



(12) **Patentschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2011 012 734.8**
(22) Anmeldetag: **24.02.2011**
(43) Offenlegungstag: **30.08.2012**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **21.11.2013**

(51) Int Cl.: **F17C 11/00 (2006.01)**

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(61) Zusatz in:
10 2011 117 574.5; 10 2012 005 602.8

(72) Erfinder:
gleich Patentinhaber

(73) Patentinhaber:
Martus, Mainrad, 68753, Waghäusel, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
siehe Folgeseiten

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur reversiblen Speicherung von Wasserstoff und anderer Gase sowie elektrischer Energie in Kohlenstoff-, Hetero- oder Metallatom-basierten Kondensatoren und Doppelschichtkondensatoren unter Standardbedingungen (300 K, 1atm)**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren zur reversiblen Speicherung von Wasserstoff und anderer Gase sowie elektrischer Energie in Kondensatoren und Doppelschichtkondensatoren unter Standardbedingungen bereit.

Das Verfahren umfasst die Schritte:

Bereitstellen der durch einen Trenner separierten nanoporösen, elektrisch leitfähigen, konnektiven Kohlenstoff-, Hetero- oder Metallatom Elektroden, wobei im Doppelschichtkondensator die Poren zur Feinstrukturierung ihrer Innenräume und zum Aufbau lokaler elektrischer Felder mit komplementär zu ladenden, ionisierbaren, leitfähigen oder halbleitfähigen organischen Molekülen verfüllt werden. Es werden ferner Substrate bereitgestellt, die in ihren elektronischen und räumlichen Eigenschaften zur Verfüllung der Poren geeignet sind.

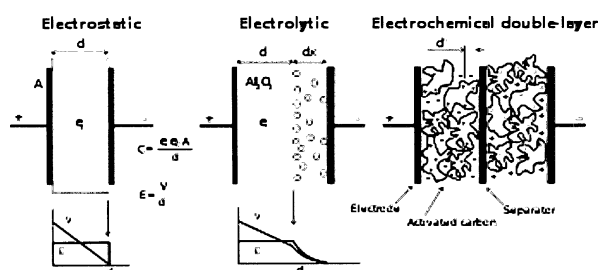
Beim Laden des Kondensators wird die maximal mögliche Spannung so eingestellt, dass aus den Elektroden an der Grenzfläche zwischen Elektrodenetzwerk und Trenner keine Elektronen abfließen.

Beim Laden des Doppelschichtkondensators werden die in die Poren verbrachten, ionisierbaren organischen Moleküle beeinflusst und abhängig von der dielektrischen Stärke der Materialien bei weiterer Erhöhung der Spannung durch dielektrischen Durchschlag ionisiert, worauf nach Umpolung der Elektrodenetzwerke die in die Poren verfüllten, ionisierten org. Moleküle und die E. Netzwerke ungleichmäßig geladen sind.

Beim Befüllen von Kondensator und Doppelschichtkondensator mit Gasen werden die Gasmoleküle durch die elektrischen Felder zwischen den ungleichnamigen Ladungen polarisiert, durch Diffusion entlang der elektrischen Feldlinien senkrecht zur Oberfläche der Speichermaterialien aus-

gerichtet und dabei in geordneten Domänen aggregiert, wonach beim Entlade- und Entleerungsprozess von Kondensator und Doppelschichtkondensator bei zunehmender Schwächung der elektrischen Feldlinien die Ordnung in den Domänen aufgehoben wird.

Im Doppelschichtkondensator behalten nach vollständiger Entladung die in die Poren verbrachten ionisierten org. Moleküle ihre Ladung bei.



(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE	100 22 803	B4
DE	101 25 546	B4
US	7 001 581	B2
US	7 652 132	B2
US	2004 / 0 258 604	A1
US	2009 / 0 104 485	A1
US	6 132 492	A
EP	1 219 567	A1
WO	96/ 41 745	A1
WO	2004/ 110 922	A2
WO	2010/ 141 840	A1
CA	2 391 845	A1
CA	2 782 306	A1

Béguin, F. et al.; State of hydrogen electrochemically stored using nanoporous carbons as negative electrode materials in an aqueous medium; Carbon, Volume 44, Issue 12, October 2006, Pages 2392–2398

Fang, B., Zhou, H.; Ordered porous carbon with tailored pore size for electrochemical hydrogen storage application; The Journal of Physical Chemistry B, 110 (10); 17.02.2006; S. 4875–4880

Jurewicz, K. et al.: Towards the mechanism of electrochemical hydrogen storage in nanostructured carbon materials; Appl. Phys. A 78; S 981–987; 2004; DOI: 10.1007/s00339-003-2418-8

Qu, Deyang: Mechanism for electrochemical hydrogen insertion in carbonaceous materials; Journal of Power Sources, Volume 179, Issue 1; 15 April 2008, S 310–316

Beschreibung

Physisorption und Chemisorption

[0001] Wasserstoff ist der ideale Energieträger und Rohstoff der Zukunft.

(Wasser ist die Kohle der Zukunft!! – Jules Verne)

[0002] Wasserstoff ist nicht nur Ersatz für flüssige, gasförmige und feste Brenn- und Treibstoffe, sondern vermag abgesehen von Kleinstakkus zusammen mit der Brennstoffzelle auch alle gängigen Batterietechnologien zu ersetzen.

[0003] Zusammen mit anderen auf ihm beruhenden gegenwärtigen (Hydrierung) und zukünftigen Technologien ist er als Rohstoff Schlüsselement eines neuen Zeitalters (Wassermannzeitalter).

[0004] Die Möglichkeit der Verwendung Kohlenstoff-basierter Materialien zur H₂-Speicherung ist aus verschiedenen Gründen von großem Interesse.

[0005] Kohlenstoff als ein billiges und leichtes Speichermedium bietet die Möglichkeit Wasserstoff in Flugzeugen, Schiffen, Zweirädern und Automobilen mit und ohne Brennstoffzellen einzusetzen.

[0006] Die industrielle Entwicklung von Kohlenstoffmaterialien mit gezielter Kontrolle ihrer mikro-, meso- und Nanostrukturen ist weit fortgeschritten.

[0007] Trotz intensiver Studien an allen Kohlenstoff-basierten Speichermaterialien in Theorie und Praxis genügen selbst die besten Systeme mit großem Abstand nicht den Erfordernissen (≥ 8 Gewichtsprozent)

[0008] Das essentielle Problem das bewältigt werden muss ist bekannterweise fundamentaler Natur. Die vorherrschenden Kohlenstoff-Wasserstoffwechselwirkungen sind zur Speicherung und Freisetzung von Wasserstoff unter Standardbedingungen unzureichend.

[0009] Die Kohlenstoffmaterialien interagieren mit den Wasserstoffmolekülen durch schwache Van der Waals Kräfte mit Bindungsenergien von weniger als 0.1 eV.

[0010] Diese Kräfte sind zu schwach um die Wasserstoffmoleküle unter Standardbedingungen ausreichend zu physisorbieren.

[0011] Andererseits bildet atomarer Wasserstoff mit den Kohlenstoffatomen starke chemische Bindungen mit Bindungsenergien von mehreren Elektronenvolt, weshalb so gebundener Wasserstoff nur bei sehr hohen Temperaturen (700°C) freigesetzt werden kann.

[0012] Ein Wasserstoffmolekül wechselwirkt mit Kohlenstoffstrukturen mit schwachen Van der Waals Kräften mit einer Physisorptionsenergie zwischen 0.04 und 0.12 eV.

[0013] Reagiert ein Wasserstoffatom chemisch mit einem Kohlenstoffatom so erfolgt eine Änderung der Orbitalhybridisierung von sp² nach sp³.

[0014] Die resultierende Bindungsenergie (Chemisorptionsenergie) liegt zwischen 2 und 3 eV. Der Bruch einer solchen Bindung erfordert starkes Erhitzen bis zu 700°C was die Chemisorption zur Wasserstoffspeicherung ungeeignet macht.

[0015] Bis heute beschreiben die meisten Arbeiten die relevanten interatomaren und intermolekularen Kräfte, im besonderen die Van d. W. Wechselwirkungen zwischen Wasserstoffmolekülen und verschiedenen in Betracht gezogenen Kohlenstoffmaterialien, hauptsächlich Graphit und Kohlenstoffnanoröhren.

[0016] Zusammenfassend lässt sich sagen, dass alle Kohlenstoffstrukturen, die untersucht wurden nur sehr kleine Wasserstoffmengen speichern (maximal 1,5 Gewichtsprozent), die mit zunehmender Temperatur deutlich abfallen.

[0017] Die Möglichkeit zur Verwendung Kohlenstoff-basierter Materialien zur Wasserstoffspeicherung beruht deshalb auf der Fähigkeit die physisorptiven Bindungskräfte so zu tunen, dass sie größenordnungsmäßig etwa in der Mitte zwischen Physisorption und Chemisorption zu liegen kommen.

[0018] Idealerweise liegen die Bindungskäfte zwischen 0.2 und 0.8 eV um Wasserstoff unter Standardbedingungen zu speichern und ihn wenn zusätzlich notwendig durch leichtes Erwärmen (Abwärme der Brennstoffzelle) wieder freizusetzen.

Beeinflussung der Bindungskräfte

[0019] Einer der möglichen Wege die notwendigen Bindungskräfte aufzubauen besteht in der signifikanten Beeinflussung der Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen.

[0020] In stark gekrümmten Graphenschichten ist der Kohlenstoff weniger sp²-hybridisiert als in planaren.

[0021] Je größer der sp³-Hybridanteil am Kohlenstoffatom (je stärker die Krümmung), desto stärker bindet der Wasserstoff.

[0022] Auch Strukturdefekte wirken wie Fallen und vermögen Wasserstoff zu binden.

[0023] Eine andere Möglichkeit ist der Ersatz von Kohlenstoffatomen durch Heteroatome an denen der Wasserstoff bevorzugt bindet.

[0024] Die Wasserstoffbindungsenergien liegen im Bereich von 0.2–0.8 eV.

[0025] Weiterhin besteht die Möglichkeit die Kohlenstoffmaterialien mit Elektronendonoren oder Akzeptoren durch Ladungstransfer zu dopen.

[0026] Die elektrisch geladenen Materialien speichern verstärkt Wasserstoff.

[0027] Ferner konnte gezeigt werden, dass auf stabilen $\text{Li}_{12}\text{C}_{60}$ Molekülen die Lithiumatome selbst als Bindungsplätze mit durchschnittlichen Bindungsenergien von ungefähr 0.08 eV pro H_2 -Molekül in Frage kommen.

[0028] Leichte, auf einer Kohlenstoffnanoröhre oder einem Fulleren chemisorbierte Übergangsmetallatome können bis zu 4 oder 5 Wasserstoffmoleküle binden.

[0029] Die Wasserstoffmoleküle sind dabei leicht gestreckt, nicht dissoziiert.

[0030] Die Kohlenstoffnanostrukturen sind bei hoher Übergangsmetallbedeckung stabil.

[0031] Im Fall von Ti-H_2 beträgt die Bindungsenergie 0.5 eV für ein isoliertes Metallatom auf einer Nanoröhre. Bei dichter Metallbelegung sinkt die Ti-H_2 Bindungsenergie auf 0.2 eV, wobei die Bindungsenergie der Ti Atome auf den Nanoröhren unabhängig von der Belegungsdichte ungefähr 2 eV beträgt.

[0032] Auf mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren dispergierte Ni Nanopartikel binden Wasserstoffmoleküle stärker (2,8 wt), als einzelne Ni Atome.

[0033] Die Freisetzung des Wasserstoffs erfolgt aber erst bei 340–520 K.

[0034] Ferner wurden Übergangsmetall-Ethylenkomplexe vorgeschlagen

[0035] Zusammenfassend wurde gefunden, dass Sc, Ti, V und Cr bezüglich der Metall-Wasserstoff Bindungsenergie sehr ähnlich sind.

[0036] Schwere Übergangsmetalle sind wegen zu hoher Metall- H_2 Bindungsenergien nicht favorabel.

[0037] In Speichersystemen, die aus Metallkomplexen aufgebaut sind wie (MOFs (Metal Organic Frameworks)), sind die stark polarisierenden Metallzentren zusätzlich bevorzugte Adsorptionsplätze.

[0038] Werden in den MOFs die Metallzentren unvollständig mit Liganden koordiniert, so bevorzugen die Wasserstoffmoleküle die freien geladenen Koordinationsplätze.

[0039] B und Be in Fullerenen sind geeignete Bindungsplätze für Wasserstoff, die Speichermenge aber nicht bemerkenswert.

[0040] Ein B oder Be Atom bindet ein einziges Wasserstoffmolekül. Die Bindungsenergie bewegt sich in der richtigen Größenordnung von 0.2–0.6 eV.

[0041] Wie zahlreiche Arbeiten belegen, sind nicht nur Ladung und Hybridisierung der Kohlenstoffmaterialien, sondern deren kontrollierte Porengröße entscheidende Voraussetzung einer verbesserten Wasserstoffspeicherung.

[0042] Viele weitere untersuchte Speichersysteme zeigen bei zu geringer Speicherkapazität (meist \ll 1 Gewichtsprozent) ähnliche Vor- und Nachteile wie die oben genannten Beispiele.

[0043] Laut einer Mitteilung im Internet hat Javad Rafiee 2009 ein Graphenmaterial entwickelt, dass bei Raumtemperatur (wohl durch beidseitige Positionierung von H_2 -Molekülen an den Graphenblättern) 14 Gewichtsprozent Wasserstoff speichern soll.

[0044] Ein Aufsatz in der Fachpresse war zu seiner Innovation nicht zu finden.

[0045] Bei Rückfrage in einem namhaften Fachinstitut waren der Name Rafiee sowie seine Speicherethode unbekannt.

[0046] Warum hat die Automobilindustrie diesen angeblichen Quantensprung in der Speicherentwicklung nicht aufgenommen???

[0047] Diese setzt zur Zeit mit großem Aufwand auf Batteriesysteme und in Ausnahmefällen auf Wasserstoffdrucktanks.

Bereits bekannte elektrochemische Verfahren zur Wasserstoffspeicherung

[0048] Elektrochemische Wasserstoffspeicherung in nanostrukturierten Kohlenstoffmaterialien wird seit Jahren untersucht und ist durch mehrere Publikationen der Fachwelt bekannt.

z. B. Jurewicz. K., Frackowiak. E., (2004) Appl. Phys. A 78. 981.

Qu. D., (2008) J. Power Sources 179. 310.

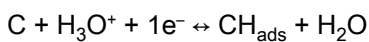
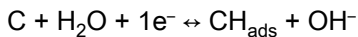
Beguín. F., Friebe. M., (2006) Carbon 44. 2392.

Fang. B., Zhou. H., (2006) J. Phys. Chem. B. 110. 4875.

[0049] Diese Speichermethode (pseudocapacitanze) ist als intrinsischer Prozess den vorgelegten neuen Speicherverfahren weder ähnlich noch analog.

[0050] Entstehung, Speicherung und Verbrauch des Wasserstoffs erfolgen systemimmanent am und im Elektrodenmaterial durch Zuführung und Abgabe von elektrischer Energie.

[0051] An der Elektrode entsteht durch kathodische Zersetzung der atomare (naszierende) Wasserstoff durch Reduktion von Wasser in alkalischem oder von Hydroniumionen (H_3O^+) in saurem Medium.



[0052] Im nächsten Schritt physisorbiert der atomare Wasserstoff auf der Elektrodenoberfläche und interkaliert in die Zwischenräume der defekten Graphenblätter (Strukturdefekte).

[0053] Die Gesamtkapazität ((Physisorption (sehr wenig), Interkalation (sehr viel)) ist proportional zum Abstand der Graphenschichten und nicht zur Kohlenstoff-spezifischen Oberfläche.

[0054] Bei der elektrochemischen Oxidation diffundiert der Wasserstoff aus den Graphen – zwischenschichten zur Oberfläche der Kohlenstoffelektrode und kombiniert mit OH Ionen oder H_2O zu H_2O und H_3O^+

Schlussfolgerung

[0055] Die Grenzen schwacher Van der Waals Wechselwirkungen erweisen sich als die stärksten Herausforderungen.

[0056] Das Schlüsselproblem ist ein Weg zu finden Wasserstoffmoleküle mit ausreichender Stärke ohne zu dissoziieren (unerwünschte Dissoziation oder Bindungsstreckung bei paralleler Lage zur Oberfläche) an eine Kohlenstoff-basierte Struktur zu binden.

[0057] Partielle Änderung der Orbital-Hybridisierung (sp^2 - sp^3) durch mehr oder weniger starke Krümmung bzw. Torsion der Kohlenstoffmaterialien, Insertion von Heteroatomen als Bindungsplätze, Größe von Oberfläche und Poren, Oberflächen-deponierte Metalle zur Ladungsübertragung oder als Bindungsplätze und viele weitere Strategien erweisen sich bisher zur Wasserstoffspeicherung und anderer Gase unter Standardbedingungen als ungenügend.

[0058] Um die Bindungskräfte zwischen Kohlenstoffmaterialien und Wasserstoff ohne Dissoziation (Chemisorption) um den Faktor 4 und mehr zu steigern

zeigen sich Wege zu Verbesserungen an bisher entwickelten Speichersystemen als nicht gangbar.

[0059] Die alternative Zielsetzung des neuen Verfahrens besteht darin die Motilität des Wasserstoffs ohne signifikante Verlängerung der H-H Bindungen gezielt „einzufrieren“, wobei die H_2 -Moleküle und andere Gasmoleküle innerhalb der Poren geordnete Domänen bilden.

[0060] Auch im neuen Verfahren sind oberflächengekrümmte Kohlenstoffmaterialien und kontrollierte Porengröße Voraussetzung.

[0061] Um die notwendige, spontan reversible Bindungsstärke aufzubauen bedient sich das neue Verfahren des elektrischen Feldes im Kondensator.

[0062] Der Wasserstoff wird in den Poren durch ein elektrisches Feld polarisiert und das Molekül in senkrechter Position zur Oberfläche, in Molekülketten entlang der elektrischen Feldlinien ausgerichtet, orientiert.

[0063] Wasserstoffmoleküle weisen kein permanentes Dipolmoment auf.

[0064] In Ihnen wird durch das elektrische Feld des Kondensators ein Dipolmoment induziert. Dabei werden die elektrischen Teilchen aus denen die Moleküle bestehen (Elektronen und Atomkerne) gegeneinander verschoben.

[0065] Die Schwerpunkte der positiven und negativen Ladungen fallen dann nicht mehr zusammen.

[0066] Aus jedem ursprünglich unpolaren Molekül des Dielektrikums ist ein Dipol geworden. Diese Art der Polarisierung von Molekülen heißt Verschiebungspolarisation.

[0067] Das dabei erzeugte Dipolmoment ist proportional zur Stärke des angreifenden äußeren Feldes, wobei die induzierten Dipole sich je nach Feldstärke mehr oder weniger stark entlang der Feldlinien orientieren.

[0068] Während sich im Innern des Dielektrikums die entgegengesetzten Ladungen untereinander aufheben, bilden sich gebundene Oberflächenladungen, die ein Feld erzeugen, das dem äußeren Feld entgegengerichtet ist.

[0069] Die aufgezeigten physikalischen Prinzipien sind auch zur reversiblen Speicherung anderer Gase in Heteroatom- und Metall-basierten Kondensatormaterialien Voraussetzung.

[0070] Neben O_2 , N_2 , CO_2 und weiteren Gasen lassen sich nach diesem physikalischen Verfahren al-

le auch in MOFs speicherbare Gase und organische Dämpfe physisorbieren.

Gefahrenpotenzial

[0071] In Konzentrationen von 4 bis 76 (Vol.-%) Wasserstoff mit Luft entsteht Knallgas, das bereits durch einen wenig energiereichen Funken zur Explosion gebracht werden kann.

[0072] Bei eventuell geringer Zumischung von Luft beim Befüllen der Speichersysteme werden die kritischen Konzentrationen nicht erreicht.

Aufgabenstellung

[0073] Es ist bisher kein Verfahren bekannt, in denen die Speichersysteme sich zur Speicherung verschiedener Gase elektrischer Felder in Kohlenstoffbasierten Kondensatoren und Doppelschichtkondensatoren bedienen, wobei die Gasmoleküle polarisiert werden und sich senkrecht zur Oberfläche der Speichermaterialien entlang der elektrischen Feldlinien in geordneten Domänen wie Elementarmagnete entlang magnetischer Feldlinien ausrichten.

[0074] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist deshalb ein Speichersystem verfügbar zu machen, das bei entsprechender Porengröße elektrische Felder bereitstellt, entlang deren Feldlinien sich die polarisierten Gasmoleküle bei optimaler Feldstärke in geordneten Strukturen unter starker Erhöhung ihrer Viskosität verdichten.

[0075] Die Aufgabe wird gelöst mit den Merkmalen der Patentansprüche 1 oder 2.

[0076] Vorteilhafte Ausgestaltungen dazu sind in den weiteren Patentansprüchen angegeben.

[0077] Das Verfahren gemäß der Erfindung umfasst folgende Aufbauschritte und Materialien:

Speichersysteme

Aufbau, Ladung, Umpolung,
Befüllung und Entleerung

Aufbau

[0078] Der Aufbau von Kondensator und Doppelschichtkondensator erfolgt in allen Systemvarianten zunächst in Analogie zum Elektrochemischen Doppelschicht-Kondensator (ECDLK).

Elektroden

[0079] Die Elektroden bestehen aus nanoporösen, elektrisch leitfähigen, konnektiven Kohlenstoffmate-

rialien, nanoporösen Heteroatom oder Metallstrukturen.

[0080] Eingesetzt werden: gebogene, gewellte oder verdrillte polydisperse Graphenblätter und Nanobänder, röhrenförmige oder fischgrätartige graphitische Nanofasern, ausgewählte leitfähige Polymere, Kohlenstoffaerogele, (Hybrid) Kohlenstoffnanofasern, helikale, bambusförmige, cup-stacked, gebogene ein oder mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren (CNTs), deren Enden offen oder geschlossen sein können, molekulare Drähte, Kohlenstoffnanohörner, nadelartige Strukturen wie Graphitwhiskers und cones (Bärte und Zapfen), graphitische Fäserchen mit helikalen Zapfenstrukturen, bleistiftartige Kohlenstoffsäulen, kolumnare Kohlenstoffspezies mit schraubenartigen Markierungen und andere zur Feinstrukturierung eines leitfähigen, porösen Kohlenstoff-basierten Netzwerks geeignete Kohlenstoffmaterialien.

[0081] Ein Separator verhindert, dass sich die Elektroden berühren.

[0082] Als Trenner werden Kunststoffe, etwa (Polypropylen), Glasfasern, Keramik und andere geeignete Materialien eingesetzt.

[0083] Die Poren im nanoporösen Netzwerk der Elektroden aller Speichervarianten werden im Gegensatz zum ECDLK nicht mit Elektrolytlösung verfüllt.

[0084] Mit Elektrolytlösung verfüllte Poren verhindern in der elektrochemischen Doppelschicht, wie in der Elektrolytlösung die Aufnahme und Speicherung eines Gases.

[0085] Der weitere Aufbau von Kondensator und Doppelschichtkondensator erfolgt nach Unterschied.

Kondensator

[0086] Im Kondensator werden beim Aufbau der Elektroden die Kohlenstoffmaterialien des Netzwerks so strukturiert, dass die optimale Porengröße zur Speicherung des Wasserstoffs und anderer Gasmoleküle bereitgestellt werden kann.

Doppelschichtkondensator

[0087] Um im Doppelschichtkondensator das notwendige Speichervolumen bei entsprechend kleiner Porengröße und den erforderlichen räumlichen Dimensionen der elektrischen Felder durch Vorgabe der Abstände zwischen den komplementären Ladungsträgern bereitzustellen, dürfen in den Halbzellen weder Lösungsmittelmoleküle, noch Ionen, die direkt an der Oberfläche des Elektrodennetzwerks eine Doppelschicht ausbilden, vorhanden sein.

[0088] Die Doppelschicht muss deshalb „auseinandergerückt“ und auf vorgegebenen Abstand getrennt, die Lösungsmittelmoleküle entfernt werden.

[0089] Auf direktem Wege sind Trennung der Doppelschicht und Justierung der Ladungsabstände nicht möglich.

[0090] Zum Aufbau alternativer Halbzellen, die die Kriterien geeigneter Porengröße und vorgegebener Ladungsabstände erfüllen, werden die Poren mit Lösungen von im Kondensator ionisierbarer, leitfähiger oder halbleitfähiger organischer Moleküle wie sternförmigen Fullerenderivaten, Cyclophanen (Ansaeverbindungen) oder anderen Molekülen geeigneter Struktur, die mit nichtleitenden, in ihrer Länge steuerbaren Abstandshaltern funktionalisiert sind, verfüllt.

Materialien zur Verfüllung der Poren

Fullerenderivate

[0091] Die sternförmigen Fullerenderivate sollten mindestens über sechs Abstandshalter verfügen, die entlang der Koordinatenachsen ausgerichtet sind.

[0092] Die Abstandshalter verhindern nicht nur den direkten Kontakt der zu ionisierenden oder zu influenzierenden Molekülkerne mit den Porenoberflächen und mit sich selbst, sondern ermöglichen innerhalb der Poren den Aufbau exakt dimensionierter Substrukturen (in Abständen und Winkeln ähnlich den MOFs), die ihrerseits ein Netzwerk mit genau einstellbar äquidistanten Fullerenknoten bzw. Molekülkernen ausbilden.

[0093] Sternförmige Makromoleküle mit einem Fullerenkern vereinigen die Eigenschaften der Fullerene mit denen der Arme (Abstandshalter).

[0094] Die Arme können durch eine Vielzahl chemischer Reaktionen radikalisch, nucleophil additiv oder durch Insertion verlinkt werden.

[0095] Allerdings eignen sich davon nur wenige zur Herstellung reiner Addukte mit einer genauen Anzahl von Armen vorherbestimmter Länge zur Übertragung auf die Fullerenkerne.

[0096] Solch eine Steuerung ist notwendig um wohldefinierte Materialien, in denen alle Fullerenkerne sich im selben elektronischen Zustand befinden (gleiche Anzahl geöffneter Doppelbindungen) und die Abstände zwischen den Fullerenen gleich und regulierbar sind.

[0097] Als Arme können Polymere, 1,3-Dicarbonsäurederivate, Alkane und andere in Synthese und Anwendung Literaturbekannte Verbindungen eingesetzt werden.

Cyclophane

[0098] Cyclophane sind aromatische Verbindungen, die durch Alkylketten überbrückt sind.

[0099] Eingesetzt werden hochkondensierte Aromate, Graphen Flakes und andere in Dimension und Funktionalisierbarkeit geeignete Moleküle.

[0100] Zur Abstandshaltung werden die aromatischen Verbindungen in ihrer Molekülebene mit nichtleitenden Bürsten (brushes) erweitert.

[0101] Unterhalb und oberhalb der Molekülebene werden die Aromate durch nichtleitende, henkelförmige Alkylketten, die zusätzlich verzweigt sein können (Alkyl., tert.-Butyl. und andere) überbrückt.

[0102] Die Abstandshalter dienen nicht nur der räumlichen Distanz der planaren Molekülkerne zur Porenoberfläche und zu sich selbst, sondern sind Voraussetzung zur Solubilisierung der (nahezu) unlöslichen Aromate.

[0103] Die Synthese der Abstandshalter, der aromatischen Molekülkerne sowie der Gesamtmoleküle erfolgen nach Literaturbekannten Verfahren.

Geöffnete, mit funktionalisierten Fullerenen und Cyclophanen innenstrukturierte CNTs als zusätzliche H₂-Speicher

[0104] Werden geöffnete, einwandige Kohlenstoffnanoröhren eingesetzt, so gelingt neben der Verfüllung der Poren prinzipiell zusätzlich die Einlagerung jeglicher Moleküle, deren Durchmesser kompatibel (geeignetes Größenverhältnis) mit dem Querschnitt der betrachteten Nanoröhre ist, in die inneren Hohlräume der Röhren.

[0105] Die Einlagerung erfolgt durch Diffusion aus flüssiger Phase mit Hilfe des Kapillareffekts.

[0106] Funktionalisierte Fullerene, hochkondensierte Aromate und andere passend strukturierte Moleküle bilden beim Befüllen der Röhren Anordnungen wie Erbsen in einer Schote (peapods).

[0107] Bei größeren Röhrendurchmessern können mehrere Moleküle im Bereich des Röhrenquerschnitts zu liegen kommen.

[0108] Somit besteht die Möglichkeit mittels in die offenen Röhren eingelagerter Moleküle durch Feinstrukturierung auch deren Innenräume zur Speicherung von Wasserstoff und anderen Gasen zu nutzen.

Entfernung der Lösungsmittel

[0109] Nach Entfernung der Lösungsmittel (Erwärmen, Vakuum) verbleiben die gelösten Moleküle mit den Enden ihrer Arme (Abstandshalter) auf der Porenoberfläche des Netzwerks.

Laden der Speichersysteme

Laden des Kondensators

[0110] Beim Laden des Kondensators werden Spannung und maximal mögliche Feldstärke so eingestellt, dass im Grenzflächenbereich zwischen Netzwerk und Trenner wo sich Ladungen verstärkt anhäufen (der nichtleitende Trenner erfährt dabei an seinen seitlichen Begrenzungsflächen eine dielektrische Polarisierung) in der negativen Halbzelle aus dem Elektrodenmaterial keine Elektronen abfließen.

Laden des Doppelschichtkondensators

[0111] Beim Laden der Halbzellen des Doppelschichtkondensators zu Beginn des Ladevorgangs, wenn die Netzwerke noch ungeladen sind, ist die Potentialdifferenz zwischen ihnen Null.

[0112] Während dann Ladung auf das Netzwerk der Halbzellen fließt, erhöht sich die Potentialdifferenz zwischen ihnen, um schließlich gleich der Potentialdifferenz zwischen den Polen der Stromquelle zu werden.

[0113] Beim Ladevorgang verlassen einige Feldlinien die geladenen elektrischen Leiter (Netzwerk) und enden auf der durch Influenz (durch Ladungsverchiebung – nicht durch Ionisierung) hervorgerufenen komplementären Ladung der in die Poren und Cavitäten verbrachten leitfähigen oder halbleitfähigen Kohlenstoffmaterialien.

[0114] Bei weiterer Erhöhung der Spannung erfolgt ein dielektrischer Durchschlag (Ionisierung) abhängig von der dielektrischen Stärke der in die Poren und Cavitäten verbrachten ionisierbaren Materialien.

[0115] Die Spannung ist dabei so zu wählen, dass entsprechend den elektronischen Eigenschaften der eingesetzten Materialien diese ihre maximal mögliche Ladungszahl erreichen.

[0116] Die Netzwerke beider Halbzellen und die in diese verbrachten leitfähigen und halbleitfähigen Kohlenstoffmaterialien sind nun gleichnamig geladen.

[0117] Bei unterschiedlicher Größe von Poren und Cavitäten bilden die in sie verbrachten Kohlenstoffmaterialien Einfachschichten, Doppelschichten oder Mehrschichtsysteme. In Mehrschichtsystemen diffe-

rieren die Abstände der Molekülkerne zur Porenoberfläche des Elektrodennetzwerks.

[0118] Die äußeren Schichten der Mehrschichtsysteme sind leichter zu influenzieren oder zu ionisieren als die Inneren.

[0119] Daraus resultieren beim Beladen je nach angelegter Spannung im geladenen Doppelschichtkondensator verschiedene elektrostatische Zustände in den jeweiligen Molekülschichten, wobei drei verschiedene Varianten von Doppelschichtkondensatoren mit:

- 1) Influenzladung
- 2) Ionenladung in der(den) äußeren Molekülschicht(en) zusammen mit Influenzladung in der (den) inneren Molekülschicht(en)
- 3) Ionenladung in allen Molekülschichten

aufgebaut werden können.

Umpolung der Elektroden des Doppelschichtkondensators

[0120] Vorsichtiges Umpolen des Netzwerks bis zu einer Grenzspannung, die einen Rückfluss positiver oder negativer Ladung vom Netzwerk zu den ungleichnamig ionisierten Kohlenstoffmaterialien noch nicht ermöglicht, erzeugt eine permanent ladungsgetrennte Doppelschicht, deren Ladungsabstände ein elektrisches Feld zusammen mit zur Gasspeicherung (H_2 und andere Gase) passender Porengröße bereitstellen.

[0121] Nach komplementärer Polung von Netzwerk und der auf diesem in diskretem Abstand positionierten leitfähigen oder halbleitfähigen Molekülkerne sind die zusätzlich innerhalb der Poren gebildeten Substrukturen von elektrischen Feldern durchdrungen.

[0122] Das ladungsgetrennte elektrische Feld besitzt größere Stärke als das durch Influenz erzeugte.

Befüllung des Kondensators und Doppelschichtkondensators

Befüllung des Kondensators

[0123] Werden in die geladenen Halbzellen des Kondensators Wasserstoffmoleküle im Bereich hoher Ladungsdichte (Grenzflächenbereich) eingefüllt, werden sie sofort stark polarisiert und entlang der Feldlinien im elektrischen Feld ausgerichtet.

[0124] Die polarisierten Wasserstoffmoleküle induzieren bei weiterer Befüllung nach Diffusion und Verdrängung hin zu den Netzwerkbereichen mit geringer Oberflächenladung gleichzeitig eine homogene Verteilung der Ladungen an der Oberfläche des

gesamten Elektrodenetzwerks („Verschiebungseffekt“).

Befüllung des Doppelschichtkondensators

[0125] Die im Doppelschichtkondensator bei homogener Ladungsdichteverteilung im Elektrodenetzwerk durch Influenz wie durch Ladungstrennung erzeugten elektrischen Felder wechselwirken beim Befüllen mit Wasserstoffmolekülen und anderen Gasen. Beide Felder polarisieren und orientieren Wasserstoffmoleküle wie Elementarmagnete entlang magnetischer Feldlinien, je nach Feldstärke mit unterschiedlicher Kraft.

Entleerung des Kondensators und Doppelschichtkondensators

[0126] Zur Freisetzung des Wasserstoffgases und anderer Gase aus dem Speicher werden Kondensator und Doppelschichtkondensator entsprechend dem H₂-Bedarf entladen. Polarisierung und Ausrichtung der Wasserstoffmoleküle entlang der Feldlinien werden dabei zunehmend geschwächt.

[0127] Die physisorptiven Wechselwirkungen mit den Kohlenstoffmaterialien oder anderen Materialien im Speichersystem gehen kontinuierlich verloren.

[0128] Erwärmung kann den Prozess der Freisetzung unterstützen.

[0129] Eine kleine Restwasserstoffmenge verbleibt im Speichersystem.

[0130] Dieser Verlust betrifft nur den ersten Ladezyclus.

[0131] Beim Entsorgen und Recyclen des Kondensators lassen sich diese Restmengen nahezu vollständig zurückgewinnen.

Ladung und Befüllungszustand des Kondensators und Doppelschichtkondensators nach Entleerung

Kondensator

[0132] In den Halbzellen des Kondensators wird das Gesamtsystem nach Entladung neutral. Die verbleibende Restwasserstoffmenge ist sehr klein.

Doppelschichtkondensator

[0133] In den Halbzellen des Doppelschichtkondensators ohne Ladungstrennung (Influenz) wird das Gesamtsystem nach Entladung neutral.

[0134] Die verbleibende Restwasserstoffmenge ist sehr klein.

[0135] In den Halbzellen mit Ladungstrennung verliert das Netzwerk seine Ladung.

[0136] Die in die Poren verfüllten ionisierten Kohlenstoffmaterialien behalten ihre Ladung bei.

[0137] Eine kleine Restwasserstoffmenge verbleibt im Speichersystem.

[0138] In den Halbzellen des Doppelschichtkondensators mit Ladungstrennung und Influenz verliert das Netzwerk seine Ladung.

[0139] Die in die Poren verfüllten ionisierten Kohlenstoffmaterialien behalten ihre Ladung bei.

[0140] Eine kleine Restwasserstoffmenge verbleibt im Speichersystem.

Patentansprüche

1. Verfahren zur reversiblen Speicherung von Wasserstoff oder anderer Gase sowie elektrischer Energie in Kohlenstoff-, Hetero- oder Metallatom-basierten Doppelschichtkondensatoren, wobei im Doppelschichtkondensator die durch einen Trenner separierten Elektroden aus nanoporösen, elektrisch leitfähigen, konnektiven Kohlenstoffmaterialien, Hetero- oder Metallstrukturen bestehen, umfassend folgende Schritte:
 Verfüllen der Poren der Elektroden mit Lösungen von im Doppelschichtkondensator ionisierbarer, leitfähiger oder halbleitfähiger organischer Moleküle wie sternförmiger Fullerenderivate, Cyclophane oder anderer Moleküle geeigneter Struktur, die mit nichtleitenden, in ihrer Länge steuerbaren Abstandshaltern funktionalisiert sind;
 Entfernen der Lösungsmittelmoleküle, so dass die ionisierbaren organischen Moleküle auf der Porenoberfläche verbleiben;
 Influenzieren der in die Poren verbrachten ionisierbaren organischen Moleküle durch Laden des Doppelschichtkondensators und dielektrische Ionisierung der ionisierbaren organischen Moleküle durch weiteres Erhöhen der Spannung;
 Umpolen der Elektroden des Doppelschichtkondensators, damit die in die Poren verfüllten ionisierten organischen Moleküle und das Elektrodenmaterial ungleichnamig geladen sind;
 Befüllen des Doppelschichtkondensators mit dem Wasserstoff oder der anderen Gase, wobei die Gas-moleküle durch die elektrischen Felder zwischen den ungleichnamigen Ladungen polarisiert, durch Diffusion entlang der elektrischen Feldlinien ausgerichtet, in geordneten Domänen aggregieren;
 Entladen und Entleeren des Doppelschichtkondensators unter Schwächung der Feldlinien, wobei der Doppelschichtkondensator zur Freisetzung des Wasserstoffgases oder anderer Gase entladen wird, dabei nach vollständiger Entladung des Doppelschichtkon-

densators die in die Poren verbrachten ionisierten organischen Moleküle ihre Ladung beibehalten.

2. Verfahren zur reversiblen Speicherung von Wasserstoff oder anderer Gase sowie elektrischer Energie in Kohlenstoff-, Hetero- oder Metallatom-basierten Kondensatoren, wobei im Kondensator die durch einen Trenner separierten Elektroden als Netzwerk aus nanoporösen, elektrisch leitfähigen, konnektiven Kohlenstoffmaterialien, Hetero- oder Metallstrukturen bestehen,

dabei die Poren im nanoporösen Netzwerk der Elektroden nicht mit Elektrolytlösung verfüllt sind, umfassend folgende Schritte:

Laden des Kondensators, wobei die maximal mögliche Spannung so eingestellt wird, dass aus dem Elektrodenmaterial an der Grenzfläche zwischen Netzwerk und Trenner keine Elektronen abfließen;

Befüllen mit Wasserstoff oder anderer Gase im Grenzflächenbereich zwischen Trenner und dem Netzwerk der Elektroden;

Polarisieren der Gasmoleküle durch die elektrischen Felder zwischen den ungleichnamigen Ladungen;

Aggregieren und Ausrichten der Gasmoleküle durch Diffusion entlang der elektrischen Feldlinien in geordneten Domänen,

Entladen und Entleeren des Kondensators, wobei sich die Aggregate durch Schwächung der Feldlinien neutralisieren.

3. Verfahren nach Anspruch 1, oder 2, wobei als Kohlenstoffmaterialien der Elektroden gebogene, gewellte oder verdrehte polydisperse Graphenblätter und Nanobänder, röhrenförmige oder fischgrätartige graphitische Nanofasern, ausgewählte leitfähige Polymere, Kohlenstoffaerogele, Kohlenstoffnanofasern, helikale, bambusförmige, cup-stacked, gebogene ein oder mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren, deren Enden offen oder geschlossen sein können, molekulare Drähte, Kohlenstoffnanohörner, nadelartige Strukturen wie Graphitwhiskers und cones, graphitische Fäserchen mit helikalen Zapfenstrukturen, bleistiftartige Kohlenstoffsäulen, kolumnare Kohlenstoffspezies mit schraubenartigen Markierungen oder andere, geeignete Materialien eingesetzt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1, oder 2, wobei als Trenner Kunststoffe, wie Polypropylen, Glasfasern, Keramik oder andere, geeignete Materialien eingesetzt werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei sowohl sternförmige Fullerenderivate eingesetzt werden, die mindestens über sechs Abstandhalter verfügen sollen, die entlang der Koordinatenachsen ausgerichtet sind und innerhalb der Poren den Aufbau exakt dimensionierter Substrukturen, die analog von MOFs ein Netzwerk mit genau einstellbar äquidistanten Fullerenknoten bzw. Molekülkernen ausbilden in denen die sternförmigen Makromoleküle mit einem Fulleren-

kern die Eigenschaften der Fullerene mit denen der Arme als Abstandhalter vereinigen und dabei die Arme durch eine Vielzahl chemischer Reaktionen radikalisch, nucleophil additiv oder durch Insertion verlinkt werden und als Arme Polymere, 1,3-Dicarbonsäurederivate, Alkane und andere in Synthese und Anwendung Literaturbekannte Verbindungen eingesetzt werden, als auch hochkondensierte Aromate, Graphen Flakes und andere in Dimension und Funktionalisierbarkeit geeignete Moleküle als Kerne in Cyclophanstrukturen, in denen als auch hochkondensierte Aromate, Graphen Flakes und andere in Dimension und Funktionalisierbarkeit geeignete Moleküle als Kerne in Cyclophanstrukturen, in denen zur Abstandhaltung die aromatischen Verbindungen in ihrer Molekülebene mit nichtleitenden Bürsten erweitert und die unterhalb und oberhalb der Molekülebene durch nichtleitende, henkelförmige Alkylketten, die zusätzlich verzweigt sein können überbrückt werden.

6. Verfahren nach Anspruch 1, 2, oder 3, wobei geöffnete, einwandige Kohlenstoffnanoröhren eingesetzt werden, in deren innere Hohlräume im Doppelschichtkondensator bei geeigneten Größenverhältnissen insbesondere kompatible Durchmesser, funktionalisierte Fullerene und Cyclophane eingelagert werden, die durch Feinstrukturierung der CNT-Innenräume zusätzlich Speicherkapazität bereitstellen.

7. Verfahren nach Anspruch 1, wobei im Doppelschichtkondensator die Spannung so gewählt werden muss, dass entsprechend den elektronischen Eigenschaften der in die Poren verbrachten Materialien, diese beim dielektrischen Durchschlag ihre maximal mögliche Ladungszahl erreichen und wie die Kohlenstoffmaterialien der Elektrodennetzwerke beider Halbzellen gleichnamig geladen sind, jedoch bei unterschiedlicher Größe von Poren und Cavitäten in den Elektrodennetzwerken, die in die Poren verbrachten Kohlenstoffmaterialien Einfachschichten, Doppelschichten oder Mehrschichtsysteme bilden, die in den Abständen ihrer Molekülkerne zur Porenoberfläche differieren, weshalb die äußeren Schichten der Mehrschichtsysteme leichter influenzieren oder ionisieren, als die Inneren, woraus beim Beladen je nach angelegter Spannung im geladenen Doppelschichtkondensator verschiedene elektrostatische Zustände in den jeweiligen Molekülschichten resultieren, die den Aufbau dreier verschiedener Varianten von Doppelschichtkondensatoren mit:

1) Influenzladung

2) Ionenladung in der(den) äußeren Molekülschicht(en) zusammen mit Influenzladung in der(den) inneren Molekülschicht(en)

3) Ionenladung in allen Molekülschichten ermöglichen.

8. Verfahren nach Anspruch 1, wobei im Doppelschichtkondensator durch Umpolen des Netzwerks bis zu einer Grenzspannung, die einen Rückfluss

positiver oder negativer Ladung vom Netzwerk zu den ungleichnamig ionisierten Kohlenstoffmaterialien noch nicht ermöglicht, nach komplementärer Polung eine permanent ladungstrennte Doppelschicht erzeugt werden muss, deren Ladungsabstände in den innerhalb der Poren gebildeten Substrukturen zusätzlich elektrische Felder zusammen mit zur Speicherung von Wasserstoff oder anderer Gase passender Porengröße bereitstellen.

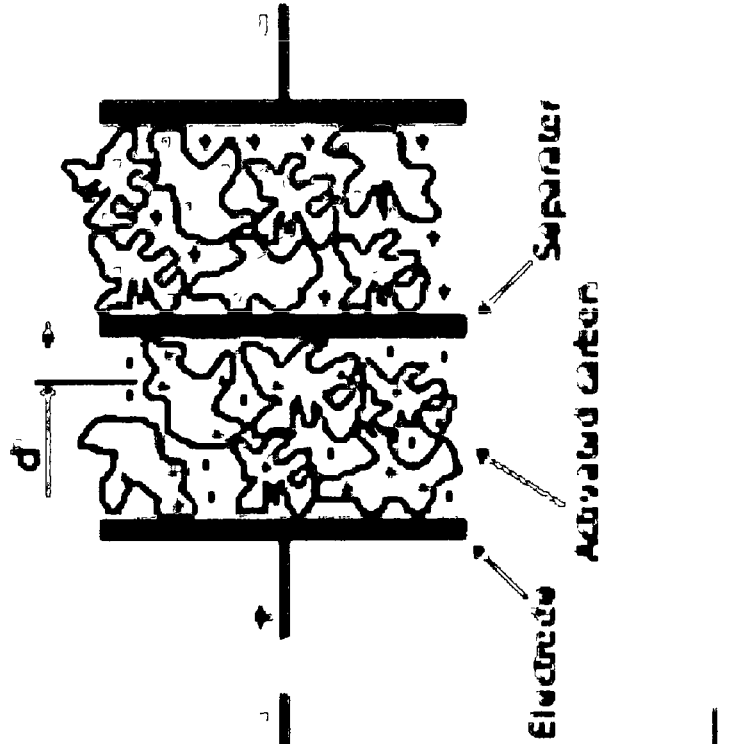
9. Verfahren nach Anspruch 2, wobei im Gegensatz zum Doppelschichtkondensator, dessen durch Influenz und Ladungstrennung erzeugte elektrische Felder bei homogener Ladungsdichteverteilung im Elektrodennetzwerk beim Befüllen mit Wasserstoff oder anderer Gase gleichmäßig wechselwirken, im Kondensator die H_2 -Moleküle oder andere Gase beim Befüllen in die geladenen Elektroden-Halbzellen im Bereich hoher Ladungsdichte (Grenzflächenbereich zwischen Trenner und Elektrodennetzwerk) sofort stark polarisieren, sich dabei im elektrischen Feld entlang der Feldlinien ausrichten und bei weiterer Befüllung nach Diffusion und Verdrängung hin zu den Netzwerkbereichen mit geringer Oberflächenladung gleichzeitig eine homogenere Verteilung der Ladungen an der Oberfläche des gesamten Elektrodennetzwerks induzieren.

10. Verfahren nach Anspruch 1, oder 2, wobei zur Freisetzung von Wasserstoff oder anderer Gase aus den Speicherporen, Kondensator und Doppelschichtkondensator entsprechend dem H_2 -Bedarf entladen und dabei Polarisierung und Ausrichtung der Wasserstoffmoleküle oder anderer Gase entlang der Feldlinien bei zunehmender Schwächung der physisorptiven Wechselwirkungen mit den Kohlenstoffmaterialien oder anderer Speichermaterialien der Speichersysteme, kontinuierlich verloren gehen.

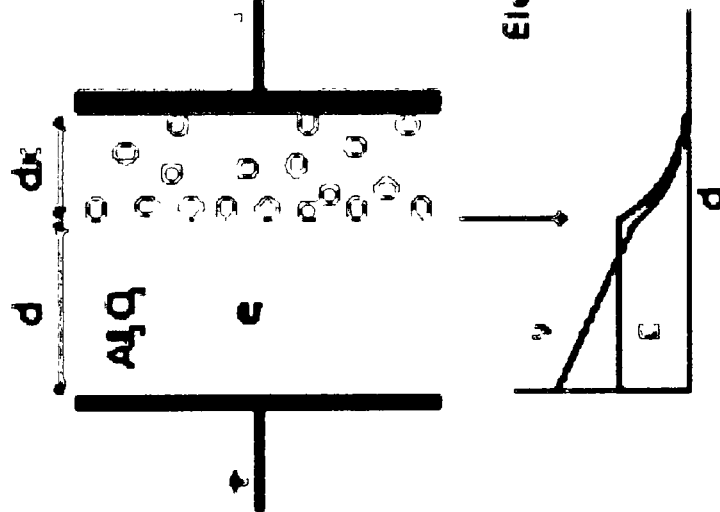
Es folgen 4 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

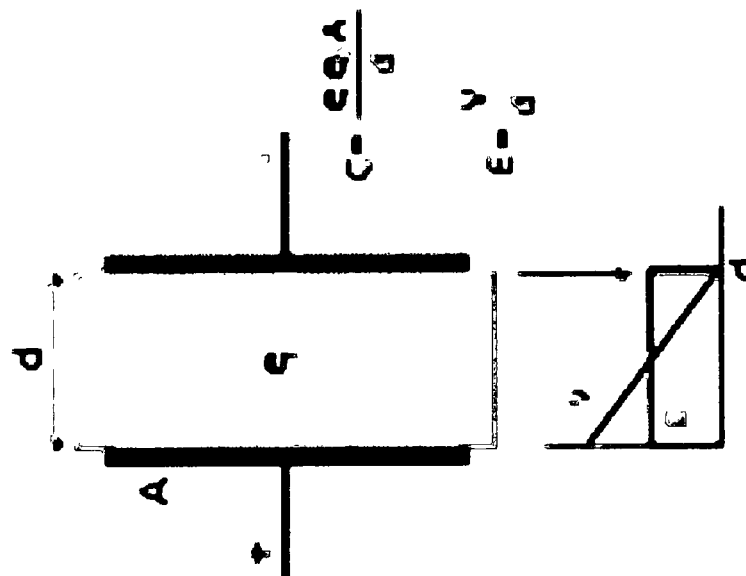
Electrochemical double-layer



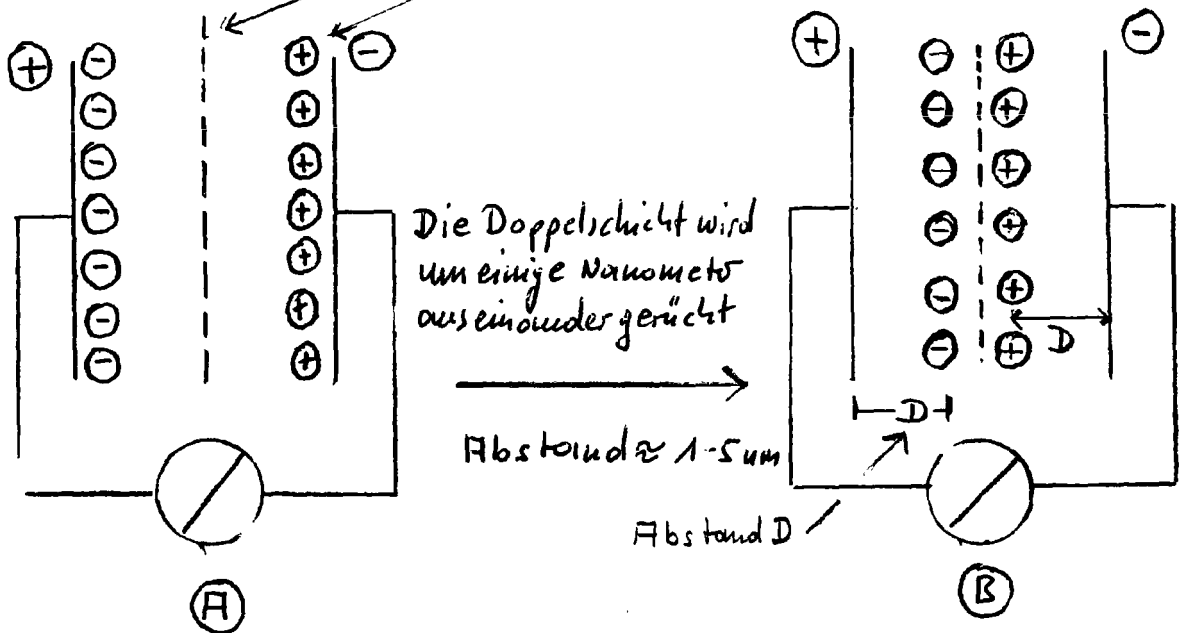
Electrolytic



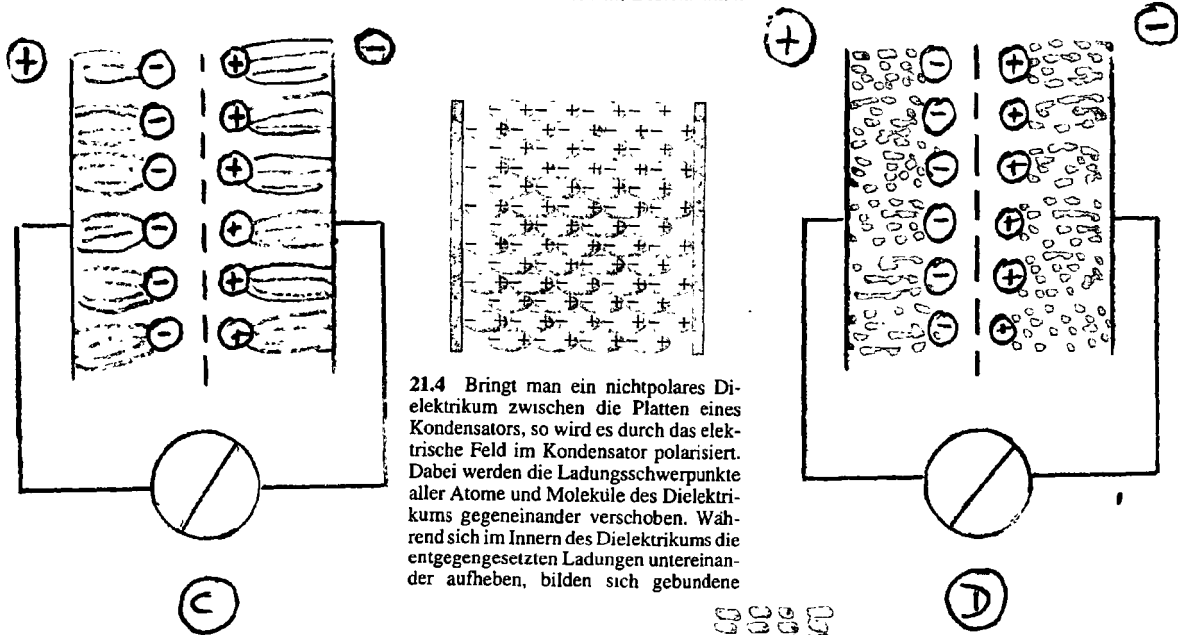
Electrostatic



Aufbauprinzip der elektrochemischen Doppelschicht
 Separator Ionen



Elektrisches Feld im Dielektrikum



21.4 Bringt man ein nichtpolares Dielektrikum zwischen die Platten eines Kondensators, so wird es durch das elektrische Feld im Kondensator polarisiert. Dabei werden die Ladungsschwerpunkte aller Atome und Moleküle des Dielektrikums gegeneinander verschoben. Während sich im Innern des Dielektrikums die entgegengesetzten Ladungen untereinander aufheben, bilden sich gebundene

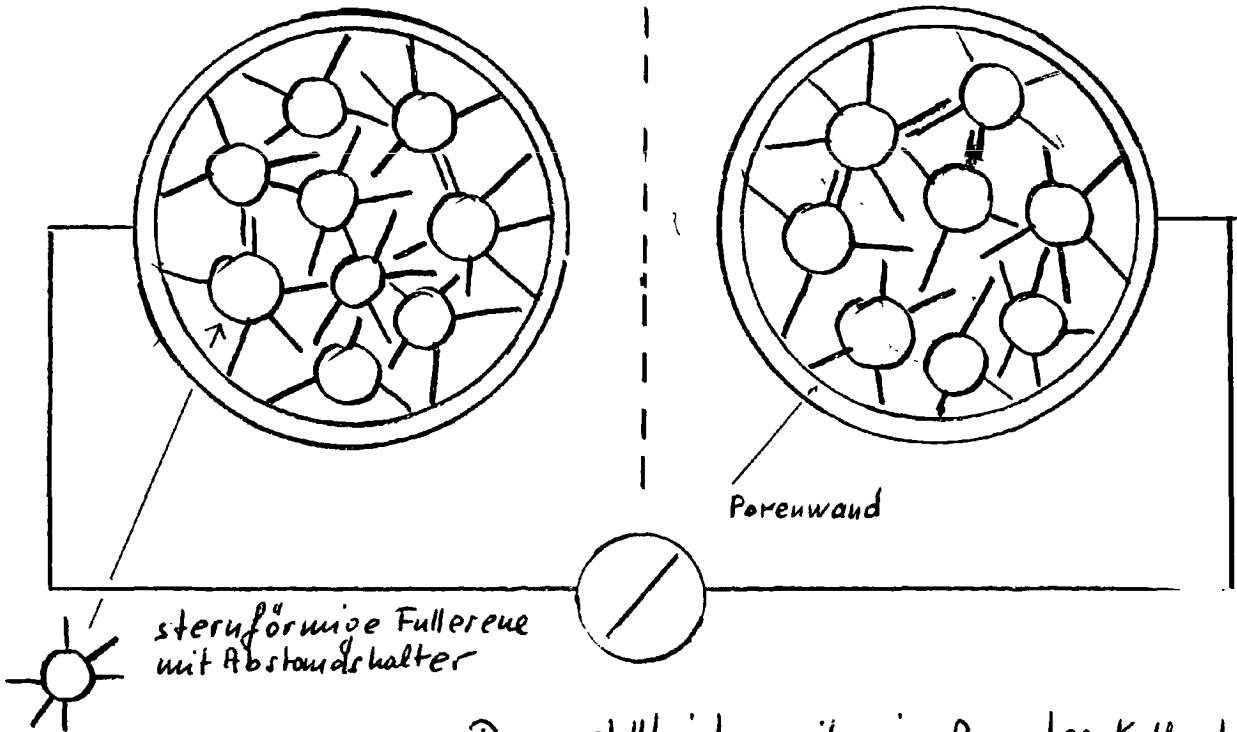
elektrische Feldlinien zwischen den komplementären Ladungen

$\ominus \oplus$
 $\ominus \oplus$
 $\ominus \oplus$
 $\ominus \oplus$

polarisierte H_2 -Moleküle, die entlang der elektrischen Feldlinien ausgerichtet sind.

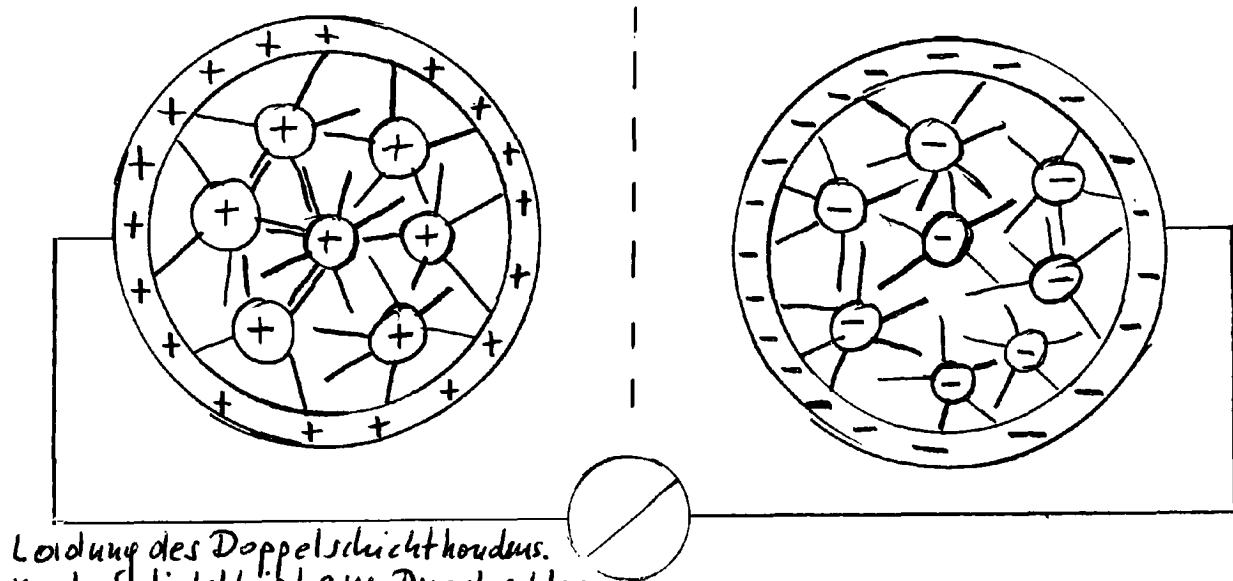
Aufbau, Ladung und Umpolung des Kondensators

Aufbau



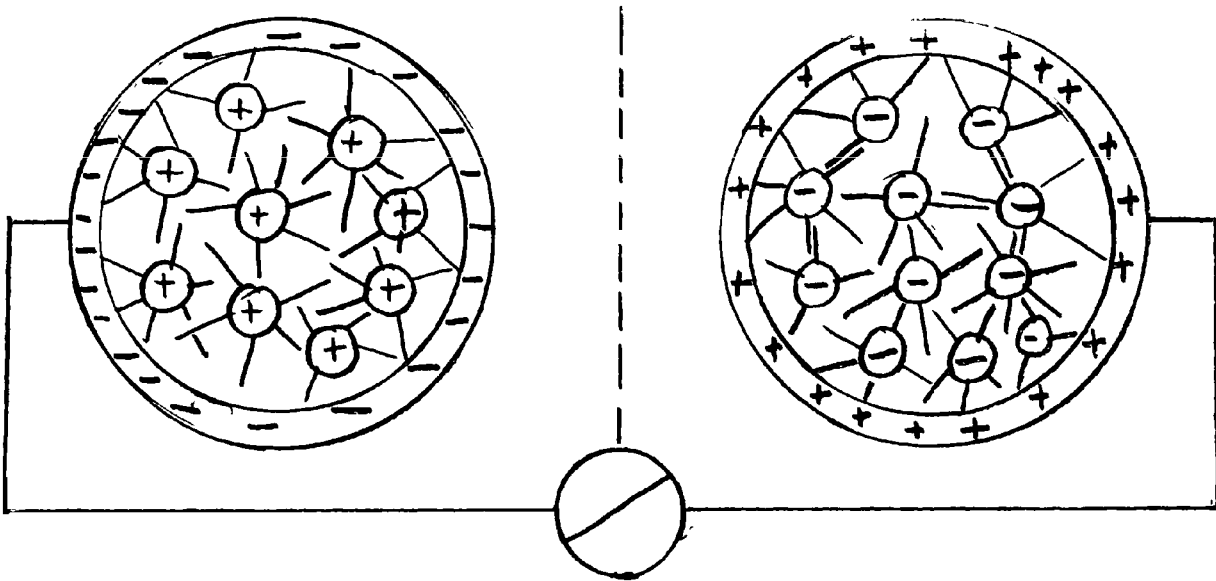
Dargestellt ist jeweils eine Pore des Kathoden und Anodenmaterials befüllt mit Fullerenestern, die über nichtleitende Abstandshalter verfügen

Ladung



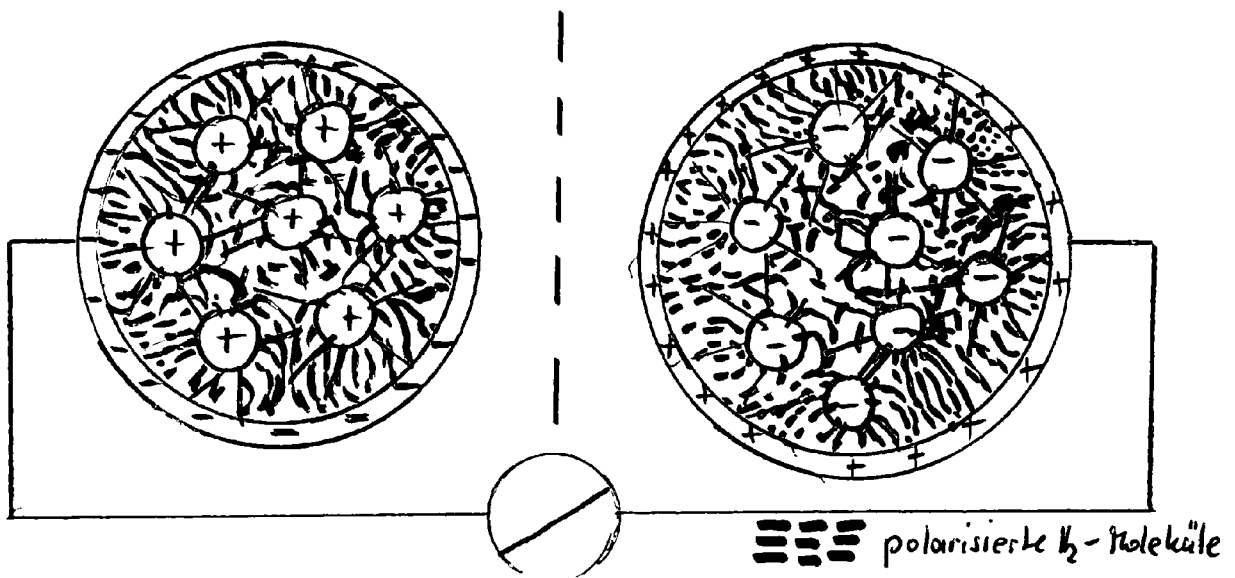
Ladung des Doppelschichtkondens. nach Dielektrischem Durchschlag der Fullerenesterne; Poren und Fullerenesterne sind mit gleichnamig geladen

Umpolung



Umpolung bis zu einer Grenzspannung bei der noch keine Ladung zu den Fulleren zurückfließt. Porenwand und Fullerene sind jetzt ungleichmäßig geladen und bilden zwischen den Ladungen elektrische Felder.

Befüllung des Doppelschichtkondensators



Beim Befüllen der Poren werden die H_2 -Moleküle entlang der Feldlinien wie Elementarmagnete im magnetischen Feld geordnet ausgerichtet.