

cTNT – Kohlenstoffdotierte Titanoxidnanotubes für die Anwendung in Brennstoffzellen zur Energiegewinnung aus Wasserstoff

Prof. Dr. Uta Helbig
B. Eng. Jewgeni Roudenko

Fakultät Werkstofftechnik
Kompetenzzentrum Analytik, Nano- und Materialtechnik
Technische Hochschule Nürnberg

Wesentliche Projektziele:

Ziel des Projekts war die Modifizierung und Optimierung des Herstellungsprozesses von kohlenstoffdotierten Titanoxid-Nanotubes. Die Homogenität des Produkts und die Zuverlässigkeit des Prozesses sollten verbessert werden. Zu diesem Zweck wurde einer der Prozessschritte, das Einbringen des Kohlenstoffs in das Material, verändert. Die Dotierung erfolgt im Ethin/Stickstoff-Strom unter gleichzeitiger Temperaturbehandlung. Bisher wurde dieser Prozessschritt unter teilweise schlecht kontrollierbaren Bedingungen durchgeführt, was zu einer geringen Ausbeute an verwendbarem Material führte. Der Prozess wurde im Rahmen des Projekts erfolgreich auf die Behandlung in einem Drehreaktor umgestellt. Erste Untersuchungen des resultierenden Materials deuten auf eine höhere Ausbeute an homogenem Endprodukt hin.

1. Projektdaten

Fördersumme	30.000 Euro
Laufzeit	Januar bis Dezember 2015
Fakultät /Institut / Kompetenzzentrum	Fakultät Werkstofftechnik
Projektleitung	Prof. Dr. Uta Helbig
Kontaktdaten	E-Mail: uta.helbig@th-nuernberg.de

2. Ausgangslage

cTNTs sind ein vielversprechendes Material für den Einsatz als Elektrode, beispielsweise in PEM-Brennstoffzellen. Die Nanoröhren bieten eine hohe spezifische Oberfläche sowie eine sehr gute elektrische Leitfähigkeit und haben in ersten Tests bereits eine hohe Oxidationsbeständigkeit gezeigt.

Ein übliches Verfahren für die Herstellung von TNTs ist die hydrothermale Umsetzung eines Titandioxid-Pulvers in konzentrierten Laugen. Nach diesem Prozess entstehen mehrwandige Nanoröhren mit einem Innendurchmesser von 3-10 nm und einer Länge von bis zu 500 µm. Für die Röhren wird eine Anatas-artige Struktur bzw. eine Titanatstruktur ($H_2Ti_3O_7$) vorgeschlagen [1]. Im Zusammenhang mit potentiellen Anwendungen wird in der Literatur über verschiedene Dotierungsmöglichkeiten berichtet, auch über die Dotierung mit Kohlenstoff [2].

Das Einbringen der Kohlenstoffdotierung ist essentiell, um die Leitfähigkeit der Partikel zu erzeugen. Ein gängiges Verfahren dafür ist die Temperaturbehandlung im Ethin/Stickstoff-Strom. Wird dieses Verfahren auf die synthetisierten Tubes angewandt, kommt es jedoch zu Sinter- und Kristallisationsprozessen, so dass im Allgemeinen nur noch eine geringe Menge an Röhrenstrukturen verbleibt. Um die nachteiligen Effekte einer nachgeschalteten Temperaturbehandlung zu umgehen, wurde an der TH Nürnberg ein Verfahren entwickelt, bei dem bereits das Vorstufenpulver mit Kohlenstoff dotiert wird. Die Umsetzung des Pulvers zu Titanoxid-Nanoröhren in heißer Natronlauge erfolgt dabei erst anschließend [3].

3. Ziele des Forschungsprojekts

In dem geplanten Vorhaben sollte der Herstellungsprozess der kohlenstoffdotierten Titanoxid-Nanotubes weiter verändert und optimiert werden, um im Hinblick auf eine industrielle Anwendung eine konstante Qualität und höhere Ausbeute an cTNT zu erreichen.

Wie im Abschnitt 2 beschrieben, wurde der Gesamtprozess bereits soweit verändert, dass zunächst das Vorstufenpulver dotiert und dann erst das Material zu Nanotubes umgesetzt wird. Bisher wurde dafür jedoch ein Reaktor eingesetzt, der keine homogene Durchmischung der Reaktionspartner ermöglicht. Es wird somit kein einheitliches Reaktionsprodukt erzeugt. Die Folge ist ein hoher Anteil an nicht weiter verwertbaren Zwischenprodukten. Es sollte daher in dem geplanten Vorhaben ein gasdichter Drehrohrofen angeschafft werden, mit dem die Dotierung des Materials unter besser kontrollierten Bedingungen möglich ist. Ausgehend von den bisherigen Prozessdaten sollten die Betriebsparameter des Drehreaktors ermittelt werden. Anschließend sollte das erhaltene Vorstufenpulver zu Nanotubes weiterverarbeitet und die Qualität des Endprodukts untersucht werden.

4. Herangehensweise und Forschungsergebnisse

Pro Batch wurden ca. 4,5 g TiO_2 -Nanopulver (Aeroxide® P25, Fa. ACROS) im Drehreaktor (HTR 11-75, Fa. Carbolite) bei 700 °C und maximaler Rotationsgeschwindigkeit carbothermisch behandelt. Dazu wurde ein Gasgemisch aus 90 Vol.% Stickstoff und 10 Vol.% Ethin verwendet.

Das Behandlungsprogramm war: 5 Minuten Spülen bei 2 L/min, Heizen mit 68 °C/min auf 700 °C bei 2 L/min, 10 Minuten Halten bei 700 °C und 3 L/min, 8 Minuten Abkühlen auf 300 °C bei 2 L/min und weiteres Abkühlen ohne Gasdurchfluss. Nach dem Abkühlen wurden ca. 1,1 g des mit Kohlenstoff dotierten Nanopulvers (C- TiO_2) zur

Synthese von dotierten Titanat-Nanotubes (cTNTs) verwendet. Dazu wurde das C-TiO₂ in einer Teflonflasche unter Rühren in ca. 325 g VE-Wasser dispergiert und 15 Minuten mit Ultraschall behandelt. Anschließend wurden unter Rühren ca. 160 g NaOH-Perlen der Dispersion zugeführt und unter Rühren 20 Stunden bei 115 °C in einem Silikonölbad der Hydrothermalsynthese unterzogen. Danach wurden die cTNTs bis zu einer Leitfähigkeit kleiner 20 µS in VE-Wasser gewaschen, in 0,1 M Salzsäure 15 Minuten lang unter Rühren behandelt, mit VE-Wasser bis zu einer Leitfähigkeit von 1 µS gewaschen, vakuumfiltriert und bei 60 °C im Trockenschrank über Nacht getrocknet. Nach der carbothermischen Behandlung im Drehreaktor, sowie nach der Hydrothermalsynthese, wurden jeweils Proben zur Röntgenphasenanalyse (XRD), Rasterelektronenmikroskopie (REM) und zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche (BET) entnommen.

Die Übersicht in Abbildung 1 zeigt exemplarisch die Ergebnisse anhand eines Batches. Das globulare TiO₂ Pulver weist im Anlieferungszustand eine spezifische Oberfläche von 52 m²/g auf und ist eine Mischung aus den TiO₂-Modifikationen Anatas und Rutil (unten links). Nach der carbothermischen Behandlung ist das TiO₂ Pulver durch den Einbau von Kohlenstoff schwarz verfärbt. Der Phasenbestand, die Korngröße und die spezifische Oberfläche des C-TiO₂ Pulvers ändern sich dabei jedoch nicht. Die elektrische Leitfähigkeit steigt dagegen, was einen deutlichen Hinweis für den Einbau von Kohlenstoff in das TiO₂-Gitter darstellt. Die daraus synthetisierten cTNTs zeigen eine tubuläre Struktur (Mitte rechts) und das typische Röntgenbeugungsmuster für Titanat-Nanotubes (unten rechts). Im Vergleich zum C-TiO₂ Pulver haben cTNTs eine deutlich höhere spezifische Oberfläche von 445 m²/g und sind im Vergleich zu undotierten TNTs elektrisch leitfähig.

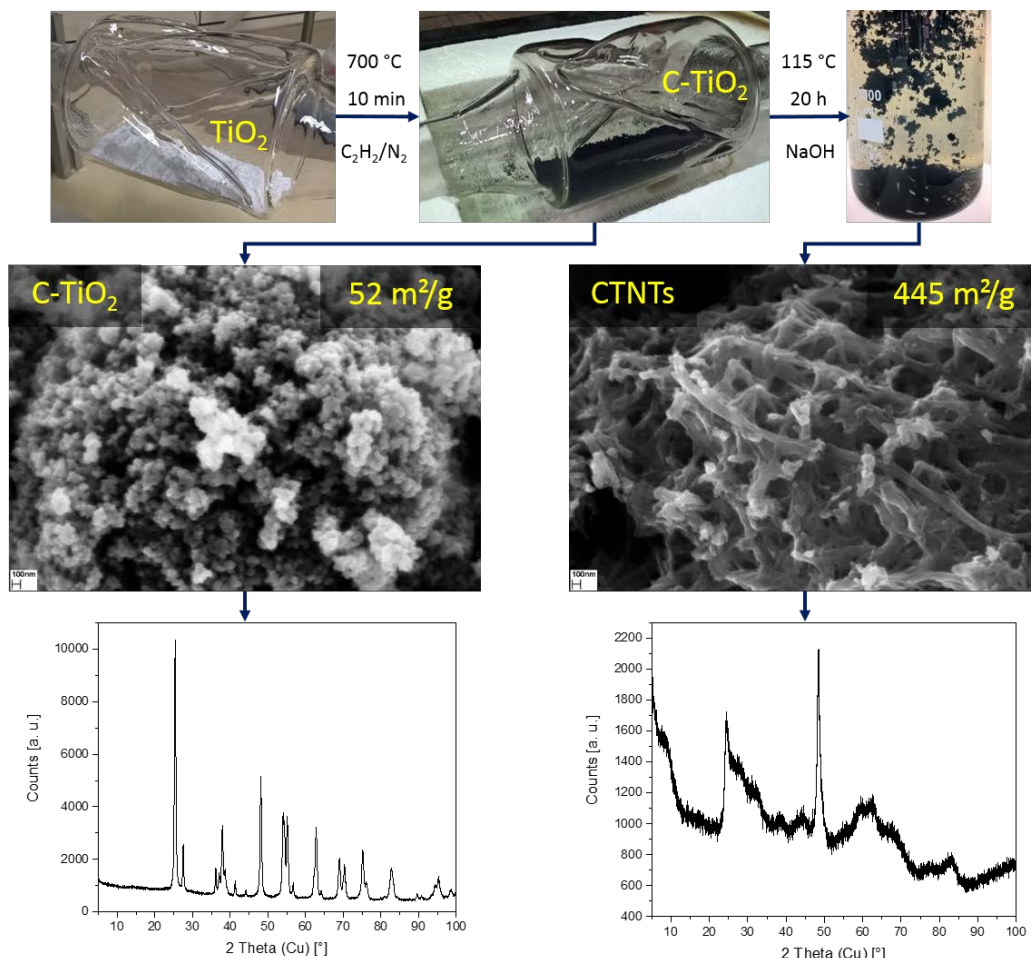


Abb. 1: Ausgangspulver (oben links), TiO₂ Pulver nach der carbothermischen Behandlung im Drehreaktor (C-TiO₂, oben Mitte), daraus synthetisierte Nanotubes (cTNTs, oben rechts), REM-Aufnahmen C-TiO₂ Pulver (Mitte links) und cTNTs (Mitte rechts), röntgenographische Phasenanalysen von C-TiO₂ (unten links) und von cTNTs (unten rechts).

5. Literatur

- [1] N. Liu, X. Chen, J. Zhang und J. Schwank, „A review on TiO₂-based nanotubes synthesized via hydrothermal method: Formation mechanism, structure modification, and photocatalytic applications.“ *Catalysis Today*, Bd. 225, pp. 34-51, 2014.
- [2] M. Mollavali, C. Falamaki und S. Rohani, „Preparation of multiple-doped TiO₂ nanotube arrays with nitrogen, carbon and nickel with enhanced visible light photoelectrochemical activity via single-step anodization.“ *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 40, pp. 12239-12252, 2015.
- [3] K. Herbst, Elektrisch leitfähige Ti-O-C-Nanotubes mit hoher spezifischer Oberfläche., Erlangen, Nürnberg, Univ., Diss., 2015.