

Synthese und Charakterisierung von stickstoffhaltigen
Kohlenstoffnanoröhrchen als Elektrokatalysatoren

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II
Chemie, Physik und Mathematik

der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Herrn Mathias Kaschner
geb. am 08.12.1987 in Halle (Saale)

Erstgutachter:	Prof. Dr. Michael Bron
Zweitgutachterin:	Prof. Dr. Christina Roth
Datum der Verteidigung:	22. Februar 2021

Für Foodly und Dotty

„Wie können die unsere Herzen brechen, das sind doch Biester?“

“Wenn alle klug wären, wer soll dann als Dummkopf übrig bleiben?”

- Anna Petrowna Badajewa

„Da scheißen Sie dir auf den Kopf und du sagst noch danke für den Hut.“

- Bernd Stromberg

Danksagung

Wie es mehrjährige Unternehmungen mit sich bringen, gibt es eine Vielzahl von Personen, die einen dabei begleiten. Einige von Anfang an, andere mittendrin, doch nur die Wenigsten über die gesamte Zeit. Diesen möchte ich hier für Ihre Unterstützung danken.

Allen voran Professor Michael Bron, meinem Betreuer und Chef der letzten vier Jahre. Ich danke ihm nicht nur dafür, dass er mich in seine Arbeitsgruppe aufgenommen und mir dieses Thema überlassen hat, sondern allem voran dafür, dass er mir die Freiheiten und Möglichkeiten gegeben hat, mich zu entwickeln und verwirklichen zu können.

Dazu gehört auch ein großer Dank an seine Arbeitsgruppe, der ich seit meiner Bachelorarbeit angehöre und mich herzlich aufgenommen hat. Insbesondere möchte ich mich hier auch bei Matthias Steimecke bedanken, dem ich nicht nur zahllose Ideen und Diskussionen verdanke, sondern auch grenzenlose Nachsicht demgegenüber, was meiner Interpretation einer Arbeitsumgebung entspricht. Stefan Rümmler, den ich wohl oder übel seit dem Studienbeginn kenne, danke ich ebenfalls für endlose Diskussionen und Ideen, als auch für seine "spezielle" Art, die selbst den Laboralltag unterhaltsam gemacht hat (und dennoch hat er nie den Fantakasten bekommen, den wir uns erspielt haben). Annett Quetschke danke ich für die REM- und TEM-Messungen, Eik Koslowski dafür, dass er meine Proben immer zur Elementaranalyse gebracht hat.

Meine Freunde Stefan und Martin standen mir während der gesamten Zeit immer mit Rat, Tat, Alkohol, Geld und einem Auto zur Seite - ohne euch hätte ich es nicht schaffen können.

Der größte Dank gilt dem wichtigsten Menschen in meinem Leben – meiner Frau. Als ich mit meiner Promotion begann, kannten wir uns noch gar nicht und jetzt kann ich mir ein Leben ohne dich nicht mehr vorstellen. Du hast mir in der schwersten Zeit meines Lebens Kraft gegeben. Ohne dich und unseren Hamster Knusperinchen, ohne unsere Familie, würde es diese Arbeit niemals geben.

„Wenn die Luft mal wieder zum Schneiden ist, dann musst du ein Messer mitnehmen.“

-Bernd Stromberg

Inhalt

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	1
1 Einleitung	3
2 Stand des Wissens	8
2.1 Kohlenstoffnanoröhrchen	8
2.1.1 Übersicht	8
2.1.2 Synthese und Herstellung.....	11
2.1.3 CNT-Wachstum	16
2.1.4 RAMAN-Charakterisierung von CNTs	20
2.2 Redox-Flow-Batterie	22
2.3 Elektrochemie	27
3 Zielstellung	31
4 Ergebnisse	33
4.1 Voruntersuchungen.....	33
4.2 CNT-Synthese mit Fe@SiO ₂	34
4.2.1 Darstellung des Katalysators	34
4.2.2 Chemische Gasphasenabscheidung der NCNT@SiO ₂	39
4.2.3 Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften.....	78
4.3 CNT-Synthese mit Fe@CC	82
4.3.1 Darstellung des Katalysators	82
4.3.2 Chemische Gasphasenabscheidung der NCNT@CC.....	88
4.3.3 Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften.....	94
5 Zusammenfassung und Ausblick	102
6 Experimenteller Teil	105
6.1 Geräte und Chemikalien	105
6.2 Messung des Volumenstroms des Acetonitrils.....	108
6.3 Synthese der CVD-Katalysatoren.....	109
6.3.1 Synthese des Fe@SiO ₂ -Systems	109
6.3.2 Synthese des Fe@CC-Systems	110
6.4 Synthese der NCNTs	111
6.5 Elektrochemische Messungen	113
7 Literatur	114

Inhaltsverzeichnis

Anhang	131
Lebenslauf	147
Selbständigkeitserklärung	148

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Symbol/ Abkürzung	Bedeutung
AN	Acetonitril
CE	Gegenelektrode (<i>counter electrode</i>)
CNT	Kohlenstoffnanoröhrchen (<i>carbon nanotube</i>)
CV	Zyklovoltammetrie (<i>cyclic voltammetry</i>)
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung (<i>chemical vapour deposition</i>)
DWCNT	Zweiwandiges Kohlenstoffnanoröhrchen (<i>double-walled carbon nanotube</i>)
E_1	Potential zu Zeitpunkt 1
E_2	Potential zu Zeitpunkt 2
E_A	Potential an Anode
E_K	Potential an Kathode
ES	Edelstahl
F	Faraday-Konstante
GP	Wachstumspotential (<i>growth potential</i>)
HB	Heizband
HWB	Halbwertsbreite
K	Kunststoff
MAS	Mikrowellenassistierte Synthese (<i>microwave assisted synthesis</i>)
MWCNT	Mehrwandige Kohlenstoffnanoröhrchen (<i>multi-walled carbon nanotube</i>)
NE	No-Effect-Potential
NP	Nukleationspotential (<i>nucleation potential</i>)
pNCNT	Primäre Kohlenstoffnanoröhrchen
RE	Referenzelektrode (<i>reference electrode</i>)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RHE	Reversible Wasserstoffelektrode (<i>reversible hydrogen electrode</i>)
sNCNT	Sekundäre Kohlenstoffnanoröhrchen
SE	Sekundärelektronen
SR	Potentialvorschubgeschwindigkeit (<i>scan rate</i>)

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

SWCNT	Einwandige Kohlenstoffnanoröhrchen (<i>single-walled carbon nanotube</i>)
T	Temperatur
T_{AN}	Temperatur Acetonitril
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
Th	Thermostat
U	Zellspannung
\dot{V}_{AN}	Volumenstrom des flüssigen Acetonitrils
\dot{V}_{Ar}	Volumenstrom Argon
VFRB	Vanadium Redox Akkumulator (<i>vanadium redox flow battery</i>)
WE	Arbeitselektrode (<i>working electrode</i>)
$\Delta_R G$	Freie Enthalpie
λ_{Laser}	Wellenlänge Laser
H	Wirkungsgrad

1 Einleitung

You have stolen my dreams and my childhood with your empty words. And yet I'm one of the lucky ones. People are suffering. People are dying. Entire ecosystems are collapsing. We are in the beginning of a mass extinction, and all you can talk about is money and fairy tales of eternal economic growth. How dare you! [1]

Nach über einem Jahr seit dem Beginn der von ihr initiierten Klimastreiks wandte sich Greta Thunberg während des UN-Klimagipfels 2019 in New York mit diesen Worten an die führende Köpfe dieser Welt. Dass sich unser Planet durch den Klimawandel drastisch verändert, lässt sich heutzutage nicht mehr von der Hand weisen. So gehören die ersten 16 Jahre des 21. Jahrhunderts zu den 17 Wärmsten seit 1881 [2]. Obwohl das Klima als komplexes Phänomen verschiedenen natürlichen Fluktuationen unterworfen ist, ist sich die Wissenschaft zu 97 % einig, dass der jetzige Klimawandel anthropogene Ursachen hat [3]. Die abweichenden 3 % sind fehlerhafte Studien oder können nicht reproduziert werden [4]. Aus einer aktuellen Studie geht hervor, dass zu dieser Fragestellung mittlerweile sogar Einigkeit herrscht [5].

Der Einfluss des Menschen auf die Umwelt zeigt sich besonders deutlich am CO₂ - Ausstoß. So hat sich der globale Ausstoß aus fossilen Energieträgern von 1900 bis 2010 auf über 10 Gigatonnen verzehnfacht (siehe Abbildung 1) [6]. Dies schlägt sich auch im CO₂-Gehalt in der Atmosphäre wieder, welcher allein in den letzten 14 Jahren um über 30 ppm gestiegen ist [7] (siehe Abbildung 2). Dieser Anstieg führt dazu, dass der CO₂-Gehalt heute höher ist als in den letzten 800.000 Jahren [8]. Diese Entwicklung ist in Abbildung 3 noch einmal sehr deutlich zu sehen [9]. Zwar sind Moleküle wie Methan oder Stickoxide effektivere Treibhausgase, allerdings ist CO₂ viel häufiger vorhanden. Dass CO₂ als Treibhausgas unser Klima nachhaltig beeinflussen kann ist dabei keine Neuigkeit. Bereits 1896 veröffentlichte Svante Arrhenius einen Artikel, in welchem er diesen Zusammenhang zwischen CO₂ als Treibhausgas und eine Erhöhung der Temperatur auf der Erde zieht [10]. Auch spätere Veröffentlichungen¹ haben sich mit dieser Thematik auseinandergesetzt und vor den Spätfolgen gewarnt [11].

¹ Siehe dazu den Beitrag „Greenhouse effect and sea level rise: a challenge for this generation“ aus dem Jahr 1984

Global Carbon Emissions from Fossil Fuels, 1900-2014

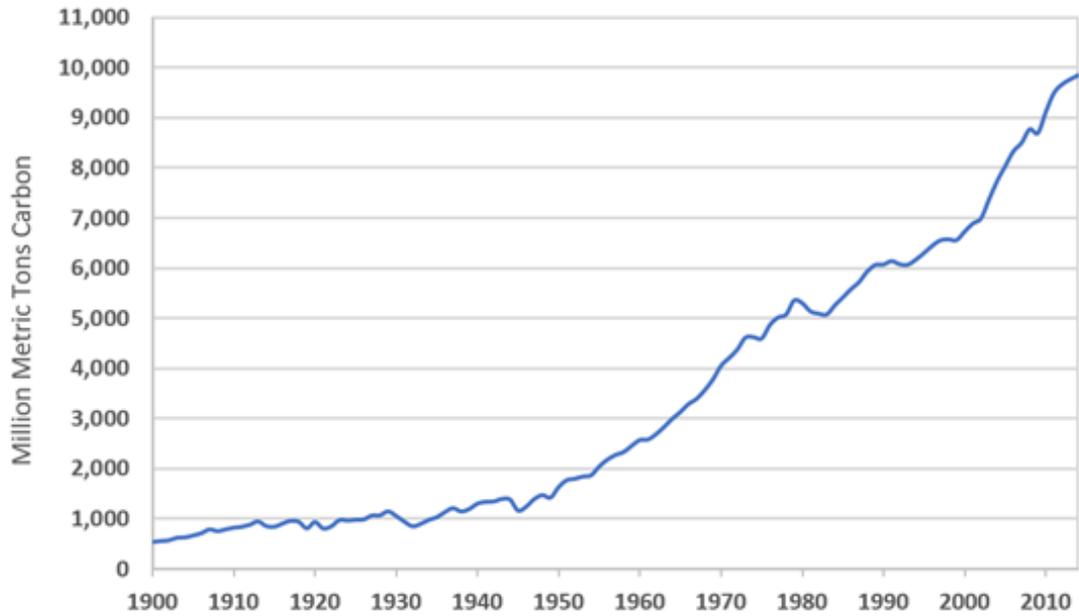
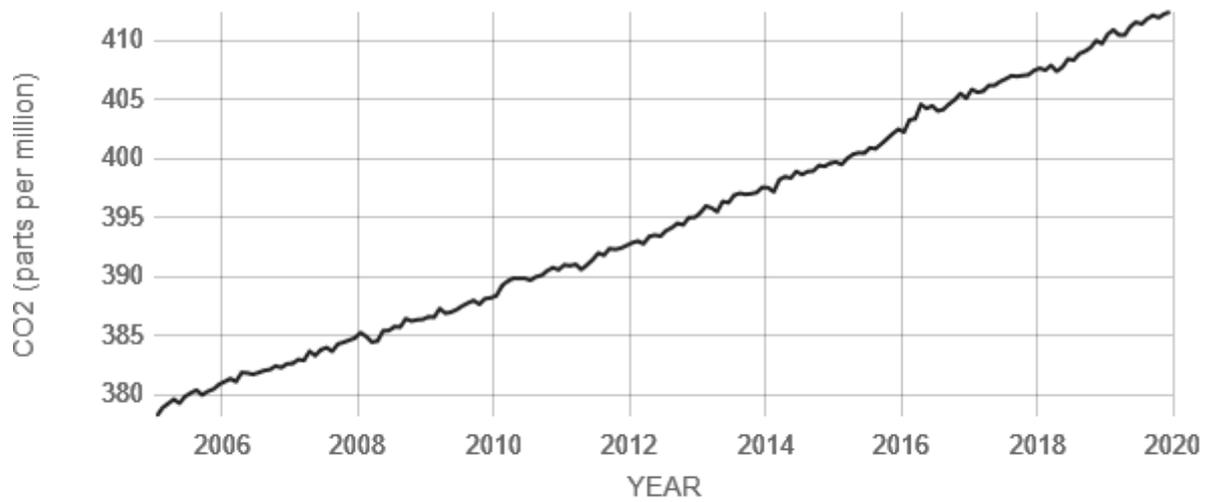


Abbildung 1: Globaler CO₂ - Ausstoß durch fossile Brennstoffe zwischen 1900 und 2014 [3].



Source: climate.nasa.gov

Abbildung 2: Anteil von CO₂ in ppm in unserer Atmosphäre von 2006 bis 2020 [7].

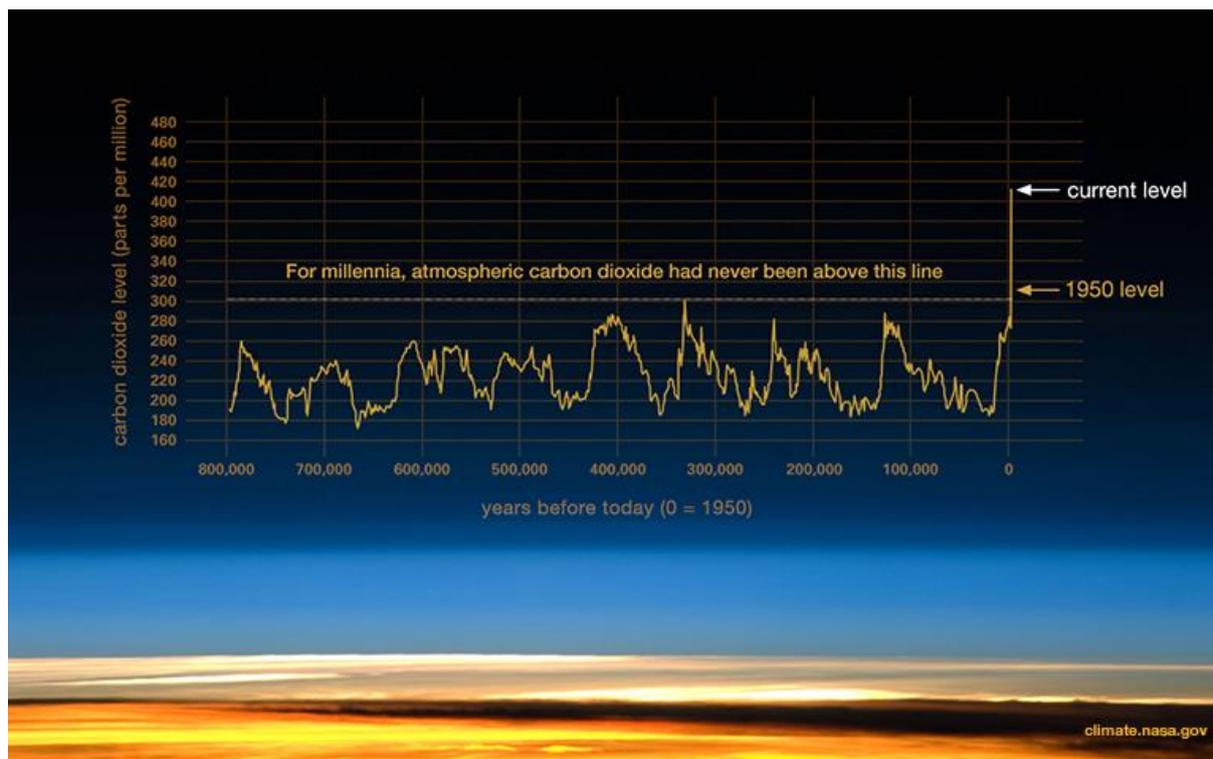


Abbildung 3: Globaler CO₂-Gehalt der Erde über die letzten 800.000 Jahre [9].

Die Folgen des Klimawandels sind vielfältig und oftmals nicht endgültig absehbar. Durch die Erwärmung der Erdoberfläche und der Ozeane kommt es zum Schmelzen von Polareis und Gletschern, was wiederum zu einer Erhöhung des Meeresspiegels führt. Auch eine Häufung extremer Wettererscheinungen wie Stürme, Orkane und Hitzewellen sind Folgen, welche jetzt schon beobachtet werden können [12]. Der Klimawandel führt dabei nicht nur zu einer extremen Veränderung der Ökosysteme der Erde, sondern auch zu zahlreichen Herausforderungen für den Menschen. Hitzewellen beanspruchen nicht nur die Gesundheit des Menschen und anderer Lebewesen, sondern führen auch zu Missernten und einer Verschiebung der Vegetationsperioden. Wärmere Ozeane sind eine Gefahr für die darin lebenden Organismen und Ökosysteme. Der erhöhte Meeresspiegel gefährdet küstennahe Bewohner und stellt die Infrastruktur vor enorme Probleme [13]. Dies alles macht den Klimawandel zur größten Herausforderung der modernen Zeit.

Um die Auswirkungen möglichst gering zu halten, müssen bereits heute Möglichkeiten gefunden und umgesetzt werden, den Ausstoß von Treibhausgasen weitgehend zu verhindern. Den größten Anteil dieser Gase hat in Deutschland mit 85 % die Energieproduktion [14], davon

entfallen allein 20 % auf den Verkehrssektor [15]. Aufgrund dieses hohen Anteils ist die Entwicklung und Implementierung von regenerativen Energien ein Forschungsschwerpunkt. Dabei geht es nicht nur um die Erzeugung von "grünem" Strom durch z.B. Solarzellen oder Windräder, sondern auch um die Energiespeicherung. So kann ein gut ausgebautes Netzwerk Fluktuationen in der Stromerzeugung kompensieren und eine stabile Stromversorgung für den Verbraucher ermöglichen. Bis 2030 rechnet man mit einem Anteil von regenerativen Energien von 50 % im Bereich der Stromerzeugung, dafür müssten sich allerdings die Kapazitäten von Stromspeichern auf 21 Gigawatt verdoppeln [16]. Für die Speicherung bieten sich verschiedene Technologien an. In Deutschland und Europa führend sind bisher Pumpspeicherwerke, welche allerdings nur über ein begrenztes Ausbaupotential verfügen [17]. Eine Alternative stellen Batterien und Akkumulatoren dar, welche heute bereits vielfach Anwendung finden. Lithium-Ionen-Akkus finden sich nicht nur in nahezu jedem Elektrogerät, sondern werden mittlerweile auch für die Elektromobilität genutzt [18].

Eine weitere Alternative bieten Redox-Flow-Batterien. Hier werden meist flüssige Elektrolyte als Träger chemischer Energie eingesetzt. Durch Redoxreaktionen zwischen den elektrochemisch aktiven Spezies, z.B. Vanadium in verschiedenen Oxidationsstufen, kann elektrische Energie als chemische gespeichert und im Bedarfsfall wieder freigesetzt werden. Diese Technologie ist nicht nur langlebiger als andere Batterien, durch die externe Speicherung des Elektrolyten können Kapazität und Leistung der Batterie unabhängig voneinander skaliert werden [19]. Aufgrund dieser Eigenschaften eignen diese sich für den Einsatz als Zwischenspeicher in der Stromversorgung oder für die industrielle oder private Energiespeicherung. Als Elektrodenmaterial eignen sich im besonderen Maße Materialien aus Kohlenstoff. So können Kohlenstoffgewebe [20], unterschiedlich modifizierte Kohlenstoffnanoröhrchen [21], oder die Kombination aus beiden [22] eingesetzt werden. Da auf gefährliche Materialien wie Lithium oder Blei verzichtet werden kann, wird die Sicherheit und Handhabbarkeit, im Vergleich zu anderen Batterietypen, deutlich erhöht. Auf Grund dieser vielfältigen Möglichkeiten ist die Redox-Flow-Batterie seit Jahren ein Objekt der Forschung und befindet sich in stetiger Entwicklung. Eine zentrale Frage hierbei ist es, ein für die aktiven Spezies elektrokatalytisch aktives Material zu finden, was sich effektiv und kostengünstig einsetzen lässt. Hier sind NCNTs und Kohlenstoffgewebe ein vielversprechender Ansatz, insbesondere in der Kombination als hierarchisch strukturierte Elektrode.

Dass Veränderungen in unserer Energieversorgung notwendig sind, dürfte allgemeiner Konsens sein. Unterschiedliche Ansichten bestehen darin, wie diese aussehen und wie schnell sie umgesetzt werden sollen. Elektrochemische Energiespeicher, von Brennstoffzellen, über die Lithium-Ionen-Batterie bis zur Redox-Flow-Batterie, können dabei helfen, stationäre und mobile Anwendungen unabhängig von fossilen Rohstoffen zu gestalten und regenerative Energienetze zu ermöglichen. Denn auch daran, dass der Wandel tatsächlich alternativlos ist, hat Greta Thunberg in New York erinnert:

We will not let you get away with this. Right here, right now is where we draw the line. The world is waking up. And change is coming, whether you like it or not.

2 Stand des Wissens

Nachfolgend sollen die wichtigsten Methoden und Techniken vorgestellt werden, die in dieser Arbeit genutzt werden. Der Schwerpunkt liegt dabei auf Kohlenstoffnanoröhrchen, sowie deren Synthese, und der Elektrochemie. Die Vanadium-Redox-Flow-Batterie (VRFB) wird ebenfalls besprochen, da diese den Rahmen für die hier vorliegende Arbeit bildet.

2.1 Kohlenstoffnanoröhrchen

2.1.1 Übersicht

Seit Kohlenstoffnanoröhrchen (*carbon nanotubes*, CNT) 1991 zum ersten Mal beschrieben wurden [23], sind sie aus der Forschung und Entwicklung nicht mehr wegzudenken. Das große Interesse liegt an den Eigenschaften, die die CNTs auszeichnen. So verfügen sie über hervorragende elektrische Leitfähigkeit und besitzen zudem eine hohe mechanische und chemische Stabilität [24], was sie interessant für Anwendungen in der Elektronik- und Materialforschung macht.

Im Allgemeinen kann man sich CNTs als aufgerollte Graphenschichten vorstellen, wobei man zwischen zwei Arten von CNTs unterscheidet: einwandige (*single walled carbon nanotubes*, SWCNTs) und mehrwandige CNTs (*multi walled carbon nanotubes*, MWCNTs). Dazu gibt es auch Sonderfälle, wie die zweiwandigen CNTs (*double walled carbon nanotubes*, DWCNTs), welche aus genau zwei Schichten bestehen. In Abbildung 4 wird dies grafisch veranschaulicht. Im Idealzustand bestehen CNTs ausschließlich aus sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff. Die Durchmesser von SWCNTs liegen typischerweise zwischen 0,6 und 3 nm, von MWCNTs zwischen 10 und 50 nm und darüber [25]. Der Rekord für den kleinsten Durchmesser liegt aktuell bei 0,43 nm (SWCNT) [26] und für das längste einzelne CNT bei 55 cm [27].

Theoretisch können die Graphenschichten auf unterschiedliche Weise aufgerollt werden, sodass sich drei Arten von CNTs unterscheiden lassen: Armchair, zigzag und chiral. Alle drei

verfügen dabei über die gleiche Zusammensetzung, lediglich die räumliche Anordnung der Bindungen ist unterschiedlich (siehe Abbildung 5).

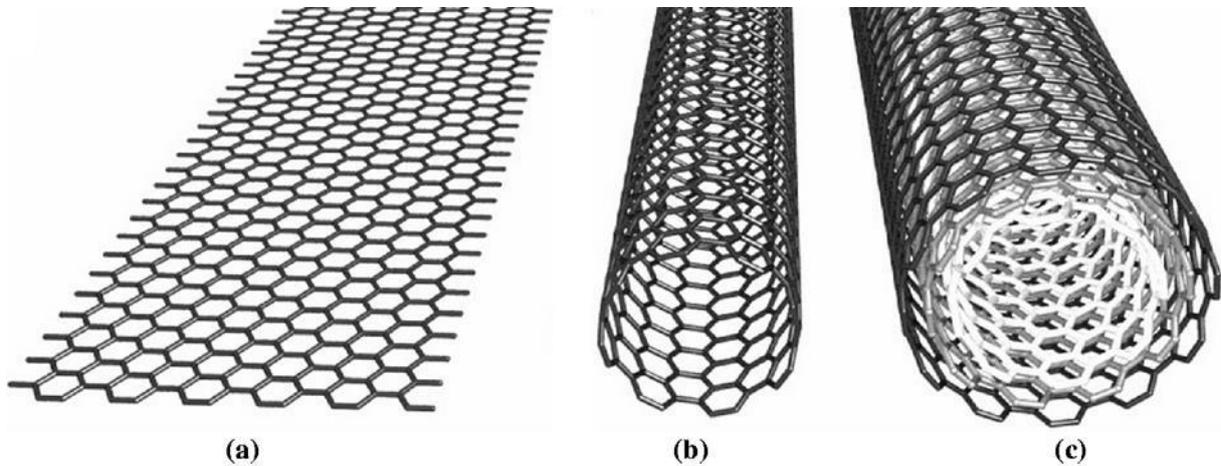


Abbildung 4: Darstellung verschiedener Typen von CNTs: a) Einzelne Graphenschicht, b) SWCNT, c) MWCNT. Nachdruck mit Genehmigung von [28].

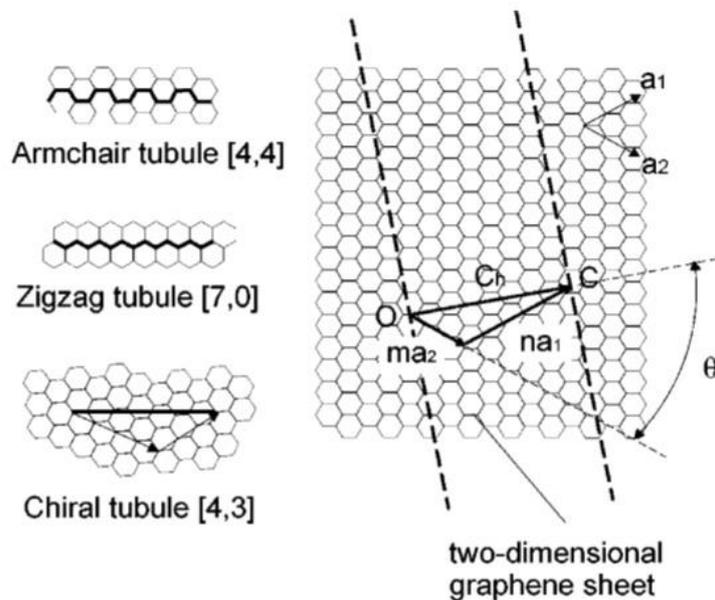


Abbildung 5: Klassifizierung und Beispiele der verschiedenen CNTs nach der Art der Aufrollung, dabei sind a_1 und a_2 die Vektoren und θ der chirale Winkel, welche den chiralen Vektor OC (oder $C_h = na_1 + ma_2$) bilden. Nachdruck mit Genehmigung von [29].

Für die Unterscheidung dieser drei Arten werden die zwei Vektoren (a_1, a_2) eingeführt. Alle CNTs, die der Gruppe $(n,0)$ angehören, besitzen die zigzag-Konformation. Sind m und n identisch, handelt es sich um die armchair-Konformation und wenn m und n unterschiedlich und verschieden von 0 sind, um eine chirale Konformation. Die zigzag- und armchair-Konformation stellen dabei die zwei Enantiomere der achiralen Konformation dar. Einen großen Einfluss hat die Konformation auf die elektrische Leitfähigkeit, so ist die armchair-Konformation metallisch, die anderen dagegen Halbleiter [30].

Neben ihren Eigenschaften bieten CNTs einen weiteren großen Vorteil: Sie lassen sich vielfältig modifizieren und an die jeweilige Anwendung anpassen. So können beispielsweise Fremdatome in das Kohlenstoffgerüst eingebracht werden (z.B. Stickstoff, Bor und Phosphor) [31]. Aber auch die Röhrenwand kann auf unterschiedlichste Art verändert werden. In Abbildung 6 sind einige Möglichkeiten aufgezeigt, wie sich unterschiedliche funktionelle Gruppen an diese anbringen lassen.

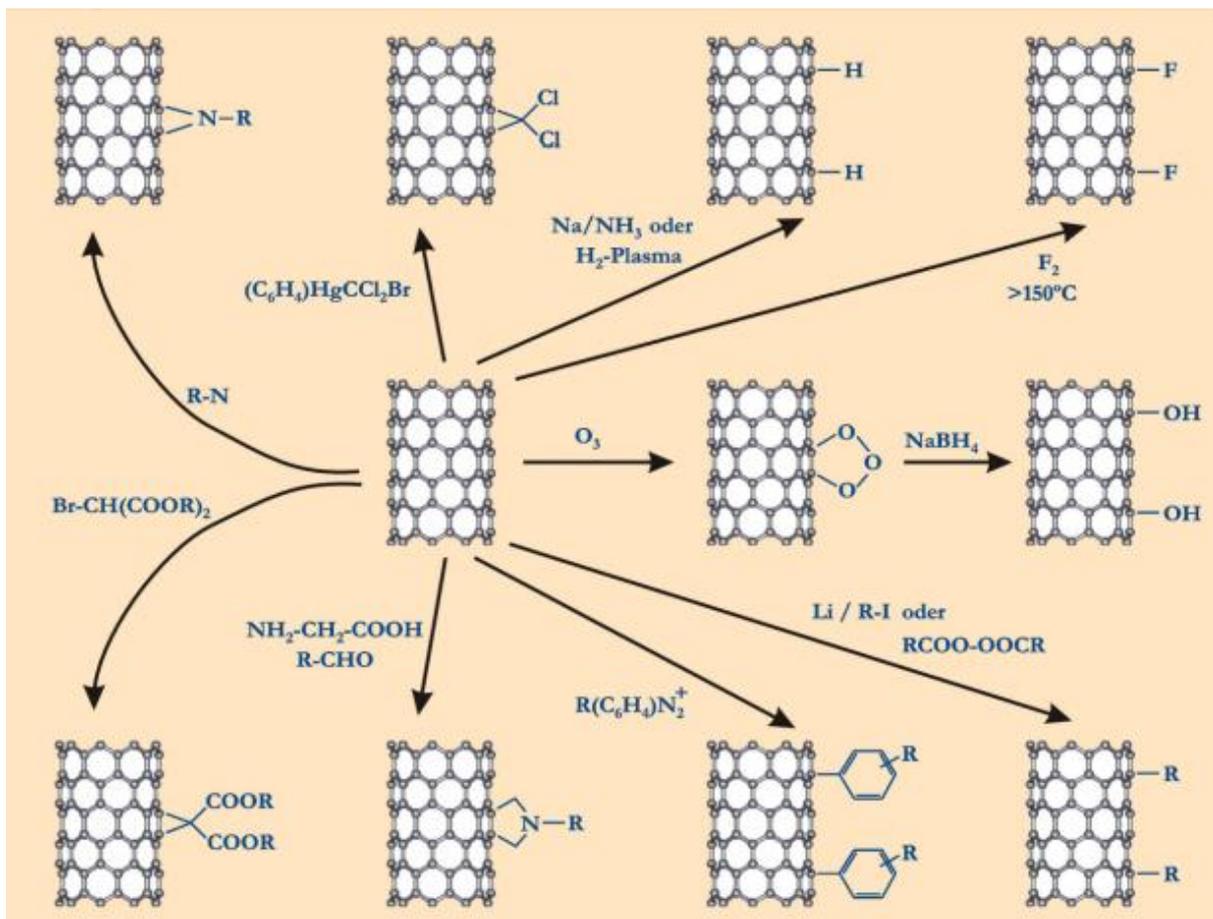


Abbildung 6: Möglichkeiten der Funktionalisierung der CNT-Röhrenwand. Nachdruck mit Genehmigung von [24].

Aufgrund ihrer Eigenschaften und vielseitigen Modifikationsmöglichkeiten kommen CNTs in unterschiedlichen Bereich zur Anwendung. In Brennstoffzellen werden sie als Substrat für Platin und so zur Herstellung von Elektroden genutzt [32], aber auch als Kohlenstoff-Polymer-Kompositelektroden [33] oder auf Kohlenstoffgeweben für die Anwendung in mikrobiellen Brennstoffzellen [34]. Stickstoffhaltige CNTs (*nitrogen doped carbon nanotubes*, NCNTs) finden ebenfalls Anwendung in Brennstoffzellen [35, 36].

Auch für weitere Techniken der elektrochemischen Energiespeicherung sind CNTs von Interesse. Aufgrund ihrer hohen Kapazitäten, Leistungsdichte und Lebensdauer eignen sie sich hervorragend für den Einsatz in Super- oder Ultrakondensatoren [37]. In Zink-Luft-Batterien werden NCNTs als Elektrokatalysatoren eingesetzt [38] und in Lithium-Ionen-Batterien dienen sie als Elektrodenmaterial [39]. Ebenfalls interessant sind CNTs für den Einsatz im medizinischen Bereich, z.B. für die Drug Delivery, als Biosensoren [40, 41] oder für die Wasserreinigung [42]. Im industriellen Bereich dienen sie als Substratmaterial für Katalysatoren der selektiven Hydrierung [43] oder werden für die Verstärkung von Werkstoffen eingesetzt [44]. CNTs bieten eine Vielzahl von Einsatzmöglichkeiten, sodass sie bis heute intensiv erforscht werden. Dies wird durch den Umstand erleichtert, dass diese sich unkompliziert herstellen lassen.

2.1.2 Synthese und Herstellung [45 - 47]

Für die Synthese von CNTs stehen prinzipiell drei Möglichkeiten zur Wahl: Lichtbogenprozess, Laser Ablation und die chemische Gasphasenabscheidung (*chemical vapour deposition*, CVD). Zum ersten Mal wurden CNTs 1991 per Lichtbogenprozess dargestellt [23], 1993 dann per CVD [48] und 1995 durch Laser Ablation [49]. Alle drei Techniken verfügen über Vor- und Nachteile (so lassen sich z.B. mit Laser Ablation nur SWCNTs herstellen), die CVD hat sich dabei jedoch als bevorzugte Methode zur CNT-Synthese etabliert. Dafür gibt es mehrere Gründe: Der technische Aufbau ist variabel und einfach zu realisieren, die Synthese ist einfach zu handhaben, es können hohe Reinheiten und Ausbeuten erzielt werden, sowie SWCNTs und MWCNTs hergestellt werden. Auch eignet sich diese Methode für die Synthese im industriellen Maßstab.

Zentraler Bestandteil des Aufbaus für die CVD ist ein Hochtemperaturofen, welcher üblicherweise mit einer Widerstandsheizung betrieben wird und in welchem der für das CNT-Wachstum benötigte Katalysator vorgelegt wird. Für den Aufbau gibt es zwei Möglichkeiten: horizontal und vertikal, wobei der horizontale Aufbau per Katalysatorfest- oder Fließbett realisiert werden kann. Wichtig für die Synthese ist die Temperatur, welche sich meist im Bereich zwischen 600 °C und 1200 °C bewegt. Durch diese hohen Temperaturen werden die eingesetzten Vorläuferverbindungen am Katalysator zersetzt, was die Bildung von CNTs ermöglicht. Die CVD-Synthese kann weiterhin mit verschiedenen Techniken kombiniert werden, wodurch z.B. geringere Synthesetemperaturen möglich werden. Dazu zählen die Plasmaunterstützung [50] oder auch die Arbeit mit Unterdruck [51]. Neben CNTs lassen sich mit der CVD eine Vielzahl weiterer Materialien herstellen, z.B. synthetische Diamanten [52] und Graphen [53].

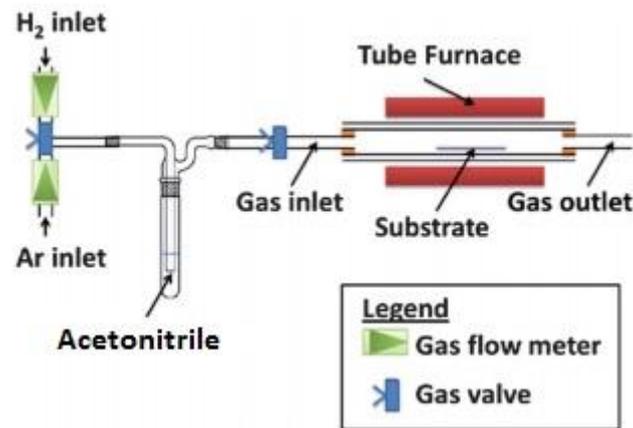


Abbildung 7: Schematischer Aufbau eines CVD-Reaktors für die CNT-Synthese. Das Acetonitril als Vorläuferverbindung liegt in flüssiger Form in einem beheizbaren Sättiger vor und wird mit dem Gasstrom in den Ofen eingebracht. Nachdruck mit Genehmigung von [46].

In der hier vorliegenden Arbeit wird ein horizontaler Festbettreaktor verwendet, der schematisch in Abbildung 7 dargestellt ist [54]. Im Wesentlichen besteht dieser aus drei Elementen: dem Hochtemperaturofen, dem Quarzglasrohr, in welchem die Reaktion stattfindet und der Gaszufuhr. Hier wird Acetonitril als flüssige Quelle für Kohlenstoff und Stickstoff gewählt, sodass zusätzlich ein Sättiger notwendig ist. In diesem wird die Flüssigkeit vorgelegt

und die Gase durch diesen geleitet. Dabei nehmen sie Acetonitril auf und leiten dieses in das Quarzglasrohr weiter, wo es für die Reaktion genutzt wird.

Vorläuferverbindungen

Die Vorläuferverbindungen (*precursor*) spielen eine wichtige Rolle für die Synthese von CNTs. Diese werden bei hohen Temperaturen am Katalysator zersetzt und liefern so den Kohlenstoff (und eventuell andere Elemente wie Stickstoff oder Sauerstoff) für das CNT-Wachstum. Da sehr viele unterschiedliche Verbindungen als Vorläufer für die Synthese genutzt werden können, besteht hier eine große Flexibilität in der Anwendung.

Häufig genutzt werden aliphatische (z.B. Methan [55], Ethan [56], Acetylen [57] und Hexan [58]) und aromatische Kohlenwasserstoffe (z.B. Benzol [59], Xylol [60] und Toluol [61]), aber auch erdölbasierte Chemikalien wie Erdgas [62], LPG [63], Bitumen [64], Kerosin [65] oder C₆₀ [66]. Auch Polymere wie Polyacrylnitril [67] oder natürliche Ressourcen, z.B. Rizinus- oder Sonnenblumenöl [68] und Kohlenhydrate [69], können für die Synthese verwendet werden.

Neben klassischen Vorläuferverbindungen, die nur das Material für die CNTs liefern, sind organometallische Verbindungen immer wichtiger geworden, da diese bei der thermischen Zersetzung zusätzlich auch den Katalysator für die Synthese bereitstellen. Dazu zählen insbesondere die Metallocene [70] und Phthalocyanine [71]. Für die Herstellung von CNTs, die neben Kohlenstoff weitere Elemente enthalten sollen, werden Vorläuferverbindungen mit entsprechenden Fremdatomen verwendet, so z.B. Acetonitril für stickstoffhaltige [72] und Dimethylsulfid für schwefelhaltige CNTs [73]. Interessant für die ressourcenschonende Synthese ist die Verwendung von Kohlenstoffmonoxid [74] und Kunststoffabfall [75] als Vorläuferverbindungen.

Die Wahl der Vorläuferverbindung kann somit aus einem breiten Angebot getroffen werden, muss dabei aber an die gewünschte Synthese angepasst werden. So kann die Vorläuferverbindung darüber entscheiden, ob eher lineare oder gekrümmte CNTs, SWCNTs oder MWCNTs [76], erhalten werden. Auch kann die bevorzugte Bildung chiraler CNTs so forciert werden [77].

Katalysatoren

Alle Katalysatoren, die für die Synthese von CNTs eingesetzt werden, müssen prinzipiell vier Funktionen erfüllen:

- 1) Katalyse der Dissoziation der Vorläuferverbindung,
- 2) Diffusion der Intermediate und deren chemische Reaktion ermöglichen,
- 3) Nanoskaliges Templat für die Nukleation und das Wachstum der CNTs bereitstellen,
- 4) Reaktiven Rand am CNT erhalten [78].

Während Punkt 1 und 2 ebenso für die heterogene Katalyse wichtig sind, sind Punkt 3 und 4 spezifisch für die CVD. Bei Punkt 4 ist hier die Stelle gemeint, an der das CNT wächst, z.B. der obere Rand. Dieser muss während des Wachstumsprozesses für den weiteren Einbau von Templat aktiv bleiben, da es sonst zu einer Terminierung der Reaktion kommt.

Wie bei den Vorläuferverbindungen kommt auch für die Katalysatoren eine Vielzahl von Materialien zum Einsatz. Die Aktivkomponente sind dabei Metallnanopartikel, die meist eine Größe von 3-5 nm haben, aber auch größer sein können. Häufig genutzt werden Fe, Co und Ni, da sie eine hohe Löslichkeit für Kohlenstoff bei hohen Temperaturen, sowie eine hohe Diffusionsgeschwindigkeit des Kohlenstoffs im Metall, besitzen. Daneben finden eine Vielzahl weiterer Übergangs- und Edelmetalle Anwendung (z.B. Pd [79], Au [80] und Mo [81]), aber auch Elemente aus der Kohlenstoffgruppe (z.B. Diamant [82] und Sn [83]) und Lanthanide [84]. Zusätzlich können verschiedene Metalle kombiniert werden und als bimetallische Katalysatoren eingesetzt werden, welche oft eine höhere Aktivität als die einzelnen Metalle zeigen [85].

Für die Synthese werden die Nanopartikel auf einem Substrat geträgert. Hierfür bieten sich Oxide an, da diese bei hohen Temperaturen stabil und, unter den vorherrschenden Bedingungen bei der Synthese, chemisch inert sind, so z.B. Al_2O_3 , SiO_2 und MgO . Die Kombination aus Fe als Aktivkomponente und SiO_2 als Träger hat sich dabei als vielversprechend für die Synthese von MWCNTs erwiesen [86]. Bei der Verwendung von Nanopartikeln muss jedoch beachtet werden, dass diese bei höheren Temperaturen sintern und dadurch an Aktivität verlieren. Dies kann z.B. durch den Einsatz von Metalllegierungen unterbunden werden [87]. Werden Organometallocene verwendet, ist kein Träger notwendig, da die Nanopartikel durch die thermische Zersetzung *in situ* gebildet werden [88].

Insbesondere für den Festbettreaktor muss beachtet werden, dass sich der Katalysator in der festen Phase befindet. Dadurch ist das Wachstum der CNTs durch den heterogenen Kontakt zwischen dem festen Katalysatorpartikel und der gasförmigen Vorläuferverbindung limitiert [89]. Durch das Wachstum von CNTs kommt es zu sterischer Hinderung und es wird zusätzlich die Diffusion von Kohlenstoff an die Katalysatorpartikel erschwert. Dadurch wird die Effektivität des Katalysators verringert [90].

Wie bei den Vorläuferverbindungen gibt es auch für die Wahl des Katalysators ein großes Angebot. Insbesondere diese beiden Komponenten müssen aufeinander und die Synthese abgestimmt werden, da diese sich so maßgeblich beeinflussen lässt, was z.B. die bevorzugte Synthese von SWCNTs oder MWCNTs ermöglicht.

Substrate

Das Substrat dient während der Synthese als Träger, auf dem die Synthese der CNTs stattfinden soll. Wichtig ist daher, dass es bei den gewählten Bedingungen stabil und chemisch inert ist. So kann prinzipiell jedes Material genutzt werden, sogar das Quarzglasrohr an sich [91]. Häufig genutzt werden verschiedene Oxide, wie SiO_2 oder Al_2O_3 , aber auch Kohlenstoffmaterialien wie Holzkohle [92], Graphen [93] und Kohlenstoffgewebe [94, 95]. Bei Letzteren dient das Substrat nicht nur der Synthese, sondern auch der späteren Anwendung, sodass z.B. Kompositelektroden für unterschiedliche Anwendungen hergestellt werden können [96 - 98]. Diese können zusätzlich optimiert werden. So fördert der Einbau von Stickstoff in das Kohlenstoffsubstrat eine gleichmäßigere Verteilung von Ionomeren, was für die Anwendung in Brennstoffzellen sehr interessant ist [99].

Zwar wird das Substrat als inert betrachtet, jedoch müssen Wechselwirkungen zwischen diesem und den Metallpartikeln berücksichtigt werden. So kommt es bei höheren Temperaturen zu einer Vergrößerung der Partikel, da entweder einzelne Atome von kleineren zu größeren Partikeln wandern (Ostwald-Reifung), oder durch Migration ganzer Partikel (Smoluchowski-Reifung) [78]. Die Ostwald-Reifung herrscht bei höheren Temperaturen ($> 700\text{ °C}$) und Synthesedauern von über 1 h vor, während bei niedrigeren Temperaturen und kürzeren Synthesedauern eher die Vergrößerung durch Partikelmigration auftritt [100]. Bei sehr kleinen Nanopartikeln muss weiterhin beachtet werden, dass sich der Schmelzpunkt der Partikel durch

das Substrat verändern kann [101]. Dieser Effekt ist besonders stark, wenn Kohlenstoff als Substrat verwendet wird.

Die CVD ermöglicht eine große Bandbreite unterschiedlicher Vorläuferverbindungen, Katalysatoren und Substrate, die eingesetzt werden können. Dabei müssen diese als gesamtes System betrachtet werden, um die unterschiedlichen Einflüsse der jeweiligen Komponenten berücksichtigen zu können. So lässt sich die Synthese beeinflussen und es können bestimmte Eigenschaften der CNTs bevorzugt hergestellt werden.

2.1.3 CNT-Wachstum

Zwar sind die genauen Details des CNT-Wachstums nach wie vor nicht vollkommen geklärt, so haben sich dennoch zwei Mechanismen etabliert: Tip-Growth und Base-Growth. Bei ersterem bestehen schwache Wechselwirkungen zwischen dem Katalysatorpartikel und dem Substrat und die CNTs wachsen mit den Partikeln an der Spitze nach oben. Bei letzterem herrschen starke Wechselwirkungen, sodass die CNTs aus den Partikeln nach oben wachsen (siehe Abbildung 8) [102].

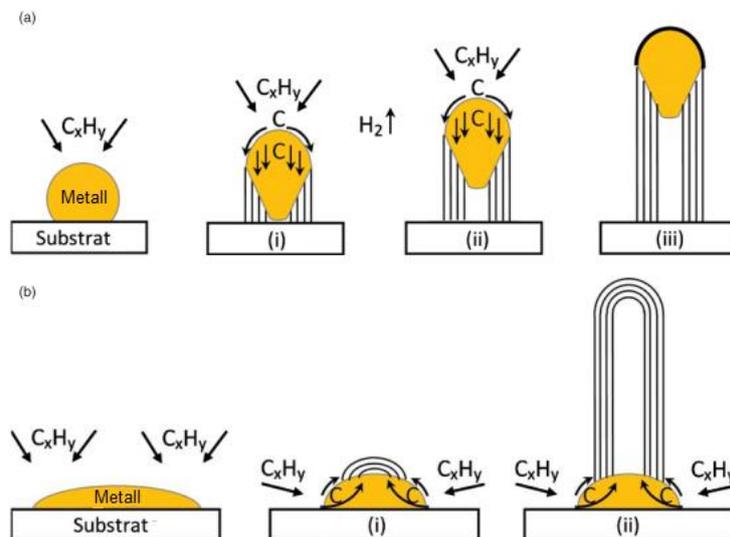


Abbildung 8: Schematische Darstellung des CNT-Wachstums: a) Tip-Growth-Modell, b) Base-Growth-Modell. Entscheidend für den Mechanismus ist die Bindung, die der Metallpartikel mit dem Substrat eingeht. Ist diese geringer, wird Tip-Growth bevorzugt, ist diese stärker, Base-Growth. Nachdruck mit Genehmigung von [103].

Unabhängig vom Mechanismus wachsen die CNTs während der Synthese durch den Gas-Flüssig-Fest-Mechanismus: Die gasförmige Vorläuferverbindung stellt den Kohlenstoff (und gegebenenfalls andere Elemente) zur Verfügung, diese werden von der Metalloberfläche adsorbiert und bilden dort Kohlenstoffatome. Diese lösen sich dort im metallischen Nanopartikel und formen dort metastabile flüssige Carbide, welche durch den Partikel diffundieren. Ist der Partikel gesättigt, tritt fester Kohlenstoff aus diesem aus und es bilden sich CNTs [25, 104] (siehe Abbildung 9).

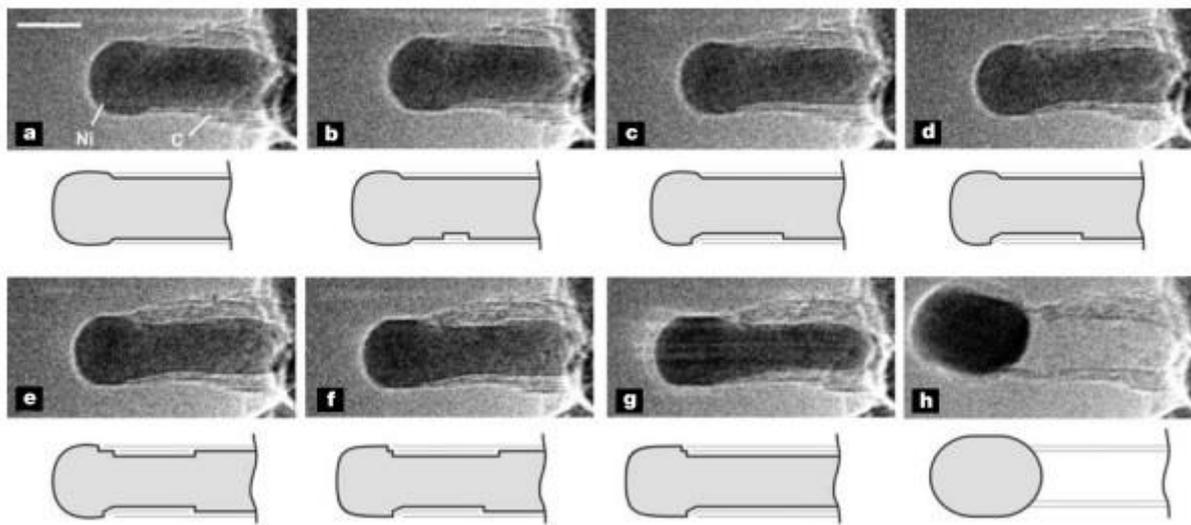


Abbildung 9: Aufnahmen eines Kohlenstoffnanoröhrchens während der Wachstumsphase. Hier ist zu erkennen, wie sich anfangs wenige Kohlenstoffschichten an der Seite des Metallpartikels ausbilden, während dieser noch mit dem Substrat verbunden ist (a). Durch die weitere Ausbildung von Kohlenstoffschichten bilden sich die Wände des CNTs und der Metallpartikel entfernt sich vom Substrat (b-g). Mit der vollständigen Ausbildung des CNTs verliert der Metallpartikel den Kontakt mit dem Substrat und bildet den Kopf des sich ausbildenden CNTs. Nachdruck mit Genehmigung von [105].

Für das Wachstum können kinetische Modelle genutzt werden, um dies zu beschreiben. So wird folgender Ablauf vorgeschlagen:

- 1) Am Anfang ist die Wachstumsrate der CNTs = 0,
- 2) Mit dem zunehmenden Eindiffundieren von Kohlenstoff in den Katalysatorpartikel (Zementierung) steigt diese an, bis sie ein Maximum erreicht,

- 3) Durch Deaktivierung der Partikel oder sterische Hinderung der CNTs nimmt die Wachstumsrate ab, bis sie wieder auf 0 sinkt [106 - 108].

Die Zementierung (Schritt 2) stellt bei diesem Prozess den geschwindigkeitslimitierenden Schritt dar [109]. Je langsamer diese stattfindet, desto geringer steigt die Wachstumsrate, da der Katalysatorpartikel erst mit Kohlenstoff gesättigt werden muss, bis es zum CNT-Wachstum kommt. Durch die Menge an Vorläuferverbindung (*feed*), und damit an verfügbarem Kohlenstoff, kann dieser Schritt beschleunigt werden, sodass die maximale Wachstumsgeschwindigkeit schneller erreicht werden kann. Allerdings kann dieser nicht beliebig gesteigert werden, da es sonst zu einer Vergiftung kleiner Partikel kommt. Diese bilden aufgrund der hohen Verfügbarkeit des Kohlenstoffs eine Kohlenstoffhülle aus und sind dadurch für das CNT-Wachstum nicht mehr verfügbar [110]. Ein zu niedriger *feed* bewirkt hingegen, dass größere Partikel zu wenig Kohlenstoff erhalten, um CNTs bilden zu können. Dies hat Auswirkungen auf die Durchmesser der CNTs (je nachdem, ob kleine oder große Partikel vom CNT-Wachstum ausgeschlossen werden) und die Ausbeute der Synthese [111].

Idealerweise wachsen die CNTs gerade vom Substrat nach oben. Durch Defekte in der Kohlenstoffstruktur kommt es jedoch zu Abweichungen von diesem Verhalten und die CNTs wachsen spiralförmig vom Boden zur Spitze [112]. Dies wird durch Metallpartikel an der Spitze der CNTs [113] und den Einbau von Stickstoff in das Kohlenstoffgitter verstärkt [114]. Dies rührt von der geometrischen Struktur der C-N-Bindungen [115]. Der Einbau von Stickstoff in das Gerüst führt weiterhin zur Ausbildung einer Bambusstruktur [116] und fördert die Ausbildung von 5- und 7-Ringen (statt 6-Ringen) [117]. Die Bambusstruktur rührt von den verschiedenen thermodynamischen Stabilitäten der Metallcarbide, die sich während der Synthese ausbilden. Je stabiler diese sind, desto eher bildet sich eine Graphitschicht um den Metallpartikel, was zu einem pulsierenden Wachstum und letztendlich zur Bambusstruktur führt [118]. Der Wachstumsmechanismus ist in Abbildung 10 dargestellt. Dabei vereinen sich die Schichten der Wände mit denen der einzelnen Abteile, wodurch die Dicke der Wände steigt [119].

Die Bedingungen und der Katalysator spielen eine sehr wichtige Rolle für die Synthese von CNTs. Kinetische Modelle legen nahe, dass, bei konstantem *feed*, die Zahl der durch die Zersetzung des Vorläufers gebildeten Kohlenstoffatome mit zunehmender Temperatur steigt [120].

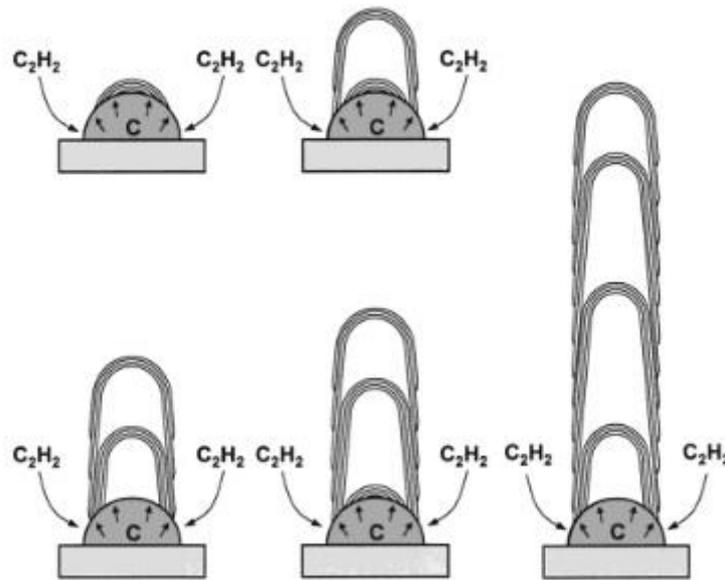


Abbildung 10: Möglicher Wachstumsmechanismus für CNTs mit Bambusstruktur. Hier wird das Base-Growth-Modell als Grundlage genommen. Durch die Ausbildung von Graphitschichten um den Metallpartikel kommt es zu einem pulsierendem Wachstum, was zur Bambusstruktur führt. Nachdruck mit Genehmigung von [119].

Dies hat zur Folge, dass die Wachstumsrate und die Länge der CNTs ebenfalls mit zunehmender Temperatur steigen [121]. Die Größe der Katalysatorpartikel ist wichtig dafür, ob eher SWCNTs oder MWCNTs gebildet werden. So führen sehr kleine Partikel (wenige Atome) zu SWCNTs mit sehr kleinen Durchmessern. Steigt die Partikelgröße, werden SWCNTs mit größeren Durchmessern gebildet und schließlich MWCNTs. Noch größere Partikeldurchmesser führen zu MWCNTs mit einer größeren Anzahl von Schichten [122]. Als Faustregel haben sich folgende Größen etabliert: Bei Partikeldurchmessern von 1-5 nm bilden sich bevorzugt SWCNTs, bei 20-50 nm MWCNTs und bei größeren Partikel sogenannte Nano-Onions, welche den Partikel komplett mit Kohlenstoff umschließen [25]. Auch die Wachstumsrate steigt mit zunehmendem Partikeldurchmesser, bis eine kritische Größe erreicht ist. Kleinere Partikel verfügen zwar über eine größere Oberfläche, was die Wachstumsrate erhöht. Da so mehr Oberfläche für die Ausbildung von CNTs zur Verfügung steht, wird auch mehr Kohlenstoff benötigt, um die Sättigungskonzentration zu erreichen. Dies führt, im Vergleich zu einem Partikel mit einer geringeren Oberfläche, zu einer Verminderung der Kohlenstoffdiffusion im

Partikel. Diese beiden antagonistischen Effekte balancieren sich aus, sodass eine Partikelgröße gefunden werden muss, die die Synthese von CNTs bestmöglich katalysiert [123].

Bei dem Wachstum von CNTs spielt eine Vielzahl von Faktoren zusammen, von denen viele noch nicht abschließend verstanden sind. Daher ist es notwendig, diese Faktoren zu variieren, um ihren Einfluss feststellen zu können. Dazu gehören neben der Wahl des Katalysatormaterials auch dessen Größe und Substrat, sowie die Vorläuferverbindung als auch die Bedingungen während der Synthese. Passt man diese Parameter aufeinander ab, können gezielt bestimmte Eigenschaften der CNTs bevorzugt und die Synthese damit gesteuert werden.

2.1.4 RAMAN-Charakterisierung von CNTs [124, 125]

Die Modifikationen des Kohlenstoffs, wie Graphen oder CNTs, verfügen über ein Netzwerk an sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff. Dieses besitzt eine hohe Symmetrie und ist daher sensitiv für Defekte, die diese stören, welche sich mit spektroskopischen Methoden charakterisieren lassen. Eine sehr wichtige Methode, die hierfür genutzt wird, ist die RAMAN-Spektroskopie, die für die strukturelle Untersuchung unterschiedlicher Materialien, wie z.B. CNTs [126, 127], Graphen [128] und amorphem Kohlenstoff [129] eingesetzt wird. Auch zur Untersuchung von funktionellen Gruppen an CNTs ist diese Methode geeignet [130].

Bei der RAMAN-Spektroskopie wird eine Probe mit monochromatischem Licht (z.B. durch einen Laser) bestrahlt. Dort wechselwirkt es mit der Materie, indem Energie vom Licht auf diese übertragen wird und *vice versa*. Dies führt zu einer Verschiebung der Wellenlänge des gestreuten Lichts verglichen mit der Wellenlänge des eingestrahnten Lichts (RAMAN-Verschiebung).

Im RAMAN-Spektrum von MWCNTs lassen sich verschiedene Banden identifizieren, die Aussagen über das untersuchte Material zulassen. Die zwei wichtigsten sind die G-Bande bei ca. 1580 cm^{-1} und die D-Bande bei ca. 1350 cm^{-1} . Neben diesen Banden erster Ordnung existieren noch weitere Banden zweiter Ordnung, z.B. die G' -Bande. Die G-Bande resultiert aus der Streckbewegungen der C-C-Bindungen der graphitischen Struktur des Materials, die D-Bande (auch als Defektbande bezeichnet) aus den Defekten in dieser graphitischen Struktur [131].

Aus dem Intensitätsverhältnis dieser beiden Banden (I_D/I_G) lässt sich somit eine Aussage über die strukturelle Ordnung treffen. Je höher dieses Verhältnis ist, desto ausgeprägter sind die Defektstruktur und damit die D-Bande, wohingegen ein niedrigeres Verhältnis für graphitischere Strukturen spricht. Ein direkter Zusammenhang zwischen der D-Bande und den Defekten im Material ist allerdings nicht herzustellen, da es eine Vielzahl von verschiedenen Defektstrukturen gibt, die auftreten können (z.B. amorpher Kohlenstoff auf der Oberfläche oder Fremdatome im Kohlenstoffgerüst).

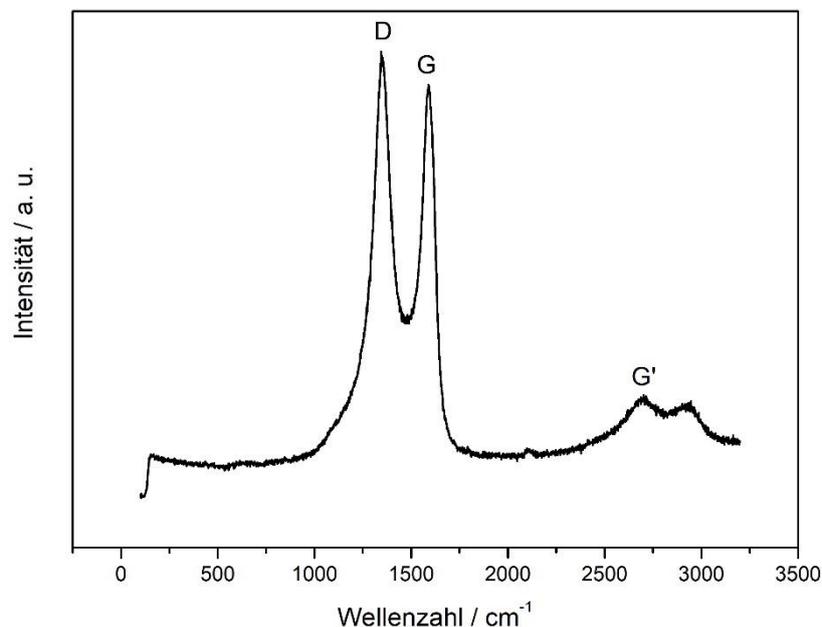


Abbildung 11: RAMAN-Spektrum von stickstoffdotierten MWCNTs. Zu sehen sind die D-Bande bei ca. 1350 cm^{-1} und die G-Bande bei ca. 1600 cm^{-1} sowie die G'-Bande bei ca. 2700 cm^{-1} . $\lambda_{\text{Laser}} = 532\text{ nm}$.

In Abbildung 11 ist ein RAMAN-Spektrum einer Probe von stickstoffdotierten MWCNTs gezeigt. Deutlich zu erkennen sind die D- und die G-Bande, welche sich im Bereich von 1300 und 1600 cm^{-1} befinden. Bei höheren Wellenzahlen ist zudem noch die G'-Bande sichtbar. Gut ersichtlich ist hier, dass die D-Bande größer ist als die G-Bande. Dies resultiert u.a. aus dem Einbau von Stickstoff in das Kohlenstoffgerüst, welcher Defekte in der sp^2 -Struktur erzeugt. Aus der D-Bande lassen sich jedoch keine Aussagen darüber treffen, welche Defekte im

untersuchten Material vorliegen. Auch ist eine Unterscheidung der verschiedenen Defektstrukturen, z.B. Heteroatome, funktionelle Gruppen, amorpher Kohlenstoff an der Oberfläche oder Heptagon-Pentagon-Paare im Kohlenstoffgerüst, nicht möglich. Da die Position der Banden abhängig von der Wellenlänge des eingesetzten Lasers ist, können diese variiert werden (*Multiwavelength Raman Spectroscopy*). Hiermit lassen sich genauere Aussagen über die Beschaffenheit des Materials treffen, als es mit nur einer Wellenlänge möglich wäre [132, 133].

2.2 Redox-Flow-Batterie [134, 135]

Für die Umstellung auf erneuerbare Energien spielen Energiespeicher eine zentrale Rolle, da Sonnen- und Windenergie wetterabhängig sind und es somit zu Schwankungen bei der Energieumwandlung kommt. Hier sind Redox-Flow-Batterien (*redox flow battery*, RFB) eine vielversprechende Technologie, da sie flexibel sind und über lange Laufzeiten verfügen und so als Zwischenspeicher fungieren können [136].

Die Anfänge der RFB liegen in den 1930er Jahren, als die Idee entwickelt wurde, Energie mittels Vanadiumverbindungen zu speichern [137]. Zwei Jahrzehnte später wurde an der Technischen Universität Braunschweig die Möglichkeit der Energiespeicherung in Redoxpaaren untersucht und damit die Grundlage für RFB gelegt [138]. Die Vanadium-Vanadium-Paarung wurde 1978 patentiert [139], konnte technisch allerdings nicht realisiert werden. Dies geschah erstmals in den 1980er Jahren an der University of New South Wales in Australien [140], wodurch gleichzeitig die Kommerzialisierung dieser Technologie einsetzte. Die RFB wird heute schon als Energiespeicher für Windfarmen genutzt (5-10 MWh) [141], oder als Kraftwerk (100 kWh mit 18 kWh Stacks) [134]. Auch kleinere Systeme sind möglich (150 W, Elektrolytvolumen 6 L) [142].

Die RFB ist prinzipiell wie eine konventionelle Batterie aufgebaut, allerdings sind die Aktivmaterialien (Elektrolyt) getrennt von dem Bereich, in dem die Energieumwandlung stattfindet. Der Aufbau ist in Abbildung 12 dargestellt.

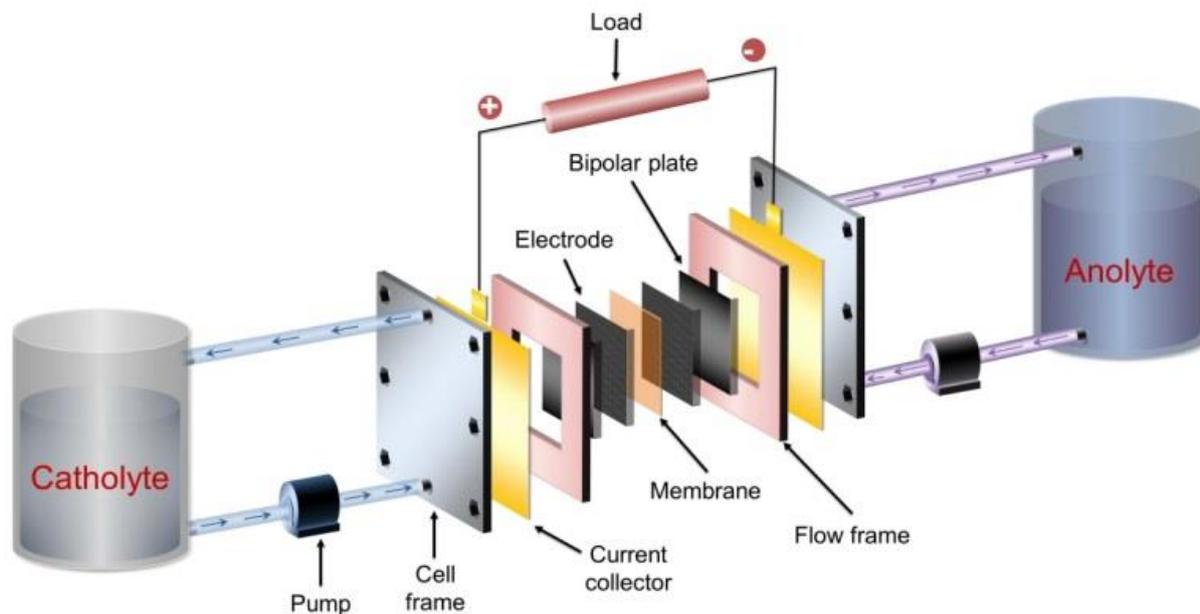


Abbildung 12: Schematischer Aufbau eines Redox-Akkumulators. Der Elektrolyt wird in separaten Tanks gelagert und über Pumpen in die Zelle geführt, wo die Energieumwandlung stattfindet. Diese Zelle besteht analog zu einer Brennstoffzelle aus zwei Elektroden, die durch eine Membran getrennt sind. Nachdruck mit Genehmigung von [143]

Die RFB lassen sich nach unterschiedlichen Kriterien einteilen: Nach der aktiven Spezies, dem Lösungsmittel (wässrig oder nichtwässrig) und dem Aktivmaterial (fest, flüssig oder gasförmig). Üblicherweise nutzt eine RFB zwei flüssige Elektrolyte, die in externen Tanks gespeichert werden. Bei Bedarf werden diese in die Zelle gepumpt, wo die Redoxreaktion stattfindet. Dabei wandern die Ionen durch eine Membran, während die Elektronen über einen externen Stromkreis fließen. Die Elektrolyte haben meist eine Konzentration zwischen 1 und 5 M mit darin gelösten Metallionen, deren Konzentration zwischen 0,1 und 9 M liegt.

Die Umwandlung findet in einer Membran-Elektroden-Einheit (*membrane electrode assembly*, MEA) statt, ähnlich einer Brennstoffzelle. Als Elektroden werden meist poröse Kohlenstoffe verwendet. Diese bieten einerseits einen guten Kompromiss zwischen Elektrolytpermeabilität und einer hohen Aktivfläche und sind stabil in schwefelsaurer Lösung. Die beiden Elektrolyten werden durch eine Membran getrennt. Dabei wird hauptsächlich Nafion[®] eingesetzt, da es den Transport von H⁺-Ionen ermöglicht und eine Durchmischung der beiden Flüssigkeiten verhindert. Wie bei einer Brennstoffzelle ist auch bei der RFB die Nutzung von Stacks möglich.

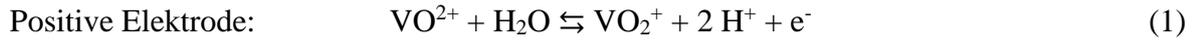
Diese werden ebenfalls über Bipolarplatten miteinander verbunden. Bei der Realisierung des Tanksystems gibt es zwei Möglichkeiten:

- 1) *Recirculation mode*: Hier werden zwei Tanks benutzt, einer für jeden Elektrolyten. Bei der Nutzung wird der Elektrolyt aus dem Tank in die Zelle und wieder zurück in den Tank gepumpt. Bei diesem System kann mehr Energie für ein bestimmtes Volumen gespeichert werden, jedoch kommt es mit der Zeit zur Ladungsverdünnung.
- 2) *Batch mode*: Hier werden vier Tanks verwendet, zwei für jeden Elektrolyten. Bei der Nutzung wird der geladene Elektrolyt vom Tank in den Vorratstank gepumpt. Wenn vom Lade- zum Entladevorgang gewechselt wird (oder umgekehrt), wird die Flussrichtung umgekehrt. Hier ist das Elektrolytvolumen in den Tanks ein direkter Indikator für Ladezustand.

Arten der RFB

Anfänglich wurden für die RFB verschiedene Metalle eingesetzt, z.B. Fe und Cr. Dies hatte jedoch den Nachteil, dass die Reaktion sehr langsam ablief und die Zelle durch die Metallionen angegriffen wurde. Weitere RFB waren Zn-Br- und Zn-Ce-Systeme. Vanadium wurde schnell interessant für die Entwicklung von RFB, da es stabil in 4 verschiedenen Oxidationsstufen existieren kann. Die Verwendung von Vanadium in beiden Halbzellen wird als G1-System bezeichnet und hat den Vorteil, dass die Kreuzkontamination, also der Übertritt von fremden Metallen in den anderen Elektrolyten, vermieden werden kann. Im Jahr 2001 wurde das G2-System vorgeschlagen, welches auf beiden Seiten Vanadiumbromid verwendet. Da in beiden Elektrolyten die gleiche Verbindung vorliegt, kann jegliche Kreuzkontamination unterbunden werden [144]. Dieses System hat allerdings den großen Nachteil, dass sich beim Betrieb giftige Bromiddämpfe bilden. Das V-O₂-System nutzt Luft an der positiven Halbzelle, in welcher der Sauerstoff als Redoxpaar dient.

Wird auf beiden Seiten Vanadium verwendet spricht man von der Vanadium-Redox-Flow-Batterie (*all vanadium redox flow battery*, VRFB). In dieser laufen folgende Reaktionen ab (Gleichung 1 und 2, von links nach rechts findet der Ladevorgang statt):



Die Leerlaufspannung (*open-circuit voltage*, OCV) beträgt hier 1,255 V. Da auf beiden Seiten die gleichen Metallionen verwendet werden (G1-System) wird die Kreuzkontamination vermindert, was die Lebensdauer erhöht.

Allerdings führt die Verwendung von Vanadium zu Problemen bei der Zellentwicklung. V^{4+} - und V^{5+} -Ionen sind instabil in Salzsäure, da es hier zu einer Komplexbildung kommen kann [145, 146], V^{4+} -Ionen zudem auch instabil in NaOH. Das fünfwertige Vanadiumpentoxid verfügt über eine sehr schlechte Löslichkeit in Wasser (8 g L⁻¹ bei 20 °C). Um diese Probleme zu umgehen nutzt man tetra- und pentavalente Vanadiumionen (z.B. Vanadylsulfat VO_2SO_4), welche stabil in wässriger Schwefelsäure sind.

Neben diesen Technologien gibt es noch weitere Systeme, so z.B. eine RFB mit nur einem flüssigen Elektrolyten (*single redox flow battery*). Hier reagiert der flüssige Elektrolyt mit einem festen Aktivmaterial, sodass auf eine Membran verzichtet werden kann [147]. Auch die Kombination aus Lithium-Ionen-Batterie und RFB ist möglich. Diese sogenannte *semisolid flow cell* (SSFC) hat eine höhere Energiedichte als andere RFB und kann mit sehr geringen Flussraten betrieben werden. Hier wird ebenfalls ein bewegter Elektrolyt wie in der RFB genutzt, allerdings wird eine Suspension des Aktivmaterials im Elektrolyten eingesetzt [148].

Vor- und Nachteile

Ein großer Vorteil der RFB ist, dass, ähnlich einer Brennstoffzelle, die Umwandlung von der Speicherung getrennt ist. Dadurch kann die Leistung über die Größe der Zelle und die Energie über das Volumen der Elektrolytlösung unabhängig voneinander skaliert werden. Aktuell werden zwischen 10² und 10⁷ Wh realisiert [134]. Weiterhin sind die Reaktionen komplett reversibel, sodass in einem Gerät elektrische Energie in chemische umgewandelt werden kann und *vice versa*. Da nur der Oxidationszustand der Metallionen verändert und diese nicht verbraucht werden, ergibt sich eine hohe Lebensdauer der RFB. In einem Batterietest über 2 Jahre mit über 12000 Zyklen konnte keine sichtbare Verschlechterung festgestellt werden

[149]. Die Verwendung von Flüssigkeiten ist zudem deutlich einfacher zu handhaben als Gase, auch lässt sich die Temperatur dadurch besser regulieren. Durch die Lagerung der Elektrolyte in unterschiedlichen Tanks wird zudem eine Selbstentladung verhindert.

Der Nachteil ist die geringe Energiedichte, die die RFB ungeeignet für mobile Anwendungen macht. Dadurch sind weiterhin große Aktivflächen und Membranen notwendig, wodurch die Batterie zwangsläufig größer wird. Durch die Leitfähigkeit der Elektrolyte entstehen weitere Verluste. Auch ist eine genaue Temperaturkontrolle notwendig, um das Ausfällen des Elektrolyten unterhalb 15 °C und oberhalb 35 °C zu verhindern. Durch den Einsatz von Additiven im Elektrolyten kann dieses Temperaturfenster vergrößert werden [150].

Kohlenstoffelektroden

Da in den RFB schwefelsaure Elektrolyten eingesetzt werden, ist Korrosion ein großes Problem. Hier schaffen Materialien aus Kohlenstoff Abhilfe. Dabei kommen unterschiedliche Arten von Kohlenstoffmaterialien zum Einsatz, z.B. Kohlenstoffgewebe [151], aktivierte Kohlenstoffe [152] und Kohlenstoffpapier [153]. Ein großer Vorteil der Kohlenstoffmaterialien ist es, dass diese vielseitig modifizierbar sind. So lässt sich die Hydrophilie mit zusätzlichen OH-Gruppen steigern, während C=O-Gruppen als aktive Zentren für die Redoxreaktion in der VRFB dienen können [154]. Besonders interessant ist hier der Einbau von Stickstoff in das Kohlenstoffgerüst, da dies die elektrochemische Aktivität erhöht [155 - 158]. Weiterhin führt der Stickstoff zu einer veränderten Ringstruktur und zur Ausbildung von 5- und 7-Ringen, welche ebenfalls elektrochemisch aktive Stellen sind [159].

Durch die Verbindung von CNTs und einem geeigneten Träger, z.B. einem Kohlenstoffgewebe, können hierarchisch strukturierte Elektroden mit hohen Oberflächen hergestellt werden [160]. Diese Kompositelektroden können ohne die Nutzung von Edelmetallen wie Platin eingesetzt werden [161 - 163], oder als Träger für Metall- und Metalloxidpartikel dienen [164 - 166]. Die Herstellung dieser Elektroden kann aus Kokosnussschalen [92] oder Zuckerrohrabfällen [167] stattfinden, wodurch sich Abfälle zu neuen Materialien verarbeiten lassen.

2.3 Elektrochemie

Eine elektrochemische Zelle besteht im Wesentlichen aus zwei Elektroden, welche sich in einem Elektrolyten (Lösung, Flüssigkeit oder Feststoff) befinden und über einen elektrischen Stromkreis miteinander verbunden sind. An der einen Elektrode wird eine elektrochemische Spezies oxidiert (Anode), an der anderen reduziert (Kathode). Die dabei von der Anode aufgenommenen Elektronen werden über den Leiter auf die Kathode übertragen, wobei elektrische Arbeit verrichtet werden kann.

Für die nutzbare elektrische Leistung ist die Zellspannung U entscheidend. Diese ergibt sich aus der Differenz der beiden Halbzellenpotentiale E_K und E_A (Gleichung 3):

$$U = |E_K - E_A| \quad (3)$$

Historisch bedingt wird diese oft auch als elektromotorische Kraft EMK bezeichnet. Die Zellspannung U steht weiterhin direkt in Verbindung mit der freien Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ der Reaktion (Gleichung 4):

$$-zFU = \Delta_R G \quad (4)$$

z : Anzahl der übertragenen Elektronen

F : Faraday-Konstante

Ist $\Delta_R G < 0$ läuft die Reaktion freiwillig ab und zFU kann als elektrische Arbeit genutzt werden. Befindet sich die Reaktion im Gleichgewicht, sind $\Delta_R G = 0$ und $U = 0$ und es kann keine Arbeit verrichtet werden. Für $\Delta_R G > 0$ muss eine Spannung an die Elektroden angelegt werden, damit die Reaktion abläuft (Elektrolyse). Dabei ist zu beachten, dass die Spannung größer als der Betrag der Differenz von E_K und E_A sein muss, da erhebliche Teile durch kinetische Hemmungen und als Potentialverlust iR (*iR-Drop*) verloren gehen. So besteht ein Unterschied

zwischen dem thermodynamischen und dem tatsächlichen Redoxpotential, bei der eine Reaktion abläuft, welcher als Überspannung η bezeichnet wird. Diese lassen sich prinzipiell in drei Kategorien einteilen: Aktivierungsüberspannungen (abhängig von der Aktivierungsenergie der Redoxreaktion), Konzentrationsüberspannungen (z.B. durch Diffusionsprozesse) und Widerstandsüberspannungen (die sich aus den inneren Widerständen der Zelle und des Elektrolyten ergeben).

Für elektrochemische Messungen wird häufig eine Dreielektrodenanordnung genutzt. Diese besteht aus der Arbeitselektrode, an welcher die zu untersuchende Reaktion stattfindet. Weiterhin werden eine Gegen- und eine Referenzelektrode genutzt. Mittels eines Potentiostaten wird der Strom zwischen Arbeits- und Gegenelektrode und das Potential zwischen Arbeits- und Referenzelektrode gemessen. Durch diesen Aufbau ist es möglich, das Elektrodenpotential an der Arbeitselektrode zu messen, welches auch die Elektrodenreaktion bestimmt. Da der Strom, der bei der Potentialmessung fließt, vernachlässigbar klein ist, spricht man von einer stromlosen Messung. Der Aufbau einer Dreielektrodenanordnung ist in Abbildung 13 schematisch dargestellt.

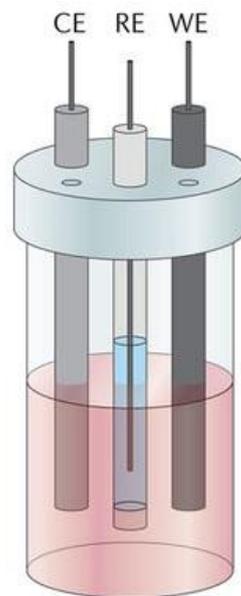


Abbildung 13: Schematischer Aufbau einer Dreielektrodenanordnung. Die Arbeitselektrode (WE, *working electrode*) entspricht der zu untersuchenden Probe, für die Messung werden weiterhin eine Gegenelektrode (CE, *counter electrode*), sowie eine Referenzelektrode (RE, *reference electrode*) genutzt. Nachdruck mit Genehmigung von [168].

Die Untersuchung findet hierbei an der Arbeitselektrode (*working electrode*, WE) statt. Um den iR -Drop zu minimieren, sollten die Bezugs- oder Referenzelektrode (RE) sich möglichst nah an der WE oder Haber-Luggin-Kapillare befinden. Der Strom der Arbeitselektrode wird gegen die Gegenelektrode (*counter electrode*, CE) gemessen.

Als Arbeitselektrode werden oft metallische Elektroden aus Platin oder Gold verwendet, aber auch andere Materialien wie Glaskohlenstoff können eingesetzt werden. Als Referenzelektrode können Primärelektroden (z.B. die Reversible-Wasserstoff-Elektrode RHE) oder Sekundärelektroden, wie die Silber-Silberchlorid-Elektrode (SE) verwendet werden. Wichtige Eigenschaften einer Referenzelektrode sind ein konstantes und bekanntes Potential, dass sie nicht polarisierbar sind und über einen hohen Widerstand verfügen. Die Gegenelektrode besteht meist aus inerten Metallen. Um eine Polarisierung der Gegenelektrode und eine Limitierung des Gesamtprozesses zu vermeiden, werden katalytisch hoch aktive Materialien und hohe Oberflächen eingesetzt, z.B. Platin in Form eines Netzes. Die Dreielektrodenanordnung ist die gängige Messanordnung für eine Vielzahl elektrochemischer Experimente und Untersuchungen.

Zyklovoltammetrie

Die Zyklovoltammetrie, auch Dreiecksspannungsmethode genannt, stellt eine wichtige Methode in der Elektrochemie dar, da mit ihr Elektrodenvorgänge schnell aufgeklärt werden können [169, 170]. Der Name rührt von dem Verlauf im Potential-Zeit-Diagramm (Abbildung 14), da das Potential der Arbeitselektrode innerhalb von zwei Grenzen (E_1 und E_2) geführt wird.

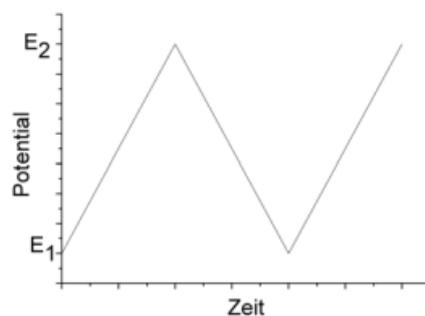


Abbildung 14: Messprofil der zyklischen Voltammetrie. Das Potential wird über einen bestimmten Zeitraum in den Grenzen E_1 und E_2 hin- und hergeführt, wodurch das typische Dreiecksmuster entsteht [171].

Die Grenzen stellen dabei meist das mögliche Arbeitsfenster dar, so findet in wässriger Lösung bei E_1 die Wasserstoff- und bei E_2 die Sauerstoffentwicklung statt. Ein Zyklus beinhaltet sowohl den Hinlauf (E_1 zu E_2) als auch den Rücklauf (E_2 zu E_1). Mittels eines Potentiostaten wird während eines Zyklus der Strom gemessen und in Form eines Strom-Spannungs-Diagramms (Zyklovoltammogramm) ausgegeben. Der gemessene Strom setzt sich aus drei Anteilen zusammen:

1) *Faradaysche Ströme*

Sind elektroaktive Spezies im Elektrolyten vorhanden, treten diese Ströme auf Grund von Reduktion oder Oxidation dieser Spezies auf. Dabei ist der Strom abhängig von der Konzentration, der Kinetik der Reaktion und dem Stoff- und Ladungstransport der Spezies zur Elektrode [172].

2) *Adsorptive Ströme*

Diese Ströme treten auf, wenn Beladungsprozesse an der Elektrode vorliegen. Diese können z. B. durch Wasserstoff- und Sauerstoffschichten entstehen, welche an der Elektrode chemisorbiert werden.

3) *Kapazitive Ströme*

Sind weder Faradaysche noch adsorptive Ströme vorhanden, so beruht der Strom auf der Auf- und Entladung der elektrolytischen Doppelschicht, welche sich zwischen Elektrode und Elektrolyt aufbaut. Dieser Strom ist abhängig von der Potentialvorschubgeschwindigkeit (*scan rate*, SR), d.h. je größer man die SR wählt, desto größer wird der gemessene Strom.

Während einer Messung können dabei die Bestandteile einzeln oder überlagert vorkommen. Um die elektrochemische Aktivität zu bestimmen sind insbesondere die faradayschen Ströme von Bedeutung. Dabei spielt die Elektrodenform und deren Oberfläche eine wichtige Rolle, da sich damit die Diffusionsbereiche ändern, was sich in der elektrochemischen Messung niederschlägt [173, 174].

3 Zielstellung

Da sich CNTs vielseitig modifizieren lassen, sind sie interessant für die Anwendung als elektrochemische Katalysatoren für unterschiedliche Systeme. Durch den Einbau von Stickstoff in das Kohlenstoffgerüst lassen sich vielversprechende Katalysatoren für den Einsatz in VRFB herstellen. Diese NCNTs werden auf einem Kohlenstoffgewebe aufgebracht, welches als Substrat dient. Durch das erneute Anbringen von weiteren NCNTs an die bereits vorhandenen NCNTs wird eine hierarchisch strukturierte Elektrode erhalten, die in einer VRFB eingesetzt werden kann. Die prinzipielle Vorgehensweise für die Herstellung dieser Elektroden ist in Abbildung 15 dargestellt:

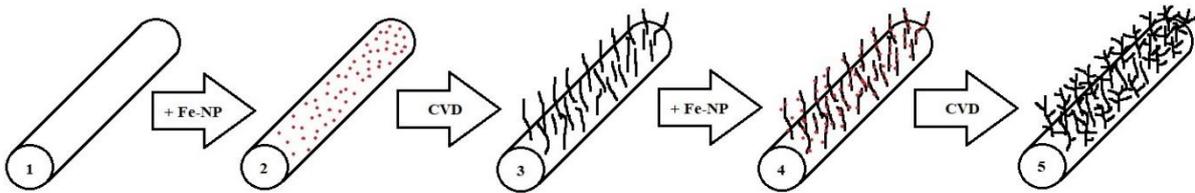


Abbildung 15: Schematische Darstellung der Vorgehensweise zur Synthese von Elektrokatalysatoren in dieser Arbeit. Ausgangspunkt bilden Kohlenstoffgewebe (1), auf denen Fe-NP elektrochemisch abgeschieden werden (2). Durch anschließende CVD werden primäre CNTs erhalten (3), auf welche erneut Fe-NP abgeschieden werden (4). Eine zweite CVD liefert sekundäre CNTs (5) und damit eine hierarchisch strukturierte Elektrode.

Das Grundmaterial und gleichzeitig Substrat für die primären NCNTs ist ein Kohlenstoffgewebe (1). Damit NCNTs auf diesem wachsen können, ist ein Katalysator notwendig. In dieser Arbeit werden dazu Eisennanopartikel (Fe-NP) elektrochemisch auf dem Gewebe abgeschieden (2). Für die Synthese der CNTs wird die CVD verwendet (3). Durch den Einsatz von Acetonitril als Kohlenstoff- und Stickstoffquelle können so direkt NCNTs erhalten werden, ohne dass eine Nachbehandlung nötig ist. Auf diese primären NCNTs werden dann erneut Fe-NP abgeschieden (4) und in einer zweiten CVD-Synthese sekundäre NCNTs erhalten (5). Somit lassen sich in vier Schritten hierarchisch strukturierte Elektroden herstellen.

Die NCNTs sind mit dem Substrat fest verbunden und lassen sich nicht mehr von diesem lösen. Um die Bedingungen der CVD untersuchen und die NCNTs charakterisieren zu können, wird eine zweite Syntheseroute eingesetzt (Abbildung 16). Hierzu werden Fe-NP auf porösem SiO_2 aufgebracht (1). Dieses Material dient als Katalysator für die CVD-Synthese (2). An dieser Stelle werden die Bedingungen dieser Synthese variiert und der Einfluss dieser auf die erhaltenen NCNTs überprüft. Vorher werden Katalysatorreste durch die Nutzung von KOH und HCl entfernt, um reine NCNTs zu erhalten (3).

Die Ergebnisse sollen anschließend auf die Synthese mit dem Kohlenstoffgewebe übertragen werden, um hierarchisch strukturierte Elektroden herstellen zu können. Damit soll in dieser Arbeit der komplette Prozess der Synthese einer Elektrode, von der Herstellung bis zur Anwendung, dargestellt und systematisch untersucht werden.

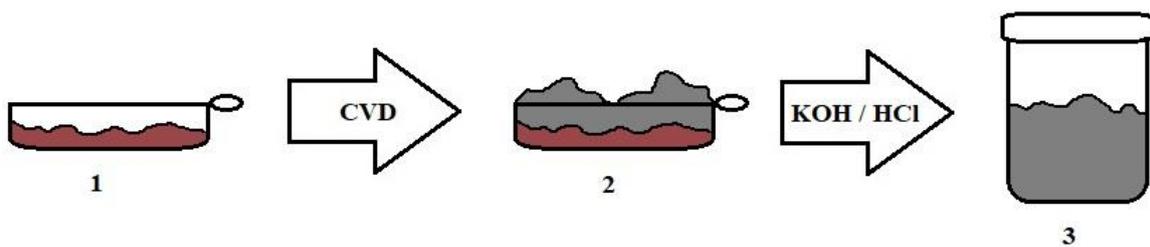


Abbildung 16: Synthese von NCNTs ohne Substrat. Dazu werden Fe-NP auf porösem SiO_2 aufgebracht, welche als Katalysator für die CVD-Synthese dienen (1). Mittels CVD werden NCNTs erhalten, welche jedoch noch mit dem Katalysatormaterial verunreinigt sind (2). Dieses wird in einem weiteren Schritt entfernt (3).

4 Ergebnisse

An dieser Stelle sollen die Ergebnisse der Arbeit ausführlich dargestellt und diskutiert werden. In der anschließenden Zusammenfassung und dem Ausblick werden aktuelle Herausforderungen und neue Möglichkeiten erörtert.

4.1 Voruntersuchungen

Die Synthese der CNTs via CVD wurde in einem horizontalen Festbettreaktor mit Hochtemperaturofen durchgeführt. Als Edukt diente Acetonitril, welches in einem Sättiger vorgelegt wurde. Da diese Synthese maßgeblich von der Eduktmenge beeinflusst wird, ist es wichtig, diese bestimmen zu können. Aus diesem Grund wurde das System angepasst und validiert, um eine definierte Eduktmenge nutzen zu können. An dieser Stelle werden ausschließlich die Ergebnisse vorgestellt, alle weiteren Informationen finden sich im Anhang (siehe A1). Gleichung 5 gibt einen empirischen Zusammenhang zwischen dem Volumenstrom der Gase (\dot{V}_{Ar}), der Temperatur des Acetonitrils (T_{AN}) und dem Volumenstrom des Acetonitrils (\dot{V}_{AN}) wieder:

$$\dot{V}_{AN} = 3,506 \dot{V}_{Ar} + 0,461 T_{AN} - 12,229 \quad (5)$$

Mit dieser Gleichung ist es möglich, die Eduktmenge während der Synthese zu ermitteln. Zur Überprüfung wurden drei unterschiedliche Bedingungen gewählt, um die theoretischen Ergebnisse mit realen Messungen abgleichen zu können. In Abbildung 17 sind diese dargestellt.

Wie ersichtlich wird, ist Gleichung 5 geeignet, um Aussagen über die Menge an Acetonitril zu treffen. Damit wird es möglich, die Eduktmenge während der Synthese zu variieren und den Einfluss auf die Eigenschaften der CNTs zu untersuchen.

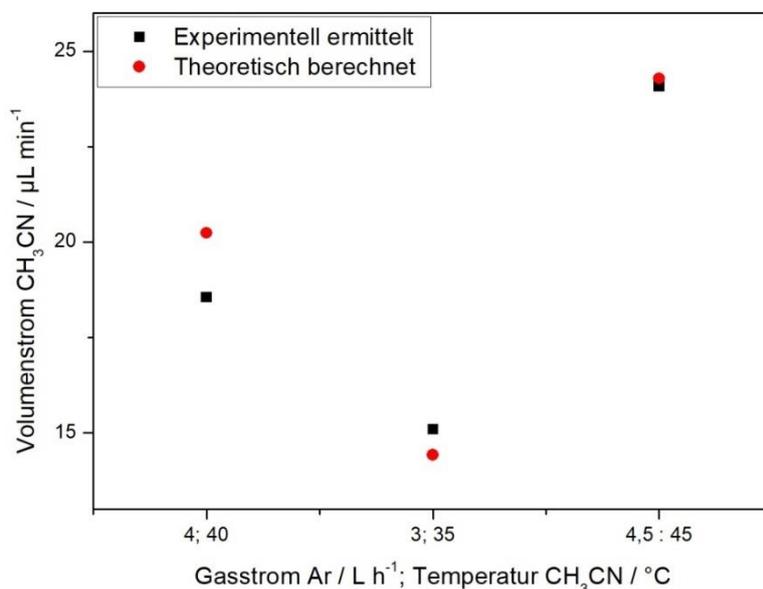


Abbildung 17: Vergleich zwischen theoretisch berechneten und experimentell ermittelten Werte für den Volumenstrom des flüssigen Acetonitrils für unterschiedliche Temperaturen und Gasströme.

4.2 CNT-Synthese mit Fe@SiO₂

4.2.1 Darstellung des Katalysators

Als Ausgangspunkt für die Synthese von CNTs dienen Eisenpartikel auf porösem Siliciumoxid als Katalysator. Die Bedingungen der Synthese, sowie eingesetzten Chemikalien, sind unter 6.3.1 zu finden.

Für die Herstellung des Katalysators wurde auf eine erprobte Methode zurückgegriffen [175], welche auf der Nutzung eines Eisen-Harnstoff-Komplexes basiert. Hierfür wird ein poröses Trägermaterial wie Siliciumoxid mit einem Eisensalz und Harnstoff in Wasser vorgelegt und dieses anschließend refluxiert. Diese Synthese findet vielfach Anwendung [176], da der Komplex, verglichen mit Verbindungen wie Eisenpentacarbonyl, ungefährlich ist und sich unterschiedliche Eisen(oxid)modifikationen im Nanometermaßstab, z.B. Maghemit [177] oder

Magnetit [178], herstellen lassen. Bei erhöhter Temperatur zerfällt der Eisen-Harnstoff-Komplex in einer komplexen Reaktionsfolge, wodurch verschiedene Eisenoxidspezies entstehen [179, 180]. Laut Sharma et al. liegt die Temperatur des Phasenüberganges von γ - Fe_2O_3 zu α - Fe_2O_3 bei 489 °C [181]. Durch die anschließende Kalzinierung der Proben bei 600 °C liegt daher die Vermutung nahe, dass es sich bei den hergestellten Eisenoxidpartikeln um nanokristallines α - Fe_2O_3 handelt [182]. Für die Synthese von CNTs spielt die vorliegende Eisenoxidspezies eine wichtige Rolle. Diese werden vor der Synthese durch Wasserstoff zu elementarem Eisen reduziert, dabei ist FeO jedoch thermodynamisch stabiler als Fe_2O_3 und lässt sich somit schwerer reduzieren, wodurch die katalytische Aktivität sinken kann [183].

Die Synthese des Katalysators fand hier auf zwei unterschiedlichen Wegen statt. Einmal per Ölbad und einmal per Mikrowelle (*microwave assisted synthesis*, MAS) [184]. Die Nutzung von Mikrowellen hat dabei gleich mehrere Vorteile: Durch die höhere Leistungsdichte, verglichen mit bspw. einem Ölbad, kann die Synthesedauer deutlich reduziert werden. Der Energieeintrag lässt sich weiterhin genau kontrollieren und instantan ein- oder ausschalten, wodurch Aufwärm- und Abkühlzeiten vermieden werden können. Da die Mikrowellenstrahlung Dipol- und Multipolschwingungen anregt, entsteht ein homogeneres Temperaturprofil während der Synthese, wodurch höhere Ausbeuten und Produktqualitäten erzielt werden können [185].

Als Kriterium für die katalytischen Eigenschaften wurde die Ausbeute an CNTs in einer sich anschließenden CVD-Synthese herangezogen, bezogen auf 200 mg Katalysatormaterial. Die Bedingungen der Katalysatorsynthesen und die Ausbeuten an damit erhaltenen CNTs sind in Tabelle 1 dargestellt. Sofort ersichtlich sind die großen Schwankungen in der Ausbeute, wenn der Katalysator mit einem Ölbad hergestellt wird (weiß). Zwar wird hier mit 924 mg eine sehr hohe Ausbeute erreicht, was fast dem Fünffachen an eingesetztem Katalysatormaterial entspricht, allerdings erzielte eine Probe unter gleichen Bedingungen nur 74 mg. Durch einen Wechsel zur Mikrowellensynthese kann ebenfalls katalytisch aktives Material erhalten werden. Bei einer Katalysatorsynthesedauer von 150 Minuten (dunkelgrau) werden anschließend hohe Ausbeuten an CNTs ohne große Schwankung erhalten, wie es auch in der Literatur berichtet wird [186 - 188].

Tabelle 1: Variierende Katalysatorsynthesedauern und anschließende Ausbeute an CNTs: Weiß: Synthese im Ölbad für 1200 Minuten (CNT_ÖB_1200), hellgrau: Synthese in der Mikrowelle für 95 Minuten (CNT_MW_95), dunkelgrau: Synthese in der Mikrowelle für 150 Minuten (CNT_MW_150). Alle CNTs wurden mit 200 mg Katalysatormaterial hergestellt.

Probenname	$m_{\text{Harnstoff}} / \text{mg}$	$t_{\text{Synthese}} / \text{min}$	$m_{\text{CNT}} / \text{mg}$
CNT_ÖB_1200_1	447	1200	126
CNT_ÖB_1200_2	440	1200	74
CNT_ÖB_1200_3	440	1200	924
CNT_MW_95_1	440	95	75
CNT_MW_95_2	404	95	190
CNT_MW_150_1	465	150	427
CNT_MW_150_2	443	150	459

Zwar wird durch den Einsatz von Mikrowellenstrahlung eine homogenere Erwärmung im Vergleich zu einem Ölbad erreicht, allerdings werden die Bestandteile der Reaktionslösung (Metallsalz, Träger, Harnstoff und Wasser) unterschiedlich stark von der Mikrowellenstrahlung angeregt, wodurch es zu großen lokalen Temperaturunterschieden kommen kann, was sich wiederum auf die Reaktionsgeschwindigkeit auswirkt. Dadurch können, verglichen mit konventionellen Methoden wie einem Ölbad, erwünschte Reaktionen erleichtert und unerwünschte Nebenreaktionen unterdrückt werden, was zu einem homogeneren Reaktionsprodukt führt [189 - 191].

Neben der Zeit ist die Harnstoffmenge eine weitere Einflussgröße. Dazu wurde diese während der Katalysatorsynthese mit einem Ölbad und einer Mikrowelle variiert. Auch hier wurde wieder die Ausbeute an CNTs als Kriterium gewählt. In Tabelle 2 sind die Bedingungen und Ausbeuten dargestellt. Bei der Verwendung höherer Harnstoffmengen zeigt sich bei der Synthese im Ölbad (weiß und hellgrau) eine erhöhte Ausbeute an CNTs, die allerdings immer noch sehr stark schwankt. Bei der CNT-Synthese mit der Mikrowelle hergestellten Katalysatoren (grau und dunkelgrau) werden, unabhängig von der Harnstoffmenge, ähnliche Ausbeuten an CNTs erhalten. Daraus lässt sich schließen, dass die Art des Energieeintrags (Ölbad oder Mikrowelle) einen entscheidenden Einfluss auf die Synthese des Katalysatormaterials hat, wohingegen die Menge des Harnstoffs keine Auswirkungen zeigt.

Tabelle 2: Katalysatorsynthese mit unterschiedlichen Harnstoffmengen und Ausbeute an damit erhaltenen CNTs: Weiß und hellgrau: Synthese im Ölbad (CNT_ÖB_440 und CNT_ÖB_2160), grau und dunkelgrau: Synthese in der Mikrowelle (CNT_MW_440 und CNT_MW_2160). Alle CNTs wurden mit 200 mg Katalysatormaterial hergestellt.

Probenname	m _{Harnstoff} / mg	t _{Synthese} / min	m _{CNT} / mg
CNT_ÖB_440_1	447	1200	126
CNT_ÖB_440_2	440	1200	74
CNT_ÖB_440_3	440	1200	924
CNT_ÖB_2160_1	2160	1200	337
CNT_ÖB_2160_2	2160	1200	754
CNT_MW_440_1	440	150	427
CNT_MW_440_2	404	150	459
CNT_MW_2160_1	2160	150	427
CNT_MW_2160_2	2173	150	574
CNT_MW_2160_3	2160	150	473

Der Harnstoff bildet mit dem Eisensalz während der Synthese den Komplex $[\text{Fe}(\text{CON}_2\text{H}_4)_6](\text{NO}_3)_3$, der bei der anschließenden thermischen Behandlung zerfällt und so die Eisenoxidnanopartikel bildet [177, 192]. Da die Menge des Harnstoffs hier keinen Unterschied macht, liegt es nahe anzunehmen, dass in beiden Fällen ausreichend Harnstoff vorhanden ist, um diesen Komplex bilden zu können.

Für die weiteren Arbeiten wurden die Bedingungen der Proben CNT_MW_2160 gewählt und damit weiteres Katalysatormaterial für die CNT-Synthese hergestellt. Für die Ermittlung des Durchmessers der Partikel wurden TEM-Aufnahmen gemacht und die Partikelgröße optisch ausgewertet. In Abbildung 18 sind vier Aufnahmen gezeigt, weitere können im Anhang unter Punkt A2 eingesehen werden. Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse der optischen Auswertung. Aus den Ergebnissen wird deutlich, dass die reproduzierbare Synthese von Eisenoxidpartikeln als Katalysator für die chemische Gasphasenabscheidung gelungen ist.

Tabelle 3: Durchmesser (d) und Standardabweichung (s) der hergestellten Eisenpartikel. Der Durchmesser wurde bei allen Proben an 100 Partikeln bestimmt.

Probenname	d / nm	s / nm
Katalysator_1	5,4	0,9
Katalysator_2	5,3	0,6
Katalysator_3	5,2	0,8
Katalysator_4	5,4	0,8

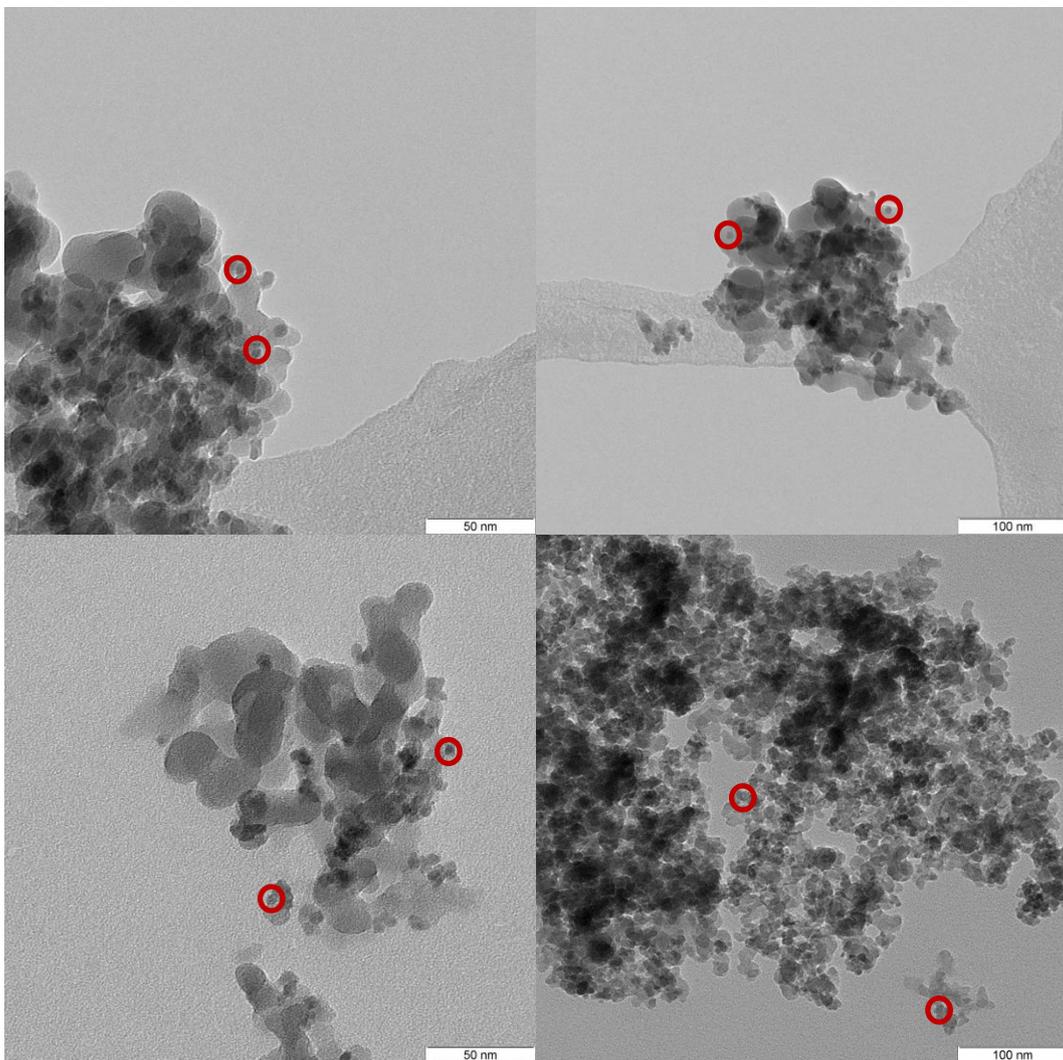


Abbildung 18: TEM-Aufnahmen verschiedener Proben bei unterschiedlichen Vergrößerungen. Gut zu sehen ist der Siliciumoxidträger (graue Plättchen) und die Eisenpartikel, von denen einige exemplarisch hervorgehoben wurden (rote Kreise).

So konnte die standardisierte Synthese von Ölbad auf Mikrowellenofen erfolgreich umgestellt werden, was neben einer großen Zeitersparnis zu einer gleichmäßigeren Synthese von Kohlenstoffnanoröhrchen mit den so hergestellten Katalysatoren führt. Aus den Synthesebedingungen und TEM-Aufnahmen lässt sich folgern, dass es sich um bei den Partikeln um α -Fe₂O₃ in der Größenordnung von 5 nm handelt, da diese Modifikation bei den gewählten Bedingungen thermodynamisch stabil ist.

4.2.2 Chemische Gasphasenabscheidung der NCNT@SiO₂

Um den Einfluss der Synthesebedingungen während der CVD auf die hergestellten NCNTs untersuchen zu können, wurden zuerst Standardbedingungen festgelegt, welche als Ausgangspunkt für die Untersuchung dienen (siehe Tabelle 4). Diese Bedingungen beruhen auf Voruntersuchungen und früheren Experimenten, in denen unter diesen Konditionen eine erfolgreiche Synthese von CNTs möglich war.

Tabelle 4: Synthesebedingungen der Proben NCNT_S. Alle Synthesen wurden drei Mal durchgeführt.

Probenname	$\dot{V}_{\text{Ar}} / \text{L h}^{-1}$	$\dot{V}_{\text{H}_2} / \text{L h}^{-1}$	$\dot{V}_{\text{AN}} / \mu\text{L min}^{-1}$	$T_{\text{CVD}} / ^\circ\text{C}$
NCNT_S	3	3	23	750

Wichtige Kriterien für die Untersuchung sind die Ausbeute an NCNTs als Gradmesser für die Effektivität der Synthese, der Außen- und Innendurchmesser, der Stickstoffgehalt, sowie das I_D/I_G-Verhältnis aus RAMAN-Messungen. Der Stickstoffgehalt der NCNTs und deren I_D/I_G-Verhältnis gehören dabei eng zusammen [193]. Letzteres gibt Aufschluss über die strukturellen Eigenschaften der NCNTs, während ersteres diese maßgeblich beeinflusst. So führt der Einbau von Stickstoff in das Kohlenstoffgitter zu Defektstrukturen, welche reaktive Zentren darstellen und die Reaktivität der benachbarten Kohlenstoffatome erhöhen [194]. Diese Defekte führen im RAMAN-Spektrum zur Ausbildung der charakteristischen D-Bande (Defektbande). Das Gegenstück dazu ist die G-Bande (Tangentialbande), welche von der C-C-Streckschwingung

des sp²-Kohlenstoffs rührt. Dieser ist wichtig für die elektrochemischen Eigenschaften, da er die elektrische Leitfähigkeit und den Elektronentransport ermöglicht [195]. Daher lassen sich aus dem Verhältnis dieser beiden Banden (I_D/I_G-Verhältnis) Rückschlüsse auf die Struktur der NCNTs ziehen [196].

In TEM-Aufnahmen (Abbildung 19) ist die Bambusstruktur der NCNTs zu erkennen. Weiterhin charakteristisch für NCNTs ist die Ausbildung einer gewundenen Struktur mit häufig auftretenden Biegungen [197, 198]. In Abbildung 20 ist das RAMAN-Spektrum der drei hergestellten CNT-Proben NCNT_S_1, NCNT_S_2 und NCNT_S_3 dargestellt. Gut zu sehen sind die D-Bande bei ca. 1350 cm⁻¹ und die G-Bande bei ca. 1600 cm⁻¹. Typisch für NCNTs ist die größere D-Bande, da durch den Einbau von Stickstoff Fehlstellen im Kohlenstoffgerüst erzeugt werden [199]. Ein Grund für strukturelle Defekte in den NCNTs ist neben dem Einbau von Fremdatomen die Schwächung der C-C-Bindung durch einen Ladungstransfer zwischen den NCNTs und den Metallnanopartikeln. Diese Metallpartikel verbleiben zu einem gewissen Anteil in der Probe und können mit den CNTs interagieren. So führen Bindungen zwischen Kohlenstoff- und Eisenatomen dazu, dass benachbarte C-C-Bindungen im CNT geschwächt werden, was sie anfällig für strukturelle Defekte macht [200]. Bei höheren Wellenzahlen ist bei ca. 2700 cm⁻¹ die G'-Bande zu sehen, welchen ebenso charakteristisch für den Stickstoffeinbau ist [124]. Die Ergebnisse der Synthesen unter Standardbedingungen sind in Tabelle 5 wiedergegeben.

Tabelle 5: Ergebnisse der Synthese unter Standardbedingungen: Ausbeute (Y)², Außen- (d_A) und Innendurchmesser (d_I), Stickstoffgehalt (N%), I_D/I_G-Verhältnis, sowie Durchschnitt der drei Proben (NCNT_S, hellgrau). Für die Ermittlung der Durchmesser wurden an jeweils 50 verschiedenen Stellen Messungen vorgenommen.

Probenname	Y / μg_{CNT} $\text{mg}^{-1} \text{Katmin}^{-1}$	d _A / nm	d _I / nm	N% / w%	I _D /I _G
NCNT_S_1	38,1	11,8 ± 1,2	5,3 ± 0,5	4,2	1,07
NCNT_S_2	47,9	12,8 ± 0,9	5,5 ± 0,7	4,3	1,07
NCNT_S_3	39,5	12,9 ± 1,1	6,4 ± 0,8	4,4	1,07
NCNT_S	41,8 ± 4,0	12,5 ± 0,5	5,7 ± 0,4	4,3 ± 0,1	1,07 ± 0,00

² Bezieht sich hier auf die Menge der hergestellten CNTs pro Menge Katalysator und Minute Synthesedauer

Aus den Daten geht hervor, dass gleichmäßige NCNTs mit vergleichbaren Eigenschaften synthetisiert werden konnten. Damit können nun die Parameter der Synthese verändert und die erhaltenen NCNTs miteinander verglichen werden.

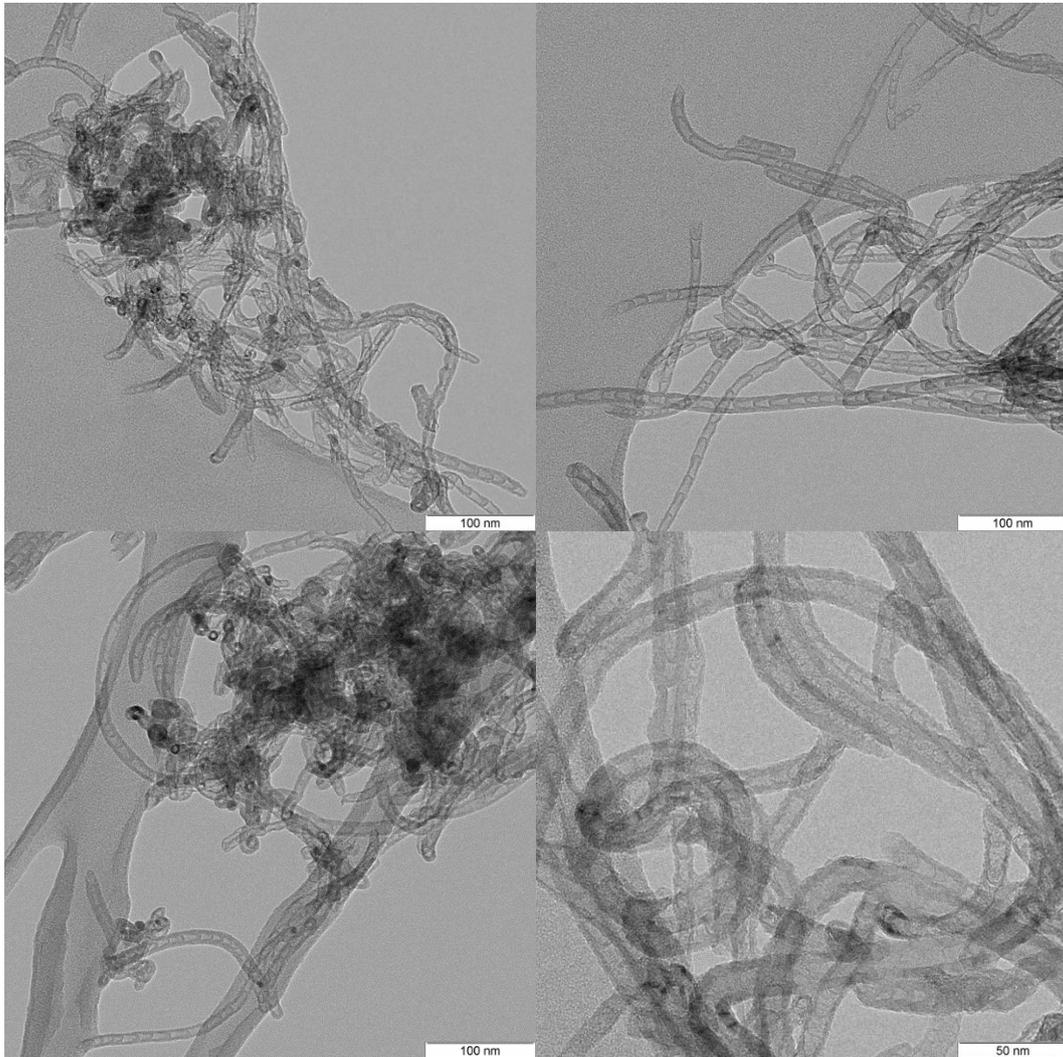


Abbildung 19: TEM-Aufnahmen der hergestellten NCNTs. Links oben: NCNT_S_1. Rechts oben: NCNT_S_2. Unten: NCNT_S_3. Gut zu erkennen ist die Bambusstruktur der NCNTs.

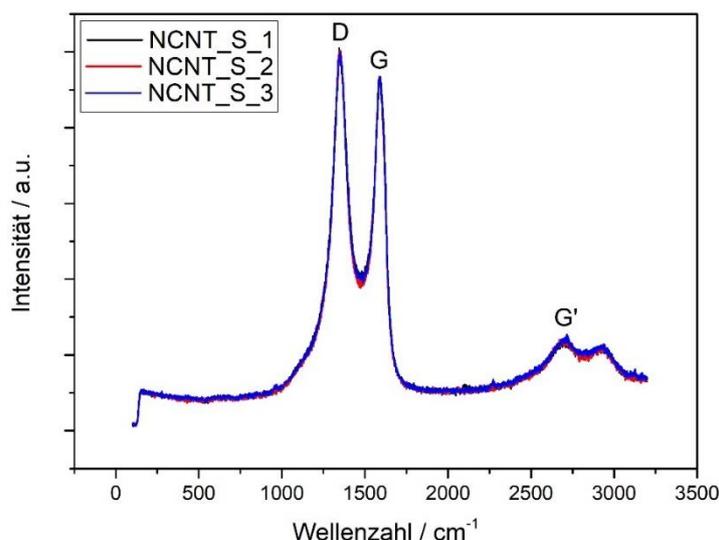


Abbildung 20: RAMAN-Messungen der NCNT_S-Proben. $\lambda_{\text{Laser}} = 532 \text{ nm}$. Wichtig sind die D-Bande bei ca. 1350 cm^{-1} und die G-Bande bei ca. 1600 cm^{-1} . Im Bereich hoher Wellenzahlen ist bei ca. 2700 cm^{-1} die G'-Bande zu erkennen.

Einfluss des Verhältnisses von Argon und Wasserstoff

Für die Synthese wird eine Mischung aus Argon und Wasserstoff verwendet. Dies dient einerseits dem Ausschluss von Sauerstoff und weiterhin als Trägergas für das Acetonitril, welches durch einen Sättiger mit dem Gasstrom in den Ofen eingebracht wird. Da die Eisenpartikel als Oxid vorliegen (z.B. durch Oxidation mit der Umgebungsluft [201]), dient der Wasserstoff zudem der Reduktion dieser Oxidpartikel [202], weiterhin kann dieser auch an der Reaktion teilnehmen. In Tabelle 6 sind die Bedingungen der Synthesen dargestellt. Vor der Synthese wird das System mit Wasserstoff und Argon gespült, um Luft (und damit Wasser und Sauerstoff) aus dem System zu treiben und die Eisenoxidpartikel zu reduzieren. Bei der Probe NCNT_H0r wurde nur mit Argon gespült, sodass keine Reduktion stattfinden konnte. In Abbildung 21 sind TEM-Aufnahmen der hergestellten NCNTs gezeigt.

Tabelle 6: Bedingungen der Synthese mit variierendem Argon/Wasserstoff-Verhältnis. Einen Sonderfall stellt die Probe NCNT_H0r dar, da hier vor der Synthese keine Reduktion mit Wasserstoff stattfand. Alle Synthesen wurden drei Mal durchgeführt.

Probenname	$\dot{V}_{Ar} / L h^{-1}$	$\dot{V}_{H_2} / L h^{-1}$	$\dot{V}_{AN} / \mu L min^{-1}$	$T_{CVD} / ^\circ C$
NCNT_H0	6	0	23	750
NCNT_H1	5	1	23	750
NCNT_H2	4	2	23	750
NCNT_H3 ³	3	3	23	750
NCNT_H4	2	4	23	750
NCNT_H0r	6	0	23	750

Acetonitril zerfällt bei den in der CVD genutzten Temperaturen (700 – 800 °C) hauptsächlich in Cyanwasserstoff und Methan [203]. Dabei werden verschiedene Radikale frei, die die NCNTs bilden, z.B. $\bullet CH_3$ und $\bullet CN$ [204] (Gleichung 6-8):



Zwar wird während des Zerfalls auch $\bullet H$ freigesetzt, die sich dabei bildende Menge an Wasserstoff dürfte jedoch gering sein, da nur wenig Acetonitril eingesetzt wird und es zu verschiedenen Nebenreaktionen kommen kann. Daher ist der Einfluss an der Reduktion der Eisenoxidpartikel gering (insbesondere, wenn zusätzlich Wasserstoff eingesetzt wird) [205, 206].

³ Entspricht der Probe NCNT_S

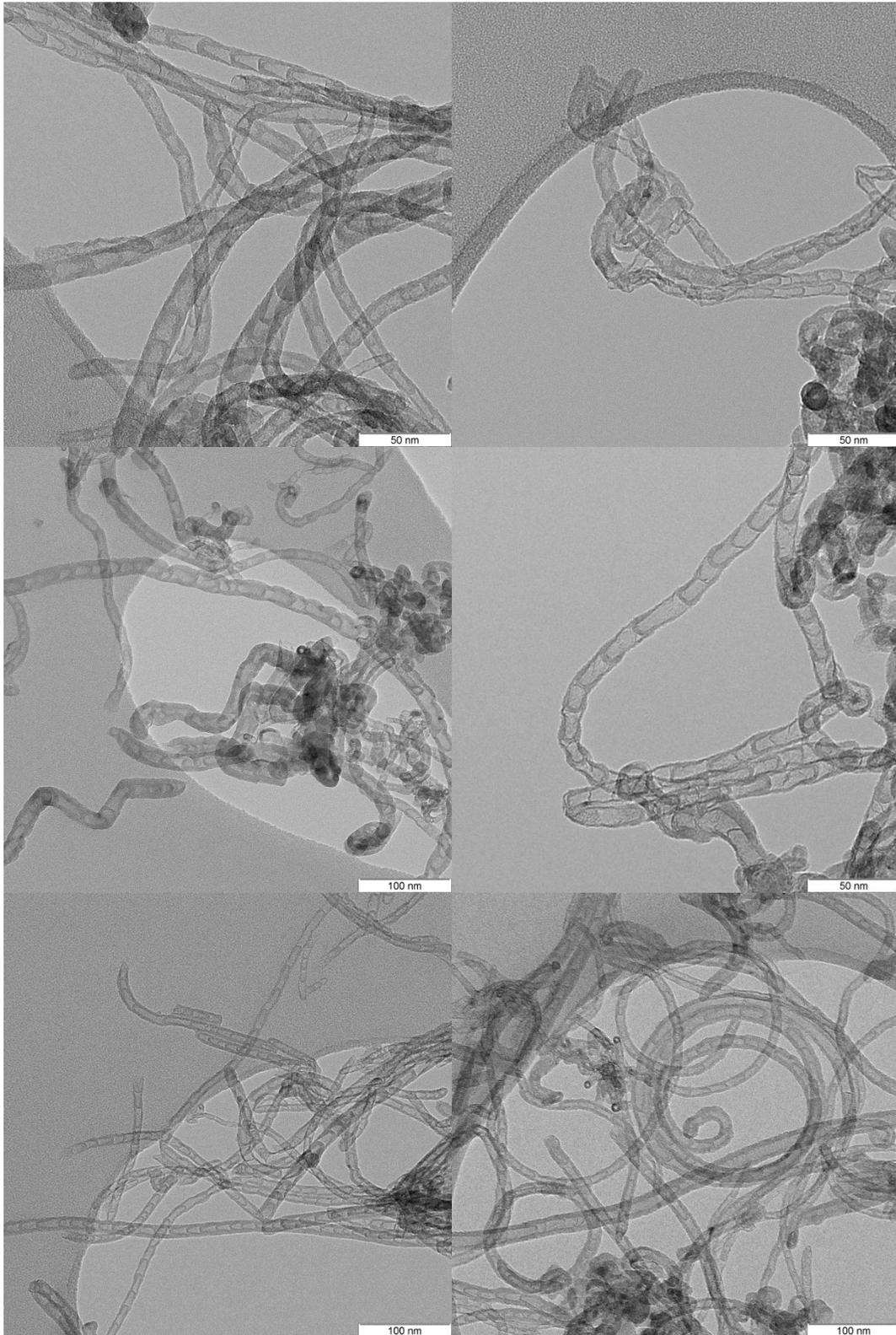


Abbildung 21: TEM-Aufnahmen der in Tabelle 6 beschriebenen Proben. Oben links: NCNT_H0r. Oben rechts: NCNT_H0. Mitte links: NCNT_H1. Mitte rechts: NCNT_H2. Unten links: NCNT_H3. Unten rechts: NCNT_H4.

Yan et. al vermuten, dass zusätzlicher Wasserstoff die Bildung von Cyanwasserstoff (HCN) fördern könnte. Dieser ist thermisch stabiler als Acetonitril, wodurch weniger Stickstoff für die Synthese verfügbar wird und der Stickstoffgehalt der NCNTs daher abnimmt, wenn mehr Wasserstoff in der Synthese eingesetzt wird [207]. Dieses Verhalten zeigt sich in Abbildung 22.

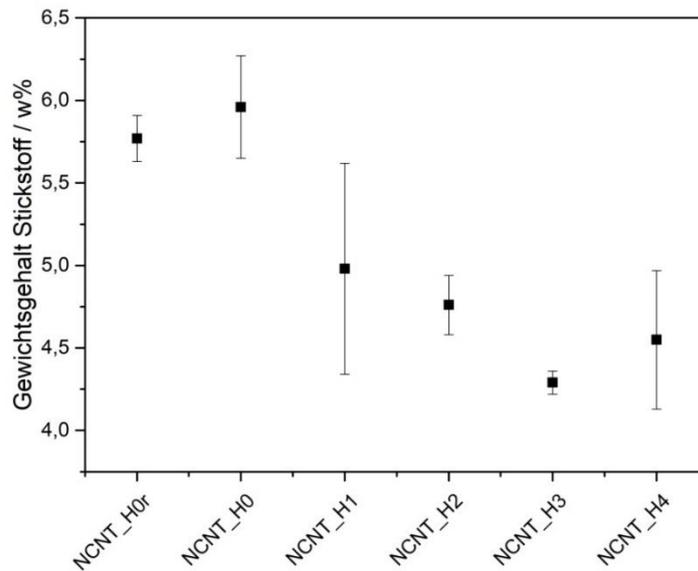


Abbildung 22: Einfluss des Verhältnisses von Argon und Wasserstoff auf den Stickstoffgehalt der NCNTs. Bei Probe NCNT_H0r fand vor der Synthese keine Reduktion der Eisenoxidpartikel statt.

Auch hier sinkt der Stickstoffgehalt der NCNTs, wenn mehr Wasserstoff während der Synthese eingesetzt wird. Dies unterstützt die Theorie, dass durch Wasserstoff die Reaktionen des Acetonitrilzerfalls so verschoben werden, dass stabilere Intermediate wie HCN gebildet werden und somit weniger Stickstoff für den Einbau zur Verfügung steht.

Interessant ist dieser Befund, da sich die unterschiedlichen Argon/Wasserstoff-Verhältnisse nicht auf die Durchmesser der NCNTs auswirken (siehe Abbildung 23). Um abschätzen zu können, wie viele Schichten sich in den Wänden der NCNTs befinden, kann die Differenz zwischen Außen- und Innendurchmesser genutzt werden. Der Abstand zwischen zwei Graphenschichten beträgt 0,344 nm [208], somit lässt sich die Zahl der Schichten berechnen (siehe Abbildung 24). Allerdings kann dieser bei MWCNTs, wie diese in dieser Arbeit

synthetisiert werden, bei 0,339 – 0,342 nm liegen und damit etwas geringer sein [209]. Hier lässt sich bei der Schichtanzahl ein gewisser Trend dahingehend erkennen, dass deren Anzahl bis zu einer Flussrate von 2 L min^{-1} ansteigt und bei höheren Flussraten wieder abnimmt. Allerdings ist die Streuung der Ergebnisse zu groß, um genauere Aussagen treffen zu können.

Auch die RAMAN-Messungen zeigen, dass die hergestellten NCNTs vergleichbare strukturelle Eigenschaften aufweisen. Dies lässt sich aus den I_D/I_G -Verhältnissen der Proben schließen (Abbildung 25, Spektren siehe Anhang unter Punkt A3). Die Ausnahme bildet die Probe NCNT_H0 mit einem Verhältnis von 0,98, welche als einzige unter 1 liegt. Das bedeutet, dass der graphitische Anteil der NCNTs höher ist und diese damit weniger Defekte als die anderen Proben aufweisen. Vergleicht man dies mit den Stickstoffgehalten fällt auf, dass die Probe NCNT_H0 mit fast 6 w% den höchsten Stickstoffanteil aller Proben aufweist. Ausgehend davon würde man eine ebenso hohe Dichte an Defekten und damit ein hohes I_D/I_G -Verhältnis erwarten. Da der Gesamtanteil an Stickstoff der NCNTs gemessen wird, und nicht nur der Stickstoff an der Oberfläche, ist es möglich, dass in den Röhren N_2 eingeschlossen wird, welcher keinen Einfluss auf die strukturellen Eigenschaften hat [210]. Dieser kann sich während der Synthese der CNTs ausbilden und dabei zwischen den Wänden oder in den Compartments der Bambusstruktur eingeschlossen werden. Weiterhin muss berücksichtigt werden, dass sich der Stickstoff nicht immer gleichmäßig über das gesamte NCNT verteilt, sondern in der Wand geringer sein kann als in den einzelnen Abschnitten der Bambusstruktur [211]. Da die RAMAN-Spektroskopie jedoch eine Eindringtiefe in das Material von ca. $50 \mu\text{m}$ besitzt, sollte das gesamte NCNT von der Messung erfasst werden.

Auffallend ist, dass sich die RAMAN-Spektren der Proben NCNT_H0r und NCNT_H0 stark voneinander unterscheiden. So weisen sie zwar vergleichbare Stickstoffgehalte und Durchmesser auf, die Probe NCNT_H0r weist jedoch eine höhere Anzahl an Defekten auf, was auf einen erhöhten Einbau von Stickstoff in das Kohlenstoffgerüst hinweisen könnte. Diese direkte Korrelation zwischen dem I_D/I_G -Verhältnis und dem Stickstoffeinbau lässt sich in dieser Arbeit jedoch nicht finden. Neben dem Einbau von Stickstoff haben auch andere strukturelle Defekte einen Einfluss auf die D-Bande, wie sie sich beispielsweise an nicht vollständig reduzierten Eisenoxidpartikeln ausbilden können. Da bei der Probe NCNT_H0r keine Reduktion der Eisenpartikel stattfand, ist anzunehmen, dass diese zu Beginn der Synthese als Fe_2O_3 vorlagen und erst im Laufe der Synthese reduziert wurden. Der Sauerstoff könnte daher Einfluss auf die Löslichkeit des Stickstoffs haben [212], bzw. führt dieser zu einer veränderten

Oberfläche der Partikel, welche entscheidend für deren katalytische Aktivität ist [213]. Dies könnte auch erklären, warum die Probe NCNT_H0 mit einem I_D/I_G -Wert von 0,98 graphitischer ist als die Probe NCNT_H0r. Bei beiden wurde während der Synthese kein Wasserstoff zugesetzt, bei letzterer auch nicht vorher, um die Eisenoxidpartikel zu reduzieren. So können sich an den Eisenoxidpartikeln während der Synthese zusätzliche Defekte, welche unabhängig vom Stickstoffeinbau sind, ausbilden, wodurch das I_D/I_G -Verhältnis steigt. Dies könnte den Effekt ausgleichen, dass sich bei Synthese ohne Zufuhr von Wasserstoff NCNTs bilden, die eine graphitischere Ausprägung haben [214].

Eisenoxide konnten erfolgreich für die Synthese von CNTs eingesetzt werden, was zeigt, dass sie ebenfalls katalytische Eigenschaften haben [215, 216]. Kouravelou et. al geben an, dass ein Fe_2O_3/Al_2O_3 -Katalysator mit einem Anteil von 60 % Eisenoxid ideal für die Synthese von MWCNTs geeignet ist [217]. Zwar wird hier SiO_2 als Träger verwendet, dennoch könnte hier ein ähnlicher Effekt zum Tragen kommen. Während der Synthese diffundieren Kohlenstoff und Stickstoff in den Eisenpartikel. Deren Anteile haben einen Einfluss auf die Modifikation des Eisenpartikels, was sich wiederum auf deren katalytische Aktivität und den Stickstoffeinbau in die sich ausbildenden NCNTs auswirkt [218]. Diese Effekte könnten auch Auswirkungen auf die Ausbeute der Synthese haben, da sich dort ebenso ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden Proben zeigt (Abbildung 26).

Bei der Ausbeute der NCNTs zeigt sich ein deutlicher Einfluss der Gasmischungen. So wird bei einem Verhältnis von Argon und Wasserstoff von 2:4 und 3:3 eine maximale Ausbeute erreicht. Dieser Befund unterstützt die Theorie, dass durch den Einsatz von Wasserstoff bestimmte Reaktionen während des Zerfalls von Acetonitril verschoben werden, wodurch stabilere Intermediate gebildet werden. Weiterhin zeigen kinetische Modelle, dass eine Erhöhung der Wasserstoffkonzentration zu einem Maximum an Ausbeute führt, nach welchem sie wieder abfällt. Dies wird zurückgeführt auf die Konkurrenz von Wasserstoff und Precursormaterial um die Oberflächenstellen an den metallischen Nanopartikeln [219]. Interessant ist, dass die Proben NCNT_H2 und NCNT_H3 ähnliche Ausbeuten zeigen, jedoch unterschiedliche Stickstoffgehalte zeigen ($\Delta N \approx 1$ w%). Dies könnte daran liegen, dass mit mehr Wasserstoff während der Synthese mehr HCN gebildet wird, sodass dem Syntheseprozess Stickstoff entzogen wird. Dies erklärt auch den geringeren Stickstoffanteil bei der Probe NCNT_H4. Da bei den Proben NCNT_H0 und NCNT_H1 geringere Ausbeuten erzielt werden, scheint eine gewisse Menge an Wasserstoff die Synthese zu begünstigen.

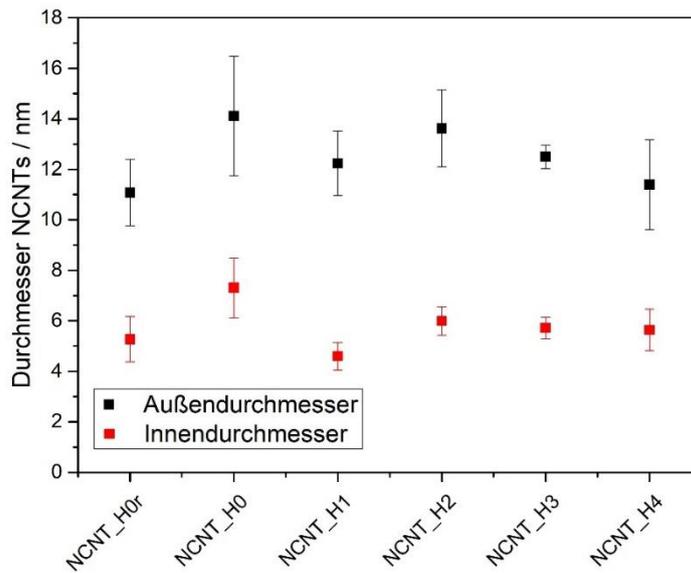


Abbildung 23: Einfluss des Verhältnisses von Argon und Wasserstoff auf den Außen- sowie Innendurchmesser der Kohlenstoffnanoröhrchen. Bei der Probe NCNT_H0r fand vor der Synthese keine Reduktion der Eisenpartikel statt.

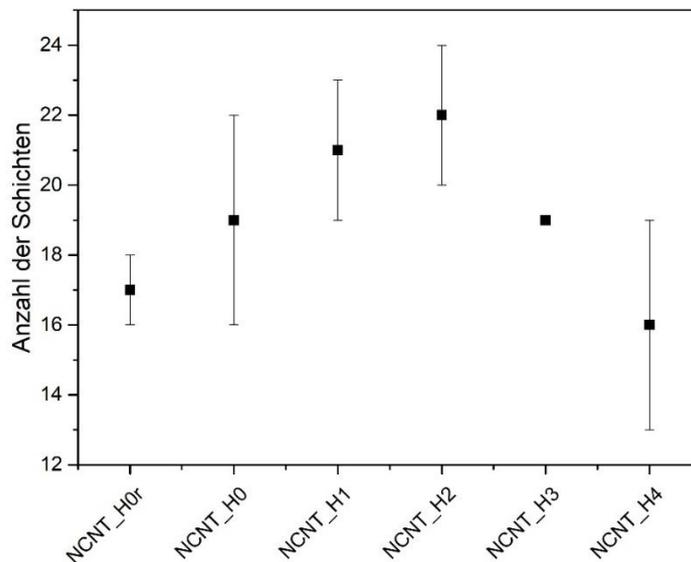


Abbildung 24: Anzahl der Schichten in den Wänden der NCNTs bei unterschiedlichen Verhältnissen von Argon und Wasserstoff. Bei der Probe NCNT_H0r fand vor der Synthese keine Reduktion der Eisenpartikel statt.

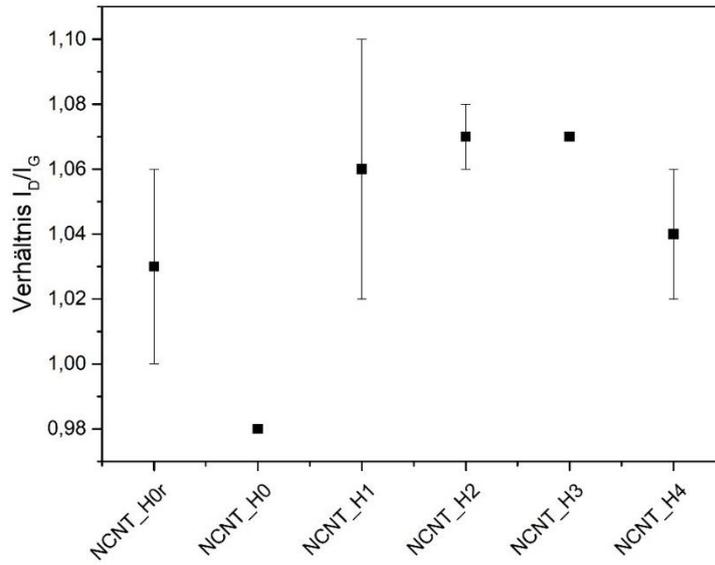


Abbildung 25: I_D/I_G -Verhältnis der Proben bei unterschiedlichen Verhältnissen von Argon und Wasserstoff. Bei der Probe NCNT_H0r fand vor der Synthese keine Reduktion der Eisenpartikel statt.

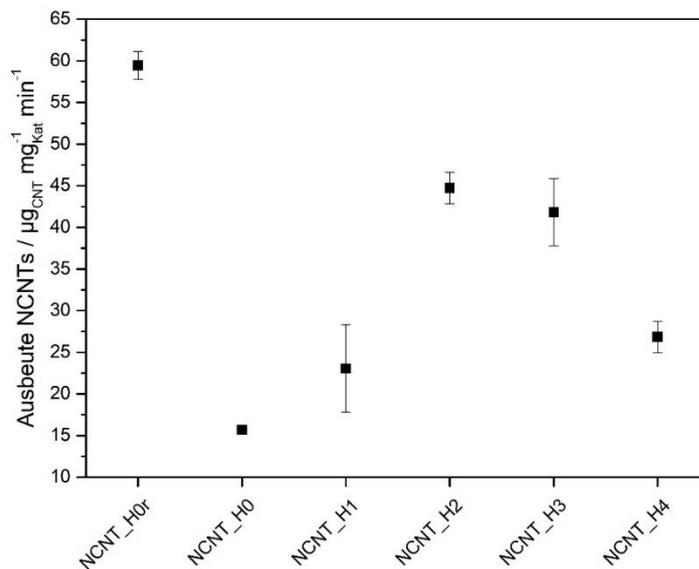


Abbildung 26: Einfluss des Verhältnisses von Argon und Wasserstoff auf die Ausbeute der Synthese. Bei der Probe NCNT_H0r fand vor der Synthese keine Reduktion der Eisenpartikel statt.

So kann Wasserstoff die Menge an überschüssigen Kohlenstoffspezies, die sich auf dem Katalysatorpartikel sammeln reduzieren, was die Aktivität erhöht [220, 221]. Möglicherweise führt eine größere Verfügbarkeit an Stickstoff zu instabileren NCNTs oder zu einer Deaktivierung der Eisenpartikel.

In Tabelle 7 sind noch einmal alle Ergebnisse dieser Versuchsreihe zusammengetragen. Insgesamt lässt sich festhalten, dass das Verhältnis von Argon und Wasserstoff einen großen Einfluss auf den Stickstoffanteil und die Ausbeute hat. Bei den strukturellen Eigenschaften, wie sie sich aus den RAMAN- und REM-Messungen ableiten lassen, lassen sich keine signifikanten Unterschiede ausmachen. Einen Sonderfall stellt die Probe NCNT_H0r dar, da dort vor der Synthese keine Reduktion der Eisenoxidpartikel stattfand. Dadurch ließ sich die höchste Ausbeute erzielen und reproduzieren. Versuche bei anderen Synthesen, in welchen Wasserstoff zur Synthese genutzt wurde, ebenfalls auf eine Reduktion zu verzichten, konnten diesen Effekt nicht reproduzieren. Daher scheint es sich hier um eine Eigenschaft der Eisen(oxid)partikel zu handeln, welche einen Einfluss auf die Synthese und damit die Eigenschaften der hergestellten NCNTs haben.

Tabelle 7: Ergebnisse der NCNT-Synthese bei unterschiedlichen Verhältnissen von Argon und Wasserstoff: Ausbeute (Y), Außen- (d_A) und Innendurchmesser (d_I), Stickstoffgehalt (N%), I_D/I_G -Verhältnis. Für die Ermittlung der Durchmesser wurden an jeweils 50 verschiedenen Stellen Messungen vorgenommen.

Probenname	Y / μg_{CNT} $\text{mg}^{-1} \text{Katmin}^{-1}$	d_A / nm	d_I / nm	N% / w%	I_D/I_G
NCNT_H0r	$59,5 \pm 1,7$	$11,1 \pm 1,3$	$5,3 \pm 0,9$	$5,8 \pm 0,1$	$1,03 \pm 0,03$
NCNT_H0	$15,7 \pm 0,5$	$14,1 \pm 2,4$	$7,3 \pm 1,2$	$5,9 \pm 0,3$	$0,98 \pm 0,00$
NCNT_H1	$23,1 \pm 5,3$	$12,2 \pm 1,3$	$4,6 \pm 0,5$	$4,9 \pm 0,6$	$1,06 \pm 0,04$
NCNT_H2	$44,7 \pm 1,9$	$13,6 \pm 1,5$	$5,9 \pm 0,6$	$4,8 \pm 0,2$	$1,07 \pm 0,01$
NCNT_H3	$41,8 \pm 4,0$	$12,5 \pm 0,5$	$5,7 \pm 0,4$	$4,3 \pm 0,1$	$1,07 \pm 0,00$
NCNT_H4	$26,8 \pm 1,9$	$11,4 \pm 1,8$	$5,6 \pm 0,8$	$4,6 \pm 0,4$	$1,04 \pm 0,02$

Einfluss des Volumenstroms der Gase

Mit Gleichung 5 ist es möglich, die Flussrate der Gase zu variieren, ohne dabei die Menge an Acetonitril zu verändern, die während der Synthese eingebracht wird. In Tabelle 8 sind die Bedingungen der Synthesen dargestellt. Der Gasfluss wird dabei schrittweise verringert, bei einem gleichbleibenden Verhältnis von Argon und Wasserstoff von 1:1. In Abbildung 27 sind TEM-Aufnahmen der hergestellten NCNTs gezeigt.

Tabelle 8: Bedingungen der Synthese mit variierendem Volumenstrom der Gase. Das Verhältnis von Argon und Wasserstoff beträgt bei allen Synthesen 1:1.

Probenname	$\dot{V}_{\text{Ar}} / \text{L h}^{-1}$	$\dot{V}_{\text{H}_2} / \text{L h}^{-1}$	$\dot{V}_{\text{AN}} / \mu\text{L min}^{-1}$	$T_{\text{CVD}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{Sättiger}} / ^\circ\text{C}$
NCNT_SG6 ⁴	3	3	23	750	30
NCNT_SG5	2,5	2,5	23	750	38
NCNT_SG4	2	2	23	750	46
NCNT_SG3	1,5	1,5	23	750	53

Malgas et. al konnten bei einer höheren Gasflussrate eine größere Ausbeute an CNTs erzielen [222]. Der gleiche Effekt konnte auch in dieser Arbeit nachgewiesen werden (siehe Abbildung 28). Um diesen genauer zu untersuchen, kann die Masse an hergestellten NCNTs auf die Masse an verfügbaren Acetonitril bezogen werden, wie dies in Tabelle 9 dargestellt ist.

Aus diesen Daten geht hervor, dass mit steigendem Volumenstrom der Gase mehr NCNTs pro verfügbarer Masse an Acetonitril gebildet werden, also mehr Acetonitril umgesetzt wird. Um den geringeren Volumenstrom der Gase auszugleichen, wurde die Temperatur des flüssigen Acetonitrils erhöht, damit die Gesamtmenge des Acetonitrils bei allen Synthesen gleichgroß ist. Dadurch erhöht sich bei niedrigeren Gasströmen die Menge des Acetonitrils, da durch die höhere Sättigertemperatur mehr Acetonitril in die Gasphase übergeht und mit dem Gasstrom in den Ofen eingebracht wird. Auch dessen Kontaktzeit mit dem Katalysator erhöht sich durch den geringeren Volumenstrom der Gase. Dies führt dazu, dass weniger NCNTs gebildet werden, was daran liegen kann, dass insbesondere kleinere Eisenpartikel durch das

⁴ Entspricht der Probe NCNT_S

Überangebot an Precursor durch eine Kohlenstoffhülle deaktiviert werden können. Dieser Effekt wird durch das niedrigere Verhältnis zwischen Wasserstoff und Acetonitril verstärkt, da die Zerfallsreaktionen des Acetonitrils so verschoben werden, dass weniger stabile Intermediate gebildet werden und somit mehr Kohlenstoff zur Verfügung steht. Auch ist es möglich, dass durch den geringeren Volumenstrom nicht das gesamte Katalysatorbett mit Acetonitril in Kontakt kommt, da es vorher abreagiert. Durch die Erhöhung des Gasstroms sinkt die Kontaktzeit, sodass auch hintere Stellen des ca. 5 cm langen Quarzschiffchens, in welchem sich der Katalysator befindet, erreicht werden können. Dies würde erklären, warum mit einem höherem Volumenstrom der Gase mehr NCNTs gebildet werden. Vorstellbar ist weiterhin, dass bei höheren Flussraten die Kontaktzeiten des Acetonitrils zu gering werden, sodass die Reaktion zum Erliegen kommt und die Ausbeute abnimmt [223].

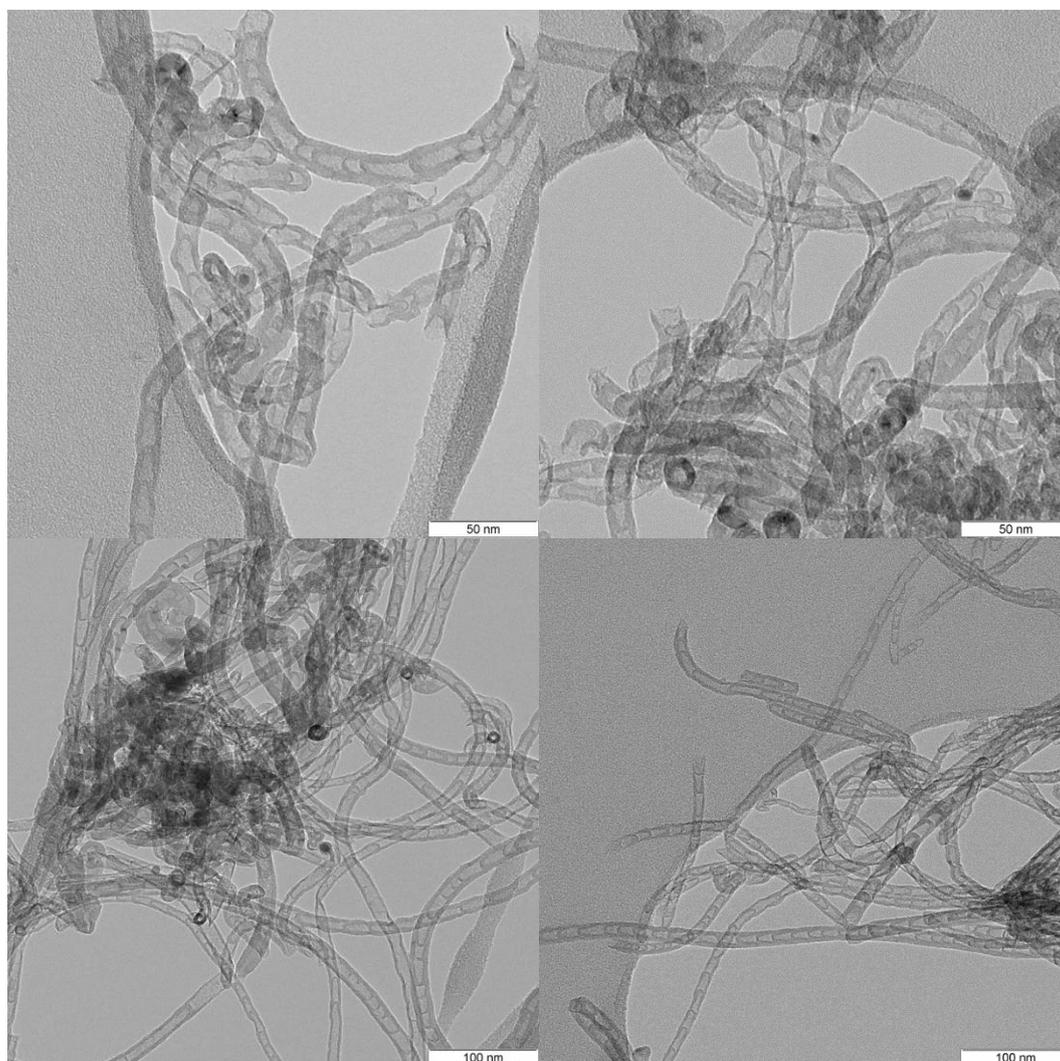


Abbildung 27: TEM-Aufnahmen der hergestellten NCNTs. Oben links: NCNT_SG3. Oben rechts: NCNT_SG4. Unten links: NCNT_SG5. Unten rechts: NCNT_SG6.

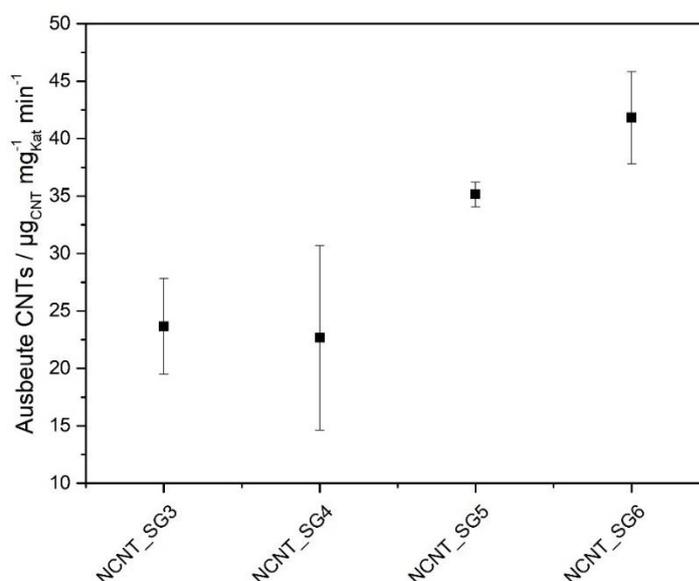


Abbildung 28: Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit der Gase auf die Ausbeute an NCNTs.

Tabelle 9: Masse der hergestellten NCNTs und des verfügbaren Acetonitrils, normiert auf die Synthesedauer, sowie deren Verhältnis. Normiert man dieses Verhältnis auf die Probe mit der höchsten Ausbeute (NCNT_SG6), wird deutlich, dass mit zunehmendem Volumenstrom der Gase mehr NCNTs pro verfügbarer Masse an Acetonitril gebildet werden.

Probenname	$m_{\text{CNT}} / \text{mg min}^{-1}$	$m_{\text{AN}} / \text{mg min}^{-1}$	$m_{\text{CNT}}/m_{\text{AN}}$	$m_{\text{CNT}}/m_{\text{NCNT_SG6}}$
NCNT_SG6	8,2	0,018	456	1,00
NCNT_SG5	7,1	0,018	394	0,86
NCNT_SG4	4,5	0,018	250	0,55
NCNT_SG3	4,8	0,018	267	0,59

Wie zu sehen, wurde dies hier nicht erreicht. Malgas et. al geben 9 L h^{-1} als Obergrenze für die Flussrate der Gase an. Aghababazadeh et. al konnten ebenfalls mehr CNTs mit steigender Flussrate synthetisieren und geben 8 L h^{-1} als Obergrenze an [224].

Auch auf die Struktur der NCNTs scheint die Strömungsgeschwindigkeit einen Einfluss zu haben. So steigt das $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ -Verhältnis mit zunehmender Flussrate der Gase an (siehe Abbildung 29, RAMAN-Spektren im Anhang unter Punkt A3). Das bedeutet, dass die Struktur der NCNTs

mehr Defekte aufweist, wenn die Kontaktzeit des Acetonitrils abnimmt oder das Verhältnis zwischen Wasserstoff und Acetonitril zu groß wird. Ist die Kontaktzeit des Acetonitrils, bzw. der durch die thermische Zersetzung freiwerdenden Bausteine, größer oder das Verhältnis zwischen Wasserstoff und Acetonitril kleiner, scheint die Bildung der NCNTs geordneter abzulaufen. Dies könnte damit zusammenhängen, dass bei geringeren Volumenströmen das Verhältnis zwischen Acetonitril und Wasserstoff kleiner ist, wodurch der Anteil an Kohlenstoff auf der Oberfläche der Katalysatorpartikel steigt. Dies führt zu einem eher geordnetem und thermodynamisch kontrollierten Wachstum. Mit steigendem Volumenstrom der Gase steht auch mehr Wasserstoff zur Verfügung, wodurch der Kohlenstoffanteil am Katalysatorpartikel sinkt. Dadurch kommt es eher zu einem ungeordneten und kinetisch kontrolliertem Wachstum.

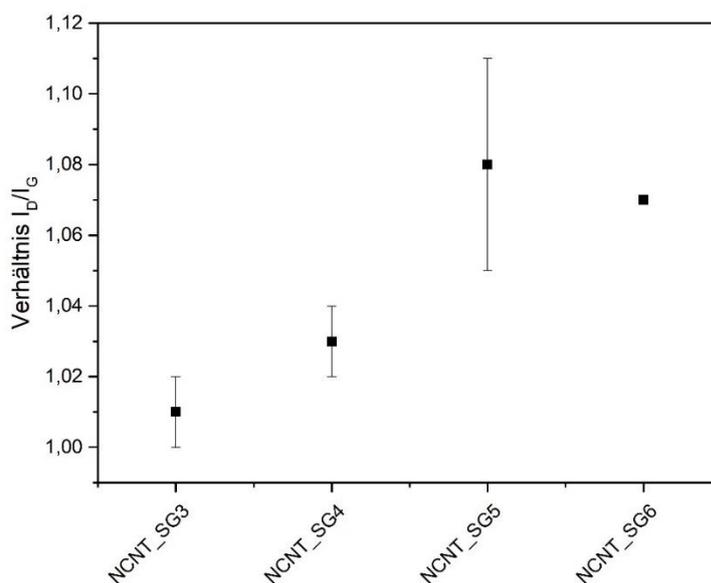


Abbildung 29: I_D/I_G -Verhältnis der Proben bei unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten der Gase.

Auf den Stickstoffgehalt der NCNTs hat die Flussrate jedoch keinen Einfluss, wie man in Abbildung 30 sehen kann. So schwankt dieser zwar bei den Proben, bewegt sich aber stets im Bereich von ca. 4,3 %. Somit ist eine direkte Korrelation zwischen dem Stickstoffgehalt der NCNTs und den Ergebnisse der RAMAN-Messungen nicht möglich. Dies deckt sich mit den Ergebnissen aus dem vorherigen Experiment.

Betrachtet man die Durchmesser und die Anzahl der Schichten in den Wänden der NCNTs zeigt sich, dass auch hier die Flussrate der Gase keinen größeren Einfluss hat (siehe Abbildung 31 und 32). Auch hier bewegen sich die Ergebnisse alle in einem vergleichbaren Bereich.

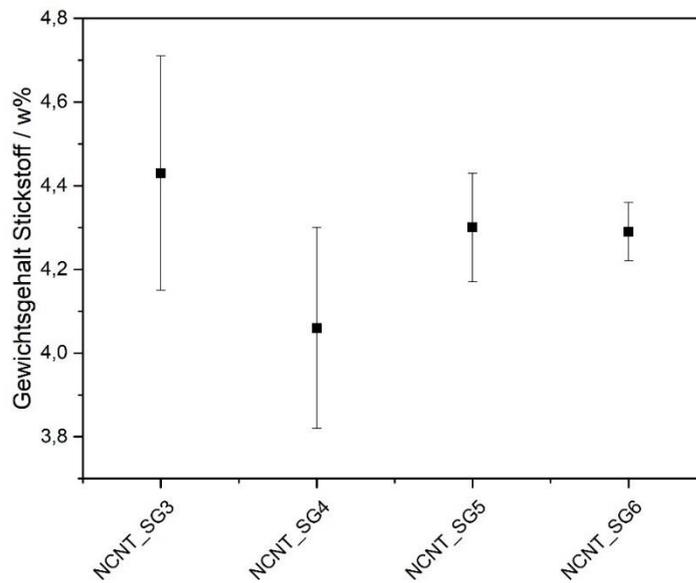


Abbildung 30: Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit der Gase auf den Stickstoffgehalt der NCNTs.

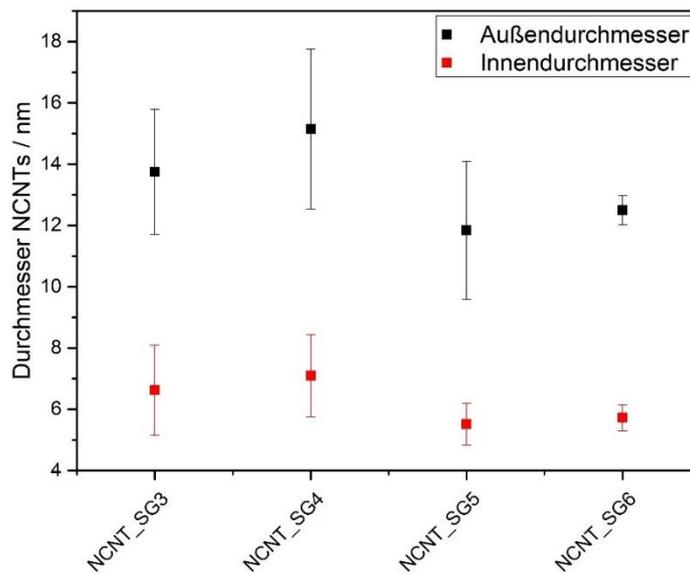


Abbildung 31: Einfluss der Flussrate der Gase auf die Außen- und Innendurchmesser der NCNTs.

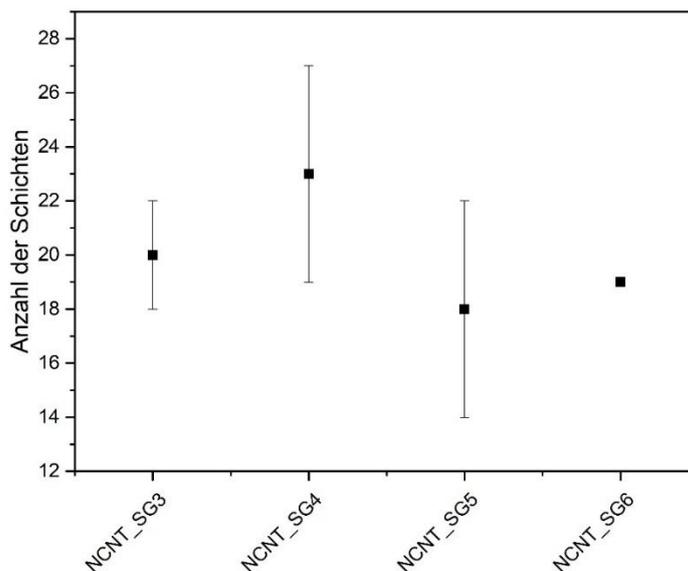


Abbildung 32: Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit der Gase auf die Anzahl der Schichten der NCNTs.

Insgesamt zeigt sich, dass die Variierung der Flussrate der Gase einen kleinen, aber nicht unwesentlichen Einfluss auf die Synthese von NCNTs hat. So zeigt sich in den RAMAN-Spektren, dass eine höhere Flussrate zu mehr Defekten führt. Diese erhöhte Defektdichte kann allerdings nicht durch den Stickstoffanteil erklärt werden, da dieser für alle Bedingungen vergleichbar ist. Ebenso verhält es sich mit den Durchmessern und Anzahl der Schichten der NCNTs. In Tabelle 10 sind die verschiedenen Ergebnisse noch einmal zusammengefasst.

Durch die unterschiedliche Flussrate ändert sich die Geschwindigkeit, mit der das Acetonitril und die entstehenden Zerfallsprodukte durch den Ofen treten. Dies wirkt sich auf die Kontaktzeit zwischen diesen Produkten und dem Katalysatormaterial aus. Eine kürzere Kontaktzeit könnte dazu führen, dass durch die höhere Geschwindigkeit eine größere Fläche der Katalysatorschicht erreicht wird, da der Eduktstrom langsamer verarmt. Dies würde die höhere Ausbeute bei höheren Flussraten erklären. Bei niedrigeren Geschwindigkeiten steigt die Kontaktzeit und es steht mehr Edukt für die Bildung von NCNTs zur Verfügung, da durch die erhöhte Temperatur des flüssigen Acetonitrils dessen Dampfdruck steigt. Dies könnte eine bessere Reaktion ermöglichen und damit zu weniger Defekten in der Struktur führen. Auch ändert sich das Verhältnis zwischen Wasserstoff und Acetonitril, was die Zerfallsreaktionen

des Acetonitrils beeinflusst. So steht bei einem niedrigerem Verhältnis mehr Kohlenstoff zur Verfügung, wodurch die Reaktion thermodynamisch kontrolliert und geordneter abläuft. Steigt das Verhältnis, nimmt die Menge an Kohlenstoff ab, wodurch die Reaktion ungeordneter und kinetisch kontrolliert abläuft.

Tabelle 10: Ergebnisse der NCNT-Synthese bei unterschiedlichen Flussraten von Argon und Wasserstoff: Ausbeute (Y), Außen- (d_A) und Innendurchmesser (d_I), Stickstoffgehalt (N%), I_D/I_G -Verhältnis. Für die Ermittlung der Durchmesser wurden an jeweils 50 verschiedenen Stellen Messungen vorgenommen.

Probenname	Y / μg_{CNT} $\text{mg}^{-1} \text{Katmin}^{-1}$	d_A / nm	d_I / nm	N% / w%	I_D/I_G
NCNT_SG3	$23,7 \pm 4,2$	$13,8 \pm 2,0$	$6,6 \pm 1,5$	$4,4 \pm 0,3$	$1,01 \pm 0,01$
NCNT_SG4	$22,7 \pm 8,0$	$15,2 \pm 2,6$	$7,1 \pm 1,3$	$4,1 \pm 0,2$	$1,03 \pm 0,01$
NCNT_SG5	$35,2 \pm 1,1$	$11,8 \pm 2,3$	$5,5 \pm 0,7$	$4,3 \pm 0,1$	$1,08 \pm 0,03$
NCNT_SG6	$41,8 \pm 4,0$	$12,5 \pm 0,5$	$5,7 \pm 0,4$	$4,3 \pm 0,1$	$1,07 \pm 0,00$

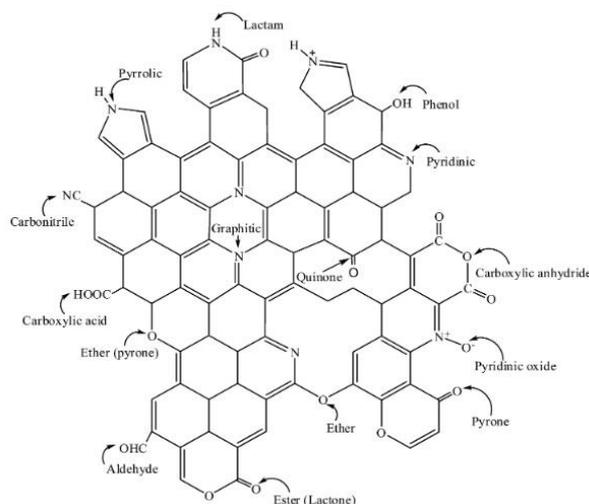


Abbildung 33: Unterschiedliche funktionelle Gruppen, die sich im Kohlenstoffgerüst der CNTs ausbilden können. Nachdruck mit Genehmigung von [225].

Weiterhin ist zu beachten, dass es unterschiedliche Möglichkeiten des Stickstoffeinbaus in die NCNTs gibt [226] (siehe Abbildung 33) und dieser nicht homogen verteilt muss. So wird berichtet, dass der Stickstoffanteil im Inneren der NCNTs höher sein kann als in der Wand [227, 228]. Da auch hier eine direkte Korrelation zwischen dem Stickstoffgehalt und dem I_D/I_G -Verhältnis nicht möglich ist, werden offenbar auch andere Defekte in die Struktur der NCNTs eingebracht.

Einfluss des Volumenstroms des Acetonitrils

Über die Veränderung der Eduktmenge ist es möglich, Einfluss auf die Synthese [229 - 231] und damit die Struktur der CNTs zu nehmen [232]. Dies umso mehr bei der Synthese von NCNTs, da das Acetonitril hier den Kohlenstoff und Stickstoff für die Synthese liefert. So lässt sich über die Menge an Edukt der Stickstoffgehalt der NCNTs regulieren [233 - 236]. Um dies zu überprüfen, wurde der Volumenstrom des Acetonitrils variiert, was durch eine Temperierung einfach durchzuführen ist, wie dies bereits in anderen Experimenten durchgeführt wurde [237]. In Tabelle 11 sind die Syntheseparameter der hergestellten NCNTs aufgeführt. In Abbildung 34 sind TEM-Aufnahmen der hergestellten NCNTs gezeigt.

Tabelle 11: Bedingungen der Synthese mit variierendem Volumenstrom des Acetonitrils.

Probenname	$\dot{V}_{Ar} / L h^{-1}$	$\dot{V}_{H_2} / L h^{-1}$	$\dot{V}_{AN} / \mu L min^{-1}$	$T_{CVD} / ^\circ C$	$T_{Sättiger} / ^\circ C$
	1				
NCNT_V23⁵	3	3	23	750	30
NCNT_V30	3	3	30	750	46
NCNT_V35	3	3	35	750	57

Auch hier zeigt sich das zu erwartende Verhalten. So steigt der Stickstoffgehalt von ca. 4,3 % auf ca. 5,8 %, indem der Volumenstrom des Acetonitrils um 50 % erhöht wird (Abbildung 35). Dies ist insofern erstaunlich, da das Verhältnis zwischen Kohlenstoff und Stickstoff konstant bleibt und nur deren Menge erhöht wird. Da allerdings der Volumenstrom des Wasserstoffs

⁵ Entspricht der Probe NCNT_S

konstant bleibt, ändert sich sein Verhältnis zum Edukt. Dadurch könnten die Gleichgewichtsreaktionen beim Zerfall des Acetonitrils so verschoben werden, dass sich weniger HCN und mehr \bullet CN bildet, wodurch mehr Stickstoff für die Synthese zur Verfügung steht.

Betrachtet man die Ergebnisse der RAMAN-Messungen, zeigt sich auch hier kein direkter Zusammenhang. Aus Abbildung 36 wird ersichtlich, dass das I_D/I_G -Verhältnis mit zunehmendem Volumenstrom von Acetonitril (und damit zunehmenden Stickstoffgehalt der NCNTs) sinkt.

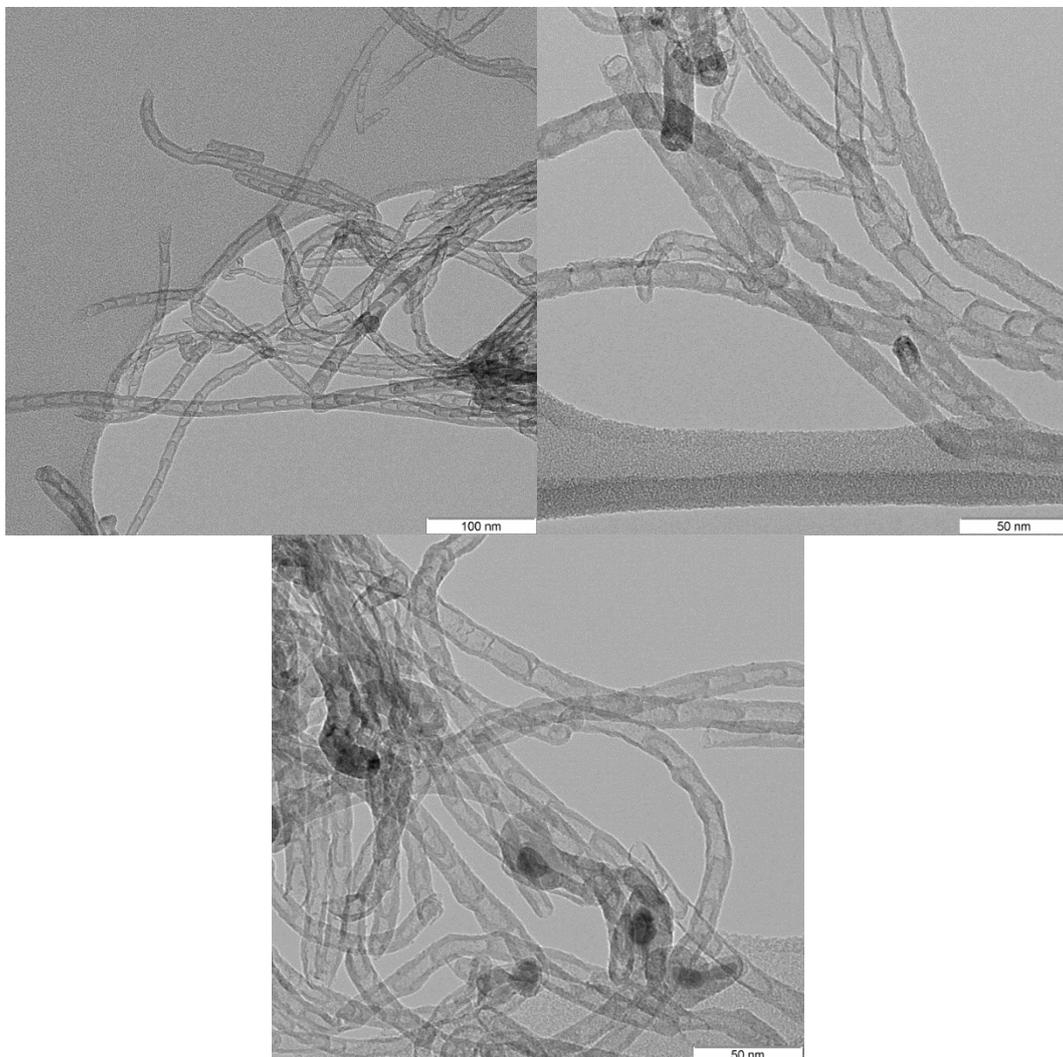


Abbildung 34: TEM-Aufnahmen der hergestellten NCNTs. Oben links: NCNT_V23. Oben rechts: NCNT_V30. Unten: NCNT_V35.

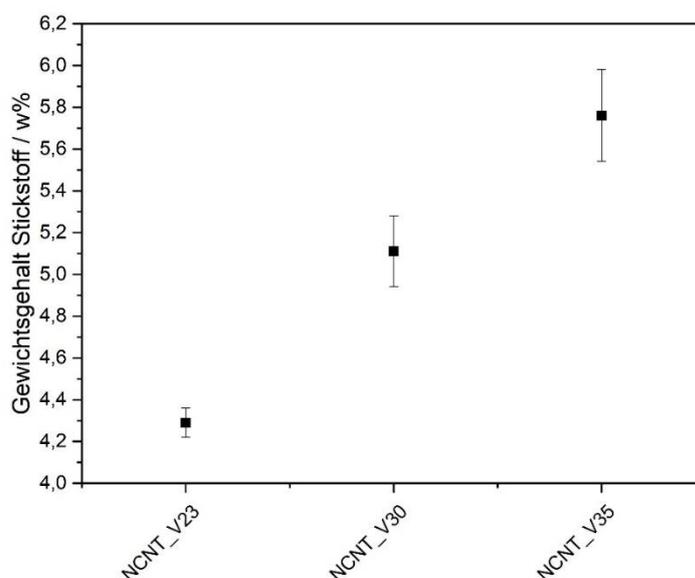


Abbildung 35: Stickstoffgehalt der Proben bei unterschiedlichem Volumenstrom des flüssigen Acetonitrils.

Hier zeigt sich ein ähnliches Verhalten wie im vorherigen Experiment: Wird der Volumenstrom des Acetonitrils erhöht und damit mehr Edukt für die Synthese verfügbar, bilden sich weniger NCNTs und das I_D/I_G -Verhältnis nimmt ab (siehe Tabelle 12).

Tabelle 12: Masse der hergestellten NCNTs und des verfügbaren Acetonitrils, normiert auf die Synthesedauer, sowie deren Verhältnis. Normiert man dieses Verhältnis auf die Probe mit der höchsten Ausbeute (NCNT_SG6), wird deutlich, dass mit zunehmendem Volumenstrom des Acetonitrils weniger NCNTs pro verfügbarer Masse AN gebildet werden.

Probenname	mcNT / mg min ⁻¹	m _{AN} / mg min ⁻¹	mcNT/m _{AN}	mcNT/m _{NCNT_V23}
NCNT_V23	8,2	0,018	456	1,00
NCNT_V30	7,5	0,023	326	0,71
NCNT_V35	7,2	0,027	267	0,59

Dieses Verhalten könnte erneut darin begründet sein, dass die Bildung der NCNTs mit steigendem Acetonitrileinsatz von einer kinetisch kontrollierten zu einer thermodynamisch

kontrollierten Reaktion wechselt. Dadurch wird die Bildung der NCNTs geordneter, was zu weniger defektreichen Strukturen führt. Da mehr Precursor zur Verfügung steht, kann auch hier der Katalysator teilweise durch Einkapselung deaktiviert werden, wodurch weniger NCNTs pro Acetonitril gebildet werden.

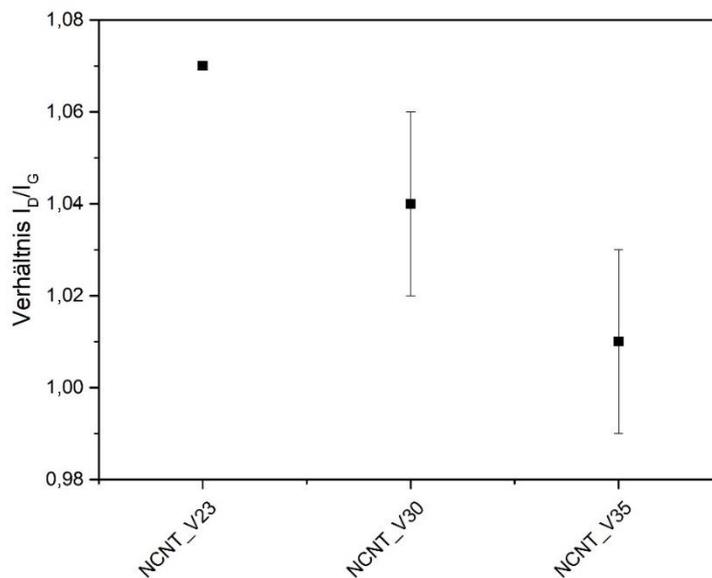


Abbildung 36: Abhängigkeit des I_D/I_G -Verhältnisses der Proben vom Volumenstrom des flüssigen Acetonitrils.

Ein Blick auf die Durchmesser der NCNTs (Abbildung 37) zeigt, dass sich hier kein Einfluss bemerkbar macht. Daraus resultiert auch eine vergleichbare Anzahl der Schichten, sodass diese nicht als Ursache für die Diskrepanz zwischen I_D/I_G -Verhältnis und Stickstoffgehalt ausgemacht werden können (siehe Abbildung 38).

Auch auf die Ausbeute hat der veränderte Volumenstrom des Acetonitrils keine Auswirkung, obwohl dadurch mehr Edukt für die Synthese zur Verfügung steht (Abbildung 39). Für die Synthese von CNTs ist eine Mindestmenge an Edukt nötig, damit die Eisenpartikel an Kohlenstoff gesättigt sind und sich CNTs ausbilden können. Durch zu wenig oder zu viel Edukt kann die Reaktion langsamer ablaufen oder zum Erliegen kommen, da entweder kleine Partikel deaktiviert oder große Partikel zu wenig Kohlenstoff zur Verfügung haben [238]. Da die Änderung des Volumenstroms des Acetonitrils (und damit der Eduktmenge) hier keinen Einfluss hat, liegt es nahe anzunehmen, dass die Ober- bzw. Untergrenze nicht erreicht wurde.

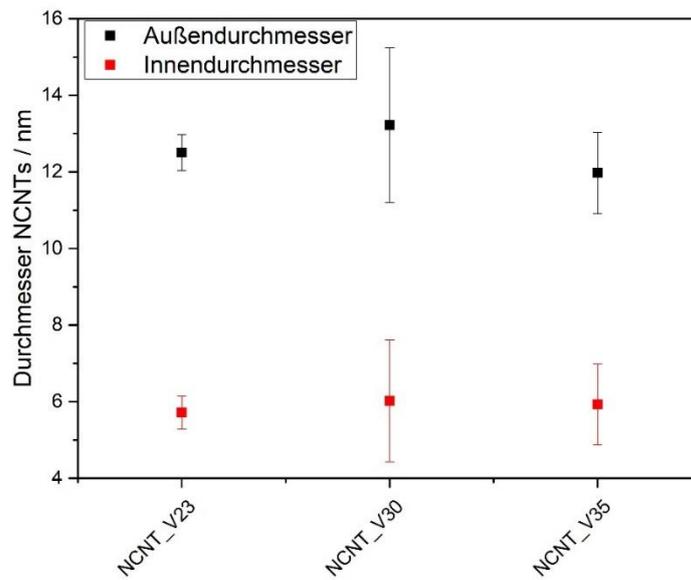


Abbildung 37: Einfluss des Volumenstroms des flüssigen Acetonitrils auf die Außen- und Innendurchmesser der NCNTs.

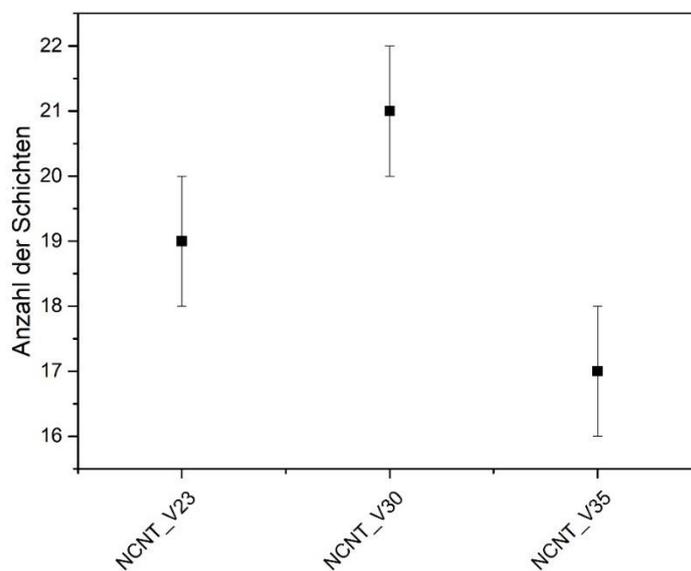


Abbildung 38: Einfluss des Volumenstroms des flüssigen Acetonitrils auf die Anzahl der Schichten der NCNTs.

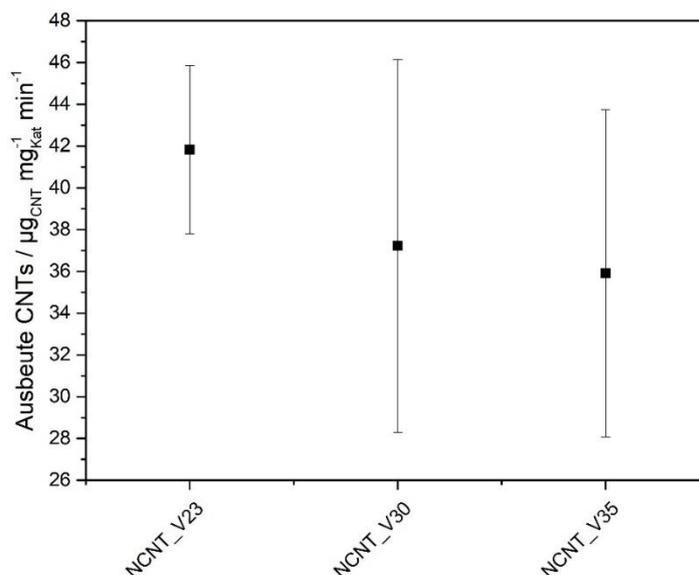


Abbildung 39: Einfluss des Volumenstroms des flüssigen Acetonitrils auf die Ausbeute an NCNTs.

Insgesamt lässt sich festhalten, dass die Variation der Eduktmenge eine geeignete Möglichkeit ist, die Stickstoffmenge der NCNTs zu verändern, ohne Einfluss auf die anderen Parameter der Reaktion bzw. der NCNTs zu nehmen. Auch hier lässt sich keine direkte Korrelation zwischen dem Stickstoffgehalt und dem I_D/I_G -Verhältnis finden. Die RAMAN-Messungen legen hier nahe, dass die Struktur der NCNTs mit zunehmendem Stickstoffgehalt graphitischer wird. Acetonitril verfügt über ein C:N-Verhältnis von 2:1, liefert also doppelt so viel Kohlenstoff wie Stickstoff für die Synthese von NCNTs. Dadurch bilden sich, verglichen mit NCNTs aus anderen Precursoren, grundsätzlich graphitischere NCNTs aus, was sich in den I_D/I_G -Verhältnissen zeigt, die nur knapp über 1,00 liegen [239, 240]. Dennoch lässt sich bei einem höheren Edukteinsatz auch mehr Stickstoff in den NCNTs nachweisen. Eine Möglichkeit wäre, dass mit mehr Stickstoff, der zur Verfügung steht, auch mehr molekularer Stickstoff in den NCNTs eingebracht wird [241]. So kann Kohlenstoff in den Wänden und Brücken der NCNTs nachgewiesen werden, nicht aber im Innenraum, Stickstoff hingegen auch dort [242]. In Tabelle 13 sind noch einmal die Ergebnisse der verschiedenen Experimente zusammengetragen.

Tabelle 13: Ergebnisse der NCNT-Synthese bei unterschiedlichen Volumenströmen an Acetonitril: Ausbeute (Y), Außen- (d_A) und Innendurchmesser (d_I), Stickstoffgehalt (N%), I_D/I_G -Verhältnis. Für die Ermittlung der Durchmesser wurden an jeweils 50 verschiedenen Stellen Messungen vorgenommen.

Probenname	Y / μg_{CNT} $\text{mg}^{-1} \text{Katmin}^{-1}$	d_A / nm	d_I / nm	N% / w%	I_D/I_G
NCNT_V23	$41,8 \pm 4,0$	$12,5 \pm 0,5$	$5,7 \pm 0,4$	$4,29 \pm 0,07$	$1,07 \pm 0,00$
NCNT_V30	$37,2 \pm 8,9$	$13,2 \pm 2,0$	$6,0 \pm 1,6$	$5,11 \pm 0,17$	$1,04 \pm 0,02$
NCNT_V35	$35,9 \pm 7,8$	$11,9 \pm 1,1$	$5,9 \pm 1,1$	$5,76 \pm 0,22$	$1,01 \pm 0,02$

Einfluss der Temperatur der chemischen Gasphasenabscheidung

Die Temperatur während der Synthese ist einer der wichtigsten Parameter [243 - 246] und entscheidend für die Struktur der hergestellten NCNTs [247 - 249]. In Tabelle 14 sind die Synthesebedingungen der verschiedenen Proben dargestellt. In Abbildung 40 sind TEM-Aufnahmen der hergestellten NCNTs gezeigt.

Tabelle 14: Bedingungen der Synthese bei unterschiedlicher Synthesetemperatur.

Probenname	\dot{V}_{Ar} / L h^{-1}	\dot{V}_{H_2} / L h^{-1}	\dot{V}_{AN} / $\mu\text{L min}^{-1}$	T_{CVD} / $^{\circ}\text{C}$
NCNT_T650	3	3	23	650
NCNT_T750 ⁶	3	3	23	750
NCNT_T850	3	3	23	850
NCNT_T950	3	3	23	950
NCNT_T1050	3	3	23	1050

⁶ Entspricht der Probe NCNT_S

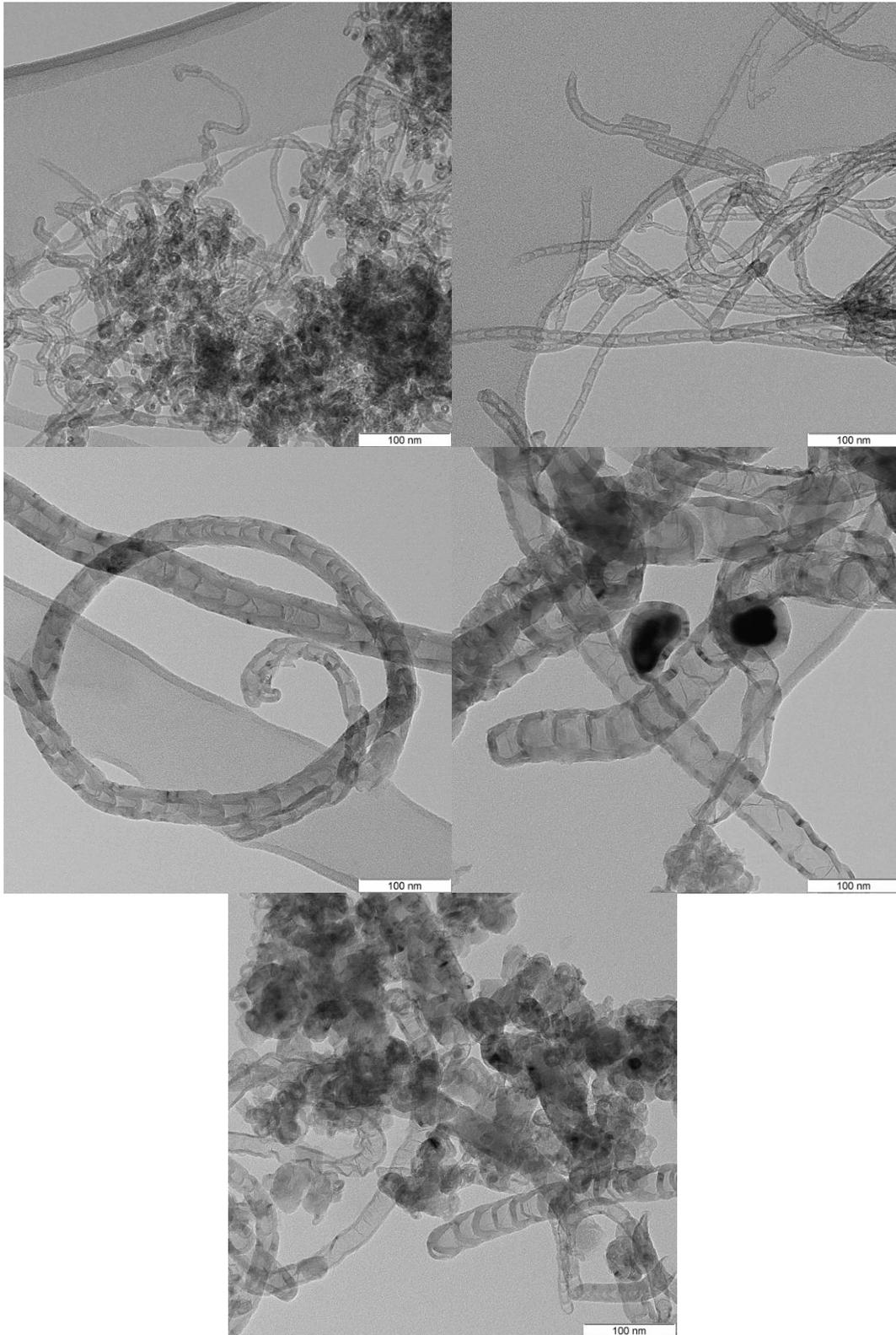


Abbildung 40: TEM-Aufnahmen der hergestellten NCNTs. Oben links: NCNT_T650. Oben rechts: NCNT_T750. Mitte links: NCNT_T850. Mitte rechts: NCNT_T950. Unten: NCNT_T1050.

Wurden durch die Variation der bisherigen Parameter nur einzelne Eigenschaften der NCNTs variiert, zeigt sich der Einfluss der Synthesetemperatur in allen untersuchten Eigenschaften. Erwartungsgemäß nimmt der Stickstoffgehalt mit zunehmender Synthesetemperatur ab (Abbildung 41).

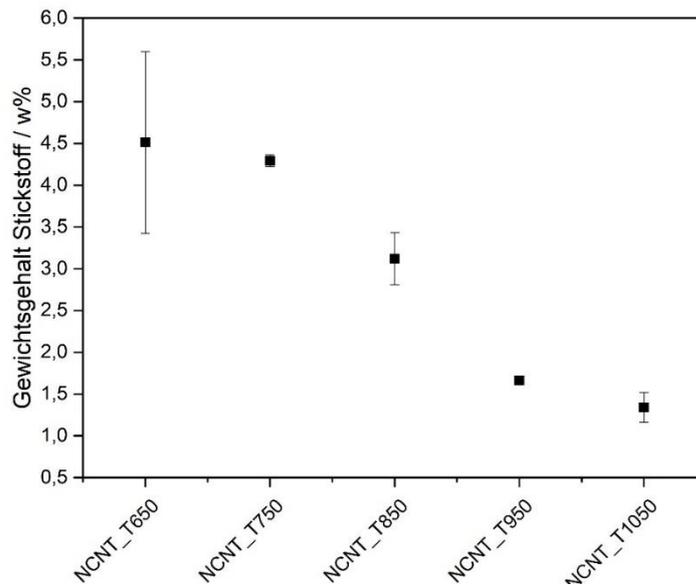


Abbildung 41: Abhängigkeit des Stickstoffgehalts der Proben bei unterschiedlicher Synthesetemperatur.

Diese Abnahme basiert auf der thermischen Instabilität der verschiedenen Stickstoffgruppen, sodass diese sich zersetzen und sich der Stickstoff als N_2 in den Hohlräumen oder interkaliert zwischen den Schichten sammeln kann [250]. Durch die ausgeprägte Bambusstruktur der NCNTs kann sich der dadurch freiwerdende Stickstoff in den einzelnen Kompartments sammeln und so nicht durch das Trägergas entfernt werden. Allerdings zersetzen sich nicht alle funktionellen Gruppen. Graphitischer Stickstoff (ein Stickstoffatom ersetzt ein Kohlenstoffatom im Graphengerüst) ist die stabilste Gruppe und daher auch bei höheren Temperaturen noch in den NCNTs vorhanden [251]. Die thermische CVD, wie sie hier eingesetzt wird, führt im Allgemeinen zu eher graphitischeren NCNTs und zu einer bevorzugten Ausbildung von graphitischem Stickstoff [252]. Dies zeigt sich auch in den RAMAN-Spektren, denn das I_D/I_G -Verhältnis nimmt mit zunehmender Temperatur ab (Abbildung 42). Ab 950 °C sinkt das I_D/I_G -Verhältnis deutlich ab, auch die Schwankungen

nehmen zu. Das bedeutet, dass mit höherer Temperatur weniger Defekte in die NCNTs eingebaut werden und die Struktur graphitischer wird. Hier zeigen damit sowohl der Stickstoffgehalt als auch das I_D/I_G -Verhältnis einen ähnlichen Verlauf. Dieser kann allerdings auch nur sekundär am Stickstoffgehalt liegen, da bei höheren Temperaturen allgemein CNTs mit weniger Defekten erhalten werden [253]. Für den besseren Vergleich wurden zusätzlich XPS-Messungen durchgeführt (siehe Tabelle 15, Spektren siehe Anhang unter Punkt A4).

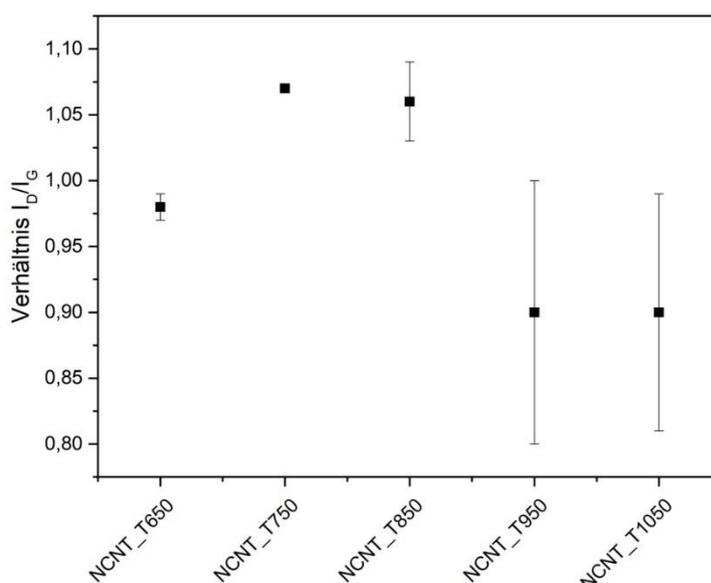


Abbildung 42: Abhängigkeit des I_D/I_G -Verhältnisses der Proben von der Synthesetemperatur.

Tabelle 15: Stickstoffgehalt für ausgewählte Proben ermittelt per Elementaranalyse (EA) und XPS und die Differenz (Δ) zwischen beiden Messungen.

Probenname	N% / w% (EA)	N% / w% (XPS)	Δ / %
NCNT_T650_2	3,9	3,4	15
NCNT_T750_2	4,3	4,0	8
NCNT_T850_2	3,2	1,0	220
NCNT_T950_2	1,7	0,9	89
NCNT_T1050_2	1,1	0,5	120

Die Werte der Elementaranalyse liegen bei allen Proben über den Werten der XPS-Messungen. Der Unterschied zwischen beiden Methoden liegt darin, dass XPS sensitiv für die Oberfläche der NCNTs ist, während die Elementaranalyse den gesamten Stickstoffgehalt erfasst [254 - 256]. Der Unterschied könnte also daher rühren, dass sich im Inneren der NCNTs mehr Stickstoff befindet als in den Wänden [226, 227]. Ab einer Synthesetemperatur von 850 °C steigt die Differenz zwischen beiden Messungen deutlich an, was an einem zunehmenden Einschluss von N₂ aufgrund der höheren Temperaturen liegen könnte. Da die Bindungsenergie der C-C-Bindung höher ist als die der C-N-Bindung, werden diese bei höheren Temperaturen bevorzugt gebildet, sodass der Stickstoffgehalt mit erhöhter Temperatur sinkt. Auch ist es möglich, dass sich bei höheren Temperaturen N₂ bildet, da dieser ebenfalls thermisch stabiler ist [257, 258]. Um genauere Aussagen treffen zu können, wurden die Ergebnisse der XPS-Messungen genauer aufgeschlüsselt, um Informationen über die verschiedenen Stickstoffspezies zu erhalten. In Tabelle 16 sind diese zusammengetragen.

Tabelle 16: Unterschiedliche Stickstoffspezies ausgewählter Proben bei verschiedenen Temperaturen (py = Pyridin). Ermittelt via XPS.

Probenname	-NO ₂	N-Oxid	q-N	Pyrrol	Pyridin
NCNT_T650_2	15	13	11	26	23
NCNT_T750_2	50	8	8	18	16
NCNT_T850_2	41	15	15	6	24

Da die Proben für 950 °C und 1050 °C einen Stickstoffgehalt von unter 1 % aufweisen, ist es nicht möglich, diese im Detail auswerten zu können. Was sich zeigt ist, dass die verschiedenen Gruppen über den gezeigten Temperaturbereich relativ stabil bleiben. Auffällig dabei ist jedoch die Abnahme der Pyrrol-Gruppen bei zunehmender Temperatur. Diese können sich, wie andere funktionelle Gruppen, bei höheren Temperaturen zersetzen oder zu anderen Gruppen formieren [259]. Die NO₂-Funktionalisierung könnte sich durch die Lagerung der Proben an Luft gebildet haben, was auch die unterschiedlichen Werte der verschiedenen Proben erklären würde.

Auch auf die Struktur der NCNTs hat die Synthesetemperatur einen Einfluss. So nehmen mit der Temperatur auch die Durchmesser und die Anzahl der Schichten der NCNTs deutlich zu (Abbildung 43 und 44).

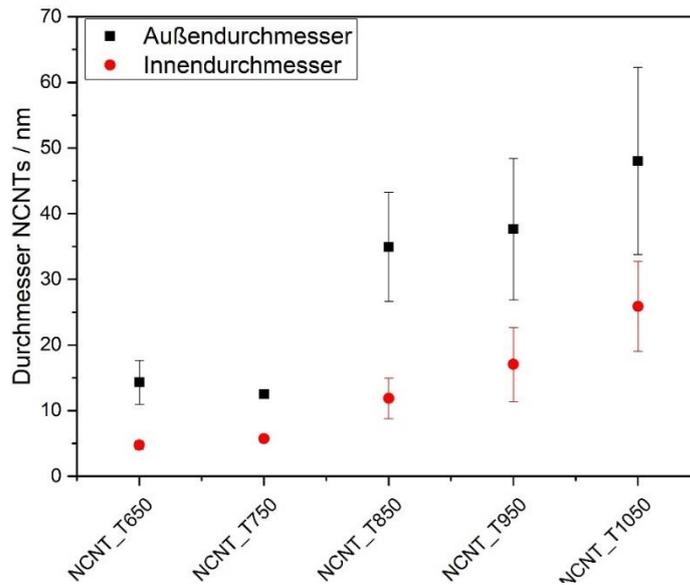


Abbildung 43: Einfluss der Synthesetemperatur auf die Innen- und Außendurchmesser der NCNTs. Mit steigender Synthesetemperatur nimmt der Durchmesser der NCNTs deutlich zu und wird dabei inhomogener.

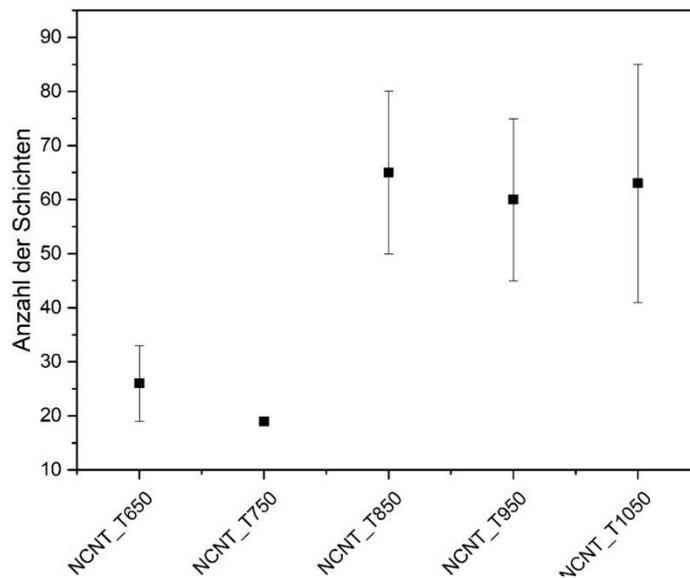


Abbildung 44: Einfluss der Synthesetemperatur auf die Anzahl der Schichten in den Wänden der NCNTs. Mit steigendem Durchmesser steigt auch die Schichtanzahl der NCNTs an. Auch hier zeigt sich die zunehmende Inhomogenität mit höherer Synthesetemperatur.

Ab 850 °C zeigt sich ein signifikanter Unterschied bei den Durchmessern und damit einhergehend mit der Schichtanzahl. Dies deckt sich mit den Ergebnissen aus der Literatur, bei denen der Durchmesser ebenfalls mit steigender Temperatur zunimmt (siehe Tabelle 17). Neben anderen Faktoren wie der Beschaffenheit der Katalysatorpartikel und der Vorläuferverbindung ist die Temperatur entscheidend für den Durchmesser der NCNTs [260].

Tabelle 17: Einfluss der Synthesetemperatur (T_{CVD}) auf den Außendurchmesser (d_A) von NCNTs. Vergleich der Ergebnisse mit Literatur (Synthese mit Fe-Katalysatoren).

Eigene Ergebnisse		Kim et. al [261]		Lee et. al [262]	
$T_{\text{CVD}} / ^\circ\text{C}$	d_A / nm	$T_{\text{CVD}} / ^\circ\text{C}$	d_A / nm	$T_{\text{CVD}} / ^\circ\text{C}$	d_A / nm
650	14	700	30	800	20
1050	48	1000	80	1100	150

Ebenso wichtig ist die Temperatur für die Effektivität der Synthese und damit die Ausbeute. In Abbildung 45 wird deutlich, dass es dafür eine optimale Temperatur gibt, an der die Ausbeute maximal ist [263]. Unterhalb von 650 °C und oberhalb von 1050 °C sind Synthesen nicht mehr möglich, diese Temperaturen stellen damit die Unter- und Obergrenze dar. Von 650 °C bis 850 °C steigt die Ausbeute auf ein Maximum und fällt anschließend bis 1050 °C wieder ab.

Damit sich NCNTs bilden können, muss sich die Vorläuferverbindung zersetzen, damit der Kohlenstoff und Stickstoff in den Eisenpartikel diffundieren können, um schließlich NCNTs zu bilden. Bei Temperaturen unter 650 °C scheint dieser Prozess nicht in einem ausreichenden Maße stattzufinden, da keine Synthese möglich ist. Mit höheren Temperaturen sintern auch die Eisenpartikel zu größeren Partikel zusammen, was zu einer Abnahme ihrer katalytischen Aktivität führt und damit zu einer geringeren Ausbeute. Durch die Vergrößerung der Partikel steigt auch der Durchmesser der NCNTs mit zunehmender Temperatur deutlich an, ebenso deren Verteilung. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Durchmesser der Eisenpartikel mit zunehmender Temperatur größer und inhomogener werden. Auch der Stickstoffgehalt der NCNTs sinkt mit steigender Temperatur, da zunehmend stabilere C-C-Bindungen gebildet werden. Dadurch werden graphitischere Strukturen mit weniger Defekten gebildet, was sich auch in der Abnahme des I_D/I_G -Verhältnisses ausdrückt. In Tabelle 18 sind die Ergebnisse noch

einmal zusammengefasst. Aus diesen wird deutlich, wie entscheidend die Temperatur für die Synthese der NCNTs ist [264]. So werden alle Parameter von dieser beeinflusst, sodass eine überlegte Auswahl der Synthesetemperatur unabdingbar ist.

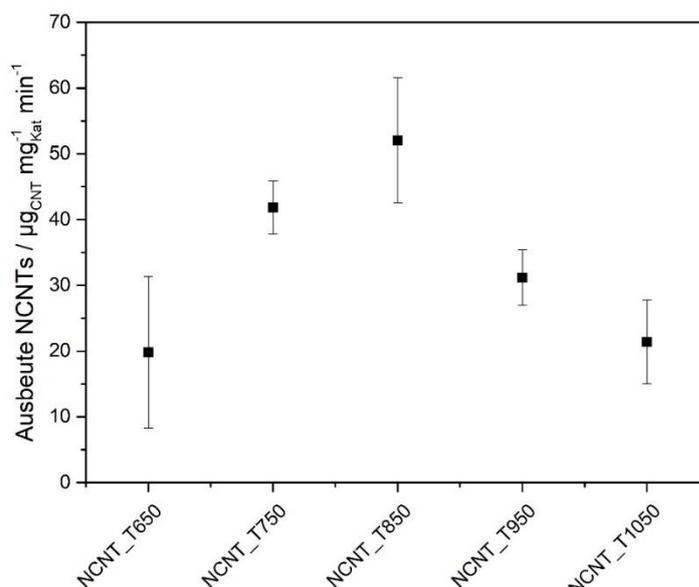


Abbildung 45: Einfluss der Synthesetemperatur auf die Ausbeute an NCNTs. Die Ausbeute steigt bis 850 °C auf ein Maximum und fällt bei höheren Temperaturen wieder ab.

Tabelle 18: Ergebnisse der NCNT-Synthese bei unterschiedlichen Temperaturen: Ausbeute (Y), Außen- (d_A) und Innendurchmesser (d_I), Stickstoffgehalt (N%), I_D/I_G -Verhältnis. Für die Ermittlung der Durchmesser wurden an jeweils 50 verschiedenen Stellen Messungen vorgenommen.

Probenname	Y / $\mu\text{g}_{\text{CNT}} \text{mg}^{-1} \text{min}^{-1}$	d_A / nm	d_I / nm	N% / w%	I_D/I_G
NCNT_T650	19,8 ± 11,5	14,3 ± 3,4	4,8 ± 0,6	4,51 ± 1,09	0,98 ± 0,01
NCNT_T750	41,8 ± 4,0	12,5 ± 0,5	5,7 ± 0,4	4,29 ± 0,07	1,07 ± 0,00
NCNT_T850	52,1 ± 9,5	34,9 ± 8,3	11,9 ± 3,1	3,12 ± 0,31	1,06 ± 0,03
NCNT_T950	31,1 ± 4,2	37,6 ± 10,8	17,1 ± 5,6	1,66 ± 0,02	0,90 ± 0,10
NCNT_T1050	21,4 ± 6,4	48,0 ± 14,3	25,9 ± 6,9	1,34 ± 0,18	0,89 ± 0,09

Einfluss von Wasser im Acetonitril auf die chemische Gasphasenabscheidung

Wasser kann während der Synthese einen positiven Effekt haben, da es als sanftes Oxidationsmittel amorphen Kohlenstoff und Verunreinigungen entfernen kann, wodurch der Katalysator länger aktiv bleibt [265, 266]. Somit kann die Synthese von NCNTs effektiver und gleichmäßiger gestaltet werden [267]. Um dies zu überprüfen, wurde dem Acetonitril Wasser zugesetzt und die Synthese unter Standardbedingungen durchgeführt (siehe Tabelle 19).

Tabelle 19: Bedingungen der Synthese bei unterschiedlichem Wassergehalt im Acetonitril.

Probenname	$V_{H_2O} / w\%$	$\dot{V}_{Ar} / L h^{-1}$	$\dot{V}_{H_2} / L h^{-1}$	$\dot{V}_{AN} / \mu L$ min^{-1}	$T_{CVD} / ^\circ C$
NCNT_W0 ⁷	0	3	3	23	750
NCNT_W1	1	3	3	23	750
NCNT_W2	2	3	3	23	750

Um den Wassergehalt überprüfen zu können, wurde dieser per Karl-Fischer-Titration bestimmt. Dieser wurde dabei an verschiedenen Punkten und unter verschiedenen Bedingungen bestimmt. So wurde die Probe jeweils am Eingang und Ausgang des Ofens genommen und unter den Bedingungen während der CVD (ohne Synthese von NCNTs). In Tabelle 20 sind die Ergebnisse dargestellt.

Wie zu erkennen ist, stimmen die Werte mit den Messungen am Eingang (E) und Ausgang (A) des Ofens gut mit der Ausgangsmischung überein. Unter den realen CVD-Bedingungen (750 °C) kommt es allerdings zu großen Abweichungen, die insbesondere bei geringeren Wassermengen sehr groß werden. Daher ist es wichtig, nicht nur die eingesetzte Wassermenge, sondern auch die unter den realen Bedingungen tatsächlich vorhandene Menge zu bestimmen. In Tabelle 21 sind die Ergebnisse der Synthesen dargestellt.

Schon ab 1 w% Wasser nimmt die Ausbeute der Synthese deutlich ab, bei 2 w% ist eine reproduzierbare Synthese nicht mehr möglich. Einen deutlichen Einfluss hat das Wasser auf den Stickstoffgehalt, welcher sich fast verdoppelt. Dies entspricht den Ergebnissen von Liu et.

⁷ Entspricht der Probe NCNT_S

al, die den Stickstoffgehalt der NCNTs über die Wasserzugabe variieren konnten [268]. Somit ist die Zugabe von Wasser zwar eine Möglichkeit, um die Synthese zu beeinflussen, jedoch ist diese Methode sehr empfindlich und geht zu Lasten der Ausbeute.

Tabelle 20: Ergebnisse der Karl-Fischer-Titration von unterschiedlichen Wassergehalten (V_{H_2O}) im Acetonitril (AN), gemessen an unterschiedlichen Punkten und Bedingungen: Am Eingang des Ofens (E), Ausgang des Ofens (A) und unter CVD-Bedingungen (ohne Synthese von NCNTs) (CVD). Probenvolumen bei allen Messungen 100 μ L.

V_{H_2O} / w% (AN)	V_{H_2O} / w% (E)	V_{H_2O} / w% (A)	V_{H_2O} / w% (CVD)
1	1,00	1,09	2,45
2	2,03	2,11	4,28
3	3,07	3,12	5,62
5	4,70	4,69	7,70
10	9,00	9,81	11,72

Tabelle 21: Ergebnisse der NCNT-Synthese bei unterschiedlicher Menge an Wasser im Acetonitril: Ausbeute (Y), Außen- (d_A) und Innendurchmesser (d_I), Stickstoffgehalt (N%), I_D/I_G -Verhältnis. Für die Ermittlung der Durchmesser wurden an jeweils 50 verschiedenen Stellen Messungen vorgenommen

Probenname	Y / $\mu\text{g}_{\text{CNT}} \text{mg}^{-1}$ Kat min^{-1}	d_A / nm	d_I / nm	N% / w%	I_D/I_G
NCNT_W0	$41,8 \pm 4,0$	$12,5 \pm 0,5$	$5,7 \pm 0,4$	$4,29 \pm 0,07$	$1,07 \pm 0,00$
NCNT_W1	$7,9 \pm 5,3$	$19,9 \pm 4,2$	$7,9 \pm 1,4$	$6,45 \pm 0,33$	$0,97 \pm 0,04$
NCNT_W2	1,0	-	-	8,29	$0,96 \pm 0,04$

Stickstoffgehalt und RAMAN-Spektroskopie

Der Einbau von Stickstoff in das Kohlenstoffgerüst der NCNTs ist ein strukturbestimmender Prozess. Dieser ist dabei abhängig von der Vorläuferverbindung. Je mehr Stickstoff dieser enthält, desto mehr Stickstoff wird in die NCNTs eingebracht [269, 270]. Auch die Struktur der Vorläuferverbindung ist wichtig, da diese C-N-Funktionen in den NCNTs erhalten werden können [271], auch wenn nur ein kleiner Teil des zur Verfügung stehenden Stickstoffs in das Kohlenstoffgerüst eingebaut wird [272]. Der Einbau von Stickstoff hat Auswirkungen auf die Struktur und damit auf die Eigenschaften der NCNTs, wie Basizität [273], elektrische und thermische Leitfähigkeit [274, 275] sowie der elektrochemischen Aktivität [276]. Die RAMAN-Spektroskopie ist dabei eine geeignete Methode, um Aussagen über die Struktur und damit über den Stickstoffeinbau der NCNTs zu treffen. Dabei ist jedoch zu beachten, dass CNTs über eine inhomogene Struktur verfügen, sodass Messungen an unterschiedlichen Punkten zu verschiedenen Ergebnissen führen können. Dennoch ist die Methode geeignet, um strukturelle Aussagen treffen zu können. Für detaillierte Informationen können zusätzliche Mappings durchgeführt werden, die genauere Aussagen über die strukturellen Eigenschaften ermöglichen [277]. Laut Literatur steigt das I_D/I_G -Verhältnis linear mit dem Stickstoffgehalt der NCNTs an [278]. In Abbildung 46 sind die Werte aller hergestellten Proben aufgetragen.

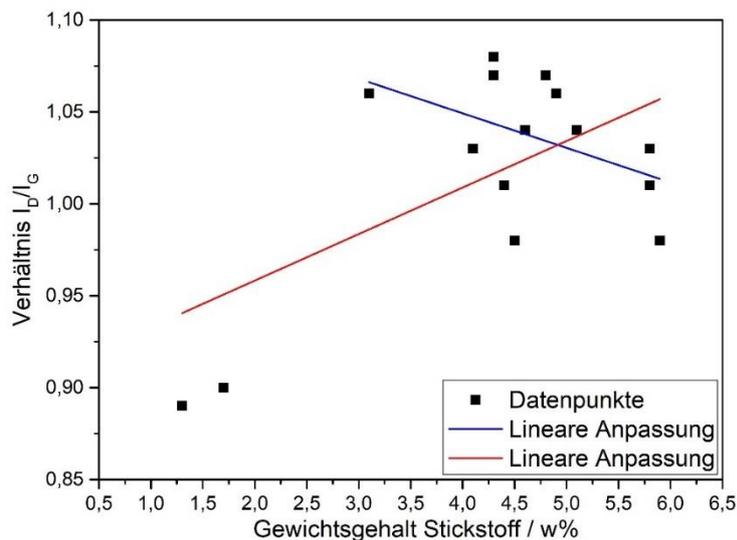


Abbildung 46: Abhängigkeit des I_D/I_G -Verhältnisses vom Stickstoffgehalt der NCNTs. Lineare Anpassung zwischen 1 w% und 6 w% (rot) sowie 3 w% und 6 w% Stickstoff (blau).

Prinzipiell lässt sich im Bereich von 1 w% bis 6 w% Stickstoff eine Steigerung des I_D/I_G -Verhältnisses erkennen (rote Linie), jedoch ist diese sehr schwach ausgeprägt. Konzentriert man sich auf den Bereich von 3 w% bis 6 w%, liegt eher eine Verminderung vor (blaue Linie). Insgesamt betrachtet stellt das I_D/I_G -Verhältnis kein zufriedenstellendes Kriterium für den Stickstoffgehalt der NCNTs dar. Eine bessere Möglichkeit ist das Minimum zwischen der D- und der G-Bande (siehe Abbildung 47). Die Werte sind hier intensitätsnormiert auf die D-Bande. Trägt man dieses gegen den Stickstoffgehalt der NCNTs auf, ergibt sich ein deutlicher linearer Zusammenhang (Abbildung 48).

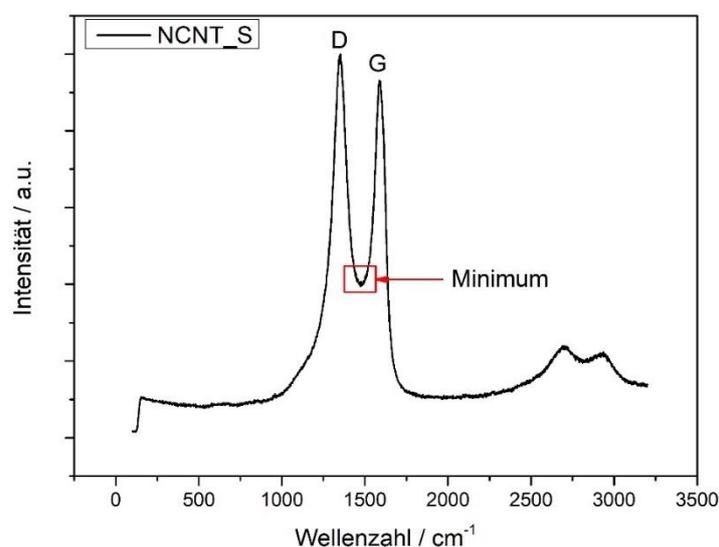


Abbildung 47: RAMAN-Spektrum der Probe NCNT_S. Dargestellt ist das Minimum (roter Kasten) zwischen der D- und der G-Bande.

Dieses Minimum wird dabei von der Halbwertsbreite (HWB) der D- und der G-Bande beeinflusst. Je breiter die Banden sind, desto höher liegt auch das Minimum. Wertet man die HWB der Banden für die einzelnen Proben aus und trägt sie gegen das Minimum auf, wird ein linearer Zusammenhang deutlich (Abbildung 49). Weiterhin sieht man, dass die HWB der G-Bande ebenfalls zunimmt, ab einem Wert von 0,35 jedoch konstant bleibt. Die HWB der D-Bande beeinflusst damit maßgeblich die Lage des Minimums.

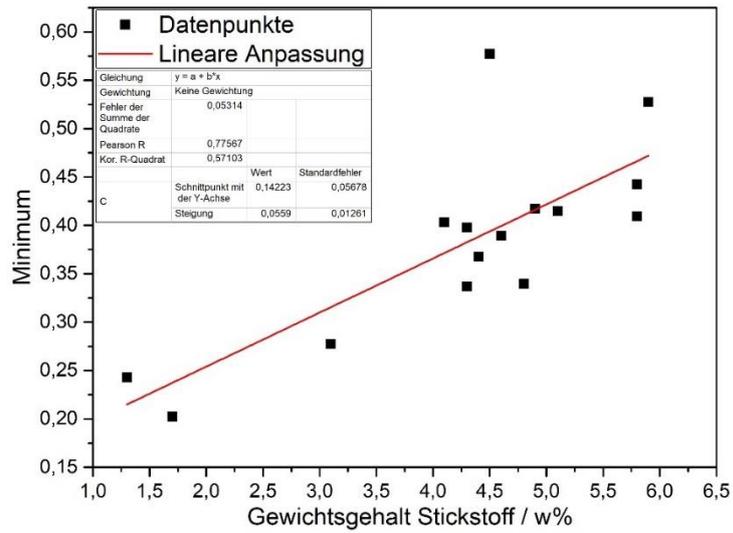


Abbildung 48: Abhängigkeit des Minimums im RAMAN-Spektrum vom Stickstoffgehalt der NCNTs.

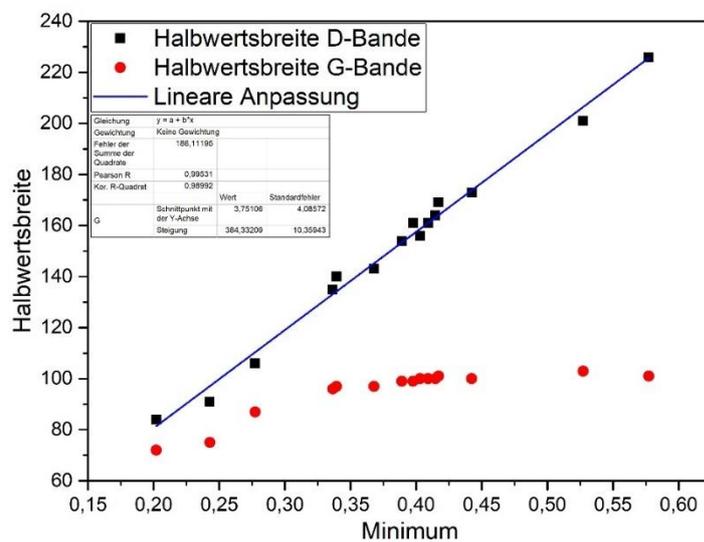


Abbildung 49: Einfluss der Halbwertsbreite der D- und G-Bande auf das Minimum zwischen diesen beiden Banden.

Die HWB ist ein Maß für die strukturelle Verteilung. Das bedeutet, dass kristalline Materialien schärfere RAMAN-Banden ausbilden als amorphe Materialien. Nimmt die HWB zu, nimmt demzufolge die Kristallinität ab. Daher entspricht dieses Verhalten den Erwartungen, da NCNTs mit einem höheren Stickstoffgehalt mehr Defektstrukturen und damit eine geringere Kristallinität aufweisen. Dadurch verbreitert sich die D-Bande im RAMAN-Spektrum, wodurch das Minimum ebenfalls zu einer höheren Position verschoben wird. Die G-Bande bleibt trotz unterschiedlicher Stickstoffgehalte nahezu stabil, was auf die graphitische Struktur des Kohlenstoffgerüsts zurückzuführen ist, welches trotz Stickstoffeinbaus erhalten bleibt. Somit ist die HWB der D-Bande dazu geeignet, Aussagen über den Stickstoffgehalt von NCNTs zu treffen. Zur ersten Abschätzung des Stickstoffgehalts (N%) ist es damit auch möglich, diesen direkt aus der HWB der D-Bande (HWB (D)) zu berechnen (Gleichung 9):

$$N\% = \frac{HWB(D) - 58,41}{21,48} \quad (9)$$

Vergleicht man die errechneten mit den gemessenen Werten, ergibt sich zwar eine Abweichung, der Trend bleibt dabei aber erhalten. In Abbildung 50 ist der Vergleich zwischen den errechneten und gemessenen Werten für die NCNTs dargestellt. Die schwarze 45°-Linie stellt dabei den idealen 1:1-Zusammenhang dar, d.h. alle Werte, die über dieser liegen, sind zu groß, alle darunter zu klein.

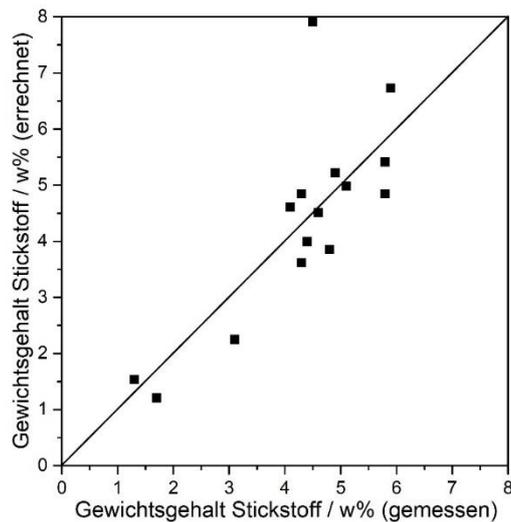


Abbildung 50: Vergleich zwischen errechnetem und gemessenem Stickstoffgehalt verschiedener NCNTs. Die 45°-Linie (schwarz) stellt den idealen 1:1-Zusammenhang dar.

4.2.3 Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften

Für die elektrochemische Aktivität spielt die Struktur der CNTs eine große Rolle, insbesondere, wenn diese wie in dieser Arbeit durch Heteroatome wie Stickstoff modifiziert wird [279 – 284]. Daher soll an dieser Stelle untersucht werden, inwieweit sich die unterschiedlichen Synthesebedingungen während der CVD auf die elektrochemischen Eigenschaften der NCNTs auswirken. Dafür wurde die positive Halbzelle der VRFB, also die Oxidation von V^{4+} zu V^{5+} , als relevante Reaktion genommen. In Abbildung 51 ist ein Zyklovoltammogramm (ZV) mit den beiden ablaufenden Reaktionen gezeigt.

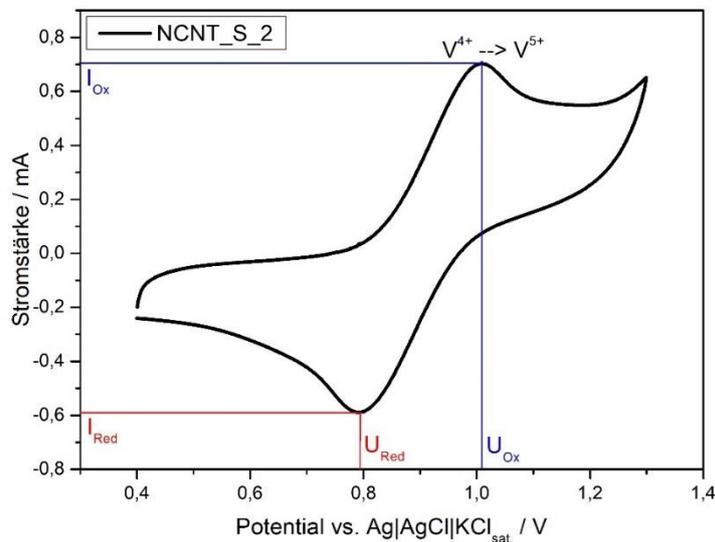


Abbildung 51: Zyklovoltammogramm der Probe NCNT_S_2 in 0,1 M $VOSO_4$ -Lösung in 3 M H_2SO_4 . Potentialvorschubgeschwindigkeit = 100 mV s^{-1} . Zu erkennen ist die Oxidation (blau) und Reduktion (rot) der Vanadiumspezies. Eingezeichnet sind die Potentiale und Ströme der Oxidation (U_{Ox} , I_{Ox}) und Reduktion (U_{Red} , I_{Red}).

Um die Proben bewerten zu können, wird die Reaktionskinetik der Reaktion genauer betrachtet. Dafür kann das Verhältnis der Stromdichte der Oxidations- (I_{Ox})- und Reduktionsreaktion (I_{Red}) genutzt werden, da dies ein Maß für die Reversibilität ist [136] oder auch die Potentialdifferenz zwischen Oxidation (U_{Ox}) und Reduktion (U_{Red}). Allerdings spielen hier neben der Kinetik noch

andere Effekte wie der Massentransport (insbesondere bei porösen Materialien) eine Rolle [285, 286], sodass keine exakte Aussagen über die Reversibilität getroffen werden können [287]. Auch ändert sich durch den Einbau von Heteroatomen die Hydrophilie der NCNTs. Dadurch können diese besser oder schlechter mit Wasser benetzt werden, was ebenfalls einen Einfluss auf die elektrochemischen Messungen hat [288]. Ebenfalls kann sich durch den Einbau von Stickstoff in das Kohlenstoffgerüst die elektrische Leitfähigkeit erhöhen, wodurch die Potentialdifferenz zwischen Oxidation und Reduktion abnimmt [289].

In Abbildung 52 sind die ZVs der hergestellten Proben gezeigt (alle Einzelmessungen sind im Anhang unter Punkt A7 einsehbar). Dabei handelt sich um Mittelwerte aus mehreren Messungen. Alle Proben zeigen den charakteristischen Oxidations- und Reduktionspeak bei vergleichbaren Stromstärken. Einzig die Proben NCNT_H0 und NCNT_H0r zeigen daneben ein zusätzliches Redoxpaar, welches bei der Probe NCNT_H0r stärker ausgeprägt ist.

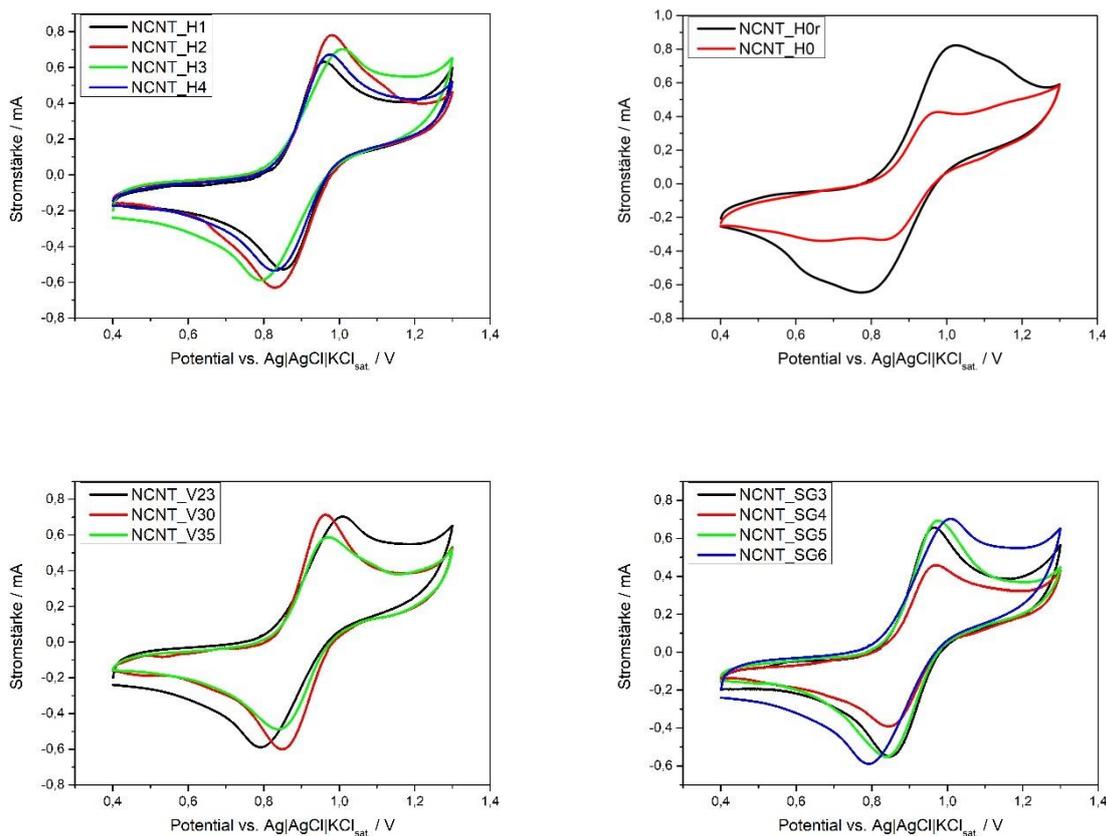


Abbildung 52: Zyklovoltammogramme der verschiedenen NCNTs in 0,1 M VOSO_4 -Lösung in 3 M H_2SO_4 . Potentialvorschubgeschwindigkeit = 100 mV s^{-1} . Die dargestellten Kurven sind Mittelwerte aus mehreren Messungen.

Da die Redoxreaktion von $V^{3+} \leftrightarrow V^{4+}$ bei geringeren Potentialen stattfindet, liegt der Verdacht nahe, dass es sich um eine Reaktion an den NCNTs, z.B. Oberflächengruppen, handelt.

Die Potentialdifferenz bleibt bei Stickstoffgehalten bis 5 w% bei ca. 140 mV konstant und fällt ab 5 w% auf ca. 110 mV ab (siehe Abbildung 53). Dies kann daran liegen, dass der sich der Einbaumechanismus von Stickstoff ab einem Anteil von 5w% ändert, wodurch möglicherweise elektrochemisch aktivere Gruppen erzeugt werden [290]. Stickstoff spielt eine wichtige Rolle für die elektrochemische Aktivität [291 - 293]. Allerdings korreliert der Stickstoffgehalt nicht mit der elektrochemischen Aktivität, sodass eine direkte Teilnahme des Stickstoffs in der elektrokatalytischen Reaktion ausgeschlossen werden kann [294]. Wichtig ist hier nicht die Menge an Stickstoff in den NCNTs, sondern auch, welche Stickstoffgruppen in welchem Umfang eingebaut werden [295]. In dem Sinne spielen, bei einem ähnlichen Stickstoffgehalt die Oberflächengruppen und -defekte eine wichtige Rolle, dies zeigt sich sowohl bei der Sauerstoffreduktion (*oxygen reduction reaction*, ORR) [296] als auch bei der VRFB [297]. Betrachtet man das Verhältnis der Reaktionsströme, ergibt sich ein ähnliches Bild. So lässt sich keine Korrelation der beiden Parameter feststellen, was darauf schließen lässt, dass der bloße Stickstoffgehalt keine Aussagen über die elektrochemische Aktivität der NCNTs zulässt. Vielmehr scheint die Struktur des Materials wichtiger zu sein [195].

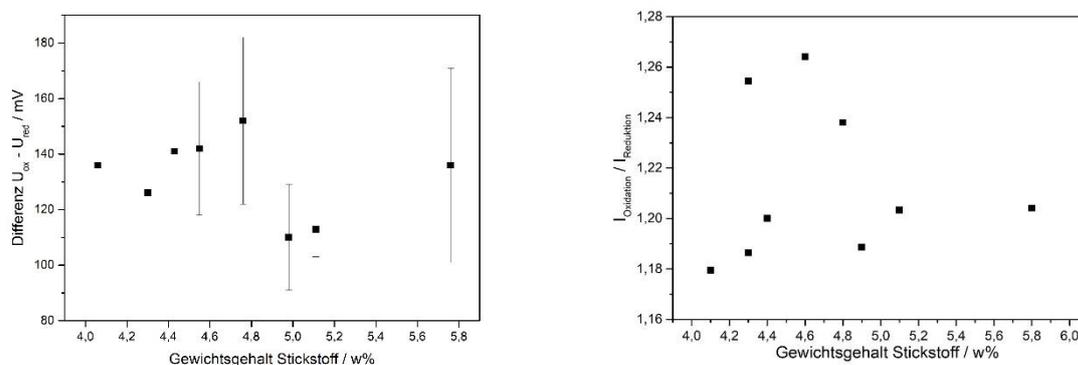


Abbildung 53: Abhängigkeit der Potentialdifferenz vom Stickstoffgehalt der NCNTs sowie die Abhängigkeit des Verhältnisses der Stromdichte der Oxidation und Reaktion vom Stickstoffgehalt der NCNTs.

Bezieht man die Potentialdifferenz auf das I_D/I_G -Verhältnis und der Höhe des Minimums im RAMAN-Spektrum, kann eine schwache Tendenz hin zu höheren Verhältnissen bzw. zu einer

höheren Lage des Minimums ausgemacht werden (Abbildung 54 und 55). Beide Parameter machen eine Aussage über die Defektstruktur der NCNTs und steigen, je mehr Defekte vorhanden sind. Die Höhe des Minimums ist dabei sensibler für den Einbau von Stickstoff, während das I_D/I_G -Verhältnis auch andere Defekte abbildet. Da die Potentialdifferenz mit steigenden Werten dieser beiden Parameter sinkt, steigt auch die katalytische Aktivität mit dem Einbau von Defektstrukturen in die NCNTs. Um genauere Aussagen treffen zu können, wäre allerdings eine detaillierte Analyse der Defekte und Stickstoffspezies notwendig.

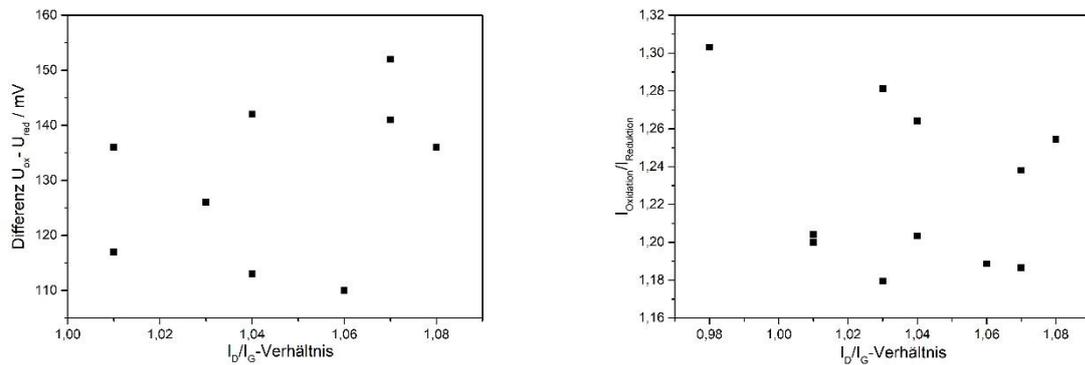


Abbildung 54: Abhängigkeit der Potentialdifferenz vom Stickstoffgehalt der NCNTs sowie die Abhängigkeit des Verhältnisses der Stromdichte der Oxidation und Reaktion vom I_D/I_G -Verhältnis.

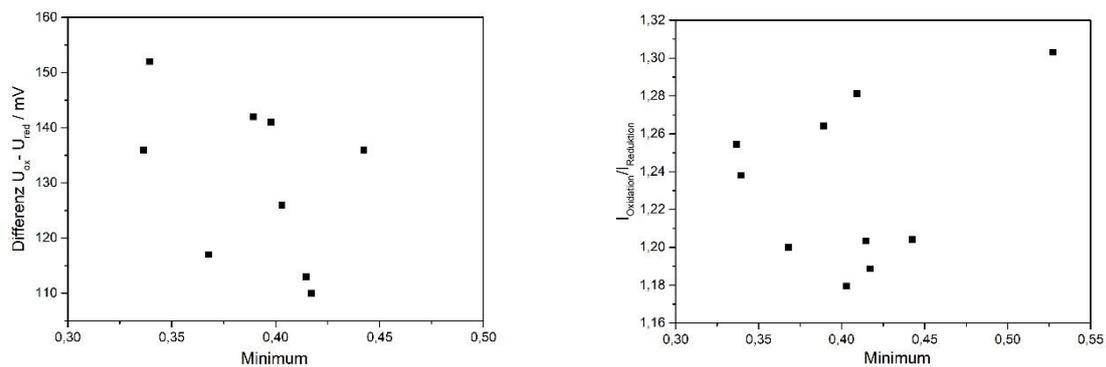


Abbildung 55: Abhängigkeit der Potentialdifferenz vom Stickstoffgehalt der NCNTs sowie die Abhängigkeit des Verhältnisses der Stromdichte der Oxidation und Reaktion von der Höhe des Minimums im RAMAN-Spektrum.

Auch der Durchmesser der NCNTs hat keinen messbaren Einfluss auf die katalytische Aktivität, da sich die Potentialdifferenz bei ähnlichen Werten bewegt (Abbildung 56). Insgesamt zeigt sich, dass die hier hergestellten NCNTs als Elektrokatalysatoren für die VFRB geeignet sind. Eine Korrelation zwischen den Eigenschaften dieser NCNTs und der elektrochemischen Aktivität ist jedoch nicht einfach herzustellen. Das Einbringen von Defekten und Stickstoff in die NCNTs ist allerdings eine Möglichkeit, die elektrochemische Aktivität zu steigern. Für genauere Aussagen müssen die entsprechenden Defektstrukturen genauer untersucht und aufgeschlüsselt werden, um überprüfen zu können, welche sich als vorteilhaft erweisen.

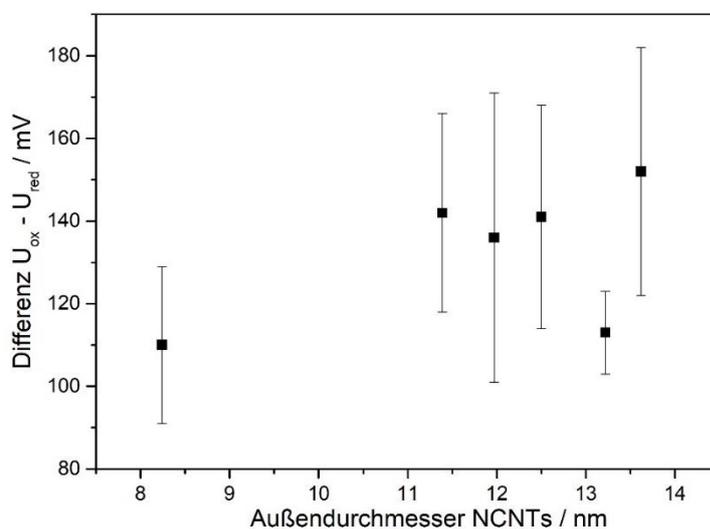


Abbildung 56: Einfluss des Außendurchmessers der NCNTs auf die Potentialdifferenz der V^{4+}/V^{5+} -Redoxreaktion.

4.3 CNT-Synthese mit Fe@CC

4.3.1 Darstellung des Katalysators

Die Verbindung von CNTs und Kohlenstoffmaterialien als Kompositelektrode werden vielfältig erforscht [298 - 301]. Dabei kommen auch NCNTs zum Einsatz [302]. Diese bieten den Vorteil, dass sie Stickstoff als Heteroatom nutzen, welches verschiedene Funktionen hat:

es dient als Reaktionszentrum, modifiziert den Ladungstransfer und erhöht die thermische und mechanische Stabilität [303]. Durch die Nutzung eines leitfähigen Substrat, z.B. Graphen [304], Metalle [305] oder Kohlenstoffvliese [306], kann das Material direkt als Elektrode genutzt werden, ohne dass eine weitere Verarbeitung notwendig ist.

Für die Synthese von NCNTs auf einem Kohlenstoffgewebe (*carbon cloth*, CC) müssen Eisenpartikel auf diesem aufgebracht werden, damit sie als Katalysator während der CVD agieren können. Dies kann auf vielfältige Weise durchgeführt werden [307]. Eine einfach zu handhabende Methode ist die elektrochemische Abscheidung von Metallen auf einem Substrat [308 - 311]. Der große Vorteil liegt darin, dass durch die Variation der Syntheseparameter die Größe der Partikel sehr variabel eingestellt werden kann. Auch werden Partikel nur an leitfähigen Stellen abgeschieden. In der vorliegenden Arbeit wird die Technik der Doppelpulsabscheidung (*double pulse deposition*, DPD) verwendet. Diese wurde in vorherigen Arbeiten bereits intensiv untersucht und soll hier kurz zusammengefasst werden [312]. In Abbildung 57 ist der typische Verlauf einer DPD abgebildet. Dazu wird als erstes ein Nukleationspuls (*nucleation pulse*, NP) genutzt, der Eisenkeime auf der Gewebeoberfläche erzeugt. Diese können durch einen anschließenden Wachstumspuls (*growth pulse*, GP) vergrößert werden. Der No-effect-Puls (NE) wird so gewählt, dass keine Reaktion stattfindet.

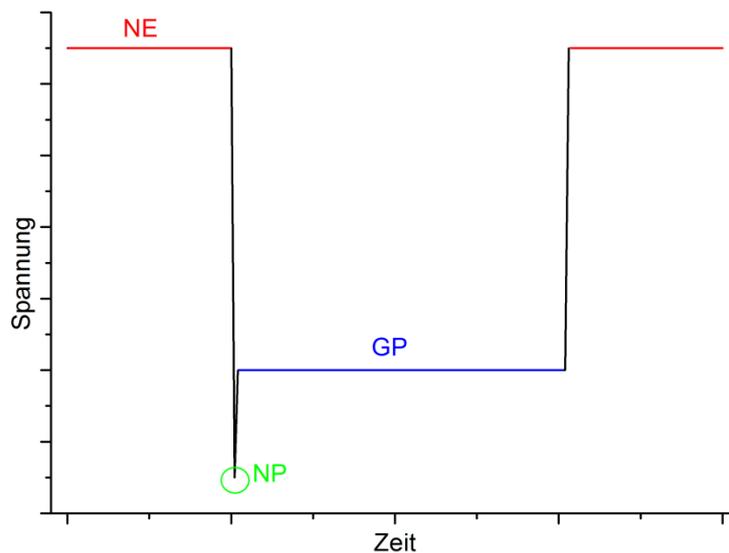


Abbildung 57: Prinzip der Doppelpulsabscheidung (DPD). NE: No-Effect-Potential (rot), NP: Nukleations-Potential (grün), GP: Wachstumspotential (blau). Für die Erzeugung kleiner Nukleationskeime wird ein sehr kurzer NP verwendet, mit einem GP können diese dann gezielt vergrößert werden. Während dem NE findet keine Reaktion statt.

Ein Vorteil dieser Methode ist die Homogenität der erzeugten Partikel. Da beim Nukleationspuls keine Größenkontrolle stattfindet, werden sowohl sehr große als auch sehr kleine Partikel auf der Oberfläche erzeugt. Durch das Anlegen eines weiteren Potentials lösen sich kleinere Partikel auf, sodass eine homogenere Partikelgrößenverteilung möglich ist [313]. Weiterhin entfällt die Notwendigkeit, das Substratmaterial vorher oxidieren zu müssen, wie es bei einer üblichen Beladung mit Nanopartikeln unumgänglich ist [314]. Der Nachteil dieser Methode ist, dass dadurch Partikel nicht beliebig klein hergestellt werden können [315].

Für die hier verwendeten Arbeiten wurden Eisenpartikel auf einem Kohlenstoffgewebe abgeschieden. Um, wie bereits erwähnt, die Größe und Verteilung der Partikel kontrollieren zu können, ist es unabdingbar, den NP und den GP genau auf das genutzte System einzustellen. Die Potentiale dafür können per Zyklovoltammetrie erhalten werden. Abbildung 58 zeigt ein Zyklovoltammogramm, welches für die Ermittlung der in dieser Arbeit genutzten Potentiale herangezogen wurde.

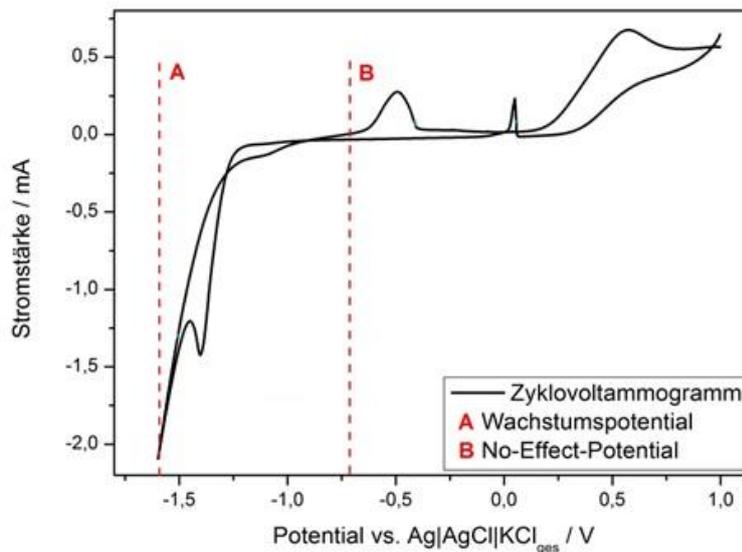


Abbildung 58: Zyklovoltammogramm in 0,01 M FeSO_4 -Lösung. Als Arbeitselektrode dient ein Kohlenstoffvlies. Eingezeichnet sind das No-Effect-Potential und das Wachstumspotential. Das Nukleationspotential liegt unterhalb von A. Gut zu erkennen sind die Abscheidung von elementarem Eisen bei ca. -1,3 V, sowie die dazugehörige Auflösung bei -0,5 V. Die Potentialvorschubgeschwindigkeit beträgt 100 mV s^{-1} . Die Peaks zwischen 0 und 1 V sind auf die Ascorbinsäure in der FeSO_4 -Lösung zurückzuführen [312].

Das NE wird so gewählt, dass es weder zu einer Auflösung noch Abscheidung von Eisen kommt. Somit kann dieses dazu genutzt werden, um mit dem Vlies in der Abscheidelösung zu arbeiten, ohne dass es dabei zu einer Reaktion kommt. Das NP liegt unterhalb des GP und dient der Variation der Partikeldichte. Wie aus Abbildung 59 ersichtlich wird, werden, je tiefer das Potential liegt, mehr Partikel auf der Vliesoberfläche abgeschieden.

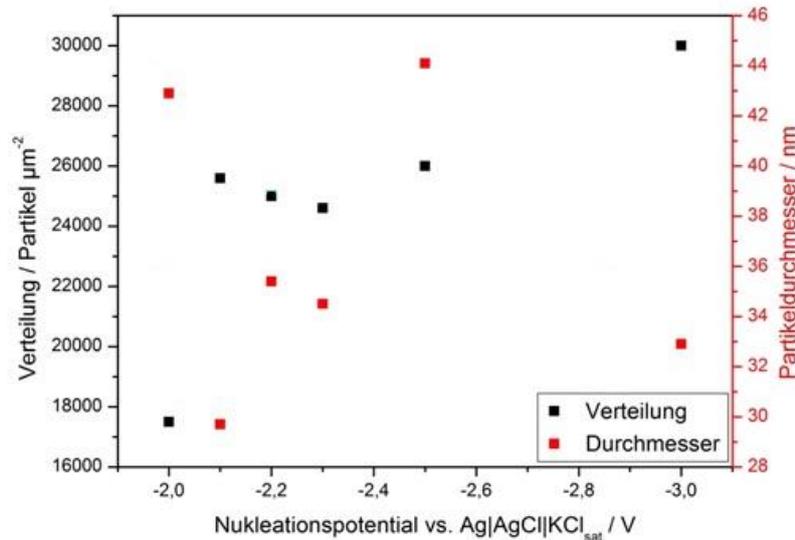


Abbildung 59: Zusammenhang zwischen Nukleationspotential und Partikelverteilung sowie Partikeldurchmesser. Durch die Variation dieses Potentials können mehr Partikel abgeschieden werden, ohne dass dies sich auf die Größe der Partikel auswirkt. Wachstumspotential bei allen Versuchen: -1,6 V, 10 s. Abscheidung aus 0,1 M FeSO₄-Lösung [312].

Aufgrund des Anlegens eines weiteren Potentials hat das NP keinen Einfluss auf den Durchmesser der Eisenpartikel, jedoch auf deren Verteilung. So können mit negativerem Potential mehr Partikel abgeschieden werden. Durch die Verwendung eines anschließenden GP können die so erzeugten Partikelkeime in ihrer Größe variiert werden. Abbildung 60 zeigt den Zusammenhang zwischen der Dauer des GP und des Partikeldurchmessers. Es wird ersichtlich, dass sich der Partikeldurchmesser durch das Variieren der Pulsdauer gut einstellen lässt. Der kritische Partikeldurchmesser liegt bei ca. 20 nm, unter welchem keine Eisenpartikel mehr auf dem Vlies abgeschieden werden können. Analog dieser Ergebnisse wurden für die hier vorliegende Arbeit erneut Partikel verschiedener Größe durch Variation der Dauer des GP

erzeugt. In Tabelle 22 sind diese Ergebnisse dargestellt, die sich weitgehend mit dem erwarteten Verhalten, wie es aus Abbildung 60 hervorgeht, decken.

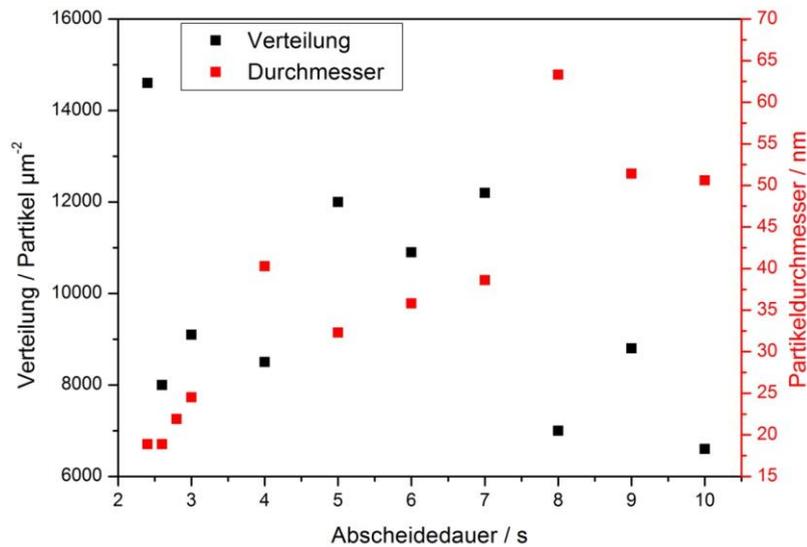


Abbildung 60: Zusammenhang zwischen der Dauer des Wachstumspulses (GP) und der Partikelverteilung sowie des Partikeldurchmessers. Je länger der Wachstumspuls dauert, desto größer werden die Eisenpartikel. Nukleationspotential bei allen Versuchen: -3,0 V, 0,2 s. Abscheidung aus 0,1 M FeSO_4 -Lösung [312].

Tabelle 22: Durchmesser (d_{Fe}) und Standardabweichung (s) der in dieser Arbeit erzeugten Eisenpartikel bei unterschiedlicher Dauer des Wachstumspotentials (t_{GP}). Zur Bestimmung wurden jeweils 50 Partikel über eine Software vermessen.

t_{GP} / s	$d_{\text{Fe}} / \text{nm}$	s / nm
3	43,4	5,7
5	49,3	6,8
7	54,1	6,6
10	37,6	3,4

Erkennbar ist der ansteigende Durchmesser der Metallpartikel mit zunehmender Dauer des Wachstumspotentials. Einzig die Probe bei 10 s scheint ein Ausreißer zu sein. In Abbildung 61

ist exemplarisch eine REM-Aufnahme eines Vlieses mit darauf abgeschiedenen Eisenpartikeln dargestellt (weitere REM-Aufnahmen können im Anhang unter Punkt A5 eingesehen werden).

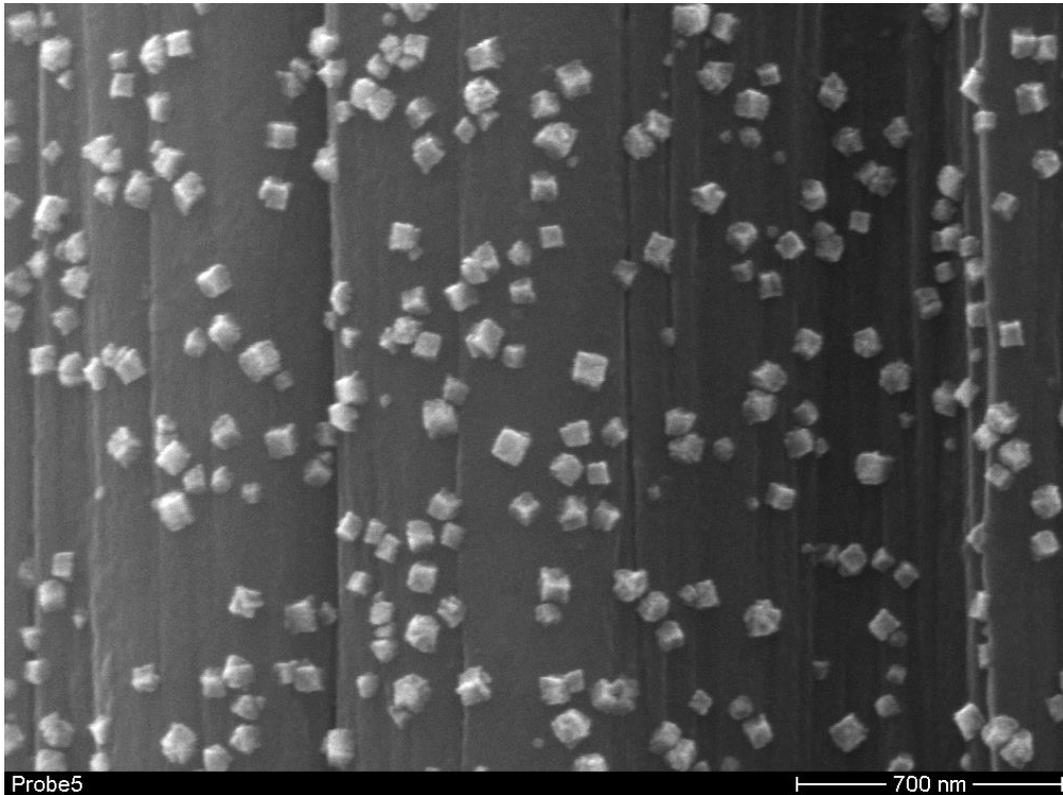


Abbildung 61: REM-Aufnahme von Eisenpartikeln auf der Vliesoberfläche. Erkennbar ist die kubische Struktur der Eisenpartikel, sowie die einzelnen Fasern des Kohlenstoffgewebes [312].

Auf den Aufnahmen wird gut sichtbar, dass die Eisenpartikel eine ausgeprägte kubische Struktur haben und der Literatur entsprechend vornehmlich in den drei Orientierungen (200), (110) und (211) auftreten [316]. Die Ergebnisse zeigen, dass die Methode der Doppel-Puls-Abscheidung hervorragend geeignet ist, um Eisenpartikel im Nanometermaßstab auf einem Substrat abzuscheiden. Neben der einfachen Handhabung und guten Kontrolle, bietet die Methode den Vorteil, kaum Invasiv dem Material gegenüber zu sein, da auf eine vorherige Oxidation oder spätere Hochtemperaturbehandlung verzichtet werden kann. Der Nachteil, dass die Partikel einen Mindestdurchmesser besitzen müssen, kann durch den Verzicht des GP ausgeglichen werden. Dadurch werden die Partikel insgesamt inhomogener, allerdings können damit auch kleinere Partikel unterhalb von 20 nm erzeugt werden [317].

4.3.2 Chemische Gasphasenabscheidung der NCNT@CC

Nachdem die Synthese von Kohlenstoffnanoröhrchen mittels des Fe@SiO₂-Katalysatorsystems untersucht und etabliert wurde, kann diese auf Kohlenstoffvlies als neues Substrat übertragen werden. Dazu wird das gleiche Setup für die chemische Gasphasenabscheidung genutzt wie vorher, anstelle des Fe@SiO₂-Systems kommt nun das vorher beschriebene CC mit darauf abgeschiedenen Eisenpartikeln zum Einsatz. Da die Charakterisierung der Kohlenstoffnanoröhrchen auf dem CC nur eingeschränkt möglich ist, findet diese per REM und elektrochemischer Analytik statt. Dass eine Synthese prinzipiell erfolgreich war, lässt sich bereits optisch durch eine intensive Schwärzung des jeweiligen Bereichs abschätzen (siehe Abbildung 62).

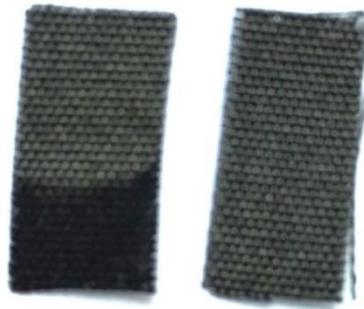


Abbildung 62: Vergleich zweier CCs: Vor der Synthese (rechts) und nach der Synthese (links). Die Schwärzung auf dem linken Vlies zeigt den Bereich an, in welchem erfolgreich NCNTs synthetisiert wurden.

Die quantitative Bestimmung der Menge an hergestellten NCNTs lässt sich bei diesem System nicht bestimmen, da hier das Substrat nicht entfernt werden kann. Weiterhin handelt es sich um ein poröses dreidimensionales Material, sodass die Oberfläche und das Volumen bei jeder Probe verschieden sind. Die Bestimmung der Masse an NCNTs führte bei mehreren Versuchen zu widersprüchlichen (teilweise negativen) Ergebnissen. So wurde versucht, das CC vor und nach der Synthese zu wiegen, um die Masse an NCNTs zu ermitteln. Da das CC durch die

hohen Temperaturen während der Synthese jedoch ebenfalls an Gewicht verliert, ist eine Ermittlung über diese Methode nicht möglich. Auch CCs, die eine vorherige Hochtemperaturbehandlung erhalten haben, behalten kein konstantes Gewicht. Hierdurch kommt es zu sehr großen Schwankungen, sodass dieser Ansatz nicht weiterverfolgt wurde.

Als erstes wurden auf drei unterschiedliche CCs Eisenpartikel elektrochemisch abgeschieden und diese per REM untersucht. Die Bedingungen für die Abscheidung sind in Tabelle 23 dargestellt.

Tabelle 23: Bedingungen der elektrochemischen Abscheidung von Eisenpartikeln auf Kohlenstoffvliesen. GP = Wachstumspotential, NP = Nukleationspotential, NE = No-effect-Potential.

Probenname	GP / V	t _{GP} / s	NP / V	t _{NP} / s	NE / V
CC_S_1	-1,6	10	-3,0	0,2	-0,7
CC_S_2	-1,6	10	-3,0	0,2	-0,7
CC_S_3	-1,6	10	-3,0	0,2	-0,7

Anschließend wurden diese CCs für die CVD genutzt und die erhaltenen NCNTs erneut per REM untersucht. In Abbildung 63 sind REM-Aufnahmen der so erhaltenen Materialien gezeigt (im Anhang sind unter Punkt A6 weitere Aufnahmen einsehbar). In Tabelle 24 sind die Synthesebedingungen der NCNTs aufgelistet. Diese sind die gleichen Standardbedingungen wie bei der Synthese der NCNT_S-Proben.

Tabelle 24: Synthesebedingungen der Proben NCNT_S. Alle Synthesen wurden drei Mal durchgeführt. Die Synthesedauer beträgt bei allen Proben 30 Minuten.

Probenname	$\dot{V}_{Ar} / L h^{-1}$	$\dot{V}_{H_2} / L h^{-1}$	$\dot{V}_{AN} / \mu L min^{-1}$	T _{CVD} / °C
CC_S	3	3	23	750

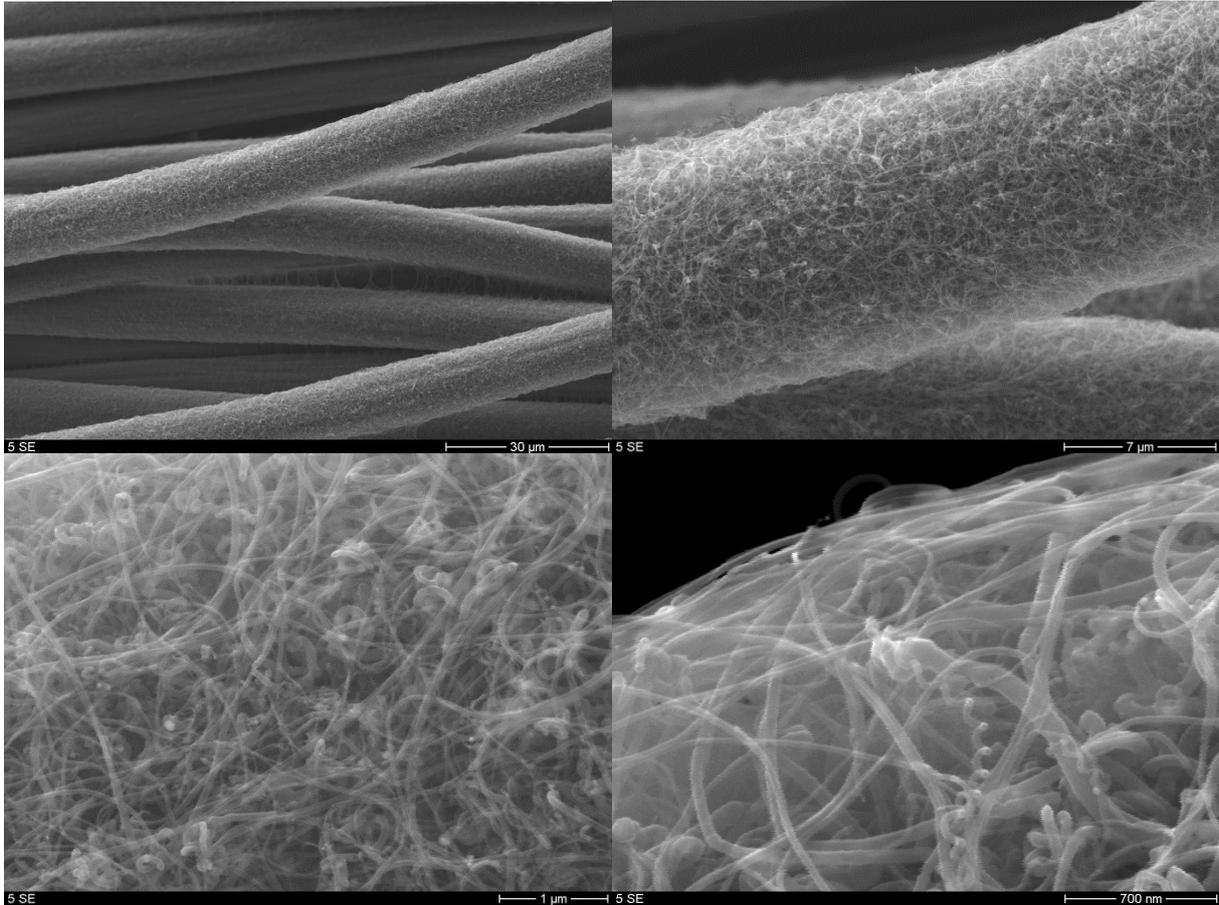


Abbildung 63: Unterschiedliche Vergrößerungen der Probe CC_S_3. Gut zu erkennen sind die einzelnen Fasern der CCs und die darauf hergestellten NCNTs.

Aus den REM-Aufnahmen lässt sich nur der Außendurchmesser der NCNTs ermitteln. Dieser liegt im Bereich von 50 nm und ist damit ca. 5 Mal größer als bei den Proben, die mit Fe@SiO₂ hergestellt wurden. Dies ist auf den größeren Durchmesser der Eisenpartikel zurückzuführen. Dieser liegt ebenfalls bei ca. 50 nm und ist demnach 10 Mal größer als die Eisenpartikel auf dem SiO₂. In Tabelle 25 sind die Ergebnisse dargestellt.

Die Durchmesser der NCNTs orientieren sich bei den Proben CC_S_1 und CC_S_3 grob am Durchmesser der Eisenpartikel, nicht jedoch bei der Probe CC_S_2. Hier führt der deutlich größere Durchmesser der Eisenpartikel zu kleineren NCNT-Durchmessern. Dies kann daran liegen, dass es sich um polykristalline Partikel handelt. Hier können die einzelnen Kristallite zum CNT-Wachstum führen, sodass der Durchmesser dieser CNTs kleiner ist als der Partikeldurchmesser [318].

Tabelle 25: Auswertung der Eisenpartikelgröße (d_{Fe}) und der Durchmesser der Kohlenstoffnanoröhrchen (d_{NCNT}). Alle Durchmesser wurden an 50 unterschiedlichen Eisenpartikeln bzw. NCNTs bestimmt.

Probenname	d_{Fe} / nm	d_{NCNT} / nm
CC_S_1	$53,6 \pm 27,5$	$50,6 \pm 10,3$
CC_S_2	$99,7 \pm 27,2$	$38,4 \pm 11,8$
CC_S_3	$62,8 \pm 10,4$	$50,1 \pm 17,9$

So können größere Partikel zu größeren CNT-Durchmessern führen, allerdings sind diese geringer als die Partikeldurchmesser [319 – 321]. Weiterhin können große Katalysatorpartikel dazu führen, dass sich Defekte ausbilden und keine CNTs produziert werden [322]. Dieses Verhalten zeigt sich, wenn NCNTs mit unterschiedlich großen Eisenpartikel hergestellt werden. Die Bedingungen der Abscheidung sind in Tabelle 26 dargestellt, die Ergebnisse der CVD-Synthese in Tabelle 27. Zwar orientieren sich die Durchmesser der NCNTs grob an der Größe der Eisenpartikel, eine Korrelation ist dabei allerdings nicht feststellbar.

Tabelle 26: Bedingungen der elektrochemischen Abscheidung für die Eisenpartikel auf CC der Proben CC_D1, CC_D2, CC_D3 und CC_D4.

Probenname	GP / V	t _{GP} / s	NP / V	t _{NP} / s	NE / V
CC_D1	-1,6	10	-3,0	0,2	-0,7
CC_D2	-1,6	3	-3,0	0,2	-0,7
CC_D3	-1,6	5	-3,0	0,2	-0,7
CC_D4	-1,6	7	-3,0	0,2	-0,7

Ein Grund dafür könnte sein, dass die Partikel während der Synthese zusammenwachsen und dadurch größer werden [323, 324]. Dieses Verhalten lässt sich gut beobachten, wenn man die Dauer der CVD variiert. In Abbildung 64 sind vier verschiedene CNT-Synthesen bei unterschiedlicher Synthesedauer vergleichend dargestellt, in Tabelle 28 die entsprechenden Werte dazu (weitere TEM-Aufnahmen sind im Anhang unter A6 einsehbar).

Tabelle 27: Einfluss der Eisenpartikelgröße (d_{Fe}) auf den Durchmesser der daraus resultierenden Kohlenstoffnanoröhrchen (d_{NCNT}). Alle Durchmesser wurden an 50 unterschiedlichen Eisenpartikeln bzw. CNTs bestimmt.

Probenname	d_{Fe} / nm	d_{NCNT} / nm
CC_D1	$37,2 \pm 3,3$	$57,5 \pm 18,3$
CC_D2	$43,7 \pm 5,7$	$46,5 \pm 11,1$
CC_D3	$48,9 \pm 6,6$	$50,5 \pm 12,6$
CC_D4	$54,5 \pm 6,4$	$66,2 \pm 15,5$

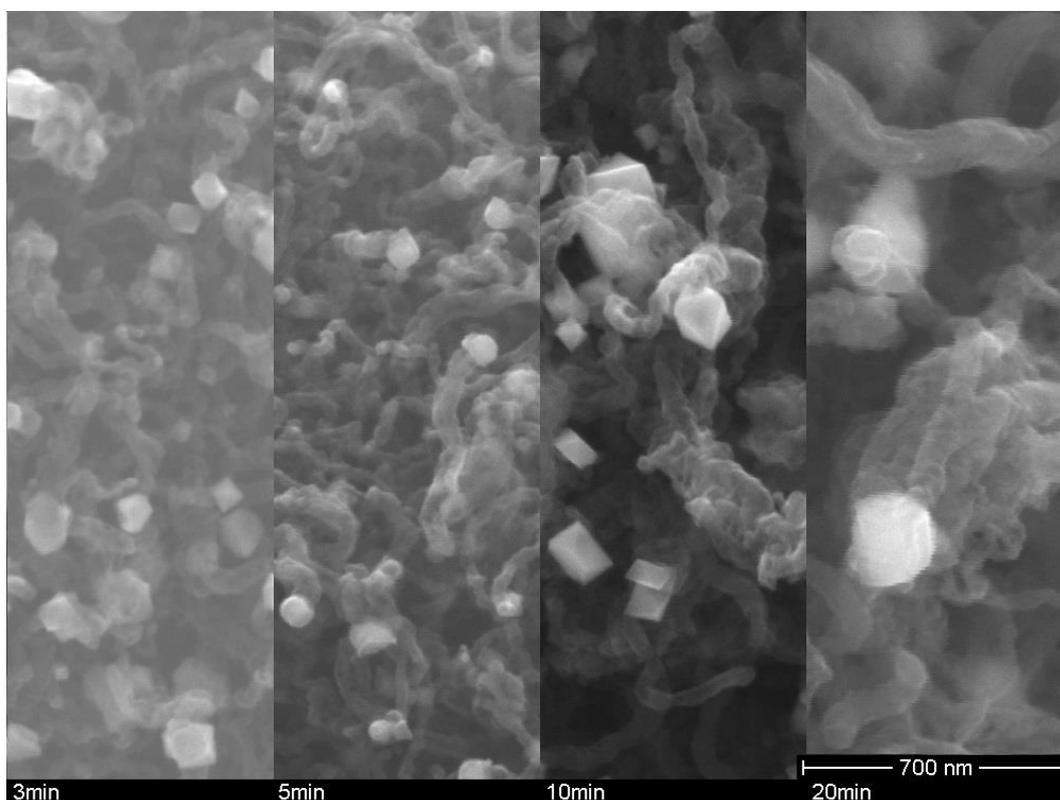


Abbildung 64: Vergleich der Eisenpartikel und Kohlenstoffnanoröhrchen bei unterschiedlicher Dauer der CVD-Synthese. Mit zunehmender Synthesedauer werden die Eisenpartikel größer, wodurch sich ebenfalls NCNTs mit größeren Durchmessern bilden.

Je länger die CVD-Synthese dauert, desto größer und inhomogener werden die Eisenpartikel und die NCNTs. Auch sieht man, wie sich die Struktur der Eisenpartikel verändert. Zeigen sie anfangs noch eine kubische Form, verlieren sie diese mit zunehmender Synthesedauer und es bilden sich große kugelförmige Partikel.

Tabelle 28: Einfluss der Synthesedauer (t_{CVD}) auf den Durchmesser der Eisenpartikel (d_{Fe}) sowie der Kohlenstoffnanoröhrchen (d_{NCNT}). Alle Durchmesser wurden an 50 unterschiedlichen Eisenpartikeln bzw. CNTs bestimmt.

Probenname	$t_{\text{CVD}} / \text{min}$	$d_{\text{Fe}} / \text{nm}$	$d_{\text{NCNT}} / \text{nm}$
CC_3min	3	76,2 ± 15,3	38,5 ± 7,1
CC_5min	5	46,6 ± 12,2	34,7 ± 10,2
CC_10min	10	98,4 ± 38,6	51,8 ± 12,2
CC_20min	20	140,2 ± 58,1	72,2 ± 30,7

Weiterhin wurden, analog der Synthese mit Fe@SiO₂, unterschiedliche Synthesebedingungen genutzt. Dazu wurde neben den Standardbedingungen (S) Synthesen ohne Zusatz von Wasserstoff (H0), sowie mit erhöhtem Volumenstrom von Acetonitril (V35) durchgeführt. Diese Bedingungen wurden gewählt, da bei den vorherigen CNT-Synthesen mit dem Fe@SiO₂-Katalysator der Stickstoffgehalt der NCNTs mit diesen Bedingungen stark erhöht werden konnte. In Tabelle 29 sind diese und die Durchmesser der dabei erhaltenen NCNTs dargestellt.

Tabelle 29: Synthesebedingungen, Durchmesser (d_{NCNT}) und Stickstoffgehalt (N%) verschiedener NCNTs. Vergleich zwischen Fe@CC und Fe@SiO₂.

	CC_S	NCNT_S	CC_H0	NCNT_H0	CC_V35	NCNT_V35
$\dot{V}_{\text{Ar}} / \text{L min}^{-1}$	3	3	6	6	3	3
$\dot{V}_{\text{H}_2} / \text{L min}^{-1}$	3	3	0	0	3	3
$\dot{V}_{\text{AN}} / \mu\text{L min}^{-1}$	23	23	23	23	35	35
$d_{\text{NCNT}} / \text{nm}$	46,4 ± 6,9	12,5 ± 0,5	40,3 ± 8,8	14,1 ± 7,3	37,8 ± 10,1	11,9 ± 1,1
N% / w%	2,6	4,0	1,7	5,7	3,4	5,8

Für die Ermittlung der Stickstoffgehalte wurden vergleichende XPS-Messungen durchgeführt. Auch wird deutlich, dass die NCNTs mit Fe@CC deutlich größer sind als die NCNTs mit Fe@SiO₂, auch ist die Schwankung der Durchmesser größer. Auch in den Stickstoffgehalten kommt es zu Abweichungen. Dies lässt sich möglicherweise darauf zurückführen, dass hier auch immer das Vlies mitgemessen wird. Da dieses aus Acrylnitrilfasern hergestellt wurde, ist in dessen Struktur ebenfalls Stickstoff vorhanden. Zwar lässt sich dieser mit dem Fe@CC-System ebenfalls variieren, jedoch ergeben sich große Unterschiede zum Fe@SiO₂-System. So liegt die Abweichung bei den H0-Proben bei 4 %. Dennoch lässt sich festhalten, dass es möglich ist, NCNTs mit unterschiedlich großen Durchmessern und Stickstoffgehalten herzustellen. Da die NCNTs sich hier allerdings fest auf einem Substrat befinden und sich nicht entfernen lassen, sind die Möglichkeiten der Analytik eingeschränkt. So beeinflusst das Vlies immer auch die Messung, wodurch sich das I_D/I_G-Verhältnis nicht verlässlich bestimmen lässt.

4.3.3 Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften

Elektroden aus Kohlenstoffgewebe werden in VRFBs bereits seit 1987 genutzt [325] und werden daher bis heute intensiv erforscht [326 – 328]. Die Kombination aus einem Kohlenstoffgewebe und NCNTs ist dabei besonders vielversprechend [329 – 331] weswegen dieses System hier ebenfalls auf seine Eignung als elektrochemischer Katalysator untersucht werden soll. Zusätzlich sollen neben diesen primären NCNTs (pNCNTs), die direkt auf dem Kohlenstoffgewebe aufgebracht werden, sekundäre NCNTs (sNCNTs) an diesen primären NCNTs angebracht werden. Auf diese Weise wird eine hierarchisch strukturierte Elektrode erhalten, die in unterschiedlichen Systemen eine bessere Leistung zeigt, verglichen mit herkömmlichen Katalysatorsystemen [332 – 335]. Für die elektrochemischen Untersuchungen wurden zunächst unter drei unterschiedlichen Bedingungen jeweils drei Proben hergestellt und mittels ZV gemessen. In Abbildung 65 sind die einzelnen ZVs dargestellt, sowie der jeweilige Mittelwert im Vergleich mit einem unbehandelten CC. Für alle Einzelmessungen siehe A7 im Anhang.

Neben den NCNTs weist hier auch das Substratmaterial eine poröse Oberfläche auf, wodurch es zu erheblichen Abweichungen bei der Stromstärke kommt, da die Fläche der Elektrode hier nicht exakt bestimmt werden kann.

Ergebnisse

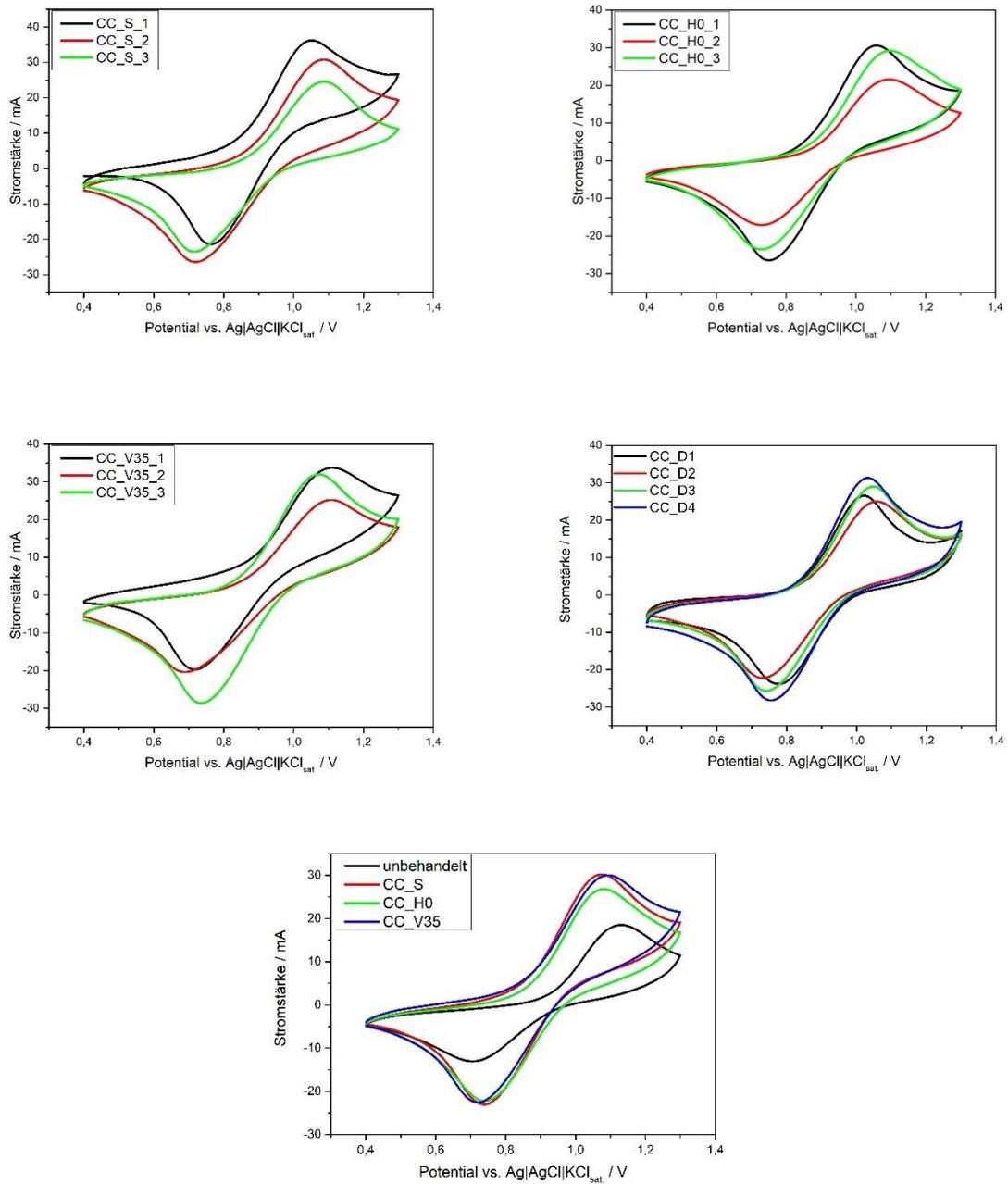


Abbildung 65: ZVs der verschiedenen Proben in 0,1 M VOSO₄-Lösung in 3 M H₂SO₄. Potentialvorschubgeschwindigkeit = 100 mV s⁻¹. Unten rechts sind die Mittelwerte der Proben im Vergleich zu einem unbehandelten CC dargestellt. Verglichen mit einem unbehandelten Vlies zeigen alle Proben höhere Ströme, auch die Potentialdifferenz zwischen Oxidation und Reduktion ist geringer.

Aus diesem Grund wird hier auf die Auswertung der Oxidations- und Reduktionsströme verzichtet. Betrachtet man die Mittelwerte der Messungen, sieht man, dass alle Proben sehr nah beieinander liegen und sich deutlich vom unbehandelten CC unterscheiden. Betrachtet man die Potentialdifferenz zwischen der Oxidation und Reduktion, kann diese durch die zusätzliche Synthese von pNCNTs auf dem Kohlenstoffvlies von 420 mV auf 350 mV reduziert werden (siehe Abbildung 66).

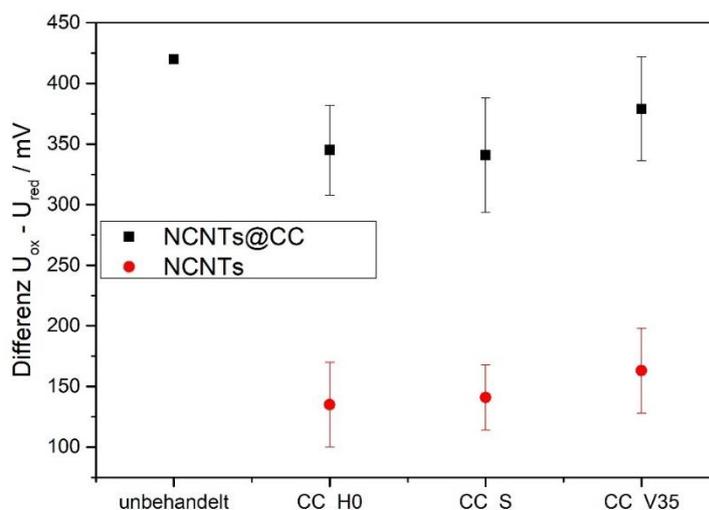


Abbildung 66: Potentialdifferenzen der drei Proben CC_H0, CC_S und CC_V35 in 0,1 M VOSO_4 -Lösung in 3 M H_2SO_4 (schwarz). Potentialvorschubgeschwindigkeit = 100 mV s^{-1} . Als Referenz dazu ein unbehandeltes CC sowie NCNTs, die mit Fe@SiO_2 hergestellt wurden (rot). Deutlich zu sehen ist der Unterschied bei der Potentialdifferenz zwischen diesen beiden Arten von NCNTs.

Die Peakpotentialdifferenzen für NCNTs auf CC sind ca. 3 Mal so groß wie für reine NCNTs. Dieser Effekt lässt sich auch in der Literatur wiederfinden und lässt sich auf Diffusionseinflüsse aufgrund der höheren Oberfläche des CC zurückführen [20, 336, 337]. Vergleicht man NCNTs mit unterschiedlichen Durchmessern, zeigt sich, dass die Potentialdifferenz mit steigendem Durchmesser abnimmt (Abbildung 67). Das Verhalten unterscheidet sich damit von den NCNTs, die mit dem Fe@SiO_2 -System hergestellt wurden, da dort kein Einfluss des Durchmessers ausgemacht werden konnte.

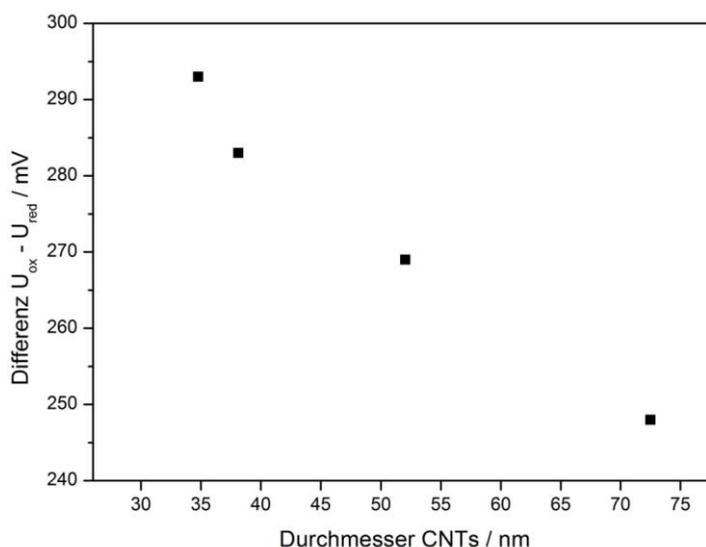


Abbildung 67: Einfluss des Durchmessers der NCNTs auf CC auf die Potentialdifferenz der V^{4+}/V^{5+} -Redoxreaktion. Dargestellt sind die elektrochemischen Messungen der Proben CC_3min, CC_5min, CC_10min und CC_20 min (siehe Tabelle 28).

Die auf CC aufgetragenen NCNTs zeigen eine katalytische Aktivität hinsichtlich der V^{4+}/V^{5+} -Redoxreaktion und stellen so eine geeignete Kompositelektrode dar.

Um die Aktivität noch weiter zu steigern, können an die bereits vorhandenen NCNTs weitere NCNTs synthetisiert werden. So entsteht eine hierarchische Elektrode mit CC als Substratmaterial, primären NCNTs (pNCNTs) und sekundären NCNTs (sNCNTs), die sich auf den pNCNTs befinden. Für die Synthese von sNCNTs werden Eisenpartikel elektrochemisch auf den pNCNTs abgeschieden. Da die Durchmesser, die per DPD erreicht werden können, zu groß sind, wird ein einziger Puls genutzt. Um diesen zu bestimmen, wurden bei unterschiedlichen Pulsdauern Eisenpartikel auf CC abgeschieden und anschließend eine CVD durchgeführt. Die so erhaltenen Proben wurden auf ihre elektrochemische Aktivität überprüft. In Abbildung 68 sind die Ergebnisse dieser Messungen dargestellt. Als Referenz dient ein unbehandeltes CC (Pulsdauer 0 s). Man sieht deutlich, wie die Potentialdifferenz mit steigender Pulsdauer abnimmt und sich ab 2 s auf dem Niveau eines CC mit NCNTs befindet. Daraus geht hervor, dass ein Einzelpuls von 2 s geeignete Eisenpartikel erzeugt, die das NCNT-Wachstum katalysieren können. Diese Pulsdauer wurde für die Herstellung von sNCNTs gewählt.

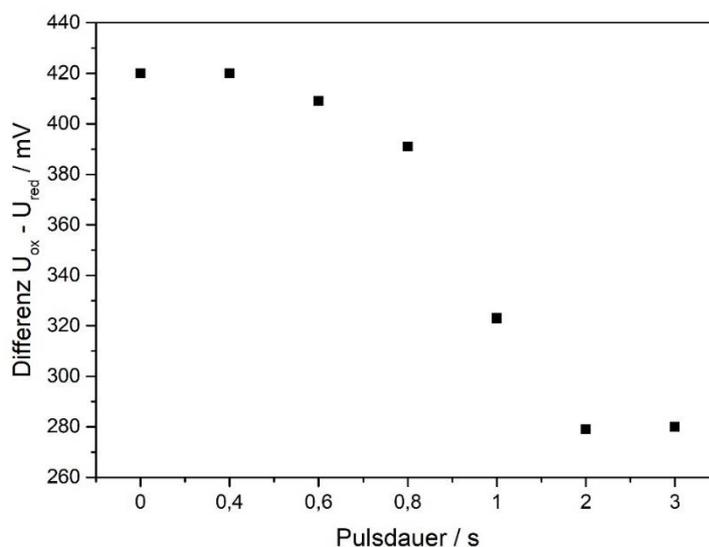


Abbildung 68: Abhängigkeit der Potentialdifferenz von der Abscheidedauer des Eisenkatalysators für die Synthese von sNCNTs. Alle Proben gemessen in 0,1 M $VOSO_4$ -Lösung in 3 M H_2SO_4 . Potentialvorschubgeschwindigkeit = 100 mV s^{-1} . Die Probe bei 0 s ist ein unbehandeltes CC als Referenz.

In Abbildung 69 sind die ZVs der Proben CC_HE_1, CC_HE_2 und CC_HE_3 dargestellt, bei der zuerst pNCNTs und anschließend sNCNTs synthetisiert wurden. Deutlich zu erkennen ist der Unterschied zwischen einem CC mit pNCNTs (schwarz) und eines CC mit pNCNTs und sNCNTs (rot). So steigt die Stromdichte durch die Synthese von sNCNTs an, da sich damit auch die Oberfläche erhöht, was darauf schließen lässt, dass eine erfolgreiche Synthese von sNCNTs durchgeführt werden konnte. Allerdings lässt sich die Stromdichte nicht immer verlässlich auswerten, da es sich um poröse Elektroden handelt, sodass die genaue Oberfläche, die benetzt wird, nicht ermitteln lässt, sodass es zu Abweichungen kommen kann. Ebenfalls verringert sich die Potentialdifferenz, was auf eine höhere elektrokatalytische Aktivität schließen lässt. In einem weiteren Experiment wurden sNCNTs an bereits hergestellten Proben angebracht. Hierzu wurden die Proben CC_5min, CC_10min und CC_20min genutzt, welche bereits über pNCNTs verfügen. In einem weiteren Syntheseschritt wurden sNCNTs hergestellt, um deren Effekt auf die elektrochemische Aktivität überprüfen zu können (siehe Abbildung 70). Auch hier wird die Potentialdifferenz deutlich durch die Anbringung von sNCNTs verringert.

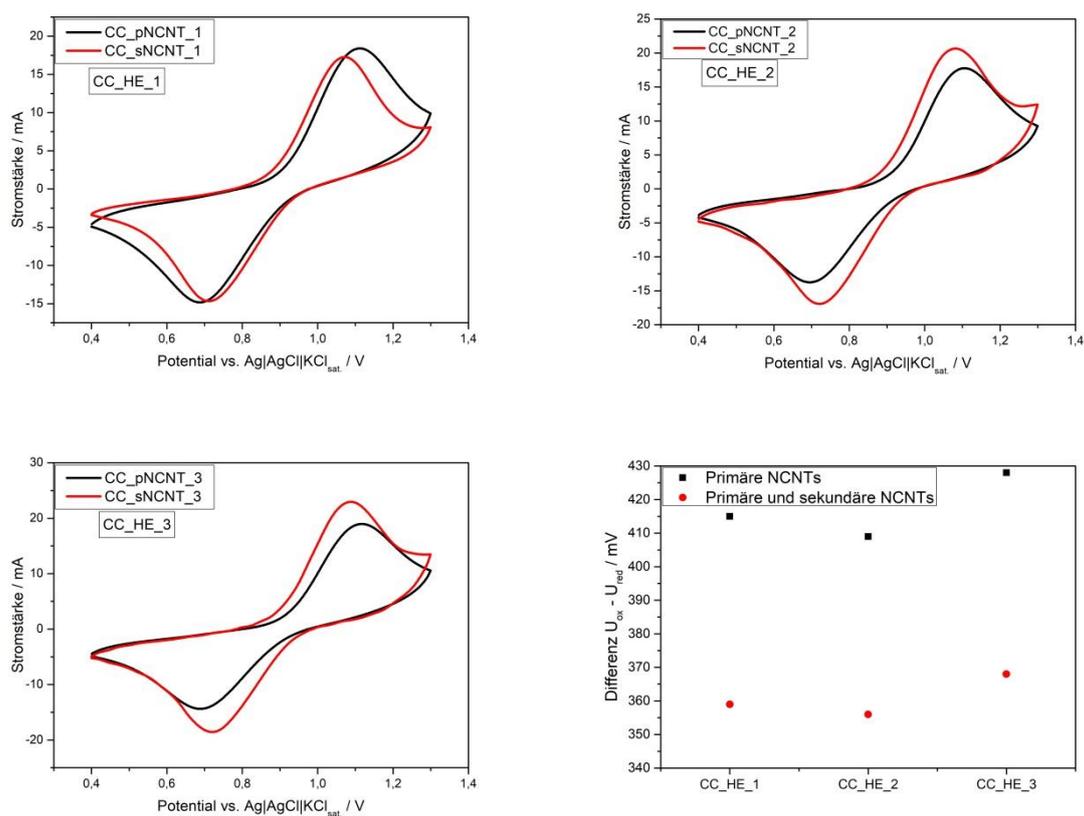


Abbildung 69: ZVs von drei Proben, bei denen neben pNCNTs (schwarz) auch sNCNTs (rot) angebracht wurden. Unten rechts: Potentialdifferenz der verschiedenen Proben. Alle Proben gemessen in 0,1 M VO_2 -Lösung in 3 M H_2SO_4 . Potentialvorschubgeschwindigkeit = 100 mV s^{-1} .

In Tabelle 30 sind die Potentialdifferenzen der Proben mit pNCNTs und sNCNTs noch einmal dargestellt. Bei allen Proben nimmt die Potentialdifferenz ab, wenn zusätzliche sNCNTs an die Elektrode aufgebracht werden. So lässt sich diese im Schnitt um 51 mV reduzieren. Dies zeigt, dass eine hierarchisch strukturierte Elektrode eine größere elektrokatalytische Aktivität zeigt, als eine einfache Kompositelektrode, bestehend aus CC mit NCNTs. In Abbildung 71 sind REM-Aufnahmen der hier hergestellten Elektroden gezeigt.

Ergebnisse

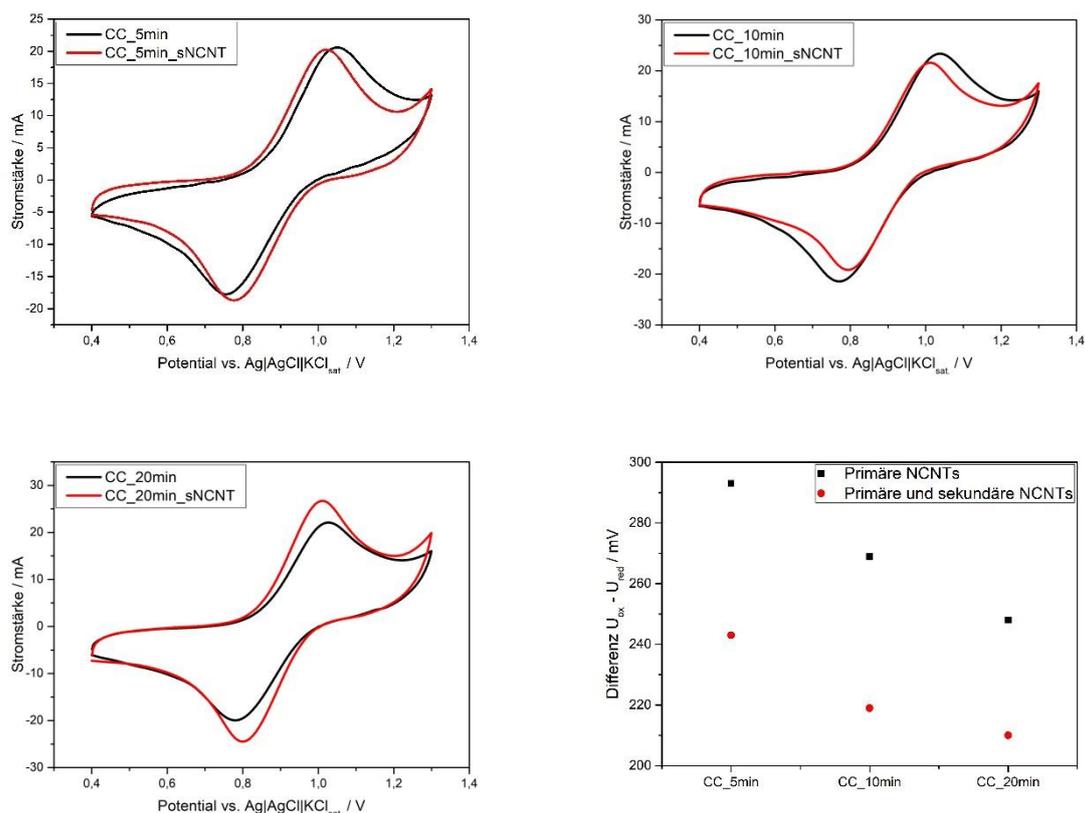


Abbildung 70: ZVs von verschiedenen Proben, bei denen neben pNCNTs (schwarz) auch sNCNTs (rot) angebracht wurden. Unten rechts: Potentialdifferenz der verschiedenen Proben. Alle Proben gemessen in 0,1 M VOSO₄-Lösung in 3 M H₂SO₄. Potentialvorschubgeschwindigkeit = 100 mV s⁻¹.

Tabelle 30: Potentialdifferenzen verschiedener CC mit pNCNTs (ΔE_{pNCNT}), CC mit pNCNTs und sNCNTs (ΔE_{sNCNT}) und die Differenz aus beiden ($\Delta_{\text{pNCNT/sNCNT}}$).

Probenname	$\Delta E_{\text{pNCNT}} / \text{mV}$	$\Delta E_{\text{sNCNT}} / \text{mV}$	$\Delta_{\text{pNCNT/sNCNT}} / \text{mV}$
CC_HE_1	415	359	56
CC_HE_2	409	356	53
CC_HE_3	428	368	60
CC_5min	293	243	50
CC_10min	269	219	50
CC_20min	248	210	38
Mittelwert:			51

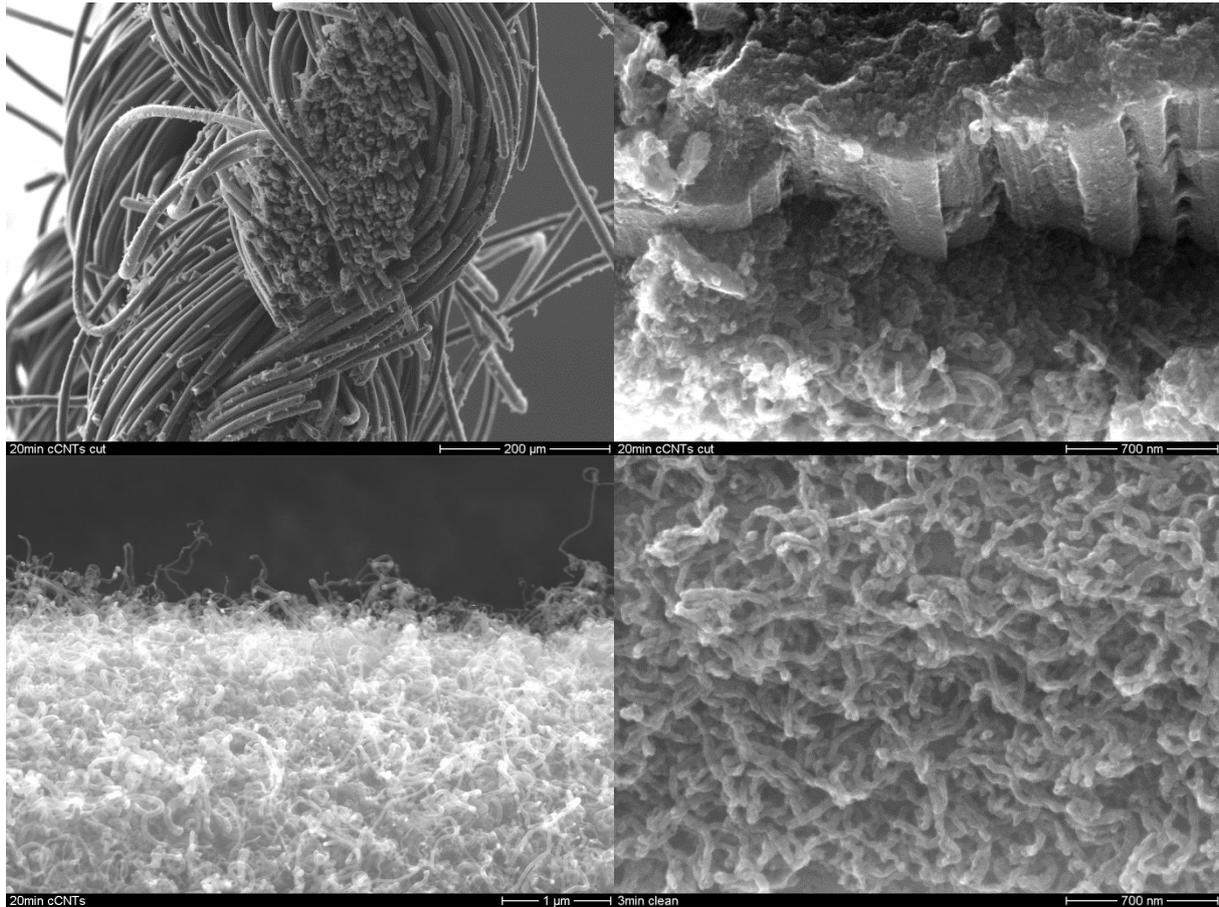


Abbildung 71: REM-Aufnahmen verschiedener Proben. Links oben: Querschnitt eines CC. Rechts oben: CC_20min mit sNCNTs, dabei erkennbar die Faser des CCs. Links unten: CC_20min. Rechts unten: CC_3min.

Aus den Ergebnissen wird deutlich, dass es gelungen ist, eine hierarchisch strukturierte Elektrode herzustellen. Diese weist eine höhere elektrochemische Aktivität auf, als eine einfache Kompositelektrode aus CC und NCNTs. So lässt sich die Potentialdifferenz im Schnitt um 50 mV senken. Ein Grund dafür könnte sein, dass sich durch die Synthese von zusätzlichen sNCNTs die Oberfläche der Elektrode erhöht, wodurch sich auch ihre Transporteigenschaften verbessern [338].

5 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, die Synthese von NCNTs auf zwei unterschiedlichen Substraten zu untersuchen, um anschließend Elektroden für die VRFB herstellen zu können. Die Arbeit wurde dabei in zwei Teile gegliedert. Einerseits die Synthese von NCNTs auf einem porösen Siliciumsubstrat, um die Eigenschaften der CVD und den Einfluss auf die NCNTs untersuchen zu können und andererseits die Synthese von hierarchisch strukturierten Elektroden mittels NCNTs auf einem Kohlenstoffgewebe. Im Zentrum beider Teile stand dabei die strukturierte Untersuchung der einzelnen Prozesse, um eine gesicherte Grundlage für weiterführende Forschungsprojekte zu schaffen.

Die Methode der CVD wurde gewählt, weil es eine einfach zu handhabende Methode ist, um unterschiedliche Fragestellungen untersuchen zu können. Der Katalysator, welcher für die Synthese der NCNTs genutzt wird, kann dabei einfach und effizient via Mikrowelle hergestellt werden. Wie aus TEM-Aufnahmen ersichtlich ist, können somit reproduzierbar Eisenpartikel in einer Größenordnung von 5 nm hergestellt werden. Für die Abscheidung der Eisenpartikel auf den Kohlenstoffvliesen hat sich die elektrochemische Pulsabscheidung als ein nützliches Werkzeug erwiesen. So können Eisenpartikel auf dem Vlies und auch auf den NCNTs abgeschieden werden, um hierarchische Elektrode zu ermöglichen. Zwar sind die Partikel hier mit 50 nm deutlich größer, lassen sich aber auch reproduzierbar herstellen. Acetonitril wurde als Vorläuferverbindung genutzt, da es sich mit dem Gasstrom in den Ofen eintragen lässt und sich durch eine Temperierung einfach in der Menge regulieren lässt. Durch die Wahl einer flüssigen Vorläuferverbindung kann diese per Gasstrom in den Ofen eingebracht und damit zur Synthese genutzt werden. Da Acetonitril sowohl über Kohlenstoff als auch Stickstoff verfügt, können stickstoffhaltige NCNTs ohne weitere Hilfsmittel synthetisiert werden. Der einfache Austausch der Vorläuferverbindung ermöglicht weiterhin vielfältige Synthesemöglichkeiten (z.B. Cyclohexan für stickstofffreie CNTs). Durch die Behandlung mit Salzsäure, und im Falle des Siliciumsubstrates zusätzlich Kaliumhydroxid, können die hergestellten NCNTs einfach aufgearbeitet und gereinigt werden. Die Übertragung der Synthesebedingungen vom Siliciumsubstrat auf das Kohlenstoffvlies ist dabei durchaus möglich, wenn auch mit gewissen Abweichungen, wie aus den XPS-Ergebnissen hervorgeht. Die Eigenschaften der NCNTs lassen sich durch die Parameter der CVD variieren. So können durch eine geeignete Wahl von

Temperatur, der Menge an Acetonitril und des Verhältnisses zu Wasserstoff die Ausbeute und der Stickstoffgehalt der CNTs variiert werden. Auch der geringe Zusatz von Wasser im Acetonitril kann zur Variierung der Synthese genutzt werden, wenn auch nur einem sehr geringen Bereich von unter 2 %. Insbesondere auf den Kohlenstoffvliesen kann der Einfluss der Größe der Eisenpartikel verdeutlicht werden. So lassen sich durch die Partikelgröße der Durchmesser der NCNTs anpassen. In sämtlichen Experimenten wurden MWCNTs hergestellt. Die Anzahl der Schichten konnte indirekt über den Außen- und Innendurchmesser der NCNTs ermittelt werden. Durch eine Erhöhung der Synthesetemperatur bzw. durch eine längere Synthesedauer konnte der Durchmesser der NCNTs und damit auch die Anzahl der Schichten erhöht werden, stellenweise deutlich über den Durchmesser der Eisenpartikel hinaus. Insbesondere bei den NCNTs auf den Kohlenstoffvliesen hat sich damit gezeigt, dass durch kürzere Synthesedauern homogenere NCNTs erzeugt werden können. Durch die Möglichkeit der Pulsabscheidung konnten sekundäre NCNTs auf primären NCNTs aufgebracht und damit hierarchische Elektroden hergestellt werden. Dies ebnet den Weg für die Synthese von unterschiedlichen Elektrodenmaterialien für verschiedenste Anwendungen. Interessant sind die Ergebnisse der RAMAN-Messungen, die eine Abschätzung des Stickstoffgehalts aus der D-Bande ermöglichen. Dies kann genutzt werden, um größere Bereiche mittels RAMAN-Mapping zu untersuchen und so die orts aufgelöste Verteilung des Stickstoffgehalts über die gesamte Elektrode zu untersuchen.

Die (elektrochemische) Charakterisierung der verschiedenen Materialien lässt den Schluss zu, dass diese als Elektrokatalysator geeignet sind. Zwar zeigen sich die unterschiedlichen Synthesebedingungen nicht direkt in den elektrochemischen Eigenschaften der Materialien, so lassen sich dennoch einige Rückschlüsse ziehen. Insbesondere der Stickstoffgehalt ist ein wichtiges Merkmal, welches sich auch in den hier gezeigten Messungen bestätigt hat. So scheinen Stickstoffgehalte von über 5 % die elektrokatalytische Aktivität zu steigern. Während dieser Arbeit hat sich gezeigt, dass sich NCNTs reproduzierbar und gezielt in ihren Eigenschaften herstellen lassen. Dies gilt sowohl für die NCNTs auf dem Siliciumsubstrat als auch auf den Kohlenstoffgeweben. Die letzteren zeigen weiterhin deutlich den positiven Effekt der sekundären NCNTs auf das elektrochemische Verhalten. So kann die Potentialdifferenz um 50 mV gesenkt werden, wenn zusätzlich zu den primären NCNTs sekundäre aufgebracht werden. Damit konnte das Ziel dieser Arbeit erreicht werden, hierarchisch strukturierte Elektroden auf Basis von Kohlenstoffvliesen und NCNTs herzustellen. Diese zeigen eine

deutlich verbesserte elektrokatalytische Aktivität als einfache Kompositelektroden. Insgesamt ist es damit gelungen, die einzelnen Schritte der Synthese von NCNTs auf unterschiedlichen Substraten auf ein solides Fundament zu stellen. Die Synthese der NCNTs ist reproduzierbar und verlässlich und kann in vielfältigem Ausmaß variiert werden. Dadurch können NCNTs mit bestimmten Eigenschaften hergestellt und als Elektrokatalysator genutzt werden. Insbesondere die Möglichkeit, hierarchische Strukturen herzustellen eröffnet eine Vielzahl von Möglichkeiten für die Anwendung in elektrochemischen Systemen.

NCNTs sind für vielzählige Anwendungen interessant, z.B. als Katalysator [339 – 341], Wasserstoffspeicher [342] oder als Substrat für Metallpartikel [343]. Auch können die funktionellen Gruppen der NCNTs durch eine folgende thermische [344] oder oxidative [345, 346] Behandlung nachträglich verändert werden. So stellt die hier untersuchte Synthese der NCNTs nur den ersten Schritt dar und bildet eine Grundlage für weiterführende Anwendungen und Untersuchungen.

6 Experimenteller Teil

Nachfolgend sollen die einzelnen Arbeitsschritte der aufgeführten Arbeiten beschrieben werden. Dies umfasst neben der Synthese der Kohlenstoffnanoröhrchen auf den verschiedenen Substraten auch die elektrochemischen Messungen.

6.1 Geräte und Chemikalien

Mikrowellenofen

Für die Synthese des Fe/SiO₂ Katalysators für die CNT-Synthese wurde ein Mikrowellenofen des Typs Start 1500 von Milestone genutzt.

Hochtemperaturofen

Für die Kalzinierung, Hochtemperaturbehandlung und CNT-Synthese wurde der Röhrenofen MTF 12/38/250 der Firma Carbolite Gero genutzt. Als Probenhalterung diente ein Quarzglasschiffchen (5 cm Länge, 1 cm Breite), welches in einem Quarzglasrohr (Durchmesser 5 cm) im inneren des Ofens platziert wurde. Die Gasgemische und Flussraten konnten durch Mass Flow Controller der Firma Bronkhorst reguliert werden. Die Einbringung des Acetonitrils in den Ofen erfolgte über einen beheizbaren Sättiger. Dazu wurde Acetonitril vorgelegt und das jeweilige Gas bzw. Gasgemisch eingebracht. Durch zwei verschiedene Zugänge konnte der Sättiger beliebig zu- oder abgeschaltet werden. Sämtliche Verbindungen wurden durch Edelstahlrohre von Swagelok realisiert.

Potentiostat

Für sämtliche elektrochemischen Messungen oder Abscheidungen wurde ein Potentiostat des Typs PGI4 der Firma Gamry genutzt. Sämtliche genutzten Elektroden wurden selbst angefertigt.

Reinstwasseranlage

Für die Herstellung der benutzten Lösungen wurde deionisiertes Wasser ($\sim 0,055 \mu\text{S cm}^{-1}$) aus einer Ultra Clear UV Reinstwasseranlage der Firma SG Water genutzt.

Rasterelektronenmikroskop

Für die Charakterisierung wurde das ESEM XL 30 FEG Elektronenmikroskop (10 keV) der Firma Philips benutzt. Für die Untersuchungen wurden sowohl ein Rückstreu- als auch ein Sekundärelektronendetektor verwendet.

Transmissionselektronenmikroskop

Weiterhin wurde für die hochauflösende Analyse der Kohlenstoffnanoröhrchen ein TEM LEO 912 OMEGA genutzt. Für die Bestimmung der Durchmesser wurde das Programm ImageJ Version 1.50 genutzt.

RAMAN-Spektrometer

Für die RAMAN-spektrometrischen Messungen wurde ein InVia RAMAN-Mikroskop mit peltiergekühlter CCD-Kamera und 532 nm Laser verwendet.

Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Für XPS-Messungen wurde eine Omicron DAR 400 Röntgenstrahlungsquelle mit Al K α Linie (1486 eV, 250 W) und ein EA 125X Halbkugelanalysator von Omicron genutzt. Die Proben wurden zuvor auf ein leitfähiges Klebeband aufgebracht und anschließend in die Probenkammer eingeschleust. Alle Messungen fanden im Hochvakuum (10^{-9} mbar) statt. Übersichtsspektren wurden mit 100 eV Passenergie, Detailspektren mit 30 eV Passenergie aufgenommen. Die Spektren wurden mit der Software CasaXPS gefittet und ausgewertet. Dazu wurde bei allen Detailspektren der Shirley-Untergrund abgezogen und die Anteile der verschiedenen Spezies über eine Fit-Routine ermittelt. Dazu wurden die Energiegrenzen der Spezies aus Literaturwerten festgesetzt und ein Voigt-Profil ohne Vorgaben für den Gauß- und Lorentz-Anteil genutzt.

Karl-Fischer-Titration (KFT)

Für die KFT wurde ein Gerät der Firma Metrohm bestehend aus Dosimat, Rührinheit, Karl-Fischer-Automat, Titrierzelle mit Platinelektrode und Computer verwendet. Zur Bestimmung des Wassergehalts wurde HYRANAL-Composite als Karl-Fischer-Reagenz eingesetzt. Das Acetonitril wurde am Ausgang des Ofens mittels einer Kühlfalle aufgefangen. Alle Messungen wurden drei Mal durchgeführt und anschließend der Mittelwert bestimmt.

Elementaranalyse

Für die Elementaranalyse der hergestellten Proben wurde das Gerät Vario EL der Firma elementar genutzt. Die zu untersuchende Probe wurde in einem Zinnschiffchen eingewogen und bei 1000 °C verbrannt. Die entstehenden Produktgase wurden aufgetrennt und über einen Wärmeleitdetektor analysiert. Für jede Probe wurden zwei Messungen durchgeführt, von denen anschließend der Mittelwert berechnet wurde.

Chemikalien

Die in Tabelle 31 aufgeführten Chemikalien wurden ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt.

Tabelle 31: Hersteller und Reinheiten eingesetzter Chemikalien.

Chemikalie	Hersteller	Reinheit / %
Acetonitril	VWR	99,9
Aerosil 200	Evonik	k. A.
Argon	Air Liquide	99,999
Eisen(III)-nitrat	Merck	k. A.
Eisen(II)-sulfat	Fluka	> 99,5
Harnstoff	Roth	99,5
Kaliumhydroxid	Merck	85
L-Ascorbinsäure	VWR	k. A.
Natriumsulfat	Roth	> 99
Salpetersäure	Roth	> 65
Salzsäure	Roth	37
Schwefelsäure	Roth	98
Vanadylsulfat	Sigma Aldrich	99,99
Wasserstoff	Air Liquide	99,999

6.2 Messung des Volumenstroms des Acetonitrils

Für die Ermittlung der Volumenströme des Acetonitrils bei unterschiedlichen Bedingungen wurde eine Kühlfalle genutzt. Dazu wurde am Ende der Leitung, die in das Quarzglasrohr führt, ein Schlenkgefäß angeschlossen und dieses in ein Eisbad getaucht. Als Trägergas wurde bei allen Messungen Argon verwendet. Für die Ermittlung der Masse an aufgefangenen Acetonitrils wurde das Gefäß vor und nach der Messung gewogen und die Differenz ermittelt. Dieser Vorgang wurde dreimal wiederholt und der Mittelwert aus den Messungen als Wert für die weiteren Untersuchungen genommen. Nach jeder Messung wurde das Schlenkgefäß mit Wasser und Aceton gewaschen und im Trockenschrank bei 100 °C getrocknet.

6.3 Synthese der CVD-Katalysatoren

Für die Synthese von Kohlenstoffnanoröhrchen wird ein Katalysatorsystem bestehend aus Aktivkomponente und Substrat benötigt. Für die hier gezeigten Arbeiten wurden zwei Systeme genutzt:

- 1) Eisennanopartikel auf hochporösem Siliciumoxid (Aerosil 200)
- 2) Eisennanopartikel auf Kohlenstoffvliesen

6.3.1 Synthese des Fe@SiO₂-Systems

Für die Synthese wird Fe(NO₃)₃ • 9 H₂O (2,9 g; 12 mmol) mit Harnstoff (0,44 g; 7,3 mmol bzw. 2,16 g; 36 mmol) und Aerosil 200 (2,0g; 33,3 mmol) in 200 mL Wasser gegeben. Für die anschließende Reaktion werden zwei unterschiedliche Methoden genutzt:

- 1) Das Reaktionsgemisch wird unter Reflux in einem Ölbad für 20 h erhitzt.
- 2) Das Reaktionsgemisch wird unter Reflux in einem Mikrowellenofen für unterschiedlich lange Zeiten erhitzt. Dazu wird das Reaktionsgemisch innerhalb von 5 Minuten bei 800 W auf 100 °C erhitzt.

Während der Reaktion findet ein Farbumschlag von anfänglich farblos zu einem tiefen rotbraun statt. Nach Beendigung der Reaktion wird der Feststoff von der Lösung getrennt, mit destilliertem Wasser mehrfach gewaschen und anschließend in einem Trockenschrank bei 100 °C über Nacht getrocknet. Der erhaltene Feststoff wird gemörsert und in einem Hochtemperaturofen bei 600 °C an Luft für 3 h kalziniert.

6.3.2 Synthese des Fe@CC-Systems

Für die elektrochemische Abscheidung von Eisennanopartikeln auf das Kohlenstoffvlies wird eine 0,01 M Eisen(II)-sulfat-Lösung verwendet. Dazu wird $\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (139 mg; 0,5 mmol) und Na_2SO_4 (710 mg; 5 mmol) in 50 mL destilliertem Wasser gelöst. Um der Zersetzung des Eisen(II)-sulfats vorzubeugen, wird zur Stabilisierung der Lösung L-Ascorbinsäure im Überschuss zugesetzt.

Für die Abscheidung wird eine Platinnetzelektrode als Gegenelektrode, eine gesättigte Silber-Silberchlorid-Elektrode als Referenzelektrode und das Kohlenstoffvlies als Arbeitselektrode verwendet. Über einen angeschlossenen Potentiostaten werden die Reaktionen gesteuert.

Für die Synthese von primären Kohlenstoffnanoröhrchen auf dem Vlies werden Eisennanopartikel per Doppel-Puls-Methode abgeschieden. Dazu werden die nachfolgenden drei Arbeitsschritte durchgeführt:

- 1) Es wird ein No-Effect-Potential angelegt (-0,7 V; 10s).
- 2) Die eigentliche Abscheidung findet statt. Dazu wird erneut ein No-Effect-Potential als Vorbereitung angelegt (-0,7 V; 5 s). Für die Synthese der Nanopartikel wird ein Nukleationspuls (-3,0 V, 0,2 s) und ein anschließender Wachstumspuls (-1,6 V; 10 s) genutzt.
- 3) Für die Entnahme des Vlieses aus der Abscheidelösung wird ein No-Effect-Potential angelegt (-0,7 V; 40 s). Dies soll die Auflösung der gebildeten Eisennanopartikel verhindern.

Vor und nach der Abscheidung wird das Vlies mit destilliertem Wasser gewaschen und getrocknet. Diese Prozedur entspricht der Standardabscheidung und wird, sofern nicht anders erwähnt, für sämtliche Abscheidungen genutzt.

Für die Synthese sekundärer Kohlenstoffnanoröhrchen werden Eisennanopartikel auf primären Kohlenstoffnanoröhrchen abgeschieden. Dazu wird die Single-Puls-Methode genutzt. Diese entspricht im Wesentlichen der Doppel-Puls-Methode, in Schritt 2 findet allerdings kein Wachstumspuls statt. Hier wurde ein einziger Puls mit -3,0 V genutzt, die Pulsdauer wurde variiert.

6.4 Synthese der NCNTs

Die Synthese der Kohlenstoffnanoröhrchen mittels des CVD-Prozesses ist für beide Substrate gleich. Die jeweilige Probe wird in einem Quarzschiffchen gegeben und im Quarzglasrohr in der Mitte des Hochtemperaturofens platziert. Als Kohlenstoff- und Stickstoffquelle wird Acetonitril verwendet, welches in einem beheizbaren Sättiger vorgelegt wird. Die Synthese wird mit folgendem Programm durchgeführt (Tabelle 32):

Tabelle 32: Parameter der einzelnen Schritte des CVD-Standardprogramms.

Schritt	T _{Ofen} / °C	t / min	H ₂ / L · h ⁻¹	Ar / L · h ⁻¹	T _{AN} / °C
1	750		0,45	2,55	30
2	750	30	0,45	2,55	30
3	750	30	3	3	30
4	RT		0	6	RT

Der Ofen wird bei einer Heizrate von 20 K min⁻¹ auf die gewünschte Temperatur geheizt (**1**). Anschließend wird die Temperatur für 30 Minuten gehalten, um eventuell oxidierte Eisennanopartikel zu reduzieren (**2**). Danach wird Acetonitril dazu geschaltet, um die Synthese der Kohlenstoffnanoröhrchen zu beginnen (**3**). Nach Beendigung der Reaktion wird das Acetonitril abgeschaltet und die Probe dem Ofen entnommen (**4**).

Zur Reinigung der Kohlenstoffnanoröhrchen wird das Vlies bzw. der Feststoff in Salzsäure und konzentrierter Kaliumhydroxidlösung gewaschen, um Rückstände von Eisen und Siliciumoxid zu entfernen

In Tabelle 33 sind alle in dieser Arbeit hergestellten NCNTs mit den entsprechenden Bedingungen aufgelistet.

Tabelle 33: Synthesebedingungen aller Proben, die in dieser Arbeit hergestellt wurden. Jede Synthese wurde drei Mal durchgeführt.

Probenname	T_{Ofen} / °C	t / min	H₂ / L · h⁻¹	Ar / L · h⁻¹	T_{AN} / °C
NCNT_S	750	60	3	3	30
NCNT_H0r	750	30	0	6	30
NCNT_H0	750	30	0	6	30
NCNT_H1	750	30	1	5	30
NCNT_H2	750	20	2	4	30
NCNT_H4	750	20	4	2	30
NCNT_SG5	750	20	2,5	2,5	38
NCNT_SG4	750	30	2	2	46
NCNT_SG3	750	30	1,5	1,5	53
NCNT_V35	750	30	3	3	57
NCNT_V30	750	30	3	3	46
NCNT_T650	650	30	3	3	30
NCNT_T850	850	30	3	3	30
NCNT_T950	950	30	3	3	30
NCNT_T1050	1050	30	3	3	30
NCNT_H2O1	750	30	3	3	30
NCNT_H2O2	750	30	3	3	30
CC_S	750	30	3	3	30
CC_V35	750	30	3	3	57
CC_H0	750	30	0	6	30
CC_D1	750	30	3	3	30
CC_D2	750	30	3	3	30
CC_D3	750	30	3	3	30
CC_D4	750	30	3	3	30
CC_3min	750	3	3	3	30
CC_5min	750	5	3	3	30
CC_10min	750	10	3	3	30
CC_20min	750	20	3	3	30
CC_HE_1	750	30	3	3	30

CC_HE_2	750	30	3	3	30
CC_HE_3	750	30	3	3	30
CC_5min_sNCNT	750	30	3	3	30
CC_10min_sNCNT	750	30	3	3	30
CC_20min-sNCNT	750	30	3	3	30

6.5 Elektrochemische Messungen

Für die elektrochemischen Messungen der hergestellten Proben wurde eine 0,1 M Vanadylsulfatlösung verwendet. Dazu wird VO_2SO_4 (815 mg; 5 mmol) in 50 mL 3M H_2SO_4 gelöst. Für die Messungen wird eine Platinnetzelektrode als Gegenelektrode, eine gesättigte Silber-Silberchlorid-Elektrode als Referenzelektrode und das Kohlenstoffvlies, bzw. eine Glaskohlenstoffelektrode, als Arbeitselektrode verwendet. Über einen angeschlossenen Potentiostaten werden die Reaktionen gesteuert.

Während die Proben auf Kohlenstoffvlies ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt werden können, müssen die pulverartigen Kohlenstoffnanoröhrchen für die Messung vorbereitet werden. Dazu wird die Glaskohlenstoffelektrode mittels zwei verschiedenen Aluminiumoxiden poliert und mit Ethanol gereinigt. Von den Proben werden jeweils 5 mg eingewogen und in 1 mL Aceton in einem Ultraschallbad für 4 h suspendiert. Vor der Messung werden 5 μL der Suspension auf die Glaskohlenstoffelektrode aufgetragen und an Luft getrocknet.

Als Potentialgrenzen der Zyklovoltammetrie wurde für die Vergleichbarkeit der Proben bei sämtlichen Messungen ein Bereich von 0,4 V bis 1,3 V gewählt. Die Potentialvorschubgeschwindigkeit beträgt, sofern nicht anders erwähnt, bei allen Messungen 50 mV s^{-1} . Für die Auswertung in Origin wurden bei sämtlichen Messungen der dritte Zyklus genutzt.

7 Literatur

- [1] <https://asia.nikkei.com/Spotlight/Environment/How-dare-you-Transcript-of-Greta-Thunberg-s-UN-climate-speech>, 16.01.2020, 08:03.
 - [2] <https://www.umweltbundesamt.de/daten/klima/trends-der-lufttemperatur#textpart-1>, 14.01.2020, 09:21.
 - [3] <https://climate.nasa.gov/evidence/>, 16.01.2018, 20:52.
 - [4] R.E. Benestad, D. Nuccitelli, S. Lewandowsky, K. Hayhoe, H.O. Hygen, R. Van Dorland, J. Cook, *Theor. Appl. Climatol.* **2016**, 126, 699-703.
 - [5] J. Powell, *Bull. Sci. Technol. Soc.* **2019**, 37, 183-184.
 - [6] T.A. Boden, G. Marland, R.J. Andres. 2017. Global, Regional, and National Fossil-Fuel CO₂ Emissions. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tenn., U.S.A.
 - [7] <https://climate.nasa.gov/vital-signs/carbon-dioxide/>, 16.01.2020, 10:18.
 - [8] <https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-atmospheric-carbon-dioxide>, 16.01.2020, 10:21.
 - [9] https://climate.nasa.gov/climate_resources/24/graphic-the-relentless-rise-of-carbon-dioxide/, 16.01.2020, 10:24.
 - [10] S. Arrhenius, *Philos. Mag.* **1896**, 41 (5), 237-276.
 - [11] Barth, M.C., and Titus, J.G. *Greenhouse effect and sea level rise: a challenge for this generation*. United States: N. p., 1984. Web.
 - [12] <https://www.greenpeace.de/themen/klimawandel/folgen-des-klimawandels>, 16.01.2018, 21:12.
 - [13] <https://www.umweltbundesamt.de/themen/klima-energie/klimafolgen-anpassung/folgen-des-klimawandels#textpart-1>, 14.01.2018; 20:13.
 - [14] <https://www.umweltbundesamt.de/daten/energie/energiebedingte-emissionen#textpart-1>, 16.01.2018, 21:21.
 - [15] <http://www.zeit.de/mobilitaet/2017-11/elektromobilitaet-klima-auswirkungen-pro-contra>, 14.01.2018; 20:07.
 - [16] <http://www.handelsblatt.com/technik/das-technologie-update/frage-der-woche/erneuerbare-energien-warum-sind-stromspeicher-fuer-die-energiewende-so-wichtig/10823446.html>, 14.01.2018; 20:00.
 - [17] https://www.bundesregierung.de/Webs/Breg/DE/Themen/Energiewende/Fragen-Antworten/2_Netzausbau/6_strom-speichern/_node.html, 14.01.2018; 20:00.
-

-
- [18] https://www.tesla.com/de_DE/about, 14.01.2018, 21:00.
- [19] https://www.ict.fraunhofer.de/content/dam/ict/de/documents/medien/ae/AE_Redox-Flow_Batterie_V03-1_de.pdf, 16.01.2018, 21:42.
- [20] M. Z. Jelyani, S. Rashi-Nadimi, S. Asghari, *J. Solid State Electrochem.* **2017**, 21 (1), 69-79.
- [21] Z. González, P. Alvarez, C. Blanco, S. Vega-Díaz, F. Tristán-López, L. P. Rajukumar, R. Cruz-Silva, A. L. Elías, M. Terrones, R. Menéndez, *Sustainable Energy Technologies and Assessments* **2015**, 9, 105-110.
- [22] Y. C. Chang, Y. Shih J. Chen, G. Lin, N. Hsu, Y. Chou, C. Wang, *RSC Adv.* **2016**, 6, 102068-102075.
- [23] S. Iijima, *Nature* **1991**, 354, 56-58.
- [24] K. Nalashubramanian und M. Burghard, *Chem. Unserer Zeit* **2005**, 39, 16-25.
- [25] H. Abdullah, I. Ismail, N.A. Yusof, *Pertanika J. Sci. & Technol.* **2017**, 25 (2), 379-396.
- [26] T. Hayashi, Y.A. Kim, T. Matoba, M. Esaka, K. Nishimura, T. Tsukada, M. Endo, M.S. Dresselhaus., *Nano Lett.* **2003**, 3 (7), 887-889.
- [27] R. Zhang, Y. Zhang, Q. Zhang, H. Xie, W. Qian, F. Wei, *ACS Nano* **2013**, 7 (7), 6156-6161.
- [28] F. Kreupl, A. P. Graham, M. Liebau, G. S. Duesberg, R. Seidel, E. Unger, *IEDM Technology Digest* **2004**, 683-686.
- [29] K. Lau, D. Hui, *Composites: Part B* **2002**, 33, 263-277.
- [30] <http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=983>, 26.09.2013, 14:00.
- [31] Y. Cao, H. Yu, J. Tan, F. Peng, H. Wang, J. Li, W. Zheng, N. Wong, *Carbon* **2013**, 57, 433-442.
- [32] A.O. Al-Youbi, J.L. Gómez de la Fuente, F.J. Pérez-Alonso, A.Y. Obaid, J.L.G. Fierro, M.A. Peña, M. Abdel Salam, S. Rojas, *Appl. Catal. B – Environ.* **2014**, 150-151, 21-29.
- [33] M. Einert, C. Wessel, F. Badaczewski, T. Leichtweiß, C. Eufinger, J. Janek, M. Smarsly, *Macromol. Chem. Phys.* **2015**, 216, 1930-1944.
- [34] H. Tsai, W. Hsu, Y. Huang, *J. Nanomater.* **2015**, 1-8.
- [35] S. Kundu, T.C. Nagaiah, W. Xia, Y. Wang, S. Van Dommele, J.H. Bitter, M. Santa, G. Grundmeier, M. Broon, W. Schuhmann, M. Muhler, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 14302-14310.
- [36] W.Y. Wong, W.R.W. Daud, A.B. Mohamad, K.S. Loh, *Int. J. Hydrog. Energy* **2015**, 1-7.
- [37] Y. Gao, G.P. Pandey, J. Turner, C.R. Westgate, B. Sammakia, *Nanoscale Res. Lett.* **2012**, 7, 651-658.
-

-
- [38] X. Han, X. Wu, C. Zhong, Y. Deng, N. Zhao, W. Hu, *Nano Energy* **2017**, 31, 541-550.
- [39] M. Wang, Z. Wang, Z. Yang, Y. Huang, J. Zheng, X. Li, *Electrochim. Acta* **2017**, 240, 7-15.
- [40] A.T. Lawal, *Mater. Res. Bull.* **2016**, 73, 308-350.
- [41] N. Yang, X. Chen, T. Ren, P. Zhang, D. Yang, *Sens. Actuator. B Chem.* **2015**, 207 (Part A), 690-715.
- [42] S. Kumar, R. Rani, N. Dilbaghi, K. Tankeshwar, K. Kim, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 46, 158-196.
- [43] V. Lordi, N. Yao, J. Wei, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 733-737.
- [44] M. F. L. De Volder, S. H. Tawfick, R. H. Baughman, A. J. Hart, *Science* **2013**, 339, 535-539.
- [45] C.H. See, A.T. Harris, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, 46, 997-1012.
- [46] K.A. Shah, B.A. Tali, *Mat. Sci. Semicon. Proc.* **2016**, 41, 67-82.
- [47] C.E. Baddour, C. Briens, *Int. J. Chem. React. Eng.* **2005**, 3, 1-19.
- [48] M. José-Yacamán, M. Miki-Yoshida, L. Rendón, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, 62, 657-659.
- [49] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 243, 49-54.
- [50] M. Okai, T. Muneyoshi, T. Yaguchi, S. Sasaki, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 77 (21), 3468-3470.
- [51] C. Wang, K. Ryu, L.G. de Arco, A. Badmaev, J. Zhang, X. Lin, Y. Che, X. Zhou, *Nano Res.* **2010**, 3 (12), 831-842.
- [52] R.S. Balmer, J.R. Brandon, S.L. Clewes, H.K. Dhillon, J.M. Dodson, I. Friel, P.N. Inglis, T.D. Madgwick, M.L. Markham, T.P. Mollart, N. Perkins, G.A. Scarsbrook, D.J. Twitchen, A.J. Whitehead, J.J. Williams, S.M. Woollard, *J. Phys.: Condens. Matter* **2009**, 21, 364221-364244.
- [53] A.N. Obraztsov, *Nat. Nanotechnol.* **2009**, 4, 212-213.
- [54] J. Huang, D. Fam, Q. He, H. Chen, D. Zhan, S.H. Faulkner, M.A. Nimmo, A.L.Y. Tok, *J. Mater. Chem. C* **2014**, 2, 109-114.
- [55] K. Hata, D.N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, S. Iijima, *Science* **2011**, 306, 1362-1364.
- [56] S. Maghsoodi, A. Khodadadi, Y. Mortazavi, *Appl. Surf. Sci.* **2010**, 256 (9), 2769-2774.
- [57] G. Allaedini, S.M. Tasirin, P. Aminayi, *J. Alloys Compd.* **2015**, 647, 809-814.
- [58] K.Y. Tran, B. Heinrichs, J. Colomer, J. Pirard, S. Lambert, *Appl. Cat. A* **2007**, 318, 63-69.
-

- [59] M. Escobar, M.S. Moreno, R.J. Candal, M.C. Marchi, A. Caso, P.I. Polosecki, G.H. Rubiolo, S. Goyanes, *Appl. Surf. Sci.* **2007**, 254 (1), 251-256.
- [60] I. Kunadian, R. Andrews, M.P. Mengüç, D. Qian, *Chem. Eng. Sci.* **2009**, 64 (7), 1503-1510.
- [61] T. Altalhi, M. Ginic-Markovic, N. Han, S. Clarke, D. Losic, *Membranes* **2011**, 1 (1), 37-47.
- [62] L. Tapasztó, K. Kertész, Z. Vértesy, Z.E. Horváth, A.A. Koós, Z. Osváth, Zs. Sárközi, Al. Darabont, L.P. Biró, *Carbon* **2005**, 43 (5), 970-977.
- [63] J. Huang, Q. Zhang, F. Wie, W. Qian, D. Wang, L. Hu, *Carbon* **2008**, 46 (2), 291-296.
- [64] X. Liu, Y. Yang, H. Liu, W. Ji, C. Zhang, X. Bu, *Matt. Lett.* **2007**, 61 (18), 3916-3919.
- [65] D. Pradhan, M. Sharon, *Mat. Sci. Eng. B* **2002**, 96, 24-28.
- [66] R.E. Morjan, O.A. Nerushev, M. Svenigsson, F. Rohmund, L.K.L. Falk, E.E.B. Campbell, *Appl. Phys. A* **2004**, 78, 253-261.
- [67] T. Kyotani, L.F.T. Sai, A. Tomita, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2109-2113.
- [68] M. Sharon, T. Soga, R. Afre, D. Sathiyamoorthy, K. Dasgupta, S. Bhardwaj, M. Sharon, S. Jaybhaye, *Int. J. Hydrog. Energy* **2007**, 32, 4238-4249.
- [69] G. Kucukayan, S. Kayacan, B. Baykal, E. Bengu, *Materials Research Society Symposium Proceedings on Carbon Nanotubes (Symposium-P) 1081E* **2008**, 312, 86-92.
- [70] R. Sen, A. Govindaraj, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 267, 276-280.
- [71] M. Yudasaka, R. Kikuchi, Y. Ohki, S. Yoshimura, *Carbon* **1997**, 35, 195-201.
- [72] T.X. Cui, R.T. Lv, F.Y. Kang, Q. Hu, J.L. Gu, K.L. Wang, D.H. Wu, *Nanoscale Res. Lett.* **2010**, 5, 941-948.
- [73] G.H. Du, Y.S. Zhou, B.S. Xu, *Mater. Charact.* **2010**, 61, 427-432.
- [74] H. Dai, A.G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley, *Che. Phys. Lett.* **1996**, 260, 471-475.
- [75] L. Kavita, B. Mohan, A. Ramya, J.S.C. Babu, *Int. J. Pharm. Chem. Biol. Sci.* **2014**, 10, 1192-1195.
- [76] Q. Li, H. Yan, J. Zhang, Z. Liu, *Carbon* **2004**, 42, 829-835.
- [77] N. Pierce, G. Chen, L.P. Rajukumar, N.H. Chou, A.L. Koh, R. Sinclair, S. Maruyama, M. Terrones, A.R. Harutyunyan, *ACS Nano* **2017**, 11 (10), 9941-9949.
- [78] V. Jourdain, C. Bichara, *Carbon* **2013**, 58, 2-39.
- [79] S. Esconjauregui, C.M. Whelan, K. Maex, *Carbon* **2009**, 47 (3), 659-669.
- [80] M. Yamada, M. Kawana, M. Miyake, *Appl. Catal. A* **2006**, 302 (2), 201-207.
-

-
- [81] D. Yuan, L. Ding, H. Chu, Y. Feng, T.P. McNicholas, J. Liu, *Nano Lett.* **2008**, 8 (8), 2576-2579.
- [82] D. Takagi, Y. Kobayashi, Y. Homma, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 (20), 6922-6923.
- [83] Y. Li, R. Cui, L. Ding, Y. Liu, W. Zhou, Y. Zhang, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 1508-1515.
- [84] M. Swierczewska, I. Rusakova, B. Sitharaman, *Carbon* **2009**, 47, 3139-3142.
- [85] W.H. Chiang, R.M. Sankaran, *Nat. Mat.* **2009**, 8, 882-886.
- [86] D. Venegoni, P. Serp, R. Feurer, Y. Kihn, C. Vahlas, P. Kalck, *Carbon* **2002**, 40, 1799-1807.
- [87] E. Flahaut, A. Govindaraj, A. Peigney, C. Laurent, A. Rousset, C. Rao, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 300, 236-242.
- [88] K. Yamada, K. Abe, M. Mikami, M. Saito, J. Kuwano, *Key Eng. Mat.* **2006**, 320, 163-166.
- [89] K. Koziol, B.O. Boskovic, N.Yahya, *Synthesis of Carbon Nanostructures by CVD Method*.
In N. Yahya (Ed.), *Carbon and Oxide Nanostructures: Synthesis, Characterisation and Applications*, Berlin, Heidelberg, 2011, 23-49.
- [90] N. Izadi, A.M. Rashidi, B.A. Horri, M.R. Mosoudi, H.R. Bozorgzadeh, A. Zeraatkar, *Solid State Sci.* **2011**, 13, 1242-1250.
- [91] M. Okai, T. Muneyoshi, T. Yaguchi, S. Sasaki, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 77 (21), 3468-3470.
- [92] R. Araga, C.S. Sharma, *Mater. Lett.* **2017**, 188, 205-207.
- [93] X. Li, G. Zhu, Z. Xu, *Thin Solid Films* **2012**, 520, 1959-1964.
- [94] N.B. Duong, S.L. You, L.Z. Huang, *J. Renew. Energy* **2018**, 1, 1-8.
- [95] N. Sonoyama, M. Ohshita, A. Nijubu, H. Nishikawa, H. Yanase, J. Hayashi, T. Chiba, *Carbon* **2006**, 44 (9), 1754-1761.
- [96] F. Markoulidis, N. Todorova, R. Grilli, C. Lekakou, C. Trapalis, *J. Compos. Sci.* **2019**, 3, 97-109.
- [97] C. Ma, S. Huang, P. Chou, W. Den, C. Hou, *Chemosphere* **2016**, 146, 113-120.
- [98] M. Yellappa, J.S. Sravan, O. Sarkar, Y.V.R. Reddy, S.V. Mohan, *Bioresour. Technol.* **2019**, 284, 148-154.
- [99] S. Ott, A. Orfanidi, H. Schmies, B. Anke, H.N. Nong, J. Hübner, U. Gernert, M. Gliech, M. Lerch, P. Strasser, *Nat. Mat.* **2020**, 19, 77-85.
- [100] H.K. Kuo, P. Ganesan, R.J. De Angelis, *J. Catal.* **1980**, 64, 303-3019.
- [101] Y. Shibuta, S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, 437, 218-223.
-

-
- [102] R.T. Baker, *Carbon* **1989**, 27, 315-323.
- [103] M. Kumar und Y. Ando, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2010**, 10, 3379-41.
- [104] H. Endo, K. Kuwana, K. Saito, D. Qian, R. Andrews, E.A. Grulke, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 387 (4-6), 307-311.
- [105] S. Helveg, C. López-Cartes, J. Sehested, P.L. Hansen, B.S. Clausen, J.R. Rostrup-Nielsen, F. Abild-Pedersen, J.K. Nørskov, *Nature* **2004**, 427, 426-429.
- [106] N. Latorre, E. Romeo, F. Cazaña, T. Ubieta, C. Royo, J.I. Villacampa, A. Monzón, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 4773-4782.
- [107] S. Fan, L. Liu, M. Liu, *Nanotechnology* **2003**, 14, 1118-1123.
- [108] K. Nishi, S. Inoue, Y. Matsumura, *Chem. Phys. Lett.* **2014**, 604, 1-4.
- [109] O.V. Yazyev, A. Pasquarello, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, 100, 156102-156104.
- [110] S. Amelinckx, X.B. Zhang, D. Bernaerts, X.F. Zhang, V. Ivanov, J.B. Nagy, *Science* **1994**, 265, 635-639.
- [111] C. Lu, J. Liu, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 20254-20257.
- [112] P.M. Ajayan, *Nature* **2004**, 427, 402-403.
- [113] S. Zhu, C. Su, J.C. Cochrane, S. Lehoczy, Y. Cui, A. Burger, *J. Cryst. Growth* **2002**, 234, 584-588.
- [114] Y. Ganesan, C. Peng, Y. Lu, L. Ci, A. Srivastavam P.M. Ajayan, J. Lou, *ACS Nano* **2010**, 4 (12), 7637-7643.
- [115] R.M. Yadav, P.S. Dobal, T. Shripathi, R.S. Katiyar, O.N. Srivastava, *Nanoscale Res. Lett.* **2008**, 4(3), 197-203.
- [116] L.C. Chen, C.Y. Wen, C.H. Liang, W.K. Hong, K.J. Chen, H.C. Cheng, C.S. Shen, C.T. Wu, K.H. Chen, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, 12 (10), 687-692.
- [117] Y. Li, W. Zhou, H. Wang, L. Xie, Y. Liang, F. Wei, J. Idrobo, S.J. Pennycook, H. Dai, *Nat. Nanotechnol.* **2012**, 7 (6), 394-400. [118] K. Raji, S. Thomas, C.B. Sobhan, *Appl. Surf. Sci.* **2011**, 257, 10562-10570.
- [118] M. Arjmand, K. Chizari, B. Krause, P. Pötschke, U. Sundararaj, *Carbon* **2016**, 98, 358-372.
- [119] C.J. Lee, J. Park, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 2365-2368.
- [120] K. Raji, S. Thomas, C.B. Sobhan, *Appl. Surf. Sci.* **2011**, 257, 10562-10570.
- [121] A.A. Puzov, D.B. Geoghegan, S. Jesse, I.N. Ivanov, G. Eres, *Appl. Phys. A* **2005**, A81, 223-240.
- [122] S.B. Sinnott, R. Andrews, D. Qian, A.M. Rao, Z. Mao, E.C. Dickey, F. Derbyshire, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 315, 25-30.
- [123] S. Naha, I.K. Puri, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2008**, 41, 65304-65309.
- [124] M.S. Dresselhaus, A. Jorio, A.G. Souza Filho, R. Saito, *Phil. Trans. R. Soc. A.* **2010**, 368, 5355-5377.
-

-
- [125] A. Jorio, M.A. Pimenta, A.G. Souza Filho, R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *New J. Phys.* **2003**, 5, 139.1-139.17.
- [126] Q. Yang, P. Hou, M. Unno, S. Yamauchi, R. Saito, T. Kyotani, *Nano Lett.* **2005**, 5, 12, 2465-2469.
- [127] N. Dwivedi, D. Srivastava, T.K. Shukla, A. Srivastava, *Mater. Today-Proc.* **2019**, 12, 3, 590-595.
- [128] S. Roschner, R. Hoffmann, O. Ambacher, *Anal. Methods* **2019**, 11, 1224-1228.
- [129] K. Gao, Y. Wang, X. Wie, L. Qiang, B. Zhang, J. Zhang, *Chem. Phys. Lett.* **2019**, 715, 330-334.
- [130] S.L.H. Rebelo, A. Guedes, M.E. Szeftczyk, A.M. Pereira, J.P. Araújo, C. Freire, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, 16, 12784-12796.
- [131] A.C. Dillon, P.A. Parilla, J.L. Alleman, T. Gennett, K.M. Jones, M.J. Heben, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 401, 4-6, 522-528.
- [132] A. Merlen, J.G. Buijnsters, C. Pardanaud, *Coatings* **2017**, 7, 10, 153-207.
- [133] M. Couzi, J. Bruneel, D. Talaga, L. Bokobza, *Carbon* **2016**, 107, 388-394.
- [134] P. Alotto, M. Guarnieri, F. Moro, *Renew. Sust. Energy Rev.* **2014**, 29, 325-335.
- [135] K.J. Kim, M. Park, Y. Kim, J.H. Kim, S.X. Dou, M. Skyllas-Kazacos, *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 16913-16933.
- [136] Y. Chang, Y. Shih, J. Chen, G. Lin, N. Hsu, Y. Chou, C. Wang, *RSC Ad.* **2016**, 6, 102068-102075.
- [137] FR754065, 1933 Oct 30.
- [138] W. Kangro, W. Kangro, Verfahren zur Speicherung von elektrischer Energie, DE914264, 1954 Jun 1.
- [139] O. De Nora, O. De Nora, Process and Accumulator, for Storing and Releasing Electrical Energy, GB2030349, 1980 Apr 2.
- [140] M. Rychcik und M. Skyllas-Kazacos, *J. Power Sources* **1988**, 22, 59-67.
- [141] Z. Liu, H. Zheng, S. Gao, X. Ma, Y. Liu, *Energy Storage Science and Technology* **2014**, 3 (1), 71-77.
- [142] P. L'Abbate, M. Dassisti, A.G. Olabi, *Small-Size Vanadium Redox Flow Batteries: An Environmental Sustainability Analysis via LCAK* In: R. Basosi, M. Cellura, S. Longo, M. Parisi (Hrsg.), *Life Cycle Assessment of Energy Systems and Sustainable Energy Technologies. Green Energy and Technology*, Springer, Chambridge, **2019**.
- [143] A. Cunha, J. Martins, N. Rodrigues, F. P. Brito, *Int. J. Energy Res.* **2014**, 39 (7), 889-918.
- [144] M. Skyllas-Kazacos, G. Kazacos, G. Poon, H. Verseema, *Int. J. Energy Res.* **2009**, 34 (2), 182-189.
-

-
- [145] L.D. Kurbatova, T.I. Polupanova, D.I. Kurbatov, *Russ. J. Appl. Chem.* **2002**, 75 (8), 1216-1218.
- [146] M. Vijayakumar, Z. Nie, E. Walter, J. Hu, J. Liu, V. Sprenkle, W. Wang, *ChemPlusChem* **2015**, 80 (2), 428-437.
- [147] Q. Lai, H. Zhang, X. Li, L. Zhang, Y. Cheng, *J. Power Sources* **2013**, 235, 1-4.
- [148] M. Duduta, B. Ho, V.C. Wood, P. Limthongkul, V.E. Brunini, W.C. Carter, Y. Chiang, *Adv. Energy Mater.* **2011**, 1 (4), 511-516.
- [149] N. Tokuda, T. Kanno, T. Hara, T. Shigematsu, Y. Tsutsui, A. Ikeuchi, T. Itou, T. Kumamoto, *Sei Technical Review* **2000**, 50, 88-94.
- [150] C. Choi, S. Kim, R. Kim, Y. Choi, S. Kim, H. Jung, J.H. Yang, H. Kim, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2017**, 69, 263-274.
- [151] W. Zhang, J. Xi, Z. Li, H. Zhou, L. Liu, Z. Wu, X. Qiu, *Electrochim. Acta* **2013**, 89, 429-435.
- [152] G.J.W. Radford, J. Cox, R.G.A. Wills, F.C. Walsh, *J. Power. Sources* **2008**, 185(2), 1499-1504.
- [153] L. Yue, W. Li, F. Sun, L. Zhao, L. Xing, *Carbon* **2010**, 48(11), 3079-3090.
- [154] W. Li, J. Liu, C. Yan, *Carbon* **2013**, 55, 313-320.
- [155] C. Flox, J. Rubio-García, M. Skoumal, T. Andreu, J.R. Morante, *Carbon* **2013**, 60, 280-288.
- [156] S. Wang, X. zaho, T. Cochell, A. Manthiram, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, 3, 2164-2167.
- [157] Y. Gao, H. Wang, Q. Ma, A. Wu, W. Zhang, C. Zhang, Z. Chen, X. Zeng, X. Wu, Y. Wu, *Carbon* **2019**, 148, 9-15.
- [158] Y. Shao, X. Wang, M. Engelhard, C. Wang, S. Dai, J. Liu, Z. Yang, Y. Lin, *J. Power Sources* **2010**, 195, 4375-4379.
- [159] K. Gong, F. Du, Z. Xia, M. Durstock, L. Dai, *Science* **2009**, 323(5919), 760-764.
- [160] H. Sun, J. Zhu, D. Baumann, L. Peng, Y. Xu, I. Shakir, Y. Huang, X. Dian, *Nat. Rev.* **2019**, 4, 46-60.
- [161] G. Wei, C. Jia, J. Liu, C. Yan, *J. Power Sources* **2012**, 220, 185-192.
- [162] M. Park, Y. Jung, J. Kim, H.I. Lee, J. Cho, *Nano Lett.* **2013**, 13, 4833-4839.
- [163] W. Li, J. Liu, C. Yan, *Carbon* **2011**, 49, 3463-3470.
- [164] H.R. Jiang, Y.K. zeng, M.C. Wu, W. Shyy, T.S. Zhao, *Appl. Energy* **2019**, 240, 226-235.
- [165] M.G. Hosseini, S. Mousavihashemi, *Ionics* **2019**, 25, 1215-1222.
- [166] Z. He, M. Li, Y. Li, C. Li, Z. Yi, J. Zhu, L. Dai, W. Meng, H. Zhou, L. Wang, *Electrochim. Acta* **2019**, 309, 166-176.
-

- [167] V. Mahanta, M. Raja, R. Kothandaraman, *Mater. Lett.* **2019**, 247, 63-66.
- [168] K.J. Lee, N. Elgrishi, B. Kandemir, J.L. Dempsey, *Nat. Rev.* **2017**, 1, 1-14.
- [169] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 4. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2005**
- [170] F. Scholz, A. M. Bond, *Electroanalytical methods. Guide to experiments and applications*, 2. Aufl., Springer, Heidelberg, New York, **2010**
- [171] M. Steimecke, Masterarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, **2011**.
- [172] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical methods and applications*, 2. Aufl., WileyInterscience, New York, London, **2000**
- [173] H. Fink, J. Friedl, U. Stimming, *J. Phys. Chem. C* **2016**.
- [174] I. Streeter, G. G. Wildgoose, L. Shao, R. G. Compton, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2008**, 133, 462.
- [175] S. van Dommele, A. Romero-Izquierdo, R. Brydson, K. P. de Jong, J. H. Bitter, *Carbon* **2008**, 46, 138-148.
- [176] S. Zhao, H. Y. Wu, L. Song, O. Tegus, S. Ashua, *J. Mater. Sci.* **2009**, 44, 926-930.
- [177] S. Ashua, S. Zhao, H. Y. Wu, L. Song, O. Tegus, *J. Alloy Compd.* **2009**, 472, 23-25.
- [178] S. Ashua, B. Suyala, X. Siqintana, S. Zhao, *J. Alloy Compd.* **2011**, 509, 2970-2873.
- [179] O. Carp, L. Patron, L. Diamandescu, A. Reller, *Thermochim. Acta* **2002**, 390, 169-177.
- [180] K. Wieczorek-Ciurowa und A. J. Kozak, *J. Therm. Anal. Calorim.* **1999**, 58, 647-651.
- [181] G. Sharma und P. Jeevanandam, *RSC Advances* **2013**, 3, 189-200.
- [182] X. Ye, D. Lin, Z. Jiao, L. Zhang, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1998**, 31, 2739-2477.
- [183] H. Sato, Y. Hori, K. Hata, K. Seko, H. Nakahara, Y. Saito, *J. Appl. Phys.* **2006**, 100, 104321-104326.
- [184] J. A. Menéndez, A. Arenillas, B. Fidalgo, Y. Fernández, L. Zubizarreta, E. G. Calvo, J. M. Bermúdez, *Fuel Process. Technol.* **2010**, 91, 1-8.
- [185] A. Mirzaei, G. Neri, *Sens. Actuators B Chem.* **2016**, 237, 749-775.
- [186] J.G. Parsons, C. Luna, C.E. Botez, J. Elizalde, J.L. Gardeo-Torresdey, *J. Phys. Chem. Solids* **2009**, 70, 555-560. [187] Y.T. Lee, N.S. Kim, S.Y. Bae, J. Park, S. Yu, H. Ryu, H.J. Lee, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 12958-12963.
- [187] X. Liao, J. Zhu, W. Zhong, H. Chen, *Matt. Lett.* **2001**, 50, 341-346.
- [188] O. Pascu, E. Carenza, M. Gich, S. Estradé, F. Peiró, G. Herranz, A. Roig, *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 15108-15116.
- [189] Z. Liu, F. Miao, W. Hua, F. Zhao, *Matt. Lett.* **2012**, 67, 358-361.
- [190] A. De la Hoz, Á. Díaz-Ortiz, A. Moreno, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 164-178.
- [191] P. Rigenau, K. Bellon, I. Zahreddine, D. Stuerga, *Eu. Phys. J. AP* **1999**, 7, 41-43.
-

-
- [192] S. Ashua, S. Zhao, X.H. Jin, M.M. Hai, H.P. Bao, *Appl. Surf. Science* **2009**, 255, 8897-8901.
- [193] S. Costa, E. Borowiak-Palen, M. Kruszynska, A. Bachmatiuk, R.J. Kalenczuk, *Mater. Sci.-Poland* **2008**, 26 (2), 433-441.
- [194] Y. Li, W. Zhou, H. Wang, L. Xie, Y. Liang, F. Wei, J. Idrobo, S.J. Pennycook, H. Dai, *Nat. Nanotechnol.* **2012**, 7 (6), 394-400.
- [195] J. Melke, P. Jakes, J. Langner, L. Riekehr, U. Kunz, Z. Zhao-Karger, A. Nefedov, H. Sezen, C. Wöll, H. Ehrenberg, C. Roth, *Carbon* **2014**, 78, 220-230.
- [196] E.M.M. Ibrahim, V.O. Khavrus, A. Leonhardt, S. Hampel, S. Oswald, M.H. Rummeli, B. Büchner, *Diam. Relat. Mater.* **2010**, 19, 1199-1206.
- [197] R. Kurt, A. Karimi, *ChemPhysChem.* **2001**, 6, 388-392.
- [198] M. Terrones, H. Terrones, N. Grobert, W.K. Hsu, Y.Q. Zhu, J.P. Hare, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, P. Kohler-Redlich, M. Rühle, J.P. Zhang, A.K. Cheetam, *Appl. Phys. Lett* **1999**, 75 (25), 3932-3934.
- [199] H. Wilhelm, M. Lelaurein, E. McRae, B. Humbert, *J. Appl. Phys.* **1998**, 84, 6552-6558.
- [200] A. Ostadhossein, K. Yoon, A.C.T. Van Duin, J.W. Seo, D. Seveno, *Extreme Mech. Lett.* **2018**, 20, 29-37.
- [201] K. Nishimura, N. Okazaki, L. Pan, Y. Nakayama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2004**, 43, L471-L474.
- [202] J. Park, G. Choi, Y. Cho, S. Hong, D. Kim, S. Choi, J. Lee, K. Cho, *J. Cryst. Growth* **2002**, 244, 211-217.
- [203] A. Lifshitz, C. Tamburu, *Int. J. Chem. Kin.* **1997**, 1, 341-347.
- [204] P.F. Britt, *Pyrolysis and Combustion of Acetonitrile (CH₃CN)* **2002**, Oak Ridge National Laboratory, 1.
- [205] T.W. Asmus, *Kinetics of the Thermal Decomposition of Acetonitrile* **1968**, Masterarbeit.
- [206] A.R. Biris, Z. Li, E. Dervishi, D. Lupu, Y. Xu, V. Saini, F. Watanabe, A.S. Biris, *Phys. Lett. A* **2008**, 372, 3051-3057.
- [207] H. Yan, Q. Li, J. Zhang, Z. Liu, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 380, 347-351.
- [208] T. Tyborowski, Bachelorarbeit, Karlstads Universitet, **2016**.
- [209] T. Katayama, H. Araki, K. Yoshino, *J. Appl. Phys.* **2002**, 91 (10), 6675-6678.
- [210] L.G. Bulusheva, A.V. Okotrub, I.A. Kinloch, I.P. Asanov, A.G. Kurennya, A.G. Kudashov, X. Chen, H. Song, *Phys. Stat. Sol. (b)* **2008**, 245 (10), 1971-1974.
- [211] Y.T. Lee, N.S. Kim, S.Y. Bae, J. Park, S. Yu, H. Ryu, H.J. Lee, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 12958-12963.
-

-
- [212] https://duepublico2.uni-due.de/servlets/MCRFileNodeServlet/duepublico_derivate_00005334/06thermo_kin.pdf, 06.02.2020, 10:08.
- [213] C. Tang, Y. bando, D. Golberg, F. Xu, *Carbon* **2004**, 42, 2625-2633.
- [214] Y. Hao, L. Qingwen, Z. Jin, L. Zhongfan, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 380, 347-351.
- [215] A.R. Harutyunyan, B.K. Pradhan, U.J. Kim, G. Chen, P.C. Eklund, *Nano Lett.* **2002**, 2 (5), 525-530.
- [216] V.M. Sivakumar, A.Z. Abdullah, A.R. mohamed, S.P. Chai, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **2011**, 27, 25-30.
- [217] K.B. Kouravelou, S.V. Sotirchos, X.E. Verykos, *Surf. Coat. Tech.* **2007**, 201, 9226-9231.
- [218] H.A. Wriedt, N.A. Gokcen, R.H. Nafziger, *Bull. Alloy Phase Diagr.* **1987**, 8 (4), 355-377.
- [219] N. Latorre, E. Romeo, J.I. Villacampa, F. Cazaña, C. Royo, A. Monzón, *Catal. Today* **2010**, 154, 217-223.
- [220] T. Iwasaki, Y. Makino, M. Fukukawa, H. Nakamura, S. Watano, *Appl. Nanosci.* **2016**, 6, 1211-1218.
- [221] G.Y. Xiong, Y. Suda, D.Z. Wang, J.Y. Huang, Z.F. Ren, *Nanotechnology* **2005**, 16, 532-535.
- [222] G.F. Malgas, C.J. Arendse, N.P. Cele, F.R. Cummings, *J. Mater. Sci.* **2008**, 43, 1020-1025.
- [223] C. Gommès, S. Blacher, Ch. Bossuot, P. Marchot, J.B. Nagy, J. Pirard, *Carbon* **2004**, 42, 1473-1482.
- [224] R. Aghababazadeh, A.R. Mirhabibi, H. Ghanbari, K. Chizari, R.M. Brydson, A.P. Brown, *J. Phys. Conf. Ser.* **2006**, 26, 135-138.
- [225] L.M. Ombaka, P.G. Ndungu, V.O. Nyamori, *RSC Adv.* **2015**, 5, 109-122.
- [226] A. Hachimi, B. Merzougui, A. Hakeem, T. Laoui, G.M. Swain, Q. Chang, M. Shao, M.A. Atieh, *J Nanomat.* **2015**, 1, 1-9.
- [227] H.C. Choi, J. Park, B. Kim, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 4333-4340.
- [228] S.Y. Kim, J. Lee, C.W. Na, J. Park, K. Seo, B. Kim, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 413, 300-305.
- [229] M. Jung, K.Y. Eun, J. Lee, Y. Baik, K. Lee, J.W. Park, *Diam. Relat. Mater.* **2001**, 10, 1235-1240.
- [230] P. Ayala, A. Grüneis, C. Kramberger, M.H. Rummeli, I.G. Solórzano, F.L. Freire, T. Pichler, *J. Chem. Phys.* **2007**, 127, 184709-189715.
-

-
- [231] R. Firdaus, N.S. Afandi, M. Khavarian, A.R. Mohamed, *Sains Malays.* **2019**, 48 (6), 1187-1194.
- [232] E. Borowiak-Palen, A. Bachmatiuk, M.H. Rummeli, T. Gremming, M. Kruszynska, R.J. Kalenczuk, *Physica E Low Dimens. Syst. Nanostruct.* **2008**, 40 (7), 2227-2230.
- [233] R. Yadav, C.K. Dixit, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* **2017**, 2, 141-149.
- [234] J. Liu, Y. Zhang, M.I. Ionescu, R. Li, X. Sun, *Appl. Surf. Science* **2011**, 257, 7837-7844.
- [235] J. Liu, S. Webster, D.L. Carroll, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 15769-15774.
- [236] J. Vampos-Delgado, I.O. Maciel, D.A. Cullen, D.J. Smith, A. Jorio, M.A. Pimenta, H. Terrones, M. Terrones, *ACS Nano* **2010**, 4 (3), 1696-1702.
- [237] Z.N. Tetana, S.D. Mhlanga, G. Bepete, R.W.M. Krause, N.J. Coville, *S. Afr. J. Chem.* **2012**, 65, 39-49.
- [238] D. Park, Y.H. Kim, J.K. Lee, *Carbon* **2003**, 41 (5), 1025-1029.
- [239] J.P. O'Byrne, Z. Li, S.L.T. Jones, P.G. Fleming, J.A. Larsson, M.A. Morris, J.D. Holmes, *ChemPhysChem* **2011**, 12, 2995-3001.
- [240] S. Choi, K.H. Park, S. Lee, K.H. Koh, *J. Appl. Phys.* **2002**, 92 (7), 4007-4011.
- [241] P. Ayala, A. Grüneis, T. Gemming, D. Grimm, C. Kramberger, M.H. Rummeli, F.L. Freire, H. Kuzmany, R. Pfeiffer, A. Barreiro, B. Büchner, T. Pichler, *J. Phys. Chem.* **2007**, 111, 2879-2884.
- [242] K. Ghosh, M. Kumar, T. Maruyama, Y. Ando, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 4128-4134.
- [243] N. Zhao, Q. Cui, C. He, C. Shi, J. Li, H. Li, X. Du, *Mat. Sci. Eng. A* **2007**, 460-461, 255-260.
- [244] M. Chen, Y. Kao, H. Yu, S. Lu, H. Koo, *Thin Solid Films* **2007**, 516, 277-283.
- [245] S.H. Abdullayeva, N.N. Musayeva, C. Frigeri, A.B. Huseynov, R.B. Jabbarov, R.B. Abullayev, C.A. Sultanov, R.F. Hasanov, *J. Adv. Phys.* **2015**, 11 (4), 3229-3240.
- [246] B. Izaskun, A. García, I. Obieta, R. Muñoz, I. Rincón, A. Arteche, *Microchim. Acta* **2006**, 152, 239-247.
- [247] G.S.B. McKee, K.S. Vecchio, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 1179-1186.
- [248] Q. Zhang, J. Liu, R. Sager, L. Dai, J. Baur, *Comp. Sci. Technol.* **2009**, 69 (5), 594-601.
- [249] A. Ameli, M. Arjmand, P. Pötschke, B. Krause, U. Sundararaj, *Carbon* **2016**, 106, 260-278.
- [250] M. Terrones, P. Redlich, N. Grobert, S. Trasobares, W.K. hsu, H. Terrones, Y.Q. zhu, J.P. Hare, C.L. Reeves, A.K. Cheetham, M. Rühle, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 655-670.
- [251] H. Liu, Y. Zhang, R. Li, X. Sun, H. Abou-Rachid, *J. Nanopart. Res.* **2012**, 14, 1016-1023.
- [252] C. Kim, B. Min, *J. Korean Phys. Soc.* **2012**, 60 (7), 1124-1128.
-

-
- [253] P. Ghosh, M. Zamri, M. Subramanian, T. Soga, T. Jimbo, R. Katoh, M. Tanemura, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2008**, 41, 155405-155411.
- [254] B. Bouchet-Fabre, E. Marino, G. Lazar, K. Zellama, M. Clin, D. Ballutaud, F. Abel, C. Godet, *Thin Solid Films* **2005**, 482, 167-171.
- [255] https://www.centech.de/media/ccn_techniques.pdf, 25.07.2020, 11:50.
- [256] H.Y. Wang, D.H.C. Chua, *Appl. Surf. Science* **2013**, 265, 66-70.
- [257] J. Liu, S. Webster, D.L. Carroll, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 15769-15774.
- [258] K. Chizari, I. Janowska, M. Houllé, I. Florea, O. Ersen, T. Romero, P. Bernhardt, M.J. Ledoux, C. Pham-Huu, *Appl. Catal. A – Gen.* **2010**, 380, 72-80.
- [259] R. Arrigo, M. Hävecker, R. Schlögl, D.S. Su, *Chem. Commun.* **2008**, 4891-4893.
- [260] A. Szabó, C. Perri, A. Csató, G. Giordano, D. Vuono, J.B. Nagy, *Materials* **2010**, 3 (5), 3092-3140.
- [261] N.S. Kim, Y.T. Lee, J. Park, J.B. Han, Y.S. Choi, S.Y. Choi, J. Choo, G.H. Lee, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 9249-9255.
- [262] Y.T. Lee, J. Park, Y.S. Choi, H. Ryu, H.J. Lee, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 7614-7618.
- [263] N. Arnaiz, I. Martin-Gullon, R. Font, M.F. Gomez-Rico, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2018**, 130, 52-61.
- [264] I. Zeferino-González, A.M. Valenzuela-Muñiz, G. Alonso-Nuñez, M.H. Farías, Y.V. Gómez, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2017**, 6 (6), M3135-M3139.
- [265] T. Yamada, A. Maigne, M. Yudasaka, K. Mizuno, D. N. Futaba, M. Yumara, S. Iijima, K. Hata, *Nano Lett.* **2008**, 8 (12), 4288-4292.
- [266] R. Smajda, J. C. Andresen, M. Duchamp, R. Meunier, S. Casimirius, K. Hernádi, L. Forró, A. Magrez, *Phys. Status Solidi B* **2009**, 246, 2457-2460.
- [267] A. Szabó, E. Kecsenovity, Z. Pápa, T. Gyulavári, K. Németh, E. Horvath, K. Hernadi, *Sci. Rep.* **2017**, 7, 9557-9567.
- [268] S. Liu, Y. Zhang, Y. Lin, Z. zhao, Q. Li, *Carbon* **2014**, 69, 247-254.
- [269] J. Liu, R. Czerw, D.J. Carroll, *J. Mater. Res.* **2005**, 20, 538-543.
- [270] E.N. Nxumalo, P.J. Letsoalo, L.M. Cele, N.J. Coville, *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695 (24), 2596-2602.
- [271] G. Jian, Y. Zhao, Q. Wu, L. Yang, X. Wang, Z. Hu, *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 7811-7817.
- [272] G. Keskar, R. Rao, J. Luo, J. hudson, J. Chen, A:M: Rao, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 412, 269-273.
- [273] L. Wang, L. Wang, H. Jin, N. Bing, *Cat. Commun.* **2011**, 15 (1), 78-81.
- [274] W. Yu, L. Wang, Y. Qi, L. Chen, L. Wang, H. Xie, *Thermochim. Acta* **2015**, 617, 163-168.
-

-
- [275] M. Scardamaglia, C. Struzzi, F.J.A. Rebollo, P. De Marco, P.R. Mudimela, J. Colomer, M. Amati, L. Gregoratti, L. Petaccia, R. Synders, C. Bittencourt, *Carbon* **2015**, 83, 118-127.
- [276] M.E.M. Buan, N. Muthuswamy, J.C. Walmsley, D. Chen, M. Rønning, *Carbon* **2016**, 101, 191-202.
- [277] S. Rümmler, *Strukturelle und elektrochemische Charakterisierung von funktionalisierten Kohlenstoffnanoröhren als Elektrodenmaterial in Vanadium-Redox-Flow-Batterien*, **2019**, Dissertation, S. 68.
- [278] S. Maldonado, S. Morin, K.J. Stevenson, *Carbon* **2006**, 44, 1429-1437.
- [279] S. Kim, H. Lim, H. Kim, J.S. Yi, D. Lee, *Electrochim. Acta* **2020**, 348, 136286-136297.
- [280] M. Gencten, Y. Sahin, *J. Energy Res.* **2020**, 1-21.
- [281] Y.Q. Chum D. Dan Li, W.W. Li, C.A. Ma, *International Conference on Materials for Renewable Energy and Environment* **2013**.
- [282] C. Flox, M. Skoumal, J. Rubio-Garcia, T. Andreu, J.R. Morante, *Appl. Energy* **2013**, 109, 344-351.
- [283] Z. González, P. Álvarez, C. Blanco, S. Vega-Díaz, F. Tristán-López, L.P. Rajukumar, R. Cruz-Silva, A.L. Elías, M. Terrones, R. Menéndez, *Sustain. Energy Techn.* **2015**, 9, 105-110.
- [284] J. Kim, H. Lim, J. Jyoung, E. Lee, J.S. Yi, D. Lee, *Electrochim. Acta* **2017**, 245, 724-733.
- [285] C. Punckt, M. A. Pope, I. A. Aksay, *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 16076.
- [286] D. Menshykau, R. G. Compton, *Electroanalysis* **2008**, 20, 2387.
- [287] J. Friedl, C. M. Bauer, A. Rinaldi, U. Stimming, *Carbon* **2013**, 63, 228.
- [288] M. Goulet, M. Skyllas-Kazacos, E. Kjeang, *Carbon* **2016**, 101, 390-398.
- [289] Y. Wu, R. Holze, *Batteries* **2018**, 4, 47-108.
- [290] T. Sharifi, F. Nitze, H.R. Barzegar, C. Tai, M. Mazurkiewicz, A. Malolepszy, L. Stobinski, T. Wagberg, *Carbon* **2012**, 50, 3535-3541.
- [291] Y. Huang, Q. Deng, X. Wu, S. Wang, *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, 42, 7177.
- [292] L. Wu, Y. Shen, L. Yu, J. Xi, X. Qiu, *Nano Energy* **2016**, 28, 19
- [293] A.B. Shah, Y. Wu, Y.L. Loo, *Electrochim. Acta* **2019**, 297, 905-915.
- [294] M. Liu, Z. Xiang, J. Piao, J. Shi, Z. Liang, *Electrochim. Acta* **2018**, 259, 687-693.
- [295] A. Zhao, J. Masa, M. Muhler, W. Schuhmann, W. Xia, *Electrochim. Acta* **2013**, 98, 139-145.
- [296] Z. Chen, D. Higgins, Z. Chen, *Electrochim. Acta* **2010**, 55, 4799-4804.
-

-
- [297] S. Rümmler, M. Steimecke, S. Schimpf, M. Hartmann, S. Förster, M. Bron, *J. Electrochem. Soc.* **2018**, 165, A2510-A2518.
- [298] W.B. Downs, R.T.K. Baker, *Carbon* **1991**, 29, 1173-1179.
- [299] W.B. Downs, R.T.K. Baker, *J. Mater. Res.* **1995**, 10, 625-633.
- [300] Z. Hu, S. Dong, J. Hu, Z. Wang, B. Lu, J. Yang, Q. Li, B. Wu, L. Gao, X. Zhang, *New Carbon Mater.* **2012**, 27 (5), 352-361.
- [301] A. Parasuraman, T.M. Lim, C. Menictas, M. Skyllas-Kazacos, *Electrochim. Acta* **2013**, 101, 27-40.
- [302] S. Wang, X. Zhao, T. Cochell, A. Manthiram, *J. Phys. Chem. Lett* **2012**, 3, 2164-2167.
- [303] W.J. Lee, U.N. Maiti, J.M. Lee, J. Lim, T.H. han, S.O. Kim, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 6818-6830.
- [304] Q. Deng, P. Huang, W. Zhou, Q. Ma, N. Zhou, H. Xie, W. Ling, C. Zhou, Y. Yin, X. Wu, X. Lu, Y. Guo, *Adv. Energy Mater.* **2017**, 7, 1700461-1700467.
- [305] A. Mahrez, J.W. Seo, R. Smajda, B. Korbely, J.C. Andresen, M. Mionic, S. Casimirius, L. Forró, *ACS Nano* **2010**, 4 (7), 3702-3708.
- [306] X.L. Zhou, T.S. Shao, Y.K. Zeng, L. An, L. Wei, *J. Power Sources* **2016**, 329, 247-254.
- [307] R.J. White, R. Luque, V.L. Budarin, J.H. Clark, D.J. Macquarrie, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 481-494.
- [308] C. Hsieh, J. Wie, H. Hsiao, W. Chen, *Electrochim. Acta* **2012**, 64, 177-182.
- [309] E. Theodorou, A.D. Jannakoudakis, P.D. Jannakoudakis, P. Andonoglou, J.O. Besenhard, *Synth. Met.* **1997**, 87 (3), 225-229.
- [310] P. Dhaiveegan, Y. Hsu, Y. Tsai, C. Hsieh, J. Lin, *Surf. Coat.* **2018**, 350, 1003-1009.
- [311] N. Chaisubanan, N. Tantavichet, *J. All. Comp.* **2013**, 559, 69-75.
- [312] M. Kühhirt, Masterarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, **2013**.
- [313] N. A. Pangarov und S. D. Vitkova, *Electrochim. Acta* **1966**, 11, 1719-1731.
- [314] V. Lordi, N. Yao, J. Wei, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 733-737.
- [315] M. Ueda, H. Dietz, A. Anders, H. Knepe, A. Meixner, W. Plieth, *Electrochim. Acta* **2002**, 48, 377-386.
- [316] D. Grujicic und B. Pesic, *Electrochim. Acta* **2005**, 50, 4405-4418.
- [317] C.D. Cooper, J.J. Burk, C.P. Taylor, S.K. Buratto, *J. Appl. Electrochem.* **2017**, 47, 699-709.
- [318] C. Ducati, I. Alexandrou, M. Chhowalla, G.A.J. Amaratunga, J. Robertson, *J. Appl. Phys.* **2002**, 92 (6), 3299-3303.
- [319] N. De Greef, L. Zhang, A. Magrez, L. Forró, J. Locquet, I. Verpoest, J.W. Seo, *Diam. Relat. Mater.* **2015**, 51, 39-48.
-

-
- [320] C.J. Lee, S.C. Lyu, Y.R. Cho, J.H. Lee, K.I. Cho, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 341, 245-249.
- [321] W.Z. Li, D.Z. Wang, S.X. Yang, J.G. Wen, Z.F. Ren, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 335 (3-4), 141-149.
- [322] H. Qian, A. Bismarck, E.S. Greenhalgh, M.S.P. Shaffer, *Carbon* **2010**, 48, 277-286.
- [323] P. Moodley, J. Loos, J.W. Niemantsverdriet, P.C. Thüne, *Carbon* **2009**, 47 (8), 2002-2013.
- [324] O.A. Nerushev, S. Dittmar, R. Morjan, F. Rohmund, E.E.B. Campbell, *J. Appl. Phys.* **2003**, 93 (7), 4185-4190.
- [325] K.J. Kim, M. Park, Y. Kim, J.H. Kim, S.X. Dou, M. Skyllas-Kazacos, *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 16913-16933.
- [326] D. Cheng, Y. Li, C. Han, Z. He, J. Zhu, L. Dai, W. Meng, L. Wang, *Colloid. Surface A* **2020**, 586, 124137.
- [327] C. Busacca, O. Di Blasi, G. Giacoppo, N. Briguglio, V. Antonucci, A. Di Blasi, *Electrochim. Acta*, **2020**, 355, 136755.
- [328] H. Yang, J. Lemmon, P. Miao, Q. Liu, *Energy Storage Science and Technology* **2020**, 9, 707-713.
- [329] J. Lin, Y. Shang, X. Lin, L. Yang, A. Yu, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2016**, 11, 665-674.
- [330] D. Yang, J.Y. Lee, S. Jo, S.J. Yoon, T. Kim, Y.T. Hong, *Int. J. Hydrog. Energy* **2018**, 43, 1516-1522.
- [331] H. Li, C. Wang, L. Liu, N. Xie, M. Pan, P. Wu, X. Wang, Z. Zeng, S. Deng, G. Dai, *J. Nanoparticle Res.* **2020**, 22, 10-19.
- [332] Z. Xie, B. Yang, D. Cai, L. Yang, *J. Rare Earth* **2014**, 32, 973-978.
- [333] H. Sun, J. Zhu, D. Baumann, L. Peng, Y. Xu, I. Shakir, Y. Huang, X. Duan, *Nat. Rev. Mater.* **2018**, 4, 45-60.
- [334] P. Wang, H. Zhang, H. Wang, D. Li, J. Xuan, L. Zhang, *Adv. Mater. Technol.* **2020**, 1901030.
- [335] Z. Wen, J. Li, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 8707-8713.
- [336] D. Yang, J.Y. Lee, S. Jo, S.J. Yoon, T. Kim, Y.T. Hong, *Int. J. Hydrog. Energy* **2018**, 43 (3), 1516-1522.
- [337] G. Wie, C. Jia, J. Liu, C. Yan, *J. Power Sources* **2012**, 220, 185-192.
- [338] J. Sun, H.R. Jiang, M.C. Wu, X.Z. Fan, C.Y.H. Chao, T.S. Zhao, *Appl. Energy* **2020**, 271, 115235.
- [339] C. Chen, J. Zhang, B. Zhang, C. Yu, F. Peng, D. Su, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 8151-8153.
-

- [340] K. Chizari, A. Deneuve, O. Ersen, I. Florea, Y. Liu, D. Edouard, I. Janowska, D. Begin, C. Pham-Huu, *ChemSusChem* **2012**, 5, 102-108.
- [341] S. Yang, G. Zhao, E. Khosravi, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114 (8), 3371-3375.
- [342] A. Badzian, T. Badzian, E. Breval, A. Piotrowski, *Thin Solid Films* **2001**, 398-399, 170-174.
- [343] X. Zhao, F. Li, R. Wang, J. Seo, H. Choi, S. Jung, J. Mahmood, I. Jeon, J. Baek, *Adv. Funct. Mater.* **2017**, 27, 1605717-1605725.
- [344] T. Sharifi, G. Hu, X. Jia, T. Wågberg, *ACS Nano* **2016**, 6 (19), 8904-8912.
- [345] L. Vanyorek, R. Meszaros, S. Barany, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2014**, 448, 140-146.
- [346] J. Wie, R. Lv, N. Guo, H. Wang, X. Bai, A. Mathkar, F. Kang, H. Zhu, K. Wang, D. Wu, R. Vajtai, P.M. Ajayan, *Nanotechnology* **2012**, 23, 155601-155605.

Anhang

A1 Umbau und Validierung des CVD-Systems

Für die chemische Gasphasenabscheidung gibt es eine Vielzahl von Möglichkeiten. Entscheidend ist neben den Materialien, die gewählt werden, der Aufbau des Systems. Für die in dieser Arbeit vorgestellten Synthesen wird ein Einzonenofen genutzt, die Vorläuferverbindung wird durch einen beheizbaren Sättiger zusammen mit dem Gasstrom in den Ofen geleitet. Um den Syntheseprozess analysieren und optimieren zu können, muss vorerst das gesamte System untersucht werden, mit welchem die chemische Gasphasenabscheidung durchgeführt wird. Zu diesem Zweck wurde das System schrittweise verändert und der Einfluss auf den Volumenstrom des Acetonitrils (i.e. das Volumen an Acetonitril, welches pro Minute in den Ofen geleitet wird) ermittelt. Zuerst wurden Kunststoffschläuche durch Edelstahlleitungen ersetzt, diese anschließend mit einem Heizband umwickelt, um einer eventuellen Kondensation von Acetonitril vorzubeugen. Zur Temperierung des Acetonitrils wurde ein Thermostat angeschlossen, um den Sättiger auf einer konstanten Temperatur zu halten. Die Messungen wurden mithilfe eines Schlenkgefäßes und einer Kühlfalle durchgeführt. Das Schlenkgefäß wurde vor und nach jeder Messung gewogen, die Differenz entspricht dem aufgefangenen Acetonitril. In Tabelle A1 sind die einzelnen Messwerte zusammengefasst. Für die Messungen wurde Argon mit einem Volumenstrom von 6 L h^{-1} verwendet. In der nachfolgenden Abbildung A1 sind die Ergebnisse noch einmal graphisch aufgetragen. Hierbei wird der Einfluss der verschiedenen Umbauten besonders deutlich.

Tabelle A1: Einfluss der verschiedenen Umbauten auf den Volumenstrom des Acetonitrils.

	Plastik	Edelstahl	Heizband	Thermostat
$\dot{V}_{\text{AN}} / \mu\text{L min}^{-1}$	9,5	$13,4 \pm 2,1$	$21,4 \pm 1,6$	$23,3 \pm 1,1$

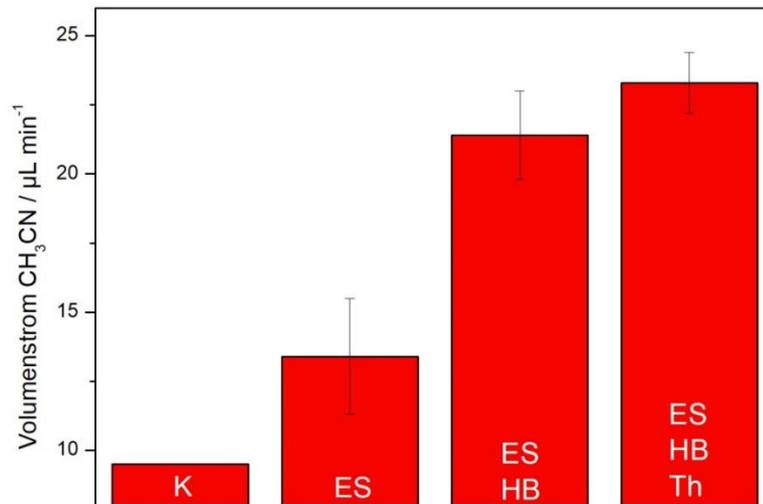


Abbildung A1: Einfluss der unterschiedlichen Bauteile auf den Volumenstrom des Acetonitrils (K = Kunststoffschlauch; ES = Edelstahlverbindungen; HB = Heizband; Th = Thermostat). $\dot{V}_{Ar} = 6 \text{ L h}^{-1}$; $T_{AN} = 24 \text{ °C}$ (ohne Thermostat); $T_{AN} = 30 \text{ °C}$ (mit Thermostat).

Bereits der Austausch der Kunststoffverbindungen durch Edelstahl bewirkt eine Erhöhung des Volumenstroms um 39 %. Dies kann einerseits an den besseren und dichteren Verbindungen liegen, andererseits an der höheren Dichtigkeit des Edelstahls selbst, denn Kunststoffschläuche besitzen eine Gaspermeabilität. Wird zusätzlich zu den Edelstahlverbindungen ein Heizband an diese angeschlossen, kann der Volumenstrom des Acetonitrils um weitere 59 % gesteigert werden. Dies dient der Verhinderung der Kondensation des Acetonitrils in den Leitungen, insbesondere an Knickstellen. Um dies zu erreichen, müssen die Leitungen über die Siedetemperatur des Acetonitrils (82 °C) beheizt werden. Bei sämtlichen Messungen und Synthesen wurde das Heizband stets auf eine Temperatur von 110 °C eingestellt. Die zusätzliche Verwendung eines Thermostaten erhöht den Volumenstrom um 9 %. Dieser Wert ist erwartungsgemäß gering, da die Temperatur des Acetonitrils lediglich von 24 °C auf 30 °C erhöht wird; der Dampfdruck des Acetonitrils steigt damit nur geringfügig. Durch die Möglichkeit der Variierung der Temperatur des Acetonitrils als auch des Volumenstroms der Gase, ist es möglich, die Menge an Edukt einzustellen. Dazu wurde der Einfluss beider Größen auf den Volumenstrom des Acetonitrils ermittelt. Dies wurde wie weiter oben beschrieben erneut mit einem Schlenkgefäß und einer Kühlfalle ermittelt. In Tabelle A2 sind die Ergebnisse

für die Variation der Temperatur des Thermostaten, und damit des Acetonitrils, dargestellt. Die Messungen wurden unter Argon bei einem Volumenstrom von 6 L h^{-1} durchgeführt. In Abbildung A2 sind diese Werte noch einmal graphisch aufgetragen. Dabei ist sehr gut die lineare Abhängigkeit des Volumenstroms von der Temperatur zu erkennen.

Tabelle A2: Einfluss der Temperatur auf den Volumenstrom des Acetonitrils. Als Trägergas wurde Argon mit einem Volumenstrom von 6 L h^{-1} verwendet.

$T_{\text{AN}} / ^\circ\text{C}$	30	40	50	60
$\dot{V}_{\text{AN}} / \mu\text{L min}^{-1}$	$23,31 \pm 1,09$	$28,67 \pm 1,74$	$30,76 \pm 0,80$	$37,45 \pm 1,59$

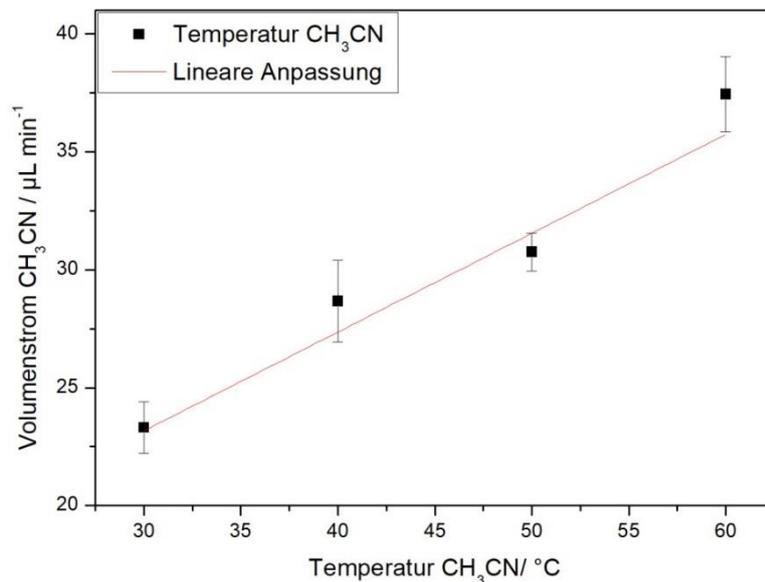


Abbildung A2: Einfluss der Temperatur auf den Volumenstrom des Acetonitrils. Als Trägergas wurde Argon mit einem Volumenstrom von 6 L h^{-1} genutzt.

Der Volumenstrom des Acetonitrils steigt erwartungsgemäß mit der Temperatur, da auch der Dampfdruck des Acetonitrils mit der Temperatur steigt. Die Messungen wurden jeweils drei Mal durchgeführt und stimmen jeweils gut miteinander überein. Weiterhin ergibt sich aus der linearen Anpassung eine Gleichung, die die Temperatur und den Volumenstrom des Acetonitrils in Beziehung setzt (Gleichung A1):

$$\dot{V}_{AN} = 0,419 T_{AN} + 10,592 \quad (A1)$$

Entsprechend wurden auch Messungen mit variierendem Gasstrom durchgeführt, bei einer konstanten Temperatur des Acetonitrils von 30 °C. Dadurch konnte die Abhängigkeit des Volumenstroms des Acetonitrils vom Volumenstrom der Gase ermittelt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle A3 dargestellt. In Abbildung A3 sind diese Werte graphisch dargestellt. Auch hier ist der lineare Zusammenhang ersichtlich.

Tabelle A3: Abhängigkeit des Volumenstroms des Acetonitrils vom Volumenstrom des Trägergases. Die Temperatur des Acetonitrils beträgt bei allen Messungen 30 °C.

$\dot{V}_{Ar} / L h^{-1}$	1	2	3	4	5
$\dot{V}_{AN} / \mu L min^{-1}$	$5,43 \pm 0,84$	$9,32 \pm 0,28$	$13,12 \pm 0,22$	$15,10 \pm 1,28$	$23,10 \pm 1,11$

Auch hier steigt der Volumenstrom des Acetonitrils erwartungsgemäß mit dem Volumenstrom des Gases, da ein höheres Gasvolumen mit einem höheren Volumen an Acetonitril gesättigt ist. Die Messungen produzieren bei gleichen Konditionen erneut übereinstimmende Werte, sodass reproduzierbare Bedingungen geschaffen werden können. Aus der linearen Anpassung ergibt sich eine Gleichung für die Beziehung zwischen den Volumenströmen des Acetonitrils und der genutzten Gase (Gleichung A2).

$$\dot{V}_{AN} = 3,795 \dot{V}_{Ar} + 1,726 \quad (A2)$$

Verbindet man die beiden linearen Beziehungen miteinander, lässt sich eine Gleichung angeben, mit der der Volumenstrom des Acetonitrils abhängig von der Temperatur des Acetonitrils, als auch des Volumenstroms der Gase, berechnet werden kann (Gleichung A3).

$$\dot{V}_{AN} = 3,506 \dot{V}_{Ar} + 0461 T_{AN} - 12,229 \quad (A3)$$

In Tabelle A4 sind drei verschiedene Bedingungen dargestellt, jeweils mit theoretisch berechnetem und experimentell ermitteltem Wert.

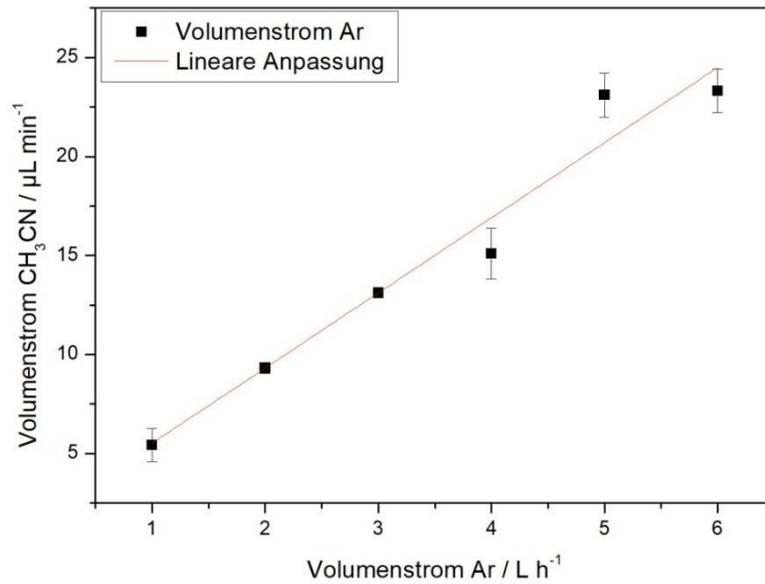


Abbildung A3: Abhängigkeit des Volumenstroms des Acetonitrils vom Volumenstrom des Gases. Die Temperatur der Acetonitrils beträgt bei allen Messungen 30 °C.

Tabelle A4: Vergleich zwischen theoretisch berechneten und experimentell Ermittelten Volumenströmen des Acetonitrils (AN) bei drei unterschiedlichen Bedingungen.

Bedingungen $\dot{V}_{\text{Ar}} / \text{L h}^{-1} ; T_{\text{AN}} /$ $^{\circ}\text{C}$	$\dot{V}_{\text{AN}} / \mu\text{L min}^{-1}$ Theoretisch	$\dot{V}_{\text{AN}} / \mu\text{L min}^{-1}$ Experimentell	Abweichung / %
4,0 ; 40	20,24	18,56	8,30
3,0 ; 35	14,42	15,09	4,44
4,5 ; 45	24,29	24,08	0,87

A2 TEM-Aufnahmen von Fe@SiO₂-Katalysatorsystemen

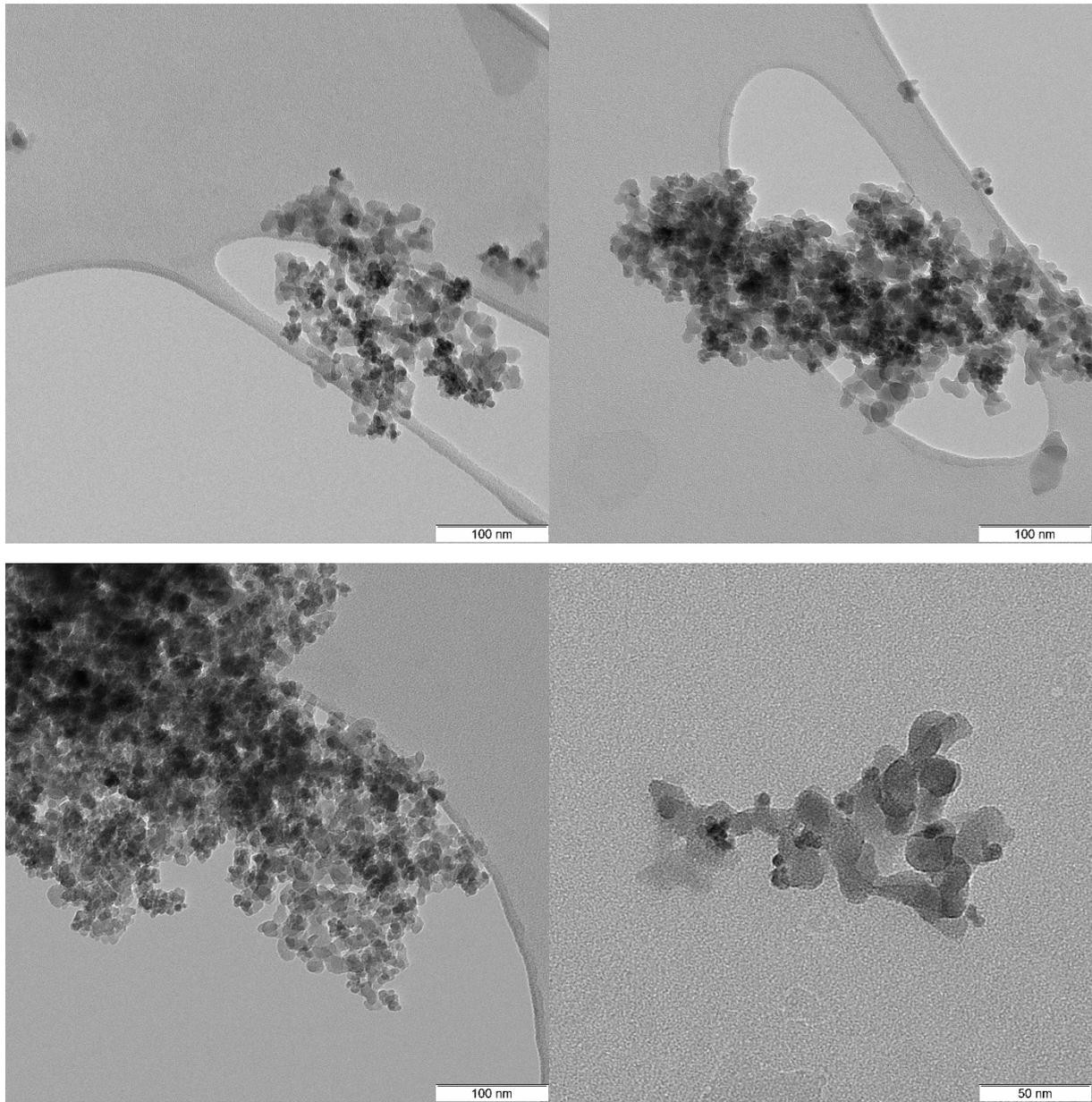


Abbildung A4: Eisenpartikel auf SiO₂, hergestellt mittels der unter 6.3.1 beschriebenen Synthese. Alle gezeigten Proben wurden unter den gleichen Bedingungen hergestellt.

A3 RAMAN-Messungen von NCNT-Proben

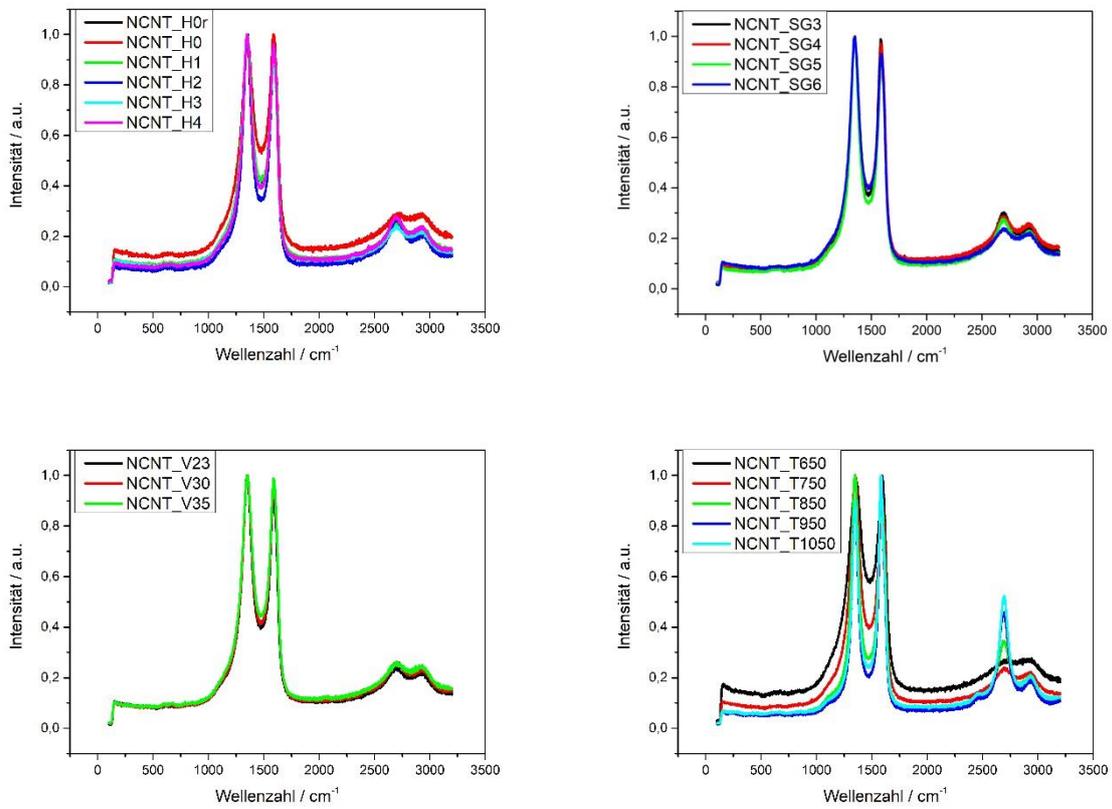


Abbildung A5: RAMAN-Messungen der NCNT-Proben. $\lambda_{\text{Laser}} = 532 \text{ nm}$.

A4 XPS-Spektren von ausgewählten NCNT- und CC-Proben

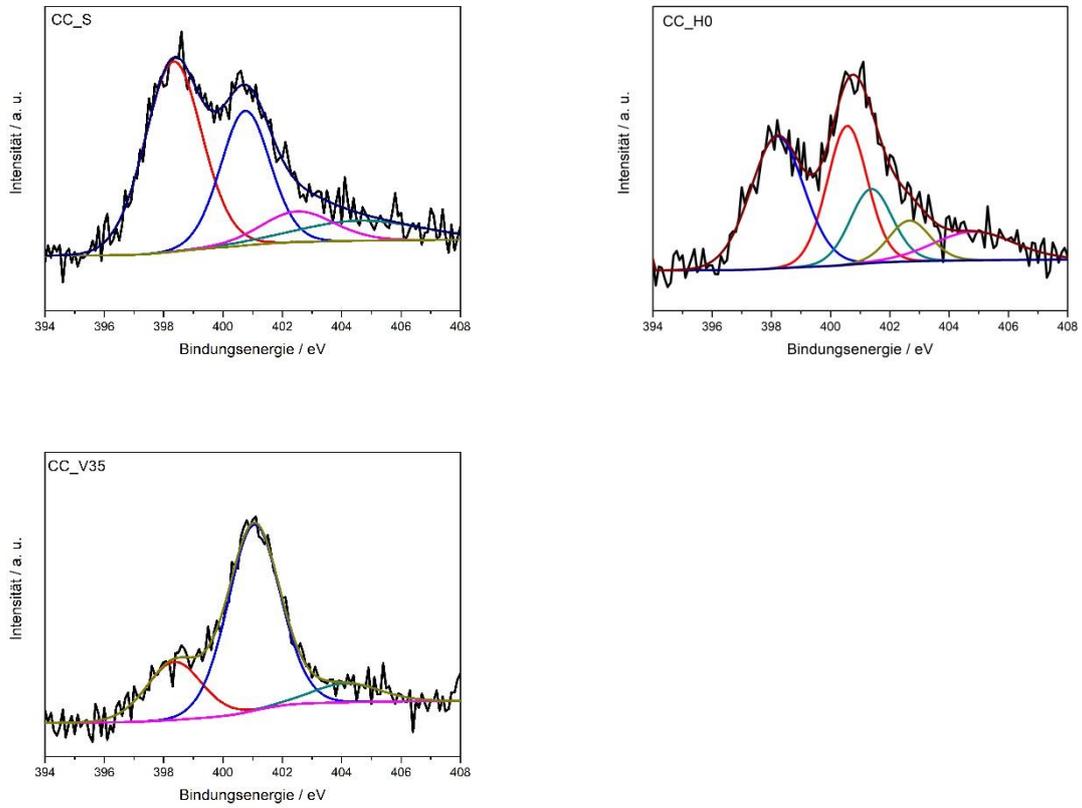


Abbildung A6: Detailscans verschiedener Proben.

Anhang

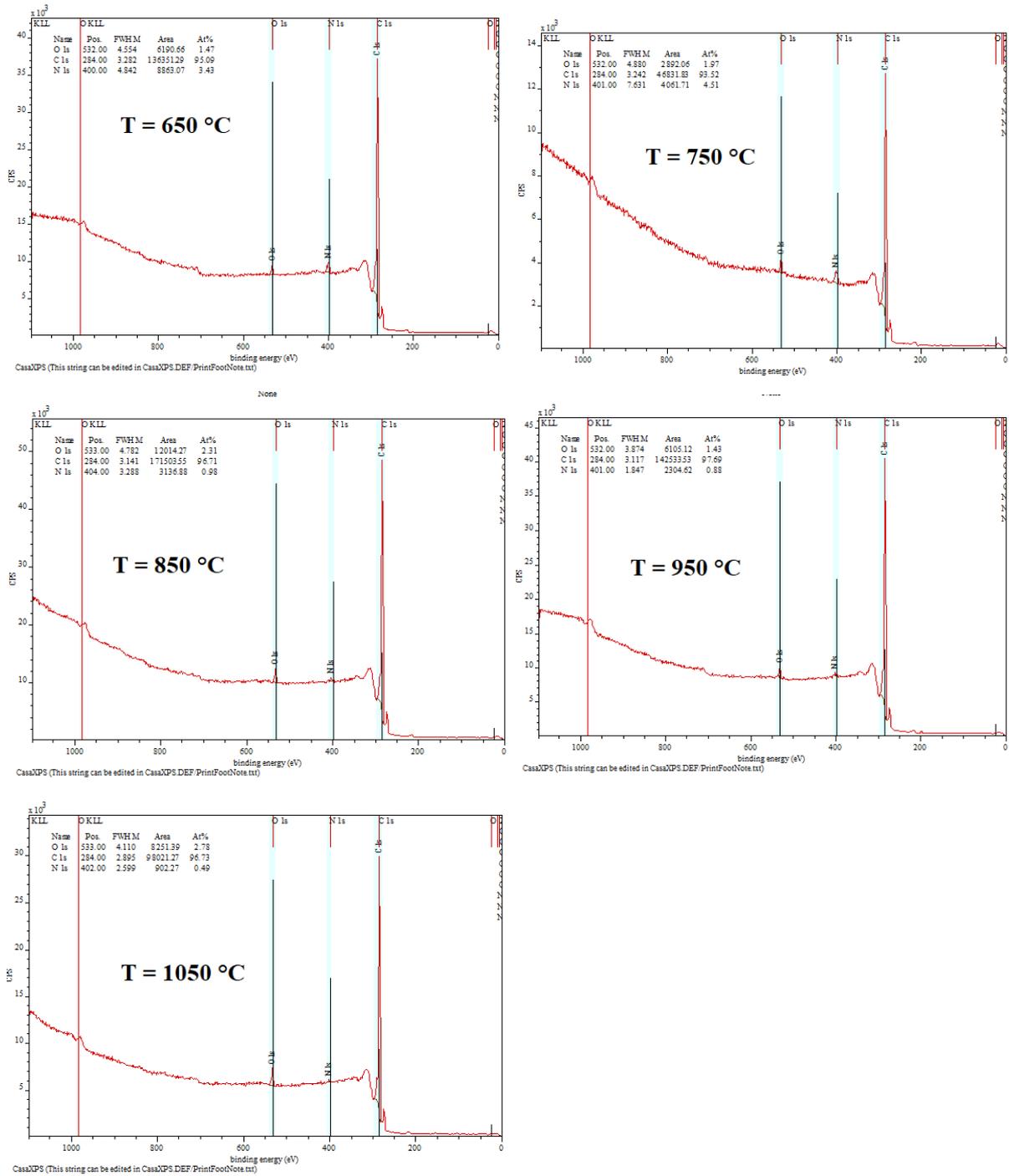


Abbildung A7: Linescans verschiedener Proben.

A5 REM-Aufnahmen von Eisenpartikeln auf CC

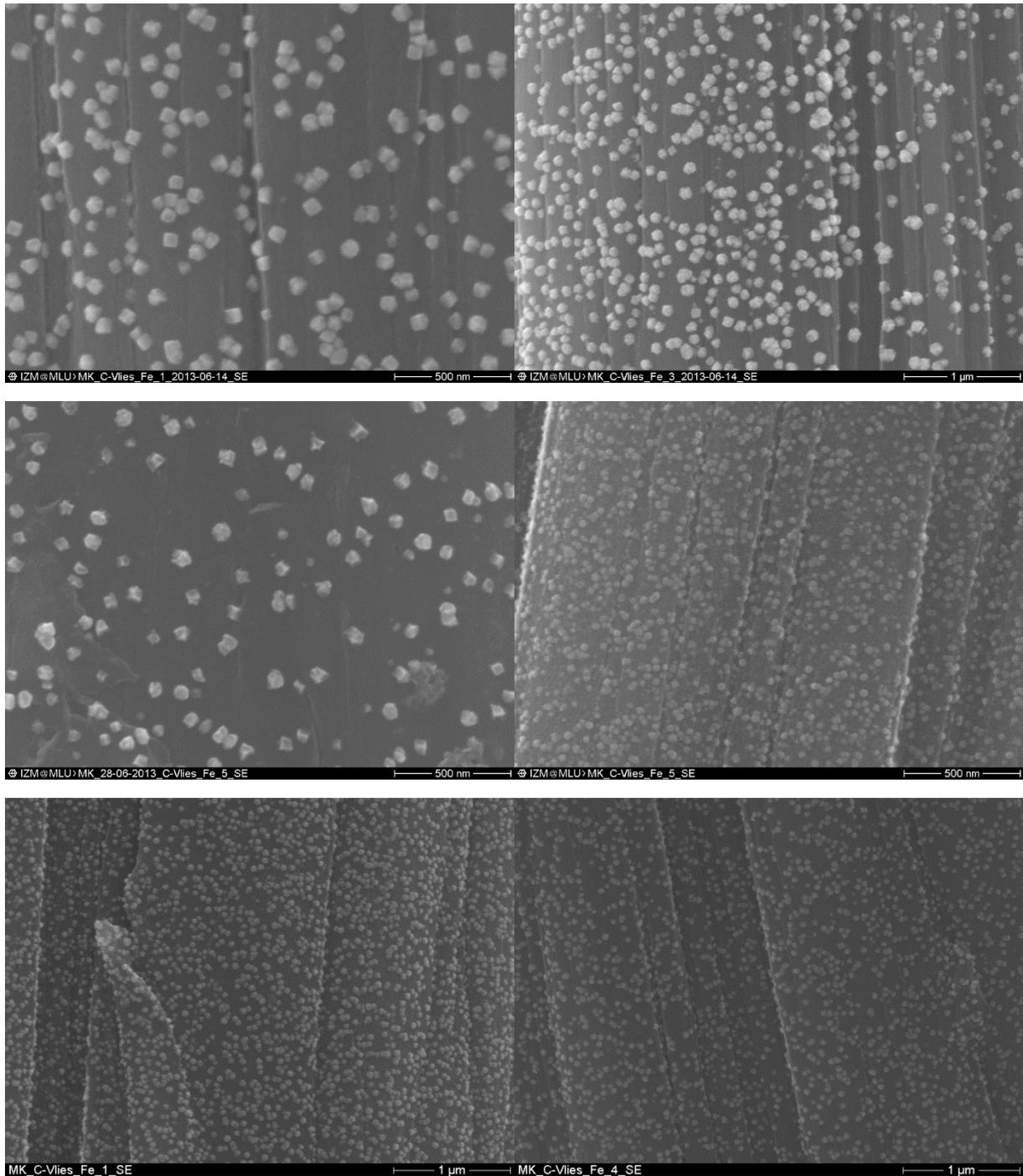


Abbildung A8: Eisenpartikel, elektrochemisch abgeschieden auf CC.

A6 REM-Aufnahmen von Eisenpartikeln und NCNTs auf CC

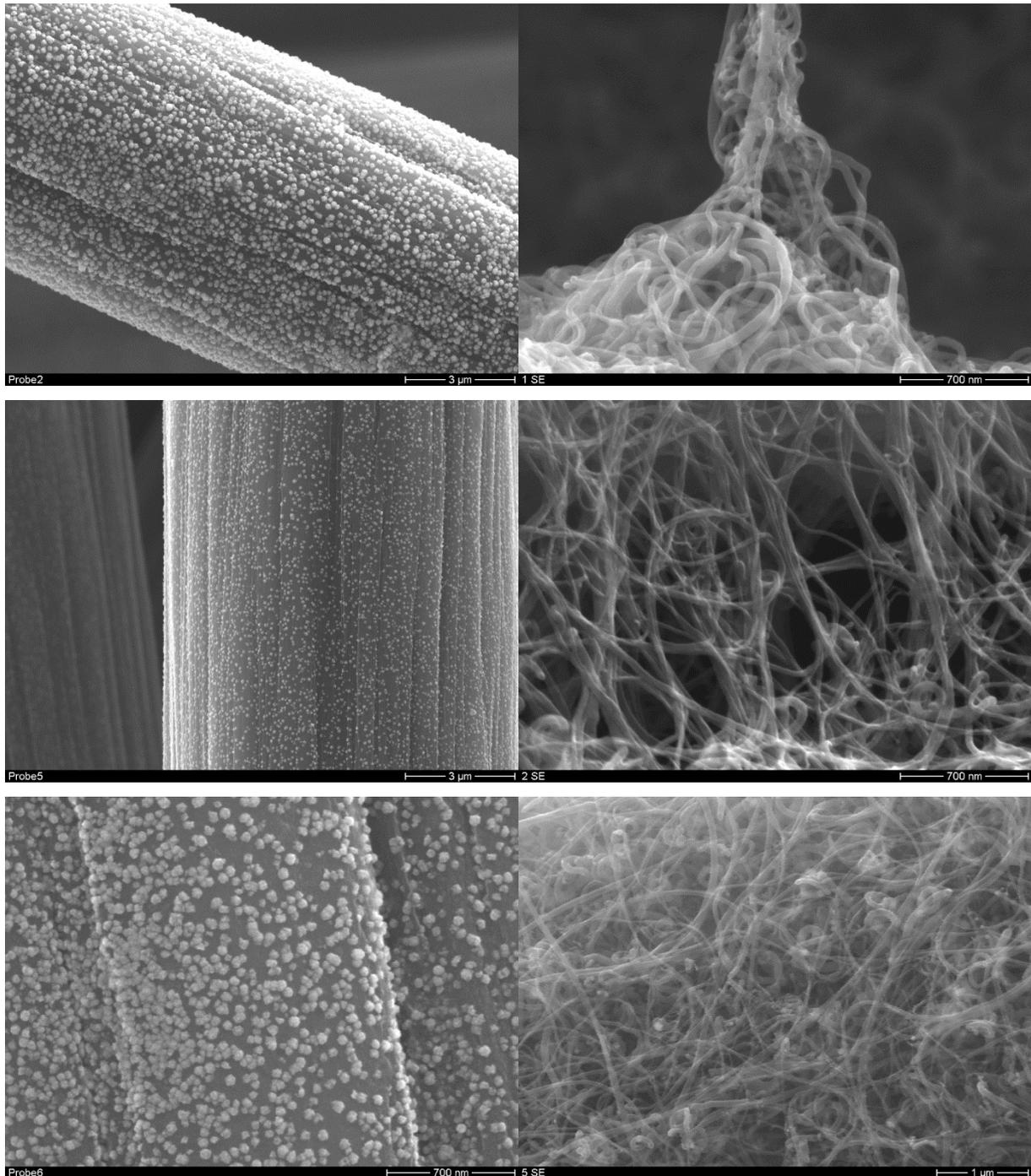


Abbildung A9: Elektrochemisch abgeschiedene Eisenpartikel (links) und damit synthetisierte NCNTs (rechts) der Proben CC_S_1 (oben), CC_S_2 (mittig) und CC_S_3 (unten).

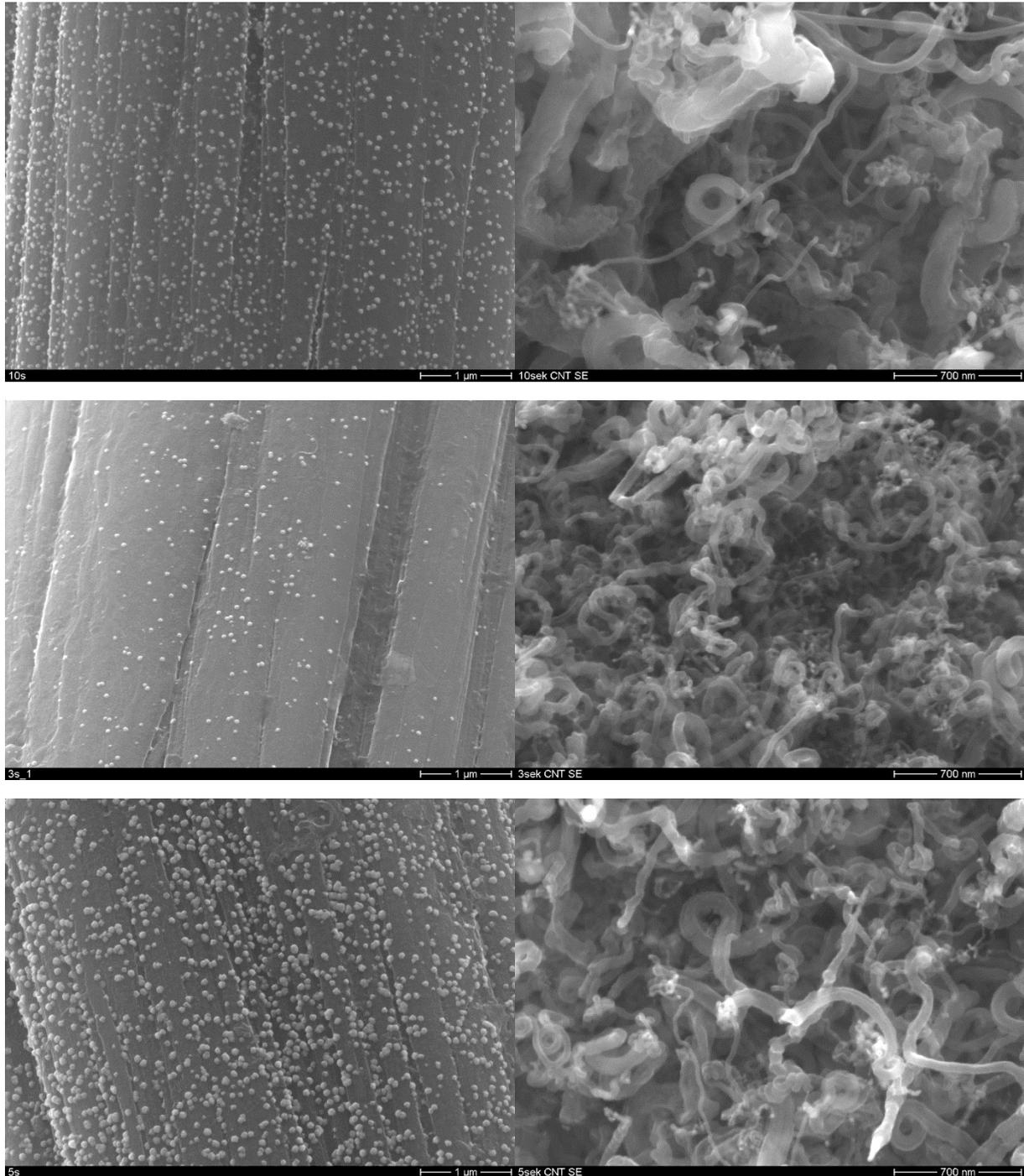


Abbildung A10: Elektrochemisch abgeschiedene Eisenpartikel (links) und damit synthetisierte NCNTs (rechts) der Proben CC_D1 (oben), CC_D2 (mittig) und CC_D3 (unten).

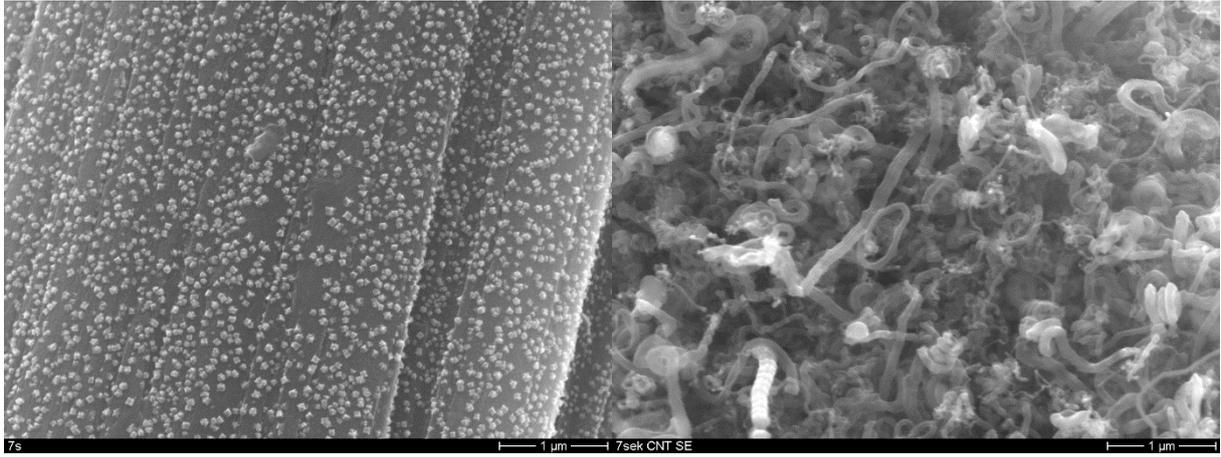


Abbildung A11: Elektrochemisch abgeschiedene Eisenpartikel (links) und damit synthetisierte NCNTs (rechts) der Probe CC_D4.

A7 ZV-Messungen von NCNT- und CC-Proben

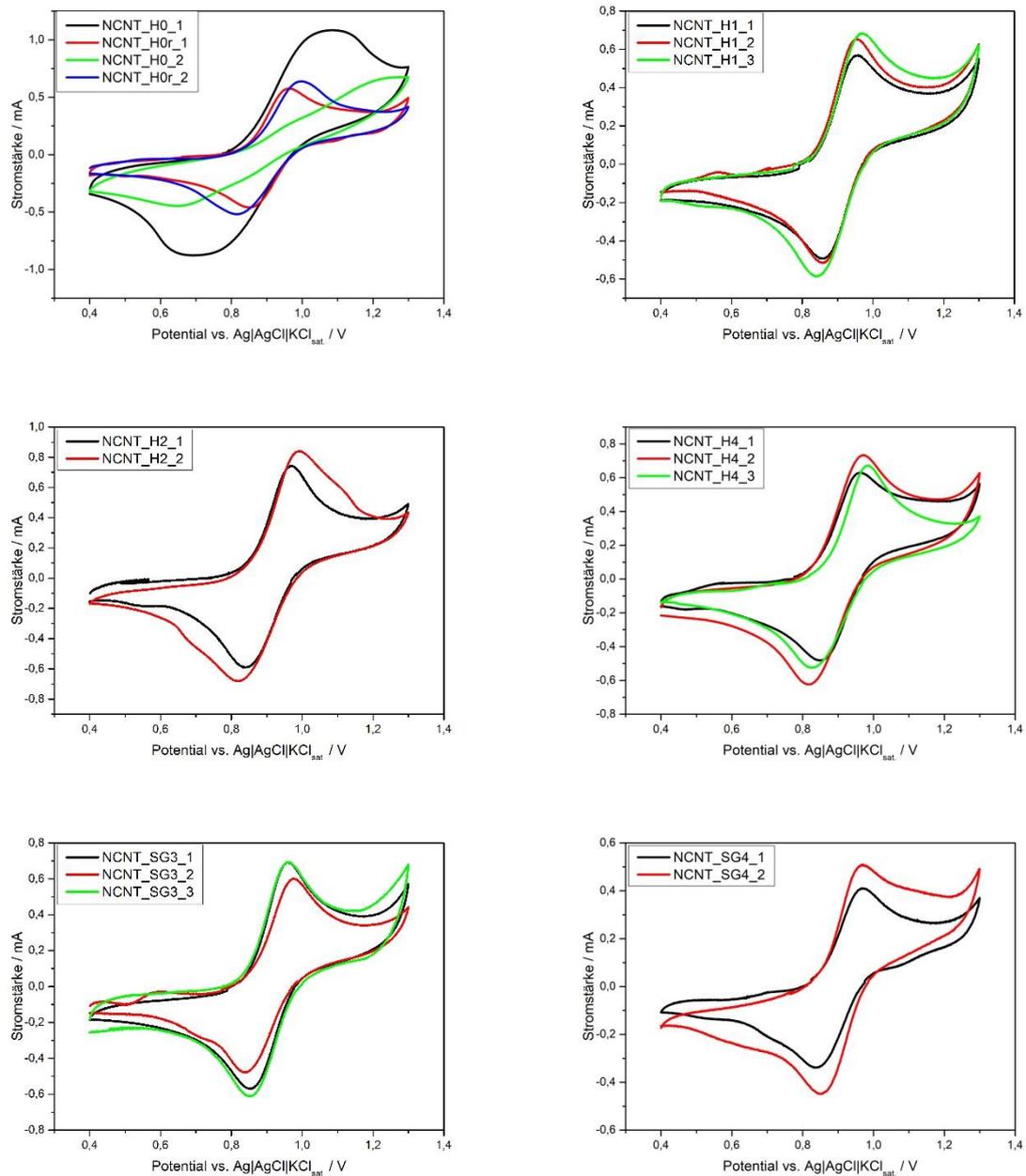


Abbildung A12: ZVs von verschiedenen Proben. Alle Proben gemessen in 0,1 M VOSO₄-Lösung in 3 M H₂SO₄. Datenvorschubgeschwindigkeit = 100 mV s⁻¹.

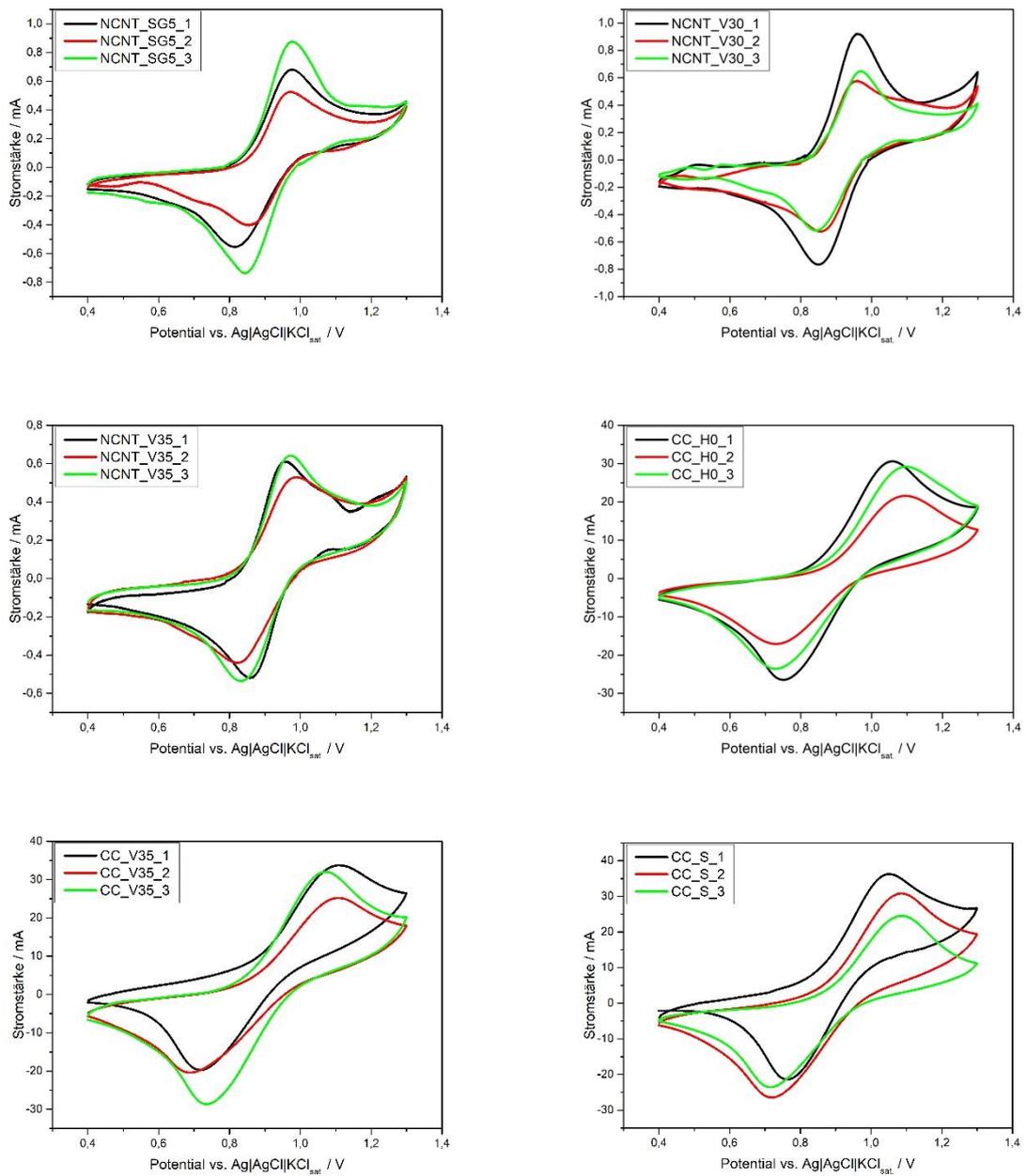


Abbildung A13: ZVs von verschiedenen Proben. Alle Proben gemessen in 0,1 M VOSO_4 -Lösung in 3 M H_2SO_4 . Datenvorschubgeschwindigkeit = 100 mV s^{-1} .

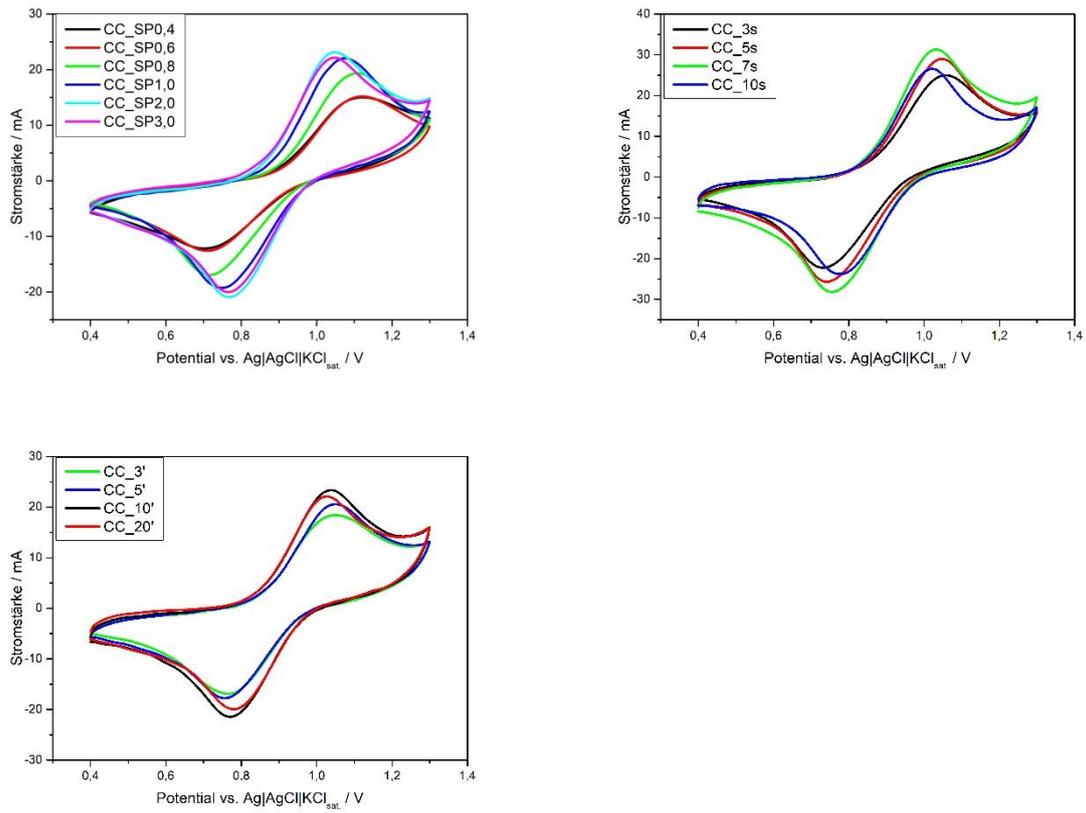


Abbildung A14: ZVs von verschiedenen Proben. Alle Proben gemessen in 0,1 M VOSO₄-Lösung in 3 M H₂SO₄. Datenvorschubgeschwindigkeit = 100 mV s⁻¹.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Mathias Kaschner, geb. Kühhirt
Geburtstag: 08. Dezember 1987
Geburtsort: Halle / Saale

Berufserfahrung

Seit 01/2020 Wissenschaftlicher Mitarbeiter
Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt, Oldenburg
Abteilung Brennstoffzellen

06/2018 bis 12/2019 Wissenschaftlicher Mitarbeiter
INNOVENT e.V., Jena
Abteilung Elektrochemie

Ausbildung

12/2013 bis 10/2017 Dr. rer. nat | Chemie
Martin-Luther-Universität
Nat. Fak. II, TC I, AG Bron

10/2011 bis 11/2013 M.Sc. | Chemie
Martin-Luther-Universität
Nat. Fak. II, TC I, AG Bron

10/2008 bis 10/2011 B.Sc. | Chemie
Martin-Luther-Universität
Nat. Fak. II, TC I, AG Bron

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit bestätige ich, dass die vorliegende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe angefertigt wurde. Ich versichere weiter, dass ausschließlich die angegebenen Quellen und Hilfsmittel in Anspruch genommen wurden sowie entnommene wörtliche bzw. inhaltliche Stellen als solche gekennzeichnet sind. Die vorliegende Arbeit ist bisher an keiner anderen Universität eingereicht worden.

Ort, Datum

Unterschrift