

**Schlussbericht zum Verbundprojekt 0327304B „Innovative Energiespeichersysteme auf Basis von polymeren Verbundstoffen und Kohlenstoffnanostrukturen für den mobilen Einsatz in Fahrzeugen und Elektronikgeräten – Teilprojekt „ Charakterisierung: Gravimetrische Bestimmung des Sorptionsverhaltens von Wasserstoff an Kohlenstoff-Nano-Fasern“**

### **1. Aufgabenstellung**

Globales Ziel war die umfassende Bestimmung des H<sub>2</sub>-Sorptionsverhaltens von Kohlenstoff-Nano-Fasern (CNF-Materialien) einschließlich der Parametrisierung und der theoretischen Interpretation für Rückschlüsse auf die Synthesebedingungen der CNF-Materialien einerseits und für die technische und wirtschaftliche Bewertung andererseits. Das CNF-Material wurde von den Kooperationspartnern synthetisiert.

### **2. Voraussetzungen**

Die Untersuchungen gingen von den in der Literatur mitgeteilten Ergebnissen aus, dass Kohlenstoff-Nano-Strukturen (Fasern und Tubes) erhebliche Mengen Wasserstoff speichern können. Die Angaben schwankten von 3 bis 60 Masse-% Wasserstoff.

### **3. Planung und Ablauf des Vorhabens**

Das Teilvorhaben gliederte sich in die folgenden Schwerpunkte. Die Reihenfolge entspricht dem chronologischen Ablauf.

- Anpassung einer gravimetrischen Apparatur an des Messproblem
- Testung der gravimetrischen Apparatur auf Wiederholbarkeit.
- Festlegung einer Standardprobe als Referenz für alle weitere Untersuchungen.
- Gravimetrische Bestimmung der H<sub>2</sub>-Sorptionskapazität der Standardprobe bis zu einem Wasserstoffdruck von 100 bar und bei zwei verschiedenen Temperaturen.
- Erweiterung des Temperaturbereiches für die gravimetrischen Messungen zu tiefen Temperaturen (- 20°C).
- Erweiterung des Software-Programmes für die Messwerterfassung und Messwertverarbeitung der Thermogravimetrie

- Bestimmung der H<sub>2</sub>-Sorptionskapazität von Proben, die von den Kooperationspartnern synthetisiert wurden.
- Bestimmung der H<sub>2</sub>-Sorptionskapazität von Proben, die von Rodriguez und Baker synthetisiert wurden.
- Festlegung und Erprobung der Probenvorbehandlung in Verbindung mit der Sorptionskapazität..
- Auswertung der Messungen und Interpretation.

#### **4. Wissenschaftlich technischer Stand**

Das Konzept „Wasserstoff als Energieträger“ kann nur realisiert werden, wenn effektive Speichermedien für Wasserstoff gefunden und zur technischen Reife entwickelt werden. In unserem Institut für Physikalische Chemie wurden seit mehreren Jahren die Möglichkeiten der Speicherung in Übergangsmetallen und Metallegierungen untersucht. Aufbauend auf den gesammelten Erkenntnissen, Erfahrungen und der experimentellen Technik war der unmittelbare Anschluss an die Untersuchung des H<sub>2</sub>-Sorptionsverhaltens von Kohlenstoff-Nano-Strukturen gegeben.

#### **5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen**

Die in dem Verbundprojekt zusammengeführten Partner bildeten eine solide Grundlage für eine fruchtbare interdisziplinäre Zusammenarbeit.

#### **6. Ergebnisse**

##### **6.1 Die thermogravimetrische Apparatur**

Das Herzstück der thermogravimetrischen Apparatur zur Untersuchung des Sorptions- bzw. Hydrierverhaltens bildet eine für die speziellen Anforderungen modifizierte symmetrische Balkenwaage Sartorius Supermicro S3D-P. Ihr Aufbau erlaubt die Anwendung von verschiedenen Drücken, da der Auftrieb eines streng symmetrischen Systems in der Summe 0 ist. Abbildung 1 zeigt den schematischen Aufbau der Messanordnung.

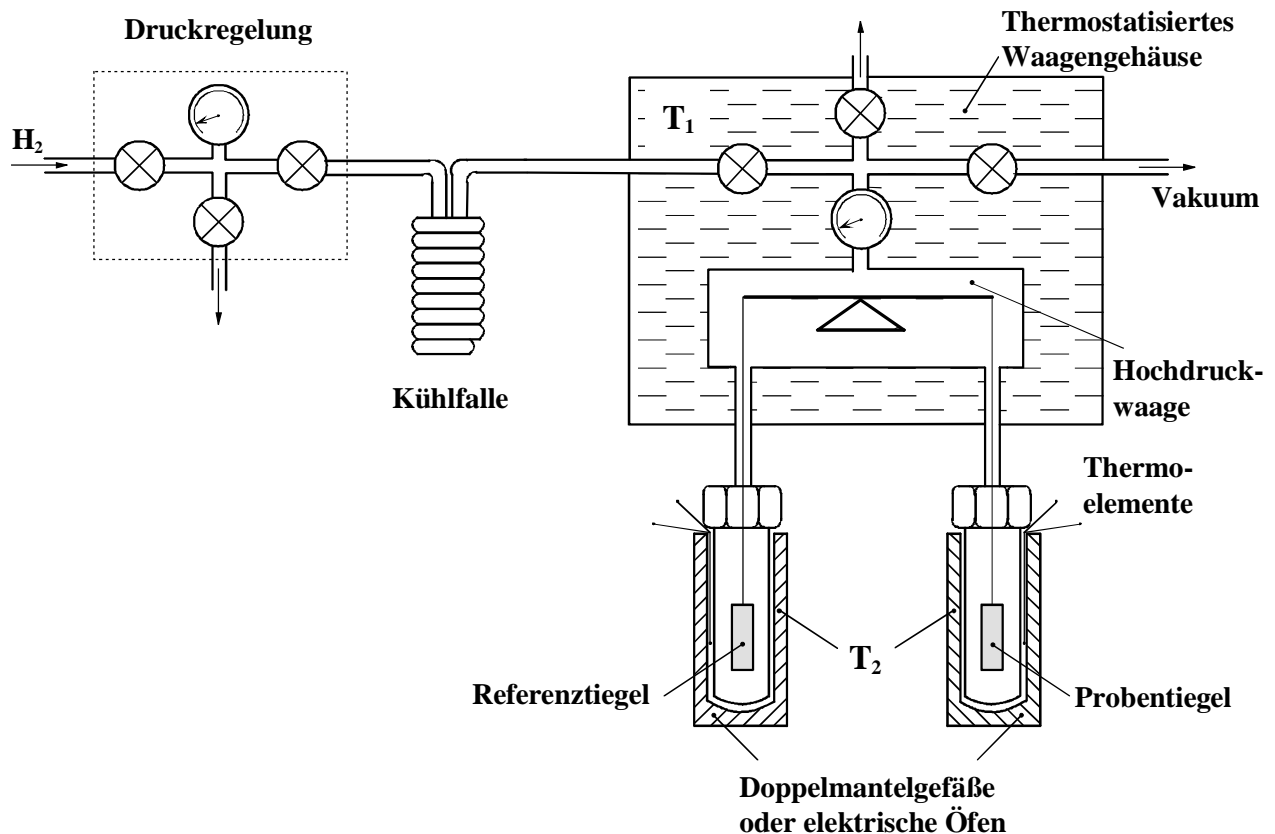


Abbildung 1: Schematischer Aufbau der gravimetrischen Messapparatur mit integrierter Sartorius Supermicro S3D-P

Die Waage besitzt zwei voneinander unabhängige Thermostatierkreisläufe. Der Waagenraum ( $T_1$ ) wurde mit einem wassergefüllten Gehäuse aus Kupferblech umgeben, das über Schläuche mit einem Flüssigkeitsthermostaten verbunden ist. Hier wurde während der Messungen eine konstante Temperatur von  $40^\circ\text{C}$  eingehalten. Um nach einer längeren Belüftung den Waagenraum von adsorbierter Feuchtigkeit zu befreien, ist ein Ausheizen bis maximal  $80^\circ\text{C}$  möglich. Die über Swagelokverschraubungen mit der Waage verbundenen Gehängekammern von Proben- und Referenzseite wurden aus einem nichtrostenden austenitischen Stahl gefertigt, der unter Wasserstoffatmosphäre Einsatztemperaturen bis maximal  $550^\circ\text{C}$  besitzt. Die Gehänge bestehen aus jeweils zwei durch Haken miteinander verbundenen Quarzglasfäden. Es wurden Korundtiegel mit einer Aufhängung aus Inconel verwendet, die mit Aluminiumdeckeln ausgerüstet werden können. Die Thermostatierung der Gehängekammern ( $T_2$ ) geschieht wahlweise durch an einen Thermostaten angeschlossene Doppelmantelgefäße oder elektrische Öfen mit Temperaturreglern, so dass ein Temperaturbereich von  $-40^\circ\text{C}$  bis  $550^\circ\text{C}$  realisierbar ist. Temperaturabhängig kann bei Drücken von bis zu 140 bar ( $25^\circ\text{C}$ ) gemessen werden. Temperatur-, Druck- und

Waagsignal werden mittels Rechner online erfasst. Es kann sowohl isotherm als auch im Temperaturscan gemessen werden. Bei Temperaturen über 40°C tritt bei erhöhten Drücken (bei 500°C schon ab ca. 20 bar) aufgrund der Temperaturgradienten zwischen Gehängekammern und Waagenraum und der sehr guten Wärmeleitfähigkeit von Wasserstoff Wärmekonvektion innerhalb des größeren Querschnittes der Gehängekammern auf. Diese Strömungen verursachen eine stärkere Schwankung des Waagsignals. Deshalb war die Durchführung der Hydrierungen bei höheren Temperaturen nur mit Drücken unter 20 bar möglich.

Obwohl die Waage prinzipiell symmetrisch aufgebaut ist, resultiert durch unterschiedliche Dichten von Probe und Referenz sowie das Waagensystem selbst ein druckabhängiger Auftrieb. Deshalb muss eine Auftriebskorrektur vorgenommen werden. Diese Korrektur setzt sich additiv aus den scheinbaren Masseänderungen durch den Auftrieb der Probe, der Referenz und des Systems (Systemasymmetrie) zusammen (Gleichung (1))

$$\Delta m_{\text{korr}} = \Delta m + \Delta m_{\text{A,Probe}} - \Delta m_{\text{A,Referenz}} - \Delta m_{\text{A,System}} \quad (1)$$

mit

$\Delta m_{\text{korr}}$  = korrigierter Messwert

$\Delta m$  = Messwert

$\Delta m_{\text{A,Probe}}$  = Scheinbare Masseänderung der Probe

$\Delta m_{\text{A,Referenz}}$  = Scheinbare Masseänderung der Referenzsubstanz

$\Delta m_{\text{A,System}}$  = Scheinbare Masseänderung des Systems

Die scheinbare Masseänderung einer Substanz X ergibt sich aus dem von ihr verdrängten Volumen und der Dichte des Gases nach Gleichung (2)

$$\Delta m = v_X \cdot \zeta_{\text{Gas}} \quad (2)$$

Die Dichte eines realen Gases wird unter Verwendung der vereinfachten van der Waalsschen Gleichung aus Gleichung (3)

$$\zeta_{\text{Gas}} = \frac{p \cdot M}{RT + Bp} \quad (3)$$

mit dem zweiten Virialkoeffizienten B für Wasserstoff

$$B_{H_2}(T) = \left( b - \frac{a}{R \cdot T} \right) \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \quad (4)$$

erhalten.

Es wurden die van der Waalsschen Konstanten für Wasserstoff  $a = 202096.712 \text{ cm}^6 \cdot \text{bar} \cdot \text{mol}^{-2}$  und  $b = 22,34 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  verwendet.

Für die scheinbare Masseänderung von Probe und Referenzsubstanz resultieren also die Gleichungen (5) und (6).

$$\Delta m_{A, \text{Probe}} = \frac{\frac{m_{\text{Probe}} \cdot M_{H_2}}{\zeta_{\text{Probe}}} \cdot p_{H_2}}{R \cdot T + \left( \left( b - \frac{C}{T} \right) \cdot p_{H_2} \right)} \quad (5)$$

$$\Delta m_{A, \text{Referenz}} = \frac{\frac{m_{\text{Referenz}} \cdot M_{H_2}}{\zeta_{\text{Referenz}}} \cdot p_{H_2}}{R \cdot T + \left( \left( b - \frac{C}{T} \right) \cdot p_{H_2} \right)} \quad (6)$$

mit

$$C = a/R$$

$$R = 83,14 \frac{\text{bar} \cdot \text{cm}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad (\text{Gas Konstante})$$

$$p_{H_2} = \text{Wasserstoffdruck}$$

$$M_{H_2} = \text{Molare Masse von Wasserstoff}$$

$$m = \text{Masse der Probe bzw. Referenz}$$

$$\zeta = \text{Dichte der Probe bzw. Referenz}$$

Die scheinbare Masseänderung des Systems  $\Delta m_{A, \text{System}}$  wird durch Leermessungen bei verschiedenen Drücken und Temperaturen bestimmt.

$$\Delta m_{A, \text{System}} = \text{Const.} \cdot p_{H_2} \quad (7)$$

Abbildung 2 zeigt beispielhaft eine Leermessung bei 25°C mit stufenweiser Druckerhöhung bzw. -erniedrigung. Der Mittelwert des Anstiegs  $b$  der Ausgleichsgerade für eine Anzahl Leermessungen wird für jede Temperatur bestimmt und geht als konstanter Faktor in die Gleichung (7) ein.

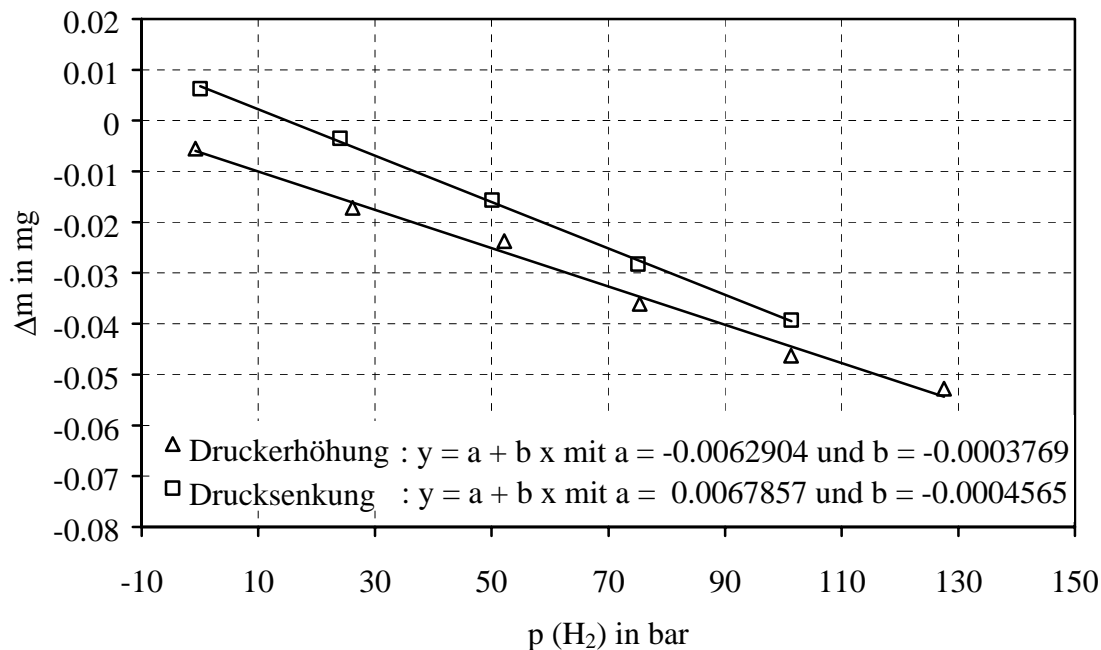


Abbildung 2: Messung unter Wasserstoffatmosphäre mit leeren Tiegeln und stufenweiser Druckerhöhung zur Bestimmung des Systemauftriebs

Die nominelle Auflösung der Waage beträgt  $\pm 0,1 \mu\text{g}$ . Druck- und Temperaturabhängigkeit des Auftriebs, nicht erfassbare Änderungen der Probedichte durch die Wasserstoffaufnahme und mit steigender Temperatur abnehmende Nullpunktstabilität der Waage ermöglichen eine reale Auflösung von  $\pm 1,5 \mu\text{g}$ . Bei einem stöchiometrischen Umsatz z.B. von Lanthan zu Lanthantrihydrid mit Probenmassen von 50 mg werden Wasserstoffaufnahmen von 0.9 mg gemessen. Bezogen auf diesen Umsatz kann eine Wiederholbarkeit des Umsatzgrades  $\alpha$  von  $\pm 0,2 \%$  erreicht werden. Damit sind gravimetrische Messungen mit der beschriebenen Apparatur wesentlich genauer als volumetrische ( $\pm 1,5 \%$ ) und kalorimetrische ( $\pm 3 \%$ ). Im Fall der sehr voluminösen Kohlenstoffnanofasern können nur relativ kleine Probenmengen von ca. 1 mg bis 10 mg eingesetzt werden. Der relative Fehler des Messwertes beträgt in diesem Falle ca.  $\pm 0,25 \%$ , was eine Wiederholbarkeit im Wasserstoffgehalt von besser als 0,02 Masse-% erlaubt. Bei Messungen über einen längeren Zeitraum muss mit einem etwas größeren Fehler gerechnet werden, da die Langzeitstabilität (Drift) der Waage ca.  $\pm 2,5 \mu\text{g}/24 \text{ h}$  beträgt.

Die Einschwingzeit der Waage beträgt etwa 8 Sekunden und erlaubt die Untersuchung der Zeitabhängigkeit von Reaktionen, deren Halbwertszeit über diesem Wert liegt. Die kinetische Auswertung der gravimetrischen Messungen ist nur im Absorptionsmodus möglich. Die Interpretierung von Desorptionsexperimenten wird durch eine starke Störung des

Wägesystems infolge des Evakuierens und damit verbundener Gasströmungen erschwert. Dieser Effekt erzeugt einen scheinbaren Masseverlust und ist erst beendet, wenn kein Gas mehr aus der Probe entweicht. Auch Desorptionsmessungen gegen stufenweise verminderten Druck führen zu einer verlängerten Einschwingzeit und lassen eine zeitabhängige Auswertung des Masseverlustes als nicht sinnvoll erscheinen.

Die Verlässlichkeit der gravimetrischen Apparatur wurde ausführlich anhand von Beladungsmessungen in bekannten Systemen (Pd-H, La-H, Adsorption von Wasserstoff an Aktivkohle) bewiesen. Abbildung 3 zeigt beispielsweise zwei Isothermen für die Adsorption von Wasserstoff an Palladium. Es ist zu erkennen, dass schon bei geringen Wasserstoffdrücken der Kurvenverlauf sehr flach wird (Wasserstoffsättigung) und damit die Sorptionskapazität hauptsächlich von der Temperatur bestimmt wird.

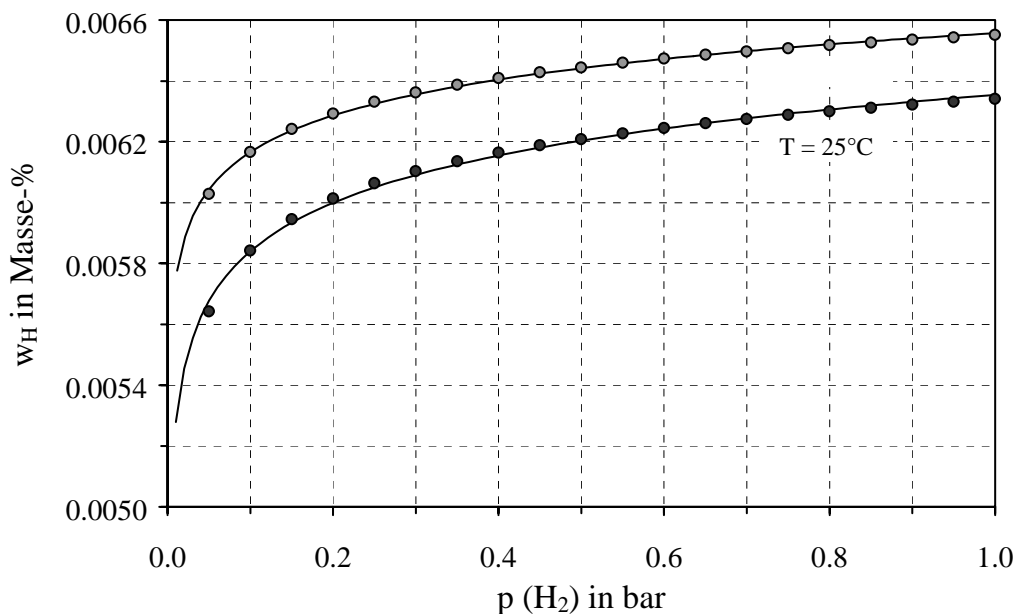


Abbildung 3: Die Abhängigkeit der Wasserstoff- Sorptionskapazität von Palladium von Druck und Temperatur

Die Ergebnisse der Gleichgewichtsmessungen im System Pd-H im Temperaturbereich von 80°C bis 300°C und Drücken bis 30 bar stimmen mit den Literaturdaten für das Phasendiagramm überein. Es wird die gleiche lineare Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit der  $\alpha$ - $\beta$ -Phasenumwandlung vom Wasserstoffdruck gefunden wie aus entsprechenden DSC-Experimenten. Die resultierenden Aktivierungsenergien aus beiden Methoden liegen eng beieinander.

Das sich aus mehreren Reaktionsschritten zusammensetzende Hydrierungsverhalten von Magnesium und intermetallischen Magnesiumverbindungen wurde vergleichend mit

isothermer Wärmeflusskalorimetrie (DSC) sowie isothermen gravimetrischen Messungen untersucht. Während die kalorimetrische Methode nur den schnellen Teil der Reaktionen erfasst, ermöglicht die gravimetrische Methode durch ihre gute Auflösung und Langzeitstabilität die Erfassung auch der langsameren Reaktionsschritte, wodurch Reaktionsmechanismen weitergehend aufgeklärt werden können

## **6.2 Thermische Vorbehandlung der Proben**

Prinzipiell wird das Sorptionsverhalten von strukturierten oder porösen Oberflächen stark von der Vorbehandlung beeinflusst. Das gewöhnliche Ausheizen unter vermindertem Druck führt zur Reinigung der Oberfläche. Internationale Beiträge zum Thema „Wasserstoffspeicherung in Kohlenstoffnanostrukturen“ wiesen darauf hin, dass die Speicherkapazität der CNF stark von der thermischen Vorbehandlung der eingesetzten Materialien abhängt. Auf Grund dessen wurde angestrebt, die CNF vor der Bestimmung der Wasserstoffsorptionskapazität thermisch im Inertgasstrom vorzubehandeln. Nach mehreren Vorversuchen wurde das Temperatur-Zeit-Regime schließlich den von Rodriguez et. al. angegebenen Vorschriften angepasst, die sich wie folgt darstellen:

### 1. Aktivierung bei 925°C

- im vertikalen Quarzglasreaktor (Abb. 4)
- Ar-Strom (ca. 50 cm<sup>3</sup>/min)
- Erhitzen auf 925°C (Heizrate 25 K/min, Haltezeit 1 h)
- Abkühlen auf Raumtemperatur im Ar-Strom

### 2. Umsetzen in die Messapparatur

- Entnahme
- Einwaage für das Beladungsexperiment
- Einsetzen in die Messapparatur

(Dauer der Luftexposition: max. 20 min)

### 3. Thermische Behandlung in der Messapparatur

- Evakuieren (ca. 5 min)
- Ar-Strom (ca. 5-10 cm<sup>3</sup>/min)
- Erhitzen auf 190°C für mehrere Stunden
- Abkühlen auf Raumtemperatur im Ar-Strom
- Evakuieren (ca. 5 min)

Unmittelbar anschließend erfolgten die Beladungsmessungen.



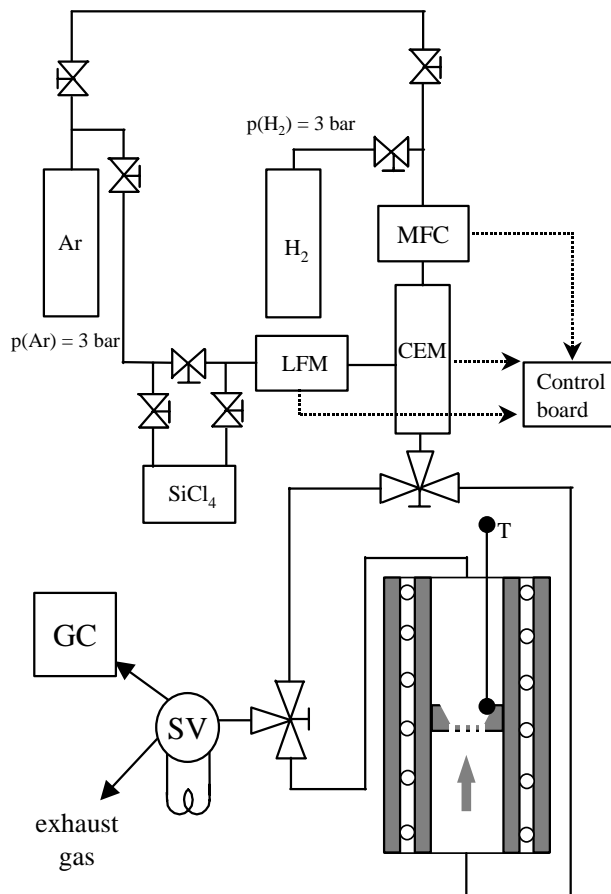


Abb. 4:  
Festbettreaktor zur thermischen  
Behandlung im Ar-Strom

MFC: Gasflussregler  
LFM: Massendurchflussregler  
CEM: Verdampfer und Mischer  
GC: Gaschromatograph  
PV: Probenahmeventil

### 6.3 Referenzmessungen

Zur regelmäßigen Testung der gravimetrischen Apparatur und Auswertbarkeit der Ergebnisse wurde eine Kohlenstoffprobe (M30B) ausgewählt, die im Rahmen des Projektes als sogenannte Referenzprobe eingesetzt wird. Mit dieser Probe erfolgten erste Beladungsmessungen bei verschiedenen Temperaturen. Die Ergebnisse für  $T = -10^\circ\text{C}$  und  $25^\circ\text{C}$  sind in Abbildung 5 dargestellt. Die isotherme Beschreibung erfolgte mit der Langmuirschen Adsorptionsisotherme :

$$w_H = \frac{a \cdot p_{H_2}}{b + p_{H_2}} \quad (6.1)$$

Dabei bedeuten:	$w_H$	...	Massebruch des sorbierten Wasserstoffes
	$p_{H_2}$	...	Gleichgewichtsdruck des Wasserstoffes
	$a$	...	Maximale Beladungskapazität (Monoschichtbedeckung)
	$b$	...	Temperaturabhängiger Faktor

Wie Abbildung 5 zeigt, gelingt die Beschreibung der Messwerte mit der Langmuir- Isotherme ausgezeichnet. Die Doppelmessung bei einer Temperatur wurde in einem großen zeitlichen

Abstand durchgeführt, um die Langzeitstabilität des Messsystems auszuweisen. Die Wiederholbarkeit der Messungen liegt bei ca.  $\pm 0.02$  Masse-%. Die Einwaagen betragen ca. 10 bis 30 mg.

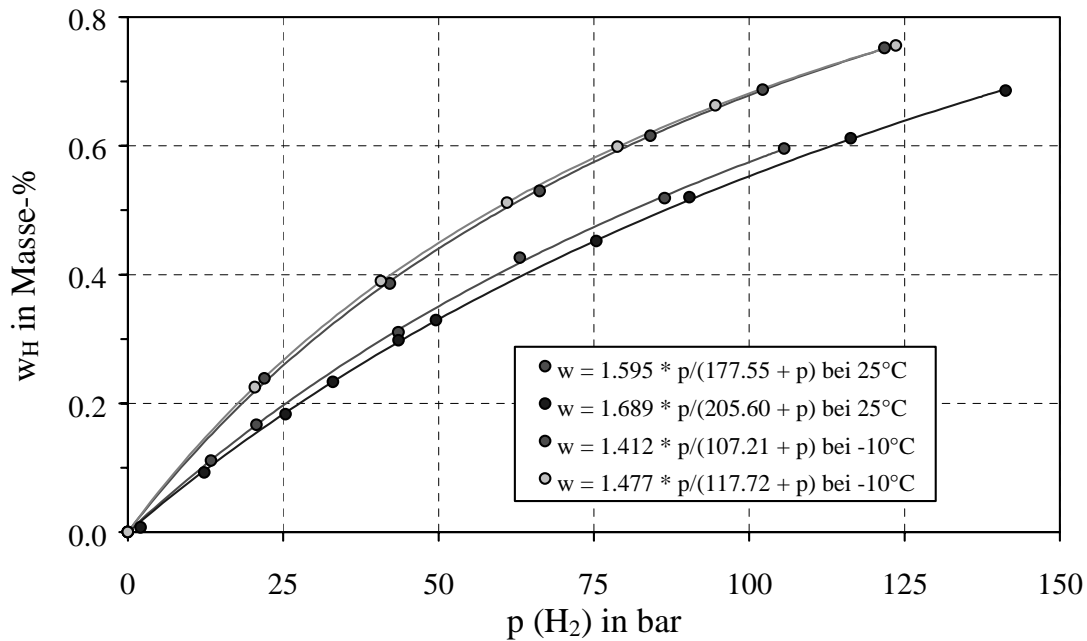


Abb. 5: Sorptionsmessungen an der Referenzprobe M30B bei verschiedenen Temperaturen

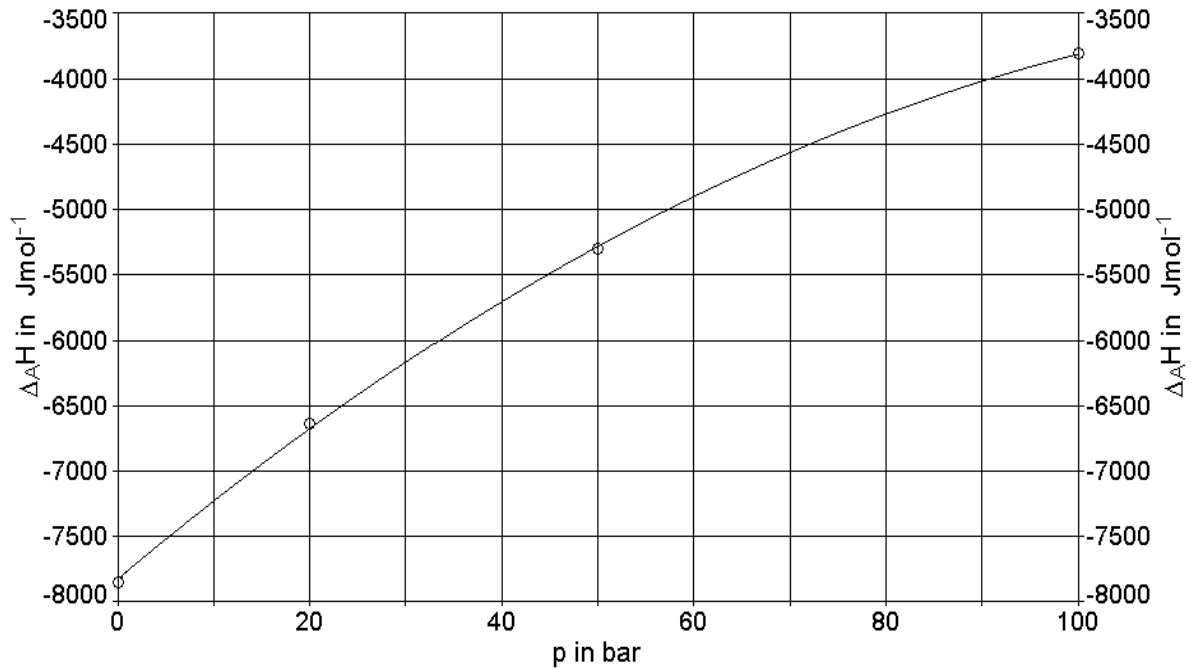
Die Auswertung der Temperaturabhängigkeit der Sorption kann isoster oder isobar durchgeführt werden. Die entsprechenden thermodynamisch begründeten Gleichungen lauten:

$$\text{Isostere: } \left( \frac{d \ln p}{dT} \right)_{w_H} = \frac{\Delta_A H}{RT^2} \quad (6.2)$$

$$\text{Isobare: } \left( \frac{d \ln p}{dT} \right)_{p_H} = \frac{\Delta_A H}{RT^2} \quad (6.3)$$

In Abb. 6 ist das Ergebnis für die isobare Sorptionsenthalpie dargestellt. Man erkennt die für physikalische Adsorption typische Erscheinung, dass mit steigendem Druck die Sorptionsenthalpie abnimmt. Auch die Größenordnung der Sorptionsenthalpie ( $< 10$  kJ/mol Wasserstoff) ist kennzeichnend für eine physikalische Adsorption.

Abb.6: Isostere Adsorptionsenthalpie



Im Falle einer dissoziativen Chemisorption müsste die Sorptionsisotherme der Gleichung

$$w_H = a \cdot p(\text{H}_2)^{0.5} / (b + p(\text{H}_2)^{0.5}) \quad (6.4)$$

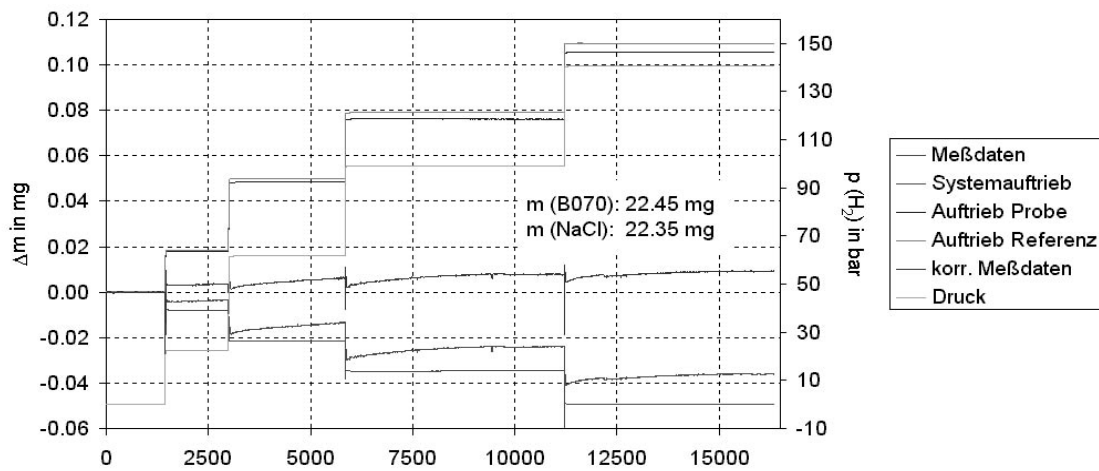
anzupassen sein. Das wurde aber in keinem Falle beobachtet.

Um die Stabilität des Meßsystems bzw. die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse nachzuweisen, wurden nach einem großen zeitlichen Abstand Wiederholungsmessungen bei den entsprechenden Temperaturen durchgeführt.

#### 6.4 Ergebnisse der gravimetrischen Messungen

In Abb. 7 sind zunächst für eine Probe (B070) die Messdaten und das Ergebnis dargestellt. Die Auswertung erfolgte mittels Excel. Aus der Ergebnisdarstellung lässt sich nochmals die erreichte Auflösung von  $< \pm 0.01 \%$  ableiten.

Adsorption von B 070 (aktiviert) bei T = 25°C



Adsorptionsisotherme B 070 für T = 25°C

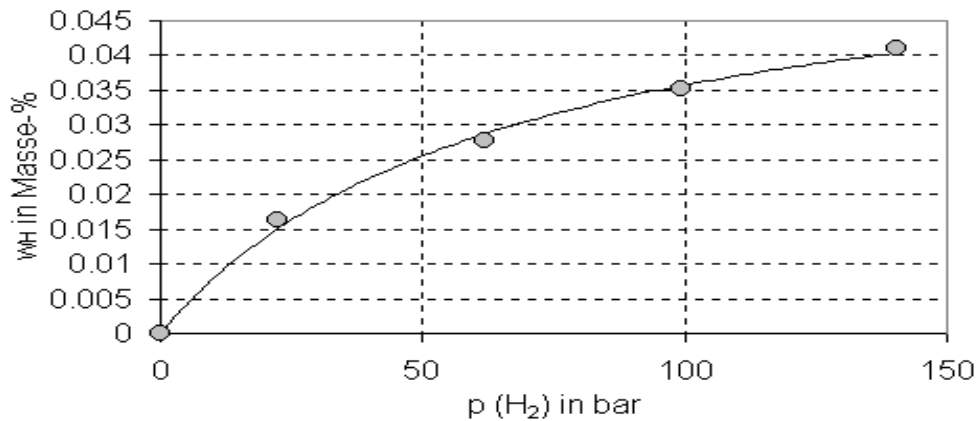


Abb. 7: Messdaten und Ergebnis am Beispiel der Probe B070;  $a = 0,0591$  Masse-%,  $b = 65,277$  bar entsprechend Gl.(6.1)

Der Ausgleich der experimentellen Messwerte  $w_H(p(H_2))$  erfolgte auf Grundlage von Gl.(6.1). Die Adsorption ist deshalb wiederum rein physikalischer Natur, die maximale Sorptionskapazität bei 25°C beträgt 0,06 Masse-% Wasserstoff.

Entsprechend den geschaffenen experimentellen Voraussetzungen konnten die gravimetrischen Messungen bis herab zu  $-20^\circ\text{C}$  durchgeführt werden. In Verbindung mit dem Charakter der Sorption resultieren für die Adsorptionenthalpien kleine Werte ( -5 bis -9 kJ/mol). Unter Beachtung der Gl. (6.2) und (6.3) ist folglich auch die Temperaturabhängigkeit der Sorptionskapazität sehr gering. Deshalb musste bei Proben, deren Sorptionskapazität unter 0,5 Masse-% lag, auf temperaturabhängige Messungen verzichtet werden, da die Auflösung

der gravimetrischen Methode für gesicherte Aussagen auf Grundlage von Gl.(6.3) nicht ausreichte.

In Tabelle 1 sind die wichtigsten Messungen zusammengefasst. In jedem Falle konnten letztlich keine anderen Effekte als geringe physikalische Adsorption detektiert werden. Auf die Ergebnisse, die an Proben der Kooperationspartner erzielt wurden, wird in den Berichten der Kooperationspartner näher eingegangen. In diesem Bericht wird im abschließenden Kapitel nur eine zusammenfassende Einschätzung gegeben. Dagegen sollen die Untersuchungsergebnisse an den Proben von Baker und Rodriguez einer näheren Betrachtung unterzogen werden.

## **6.5 Einfluss der thermischen Vorbehandlung auf das Sorptionsverhalten**

Wie unter Punkt 6.2 bereits beschrieben, gab es mehrere Hinweise, dass die Vorbehandlung der CNF's entscheidenden Einfluss auf deren Sorptionskapazität hat. Dieser Zusammenhang zwischen Vorbehandlung und Adsorptionseigenschaften besteht allgemein bei den unterschiedlichsten Arten von Adsorbentien. Die Motivation war deshalb sehr groß, vorhergesagte Effekte näher zu untersuchen und zu interpretieren.

Entsprechend den Vorschriften von Rodriguez und Baker wurden Proben unterschiedlichster Herkunft einer thermischen Behandlung im Argonstrom unterworfen. Zum Verständnis der Ergebnisse ist es wichtig zu bemerken, dass der Abschluss der Prozedur das Ausheizen in der Hochdruckwaage unter einer Ar-Atmosphäre bei 190°C war. Untermittelbar daran schlossen sich die Sorptionsuntersuchungen an. Nach dem Evakuieren erfolgten die gravimetrischen Messungen in Abhängigkeit vom Wasserstoffdruck.

Tabelle 1: Zusammenfassung der Ergebnisse der gravimetrischen Messungen

Probe	Aktivierung bei 925°C im Argon-Strom	In-situ - Ausheizen bei 190°C	In-situ- Ausheizen im Vakuum	w <sub>H</sub> in Ma-% bei p(H <sub>2</sub> ) = 140 bar, t = 1 h	
<b>M30B</b>	nein	ohne	nein	0.58	
	nein	ohne	300°C	0.70 0.68	
	ja	ohne	nein	0.74	
	ja	Argon	nein	0.74 0.83	
<b>B015</b>	nein	nein	500°C	0.22	
<b>B018WA</b>	nein	nein	500°C	0.27	
	ja	Argon	nein	< 0.1	
<b>B069</b>	nein	nein	500°C	< 0.1	
	ja	Argon	nein	< 0.1	
<b>B070</b>	ja	Argon	nein	< 0.1	
	nein	nein	190°C	< 0.1	
<b>B133</b>	nein	nein	nein	< 0.1	
	ja	Argon	nein	< 0.1	
<b>B134</b>	nein	nein	nein	< 0.1	
	ja	Argon	nein	< 0.1	
<b>MTP20(2)</b>	nein	nein	300°C	0.16	
<b>G001</b>	nein	nein	nein	0.37	
<b>E5660</b>	nein	nein	500°C	0.13	
<b>Baker &amp; Rodriguez</b>	<b>F1-21</b>	ja	Argon	nein	0.36
	<b>F1-27</b>	ja	ohne	nein	< 0.1
		ja	Argon	nein	< 0.1
	<b>F1-28</b>	nein	ohne	nein	< 0.1
		ja	Argon	nein	< 0.1
	<b>B 158</b>	-	Argon	nein	< 0.1
	<b>B 159</b>	-	Argon	nein	0.16
		-	Helium	nein	< 0.1

Die folgende detaillierte Darstellung ist beabsichtigt, da ähnliche Effekte auch an anderer Stelle auftreten konnten und können. Das zunächst beobachtete Ergebnis war überraschend und nicht ohne weiteres zu verstehen. In Abb. 8 ist ein Beispiel dargestellt. Die Beaufschla-

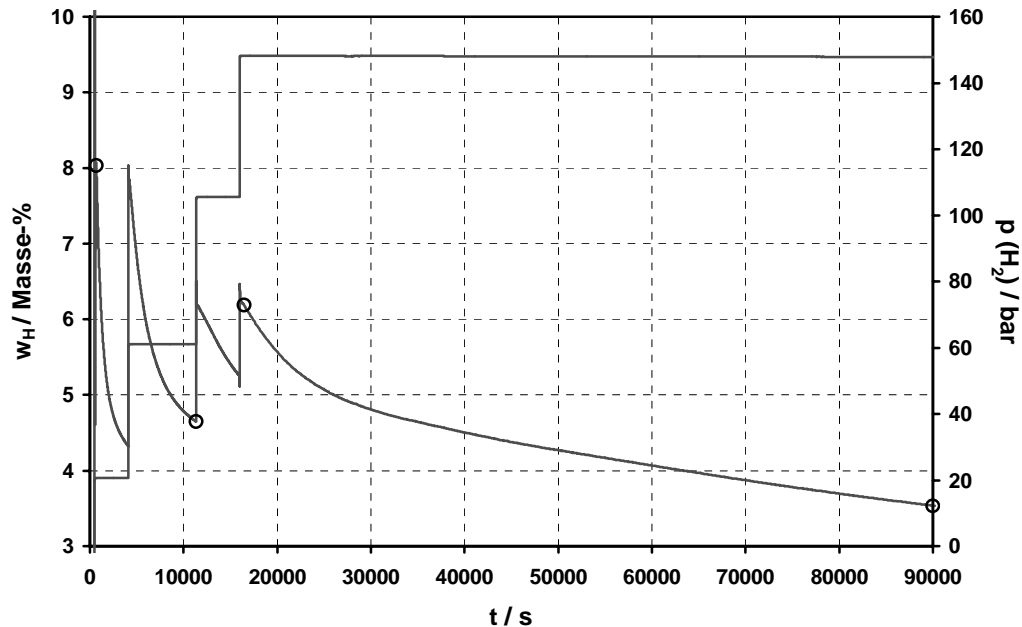


Abb. 8: Einfluss der thermischen Probenbehandlung auf den qualitativen Verlauf der Wasserstoffaufnahme am Beispiel der Probe F1-27;  $T=25^{\circ}\text{C}$  und  $p(\text{H}_2) = 0$  bis 150 bar

gung mit Wasserstoff führt zu überhöhten Massezunahmen, die erst über eine längere Zeit abklingen. Zunächst wurde angenommen, dass die thermische Vorbehandlung nach den Vorschriften von Rodriguez und Baker den Zugang zu der wiederholt beschriebenen überhöhten Wasserstoffsorption öffnet. Das Abklingverhalten hätte durch eine Methanbildung erklärt werden können. FT-IR-Messungen in einer Gasküvette wiesen keinerlei Spuren von Methan aus. In einer nächsten Versuchsreihe wurden die Sorptionsmessungen unter den gleichen Rahmenbedingungen mit Deuterium wiederholt. Wie die Darstellung in Abb. 9 ausweist, sind die Unterschiede zwischen Wasserstoff und Deuterium nur gradueller Natur. Auf Grundlage dieses Ergebnisses musste ein echter Sorptionseffekt ausgeschlossen werden. Die nähere Untersuchung des Gaswechsels von Argon auf Wasserstoff führte zur Ursache des beschriebenen Messeffektes. In Abb. 10 sind Ergebnisse von zeitabhängigen Sorptionsmessungen dargestellt, bei denen der variierte Parameter der letzte Argondruck ist. Dieser Druck wurde vor dem Gaswechsel Argon/Wasserstoff definiert eingestellt. Man erkennt deutlich den Einfluss des „Restargons“ auf den zeitlichen Verlauf der Sorption. Der

Effekt ist umkehrbar, d.h. negativ, wenn der Gaswechsel von Wasserstoff zum Argon ausgeführt wird.

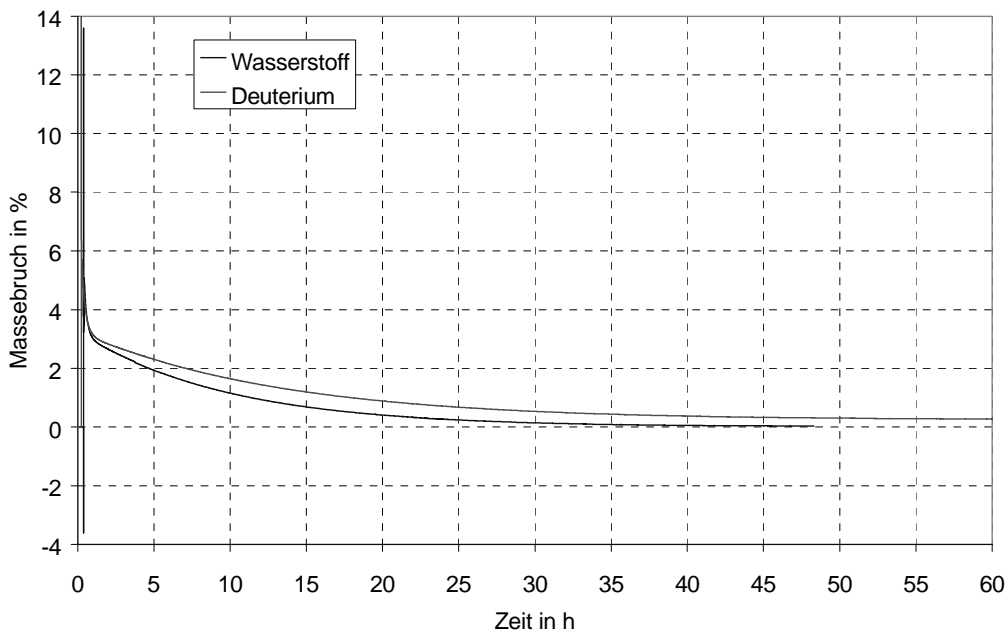


Abb. 9: Zeitabhängige gravimetrische Messung der Sorption von Wasserstoff und Deuterium (  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ,  $p(\text{H}_2, \text{D}_2) = 20 \text{ bar}$  )

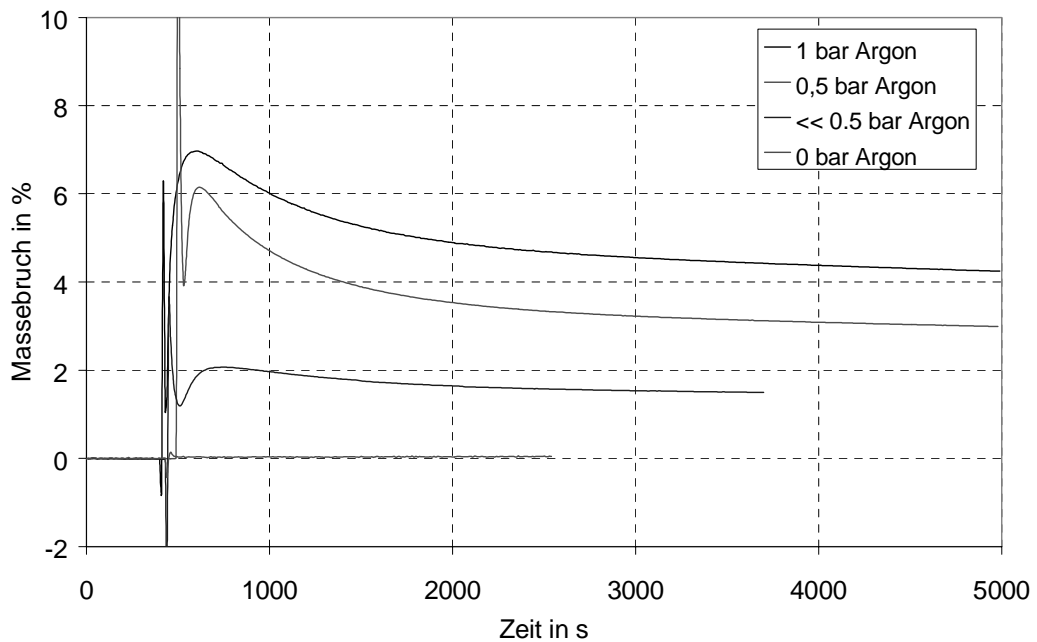


Abb. 10: Einfluss verschiedener Argon-Drücke auf die folgende  $\text{H}_2$ -Sorption



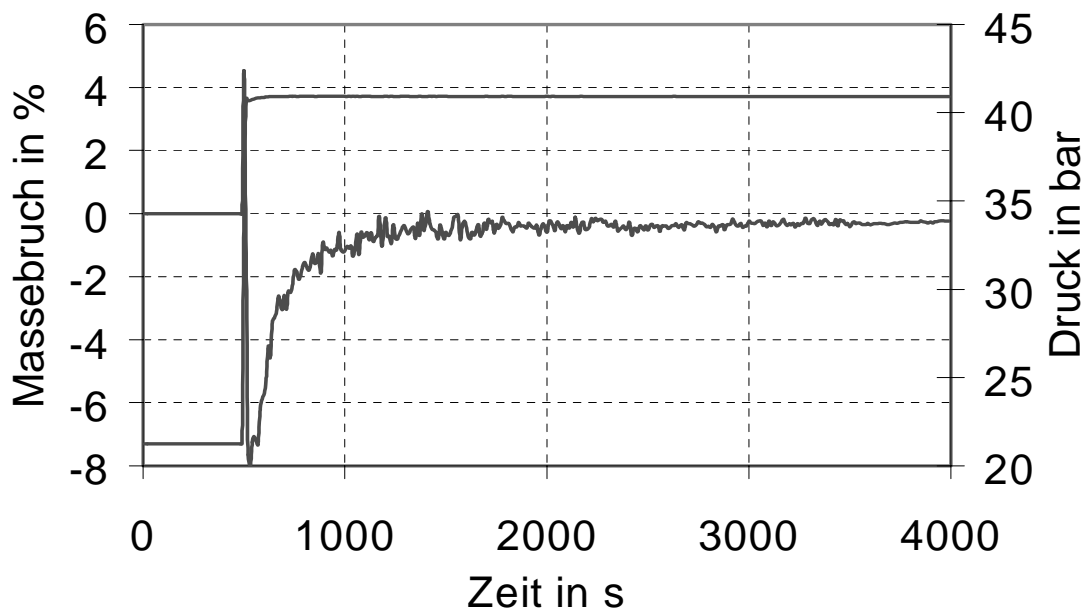


Abb.11: Zeitliche Änderung des gravimetrischen Signals beim Gaswechsel von Argon nach Wasserstoff

Diese Effekte, die zunächst einen hohen Wasserstoffgehalt der CNF's vortäuschten, hängen wahrscheinlich mit der unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeit von Argon und Wasserstoff in der Adsorptionsschicht zusammen. Nach dem Gesetz von Graham gilt

$$\omega_1 : \omega_2 = \sqrt{M_1} : \sqrt{M_2} \quad ; \quad \omega_b : \text{Diffusionsgeschwindigkeit, } M_b : \text{Molmasse}$$

In Abb. 12 sind die entsprechenden Modellvorstellungen skizziert. Danach diffundiert der Wasserstoff schnell in den Festkörper (CNF) und verhindert die Desorption des Argons

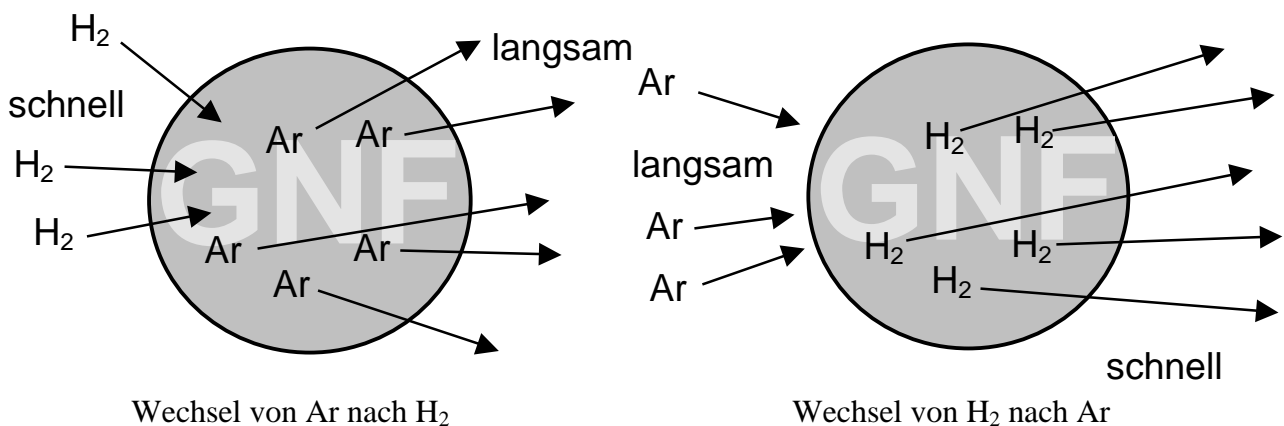


Abb. 12: Modell zum zeitlichen Ablauf der Adsorptions- und Desorptionsvorgänge bei Wechsel der Gasart bzw. umgekehrt.

## 6.6 Kalorimetrische Messungen

Kalorimetrische Messungen wurden mit Hilfe der Wärmeflusskalorimetrie an den Geräten DSC 111 und C 80 (Firma Setaram) durchgeführt. Beide Geräte erlauben isotherme Messungen bis zu Drücken von 100 bar. Die Probemengen sind jedoch sehr unterschiedlich. In der DSC 111 betragen diese minimal 5 und max. 50 mg, dagegen im Kalorimeter C 80 0,1 bis 4 g. Der Messeffekt ergab sich jeweils nach einem definiertem Druckwechsel ( 20 bis 100 bar). Die sorbierte Wasserstoffmenge wurde aus den Ergebnissen der gravimetrischen Messungen abgeleitet. Wegen der geringen Sorptionskapazität aller im Projekt zur Verfügung gestellten Proben konnten nur Messungen an der sog. Standardprobe M 30B und an metallischen Hydriden zur Einführung und Testung der Methode durchgeführt werden. Vergleichende gravimetrische und kalorimetrische Messungen wurde kürzlich im stofflichen System La-Si-H durchgeführt. Neben der Bestimmung der thermodynamischen Reaktionsgrößen, wie integrale und partielle Sorptionsenthalpie und Sorptionsentropie können aus zeitabhängig durchgeführten Experimenten auch formalkinetische Parameter abgeleitet werden.

## 6.7 Zusammenfassung der Ergebnisse

- Eine thermogravimetrische Messanordnung mit integrierter SARTORIUS Supermikrowaage wurde für die exakte Bestimmung von Wasserstoffgehalten mit einer Wiederholbarkeit von  $\pm 0,01\%$  entwickelt und optimiert. Damit können Sorptionseigenschaften in Systemen gasförmig/fest im Temperaturbereich von  $-40^\circ$  bis  $500^\circ\text{C}$  bestimmt werden. Die gegenüber volumetrischen und kalorimetrischen Methoden erzielte Auflösung ist um mindestens eine Größenordnung besser.
- Die Güte der gravimetrischen Messungen und die möglichen Auswertungen einschließlich der Interpretation wurden an einer sog. Standardprobe demonstriert. Damit steht eine universelle, zuverlässig nutzbare Messanordnung zur Verfügung.
- Sowohl die projekteigenen als auch die von Baker und Rodriguez zur Verfügung gestellten Proben von Graphit-Nanofasern zeigen unabhängig von der Probenvorbehandlung eine Wasserstoffaufnahme von  $< 0,3$  Masse-% bei einem  $\text{H}_2$ -Druck von 140 bar und einer Temperatur von  $25^\circ\text{C}$ . Weitere Einzelheiten sind den Berichten der Projektpartner zu entnehmen.
- Die Wasserstoffaufnahme ist damit noch geringer als bei speziellen Aktivkohlen und bei Graphit-Nanotubes. Eine technische Anwendung scheidet damit prinzipiell aus.

- Die Auswertung der gravimetrischen und der möglichen kalorimetrischen Messungen weist aus, dass bei allen untersuchten Graphitmodifikationen der Wasserstoff physikalisch (Physisorption) adsorbiert wird. Besondere Mechanismen für die Bindung des Wasserstoffes existieren nicht. Die schwachen Bindungskräfte führen zu einer geringen Temperaturabhängigkeit der Sorptionskapazität. Damit sollte auch die Anwendung einer Sorption bei tiefen Temperaturen (z.B. Siedetemperatur des Stickstoffes) das Anwendungspotential nicht erhöhen.

### **7. Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit der Ergebnisse und Erfahrungen**

In Zusammenhang mit der Nutzung von alternativen Energien und insbesondere der Entwicklung der Brennstoffzelle wird die effektive Speicherung von Wasserstoff eine zu lösende Aufgabe bleiben. Für die Entwicklung anderer stofflicher Systeme, wie Metallhydride unterschiedlichster Natur, und anderer wasserstoffreicher chemischer Verbindungen, wie z.B. Borazane, ist unter dem Gesichtspunkt dieses Projektes ein positives Ergebnis zu erwarten. Kritische und zu lösende Probleme sind die Kinetik, der Wärmeübergang in den festen Schüttungen und die Volumenänderung bei den Sorptionsvorgängen. Die in diesem Projekt entwickelten Methoden bieten Voraussetzungen für effektive Beiträge zur Untersuchung und Lösung dieser Probleme.

### **8. Fortschritte auf diesem Gebiet an anderen Stellen**

Ähnliche Entwicklungen zur gravimetrischen Bestimmung von H<sub>2</sub>-Sorptionseigenschaften sind im Bearbeitungszeitraum nicht bekannt geworden. Eine interessante Variante mit neuen Technologien stellt die Magnetschwebewaage (Firma Rubotherm) dar. Durch einen einfachen Messablauf und Einführung eines Vergleichskörpers kann eine absolute Auftriebskorrektur vorgenommen werden. Zum Gesamtanliegen des Projektes gibt es nur negative Ergebnisse. Z. Zt. ist der Schluss zu ziehen, dass Kohlenstoffmaterialien keine geeigneten Medien für die Wasserstoffspeicherung darstellen.

### **9. Geplante Veröffentlichung**

Unter der Federführung von Herrn Dr. M. Rzepka, ZAE Bayern, ist eine Veröffentlichung mit Übersichtscharakter in Vorbereitung. Inhalt dieser Veröffentlichung werden die volumetrische und gravimetrische Methode und damit erzielte Ergebnisse sein. Des weiteren werden Teilergebnisse zur 15. Ulm-Freiburger Kalorimetrie-Tage und in der Zeitschrift *Thermochimica acta* publiziert.