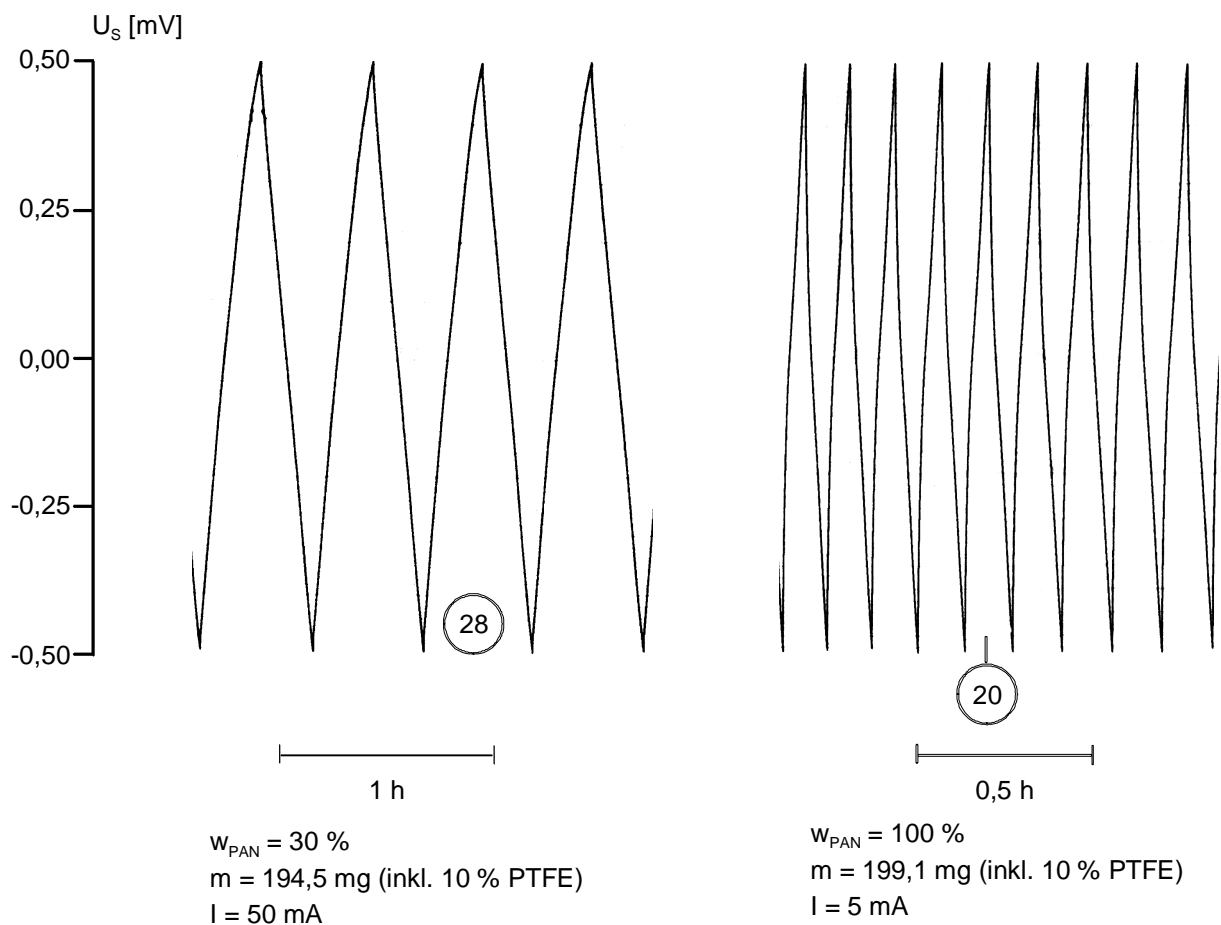


Abb. 3.18: CCC-Kurven von Produkten der Luft/Argon-Reihe  
 10 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Basiselektrode Grafoil

Die CCC-Kurven zeigen nahezu ideales, lineares Verhalten. Der Anteil an Pseudokapazitäten scheint gering. Unter den gegebenen Versuchsbedingungen war kein Spannungsabfall beobachtbar.

Beispiel-ZV's von den Produkten der Argon-Reihe sind in Abb. 3.19 abgebildet. Dargestellt ist jeweils der 5. Zyklus.

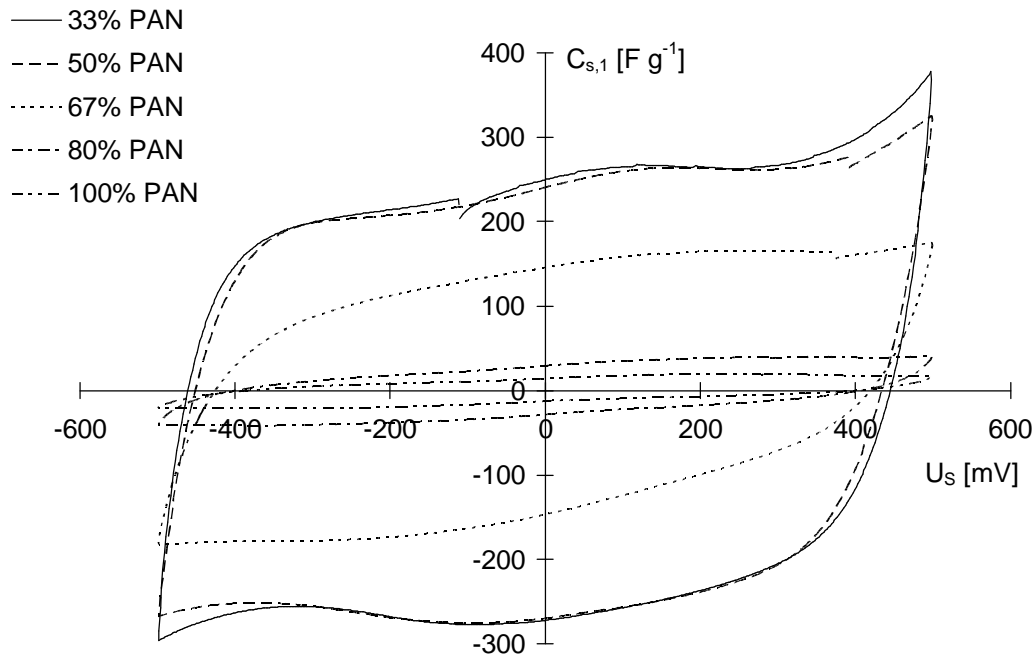


Abb. 3.19: ZV's von Produkten der Argonreihe (5. Zyklus)  
 $10\text{ M H}_2\text{SO}_4$ ,  $v_s = 2\text{ mV s}^{-1}$ , Grafoil-Basiselektrode

Der Unterschied in den ZV's ist wie aus den Kapazitäten zu erwarten (Abb. 3.17) für die Produkte mit einem Anteil von 33 bzw. 50 % PAN nur sehr gering. Bei den Produkten mit einem Anteil von  $w_{\text{PAN}} \geq 67\%$  macht sich der größere Widerstand bemerkbar. Die Widerstände der Produkte sind in Tabelle 3.4 angegeben.

Tab. 3.4: Widerstände der Produkte in Abhängigkeit  
 des PAN/ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Verhältnisses

PAN/ $\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\rho$ [ $\Omega\text{ cm}$ ]
1/2	0,13
1/1	0,14
2/1	3,5
4/1	-
1/0	13,8

Nach Tab. 3.4 ändert sich der Widerstand mit steigendem PAN-Gehalt um einen Faktor von 100. Der Widerstand bei einem PAN/ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Verhältnis von 1/2 liegt im Bereich der besten Produkte, die im Laufe der Arbeit hergestellt wurden.

Mit dem Anstieg der spez. Kapazität bei steigendem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Anteil erfolgt auch ein Anstieg in der spez. Oberfläche auf bis zu  $2350\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  (siehe Tabelle 3.5).

Tab. 3.5: Abhängigkeit der spez. Oberfläche vom PAN/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Verhältnis

PAN/Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	A <sub>s</sub> [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]
1/2	2350
2/1	865
1/0	5

Aus Tabelle 3.5 geht eindeutig die hohe Aktivierung des PAN hervor. Die spez. Oberfläche steigt auf fast das fünfhundertfache, gegenüber dem Wert ohne Co-Substanz.

Von zwei Produkten der Argonreihe (dem Produkt ohne Co-Substanz (APPAN), und dem Produkt der Pyrolyse von PAN/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1/2 (APS12)) wurden FTIR-Spektren aufgenommen. Diese sind in Abb. 3.20 bzw. 3.21 wiedergegeben. Dargestellt ist der Wellenzahlenbereich zwischen  $\nu = 2500$  bis  $400 \text{ cm}^{-1}$ . Oberhalb dieses Bereichs waren außer einem Peak der auf die OH-Schwingung von Wasserverunreinigungen zurückzuführen war keine weiteren Signale vorhanden. CH-Valenzschwingungen bei  $\nu \approx 3000 \text{ cm}^{-1}$  waren nicht zu erkennen.

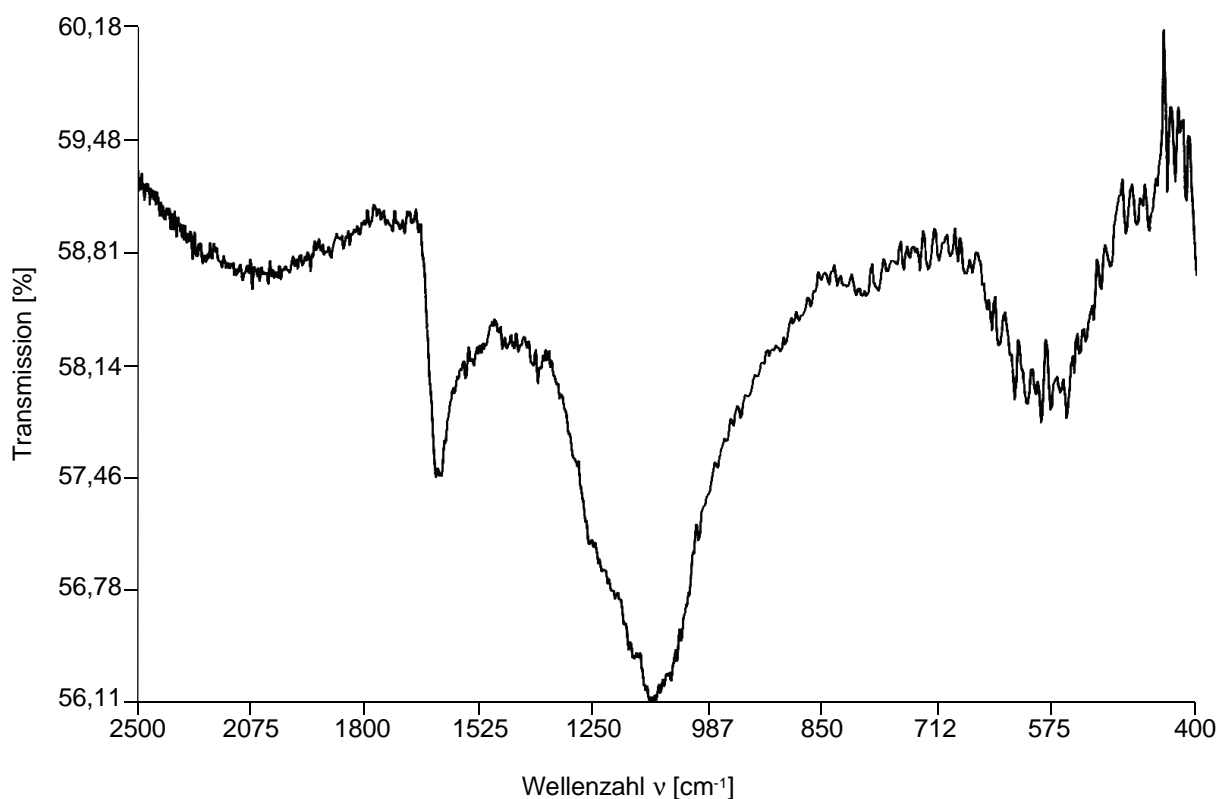


Abb. 3.20: FTIR-Spektrum von APPAN

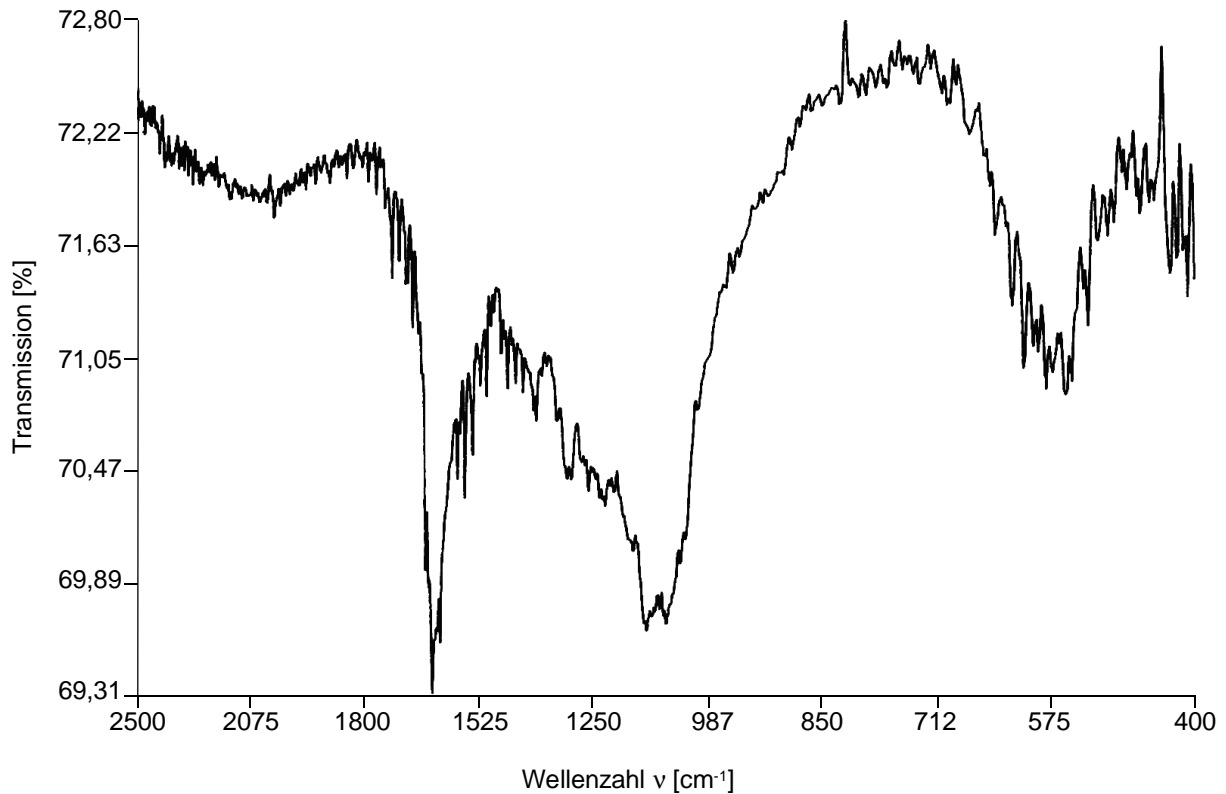


Abb. 3.21: FTIR-Spektrum von APS12

Die bei PAN beobachtbare starke Absorption der Nitrilbande bei  $\nu = 2240 \text{ cm}^{-1}$  ist verschwunden. Relativ stark vertreten ist die Bande von  $\nu = 1650$  bis  $1600 \text{ cm}^{-1}$ . Sie ist auf (C=C)- und (C=N)-Valenzschwingungen zurückzuführen, wie sie in konjugierten Systemen auftreten (Aromaten und Naphthiridine). Die relativ breite Bande von  $\nu = 1200$  bis  $1000 \text{ cm}^{-1}$  konnte nicht sicher zugeordnet werden. In diesem Bereich treten in-plane und out-of-plane (C-H)- und (N-H)-Deformationsschwingungen gesättigter Verbindungen auf, die im allgemeinen aber nur relativ schwach absorbieren und deshalb unwahrscheinlich erscheinen. Relativ starke Absorption ist in diesem Bereich bei aliphatischen Alkoholen, Ethern und Aminen aufgrund von (C-O)- und (C-N)-Deformationsschwingungen zu beobachten. Aufgrund der Verunreinigung mit Wasser konnte die zugehörige (O-H)- bzw. (N-H)-Deformationsschwingung nicht nachgewiesen werden. Der Bereich zwischen  $\nu = 600$  und  $550 \text{ cm}^{-1}$  ist vermutlich auf Deformationsschwingungen im aromatischen Gerüst zurückzuführen. Beim Vergleich der Spektren kann festgestellt werden, daß das Verhältnis der (C=C)- bzw. (C=N)-Gruppen zu den (C-O)- bzw. (C-N)-Gruppen bei

APS12 größer ist. Der größere Anteil ungesättigter Gruppen in APS12 äußert sich auch in der Leitfähigkeit der Pellets. Diese ist bei APS12 wesentlich größer als bei APPAN, was für eine höhere Konjugation der Doppelbindungen spricht.

### **3.4.1.1.2. Variation der Temperatur**

Die Untersuchung des Temperatureinflusses wurde auf Versuche unter Argon beschränkt. Untersucht wurde der Einfluß auf reinen PAN, ohne Co-Substanz und auf eine PAN/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Mischung im Massenverhältnis 1/2. Der Verlauf der Ausbeuten mit der Temperatur ist in Abb. 3.22 dargestellt. Die Pyrolysezeit betrug jeweils  $t_{\text{PYR}} = 4$  h. Die ausgefüllten Symbole entsprechen der Pyrolyse von PAN, die unausgefüllten der PAN/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1/2-Mischung.

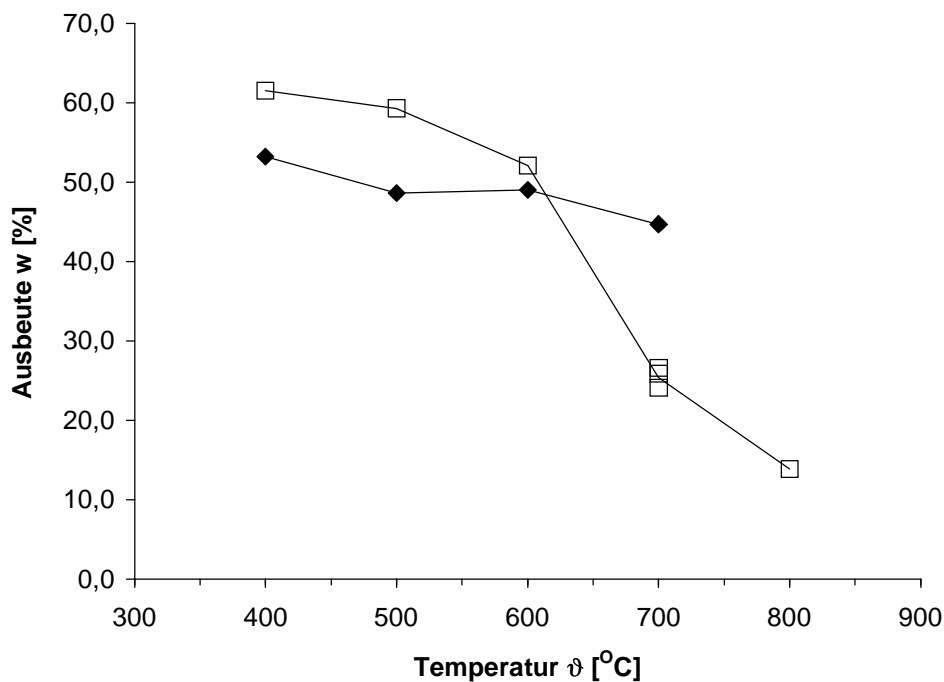


Abb. 3.22: Abhängigkeit der Ausbeute von der Temperatur  
PAN  $\blacklozenge$ , PAN/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1/2  $\square$

Bei der Pyrolyse des PAN/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Gemisches ist die Ausbeute bei  $\theta_{\text{PYR}} \leq 600^{\circ}\text{C}$  höher als bei der Pyrolyse des reinen PAN. Eine Erhöhung der Temperatur auf



700°C bewirkt eine Reaktion und damit verbunden, einen Rückgang der Ausbeute um mehr als 50 %. Zu beachten bleibt, daß die Ausbeute bei 800°C mit einem deutlichen Fehler behaftet ist, da das  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  mit dem Quarzschiffchen unter Bildung von Silicaten reagierte, weshalb auch kein ZV von dem Produkt gemessen werden konnte. Die Ausbeute der Pyrolyse ohne Co-Substanz ist dagegen kaum von der Temperatur abhängig. Sie nimmt nur leicht mit steigender Temperatur ab.

Die zwischen 600 und 700°C eintretende Reaktion spiegelt sich auch in den Elementaranalysen wieder, die in Abb. 3.23 in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt sind.

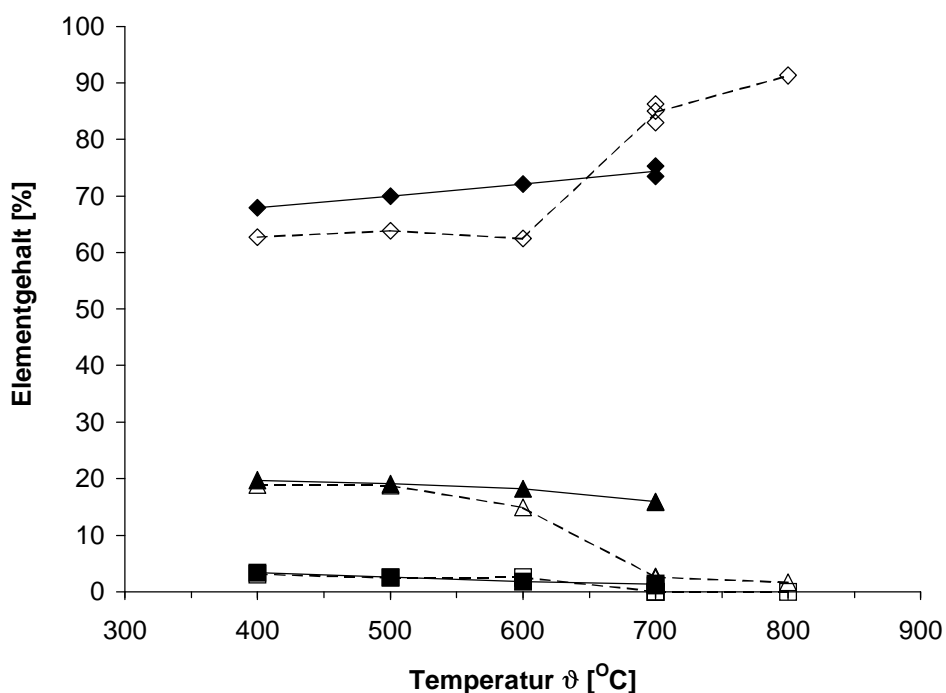


Abb. 3.23: Abhängigkeit der Elementzusammensetzung von der Temperatur  
 Kohlenstoffgehalt  $\diamond$ ,  $\blacklozenge$  Wasserstoffgehalt  $\square$ ,  $\blacksquare$  Stickstoffgehalt  $\triangle$ ,  $\blacktriangle$   
 ausgefüllte Symbole PAN; unausgefüllte Symbole PAN/ $\text{Na}_2\text{CO}_3$  1/2

Die Reaktion des Natriumcarbonats macht sich am deutlichsten beim Stickstoffgehalt bemerkbar. Zwischen 600 und 700°C sinkt er auf ein zehntel seines ursprünglichen Wertes bei 400°C. Gleichzeitig steigt der Kohlenstoffgehalt an. Dagegen verändert sich die Elementzusammensetzung der durch Pyrolyse von PAN ohne Co-Substanz erhaltenen Produkte nur geringfügig. Es ist ein leichter Anstieg des Kohlenstoffgehalts und ein ebenfalls nur leichter Abfall des Wasserstoff- und Stickstoffgehalts zu beobachten. Der Gehalt zu 100 % ist in der Versuchsreihe mit

Co-Substanz eineinhalbmal so groß (12 %), als in der Versuchsreihe ohne Co-Substanz (8 %).

Abb. 3.24 spiegelt die ZV's der bei 400, 500 und 600°C erhaltenen Produkte mit Co-Substanz wieder. Das ZV des 700°C Produkts wurde bereits im vorangegangenen Kapitel in Abb. 3.19 gezeigt. Es ist hier übersichtlichehalber nicht dargestellt, da durch die hohen Kapazitäten die ZV's der anderen Produkte zu klein erscheinen würden.

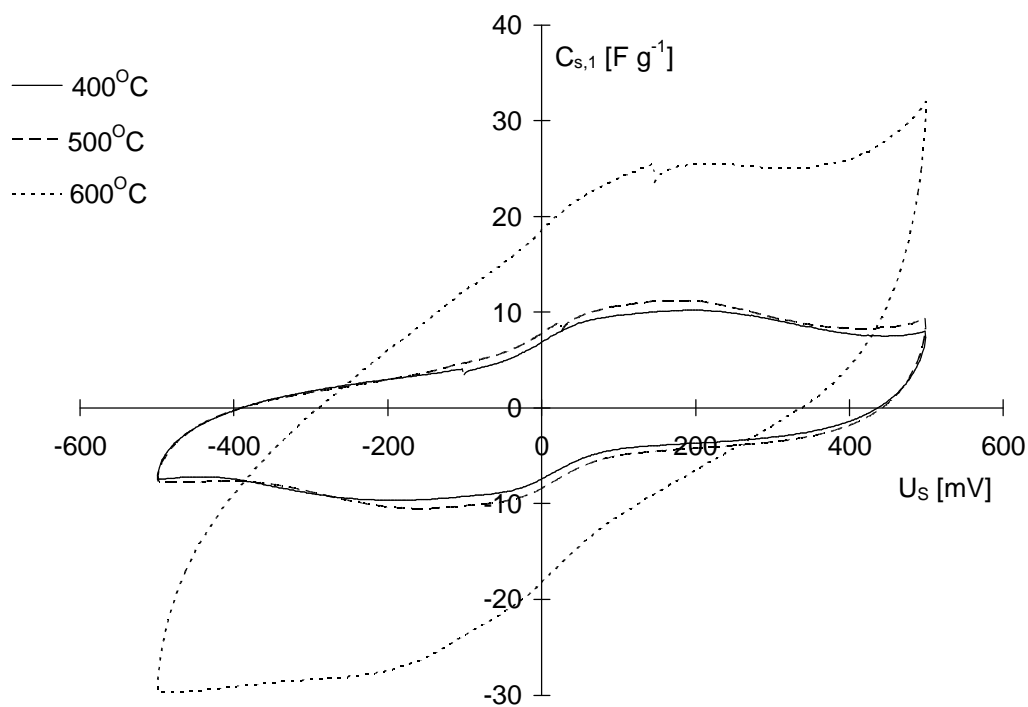


Abb. 3.24: ZV's der Pyrolyseprodukte mit Co-Substanz  
 $10\text{ M H}_2\text{SO}_4$ ,  $v_s = 2\text{ mV s}^{-1}$ , Basiselektrode Grafoil, 10. Zyklus

Aus den ZV's geht hervor, daß bei den Produkten hauptsächlich Redoxreaktionen auftreten. Der Unterschied zwischen dem 500 und 600°C Produkt ist marginal. Der Anteil der Doppelschichtkapazität ist vernachlässigbar. Die Produkte der Temperaturreihe ohne Co-Substanz konnten nicht vermessen werden, da sie nicht leitend waren (gilt für  $\vartheta_{\text{PYR}} \leq 600^\circ\text{C}$ ).

### **3.4.1.2. Pyrolyse von Novolak (unvernetzt) mit $\text{Na}_2\text{CO}_3$**

Nach den guten Erfahrungen bei der Pyrolyse von PAN mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  wurde der Einfluß dieser Co-Substanz auf die Pyrolyse von unvernetzten Novolak untersucht. Durchgeführt wurden die Pyrolysen unter Argon ( $200 \text{ ml min}^{-1}$ ) bei gleicher Temperatur ( $700^\circ\text{C}$ ), Aufheizrate ( $2^\circ\text{C min}^{-1}$ ) und gleicher Pyrolysezeit (4 h) wie bei der Pyrolyse von PAN. Als einziger Parameter wurde das Massenverhältnis Novolak (unvernetzt)/ $\text{Na}_2\text{CO}_3$  variiert. Nach beendeter Pyrolyse wurden die Natriumsalze mit dest. Wasser bzw. 5 M HCl herausgelöst.

Abb. 3.25 zeigt den Verlauf der Ausbeuten mit steigendem Anteil Novolak. Die ausgefüllten Symbole entsprechen Versuchen bei denen die Salze mit dest.  $\text{H}_2\text{O}$  herausgelöst wurden und die unausgefüllten, Versuche bei denen die Salze mit 5 M HCl herausgelöst wurden.

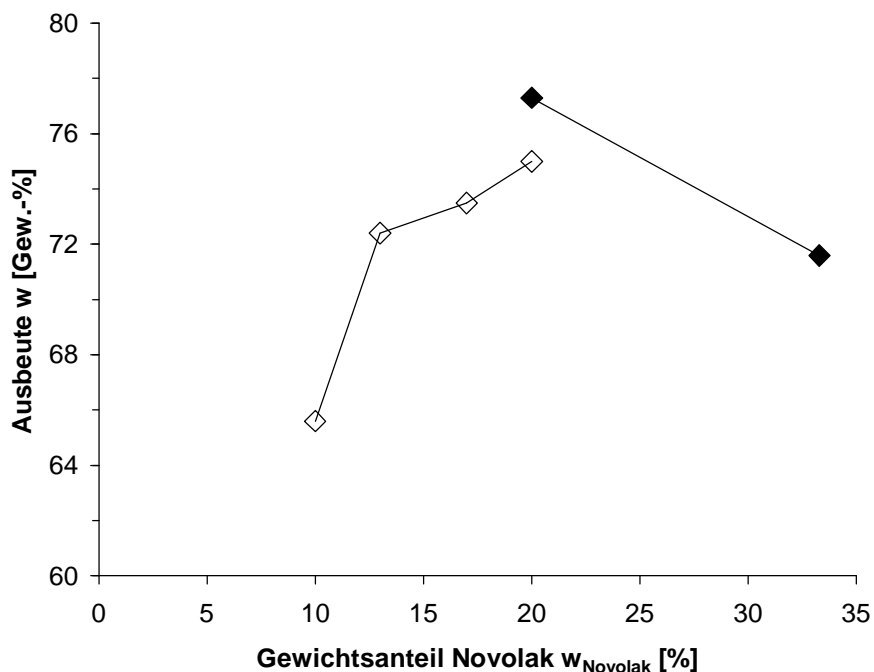


Abb. 3.25: Abhängigkeit der Ausbeute vom Anteil Novolak (unvernetzt) in der Novolak/ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Mischung  
dest.  $\text{H}_2\text{O}$   $\blacklozenge$ , 5 M HCl  $\diamond$

Die Ausbeuten liegen bei allen Versuchen sehr hoch. Dies liegt jedoch hauptsächlich daran, daß es nicht gelang die Natriumsalze vollständig herauszulösen. Auch die Verwendung von Salzsäure anstelle von dest. Wasser brachte keine wesentliche

Verbesserung. Aufgrund des hohen Salzgehalts war die Durchführung von Elementaranalysen nicht möglich. Der Aschegehalt lag mit  $w = 10,1\%$  bzw.  $w = 8,5\%$  im Falle der Massenverhältnisse Novolak/ $\text{Na}_2\text{CO}_3$  von 1/5 bzw. 1/7 sehr hoch.

Die Pyrolyserückstände waren bis zu einem Novolak/ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Verhältnis von 1/4 sehr hart. Danach nahm die Härte leicht ab. Dabei ist nicht sicher ob dies am eigentlichen Produkt oder an dem hohen Anteil  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  lag.

Aus den Produkten wurde trotz der verbliebenen Salze PTFE-Mischungen hergestellt und diese zu Pellets verpresst. Die Pellets wurden dann in der üblichen Weise mittels ZV vermessen und die resultierenden spez. Kapazitäten bestimmt. Alle Pellets hatten eine relativ hohe Dichte von  $D \approx 1 \text{ g cm}^{-3}$ . Die Abhängigkeit der spez. Kapazität vom Gewichtsanteil Novolak in der Novolak/ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Mischung ist in der Abb. 3.26 dargestellt.

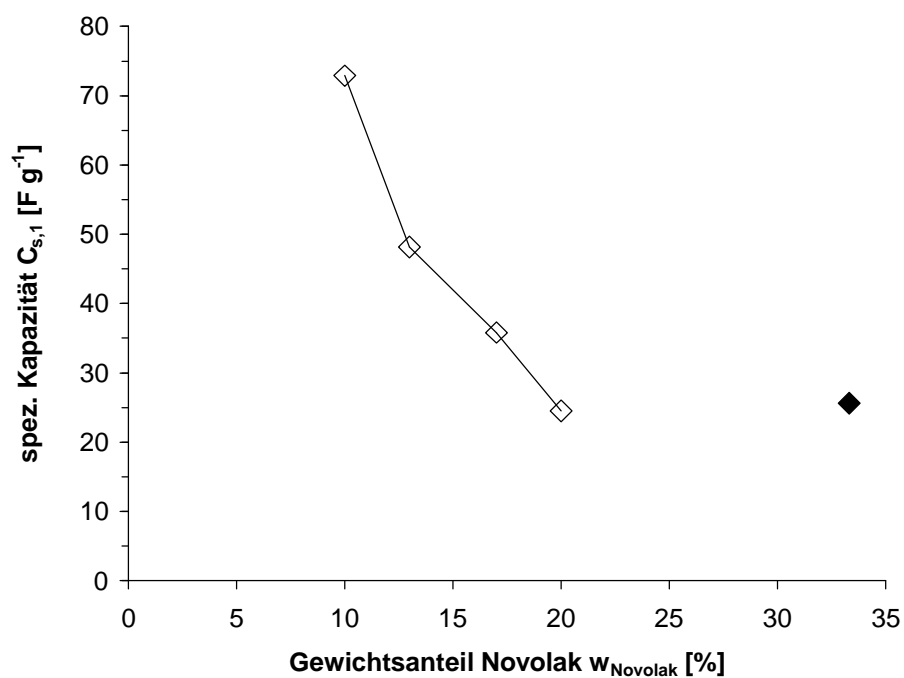


Abb. 3.26: Abhängigkeit der spez. Kapazität vom Gewichtsanteil Novolak in der Novolak/ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Mischung  
dest.  $\text{H}_2\text{O}$   $\blacklozenge$ , 5 M HCl  $\diamond$

Die spez. Kapazität erreicht Werte von über  $C_{s,1} = 70 \text{ F g}^{-1}$ . Diese liegen allerdings deutlich unter denen der durch Pyrolyse von PAN/ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Mischungen erhaltenen

Produkte (Faktor 4). Zum Teil dürften die wahren Kapazitäten aufgrund der noch vorhandenen Salze um mindestens 10 % höher liegen. Da die Dichten der Pellets um  $D = 1 \text{ g cm}^{-3}$  lagen, sind die vol.-spez. Kapazitäten vom Betrag mit den spez. Kapazitäten identisch. Die Pulver-Widerstände nahmen von  $\rho = 0,30 \text{ } \Omega \text{ cm}$  bei  $w_{\text{Novolak}} = 33 \%$  auf  $\rho = 0,12 \text{ } \Omega \text{ cm}$  ( $w_{\text{Novolak}} = 12,5 \%$ ) ab.

In Abb. 3.27 sind Beispiel-ZV's von Produkten, bei denen die Salze mit 5 M HCl herausgelöst wurden dargestellt.

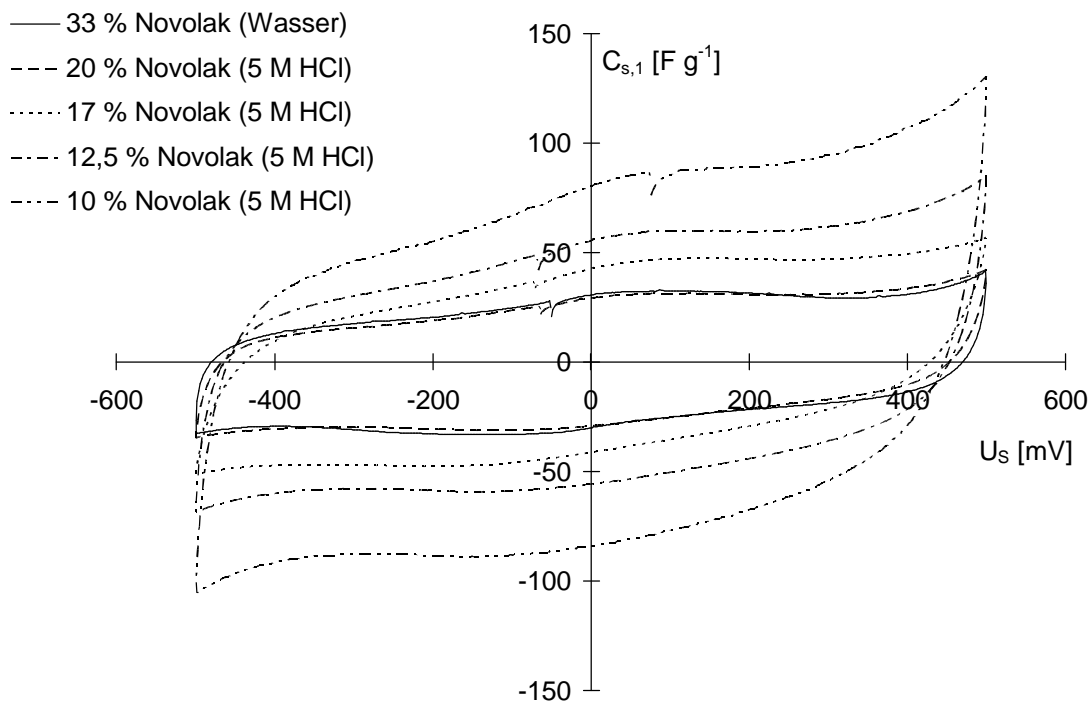


Abb. 3.27: ZV's von Pyrolyseprodukten der Novolak/ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Versuchsreihe  
 $10 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ,  $v_s = 2 \text{ mV s}^{-1}$ , Basiselektrode Grafoil, 10. Zyklus

Die ZV's besitzen die typische Form, auch wenn die spez. Kapazität relativ gering ist. Die geringe Kapazität geht einher mit einer kleinen spez. Oberfläche von  $A_s = 207 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  für das bei einem Novolakanteil von  $w_{\text{Novolak}} = 10 \%$  erhaltene Pyrolyseprodukt.

### **3.4.2. Pyrolysen mit CaCO<sub>3</sub> als Co-Substanz**

Calciumcarbonat wurde als Co-Substanz gewählt, da es sich in dem Temperaturbereich zersetzt, in dem beim PAN die besten Resultate erzielt wurden. Das bei der Zersetzung freiwerdende CO<sub>2</sub> sollte dann entsprechend dem Boudouard-Gleichgewicht aktivierend wirken.

Zum Vergleich wurde ein Pyrolyseversuch nur mit dem verwendeten CaCO<sub>3</sub> (Merck, reinst, gefällt, w = 99 %) unter Argon bei  $\vartheta_{\text{Pyr}} = 700^{\circ}\text{C}$  ( $t_{\text{Pyr}} = 4 \text{ h}$ ) durchgeführt. Hierbei ergab sich ein Massenverlust von nur  $w = 0,5 \%$ , was zeigt, daß bei dieser Temperatur nur in einem sehr geringen Maße Zersetzung von CaCO<sub>3</sub> eintrat.

Zusätzlich wurde vom CaCO<sub>3</sub> die Schüttdichte zu  $0,46 \text{ g cm}^{-3}$  und die Klopfdichte zu  $0,91 \text{ g cm}^{-3}$  bestimmt.

#### **3.4.2.1. Pyrolyse von PAN mit CaCO<sub>3</sub>**

Mit PAN wurde nur ein Versuch bei einer Temperatur von  $700^{\circ}\text{C}$  und einer Dauer von 4 h unter Argon ( $200 \text{ ml min}^{-1}$ ) ausgeführt. Eingesetzt wurde ein PAN/CaCO<sub>3</sub>-Gemisch im Massenverhältnis von 1/2. Nach beendeter Pyrolyse wurden die Calciumsalze mit 5 M HCl herausgelöst. Die Ausbeute betrug  $w = 41 \%$ , der spez. Widerstand  $\rho = 14,3 \Omega \text{ cm}$ . Aufgrund des hohen Widerstands, war eine elektrochemische Charakterisierung des Produkts nicht möglich. Deshalb wurde diese Strategie aufgegeben und die Arbeiten wurden dann auf die Pyrolyse von Novolak (unvernetzt) mit CaCO<sub>3</sub> konzentriert.

#### **3.4.2.2. Pyrolyse von Novolak (unvernetzt) mit CaCO<sub>3</sub>**

Die Untersuchung des Einflusses von Calciumcarbonat auf die Pyrolyse von unvernetzten Novolak erfolgte durch Variation der Konzentration, Temperatur und Zeit. Bei allen Versuchsreihen wurde nach beendeter Pyrolyse die Calciumsalze

durch Erhitzen unter leichtem Sieden mit 5 M HCl herausgelöst. Alle Versuche wurden unter Argon durchgeführt. Zunächst wird der Einfluß der Konzentration beschrieben.

### **3.4.2.2.1. Variation der $\text{CaCO}_3$ -Konzentration**

Aufgrund der bisher gewonnenen Erfahrungen ergab sich  $\vartheta_{\text{Pyr}} = 700^\circ\text{C}$  als optimale Temperatur. Deshalb wurde auch hier die Abhängigkeit der Produkteigenschaften von der  $\text{CaCO}_3$ -Konzentration bei dieser Temperatur untersucht (Aufheizrate  $2^\circ\text{C min}^{-1}$ ). Die Pyrolysezeit wurde ebenfalls übernommen ( $t_{\text{Pyr}} = 4 \text{ h}$ ). Die Abhängigkeit der Pyrolyseausbeute vom Novolak-Anteil in der Novolak/ $\text{CaCO}_3$ -Mischung zeigt Abb. 3.28

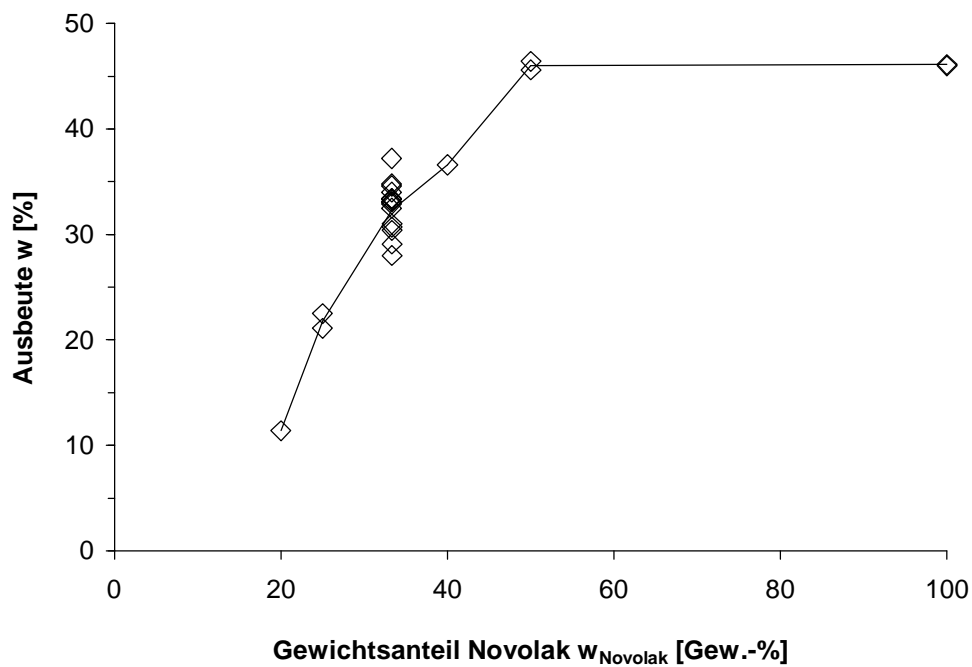


Abb. 3.28: Abhängigkeit der Pyrolyseausbeute von der Konzentration  $w_{\text{Novolak}}$  in der Novolak/ $\text{CaCO}_3$ -Mischung

Bei einem Gewichtsanteil von  $w_{\text{Novolak}} = 50$  bzw.  $100 \%$  liegt die Ausbeute bei  $46 \text{ Gew.-%}$ . In diesem Bereich ist der Einfluß des  $\text{CaCO}_3$  vernachlässigbar. Die

Pyrolyserückstände zeichnen sich alle durch eine relativ große Härte aus. Erst bei einem Gewichtsanteil  $w_{\text{Novolak}} < 50\%$  macht sich der Einfluß des  $\text{CaCO}_3$  bemerkbar. Ab diesem Grenzwert nimmt die Ausbeute kontinuierlich mit steigendem Anteil  $w_{\text{CaCO}_3}$  ab. Außerdem nimmt die Härte der Pyrolyserückstände deutlich ab.

Der Kohlenstoffgehalt der Produkte schwankte ohne erkennbare Tendenz über den gesamten Bereich zwischen  $w_{\text{C}} = 92$  und  $94\%$ . Der Anteil der im Produkt verbliebenen Calciumsalze kann als gering betrachtet werden, da der Aschegehalt bei  $w = 0,1\%$  lag.

Die Produkte wurden mit PTFE vermischt, zu Pellets verpresst und mittels ZV elektrochemisch charakterisiert. Die Kapazitäten, die aus diesen Messungen erhalten wurden sind in Abb. 3.29 graphisch aufgetragen. Die unausgefüllten Symbole entsprechen den massen-spezifischen und die ausgefüllten den vol.-spezifischen Kapazitäten.

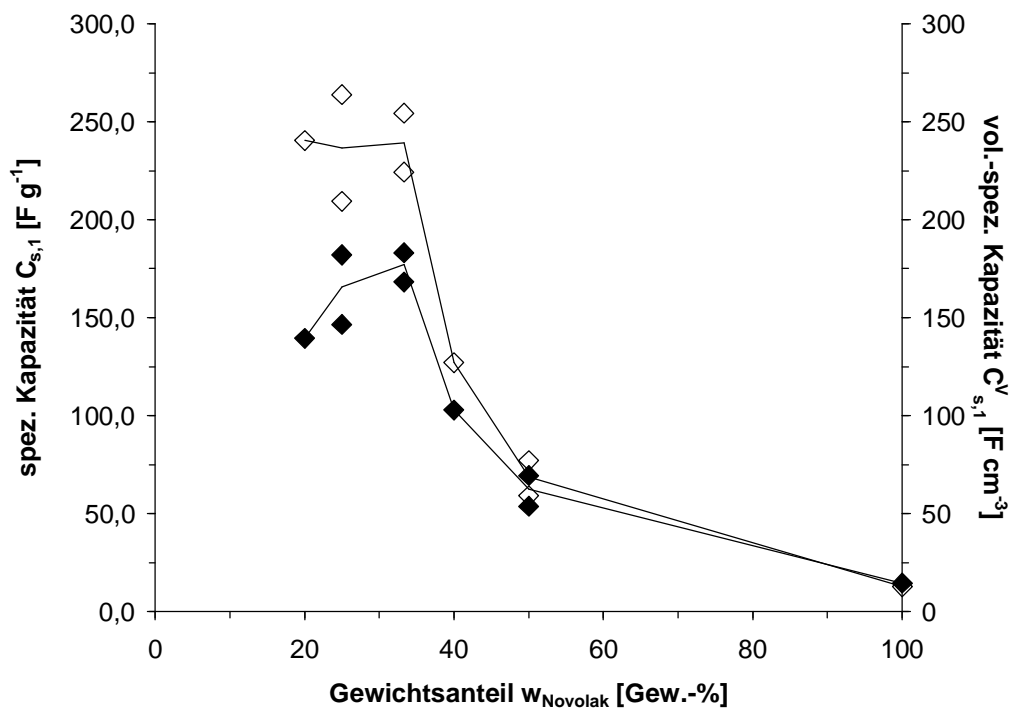


Abb. 3.29: Abhängigkeit der spez. Kapazität vom Gewichtsanteil Novolak in der Pyrolysemischung

◇ spez. Kapazität, ◆ vol.-spez. Kapazität

Mit dem drastischen Abfall der Ausbeute geht ein starker Anstieg der spez. Kapazität auf Werte von  $C_{s,1} \approx 250 \text{ F g}^{-1}$  bei einem Gewichtsanteil von  $w_{\text{CaCO}_3} > 67\%$  einher.



Aber auch im Bereich, in dem sich die Ausbeute noch nicht ändert, ist gegenüber der Pyrolyse des reinen Novolaks ein Anstieg zu beobachten. So liegt die spez. Kapazität beim Gewichtsanteil  $w_{\text{Novolak}} = 50 \%$  um einen Faktor fünf höher als die des Produkts der Pyrolyse von reinen Novolak. Für die relativ großen Schwankungen bei kleinen Novolak-Konzentrationen ( $w_{\text{Novolak}} \leq 33 \%$ ), bei denen hohe Kapazitäten gemessen wurden, sind im wesentlichen die noch relativ hohen Widerstände der Produkte verantwortlich. Durch den Spannungsabfall im Pellet wird nicht der gesamte Potentialbereich ausgenutzt. Dieser Effekt ist bei Versuchen mit kleineren Pellets nicht so stark ausgeprägt, da hier kleinere Ströme fließen und der Spannungsabfall somit geringer ist. Die hohen Kapazitäten konnten allerdings auch durch galvanostatische Zyklisierung bestätigt werden. So wurde das Produkt der Pyrolyse mit einem Gewichtsanteil  $w_{\text{Novolak}} = 33 \%$  zur Untersuchung des Einflusses des PTFE-Gehalts verwendet (siehe Abb. 3.14). Die Widerstände der Produkte sind in der Tabelle 3.6 wiedergegeben.

Tab. 3.6: spez. Widerstände der Pyrolyseprodukte  
(Mittelwerte)

$w_{\text{Novolak}}$ [Gew.-%]	$\rho$ [ $\Omega$ cm]
20	-
25	0,33
33	0,35
40	-
50	0,67
100	1,63

Obwohl die Widerstände mit sinkendem Novolak-Gehalt deutlich abnehmen, sind sie mit Werten von  $\rho = 0,33 \Omega$  cm immer noch recht hoch.

Die vol.-spez. Kapazitäten durchlaufen ein Maximum bei  $w_{\text{Novolak}} = 33 \%$ , ein Indiz, daß die Dichten der Pellets auch dann weiter abnehmen, wenn die massen-spez. Kapazitäten einen konstanten Wert erreicht haben. Die Dichten reichen von  $D = 1,14 \text{ g cm}^{-3}$  bei  $w_{\text{Novolak}} = 100 \%$  über  $0,90 \text{ g cm}^{-3}$  (50 %) und  $0,74 \text{ g cm}^{-3}$  (33 %) auf bis zu  $0,58 \text{ g cm}^{-3}$  (20 %) hinab. Zu Beachten ist, daß die maximale vol.-spez. Kapazität deutlich über den, bei der Pyrolyse von PAN mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  erhaltenen Wert liegt ( $C_{s,1}^V = 177 \text{ F cm}^{-3}$  gegenüber  $156 \text{ F cm}^{-3}$ , siehe Abb. 3.17)

Einige repräsentative ZV's sind in der Abb. 3.30 dargestellt.

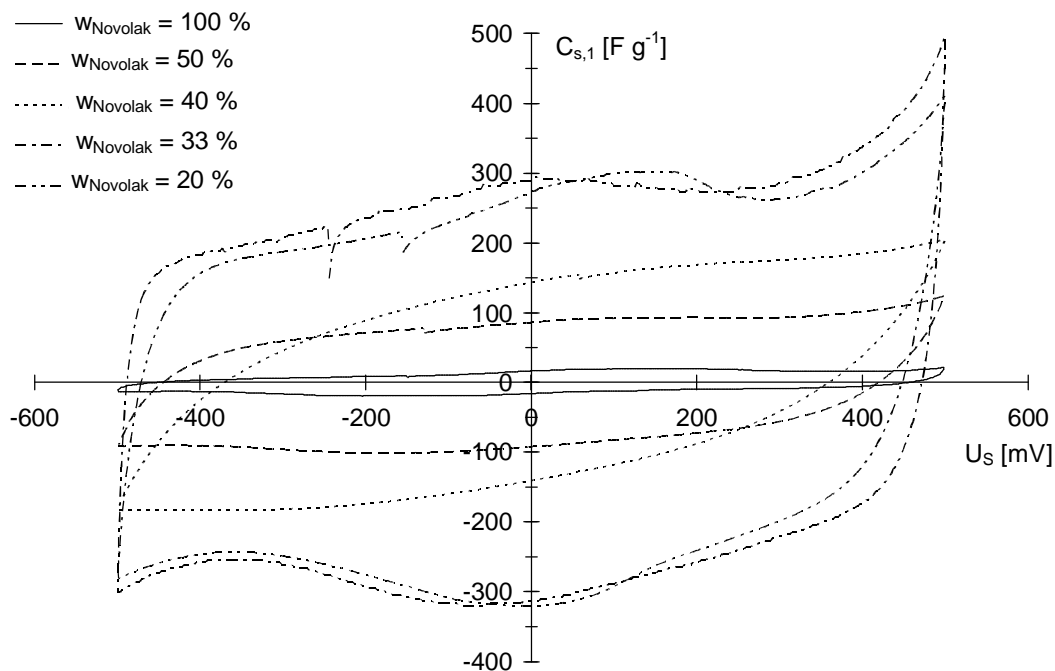


Abb. 3.30: ZV's von Produkten der Konzentrationsreihe  
 $10 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ,  $v_s = 2 \text{ mV s}^{-1}$ , Basiselektrode Grafoil, 10. Zyklus

Bei den ZV's der Produkte aus dem oberen Konzentrationsbereich ( $w_{\text{Novolak}} > 33 \%$ ) ist der hohe Widerstand gut an den Umkehrpotentialen zu erkennen, an denen die Änderung nicht so steil verläuft, wie bei den Produkten aus dem unteren Konzentrationsbereich. Gleichzeitig ist den ZV's zu entnehmen, dass bei allen Produkten ein beträchtlicher Anteil Pseudokapazitäten vorhanden ist. Dabei ist allerdings anzumerken, dass im FTIR-Spektrum keinerlei Signale gefunden wurden, also auch keine Carbonyl-Gruppen.

Von den Produkten mit Massenanteilen von  $w_{\text{Novolak}} = 33, 50$  und  $100 \%$  wurden die spez. Oberflächen zu  $A_s = 940, 487$  und  $163 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  bestimmt. Es wird also auch schon ohne Co-Substanz eine relativ hohe Oberfläche gefunden. Die dazu korrespondierende spez. Kapazität  $C_{s,1} = 13 \text{ F g}^{-1}$  liegt aber unter dem, nach der Theorie ( $20 \mu\text{F cm}^{-2}$ ) zu erwartenden Wert ( $C_{s,1} = 32 \text{ F g}^{-1}$ ). Demgegenüber liegt der Wert für das Produkt bei  $w_{\text{Novolak}} = 33 \%$  über den theoretischen Wert ( $230 \text{ F g}^{-1}$  gegenüber zu erwartenden  $190 \text{ F g}^{-1}$ ).

Das Problem des hohen Widerstands lässt sich durch Zumischung von Ruß als Leitfähigkeitsverbesserer vermindern. Dem Produkt bei  $w_{\text{Novolak}} = 33 \%$  wurden  $10 \%$

des Rußes ENSACO E62 MM beigemischt. Dadurch war es möglich das Produkt auch mit einer Basiselektrode aus einem Platin-Netz zu vermessen. Vorher war eine Messung auf Platin nicht möglich. Die ZV's sind in Abb. 3.31 wiedergegeben.

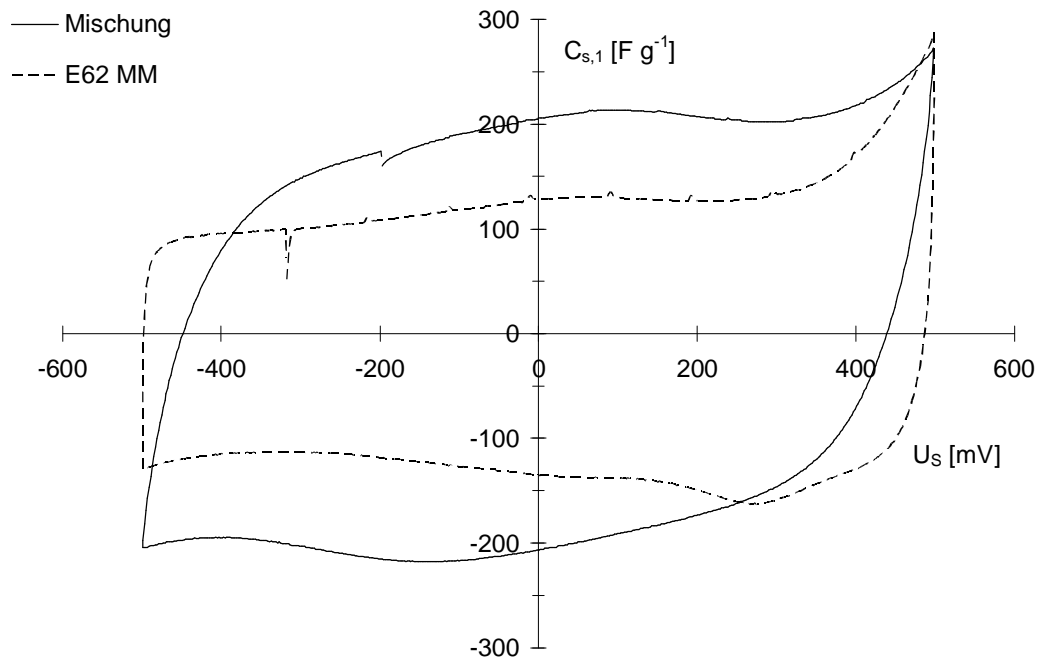


Abb. 3.31: ZV eines Produkts ( $w_{Novolak} = 33\%$ ) mit 10 % Ruß(E62 MM)  
 $10 M H_2SO_4$ ,  $v_s = 2 mV s^{-1}$ , Basiselektrode Platin-Netz, 10. Zyklus

Der Ruß besitzt eine spez. Kapazität von  $C_{s,1} = 127 F g^{-1}$ . Die spez. Kapazität der Mischung betrug  $C_{s,1} = 180 F g^{-1}$  und ist damit niedriger als sich aus der Addition der Einzelkapazitäten beider Substanzen ergeben sollte ( $220 F g^{-1}$ ). Hier spielt der immer noch relativ hohe Kontaktwiderstand der Elektrode zum Platin eine Rolle. Aus der Abbildung wird aber deutlich, daß die differentiellen Kapazitäten diesem Wert sehr nahe kommen.

### 3.4.2.2.2. Variation der Pyrolysezeit

Die höchste spezifische Kapazität bei der Pyrolyse von unvernetzten Novolak mit  $CaCO_3$  und  $\vartheta_{Pyr} = 700^\circ C$  wurde bei einem Novolak/ $CaCO_3$ -Massenverhältnis von 1/2 gefunden. Aus diesem Grunde wurde bei diesen Bedingungen auch der Einfluß der Pyrolysezeit untersucht.

Die Abhängigkeit der Ausbeute von der Pyrolysezeit ist in Abb. 3.32 dargestellt. Wegen des Auftretens von Abweichungen bei  $t_{\text{PYR}} = 4 \text{ h}$  (siehe Abb. 3.28) sind in der Abbildung nur die vier Versuche eingezeichnet, die kurz hintereinander unter genau gleichen Bedingungen und den gleichen Chemikalien hergestellt worden waren.

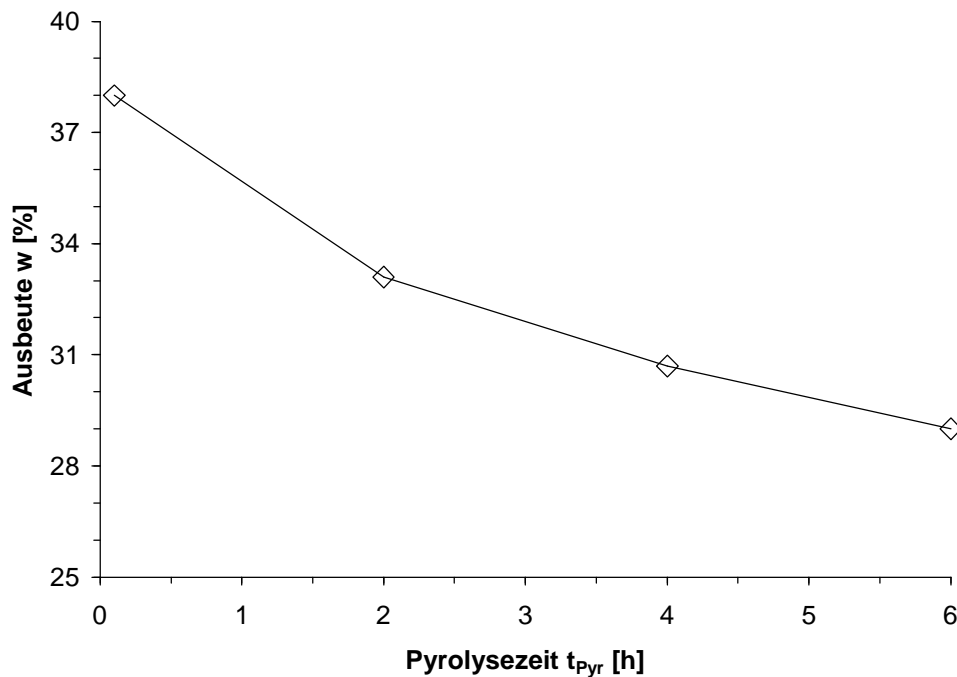


Abb. 3.32: Abhängigkeit der Pyrolyseausbeute von der Zeit

Die größte Änderung der Ausbeute erfolgt bei Erhöhung der Pyrolysezeit von  $t_{\text{PYR}} = 0,1$  auf 2 h. Danach erfolgt nur noch eine langsame, fast lineare Abnahme der Ausbeute mit steigender Pyrolysedauer.

Der Kohlenstoffgehalt der Produkte steigt nur geringfügig von  $w_{\text{C}} = 93$  auf 94 %. Der Wasserstoffgehalt lag bei allen Produkten unter der Nachweisgrenze.

Die größte Veränderung war bei den Widerständen zu beobachten, die deutlich abnehmen. Sie sind in Tabelle 3.7 aufgelistet.

Tab. 3.7: Abhängigkeit des spez. Widerstandes von der Pyrolysezeit

Pyrolysezeit $t_{\text{PYR}}$ [h]	$\rho$ [ $\Omega \text{ cm}$ ]
0,1	2,00
2	0,46
4	0,35
6	-

Die mittels ZV von Pellets gewonnenen spez. Kapazitäten steigen nur beim Übergang der Pyrolysezeit von  $t_{\text{PYR}} = 0,1 \text{ h}$  ( $214 \text{ F g}^{-1}$ ) auf  $2 \text{ h}$  ( $244 \text{ F g}^{-1}$ ) an. Bei weiterer Erhöhung der Zeit bleiben sie nahezu konstant ( $t_{\text{PYR}} = 4 \text{ h} \Rightarrow C_{\text{s},1} = 254 \text{ F g}^{-1}$  und  $t_{\text{PYR}} = 6 \text{ h} \Rightarrow C_{\text{s},1} = 248 \text{ F g}^{-1}$ ). Dies geht auch optisch aus den ZV's hervor, die in Abb. 3.33 dargestellt sind.

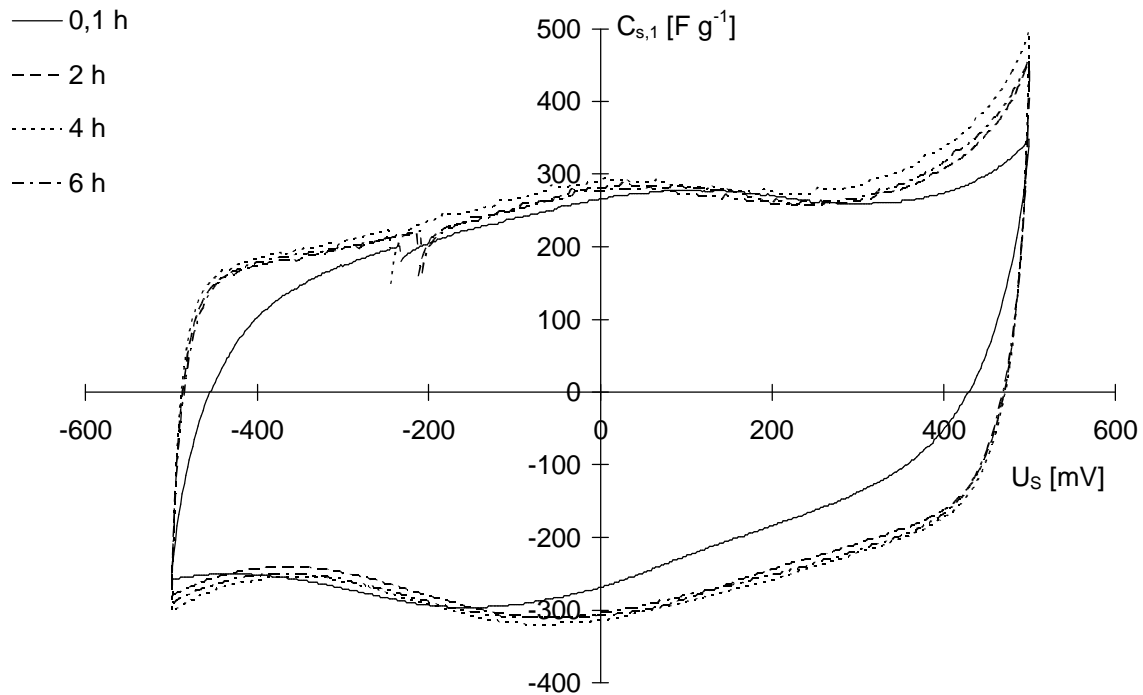


Abb. 3.33: ZV's von Produkten unterschiedlicher Pyrolysezeiten  
 $10 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ,  $v_s = 2 \text{ mV s}^{-1}$ , Basiselektrode Grafoil, 10. Zyklus

Abgesehen von dem Produkt bei einer Pyrolysezeit von  $t_{\text{PYR}} = 0,1 \text{ h}$  liegen alle ZV's der Produkte fast genau übereinander. Die Abweichung dieses Produktes dürfte dabei hauptsächlich auf den höheren Widerstand der Substanz zurückzuführen sein. Bei den Umkehrpunkten nähert sich das ZV aber denen der anderen Produkte an, sodaß davon auszugehen ist, dass kein so großer Unterschied besteht, wie zunächst zu vermuten ist.

Die Dichten der Pellets lagen zwischen  $D = 0,71$  und  $0,79 \text{ g cm}^{-3}$ , sodaß daraus vol-spez. Kapazitäten zwischen  $C_{\text{s},1}^{\text{V}} = 169$  und  $192 \text{ F cm}^{-3}$  folgen.

Nur von den Produkten bei  $t_{\text{PYR}} = 4$  und  $6 \text{ h}$  wurde die spez. Oberfläche bestimmt, wobei nur ein leichter Anstieg von  $A_s = 945$  auf  $984 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  festzustellen ist.

### **3.4.2.2.3. Variation der Pyrolysetemperatur**

Der Einfluß der Temperatur auf die Pyrolyse des Novolak (unvernetzt)/CaCO<sub>3</sub> 1/2 – Gemisches ist der letzte Parameter der variiert wurde. Die Pyrolysezeit betrug jeweils  $t_{\text{PYR}} = 4$  h. Der Verlauf der Ausbeute mit steigender Temperatur ist in Abb. 3.34 dokumentiert.

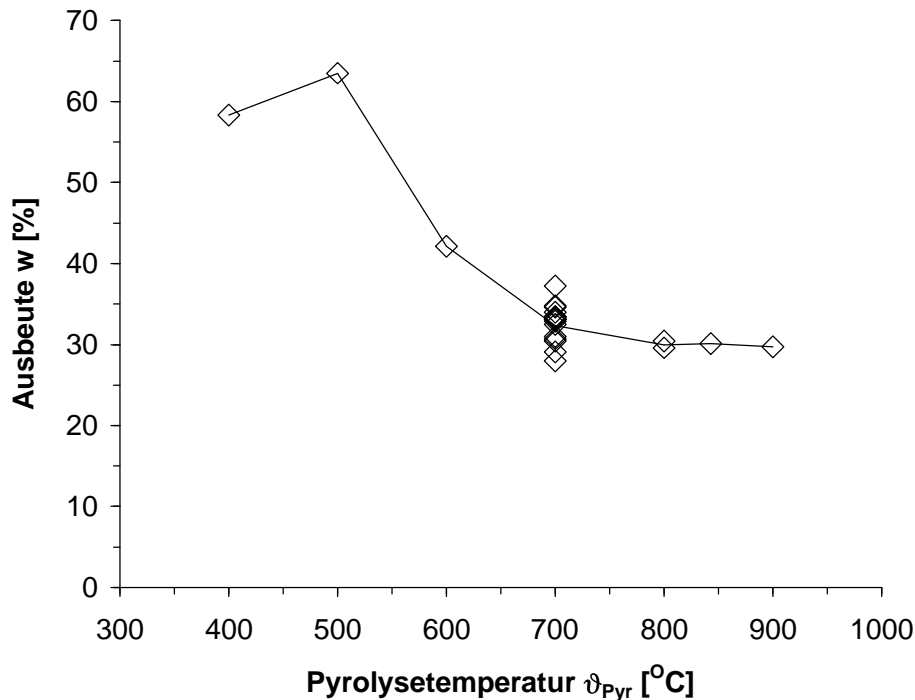


Abb. 3.34: Abhängigkeit der Ausbeute von der Pyrolysetemperatur  
Novolak/CaCO<sub>3</sub>-Mischung im Massenverhältnis 1/2

Verglichen mit dem Wert bei  $\vartheta_{\text{PYR}} = 400^{\circ}\text{C}$ , steigt die Ausbeute zunächst leicht an, bevor ein drastischer Abfall bis auf einen Wert von  $w = 32\%$  bei  $700^{\circ}\text{C}$  erfolgt. Wird die Temperatur weiter erhöht ändert sich die Ausbeute nur noch geringfügig.

Mit steigender Temperatur erfolgt ein Abfall des spez. Widerstandes. Desweiteren steigt die Dichte der nach dem Standardverfahren hergestellten Pellets. Die Werte der Widerstände und Dichten sind in Tabelle 3.8 angegeben.

Tab. 3.8: spez. Widerstände und Dichten  
(Durchschnittswerte)

Temperatur $\vartheta_{\text{Pyr}}$ [°C]	Widerstand $\rho$ [ $\Omega$ cm]	Dichte $D$ [ $\text{g cm}^{-3}$ ]
400	nicht leitend	0,60
500	nicht leitend	0,70
600	21,2	0,74
700	0,35	0,74
800	0,14	0,76
843	0,10	0,77
900	0,12	0,77

Die aus der Vermessung der Pellets mittels ZV erhaltenen spez. und vol-spez. Kapazitäten sind in Abb. 3.35 dargestellt. Die bei  $\vartheta_{\text{Pyr}} = 400$  bzw.  $500^\circ\text{C}$  erhaltenen Produkte konnten nicht vermessen werden, da sie nicht leitend waren (siehe Tabelle).

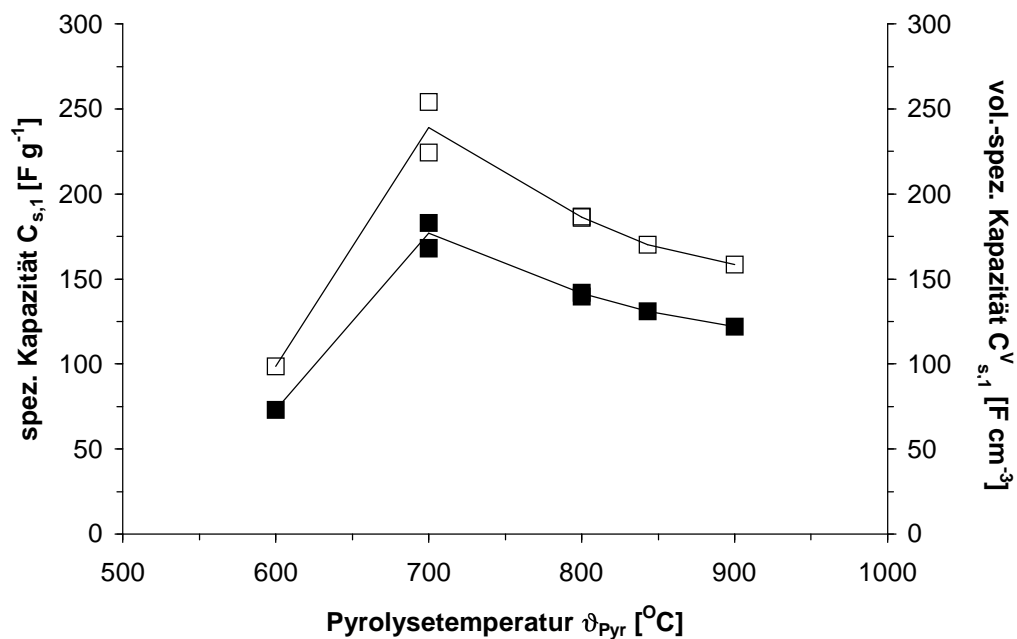


Abb. 3.35: Abhängigkeit der spez. Kapazität von der Pyrolysetemperatur  
spez. Kapazität  $C_{s,1}$  □, vol.-spez. Kapazität  $C_{s,1}^V$  ■

Zwischen  $\vartheta_{\text{Pyr}} = 600$  und  $700^\circ\text{C}$  erfolgt ein starker Anstieg der spez. Kapazität, die gleichzeitig bei  $700^\circ\text{C}$  ihr Maximum erreicht. Bei höherer Temperatur fällt die spez. Kapazität auf  $C_{s,1} = 160 \text{ F g}^{-1}$  ab. Ein ähnlicher Verlauf ergibt sich für die vol-spez. Kapazitäten, da die Dichten der Produkte nur geringfügig steigen. In diesem Fall liegt

das Maximum bei  $177 \text{ F cm}^{-3}$ ; bei  $900^\circ\text{C}$  beträgt die vol.-spez. Kapazität  $C_{s,1}^V = 122 \text{ F cm}^{-3}$ .

Einige ZV's von Produkten der Temperaturreihe sind in Abb. 3.36 dargestellt. Das ZV des  $700^\circ\text{C}$ -Produkts ist in Abb. 3.30 zu sehen.

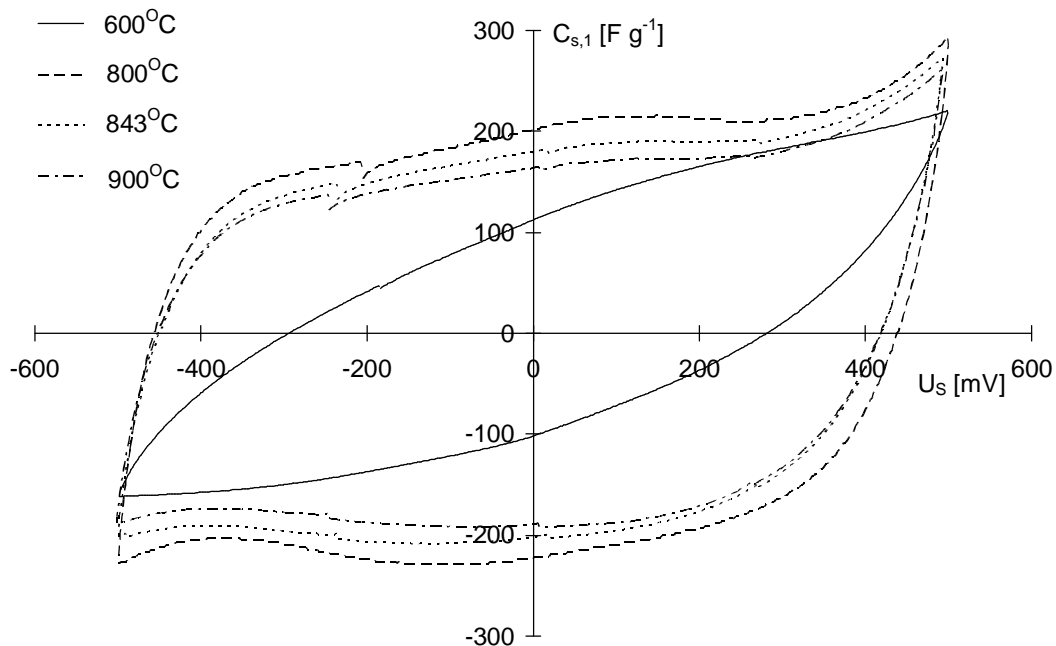


Abb. 3.36: ZV's von Produkte unterschiedlicher Pyrolysetemperatur  
 $10 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ,  $v_s = 2 \text{ mV s}^{-1}$ , Basiselektrode Grafoil, 10. Zyklus

Aus Abb. 3.36 ist ersichtlich, daß das  $600^\circ\text{C}$ -Produkt wegen seines hohen Widerstands nur schlecht vermessbar ist. Eine Reduktion der Spannungsgeschwindigkeit auf  $v_s = 0,5 \text{ mV s}^{-1}$  brachte aber schon eine Erhöhung der spez. Kapazität auf  $C_{s,1} = 171 \text{ F g}^{-1}$ . Die anderen ZV's ähneln denen des  $700^\circ\text{C}$ -Produkts, mit dem Unterschied, daß der Anteil an Pseudokapazitäten geringer erscheint (vgl. Abb. 3.30).

Die spez. Oberflächen nach BET von den Produkten bei  $\vartheta_{\text{PYR}} = 400, 500, 600$  und  $700^\circ\text{C}$  wurden zu  $A_s = 66, 688, 715$  und  $940 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  bestimmt. Von den Produkten bei Pyrolysetemperaturen  $\vartheta_{\text{PYR}} > 800^\circ\text{C}$  liegen keine Daten vor. Das Ergebnis zeigt aber, daß die hohe Oberfläche nicht erst bei  $\vartheta_{\text{PYR}} = 700^\circ\text{C}$  entsteht, sondern zu einem großen Teil schon bei  $\vartheta_{\text{PYR}} = 500^\circ\text{C}$  besteht. Bei einer Erhöhung der Pyrolysetemperatur von  $\vartheta_{\text{PYR}} = 600$  auf  $700^\circ\text{C}$  steigt die Oberfläche nochmals um



~ 30 %. Aus Gründen der Leitfähigkeit sollte die Pyrolysetemperatur mindestens bei  $\vartheta_{\text{Pyr}} = 700^{\circ}\text{C}$  liegen, besser wären noch höhere Temperaturen allerdings sinkt dann die spez. Kapazität ab (siehe Diskussion).

### **3.4.2.3. Pyrolyse von Novolak (vernetzt) mit $\text{CaCO}_3$**

Das beste Ergebnis beim unvernetzten Novolak mit  $\text{CaCO}_3$  wurde mit einem Massenverhältnis Novolak/ $\text{CaCO}_3$  von 1/2 und einer Pyrolysetemperatur bzw. -dauer von  $\vartheta_{\text{Pyr}} = 700^{\circ}\text{C}$  bzw.  $t_{\text{Pyr}} = 4$  h erzielt. Zum Vergleich wurde deshalb unter gleichen Bedingungen eine Pyrolyse mit vernetzten Novolak durchgeführt. Die Ausbeute betrug  $w = 52$  %. Das ZV des Produkts ist in Abb. 3.37 dargestellt. Wegen des hohen Widerstandes ( $\rho = 0,65 \Omega \text{ cm}$ ) wurde die Spannungsgeschwindigkeit aber auf  $v_s = 0,5 \text{ mV s}^{-1}$  reduziert. Die Dichte des Pellets betrug  $D = 0,97 \text{ g cm}^{-3}$ .

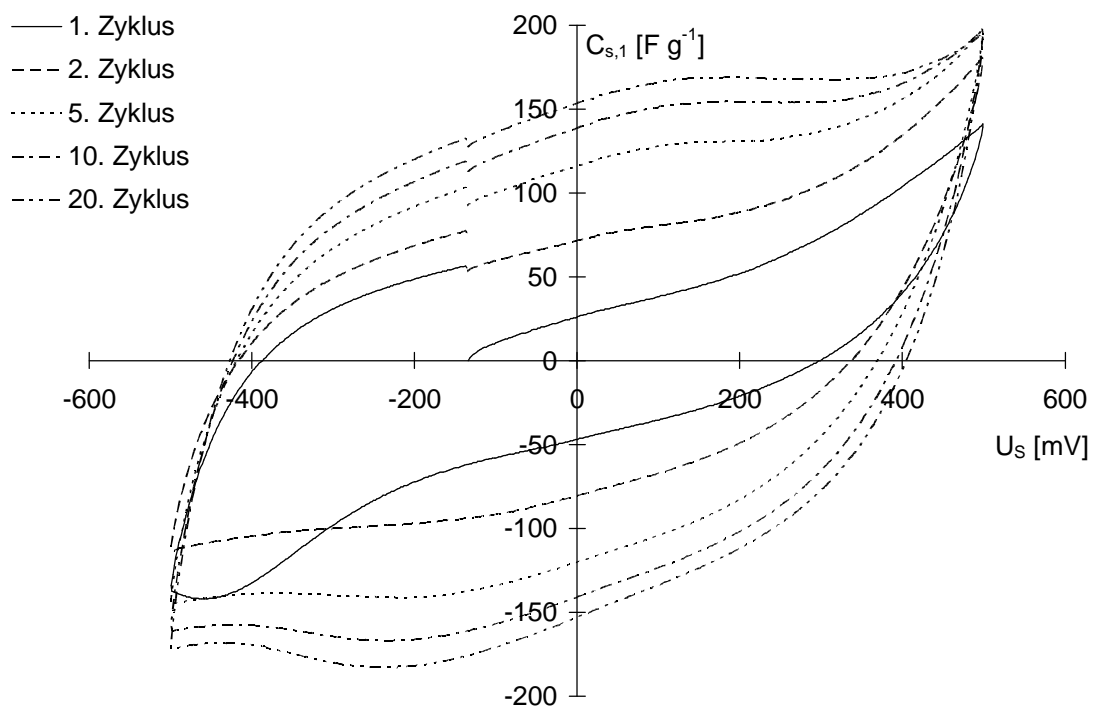


Abb. 3.37: ZV vom Pyrolyseprodukt Novolak (vernetzt)/ $\text{CaCO}_3$   $700^{\circ}\text{C}$  (4 h)  
 $10 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ,  $v_s = 0,5 \text{ mV s}^{-1}$ , Basiselektrode Grafoil

Aufgrund des hohen Widerstandes des Produkts und der relativ geringen spez. Kapazität ( $C_{s,1} = 121 \text{ F g}^{-1}$ ) wurde diese Strategie nicht näher untersucht. Die spez. Kapazität steigt mit der Zyklenzahl an. Ursache hierfür ist vermutlich die schlechte Benetzung des Pellets mit dem Elektrolyten zu Anfang des Versuchs. Während des ZV's wird das Pellet dann immer weiter durchtränkt.

Prinzipiell hat sich mit diesem Versuch aber gezeigt, daß auch mit vernetzten Novolak hohe Kapazitäten erreichbar sind.

#### **3.4.2.4. Pyrolyse von Propan-Pyrolyseprodukten mit $\text{CaCO}_3$**

Um herauszufinden inwieweit  $\text{CaCO}_3$  auf kohlenstoffartige Materialien aktivierend wirkt, wurde dessen Wirkung auf ein Produkt der thermischen Zersetzung von Propan untersucht. Das Zersetzungsprodukt stammt aus dem Fachbereich Maschinenbau, Fachgebiet Energietechnik der Universität. Es fällt als Abfallprodukt bei der Gewinnung von Wasserstoff aus Propan an.

Die Pyrolyse des Substanz/ $\text{CaCO}_3$  1/2 - Gemisches erfolgte bei  $\vartheta_{\text{Pyr}} = 700^\circ\text{C}$  unter Argon ( $200 \text{ ml min}^{-1}$ ). Die Pyrolysezeit betrug  $t_{\text{Pyr}} = 4 \text{ h}$ . Im Anschluß wurden die Calciumsalze mit 5 M HCl herausgelöst. Die Ausbeute betrug  $w = 81,4 \%$ . Zum Teil dürfte der Verlust an Ausbeute aber auf das Herauslösen von Metallverunreinigungen zurückzuführen sein (siehe weiter unten).

Die ZV's der Ausgangssubstanz und des Produkts sind in Abb. 3.38 dargestellt. Da hauptsächlich Redoxreaktionen auftraten wurde anstelle der spez. Kapazität die massenbezogenen Ströme aufgetragen.

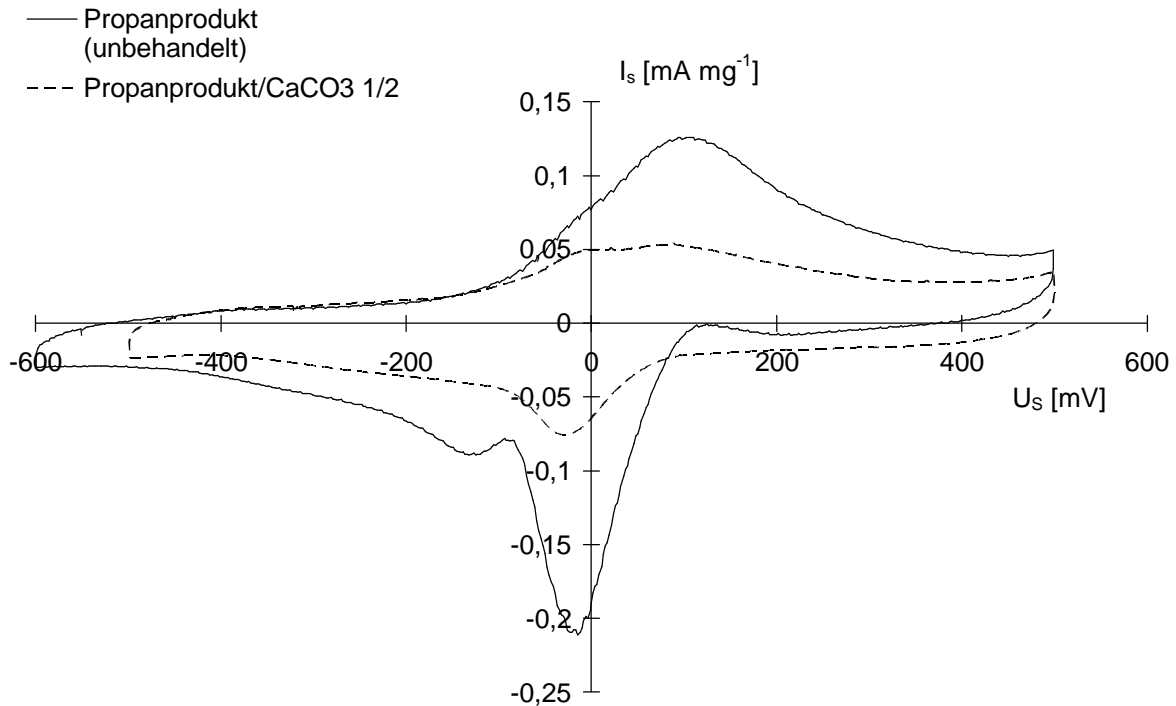


Abb. 3.38: ZV eines Zersetzungsprodukts von Propan und des Pyrolyseprodukts dieser Substanz mit  $\text{CaCO}_3$   $10 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ,  $v_s = 2,0 \text{ mV s}^{-1}$ , Basiselektrode Grafoil

Aus der Abb. 3.38 geht hervor, dass keine Aktivierung stattgefunden hat. Die spez. Ströme des Pyrolyseprodukts sind im Gegenteil geringer als die der Ausgangssubstanz. Die Redoxpeaks stammen von Eisen- bzw. Nickel-Spuren in der Substanz, die qualitativ (mit  $\text{KSCN}$  bzw. Dimethylglyoxim) nachgewiesen, aber auch durch die Behandlung mit Salzsäure nicht vollständig entfernt werden konnten. Die Metallverunreinigungen stammen vom Katalysator der zur thermischen Zersetzung des Propanes eingesetzt wird.

### **3.4.3. Pyrolyse von Novolak (unvernetzt) mit $\text{BaCO}_3$**

Die Zersetzung von  $\text{CaCO}_3$  erfolgt schon bei relativ niedrigen Temperaturen. Aus Gründen der Leitfähigkeit ist es allerdings von Vorteil bei höheren Temperaturen zu arbeiten, weshalb die Co-Substanz gewechselt wurde.

Da sich  $\text{BaCO}_3$  bei höherer Temperatur zersetzt wurde dessen Einfluß auf die Pyrolyse von unvernetzten Novolak untersucht.

Insgesamt wurden vier Versuche unter Argon ( $200 \text{ ml min}^{-1}$ ) durchgeführt. Die Aufheizrate betrug bei allen Versuchen  $2^\circ\text{C min}^{-1}$ ; die Pyrolysezeit  $t_{\text{Pyr}} = 4 \text{ h}$ . Das Novolak(unvernetzt)/ $\text{BaCO}_3$ -Masseverhältnis lag konstant bei  $1/2$ . Die Schüttdichte des verwendeten  $\text{BaCO}_3$  (Merck, p. A.,  $w = 99 \%$ ) lag bei  $0,56 \text{ g cm}^{-3}$ , die Klopfdichte bei  $0,87 \text{ g cm}^{-3}$ .

Nach beendeter Pyrolyse wurde der Rückstand zunächst gemörsert und dann mit wenig dest.  $\text{H}_2\text{O}$  benetzt. Im Falle der bei  $\vartheta_{\text{Pyr}} = 950^\circ\text{C}$  durchgeführten Versuche entzündete sich der Rückstand. Durch Zugabe des in Tabelle 3.9 angegebenen Lösungsmittels wurde die Flamme gelöscht und die Bariumsalze durch Erhitzen unter leichten Sieden herausgelöst (Die Löslichkeit von  $\text{BaCl}_2$  in  $100 \text{ g H}_2\text{O}$  beträgt  $35,2 \text{ g}$ , die von  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$   $72,8 \text{ g}$ )<sup>124</sup>.

Die Ausbeuten, zusammen mit der spez. Kapazität und einigen anderen Eigenschaften sind in Tabelle 3.9 angegeben.

Tab. 3.9: Ergebnisse der Pyrolyse von Novolak/ $\text{BaCO}_3$ -Mischungen im Massenverhältnis  $1/2$

Nr.	$\vartheta_{\text{Pyr}} [^\circ\text{C}]$	Lösungsmittel	$w_{\text{Ausbeute}} [\%]$	$D [\text{g cm}^{-3}]$	$\rho [\Omega \text{ cm}]$	$C_{s,1} [\text{F g}^{-1}]$
1	750	$\text{CH}_3\text{COOH}$	63,9	1,02	0,10	75,4
2	950	5 M HCl	33,0	0,58	0,03	125
3	950	$\text{CH}_3\text{COOH}$	30,7	0,58	0,04	132

Die Elementaranalysen ergaben einen Kohlenstoffgehalt von  $w_{\text{C}} \approx 85 \%$ , während der Wasserstoffgehalt unter der Nachweisgrenze blieb ( $w_{\text{H}} < 0,3 \%$ ).

Die spez. Kapazität erreicht Werte, die nur etwa halb so groß sind, als die bei der Pyrolyse mit  $\text{CaCO}_3$  erzielten Werte, allerdings sind die Widerstände deutlich geringer (vgl. Tab. 3.6). Dies steht im Kontrast zur spez. Oberfläche des bei  $\vartheta_{\text{Pyr}} = 950^\circ\text{C}$  erhaltenen Produkts (Nr. 3 in Tabelle 3.9) die mit  $A_{\text{s}} = 822 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  nur geringfügig kleiner war. Die wahren Werte dürften allerdings etwas höher liegen, da der Aschegehalt mit  $w = 13 \%$  (Produkt Nr. 2) sehr hoch war.

Die ZV's der Produkte sind in Abb. 3.39 wiedergegeben. Sie zeigen nur wenig Pseudokapazitäten. Bei Nr. 1 macht sich der etwas höhere Widerstand bemerkbar.

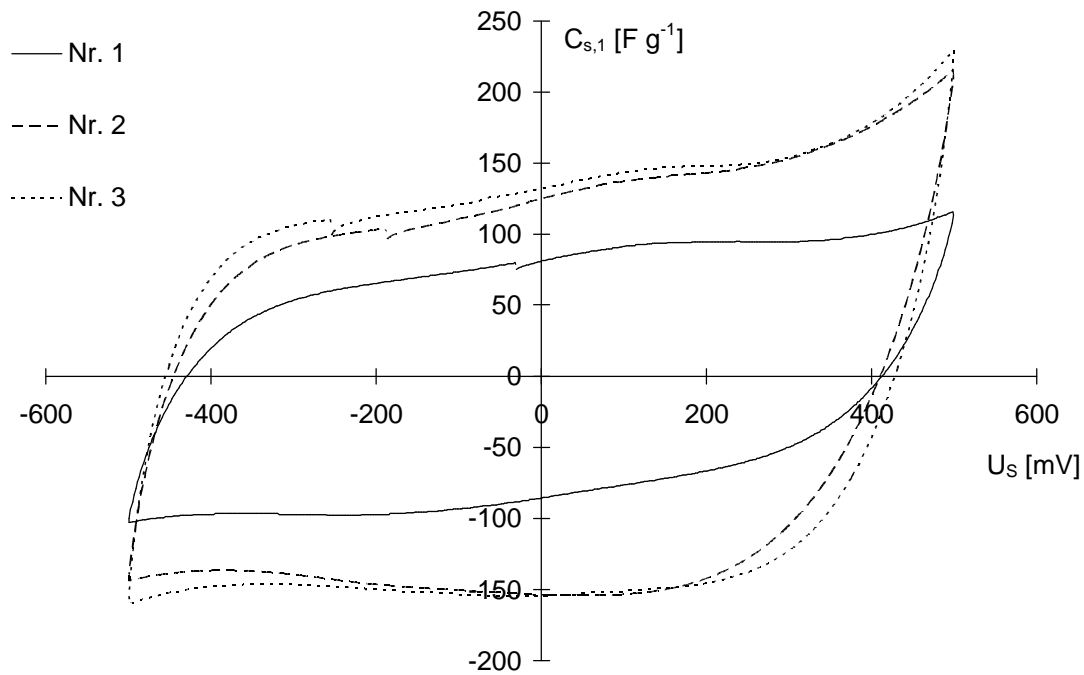


Abb. 3.39: ZV's der Pyrolyseprodukte aus Tab. 3.9  
 $10\text{ M H}_2\text{SO}_4$ ,  $v_s = 2\text{ mV s}^{-1}$ , Basiselektrode Grafoil, 10. Zyklus

In einem vierten Versuch wurde reines  $\text{BaCO}_3$  4 h bei  $\vartheta = 950^\circ\text{C}$  erhitzt. Danach konnten 99 % der eingesetzten Masse zurückerhalten werden. Es findet hier also noch keine Zersetzung des  $\text{BaCO}_3$  statt.

#### **3.4.4. Pyrolyse von Novolak (unvernetzt)/Ruß-Mischungen**

Die Pyrolyse unter Verwendung von Rußen als Co-Substanzen diente unter anderem zum Überprüfen ob bei der Pyrolyse von Novolak (unvernetzt) mit  $\text{CaCO}_3$  ein Spacer-Effekt vorliegt, da schon bevor Zersetzung des  $\text{CaCO}_3$  eintritt, relativ hohe Oberflächen erzielt werden (siehe Diskussion). Dazu wurden zwei Ruße mit unterschiedlich hohen spez. Oberflächen gewählt.

Beim ersten handelte es sich um Corax L, der auch zur Herstellung der RPP-Basiselektroden verwendet wurde (siehe Abschnitt 2.4.1). Dieser Ruß wird kommerziell von der Degussa AG vertrieben. Die spez. Oberfläche wird mit

$A_s = 150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  angegeben. Die Schüttdichte wurde zu  $0,17 \text{ g cm}^{-3}$  und die Klopfdichte zu  $0,25 \text{ g cm}^{-3}$  bestimmt.

Beim zweiten Ruß handelte es sich um einen oberflächenreichen Ruß mit der Bezeichnung E52 MM, der im Rahmen des BRITE-EURAM-Projekts vom Projektpartner MMM Carbon (jetzt ERACHEM Europe) hergestellt wurde. Er besitzt eine spezifische Oberfläche von  $A_s = 1100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

### **3.4.4.1. Co-Pyrolyse mit dem Ruß Corax L**

Die Pyrolyse von Novolak (unvernetzt)/Corax L–Gemischen erfolgte bei  $\vartheta_{\text{Pyr}} = 700^\circ\text{C}$  und einer Aufheizrate von  $2^\circ\text{C min}^{-1}$  unter Argon ( $200 \text{ ml min}^{-1}$ ). Die Pyrolysezeit betrug standardgemäß  $t_{\text{Pyr}} = 4 \text{ h}$ . Es wurden Mischungen mit einem Ruß-Anteil zwischen  $w = 10$  und  $80 \%$  untersucht. Für die Versuche wurden drei verschiedene Chargen Novolak verwendet. In Abb. 3.40 ist die Pyrolyseausbeute in Abhängigkeit des Corax L-Anteils aufgetragen. Die unterschiedlichen Symbole repräsentieren unterschiedliche Chargen Novolak. Ausgefüllte Symbole geben die Gesamtausbeute wieder, unausgefüllte die Ausbeute bezogen auf der eingesetzten Masse Novolak. Letztere wurde nach folgender Gleichung berechnet:

$$W_{\text{PNovolak}} = \frac{m_{\text{Rückstand}} - m_{\text{CoraxL}} \cdot W_{\text{PCoraxL}}}{m_{\text{Novolak}}} \quad (\text{Gl. 3.1})$$

Hier ist  $W_{\text{PNovolak}}$  die Ausbeute bezogen auf die eingesetzte Masse Novolak,  $m_{\text{CoraxL}}$  bzw.  $m_{\text{Novolak}}$  die Masse der entsprechenden Substanz in der eingesetzten Mischung,  $W_{\text{PCoraxL}}$  die Ausbeute an P-Corax L bei der Pyrolyse des reinen Rußes unter gleichen Bedingungen ( $W_{\text{PCoraxL}} = 97\%$ ) und  $m_{\text{Rückstand}}$  die Masse des Pyrolyserückstands. Die in Abb. 3.40 eingezeichneten Linien entsprechen den Mittelwerten.

Obwohl drei verschiedene Chargen Novolak verwendet wurden, liegen die Werte, abgesehen von den Punkten bei einem Massenanteil Corax L von  $w = 40 \%$ , alle auf einer Linie. Dies zeigt die gute Reproduzierbarkeit, sowohl in der Herstellung des Ausgangspolymers, als auch bei der Durchführung der Pyrolyse.

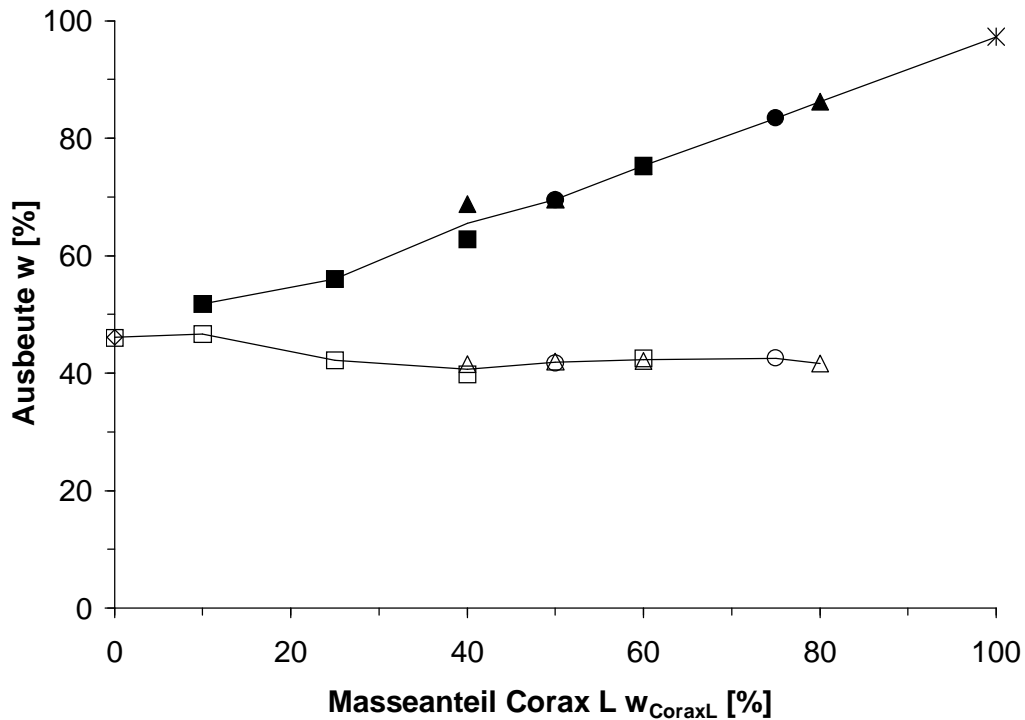


Abb. 3.40: Pyrolyseausbeute in Abhängigkeit des Corax L-Anteils  
Die ausgefüllten Punkte entsprechen der Gesamtausbeute, die unausgefüllten  
der auf die Masse eingesetzten Novolaks umgerechneten Ausbeuten

Aus Abbildung 3.40 zeigt sich, daß sich die Gesamtausbeute, wie erwartet, bei steigendem Rußgehalt etwa linear der Pyrolyseausbeute des reinen Rußes nähert, während die auf das Novolak bezogene Ausbeute etwa konstant bleibt.

Tabelle 3.10 gibt die Elementaranalysen und Dichten der Pellets zusammen mit den spez. Widerständen der erhaltenen Substanzen wieder. Die Werte sind Durchschnittswerte.

Tabelle 3.10: Kohlenstoffgehalt und spez. Widerstand  
von Novolak (unvernetzt)/Corax L Pyrolyseprodukten

$w_{\text{CoraxL}}$ [%]	$w_{\text{C}}$ [%]	$D$ [ $\text{g cm}^{-3}$ ]	$\rho$ [ $\Omega \text{ cm}$ ]
10	96,2	1,14	0,76
25	96,3	1,12	0,39
40	97,0	1,05	0,14
50	97,9	0,99	0,11
60	97,3	0,90	0,10
75	-	0,75	-
80	98,5	0,84	0,11
100	97,6	-	0,06

Wie aus der Tabelle 3.10 ersichtlich ist der Kohlenstoffgehalt über den gesamten Konzentrationsbereich nahezu konstant und schwankt nur leicht zwischen  $w_C = 96$  und 98 %. Der Wasserstoffgehalt wurde bestimmt doch er lag bis auf den Werten bei  $w_{\text{CoraxL}} = 10$  und 25 % ( $w_H = 1,0$  bzw. 0,7 %) unter der Nachweisgrenze. Der Wert bei  $w_{\text{CoraxL}} = 100$  % entstammt dem bei  $700^\circ\text{C}$  (4 h) unter Ar ausgeheizten Ruß. Der Kohlenstoffgehalt des unbehandelten Rußes betrug 95,2 %, der Wasserstoffanteil lag unter der Nachweisgrenze.

Die Dichte der zur elektrochemischen Charakterisierung verwendeten Pellets nimmt mit steigendem Ruß-Gehalt deutlich ab. Die elektrochemische Charakterisierung erfolgte mittels ZV (siehe Abschnitt 2.4.6). Die spez. Kapazitäten sind in Abb. 3.41 graphisch aufgetragen.

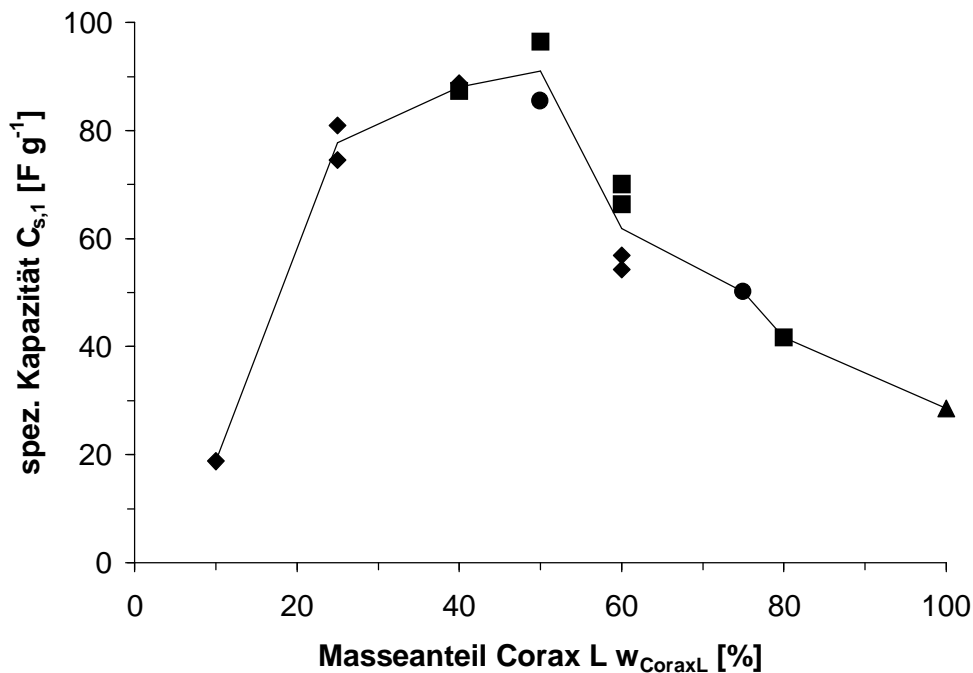


Abb. 3.41: Abhängigkeit der spezifischen Kapazität vom Corax L-Anteil

Abb. 3.41 zeigt deutlich, daß mit dieser einfachen Methode relativ hohe Kapazitäten erreicht werden können. Die Kapazitäten erreichen Werte die über dem dreifachen des Werts für den reinen Ruß liegen. Die vol.-spez. Kapazitäten steigen auf bis zu  $C_{s,1}^V = 92 \text{ F cm}^{-3}$ , sind übersichtlichkeitshalber aber nicht eingezeichnet.



Von dem Produkt bei  $w_{\text{CoraxL}} = 25\%$  bzw.  $40\%$  wurden die spez. Oberfläche zu  $430$  bzw.  $425 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  bestimmt. Der Anstieg der spez. Oberfläche auf etwa das Dreifache gegenüber dem reinen Ruß stimmt damit gut mit dem Anstieg der spez. Kapazität überein.

Abb. 3.42 zeigt einige charakteristische ZV's. Dargestellt ist jeweils der 10. Zyklus.

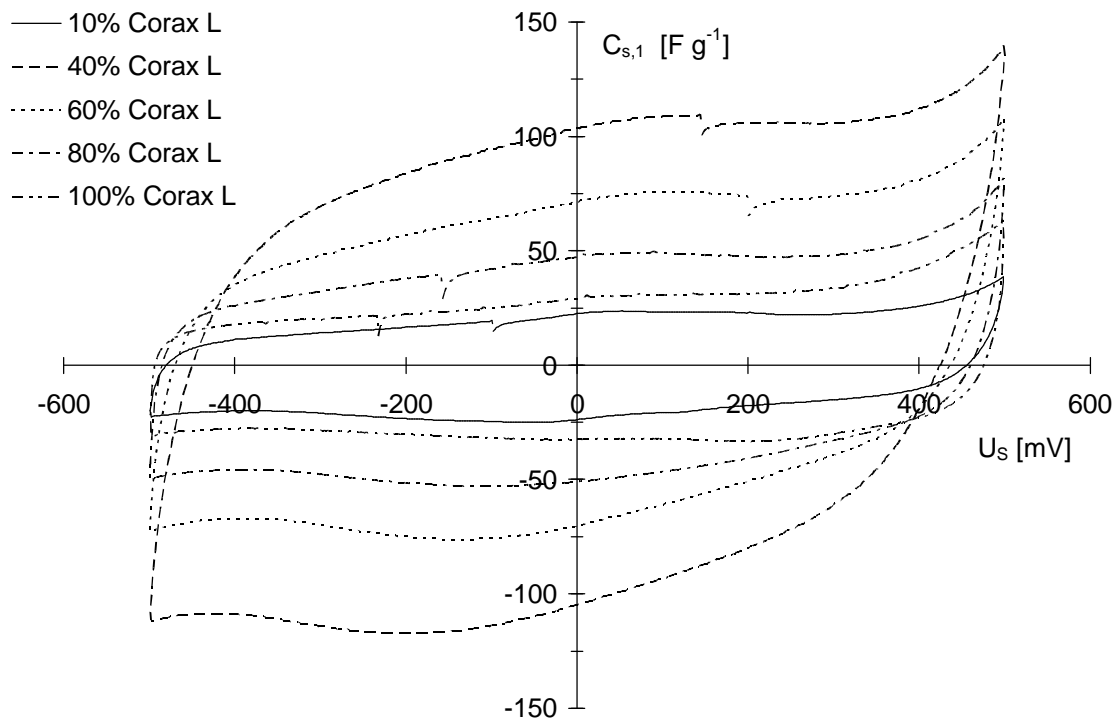


Abb. 3.42: ZV von Novolak (unvernetzt)/CoraxL-Pyrolyseprodukten  
 $10 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ,  $v_s = 2 \text{ mV s}^{-1}$ , Basiselektrode Grafoil, 10. Zyklus

#### **3.4.4.2. Co-Pyrolyse mit dem Ruß E52 MM**

Der Ruß E52 MM wurde, wie bereits weiter oben beschrieben, von einem Projektpartner bezogen. Die Produktion des Rußes wurde mittlerweile eingestellt, da die Ausbeute mit unter  $5\%$  zu gering war. Der Ruß hatte, im unkompaktierten Zustand, eine sehr geringe Dichte (nicht bestimmt) und ähnelte in seiner Beschaffenheit der eines "Fluffy Blacks". Desweiteren enthielt der Ruß geringe Mengen Schwefel (unterhalb der Nachweisgrenze). Dies machte sich besonders bei elektrochemischen Messungen in Schwefelsäure bemerkbar, wo während der

Messungen geringe Mengen Schwefelwasserstoff freigesetzt wurden. Der Schwefelwasserstoff konnte allerdings auch schon durch Oxalsäure freigesetzt werden.

Nachdem es mit Corax L möglich war die spez. Kapazität/Oberfläche auf ein dreifaches des ursprünglichen Wertes zu steigern, wurde jetzt ein oberflächenreicherer Ruß ( $A_s = 1100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) eingesetzt um noch höhere Werte zu erhalten. Die Pyrolysen wurden wieder unter Argon ( $200 \text{ ml min}^{-1}$ ) bei Standardbedingungen ( $\vartheta_{\text{Pyr}} = 700^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{Pyr}} = 4 \text{ h}$ ) durchgeführt. Abb. 3.43 zeigt den Verlauf der Gesamtausbeute und die auf den Novolak bezogene Ausbeute in Abhängigkeit vom Gehalt an E52 MM in der Ausgangsmischung, analog zur Abb. 3.40 im vorangegangenen Kapitel. Die Pyrolyseausbeute des reinen Rußes wurde mit 100 % angenommen. Eine Bestimmung war nicht möglich, da durch die geringe Dichte und den Argonstrom der Ruß aus dem Schiffchen getragen wurde. Aus diesem Grund war es auch nicht möglich, Versuche mit einem Anteil  $w_{\text{E52MM}} > 40 \%$  durchzuführen.

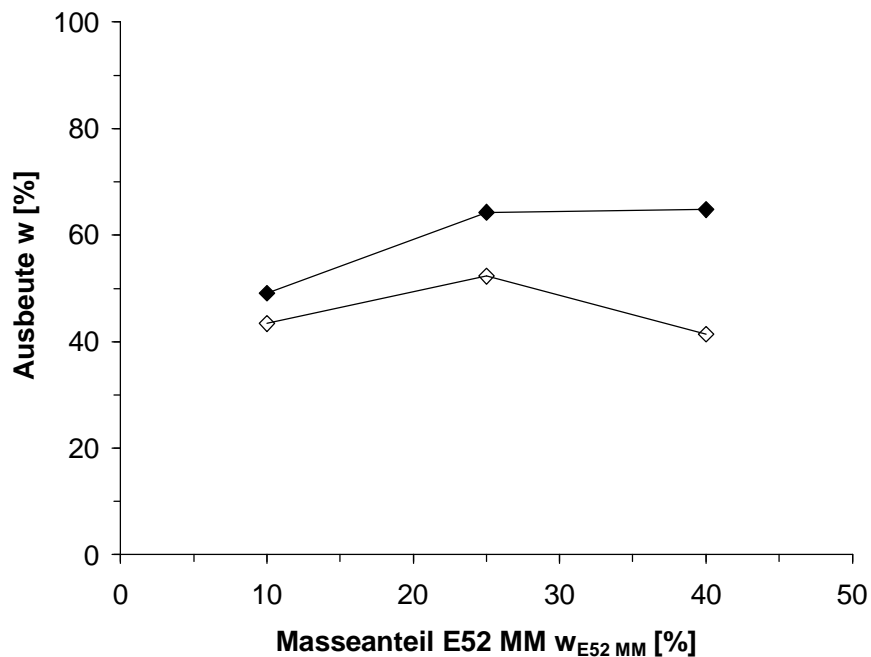


Abb. 3.43: Pyrolyseausbeute ( $700^\circ\text{C}$ , 4 h) in Abhängigkeit des E52 MM-Anteils  
Die ausgefüllten Punkte entsprechen der Gesamtausbeute, die unausgefüllten  
der auf die Masse eingesetzten Novolaks umgerechneten Ausbeuten

Im Gegensatz zu den mit Corax L durchgeführten Versuchen ist hier kein eindeutiger Trend zu beobachten. Ursache hierfür dürfte sein, daß bei den Versuchen, während der Pyrolyse z.T. eine Entmischung eintrat: Der Novolak erweicht bei etwa  $150^\circ\text{C}$

und sinkt aufgrund seiner größeren Dichte nach unten. Bei der Pyrolyse mit  $w_{E52\ MM} = 40\ %$  waren zwei Phasen unterscheidbar. Die untere bestand aus relativ harten, pyrolysierten Novolak, während die obere hauptsächlich aus Ruß bestand. Zur weiteren Messung wurden die Phasen wieder vermischt, gemahlen und weiterverarbeitet.

In der Tabelle 3.11 sind der Kohlenstoffgehalt, die Dichte und der Widerstand der Produkte wiedergegeben.

Tab. 3.11: physikalische Eigenschaften der Novolak/E52 MM-Pyrolyseprodukte

$w_{E52\ MM}\ [%]$	$w_C\ [%]$	$D\ [g\ cm^{-3}]$	$\rho\ [\Omega\ cm]$
10	94,9	0,97	-
25	95,0	0,65	-
40	95,1	0,69	0,09
100	-	0,65	-

Ähnlich wie bei der Pyrolyse mit Corax L ändert sich der Kohlenstoffgehalt mit steigendem Anteil E52 MM kaum, liegt aber um rund 2-3 % niedriger. Dafür nimmt die Dichte rapide ab.

Die im 10. Zyklus unter Standardbedingungen gemessene spez. Kapazität ist in Abb. 3.44 wiedergegeben. Für den reinen Ruß wurde eine spez. Kapazität von  $C_{s,1} = 116\ F\ g^{-1}$  gemessen.

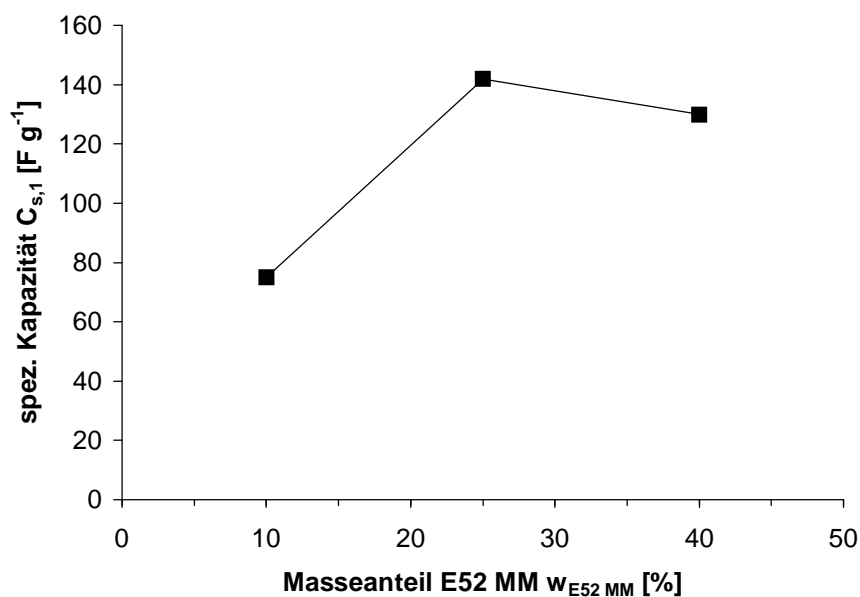


Abb. 3.44: Abhängigkeit der spezifischen Kapazität vom E52 MM-Anteil

Auch hier wurden Kapazitäten gefunden die über der des Rußes lagen. Das Maxima lag mit  $C_{s,1} = 142 \text{ F g}^{-1}$  bei  $w_{E52 \text{ MM}} = 25 \%$ . Die Werte sind damit etwa 1,5 mal so hoch als die mit Corax L erzielten Werte. Die Höhe der Kapazität steht allerdings im Widerspruch zur gefundenen spez. Oberfläche von  $A_s = 664 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  bei  $w_{E52 \text{ MM}} = 25 \%$ , die um rd. 1/3 niedriger liegt als die des Ausgangsrußes ( $A_s = 1100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ).

Zum Abschluß der Versuchsreihe sind in Abb. 3.45 einige repräsentative ZV's dargestellt.

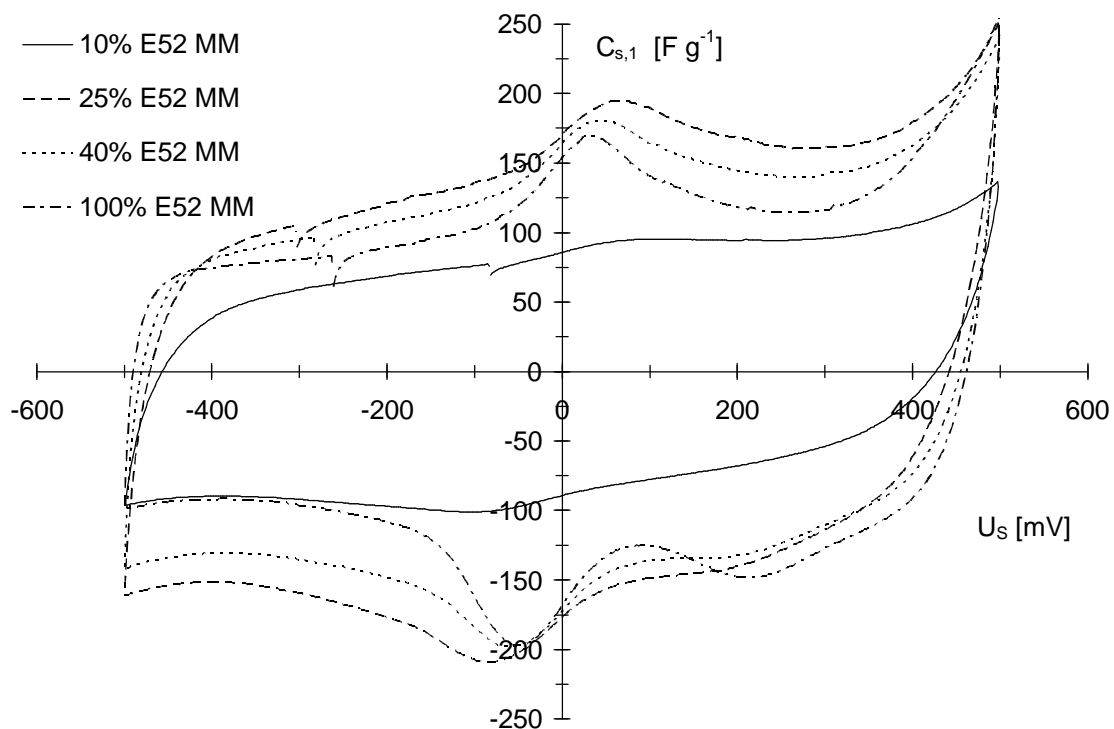


Abb. 3.45: ZV von Novolac/E52 MM-Pyrolyseprodukten  
 $10 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ,  $v_s = 2 \text{ mV s}^{-1}$ , Basiselektrode Grafoil, 10. Zyklus

Im ZV vom Produkt mit  $w_{E52 \text{ MM}} = 25$  bzw.  $40 \%$  fällt auf, daß um den Nullpunkt deutliche Redoxpeaks auftreten, ein Indiz für einen hohen Anteil Pseudokapazitäten. Dieser Redoxpeak ist allerdings auch beim reinen Ruß sichtbar; neben einen weiteren, kathodischen Peak bei einem Potential von etwa  $200 \text{ mV}$  gegen die Sulfatelektrode. Eine Erklärung für diesen Peak könnten Redoxreaktionen sein, die auf den Schwefel zurückzuführen sind. Durch die Redoxpeaks läßt sich auch der Unterschied zwischen spez. Oberfläche und spez. Kapazität erklären.

Im Vergleich mit den Zyklovoltammogrammen der Corax L-Reihe fällt auf, daß an den Umkehrpunkten im ZV, die Änderungen steiler verlaufen. Hier kommt im wesentlichen die bessere Leitfähigkeit der Produkte mit E52 MM zum Ausdruck.

### **3.4.5. Co-Pyrolyse von Novolak (unvernetzt) mit P-Novolak**

Aus den, durch die Pyrolyse mit den Rußen gewonnenen Erkenntnissen, entwickelte sich die Idee, eine iterative Versuchsreihe durchzuführen, bei der ein Teil des Pyrolyseprodukts in einem Kreislauf zurückgeführt, mit neuen Novolak vermischt, pyrolysiert und vom erhaltenen Produkt wieder ein Teil dem Kreislauf zurückgeführt wird usw.

Ziel eines solchen Verfahrens ist es, unabhängig von anderen Ausgangsprodukten außer dem Novolak zu bleiben.

Die unter Argon durchgeführten Pyrolysen erfolgten immer bei 700°C und einer Pyrolysezeit von  $\vartheta_{\text{Pyr}} = 4$  h. Es wurden insgesamt drei Versuchsreihen durchgeführt:

- Bei Versuchsreihe 1 wurde zunächst unvernetztes Novolak pyrolysiert. Das P-Novolak wurde dann mit Novolak im Massenverhältnis 1/1 gemischt pyrolysiert und ein Teil des Produkts erneut mit Novolak vermischt (1/1), pyrolysiert usw.
- In Versuchsreihe 2 erfolgte im ersten Schritt Pyrolyse eines Novolak (unvernetzt)/Corax L-Gemisches im Massenverhältnis 1/1, vom Produkt wurde ein Teil im nächsten Schritt mit neuen Novolak (1/1) vermischt, pyrolysiert usw.
- Die Ausgangsmischung in der dritten Versuchsreihe bestand aus einer Novolak (unvernetzt)/Corax L-Mischung im Massenverhältnis 1/3. Drei Teile des bei der Pyrolyse erhaltenen Produkts wurden dann wieder mit einen Teil Novolak vermischt, pyrolysiert usw.

Da bei der ersten Pyrolyse jeder Reihe noch kein P-Novolak in der Ausgangsmischung vorhanden war, wurde dieser Schritt als 0. Stufe bezeichnet. Alle weiteren Pyrolysen wurden dann weiter durchnummeriert (1. Stufe, 2. Stufe ...).

Der Verlauf der Ausbeuten in Abhängigkeit der Stufenzahl ist in Abb. 3.46 wiedergegeben. Wie in den beiden vorangegangenen Kapiteln sind zwei Ausbeuten dargestellt. Die ausgefüllten Symbole stellen die Gesamtausbeute dar, die unausgefüllten die auf neu eingesetztes Novolak bezogenen Ausbeuten.

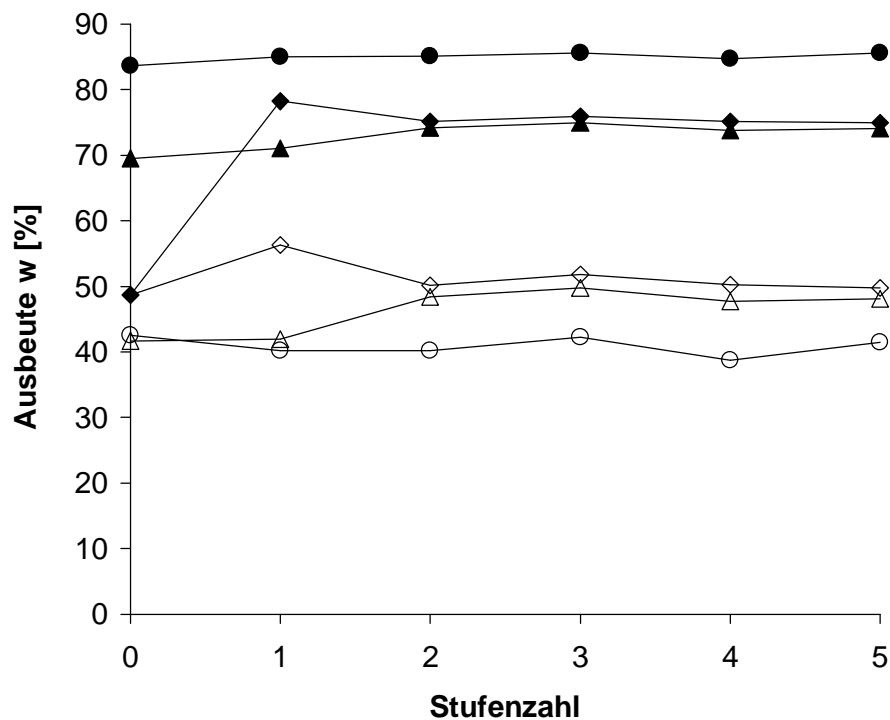


Abb. 3.46 : Abhängigkeit der Ausbeute von der Stufenzahl  
 Versuchsreihe 1:  $\blacklozenge/\diamond$ , 2:  $\blacktriangle/\triangle$ , 3:  $\bullet/\circ$   
 ausgefüllte Symbole: Gesamtausbeute,  
 unausgefüllte Symbole: Ausbeute bzgl. neu eingesetzten Novolak

Bei allen Versuchsreihen sind die Ausbeuten ab der 2. Stufe fast konstant. Versuchsreihe 1 und 2 unterscheiden sich hinsichtlich der Ausbeuten nur geringfügig, der Unterschied ab der 2. Stufe ist marginal. Der Rückstand im Schiffchen bei Versuchsreihe 1 zeichnete sich durchgehend durch eine hohe Härte aus. In der 2. Versuchsreihe war der Rückstand in Stufe 0 bzw. 1 nicht so hart, ab der 2. Stufe war allerdings kein Unterschied mehr zur 1. Versuchsreihe festzustellen. Versuchsreihe 3 hebt sich dagegen von den beiden anderen Reihen ab. Die Gesamtausbeute ist höher, die auf den Novolak bezogene Ausbeute geringer.

Die Produkte wurden in der üblichen Weise zu Pellets verarbeitet und deren spez. Kapazität bestimmt. Die Werte für den 10. Zyklus sind in Abb. 3.47 dargestellt.

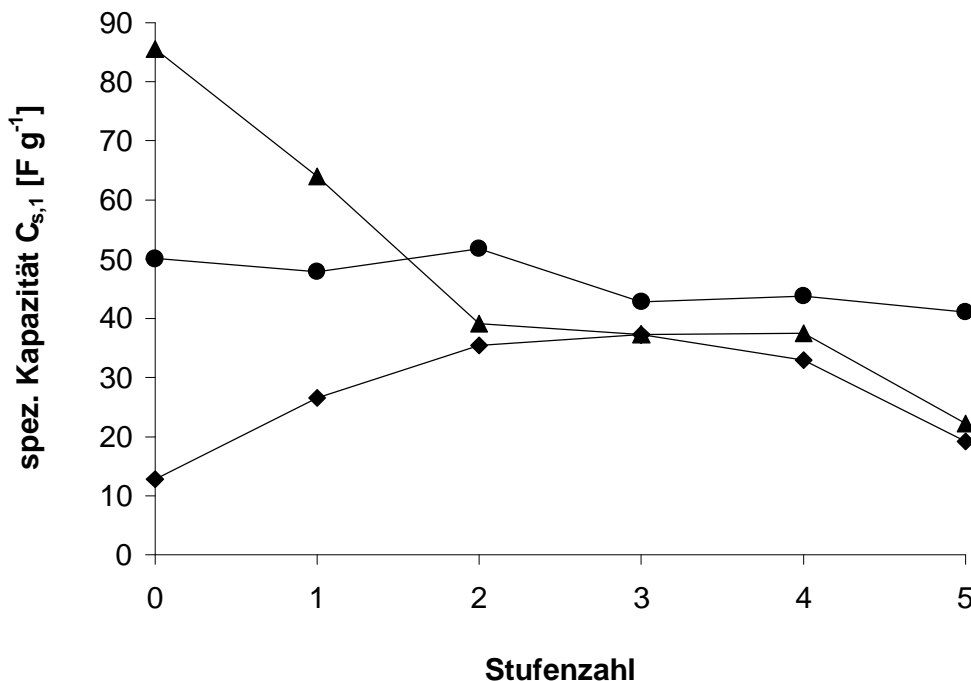


Abb. 3.47: Abhängigkeit der spez. Kapazität von der Stufenzahl  
Versuchsreihe 1: ◆, 2: ▲, 3: ●

Die höchste Kapazität haben die Produkte der 3. Versuchsreihe. Die Wert sinken kaum merklich mit der Stufenzahl ab. Wegen des anfänglich noch hohen Rußanteils sind die Kapazitäten der 2. Versuchsreihe am höchsten. Sie fallen allerdings mit steigender Stufenzahl stark ab und gleichen sich ab Stufe 2, denen der 1. Versuchsreihe an. Innerhalb der 1. Versuchsreihe ist ein Maxima bei einer Stufenzahl von 3 vorhanden.

Die Kapazitäten der Produkte sind aber alle relativ gering und lediglich die 3. Versuchsreihe zeigt eine gewisse Stabilität der Kapazität mit der Stufenzahl.

Abb. 3.48 zeigt die 10. Zyklen der ZV's von den Produkten der Stufenzahl 3, die nochmal bestätigen, daß der Unterschied zwischen 1. und 2. Versuchsreihe nur gering ist. Aus der 3. Versuchsreihe ergeben sich die höchsten Kapazitäten. Auch sind die Widerstände geringer als bei den anderen Reihen (siehe Tab. 3.12). Die zur Messung verwendeten Pellets hatten alle recht hohe Dichten. Der Durchschnitt für die 1. und 2. Versuchsreihe lag bei  $D = 1,1 \text{ g cm}^{-3}$ , für die 3. Versuchsreihe bei

$D = 0,8-0,9 \text{ g cm}^{-3}$ . Der Kohlenstoffgehalt der Verbindungen lag zwischen  $w_C = 94$  und 96 %.

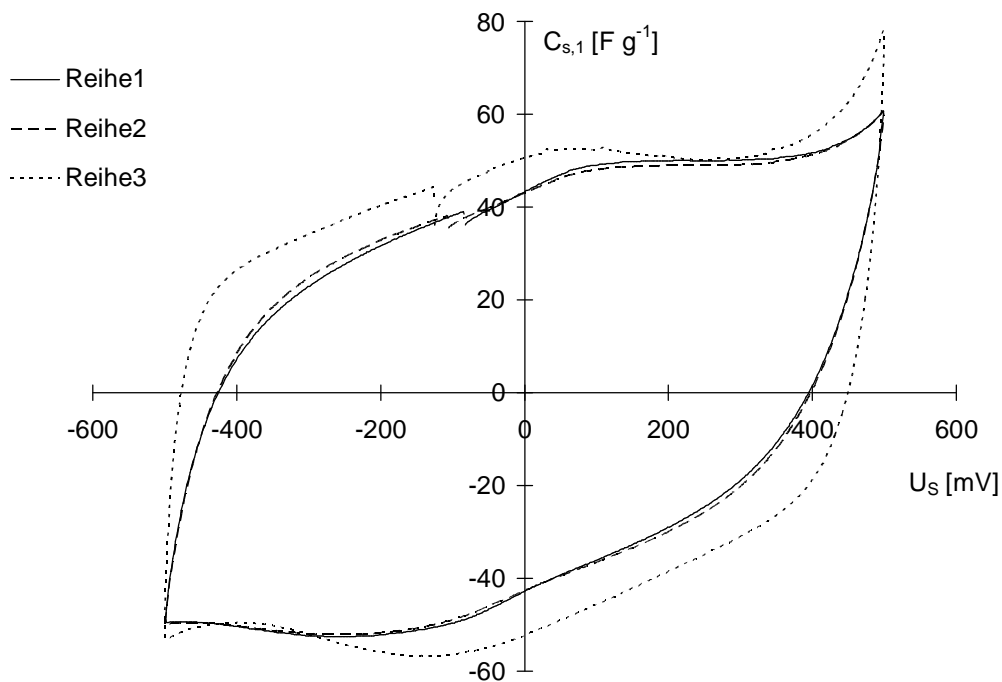


Abb. 3.48: 10. Zyklus der ZV's bei einer Stufenzahl von 3  
 $10 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ,  $v_s = 2 \text{ mV s}^{-1}$ , Basiselektrode Grafoil, 10. Zyklus

Einige Widerstände von den Produkten sind in der Tabelle 3.12 wiedergegeben.

Tab. 3.12: Abhängigkeit des spez. Widerstandes  
 von der Stufenzahl

Versuchsreihe	Schrittzahl	spez. Widerstand $\rho$ [ $\Omega \text{ cm}$ ]
1	4	1,10
	5	1,30
2	1	0,32
	5	0,94
3	1	0,13
	5	0,22

Die Tabelle zeigt, daß zum einen die Widerstände mit Werten von z.T.  $\rho > 1 \text{ } \Omega \text{ cm}$  sehr hoch sind, zum anderen, daß der Widerstand mit steigender Schrittzahl zunimmt. Die 3. Versuchsreihe hat dabei noch die kleinsten Widerstände und den geringsten Anstieg.



### **3.5. Aktivierung mittels Reaktivgasen**

Untersucht wurden die Reaktivgase Kohlendioxid  $\text{CO}_2$  und Wasserdampf  $\text{H}_2\text{O}$ , z.T. auch in Kombination ( $\text{H}_2\text{O}$ -ges.  $\text{CO}_2$ ). Zum Vergleich wurden einige Versuche unter Stickstoff durchgeführt. Für alle Versuche wurde das vernetzte Novolak verwendet. PAN und unvernetztes Novolak kam wegen der, bereits in Abschnitt 2.2 diskutierten Probleme nicht zum Einsatz. Ausgeführt wurden die Experimente entweder in der Wirbelbettzelle oder im Drehrohrofen. Die Aktivierung erfolgte in einer einstufigen und einer zweistufigen Variante. Bei den einstufigen Versuchen wurde gleichzeitig zur Pyrolyse aktiviert, bei den zweistufigen wurde zunächst das vernetzte Novolak unter Argon im Festbettöfen pyrolysiert ( $\Rightarrow$  P-Novolak). Das P-Novolak wurde dann in der zweiten Stufe mit Reaktivgas aktiviert. Die Ausbeute der ersten Stufe ( $t_{\text{Pyr}} = 900^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{Pyr}} = 4 \text{ h}$ , unter  $\text{N}_2$ ) betrug  $w = 54,1\%$  (Mittelwert aus 15 Versuchen). Der Kohlenstoffgehalt dieser Stufe lag bei  $w_{\text{C}} = 96,5 \%$ , der Wasserstoffgehalt lag unter der Nachweisgrenze ( $w_{\text{H}} < 0,3 \%$ ). Spezifischer Widerstand bzw. spez. Kapazität wurden zu  $\rho = 0,11 \Omega \text{ cm}$  bzw.  $C_{s,1} = 10,3 \text{ F g}^{-1}$  ( $D = 0,89 \text{ g cm}^{-3}$ ) bestimmt. Die Gliederung dieses Teils der Arbeit erfolgt primär nach dem verwendeten Reaktivgas, angefangen mit  $\text{H}_2\text{O}$ -gesättigten Stickstoff bzw. Argon. Danach werden die Ergebnisse der Pyrolysen unter  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ -ges.  $\text{CO}_2$  präsentiert. Die Ergebnisse des einstufigen und zweistufigen Prozesses sind jeweils zu einem Kapitel zusammengefasst. In jedem dieser Unterkapitel werden zunächst die Ergebnisse der Pyrolyse in der Wirbelbettzelle, dann die der Pyrolyse im Drehrohrofen vorgestellt. Die Ausgangsmasse des vernetzten Novolaks bzw. P-Novolaks lag beim einstufigen Verfahren in der Wirbelbettzelle bei  $m \approx 10 \text{ g}$  bzw. beim zweistufigen  $m \approx 7,5 \text{ g}$ . Der Gasfluß betrug  $v_{\text{Gas}} = 150 \text{ l h}^{-1}$  beim einstufigen und  $v_{\text{Gas}} = 250 \text{ ml min}^{-1}$  beim zweistufigen Prozeß. Im Falle des Drehrohrofens betrug die Ausgangsmassen  $m \approx 10 \text{ g}$  (einstufig) bzw.  $m \approx 5 \text{ g}$  (zweistufig). Der Gasfluß betrug immer  $v_{\text{Gas}} = 200 \text{ ml min}^{-1}$ . In allen Fällen wurde der Gasfluß mit Rotametern kontrolliert. Zur Sättigung von Gas mit  $\text{H}_2\text{O}$  wurde es bei Raumtemperatur durch drei Waschflaschen mit dest. Wasser geleitet. Die Umdrehungszahl betrug durchweg  $\omega = 5 \text{ min}^{-1}$ . Bei beiden Öfen traten Probleme in Bezug des Austrags von Substanz auf. Beim einstufigen Verfahren in der Wirbelbettzelle, konnte dies durch im Deckel der Zelle angebrachte Quarzwolle weitgehend verhindert werden. Beim zweistufigen

Verfahren konnte der Austrag nur durch Verringerung des Gasflusses vermindert werden, da hier die Partikel feiner waren. Beim Drehrohrofen bestand keine Möglichkeit der Anbringung von Quarzwolle, weshalb alle Versuche mit einem, im Vergleich zur Wirbelbettzelle verringerten Gasfluß durchgeführt wurden. Ein weiteres, nur bei der Wirbelbettzelle auftretendes Problem bestand in einer Aufschichtung der Substanz. Hierbei bildeten sich Kanäle in der Substanz durch die das Gas floß und so eine Verwirbelung verhinderten.

Alle ZV's wurden mit einer auf  $v_s = 0,5 \text{ mV s}^{-1}$  reduzierten Spannungsgeschwindigkeit durchgeführt (siehe Diskussion). Eine deutliche Verbesserung im Zyklierverhalten zeigte sich, wenn die Pellets vor der eigentlichen Messung im Elektrolyten gelegt und für einige Minuten evakuiert wurden.

### **3.5.1. Pyrolyse unter Inertgas**

Die Pyrolyse von vernetzten Novolak in der Wirbelbettzelle bzw. im Drehrohrofen unter Inertgas diente als Vergleichsbasis zu den anderen (Reaktiv-) Gasen und zum Vergleich mit der ersten Stufe des zweistufigen Prozesses, der im Festbettrofen durchgeführt wurde. Abb. 3.49 zeigt die in beiden Öfen erzielte Ausbeute in Abhängigkeit von der Temperatur, wobei im Drehrohrofen nur ein Versuch bei  $\vartheta_{\text{Pyr}} = 900^\circ\text{C}$  durchgeführt wurde.

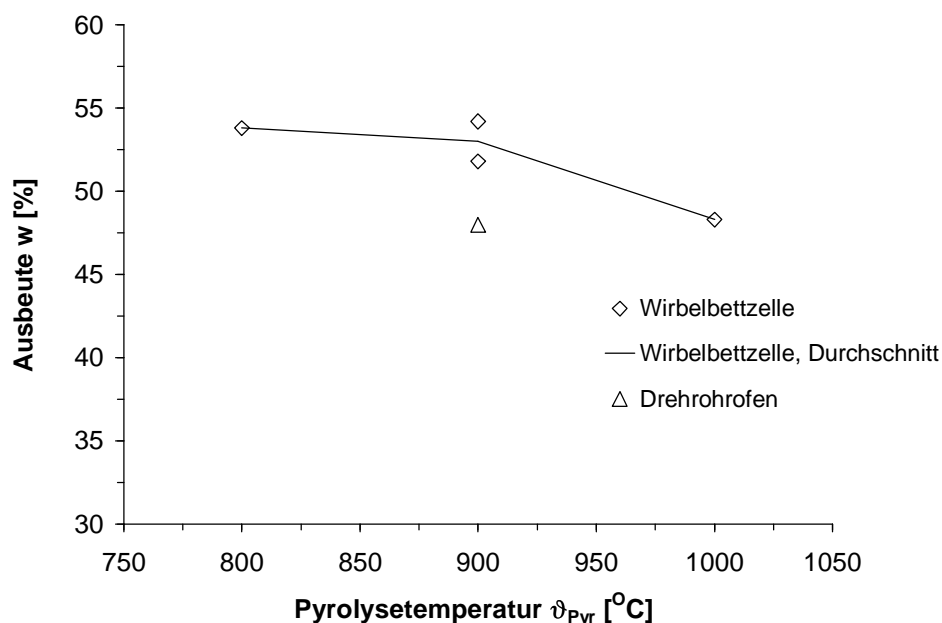


Abb. 3.49: Pyrolyse unter  $\text{N}_2$  im Drehrohrofen und in der Wirbelbettzelle, Ausbeuten in Abhängigkeit von der Temperatur

Die in der Wirbelbettzelle erzielten Ausbeuten entsprechen der im Festbettofen gefundenen, die im Drehrohrföfen liegt etwas darunter. Der Unterschied ist bedingt durch den höheren Austrag, der bei diesen Versuch  $a = 4\%$  betrug.

Der Kohlenstoffgehalt der bei  $\vartheta_{\text{Pyr}} = 900^{\circ}\text{C}$  hergestellten Substanzen lag bei  $w_{\text{C}} = 96,4\%$ , unabhängig vom Ofentyp. Er entspricht damit dem des Festbettprodukts. Gleiches gilt für den spez. Widerstand ( $\rho = 0,15\ \Omega\ \text{cm}$ ), während die Dichte der Pellets etwas höher lag ( $D = 1,04\ \text{g cm}^{-3}$  gegenüber  $0,89\ \text{g cm}^{-3}$ ).

In Abb. 3.50 sind die ZV's der bei  $\vartheta_{\text{Pyr}} = 900^{\circ}\text{C}$  unter Stickstoff hergestellten Produkte für alle drei Ofentypen dargestellt.

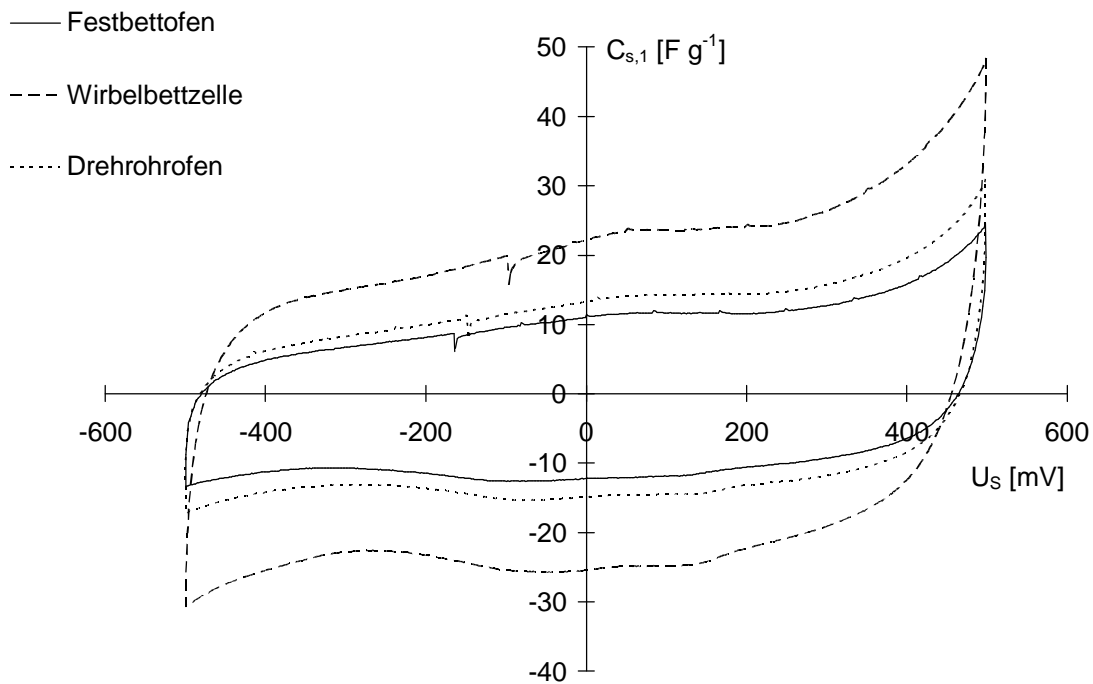


Abb. 3.50: ZV's der unter Stickstoff hergestellten Produkte  
 $10\ \text{M H}_2\text{SO}_4$ ,  $v_s = 0,5\ \text{mV s}^{-1}$ , Basiselektrode Grafoil

Die Form der ZV's ist bei allen drei Ofentypen identisch. Lediglich das in der Wirbelbettzelle hergestellte Produkt zeigt eine etwas höhere Kapazität, allerdings immer noch auf sehr niedrigen Niveau. Die Ursache könnte in dem höheren Gasfluß liegen.

### 3.5.2. Aktivierung mit H<sub>2</sub>O-gesättigten Inertgas

#### 3.5.2.1. Aktivierung mit H<sub>2</sub>O-gesättigten Inertgas in der Wirbelbettzelle

Abb. 3.51 zeigt die Ausbeuten für das einstufige und zweistufige Verfahren der Pyrolyse von vernetzten Novolak bei Aktivierung mit H<sub>2</sub>O-ges. N<sub>2</sub> in der Wirbelbettzelle, zusammen mit den ermittelten spez. Kapazitäten der Produkte. Beim zweistufigen Verfahren sind nur die Gesamtausbeuten angegeben.

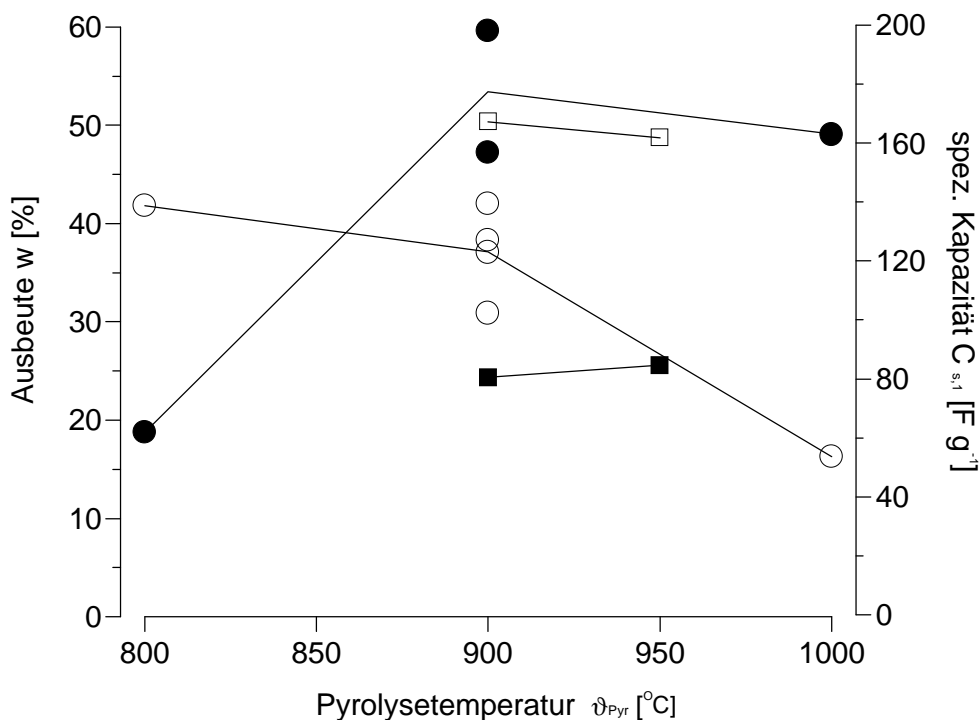


Abb. 3.51: Aktivierung mit H<sub>2</sub>O-ges. N<sub>2</sub> in der Wirbelbettzelle  
 einstufiges Verfahren: ○, ●; zweistufige Verfahren: □, ■  
 nicht ausgefüllte Symbole: Ausbeute; ausgefüllte Symbole: spez. Kapazität

Das einstufige Verfahren zeigt eine deutliche Abnahme der Ausbeute mit steigender Temperatur. Gleichzeitig steigt allerdings auch die spez. Kapazität deutlich an (bis auf  $C_{s,1} = 198 \text{ F g}^{-1}$ ). Die bei  $\vartheta_{\text{Pyr}} = 900^\circ\text{C}$  durchgeführten Versuche zeigen, daß sowohl Ausbeute als auch Kapazität relativ großen Schwankungen unterliegen. Ursache hierfür sind die im Eingangskapitel beschriebenen Probleme. Zwei ebenfalls

bei  $\vartheta_{\text{Pyr}} = 700^{\circ}\text{C}$  durchgeführte (einstufige) Versuche führten nur zu einer spez. Kapazität von  $C_{s,1} = 10\text{-}20 \text{ F g}^{-1}$ . Bei dieser Temperatur erfolgt also noch keine Aktivierung.

Im Falle des zweistufigen Verfahrens sind die Ausbeuten deutlich höher und liegen nur geringfügig unter der, im Festbettofen ohne Aktivierung erzielten Ausbeute (siehe Eingangskapitel). Im Gegensatz zum einstufigen Verfahren sind die spez. Kapazitäten allerdings deutlich geringer. Hierfür dürfte hauptsächlich der niedrigere Gasfluß während der Pyrolyse verantwortlich sein.

Einige Beispiel-ZV's sind in Abb. 3.52 wiedergegeben.

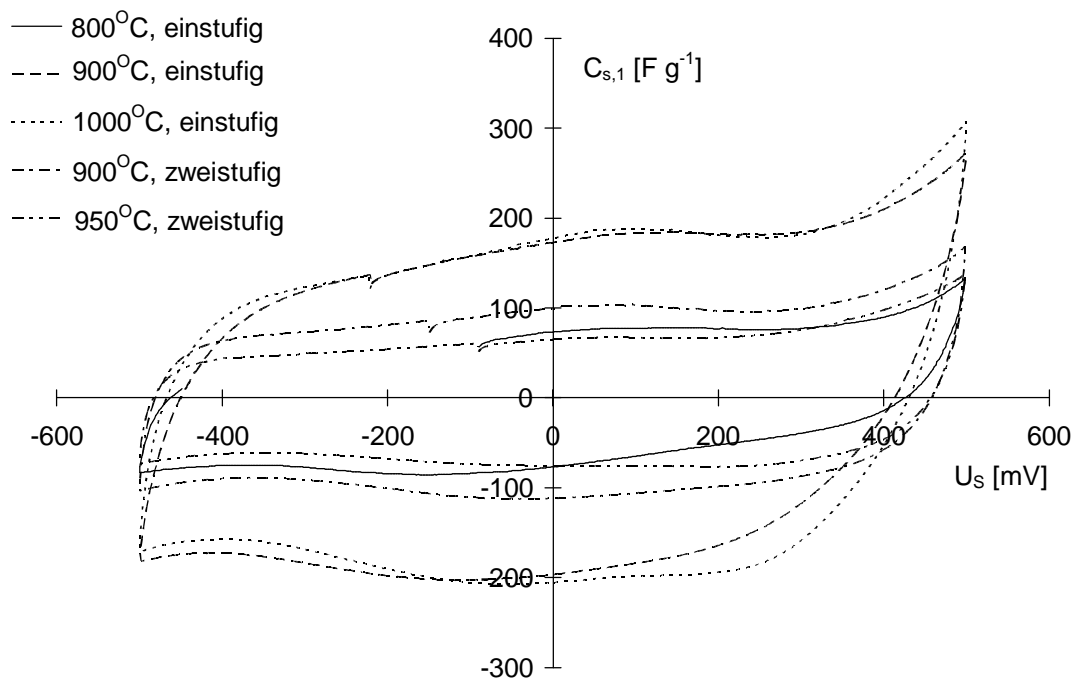


Abb. 3.52: ZV's von Pyrolyseprodukten mittels Aktivierung durch  $\text{H}_2\text{O}$ -ges.  $\text{N}_2$  ein- und zweistufiges Verfahren  
 $10 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ,  $v_S = 0,5 \text{ mV s}^{-1}$ , Basiselektrode Grafoil, 10. Zyklus

Von der Form her gesehen sind keine großen Unterschiede in den ZV's erkennbar. Beim  $900$  und  $1000^{\circ}\text{C}$ -Produkt des einstufigen Verfahrens ist die Steigung an den Umkehrpunkten relativ niedrig. Das dies nicht an einen hohen Widerstand liegt zeigt Abb. 3.53. Die spez. Widerstände nehmen unabhängig von der Verfahrensweise mit steigender Temperatur ab, und liegen mit  $\rho \approx 0,1 \text{ } \Omega \text{ cm}$  auf relativ niedrigen Niveau.

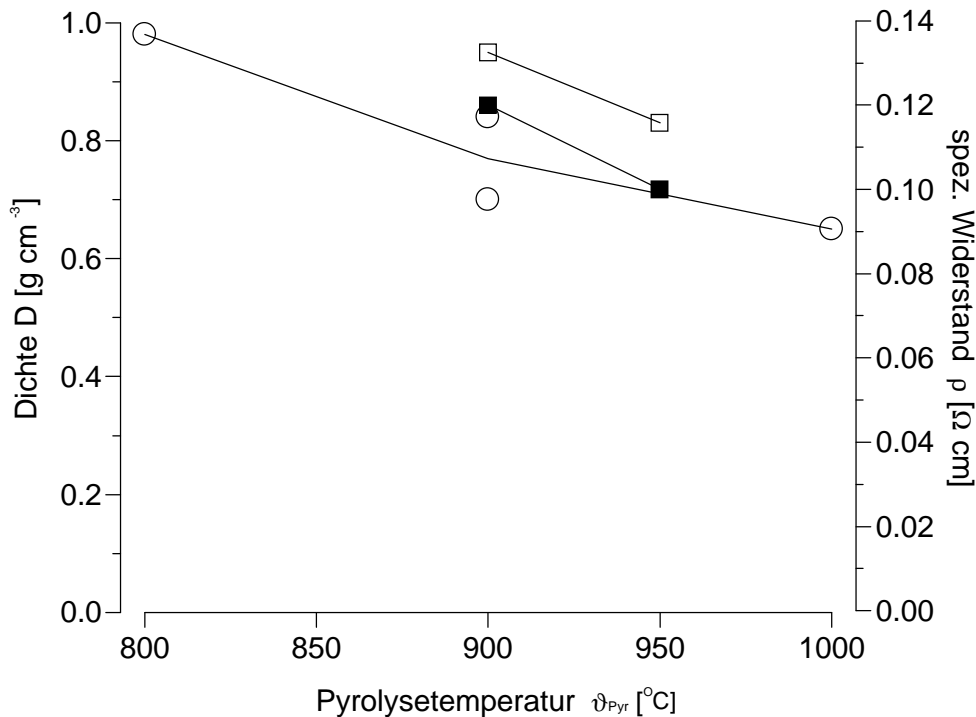


Abb. 3.53: Aktivierung mit  $\text{H}_2\text{O}$ -ges.  $\text{N}_2$  in der Wirbelbettzelle  
 einstufiges Verfahren: ○, ●; zweistufiges Verfahren: □, ■  
 nicht ausgefüllte Symbole: Dichte; ausgefüllte Symbole: spez. Widerstand

Allein vom bei  $t_{\text{Pyr}} = 950^\circ\text{C}$  nach dem zweistufigen Verfahren gewonnenen Produkt wurde die spez. BET-Oberfläche bestimmt. Sie lag mit  $A_s = 510 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  im nach der spez. Kapazität zu erwartenden Bereich.

Der Kohlenstoffgehalt der Produkte des zweistufigen Verfahrens nahm mit steigender Temperatur von  $w_C = 94,9 \%$  ( $t_{\text{Pyr}} = 900^\circ\text{C}$ ) auf  $97,5 \%$  ( $t_{\text{Pyr}} = 950^\circ\text{C}$ ) zu.

### **3.5.2.2. Aktivierung mit $\text{H}_2\text{O}$ -gesättigten Inertgas im Drehrohrofen**

Die Resultate der Aktivierung mit  $\text{H}_2\text{O}$ -ges.  $\text{N}_2$  bei der Pyrolyse von vernetzten Novolak im Drehrohrofen bzgl. Ausbeute und Kapazität sind für das einstufige und zweistufige Verfahren in Abb. 3.54 graphisch dargestellt. Bei letzteren ist nur die Gesamtausbeute eingezeichnet.

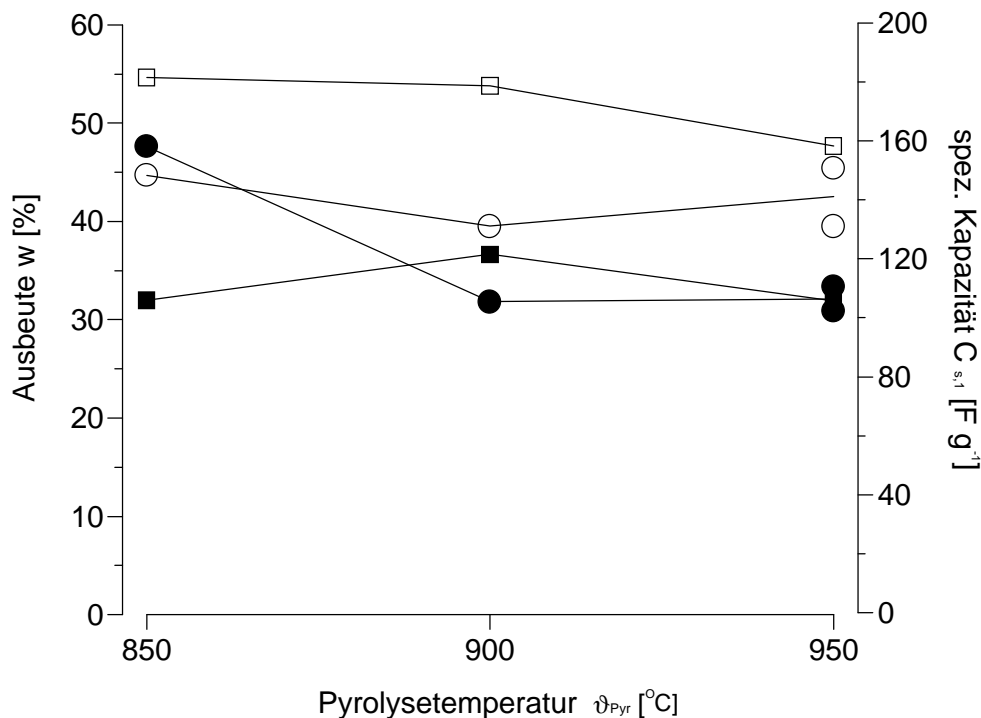


Abb. 3.54: Aktivierung mit H<sub>2</sub>O-ges. N<sub>2</sub> im Drehrohrföfen  
 einstufiges Verfahren: ○, ●; zweistufiges Verfahren: □, ■  
 nicht ausgefüllte Symbole: Ausbeute; ausgefüllte Symbole: spez. Kapazität

Die Ausbeute beim einstufigen Verfahren ist nur wenig von der Temperatur abhängig. Sie nimmt geringfügig ab. Die etwas niedrigere Ausbeute bei  $T_{Pyr} = 900^{\circ}\text{C}$  ist auf einen erhöhten Austrag zurückzuführen. Auffallend ist besonders der Rückgang der spez. Kapazität von  $C_{s,1} = 158$  auf  $106 \text{ F g}^{-1}$  bei einer Erhöhung der Temperatur von  $T_{Pyr} = 850$  auf  $950^{\circ}\text{C}$ .

Im Falle des zweistufigen Verfahrens ist weder die Ausbeute noch die spez. Kapazität größeren Schwankungen unterworfen. Die Ausbeute ist verglichen zum einstufigen Verfahren jeweils um 5-10 % höher, bei einer etwa gleich hohen Kapazität. Zu erwähnen bleibt, daß die Ausbeute für die zweite Stufe bei  $T_{Pyr} = 850^{\circ}\text{C}$  über 100 % lag ( $w = 101 \%$ ).

Verglichen mit der Wirbelbettzelle liegen aber sowohl Ausbeute und auch Kapazität für beide Verfahren im gleichen Bereich.

Einige charakteristische ZV's sind in Abb. 3.55 wiedergegeben.

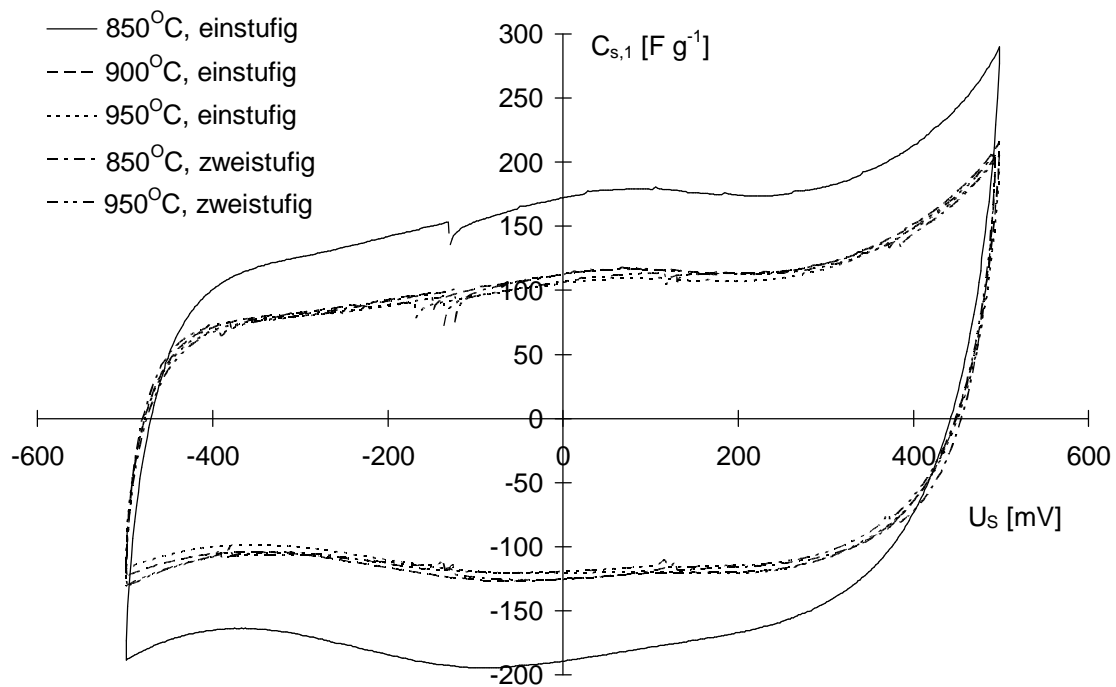


Abb. 3.55: ZV's von Pyrolyseprodukten mittels Aktivierung durch  $H_2O$ -ges.  $N_2$  ein- und zweistufiges Verfahren  
 $10\text{ M } H_2SO_4$ ,  $v_S = 0,5\text{ mV s}^{-1}$ , Basiselektrode Grafoil, 10. Zyklus

Bei den ZV's ist nahezu kein Unterschied zu beobachten, sie liegen fast genau übereinander. Lediglich das Produkt des zweistufigen Verfahrens bei  $\vartheta_{\text{Pyr}} = 850^\circ\text{C}$  fällt aus dieser Reihe heraus; ein Fehler ist deshalb nicht ausgeschlossen.

Die Dichte der zur elektrochemischen Charakterisierung verwendeten Pellets ist nahezu unabhängig vom angewandten Verfahren und der Temperatur (siehe Abb. 3.56) und liegt bei  $D = 0,9\text{-}1,0\text{ g cm}^{-3}$ . Damit ist die spez. Kapazität vom Betrag etwa gleich groß wie die vol.-spez. Kapazität.

Der Kohlenstoffgehalt der Produkte des einstufigen Verfahrens nahm mit steigender Temperatur von  $w_C = 87,5$  ( $\vartheta_{\text{Pyr}} = 850^\circ\text{C}$ ) auf  $93,4\%$  ( $\vartheta_{\text{Pyr}} = 950^\circ\text{C}$ ) zu, während er beim zweistufigen Verfahren zwischen  $w_C = 86$  und  $88\%$  pendelte. Unabhängig davon lag der Wasserstoffgehalt unter der Nachweisgrenze.



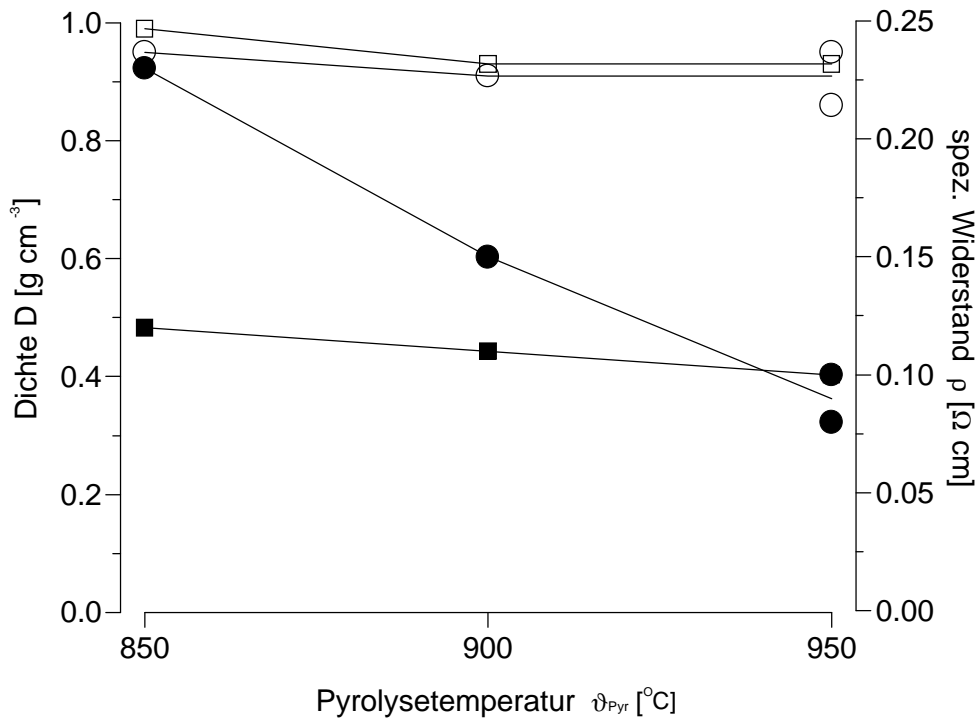


Abb. 3.56: Aktivierung mit H<sub>2</sub>O-ges. N<sub>2</sub> im Drehrohrföfen  
 einstufiges Verfahren: ○, ●; zweistufiges Verfahren: □, ■  
 nicht ausgefüllte Symbole: Dichte; ausgefüllte Symbole: spez. Widerstand

Der spez. Widerstand ist nur im Falle des einstufigen Verfahrens temperaturabhängig und nimmt nahezu linear mit steigender Temperatur ab. Beim zweistufigen Verfahren ist der Widerstand dagegen fast konstant, die Abnahme nur gering.

In Tabelle 3.13 sind die BET-Oberflächen einiger Produkte angegeben.

Tab. 3.13: BET-Oberflächen einiger Produkte

Temperatur $\vartheta_{\text{Pyr}}$ [°C]	BET-Oberfläche $A_s$ [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	
	einstufig	zweistufig
850	629	496
950	597	685

Im Falle des einstufigen Verfahrens ist die spez. Oberfläche nur geringfügig von der Temperatur abhängig. Es ist eine kleine Abnahme zu verzeichnen. Beim zweistufigen Verfahren dagegen ist ein deutlicher Anstieg der Oberfläche um 200 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> zu beobachten, der sich jedoch nicht in einer Erhöhung der spez. Kapazität widerspiegelt; sie ist nahezu Temperaturunabhängig. Davon Abgesehen

liegen die spez. Oberflächen der hergestellten Produkte für beide Verfahren jedoch im gleichen und nach der spez. Kapazität zu erwartenden Bereich.

### **3.5.3. Aktivierung mit CO<sub>2</sub>**

#### **3.5.3.1. Aktivierung mit CO<sub>2</sub> in der Wirbelbettzelle**

Untersucht wurde der Einfluß der CO<sub>2</sub>-Konzentration und der Temperatur auf die Pyrolyse von vernetzten Novolak in der Wirbelbettzelle, wobei sich die Versuche mit CO<sub>2</sub>-Konzentrationen unter 100 vol.-% CO<sub>2</sub> auf das einstufige Verfahren beschränkten. Abb. 3.57 zeigt die Pyrolyseausbeuten in Abhängigkeit von CO<sub>2</sub>-Gehalt und Temperatur. Für das zweistufige Verfahren ist wieder die Gesamtausbeute über beide Stufen eingezeichnet.

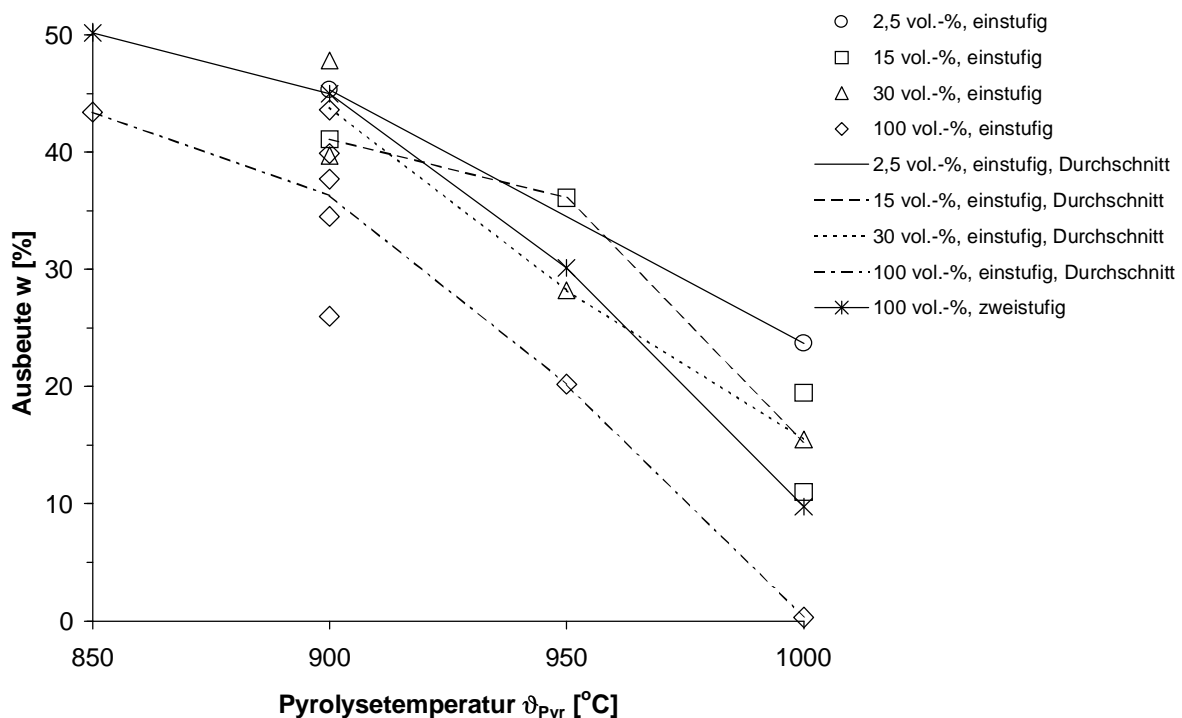


Abb. 3.57 : Abhängigkeit der Ausbeute bei der Aktivierung mit CO<sub>2</sub> in der Wirbelbettzelle von Temperatur und CO<sub>2</sub>-Gehalt

Aus der Abbildung geht hervor, daß die Ausbeute drastisch mit steigender Temperatur und Konzentration absinkt, unabhängig vom angewandten Verfahren.

Bei Aktivierung mit 100 vol.-%  $\text{CO}_2$  nach dem einstufigen Verfahren und  $\vartheta_{\text{Pyr}} = 1000^\circ\text{C}$  wird der gesamte Novolak umgesetzt. Insgesamt fällt nur der Punkt bei  $\vartheta_{\text{Pyr}} = 950^\circ\text{C}$  und 15 vol.-%  $\text{CO}_2$  fällt aus der Reihe heraus.

Bei  $\vartheta_{\text{Pyr}} = 850^\circ\text{C}$  (100 vol.-%  $\text{CO}_2$ ) nach dem zweistufigen Verfahren ist die Ausbeute nur etwas kleiner als bei der Pyrolyse unter Inertgas, die Aktivierung nur gering.

Die Aktivierung mit 2,5 vol.-%  $\text{CO}_2$  führt verglichen zur Aktivierung mit  $\text{H}_2\text{O}$ -ges.  $\text{N}_2$  zu etwas höheren Ausbeuten (siehe Abschnitt 3.5.2.1).

Die Ausbeuten im zweistufigen Verfahren sind bei allen Temperaturen um  $w = 5\text{-}10\%$  höher, der Verlauf aber nahezu parallel zum einstufigen Verfahren.

In der Abb. 3.58 sind die entsprechenden Kapazitäten aufgetragen. Es wurden die gleichen Symbole wie in Abb. 3.57 verwendet.

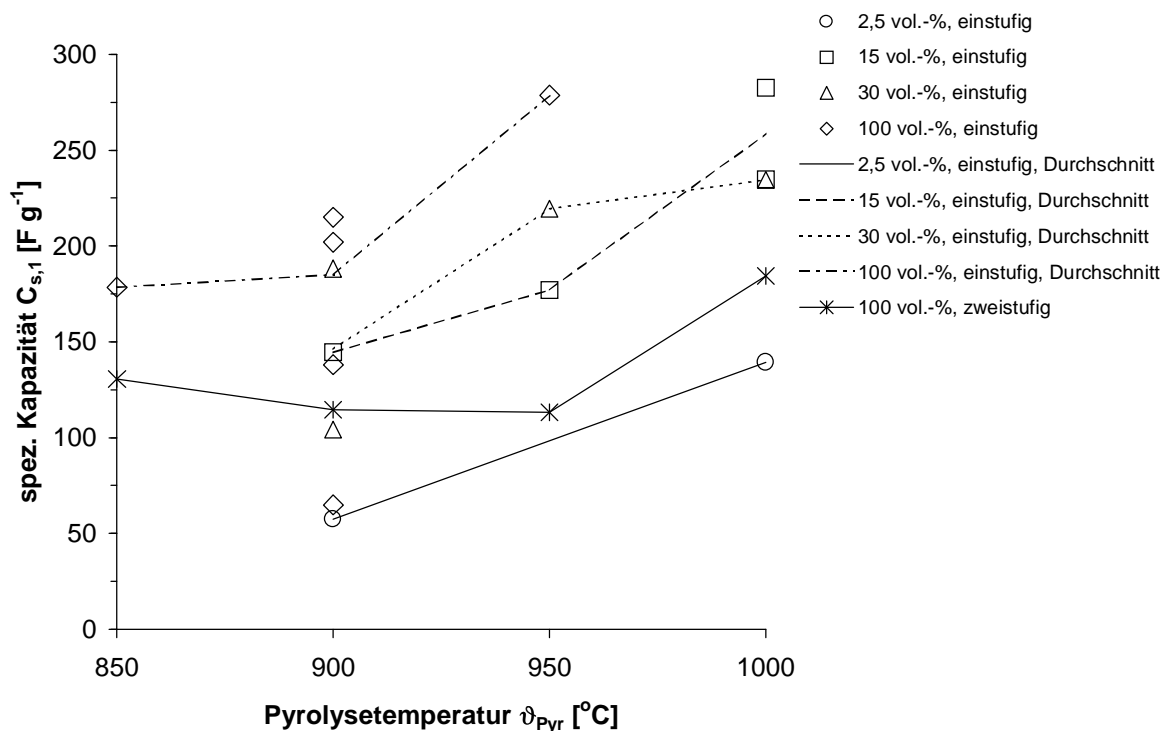


Abb. 3.58: Abhängigkeit der spez. Kapazität bei Aktivierung mit  $\text{CO}_2$  in der Wirbelbettzelle von Temperatur und  $\text{CO}_2$ -Gehalt

Der Verlauf der spez. Kapazität zeigt den gegenteiligen Effekt zum Verlauf der Ausbeute. Sowohl mit steigender Temperatur und auch mit steigendem  $\text{CO}_2$ -Anteil nimmt die spez. Kapazität zu. Das Maxima beträgt  $C_{s,1} = 280 \text{ F g}^{-1}$  für das Produkt bei  $\vartheta_{\text{Pyr}} = 950^\circ\text{C}$  und 100 vol.-%  $\text{CO}_2$  nach dem einstufigen Verfahren

In der Abb. 3.59 sind einige Beispiel-ZV's der Reihe wiedergegeben.

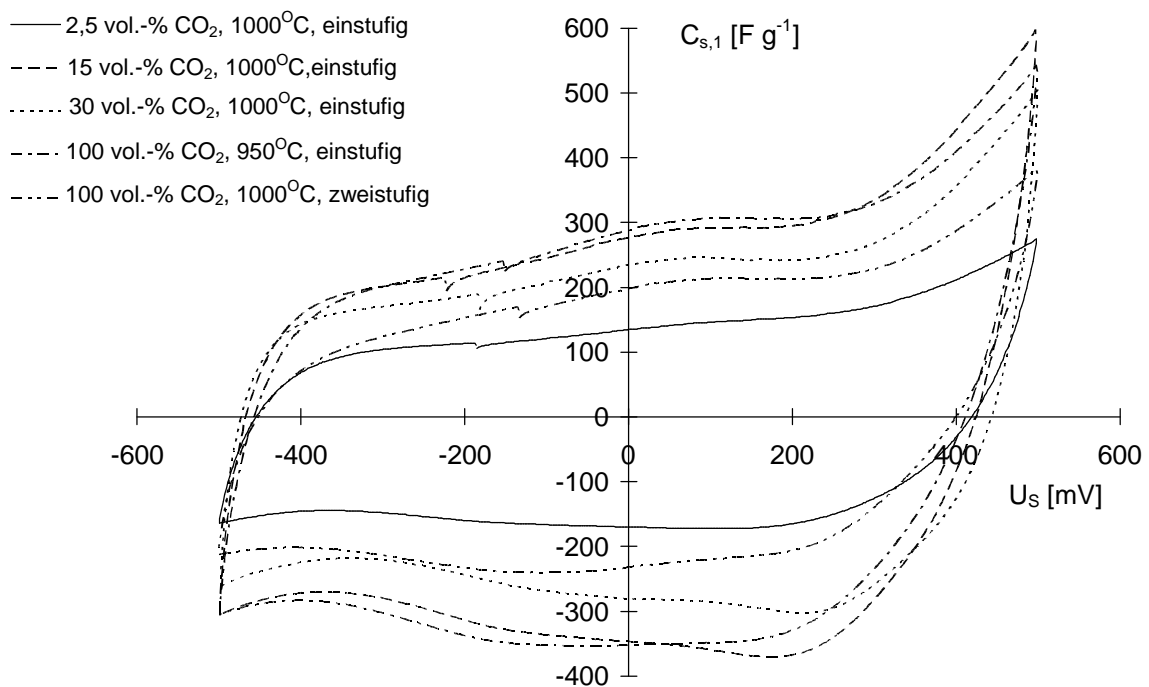


Abb. 3.59: Beispiel-ZV's von Produkten der  $\text{CO}_2$ -Aktivierung in der Wirbelbettzelle ein- und zweistufiges Verfahren  
 $10 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ,  $v_S = 0,5 \text{ mV s}^{-1}$ , Basiselektrode Grafoil, 10. Zyklus

In den ZV's der Produkte des einstufigen Verfahrens und  $\vartheta_{\text{Pyr}} = 1000^\circ\text{C}$  ist eine deutliche Entwicklung, im kathodischen Bereich zu verzeichnen. Ab  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen von 15 vol.-% tritt bei einem Potential von  $U_S = +200 \text{ mV}$  ein kleiner Reduktionspeak auf. Dieser Peak fehlt den Produkten des zweistufigen Verfahrens und dem bei  $\vartheta_{\text{Pyr}} = 950^\circ\text{C}$  im einstufigen Verfahren hergestellten Produkt.

Die Eigenschaften der Produkte mit einer  $\text{CO}_2$ -Konzentration von 100 vol.-%, hinsichtlich Dichte der Pellets und spez. Widerstand, sind in der Abb. 3.60 graphisch aufgetragen. Der Gehalt an Kohlenstoff lag, unabhängig von Temperatur,  $\text{CO}_2$ -Gehalt und angewandten Verfahren mit Werten zwischen  $w_C = 95$  und  $97 \%$  recht hoch. Dagegen lag der Wasserstoffgehalt immer unterhalb der Nachweisgrenze ( $w_H < 0,4 \%$ ).

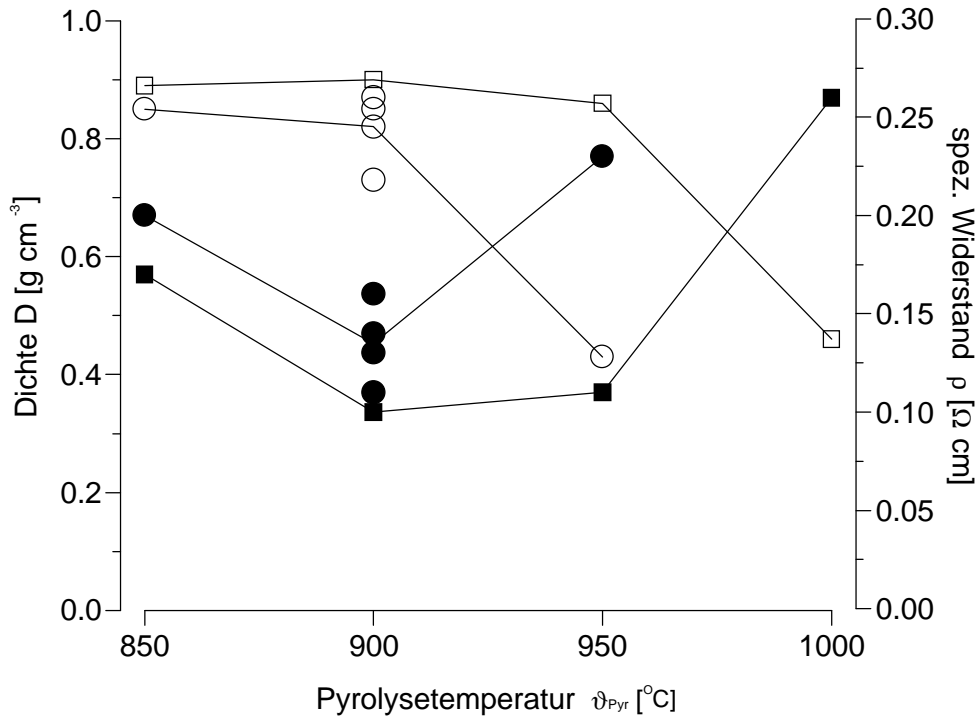


Abb. 3.60: Aktivierung mit 100 vol.-% CO<sub>2</sub> in der Wirbelbettzelle  
 einstufiges Verfahren: ○, ●; zweistufiges Verfahren: □, ■  
 nicht ausgefüllte Symbole: Dichte; ausgefüllte Symbole: spez. Widerstand

In beiden Verfahren verändert sich die Dichte der Pellets zunächst nicht. Erst ab einer Schwellentemperatur, die beim einstufigen Verfahren bei  $\vartheta_{\text{Pyr}} = 900^\circ\text{C}$  und beim zweistufigen bei  $\vartheta_{\text{Pyr}} = 950^\circ\text{C}$  liegt reduziert sich die Dichte auf die Hälfte. Mit diesem Abfall geht ein Anstieg des spez. Widerstands einher, der mit Werten um  $\rho = 0,25 \Omega \text{ cm}$  relativ hohe Werte erreicht.

In Tab. 3.14 sind von einigen Produkten die BET-Oberflächen angegeben.

Tab. 3.14: BET-Oberfläche  $A_s$  einiger Pyrolyseprodukte

CO <sub>2</sub> -Konzentration [vol.-%]	Temperatur $\vartheta_{\text{Pyr}}$ [°C]	BET-Oberfläche $A_s$ [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	
		einstufig	zweistufig
2,5	900	509	-
2,5	1000	733	-
15	900	681	-
15	1000	2850	-
		2100	
100	850	740	650
100	900	1100	800
100	950	2180	1390
100	1000	-	2980

Die Tabelle zeigt für den Fall der bei  $\vartheta_{\text{Pyr}} = 1000^{\circ}\text{C}$  und einer  $\text{CO}_2$ -Konzentration von 15 vol.-% hergestellten Produkte eine sehr hohe Schwankungsbreite. Sie zeigt allerdings auch, daß mit beiden Verfahren spez. Oberflächen von bis zu  $A_s = 2900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  erreicht werden können. Bei gleicher Temperatur werden nach dem einstufigen Verfahren aber die höheren Werte erzielt.

### 3.5.3.2. Aktivierung mit $\text{CO}_2$ im Drehrohrföfen

Die Versuche im Drehrohrföfen wurden alle mit 100 vol.-%  $\text{CO}_2$  durchgeführt. Die Ausbeuten mit den dazugehörigen Kapazitäten sind in Abb. 3.61 für das einstufige und zweistufige Verfahren dargestellt. Beim einstufigen Verfahren wurde bei  $\vartheta_{\text{Pyr}} = 950^{\circ}\text{C}$  insgesamt 13 Versuche durchgeführt, da dieses Produkt als Standardmaterial auch für die Untersuchung der Selbstentladung (Kapitel 3.7.1) und für Zellversuche (Kapitel 3.8.3) verwendet wurde.

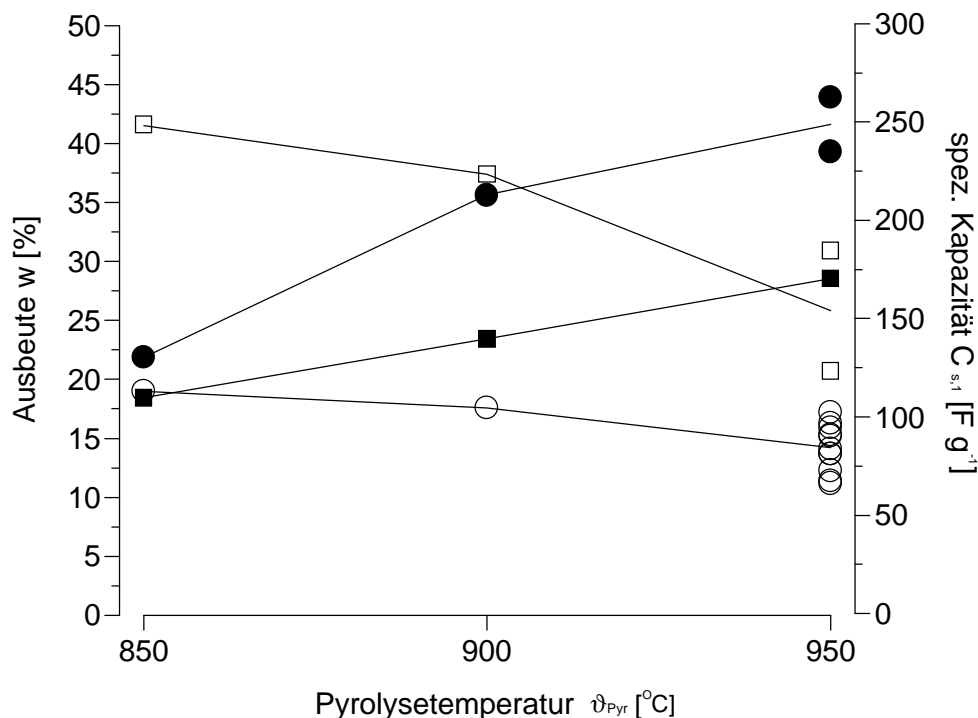


Abb. 3.61: Aktivierung mit  $\text{CO}_2$  im Drehrohrföfen  
 einstufiges Verfahren:  $\circ$ ,  $\bullet$ ; zweistufiges Verfahren:  $\square$ ,  $\blacksquare$   
 nicht ausgefüllte Symbole: Ausbeute; ausgefüllte Symbole: spez. Kapazität

Die Abnahme der Ausbeute beim einstufigen Verfahren fällt relativ mäßig aus. Im Gegensatz dazu steigt die spez. Kapazität auf etwa den doppelten Wert an. Die Aktivierung beim zweistufigen Verfahren verläuft deutlich schlechter. Die Gesamtausbeuten sind fast doppelt so hoch wie beim einstufigen Verfahren. Die spez. Kapazität steigt etwa linear mit der Temperatur an. Sie beträgt bei  $\vartheta_{\text{Pyr}} = 850^{\circ}\text{C}$  für beide Verfahren  $C_{s,1} \approx 120 \text{ F g}^{-1}$ , während bei  $\vartheta_{\text{Pyr}} = 950^{\circ}\text{C}$  für das einstufige Verfahren aber ein Wert gefunden wird, der etwa doppelt so hoch ist, steigt sie beim zweistufigen Verfahren nur um rd. 50 % (250  $\text{F g}^{-1}$  gegenüber 170  $\text{F g}^{-1}$ ).

Einige Beispiel-ZV's sind in Abb. 3.62 dargestellt.

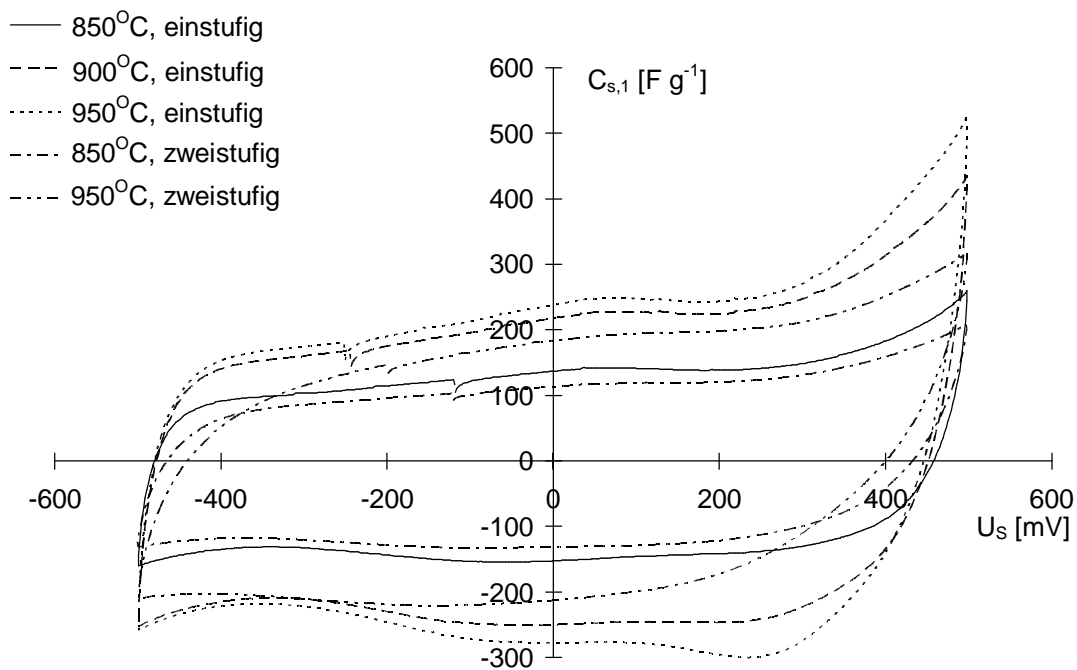


Abb. 3.62: ZV's von Pyrolyseprodukten mittels Aktivierung durch  $\text{CO}_2$  ein- und zweistufiges Verfahren im Drehrohrföfen  $10 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ,  $v_s = 0,5 \text{ mV s}^{-1}$ , Basiselektrode Grafoil, 10. Zyklus

Bei den ZV's fällt vor allen das, nach dem zweistufigen Verfahren bei  $\vartheta_{\text{Pyr}} = 950^{\circ}\text{C}$  hergestellte Produkt heraus. An den Umkehrpunkten verläuft das ZV mit einer relativ niedrigen Steigung. Beim Produkt des einstufigen Verfahrens ( $\vartheta_{\text{Pyr}} = 950^{\circ}\text{C}$ ) zeigt sich ein kleiner kathodischer Peak um  $U_s \approx 250 \text{ mV}$ , der in den restlichen ZV's nicht beobachtbar war.

Die entsprechenden Dichten und spez. Widerstände der Produkte sind in Abb. 3.63

graphisch wiedergegeben.

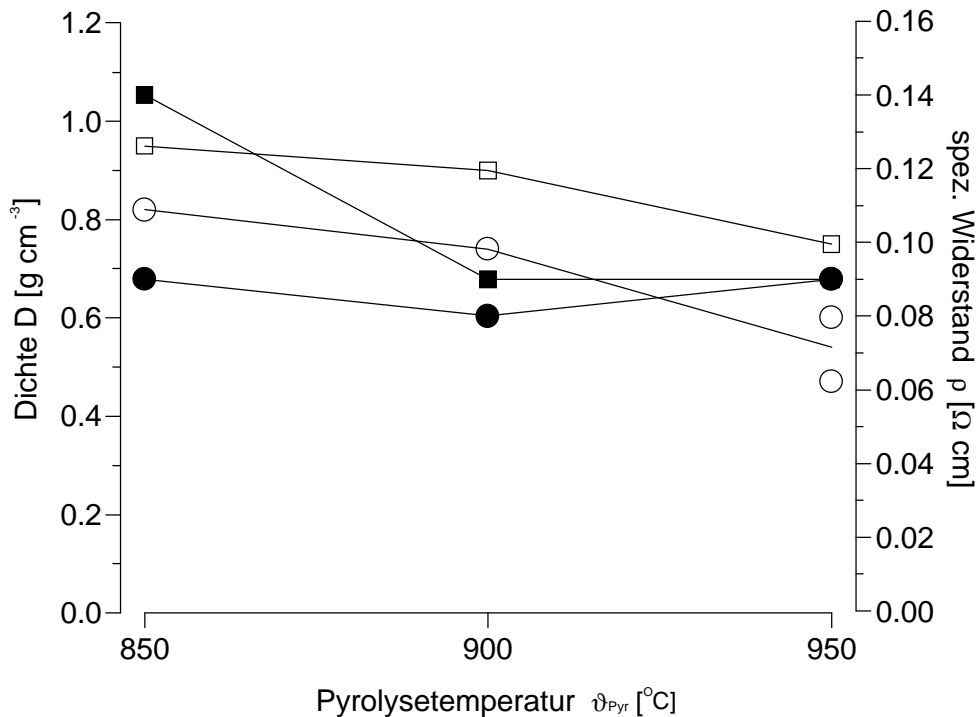


Abb. 3.63: Aktivierung mit CO<sub>2</sub> im Drehrohrföfen  
 einstufiges Verfahren: ○, ●; zweistufiges Verfahren: □, ■  
 nicht ausgefüllte Symbole: Dichte; ausgefüllte Symbole: spez. Widerstand

Die Dichten der Pellets von den Produkten des einstufigen Verfahrens sinken auf bis zu  $D = 0,5 \text{ g cm}^{-3}$  ab. Beim zweistufigen Verfahren liegen die Dichten um  $0,1\text{-}0,2 \text{ g cm}^{-3}$  höher. Damit ist dann auch die vol.-spez. Kapazität vom Betrag nur halb so groß wie die spez. Kapazität. Die Widerstände sind mit  $\rho \leq 0,1 \text{ } \Omega \text{ cm}$  relativ niedrig.

Ähnlich wie im Falle der Wirbelbettzelle lag der Kohlenstoffgehalt im Bereich von  $w_C = 95$  bis  $97 \%$ , unabhängig vom Verfahren, während der Wasserstoffanteil unter der Nachweisgrenze lag ( $w_H < 0,5 \%$ ).

Tab. 3.15 gibt als letzte der untersuchten Eigenschaften die spez. Oberflächen einiger Produkte wieder.

Tab. 3.15: spez. Oberfläche von Produkten unter CO<sub>2</sub>-Aktivierung im Drehrohrföfen

Temperatur $\vartheta_{\text{Pyr}}$ [°C]	BET-Oberfläche $A_s$ [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	
	einstufig	zweistufig
850	-	650
900	863	800
950	1450	1390



Obwohl sich die spez. Oberflächen der Produkte beider Verfahren bei gleicher Temperatur nur geringfügig unterscheiden sind die spez. Kapazitäten z.T. recht verschieden. Neben einem erhöhten Anteil Pseudokapazitäten, könnte eine weitere Ursache eine bessere Durchtränkung der Produkte des einstufigen Verfahrens durch den Elektrolyten sein.

### **3.5.4. Aktivierung mit H<sub>2</sub>O-gesättigten CO<sub>2</sub>**

#### **3.5.4.1. Aktivierung mit H<sub>2</sub>O-gesättigten CO<sub>2</sub> in der Wirbelbettzelle**

Die Experimente mit H<sub>2</sub>O-ges. CO<sub>2</sub> in der Wirbelbettzelle beschränkten sich auf Versuche nach dem zweistufigen Verfahren unter Variation der Temperatur. Der Verlauf der Ausbeuten (Gesamtausbeute) und der spez. Kapazität ist Abb. 3.64 zu entnehmen.

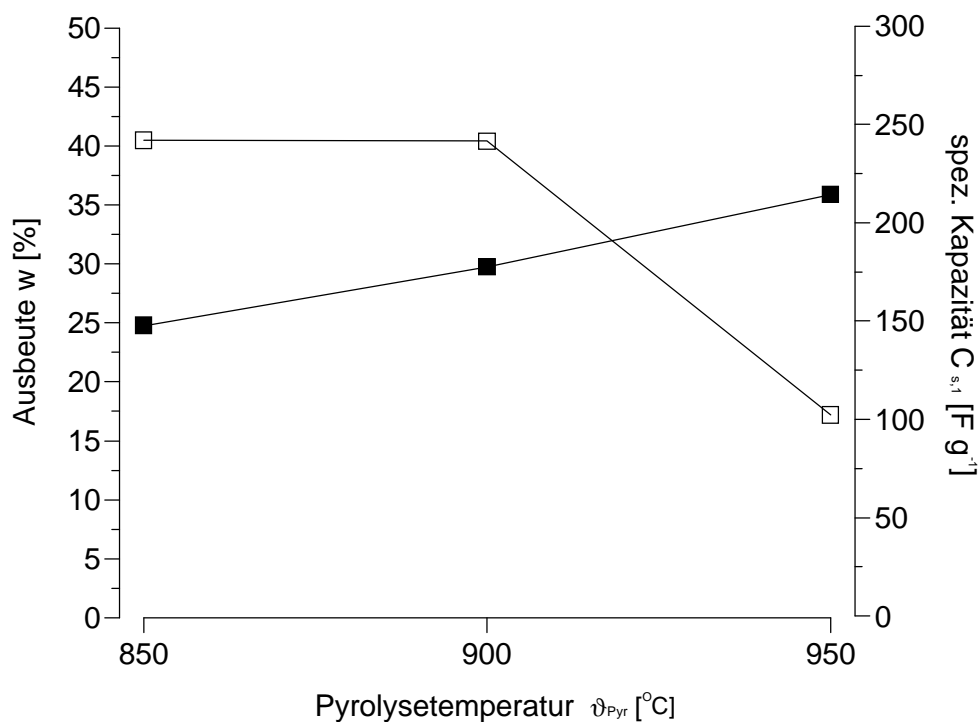


Abb. 3.64: Aktivierung mit H<sub>2</sub>O-ges. CO<sub>2</sub> in der Wirbelbettzelle, zweistufiges Verfahren  
nicht ausgefüllte Symbole: Ausbeute; ausgefüllte Symbole: spez. Kapazität

Ein sprunghafter Abfall der Ausbeute ist zwischen  $\vartheta_{\text{Pyr}} = 900$  und  $950^\circ\text{C}$  zu beobachten. Dagegen steigt die spez. Kapazität fast linear mit der Temperatur an. Die Anwesenheit des  $\text{H}_2\text{O}$  macht sich wie zu erwarten, im Vergleich zur Aktivierung nur mit  $\text{CO}_2$  (siehe Kapitel 3.5.3.1) in einem Rückgang der Ausbeute bemerkbar. Gleichzeitig liegen die spez. Kapazitäten höher.

Die ZV's dieser Versuchsreihe sind in Abb. 3.65 eingezeichnet.

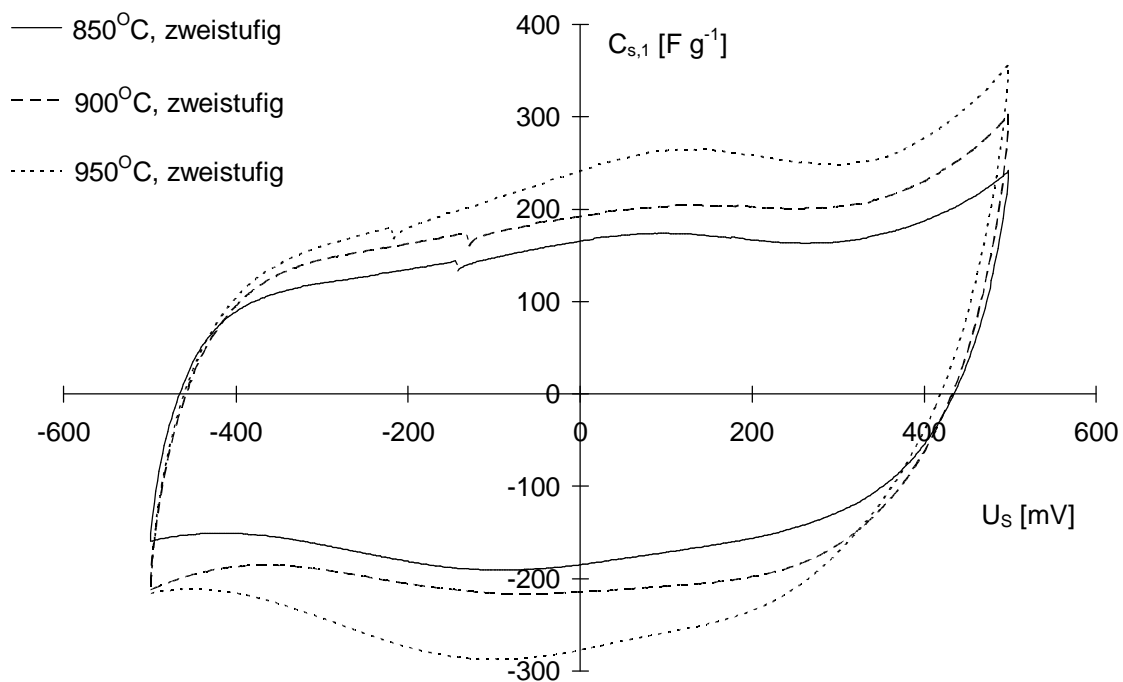


Abb. 3.65: ZV's von Pyrolyseprodukten bei Aktivierung durch  $\text{H}_2\text{O}$ -ges.  $\text{CO}_2$ , zweistufiges Verfahren in der Wirbelbettzelle  $10\text{ M H}_2\text{SO}_4$ ,  $v_s = 0,5\text{ mV s}^{-1}$ , Basiselektrode Grafoil, 10. Zyklus

Vor allen bei dem ZV des Produkts bei  $\vartheta_{\text{Pyr}} = 950^\circ\text{C}$  macht sich durch die breiten Redoxsignale bei  $U_s \approx 100\text{ mV}$  (anodisch) und  $U_s \approx -100\text{ mV}$  (kathodisch) ein hoher Anteil Pseudokapazitäten bemerkbar. An den Umkehrpunkten ist dagegen kein Unterschied erkennbar.

Der Anstieg der spez. Kapazität lässt sich aber nicht nur auf den höheren Anteil Pseudokapazitäten zurückzuführen, wie sich anhand der Daten aus Tabelle 3.16 zeigt, die die spez. Oberflächen der Produkte wiedergibt.

Tab. 3.16: spez. Oberfläche von Produkten unter Aktivierung mit H<sub>2</sub>O-ges. CO<sub>2</sub> in der Wirbelbettzelle

Temperatur $\vartheta_{\text{Pyr}}$ [°C]	BET-Oberfläche $A_s$ [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ] zweistufiges Verfahren
850	596
900	960
950	1785

Zwischen  $\vartheta_{\text{Pyr}} = 900$  und  $950^\circ\text{C}$  findet fast eine Verdopplung der spez. Oberfläche statt, während die spez. Kapazität gerade mal um  $\sim 20\%$  ansteigt. Da auch der Anteil an Pseudokapazitäten deutlich ansteigt, ist daraus zu schließen, daß die zusätzliche Oberfläche nur zu einem geringen Teil zur Gesamtkapazität beiträgt.

Abb. 3.66 zeigt die Dichten und spez. Widerstände dieser Versuchsreihe.

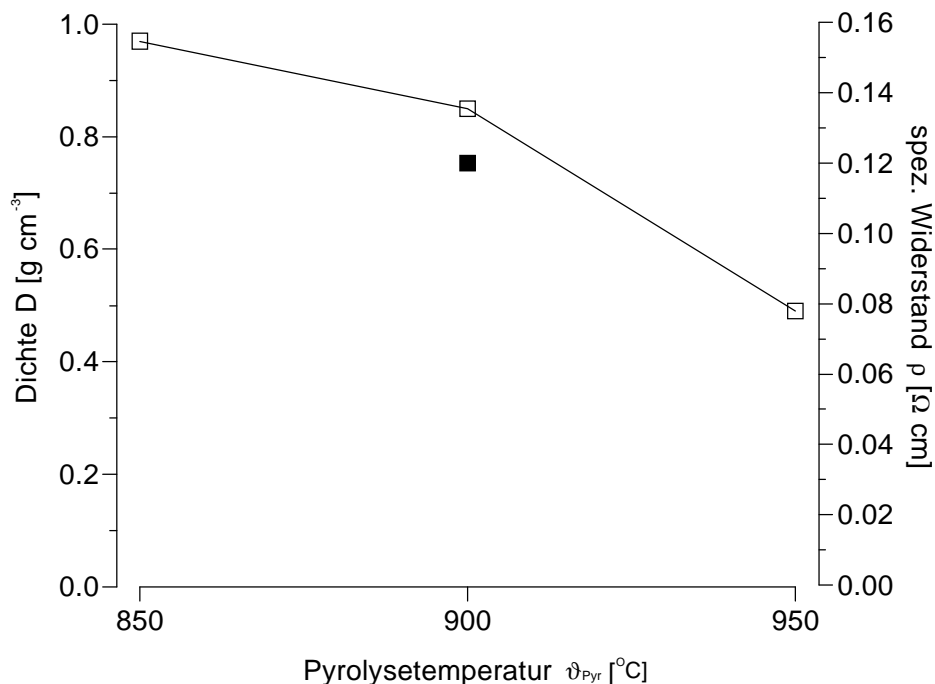


Abb. 3.66: Aktivierung mit H<sub>2</sub>O-ges. CO<sub>2</sub> in der Wirbelbettzelle, zweistufiges Verfahren  
nicht ausgefüllte Symbole: Dichte; ausgefüllte Symbole: spez. Widerstand

Die Dichte der Pellets sinkt bis auf  $D = 0,5 \text{ g cm}^{-3}$ , bei Erhöhung der Pyrolysetemperatur von  $\vartheta_{\text{Pyr}} = 850^\circ\text{C}$  auf  $950^\circ\text{C}$ . Wird aus diesen Werten die vol.-spez. Kapazität errechnet, so ist ein Rückgang von  $C_{s,1}^V = 143 \text{ F cm}^{-3}$  ( $\vartheta_{\text{Pyr}} = 850^\circ\text{C}$ ) auf  $C_{s,1}^V = 105 \text{ F cm}^{-3}$  ( $\vartheta_{\text{Pyr}} = 950^\circ\text{C}$ ) feststellbar.

Der spez. Widerstand lag dabei im, bei dieser Temperatur zu erwartenden Bereich.

Beim Kohlenstoffgehalt war ein leichter Anstieg für die Produkte des zweistufigen Verfahrens mit steigender Temperatur zu verzeichnen. Er stieg von  $w_C = 93,5$  auf  $95,7$  %. Der Wasserstoffanteil lag in allen Fällen unter der Nachweisgrenze.

### 3.5.4.2. Aktivierung mit $H_2O$ -gesättigten $CO_2$ im Drehrohrföfen

Der Einfluß der Aktivierung im Drehrohrföfen mit  $H_2O$ -ges.  $CO_2$  auf die Pyrolyse von vernetzten Novolak wurde nach dem einstufigen und zweistufigen Verfahren untersucht. Die Resultate bzgl. Ausbeute und spez. Kapazität sind in Abb. 3.67 dargestellt.

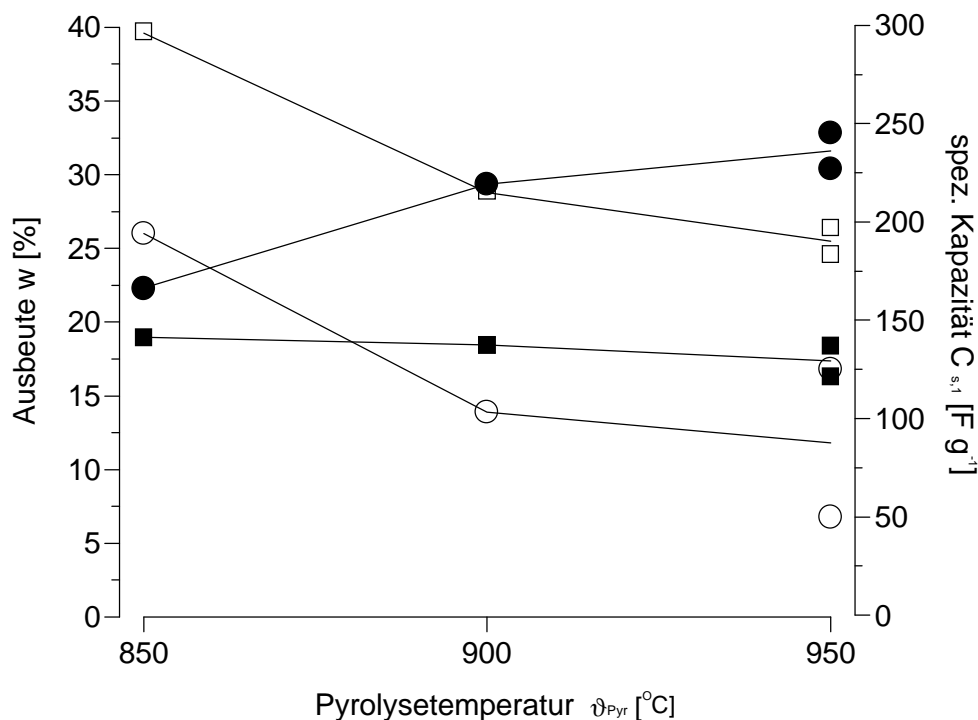


Abb. 3.67: Aktivierung mit  $H_2O$ -ges.  $CO_2$  im Drehrohrföfen  
 einstufiges Verfahren: ○, ●; zweistufiges Verfahren: □, ■  
 nicht ausgefüllte Symbole: Ausbeute; ausgefüllte Symbole: spez. Kapazität

Der Verlauf der Ausbeuten des einstufigen und zweistufigen Verfahrens sind nahezu parallel zueinander, wobei die Ausbeuten des zweistufigen Verfahrens um etwa

10-15 % höher liegen. Die größte Abnahme der Ausbeute erfolgt beim Übergang der Pyrolysetemperatur von  $\vartheta_{\text{Pyr}} = 850$  auf  $900^{\circ}\text{C}$ . Auffallend ist, daß beim einstufigen Verfahren die Ausbeute bei  $\vartheta_{\text{Pyr}} = 850^{\circ}\text{C}$  größer ist als bei Aktivierung mit 100 vol.-%  $\text{CO}_2$  (siehe Kapitel 3.5.3), was sich jedoch mit einem erhöhten Austrag erklären läßt. Die spez. Kapazitäten der Produkte des einstufigen Verfahrens sind etwa gleich groß wie die spez. Kapazitäten bei Aktivierung mit 100 vol.-%  $\text{CO}_2$ . Beim zweistufigen Verfahren sind sie nahezu unabhängig von der Temperatur, liegen jedoch etwas unter denen die bei der Aktivierung mit 100 vol.-%  $\text{CO}_2$  erzielt wurden.

Zusätzlich zu den in Abb. 3.67 dargestellten Versuchen wurde nach dem einstufigen Verfahren bei  $\vartheta_{\text{Pyr}} = 950^{\circ}\text{C}$  Pyrolysen mit einer Pyrolysezeit von  $t_{\text{Pyr}} = 1$  und 2 h durchgeführt. Die Ausbeuten lagen bei  $w = 16$  und 14 % und damit nur geringfügig höher als bei  $t_{\text{Pyr}} = 4$  h ( $w = 12$  %). Die spez. Kapazitäten lagen mit  $C_{\text{s},1} = 181$  (1 h) und  $216 \text{ F g}^{-1}$  (2 h) nur im ersten Fall deutlich unter der mit  $t_{\text{Pyr}} = 4$  h erzielten Kapazität ( $C_{\text{s},1} = 236 \text{ F g}^{-1}$ ).

Einige repräsentative Beispiel-ZV's der Versuchsreihe sind in Abb. 3.68 dargestellt.

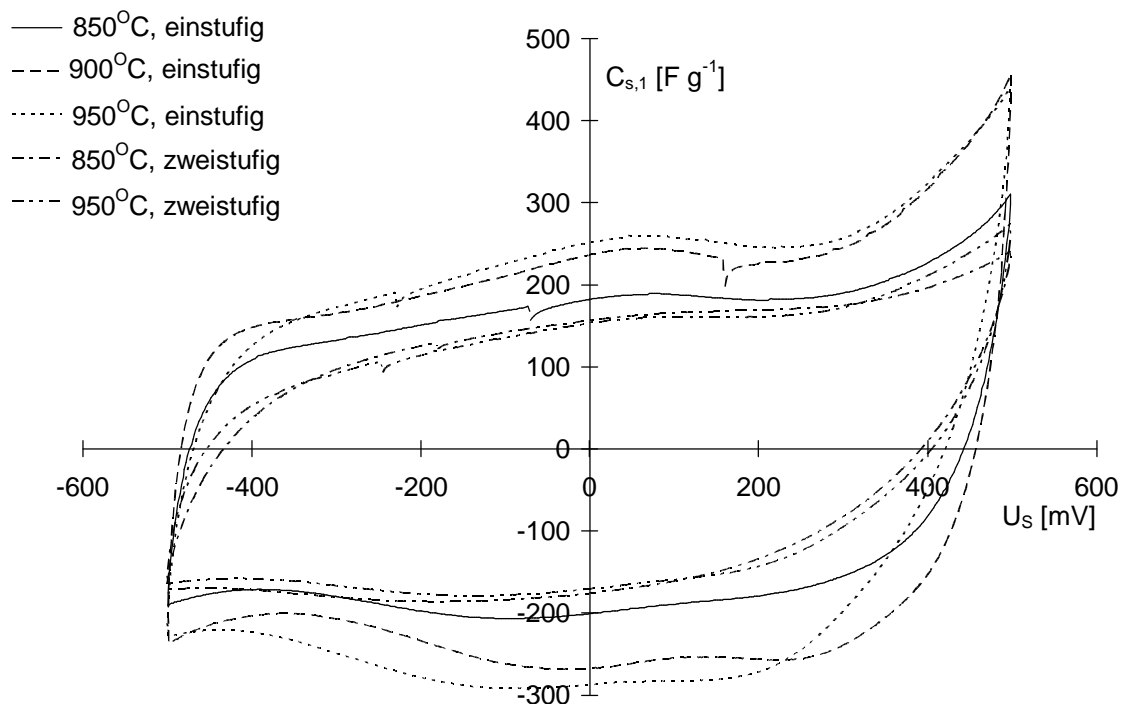


Abb. 3.68: ZV's von Pyrolyseprodukten mittels Aktivierung durch  $\text{H}_2\text{O}$ -ges.  $\text{CO}_2$  ein- und zweistufiges Verfahren  
 $10 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ,  $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ , Basiselektrode Grafoil, 10. Zyklus

Der Unterschied in den ZV's der nach dem zweistufigen Verfahren hergestellten Produkte ist nur marginal. Die niedrige Steigung an den Umkehrpunkten deutet anscheinend auf einen relativ hohen Widerstand hin, der jedoch nicht auf einen ohmschen Widerstand zurückzuführen ist, wie Abb. 3.69 zeigt. Die ZV's der Produkte des einstufigen Verfahrens zeigen dagegen eine temperaturabhängige Entwicklung. Bei  $\vartheta_{\text{Pyr}} = 850^{\circ}\text{C}$  ist die typische Form zu erkennen mit nur geringen Anzeichen für Pseudokapazitäten um den Nullpunkt. Der Anteil der Pseudokapazitäten nimmt mit steigender Temperatur zu, und macht sich durch einen zusätzlichen kathodischen Peak bei  $U_{\text{S}} = +200 \text{ mV}$  im ZV des  $900^{\circ}\text{C}$  Produkt bemerkbar, der jedoch bei weiterer Erhöhung der Temperatur wieder verschwand.

Die Dichte der zur elektrochemischen Charakterisierung hergestellten Pellets und der spez. Widerstand der Pulver ist in Abb. 3.69 dargestellt.

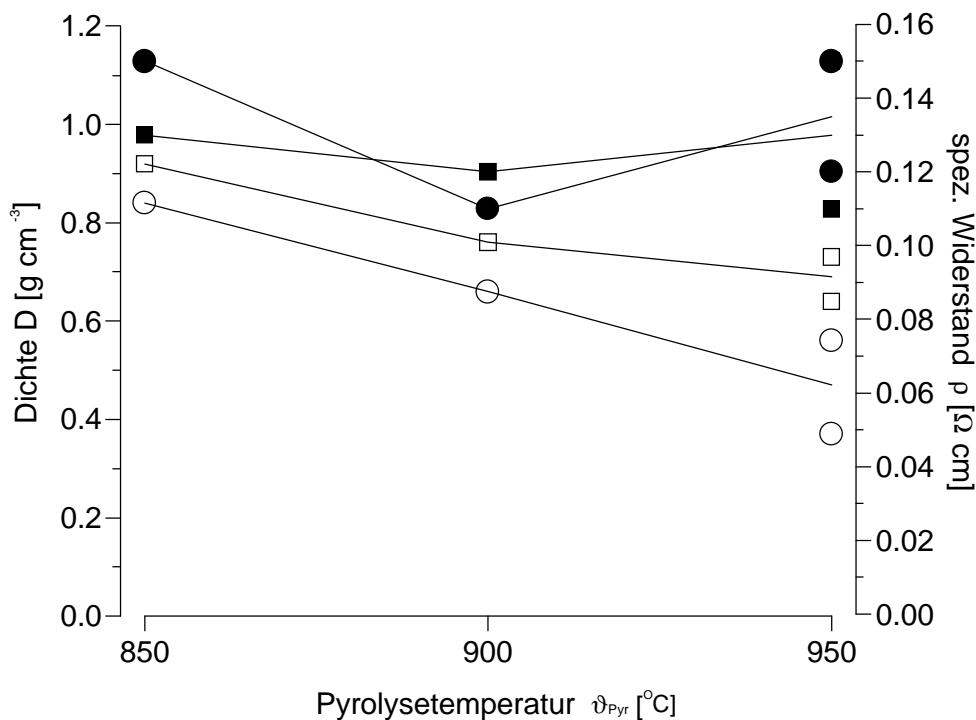


Abb. 3.69: Aktivierung mit  $\text{H}_2\text{O}$ -ges.  $\text{CO}_2$  im Drehrohrföfen  
 einstufiges Verfahren:  $\circ$ ,  $\bullet$ ; zweistufiges Verfahren:  $\square$ ,  $\blacksquare$   
 nicht ausgefüllte Symbole: Dichte; ausgefüllte Symbole: spez. Widerstand

Die Dichten der Pellets nehmen bei beiden Verfahren fast linear mit steigender Temperatur ab und sinken beim einstufigen Verfahren auf unter  $D = 0,5 \text{ g cm}^{-3}$ . Der höchste Wert für die vol.-spez. Kapazität wird beim einstufigen Verfahren bei

$\vartheta_{\text{Pyr}} = 900^{\circ}\text{C}$  mit  $C_{\text{s},1}^{\text{V}} \approx 140 \text{ F cm}^{-3}$ , beim zweistufigen mit  $C_{\text{s},1}^{\text{V}} \approx 130 \text{ F cm}^{-3}$  ( $\vartheta_{\text{Pyr}} = 850^{\circ}\text{C}$ ) erzielt. Bei den Widerständen ist im Falle des einstufigen Verfahrens nach einem Absinken wieder ein Anstieg zu beobachten, während im zweistufigen Verfahren ein kleiner Anstieg mit steigender Temperatur auftritt.

Der Kohlenstoffgehalt der Produkte des einstufigen Verfahrens lag mit  $w_{\text{C}} = 86,9$  bis  $89,1 \%$  auf einem vergleichsweise niedrigen Niveau. Der Kohlenstoffgehalt der zweistufigen Produkte war nur geringfügig höher.

Die spez. Oberflächen der Produkte wurden nur von denen des einstufigen Verfahrens bestimmt. Sie sind in Tab. 3.17 aufgelistet.

Tab. 3.17: spez. Oberfläche von Produkten unter  $\text{H}_2\text{O}$ -ges.  $\text{CO}_2$ -Aktivierung im Drehrohrföfen

Temperatur $\vartheta_{\text{Pyr}} [^{\circ}\text{C}]$	BET-Oberfläche $A_{\text{s}} [\text{m}^2 \text{g}^{-1}]$
	einstufiges Verfahren
850	632
900	1003
950	1844

Der größte Anstieg in der Oberfläche ergibt sich durch die Erhöhung der Temperatur von  $\vartheta_{\text{Pyr}} = 900^{\circ}\text{C}$  auf  $950^{\circ}\text{C}$ . In diesem Bereich vergrößert sie sich um  $\sim 80 \%$ . Dagegen steigt die spez. Kapazität nur um  $\sim 8 \%$ . Hierbei dürfte im wesentlichen Pseudokapazitäten eine Rolle spielen.

### **3.6. Elektrochemische Aktivierung**

Bei der elektrochemischen Aktivierung wird durch anodische Polarisierung (Oxidation) die spez. Kapazität der kohlenstoffartigen Materialien erhöht. Durch die Oxidation wird zum einen die spez. Oberfläche, zum anderen der Anteil der Pseudokapazitäten gesteigert. Im vorliegenden Fall erfolgte die Aktivierung durch Variation des Zyklisierbereichs (In Situ-Aktivierung), während alle anderen Parameter unverändert blieben. Die Größe des Bereichs wurde bei  $1 \text{ V}$  belassen, während die Endpotentiale um  $200 \text{ mV}$  ins Positive verschoben wurde (von  $U_{\text{s}} = -0,5$  bis  $+0,5 \text{ V}$

nach  $U_S = -0,3$  bis  $+0,7$  V). Als Basiselektrode für die Versuche kam nur Platin in Frage, da im Grafoil bei diesen Potentialen Hydrogensulfationen intercaliert werden und RPP einen zu hohen Kontaktwiderstand aufweist.

Untersucht wurden, das durch Pyrolyse von unvernetzten Novolak mit  $\text{CaCO}_3$  (Massenverhältnis 1 : 2) bei  $\vartheta_{\text{Pyr}} = 700^\circ\text{C}$  ( $t_{\text{Pyr}} = 4$  h) hergestellte Produkt (ANK12  $700^\circ\text{C}$  (4 h)) und mit dem, vom Projektpartner MMM Carbon (jetzt Erachem Europe) erhaltenen Ruß E62 MM ( $A_s = 1300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), sowie mit Kynol 519-25 (ein auf Phenol-Formaldehydharzen basierendes Kohlenstoffgewebe mit einer spez. Oberfläche von  $A_s = 2500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) zwei kommerzielle Produkte. Die ersten beiden Substanzen wurden als Pellet mit 10 Gew.-% PTFE vermessen, während das Kynol-Gewebe ohne Binder untersucht wurde. Dem ANK12  $700^\circ\text{C}$  (4 h) wurde zusätzlich zum PTFE noch 10 % E62 MM beigemischt um den Kontaktwiderstand zum Platinnetz zu verringern.

Abb. 3.70 zeigt die ZV's der drei Substanzen in den beiden entsprechenden Zyklisierbereichen.

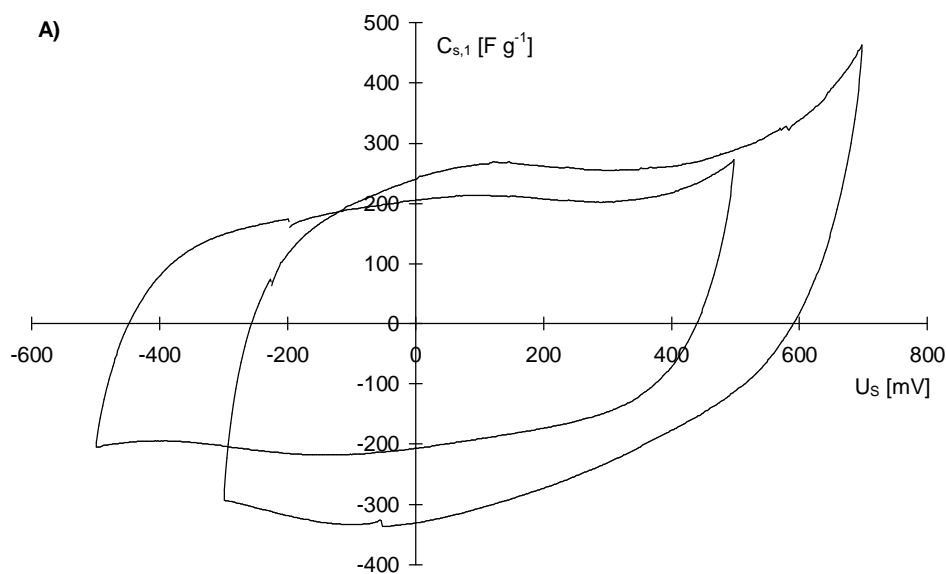


Abb. 3.70a: Variation des Zyklisierbereichs A) ANK12  $700^\circ\text{C}$  (4 h)  
 $10 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ,  $v_S = 2 \text{ mV s}^{-1}$ , Platinnetz-Basiselektrode, 10. Zyklus



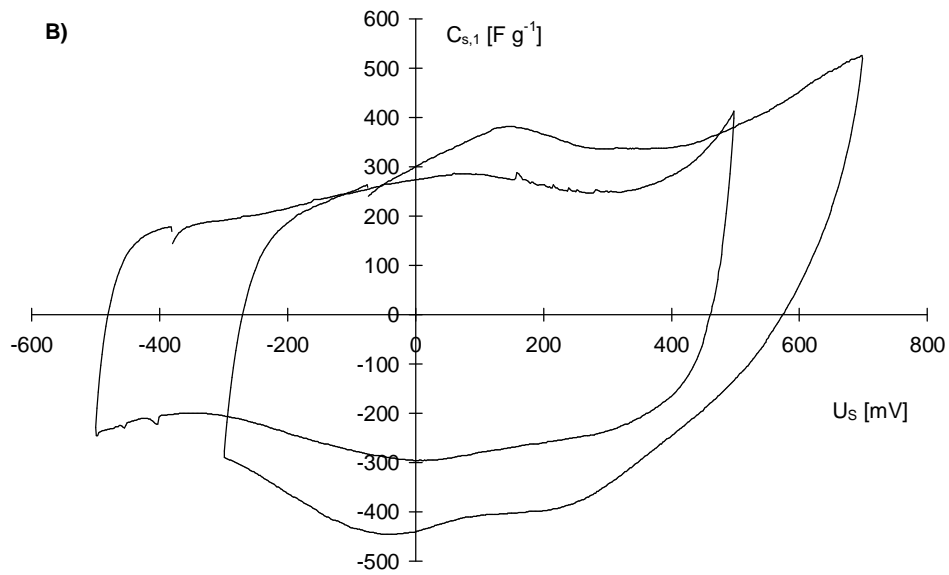


Abb. 3.70b: Variation des Zyklisierbereichs B) Kynol 519-25  
 10 M  $H_2SO_4$ ,  $v_s = 2 \text{ mV s}^{-1}$ , Platinnetz-Basiselektrode, 10. Zyklus

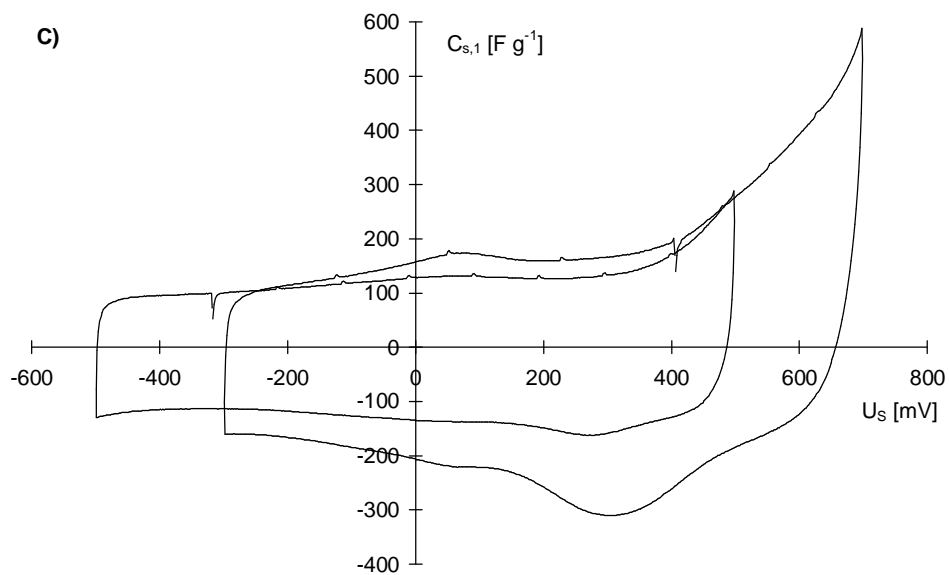


Abb. 3.70c: Variation des Zyklisierbereichs C) E62 MM  
 10 M  $H_2SO_4$ ,  $v_s = 2 \text{ mV s}^{-1}$ , Platinnetz-Basiselektrode, 10. Zyklus

Trotz der Zumischung von 10 % Ruß zur Kontaktverbesserung ist beim ANK12 verglichen mit den anderen beiden Substanzen ein recht hoher Widerstand aus der niedrigen Steigung an den Umkehrpunkten erkennenbar. Beim Kynol-Gewebe ist die Steigung deutlich höher, aber auch nicht so optimal wie beim Ruß, bei dem annähernd die ideale Steigung von  $90^\circ$  erreicht wird.

Bei allen Produkten ist aber eine Erhöhung der spez. Kapazität zu beobachten. Die Erhöhung ist hauptsächlich auf die Entstehung von Pseudokapazitäten zurückzuführen. Am deutlichsten wird dies beim Ruß E62 MM, der im unteren Zyklisierbereich fast die ideale Rechteckform aufweist, während dagegen im oberen Bereich ein hoher Anteil Pseudokapazitäten auftritt, wobei der kathodische Peak bei  $U_S \approx 300$  mV besonders hervorzuheben ist.

Tab. 3.18 gibt die integrale spez. Kapazität der Produkte für beide Zyklisierbereiche wieder.

Tab. 3.18: spez. Kapazität in Abhängigkeit des Zyklisierbereichs (10. Zyklus)

Substanz	spez. Kapazität $C_{s,1}$ [ $F g^{-1}$ ]	
	$U_S = -0,5$ bis $+0,5$ V	$U_S = -0,3$ bis $+0,7$ V
ANK12 700 <sup>o</sup> C (4 h)	175	229
Kynol 519-25	230	292
E62 MM	127	200

Die spez. Kapazität des Kynol-Gewebes im unteren Zyklisierbereich liegt im gleichen Bereich, wie die von ANK12 700<sup>o</sup>C (4 h) mit Grafoil als Basiselektrode (siehe Kapitel 3.4.2.2.1). Auch das ZV gleicht dem von ANK12. Es ist damit davon auszugehen, das auch im oberen Zyklisierbereich ein ähnlicher Wert gefunden worden wäre, wenn nicht das Problem mit dem hohen Kontaktwiderstand zum Platin bestehen würde, trotz des großen Unterschieds bei den spez. Oberflächen ( $A_s = 940$  m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (ANK12) bzw. 2500 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (Kynol)).

Die spez. Kapazität steigt im Falle der auf Phenol-Formaldehydharzen basierenden Produkte um rd. 30 % (31 % bei ANK12, 27 % beim Kynol-Gewebe), wenn der Zyklisierbereich von  $U_S = -0,5$  bis  $+0,5$  V um 200 mV ins positive verschoben wird, während der Anstieg beim Ruß E62 MM sogar bei 57 % liegt.

### **3.7. Selbstentladung**

Die Selbstentladungsversuche an Einzelelektroden wurden mit dem Produkt aus vernetzten Novolak unter CO<sub>2</sub>-Aktivierung (100 vol.-%) im Drehrohrföfen bei

$\vartheta_{\text{Pyr}} = 950^{\circ}\text{C}$  nach dem einstufigen Verfahren (DSC1000  $950^{\circ}\text{C}$  (4 h), siehe Abschnitt 3.5.3.2) durchgeführt. Verglichen wurden diese Ergebnisse mit Messungen der Selbstentladung an den beiden Rußen E114 MM (vom Projektpartner MMM Carbon, jetzt ERACHEM Europe) und Black Pearls 2000 (von der Firma Cabot).

### **3.7.1. Selbstentladung von DSC1000**

Insgesamt wurden drei Versuche mit dem Pyrolyseprodukt DSC1000  $950^{\circ}\text{C}$  (4 h) durchgeführt. Die ersten beiden Versuche wurden mit Grafoil als Basiselektrode im Potentialbereich von  $U_{\text{S}} = -0,5$  bis  $+0,5$  V durchgeführt, der letzte als Vergleich mit einem Platin-Netz als Basiselektrode im Potentialbereich von  $U_{\text{S}} = -0,3$  bis  $+0,7$  V. Bei allen Versuchen wurde zuvor mit einer Stromstärke von  $I = 32$  mA zyklisiert. Als Elektrolyt kam jeweils 12 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zum Einsatz.

Die eingesetzten Massen sind zusammen mit den beobachteten IR-Abfall und der Zyklenzahl, nach der die Selbstentladung gemessen wurde in Tab. 3.19 angegeben.

Tab. 3.19: Versuchsparmeter

Nr.	Masse m [mg] (inkl. 10 % PTFE)	Basiselektrode	Zyklisierbereich	Zyklenzahl	$\Delta U$ [mV]
1	125,7	Grafoil	$U_{\text{S}} = -0,5$ bis $+0,5$ V	52	60
2	211,2	Grafoil	$U_{\text{S}} = -0,5$ bis $+0,5$ V	31	50
3	118,4	Pt-Netz	$U_{\text{S}} = -0,3$ bis $+0,7$ V	20	230

Bei Versuch Nr. 3 zeigt sich anhand des sehr hohen IR-Abfalls wieder der große Kontaktwiderstand des Produkts zum Platin.

Der Verlauf des Potentials mit der Zeit nach Abschaltung des Stroms ist für die drei Versuche in Abb. 3.71 graphisch dargestellt.

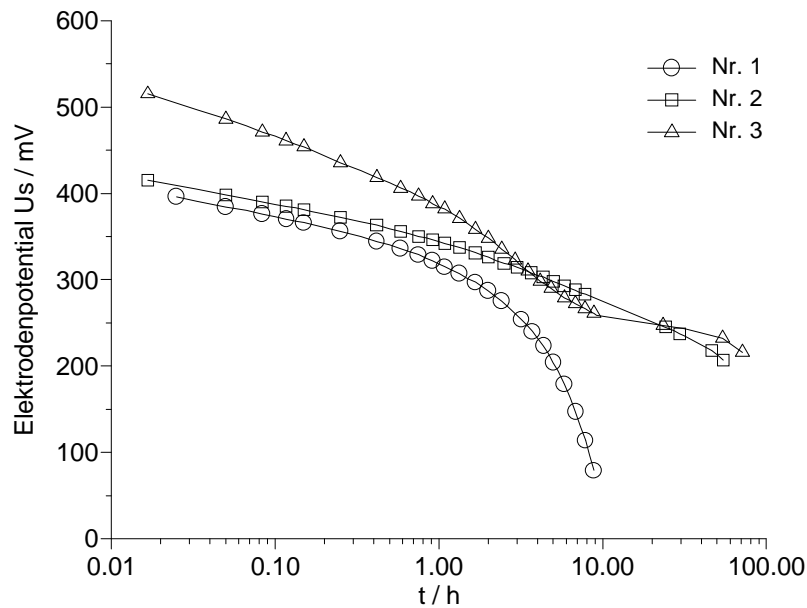


Abb. 3.71: Potential/Zeit-Verlauf von DSC1000, nach Abschaltung am positiven Umkehrpotential

Die Anfangssteigungen bei den Versuchen Nr. 1 und Nr. 2 sind nahezu identisch. Bei Versuch Nr. 1 beginnt das Potential nach etwa  $t \approx 1$  h deutlich stärker abzufallen. Die Ursache lag darin, daß durch undicht gewordenes Grafoil die Schwefelsäure mit dem darunterliegenden Messingblock in Kontakt kam, der daraufhin anfang zu korrodieren. In Versuch Nr.3 mit Platin als Basiselektrode und dem höheren positiven Umkehrpotential sinkt das Potential in der Anfangsphase stärker ab, liegt am Ende der Messung aber bei etwa dem gleichen Potential, wie Versuch Nr. 2. Der erste Messpunkt bei einem Potential nur knapp über  $U_S = 500$  mV im Fall von Versuch Nr. 3 macht dabei den hohen IR-Sprung deutlich, der an dieser Probe auftritt.

### **3.7.2. Selbstentladung von E114 MM**

Die insgesamt fünf Versuche mit dem Ruß E114 MM ( $A_s = 1690 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) wurden alle mit einem Platin-Netz als Basiselektrode durchgeführt. Alle Proben wurden zunächst im Potentialbereich von  $U_S = -0,3$  bis  $+0,7$  V galvanostatisch mit  $I = 32$  mA zyklisiert. Der IR-Abfall an den Umkehrpunkten war unter diesen Bedingungen

vernachlässigbar. Die Untersuchungen wurden zum Teil in 10 M und zum Teil in 12 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durchgeführt. Die Bedingungen sind in Tab. 3.20 zusammengefasst.

Tab. 3.20: Versuchparameter

Nr.	Masse m [mg] (inkl. 10 % PTFE)	Basiselektrode	Zyklisierbereich	Zyklus- zahl	Elektrolyt
1	137,2	Pt-Netz	$U_S = -0,3$ bis $+0,7$ V	30	12 M $\text{H}_2\text{SO}_4$
2	106,0	Pt-Netz	$U_S = -0,3$ bis $+0,7$ V	31	12 M $\text{H}_2\text{SO}_4$
3	196,7	Pt-Netz	$U_S = -0,3$ bis $+0,7$ V	17	10 M $\text{H}_2\text{SO}_4$
4	190,5	Pt-Netz	$U_S = -0,3$ bis $+0,7$ V	17	10 M $\text{H}_2\text{SO}_4$
5	203,1	Pt-Netz	$U_S = -0,3$ bis $+0,7$ V	50	10 M $\text{H}_2\text{SO}_4$

Während des Versuchs Nr. 4 wurde während der Messung Stickstoff über den Elektrolyten geleitet. Versuch Nr. 5 wurde in einer geteilten Zelle durchgeführt und es wurde ebenfalls Stickstoff über den Elektrolyten geleitet.

Die Potential/Zeit-Verläufe von drei Versuchen nach Abschaltung des Stroms beim Erreichen des positiven Umkehrpotentials sind in der Abb. 3.72 graphisch aufgetragen. Die verbleibenden Versuche (Nr. 2 und 3) sind wegen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet, sie unterscheiden sich allerdings kaum von Versuch Nr. 1. Der Einfluß der Elektrolytkonzentration ist vernachlässigbar.

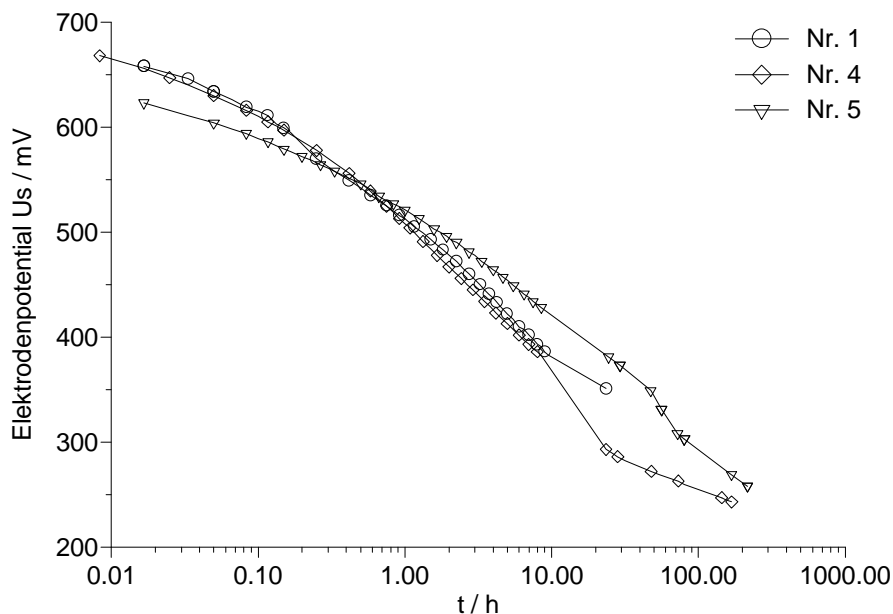


Abb. 3.72: Potential/Zeit-Verlauf von E114 MM

Bei Versuch Nr. 2 kroch im Verlauf der Messung Elektrolyt am Platin-Netz hoch und kam in Kontakt mit einer Befestigungsschraube aus Messing. Dadurch kam es zu einem ähnlich starken Abfall des Potentials, wie beim Versuch Nr. 1 mit DSC1000 im vorangegangenen Kapitel.

### **3.7.3. Selbstentladung von Black Pearls 2000**

Zwei Versuche zur Messung der Selbstentladung mit dem Ruß Black Pearls 2000 ( $A_s = 1475 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) wurden durchgeführt, beide Versuche mit einem Platin-Netz als Basiselektrode und beide im Potentialbereich von  $U_S = -0,3$  bis  $+0,7$  V. In einem Fall wurde 10 M, in dem anderen Fall 12 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als Elektrolyt verwendet. Die verbleibenden Bedingungen waren analog zu den anderen Materialien. Tab. 3.21 gibt die Versuchsbedingungen für die beiden Versuche wieder. Der Spannungsabfall an den Umkehrpunkten war wie bei dem Ruß im vorangegangenen Kapitel vernachlässigbar.

Tab. 3.21: Versuchsparameter

Nr.	Masse $m$ [mg] (inkl. 10 % PTFE)	Basiselektrode	Zyklisierbereich	Zyklus- zahl	Elektrolyt
1	185,1	Pt-Netz	$U_S = -0,3$ bis $+0,7$ V	20	12 M $\text{H}_2\text{SO}_4$
2	187,6	Pt-Netz	$U_S = -0,3$ bis $+0,7$ V	25	10 M $\text{H}_2\text{SO}_4$

Der Potential/Zeit-Verlauf ist in Abb. 3.73 in halblogarithmischer Form graphisch dargestellt.

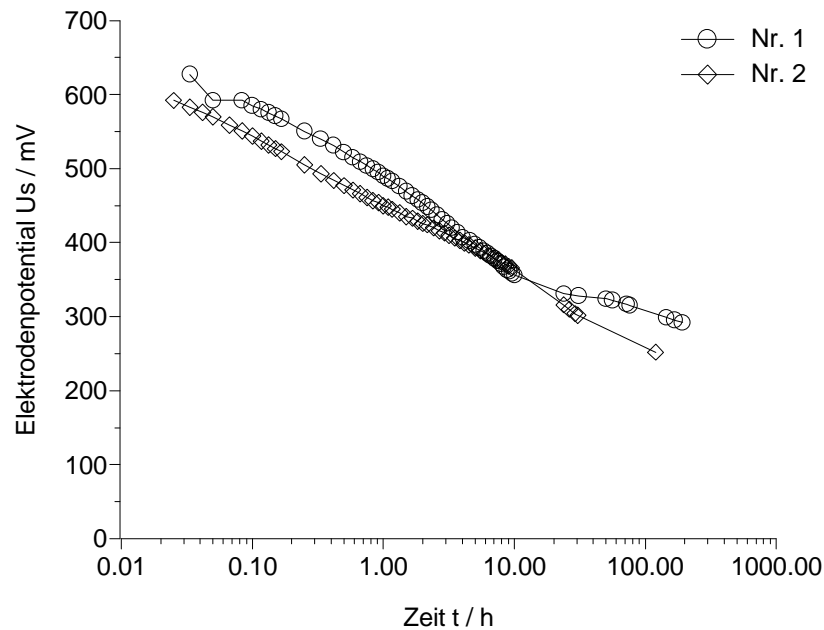


Abb. 3.73: Potential/Zeit-Verlauf von Black Pearls 2000

Der Potentialabfall erfolgt im höherkonzentrierten Elektrolyten etwas schneller, obwohl die erste Messung in 10 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ein höheres Potential ergab.

Zu beiden Versuchen bleibt anzumerken, daß sich aufgrund der sehr geringen Stabilität der Pellets gegen Ende der Messung nur noch etwa rd. 1/5 bis 1/10 der ursprünglichen Masse im Platin-Netz befanden. Die restliche Substanz sank auf den Boden des Elektrolytgefäßes.

### **3.8. Zellversuche**

Von den drei untersuchten Polymeren wurde jeweils das Pyrolyseprodukt mit den vielversprechendsten Eigenschaften für die Durchführung von Zellversuchen verwendet.

Beim PAN wurde das Produkt aus der Pyrolyse von PAN/ $\text{Na}_2\text{CO}_3$  im Massenverhältnis 1/2 (APS12 700°C (4 h)) gewählt, beim unvernetzten Novolak das Produkt aus der Pyrolyse von Novolak/ $\text{CaCO}_3$  im Massenverhältnis 1/2 das ebenfalls bei 700°C erhalten wurde (ANK12 700°C (4 h)). Von dem letzten Polymer, dem vernetzten Novolak kam das im Drehrohrföfen bei 950°C (4 h) nach dem einstufigen

Verfahren unter CO<sub>2</sub>-Aktivierung hergestellte Produkt zum Einsatz (DSC1000 950°C (4 h)).

### **3.8.1. Zellversuch mit APS12**

Der Zellversuch mit APS12 700°C (4 h) wurde in der Zelle nach Typ 1 (Kapitel 2.4.5.2) mit 10 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durchgeführt. Die Masse der Positiven betrug  $m_{\text{Pos}} = 215,7 \text{ mg}$ , die der Negativen  $m_{\text{Neg}} = 216,3 \text{ mg}$  (jeweils inkl. 10 % PTFE), die Fläche  $A = 2,27 \text{ cm}^2$ . Der Separator bestand aus Freudenberg Viledon FS 2108, die Basiselektrode aus Grafoil. Die Zyklisierung der Zelle erfolgte galvanostatisch mit  $I = 50 \text{ mA}$  im Bereich von  $U_Z = -1,0$  bis  $+1,0 \text{ V}$ . Gestartet wurde der Versuch in positiver Richtung. Der Verlauf der spez. Kapazität und der Stromausbeute mit der Zyklenzahl ist in Abb. 3.74 wiedergegeben.

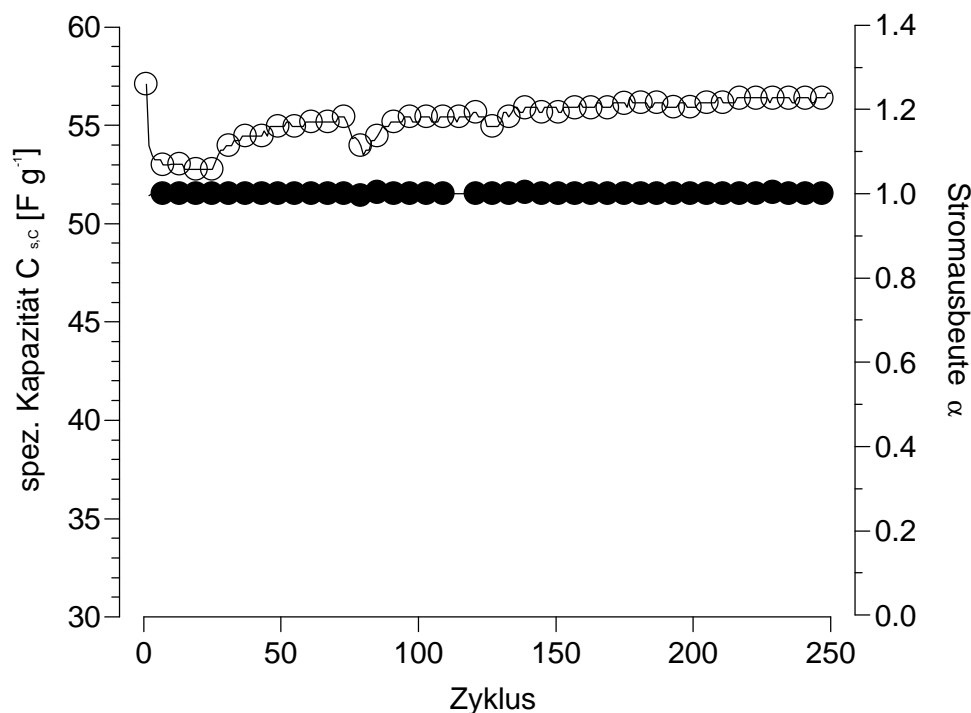


Abb. 3.74: Zellversuch mit APS12 700°C (4 h)  
spez. Kapazität: ○, Stromausbeute: ●



Die spez. Kapazität der Zelle steigt, wenn auch nur im geringen Maße während der Zyklisierung kontinuierlich an. Rechnet man die spez. Kapazität der Zelle in die der Einzelelektrode um, wird ein Wert von  $C_{s,1} \approx 220 \text{ F g}^{-1}$  erhalten. Dieser Wert liegt um etwa  $45 \text{ F g}^{-1}$  unter dem bei der elektrochemischen Charakterisierung als Einzelelektrode gefundenen (siehe Kapitel 3.4.1.1.1).

In Abb. 3.75 sind die ersten und die letzten Zyklen des Versuchs dargestellt.

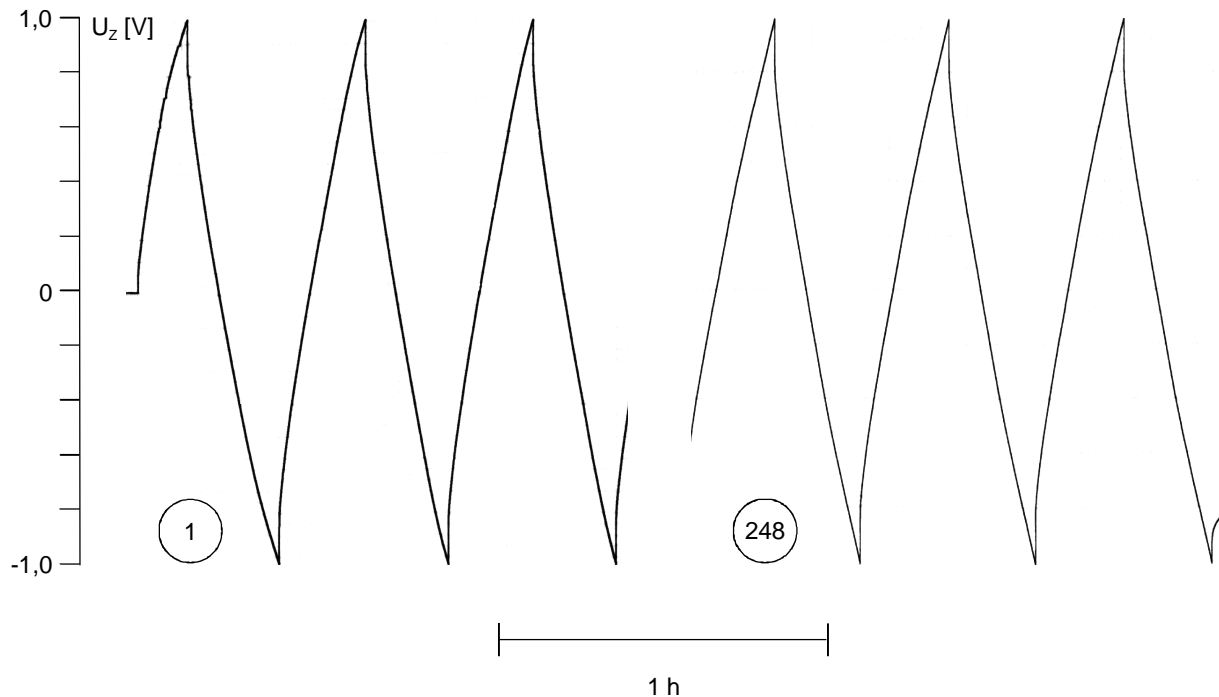


Abb. 3.75: Zyklenausschnitte des Zellversuchs mit APS12  $700^{\circ}\text{C}$  (4 h)

In den Zyklenausschnitten ist kein IR-Abfall an den Umkehrpunkten zu beobachten. Allerdings ändert sich die Spannung kurz nach der Stromumkehr zunächst relativ rasch und geht erst dann in den stationären Bereich über. Insgesamt gesehen ist der Zyklenverlauf allerdings sehr konstant.

Der 76. Zyklus der galvanostatischen Zyklisierung wurde mit einem Computer eingelesen, wobei etwa jede 4. Sekunde ein Spannungs-Messwert registriert wurde. Die gewonnenen Werte wurden in die differentielle Kapazität umgerechnet und die so erhaltene Kurve wurde mit einer ebenfalls in die differentielle Kapazität umgerechneten, nach dem 75. Zyklus mittels ZV ( $v_s = 2,0 \text{ mV s}^{-1}$ ) erhaltenen Kurve verglichen. Beide Kurven sind in Abb. 3.76 dargestellt.

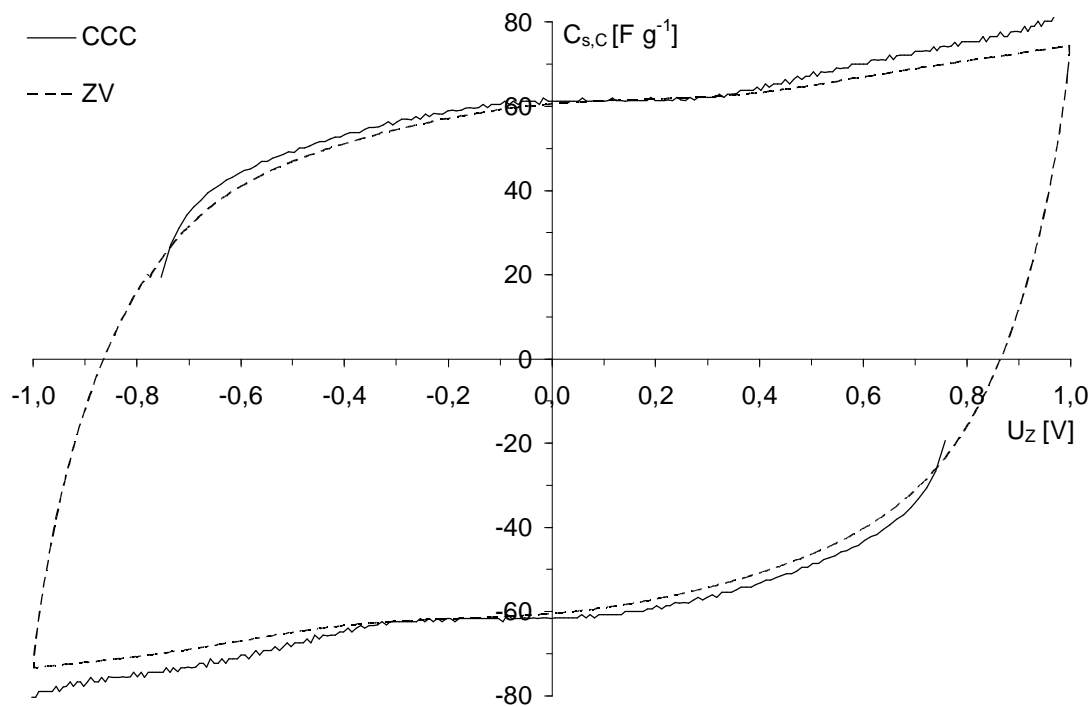


Abb. 3.76: Vergleich zwischen eingelesener CCC-Kurve und ZV

Der Unterschied zwischen den beiden Kurven ist nur marginal und zeigt die Äquivalenz der beiden Methoden.

In den letzten Zyklen des Versuchs wurden die Einzelpotentiale der positiven und der negativen Elektrode mitgemessen. Es ergab sich daraus, daß das Potential der Positiven zwischen  $U_S = -0,74$  und  $+0,32$  V, und das der Negativen zwischen  $U_S = -0,69$  und  $+0,26$  V pendelte. Die Potentiale liegen damit um rd. 200-250 mV negativer, als die bei der Charakterisierung als Einzelelektrode angewandten Potentiale.

### **3.8.2. Zellversuch mit ANK12**

Die Durchführung des Zellversuchs mit ANK12 700<sup>o</sup>C (4 h) erfolgte ebenfalls in einer Zelle vom Typ 1 (siehe Kapitel 2.4.5.2) mit Grafoil als Basiselektrode. Die Masse der Positiven betrug  $m_{Pos} = 210,2$  mg, die der Negativen  $m_{Neg} = 210,0$  mg (jeweils inkl. 10 % PTFE). Die Fläche der Elektroden betrug  $A = 2,27$  cm<sup>2</sup>. Der eingesetzte

Separator war Freudenberg Viledon FS 2108 und als Elektrolyt wurde 10 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verwendet. Die galvanostatische Zyklisierung ( $I = 20 \text{ mA}$ ) wurde zwischen  $U_z = -1,0$  und  $+1,0 \text{ V}$  durchgeführt.

Der Verlauf der spez. Kapazität der Zelle und der Stromausbeute ist in der Abb. 3.77 dargestellt.

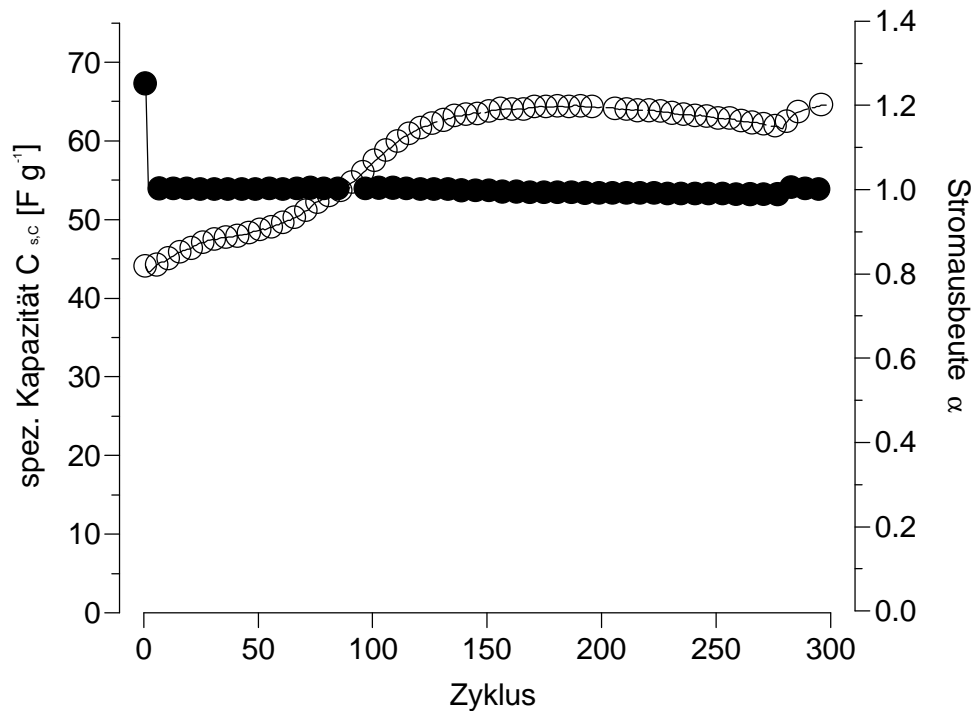


Abb. 3.77: Zellversuch mit ANK12 700°C (4 h)  
spez. Kapazität: ○, Stromausbeute: ●

Bis zum 100. Zyklus ist noch ein deutlicher Anstieg der Kapazität zu beobachten bevor eine Stabilisierung bei  $C_{s,c} \approx 65 \text{ F g}^{-1}$  eintritt. Die Kapazität ist damit um rd.  $10 \text{ F g}^{-1}$  höher als beim Zellversuch mit APS12 700°C (4 h), obwohl die aus den Einzelelektrodenmessungen erhaltene spez. Kapazität des Materials kleiner war ( $C_{s,1} = 240 \text{ F g}^{-1}$  bei ANK12 700°C (4 h) gegenüber  $265 \text{ F g}^{-1}$  bei APS12 700°C (4 h)).

In Abb. 3.78 sind einige Zyklenausschnitte des Versuchs dargestellt.

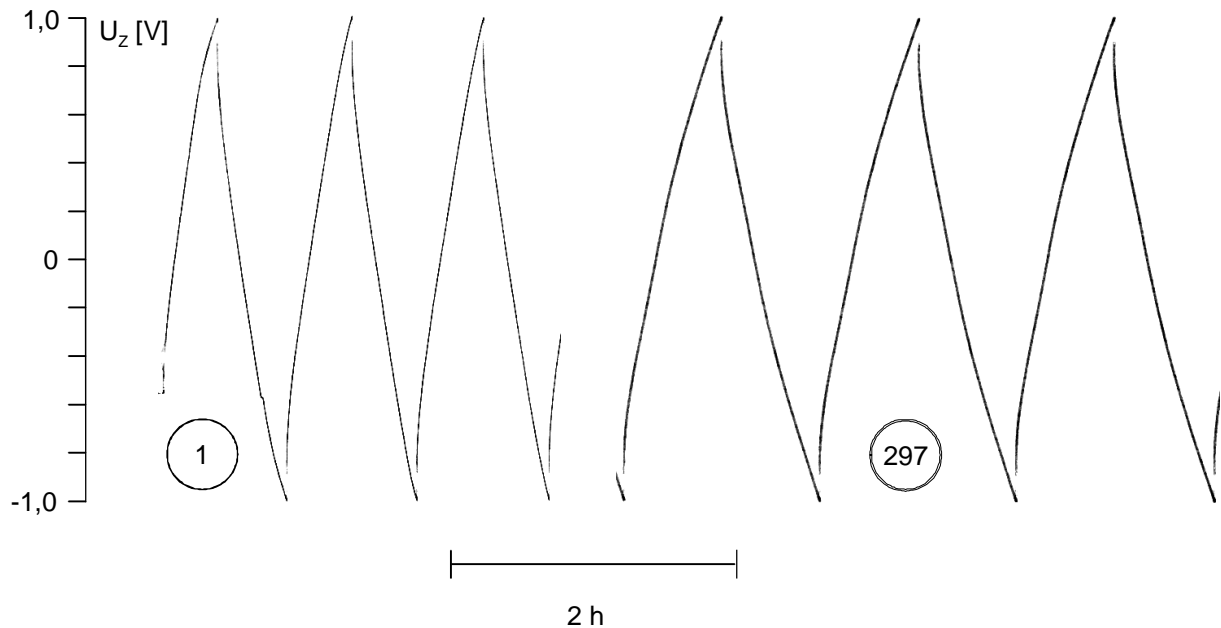


Abb. 3.78: Zyklenausschnitte des Zellversuchs mit ANK12 700°C (4 h)

Aus Abb. 3.78 zeigt sich deutlich die Erhöhung der spez. Kapazität mit steigender Zyklenzahl an der Verbreiterung der Zyklen. Gleichzeitig ist aus dem IR-Abfall an den Umkehrspannungen der relativ hohe Widerstand des Materials ( $\rho = 0,35 \Omega \text{ cm}$ ) erkennbar.

In den letzten Zyklen wurde von positiver und negativer Elektrode die Potentialbereiche gemessen. Danach bewegte sich das Potential von positiver und negativer Elektrode zwischen  $U_S = -0,74 \text{ mV}$  und  $+0,26 \text{ mV}$ . Analog zum Versuch mit APS12 700°C (4 h) verschob sich der Potentialbereich also gegenüber den zur Messung als Einzelelektrode angewandten um rd. 250 mV ins Negative.

### **3.8.3. Zellversuch mit DSC1000**

Insgesamt wurden drei Zellversuche mit DSC1000 950°C (4 h) als aktiver Masse durchgeführt, die sich nur in der Zellspannung unterschieden. Die Versuche wurden in der Druckzelle (Typ 2, siehe Abschnitt 2.4.5.2) galvanostatisch zwischen  $U_Z = 0 \text{ V}$  und 1,0, 1,2 und 1,5 V mit einem Strom von  $I = 100 \text{ mA}$  ( $A = 7,1 \text{ cm}^2 \Rightarrow j = 14,2 \text{ mA cm}^{-2}$ ) zyklisiert. Als Basiselektrode wurde Grafoil verwendet, der

Separator bestand aus Celgard. Der Elektrolyt war 12 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Die Massen der Elektroden sind in Tab. 3.22 aufgelistet.

Tab. 3.22: Massen der positiven und negativen Elektroden (inkl. 10 % PTFE)

Nr.	$U_z$ [V]	$m_{\text{Pos}}$ [g]	$m_{\text{Neg}}$ [g]
1	1,0	1,139	1,152
2	1,2	1,092	1,147
3	1,5	1,218	1,233

Der Verlauf der spez. Kapazität für die drei Versuche ist in Abb. 3.79 dargestellt.

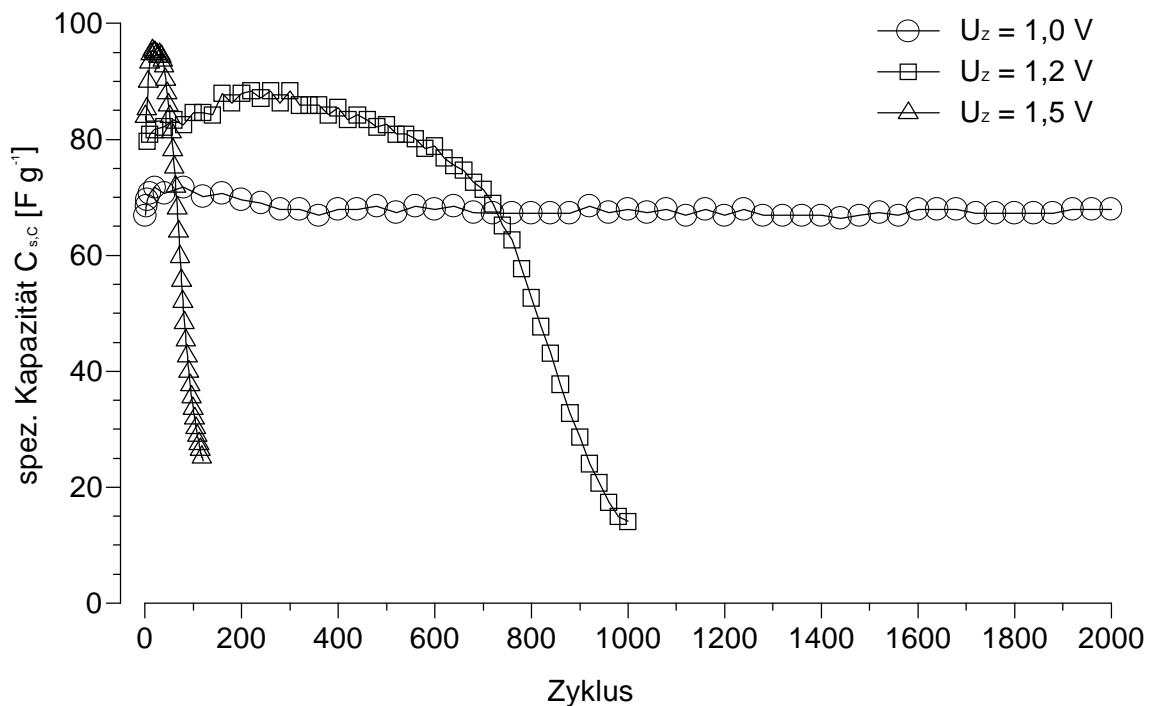


Abb. 3.79: Zellversuche mit DSC1000 950°C (4 h)

Eine Erhöhung der Zellspannung hat eine deutliche Verringerung der Lebensdauer des Kondensators zu Folge. Am stabilsten ist die Zelle mit einer max. Spannung von  $U_z = 1,0$  V. Der Versuch konnte insgesamt über 2000 Zyklen gefahren werden, ohne dass ein nennenswerter Einbruch in der Kapazität zu verzeichnen war. Gleichzeitig war die Zellkapazität mit  $C_{s,c} = 68 \text{ F g}^{-1}$  die höchste aller drei untersuchten Elektrodenmaterialien.

Der zweite Versuch zeigt, daß eine Überladung um 200 mV über einige Zyklen möglich ist, jedoch die Leistung des Kondensators schädigt, wenn höhere Zyklenzahlen mit dieser Spannung gefahren werden.

Beim Zyklieren mit einer Zellspannung von  $U_z = 1,5 \text{ V}$  werden kurzfristig Kapazitäten erzielt die um 50 % über der Zelle mit  $U_z = 1,0 \text{ V}$  liegen, allerdings wird die Zelle durch irreversible Prozesse geschädigt.

Die Stabilität der Zellen geht auch aus der Stromausbeute  $\alpha$  hervor, dessen Verlauf übersichtlichkeitshalber nicht in Abb. 3.79 eingezeichnet wurde. Lag  $\alpha$  im Fall von Versuch Nr. 1 durchschnittlich bei  $\alpha = 0,99$ , so sank der Wert bei Versuch Nr. 2 auf  $\alpha = 0,94$  und bei Versuch Nr. 3 auf nur noch  $\alpha = 0,69$ . Dies zeigt, daß ein sehr hoher Anteil des Strom für irreversible Prozesse aufgebraucht wird, wenn die Zyklierenspannung zu hoch gewählt wird.

Zyklenausschnitte der einzelnen Zellversuche sind in Abb 3.80 zu betrachten.

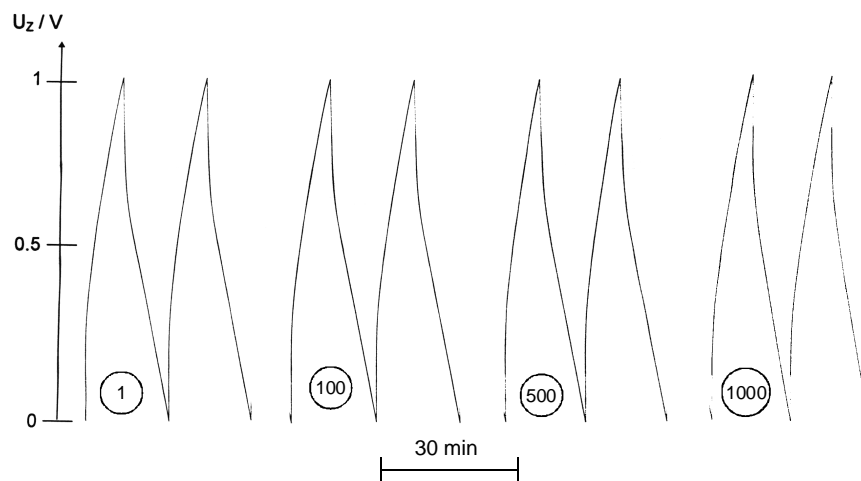


Abb. 3.80a: Zyklenausschnitte von Zellversuch Nr. 1

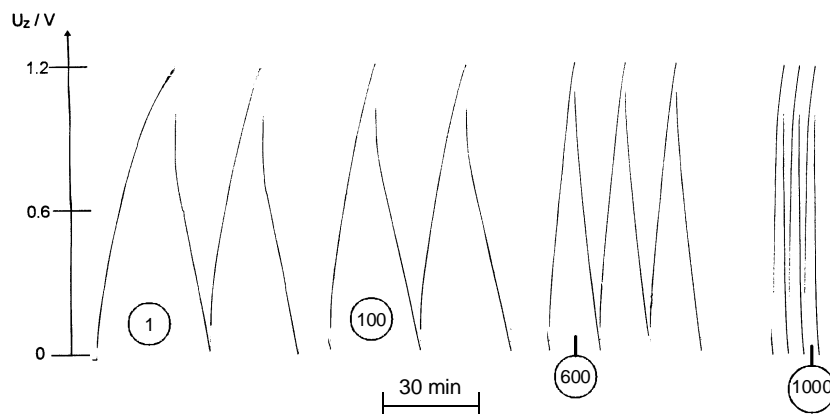


Abb. 3.80b: Zyklenausschnitte von Zellversuch Nr. 2

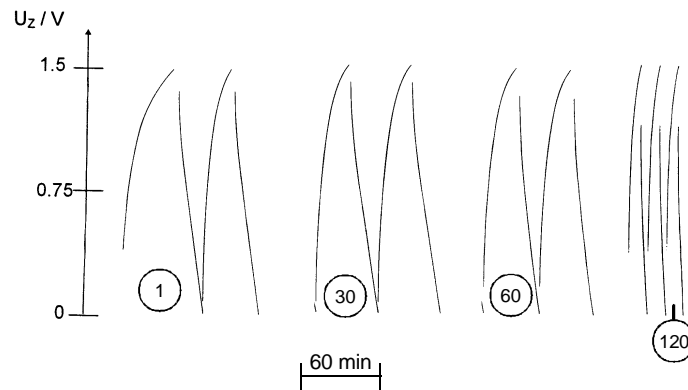


Abb. 3.80c: Zyklenausschnitte von Zellversuch Nr. 3

Die Zyklenausschnitte spiegeln den Verlauf der spez. Kapazitäten wieder. Versuch Nr. 1 zeigt über den gesamten Versuch hinweg eine unveränderte Zyklenform. Allerdings zeigt sich auch, daß unmittelbar nach der Stromumkehr die Spannung zunächst sehr rasch abnimmt, bevor eine konstante Steigung erhalten wird. Ein analoges Verhalten zeigt sich bei Versuch Nr. 2. Auffallend hier ist der in den Anfangszyklen auftretende "Abrundung" im oberen Teil des Ladezyklus, die jedoch schon beim zweiten Zyklus deutlich vermindert ist und schließlich vollständig verschwindet. Gegen Versuchsende steigt der Spannungsabfall, gleichzeitig nimmt die Kapazität ab. Bei Versuch Nr. 3 ist die Abrundung über den ganzen Versuch beobachtbar. Auch hier nimmt der Spannungsabfall gegen Versuchsende deutlich zu.

In den letzten beiden Versuchen (Nr. 2 und Nr. 3) dürften irreversible Prozesse eine Rolle spielen, die zu einem Verbrauch des Elektrolyten führen, da der Separator nach Öffnen der Zelle am Ende des Versuchs trockene Stellen aufwies.

Die Einzelelektrodenpotentiale wurden nur im Falle von Zelle Nr. 1 bestimmt. Das Potential der positiven Elektrode lag demnach zwischen  $U_S = -0,17$  und  $+0,28$  V und das der Negativen zwischen  $U_S = -0,72$  und  $-0,17$  V, verschob sich also wie bei den anderen beiden Materialien, gegenüber dem bei der Messung als Einzelelektrode angewandten Bereich um über 200 mV ins Negative





## **4. Diskussion**

Der erste Teil der Diskussion befasst sich mit den Ergebnissen der Pyrolysen mit Co-Substanzen (chemische Aktivierung), wobei die Reihenfolge etwa der des Ergebnisteils folgt. Dieser Teil ist weiter nach den verwendeten Polymeren aufgegliedert. Als nächstes wird dann auf die Resultate der Aktivierung mit Reaktivgasen (physikalische Aktivierung) eingegangen. Ein Vergleich beider Aktivierungsmethoden bildet den Abschluß der Diskussion über die Herstellung der kohlenstoffartigen Materialien und führt über in den letzten Teil der Diskussion, der sich mit den elektrochemischen Aspekten befasst, wobei vor allen auf die elektrochemische Aktivierung, die Selbstentladung und die Zellversuche eingegangen wird.

Zur Vereinfachung wird in der Diskussion die Produktbezeichnung nach der eigens entwickelten Nomenklatur verwendet (siehe Kapitel 3.3).

### **4.1. Pyrolyse von Polymeren mit Co-Substanzen**

Die Reihenfolge der Diskussion über die Pyrolyse mit Co-Substanzen folgt etwa der des Ergebnisteils, wobei hauptsächlich auf die Pyrolyse von PAN mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und die Pyrolyse von unvernetzten Novolak mit  $\text{CaCO}_3$  bzw. mit Rußen eingegangen wird. Da bei einigen Versuchsreihen nur wenige Versuche durchgeführt wurden, sind sie mit diesen Kapiteln zusammengefasst. So wird auf die Pyrolyse von Novolak (unvernetzt) mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bei der Diskussion der Pyrolyse von PAN mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  kurz eingegangen und die Pyrolyse mit  $\text{BaCO}_3$  bei der Diskussion der Pyrolysen mit  $\text{CaCO}_3$  berücksichtigt. Die Pyrolyseversuche mit Corax L bzw. E114 MM sind zu einen Kapitel über die Pyrolyse mit Rußen zusammengefasst. Im gleichen Kapitel wird auf die Versuchsreihen zur Pyrolyse von Novolak (unvernetzt) mit P-Novolak eingegangen.

### **4.1.1. Pyrolyse von PAN mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**

Die Produkte, die durch die Pyrolyse von PAN mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> erhalten wurden, hatten z.T. mit spez. Oberflächen von  $A_s = 2350 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  und spez. Kapazitäten von  $C_{s,1} = 265 \text{ F g}^{-1}$  die höchsten spez. Oberflächen und Kapazitäten, aller im Rahmen dieser Arbeit durch Pyrolyse mit Co-Substanzen hergestellten Produkte. Lediglich bei der Aktivierung mit Reaktivgasen wurde mit  $A_s = 2900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  höhere spez. Oberflächen erzielt, deren spez. Kapazität mit  $C_{s,1} = 235 \text{ F g}^{-1}$  aber unter denen der PAN-Produkte lag (siehe Kapitel 4.4). Zu diesem Unterschied dürften zwar auch zu einem gewissen Grade Pseudokapazitäten beitragen, allerdings sind in den ZV's (Abb. 3.19) um das, für Pseudokapazitäten auf Basis chinoider Gruppen typische Potential von  $U_s = 0 \text{ mV}$  nur geringe Anzeichen hierfür erkennbar.

Gleichzeitig lagen die Ausbeuten bei der Pyrolyse von PAN mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> für diese Produkte mit  $w \approx 30 \%$  bei etwa dem zwei- bis dreifachen verglichen mit denen, die bei der Aktivierung mit Reaktivgas erhalten wurden.

Dabei ist ein deutlicher Einfluß der Konzentration der Co-Substanz auf die Pyrolyse bei  $\vartheta = 700^\circ\text{C}$  zu beobachten. Bei einer Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Konzentration von  $w_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \leq 20 \%$  findet noch keine Aktivierung statt. Sowohl spez. Oberfläche als auch spez. Kapazität liegen mit  $A_s < 50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  bzw.  $C_{s,1} < 25 \text{ F g}^{-1}$  weit unter den brauchbaren Bereich. Bemerkenswert ist, daß die Ausbeute bei  $w_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 20 \%$  höher ist als bei der Pyrolyse von reinen PAN. Dieser Effekt dürfte sich damit erklären lassen, daß ein Teil der flüchtigen Bestandteile durch das Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zurückgehalten wird, die dann bei höherer Temperatur pyrolysieren und zu der erhöhten Ausbeute beitragen. Erst bei einem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Gehalt von  $w_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 33 \%$  ist eine Aktivierung beobachtbar. Die spez. Oberfläche steigt auf  $A_s = 865 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  und die spez. Kapazität auf  $C_{s,1} \approx 150 \text{ F g}^{-1}$ . Bei weiterer Erhöhung der Konzentration auf  $w_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 50 \%$  steigen spez. Oberfläche und spez. Kapazität auf Werte von  $A_s \approx 2400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  bzw.  $C_{s,1} \approx 265 \text{ F g}^{-1}$ . Diese Werte verändern sich auch bei weiterer Erhöhung der Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Konzentration nicht mehr, und stellen somit eine Art Grenzwert für dieses System dar.

Der Unterschied bzgl. spez. Oberfläche, Kapazität und Widerstand in Abhängigkeit der verwendeten Atmosphäre (Luft/Argon bzw. nur Argon, siehe Kapitel 3.4.1.1.1) ist

dabei nur gering. Der Einfluß der Atmosphäre macht sich dagegen deutlich auf die Ausbeute bemerkbar. So ist diese bei Verwendung von Luft/Argon, je nach  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Anteil zwischen 5 und 15 % höher als bei der durchgängigen Verwendung von Argon. Dieser Effekt beruht nach Literatur-Angaben<sup>[125]</sup> dahingehend, daß durch den Sauerstoff ein Angriff auf die Methylen-Gruppen, des durch intramolekulare Zyklisierung entstandenen Leiterpolymers (siehe Abb. 4.2) unter Ausbildung einer Keto-Gruppe erfolgt. Durch die Keto-Gruppe erfolgt die Aromatisierung durch Abspaltung von Wasserstoff über das Keto/Enol-Gleichgewicht bei niedrigeren Temperaturen und dadurch Stabilisierung, wodurch der Anteil flüchtiger Substanzen erniedrigt wird. Wird in Betracht gezogen, daß durch die Arbeit im Festbettöfen der Luftsauerstoff den Rückstand nicht vollständig und gleichmäßig durchdringt, so bietet diese Methode noch Potential zur weiteren Steigerung der Ausbeute.

Einhergehend mit der Aktivierung ist eine deutliche Verringerung des Stickstoffgehalts im erhaltenen Produkt. So sinkt der Stickstoffgehalt von  $w_{\text{N}} = 16 \%$  bei der Pyrolyse von reinen PAN auf nur noch  $w_{\text{N}} = 2,5 \%$  bei einem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Anteil von  $w_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \geq 50 \%$ . Der größte Teil des Stickstoffs dürfte dabei in Natriumcyanid umgewandelt werden. So ist gerade bei den Pyrolysen mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Gehalten  $w_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \geq 50 \%$  beim Auslaugen des Pyrolyserückstands mit Wasser ein deutlicher Cyanid-Geruch wahrnehmbar und z.T. auch ein leichter Geruch nach Ammoniak, der durch Hydrolyse des Cyanids entsteht. So konnte im Falle der Pyrolyse einer PAN/ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Mischung im Massenverhältnis 1/2 bei  $\vartheta = 700^\circ\text{C}$ , durch eine Cyanid-Bestimmung nach Liebig<sup>[126]</sup> mit Silbernitrat-Lösung,  $x_{\text{N}} = 39 \text{ mol-}\%$  des anfänglich über das PAN eingesetzten Stickstoffs als Natriumcyanid wiedergefunden werden. In einem ähnlichen Verfahren erfolgt die Herstellung von Cyaniden aus Abfällen stickstoffhaltiger Polymere wie z.B. Polyamide oder PAN mit Kaliumcarbonat<sup>[127]</sup>, wobei aber über die kohlenstoffhaltigen Rückstände nichts bekannt ist.

Aus der Untersuchung des Einflusses der Temperatur auf die Pyrolyse von PAN/ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Gemischen im Massenverhältnis 1/2 (Kapitel 3.4.1.1.2) wird ersichtlich, daß die Reaktion des  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  mit dem Polymerrückstand zwischen  $\vartheta = 600$  und  $700^\circ\text{C}$  einsetzt. Die Ausbeute sinkt bei dem Übergang zwischen diesen beiden Temperaturen auf etwa die Hälfte, gleichzeitig geht der Stickstoffgehalt auf 1/6 seines Wertes bei  $\vartheta = 600^\circ\text{C}$  zurück, während die spez. Kapazität auf etwa das 20fache steigt.

Bezieht man jetzt, den beim Produkt bei  $\vartheta = 700^{\circ}\text{C}$  als Cyanid gefundenen Stickstoff nicht wie oben, auf den in der ursprünglichen Masse eingesetzten PAN vorhandenen Stickstoff, sondern auf die Menge des im Produkt bei den jeweiligen, niedrigeren Temperaturen noch vorhandenen Stickstoffs, so werden davon die in Tab. 4.1 wiedergegebenen Anteile als Cyanid wiedergefunden.

*Tab. 4.1: Anteil des bei  $\vartheta = 700^{\circ}\text{C}$  als Cyanid gefundenen Stickstoffs, bezogen auf den, in den bei niedrigeren Temperaturen hergestellten Produkten vorhandenen Stickstoff*

Bezugstemperatur $\vartheta$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Stoffmengenanteil $x_{\text{N}}$ [mol-%]
400	89
500	93
600	133

Die Werte bei  $\vartheta \leq 500^{\circ}\text{C}$  zeigen, daß der Stickstoff nahezu vollständig zu Cyanid umgewandelt wird. Der Rest zu 100 % ist auf den im Produkt bei  $\vartheta = 700^{\circ}\text{C}$  noch vorhandenen geringen Stickstoffgehalt von  $w_{\text{N}} = 2,5 \%$  zurückzuführen. Der bei  $\vartheta = 600^{\circ}\text{C}$  gefundene Wert von über 100 % zeigt, das hier schon eine gewisse Umwandlung stattgefunden haben muß, auch erkennbar an der bei dieser Temperatur schon etwas verringerten Ausbeute und den geringeren Stickstoffgehalt. Die Aktivierung mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  kann im Fall des PANs deshalb in einer Umwandlung des Stickstoffs zu Cyanid gesehen werden. Die hohe Oberfläche wird dabei dann vermutlich durch die entstehenden Freiräume gebildet.

Berechnet man die theoretische Ausbeute, ausgehend vom Produkt bei  $\vartheta = 600^{\circ}\text{C}$  unter der Annahme, daß nur Cyanid abgespalten wird, so ergibt sich gegenüber den experimentell bestimmten  $w = 25,4 \%$  ein höherer Wert von  $w \approx 32 \%$ . Dies zeigt, daß die Reaktion komplexer ist und für eine genaueres Verständnis noch weitere Untersuchungen erforderlich sind.

Rein theoretisch würde ein Massenverhältnis PAN :  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  von 1 : 1 ausreichen um den gesamten Stickstoff in NaCN umzuwandeln. Dies ist genau das Verhältnis ab dem in dieser Arbeit spez. Oberflächen von  $A_{\text{s}} = 2400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  gefunden wurden. Nicht berücksichtigt ist hierbei, daß ein Teil des Stickstoffs als flüchtige Substanzen bei

niedrigeren Temperaturen verlorengelassen, welche sich im kalten Ende des Quarzrohres niederschlagen. Im Prinzip folgt daraus, dass  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bei diesem Verhältnis schon im Überschuss vorliegt und zum Teil noch für andere Reaktionen offensteht. Eine Oxidationsreaktion analog zu der Reaktion von unvernetztem Novolak mit Calciumcarbonat (siehe Kapitel 3.4.2.2 im experimentellen Teil und Kapitel 4.1.2 in der Diskussion) scheint aber unwahrscheinlich. Würde eine solche Reaktion eintreten, dann würde ein Teil des Kohlenstoffs zu CO oxidiert und die Ausbeute verringert werden. Gefunden wurde aber, dass selbst bei einer Verdopplung des  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Anteils in der Pyrolysemischung vom Massenverhältnis PAN/ $\text{Na}_2\text{CO}_3$  1/1 auf 1/2 keine nennenswerte Änderung der Ausbeute erfolgt. Von diesem Aspekt aus gesehen, ist auch die relativ geringe Kapazität der Produkte der Pyrolyse von unvernetztem Novolak mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  erklärbar.

Desweiteren scheint bei dem System PAN/ $\text{Na}_2\text{CO}_3$  auch ein gewisser "Spacer"-Effekt vorzuliegen, wie er beim System Novolak(unvernetzt)/ $\text{CaCO}_3$  auftritt (siehe Diskussion Kapitel 4.1.2), was vor allem auf die Entwicklung der Härte des Pyrolyserückstands zurückgeführt wird. Würde ein solcher Effekt nicht bestehen, wäre eine graduelle Entwicklung der spez. Oberfläche mit steigendem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Gehalt zu erwarten. Die spez. Oberfläche steigt aber erst ab einem Masseverhältnis PAN/ $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zwischen 2/1 und 1/1 deutlich an, was dem Verhältnis entspricht, bei dem der Pyrolyserückstand deutlich weicher und leichter zu mörsern wird.

#### **4.1.1.1. Vergleich mit Ergebnissen früherer Arbeiten**

Bereits in einer früheren Arbeit erfolgte die Untersuchung der Pyrolyse von PAN mit Co-Substanzen, darunter auch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in dieser Abteilung durch N. Zahedi<sup>[128,129]</sup>. Die elektrochemische Charakterisierung wurde ausschließlich an Dünnschichten durchgeführt. Als Elektrolyt wurde meist Schwefelsäure verwendet. In Abb. 4.1 ist als Beispiel ein, im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenes ZV an einer Dünnschichtelektrode dargestellt, das denen der früheren Arbeit ähnlich ist.

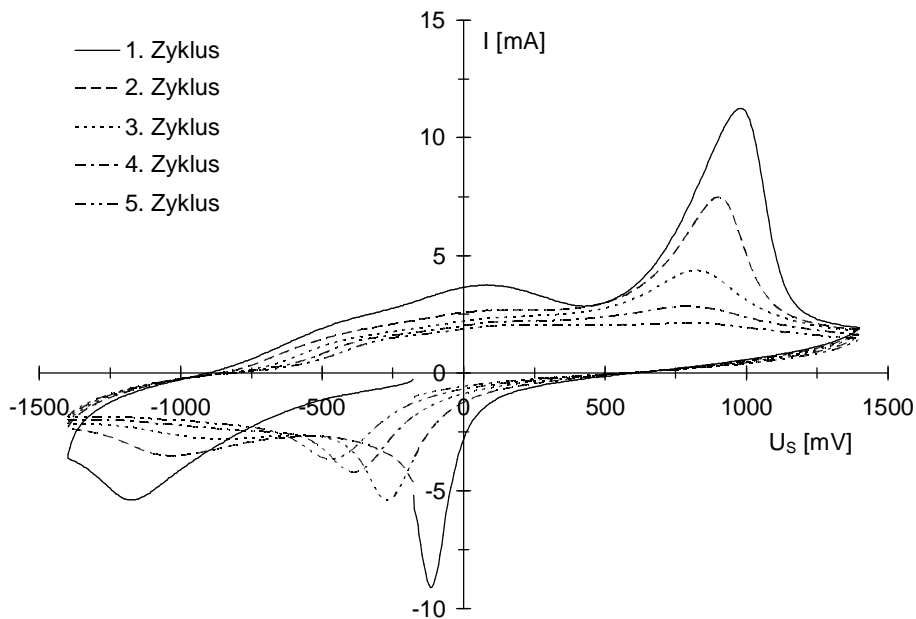


Abb. 4.1: ZV einer LPS12 700<sup>o</sup>C (4 h)-Dünnschichtelektrode  
 $m = 1,40 \text{ mg}$ ,  $A = 1,13 \text{ cm}^2$   
 $10 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ,  $v_s = 2,0 \text{ mV s}^{-1}$ , Basiselektrode RPP

Eine genaue Zuordnung der Redoxsignale ist hier nicht möglich. Beim Start des ZV's in negativer Richtung erfolgt zunächst Reduktion des Materials bei  $U_s \approx -1200 \text{ mV}$  mit einem korrespondierenden Oxidationpeak bei  $U_s \approx 100 \text{ mV}$ , bevor bei  $U_s \approx 900$  bis  $1000 \text{ mV}$  weitere Oxidation erfolgt, mit dem entsprechenden Reduktionpeak bei  $U_s \approx -100 \text{ mV}$ . Charakteristisch ist die starke Abnahme der Intensität der Redoxsignale mit steigender Zyklenzahl. Das ZV scheint dabei aber weniger typisch für das spezielle PAN-Produkt zu sein, als vielmehr für kohlenstoffartige Materialien, da ein ähnliches ZV auch für ANK12 700<sup>o</sup>C (4 h) gefunden wurde.

Die Arbeiten von N. Zahedi bildeten das Gegenstück zur Untersuchung von PPAN in aprotischen Lösungsmitteln für Lithiumbatterien und Kondensatoren (siehe weiter unten). Die in der früheren Arbeit hergestellten Produkte sind allerdings nicht identisch mit den in dieser Arbeit hergestellten Substanzen. Sie unterscheiden sich in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften recht deutlich. So liegt die Elementzusammensetzung von LPS12 700<sup>o</sup>C (4 h) aus dieser Arbeit bei  $w_C = 87,1 \%$ ,  $w_H < 0,3 \%$  und  $w_N = 2,87 \%$ , während in der früheren Arbeit von einer Zusammensetzung zu  $w_C = 71,9 \%$ ,  $w_H = 1,50 \%$  und  $w_N = 8,39 \%$  berichtet wird. Außerdem liegen die spez. Widerstände der Substanzen um etwa zwei

Größenordnungen auseinander ( $\rho = 10 \Omega \text{ cm}$  in der früheren Arbeit, gegenüber  $\rho = 0,13 \Omega \text{ cm}$  in dieser Arbeit). Die Ausbeute von LPS12  $700^\circ\text{C}$  (4 h) lag in der früheren Arbeit bei fast dem Doppelten ( $w_{\text{Ausbeute}} = 55 \%$  gegenüber  $w_{\text{Ausbeute}} = 29 \%$ ), und wird zudem nur als nur wenig vom Massenanteil  $w_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$  abhängig beschrieben. Angaben über die spez. Oberfläche bzw. Kapazität der Produkte dieser frühen Arbeit bestehen nicht. Eine genaue Erklärung für diese großen Differenzen existiert allerdings auch nicht.

Der Ablauf der Pyrolyse von PAN wird in der Literatur<sup>[125,130]</sup> dahingehend beschrieben, daß durch die zwischen  $\vartheta = 250$  bis  $300^\circ\text{C}$  eintretende, stark exotherme Reaktion des PAN eine intramolekulare Zyklisierung der Nitrilgruppen eintritt. Bei höherer Temperatur erfolgt dann Abspaltung von Wasserstoff unter Bildung eines Leiterpolymeren wie es in Abb. 4.2 dargestellt ist.

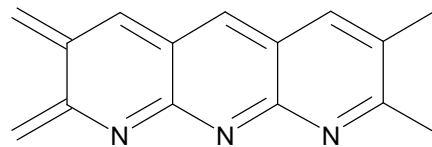


Abb. 4.2: Strukturausschnitt eines Leiterpolymeren auf PAN-Basis

Aufgrund der, in zykl voltammetrischen Messungen beobachteten Redoxprozessen, die sich nicht mit dieser Leiterstruktur vereinbaren ließen, wurde in der früheren Arbeit eine Chinon/Diimin-artige Struktur vorgeschlagen. Diese Struktur ist in Abb. 4.3 dargestellt.

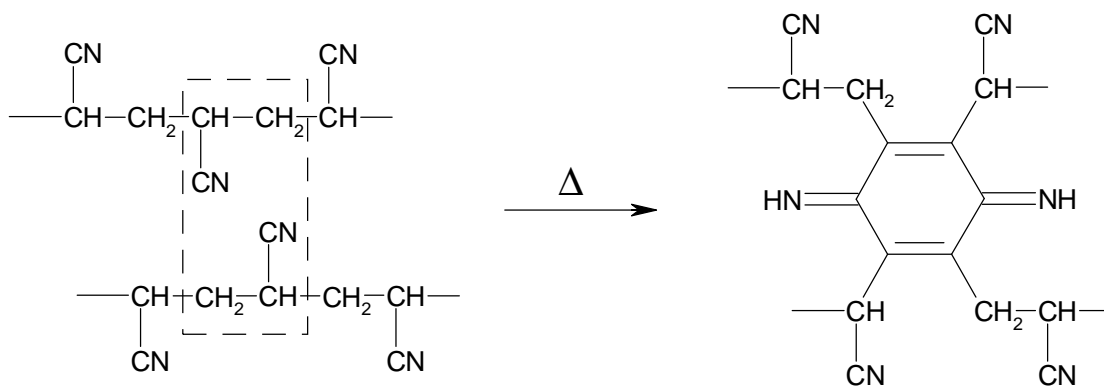


Abb. 4.3: Strukturvorschlag von PPAN nach Zahedi und Beck<sup>[128]</sup>

Dieser Strukturvorschlag konnte allerdings durch  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen<sup>[119]</sup> im Rahmen dieser Arbeit an eigenhändig (nicht von N. Zahedi) hergestellten Produkten als nicht zutreffend eingeordnet werden. Beim, bei  $\vartheta = 700^\circ\text{C}$  ohne Co-Substanz pyrolysierten PAN wurde nur ein relativ breites Signal bei 121 ppm mit einer Schulter bei 151 ppm gefunden, während bei den durch Pyrolyse von PAN/ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Mischungen im Massenverhältnis 1/2 und gleicher Temperatur dargestellten Produkten nur ein sehr breites (170 ppm) Signal bei 121 ppm gefunden wurde. Letztere sind wegen ihrer hohen elektrischen Leitfähigkeit allerdings auch nur sehr schwer vermessbar. Die Spektren gleichen sehr stark denen einer zum Vergleich gemessenen Graphit-Probe. Der Unterschied zwischen den unter Argon bzw. Luft/Argon hergestellten Produkten war nur marginal.

Die vorgeschlagene Struktur widerspricht auch schon dahingehend den experimentellen Ergebnissen, weil der Wasserstoffgehalt z.T. verschwindend gering ist (aus den in Abb. 4.3 dargestellten Strukturvorschlag würde sich ein Wasserstoffgehalt von  $w_{\text{H}} = 6,40\%$  ergeben). So wurden auch weder im NMR- noch im FTIR-Spektrum Signale gefunden, die auf das Vorhandensein von Methylengruppen schließen lassen. Desweiteren wurden keine auf Cyanid-Gruppen basierenden Banden gefunden, die auch in den IR-Spektren der Ursprungsarbeit fehlen. Auch widerspricht der relativ geringe Stickstoffgehalt ( $w_{\text{N,Theorie}} = 24,6\%$ ), der mit Co-Substanz hergestellten Produkte dieser Struktur.

Desweiteren existieren Arbeiten zum Einsatz von pyrolysierten PAN (PPAN) in Lithiumzellen<sup>[131,132]</sup> bzw. in einer "All Polymer Battery"<sup>[133,134]</sup> (Kondensator, bei dem aber keine Angaben über die eingesetzten Massen gemacht wurden, sodaß über die spez. Kapazität nichts bekannt ist) mit aprotischen Elektrolyten (meist 1 M  $\text{LiClO}_4$  in Propylencarbonat) die ebenfalls die Pyrolyse von PAN mit einem Salz als Co-Substanz<sup>[135,136]</sup> beinhalteten. Hierzu wurde das PAN zunächst mit Dimethylformamid durchtränkt und anschließend mit einem organischen bzw. anorganischen Salz (z.B. Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Natriumformiat) vermischt. Das Massenverhältnis PAN : Salz lag zwischen 10 : 1 und 1 : 5. Anschließend erfolgte Erhitzen auf die Endtemperatur ( $\vartheta = 700^\circ\text{C}$ ) unter Vakuum. Nach erfolgter Pyrolyse wurden die Salze mit dest. Wasser bei  $\vartheta = 50^\circ\text{C}$  herausgelöst. Angaben zur



Ausbeute wurden nicht gemacht. Die maximal erreichte spez. Oberfläche hatte einen Wert von  $A_s = 1300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , bei einer Leitfähigkeit von  $\kappa = 0,1$  bis  $0,2 \text{ S cm}^{-1}$ . Zum Vergleich sei ein bei  $\vartheta = 700^\circ\text{C}$  hergestelltes Produkt angeführt<sup>[137]</sup>, das eine spez. Oberfläche von  $A_s = 1100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  und einen spez. Widerstand von  $\rho = 5,9 \text{ } \Omega \text{ cm}$  besitzt. Das in dieser Arbeit hergestellte Produkt mit der höchsten spez. Oberfläche hatte dagegen mit  $A_s = 2400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  und  $\rho = 0,13 \text{ } \Omega \text{ cm}$  deutlich bessere Werte. Auch unterschieden sich die Substanzen hinsichtlich ihrer Element-Zusammensetzung voneinander, wobei der deutlichste Unterschied beim Stickstoffgehalt lag. Er betrug in der angeführten Arbeit  $w_N = 6,5 \%$ , gegenüber  $w_N = 2,9 \%$  in dieser Arbeit.

Die genaue Ursache für diese Differenzen zu der vorliegenden Arbeit sind auch hier unbekannt. Ein wesentlicher Faktor dürfte jedoch sein, daß die Pyrolyse unter Vakuum durchgeführt wurde.

#### **4.1.2. Pyrolyse von Novolak (unvernetzt) mit $\text{CaCO}_3$**

Calciumcarbonat wurde wegen seiner Eigenschaft sich beim Erhitzen in  $\text{CaO}$  und  $\text{CO}_2$  zu zersetzen, als Co-Substanz gewählt. Der  $\text{CO}_2$ -Partialdruck beträgt bei  $\vartheta = 908^\circ\text{C}$   $p_{\text{CO}_2} = 1 \text{ bar}$ <sup>[138]</sup>, wobei dieser Wert allerdings von den Versuchsbedingungen abhängig ist<sup>[139]</sup>. In Abb. 4.4 ist hierzu der Verlauf des Dissoziationsdrucks  $p_{\text{CO}_2}$  von  $\text{CaCO}_3$  im Vergleich mit den anderen Erdalkalimetallcarbonaten in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt.

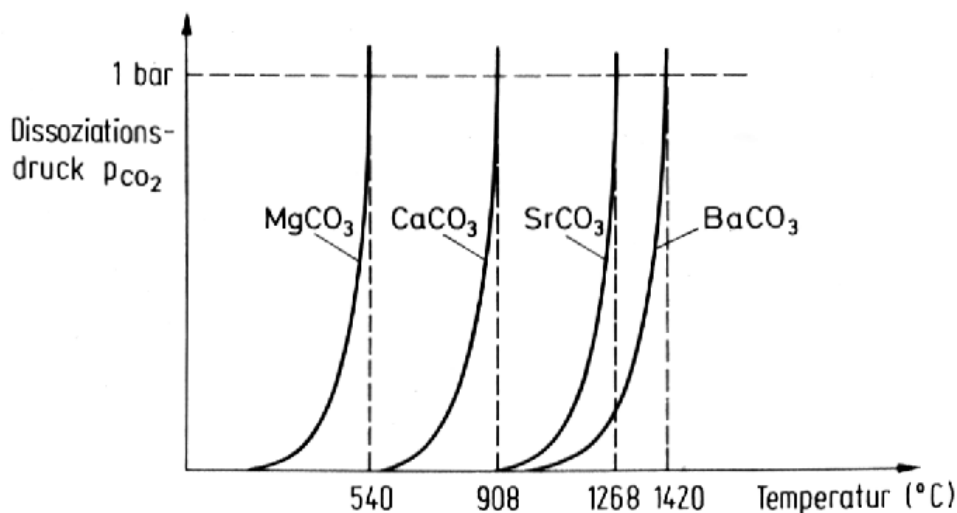


Abb. 4.4: Abhängigkeit des Dissoziationsdrucks  $p_{\text{CO}_2}$  der Erdalkalimetallcarbonate von der Temperatur, aus<sup>[138]</sup>

Die Dissoziation setzt allerdings schon bei einer Temperatur von  $\vartheta \approx 600^\circ\text{C}$  ein, die Geschwindigkeit ist aber auch bei  $\vartheta = 700^\circ\text{C}$  noch verschwindend gering. So betrug der Gewichtsverlust des verwendeten  $\text{CaCO}_3$  bei dieser Temperatur nach  $t = 4 \text{ h}$  nur 0,5 % (siehe auch Kapitel 3.4.2).

Die Zersetzung von Calciumcarbonat erfolgt im gleichen Temperaturbereich, indem auch die Reaktion von  $\text{CO}_2$  mit Kohlenstoff, gemäß dem Boudouard-Gleichgewicht einsetzt, während z.B. Magnesiumcarbonat wegen seiner niedrigeren Zersetzungstemperatur nicht geeignet wäre. Die Gesamtreaktion sollte dann der Gl. 4.1 entsprechen, wobei durch die Oxidation des Kohlenstoffs die Poren gebildet und die Oberfläche erhöht wird.



Bisher existieren nur einige Patente zur Herstellung von oberflächenreichen Kohlenstoffen mit  $\text{CaCO}_3$  als Aktivierungsmittel bei denen natürlich vorkommende Stoffe wie Kokosnussschalen<sup>[140]</sup>, Braunkohle<sup>[141,142]</sup>, Zuckerrübenabfälle<sup>[143]</sup>, Sägespäne<sup>[144-146]</sup> oder Teer<sup>[147,148]</sup> als Ausgangsmaterial eingesetzt wurden und ein Verfahren zur Herstellung von Aktivkohle aus Altreifen und Kalkstein<sup>[149]</sup>. Die Temperaturen lagen dabei typischerweise zwischen  $\vartheta = 900$  und  $1000^\circ\text{C}$ . Zum Teil wurde dabei in einem zweistufigen Verfahren gearbeitet und z.T. noch zusätzlich mit aktivierenden Gasen behandelt. In einem Fall war das  $\text{CaCO}_3$  räumlich von dem zu aktivierenden Kohlenstoff getrennt<sup>[140]</sup>, sodaß dieser nur mit dem  $\text{CO}_2$  in Kontakt kam.

Aussagen über die erhaltenen spez. Oberflächen wurden in keinen der Patente gemacht. Synthetische Polymere wurden bisher nicht als Ausgangsmaterial untersucht.

Durch den Einsatz eines Polymers, welches in der Anfangsphase (bei rd.  $150^\circ\text{C}$ ) schmilzt, entsteht ein innigerer Kontakt zwischen den beiden Substanzen, wodurch die Reaktion leichter eintritt und die Pyrolysetemperaturen um bis zu  $300^\circ\text{C}$  gesenkt werden konnten.

Wird zunächst davon ausgegangen, das Calciumcarbonat keinen Einfluß auf die Pyrolyse vom Novolak hat, so läßt sich die Reaktion in zwei Teile zerlegen. Erst erfolgt Pyrolyse des Novolaks und nach Erreichen der Endtemperatur erfolgt die Oxidation mittels des Calciumcarbonats. Für den ersten Schritt wurde für die

Pyrolyse von unvernetzten Novolak (ohne  $\text{CaCO}_3$ ) bei  $\vartheta_{\text{Pyr}} = 700^\circ\text{C}$  eine Ausbeute von  $w_{\text{P-Novolak}} = 46\%$  gefunden. Der Kohlenstoffanteil des Produkts betrug durchschnittlich  $w_{\text{C}} = 93\%$ , mit nur geringen Abweichungen. Die zu erwartende Ausbeute  $w_{\text{Ausbeute}}$  läßt sich dann nach Gleichung 4.2 unter der Voraussetzung berechnen, das  $\text{CaCO}_3$  vollständig gemäß obiger Reaktionsgleichung reagiert:

$$w_{\text{Ausbeute}} = \left( w_{\text{P-Novolak}} \cdot w_{\text{C}} - \frac{w_{\text{CaCO}_3} \cdot M_{\text{C}}}{w_{\text{Novolak}} \cdot M_{\text{CaCO}_3}} \right) \cdot w_{\text{C}}^{-1} \quad (\text{Gl. 4.2})$$

Hierbei entspricht  $w_{\text{Novolak}}$  bzw.  $w_{\text{CaCO}_3}$  dem Gewichtsanteil Novolak bzw. Calciumcarbonat in der eingesetzten Mischung und  $M_{\text{C}}$  bzw.  $M_{\text{CaCO}_3}$  den molaren Massen von Kohlenstoff ( $M_{\text{C}} = 12,011 \text{ g mol}^{-1}$ ) bzw.  $\text{CaCO}_3$  ( $M_{\text{CaCO}_3} = 100,09 \text{ g mol}^{-1}$ ). Die Division durch den Kohlenstoffanteil berücksichtigt, daß das Produkt nicht zu 100 % aus Kohlenstoff besteht. Abb. 4.5 gibt die nach dieser Gleichung zu erwartenden Ausbeuten in Abhängigkeit vom Gewichtsanteil  $w_{\text{Novolak}}$  zusammen mit den Durchschnittswerten der experimentellen Ergebnisse wieder.

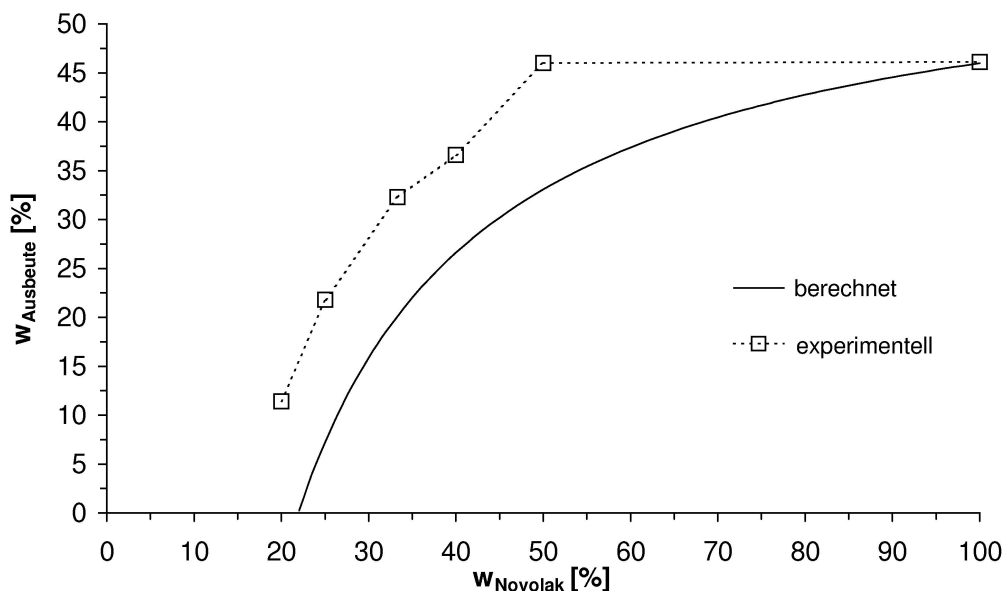


Abb. 4.5: Nach Gl. 4.2 zu erwartende Ausbeuten der Pyrolyse von Novolak(unvernetzt)/ $\text{CaCO}_3$ -Mischungen bei  $\vartheta = 700^\circ\text{C}$

Abbildung 4.5 gleicht in weiten Teilen der gemessenen Kurve (siehe Abb. 3.28 in Abschnitt 3.4.2.2.1). Die aus den experimentellen Ergebnissen erhaltene Kurve liegt

aber jeweils um etwa 10-15 % über der theoretischen Kurve. Dieses Ergebnis kann als Indiz dafür gewertet werden, daß entweder nicht alles  $\text{CaCO}_3$  komplett umgesetzt wird oder noch andere Aspekte bei der Pyrolyse eine Rolle spielen. Eine Ursache hierfür dürfte in der Tatsache liegen, daß auch beim Boudouard-Gleichgewicht die Reaktion bei dieser Temperatur nicht vollständig auf der Seite des Kohlenmonoxids liegt. So besteht die Gleichgewichtszusammensetzung bei  $\vartheta = 700^\circ\text{C}$  zu 42 vol.-% aus  $\text{CO}_2$  und entsprechend zu 58 vol.-% aus  $\text{CO}$ <sup>[138]</sup> (siehe auch Abb. 4.11).

Der Gewichtsanteil Calciumcarbonat  $\eta_{\text{CaCO}_3}$  der sich nach Ende der Pyrolyse nicht zu  $\text{CaO}$  zersetzt hat, kann mit Hilfe von Gl. 4.3 berechnet werden:

$$\eta_{\text{CaCO}_3} = \frac{m_{\text{Salz}} - n \cdot M_{\text{CaO}}}{n \cdot (M_{\text{CaCO}_3} - M_{\text{CaO}})} \quad (\text{Gl. 4.3})$$

hierbei ist  $m_{\text{Salz}}$  die Masse der nach der Pyrolyse herausgelösten Salze und  $n$  die Stoffmenge des bei der Pyrolyse anfangs eingesetzten  $\text{CaCO}_3$ .  $M_{\text{CaCO}_3}$  bzw.  $M_{\text{CaO}}$  sind die molaren Massen von  $\text{CaCO}_3$  ( $100,09 \text{ g mol}^{-1}$ ) bzw.  $\text{CaO}$  ( $56,08 \text{ g mol}^{-1}$ ).

Voraussetzung für diese Art der Berechnung ist natürlich, daß die Salze nach der Pyrolyse vollständig herausgelöst wurden und die herausgelöste Substanz nur aus  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{CaO}$  besteht. Da der Aschegehalt der erhaltenen Produkte bei etwa 0,1 % lag, kann die erste Bedingung als erfüllt angesehen werden.

Die Ergebnisse dieser Berechnung für einige Versuche der Konzentrationsreihe (Kapitel 3.4.2.2.1) bei  $\vartheta_{\text{Pyr}} = 700^\circ\text{C}$  ergab, daß sich der größte Teil der berechneten Punkte in einem Bereich von  $\eta_{\text{CaCO}_3} < 10 \%$  konzentriert. Dies zeigt, daß der größte Teil des  $\text{CaCO}_3$  zu  $\text{CaO}$  umgesetzt wurde. Allerdings liegen einige Punkte mit  $\eta_{\text{CaCO}_3} \approx 25 \%$  relativ hoch. Hier dürfte es eine Rolle spielen, daß der Rückstand nach der Pyrolyse z.T. mit Luft in Kontakt kam, wodurch sich durch die, vor allen durch das  $\text{CaO}$  aufgenommene Luftfeuchtigkeit die Masse vergrößerte und das Ergebnis verfälscht wurde. Insgesamt zeigt sich, das  $\text{CaCO}_3$  nicht vollständig umgesetzt wird und erklärt damit z.T. weiter die Differenz zwischen der experimentell bestimmten und berechneten Ausbeute.

Analog zu der Berechnung von  $\eta_{\text{CaCO}_3}$  für Versuche der Konzentrationsreihe wurde die gleiche Berechnung für die Versuche der Temperaturreihe, der Pyrolyse von Novolak/ $\text{CaCO}_3$  im Massenverhältnis 1/2 (Kapitel 3.4.2.2.3), durchgeführt. Das

Ergebnis ist in Abb. 4.6 dargestellt. Für den Wert von  $\eta_{\text{CaCO}_3}$  bei  $\vartheta = 700^\circ\text{C}$  wurde ein Durchschnittswert von  $\eta_{\text{CaCO}_3} = 9,4\%$  verwendet.

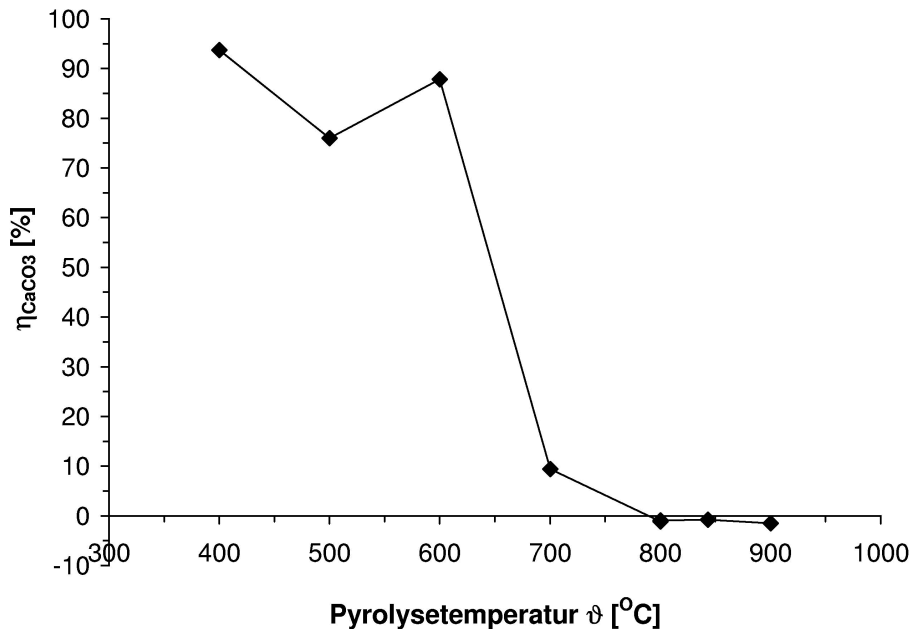


Abb. 4.6: Berechnung von  $\eta_{\text{CaCO}_3}$  für Versuche der Temperaturreihe

Aus der Abbildung zeigt sich deutlich, daß die Reaktion des  $\text{CaCO}_3$  erst zwischen  $\vartheta = 600$  und  $700^\circ\text{C}$  einsetzt. Die bei Temperaturen von  $\vartheta > 700^\circ\text{C}$  erhaltenen Werte liegen geringfügig unter  $\eta_{\text{CaCO}_3} = 0\%$ , zeigen aber die Gültigkeit der Berechnung nach Gl. 4.3. Diese Werte lassen sich auf den Aschegehalt von  $w = 0,1\%$  zurückführen. Es zeigt sich aber auch, daß die Werte für  $\vartheta < 700^\circ\text{C}$ , also in einem Bereich indem noch keine Zersetzung des  $\text{CaCO}_3$  zu erwarten ist, unter  $100\%$  liegen. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, daß ein Teil des  $\text{CaCO}_3$  durch Reaktion mit sauren Gruppen (z.B. der Phenolgruppe), des schon teilweise zersetzten Polymers, in Form einer Säure/Base-Reaktion verbraucht wird. Dies trägt auch zur etwas erhöhten Ausbeute (verglichen mit der berechneten in Abb. 4.5) bei.

Das Minimum von  $\eta_{\text{CaCO}_3}$  bei  $\vartheta = 500^\circ\text{C}$  stimmt mit einem Maximum der Ausbeute bei dieser Temperatur überein (siehe Abb. 3.34). Das Maximum in der Ausbeute läßt sich etwa wie folgt deuten. Wird die Temperatur bei  $\vartheta = 400^\circ\text{C}$  gehalten entsteht während der Haltezeit ein großer Teil flüchtiger Produkte, wodurch die zunächst geringere Ausbeute (im Vergleich zu  $\vartheta = 500^\circ\text{C}$ ) zustande kommt. Wird diese

Temperatur aber beim Aufheizen zu höheren Temperaturen nur durchlaufen, dann können sich die Teile des Polymers stabilisieren, die diese flüchtigen Bestandteile freisetzen, indem sie andere Reaktionen eingehen, die dann bei  $\vartheta = 500^{\circ}\text{C}$  geringere Mengen flüchtiger Bestandteile freisetzen, wodurch letztlich die höhere Ausbeute zustande kommt. Das Maximum stimmt überein, mit einem Anstieg der spez. Oberfläche auf  $A_s = 688 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

Eine gleiche Berechnung von  $\eta_{\text{CaCO}_3}$  wurde für die Versuche der Pyrolyse von Novolak (unvernetzt)/ $\text{CaCO}_3$  im Masseverhältnis 1/2 bei  $\vartheta = 700^{\circ}\text{C}$  unter Variation der Zeit durchgeführt (vgl. Kapitel 3.4.2.2.2). Allerdings wurde hier der Rückstand nach beendeter Pyrolyse sofort in einem Exsikkator überführt um größere Abweichungen zu vermeiden. Die Ergebnisse dieser Berechnung sind in Abb. 4.7 dargestellt.

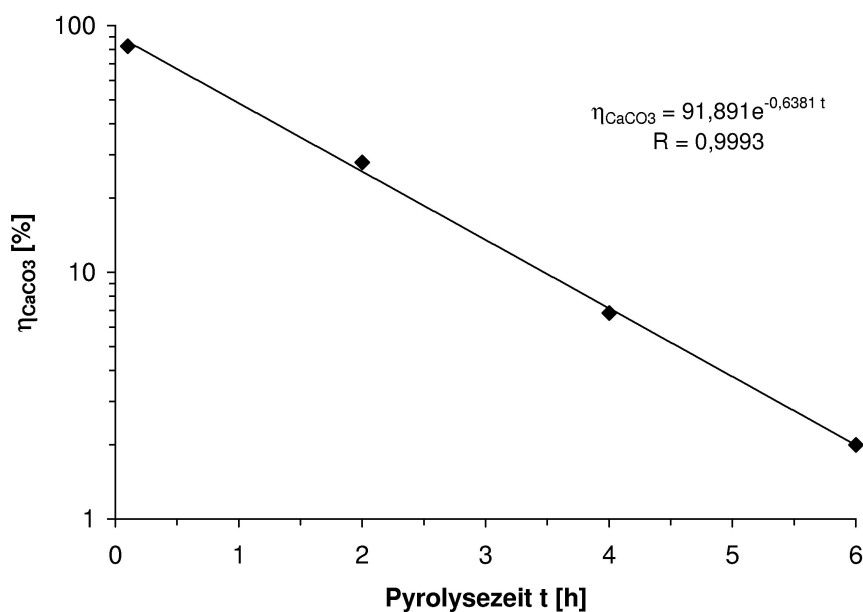


Abb. 4.7: Berechnung des Anteils  $\eta_{\text{CaCO}_3}$  für Versuche der Zeitreihe

Durch die logarithmische Auftragung wird eine Gerade erhalten, durch die sich weiter bestätigt, daß die angenommenen Voraussetzungen richtig sind. Aus der Steigung der Geraden läßt sich eine Halbwertszeit für die Umsetzung des  $\text{CaCO}_3$  im unvernetzten Novolak zu  $\text{CaO}$  von  $t_{1/2} = 1,07 \text{ h}$  bei  $\vartheta_{\text{Pyr}} = 700^{\circ}\text{C}$  berechnen.

Wird die bei einer Pyrolysezeit von  $t = 0,1$  h erhaltene Ausbeute als Referenzpunkt gesetzt, dann läßt sich die theoretische Abhängigkeit der Ausbeute mit der Zeit aus der Konzentrationsabhängigkeit des  $\text{CaCO}_3$  nach Gleichung 4.4 berechnen

$$w_{\text{Ausbeute}} = w_{\text{P-Novolak}}(0,1\text{h}) - \frac{w_{\text{CaCO}_3} \cdot (\eta_{\text{CaCO}_3}(0,1\text{h}) - \eta_{\text{CaCO}_3}(t)) \cdot M_{\text{C}}}{w_{\text{Novolak}} \cdot w_{\text{C}} \cdot M_{\text{CaCO}_3}} \quad (\text{Gl. 4.4})$$

Hierbei entspricht  $\eta_{\text{CaCO}_3}(t)$ , dem Anteil  $\text{CaCO}_3$  am herausgelösten Salz nach der Pyrolysezeit  $t$ . Die übrigen Symbole wurden bereits oben verwendet. Das Ergebnis ist zusammen mit den experimentell erhaltenen Werten graphisch in Abb. 4.8 dargestellt.

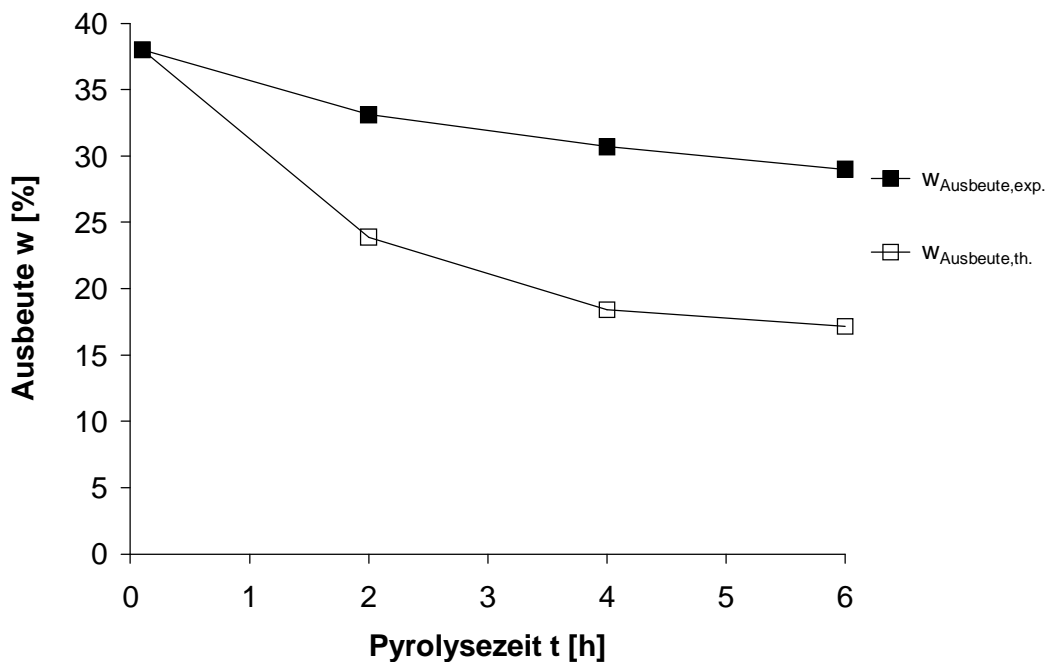


Abb. 4.8: Vergleich von experimenteller (exp.) mit berechneter (th.) Ausbeute

Die Abb. 4.8 zeigt deutlich, daß nur ein Bruchteil des  $\text{CaCO}_3$  reagiert hat. Das Verhältnis des beobachteten Rückgangs der Ausbeute zum berechneten kann dabei als Maß für den Anteil des  $\text{CaCO}_3$  genommen werden, der mit dem Rückstand reagiert hat. Dieser Anteil liegt danach nur bei etwa 35 bis 40 %, und erklärt damit weiter die Abweichung des berechneten Verlaufs der Ausbeute zum experimentell gefundenen Verlauf.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß zwar eine Reaktion des  $\text{CaCO}_3$  mit dem P-Novolak eintritt und dieses zu  $\text{CaO}$  umgewandelt wird, die Reaktion aber nicht quantitativ sondern nur zu 35 bis 40 % verläuft. Die Reaktion beginnt zwischen  $\vartheta = 600$  und  $700^\circ\text{C}$ .

Im folgenden wird noch versucht den Zusammenhang zwischen der Ausbeute und den Anteil umgesetzten  $\text{CaCO}_3$  zur BET-Oberfläche zu erklären. Dazu ist in Abb. 4.9, zunächst die BET-Oberfläche gegen die Pyrolysetemperatur für die Pyrolyse von Novolak/ $\text{CaCO}_3$ -Mischungen im Massenverhältnis 1/2 aufgetragen.

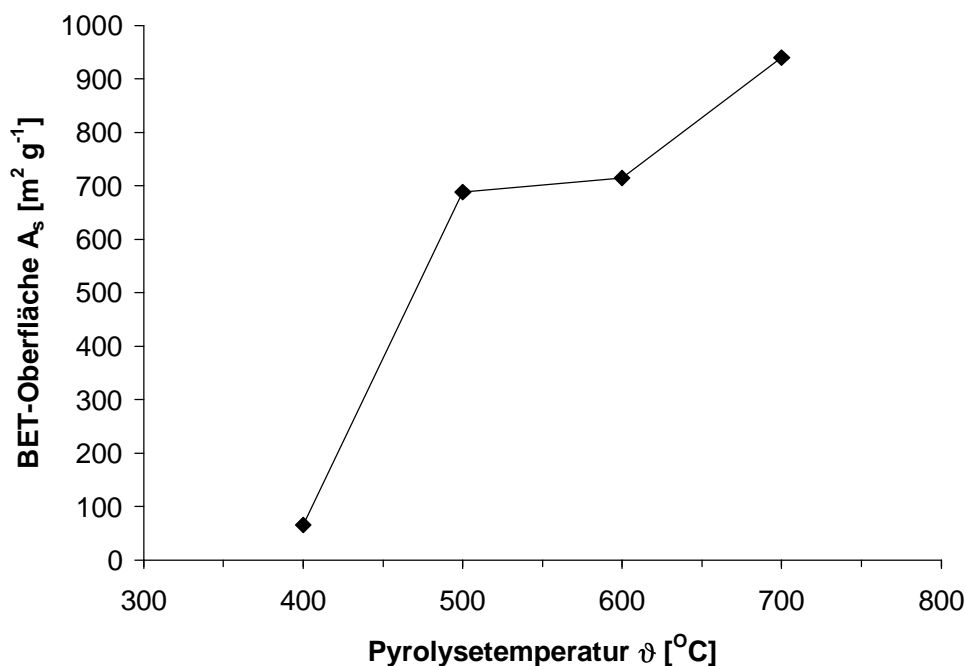


Abb. 4.9: Abhängigkeit der spez. Oberfläche  $A_s$  von der Pyrolysetemperatur

Die größte Veränderung der spez. Oberfläche erfolgt demnach bei Erhöhung der Pyrolysetemperatur von  $\vartheta_{\text{Pyr}} = 400$  auf  $500^\circ\text{C}$ . Bei Erhöhung der Temperatur auf  $\vartheta_{\text{Pyr}} = 600^\circ\text{C}$  findet nur eine marginale Veränderung statt. Erst beim weiteren Anstieg der Temperatur auf  $\vartheta_{\text{Pyr}} = 700^\circ\text{C}$  steigt die spez. Oberfläche nochmal um rd.  $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Der größte Anstieg erfolgt also schon in einem Bereich, in dem das  $\text{CaCO}_3$  noch nicht reagiert hat und erst, wenn die Reaktion des  $\text{CaCO}_3$  einsetzt, steigt die spez. Oberfläche nochmal um etwa  $\sim 200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Der größte Teil der spez. Oberfläche ist also nicht auf die Reaktion des  $\text{CaCO}_3$  zurückzuführen.



Es kann deshalb vermutet werden, dass ein "Spacer"-Effekt bei der Pyrolyse der Novolak/ $\text{CaCO}_3$ -Mischungen eine Rolle spielt, wobei das  $\text{CaCO}_3$  als Spacer dient. Dadurch werden die einzelnen Novolak-Teilchen auf Abstand voneinander gehalten. Die bei der Pyrolyse entstehenden flüchtigen Bestandteile bilden dann bei deren Freisetzung die Poren, die für die hohe Oberfläche verantwortlich sind. Ein weiteres Indiz ist, dass die Härte des Pyrolyserückstandes bei Erhöhung des  $\text{CaCO}_3$ -Anteils auf  $w_{\text{CaCO}_3} \geq 67\%$  deutlich abnimmt. Erst ab diesem Verhältnis scheint der Abstand der einzelnen Novolak-Partikel groß genug zu sein, was zu einem sprunghaften Anstieg der spez. Oberfläche bzw. Kapazität führt. Bei einem geringeren Verhältnis verbacken die einzelnen Partikel miteinander und bilden ein Produkt mit hoher Härte. Durch das Verbacken wird außerdem die Freisetzung der flüchtigen Bestandteile erschwert. Der oben angegebene Massenanteil von  $w_{\text{CaCO}_3} = 67\%$  entspricht einem, aus den Klopfdichten berechneten Volumen-Verhältnis  $V_{\text{Novolak}} : V_{\text{CaCO}_3} = 1 : 1,83$  und liegt damit ähnlich, wie das bei der Pyrolyse von unvernetzten Novolak mit Corax L gefundene (siehe nächstes Kapitel).

Ähnlich dürfte die Lage bei der Pyrolyse von vernetzten Novolak mit  $\text{CaCO}_3$  sein (Kapitel 3.4.2.3). Zwar verbackt das vernetzte Novolak nicht, aber die flüchtigen Bestandteile dürften leichter freigesetzt werden, wenn der  $\text{CaCO}_3$ -Anteil höher ist. Desweiteren besteht immer noch eine oxidative Wirkung des  $\text{CaCO}_3$ , auch wenn sie nicht so hoch ist wie erwartet.

Die geringe Oxidationswirkung des  $\text{CaCO}_3$  zeigt sich auch bei der Pyrolyse von  $\text{CaCO}_3$  mit dem Kohlenstoffrückstand der Propanzersetzung (siehe Kapitel 3.4.2.4). Obwohl sich das Calciumcarbonat zum größten Teil umgesetzt hat ( $\eta_{\text{CaCO}_3} = 5,8\%$ ), fand keine Aktivierung statt. Dabei ist anzumerken, dass auch bei der Aktivierung mit Reaktivgas nach dem zweistufigen Verfahren jeweils eine geringere Reaktivität gefunden wurde (siehe Kapitel 3.5).

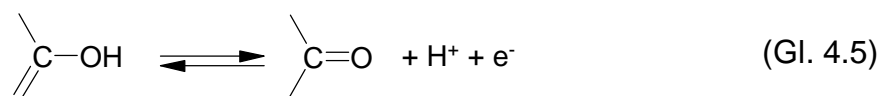
Der maximal erreichte Wert von  $A_s = 940 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  scheint dabei einen Grenzwert darzustellen, da auch bei Erhöhung des  $\text{CaCO}_3$ -Anteils die spez. Oberfläche (oder analog dazu die spez. Kapazität) nicht oder nur geringfügig ansteigt und nur zu einer Verringerung der Ausbeute führt. Eine ähnlich hohe spez. Oberfläche ( $A_s = 822 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) wurde bei der Aktivierung mit  $\text{BaCO}_3$  gefunden. Aufgrund des hohen Aschegehalts war eine Berechnung analog zu  $\eta_{\text{CaCO}_3}$  aber nicht möglich. Allerdings ist hier trotzdem von einer Zersetzung zu  $\text{BaO}$  auszugehen, wie aus der

hohen Reaktivität des Pyrolyserückstands zu schließen ist, die für BaO typisch ist. Etwas höhere Werte von bis zu  $A_s = 1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  wurden bei der Calcium-katalysierten Aktivierung mit Reaktivgasen erzielt<sup>[150-152]</sup>. Bei diesem Verfahren muß allerdings immer nach einem zweistufigen Verfahren (1. Stufe Pyrolyse, 2. Stufe Aktivierung) gearbeitet werden. Außerdem sollte das Produkt der ersten Stufe bereits eine recht hohe Oberfläche haben. Die erhaltenen Produkte haben aber durchgehend einen hohen Anteil Mesoporen, wie sie auch für den elektrochemischen Doppelschichtkondensator von Bedeutung sind.

Als letzten Aspekt wird im folgenden noch der Einfluß der verschiedenen Parameter auf die spez. Kapazität diskutiert, wobei sich die Betrachtung auf die Produkte der Pyrolyse von Novolak(unvernetzt)/CaCO<sub>3</sub> 1/2-Mischungen konzentriert. Die spez. Kapazität zeigt insgesamt einen zur spez. Oberfläche analogen Verlauf. Allerdings liegt sie besonders bei Produkten mit hoher Oberfläche über den nach der Theorie ( $16 \mu\text{F cm}^{-2}$ ) zu erwartenden Werten. Danach sollte die spez. Kapazität bei  $C_{s,1} \approx 150 \text{ F g}^{-1}$  für ANK12 700°C (4 h) mit einer Oberfläche von  $A_s = 940 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  liegen (experimentell:  $C_{s,1} = 240 \text{ F g}^{-1}$ ), also etwa bei den Werten, wie sie bei  $\vartheta \geq 800^\circ\text{C}$  gefunden werden. Die Differenz dürfte vollständig dem Beitrag von Pseudokapazitäten aufgrund von Oberflächengruppen zuzuschreiben sein. Wie in der Einleitung bereits geschrieben, handelt es sich bei diesen Oberflächengruppen größtenteils um Carboxyl-, Carbonyl-, Ester- und Lacton-Gruppen. Der Ursprung dürfte hauptsächlich in der Phenolgruppe des Ausgangspolymers zu finden sein. Die Anwesenheit dieser Gruppen zeigt sich auch in den ZV's durch die Abweichung vom idealen Verhalten (siehe Abb. 3.30). Allerdings konnten in den FTIR-Spektren aufgrund der sehr starken Hintergrundabsorption des Kohlenstoffgerüsts keinerlei, auf diese Gruppen hindeutenden Banden identifiziert werden. Bei erhöhter Temperatur zersetzen sich diese Gruppen unter Abspaltung von CO bzw. CO<sub>2</sub> und erniedrigen damit die gefundene Kapazität (siehe Abb. 3.35). So sinkt die spez. Kapazität von  $C_{s,1} = 240 \text{ F g}^{-1}$  bei  $\vartheta_{\text{Pyr}} = 700^\circ\text{C}$  auf  $C_{s,1} = 159 \text{ F g}^{-1}$  bei  $\vartheta_{\text{Pyr}} = 900^\circ\text{C}$  und entspricht damit etwa dem theoretischen Wert. Der starke Abfall zeigt, daß die Oberflächengruppen nicht oder nur im geringen Maße durch elektrochemische Oxidation während des ZV's entstanden sind, da sonst die spez. Kapazität nahezu unabhängig von der Temperatur sein sollte. Da für die bei  $\vartheta \geq 800^\circ\text{C}$  hergestellten Produkte keine BET-Oberflächen vorliegen, ist bei dieser Betrachtung davon

ausgegangen worden, das sich deren Werte nicht verändern. Eine Verringerung kann somit nicht ausgeschlossen werden.

Wird die Differenz zwischen der spez. Kapazität des bei  $\vartheta = 700^{\circ}\text{C}$  und bei  $900^{\circ}\text{C}$  erhaltenen Produkts ( $\Delta C_{s,1} \approx 80 \text{ F g}^{-1}$ ) vollständig Pseudokapazitäten zugerechnet und wird davon ausgegangen, daß das  $900^{\circ}\text{C}$ -Produkt bei unveränderter spez. Oberfläche ( $A_s = 940 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), keine Oberflächengruppen mehr enthält, so läßt sich aus diesen Wert die Konzentration der Oberflächengruppen des  $700^{\circ}\text{C}$ -Produkts berechnen. Als zugrundeliegender Reaktion wurde eine chinon/hydrochinonartige Reaktion angenommen:



Aus dem Faraday'schen Gesetz läßt sich damit die Konzentration zu  $\Gamma = 0,8 \text{ mmol g}^{-1}$  oder  $8 \cdot 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$  bestimmen und liegt damit im Bereich von Oberflächenkonzentrationen  $\Gamma = 10^{-11}$  bis  $10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ , wie sie an Rußen gefunden wurden<sup>[153]</sup>.

### **4.1.3. Pyrolyse von Novolak (unvernetzt) mit Rußen**

Die Pyrolyse von Novolak (unvernetzt) mit Rußen, und insbesondere mit Corax L diente unter anderem zur Überprüfung des Spacer-Effektes (siehe vorangegangenes Kapitel). Das die Pyrolyse des unvernetzten Novolaks nahezu unabhängig vom Corax L verläuft zeigte sich schon an den, auf die Masse eingesetzten Novolak umgerechneten Ausbeuten (Abb. 3.40). Die Ausbeute liegt fast konstant bei  $w_{\text{Novolak}} = 42 \%$ . Aus diesem Grund läßt sich ein Ansatz entwickeln, bei dem das Produkt quasi aus zwei Komponenten besteht. Die eine Komponente stellt das Corax L dar, die andere das bei der Pyrolyse entstandene P-Novolak. Damit kann auch die spez. Kapazität aus zwei Teilen aufgebaut betrachtet werden, die sich additiv zur Gesamtkapazität zusammensetzen, welche dann nach Gl. 4.6 berechnet werden kann:

$$C_{s,1,\text{Gesamt}} = C_{s,1,\text{P-Novolak}} \cdot w'_{\text{P-Novolak}} + C_{s,1,\text{CoraxL}} \cdot w'_{\text{CoraxL}} \quad (\text{Gl. 4.6})$$

hierbei ist  $w'_{\text{P-Novolak}}$  bzw.  $w'_{\text{CoraxL}}$  der Gewichtsanteil P-Novolak bzw. Corax L im erhaltenen Produkt.  $C_{s,1,\text{Gesamt}}$  ist die gemessene spez. Kapazität und  $C_{s,1,\text{P-Novolak}}$  bzw.  $C_{s,1,\text{CoraxL}}$  ist die spez. Kapazität der einzelnen Komponenten. Der Gewichtsanteil  $w'_{\text{P-Novolak}}$  läßt sich wiederum nach Gl. 4.7 berechnen:

$$w'_{\text{P-Novolak}} = \frac{w_{\text{Novolak}} \cdot w_{\text{P-Novolak}}}{w_{\text{Novolak}} \cdot w_{\text{P-Novolak}} + w_{\text{CoraxL}} \cdot w_{\text{P-CoraxL}}} \quad (\text{Gl. 4.7})$$

$w_{\text{Novolak}}$  bzw.  $w_{\text{CoraxL}}$  ist der Massenanteil Novolak bzw. Corax L in der eingesetzten Mischung;  $w_{\text{P-Novolak}}$  ist die Ausbeute an P-Novolak und  $w_{\text{P-CoraxL}}$  ist die Ausbeute bei der Pyrolyse des reinen Rußes (vgl. Kapitel 3.4.4.1).  $w'_{\text{Corax-L}}$  ergibt sich dann aus  $w'_{\text{P-Novolak}}$  und der Differenz zu 100 %.

Durch Kombination der beiden vorangegangenen Formeln läßt sich dann die spez. Kapazität des P-Novolaks berechnen, wenn für die spez. Kapazität des Corax L der experimentell bestimmte Wert von  $C_{s,1,\text{CoraxL}} = 29 \text{ F g}^{-1}$  eingesetzt wird. Das Ergebnis dieser Berechnung ist in Abb. 4.10 graphisch aufgetragen. Die unterschiedlichen Symbole entsprechen unterschiedlichen Chargen Novolak. Die durchgezogene Linie gibt den Durchschnittswert beim jeweiligen Gewichtsanteil Novolak an.

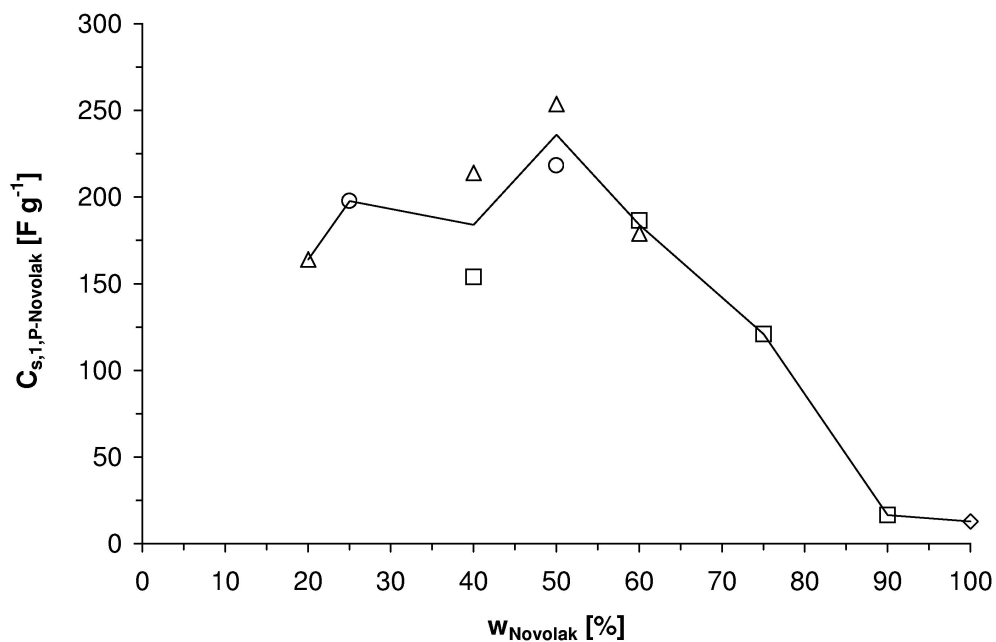


Abb. 4.10: spez. Kapazität  $C_{s,1,\text{P-Novolak}}$  in Abhängigkeit vom Gewichtsanteil  $w_{\text{Novolak}}$  der eingesetzten Mischung

Ab einem Gewichtsanteil von  $w_{\text{CoraxL}} > 10\%$  steigt die spez. Kapazität sprunghaft an und liegt für  $w_{\text{Novolak}} \leq 60\%$  immer über  $C_{s,1,\text{Novolak}} = 150 \text{ F g}^{-1}$ . Der Durchschnittswert liegt in diesem Bereich bei  $C_{s,1,\text{Novolak}} = 195 \text{ F g}^{-1}$ . Zwar sind die Schwankungen relativ hoch und die spez. Kapazität liegt nicht bei einem konstanten Wert, wie zu erwarten wäre, aber trotzdem kann das Ergebnis als Bestätigung für das Modell gewertet werden. Die Schwankungen können z.T. auf die Abweichungen bei den experimentell bestimmten Kapazitäten und z.T. auf eine nicht vollständige Durchmischung der Komponenten in der Ausgangsmischung zurückgeführt werden. So tritt z.B. auch bei der Pyrolyse von Novolak (unvernetzt) mit dem Ruß E52 MM (Kapitel 3.4.4.2) eine teilweise Entmischung auf, die in diesen Fall so hoch ist, daß die für Corax L durchgeführte Rechnung auf diesen Ruß nicht angewandt werden konnte.

Aus den Klopfdichten von Novolak und Corax L läßt sich das Volumen-Verhältnis beider Substanzen bei  $w_{\text{Novolak}} = 60\%$  zu  $V_{\text{Novolak}} : V_{\text{CoraxL}} \approx 1 : 2,2$ . Bei der Pyrolyse von Novolak mit  $\text{CaCO}_3$  mit einem Massenanteil  $w_{\text{Novolak}} = 33\%$  wurde ein Volumenverhältnis von  $V_{\text{Novolak}} : V_{\text{CaCO}_3} \approx 1 : 1,8$  gefunden. Der Unterschied zwischen diesen beiden Verhältnissen ist relativ gering, wenn bedacht wird, daß zum einen der Grenzwert von  $w_{\text{Novolak}} = 60\%$  im Falle von Corax L bzw.  $w_{\text{Novolak}} = 33\%$  im Falle von  $\text{CaCO}_3$ , aufgrund der relativ wenigen Massenverhältnisse die untersucht wurden, nicht so exakt ist und zum anderen sich die Klopfdichten in der Mischung von denen der Ausgangssubstanzen unterscheiden können. Als Beispiel sei noch angemerkt, daß ein Volumen-Verhältnis  $V_{\text{Novolak}} : V_{\text{CoraxL}} = 1 : 1,8$  (wie es mit  $\text{CaCO}_3$  gefunden wird) einem Gewichtsanteil von  $w_{\text{Novolak}} = 64\%$  entsprechen würde, also nur 4% höher liegt als das gefundene Verhältnis.

Zusammenfassend kann die Methode der Pyrolyse von Novolak mit Ruß als ein sehr einfaches Verfahren gewertet werden, um kohlenstoffartige Materialien mit hoher spez. Oberfläche herzustellen, die bei etwa dem dreifachen des eingesetzten Rußes (Corax L) liegen, und eine hohe spez. Kapazität besitzen.

Die relativ niedrigen Werte der spez. Kapazität bei den Versuchsreihen der Pyrolyse von Novolak (unvernetzt) mit P-Novolak (Kapitel 3.4.5) lassen sich dann damit erklären, daß der Anteil pyrolysierter Teilchen nicht hoch genug war. Um bessere Ergebnisse zu erzielen, müssten noch niedrigere Massenverhältnisse Novolak(unvernetzt)/P-Novolak eingesetzt werden. Allerdings würde dann der

weitaus größte Teil des Produkts wieder zur erneuten Pyrolyse eingesetzt werden, wodurch die Ausbeute pro Versuch zu gering wäre.

## **4.2. Pyrolyse von vernetzten Novolak unter Aktivierung mit Reaktivgasen**

Die Aktivierung mit den Reaktivgasen H<sub>2</sub>O bzw. CO<sub>2</sub> ist die am häufigsten angewandte Methode zur Herstellung oberflächenreicher, kohlenstoffartiger Materialien, weshalb hier nur auf die einschlägige Literatur verwiesen sei<sup>[70,76]</sup>.

Die Bildung von Poren und damit die Erhöhung der spez. Oberfläche erfolgt durch teilweise Oxidation des Kohlenstoffs zu Kohlenmonoxid (siehe Gl. 1.7 und 1.8). Allgemein gilt, daß die Aktivierung mit CO<sub>2</sub> die Bildung größerer Poren fördert als dies mit H<sub>2</sub>O der Fall ist. Eine Erhöhung der Oberfläche ist dabei gleichzeitig immer mit einer Verringerung der Ausbeute verbunden. Als Maß für die Aktivierung gilt deshalb auch der sogenannte Abbrand oder englischsprachig "Burn-Off". Allgemein gilt, daß je höher der Burn-Off, desto höher die spez. Oberfläche und je niedriger die Ausbeute. Wird als Ausgangssubstanz eine bereits carbonisierte Substanz eingesetzt, so ergibt sich der Burn-Off als Differenz der Ausbeute zu 100 %.

Beide Reaktionen laufen endotherm ab und lassen sich daher besser regeln als z.B. die exotherme Aktivierung mit Luft bzw. Sauerstoff. Die Reaktion von Kohlenstoff mit CO<sub>2</sub> ist dabei endothermer als die mit H<sub>2</sub>O, weshalb im Falle von CO<sub>2</sub> meist eine höhere Temperatur angewandt werden muß.

Der Reaktionsmechanismus wird dahingehend beschrieben, daß zunächst Oxidation der Kohlenstoff-Oberfläche und anschließend Abspaltung von Kohlenmonoxid erfolgt, was in den folgenden beiden Reaktionsgleichungen am Beispiel von CO<sub>2</sub> wiedergegeben ist. C(O) entspricht einem Oberflächenoxid.



Die Temperaturabhängigkeit des, der Aktivierung mit CO<sub>2</sub> zugrundeliegenden Boudouard-Gleichgewichts ist in Abb. 4.11 dargestellt.

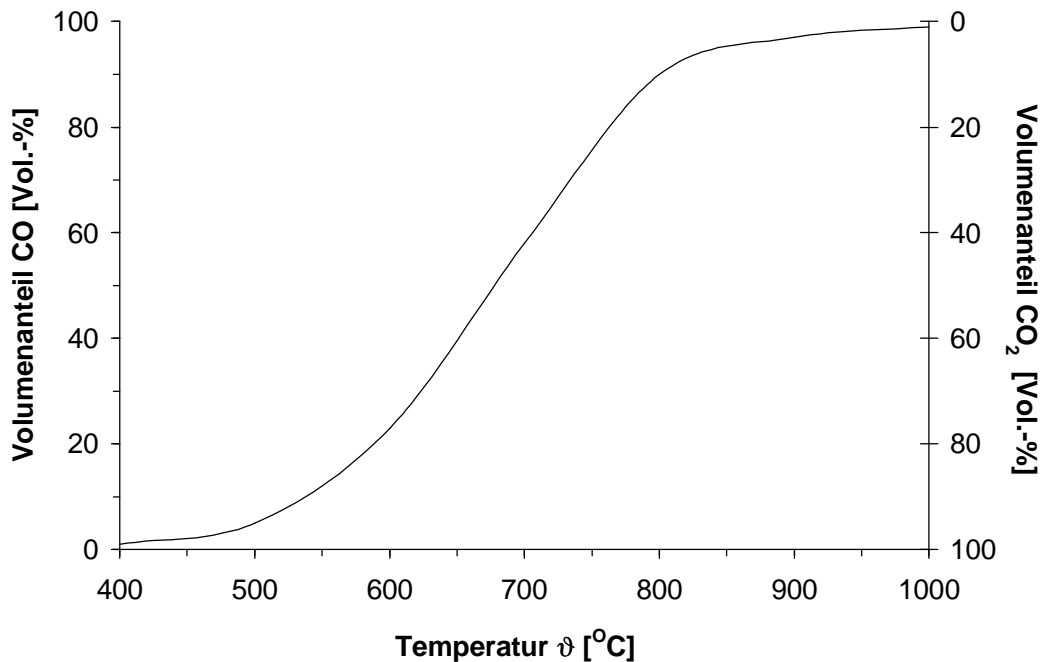


Abb. 4.11: Temperaturabhängigkeit des Boudouard-Gleichgewichts

Die Masse des Kohlenstoffs  $m_{C,th}$ , die sich mit dem Reaktivgas theoretisch oxidieren läßt, kann mit Gleichung 4.9 berechnet werden.

$$m_{C,th} = \frac{v_{Gas} \cdot \nu_{Gas} \cdot t \cdot M_C}{V_M} \quad (\text{Gl. 4.10})$$

Hierbei ist  $v_{Gas}$  der Gasfluß,  $\nu_{Gas}$  der Volumenanteil des Reaktivgases,  $t$  die Zeit,  $M_C$  die molare Masse von Kohlenstoff und  $V_M$  entspricht dem molaren Gasvolumen bei Standardbedingungen ( $p = 1013,25 \text{ mbar}$ ,  $\vartheta = 25^\circ\text{C} \Rightarrow V_M = 24,477 \text{ l mol}^{-1}$ ).

Wird dieser Wert in Beziehung gesetzt zur Masse des eingesetzten Kohlenstoffs (dem Produkt aus Masse der eingesetzten Substanz und dessen Kohlenstoffgehalt) erhält man Aussagen über Überschuß bzw. Unterschluß des Aktivierungsmittels.

Für die Aktivierung mit CO<sub>2</sub> ( $\nu_{CO_2} = 100 \text{ Vol.-%}$ ) und H<sub>2</sub>O-ges. Inertgas ( $\nu_{H_2O} = 2,5 \text{ Vol.-%}$ ) in der Wirbelbettzelle bzw. im Drehrohrföfen werden dann mit den in Kapitel 3.5 genannten Werten für Masse und Gasfluß bei einer Pyrolysezeit von

$t_{\text{Pyr}} = 4 \text{ h}$ , die in Tabelle 4.2 angegebenen Werte erhalten. Die Werte für die Aktivierung mit  $\text{H}_2\text{O}$ -ges.  $\text{CO}_2$  sind identisch mit denen für  $\text{CO}_2$ , da hier die gleichen Gasströme verwendet wurden und sowohl  $\text{CO}_2$  als auch  $\text{H}_2\text{O}$  mit dem Kohlenstoff im Verhältnis 1:1 reagiert.

Tab. 4.2: Verhältnis von Masse Kohlenstoff die sich mit dem Reaktivgas oxidieren läßt zu eingesetzter Masse Kohlenstoff

	H <sub>2</sub> O-ges. Inertgas		100 Vol.-% CO <sub>2</sub>	
	1-stufig	2-stufig	1-stufig	2-stufig
Ofen				
Drehrohrofen	0,09	0,13	3,4	5,3
Wirbelbettzelle	1,1	0,11	43	4,4

Nicht berücksichtigt ist allerdings, daß gerade beim einstufigen Verfahren ein Teil der Masse als flüchtige Substanzen vor Erreichen der Aktivierungstemperatur verlorenght und das Verhältnis damit steigt. Beim Drehrohrofen kommt hinzu, daß die Trommel nicht den gesamten Querschnitt des Quarzrohres ausfüllt und somit nur ein Teil des Reaktivgases (rd. 1/3) durch die Trommel geleitet wird, wodurch das Verhältnis absinkt.

Durch die z.T. recht hohen Abweichungen der Ergebnisse, die durch die bereits in Kapitel 3.5 angesprochenen Probleme zustande kommen, lassen sich aus den Werten nur allgemeine Trends ableiten, die im folgenden wiedergegeben sind.

Bei der Aktivierung mit  $\text{H}_2\text{O}$ -ges. Inertgas ist die Menge des Reaktivgases bei den meisten Versuchen bei weiten nicht ausreichend um den gesamten Kohlenstoff zu oxidieren, während bei der Aktivierung mit  $\text{CO}_2$  das Reaktivgas immer in hohem Überschuß vorliegt. Trotzdem wurden auch hier hohe Oberflächen von bis zu  $A_s = 700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  und entsprechende Kapazitäten gefunden.

Die deutlichsten Unterschiede zwischen Drehrohrofen und Wirbelbettzelle in der Menge des Reaktivgases mit einem Faktor von  $\sim 10$  bestehen beim einstufigen Verfahren. Trotzdem ist der Unterschied in der Ausbeute bei Aktivierung mit  $\text{H}_2\text{O}$ -ges. Inertgas nur gering und bei der Aktivierung mit  $\text{CO}_2$  sind sogar die Ausbeuten bei  $\vartheta_{\text{Pyr}} = 850^\circ\text{C}$  in der Wirbelbettzelle etwa doppelt so hoch als im Drehrohrofen, nähern sich bei  $\vartheta_{\text{Pyr}} = 950^\circ\text{C}$  jedoch bis auf wenige Prozent an. Die bei niedrigeren Temperaturen höhere Ausbeute in der Wirbelbettzelle kann auf die z.T. schlechte



Verwirbelung des Materials zurückgeführt werden (siehe Kapitel 3.5), die bei höherer Temperatur durch die größere Reaktionsgeschwindigkeit ausgeglichen wird. Von diesem Aspekt gesehen, verläuft die Aktivierung im Drehrohrföfen effektiver als in der Wirbelbettzelle. Aus der geringen Abhängigkeit der Ausbeute vom Gasfluß kann weiterhin gefolgert werden, daß die Reaktion des Materials mit dem Reaktivgas geschwindigkeitsbestimmend ist, und nicht der Antransport des Reaktivgases.

Beim zweistufigen Verfahren stimmen die in Tab. 4.2 angeführten Verhältnisse für Wirbelbettzelle und Drehrohrföfen relativ gut überein. Auch beim Vergleich der Ausbeuten unter Aktivierung mit H<sub>2</sub>O-ges. Inertgas bzw. CO<sub>2</sub> liegt der Unterschied innerhalb der Fehlergrenzen im Bereich von einigen Prozent. Werden allerdings die spez. Kapazitäten verglichen, so liegen diese bei den Produkten des Drehrohrföfens jeweils deutlich über denen der Wirbelbettzelle, weshalb von einer gleichmäßigeren Aktivierung auszugehen ist und er kann deshalb wieder als besser geeignet angesehen werden. Desweiteren ist in allen Fällen die spez. Kapazität der Produkte nach dem zweistufigen Verfahren geringer als beim einstufigen Verfahren, die spez. Widerstände lagen allerdings meist etwas niedriger, da eine Substanz eingesetzt wurde, die vorher schon bei relativ hoher Temperatur pyrolysiert worden war.

Die Versuche nach dem einstufigen Verfahren in der Wirbelbettzelle unter Aktivierung mit H<sub>2</sub>O-ges. Inertgas bzw. 2,5 vol.-% CO<sub>2</sub> eignen sich besonders gut als Vergleich beider Aktivierungsgase. Mit H<sub>2</sub>O werden in allen Fällen niedrigere Ausbeuten, aber höhere spez. Kapazitäten als mit CO<sub>2</sub> gefunden. Es kann deshalb als das bessere Aktivierungsmittel bezeichnet werden, obwohl Versuche mit höheren H<sub>2</sub>O-Konzentrationen, wegen der auftretenden Kondensation in den Zuleitungen nicht durchgeführt werden konnten.

Bei der Aktivierung mit H<sub>2</sub>O-ges. CO<sub>2</sub> waren vor allen die Kapazitäten der bei  $\vartheta = 850^{\circ}\text{C}$  hergestellten Produkte etwas höher als bei der Aktivierung mit CO<sub>2</sub> allein, wodurch wieder die etwas höhere Reaktivität des H<sub>2</sub>O zum Ausdruck kommt.

In Abb. 4.12 ist zum Vergleich von allen Versuchen die Ausbeute gegen die spez. Kapazität aufgetragen, aus der nochmal hervorgeht, daß wenn hohe Kapazitäten erreicht werden sollen, die Ausbeuten sinken. Dabei ist gerade bei den Produkten des Drehrohrföfens zu berücksichtigen, daß durch den Austrag eine Tendenz zu höheren Ausbeuten besteht, weshalb auch einige Punkte außerhalb des eingezeichneten Bereichs liegen.

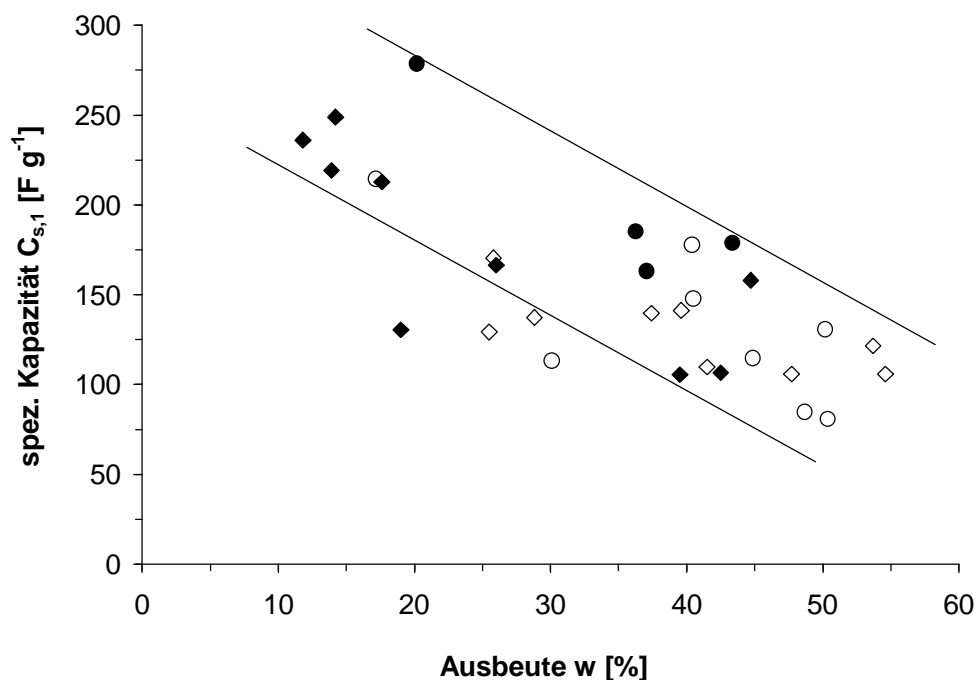


Abb. 4.12: Vergleich von Ausbeute gegen spez. Kapazität  
 ◆, ◇ Drehrohrofen, ●, ○ Wirbelbettzelle  
 ausgefüllte Symbole: einstufiges Verfahren, unausgefüllte Symbole: zweistufiges Verfahren

Materialien mit einer spez. Kapazität von  $C_{s,1} \approx 100 \text{ F g}^{-1}$  lassen sich danach schon mit Ausbeuten von  $w \approx 50 \%$  herstellen. Die Dichte dieser Produkte liegt dabei meist im Bereich zwischen  $D = 0,8$  und  $1,0 \text{ g cm}^{-3}$ . Die daraus folgenden vol.-spez. Kapazitäten liegen damit nur geringfügig unter denen der Produkte die spez. Kapazitäten von  $C_{s,1} \approx 250 \text{ F g}^{-1}$  aufweisen, deren Dichten z.T. aber nur bei  $D \approx 0,4\text{-}0,5 \text{ g cm}^{-3}$  liegen und die mit einer Ausbeute von  $w < 20 \%$  hergestellt wurden. Bei der Wahl eines Materials für eine spezielle Anwendung muß deshalb immer berücksichtigt werden, inwieweit die Masse minimiert werden soll, da die Materialien mit der hoher massen-spezifischer Kapazität, aufgrund der niedrigen Ausbeute auch teurer sein dürften, bei einem nur geringfügig kleineren Volumen.

Zusammenfassend gesehen verläuft die Aktivierung im Drehrohrofen besser als in der Wirbelbettzelle und von den untersuchten Reaktivgasen kann  $\text{CO}_2$  als am geeignetsten angesehen werden, da hiermit die höchsten spez. Oberflächen und Kapazitäten erzielt wurden. Letztere liegen nach dem einstufigen Verfahren immer höher als beim zweistufigen. Eine deutliche Steigerung der spez. Kapazität ist bei Erhöhung der Temperatur von  $\vartheta = 900$  auf  $950^\circ\text{C}$  zu beobachten. Aus diesem Grund

war dann auch das bei  $\vartheta = 950^{\circ}\text{C}$  im Drehrohrföfen nach dem einstufigen Verfahren hergestellte Produkt als Standardmaterial verwendet worden.

### **4.3. Vergleich von chemischer und physikalischer Aktivierung**

Sowohl bei der Aktivierung mit Co-Substanzen (chemische Aktivierung), als auch mit Reaktivgasen (physikalische Aktivierung) konnten Produkte mit sehr hohen spez. Kapazitäten von  $C_{s,1} \geq 250 \text{ F g}^{-1}$  hergestellt werden. Das Produkt mit der höchsten spez. Kapazität bei der chemischen Aktivierung wurde durch Pyrolyse von PAN mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  im Massenverhältnis 1 : 1 bei  $700^{\circ}\text{C}$  (4 h) erhalten und besaß eine spez. Kapazität von  $C_{s,1} = 265 \text{ F g}^{-1}$  bei einer spez. Oberfläche von  $A_s = 2400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Nur wenig geringer war die spez. Kapazität des durch Pyrolyse von unvernetzten Novolak mit  $\text{CaCO}_3$  (Massenverhältnis 1 : 2), ebenfalls bei  $700^{\circ}\text{C}$  (4 h) hergestellten Produkts ( $C_{s,1} = 240 \text{ F g}^{-1}$ ,  $A_s = 940 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Das durch Aktivierung mit  $\text{CO}_2$  nach dem einstufigen Verfahren bei  $\vartheta = 950^{\circ}\text{C}$  in der Wirbelbettzelle hergestellte Produkt mit einer spez. Kapazität von  $C_{s,1} = 275 \text{ F g}^{-1}$  ( $A_s = 2180 \text{ m}^2 \text{ g}^{-2}$ ) hatte dagegen die höchste spez. Kapazität aller durch Aktivierung mit Reaktivgasen, und auch aller insgesamt hergestellten Produkte.

Auch wenn sich die spez. Kapazitäten bzw. Oberflächen der Produkte der unterschiedlichen Aktivierungsmethoden nur wenig unterscheiden, so haben beide Methoden ihre Vor- und Nachteile.

Ein Vorteil der chemischen Aktivierung sind die deutlich höheren Ausbeuten, als bei der physikalischen Aktivierung, die bei etwa dem Doppelten liegen. Die Ursache hierfür liegt darin begründet, daß die Co-Substanz bereits während der Carbonisierung einen Einfluß ausüben kann, während die Reaktivgase erst nach erfolgter Carbonisierung aktivierend wirken. Desweiteren kann die Pyrolyse bei Temperaturen durchgeführt werden, die um etwa  $\vartheta \approx 250^{\circ}\text{C}$  unter denen der physikalischen Aktivierung liegen. Durch die niedrigere Temperatur sind allerdings bei der chemischen Aktivierung die Widerstände der Produkte meist etwas höher. So hatte beispielsweise, das oben genannte Pyrolyseprodukt von PAN einen spez.

Widerstand von  $\rho = 0,13 \Omega \text{ cm}$ , während einige Produkte der Aktivierung mit Reaktivgasen einen spez. Widerstand von  $\rho = 0,08 \Omega \text{ cm}$  besaßen. Trotzdem liessen sich die Produkte der physikalischen Aktivierung schlechter zyklisieren als die der chemischen Aktivierung, weshalb die zur elektrochemischen Charakterisierung mittels ZV angewandte Spannungsgeschwindigkeit von  $v_s = 2,0$  auf  $0,5 \text{ mV s}^{-1}$  gesenkt werden mußte. Die Ursache hierfür dürfte in den durchschnittlich kleineren Porenradien bei diesen Produkten zu finden sein. Ähnliches wurde z.B. bei einem Vergleich von chemischer und physikalischer Aktivierung von Phenol/Formaldehyd-Harzen mit KOH bzw.  $\text{CO}_2$  gefunden<sup>[154]</sup>.

Der große Nachteil der chemischen Aktivierung liegt aber gerade in der Verwendung von Salzen als Co-Substanzen, die als weitere Schritte zur Aufarbeitung das Herauslösen der Salze und das Trocknen des Produkts erfordern. Desweiteren muß für die Salzlösung eine Möglichkeit zur Rückführung in den Prozeß oder eine anderweitige Verwendung gefunden werden.

Die physikalische Aktivierung dagegen ist eine auf kohlenstoffartige Materialien universell anwendbare Methode, während bei der chemischen Aktivierung die Co-Substanz dem Material angepasst werden muß. So wurden z.B. bei der Pyrolyse von PAN mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  eine sehr hohe Oberfläche erzielt, nicht aber bei der Pyrolyse von unvernetzten Novolak mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Ferner kann der Aktivierungsgrad relativ einfach über Temperatur, Zeit und Konzentration des Reaktivgases gesteuert werden.

#### **4.4. Vergleich von spezifischer Kapazität mit spezifischer Oberfläche**

Nach der Theorie der elektrochemischen Doppelschicht ist die spez. Kapazität proportional zur spez. Oberfläche, wobei für kohlenstoffartige Materialien mit einer flächenspezifischen Doppelschichtkapazität zwischen  $C_{\text{DL,A}} = 15$  und  $20 \mu\text{F cm}^{-2}$  gerechnet werden kann<sup>[155]</sup>. Zum Vergleich sind in Abb. 4.13 alle, im Ergebnisteil präsentierten spez. Oberflächen mit deren spez. Kapazität graphisch dargestellt. Für Vergleichszwecke sind die, nach der Theorie zu erwartenden Geraden ebenfalls eingezeichnet.

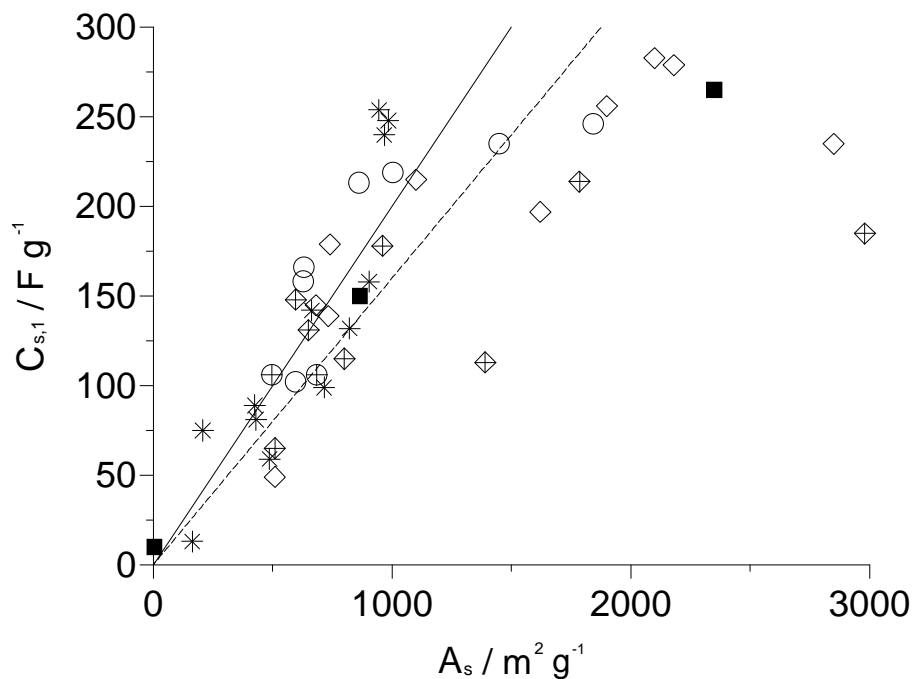


Abb. 4.13: Abhängigkeit der spezifischen Kapazität von der spez. Oberfläche

- |      |   |             |
|------|---|-------------|
| ○    | einstufiges Verfahren, Drehrohrföfen (CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O-ges. Ar)               | } P-Novolak |
| ⊕    | zweistufiges Verfahren, Drehrohrföfen (CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O-ges. Ar)              |             |
| ◇    | einstufiges Verfahren, Wirbelbettzelle (CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O-ges. Ar)             |             |
| ◈    | zweistufiges Verfahren, Wirbelbettzelle (CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O-ges. Ar)            |             |
| *    | einstufiges Verfahren, Festbettöfen (CaCO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , ...) |             |
| ■    | PPAN  |             |
| ---- | Theorie 16 μF cm <sup>-2</sup>  |             |
| —    | Theorie 20 μF cm <sup>-2</sup>  |             |

Bis zu einer spez. Oberfläche von  $A_s \approx 1400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  entspricht der Verlauf etwa dem der Theorie. Es treten in diesem Bereich allerdings auch Abweichungen, zu höheren Werten hin auf. Diese Abweichungen lassen sich mit dem Vorhandensein von Pseudokapazitäten erklären. Besonders hervorzuheben sind dabei die drei Punkte (\*) bei  $A_s \approx 950 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , die den Produkten der Pyrolyse von Novolak (unvernetzt) mit CaCO<sub>3</sub> entstammen und bei denen gezeigt werden konnte, daß der Anteil der Pseudokapazitäten bei  $\sim 1/4$  liegt (siehe Kapitel 4.1.2).

Bei einem weiteren Anstieg der spez. Oberfläche steigt auch die spez. Kapazität weiter an, wobei der Anstieg jetzt allerdings unter dem der Theorie liegt. Nach

Erreichen eines Maximums bei  $A_s \approx 2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  und  $C_{s,1} \approx 275 \text{ F g}^{-1}$  erfolgt dann ein Abfall der spez. Kapazität, die beim Produkt mit der höchsten spez. Oberfläche ( $A_s \approx 2980 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) nur noch  $C_{s,1} = 185 \text{ F g}^{-1}$  beträgt.

Diese Abweichung vom linearen Verhalten erklärt sich damit, daß die spez. Oberfläche der Produkte nicht durch eine ausgedehnte, glatte Oberfläche gebildet wird, sondern durch Poren mit Durchmessern von zum großen Teil unter  $d = 2 \text{ nm}$  (Mikroporen), wobei deren Anteil mit steigender Oberfläche ebenfalls ansteigt. Der Verlauf dieses Zusammenspiel zwischen Porenradius, spez. Oberfläche und spez. Kapazität wurde bereits in der Literatur<sup>[41]</sup> vorhergesagt, und ist in Abb. 4.14 graphisch dargestellt.

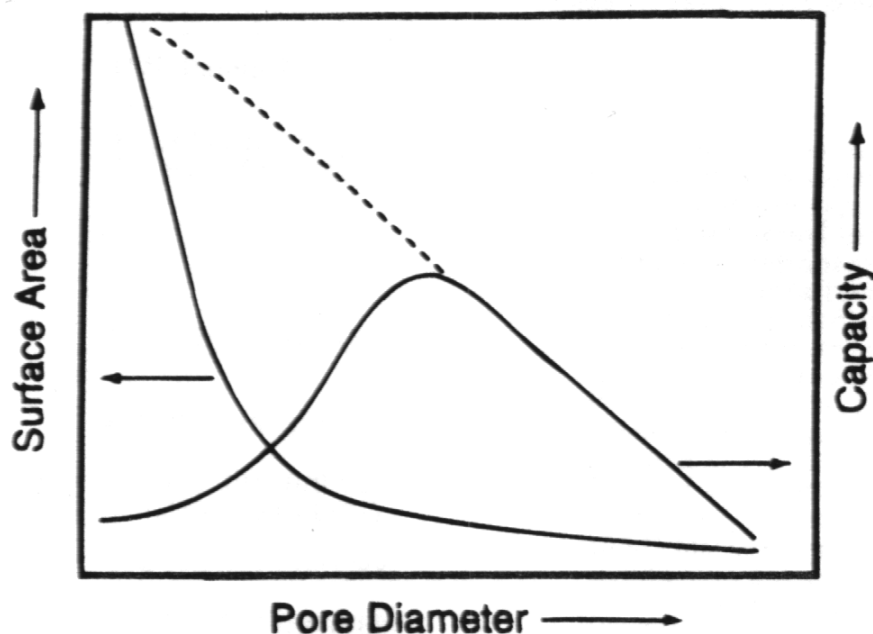


Abb. 4.14: Zusammenspiel zwischen spez. Oberfläche, spez. Kapazität und Porenradius (aus Lit.<sup>[41]</sup>)

Mit kleiner werdenden Porenradien kann sich die elektrochemische Doppelschicht nicht mehr vollständig ausbilden, was dann zu einem Abfall der spez. Kapazität führt. Sinken die Porendurchmesser weiter, kann die Porenöffnung schließlich zu klein werden, um für die solvatisierten Ionen zugänglich zu sein (zum Vergleich einiger Elektrolyte mit Materialien mit unterschiedlichen Porendurchmessern, siehe Lit.<sup>[156]</sup>). Aus Untersuchungen in 30 %iger Schwefelsäure an Kohlenstoff-Xerogelen wurde so z.B. gefunden, daß Poren mit einem Durchmesser kleiner als  $d = 0,8 \text{ nm}$  nicht mehr

zur Doppelschichtkapazität beitragen<sup>[157]</sup>, allerdings ist hier von einer, vom Porenradius unabhängigen flächenspezifischen Kapazität von  $C_{DL,A} = 20 \mu\text{F cm}^{-2}$  ausgegangen worden.

Die Ausbildung der Doppelschicht für verschiedene Porenradien ist in Abb. 4.15 für den Fall zylinderförmiger Poren schematisch veranschaulicht.

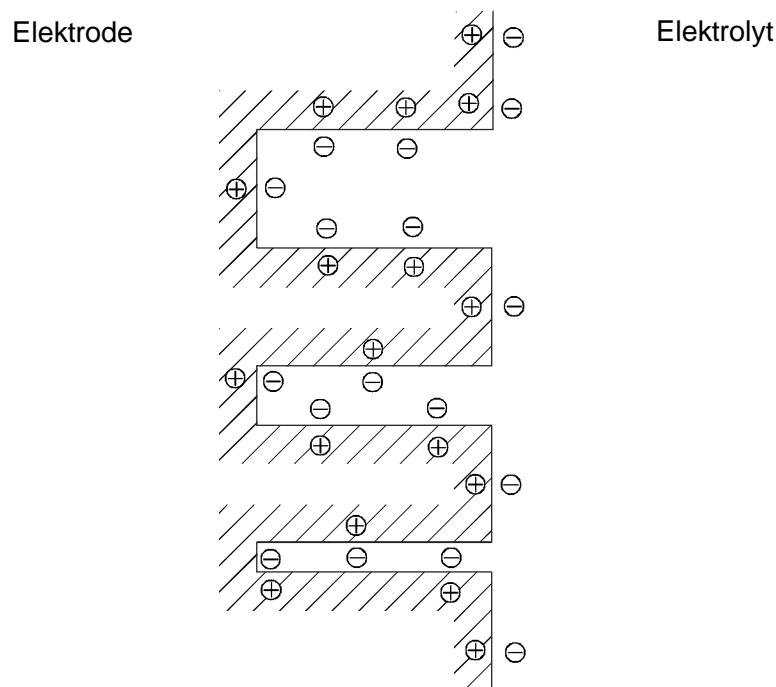


Abb. 4.15: Ausbildung der Doppelschicht in Poren mit unterschiedlichen Durchmessern (schematisch)

Die Abbildung zeigt, daß sich bei kleiner werdenden Porenradius die elektrochemische Doppelschicht nicht mehr vollständig ausbilden kann. So kommt es zu Abstoßungswirkungen zwischen gleichgeladenen Ionen von gegenüberliegenden Wandungen einer Pore, wenn diese zu klein werden. Bei der Messung der BET-Oberfläche mittels Stickstoffadsorption wird aber die komplette Wandung belegt und zu der spez. Oberfläche gerechnet. Die Folge ist ein Absinken des Verhältnisses von Ladung zu Fläche, und damit der Steigung in Abb. 4.13 und letztendlich das Auftreten eines Maximums.

Materialien mit größeren Porendurchmessern lassen sich gleichzeitig mit höheren Stromstärken bzw. Spannungsgeschwindigkeiten zyklisieren, da die Bewegung der Ionen in den Poren weniger gehemmt ist (zum Vergleich eines mikroporösen mit einem mesoporösen Kohlenstoff siehe Lit.<sup>[158]</sup>).

Zum Abschluß ist in Abb. 4.16 die Abhängigkeit der spez. Kapazität von der spez. Oberfläche für einige Ruße dargestellt<sup>[159]</sup>. Die spez. Kapazitäten wurden in 10 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit Platin als Basiselektrode im Potentialbereich von  $U_S = -0,3$  bis  $+0,7$  V<sub>S</sub> aus galvanostatischen Zyklisiersversuchen bestimmt. Zu bemerken ist, daß die in diesem Bereich bestimmten Kapazitäten deutlich über den Kapazitäten liegen, die (wie bei den in dieser Arbeit hergestellten Produkten) im Potentialbereich von  $U_S = -0,5$  bis  $+0,5$  V<sub>S</sub> bestimmt wurden (siehe Kapitel 3.6).

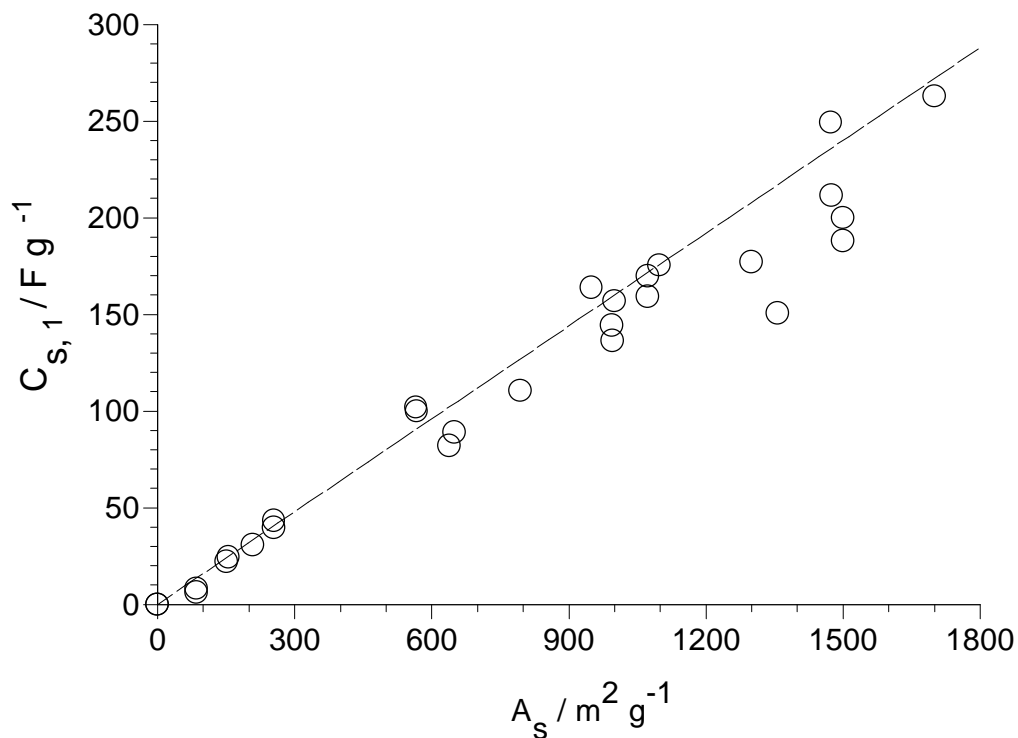


Abb. 4.16: Abhängigkeit der spezifischen Kapazität von der spez. Oberfläche für Ruße

Zwar liegen einige Punkte bei  $A_s = 1500$  m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> unter der mit  $C_{A,DL} = 16$  μF cm<sup>-2</sup> berechneten Gerade, insgesamt stimmt der Verlauf aber gut mit dem theoretischen überein.

## **4.5. Elektrochemische Aktivierung**

Die Erhöhung der Kapazität durch elektrochemische (anodische) Aktivierung bewirkt eine teilweise Oxidation des Materials. Dabei werden zum einen die Oberfläche



vergrößert und zum anderen die Anzahl der Oberflächengruppen erhöht, die für Pseudokapazitäten verantwortlich sind<sup>[96,153,160]</sup>. Letztgenannte haben dabei den weitaus größten Anteil. Die Erhöhung der Oberfläche fällt nur sehr gering aus.

Zu den typischen Oberflächengruppen zählen chinon- und hydrochinonartige Gruppen, Carboxyl- und Lactongruppen. Dabei zeichnet sich vor allen das Redoxpaar Chinon/Hydrochinon durch eine hohe elektrochemische Reversibilität aus.

Durch die polaren Gruppen wird gleichzeitig die Benetzbarkeit mit wässrigen Elektrolyten erhöht.

Im vorliegenden Fall erfolgte die Aktivierung "in Situ" durch Verschieben des Potentialbereichs von  $U_S = -0,5$  bis  $+0,5$  V um 200 mV ins positive (Kapitel 3.6).

Die Aktivierung im Zyklisierbereich von  $U_S = -0,3$  bis  $+0,7$  V war besonders gut aus dem Anstieg des Strom im anodischen Teilzyklus erkennbar, wenn das Potential sich dem oberen Umkehrpotential näherte. Dieser Anstieg wurde jedoch mit steigender Zyklenzahl geringer, sodaß hier von einer Sättigung der Materialien mit Oberflächengruppen ausgegangen werden kann. Der größte Anteil an den Oberflächengruppen dürfte das Redoxsystem Chinon/Hydrochinon (Gl. 4.5) haben. Das Potential des vergleichbaren Redoxsystems p-Benzochinon/Hydrochinon gegen die Standardwasserstoffelektrode (SHE) liegt bei  $U_{SHE} = 699$  mV<sup>[161]</sup> entsprechend  $U_S = 25$  mV. In diesem Bereich ist auch in den ZV's von ANK12 700°C (4 h) und Kynol 519-25 (siehe Abb. 3.70) eine deutliche Zunahme der Redoxintensitäten zu beobachten. Im Gegensatz dazu tritt beim Ruß E62 MM besonders der Reduktionspeak bei einem Potential von  $U_S \approx 300$  mV hervor (Abb. 3.70), dessen korrespondierender Oxidationpeak vermutlich durch den Anstieg des Stroms am positiven Ende des Potentialbereichs verdeckt wird. Die Art der Reaktion auf die er zurückzuführen ist, konnte aber nicht geklärt werden.

Die prozentuale Änderung der spez. Kapazität ist mit 57 % beim Ruß am höchsten, bei den anderen beiden Materialien liegt sie mit 27 % beim Kynol-Gewebe bzw. 31 % bei ANK12 700°C (4 h) nur bei rund der Hälfte. Die gegenüber dem Kynol-Gewebe etwas höhere Aktivierung bei ANK12 700°C (4 h) dürfte auf den Ruß zurückzuführen sein, der zur Verbesserung des Kontaktwiderstands beigemischt war.

Die deutlich größere Aktivierung beim Ruß dürfte in Zusammenhang mit einem, aufgrund des bei Rußen kleineren Teilchendurchmessers, höheren Anteil äußerer

Oberfläche stehen. So wird das Vorhandensein von Oberflächengruppen innerhalb von Poren, die den weitaus größten Teil der Oberfläche bei den anderen beiden Materialien bilden, als unwahrscheinlich angesehen<sup>[155]</sup>.

Abschließend gesehen bietet die elektrochemische Aktivierung eine gute und einfache Methode um die Kapazität durch die Einführung von Pseudokapazitäten beträchtlich zu steigern.

#### **4.6. Diskussion der Selbstentladung**

Die Ursache für das Auftreten der Selbstentladung läßt sich mit drei Gründen beschreiben<sup>[34]</sup>, wobei den ersten beiden faraday'sche Reaktionen zugrunde liegen:

- I. Als erstes ist die Überladung des Kondensators zu nennen. Hierbei kommt es zur Zersetzung des Elektrolyten, aufgrund der Überschreitung des Zersetzungspotentials, an mindestens einer der beiden Elektroden<sup>[35]</sup>. Im Laufe der Reaktion nähert sich das Elektrodenpotential dem Gleichgewichtspotential und die Selbstentladungsrate schwächt sich ab. Bei positiven Potentialen kann es dabei auch zur Oxidation der Elektrode, unter Bildung von Oberflächengruppen bzw. CO<sub>2</sub> kommen (siehe Kapitel 4.5).
- II. Die zweite Ursache liegt in Verunreinigungen des Elektrolyten. Enthält der Elektrolyt oxidier- bzw. reduzierbare Substanzen, so können diese an den Elektroden umgesetzt werden, falls die Potentiale der Elektroden die dafür entsprechenden Grenzen überschreiten. Hierbei ist auch ein Shuttle-Mechanismus denkbar, bei dem eine Substanz an der Positiven oxidiert, zur Negativen diffundiert, dort reduziert wird, zurück zur Positiven gelangt, wieder oxidiert wird usw. Als Beispiel seien hier Eisenionen angeführt.
- III. Die letzte Ursache ist in einem ohmschen Kurzschluß zwischen positiver und negativer Elektrode zu suchen. Der Kurzschluß führt zu einem exponentiellen Abfall der Kondensatorspannung, der sich über die allgemeine Kondensatorgleichung (Entladung eines Kondensators über einen Widerstand) beschreiben läßt.

Der erste Grund ist die dabei die häufigste Ursache und dürfte auch bei den vorliegenden Messungen die entscheidende Rolle spielen. Verglichen damit verläuft die Selbstentladung durch Verunreinigungen aufgrund der diffusionskontrollierten Reaktion, und den meist relativ geringen Konzentrationen verhältnismäßig langsam ab. Da bei den Messungen nur Chemikalien die den Reinheitsgrad zur Analyse trugen verwendet wurden ist dieser Mechanismus unwahrscheinlich. Die Selbstentladung mittels Kurzschluß tritt nur bei Zellen auf und ist deshalb für den vorliegenden Fall, der Selbstentladung an Einzelelektroden nicht relevant. Arbeitselektrode und Gegenelektrode waren hier mehrere Zentimeter voneinander entfernt.

Der erste Fall läßt sich mathematisch mit der Butler-Volmer-Gleichung als Ausgangspunkt beschreiben<sup>[34]</sup>. Bei hohen Überspannungen kann eine Hälfte der Gleichung (kathodischer oder anodischer Teil, je nachdem ob die positive oder negative Elektrode betrachtet wird) vernachlässigt und durch logarithmieren die Tafel-Gleichung erhalten werden, die durch Kombination mit Gl. 1.3 zu einer Lösung führt, nach der durch Auftragung von  $U$  gegen  $\log(t)$  ein linearer Zusammenhang gefunden wird (siehe Gl. 4.11). Dies ist auch die Form der Auftragung, die für die Versuche der vorliegenden Arbeit verwendet wurde:

$$U(t) = U_0 + \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot F} \ln[t + \tau] \quad (\text{Gl 4.11})$$

Hierbei ist  $U(t)$  bzw.  $U_0$  das Potential zum Zeitpunkt  $t$  bzw. das Anfangspotential,  $\alpha$  der Durchtrittsfaktor und  $\tau$  eine Integrationskonstante. Die verbliebenen Symbole entsprechen ihrer üblichen Bedeutung.

Allerdings gilt diese Gleichung nur für den Fall, daß sich das Potential der Elektrode relativ weit vom Gleichgewichtspotential entfernt, bei hohen Überspannungen befindet, denn nur dann kann auch wirklich ein Teil der Butler-Volmer-Gleichung vernachlässigt werden. Da sich das Potential im Laufe der Selbstentladung immer mehr dem Gleichgewichtspotential annähert, gilt der Zusammenhang nur für die Anfangsphase der Selbstentladung. Wie lange genau, hängt von Überspannung und Austauschstromdichte der jeweiligen Reaktion ab.

Erschwerend kommt hinzu, daß in der Anfangsphase der Messung (nach dem

Abschalten des Ladestroms), noch der Effekt des "Potential-Decay" auftritt<sup>[36,162]</sup>. Er beschreibt eine Umverteilung der Ladung (nicht deren Verringerung) in den Poren der Elektrode, weshalb er auch nicht zur eigentlichen Selbstentladung gerechnet werden kann. Er tritt vor allen bei hochporösen Systemen auf. Desweiteren ist dieser Effekt stark vom angewendeten Zyklisierstrom abhängig. Je höher der Strom ist, desto mehr macht sich dieser Effekt bemerkbar und es kann einige Minuten bis zum Erreichen des Endzustandes dauern. Analog dazu tritt nach Abschaltung eines Entladestroms der Effekt des "Potential-Recovery" auf.

Hinzu kommt unmittelbar nach dem Abschalten des Stroms noch ein Potentialsprung aufgrund des ohmschen Spannungsabfalls in der Elektrode.

Für den Fall des selbst hergestellten Produkts DSC1000 950<sup>o</sup>C (4h) wurde die Selbstentladung nach Zyklisierung im Potentialbereich von  $U_S = -0,5$  bis  $+0,5$  V (Bereich I) und im Potentialbereich von  $U_S = -0,3$  bis  $+0,7$  V (Bereich II), vgl. Abb. 3.71, gemessen. In beiden Bereichen macht sich der hohe Spannungsabfall bemerkbar, der mit Platin als Basiselektrode aber deutlich größer ist, als mit Grafoil. Für beide Bereiche wurde aber in der Anfangsphase eine lineare Abhängigkeit des Potentials vom Logarithmus der Zeit gefunden. Die Steigung der angelegten Geraden ist dabei für den, im Bereich II durchgeführten Versuch höher (67 mV pro Dekade bei Versuch Nr. 3 gegenüber 39 und 36 mV pro Dekade bei den Versuchen Nr. 1 und 2, siehe Tab. 3.19), übereinstimmend mit der Tatsache, daß bei höheren Potentialen auch die Zersetzungsrates des Elektrolyten höher ist. Allerdings schmiegt sich die Kurve von Versuch Nr. 3 nicht wie zu erwarten, bei fortgeschrittener Dauer derjenigen von Versuch Nr. 2 an. Dies wäre zu erwarten gewesen, da wenn beide Elektroden im gleichen Potentialbereich sind, auch die Selbstentladungsrate identisch sein sollte. Die Ursache dürfte im höheren Endpotential bei Versuch Nr. 3 liegen, durch das eine teilweise Modifizierung (Oxidation) der Elektrode erfolgt, die deshalb nicht mehr komplett identisch mit der von Versuch Nr. 2 ist. Nach 50 Stunden ist der Unterschied im erreichten Endpotential ( $U_S \approx 250$  mV) aber nur gering. Dieses Potential liegt unter dem, bei den Rußen E114 MM bzw. Black Pearls 2000 nach vergleichbarer Zeit gefundenen Potential ( $U_S \approx 300$  mV, Abb. 3.72 bzw. Abb. 3.73), allerdings war hier der Spannungsabfall beim Zyklisieren vernachlässigbar und das Endpotential beim Laden höher. Die Anfangssteigung lag bei den mit Ruß durchgeführten Versuchen zwischen 60 und 86 mV pro Dekade.

Insgesamt ist damit der Bereich I, aus Gründen der niedrigeren Selbstentladungsrate zu Beginn, für die kurzfristige Ladungsspeicherung dem Bereich II vorzuziehen. Für längerfristige Ladungsspeicherungen dürfte der Unterschied vernachlässigbar sein. Auffallend ist bei den Versuchen mit dem Ruß E114 MM, daß die Selbstentladungskurve in der Anfangsphase deutlich stärker gekrümmt ist, als bei den anderen Materialien, was auf einen komplexeren Mechanismus hindeutet. Die Komplexität der Selbstentladung läßt sich auch an der Selbstentladungskurve eines kommerziell bezogenen Kondensators, auf der Basis von aktivierten Kohlenstoffgewebe mit organischen Elektrolyten zeigen. Hier wurde eine  $\sqrt[3]{t}$  – Abhängigkeit der Zellspannung gefunden (siehe Abb. 4.17).

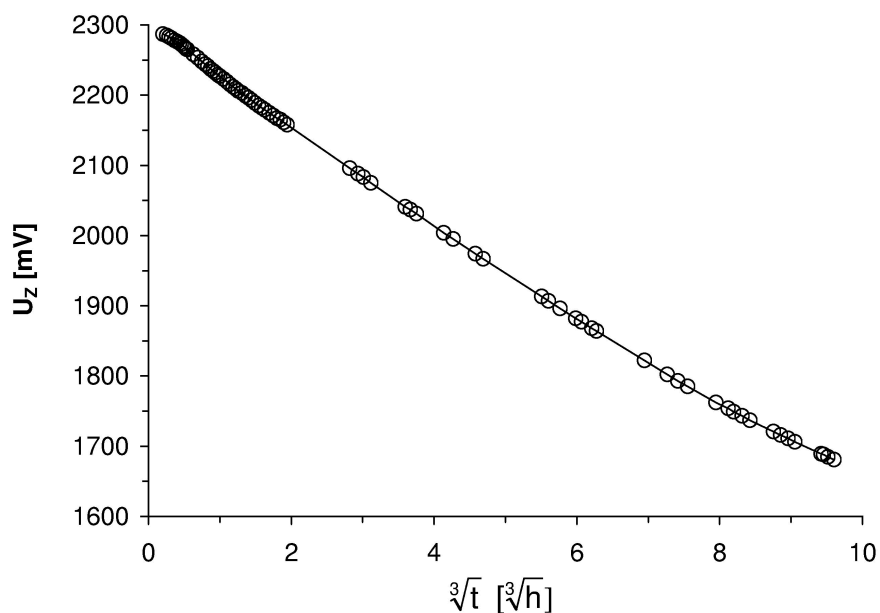


Abb. 4.17: Selbstentladung des kommerziellen Kondensators EPCOS UltraCap B49100 8 F (S) 2,3 V

## 4.7. Zellversuche

Bei den Zellversuchen zeigte sich, daß unabhängig vom untersuchten Produkt eine Zyklisierung über eine hohe Anzahl von Zyklen möglich ist, wenn eine maximale Zellspannung von  $U_Z = 1,0$  V nicht überschritten wird. Auch eine Zyklisierung von  $U_Z = -1,0$  bis  $+1,0$  V ist unproblematisch. Die Stromausbeute als Maß für irreversible

Prozesse war für alle drei Versuche, die in diesen Bereich durchgeführt wurden mit  $\alpha \geq 99\%$  sehr hoch. Wird dagegen die Zellspannung um 200 mV erhöht, so steigt der Anteil irreversibler Prozesse an und die Stromausbeute sinkt auf  $\alpha \approx 94\%$  ab. Gleichzeitig wird das Langzeitzyklisierverhalten negativ beeinträchtigt, der Spannungsabfall nimmt zu und die spez. Kapazität der Zelle bricht schließlich zusammen. Bei weiterer Erhöhung der Zellspannung auf max.  $U_Z = 1,5\text{ V}$  steigt die spez. Kapazität zwar kurzfristig auf Werte, die dem 1,5fachen der spez. Kapazität einer Zelle mit einer max. Spannung von  $U_Z = 1,0\text{ V}$  entsprechen, sie bricht dann aber auch wieder sofort drastisch ein. Der sehr hohe Anteil irreversibler Prozesse zeigt sich auch an der Stromausbeute, die durchschnittlich nur noch bei  $\alpha = 69\%$  lag.

Nach der Theorie sollte die spez. Kapazität der Zelle genau 1/4 der spez. Kapazität der Einzelelektrode betragen (siehe Einleitung). Für die untersuchten Materialien sind die gemessenen Werte der spez. Kapazität der Einzelelektroden  $C_{s,1}$  (im Potentialbereich von  $U_S = -0,5$  bis  $+0,5\text{ V}$ ) und die spez. Kapazität der Zellen  $C_{s,C}$  in Tab. 4.3 miteinander verglichen. Die bei  $C_{s,C}$  angegebenen Werte entsprechen den höchsten im Laufe des Versuchs gemessenen Werten. Zum Vergleich sind die nach der Theorie zu erwartenden spez. Zellkapazitäten  $C_{s,C,th}$  mit angegeben.

Tab. 4.3: Vergleich von spez. Kapazität der Zelle mit spez. Kapazität der Einzelelektrode

Nr.	Elektrodenmaterial	Zyklisierbereich der Zelle	$C_{s,C}$ [F g <sup>-1</sup> ]	$C_{s,C,th}$ [F g <sup>-1</sup> ]	$C_{s,1}$ [F g <sup>-1</sup> ]
I	APS12 700 <sup>o</sup> C (4 h)	$U_Z = -1,0$ bis $+1,0\text{ V}$	57	66	265
II	ANK12 700 <sup>o</sup> C (4 h)	$U_Z = -1,0$ bis $+1,0\text{ V}$	64	60	240
III	DSC1000 950 <sup>o</sup> C (4 h)	$U_Z = 0$ bis $1,0\text{ V}$	68	62	249
IV	DSC1000 950 <sup>o</sup> C (4 h)	$U_Z = 0$ bis $1,2\text{ V}$	88	62	249
V	DSC1000 950 <sup>o</sup> C (4 h)	$U_Z = 0$ bis $1,5\text{ V}$	95	62	249

Bei den Versuchen Nr. I bis Nr. III stimmt die gefundene spez. Kapazität der Zelle noch relativ gut mit denen aus der spez. Kapazität der Einzelelektrode berechneten Werten überein, auch wenn im Fall von Versuch Nr. I ein zu niedriger Wert und in den anderen beiden Versuchen leicht überhöhte Werte gefunden werden. In den

verbleibenden zwei Versuchen wurden dagegen deutlich erhöhte Werte gefunden, die sich nur damit erklären lassen, daß hier ein hoher Anteil Pseudokapazitäten eine Rolle spielt. Die Ursache hierfür ist darin zu suchen, daß sich die Potentialbereiche während des Zyklisierens in Bereiche verschoben, in denen Pseudokapazitäten gebildet werden. Dies zeigt sich auch an der Abrundung der Zyklen beim Erreichen der oberen Ladespannung. Die Potentialbereiche stellen sich dabei im Laufe des Zyklisierens automatisch so ein, daß die Stromausbeute maximiert wird<sup>[35]</sup>.

An der Messung der Einzelelektrodenpotentiale bei den Versuchen mit einer max. Zellspannung von  $U_Z = 1 \text{ V}$  zeigte sich deutlich die Verschiebung der Potentialbereiche, die für alle drei Versuche recht ähnlich war. Als Grenzen lassen sich dabei ein negatives Endpotential zwischen  $U_S = -0,74$  und  $-0,69 \text{ V}$  und ein positives Endpotential zwischen  $U_S = +0,26$  und  $+0,32 \text{ V}$  angeben. Diese Potentiale liegen um rd. 200 bis 250 mV negativer als die bei der Messung der Einzelelektroden angewandten. Die Potentiale der Elektroden bei den verbleibenden Versuchen wurden zwar nicht gemessen, trotzdem ist von einer ähnlichen Verschiebung auszugehen, wobei die positiven Grenzen durch die höhere Zellspannung zu positiveren Potentialen verschoben sein dürften.

Als Ursache für die Verschiebung der Potentialgrenze sind mehrere Gründe anzuführen. Als erstes ist zu nennen, daß das Startpotential dem Ruhepotential der Elektroden von  $U_S \approx -200 \text{ mV}$  entsprach und nicht dem Potential, das in der Mitte des gewünschten Bereichs lag. Als weiterer Grund ist anzuführen, daß bereits kleine Massenunterschiede in den Elektroden eine Verschiebung bewirken können. Ist z.B. die Masse der negativen Elektroden größer als die der positiven, so ändert sich das Potential der Negativen weniger stark bei Laden mit einer bestimmten Ladungsmenge, als das der Positiven. Um eine gewünschte Zellspannung zu erreichen würde es sich in diesem Fall um einen höheren Betrag verändern, als das der Negativen und sich schließlich in Bereiche verschieben, in denen der Anteil Pseudokapazitäten erhöht wird. Analoges gilt, wenn die Masse der Positiven größer ist als die der Negativen. Vor diesem Hintergrund müssen die bei den Versuchen z.T. aufgetretenen Masseunterschiede von bis zu  $\Delta m = 50 \text{ mg}$ , als zu hoch bewertet werden.

Bei den Zellen mit einer maximalen Spannung  $U_Z > 1 \text{ V}$  scheint zumindest ein Teil der irreversiblen Prozesse unter Verbrauch von Elektrolyt abzulaufen, erkennbar an

dem teilweisen trockenen Separator. Dies ist ein Grund weshalb der Spannungsabfall an den Umkehrspannungen mit steigender Zyklenzahl zu- und die Kapazität abnimmt.

Eine ideale Zelle mit wäßrigen Elektrolyten sollte deshalb aus einem Elektrodenpaar mit exakt der gleichen Masse bestehen und mit einer Zellspannung nicht höher als  $U_z = 1,0 \text{ V}$  geladen werden. Die erhaltenen Zellen sind dann, wie das Beispiel von Zelle Nr. III (Abb. 3.79) zeigt, über tausende von Zyklen mit Stromausbeuten  $\alpha > 99 \%$  stabil, ohne das ein Einbruch in der spez. Kapazität zu beobachten ist.

#### **4.8. Vergleich mit anderen kohlenstoffartigen Materialien**

Neben den aktivierten, kohlenstoffartigen Materialien in Pulverform, wie sie in dieser Arbeit hergestellt wurden, werden unter anderen mit Rußen, Kohlenstoff-Aerogelen (C-Aerogele) und aktivierte Kohlenstoffgewebe noch andere, auf Kohlenstoff basierende Alternativen für den Einsatz im elektrochemischen Doppelschichtkondensator diskutiert (siehe auch Kapitel 1.3.3).

Die Herstellung der pulverförmigen Substanzen mittels chemischer bzw. physikalischer Aktivierung erfolgt dabei in recht einfacher Weise, entweder durch Vermischen des Ausgangsmaterials mit einer Co-Substanz und anschließender Pyrolyse oder durch Aktivierung mit Reaktivgasen bei Temperaturen im Bereich von 800 bis 1000°C. Es werden dabei unabhängig vom Verfahren spez. Oberflächen von bis zu 2500 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> erzielt, mit entsprechenden spez. Kapazitäten von etwa 260 F g<sup>-1</sup> und Widerständen von ~ 0,1 Ω cm. Die Dichten liegen typischerweise im Bereich von 0,5 bis 0,8 g cm<sup>-3</sup>. Dabei lassen sich die Produkte der chemischen Aktivierung allerdings mit höherer Spannungsgeschwindigkeit zyklisieren und damit sind höhere Leistungsdichten zu erwarten.

Ähnlich einfach erfolgt die Herstellung von Rußen nach dem Furnace-Verfahren. Dabei wird die Rohsubstanz, ein flüssiger oder gasförmiger Kohlenwasserstoff in eine Flamme eingesprüht, wobei sich der Ruß bildet und unmittelbar anschließend wird mit Wasser abgeschreckt. Die spez. Oberflächen bzw. Kapazitäten können Werte von bis zu 1500 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> bzw. 250 F g<sup>-1</sup> (siehe Abb. 4.16) erreichen. Die



Widerstände liegen meist zwischen 0,03 und 0,06  $\Omega$  cm, bei Dichten von etwa 0,5 bis 0,7  $\text{g cm}^{-3}$ .

Wesentlich komplexer ist dagegen die Herstellung der C-Aerogele und der Kohlenstoffgewebe. Die C-Aerogele<sup>[85-88]</sup> werden durch Pyrolyse von RF (Resorcinol/Formaldehyd)-Aerogelen hergestellt. Letztere werden durch Polykondensation von Resorcinol mit Formaldehyd nach dem Sol-Gel-Prozeß in wäßriger Lösung mit Natriumcarbonat als Katalysator hergestellt. Das Wasser wird im Anschluß durch Aceton ausgetauscht und das Produkt durch überkritische Trocknung mit  $\text{CO}_2$  in das RF-Aerogel überführt. Sowohl die Polykondensation, als auch der Austausch des Wassers durch Aceton können sich dabei über mehrere Tage hinziehen. Nach erfolgter Pyrolyse können spez. Oberflächen von bis zu 850  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  ohne weitere Aktivierung erhalten werden und es wurden Kapazitäten von 240  $\text{F g}^{-1}$  gemessen<sup>[163]</sup>. Die Dichten können über einen weiten Bereich von 0,2 bis 1,2  $\text{g cm}^{-3}$  eingestellt werden, wobei die Widerstände bedingt dadurch, daß die C-Aerogele aus einem Block bestehen, 0,01  $\Omega$  cm betragen können.

Aktiviertes Kohlenstoffgewebe<sup>[90-93]</sup>, wie sie z.B. von der Firma Kynol vertrieben werden basieren meist auf Phenol/Formaldehyd-Harze. Dazu wird zunächst ein nur wenig vernetztes Polymer hergestellt, das nach dem Ausspinnen mit zusätzlichen Formaldehyd vernetzt wird und zu Geweben verarbeitet werden kann. Diese können dann durch Pyrolyse in das Kohlenstoffgewebe überführt und mit Reaktivgasen aktiviert werden. Eine Aktivierung mit Co-Substanzen ist nicht möglich, da hierbei die Textur zerstört werden würde. Die Kohlenstoffgewebe können spez. Oberflächen von bis zu 3000  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  besitzen, bei Dichten von etwa 0,1 bis 0,2  $\text{g cm}^{-3}$ , und in Schwefelsäure wurden bereits Kapazitäten von über 300  $\text{F g}^{-1}$  gemessen (siehe z.B. Kapitel 3.6). Die Widerstände liegen mit 0,004 bis 0,04  $\Omega$  cm im gleichen Bereich wie die der C-Aerogele.

Mit allen der oben genannten Materialien lassen sich demnach hohe spez. Kapazitäten erreichen, wobei vor allen die C-Aerogele und die aktivierten Kohlenstoffgewebe aufgrund ihrer sehr kleinen Widerstände eine interessante Variante darstellen. Aufgrund ihrer niedrigen Dichten sind ihre, auf das Volumen bezogenen Energie- und Leistungsdichten allerdings relativ gering. Durch die aufwendige Herstellungsmethoden sind diese Materialien, verglichen mit den Rußen und den pulverförmigen, aktivierten Kohlenstoffen zudem relativ teuer. Bei den

Rußen besteht das Problem, daß sich gerade die Oberflächenreichsten nur mit geringen Ausbeuten von z.T. < 5 % herstellen lassen. In mit 30 % deutlich höheren Ausbeuten können dagegen die aktivierten Kohlenstoffe hergestellt werden. Dabei sind die Ausbeuten bei der chemischen Aktivierung höher als bei der physikalischen Aktivierung. Die erste Methode läßt sich aber nur dann kommerziell verwerten, wenn die anfallenden Salze anschließend recycelt werden können. Deswegen kann die Aktivierung mit Reaktivgasen als die einfachste und günstigste Methode zur Herstellung von oberflächenreichen Materialien gesehen werden.

## **5. Zusammenfassung**

Elektrochemische Kondensatoren zeichnen sich durch eine, im Vergleich zu Batterien, sehr hohe Leistungsdichte aus, die bis zu einigen  $\text{kW kg}^{-1}$  betragen kann. Gleichzeitig können sie über 100.000 Zyklen zyklisiert werden, ohne oder nur mit geringen Abfall der spez. Kapazität. Ihre Anwendung wird deshalb auch vor allen zum Ausgleich von Leistungsspitzen und als Unterstützung von Batterien und Brennstoffzellen gesehen.

Die aussichtreichsten und zur Zeit am häufigsten untersuchten Substanzen sind die kohlenstoffartigen Materialien. Durch geeignete Wahl der Herstellungsmethoden lassen sich Materialien erhalten, die alle der Anforderungen gerecht werden. Die Ladungsspeicherung erfolgt hauptsächlich in der elektrochemischen Doppelschicht, Pseudokapazitäten die auf Oberflächengruppen zurückzuführen sind, können aber eine beträchtliche Rolle spielen. Durch eine geeignete Wahl der Aktivierungsmethode lassen sich Substanzen mit Oberflächen (nach BET) von bis zu  $3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  herstellen mit entsprechend hohen Kapazitäten von bis zu  $300 \text{ F g}^{-1}$ . Es kann dabei zwischen einer physikalischen und einer chemischen Aktivierung unterschieden werden. Bei der physikalischen Aktivierung erfolgt teilweise Oxidation des Kohlenstoffs mit Reaktivgasen unter Bildung von Poren, bei der chemischen Aktivierung erfolgt Pyrolyse des Ausgangsmaterials mit Co-Substanzen. Als Ausgangsmaterialien eignen sich dabei vor allen Polymere, da sie ohne größere Schwankungen dargestellt werden können und deren Produkte nicht durch anorganische Substanzen verunreinigt sind, wie dies z.B. bei pflanzlichen Stoffen der Fall wär.

In der vorliegenden Arbeit wurde deshalb, die Herstellung von kohlenstoffartigen Materialien mittels chemischer und physikalischer Aktivierung aus PAN und Phenol/Formaldehydharzen (Novolake) untersucht. Letzteres wurde in zwei Varianten eingesetzt, einer unvernetzten und einer vernetzten.

Die Untersuchung der chemischen Aktivierung erfolgte im Festbettofen, die der physikalischen Aktivierung im Drehrohrföfen bzw. in der Wirbelbettzelle. Als Co-Substanzen bei der chemischen Aktivierung wurden Carbonate von Metallen der 1. und 2. Hauptgruppe des PSE und Ruße gewählt. Die Aktivierung mittels Reaktivgasen erfolgte mit  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{O}$ -gesättigten  $\text{CO}_2$ . Die Untersuchung der

physikalischen Aktivierung wurde auf das vernetzte Novolak beschränkt, da die verbleibenden Polymere während der Pyrolyse verbacken und entweder die Glasfritte in der Wirbelbettzelle verstopfen oder im Fall des Drehrohrofens nur die Oberfläche aktiviert werden würde.

Die elektrochemische Charakterisierung der Produkte erfolgte mittels zyklischer Voltammetrie und galvanostatischen Zyklisierungsversuchen sowohl an Einzelelektroden als auch an Zellen. Eine Erhöhung der Kapazität durch Verschiebung des Potentialbereichs zu positiveren Endpotentialen wurde ebenso untersucht wie die Selbstentladung an Einzelelektroden. Als Elektrolyt wurde wegen seiner hohen Leitfähigkeit 10 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gewählt. Als Basiselektrode kam Grafoil (zu Folien verpresstes expandiertes Graphit) und RPP (rußgefülltes Polypropylen) zum Einsatz. Damit wurde das Prinzip eines metallfreien Energiespeichers, wie er aus umweltrelevanten Gesichtspunkten zu wünschen ist, aufrechterhalten. Nur in vereinzelten Fällen, in denen Untersuchungen bei relativ positiven Potentialen durchgeführt wurden, wurden Platin-Netze als Basis verwendet.

Mit PAN wurden die besten Ergebnisse bei der Verwendung von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  als Co-Substanz erhalten. Dabei ist sowohl eine deutliche Abhängigkeit von der Konzentration als auch von der Temperatur zu beobachten. Die höchste spez. Oberfläche bzw. spez. Kapazität wurde mit  $A_s = 2400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  bzw.  $265 \text{ F g}^{-1}$  ab einem Gewichtsanteil  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  von  $w = 50 \%$  in der Pyrolysemischung bei  $700^\circ\text{C}$  gefunden. Die Ausbeute war mit  $w = 29 \%$  sehr hoch. Die Werte bzgl. spez. Oberfläche liegen damit bei etwa dem Doppelten, wie sie in früheren Arbeiten gefunden wurden. Hohe vol.-spez. Kapazitäten von  $135 \text{ F g}^{-1}$  werden bereits ab einem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Anteil von  $w = 33 \%$  mit Ausbeuten von  $w = 40 \%$  gefunden. Der Einfluß der Atmosphäre Luft/Argon bzw. nur Argon hat dabei nur Auswirkungen auf die Ausbeuten, nicht aber auf die physikalischen Eigenschaften der Produkte. Aus den Ergebnissen folgt, daß die Reaktion mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bei einem Übergang der Pyrolysetemperatur von  $600$  auf  $700^\circ\text{C}$  erfolgt. Begleitet wird die Reaktion durch einen deutlichen Rückgang des Stickstoffanteils im Produkt auf rd. ein sechstel seines Werts bei  $600^\circ\text{C}$ . Gleichzeitig wird im Waschwasser der größte Teil des Stickstoffs als Cyanid wiedergefunden. Die Aktivierung kann deshalb dahingehend gesehen werden, daß die hohe Oberfläche durch die bei der Umwandlung des Stickstoffs im Polymer zu Cyanid entstehenden Freiräume gebildet werden. Aus diesem Grund wurden auch bei der Pyrolyse von

unvernetzten Novolak nur eine geringe Aktivierung gefunden. Die Untersuchung der Pyrolyse von unvernetzten Novolak konzentrierte sich deshalb auf Versuche mit  $\text{CaCO}_3$  als Co-Substanz, das bisher nur im Zusammenhang mit natürlich vorkommenden Stoffen als Aktivierungsmittel untersucht wurde.

Bei der Pyrolyse von unvernetzten Novolak mit  $\text{CaCO}_3$  werden bei einem Massenverhältnis Novolak :  $\text{CaCO}_3$  von 1:2 bei  $700^\circ\text{C}$  (4 h) mit  $240 \text{ F g}^{-1}$  ähnlich hohe spez. Kapazitäten wie bei der Pyrolyse von PAN mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gefunden. Dieser Wert liegt allerdings über dem nach der Theorie aus der spez. Oberfläche von  $940 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  zu erwartenden Wert von  $\sim 160 \text{ F g}^{-1}$ . Die Differenz kann auf die Existenz von Pseudokapazitäten zurückgeführt werden. Bei höherer Temperatur zersetzen sich die verantwortlichen Oberflächengruppen und die spez. Kapazität sinkt auf den zu erwartenden Wert. Aufgrund der höheren Dichte ist die vol.-spez. Kapazität mit  $175 \text{ F cm}^{-3}$  allerdings höher als die des PAN-Produkts. Bei der Pyrolyse ist eine starke Abhängigkeit von Temperatur und  $\text{CaCO}_3$ -Konzentration zu beobachten. So erfolgt schon eine Erhöhung der spez. Oberfläche beim Übergang der Pyrolysetemperatur von  $400$  auf  $500^\circ\text{C}$  auf  $688 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  und damit in einem Bereich in dem noch keine Zersetzung des  $\text{CaCO}_3$  eintritt. Erst wenn sich das  $\text{CaCO}_3$  zersetzt erfolgt weitere Erhöhung der spez. Oberfläche um rd. 30 % auf  $940 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Spez. Oberfläche und Kapazität steigen dabei erst ab  $\text{CaCO}_3$ -Konzentrationen von  $> 40 \%$  und erreichen bei Konzentrationen von 67 % einen Grenzwert, der sich auch bei weiterer Erhöhung nicht mehr verändert und sich nur in einen Rückgang der Ausbeute bemerkbar macht. Aufgrund der Beobachtungen wurde vermutet, daß bei der Pyrolyse von Novolak mit  $\text{CaCO}_3$  ein Spacer Effekt eine Rolle spielt, wodurch durch das  $\text{CaCO}_3$  die Novolak-Teilchen auf Abstand gehalten werden und somit ein Verbacken verhindert wird. So entspricht eine  $\text{CaCO}_3$ -Konzentration von 67 %, einem aus den Klopfdichten berechneten Volumenverhältnis  $V_{\text{Novolak}} : V_{\text{CaCO}_3}$  von 1 : 1,8 und liegt damit ähnlich wie das bei der Pyrolyse von unvernetzten Novolak mit dem Ruß Corax L gefundene. Die Oxidationswirkung des  $\text{CaCO}_3$  ist demnach nur als gering einzustufen.

Die Pyrolyse von unvernetzten Novolak mit Rußen ist eine einfache Methode zur Herstellung von relativ oberflächenreichen Substanzen. Analoge Untersuchungen in der Literatur bestehen nicht. Im Fall von Corax L mit einer spez. Oberfläche von  $150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  und einer spez. Kapazität von  $30 \text{ F g}^{-1}$  konnte beide Werte auf etwa das

dreifache gesteigert werden. Aus dem Verlauf von Gesamtausbeute als auch der auf die eingesetzte Masse Novolak umgerechneten Ausbeuten kann geschlossen werden, daß die Pyrolyse des Novolaks nahezu unabhängig vom Ruß erfolgt und man sich das Produkt aus zwei Komponenten, dem Ruß und dem P-Novolak aufgebaut vorstellen kann. Damit konnte auch der Verlauf der spez. Kapazität des P-Novolak berechnet werden, wobei sich zeigte, daß bei einem ähnlichen Volumenverhältnis ( $V_{\text{Novolak}} : V_{\text{CoraxL}} = 1 : 2,2$ ) wie es bei der Pyrolyse von unvernetzten Novolak mit  $\text{CaCO}_3$  gefunden wurde, konstant Werte über  $150 \text{ F g}^{-1}$  erhalten werden. Durch die Verwendung von Ruß sind die spez. Widerstände der Produkte relativ gering und da keine Salze als Co-Substanz verwendet wurde ist dieses Verfahren gleichzeitig relativ umweltschonend.

Ebenfalls relativ umweltschonend ist die Aktivierung mit Reaktivgasen wie  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ , die in der Wirbelbettzelle und im Drehrohrofen untersucht wurde. Es ist das am häufigsten angewandte Verfahren zur Herstellung oberflächenreicher Kohlenstoffe. So hatte das mit  $\text{CO}_2$  in der Wirbelbettzelle bei  $950^\circ\text{C}$  nach dem einstufigen Verfahren hergestellte Produkt mit  $275 \text{ F g}^{-1}$  die höchste spez. Kapazität aller im Laufe der Arbeit hergestellten Produkte, bei einer spez. Oberfläche von  $2180 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Allerdings kam es in der Wirbelbettzelle aufgrund der Aufschichtung von Substanz in der Zelle zu relativ großen Schwankungen, weshalb der Drehrohrofen als geeigneter angesehen wird. Die spez. Kapazitäten waren dabei für die Produkte des einstufigen Verfahrens höher als die des zweistufigen, allerdings waren die Ausbeuten meist niedriger. Generell gilt aber immer, daß je höher die spez. Oberfläche desto niedriger die Ausbeute.

Die spez. Kapazität des Elektroden kann mittels elektrochemische Aktivierung durch Verschieben des Zyklisierbereichs noch beträchtlich gesteigert werden. Hierdurch wird vor allen der Anteil Pseudokapazitäten erhöht. So wurde für, auf Phenol/Formaldehyd-Harzen basierenden Materialien eine Steigerung der Kapazität um  $\sim 30 \%$  gefunden und im Falle des Ruße sogar  $57 \%$ , wenn der Zyklisierbereich von  $-0,5$  bis  $+0,7 \text{ V}$  gegen die Sulfatelektrode um  $200 \text{ mV}$  ins Positive verschoben wird.

Die Messung der Selbstentladung an Einzelelektroden ergab anfänglich den in der Literatur vorhergesagten linearen Zusammenhang zwischen dem Potential und dem Logarithmus der Zeit. Dabei ist der Potentialabfall pro Zeitdekade höher, wenn die bei der vorherigen Zyklisierung angewendeten Endpotential zu positiveren Werten verschoben sind.

Bei den Zellversuchen zeigte sich, daß ein stabiler Zyklusverlauf gefunden wird, wenn eine maximale Zellspannung von  $U_z = 1,0 \text{ V}$  nicht überschritten wird. Auch eine Zyklisierung im Bereich von  $U_z = -1,0$  bis  $+1,0 \text{ V}$  ist möglich. Die Stromausbeute ist dabei mit  $\alpha \geq 99 \%$  sehr hoch. In einem Fall konnte eine Zelle über 2000 Zyklen gefahren werden, ohne daß sich die Kapazität nennenswert veränderte. Die spez. Kapazitäten der Zellen weichen allerdings von dem, aus der spez. Kapazität der Einzelelektrode zu erwartenden Wert leicht ab. Ursache hierfür ist eine Verschiebung des Potentialbereichs um rd. 200 bis 250 mV ins negative. Eine kurzfristige Erhöhung der Zellspannung um 200 mV ist möglich, wobei gleichzeitig die spez. Kapazität erhöht wird, aber nur über einige Zyklen, da sonst die Zelle geschädigt wird. Wird die Zelle bis auf 1,5 V geladen so steigt die spez. Kapazität zwar kurzfristig auf das 1,5 fache der Zelle mit 1,0 V, allerdings bricht danach die spez. Kapazität sofort zusammen und die Zelle kann nicht mehr verwendet werden.





## 6. Literatur

Neben den hier aufgeführten, in der Arbeit zitierten Artikeln sei noch auf folgendes Buch hingewiesen:

B. E. Conway, „*Electrochemical Supercapacitors*“, Kluwer Academic/Plenum Publisher, New York, Dordrecht, London, Moscow (1999)

- 
- [<sup>1</sup>] A. Burke, *J. Power Sourc.* **91** (2000) 37
- [<sup>2</sup>] A. Nishino, *J. Power Sourc.* **60** (1996) 137
- [<sup>3</sup>] R. Kötz, M. Carlen, *Electrochim. Acta* **45** (2000) 2483
- [<sup>4</sup>] M. Schmid, *International Electric Vehicle Symposium* **13** (1996) 375
- [<sup>5</sup>] V. Härri, P. Erni und S. Egger, *Portable Fuel Cells Proceedings* (Luzern/Schweiz) 1999, 245
- [<sup>6</sup>] L. P. Jarvis, T. B. Atwater und P. J. Cygan, *J. Power Sourc.* **79** (1999) 60
- [<sup>7</sup>] E. Faggioli, P. Rena, V. Danel, X. Andrieu, R. Mallant und H. Kahlen, *J. Power Sourc.* **84** (1999) 261
- [<sup>8</sup>] J. C. Farmer, D. V. Fix, G.V. Mack, R. W. Pekala, J. F. Poco, *J. Appl. Electrochem.* **26** (1996) 1007
- [<sup>9</sup>] Unbekannt, *Filtr. Sep.*, May (1998) 345
- [<sup>10</sup>] K. Komatsu, T. Nitta, S.Hiroshi und F. Matsui, *JSAE Review* **18** (1997) 121
- [<sup>11</sup>] D. C. Grahame, *Chem. Rev.* **41** (1947) 441
- [<sup>12</sup>] W. Schmickler, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **33** (1985) 872
- [<sup>13</sup>] E. Spohr, *Electrochim. Acta* **44** (1999), 1697
- [<sup>14</sup>] H. L. F. von Helmholtz, *Wied. Ann.* **7** (1879) 337
- [<sup>15</sup>] G. Gouy, *J.Phys.* **9** (1910) 457
- [<sup>16</sup>] D. L. Chapman, *Phil. Mag.* **25** (1913) 475
- [<sup>17</sup>] C. M. A. Brett und A. M. O. Brett, "*Electrochemistry, Principles, Methods and Applications*", Oxford University Press Inc., New York (1993)
- [<sup>18</sup>] O. Stern, *Z. Elektrochem.*, **30** (1924) 508
- [<sup>19</sup>] C. H. Hamann und W. Vielstich, "*Elektrochemie*", 3. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim · New York · Chichester · Brisbane · Singapore · Toronto (1998)
- [<sup>20</sup>] B. E. Conway, V. Birss und J. Wojtowicz, *J. Power. Sourc.* **66** (1997) 1

- [21] M. Morita, M. Goto und Y. Matsuda, *J. Appl. Electrochem.* **22** (1992) 901
- [22] T. Morimoto, K. Hiratsuka, Y. Sanada und K. Kurihara, *J. Power Sourc.* **60** (1996) 239
- [23] M. Ue, K. Ida und S. Mori, *J. Electrochem. Soc.* **141** (1994) 2989
- [24] T. Kanbara, M. Inami und T. Yamamoto, *J. Power Sourc.* **36** (1991) 87
- [25] M. Ishikawa, M. Morita, M. Ihara und Y. Matsuda, *J. Electrochem. Soc.* **141** (1994) 1730
- [26] J.-C. Lassegues, J. Grondin, T. Becker, L. Servant und M. Hernandez, *Solid State Ionics* **77** (1995) 311
- [27] X. Liu und T. Osaka, *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 3982
- [28] H.-B. Gu, J.-U. Kim, H.-W. Song, G.-C. Park und B.-K. Park, *Electrochim. Acta* **45** (2000) 1533
- [29] M. Ishikawa, M. Ihara, M. Morita und Y. Matsuda, *Electrochim. Acta* **40** (1995) 2217
- [30] A. Matsuda, H. Honjo, M. Tatsumisago und T. Minami, *Solid State Ionics* **113-115** (1998) 97
- [31] T. Osaka, X. Liu und M. Nojima, *J. Power Sourc.* **74** (1998) 122
- [32] A. Matsuda, H. Honjo, K. Hirata, M. Tatsumisago und T. Minami, *J. Power Sourc.* **77** (1999) 12
- [33] Y. Matsuda, K. Inoue, H. Takeuchi und Y. Okuhama, *Solid State Ionics* **113-115** (1998) 103
- [34] B. E. Conway, W. G. Pell und T.-C. Liu, *J. Power Sourc.* **65** (1997) 53
- [35] B. Pillay, J. Newman, *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 1806
- [36] T.-C. Liu, W. G. Pell und B. E. Conway, *Electrochim. Acta* **42** (1997) 3541
- [37] A. B. McEwen, J. L. Goldman und H. L. Ngo, *Proceedings of the 38<sup>th</sup> Power Source Conference 8-11 June 1998, Cherry Hills, N. J.*, 1
- [38] K. Kinoshita und X. Chu, *The Electrochemical Society Proceedings* **95-29**, (1995) 171
- [39] A. Yoshida, S. Nonaka, I. Aoki und A. Nishino, *J. Power Sourc.* **60** (1996) 213
- [40] B. E. Conway, *J. Electrochem. Soc.* **138** (1991) 1539
- [41] S. Sarangapani, B. V. Tilak und C.-P. Chen, *J. Electrochem. Soc.* **143**, (1996) 3791

- [42] E. Hering, R. Martin und M. Stohrer, "*Physik für Ingenieure*", VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf (1989)
- [43] S. Sarangapani, P. Lessner, J. Forchione, A. Griffith und A. B. Laconti, *J. Power Sourc.* **29** (1990) 355
- [44] J. P. Zheng, P. J. Cygan und T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) 2699
- [45] J. P. Zheng und T. R. Jow, *J. Power Sourc.* **62** (1996) 155
- [46] C.-C. Hu und Y.-H. Huang, *J. Electrochem. Soc.* **146** (1999) 2465
- [47] J. Mozota und B. E. Conway, *Electrochim. Acta* **28** (1983) 1
- [48] B. E. Conway und J. Mozota, *Electrochim. Acta* **28** (1983) 9
- [49] H. Y. Lee und J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* **148** (1999) 81
- [50] H. Y. Lee und J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* **148** (1999) 220
- [51] T.-C. Liu, W. G. Pell, B. E. Conway und S. L. Roberson, *J. Electrochem. Soc.* **145** (1998) 1882
- [52] K.-C. Liu und M. A. Anderson, *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 124
- [53] V. Srinivasan und J. W. Weidner, *J. Electrochem. Soc.* **144** (1997) L210
- [54] T.-C. Liu, W. G. Pell und B. E. Conway, *Electrochim. Acta* **44** (1999) 2829
- [55] F. G. Will und C. A. Knorr, *Z. Elektrochem.* **64** (1960) 258 und 270
- [56] S. Panero, E. Spila und B. Scrosati, *J. Electroanal. Chem.* **396** (1995) 385
- [57] M. D. Ingram, A. J. Pappin, F. Delalande, D. Poupard und G. Terzulli, *Electrochim. Acta* **43** (1998) 1601
- [58] C. Arbizzani, M. Catelani, M. Mastragostino und C. Mingazzini, *Electrochim. Acta* **40** (1995) 1871
- [59] C. Arbizzani, M. Mastragostino und L. Meneghello, *Electrochim. Acta* **40** (1995) 2223
- [60] C. Arbizzani, M. Mastragostino und L. Menghello, *Electrochim. Acta* **41** (1996) 21
- [61] J. C. Carlberg und O. Iganäs, *J. Electrochem. Soc.* **144** (1997) L61
- [62] A. Rudge, I. Raistrick, S. Gottesfeld, J. P. Ferraris, *Electrochim. Acta* **39** (1993) 273
- [63] A. Laforgue, P. Simon, C. Sarrazin und J.-F. Fauvarque, *J. Power Sourc.* **80** (1999) 142
- [64] V. Barsukov und S. Chikov, *Electrochim. Acta* **41** (1996) 1773
- [65] M. Grzeszczuk und P. Poks, *J. Electrochem. Soc.* **146** (1999) 642
- [66] S. Yata, E. Okamoto, H. Satake, H. Kubota, M. Fujii, T. Taguchi und H. Kinoshita, *J. Power Sourc.* **60** (1996) 207

- [67] A. Rudge, J. Davey, I. Raistrick und S. Gottesfeld, *J. Power Sourc.* **47** (1994) 89
- [68] A. Clemente, S. Panero, E. Spila und B. Scrosati, *Solid State Ionics* **85** (1996) 273
- [69] C. Arbizzani, M. Mastragostino, L. Meneghello und R. Paraventi, *Adv. Mater.* **8** (1996) 331
- [70] O. Vohler, E. Bäder, H. Kienle, P. Kleinschmidt, H. Linke und M. Voll in "*Ullmann's Enzyklopedie der industriellen Chemie*", 5<sup>th</sup> Edition, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1991)
- [71] H. I. Becker, *US-Patent* 2800616 (1957)
- [72] G. Kühner, H. Ferch, H. Chevalier und P. Dosch, "*Was ist Ruß ?*", Degussa AG
- [73] „*Carbon Black*“, J.-B. Donnet, R. C. Bansal und M.-J. Wang (Editors), 2. Auflage, Marcel Dekker Verlag, New York (1993)
- [74] F. Krüger, F. Beck in "*New Promising Electrochemical Systems for Rechargeable Batteries*", V. Barsukov und F. Beck (Editors), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht · Boston · London (1996)
- [75] F. Krüger, „*Entwicklung eines All-Kohlenstoff-Akkumulators in wäßriger Schwefelsäure mit negativen Elektroden aus vorkompaktierten Industrierußen*“, Dissertation, Universität Duisburg (1997)
- [76] R. C. Bansal, J.-B. Donnet und F. Stoeckli, "*Active Carbon*", Marcel Dekker, Inc. (1988)
- [77] A. Ahmadpour und D. D. Do, *Carbon* **35** (1997) 1723
- [78] H. Teng, Y.-S. Yeh und L.-Y. Hsu, *Carbon* **36**, (1998) 1387
- [79] M. Jagtoyen und F. Derbyshire, *Carbon* **36** (1998) 1085
- [80] T. Otowa, R. Tanibata und M. Itoh, *Gas Sep. Purif.* **7** (1993) 241
- [81] J. Herrick, Technical Report Natick/TR-94/020 (1994)
- [82] M. J. B. Evans, E. Halliop und J. A. F. MacDonald, *Carbon* **37** (1999) 269
- [83] Z. Hu und M. P. Srinivasan, *Microporous and Mesoporous Materials* **27** (1999), 11
- [84] G. J. Fleming, Produktinformation der Firma SPECTRACORP, Lawrence/Massachusetts, USA (1997)
- [85] S. T. Mayer, R. W. Pekala und J. L. Kaschmitter, *J. Electrochem. Soc.* **140** (1993) 446
- [86] V. Bock, U. Fischer, U. Klett und J. Fricke, *GDCh-Monographie Band 3* (1996)
- [87] R. W. Pekala, J. C. Farmer, C. T. Alviso, Z. F. Tram, S. T. Mayer, J. M. Miller und B. Dunn, *Journal of Non-Crystalline Solids* **225** (1998) 74

- [<sup>88</sup>] H. Tamon, H. Ishizaka, T. Araki und M. Okazaki, *Carbon* **36** (1998) 1257
- [<sup>89</sup>] M. Bärtsch, R. Kötz, A. Braun und O. Haas, *Proceedings of the 38<sup>th</sup> Power Sources Conference 1998, Cherry Hills, N. J.*, 17
- [<sup>90</sup>] M. Nawa, T. Nagami und H. Mikawa, *J. Electrochem. Soc.* **131** (1984) 1457
- [<sup>91</sup>] I. Tanahashi, A. Yoshida und A. Nishino, *Carbon* **28** (1990) 477
- [<sup>92</sup>] I. Tanahashi, A. Yoshida und A. Nishino, *J. Electrochem. Soc.* **137** (1990) 3052
- [<sup>93</sup>] J. S. Hayes, "Aktivierte Kohlenstoff-Fasern und -Textilien", Kynol Europa GmbH (1994)
- [<sup>94</sup>] C.-Y. Liu, A. J. Bard, F. Wudl, I. Weitz und J. R. Heath, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2** (1999) 577
- [<sup>95</sup>] R. Z. Ma, J. Liang, B.Q. Wei, B. Zhang, C. L. Xu und D. H. Wu, *J. Power Sourc.* **84** (1999) 126 und *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **72** (1999) 2566
- [<sup>96</sup>] T. Momma, X. Liu, T. Osaka, Y. Ushio und Y. Sawada, *J. Power Sourc.* **60** (1996) 249
- [<sup>97</sup>] M. Nakamura, M. Nakanishi und K. Yamamoto, *J. Power Sourc.* **60** (1996) 225
- [<sup>98</sup>] L. Bonnefoi, P. Simon, J. F. Fauvarque, C. Sarrazin, J. F. Sarrau und A. Dugast, *J. Power Sourc.* **80** (1999) 149
- [<sup>99</sup>] F. Beck, M. Dolata, *Electrochim. Acta* (2001), im Druck
- [<sup>100</sup>] L. Bonnefoi, P. Simon, J. F. Fauvarque, C. Sarrazin und A. Dugast, *J. Power Sourc.* **79** (1999) 37
- [<sup>101</sup>] I. Tanahashi, A. Yoshida und A. Nishino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **63** (1990) 2755
- [<sup>102</sup>] T. Kanbara, T. Yamamoto und K. Tokuda, *Chem. Lett.* (1987) 2173
- [<sup>103</sup>] G. Oskam, P.C. Searson und T. R. Jow, *Proceedings of the 38<sup>th</sup> Power Source Conference 1998, Cherry Hill, N.J.*, 13
- [<sup>104</sup>] "Produktübersicht Europa S-136, Russe für Spezialanwendungen", Cabot Corporation (1996)
- [<sup>105</sup>] "Pigmentruße/Pigment Blacks—Technische Daten/Technical Data", Degussa AG (1994)
- [<sup>106</sup>] D. Qu und H. Shi, *J. Power Sourc.* **74** (1998) 99
- [<sup>107</sup>] Y. Kibi, T. Saito, M. Kurato, J. Tabuchi und A. Ochi, *J. Power Sourc.* **60** (1996) 219
- [<sup>108</sup>] J. R. Dahn, in: Extended Abstracts, Fall Meetings of ECS in Miami Beach, Oktober 1994, Abstr. Nr. 85
- [<sup>109</sup>] J. R. Dahn, W. Xing und Y. Gao, *Carbon* **35** (1997) 825

- [110] J. P. Zheng, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2** (1999) 359
- [111] J. M. Miller, B. Dunn, T. D. Tran und R. W. Pekala, *J. Electrochem. Soc.* **144** (1997) L309
- [112] C. Lin, J. A. Ritter und B. N. Popov, *J. Electrochem. Soc.* **146** (1999) 3155
- [113] W. A. Wampler, C. Wei und K. Rajeshwar, *J. Electrochem. Soc.* **141** (1994) L13
- [114] W. Hesse, in "*Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*", 5<sup>th</sup> Edition, Volume A19, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1991)
- [115] G. L. Brode in "*Kirk-Othmer, Encyclopedia of chemical technology*", 3<sup>rd</sup> Edition, Volume 17, John Wiley & Sons, Inc. (1982)
- [116] K. Ouchi und H. Honda, *Fuel* **38** (1959) 429
- [117] K. A. Trick und T. E. Saliba, *Carbon* **33** (1995) 1509
- [118] H. Günzler und H. Böck, "*IR-Spektroskopie, Eine Einführung*", 2. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim (1983)
- [119] I. Goltz, "*<sup>13</sup>C-NMR-Untersuchungen an Pyrolysiertem Polyacrylnitril (PPAN)*", Diplomarbeit, Universität Duisburg (1997)
- [120] F. Beck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **60** (1964) 558
- [121] "*Römpp Chemie Lexikon*", 9. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart · New York, (1995)
- [122] F. Beck, G. tom Suden, U. Tormin und T. Boinowitz, *Electrochim. Acta* **41** (1996) 933
- [123] Landolt-Börnstein, "*Zahlenwerte und Funktionen*", II. Band, 7. Teil, 6. Auflage, Springer Verlag, Berlin · Göttingen · Heidelberg (1960)
- [124] Küster, Thiel, "*Rechentafeln für die chemische Analytik*", 103. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin · New York, (1985)
- [125] N. Grassie in "*Developments in Polymer Degradation*", Edited by N. Grassie, Applied Science Publisher, London (1977) 137
- [126] J. Strähle und E. Schweda, "*Jander-Blasius, Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum*", 13. Auflage, S. Hirzel Verlag, Stuttgart (1990)
- [127] V. Feldman und Y. Almogy, *Israelisches Patent* 70953 (1987)
- [128] F. Beck und N. Zahedi, "*Pyrolyzed Polyacrylonitril (PPAN): Redox Behavior in Aqueous Sulfuric Acid*", unveröffentlicht (1995)
- [129] N. Zahedi, interne Quartalsberichte aus dem Zeitraum 1991 bis 1992
- [130] T. J. Xue, M. A. McKinney und C. A. Wilkie, *Polym. Degrad. Stab.* **58** (1997) 193

- [<sup>131</sup>] M. Schwarzenberg, K. Jobst, L. Sawtschenko und P. Novak, *Electrochim. Acta* **35** (1990) 403
- [<sup>132</sup>] L. Sawtschenko, K. Jobst, M. Schwarzenberg, L. Wuckel und G. Paasch, *Synth. Met.* **41-43** (1991) 1165
- [<sup>133</sup>] K. Jobst, L. Sawtschenko, M. Schwarzenberg und G. Paasch, *Synth. Met.* **47** (1992) 297
- [<sup>134</sup>] K. Jobst, L. Sawtschenko, M. Schwarzenberg, G. Paasch und L. Wuckel, *Synth. Met.* **51** (1992) 425
- [<sup>135</sup>] K. Jobst, L. Sawtschenko, M. Schwarzenberg und L. Wuckel, *Synth. Met.* **47** (1992) 279
- [<sup>136</sup>] K. Jobst, L. Sawtschenko und M. Schwarzenberg, *DDR-Patent* 281 609 (1988)
- [<sup>137</sup>] L. Sawtschenko, K. Jobst, M. Schwarzenberg und G. Paasch, *Synth. Met.* **47** (1992) 287
- [<sup>138</sup>] A. F. Hollemann und E. Wiberg, "*Lehrbuch der Anorganischen Chemie*", 91.-100. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin · New York (1985)
- [<sup>139</sup>] "*Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*", 8. Auflage, Verlag Chemie GmbH, Weinheim (1961)
- [<sup>140</sup>] V. C. Hamister, *US-Patent* 2180735 (1939)
- [<sup>141</sup>] R. W. Mumford, *US-Patent* 1359094 (1920)
- [<sup>142</sup>] H. Arakawa, T. Hasebe und S. Sato, *Deutsche Offenlegungsschrift* 2361808 (1974) und *US-Patent* 3950267 (1976)
- [<sup>143</sup>] G. J. Esselen, *US-Patent* 1575561 (1926)
- [<sup>144</sup>] A. H. Bonnard, *Schweizer Patentschrift* 75971 (1918)
- [<sup>145</sup>] L. H. Bonnard, *Britisches Patent* 199751 (1923)
- [<sup>146</sup>] L. H. Bonnard, *US-Patent* 1520801 (1924)
- [<sup>147</sup>] J. C. Morell, *US-Patent* 1530393 (1925)
- [<sup>148</sup>] T. Geis und W. Pechtold, *Deutsche Reichspatentschrift* 571969 (1933)
- [<sup>149</sup>] Y. Sanga, *Deutsche Offenlegungsschrift* 2328400 (1972) und *US-Patent* 3875077 (1975)
- [<sup>150</sup>] R. Lebeda, W. Grzegorzcyk, A. Lodyga und A. Dabrowski, *Ads. Sci. Technol.* **10** (1993) 221
- [<sup>151</sup>] D. Cazorla-Amoros, D. Ribes-Perez, M. C. Roman-Martinez und A. Linares-Solano, *Carbon* **34** (1996) 869

- [152] R. Leboda, J. Skubiszewska-Zieba und W. Grzegorzczuk, *Carbon* **36** (1998) 417
- [153] K. Kinoshita, J. A. S. Bett, *Carbon* **11** (1973) 403
- [154] H. Teng und S.-C. Wang, *Carbon* **38** (2000) 817
- [155] H. Shi, *Electrochim. Acta* **41** (1996) 1633
- [156] G. Salitra, A. Soffer, L. Eliad, Y. Cohen und D. Aurbach, *J. Electrochem. Soc.* **147** (2000) 2486
- [157] C. Lin, J. A. Ritter und B. N. Popov, *J. Electrochem. Soc.* **146** (1999) 3639
- [158] S. Yoon, J. Lee, T. Hyeon und S. M. Oh, *J. Electrochem. Soc.* **147** (2000) 2507
- [159] Abschlußbericht des BRITE EURAM-Projekts ATES ("Advanced Technologies for Electrochemical Supercapacitors"), Projekt-Nr. BE 96-3221 (1999)
- [160] X. Chu und K. Kinoshita, *The Electrochemical Society Proceedings*, Volume **95-29** (1995) 235
- [161] "*CRC Handbook of Chemistry and Physics*", 72<sup>nd</sup> Edition, CRC Press, Boca Raton · Ann Arbor · Boston (1991)
- [162] W. G. Pell, B. E. Conway, W. A. Adams und J. de Oliveira, *J. Power Sourc.* **80** (1999) 134
- [163] Schlussbericht der Universität Duisburg zum DFG-Vorhaben Be 895/11-1, "*Superkondensatoren auf der Basis von Kohlenstoff-Aerogelen*" (1999)