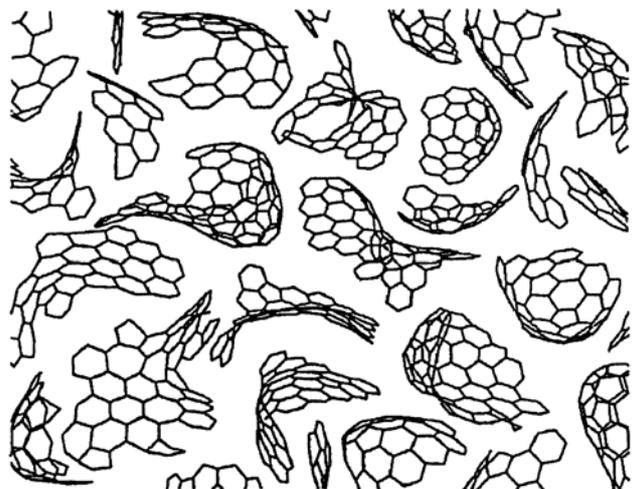


# **Poröse Kohlenstoffmaterialien auf der Basis spezieller Holzwerkstoffe**

Dissertation von  
Olaf Georg Treusch





Technische Universität München  
Fakultät für Ernährung, Landnutzung und Umwelt  
Department für Biogene Rohstoffe und Technologie der Landnutzung  
Lehrstuhl für Holzkunde und Holztechnik

## Poröse Kohlenstoffmaterialien auf der Basis spezieller Holzwerkstoffe

Olaf Georg Treusch

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt der technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Peter Glos  
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. Dr. habil. Dr. h.c. Gerd Wegener  
2. Univ.-Prof. Dr. Jörg Fromm

Die Dissertation wurde am 24.6.2004 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt am 23.9.2004 angenommen.



## **Vorwort**

Die vorliegende Arbeit entstand am Lehrstuhl für Holzkunde und Holztechnik des Departments für Biogene Rohstoffe und Technologie der Landnutzung in der Zeit von August 2001 bis Juni 2004.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Dr. habil. Dr. h.c. Gerd Wegener für die Themenstellung sowie für die großzügige Unterstützung und die gewährten Freiheiten bei der Durchführung der Arbeit. Weiterhin danke ich Herrn Prof. Dr. Jörg Fromm für die Begleitung der Projekts und für die Übernahme des Zweitkorrektors. Herrn Prof. Dr. Peter Glos danke ich für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission.

Bei Herrn Dipl. Holzwirt Fritz Tröger möchte ich mich für die zahlreichen Anregungen und Vorschläge sowie für sein persönliches Engagement im Verlauf dieser Arbeit bedanken.

Weiter möchte ich mich ganz besonders bei meinem Mitdoktoranden Herrn Dipl. Forstwirt Andreas Hofenauer für die freundschaftliche Zusammenarbeit und seine ständige Diskussionsbereitschaft bedanken, was sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Für die Anfertigung der zahlreichen Mikrotomschnitte sowie die Erstellung der lichtmikroskopischen Bilder bedanke ich mich herzlich bei Frau Monika Rinas. Herrn Dr. Matthias Arendt möchte ich für seine Unterstützung bei der Elektronenmikroskopie danken. Für die wertvolle Unterstützung bei den chemischen Untersuchungen gilt mein Dank Frau Dr. Elisabeth Windeisen und Frau Claudia Strobel. Herrn Dipl. Ing. Georg Gaede sei herzlich für seine Hilfe bei den Festigkeitsuntersuchungen gedankt und Herrn Peter Hainzinger für die Unterstützung im Plattenlabor.

Ein großer Dank geht auch an die Werkstätten der Holzforschung München mit Herrn Wolfgang Weber und Herrn Bruno Fischer.

Bei allem Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Holzforschung München bedanke ich mich für die freundliche Aufnahme, die gute Zusammenarbeit und die wertvolle Unterstützung.

Die Arbeit entstand im Rahmen eines Forschungsprojekts der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG).

München, im Juni 2004

Olaf Treusch

## INHALTSVERZEICHNIS

Vorwort .....	I
Inhaltsverzeichnis .....	II
<b>1 EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>2 ALLGEMEINER TEIL.....</b>	<b>4</b>
2.1 Holzwerkstoffe .....	4
2.1.1 Holz .....	6
2.1.2 Bindemittel und Additive .....	13
2.1.3 Beeinflussung der Holzwerkstoffeigenschaften .....	15
2.2 Kohlenstoff.....	19
2.3 Pyrolyse und Karbonisierung .....	23
2.3.1 Thermische Zersetzung von Holz und dessen Komponenten .....	24
2.3.2 Thermische Zersetzung von Phenolharz .....	28
2.3.3 Wirkungsweise von Flammenschutzmitteln .....	29
2.4 Materialien aus biogenem Kohlenstoff .....	30
<b>3 MATERIAL UND METHODEN .....</b>	<b>34</b>
3.1 Material .....	34
3.1.1 Herkömmliche Holzwerkstoffe .....	34
3.1.2 Holzpartikel .....	34
3.1.3 Bindemittel .....	35
3.1.4 Verkohlungsfördernde Mittel .....	35
3.2 Methoden.....	36
3.2.1 Herstellung der Laborplatten.....	36
3.2.2 Pyrolyse.....	37
3.2.3 Mikroskopische Untersuchungen .....	39
3.2.3.1 Durchlichtmikroskopie .....	39
3.2.3.2 Auflichtmikroskopie.....	39
3.2.3.3 Rasterelektronenmikroskopie .....	39
3.2.4 Festigkeitsuntersuchungen .....	40
3.2.5 Physikalische Untersuchungen.....	40
3.2.5.1 Bestimmung des Rohdichteprofiles .....	40
3.2.5.2 Bestimmung der He-Dichte.....	41
3.2.5.3 Bestimmung des Quellverhaltens.....	41
3.2.5.4 Bestimmung der Stofffeuchte und des Sorptionsverhaltens .....	41
3.2.5.5 BET-Oberfläche .....	42
3.2.5.6 Elektrische Leitfähigkeit .....	42
3.2.6 Chemische Analysen .....	43
3.2.6.1 Thermogravimetrie .....	43
3.2.6.2 Differenz-Kalorimetrie .....	43
3.2.6.3 FTIR-Spektroskopie .....	44
3.2.6.4 Raman-Spektroskopie .....	44
3.2.6.5 Elementanalyse.....	44
<b>4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION .....</b>	<b>46</b>
4.1 Kohlenstoffmaterialien aus konventionellen Holzwerkstoffen.....	46
4.1.1 Charakterisierung der Holzwerkstoffstruktur.....	46

4.1.2	Physikalische Charakterisierung der Holzwerkstoffe .....	50
4.1.3	Karbonisierung .....	52
4.1.4	Kohlenstoffe konventioneller Holzwerkstoffe .....	56
4.2	Auswahl eines geeigneten Bindemittels .....	57
4.2.1	Karbonisierung von Spanplatten mit unterschiedlichen Bindemitteln .....	58
4.2.2	Thermoanalytische Untersuchungen .....	60
4.3	Variation von Holzwerkstoffparametern .....	63
4.3.1	Einfluss auf die Struktur .....	64
4.3.1.1	Partikelform und -größe .....	64
4.3.1.2	Rohdichte .....	69
4.3.1.3	Bindemittelanteil .....	72
4.3.2	Einfluss auf Masseverlust und Dimensionsänderung .....	74
4.3.2.1	Partikelform und -größe .....	75
4.3.2.2	Rohdichte .....	76
4.3.2.3	Bindemittelanteil .....	79
4.3.3	Einfluss auf die Festigkeitseigenschaften .....	81
4.3.3.1	Partikelform und -größe .....	81
4.3.3.2	Rohdichte .....	85
4.3.3.3	Bindemittelanteil .....	87
4.3.4	Einfluss auf das Dichteprofil .....	90
4.3.4.1	Partikelform und -größe .....	90
4.3.4.2	Rohdichte .....	92
4.3.4.3	Bindemittelanteil .....	93
4.4	Weitere physikalische Eigenschaften .....	94
4.4.1	Feuchte und Sorption .....	95
4.4.2	Elektrische Leitfähigkeit .....	97
4.5	Einfluss der Pyrolysetemperatur .....	98
4.5.1	Masseverlust und Dimensionsänderung .....	98
4.5.2	Festigkeitseigenschaften .....	101
4.5.3	Mikrostruktur .....	103
4.5.4	Feuchte .....	105
4.5.5	Elektrische Leitfähigkeit .....	106
4.5.6	Veränderung der chemische Zusammensetzung .....	107
4.6	Ausbeutesteigerung durch Chemikalienbehandlung .....	112
4.6.1	Thermoanalyse .....	113
4.6.2	Elementanalyse .....	114
4.6.3	Masseverlust und Dimensionsänderung .....	116
4.6.4	Festigkeitseigenschaften .....	118
4.6.5	Innere Oberfläche .....	119
<b>5</b>	<b>SCHLUSSFOLGERUNGEN .....</b>	<b>121</b>
5.1	Konventionelle Holzwerkstoffe als Basis für poröse Kohlenstoffmaterialien .....	121
5.2	Bedeutung des Bindemitteltyps .....	122
5.3	Bedeutung der Holzwerkstoffparameter .....	123
5.3.1	Einfluss auf die Struktur .....	123
5.3.2	Einfluss auf Masseverlust und Dimensionsänderungen .....	124
5.3.3	Einfluss auf die Festigkeitseigenschaften .....	124
5.3.4	Einfluss auf das Rohdichteprofil und weitere physikalische Eigenschaften .....	125

---

5.4	Einfluss der Pyrolysetemperatur .....	126
5.5	Ausbeutesteigerung durch Chemikalienbehandlung .....	127
5.6	Industrielle Relevanz der Ergebnisse und weiterer Forschungsbedarf .....	128
<b>6</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>130</b>
<b>7</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>133</b>
<b>8</b>	<b>ANHANG .....</b>	<b>146</b>
8.1	Abbildungsverzeichnis .....	146
8.2	Tabellenverzeichnis .....	149
8.3	Datentabellen .....	150
8.3.1	Pyrolysedaten .....	150
8.3.2	Biegefestigkeit und Biege-E-Modul .....	151
8.3.3	Druckfestigkeit .....	159
8.4	Veröffentlichungen und Vorträge .....	163
8.4.1	Vorträge .....	163
8.4.2	Veröffentlichungen .....	163

## 1 EINLEITUNG

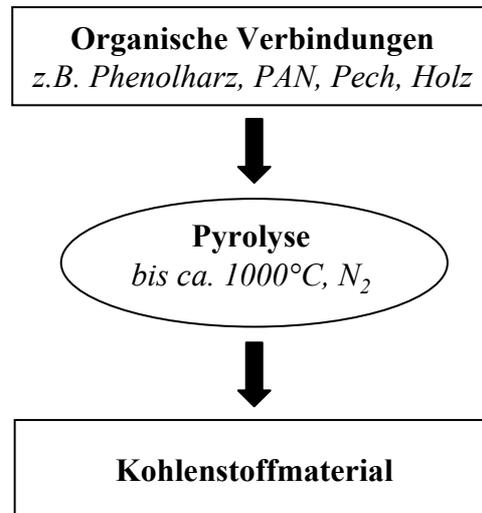
Kohlenstoff zeichnet sich im Vergleich mit anderen chemischen Elementen dadurch aus, dass er in einer Vielzahl von Modifikationen und Mikrostrukturen vorkommt. Da die verschiedenen Erscheinungsformen mit teilweise sehr ungewöhnlichen Eigenschaften verknüpft sind, bildet Kohlenstoff die Basis für eine Gruppe von sehr interessanten Werkstoffen. Neben den beiden kristallinen Modifikationen Diamant und Graphit haben auch Kohlenstoffe mit weniger geordneten Strukturen große Bedeutung für technische Anwendungen. Diese zumeist porösen C-Materialien sind leicht, elektrisch leitend, mechanisch belastbar, hochwarmfest und korrosionsbeständig. Wegen der großen Bandbreite der erzielbaren Eigenschaften ergeben sich zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten für diese Materialien. Beispiele sind temperaturbeständige Isoliermaterialien, hochporöse Elektroden in Batterien oder Brennstoffzellen, Katalysatorträger und Aktivkohle. Darüber hinaus wird Kohlenstoff in poröser Form als Vorkörper für karbidische Keramiken und in Form von Fasern als Verstärkungskomponente für hochwertige Faserverbundwerkstoffe eingesetzt (Barton et al. 1999; Burchell 1999).

Die Herstellung von porösen Kohlenstoffmaterialien erfolgt im wesentlichen durch die Karbonisierung organischer Verbindungen. Als Ausgangsmaterialien dienen neben Kunstharzen wie Furanharz, Phenolharz und Polyacrylnitril (PAN), teerartige Rückstände der Erdölraffination. Der Vorteil dieser Materialien liegt in ihrer hohen Kohlenstoffausbeute und in einem relativ günstigen Preis. Die Probleme bei der Erzeugung einer inneren Struktur sowie die fehlende Erneuerbarkeit stellen jedoch einen erheblichen Nachteil dieser Rohstoffe dar. Ausgangsmaterialien pflanzlichen Ursprungs, insbesondere Holz, kommen daher als Alternative für die Erzeugung von Materialien aus Kohlenstoff in Betracht.

Die Karbonisierung von Holz zur Herstellung von Holzkohle ist zwar schon seit vorchristlicher Zeit bekannt. Bis heute wird diese aber fast ausschließlich für die Energiegewinnung und für die Reduzierung von Erzen bei der Metallherstellung verwendet. Die FAO schätzt die weltweite Holzkohleproduktion des Jahres 2002 auf etwa 42 Mio. Tonnen (FAO 2004). Aktivkohle bildet einen weiteren Kohlenstofftyp von großer industrieller Bedeutung, der aus Rohmaterialien biologischen Ursprungs hergestellt wird. Neben Holz werden hierfür vor allem Kokosnußschalen und Torf verwendet. Die auf diese Weise hergestellten Kohlenstoffe liegen i.d.R. als Granulate oder als Pulver vor.

Die Erzeugung von monolithischen Kohlenstoffen aus Holz für Werkstoffanwendungen findet sich dagegen erst in jüngerer Zeit (Byrne 1996, Okabe et al. 1996a). Die Herstellung von porösen Kohlenstoffmaterialien durch die Pyrolyse von Holz erfolgt dabei in Anlehnung an

die Verfahren mit herkömmlichen Rohstoffen nach dem in Abbildung 1 dargestellten Grundschema.



**Abbildung 1:** Herstellungsschema für Materialien aus Kohlenstoff

Aufgrund seines morphologischen Aufbaus ist Holz besonders gut geeignet, Werkstoffen aus Kohlenstoff eine innere Struktur zu geben. Auf diese Weise werden die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Kohlenstoffs mit der Struktur des Holzes kombiniert. Außerdem bietet Holz die Möglichkeit, Kohlenstoffwerkstoffe auf der Basis nachwachsender bzw. natürlicher Rohstoffe herzustellen. Nachteile, die sich aus der Verwendung von Massivholz ergeben, sind zum einen die ausgeprägte Anisotropie und die Inhomogenität des Ausgangsmaterials sowie die mangelnde Reproduzierbarkeit identischer Strukturen.

Die hohen Anforderungen an Kohlenstoffmaterialien für technische Anwendungen haben daher das Interesse an Holzwerkstoffen als Ausgangsmaterial geweckt. Der Einsatz von Holzwerkstoffen bietet aufgrund ihrer größeren Homogenität, Isotropie und Reproduzierbarkeit der Eigenschaften einen entscheidenden Vorteil gegenüber Massivholz. Zusätzlich bieten Holzwerkstoffe den Vorteil, dass über die Form und Größe der verwendeten Partikel sowie über die gewählte Dichte gezielt Einfluss auf eine gewünschte Struktur im Kohlenstoffwerkstoff genommen werden kann.

### *Problemstellung*

Für die Möbelherstellung und das Bauwesen werden eine große Vielfalt an Holzwerkstofftypen hergestellt. Insbesondere für MDF-Platten (Medium Density Fibreboard) konnte gezeigt werden, dass sie sich als Ausgangsmaterial für poröse Kohlenstoffmaterialien eignen (Kercher und Nagle 2002). Bisher existieren aber noch keine Holzwerkstoffe, die speziell für die Verwendung als Vorform für poröse Kohlenstoffmaterialien zum Einsatz kommen. Gerade Holzwerkstoffe bieten jedoch die Möglichkeit, ihre Eigenschaften und ihren Charakter über

verschiedene Parameter an die gewünschten Anforderungen dieser speziellen Anwendung anzupassen. Zudem ist bisher nicht bekannt, wie sich die Holzwerkstoffparameter auf die Eigenschaften der resultierenden Kohlenstoffmaterialien auswirken und welchen Einfluss sie auf die Veränderungen bei der Pyrolyse der Holzwerkstoffe haben.

### *Zielsetzung*

Ziel dieser Arbeit ist es daher, spezielle Holzwerkstoffe als Vorform für die Herstellung poröser Kohlenstoffmaterialien zu entwickeln und die Bandbreite der Möglichkeiten dieser Vorformen aufzuzeigen. Zentraler Ansatzpunkt war die gezielte Variation der Holzwerkstoffparameter Bindemittel, Rohdichte und Partikelgröße, um daraus Aussagen über die Bedeutung dieser Parameter für die Eigenschaften der resultierenden Kohlenstoffmaterialien und für die Veränderungen während der Pyrolyse abzuleiten.

Ausgangspunkt der Betrachtungen sind dabei handelsübliche Holzwerkstoffe, deren Karbonisierung Anhaltspunkte für die weiteren Versuche geliefert hat. Neben der Bestimmung der Masse- und Dimensionsänderungen während der Pyrolyse bildet die Untersuchung des Einflusses der Holzwerkstoffparameter auf die Struktur und die mechanischen Eigenschaften der porösen C-Materialien einen Schwerpunkt dieser Arbeit. Außerdem wird der Einfluss der Pyrolysetemperatur auf verschiedene physikalische und mechanische Eigenschaften der Kohlenstoffmaterialien sowie auf die Mikrostruktur des resultierenden Kohlenstoffs untersucht. Einen weiteren Schwerpunkt bildet die Steigerung der Kohlenstoffausbeute mittels Chemikalienbehandlung der für die Holzwerkstoffherstellung verwendeten Holzpartikel. Im Vordergrund dieser Untersuchungen stehen die Veränderungen bei der Pyrolyse, wie Zersetzungsverhalten, Masseverlust und Dimensionsänderung sowie mechanische und physikalische Eigenschaften der Kohlenstoffmaterialien.

## 2 ALLGEMEINER TEIL

### 2.1 Holzwerkstoffe

Aus physikalischer Sicht ist Holz ein poröser, inhomogener und anisotroper Stoff. Die Eigenschaften dieses Werkstoffs variieren nicht nur stark zwischen den verschiedenen Gattungen, sondern auch innerhalb der einzelnen Holzarten u.a. aufgrund genetischer und standortbedingter Unterschiede und sogar innerhalb eines Baumes. Hohe Anforderungen verschiedener Anwendungsgebiete an Form- und Dimensionsstabilität sowie an kalkulierbare Festigkeiten führten zur Entwicklung einer breiten Palette spezifischer Holzwerkstoffe. Diese bestehen aus zerlegtem bzw. zerkleinertem Rohholz, das durch Kunstharz oder andere geeignete Bindemittel in verschiedenen Verfahren aneinander gebunden wird.

Für die Herstellung von Holzwerkstoffen werden sowohl Laub- als auch Nadelhölzer in Form von Rundholz und Industrieholz sowie Sägewerks- und sonstige Industrieresthölzer verwendet. In den Europäischen Staaten und in Nordamerika bildet Holz das wichtigste Rohmaterial. Daneben sind Rückstände von Einjahrespflanzen, Stauden und Sträuchern ebenfalls Rohstoffe, die zur Holzwerkstoffherzeugung eingesetzt werden können (Tröger und Pinke 1988; Seemann et al. 1995; Gomez-Bueso et al. 2000). Neben lignocellulosehaltigen Rohstoffen ist zur Herstellung von Holzwerkstoffen der Zusatz von chemischen Produkten erforderlich. Hierzu gehören Klebstoffe, Härter und Hydrophobierungsmittel sowie wahlweise Feuerschutzmittel und Fungizide. Je nach Form und Größe der Holzbestandteile lassen sich konventionelle Holzwerkstoffe in Lagenhölzer, Spanwerkstoffe und Faserplatten einteilen (Kallweit 1990). Tabelle 1 zeigt eine Übersicht über verschiedene Holzwerkstoffe, klassifiziert nach Partikelgröße, Bindemitteltyp und Dichte.

Aus Furnieren hergestellte Lagenhölzer lassen sich nach der Faserrichtung der einzelnen Holzlagen zueinander unterscheiden (Soiné 1995). Sperrhölzer bestehen aus mindestens drei aufeinandergeleimten Schichten mit jeweils um  $90^\circ$  versetztem Faserverlauf. Anwendungsgebiete für Sperrhölzer sind Ausbau, Fahrzeugbau, Gehäuse- und Möbelbau sowie Verpackungen; außerdem werden sie für Schalungszwecke und für Formteile bei der Sitzmöbelherstellung verwendet. Sind die einzelnen Holzschichten faserparallel zueinander angeordnet, so spricht man von Schichtholz. Stab- und Stäbchensperrhölzer sowie Mehrlagen-Massivholz (Tischlerplatten) gehören ebenfalls zu den Lagenhölzern. Anwendung finden diese Werkstoffe hauptsächlich bei der Möbelfertigung.

**Tabelle 1:** *Klassifizierung von Holzwerkstoffplatten nach Partikelgröße, Bindemitteltyp und Dichte*

<b>Produkt</b>	<b>Schichten / Partikel</b>	<b>Bindemittel</b>	<b>Dichte [g/cm<sup>3</sup>]</b>
<b>Lagenhölzer</b>			
Mehrlagen-Massivholz	dünne Bretter	Kunstharz	holzartenabhängig
Stab- und Stäbchensperrholz	Leisten, Schäl furnierstreifen, Furniere, dünne MDF und Spanplatten	Kunstharz	holzartenabhängig
Furniersperrholz	Schäl furniere	Kunstharz	0,50 - 0,80
Furnierschichtholz	Schäl furniere	Kunstharz	0,50 - 0,80
<b>Spanplatten</b>			
OSB-Flachpressplatte	lange, breite Späne (Strands)	Kunstharz	0,60 - 0,70
Span-Flachpressplatte	Späne	Kunstharz	0,50 - 0,75
Span-Flachpressplatte mineralisch gebunden	Späne	Zement oder Gips	1,10 - 1,25
Span-Strangpressplatte	Späne	Kunstharz	0,45 - 0,65
<b>Faserplatten</b>			
Hartfaserplatte	Fasern	ohne BM oder Kunstharz	0,85 - 1,05
MDF	Fasern	Kunstharz	0,65 - 1,00
Weichfaserplatte	Fasern	ohne BM oder Kunstharz	ca. 0,25
Holzfaserdämmplatte	Fasern	ohne BM, Kunstharz oder Bitumen	0,10 - 0,25
Gipsfaserplatte	Papier-Recyclingfasern	Gips	1,10 - 1,45
Holzwohle-Leichtbauplatte	Holzwohle	Zement oder Magnesit	ca. 0,60

Spanplatten werden durch Verpressen von kleinen Holzpartikeln mit unterschiedlichen Kunstharmen hergestellt. Die Größe der in der Regel ungleichmäßig geformten Späne liegt zwischen der von Furnieren und der der Einzelfaser des Holzes. Hinsichtlich der Spangrößenverteilung über den Querschnitt unterscheidet man zwischen ein- und mehrschichtigen Spanplatten. Beim größten Teil aller hergestellten Spanplatten handelt es sich um Flachpressplatten mit Rohdichten zwischen 600 und 750 kg/m<sup>3</sup>. Flachpressplatten sind Holzspanplatten, bei denen die relativ kleinen Späne vorzugsweise parallel zur Plattenebene liegen. Verwendet werden diese Platten vor allem im Möbel- und Innenausbau sowie im Bauwesen für Fußböden und Tafelbau. Waferboard und Strandboards sind Spanplatten, die aus größeren Holzpartikeln hergestellt werden. Waferboards bestehen aus großflächigen, quadratischen Messerspänen (Wafer) und dienen als Substitutionsprodukt für Bausperrholz. Für die Herstellung von OSB-Platten (Oriented Strand Boards) verwendet man längliche Flachspäne (Länge : Breite ca. 10:1), die in den drei Schichten parallelorientiert gestreut werden; die Mittelschicht liegt dabei quer zu den Deckschichten. Auch dieser Plattentyp ist als Substitutionsprodukt für Bau-furnierplatten und gegebenenfalls für Massivholz im Baubereich anzusehen. Neben den Flachpressplatten gibt es noch die Strangpressplatte. Bedingt durch das Herstellverfahren stehen hier die Späne vorzugsweise senkrecht zur Plattenoberfläche. Bedeutung haben derartige

Platten heute nur noch in Form von Röhrenplatten in der Türenindustrie (Deppe und Ernst 1991; Soiné 1995).

Holzfaserverwerkstoffe werden aus Fasern oder Faserbündeln verholzender Pflanzen hergestellt. Hinsichtlich der Verfahrenstechnik der Vliesbildung werden Nass-, Halbtrocken- und Trockenverfahren unterschieden. Ähnlich wie bei der Spanplattenherstellung werden die Fasern unter Druck und Temperatur verpresst, wobei der Faserverbund sowohl durch fasereigene Bindungskräfte (Nassverfahren) oder durch Zugabe von Bindemitteln (Trockenverfahren) erfolgt. Nach der Rohdichte unterscheidet man Holzfaserdämmplatten, mitteldichte Faserplatten (MDF) und Holzfaserhartplatten. Holzfaserdämmplatten werden nach dem Nassverfahren hergestellt, wobei das Faservlies nicht gepresst, sondern nur getrocknet wird. Dabei entstehen hochporöse Platten mit Dichten von maximal  $350 \text{ kg/m}^3$ , die für Wärme-/Kälte- oder Schalldämmung eingesetzt werden. Faserplatten mittlerer Dichte ( $650\text{-}850 \text{ kg/m}^3$ ) werden im Trockenverfahren produziert. Der wesentliche Unterschied zum Nassverfahren liegt dabei darin, dass der Faserstoff vor der Vliesbildung getrocknet wird und Bindemittel zugesetzt werden müssen. Anwendungsbeispiele für MDF-Platten sind sehr zahlreich und nicht nur im Bereich der Möbelfertigung sondern auch im Baubereich und der Automobilindustrie zu finden (Soiné 1995; Deppe und Ernst 1996).

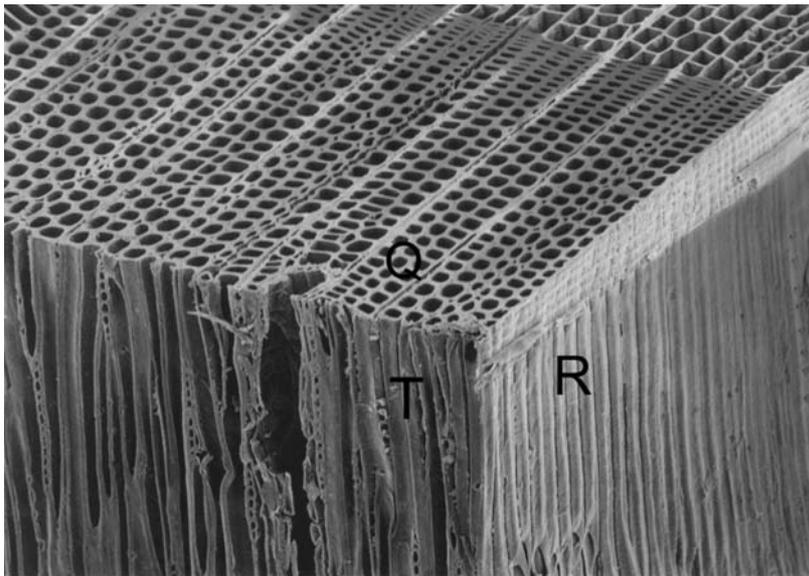
Da für die Herstellung von Kohlenstoffmaterialien auf Holzwerkstoffbasis vor allem die Komponenten Holz und Bindemittel von Bedeutung sind, soll im folgenden genauer auf die Zusammensetzung dieser Bestandteile eingegangen werden.

### **2.1.1 Holz**

#### *Makroskopische und mikroskopische Struktur*

Holz ist ein komplexes biologisches Material, das als sekundäres Dauergewebe in Stämmen, Ästen und Wurzeln der Bäume von einer ringförmigen Bildungsschicht, dem Kambium, erzeugt wird. Es setzt sich aus einer Vielzahl axial und radial ausgerichteter Zellen unterschiedlicher Art, Größe, Form und Verteilung zusammen. Verbände gleichartiger Zellen nennt man Gewebe. Diese lassen sich nach ihrer Funktion in vier Ordnungen einteilen, je nachdem ob sie der Festigung, Wasserleitung, Speichersubstanzspeicherung oder der Exkretion dienen. Aufbau, Anordnung, Größe und Form dieser Gewebe sind in den meisten Fällen in den drei üblichen Schnittrichtungen Querschnitt (Q), Tangentialschnitt (T) und Radialschnitt (R) bereits mit bloßem Auge oder mit Hilfe einer Lupe erkennbar (Abbildung 2). Für das Verständnis des anatomischen Aufbaus des Holzes ist der Querschnitt von besonderer Bedeutung. Je nach Holzart lassen sich hierin makroskopisch die aus Borke und Bast zusammengesetzte Rinde, Kern- und

Splintholz, Jahrringe oder Zuwachszonen einschließlich der Holzstrahlen und anderer Gewebekomplexe (Längsparenchym, Harzkanäle) sowie das größtenteils in der Mitte befindliche Mark unterscheiden. Im Tangentialschnitt erscheinen die Jahrringe oder Zuwachszonen kegelförmig. Außerdem sind angeschnittene Gefäße als feine oder grobe Porenrillen und die angeschnittenen Holzstrahlen als spindelförmige Striche erkennbar. Die angeschnittenen Jahrringe bzw. Zuwachszonen erscheinen im Radialschnitt streifenförmig, die mehr oder weniger der Länge nach aufgeschnittenen Holzstrahlen sind in dieser Schnittrichtung als querverlaufende Bändchen erkennbar (z.T. nur unter Vergrößerung).

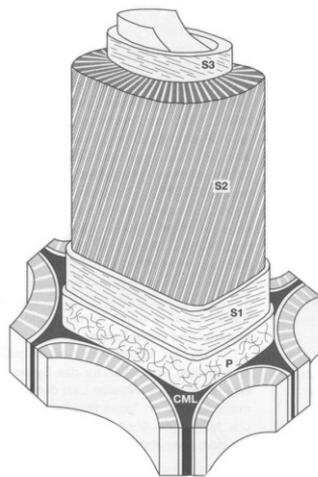


**Abbildung 2:** Hauptschnittrichtungen des Holzes

Das wesentliche Strukturmerkmal für die Untersuchung des mikroskopischen Baus der Hölzer bilden die einzelnen Zellen. Sie sind, wie schon angedeutet, verschieden gebaut und mit unterschiedlichen Funktionen betraut. Die einzelnen Holzarten unterscheiden sich hinsichtlich der relativen Häufigkeit der einzelnen Zellelemente und deren räumlicher Anordnung innerhalb des Gewebeverbandes. Das Holz der *Gymnospermen* (Nadelhölzer) ist im Vergleich zu dem der *Angiospermen* (Laubhölzer) entwicklungsgeschichtlich älter und zeichnet sich daher durch einen relativ einfachen und regelmäßigen Aufbau aus. Nur zwei Zellarten, Tracheiden und Parenchymzellen, bilden letztlich das Gewebe der Nadelhölzer. Im Gegensatz zum Holz der *Gymnospermen* sind die Laubhölzer um einiges komplexer aufgebaut. Sie umfassen eine größere Anzahl verschiedener Zelltypen, die jeweils an spezielle Funktionen angepasst sind. Für detailliertere Informationen zu diesem Thema sei auf die in großer Zahl vorhandene Spezialliteratur verwiesen (Core et al. 1976; Grosser 1977; Schweingruber 1978; Barefoot und Hankins 1982; Hoadley 1990; Braun 1992; Butterfield 1998; Wagenführ 1999).

### Ultrastruktur

Schon bei höherer lichtmikroskopischer Vergrößerung ist zu erkennen, dass sich die Zellwand einer Holzzelle aus verschiedenen Zellwandschichten zusammensetzt. Um die einzelnen Schichten deutlich voneinander abzugrenzen sind allerdings elektronenmikroskopische Untersuchungen nötig (Fengel 1968). Man unterscheidet insbesondere bei Nadelholztracheiden und den Libriformfasern der Laubhölzer zwischen Mittellamelle (CML), Primärwand (P), Sekundärwand 1 und 2 (S1, S2, S3) (Abbildung 3). Die Zellwandschichten setzen sich aus unterschiedlichen Anteilen der weiter unten näher beschriebenen organischen Verbindungen Cellulose, Hemicellulose und Lignin zusammen.



**Abbildung 3:** Zellwandstruktur einer Nadelholztracheide (Sell und Zimmermann 1993)

Die Mittellamelle besteht aus amorphen Substanzen wie Pektin und kohlenhydratfreiem Lignin (60-90%) und verbindet aneinanderstoßende Zellen miteinander (Wagenführ 1999). Da der Übergang von der Mittellamelle zu den angrenzenden Zellwandschichten nicht immer ganz klar ist, werden Mittellamelle und die beiden angrenzenden Primärwände zur sogenannten Mittelschicht zusammengefasst.

Die *Primärwand* als äußerste Zellwandschicht besteht neben Protopectin, Zellwandproteinen und Lignin vor allem aus Hemicellulosen. Als Strukturelemente enthält sie jedoch auch 10% Cellulose. Wenn die Zelle ihre endgültige Größe und Gestalt erreicht hat, wird auf die Primärwand eine weitere Schichtenfolge aufgelagert, die als *Sekundärwand* bezeichnet wird. Die Sekundärwand besteht vorwiegend aus Cellulose (ca. 40%) und bildet den größten Anteil an der gesamten Zellwand. Die Cellulose-Fibrillen liegen dabei meist als Makrofibrillen vor, die in Paralleltextrur angeordnet sind. Die Streichrichtung dieser Textur ändert sich in den einzelnen Schichten der Sekundärwand. Die interfibrillären Hohlräume sind bei Holzzellen mit der amorphen Inkruste Lignin ausgefüllt. Im allgemeinen unterscheidet man drei Wandschichten

(S1-3) innerhalb der Sekundärwand, die sich vor allem in Fibrillenorientierung und Dicke unterscheiden (Lüttge et al. 1999; Wagenführ 1999). Die Tertiärwand ist die letzte fibrillenförmige Zellwandschicht zum Zelllumen. Diese Zellwandschicht besteht aus einem größeren Anteil nicht-strukturierter Komponenten, um der Zellwand eine möglichst glatte Oberfläche zum Zelllumen hin zu geben (Fengel und Wegener 1984).

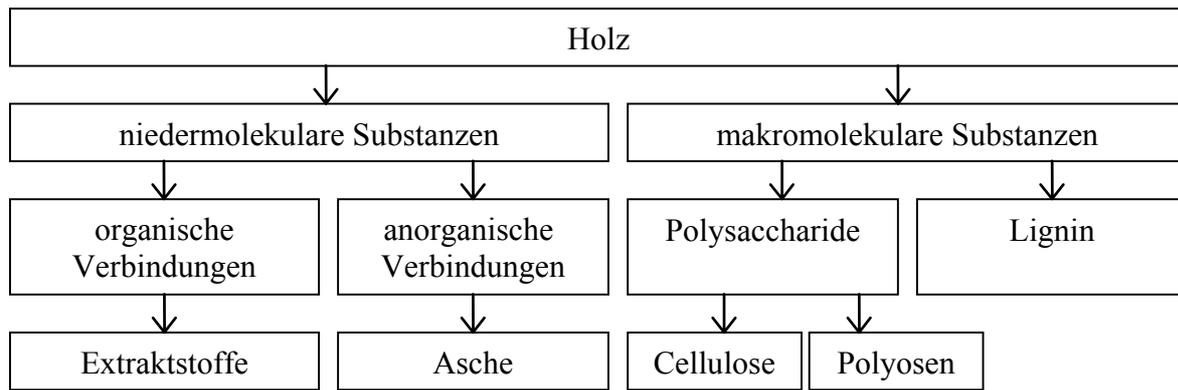
Wie schon kurz angedeutet, ist die Cellulose in der Zellwand nicht amorph verteilt, sondern bildet eine Hierarchie fibrillärer Strukturen. Die Basis dieser Fibrillenstruktur bilden die bandförmigen Kettenmoleküle der Cellulose. Diese Moleküle lagern sich unter Ausbildung von Wasserstoffbrücken längs aneinander und bilden somit die ca. 3 nm dicken Elementarfibrillen. Ungefähr 20 solcher Elementarfibrillen ergeben die nächst höhere Ordnung im Zellwandgerüst, die sogenannten Mikrofibrillen. In solchen Gerüstfibrillen, die ebenfalls bandförmig sind, bestehen über weite Strecken kristallgitterartige Ordnungen, so dass die Cellulose - besonders aus Sekundärwänden - charakteristische Röntgenreflexe liefert. Die Mikrofibrillen können sich wiederum zu Makrofibrillen mit einem Durchmesser von ca. 400 nm zusammenlagern. In die sich zwischen den Mikrofibrillen ergebenden Hohlräume mit einer Weite von ca. 10 nm können größere Moleküle, wie z.B. Hemicellulosen oder Lignin eingelagert werden. (Strasburger und Sitte 1998; Lüttge et al. 1999)

#### *Chemische Zusammensetzung*

Holz ist kein einheitliches Material, sondern ein aus verschiedenen organischen Verbindungen zusammengesetzter komplexer Stoff. Diese setzen sich im wesentlichen aus den chemischen Elementen Kohlenstoff (C), Sauerstoff (O), Wasserstoff (H) und Stickstoff (N) zusammen. Die einzelnen Holzarten unterscheiden sich in ihrer elementaren Zusammensetzung nur geringfügig; sie sieht wie folgt aus:

Kohlenstoff	≈ 50%
Sauerstoff	≈ 43%
Wasserstoff	≈ 6%
Stickstoff	> 1%

Hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung muss man zwischen den makromolekularen Hauptbestandteilen und niedermolekularen Nebenbestandteilen unterscheiden. Die niedermolekularen Substanzen untergliedern sich in organische und anorganische Verbindungen, Extraktstoffe und Asche. Bei den makromolekularen Stoffen unterscheidet man zwischen den Polysacchariden Cellulose und Hemicellulosen (Polyosen) und dem Lignin (Abbildung 4).



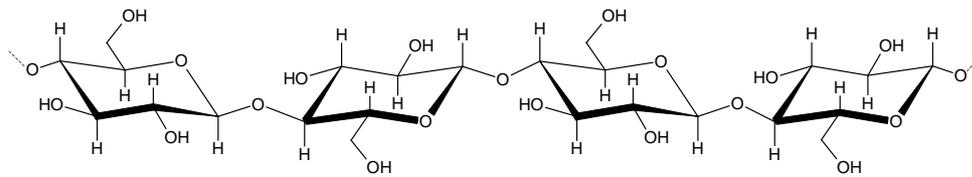
**Abbildung 4:** Schematische Darstellung der chemischen Zusammensetzung von Holz (Fengel und Wegener 1984)

Die makromolekularen Bestandteile bilden bei Hölzern der gemäßigten Zonen einen Anteil von insgesamt etwa 97 - 99%. Abweichungen von diesem Wert ergeben sich bei tropischen Holzarten, die einen Extraktstoffgehalt von bis zu 15% und einen Aschegehalt von bis zu 5% aufweisen können. Der Anteil und die chemische Zusammensetzung von Lignin und Polyosen variiert, während die Cellulose eine einheitliche Verbindung in allen Holzarten darstellt. Im allgemeinen ist der Ligninanteil in Nadelhölzern höher als in Laubhölzern, während die Laubhölzer einen höheren Anteil an Polyosen aufweisen. Tabelle 2 gibt einen allgemeinen Überblick über die mögliche Zusammensetzung von Laub- und Nadelhölzern.

**Tabelle 2:** Chemische Zusammensetzung von Laub- und Nadelhölzern (nach Timell 1965 und nach Fengel und Wegener 1984)

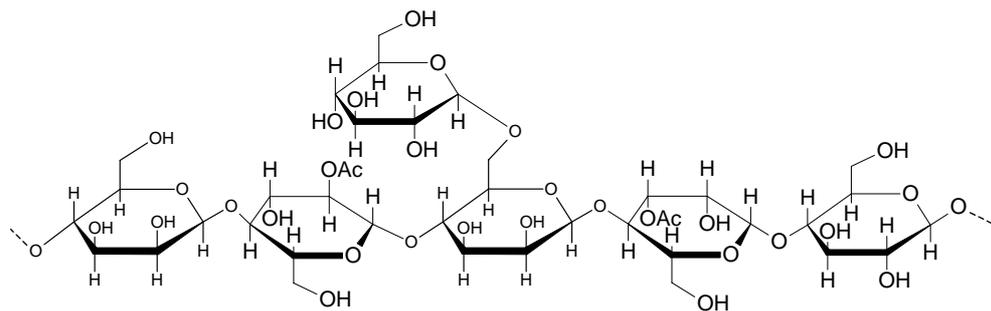
	<b>Laubhölzer</b>	<b>Nadelhölzer</b>
<b>Cellulose</b>	40 - 55%	40 - 50%
<b>Polyosen</b>	23 - 35%	18 - 25%
<b>Lignin</b>	18 - 25%	25 - 30%
<b>Extraktstoffe</b>	1 - 3%	1 - 3%
<b>Asche</b>	(trop. Hölzer bis 15%) 0,1 - 0,5%	(trop. Hölzer bis 15%) 0,1 - 0,5%
	(trop. Hölzer bis 5%)	

Die Cellulose ist mit einem Anteil von etwa 50% der Hauptbestandteil der Holzsubstanz. Sie bildet die Gerüstsubstanz der Zellwände und ist insbesondere für die Zugfestigkeit des Materials verantwortlich. Cellulose ist ein Homopolymer, das ausschließlich aus  $\beta$ -D-Glucose-Einheiten besteht, die  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-glycosidisch zu langen unverzweigten Ketten miteinander verbunden sind (Abbildung 5). Der Polymerisationsgrad (DP) der Cellulose in Holz erreicht Werte zwischen 7.000 und 10.000 (Fengel 1968).



**Abbildung 5:** Molekülstruktur von Cellulose

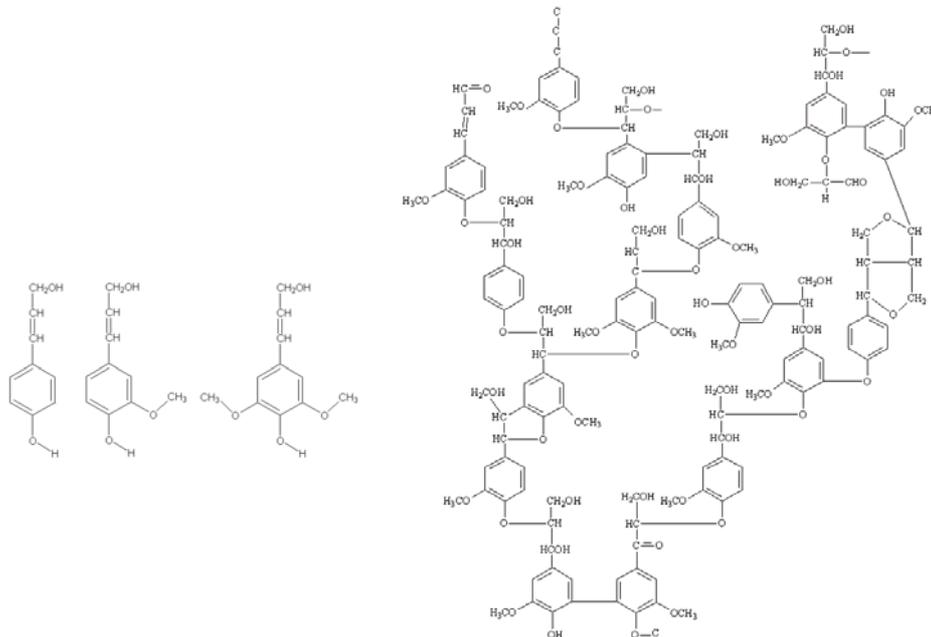
Als Polyosen (Hemicellulosen) bezeichnet man eine Gruppe von amorphen Polysacchariden unterschiedlicher Zusammensetzung, die in der Holzzellwand mit Cellulose und Lignin vergesellschaftet sind. Wie die Cellulose sind die Holzpolyosen aus glycosidisch verknüpften Zuckereinheiten aufgebaut. Mit einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad von <1000 sind ihre Moleküle jedoch weit kürzer als die der Cellulose. Außerdem besitzen sie Seitengruppen und sind z. T. verzweigt (Abbildung 6). Als Monomere finden sich Hexosen (Glucose, Mannose, Galactose) und Pentosen (Arabinose, Xylose). Daneben können aber auch Uronsäuren (Galacturonsäure, Glucuronsäure) am Aufbau der Polyosen beteiligt sein. Die Hemicellulosen der Laubhölzer bestehen zum überwiegenden Teil aus Pentosen während Nadelholzhemicellulosen aus gleichen Anteilen von Pentosen und Hexosen aufgebaut sind.



**Abbildung 6:** Molekülstruktur von Polyosen am Beispiel des *O*-Acetyl-galacto-glucomannan

Lignin bildet den dritten makromolekularen Hauptbestandteil des Holzes. Aufgebaut ist das dreidimensional vernetzte Makromolekül aus Phenylpropaneinheiten. Je nach Holzart ist deren Phenylring mit ein bis zwei Methoxyl-Gruppen und die Propan-Seitenkette mit Hydroxyl-Gruppen substituiert. Die Grundbausteine des Lignins sind somit: p-Cumaryl-Alkohol, Conipheryl-Alkohol und Sinapyl-Alkohol. Lignine der Nadelhölzer bestehen überwiegend aus Conipheryl-Alkoholen (Guajacylpropanen) und Laubholzer aus wechselnden Mengen von Conipheryl-Alkoholen und Sinapyl-Alkoholen (Syringylpropane). Nadelhölzer enthalten im allgemeinen mehr Lignin als Laubhölzer. In der Zellwand findet sich das amorphe Lignin im wesentlichen in der Mittellamelle und in der Sekundärwand S2, wo es während der Zelldifferenzierung kontinuierlich in die Zwischenräume der Zellwand eingelagert wird. Die Synthese des Lignins und die Inkrustierung von Zellwänden mit Lignin werden als Verholzung bezeichnet. Aufgabe des Lignins ist zum einen die Versteifung der Zellwand und zum anderen

die Aufnahme von Druckbelastungen. Außerdem verhindert es auf Grund der geringen Anzahl hydrophiler Gruppen das Eindringen von Wasser in die Zellwand. Abbildung 7 zeigt die Grundbausteine des Lignins und einen Ausschnitt der Struktur des Makromoleküls.



**Abbildung 7:** Grundbausteine des Lignins und Ausschnitt aus der molekularen Struktur des Fichtenlignins nach Adler (1977)

Als akzessorische Bestandteile des Holzes werden organische und anorganische Verbindungen bezeichnet, die innerhalb des Hohlraumsystems der Zellwand oder in den Zelllumina eingelagert sind. Die organischen Inhaltsstoffe können in der Regel mit Lösungsmitteln extrahiert werden. Zu den Extraktstoffen von Nadelhölzern zählen vor allem Terpene und Harzsäuren. Weitere Extraktstoffe sind aromatische Verbindungen wie Lignane, Stilbene und Flavonoide. Zu den aliphatischen Inhaltsstoffen gehören Fette und Wachse sowie deren Derivate. Außerdem lassen sich im Holz verschiedene Kohlehydrate wie Zucker, Stärke, Gummen und Pektine finden. Wenn der Anteil dieser akzessorischen Bestandteile auch nur wenige Prozent beträgt, so haben sie dennoch einen großen Einfluss auf die Eigenschaften des Holzes. Sie beeinflussen unter anderem die Farbe, den Geruch und die Oberflächenbeschaffenheit der Hölzer. Ebenso sind sie z.T. für die natürliche Dauerhaftigkeit verantwortlich.

Neben den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff sind Calcium, Kalium, Magnesium die mengenmäßig wichtigsten Elemente im Holz. Der gesamte Anteil an anorganischen Inhaltsstoffen von Hölzern der gemäßigten Zone beträgt normalerweise zwischen 0,1 und 1%, selten bis zu 2%. Tropische Holzarten enthalten in der Regel mehr anorganische Salze (bis zu 5%), wobei Siliziumsalze eine bedeutendere Rolle spielen als in Hölzern der gemäßigten Zone.

### 2.1.2 Bindemittel und Additive

#### *Bindemittel*

Bei den konventionell zur Herstellung von Holzwerkstoffen eingesetzten Bindemitteln handelt es sich sowohl um chemisch reagierende, organische Klebstoffe, als auch um anorganische Bindemittel, wie beispielsweise Gips oder Zement. Organische Bindemittel lassen sich nach den verschiedenen Reaktionsmechanismen, die von den niedermolekularen (monomeren) zu den hochmolekularen (polymeren) Verbindungen führen, in Polykondensations- und Polyadditionsklebstoffe einteilen. Bei Polykondensationsklebstoffen erfolgt die Reaktion von zwei Monomermolekülen zu einem Polymermolekül unter Abspaltung eines einfachen Moleküls, z.B. Wasser oder Alkohol, das aus den miteinander reagierenden funktionellen Gruppen stammt (Römpp 1995). Im Gegensatz dazu beruht die Verknüpfung der Monomermoleküle bei Polyadditionsklebstoffen auf der Aneinanderlagerung von verschiedenen reaktiven Monomermolekülen unter gleichzeitiger Wanderung eines Wasserstoffatoms von der einen Komponente zur anderen (Habenicht 1990). Die in der Holzwerkstoffindustrie bedeutendsten Polykondensatklebstoffe sind die Formaldehydkondensate. Als wichtigster Reaktionspartner für das Formaldehyd kommen dabei Verbindungen mit Aminogruppen ( $-NH_2$ ), speziell Harnstoff und Melamin, sowie Phenole und Phenolderivate zum Einsatz. Die wichtigsten Polyadditionsklebstoffe basieren auf Diisocyanaten und Epoxidharzen.

Für die Herstellung von Holzwerkstoffen mit Bindemitteln aus nachwachsenden Rohstoffen können Kohlenhydrate, insbesondere Stärke, Proteine und verschiedene pflanzliche Polyphenole, wie Tannine und technische Lignine eingesetzt werden (Marton und Marton 1976; Stephanou und Pizzi 1993; Sirch und Kehr 1997; Roffael et al. 2000; )

Da Phenolharze für die vorliegende Arbeit von besonderer Bedeutung sind, sollen diese hier kurz für sich behandelt werden. Phenolharze sind die ältesten technisch genutzten Polykondensationsharze. Die Synthese dieser Harze erfolgt in zwei Schritten: Nach einer Anlagerung von Formaldehyd in Form von Hydroxymethyl-Gruppen an die freien Ortho- und Parapositionen des Phenols kommt es zu einer Kondensation methylierter und nicht methylierter Phenole. Dabei entstehen sehr stabile Methylen- und weniger feste Methylenetherbrückenbindungen (Habighorst 1994). Die daraus resultierenden unmodifizierten Phenolharze können in Abhängigkeit der Mengenverhältnisse der Edukte, den Reaktionsbedingungen und den eingesetzten Katalysatoren in zwei Produktklassen eingeteilt werden, Novolake und Resole (Römpp 1995).

Novolake sind lösliche, schmelzbare und nicht selbsthärtende Oligomere mit Molmassen im Bereich von 500 - 5000 g/mol, deren Phenyl-Kerne über Methylenbrücken verknüpft sind. Da

Novolake keine Hydroxymethyl-Gruppen enthalten, werden sie nach Zusatz von Härtungsmitteln - bevorzugt Formaldehyd oder dieses abspaltende Verbindungen (z.B. Hexamethylentetramin) - bei erhöhter Temperatur unter Vernetzung ausgehärtet.

Resole sind Gemische aus Hydroxymethylphenolen, die über Methylene- und Methylenether-Brücken verknüpft sind. Über die reaktiven Hydroxymethyl-Gruppen sind diese Phenolharze selbsthärtend und daher in flüssiger oder gelöster Form nur begrenzt haltbar.

### *Additive*

Die Zugabe von bestimmten Additiven bei der Herstellung von Holzwerkstoffen erfolgt zum einen, um die Bindemittleigenschaften auf bestimmte verfahrenstechnische Begebenheiten einzustellen und um die Leimmenge zu reduzieren. Bei der Verwendung von Polykondensationsharzen werden hierfür verschiedene Härter, wie Ammoniumchlorid, Ammoniumsulfat und Hexamethylentetramin (s.o.) eingesetzt. Die aus Ammoniumchlorid und Ammoniumsulfat entstehenden Säuren beschleunigen die Kondensationsreaktion. Hexamethylentetramin zerfällt unter Temperatureinwirkung in Formaldehyd und Ammoniak. Während sich der entstandene Ammoniak schnell verflüchtigt, dient das Formaldehyd der Vernetzung der Vorkondensate.

Zum anderen werden Additive eingesetzt, um den Werkstoffen bestimmte Eigenschaften zu verleihen, wie z.B. Quellungsvergütung, Pilz- und Insektenresistenz oder Feuerbeständigkeit. Die Quellungsvergütung erfolgt im allgemeinen durch Zugabe von Paraffin. Bei den verwendeten Holzschutzmitteln handelt es sich im wesentlichen um Fluorverbindungen, Schutzsalzgemische, wie z.B. chrom-fluor-kupfer-haltige und kupfer-chrom-arsen-haltige Salze sowie Organozinnverbindungen. Derartige Salze bleiben nach der Pyrolyse eines damit behandelten Holzes im resultierenden Kohlenstoff erhalten und können bei höheren Temperaturen sogar zu einer katalytischen Graphitisierung führen (Byrne 1996). Als Feuerschutzmittel werden Ammoniumsalze ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), Borsäure (H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>), Borax (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 10 H<sub>2</sub>O), Phosphorsäure (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) und Zinkchlorid (ZnCl<sub>2</sub>) eingesetzt (Woo und Schniewind 1987). Da die Wirkungsweise der Salze darauf beruht, dass sie die Bildung von Kohlenstoff gegenüber der Bildung brennbarer Gase begünstigen (Browne 1958), kommt ihnen für die vorliegende Arbeit besondere Bedeutung zu (Kap. 2.3.3 und Kap. 4.6).

### 2.1.3 Beeinflussung der Holzwerkstoffeigenschaften

Holzwerkstoffe wurden u.a. entwickelt, um die naturbedingten Schwankungen der physikalischen und mechanischen Eigenschaften des Holzes zu beschränken. Darüber hinaus bieten Holzwerkstoffe die Möglichkeit, die Eigenschaften des Werkstoffs auf die spezifischen Anforderungen bestimmter Anwendungen anzupassen.

Im wesentlichen werden Holzwerkstoffe neben den elastomechanischen Eigenschaften wie z.B. Elastizitätsmoduln, Biege-, Querzugs- oder Druckfestigkeit durch das Quell- und Schwindverhalten sowie durch die thermische Eigenschaften wie Wärmeausdehnung, Wärmeleitung und spezifische Wärmekapazität charakterisiert. Hierbei kommt der Richtungsabhängigkeit der physikalischen und mechanischen Eigenschaften besondere Bedeutung zu. Im Gegensatz zu Massivholz, das als dreiachsiger Stoff betrachtet werden muss (Kap. 2.1.1), unterscheidet man die Eigenschaften bei plattenförmigen Holzwerkstoffen nur mehr in zwei Richtungen, in Plattenebene und senkrecht dazu. Holzwerkstoffe weisen damit gegenüber natürlichem Holz eine geringere Anisotropie auf, zumal es möglich ist, über bestimmte Einflussparameter die Unterschiede zwischen den beiden Hauptachsen weiter zu verringern.

In besonderem Maße werden die Eigenschaften von Holzwerkstoffen von den Haupteinflussgrößen, wie der Form und Größe der eingesetzten Holzbestandteile, der Dichte und der Dichteverteilung sowie der Art und Menge des eingesetzten Bindemittels geprägt. Außerdem können die Holzwerkstoffeigenschaften durch die Zugabe von Additiven, die Feuchte des Materials und die Pressparameter (Presszeit und Presstemperatur) beeinflusst werden.

#### *Geometrie der Holzpartikel*

Im wesentlichen dient die Variation von Form und Größe der eingesetzten Holzbestandteile der Anpassung der Holzwerkstoffe an spezielle Verwendungszwecke (Kap. 2.1). Für die Schwankungen der Eigenschaften einzelner Holzwerkstofftypen kommt aber auch der Qualität des verwendeten Span- und Fasermaterials große Bedeutung zu. So konnte beispielsweise gezeigt werden, dass MDF-Platten durch Zugabe von geringen Mengen längerer Sisal-Fasern sowohl eine verbesserte Dimensionsstabilität als auch erhöhte Festigkeitswerte aufweisen (Gillah et al. 2000). Nach Niemz (1982) können E-Modul, Biegefestigkeit und Dickenquellung von Spanplatten ebenfalls durch eine Verlängerung der Späne von 5 auf 95 mm signifikant erhöht werden, was auf eine Vergrößerung der Kontaktflächen zwischen den Holzpartikeln zurückzuführen ist. Auch bei OSB haben Spandicke und Spanlänge einen bedeutenden Einfluss auf die Festigkeitseigenschaften (Walter et al. 1979). Bei der Untersuchung des Einflusses der Spanlänge konnte gezeigt werden, dass mit einer Verlängerung der Späne die Bie-

gefestigkeit deutlich erhöht werden kann. Dickere Späne wirkten sich negativ auf die Biegefestigkeit aus, führten aber zu verbesserten Querkzugfestigkeiten. Allgemein lässt sich daraus schlussfolgern, dass Holzwerkstoffe mit größer werdenden Partikeln steigende Festigkeiten aufweisen, dafür aber Homogenität und Isotropie abnehmen.

### *Rohdichte*

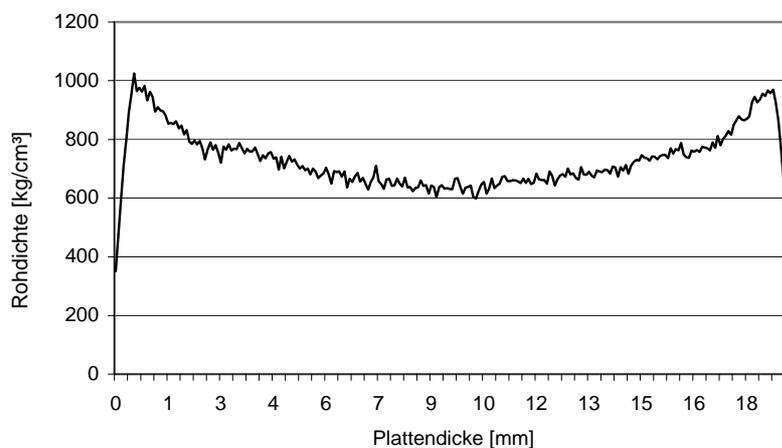
Die Dichte ist eine entscheidende und zentrale Einflussgröße, die im wesentlichen alle physikalischen und mechanischen Eigenschaften von Holzwerkstoffen bestimmt. Bei porösen Stoffen wie den Holzwerkstoffen verwendet man den Begriff Rohdichte, bei dem die Masse auf das makroskopische Volumen einschließlich des Porenraumes bezogen wird. Die Dichte des reinen Holzmaterials setzt sich aus den Reindichten der Hauptkomponenten der Zellwand (Cellulose, Polyosen und Lignin) zusammen und beträgt im Mittel  $1,5 \text{ g/cm}^3$ . Da sich je nach Feuchtegehalt sowohl die Masse als auch das Volumen eines Holzwerkstoffs ändern, ist bei der Bestimmung der Rohdichte stets der entsprechende Feuchtegehalt anzugeben. Je nach Holzwerkstofftyp und Verwendungszweck liegen die Rohdichten in darrtrockenem Zustand zwischen  $0,2 \text{ g/cm}^3$  für Holzfaserdämmplatten und  $1,4 \text{ g/cm}^3$  für Kunstharzpressholz (Panzerholz).

Mit höheren Dichten steigen sowohl Festigkeits- als auch die elastischen Eigenschaften von Holzwerkstoffen. So führt eine Erhöhung der mittleren Rohdichte von MDF-Platten zu deutlich verbesserten Biege- und Querkzugfestigkeiten sowie zu höheren Schubeigenschaften und Elastizitätsmoduln (Schulte und Frühwald 1996; Xu et al. 2002). Daneben führt eine zunehmende Rohdichte zu einem Anstieg der Bruchzähigkeit von Faserplatten (Niemz 1997).

Mit steigender Rohdichte nimmt auch das Volumenquellmaß von Holzwerkstoffen zu, da durch den höheren Anteil an Zellwandmaterial mehr Wasser adsorbiert werden kann. Untersuchungen an maschinell geformten Spanplatten zeigen eine streng korrelierte lineare Beziehung zwischen Dickenquellung und Rohdichte (Lu und Lam 2001). Ebenso konnte Chen (1975) zeigen, dass sowohl Kiefernspanplatten als auch Buchenspanplatten aus unterschiedlich großen Spänen mit steigender Rohdichte eine zunehmende Quellung aufweisen.

Besondere Bedeutung kommt bei Holzwerkstoffen auch der Verteilung der Rohdichte über den Plattenquerschnitt zu. Durch den Prozess des Heißpressens kommt es bei Partikelwerkstoffen, wie Span- und Faserplatten, zu einer stärkeren Verdichtung in den Außenschichten der Platten. Hervorgerufen wird diese durch eine schnellere Erwärmung und der damit einhergehenden Verringerung des Verdichtungswiderstandes. Dabei kommt es zu einer uneinheitlichen Rohdichte über den Plattenquerschnitt, dem charakteristischen Rohdichteprofil (Abbildung 8). Bei herkömmlichen Holzwerkstoffen ist dies sogar erwünscht, allerdings ist

dabei verfahrenstechnisch auf eine Symmetrie des Profils zu achten, um einen anschließenden Verzug der Platten zu vermeiden. Bei gleicher mittlerer Rohdichte haben Spanplatten mit ausgeprägtem Rohdichteprofil eine höhere Biegefestigkeit und einen höheren E-Modul als solche mit gleichmäßiger Dichteverteilung. Infolge der geringeren Dichte in Plattenmitte haben Platten mit Dichtegradient allerdings eine schlechtere Querkzugfestigkeit (Wong et al. 1999). Wenn das Pressen von MDF-Platten schrittweise erfolgt, lässt sich das Rohdichteprofil wesentlich beeinflussen, wobei es sogar möglich ist, die Mittelschicht stärker als die Außenlagen zu verdichten. Somit können die Platteneigenschaften gezielt gesteuert werden (Wang et al. 2001).



**Abbildung 8:** *Typisches Rohdichteprofil einer herkömmlichen MDF-Platte*

Betrachtet man die Porosität und den mittleren Porendurchmesser von Spanplatten in Abhängigkeit der Rohdichte, so ist erkennbar, dass bei Proben mit hoher Rohdichte sowohl die Gesamtporosität als auch der mittlere Porendurchmesser geringer werden (Schweitzer und Niemz 1991). Dies hat Auswirkungen auf die Permeabilität von Holzwerkstoffen. Bei Faserplatten unterschiedlicher Dichte konnte eine Abnahme der Dampfdurchlässigkeit mit steigender Rohdichte festgestellt werden (Lehmann 1972).

### *Bindemittel*

Die Auswahl eines geeigneten Bindemitteltyps erfolgt im wesentlichen im Hinblick auf die spätere Verwendung eines Holzwerkstoffs. So kommen für Span- und MDF-Platten, die im Innenbereich eingesetzt werden, vorwiegend Harnstoff- und Melamin-Formaldehyd-Harze zum Einsatz. Die erheblich feuchtebeständigeren Phenolharze und Isocyanate werden vorwiegend bei Holzwerkstoffen eingesetzt, die im Baubereich, z.B. als Fußbodenverlegeplatten, Verwendung finden.

Bei der Beeinflussung von Holzwerkstoffeigenschaften durch die Art des verwendeten Bindemittels kommt der Verbindung verschiedener Harzsysteme große Bedeutung zu. Die Zugabe von Melamin und in bestimmten Fällen auch von Phenol führt bei den wenig feuchteresistenten Harnstoffharzen zu einer Verbesserung der Widerstandsfähigkeit gegen Feuchte und Wettereinfluss (Mercer und Pizzi 1994; Oh 1999). Durch den Zusatz von 0,5 - 1% Isocyanaten zu Harnstoffharzen, bezogen auf Holz trockenmasse, verbessern sich neben hygroskopischen Eigenschaften auch die mechanischen Eigenschaften von Spanplatten und zusätzlich werden so verringerte Presszeiten ermöglicht (Kehr et al. 1994; Hse et al. 1995). Die Modifizierung von Phenolharzen mit Ligninen und Tanninen hat vor allem die Substitution von gewissen Anteilen an Phenol durch kostengünstige nachwachsende Rohstoffe zum Ziel. Doch meist hat dies auch eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften zur Folge (Dunky et al. 2002).

Mit einer Erhöhung der Bindemittelmenge lassen sich bis zu einem gewissen Grad die elastomechanischen Eigenschaften verbessern. Niemz und Poblete (1996) konnten zeigen, dass die Schallgeschwindigkeit in harnstoffharzverleimten Spanplatten mit steigendem Bindemittelgehalt zunimmt. Gleichzeitig zeigten sie, dass die Schallgeschwindigkeit mit der Biegefestigkeit und dem E-Modul korrelieren. Auch bei phenolharzgebundenen MDF-Platten konnte eine Verbesserung der Querkzugfestigkeit durch Erhöhung der Bindemittelmenge nachgewiesen werden (Park et al. 2001). Ein Anstieg der Bindemittelmenge hat zudem Auswirkungen auf die Porenstruktur von Holzwerkstoffen. Mit steigendem Festharzanteil kommt es bei Spanplatten zu einer deutlichen Reduzierung des mittleren Porendurchmessers (Schweitzer und Niemz 1991).

### *Additive*

Wichtigstes Additiv zur Quellungsvergütung und Wasserabweisung bei der Herstellung von Span- und MDF-Platten ist Paraffin. Dabei ist die Wirkung der verwendeten Paraffine auf Dickenquellung und Wasseraufnahme von ihrer Kettenlänge und der eingesetzten Menge abhängig. Langkettige Paraffine haben eine höhere Wirkung auf die Quellungsverminderung als kurzkettige und eine Erhöhung der Paraffinmenge verringert die Dickenquellung ebenfalls (Dix et al. 2003). Neben der Verbesserung der Feuchteresistenz beeinflussen die Paraffine aber auch die mechanischen Eigenschaften. Insbesondere dann, wenn sie in Mengen über 0,5% eingesetzt werden, verschlechtern sich die Festigkeiten von Faserplatten (Suchsland und Woodson 1991). Auch bei Spanplatten sind der Paraffinzugabe enge Grenzen gesetzt, da auch hier das Paraffin die Verleimung der Späne behindert (Deppe und Ernst 1991).

Eine weitere Möglichkeit zur Verbesserung der Dimensionsstabilität von Faserplatten ist die Imprägnierung des Faserstoffs mit Kraft-Lignin und einer anschließender Fixierung mit zwei- oder dreiwertigen Metallsalzen. Auf die Festigkeit der Faserplatten hat die Ligninzugabe von ca. 4% keinen Einfluss (Westin et al. 2001).

Die Verbesserung der Biegefestigkeit von Holzwerkstoffen durch eine Verstärkung mittels Glas- oder Kohlefasern erfolgte bisher nur im Labormaßstab. Steinmetz (1977) beispielsweise brachte Glasfasergewebe in die Deckschicht von mitteldichten Faserplatten ein und erzielte dadurch eine Verbesserung der Biegefestigkeit um 35% und der Steifigkeit von 25%. Durch die Einlage von phenolbehandelten Glasfasergeweben konnte die Biegefestigkeit von Spanplatten sogar um 42% gesteigert werden (Wörner 1990). Bei Untersuchungen zur Verstärkung von Spanplatten mit Kohlefasergeweben konnte die Biegefestigkeit um bis zu 80% gegenüber Vergleichsplatten erhöht werden (Bauer 1992). Im Gegensatz dazu konnte mit Kohlenstoffkurzfasern, die ebenfalls in die Deckschicht eingebracht wurden, keine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften erzielt werden (Dorn 1988).

## 2.2 Kohlenstoff

Kohlenstoff ist ein nichtmetallisches Element mit der Ordnungszahl 6 und einem Atomgewicht von 12,011. Bei den in der Natur vorkommenden stabilen Isotopen handelt es sich um  $^{12}\text{C}$  und  $^{13}\text{C}$ , wobei  $^{12}\text{C}$  einen Anteil von 98,90% und  $^{13}\text{C}$  von 1,10% hat. Daneben sind noch vier weitere instabile Isotope mit Halbwertszeiten bis zu 5730 Jahren ( $^{14}\text{C}$ ) bekannt.

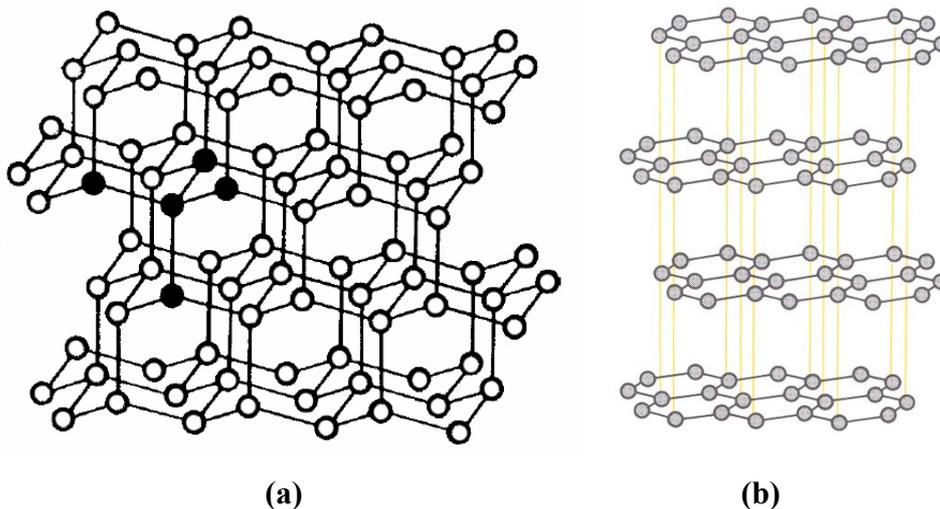
Im Grundzustand besitzt ein Kohlenstoffatom nur zwei ungepaarte Elektronen ( $1s^2 2s^2 2p_x 2p_y$ ). Durch Energiezufuhr und die damit verbundene Promotion der 2s-Elektronen in ein leeres p-Orbital können sich allerdings die Hybridorbitale  $sp^3$ ,  $sp^2$  und  $sp^1$  bilden, was dazu führt, dass der Kohlenstoff fast regelmäßig vierwertig ist. Eine Ausnahme bildet das Kohlenmonoxid, in dem der Kohlenstoff formal zweiwertig ist.

Die völlig gleichartigen  $sp^3$ -Hybridorbitale sind tetraedrisch um ein Kohlenstoffatom orientiert. Durch das Verschmelzen dieser Orbitale mit denen anderer Moleküle bilden sich gleichwertige  $\sigma$ -Bindungen. Ein Beispiel für eine solche Verbindung ist der Diamant, bei dem sich  $\sigma$ -(C-C)-Bindungen zwischen jeweils einem Kohlenstoffatom und vier weiteren C-Atomen bilden. Bei der  $sp^2$ -Hybridisierung bleibt ein p-Orbital unverwendet, wodurch der Kohlenstoff über die drei im Winkel von  $120^\circ$  angeordneten  $sp^2$ -Orbitale drei  $\sigma$ -Bindungen und zusätzlich eine  $\pi$ -Bindung bilden kann. Im reinen Kohlenstoff kommt diese Hybridisierung vor allem im Graphit und bei Fullerenen (s.u.) vor. Die dritte Form der Hybridisierung bildet zwei  $sp^1$ -Orbitale und zwei nicht hybridisierte p-Orbitale aus. Ein Beispiel für eine rei-

ne Kohlenstoffverbindung, in der der Kohlenstoff  $sp^1$ -hybridisiert vorliegt, sind die linearen Carbine ( $-C\equiv C-C\equiv C-$ ) mit einer  $\sigma$ -Bindung und zwei  $\pi$ -Bindungen zwischen den C-Atomen (McEnany 1999).

Diese chemische Vielseitigkeit führt zu einer großen Vielfalt bei der Struktur von elementarem Kohlenstoff. Die häufigsten kristallinen Modifikationen des Kohlenstoffs sind Diamant, Graphit und die erst 1985 entdeckten Fullerene. Technische Kohlenstoffe dagegen liegen zum überwiegenden Teil in weniger geordneten Strukturen vor.

Diamant kommt am häufigsten in der kubischen Form vor, in der jedes Kohlenstoffatom mit vier weiteren Kohlenstoffatomen kovalent über  $sp^3$ - $\sigma$ -Bindungen verknüpft ist. Da somit sämtliche Valenzelektronen an den Bindungen beteiligt sind, ist Diamant extrem hart und elektrisch nicht-leitend. Abbildung 9a zeigt schematisch die kristalline Struktur des kubischen Diamanten.

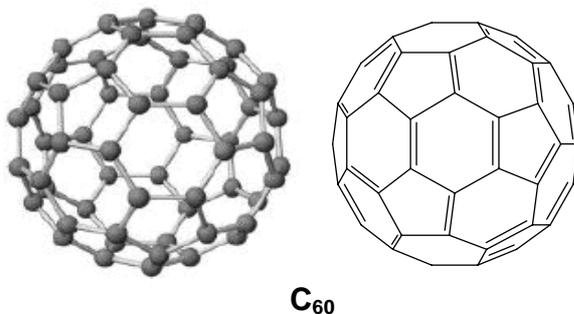


**Abbildung 9:** Kristalline Struktur des kubischen Diamanten (a) und von hexagonalem Graphit (b)

Ein Graphit-Kristall ist aus ebenen Schichten aufgebaut, in denen regelmäßige Sechsecke aus Kohlenstoffatomen in der Art einer Bienenwabe verknüpft sind (Abbildung 9b). Innerhalb einer Schicht im Graphit bildet jedes C-Atom drei  $\sigma$ -Bindungen mit drei C-Atomen unter Verwendung von  $sp^2$ -Hybridorbitalen. Dem Winkel von  $120^\circ$  zwischen diesen Hybridorbitalen entsprechend, resultiert daraus die planare Schicht von Sechsecken. Da jedes Kohlenstoffatom so nur drei seiner vier Außenelektronen betätigt, steht das vierte für die Bildung eines ausgedehnten, delokalisierten  $\pi$ -Bindungssystem zur Verfügung. Die Elektronen sind in dem  $\pi$ -Bindungssystem verschiebbar, wodurch Graphit zum elektrischen Leiter wird. Die parallel gestapelten Schichten werden nur durch relativ schwache London-Kräfte zusammengehalten. Dadurch lassen sich die Schichten gegeneinander verschieben und machen Graphit zu einem

weichen Material. Der kürzeste Abstand zwischen Kohlenstoffatomen zweier benachbarter Schichten beträgt 0,335 nm, während die miteinander verbundenen C-Atome innerhalb einer Schicht nur 0,152 nm weit voneinander entfernt sind. Diese Anisotropie führt auch bei den Eigenschaften zu einem richtungsabhängigen Verhalten. Die Dichte von Graphit beträgt im reinsten Zustand  $2,265 \text{ g/cm}^3$  (Römpf 1995).

Fullerene sind Modifikationen des Kohlenstoffs, die aus käfigartigen Molekülen bestehen. Das  $C_{60}$ -Molekül, das sogenannte Buckminsterfulleren, hat die Gestalt eines Fußballs mit einem Muster aus 12 Fünf- und 20 Sechsecken (Abbildung 10). Der  $C_{70}$ -Käfig hat 12 Fünf- und 25 Sechsecke mit einer länglichen Form. Die Bindungen im Fulleren-Molekül sind ähnlich wie beim Graphit:  $sp^2$ -Hybridorbitale bilden je drei  $\sigma$ -Bindungen pro C-Atom auf der Oberfläche des Käfigs, und zusätzlich ist ein delokalisiertes  $\pi$ -Bindungssystem vorhanden (Mortimer 1996).

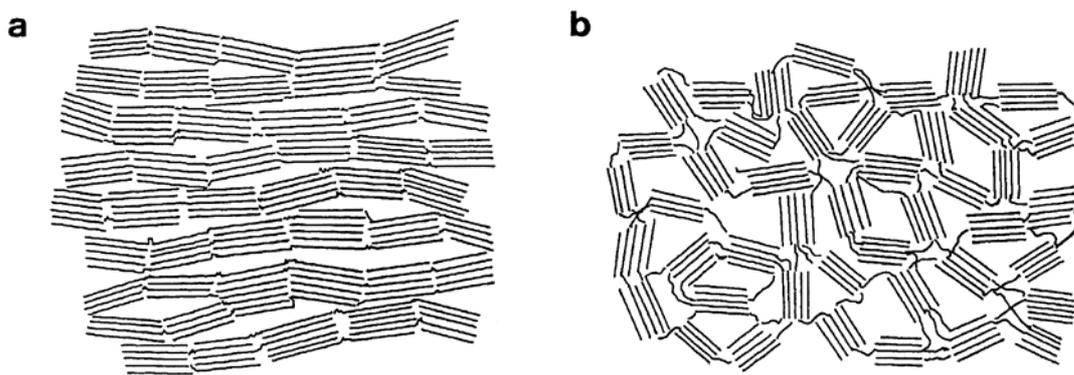


**Abbildung 10:** Anordnung der Atome im Buckminsterfulleren-Molekül  $C_{60}$

Der größte Teil der technischen Kohlenstoffe hat eine mehr oder weniger ungeordnete Mikrostruktur, die auf der Gitterstruktur von Graphit basiert (McEnany 1999). In Abhängigkeit vom Ordnungsgrad werden diese in graphitische und nicht-graphitische Kohlenstoffe unterteilt (Byrne und March 1995). Während graphitische Kohlenstoffe eine dreidimensionale kristallographische Ordnung aufweisen, kann eine solche in nicht-graphitischen Kohlenstoffen, wie sie i.d.R. von organischen Polymeren, wie z.B. den Holzbestandteilen oder auch Phenolharz abgeleitet sind, nicht nachgewiesen werden. Die Struktur von nicht-graphitischen Kohlenstoffen wurden in zahlreichen Untersuchungen mittels Röntgenbeugungsanalyse und hochauflösender Elektronenmikroskopie untersucht.

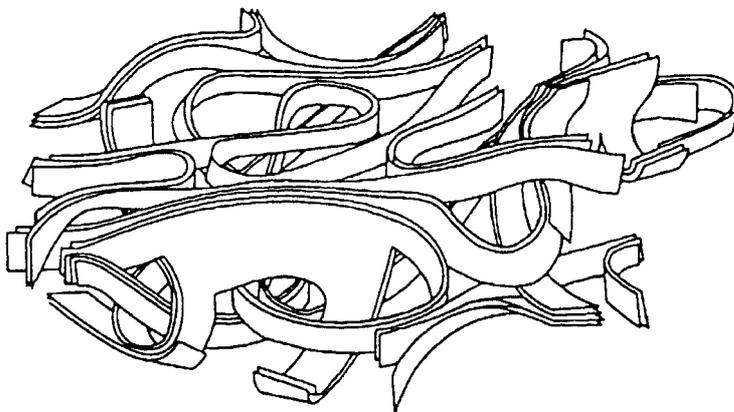
Bei der Untersuchung von Ruß erhielten Biscoe und Warren (1942) Röntgenbeugungsbilder, die auf eine Struktur parallel gestapelter Kohlenstoffschichten schließen lassen, welche aber im Gegensatz zu reinem Graphit zufällig gegeneinander verschoben sind. Außerdem ermittelten sie, dass der Abstand zwischen den einzelnen Schichten mit 0,344 nm größer ist als der im Graphit-Kristall.

Franklin (1951) untersuchte mittels Röntgenbeugungsanalyse verschiedene Kohlenstoffe aus unterschiedlichen organischen Materialien und stellte dabei fest, dass manche Proben bei höheren Temperaturen ( $>2000^{\circ}\text{C}$ ) zu graphitischem Kohlenstoff wurden, während andere keine dreidimensionale graphitische Ordnung aufwiesen. Daraufhin unterteilte sie nicht-graphitische Kohlenstoffe in graphitisierende und nicht-graphitisierende. Abbildung 11 zeigt das Modell von Franklin, wobei jede Linie als Seitenansicht einer hexagonalen Schicht von C-Atomen zu sehen ist.



**Abbildung 11:** Schematisches Modell der Struktur von graphitisierendem (a) und nicht-graphitisierendem (b) Kohlenstoff (Franklin 1951)

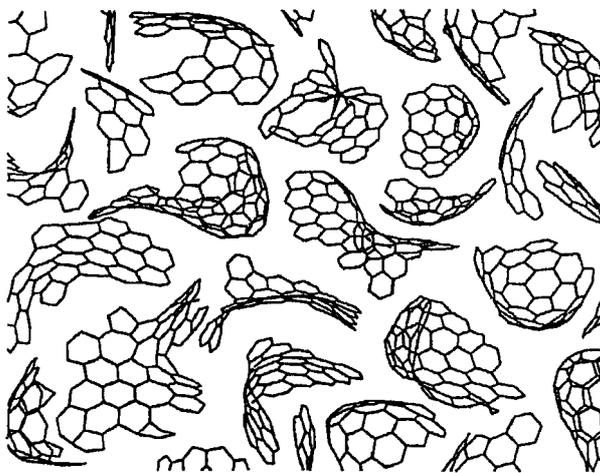
Zu einem weiteren Modell der Mikrostruktur von ungeordnetem Kohlenstoff führte die Anwendung von hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie. Ban et al. (1975) entwickelten das Bandmodell, bei dem man sich die nicht-graphitische Struktur als Netzwerk von verdrehten und gefalteten Kohlenstoffschichten vorzustellen hat (Abbildung 12).



**Abbildung 12:** Bandmodell nicht-graphitischer Kohlenstoffe (Ban et al. 1975)

Das Modell von Ban et al. (1975) war wahrscheinlich das erste, das sich von dem flacher, graphitischer Schichten entfernte und eine Vorstellung von gewölbten und gekrümmten

Strukturen ermöglichte, die heute wiederum mit mikrostrukturellen Elementen der Fullerenen und Nanotubes erklärt werden können. Mit hochauflösender Elektronenmikroskopie konnten fulleren-ähnliche Strukturen in nicht-graphitisierenden Kohlenstoffen gefunden werden, was wiederum zu einem neuen Strukturmodell derartiger Kohlenstoffe führte (Harris 1997). In diesem Modell besteht die Struktur aus einzelnen Fragmenten gewölbter Kohlenstoffschichten, in deren Netzwerk von Sechsecken zufällig Fünf- und Siebenecke verteilt sind (Abbildung 13). Neuere Untersuchungen mit Raman-Spektroskopie deuten ebenfalls auf das Vorhandensein fulleren-artiger Elemente in nicht-graphitischen Kohlenstoffen hin (Burian und Dore 2000).



**Abbildung 13:** *Fulleren-artige Strukturen in nicht-graphitisierbaren Kohlenstoffen (Harris 1997)*

### 2.3 Pyrolyse und Karbonisierung

Wenn organische Verbindungen erhöhten Temperaturen ausgesetzt werden, kommt es zum Aufbruch chemischer Bindungen und damit zu Veränderungen der chemischen Struktur. Das Ausmaß der thermischen Abbaureaktionen hängt zum einen von der Höhe der Temperatur und zum anderen von der Dauer der Temperatureinwirkung ab. Findet die Temperaturbehandlung unter inerten Bedingungen statt, so spricht man von Pyrolyse. Bei der Karbonisierung handelt es sich um eine Pyrolyse, die die Erzeugung von Kohlenstoff zum Ziel hat. Prinzipiell eignen sich synthetische Kunststoffe oder natürliche Materialien, wie z.B. Phenolharze, Polymurfuryl, Cellulose oder Holz zur Herstellung von Materialien aus Kohlenstoff (Byrne und March 1995). Besonders bedeutsam sind dabei für die Ausbeute an Kohlenstoff und dessen Qualität die Pyrolysebedingungen, die durch Heizrate, Temperatur und Gasstrom definiert werden. Da die Umwandlung von Holz mittels Pyrolyse in Kohlenstoff zu den ältesten vom

Menschen genutzten Technologien gehört, existieren zahlreiche Untersuchungen zu dessen Zersetzungsmechanismen und denen seiner Bestandteile. Die thermische Zersetzung von Phenolharzen, wie sie in der vorliegenden Arbeit als Bindemittel eingesetzt werden, ist ebenfalls ausführlich in der Literatur beschrieben.

### **2.3.1 Thermische Zersetzung von Holz und dessen Komponenten**

Der thermische Abbau von Holz kann als die Summe der thermischen Abbaureaktionen der Einzelkomponenten, Cellulose, Polyosen und Lignin, betrachtet werden. Durch eine variierende Zusammensetzung können die ablaufenden Reaktionen aber von denen der Einzelkomponenten abweichen. So konnte beobachtet werden, dass sich die Holzbestandteile einzeln etwas langsamer zersetzen als solche im Verbund der verholzten Zellwand (Alén et al. 1996). Sandermann und Augustin (1963b) untersuchten mit Hilfe der Differential-Thermo-Analyse (TGA) den Verlauf der thermischen Zersetzung von Holz, der einzelnen Holzkomponenten sowie verschiedener Polysaccharide. Dabei konnte festgestellt werden, dass bereits geringe Unterschiede im chemischen oder übermolekularen Aufbau einen merklichen Einfluss auf den Zersetzungsverlauf ausüben können.

Eine Beschreibung des generellen Verlaufs der Pyrolyse von lignocellulosehaltigem Material findet sich bei Amy (1961). Nach der vollständigen Entfernung des enthaltenen Wassers, wofür Temperaturen von bis zu 140°C nötig sind, entstehen während der Verkohlung von Holz vier verschiedene Gruppen von Produkten: nichtkondensierbare Gase (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>), kondensierbare Gase (Wasser, Essigsäure, Methanol, Aceton), Holzteer (Phenole, Guajakol, Kresole, Pyrogallodimethylether, Pech etc.) und Holzkohle. Die nichtkondensierbaren Gase entstehen bei Temperaturen von 200 bis 450°C, mit einem Maximum im Bereich von 350 bis 400°C. Die Bildung von kondensierbaren Abbauprodukten erfolgt zwischen 250 und 300°C und ist bei einer Temperatur von 350°C so gut wie abgeschlossen. Holzteer bildet sich zwischen 300 und 400-450°C. Ein Teil der Gase, vorwiegend Wasserstoff, wird bis 400°C gebildet. Die Bildung der Holzkohle, die praktisch auch die gesamte ursprüngliche Asche enthält, ist spätestens bei 1500°C abgeschlossen.

Bei der Untersuchung verschiedener Holzarten mittels DTA (N<sub>2</sub>-Atmosphäre, Heizrate 10 K/min) konnten drei deutliche Temperaturbereiche des thermischen Abbaus während der Pyrolyse beobachtet werden. Im Temperaturbereich zwischen 100 und 170°C zeigten die Thermogramme ein endothermes Maximum, das der Verdampfung von Wasser zugeordnet werden kann. Die exothermen Reaktionen zwischen 210 und 350°C mit einem Maximum bei 270°C, wie auch die oberhalb von 350°C gemessenen, rühren von der Zersetzung der Holzkomponenten her (Domanský und Rendoš 1962).

Browne (1958) unterteilte die Pyrolyse von Holz in vier Zonen, bzw. Temperaturbereiche, die bei entsprechender Dicke des Holzes gleichzeitig auftreten können. In Zone A unterhalb von 200°C werden vorwiegend nichtbrennbare Gase, hauptsächlich Wasserdampf mit Spuren von CO<sub>2</sub>, Ameisen- und Essigsäure sowie Glyoxal, gebildet. Zwischen 200 und 280°C, der Zone B, werden die gleichen Gase wie in Zone A gebildet, allerdings mit einem geringem Anteil an Wasserdampf. Die Zone C liegt im Bereich von 280 bis 500°C. Hier beginnt die Hauptzerlegung der Holzkomponenten unter exothermen Bedingungen, was zudem zu sekundären Reaktionen zwischen den Zersetzungsprodukten führt, welche wiederum durch den Kohlerückstand katalysiert werden. Die entstehenden Gase sind brennbar und enthalten Teere in der Form von Rauchpartikeln. In Zone D, oberhalb von 500°C, besteht der Rückstand vorwiegend aus Kohlenstoff, der für weitere Sekundärreaktionen einen hochaktiven Ort darstellt.

Strukturelle Veränderungen während der Umwandlung von Holz in Kohle sind Gegenstand einer Arbeit von McGinnes et al. (1971). In elektronenmikroskopischen Untersuchungen konnte beobachtet werden, dass sich die ursprüngliche Faserorientierung in der Zellwand auflöst und stattdessen eine amorphe Struktur herausbildet. Trotz dieser intensiven Umstrukturierung auf ultrastruktureller Ebene zeigt die erhaltene Holzkohle noch immer das typische Erscheinungsbild von Holz.

Neben dem Masseverlust kommt es bei der Karbonisierung von Holz auch zu erheblichen Dimensionsänderungen, die ähnlich der Schwindung beim Trocknen, stark richtungsabhängig sind. Bei der Untersuchung an Würfeln aus Birkenholz konnte während einer Pyrolyse bis 900°C eine Reduzierung des Volumens um 45-70% festgestellt werden. Die Schwindung in den unterschiedlichen Raumrichtungen betrug längs 5-25%, tangential 25-40% und radial 15-40% (Davidson und Petterson 2002).

Im Gegensatz dazu konnte bei der Untersuchung des Schwundes der isolierten Zellwände, während einer Temperaturbehandlung bis 600°C, kein Unterschied zwischen radialer und tangentialer Orientierung festgestellt werden (Cutter et al. 1980).

Die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften von karbonisiertem Holz haben ergeben, dass die Festigkeiten der pyrolysierten Hölzer bei Pyrolysetemperaturen bis 673K zusammen mit der Masse und den Dimensionen der Probekörper stark abnehmen. Höhere Pyrolysetemperaturen führen bei nur sehr geringem weiteren Masseverlust zu ansteigenden Festigkeiten (Moore 1974).

### *Cellulose*

Thermogravimetrische Untersuchungen von Košik et al. (1968) haben gezeigt, dass der thermische Abbau von Cellulose und von Hemicellulosen unter inerten Bedingungen in zwei ki-

netisch unterschiedlichen Stufen vor sich geht, was auf zwei unterschiedliche Zersetzungsmechanismen hinweist.

Weitergehende Beschreibungen der Zersetzungsmechanismen von cellulosehaltigem Material finden sich bei Shafizadeh (1983). Hiernach dominiert unterhalb von 300°C die Eliminierung von Wasser, die Reduktion des Polymerisationsgrades, die Bildung von freien Radikalen sowie von Carbonyl-, Carboxyl- und Hydroperoxidgruppen, die Freisetzung von CO und CO<sub>2</sub> und schließlich die Bildung hochreaktiver Kohle. Die Zersetzungsmechanismen über 300°C umfassen die Spaltung von Molekülen mittels Transglycosylation und Reaktionen, die teerartige Anhydrozucker (Levoglucosan) und flüchtige, niedermolekulare Produkte liefern. Oberhalb von 450°C ist die Entstehung von flüchtigen Verbindungen abgeschlossen und der weitere Masseverlust auf den Abbau der verbleibenden Kohle zurückzuführen.

Anhand von Infrarot-Spektroskopie, Thermogravimetrie, Daten der Gasentwicklung und physikalischen Eigenschaften postulierten Tang und Bacon (1964) Reaktionsmechanismen für die Umwandlung von Regenerat-Cellulose in festen Kohlenstoff. Sie beschreiben den Prozess in vier aufeinanderfolgenden Stufen: 1. die Desorption von physikalisch adsorbierten Wassers bis 150°C; 2. Abspaltung von strukturellem Wasser der Cellulose, 150-240°C; 3. Kettenspaltung oder Depolymerisation und Aufbrechen von C–O und C–C Bindungen innerhalb der Ringeinheiten, begleitet von der Entstehung weiteren Wassers, CO und CO<sub>2</sub>, 240-400°C; 4. Aromatisierung bzw. die Bildung von graphitartigen Schichten, ab 400°C. Ein gesamter Masseverlust von 70,4% führte dabei weiter zur Annahme, dass je vier C-Atome aus einem Cellulose-Ring die Grundlage für die Entstehung von Graphitlagen bilden. In einer weiteren Veröffentlichung berichten Bacon und Tang (1964) über den Zusammenhang zwischen der Struktur der karbonisierten Fasern und dem für die Herstellung verwendeten Rohmaterial. Mit Hilfe von Röntgendiffraktometrie, Transmissionselektronenmikroskopie und der Messung von Masseverlust und Dimensionsänderungen fanden sie dabei eine direkte Abhängigkeit zwischen der Orientierung der Cellulosemoleküle und einer bevorzugten Orientierung des Kohlenstoffs in den karbonisierten Fasern. Zusätzlich konnten sie eine verringerte Längenreduktion während der Pyrolyse mit steigendem Ordnungsgrad der Cellulosefibrillen beobachten. Dies führte zu einem Modell, das die Bildung von festem Kohlenstoff, beginnend mit der Entstehung von Kohlenstoffketten entlang der ursprünglichen Celluloseketten, beschreibt.

### *Polyosen*

Polyosen sind weniger temperaturstabil als Cellulose, was auf die nicht vorhandene Kristallinität und die geringere Molmasse zurückzuführen ist (Domanský und Rendoš 1962). Thermogravimetrische Untersuchungen haben gezeigt, dass der hauptsächliche Masseverlust der Po-

lyosen im Temperaturbereich von 250 bis 350°C auftritt, während sich die Cellulose im wesentlichen zwischen 300 und 400°C zersetzt (Alén et al. 1995). Infolge des unterschiedlichen Aufbaus der Holzpolyosen (Kap. 2.1.1) nimmt die thermische Zersetzung keinen einheitlichen Verlauf und führt außerdem zur Bildung unterschiedlicher Zersetzungsprodukte. So wurde bei Versuchen mit der Differential-Thermo-Analyse ein Teil der untersuchten Polyosen bereits bei Temperaturen um 200°C angegriffen, während ein anderer Teil thermisch stabiler war und erst oberhalb von 230 bis 250°C zersetzt wurde (Sandermann und Augustin 1963b). Die Ursache hierfür ist, dass die Pentosane, wie z.B. Xylan, auf Grund ihrer höheren Anfälligkeit gegen Hydrolyse und Dehydrierung weniger temperaturstabil sind als die Hexosane, wie z.B. Mannan. Neben den monomeren Zuckerbausteinen haben auch die Acetylgruppen erheblichen Einfluss auf die thermische Stabilität der Hemicellulosen. So erwies sich beispielsweise deacetyliertes Glucomannan der Lärche gegenüber O-Acetyl-Glucomannan thermisch stabiler (Shimizu et al. 1971).

Alén et al. (1996) untersuchten die Zersetzungsprodukte von Glucomannan und Xylan. Bei beiden Polyosen hatten die flüchtigen Bestandteile, wie z.B. CO, CO<sub>2</sub>, Ameisensäure und Essigsäure, den größten Anteil, der zudem mit steigender Pyrolysetemperatur anstieg. Im Gegensatz zur Xylose bildete sich beim thermischen Abbau des untersuchten Glucomannans, wie auch schon bei der Cellulose, Anhydrozucker (Levoglucosan). Furane konnten wiederum bei beiden Polyosen nachgewiesen werden.

Die Kohlenstoffausbeute von Hemicellulosen aus unterschiedlichen Holzarten (Hainbuche, Walnuss, Kiefer) liegt unabhängig von der Heizrate konstant bei etwa 10% (Müller-Hagedorn et al. 2003).

### *Lignin*

Auch wenn Lignin als die Holzsubstanz betrachtet wird, die thermisch am stabilsten ist, so müssen dennoch schon unterhalb von 200°C Veränderungen stattfinden, da das Lignin im Temperaturbereich von 150 bis 180°C zum Teil in organischen Lösungsmitteln löslich wird. Bei diesen Veränderungen muss es sich neben der in diesem Bereich beobachteten Erweichung des Lignins (Goring 1963, Fengel et al. 1981, Rowell 1999) um die Abspaltung bestimmter Gruppen handeln, da sich ab 180°C im Methanol-Benzol-Extrakt ein stark erhöhter Anteil an Vanillin findet, der aus dem Lignin stammen muss. Außerdem verschwindet bei einer Behandlung von 200°C eines Björkman-Lignins das charakteristische UV-Absorptionsmaximum (Fengel 1968). Bei fluoreszenzmikroskopischen Untersuchungen der ligninhaltigen Mittellamelle von brandbelastetem Buchenholz konnte ab 200°C ein nachlassen der Fluoreszenz nachgewiesen werden, was ebenfalls auf chemische Veränderungen hin-

deutet (Lingens 2003). Untersuchungen verschiedener Lignine haben gezeigt, dass der größte Teil des thermischen Abbaus unter inerten Bedingungen im Temperaturbereich von 250 bis 450°C auftritt. Aber auch oberhalb von 450°C tritt noch ein allmählicher Masseverlust auf, der erst etwa bei 700°C abgeschlossen ist (Alén et al. 1995). Vergleicht man den Masseverlust von Lignin und Cellulose bei 400°C, so stellt man fest, dass das Lignin erst 15 % seiner Masse verloren hat, während die Ausgangsmasse der Cellulose dann schon um über 70 % reduziert ist (Košík et al. 1968).

Während der Pyrolyse kommt es zu parallel verlaufenden Abbaureaktionen, durch welche die verschiedenen Bindungen je nach Bindungsenergie gespalten werden. Besondere Bedeutung kommt dabei der homolytischen Spaltung der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Aryl-Alkyl-Ether-Bindungen im Temperaturbereich bis 300°C zu (Alén et al. 1996). Ab 300°C kommt es zur Abspaltung der aliphatischen Seitenketten von den aromatischen Ringen und ab 400°C schließlich zum Aufbruch der C-C-Bindungen zwischen den Lignin-Struktureinheiten. Die dabei in großer Zahl entstehenden Abbauprodukte lassen sich in folgende Untergruppen einteilen: flüchtige Bestandteile, Catechole, Vanillin, Guajakole, Propylguajakole, sonstige Phenole und aromatische Kohlenwasserstoffe (Alén et al. 1996). Somit kommen die meisten phenolischen Abbauprodukte des Holzes aus dem Lignin, wobei ihre Zusammensetzung von den Pyrolysebedingungen abhängig ist.

Neben der größeren Zahl von Abbauprodukten hat das Lignin gegenüber den Kohlenhydraten auch eine größere Kohlenstoffausbeute. Je nach Druck kann man bei der Zersetzung von Lignin zwischen 40 und 66% Kohle erhalten (Sandermann und Augustin 1963a)

### 2.3.2 Thermische Zersetzung von Phenolharz

Phenolformaldehydharze sind einerseits für ihre hohe Temperaturbeständigkeit und andererseits für ihre große Kohlenstoffausbeute bekannt (Reghunadhan Nair et al. 2001). Thermogravimetrische Untersuchungen haben gezeigt, dass die Abbaurate bei der Pyrolyse von Phenolharzen zwischen 350 und 500°C am größten ist (Maleki et al. 1996). Dabei beginnt die Zersetzung ab 350°C langsam und steigt bis etwa 500°C stark an. Bis zu einer Temperatur von 700°C verlangsamt sich die Pyrolyse stark und ab ca. 800°C ist der Karbonisierungsprozess abgeschlossen (Yang et al. 2002).

Die bei der Pyrolyse von Novolaken und Resolen entstehenden Abbauprodukte sind im wesentlichen Phenole und Phenolderivate (Sobera und Hetper 2003). Zusätzlich entstehen in geringen Mengen schwerflüchtige Verbindungen mit jeweils zwei kondensierten Ringen. In Untersuchungen eines Novolak-Harzes mit Pyrolyse-Gaschromatographie-Massenspektroskopie (Py-GC-MS) konnten diese Verbindungen im wesentlichen als Naphta-

lin, Methylnaphtalin, Biphenyl, Dibenzofuran, Phenantren und Anthracen identifiziert werden (Lytle et al. 2003).

Bei Untersuchungen zum Einfluss des Molverhältnisses von Phenol zu Formaldehyd auf die Kohlenstoffausbeute von verschiedenen Phenolharzen haben Michell et al. (1970) beim Verhältnis 1:1 ein Maximum von 67,2 % ermittelt. Geringere Molverhältnisse führten schneller zu fallenden Ausbeuten als größere.

### 2.3.3 Wirkungsweise von Flammenschutzmitteln

Flammenschutzmittel für Holz und Holzwerkstoffe sind i.d.R. organische oder anorganische Verbindungen, die die Entzündung behindern bzw. die Verbrennung erschweren sollen. Ihrer Wirkung nach kann man Flammenschutzmittel in feuererstickende, verkohlungsfördernde (z. B. Ammoniumphosphat), sperr- (Alkalisilikate und -borate) und dämmschichtbildende Mittel (z.B. Ammoniumpolyphosphat, Harnstoffgemische, Dicyandiamid, org. Phosphate) sowie Radikalfänger (Chlorparaffine, halogenierte Flammenschutzmittel) einteilen.

Unter den Flammenschutzmitteln, die sich auch für die Herstellung und Verbesserung der Eigenschaften von Kohlenstoffmaterialien einsetzen lassen, haben sich vor allem verkohlungs-fördernde anorganische Salze bewährt, wie z.B. Ammonium- und Diammoniumphosphat, Ammoniumsulfat, Zinkchlorid, Phosphorsäure, Borsäure). Ihre Wirkungsweise beruht darauf, dass die Salze mit steigender Temperatur Säuren freisetzen, welche wiederum vor allem die Holocellulose (Cellulose und Polyosen) des Holzes angreifen. Das Holz oder der Holzwerkstoff wird dadurch vor der einsetzenden Pyrolyse chemisch angegriffen und so teilweise zersetzt (Browne 1958). In thermogravimetrischen Untersuchungen konnte beobachtet werden, dass durch die Säuren die Verkohlungstemperatur signifikant herabgesetzt wird und die Menge an erzeugtem Kohlenstoff wesentlich erhöht wird. Durch den Anstieg an Kohlenstoff werden bei der Karbonisierung weniger Teer und Gase gebildet (Tian et al. 1994).

Neben der Verhinderung einer Entflammung von Holz, können diese anorganischen Salze also auch zur Steigerung der Ausbeute bei der Herstellung von Kohlenstoffmaterialien aus cellulosehaltigen Substanzen eingesetzt werden. So konnte bei der Karbonisierung (800°C, N<sub>2</sub>) von Cellulose, die mit geringen Mengen an Schwefelsäure behandelt wurde, die Kohlenstoffausbeute um das zwei- bis dreifache erhöht werden (Kim et al. 2001).

Versuche zur Steigerung der Kohlenstoffausbeute von Lärchen-Lignin mit Ammoniumpolyphosphat haben gezeigt, dass dieses Salz sowohl in Sauerstoffatmosphäre als auch unter inerten Bedingungen ein effektives Mittel zur Förderung der Kohlenstoffbildung ist (Li et al. 2002).

Bei der Umwandlung von Weißbeichenholz in Kohlenstoff konnte mit einer Phosphorsäurebehandlung ebenfalls die C-Ausbeute gesteigert werden. Die Autoren führten dies auf Dehydrierungsreaktionen und eine Umordnung der Biopolymere mit anschließender Vernetzung zurück (Jagtoyen und Derbyshire 1993).

Zusätzlich zu einer Steigerung der Kohlenstoffausbeute dienen einige der anorganischen Salze auch dazu, Kohlenstoffe chemisch zu aktivieren, d.h. ihre innere Oberfläche für Adsorptionsanwendungen zu erhöhen. Neben der inneren Oberfläche stellt das Mikroporenvolumen (Poren < 2 nm) ein wichtiges Maß für die Adsorptionskapazität von Aktivkohle dar. Das Mikroporenvolumen von Aktivkohle, die aus Weißbeiche bzw. aus amerikanischem Whitewood hergestellt worden war, konnte durch eine Phosphorsäurebehandlung deutlich gesteigert werden (Jagtoyen und Derbyshire 1995).

Zinkchlorid kann ebenfalls zur chemischen Aktivierung und damit zu einer Vergrößerung der inneren Oberfläche von Kohlenstoffen biogenen Ursprungs verwendet werden. Yue et al. (2002) erzielten mit zinkchlorid-behandelter Cellulose innere Oberflächen von über 2500 m<sup>2</sup>/g im Kohlenstoff. Der Wert für typische aktivierte Kohlenstoffe liegt bei 800-1500 m<sup>2</sup>/g.

Auch mit Borsäure und Phosphorsäure lassen sich die Oberflächeneigenschaften von Kohlenstoffmaterialien modifizieren. Durch die Zugabe von Borsäure oder Phosphorsäure zu Phenolharz vor der Pyrolyse wird der resultierende Kohlenstoff mit Bor oder Phosphor dotiert, was dazu führt, dass das Material vor Oxidation geschützt wird. Zurückzuführen ist dies auf die Bildung einer schützenden Oxidschicht auf der Oberfläche (Durkić et al. 1997).

#### **2.4 Materialien aus biogenem Kohlenstoff**

Kohlenstoff bildet die Basis für eine Vielzahl von Materialien mit einem breiten Spektrum industrieller Anwendungen. Anwendungsfelder für poröse, monolithische Kohlenstoffe finden sich überall dort wo Eigenschaften wie Porosität, Permeabilität, Festigkeit, thermische und elektrische Leitfähigkeit sowie mikroskopische Struktur und Formgebung möglichst gut aufeinander abgestimmt werden müssen (Pierson 1993). Beispiele hierfür sind Katalysatorträger, Batterieanoden, Elektroden, Leichtbaumaterialien oder Aktivkohle (Rodríguez-Reinoso und Linares-Solano 1982; Barton et al. 1999; Burchell 1999). Die meisten industriellen Kohlenstoffmaterialien stammen von organischen Verbindungen petrochemischen Ursprungs, die in inerter Atmosphäre thermisch behandelt wurden. So stellten Fitzer et al. (1969) Kohlenstoffmaterialien aus vernetztem Phenolharz, Polyfurfurylalkohol und den Mischungen dieser

Komponenten her. Dabei konnten sie keine Abhängigkeit der Kohlenstoffbildung von der chemischen Struktur der Harze feststellen. Außerdem wiesen die Kohlenstoffe keine mikroskopisch nachweisbare Porosität auf. Um derartigen Kohlenstoffen eine gewünschte Porosität zu geben, ist es notwendig, den Harzen vor der Pyrolyse ein porenbildendes Additiv, wie beispielsweise Ethylenglykol, zuzugeben (Constant 1996). Neben Phenolharzen und Polyfurfurylalkohol eignen sich auch Epoxidharze, Pechharze und Polyimide für die Herstellung von Materialien aus Kohlenstoffen (Liu et al. 1996; Czosnek et al. 2002; Puziy et al. 2002).

Ansätze zur Herstellung von monolithischen Kohlenstoffmaterialien auf der Basis von Holz finden sich erst in jüngerer Zeit. So beschreiben Byrne und Nagle (1996a) ein Verfahren für die Umwandlung von Holz in ein monolithisches Kohlenstoffmaterial, bei dem die zelluläre Struktur des Holzes erhalten bleibt. Durch eine kontrollierte Pyrolyse gelingt es, die Kohlenstoffe ohne große Risse und andere Defekte herzustellen, wie sie normalerweise bei der Herstellung von Holzkohle auftreten. Die so hergestellten Materialien wiesen auch nach der Karbonisierung noch die für Holz übliche Anisotropie auf. Außerdem konnte bei der Untersuchung verschiedener Holzarten unterschiedlicher Dichte festgestellt werden, dass die Rohdichte des erzeugten Kohlenstoffs, über eine Konstante  $\psi = 0,82$ , in linearem Zusammenhang zu der Dichte des Holzes steht.

Bei der Untersuchung des linearen und volumetrischen Schwundes der Hölzer während der Pyrolyse ergab sich eine starke Abhängigkeit von der Temperatur der thermischen Behandlung. Es konnte beobachtet werden, dass die axialen Dimensionen bei sehr hohen Temperaturen wieder leicht ansteigen, während die radialen und tangentialen kontinuierlich mit steigender Temperatur abnehmen (Byrne und Nagle 1996b).

Derartige Kohlenstoffmaterialien lassen sich mit herkömmlichen Bearbeitungsmethoden in eine gewünschte Form bringen und anschließend als Vorform für Verbundwerkstoffe verwenden. Beispiel hierfür sind Kohlenstoff/Metall-, Kohlenstoff/Epoxid- und Kohlenstoff/Kohlenstoff-Komposite sowie Siliciumcarbid, Titancarbid und Aluminiumnitrid (Byrne und Nagle 1997; Zhang et al. 2003).

Siliciuminfiltrierte SiC-Keramiken, die aus holzbasierten Kohlenstoffvorformen hergestellt werden, weisen eine anisotrope Porenorientierung auf, die der des ursprünglichen Holzes entspricht. Somit ist es auf diese Weise möglich, die chemischen oder physikalischen Eigenschaften eines keramischen Werkstoff mit der Struktur des Holzes zu kombinieren. Im Vergleich mit herkömmlichen SiC-Keramiken erreichen diese biomorphen Keramiken, bei gleicher Phasenzusammensetzung und einer Belastung in axialer Richtung, höhere Festigkeitswerte (Greil et al. 1998a, 1998b).

Okabe et al. (1996a) beschreiben ein Verfahren zur Herstellung monolithischer, poröser Kohlenstoffmaterialien, das auf der Karbonisierung von phenolharzimprägniertem Holz basiert. Das Phenolharz dient dabei der Verstärkung des Materials und der Verhinderung einer Rissbildung während der Pyrolyse. Da die Autoren Keramik als anorganisches Material mit ionischen oder kovalenten Bindungen definieren, bezeichnen sie diese Kohlenstoffmaterialien als „Woodceramics“. Als mögliche Anwendungen werden, aufgrund von Eigenschaften wie thermischer und elektrischer Leitfähigkeit, Hitze- und Korrosionsbeständigkeit sowie hoher Festigkeit bei geringem Gewicht, unter anderem die Verwendung für elektromagnetische Abschirmung, Elektroden, Gleitlager und Filter genannt.

Neben Holz eignen sich auch andere verholzende Pflanzen, wie beispielsweise Bambus, zur Herstellung von porösen Kohlenstoffen mit biomorphen Strukturen. Eine zusätzliche Imprägnierung mit Phenolharz vor der Pyrolyse führt auch bei diesen Materialien zu verbesserten Eigenschaften (Cheng et al. 1999)

Herkömmliche MDF-Platten wurden ebenfalls zur Herstellung von sogenannten „Woodceramics“ verwendet. Iizuka et al. (1999) stellten fest, dass Kohlenstoffe aus phenolharzimprägnierten Faserplatten ihre maximale Druckfestigkeit bei einer Pyrolysetemperatur von etwa 800°C erreichen, und dass eine weitere Erhöhung der Temperatur nicht zu einer signifikanten Verbesserung der Festigkeit führt. Außerdem konnten sie zeigen, dass durch eine Erhöhung des Phenolharzanteils die Festigkeitseigenschaften verbessert werden können. Das Maximum der Druckfestigkeit lag bei 80 MPa.

Kercher und Nagle (2002) verwendeten unimprägnierte, handelsübliche MDF-Platten zur Erzeugung von rissfreien, monolithischen, porösen Kohlenstoffen. Die karbonisierten Platten wurden auf ihre elektrischen, mechanischen und strukturellen Eigenschaften hin untersucht. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass sich dieses Material sehr gut für Komponenten in Lithium-Ionen-Batterien oder Brennstoffzellen eignen.

Die Kohlenstoffmaterialien aus MDF eignen sich auch für die Herstellung von aktivierten Kohlenstoffplatten. Um möglichst hohe innere Oberflächen von etwa 1000 m<sup>2</sup>/g zu erhalten, ist es allerdings notwendig, die karbonisierten Werkstoffe nachträglich mit Kohlendioxid zu aktivieren. Trotz des bei MDF-Platten typischen Dichteprofiles (s. Kap.: 2.1.3) konnten keine Unterschiede der inneren Oberflächen über dem Plattenquerschnitt festgestellt werden. Biegefestigkeit und Biege-E-Modul werden durch die Aktivierung zwar verringert, sind aber für Anwendungen, wie z.B. Brennstoffzellenkomponenten, Katalysatorträger oder Filter mit 5-10 MPa ausreichend (Kercher und Nagle 2003a).

Werden Holzwerkstoffe für die Herstellung der Kohlenstoffvorformen für SiC-Keramiken verwendet, so lassen sich Phasenzusammensetzung und physikalische Eigenschaften der Keramik steuern und somit gezielt an die Anforderungen spezieller Anwendungen anpassen. Die auf diese Weise erzeugten SiC-Keramiken weisen mit SiC-Gehalten von über 80% Festigkeiten von bis zu 400 MPa auf, was durchaus mit Festigkeiten von herkömmlich hergestellten technischen Keramiken vergleichbar ist (Hofenauer et al. 2003, Treusch et al 2003; Gahr et al. 2003).

### 3 MATERIAL UND METHODEN

#### 3.1 Material

##### 3.1.1 Herkömmliche Holzwerkstoffe

Für die Herstellung von porösen Kohlenstoffen aus konventionellen Holzwerkstoffen wurden sechs verschiedene handelsüblich erhältliche Holzwerkstoffplatten ausgewählt, die ein möglichst breites Spektrum unterschiedlicher Partikelgrößen und Bindemitteltypen abdecken sollten. Ausgewählt wurden daher eine MDF-Platte (medium density fibre board), zwei unterschiedlich verleimte, dreischichtige Spanplatten, eine OSB-Platte (oriented strand board) sowie eine aus Strohspänen hergestellte Spanplatte. In Tabelle 3 sind die verwendeten Platten mit jeweiliger Rohdichte, Verleimungsart und Herkunft zusammengefasst. Die Plattendicke lag bei allen Varianten bei 18-19 mm.

**Tabelle 3:** Übersicht über die verwendeten herkömmlichen Holzwerkstoffe

<b>Bezeichnung</b>	<b>Herkunft</b>	<b>Dichte [g/cm<sup>3</sup>]</b>	<b>Bindemitteltyp</b>
<b>MDF</b>	Egger	0,74	Harnstoff-Formaldehyd
<b>OSB</b>	Egger	0,65	Harnstoff-Formaldehyd und Diisocyanat
<b>Span (UF)</b>	Pfleiderer	0,70	Harnstoff-Formaldehyd
<b>Span (PF)</b>	Pfleiderer	0,68	Phenol-Formaldehyd
<b>Strohplatte</b>	Siempelkamp	0,65	Diisocyanat

##### 3.1.2 Holzpartikel

Um einen möglichst breiten Bereich unterschiedlicher Partikelgeometrien und -größen abzudecken, wurden sowohl Fasern als auch Späne in unterschiedlichen Größen ausgewählt. Neben den aus der konventionellen Holzwerkstoffherstellung kommenden größeren Spänen und Fasern wurden des weiteren solche Partikel verwendet, die deutlich kleiner sind, um möglichst homogene Holzwerkstoffe herstellen zu können. In Tabelle 4 sind die einzelnen verwendeten Holzpartikel zusammengefasst, die grob in spanförmige und faserförmige Materialien unterteilt werden können.

**Tabelle 4:** Übersicht über die verwendeten Holzpartikel

Bezeichnung	Herkunft	Art	Rohstoff	Gestalt	Abmessungen
<b>MS</b>	Pfleiderer	Span	überwiegend Fichte ( <i>Picea abies</i> L.)	länglich	Breite 1 - 3 mm Länge 5 - 10 mm
<b>DS</b>	Pfleiderer	Span	überwiegend Fichte ( <i>Picea abies</i> L.)	länglich bis kubisch	1 - 2 mm
<b>Fasern</b>	Steico	MDF-Faser	Kiefer ( <i>Pinus sylvestris</i> L.)	langfasrig	Ø ca. 50 µm Länge 1 - 5 mm
<b>BK40/90</b>	Rettenmaier	Feinspan	Fichte ( <i>Picea abies</i> L.)	kubisch	300-500 µm
<b>S150TR</b>	Rettenmaier	gemahlene Fasern	Fichte ( <i>Picea abies</i> L.)	kurzfasrig	70-150 µm
<b>HW630PU</b>	Rettenmaier	gemahlene Fasern	Buche ( <i>Fagus sylvatica</i> L.)	kurzfasrig bis kubisch	20-40 µm

### 3.1.3 Bindemittel

Zur Auswahl eines geeigneten Bindemittels für die Herstellung der speziellen Holzwerkstoffe standen neben zwei in der konventionellen Holzwerkstoffherstellung verwendeten Bindemitteln, je ein Harnstoff- und ein Phenol-Formaldehydharz, zwei weitere Phenolharze und ein Pechharz zur Verfügung. Hersteller, Art und im weiteren Verlauf der Arbeit verwendete Bezeichnungen sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

**Tabelle 5:** Übersicht über die verwendeten Bindemittel

Bezeichnung	Hersteller	Typ	Art	Form	Lösemittel
<b>UF</b>	BASF	Kaurit	Harnstoff-Formaldehydharz	flüssig	Wasser
<b>PF</b>	Bakelite	1279HW	Resol	flüssig	Wasser
<b>JK60</b>	Bakelite	-	Resol	flüssig	Aceton
<b>JK63</b>	Bakelite	-	Novolak	pulverförmig	-
<b>Pechharz</b>	Rütgers	Cabores P	Pechharz	pulverförmig	-

### 3.1.4 Verkohlungsfördernde Mittel

Bei den zur Steigerung der Kohlenstoffausbeute verwendeten Mitteln handelt es sich um Ammoniumphosphat ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>3</sub>), Ammoniumsulfat ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), Zinkchlorid (ZnCl<sub>2</sub>), Borsäure (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) und Phosphorsäure (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). Diese Chemikalien stammen von SIGMA-ALDRICH.

## 3.2 Methoden

### 3.2.1 Herstellung der Laborplatten

Vor jeder Plattenherstellung erfolgte eine genaue Bestimmung der Ausgangsfeuchte der eingesetzten Partikelkomponente mittels Infrarotwaage. Anhand dieses Wertes wurde die gewünschte Bindemittelmenge pro Masse atro Holz berechnet.

#### *Beleimung*

Die Beleimung der Holzpartikel erfolgte je nach Konsistenz des Bindemittels in unterschiedlichen Beleimvorrichtungen. Bei der Verwendung flüssiger Harze wurden die Partikel in einer Mischertrommel verwirbelt und die abgewogene Bindemittelmenge über eine Luftdruckdüse eingesprüht. Bei der Verwendung pulverförmiger Harze erfolgte die Beleimung bzw. das Mischen der Komponenten in einem Industriemischer (System PAPANMEIER®).

#### *Formgebung*

Bei der Formgebung wurde das Holz-Bindemittelgemisch möglichst gleichmäßig in eine rechteckige Vorform mit der Abmessung 21 x 17 cm<sup>2</sup> eingestreut. Durch wiederholtes Glattstreichen des frisch aufgestreuten Materials wurde eine homogene Verteilung gewährleistet. Nach dem Streuen wurde die Vorform vorsichtig entfernt. Der resultierende Span- bzw. Faserkuchen stand dann für das Pressen bereit. Im Gegensatz zu nassbeleimtem Material, bei dem die sogenannte Kaltklebrigkeit des flüssigen Bindemittels die einzelnen Holzpartikel bereits etwas zusammenhielt und somit den Span- bzw. Faserkuchen stabilisierte, war der Span- bzw. Faserkuchen bei trockenbeleimten Gemischen sehr instabil. In solchen Fällen wurde vor dem Streuen in die Vorform ein 1 - 1,5 cm breiter Stützrahmen aus Holzfaserdämmplatten eingefügt, der nach Entfernen der Vorform den Span- bzw. Faserkuchen stabilisierte.

#### *Pressen*

Das Pressen des Span- bzw. Faserkuchens erfolgte mit einer elektrisch beheizbaren hydraulischen Presse der Firma BECKER & van HÜLLEN. Mit Hilfe von Abstandsleisten wurde eine Plattendicke von 10 mm eingestellt. Für die Pressvorgänge war ein Pressdruck von maximal 100 bar nötig. Beim Pressen von trockenbeleimten Span- bzw. Faserkuchen wurde der Stützrahmen aus Dämmstoffplattenmaterial mit verpresst. Durch das Einkeilen dieses Stützrahmens zwischen den Pressplatten konnten die sonst bei trockenen Holz-Bindemittelgemischen stark auftretenden Fließerscheinungen größtenteils verhindert werden. Beim Zuführen der zur Aushärtung des Bindemittels notwendigen Temperatur kamen zwei unterschiedliche Verfah-

ren zum Einsatz. Einerseits lag die maximale Zieltemperatur von 185°C beim Pressen bereits vor. Bei der anderen Variante erfolgte die Verdichtung des Span- bzw. Faserkuchen bei Raumtemperatur bis zur maximalen Verdichtung. Anschließend wurde die Presse innerhalb von 20 Minuten gleichmäßig auf 185°C aufgeheizt. In beiden Fällen ließ man die Zieltemperatur von 185°C 10 Minuten lang auf den gepressten Span- bzw. Faserkuchen einwirken. Beim Pressen mit von Beginn an heißer Presse wurde ein für Holzwerkstoffe typisches Dichteprofil erzeugt. Das bedeutet, dass beim Holzwerkstoff im oberflächennahen Bereich im Querschnitt eine wesentlich höhere Verdichtung als im mittleren Bereich vorliegt. Bei der Variante, bei der kalt verdichtet wurde, konnte eine homogene Verteilung der Dichte über den Querschnitt erreicht werden.

#### *Chemikalienbehandlung der Holzfasern*

Zur Imprägnierung der Holzfasern mit den beschriebenen verkohlungsfördernden Mitteln wurden diese zunächst bei 103°C darrgetrocknet. Anschließend wurden 300 g dieser Fasern in einer Kunststoffwanne in 5 l einer 5%-igen wässrigen Lösung der jeweiligen Substanz eingetaucht. Nach einer Einwirkzeit von etwa 2 min wurde die Lösung abgenutscht. Die Menge verbleibender Lösung wurde durch Wiegen bestimmt und der prozentuale Anteil der verwendeten Chemikalie bezogen auf Faser trockenmasse berechnet.

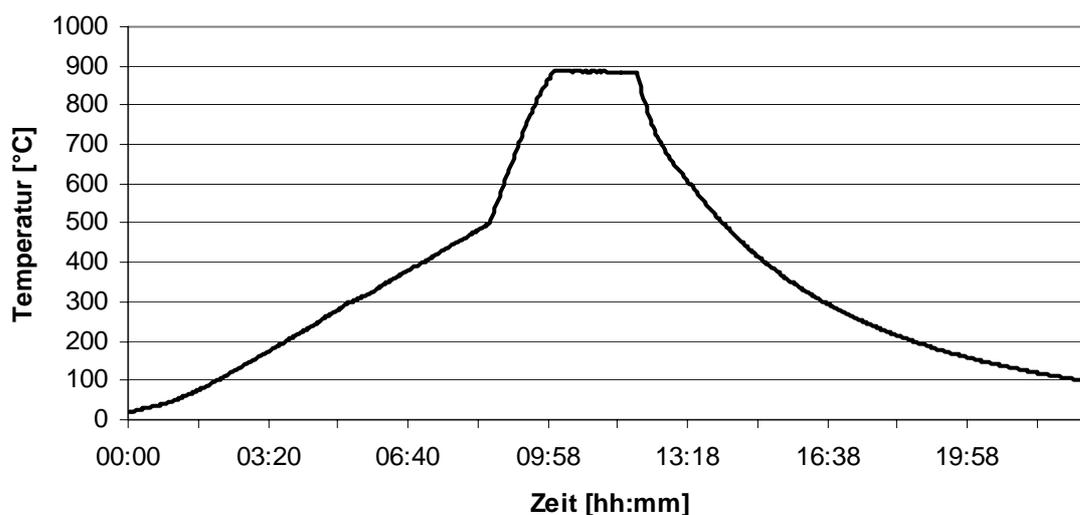
### **3.2.2 Pyrolyse**

Die Pyrolyse der Holzwerkstoffe zur Erzeugung der porösen C-Materialien erfolgte in einem Rohofen vom Typ GERO SR 100-500/11SO mit speziell angefertigter Retorte aus hochwarmfestem Stahl (Werkstoff-Nr. 1.4841). Der Innendurchmesser der Stahlretorte im Ofen betrug 90 mm (Abbildung 14).



**Abbildung 14:** *Pyrolyseofen GERO mit speziell angefertigter Retorte*  
(Ofen mit Steuerung (a), Stahlretorte (b), Spülgas (c); Rotameter (d),  
Gaswaschflaschen mit Wasserfüllung (e), Kühlung der Flansche (f))

Zur Pyrolyse wurden je 2 x 4 Proben der Abmessung 80 x 60 x 10 mm<sup>3</sup> auf einem Schlitten in der Mitte des Ofens mit Graphitfolie als Zwischenlage übereinandergestapelt. Um möglichst riss- und verzugsfreie C-Materialien zu erhalten, erfolgte die Pyrolyse mit einem definierten Temperaturprogramm unter inerten Bedingungen. Bis 500°C betrug die Aufheizrate 1 K/min und bis 900°C 5 K/min. Die Endtemperatur wurde für 2h gehalten und anschließend so rasch wie möglich abgekühlt. Die genaue Temperaturkurve der Pyrolyse ist in Abbildung 15 dargestellt. Als Spülgas wurde Stickstoff verwendet; die Durchflussrate lag bei 2,5-3 l/min.



**Abbildung 15:** *Temperaturverlauf der Pyrolyse*

Für Endtemperaturen von 1600 bis 2400°C wurden die bis 900°C pyrolysierten Proben einer Nachpyrolyse, die ebenfalls unter Stickstoffatmosphäre erfolgte, bis zur gewünschten Endtemperatur unterzogen<sup>1</sup>. Die Aufheizrate hierfür lag bei 5 K/min und die Haltezeit bei Erreichen der Endtemperatur betrug 2h.

Zur Bestimmung der bei der Pyrolyse auftretenden Masse- und Dimensionsänderungen wurden die Proben jeweils vor und nach der Pyrolyse in darrtrockenem Zustand vermessen und gewogen.

### **3.2.3 Mikroskopische Untersuchungen**

#### **3.2.3.1 Durchlichtmikroskopie**

Für die Untersuchungen mit dem Durchlichtmikroskop wurden von den jeweiligen Holzwerkstoffen kleine Proben (ca. 0,5 cm<sup>3</sup>) entnommen und mit dem Einbettungsharz LR White 24 Stunden unter Vakuum infiltriert. Anschließend folgte eine 24 stündige Aushärtung des Harzes bei 60°C im Trockenschrank. Nach dem Aushärten des Einbettmediums wurden mit einem Ultramikrotom mit Diamantmesser (MT6000-XL, Firma RMC, Inc. Mikrotomy & Cryobiology Products) 1 Mikrometer dünne Semidünnschnitte des Präparats angefertigt. Die Untersuchung der mit Toluidin-Blau angefärbten Schnitte erfolgte an einem Durchlichtmikroskop (Modell Axiophot, Firma ZEISS) mit installierter Digitalkamera.

#### **3.2.3.2 Auflichtmikroskopie**

Mittels Auflichtmikroskopie wurde die mikroskopische Struktur der Kohlenstoffmaterialien untersucht. Dafür sind ca. 1 cm<sup>3</sup> große Proben 1 Stunde unter Vakuum mit Epoxydharz (SpeciFix 20 der Firma STRUERS) infiltriert worden. Das Aushärten erfolgte im Anschluss innerhalb von 24 Stunden bei Raumtemperatur. Die eingebetteten Proben wurden schrittweise bis zur Korngröße 1 Mikrometer poliert und mit einem Auflichtmikroskop (Firma OLYMPUS) mit installierter Digitalkamera untersucht.<sup>2</sup>

#### **3.2.3.3 Rasterelektronenmikroskopie**

Um zu prüfen, in wie weit die ursprünglichen Strukturmerkmale der Holzwerkstoffe im C-Material auf mikroskopischer Ebene erhalten bleiben, wurden diese mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. Dazu wurden den Kohlenstoffmaterialien würfelförmig-

---

<sup>1</sup> Die Nachpyrolyse erfolgte am Institut für Bauweisen und Konstruktionsforschung des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt in Stuttgart.

<sup>2</sup> Die Präparation der eingebetteten Proben sowie die Mikroskopie erfolgte mit freundlicher Unterstützung von Frau B. Hadler am Lehrstuhl für Werkstoffkunde und Werkstoffmechanik der TU München.

ge Proben der Kantenlänge von etwa 5 mm entnommen und die Querbruchflächen mit Gold-Palladium besputtert. Die Untersuchung erfolgte an einem Rasterelektronenmikroskop der Firma CAMBRIDGE INSTRUMENTS (Stereoscan 360) mit angeschlossener Digitalkamera gemacht.

### **3.2.4 Festigkeitsuntersuchungen**

#### *Konventionelle Holzwerkstoffe*

Die Bestimmung der Biegefestigkeit und des Biegeelastizitätsmoduls wurde bei den Holzwerkstoffen gemäß EN 310 mittels einer 3-Punkt-Biegeprüfung durchgeführt. Das Verhältnis zwischen Auflagerabstand und Probendicke betrug dabei 20:1.

#### *C-Materialien*

Die Bestimmung der Biegefestigkeit der Kohlenstoffmaterialien und des zugehörigen Biege-E-Moduls erfolgte an einer Universalprüfmaschine (TesT 112.50kn.L) im Dreipunktverfahren in Anlehnung an DIN 51902. Die Messung wurde jeweils an 8 klimatisierten (20/65) Proben der Abmessung 60 x 10 x 6 mm<sup>3</sup> bei Raumtemperatur durchgeführt; die Stützweite betrug 50 mm. Bei der Bestimmung der Biegefestigkeit der zugehörigen speziellen Holzwerkstoffe wurde die Stützweite aufgrund der mit 10 mm größeren Probendicke auf 70 mm erhöht.

Die Bestimmung der Druckfestigkeit der C-Materialien erfolgte an einer Universalprüfmaschine (Typ INSTRON) nach DIN 51910-A. Es wurden je 8 klimatisierte (20/65) Proben pro Variante der Abmessung 20 x 20 x 10 mm<sup>3</sup> bei Raumtemperatur geprüft.

### **3.2.5 Physikalische Untersuchungen**

#### **3.2.5.1 Bestimmung des Rohdichteprofiles**

Die Bestimmung der Rohdichteprofile erfolgte an einem Gerät der Firma RAYTEC, das mit einem Americium-Gammastrahler ausgestattet war. Die Messungen wurden mit einer Genauigkeit von 1% an Proben der Abmessung 50 mm x 50 mm x Plattendicke durchgeführt.<sup>3</sup>

---

<sup>3</sup> Die Rohdichteprofilmessungen wurden von Dr. Martin Ohlmeyer an der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft in Hamburg durchgeführt.

### 3.2.5.2 Bestimmung der He-Dichte

Zur Bestimmung der Heliumdichte wurden die Proben mit einer Hammerschlagmühle zerkleinert und anschließend die Bestandteile größer 500 µm abgeseibt. Die Messung erfolgte mit einem Helium-Pyknometer AccuPyc 1330 der Firma MICROMERITICS. Um Gasdruckveränderungen durch Kondensation der Heliums an Wasserdampf und somit Verfälschungen des Ergebnisses zu vermeiden, wurden die Proben zuvor 24h bei 103°C unter Vakuum getrocknet.<sup>4</sup>

### 3.2.5.3 Bestimmung des Quellverhaltens

Für die Bestimmung der Maßänderungen in Verbindung mit der relativen Luftfeuchte wurden gemäß EN 318 Proben von den Holzwerkstoffen mit der Abmessung 200 mm x 20 mm x Plattendicke in der Klimakammer bei 20°C und 35% relativen Luftfeuchte (Trockenklima) bis zur Gewichtskonstanz klimatisiert. Anschließend wurden von den Proben die Länge, Breite und Dicke mit einer Messschraube (EN 325) erfasst. Dann erfolgte eine Klimatisierung im Feuchtklima (20°C und 85% relative Luftfeuchte) und wiederum die Bestimmung der Abmessungen. Die Differenz zu den Messungen im ersten Schritt ergab die quellungsbedingten Dimensionsveränderungen.

### 3.2.5.4 Bestimmung der Stofffeuchte und des Sorptionsverhaltens

Für die Bestimmung der Stofffeuchte wurden die Proben zunächst bis zur Gewichtskonstanz bei 20°C und 65% rel. Luftfeuchte klimatisiert und anschließend bei 103°C im Trockenschrank darrgetrocknet. Die Menge enthaltenen Wassers errechnet sich aus der Differenz des Feucht- und des Trockengewichts. Diese Menge bezogen auf das Trockengewicht ergibt die massenbezogene Stofffeuchte  $u$  (Gleichung 1)

$$u = \left( \frac{m_u - m_0}{m_0} \right) \cdot 100 \text{ [%]}, \quad \text{Gleichung 1}$$

Die Sorptionsisothermen wurden in einer Extremklimakammer bei 10°C ( $\Delta T: \pm 0,5^\circ\text{C}$ ) mit der an der Holzforschung München entwickelten Messeinrichtung für praxisnahe Sorptionsisothermen bestimmt (Kollmann und Schneider 1958). Für elf unterschiedliche relative Luftfeuchten wurden die Messpunkte innerhalb von 14 Tagen gleichzeitig aufgenommen. Dazu wurden zunächst drei Proben für jede Luftfeuchte 14 Tage lang über  $\text{P}_2\text{O}_5$  im Vakuum ge-

---

<sup>4</sup> Die Messungen wurden an einem Gerät des Lehrstuhls für Feststoff- und Grenzflächenverfahrenstechnik der TU München durchgeführt.

trocknet. Die relative Luftfeuchte in den Probengefäßen wird durch wässrige Salzlösungen eingestellt (DIN 50008 Teil 1). Dafür wurden die in Tabelle 6 aufgeführten Salze eingesetzt.

**Tabelle 6:** Für Sorptionsversuche verwendete Salze und die zugehörigen rel. Luftfeuchten

verwendetes Salz		relative Luftfeuchte $\phi$ [%]
Lithiumchlorid	LiCl	12
Kaliumacetat	CH <sub>3</sub> COOK	23
Magnesiumchlorid	MgCl <sub>2</sub>	33
Kaliumcarbonat	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	44
Natriumbromid	NaBr	58
Natriumchlorid	NaCl	75
Ammoniumsulfat	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	81
Kaliumchlorid	KCl	86
Zinksulfat	ZnSO <sub>4</sub>	90
Ammoniumdihydrogenphosphat	(NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	93
Kaliumsulfat	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98

### 3.2.5.5 BET-Oberfläche

Die Bestimmung der inneren Oberfläche nach dem 5 Punkt BET-Verfahren erfolgte bei  $T = -196^\circ\text{C}$  an einem Gerät der Firma MICROMERITICS (Typ Gemini 2375). Hierzu wurden die Proben mit einer Hammerschlagmühle zerkleinert und der Feinanteil ( $<500\ \mu\text{m}$ ) abgeseibt. Die Probenmenge lag je nach zu erwartender Oberfläche zwischen 0,3 und 0,05 g. Vor jeder Messung erfolgte eine einstündige Entgasung der Proben bei  $200^\circ\text{C}$  unter Stickstoffatmosphäre.<sup>5</sup>

### 3.2.5.6 Elektrische Leitfähigkeit

Zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit wurden rechteckige Proben mit planparallelen Oberflächen der Größe  $30 \times 10 \times 5\ \text{mm}^3$  zugeschnitten. Die kleinsten gegenüberliegenden Flächen wurden mit Silberfarbe bestrichen, mit der wiederum Kupferdrähte an der jeweiligen Oberfläche befestigt wurden. Um ein Aufheizen der Proben zu vermeiden, erfolgte die Messung der elektrischen Leitfähigkeit bei geringer Stromstärke. Durch einen Wechsel der Richtung des angelegten Stromes und der Bestimmung des Mittelwertes der jeweiligen Spannungsabfälle wurde der geringe thermo-elektrische Einfluss auf die Ergebnisse korrigiert.<sup>6</sup>

<sup>5</sup> Die Messungen wurden am Laboratoire de Technologie des Poudres der EPFL Lausanne durchgeführt.

<sup>6</sup> Die elektrische Leitfähigkeit wurde von Dr. A. Celzard am Laboratoire de Chimie du Solide Minéral der Université Henri Poincaré in Nancy bestimmt.

### 3.2.6 Chemische Analysen

#### 3.2.6.1 Thermogravimetrie

Die Thermogravimetrische Analyse (TGA) wird zur Untersuchung der thermischen Stabilität, der Zersetzungskinetik und zur Bestimmung der Kohlenstoffausbeute verwendet. Sowohl die Masseänderungen als auch die Temperatur, bei der diese erfolgen, dienen zur Charakterisierung der Proben. Zur besseren Interpretation der Ergebnisse wird oftmals die 1. Ableitung (DTG) der TGA-Kurve ermittelt. Die dabei bestimmbaren Peak-Temperaturen (maximale Masseänderungsgeschwindigkeit) sind charakteristische Größen für die thermische Zersetzung von chemischen Verbindungen (Hemminger und Cammenga 1989).

Die Untersuchung des Bindemittels und der chemisch behandelten Fasern erfolgte an einer Thermowaage der Firma POLYMER LABORATORIES (STA 1500H) unter fließendem Stickstoff mit einer Spülrate von 50 ml/min. Die Aufheizrate betrug 10 K/min und die Maximaltemperatur 900°C. Hiefür wurden jeweils ca. 10 mg der klimatisierten (20/65) Proben in einen Platintiegel eingewogen. Für die Bestimmung des Zersetzungsverhalten des Bindemittels wurde dieses zunächst im Trockenschrank bei 180°C ausgehärtet und anschließend im Mörser zerkleinert.<sup>7</sup>

#### 3.2.6.2 Differenz-Kalorimetrie

Mit Differenz-Kalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry, DSC) ist es möglich, Anhaltspunkte über das Reaktionsverhalten von Bindemittelsystemen zu erlangen und die Reaktivität dieser Systeme zu bewerten. Das Prinzip der DSC besteht darin, Wärmemengen bzw. Enthalpien mit Hilfe einer Zwillingsmessanordnung von Probe und Referenzsubstanz in einem Ofen zu ermitteln. Im allgemeinen geht man bei der Auswertung von DSC-Kurven davon aus, dass sich eine hohe Reaktivität in hohen Reaktionsenthalpien bei niedrigen Temperaturen des Peak-Maximums äußert (Widmann und Riesen 1990). Die DSC-Messungen erfolgten mit dem Gerät DSC 821 der Firma METTLER. Für die Untersuchung der Reaktivität des verwendeten Phenolharzes wurden mit PTFE-Dichtung verschlossene Edelstahl-Mitteldrucktiegel verwendet. Die eingewogene Probenmenge betrug etwa 14 mg, mit einem Feststoffgehalt von etwa 95%. Der Temperaturbereich für die Messungen lag zwischen 25°C und 200°C. Die Heizrate betrug 10 K/min. Für die Auswertung der gemessenen Daten wurde eine Mettler-Software verwendet.<sup>8</sup>

---

<sup>7</sup> Die TGA-Messungen wurden am Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe der TU München durchgeführt.

<sup>8</sup> Die DSC-Messung wurde von Dr. R. Lehnen am Institut für Holzchemie der BFH Hamburg durchgeführt.

### 3.2.6.3 FTIR-Spektroskopie

Die FTIR-Spektroskopie diente zum Erfassen charakteristischer funktioneller Gruppen im Probenmaterial. Hierfür wurden von den zu untersuchenden Holzwerkstoffen bzw. Kohlenstoffkörpern Proben in einer Kugelmühle gemahlen und 1 mg davon mit 300 mg Kaliumbromid zu einer Tablette verpresst. Diese wurde in einem FTIR-Spektrometer (FTS 40, Firma BIORAD) untersucht. Pro Spektrum wurden 1024 Interferogramme (scans) in einem Wellenlängenbereich von 4000 bis 400  $\text{cm}^{-1}$  mit einer Auflösung von 4  $\text{cm}^{-1}$  aufgenommen.

### 3.2.6.4 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie liefert ähnlich der IR-Spektroskopie Informationen über Schwingungs- und Rotationszustände von Molekülen. Für die Bestimmung der kristallinen Ordnung der bei unterschiedlichen Temperaturen pyrolysierten Kohlenstoffmaterialien wurden die Proben zunächst in einer Kugelmühle gemahlen und anschließend mit einem Gerät der Firma JOBIN YVON untersucht. Die Messungen entstanden unter folgenden Parametern:

Laserwellenlänge: 514.532 nm

Leistung: ca. 15 mW

Spot-Durchmesser: ca. 2  $\mu\text{m}$

Opt. Gitter: 1800 Linien/mm

Polarisationsbedingungen: komplett unpolarisiert.

### 3.2.6.5 Elementanalyse

#### *CHN*

Mit einem Elementaranalysator (CHN-O-Rapid, Firma HERAEUS) wurde der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der Holzwerkstoffe und der Kohlenstoffkörper ermittelt. 3 mg Probenmaterial, welches zuvor mit einer Kugelmühle gemahlen wurde, sind dazu in einem Zinnschiffchen eingewogen und anschließend im Elementaranalysator untersucht worden. Als Referenzsubstanz wurde Acetanilid verwendet.

#### *Energiedispersive Röntgenanalyse*

Von den mit verkohlungsfördernden Mitteln behandelten Fasern hergestellten Holzwerkstoffen wurden jeweils vor und nach der Pyrolyse würfelförmige Proben entnommen. Zur Analyse wurden die nichtpyrolysierten Holzwerkstoffproben mit Gold-Palladium besputtert. Die Bestimmung der Elemente erfolgte am Rasterelektronenmikroskop (REM AMR 1200 B, LEITZ) in Kombination mit einer energiedispersiven Röntgenanalyse (EDXA, KEVEX 4000). Mit dem EDXA-Gerät ließen sich alle Elemente ab der Ordnungszahl 9 (Fluor) regist-

rieren. Für die Elementanalyse wurde bei einer Beschleunigungsspannung von 15 kV und 100facher Vergrößerung der zu messende Bereich ausgewählt. Das nach einer Analysedauer von 200 sec resultierende EDXA-Spektrum wurde mit Hilfe eines Analogschreibers aufgezeichnet.

## **4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION**

Vorausgegangene Untersuchungen haben gezeigt, dass es möglich ist, monolithische, poröse Kohlenstoffmaterialien aus verschiedenen Hölzern und aus herkömmlichen MDF-Platten herzustellen (Byrne und Nagle 1996a; Okabe et al. 1996a; Kercher und Nagle 2002). Bei der Verwendung von Massivholz weisen die so erzeugten Kohlenstoffmaterialien in Abhängigkeit von der zellularen Mikrostruktur der Holzart unterschiedliche anisotrope Porenstrukturen auf, die dem Ausgangsmaterial pseudomorph sind. Somit ergeben sich z.B. auch für die Festigkeitswerte des Kohlenstoffwerkstoffs je nach Belastungsrichtung voneinander abweichende Werte (Byrne und Nagle 1996b). Neben dieser Inhomogenität führen Schwankungen im Wuchs des natürlichen Rohstoffs Holz zu einer mangelnden Reproduzierbarkeit der Werkstoffeigenschaften. Holzwerkstoffe, wie beispielsweise MDF, sind gegenüber Massivholz weit isotroper und weisen reproduzierbare Eigenschaften auf. Da die Anwendungen für herkömmliche Holzwerkstoffe aber in ganz anderen Bereichen liegen (siehe Kap.: 2.1), war es Ziel dieses Forschungsvorhabens, spezielle, für die Herstellung von monolithischen Kohlenstoffmaterialien optimierte Holzwerkstoffe zu entwickeln und den Einfluss der Zusammensetzung auf die resultierenden Materialien zu untersuchen.

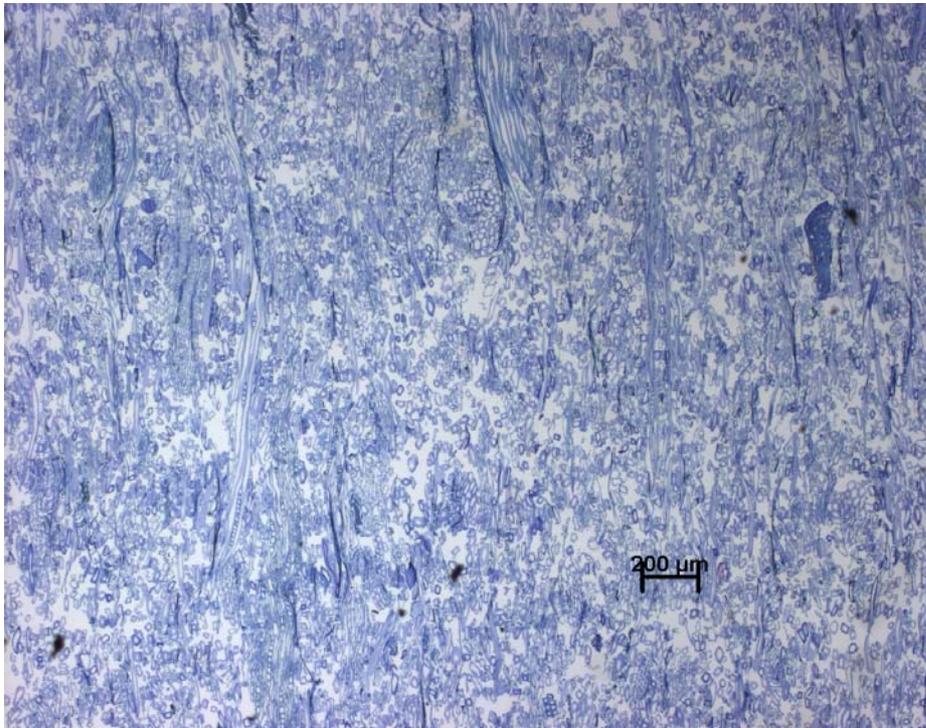
### **4.1 Kohlenstoffmaterialien aus konventionellen Holzwerkstoffen**

Ausgangspunkt für die Entwicklung von speziellen Holzwerkstoffen für die Herstellung von monolithischen Kohlenstoffmaterialien stellen solche Holzwerkstoffe dar, die handelsüblich erhältlich sind und in verschiedenen Bereichen des Bauwesens und der Möbelindustrie zum Einsatz kommen. Da nicht zu erwarten war, dass diese für ganz andere Anwendungen entwickelten Platten den Anforderungen der Kohlenstoffherstellung gerecht werden, wurde dieser erste Teil der Untersuchung in Form eines Screenings durchgeführt, um möglichst rasch Anhaltspunkte für die Entwicklung und Herstellung spezifischer Holzwerkstoffe zu erhalten. Um einen großen Bereich unterschiedlicher Strukturen und Einflussfaktoren abzudecken, wurden für erste Versuche verschiedene handelsübliche Holzwerkstoffplatten ausgewählt.

#### **4.1.1 Charakterisierung der Holzwerkstoffstruktur**

Da die zelluläre Struktur des Ausgangsmaterials bei der Karbonisierung von Holz erhalten bleibt (Beall et al. 1974), kommt dem mikroskopischen Aufbau eine große Bedeutung zu. Anhand lichtmikroskopischer Bilder von Dünnschnitten lässt sich gut ein Eindruck von der Struktur der jeweiligen Holzwerkstoffe vermitteln.

Abbildung 16 zeigt im Querschnitt den Mittelschichtbereich der ausgewählten MDF-Platte. In dieser Platte liegen die Nadelholzfasern (Tracheiden) größtenteils vereinzelt vor. Nur an einigen wenigen Stellen sind Faserbündel zu erkennen. Die Fasern sind entweder quer oder längs



**Abbildung 16:** *Querschnitt des Mittelschichtbereiches einer MDF-Platte*

geschnitten, wobei die längs geschnittenen Holzzellen sich nur in eine Richtung erstrecken (im Bild von unten nach oben). Dies ist typisch für Holzwerkstoffe, da sich bei der Plattenherstellung die Holzpartikel in Plattenebene und nicht senkrecht zu dieser ausrichten. Dadurch kommt es zu unterschiedlichem Verhalten in und senkrecht zur Plattenebene (siehe physikalische Untersuchungen). Deutlich sind auch die zwei unterschiedlichen Hohlräumtypen (im Bild weiß) zu erkennen. Die primären Poren sind Zelllumina der Holztracheiden. Sie sind querschnittlich von rundlicher Form und mit einem Durchmesser von bis zu 20  $\mu\text{m}$  meist deutlich kleiner als die sekundären Hohlräume. Die sekundären Hohlräume, auch interpartikuläre Hohlräume genannt, liegen zwischen den einzelnen Holzfasern bzw. Faserbündeln und sind von sehr unregelmäßiger Form. In dieser Abbildung erstrecken sie sich bis zu 150  $\mu\text{m}$ . Das für diese Platte eingesetzte Bindemittel (Harnstoffharz) ist auf diesem Bild aufgrund der feinen Verteilung und dem geringen Bindemittelanteil nicht zu erkennen.

Abbildung 17 zeigt den Mittelschichtbereich der mit Phenolharz verleimten Spanplatte im Querschnitt. Man erkennt deutlich die einzelnen Holzspäne (große Faserbündel), die entweder längs oder quer angeschnitten sind. Die Hohlräume erscheinen als weiße bzw. hellgraue Flächen. Innerhalb der Holzspäne ist die für Nadelholz typische von Tracheiden dominierte

Struktur mit zahlreichen primären Poren zu erkennen. Die interpartikulären Hohlräume sind mit maximalen Durchmessern von bis zu 400  $\mu\text{m}$  deutlich größer als bei der MDF-Platte. Das verwendete Phenolharz ist als dünne dunkle Schicht an den Kontaktstellen zwischen den einzelnen Holzspänen zu sehen. Insgesamt erscheint die Struktur der Spanplatte, bei gleicher Vergrößerung, deutlich inhomogener als die der mitteldichten Faserplatte.



**Abbildung 17:** *Querschnitt des Mittelschichtbereiches einer Spanplatte*

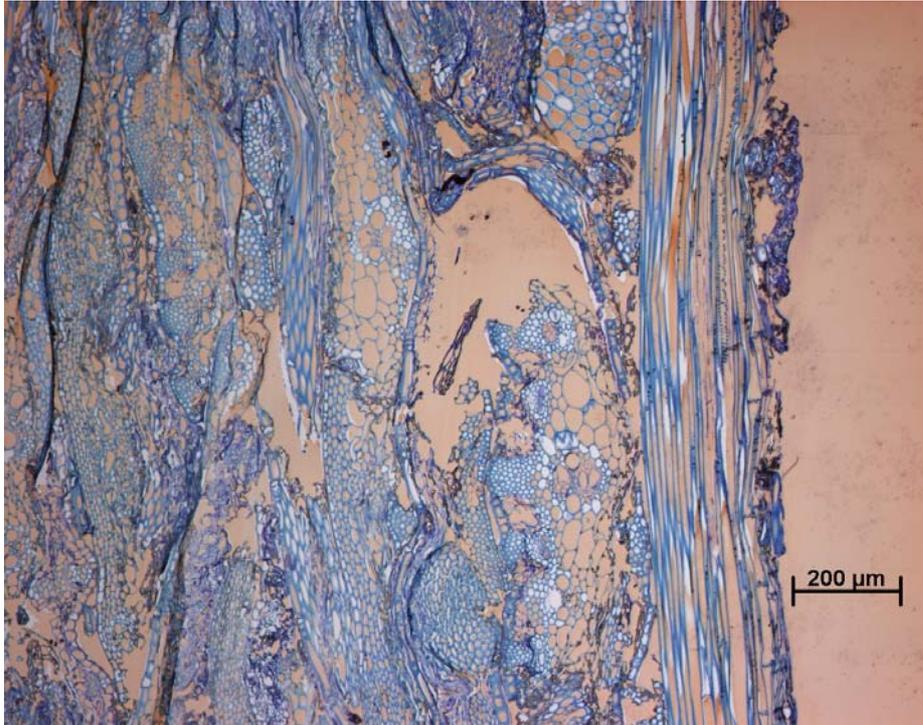
Bei der OSB-Platte wurden sehr große und flache Späne miteinander verpresst. Dies äußert sich vor allem in noch größer ausgeprägten sekundären Poren. Abbildung 18 zeigt einen für OSB-Platten typischen interpartikulären Hohlraum mit einer Ausdehnung von bis zu 600  $\mu\text{m}$ . Sonst ist die Struktur der OSB-Platte derjenigen der Spanplatte sehr ähnlich. Das für diese Platte in geringen Mengen eingesetzte Diisocyanat-Harz ist auf diesem Bild nicht zu erkennen und somit für die Ausprägung der Struktur ohne Bedeutung.



**Abbildung 18:** *Typische interpartikuläre Pore einer OSB-Platte im Querschnitt*

Bei der Strohplatte wurden gespaltene und weiter zerkleinerte Strohpartikel mit Diisocyanat-Harz miteinander verklebt.

Abbildung 19 zeigt die Struktur einer solchen Platte im Querschnitt. Deutlich sind die Zellen der verschiedenen Gewebetypen (Leitbündel, Stützgewebe, Parenchym) quer bzw. längs angeschnitten zu erkennen. Die Größe der sekundären Poren liegt etwa im Bereich von denen einer aus herkömmlichen Holzspänen hergestellten Spanplatte. Auch bei diesem Plattentyp ist das Bindemittel im Mikroskopbild nicht zu erkennen. Bei einer qualitativen Bewertung der Homogenität ist die Spanplatte aus Strohspänen zwischen MDF- und Spanplatte einzuordnen. Als Ergebnis der mikroskopischen Charakterisierung der verschiedenen kommerziellen Holzwerkstoffe lässt sich festhalten, dass kleinere Holzpartikel zu einem homogenen inneren Aufbau führen. Außerdem ist der Unterschied zwischen primären und sekundären Hohlräumen bei diesen Plattentypen deutlich geringer. Die Größe der verwendeten Holzpartikel stellt somit einen entscheidenden Parameter zur Beeinflussung der Holzwerkstoffstruktur dar. Anhand der mikroskopischen Aufnahmen können keine Rückschlüsse auf den Einfluss des eingesetzten Bindemitteltyps auf die innere Struktur gezogen werden.



**Abbildung 19:** *Querschnitt der Randbereiche einer Spanplatte aus Strohspänen*

#### 4.1.2 Physikalische Charakterisierung der Holzwerkstoffe

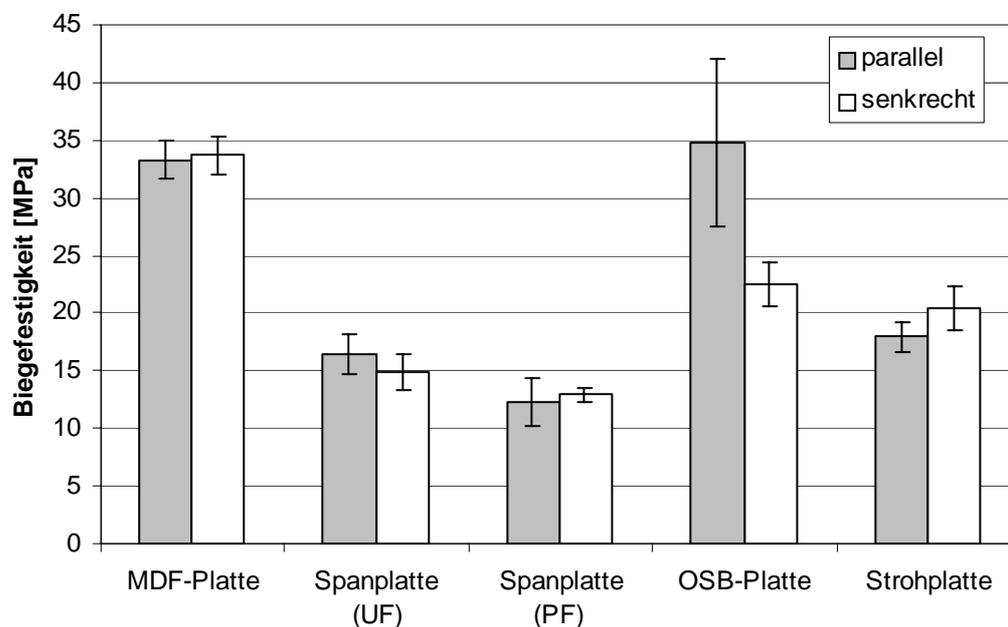
Die Charakterisierung der ausgewählten konventionellen Holzwerkstoffe mittels Prüfung der Biegefestigkeit und Bestimmung des Quellverhaltens erfolgte vor dem Hintergrund eines Vergleiches der Isotropie der einzelnen Werkstoffe.

Mit Hilfe der Biegefestigkeit, gemessen in Plattenebene, in zwei aufeinander senkrecht stehenden Richtungen, wurde die Flächenisotropie der Werkstoffe untersucht. Bei diesen Untersuchungen stand nicht die Festigkeit des jeweiligen Plattentyps im Vordergrund, sondern vielmehr der Unterschied zwischen den beiden Belastungsrichtungen als Maß für die Isotropie in Plattenebene.

Die Bestimmung des Quellverhaltens, in Plattenebene und senkrecht zu dieser, erfolgte in der Absicht, die Unterschiede der Eigenschaften in diesen beiden Raumrichtungen deutlich zu machen.

In Abbildung 20 sind die Ergebnisse der Biegeprüfung der ausgewählten Holzwerkstoffe dargestellt. Bei der MDF-Platte und den beiden untersuchten Spanplatten konnte kein signifikanter Unterschied zwischen den beiden Belastungsrichtungen festgestellt werden. Ursache hierfür ist, dass die Holzpartikel bei der Herstellung der Werkstoffe durch ein geeignetes Streuverfahren gleichmäßig in beiden Richtungen der Plattenebene ausgerichtet werden. Bei der OSB- und der Strohplatte ist der Unterschied zwischen den beiden Belastungsrichtungen so

groß, dass der t-Test bei Vergleich der Messwerte einen signifikanten Unterschied anzeigt ( $\alpha = 5\%$ ). Bei der OSB-Platte ist dies durch gezieltes Ausrichten der Späne in den Deckschichten und der Mittellage begründet und damit beabsichtigt. Dies führt auch zu den relativ großen Schwankungen der Festigkeiten in einer der beiden untersuchten Richtungen. Bei der aus Strohspänen hergestellten Platte dagegen ist der Unterschied auf ungewollte Ausrichtungseffekte der Strohspäne während des Herstellungsprozesses zurückzuführen. Vergleicht man das Ergebnis der OSB- und der Strohplatte mit den Isotropieverhältnissen bei Massivholz, wo sich die Festigkeitseigenschaften zwischen zwei Raumrichtungen um den Faktor 10 unterscheiden können (Kollmann 1951), so wird die weitaus höhere Isotropie der Holzwerkstoffe deutlich.



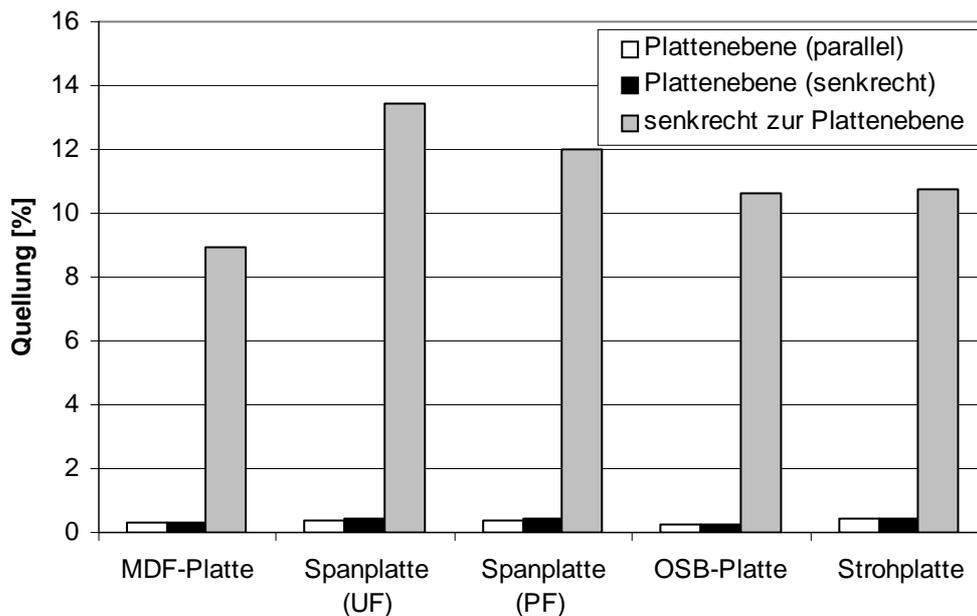
**Abbildung 20:** Biegefestigkeit von herkömmlichen Holzwerkstoffen

Die dargestellten Ergebnisse belegen allerdings lediglich eine Isotropie bezüglich der mechanischen Eigenschaften in der Plattenebene. Eine zusätzliche Untersuchung des Quellverhaltens in Plattenebene und senkrecht zu dieser soll daher weiteren Aufschluss über die Isotropieverhältnisse in den ausgesuchten Holzwerkstoffen geben. Die bei der Biegeprüfung ermittelten Variationen der Eigenschaften in Plattenebene finden sich auch bei der Bestimmung der Quellwerte wieder. Das Quellverhalten senkrecht zur Plattenebene, die sog. Dickenquellung, ist jedoch bei allen untersuchten Werkstoffen deutlich stärker ausgeprägt, wie in Abbildung 21 gezeigt wird.

Den größten Unterschied zwischen Quellung in Plattenebenen und Dickenquellung weist die untersuchte harnstoff-formaldehyd-verleimte Spanplatte auf. Die Quellung der aus den glei-

chen Spänen produzierten, mit Phenolharz verleimten Platte ist geringfügig besser. Die geringste Dickenquellung war bei der MDF-Platte zu beobachten.

Generell ist der drastische Unterschied zwischen Dickenquellung und derjenigen in Plattenebene darauf zurückzuführen, dass sich die Holzpartikel während des Verpressens fast ausschließlich parallel zur Plattenebene ausrichten. Da die Quellung der einzelnen Holzfasern quer zur Faserorientierung deutlich größer ist als in Längsrichtung, führt diese Ausrichtung der Holzspäne bzw. -fasern zu der beobachteten Anisotropie (Niemz 1993).



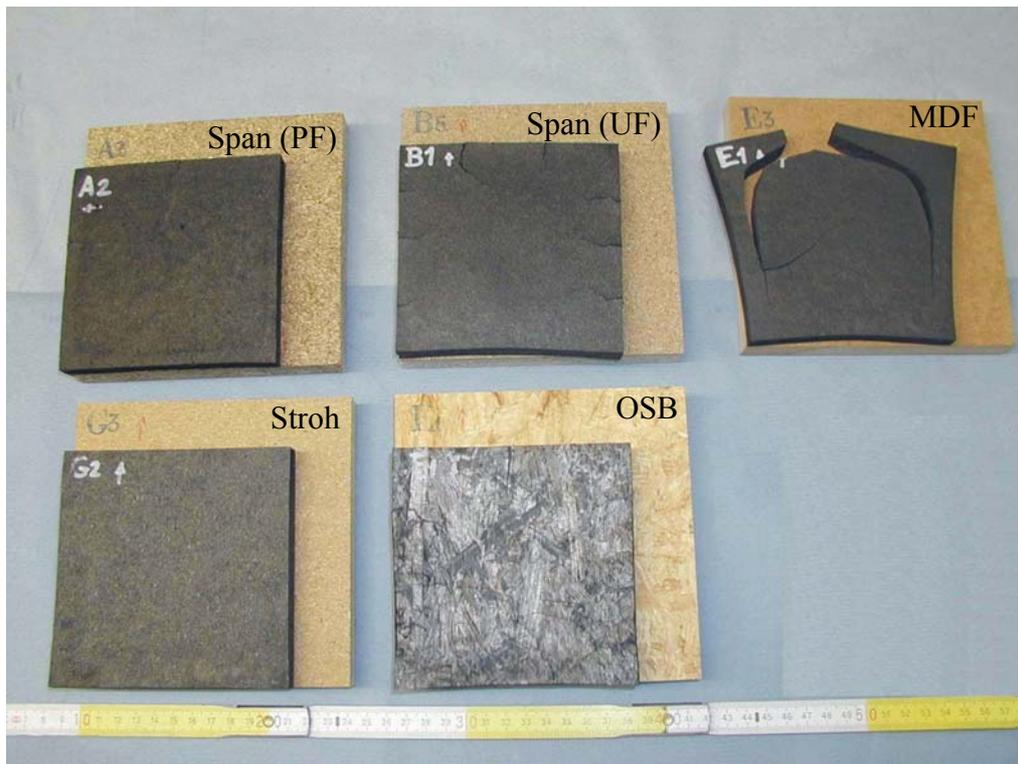
**Abbildung 21:** Quellverhalten von herkömmlichen Holzwerkstoffen

Als Fazit dieser orientierenden Untersuchungen lässt sich festhalten, dass Holzwerkstoffe in Plattenebene durchaus als isotrop zu betrachten sind, die Eigenschaften quer dazu aber erheblich abweichen. Außerdem konnte gezeigt werden, dass die physikalischen Eigenschaften der Werkstoffe deutlich von der Größe und Geometrie der verwendeten Holzpartikel abhängen. Beim Vergleich zweier Spanplatten aus identischen Spänen, aber mit unterschiedlichen Bindemittelsystemen, ist zu erkennen, dass die Art des eingesetzten Bindemittels ebenfalls Einfluss auf die Eigenschaften der Platten hat.

#### 4.1.3 Karbonisierung

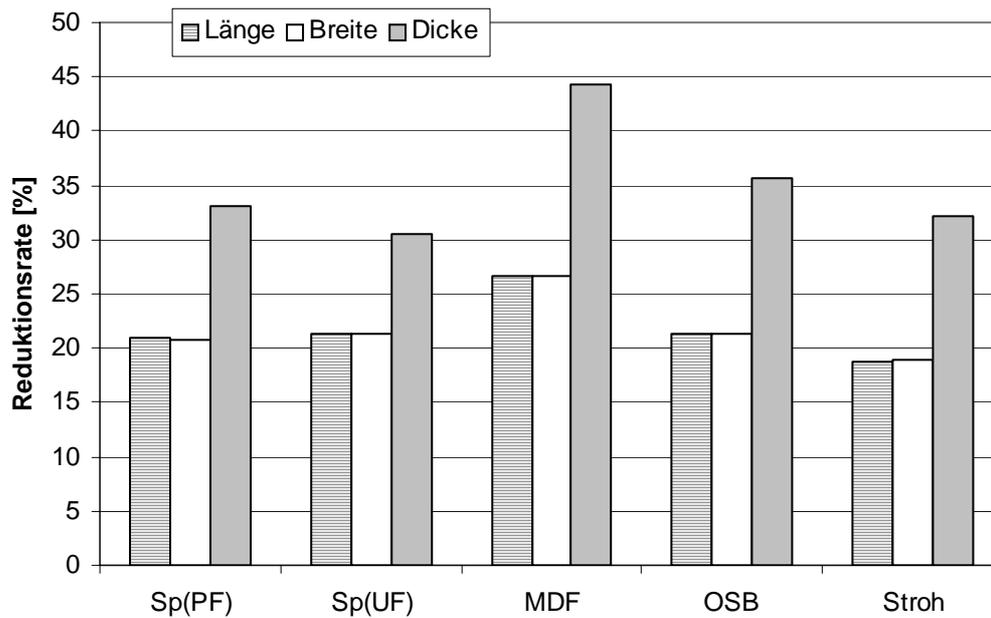
Die Karbonisierung der unter 4.1.1 und 4.1.2 beschriebenen Holzwerkstoffe erfolgte unter kontrollierten Bedingungen ( $N_2$ -Spülrate, Aufheizrate). In Abbildung 22 sind die untersuchten Holzwerkstoffe vor und nach der Pyrolyse zu sehen. Teilweise kam es während der Hochtemperaturbehandlung bis  $900^\circ C$  bei einzelnen Probekörpern zu einer starken Rissbildung oder

zu Deformationen in Form von Schüsselungen. In wie weit sich dies durch die Beschaffenheit oder durch die Zusammensetzung der Holzwerkstoffe begründen lässt, konnte zu diesem Zeitpunkt der Untersuchungen noch nicht endgültig beantwortet werden. Da aber nicht alle Probenkörper eines Plattentyps Schäden in gleichem Umfang aufwiesen, ist davon auszugehen, dass es sich um eine Überlagerung von werkstoffimmanenten Faktoren mit ungünstigen Bedingungen der Pyrolyse als Ursache für die Verformungen handelt.



**Abbildung 22:** Konventionelle Holzwerkstoffe vor und nach der Karbonisierung

Während der Pyrolyse von Holz zur Erzeugung von Kohlenstoffmaterialien kommt es zu einem großen Masseverlust und zu erheblichen Dimensionsänderungen (Byrne und Nagle 1996a; Okabe et al. 1996a). Die Ergebnisse der Dimensionsänderungen in den unterschiedlichen Raumrichtungen der Holzwerkstoffe sind in Abbildung 23 zusammengefasst.



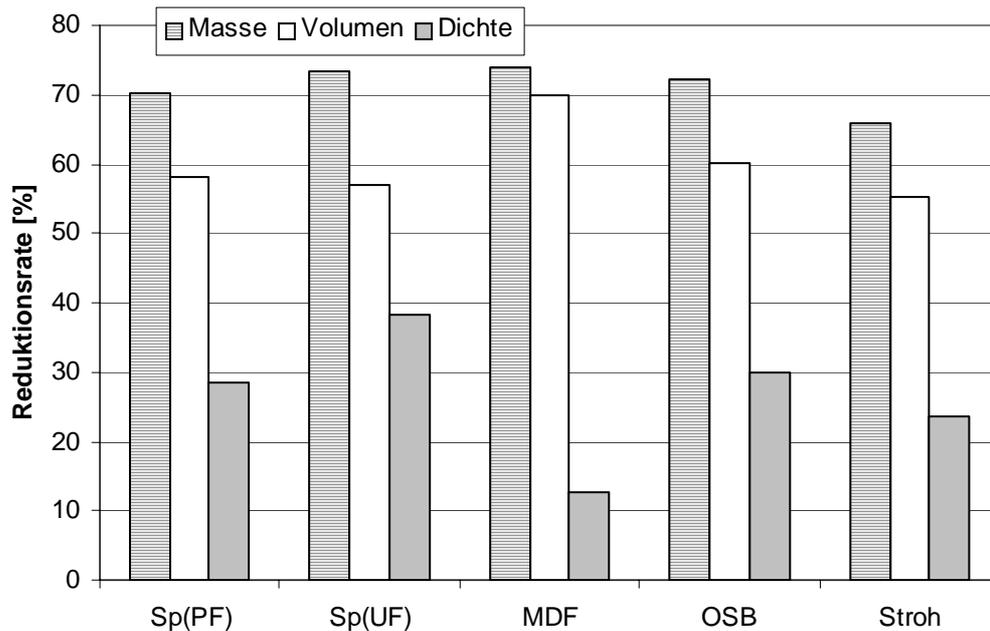
**Abbildung 23:** Dimensionsänderungen konventioneller Holzwerkstoffe während der Pyrolyse

Es ist zu beobachten, dass sich die unterschiedlichen Holzwerkstoffe bezüglich der Isotropie der Dimensionsänderungen ähnlich wie bei der Quellung verhalten (s. Kap. 4.1.2). In Plattenebene erfolgt die Dimensionsänderung mehr oder minder isotrop, während die Reduktion der Dicke im Vergleich dazu deutlich größer ist.

Da sich die Veränderungen der beiden untersuchten Spanplatten (gleiche Partikel, unterschiedliche Bindemittel) nicht wesentlich voneinander unterscheiden, kann man davon ausgehen, dass die Art des verwendeten Bindemittels, bei gleicher Menge, keinen erheblichen Einfluss auf die Reduktion der Abmessungen während der Pyrolyse hat.

Die größten Dimensionsänderungen sowohl in Plattenebene als auch senkrecht dazu sind bei den untersuchten MDF-Platten zu beobachten. Dies ist unter Umständen darauf zurückzuführen, dass die Fasern zusätzlich zum enthaltenen Bindemittel durch eine gewisse Verfilzung miteinander verbunden sind und sich somit die Dimensionsänderungen jedes einzelnen Holzpartikels auch auf die Außenabmessungen des Probekörpers auswirken.

Um festzustellen, wie sich die Veränderungen der Pyrolyse auf die Dichte der Werkstoffe auswirken, wurden die Dimensionsänderungen in Form einer Volumenänderung dem auftretenden Masseverlust gegenüber gestellt (Abbildung 24).



**Abbildung 24:** *Dichtereduktion während der Pyrolyse konventioneller Holzwerkstoffe*

Ein Vergleich der beiden Spanplatten zeigt, dass durch die Wahl des Bindemittels Einfluss auf den Masseverlust genommen werden kann. Ein geringerer Masseverlust führt bei gleichbleibender Volumenreduktion zu einer geringeren Dichteveränderung. Der geringe Masseverlust der Strohplatte ist nicht eindeutig auf das verwendete Bindemittel (Diisocyanat) zurückzuführen, da die OSB-Platte ebenfalls Anteile dieses Bindemittels enthält und dennoch eine relativ hohe Massenreduktion aufweist. Die geringste Dichteveränderung ist trotz des höchsten Masseverlusts bei der MDF-Platte zu beobachten. Als Ursache dafür kann die gleichzeitig hohe Volumenreduktion angeführt werden.

Für die folgenden Untersuchungen lässt sich festhalten, dass neben den Holzwerkstoffparametern auch die Pyrolysebedingungen (Stickstoffstrom und Aufheizrate) für die erfolgreiche Umwandlung der Holzwerkstoffe in Kohlenstoffmaterialien von Bedeutung sind. Außerdem konnte beobachtet werden, dass sich die bei der Quellung beobachtete Anisotropie auch beim Pyrolyseschwund wiederfindet. Vergleicht man allerdings die Verhältnisse der Dimensionsänderungen unterschiedlicher Platten bei Quellung und Pyrolyse, so sind dabei doch Unterschiede festzustellen. Die MDF-Platte beispielsweise weist trotz der im Vergleich geringsten Quellwerte die größten Dimensionsänderungen während der Pyrolyse auf.

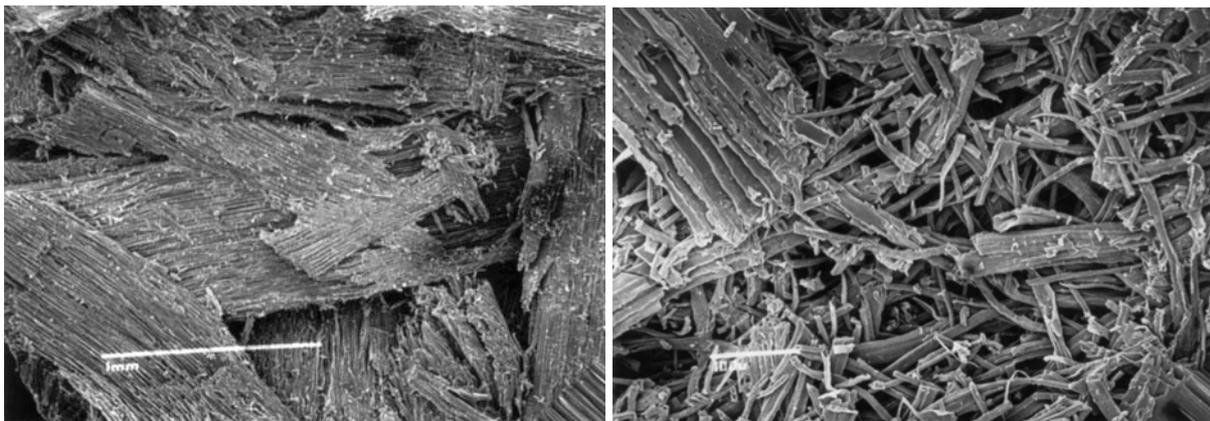
Da die prozentuale Volumenreduktion während der Karbonisierung bei allen untersuchten Holzwerkstoffvarianten geringer ist als der Masseverlust, kommt es zu einer Dichtereduktion. Byrne und Nagle (1996a) fanden für verschiedene Holzarten mit unterschiedlicher Rohdichte eine feste Relation von 0,82 zwischen Ausgangsdichte der Hölzer und der Dichte des resultie-

renden Kohlenstoffs. Bei den untersuchten Holzwerkstoffen konnte ein derartiges Verhalten nicht beobachtet werden. Hier variierte die Dichteleration zwischen 0,62 (Spanplatte PF) und 0,87 (MDF).

#### 4.1.4 Kohlenstoffe aus konventionellen Holzwerkstoffe

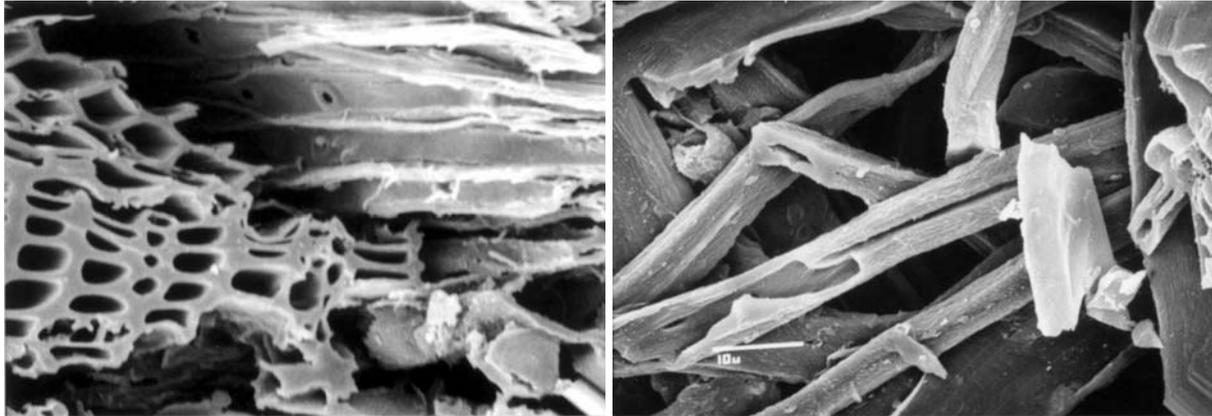
In Abbildung 25 sind REM-Aufnahmen von Kohlenstoffen gezeigt, die aus den oben beschriebenen, handelsüblichen Span- und MDF-Platten hergestellt wurden (Bruchfläche in Plattenebene). Dabei ist zu beobachten, dass es durch die Temperaturbehandlung bis 900°C unter inerten Bedingungen zu keinen substantiellen Veränderungen der mikroskopischen Struktur kommt.

Sowohl in der pyrolysierten Spanplatte (25 links) als auch in der pyrolysierten MDF-Platte (25 rechts) bleiben die einzelnen Holzpartikel (Späne und Fasern) als strukturgebende Elemente erhalten. Das bedeutet, dass sich die im Holzwerkstoff gezielt erzeugten Strukturen im Kohlenstoffmaterial nahezu unverändert wiederfinden.



**Abbildung 25:** REM-Aufnahme einer karbonisierten Spanplatte (links) und einer karbonisierten MDF-Platte (rechts)

Auch in der stärker vergrößerten Darstellung lassen sich im Kohlenstoffkörper Mikrostrukturelemente des ursprünglichen Werkstoffs wie Tüpfel und die Form der Einzelfasern erkennen (Abbildung 26). Allerdings finden sich auf der Bruchfläche des Faserbündels in dem linken Bild keine Hinweise mehr auf einen Erhalt der Ultrastruktur des Holzes. Die Zellwände erscheinen als massiver Kohlenstoff ohne die Möglichkeit einer Unterscheidung der ursprünglichen Zellwandschichten. Ähnliche Ergebnisse zeigten auch die mikroskopischen Analysen von pyrolysiertem Massivholz (McGinnes et al. 1971; Klingner 2001).



**Abbildung 26:** REM-Aufnahme von karbonisierten Spänen (links) und Fasern (rechts)

Die Ergebnisse zeigen, dass mit der Partikelform und -größe nicht nur die Struktur der Holzwerkstoffe, sondern auch die der resultierenden Kohlenstoffe gezielt beeinflusst werden kann. In weiteren Untersuchungen sollte daher genauer geklärt werden, welchen Einfluss die Holzpartikel auf die Struktur und damit auch auf die physikalischen Eigenschaften der Kohlenstoffmaterialien haben. Es erscheint daher sinnvoll, auch noch kleinere als die hier untersuchten MDF-Fasern einzusetzen. Dadurch ist es möglich, noch homogenere Strukturen zu erzeugen. Daneben sind die Dichte sowie die Art und die Menge des verwendeten Bindemittels sicher auch von entscheidender Bedeutung für die Eigenschaften der C-Materialien. Deshalb soll der Einfluss dieser Parameter im folgenden ebenfalls genauer untersucht werden, um derartige Kohlenstoffmaterialien an gewünschte Anwendungen anpassen zu können.

#### **4.2 Auswahl eines geeigneten Bindemittels**

Neben der Holzkomponente ist das Bindemittel der wichtigste Bestandteil von Holzwerkstoffen und von großer Bedeutung für die Eigenschaften. Beim Vergleich der beiden unterschiedlich verleimten Spanplatten in Kapitel 4.1.3 wurde deutlich, dass sich die Art des verwendeten Bindemittels auf den Masseverlust während der Pyrolyse auswirkt. Um die Holzwerkstoffe den spezifischen Anforderungen des Karbonisierungsprozesses anzupassen und um die Variantenvielfalt für nachfolgende Untersuchungen einzuschränken, wurde in einem Selektionsverfahren ein geeignetes Bindemittel ausgewählt. Dazu wurden Spanplatten mit unterschiedlichen Bindemittelsystemen hergestellt und mit einer anschließenden Pyrolyse vergleichend untersucht.

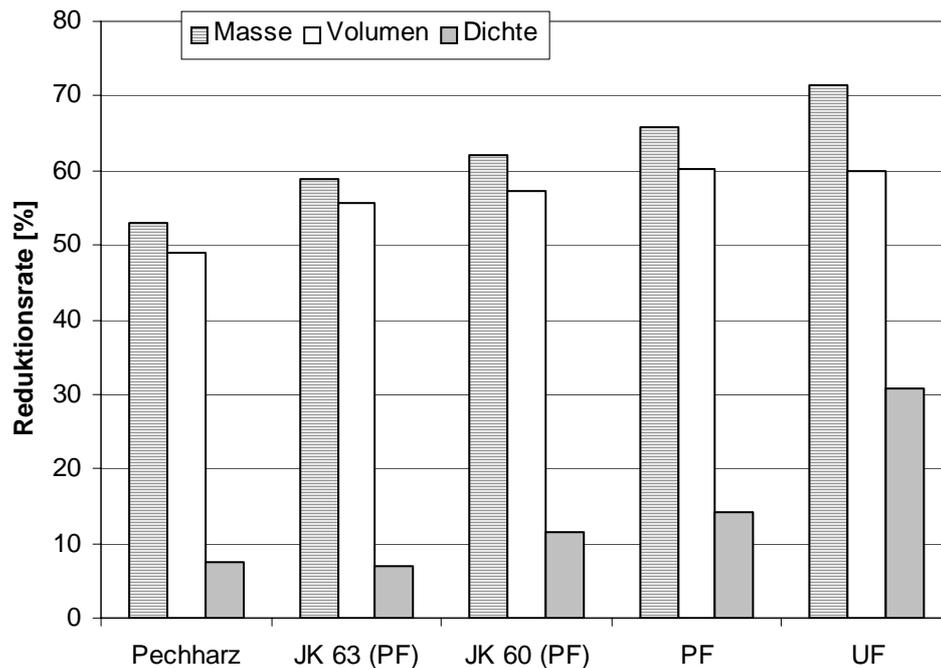
Die Auswahl geeigneter Harze erfolgte nach verfahrenstechnischen Gesichtspunkten und nach Verfügbarkeit, in ausreichenden Mengen und zu vertretbaren Preisen. Für die Herstellung der Holzwerkstoffe sind neben einer guten Beleimbarkeit der Holzpartikel bzw. einer guten Mischbarkeit mit diesen, eine gute Reaktivität bei Temperaturen unterhalb der Zersetzung-

temperatur des Holzes sowie eine geringe Toxizität von Bedeutung. Außerdem sollten die Harze eine hohe Kohlenstoffausbeute haben bzw. zu geringen Masseverlusten bei der Pyrolyse führen.

#### **4.2.1 Karbonisierung von Spanplatten mit unterschiedlichen Bindemitteln**

Bei der Holzkomponente für die Herstellung von Spanplatten mit unterschiedlichen Bindemitteln handelte es sich um herkömmliche Deckschichtspäne aus der Spanplattenproduktion. Als Bindemittel wurden für die Versuche neben einem konventionellen Harnstoff-Formaldehydharz (UF) und einem für die Spanplattenherstellung üblichen Resol-Phenol-Formaldehydharz (PF) zwei weitere Phenolharze (JK60 und JK63) und ein Pechharz ausgewählt. Bei JK60 handelt es sich um ein in Aceton gelöstes Resol-Harz und bei JK63 um ein pulverförmiges Novolak-Harz. Phenolharze sind klassische Polymer-Precursoren für die Herstellung von C/C-Formkörpern; gegenüber langen linearen Polymeren weisen sie einen geringeren Masseverlust auf (Krenkel 2000).

Um Unterschiede zwischen den verschiedenen Harzsystemen deutlich zu machen, lag der Bindemittelgehalt mit 30% bezogen auf Holztrockenmasse weit über den für konventionelle Holzwerkstoffe üblichen Werten. Die Karbonisierung erfolgte unter den gleichen Bedingungen wie in Kapitel 4.1.3 bis zu einer Endtemperatur von 900°C. Die Ergebnisse bezüglich Masseverlust, Volumenreduktion und Dichteveränderung während der Karbonisierung sind in Abbildung 27 gegenübergestellt.



**Abbildung 27:** Masseverlust und Dimensionsänderungen von Spanplatten mit unterschiedlichen Harzsystemen

Die mit Bindemitteln aus der konventionellen Holzwerkstofftechnologie (PF, UF) hergestellten Platten zeigen deutlich höhere Masseverluste und damit geringere Kohlenstoffausbeuten als die beiden Phenolharze JK60 und JK63 oder das Pechharz. Die Systeme UF und PF scheiden somit trotz ihrer relativ guten Verarbeitbarkeit als Bindemittel für weitere Versuche aus. Das verwendete Pechharz führte hinsichtlich Masseverlust und Dimensionsänderungen zu den besten Ergebnissen. Da aber für die Aushärtung des Harzes bei der Holzwerkstoffherstellung Temperaturen von über 200°C nötig sind, kommt es dabei schon zu einer Zersetzung des Holzes. Aus diesem Grund ist auch dieses Bindemittel für die Herstellung von spezifischen Holzwerkstoffen als Vorform für Kohlenstoffmaterialien ungeeignet.

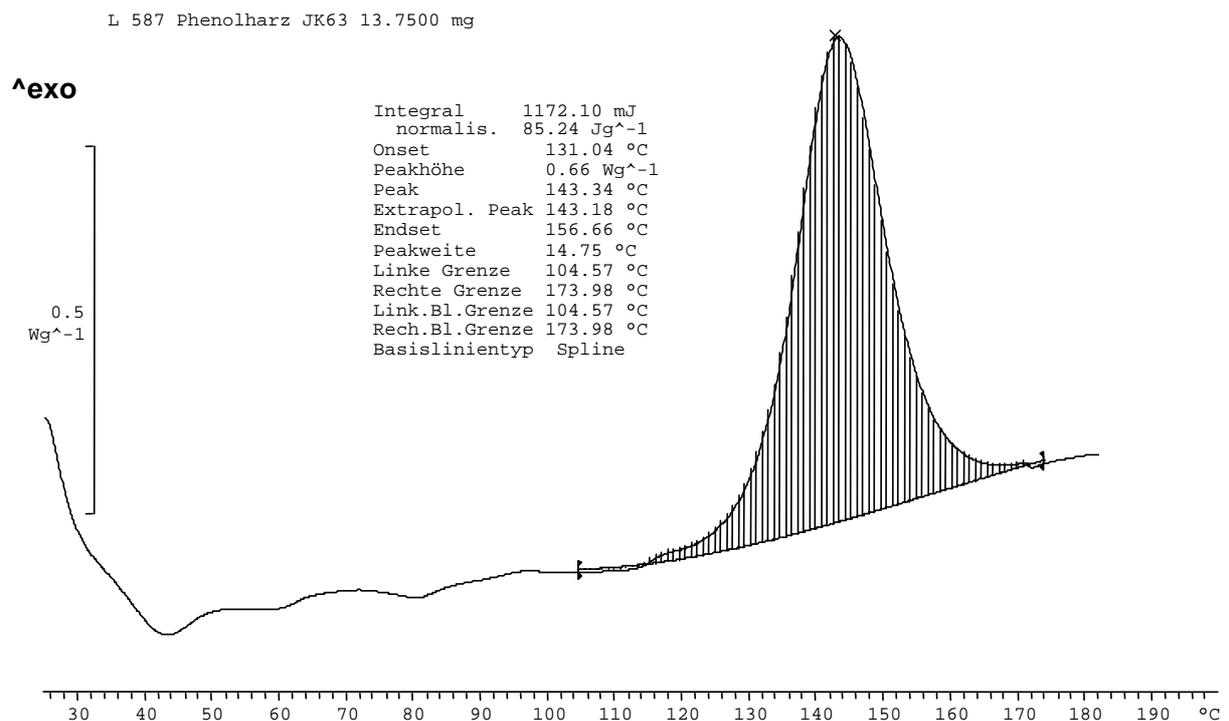
Von den beiden verbleibenden Phenolharzen wurde das pulverförmige Novolak-Harz (JK63) als Standardharz für die weiteren Versuche ausgewählt. Ausschlaggebend hierfür ist zum einen die relativ gute Kohlenstoffausbeute sowie die geringe Dichtereduktion der damit hergestellten Spanplatten. Zum anderen lässt sich das Pulver sehr gut mit den Holzspänen mischen. Ein großer Vorteil ist außerdem, dass das Harz lösemittelfrei ist. Dadurch ist es möglich, Holzwerkstoffe mit hohen Bindemittelgehalten ohne Gefahr von Dampfspaltem herzustellen.

### 4.2.2 Thermoanalytische Untersuchungen

Unter thermischer Analyse versteht man Methoden, bei denen physikalische und chemische Eigenschaften einer Substanz oder eines Substanzgemisches als Funktion der Temperatur oder der Zeit gewonnen werden. Dabei sind die Proben einem definierten und kontrollierten Temperaturprogramm unterworfen. Die Untersuchung des ausgewählten Bindemittels erfolgte einerseits, um Aufschluss über das Abbindeverhalten während des Heißpressens zu erlangen und andererseits zur Beschreibung des Zersetzungsverlaufs während der Pyrolyse.

#### DSC

Um möglichen Schäden während der Karbonisierung vorzubeugen, muss sichergestellt sein, dass das verwendete Bindemittel bei der Holzwerkstoffherstellung vollständig aushärtet. Dazu wurde das ausgewählte Phenolharz mit der dynamischen Differenz-Kalorimetrie (DSC) thermoanalytisch untersucht und der optimale Temperaturbereich für die Abbindereaktion ermittelt. Das Ergebnis der Messung ist in Abbildung 28 dargestellt.



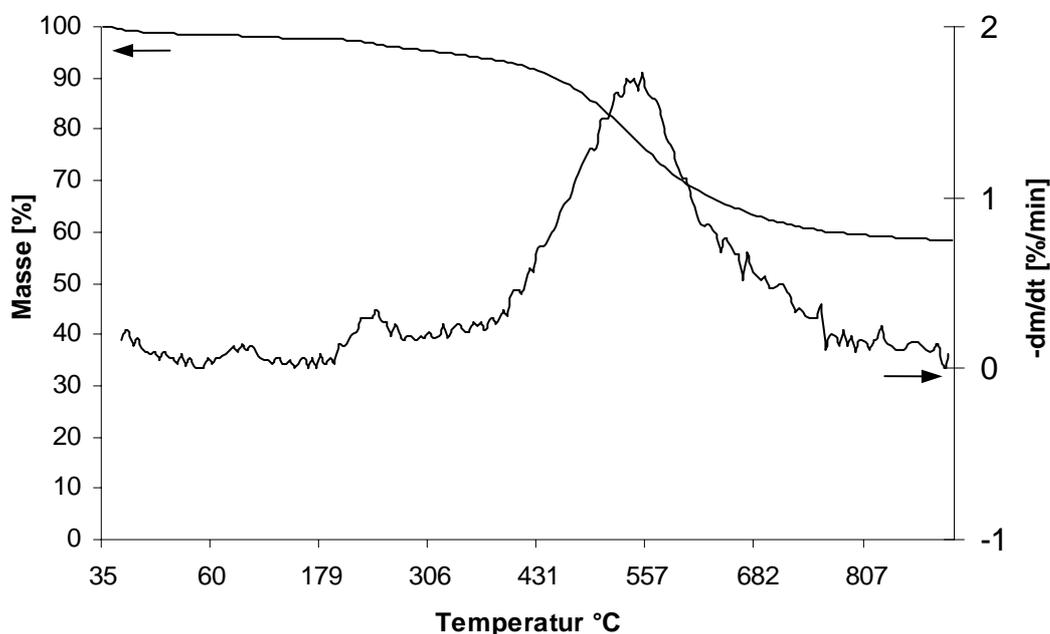
**Abbildung 28:** DSC-Kurve von Phenolharz des Typs JK63

Die DSC-Kurve des untersuchten Phenolharzes zeigt im Temperaturbereich zwischen etwa 105°C und 170°C eine deutlich exotherme Reaktion. Das Peak-Maximum liegt bei etwa 143°C. Das bedeutet, dass die mit diesem Harz hergestellten Holzwerkstoffe mindestens mit dieser Temperatur verpresst werden sollten, damit das Bindemittel vollständig aushärtet. Da Holzwerkstoffe eine gewisse Zeit für die Durchwärmung benötigen, ist allerdings anzuraten die Temperatur deutlich höher zu wählen, um die Presszeiten auf ein vertretbares Maß zu re-

duzieren. Ursache für die beobachtete exotherme Reaktion ist die Vernetzung der Novolak-Oligomere mit Formaldehyd, das durch die Zersetzung des enthaltenen Hexamethylentetramin entsteht.

### TGA

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen dient die thermogravimetrische Analyse (TGA) des ausgehärteten Bindemittels der Ermittlung des Verlaufs der thermischen Zersetzung. Außerdem erfolgt eine Gegenüberstellung mit dem Zersetzungsverhalten von Holz, die einen Vergleich der Restkohlenstoffmenge einschließt. Abbildung 29 zeigt die unter Inertgas ( $N_2$ ) ermittelten TGA- und DTG-Kurven des ausgehärteten Bindemittels bis  $900^\circ C$ .

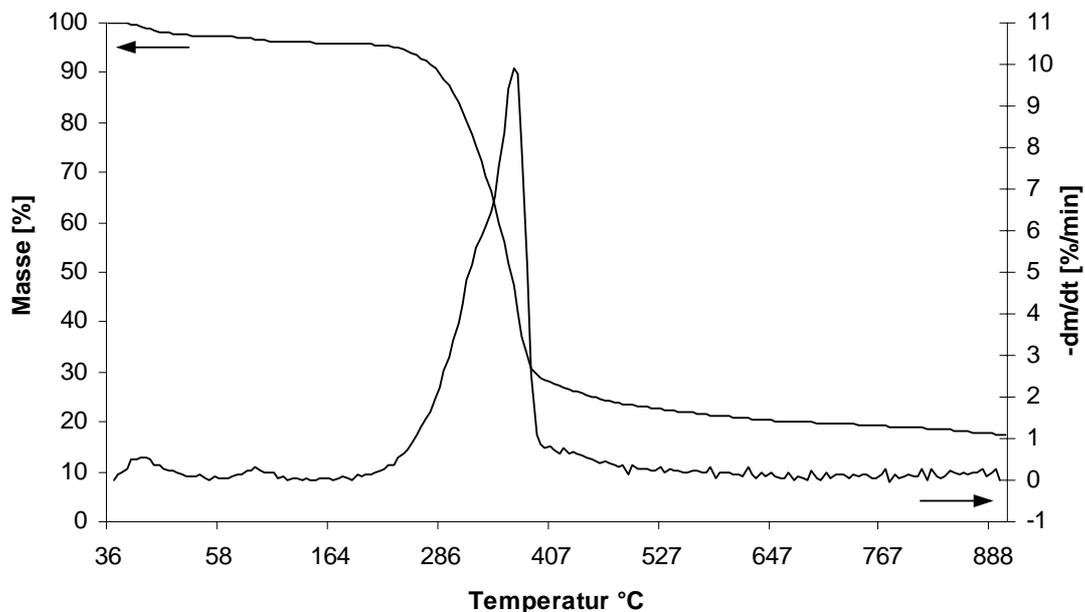


**Abbildung 29:** TGA- und DTG-Kurve von ausgehärtetem JK63

Die thermogravimetrischen Untersuchungen des Bindemittels zeigen schon ab ca.  $50^\circ C$  einen leichten Masseverlust. Dieser ist zunächst im Verlust von gebundenem Wasser begründet. Ein starker thermischer Abbau des Bindemittels beginnt erst ab einer Temperatur von etwa  $350^\circ C$ , was durch ein Ansteigen der DTG-Kurve angezeigt wird. Die Kurve steigt ab einer Temperatur von  $400^\circ C$  stark an und schwächt sich ab ca.  $560^\circ C$  wieder ab. Bis zu einer Temperatur von  $900^\circ C$  ist die Pyrolyse weitgehend abgeschlossen. Der gesamte Masseverlust bis  $900^\circ C$  beträgt etwa 60%. Dies entspricht etwa den für Phenolharze in der Literatur angegebenen Werten (Michell et al. 1970).

Demgegenüber liegt der Masseverlust von Fichtenholzspänen bei gleichen Pyrolysebedingungen mit 80% deutlich höher (Abbildung 30). Außerdem beginnt der thermische Abbau des

Holzes auch erheblich früher. Schon ab 220°C steigt die DTG-Kurve stark an und erreicht ihr Maximum bei etwa 400°C. Unter den gegebenen Bedingungen ist die Pyrolyse kurz oberhalb dieser Temperatur weitgehend abgeschlossen. Dies wird durch den rapiden Abfall des DTG-Verlaufs und dadurch, dass sich die Masse sich bis 900°C nur noch geringfügig reduziert, angezeigt.



**Abbildung 30:** TGA- und DTG-Kurve von Fichtenholzspänen

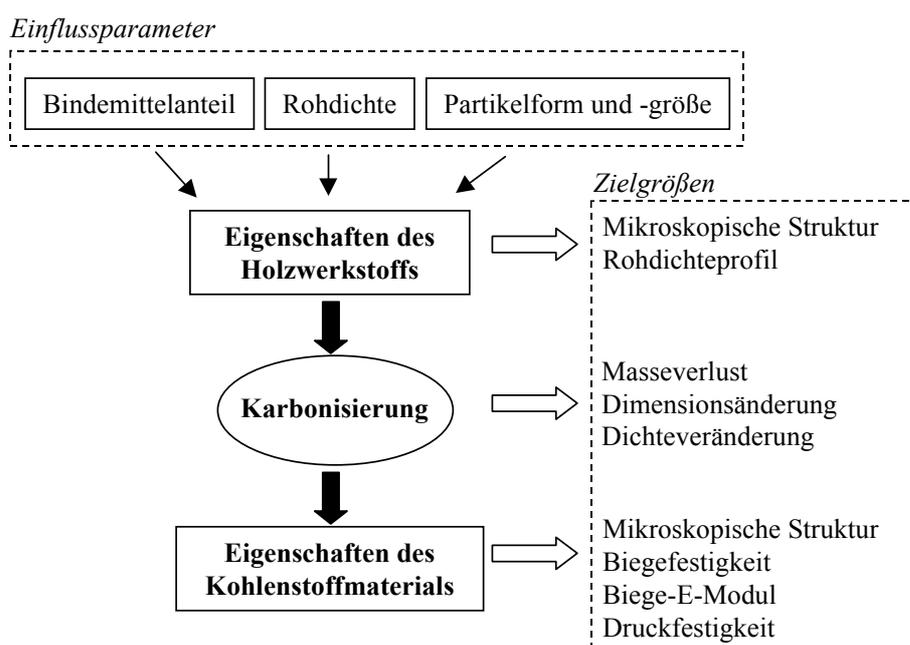
Abschließend lässt sich bei der Betrachtung der thermischen Analysen festhalten, dass die thermische Zersetzung des Holzes und des Phenolharzes in aufeinander folgenden Temperaturbereichen abläuft. Wie die Versuche in Kapitel 4.2.1 gezeigt haben, führt dies nicht zu befürchteten Problemen bei der gemeinsamen Karbonisierung im Holzwerkstoff. Außerdem ergeben sich bei einem Vergleich der Ergebnisse aus der DSC- und der TGA-Messung Anhaltspunkte für eine optimale Presstemperatur bei der Holzwerkstoffherstellung. Die vollständige Aushärtung des Harzes JK63 ist, wie in Abbildung 28 zu sehen, erst bei 170°C abgeschlossen. Da die Zersetzung des Holzes schon bei 220°C beginnt, wurde für weitere Versuche eine Presstemperatur von 185°C gewählt.

### 4.3 Variation von Holzwerkstoffparametern

In Kapitel 4.1 konnte gezeigt werden, dass Form und Größe der für die Holzwerkstoffherstellung verwendeten Holzpartikel entscheidenden Einfluss auf die mikroskopische Struktur der Holzwerkstoffe und damit auf die Struktur der resultierenden Kohlenstoffmaterialien haben. Außerdem ergaben sich bei der Karbonisierung der unterschiedlichen Holzwerkstoffe Abweichungen bei der Änderung der linearen Abmessungen und dem Masseverlust.

Da die Holzwerkstoffeigenschaften neben der Partikelgröße auch von der Rohdichte und der Menge des verwendeten Bindemittels maßgeblich beeinflusst werden, ist zu erwarten, dass diese Parameter ebenfalls von großer Bedeutung für Struktur und Veränderungen während der Pyrolyse sind.

Ziel des folgenden Kapitels ist es, den Einfluss der Holzwerkstoffparameter *Partikelform und -größe*, *Rohdichte* und *Bindemittelanteil* auf die Struktur der Holzwerkstoffe und der daraus hergestellten Kohlenstoffmaterialien systematisch zu untersuchen. Außerdem soll dargestellt werden, wie sich die Holzwerkstoffparameter auf Masseverlust und Dimensionsänderungen während der Pyrolyse sowie auf die Festigkeitseigenschaften der Kohlenstoffmaterialien auswirken. Ähnlich wie die herkömmlichen Holzwerkstoffe weisen die hier untersuchten spezifischen Holzwerkstoffe ein Dichteprofil über den Querschnitt auf. Deshalb wird dieses Profil zusätzlich in Abhängigkeit der Variationsgrößen bestimmt. In der Übersicht in Abbildung 31 sind die Holzwerkstoffparameter den in den folgenden Kapiteln untersuchten Zielgrößen gegenübergestellt.



**Abbildung 31:** Einfluss der Holzwerkstoffparameter auf die untersuchten Zielgrößen

### 4.3.1 Einfluss auf die Struktur

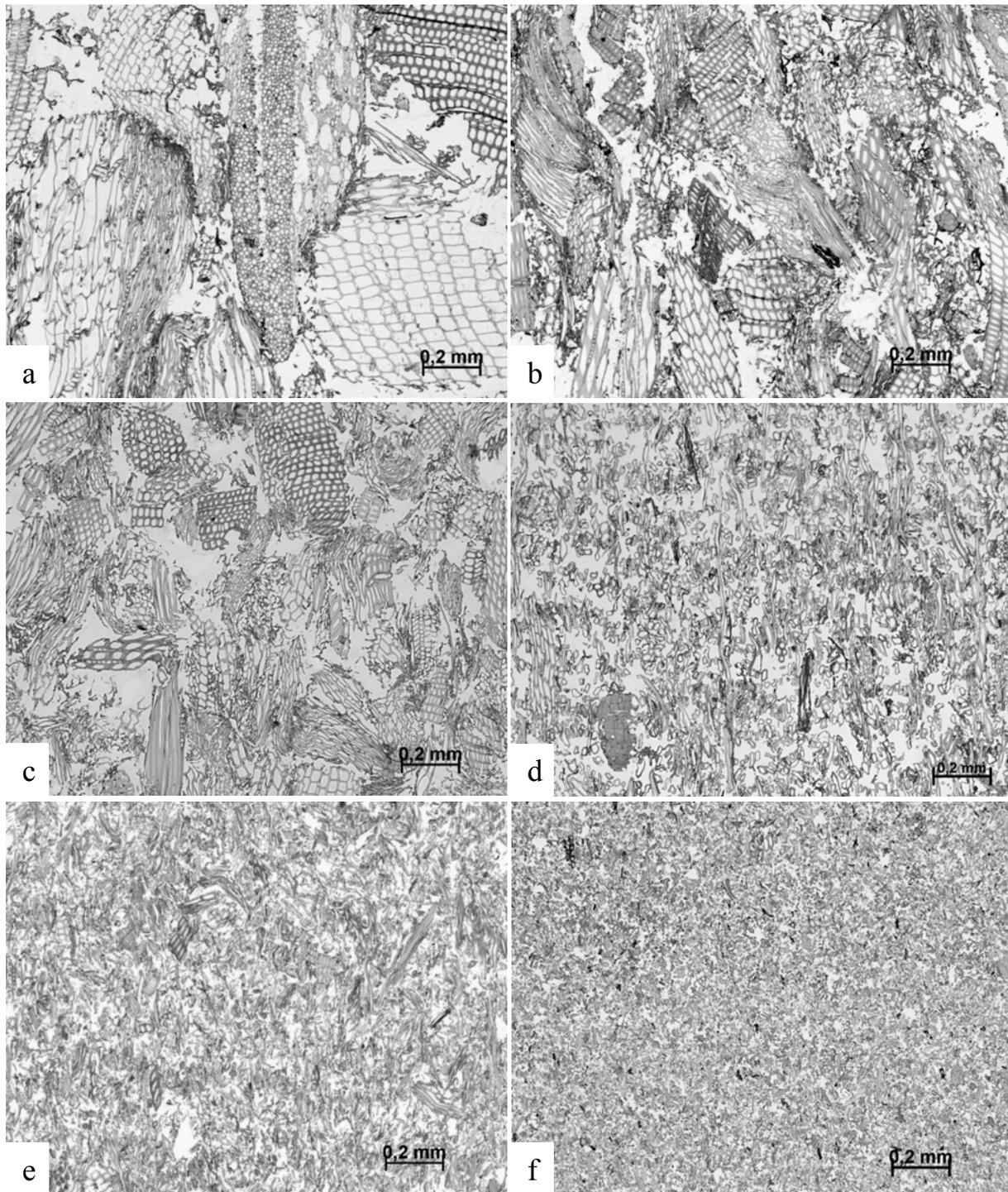
#### 4.3.1.1 Partikelform und -größe

Zur Untersuchung des Einflusses von Größe und Form der Holzpartikel auf die Struktur der Holzwerkstoffe und der daraus hergestellten Kohlenstoffmaterialien wurden sechs verschiedene Partikel ausgewählt. Der wichtigste Gesichtspunkt, der bei der Auswahl eine Rolle gespielt hat, war die Abdeckung eines möglichst breiten Spektrums an Partikelgeometrien. Späne in der Größe von OSB-Strands wurden dabei auf Grund ihrer Nähe zu Massivholz und der Anisotropie der daraus hergestellten Platten nicht mehr berücksichtigt. Außerdem wurde versucht, durch den Einsatz weit kleinerer Partikel als für konventionelle Platten üblich, die Struktur der Kohlenstoffmaterialien weiter zu homogenisieren.

Ein weiteres Kriterium für die Wahl des Untersuchungsmaterials war die Verfügbarkeit in größeren Mengen durch Nutzung vorhandener Produktionstechniken. Dies führte zu einer Verwendung von drei Materialien aus der konventionellen Holzwerkstoffherstellung, wie MDF-Fasern, sowie Deck- und Mittelschichtspänen aus der Spanplattenproduktion. Außerdem wurden ein sehr feines Buchenholzmehl (HW630PU), gemahlene Fichtenfasern (S150TR und Feinspäne (BK40/90) zur Herstellung möglichst homogener Strukturen ausgewählt. Die daraus für die mikroskopische Charakterisierung hergestellten Holzwerkstoffe hatten eine einheitliche Rohdichte von  $0,80 \text{ g/cm}^3$  und einen Bindemittelanteil von 10%.

#### *Die Struktur der Holzwerkstoffe*

In Abbildung 32 **a-f** sind die Querschnitte der aus den unterschiedlichen Partikeln hergestellten Holzwerkstoffe gegenübergestellt.



**Abbildung 32:** Einfluss der Partikelform und -größe auf die mikroskopische Struktur von spezifischen Holzwerkstoffen: (a) Mittelschichtspäne, (b) Deckschichtspäne, (c) BK 40/90, (d) MDF-Fasern, (e) S150TR, (f) HW630PU

Bei den in Abbildung 32 dargestellten Varianten **a-c** handelt es sich um Platten, die aus unterschiedlich großen Spänen hergestellt wurden. Das bedeutet, dass die einzelnen Partikel trotz der Zerkleinerung noch den ursprünglichen Zellverband des Holzes aufweisen. Beim Streuen und Verpressen der Späne kommen diese im Holzwerkstoff in den unterschiedlichsten Richtungen zu liegen. Dadurch sind im Querschnitt der Platten die verschiedenen Schnitt-

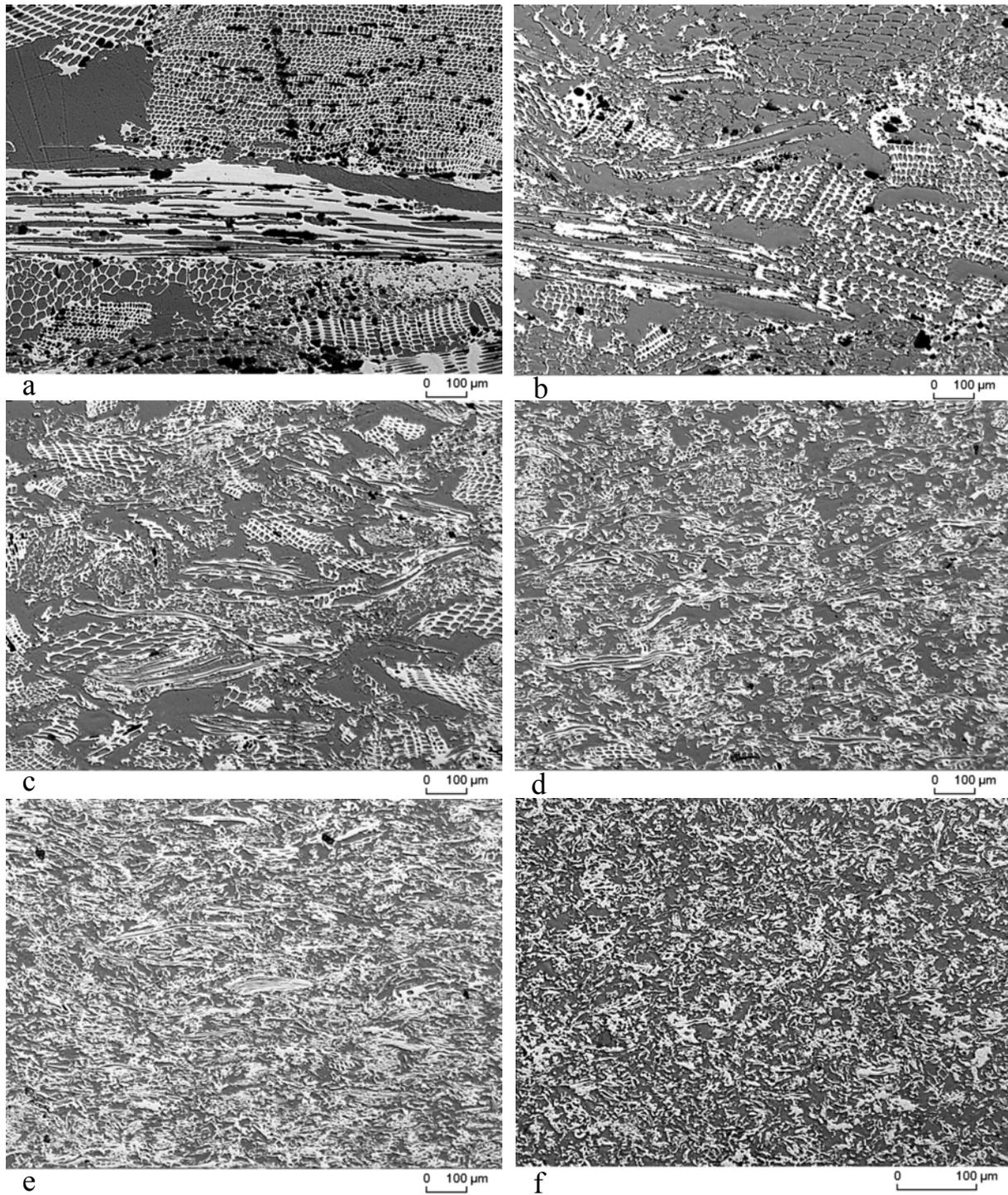
richtungen des Holzes zu erkennen. Beim Vergleich der einzelnen Bildern wird deutlich, dass durch eine Verkleinerung der Späne von Mittelschichtspänen über Deckschichtspäne zu den Feinspänen (BK40/90) die Größe der interpartikulären Hohlräume abnimmt, wobei der Unterschied zwischen den Varianten **a** und **b** am größten ist. Die uneinheitliche Spangröße und gewisse Rindenanteile führen bei Platten aus Deckschichtspänen im Vergleich zu denjenigen aus Feinspänen zu einer weniger homogenen Struktur. Je nach Anwendungsfall kann eine breitere Streuung der Porengrößenverteilung durchaus erwünscht sein.

Einen großen Schritt stellt der Übergang von span- zu faserförmigen Partikeln dar. Abbildung 32 **d** zeigt die Struktur einer Holzwerkstoffplatte, die aus herkömmlichen MDF-Fasern hergestellt wurde. Das Holz wird hierfür so weit zerkleinert, dass die Holzzellen, hauptsächlich Tracheiden, vereinzelt vorliegen, aber in ihrer ursprünglichen Morphologie erhalten bleiben. Das bedeutet, dass sich die Hohlräume des Porensystems der daraus hergestellten Platten in intra- und interpartikuläre Hohlräume unterteilen lassen, wobei der Größenunterschied zwischen beiden Porentypen geringer ist als bei den Platten aus Spänen. Eine derartige Unterscheidung ist bei der Variante **e** nur bedingt möglich, da das Holz hier so stark zerkleinert ist, dass die Partikel (S150TR) zum großen Teil aus Zellwandbruchstücken bestehen und intakte Holzfasern nur noch vereinzelt vorhanden sind. Insgesamt wird die Struktur der daraus hergestellten Holzwerkstoffe erheblich homogener. Die feinste Verteilung von Holzmasse über den Querschnitt wird mit dem Buchenholzmehl HW630PU erreicht (Abbildung 32 **f**). Die Partikel dieser Variante sind so weit gemahlen, dass einzelne Zellen nicht mehr zu erkennen sind.

Die Bilder zeigen, wie die Struktur der Holzwerkstoffe über Form und Größe an gewünschte Anforderungen angepasst werden kann. Außerdem konnte mit den Versuchen gezeigt werden, dass es möglich ist, Vorkörper für die Herstellung von porösen Kohlenstoffen mit sehr homogener Struktur aus dem von Natur aus inhomogenen und anisotropen Werkstoff Holz herzustellen.

### *Kohlenstoff*

In Abbildung 33 **a-f** sind die Strukturen der Kohlenstoffe zu sehen, die durch Karbonisierung der oben beschriebenen Holzwerkstoffen hergestellt wurden. In den mit Auflichtmikroskopie aufgenommenen Bildern erscheint der Kohlenstoff hell und die Poren dunkel.



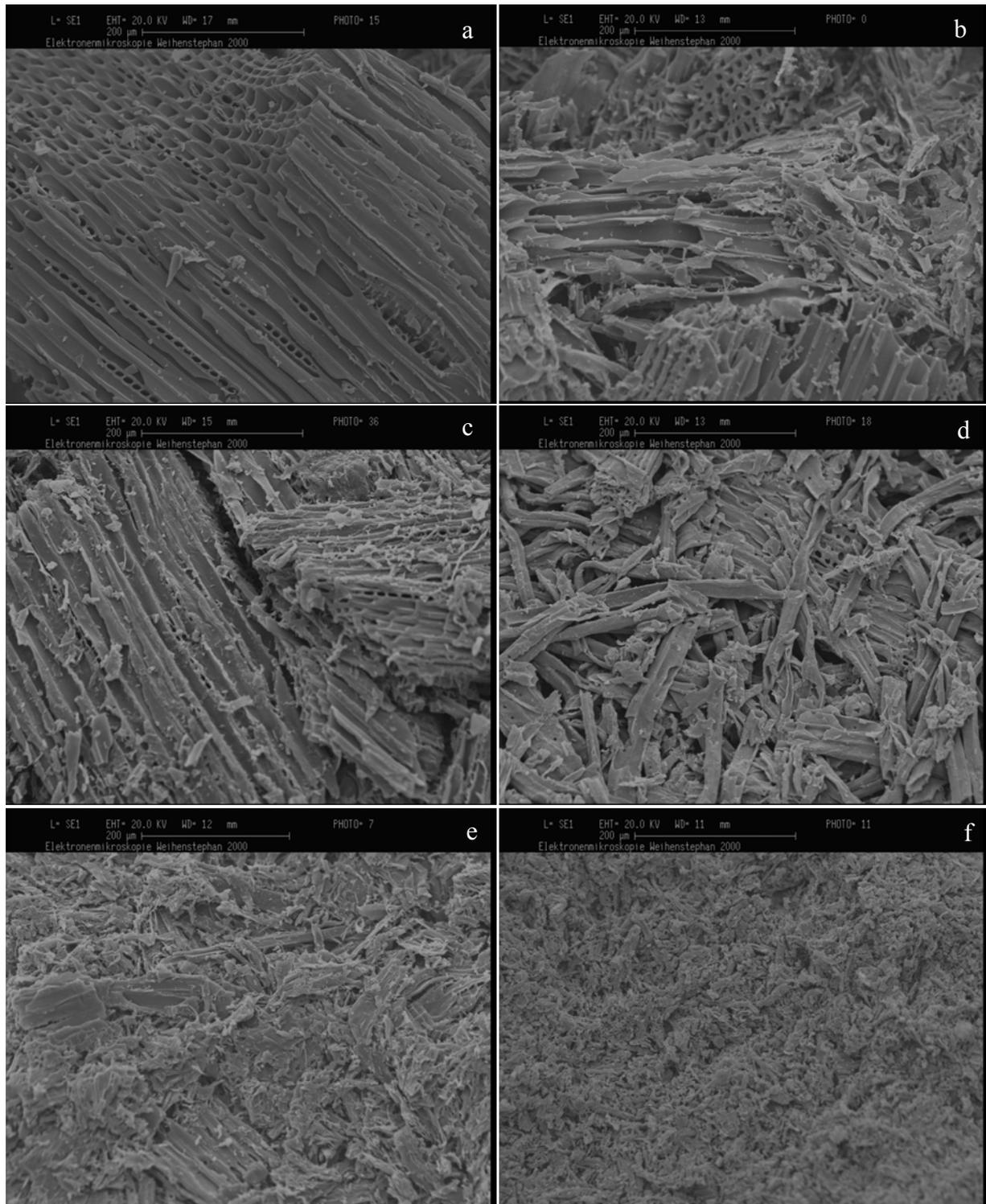
**Abbildung 33:** Einfluss der Partikelform und -größe auf die mikroskopische Struktur von porösen Kohlenstoffen: (a) Mittelschichtspäne, (b) Deckschichtspäne, (c) BK 40/90, (d) MDF-Fasern, (e) S150TR, (f) HW630PU

Bei allen dargestellten Varianten ist die Struktur des Ausgangsmaterials im resultierenden Kohlenstoff exakt abgebildet. Wie bei den jeweiligen Holzwerkstoffen zeigt sich somit auch bei den resultierenden Kohlenstoffmaterialien ein deutlicher Trend. Mit zunehmender Partikelgröße ergibt sich ein gröber strukturiertes Porensystem. Dies wird vor allem an den größeren Hohlräumen zwischen den einzelnen Partikeln deutlich, die bei Verwendung von Mittel-

schichtspänen Durchmesser von nahezu 500  $\mu\text{m}$  erreichen können. Wenn gemahlene Fichtenholzfasern (S150TR) oder feines Buchenmehl (HW630PU) eingesetzt wird, liegt die Größe der interpartikulären Hohlräume im Bereich von etwa 10 bis 20  $\mu\text{m}$ . Derartig homogene Porenstrukturen waren bisher nur auf Basis synthetischer Harze möglich (Constant et al. 1996). Bei der Verwendung von entsprechend kleinen Holzpartikeln ist dies nun auch auf Basis nachwachsender Rohstoffe möglich.

Abbildung 34 zeigt elektronenmikroskopische Aufnahmen der Kohlenstoffmaterialien. Auch hier ist zu erkennen, dass die Struktur der einzelnen Holzpartikel im Kohlenstoff genau abgebildet wird. Wie schon unter 4.1.4 erwähnt, trifft dies allerdings nur auf Strukturen im Mikrometerbereich zu. Die differenzierte Zellwandschichtung, d.h. die Ultrastruktur, geht bei der Karbonisierung verloren.

Abschließend lässt sich festhalten, dass durch die Variation der Geometrie der Holzpartikel die mikroskopische Struktur von porösen monolithischen Kohlenstoffen gezielt beeinflusst werden kann. Außerdem können bei der Verwendung von sehr feinem Material bisher mit Holz unerreicht homogene Porenstrukturen erzeugt werden. Damit wird erstmals das Potential von Strukturmodifikationen an anwendungsorientierten Kohlenstoffmaterialien biogenen Ursprungs gezeigt.



**Abbildung 34:** REM-Aufnahme von Kohlenstoffmaterialien aus unterschiedlichen Holzpartikeln: (a) Mittelschichtspäne, (b) Deckschichtspäne, (c) BK 40/90, (d) MDF-Fasern, (e) S150TR, (f) HW630PU

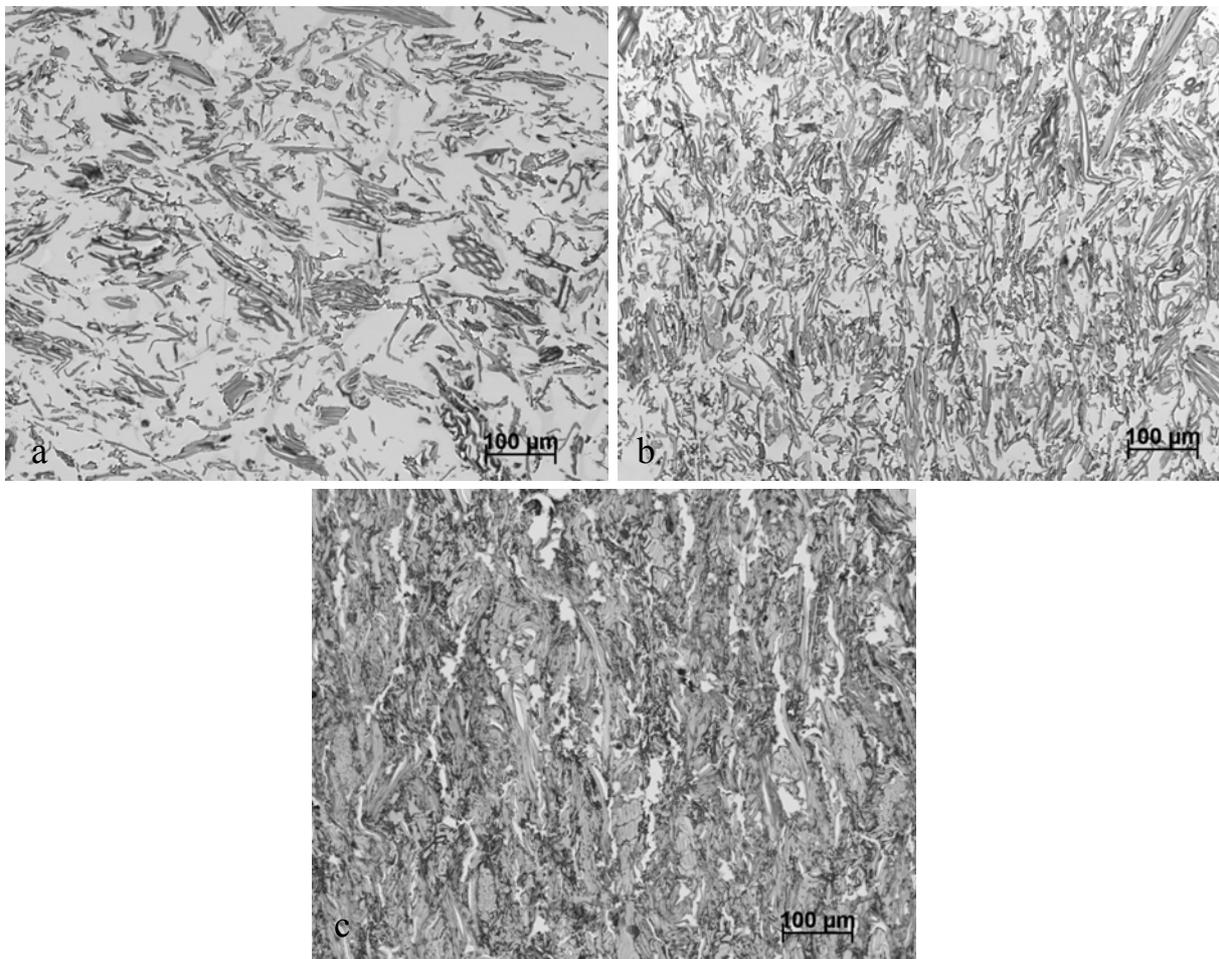
#### 4.3.1.2 Rohdichte

Neben der Partikelgröße stellt die Rohdichte von Holzwerkstoffen eine weitere entscheidende Größe zur Beeinflussung der Struktur der daraus hergestellten Kohlenstoffmaterialien dar.

Um den Einfluss dieses Parameters zu untersuchen, wurden die schon im vorausgegangenen Abschnitt untersuchten Fichtenfasern S150TR zur Herstellung von Holzwerkstoffen mit Dichten von 0,4 bis 1,2 g/cm<sup>3</sup> verwendet. Der Bindemittelgehalt lag für alle untersuchten Dichtebereiche bei 10%. Wie bei der Untersuchung des Einflusses der Partikelgröße erfolgte die Darstellung der Holzwerkstoffstruktur mittels Durchlichtmikroskopie und die der resultierenden Kohlenstoffe mittels Auflicht- und Rasterelektronenmikroskopie.

### *Holzwerkstoff*

In Abbildung 35 ist der Einfluss der Rohdichte auf die Struktur der Holzwerkstoffe dargestellt.



**Abbildung 35:** Einfluss der Rohdichte auf die mikroskopische Struktur von spezifischen Holzwerkstoffen: (a) 0,4 g/cm<sup>3</sup>, (b) 0,8 g/cm<sup>3</sup>, (c) 1,2 g/cm<sup>3</sup>

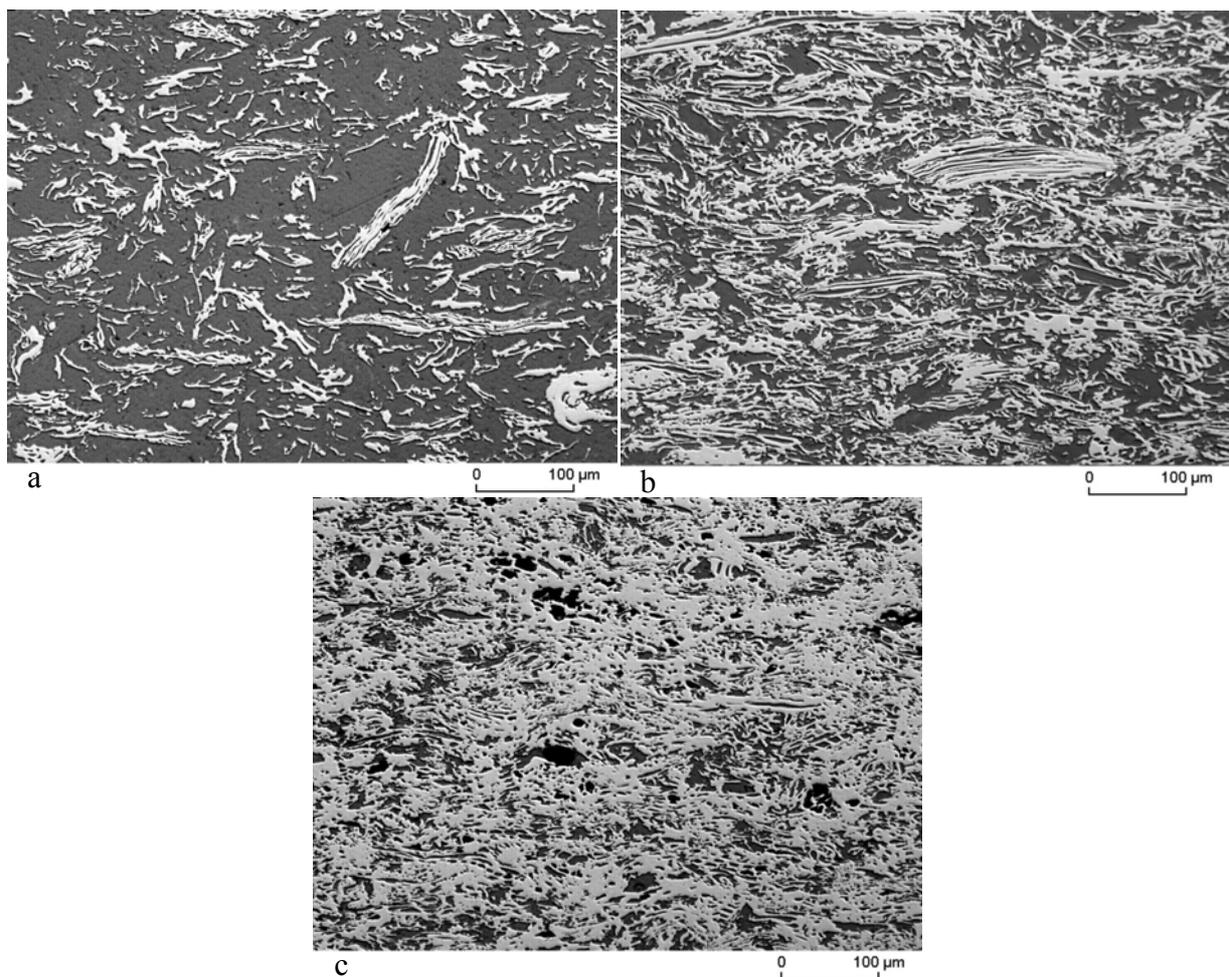
Der Verdichtungsgrad der Holzwerkstoffe lässt sich über die Rohdichte in einem weiten Bereich einstellen. Abbildung 35 **a** zeigt aufgrund der geringen Dichte von 0,4 g/cm<sup>3</sup> eine sehr lockere Struktur mit hoher Porosität. Mit einer Erhöhung der Dichte auf 0,8 g/cm<sup>3</sup> (**b**) und schließlich auf 1,2 g/cm<sup>3</sup> (**c**) kommt es zu einer zunehmenden Verdichtung der Struktur. Bei gleichzeitiger Verringerung der Porendurchmesser kommt es zu einer Reduzierung des Poren-

flächenanteils und damit zu einer Reduzierung der Porosität. Während bei den Dichten von  $0,4$  bis  $0,8 \text{ g/cm}^3$  noch zwischen primären und sekundären Poren unterschieden werden kann, kommt es bei hohen Dichten zu einer Komprimierung der intrapartikulären Hohlräume.

Die Rohdichte ist neben der Partikelgeometrie ein weiterer wichtiger Parameter zur Beeinflussung der Holzwerkstoffstruktur. Vor allem wenn es darum geht, Vorkörper für die Kohlenstoffherstellung mit bestimmten Porositäten zu erzeugen, ist die Rohdichte das geeignete Mittel.

### *Kohlenstoff*

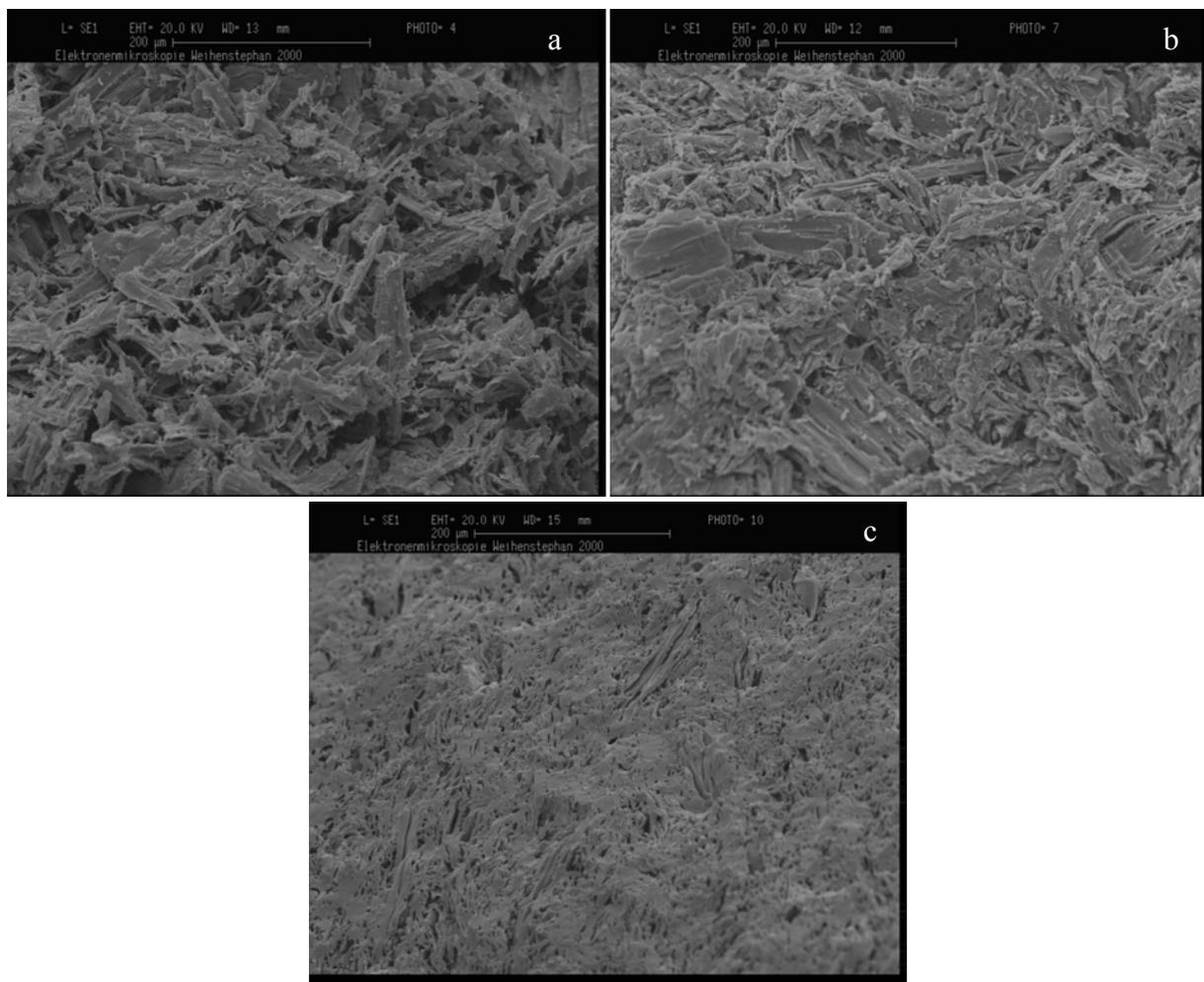
Genau wie bei der Variation der Partikelgeometrien finden sich die in den Holzwerkstoffen erzeugten Strukturen exakt in den Kohlenstoffen wieder. Abbildung 36 zeigt anhand repräsentativer Querschnittsaufnahmen den Einfluss der Holzwerkstoffdichte auf die Struktur der Kohlenstoffmaterialien. Wie bei den Holzwerkstoffen ist der Verdichtungseffekt auch hier deutlich zu erkennen.



**Abbildung 36:** Einfluss der Rohdichte auf die mikroskopische Struktur von porösen Kohlenstoffen: (a)  $0,4 \text{ g/cm}^3$ , (b)  $0,8 \text{ g/cm}^3$ , (c)  $1,2 \text{ g/cm}^3$

Die Form des Kohlenstoffs (im Bild die hellen Bereiche) in den Varianten **a** und **b** ist noch stark von der Geometrie der Holzpartikel beeinflusst. Im Gegensatz dazu lassen sich bei Kohlenstoffen aus Faserplatten höherer Dichte (**c**) die einzelnen Strukturelemente der Fasern nicht mehr erkennen. Alle Partikel scheinen miteinander verschmolzen zu sein. Insgesamt verringert sich die Porosität der Kohlenstoffe mit steigender Holzwerkstoffdichte und die interpartikulären Poren werden kleiner.

In Abbildung 37 sind REM-Aufnahmen der karbonisierten Faserplatten unterschiedlicher Ausgangsdichte dargestellt. Auch diese Betrachtungen bestätigen, dass durch die Karbonisierung von Holzwerkstoffen poröse monolithische Kohlenstoffe hergestellt werden können, die dem Ausgangsmaterial pseudomorph sind.



**Abbildung 37:** REM-Aufnahme von Kohlenstoffmaterialien aus Faserplatten unterschiedlicher Rohdichte: (a)  $0,4 \text{ g/cm}^3$ , (b)  $0,8 \text{ g/cm}^3$ , (c)  $1,2 \text{ g/cm}^3$

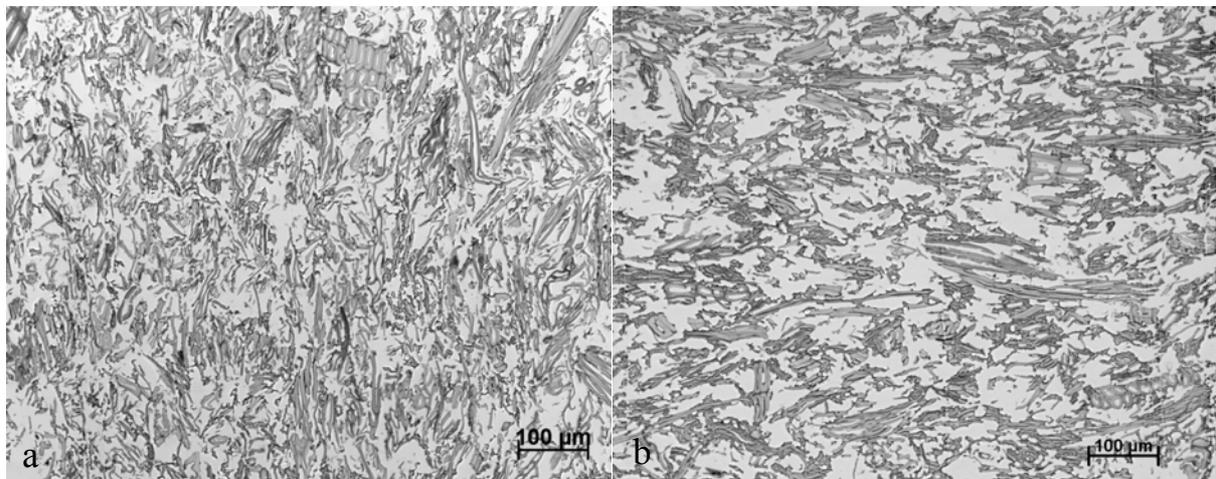
#### 4.3.1.3 Bindemittelanteil

Die Untersuchung der Auswirkung von unterschiedlichen Bindemittelgehalten auf die Strukturen des Holzwerkstoffs und dem daraus hergestelltem C-Material erfolgte mit den schon

bekannten Fichtenholzfasern (S150TR) und Bindemittelanteilen von 10 und 30% bezogen auf Holz trockenmasse, die Dichte der Vergleichsplatten betrug  $0,8 \text{ g/cm}^3$ .

#### *Holzwerkstoff*

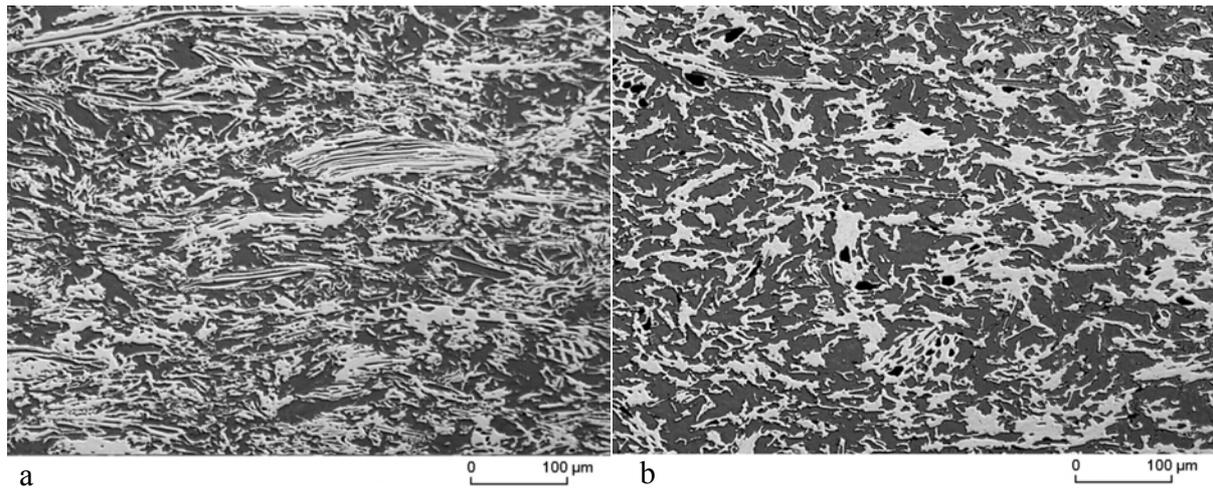
Vergleicht man die Struktur von Faserplatten, die mit 10 und 30% Bindemittel hergestellt wurden anhand von lichtmikroskopischen Bildern, so lässt sich kein eindeutiger Unterschied im Strukturbild feststellen (Abbildung 38). Die mikroskopische Struktur der mit 10% Bindemittel hergestellten Faserplatte scheint zwar einen etwas höheren Feinanteil und kleinere interpartikuläre Hohlräume aufzuweisen, doch der Einfluss dieses Parameters auf die Struktur ist weit weniger stark ausgeprägt als der von Partikelgröße und Dichte.



**Abbildung 38:** Einfluss des Bindemittelgehalts auf die mikroskopische Struktur von spezifischen Holzwerkstoffen: (a) 10%, (b) 30%

#### *Kohlenstoff*

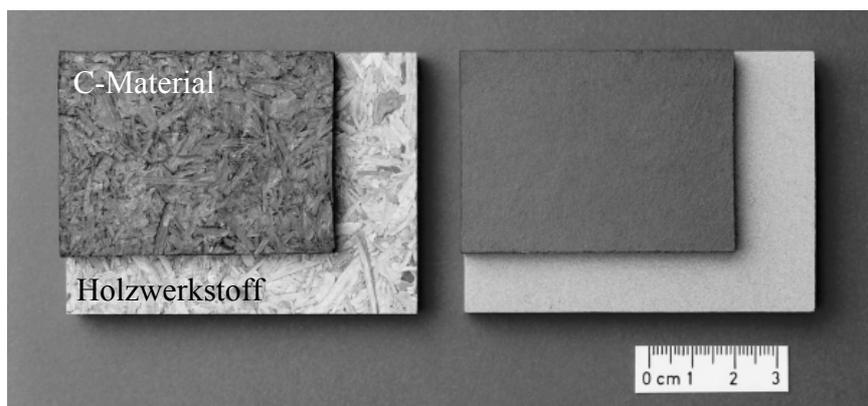
Ein ähnliches Bild wie beim Vergleich der Holzwerkstoffe ergibt sich auch bei der Gegenüberstellung der resultierenden Kohlenstoffe. Abbildung 39 zeigt die mikroskopische Struktur der Kohlenstoffe, die aus Faserplatten mit 10 und 30% Phenolharz hergestellt wurden. Auch hier scheint ein erhöhter Bindemittelgehalt zu einer leichten Vergrößerung der Struktur zu führen. Ursache hierfür könnte eine Agglomeration des Feinanteils mit dem Bindemittel sein. Trotz einer Verdreifachung der Bindemittelmenge sind die Auswirkungen auf die Kohlenstoffstruktur bei diesem Parameter aber erheblich geringer als bei Partikelgröße und Rohdichte. Zudem ist zu erwarten, dass bei der Verwendung von größeren Partikeln der Effekt des Bindemittels zusätzlich abgeschwächt wird, da die Feinstruktur im Bereich  $10\text{-}50\mu\text{m}$  dann wesentlich von der Struktur des einzelnen Partikels beeinflusst wird und sich der Einfluss des Bindemittels allein auf die relativ großen interpartikulären Hohlräume auswirkt.



**Abbildung 39:** Einfluss des Bindemittelgehalts auf die mikroskopische Struktur von porösen Kohlenstoffen: (a) 10%, (b) 30%

#### 4.3.2 Einfluss auf Masseverlust und Dimensionsänderung

Bei der Karbonisierung von Holzwerkstoffen kommt es trotz des Erhalts der inneren Struktur zu einer erheblichen Reduktion der Masse und der linearen Abmessungen (Abbildung 40). An verschiedenen konventionellen Holzwerkstoffen konnten dabei deutliche Unterschiede festgestellt werden (Kap. 4.1.3). Für die Herstellung endkonturnaher Kohlenstoffbauteile auf Basis von Holzwerkstoffen ist es von entscheidender Bedeutung zu wissen, wie sich Masseverlust und Dimensionsänderungen in Abhängigkeit der Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien verhalten. Ziel des folgenden Kapitels ist es daher, den Einfluss der Holzwerkstoffparameter Partikelgröße, Rohdichte und Bindemittelanteil auf Masse- sowie Dimensionsänderung und damit auch auf die Dichte des resultierenden Materials systematisch zu untersuchen.

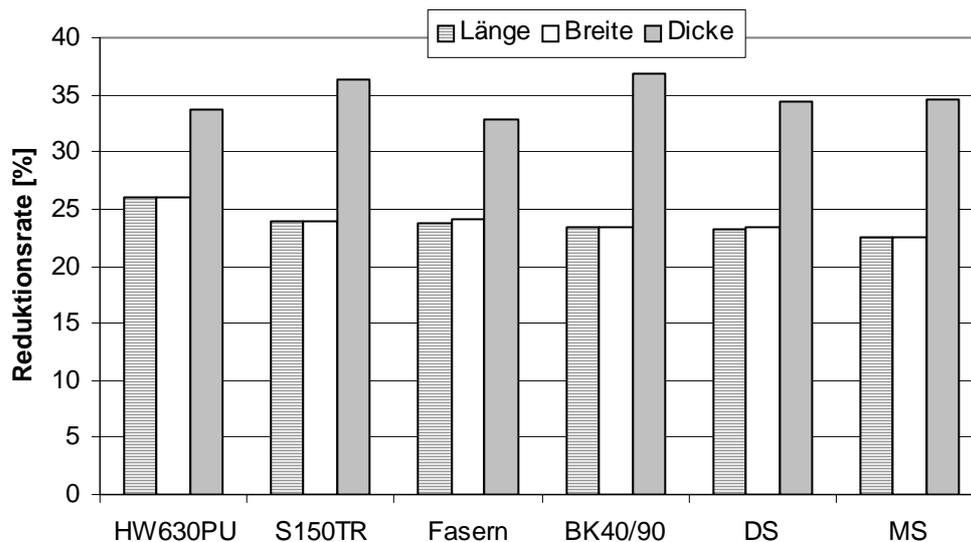


**Abbildung 40:** Dimensionsänderung und Masseverlust während der Pyrolyse

#### 4.3.2.1 Partikelform und -größe

Um festzustellen, inwieweit sich unterschiedliche Span- und Fasergeometrien auf die Masse und Dimensionsveränderungen während der Pyrolyse auswirken, wurden die aus Kapitel 4.3.1.1 bekannten Holzpartikel mit 10% Phenolharz zu Platten der Dichte 0,8 g/cm<sup>3</sup> verpresst und anschließend pyrolysiert.

Die Auswirkungen der Partikelgröße auf das Längenänderungsverhalten in Plattenebene und senkrecht dazu sind in Abbildung 41 dargestellt.

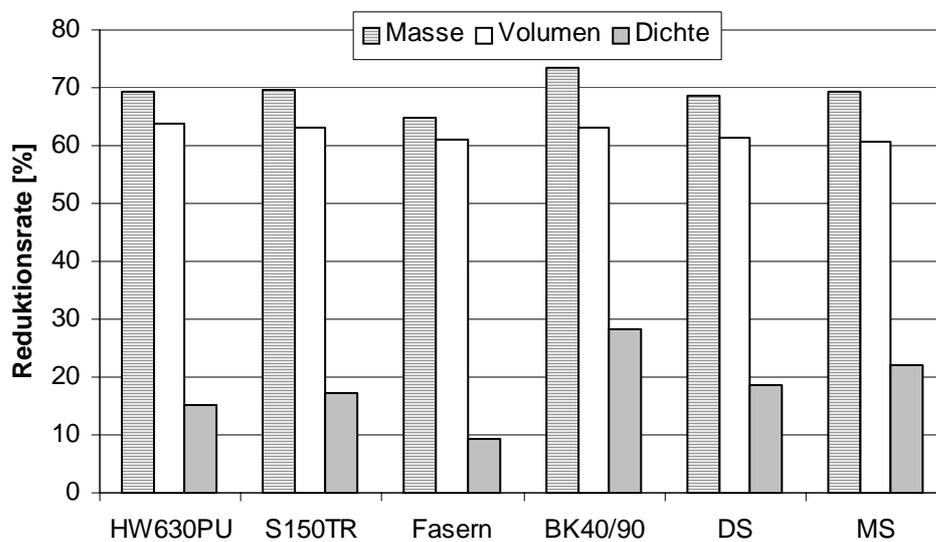


**Abbildung 41:** Einfluss der Partikelform und -größe auf Dimensionsänderungen von Holzwerkstoffen während der Pyrolyse

Alle untersuchten Platten verhalten sich während der Pyrolyse hinsichtlich ihrer Dimensionsänderungen in Plattenebene isotrop (Längenreduktion = Breitenreduktion). Die Dickenänderung ist im Vergleich zur Reduktion der Länge und Breite stets deutlich größer. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die meist länglichen Holzpartikel mit axialer Faserorientierung durch den Pressvorgang parallel zur Plattenebene ausgerichtet werden. Da der axiale Pyrolyseschwund von Holz in Abhängigkeit der Holzart mit 14 - 22% gegenüber dem radialen mit 21 - 31% und dem tangentialen mit 22 - 40% am geringsten ist (Kaindl 2000), ergeben sich die beobachteten Unterschiede im Änderungsverhalten der Abmessungen.

Am geringsten ist der Unterschied der Dimensionsänderungen bei den gemahlten Buchenfäsern (HW630PU). Erklärt werden kann dies durch die feine Mahlung, wodurch die Isometrie der Holzpartikel größer wird und sich die Ausrichtungseffekte der Partikel somit weniger stark auswirken. Am größten ist die Anisotropie bei den verwendeten Feinspänen (BK40/90). Ein genereller Trend der Dimensionsänderungen in Abhängigkeit von der Größe oder der Form der verwendeten Partikel ist nicht erkennbar. Durch die relativ geringen Unterschiede

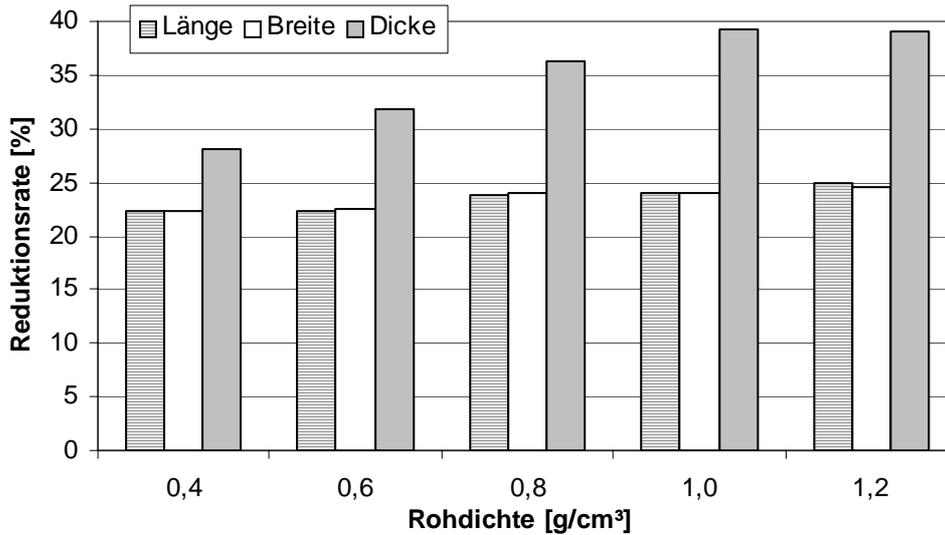
bei den Dimensionsänderungen sind die Unterschiede hinsichtlich der Volumenreduktion zwischen den Varianten auch weniger stark ausgeprägt (Abbildung 42). Erst in Kombination mit den deutlich voneinander abweichenden Masseverlusten ergeben sich für die verschiedenen Platten unterschiedliche Rohdichteveränderungen. Ähnlich wie bei den konventionellen Holzwerkstoffen kam es bei allen hier untersuchten Platten zu einer Reduktion der Dichte während der Pyrolyse. Dabei lässt sich ein Unterschied zwischen span- (BK40/90, DS, MS) und faserförmigen Holzpartikeln (HW630PU, S150TR, Fasern) erkennen. Die Dichtereduktion während der Pyrolyse liegt für die spanförmigen Partikel im Mittel über der Dichtereduktion der faserförmigen.



**Abbildung 42:** Masseverlust und Volumenreduktion von Holzwerkstoffen in Abhängigkeit der verwendeten Holzpartikel

#### 4.3.2.2 Rohdichte

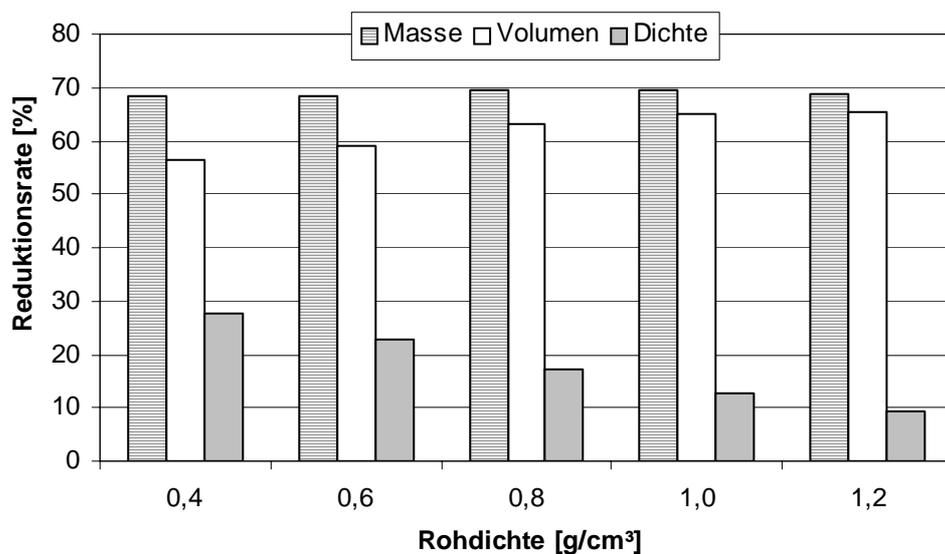
Die physikalischen und mechanischen Eigenschaften von Holzwerkstoffen werden neben der Partikelgeometrie wesentlich von der Rohdichte beeinflusst. Wie sich dieser Parameter auf die Veränderungen während der Pyrolyse auswirkt soll im folgenden dokumentiert werden. Dazu wurden aus den gemahlten Fichtenfasern (S150TR) Platten mit Rohdichten zwischen 0,4 und 1,2 g/cm<sup>3</sup> hergestellt und anschließend pyrolysiert. Der Bindemittelanteil lag für alle Platten bei 10%, bezogen auf die jeweilige Holz trockenmasse. Abbildung 43 zeigt die Dimensionsänderungen während der Pyrolyse in Abhängigkeit der Holzwerkstoffdichte.



**Abbildung 43:** Einfluss der Rohdichte auf Dimensionsänderungen von Holzwerkstoffen während der Pyrolyse

Dabei wird deutlich, dass der Pyrolyseschwund sowohl in Plattenebene als auch in der Dickenrichtung mit steigender Holzwerkstoffdichte zunimmt. Besonders stark ist dieses Verhalten bei der Veränderung der Plattendicke zu beobachten, die mit steigender Rohdichte stärker ansteigt als die Reduktion in Plattenebene. Dies hat zur Folge, dass mit steigender Rohdichte die Anisotropie der Schwindung größer wird.

In Abbildung 44 sind Volumenreduktion und Masseverlust in Abhängigkeit der Rohdichte gegenübergestellt und die daraus resultierende Dichtereduktion aufgetragen.

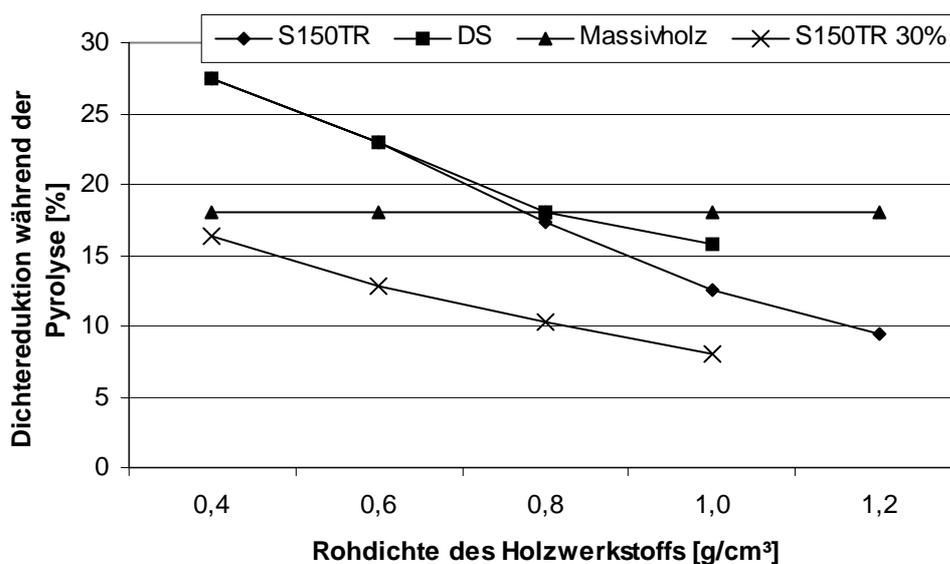


**Abbildung 44:** Masseverlust und Volumenreduktion von Holzwerkstoffen in Abhängigkeit der Rohdichte

Durch die größer werdenden Dimensionsänderungen kommt es bei der Pyrolyse auch zu einer stärkeren Reduktion des Plattenvolumens mit steigender Rohdichte. Aufgrund der gleichblei-

benden chemischen Zusammensetzung hat die Rohdichte keinen Einfluss auf den Masseverlust. Dadurch kommt es bei Holzwerkstoffplatten mit geringer Dichte zu einer stärkeren Auflockerung des Gefüges und damit zu einer größeren Dichtereduktion durch den Karbonisierungsprozess. Mit steigender Dichte wird der prozentuale Unterschied zwischen Masse- und Volumenreduktion kleiner, was eine Abnahme der Dichtereduktion zur Folge hat. Die Ursache für die zunehmenden Dimensionsänderungen sind darin zu sehen, dass mit steigendem Verdichtungsgrad die Kontaktfläche zwischen den einzelnen Holzpartikeln größer wird und sich damit der Schwund eines einzelnen Partikels über sich bildende interpartikuläre C-Brücken auf die Außenabmessungen auswirkt. Dieser Effekt, dass sich die Dimensionsänderungen der einzelnen Partikel auf die Außenabmessungen auswirken, soll im Folgenden als *Mitnahmeeffekt* bezeichnet werden.

Der schon bei den konventionellen Holzwerkstoffen beobachtete Unterschied zwischen dem Karbonisierungsverhalten von Holzwerkstoffen und dem von Massivholz bei unterschiedlichen Ausgangsdichten bestätigt sich bei diesen Untersuchungen. Mit steigender Dichte kommt es bei Holzwerkstoffen zu einer Abnahme der Dichtereduktion während der Pyrolyse. In Abbildung 45 ist die Dichtereduktion von Holzwerkstoffen dem von Byrne und Nagle (1996a) gefundenen Verhältnis von Ausgangsdichte und Kohlenstoffdichte gegenübergestellt. Um sicher zu gehen, dass das bei Holzwerkstoffen beobachtete Verhalten nicht nur für die gemahlene Fichtenfasern (S150TR) und einen Bindemittelgehalt von 10% gilt, wurden zusätzlich Spanplatten (aus Deckschichtspänen) unterschiedlicher Dichte und Faserplatten (S150TR) mit 30% Bindemittel in die Untersuchung einbezogen.



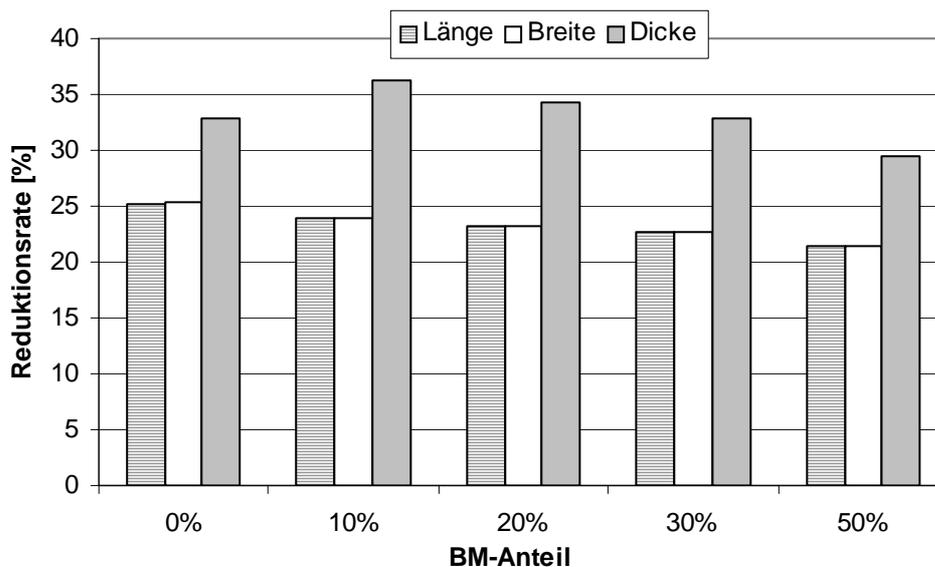
**Abbildung 45:** Einfluss der Rohdichte auf die Dichtereduktion von Holzwerkstoffen und Massivholz

Im Gegensatz zu Massivholz konnte bei keinem der untersuchten Holzwerkstoffe ein festes Verhältnis zwischen der Ausgangsdichte und der Dichte des resultierenden Kohlenstoffs beobachtet werden. Bei allen Varianten kommt es mit steigender Dichte zu einer Verringerung der Dichtereduktion. Das heißt, dass der Unterschied zwischen der Dichte des ursprünglichen Holzwerkstoffs und der Dichte des resultierenden C-Materials mit steigender Ausgangsdichte kleiner wird. Als Ursache hierfür ist der einheitlichere Verbund der einzelnen Strukturelemente im Massivholz zu sehen, wodurch es zu einem konstanten Mitnahmeeffekt für alle Holzarten kommt. Außerdem fällt in Abbildung 45 auf, dass die Dichtereduktion durch eine Erhöhung des Bindemittelanteils erheblich kleiner wird. Daher soll im Folgenden der Einfluss des Bindemittelanteils auf Masseverlust und Dimensionsänderungen genauer untersucht werden.

#### 4.3.2.3 Bindemittelanteil

Wie bei den thermogravimetrischen Untersuchungen in Kapitel 4.2.2 zu sehen war, liegt die Kohlenstoffausbeute des verwendeten Phenolharzes mit ungefähr 60% deutlich über der von Holz mit etwa 25%. Dies und die im vorausgegangenen Kapitel beobachtete verringerte Dichtereduktion bei 30% Bindemittel weisen darauf hin, dass der Bindemittelanteil für die Veränderungen während der Pyrolyse von Bedeutung ist.

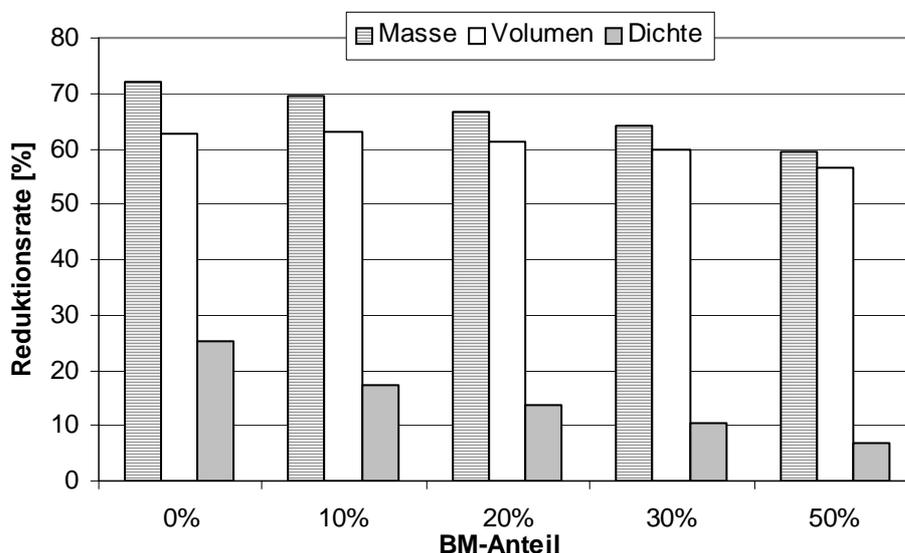
Um die Auswirkung des Bindemittelgehaltes auf Dimensionsänderung und Masseverlust zu untersuchen, wurden aus den Holzpartikeln S150TR Versuchsplatten der Dichte  $0,8 \text{ g/cm}^3$  mit Bindemittelanteilen zwischen 0 und 50% hergestellt. In Abbildung 46 ist der Einfluss des Bindemittelanteils auf die Dimensionsänderungen dargestellt.



**Abbildung 46:** Einfluss des Bindemittelanteils auf Dimensionsänderungen von Holzwerkstoffen während der Pyrolyse

Mit steigendem Bindemittelanteil kommt es zu einer konstanten Verringerung der Dimensionsänderung in Plattenebene. Auffällig ist aber, dass die Dickenreduktion beim Einsatz von 10% Bindemittel gegenüber Platten, die ohne Bindemittel verpresst wurden, ansteigt. Zurückzuführen ist dies auf einen durch das Harz verbesserten Verbund zwischen den einzelnen Holzpartikeln, wodurch es zu dem oben beschriebenen Mitnahmeeffekt kommt. Wird die Bindemittelmenge weiter erhöht, kommt es zu einer Überlagerung dieses Effekts mit der durch das Bindemittel erhöhten Kohlenstoffausbeute, die wiederum zu einer Verringerung der Dickenreduktion führt.

Eine Gegenüberstellung von Volumenreduktion und Masseverlust sowie der daraus folgenden Auswirkung auf die Dichtereduktion in Abhängigkeit der Bindemittelmenge ist in Abbildung 47 dargestellt.



**Abbildung 47:** Masseverlust und Volumenreduktion von Holzwerkstoffen in Abhängigkeit des Bindemittelanteils

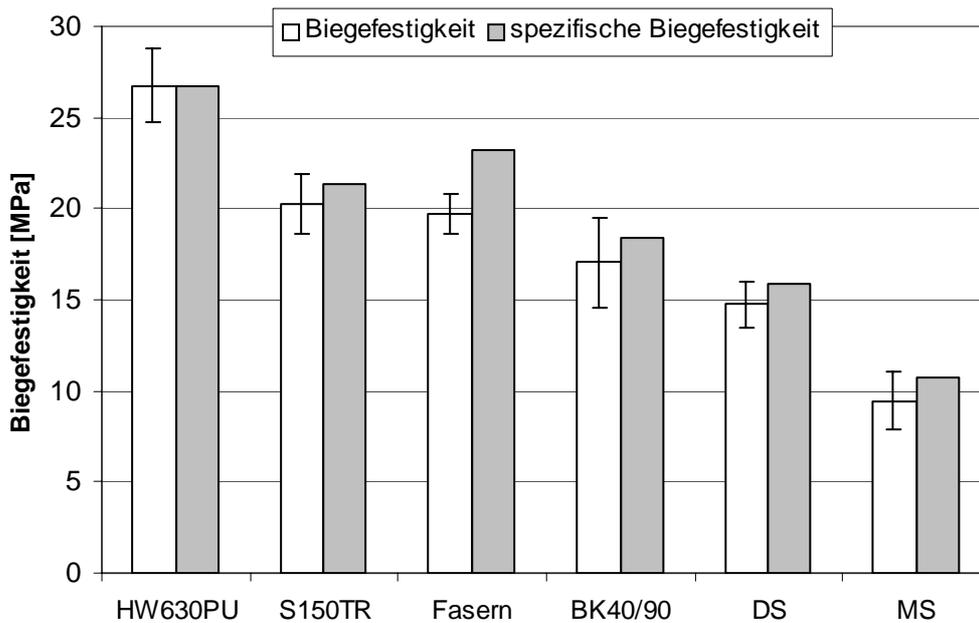
Wie zu erwarten, kommt es durch die Erhöhung des Bindemittelanteils zu einer Steigerung der Kohlenstoffausbeute und damit zu geringeren Masseverlusten während der Pyrolyse. So ist es möglich, den Masseverlust durch eine erhöhte Zugabe von Phenolharz von über 70% auf 60% zu reduzieren. Der im Bereich zwischen 10 und 50% Bindemittelanteil beobachtete Rückgang der Dimensionsänderungen führt schließlich auch zu einem Rückgang der Volumenreduktion. Da die Volumenreduktion langsamer abnimmt als der Masseverlust (Mitnahmeeffekt), kommt es mit steigendem Bindemittelanteil außerdem zu einer Verringerung der Dichtereduktion. Werden die Platten ohne Bindemittel verpresst, kommt es zu einer Auflockerung des Gefüges um 25%. Beim Einsatz von 50% Phenolharz liegt die Kohlenstoffdichte nur 7% unter der des ursprünglichen Holzwerkstoffs.

### **4.3.3 Einfluss auf die Festigkeitseigenschaften**

In Kapitel 2.1.3 wurde beschrieben, dass Holzwerkstoffe die Möglichkeit bieten, die mechanischen Eigenschaften über verschiedene Parameter an gewünschte Anforderungen anzupassen. Da die Festigkeitseigenschaften von porösen Kohlenstoffen von entscheidender Bedeutung für ihre Verwendung sind, soll im folgenden untersucht werden, wie sich die schon in Kapitel 4.3.1 und 4.3.2 beschriebenen Holzwerkstoffparameter auf die mechanischen Eigenschaften der aus Holzwerkstoffen hergestellten Kohlenstoffmaterialien auswirken. Ziel dieser Untersuchung ist die Möglichkeit, Kohlenstoffe an spezifische Festigkeitsanforderungen bestimmter Anwendungen anpassen zu können. Dazu wurden wiederum Holzwerkstoffe mit unterschiedlichen Partikeln, Rohdichten und Bindemittelanteilen hergestellt und karbonisiert. Die mechanische Charakterisierung erfolgte mittels Bestimmung der Biegefestigkeit und des Biege-E-Moduls sowie der Druckfestigkeit.

#### **4.3.3.1 Partikelform und -größe**

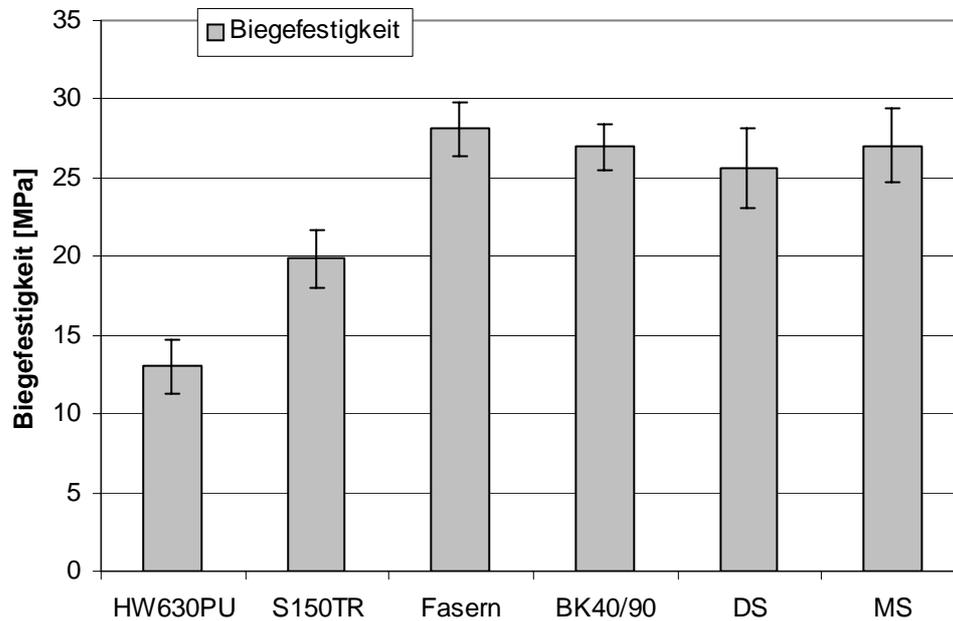
Um die Wirkung der Partikelform und -größe von Holzwerkstoffen auf die mechanischen Eigenschaften der daraus hergestellten Kohlenstoffe zu untersuchen, wurden aus den sechs verschiedenen Partikeln, die auch schon in den vorausgegangenen Versuchen zum Einsatz kamen, Platten mit 10% Bindemittel und der Dichte  $0,80 \text{ g/cm}^3$  hergestellt und anschließend karbonisiert. In Abbildung 48 ist die Beziehung zwischen der Partikelgeometrie und der Biegefestigkeit der resultierenden C-Materialien dargestellt. Wie in Kapitel 4.3.2.1 gezeigt wurde, kommt es in Abhängigkeit des jeweiligen Partikels zu unterschiedlichen Dichteveränderungen während der Pyrolyse. Dies führt bei gleicher Ausgangsdichte der Holzwerkstoffe zu unterschiedlichen Dichten bei den Kohlenstoffen. Da die Dichte wiederum entscheidenden Einfluss auf die Festigkeitseigenschaften hat, wurden die dargestellten Werte zur besseren Vergleichbarkeit in Form von spezifischen Festigkeiten auf die Dichte der kleinsten Partikel (HW630PU) normiert.



**Abbildung 48:** Einfluss der Partikelgeometrie auf die Biegefestigkeit von porösen Kohlenstoffen

Bei der Verwendung von sehr feinem Buchenholzmehl (HW630PU) erreicht die Biegefestigkeit der Kohlenstoffe mit etwa 27 MPa im Vergleich zu den übrigen Partikel den höchsten Wert. Die geringsten Biegefestigkeiten erreichen mit knapp 10 MPa die Kohlenstoffe, bei denen Mittelschichtspäne (MS) als Holzkomponente verwendet wurden. Im allgemeinen scheinen sich größere Holzpartikel negativ auf die Biegefestigkeit der Kohlenstoffe auszuwirken. Betrachtet man die spezifischen Festigkeiten der spanförmigen Partikel (BK40/90, DS, MS), so ist eine Abnahme der Biegefestigkeit bei der Verwendung von größeren Spänen eindeutig zu beobachten. Weniger deutlich ist dieser Trend bei den faserförmigen Partikeln (HW630PU, S150TR, Fasern) ausgeprägt. Hier führen die relativ langen MDF-Fasern zu einer Erhöhung der Festigkeitswerte gegenüber den erheblich kleineren S150TR-Fasern. Dieses Verhalten entspricht dem der Holzwerkstoffe, wo längere Fasern ebenfalls zu einer Steigerung der Festigkeitseigenschaften führen (Gillah et al. 2000). Im Gegensatz zu karbonisierten, herkömmlichen MDF-Platten mit Biegefestigkeiten von etwa 10 MPa (Kercher und Nagle 2002) erreichen die hier untersuchten Platten bei vergleichbarer Holzkomponente und Dichte mit ca. 20 MPa deutlich höhere Biegefestigkeiten. Das zeigt, dass die Eigenschaften von holzwerkstoffbasierten Kohlenstoffen durch eine Anpassung des Bindemitteltyps erheblich verbessert werden können. Der allgemeine Trend, dass größere Partikel zu einer Verschlechterung der Biegefestigkeiten von Kohlenstoffmaterialien führen, ist dem Verhalten bei Holz-

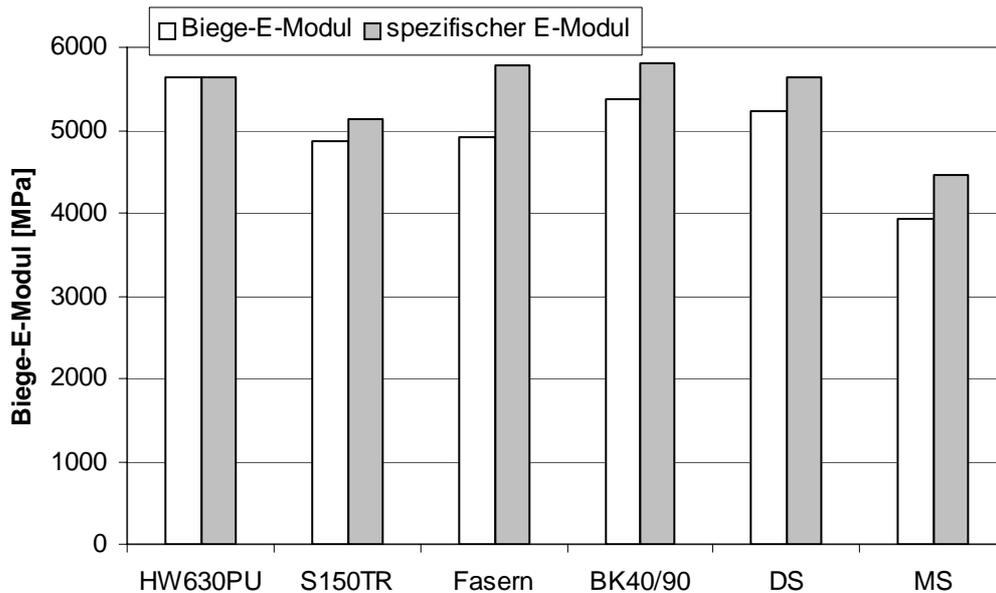
werkstoffen entgegengesetzt. Hier führen größere Späne oder Fasern tendenziell zu einer Verbesserung der Festigkeit (Kap.: 2.1.3 und Abbildung 49).



**Abbildung 49:** Einfluss der Partikelgeometrie auf die Biegefestigkeit von Holzwerkstoffen

Abbildung 49 zeigt die Biegefestigkeiten der Holzwerkstoffe vor der Karbonisierung. Dabei ist anders als bei den daraus hergestellten Kohlenstoffen zu erkennen, dass vor allem im Faserbereich die Festigkeit mit größeren Partikeln zunimmt. Bei den verwendeten Spänen konnte kein signifikanter ( $\alpha = 5\%$ ) Unterschied zwischen den Biegefestigkeiten in Abhängigkeit der Partikelgröße festgestellt werden.

Die Ursache für dies unterschiedliche Verhalten kann darin begründet sein, dass der Zusammenhalt der einzelnen Partikel im Holzwerkstoff über das Bindemittel, d.h. über Adhäsion erfolgt. Der innere Zusammenhalt der Kohlenstoffpartikel beruht dagegen auf Kohäsion. Diese kann sich auch an solchen Stellen ausbilden, an denen vorher kein Bindemittel vorhanden war und sich somit auf die Beziehung zwischen Partikelgröße und Biegefestigkeit auswirken. In Abbildung 50 sind der Biege-E-Modul und der spezifische Biege-E-Modul der untersuchten Kohlenstoffe in Abhängigkeit der Partikelgröße dargestellt.

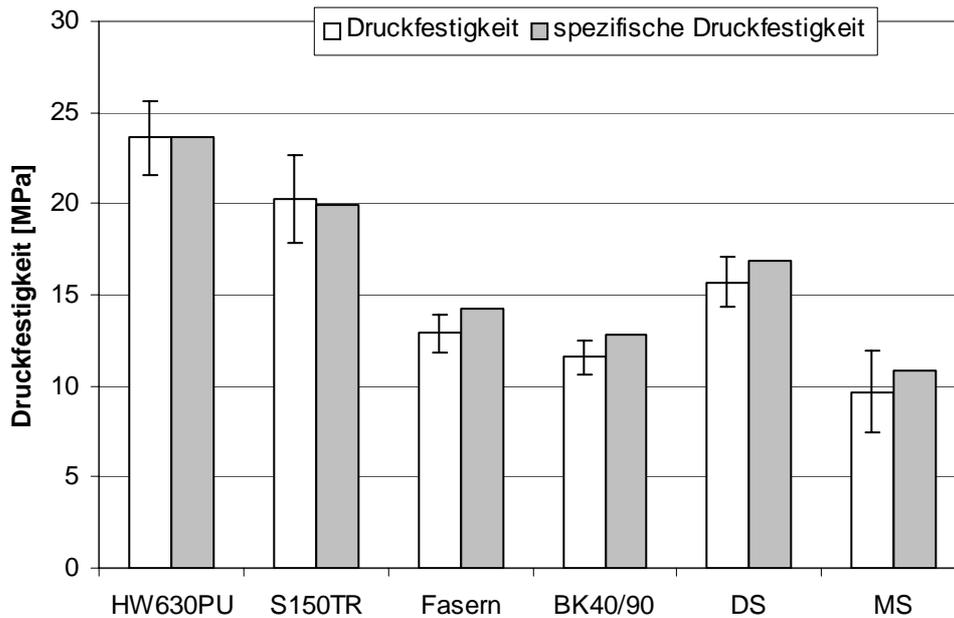


**Abbildung 50:** Einfluss der Partikelgeometrie auf den Biege-E-Modul von porösen Kohlenstoffen

Im Grunde ist beim Biege-E-Modul das gleiche Verhalten wie bei der Biegefestigkeit zu beobachten. Vor allem bei den Spänen (BK40/90, DS, MS) nimmt die Steifigkeit mit zunehmender Spangröße ab. Der relative Unterschied zwischen den einzelnen Partikeln ist hier aber deutlich kleiner als bei den Biegefestigkeiten. Vergleicht man den E-Modul der Kohlenstoffe mit dem der Ausgangs-Holzwerkstoffe, so zeigt sich, dass die Steifigkeit durch die Karbonisierung zunimmt. Während der Biege-E-Modul der Kohlenstoffe im Bereich von 5 000 MPa liegt, erreichen die untersuchten Holzwerkstoffe nur Werte um 2 500 MPa.

Bei der Bestimmung der Druckfestigkeit der Kohlenstoffe, einem weiteren Werkstoffkennwert, lässt sich ebenfalls eine Verbesserung der Eigenschaften mit kleiner werdenden Partikeln feststellen (Abbildung 51). Besonders deutlich wird dies bei den verwendeten faserartigen Partikeln (HW630PU, S150TR, Fasern). Die kleinsten Partikel (HW630PU) weisen eine Festigkeit von etwa 24 MPa auf, während die erheblich größeren Fasern bei gleicher Dichte nur Druckfestigkeiten von knapp 15 MPa erreichen. Der Anstieg der Druckfestigkeit von BK40/90 zu den Deckschichtspänen (DS) kann möglicherweise dadurch erklärt werden, dass die Deckschichtspäne trotz der größeren Abmessungen gegenüber den Feinspänen (BK40/90) eine günstigere Geometrie für die Aufnahme der Druckbelastung aufweisen.

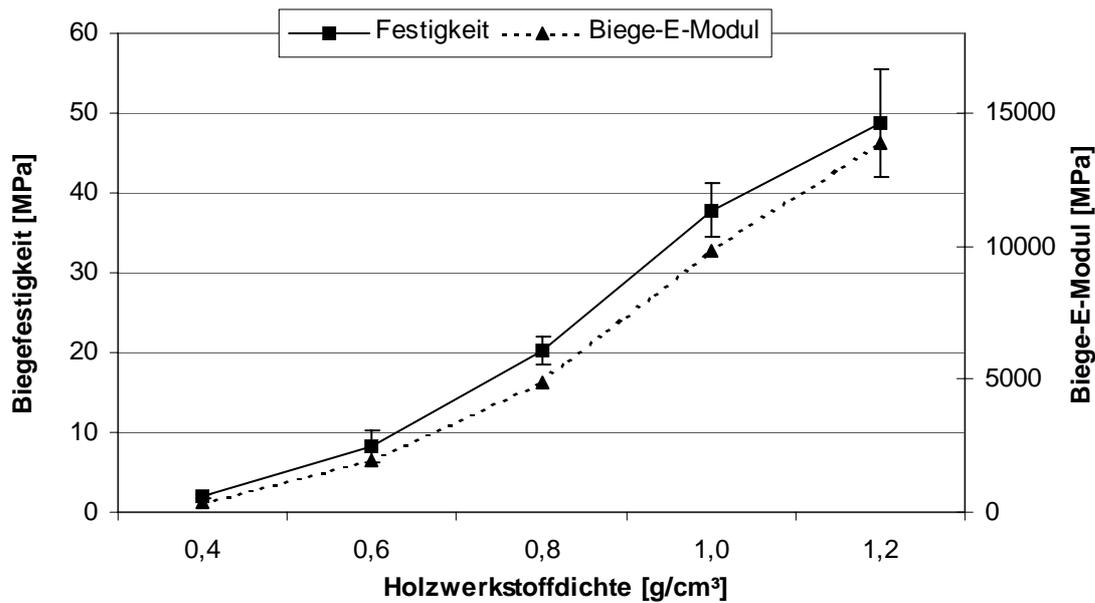
Dieses Verhalten macht deutlich, wie schwierig es ist, den Einfluss der verwendeten Holzpartikel auf die Kohlenstoffeigenschaften zu quantifizieren, da sie sich nicht nur in ihrer Größe, sondern z.T. auch erheblich in ihrer Geometrie unterscheiden. Generell kann aber ein Trend zu erhöhten Festigkeiten bei kleineren Holzpartikeln festgehalten werden.



**Abbildung 51:** Einfluss der Partikelgeometrie auf die Druckfestigkeit von porösen Kohlenstoffen

#### 4.3.3.2 Rohdichte

Bei Holzwerkstoffen sind die mechanischen Eigenschaften eng mit der Rohdichte korreliert. Um den Einfluss der Holzwerkstoffdichte auf die mechanischen Eigenschaften der daraus hergestellten Kohlenstoffmaterialien zu untersuchen, wurden mit der Holzkomponente S150TR und 10% Phenolharz Faserplatten mit Dichten zwischen 0,4 und 1,2 g/cm<sup>3</sup> hergestellt und nach der Karbonisierung Biege- und Druckfestigkeit bestimmt. In Abbildung 52 sind Biegefestigkeit und Biege-E-Modul in Abhängigkeit der Ausgangsdichte der Holzwerkstoffe dargestellt. Dabei ist zu beachten, dass die entsprechenden C-Dichten durch den Effekt der Dichtereduktion etwas geringer sind als die Ausgangsdichten, wobei die Dichtereduktion zusätzlich mit steigender Dichte geringer wird (Kap.: 4.3.2.2).

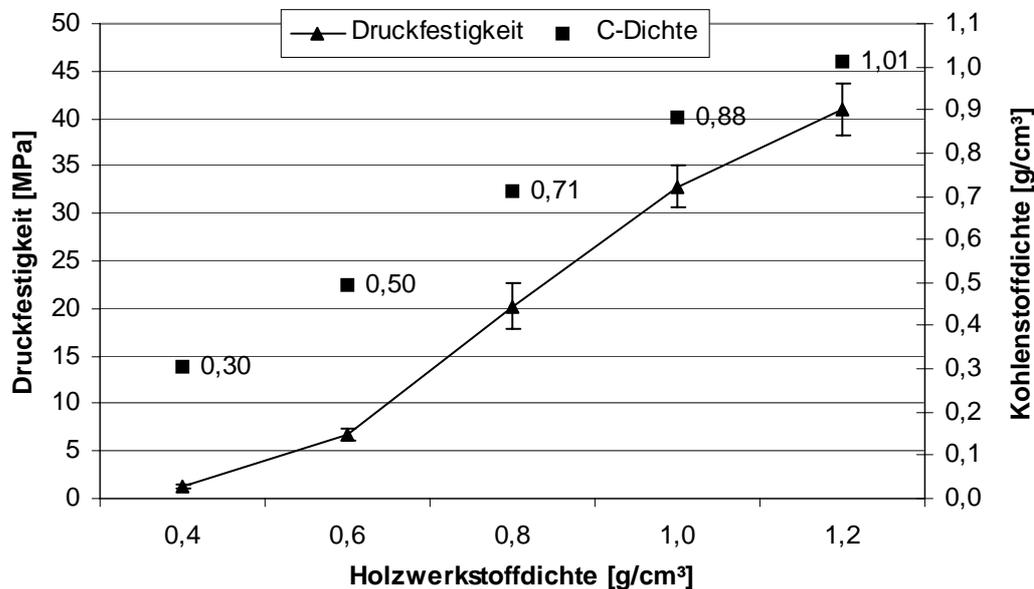


**Abbildung 52:** Einfluss der Holzwerkstoffdichte auf Biegefestigkeit und E-Modul von porösen Kohlenstoffen

Wie beim Ausgangsmaterial kommt es bei den daraus hergestellten Kohlenstoffen mit steigender Rohdichte zu einem Anstieg der Biegefestigkeit. Die porösen Kohlenstoffe aus Faserplatten der Dichte  $0,4 \text{ g/cm}^3$  erreichen Biegefestigkeiten von etwa  $2 \text{ MPa}$ , während solche mit der ursprünglichen Dichte  $1,2 \text{ g/cm}^3$  Biegefestigkeiten von knapp  $50 \text{ MPa}$  erreichen. Da hier mit einer Verdreifachung der Rohdichte über 20 mal so hohe Festigkeiten erreicht werden können, verdeutlicht dies, dass die Rohdichte einen überproportionalen Einfluss auf die Festigkeitseigenschaften hat. Ursache könnten wieder interpartikuläre Kohlenstoffbrücken sein, die die Kohäsion des Materials erhöhen. Im Vergleich zu Kohlenstoffmaterialien aus herkömmlichen MDF-Platten, die im Dichtebereich von  $0,8 \text{ g/cm}^3$  Festigkeitswerte von etwa  $8 \text{ MPa}$  erreichen (Kercher und Nagle 2003a), erzielen die hier beschriebenen Kohlenstoffe mit  $20 \text{ MPa}$  deutlich höhere Festigkeiten (Abbildung 52). Die Abhängigkeit zwischen Biege-E-Modul und dem Einflussparameter Rohdichte entspricht dem Verhalten der Biegefestigkeit. Mit der Erhöhung der Rohdichte von  $0,4$  auf  $1,2 \text{ g/cm}^3$  kommt es zu einem Anstieg des Biege-E-Moduls von ca.  $400$  auf  $14\,000 \text{ MPa}$ .

Bei der Betrachtung der Druckfestigkeit in Abhängigkeit der Rohdichte (Abbildung 53) ist eine vergleichbar große Festigkeitszunahme wie bei der Biegefestigkeit zu beobachten. Die bei einer Ausgangsdichte von  $1,2 \text{ g/cm}^3$  erreichbare Druckfestigkeit beträgt etwa  $40 \text{ MPa}$ . Die Druckfestigkeit von Kohlenstoffen auf der Basis von Massivholz, gemessen in axialer Richtung, liegt im Dichtebereich  $0,4 \text{ g/cm}^3$  mit  $56 \text{ MPa}$  deutlich über denen der holzwerkstoffbasierten Kohlenstoffe (Byrne und Nagle 1997a). Da die einzelnen Fasern bei diesem Vergleich

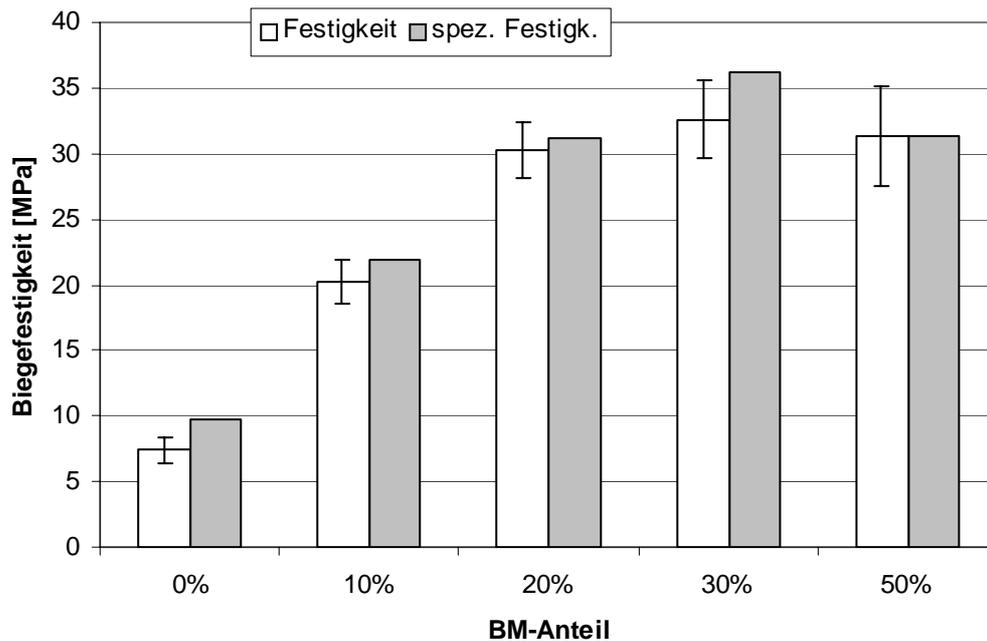
in unterschiedlicher Richtung belastet wurden, ist eine direkte Gegenüberstellung dieser Werte nicht sinnvoll. Die Druckfestigkeit von karbonisiertem Massivholz in radialer oder tangentialer Richtung ist bisher noch nicht beschrieben.



**Abbildung 53:** Einfluss der Holzwerkstoffdichte auf die Druckfestigkeit von porösen Kohlenstoffen

#### 4.3.3.3 Bindemittelanteil

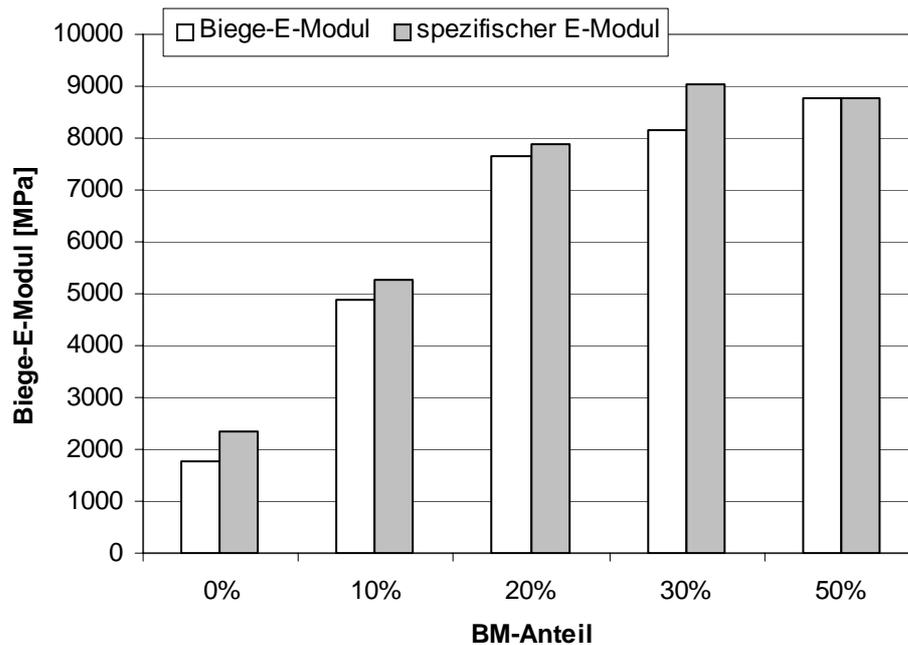
In Untersuchungen von Iizuka et al. (1999) wurde gezeigt, dass durch die Imprägnierung von MDF-Platten mit Phenolharz die Druckfestigkeit der daraus hergestellten Kohlenstoffe deutlich erhöht werden kann. Außerdem lassen sich mit der Bindemittelmenge auch die mechanischen Eigenschaften von Holzwerkstoffen beeinflussen (Kap.: 2.1.3). Vor diesem Hintergrund soll im Folgenden untersucht werden, wie sich der Bindemittelanteil auf die Festigkeitseigenschaften der hier beschriebenen C-Werkstoffe auswirkt. Dazu wurden wiederum mit der Holzkomponente S150TR und dem Phenolharz JK63 Versuchsplatten der Dichte  $0,8 \text{ g/cm}^3$  und Bindemittelgehalten zwischen 0 und 50% bezogen auf die Masse des Holz hergestellt und anschließend karbonisiert. Abbildung 54 zeigt den Einfluss des Bindemittelanteils auf die Biegefestigkeit der Kohlenstoffe, wobei zusätzlich wieder die spezifische Festigkeit dargestellt ist, um die vom Bindemittelanteil abhängige Dichtereduktion während der Pyrolyse auszugleichen.



**Abbildung 54:** Einfluss des Bindemittelanteils auf die Biegefestigkeit von porösen Kohlenstoffen

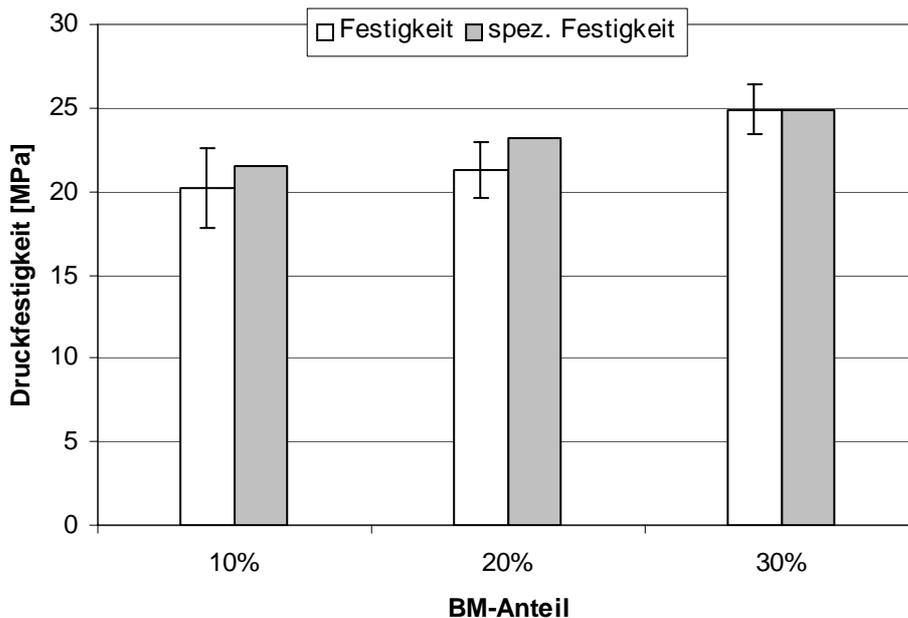
Mit steigendem Bindemittelgehalt kommt es bis zu einem Anteil von 30% zu einem Anstieg der Biegefestigkeit. Durch die Zugabe von 10% Phenolharz verdoppelt sich die spezifische Biegefestigkeit gegenüber Kohlenstoffen, die aus Platten ohne Bindemittel hergestellt wurden, von etwa 10 auf über 20 MPa. Dichtebereinigt werden bei 30% Bindemittelanteil Festigkeiten von ca. 35 MPa erreicht. Eine weitere Erhöhung des Bindemittelanteils auf 50% führt tendenziell zu einer Verschlechterung der Biegefestigkeit. Der Anstieg der Biegefestigkeit bis 30% ist mit einem besseren Verbund der einzelnen Partikel zu erklären, der durch das Bindemittel hervorgerufen wird und im Kohlenstoff erhalten bleibt. Wie in Kapitel 4.3.1.3 gezeigt wurde, kommt es durch die Erhöhung des Bindemittelgehaltes zu einer Vergrößerung der mikroskopischen Struktur der Kohlenstoffe. Dieser Effekt ist möglicherweise für den Abfall der Festigkeit über 30% Bindemittel verantwortlich.

Bei der Betrachtung der Steifigkeit sind in etwa die gleichen Verhältnisse wie bei der Biegefestigkeit zu beobachten (Abbildung 55). Mit steigendem Bindemittelgehalt kommt es bis zu einem Anteil von 30% zu einer Zunahme des Biege-E-Moduls bis auf 9 000 MPa. Durch eine weitere Erhöhung der Bindemittelmenge kann die Steifigkeit der resultierenden Kohlenstoffe nicht weiter gesteigert werden. Bei 50% Bindemittel liegt der spezifische E-Modul mit 8 700 MPa unterhalb von dem der Materialien, die mit 30% Bindemittel hergestellt wurden.



**Abbildung 55:** Einfluss des Bindemittelanteils auf den Biege-E-Modul von porösen Kohlenstoffen

Die Untersuchung der Druckfestigkeit erfolgte nur im Bereich von 10 bis 30% Bindemittelanteil. Zum einen weisen die Holzwerkstoffe ohne Bindemittel vor der Karbonisierung eine sehr geringe Festigkeit auf und sind dadurch problematisch in der Handhabung und zum anderen erscheint es auf Grund der ab 30% Bindemittel abnehmenden Biegefestigkeit wenig sinnvoll, derartig hohe Bindemittelmengen einzusetzen. Im untersuchten Bereich kommt es wie bei der Biegefestigkeit auch zu einem Anstieg der Druckfestigkeit der Kohlenstoffe. In Abbildung 56 ist die Druckfestigkeit der aus Holzwerkstoffen mit 10, 20 und 30% Bindemittel hergestellten Kohlenstoffen dargestellt. Mit steigendem Bindemittelanteil kommt es auch hier zu einem Anstieg der Festigkeit, wobei der relative Anstieg deutlich geringer ist als bei der Biegefestigkeit. Das heißt, dass die Bindemittelmenge der Holzwerkstoffe einen geringeren Einfluss auf die Druckfestigkeit als auf die Biegefestigkeit der daraus hergestellten Kohlenstoffmaterialien hat.



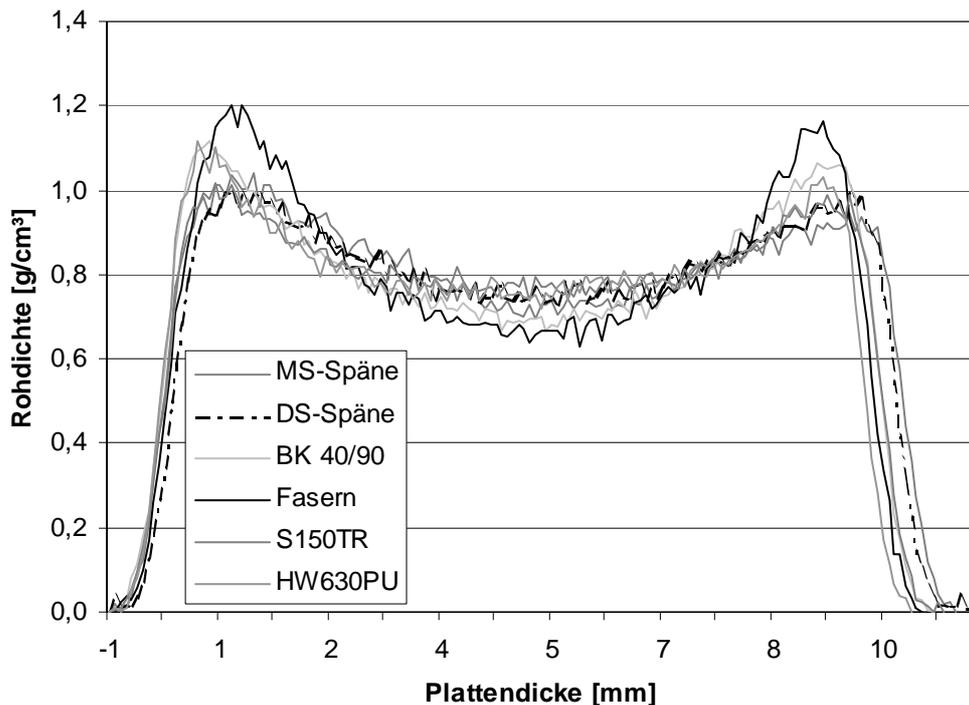
**Abbildung 56:** Einfluss des Bindemittelanteils auf die Druckfestigkeit von porösen Kohlenstoffen

#### 4.3.4 Einfluss auf das Dichteprofil

Wie in Kapitel 2.1.3 erwähnt, kommt es durch den Prozess des Heißpressens von Span- und Faserplatten zu einer stärkeren Verdichtung in den Außenschichten der Platten. Ziel der folgenden Untersuchungen ist es, festzustellen wie sich die Holzwerkstoffparameter Partikelgeometrie, Rohdichte und Bindemittelmenge auf das Rohdichteprofil der Holzwerkstoffe und damit der resultierenden Kohlenstoffe auswirken. Aus messtechnischen Gründen erfolgte die Bestimmung der Dichteprofile an den Holzwerkstoffen. Auf Grund der Strukturuntersuchungen in Kapitel 4.3.1 ist davon auszugehen, dass ein charakteristischer Dichtegradient auch im Kohlenstoff erhalten bleibt und durch die von der Dichte abhängige Dichtereduktion (s. Kap. 4.3.2.2) leicht verstärkt wird.

##### 4.3.4.1 Partikelform und -größe

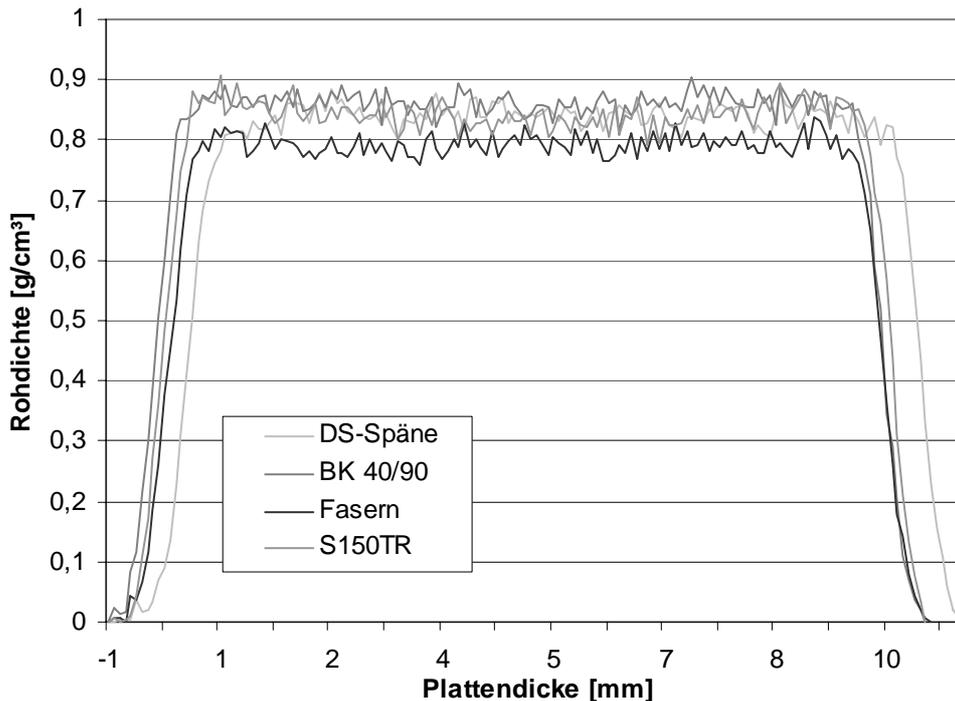
Die Untersuchung des Einflusses von Partikelform und -größe auf das Rohdichteprofil erfolgte an Holzwerkstoffen, die mit den in den vorausgegangenen Kapiteln verwendeten Spänen und Fasern hergestellt wurden. Der Bindemittelgehalt dieser Platten lag bei 10% und die Rohdichte bei  $0,8 \text{ g/cm}^3$ . Die Ergebnisse der Dichtemessungen über den Plattenquerschnitt sind in Abbildung 57 zusammengefasst. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Kurven auf die Durchschnittsdichte der Platte aus Mittelschichtspänen normiert.



**Abbildung 57:** Einfluss der Partikelgröße auf das Rohdichteprofil von Holzwerkstoffen

Die Bestimmung der Rohdichteprofile ergab keine eindeutige Abhängigkeit von der eingesetzten Partikelgröße. Der Unterschied zwischen den Randbereichen und der Mittelschicht liegt bei den meisten der untersuchten Partikel im Bereich von knapp  $0,3 \text{ g/cm}^3$ . Allein die aus MDF-Fasern hergestellte Platte weist gegenüber den übrigen Partikelgrößen ein stärker ausgeprägtes Rohdichteprofil auf (schwarze durchgezogene Linie in Abbildung 57). Der Unterschied zwischen Deck- und Mittelschicht beträgt hier etwa  $0,5 \text{ g/cm}^3$ . Ursache dafür könnte das bei den MDF-Fasern im Vergleich zu den anderen Partikelgeometrien größere Längendurchmesser Verhältnis sein.

Für gewisse Anwendungen der aus den Holzwerkstoffen hergestellten Kohlenstoffe kann ein Dichtegradient wie in Abbildung 57 dargestellt von Nachteil sein. So können beispielsweise uneinheitliche Rohdichten im Kohlenstoff bei der Herstellung von technischer Keramik zu unterschiedlichen SiC-Gehalten über den Querschnitt führen. Dass es möglich ist, Holzwerkstoffe unabhängig von der Partikelgröße mit einheitlicher Rohdichte über den Querschnitt herzustellen, zeigt Abbildung 58.

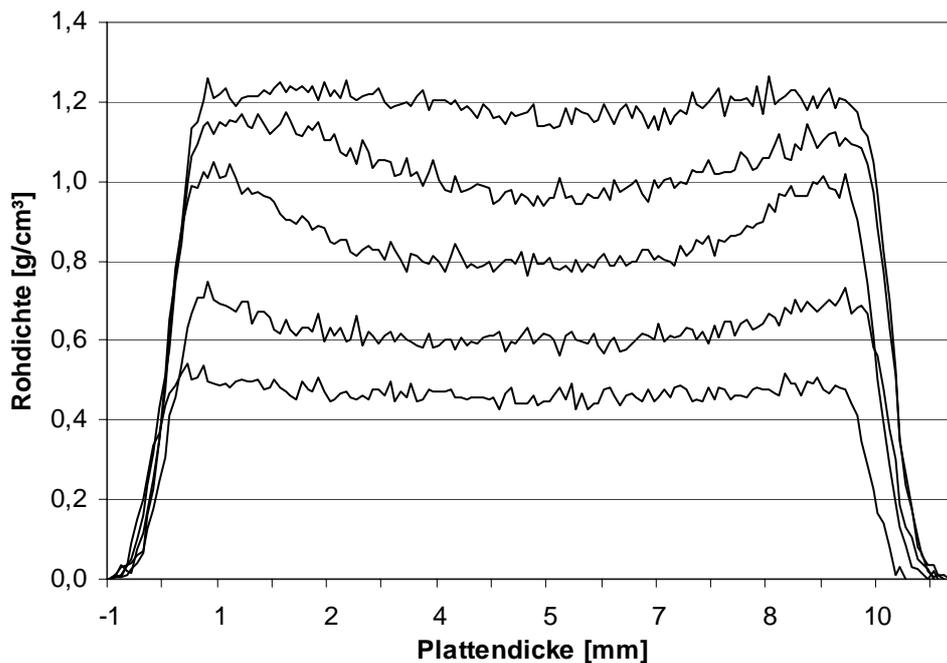


**Abbildung 58:** Gleichmäßige Rohdichteverteilung bei Holzwerkstoffen aus unterschiedlichen Partikeln

Die Vermeidung des für herkömmliche Holzwerkstoffe üblichen Rohdichteprofiles erfolgte durch eine kalte Verdichtung des Span- bzw. Faser-Bindemittel-Gemisches bis zur gewünschte Zieldichte. Erst dann wurde zur Aushärtung des Bindemittels aufgeheizt. Durch die kalte Verdichtung werden temperaturbedingte Unterschiede des Verdichtungswiderstandes über den Querschnitt vermieden, was zu einer einheitlichen Rohdichteverteilung führt. Ähnlich wie bei Holzwerkstoffen ist davon auszugehen, dass Kohlenstoffmaterialien mit ausgeprägtem Rohdichteprofil höhere Biegefestigkeiten aufweisen als solche mit einheitlicher Dichteverteilung (Wong et al. 1999).

#### 4.3.4.2 Rohdichte

Um festzustellen, in wie weit sich die Zieldichte der Holzwerkstoffe auf die Dichteverteilung über den Querschnitt auswirkt, wurde das Dichteprofil an heißverpressten Versuchsplatten aus der Faserkomponente S150TR und 10% Phenolharz mit Rohdichten zwischen 0,4 und 1,2 g/cm<sup>3</sup> bestimmt. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abbildung 59 zusammengefasst.

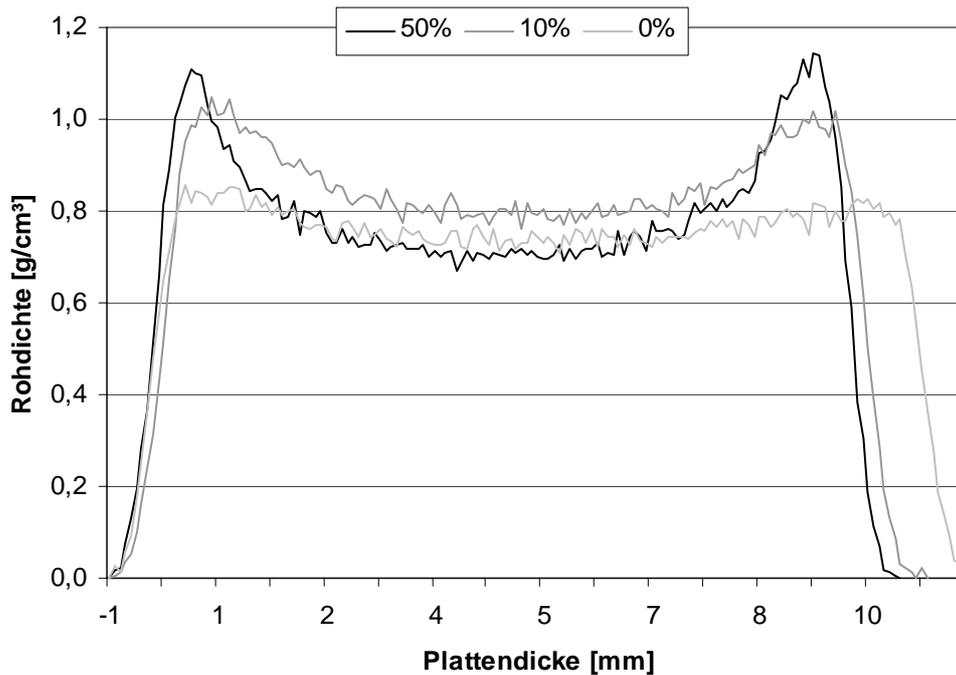


**Abbildung 59:** Einfluss der Holzwerkstoffdichte auf das Rohdichteprofil von Holzwerkstoffen

Am stärksten ist der Dichtegradient im mittleren Dichtebereich von  $0,8 \text{ g/cm}^3$  ausgeprägt. Sowohl eine Erhöhung als auch eine Reduzierung der Zieldichte führt zu einer deutlichen Abschwächung des Dichteprofils. Bei den Zieldichten von  $0,4$  und  $1,2 \text{ g/cm}^3$  ist die Dichte nahezu gleichmäßig über den Querschnitt des Holzwerkstoffs verteilt. Dies deutet darauf hin, dass sich die Abschwächung des Verdichtungswiderstandes durch die Presstemperatur bei extrem hohen als auch bei extrem niedrigen Widerständen kaum bemerkbar macht.

#### 4.3.4.3 Bindemittelanteil

Die Bestimmung des Einflusses der Bindemittelmenge auf das Dichteprofil der Holzwerkstoffe erfolgte an Faserplatten (S150TR) der Dichte  $0,8 \text{ g/cm}^3$ . Wie in den vorausgegangenen Untersuchungen wurde der Bindemittelanteil zwischen 0 und 50% variiert. Da im Bereich 10, 20 und 30% Bindemittelanteil die Unterschiede in der Dichteverteilung nicht signifikant sind, wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit in Abbildung 60 lediglich die Rohdichteprofile der Platten mit 0, 10 und 50% dargestellt.



**Abbildung 60:** Einfluss der Bindemittelmenge auf das Rohdichteprofil von Holzwerkstoffen

Betrachtet man die Ausprägung des Dichteprofiles von Holzwerkstoffen in Abhängigkeit der eingesetzten Bindemittelmenge, so ist zu erkennen, dass mit steigendem Bindemittelanteil der Dichteunterschied zwischen den Randbereichen und der Mittelschicht zunimmt. Werden die Platten ohne Bindemittel verpresst, ist nur ein schwacher Gradient zu beobachten. Erklärt werden kann dies dadurch, dass das Bindemittel mit 70-90°C einen deutlich niedrigeren Schmelzbereich als das Lignin (ca. 150°C) aufweist, das vorwiegend für die Plastifizierung des Holzes verantwortlich ist. Dadurch kommt es bei höheren Bindemittelanteilen zu einer früheren Erweichung des Holz-Bindemittel-Gemisches und damit zu einer Herabsetzung des Verdichtungswiderstandes.

#### 4.4 Weitere physikalische Eigenschaften

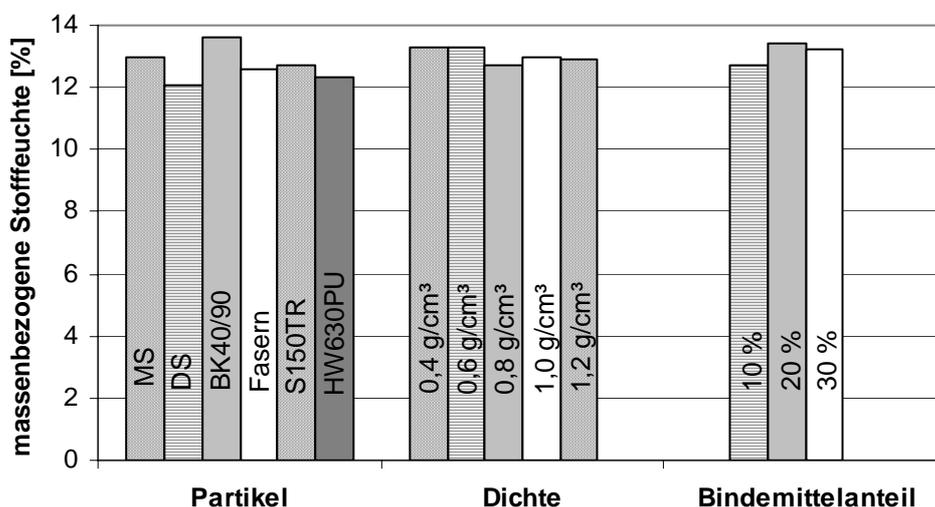
Poröse Kohlenstoffmaterialien biogenen Ursprungs eignen sich für verschiedene elektrische Anwendungen, wie z.B. Elektroden in Batterien oder Brennstoffzellen, elektromagnetische Abschirmungen und Feuchtigkeitssensoren (Kercher und Nagle 2002, Suda et al. 1999, Kasai et al. 1997, Okabe et al. 1996a). Die in dieser Arbeit beschriebenen Kohlenstoffe auf der Basis spezieller Holzwerkstoffe sind aufgrund der guten Anpassbarkeit von innerer Struktur und Festigkeitseigenschaften besonders gut für derartige Anwendungen geeignet. Da hierfür neben der Struktur und den Festigkeitseigenschaften auch das hygroskopische Verhalten sowie

die elektrische Leitfähigkeit der C-Materialien von Bedeutung sind, werden die Ergebnisse zu diesen Größen in den folgenden Abschnitten dargestellt.

#### 4.4.1 Feuchte und Sorption

Karbonisiertes Holz (600°C, *Liriodendron tulipifera* L.) weist bis zu einer relativen Luftfeuchte von 30% ein ähnlich hygroskopisches Verhalten auf wie unbehandeltes Holz. Bei höheren Luftfeuchten liegt die Ausgleichsfeuchte des bei dieser Temperatur karbonisierten Materials allerdings deutlich unterhalb des ursprünglichen Holzes (Beall et al. 1974). Ursache für die Hygroskopie von biogenem Kohlenstoff sind neben der durch Mikroporen hervorgerufenen großen inneren Oberfläche (Fan et al. 2002) funktionelle Gruppen an der Oberfläche der Kohlenstoffe. Dabei handelt es sich neben Etherstrukturen um alkoholische und phenolische OH-Gruppen und um Carboxyl-Gruppen (Pastor-Villegas et al. 1998; McCallum et al. 1999; Salame und Bandosz 1999; Perezdrienko et al. 2001).

Um festzustellen, in wie weit sich die Zusammensetzung der Holzwerkstoffe (Partikel, Dichte, Bindemittelanteil) auf die Ausgleichsfeuchte der daraus hergestellten Kohlenstoffe auswirkt, wurde deren Stofffeuchte unter konstanten klimatischen Bedingungen ( $T=20^{\circ}\text{C}$ ,  $\varphi=65\%$ ) bestimmt. In Abbildung 61 ist die auf atro-Masse bezogene Stofffeuchte der Kohlenstoffmaterialien in Abhängigkeit der Holzwerkstoffzusammensetzung gegenübergestellt.

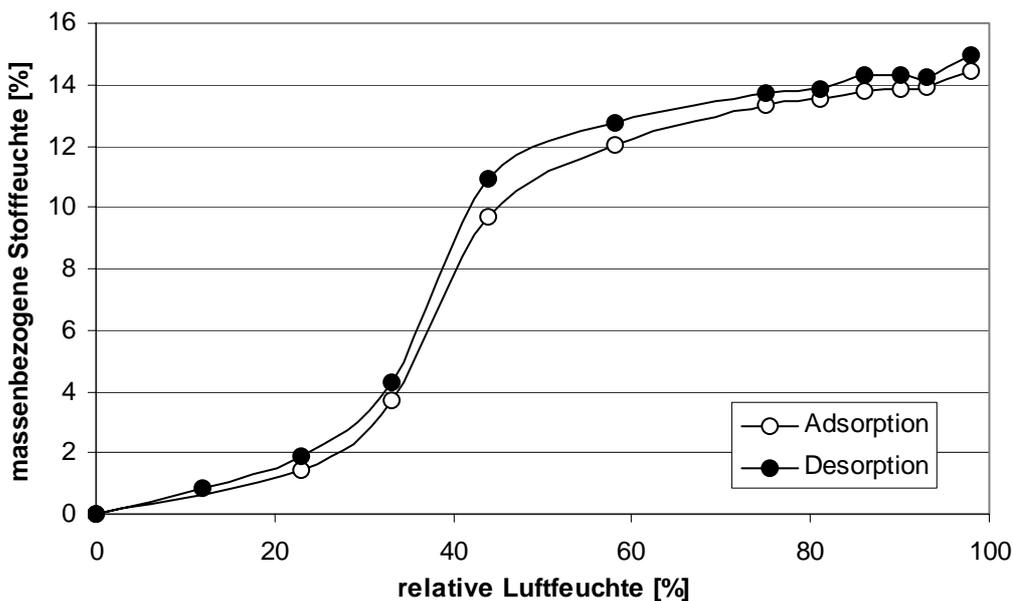


**Abbildung 61:** Stofffeuchte der holzwerkstoffbasierten Kohlenstoffe bei  $T=20^{\circ}\text{C}$  und  $\varphi=65\%$

Unabhängig von den verwendeten Holzpartikeln, der eingestellten Dichte oder der eingesetzten Bindemittelmenge liegt die Feuchte der bei 900°C karbonisierten C-Materialien einheitlich im Bereich von 12 bis 13%. Die durchschnittliche Feuchte aller untersuchten Varianten beträgt 12,6%. Da sich die Platten in ihrer ursprünglichen chemischen Zusammensetzung nur

geringfügig unterscheiden, ist zu erwarten, dass sich auch die resultierenden Kohlenstoffe bei einer einheitlichen Pyrolysetemperatur nicht in der Art und Menge der verbleibenden funktionellen Gruppen unterscheiden. Da die für das hygroskopische Verhalten mitverantwortliche innere Oberfläche ebenfalls maßgeblich von der Pyrolysetemperatur abhängt (Buiel et al. 1999; Fan et al. 2002), wird klar, warum bei den untersuchten Materialien keine signifikanten Feuchteunterschiede auftreten.

Ähnlich wie Holz verändern biogene Kohlenstoffe ihre Feuchte entsprechend der relativen Feuchte und der Temperatur der umgebenden Luft. Außerdem ist die Größenordnung ihrer Feuchte bei sonst gleichen Umgebungsbedingungen davon abhängig, ob das Material befeuchtet (Adsorption) oder entfeuchtet (Desorption) wird (Cossarutto et al. 2001). Die materialspezifischen Adsorptions- und Desorptionsisothermen zeigen im Bereich  $0\% \leq \varphi \leq 100\%$  eine Sorptionshysterese. In Abbildung 62 sind die Sorptionsisothermen für ein holzwerkstoffbasiertes Kohlenstoffmaterial dargestellt. Die massenbezogene Stofffeuchte bei  $\varphi = 100\%$  ist dabei aufgrund möglicher Tauwasserbildung nicht aufgeführt.



**Abbildung 62:** Sorptionsisothermen eines holzwerkstoffbasierten Kohlenstoffs bei 20°C

Bei dem untersuchten Material zeigt sich mehr oder weniger deutlich der S-förmige Verlauf der Sorptionsisothermen mit einer leicht ausgeprägten Hysterese. Sowohl die Adsorptions- als auch die Desorptionsisotherme steigen bis  $\varphi = 25\%$  und über  $\varphi = 60\%$  langsam an. Im mittleren Bereich der Kurvenverläufe ist die Steigung am größten. Die größte Differenz zwischen den Isothermen (ca. 2%) ist im Bereich von etwa 40% relativer Luftfeuchte zu finden. Die

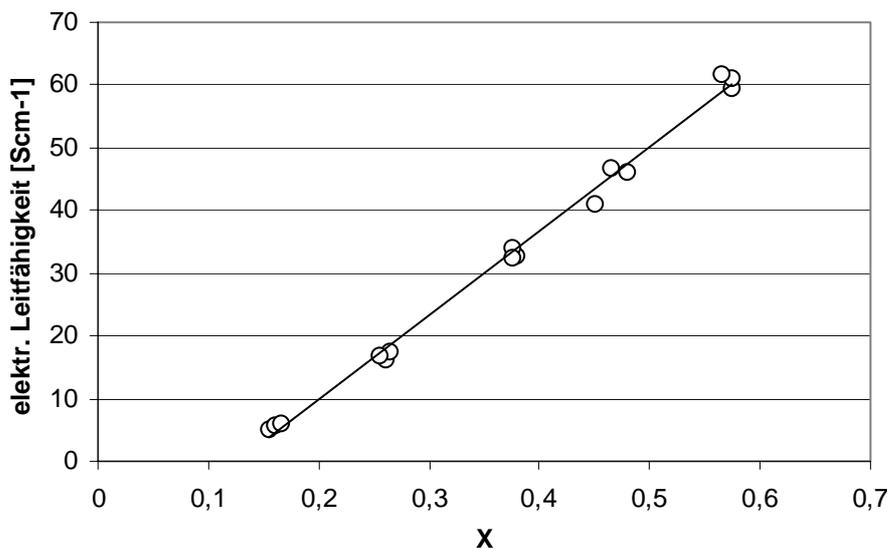
Ursache für die Hysterese wird im allgemeinen mit unterschiedlichen Mechanismen der Porenbefüllung und -entleerung erklärt (Cossarutto et al. 2001).

#### 4.4.2 Elektrische Leitfähigkeit

Poröse Kohlenstoffmaterialien setzen sich aus einer elektrisch leitenden Phase, dem nicht-graphitischen Kohlenstoff und einer isolierenden Phase, den Hohlräumen, zusammen. Für derartige Systeme ist die elektrische Leitfähigkeit eine Funktion des Volumenanteils der elektrisch leitenden Phase (Emmerich et al. 1987). Der Volumenanteil des nicht-graphitischen Kohlenstoffs  $X$  berechnet sich aus:

$$X = \frac{d}{d_{He}}, \quad \text{Gleichung 2}$$

wobei  $d$  die Rohdichte des porösen Kohlenstoffmaterials und  $d_{He}$  die Reindichte ( $d_{He} = 2,0 \text{ g/cm}^3$ ) des nicht-graphitischen Kohlenstoffs ist. In Abbildung 63 ist die elektrische Leitfähigkeit poröser Kohlenstoffmaterialien aus Holzwerkstoffen unterschiedlicher Dichte in Abhängigkeit vom Volumenanteil an nicht-graphitischem Kohlenstoff dargestellt.



**Abbildung 63:** Elektrische Leitfähigkeit poröser Kohlenstoffmaterialien in Abhängigkeit vom Volumenanteil ( $X$ ) an Kohlenstoff

Im untersuchten Bereich ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen dem Anteil der leitenden Phase und der elektrischen Leitfähigkeit des Kohlenstoffmaterials. Die ermittelten Leitfähigkeiten liegen dabei zwischen  $10$  und  $60 \text{ Scm}^{-1}$ . Das bedeutet, dass die holzwerkstoffbasierten C-Materialien gute elektrische Leiter sind und sich damit für die Herstellung poröser Elektroden, z.B. in Brennstoffzellen, und für leichte elektromagnetische Abschirmungen eignen (Okabe et al. 1996a; Kercher und Nagle 2002; Mochidzuki et al. 2003). Da mit steigender

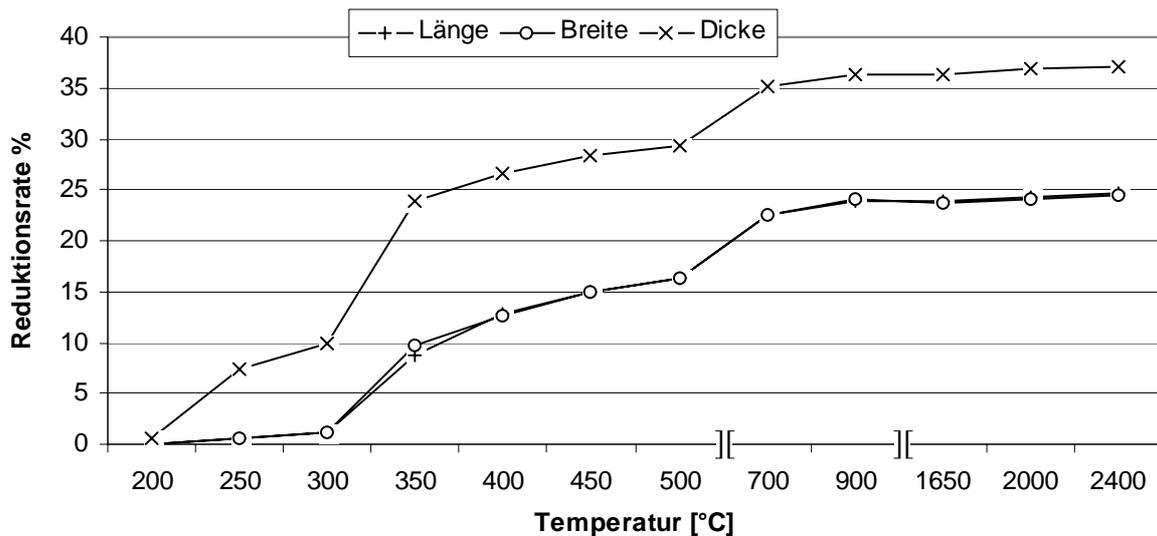
Holzwerkstoffdichte auch die Rohdichte der daraus hergestellten Kohlenstoffmaterialien zunimmt (Kap.: 4.3.2.2), und nach Gleichung 1 der Volumenanteil des nicht-graphitischen Kohlenstoffs direkt proportional zu der Rohdichte der C-Materialien ist, lässt sich die elektrische Leitfähigkeit über die Rohdichte der Holzwerkstoffe einstellen.

#### **4.5 Einfluss der Pyrolysetemperatur**

In zahlreichen Untersuchungen wurde gezeigt, dass die Pyrolysetemperatur einen deutlichen Effekt auf die mechanischen (Byrne 1996; Iizuka et al. 1999; Kercher und Nagle 2002) und physikalischen (Emmerich et al. 1987; Okabe et al 1996a; Freitas et al. 1997; Buiel et al. 1999) Eigenschaften von porösen Kohlenstoffmaterialien hat. Um festzustellen, wie sich die Pyrolysetemperatur auf die hier beschriebenen C-Materialien auf der Basis spezieller Holzwerkstoffe auswirkt, wurde beispielhaft eine Variante (Partikel: S150TR, Rohdichte:  $0,80 \text{ g/cm}^3$ , Bindemittelanteil: 10%) verschiedenen Pyrolysetemperaturen von 200 bis  $2400^\circ\text{C}$  unterzogen und dabei die jeweilige Masse- und Dimensionsänderung mit der zugehörigen Dichteveränderung bestimmt. Zudem erfolgte für jeden der Temperaturschritte die Bestimmung der Biegefestigkeit und des Biege-E-Moduls sowie der He-Dichte und der Feuchte des resultierenden Materials. Die elektrische Leitfähigkeit und die BET-Oberfläche wurden für ausgewählte Temperaturen bestimmt. Für die Beschreibung der chemischen Zusammensetzung erfolgte die Bestimmung der elementaren Zusammensetzung mittels CHN-Elementanalyse und der molekularen Zusammensetzung mittels FTIR-Spektroskopie. Die Entwicklung der Karbonisierung wurde mit Hilfe von Raman-Spektroskopie verfolgt.

##### **4.5.1 Masseverlust und Dimensionsänderung**

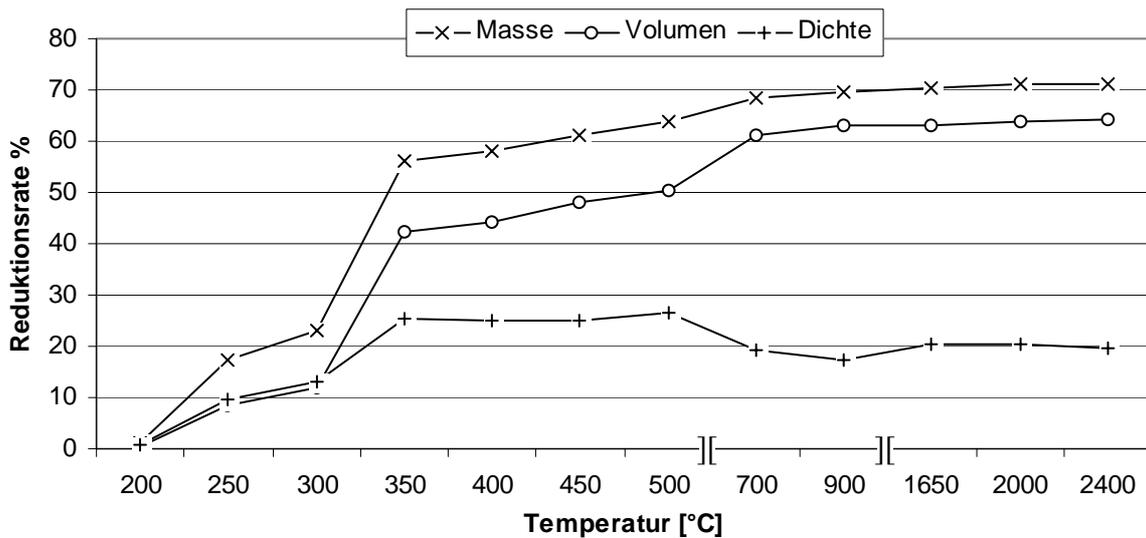
Die untersuchten Proben waren unabhängig von der Temperatur, bis zu welcher pyrolysiert wurde, rissfrei. Außerdem waren sie aufgrund einheitlicher Dimensionsänderungen in den jeweiligen Raumrichtungen frei von Verformungen. Abbildung 64 zeigt die prozentuale Abnahme der Dimensionen in Plattenebene und senkrecht dazu in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur.



**Abbildung 64:** Einfluss der Pyrolysetemperatur auf Dimensionsänderungen einer Faserplatte

Mit steigender Pyrolysetemperatur nehmen die linearen Abmessungen der Proben stetig ab, wobei sich bei Temperaturen von über 900°C nur noch sehr geringe Änderungen der Dimensionen ergeben. Dies ist damit zu erklären, dass bis zu dieser Temperatur die organischen Verbindungen des Holzes und des Bindemittels weitgehend abgebaut sind. Der leichte Rückgang der Dimensionen oberhalb von 1000°C könnte mit einer Erhöhung des Ordnungsgrades des amorphen Kohlenstoffs in Verbindung stehen (Okabe et al. 1996b). Die größte Reduktion der Abmessungen erfolgt im Temperaturbereich zwischen 300 und 350°C, in dem auch der größte Teil des thermischen Abbaus von Hemicellulosen (Polyosen) und Cellulose auftritt (Kap.: 2.3.1). In Plattenebene ist die Reduktion der Abmessungen für jede der untersuchten Pyrolysetemperaturen weitgehend isotrop. Die Änderung der Plattendicke dagegen ist stets größer, was wiederum durch die Ausrichtung der einzelnen Partikel im uniaxialen Pressprozess begründet ist.

Die Auswirkungen der Pyrolysetemperatur auf den Masseverlust und die Volumenreduktion sowie die sich daraus ergebenden Folgen für die Rohdichte sind in Abbildung 65 dargestellt.



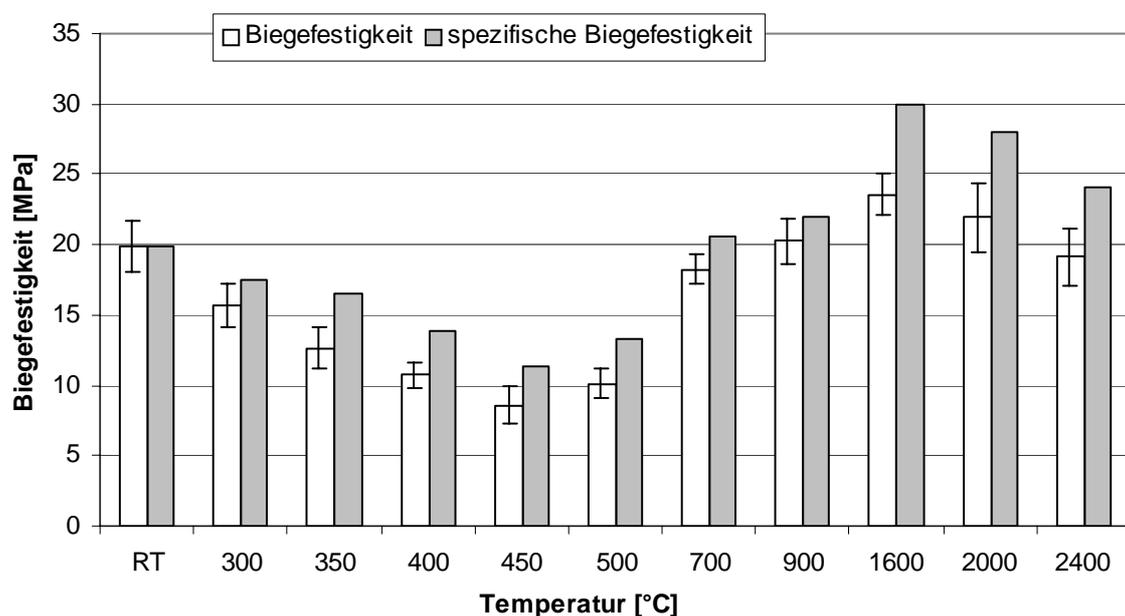
**Abbildung 65:** Masseverlust und Volumenreduktion einer Faserplatte in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur

Ähnlich wie die Dimensionsänderungen nimmt die Masse des Ausgangsmaterials kontinuierlich mit steigender Pyrolysetemperatur ab. Auch hier sind die Veränderungen bei Temperaturen von über 1000°C weitgehend abgeschlossen. Bis 900°C beträgt der gesamte Masseverlust 68%; bis 2400°C erhöht sich dieser nur noch geringfügig auf 71%. Der größte Anteil des Masseverlust tritt dabei ebenfalls im Bereich von 300 bis 350°C auf; bis 350°C beträgt die Reduktion der Ausgangsmasse 57%. Dies ist wiederum auf die thermische Zersetzung der Polysaccharide in diesem Temperaturbereich zurückzuführen. Für eine Gegenüberstellung des Masseverlustes mit den Dimensionsänderungen sind diese in Abbildung 65 in Form der Volumenreduktion dargestellt. Dabei ist wie schon bei den vorausgegangenen Untersuchungen zu beobachten, dass sich durch die stets höheren Reduktionsraten der Masse gegenüber denen des Volumens für alle Temperaturschritte eine Reduktion der Ausgangsdichte ergibt. Da Masseverlust und Volumenreduktion aber nicht parallel über den gesamten Karbonisierungsprozess verlaufen, ergeben sich je nach Pyrolysetemperatur unterschiedliche Dichtereduktionen. Bis zu einer Pyrolysetemperatur von 350°C steigt der Masseverlust stärker als die Volumenreduktion, wodurch es zu einem Anstieg der Dichtereduktion bis zu 26% kommt. Zwischen 350 und 500°C verlaufen Masseverlust und Volumenreduktion weitgehend parallel, was zu einer konstanten Reduktion der Dichte in diesem Bereich führt. Die Verringerung der Dichtereduktion auf ca. 18% zwischen 500 und 900°C liegt darin begründet, dass in diesem Abschnitt der Karbonisierung die Volumenreduktion stärker zunimmt als der Masseverlust. Zwischen 1650 und 2400°C weisen Masse und Volumen wieder ein konstantes Verhältnis auf, wodurch auch die Dichtereduktion konstant bleibt.

Die Ursache für den abweichenden Verlauf von Masseverlust und Volumenreduktion in den einzelnen Temperaturbereichen kann zum einen mit den unterschiedlichen Zersetzungstemperaturen von Polysacchariden und phenolischen Bestandteilen (Lignin und Phenolharz) und zum anderen mit den stark voneinander abweichenden Kohlenstoffausbeuten der einzelnen Verbindungen erklärt werden.

#### 4.5.2 Festigkeitseigenschaften

Die Karbonisierung von speziellen Holzwerkstoffen führt zu porösen, monolithischen Kohlenstoffmaterialien mit beachtlichen Festigkeiten (Kap.: 4.3.3). Neben der Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien werden die Eigenschaften dieser C-Materialien stark von der Pyrolysetemperatur beeinflusst. Abbildung 66 zeigt den Zusammenhang zwischen Pyrolysetemperatur und der Biegefestigkeit einer spezifischen Faserplatte (Partikel: S150TR, Bindemittelanteil: 10%, Rohdichte: 0,80 g/cm<sup>3</sup>). Da, wie im vorausgehenden Abschnitt gezeigt wurde, die Rohdichte der Kohlenstoffmaterialien ebenfalls von der Pyrolysetemperatur abhängt und diese wiederum die Festigkeit maßgeblich beeinflusst, ist in Abbildung 66 zusätzlich die spezifische Biegefestigkeit der karbonisierten Materialien dargestellt.

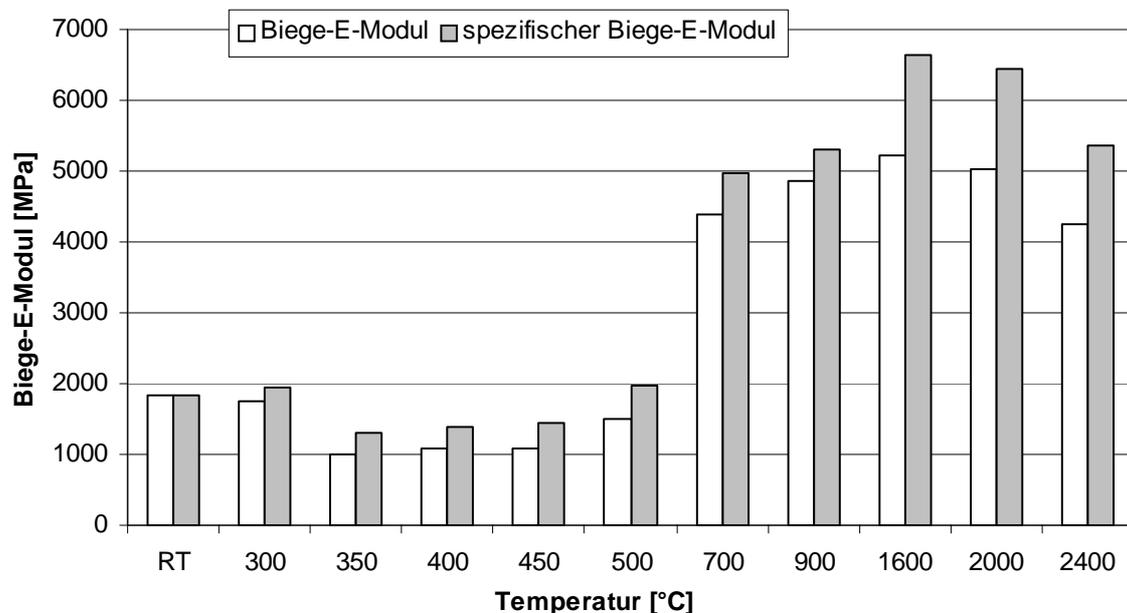


**Abbildung 66:** Einfluss der Pyrolysetemperatur auf die Biegefestigkeit von porösen Kohlenstoffen

Mit steigender Pyrolysetemperatur zwischen Raumtemperatur (RT) und 450°C nimmt die Biegefestigkeit der temperaturbehandelten Faserplatten kontinuierlich ab. Ursache hierfür ist die im Bereich 240 bis 400°C auftretende Dehydratisierung und Kettenspaltung bzw. Depolymerisation der Polymere des Holzes und des Phenolharzes (Tang und Bacon 1964; Hirose et

al. 2002a; Qian et al. 2004), wodurch das Material substanziell geschwächt wird. Oberhalb von 450°C steigt die Biegefestigkeit wieder an und entspricht bei 900°C etwa der Festigkeit des Ausgangsmaterials. Bei einer weiteren Steigerung der Temperatur bis 1600°C erreicht die Biegefestigkeit der Kohlenstoffmaterialien ein Maximum. Zum Anstieg der Festigkeit kommt es in diesem Temperaturbereich infolge der Kondensation von aromatischen polynuklearen Strukturen und infolge der Bildung graphitartiger Schichten (Tang und Bacon 1964; Yamashita und Ouchi 1981; Qian et al. 2004). Bei einem weiteren Anstieg der Pyrolysetemperatur bis 2400°C ist ein Abfall der Biegefestigkeit zu beobachten. Dies ist nach Tzeng und Chr (2002) darauf zurückzuführen, dass das Material aufgrund einer zunehmenden Graphitisierung eine verringerte Fähigkeit zur Spannungsweiterleitung aufweist.

In Abbildung 67 sind der Biege-E-Modul und der spezifische Biege-E-Modul der pyrolysierten Faserplatten in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur dargestellt.



**Abbildung 67:** Einfluss der Pyrolysetemperatur auf den Biege-E-Modul von porösen Kohlenstoffen

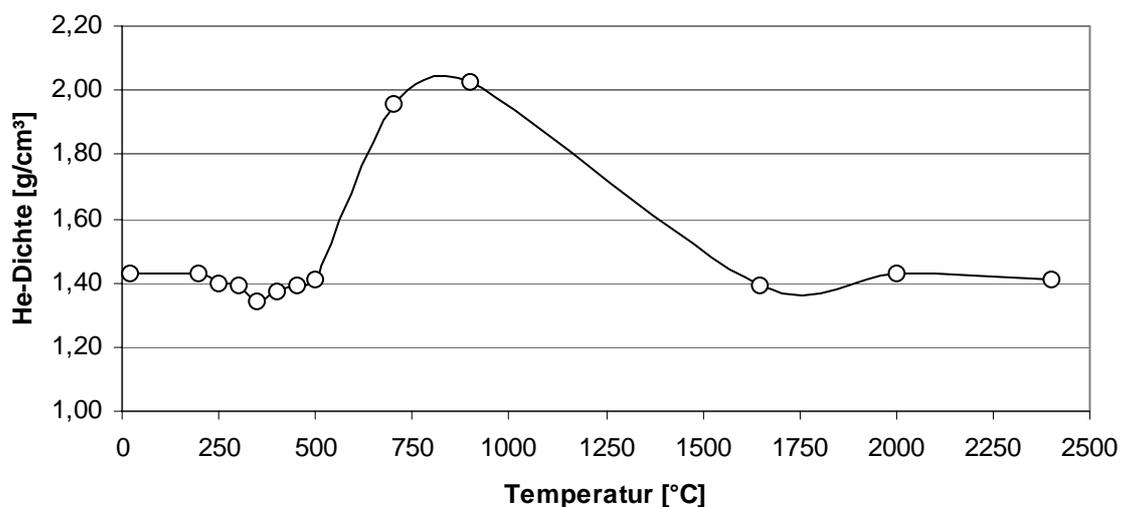
Ähnlich wie bei der Biegefestigkeit kommt es mit steigender Pyrolysetemperatur zunächst zu einer Abnahme der Steifigkeit des pyrolysierten Materials, wobei der geringste Biege-E-Modul schon bei einer Temperatur um 350°C erreicht wird. Mit der anschließenden Kohlenstoffbildung steigt der Biege-E-Modul aber deutlich stärker an als die Biegefestigkeit. Somit weisen die Kohlenstoffmaterialien bei einer Pyrolysetemperatur von 900°C eine weit höhere Steifigkeit auf als das Ausgangsmaterial. Die höchste Steifigkeit erreichen die holzwerkstoffbasierten C-Materialien bei Pyrolysetemperaturen von 1600°C. Die Abnahme des Biege-E-Moduls bei Temperaturen über 1600°C ist wiederum mit der leichten Erhöhung des Ord-

nungsgrades des Kohlenstoffs zu erklären (Cheng et al. 1999; Tzeng und Chr 2002; Hirose et al. 2002b;).

Da sowohl bei der Biegefestigkeit als auch beim Biege-E-Modul die spezifischen Werte, bezogen jeweils auf die Rohdichte des Ausgangsmaterials, die gleiche Tendenz aufweisen wie die gemessenen Werte, können Dichteeffekte auf die mechanischen Eigenschaften ausgeschlossen werden.

### 4.5.3 Mikrostruktur

Ein wichtiger Aspekt für die Anwendungen von porösen Kohlenstoffmaterialien ist deren mikroporöse Struktur, worunter man die Porenstruktur im Nanometerbereich versteht. Da die Helium-Dichte und die innere Oberfläche von der Mikrostruktur beeinflusst werden, sind dies wichtige Größen zur Beschreibung des Materials. Für die in dieser Arbeit untersuchten C-Materialien wird die Mikrostruktur weniger von der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials als viel mehr von der Pyrolysetemperatur beeinflusst. In Abbildung 68 ist die He-Dichte einer Faserplatte in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur dargestellt.

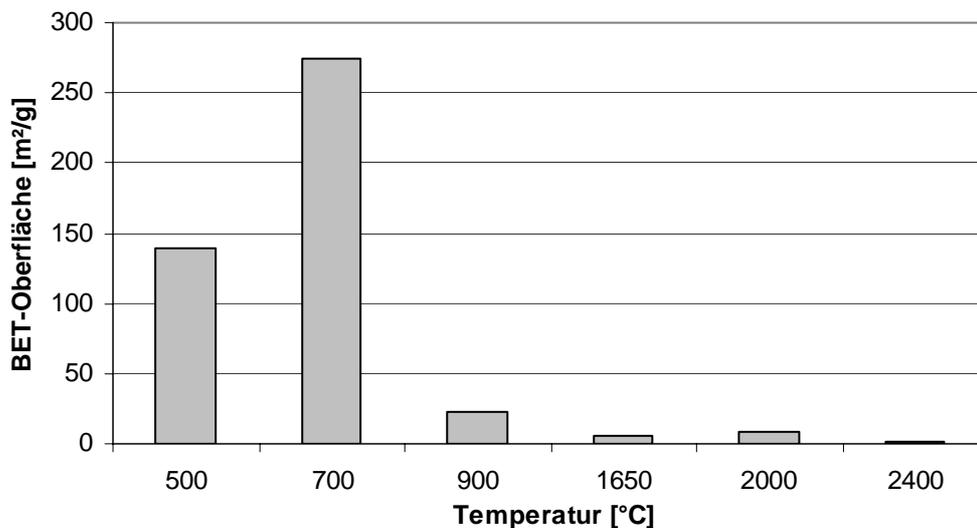


**Abbildung 68:** Helium-Dichte einer Faserplatte in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur

Die He-Dichte des Ausgangsmaterials von  $1,43 \text{ g/cm}^3$  bleibt bis zu einer Temperatur von etwa  $250^\circ\text{C}$  erhalten und fällt anschließend mit der Depolymerisation auf einen Wert von  $1,34 \text{ g/cm}^3$  bei  $350^\circ\text{C}$ . Mit zunehmender Karbonisierung ab  $400^\circ\text{C}$  steigt die He-Dichte wieder und erreicht bei  $900^\circ\text{C}$ , wenn der Karbonisierungsprozess weitgehend abgeschlossen ist, ein Maximum von etwa  $2,0 \text{ g/cm}^3$ . Dies entspricht in etwa der Reindichte von amorphem, nicht-graphitisierbarem Kohlenstoff (Pastor-Villegas et al. 1998). Der bei Pyrolysetemperaturen von über  $1000^\circ\text{C}$  zu beobachtende Abfall der He-Dichte ist nicht mit einer Verringerung

der Reindichte des Materials zu erklären, da sich mit steigender Temperatur der Ordnungsgrad des Kohlenstoffs erhöht und somit eine Erhöhung der Reindichte zu erwarten wäre. Vielmehr geht man davon aus, dass sich mit steigender Pyrolysetemperatur die vorhandenen Mikroporen allmählich abschließen und so für das Helium unzugänglich werden, was zu einem scheinbaren Abfall der Reindichte des Kohlenstoffs führt (Pastor-Villegas et al. 1998; Buiel et al. 1999; Kercher und Nagle 2003b). Röntgenstrukturanalysen haben ergeben, dass es mit steigender Pyrolysetemperatur bei zuckerbasierten Kohlenstoffen zu Anzeichen einer Graphitisierung in sehr kleinem Ausmaß kommt. Durch diese teilweise Graphitisierung verbinden sich einige Mikroporen zu größeren und gleichzeitig wird dadurch ein Abschließen der Mikroporen bewirkt. Nachgewiesen werden konnte dies durch eine drastische Reduktion der CO<sub>2</sub>-Adsorption, während mittels Kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS) gezeigt werden konnte, dass die mikroporöse Struktur erhalten blieb (Dahn et al. 1997; Buiel et al. 1999; László et al. 2003).

Die bei Buiel et al. (1999) beschriebene eingeschränkte Graphitisierung bei hohen Pyrolysetemperaturen hat einen erheblichen Einfluss auf die mittels N<sub>2</sub>-Gasadsorption gemessenen Oberflächeneigenschaften der untersuchten C-Materialien. Wie in Abbildung 69 zu sehen ist, verringert sich die BET-Oberfläche mit steigender Temperaturbehandlung um eine Größenordnung. Derartig große Änderungen der inneren Oberfläche lassen sich selbst mit drastischen Umgestaltungen der Oberflächengeometrie nur sehr schwer erklären. Das Modell, dass sich mit steigender Pyrolysetemperatur Mikroporen durch Umorientierung der Kohlenstoffstruktur abschließen, ist eine Möglichkeit, dieses Phänomen zu erklären (Dahn et al. 1997; Buiel et al. 1999).

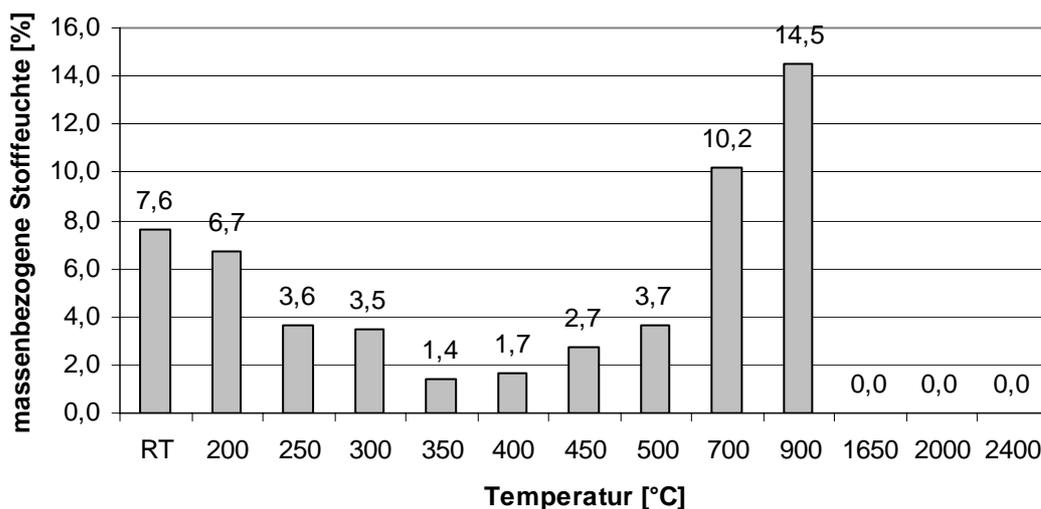


**Abbildung 69:** BET-Oberfläche in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur

Die Tatsache, dass die BET-Oberfläche schon bei einer Pyrolysetemperatur von 900°C stark abfällt, während die He-Dichte einen Maximalwert aufweist, ist mit einem allmählichen Verschluss der Mikroporen und mit der unterschiedlichen Molekül- bzw. Atomgröße von N<sub>2</sub> und He zu erklären.

#### 4.5.4 Feuchte

Nach Fan et al. (2002) sind die Mikroporen neben den funktionellen Gruppen an der Oberfläche (Perezdrienko et al. 2001) maßgeblich für das hygroskopische Verhalten von Kohlenstoffmaterialien verantwortlich. Da sowohl der Anteil an funktionellen Gruppen als auch die Zugänglichkeit der Mikroporen mit steigender Pyrolysetemperatur oberhalb von 900°C abnimmt, ist zu erwarten, dass damit auch die Hygroskopie des Materials zurückgeht. In Abbildung 70 ist die auf atro-Masse bezogene Stofffeuchte der Kohlenstoffmaterialien in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur dargestellt.

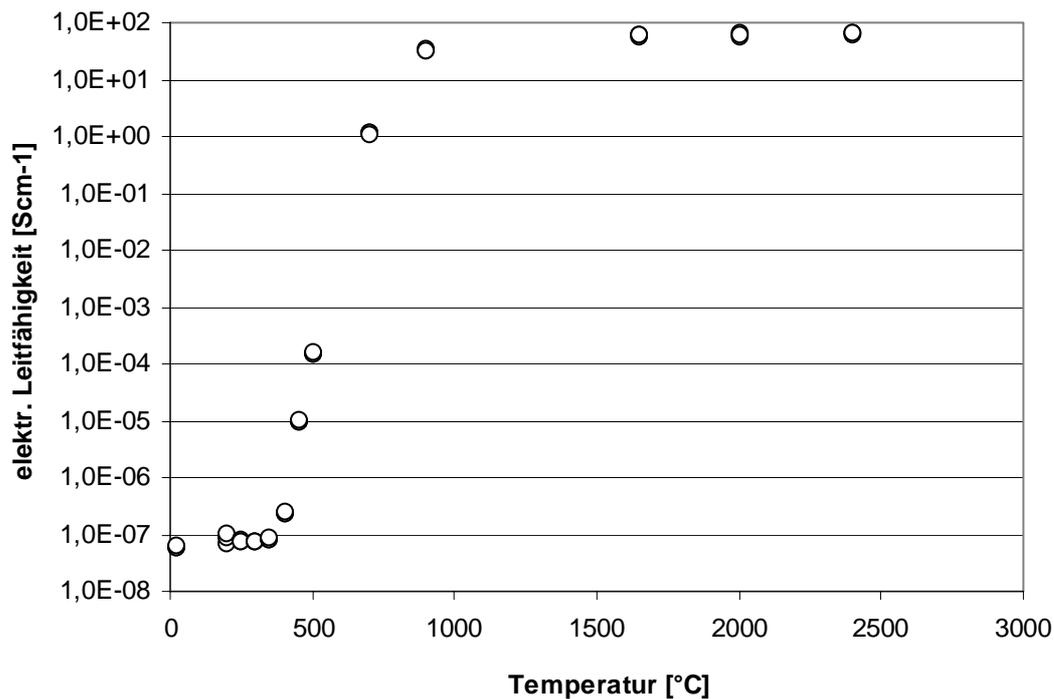


**Abbildung 70:** Stofffeuchte der holzwerkstoffbasierten Kohlenstoffe in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur bei  $T=20^{\circ}\text{C}$  und  $\varphi=65\%$

Zunächst kommt es bis 350°C mit steigender Pyrolysetemperatur zu einer Abnahme der Hygroskopie des untersuchten Materials, was auf den Abbau der wasseranziehenden Kohlenhydrate zurückzuführen ist. Mit der ab 400°C beginnenden Karbonisierung bildet sich auch die mikroporöse Struktur aus, wodurch die Menge an adsorbiertem Wasser bis zu einer Temperatur von 900°C zunimmt. Da ab 1600°C die Mikroporen weitgehend abgeschlossen sind und zudem die Heteroatome wie Wasserstoff und Sauerstoff weitgehend entfernt sind, nehmen diese Kohlenstoffmaterialien bei den gegebenen Bedingungen ( $T=20^{\circ}\text{C}$  und  $\varphi=65\%$ ) keine nachweisbare Menge an Feuchtigkeit auf.

#### 4.5.5 Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit der meisten durch Pyrolyse erzeugten Kohlenstoffe ist eine Funktion der Pyrolysetemperatur. Diese Funktion ist durch einen exponentiellen Anstieg bis 1000°C und ein anschließendes, annähernd konstantes Plateau gekennzeichnet (Emmerich et al. 1987; Freitas et al. 1997; Kercher und Nagle 2002). In Abbildung 71 ist zu sehen, dass auch die auf der Basis von Holzwerkstoffen hergestellten Kohlenstoffmaterialien dieses typische Verhalten aufweisen.



**Abbildung 71:** Elektrische Leitfähigkeit poröser Kohlenstoffmaterialien in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur

Die größte Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit in der Größenordnung von neun Zehnerpotenzen erfolgt im Temperaturbereich von 500 bis 1000°C. Nach Emmerich et al (1987) enthalten nicht-graphitische Kohlenstoffe mikrokristalline Partikel in der Größenordnung weniger Angström, die aus graphitähnlichen, turbostratisch angeordneten Schichten bestehen und ähnlich wie Graphit gute elektrische Leiter sind. Wenn es sich dabei auch nicht um flache, ebene Schichten sondern eher um gewölbte Strukturen handelt (Ban et al. 1975; Harris 1997), so kann man dennoch davon ausgehen, dass mit steigender Pyrolysetemperatur die geordneten Bereiche größer und zahlreicher werden und somit die Leitfähigkeit des Materials steigt. Bei angemessener Pyrolysetemperatur ist es auf diese Weise möglich, die elektrische Leitfähigkeit der karbonisierten Holzwerkstoffe im Bereich von neun Zehnerpotenzen anzupassen.

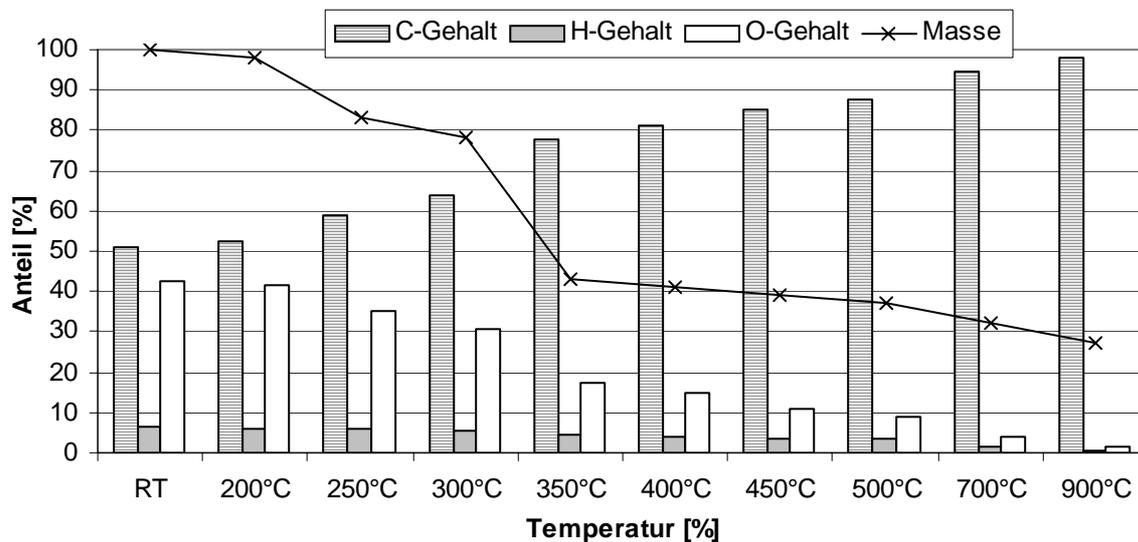
### 4.5.6 Veränderung der chemischen Zusammensetzung

In Tabelle 7 ist die elementare Zusammensetzung der für die Holzwerkstoffherstellung verwendeten Einzelkomponenten sowie eines Holzwerkstoffs mit 10% Bindemittel zusammengefasst. Dabei ist zu sehen, dass das Phenolharz JK63 mit 76,1% einen deutlich höheren Kohlenstoffgehalt aufweist als die Holzkomponente S150TR mit 48,6%. Dies erklärt zusätzlich die in Kapitel 4.3.2.3 beobachtete Steigerung der Kohlenstoffausbeute bei höheren Bindemittelanteilen. Außerdem ist zu sehen, dass das Bindemittel einen größeren Anteil an anorganischen Bestandteilen enthält, der in Tabelle 7 in Form von Asche dargestellt ist.

**Tabelle 7:** Elementare Zusammensetzung der Holzkomponente und des Bindemittels

	C [%]	H [%]	N [%]	Asche [%]	O aus Differenz [%]
<b>S150TR</b>	48,6	6,4	0,3	0,3	44,4
<b>Bindemittel JK63</b>	76,1	6,1	3,1	1,6	13,1
<b>Holzwerkstoff 10% BM</b>	51,2	6,4	0,3	0,4	42,1

Durch die Behandlung der Holzwerkstoffproben mit unterschiedlichen Temperaturen zwischen 200 und 900°C unter inerten Bedingungen kommt es zu einer erheblichen Verschiebung der Elementanteile zugunsten des Kohlenstoffs. Die genaue Entwicklung der elementaren Zusammensetzung mit steigender Pyrolysetemperatur ist zusammen mit dem jeweiligen Masseverlust in Abbildung 72 dargestellt.

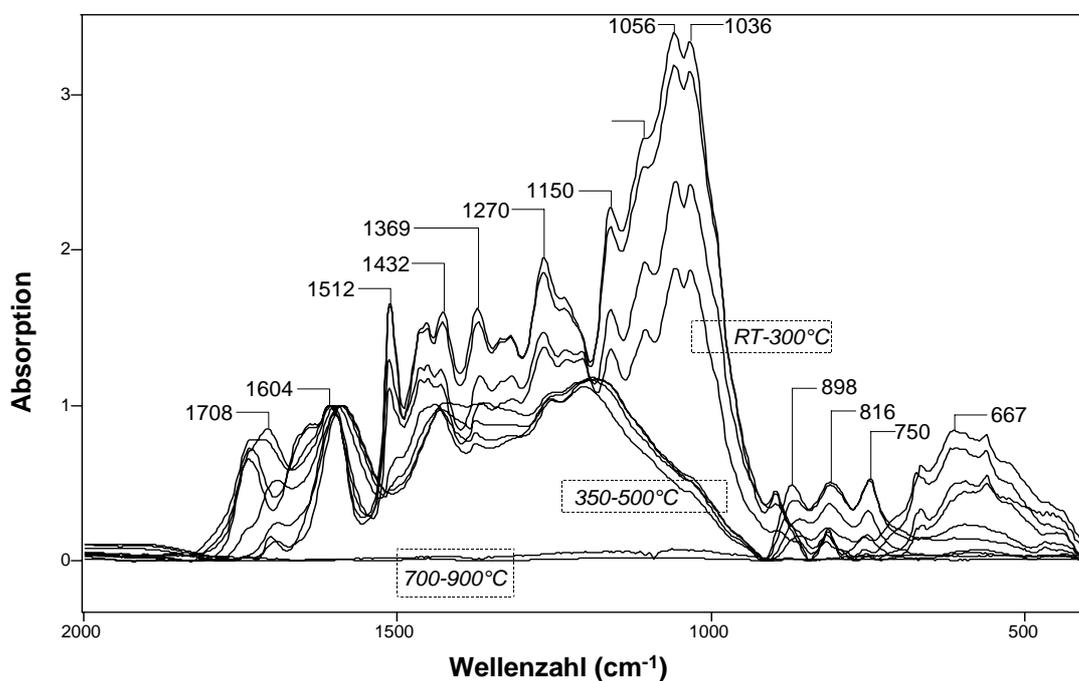


**Abbildung 72:** Veränderung der elementaren Zusammensetzung mit der Pyrolysetemperatur

Wie in der Abbildung zu sehen ist, nimmt der Anteil von Wasserstoff und Sauerstoff mit steigender Pyrolysetemperatur kontinuierlich ab, während der Anteil des Kohlenstoffs steigt. Durch die Größe des gleichzeitig zu beobachtenden Masseverlust wird deutlich, dass neben

den Elementen Wasserstoff und Sauerstoff auch ein erheblicher Anteil an Kohlenstoff in Form verschiedenster organischer Verbindungen verloren geht (Kap.: 2.3.1). Die größten Veränderungen in der elementaren Zusammensetzung sind wiederum im Temperaturbereich von 200 bis 500°C zu beobachten, was auf die hauptsächlich in diesem Bereich auftretenden Pyrolysereaktionen des Lignocellulosematerials und des Phenolharzes zurückzuführen ist (Tang und Bacon 1964; Hirose et al. 2002a; Qian et al. 2004). Der bis 900°C zu beobachtende Rest an Wasserstoff und Sauerstoff bestätigt das Vorhandensein von funktionellen Gruppen im Kohlenstoffmaterial, durch welche die Oberflächeneigenschaften des Materials beeinflusst werden (Feuchte, Kap.: 4.4.1 und BET-Oberfläche, Kap.: 4.5.3). Nach Pastor-Villegas et al (1998) handelt es sich bei diesen Gruppen im Temperaturbereich zwischen 800 und 1000°C im wesentlichen um Etherstrukturen.

Genauere Aussagen über die chemischen Reaktionen bzw. über die strukturellen Veränderungen während des Karbonisierungsprozesses lassen sich mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie treffen. In Abbildung 73 sind die Spektren eines Holzwerkstoffs nach der jeweiligen Temperaturbehandlung zwischen 200 und 900°C dem des Ausgangsmaterials gegenübergestellt.



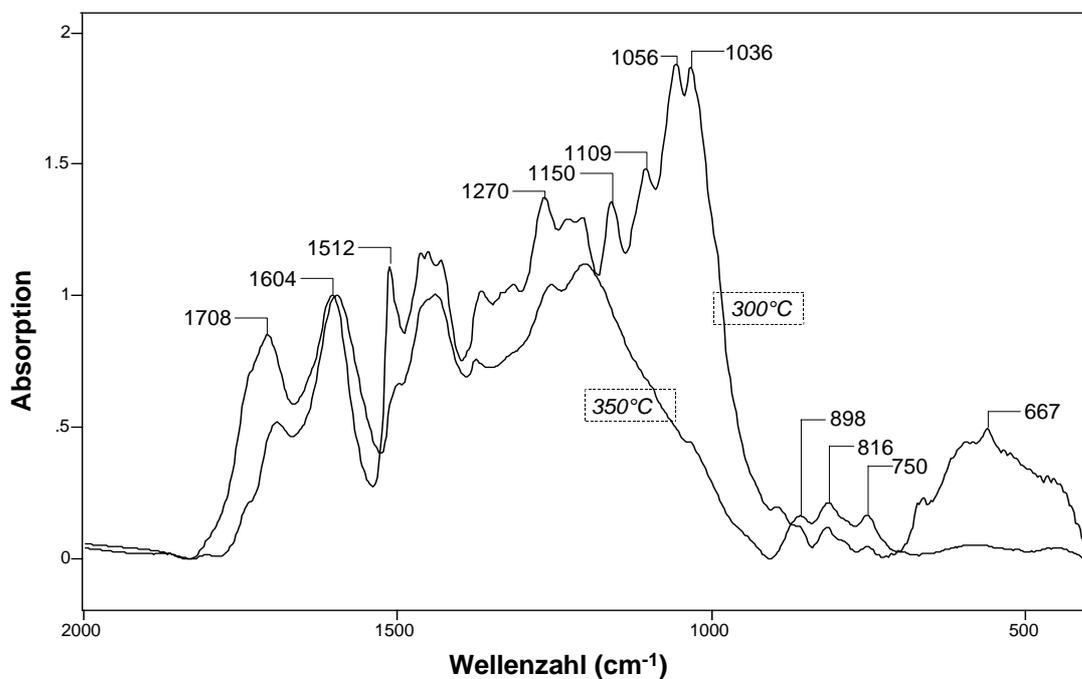
**Abbildung 73:** FTIR-Spektren einer Faserplatte mit 10% Bindemittel vor (RT) und nach Pyrolysen zwischen 200 und 900°C

Das Spektrum des Ausgangsmaterials zeigt die typischen Banden der einzelnen Bestandteile Cellulose/Polyosen und Lignin/Phenolharz. Die charakteristischen Absorptionsbanden der glykosidischen Strukturen der Polysaccharide finden sich im Bereich 1200 bis 900  $\text{cm}^{-1}$ . Da-

bei ist die Bande  $1150\text{ cm}^{-1}$  einer  $\nu(\text{C-O})$  Schwingung in ringförmigen Etherstrukturen zuzuordnen. Die intensiven Banden bei  $1109$  und  $1050\text{ cm}^{-1}$  werden von den  $\nu(\text{C-O})$  Schwingungen der Hydroxylgruppen von Cellulose und Polyosen hervorgerufen (Gomez-Serrano et al. 1996). Die Absorptionsbande bei  $1604\text{ cm}^{-1}$  ist auf die Streckung von C–C Bindungen in den aromatischen Ringen von Lignin und Phenolharz zurückzuführen (Li et al. 2002; Lin und Ma 2000). Zudem stehen die Banden im Bereich  $1660$  bis  $1430\text{ cm}^{-1}$  für C=C Streckschwingungen der aromatischen Bestandteile der Holzwerkstoffe (Gomez-Serrano et al. 1996).

Im Temperaturbereich bis  $200^\circ\text{C}$  treten nur geringe Veränderungen im FTIR-Spektrum auf. Dieser Bereich ist vor allem durch die Desorption physikalisch gebundenen Wassers und von der Verflüchtigung von Holzkomponenten wie z.B. Terpenen gekennzeichnet. Bis  $300^\circ\text{C}$  kommt es neben einer Abnahme der Intensität der  $\gamma(\text{O-H})$  Bande im Bereich um  $650\text{ cm}^{-1}$  zu einer Verringerung der Intensität der  $\nu(\text{C-O})$  Schwingungen ( $1109$  und  $1050\text{ cm}^{-1}$ ), die durch die Hydroxylgruppen der glykosidischen Bestandteile hervorgerufen werden. Dies und die Verringerung der Pyranringschwingung bei  $1150\text{ cm}^{-1}$  lassen auf eine Depolymerisation der Polysaccharide schließen.

Am deutlichsten sind die Veränderungen in den FTIR-Spektren jedoch zwischen  $300$  und  $350^\circ\text{C}$  (Abbildung 74).

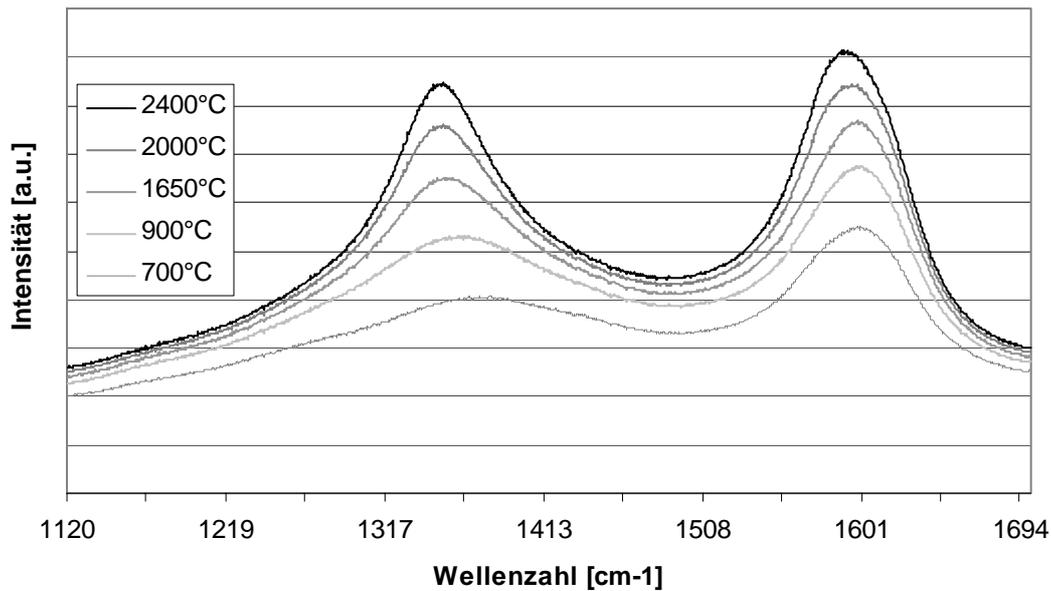


**Abbildung 74:** FTIR-Spektren einer Faserplatte mit 10% Bindemittel nach Pyrolysen bei  $300$  und  $350^\circ\text{C}$

Zunächst ist bei einer Pyrolysetemperatur von 350°C ein nahezu vollständiger Abbau der Polysaccharide zu beobachten, da die charakteristischen Absorptionsbanden der glykosidischen Strukturen im Bereich 1200 bis 900 cm<sup>-1</sup> fast ganz verschwinden. Außerdem treten die Deformationsschwingungen der Aromaten  $\delta(\text{C}=\text{C})$  im Bereich 900 bis 750 cm<sup>-1</sup> deutlicher hervor, was neben der Abnahme der Carbonyl-Funktionen (1708 cm<sup>-1</sup>) den Beginn der Karbonisierung des Ausgangsmaterials anzeigt. Diese Ergebnisse stimmen gut mit der in diesem Temperaturbereich beobachteten Masseverlust von 23 bis 57% (Abbildung 65).

Zwischen 350 und 500°C sind lediglich Banden, die aromatischen  $\nu(\text{C}=\text{O})$  und  $\nu(\text{C}-\text{O})$  Schwingungen zuzuordnen sind, im FTIR-Spektrum zu sehen (Abbildung 73). Die Spektren der Proben, die bis 700 bzw. 900°C behandelt wurden, zeigen nahezu keine IR-Absorptionsbanden, was auf den Rückgang der Anzahl funktioneller Gruppen zurückzuführen ist (Mochizuki et al. 2003). Zudem kommt es bei Verbindungen aus gleichartigen Atomen (C) zu keiner Änderung des Dipolmoments (Gomez-Serrano et al. 1996). Somit stellt die FTIR-Spektroskopie keine ausreichend sensible Methode für die Veränderung der molekularen Struktur während der weiterreichenden Karbonisierung dar.

Eine Möglichkeit, die weiteren Vorgänge der Karbonisierung bei höheren Temperaturen zu untersuchen, ist die Raman-Spektroskopie. Hiermit kann der Ordnungsgrad bzw. der Grad der Graphitisierung des entstehenden C-Materials bestimmt werden. Nicht-graphitische Kohlenstoffe weisen typischerweise im Bereich von 1000 bis 2000 cm<sup>-1</sup> zwei breite Banden um 1350 und 1580 cm<sup>-1</sup> auf. Die sogenannte G-Bande bei 1580 cm<sup>-1</sup> gehört zu der Schwingung von sp<sup>2</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatomen in zweidimensionalen hexagonalen Kristallgittern, wie sie in einzelnen Graphitschichten oder auch in Fullerenen vorkommen (Calderon et al 2001; Fujino et al. 2002). Die D-Bande bei 1350 cm<sup>-1</sup> wird durch Schwingungen von Kohlenstoffatomen am Rand von Graphitebenen verursacht und ist charakteristisch für ungeordnete Kohlenstoffstrukturen. In Abbildung 75 sind die Veränderungen der G- und D-Bande der zwischen 700 und 2400°C pyrolysierten Kohlenstoffmaterialien dargestellt.

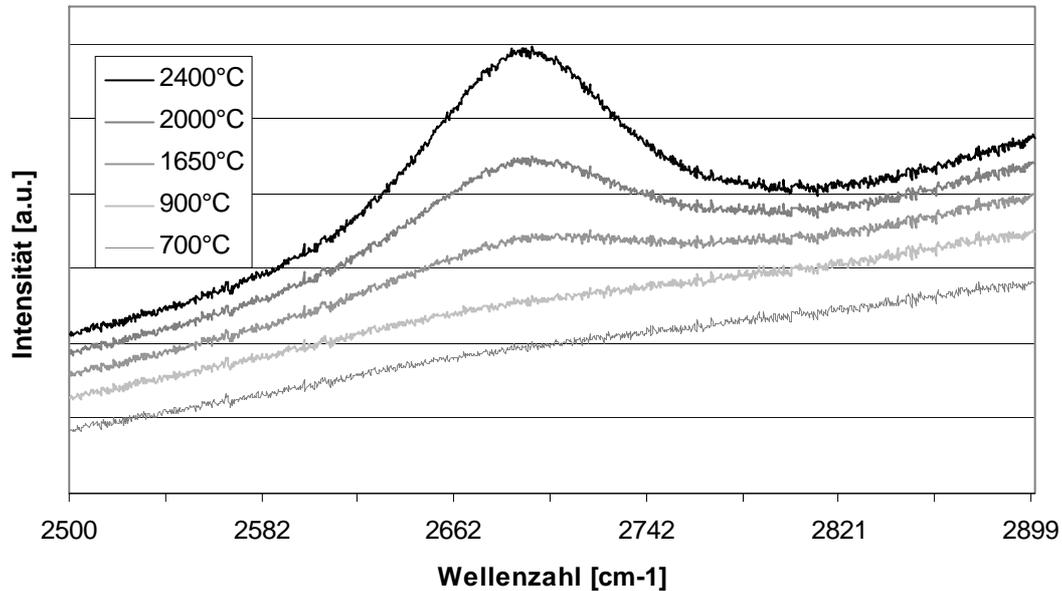


**Abbildung 75:** Raman-Spektren 1. Ordnung von holzwerkstoffbasierten Kohlenstoffen, pyrolysiert zwischen 700 und 2400°C

Alle zwischen 700 und 2400°C pyrolysierten Kohlenstoffe zeigen eine deutliche D-Bande im Bereich um  $1350\text{ cm}^{-1}$ , was bei allen Temperaturstufen auf das Vorhandensein von ungeordnetem, amorphem Kohlenstoff hinweist. Allerdings sollte mit steigender Temperatur eine leichte Erhöhung des Ordnungsgrades mit steigender Pyrolysetemperatur zu erkennen sein. Dies wird einerseits durch eine leichte Verschiebung der G-Bande zu niedrigeren Wellenzahlen angezeigt (Hirose et al. 2002b). Andererseits ist mit steigender Temperatur ein Rückgang des Verhältnisses der Intensitäten  $I_D/I_G$  zu beobachten, was auf einen größer werdenden Anteil ungeordneter C-Strukturen durch Verringerung des Anteils an  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen schließen lässt (Fujino 2002; Rodríguez-Mirasol et al. 1995). Da das Verhältnis nicht nur ein Maß für die kristalline Ordnung des Kohlenstoffs, sondern auch für sonstige kleinste Defekte und Risse darstellt, ist die Entstehung von solchen kleinsten Defekten und Rissen bei hohen Temperaturen eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen (Hirose et al. 2002b). Dies könnte zusätzlich auch noch eine Ursache für die in Kapitel 4.5.2 beobachtete Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften der Kohlenstoffmaterialien bei Pyrolysetemperaturen von über  $1600^\circ\text{C}$  sein.

Abbildung 76 zeigt das Raman-Spektrum 2. Ordnung der bei verschiedenen Temperaturen karbonisierten Kohlenstoffe. Die Entwicklung einer zusätzlichen Bande im Raman-Spektrum 2. Ordnung bei  $2700\text{ cm}^{-1}$  führt zu der Annahme, dass es sich bei der Umstrukturierung eher um eine Erhöhung der dreidimensionalen Ordnung in Form von größer werdenden gewölbten

Strukturen, als um das Wachstum zweidimensionaler Graphitschichten handelt (Rodríguez-Mirasol et al. 1995; Lamy de la Chapelle et al. 1998).



**Abbildung 76:** Raman-Spektren 2. Ordnung von holzwerkstoffbasierten Kohlenstoffen pyrolysiert zwischen 700 und 2400°C

Abschließend lässt sich zu den Untersuchungen zur Veränderung der chemischen Zusammensetzung festhalten, dass die für Holz typische thermische Zersetzung zu mehr oder weniger ungeordnetem Kohlenstoff führt. Dies wird vor allem durch die verbleibende Bande bei  $1350\text{ cm}^{-1}$  angezeigt. Darüber hinaus belegt die Ausprägung der G-Bande bei  $1580\text{ cm}^{-1}$  und der Bande bei  $2700\text{ cm}^{-1}$  aber auch den Beginn einer strukturellen Organisation bei Kohlenstoffmaterialien aus Holzwerkstoffen mit höheren Karbonisierungstemperaturen.

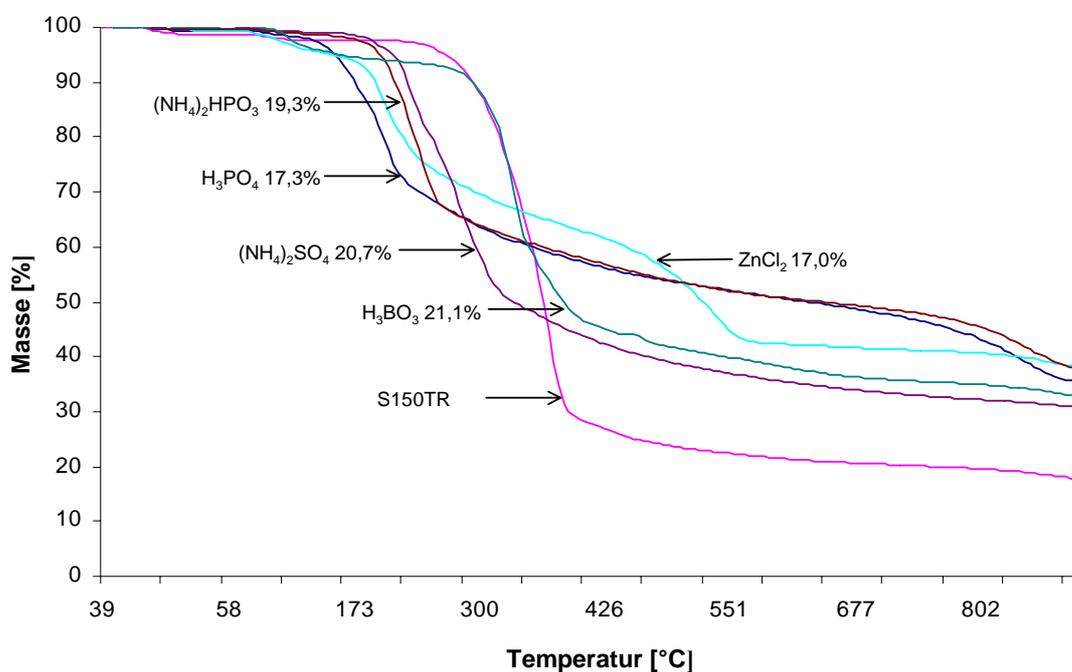
#### 4.6 Ausbeutesteigerung durch Chemikalienbehandlung

Wie aus Kapitel 4.5.6 hervor geht, liegt die theoretische Kohlenstoffausbeute von Holz bei knapp unter 50% und die des für die Herstellung der Holzwerkstoffe verwendeten Bindemittels bei ca. 76%. Je nach Bindemittelanteil führt eine Pyrolyse der Holzwerkstoffe bis  $900^\circ\text{C}$  allerdings nur zu einer tatsächlichen Kohlenstoffausbeute von 28 bis 30% (Kap.: 4.3.2). Ursache hierfür ist, dass bei der thermischen Zersetzung von Holz und Phenolharz neben Kohlenstoff auch noch flüchtige Kohlenstoffverbindungen entstehen (Kap.: 1.1), wodurch ein Teil des enthaltenen Kohlenstoffs verloren geht. Ziel der folgenden Untersuchungen ist es daher, die Kohlenstoffausbeute bei der Pyrolyse der Holzwerkstoffe durch die Behandlung der Holzkomponente mit verkohlungsfördernden Chemikalien, die z.T. auch als Flammenschutzmittel verwendet werden, zu erhöhen. Darüber hinaus soll gezeigt werden, wie sich eine Chemi-

kalienbehandlung auf die Dimensions- und Dichteveränderungen sowie auf die Festigkeitseigenschaften der resultierenden C-Materialien auswirkt. Bei den für diesen Zweck eingesetzten Chemikalien handelt es sich um Phosphorsäure, Borsäure, Ammoniumphosphat, Ammoniumsulfat und Zinkchlorid. Da Phosphorsäure und Zinkchlorid auch für die chemische Aktivierung von Kohlenstoffen eingesetzt werden, wurde zusätzlich untersucht, wie sich die verwendeten verkohlungsfördernden Agenzien auf die innere Oberfläche der Kohlenstoffmaterialien auswirken.

#### 4.6.1 Thermoanalyse

Um festzustellen, ob mit den ausgewählten Chemikalien eine Erhöhung der Kohlenstoffausbeute möglich ist, wurden die damit behandelten Holzfasern thermogravimetrisch untersucht. Neben einer Aussage über die Kohlenstoffausbeute lassen sich mit dieser Methode auch Veränderungen im Verlauf der thermischen Zersetzung ermitteln. Abbildung 77 zeigt die unter Inertgas ( $N_2$ ) ermittelten TGA-Kurven der behandelten Fasern sowie einer unbehandelten Referenzprobe (ST150TR). Die Prozentzahlen geben den eingesetzten Anteil der entsprechenden Chemikalie bezogen auf die Holztrockenmasse an.



**Abbildung 77:** TGA-Kurven von chemikalienbehandelten und unbehandelten Fasern (S150TR)

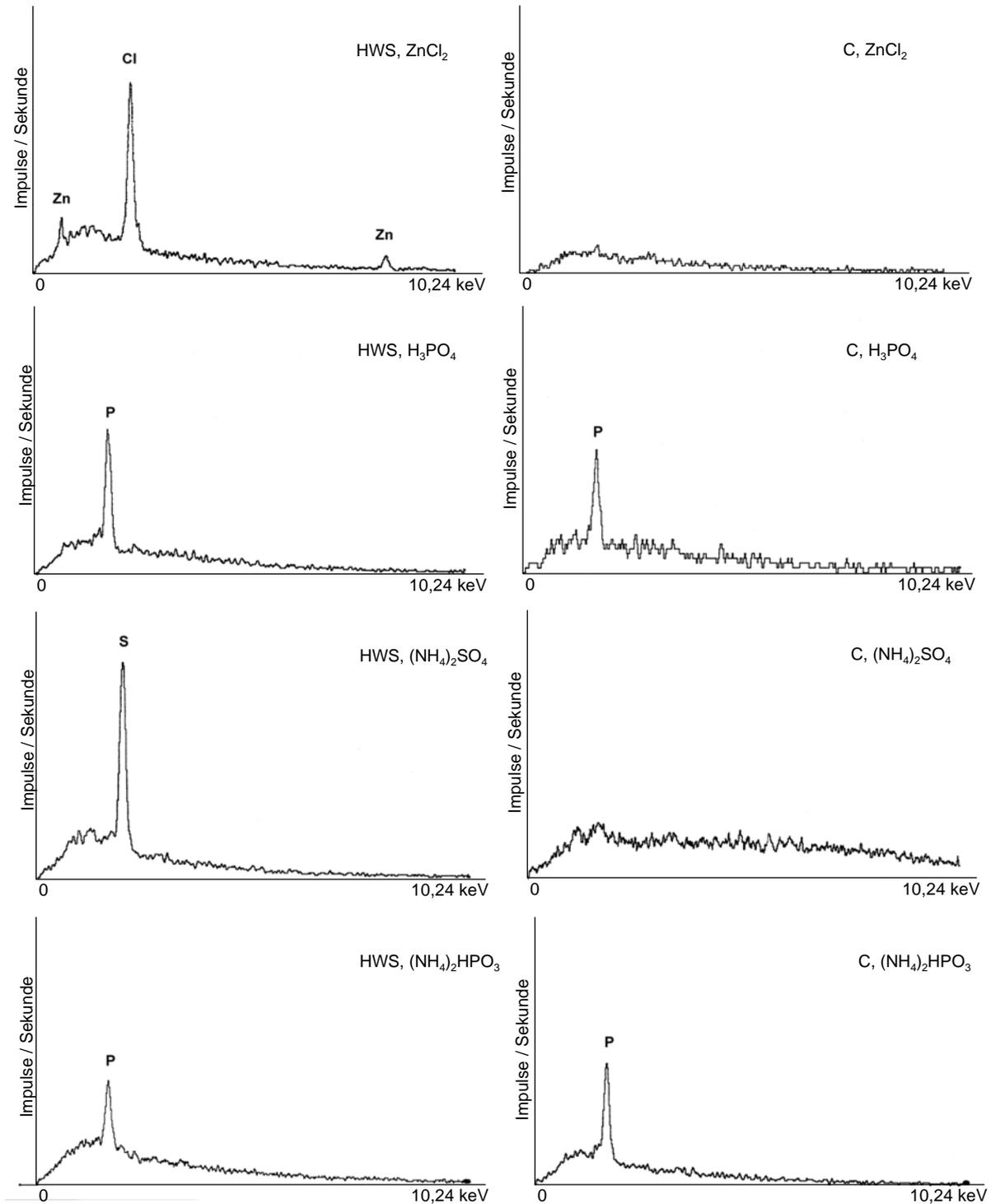
Die unbehandelten Holzfasern (ST150TR) weisen bis 300°C nur einen geringen Masseverlust auf; zwischen 300 und 400°C kommt es dagegen zu einem drastischen Rückgang der Probenmasse. Bis 900°C setzt sich die Abnahme der Masse langsam fort, was schließlich zu einer

Kohlenstoffausbeute von etwa 18% führt. Ein derartiger Verlauf ist typisch für die thermische Zersetzung von Holz (Kap.: 2.3.1). Die mit den verschiedenen Chemikalien behandelten Proben zeigen dagegen ein davon abweichendes Zersetzungsverhalten. Der Beginn der thermischen Zersetzung wird durch die verwendeten Chemikalien herabgesetzt und bei den Fasern, die mit Borsäure oder Zinkchlorid behandelt sind, ist sogar ein zweistufiger thermischer Abbau zu erkennen. Außerdem führen alle der eingesetzten Chemikalien zu einer deutlichen Erhöhung der C-Ausbeute. Die Kohlenstoffausbeute der mit Zinkchlorid behandelten Fasern ist mit 41% sogar mehr als doppelt so groß wie die der unbehandelten Fasern. Die Ursache für das veränderte Zersetzungsverhalten der behandelten Fasern liegt in der dehydrierenden Wirkung der verwendeten Chemikalien begründet (Jagtoyen und Derbyshire 1993; Kim et al. 2001).

#### 4.6.2 Elementanalyse

Um festzustellen, ob sich die Elemente der verwendeten Chemikalien nach der Pyrolyse im erzeugten Kohlenstoff wiederfinden oder ob sich diese mit den übrigen Heteroatomen verflüchtigen, wurden die Holzwerkstoffe und die daraus durch Pyrolyse hergestellten C-Materialien mittels energiedispersiver Röntgenanalyse (EDXA) untersucht. Da das Element Bor (Ordnungszahl 5) mit dem verwendeten Analysator nicht nachgewiesen werden kann, wurde auf die Untersuchung der mit Borsäure behandelten Proben verzichtet. Bei Yin et al. (2003) ist allerdings die Herstellung von Kohlenstoffmaterialien aus borsäurebehandeltem Phenolharz beschrieben, in denen das Bor mittels Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) nachgewiesen werden konnte.

Die Ergebnisse der EDX-Analyse der mit Phosphorsäure, Ammoniumphosphat, Ammoniumsulfat und Zinkchlorid behandelten Proben vor und nach der Karbonisierung sind in Abbildung 78 zusammengefasst.



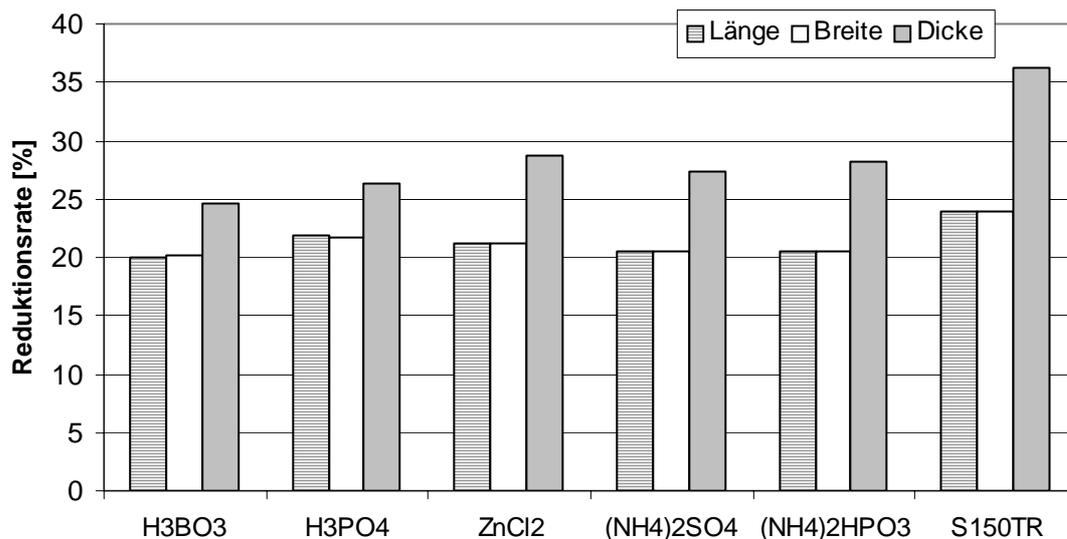
**Abbildung 78:** EDXA-Spektren der chemikalienbehandelten Holzwerkstoffe (HWS) und der resultierenden C-Materialien (C)

Aus den Spektren ist eindeutig ersichtlich, dass in C-Materialien, bei denen die Holzfasern mit phosphorhaltigen Substanzen ( $H_3PO_4$ ,  $(NH_4)_2HPO_3$ ) behandelt wurden, der Phosphor auch nach der Karbonisierung nachweisbar ist. Bei den Kohlenstoffen, deren Fasern mit Zinkchlorid bzw. mit Ammoniumsulfat behandelt wurden, konnte die jeweiligen charakteristischen Elemente (Zn, Cl bzw. S) nicht mehr nachgewiesen werden. Von Bedeutung sind die-

se Ergebnisse vor allem für bestimmte Verwendungen der C-Materialien, wie z.B. als Elektroden für Lithium-Ionen-Akkus, wo die Heteroatome Einfluss auf die Kapazität der Akkus haben können. Aber auch bei der Umwandlung des Kohlenstoffs zu karbidischen Keramiken können Elemente wie Phosphor zu Problemen führen, da bei den dazu nötigen hohen Temperaturen toxische Phosphine entstehen können.

#### 4.6.3 Masseverlust und Dimensionsänderung

Da die thermoanalytischen Untersuchungen gezeigt haben, dass durch eine Behandlung der Holzfasern mit unterschiedlichen Chemikalien die Kohlenstoffausbeute erheblich verbessert werden kann, wurden die behandelten Fasern mit 10% Phenolharz zu Platten der Dichte  $0,8 \text{ g/cm}^3$  verpresst und anschließend karbonisiert. Die Dimensionsänderungen während der Pyrolyse in Abhängigkeit der eingesetzten Chemikalien sind in Abbildung 79 denen einer unbehandelten Referenzprobe (S150TR) gegenübergestellt.

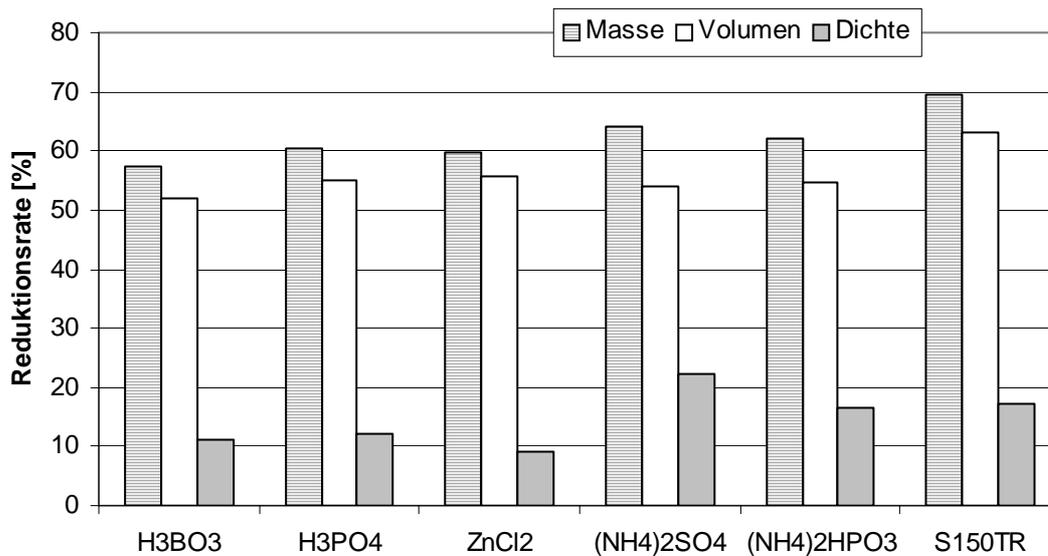


**Abbildung 79:** Einfluss unterschiedlicher Chemikalien auf die Dimensionsänderungen von Holzwerkstoffen während der Pyrolyse

Die Behandlung der Holzfasern führt bei allen eingesetzten Substanzen zu einer deutlichen Verringerung des Pyrolyseschwundes. Die Reduktion der Plattendicke während der Pyrolyse kann somit von etwa 36% auf Werte zwischen 25 und 28% reduziert werden. Ähnlich deutlich gehen auch die Dimensionsänderungen in Plattenebene zurück. Während eine Holzwerkstoffplatte aus unbehandelten Holzfasern um ca. 24% in den beiden Richtungen der Plattenebene schwindet, verringern sich die Abmessungen der Platten aus behandelten Fasern lediglich um 20 bis 22%. Außerdem kommt es bei allen verwendeten Substanzen zu einer Verringerung der Schwindungsanisotropie, was sich in geringeren Unterschieden zwischen den Di-

mensionsänderungen in Plattenebene und der Plattendicke äußert. Signifikante Unterschiede zwischen den einzelnen Chemikalien sind allerdings nicht zu beobachten, da die Differenzen der Dimensionsänderungen möglicherweise auf die Konzentrationsunterschiede zurückzuführen sind (Abbildung 77).

In Abbildung 80 sind Volumenreduktion und Masseverlust der aus behandelten Fasern hergestellten Platten gegenübergestellt und die daraus folgenden Auswirkungen auf die Dichtereduktion dargestellt.



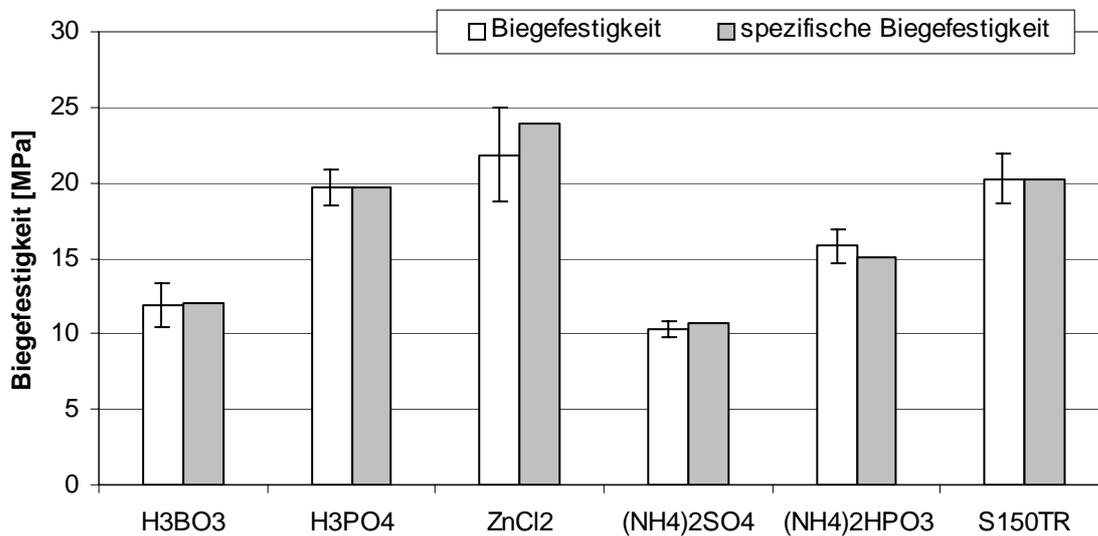
**Abbildung 80:** Masseverlust und Volumenreduktion von Holzwerkstoffen in Abhängigkeit unterschiedlicher Chemikalienbehandlung der Holzfasern

Wie aus den Ergebnissen der Thermoanalysen zu erwarten, kommt es durch die Behandlung der Fasern zu einer Steigerung der Kohlenstoffausbeute und damit zu geringeren Masseverlusten als bei der Referenzprobe aus unbehandelten Fasern (S150TR). Der Masseverlust kann beispielweise durch den Einsatz von 21% Borsäure von 70% auf ca. 57% reduziert werden. Der in Abbildung 79 dargestellte Rückgang der Dimensionsänderungen führt schließlich wiederum zu einer verringerten Volumenreduktion bei den behandelten Platten. Da der Rückgang der Volumenreduktion bei den einzelnen Chemikalien nicht im gleichen Maße wie der Masseverlust erfolgt, ergeben sich Unterschiede bei der resultierenden Dichtereduktion. Da bei der Verwendung von Ammoniumsulfat die Reduktionsrate des Volumens stärker zurück geht als die Reduktionsrate des Masseverlustes, kommt es zu einer größeren Reduktion der ursprünglichen Rohdichte. Im Gegensatz dazu haben sich bei der borsäurebehandelten Platte die Reduktionsraten von Masse und Volumen soweit angeglichen, dass die Dichtereduktion gegenüber der unbehandelten Probe deutlich reduziert ist. Dieses Ergebnis zeigt, dass die Di-

mensionsänderungen bei der Pyrolyse nicht allein von der Kohlenstoffausbeute abhängen, sondern zusätzlich vom thermischen Zersetzungsverhalten determiniert sein müssen.

#### 4.6.4 Festigkeitseigenschaften

Um festzustellen, ob sich durch den Einsatz der beschriebenen Chemikalien zusätzlich positive Effekte auf die Festigkeitseigenschaften der resultierenden Kohlenstoffe ergeben, wurden die Versuchsplatten aus behandelten Fasern der Dichte  $0,8 \text{ g/cm}^3$  karbonisiert und anschließend deren Biegefestigkeit bestimmt. Da sich je nach verwendeter Chemikalie deutliche Unterschiede in Dichtereduktion während der Pyrolyse ergaben (Abbildung 80), ist in Abbildung 81 wiederum zusätzlich zur Biegefestigkeit die jeweilige spezifische Biegefestigkeit bezogen auf die Werte der unbehandelten Probe (S150TR) dargestellt.



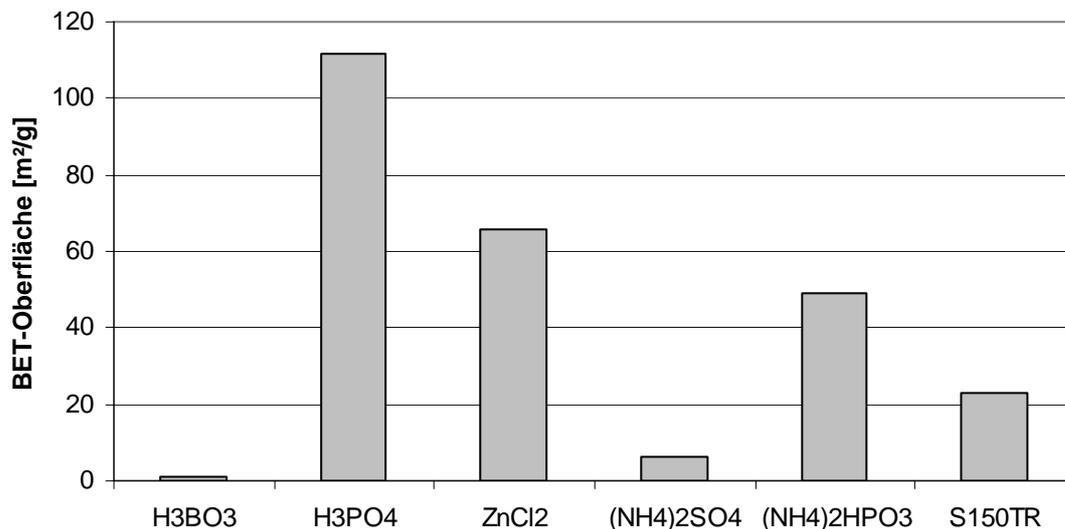
**Abbildung 81:** Einfluss unterschiedlicher Chemikalien auf die Biegefestigkeit der C-Materialien

Abgesehen von Zinkchlorid und Phosphorsäure führt der Einsatz der verkohlungsfördernden Mittel zu einer erheblichen Verschlechterung der Biegefestigkeiten. Die Behandlung der Fasern mit Phosphorsäure hat keinen Effekt auf die Biegefestigkeit der Kohlenstoffe und die Verwendung von Zinkchlorid führt zu einer leichten Verbesserung der Festigkeiten. Da die spezifischen Festigkeiten in etwa das gleiche Verhalten zeigen wie die absoluten Festigkeiten, ist davon auszugehen, dass die Rohdichte nicht der kritische Faktor ist, der zu den beobachteten Unterschieden führt. Vielmehr sind auch hier die Unterschiede im Zersetzungsverhalten für Ausbildung der festigkeitsbedingenden Kohäsion im Inneren des Materials verantwortlich. Somit lässt sich festhalten, dass die verwendeten Chemikalien zwar die Verkohlung fördern

und damit die C-Ausbeute steigern, sie sich aber negativ auf die Festigkeitseigenschaften auswirken.

#### 4.6.5 Innere Oberfläche

Zur Erzeugung der großen inneren Oberflächen bei aktivierten Kohlenstoffen werden zwei Arten der Aktivierung genutzt: die chemische und physikalische Aktivierung. Während die physikalische Aktivierung mit Wasserdampf oder Kohlendioxid im Anschluss an die Karbonisierung erfolgt, werden die organischen Ausgangsmaterialien bei der chemischen Aktivierung vor der Karbonisierung mit Zinkchlorid oder Phosphorsäure behandelt (Byrne und March 1995). Um das Aktivierungspotential der verwendeten verkohlungsfördernden Mittel für poröse Kohlenstoffmaterialien zu untersuchen, wurde an diesen Materialien die BET-Oberfläche bestimmt. Abbildung 82 zeigt die Ergebnisse für die einzelnen Chemikalien.



**Abbildung 82:** BET-Oberfläche poröser Kohlenstoffe in Abhängigkeit der Chemikalienvorbehandlung

Die größten inneren Oberflächen mit 110 und 65 m<sup>2</sup>/g werden durch die konventionellen Aktivierungschemikalien Zinkchlorid und Phosphorsäure erzeugt. Die ebenfalls gegenüber der Referenzprobe deutlich erhöhte BET-Oberfläche der mit Ammoniumphosphat behandelten Probe ist auf Phosphorsäure zurückzuführen, die bei der Zersetzung des Ammoniumphosphats entsteht. Eine mögliche Ursache für die geringeren inneren Oberflächen bei den Proben, die mit Borsäure oder Ammoniumsulfat behandelt wurden, sind die sich mit steigender Pyrolysetemperatur schließenden Mikroporen. Wie in Abbildung 69 zu sehen ist, liegt das Maximum der BET-Oberfläche bei 700°C. Möglicherweise kann es bei der Verschiebung der thermischen Zersetzung zu niedrigeren Temperaturen auch zu einer früheren Umorientierung

der Kohlenstoffstruktur und damit zu einem früher einsetzenden Abschließen der Mikroporen kommen. Dies kann mit dem offensichtlich fehlenden Aktivierungspotential der Borsäure und des Ammoniumsulfats zu den gegenüber der Referenzsubstanz geringeren inneren Oberflächen führen.

## 5 SCHLUSSFOLGERUNGEN

### 5.1 Konventionelle Holzwerkstoffe als Basis für poröse Kohlenstoffmaterialien

Verschiedene Untersuchungen mit MDF-Platten haben gezeigt, dass sich konventionelle Holzwerkstoffe prinzipiell als Vorform für poröse Kohlenstoffmaterialien eignen (Okabe et al. 1996a; Kercher und Nagle 2002). In der vorliegenden Arbeit wurde nun erstmals eine breite Palette unterschiedlicher Holzwerkstoffe im Hinblick auf die Herstellung von C-Materialien untersucht. So wurden erste Anhaltspunkte gewonnen, welchen Einfluss die Holzwerkstoffparameter Partikelgröße und Bindemittelart auf die Struktur, die Isotropie und das Pyrolyseverhalten von Holzwerkstoffen haben. Dabei konnte mit Hilfe der Lichtmikroskopie gezeigt werden, dass die Partikelgeometrie von entscheidendem Einfluss für die innere Struktur der Holzwerkstoffe und damit auch für die daraus folgende Struktur der C-Materialien ist. Kleinere Partikel, wie z.B. MDF-Fasern, führen zu einer homogeneren Struktur mit einheitlicherer Porengrößenverteilung. Kommen größere Partikel, wie beispielsweise bei OSB zum Einsatz, so weist die innere Struktur neben den feineren Zelllumina der Holzpartikel zusätzlich erheblich größere interpartikuläre Hohlräume auf. Tabelle 8 gibt eine qualitative Übersicht über die Strukturmerkmale der untersuchten konventionellen Holzwerkstoffe.

**Tabelle 8:** *Strukturmerkmale verschiedener konventioneller Holzwerkstoffe*

	<b>Homogenität</b>	<b>Porengröße</b>	<b>Porengrößenvariation</b>	<b>Anteil intakter Holzstruktur</b>
<b>MDF</b>	++ <sup>9</sup>	--	--	--
<b>Span (UF)</b>	-	+	+	+
<b>Span (PF)</b>	-	+	+	+
<b>OSB</b>	--	++	++	++
<b>Strohplatte</b>	+	-	+	+

Die Isotropie in Plattenebene, bestimmt über Quellversuche und Biegefestigkeitsuntersuchungen, zeigt ebenfalls eine gewisse Abhängigkeit von der Partikelgröße bzw. der Partikelgeometrie, die aber weniger stark ausgeprägt ist als die Abhängigkeit der Struktur von diesem Parameter. Allein die OSB-Platte weist nachweisbare Unterschiede der Eigenschaften in Plattenebene auf. Hervorgerufen werden diese durch eine beabsichtigte Ausrichtung der Partikel bei der Plattenherstellung. Deutliche Unterschiede im Quellverhalten und bei den Dimensionsänderungen während der Pyrolyse sind bei allen untersuchten Platten zwischen Plattenebene und der Richtung senkrecht dazu zu beobachten. Diese Anisotropie wird bei Partikeln mit einem gewissen Schlankheitsgrad durch das uniaxiale Verpressen hervorgerufen und ist

<sup>9</sup> ++ = sehr groß; + = groß; - = gering; -- = sehr gering

somit typisch für herkömmliche Holzwerkstoffe. Für weitgehend isotrope Kohlenstoffmaterialien sollten daher möglichst isodiametrische Partikel und andere Pressverfahren gewählt werden. Ein eindeutiger Einfluss des Bindemitteltyps ist allein beim Vergleich der unterschiedlich verleimten Spanplatten zu beobachten, wo das Phenolharz zu einer etwas besseren Ausbeute führt.

Die Untersuchungen der herkömmlichen Holzwerkstoffe haben gezeigt, dass sich neben MDF-Platten prinzipiell auch alle anderen aus Partikeln hergestellte Holzwerkstoffe zur Karbonisierung eignen. Ähnlich wie bei den Versuchen von Okabe et al. (1996a) ist es bei diesen Holzwerkstoffen nötig, um beispielsweise bestimmte Festigkeitswerte zu erreichen, eine zusätzliche Infiltration mit Phenolharz und anschließender Nachpyrolyse durchzuführen. Somit erscheint es sinnvoller, spezielle Holzwerkstoffe für den jeweiligen Verwendungszweck des C-Materials herzustellen.

## 5.2 Bedeutung des Bindemitteltyps

Wie der Vergleich der beiden unterschiedlich verleimten konventionellen Spanplatten zeigt, ist das verwendete Bindemittel von Bedeutung für den während der Pyrolyse auftretenden Masseverlust. Bei der Karbonisierung von Laborspanplatten, die mit verschiedenen Bindemittelsystemen verleimt waren, konnte darüber hinaus festgestellt werden, dass auch die Dimensionsänderungen von der Art des verwendeten Bindemittels abhängen. Außerdem haben die Versuche gezeigt, dass aromatische Bindemittelsysteme wie Pechharz oder Phenolharz zu geringeren Masseverlusten und Dimensionsänderungen führen als aliphatische wie beispielsweise Aminoplastharze. Neben der C-Ausbeute der einzelnen Harze ist aber auch die Reaktivität der Bindemittel von Bedeutung. So lassen sich mit Pechharz keine Holzwerkstoffplatten mit ausreichender Festigkeit herstellen, da die Aushärtetemperatur dieser Harze über der Zersetzungstemperatur des Holzes liegt. Die Versuche mit unterschiedlichen Bindemitteln haben zudem gezeigt, dass sich lösemittelfreie, pulverförmige Bindemittel besser für die Herstellung von speziellen Holzwerkstoffen für poröse C-Materialien eignen, da so Bindemittelanteile möglich sind, die weit über denen für herkömmliche Holzwerkstoffe typischen 8 – 12% liegen. Die beobachteten unterschiedlichen Zersetzungstemperaturen von Holz- und Bindemittelkomponente sind für die Karbonisierung der daraus hergestellten Holzwerkstoffe nicht von Bedeutung. Trotz des späteren thermischen Abbaus des Bindemittels lassen sich die Werkstoffe riss- und verzugsfrei pyrolysieren.

### 5.3 Bedeutung der Holzwerkstoffparameter

Nach den Vorversuchen mit konventionellen Holzwerkstoffen und der Auswahl eines geeigneten Bindemittels wurde in dieser Arbeit erstmals systematisch der Einfluss der Holzwerkstoffparameter Partikelform und -größe, Rohdichte sowie Bindemittelanteil auf den Karbonisierungsprozess und die Eigenschaften der resultierenden Kohlenstoffmaterialien untersucht. Im Vordergrund der Untersuchungen standen die innere Struktur, Masseverlust und Dimensionsänderungen während der Pyrolyse sowie die Festigkeitseigenschaften der Kohlenstoffmaterialien und die Rohdichteprofile der Holzwerkstoffe. Darüber hinaus wurden weitere physikalische Eigenschaften bestimmt. Diese Untersuchungen bilden damit erstmals eine Grundlage dafür, die Eigenschaften holzbasierter C-Materialien gezielt an die Anforderungen bestimmter Anwendungen anpassen zu können.

#### 5.3.1 Einfluss auf die Struktur

Die Ergebnisse der Untersuchungen haben erstmals gezeigt, wie sich die innere Struktur von holzwerkstoffbasierten C-Materialien über die verschiedenen Holzwerkstoffparameter einstellen lässt. Über die Bedeutung der einzelnen Parameter für die innere Struktur der Kohlenstoffmaterialien gibt Tabelle 9 einen Überblick.

**Tabelle 9:** Einfluss der Holzwerkstoffparameter auf die Struktur von porösen C-Materialien

	Porengröße	Porengrößenvariation	Porosität	Generelle Bedeutung für die Struktur
<b>Partikelgeometrie</b>	++	++	--	++
<b>Rohdichte</b>	+	+	++	+
<b>Bindemittelanteil</b>	+	-	--	-

Den größten Einfluss auf die innere Struktur von holzwerkstoffbasierten Kohlenstoffmaterialien hat die Größe und die Geometrie der verwendeten Holzpartikel. Über die Rohdichte der Holzwerkstoffe lässt sich vor allem die Porosität der C-Materialien einstellen. Daneben wird aber auch die Größe der interpartikulären Hohlräume und z.T. die Porengrößenverteilung von diesem Parameter beeinflusst. Die Bedeutung des Bindemittelanteils für die Struktur der Kohlenstoffmaterialien ist eher als gering einzustufen, wenn sich auch eine leichte Vergrößerung mit steigendem Bindemittelanteil beobachten lässt. Mit der Kenntnis dieser Zusammenhänge ist nun erstmals möglich, die innere Struktur holzbasierter poröser Kohlenstoffe über bestimmte Parameter gezielt an gewünschte Anforderungsprofile anzupassen. Dabei ist es gelungen, bestimmte Strukturmerkmale den einzelnen Holzwerkstoffparametern zuzuordnen.

### 5.3.2 Einfluss auf Masseverlust und Dimensionsänderungen

Je nach Zusammensetzung des Holzwerkstoffs kommt es bei der Karbonisierung zu unterschiedlichen Masseverlusten und Dimensionsänderungen, was sich wiederum auf die Rohdichte des resultierenden Kohlenstoffs auswirkt. Außerdem wirkt sich die Zusammensetzung auf die Anisotropie der Dimensionsänderungen aus. In Tabelle 10 sind die Auswirkungen der einzelnen Holzwerkstoffparameter auf Masseverlust sowie Dimensions- und Dichteveränderungen während der Pyrolyse zusammengefasst.

**Tabelle 10:** Einfluss der Holzwerkstoffparameter auf Masseverlust und Dimensionsänderung während der Pyrolyse

	Masseverlust	Volumenreduktion	Dichtereduktion	Isotropie der Dimensionsänderung
<b>Partikelgeometrie</b>	+	+	+	+
<b>Rohdichte</b>	--	+	++	++
<b>Bindemittelanteil</b>	++	+	++	-

Die größte Bedeutung für den Masseverlust während der Pyrolyse hat der Anteil des Bindemittels, was durch dessen höheren Kohlenstoffgehalt gegenüber dem Holz begründet ist. Während sich die Rohdichte nicht auf den Masseverlust auswirkt, hat die Geometrie der verwendeten Holzpartikel trotz ebenfalls unveränderter chemischer Zusammensetzung durchaus Bedeutung für den Masseverlust. Die Volumenreduktion wird von allen variierten Parametern in gleichem Maße beeinflusst. Diese Tatsache und das unterschiedliche Verhalten beim Masseverlust führen zu der Schlussfolgerung, dass alle untersuchten Parameter von großer Bedeutung für die Relation der Ausgangsdichte der Holzwerkstoffe und der Dichte der resultierenden Kohlenstoffe ist. Anders als aus den Vorversuchen zu erwarten, wird die Isotropie der Dimensionsänderung (Verhältnis der Dimensionsänderung in Plattenebene und senkrecht dazu) am stärksten von der Rohdichte des Ausgangsmaterials beeinflusst. Diese Zusammenhänge spielen vor allem dann eine Rolle, wenn man die Rohdichte der porösen Kohlenstoffmaterialien mit gewünschter Struktur gezielt einstellen möchte, oder wenn die C-Materialien den Karbonisierungsprozess endkonturnah verlassen sollen.

### 5.3.3 Einfluss auf die Festigkeitseigenschaften

Von zentraler Bedeutung für die Verwendung der Kohlenstoffmaterialien sind deren mechanische Eigenschaften. Welche Bedeutung die einzelnen Holzwerkstoffparameter für die Einstellung der Biegefestigkeit, des Biege-E-Modul und der Druckfestigkeit haben, ist in Tabelle 11 dargestellt.

**Tabelle 11:** Einfluss der Holzwerkstoffparameter auf die mechanischen Eigenschaften der C-Materialien

	<b>Biegefestigkeit</b>	<b>Biege-E-Modul</b>	<b>Druckfestigkeit</b>
<b>Partikelgeometrie</b>	+	+	+
<b>Rohdichte</b>	++	++	++
<b>Bindemittelanteil</b>	+	+	+

Tendenziell haben die Holzwerkstoffparameter Partikelgeometrie, Rohdichte und Bindemittelanteil sehr große Bedeutung für die mechanischen Eigenschaften der resultierenden Kohlenstoffmaterialien. Den größten Einfluss hat allerdings die Rohdichte des Ausgangsmaterials; mit diesem Parameter lassen sich die mechanischen Eigenschaften in weiten Bereichen variieren.

### 5.3.4 Einfluss auf das Rohdichteprofil und weitere physikalische Eigenschaften

Das Rohdichteprofil der Holzwerkstoffe, und damit auch die Dichteverteilung im Kohlenstoffmaterial, weist eine gewisse Abhängigkeit von der Partikelgröße, der Rohdichte und der Bindemittelmenge auf. Der größte Einfluss ist dabei wiederum bei der Rohdichte zu beobachten. Generell spielen die Pressbedingungen wie Temperatur beim Schließen der Presse und die Pressgeschwindigkeit eine deutlich größere Rolle für die Ausprägung des Profils. Daraus lässt sich schließen, dass Kohlenstoffmaterialien mit gradierter Dichte mehr oder weniger unabhängig von der Zusammensetzung über die Herstellparameter der Ausgangswerkstoffe hergestellt werden können.

Eine Abhängigkeit der Stofffeuchte der C-Materialien von der Zusammensetzung der ursprünglichen Holzwerkstoffe konnte nicht beobachtet werden. Bei einer rel. Luftfeuchte von 65% bei 20°C stellt sich unabhängig von den verwendeten Holzpartikeln, der Rohdichte und der Bindemittelmenge im Ausgangsmaterial eine Stofffeuchte von  $u = 12 - 13\%$  ein.

Durch die Möglichkeit, über spezielle Holzwerkstoffe die Rohdichte der resultierenden C-Materialien einzustellen, konnte in der vorliegenden Arbeit erstmals die elektrische Leitfähigkeit von holzwerkstoffbasierten C-Materialien unter *ceteris-paribus*-Bedingungen untersucht werden. Dabei konnte gezeigt werden, dass die elektrische Leitfähigkeit dieser Materialien in linearem Zusammenhang mit der Rohdichte steht und es so möglich ist, eine gewünschte Leitfähigkeit gezielt einzustellen. Außerdem haben die Messungen gezeigt, dass die porösen Kohlenstoffmaterialien gute elektrische Leiter und somit für elektrische Anwendungen geeignet sind. Von besonderer Bedeutung kann dies für die Nutzung der porösen Kohlenstoffe als Elektroden oder aber auch für die Nutzung als elektrische Feuchtigkeitssensoren sein.

#### 5.4 Einfluss der Pyrolysetemperatur

Neben den verschiedenen Holzwerkstoffparametern werden die Eigenschaften der porösen Kohlenstoffmaterialien auch in entscheidendem Maße von der Karbonisierungstemperatur beeinflusst. Eine deutliche Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur konnte für Masse- und Dimensionsveränderungen während der Pyrolyse, die Festigkeitseigenschaften sowie die Mikrostruktur des sich bildenden Kohlenstoff beobachtet werden. Außerdem werden die sich bei definiertem Klima einstellende Stofffeuchte und die elektrische Leitfähigkeit ebenfalls von der Größenordnung der Temperaturbehandlung bestimmt. Darüber hinaus wurde gezeigt, wie sich mit steigender Pyrolysetemperatur die Karbonisierung der Holzwerkstoffe entwickelt.

Bis 900°C ist mit steigender Pyrolysetemperatur eine kontinuierliche Reduzierung der linearen Abmessungen und damit auch des Volumens zu beobachten. Die größten Veränderungen sind dabei im Bereich von 300 – 350°C zu beobachten. Ab 1000°C sind die Dimensionsänderungen weitgehend abgeschlossen. Daraus lässt sich schließen, dass die Reduktion der Abmessungen parallel zum thermischen Abbau des Bindemittels und der Biopolymere des Holzes vonstatten geht. Dies bestätigt auch der den Dimensionsänderungen weitgehend parallel verlaufende Masseverlust. Leichte Abweichungen im Verlauf von Dimensionsänderungen und Masseverlust führen allerdings zu unterschiedlichen Zieldichten der C-Materialien. Dies ist insofern bedeutsam, da die Dichte erheblichen Einfluss auf die Eigenschaften der porösen Kohlenstoffe hat.

Die Biegefestigkeit und die Steifigkeit der temperaturbehandelten Holzwerkstoffe nehmen zunächst mit steigender Pyrolysetemperatur ab, was auf die Depolymerisation der Polymere des Holzes und des Bindemittels zurückzuführen ist. Ab etwa 450°C steigen die Festigkeitseigenschaften wieder an und erreichen bei 1600°C ein Maximum. Das bedeutet, dass man für eine möglichst hohe Festigkeit der C-Materialien Karbonisierungstemperaturen von über 1000°C wählen sollte.

He-Dichte und BET-Oberfläche sind zwei Kenngrößen mit deren Hilfe Aufschluss über die Mikrostruktur von Kohlenstoffen gewonnen werden kann. Sowohl die He-Dichte als auch die BET-Oberfläche weisen eine deutliche Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur auf. Bis zu einer Temperatur von 900°C steigt die He-Dichte von der Reindichte des Holzwerkstoffs (ca. 1,4 g/cm<sup>3</sup>) bis auf einen Wert von 2,0 g/cm<sup>3</sup>, der in etwa der Reindichte von amorphem Kohlenstoff entspricht. Bei weiter steigender Karbonisierungstemperatur fällt die He-Dichte wieder stark ab. Dies führt zu der Annahme, dass es ab ca. 900°C zu einem Abschließen von Mikroporen (Größenordnung 10<sup>-9</sup>m) im Kohlenstoffmaterial kommt. Bedeutung hat dieses

Verhalten vor allem für eine genaue Bestimmung der gesamten (offenen und geschlossenen) Porosität des Kohlenstoffmaterials. Außerdem wird durch das Abschließen von Mikroporen die innere Oberfläche verkleinert, was durch BET-Messungen deutlich wird.

Zwischen 400°C und 900°C nimmt die massenbezogene Stofffeuchte der C-Materialien bei konstantem Klima kontinuierlich zu, was im wesentlichen auf die sich in diesem Bereich entwickelnde mikroporöse Struktur zurückzuführen ist. Oberhalb von 1000°C behandelte Proben enthalten keine Feuchtigkeit mehr. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass poröse Kohlenstoffmaterialien, die als Feuchtigkeitssensoren dienen sollen, nicht über 900°C pyrolysiert werden dürfen.

Die elektrische Leitfähigkeit beginnt sich ab etwa 500°C zu entwickeln und steigt bis 900°C um neun Zehnerpotenzen an. Dies bietet die Möglichkeit, diese Eigenschaft der C-Materialien in noch weit größerem Umfang als allein über die Rohdichte an gewünschte Anforderungen anzupassen. Zwischen 1000°C und 2400°C ist keine Veränderung der Leitfähigkeit zu beobachten. Dies ist ein erster Hinweis darauf, dass die Kohlenstoffbildung bei 900°C weitgehend abgeschlossen ist und strukturelle Veränderungen nur in geringem Umfang stattfinden.

Um die Entwicklung der Karbonisierung genauer zu untersuchen, wurden im Temperaturbereich bis 900°C neben Elementanalysen auch FTIR-Untersuchungen durchgeführt. Dabei ist bis 900°C eine kontinuierliche Zunahme des C-Anteils zu beobachten, während die Anteile an Wasserstoff und Sauerstoff kontinuierlich abnehmen. Die mittels FTIR-Spektroskopie gemachten Beobachtungen bestätigen die Depolymerisation der Holz- und Bindemittelpolymere im Bereich bis 350°C, wodurch sich die Verringerung der Festigkeit bis zu dieser Temperatur erklären lässt. Außerdem ist aus der FTIR-Spektroskopie ersichtlich, dass ab 350°C die Karbonisierung beginnt, wodurch es ab ca. 500°C zu einer deutlichen elektrischen Leitfähigkeit kommt.

Für die Bestimmung von Veränderungen über 700°C erfolgten Untersuchungen mittels Raman-Spektroskopie. Hierbei ist nur eine leichte Veränderung der Kohlenstoffstruktur hin zu höherer Ordnung zu beobachten. Daraus ist zu schließen, dass es sich bei dem Kohlenstoff der aus Holzwerkstoffen hergestellten C-Materialien zum größten Teil um amorphen, nicht-graphitisierbaren Kohlenstoff handelt. Dies erklärt wiederum, dass sich die elektrische Leitfähigkeit mit Karbonisierungstemperaturen von über 1000°C nicht weiter steigern lässt.

### **5.5 Ausbeutesteigerung durch Chemikalienbehandlung**

Die Thermoanalyse von behandelten Kurzfasern (S150TR) hat gezeigt, dass die Chemikalien Phosphorsäure, Borsäure, Ammoniumphosphat, Ammoniumsulfat und Zinkchlorid die Koh-

lenstoffausbeute der Fasern deutlich steigern können. Außerdem konnte beobachtet werden, dass sich die Chemikalienbehandlung auf den Verlauf der thermischen Zersetzung auswirkt. Um festzustellen, ob sich dies für die Herstellung von porösen Kohlenstoffmaterialien auf der Basis von Holzwerkstoffen nutzen lässt, wurden die behandelten Fasern zu Platten verpresst und anschließend karbonisiert. Diese Untersuchungen ergaben, dass sich auch die behandelten Fasern zur Herstellung der C-Materialien eignen und sich zudem deutliche Auswirkungen für Masseverlust, Dimensionsänderungen, Festigkeitseigenschaften sowie die innere Oberfläche der resultierenden C-Materialien ergeben. Die Bedeutung der einzelnen Chemikalien für diese Eigenschaften ist in Tabelle 12 zusammengefasst.

**Tabelle 12:** *Wirkung unterschiedlicher Chemikalien auf die Eigenschaften der C-Materialien*

	Masseverlust	Volumen- reduktion	Dichte- reduktion	Biegefestigkeit	BET-Oberfläche
$\text{H}_3\text{BO}_3$	++	+	–	--	–
$\text{H}_3\text{PO}_4$	++	+	–	+/-	++
$\text{ZnCl}_2$	++	+	–	+	++
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	+	+	++	--	–
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3$	+	+	+	–	+

Die Ergebnisse zeigen, dass sich die C-Ausbeute der Holzwerkstoffe durch die Chemikalienbehandlung mit den verwendeten Mitteln erheblich steigern lässt, die Festigkeit der resultierenden Kohlenstoffmaterialien dadurch aber nicht verbessert werden kann und sich z.T. sogar reduziert. Für die Steigerung der inneren Oberfläche der C-Materialien kommen vor allem das Zinkchlorid und die Phosphorsäure in Betracht, obwohl auch das Ammoniumphosphat einen leichten positiven Effekt auf die BET-Oberfläche hat.

## 5.6 Industrielle Relevanz der Ergebnisse und weiterer Forschungsbedarf

Die Forderung nach einer verstärkten Nutzung nachwachsender Rohstoffe wird vor dem Hintergrund der zunehmenden Verknappung fossiler Rohstoffe immer stärker. Die Nachteile von natürlichen Ausgangsmaterialien für technische Anwendungen sind aber ihre Inhomogenität sowie die variable Qualität und die sich daraus ergebenden Schwankungen der Eigenschaften. Die industrielle Verwendung von Holz als Vorform für poröse Kohlenstoffmaterialien und für die sich daraus ableitenden Werkstoffe, wie z.B. SiC-Keramiken, ist dadurch erheblich eingeschränkt. Holzwerkstoffe stellen eine Möglichkeit dar, diesen Nachteil aufzuheben. Mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass sich mit speziellen Holzwerkstoffen poröse Kohlenstoffmaterialien herstellen lassen, deren Eigenschaften in hohem Maße reproduzierbar und mit denen petrochemischen Ursprungs vergleichbar sind. Darüber

hinaus besteht mit den in dieser Arbeit entwickelten Holzwerkstoffen die Möglichkeit, die Eigenschaften der daraus hergestellten C-Materialien an die Anforderungen bestimmter Anwendungen anzupassen. Insbesondere die innere Struktur, die Festigkeitseigenschaften und die elektrische Leitfähigkeit können mit der Kenntnis der hier herausgearbeiteten Zusammenhänge zwischen Holzwerkstoff und den daraus hergestellten C-Materialien gezielt aufeinander abgestimmt werden. Der Auswahl der geeigneten Partikelgröße, Dichte und Bindemittelmengen in Abstimmung mit der richtigen Pyrolysetemperatur kommt dabei für die Produkteigenschaften große Bedeutung zu.

Ausgehend von diesen Erkenntnissen sowie den im Bereich der Karbonisierung von speziellen Holzwerkstoffen gemachten Erfahrungen wäre es sinnvoll, konkrete Bauteile wie beispielsweise eine poröse Elektrode für Brennstoffzellen zu entwickeln. Weniger komplexe Anwendungen wie Chargierhilfsmittel für Hochtemperaturprozesse sollten mit den vorliegenden Ergebnissen rasch umzusetzen sein.

Auf dem Gebiet der Strukturaufklärung sind weiterführende Untersuchungen mit Röntgendiffraktometrie nötig, um zusätzlich Aussagen über den Anteil und die Größe kristalliner Bereiche im Kohlenstoff machen zu können. Außerdem könnten die C-Materialien einer physikalischen Aktivierung unterzogen werden, um so monolithische Aktivkohle zu erhalten.

Im Bereich der Holzwerkstoffzusammensetzung besteht die Möglichkeit alternative Bindemittel einzusetzen, die ebenfalls biogenen Ursprungs sind. Des Weiteren können statt Holz auch andere nachwachsende Rohstoffe wie z.B. Flachs, Hanf, Sisal oder Reisspelzen für die Vorformherstellung eingesetzt werden. Mischungen verschiedener Partikelgrößen sind ebenfalls denkbar. Zusätzlich könnten Additive wie Kohlefasern, Pechharz oder Ruß zugesetzt werden, um den Masseverlust und die Dimensionsänderungen zu beschränken und gleichzeitig die Festigkeit der resultierenden Kohlenstoffmaterialien zu steigern.

## 6 ZUSAMMENFASSUNG

Holz stellt eine interessante Alternative zu konventionellen Ausgangsmaterialien für die Herstellung poröser Kohlenstoffmaterialien dar. Aufgrund ihrer höheren Homogenität und Isotropie sowie der guten Reproduzierbarkeit bei einfacher und kostengünstiger Herstellung erscheinen Holzwerkstoffe als besonders geeignet. Ziel der vorliegenden Arbeit war es daher, spezielle Holzwerkstoffe für die Karbonisierung herzustellen und dabei die Zusammenhänge zwischen Holzwerkstoffparametern und den Eigenschaften der Kohlenstoffmaterialien herauszuarbeiten. Außerdem wurde der Einfluss der Pyrolysetemperatur und eine Möglichkeit zur Steigerung der Kohlenstoffausbeute untersucht.

Dazu wurden zunächst Versuche mit verschiedenen herkömmlichen Holzwerkstoffen durchgeführt. Diese haben gezeigt, dass sich prinzipiell alle aus Partikeln hergestellte Holzwerkstoffe zur Karbonisierung eignen und dass die innere Struktur der Werkstoffe bei der Karbonisierung trotz des erheblichen Masseverlusts und der deutlichen Volumenreduktion erhalten bleibt. Des Weiteren konnte anhand dieser Vorversuche festgestellt werden, dass die Partikelgröße von zentraler Bedeutung für die Homogenität und die Hohlraumstruktur der C-Materialien ist und sich tendenziell feinere Partikel besser eignen als gröbere. Darüber hinaus konnte eine Abhängigkeit der Kohlenstoffausbeute und der Volumenreduktion von der Art des verwendeten Bindemittels beobachtet werden.

Ausgehend von diesen Ergebnissen wurde für die weiteren Versuche, in denen verschiedene Holzwerkstoffparameter gezielt variiert werden sollten, ein geeignetes Bindemittel ausgewählt. Hierfür wurden aus Deckschichtspänen und verschiedenen Bindemittelsystemen Spanplatten mit einem Festharzanteil von 30% hergestellt und einer standardisierten Pyrolyse unterzogen. Die dabei bestimmten Masseverluste und Dimensionsänderungen sowie zusätzliche thermoanalytische Untersuchungen (TGA und DSC) führten zur Wahl eines pulverförmigen Phenolharzes, da sich dieses bei sehr guter C-Ausbeute am besten verarbeiten ließ.

Zur Herausarbeitung der Zusammenhänge zwischen Holzwerkstoffparametern und den Eigenschaften der porösen Kohlenstoffmaterialien wurden Holzwerkstoffe mit unterschiedlichen Partikelgrößen, Rohdichten und Bindemittelanteilen hergestellt. Hierbei konnte erstmals gezeigt werden, wie sich diese Parameter auf die innere Struktur, das Pyrolyseverhalten, die Festigkeitseigenschaften sowie auf die Rohdichteverteilung der resultierenden C-Materialien auswirken. Besondere Bedeutung haben dabei die Parameter Partikelgröße und Rohdichte. Über diese beiden Schlüsselfaktoren lassen sich die Eigenschaften von Holzwerkstoffbasierten C-Materialien in weiten Bereichen einstellen. Während die elektrische Leitfähigkeit ebenfalls

eine starke Abhängigkeit von der Rohdichte aufweist, zeigt sich die Feuchte der Kohlenstoffmaterialien unabhängig von der Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien.

Bei der Untersuchung des Einflusses der Pyrolysetemperatur auf die Eigenschaften der porösen Kohlenstoffmaterialien standen neben den Festigkeitseigenschaften wiederum die Kohlenstoffausbeute und die Reduktion der linearen Abmessungen im Vordergrund der Betrachtungen. Während Masseverlust und Dimensionsänderungen bei 900°C weitgehend abgeschlossen sind und sich bei höheren Pyrolysetemperaturen nur noch wenig Änderungen ergeben, steigen die Festigkeitswerte der C-Materialien bis 1600°C weiter an. Mit weiter steigender Temperatur bis 2400°C verringerten sich die Festigkeitseigenschaften wieder. Mittels Helium-Dichte und BET-Oberfläche wurde die Mikrostruktur des Kohlenstoffs in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur untersucht. Dabei wurde ein Maximum der He-Dichte bei 900°C und die größte innere Oberfläche bei 700°C bestimmt. Beide Ergebnisse deuten auf ein Abschließen der Mikroporosität in Folge von Umordnungsprozessen auf mikrostruktureller Ebene. Dies wiederum hat Auswirkungen auf das hygroskopische Verhalten der C-Materialien. Bis 900°C nimmt die massenbezogene Stofffeuchte mit steigender Pyrolysetemperatur zu. Ab 1650°C nehmen die Kohlenstoffmaterialien keinerlei Feuchtigkeit mehr auf. Die größte Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur erfolgt im Temperaturbereich von 500 bis 1000°C. Die Leitfähigkeit kann in diesem Bereich in der Größenordnung von neun Zehnerpotenzen eingestellt werden. Ab 1000°C sind hierbei keine weiteren Veränderungen zu beobachten.

Über die Untersuchung des Einflusses der Pyrolysetemperatur auf die Eigenschaften der C-Materialien hinaus, erfolgte eine Betrachtung des Karbonisierungsprozesses mittels Elementanalyse, FTIR- und Raman-Spektroskopie. Dabei konnte festgestellt werden, dass der thermische Abbau der Biopolymere und des Bindemittels wesentlich im Bereich zwischen 300 und 350°C abläuft und bei 900°C weitgehend abgeschlossen ist. Bei Temperaturen bis 2400°C konnten nur leichte Veränderungen der Kohlenstoffstruktur beobachtet werden, die eine Graphitisierbarkeit des Kohlenstoffs ausschließen.

Um den bei der Karbonisierung auftretenden Masseverlust und die damit einhergehenden Dimensionsänderungen zu reduzieren, wurden die für die Holzwerkstoffherstellung verwendeten Fasern mit verschiedenen verkohlungsfördernden Mitteln behandelt. Verwendet wurden hierfür Phosphorsäure, Borsäure, Ammoniumphosphat, Ammoniumsulfat und Zinkchlorid. Sowohl in thermogravimetrischen Untersuchungen der behandelten Fasern als auch in Karbonisierungsversuchen mit den daraus hergestellten Holzwerkstoffen konnte für alle verwendeten Chemikalien eine deutlich höhere C-Ausbeute festgestellt werden. Darüber hinaus konnte

durch die Chemikalienbehandlung auch die Reduktion der Abmessungen verringert werden. Trotz dieser positiven Effekte bewirkt die Behandlung der Fasern auch eine Verringerung der Festigkeitswerte der resultierenden Kohlenstoffmaterialien. Dies führt zu der Schlussfolgerung, dass die Behandlung der Fasern nur dann sinnvoll ist, wenn die Festigkeit der C-Materialien nicht im Vordergrund der Verwendung steht (z.B. als Precursor für SiC-Keramik) oder wenn die durch Phosphorsäure und Zinkchlorid erheblich vergrößerte innere Oberfläche genutzt werden soll.

Abschließend ist festzuhalten, dass das Verfahren der Karbonisierung von speziellen Holzwerkstoffen ein vielversprechender Ansatz zur Erzeugung poröser Kohlenstoffmaterialien ist. Derartige C-Materialien auf der Basis nachwachsender Rohstoffe haben großes Potential für verschiedenste technische Anwendungen. So können diese in Hochtemperaturprozessen oder für elektrische Zwecke verwendet werden; Beispiele sind Katalysatorträger, Filter, Adsorbentien, Elektroden und Vorformen für neue biogene Werkstoffe.

## 7 LITERATURVERZEICHNIS

- ADLER, E. (1977):  
Lignin Chemistry - Past, Present and Future  
Wood Sci. Technol. 11, 169-218
- ALÉN, R.; KUOPPALA, E.; OESCH, P. (1996):  
Formation of the main degradation compound groups from wood and its components during pyrolysis.  
J. Anal. Appl. Pyrolysis 36, 137-148
- ALÉN, R.; RYTKÖNEN, S.; McKEOUGH, P. (1995):  
Thermogravimetric behavior of black liquors and their organic constituents.  
J. Anal. Appl. Pyrolysis 31, 1-13
- AMY, L. (1961):  
The physico-chemical bases of the combustion of cellulose and ligneous materials.  
Cahiers du Centre Technique du Bois 45, Paris
- BACON, R.; TANG, M.M. (1964):  
Carbonization of cellulose fibres - II: Physical property study.  
Carbon 2, 221-225
- BAN, L.L.; CRAWFORD, D.; MARSH, H. (1975):  
Lattice-resolution electron microscopy in structural studies of non-graphitizing carbons from polyvinylidene chloride (PVDC).  
J. Appl. Cryst. 8, 415-420
- BAREFOOT, A.C.; HANKINS, F.W. (1982):  
Identification of Modern and Tertiary Woods.  
Oxford University Press, Oxford
- BARTON, J.T.; BULL, L.M.; KLEMPERER, G.; LOY, D.A.; McENANY, B.; MISONO, M.; MONSON, P.A.; PEZ, G.; SCHERER, G.W.; VARTULI, J.C.; YAGHI, O.M. (1999):  
Tailored Porous Materials.  
Chem. Mater. 11; 2633-2656
- BAUER, S. (1992):  
Deckschichtverstärkung von Doppelbodenplatten mit Kohlenstoffgewebe im Hinblick auf Erhöhung der Biegefestigkeit und des E-Moduls.  
Diplomarbeit, Fachhochschule Rosenheim, Fachbereich Holztechnik
- BEALL, F.C.; BLANKENHORN, P.R.; MOORE, G.R. (1974):  
Carbonized Wood - Physical Properties and Use as SEM Preparation.  
Wood Science 6, 212-219
- BISCOE, J.; WARREN, BE. (1942):  
An x-ray study of carbon black.  
J. Appl. Phys. 13, 364-371
- BRAUN, H.J. (1992):  
Bau und Leben der Bäume.  
Verlag Rombach, Freiburg
- BROWNE, F.L. (1958):  
Theories on the combustion of wood and its control - a survey of the literature.  
U.S. Forest Products Laboratory, Rep. No. 2136, Madison

- BUIEL, E.R.; GEORGE, A.E.; DAHN, J.R. (1999):  
Model of micropore closure in hard carbon prepared from sucrose.  
Carbon 37, 1399-1407
- BURCHELL, T.D. (1999):  
Preface.  
In: ders. (Hrsg.) Carbon Materials for Advanced Technologies. Pergamon, Amsterdam, S. xv-xviii
- BURCHELL, T.D. (Hrsg.)(1999):  
Carbon Materials for Advanced Technologies.  
Pergamon, Amsterdam
- BURIAN, A.; DORE, J.C. (2000):  
Does carbon prefer flat or curved surfaces?  
Acta Phys. Pol. A 98, 457-468
- BUTTERFIELD, B.G.(Hrsg.) (1998):  
Microfibril Angle in Wood.  
International Association of Wood Anatomists
- BYRNE, C.E. (1996):  
Polymer, Ceramic and carbon Composites Derived From Wood.  
Dissertation, John Hopkins University, Baltimore, Maryland
- BYRNE, C.E.; NAGLE, D.C. (1996a):  
Carbonization of wood for advanced materials applications.  
Carbon 35, 259-266
- BYRNE, C.E.; NAGLE, D.C. (1996b):  
Carbonized wood monoliths - characterization.  
Carbon 35, 267-273
- BYRNE, C.E.; NAGLE, D.C. (1997):  
Cellulose derived Composites - A method for materials processing.  
Mater. Res. Innov. 1, 137-144
- BYRNE, F.J.; MARCH, H. (1995):  
Introductory Overview.  
In: Patrick, J. W. (Hrsg.) Porosity in Carbons: Characterization and Applications. Edward Arnold, London
- CALDERON, J.M.; FUJINO, T.; YOSHIMURA, M. (2001):  
Carbon nanocells grown in hydrothermal fluids.  
Carbon 39, 618-621
- CHEN, T. (1975)  
Untersuchungen über die Eigenschaften von Spänen und Spanplatten aus Hackschnitzeln.  
WKI-Bericht Nr. 5, Braunschweig
- CHENG, H.-M.; ENDO, H.; OKABE, T.; SAITO, K.; ZHENG G.-B. (1999):  
Graphitization of Wood Ceramics and Bamboo Ceramics as Determined by X-Ray Diffraction.  
J. Porous Mater. 6, 233-237
- CONSTANT, K.P.; LEE, J.-R.; CHIANG, Y.-M. (1996):  
Microstructure development in furfuryl resin-derived microporous glassy carbons.  
J. Mater. Res. 11, 2338-2345

- CORE, H.A.; CÔTÉ, W.A.; DAY, A.C. (1976):  
Wood - Structure and Identification.  
Syracuse University Press, Syracuse, New York
- COSSARUTTO, L.; ZIMNY, T., KACZMARCZYK J.; SIEMIENIEWSKA, T.; BIMER, J.;  
WEBER, J.V. (2001):  
Transport and sorption of water vapour in activated carbons.  
Carbon 39, 2339-2346
- CUTTER, B.E.; CUMDBIE, B.G.; MCGINNES, E.A., Jr. (1980):  
SEM and Shrinkage Analyses of Southern Pine Wood Following Pyrolysis.  
Wood Sci. Technol. 14, 115-130
- CZOSNEK, C.; RATUSEK, W.; JANIK, J.F.; OLEJNICZAK, Z. (2002):  
XRD and <sup>29</sup>Si MAS NMR spectroscopic studies of carbon materials obtained from py-  
rolyses of a coal tar pitch modified with various silicon-bearing additives.  
Fuel Process. Technol. 79, 199-206
- DAHAN, J.R.; XING, W.; GAO, Y. (1997):  
The "falling cards model" for the structure of microporous carbons.  
Carbon 35, 825-830
- DAVIDSSON, K. O.; PETTERSSON, J.B.C. (2002):  
Birch wood particle shrinkage during rapid pyrolysis.  
Fuel 81, 263-270
- DEPPE, H.-J.; ERNST, K. (1991):  
Taschenbuch der Spanplattentechnik.  
DRW-Verlag, Leinfelden-Echterdingen
- DEPPE, H.-J.; ERNST, K. (1996):  
MDF - Mitteldichte Faserplatten.  
DRW-Verlag, Leinfelden-Echterdingen
- DIX, B.; ROFFAEL, E.; SCHNEIDER, T. (2003):  
Paraffine unterschiedlicher Kettenlänge als Hydrophobierungsmittel in mitteldichten  
Faserplatten (MDF).  
Holz Roh- Werkstoff, Online Publikation
- DOMANSKÝ, R.; RENDOŠ, F. (1962):  
On the pyrolysis of wood and its components.  
Holz Roh- Werkstoff 20, 473-476
- DORN, F. (1988):  
Untersuchungen zur Verbesserung der elastomechanischen Eigenschaften von Holz-  
spanplatten mit Hilfe von Carbon- und Glasfasern.  
Diplomarbeit, Universität Hamburg, Fachbereich Biologie
- DUNKY, M.; PIZZI, A.; VAN LEEMPUT, M. (Hrsg.) (2002):  
Wood Adhesion and Glued Products.  
COST Action E13 - State of the Art Report
- DURKIĆ, T.; PERIĆ, A.; LAUŠEVIĆ, M.; DEKANSKI, A.; NEŠKOVIĆ, O.; VELJKOVIĆ,  
: (1997):  
Boron and phosphorous doped glassy carbon: I. Surface area properties.  
Carbon 35, 1567-1572

- EMMERICH, F.G.; DE SOUSA, J.C.; TORRIANI, I.L.; LUENGO, C.A. (1987):  
Application of a granular model and percolation theory to the electrical resistivity of heat treated endocarp of babassu nut.  
Carbon 25, 417-424
- FAN, T.X.; HIROSE, T.; OKABE, T.; ZHANG, D.; TERANISI, R.; YOSHIMURA, M. (2002):  
Effect of Components upon Surface Area of Woodceramics.  
J. Porous Mater. 9, 35-42
- FAO (2004)  
FAO Statistical Database / Forestry / Forestry Data.  
<http://apps.fao.org>
- FENGEL, D. (1968):  
Die Einwirkung von hohen Temperaturen bis 200°C auf Struktur und chemische Bestandteile von Nadelholz.  
Habilitation, Ludwig-Maximilians-Universität München
- FENGEL, D.; WEGENER, G. (1984):  
Wood - Chemistry, Ultrastructure, Reactions.  
Walter de Gruyter, Berlin, New York
- FENGEL, D.; WEGENER, G.; FECKL, J. (1981):  
Beitrag zur Charakterisierung analytischer und technischer Lignine. Teil 2 Physikalisch-chemische und elektronenmikroskopische Untersuchungen.  
Holzforschung 35, 111-118
- FITZER, E.; SCHAEFER, W.; YAMADA, S. (1969):  
The formation of glasslike carbon by pyrolysis of polyfurfuryl alcohol and phenolic resin.  
Carbon 7, 643-648
- FRANKLIN, R.E. (1951):  
Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons.  
Proceedings of the Royal Society London, Series A, 196-218
- FREITAS, J.C.C.; CUNHA, A.G.; EMMERICH, F.G. (1997):  
Physical and chemical properties of a Brazilian peat char as a function of HTT.  
Fuel 76, 229-232
- FUJINO, T.; CALDERON, J.M.; SWAMY, S.; HIROSE, T.; YOSHIMURA, M. (2002):  
Phase and structural change of carbonized wood materials by hydrothermal treatment.  
Solid State Ionics 151, 197-203
- GAHR, M.; SCHMITT, J.; KRENKEL, W.; HOFENAUER, A.; TREUSCH, O. (2003):  
SiC-Keramik auf der Basis von Holzwerkstoffen.  
Proc. 14. Symposium: DGM-Tagung Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde, 2.-4. Juli 2003, Wien
- GILLAH, P.R.; IRLE, A.; AMARTEY, S.A (2000):  
Development and production of laboratory scale novel MDF panels from composite and nonwoven mattresses of sisal and wood fibre mixtures.  
Holz Roh- Werkstoff 58, 324-330

- GOMEZ-BUESO, J.; WESTIN, M.; TORGILSSON, R.; OLESEN, P.O.; SIMONSON, R. (2000):  
Composites made from acetylated lignocellulosic fibres of different origin.  
Holz Roh- Werkstoff 58, 9-14
- GOMEZ-SERRANO, V.; PASTOR-VILLEGAS, J.; PEREZ-FLORINDO, A.; DURAN-VALLE, C.; VALENZUELA-Calahorro, C. (1996):  
FT-IR study of rockrose and of char and activated carbon.  
J. Anal. Appl. Pyrolysis 36, 71-80
- GORING, D.A.I. (1963):  
Thermal softening of lignin, hemicellulose and cellulose.  
Pulp Paper Mag. Can. 64, T517-T527
- GREIL, P.; LIFKA, T.; KAINDL, A. (1998a):  
Biomorphic Cellular Silicon Carbide Ceramics from Wood: I. Processing and Micro-  
structur.  
J. Eur. Ceram. Soc. 18, 1961-1973
- GREIL, P.; LIFKA, T.; KAINDL, A. (1998b):  
Biomorphic Cellular Silicon Carbide Ceramics from Wood: II. Mechanical Properties.  
J. Eur. Ceram. Soc. 18, 1975-1983
- GROSSER, D. (1977):  
Die Hölzer Mitteleuropas.  
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York
- HABENICHT, G. (1990):  
Kleben, Grundlagen Technologie Anwendungen.  
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg
- HABIGHORST, C. (1994):  
Chemische Charakterisierung von Ligninen aus dem Acetosolv-Verfahren und deren  
Umsetzung zu Phenol-Formaldehydharzen.  
Dissertation, Universität Hamburg, Fachbereich Biologie
- HARRIS, P.J.F. (1997):  
Structure of non-graphitizing carbons.  
Int. Mater. Rev. 42, 206-218
- HEMMINGER, W.F.; CAMMENGA, H.K. (1989):  
Methoden der Thermischen Analyse.  
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg
- HIROSE, T.; FUJINO, F.; FAN, T.; ENDO, H.; OKABE, T.; YOSHIMURA, M. (2002b):  
Effect of carbonization temperature on the structural changes of woodceramics im-  
pregnated with liquefied wood.  
Carbon 40, 761-765
- HIROSE, T.; ZHAO, B.; OKABE, T.; YOSHIMURA, M. (2002a):  
Effect of carbonization temperature on the basic properties of woodceramics made  
from carbonized bamboo fiber and liquefied wood.  
J. Mater. Sci. 37, 3453-3458
- HOADLEY, R.C. (1990):  
Identifying Wood.  
The Tauton Press, Newtown

- HOFENAUER, A.; TREUSCH, O.; TRÖGER, F.; WEGENER, G.; FROMM, J.; GAHR, M.; SCHMIDT, J.; KRENKEL, W. (2003):  
Dense Reaction Infiltrated Silicon/Silicon Carbide Ceramics Derived from Wood based Composites.  
Adv. Eng. Mater. 5, 794-799
- HSE, C.-Y.; GEIMER, R.L.; HSU, W.E.; TANG, R.C. (1995)  
Effect of resin type on properties of steam-press-cured flakeboards.  
For. Prod. J. 45(1), 57-62
- IIZUKA, H.; FUSHITANI, M.; OKABE, T.; SAITO, K. (1999):  
Mechanical Properties of Woodceramics: A Porous Carbon Material.  
J. Porous Mater. 6, 175-184
- JAGTOYEN, M.; DERBYSHIRE, F. (1993):  
Some considerations of the origins of porosity in carbons from chemically activated wood.  
Carbon 31, 1185-1192
- JAGTOYEN, M.; DERBYSHIRE, F. (1995):  
Activated carbons from yellow poplar and white oak by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation.  
Carbon 36, 185-1097
- KAINDL, A. (2000):  
Zellulare SiC-Keramik aus Holz.  
Dissertation, Universität Erlangen
- KALLWEIT, L. (1990):  
Werkstoffe in der Holzindustrie.  
Fachbuchverlag Leipzig, Leipzig
- KASAI, K.; SHIBATA, K.; SAITO, K.; OKABE, T. (1997):  
Humidity Sensor Characteristics of Woodceramics.  
J. Porous Mater. 4, 277-280
- KEHR, E.; RIEHL, G.; HOFRICHTER, E.; ROFFAEL, E.; DIX, B. (1994):  
Feuchtebeständigkeit und Hydrolyseresistenz von Holz-zu-Holz-Bindungen in Spanplatten, hergestellt mit formaldehydarmen modifizierten Harnstoff-Formaldehydharzen unter Einsatz verschiedener Härtungsbeschleunigungssysteme.  
Holz Roh- Werkstoff 52, 253-260
- KERCHER, A.K.; NAGLE, D.C. (2002):  
Evaluation of carbonized medium-density fibreboard for electrical applications.  
Carbon 40, 1321-1330
- KERCHER, A.K.; NAGLE, D.C. (2003a)  
Monolithic activated carbon sheets from carbonized medium-density fibreboard.  
Carbon 41, 3-13
- KERCHER, A.K.; NAGLE, D.C. (2003b)  
Microstructural evolution during charcoal carbonization by X-ray diffraction analysis.  
Carbon 41, 15-27
- KIM, D.; Y.; NISHIYAMA, Y.; WADA, M.; KUGA, S. (2001):  
High-yield carbonization of cellulose by sulfuric acid impregnation.  
Cellulose 8, 29-33

- KLINGNER, R. (2001):  
Keramisierung von Holz über die Infiltration von SiO<sub>2</sub>-Sol.  
Diplomarbeit, Universität Hamburg, Fachbereich Biologie
- KOLLMANN, F. (1951):  
Technologie des Holzes und der Holzwerkstoffe.  
Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg
- KOLLMANN, F.; SCHNEIDER, A. (1958):  
Einrichtung zur praxisnahen und wissenschaftlich exakten Messung von Sorptionseigenschaften von Holz und Holzwerkstoffen.  
Holz Roh- Werkstoff 16, 118-122
- KOŠIK, M.; GERÁTOVÁ, L.; RENDOŠ, F.; DOMANSKÝ, R. (1968):  
Pyrolyse des Buchenholzes bei niedrigen Temperaturen II. - Thermographie des Buchenholzes und seiner Komponenten.  
Holzforsch. Holzverwert. 20, 15-19
- KRENKEL, W. (2000):  
Entwicklung eines kostengünstigen Verfahrens zur Herstellung von Bauteilen aus keramischen Verbundwerkstoffen.  
Forschungsbericht 2000-4, Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V.
- LAMY DE LA CHAPELLE, M.; LEFRANT, S.; JOURNET, C.; MASER, W.; BERNIER, P. (1998):  
Raman studies on single walled carbon nanotubes produced by the electric arc technique.  
Carbon 36, 705-708
- LÁSZLÓ, K.; BÓTA, A.; DÉKÁNY, I. (2003):  
Effect of heat treatment on synthetic carbon precursors.  
Carbon 41, 1205-1214
- LEHMANN, W.F. (1972):  
Moisture-Stability Relationships in Wood-Based Composition Boards.  
For. Prod. J. 22(7), 53-59
- LI, B.; ZHANG, X.; SU, R. (2002):  
An investigation of thermal degradation and charring of larch lignin in condensed phase: the effects of boric acid, guanyl urea phosphate, ammonium dihydrogen phosphate and ammonium polyphosphate.  
Polym. Degrad. Stab. 75, 35-44
- LI, J.; LI, B.; ZHANG, X. (2002):  
Comparative studies of thermal degradation between larch lignin and manchurian ash lignin.  
Polym. Degrad. Stab. 78, 279-285
- LIN, J.M.; MA, C.C.M. (2000):  
Thermal degradation of phenolic resin/silica hybrid ceramics.  
Polym. Degrad. Stab. 69, 229-235
- LINGENS, A. (2003):  
Untersuchungen des Abbrandes und der Brandgase ausgewählter Holzarten in Abhängigkeit vom chemischen und strukturellen Holzaufbau.  
Dissertation, Technische Universität München, Studienfakultät für Forstwissenschaft und Ressourcenmanagement

- LIU, Y.; XUE, J.S.; ZHENG, T.; DAHN, J.R. (1996):  
Mechanism of Lithium insertion in hard carbons prepared by pyrolysis of epoxy resins.  
Carbon 34, 193-200
- LU, C.; LAM, F. (2001):  
Relationship between thickness swelling and mat structures in robot-formed flake-board mats.  
Holz Roh- Werkstoff 59, 201-210
- LÜTTGE, U.; KLUGE, M.; BAUER, G. (1999):  
Botanik.  
Wiley-VCH Verlag, Weinheim
- LYTLE, C.A.; BERTSCH, W.; MCKINLEY, M. (1998):  
Determination of novolac resin thermal decomposition products by pyrolysis- gas chromatography-mass spectrometry.  
J. Anal. Appl. Pyrolysis 45, 121-131
- MÄGDEFRAU, K. (1951)  
Botanik. Eine Einführung in das Studium der Pflanzenkunde.  
Carl Winter Verlag, Heidelberg
- MALEKI, H.; HOLLAND, L.R.; JENKINS, G.M.; ZIMMERMAN, R.L. (1996):  
Determining the shortest production time for glassy carbon ware.  
Carbon 35, 227-234
- MARTON, J.; MARTON, T. (1976):  
Wet end starch: adsorption of starch on cellulose fibres.  
Tappi J. 12, 121-124
- MCCALLUM, C.L.; BANDOSZ, T.J.; MCGROTHER, S.C.; MÜLLER, E.A.; GUBBINS, K.E. (1999):  
A Molecular Model for Adsorption of Water on Activated Carbon: Comparison of Simulation and Experiment.  
Langmuir 15, 533-544
- MCENANY, B. (1999):  
Structure and Bonding in Carbon Materials.  
In: Burchell, T. D. (Hrsg.) Carbon Materials for Advanced Technologies. Pergamon, Amsterdam, 1-34
- MCGINNES, E.A.; KANDEEL, S.A.; SZOPA, P.S. (1971):  
Some structural changes observed in the transformation of wood into charcoal.  
Wood Fiber 3, 77-83
- MERCER, T.A.; PIZZI, A. (1994):  
Considerations on the principles of preparation of melamine-urea-formaldehyde adhesive resins for particle board.  
Holzforsch. Holzverwert. 45, 51-54
- MICHELL, S.J.; PICKERING, R.S.; THOMAS, C.R. (1970):  
The effect of phenol/formaldehyde ratio on the char yield from phenolic resins.  
J. Appl. Polym. Sci. 14, 175-183

- MOCHIDZUKI, K.; SOUTRIC, F.; TADOKORO, K.; ANTAL, M.J.; TÓTH, M.; ZELEI, B., VÁRHEGYI, G. (2003):  
Electrical and Physical Properties of Carbonized Charcoals.  
Ind. Eng. Chem. Res. 42, 5140-5151
- MOOR, G.R.; BLANKENHORN, R.; BEALL, F.C.; KLINE, D.E. (1974):  
Some physical properties of birch carbonized in a nitrogen atmosphere.  
Wood Fiber 6, 193-199
- MORTIMER, C.E. (1996):  
Chemie - Das Basiswissen der Chemie.  
6., überarbeitete und erweiterte Auflage, Thieme, Stuttgart, New York
- MÜLLER-HAGEDORN, M.; BOCKHORN, H.; KREBS, L.; MÜLLER, U. (2003):  
A comparative kinetic study on the pyrolysis of tree different wood species.  
J. Anal. Appl. Pyrolysis 68-69, 231-249
- NIEMZ, P. (1982):  
Struktur und Eigenschaften von Spanplatten.  
Holztechnologie 23, 206-213
- NIEMZ, P. (1993):  
Physik des Holzes und der Holzwerkstoffe.  
DRW-Verlag, Leinfelden-Echterdingen
- NIEMZ, P.; POBLETE, H. (1996):  
Untersuchungen zur Anwendung der Schallgeschwindigkeitsmessung für die Ermittlung der elastomechanischen Eigenschaften von Spanplatten.  
Holz Roh- Werkstoff 54, 201-204
- OH, Y.-S. (1999)  
Evaluation of melamin-modified urea-formaldehyde resin binders for particleboard.  
For. Prod. J. 49(11/12), 31-34
- OKABE, T.; SAITO, K.; HOKKIRIGAWA, K. (1996a):  
New Porous Carbon Materials, Woodceramics: Development and Fundamental Properties.  
J. Porous Mater. 2, 207-213
- OKABE, T.; SAITO, K.; HOKKIRIGAWA, K. (1996b):  
The Effect of Burning Temperature on the Structural Changes of Woodceramics.  
J. Porous Mater. 2, 215-221
- PARK, B.-D.; RIEDL, B.; HSU, W.; SHIELDS, J. (2001):  
Application of cure-accelerated phenol-formaldehyde (PF) adhesives for three-layer medium density fibreboard (MDF) manufacture.  
Wood Sci. Technol. 35, 311-323
- PASTOR-VILLEGAS, J.; DURÁN-VALLE, C.J.; VALENZUELA-CALAHORRO, C.; GÓMEZ-SERRANO, V. (1998):  
Organic chemical structure and structural shrinkage of chars prepared from rockrose.  
Carbon 36, 1251-1256
- PEREZDRIENKO, I.V.; MOLODOZHENYUH, T.B.; SHERMATOV, B.E.; YUNUSOV, M.P. (2001):  
Effect of Carbonization Temperature and Activation on Structural Formation of Active Lignin Carbons.  
Russ. J. Appl. Chem. 74, 1650-1652

- PIERSON, H.O. (1993):  
Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes.  
Noyes/William Andrew Publishing, Park Ridge
- PUZIY, A.M.; PODDUBNAYA, O.I.; GAWDZIK, B.; SOBIESIAK, M.; DZIADKO, D. (2002):  
Heterogeneity of synthetic carbons obtained from polyimides.  
Appl. Surf. Sci. 196, 89-97
- QIAN, J.; JIN, Z.; WANG, J. (2004):  
Structure and basic properties of woodceramics made from phenolic resin-basswood powder composite.  
Mater. Sci. Eng. A342, 71-79
- REGHUNADHAN NAIR, C.P.; BINDU, R.L.; NINAN, K.N. (2001):  
Thermal characteristics of addition-cure phenolic resins.  
Polym. Degradation Stab. 73, 251-257
- RODRÍGUES-REINOSO, F.; LINARAS-SOLANO, A. (1982):  
Microstructure of Activated Carbons as Revealed by Adsorption Methods.  
In: Thrower, P.A. (Hrsg.) Chemistry and Physics of Carbon. Marcel Dekker Inc. New York, 1-146
- RODRÍGUES-MIRASOL, J.; CORDERO, T.; RODRÍGUES, J.J. (1995):  
High-temperature Carbons from kraft lignin.  
Carbon 34, 43-52
- ROFFAEL, E.; DIX, B.; OKUM, J. (2000):  
Use of spruce tannin as a binder in particleboards and medium density fiberboards.  
Holz Roh- Werkstoff 58, 301-305
- RÖMPP (1995):  
CD Römpp.  
9., erweiterte und überarbeitete Auflage des Römpp Chemie Lexikons auf CD-ROM, Thieme, Stuttgart, New York
- ROWELL, R.M. (1999):  
Speciality Treatments.  
In: Forest Products Laboratory (Hrsg.) WoodHandbook - Wood as an Engineering Material. Gen. Tech. Rep. FPL-GTR-113. Madison, WI: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory
- SALAME, I.I.; BANDOSZ, T.J. (1999):  
Experimental Study of Water Adsorption on Activated Carbons.  
Langmuir 15, 587-593
- SANDERMANN, W.; AUGUSTIN, H. (1963a):  
Chemische Untersuchungen über die thermische Zersetzung von Holz- erste Mitteilung: Stand der Forschung.  
Holz Roh- Werkstoff 21, 256-265
- SANDERMANN, W.; AUGUSTIN, H. (1963b):  
Chemische Untersuchungen über die thermische Zersetzung von Holz- zweite Mitteilung: Untersuchungen mit Hilfe der Differential-Thermo-Analyse.  
Holz Roh- Werkstoff 21, 305-315

- SCHULTE, M.; FRÜHWALD, A. (1996):  
Shear modulus, internal bond and density profile of medium density fibre board (MDF).  
Holz Roh- Werkstoff 54, 49-55
- SCHWEINGRUBER, F.H. (1978):  
Mikroskopische Holzanatomie.  
Zürcher AG, Zug
- SCHWEITZER, F.; NIEMZ, P. (1991):  
Untersuchungen zum Einfluß ausgewählter Strukturparameter auf die Porosität von Spanplatten.  
Holz Roh- Werkstoff 49, 27-29
- SEEMANN, C.; TRÖGER, F.; WEGENER, G. (1995):  
Chinaschilf (*Miscanthus sinensis*) - ein Rohstoff für die Spanplattenindustrie?  
Holz-Zent.bl. 122, 304
- SELL, J.; ZIMMERMANN, T. (1993):  
Das Gefüge der Zellwandschicht S2.  
Forschungs- und Arbeitsberichte, Bericht 115/28, EMPA, Zürich
- SHIMIZU, K.; TERATANI, F.; HASHI, M.; MIYAZAKI, K. (1972):  
Effect of the Thermal Treatment on Wood Hemicelluloses. VI. Studies on the Thermal Analysis of Arabinogalactan, and O-Acetyl- and Deacetylated-Galactoglucomannans.  
Mokuzai Gakkaishi 18, 79-84
- SIRCH, H.-J.; KEHR, E. (1997):  
Untersuchungen von Proteinen als Bindemittel für Holzpartikelwerkstoffe.  
WKI-Bericht Nr. 32, Braunschweig
- SOBERA, M.; HETPER, J. (2003):  
Pyrolysis- gas chromatography-mass spectrometry of cured phenolic resins.  
J. Chromatogr. A 993, 131-135
- SOINÉ, H. (1995):  
Holzwerkstoffe, Herstellung und Verarbeitung.  
DRW-Verlag, Leinfelden-Echterdingen
- STEINMETZ, P.E. (1977):  
Resin systems and glass reinforcements to improve dry-formed hardboard.  
USDA Forest Service, Forest Products Laboratory Report, FPL284
- STEPHANOU, A.; PIZZI, A. (1993):  
Rapid Curing Lignin-Based Exterior Wood Adhesives; Part 1: Diisocyanates Reaction Mechanisms and Application to Panel Products.  
Holzforschung 47, 439-445
- STRASBURGER, E.; SITTE, P. (1998):  
Lehrbuch der Botanik für Hochschulen.  
34. Aufl., Fischer Verlag, Stuttgart
- SUCHSLAND, O.; WOODSON, G.E. (1991):  
Fiberboard Manufacturing Practices in the United States.  
Forest Products Research Society
- SUDA, T.; KONDO, N.; OKABE, T.; SAITO, K. (1999):  
Electrical Properties of Woodceramics.  
J. Porous Mater. 6, 255-258

- TANG, M. M.; BACON, R. (1964):  
Carbonization of cellulose fibres - I: Low temperature pyrolysis.  
Carbon 2, 211-220
- TIAN, C.M.; GUO, H.Z.; ZHANG, H.Y.; XU, J.Z.; SHI, J.R. (1995):  
Study on the thermal degradation of cotton cellulose ammonium phosphate and its metal complexes.  
Thermochim. Acta 253, 243-251
- TIMELL, T.E. (1965):  
Wood and Bark Polysaccharides.  
In: Côté, W. A. (Hrsg.) Cellular Ultrastructure of Woody Plants. Syracuse University Press, Syracuse, New York, 127-156
- TREUSCH, O.; HOFENAUER, A.; TRÖGER, F.; FROMM, J.; WEGENER, G. (2003):  
Technische Keramik auf Basis spezieller Holzwerkstoffe.  
Tagungsband des 5. IHD Holzwerkstoff-Kolloquiums, 11.-12. Dezember, Dresden
- TRÖGER, F.; PINKE, G. (1988):  
Beitrag zur Herstellung PMDI-verleimter Spanplatten mit verschiedenen Strohanteilen.  
Holz Roh- Werkstoff 46, 389-395
- TZENG, S.-S.; CHR, Y.-G. (2002):  
Evolution of microstructure and properties of phenolic resin-based carbon/carbon composites during pyrolysis.  
Mater. Chem. Phys. 73, 162-169
- WAGENFÜHR, R. (1999):  
Anatomie des Holzes.  
DRW-Verlag, Leinfelden-Echterdingen
- WALTER, K.; KIESER, J.; WITTE, T. (1979):  
Einfluß der Spanform auf einige Festigkeitseigenschaften orientiert gestreuter Spanplatten.  
Holz Roh- Werkstoff 35, 183-188
- WANG, S.; WINISTORFER, P.M.; YOUNG, T.M.; HELTON, C. (2001):  
Step-closing pressing of medium density fibreboard; Part 1. Influences on the vertical density profile.  
Holz Roh- Werkstoff 59, 19-26
- WESTIN, M.; SIMONSON, R.; ÖSTMAN, B. (2001):  
Kraft lignin wood fiberboards - The effect of kraft lignin addition to wood chips or board pulp prior to fibreboard production.  
Holz Roh- Werkstoff 58, 393-400
- WIDMANN, G.; RIESEN, R. (1990):  
Thermoanalyse: Anwendungen, Begriffe, Methoden.  
3. Aufl., Hüthig, Heidelberg
- WONG, E.-D.; ZHANG, M.; WANG, Q.; KAWAI, S. (1999):  
Formation of the density profile and its effects on the properties of particleboard.  
Wood Sci. Technol. 33, 327-340
- WOO, J. K.; SCHNIEWIND, A.P. (1987):  
Thermal Degradation of Wood Treated with Fire Retardants. I. DSC Analysis.  
Holzforschung 41, 305-313

- WÖRNER, H. (1990):  
Die Verstärkung von dreischichtigen Spanplatten mit phenolbeharzten Glasfasergeweben im Hinblick auf die Verwendung als Doppelbodenplatten.  
Diplomarbeit, Universität München, Forstwissenschaftliche Fakultät
- XU J.; HAN, G.; WONG, E.D.; KAWAI, S. (2002):  
Development of binderless particleboard from kenaf core using steam-injection pressing.  
J. Wood Science 49, 327-332
- YAMASHITA, Y.; OUCHI, K. (1981):  
A study on carbonization of phenol-formaldehyde resin labelled with deuterium and  $^{13}\text{C}$ .  
Carbon 19, 89-94
- YANG, J.-B.; LING, L.-C.; LIU, L.; KANG, F.-Y.; HUANG, Z.-H.; WU, H. (2002):  
Preparation and properties of phenolic resin-based activated carbon spheres with controlled pore size distribution.  
Carbon 40, 911-916
- YIN, G.; GAO, Y.; SHI, P.; CHENG, X.; ARAMATA, A. (2003):  
The effect of boron doping on lithium intercalation performance of boron-doped carbon materials.  
Mater. Chem. Phys. 80, 94-101
- YUE, Z.; MANGUN, C.L.; ECONOMY, J. (2002):  
Preparation of fibrous porous materials by chemical activation 1.  $\text{ZnCl}_2$  activation of polymer coated fibres.  
Carbon 40, 1181-1191
- ZHANG, D.; XIE, X.Q.; FAN, T.X.; SUN, B.H.; SAKATA, T.; MORI, H.; OKABE, T. (2003):  
Microstructure and properties of ecoceramics/metal composites with interpenetrating networks.  
Mater. Sci. Eng. A351, 109-116

#### *Verwendete Normen*

- |             |   |
|-------------|---|
| DIN 51910   | Prüfung von Kohlenstoffmaterialien - Bestimmung der Druckfestigkeit - Feststoffe  |
| DIN 51902   | Prüfung von Kohlenstoffmaterialien - Bestimmung der Biegefestigkeit nach dem Dreipunkt-Verfahren - Feststoffe             |
| DIN 50008-1 | Klimate und ihre technische Anwendung; Konstantklimate über wässrigen Lösungen; Gesättigte Salzlösungen, Glycerinlösungen |
| EN 310      | Holzwerkstoffe; Bestimmung des Biege-Elastizitätsmoduls und der Biegefestigkeit   |
| EN 318      | Holzwerkstoffe - Bestimmung von Maßänderungen in Verbindung mit Änderungen der relativen Luftfeuchte                      |

## 8 ANHANG

### 8.1 Abbildungsverzeichnis

<b>Abbildung 1:</b> <i>Herstellungsschema für Materialien aus Kohlenstoff</i> .....	<b>2</b>
<b>Abbildung 2:</b> <i>Hauptschnittrichtungen des Holzes</i> .....	<b>7</b>
<b>Abbildung 3:</b> <i>Zellwandstruktur einer Nadelholztracheide (Sell und Zimmermann 1993)</i> .....	<b>8</b>
<b>Abbildung 4:</b> <i>Schematische Darstellung der chemischen Zusammensetzung von Holz (Fengel und Wegener 1984)</i> .....	<b>10</b>
<b>Abbildung 5:</b> <i>Molekülstruktur von Cellulose</i> .....	<b>11</b>
<b>Abbildung 6:</b> <i>Molekülstruktur von Polyosen am Beispiel des O-Acetyl-galacto-glucomannan</i> .....	<b>11</b>
<b>Abbildung 7:</b> <i>Grundbausteine des Lignins und Ausschnitt aus der molekularen Struktur des Fichtenlignins nach Adler (1977)</i> .....	<b>12</b>
<b>Abbildung 8:</b> <i>Typisches Rohdichteprofil einer herkömmlichen MDF-Platte</i> .....	<b>17</b>
<b>Abbildung 9:</b> <i>Kristalline Struktur des kubischen Diamanten (a) und von hexagonalem Graphit (b)</i> .....	<b>20</b>
<b>Abbildung 10:</b> <i>Anordnung der Atome im Buckminsterfulleren-Molekül C<sub>60</sub></i> .....	<b>21</b>
<b>Abbildung 11:</b> <i>Schematisches Modell der Struktur von graphitisierendem (a) und nicht-graphitisierendem (b)Kohlenstoff (Franklin 1951)</i> .....	<b>22</b>
<b>Abbildung 12:</b> <i>Bandmodell nicht-graphitischer Kohlenstoffe (Ban et al. 1975)</i> .....	<b>22</b>
<b>Abbildung 13:</b> <i>Fulleren-artige Strukturen in nicht-graphitisierbaren Kohlenstoffen (Harris 1997)</i> .....	<b>23</b>
<b>Abbildung 14:</b> <i>Pyrolyseofen GERO mit speziell angefertigter Retorte (Ofen mit Steuerung (a), Stahlretorte (b), Spülgas (c); Rotameter (d), Gaswaschflaschen mit Wasserfüllung (e), Kühlung der Flansche (f))</i> .....	<b>38</b>
<b>Abbildung 15:</b> <i>Temperaturverlauf der Pyrolyse</i> .....	<b>38</b>
<b>Abbildung 16:</b> <i>Querschnitt des Mittelschichtbereiches einer MDF-Platte</i> .....	<b>47</b>
<b>Abbildung 17:</b> <i>Querschnitt des Mittelschichtbereiches einer Spanplatte</i> .....	<b>48</b>
<b>Abbildung 18:</b> <i>Typische interpartikuläre Pore einer OSB-Platte im Querschnitt</i> .....	<b>49</b>
<b>Abbildung 19:</b> <i>Querschnitt der Randbereiches einer Spanplatte aus Strohspänen</i> .....	<b>50</b>
<b>Abbildung 20:</b> <i>Biegefestigkeit von herkömmlichen Holzwerkstoffen</i> .....	<b>51</b>
<b>Abbildung 21:</b> <i>Quellverhalten von herkömmlichen Holzwerkstoffen</i> .....	<b>52</b>
<b>Abbildung 22:</b> <i>Konventionelle Holzwerkstoffe vor und nach der Karbonisierung</i> .....	<b>53</b>
<b>Abbildung 23:</b> <i>Dimensionsänderungen konventioneller Holzwerkstoffe während der Pyrolyse</i> .....	<b>54</b>
<b>Abbildung 24:</b> <i>Dichtereduktion während der Pyrolyse konventioneller Holzwerkstoffe</i> .....	<b>55</b>
<b>Abbildung 25:</b> <i>REM-Aufnahme einer karbonisierten Spanplatte (links) und einer karbonisierten MDF-Platte (rechts)</i> .....	<b>56</b>

<b>Abbildung 26:</b> REM-Aufnahme von karbonisierten Spänen (links) und Fasern (rechts).....	<b>57</b>
<b>Abbildung 27:</b> Masseverlust und Dimensionsänderungen von Spanplatten mit unterschiedlichen Harzsystemen .....	<b>59</b>
<b>Abbildung 28:</b> DSC-Kurve von Phenolharz des Typs JK63 .....	<b>60</b>
<b>Abbildung 29:</b> TGA- und DTG-Kurve von ausgehärtetem JK63.....	<b>61</b>
<b>Abbildung 30:</b> TGA- und DTG-Kurve von Fichtenholzspänen .....	<b>62</b>
<b>Abbildung 31:</b> Einfluss der Holzwerkstoffparameter auf die untersuchten Zielgrößen .....	<b>63</b>
<b>Abbildung 32:</b> Einfluss der Partikelform und -größe auf die mikroskopische Struktur von spezifischen Holzwerkstoffen: (a) Mittelschichtspäne, (b) Deckschichtspäne, (c) BK 40/90, (d) MDF-Fasern, (e) S150TR, (f) HW630PU .....	<b>65</b>
<b>Abbildung 33:</b> Einfluss der Partikelform und -größe auf die mikroskopische Struktur von porösen Kohlenstoffen: (a) Mittelschichtspäne, (b) Deckschichtspäne, (c) BK 40/90, (d) MDF-Fasern, (e) S150TR, (f) HW630PU .....	<b>67</b>
<b>Abbildung 34:</b> REM-Aufnahme von Kohlenstoffmaterialien aus unterschiedlichen Holzpartikeln: (a) Mittelschichtspäne, (b) Deckschichtspäne, (c) BK 40/90, (d) MDF-Fasern, (e) S150TR, (f) HW630PU .....	<b>69</b>
<b>Abbildung 35:</b> Einfluss der Rohdichte auf die mikroskopische Struktur von spezifischen Holzwerkstoffen: (a) 0,4 g/cm <sup>3</sup> , (b) 0,8 g/cm <sup>3</sup> , (c) 1,2 g/cm <sup>3</sup> .....	<b>70</b>
<b>Abbildung 36:</b> Einfluss der Rohdichte auf die mikroskopische Struktur von porösen Kohlenstoffen: (a) 0,4 g/cm <sup>3</sup> , (b) 0,8 g/cm <sup>3</sup> , (c) 1,2 g/cm <sup>3</sup> .....	<b>71</b>
<b>Abbildung 37:</b> REM-Aufnahme von Kohlenstoffmaterialien aus Faserplatten unterschiedlicher Rohdichte: (a) 0,4 g/cm <sup>3</sup> , (b) 0,8 g/cm <sup>3</sup> , (c) 1,2 g/cm <sup>3</sup> .....	<b>72</b>
<b>Abbildung 38:</b> Einfluss des Bindemittelgehalts auf die mikroskopische Struktur von spezifischen Holzwerkstoffen: (a) 10%, (b) 30% .....	<b>73</b>
<b>Abbildung 39:</b> Einfluss des Bindemittelgehalts auf die mikroskopische Struktur von porösen Kohlenstoffen: (a) 10%, (b) 30% .....	<b>74</b>
<b>Abbildung 40:</b> Dimensionsänderung und Masseverlust während der Pyrolyse.....	<b>74</b>
<b>Abbildung 41:</b> Einfluss der Partikelform und -größe auf Dimensionsänderungen von Holzwerkstoffen während der Pyrolyse .....	<b>75</b>
<b>Abbildung 42:</b> Masseverlust und Volumenreduktion von Holzwerkstoffen in Abhängigkeit der verwendeten Holzpartikel.....	<b>76</b>
<b>Abbildung 43:</b> Einfluss der Rohdichte auf Dimensionsänderungen von Holzwerkstoffen während der Pyrolyse .....	<b>77</b>
<b>Abbildung 44:</b> Masseverlust und Volumenreduktion von Holzwerkstoffen in Abhängigkeit der Rohdichte.....	<b>77</b>
<b>Abbildung 45:</b> Einfluss der Rohdichte auf die Dichtereduktion von Holzwerkstoffen und Massivholz .....	<b>78</b>
<b>Abbildung 46:</b> Einfluss des Bindemittelanteils auf Dimensionsänderungen von Holzwerkstoffen während der Pyrolyse .....	<b>79</b>
<b>Abbildung 47:</b> Masseverlust und Volumenreduktion von Holzwerkstoffen in Abhängigkeit des Bindemittelanteils.....	<b>80</b>

<b>Abbildung 48:</b> Einfluss der Partikelgeometrie auf die Biegefestigkeit von porösen Kohlenstoffen.....	<b>82</b>
<b>Abbildung 49:</b> Einfluss der Partikelgeometrie auf die Biegefestigkeit von Holzwerkstoffen.	<b>83</b>
<b>Abbildung 50:</b> Einfluss der Partikelgeometrie auf den Biege-E-Modul von porösen Kohlenstoffen.....	<b>84</b>
<b>Abbildung 51:</b> Einfluss der Partikelgeometrie auf die Druckfestigkeit von porösen Kohlenstoffen.....	<b>85</b>
<b>Abbildung 52:</b> Einfluss der Holzwerkstoffdichte auf Biegefestigkeit und E-Modul von porösen Kohlenstoffen.....	<b>86</b>
<b>Abbildung 53:</b> Einfluss der Holzwerkstoffdichte auf die Druckfestigkeit von porösen Kohlenstoffen.....	<b>87</b>
<b>Abbildung 54:</b> Einfluss des Bindemittelanteils auf die Biegefestigkeit von porösen Kohlenstoffen.....	<b>88</b>
<b>Abbildung 55:</b> Einfluss des Bindemittelanteils auf den Biege-E-Modul von porösen Kohlenstoffen.....	<b>89</b>
<b>Abbildung 56:</b> Einfluss des Bindemittelanteils auf die Druckfestigkeit von porösen Kohlenstoffen.....	<b>90</b>
<b>Abbildung 57:</b> Einfluss der Partikelgröße auf das Rohdichteprofil von Holzwerkstoffen .....	<b>91</b>
<b>Abbildung 58:</b> Gleichmäßige Rohdichteverteilung bei Holzwerkstoffen aus unterschiedlichen Partikeln .....	<b>92</b>
<b>Abbildung 59:</b> Einfluss der Holzwerkstoffdichte auf das Rohdichteprofil von Holzwerkstoffen .....	<b>93</b>
<b>Abbildung 60:</b> Einfluss der Bindemittelmenge auf das Rohdichteprofil von Holzwerkstoffen .....	<b>94</b>
<b>Abbildung 61:</b> Stofffeuchte der Holzwerkstoffbasierten Kohlenstoffe bei $T=20^{\circ}\text{C}$ und $\varphi=65\%$ .....	<b>95</b>
<b>Abbildung 62:</b> Sorptionsisothermen eines holzwerkstoffbasierten Kohlenstoffs bei $20^{\circ}\text{C}$ .....	<b>96</b>
<b>Abbildung 63:</b> Elektrische Leitfähigkeit poröser Kohlenstoffmaterialien in Abhängigkeit vom Volumenanteil ( $X$ ) an Kohlenstoff.....	<b>97</b>
<b>Abbildung 64:</b> Einfluss der Pyrolysetemperatur auf Dimensionsänderungen einer Faserplatte .....	<b>99</b>
<b>Abbildung 65:</b> Masseverlust und Volumenreduktion einer Faserplatte in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur .....	<b>100</b>
<b>Abbildung 66:</b> Einfluss der Pyrolysetemperatur auf die Biegefestigkeit von porösen Kohlenstoffen.....	<b>101</b>
<b>Abbildung 67:</b> Einfluss der Pyrolysetemperatur auf den Biege-E-Modul von porösen Kohlenstoffen.....	<b>102</b>
<b>Abbildung 68:</b> Helium-Dichte einer Faserplatte in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur	<b>103</b>
<b>Abbildung 69:</b> BET-Oberfläche in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur .....	<b>104</b>
<b>Abbildung 70:</b> Stofffeuchte der holzwerkstoffbasierten Kohlenstoffe in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur bei $T=20^{\circ}\text{C}$ und $\varphi=65\%$ .....	<b>105</b>

<b>Abbildung 71:</b> Elektrische Leitfähigkeit poröser Kohlenstoffmaterialien in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur .....	106
<b>Abbildung 72:</b> Veränderung der elementaren Zusammensetzung mit der Pyrolysetemperatur .....	107
<b>Abbildung 73:</b> FTIR-Spektren einer Faserplatte mit 10% Bindemittel vor (RT) und nach Pyrolysen zwischen 200 und 900°C .....	108
<b>Abbildung 74:</b> FTIR-Spektren einer Faserplatte mit 10% Bindemittel nach Pyrolysen bei 300 und 350°C.....	109
<b>Abbildung 75:</b> Raman-Spektren 1. Ordnung von holzwerkstoffbasierten Kohlenstoffen, pyrolysiert zwischen 700 und 2400°C .....	111
<b>Abbildung 76:</b> Raman-Spektren 2. Ordnung von holzwerkstoffbasierten Kohlenstoffen pyrolysiert zwischen 700 und 2400°C.....	112
<b>Abbildung 77:</b> TGA-Kurven von chemikalienbehandelten und unbehandelten Fasern (S150TR) .....	113
<b>Abbildung 78:</b> EDXA-Spektren der chemikalienbehandelten Holzwerkstoffe (HWS) und der resultierenden C-Materialien (C).....	115
<b>Abbildung 79:</b> Einfluss unterschiedlicher Chemikalien auf die Dimensionsänderungen von Holzwerkstoffen während der Pyrolyse .....	116
<b>Abbildung 80:</b> Masseverlust und Volumenreduktion von Holzwerkstoffen in Abhängigkeit unterschiedlicher Chemikalienbehandlung der Holzfasern.....	117
<b>Abbildung 81:</b> Einfluss unterschiedlicher Chemikalien auf die Biegefestigkeit der C-Materialien .....	118
<b>Abbildung 82:</b> BET-Oberfläche poröser Kohlenstoffe in Abhängigkeit der Chemikalienvorbehandlung .....	119

## 8.2 Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 1:</b> Klassifizierung von Holzwerkstoffplatten nach Partikelgröße, Bindemitteltyp und Dichte .....	5
<b>Tabelle 2:</b> Chemische Zusammensetzung von Laub- und Nadelhölzern (nach Timell 1965 und nach Fengel und Wegener 1984).....	10
<b>Tabelle 3:</b> Übersicht über die verwendeten herkömmlichen Holzwerkstoffe .....	34
<b>Tabelle 4:</b> Übersicht über die verwendeten Holzpartikel.....	35
<b>Tabelle 5:</b> Übersicht über die verwendeten Bindemittel .....	35
<b>Tabelle 6:</b> Für Sorptionsversuche verwendete Salze und die zugehörigen rel. Luftfeuchten..	42
<b>Tabelle 7:</b> Elementare Zusammensetzung der Holzkomponente und des Bindemittels.....	107
<b>Tabelle 8:</b> Strukturmerkmale verschiedener konventioneller Holzwerkstoffe.....	121
<b>Tabelle 9:</b> Einfluss der Holzwerkstoffparameter auf die Struktur von porösen C-Materialien .....	123
<b>Tabelle 10:</b> Einfluss der Holzwerkstoffparameter auf Masseverlust und Dimensionsänderung während der Pyrolyse .....	124

**Tabelle 11: Einfluss der Holzwerkstoffparameter die mechanischen Eigenschaften der CMaterialien ..... 125**

**Tabelle 12: Wirkung unterschiedlicher Chemikalien auf die Eigenschaften der C-Materialien ..... 128**

### 8.3 Datentabellen

#### 8.3.1 Pyrolysedaten

*Einfluss der Partikelgröße*

Partikel	HOLZ											C-Templat							
	Platte	Masse	Länge	Breite	Dicke	Dichte 0	Masse	Länge	Breite	Dicke	Dichte C	Δ Masse in %	Δ Länge in %	Δ Breite in %	Δ Dicke in %	Holzporosität	C-Porosität		
S150Tr	15-1	37,26	79,63	59,77	9,70	0,81	11,38	60,54	45,34	6,19	0,67	69,5	24,0	24,1	36,2	0,46	0,66		
	15-2	37,37	79,63	59,70	9,70	0,81	11,44	60,80	45,62	6,20	0,67	69,4	23,6	23,6	36,1	0,46	0,67		
	15-3	37,87	79,61	59,72	9,70	0,82	11,46	60,54	45,25	6,14	0,68	69,7	24,0	24,2	36,7	0,45	0,66		
BK40/90	42-1	39,27	79,72	59,88	9,70	0,85	10,18	61,03	45,78	6,08	0,60	74,1	23,4	23,5	37,3	0,43	0,70		
	42-2	39,08	79,78	59,85	9,60	0,85	10,03	61,20	46,03	6,14	0,58	74,3	23,3	23,1	36,0	0,43	0,71		
	42-3	37,11	79,71	59,82	9,70	0,80	10,35	60,95	45,77	6,07	0,61	72,1	23,5	23,5	37,4	0,47	0,69		
Fasern	30-1	33,15	79,78	59,93	9,50	0,73	11,94	60,67	45,39	6,42	0,68	64,0	24,0	24,3	32,4	0,51	0,66		
	30-2	32,60	79,75	59,82	9,50	0,72	11,81	60,66	45,39	6,30	0,68	63,8	23,9	24,1	33,7	0,52	0,66		
	30-3	33,53	79,78	59,83	9,50	0,74	11,23	60,93	45,56	6,41	0,63	66,5	23,6	23,9	32,5	0,51	0,68		
DS	72-1	37,40	79,95	59,96	9,75	0,80	12,02	61,51	46,16	6,43	0,66	67,9	23,1	23,0	34,1	0,47	0,67		
	72-2	37,46	79,97	59,83	9,82	0,80	11,87	61,61	45,82	6,44	0,65	68,3	23,0	23,4	34,4	0,47	0,67		
	72-3	37,84	79,93	60,22	9,79	0,80	11,55	61,21	46,04	6,40	0,64	69,5	23,4	23,5	34,6	0,46	0,68		
MS	74-1	36,94	80,01	60,06	9,65	0,80	11,14	62,061	46,48	6,31	0,61	69,8	22,4	22,6	34,6	0,47	0,69		
	74-2	37,92	79,98	60,13	9,72	0,81	11,41	62,17	46,436	6,34	0,62	69,9	22,3	22,8	34,8	0,46	0,69		
	74-3	37,55	80,03	60,05	9,65	0,81	11,41	62,00	46,456	6,31	0,63	69,6	22,5	22,6	34,6	0,46	0,68		
HW630PU	52-1	38,21	80,04	60,00	9,85	0,81	11,83	61,75	46,54	6,47	0,64	69,0	22,9	22,4	34,3	0,46	0,68		
	52-3	38,42	79,99	60,01	9,93	0,81	11,96	61,85	46,54	6,46	0,64	68,9	22,7	22,4	34,9	0,46	0,68		
	48-3	37,25	79,77	59,70	9,47	0,83	11,53	58,85	44,03	6,25	0,71	69,0	26,2	26,3	34,1	0,45	0,64		
50-1	37,8	79,459	59,617	9,493	0,84	11,32	58,406	43,901	6,23	0,71	70,1	26,5	26,4	34,4	0,44	0,64			
	50-2	34,92	79,494	59,688	9,498	0,77	10,91	58,984	44,28	6,297	0,66	68,8	25,8	25,8	33,7	0,48	0,67		
	50-3	36,9	79,449	59,689	9,437	0,82	10,98	58,486	43,962	6,26	0,68	70,2	26,4	26,3	33,7	0,45	0,66		
	49-1	36,22	79,39	59,54	9,47	0,81	11,49	59,353	44,627	6,37	0,68	68,3	25,2	25,0	32,7	0,46	0,66		
	49-3	37,26	79,171	59,526	9,497	0,83	11,7	58,726	44,1	6,25	0,72	68,6	25,8	25,9	34,1	0,45	0,64		

*Einfluss der Rohdichte*

Dichte	HOLZ	C-Templat											Veränderungen					
		Platte	Masse	Länge	Breite	Dicke	Dichte 0	Masse	Länge	Breite	Dicke	Dichte C	Δ Masse in %	Δ Länge in %	Δ Breite in %	Δ Dicke in %	Holzporosität	C-Porosität
0,4	39-1	18,97	79,64	59,82	9,64	0,41	6,09	61,92	46,47	6,97	0,30	67,9	22,3	22,3	27,7	0,72	0,85	
	39-2	19,43	79,70	59,73	9,64	0,42	5,84	61,67	46,19	6,87	0,30	69,9	22,6	22,7	28,7	0,72	0,85	
	39-3	19,53	79,66	59,72	9,71	0,42	6,31	62,20	46,67	7,00	0,31	67,7	21,9	21,9	27,9	0,72	0,84	
0,6	33-1	28,13	79,63	59,78	9,68	0,61	9,17	62,03	46,41	6,61	0,48	67,4	22,1	22,4	31,7	0,59	0,76	
	33-2	28,67	79,64	59,72	9,73	0,62	8,62	61,42	46,27	6,57	0,46	69,9	22,9	22,9	32,5	0,59	0,77	
	33-3	28,34	79,66	59,70	9,71	0,61	9,08	61,96	46,20	6,66	0,48	68,0	22,2	22,6	31,4	0,59	0,76	
0,8	15-1	37,26	79,63	59,77	9,70	0,81	11,38	60,54	45,34	6,19	0,67	69,5	24,0	24,1	36,2	0,46	0,66	
	15-2	37,37	79,63	59,70	9,70	0,81	11,44	60,80	45,62	6,20	0,67	69,4	23,6	23,6	36,1	0,46	0,67	
	15-3	37,87	79,61	59,72	9,70	0,82	11,46	60,54	45,25	6,14	0,68	69,7	24,0	24,2	36,7	0,45	0,66	
1,0	36-1	46,33	79,58	59,68	9,70	1,01	14,08	60,41	45,28	5,89	0,87	69,6	24,1	24,1	39,3	0,33	0,56	
	36-2	46,73	79,57	59,72	9,74	1,01	14,57	60,53	45,35	5,91	0,90	68,8	23,9	24,1	39,3	0,33	0,55	
	36-3	45,26	79,64	59,73	9,69	0,98	13,73	60,52	45,36	5,89	0,85	69,7	24,0	24,1	39,2	0,35	0,57	
1,2	79-1	52,84	80,05	59,97	9,56	1,15	16,59	60,16	45,23	5,81	1,05	68,6	24,9	24,6	39,3	0,23	0,47	
	79-2	52,22	80,09	60,04	9,60	1,13	16,06	59,98	45,26	5,87	1,01	69,2	25,1	24,6	38,9	0,25	0,49	
	79-3	53,53	80,14	60,09	9,57	1,16	16,86	60,34	45,30	5,82	1,06	68,5	24,7	24,6	39,2	0,23	0,47	

*Einfluss des Bindemittelanteils*

BM-Anteil	HOLZ	C-Templat											Veränderungen					
		Platte	Masse	Länge	Breite	Dicke	Dichte 0	Masse	Länge	Breite	Dicke	Dichte C	Δ Masse in %	Δ Länge in %	Δ Breite in %	Δ Dicke in %	Holzporosität	C-Porosität
0%	131-1	36,32	80,01	60,11	9,81	0,77	10,14	59,86	44,85	6,56	0,58	72,1	25,2	25,4	33,1	0,49	0,71	
	131-2	35,72	79,68	60,01	9,70	0,77	10,01	59,62	44,82	6,52	0,57	72,0	25,2	25,3	32,8	0,49	0,71	
	15-1	37,26	79,63	59,77	9,70	0,81	11,38	60,54	45,34	6,19	0,67	69,5	24,0	24,1	36,2	0,46	0,66	
10%	15-2	37,37	79,63	59,70	9,70	0,81	11,44	60,80	45,62	6,20	0,67	69,4	23,6	23,6	36,1	0,46	0,67	
	15-3	37,87	79,61	59,72	9,70	0,82	11,46	60,54	45,25	6,14	0,68	69,7	24,0	24,2	36,7	0,45	0,66	
	77-1	37,36	79,51	59,75	9,70	0,81	12,45	61,09	45,84	6,37	0,70	66,7	23,2	23,3	34,3	0,46	0,65	
20%	77-2	36,70	79,47	59,79	9,73	0,79	12,30	60,97	45,91	6,44	0,68	66,5	23,3	23,2	33,8	0,47	0,66	
	77-3	37,17	79,52	59,74	9,71	0,81	12,50	61,08	45,84	6,34	0,70	66,4	23,2	23,3	34,7	0,46	0,65	
	82-1	38,18	80,19	60,04	9,66	0,82	13,62	61,85	46,34	6,49	0,73	64,3	22,9	22,8	32,9	0,45	0,63	
30%	82-2	37,11	80,14	60,15	9,68	0,80	13,51	62,04	46,57	6,51	0,72	63,6	22,6	22,6	32,7	0,47	0,64	
	82-3	37,62	80,12	60,09	9,65	0,81	13,46	61,85	46,53	6,46	0,72	64,2	22,8	22,6	33,1	0,46	0,64	
	50%	82-4	36,18	79,94	60,12	9,56	0,79	14,62	62,76	47,21	6,73	0,73	59,6	21,5	21,5	29,6	0,47	0,63
82-5	37,01	79,92	60,08	9,55	0,81	14,92	62,70	47,04	6,70	0,76	59,7	21,5	21,7	29,9	0,46	0,62		

### Einfluss der Pyrolysetemperatur

HOLZ						C-Templat											
Temperatur	Platte	Masse	Länge	Breite	Dicke	Dichte 0	Masse	Länge	Breite	Dicke	Dichte C	Δ Masse in %	Δ Länge in %	Δ Breite in %	Δ Dicke in %	Holzporosität	
200°C	87-1	36,68	79,92	59,86	9,58	0,80	36,29	79,94	59,87	9,53	0,80	1,1	0,0	0,0	0,0	0,5	0,47
	87-2	38,00	79,91	60,03	9,60	0,83	37,59	79,94	60,04	9,54	0,82	1,1	0,0	0,0	0,0	0,6	0,45
	87-3	36,64	79,93	59,99	9,61	0,80	36,24	79,96	60,02	9,56	0,79	1,1	0,0	-0,1	0,0	0,5	0,47
250°C	88-1	37,36	79,96	59,99	9,58	0,81	30,61	79,38	59,55	8,83	0,73	18,1	0,7	0,7	0,7	7,9	0,46
	88-2	37,54	79,90	59,99	9,58	0,82	31,29	79,39	59,66	8,90	0,74	16,6	0,6	0,6	0,6	7,1	0,45
	88-3	37,08	79,94	59,99	9,57	0,81	30,67	79,40	59,62	8,88	0,73	17,3	0,7	0,6	0,7	7,1	0,46
300°C	90-1	37,67	79,90	59,87	9,52	0,83	27,75	78,75	59,03	8,46	0,71	26,3	1,4	1,4	11,1	0,45	
	90-2	37,08	79,93	59,97	9,53	0,81	30,65	79,45	59,61	8,83	0,73	17,3	0,6	0,6	0,6	7,3	0,46
	90-3	37,79	79,91	59,95	9,57	0,82	27,99	78,93	59,15	8,49	0,71	25,9	1,2	1,3	11,2	0,45	
350°C	94-1	37,97	79,85	59,89	9,63	0,82	18,09	72,54	54,52	7,50	0,61	52,4	9,2	9,0	22,1	0,45	
	94-2	37,84	79,85	59,91	9,63	0,82	18,77	73,27	55,11	7,55	0,62	50,4	8,2	8,0	21,6	0,45	
	94-3	36,97	79,89	59,93	9,60	0,80	17,84	72,95	54,64	7,45	0,60	51,7	8,7	8,8	22,4	0,46	
400°C	95-1	37,24	79,81	59,86	9,56	0,82	15,46	69,36	52,12	7,02	0,61	58,5	13,1	12,9	26,6	0,46	
	95-2	36,91	79,77	59,88	9,59	0,81	15,72	69,83	52,49	7,07	0,61	57,4	12,5	12,3	26,3	0,46	
	95-3	37,73	79,79	59,89	9,56	0,83	15,79	69,56	52,26	7,00	0,62	58,2	12,8	12,7	26,8	0,45	
450°C	97-1	36,85	79,82	59,89	9,60	0,80	14,22	67,74	50,89	6,90	0,60	61,4	15,1	15,0	28,2	0,46	
	97-2	37,55	79,82	59,92	9,64	0,81	14,72	67,98	51,05	6,91	0,61	60,8	14,8	14,8	28,3	0,46	
	97-3	37,20	79,75	59,87	9,60	0,81	14,47	67,86	50,93	6,85	0,61	61,1	14,9	14,9	28,7	0,46	
500°C	98-1	37,90	79,79	59,91	9,60	0,83	13,58	66,49	50,02	6,74	0,61	64,2	16,7	16,5	29,8	0,45	
	98-2	38,55	79,82	59,95	9,55	0,84	14,23	66,97	50,44	6,82	0,62	63,1	16,1	15,9	28,6	0,44	
	98-3	37,21	79,82	59,85	9,60	0,81	13,44	66,76	49,99	6,78	0,59	63,9	16,4	16,5	29,4	0,46	
700°C	100-1	37,38	79,82	59,88	9,60	0,81	11,79	61,84	46,47	6,24	0,66	68,5	22,5	22,4	35,0	0,46	
	100-2	37,54	79,81	59,85	9,61	0,82	11,82	61,69	46,35	6,24	0,66	68,5	22,7	22,6	35,1	0,45	
	100-3	36,88	79,80	59,84	9,61	0,80	11,64	61,91	46,30	6,24	0,65	68,4	22,4	22,6	35,1	0,46	
900°C	15-1	37,26	79,63	59,77	9,70	0,81	11,38	60,54	45,34	6,19	0,67	69,5	24,0	24,1	36,2	0,46	
	15-2	37,37	79,63	59,70	9,70	0,81	11,44	60,80	45,62	6,20	0,67	69,4	23,6	23,6	36,1	0,46	
	15-3	37,87	79,61	59,72	9,70	0,82	11,46	60,54	45,25	6,14	0,68	69,7	24,0	24,2	36,7	0,45	
1650°C	86,10	36,89	79,76	59,87	9,59	0,81	11,20	60,96	45,78	6,12	0,66	69,6	23,6	23,5	36,2	0,46	
	86,30	36,95	79,74	59,87	9,61	0,81	11,20	60,88	45,84	6,13	0,65	69,7	23,7	23,4	36,2	0,46	
	92,10	36,62	79,76	59,88	9,57	0,80	10,47	60,60	45,45	6,07	0,63	71,4	24,0	24,1	36,6	0,47	
	92,20	37,24	79,77	59,87	9,61	0,81	10,20	60,38	45,30	6,10	0,61	72,6	24,3	24,3	36,5	0,46	
	92,30	36,38	79,76	59,87	9,61	0,79	10,30	60,51	45,45	6,10	0,61	71,7	24,1	24,1	36,6	0,47	
	85,20	36,79	79,74	59,88	9,59	0,80	11,34	61,08	45,96	6,11	0,66	69,2	23,4	23,2	36,2	0,46	
	96,20	36,68	79,75	59,82	9,62	0,80	11,07	60,83	45,69	6,10	0,65	69,8	23,7	23,6	36,6	0,47	
	2000°C	96,30	37,42	79,73	59,82	9,59	0,82	10,93	60,45	45,40	6,03	0,66	70,8	24,2	24,1	37,1	0,45
		85,40	36,79	79,78	59,87	9,63	0,80	9,90	60,01	45,10	6,11	0,60	73,1	24,8	24,7	36,6	0,47
		86,40	37,13	79,72	59,88	9,62	0,81	10,49	60,33	45,33	6,08	0,63	71,7	24,3	24,3	36,8	0,46
89,40		37,28	79,76	59,67	9,59	0,82	10,11	60,09	44,95	6,10	0,61	72,9	24,7	24,7	36,4	0,46	
96,40		36,76	79,75	59,84	9,63	0,80	11,20	61,13	45,79	6,09	0,66	69,5	23,3	23,5	36,8	0,47	
99,40		38,24	79,77	59,84	9,63	0,83	11,63	60,83	45,79	6,02	0,69	69,6	23,7	23,5	37,5	0,45	
16,10		37,30	79,51	59,63	9,67	0,81	11,35	60,27	45,29	6,10	0,68	69,6	24,2	24,1	36,9	0,46	
16,20		36,69	79,54	59,58	9,72	0,80	10,38	59,74	44,96	6,09	0,63	71,7	24,9	24,5	37,3	0,47	
16,30		37,07	79,52	59,55	9,71	0,81	11,00	60,30	45,26	6,07	0,66	70,3	24,2	24,0	37,5	0,46	
17,10		37,45	79,52	59,61	9,66	0,82	11,06	60,35	45,24	6,05	0,67	70,5	24,1	24,1	37,4	0,45	
17,20	36,87	79,49	59,54	9,70	0,80	10,36	59,59	44,88	6,09	0,64	71,9	25,0	24,6	37,2	0,46		
17,30	37,23	79,58	59,46	9,69	0,81	10,97	60,23	45,03	6,09	0,66	70,5	24,3	24,3	37,2	0,46		
17,40	36,31	79,54	59,51	9,71	0,79	10,05	59,63	44,77	6,18	0,61	72,3	25,0	24,8	36,4	0,47		

### Einfluss der Chemikalienbehandlung

HOLZ						C-Templat										
Chemikalie	Platte	Masse	Länge	Breite	Dicke	Dichte 0	Masse	Länge	Breite	Dicke	Dichte C	Δ Masse in %	Δ Länge in %	Δ Breite in %	Δ Dicke in %	Holzporosität
S150Tr	15-1	37,26	79,63	59,77	9,70	0,81	11,38	60,54	45,34	6,19	0,67	69,5	24,0	24,1	36,2	0,46
	15-2	37,37	79,63	59,70	9,70	0,81	11,44	60,80	45,62	6,20	0,67	69,4	23,6	23,6	36,1	0,46
	15-3	37,87	79,61	59,72	9,70	0,82	11,46	60,54	45,25	6,14	0,68	69,7	24,0	24,2	36,7	0,45
H <sub>2</sub> BO <sub>3</sub>	156-1	36,7	79,7	59,7	9,4	0,82	15,76	63,88	47,77	7,12	0,73	57,1	19,8	19,9	24,5	0,45
	5%	156-2	35,6	79,8	59,7	9,5	0,79	15,11	63,61	47,58	7,11	0,70	57,6	20,3	20,4	24,8
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	180-1	33,70	80,13	60,04	9,00	0,78	13,36	62,73	47,04	6,63	0,68	60,4	21,7	21,7	26,4	0,48
	5%	180-2	33,81	80,18	60,24	9,03	0,77	13,33	62,53	47,09	6,66	0,68	60,6	21,9	21,8	26,2
ZnCl <sub>2</sub>	181-1	35,56	79,64	60,00	9,26	0,83	14,74	62,81	47,25	6,61	0,75	59,7	21,1	21,2	28,6	0,45
	5%	181-2	35,76	79,65	59,96	9,22	0,81	14,57	62,83	47,24	6,60	0,74	59,3	21,1	21,2	28,4
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	182-2	38,16	79,97	59,95	9,54	0,83	13,60	63,55	47,67	6,94	0,65	64,4	20,5	20,5	27,2	0,44
	5%	182-3	38,10	79,90	59,94	9,55	0,83	13,58	63,41	47,63	6,91	0,65	64,4	20,6	20,5	27,6
182-4	182-4	38,66	79,94	59,91	9,55	0,85	13,86	63,62	47,72	6,93	0,66	64,1	20,4	20,4	27,4	0,44
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>3</sub>	183-1	38,47	80,13	60,14	9,47	0,84	14,56	63,69	47,88	6,78	0,70	62,2	20,5	20,4	28,4
5%	183-3	38,70	80,14	60,03	9,45	0,85	14,54	63,61	47,70	6,78	0,71	62,4	20,6	20,5	28,3	0,43
	183-4	38,50	80,09	60,11	9,46	0,85	14,60	63,77	47,78	6,80	0,70	62,1	20,4	20,5	28,1	0,44

## 8.3.2 Biegefestigkeit und Biege-E-Modul

### Einfluss der Partikelgröße

HW 630PU	Kennung	Dichte 20/65	Festigkeit in MPa	E-Modul in MPa
1	121,21	0,81	22,4	5764
2	121,22	0,80	34,5	6640
3	121,23	0,79	29,1	6055
4	121,24	0,77	27,0	4218
5	121,41	0,76	17,3	4669
6	121,42	0,76	25,8	5608
7	121,43	0,78	25,6	5851
8	121,44	0,80	32,4	6322
<b>Mittelwert</b>		<b>0,78</b>	<b>26,8</b>	<b>5641</b>
<b>Standartabweichung</b>		<b>0,019</b>	<b>5,5</b>	<b>816</b>
<b>Variationskoeffizient [%]</b>		<b>2,5</b>	<b>20,4</b>	<b>14,5</b>

S150TR	Kennung	Dichte 20/65	Festigkeit in MPa	E-Modul in MPa
1	15,11	0,72	18,2	4500
2	15,12	0,73	22,3	4843
3	15,13	0,73	19,5	4810
4	15,14	0,76	22,8	5384
5	15,21	0,74	18,6	4418
6	15,22	0,74	20,5	4944
7	15,23	0,76	19,8	4853
8	15,24	0,76	20,3	5193
Mittelwert		0,74	20,3	4868
Standartabweichung		0,016	1,6	321
Variationskoeffizient [%]		2,1	8,1	6,6

Fasern	Kennung	Dichte 20/65	Festigkeit in MPa	E-Modul in MPa
1	30,11	0,64	19,1	4681
2	30,12	0,64	17,8	4434
3	30,13	0,66	20,7	4894
4	30,14	0,66	19,6	5035
5	30,31	0,67	20,5	5051
6	30,32	0,69	18,6	5183
7	30,33	0,69	20,5	5318
8	30,34	0,67	20,8	4693
Mittelwert		0,66	19,7	4911
Standartabweichung		0,020	1,1	294
Variationskoeffizient [%]		3,0	5,6	6,0

BK40/90	Kennung	Dichte 20/65	Festigkeit in MPa	E-Modul in MPa
1	42,21	0,73	17,3	5216
2	42,22	0,74	19,7	5876
3	42,23	0,75	19,2	6409
4	42,24	0,77	19,9	6184
5	42,31	0,74	16,2	5533
6	42,32	0,72	13,1	5230
7	42,33	0,69	15,9	4983
8	42,34	0,66	15,0	3577
Mittelwert		0,73	17,0	5376
Standartabweichung		0,034	2,4	881
Variationskoeffizient [%]		4,7	14,3	16,4

DS	Kennung	Dichte 20/65	Festigkeit in MPa	E-Modul in MPa
1	72,11	0,73	14,6	4323
2	72,12	0,71	15,1	6016
3	72,13	0,73	15,7	5592
4	72,14	0,74	14,5	5932
5	72,21	0,72	13,3	4009
6	72,22	0,75	17,2	6532
7	72,23	0,73	14,2	4770
8	72,24	0,71	13,4	4623
Mittelwert		0,73	14,7	5225
Standartabweichung		0,014	1,3	913
Variationskoeffizient [%]		1,9	8,6	17,5

MS	Kennung	Dichte 20/65	Festigkeit in MPa	E-Modul in MPa
1	74,12	0,68	9,8	4456
2	74,13	0,69	8,6	3348
3	74,14	0,69	8,2	2898
4	74,21	0,66	7,1	3254
5	74,22	0,71	11,0	4540
6	74,23	0,69	11,7	4139
7	74,24	0,72	9,7	4841
Mittelwert		0,69	9,5	3925
Standartabweichung		0,019	1,6	751
Variationskoeffizient [%]		2,8	16,8	19,1

*Einfluss der Partikelgröße im Holzwerkstoffzustand*

HW630PU	Kennung	Dichte 20/65	Festigkeit in MPa	E-Modul in MPa
1	6,01	0,91	11,4	2032
2	6,02	0,91	15,9	1951
3				
4	6,04	0,91	12,7	1092
5	6,05	0,91	13,0	1933
6	6,06	0,90	13,8	1767
7	6,07	0,90	11,4	1094
8				
<b>Mittelwert</b>		0,91	13,0	1645
<b>Standartabweichung</b>		0,005	1,7	436
<b>Variationskoeffizient [%]</b>		0,6	13,0	26,5

S150TR	Kennung	Dichte 20/65	Festigkeit in MPa	E-Modul in MPa
1	4,01	0,81	20,6	2223
2	4,02	0,82	21,9	2182
3	4,03	0,81	18,3	2127
4	4,04	0,80	20,7	2026
5	4,05	0,80	16,0	1645
6	4,06	0,81	21,0	2078
7	4,07	0,81	20,1	302
8	4,08	0,80	20,3	2049
<b>Mittelwert</b>		0,81	19,9	1829
<b>Standartabweichung</b>		0,005	1,9	642
<b>Variationskoeffizient [%]</b>		0,7	9,4	35,1

Fasern	Kennung	Dichte 20/65	Festigkeit in MPa	E-Modul in MPa
1	5,01	0,74	28,8	2530
2	5,02	0,75	29,9	2903
3	5,03	0,75	27,6	2973
4	5,04	0,76	29,5	2536
5	5,05	0,75	25,8	2535
6	5,06	0,73	26,0	2508
7	5,07	0,75	30,1	2597
8	5,08	0,75	27,2	2630
<b>Mittelwert</b>		0,75	28,1	2651
<b>Standartabweichung</b>		0,007	1,7	182
<b>Variationskoeffizient [%]</b>		0,9	6,1	6,9

BK40/90	Kennung	Dichte 20/65	Festigkeit in MPa	E-Modul in MPa
1	1,01	0,85	27,3	3075
2	1,02	0,85	25,3	3074
3	1,03	0,84	27,0	3022
4	1,04	0,86	28,6	3305
5	1,05	0,85	29,0	3179
6	1,06	0,85	25,5	3130
7	1,07	0,84	27,6	3080
8	1,08	0,84	25,4	3115
<b>Mittelwert</b>		0,85	27,0	3122
<b>Standartabweichung</b>		0,006	1,4	87
<b>Variationskoeffizient [%]</b>		0,7	5,3	2,8

DS	Kennung	Dichte 20/65	Festigkeit in MPa	E-Modul in MPa
1	3,01	0,81	23,1	3033
2	3,02	0,83	23,5	3564
3	3,03	0,85	27,2	3194
4	3,04	0,85	29,5	3400
5	3,05	0,86	21,9	3401
6	3,06	0,84	27,6	3262
7	3,07	0,84	26,5	3100
8	3,08	0,83	25,5	2993
<b>Mittelwert</b>		0,84	25,6	3243
<b>Standartabweichung</b>		0,015	2,6	201
<b>Variationskoeffizient [%]</b>		1,7	10,1	6,2

MS	Kennung	Dichte 20/65	Festigkeit in MPa	E-Modul in MPa
1	2,01	0,80	27,1	2862
2	2,02	0,84	24,1	2054
3	2,03	0,84	27,3	3168
4	2,04	0,75	24,0	2638
5	2,05	0,83	28,7	2853
6	2,06	0,85	30,9	3289
7	2,07	0,84	26,1	3130
8	2,08	0,81	28,3	2893
Mittelwert		0,82	27,1	2861
Standartabweichung		0,032	2,3	388
Variationskoeffizient [%]		3,8	8,6	13,5

### *Einfluss der Rohdichte*

0,4	Kennung	Dichte 20/65	Festigkeit in MPa	E-Modul in MPa
1	39,12	0,34	1,6	316
2	39,13	0,34	2,0	386
3	39,14	0,35	2,2	387
4	39,31	0,35	2,2	387
5	39,32	0,35	2,3	501
6	39,33	0,35	2,2	393
7	39,34	0,34	2,2	351
Mittelwert		0,35	2,1	389
Standartabweichung		0,005	0,2	57
Variationskoeffizient [%]		1,5	11,6	14,6

0,6	Kennung	Dichte 20/65	Festigkeit in MPa	E-Modul in MPa
1	33,11	0,51	3,9	1203
2	33,12	0,53	9,0	1798
3	33,13	0,54	8,4	2201
4	33,14	0,54	9,4	2252
5	33,31	0,52	6,8	1724
6	33,32	0,52	9,2	2099
7	33,33	0,52	8,6	1976
8	33,34	0,54	10,2	2185
Mittelwert		0,53	8,2	1930
Standartabweichung		0,014	2,0	351
Variationskoeffizient [%]		2,7	24,2	18,2

0,8	Kennung	Dichte 20/65	Festigkeit in MPa	E-Modul in MPa
1	15,11	0,72	18,2	4500
2	15,12	0,73	22,3	4843
3	15,13	0,73	19,5	4810
4	15,14	0,76	22,8	5384
5	15,21	0,74	18,6	4418
6	15,22	0,74	20,5	4944
7	15,23	0,76	19,8	4853
8	15,24	0,76	20,3	5193
Mittelwert		0,74	20,3	4868
Standartabweichung		0,016	1,6	321
Variationskoeffizient [%]		2,1	8,1	6,6

1,0	Kennung	Dichte 20/65	Festigkeit in MPa	E-Modul in MPa
1	38,11	0,84	38,2	9023
2	38,12	0,86	38,0	9519
3	38,13	0,88	41,4	10240
4	38,14	0,89	43,1	10806
5	38,21	0,85	34,9	9640
6	38,22	0,85	35,3	9261
7	38,23	0,86	33,0	9632
8	38,24	0,88	38,4	10537
Mittelwert		0,86	37,8	9832
Standartabweichung		0,018	3,4	629
Variationskoeffizient [%]		2,1	8,9	6,4

1,2	Kennung	Dichte 20/65	Festigkeit in MPa	E-Modul in MPa
1	79,11	1,13	49,8	12533
2	79,12	1,12	51,0	14273
3	79,13	1,13	57,6	14646
4	79,14	1,16	39,5	13875
5	79,31	1,16	50,0	13422
6	79,32	1,14	51,9	14712
7	79,33	1,14	52,8	14605
8	79,34	1,12	38,0	13106
<b>Mittelwert</b>		1,14	48,8	13896
<b>Standartabweichung</b>		0,017	6,7	809
<b>Variationskoeffizient [%]</b>		1,5	13,7	5,8

### *Einfluss des Bindemittelanteils*

0%	Kennung	Dichte 20/65	Festigkeit in MPa	E-Modul in MPa
1	131,21	0,61	5,7	1502
2	131,22	0,63	8,2	1975
3	131,23	0,62	6,2	1798
4	131,24	0,59	7,7	1665
5	131,11	0,60	6,5	1690
6	131,12	0,62	8,4	1942
7	131,13	0,62	8,0	1832
8	131,14	0,62	8,3	1845
<b>Mittelwert</b>		0,61	7,4	1781
<b>Standartabweichung</b>		0,014	1,1	156
<b>Variationskoeffizient [%]</b>		2,2	14,4	8,8

10%	Kennung	Dichte 20/65	Festigkeit in MPa	E-Modul in MPa
1	15,11	0,72	18,2	4500
2	15,12	0,73	22,3	4843
3	15,13	0,73	19,5	4810
4	15,14	0,76	22,8	5384
5	15,21	0,74	18,6	4418
6	15,22	0,74	20,5	4944
7	15,23	0,76	19,8	4853
8	15,24	0,76	20,3	5193
<b>Mittelwert</b>		0,74	20,3	4868
<b>Standartabweichung</b>		0,016	1,6	321
<b>Variationskoeffizient [%]</b>		2,1	8,1	6,6

20%	Kennung	Dichte 20/65	Festigkeit in MPa	E-Modul in MPa
1	77,11	0,80	31,7	7941
2	77,12	0,79	28,6	8152
3	77,13	0,79	32,7	8219
4	77,14	0,79	32,5	7961
5	77,21	0,77	27,5	7156
6	77,22	0,77	32,0	7176
7	77,23	0,77	27,7	7288
8	77,24	0,77	29,4	7313
<b>Mittelwert</b>		0,78	30,3	7651
<b>Standartabweichung</b>		0,014	2,2	458
<b>Variationskoeffizient [%]</b>		1,8	7,2	6,0

30%	Kennung	Dichte 20/65	Festigkeit in MPa	E-Modul in MPa
1	106,11	0,71	27,4	7533
2	106,12	0,72	33,2	8319
3	106,13	0,73	30,4	8594
4	106,14	0,73	36,8	7610
5	106,31	0,72	30,9	7635
6	106,32	0,74	34,2	8795
7	106,33	0,73	34,6	8558
8	106,34	0,73	33,3	8133
<b>Mittelwert</b>		0,73	32,6	8147
<b>Standartabweichung</b>		0,010	2,9	499
<b>Variationskoeffizient [%]</b>		1,4	9,0	6,1

50%	Kennung	Dichte 20/65	Festigkeit in MPa	E-Modul in MPa
1	129,11	0,78	32,5	8193
2	129,12	0,79	35,8	8801
3	129,13	0,80	27,3	7689
4	129,14	0,82	33,0	8655
5	129,21	0,80	26,3	8803
6	129,22	0,81	35,1	9720
7	129,23	0,82	27,2	9077
8	129,24	0,82	33,6	9070
Mittelwert		0,80	31,4	8751
Standartabweichung		0,014	3,8	609
Variationskoeffizient [%]		1,8	12,2	7,0

### *Einfluss der Pyrolysetemperatur*

RT	Kennung	Dichte 20/65	Festigkeit in MPa	E-Modul in MPa
1	4,01	0,81	20,6	2223
2	4,02	0,82	21,9	2182
3	4,03	0,81	18,3	2127
4	4,04	0,80	20,7	2026
5	4,05	0,80	16,0	1645
6	4,06	0,81	21,0	2078
7	4,07	0,81	20,1	302
8	4,08	0,80	20,3	2049
Mittelwert		0,81	19,9	1829
Standartabweichung		0,005	1,9	642
Variationskoeffizient [%]		0,7	9,4	35,1

300°C	Kennung	Dichte 20/65	Festigkeit in MPa	E-Modul in MPa
1	90,12	0,70	14,6	1585
2	90,13	0,71	13,4	1710
3	90,14	0,72	16,5	1664
4	90,21	0,70	14,7	1666
5	90,22	0,73	16,9	1810
6	90,23	0,74	15,6	1868
7	90,24	0,74	17,9	1885
Mittelwert		0,72	15,7	1741
Standartabweichung		0,016	1,5	114
Variationskoeffizient [%]		2,2	9,9	6,6

350°C	Kennung	Dichte 20/65	Festigkeit in MPa	E-Modul in MPa
1	94,11	0,62	13,5	1042
2	94,12	0,62	12,2	1006
3	94,13	0,64	12,8	994
4	94,14	0,61	12,8	1005
5	94,21	0,61	11,0	974
6	94,22	0,62	14,4	977
7	94,23	0,63	10,3	964
8	94,24	0,63	14,2	1009
Mittelwert		0,62	12,7	996
Standartabweichung		0,009	1,5	25
Variationskoeffizient [%]		1,5	11,6	2,5

400°C	Kennung	Dichte 20/65	Festigkeit in MPa	E-Modul in MPa
1	95,11	0,60	9,1	894
2	95,12	0,62	9,7	1006
3	95,13	0,63	10,8	1103
4	95,14	0,64	11,5	1157
5	95,31	0,64	10,7	1126
6	95,32	0,64	11,4	1155
7	95,33	0,63	11,2	1103
8	95,34	0,63	11,3	1084
Mittelwert		0,63	10,7	1078
Standartabweichung		0,016	0,9	89
Variationskoeffizient [%]		2,6	8,0	8,2

450°C%	Kennung	Dichte 20/65	Festigkeit in MPa	E-Modul in MPa
1	97,11	0,59	6,0	972
2	97,12	0,59	8,9	1038
3	97,13	0,61	8,5	1126
4	97,14	0,62	9,1	1111
5	97,21	0,61	7,5	1058
6	97,22	0,62	10,3	1156
7	97,23	0,63	8,7	1150
8	97,24	0,63	9,6	1166
Mittelwert		0,61	8,6	1097
Standartabweichung		0,016	1,3	68
Variationskoeffizient [%]		2,7	15,4	6,2

500°C	Kennung	Dichte 20/65	Festigkeit in MPa	E-Modul in MPa
1	98,11	0,62	9,9	1479
2	98,12	0,62	11,0	1578
3	98,13	0,63	10,9	1645
4	98,14	0,64	11,7	1786
5	98,31	0,62	9,0	1367
6	98,32	0,61	10,3	1409
7	98,33	0,60	9,0	1406
8	98,34	0,59	9,1	1262
Mittelwert		0,62	10,1	1492
Standartabweichung		0,016	1,0	169
Variationskoeffizient [%]		2,5	10,3	11,3

700°C	Kennung	Dichte 20/65	Festigkeit in MPa	E-Modul in MPa
1	100,11	0,70	17,1	4239
2	100,12	0,71	17,0	4310
3	100,13	0,72	18,4	4217
4	100,14	0,73	19,3	4301
5	100,31	0,73	17,9	4834
6	100,32	0,72	20,1	4594
7	100,33	0,71	18,0	4520
8	100,34	0,69	17,9	4181
Mittelwert		0,71	18,2	4399
Standartabweichung		0,014	1,1	229
Variationskoeffizient [%]		1,9	5,8	5,2

900°C	Kennung	Dichte 20/65	Festigkeit in MPa	E-Modul in MPa
1	15,11	0,72	18,2	4500
2	15,12	0,73	22,3	4843
3	15,13	0,73	19,5	4810
4	15,14	0,76	22,8	5384
5	15,21	0,74	18,6	4418
6	15,22	0,74	20,5	4944
7	15,23	0,76	19,8	4853
8	15,24	0,76	20,3	5193
Mittelwert		0,74	20,3	4868
Standartabweichung		0,016	1,6	321
Variationskoeffizient [%]		2,1	8,1	6,6

1650°C	Kennung	Dichte 20/65	Festigkeit in MPa	E-Modul in MPa
1	86,11	0,63	21,1	4379
2	86,12	0,65	24,5	5466
3	86,13	0,64	22,7	4764
4	86,14	0,64	24,2	5580
5	86,31	0,64	25,2	5484
6	86,32	0,64	22,8	5353
7	86,33	0,63	22,9	5260
8	86,34	0,64	25,2	5529
Mittelwert		0,64	23,6	5227
Standartabweichung		0,007	1,4	429
Variationskoeffizient [%]		1,0	6,1	8,2

2000°C	Kennung	Dichte 20/65	Festigkeit in MPa	E-Modul in MPa
1	96,31	0,65	20,2	4741
2	96,32	0,66	24,3	5630
3	96,33	0,65	21,5	5350
4	96,34	0,63	23,0	4811
5	89,41	0,60	16,8	4401
6	89,42	0,64	24,5	5040
7	89,43	0,64	23,2	5269
8	89,44	0,59	21,9	5060
Mittelwert		0,63	21,9	5038
Standartabweichung		0,024	2,5	387
Variationskoeffizient [%]		3,8	11,4	7,7

2400°C	Kennung	Dichte 20/65	Festigkeit in MPa	E-Modul in MPa
1	17,31	0,63	16,75	4251
2	17,32	0,65	19,02	4769
3	17,33	0,65	21,43	4660
4	17,34	0,63	19,47	4093
5	17,11	0,63	15,65	2681
6	17,12	0,65	19,36	4458
7	17,13	0,66	20,09	4592
8	17,14	0,66	21,17	4539
Mittelwert		0,64	19,1	4255
Standartabweichung		0,013	2,0	672
Variationskoeffizient [%]		2,0	10,5	15,8

### *Einfluss der Chemikalienbehandlung*

5% H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Kennung	Dichte 20/65	Festigkeit in MPa	E-Modul in MPa
1	156,12	0,75	11,9	3286
2	156,13	0,77	13,0	3754
3	156,14	0,76	10,2	3492
4	156,21	0,67	12,5	2897
5	156,22	0,74	10,1	3199
6	156,23	0,73	11,4	3546
7	156,24	0,70	14,1	2674
Mittelwert		0,73	11,9	3264
Standartabweichung		0,034	1,5	378
Variationskoeffizient [%]		4,6	12,4	11,6

5% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Kennung	Dichte 20/65	Festigkeit in MPa	E-Modul in MPa
1	181,11	0,75	18,7	4166
2	181,12	0,75	19,2	5576
3	181,13	0,75	19,1	5697
5	181,22	0,75	21,3	4999
6	181,23	0,74	21,1	5823
7	181,24	0,73	18,8	4670
Mittelwert		0,75	19,7	5155
Standartabweichung		0,009	1,2	657
Variationskoeffizient [%]		1,3	6,0	12,7

5% ZnCl <sub>2</sub>	Kennung	Dichte 20/65	Festigkeit in MPa	E-Modul in MPa
1	180,11	0,70	17,4	5460
2	180,12	0,67	26,3	5524
3	180,13	0,68	24,4	5779
4	180,14	0,67	21,6	5767
5	180,21	0,70	17,8	5323
6	180,22	0,69	23,1	5784
7	180,23	0,68	23,3	4928
8	180,24	0,66	20,9	5154
Mittelwert		0,68	21,9	5465
Standartabweichung		0,013	3,1	316
Variationskoeffizient [%]		2,0	14,1	5,8

5% (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Kennung	Dichte 20/65	Festigkeit in MPa	E-Modul in MPa
1	182,21	0,70	9,5	3116
2	182,22	0,71	10,6	2973
3	182,23	0,73	11,0	3434
4	182,24	0,73	10,3	3568
5	182,31	0,73	10,7	3058
6	182,32	0,73	9,8	3149
7	182,33	0,73	10,2	3361
8	182,34	0,72	10,6	3323
<b>Mittelwert</b>		0,72	10,3	3248
<b>Standartabweichung</b>		0,013	0,5	205
<b>Variationskoeffizient [%]</b>		1,8	4,9	6,3

5% (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>3</sub>	Kennung	Dichte 20/65	Festigkeit in MPa	E-Modul in MPa
1	183,11	0,72	9,0	2214
2	183,12	0,77	17,1	3964
3	183,13	0,78	16,2	4194
4	183,14	0,79	16,1	4014
5	183,41	0,77	8,7	3474
6	183,42	0,78	16,4	4211
7	183,43	0,78	14,6	4187
8	183,44	0,76	14,3	3476
<b>Mittelwert</b>		0,77	14,1	3717
<b>Standartabweichung</b>		0,022	3,3	678
<b>Variationskoeffizient [%]</b>		2,9	23,7	18,2

### 8.3.3 Druckfestigkeit

#### *Einfluss der Partikelgröße*

HW630PU	Kennung	Dichte 20/65	Festigkeit in MPa
1	146,21	0,75	29,3
2	146,23	0,68	20,1
3	146,24	0,74	26,7
4	146,11	0,66	19,3
5	146,12	0,61	16,0
6	146,13	0,75	29,1
7	146,14	0,73	24,7
<b>Mittelwert</b>		0,70	23,6
<b>Standartabweichung</b>		0,055	5,2
<b>Variationskoeffizient [%]</b>		7,9	22,1

S150TR	Kennung	Dichte 20/65	Festigkeit in MPa
1	151,11	0,72	22,0
2	151,12	0,69	17,4
3	151,13	0,72	19,9
4	151,14	0,69	18,2
5	151,21	0,72	21,5
6	151,22	0,71	20,2
7	151,23	0,73	24,6
8	151,24	0,72	18,1
<b>Mittelwert</b>		0,71	20,2
<b>Standartabweichung</b>		0,016	2,4
<b>Variationskoeffizient [%]</b>		2,2	11,9

Fasern	Kennung	Dichte 20/65	Festigkeit in MPa
1	31,21	0,63	11,6
2	31,22	0,64	13,4
3	31,23	0,64	13,9
4	31,24	0,65	13,7
5	31,11	0,63	14,2
6	31,12	0,63	11,7
7	31,13	0,63	11,8
8	31,14	0,63	12,8
<b>Mittelwert</b>		0,63	12,9
<b>Standartabweichung</b>		0,009	1,0
<b>Variationskoeffizient [%]</b>		1,4	8,1

BK40/90	Kennung	Dichte 20/65	Festigkeit in MPa
1	44,11	0,64	11,4
2	44,12	0,63	11,4
3	44,13	0,64	13,2
4	44,14	0,65	11,8
5	44,21	0,64	11,3
6	44,22	0,61	9,8
7	44,23	0,65	11,7
8	44,24	0,65	12,1
<b>Mittelwert</b>		0,64	11,6
<b>Standartabweichung</b>		0,013	0,9
<b>Variationskoeffizient [%]</b>		2,1	8,1

DS	Kennung	Dichte 20/65	Festigkeit in MPa
1	144,11	0,64	14,8
2	144,12	0,65	16,4
3	144,13	0,65	16,8
4	144,14	0,69	17,0
5	144,21	0,66	15,5
6	144,22	0,61	13,3
7	144,23	0,66	17,1
8	144,24	0,64	14,8
<b>Mittelwert</b>		0,65	15,7
<b>Standartabweichung</b>		0,021	1,4
<b>Variationskoeffizient [%]</b>		3,2	8,6

MS	Kennung	Dichte 20/65	Festigkeit in MPa
1	145,21	0,61	8,3
2	145,22	0,59	7,8
3	145,23	0,64	8,0
4	145,24	0,67	12,7
5	145,11	0,68	13,1
6	145,12	0,60	8,4
7	145,14	0,61	9,4
<b>Mittelwert</b>		0,63	9,7
<b>Standartabweichung</b>		0,035	2,3
<b>Variationskoeffizient [%]</b>		5,5	23,3

### *Einfluss der Rohdichte*

0,4	Kennung	Dichte 20/65	Festigkeit in MPa
1	40,11	0,32	1,2
2	40,12	0,33	1,5
3	40,13	0,32	1,5
4	40,14	0,30	1,2
5	40,21	0,28	1,1
6	40,22	0,31	1,3
7	40,23	0,28	0,9
8	40,24	0,29	1,1
<b>Mittelwert</b>		0,30	1,2
<b>Standartabweichung</b>		0,018	0,2
<b>Variationskoeffizient [%]</b>		6,0	17,8

0,6	Kennung	Dichte 20/65	Festigkeit in MPa
1	35,31	0,51	7,0
2	35,32	0,50	7,0
3	35,33	0,49	7,2
4	35,34	0,49	7,0
5	35,41	0,50	6,8
6	35,42	0,48	7,0
7	35,43	0,50	5,7
8	35,44	0,49	5,6
<b>Mittelwert</b>		0,50	6,7
<b>Standartabweichung</b>		0,010	0,6
<b>Variationskoeffizient [%]</b>		1,9	9,4

0,8	Kennung	Dichte 20/65	Festigkeit in MPa
1	151,11	0,72	22,0
2	151,12	0,69	17,4
3	151,13	0,72	19,9
4	151,14	0,69	18,2
5	151,21	0,72	21,5
6	151,22	0,71	20,2
7	151,23	0,73	24,6
8	151,24	0,72	18,1
Mittelwert		0,71	20,2
Standartabweichung		0,016	2,4
Variationskoeffizient [%]		2,2	11,9

1,0	Kennung	Dichte 20/65	Festigkeit in MPa
1	37,11	0,89	34,0
2	37,12	0,91	34,2
3	37,13	0,91	34,3
4	37,14	0,90	33,9
5	37,21	0,87	33,2
6	37,22	0,85	28,1
7	37,23	0,88	34,1
8	37,24	0,85	30,8
Mittelwert		0,88	32,8
Standartabweichung		0,027	2,2
Variationskoeffizient [%]		3,1	6,8

1,2	Kennung	Dichte 20/65	Festigkeit in MPa
1	80,11	1,05	42,4
2	80,12	1,02	42,7
3	80,13	1,03	42,8
4	80,14	0,99	42,4
5	80,21	1,00	41,5
6	80,22	0,99	35,1
7	80,23	1,02	42,6
8	80,24	1,00	38,5
Mittelwert		1,01	41,0
Standartabweichung		0,024	2,8
Variationskoeffizient [%]		2,3	6,8

### *Einfluss des Bindemittelanteils*

10%	Kennung	Dichte 20/65	Festigkeit in MPa
1	151,11	0,72	22,0
2	151,12	0,69	17,4
3	151,13	0,72	19,9
4	151,14	0,69	18,2
5	151,21	0,72	21,5
6	151,22	0,71	20,2
7	151,23	0,73	24,6
8	151,24	0,72	18,1
Mittelwert		0,71	20,2
Standartabweichung		0,016	2,4
Variationskoeffizient [%]		2,2	11,9

20%	Kennung	Dichte 20/65	Festigkeit in MPa
1	78,21	0,70	20,4
2	78,22	0,67	21,6
3	78,23	0,71	24,0
4	78,24	0,70	21,8
5	78,11	0,68	20,2
6	78,12	0,71	22,8
7	78,13	0,70	21,2
8	78,14	0,68	18,4
Mittelwert		0,69	21,3
Standartabweichung		0,013	1,7
Variationskoeffizient [%]		1,9	7,9

30%	Kennung	Dichte 20/65	Festigkeit in MPa
1	83,31	0,74	23,6
2	83,32	0,75	25,5
3	83,33	0,74	22,5
4	83,34	0,75	26,1
5	83,41	0,76	25,7
6	83,42	0,77	26,8
7	83,43	0,75	25,2
8	83,44	0,78	23,7
Mittelwert		0,76	24,9
Standartabweichung		0,013	1,5
Variationskoeffizient [%]		1,7	5,9

## 8.4 Veröffentlichungen und Vorträge

### 8.4.1 Vorträge

**Institut für Holzforschung Dresden**, IHD Dresden. 5. Holzwerkstoff-Kolloquium „Nischen für Holzwerkstoffe“, 12. Dezember 2003: *Technische Keramik auf Basis spezieller Holzwerkstoffe*.

**Carbon 2003**, Oviedo, Spanien. 6.-10. Juli 2003: *New porous carbon materials from wood-based materials*.

**1st European Wood Conference**, Hamburg. 7.-10. Oktober 2002: *Biomorphic Silicon Carbide Ceramics from Wood and Wood-Based Materials*.

### 8.4.2 Veröffentlichungen

*Veröffentlicht:*

**Treusch O.**, Hofenauer A., Tröger F., Fromm J., Wegener G. (2004): Basic Properties of Specific Wood-Based Materials Carbonised in a Nitrogen Atmosphere *Wood Science and Technology Online First June 2004*

Hofenauer A., **Treusch O.**, Tröger F., Wegener, G., Fromm J. (2004): High Strength SiSiC Ceramics derived from fine Wood Powders. *Proc. of 28<sup>th</sup> International Cocoa Beach Conference and Exposition on Advanced Ceramics & Composites*

**Treusch O.**, Hofenauer A., Tröger F., Fromm J., Wegener G. (2003): Technische Keramik auf Basis spezieller Holzwerkstoffe. *Proc. of 5. Holzwerkstoffkolloquium Dresden, IHD Dresden*

Hofenauer A., **Treusch O.**, Tröger F., Wegener G., Fromm J., Gahr M., Schmidt J., Krenkel W. (2003): Dense Reaction Infiltrated Silicon/Silicon Carbide Ceramics Derived from Wood Based Composites. *Advanced Engineering Materials 5, S. 794-799*

**Treusch O.**, Hofenauer A., Tröger F., Fromm J., Wegener G. (2003): New porous carbon materials from wood-based materials. *Proc. of Carbon 2003 in Oviedo*

Gahr M., Schmidt J., Krenkel W., Hofenauer A., **Treusch O.** (2003): SiC-Keramik auf der Basis von Holzwerkstoffen. In: *Hans-Peter Degischer (Editor) Verbundwerkstoffe: 14. Symposium Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde, Wiley Europe*

Hofenauer A., **Treusch O.**, Tröger F., Wegener, G., Fromm J. (2002): Development of specific wood-based composites as precursors for biomorphic SiC-ceramics. *Proc. of Materials Week 2002 in Munich; Deutsche Gesellschaft für Materialkunde, Frankfurt*

**Treusch O.**, Hofenauer A., Tröger F., Wegener G., Fromm J., Gahr M., Schmidt J., Krenkel W. (2002): Biomorphic Silicon Carbide Ceramics from Wood and Wood-Based Materials. *Proc. of 1<sup>st</sup> European Wood Conf. in Hamburg; German Society of Wood Research, Munich*.

*In Vorbereitung:*

Celzard A., **Treusch O.**, Marêché J.F., Wegener G. (200X): Electrical and elastic properties of new monolithic wood – based carbon materials. *Journal of Materials Science (submitted February 2004)*

**Treusch O.**, Hofenauer A., Tröger F., Fromm J., Wegener G. (2004): Porous Carbons from Wood-Based Materials: Effect of Fire-Retardants on Charcoal Yield and Dimensional

- Changes. *8<sup>th</sup> European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, Riga. (accepted January 2004)*
- Celzard A., **Treusch O.**, Marêché J.F., Wegener G. (2004): Physical properties of wood – based carbon monoliths. *Carbon 2004, Rhode Island (accepted January 2003)*
- Gahr M., Schmidt J., Krenkel W., Hofenauer A., **Treusch O.** (2004): Dense SiSiC ceramics derived from different wood-based composites: Processing, Microstructure and Properties. *HT-CMC 5, Seattle. (submitted December 2003)*