

Synthese hierarchisch poröser Kohlenstoffmaterialien durch Carbochlorierung

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

vorgelegt

der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften

der Technischen Universität Dresden

von

M. Sc. Winfried Leifert

geboren am 15.06.1985 in Karl-Marx-Stadt

eingereicht am 02.03.2017

Die Dissertation wurde im Zeitraum Oktober 2013 bis Oktober 2016 am Institut für
Anorganische Chemie I angefertigt.

Erstgutachter Prof. Dr. rer. nat. habil. Stefan Kaskel

Zweitgutachter Prof. Dr. rer. nat. habil. Eike Brunner

Tag der Verteidigung 27.06.2017

Meiner Familie

Danksagung

Viele Menschen haben zu dieser Doktorarbeit beigetragen, bei denen ich mich dafür bedanken möchte. An erster Stelle danke ich Prof. Dr. Stefan Kaskel, der es mir ermöglicht hat, diese Arbeit in seinem Arbeitskreis anzufertigen. Danke für dein Vertrauen, die wissenschaftliche Betreuung, den großen Freiraum in der Bearbeitung und die Möglichkeiten zur Kooperation mit anderen Arbeitskreisen.

Lieber O.M., du hast mich in die Welt der porösen Kohlenstoffe und der Physisorption eingeführt. Ich bin sehr glücklich darüber, durch dich einen ersten Zugang zu diesem Thema bekommen zu haben. Sehr geschätzt habe ich die Diskussionen mit dir und bin dir für die vielen Anregungen dankbar.

Lars, dir danke ich für viele konstruktive Anregungen und Diskussionen, ganz besonders beim Schreiben und der Anfertigung von Vorträgen habe ich sehr viel von dir gelernt.

Ganz herzlich möchte ich mich bei all denen bedanken, die mir die Elektrochemie nähergebracht haben. Sören und Patrick, vielen Dank für die Batteriemessungen, die ihr mit meinen Materialien durchgeführt habt. Romy und Desi danke ich für die Messungen von Doppelschichtkondensatoren. Besonders dir, liebe Desi, für deinen unermüdlichen Aufwand und die praktische Einführung, die du mir in diesen Bereich gegeben hast. Danke auch für deine Tätigkeiten als SHK, es hat immer viel Spaß gemacht, mit dir zusammenzuarbeiten.

Auch bei der Charakterisierung meiner Materialien habe ich viel Unterstützung bekommen. Ich danke Frau Goldberg, Annika, Ulrike, Albrecht und Andrea für REM-Aufnahmen, Annika und Alex für STEM-Aufnahmen sowie Giovanni und Martin für TEM-Aufnahmen. Weiterhin bedanke ich mich bei Irena für die Unterstützung bei Physisorptionsexperimenten, Ilka für DTA/TG-Messungen, Stefan für die Messung von Raman-Spektren, Florian, Elke und Kai für die Hilfestellung beim Aufnehmen von IR-Spektren, Tim und Lars für SAXS-Messungen, Lars Giebeler und Steffen Osswald für die Aufnahme und Hilfestellung bei der Auswertung von XPS-Spektren.

Ein großer Dank gilt allen, mit denen ich in Kooperationen zusammenarbeiten durfte: Peter Guttmann, Stephan Werner und Sergey Kapishnikov vom Helmholtz-Zentrum Berlin, Emanuele Zera von der Universität Trient sowie Soledad Rico-Frances und Joaquín Silvestre-Albero von der Universität Alicante.

Viele Leute haben im Hintergrund dafür gesorgt, dass ein reibungsloses Arbeiten möglich war. Bedanken möchte ich mich bei Heidi und Kerstin für ihre Verdienste um das BET-Labor, bei den Laborverantwortlichen des Labors 493 Claudia, Marion, Desi und Tina, bei Herrn Püschel und Frau Bardoux-Hess für die unkomplizierte Versorgung mit Chemikalien, bei den Glasfeen Frau Bibrach und Frau Ahlers, bei den Männern aus der Werkstatt Herrn Wittig, Herrn Henkel und Herrn Otte. Besonders bedanken möchte ich mich dabei ebenfalls bei Gerlind, Steff, Chris und Rüdiger.

Ich danke zudem Annika, O.M. und Lars für das Korrekturlesen der Arbeit.

Ganz herzlich möchte ich mich bei meinen Labor- und Büromitstreitern für viele schöne, produktive und gesellige Stunden bedanken. Das gleiche gilt für den gesamten Arbeitskreis für die gute Arbeitsatmosphäre und die große gegenseitige Hilfsbereitschaft. Ganz besonderer Dank gilt Philipp und O.M. es war eine wirklich tolle Zeit mit euch!

Ein ganz großes Dankeschön geht an meine Freunde und meine Familie. Ihr seid diesen Weg mit mir gegangen, durch Höhen und Tiefen, und habt mich immer unterstützt und an mich geglaubt.

Liebe Annika, du hast mich immer wieder motiviert wenn es mal nicht so lief wie es sollte und mir ganz besonders am Ende das nötige Durchhaltevermögen vermittelt. Es ist so schön, dich an meiner Seite zu wissen.

Danke!

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen	XI
1 Einleitung	1
2 Stand der Forschung	5
2.1 Nanostrukturierte Kohlenstoffmaterialien - ein Überblick	5
2.2 Poröse Kohlenstoffmaterialien	7
2.2.1 Mikroporöse Kohlenstoffmaterialien	8
2.2.2 Meso- und Makroporöse Kohlenstoffmaterialien	10
Templatgestützte Synthese von Kohlenstoffmaterialien	11
Harttemplatmethode	11
Weichtemplatmethode	13
2.2.3 Hierarchische Kohlenstoffmaterialien	16
2.2.4 Kroll-Kohlenstoff	17
2.3 Elektrochemische Energiespeicherung	19
2.3.1 Elektrischer Doppelschichtkondensator	19
2.3.2 Lithium-Schwefel-Batterie	22
3 Methoden	26
3.1 Stickstoffphysisorption	26
3.1.1 Adsorptionsmechanismen	29
3.1.2 Hystereseschleifen	31
Porenblockierung und Kavitation	32
3.1.3 Spezifische Oberfläche	34
3.1.4 Spezifisches Porenvolumen	35
Mikroporenvolumen	35
3.1.5 Porengrößenverteilung	36
Bestimmung der Porenradienverteilung nach der BJH-Methode	36
Bestimmung der Porenradienverteilung mit Dichtefunktionalmethoden	37
3.2 Kleinwinkelröntgenstreuung	39

3.3	Röntgenmikroskopie	41
4	Experimenteller Teil	45
4.1	Verwendete Chemikalien und Gase	45
4.2	Charakterisierungsmethoden	47
4.2.1	Physisorption	47
	Stickstoffphysisorption	47
	Wasser- und Kohlenstoffdioxidphysisorption	48
4.2.2	Ramanspektroskopie	48
4.2.3	Elektronenmikroskopie	48
4.2.4	Infrarotspektroskopie	48
4.2.5	Röntgenpulverdiffraktometrie	49
	Weitwinkelröntgenpulverdiffraktometrie	49
	Kleinwinkelröntgendiffraktometrie	49
4.2.6	Röntgenphotoelektronenspektroskopie	49
4.2.7	Röntgenmikroskopie	49
4.2.8	Thermogravimetrie (TG) und Thermogravimetrie gekoppelt mit Massenspektrometrie (TG-MS)	50
4.2.9	Thermische Antwortmessungen	50
4.2.10	Lithium-Schwefel-Akkumulator	51
4.2.11	Elektrische Doppelschichtkondensatoren	51
4.3	Synthesen	54
4.3.1	Synthese von Templaten und Präkursoren	54
	Synthese von SBA-15	54
	Synthese von KIT-6	54
	Synthese von sphärischen, monodispersen Siliciumdioxidpartikeln	54
	Synthese von Phenolharz	55
	Synthese von Aluminiumoxid-Sol	55
	Synthese von MIL-125(Ti)-NH ₂	55
4.3.2	Synthesen von Modellkohlenstoffen und -carbiden	56
	Synthese von CMK-3	56
	Synthese von CMK-8	57
	Synthese von TiC-CDC	57
	Synthese von SiC mit definierter Porengröße	57
4.3.3	Kohlenstoffsynthesen	57
	Hochtemperaturchlorierung	57

Synthese und physikalische Aktivierung von Kroll-Kohlenstoffen mit Al ₂ O ₃ - Nanopartikeln als Templat	58
Harttemplatgestützte Synthese von geordnetem mesoporösen Kroll- Kohlenstoff DUT-118	58
Weichtemplatgestützte Synthese von geordnetem mesoporösen Kroll- Kohlenstoff DUT-119	59
Synthese von Kroll-Kohlenstoff (DUT-127) aus einem metallorganischen Netz- werk	59
5 Auswertung und Diskussion	61
5.1 Physikalische Aktivierung von Kroll-Kohlenstoffen mit Al ₂ O ₃ -Nanopartikeln als Templat	61
5.2 Harttemplatgestützte Synthese von geordnetem mesoporösen Kroll-Kohlenstoff (DUT- 118)	74
5.3 Weichtemplatgestützte Synthese von geordnetem mesoporösen Kroll-Kohlenstoff (DUT-119)	84
5.4 Synthese von Kroll-Kohlenstoff (DUT-127) aus einem metallorganischen Netzwerk . .	103
5.5 Röntgenmikroskopie an SiC-Materialien mit definierter Porenstruktur	124
6 Zusammenfassung und Ausblick	131
Literaturverzeichnis	135
Anhang	149

Abkürzungen

at.-%	Atomprozent
BESSY	Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung
BET	Brunauer, Emmett, Teller
bzw.	beziehungsweise
CDC	engl.: Carbide-derived carbon
CE	Coulombeffizienz
CVD	engl.: Chemical vapor deposition
CMK	engl.: Carbon mesostructured by KAIST
CNT	engl.: Carbon Nanotubes
CO	engl.: Carbon onion
cps	engl.: Counts per second
DME	1,2-Dimethoxyethan
DOL	1,3-Dioxolan
DUT	engl.: Dresden University of Technology
DRIFT	engl.: Diffuse reflectance infrared fourier transform
EA	Elementaranalyse
EDLC	engl.: electric double-layer capacitor
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EISA	engl. Evaporation induced self-assembly
eV	Elektronenvolt
FDU	Fudan University
FFT	engl.: Fast Fourier Transformation
FWHM	engl.: Full width at half maximum
Gew.-%	Gewichtsprozent
iR	engl.: inner Resistance

k. A.	keine Angabe
KC	engl.: Kroll-carbon
KIT	engl.: Korea Advanced Institute of Science and Technology
kV	Kilovolt
LiS	Lithium-Schwefel
LiTFSI	Lithiumbis(trifluormethansulfonyl)imid
μL	Mikroliter
M	molar, mol/L
MCM	engl.: Mobil Composition of Matter
MiPV	Mikroporenvolumen
MePV	Mesoporenvolumen
MDC	engl.: MOF-derived carbons
MOF	engl.: Metal-organic framework
MS	Massenspektrometrie
OMC	engl.: Ordered mesoporous carbon
PCP	engl.: Porous coordination polymer
PMMA	Polymethylmethacrylat
PMO	Periodisch mesoporöses Organosilica
PSD	Porenradienverteilung
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVDF	Polyvinylidendifluorid
QSDFT	engl.: quenched-solid density functional theory
REM	Rasterelektronenmikroskopie
rpm	Umdrehungen pro Minute
RTIL	engl.: Room temperature ionic liquid
SBA	engl.: Santa Barbara Amorphous
SDA	Strukturdirigierendes Agens
SSA	Spezifische Oberfläche
STEM	engl.: Scanning transmission electron microscopy
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEOS	Tetraethylorthosilicat
TFSI	Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid

TG	Thermogravimetrie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TPV	Totales Porenvolumen
W	Watt
WBP	engl.: Weighted back projection
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgenpulverdiffraktometrie
ZTC	engl.: Zeolite templated carbon

1 Einleitung

Poröse Kohlenstoffmaterialien zeichnen sich durch hohe spezifische Oberflächen und Porenvolumina, eine gute elektrische Leitfähigkeit sowie hohe mechanische und chemische Stabilität aus. Sie werden in Anwendungen wie der Gasspeicherung^[1,2] und Gasreinigung^[3,4], der Anreicherung von Biomolekülen^[5,6], der Wasserreinigung^[7,8], als Sensormaterialien^[9,10], in der Katalyse^[11,12] und der elektrochemischen Energiespeicherung^[2,13-17] eingesetzt.

Besondere Aufmerksamkeit erfährt momentan die Energiespeicherung. Strom wird in immer größerem Maße über erneuerbare Energiequellen wie Wind, Wasser und Sonne erzeugt. Diese Energiequellen haben den Vorteil, dass bei der Stromerzeugung weniger CO₂ als bei der Nutzung fossiler Energiequellen emittiert wird. CO₂ trägt zu einem erheblichen Teil zum anthropogenen Klimawandel bei.^[18-21] Nachteilig ist, dass die so erzeugte Energie diskontinuierlich zur Verfügung steht. Überschüssige Energie muss gespeichert werden, sodass diese genutzt werden kann, wenn der Stromverbrauch höher als die produzierte Menge ist. Die Energiespeicherung rückt auch durch die fortschreitende Verbreitung von Elektromobilität sowie die Entwicklung eines intelligenten Stromnetzes in den Fokus.^[22,23]

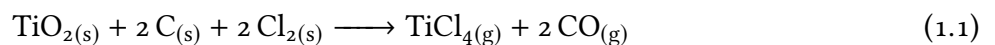
Als besonders effizient für die Energiespeicherung haben sich elektrochemische Energiespeichermaterialien zum Beispiel für Doppelschichtkondensatoren und Batterien herausgestellt. Elektrische Doppelschichtkondensatoren (engl. electric double-layer capacitors, EDLCs) sind sehr gut für die Speicherung und Abgabe von Energie in kurzen Zeitskalen geeignet. In Batterien kann aufgrund höherer Energiedichten mehr Energie als in EDLCs gespeichert werden. Lithium-Ionen-Batterien sind momentan die Batterietypen mit der höchsten Energiedichte. Jedoch sind die theoretisch erreichbaren Energiedichten von Li-Ionen-Batterien zu gering, um langfristig die Bedürfnisse der mobilen Energiespeicherung im Transport- und Automobilbereich abdecken zu können.^[24] Ein vielversprechendes System ist die

Lithium-Schwefel-Batterie (LiS-Batterie). Mit diesem System können wesentlich höhere gravimetrische Energiedichten erreicht werden.^[14,24,25]

Poröser Kohlenstoff stellt aufgrund der hohen Porosität, der guten elektrischen Leitfähigkeit und der chemischen Beständigkeit ein ideales Elektrodenmaterial für die Anwendung sowohl in EDLCs als auch in Lithium-Schwefel-Batterien dar. Im industriellen Maßstab am häufigsten produziert und eingesetzt werden Aktivkohlen. Diese können spezifische Oberflächen von mehr als 3000 m²/g aufweisen. Nachteilig an Aktivkohlen ist, dass während der Synthese nur begrenzte Kontrolle über das Porensystem vorhanden ist. Zudem sind die Poren oft flaschenhalsartig, was zu einer schlechten Zugänglichkeit des Porensystems führt und somit den Stofftransport limitiert.^[26,27] Aus diesem Grund besteht ein intensives Forschungsinteresse, die Zugänglichkeit von Porensystemen zu verbessern und das Porensystem für die jeweilige Anwendung zu optimieren.

Verbesserte Kontrolle über das Porennetzwerk bieten Ansätze wie das Templatverfahren^[28–30], die Synthese von Kohlenstoffen aus Carbiden^[31] oder die Synthese von Aerogelen^[32], wodurch Porengröße und Porenkonnektivität sehr genau eingestellt werden können. Diese Methoden ermöglichen es zudem, Poren unterschiedlicher Größe einzubringen und somit ein hierarchisches Porensystem zu etablieren. Dies ist vorteilhaft für Prozesse, in denen sowohl eine hohe Adsorptionskapazität als auch ein schneller Stofftransport notwendig sind. Die meisten dieser Syntheserouten haben die Nachteile, dass sie viele Syntheseschritte beinhalten, komplex sind, viel Abfall produzieren und manche der Synthesen nur mit hochtoxischen Substanzen durchgeführt werden können.

Eine vergleichbar neue Methode zur Herstellung von Kohlenstoffen ist die Synthese von Kroll-Kohlenstoffen über eine reduktive Carbochlorierung. Dieses Verfahren ist dem Schlüsselschritt des Kroll-Prozesses zur Herstellung von Titan nachempfunden (Gleichung 1.1).^[33]



Zur Synthese von Kroll-Kohlenstoffen der ersten Generation wurden oxidische Nanopartikel mit Kohlenstoff beschichtet und anschließend durch Behandlung mit heißem Chlorgas in Kohlenstoff überführt. Über die Größe der eingesetzten Nanopartikel ist die Größe der eingebrachten Meso- oder Makroporen gut steuerbar. Durch die Carbochlorierung werden Kohlenstoffatome aus der Kohlenstoffschicht herausgelöst, was zu einer zusätzlichen Mikroporosität führt. Diese Synthese ermöglicht so

neben der guten Kontrolle über die Porengröße gleichzeitig die Einbringung von Mikroporen, sodass in wenigen Syntheseschritten ein hierarchisches Porensystem generiert werden kann.^[34,35]

Aufgrund der Stöchiometrie der Carbochlorierung ist ein Kohlenstoffüberschuss im Komposit notwendig. Dies begrenzt die Porosität des resultierenden Kohlenstoffs. Kroll-Kohlenstoffe der ersten Generation verfügen über Poren einheitlicher Größe, diese sind jedoch käfigartig aufgebaut und ungeordnet. Für Anwendungen wie größenselektive Adsorption oder Katalyse sind jedoch geordnete Porensysteme von Vorteil.^[12]

In dieser Arbeit wird untersucht, ob sich der Ansatz der Carbochlorierung auf weitere Systeme übertragen lässt (Abbildung 1.1). Durch postsynthetische Aktivierung wird die Porosität von Kroll-Kohlenstoff unter Erhalt der Porenstruktur gesteigert. Zudem wird der Frage nachgegangen, ob mittels Carbochlorierung geordnete mesoporöse Kohlenstoffe synthetisiert werden können. Dafür werden sowohl Harttemplat- als auch Weichtemplatmethoden eingesetzt.

Verstärkt im Fokus der Forschung stehen Kohlenstoffe, welche mit Heteroatomen dotiert sind. Die Dotierung erlaubt es, die Eigenschaften der Kohlenstoffe hinsichtlich Polarität^[36,37] oder elektrochemischer Eigenschaften zu optimieren.^[38] Deshalb wird untersucht, ob über die Carbochlorierung stickstoffdotierter Kohlenstoff synthetisiert werden kann. Dafür wird ein metallorganisches Netzwerk zu Kroll-Kohlenstoff umgesetzt. Die Materialien werden in der elektrochemischen Energiespeicherung, als Elektrode in EDLCs sowie als Kathodenmatrix in LiS-Akkumulatoren eingesetzt (Abbildung 1.1).

Die Porenstruktur (Textur) eines porösen Materials bestimmt in großem Maße die Leistungsfähigkeit in einer bestimmten Anwendung. Deshalb wird der exakten Charakterisierung des Porensystems viel Aufmerksamkeit gewidmet. Neben Methoden wie der Gasadsorption oder der Kleinwinkelröntgenstreuung sind bildgebende Verfahren ein wichtiges Hilfsmittel, um Informationen über Porengröße, -geometrie und -konnektivität zu erhalten. In einem ersten „Proof of Concept“ werden die Porensysteme nanoporöser Materialien mit definierter Porenstruktur durch Röntgenmikroskopie untersucht.

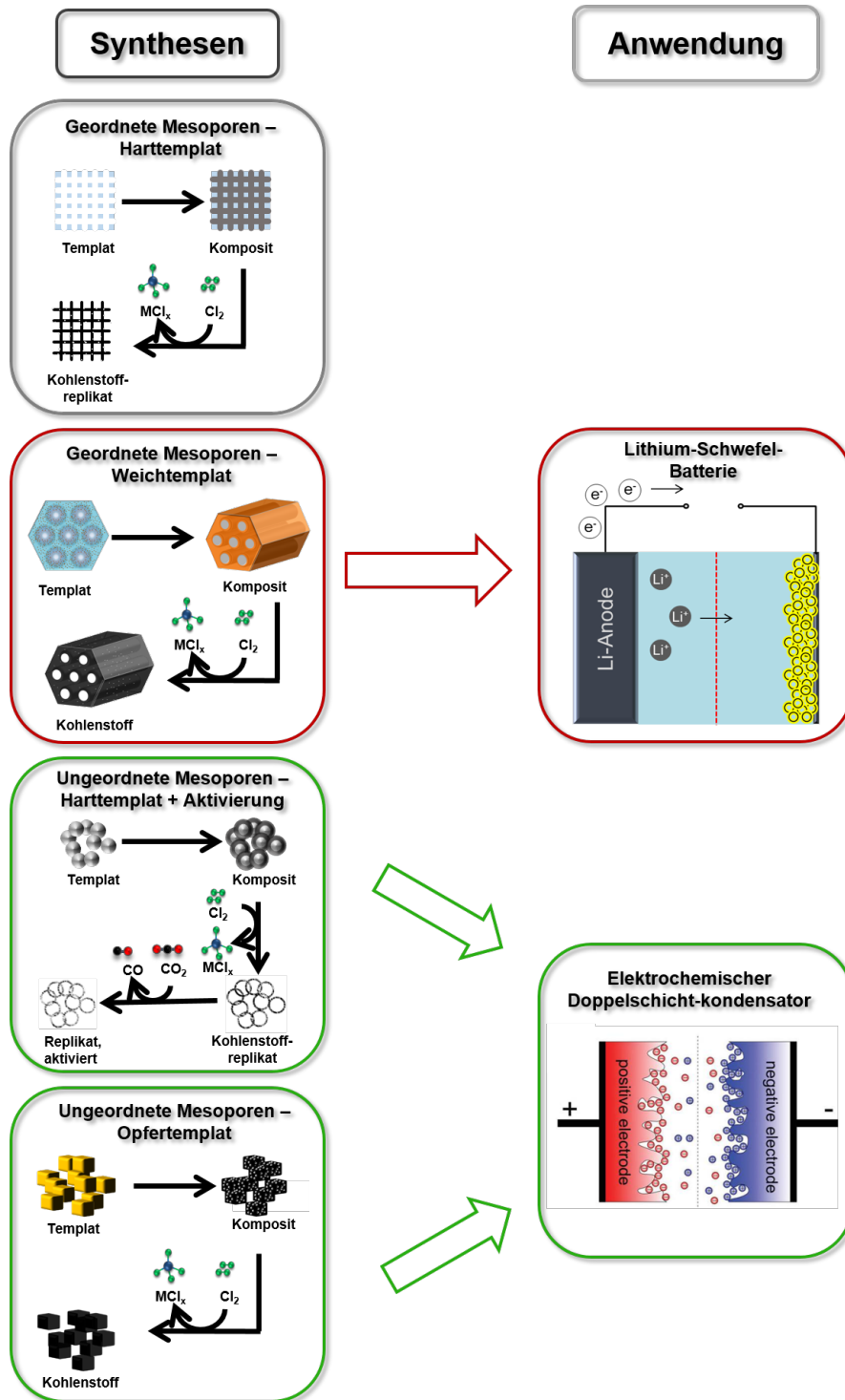


Abbildung 1.1: In dieser Arbeit vorgestellte Kohlenstoffsynthesen und Anwendungen der synthetisierten Materialien.

2 Stand der Forschung

2.1 Nanostrukturierte Kohlenstoffmaterialien - ein Überblick

Das Element Kohlenstoff kommt auf der Erde in vielfältigsten Verbindungen vor. Aufgrund seiner Eigenschaft, sowohl mit sich selbst als auch mit nahezu jedem Element chemische Bindungen einzugehen, ergeben sich zahlreiche Möglichkeiten für die Synthese vorrangig organischer Moleküle. Nicht zuletzt aufgrund dieser Vielfalt an Verbindungen stellt Kohlenstoff die Grundlage für das Leben auf der Erde dar.^[39]

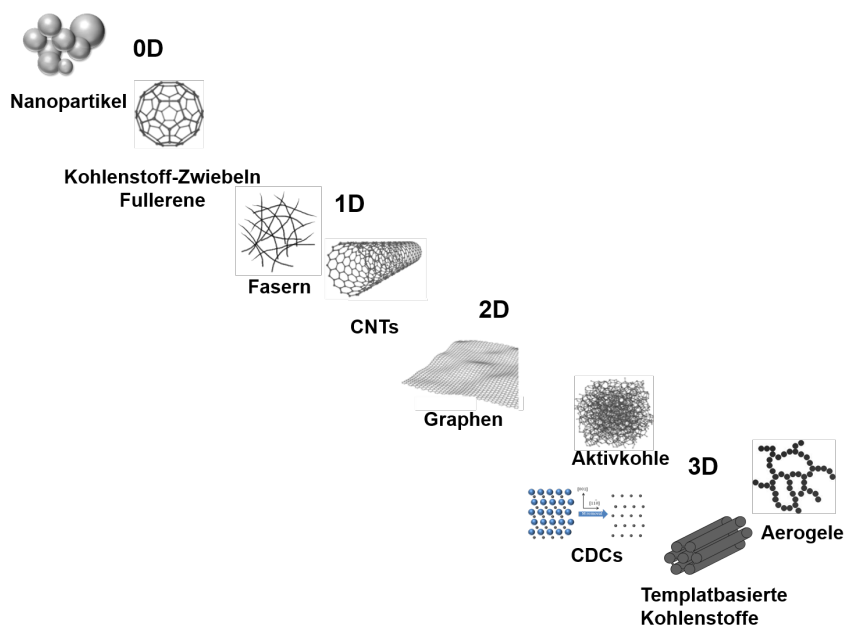


Abbildung 2.1: Synthetische Allotrope des Kohlenstoffs, nach^[40].

Kohlenstoff in elementarer Form ist durch verschiedene Allotrope mit unterschiedlichen Eigenschaften gekennzeichnet. Ausschließlich sp^3 -hybridisiert kommt Kohlenstoff als Diamant vor und stellt mit

einer Mohs-Härte von 10 eines der härtesten bekannten Materialien dar. In Graphit, der zweiten natürlich vorkommenden Form des Kohlenstoffs, sind die Kohlenstoffatome ausschließlich sp^2 -hybridisiert und liegen in Schichten vor, welche durch $\pi - \pi$ - Wechselwirkungen in Kontakt stehen. Dadurch ergeben sich Eigenschaften wie eine geringe Härte sowie eine gute Wärme- und elektrische Leitfähigkeit.^[39]

Nanomaterialien verfügen aufgrund ihrer Größe über Eigenschaften, die für das gleiche Material auf makroskopischer Ebene nicht vorhanden sind. Metalle werden ab einer bestimmten Größe zu Halbleitern. Nanoskalige Halbleiter besitzen ungewöhnliche optische Eigenschaften.^[41] Ebenso können sich die Eigenschaften nanostrukturierter Kohlenstoffmaterialien (Abbildung 2.1) im Vergleich zu den natürlichen Allotropen unterscheiden.^[42] Aus diesem Grund stellen nanostrukturierte Kohlenstoffmaterialien vielversprechende Materialien für Anwendungen wie elektrochemische Energiespeicherung, als Wirkstofftransportsysteme oder elektronische Bauteile dar.

0D-Kohlenstoffe

Die bekanntesten Vertreter der nulldimensionalen (0D)-Kohlenstoffmaterialien sind die Fullerene, wobei das C_{60} -Fulleren das am besten erforschte ist. Sie wurden 1985 erstmalig publiziert.^[43] Fullerene sind hohle Moleküle, welche aus Kohlenstofffünf- und -sechsringen aufgebaut sind. Sie können unter anderem dazu eingesetzt werden, Gastmoleküle oder -atome einzulagern.^[44] Weitere Vertreter der 0D-Kohlenstoffe sind beispielsweise Nanodiamanten^[45] oder Kohlenstoff-Zwiebeln (engl. Carbon-Onions, COs). Letztere bestehen aus graphitischen Kohlenstoffschalen und können als Fullerene aufgefasst werden, die wie eine Zwiebel in Schalen zusammengefasst sind. Diese nanostrukturierten Kohlenstoffe wurden erstmalig von IJIMA beschrieben.^[46] Aufgrund des Aufbaus aus graphitischen Schichten zeigen COs eine sehr hohe elektrische Leitfähigkeit und aufgrund der Nanostruktur eine äußere Oberfläche von etwa $500 \text{ m}^2/\text{g}$. Weiterhin sind amorphe Kohlenstoffnanopartikel bekannt, die neben einer hohen äußeren auch über eine hohe innere Oberfläche verfügen.^[47,48]

1D-Kohlenstoffe

Kohlenstoffnanoröhren (engl. Carbon Nanotubes, CNTs) zählen zu den bekanntesten Vertretern der eindimensionalen Kohlenstoffmaterialien und wurden erstmalig 1990 beobachtet.^[49] Sie bestehen aus

Graphitmonolagen, welche zu einem Nanoröhrchen zusammengerollt sind.^[50] Je nach Anzahl der aufgerollten Graphitmonolagen wird zwischen einwandigen, zweiwandigen und mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren unterschieden. Die Durchmesser dieser CNTs liegen im Bereich weniger Nanometer, können jedoch Längen bis zu mehreren Zentimetern erreichen.^[51] CNTs verfügen über eine hohe mechanische Stabilität und eine sehr gute Leitfähigkeit.^[52] Eine weitere eindimensionale Kohlenstoffmodifikation stellen Kohlenstofffasern dar, welche einen Durchmesser von wenigen Nanometern bis hin zu mehreren Mikrometern aufweisen können. Die Synthese von Kohlenstofffasern kann beispielsweise durch Spinnprozesse von Polymerlösungen erfolgen, welche anschließend durch Carbonisierung in Kohlenstoff umgewandelt werden.^[53,54]

2D-Kohlenstoffe

Als zweidimensionale Kohlenstoffmodifikation ist Graphen bekannt, welches aus einer planaren Graphitmonoschicht besteht. Graphen besitzt eine sehr hohe theoretische spezifische Oberfläche von $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ ^[55], optische Transparenz^[56], mechanische Stabilität^[57] sowie eine gute elektrische und thermische Leitfähigkeit.^[58] Graphen ist seit 2004 bekannt und wurde anfänglich über wiederholte mechanische Exfolierung von Graphit hoher Reinheit hergestellt.^[59] Das so gewonnene Graphen zeichnet sich durch eine geringe Anzahl an Defekten aus, jedoch können auf diese Weise nur kleinste Mengen hergestellt werden. Größere Mengen können unter anderem durch die Exfolierung in flüssiger Phase mittels Ultraschall^[58,60], durch die Ausnutzung von Scherkräften^[61] oder über die Reduktion von Graphitoxid synthetisiert werden.^[62,63]

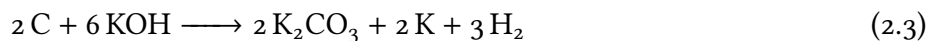
2.2 Poröse Kohlenstoffmaterialien

Poröse Kohlenstoffe besitzen im Gegensatz zu Fullerenen, Kohlenstoffnanoröhren und Graphen eine hohe innere Oberfläche. Deswegen sind sie eine Schlüsselkomponente in Anwendungen, in denen ein hohes Adsorptionspotenzial erforderlich ist. Beispiele dafür sind medizinische Anwendungen^[64], die Separation von Gasen^[3] oder elektrochemische Energiespeichermedien.^[40,65]

2.2.1 Mikroporöse Kohlenstoffmaterialien

Aktivkohlen

Aktivkohlen sind weit verbreitete, vorrangig mikroporöse Kohlenstoffe. Als Mikroporen werden Poren mit Durchmessern < 2 nm bezeichnet. Aktivkohlen werden durch Aktivierung von kohlenstoffhaltigen Präkursoren erhalten. Durch die Behandlung mit Gasen oder Chemikalien werden Kohlenstoffatome aus dem Kohlenstoffgerüst herausgelöst und somit die Porosität gesteigert. Als Kohlenstoffquellen werden in zunehmendem Maße Materialien wie Kokosnuss- und Walnussschalen oder Fruchtkerne eingesetzt. Diese werden in einem ersten Arbeitsschritt zerkleinert und durch Waschen mit Wasser oder Säuren von mineralischen Bestandteilen befreit. Es folgt eine Carbonisierung bei hohen Temperaturen unter inerten Bedingungen. Die so synthetisierten Kohlenstoffe sind meist nur wenig porös, weshalb eine postsynthetische Aktivierung durchgeführt wird. Durch die Aktivierung werden nicht zugängliche Poren geöffnet, neue Poren in das Kohlenstoffmaterial eingebracht, und bestehende Poren aufgeweitet. Bei der Aktivierung von Kohlenstoff wird zwischen physikalischer^[66] und chemischer^[67] Aktivierung unterschieden. Bei der physikalischen Aktivierung wird Kohlenstoff bei hohen Temperaturen mit Kohlenstoffdioxid oder Wasserdampf behandelt, wodurch Kohlenstoff in Kohlenstoffmonoxid umgewandelt wird (Gleichungen 2.1 und 2.2).



Bei der chemischen Aktivierung wird eine Kohlenstoffquelle mit einem Aktivierungsreagenz versetzt und anschließend bei hohen Temperaturen unter inerten Bedingungen behandelt. Die gebräuchlichsten Reagenzien sind ZnCl_2 , H_3PO_4 und KOH (Gleichung 2.3).^[67,68] Durch die chemische Aktivierung können zusätzlich funktionelle Oberflächengruppen eingebracht werden. Je nach verwendeter Kohlenstoffquelle, Aktivierungsagens und Reaktionsbedingungen können verschiedene Porengrößenvertei-

lungen erreicht werden.^[69] Charakteristisch für Aktivkohlen ist, dass die Poren zum Teil als Flaschenhalsporen vorliegen.^[26,70]

Templatierte mikroporöse Kohlenstoffe und von Carbiden abgeleitete Kohlenstoffe

Für die Synthese mikroporöser Kohlenstoffe mit sehr enger Porengrößenverteilung stehen verschiedene synthetische Ansätze zur Verfügung. Eine Möglichkeit besteht darin, Zeolithe als Template einzusetzen (auf den Templatprozess wird in Abschnitt 2.2.2 näher eingegangen). Dafür werden Zeolithe mit einer Kohlenstoffquelle infiltriert. Durch Carbonisierung und nasschemische Templatentfernung können Zeolith-templatierte Kohlenstoffe (engl. zeolite templated carbon, ZTC) mit sehr enger Porengrößenverteilung, einem geordneten Porensystem und spezifische Oberflächen von mehr als 3000 m²/g synthetisiert werden.^[71-73]

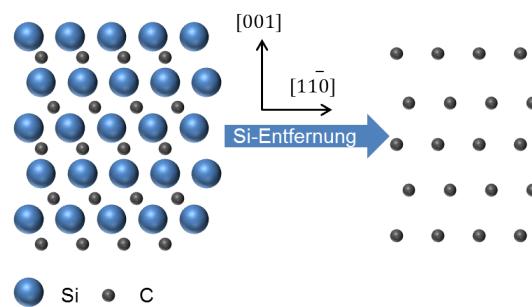
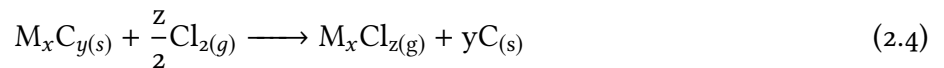


Abbildung 2.2: Syntheschema von SiC-CDC.

Eine templatfreie Möglichkeit für die Synthese mikroporöser Kohlenstoffe mit definierten Mikroporen stellt der CDC-Prozess dar. Dabei werden aus einem Carbid die Metall- oder Halbmetallatome selektiv herausgelöst (Abbildung 2.2). Der CDC-Prozess kann durch Hochtemperaturbehandlung im Vakuum^[74], hydrothermale Behandlung^[75], Reaktion mit Halogenen bei hohen Temperaturen^[76] oder elektrochemisch bei Raumtemperatur^[77] realisiert werden. Das Ätzen mit heißem Chlorgas gemäß Gleichung 2.4 ist die gebräuchlichste Variante. Die von Carbiden abgeleiteten Kohlenstoffe (carbide-derived carbons, CDC) können je nach eingesetztem Carbid unterschiedliche Porengrößen aufweisen. Weiterhin kann die Porengröße auch über die Chlorierungstemperatur beeinflusst werden, sodass mit dem CDC-Prozess die Möglichkeit besteht, Poren mit einer Genauigkeit im Subnanometerbereich einzustellen.^[78]



2.2.2 Meso- und Makroporöse Kohlenstoffmaterialien

Während mikroporöse Kohlenstoffe durch ihre hohe spezifische Oberfläche eine hohe Adsorptionskapazität bereitstellen, ist in mesoporösen Kohlenstoffen durch die größeren Poren von 2–50 nm ein schnellerer Stofftransport möglich. Meso- oder makroporöse Kohlenstoffe können zum Beispiel über Sol-Gel-Prozesse synthetisiert werden. So erzeugte Polymergele werden durch anschließende Carbonisierung in Kohlenstoff umgewandelt.^[79] Für die Synthese der Gele wird ein Monomer, in der Regel Resorcin oder Resorcinderivate, katalytisch quervernetzt. Dabei entstehen Nanopartikel, welche dreidimensional vernetzt sind. Die Größe der Nanopartikel kann durch Reaktionsparameter wie der Konzentration von Monomer und Katalysator sowie durch Reaktionstemperatur und -zeit gesteuert werden. Je nach Trocknungsmethode können Kohlenstoffxerogele, -cryogele oder -aerogele erhalten werden. Kohlenstoffgele verfügen über große Meso- und/oder Makroporen mit hohem Porenvolumen und moderaten spezifischen Oberflächen, jedoch ist das Porensystem ungeordnet. Für die Synthese meso- oder makroporöser Kohlenstoffe mit wohldefinierter Porenstruktur und -größe sind Templatverfahren das Mittel der Wahl.

Geordnete mesoporöse Kohlenstoffmaterialien weisen hohe spezifische Oberflächen und Porenvolumina, eine enge Porengrößenverteilung sowie ein gut zugängliches Porensystem auf. Die Porengeometrie kann durch die Wahl des Templates maßgeschneidert werden. Geordnete mesoporöse Kohlenstoffmaterialien eignen sich hervorragend als Modellmaterialien, um grundlegende Beziehungen zwischen dem Porensystem und der Leistung in spezifischen Anwendungen, beispielsweise in der elektrochemischen Energiespeicherung und -umwandlung^[80,81], der Katalyse^[82] oder in biochemischen Anwendungen^[5] herzustellen. Weiterhin finden sie Anwendung in der Aufklärung grundlegender Phänomene wie beispielsweise der Ionenadsorption in elektrochemischen Doppelschichten an Kohlenstoffen^[83,84] oder als Modellmaterialien für die Charakterisierung von Festkörpern mittels Adsorption.^[85,86]

Templatgestützte Synthese von Kohlenstoffmaterialien

Template fungieren als Platzhalter für das zu erzeugende Porensystem. Durch den Einsatz von Templates ist eine exakte Kontrolle über die Porenstruktur möglich. Die templatgestützte Synthese kann in Hart- und Weichtemplatsynthesen unterteilt werden.

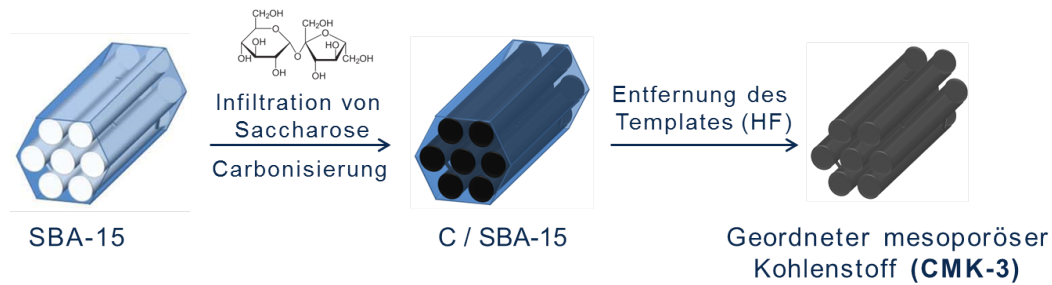


Abbildung 2.3: Synthese von CMK-3, synthetisiert durch Nanoabformung eines Exotemplates.

Harttemplatmethode Bei der Harttemplatsynthese, auch bekannt als „Nanocasting“, wird ein starres, festes Template verwendet.^[87,88] Harttemplate können weiterhin in Exotemplate^[89] (Abbildung 2.3) und Endotemplate^[90] (Abbildung 2.4) unterteilt werden. Als Template für die Kohlenstoffsynthese kommen häufig Siliciumdioxidmaterialien zum Einsatz.^[91]



Abbildung 2.4: Synthese von Kohlenstoff mittels Endotemplat.

Beim Nanocasting wird das Template mit einem Präkursor gefüllt, welcher anschließend zum gewünschten Material umgesetzt wird. Das Siliciumdioxidtemplate wird abschließend durch Behandlung mit Flusssäure beziehungsweise Natronlauge entfernt. Werden Template mit geordnetem und vernetztem Porensystem verwendet, so können geordnete mesoporöse Kohlenstoffe synthetisiert werden. Häufig eingesetzte Template sind SBA-15^[92] mit einem zweidimensional hexagonalen Porensystem sowie Systeme mit dreidimensionalem Porensystem wie MCM-48^[93] oder KIT-6.^[94] Ein exaktes Replikat mit identischer Symmetrie kann erhalten werden, wenn, wie im Falle von SBA-15 und KIT-6, das Mesoporensystem durch statistisch verteilte Mikroporen vernetzt ist. Diese werden während des

Nanocastings ebenfalls mit Präkursor gefüllt und stabilisieren somit die Struktur. Wird ein Templat mit zweidimensionalem Porensystem eingesetzt, so verfügt das Produkt über keine mesoskopische Ordnung.^[30] Im Falle eines dreidimensionalen, nicht vernetzten Mesoporensystems wird ein geordnetes mesoporöses Material erhalten, das eine geringere Symmetrie aufweist als das Templat.^[95,96]

Voraussetzung für eine erfolgreiche Replikation des Templates ist, dass das zu synthetisierende Material diesen Bedingungen standhält. Weiterhin ist zu beachten, dass für einen Erhalt der geordneten Struktur das Templat vollständig mit Präkursor gefüllt werden muss. Da dieser während der Umsetzung zum finalen Produkt einer Volumenkontraktion unterliegen kann, sind oft mehrere Infiltrationsschritte notwendig. Insbesondere wenn der Präkursor für die Infiltration gelöst werden muss, kann nach dem Entfernen des Lösemittels freies Porenvolumen vorhanden sein. Im Optimalfall ist die Stöchiometrie des Produktes in der Molekularstruktur des Präkursors angelegt, sodass nur eine geringe Volumenkontraktion während der thermischen Umsetzung erfolgt. Weiterhin ist es notwendig, dass der Präkursor einen geringen Dampfdruck bei den gewählten Reaktionstemperaturen aufweist, um ein Verdampfen während der thermischen Umsetzung zu vermeiden.

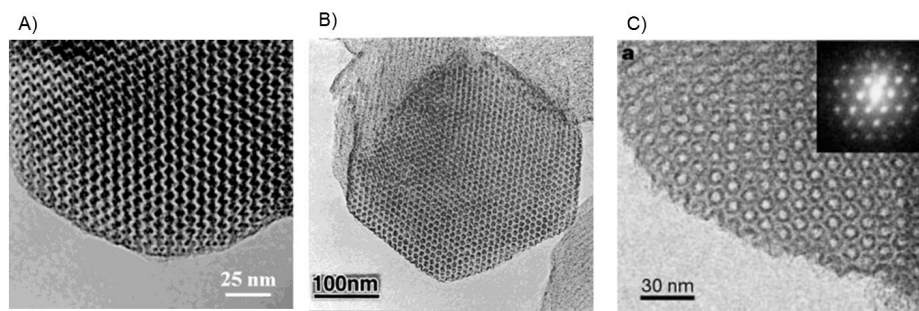


Abbildung 2.5: TEM-Aufnahmen von CMK-1 A), CMK-3 B), und CMK-5 C).^[30,97,98]

Ryoo und Mitarbeiter publizierten die ersten geordneten mesoporösen Kohlenstoffmaterialien, deren Synthese über Nanocasting erfolgte (Abbildung 2.5 A).^[96] Dabei wurde MCM-48 als Templat mit einer schwefelsauren Saccharoselösung zweifach infiltriert und anschließend zu Kohlenstoff umgesetzt. Die Templatentfernung erfolgte mit Natronlauge bei 100 °C, wodurch geordneter mesoporöser Kohlenstoff CMK-1 erhalten wurde. Diese Methode konnte auf weitere Template wie SBA-15 oder KIT-6 angewendet werden, wodurch die Kohlenstoffmaterialien CMK-3 und CMK-8 synthetisiert werden konnten (Abbildung 2.5 B). Ein Kohlenstoffmaterial mit geordnetem bimodalem Mesoporensystem konnte erzeugt werden, indem die zylindrischen Poren von SBA-15 mit Furfurylalkohol als Kohlenstoffquelle

benetzt statt vollständig gefüllt wurden (Abbildung 2.5 C).^[97] Statt geordneter mesoporöser Siliciumdioxidmaterialien können Siliciumdioxid-^[99-101] oder Latexpartikel^[102] mit einheitlicher Größe für die Synthese geordneter meso- oder makroporöser Kohlenstoffe verwendet werden. Diese weisen interessante optische Eigenschaften, ähnlich photonischen Kristallen, auf. Diese Partikel fungieren als Endotemplat und werden bei der Synthese von der Kohlenstoffvorläuferverbindung umschlossen (Abbildung 2.4). Latexpartikel als Templat werden während der thermischen Behandlung zersetzt, sodass keine nachträgliche Templatentfernung notwendig ist. Template, die sich durch thermische Behandlung zersetzen, werden als Opfertemplate bezeichnet.

Weichtemplatmethode Obwohl Nanocasting eine gute Kontrolle von Porengröße, Porengrößenverteilung und -geometrie bietet, ist diese Synthesemethode mit Nachteilen und Einschränkungen verbunden. In einem ersten Schritt muss das Templat synthetisiert werden, was die Synthese zeit- und kostenaufwändig macht. Zudem erfolgt die Entfernung des Harttemplates in der Regel mit aggressiven und hochtoxischen Chemikalien wie Flußsäure. Die Weichtemplatmethode stellt eine direktere Methode dar, bei der weniger Syntheseschritte notwendig sind und die Templatentfernung durch thermische Prozesse erfolgt. Amphiphile Moleküle (kationische, nichtionische oder anionische Tenside) kommen als strukturdirigierende Agenzien (SDAs) und Porenbildner zum Einsatz. Diese können durch attraktive oder repulsive Kräfte, in der Regel van-der-Waals-Kräfte, Coulomb-Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrückenbindungen, miteinander interagieren. Es bilden sich lyotrope Flüssigkristalle aus, die als Templat für die Synthese geordneter mesoporöser Materialien verwendet werden. Der Flüssigkristall agiert als Endotemplat. Der Präkursor tritt in Wechselwirkung mit dem Flüssigkristall und ordnet sich um diesen an. Die Präkursormoleküle werden anschließend vernetzt. Essentiell für die Struktur des zu synthetisierenden Materials ist eine hohe attraktive Wechselwirkung zwischen Templat und Präkursor, um die Flüssigkristallstruktur in das finale Produkt überführen zu können. Ist die Wechselwirkung nicht stark genug, so kann es zu einer Phasenseparation und in deren Folge zu einem Produkt mit ungeordneter Porenstruktur oder zu unporösen Materialien kommen.

Mit dieser Methode war es erstmals möglich, mesoporöse Siliciumdioxidmaterialien mit einer wohldefinierten und geordneten Mesoporenstruktur zu synthetisieren.^[103,104] Neben Siliciumdioxidmaterialien konnten auch andere Oxide^[105], periodisch mesoporöse Organosilicamaterialien (PMOs)^[106]

und nichtoxidische Materialien wie Carbide^[107,108] und Nitride^[109] sowie Halbleiter und Metalle^[110] synthetisiert werden.

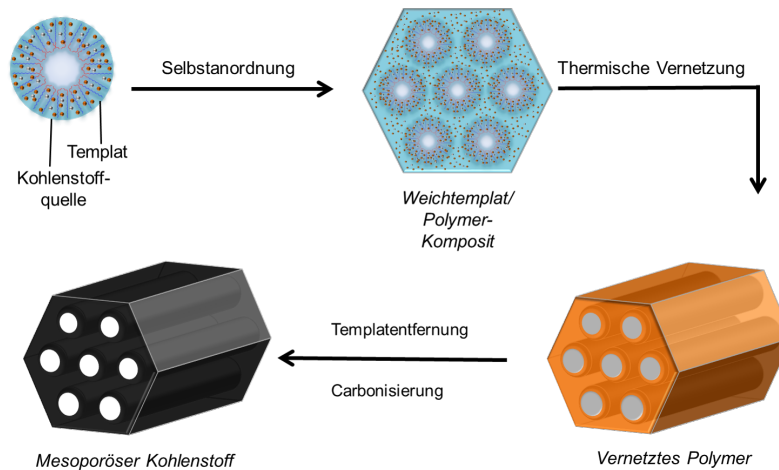


Abbildung 2.6: Synthese von geordnetem mesoporösem Kohlenstoff mit der EISA-Methode.

Für die Synthese von geordneten mesoporösen Kohlenstoffmaterialien werden meist Kondensate von Phenol^[111] oder dessen Derivate wie Resorcinol^[112] oder Phloroglucinol^[113] mit Formaldehyd eingesetzt. Diese weisen eine geringe molare Masse (500–5000 g/mol) auf. Eine verbreitete Synthesemethode für geordnete mesoporöse Kohlenstoffmaterialien stellt die EISA-Methode (Evaporation induced self-assembly, durch Lösungsmittelverdampfung induzierte Selbstanordnung) dar, welche besonders für die Synthese von dünnen Schichten geeignet ist.^[114] Für diese Methode werden SDA und Kohlenstoffprä-kursor in einem Lösemittel gelöst. Durch das Verdunsten des Lösemittels steigt die Konzentration des SDAs in der Lösung an, bis die kritische Mizellkonzentration (cmc) erreicht ist und sich Mizellen bilden. Nach kompletter Verdunstung des Lösemittels bildet sich im modulierbaren Gleichgewichtszustand (modulable steady state, MSS)^[115] die geordnete Mesophase aus. Die Ausbildung des MSS hängt von verschiedenen Reaktionsparametern wie beispielsweise der relativen Luftfeuchtigkeit ab. Während des MSS stehen der Gehalt an Lösemittel im Film und der Umgebung im Gleichgewicht. Abhängig von der Zusammensetzung der Dünnschicht (Verhältnis von Templat, Präkursor, Lösemittel und weiteren Zusätzen) können verschiedene Mesophasen erhalten werden.^[115] Um die mesoskopisch geordnete Struktur nach der Anordnung zu stabilisieren, wird der Präkursor durch eine thermische Behandlung stabilisiert. Dabei wird der Präkursor weiter vernetzt. Durch eine Hochtemperaturbehandlung wird

zunächst das thermisch instabile Templat zersetzt und anschließend bei höheren Temperaturen der Kohlenstoffvorläufer karbonisiert (Abbildung 2.6).

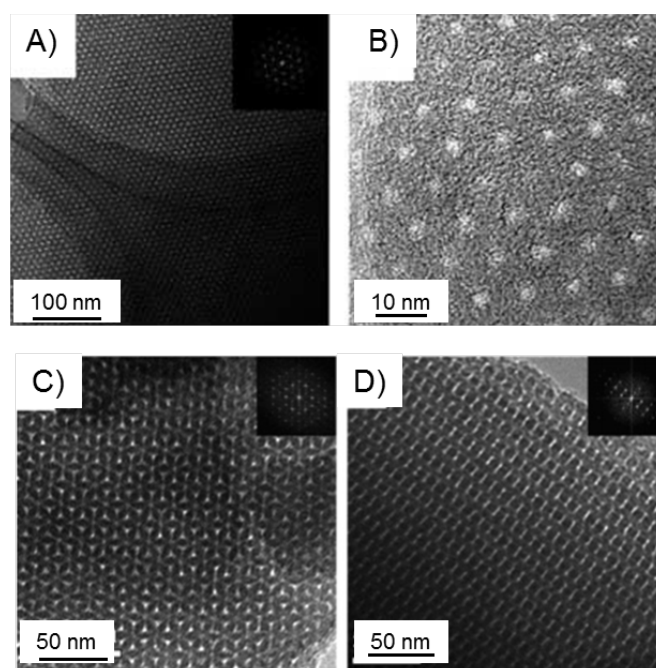


Abbildung 2.7: TEM-Aufnahmen von hexagonal geordnetem mesoporösen Kohlenstoff FDU-15 A), B) und von kubisch geordnetem mesoporösen Kohlenstoff FDU-14 C), D).^[111,116]

Die erste erfolgreiche Weichtemplatsynthese von geordnetem mesoporösen Kohlenstoff gelang der Gruppe um DAI.^[112] Diese nutzten ein Blockcopolymer bestehend aus Polystyrol und Poly(4-vinylpyridin) sowie Resorcinol als Kohlenstoffquelle. Dieses wurde nach der Selbstanordnung durch die Begasung mit Formaldehyd vernetzt. Der Kohlenstoff hat eine hexagonal geordnete Porenstruktur mit Porengrößen von etwa 30 nm. TANAKA et al. konnten zeigen, dass die Synthese auch mit kostengünstigeren Templaten durchgeführt werden kann, wobei Pluronic F-127 als Blockcopolymer verwendet wurde. Als Kohlenstoffquelle kamen Resorcinol und Formaldehyd sowie Triethylorthoacetat zum Einsatz. Das resultierende Kohlenstoffmaterial COU-1 hat eine spezifische Oberfläche von 1350 m²/g, ein spezifisches Porenvolumen von etwa 0,7 cm³/g und Porendurchmesser von 6 nm.^[117] Die Gruppe um ZHAO konnte zeigen, dass auch andere Blockcopolymer wie Pluronic P123^[116] oder F108^[111] für die Synthese geordneter mesoporöser Kohlenstoffe eingesetzt werden können (Abbildung 2.7). In Abhängigkeit von der Struktur des eingesetzten Templates sowie durch Variation des Verhältnisses von Resol zu Templat können unterschiedliche Porengeometrien erzeugt werden.^[111] Ebenso kann

die Porengeometrie über die Zusammensetzung des Lösemittels^[118] und den Grad der Vernetzung des Kohlenstoffpräkursors^[119] gesteuert werden. Durch größere Template sind Porengrößen von bis zu 90 nm, jedoch mit multimodaler Porengrößenverteilung, erreichbar.^[120]

Neben der Syntheseroute über den EISA-Prozess können geordnete mesoporöse Kohlenstoffe unter Nutzung von Weichtemplaten in verdünnter wässriger Lösung synthetisiert werden.^[121] Durch Variation des Verhältnisses von Kohlenstoffpräkursor zu Templat kann auch bei dieser Synthesemethode die Porengeometrie variiert werden.^[122] Weitere Synthesemethoden umfassen die makroskopische Phase-separation unter stark sauren Reaktionsbedingungen^[123] und die Hydrothermalsynthese.^[124]

2.2.3 Hierarchische Kohlenstoffmaterialien

Für viele Anwendungen ist ein hierarchisches Porensystem vorteilhaft. Als hierarchisch wird ein Porensystem bezeichnet, wenn unterschiedliche Porentypen, zum Beispiel Mikro- und Mesoporen, in einem Material vorhanden und untereinander verbunden sind. Während Mikroporen eine hohe spezifische Oberfläche und damit eine große Anzahl an Adsorptionsplätzen bereitstellen, können größere Meso- oder Makroporen vorteilhaft für einen schnellen Stofftransport sein. Hierarchische Kohlenstoffmaterialien können durch Kombination von Synthesemethoden hergestellt werden. Ein Ansatz besteht in der Aktivierung meso- oder makroporöser Kohlenstoffe mit chemischer oder physikalischer Aktivierung, wodurch Mikroporen eingebracht werden.^[125] So ist es beispielsweise möglich, die spezifische Oberfläche von CMK-3 von etwa 1000 m²/g auf über 2700 m²/g zu steigern, jedoch unter Verlust der mesoskopischen Ordnung.^[126] Wird FDU-15, welches dickere Porenwände aufweist als CMK-3, mit CO₂ aktiviert, so kann die mesoskopische Ordnung konserviert und die spezifische Oberfläche von 600 auf 2000 m²/g gesteigert werden.^[127] Ähnliche Ergebnisse wurden ebenfalls für die chemische Aktivierung von geordneten mesoporösen Kohlenstoffen erreicht.^[128] Durch Nutzung von ZnO-Partikeln als Templat, welche während der Carbonisierung durch carbothermische Reduktion entfernt werden, können in einem Syntheseschritt sowohl Mikro- als auch Meso- beziehungsweise Makroporen in ein Kohlenstoffmaterial eingebracht werden.^[129] Diese weisen spezifische Oberflächen von mehr als 3000 m²/g und Porenvolumina von bis zu 3,9 cm³/g auf.

Eine vielversprechende Methode für die Synthese hierarchischer Kohlenstoffe ist die Synthese meso- oder makroporöser Carbide, welche anschließend durch eine Chlorgasbehandlung bei hohen Tempe-

raturen in CDCs überführt werden können. Diese Materialien zeichnen sich durch eine enge Mikroporenradienverteilung aus (Abschnitt 2.2.1). Hierarchische CDCs mit geordneten Mesoporen können durch Nanocasting^[89,130] oder weichtemplatgestützte Synthesen^[107] (Abbildung 2.8 A) synthetisiert werden. Ebenfalls sind hierarchisch poröse Aerogele^[131], Kohlenstoffe mit trimodaler Porosität in monolithischer Form über Emulsionstechniken^[132] (Abbildung 2.8 B) oder Nanopartikel mit hohem Anteil an Mikroporen möglich.^[133] Über die Chlorgasbehandlung von SiCN-Aerogelen ist es sogar möglich, stickstoffdotierte CDC-Materialien ohne postsynthetische Behandlung zu generieren.^[134]

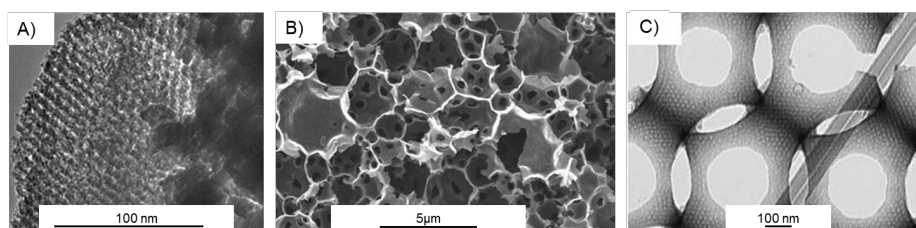
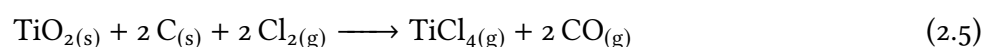


Abbildung 2.8: Hierarchisch poröse Kohlenstoffe, synthetisiert über ein Weichtemplatverfahren A), einen Emulsionsansatz B) und über eine Doppeltemplatmethode C).^[107,132,135]

Durch Einsatz von Templaten unterschiedlicher Größe können hierarchisch meso-/makroporöse Kohlenstoffe synthetisiert werden. WANG et al. nutzten als Templat für Makroporen PMMA-Sphären, die einen Opal ausbildeten. Als Kohlenstoffquelle wurde eine Lösung von Phenolharz in Ethanol genutzt, der ein Blockcopolymer als zweites Templat zugesetzt war. Während der Carbonisierung zersetzten sich beide Template, wodurch ein hierarchisch meso-/makroporöser Kohlenstoff generiert wurde (Abbildung 2.8 C).^[135]

2.2.4 Kroll-Kohlenstoff

Die Synthese hierarchisch poröser Kohlenstoffmaterialien ist meist mit einer erhöhten Anzahl an Syntheseschritten verbunden, wodurch diese Synthesemethoden zeit- und kostenaufwändig sind. Von großem Interesse ist daher die Entwicklung von Syntheserouten, welche es ermöglichen, Poren unterschiedlicher Größe simultan zu synthetisieren. Eine Möglichkeit stellt die Carbochlorierung von Metalloxid/Kohlenstoff-Kompositen dar. Die Carbochlorierung ist der Schlüsselschritt des Kroll-Prozesses zur großtechnischen Herstellung von Titan (Gleichung 2.5).^[136]



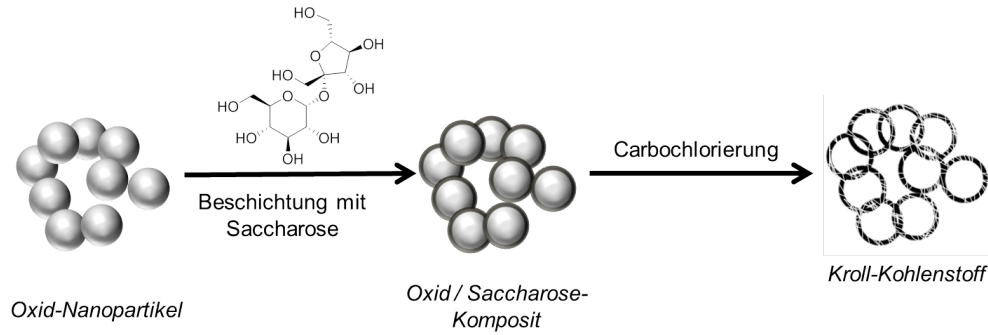
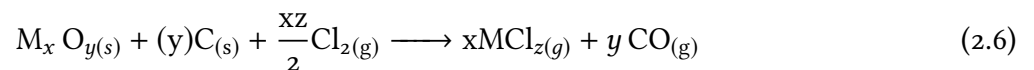


Abbildung 2.9: Synthese von Kroll-Kohlenstoff.

Kroll-Kohlenstoff, welcher mit Titandioxid-Nanopartikeln als Templat synthetisiert wurde, weist spezifische Oberflächen von bis zu 2000 m²/g und Porenvolumina von mehr als 3,0 cm³/g auf.^[35] Über die Größe der eingesetzten Templat-Partikel kann die Größe der Mesoporen maßgeschneidert werden. Neben dem Mesoporensystem verfügen Kroll-Kohlenstoffe zusätzlich über einen hohen Anteil an Mikroporen. Diese entstehen durch die Reaktion von Kohlenstoff zu Kohlenstoffmonoxid während der Carbochlorierung. So erzeugte Kohlenstoffmaterialien eignen sich hervorragend als Kathodenmatrix in Lithium-Schwefel-Batterien mit einer hohen Beladung an Schwefel. Auch Aluminiumoxid- und Siliciumdioxid-Nanopartikel können zur Synthese von Kroll-Kohlenstoff eingesetzt werden (Gleichung 2.6).^[34]



Neben der Einbringung eines hierarchischen Porensystems in einem Reaktionsschritt, was bei klassischen Kohlenstoffsynthesen selten der Fall ist, ist es durch die Nutzung der Carbochlorierung möglich, auf die Entfernung des Templates unter Nutzung hochtoxischer Chemikalien wie Flusssäure zu verzichten. Da die Templatentfernung mit Gas statt nasschemisch erfolgt, ist zudem eine bessere Zugänglichkeit der oxidischen Partikel in der Kohlenstoffmatrix gewährleistet. Zudem können die während der Carbochlorierung entstehenden Metallhalogenide als wertvolles Nebenprodukt erhalten werden, welche beispielsweise für die Synthese neuer Templatpartikel genutzt werden können. Da der Kroll-Prozess großtechnisch durchgeführt wird, ist diese Synthesemethode potenziell gut aufskalierbar.

2.3 Elektrochemische Energiespeicherung

2.3.1 Elektrischer Doppelschichtkondensator

Elektrische Doppelschichtkondensatoren (engl. electric double-layer capacitor, EDLC) stellen eine Spezialform der Kondensatoren dar. Die Energiespeicherung erfolgt über rein physikalische Prozesse durch die Elektrosorption von Elektrolytionen an der Oberfläche einer porösen Elektrode.^[137] Da diese Prozesse schnell und reversibel verlaufen, kann ein EDLC sehr schnell geladen und entladen werden. Beim Speicherungsprozess werden Elektrolyt und Elektrode chemisch nicht verändert. Dadurch kann ein EDLC bis zu 100000 Ladezyklen durchlaufen.^[15] Im Vergleich zu Batterien ist die Energiedichte von EDLCs jedoch geringer (Abbildung 2.10 A).^[15]

Pseudokondensatoren verfügen über zusätzliche Kapazität, indem Redoxreaktionen von funktionellen Oberflächengruppen oder redoxaktiven Elektrolytionen genutzt werden.^[138,139] Dadurch können Pseudokondensatoren höhere Energiedichten als reine Doppelschichtkondensatoren zur Verfügung stellen, aufgrund der vergleichsweise langsamen Redoxreaktionen aber geringere Leistungsdichten. Poröse Kohlenstoffe sind ideal als Elektrodenmaterialien geeignet, da sie über eine gute Leitfähigkeit, gute elektrochemische Stabilität und eine hohe spezifische Oberfläche verfügen.^[140]

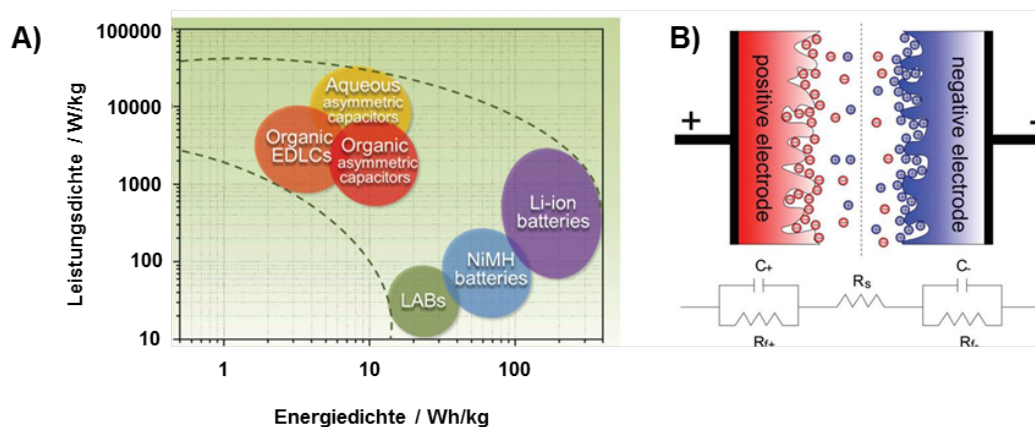


Abbildung 2.10: Ragone-Diagramm A) und schematische Darstellung eines geladenen EDLCs (R: elektrischer Widerstand, C: Kondensator) B).^[15,141]

EDLCs bestehen im einfachsten Fall aus zwei porösen Elektroden, welche mit einem Stromabnehmer kontaktiert sind. Der Zwischenraum der Elektroden ist mit einem Elektrolyt gefüllt. Um einen Kurzschluss zu vermeiden, sind die Elektrodenräume durch einen ionenleitenden Separator getrennt. Wird

an das System eine Spannung angelegt, so bewegen sich die Elektrolytionen zur entgegengesetzt geladenen Elektrode und reichern sich dort an. Dadurch kommt es zur Ausbildung einer elektrochemischen Doppelschicht. Diese kann vereinfacht durch das Modell von HELMHOLTZ beschrieben werden^[142], welches später durch GOUY und CHAPMAN sowie STERN erweitert wurde.^[143,144]

Die Kapazität eines EDLC beschreibt die Ladungsmenge, die bei einer bestimmten angelegten Spannung gespeichert werden kann. Sie ergibt sich nach Gleichung 2.7 aus der Summe der Kapazitäten der positiven und der negativen Elektrode.

$$\frac{1}{C_{Ges}} = \frac{1}{C_+} + \frac{1}{C_-} \quad (2.7)$$

Die Kapazität einer Elektrode kann über Gleichung 2.8 bestimmt werden.

$$C = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot A}{D} \quad (2.8)$$

Dabei beschreibt A die Oberfläche einer Elektrode, ϵ_r die Dielektrizitätskonstante des Elektrolyten, ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante im Vakuum, und D den Abstand zwischen den entgegengesetzt geladenen Schichten der elektrochemischen Doppelschicht. Dementsprechend kann die Kapazität eines Kondensators erhöht werden, indem die Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt erhöht wird oder der Abstand zwischen den entgegengesetzt geladenen Schichten der elektrochemischen Doppelschicht verringert wird. Dieser Abstand ist gegeben durch die Lösungsmittelhülle zwischen den Elektrolytionen und der Elektrodenoberfläche. GOGOTSI und SIMON wiesen nach, dass bei der Nutzung von Kohlenstoffmaterialien, deren Porengröße geringer ist als die Größe des solvatisierten Elektrolytions, eine unerwartet hohe spezifische Kapazität erreicht wird. Es wird vermutet, dass dies durch eine teilweise Desolvatisierung der Elektrolytionen beim Eintritt in die Poren verursacht wird, wodurch der Abstand zur Porenwand geringer wird.^[145]

Die spezifische Energie E (in Wh/kg) und die spezifische Leistung P (in W/kg) eines EDLCs können mit den Gleichungen 2.9 und 2.10 bestimmt werden.^[141]

$$E = \frac{C \cdot U^2}{2 \cdot 3600 \cdot m} \quad (2.9)$$

$$W = \frac{U^2}{4 \cdot ESR \cdot m} \quad (2.10)$$

C bezeichnet die Kapazität, U die Spannung (Spannungsfenster, in dem der EDLC betrieben werden kann), m die Masse an Aktivmaterial in der Elektrode und ESR den Ersatzserienwiderstand. Um die spezifische Energie zu erhöhen, kann die spezifische Kapazität gesteigert werden oder die Betriebsspannung, mit der der EDLC betrieben wird. Das Spannungsfenster wird dabei hauptsächlich von den Eigenschaften des Elektrolytsystems vorgegeben.

Elektrolytsysteme

Elektrolyte für EDLCs umfassen wässrige und organische Elektrolyte sowie ionische Flüssigkeiten.^[15] Wässrige Elektrolyte sind in Wasser gelöste Salze oder verdünnte Säuren beziehungsweise Basen. Sie verfügen über eine hohe Ionenleitfähigkeit und sind kostengünstig. Zudem müssen die Elektrodenmaterialien für die Nutzung mit wässrigen Elektrolyten nicht aufwändig getrocknet werden.^[141] Nachteilig ist die geringe elektrochemische Stabilität von Wasser, wodurch die maximale Betriebsspannung bei 0,6–1,4 V liegt.^[15]

Organische Elektrolyte bestehen aus einem Salz, welches in einem organischen Lösemittel gelöst ist. Eine typische Kombination ist die Lösung von Tetraethylammoniumtetrafluoroborat (TEABF₄) in Acetonitril (AN) oder Propylencarbonat. Organische Elektrolyte sind bis 2,5–2,7 V stabil und werden in großem Maßstab in kommerziell erhältlichen EDLCs eingesetzt.^[145] Nachteilig ist die Brennbarkeit und Giftigkeit des organischen Elektrolyten.

Ionische Flüssigkeiten (engl. room temperature ionic liquids, RTILs) sind Salze, die bei Raumtemperatur flüssig sind. Diese können bis zu einer Spannung von 2,6–4,0 V genutzt werden und sind nicht brennbar, was sie besonders für die Anwendung in mobilen Geräten und der Elektromobilität geeignet erscheinen lässt. Nachteilig ist jedoch die geringe Ionenleitfähigkeit bei Raumtemperatur und darunter, wodurch geringere spezifische Leistungen als mit wässrigen und organischen Elektrolyten erreicht werden.^[146]

Einfluss des Porensystems

Neben der Wahl eines geeigneten Elektrolytsystems ist es wichtig, die Struktur des Elektrodenkohlenstoffs hinsichtlich des gewählten Elektrolyten zu optimieren.^[15] Das Kohlenstoffmaterial sollte eine

hohe spezifische Oberfläche aufweisen, um eine hohe Anzahl an Adsorptionsplätzen für Elektrolytionen zur Verfügung zu stellen. Mikroporen tragen zu einem großen Teil zu einer hohen spezifischen Oberfläche bei. Dabei ist es von großer Bedeutung, dass das Mikroporensystem zugänglich für die Elektrolytionen ist. Dementsprechend muss die Porengröße auf die Größe der Elektrolytionen abgestimmt sein.

Ein großer Vorteil der EDLCs ist die Möglichkeit des schnellen Ladens und Entladens.^[16] Dafür ist es notwendig, dass die Ionen innerhalb kurzer Zeit zu den Adsorptionsplätzen gelangen können.^[16,72] Bei hohen Lade-/Entladeströmen kommt es in rein mikroporösen Materialien zu Diffusionslimitierungen und damit verbunden zu einer geringeren Kapazität. Um Diffusionslimitierungen zu minimieren, gibt es verschiedene Möglichkeiten. Eine Verringerung der Partikelgröße führt zu kürzeren Diffusionswegen und damit einem verbesserten Erhalt der Kapazität.^[48] Das Einbringen von größeren Transportporen führt ebenfalls dazu, dass die Diffusion zu den Adsorptionsplätzen verbessert wird. Rein mesoporöse Kohlenstoffe weisen meist geringe spezifische Oberflächen auf, was in geringeren Kapazitäten resultiert. Durch Kombination von Mikroporen, welche durch ein Mesoporensystem zugänglich sind (ein hierarchisches Porensystem), können die Vorteile von Mikroporen (hohe spezifische Oberfläche, hohe Kapazität) und Mesoporen (schneller Transport von Elektrolytionen zu den Adsorptionsplätzen) kombiniert werden, was ebenfalls zu einem verbesserten Erhalt der Kapazität bei hohen Lade/Entladeströmen führt.^[147,148]

2.3.2 Lithium-Schwefel-Batterie

Im Gegensatz zu elektrischen Doppelschichtkondensatoren, bei denen die elektrische Energiespeicherung ausschließlich über physikalische Prozesse erfolgt, werden in Batterien Redoxreaktionen genutzt. Aufgrund der hohen Energiedichten werden Batterien in vielen Bereichen wie beispielsweise unterbrechungsfreien Stromversorgungen in Krankenhäusern oder Serverzentren sowie zur Speicherung von Energie aus erneuerbaren Energieträgern genutzt. Durch das Aufkommen von kommerziellen Lithium-Ionen-Batterien zu Beginn der 1990er Jahre^[149] wurde der Aufschwung mobiler elektronischer Geräte, speziell der Mobiltelefone und Laptops, möglich, da diese sowohl hohe Energie- als auch Leistungsdichten aufweisen.^[13] Auch in der Automobilindustrie ist der Bedarf an leistungsfähigen elektrischen Speichersystemen durch die Entwicklung von Hybrid- und reinen Elektroautos stark ge-

stiegen. Ein vielversprechendes System stellt in diesem Zusammenhang die Lithium-Schwefel-Batterie (LiS-Batterie) dar.^[14,25] Schwefel besitzt mit 1672 mAh/g eine hohe theoretische spezifische Kapazität, welche die von Lithium-Ionen-Batterien um ein Vierfaches übersteigt.^[24] LiS-Batterien können eine Energiedichte von bis zu 600 Wh/kg erreichen, was in etwa der dreifachen Energiedichte einer Li-Ionen-Batterie entspricht. LiS-Batterien haben zudem einen intrinsischen Schutz gegen Überladen, was zu einer hohen Sicherheit dieses Batterietyps führt.^[150] Schwefel ist kostengünstig, ungiftig, in hohem Maße verfügbar und bietet damit ideale Voraussetzungen für Energiespeicherung im großen Maßstab.

Eine LiS-Batterie ist im einfachsten Fall aus einer Lithiumanode und einer Schwefelkathode aufgebaut (Abbildung 2.11). Diese werden durch einen Separator getrennt. Die Zelle ist zudem mit einer nicht-wässrigen Elektrolytlösung getränkt. Durch den Elektrolyt ist der Transport der Ionen zwischen den Elektroden gewährleistet. Als Elektrolyte kommen häufig organische Lösemittel, in denen Lithiumsalze gelöst sind, zum Einsatz.

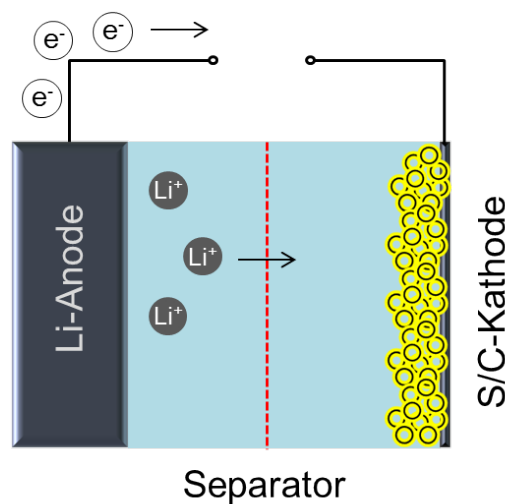


Abbildung 2.11: Aufbau einer LiS-Batterie, nach^[151].

Im Gegensatz zu Lithium-Ionen-Batterien findet keine Interkalation von Li-Ionen statt, sondern metallisches Lithium wird gemäß Gleichung 2.11 zu Lithiumsulfid umgesetzt.



Trotz der offensichtlichen Vorteile der Lithium-Schwefel-Batterie und der Patentierung dieses Systems in den 1960er Jahren^[152] gibt es bis heute nur wenige kommerziell erhältliche Systeme. Dies liegt an verschiedenen Einschränkungen der LiS-Batterie. Im geladenen Zustand liegen Lithium und Schwefel elementar vor. Schwefel ist ein elektrischer Isolator, wodurch sich der innere Widerstand der Zelle stark erhöht, was zu einer erhöhten Polarisierung und zu einer geringen Energieeffizienz führt.^[24] Während des Entladens wird Schwefel über verschiedene Polysulfidintermediate, zum Beispiel Li_2S_8 , Li_2S_4 und Li_2S_2 zu Li_2S umgesetzt.^[24] Die gebildeten Polysulfide können im Elektrolyt gelöst werden oder mit diesem reagieren, was zu Verlust von Aktivmaterial in der Zelle führt. Gelöste Polysulfide können zur Anode gelangen und dort Li_2S_2 oder Li_2S -Schichten ausbilden. Diese sind elektrochemisch inaktiv und verringern die Leistung der Batterie. Gelangen Polysulfide zur Anode, so können diese auch direkt mit der Anode reagieren, wodurch es zu Dendritenwachstum und daraus folgend zu einem Kurzschluss der Zelle kommen kann.^[153]

Neben der Forschung an geeigneten Elektrolytsystemen, Separatoren, Bindern, Stromabnehmern und alternativen Anodenmaterialien ist auch die Entwicklung geeigneter Kathodenmaterialien ein wichtiger Aspekt in der Optimierung von LiS-Batterien. Da Schwefel ein Isolator ist, muss dieser elektrisch kontaktiert werden. Als vielversprechender Ansatz hat sich die Einbringung von Schwefel in eine poröse leitfähige Matrix herausgestellt. Dadurch kann eine hohe Kontaktfläche zwischen eingebrachtem Schwefel und der Matrix geschaffen werden, wodurch eine gute elektrische Kontaktierung des Schwefels gewährleistet wird. Die Partikelgröße des eingebrachten Schwefels sollte so gering wie möglich sein, um optimalen Elektronentransport und kurze Diffusionswege zu ermöglichen.^[154] Weiterhin sollte die Matrix über eine möglichst hohe Porosität verfügen, um eine größtmögliche Menge an Schwefel zu infiltrieren und so die Menge an Aktivmaterial in der Elektrode zu maximieren. Um die Zugänglichkeit des Elektrolyten zu gewährleisten, sollte das Porensystem nicht vollkommen gefüllt werden. Dies ist auch deshalb wichtig, da Schwefel bei der Umsetzung zu Lithiumsulfid eine Volumenausdehnung von etwa 74 % erfährt.^[155] Zudem ist eine hohe mechanische Belastbarkeit der Matrix erforderlich.

Ein vielversprechendes Material stellt poröser Kohlenstoff dar, da dieser sowohl elektrisch leitfähig ist als auch über eine gute mechanische und chemische Stabilität sowie über eine hohe Porosität verfügt. Die Gruppe um NAZAR konnte zeigen, dass speziell mesoporöser Kohlenstoff sehr gut als Matrix geeignet ist.^[156] Die Menge des eingebrachten Schwefels konnte gut über die Schmelzinfiltration

kontrolliert werden. Mit den so erzeugten Kathoden konnten spezifische Kapazitäten von mehr als $1300 \text{ mAh/g}_{\text{Schwefel}}$ erreicht werden. In weiteren Untersuchungen stellten sich auch mesoporöse Kohlenstoffnanopartikel^[157] sowie mesoporöse Kohlenstoffe mit bimodaler Porosität^[158] als vielversprechende Kathodenmaterialien heraus. In einer systematischen Studie der Gruppe von LIU wurde berichtet, wie wichtig ein hohes Porenvolumen für eine leistungsfähige Schwefelkathode ist.^[159] Trotz hoher Schwefelbeladung und hoher Zyklenstabilität können andere Probleme wie die Lösung von Polysulfiden im Elektrolyt mit rein mesoporösen Kohlenstoffen nur schwer kontrolliert werden. Für diese Herausforderung sind hierarchisch mikro-/mesoporöse Kohlenstoffe eine mögliche Lösung. Große Mesoporen stellen ein hohes Porenvolumen für eine hohe Schwefelbeladung zur Verfügung, während Mikroporen eine gute elektrische Kontaktierung des Schwefels sowie eine adsorptive Rückhaltung von Polysulfiden gewährleisten können.^[90,128,129] Nicht zuletzt ist ein aktueller Forschungsschwerpunkt die Verringerung der Elektrolytmenge in der Zelle, da diese momentan den größten Anteil an inaktiven Komponenten ausmacht.^[160,161]

3 Methoden

3.1 Stickstoffphysisorption

Die Geschichte der Nutzung von Adsorptionsphänomenen durch den Menschen kann bis in das Altertum zurückverfolgt werden. Schon die Ägypter, Griechen und Römer nutzten Sand, Tone oder Holzkohle zur Fettreinigung, Wasserentsalzung oder als Heilmittel.^[162] Adsorptionsphänomene sind von großer industrieller Bedeutung und finden Anwendung in der Gasspeicherung^[1], der Stofftrennung^[163], in heterogenen Katalysatorsystemen^[11], Sensoren^[164] oder in elektrochemischen Anwendungen.^[40] Jedoch kann die Adsorption auch zur Charakterisierung poröser Feststoffe genutzt werden. Speziell die Adsorption von Gasen ist eine weitverbreitete Methode, um die textuellen Eigenschaften von porösen Festkörpern und nanopartikulären Materialien zu untersuchen.^[165]

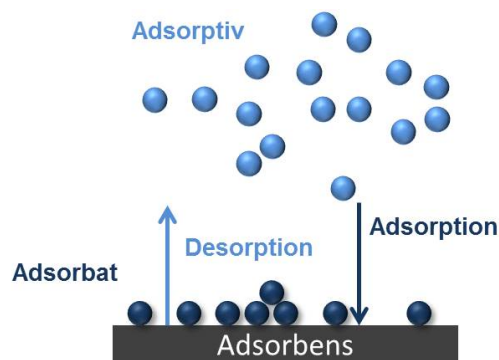


Abbildung 3.1: Sorption an einer Festkörperoberfläche.

Adsorption ist definiert als die Anreicherung von Gasen oder Flüssigkeiten an der inneren oder äußeren Oberfläche eines Feststoffes.^[166] Die zu adsorbierende Spezies wird als Adsorptiv bezeichnet, der Festkörper, an dem die Anreicherung stattfindet, als das Adsorbens, und adsorbierte Spezies als Adsorbat (Abbildung 3.1). Während des Adsorptionsvorgangs wird Energie freigesetzt, welche als Ad-

sorptionsenthalpie bezeichnet wird. Abhängig von der freigesetzten Energiemenge wird der Vorgang der Adsorption in Physisorption und Chemisorption unterteilt. Bei der Chemisorption werden chemische Bindungen ausgebildet, es kommt zur chemischen Veränderung von Adsorbat/Adsorptiv bzw. Adsorbens. Die Physisorption kommt hauptsächlich durch van-der-Waals-Wechselwirkungen zustande. Durch Chemisorption werden ausschließlich Monolagen auf dem Adsorbens ausgebildet, während sich bei der Physisorption durch Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen Multilagen auf der Adsorbensoberfläche bilden können. Die Physisorption ist im Gegensatz zur Chemisorption aufgrund der vergleichbar schwachen Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Adsorbens ein reversibler Prozess. Adsorptionsvorgänge können mit unterschiedlichen Methoden untersucht werden. Weit verbreitet sind die volumetrische und gravimetrische Ermittlung der adsorbierten Gasmenge. Andere Ansätze wie die Immersionskalorimetrie^[167] oder die optische Adsorptionskalorimetrie^[85] nutzen den Zusammenhang zwischen adsorbierter Stoffmenge und freigesetzter Wärmemenge.

Um Informationen über die textuellen Eigenschaften eines Adsorbens zu erlangen, werden Physisorptionsisothermen aufgenommen. Die Physisorptionsisotherme ist eine Funktion der adsorbierten Gasmenge in Relation zum Relativdruck des Adsorptivs. Der Relativdruck ist das Verhältnis des Gasdrucks in der Messzelle und dem Sättigungsdampfdruck des Adsorptivs bei der Messtemperatur. Die Form einer Isotherme hängt von Porengröße, Porenradienverteilung des Adsorbens sowie der Polarität von Adsorbat und Adsorbens ab, welche sich in unterschiedlich starken Adsorbat-Adsorbat- und Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkungen widerspiegeln. Nach IUPAC^[165] werden Isothermen in sechs Typen unterteilt, wobei Typ-I- und Typ-IV-Isothermen in je zwei Subtypen unterteilt werden (Abbildung 3.2). Weiterhin werden Poren in Mikro- (<2 nm), Meso- (2-50 nm) und Makroporen (>50 nm) unterteilt.

Als Standardmethode zur Charakterisierung poröser Materialien wird die Stickstoffphysisorption genutzt, da diese Methode zerstörungsfrei arbeitet und sehr präzise ist.^[168] Die Aufnahme der Isotherme erfolgt bei -196 °C, der Siedetemperatur von Stickstoff. Die Charakterisierung von Materialien mit sehr kleinen Poren (Ultramikroporen, <0,7 nm) ist mit dieser Methode jedoch erschwert, da Ultramikroporen bei sehr niedrigen Relativdrücken (<10⁻⁵) gefüllt werden. Das führt zu langen Diffusionswegen und aufgrund der niedrigen Temperatur zu einer langsamen Diffusion, wodurch eine lange Messzeit resul-

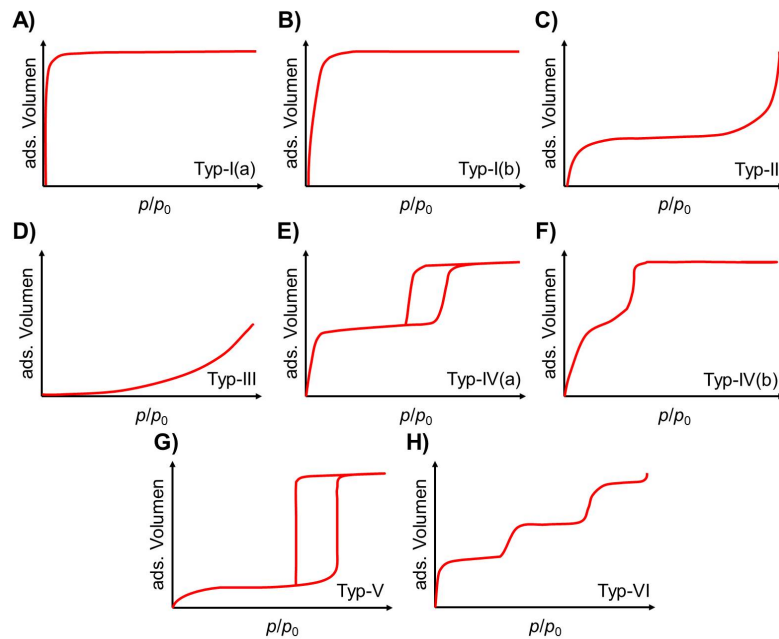


Abbildung 3.2: Einteilung der Adsorptionsisothermen nach IUPAC. ^[165]

Tabelle 3.1: Kinetische Durchmesser und Adsorptionstemperaturen einiger Adsorptive. ^[170]

Adsorptiv	N ₂	Ar	CH ₄	H ₂	H ₂ O	CO ₂
$d_{kin}(\text{Å})$	3,64	3,41	3,80	2,86	2,65	3,30
$T_{ads}(K)$	77	87	77 bzw. 298	77	298	196 bzw. 273

tiert. Zudem werden Poren mit einem Durchmesser $< 0,45$ nm aufgrund des kinetischen Durchmessers der Stickstoffmoleküle nicht erfasst. ^[169]

Um Ultramikroporen präzise analysieren zu können, bieten sich deshalb andere Adsorptive wie Kohlenstoffdioxid oder Argon an (Tabelle 3.1). Beide besitzen einen ähnlichen kinetischen Durchmesser wie Stickstoff. Die Adsorption von Kohlenstoffdioxid erfolgt im Vergleich zu Argon und Stickstoff bei höheren Temperaturen und höheren Absolutdrücken, sodass die Diffusion in die Probe schneller verläuft. Speziell bei Materialien mit polarer Oberfläche ist Argon das Adsorptiv der Wahl, da Argon im Gegensatz zu Stickstoff und Kohlenstoffdioxid kein Dipol- bzw. Quadrupolmoment aufweist. Dadurch sind die Wechselwirkungen mit der Oberfläche des Adsorbens unspezifischer. Aus diesem Grund werden kleine Poren im Vergleich zur Stickstoffphysisorption bei höheren Relativdrücken gefüllt. Wasserdampf als Adsorbens ermöglicht es, weitere Eigenschaften wie die Oberflächenpolarität zu untersuchen. ^[86]

Durch Physisorptionsexperimente ist es möglich, textuelle Eigenschaften eines porösen Materials wie das spezifische Porenvolumen, die spezifische Oberfläche oder die Porenradienverteilung zu ermitteln. Dafür ist es notwendig, den Adsorptionsmechanismus zu verstehen um Isothermen korrekt interpretieren zu können.

3.1.1 Adsorptionsmechanismen

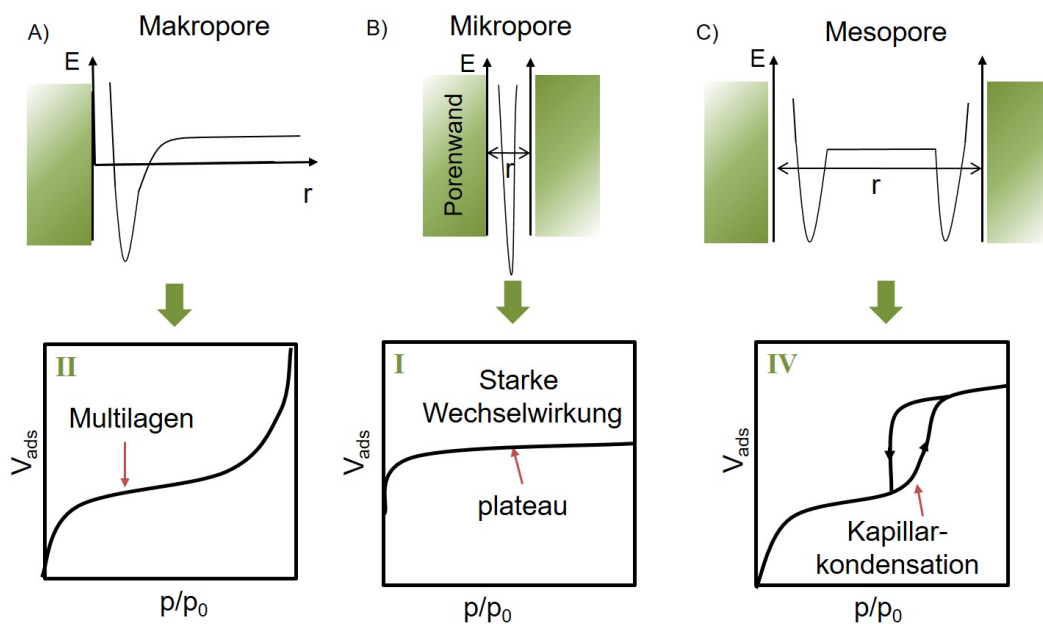


Abbildung 3.3: Lennard-Jones-Potenzial und resultierende Adsorptionsisothermen für Makro- A), Mikro- B) und Mesoporen C).

Der Adsorptionsmechanismus von Gasen an Festkörpern ist in erster Linie abhängig von der Porengröße des Adsorbens. Die potenzielle Energie eines Gasmoleküls setzt sich dabei zusammen aus langreichweitigen attraktiven Kräften sowie kurzreichweitigen abstoßenden Kräften und kann mit einem Lennard-Jones-Potenzial beschrieben werden. Bei nicht- oder makroporösen Feststoffen überwiegt bei geringen Relativdrücken die Wechselwirkung zwischen Adsorptiv und Adsorbens, sodass eine Adsorbatmonolage gebildet wird. Mit steigendem Relativdruck nimmt die Adsorbat-Adsorptiv-Wechselwirkung zu, sodass es verstärkt zur Ausbildung von Multilagen kommt. Es resultiert eine Typ-II-Isotherme mit einem s-förmigen Verlauf (Abbildung 3.3 A), welche durch die BET-Gleichung beschrieben werden kann.^[171]

In Mikroporen ist der Abstand zwischen den Porenwänden so gering, dass sich die Lennard-Jones-Potenziale der Porenwände überlappen, weshalb ein ausgeprägtes Potenzialminimum entsteht. Es dominieren Adsorbens-Adsorbat-Wechselwirkungen (Abbildung 3.3 B). Deshalb erfolgt schon bei geringen Relativdrücken (je nach Porengröße zwischen 0,01 und 0,2) eine vollständige Füllung der Poren. Zuerst werden Ultramikroporen mit dem Durchmesser von wenigen Molekülen gefüllt, anschließend größere Mikroporen (Supermikroporen mit einem Durchmesser bis 2 nm) und kleinere Mesoporen bis etwa 2,5 nm. Es ergibt sich eine Typ-I-Isotherme mit einem steilen Anstieg, gefolgt von einem Plateau, da die Adsorptionskapazität des Adsorbens erreicht ist. Die aufgenommene Adsorptivmenge hängt hauptsächlich vom Porenvolumen und weniger von der spezifischen Oberfläche ab.^[165] Liegen hauptsächlich Mikroporen vor, so resultiert eine Typ-I(a)-Isotherme, bei größeren Mikroporen und kleinen Mesoporen ergibt sich eine Typ-I(b)-Isotherme (Abbildung 3.2 A und B).^[165]

In Mesoporen ist die Adsorption sowohl von Adsorbens-Adsorbat- als auch von Adsorbat-Adsorptiv-Wechselwirkungen abhängig, da die Lennard-Jones-Potenziale nicht so stark wie in einer Mikropore bzw. nicht überlappen (Abbildung 3.3 C). Die Isothermenform ist anfänglich mit dem Verlauf einer Typ-II-Isotherme vergleichbar. Bei geringen Relativdrücken bilden sich Monolagen an den Porenwänden, gefolgt von Mehrschichtadsorption, wodurch Adsorbatfilme an den Porenwänden entstehen. Ab einem bestimmten Relativdruck kommt es zur Kapillarkondensation in der Pore.^[172] Diese kann als die Kondensation eines Gases in einen flüssigkeitsähnlichen Zustand beschrieben werden. Dieser Phasenübergang erster Ordnung erfolgt unterhalb des Sättigungsdampfdruckes der flüssigen Phase. Zu Beginn der Kapillarkondensation erfolgt die Ausbildung eines Meniskus mit einer konkaven Oberfläche. Über dieser Oberfläche ist der Dampfdruck vermindert, was unter Annahme einer einheitlichen Porengröße zur spontanen Füllung der Pore führt. Dies zeigt sich in einem steilen Anstieg des adsorbierten Volumens in der Isotherme. Der Relativdruck, bei dem die Kapillarkondensation auftritt, ist abhängig von der Porengröße (bzw. dem Radius des Meniskus) und kann mit der Kelvin-Gleichung beschrieben werden (Gleichung 3.1). Dabei ist r_{Meniskus} der Radius des Meniskus, γ bezeichnet die Oberflächenspannung, φ den Benetzungswinkel und V_m das molare Volumen des Adsorbats.

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{-2\gamma V_M}{RT r_{\text{Meniskus}}} \cos \varphi \quad (3.1)$$

3.1.2 Hystereseschleifen

Aufgrund der Kapillarkondensation weisen Physisorptionsisothermen mesoporöser Materialien eine Hystereseschleife auf. Ursache für die Hystereseschleife sind die unterschiedlichen Adsorptions- und Desorptionsmechanismen in Mesoporen.

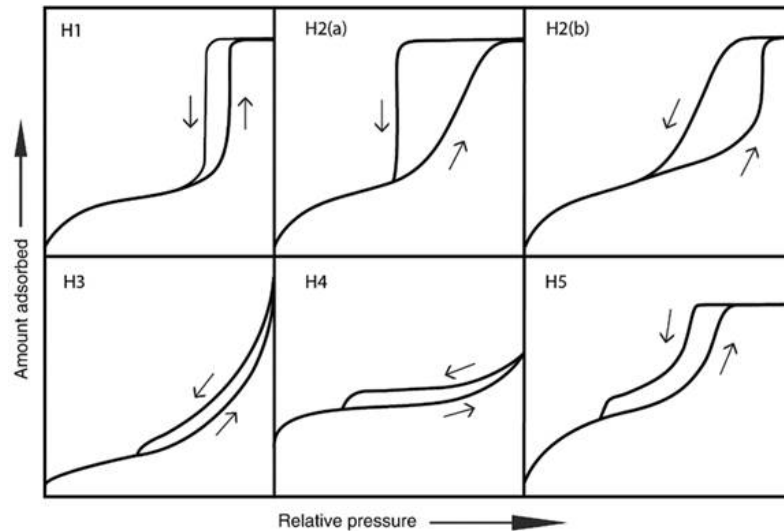


Abbildung 3.4: Hysteresetypen nach IUPAC.^[165]

Die Ursache für das Auftreten von Hystereseschleifen stellen in der Regel metastabile Zustände der Adsorbatmultilag in den Mesoporen dar. Für die Ausbildung eines Meniskus in der Mesopore müssen Nukleationskeime ausgebildet werden, wofür zusätzliche Energie in das System eingebracht werden muss. Dadurch ist der Adsorptionsast zu höheren Relativdrücken verschoben.

Während der Desorption ist der Meniskus vorhanden, sodass die Desorption an der Phasengrenzfläche Flüssigkeit/Dampf im thermodynamischen Gleichgewicht erfolgen kann. Für das Auftreten einer Hysterese ist es weiterhin notwendig, dass der Porendurchmesser einen kritischen Wert überschreitet. Dieser ist abhängig von Porengeometrie, Adsorptiv und der Temperatur, bei der die Isotherme gemessen wird.^[165] Für die Adsorption von Stickstoff bei -196 °C in zylindrischen Poren beträgt der kritische Porendurchmesser etwa vier Nanometer.^[172]

Unterschreitet der Porendurchmesser diesen kritischen Wert, so werden reversible Isothermen vom Typ-IV(b) beobachtet. Im Spezialfall von einseitig geschlossenen zylindrischen Poren resultiert ebenfalls eine Typ-IV(b)-Isotherme. Nach IUPAC werden Hystereseschleifen in fünf Haupttypen unterglie-

dert (Abbildung 3.4). Aus Art und Form der Hysterese können Rückschlüsse auf das Porensystem des zu untersuchenden Adsorbens gezogen werden.^[165,172,173]

H₁-Hysterese sind charakteristisch für Materialien mit zylindrischen Mesoporen und einer engen Porenradienverteilung, in denen Netzwerkeffekte eine untergeordnete Rolle spielen. Beispiele sind MCM-41^[104], MCM-48^[93] oder SBA-15.^[92] Materialien mit komplexeren Porenstrukturen, welche oft aus untereinander verbundenen Porennetzwerken unterschiedlicher Größe und Form bestehen, zeigen Isothermen mit einer H₂-Hysterese. Ursache für eine H₂-Hysterese sind oft Porenblockierung oder Kavitation, auf die später näher eingegangen wird. H₃-Hysterese sind charakteristisch für aggregierte, flache Partikel, beispielsweise Schichtsilicate. H₃-Hysterese können auch durch Makroporen hervorgerufen werden, welche während der Adsorption nicht vollständig gefüllt werden. Isothermen mit einer H₃-Hysterese sind in der Regel Typ-II-Isothermen. H₄-Hysterese können auf ähnliche Porenstrukturen wie H₃-Hysterese zurückgeführt werden, jedoch weisen Materialien mit einer H₄-Hysterese einen höheren Mikroporenanteil auf. Daraus resultiert eine Isotherme, die eine Mischung aus Typ-I- und Typ-II-Isotherme darstellt. Typische Materialien, deren Isothermen eine H₄-Hysterese aufweisen, sind Aktivkohlen, Zeolithe bestehend aus aggregierten Nanopartikeln, oder mesoporöse Zeolithe. H₅-Hysterese können bei Materialien beobachtet werden, bei denen die Desorption teilweise im Gleichgewicht, teilweise beeinflusst durch Kavitation und Porenblockierung, erfolgt.

Da die Desorption in der Regel im thermodynamischen Gleichgewicht erfolgt, wird der Desorptionsast standardmäßig für die Bestimmung der Porenradienverteilung genutzt. Liegen Netzwerkeffekte wie Porenblockierung oder Kavitation vor, entstehen durch die Auswertung des Desorptionsastes Artefakte in der Porenradienverteilung. Durch Porenblockierung und Kavitation können jedoch weitere Informationen über das Porensystem des Adsorbens gewonnen werden.

Porenblockierung und Kavitation

Gemäß der Kelvin-Gleichung (Gleichung 3.1) ist der Relativdruck, bei dem eine Pore gefüllt wird, abhängig von der Porengröße. Wenn Poren jedoch durch schmale Kanäle mit der äußeren Oberfläche verbunden sind, beginnt die Desorption des Porenninneren erst, wenn die Desorption des Porenhalses stattfindet (Abbildung 3.5 b und c).^[172] Somit ist der Relativdruck der Desorption des Porenninneren abhängig von der Größe des Porenhalses. Dies wird als Porenblockierung bezeichnet. Weisen die Po-

renhäse eine schmale Größenverteilung auf, so ist der Desorptionsast vor dem Schließen der Hysterese sehr steil. Dies resultiert in einer H₂(a)-Hysterese. Beispiele sind SBA-16 oder FDU-1 mit Käfigporenstruktur.^[174] Liegt eine breitere Größenverteilung vor, so ist der Desorptionsast vor dem Schließen der Hysterese weniger steil und es resultiert eine H₂(b)-Hysterese. Beim Auftreten einer H₂-Hysterese kann durch Auswertung des Desorptionsastes bis zu einem unteren Schwellwert (Stickstoff: $p/p_0=0,42$) die Größe der Poreneingänge bestimmt werden.^[172]

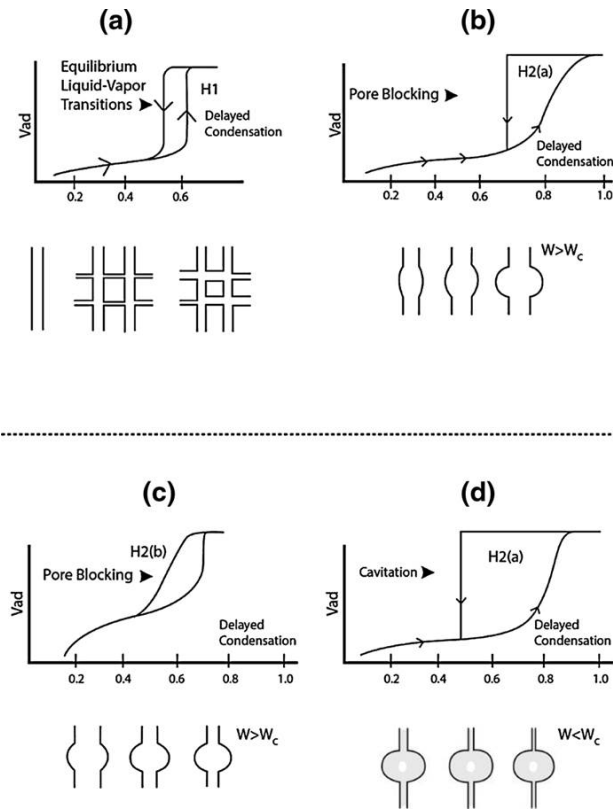


Abbildung 3.5: Porenblockierung und Kavitation.^[172]

Unterschreitet die Größe des Porenhalses diesen kritischen Wert, so findet die Desorption der Pore von innen heraus statt, während der Porenhals gefüllt bleibt (Abbildung 3.5 d). Die Desorption erfolgt durch spontane Bildung von Dampfkeimen und anschließender Dampfbildung. Ursache für dieses Phänomen ist vermutlich, dass die Obergrenze der Oberflächenspannung des Fluides in der Pore überschritten wird. Dieser Vorgang wird als Kavitation bezeichnet. Kavitation ist weitestgehend unabhängig von der Porengröße des Adsorbens, sondern ist abhängig von den physikochemischen Eigenschaften des Adsorptives bei gegebener Temperatur. Die kritische Größe des Poreneingangs für Stickstoff bei

-196 °C beziehungsweise Argon bei -186 °C liegt zwischen 5 und 6 nm. In neueren Untersuchungen wurde nachgewiesen, dass die Porengröße bis etwa 10 nm einen Einfluss auf den Relativdruck hat, bei welchem Kavitation beobachtet wird.^[175]

3.1.3 Spezifische Oberfläche

Die einfachste Methode, um die spezifische Oberfläche eines Adsorbens mit einer Typ-I-Isotherme zu ermitteln, ist die Methode nach LANGMUIR.^[176] Diese beschreibt jedoch den Spezialfall der Chemisorption einer Monolage, was meist keine adäquate Annahme für die Physisorption an einem porösen Material ist.^[177] Eine Erweiterung der Langmuir-Theorie stellt die BET-Theorie dar, welche von BRUNAUER, EMMETT und TELLER 1938 vorgestellt wurde.^[171] In der BET-Theorie wird davon ausgegangen, dass neben der Monolagenadsorption zusätzlich Multischichtadsorption auftreten kann. Dabei wird angenommen, dass theoretisch unendlich viele Schichten durch Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen adsorbiert werden können, wobei die Adsorptionenthalpie der Multischichten von der Adsorptionenthalpie der ersten Schicht abweicht. Ursprünglich für die Adsorption von Fluiden an unporösen oder makroporösen Materialien entwickelt, ist die BET-Gleichung (Gleichung 3.2) auch auf mesoporöse Materialien anwendbar. V_{ads} ist die Gesamtmenge an adsorbiertem Adsorptiv, p/p_0 der Relativdruck, C die Adsorptionskonstante und V_{mono} die Monolagenkapazität.

$$\frac{p}{(p_0 - p)V_{ads}} = \frac{1}{C \cdot V_{mono}} + \frac{C - 1}{C \cdot V_{mono}} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (3.2)$$

Wird $\frac{p}{(p_0 - p)V_{ads}}$ gegen den Relativdruck aufgetragen, kann durch Extrapolation aus dem Schnitt mit der y-Achse $\frac{1}{C \cdot V_{mono}}$ beziehungsweise aus der Steigung $\frac{C-1}{C \cdot V_{mono}}$ die Monolagenkapazität ermittelt werden. Dafür werden Messpunkte aus dem Relativdruckbereich von 0,05–0,3 aufgetragen. Bei Relativdrücken über 0,3 spielen Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen, welche im Modell nicht berücksichtigt werden, eine nicht zu vernachlässigende Rolle. Für Relativdrücke unter 0,05 entstehen Abweichungen durch die nicht berücksichtigte Heterogenität der Festkörperoberfläche. In beiden Fällen ist ein lineares Verhalten nicht mehr gegeben.

Aus der Monoschichtkapazität kann mit Gleichung 3.3 die spezifische Oberfläche des Adsorbens berechnet werden. Dabei ist S_g die spezifische Oberfläche in m^2/g , N_A die Avogadrokonstante.

te ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), σ die Querschnittsfläche eines Stickstoffmoleküls in einer dichten Packung ($0,162 \text{ nm}^2$), V_{Mol} das ideale Gasvolumen ($2,242 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3/\text{mol}$) und m_{Ads} die Masse des Adsorbens.

$$S_g = \frac{N_A \cdot V_{\text{Mono}} \cdot \sigma_{\text{N}_2}}{V_{\text{Mol}} \cdot m_{\text{Ads}}} \quad (3.3)$$

3.1.4 Spezifisches Porenvolumen

Für die Bestimmung des spezifischen Porenvolumens wird die bei einem bestimmten Relativdruck adsorbierte Menge an Adsorbat genutzt. Für mesoporöse Materialien, deren Isothermen im Relativdruckbereich nahe eins ein Plateau aufweisen, wird nach IUPAC die adsorbierte Menge an Stickstoff bei einem Relativdruck von 0,95 ermittelt und unter der Annahme, dass die Dichte des adsorbierten Stickstoffs der Dichte von flüssigem Stickstoff gleicht, in das Flüssigvolumen umgerechnet. Dies entspricht dem Porenvolumen des Adsorbens (GURVICH-Regel).^[173] Geht die Isotherme des zu untersuchenden Materials nicht in ein Plateau über, wird das spezifische Porenvolumen für Poren bis zu einer bestimmten Größe, beispielsweise 50 nm, unter Angabe dieser Größe berechnet. Weist die zu untersuchende Probe Mikroporen, im Besonderen Ultramikroporen mit Größen $<0,7 \text{ nm}$ auf, so muss beachtet werden, dass das Porenvolumen des Materials unterschätzt wird, wenn Stickstoff mit einem kinetischen Durchmesser von $0,364 \text{ nm}$ als Adsorptiv genutzt wird. In einem solchen Fall kann der Einsatz alternativer Adsorptive mit kleinerem kinetischen Durchmesser, wie etwa Wasserstoff, sinnvoll sein.

Mikroporenvolumen

Für die Bestimmung des Mikroporenvolumens existieren verschiedene makroskopische Ansätze. Ist ein Material ausschließlich mikroporös und ist die Isotherme des Materials dementsprechend vom Typ I(a) oder I(b), so kann zur Bestimmung des Mikroporenvolumens die GURVICH-Regel genutzt werden. Ein verbreiteter Ansatz zur Bestimmung des Mikroporenvolumens ist die t-plot-Methode^[178], bei der die Typ-II-Isotherme eines nichtporösen Materials mit der Isotherme des zu untersuchenden Materials verglichen wird.

Für nanoporöse Kohlenstoffmaterialien sind Methoden, welche auf der DUBININ-RADUSHKEVICH-Gleichung (DR-Gleichung) basieren, etabliert (Gleichung 3.4).^[179] Dabei bezeichnet V_a das Volumen an Adsorbat in flüssigem Zustand, V_{micro} das Mikroporenvolumen, β den Affinitätskoeffizient, welcher

für Stickstoff 0,33 beträgt, und E_0 die charakteristische Adsorptionsenergie. Wird $\lg V_a$ gegen $\left[\lg \left(\frac{p_0}{p} \right) \right]^2$ aufgetragen, so ergibt sich für rein ultramikroporöse Kohlenstoffe eine Gerade über einen weiten Relativdruckbereich.^[180] Sind zusätzlich größere Poren vorhanden, treten Abweichungen im linearen Verlauf auf. Für eine sinnvolle Auswertung sollte eine Auftragung der Messpunkte im Relativdruckbereich von 10^{-4} bis 10^{-2} eine Gerade ergeben. Über den Schnittpunkt mit der y-Achse kann das Mikroporenvolumen berechnet werden.

$$V_a = V_{micro} \cdot \exp \left[- \left\{ \left(\frac{RT}{\beta E_0} \right) \ln \frac{p_0}{p} \right\}^2 \right] \quad (3.4)$$

Neben der Bestimmung des Mikroporenvolumens mittels DR-Gleichung wird in dieser Arbeit das Mikroporenvolumen durch quenched-solid density functional theory-Methoden (QSDFT) (siehe Abschnitt 3.1.5) berechnet, wobei das kumulative Porenvolumen bis 2 nm bestimmt wird.

3.1.5 Porengrößenverteilung

Bestimmung der Porenradienverteilung nach der BJH-Methode

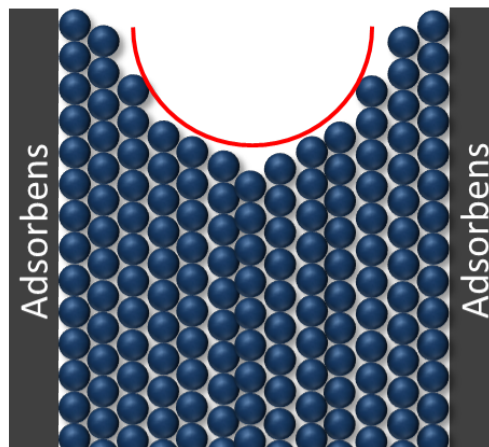


Abbildung 3.6: Ausbildung von Multilag und des Meniskus in einer Mesopore.

Die Methode von BARRETT, JOYNER und HALENDA (BJH)^[181] beruht auf dem Phänomen der Kapillarkondensation in zylindrischen Mesoporen. Dabei wird von isolierten Poren ausgegangen, deren Befüllung und Entleerung unabhängig voneinander erfolgt. Die Kapillarkondensation ist abhängig von der Größe der Poren. Der Zusammenhang zwischen Porendurchmesser und Relativdruck wird durch

die KELVIN-Gleichung (Gleichung 3.1) beschrieben. Die KELVIN-Gleichung berücksichtigt jedoch nicht, dass vor Ausbildung eines Meniskus durch die Kapillarkondensation eine Multilagenadsorption an den Porenwänden stattfindet (Abbildung 3.6).

Daher muss die Schichtdicke der adsorbierten Multilagen zusätzlich bestimmt werden. Dies kann experimentell durch Adsorption des verwendeten Adsorptivs an einer unporösen Probe oder rechnerisch über die für Stickstoff bei -196 °C empirisch ermittelte WHEELER-Gleichung (Gleichung 3.5) geschehen. Mit den so ermittelten Werten kann über die BJH-Gleichung der Porenradius berechnet werden (Gleichung 3.6).

$$t = 4.3 \left(\frac{5}{\ln \frac{p}{p_0}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.5)$$

$$d_{Pore} = d_{Meniskus} + 2t \quad (3.6)$$

Da sich bei der Sorption in Mesoporen nur die Desorption im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, wird für die Porengrößenberechnung der Desorptionsast ausgewertet. Die makroskopische BJH-Theorie ist ein etabliertes Verfahren, vernachlässigt jedoch die mikroskopischen Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Porenwand. Zudem wird davon ausgegangen, dass die flüssige Adsorbatphase in der Pore die gleichen physikalischen Eigenschaften (Tripelpunkt, Gefrierpunkt, kritischer Punkt) wie in makroskopischer Ausdehnung (Bulkphase) aufweist. Dies führt zu Ungenauigkeiten bei der Berechnung, sodass speziell die Größe kleinerer Mesoporen mit Größen unter 10 nm um 20–30 % unterschätzt wird.^[182,183]

Bestimmung der Porenradienverteilung mit Dichtefunktionalmethoden

Im Gegensatz zu makroskopischen Methoden wie der BJH-Methode werden in Ansätzen, welche auf der nichtlokalen Dichtefunktionaltheorie (engl. non-local density functional theory, NLDFT) beruhen, die mikroskopischen Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorbat sowie die veränderten physikalischen Eigenschaften des Adsorbens berücksichtigt.^[182,184] Mithilfe der NLDFT-Methode wird die Dichteverteilung des Adsorbats in Poren bestimmter Größe und Geometrie simuliert. Dabei wird davon ausgegangen, dass sich die adsorbierten Gasmoleküle mit den Molekülen in der Gasphase im

Gleichgewicht befinden. Die lokale Dichte des Fluids in der Pore kann durch die Minimierung der freien Energie des Fluids bestimmt werden, wobei die freie Energie von Adsorbat-Adsorbat- und Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkungen abhängt.^[168] Mit Hilfe der NLDFT kann nun eine Lokalisotherme für eine bestimmte Porengröße und -geometrie berechnet werden, indem für verschiedene Relativdrücke die Dichteverteilung des Fluids in der Pore berechnet wird (Abbildung 3.7).

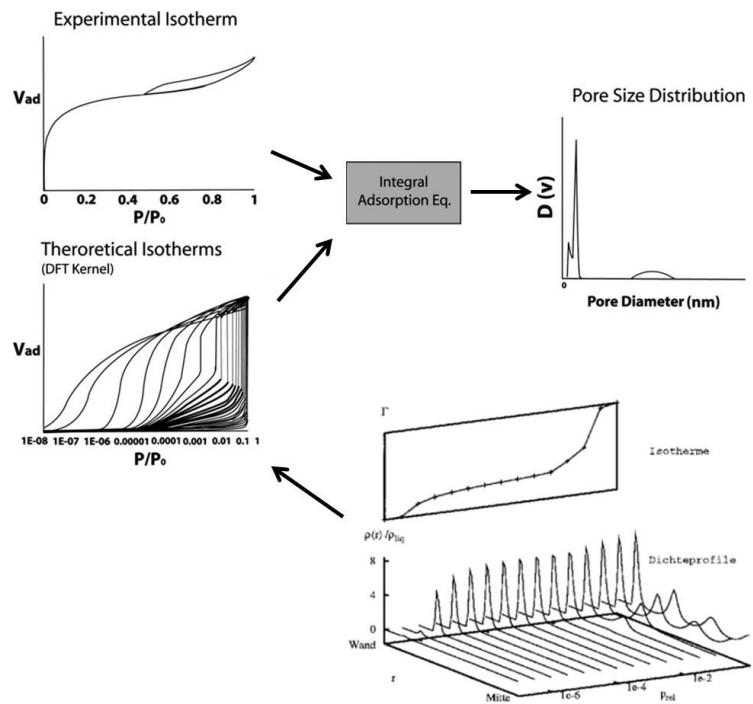


Abbildung 3.7: Ermittlung von Porenradienverteilungen mit DFT-Methoden.^[168]

$$N_{exp}\left(\frac{p}{p_0}\right) = \int_{r_{min}}^{r_{max}} N^S(p, r) f(r) dr \quad (3.7)$$

Eine Schar dieser Lokalisothermen werden als Isothermen-Kernel zusammengefasst. Über die integrale Adsorptionsgleichung (Gleichung 3.7) wird durch Abgleichung des Isothermen-Kernels mit der experimentell ermittelten Adsorptionsisotherme die Porenradienverteilung bestimmt.^[169] Da die NLDFT-Methode Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Adsorbens berücksichtigt, erlaubt diese Methode eine genauere Abschätzung der Porengrößenverteilung als makroskopische Ansätze.^[169] Zudem bietet die Methode den Vorteil, dass sowohl Mikro- als auch Mesoporen simultan analysiert werden können. Wird mit der NLDFT-Methode die Porenradienverteilung eines mikroporösen Kohlenstoffma-

terials berechnet, ergibt sich das Problem, dass die NLDFT-Methode eine ideal glatte, rein graphitische Porenwand annimmt. Diese Annahme trifft für poröse Kohlenstoffmaterialien nicht zu, da die Oberfläche aufgrund von Defekten inhomogen aufgebaut ist. Zusätzlich können sich funktionelle Gruppen an der Oberfläche befinden. Die Annahme ideal glatter Porenwände führt in der Simulation der Isothermen zur Adsorption einer Monoschicht, auf der schrittweise weitere vollständige Lagen adsorbiert werden. Dies ist in experimentell ermittelten Isothermen nicht der Fall, da die schichtweise Adsorption aufgrund heterogener Oberflächen energetisch gehindert ist. Dies führt bei der Berechnung von Porenradienverteilungen zu Artefakten. Für die Stickstoffphysisorption ist dies für Mikroporen der ungefähren Größe von 1 nm beobachtbar.^[185]

Die QSDFT-Methode (engl. quenched-solid density functional theory) berücksichtigt diese Inhomogenitäten der Kohlenstoffoberfläche, indem ein zusätzlicher Rauheitsfaktor der Porenwand eingeführt wird.^[185] Mit der QSDFT-Methode für nanoporöse Kohlenstoffe wurden ursprünglich Berechnungen auf der Basis des thermodynamischen Gleichgewichtes, also auf Grundlage des Desorptionsastes vorgenommen. Dies kann zu fehlerhaften Einschätzungen von Porengrößenverteilungen führen, wenn die Isotherme des zu untersuchenden Kohlenstoffes Porenblockierung oder Kavitation zeigt. Verbesserte QSDFT-Methoden basieren auf dem Adsorptionsast, unter Berücksichtigung der verzögerten Kondensation in Mesoporen während der Adsorption.^[186] Somit ist es möglich, eine belastbare, präzise Porengrößenverteilung zu berechnen, vorausgesetzt, es wird ein Isothermenkernel genutzt, welcher die Porenstruktur des porösen Kohlenstoffmaterials möglichst exakt widerspiegelt.

3.2 Kleinwinkelröntgenstreuung

Wird ein Material mit Röntgenstrahlung bestrahlt, tritt diese in Wechselwirkung mit der Probe. Der Röntgenstrahl wird an der Probe gestreut, wenn die Elektronendichteverteilung in der Probe Inhomogenitäten aufweist und die Wellenlänge der anregenden Strahlung klein gegenüber der Dimension des streuenden Materials ist. Mit Kleinwinkelröntgenstreuung werden die messbaren Streusignale mit einem Streuwinkel kleiner 5° bezeichnet, welche aus Elektronendichteunterschieden resultieren. Mit dieser Methode können Nanopartikel, Polymere, Mizellen oder nanoporöse Materialien im Größenbereich von etwa einem bis zu mehreren hundert nm untersucht werden.^[187] Geordnete mesoporöse

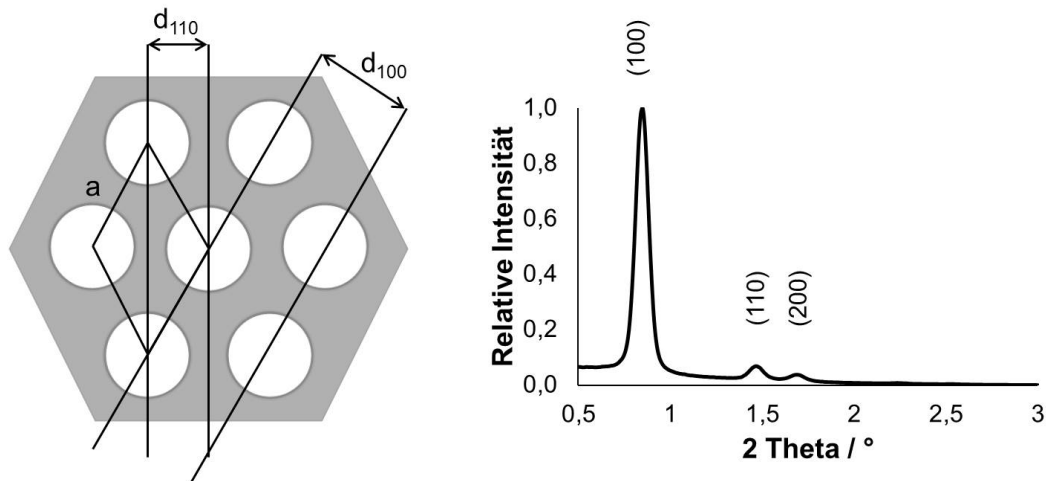


Abbildung 3.8: Kleinwinkelröntgendiffraktogramm von SBA-15.

Materialien weisen Inhomogenitäten der Elektronendichte auf, welche durch eine periodische Anordnung von Poren und Porenwänden hervorgerufen werden. Aufgrund der regelmäßigen Anordnung ergeben sich Netzebenen, an denen Röntgenbeugung auftritt. Diese erzeugt charakteristische Reflexe (Abbildung 3.8).

$$2d\sin\Theta = n\lambda \quad (3.8)$$

Die Netzebenen können mit der BRAGG-Gleichung beschrieben werden (Gleichung 3.8). Mit der quadratischen Bragg-Gleichung können die Gitterkonstanten berechnet werden. Gleichung 3.9 und 3.10 beschreiben das hexagonale (Gleichung 3.9) beziehungsweise kubische System (Gleichung 3.10). h , k und l bezeichnen die MILLERSCHEN Indices, a und c die Gitterparameter der Elementarzelle.

$$\sin^2\Theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} \left[\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2 \right] \quad (3.9)$$

$$\sin^2\Theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} [h^2 + k^2 + l^2] \quad (3.10)$$

Beispielhaft soll die Berechnung des Gitterparameters anhand des (100)-Reflexes gezeigt werden. Die quadratische Bragg-Gleichung vereinfacht sich zu:

$$\sin^2\Theta = \frac{\lambda^2}{3a^2} \quad (3.11)$$

mit

$$\sin\Theta = \frac{\lambda}{2d_{100}} \quad (3.12)$$

ergibt sich:

$$\frac{\lambda^2}{4d_{100}^2} = \frac{\lambda^2}{3a^2} \quad (3.13)$$

und damit kann der Netzebenenabstand berechnet werden:

$$a = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} \quad (3.14)$$

Analog kann dieses für ein kubisches System durchgeführt werden. Wird der (211)-Reflex für die Berechnung genutzt, ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$a = \sqrt{6}d_{211} \quad (3.15)$$

3.3 Röntgenmikroskopie

Schon kurz nach der Entdeckung der Röntgenstrahlung 1895 durch Wilhelm Conrad Röntgen gab es erste Versuche, diese Strahlung zur Bildgebung zu nutzen.^[188,189] Da die Wellenlänge von Röntgenstrahlung viel geringer als die von sichtbarem Licht ist, kann eine geringere Auflösungsgrenze als mit Lichtmikroskopen erreicht werden. Essentiell für Röntgenmikroskopie ist eine Strahlungsquelle mit hoher Intensität. Seit dem Beginn der Nutzung von Synchrotronstrahlung aus Elektronenspeicherringen in den 1970er Jahren ist solch eine Strahlungsquelle verfügbar. Elektronen, welche sich annähernd mit Lichtgeschwindigkeit bewegen, werden auf eine Kreisbahn gebracht. Dabei wird Röntgenstrahlung emittiert.^[190] Röntgenmikroskope, welche im Labor genutzt werden können, verfügen in der Regel über ein Laser-Plasma als Quelle für die Röntgenstrahlung.

Der Brechungsindex von Materie für Röntgenstrahlung weicht nur gering von eins ab, sodass an Grenzflächen keine Streureflexion auftritt. Dadurch sind auch sehr dicke Objekte gut abbildbar. Der Brechungsindex ist gleichzeitig problematisch, da dadurch mit Brechungsinsen und Spiegeln keine zufriedenstellenden Optiken gebaut werden können, weshalb für Röntgenoptiken bevorzugt die Beugung genutzt wird. Als optische Elemente kommen Zonenplatten zum Einsatz. Dies sind radialsymmetrische Transmissions-Beugungsgitter, deren Gitterkonstante nach außen hin abnimmt. Dabei wechseln sich durchlässige und absorbierende Ringe ab (Abbildung 3.9 A und B). Die ersten Zonenplatten wurden 1962/63 in der Röntgenmikroskopie eingesetzt, erreichten jedoch noch nicht die Auflösung von Lichtmikroskopen.^[191] Mit heutigen Zonenplatten sind Auflösungen von unter 20 nm möglich.^[192,193]

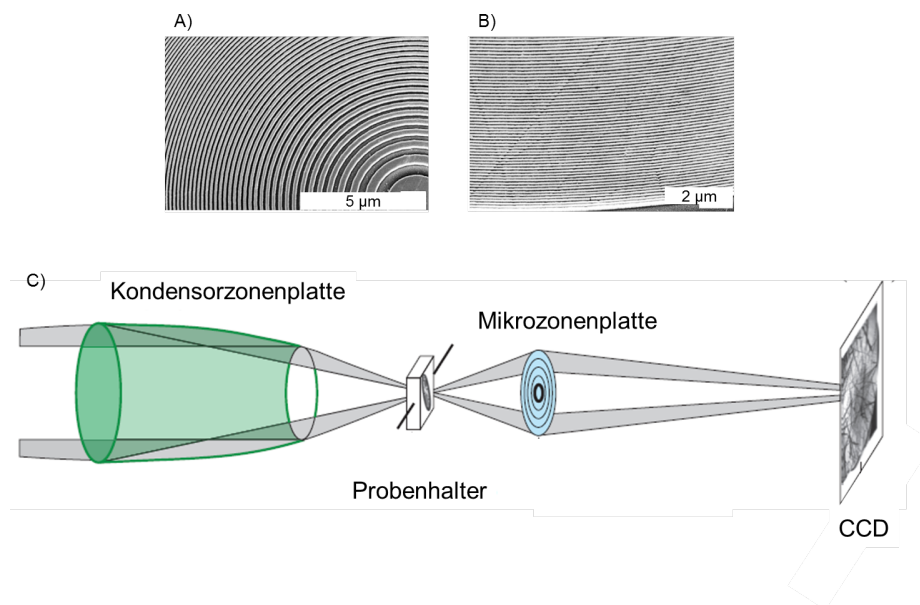


Abbildung 3.9: REM-Aufnahmen der Mitte A) und des Randes B) einer Zonenplatte und Aufbau eines Röntgenmikroskops C).^[193,194]

Der Aufbau eines Röntgenmikroskops ist in Abbildung 3.9 C dargestellt.^[194] Synchrotronstrahlung trifft auf eine Kondensorzonenplatte, die die Strahlung fokussiert. Durch eine Lochblende wird ein Teil der Röntgenstrahlung auf die Probe geleitet. Lochblende und Kondensorzonenplatte fungieren dabei als Monochromator. Am Berliner Elektronenspeicherring BESSY trifft der Strahl anschließend auf einen Objektträger, welcher um +/-80° geneigt werden kann.^[195] Hinter dem Objektträger befindet sich eine Mikrozonensplatte, welche das Objekt vergrößert auf einen CCD-Detektor abbildet. Der Strahl

lengang befindet sich im Hochvakuum, da die eingesetzte weiche Röntgenstrahlung sonst zu stark absorbiert werden würde.

Die Röntgenmikroskopie mit weicher Röntgenstrahlung ist sehr gut geeignet für Systeme, die an Wasser als Medium gebunden sind, speziell für biologische Systeme. Mit Röntgenmikroskopie kann bei der Untersuchung eine bessere Auflösung als mit dem Lichtmikroskop erreicht werden. Gegenüber der Elektronenmikroskopie hat sie den Vorteil, dass keine aufwändige Probenpräparation (Einbetten der Probe, Anfertigen von Dünnschnitten) notwendig ist, sodass potentielle Struktur- und Funktionsveränderungen der Probe durch die Präparation minimal sind.

4 Experimenteller Teil

4.1 Verwendete Chemikalien und Gase

Tabelle 4.1: Verwendete Chemikalien.

Chemikalie	Formel	Reinheit	Hersteller
Aeroxide Alu 130	Al_2O_3	98 %	Evonik
Aluminiumisopropoxid	$\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3$	98 %	Sigma Aldrich
2-Aminoterephthalsäure	$\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_4$	99 %	Sigma Aldrich
L-Arginin	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$	98,5 %	Aldrich
<i>n</i> -Butanol	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	99,4 %	Sigma Aldrich
Citronensäure	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	99 %	Grüssing
1,2-Dimethoxyethan	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	99,5 %	Aldrich
<i>N,N'</i> -Dimethylformamid	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$	p.a.	BASF
1,3-Dioxolan	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	99,8 %	Aldrich
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	99 %	VWR
Fluorwasserstoffsäure	HF	35–40 %	VWR
Formaldehyd	HCHO	37 %	Sigma Aldrich
Lithiumnitrat	LiNO_3	99,98 %	Alfa Aesar
Lithiumbis(trifluormethansulfonat)imid	$\text{Li}[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$	99,95 %	Sigma Aldrich
Methanol	CH_3OH	99,8 %	VWR

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle 4.1: Verwendete Chemikalien.

Chemikalie	Formel	Reinheit	Hersteller
Natriumhydroxid	NaOH	technisch	VWR
<i>n</i> -Nonan	C ₉ H ₂₀	99,9 %	Aldrich
Phenol	C ₆ H ₆ O	99 %	Sigma Aldrich
Pluronic F 127	EO ₉₇ PO ₆₉ EO ₉₇	~ 100 %	Sigma Aldrich
Pluronic P123	EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀	~ 100 %	Sigma Aldrich
Polytetrafluorethylen	[- CF ₂ - CF ₂ -] _n	k. A.	ABCR
Saccharose	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	99 %	Roth
Salzsäure	HCl	37 %	Sigma Aldrich
Schwefel	S ₈	> 99,5 %	Sigma Aldrich
Schwefelsäure	H ₂ SO ₄	96 %	Sigma Aldrich
Allylhydridopolycarbosilan SMP-10	nicht spezifiziert	k. A.	Starfire Systems
Tetraethylorthosilikat (TEOS)	Si(C ₂ H ₅ O) ₄	98 %	Sigma Aldrich
Titancarbid	TiC	99 %	Sigma Aldrich
Titanisopropoxid	Ti(C ₃ H ₇ O) ₄	98 %	Sigma Aldrich

Tabelle 4.2: Verwendete Gase.

Gas	Formel	Reinheit	Hersteller
Argon 5.0	Ar	99,999 %	Air Liquide
<i>n</i> -Butan 3.5	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	99,95 %	Air Liquide
Chlor 2.8	Cl ₂	99,8 %	Air Liquide
Helium 5.0	He	99,999 %	Air Liquide
Kohlenstoffdioxid 4.5	CO ₂	99,995 %	Air Liquide
Stickstoff 5.0	N ₂	99,999 %	Air Liquide
Wasserstoff 3.0	H ₂	99,9 %	Air Liquide

4.2 Charakterisierungsmethoden

4.2.1 Physisorption

Stickstoffphysisorption

Vor den Physisorptionsmessungen wurden die Proben mindestens acht Stunden unter Vakuum bei 150 °C entgast. Stickstoffphysisorptionsisothermen wurden bei -196 °C an einem *Quadrasorb* der Firma Quantachrome Instruments, USA, gemessen. Für jede Messung wurden zwischen 20 und 40 mg der Probe in eine Messzelle eingewogen. Tiefdruckisothermen wurden bei -196 °C an einem *Autosorb 1C* der Firma Quantachrome Instruments, USA, gemessen. Für eine Messung wurden etwa 10 mg der Probe in eine Messzelle eingewogen.

Das totale Porenvolumen wurde mit der Gurvich-Regel bestimmt. Für jedes Material ist der dafür genutzte Relativdruck an gegebener Stelle angegeben. Die spezifische Oberfläche wurde mit der Multi-Point-BET-Methode bestimmt. Der jeweilige Relativdruckbereich für jedes Material ist an gegebener Stelle angegeben. Die Porenradienverteilungen und kumulativen Porenvolumina wurden mit einem QSDFT-Kernel mit dem Programm ASiQwin 3.01 der Firma Quantachrome Instruments, USA, bestimmt. Der genutzte Kernel jedes Materials ist an gegebener Stelle angegeben. Mikroporenvolumina wurden aus den kumulativen Porenvolumina bis zu einer Porengröße von 2 nm bestimmt.

Präadsorption von *n*-Nonan

Stickstoffphysisorptionsmessungen vor und nach Beladung mit *n*-Nonan wurden an einem manometrischen Physisorptionsmessgerät, entwickelt in der *Advanced Materials Group* der Universität Alicante, Spanien, durchgeführt. Für die Beladung mit *n*-Nonan wurden die Proben vier Stunden bei 250 °C entgast und danach mit *n*-Nonan 30 Minuten bei -196 °C und anschließend drei Stunden bei 25 °C behandelt. Abschließend wurden die Proben bei 25 °C über Nacht unter Vakuum entgast.

Die Stickstoffphysisorptionsmessungen vor und nach der Beladung mit *n*-Nonan wurden von Dr. Soledad Rico-Francés durchgeführt.

Wasser- und Kohlenstoffdioxidphysisorption

Wasserphysisorptionsisothermen wurden bei 25 °C an einem *Hydrosorb 1000* der Firma Quantachrome Instruments, USA, gemessen. Kohlenstoffdioxidphysisorptionsisothermen wurden bei 0 °C an einem *Autosorb 1C* der Firma Quantachrome Instruments, USA, gemessen.

4.2.2 Ramanspektroskopie

Raman-Spektren wurden an einem *RM-2000* der Firma Renishaw, Großbritannien, mit einem 50x-Objektiv ($N_A=0,75$) aufgenommen. Als Anregungsquelle kam ein *Gem532*-Laser der Firma Laser Quantum, Deutschland, zum Einsatz.

Die Raman-Spektren wurden von M. Sc. Stefan Klosz aufgenommen.

4.2.3 Elektronenmikroskopie

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (REM) und energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) wurden mit einem *Zeiss DSM982* der Firma Carl Zeiss, Deutschland, sowie einem *HITACHI SU8020* der Firma HITACHI, Japan, durchgeführt. Rastertransmissionselektronenmikroskopie (STEM) wurde an einem *HITACHI SU8020* der Firma HITACHI, Japan, durchgeführt. Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen (TEM) wurden an einem Cs-korrigierte *JEOL JEM-2010F* der Firma Jeol, Japan, bei Beschleunigungsspannungen von 200 - 300 kV aufgenommen.

REM und EDX-Aufnahmen wurden von Dipl.-Ing. Susanne Goldberg, Dr. Annika Leifert, M. Sc. Ulrike Koch, Dipl.-Chem. Andrea Brünner und M. Sc. Albrecht Benad durchgeführt. STEM-Aufnahmen wurden von Dr. Annika Leifert und M. Sc. Alexander Weiz angefertigt.

4.2.4 Infrarotspektroskopie

Infrarotspektren wurden mit einem *Bruker Vertex 70* der Firma Bruker, USA, im DRIFT-Modus aufgenommen. Dafür wurde etwa 1 mg Kohlenstoff mit 100 mg getrocknetem KBr in einem Mörser vermengt. Das homogene Pulver wurde auf einen DRIFT-Proben-träger aufgetragen. Als Untergrundkorrektur wurde reines KBr als Referenz vermessen. Mit dem Programm *OPUS 6.5* wurden eine Untergrundkorrektur sowie eine Korrektur für CO₂ und H₂O vorgenommen.

4.2.5 Röntgenpulverdiffraktometrie

Weitwinkelröntgenpulverdiffraktometrie

Röntgenpulverdiffraktogramme von Kohlenstoff und Kohlenstoff/Oxid-Kompositen wurden an einem *X'Pert Pro* der Firma Panalytical, Niederlande, in Bragg-Brentano-Geometrie mit monochromatischer CuK_α -Strahlung ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$) aufgenommen. Röntgenpulverdiffraktogramme von MIL-125(Ti)- NH_2 wurden in Transmissionsgeometrie an einem *STOE Stadi P* Diffraktometer unter Nutzung von monochromatischer CuK_α -Strahlung ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$) gemessen.

Kleinwinkelröntgendiffraktometrie

Kleinwinkelröntgendiffraktogramme wurden an einem *Bruker Nanostar* der Firma Bruker, USA, mit CuK_α -Strahlung ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$) aufgenommen. Es kam ein *Histar 2D* Detektor zum Einsatz.

4.2.6 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) wurde von Dr. Lars Giebeler und Dr. Steffen Oswald vom Institut für Werkstoffforschung, IFW Dresden, durchgeführt. Die Spektren wurden an einem *PHI 5600CI* der Firma Physical Electronics, Deutschland, mit monochromatischer AlK_α -Strahlung bei 300 W im Energiebereich von 0–1100 eV durchgeführt. Um eine hohe Auflösung und Empfindlichkeit zu gewährleisten, ist das Gerät mit einem Halbkugelanalysator ausgestattet. Bindungsenergie und Energieskala wurden mit Cu-, Ag- und Au-Folien bei der jeweiligen Bindungsenergie (Cu $2p_{3/2}$, 932,67 eV; Ag $3d_{5/2}$, 368,26 eV, Au $4f_{7/2}$, 84,00 eV) kalibriert. Übersichtsspektren wurden mit einer Durchtrittsenergie des Analysators von 15 eV und einer Schrittweite von 0,2 eV aufgenommen, hochauflösende Spektren mit einer Durchtrittsenergie von 29 eV und einer Schrittweite von 0,125 eV. Die Signalanpassung und die Berechnung der Atomkonzentrationen erfolgte unter Nutzung korrigierter relativer Sensitivitätsfaktoren.

4.2.7 Röntgenmikroskopie

Röntgenmikroskopieaufnahmen wurden von Dr. Peter Guttmann und Dr. Stephan Werner am Elektronenspeicherring BESSY II am Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie an der Beam-

line U₄₁-XM mit einem Rastertransmissionsröntgenmikroskop durchgeführt. Die Proben wurden in Isopropanol suspendiert und diese Suspension auf ein TEM-Kupfergrid aufgetropft, welches mit einem löchrigen Kohlenstofffilm überzogen war (engl. holey carbon). Das Grid wurde anschließend in einen *Compustage* Probenhalter der Firma FEI, USA, eingebaut. Als optische Linse kam eine Fresnel-Zonenplatte zum Einsatz.^[196] Die Probe wurde schrittweise um 1° um die X-Achse gedreht, wobei in jedem Winkel ein Bild aufgenommen wurde. Die Rekonstruktion der Aufnahmen erfolgte mit *Tomof*^[197], einem Plugin für die Bildanalysesoftware *ImageJ*.^[198] Die Ausrichtung der Einzelaufnahmen erfolgte durch Nutzung charakteristischer Punkte in den Einzelaufnahmen.^[199] Als Rekonstruktionsalgorithmus kam eine gewichtete Rückprojektion (engl. weighted back projection, WBP) zum Einsatz.

Das Tomogramm der Probe SiC-400 wurde von Dr. Sergey Kapishnikov vom Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie angefertigt. Als Rekonstruktionsalgorithmus wurde ebenfalls eine gewichtete Rückprojektion genutzt.

4.2.8 Thermogravimetrie (TG) und Thermogravimetrie gekoppelt mit Massenspektrometrie (TG-MS)

Thermogravimetrische Messungen unter synthetischer Luft wurden an einem *STA 409CD* der Firma Netzsch, Deutschland, durchgeführt. Thermogravimetrische Messungen mit Argon als Trägergas und gekoppelt mit einem Massenspektrometer wurden an einem *STA 409 PC Luxx* der Firma Netzsch, Deutschland, durchgeführt. Die Aufheizrate betrug 2–10 K/min.

Die thermogravimetrischen Messungen wurden von Dr. Ilka Kuhnert durchgeführt.

4.2.9 Thermische Antwortmessungen

Thermische Antwortmessungen wurden mit einem optischen Kalorimeter „*InfraSORP*“ (Fraunhofer IWS / Rubotherm, Deutschland) durchgeführt.^[200] Dafür wurden etwa 10–15 mg Probe in den Probenhalter eingewogen und mit Stickstoff gespült, bis eine konstante Temperatur erreicht war. Anschließend wurde der Gasfluss auf *n*-Butan mit einer Flussrate von 70 mL/min gewechselt. Für das Messen mehrerer Zyklen wurden die Proben nach dem Behandeln mit *n*-Butan wieder mit Stickstoff

gespült, um adsorbiertes *n*-Butan zu entfernen. Daran schloss sich ein erneuter Adsorptionszyklus mit *n*-Butan an, wobei die Zeit, in der die Probe *n*-Butan ausgesetzt war, konstant gehalten wurde. Für weitere Adsorptions-/Desorptionszyklen wurde die Desorptionszeit schrittweise erhöht.

4.2.10 Lithium-Schwefel-Akkumulator

Die elektrochemische Charakterisierung von geordnetem mesoporösen Kohlenstoff DUT-119 wurde von M. Sc. Patrick Strubel am Fraunhofer IWS, Dresden, durchgeführt.

Kohlenstoff/Schwefel-Komposite wurden über die Schmelzinfiltration hergestellt. Dafür wurden der poröse Kohlenstoff und elementarer Schwefel im Massenverhältnis von 1:2 fein vermengt und anschließend 12 h bei 155 °C getempert. Die Kathodenherstellung erfolgte über ein lösemittelfreies Ausrollverfahren nach THIEME et al.^[201] Dafür wurde das Kohlenstoff/Schwefel-Komposit mit CNTs und PTFE-Binder in einem Gewichtsverhältnis von 85:12:3 vermischt. Es wurde eine kreisförmige Elektrode mit einem Durchmesser von 15 mm und einer Aktivmaterialbeladung von 4 mg_{Schwefel}/cm² ausgestanzt. Lithium-Schwefel-Halbzellen wurden wie folgt präpariert: Eine Kohlenstoff/Schwefel-Kathode, ein poröser Polyolefin-Separator und elementares Lithium wurden in einer Knopfzelle übereinandergeschichtet, anschließend wurden 5 µL Elektrolyt pro Milligramm Schwefel zugesetzt. Der Elektrolyt bestand aus 1 M Lithiumbis(trifluormethansulfonat)imid (LiTFSI) und 0,25 M LiNO₃ in 1,2-Dimethoxyethan und 1,3-Dioxolan (DME/DOL) (Volumenverhältnis 1:1). Galvanostatische Lade-/Entladetests wurden mit einem *BASYTEC CTS* (BaSyTec, Deutschland) bei einer konstanten Lade-/Entladerate von C/10 ($1C=1672 \text{ mA/g}_{\text{Schwefel}}$) bei Raumtemperatur in einem Spannungsfenster von 1,8–2,6 V gegen Li/Li⁺ durchgeführt.

4.2.11 Elektrische Doppelschichtkondensatoren

Die elektrochemische Charakterisierung der CO₂-aktivierten Kroll-Kohlenstoffe wurde von M. Sc. Romy Reinhold am IFW Dresden durchgeführt. Für die Präparation der Elektroden wurden die Kohlenstoffmaterialien in Aceton suspendiert und mit einer Lösung von PVDF in Aceton gemischt, so dass ein Gewichtsverhältnis von Kohlenstoff zu PVDF von 95:5 erreicht wurde. Die Suspension wurde gleichmäßig auf einen Platin-Stromabnehmer mit einem Durchmesser von 12 mm aufgetropft und anschließend 12 h bei 80 °C getrocknet. Zwei Elektroden, jede mit etwa 5 mg Aktivmaterial, wurden in

einer symmetrischen Elektrodenanordnung zusammengebaut. Als Separator kam ein *Whatman GF/D* Glasfaserfilter (GE Healthcare Life Sciences, USA) zum Einsatz. Der Zellaufbau wurde mit 1 M H₂SO₄ getränkt und anschließend in eine Swagelok-Testzelle überführt. Die elektrochemischen Messungen wurden bei Raumtemperatur an einem *VMP3* Potentiostat-Galvanostat (Bio-Logic, Frankreich) durchgeführt. Die spezifische Kapazität wurde über Zyklovoltammetrie im Spannungsbereich von 0–0,8 V bei Vorschubgeschwindigkeiten von 2–500 mV/s ermittelt. Für jede Vorschubgeschwindigkeit wurden fünf Zyklen gemessen und die spezifische Kapazität wurde aus dem fünften Zyklus bestimmt. Die differentielle spezifische Kapazität wurde mittels Gleichung 4.1 bestimmt. C_{spez} ist die differentielle spezifische Kapazität in F/g, bezogen auf die Aktivmasse einer einzelnen Elektrode, I_{spez} die spezifische Antwortstromdichte in A/g, bezogen auf die Aktivmasse einer einzelnen Elektrode, und ν die Vorschubgeschwindigkeit in mV/s.

$$C_{spez} = \frac{I_{spez}}{\nu} \quad (4.1)$$

Die integrale spezifische Kapazität wurde gemäß Gleichung 4.2 berechnet. Dabei ist I_{spez} die spezifische Antwortstromdichte in A/g, bezogen auf die Aktivmasse einer einzelnen Elektrode, welche über den untersuchten Spannungsbereich V_2 - V_1 integriert wird.

$$C_{spez} = \frac{1}{\nu (V_2 - V_1)} \int_{V_1}^{V_2} I_{spez} dV \quad (4.2)$$

Galvanostatische Lade-Entlade-Kurven mit einer Spannung bis 0,8 V wurden mit spezifischen Strömen von 1–20 A/g, bezogen auf die Aktivmasse des Materials in einer Elektrode, durchgeführt. Die spezifische Kapazität wurde gemäß Gleichung 4.3 berechnet, wobei dV/dt den Anstieg des Entladeastes in V/s beschreibt.

$$C_{spez} = \frac{2I_{spez}}{\left(\frac{dU}{dt}\right)} \quad (4.3)$$

Potentiostatische Impedanzspektroskopie wurde im Frequenzbereich von 1 mHz bis 100 kHz mit einer Wechselstromamplitude von 10 mV durchgeführt. Die spezifische Kapazität wurde gemäß Gleichung

4.4 berechnet. Dabei ist f die Frequenz in Hz, $\text{Im}(Z)$ der Imaginärwiderstand und m die Masse des Aktivmaterials in einer einzelnen Elektrode.

$$C_{\text{spez}} = \left(\frac{2}{2\pi f \text{Im}(Z) m} \right) \quad (4.4)$$

Die elektrochemische Charakterisierung von DUT-127 wurde von M. Sc. Desireé Leistenschneider durchgeführt. Die Elektroden wurden über einen trockenen Prozess hergestellt. Dazu wurden Kohlenstoff mit PTFE und Leitadditiv (Carbon Black) im Verhältnis 85:5:10 in einen Mörser eingewogen und bei 80 °C verrieben, bis ein zusammenhängender, freistehender Film erhalten wurde. Anschließend wurde auf einen Stahlträger Kontaktlack, bestehend aus einer Lösung beziehungsweise Suspension von PTFE und Carbon Black in Ethanol, aufgetragen. Der freistehende Film wurde bei 100 °C ausgerollt, bis eine Schichtdicke von etwa 150–170 µm erreicht wurde. Anschließend wurden Elektroden mit einem Durchmesser von 10 mm ausgestanzt und auf einen V2A-Stahl-Stromkollektor aufgewalzt. Als Separator wurde ein *Durapore* Membranfilter aus hydrophilem PVDF (Merck Millipore, USA) mit einem Durchmesser von 12 mm genutzt. Das System wurde mit etwa 0,5 mL 1 M H₂SO₄ getränkt und anschließend in eine Swagelok-Messzelle überführt. Die elektrochemischen Messungen wurden bei Raumtemperatur in einem Spannungsbereich von -0,5–0,5V an einem VMP3 Potentiostat-Galvanostat (Bio-Logic, Frankreich) durchgeführt. Die spezifische Kapazität aus den Zyklovoltammogrammen wurde analog zu den Messungen am IFW gemäß der Gleichung 4.1 ermittelt.

Galvanostatische Lade-Entlade-Kurven mit einer Spannung bis 0,5 V wurden mit Strömen von 5, 10, 20 und 40 mA durchgeführt. Die spezifische Kapazität wurde gemäß Gleichung 4.5 ermittelt. Dabei ist C_{spez} die spezifische Kapazität einer einzelnen Elektrode, Q_{dis} die Ladungsmenge, welche beim Entladen abgegeben wird, U die um den Spannungsabfall korrigierte Zellspannung vor dem Entladen und m die Masse an Aktivmaterial in der Elektrode. Nach jedem Lade- bzw. Entladevorgang wurden die Zellen 10 s equilibriert.

$$C_{\text{spez}} = \frac{4Q_{\text{dis}}}{Um} \quad (4.5)$$

Impedanzspektroskopie wurde im Frequenzbereich von 1 mHz bis 50 kHz durchgeführt, wobei die Spannungsamplitude 0 V betrug. Die spezifische Kapazität wurde gemäß Gleichung 4.4 berechnet.

4.3 Synthesen

4.3.1 Synthese von Templaten und Präkursoren

Synthese von SBA-15

Die Synthese erfolgte nach der Vorschrift von ZHAO et al.^[92] In einer verschließbaren Polyethylenflasche wurden 66,8 g Pluronic P123 und 38,6 g konzentrierte Salzsäure in 1212 g entionisiertem Wasser über Nacht bei 35 °C unter Rühren gelöst. Anschließend wurden 143,6 g TEOS zugegeben und die Lösung 24 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde in einen Autoklaven überführt, 24 h bei 130 °C getempert und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Der ausgefallene Feststoff wurde über einen Büchnertrichter abfiltriert und mit 1,5 L eines Ethanol/Wasser-Gemisches (Volumenverhältnis 1:1) gewaschen. Der Feststoff wurde 3 h bei 80 °C getrocknet und anschließend 5 h bei 550 °C in einem Muffelofen unter statischer Luft calciniert (Aufheizrate 100 K/h). Die SiO₂-Ausbeute betrug 95–98 %.

Synthese von KIT-6

Die Synthese erfolgte nach der Vorschrift von KIM et al.^[94] In einer verschließbaren Polyethylenflasche wurden 33,3 g Pluronic P123 und 65,8 g konzentrierte Salzsäure in 1204 g entionisiertem Wasser über Nacht bei 35 °C unter Rühren gelöst. Anschließend wurden 33,3 g *n*-Butanol zugegeben und das Reaktionsgemisch 1 h gerührt. Nun wurden 71,7 g TEOS zugegeben und die Lösung 24 h gerührt. Die weitere Synthese und Aufarbeitung erfolgte analog zur Synthese von SBA-15. Die SiO₂-Ausbeute betrug 95–98 %.

Synthese von sphärischen, monodispersen Siliciumdioxidpartikeln

Die Synthese der SiO₂-Nanopartikel erfolgte nach der Vorschrift von WATANABE et al.^[202] In einem ersten Schritt wurden Keimpartikel hergestellt. Dafür wurden 0,174 g L-Arginin in 174 g entionisiertem Wasser bei Raumtemperatur unter Rühren gelöst. Die Lösung wurde auf 70 °C geheizt, 10,41 g TEOS zugegeben und 24 h mit 1000 rpm gerührt. Die erhaltene Partikelsuspension wurde ohne Aufarbeitung weiterverwendet. Für die Synthese der Siliciumdioxidpartikel wurde L-Arginin in einer Mischung aus Ethanol und Wasser gelöst und die Lösung auf 70 °C erhitzt. Anschließend wurden Keimpartikelsuspension und TEOS zugegeben und das Gemisch 24 h gerührt. Die Zusammensetzung der

Tabelle 4.3: Zusammensetzung der Reaktionsgemische für definierte Partikelgrößen nach Watanabe et al.^[202]

Partikelgröße	m(H ₂ O)	m(L-Arginin)	m(EtOH)	m(Keimpartikel-Lösung)	m(TEOS)
/nm	/g	/g	/g	/g	/g
60	220,7	0,783	564,9	5,310	23,130
150	41,4	0,174	133,6	0,540	10,401
200	41,4	0,262	133,6	0,137	10,410
400	41,4	0,263	133,6	0,022	10,415

Reaktionsgemische kann Tabelle 4.3 entnommen werden. Anschließend wurde das Lösungsmittel bei 80 °C verdampft und die Partikel 2 h bei 600 °C in einem Muffelofen unter statischer Luft calciniert. Die SiO₂-Ausbeute betrug 95–98 %.

Synthese von Phenolharz

Die Synthese erfolgte nach der Vorschrift von Yu et al.^[108] 0,36 g NaOH und 8,00 g Phenol wurden bei Raumtemperatur in 1,70 g entionisiertem Wasser gelöst. Anschließend wurden 14,50 g wässriger 37%-iger Formaldehydlösung tropfenweise zugegeben. Nun wurde das Reaktionsgemisch auf 75 °C geheizt und 1,5 h bei dieser Temperatur gehalten. Im Anschluss wurde die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und der pH-Wert der Lösung mit 2 M Salzsäure auf pH=7 eingestellt. Danach wurde das Wasser an einem Rotationsverdampfer bei 50 °C entfernt. Das zurückbleibende Phenolharz wurde in Ethanol gelöst, um eine 20 Gew.-% Lösung herzustellen. Dabei ausfallendes NaCl wurde abfiltriert.

Synthese von Aluminiumoxid-Sol

Die Synthese erfolgte nach der Vorschrift von Xu et al.^[203] 4,5 mL konzentrierte Salzsäure und 3,15 g Citronensäure wurden in 36 g absolutem Ethanol gelöst. Anschließend wurden 6,12 g Aluminiumisopropoxid hinzugegeben und 24 h gerührt, bis die Lösung klar war.

Synthese von MIL-125(Ti)-NH₂

Die Synthese erfolgte nach der Vorschrift von ZLOTEA et al.^[204] 3,62 g Aminoterephthalsäure (NH₂ – BDC) wurden in einem Gemisch aus 84 mL Dimethylformamid (DMF) und 84 mL Methanol

(MeOH) in einer Schottflasche im Ultraschallbad gelöst. In zwei 250 mL PTFE-Autoklaveneinsätzen wurden jeweils 1,42 g $\text{Ti}(\text{iOPr})_4$ gegeben. Die NH_2 – BDC-Lösung wurde jeweils zur Hälfte in die Autoklaveneinsätze gegeben, die Autoklaven verschlossen und 16 h bei 150 °C im Trockenschrank getempert. Der entstandene Feststoff wurde über eine Fritte abgesaugt und anschließend mit DMF und Ethanol gewaschen. Abschließend wurde das Produkt bei Raumtemperatur im Vakuum aktiviert.

Ein aufskalierter Syntheseansatz wurde in einem 2 L-Autoklaven mit Rühreinsatz durchgeführt. Dafür wurden 17,39 g NH_2 – BDC in einem Gemisch aus jeweils 400 mL MeOH und DMF im Ultraschallbad gelöst. Diese Lösung wurde in einen PTFE-Autoklaveneinsatz überführt. Zu dieser Lösung wurden 13,64 g $\text{Ti}(\text{iOPr})_4$ gegeben. Der Autoklav wurde verschlossen und der Rührer eingeschaltet. Der Autoklav wurde auf 150 °C aufgeheizt und das Reaktionsgemisch 16 h getempert. Der entstandene Feststoff wurde über eine Fritte abgesaugt, dreimal mit je 200 mL DMF und fünfmal mit je 300 mL EtOH gewaschen. Anschließend wurde der gewaschene Feststoff in eine Soxhlet-Apparatur überführt und verbleibende Lösemittelrückstände sowie unumgesetzte Ausgangsstoffe über Nacht mit EtOH extrahiert. Abschließend wurde das Produkt bei Raumtemperatur im Vakuum aktiviert.

4.3.2 Synthesen von Modellkohlenstoffen und -carbiden

Synthese von CMK-3

Die Synthese erfolgte nach der Vorschrift von JUN et al.^[98] 2 g SBA-15 wurden mit einer Lösung von 2,5 g Saccharose und 0,28 g konzentrierter H_2SO_4 in 10 g Wasser in einer Porzellanschale infiltriert. Die entstandene Suspension wurde 6 h bei 100 °C und anschließend 6 h bei 160 °C in einem Trockenschrank getempert. Im Anschluss wurde eine zweite Infiltration mit einer Lösung von 1,6 g Saccharose und 0,18 g konzentrierter H_2SO_4 in 10 g Wasser durchgeführt. Das entstandene Komposit wurde 2 h bei 900 °C unter Argonfluss karbonisiert (Aufheizrate 150 K/h). Für die Templatentfernung wurde das Kohlenstoff/Siliciumdioxid-Komposit in 150 mL einer Mischung aus Wasser, Ethanol und konzentrierter Flusssäure (Volumenverhältnis 1:1:1) suspendiert und 3 h stehengelassen. Anschließend wurde das Kohlenstoffmaterial abfiltriert, mehrmals mit Ethanol gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet.

Synthese von CMK-8

Die Synthese von CMK-8 erfolgte nach der Vorschrift von KIM et al. analog zur Synthese von CMK-3.^[94] Als Templat wurde KIT-6 statt SBA-15 eingesetzt.

Synthese von TiC-CDC

2,5 g TiC-Pulver mit einer Partikelgröße $<4 \mu\text{m}$ wurde in ein Quarzschiffchen eingewogen. Dieses wurde anschließend in einen Ofen, der mit einem horizontalen Quarzrohr ausgestattet war, überführt. Es schloss sich eine Hochtemperaturchlorierung bei 1000°C (Heizrate 450 K/h) an (siehe 4.3.3, Abschnitt Hochtemperaturchlorierung).

Synthese von SiC mit definierter Porengröße

Die SiC-Materialien wurden mit der *incipient-wetness*-Methode nach der Vorschrift von HOFFMANN et al. synthetisiert.^[205] Dafür wurden jeweils 1 g Siliciumdioxidpartikel mit Größen zwischen 60 und 400 nm mit 0,3 g SMP-10 infiltriert in einem Mörser infiltriert. Anschließend wurde die Probe in ein Quarzschiffchen überführt und dieses in einem Ofen mit horizontalem Korundrohr platziert, welcher mit Argon luftfrei gespült wurde. Danach wurde der Ofen mit einer Heizrate von 60 K/h auf 1000°C geheizt und 2 h bei dieser Temperatur gehalten.

Die Proben SiC-60, -150 und -400 wurden von Dr. C. Hoffmann zur Verfügung gestellt.

4.3.3 Kohlenstoffsynthesen

Hochtemperaturchlorierung

Schlüsselschritt der Synthese von Kroll-Kohlenstoffen ist die Carbochlorierung bei hohen Temperaturen. Für die Hochtemperaturchlorierung wurde der Ofen 0,5 h mit Argon (150 mL/min) gespült und anschließend auf die Zieltemperatur aufgeheizt (Heizrate 300 K/h , sofern nicht anders angegeben). Nach Erreichen der Zieltemperatur wurde der Gasstrom auf eine Mischung aus Chlorgas (80 mL/min) und Argon (70 mL/min) umgestellt und die Temperatur 2 h gehalten. Danach wurde der Gasstrom auf Argon (150 mL/min) gewechselt und der Ofen 1 h chlorfrei gespült. Anschließend wurde die Probe

1 h bei 600 °C mit Wasserstoff (80 mL/min) behandelt, um adsorbiertes Chlor und Chloridspezies zu entfernen. Abschließend wurde der Ofen unter Argon auf Raumtemperatur abgekühlt.

Synthese und physikalische Aktivierung von Kroll-Kohlenstoffen mit Al₂O₃-Nanopartikeln als Templat

Die Synthese von Kroll-Kohlenstoff erfolgte nach der Vorschrift von OSCHATZ et al. 2,54 g Aeroxide Alu 130 wurden in 70 mL Wasser suspendiert. Dazu wurde eine Lösung von 5 g Saccharose und ca. 0,16 g (acht Tropfen) konzentrierte H₂SO₄ in 10 mL Wasser gegeben. Die Suspension wurde homogenisiert und in eine Petrischale überführt. Die Suspension wurde 3 h bei 100 °C und anschließend 3 h bei 160 °C im Trockenschrank getempert. Das entstandene Komposit wurde von der Petrischale abgekratzt und etwa 2 g in ein Quarzschiffchen eingewogen. Es schloss sich eine Hochtemperaturchlorierung an. Nach Erreichen der Zieltemperatur von 900 °C wurde das Komposit 1 h karbonisiert, bevor der Gasstrom auf ein Chlor/Argon-Gemisch umgestellt wurde.

Für die CO₂-Aktivierung entfiel der Schritt der Wasserstoffbehandlung. Stattdessen wurde der Ofen mit Argon chlorfrei gespült und auf die Zieltemperatur für die Aktivierung geheizt (Heizrate 450 K/h). Anschließend wurde der Gasstrom auf CO₂ umgestellt (50 bzw. 100 mL/min) und die Zieltemperatur 2–4 h gehalten. Anschließend wurde der Ofen unter Argonatmosphäre auf Raumtemperatur abgekühlt.

Harttemplatgestützte Synthese von geordnetem mesoporösen Kroll-Kohlenstoff DUT-118

2 g SBA-15 oder KIT-6 wurden mit einer Lösung von 2,5 g Saccharose und 0,28 g konzentrierter H₂SO₄ in 10 g Wasser in einer Porzellanschale infiltrierte. Die entstandene Suspension wurde 6 h bei 100 °C und anschließend 6 h bei 160 °C in einem Trockenschrank getempert. Im Anschluss wurde eine zweite Infiltration mit einer Lösung von 1,6 g Saccharose und 0,18 g konzentrierter H₂SO₄ in 10 g Wasser durchgeführt. Anschließend wurden etwa 1,0 g des Komposits in ein Quarzschiffchen eingewogen. Es schloss sich eine Hochtemperaturchlorierung an. Nach Erreichen der Zieltemperatur von 900 oder 1000 °C wurde das Komposit 0,5 h karbonisiert, bevor der Gasstrom auf ein Chlor/Argon-Gemisch umgestellt wurde.

Tabelle 4.4: Zusammensetzung der Reaktionsgemische für die Kohlenstoff-Siliciumdioxid-Komposite.

Probenbezeichnung	m(H ₂ O)	V(EtOH)	m(HCl, 0,2M)	m(TEOS)	m(Phenolharz-Lösung)
	/g	/mL	/g	/g	/g
C/S-1	2,3	4	1,0	2,08	10,0
C/S-2	1,6	8	1,0	2,08	5,0
C/S-3	1,0	10	1,0	2,08	2,5

Weichtemplatgestützte Synthese von geordnetem mesoporösen Kroll-Kohlenstoff DUT-119

Für die Synthese der Kohlenstoff/Siliciumdioxid-Komposite wurde Pluronic F-127 in einem Gemisch aus Ethanol und Salzsäure gelöst und 1 h bei 40 °C gerührt. Anschließend wurden TEOS und Phenolharz-Lösung hinzugegeben und die Reaktionsmischung 2 h bei 40 °C gerührt. Die Zusammensetzung der Reaktionsgemische kann Tabelle 4.4 entnommen werden. Die Reaktionsmischung wurde in eine Petrischale überführt und das Lösungsmittel über Nacht verdampft. Der entstandene Film wurde 24 h einer thermischen Behandlung bei 100 °C im Trockenschrank unterzogen.

Für die Synthese des Kohlenstoff/Aluminiumoxid-Komposits wurden 1,25 g Pluronic F-127 in 8,43 g des Aluminiumoxid-Sols bei 40 °C unter Rühren gelöst. Anschließend wurden 2,0 g der Phenolharz-Lösung zugegeben und 0,5 h gerührt, bevor die Lösung in eine Petrischale gegeben wurde. Die Lösung wurde in einem Trockenschrank 2 h bei 35 °C, anschließend 40 h bei 60 °C und abschließend 24 h bei 100 °C behandelt.

Der orangefarbene Film wurde von der Petrischale gelöst und in ein Korundschiffchen überführt, welches in einem Ofen mit horizontalem Korundrohr platziert wurde. Der Ofen wurde mit Argon luftfrei gespült und anschließend mit einer Heizrate von 60 K/h auf 350 °C geheizt. Nach drei Stunden wurde der Ofen mit einer Heizrate von 300 K/h auf 900 °C geheizt und 2 h bei dieser Temperatur gehalten.

Es schloss sich eine Hochtemperaturchlorierung bei 900 °C (Heizrate 450 K/h) an.

Synthese von Kroll-Kohlenstoff (DUT-127) aus einem metallorganischen Netzwerk

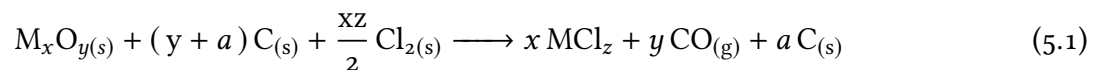
1 g MIL-125(Ti)-NH₂ wurde in ein Korundschiffchen überführt und dieses in einem Ofen mit horizontalem Korundrohr platziert, welcher mit Argon luftfrei gespült wurde. Anschließend wurde der Ofen mit einer Heizrate von 300 K/h auf die Zieltemperatur von 600, 800, 900 oder 1000 °C geheizt und bei

dieser Temperatur für zwei Stunden gehalten. Die erhaltenen Kohlenstoff-Titandioxid-Komposite wurden einer Hochtemperaturchlorierung unterzogen (Heizrate 450 K/h). Dabei erfolgte die Chlorierung bei der jeweiligen Pyrolysetemperatur.

5 Auswertung und Diskussion

5.1 Physikalische Aktivierung von Kroll-Kohlenstoffen mit Al_2O_3 -Nanopartikeln als Templat

Kroll-Kohlenstoffe der ersten Generation wurden mit pyrogenen Oxiden als Templat synthetisiert. Sie verfügen über ein hierarchisch mikro-/mesoporöses Porensystem und zeigen hohe spezifische Oberflächen von bis zu $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ und Porenvolumina von mehr als $3 \text{ cm}^3/\text{g}$.^[34:35] Aufgrund dieser Eigenschaften sind diese Materialien ideal für den Einsatz in elektrochemischen Speichermedien wie elektrischen Doppelschichtkondensatoren und Lithium-Schwefel-Batterien geeignet.



Kroll-Kohlenstoffe werden gemäß Gleichung 5.1 synthetisiert. Aus der Reaktionsgleichung ist ersichtlich, dass ein Überschuss an Kohlenstoff im Kohlenstoff-Oxid-Komposit für eine erfolgreiche Kohlenstoffsynthese vorhanden sein muss. Dies begrenzt die Porosität der resultierenden Kohlenstoffe.

Die Porosität von Kohlenstoffen kann durch postsynthetische Behandlung, eine sogenannte Aktivierung, gesteigert werden. Dabei wird durch den Einsatz geeigneter Reagenzien ein Teil des Kohlenstoffgerüsts durch Oxidation in flüchtige Nebenprodukte umgesetzt. Kohlenstoffdioxid stellt ein mildes Oxidationsmittel dar. Wird Kohlenstoffdioxid bei hohen Temperaturen über eine Kohlenstoffprobe geleitet, so werden gemäß dem Boudouard-Gleichgewicht (Gleichung 5.2) Kohlenstoff und CO_2 in CO umgewandelt.



Im Folgenden wurde untersucht, inwieweit die Porosität von Kroll-Kohlenstoff gesteigert werden kann, ohne dass die sekundäre Mesoporenstruktur zerstört wird. Als Grundlage dieser Experimente wurde die Synthese von Kroll-Kohlenstoff unter Nutzung von Aluminiumoxid-Nanopartikeln gewählt.

Durch Variation von Reaktionszeit und Reaktionstemperatur sollten optimale Aktivierungsbedingungen gefunden werden. Der Synthese von Kroll-Kohlenstoffen ist für gewöhnlich eine postsynthetische Wasserstoffbehandlung nachgeschaltet, um adsorbiertes Chlor und Chlorspezies aus dem Porensystem zu entfernen. Im Rahmen der Experimente wurde untersucht, ob die Hochtemperaturbehandlung mit Kohlenstoffdioxid eine vergleichbare Entfernung ermöglicht.

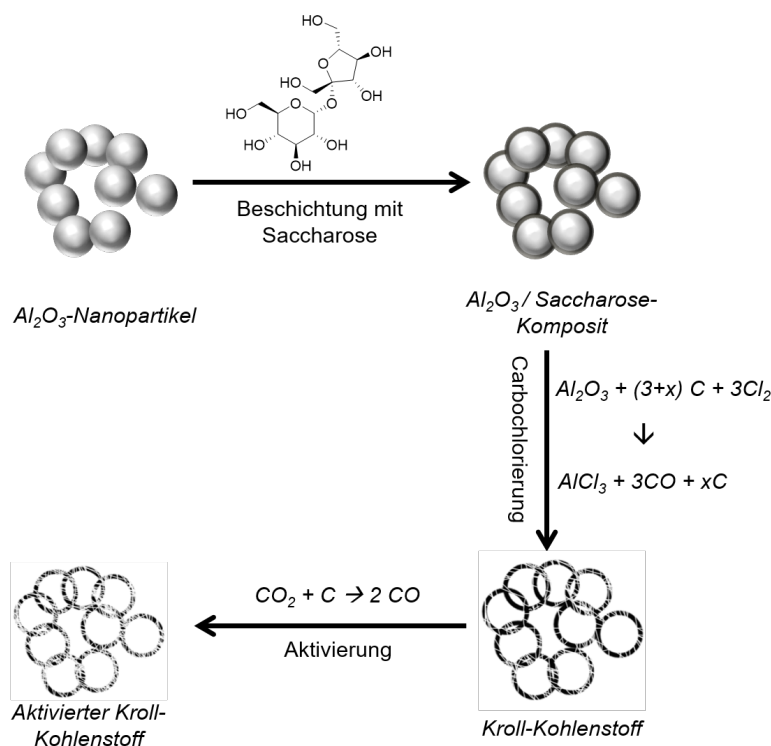


Abbildung 5.1: Synthese von aktiviertem Kroll-Kohlenstoff.

Das Schema der Synthese von Kroll-Kohlenstoff ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Für die Synthese von Kroll-Kohlenstoff wurden Aluminiumoxid-Nanopartikel mit Saccharose beschichtet, welche anschließend sauer katalysiert polymerisiert wurde. Das Polymer-Oxid-Komposit wurde unter hohen Temperaturen in einer Inertatmosphäre zum Kohlenstoff/-Oxid-Komposit umgesetzt. Anschließend wurden die Aluminiumoxid-Nanopartikel durch eine Carbochlorierung entfernt. Die Aktivierung mit CO₂

wurde bei Temperaturen zwischen 900–975 °C für zwei Stunden vorgenommen. Bei 950 °C wurde zusätzlich eine Aktivierung für vier Stunden durchgeführt.

Die Proben wurden mit KC-CO₂-Aktivierungstemperatur(-Aktivierungszeit) bezeichnet. Die nicht aktivierte Referenzprobe KC wurde nach der Carbochlorierung mit Wasserstoff behandelt. Für die CO₂-aktivierten Proben entfiel dieser Schritt.

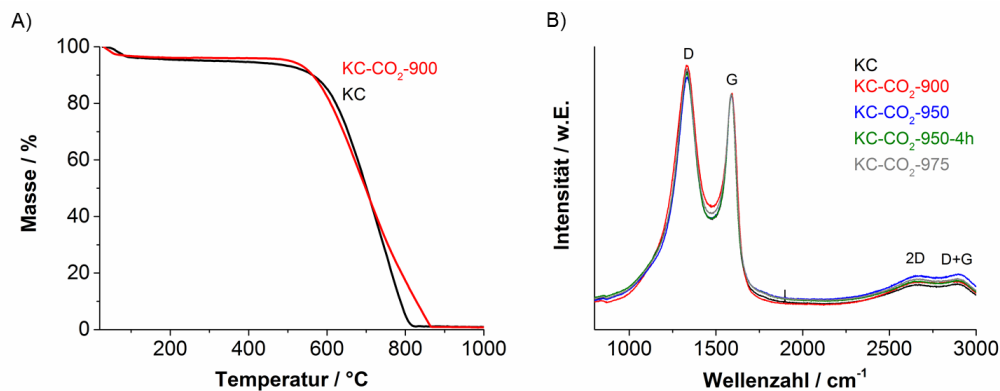


Abbildung 5.2: TGA A) und Raman-Spektren B) der aktivierten Kroll-Kohlenstoffe.

Chemische Zusammensetzung

Die erfolgreiche Templatentfernung wurde mit thermogravimetrischer Analyse (TGA) und energie-dispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) nachgewiesen. Beispielhaft ist in Abbildung 5.2 A die TGA von KC und KC-900 dargestellt. Für beide Materialien zeigt sich eine thermische Stabilität bis etwa 600 °C, bei höheren Temperaturen erfolgt die Zersetzung der Kohlenstoffe. Die Restmasse für beide Kohlenstoffe beträgt bei 1000 °C weniger als 1 %.

EDX-Messungen bestätigen die quantitative Templatentfernung (Tabelle 5.1). Alle Kohlenstoffmaterialien weisen einen Kohlenstoffgehalt von mehr als 95 Gew.-% auf und der Anteil an Aluminium liegt bei unter 1 Gew.-%. Der Anteil an Chlor in den Proben, welche zwei Stunden aktiviert wurden, beträgt etwa 3 Gew.-%, während der Anteil an Chlor in KC, welches nach der Chlorierung mit Wasserstoff behandelt wurde, unter der Nachweisgrenze liegt. Dies trifft ebenso auf KC-950-4h zu. Eine thermische Behandlung von zwei Stunden ist demnach nicht ausreichend, um Chlor durch thermische Behandlung vollständig zu entfernen. Dies ist im Einklang mit der Literatur zur Aktivierung von Kohlenstoffen, welche ebenfalls über eine Hochtemperaturchlorgasbehandlung synthetisiert wurden.^[206]

Tabelle 5.1: EDX-Ergebnisse der CO₂-aktivierten Kroll-Kohlenstoffe.

Probe	C / Gew.%	Cl / Gew.%	Al / Gew.%	O / Gew.%
KC	>99	<1	<1	<1
KC-CO ₂ 900-2h	>96	2	<1	1
KC-CO ₂ 950-2h	>95	3	<1	1
KC-CO ₂ 950-4h	>98	<1	<1	<1
KC-CO ₂ 975-2h	>96	3	<1	<1

Raman-Spektren wurden aufgenommen, um zu untersuchen, ob sich die Mikrostruktur der Kohlenstoffe durch die Aktivierung verändert (Abbildung 5.2 B). Alle Spektren weisen die für amorphe Kohlenstoffe charakteristischen Banden bei etwa 1200 und 1600 cm⁻¹ sowie gering ausgeprägte Oberschwingungen über 2500 cm⁻¹ auf. Das Verhältnis der Intensität von D- zu G-Bande liegt für alle Materialien bei etwa 1,2 und die Halbwertsbreite der D-Bande ist für alle Materialien mit etwa 125 cm⁻¹ ebenfalls vergleichbar. Die Aktivierung hat demnach keinen wesentlichen Einfluss auf die Mikrostruktur der aktivierten Kohlenstoffe.

Charakteristisch für die Aktivierung von Kohlenstoffen ist der erhöhte Masseverlust bei hohen Aktivierungsgraden, da im Verlauf der Aktivierung Kohlenstoff verbraucht wird. Liegt die Kohlenstoffausbeute des Referenzmaterials, ausgehend vom eingesetzten Saccharosepolymer/Aluminiumoxid-Komposit, bei etwa 10 %, so sinkt die Kohlenstoffausbeute bis auf 1 % für die aktivierte Probe mit der höchsten Porosität (Tabelle 5.2).

Elektronenmikroskopie

Die mesoskopische Struktur der Kohlenstoffe vor und nach der Aktivierung ist vergleichbar und ist von einer hohen Oberflächenrauheit geprägt (Abbildung 5.3). Die Partikelgröße des aktivierten Kohlenstoffs ist jedoch stark verkleinert (Abbildung 5.3 Mitte), was auf einen hohen „Abbrand“ der Kohlenstoffpartikel zurückzuführen ist. Die partielle Umsetzung von Kohlenstoff mit CO₂ zu CO findet nicht nur im Inneren der Kohlenstoffpartikel statt, sondern zu einem Großteil an der Außenseite der Partikel, was zu deren Verkleinerung führt.

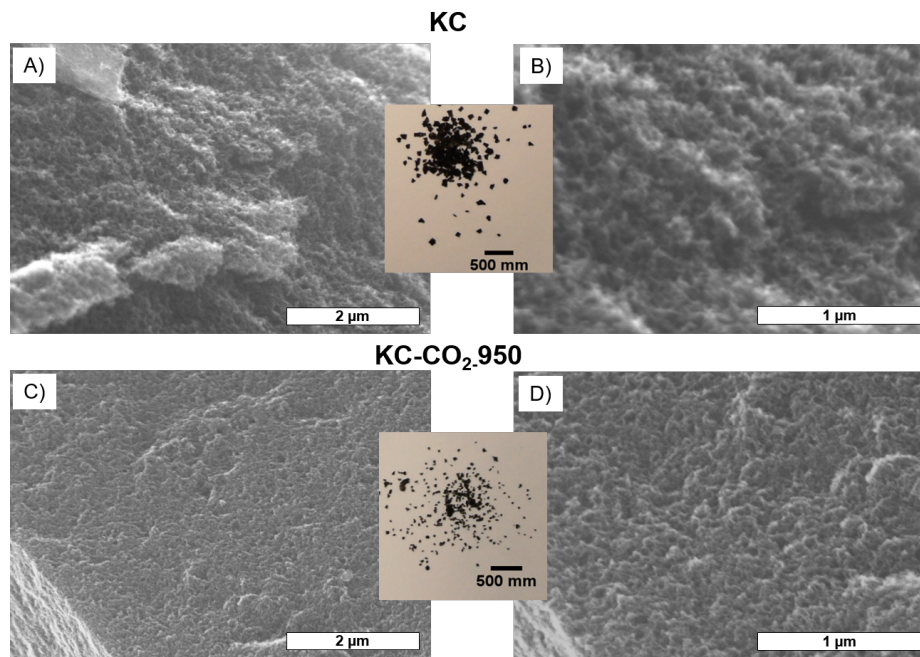


Abbildung 5.3: Lichtmikroskopische (Mitte) sowie elektronenmikroskopische Aufnahmen von Kroll-Kohlenstoff A), B) und aktiviertem Kroll-Kohlenstoff C), D).

Porosität

In Abbildung 5.4 A sind die Stickstoffphysisorptionsisothermen ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) der Kroll-Kohlenstoffe dargestellt, welche bei Temperaturen von $900\text{--}975\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit CO_2 für zwei Stunden aktiviert wurden. Sowohl die Isotherme des Referenzmaterials KC als auch der aktivierten Proben können dem Isothermentyp IVa zugeordnet werden, welcher charakteristisch für mesoporöse Systeme mit Porendurchmessern größer vier Nanometer ist.

Die Isothermen der aktivierten Proben sind gekennzeichnet durch eine höhere Stickstoffaufnahme bei geringen Relativdrücken sowie einen steileren Anstieg der Isotherme bei mittleren Relativdrücken bis etwa 0,6. Dies wird durch einen erhöhten Anteil an Mikro- und kleinen Mesoporen hervorgerufen, was zu einer Erhöhung der spezifischen Oberfläche führt.

KC hat eine spezifische Oberfläche von etwa $1900\text{ m}^2/\text{g}$, während die aktivierten Proben Oberflächen zwischen 2200 und $2400\text{ m}^2/\text{g}$ aufweisen. Bis zu einer Aktivierungstemperatur von $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ steigt die spezifische Oberfläche an. Bei höheren Aktivierungstemperaturen von $975\text{ }^{\circ}\text{C}$ nimmt diese wieder leicht ab (Tabelle 5.2). Dieser Trend ist auch für die Mikroporenvolumina der aktivierten Proben feststellbar. Das totale Porenvolumen ist für die aktivierten Proben vergleichbar.

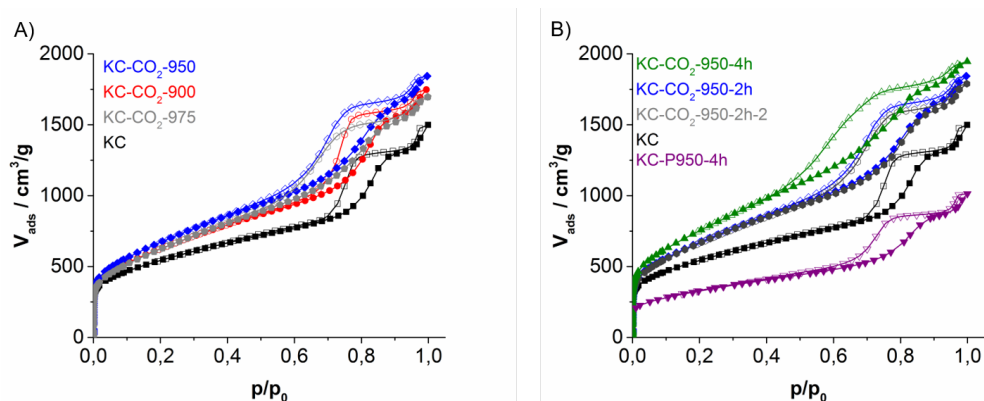


Abbildung 5.4: Stickstoffphysisorptionsisothermen (-196 °C) von aktiviertem Kroll-Kohlenstoff unter Variation der Aktivierungstemperatur A) und der Aktivierungszeit B).

Tabelle 5.2: Ausbeute und textuelle Eigenschaften der CO_2 -aktivierten Kroll-Kohlenstoffe.

Probe	Einwaage	Auswaage	Ausbeute	SSA_{BET}	TPV	$\text{MiPV}_{<2\text{ nm}}$	$\text{MiPV}_{<0,7\text{ nm}}$ (CO_2)
	/g	/g	/%	$/\text{m}^2/\text{g}^{[\text{a}]}$	$/\text{cm}^3/\text{g}^{[\text{b}]}$	$/\text{cm}^3/\text{g}^{[\text{c}]}$	$/\text{cm}^3/\text{g}^{[\text{d}]}$
KC	3,00	0,33	11	1925	2,3	0,37	0,15
KC- CO_2 900-2h	3,00	0,22	7	2266	2,7	0,40	0,15
KC- CO_2 950-2h	3,00	0,12	4	2443	2,8	0,42	0,15
KC- CO_2 950-2h-2	3,00	0,12	4	2432	2,8	0,41	0,15
KC- CO_2 950-4h	3,00	0,04	1	2753	3,0	0,42	0,18
KC- CO_2 975-2h	3,00	0,09	3	2348	2,7	0,36	0,16

[a] ermittelt mit der BET-Gleichung im Relativdruckbereich von $p/p_0=0,05-0,2$.

[b] TPV: Totales Porenvolumen, ermittelt bei einem Relativdruck von $p/p_0=0,99$.

[c] MiPV: Mikroporenvolumen, ermittelt als kumulatives Porenvolumen bis 2 nm mit einem QSDFT-Adsorptionsast-Kern für Stickstoff bei -196 °C auf Kohlenstoff mit schlitzförmigen, zylindrischen und sphärischen Poren.

[d] MiPV: Mikroporenvolumen, ermittelt aus CO_2 -Physisorptionsisothermen bei 0 °C bei einem Relativdruck von $p/p_0=0,03$.

Im Vergleich der Aktivierungstemperaturen konnte eine Aktivierung bei 950 °C im Rahmen des untersuchten Temperaturbereiches als Optimum gefunden werden, sodass ausgehend von dieser Temperatur weitere Experimente durchgeführt wurden. Dabei wurde zum einen untersucht, ob eine Veränderung des CO_2 -Flusses Einfluss auf die Porosität hat. Zum anderen wurde eine längere Aktivierungsdauer von vier Stunden gewählt.

Die Stickstoffphysisorptionsisothermen sind in Abbildung 5.4 B dargestellt. Eine Erhöhung des CO_2 -Stromes von $50\text{ mL}/\text{min}$ auf $100\text{ mL}/\text{min}$ (KC- CO_2 950-2h-2) hat keinen Einfluss auf die Aktivierung, da die Isothermen der beiden Proben nahezu identisch sind. Wird die Aktivierungszeit von zwei auf vier

Stunden erhöht, ist es möglich, die Porosität weiter zu steigern. Die spezifische Oberfläche kann von etwa 2440 auf 2750 m^2/g erhöht werden, während das spezifische Porenvolumen von 2,7 auf 3,0 cm^3/g ansteigt. Ebenso kann bei einer Aktivierungszeit von vier Stunden das Ultramikroporenvolumen gesteigert werden (Tabelle 5.2).

Auffällig an den Isothermen der aktivierten Kohlenstoffe ist die Veränderung der Hystereseform. Die Hysterese des Referenzmaterials KC- H_2 kann als H1-Hysterese klassifiziert werden, während sich die Hystereseform der aktivierten Materialien mit steigender Aktivierungstemperatur und -dauer von einer H1- zu einer H2(b)-Hysterese ändert, welche durch eine breitere Porengrößenverteilung sowie Porenfenster mit uneinheitlicher Größe hervorgerufen wird.

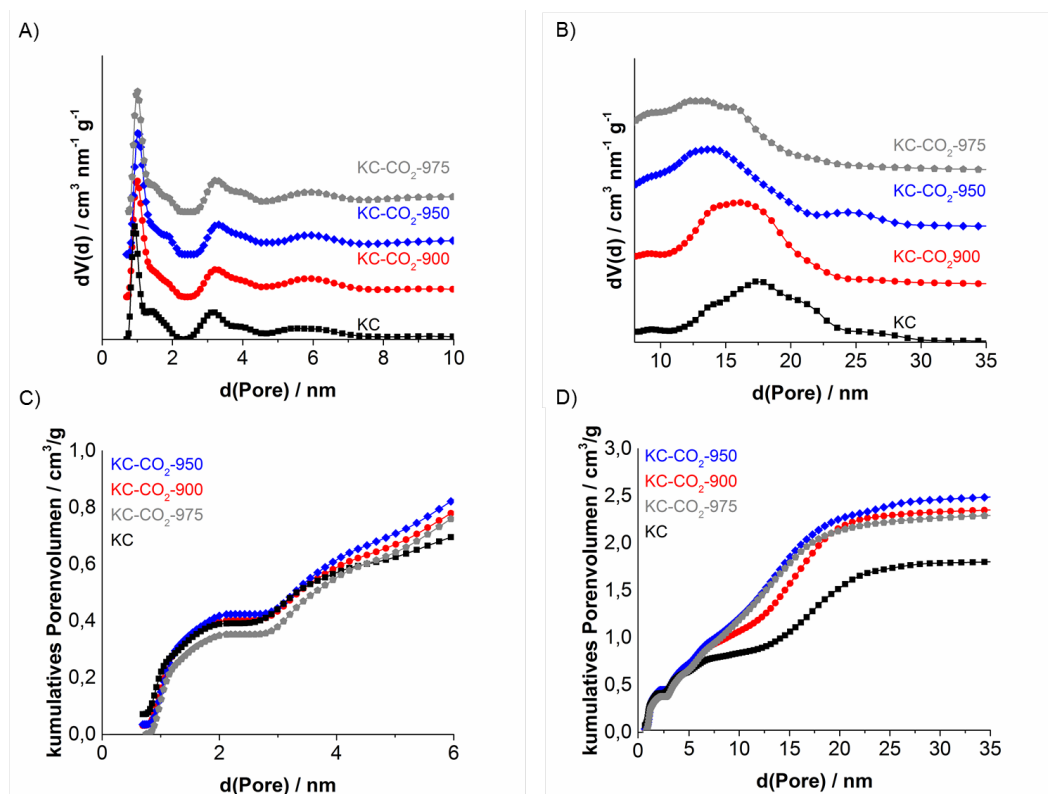


Abbildung 5.5: Differenzielle A), B) und kumulative C), D) Porenradienverteilungen von aktiviertem Kroll-Kohlenstoff unter Variation der Aktivierungstemperatur. Die Porengrößenverteilungen wurden mit einem QSDFT-Adsorptionsast-Kernel für Stickstoff bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ auf Kohlenstoff mit schlitzförmigen, zylindrischen und sphärischen Poren berechnet.

Der Effekt der Änderung des Hysteresetyps ist literaturbekannt für die Aktivierung mesoporöser Kohlenstoffmaterialien^[125-127,207] und ist auf den Mechanismus der Aktivierung von Kohlenstoffen mit

CO₂ zurückzuführen.^[66,69] Bei der Aktivierung mit CO₂ werden geschlossene, der Gasadsorption nicht zugängliche Mikroporen geöffnet, und bestehende Mikroporen und kleine Mesoporen geweitet.^[208]

In Abbildung 5.5 A ist die differenzielle Porengrößenverteilung der aktivierten Kohlenstoffe bis etwa 10 nm dargestellt. Die Maxima der Poren bei etwa 1 und 3,5 nm sind mit höherer Aktivierungstemperatur zu größeren Porendurchmessern verschoben. In der kumulativen Porengrößenverteilung bis 6 nm (Abbildung 5.5) ist ersichtlich, dass diese Verschiebung bei Aktivierungstemperaturen von 900 und 950 °C zu einem höheren Mikroporenvolumen führt. Bei 975 °C führt die Aufweitung der Mikroporen zu einem geringeren Mikroporenvolumen, dafür aber einem höheren Anteil an kleinen Mesoporen.

In Abbildung 5.5 B ist die differenzielle Porengrößenverteilung der aktivierten Kohlenstoffe von etwa 10–35 nm dargestellt. Das dort ersichtliche Maximum ist mit steigender Aktivierungstemperatur zu kleineren Porendurchmessern verschoben. Der Anteil an kleinen Poren nimmt demnach zu. Besonders deutlich ist dies in der kumulativen Auftragung der Porengrößenverteilung (Abbildung 5.5 C und D). Während die nicht aktivierte Probe im Bereich zwischen 5–15 nm nur einen geringen Anteil an Mesoporen aufweist, steigt der Anteil dieser Porengrößen mit der Aktivierungstemperatur. Der gleiche Trend ergibt sich für die Betrachtung der mit unterschiedlichen Aktivierungszeiten behandelten Kohlenstoffe (Abbildung A.1, Anhang).

Eine Schrumpfung des Porensystems, beispielsweise durch die thermische Belastung während der Aktivierung, findet jedoch nicht statt. Erste Hinweise darauf gibt die Betrachtung der Hysteresen der aktivierten Kohlenstoffe, welche ungefähr bei dem gleichen oberen Relativdruck schließt wie die nicht aktivierte Kohlenstoffprobe. Nur der untere Schließpunkt der Hysterese ist bei den aktivierten Proben verschoben. Als zusätzlicher Beleg wurde eine Kohlenstoffprobe vier Stunden bei 950 °C unter inerten Bedingungen getempert (Abbildung 5.4 B). Durch diese Behandlung nimmt das Mikroporenvolumen ab, der Verlauf der Hysterese ist jedoch nahezu identisch mit der Isotherme des nicht aktivierten Kohlenstoffes.

Elektrochemische Anwendung

Der aktivierte Kohlenstoff KC-CO₂-950-4h weist unter den untersuchten Kohlenstoffen die höchste Porosität auf. Dieser wird im Folgenden als KC-CO₂ bezeichnet. Dieses Material und der Referenzkoh-

lenstoff KC wurden als Elektrodenmaterialien in elektrischen Doppelschichtkondensatoren mit 1 M Schwefelsäure als Elektrolyt untersucht.

Zyklovoltammetrie

Die Zyklovoltammogramme beider Materialien sind bei niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten von 2 mV/s nahezu rechteckig (Abbildung 5.6 A und B). Es sind keine Redoxpeaks vorhanden, weshalb davon auszugehen ist, dass die Kohlenstoffmaterialien nur in geringem Maße funktionelle Oberflächengruppen aufweisen. Beide Kohlenstoffmaterialien zeigen eine maximale spezifische Kapazität von 158 (KC-CO₂) bzw. 128 F/g (KC) bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 mV/s. Die höhere spezifische Kapazität von KC-CO₂ kann auf die höhere spezifische Oberfläche und das größere Mikroporenvolumen zurückgeführt werden.

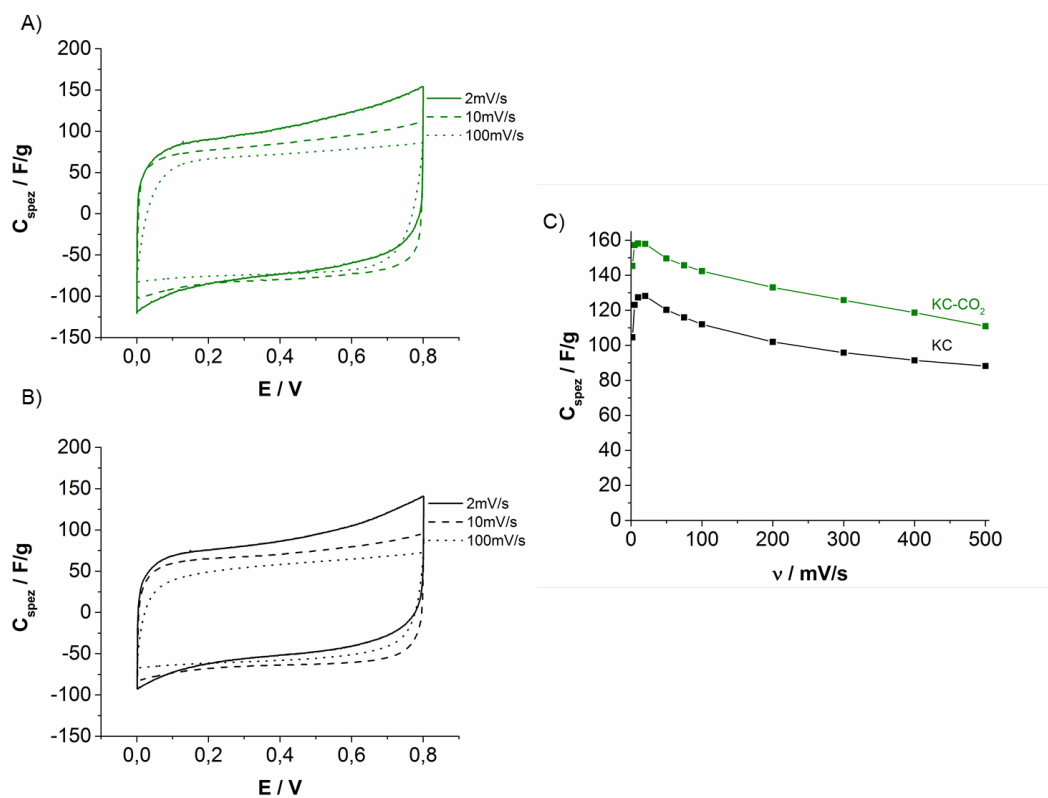


Abbildung 5.6: Zyklovoltammogramme bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten von KC-CO₂-950-4h A) und KC B) sowie die Änderung der spezifischen Kapazität bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten C).

Im Vergleich mit Kohlenstoffmaterialien, welche ein höheres Mikroporenvolumen bei vergleichbaren spezifischen Oberflächen aufweisen, sind die spezifischen Kapazitäten von KC und KC-CO₂ moderat.^[209,210] Dies ist auf das höhere Adsorptionspotenzial und die damit verbundene stärkere Wechselwirkung zwischen Elektrolytion und Porenwand in Mikroporen zurückzuführen. Dadurch ist der Abstand von Elektrolytion und Porenwand geringer und es werden höhere Kapazitäten erreicht. Ebenso kann es zu einer dichteren Packung in der Pore kommen.^[211] Dies ist auch an den geringeren spezifischen Kapazitäten, normiert auf die spezifische Oberfläche der Kohlenstoffmaterialien, zu erkennen. KC hat dabei eine spezifische Kapazität von 6,7 µF/cm², KC-CO₂ von 5,7 µF/cm², jeweils bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 mV/s.

Der Vorteil des ausgeprägten Mesoporensystems beider Materialien wird bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten sichtbar. Bei Vorschubgeschwindigkeiten bis 100 mV/s bleibt die rechteckige Form der Zyklovoltammogramme erhalten. Die Steigung an den Potentialumkehrpunkten nimmt bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s jedoch leicht ab. Die rechteckige Form auch bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten deutet auf eine gute Zugänglichkeit der Adsorptionsplätze für die Elektrolytionen aufgrund des ausgeprägten Mesoporensystems hin. Dies ist vorteilhaft für ein schnelles Laden und Entladen.

Die spezifische Kapazität beider Materialien nimmt auch bei Vorschubgeschwindigkeiten bis 500 mV/s nur leicht ab. Bei dieser Vorschubgeschwindigkeit können spezifische Kapazitäten von 88 F/g für KC und 111 F/g für KC-CO₂ erreicht werden, was jeweils 70 % der Maximalkapazität entspricht (Abbildung 5.6 C).

Galvanostatische Lade-/Entladekurven

Galvanostatische Lade-Entlade-Untersuchungen wurden durchgeführt, da diese elektrochemische Charakterisierungsmethode aufgrund der festgesetzten Lade- und Entladeströme für Tests im industriellen Maßstab geeignet ist.^[212]

Über diese Methode ermittelte spezifische Kapazitäten sind mit 132 F/g für KC und 161 F/g für KC-CO₂ vergleichbar zu den Werten, welche mittels Zyklovoltammetrie bestimmt wurden. Charakteristisch für die galvanostatischen Lade- und Entladekurven ist der Spannungsabfall beim Wechsel von Lade- zu Entladestrom. Dieser ist bedingt durch den Innenwiderstandsabfall (engl. internal resistance drop,

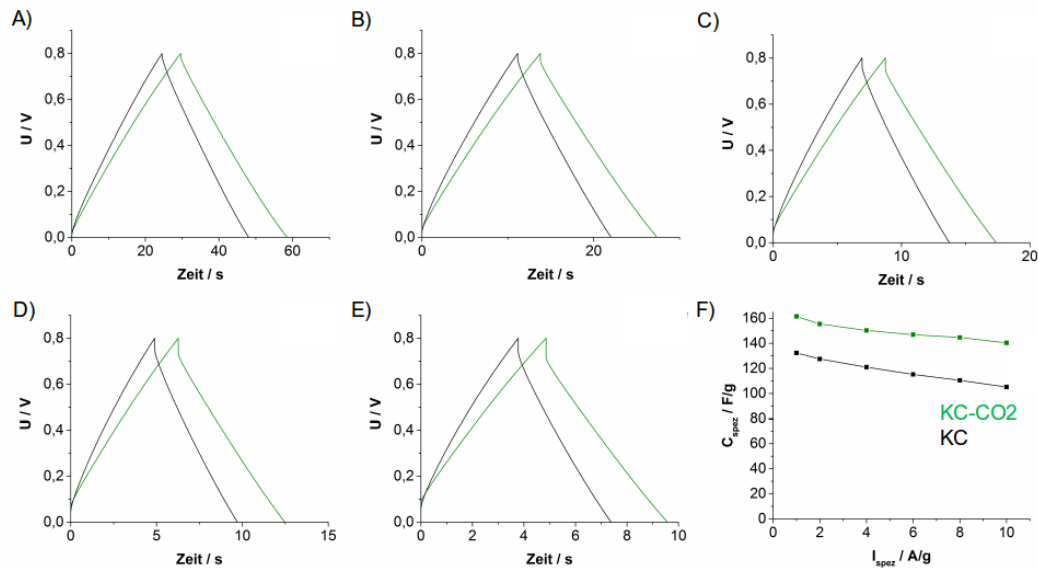


Abbildung 5.7: Galvanostatische Lade- und Entladekurven von KC-CO₂-950-4h (grün) und KC (schwarz) mit spezifischen Strömen von 2 A/g A), 4 A/g B), 6 A/g C), 8 A/g D) und 10 A/g E) sowie die Abhängigkeit der spezifischen Kapazität von der Erhöhung der Stromstärke F).

iR drop), welcher mit steigenden Lade- und Entladeströmen ansteigt (Abbildung 5.7 A-E). Ursache dafür sind die ohmschen Eigenschaften des elektrochemischen Doppelschichtkondensators sowie die Ladungsneuverteilung im Porensystem des Elektrodenmaterials beim Wechsel von Lade- zu Entladevorgang.^[213] Der Spannungsabfall ist für beide Materialien vergleichbar, was dafür spricht, dass auch nach der Aktivierung die Adsorptionsplätze für die Elektrolytionen gut erreichbar sind.

Bei Ladeströmen von 10 A/g können spezifische Kapazitäten von 105 F/g für die Probe KC und 140 F/g für KC-CO₂ erreicht werden, was beziehungsweise 87 % der maximalen spezifischen Kapazität entspricht (Abbildung 5.7 F). Diese geringe Kapazitätsabnahme ist wiederum auf das Transportmesoporensystem zurückzuführen. Aktivkohlen mit einem geringeren Mesoporenvolumen haben unter vergleichbaren Messbedingungen eine Kapazitätsabnahme auf knapp 75 %.^[147]

Impedanzspektroskopie

Mittels Impedanzspektroskopie kann das Verhalten elektrochemischer Systeme bei unterschiedlichen Frequenzen analysiert werden. So kann ein erster Eindruck des Einflusses der Porenstruktur auf die Leistung des EDLCs gewonnen werden.^[214]

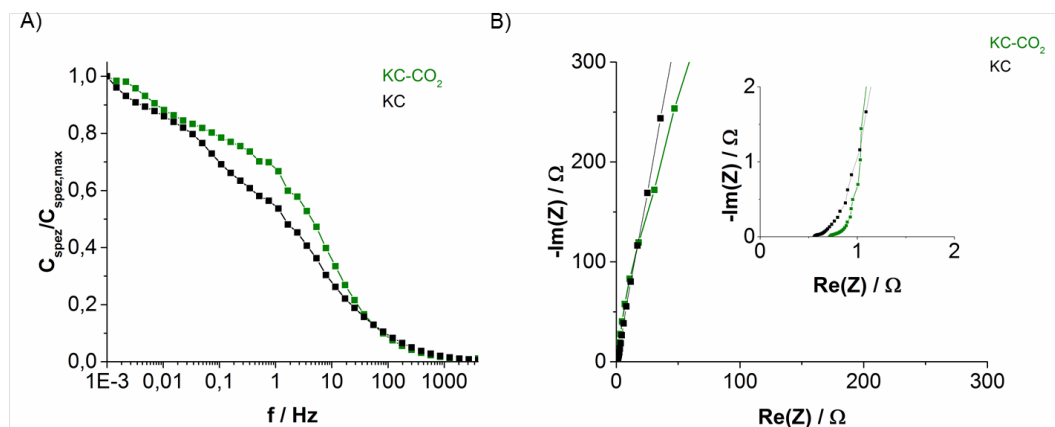


Abbildung 5.8: Impedanzspektrum A) und Nyquist-Plot B) von KC-CO₂-950-4h (grün) und KC (schwarz).

Impedanzspektren von KC und KC-CO₂ sind in Abbildung 5.8 A dargestellt. Bei niedrigen Frequenzen ist für beide Proben ein Plateau erkennbar. Dies ist ein Indiz dafür, dass in diesem Frequenzbereich keine Diffusionslimitierung vorliegt.

Aus dem Impedanzspektrum kann die sogenannte Arbeits- oder Betriebsfrequenz ermittelt werden, welche der Frequenz entspricht, bei der der elektrochemische Doppelschichtkondensator mindestens 50 % der maximalen spezifischen Kapazität bereitstellt. Die Probe KC-CO₂ zeigt dabei mit etwa 3,5 Hz eine höhere Betriebsfrequenz als die Probe KC mit etwa 1 Hz, was auf die größeren Mikroporen von KC-CO₂ zurückgeführt werden kann.

Im Nyquist-Diagramm (Abbildung 5.8 B) ist erkennbar, dass der Anstieg der Graphen bei niedrigen Frequenzen nahezu senkrecht ist. Dies spiegelt das Verhalten eines idealen elektrochemischen Doppelschichtkondensators wider.^[212] Aus dem Nyquist-Diagramm kann weiterhin eine Aussage über den Äquivalenzwiderstand getroffen werden. Dies ist von Bedeutung, da nicht nur ein geeignetes Porensystem für die Leistung eines elektrochemischen Doppelschichtkondensators wichtig ist, sondern ebenso die Leitfähigkeit der Elektrodenschicht. Diese hängt neben den inaktiven Zellkomponenten und dem Stromabnehmer ebenso von der Leitfähigkeit des Aktivmaterials ab. Der Äquivalenzwiderstand kann bei hohen Frequenzen bestimmt werden, bei denen der imaginäre Teil der Impedanz auf Null sinkt. Dies ist durch eine Nullstelle im Nyquist-Diagramm gekennzeichnet. Diese liegt für den elektrochemischen Doppelschichtkondensator, welcher mit KC-CO₂ hergestellt wurde, geringfügig über dem der Probe KC, sodass der Widerstand dieses EDLCs etwas höher ist. Ursache dafür könnte

ein größerer Kontaktwiderstand zwischen Stromabnehmer und Elektrode bei KC- CO_2 sein.

Im Rahmen der Untersuchungen zur CO_2 -Aktivierung von Kroll-Kohlenstoff konnten sowohl spezifische Oberfläche als auch spezifisches Porenvolumen erfolgreich gesteigert werden. Es konnte Kohlenstoff mit einer spezifischen Oberfläche von $2750\text{ m}^2/\text{g}$ und einem spezifischen Porenvolumen von $3,0\text{ cm}^3/\text{g}$ unter Erhalt der Mesoporenstruktur synthetisiert werden. Die Erhöhung von spezifischer Oberfläche und Porenvolumen ist dabei sowohl auf einen Zuwachs an Mikro- als auch kleinen Mesoporen zurückzuführen.

Tests mit Kroll-Kohlenstoff und aktiviertem Kroll-Kohlenstoff als Elektrodenmaterial in elektrischen Doppelschichtkondensatoren ergaben, dass durch die größere Elektrodenoberfläche höhere spezifische Kapazitäten mit der aktivierten Kohlenstoffprobe erzielt werden konnten. Dabei ist besonders hervorzuheben, dass die aktivierte Probe selbst bei hohen Lade-/Entladeströmen von 10 A/g , bedingt durch das vorteilhafte Mesoporensystem, nur einen geringen Kapazitätsabfall auf 87% der Maximalkapazität aufweist.

5.2 Harttemplatgestützte Synthese von geordnetem mesoporösen Kroll-Kohlenstoff (DUT-118)

Geordnete mesoporöse Kohlenstoffe sind aufgrund ihrer engen Porenradienverteilung und ihres geordneten Porensystems ideal als Modellkohlenstoffe geeignet. Sie werden für die Untersuchung von grundlegenden Vorgängen in Anwendungen wie der Katalyse oder der elektrochemischen Energiespeicherung verwendet.^[12,83] Durch das Harttemplatverfahren ist eine Vielzahl an Kohlenstoffen mit unterschiedlicher Porengeometrie und Porengröße zugänglich. Nachteilig ist die komplexe Synthese, welche viele Syntheseschritte sowie die Verwendung aggressiver und hochtoxischer Chemikalien beinhaltet. Im Gegensatz dazu stellt die Synthese mittels Carbochlorierung eine bedeutende Vereinfachung dar, da Carbonisierung und Templatentfernung in einem Schritt erfolgen (Abbildung 5.9).

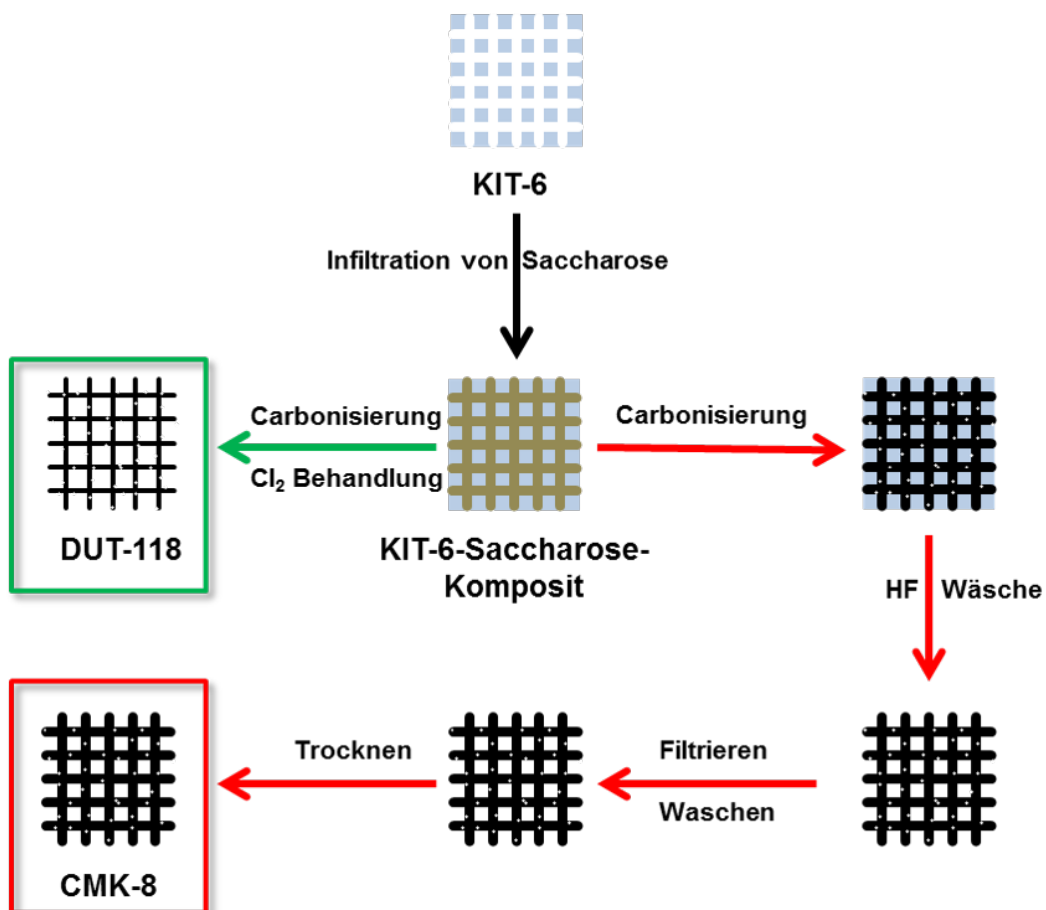
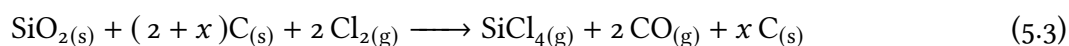


Abbildung 5.9: Klassische Syntheseroute geordneter mesoporöser Kohlenstoffe und Synthese von DUT-118.

Zusätzlich wird durch die Carbochlorierung gleichzeitig ein Mikroporensystem erzeugt. Bei klassischen geordneten mesoporösen Kohlenstoffen ist dafür eine postsynthetische Behandlung notwendig. Für die Synthese von geordnetem mesoporösen Kroll-Kohlenstoff (KC) DUT-118 wurden zwei verschiedene Template mit mesoskopisch geordnetem Porensystem genutzt. Eingesetzt wurden SBA-15 mit einem zweidimensionalen hexagonal geordneten Mesoporensystem und KIT-6 mit einem dreidimensionalen kubischen Porennetzwerk. Die Ergebnisse der Stickstoffphysorption und der Kleinwinkelröntgendiffraktometrie der Template sind charakteristisch für Materialien mit enger Porenradienverteilung und mesoskopischer Ordnung (Abbildung A.2, Anhang).

Beide Template wurden mit Saccharose als Kohlenstoffquelle infiltriert. Nach einer sauer katalysierten Polymerisation der Saccharose wurden die Komposite unter Argon auf 900 °C beziehungsweise 1000 °C geheizt. Nach einem Carbonisierungsschritt wurde das Templat mit Chlorgas bei 900 bzw. 1000 °C durch eine Carbochlorierung gemäß Gleichung 5.3 entfernt.



Mesoskopische Ordnung

Kohlenstoff, der mit SBA-15 als Templat über die Carbochlorierung synthetisiert wurde, verfügt über eine hohe spezifische Oberfläche von mehr als 2000 m²/g. Die Isotherme des Kohlenstoffs ist jedoch durch eine breite Hysterese gekennzeichnet, was für eine breite Porengrößenverteilung spricht (Abbildung 5.10 A). Eine mesoskopische Ordnung der Mesoporen ist nicht vorhanden, da im Kleinwinkelröntgendiffraktogramm (Abbildung 5.10 B) keine Reflexe erkennbar sind.

SBA-15 verfügt über zweidimensional geordnete zylindrische Mesoporen. Diese sind durch zufällig verteilte Mikroporen untereinander verbunden. Beim klassischen Nanocasting entsteht ein Replikat aus Kohlenstoffzylindern, welche durch kleinere Kohlenstoffstäbchen miteinander verbunden sind. Durch die Carbochlorierung wird Kohlenstoff verbraucht, wodurch die Kohlenstoffstäbchen nicht mehr vorhanden sind. Es kommt zum Kollaps der Struktur und zum Verlust der mesoskopischen Ordnung, sodass das Produkt aus zufällig angeordneten Kohlenstoffzylindern besteht (Abbildung 5.11).

Beim Einsatz eines Templates mit dreidimensionaler Porenstruktur (KIT-6) wird ein Kohlenstoffreplikat (bezeichnet als DUT-118) mit mesoskopischer Ordnung erhalten. In TEM-Aufnahmen von DUT-

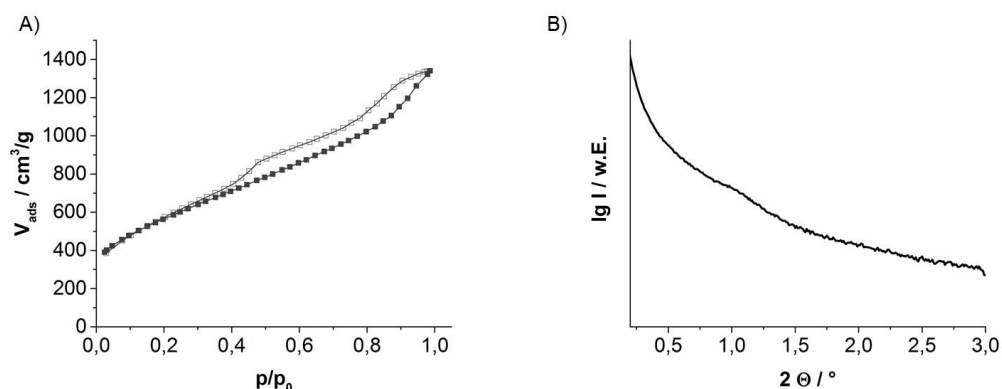


Abbildung 5.10: Stickstoffphysisorptionsisotherme (-196 °C) A) und Kleinwinkelröntgendiffraktogramm B) von KC, synthetisiert mit SBA-15 als Templat.

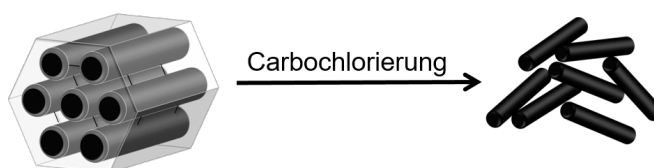


Abbildung 5.11: Synthese von KC aus einem SBA-15-Kohlenstoff-Komposit.

118 ist ein periodisches Mesoporensystem in Übereinstimmung zur kubischen Geometrie erkennbar (Abbildung 5.12 A).

Im Kleinwinkelröntgendiffraktogramm (Abbildung 5.12 B) ist für DUT-118 ein Reflex erkennbar. Die mesoskopische Ordnung ist für DUT-118 weniger ausgeprägt als für CMK-8, welches durch klassisches Nanocasting mit KIT-6 synthetisiert wurde, da die Reflexe für DUT-118 eine geringere Intensität als die Reflexe von CMK-8 aufweisen. Der (211)-Reflex beider Materialien ist bei $2\Theta = 1,01^\circ$ (DUT-118) beziehungsweise $1,04^\circ$ (CMK-8) indizierbar. Daraus ergibt sich ein vergleichbarer Gitterparameter von 21,4 beziehungsweise 20,8 nm. Die Elementarzelle von DUT-118 wird demnach nur gering durch die hohe Synthesetemperatur beeinflusst. Es ist auszuschließen, dass der Reflex von DUT-118 von Templatrückständen verursacht wird, da sich DUT-118 beim Erhitzen unter synthetischer Luft ab etwa 600°C vollständig zersetzt (Abbildung 5.13 A).

Chemische Zusammensetzung

Die erfolgreiche Templatentfernung konnte mit EDX bestätigt werden, wonach DUT-118 zu mehr als 99 % aus Kohlenstoff besteht. Die vollständige Entfernung des Templates ist auf die hohe Reaktivität des

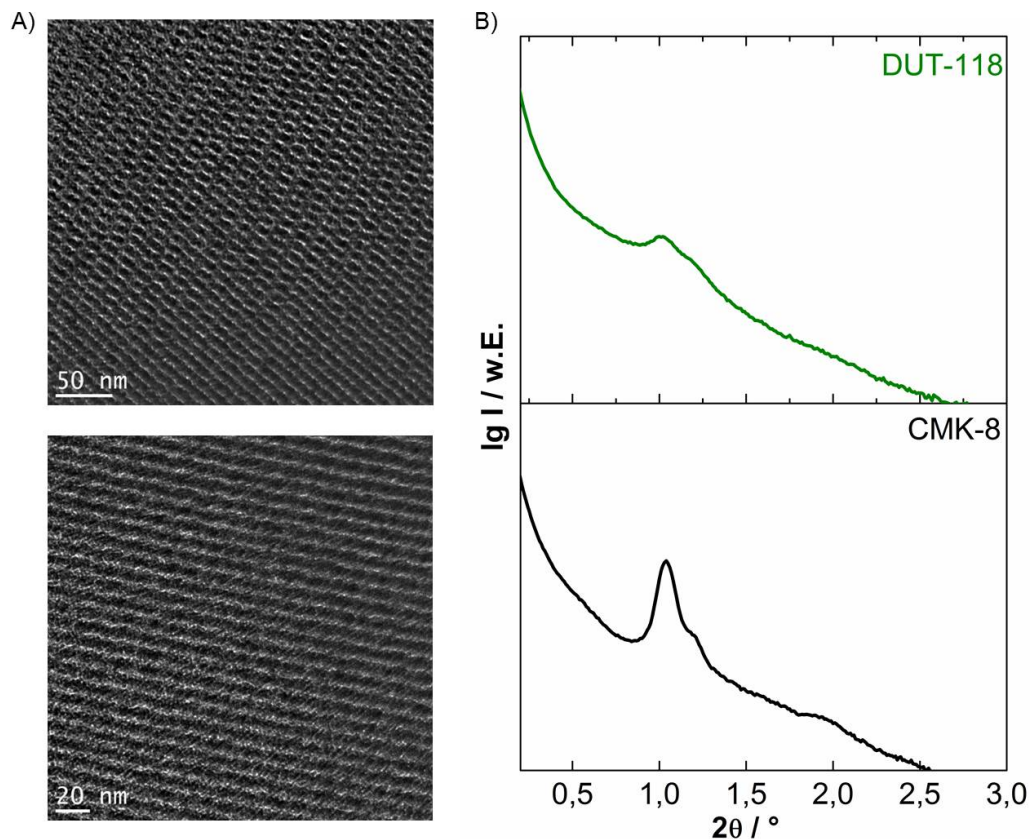


Abbildung 5.12: TEM-Aufnahmen A) und Kleinwinkelröntgendiffraktogramme B) von DUT-118 und CMK-8.

Siliciumdioxid/Kohlenstoff-Komposits zurückzuführen, in dem Siliciumdioxid und Kohlenstoff in einer nanoskaligen Mischung vorliegen. Dies ist für eine physikalische Mischung aus Silica und Kohlenstoff nicht der Fall^[215], weshalb aus einer physikalischen Mischung kein KC synthetisiert werden kann.

Um zu untersuchen, ob die Templatentfernung mittels Carbochlorierung einen Einfluss auf die Mikrostruktur der generierten Kohlenstoffmaterialien hat, wurden Raman-Spektren von DUT-118-900, DUT-118-1000 und CMK-8-900 aufgenommen (Abbildung 5.13 B und A.3 A, Anhang). Die Raman-Spektren von DUT-118-900 und CMK-8-900 sind vergleichbar. Für beide Kohlenstoffe sind die D-Bande bei 1350 cm^{-1} und die G-Bande bei etwa 1600 cm^{-1} sowie breite Banden im Bereich von 2400 cm^{-1} erkennbar. Die Spektren sind typisch für Kohlenstoffmaterialien, welche bei vergleichbar niedrigen Temperaturen synthetisiert werden.

Raman-Spektren von Kohlenstoffmaterialien können qualitativ verglichen werden, indem verschiedene Parameter bestimmt werden. Für die untersuchten Kohlenstoffe wurden das Intensitätsverhältnis

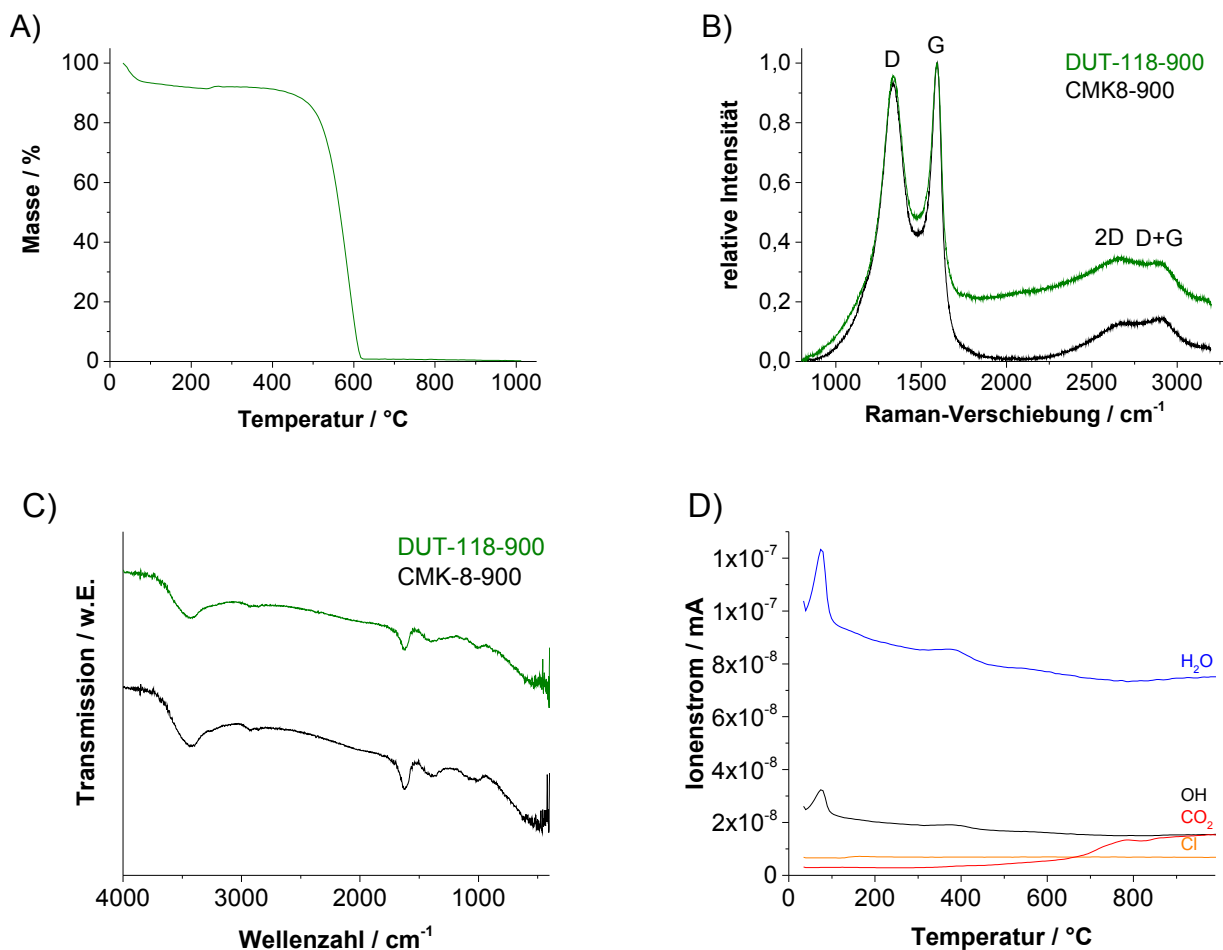


Abbildung 5.13: TGA von DUT-118 unter synthetischer Luft A), Raman-Spektren von DUT-118-900 und CMK-8-900 B), IR-Spektren von DUT-118-900 und CMK-8-900 C) sowie TG-MS-Messungen von DUT-118-900 D).

von D- zu G-Bande und die Halbwertsbreite (engl. Full width at half maximum, FWHM) der D-Bande bestimmt. Das Intensitätsverhältnis von D- und G-Bande von DUT-118-900 und CMK-8-900 ist mit jeweils 1,14 identisch. Auch die FWHM der D₁-Bande beider Kohlenstoffe ist mit etwa 150 cm⁻¹ vergleichbar. Somit sind die atomaren Strukturen von DUT-118-900 und CMK-8-900 ähnlich. Dies bedeutet, dass die Carbochlorierung bei 900 °C keinen Einfluss auf die Mikrostruktur des Kohlenstoffs hat, sondern dass diese vom Präkursor und der Synthesetemperatur abhängig ist. Im Vergleich zu Raman-Spektren von KCs, welche mit Siliciumdioxid-Nanopartikeln als Templat synthetisiert wurden^[34], ist die FWHM der D₁-Bande von DUT-118 größer. Dies ist vermutlich auf einen höheren Anteil von defektreichen sp²-Kohlenstoffdomänen in DUT-118 zurückzuführen. Durch den beengten Raum für die Carbonisierung innerhalb des mesoporösen Silicatemplates könnte die Ausbildung graphitischer Nan-

odomänen nur eingeschränkt möglich sein.^[216] Vergleicht man die Raman-Spektren von DUT-118-900 und DUT-118-1000 (Abbildung A.3 A, Anhang), ist erkennbar, dass das Intensitätsverhältnis von D- zu G-Bande für DUT-118-1000 höher ist, während die FWHM der D-Bande geringer ist. Aufgrund der höheren Synthesetemperatur weist DUT-118-1000 eine defektärmere Struktur auf, da bei höheren Synthesetemperaturen eine verstärkte Selbstanordnung der Kohlenstoffatome stattfindet.

Im Folgenden wurden DUT-118-900 und CMK-8-900 näher untersucht. Mit Infrarot-Spektroskopie (IR-Spektroskopie) und Thermogravimetrie, gekoppelt mit einem Massenspektrometer (TG-MS), wurde untersucht, ob funktionelle Oberflächengruppen vorhanden sind (Abbildung 5.13 C und D). Die IR-Spektren von DUT-118-900 und CMK-8-900 sind vergleichbar. Beide Spektren weisen charakteristische Banden auf. Die intensive Bande bei etwa 3440 cm^{-1} ist charakteristisch für Streckschwingungen der OH-Gruppe und ist auf adsorbiertes Wasser zurückzuführen. Die Bande bei etwa 1630 cm^{-1} kann der Streckschwingung der Carbonylfunktion zugeordnet werden, was ein Hinweis auf sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen an der Oberfläche der Kohlenstoffe ist..

Diese konnten durch die TG-MS-Messungen bestätigt werden. In TG-MS-Untersuchungen von DUT-118-900 unter Argonatmosphäre wurde CO_2 bei 670 und 1000 °C detektiert, was ein weiteres Indiz für sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen ist. Diese sind jedoch nur in geringem Ausmaß vorhanden. Weiterhin wurden bei 75 und 300 °C Ionen gefunden, die auf Wasser zurückzuführen sind. Chlorspezies wurden in Spuren detektiert, was auf die nahezu quantitative Entfernung von Chlor und Chlorverbindungen durch die postsynthetische Behandlung mit Wasserstoff nach der Synthese von DUT-118-900 zurückzuführen ist.

Porosität

Durch die Entfernung des Templates während der Synthese von DUT-118 werden Mesoporen gebildet, was zu einer Typ-IV(a)-Isotherme mit ausgeprägter Hysterese im Relativdruckbereich von 0,5 bis 0,8 führt (Abbildung 5.14 A). Stickstoffphysisorptionsisothermen von DUT-118-900 und DUT-118-1000 zeigen einen vergleichbaren Verlauf der Isothermen. DUT-118-1000 hat jedoch eine geringere Stickstoffaufnahmekapazität (Abbildung A.3 B, Anhang, sowie Tabelle 5.3). Das spezifische Mikroporenvolumen beider Materialien ist vergleichbar (Tabelle 5.3), jedoch ist das spezifische Porenvolumen von

DUT-118-1000 geringer, was vermutlich auf eine Schrumpfung des Kohlenstoffmaterials durch die erhöhte Synthesetemperatur zurückzuführen ist.

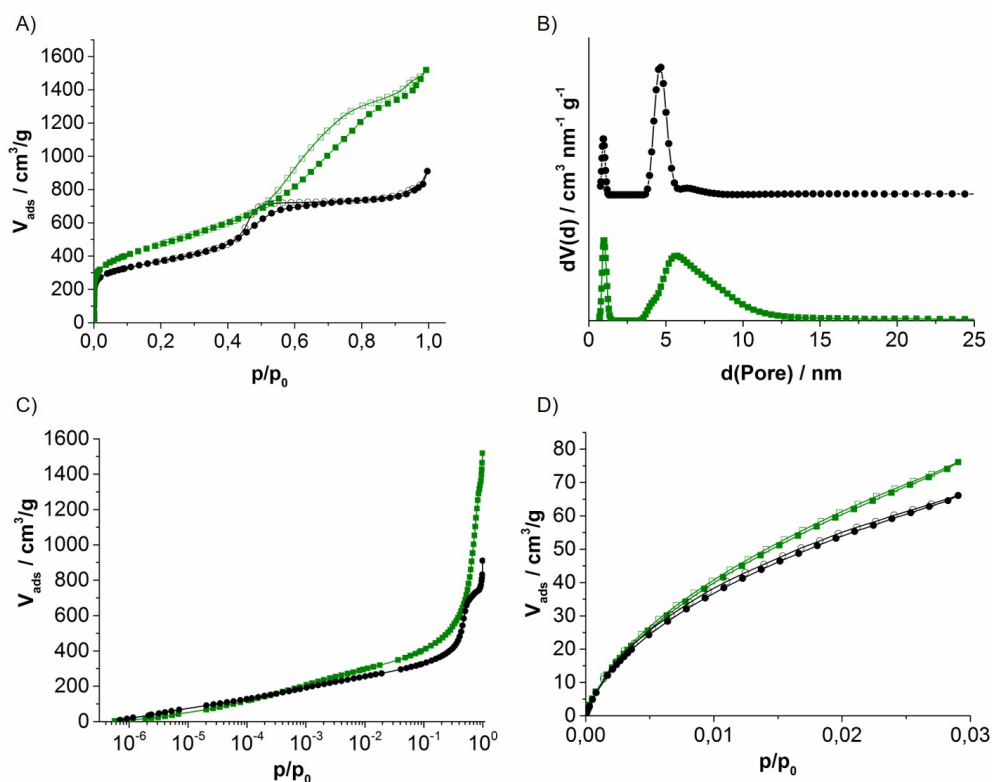


Abbildung 5.14: Stickstoffphysisorptionsisothermen (-196 °C) A), daraus resultierende Porenradienverteilung, berechnet mit einem QSDFT-Adsorptionsast-Kern für Stickstoff bei -196 °C auf Kohlenstoff für schlitzförmige und zylindrische Poren B), logarithmische Auftragung der Stickstoffphysisorptionsisothermen C) und Kohlenstoffdioxidphysisorption (0 °C) von DUT-118-900 (grün) und CMK-8-900 (schwarz).

Die Hysterese von DUT-118-900 erstreckt sich im Vergleich zu CMK-8-900 über einen größeren Relativdruckbereich, da DUT-118-900 eine breitere Mesoporengrößenverteilung aufweist (Abbildung 5.14 B). Die Ursache dafür ist die Templatenentfernung mittels Carbochlorierung, bei der Kohlenstoff verbraucht wird. Die berechnete Isotherme, die der Porengrößenverteilung zugrunde liegt, stimmt sehr gut mit der gemessenen überein (Abbildung A.3 C, Anhang), sodass davon ausgegangen werden kann, dass die berechnete Porenradienverteilung valide ist.

Obwohl die Stickstoffphysisorptionsisotherme von DUT-118-900 bei einem Relativdruck nahe 0,4 schließt, liegt keine Porenblockierung oder Kavitation vor, da berechnete Porenradienverteilungen aus dem Adsorptions- und Desorptionsast vergleichbar sind (Abbildung A.3 D, Anhang). Das totale

spezifische Porenvolumen von DUT-118-900 (Tabelle 5.3) ist annähernd doppelt so groß wie das spezifische Porenvolumen von CMK-8-900, was auf den Kohlenstoffverbrauch bei der Carbochlorierung zurückgeführt werden kann. Dabei werden etwa 50 % des Kohlenstoffs im KIT-6-Kohlenstoff-Komposit verbraucht.

Tabelle 5.3: Texturelle Eigenschaften von DUT-118 und CMK-8.

Probe	SSA _{BET} /m ² /g ^[a]	TPV /cm ³ /g ^[b]	MiPV _{<2 nm} (DR) /cm ³ /g ^[c]	MiPV _{<0,7 nm} (CO ₂) /cm ³ /g ^[d]
DUT-118-900	1671	1,93	-	0,16
CMK-8-900	1308	1,15	-	0,14
DUT-118-1000	1523	1,68	0,56	-
CMK-8-1000	1080	1,21	0,42	-
DUT-118-pur	1592	1,84	0,60	-
DUT-118-nonan	892	1,40	0,29	-
CMK-8-pur	1251	1,28	0,47	-
CMK-8-nonan	601	0,74	0,20	-

[a] SSA: Spezifische Oberfläche, ermittelt mit der BET-Gleichung im Relativdruckbereich von $p/p_0=0,05-0,2$.

[b] TPV: Totales Porenvolumen, ermittelt bei einem Relativdruck von $p/p_0=0,93$.

[c] MiPV: Mikroporenvolumen, ermittelt mit der Dubinin-Radushkevich-Gleichung.

[d] MiPV: Mikroporenvolumen, ermittelt aus CO₂-Physisorptionsisothermen bei 0 °C bei einem Relativdruck von $p/p_0=0,03$. Isothermen der „-pur“ und „-nonan“-Proben wurden im Arbeitskreis von Prof. Silvestre-Albero in Alicante gemessen.

Zusätzlich werden durch die Carbochlorierung Mikroporen in das Kohlenstoffmaterial eingebracht. Durch die Füllung der Mikroporen kommt es zu einer hohen Stickstoffaufnahme bei niedrigen Relativdrücken (Abbildung 5.14 A und C). DUT-118 weist somit ein hohes Mikroporenvolumen und eine hohe spezifische Oberfläche auf (Tabelle 5.3). Obwohl bekannt ist, dass das verwendete Berechnungsverfahren nach Dubinin und Radushkevich^[179] das Mikroporenvolumen systematisch überschätzt, wenn ein sekundäres Porensystem vorhanden ist^[217], ist im Vergleich das Mikroporenvolumen von DUT-118 größer als von CMK-8 (Tabelle 5.3). Dies ist auch aus den halblogarithmisch aufgetragenen Stickstoffphysisorptionsisothermen von DUT-118-900 und CMK-8-900 ersichtlich (Abbildung 5.14 C). In DUT-118 wird mehr Stickstoff im Relativdruckbereich, in dem die Mikroporenfüllung erfolgt, adsorbiert. In den Porenradienverteilungen von DUT-118-900 und CMK-8-900 (Abbildung 5.3 B) sind Mikroporen bei etwa 1 nm mit enger Porengrößenverteilung vorhanden. Während die Mikroporen in CMK-8 auf die

Zersetzung der Kohlenstoffquelle Saccharose zurückzuführen sind, entstehen in DUT-118 zusätzliche Mikroporen durch die Carbochlorierung.

Kohlenstoffdioxidphysisorptionsisothermen wurden bei 0 °C bis zu einem Druck von 1 bar gemessen (Abbildung 5.14 D). Unter diesen Bedingungen werden nur Ultramikroporen mit Kohlenstoffdioxid gefüllt.^[218] Dabei hat DUT-118-900 eine höhere Aufnahmekapazität als CMK-8-900. Da beide Materialien hinsichtlich ihrer Oberflächenchemie vergleichbar sind, wie mit Raman- und IR-Spektroskopie gezeigt wurde, ist die höhere Kapazität auf ein höheres Volumen von Ultramikroporen in DUT-118-900 zurückzuführen (Tabelle 5.3).

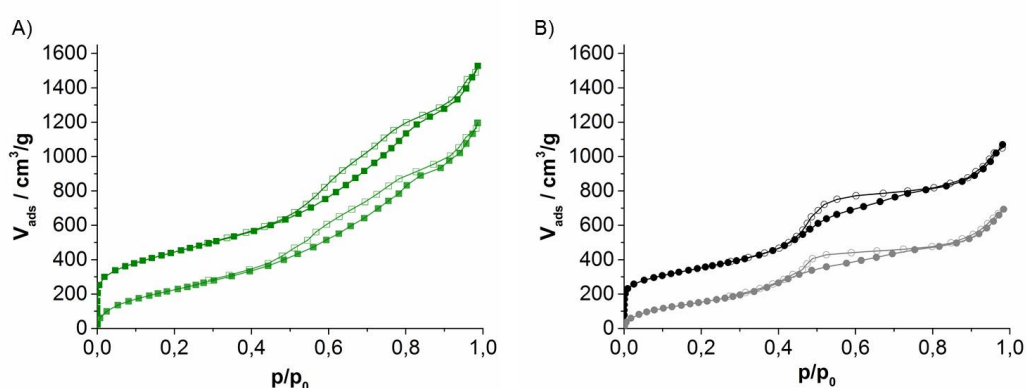


Abbildung 5.15: Stickstoffphysisorptionsisothermen (-196 °C) von DUT-118 A) und CMK-8 B) vor und nach der Beladung mit *n*-Nonan.

Die Mikroporensysteme von DUT-118-900 und CMK-8-900 wurden weiterhin mit *n*-Nonan-Präadsorptionsexperimenten untersucht. *n*-Nonan blockiert selektiv Mikroporen, wodurch eine klare Unterscheidung des Anteils von Mikro- und Mesoporen möglich ist.^[219,220] Beide Kohlenstoffmaterialien verfügen nach der Präadsorption von *n*-Nonan über eine verringerte Stickstoffaufnahmekapazität, wobei die Form der Isotherme unverändert bleibt (Abbildung 5.15). Die Hysterese tritt für die Materialien mit und ohne *n*-Nonan-Beladung bei den gleichen Relativdrücken auf. Dies ist ein Hinweis darauf, dass in beiden Materialien selektiv Mikroporen beladen werden und das Mesoporensystem unverändert bleibt. Für beide Materialien verringert sich die spezifische Oberfläche um etwa 600 m²/g, jedoch nimmt das Mikroporenvolumen in DUT-118-900 stärker ab als in CMK-8-900. Das spezifische Porenvolumen von DUT-118-900 ist auch nach der Beladung mit *n*-Nonan höher als das von CMK-8-900, was auf den höheren Anteil an Mesoporen in DUT-118-900 zurückzuführen ist.

Die Synthese von DUT-118 bestätigt, dass über die Carbochlorierung geordneter mesoporöser Kohlenstoff synthetisiert werden kann. Trotz des Einsatzes von toxischem Chlorgas stellt diese Methode die Möglichkeit dar, geordnete mesoporöse Kohlenstoffmaterialien in wenigen Reaktionsschritten zu synthetisieren. Als wertvolles Nebenprodukt fällt SiCl_4 an, welches beispielsweise für die Gewinnung von hochreinem Silicium genutzt werden kann. Da die Carbochlorierung die Schlüsselreaktion in der großtechnischen Herstellung von Metallen aus hochschmelzenden Oxiden ist, ist mit dieser Methode eine potentielle Möglichkeit vorhanden, geordnete mesoporöse Kohlenstoffe unter Vermeidung von zeit- und chemikalienaufwändigen nasschemischen Prozessen in großem Maßstab herzustellen.

DUT-118 weist eine mesoskopische Fernordnung und ein ausgeprägtes Mesoporensystem auf. Weiterhin hat DUT-118 eine spezifische Oberfläche von $1671 \text{ m}^2/\text{g}$ und Mikro- beziehungsweise Mesoporenvolumina von $0,6$ beziehungsweise $1,24 \text{ cm}^3/\text{g}$ und übertrifft damit hinsichtlich der Porosität geordnete mesoporöse Kohlenstoffmaterialien wie CMK-3 oder CMK-8, welche durch klassisches Nanocasting synthetisiert werden. Durch die Carbochlorierung wird zusätzlich kontrolliert Mikroporosität eingebracht, was zu einem hohen Mikroporenvolumen führt.

5.3 Weichtemplatgestützte Synthese von geordnetem mesoporösen Kroll-Kohlenstoff (DUT-119)

Die Synthese geordneter mesoporöser Kohlenstoffe über die Weichtemplatmethode bietet gegenüber dem Nanocasting verschiedene Vorteile. Das Templat kann thermisch entfernt werden, statt aggressive und toxische Chemikalien wie Flusssäure und kochende Natronlauge einzusetzen. Zudem erfordert die weichtemplatgestützte Synthese weniger Syntheseschritte, da das Templat nicht separat synthetisiert werden muss.

Für die Synthese geordneter mesoporöser Kohlenstoffe nach dem Weichtemplatverfahren ist die EISA-Methode eine weitverbreitete Synthesemöglichkeit. Mit dieser werden Kohlenstoffdünnschichten erhalten.^[221] Dafür werden Kohlenstoffpräkursor und ein strukturdirigierendes Agens (SDA) in einem Lösemittel gelöst. Durch anschließendes Verdunsten des Lösemittels bildet sich eine Mesophase aus, wobei sich der Kohlenstoffpräkursor um das SDA anordnet und anschließend vernetzt wird. Während der thermischen Behandlung unter inerten Bedingungen und hohen Temperaturen zersetzt sich das Templat und die Kohlenstoffstruktur bildet sich aus.

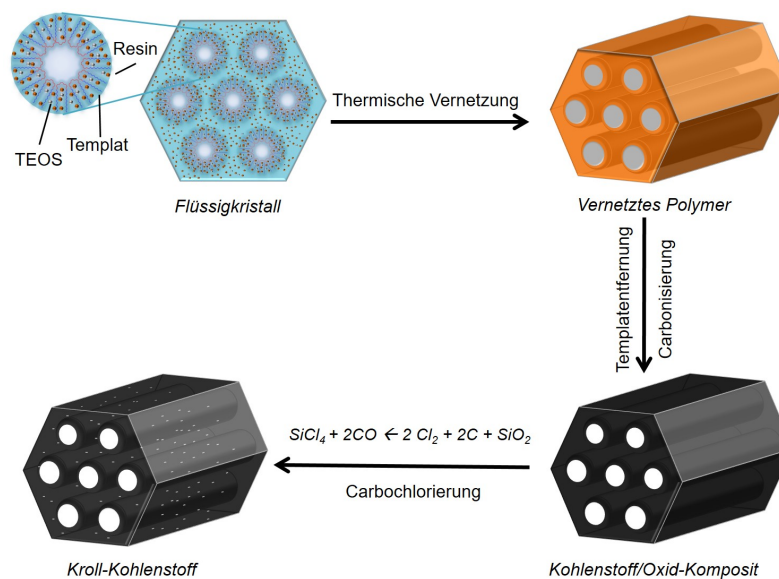


Abbildung 5.16: Synthese von DUT-119.

Über die Weichtemplatsynthese hergestellte Kohlenstoffe weisen in der Regel aufgrund dickerer Porenwände eine höhere mechanische Stabilität auf als Kohlenstoffe, die über Nanocasting synthetisiert

werden. Sie verfügen jedoch durch Schrumpfung des Netzwerkes während der Carbonisierung über eine geringere Porosität. Um der Schrumpfung entgegenzuwirken, kann ein Komposit aus Kohlenstoff und einem Oxid hergestellt werden. Die erhöhte Starrheit des Komposites führt zu einer geringeren Netzwerkschrumpfung während der thermischen Behandlung.^[203,222]

Durch die postsynthetische Entfernung des Oxides kann zusätzlich Porosität in das Kohlenstoffmaterial eingebracht werden, wodurch spezifische Oberflächen von bis zu 2470 m²/g und Porenvolumina von etwa 2,0 cm³/g erreicht werden können.^[222] Dafür sind jedoch zusätzliche Syntheseschritte notwendig. Durch eine Carbochlorierung kann direkt nach der Carbonisierung die Templatentfernung erfolgen und die Synthese weniger zeitaufwändig gestaltet werden.

Für die weichtemplatgestützte Synthese von geordnetem mesoporösen Kohlenstoff mittels Carbochlorierung wurden Kohlenstoff/Silica-Komposite sowie ein Kohlenstoff/Aluminiumoxid-Komposit synthetisiert. Das mittels EISA erzeugte Komposit aus SDA, Oxid- und Kohlenstoffpräkursor wurde thermisch vernetzt und anschließend bei hohen Temperaturen unter inerten Bedingungen zum Kohlenstoff/Oxid-Komposit umgesetzt. Abschließend wurden oxidische Spezies mittels Carbochlorierung entfernt (Abbildung 5.16). Die durch Carbochlorierung synthetisierten Kohlenstoffe werden als geordnete mesoporöse Kroll-Kohlenstoffe (engl. ordered mesoporous Kroll-Carbons, OMKCs) bezeichnet.

Kohlenstoff/Siliciumdioxid-Komposite

Tabelle 5.4: Anteil von SiO₂ und Kohlenstoff in den Kohlenstoff/SiO₂-Kompositen, ermittelt mit TGA und EA.

Probe	SiO ₂ / Gew.-% ^[a]	C / Gew.-% ^[b]	molares Verhältnis C:SiO ₂
C/S-1	35	61	8,7:1
C/S-2	51	36	3,5:1
C/S-3	66	30	2,3:1

[a] Ermittelt aus TG-Daten.

[b] Ermittelt mit EA.

Es wurden drei Kohlenstoff/Siliciumdioxid-Komposite, C/S-1, C/S-2 und C/S-3, mit unterschiedlicher Zusammensetzung synthetisiert. Mittels thermogravimetrischer Untersuchungen (TGA) unter synthe-

tischer Luft und Elementaranalysen (EA) wurde die Zusammensetzung der Komposite ermittelt (Tabelle 5.4 und Abbildung A.4, Anhang). C/S-1 weist den höchsten Kohlenstoffgehalt auf, welcher über C/S-2 zu C/S-3 hin abnimmt.

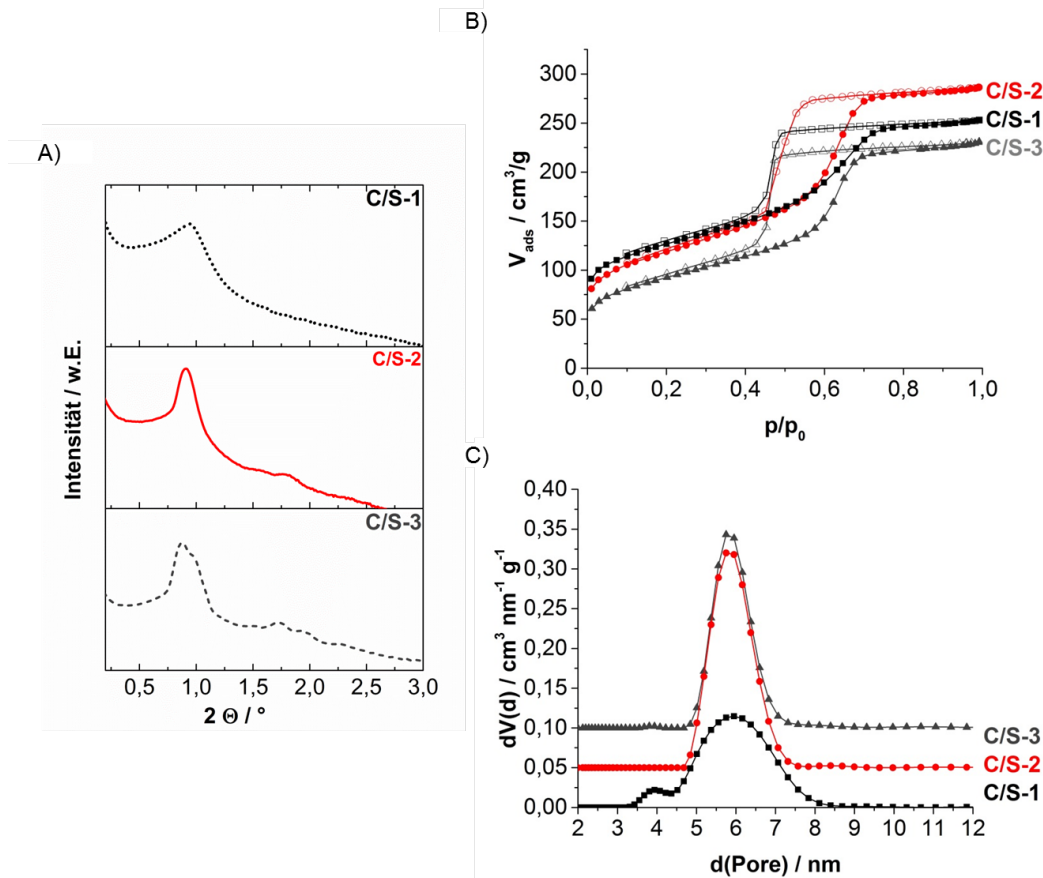


Abbildung 5.17: Kleinwinkelröntgendiffraktogramme der Kohlenstoff/SiO₂-Komposite A), Stickstoffphysisorptionsisothermen (-196 °C) B) und daraus resultierende Porenradienverteilungen, berechnet mit einem QSDFT-Adsorptionsast-Kernell für Stickstoff bei -196 °C auf Kohlenstoff mit schlitzförmigen- und zylindrischen Poren C).

In den Kleinwinkelröntgendiffraktogrammen der Komposite sind jeweils ein intensiver Hauptreflex sowie für die Komposite C/S-2 und C/S-3 Nebenreflexe mit geringerer Intensität zu erkennen. Dies belegt die mesoskopische Ordnung und damit die erfolgreiche Synthese der Komposite.

Stickstoffphysisorptionsisothermen der Komposite wurden bei -196 °C aufgenommen (Abbildung 5.17 A). Die Isothermen der Komposite können jeweils dem Isothermentyp IV(a) zugeordnet werden und zeigen eine H1-Hysterese. Dies ist typisch für Materialien mit zylindrischen Poren und einer engen Porenradienverteilung. Die Hysterese befindet sich für alle Komposite im Relativdruckbereich von 0,4–

Tabelle 5.5: Texturelle Eigenschaften von Kohlenstoff-Oxid-Kompositen und daraus synthetisierten Kohlenstoffen.

Probe	SSA _{BET} /m ² /g ^[a]	MiPV _{<2 nm} /cm ³ /g ^[b]	MePV /cm ³ /gV ^[c]	TPV /cm ³ /g ^[d]	a(XRD)
/nm ^e					
C/S-1	440	0,10	0,29	0,39	11,1
OMKC-1	1639	0,27	1,08	1,35	11,1
C/S-2	~420	0,07	0,37	0,44	11,2
OMKC-2 (DUT-119)	2200	0,22	1,92	2,14	10,5
OMC-HF	1660	0,23	1,16	1,39	10,9
C/S-3	328	0,05	0,30	0,35	11,7
OMKC-3	2306	0,28	2,10	2,38	-
C/A	368	0,06	0,28	0,34	10,5
OMKC-4	1953	0,34	0,97	1,31	10,6

[a] SSA: Spezifische Oberfläche, ermittelt mit der BET-Gleichung im Relativdruckbereich von $p/p_0=0,05-0,2$.

[b] MiPV: Mikroporenvolumen, ermittelt als kumulatives Porenvolumen bis 2 nm mit einem QSDFT-Adsorptionsast-Kernel unter der Annahme von schlitzförmigen- und zylindrischen und Poren.

[c] MePV: Mesoporenvolumen, Differenz aus MiPV und TPV

[d] TPV: Totales Porenvolumen, ermittelt bei einem Relativdruck von $p/p_0=0,95$.

[e] ermittelt mit der Beziehung $a = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}}$

0,6, was auf vergleichbare Porengrößen hindeutet. Die Porengröße wird somit nur vom eingesetzten Templat, nicht von der Menge an Kohlenstoff- und Siliciumdioxidpräkursor, beeinflusst. Mittels QSDFT berechnete Porengrößenverteilungen belegen dies (Abbildung 5.17 C).

Geordnete mesoporöse Kohlenstoffe

Chemische Zusammensetzung

Durch Reaktion mit Chlorgas bei 900 °C wurden die Komposite in Kohlenstoff überführt. Die erfolgreiche Entfernung des Templates wurde mit TGA unter synthetischer Luft nachgewiesen. OMKC-1 und OMKC-2 werden vollständig oxidiert. Für OMKC-3 wurde eine Restmasse von 3,5 % detektiert (Abbildung A.4 B, Anhang). EDX-Untersuchungen bestätigen dies. Für OMKC-1 und -2 wird Kohlenstoff mit mehr als 99 -Gew.% detektiert, Silicium, Chlor und Sauerstoff sind nur in Spuren vorhanden. Im Komposit C/S-3 finden sich laut EDX Rückstände von SiO₂ nach der Carbochlorierung, welches sehr inhomogen verteilt ist. C/S-3 enthält im Vergleich zu C/S-1 und C/S-2 die geringste Menge an Kohlen-

stoff. Es ist davon auszugehen, dass der geringe Überschuss an Kohlenstoff in C/S-3 nicht ausreicht, um SiO_2 quantitativ durch eine Carbochlorierung zu entfernen.

Mesoskopische Ordnung

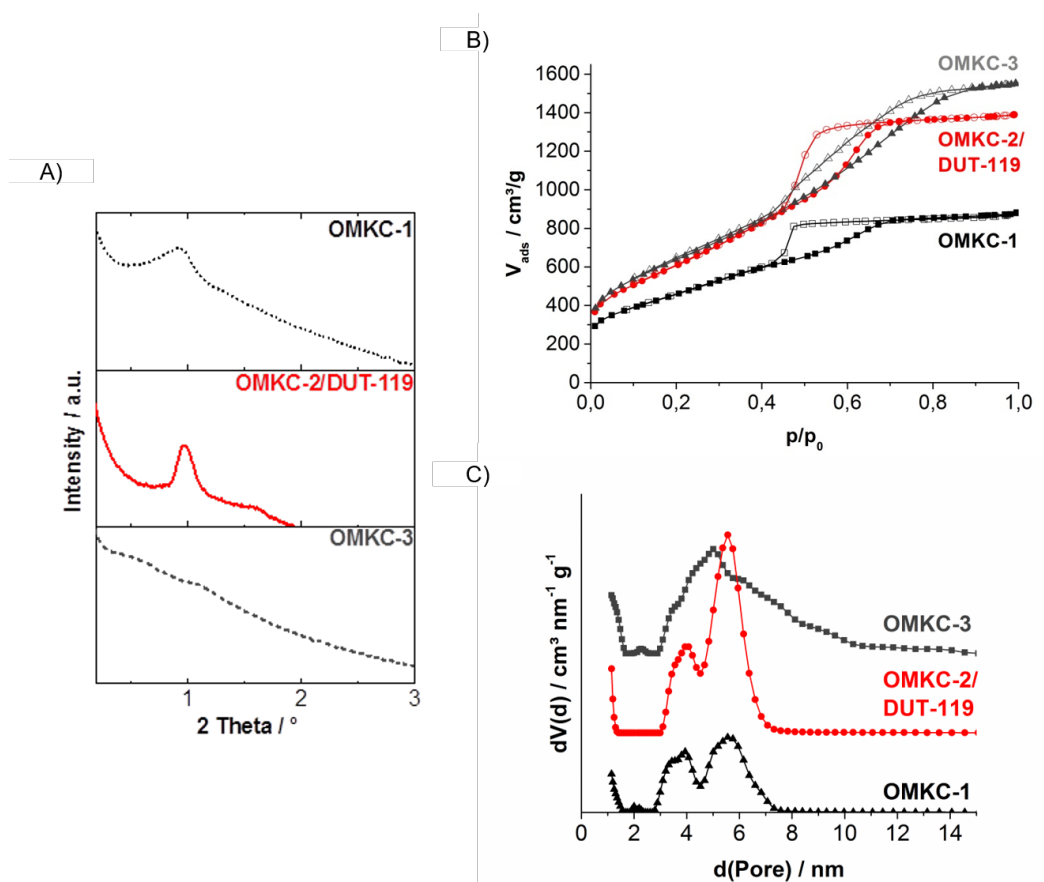


Abbildung 5.18: Kleinwinkelröntgendiffraktogramme A), Stickstoffphysisorptionsisothermen (-196 °C) B) und daraus resultierende Porenradienverteilungen der Kroll-Kohlenstoffe, berechnet mit einem QSDFT-Adsorptionsast-Kern für Stickstoff bei -196 °C auf Kohlenstoff mit schlitzförmigen- und zylindrischen Poren C).

Kleinwinkelröntgendiffraktogramme der synthetisierten Kohlenstoffe sind in Abbildung 5.18 A dargestellt. In den Diffraktogrammen von OMKC-1 und -2 sind definierte Reflexe erkennbar, was auf ein geordnetes Porensystem hindeutet.

Mit dem ausgeprägten (100)-Reflex lässt sich der Gitterparameter für OMKC-1 und -2 berechnen (Tabelle 5.5). Während der Gitterparameter für C/S-1 und OMKC-1 gut übereinstimmt, ist der Gitterpa-

parameter von OMKC-2 kleiner als der von C/S-2, was auf eine Schrumpfung des Netzwerkes während der Carbochlorierung zurückgeführt werden kann.

Im Gegensatz dazu sind für OMKC-3 keine Reflexe zu detektieren, sodass OMKC-3 kein geordnetes Porensystem aufweist.

Porosität

Die Stickstoffphysisorptionsisothermen (-196 °C , Abbildung 5.18 B) der Kohlenstoffmaterialien können nach IUPAC Typ-IV(a)-Isothermen mit H1-Hysterese zugeordnet werden. Für OMKC-1 und OMKC-2 ist der Verlauf der Isothermen vergleichbar zur Isotherme des Ausgangskomposits. Die Isothermen von OMKC-1 und OMKC-2 weisen einen steileren Anstieg bei mittleren Relativdrücken bis etwa 0,6 im Vergleich zu den Kompositmaterialien auf. Dies ist auf zusätzliche kleine Mesoporen in den Kohlenstoffen zurückzuführen, welche durch die Entfernung der Oxid-Domänen entstehen. Dies ist in den Porenradienverteilungen ersichtlich (Abbildungen 5.17 C und 5.18 C).

Sowohl OMKC-1 als auch OMKC-2 weisen Mesoporen bei etwa 4 und 5,5 nm auf. Die Poren mit einer Größe von etwa 5,5 nm werden durch das Weichtemplat hervorgerufen. Erwähnenswert ist, dass das Porensystem, welches durch das Weichtemplat generiert wird, durch die Oxidentfernung mittels Carbochlorierung nicht beeinflusst wird.

OMKC-2 weist eine höhere spezifische Oberfläche und ein größeres spezifisches Porenvolumen auf als OMKC-1 (Tabelle 5.5), was auf den geringeren Kohlenstoffgehalt des Ausgangskomposits zurückzuführen ist. Weiterhin ist das Mikroporenvolumen von OMKC-1 und -2 im Vergleich zu den Kompositen erhöht.

Im Unterschied zu den Stickstoffphysisorptionsisothermen von OMKC-1 und OMKC-2 weist die Isotherme von OMKC-3 eine breitere Hysterese vom Typ H2(b) auf, was auf eine breitere Mesoporenverteilung schließen lässt (Abbildung 5.18 B und C). Der Kohlenstoffüberschuss im Ausgangskomposit C/S-3 ist gering, was dazu führt, dass der Großteil des Kohlenstoffs während der Carbochlorierung verbraucht wird und so die geordnete Mesoporenstruktur nicht konserviert werden kann. Darauf ist auch der Verlust der mesoskopischen Ordnung zurückzuführen.

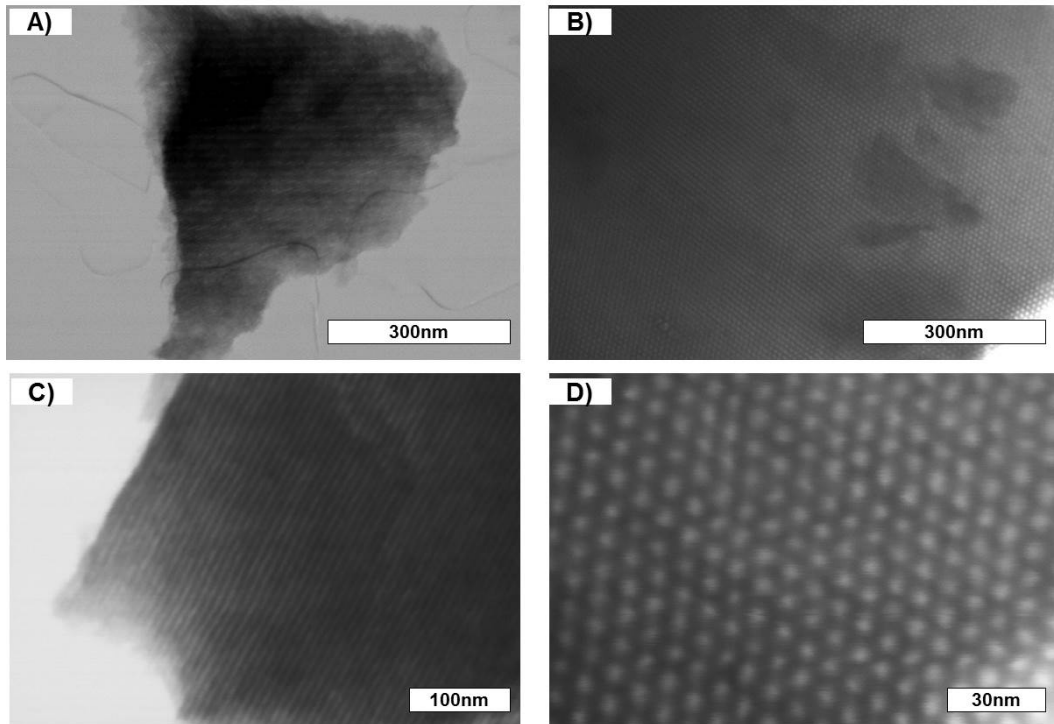


Abbildung 5.19: STEM-Aufnahmen von DUT-119.

Elektronenmikroskopie

Weitere Informationen über das Porensystem können durch elektronenmikroskopische Aufnahmen gewonnen werden, die für das Material mit der höchsten Porosität, OMKC-2, welches im Folgenden mit DUT-119 bezeichnet wird, aufgenommen wurden.

In Aufnahmen entlang der (110)-Ebene (Abbildung 5.19 A und C) sind kanalartige, zylindrische Poren zu sehen, welche über einen großen Bereich der Probe beobachtbar sind. Dies unterstreicht die Homogenität der Probe. In Aufnahmen entlang der (001)-Ebene ist die hexagonale Anordnung der zylindrischen Mesoporen, welche durch den EISA-Prozess generiert wurden, sichtbar.

Der Gitterparameter kann aus diesen Aufnahmen bestimmt werden und ist mit 10,6 nm in guter Übereinstimmung zum Gitterparameter, welcher mit XRD zu 10,5 nm berechnet wurde.

Vergleich von Carbochlorierung und nasschemischer Silicaentfernung

Porosität

In weiteren Experimenten wurde untersucht, inwiefern sich die textuellen Eigenschaften der Kohlenstoffe unterscheiden, wenn statt der Carbochlorierung die klassische Entfernung von SiO_2 -Spezies mit Flusssäure angewendet wird. Als Ausgangskomposit wurde dafür das Komposit C/S-2 gewählt, aus dem durch Carbochlorierung DUT-119 erhalten wird. Der durch HF-Wäsche erhaltene Kohlenstoff wird mit OMC-HF bezeichnet.

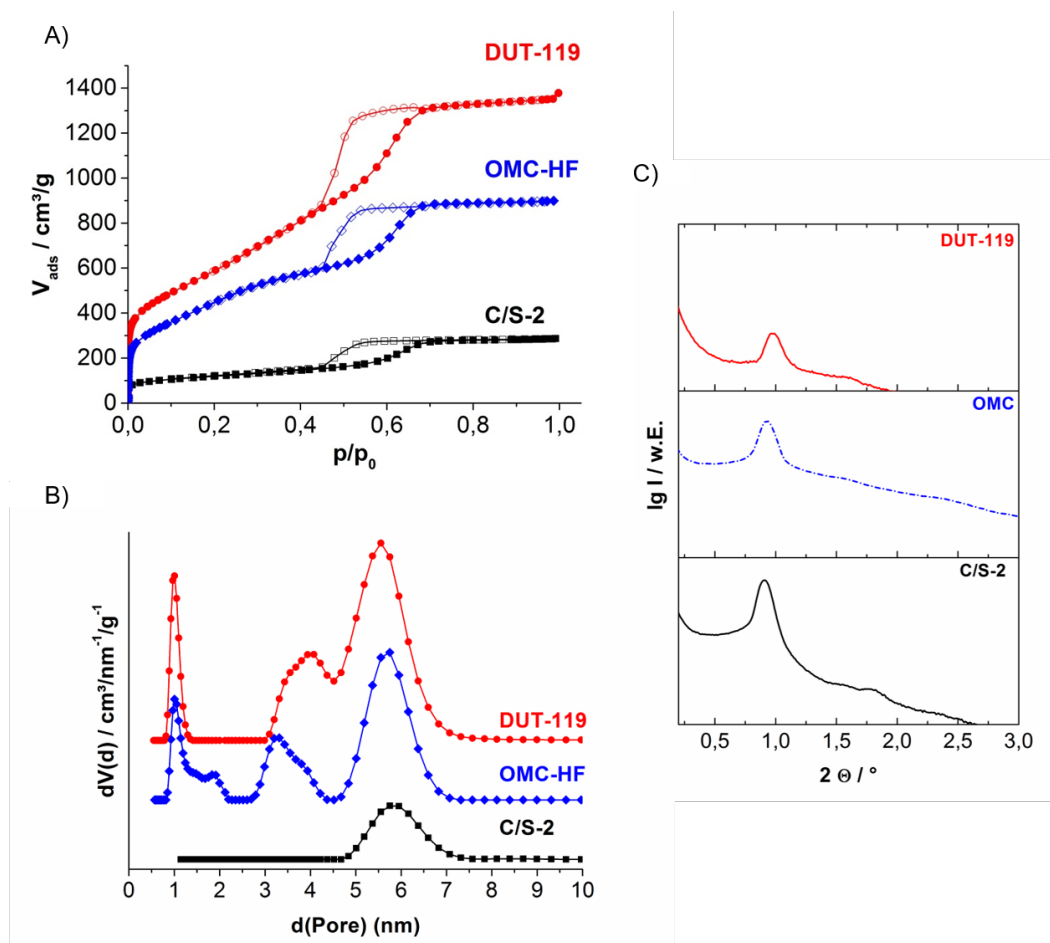


Abbildung 5.20: Stickstoffphysisorptionsisothermen (-196°C) A), Porenradienverteilungen, berechnet mit einem QSDFT-Adsorptionsast-Kern für Stickstoff bei -196°C auf Kohlenstoff mit schlitzförmigen und zylindrischen Poren B) und Kleinwinkelröntgendiffraktogramme C) von C/S-2 und den daraus synthetisierten Kohlenstoffen DUT-119 und OMC-HF.

Der Verlauf der Stickstoffphysisorptionsisothermen (-196°C) von OMC-HF und DUT-119 ist vergleichbar (Abbildung 5.20 A). Die Stickstoffphysisorptionsisotherme von DUT-119 weist im Relativdruckbe-

reich bis 0,4 jedoch einen steileren Anstieg auf als die Isotherme von OMC-HF, was auf einen größeren Anteil kleiner Mesoporen in DUT-119 hinweist.

In Porengrößenverteilungen von DUT-119 und OMC-HF sind für beide Materialien Mesoporen mit enger Verteilung und einer mittleren Größe von etwa 5,5 nm erkennbar. In beiden Materialien sind zusätzlich kleinere Mesoporen zu erkennen. Deren Entstehung ist auf die Entfernung der SiO₂-Spezies im Komposit zurückzuführen (Abbildung 5.20 B). Die mittlere Größe dieses zusätzlichen Mesoporensystems ist für DUT-119 etwas größer als für OMC-HF. Dies führt zu einer höheren spezifischen Oberfläche und einem höheren totalen Porenvolumen (Tabelle 5.5). Die Aufweitung der kleineren Mesoporen in DUT-119 ist auf den Kohlenstoffverbrauch während der Carbochlorierung zurückzuführen. Das Mikroporenvolumen beider Materialien ist vergleichbar, jedoch zeigt DUT-119 eine definiertere, engere Mikroporengrößenverteilung.

Mesoskopische Ordnung

In Kleinwinkelröntgendiffraktogrammen von OMC-HF und DUT-119 (Abbildung 5.20 C) ist für beide Materialien ein ausgeprägter (100)-Reflex erkennbar. Dieser ist für beide Materialien im Vergleich zum Ausgangskomposit C/S-2 zu etwas größeren 2-Theta-Werten verschoben. Diese Verschiebung ist für OMC-HF jedoch geringer.

Für OMC-HF ergibt sich ein größerer Gitterparameter als für DUT-119 (Tabelle 5.5). Da die Porengröße der zylindrischen Mesoporen für beide Materialien vergleichbar groß ist, ist dies auf eine dünnere Porenwand zurückzuführen. Eine weitere Einflussgröße könnte die thermische Belastung während der Carbochlorierung und eine damit verbundene Schrumpfung des Kohlenstoffnetzwerkes sein.

Thermische Antwortmessungen

Um die Zugänglichkeit des Porensystems von C/S-2, OMC-HF und DUT-119 zu untersuchen, wurden thermische Antwortmessungen mit *n*-Butan bei 25 °C und 1 bar durchgeführt. Dies entspricht einem Relativdruck für *n*-Butan von etwa 0,4, da der Dampfdruck von *n*-Butan bei 25 °C bei 2,4 bar liegt. Als Referenzmaterial wurde TiC-CDC, ein rein mikroporöser Kohlenstoff mit einer spezifischen Oberfläche von etwa 1680 m²/g und einer mittleren Porengröße von etwa 0,8 nm, vermessen (Abbildung A.5, Anhang).

Tabelle 5.6: Temperaturänderungen während der Adsorption und spezifische Signalflächen der thermischen Antwortmessungen.

Probe	Masse / mg	ΔT_{Ads_1} / K	A_1 / FE/mg	A_2 / FE/mg	A_3 / FE/mg	$\frac{A_2}{A_1}$ / %	$\frac{A_3}{A_1}$ / %
TiC-CDC	15,3	54	40	24	26	60	65
C/S-2	7,9	12	3	3	3	100	100
OMC-HF	5,7	28	15	13	13	90	90
DUT-119	6,9	45	35	33	33	94	94

Ads_1 Erste Adsorption
 A_n n-ter Adsorptionszyklus
 FE Flächeneinheiten

Für die thermische Antwortmessung wird das zu untersuchende Material zuerst mit Stickstoff gespült, bis sich eine konstante Proben temperatur eingestellt hat. Anschließend wird der Gasstrom von Stickstoff auf *n*-Butan umgestellt. *n*-Butan wird in der Probe adsorbiert, wobei Adsorptionswärme frei wird. Dies verursacht eine Temperaturänderung der Probe, welche detektiert werden kann. Nach erfolgter Adsorption wird der Gasfluss wieder auf Stickstoff umgestellt und dadurch *n*-Butan aus der Probe entfernt. Dies führt zu einer Temperaturverringerung in der Probe. Über die Höhe der Temperaturänderung während Adsorption und Desorption, der spezifischen Fläche unter dem Adsorptionssignal sowie Adsorptions-/Desorptionszyklen mit stetig erhöhter Desorptionszeit können Aussagen über das Porensystem, zum Beispiel über die Zugänglichkeit, getroffen werden.

Die thermischen Antwortmessungen der Materialien sind in Abbildung 5.21 dargestellt. Die wichtigsten Kenngrößen sind in Tabelle 5.6 zusammengefasst.

Betrachtet man den ersten Adsorptionszyklus der untersuchten Materialien, ist für TiC-CDC die größte Temperaturdifferenz von 54 K während der Adsorption beobachtbar. Für das ausschließlich mesoporöse C/S-2 ergibt sich nur eine geringe Temperaturänderung von etwa 12 K. Für OMC-HF und DUT-119, die im Vergleich zu C/S-2 zusätzlich kleinere Mesoporen sowie Mikroporen aufweisen, ergeben sich Temperaturänderungen von 28 beziehungsweise 45 K.

Obwohl TiC-CDC mit etwa 1680 m²/g eine mit OMC-HF vergleichbare Oberfläche aufweist, ist die Temperaturänderung nahezu doppelt so hoch. Das bedeutet, dass die Wärme, die bei der Adsorption von *n*-Butan freigesetzt wird, wesentlich höher ist. Dies ist auf die Porenstruktur von TiC-CDC und OMC-HF zurückzuführen. Während der Großteil des Porenvolumens in OMC-HF durch Mesoporen

generiert wird, ist TiC-CDC ausschließlich mikroporös. In Mikroporen ist das Adsorptionspotenzial höher als in Mesoporen, wodurch stärkere Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Adsorbens bestehen. Dies resultiert in einer höheren Adsorptionswärme.

OMC-HF und DUT-119 haben ein vergleichbares Mikroporenvolumen. Jedoch hat DUT-119 einen höheren Anteil an kleinen Mesoporen, was sich in einer größeren Temperaturänderung während der Adsorption widerspiegelt. Die geringe Temperaturänderung von C/S-2 ist bedingt durch die ausschließliche Mesoporosität dieses Materials, da das Adsorptionspotenzial in Mesoporen geringer als in Mikroporen ist.^[85] Zudem ist davon auszugehen, dass die Mesoporen nicht vollständig gefüllt sind.

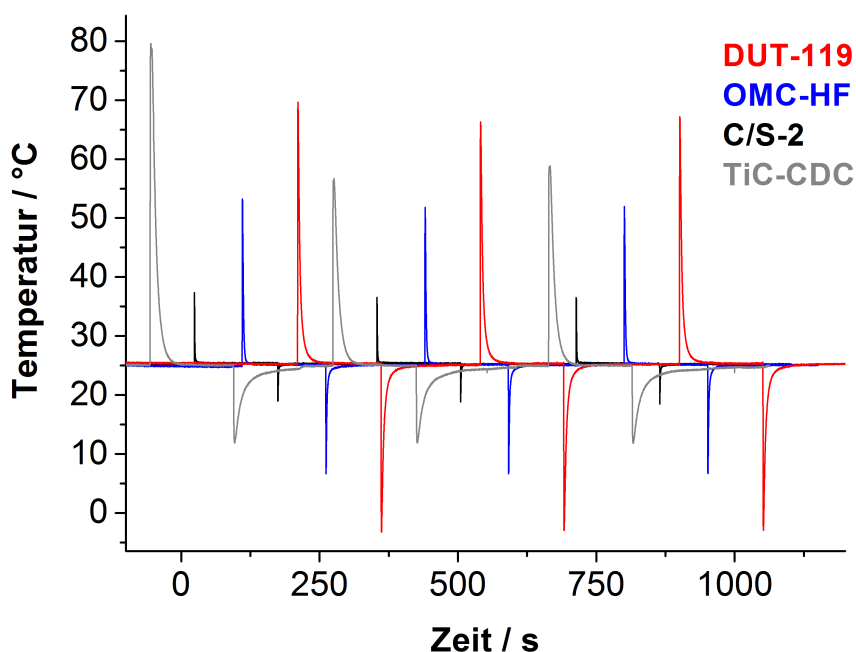


Abbildung 5.21: Thermische Antwortmessungen von DUT-119, OMC-HF und C/S-2 mit *n*-Butan bei 25 °C und 1 bar. Die Zeit für die Adsorptionszyklen betrug jeweils 150 s, die Zeit für den ersten Desorptionszyklus 180 s. Die folgenden Desorptionszyklen wurden um jeweils 30 s für C/S-2, OMC-HF und DUT-119 und um jeweils 60 s für TiC-CDC zum vorherigen verlängert.

Betrachtet man den ersten Desorptionsschritt, so fällt auf, dass das Desorptionssignal von TiC-CDC breiter als das Desorptionssignal der anderen Materialien ist. Außerdem ist die Temperaturänderung in der Desorption mit 13 K wesentlich geringer als während der Adsorption. Dies lässt den Schluss zu, dass die Desorption langsamer verläuft als die Adsorption. Dies ist auf die geringe Porengröße und das damit verbundene höhere Adsorptionspotenzial in TiC-CDC zurückzuführen. Das Porensystem ist

zudem unter den Messbedingungen vollständig gefüllt, sodass dieses nach und nach von außen nach innen geleert wird. Dadurch kommt es zu Diffusionslimitierungen.

Die Desorptionssignale der anderen Materialien sind im Vergleich zum jeweiligen Adsorptionssignal symmetrisch, was auf eine schnellere Desorption dieser Materialien schließen lässt. Dies liegt zum einen an der größeren Porengröße und dem damit verbundenen geringeren Adsorptionspotenzial. Zudem sind die größeren Mesoporen mit einem Durchmesser von etwa 5,5 nm bei den Messbedingungen nicht voll gefüllt. Dadurch steht der freie Porenraum für einen schnellen Abtransport der desorbierten Moleküle zur Verfügung.

Weiterhin wurden wiederholte Adsorptions- und Desorptionszyklen mit den Materialien durchgeführt. Dabei kann beobachtet werden, dass sowohl die Temperaturänderung als auch die spezifische Signalfläche des zweiten Adsorptionssignals von TiC-CDC signifikant verringert sind (Tabelle 5.6). Die spezifische Signalfläche beträgt nach einer vorhergehenden Desorptionszeit von 180 s nur noch 60 % des Ausgangswertes. Durch eine Verlängerung der Desorptionszeit auf 240 s im zweiten Desorptionszyklus kann die spezifische Signalfläche auf 65 % gesteigert werden. Der Grund dafür liegt wiederum in der Porengröße, dem damit verbundenen höheren Adsorptionspotenzial und der kompletten Füllung des Porensystems von TiC-CDC. Dadurch ist die Desorptionszeit von 180 beziehungsweise 240 s nicht ausreichend, um *n*-Butan vollständig zu desorbieren.

Im Gegensatz dazu erreicht das rein mesoporöse C/S-2 schon nach einer ersten Desorptionszeit von 180 s im zweiten Adsorptionsschritt seine volle Adsorptionskapazität. Die Temperaturänderung sowie die spezifische Signalfläche der zweiten Adsorption sind identisch mit den Werten der ersten Adsorption (Tabelle 5.6).

Sowohl OMC-HF als auch DUT-119 verfügen nach einer Desorptionszeit von 180 s über eine nur etwas geringere Adsorptionskapazität als im ersten Adsorptionsschritt. Für OMC-HF beträgt diese nach 180 s 90 %, für DUT-119 94 %. Dieser Wert bleibt auch bei einer Verlängerung der Desorptionszeit auf 210 s konstant. Die gute Regenerationsfähigkeit von C/S-2, OMC-HF und DUT-119 kann auf das Mesoporensystem zurückgeführt werden und zeigt den Vorteil der hierarchischen Porensysteme von OMC-HF und DUT-119 im Hinblick auf effizienten Stofftransport.

Ausweitung des weichtemplatgestützten Synthesepinzips auf ein Kohlenstoff/Aluminiumoxid-Komposit

Um die Vielseitigkeit dieses Reaktionsprinzips zu zeigen, wurde geordneter mesoporöser Kohlenstoff aus einem Kohlenstoff/Aluminiumoxid-Komposit (C/A) synthetisiert.

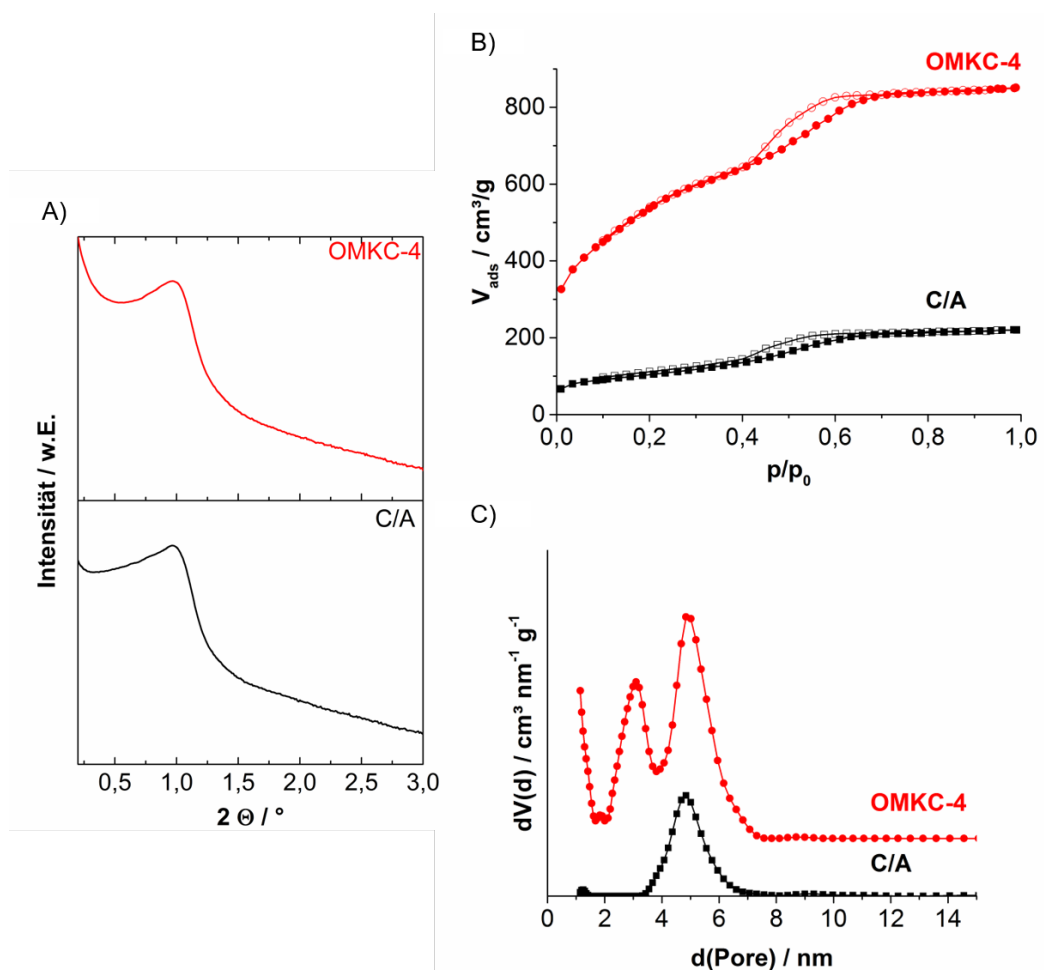


Abbildung 5.22: Kleinwinkelröntgendiffraktogramme A), Stickstoffphysisorptionsisothermen (-196 °C) B) und Porenradienverteilungen C) des Kohlenstoff-Aluminiumoxid-Komposits und des daraus synthetisierten Kohlenstoffs OMKC-4.

Die Kleinwinkelröntgendiffraktogramme von C/A und dem daraus synthetisierten Kohlenstoff OMKC-4 sind in Abbildung 5.22 A dargestellt. Für beide Materialien ist ein ausgeprägter Reflex erkennbar. Somit konnte die mesoskopische Ordnung des Komposites bei der Kohlenstoffsynthese beibehalten werden.

Stickstoffphysisorptionsisothermen ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, Abbildung 5.22 B) von C/A und OMKC-4 sind beide vom Typ IV(a) mit einer H₁-Hysterese. In beiden Isothermen liegt die Hysterese im Bereich von etwa 0,4–0,6. Das Mesoporensystem wird also durch die Carbochlorierung nicht wesentlich verändert. Die Isotherme von OMKC-4 ist im Vergleich zur Isotherme von C/A gekennzeichnet durch eine höhere Stickstoffaufnahme bei geringen Relativdrücken sowie einen steileren Anstieg bis zu einem Relativdruck von etwa 0,4. Ersteres ist auf einen höheren Mikroporenanteil, letzteres auf einen höheren Anteil von kleineren Mesoporen in OMKC-4 zurückzuführen. Dies ist auch in der Porengrößenverteilung ersichtlich.

In der Porengrößenverteilung (Abbildung 5.22 C) von OMKC-4 sind Mesoporen mit einer mittleren Größe von etwa 5 nm erkennbar. Diese wurden durch den Weichtemplatprozess generiert. Kleinere Mesoporen mit einer mittleren Größe von etwa 3 nm sind auf die Entfernung von Aluminiumoxid während der Carbochlorierung zurückzuführen (Abbildung 5.22 C), ebenso wie der hohe Anteil von Mikroporen.

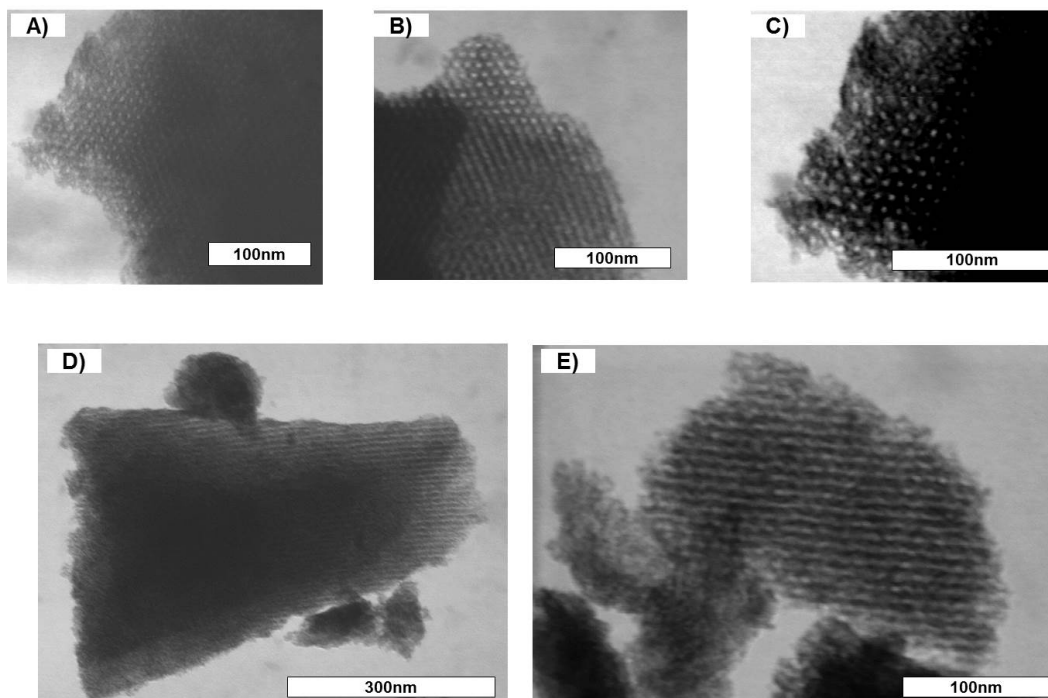


Abbildung 5.23: STEM-Aufnahmen von OMKC-4.

In STEM-Aufnahmen von OMKC-4 (Abbildung 5.23) ist die hexagonale Anordnung der zylindrischen Mesoporen erkennbar. In Abbildung 5.23 D und E ist ersichtlich, dass das Porensystem einheitlich über ganze Partikel hinweg vorhanden ist.

Einordnung in die Literatur

Materialien wie COU-1^[117] oder FDU-15^[116], welche ausschließlich mit Kohlenstoffpräkursor und einem SDA synthetisiert wurden, weisen spezifische Oberflächen zwischen 970 und 1350 m²/g und Porenvolumina zwischen 0,6 und 0,7 cm³/g auf. Das Porensystem besteht aus zylindrischen Mesoporen mit Durchmessern von 3 nm (FDU-15) beziehungsweise 6 nm (COU-1). Auf diese Art und Weise kann Kohlenstoff mit definierter Mesoporenstruktur in wenigen Schritten synthetisiert werden. Nachteilig ist die geringe Porosität, welche sich durch die Schrumpfung des Polymernetzwerkes während der Carbonisierung erklären lässt.

Durch postsynthetische Aktivierung mit CO₂ kann die spezifische Oberfläche von FDU-15 auf etwa 2000 m²/g und das spezifische Porenvolumen auf 1,1 cm³/g gesteigert werden.^[127] Dabei beträgt das Mikroporenvolumen 0,5 cm³/g. Die mesoskopische Ordnung des Porensystems bleibt bei diesem Prozess erhalten. Obwohl durch die Aktivierung die Porosität gesteigert werden kann, ist dafür ein zusätzlicher Syntheseschritt notwendig. Zudem verringert sich die Ausbeute, da durch die Aktivierung Kohlenstoff verbraucht wird.

Um der Schrumpfung des Netzwerkes während der Pyrolyse entgegenzuwirken, wurde die Synthese von Oxid/Kohlenstoff-Kompositen entwickelt. Durch die Starrheit des Oxides kann die Schrumpfung des Netzwerkes verringert werden. Durch die Entfernung des Oxides aus dem Komposit kann zudem zusätzliche Porosität eingebracht werden.^[222]

Das Material mit der höchsten Porosität, welche bisher publiziert wurde, wurde von der Arbeitsgruppe um ZHAO aus einem geordneten mesoporösen Kohlenstoff/Siliciumdioxid-Komposit synthetisiert.^[222] Der resultierende Kohlenstoff weist eine spezifische Oberfläche von über 2400 m²/g und ein totales Porenvolumen von etwa 2,0 cm³/g auf. Das Mesoporensystem besteht aus etwa 6,7 nm großen geordneten Mesoporen sowie kleineren Poren mit einer Größe von unter 3,5 nm. Jedoch ist dieses Material von der gleichen Arbeitsgruppe auch mit geringeren spezifischen Oberflächen von 1700 m²/g, einem Porenvolumen von 1,7 cm³/g und einer bimodalen Porengrößenverteilung mit Maxima bei 2,8 und 5,8 nm

publiziert.^[8] Dies lässt darauf schließen, dass die weichtemplatgestützte Synthese aufgrund der vielen Parameter, die das finale Material beeinflussen, ein komplexer Vorgang ist.

Einen anderen Ansatz verfolgten BORCHARDT et al., welche ein Kohlenstoff/Siliciumdioxid- beziehungsweise Kohlenstoff/Titandioxid-Komposit synthetisierten. Diese wurden anschließend über eine carbothermische Reduktion zu den entsprechenden Carbiden umgesetzt. Durch eine Hochtemperaturchlorierung wurden die Carbide in CDCs überführt. Diese sind gekennzeichnet durch ein hexagonal geordnetes Mesoporensystem mit Porengrößen von etwa 5 nm. Die spezifische Oberfläche beträgt etwa 1500 m²/g. Weiterhin verfügen diese CDCs über totale Porenvolumina von bis zu 2,5 cm³/g und ein sehr hohes Mikroporenvolumen von 0,6 cm³/g.^[107]

DUT-119 besitzt eine spezifische Oberfläche von 2200 m²/g und ein spezifisches Porenvolumen von mehr als 2 cm³/g. Im Vergleich zu publizierten Kohlenstoffmaterialien, welche über das Weichtemplatverfahren hergestellt wurden, stellt DUT-119 eines der Materialien mit der höchsten Porosität dar. Im Vergleich zur direkten Synthese von Kohlenstoff sind mehr Reaktionsschritte notwendig, wie auch für die Route der CDCs und der nasschemischen Oxidentfernung, welche jedoch zu einer Erhöhung der Porosität führen. Vorteilhaft gegenüber der nasschemischen Templatentfernung ist, dass die Carbochlorierung direkt nach der Carbonisierung erfolgt und der Einsatz von Flusssäure vermieden werden kann. Geordnete mesoporöse CDCs, welche ebenfalls über eine Weichtemplatsynthese mit anschließender Hochtemperaturchlorierung erzeugt wurden, verfügen über höhere spezifische Poren- und Mikroporenvolumina, jedoch über geringere spezifische Oberflächen als DUT-119.^[107]

Anwendung in einer Lithium-Schwefel-Batterie

DUT-119 ist mit einer spezifischen Oberfläche von 2200 m²/g und einem Porenvolumen von 2,14 cm³/g ideal für den Einsatz als Kathodenmatrix in Lithium-Schwefel-Batterien geeignet. Durch das hohe Porenvolumen kann eine große Menge an Aktivmaterial infiltriert werden, während durch die hohe spezifische Oberfläche eine große Kontaktfläche zwischen Schwefel und Kohlenstoff besteht. Im Vergleich zu geordneten mesoporösen Kohlenstoffen, welche über das Harttemplatverfahren synthetisiert werden, verfügt DUT-119 über dickere Porenwände und damit über eine höhere mechanische Stabilität. Dies ist vorteilhaft für den Einsatz in Lithium-Schwefel-Batterien, da Schwefel bei der Umsetzung zu Lithiumsulfid eine Volumenausdehnung von etwa 80 % erfährt.

Für die Prozessierung von DUT-119 als Kathodenmatrix in Lithium-Schwefel-Batterien wurde Schwefel mittels Schmelzinfiltation in DUT-119 infiltriert. Das erhaltene Komposit wird als DUT-119/S bezeichnet. Im Röntgenpulverdiffraktogramm von DUT-119/S (Abbildung 5.24 A) sind keine scharfen Reflexe von kristallinem Schwefel zu erkennen. Schwefel liegt demnach fein verteilt in den Poren von DUT-119 vor.

Über TG-Untersuchungen von DUT-119/S unter synthetischer Luft (Abbildung 5.24 B) wurde ein Masseverlust von 66 Gew.-% bis zu einer Temperatur von 400 °C ermittelt. Dieser ist auf die Oxidation von Schwefel zurückzuführen. Es ergibt sich ein Kohlenstoff-zu-Schwefel-Verhältnis von 2:1 in DUT-119/S. Dies ist in guter Übereinstimmung zu der Menge an Schwefel, welche für die Infiltration eingesetzt wurde.

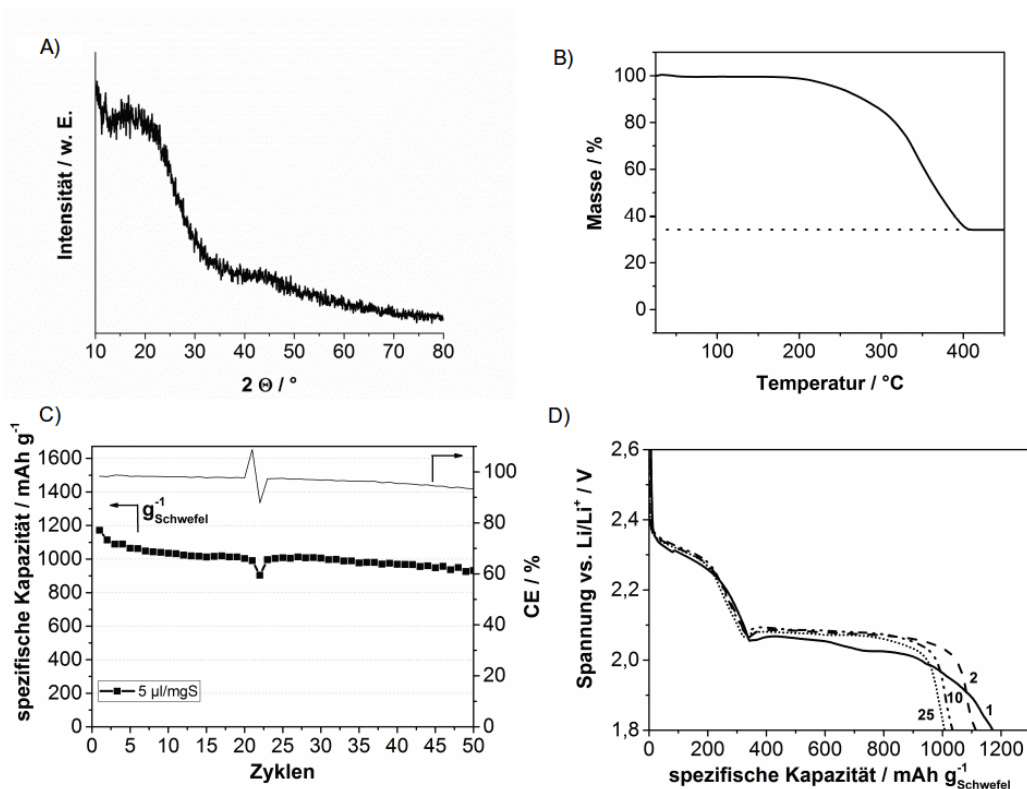


Abbildung 5.24: Röntgenpulverdiffraktogramm A) und TGA-Messung B) des DUT-119/Schwefel Komposits, spezifische Kapazität und Coulombeffizienz über 50 Zyklen C) sowie Entladekurven nach einem, zwei, zehn und 25 Ladezyklen D).

Galvanostatische Lade-/Entladezyklen wurden mit einer konstanten Lade- beziehungsweise Entladerate von C/10 (167 mA/g beziehungsweise 0,7 mA/cm²) durchgeführt. Es konnte eine hohe spezifische Entladekapazität von 1170 mAh/g_{Schwefel} beziehungsweise eine sehr hohe Flächenkapazität von

4,7 mAh/cm² im ersten Zyklus beobachtet werden (Abbildung 5.24 C und A.6). Nach 50 Zyklen konnte eine spezifische Kapazität von 930 mAh/g_{Schwefel} sowie eine Flächenkapazität von 3,7 mAh/cm² ermittelt werden, was auf eine hohe Zyklenstabilität der Kathode hinweist.

Es ist hervorzuheben, dass in der prozessierten Zelle eine geringe Menge an Elektrolyt von nur 5 µL/mg_{Schwefel} genutzt wurde. Dies unterstreicht die herausragende Leistung von DUT-119 als Kathodenmatrix mit hoher Schwefelbeladung. Nach bestem Wissen ist dies die höchste Flächenkapazität, welche mit einer Lithium-Schwefel-Batterie unter Verwendung einer so geringen Elektrolytmenge erreicht wurde. Die dichte Elektrode sowie die geringe Menge an verwendetem Elektrolyt reduzieren den Anteil an inaktiven Komponenten in der Zelle, was von unverzichtbarer Bedeutung ist, um Lithium-Schwefel-Batterien zu entwickeln, welche eine höhere Energiedichte als momentan genutzte Lithium-Ionen-Batterien aufweisen.

Die große Menge an infiltriertem Schwefel und die geringe Menge an Elektrolyt in der Zelle führen zu einer Überspannung im ersten Entladungszyklus (Abbildung 5.24 D), was auf die eingeschränkte Zugänglichkeit des Elektrolyten in Folge der hohen Elektrodendichte zurückzuführen ist. Diese Überspannung ist jedoch in weiteren Entladungszyklen nicht mehr beobachtbar, was unter anderem auf die Porenstruktur von DUT-119 zurückgeführt werden kann.

Mit der Carbochlorierung ist es möglich, erfolgreich geordnete mesoporöse Kohlenstoff/Oxid-Komposite in Kohlenstoff zu überführen. Ist ausreichend Kohlenstoff im Komposit vorhanden, kann die mesoskopische Ordnung erhalten werden.

Durch den Einsatz der Carbochlorierung kann im Gegensatz zur nasschemischen Oxidentfernung auf einen Syntheseschritt verzichtet werden, da die Carbochlorierung direkt nach der Carbonisierung erfolgt. DUT-119 verfügt im Gegensatz zu einem Kohlenstoff, welcher durch die klassische Flüssigphasenentfernung des Oxides gewonnen wurde, über eine erhöhte Porosität und zählt mit einer spezifischen Oberfläche von 2200 m²/g sowie einem Porenvolumen von mehr als 2 cm³/g zu einem der hierarchisch mikro-mesoporösen Kohlenstoffe mit der höchsten Porosität, welche über Weichtemplatmethoden synthetisiert wurden.

Aufgrund der hohen Porosität und dem wohldefinierten Porensystem ist DUT-119 ideal als Kathodenmatrix in Lithium-Schwefel-Batterien unter Nutzung von geringen Mengen Elektrolyt geeignet. Es

konnte eine beachtliche reversible Flächenkapazität von $3,7 \text{ mAh/cm}^2$ nach 50 Zyklen erreicht werden.

5.4 Synthese von Kroll-Kohlenstoff (DUT-127) aus einem metallorganischen Netzwerk

Von metallorganischen Netzwerken (engl. metal-organic frameworks, MOFs) abgeleitete Kohlenstoffe (engl. MOF-derived carbons, MDC) sind eine relativ junge Klasse nanoporöser Kohlenstoffe, welche sich durch hohe Porosität auszeichnen. Über die Wahl des MOFs kann aufgrund deren definierter Kristallmorphologie und -größe die Partikelgröße und -form des Kohlenstoffs gesteuert werden. Dadurch ist es beispielsweise möglich, Kohlenstoffnanostäbchen und daraus wiederum Graphen zu synthetisieren.^[223] Durch die Nutzung von Kern-Schale-MOF-Kompositen können zudem die Eigenschaften des erzeugten Kohlenstoffs hinsichtlich des Graphitisierungsgrades von Kern und Schale präzise gesteuert werden.^[224]

Die erste Synthese wurde 2008 vorgestellt.^[225] Darin wurden aus MOF-5, welches mit Furfurylalkohol imprägniert wurde, nanoporöse Kohlenstoffe synthetisiert. In Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur wurden hohe spezifische Oberflächen von mehr als 3000 m²/g erreicht. In späteren Arbeiten konnten auch andere Netzwerke wie Al-PCP (engl. porous coordination polymer, PCP)^[226] oder ZIF-8^[227] zur Synthese nanoporöser Kohlenstoffmaterialien eingesetzt werden. Ebenso ist es möglich, durch direkte Carbonisierung von MOFs ohne Infiltration mit einer zusätzlichen Kohlenstoffquelle hochporöse Kohlenstoffe zu synthetisieren.^[227,228] Werden dabei MOFs eingesetzt, welche durch stickstoffhaltige Linker aufgebaut sind, so können auf diese Weise auch N-dotierte Kohlenstoffe hergestellt werden. Aufgrund der hohen Porosität und des hohen Mikroporenvolumens eignen sich MDCs hervorragend für energiebezogene Anwendungen wie die Wasserstoffspeicherung^[229,230] oder als Elektrodenmaterial in elektrischen Doppelschichtkondensatoren.^[225,231,232]

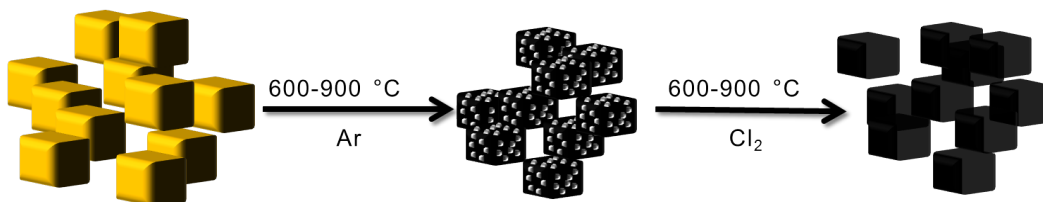


Abbildung 5.25: Synthese von DUT-127.

Einige MDCs, zum Beispiel solche auf der Basis von Al-PCP, enthalten nach der Carbonisierung Aluminiumoxid. Dieses wird in der Regel nasschemisch über die Behandlung mit Flusssäure entfernt. In

dieser Arbeit wurde untersucht, ob die Carbochlorierung auch für die Synthese von MDCs geeignet ist. Diese kann direkt nach der Carbonisierung durchgeführt werden, wodurch die Anzahl der Reaktionsschritte verringert werden kann. Zudem können so weitere MOFs für die Synthese von MDCs erschlossen werden, die beispielsweise Kupfer, Cobalt, Zirkonium oder Titan enthalten.

Im Folgenden wird die Synthese des MDCs DUT-127 auf der Basis von MIL-125(Ti)-NH₂ vorgestellt. Dafür wird MIL-125(Ti)-NH₂ bei Temperaturen zwischen 600–900 °C unter Inertatmosphäre zu einem Kohlenstoff/Titandioxid-Komposit umgesetzt. Dieses wird anschließend durch reduktive Carbochlorierung in nanoporösen Kohlenstoff DUT-127 umgesetzt (Abbildung 5.25).

MIL-125(Ti)-NH₂

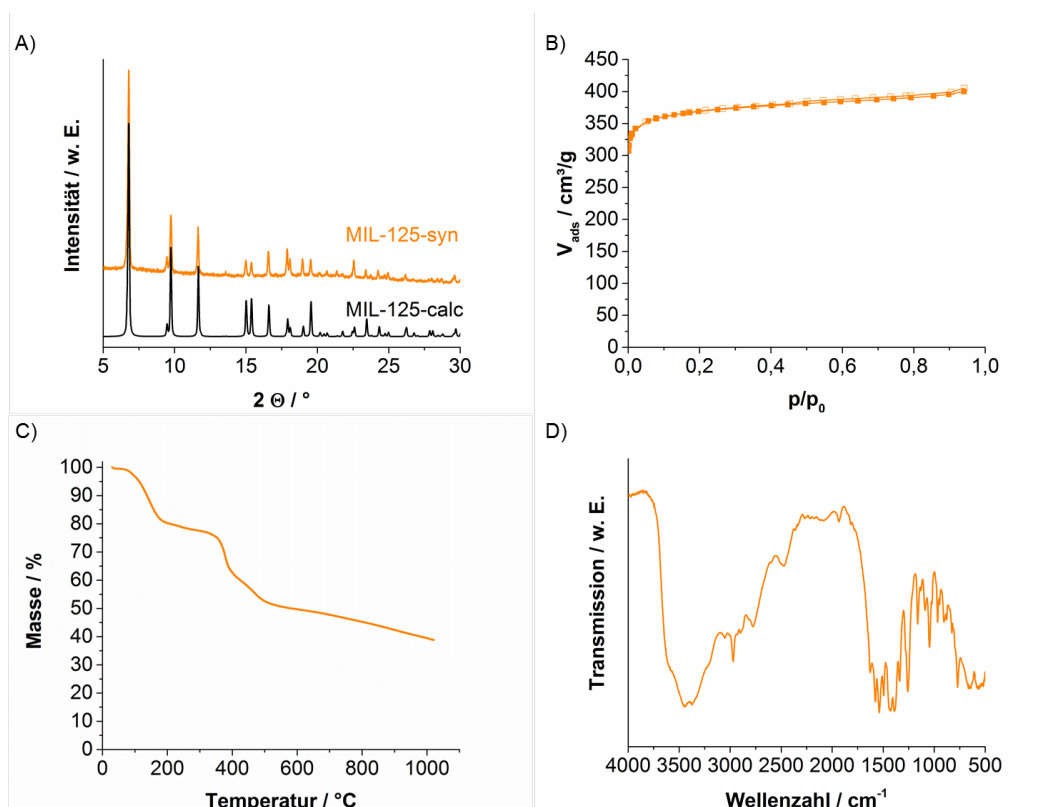


Abbildung 5.26: Röntgenpulverdiffraktogramm A), Stickstoffphysisorptionsisotherme (-196 °C) B), TGA-Messung unter Argon C) und IR-Spektrum D) von MIL-125(Ti)-NH₂.

MIL-125(Ti)-NH₂ wurde durch eine Solvothermalsynthese aus 2-Aminotherephthalsäure und Titanisopropoxid in einem Lösemittelgemisch aus Methanol und Dimethylformamid synthetisiert. Das Rönt-

genpulverdiffraktogramm des Produktes (Abbildung 5.26 A) ist vergleichbar zum theoretisch berechneten Diffraktogramm. Die Positionen und Intensitäten der Reflexe stimmen sehr gut überein, sodass MIL-125(Ti)-NH₂ phasenrein synthetisiert wurde.

Die Stickstoffphysisorptionsisotherme von MIL-125(Ti)-NH₂ bei -196 °C (Abbildung 5.26 B) ist vom Typ I(a), was charakteristisch für mikroporöse Materialien ist. Die spezifische Oberfläche ist mit 1470 m²/g etwa 300 m²/g höher als in der Literatur beschrieben.^[204]

In thermogravimetrischen Untersuchungen (TG, Abbildung 5.26 C) unter Argon ist eine Masseabnahme von etwa 20 % bis ungefähr 200 °C zu erkennen. Dies ist auf verbliebenes Lösemittel (DMF, Ethanol) im Porensystem zurückzuführen. Der Masseverlust bei Temperaturen von 200 bis etwa 350 °C ist bedingt durch die beginnende Zersetzung von Terephthalsäure.^[233] Bei höheren Temperaturen findet die Carbonisierung statt. Bis zu Temperaturen von 1000 °C wird keine Massekonstanz erreicht. Dies kann auf die Abspaltung von stickstoff- und sauerstoffhaltigen Gruppen zurückgeführt werden.

Im IR-Spektrum von MIL-125(Ti)-NH₂ (Abbildung 5.26 D) können verschiedene Absorptionsbanden lokalisiert werden. Die Absorptionsbande bei etwa 1260 cm⁻¹ kann C-H-Valenzschwingungen des aromatischen Ringes zugeordnet werden, während die Absorptionsbanden zwischen 1400 und 1600 cm⁻¹ Valenzschwingungen der Carbonylgruppe sowie C-C-Ringschwingungen von Aromaten zugeordnet werden können. Die breite Bande mit Maxima bei etwa 3450 und 3370 cm⁻¹ wird durch Valenzschwingungen der Aminogruppe hervorgerufen.^[234]

REM-Aufnahmen von MIL-125(Ti)-NH₂ (Abbildung 5.27) zeigen würfel- beziehungsweise quaderförmige Kristallite mit glatter, defektfreier Oberfläche. Der Großteil der Partikel liegt im Größenbereich von 450–750 nm.

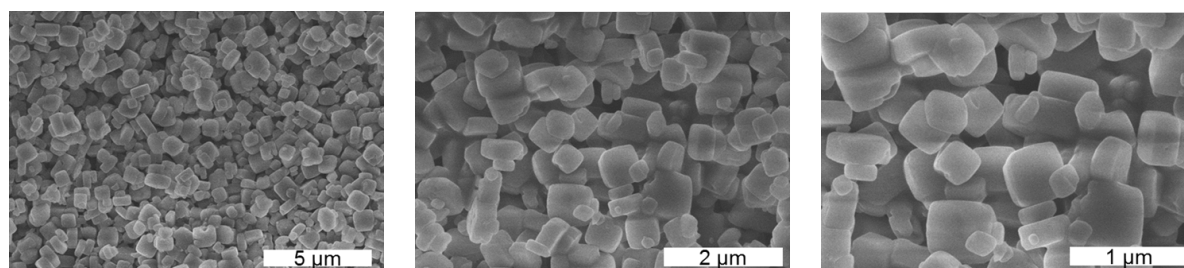


Abbildung 5.27: REM-Aufnahmen von MIL-125(Ti)-NH₂.

Kohlenstoff/Titandioxid-Komposite

MIL-125(Ti)-NH₂ wurde durch Pyrolyse bei 600, 800 und 900 °C unter Argonatmosphäre zu Kohlenstoff/Titandioxid-Kompositen umgesetzt.

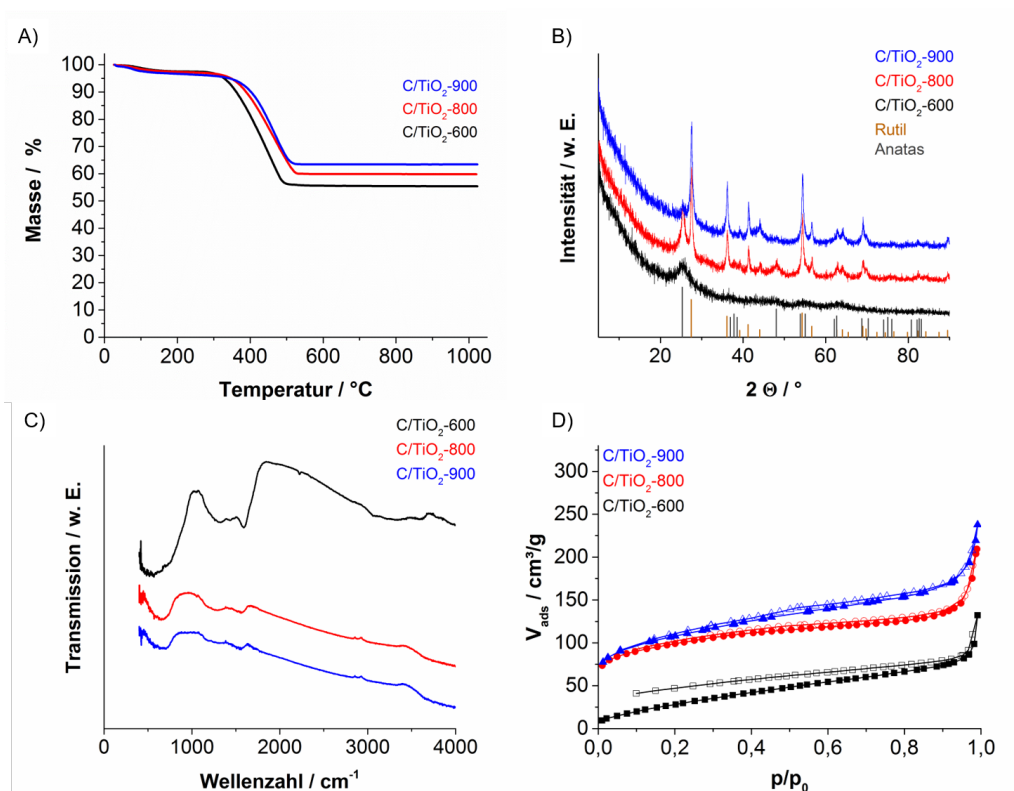


Abbildung 5.28: TGA unter synthetischer Luft A), XRD B), IR-Spektren C) und Stickstoffphysisorptionsisothermen (-196 °C) D) von Kohlenstoff/TiO₂-Kompositen, synthetisiert durch Pyrolyse von MIL-125(Ti)-NH₂.

In TG-Untersuchungen unter synthetischer Luft ist erkennbar, dass der Titangehalt der Komposite mit steigender Pyrolysetemperatur zunimmt (Abbildung 5.28 A). Dies ist konsistent mit der kontinuierlichen Masseabnahme von MIL-125(Ti)-NH₂ bei hohen Temperaturen unter Argon. Der Titangehalt steigt von 57 Masseprozent in C/-TiO₂-600 auf etwa 61 % in C/-TiO₂-800 und 65 % in C/-TiO₂-900.

In Röntgenpulverdiffraktogrammen sind für alle Komposite Reflexe erkennbar (Abbildung 5.28 B). Bei einer Pyrolysetemperatur von 600 °C liegt Titandioxid als Anatas mit geringer Kristallinität vor. Mit zunehmender Pyrolysetemperatur sind die Reflexe von Titandioxid ausgeprägter und schmaler, was auf eine höhere Kristallinität zurückzuführen ist. Zudem liegt Titandioxid bei höheren Temperaturen vermehrt als Rutil vor.

IR-Spektren der Komposite sind gekennzeichnet durch ausgeprägte Banden im Wellenzahlbereich unterhalb von 1000 cm^{-1} . Diese sind auf Ti-O-Valenzschwingungen zurückzuführen.^[235] Die breite Bande bei etwa 1600 cm^{-1} ist charakteristisch für C-C-Schwingungen in einem aromatischen Gerüst. Die Bande bei etwa 1250 cm^{-1} kann sowohl durch C-O- als auch C-N-Bindungen hervorgerufen werden. Da die Banden für C/-TiO₂-600 intensiver ausgeprägt sind als für die Proben, welche bei höheren Temperaturen synthetisiert wurden, ist davon auszugehen, dass dieses Material über eine größere Anzahl stickstoff- oder sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen verfügt.

Stickstoffphysisorptionsisothermen (-196 °C) der Komposite sind dem Typ II zuzuordnen, was charakteristisch für makroporöse beziehungsweise unporöse Materialien ist. Der steile Anstieg bei Relativdrücken nahe eins ist entweder auf kleine Makroporen oder interpartikuläre Adsorption zurückzuführen. C/-TiO₂-800 und C/-TiO₂-900 weisen spezifische Oberflächen von etwa $360\text{ m}^2/\text{g}$ und Porenvolumina um $0,25\text{ cm}^3/\text{g}$, auf. C/-TiO₂-600 ist nahezu unporös (Tabelle 5.10).

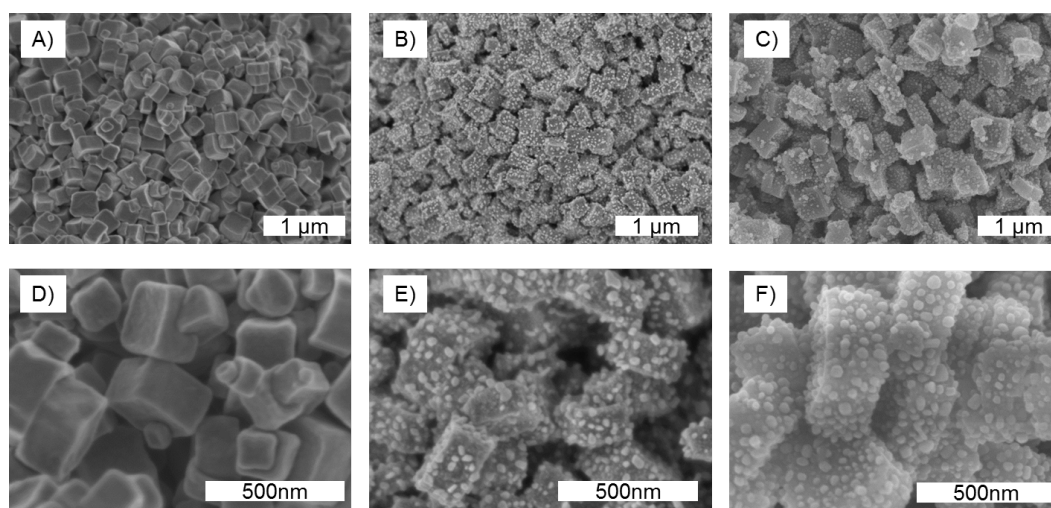


Abbildung 5.29: REM-Aufnahmen von Kohlenstoff/TiO₂-Kompositen, synthetisiert durch Pyrolyse von MIL-125(Ti)-NH₂ bei 600 A), D), 800 B), E) und 900 °C C), F).

In REM-Aufnahmen der Komposite ist sichtbar, dass die würfel- beziehungsweise quaderförmige Struktur von MIL-125(Ti)-NH₂ während der Pyrolyse erfolgreich konserviert werden kann. Die Partikelgröße nimmt im Gegensatz zu MIL-125(Ti)-NH₂ ab. Die Partikelgröße liegt bei etwa 250–450 nm. Auffällig ist, dass C/-TiO₂-600 eine ähnliche Morphologie wie MIL-125(Ti)-NH₂ aufweist. Beide sind gekennzeichnet durch glatte, defektfreie Oberflächen der Partikel. Im Gegensatz dazu sind die Partikel der Komposite C/-TiO₂-800 und C/-TiO₂-900 mit kleinen Titandioxid-Partikeln im Größenbereich von et-

wa 30–50 nm überzogen. Dies könnte auf eine teilweise Phasenseparation, bedingt durch den Kristallisationsprozess des Titandioxids, zurückzuführen sein, und für die höhere Porosität von C/-TiO₂-800 und -900 im Vergleich zu C/-TiO₂-600 sorgen.

DUT-127

Durch eine reduktive Carbochlorierung mit heißem Chlorgas wurden die Komposite in die Kohlenstoffmaterialien DUT-127-xxx überführt, wobei xxx für eine Chlorierungstemperatur von 600, 800 oder 900 °C steht.

EDX, IR-Spektroskopie

Durch EDX-Untersuchungen der Kohlenstoffmaterialien wurde ermittelt, dass diese zu mehr als 95 Gew.-% aus Kohlenstoff bestehen. Titan konnte in keiner der Proben nachgewiesen werden, was auf eine erfolgreiche Entfernung von Titandioxid während der Carbochlorierung selbst bei geringen Temperaturen von 600 °C zurückzuführen ist.

In IR-Spektren der Kohlenstoffe (Abbildung 5.30 A) sind im Gegensatz zu den C/TiO₂-Kompositen keine Absorptionsbanden unterhalb von 1000 cm⁻¹ erkennbar, was ein weiteres Indiz für eine erfolgreiche Entfernung von Titandioxid ist. Weiterhin sind Banden bei etwa 1250 und 1600 cm⁻¹ zu erkennen, welche auf sauerstoff- oder stickstofffunktionelle Gruppen hinweisen. Anhand der IR-Spektren der Kohlenstoffe kann jedoch keine Unterscheidung zwischen sauerstoff- und stickstoffhaltigen funktionellen Gruppen getroffen werden.

Tabelle 5.7: Ergebnisse der Elementaranalyse von DUT-127.

Probe	C /at-%	H /at-%	N /at-%	O (Differenz) /at-%
DUT-127-600	65	3	8	24
DUT-127-800	81	1	5	13
DUT-127-900	79	1	3	17

Um zu untersuchen, ob DUT-127 Stickstoff enthält, wurde die Zusammensetzung mittels Elementaranalyse ermittelt (Tabelle 5.7). DUT-127-600 hat einen geringeren Kohlenstoff- und höheren Sauerstoff-

sowie Stickstoffanteil als DUT-127-800 und -900. Mit steigender Synthesetemperatur nimmt der Sauerstoff- und Stickstoffanteil ab.

Raman-Spektroskopie

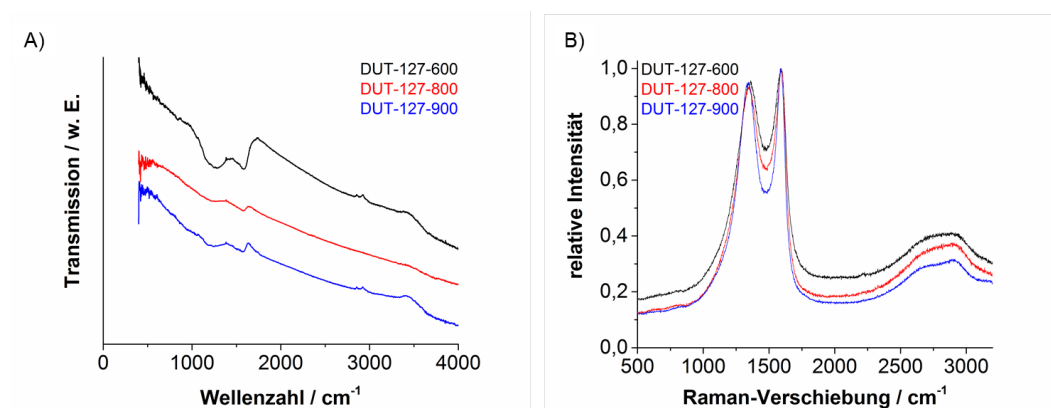


Abbildung 5.30: IR- A) und Raman-Spektren B) von DUT-127, synthetisiert durch Pyrolyse von MIL-125(Ti)-NH₂ bei 600, 800 und 900 °C.

Weitere Informationen über die Mikrostruktur von DUT-127 kann über Ramanspektroskopie gewonnen werden (Abbildung 5.30 B). Die Spektren sind auf die Intensität der G-Bande normiert. Alle Spektren sind gekennzeichnet durch eine ausgeprägte D-Bande bei etwa 1350 cm⁻¹. Diese wird durch sp²-hybridisierte Kohlenstoffatome in Ringen hervorgerufen. Die G-Bande bei 1590 cm⁻¹ ist auf symmetrische Valenzschwingungen von sp²-hybridisierten Kohlenstoffatomen innerhalb einer Ebene zurückzuführen. Weiterhin sind schwach ausgeprägte Oberschwingungen oberhalb von 2500 cm⁻¹ erkennbar, welche typisch für amorphe Kohlenstoffe mit geringem Anteil parallel angeordneter Graphitschichten ist.

Tabelle 5.8: Halbwertsbreite der D-Bande und Intensitätsverhältnisse von D- zu G-Bande von DUT-127.

Probe	$\frac{I_D}{I_G}$	FWHM / cm ⁻¹
DUT-127-600	1,0	212
DUT-127-800	1,3	192
DUT-127-900	1,4	166

Die Intensität der D-Bande hängt für amorphe Kohlenstoffe hauptsächlich von der Anzahl an aromatischen, nicht deformierten Sechsringen ab. Das Intensitätsverhältnis von D- und G-Bande ist für DUT-

127-800 und -900 vergleichbar, das von DUT-127-600 ist etwas geringer. DUT-127-600 weist demnach weniger undeformierte aromatische Sechsringe auf als DUT-127-800 und -900. Die Halbwertsbreite der D-Bande ist abhängig von der Anzahl von Kohlenstoffclustern, die aromatische Fünf- und Siebenringe enthalten.^[236–238] Die Halbwertsbreite der D-Bande von DUT-127 nimmt mit steigender Synthesetemperatur ab. Deshalb ist davon auszugehen, dass DUT-127-900 den höchsten Anteil aromatischer Sechsringe aufweist. Dies ist auf die erhöhte Tendenz zur Selbstanordnung der Kohlenstoffe bei höheren Synthesetemperaturen zurückzuführen. Auffällig ist, dass sowohl das Intensitätsverhältnis von D- zu G-Bande als auch die Halbwertsbreite geringer sind als bei Kohlenstoffen, welche bei vergleichbaren Temperaturen durch Carbochlorierung synthetisiert wurden.^[34,35,239] Dies kann auf den hohen Anteil an Stickstoff zurückgeführt werden. Durch Stickstoff im Kohlenstoffgerüst treten eine größere Anzahl an Defekten und eine geringere Zahl parallel angeordneter Graphitschichten auf.^[240]

Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Tabelle 5.9: Zusammensetzung von DUT-127 gemäß XPS-Untersuchungen.

	DUT-127-600	DUT-127-800	DUT-127-900
C	87	94	95
N	8	5	3
O	3	1	1
Cl	2	<1	1
C			
graphitisch	59	56	57
C-OH/C-OR/C=N	23	24	22
C=O	6	6	5
-COOH/-COOR	6	9	11
Satellit	6	6	5
N			
pyridinisch	41	26	20
quarternär	41	46	44
N-Oxid	18	28	36

Alle Werte sind in Atomprozent angegeben.

XPS-Daten unterstützen die Ergebnisse aus EDX, Elementaranalyse und Raman-Spektroskopie. Die Übersichtsspektren von DUT-127 sind vergleichbar hinsichtlich der auftretenden Signale und deren Form (Abbildung A.7, Anhang). Es sind Signale für Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Chlor zu

erkennen. Der Kohlenstoffgehalt nimmt mit steigender Synthesetemperatur zu, während der Stickstoff- und Sauerstoffgehalt abnehmen (Tabelle 5.9). Titan konnte in keiner Probe nachgewiesen werden. Der Anteil an Chlor beträgt in allen Proben maximal zwei Prozent.

In den hochaufgelösten Spektren der Kohlenstoffbindungsenergien sind die typischen Signale für funktionelle Oberflächengruppen poröser Kohlenstoffe zu erkennen (5.31 A–C). Die Anteile an Oberflächengruppen sind für alle Proben vergleichbar. Einzig der Anteil an Carboxyl-/Estergruppen nimmt mit steigender Synthesetemperatur zu. Dies könnte auf eine Zunahme von N-Oxid-Gruppen zurückzuführen sein, welche carboxylähnliche Strukturen ausbilden.

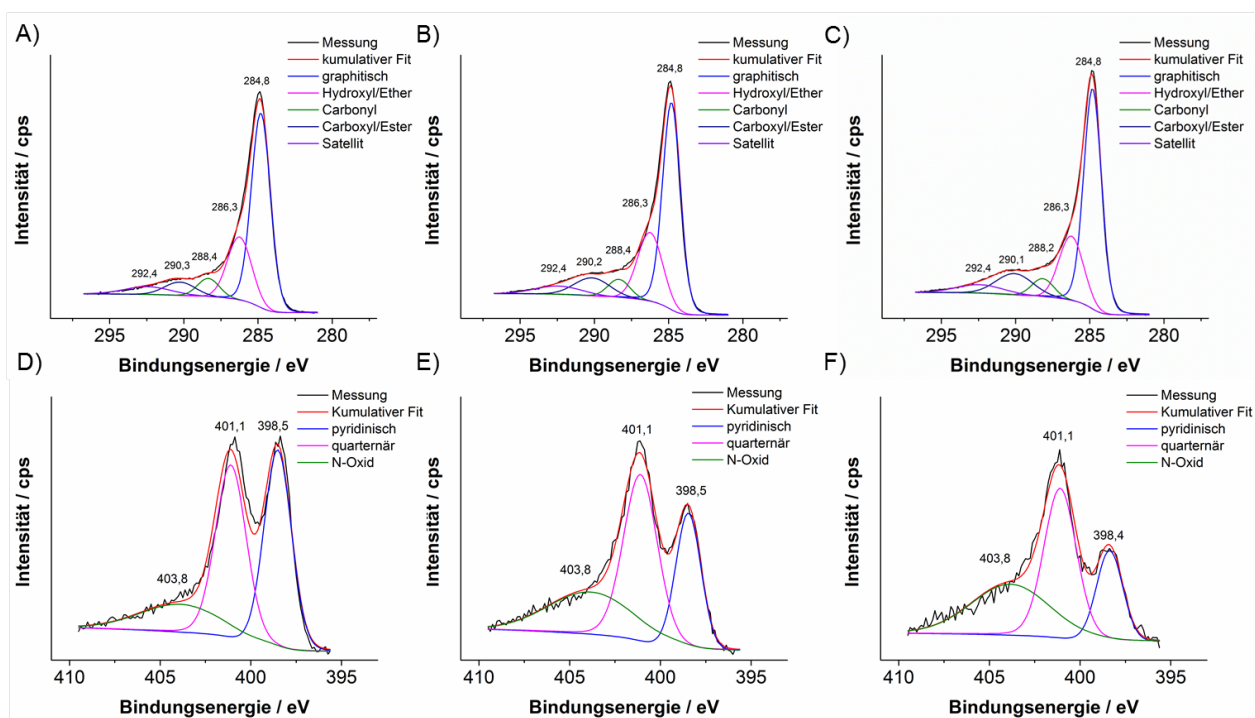


Abbildung 5.31: Ausschnitte der Röntgenphotoelektronenspektren im Bereich der Bindungsenergie von Kohlenstoff (C_{1s}) und Stickstoff (N_{1s}) von DUT-127-600 A), D), DUT-127-800 B), E) und DUT-127-900 C), F).

Hochaufgelöste Spektren der Stickstoffsignale (Abbildung 5.31 D–F) wurden gemäß Literaturangaben ausgewertet.^[241,242] Für die Signalauswertung wurden drei verschiedene Stickstoffspezies angenommen. Die Peaks bei 398,4/398,5 eV, 401,1 eV und 403,8 eV konnten pyridinischem und quarternärem Stickstoff sowie N-Oxid-Spezies zugeordnet werden. Die Anwesenheit von pyrrolischem Stickstoff ist unwahrscheinlich, da diese Spezies unter oxidativen Bedingungen oxidiert werden. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass geringe Mengen an pyrrolischem Stickstoff vorhanden sind, da Aminogruppen

durch Hochtemperaturbehandlung zu einem großen Teil in pyrrolischen Stickstoff umgewandelt werden.^[243] Pyrrolischer Stickstoff ist bei einer ähnlichen Bindungsenergie wie quarternärer Stickstoff zu finden, jedoch führen geringe Anteile an pyrrolischem Stickstoff nicht zu einer signifikanten Verbreiterung des Signals für N-Oxid.

Der Anteil an pyridinischen funktionellen Stickstoffgruppen nimmt mit steigender Synthesetemperatur ab. Gleichzeitig nimmt der Anteil an N-Oxid-Spezies zu, was auf die Umwandlung von pyridinischem Stickstoff in N-Oxid-Gruppen zurückzuführen ist.^[243-245]

Physisorption

Tabelle 5.10: Texturelle Eigenschaften von MIL-125(Ti)-NH₂ und den daraus synthetisierten Kompositen sowie Kohlenstoffen.

Probe	SSA _{BET} /m ² /g ^[a]	TPV /cm ³ /g ^[b]	MiPV _{<2 nm} /cm ³ /g ^[c]	MiPV _{<0,7 nm} (CO ₂) /cm ³ /g ^[d]
MIL-125(Ti)-NH ₂	1470	0,62	-	-
MIL-125(Ti)-NH ₂ -2	1515	0,65	-	-
C/-TiO ₂ -600	125	0,12	0,00	-
C/-TiO ₂ -800	359	0,22	0,10	-
C/-TiO ₂ -900	387	0,27	0,10	-
DUT-127-600	1465	0,79	0,39	0,13
DUT-127-800	2351	1,42	0,58	0,16
DUT-127-900	2748	1,96	0,42	0,13
DUT-127-800-2	2136	1,53	0,34	-
DUT-127-900-2	2307	1,90	0,28	-

[a] SSA: Spezifische Oberfläche, ermittelt mit der BET-Gleichung im Relativdruckbereich von $p/p_0=0,001-0,02$ für MOF-Proben, $p/p_0=0,01-0,1$ für C/-TiO₂-800 und C/-TiO₂-900 sowie $p/p_0=0,05-0,2$ für alle weiteren Materialien.

[b] TPV: Totales Porenvolumen, ermittelt bei einem Relativdruck von $p/p_0=0,93$.

[c] MiPV: Mikroporenvolumen, ermittelt als kumulatives Porenvolumen bis 2 nm mit einem QSDFT-Adsorptionsast-Kernel unter der Annahme von schlitzförmigen, zylindrischen und sphärischen Poren.

[d] MiPV: Mikroporenvolumen, ermittelt aus CO₂-Physisorptionsisothermen bei 0 °C bei einem Relativdruck von $p/p_0=0,03$.

Stickstoffphysisorptionsisothermen (-196 °C) von DUT-127 sind in Abbildung 5.32 A dargestellt. In Abhängigkeit von der Synthesetemperatur werden unterschiedliche Isothermen erhalten. Die Isotherme von DUT-127-600 kann dem Typ I(b) zugeordnet werden, was charakteristisch für Mikroporen und kleine Mesoporen ist. Für DUT-127-800 und -900 werden Isothermen vom Typ IV(a) erhalten, welche

durch größere Mesoporen hervorgerufen werden. Die Hysterese ist für DUT-127-900 ausgeprägter. Zudem ist die Steigung der Isotherme von DUT-127-900 bei Relativdrücken bis etwa 0,5 größer als bei DUT-127-800, was auf einen größeren Anteil kleiner Mesoporen in DUT-127-800 hinweist.

In der kumulativ aufgetragenen Porengrößenverteilung (Abbildung 5.32 B) ist erkennbar, dass der Anteil an Mesoporen im Größenbereich von etwa 3–10 nm mit steigender Synthesetemperatur zunimmt. Dies kann mit der Porosität der Titandioxid/Kohlenstoff-Komposite erklärt werden, welche mit steigender Synthesetemperatur zunimmt (Abbildung 5.28 D).

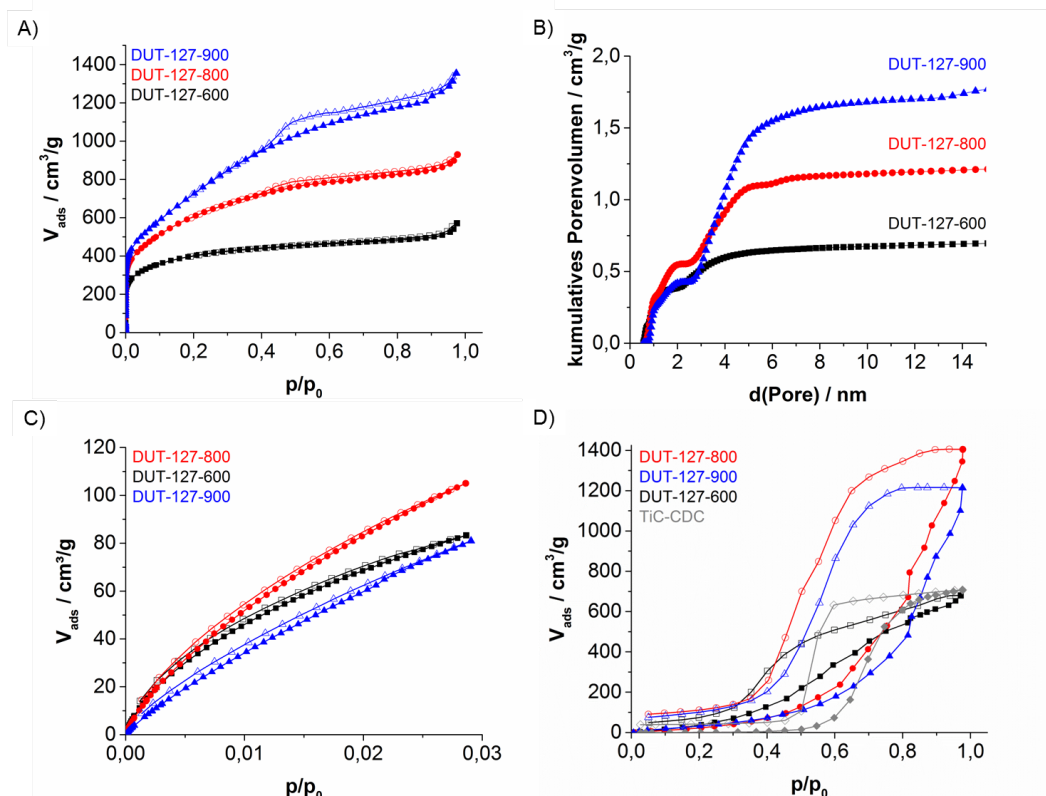


Abbildung 5.32: Stickstoffphysisorptionsisothermen (-196 °C) A), daraus resultierende Porenradialverteilung, berechnet mit einem QSDFT-Adsorptionsast-Kern für Stickstoff bei -196 °C auf Kohlenstoff für schlitzförmige und zylindrische Poren B), Kohlenstoffdioxidphysisorptionsisothermen (0 °C) C) und Wasserphysisorptionsisothermen (25 °C) von DUT-127, synthetisiert bei 600, 800 und 900 °C.

DUT-127-600 hat eine spezifische Oberfläche von etwa 1450 m²/g und ein spezifisches Porenvolumen von 0,8 cm³/g. Mit steigender Synthesetemperatur nehmen sowohl spezifische Oberfläche als auch das spezifische Porenvolumen zu (Tabelle 5.10). Das Mikroporenvolumen für DUT-127-600 und -900 ist mit 0,4 cm³/g vergleichbar, während DUT-127-800 fast 0,6 cm³/g aufweist. Dass das Mikroporenvolumen

von DUT-127-800 zu DUT-127-900 abnimmt, kann vermutlich mit dem erhöhten Anteil an graphitischen Domänen in DUT-127-900 erklärt werden.

Damit konsistent ist auch die Entwicklung des Ultramikroporenvolumens von DUT-127. Dieses wurde durch CO₂-Physisorption bei 0 °C ermittelt (Abbildung 5.32 C). In DUT-127-900 und -600 wird eine vergleichbare Menge CO₂ adsorbiert, in DUT-127-800 deutlich mehr. Daraus resultiert ein höheres Ultramikroporenvolumen von DUT-127-800 (Tabelle 5.10). Da DUT-127 jedoch funktionelle sauerstoff- und stickstoffhaltige Gruppen aufweist, ist die Kohlenstoffdioxidaufnahme nicht nur durch die Porenstruktur erklärbar.

Um weitere Informationen über funktionelle Gruppen zu erhalten, wurden Wasserphysisorptionsisothermen bei 25 °C aufgenommen (Abbildung 5.32 D). Diese Methode ist sowohl gegenüber der Porengröße als auch der Menge und Stärke von funktionellen Gruppen an der Oberfläche poröser Materialien sensibel.^[86,246]

Wasserphysisorptionsisothermen von DUT-127 sind vom Typ V. In DUT-127-800 und -900 wird eine geringe Menge Wasser bis zu einem Relativdruck von etwa 0,4 adsorbiert. Dies ist auf die schwachen Wechselwirkungen zwischen Wasser und der hydrophoben Oberfläche von Kohlenstoff zurückzuführen.^[165] In DUT-127-600 wird schon bei geringeren Relativdrücken eine höhere Wasseraufnahme verzeichnet. Das Mikroporenvolumen von DUT-127-600 ist vergleichbar zum Mikroporenvolumen von DUT-127-800 und -900. Deswegen ist die erhöhte Wasseraufnahmekapazität auf die größere Menge an pyridinischem Stickstoff zurückzuführen. Pyridinischer Stickstoff besitzt ein freies Elektronenpaar, was zu einer erhöhten Hydrophilie führt und die Bildung von Wassernestern über Wasserstoffbrückenbindung ermöglicht.^[247]

Im Vergleich zur Wasserphysisorptionsisotherme von TiC-CDC, einem hochreinen Kohlenstoff mit einem sehr geringen Anteil an Sauerstoff, ist erkennbar, dass in DUT-127 schon bei geringeren Relativdrücken Wasser adsorbiert wird. Für TiC-CDC ist nahezu keine Wasseraufnahme bis zu einem Relativdruck von etwa 0,6 beobachtbar (Abbildung 5.32 D), obwohl die mittlere Porengröße mit 0,8 nm geringer ist als die von DUT-127. Dies ist auf die hydrophobere Oberfläche von TiC-CDC zurückzuführen.^[246]

Obwohl DUT-127 sowohl Mikro- als auch Mesoporen aufweist, ist in den Wasserisothermen nur ein Adsorptionsschritt erkennbar. In literaturbeschriebenen Kohlenstoffmaterialien mit Mikro- und Me-

soporen sind zwei Schritte in der Isotherme erkennbar, die jeweils Mikro- und Mesoporen zugeordnet werden können.^[86] Das Fehlen eines zweiten Adsorptionsschrittes könnte auf eine gute Zugänglichkeit der Mikroporen über das Mesoporensystem in DUT-127 hinweisen.

Elektronenmikroskopie

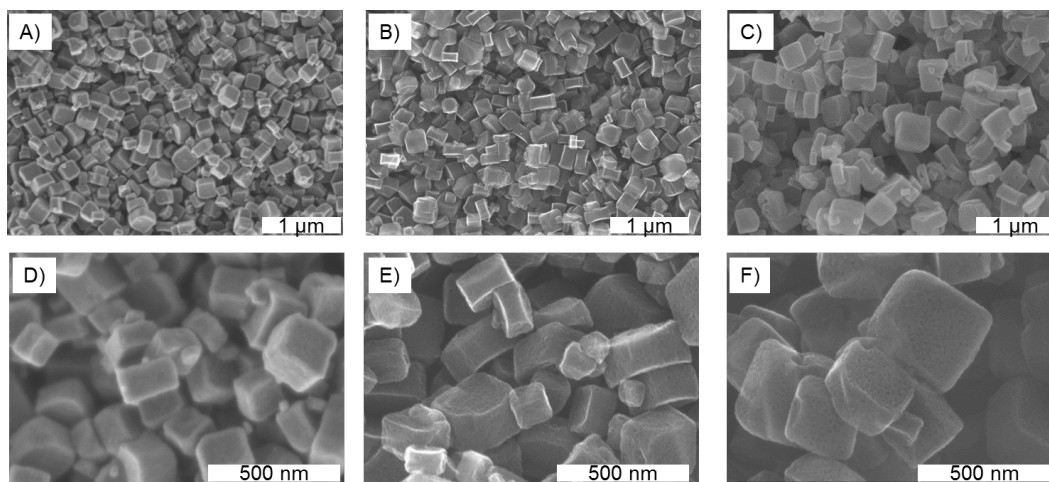


Abbildung 5.33: REM-Aufnahmen von DUT-127, synthetisiert bei 600 A), D), 800 B), E) und 900 °C C), F).

In REM-Aufnahmen von DUT-127 ist erkennbar, dass die Partikelform der Kohlenstoff/Titandioxid-Komposite während der Carbochlorierung erhalten bleibt. Ebenso bleibt die Partikelgröße unbeeinflusst. Während DUT-127 eine glatte Oberfläche aufweist, ist die Oberfläche von DUT-127-800 und -900 durch Rauigkeiten und größere Mesoporen geprägt. Diese werden durch die Entfernung der Titandioxid-Partikel auf der Oberfläche der Komposite verursacht. Dabei sind die Mesoporen für DUT-127-900 stärker ausgeprägt.

Es ist anzumerken, dass aufgrund der ermittelten geringen Partikelgröße sowie der polaren funktionellen Gruppen wässrige Suspensionen von DUT-127 mittels Ultraschall hergestellt werden können, die über mehrere Wochen stabil sind.

Aufskalierung von DUT-127

Um ausreichend Material für die elektrochemische Anwendung aus einem einheitlichen MOF-Ansatz herzustellen, wurde die Synthese von MIL-125(Ti)-NH₂ in einem Rührautoklaven aufskaliert und in etwa verfünffacht.

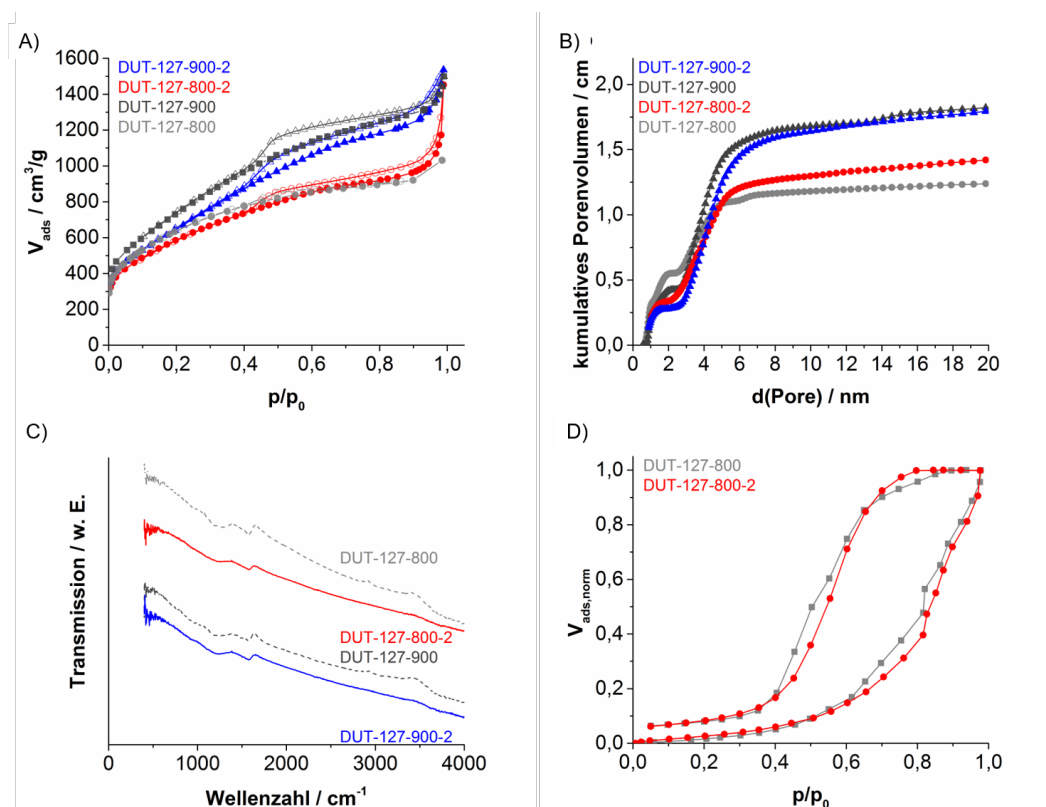


Abbildung 5.34: Stickstoffphysisorptionsisothermen (-196 °C) A), daraus resultierende kumulative Porengrößenverteilung, berechnet mit einem QSDFT-Adsorptionszweig-Kernel B), IR-Spektren C) von DUT-127-800 (grau), DUT-127-800-2 (rot), DUT-127-900 (dunkelgrau) und DUT-127-900-2 (blau) sowie normierte Wasserphysisorptionsisothermen (25 °C) von DUT-127-800 und -DUT-127-800-2 D).

Das so synthetisierte MIL-125(Ti)-NH₂-2 liegt mit einer vergleichbaren Kristallinität und Phasenreinheit vor wie der kleinere Ansatz (Abbildung A.8 A, Anhang). Auch die thermische Zersetzung unter Argon ist vergleichbar (Abbildung A.8 B, Anhang). Ausgehend von dem Plateau bei etwa 300 °C, bei dem davon ausgegangen werden kann, dass verbliebenes Lösemittel vollständig entfernt wurde, beträgt der Unterschied im Masseverlust nach der Zersetzung des MOFs etwa 1 %.

Ebenso sind der Isothermenverlauf und die Porosität von MIL-125(Ti)-NH₂-2 vergleichbar mit MIL-125(Ti)-NH₂ (Abbildung A.8 C, Anhang und Tabelle 5.10). MIL-127(Ti)-NH₂-2 ist jedoch durch eine et-

was geringere Partikelgrößen gekennzeichnet, was über REM-Aufnahmen ermittelt wurde (Abbildung A.9, Anhang). Zudem sind für MIL-125(Ti)-NH₂-2 einige Defekte in der Partikelstruktur sichtbar. Da DUT-127-600 nur über ein gering ausgeprägtes Mesoporensystem und eine moderate Porosität verfügt, wurden die Synthesen von Kohlenstoff aus MIL-125(Ti)-NH₂-2 auf Synthesetemperaturen von 800 und 900 °C beschränkt.

Stickstoffphysisorptionsisothermen (-196 °C) von DUT-127-800-2 und -900-2 sind vergleichbar zu den Stickstoffphysisorptionsisothermen von DUT-127-800 und -900. Jedoch ist die Stickstoffaufnahme bei geringen bis mittleren Relativdrücken geringer (Abbildung 5.34 A). In den kumulativen Porengrößenverteilungen ist ersichtlich, dass DUT-127-800-2 und -900-2 über ein geringeres Volumen an Mikroporen verfügen (Abbildung 5.34 B). Das Porenvolumen für Porengrößen bis etwa 4 (DUT-127-800) beziehungsweise 10 nm (DUT-127-900) ist vergleichbar. Speziell im Fall von DUT-127-800 nimmt das Mikroporenvolumen von fast 0,6 cm³/g auf etwa 0,35 cm³/g ab. Ebenso ist die spezifische Oberfläche für DUT-127-800-2 und -900-2 geringer, wohingegen das totale Porenvolumen jeweils annähernd gleich ist. Der größere Anteil an größeren Mesoporen sowie das geringere spezifische Mikroporenvolumen kann auf eine verstärkte Zersetzung des MOFs während der Carbonisierung zurückzuführen sein. Die Ursachen dafür könnten die geringere Partikelgröße und die Partikeldefekte von MIL-125(Ti)-NH₂-2 sein.

REM-Aufnahmen von DUT-127-800-2 und -900-2 bestätigen dies (Abbildung 5.35). Speziell für DUT-127-900-2 ist erkennbar, dass die Kohlenstoffpartikel eine rauere Oberfläche und eine weniger regelmäßige Partikelstruktur aufweisen.

Im Gegensatz zur Porosität scheint jedoch die Oberflächenchemie während der Synthese nicht oder nur gering beeinflusst zu werden. IR-Spektren von DUT-127-800-2 und -900-2 sind vergleichbar zu den IR-Spektren von DUT-127-800 und -900 (Abbildung 5.34 C). In Abbildung 5.34 D ist exemplarisch die Wasserphysisorptionsisotherme (25 °C) von DUT-127-800-2 und -800, jeweils normiert auf die maximal adsorbierte Menge, aufgetragen. Es ist erkennbar, dass die Isothermen vergleichbar sind. Demnach sollte die Menge und Stärke der polaren funktionellen Gruppen in DUT-127-800-2 und DUT-127-800 vergleichbar sein. Absolut nimmt DUT-127-800 mehr Wasser auf, was auf das größere Mikroporenvolumen zurückzuführen ist.

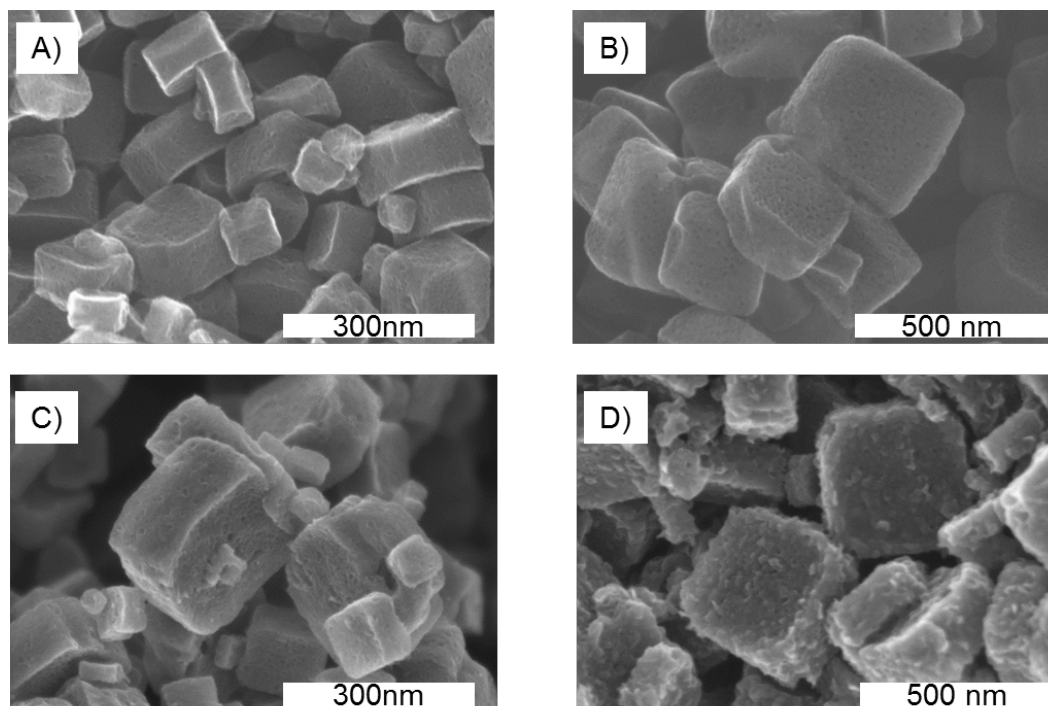


Abbildung 5.35: REM-Aufnahmen von DUT-127-800 A), DUT-127-800-2 C), DUT-127-900 B) und DUT-127-900-2 D).

Elektrochemische Anwendung als elektrischer Doppelschichtkondensator (EDLC)

Tabelle 5.11: Maximale spezifische Kapazitäten von DUT-127-800 und -900, ermittelt über Zyklovoltammetrie, galvanostatische Lade-Entladetests und Impedanzspektroskopie.

Probe	$C_{\text{spez,Max}}(\text{CV})^{[a]}$ F/g	$C_{\text{spez,Max}}(\text{CD})^{[b]}$ F/g	$C_{\text{spez,Max}}(\text{Imp})^{[c]}$ F/g
DUT-127-800-2	172	165	181
DUT-127-900-2	153	151	160

[a] ermittelt mit Zyklovoltammetrie bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s für DUT-127-800 und 20 mV/s für DUT-127-900.

[b] ermittelt aus galvanostatischen Lade-/Entladekurven bei einem Entladestrom von 5 mA.

[c] ermittelt durch Impedanzspektroskopie bei einer Frequenz von 10^{-3} Hz.

DUT-127-800-2 und -900-2, welche aus einem aufskalierten MOF-Ansatz hergestellt wurden, wurden auf ihre Eignung als Elektrodenmaterial für elektrische Doppelschichtkondensatoren getestet. Dafür

wurden freistehende Elektroden mit PTFE als Binder hergestellt und in einem symmetrischen Zwei-Elektroden-Aufbau mit 1 M Schwefelsäure als Elektrolyt imprägniert.

Zyklovoltammetrie

Die Zyklovoltammogramme von DUT-127-800 und -900 sind in Abbildung 5.36 A und B dargestellt. Die Zyklovoltammogramme haben einen rechteckigen Verlauf mit steilen Anstiegen an den Potentialumkehrpunkten, welcher bei DUT-127-800 bis zu einer Vorschubgeschwindigkeit von etwa 100 und bei DUT-127-900 bis zu 200 mV/s erhalten bleibt. Die Abweichung von der Rechteckform bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten kann auf einen erhöhten Innenwiderstand der Zelle zurückgeführt werden, was zu einer unvollständigen Ladung bzw. Entladung der elektrochemischen Doppelschicht führt.^[212,214]

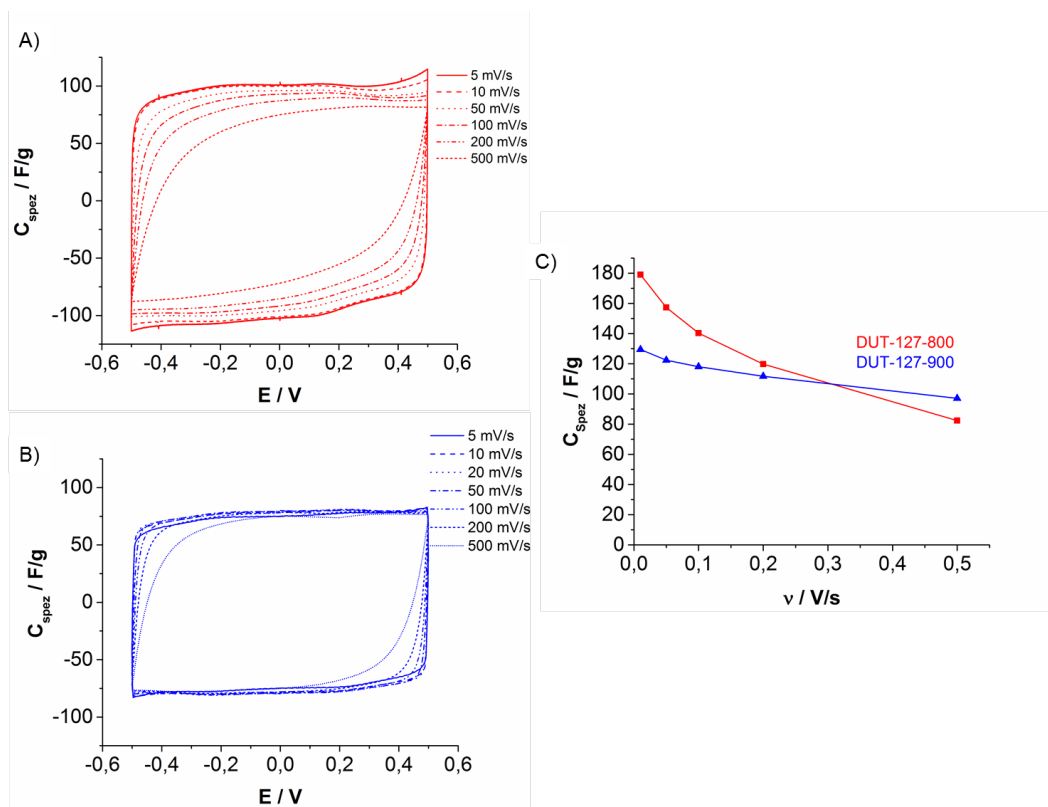


Abbildung 5.36: Zyklovoltammogramme bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten von DUT-127-800-2 (rot) A) und DUT-127-900-2 (blau) B) sowie die Änderung der spezifischen Kapazität bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten C).

Auch bei niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten von 5 mV/s werden annähernd rechteckige Zykelvolltammogramme beobachtet, sodass der pseudokapazitive Beitrag der funktionellen Oberflächengruppen als gering erachtet werden kann. Die maximale spezifische Kapazität wird für DUT-127-800 bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 5 mV/s erreicht und liegt bei 172 F/g. Für DUT-127-900 wird die maximale spezifische Kapazität von 154 F/g bei 20 mV/s gemessen. Bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 500 mV/s können noch 97 bzw. 126 F/g erreicht werden, was einem Kapazitätserhalt von 56 bzw. 83 % für DUT-127-800 bzw. -900 entspricht (Abbildung 5.36 C). Dies bestätigt besonders DUT-127-900 als geeignetes Elektrodenmaterial für schnelle Lade- und Entladevorgänge.

Galvanostatische Lade-/Entladekurven

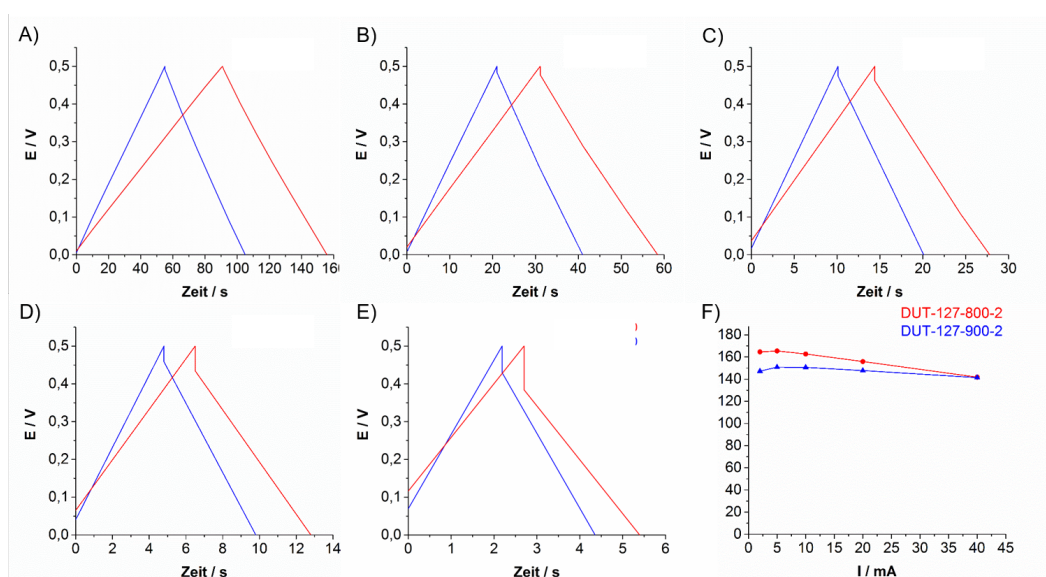


Abbildung 5.37: Galvanostatische Lade- und Entladekurven von DUT-127-800-2 (rot) A) und DUT-127-900-2 (blau) mit Lade-/Entladeströmen von 2 mA A), 5 mA B), 10 mA C), 20 mA D) und 40 mA E) sowie die Entwicklung der spezifischen Kapazität mit steigender Stromstärke F).

Galvanostatische Lade-/Entladekurven von DUT-127-800 und -900 haben einen dreieckigen Verlauf, was auf eine rein kapazitive Energiespeicherung schließen lässt.

Charakteristisch für diese Methode ist der Spannungsabfall, welcher vor dem Entladen auftritt und mit steigender Stromstärke zunimmt (Abbildung 5.37 A–E). Dieser Spannungsabfall wird durch den ohmschen Widerstand der Elektroden sowie durch die Ladungsneuverteilung an der Elektrodenoberfläche beim Wechsel von Laden zu Entladen verursacht.^[213] Der Spannungsabfall nimmt für DUT-127-800-2

stärker zu, was sowohl auf einen erhöhten ohmschen Widerstand als auch eine schlechtere Zugänglichkeit des Porensystems, besonders der Mikroporen, zurückzuführen sein könnte.

Beide Materialien erreichen eine maximale spezifische Kapazität von 165 bzw. 151 F/g bei einem Lade-/Entladestrom von 5 mA. Dies ist in guter Übereinstimmung zu den mittels Zyklovoltammetrie ermittelten spezifischen Kapazitäten. Bei einem Entladestrom von 40 mA, was einem spezifischen Entladestrom von 9,5 bzw. 12,5 A/g entspricht, erreichen beide Materialien eine spezifische Kapazität von etwa 140 F/g was 86 % bzw. 93 % der Maximalkapazität von DUT-127-800 bzw. DUT-127-900 entspricht.

Impedanzspektroskopie

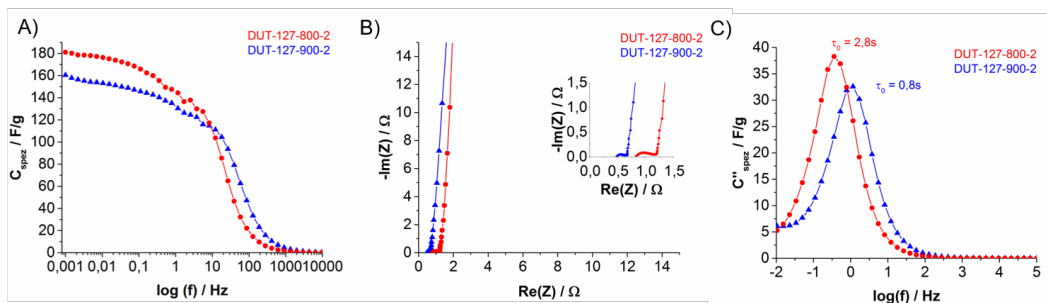


Abbildung 5.38: Impedanzspektrum A), Nyquist-Plot B) und Bode-Plot C) von DUT-127-800-2 (rot) A) und DUT-127-900-2 (blau).

Potentiostatische Impedanzspektroskopie wurde durchgeführt, um das Verhalten der Materialien auf unterschiedlichen Zeitebenen im Frequenzbereich von 5 mHz bis 500 kHz zu untersuchen. Dies lässt Rückschlüsse auf die spezifische Leistung eines elektrochemischen Doppelschichtkondensators zu. Zudem kann so ein erster Überblick auf den Einfluss der Porenstruktur auf die Elektroden Eigenschaften gewonnen werden.^[212,214]

Charakteristisch für die Impedanzspektren von DUT-127-800 und -900 (Abbildung 5.38) ist ein ausgeprägtes Plateau bei niedrigen Frequenzen. Dies bedeutet, dass bei niedrigen Frequenzen keine Diffusionslimitierung vorliegt und die elektrochemischen Doppelschichten vollständig ausgebildet werden können. Die maximale Kapazität wurde bei 1 mHz ermittelt. Sie beträgt 181 F/g für DUT-127-800 und 160 F/g für DUT-127-900.

Aus dem Impedanzspektrum kann die Arbeitsfrequenz berechnet werden. Als Arbeitsfrequenz wird die Frequenz bezeichnet, bei der 50 % der Maximalkapazität bereitgestellt wird. Sie beträgt mehr als 10 Hz

für DUT-127-800 und mehr als 25 Hz für DUT-127-900. Die exzellenten Arbeitsfrequenzen können auf das ausgeprägte Transportporensystem, eine gute Benetzbarkeit sowie die kleine Partikelgröße des Kohlenstoffs zurückgeführt werden.^[48,72,248]

Im Nyquist-Diagramm (Abbildung 5.38 B) ist bei niedrigen Werten für den Real- und Imaginärteil der Impedanz ein Halbkreis zu erkennen. Dieser Halbkreis ist charakteristisch für das Verhalten realer Kondensatoren bei hohen Frequenzen und ist bedingt durch den elektrischen Widerstand des Elektrodenmaterials sowie den Diffusionswiderstand des Elektrolyten innerhalb der porösen Matrix.^[212,249] Dieser ist für DUT-127-800 bei größeren Impedanzen zu finden, was auf eine geringere Leitfähigkeit von DUT-127-800 hindeutet. Bei höheren Impedanzen und dementsprechend niedrigeren Frequenzen zeigen beide Materialien einen steilen Anstieg der Kurve, was auf das kapazitive Verhalten der elektrischen Doppelschichtkondensatoren zurückzuführen ist.

Wird der Imaginärteil der spezifischen Kapazität gegen die Frequenz aufgetragen, so ergibt sich ein Maximum (Abbildung 5.38 C). Die Lage des Maximums gibt Auskunft über die dielektrische Relaxationszeit τ_0 . Diese beschreibt die minimale Zeit, die notwendig ist, um ein System mit einer Effizienz von mehr als 50 % zu entladen.^[249] Je geringer die dielektrische Relaxationszeit, umso höher ist die Entladungsrate und umso weniger limitiert ist der Ladungstransport.^[250] Besonders DUT-127-900 ist hier mit einer geringen dielektrischen Relaxationszeit von weniger als einer Sekunde hervorzuheben.

Durch Carbochlorierung konnte erfolgreich der Kohlenstoff DUT-127 aus dem metallorganischen Netzwerk MIL-125(Ti)-NH₂ synthetisiert werden. In Abhängigkeit von der Synthesetemperatur können die Eigenschaften von DUT-127 gesteuert werden. Während bei einer Synthesetemperatur von 600 °C nur geringe Anteile von Mesoporen vorhanden sind, steigt dieser Anteil bei Temperaturen bis 900 °C an. DUT-127 weist spezifische Oberflächen von bis zu 2700 m²/g und Porenvolumina von fast 2 cm³/g auf. Der Stickstoff des MIL-125(Ti)-NH₂ bleibt während der Reaktion erhalten, was zu einer erhöhten Benetzbarkeit und Hydrophilie von DUT-127 führt. Dadurch ist es möglich, wässrige Suspensionen herzustellen, welche über mehrere Wochen ohne Zusatz von einem Phasenvermittler stabil sind.

Aufskalierungsversuche von MIL-125 ergaben ein MOF vergleichbarer Qualität, jedoch zeigten daraus synthetisierte Kohlenstoffe eine geringere Porosität. Aufgrund der guten Benetzbarkeit mit Wasser

wurden DUT-127-800 und -900 als Elektrodenmaterial in elektrischen Doppelschichtkondensatoren mit 1 M Schwefelsäure als Elektrolyt untersucht. Dabei konnten maximale spezifische Kapazitäten von 165 F/g für DUT-127-800 erreicht werden. Obwohl DUT-127-900 geringere maximale spezifische Kapazitäten von 150 F/g aufweist, besticht dieses Material durch einen hohen Erhalt der Kapazität auch bei hohen Entladeraten. So konnten bei einem Entladestrom von 12,5 A/g mehr als 90 % der maximalen Kapazität abgerufen werden. Ebenfalls hervorzuheben ist die sehr hohe Arbeitsfrequenz von DUT-127, welche bei mehr als 25 Hz liegt.

5.5 Röntgenmikroskopie an SiC-Materialien mit definierter Porenstruktur

Um ein vollumfängliches Bild über die Textur poröser Materialien zu erhalten, werden verschiedenste Charakterisierungsmethoden angewendet. Standardmethode ist die Gasadsorption. Mit dieser werden Informationen über die spezifische Oberfläche, das Porenvolumen und die Porengrößenverteilung erhalten. Ebenfalls gebräuchlich sind Methoden wie die Kleinwinkelröntgenstreuung, die Immersionskalorimetrie oder die Quecksilberintrusion. Diese Methoden sind indirekte Methoden. Das heißt, dass für die Gewinnung von Informationen wie z.B. der Porengröße modellhafte Annahmen getroffen werden müssen, um das Porensystem beschreiben zu können.

Direkte, bildgebende Verfahren, stellen deshalb eine gute Ergänzung zu obengenannten Methoden dar, um die gewonnenen Informationen zu validieren. Besonders über Porengrößenverteilungen, Porenkonnektivität und die Verteilung von Poren im zu untersuchenden Festkörper können so wertvolle Informationen gewonnen werden. Weit verbreitete Methoden sind die Rasterelektronen- und die Transmissionselektronenmikroskopie, welche Abbildungen in der Größenordnung von Millimetern bis hin zu Picometern ermöglichen.

Aufgrund der starken Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit Materie sind diese Methoden jedoch gewissen Limitierungen ausgesetzt. Mit Rasterelektronenmikroskopie kann nur die Oberfläche eines porösen Materials abgebildet werden. Transmissionselektronenmikroskopie erlaubt es, die Probe zu durchstrahlen, jedoch nur, wenn diese ausreichend dünn ist. Um diese Limitierungen zu überwinden, muss die zu untersuchende Probe in aufwändigen Verfahren präpariert werden. Meist werden Dünnschnitte der Probe angefertigt, sodass jede Schicht einzeln untersucht werden kann.

Im Gegensatz zu einem Elektronenstrahl ist die Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie geringer, wodurch dickere Probenquerschnitte durchstrahlt werden können. Zudem ist der Brechungsindex von Materie für Röntgenstrahlung nur geringfügig abweichend von 1, sodass an den Grenzflächen keine Streureflexion auftritt. Dadurch sind auch dickere Objekte gut abbildbar. Dadurch ist die Probenpräparation für die Röntgenmikroskopie weit weniger zeitaufwändig als für die Elektronenmikroskopie. Da nicht viele einzelne Schnitte oder Schichten abgebildet werden müssen, ist zudem die Aufnahmezeit wesentlich geringer.

Bisher existieren noch keine systematischen Untersuchungen zur Abbildung nanoporöser Strukturen mittels Röntgenmikroskopie. In den hier vorgestellten Arbeiten wurde erstmalig untersucht, inwiefern nanoporöse Materialien abbildbar sind, welche Auflösungsgrenzen momentan vorhanden sind und welche Informationen über das Porensystem gewonnen werden können.

Dafür wurden die Proben auf einen TEM-Probenträger aufgebracht, welcher mit einer löchrigen Kohlenstofffolie überzogen war. Der Träger lässt sich im Probenhalter um $\pm 80^\circ$ um eine Achse drehen, sodass Bilderserien aus verschiedenen Blickwinkeln aufgenommen werden können. Aus den Aufnahmen kann ein dreidimensionales Modell der porösen Partikel rekonstruiert werden.

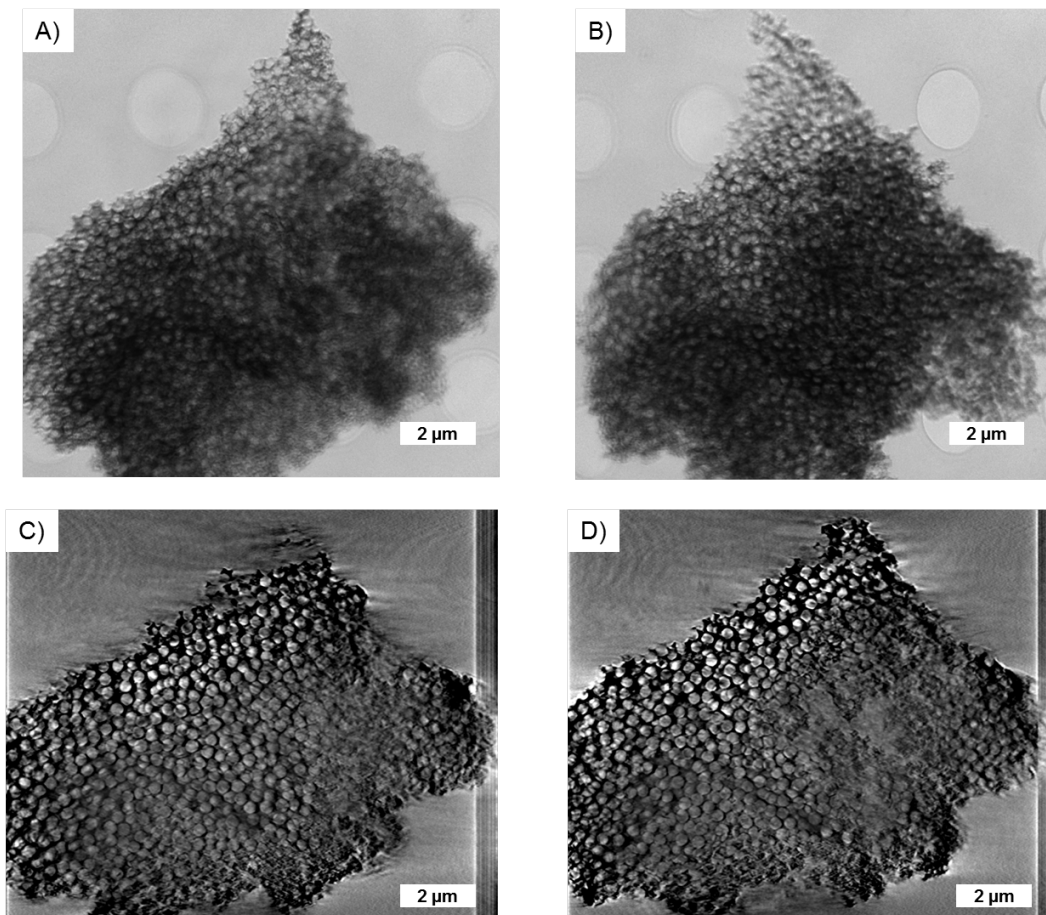


Abbildung 5.39: Röntgenmikroskopische Aufnahmen von SiC-400 A), B) und Ansichten der Rekonstruktion C), D).

Als Modellmaterialien kamen Siliciumcarbidproben mit sphärischen, durch kleine Porenfenster verbundene Poren zum Einsatz. Die Porengröße liegt zwischen 30 und 400 nm. Die Proben wurden dementsprechend mit SiC-X bezeichnet, wobei X für die Porengröße des Materials steht

(X=30;40;60;150;200;400). Die spezifischen Oberflächen liegen zwischen 200 und 450 m²/g, die über Stickstoffphysisorption ermittelten Porenvolumina zwischen 0,5 und 2 cm³/g, was auf eine ausgeprägte Porosität schließen lässt. Die Uniformität der Poren wurde mit SAXS, TEM und Stickstoffphysisorption nachgewiesen.^[251]

In den Abbildungen 5.39 bis 5.42 sind sowohl Ausschnitte aus den aufgenommenen Bilderserien als auch Ansichten der Rekonstruktionen der Bilderserien zu sehen. Abbildung 5.39 zeigt die Probe SiC-400. Obwohl die untersuchte Probe mehrere Mikrometer dick ist, ist es trotzdem möglich, ein vollständiges Bild des Partikels zu erhalten.

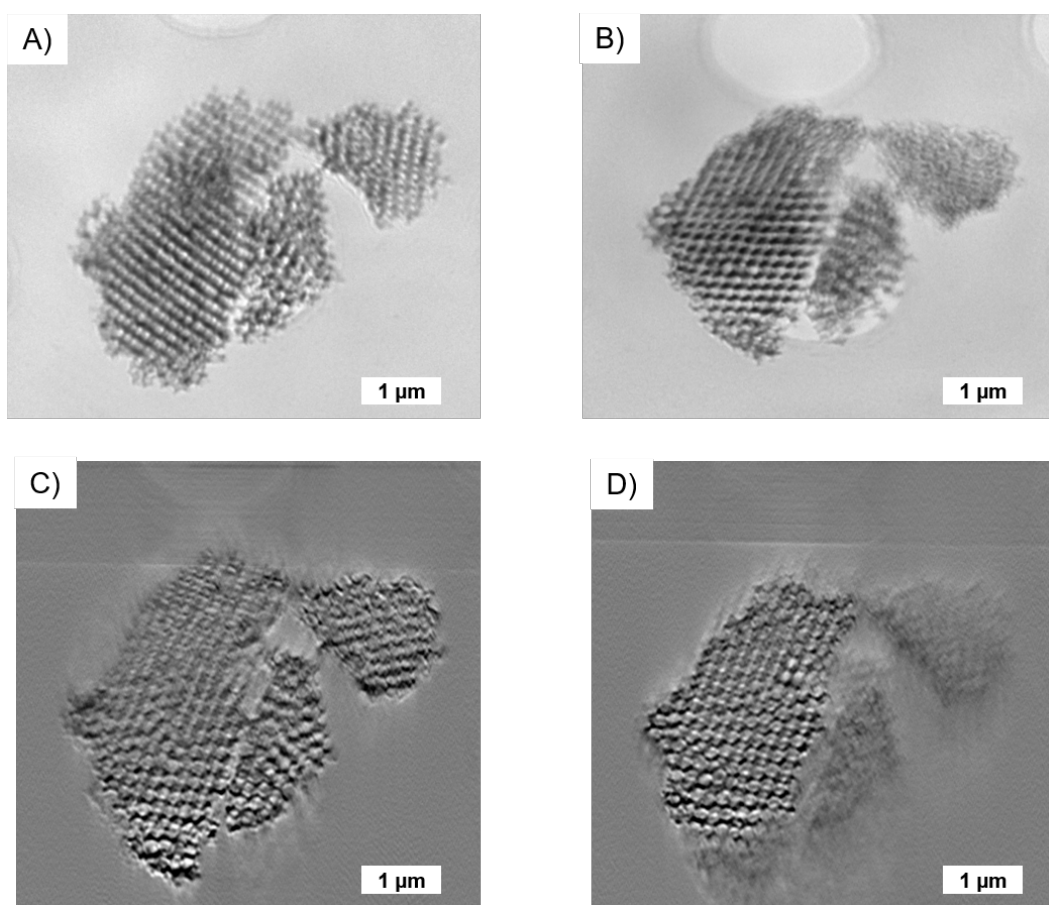


Abbildung 5.40: Röntgenmikroskopische Aufnahmen von SiC-200 A), B) und Ansichten der Rekonstruktion C), D).

Deutlich sind die uniformen sphärischen Poren zu erkennen. Im Vergleich zum Porendurchmesser ist die Wanddicke gering, wodurch sich die hohe Porosität dieser Materialien ergibt. Besonders deutlich wird dies in den Rekonstruktionsansichten. Die Poren sind aufgrund des schärferen Kontrastes besser

erkennbar. Zudem sind Einblicke in das Innere des Partikels möglich. So können neben den Poren, welche sich an der Oberfläche des Partikels befinden, ebenfalls Poren der darunterliegenden Schichten sichtbar gemacht werden.

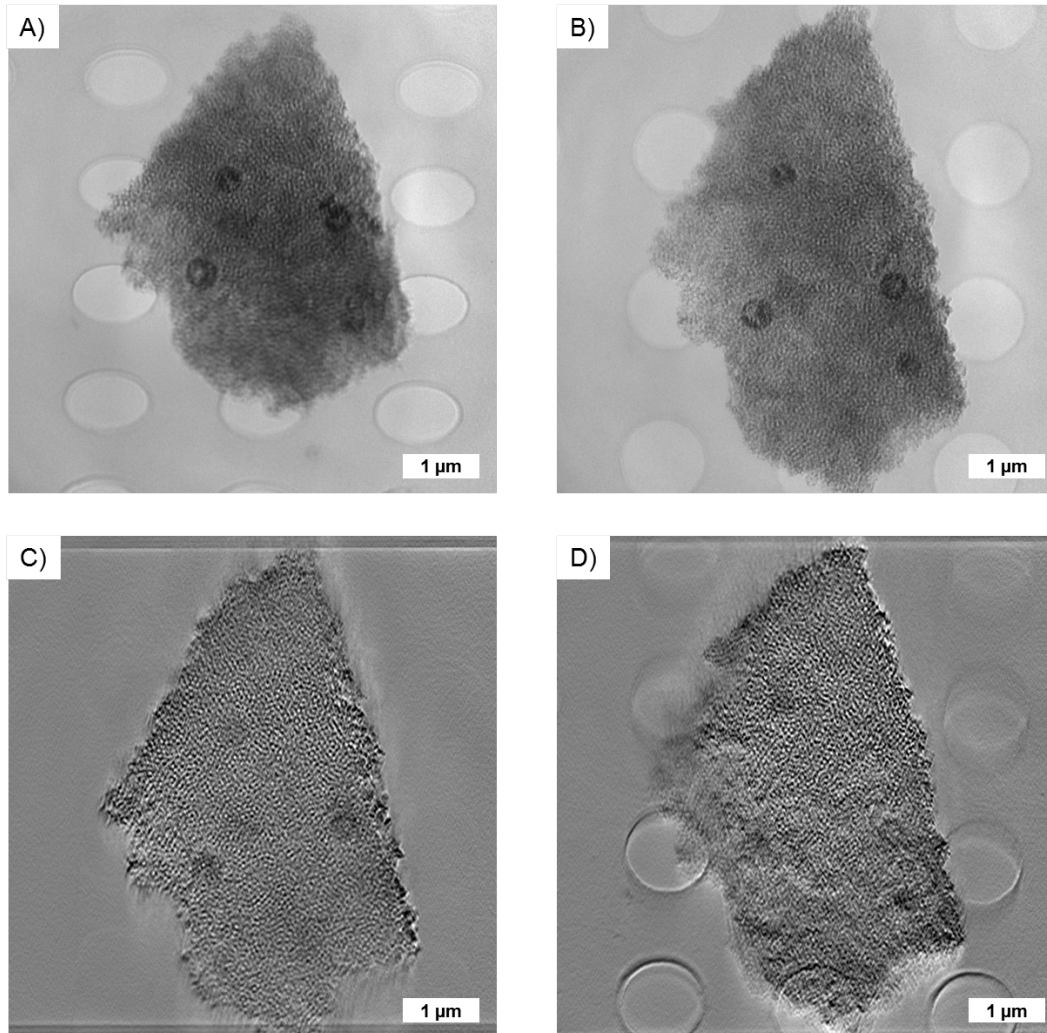


Abbildung 5.41: Röntgenmikroskopische Aufnahmen von SiC-150A), B) und Ansichten der Rekonstruktion C), D).

Ähnliches ist für die Probe SiC-200 beobachtbar (Abbildung 5.40). Das Porensystem kann über die Röntgenmikroskopie gut abgebildet werden. Im Vergleich zur Probe SiC-400 fällt auf, dass das Porensystem regelmäßiger angeordnet ist, wobei die Porenwand wieder wesentlich dünner als der Durchmesser der Poren ist. In den Rekonstruktionsansichten (Abbildung 5.40 C und D) zeigt sich, dass durch die Rekonstruktion das Porensystem besser erkennbar ist. Weiterhin sind Poren erkennbar, welche sich

nicht an der Oberfläche des Partikels befinden. Zudem sind auch die Porenfenster, durch welche die sphärischen Poren untereinander verbunden sind, zu erkennen.

In der Bilderfolge, welche von SiC-150 aufgenommen wurde (Abbildung 5.41 A und B), sind die Poren nur noch schwer von den Porenwänden abzugrenzen. Jedoch ist es möglich, durch die Rekonstruktion ein genaueres Bild des Porensystems zu erhalten (Abbildung 5.41 C und D). Allerdings ist es bei dieser Probe nicht mehr möglich, auch unter der Oberfläche lokalisierte Poren abzubilden.

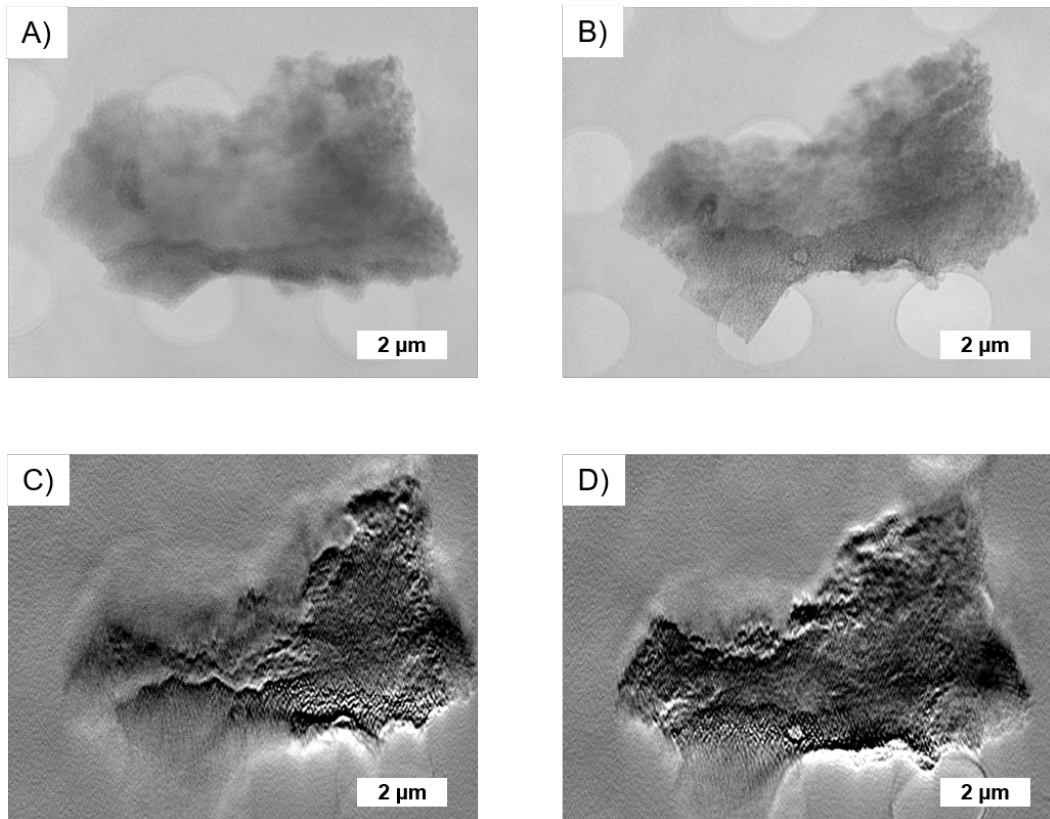


Abbildung 5.42: Röntgenmikroskopische Aufnahmen von SiC-60 A), B) und Ansichten der Rekonstruktion C), D).

In der Bilderfolge von SiC-60 (Abbildung 5.42 A und B) sind die Poren mit einem Durchmesser von etwa 60 nm nur noch schwer zu identifizieren. Durch die Rekonstruktion ist es dennoch möglich, auch diese Poren abzubilden (Abbildung 5.42 C) und D).

Proben mit Porendurchmessern von 30 und 40 nm wurden ebenfalls untersucht, jedoch war es dort nicht mehr möglich, das Porensystem befriedigend aufzulösen. Somit kann geschlussfolgert werden, dass momentan die apparative Auflösungsgrenze für die Abbildung poröser Materialien bei etwa 60 nm liegt. Betrachtet man jedoch die Entwicklung, mit der die Röntgenoptik in den letzten 50 Jah-

ren weiterentwickelt wurde, so ist abzusehen, dass mittelfristig Systeme mit kleineren Porengrößen abbildbar sein werden.

In ersten Untersuchungen konnten poröse Strukturen bis zu einer Porengröße von etwa 60 nm aufgelöst werden. Mit den aufgenommenen Bilderserien konnten Tomogramme der untersuchten Partikel angefertigt werden.

Die Rekonstruktion der Bilderserien ist in hohem Maße davon abhängig, wie gut die Bilderserien ausgerichtet sind. In biologischen Proben werden dafür Gold-Nanopartikel als Marker eingesetzt, deren Position durch die Bilderserie verfolgt werden kann. In den hier untersuchten Proben wurden markante Punkte der Probe als Orientierungspunkte genutzt. Aufgrund der Uniformität der Proben ist dies jedoch ein komplexer Prozess. Eine weitergehende Optimierung der Ausrichtung der Bilderserien könnte zu verbesserten Rekonstruktionen führen.

Zudem könnten mit einer Optimierung der Ausrichtung auch weitere Rekonstruktionsmethoden als die genutzte gewichtete Rückprojektion genutzt werden, welche Tomogramme besserer Qualität liefern könnten. Mit Hilfe solcher optimierter Tomogramme könnten 3D-Modelle des Partikels erstellt werden, wodurch weiter Einblicke in das Innere der Partikel möglich wären. Auch könnten mit Hilfe eines 3D-Modells Aussagen über die Porosität der untersuchten Partikel quantifiziert werden.

Da mit dieser Methode nicht nur die Oberfläche, sondern auch das Innere einer Probe untersucht werden kann, könnten durch Untersuchung von Kompositen, beispielsweise von Elektroden, bestehend aus Kohlenstoff/Schwefel oder Kohlenstoff/Lithiumsulfid, Einblicke in die Prozesse während des Ladens und Entladens einer Lithium-Schwefel-Zelle gewonnen werden.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Das Konzept der Carbochlorierung stellt eine Möglichkeit dar, Kohlenstoffe mit hierarchischem Porensystem über wenige Syntheseschritte mit einem verringerten Anteil an nasschemischen Verfahren herzustellen. Die erste Generation von Kroll-Kohlenstoffen wurde mit pyrogenen Aluminium-, Titan- und Siliciumdioxid-Nanopartikeln synthetisiert. Dieses Konzept wurde in dieser Arbeit auf neue Strukturen und Template erweitert.

Durch Aktivierung von Kroll-Kohlenstoff der ersten Generation mit Kohlenstoffdioxid konnte post-synthetisch die Porosität erfolgreich gesteigert werden. So war es möglich, Kohlenstoffe mit spezifischen Oberflächen von mehr als $2700 \text{ m}^2/\text{g}$ und Porenvolumina von $3 \text{ cm}^3/\text{g}$ zu synthetisieren. Die Mesoporenstruktur konnte aufrechterhalten werden, während sowohl der Anteil von Meso- als auch Mikroporen erhöht werden konnte. Aktivierter Kroll-Kohlenstoff wurde in elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren als Elektrodenmaterial untersucht. Mit 1 M Schwefelsäure als Elektrolyt konnten spezifische Kapazitäten von 160 F/g über galvanostatische Lade-/Entlademessungen erreicht werden. Besonders hervorzuheben ist, dass aufgrund des ausgeprägten Mesoporensystems auch bei hohen Lade-/Entladeströmen von 10 A/g noch 87% der Maximalkapazität abgerufen werden können.

Durch Carbochlorierung konnte geordneter mesoporöser Kohlenstoff sowohl über die Hart- als auch die Weichtemplatmethode synthetisiert. Im Harttemplatverfahren war es möglich, KIT-6, welches über ein dreidimensionales Porensystem verfügt, als Kohlenstoff (DUT-118) zu replizieren. DUT-118 weist neben einer mesoskopischen Ordnung eine höhere spezifische Oberfläche und ein höheres Porenvolumen im Vergleich zu Kohlenstoff auf, der über das klassische „Nanocasting“ hergestellt wird. Durch die Carbochlorierung kann zudem der Mikroporenanteil des Materials im Vergleich zur klassischen

Templatentfernung gesteigert werden, was durch Prädsorptionsexperimente mit *n*-Nonan nachgewiesen wurde. So konnte ein hierarchischer mikro-/mesoporöser Kohlenstoff erzeugt werden, was bei klassischen „Nanocasting“-Synthesen nicht der Fall ist.

In einer weichtemplatgestützten Synthese wurden geordnete mesoporöse Komposite aus Kohlenstoff und Siliciumdioxid oder Aluminiumoxid hergestellt. Diese wurden durch Carbochlorierung in geordnete mesoporöse Kohlenstoffe mit bimodaler Mesoporenstruktur sowie zusätzlicher Mikroporosität überführt (DUT-119). Die Größe der durch das Weichtemplat eingebrachten Poren wurde durch die Hochtemperaturbehandlung mit Chlorgas nicht beeinflusst, ebensowenig die mesoskopische Ordnung. DUT-119 verfügt über eine hohe spezifische Oberfläche von mehr als 2200 m²/g und Porenvolumina von mehr als 2 cm³/g. Dies ist vor allem auf das Porensystem, welches durch die Entfernung der oxidischen Spezies entstanden ist, zurückzuführen. Während der Carbochlorierung wird Kohlenstoff verbraucht, was zu einer Aufweitung dieser Poren führt.

Aufgrund des hierarchischen Mikro-/Mesoporensystems ist DUT-119 hervorragend als Kathodenmatrix in Lithium-Schwefel-Batterien geeignet. Besonders hervorzuheben ist dabei die geringe Menge an eingesetztem Elektrolyt von nur 5 µL/mg_{Schwefel}. Die Verringerung der Elektrolytmenge in Lithium-Schwefel-Akkumulatoren ist notwendig, um den Anteil von inaktiven Komponenten in der Zelle zu minimieren. Trotz dieser geringen Elektrolytmenge ist die gefertigte Zelle über 50 Zyklen stabil und verfügt über herausragende Flächenkapazitäten von 3,7 mAh/cm² nach 50 Zyklen.

Neben der Synthese von Kohlenstoffen mit definierter Porosität war es weiterhin möglich, Kohlenstoffquader mit Größen von etwa 300–400 nm zu synthetisieren. Durch Überführung eines metallorganischen Netzwerkes in ein Titandioxid/Kohlenstoff-Komposit und anschließende Carbochlorierung konnte nanoporöser Kohlenstoff DUT-127 erhalten werden.

Die textuellen Eigenschaften von DUT-127 können in Abhängigkeit von der Synthesetemperatur gesteuert werden. Während der Synthese konnte die Kristallitform des eingesetzten MOFS erhalten werden, sodass quaderförmige Kohlenstoffpartikel resultierten. In Abhängigkeit von der Synthesetemperatur zwischen 600 und 900 °C konnten spezifische Oberflächen von 1450–2750 m²/g und Porenvolumina zwischen 0,8 und 2 cm³/g erreicht werden, mit Mikroporenvolumina von bis zu 0,58 cm³/g. Da das

eingesetzte MOF Aminogruppen enthielt, sind in DUT-127 Stickstoffdotierungen vorhanden, was zu einer verringerten Hydrophobie führt.

DUT-127 wurde als Elektrodenmaterial in elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren eingesetzt. Mit 1 M Schwefelsäure konnten spezifische Kapazitäten von 165 F/g, ermittelt über galvanostatische Lade-/Entlademessungen, erreicht werden. Besonders bei hohen Lade-/Entladeströmen von 12,5 A/g konnten über 90 % der maximalen Kapazität abgerufen werden, was durch die gute Benetzbarkeit des Kohlenstoffs sowie das ausgeprägte Transportporensystem ermöglicht wird. Weiterhin ist die hohe Arbeitsfrequenz von über 25 Hz hervorzuheben, die durch die gute Benetzbarkeit, das gut vernetzte hierarchische Porensystem sowie die geringe Partikelgröße erreicht wird.

Weitere Kroll-Kohlenstoffsysteme mit eindimensionalen kanalförmigen Poren durch Einsatz von oxidischen Fasern sowie dreidimensionale Aerogelreplika konnten bereits synthetisiert werden. Der große Vorteil der Synthese von Kroll-Kohlenstoffen über die Carbochlorierung ist der Verzicht auf Lösemittel während der Templatentfernung. Wünschenswert ist es, ebenfalls die Synthese von Kohlenstoffpräkursoren und die Erzeugung eines Oxid/Kohlenstoff-Komposites möglichst lösemittelfrei zu gestalten. Erste Versuche mit mechanochemischen Ansätzen sind vielversprechend und könnten die Möglichkeit eröffnen, hierarchische Kohlenstoffe mit ausgeprägtem Mikro-/Mesoporensystem in größerem Maßstab herzustellen.

In ersten Experimenten wurde untersucht, inwieweit sich nanoporöse Materialien mit Röntgenmikroskopie charakterisieren lassen. Dabei konnten Poren bis zu einer Größe von etwa 60 nm aufgelöst werden. Weiterhin war es möglich, aus den aufgenommenen Bilderserien Rekonstruktionen der Partikel zu erstellen, wodurch Einblicke in das Innere des Partikels möglich wurden.

Für die erfolgreiche Rekonstruktion einer Bilderserie ist es notwendig, dass diese optimal ausgerichtet ist. Dafür werden markante Punkte in der Probe genutzt. Aufgrund der hohen Uniformität der untersuchten Proben ist dies ein anspruchsvoller Prozess, der noch weiter optimiert werden kann. Mit Rekonstruktionen, welche aus optimierten Bilderserien erhalten werden, können weitere Einblicke in das Innere der untersuchten Proben gewonnen werden, indem 3D-Modelle angefertigt werden. Damit könnte auch eine quantitative Diskussion der Porosität der untersuchten Proben möglich werden.

Literaturverzeichnis

- [1] Casco, M. E.; Silvestre-Albero, J.; Ramírez-Cuesta, A. J.; Rey, F.; Jordá, J. L.; Bansode, A.; Urakawa, A.; Peral, I.; Martínez-Escandell, M.; Kaneko, K.; Rodríguez-Reinoso, F. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6432.
- [2] Nishihara, H.; Kyotani, T. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 4473–4498.
- [3] Silvestre-Albero, A.; Rico-Francés, S.; Rodríguez-Reinoso, F.; Kern, A. M.; Klumpp, M.; Etzold, B. J. M.; Silvestre-Albero, J. *Carbon* **2013**, *59*, 221–228.
- [4] Lu, X.; Jin, D.; Wei, S.; Wang, Z.; An, C.; Guo, W. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 12118–12132.
- [5] Yachamaneni, S.; Yushin, G.; Yeon, S.-H. H.; Gogotsi, Y.; Howell, C.; Sandeman, S.; Phillips, G.; Mikhailovsky, S. *Biomaterials* **2010**, *31*, 4789–4794.
- [6] Hippauf, F.; Lunow, D.; Huettner, C.; Nickel, W.; Borchardt, L.; Henle, T.; Kaskel, S. *Carbon* **2015**, *87*, 309–316.
- [7] Porada, S.; Borchardt, L.; Oschatz, M.; Bryjak, M.; Atchison, J. S.; Keesman, K. J.; Kaskel, S.; Biesheuvel, P. M.; Presser, V. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 3700–3712.
- [8] Teng, W.; Wu, Z.; Fan, J.; Chen, H.; Feng, D.; Lv, Y.; Wang, J.; Asiri, A. M.; Zhao, D. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 2765–2776.
- [9] Jariwala, D.; Sangwan, V. K.; Lauhon, L. J.; Marks, T. J.; Hersam, M. C. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2824–2860.
- [10] Llobet, E. *Sensor. Actuat. B – Chem.* **2013**, *179*, 32–45.
- [11] Pampel, J.; Fellingner, T.-P. *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6*, 1502389/1–1502389/8.
- [12] Hao, G.-P.; Oschatz, M.; Nickel, W.; Adam, M.; Kaskel, S. *Curr. Org. Chem.* **2014**, *18*, 1262–1279.
- [13] Cheng, F.; Liang, J.; Tao, Z.; Chen, J. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1695–1715.
- [14] Bruce, P. G.; Freunberger, S. A.; Hardwick, L. J.; Tarascon, J.-M. *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 19–29.
- [15] Gu, W.; Yushin, G. *Wiley Interdiscip. Rev. Energy Environ.* **2014**, *3*, 424–473.
- [16] Borchardt, L.; Oschatz, M.; Kaskel, S. *Mater. Horiz.* **2014**, *1*, 157–168.
- [17] Vatamanu, J.; Bedrov, D. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 3594–3609.

- [18] Arrhenius, S. *Phi. Mag. S.* **1896**, 41, 237–276.
- [19] Liverman, D. *J. Hist. Geogr.* **2009**, 35, 279–296.
- [20] Shakun, J. D.; Clark, P. U.; He, F.; Marcott, S. A.; Mix, A. C.; Liu, Z.; Otto-Bliesner, B.; Schmittner, A.; Bard, E. *Nature* **2012**, 484, 49–54.
- [21] Intergovernmental Panel on Climate Change, *Climate Change 2014–Impacts, Adaptation and Vulnerability: Regional Aspects*; Cambridge University Press, 2014.
- [22] Gröger, O.; Gasteiger, H. A.; Suchsland, J.-P. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, 162, A2605–A2622.
- [23] Canis, B. Battery manufacturing for hybrid and electric vehicles: Policy issues. 2011.
- [24] Yin, Y.-X.; Xin, S.; Guo, Y.-G.; Wan, L.-J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 13186–13200.
- [25] Rosenman, A.; Markevich, E.; Salitra, G.; Aurbach, D.; Garsuch, A.; Chesneau, F. F. *Adv. Energy Mater.* **2015**, 5, 1500212/1–1500212/21.
- [26] Kaneko, K. *J. Membr. Sci.* **1994**, 96, 59–89.
- [27] Kyotani, T. *Carbon* **2000**, 38, 269–286.
- [28] Ma, T.-Y.; Liu, L.; Yuan, Z.-Y. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 3977–4003.
- [29] Lee, J.; Kim, J.; Hyeon, T. *Adv. Mater.* **2006**, 18, 2073–2094.
- [30] Ryoo, B. R.; Joo, S. H.; Kruk, M.; Jaroniec, M.; Ryoo, R.; Joo, S. H.; Kruk, M.; Jaroniec, M. *Adv. Mater.* **2001**, 13, 677–681.
- [31] Korenblit, Y.; Yushin, G. *Carbon Nanomaterials, Second Edition*; CRC Press, 2013; S. 303–330.
- [32] White, R. J.; Brun, N.; Budarin, V. L.; Clark, J. H.; Titirici, M.-M. *ChemSusChem* **2014**, 7, 670–689.
- [33] Kroll, W. *Transact. Electrochem. Soc.* **1940**, 78, 35–47.
- [34] Oschatz, M.; Boukhalfa, S.; Nickel, W.; Lee, J. T.; Klosz, S.; Borchardt, L.; Eychmüller, A.; Yushin, G.; Kaskel, S. *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 5131–5139.
- [35] Oschatz, M.; Thieme, S.; Borchardt, L.; Lohe, M. R.; Biemelt, T.; Brückner, J.; Althues, H.; Kaskel, S. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 5832–5834.
- [36] Hao, G. P.; Mondin, G.; Zheng, Z.; Biemelt, T.; Klosz, S.; Schubel, R.; Eychmüller, A.; Kaskel, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 6, 1941–1945.
- [37] Hippauf, F.; Nickel, W.; Hao, G.-P.; Schwedtmann, K.; Giebeler, L.; Oswald, S.; Borchardt, L.; Doerfler, S.; Weigand, J. J.; Kaskel, S. *Adv. Mater. Interf.* **2016**, 3, DOI: 10.1002/admi.201600508.
- [38] Gong, K.; Du, F.; Xia, Z.; Durstock, M.; Dai, L. *Science* **2009**, 323, 760–764.
- [39] Falcao, E. H.; Wudl, F. *J. Chem. Technol. Biot.* **2007**, 82, 524–531.

- [40] Oschatz, M.; Borchardt, L.; Hippauf, F.; Nickel, W.; Kaskel, S.; Brunner, E. In *Chapter Four - Interactions Between Electrolytes and Carbon-Based Materials—NMR Studies on Electrical Double-Layer Capacitors, Lithium-Ion Batteries, and Fuel Cells*; Webb, G. A., Ed.; Annual Reports on NMR Spectroscopy; Academic Press, 2016; Vol. 87; S. 237–318.
- [41] Roduner, E. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 583–592.
- [42] Rondeau-Gagne, S.; Morin, J.-F. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 85–98.
- [43] Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Nature* **1985**, *318*, 162–163.
- [44] Hirsch, A. *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 868–871.
- [45] Mochalin, V. N.; Shenderova, O.; Ho, D.; Gogotsi, Y. *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7*, 11–23.
- [46] Iijima, S. *J. Cryst. Growth* **1980**, *50*, 675–683.
- [47] Liu, J.; Qiao, S. Z.; Liu, H.; Chen, J.; Orpe, A.; Zhao, D.; Lu, G. Q. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5947–5951.
- [48] Pérez, C. R.; Yeon, S.-H.; Ségalini, J.; Presser, V.; Taberna, P.-L.; Simon, P.; Gogotsi, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 1081–1089.
- [49] Iijima, S. *Nature* **1991**, *354*, 56–58.
- [50] De Volder, M. F. L.; Tawfick, S. H.; Baughman, R. H.; Hart, A. J. *Science* **2013**, *339*, 535–539.
- [51] Wen, Q.; Zhang, R.; Qian, W.; Wang, Y.; Tan, P.; Nie, J.; Wei, F. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1294–1296.
- [52] Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Charlier, J. C.; Hernández, E. *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.* **2004**, *362*, 2065–2098.
- [53] de Jong, K. P.; Geus, J. W. *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **2000**, *42*, 481–510.
- [54] Martin, J.; Borchardt, L.; Oschatz, M.; Mondin, G.; Kaskel, S. *Chem. Ing. Tech.* **2013**, *85*, 1742–1748.
- [55] Peigney, A.; Laurent, C.; Flahaut, E.; Bacsa, R.; Rousset, A. *Carbon* **2001**, *39*, 507–514.
- [56] Li, X.; Zhu, Y.; Cai, W.; Borysiak, M.; Han, B.; Chen, D.; Piner, R. D.; Colomba, L.; Ruoff, R. S. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 4359–4363.
- [57] Lee, C.; Wei, X.; Kysar, J. W.; Hone, J. *Science* **2008**, *321*, 385–388.
- [58] Balandin, A. A.; Ghosh, S.; Bao, W.; Calizo, I.; Teweldebrhan, D.; Miao, F.; Lau, C. N. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 902–907.
- [59] Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. *Science* **2004**, *306*, 666–669.
- [60] Hernandez, Y. et al. *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 563–568.

- [61] Paton, K. R. et al. *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 624–630.
- [62] Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Dommett, G. H. B.; Kohlhaas, K. M.; Zimney, E. J.; Stach, E. A.; Piner, R. D.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S. *Nature* **2006**, *442*, 282–286.
- [63] Schniepp, H. C.; Li, J. L.; McAllister, M. J.; Sai, H.; Herrera-Alonson, M.; Adamson, D. H.; Prud'homme, R. K.; Car, R.; Seville, D. A.; Aksay, I. A. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 8535–8539.
- [64] Yushin, G.; Hoffman, E. N.; Barsoum, M. W.; Gogotsi, Y.; Howell, C. a.; Sandeman, S. R.; Phillips, G. J.; Lloyd, A. W.; Mikhalovsky, S. V. *Biomaterials* **2006**, *27*, 5755–5762.
- [65] Wang, J. G.; Xie, K.; Wei, B. *Nano Energy* **2015**, *15*, 413–444.
- [66] Marsh, H.; Rodríguez-Reinoso, F. *Activated Carbon*; Elsevier Science Ltd: Oxford, 2006; S. 243–321.
- [67] Marsh, H.; Rodríguez-Reinoso, F. *Activated Carbon*; Elsevier Science Ltd: Oxford, 2006; S. 322–365.
- [68] Lillo-Ródenas, M. A.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A. *Carbon* **2003**, *41*, 267–275.
- [69] Rodríguez-Reinoso, F.; Molina-Sabio, M. *Carbon* **1992**, *30*, 1111–1118.
- [70] Ma, Z.; Kyotani, T.; Tomita, A. *Chem. Commun.* **2000**, 2365–2366.
- [71] Nishihara, H.; Itoi, H.; Kogure, T.; Hou, P.-X.; Touhara, H.; Okino, F.; Kyotani, T. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5355–5363.
- [72] Kajdos, A.; Kvit, A.; Jones, F.; Jagiello, J.; Yushin, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3252–3253.
- [73] Ma, Z.; Kyotani, T.; Tomita, A. *Carbon* **2002**, *40*, 2367–2374.
- [74] Comer, J. J. *J. Appl. Crystallogr.* **1971**, *4*, 12–15.
- [75] Gogotsi, Y.; Yoshimura, M. *J. Mater. Sci. Lett.* **1994**, *13*, 395–399.
- [76] Gogotsi, Y. G.; Jeon, I.-D.; McNallan, M. J. *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1841–1848.
- [77] Lukatskaya, M. R.; Halim, J.; Dyatkin, B.; Naguib, M.; Buranova, Y. S.; Barsoum, M. W.; Gogotsi, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4877–4880.
- [78] Presser, V.; Heon, M.; Gogotsi, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 810–833.
- [79] Biener, J.; Stadermann, M.; Suss, M.; Worsley, M. A.; Biener, M. M.; Rose, K. A.; Baumann, T. F. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 656.
- [80] Li, W.; Liu, J.; Zhao, D. *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*, doi:10.1038/natrevmats.2016.23.
- [81] Petzold, A.; Juhl, A.; Scholz, J.; Ufer, B.; Goerigk, G.; Fröba, M.; Ballauff, M.; Mascotto, S. *Langmuir* **2016**, *32*, 2780–2786.

- [82] Zhang, P.; Zhu, H.; Dai, S. *ChemCatChem* **2015**, *7*, 2788–2805.
- [83] Borchardt, L.; Oschatz, M.; Paasch, S.; Kaskel, S.; Brunner, E. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 15177–15184.
- [84] Urita, K.; Ide, N.; Isobe, K.; Furukawa, H.; Moriguchi, I. *ACS Nano* **2014**, *8*, 3614–3619.
- [85] Oschatz, M.; Leistner, M.; Nickel, W.; Kaskel, S. *Langmuir* **2015**, *31*, 4040–4047.
- [86] Thommes, M.; Morell, J.; Cychosz, K. A.; Fröba, M. *Langmuir* **2013**, *29*, 14893–14902.
- [87] Schüth, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3604–3622.
- [88] Lu, A.-H.; Schüth, F. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1793–1805.
- [89] Krawiec, P.; Kockrick, E.; Borchardt, L.; Geiger, D.; Corma, A.; Kaskel, S. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 7755–7761.
- [90] Hoffmann, C.; Thieme, S.; Brückner, J.; Oschatz, M.; Biemelt, T.; Mondin, G.; Althues, H.; Kaskel, S. *ACS Nano* **2014**, *8*, 12130–12140.
- [91] Bernard, S.; Miele, P. *New J. Chem.* **2014**, *38*, 1923–1931.
- [92] Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Science* **1998**, *279*, 548–552.
- [93] Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834–10843.
- [94] Kim, T.-W.; Kleitz, F.; Paul, B.; Ryoo, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7601–7610.
- [95] Krawiec, P.; Schrage, C.; Kockrick, E.; Kaskel, S. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5421–5433.
- [96] Ryoo, R.; Joo, S. H.; Jun, S. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 7743–7746.
- [97] Joo, S. H.; Choi, S. J.; Oh, I.; Kwak, J.; Liu, Z.; Terasaki, O.; Ryoo, R. *Nature* **2001**, *412*, 169–172.
- [98] Jun, S.; Joo, S. H.; Ryoo, R.; Kruk, M.; Jaroniec, M.; Liu, Z.; Ohsuna, T.; Terasaki, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10712–10713.
- [99] Zakhidov, A. A.; Baughman, R. H.; Iqbal, Z.; Cui, C.; Khayrullin, I.; Dantas, S. O.; Marti, J.; Ralchenko, V. G. *Science* **1998**, *282*, 897–901.
- [100] Yu, J.-S.; Yoon, S. B.; Chai, G. S. *Carbon* **2001**, *39*, 1442–1446.
- [101] Wei, F.; Snyder, M. A.; Sandeep, K.; Pyung-Soo, L.; Won Cheol, Y.; McCormick, A. V.; Lee Penn, R.; Stein, A.; Tsapatsis, M. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 984–991.
- [102] Fierke, M. A.; Olson, E. J.; Bühlmann, P.; Stein, A. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 4731–4739.

- [103] Yanagisawa, T.; Shimizu, T.; Kuroda, K.; Kato, C. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 988–992.
- [104] Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Nature* **1992**, *359*, 710–712.
- [105] Yang, P.; Zhao, D.; Margolese, D. I.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Nature* **1998**, *396*, 152–155.
- [106] Fujita, S.; Inagaki, S. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 891–908.
- [107] Borchardt, L.; Oschatz, M.; Lohe, M.; Presser, V.; Gogotsi, Y.; Kaskel, S. *Carbon* **2012**, *50*, 3987–3994.
- [108] Yu, T.; Deng, Y.; Wang, L.; Liu, R.; Zhang, L.; Tu, B.; Zhao, D. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2301–2306.
- [109] Malenfant, P. R. L.; Wan, J.; Taylor, S. T.; Manoharan, M. *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 43–46.
- [110] Yamauchi, Y.; Kuroda, K. *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 664–676.
- [111] Meng, Y.; Gu, D.; Zhang, F.; Shi, Y.; Cheng, L.; Feng, D.; Wu, Z.; Chen, Z.; Wan, Y.; Stein, A.; Zhao, D. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4447–4464.
- [112] Liang, C.; Hong, K.; Guiochon, G. A.; Mays, J. W.; Dai, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5785–5789.
- [113] Liang, C.; Dai, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5316–5317.
- [114] Zhao, D.; Wan, Y. In *Introduction to Zeolite Science and Practice*; Jiří Čejka, A. C., Herman van Bekkum, Schüth, F., Eds.; Studies in Surface Science and Catalysis; Elsevier, 2007; Vol. 168; S. 241–300.
- [115] Grosso, D.; Cagnol, F.; Soler-Illia, G.; Crepaldi, E.; Amenitsch, H.; Brunet-Bruneau, A.; Bourgeois, A.; Sanchez, C. *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 309–322.
- [116] Meng, Y. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7053–7059.
- [117] Tanaka, S.; Nishiyama, N.; Egashira, Y.; Ueyama, K. *Chem. Commun.* **2005**, 2125–2127.
- [118] Tanaka, S.; Doi, A.; Nakatani, N.; Katayama, Y.; Miyake, Y. *Carbon* **2009**, *47*, 2688 – 2698.
- [119] Long, D.; Qiao, W.; Zhan, L.; Liang, X.; Ling, L. *Microporous and Mesoporous Materials* **2009**, *121*, 58–66.
- [120] Deng, Y.; Liu, J.; Liu, C.; Gu, D.; Sun, Z.; Wei, J.; Zhang, J.; Zhang, L.; Tu, B.; Zhao, D. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 7281–7286.
- [121] Zhang, F.; Meng, Y.; Gu, D.; Yan, Y.; Yu, C.; Tu, B.; Zhao, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13508–13509.
- [122] Zhang, F.; Meng, Y.; Gu, D.; Yan, Y.; Chen, Z.; Tu, B.; Zhao, D. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5279–5288.
- [123] Zhao, X.; Wang, A.; Yan, J.; Sun, G.; Sun, L.; Zhang, T. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 5463–5473.
- [124] Liu, L.; Wang, F.-Y.; Shao, G.-S.; Yuan, Z.-Y. *Carbon* **2010**, *48*, 2089–2099.

- [125] Hanzawa, Y.; Kaneko, K.; Pekala, R. W.; Dresselhaus, M. S. *Langmuir* **1996**, *12*, 6167–6169.
- [126] Xia, K.; Gao, Q.; Wu, C.; Song, S.; Ruan, M. *Carbon* **2007**, *45*, 1989–1996.
- [127] Wu, D.; Liang, Y.; Yang, X.; Zou, C.; Li, Z.; Lv, G.; Zeng, X.; Fu, R. *Langmuir* **2008**, *24*, 2967–2969.
- [128] Liang, C.; Dudney, N. J.; Howe, J. Y. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4724–4730.
- [129] Strubel, P.; Thieme, S.; Biemelt, T.; Helmer, A.; Oschatz, M.; Brückner, J.; Althues, H.; Kaskel, S. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 287–297.
- [130] Oschatz, M.; Kockrick, E.; Rose, M.; Borchardt, L.; Klein, N.; Senkowska, I.; Freudenberg, T.; Korenblit, Y.; Yushin, G.; Kaskel, S. *Carbon* **2010**, *48*, 3987–3992.
- [131] Oschatz, M.; Nickel, W.; Thommes, M.; Cychosz, K. a.; Leistner, M.; Adam, M.; Mondin, G.; Strubel, P.; Borchardt, L.; Kaskel, S. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 18472–18479.
- [132] Oschatz, M.; Borchardt, L.; Thommes, M.; Cychosz, K. A.; Senkowska, I.; Klein, N.; Frind, R.; Leistner, M.; Presser, V.; Gogotsi, Y.; Kaskel, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7577–7580.
- [133] Oschatz, M.; Zeiger, M.; Jackel, N.; Strubel, P.; Borchardt, L.; Reinhold, R.; Nickel, W.; Eckert, J.; Presser, V.; Kaskel, S. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 17983–17990.
- [134] Zera, E.; Nickel, W.; Hao, G. P.; Vanzetti, L.; Kaskel, S.; Soraru, G. D. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 4525–4533.
- [135] Wang, Z.; Kiesel, E. R.; Stein, A. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 2194–2200.
- [136] Kroll, W. *US-Patent 2 205 854* **1940**,
- [137] Pandolfo, T.; Ruiz, V.; Sivakkumar, S.; Nerkar, J. *Supercapacitors*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013; S. 69–109.
- [138] Krüner, B.; Lee, J.; Jäckel, N.; Tolosa, A.; Presser, V. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 9104–9115.
- [139] Pinkert, K.; Giebeler, L.; Herklotz, M.; Oswald, S.; Thomas, J.; Meier, A.; Borchardt, L.; Kaskel, S.; Ehrenberg, H.; Eckert, J. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 4904–4910.
- [140] Frackowiak, E.; Abbas, Q.; Béguin, F. *J. Energy Chem.* **2013**, *22*, 226–240.
- [141] Béguin, F.; Presser, V.; Balducci, A.; Frackowiak, E. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 2219–2251.
- [142] Helmholtz, H. *Ann. Phys.* **1853**, *165*, 211–233.
- [143] Gouy, M. *J. Phys. Theor. Appl.* **1910**, *9*, 457–468.
- [144] Stern, O. *Z. Elektrochem.* **1924**, *30*, 508–516.
- [145] Simon, P.; Gogotsi, Y. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 845–854.

- [146] Lin, R.; Taberna, P.-L.; Fantini, S.; Presser, V.; Pérez, C. R.; Malbosc, F.; Rupesinghe, N. L.; Teo, K. B. K.; Gogotsi, Y.; Simon, P. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 2396–2401.
- [147] Rose, M.; Korenblit, Y.; Kockrick, E.; Borchardt, L.; Oschatz, M.; Kaskel, S.; Yushin, G. *Small* **2011**, *7*, 1108–1117.
- [148] Liu, H.-J.; Wang, J.; Wang, C.-X.; Xia, Y.-Y. *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 1101–1108.
- [149] Nagaura, T.; Tozawa, K. *Prog. Batteries Solar Cells* **1990**, *9*, 209.
- [150] Akridge, J. R.; Mikhaylik, Y. V.; White, N. *Solid State Ion.* **2004**, *175*, 243–245.
- [151] Borchardt, L.; Oschatz, M.; Kaskel, S. *Chem.–Eur. J.* **2016**, *22*, 7324–7351.
- [152] Herbert, D.; Ulam, J. *US-Patent 3043896* **1962**,
- [153] Mikhaylik, Y. V.; Akridge, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A1969–A1976.
- [154] Choi, N.-S.; Chen, Z.; Freunberger, S. A.; Ji, X.; Sun, Y.-K.; Amine, K.; Yushin, G.; Nazar, L. F.; Cho, J.; Bruce, P. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9994–10024.
- [155] He, X.; Ren, J.; Wang, L.; Pu, W.; Jiang, C.; Wan, C. *J. Power Sources* **2009**, *190*, 154–156, Selected Papers presented at the 11th {ULM} ElectroChemical Days.
- [156] Ji, X.; Lee, K. T.; Nazar, L. F. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 500–506.
- [157] Schuster, J.; He, G.; Mandlmeier, B.; Yim, T.; Lee, K. T.; Bein, T.; Nazar, L. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 3591–3595.
- [158] He, G.; Ji, X.; Nazar, L. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2878.
- [159] Li, X.; Cao, Y.; Qi, W.; Saraf, L. V.; Xiao, J.; Nie, Z.; Mietek, J.; Zhang, J.-G.; Schwenzer, B.; Liu, J. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 16603–16610.
- [160] Strubel, P.; Althues, H.; Kaskel, S. *Carbon* **2016**, *107*, 705–710.
- [161] Hagen, M.; Hanselmann, D.; Ahlbrecht, K.; Maça, R.; Gerber, D.; Tübke, J. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1401986/1–1401986/11.
- [162] Robens, E. In *Characterization of Porous Solids III*; J. Rouquerol, K. S., F. Rodríguez-Reinoso, Unger, K., Eds.; Studies in Surface Science and Catalysis; Elsevier, 1994; Vol. 87; S. 109–118.
- [163] De Baerdemaeker, T.; De Vos, D. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 89–90.
- [164] Müller, P.; Wissler, F. M.; Bon, V.; Grünkler, R.; Senkowska, I.; Kaskel, S. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 2460–2467.
- [165] Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodríguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051–1069.

- [166] Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. *Adsorpt. by Powders Porous Solids*; Academic Press: London, 1999; S. 1–26.
- [167] Silvestre-Albero, J.; Gómez de Salazar, C.; Sepúlveda-Escribano, A.; Rodríguez-Reinoso, F. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2001**, *187–188*, 151–165.
- [168] Thommes, M.; Cychosz, K. A.; Neimark, A. V. In *Novel Carbon Adsorbents*; Tascón, J. M., Ed.; Elsevier: Oxford, 2012; S. 107–145.
- [169] Thommes, M. *Chem. Ing. Tech.* **2010**, *82*, 1059–1073.
- [170] Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. *Adsorpt. by Powders Porous Solids*; Academic Press: London, 1999; S. 27–50.
- [171] Brunauer, S.; Emmet, P. H.; Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309–319.
- [172] Thommes, M.; Cychosz, K. A. *Adsorption* **2014**, *20*, 233–250.
- [173] Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. In *Adsorption by Powders and Porous Solids*; Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K., Eds.; Academic Press: London, 1999; S. 191–217.
- [174] Ravikovitch, P. I.; Neimark, A. V. *Langmuir* **2002**, *18*, 9830–9837.
- [175] Rasmussen, C. J.; Vishnyakov, A.; Thommes, M.; Smarsly, B. M.; Kleitz, F.; Neimark, A. V. *Langmuir* **2010**, *26*, 10147–10157.
- [176] Langmuir, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, *38*, 2221–2295.
- [177] Rouquerol, J.; Llewellyn, P.; Rouquerol, F. In *Characterization of Porous Solids VII Proceedings of the 7th International Symposium on the Characterization of Porous Solids (COPS-VII), Aix-en-Provence, France, 26-28 May 2005*; P.L. Llewellyn, J. R., F. Rodríguez-Reinoso, Seaton, N., Eds.; Studies in Surface Science and Catalysis; Elsevier, 2007; Vol. 160; S. 49–56.
- [178] de Boer, J.; Lippens, B.; Linsen, B.; Broekhoff, J.; van den Heuvel, A.; Osinga, T. J. *J. Colloid Interface Sci.* **1966**, *21*, 405–414.
- [179] Dubinin, M. *Quart. Revs.* **1955**, *9*, 101–114.
- [180] Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. In *Adsorption by Powders and Porous Solids*; Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K., Eds.; Academic Press: London, 1999; S. 237–285.
- [181] Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373–380.
- [182] Neimark, A. V.; Ravikovitch, P. I.; Vishnyakov, A. *J. Phys.: Condens. Matter* **2003**, *15*, 347–365.
- [183] Thommes, M. *Ser. Chem. Eng.* **2004**, *4*, 317–364.
- [184] Olivier, J. P. *J. Porous Mat.* **1995**, *2*, 9–17.
- [185] Neimark, A. V.; Lin, Y.; Ravikovitch, P. I.; Thommes, M. *Carbon* **2009**, *47*, 1617–1628.

- [186] Gor, G. Y.; Thommes, M.; Cychosz, K. A.; Neimark, A. V. *Carbon* **2012**, *50*, 1583–1590.
- [187] Glatter, O., Kratky, O., Eds. *Small-Angle X-ray Scattering*; Academic Press, 1982.
- [188] Ranwez, J. *Comptes Rendus* **1896**, *122*, 841–842.
- [189] Burch, G. J. *Nature* **1896**, *54*, 109–112.
- [190] Schmahl, G.; Rudolph, D.; Niemann, B.; Guttman, P.; Thieme, J.; Schneider, G. *Naturwissenschaften* **1996**, *83*, 61–70.
- [191] Cosslett, V.; Engström, A.; Pattee, H. X-ray Optics and X-ray Microanalysis. Third International Symposium. New-York and London. 1963; S. 1.
- [192] Rehbein, S.; Heim, S.; Guttman, P.; Werner, S.; Schneider, G. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103*, 110801–1–110801–4.
- [193] Werner, S.; Rehbein, S.; Guttman, P.; Heim, S.; Schneider, G. *Microelectronic Engineering* **2010**, *87*, 1557–1560, The 35th International Conference on Micro- and Nano-Engineering (MNE).
- [194] Guttman, P.; Bittencourt, C.; Rehbein, S.; Umek, P.; Ke, X.; Van Tendeloo, G.; Ewels, C. P.; Schneider, G. *Nat Photon* **2012**, *6*, 25–29.
- [195] Schneider, G.; Heim, S.; Guttman, P.; Rehbein, S.; Niemann, B. Novel X-ray microscopes for 3-D and fs-Imaging at BESSY. Proc. 8th Int. Conf. X-ray Microsc. 2005; S. 349–352.
- [196] Schneider, G.; Guttman, P.; Heim, S.; Rehbein, S.; Mueller, F.; Nagashima, K.; Heymann, J. B.; Muller, W. G.; McNally, J. G. *Nat. Methods* **2010**, *7*, 985–987.
- [197] Messaoudi, C.; Boudier, T.; Sorzano, C. O. S.; Marco, S. *BMC Bioinform.* **2007**, *8*, 1–9.
- [198] Schneider, C. A.; Rasband, W. S.; Eliceiri, K. W. *Nat. Methods* **2012**, *9*, 671–675.
- [199] Sorzano, C. O. S.; Messaoudi, C.; Eibauer, M.; Bilbao-Castro, J.; Hegerl, R.; Nickell, S.; Marco, S.; Carazo, J. *BMC Bioinform.* **2009**, *10*, 1–11.
- [200] Leistner, M.; Grählert, W.; Kaskel, S. *Chem. Ing. Tech.* **2013**, *85*, 747–752.
- [201] Thieme, S.; Brueckner, J.; Bauer, I.; Oschatz, M.; Borchardt, L.; Althues, H.; Kaskel, S. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 9225–9234.
- [202] Watanabe, R.; Yokoi, T.; Kobayashi, E.; Otsuka, Y.; Shimojima, A.; Okubo, T.; Tatsumi, T. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *360*, 1–7.
- [203] Xu, J.; Wang, A.; Wang, X.; Su, D.; Zhang, T. *Nano Res.* **2011**, *4*, 50–60.
- [204] Zlotea, C.; Phanon, D.; Mazaj, M.; Heurtaux, D.; Guillerm, V.; Serre, C.; Horcajada, P.; Devic, T.; Magnier, E.; Cuevas, F.; Ferey, G.; Llewellyn, P. L.; Latroche, M. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 4879–4881.

- [205] Hoffmann, C.; Biemelt, T.; Seifert, A.; Pinkert, K.; Gemming, T.; Spange, S.; Kaskel, S. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 24841–24847.
- [206] Oschatz, M.; Borchardt, L.; Senkowska, I.; Klein, N.; Leistner, M.; Kaskel, S. *Carbon* **2013**, *56*, 139–145.
- [207] Wang, X.; Lee, J. S.; Tsouris, C.; DePaoli, D. W.; Dai, S. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 4602–4608.
- [208] Rodríguez-Reinoso, F.; Molina-Sabio, M.; González, M. *Carbon* **1995**, *33*, 15–23.
- [209] Oschatz, M.; Borchardt, L.; Pinkert, K.; Thieme, S.; Lohe, M. R.; Hoffmann, C.; Benusch, M.; Wisser, F. M.; Ziegler, C.; Giebeler, L.; Rummeli, M. H.; Eckert, J.; Eychmüller, A.; Kaskel, S. *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 1300645/1–1300645/9.
- [210] Vix-Guterl, C.; Frackowiak, E.; Jurewicz, K.; Friebe, M.; Parmentier, J.; Béguin, F. *Carbon* **2005**, *43*, 1293–1302.
- [211] Raymundo-Piñero, E.; Kierzek, K.; Machnikowski, J.; Béguin, F. *Carbon* **2006**, *44*, 2498–2507.
- [212] Taberna, P.-L.; Simon, P. *Supercapacitors*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013; S. 111–130.
- [213] Stoller, M. D.; Ruoff, R. S. *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 1294–1301.
- [214] Kötz, R.; Carlen, M. *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 2483–2498.
- [215] Seo, E.; Andreoli, M.; Chiba, R. *J. Mater. Process. Technol.* **2003**, *141*, 351–356.
- [216] Faber, K.; Badaczewski, F.; Oschatz, M.; Mondin, G.; Nickel, W.; Kaskel, S.; Smarsly, B. M. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 15705–15715.
- [217] Carrott, P. J. M.; Conceição, F. L.; Carrott, M. R. M. L. R. *Carbon* **2007**, *45*, 1310–1313.
- [218] Silvestre-Albero, J.; Silvestre-Albero, A.; Rodríguez-Reinoso, F.; Thommes, M. *Carbon* **2012**, *50*, 3128–3133.
- [219] Silvestre-Albero, A.; Gonçalves, M.; Itoh, T.; Kaneko, K.; Endo, M.; Thommes, M.; Rodríguez-Reinoso, F.; Silvestre-Albero, J. *Carbon* **2012**, *50*, 66–72.
- [220] Oschatz, M.; Borchardt, L.; Rico-Francés, S.; Rodríguez-Reinoso, F.; Kaskel, S.; Silvestre-Albero, J. *Langmuir* **2013**, *29*, 8133–8139.
- [221] Ma, T.-Y.; Liu, L.; Yuan, Z.-Y. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3977–4003.
- [222] Liu, R.; Shi, Y.; Wan, Y.; Meng, Y.; Zhang, F.; Gu, D.; Chen, Z.; Tu, B.; Zhao, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11652–11662.
- [223] Tang, J.; Yamauchi, Y. *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 638–639.

- [224] Tang, J.; Salunkhe, R. R.; Liu, J.; Torad, N. L.; Imura, M.; Furukawa, S.; Yamauchi, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1572–1580.
- [225] Liu, B.; Shioyama, H.; Akita, T.; Xu, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5390–5391.
- [226] Radhakrishnan, L.; Reboul, J.; Furukawa, S.; Srinivasu, P.; Kitagawa, S.; Yamauchi, Y. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 1225–1231.
- [227] Chaikittisilp, W.; Hu, M.; Wang, H.; Huang, H.-S.; Fujita, T.; Wu, K. C.-W.; Chen, L.-C.; Yamauchi, Y.; Ariga, K. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7259–7261.
- [228] Hu, M.; Reboul, J.; Furukawa, S.; Torad, N. L.; Ji, Q.; Srinivasu, P.; Ariga, K.; Kitagawa, S.; Yamauchi, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2864–2867.
- [229] Almasoudi, A.; Mokaya, R. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 146–152.
- [230] Yang, S. J.; Kim, T.; Im, J. H.; Kim, Y. S.; Lee, K.; Jung, H.; Park, C. R. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 464–470.
- [231] Hu, J.; Wang, H.; Gao, Q.; Guo, H. *Carbon* **2010**, *48*, 3599 – 3606.
- [232] Jiang, H.-L.; Liu, B.; Lan, Y.-Q.; Kuratani, K.; Akita, T.; Shioyama, H.; Zong, F.; Xu, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11854–11857.
- [233] Banerjee, A.; Gokhale, R.; Bhatnagar, S.; Jog, J.; Bhardwaj, M.; Lefez, B.; Hannoyer, B.; Ogale, S. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 19694–19699.
- [234] Su, Z.; Chen, J. H.; Sun, X.; Huang, Y.; Dong, X. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 99008–99017.
- [235] Vasconcelos, D. C. L.; Costa, V. C.; Nunes, E. H. M.; Sabioni, A. C. S.; Gasparon, M.; Vasconcelos, W. L. *Sci. Res.* **2011**, *2*, 1375–1382.
- [236] Ferrari, A. C.; Robertson, J. *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 14095–14107.
- [237] Cuesta, A.; Dhamelincourt, P.; Laureyns, J.; Martin Lohenez-Alonso, A.; Tascon, J. M. D. *Carbon* **1994**, *32*, 1523–1532.
- [238] Urbonaite, S.; Hålldahl, L.; Svensson, G. *Carbon* **2008**, *46*, 1942–1947.
- [239] Nickel, W.; Oschatz, M.; Rico-Francés, S.; Klosz, S.; Biemelt, T.; Mondin, G.; Eychmüller, A.; Silvestre-Albero, J.; Kaskel, S. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 14753–14757.
- [240] Liang, E.; Ding, P.; Zhang, H.; Guo, X.; Du, Z. *Diam. Relat. Mater.* **2004**, *13*, 69–73.
- [241] Krisztina László, E. T., Katalin Josepovits *Anal. Sci.* **2001**, *17*, i1741–i1744.
- [242] Chastain, J.; Moulder, J. F.; Stickle, W. F.; Sobol, P. E.; Bomben, K. D. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*; 1995.

- [243] Stańczyk, K.; Dziembaj, R.; Piwowarska, Z.; Witkowski, S. *Carbon* **1995**, *33*, 1383–1392.
- [244] Zhang, S. S. *Inorg. Chem. Front.* **2015**, *2*, 1059–1069.
- [245] Pels, J.; Kapteijn, F.; Moulijn, J.; Zhu, Q.; Thomas, K. *Carbon* **1995**, *33*, 1641–1653.
- [246] Pinkert, K.; Oschatz, M.; Borchardt, L.; Klose, M.; Zier, M.; Nickel, W.; Giebeler, L.; Oswald, S.; Kaskel, S.; Eckert, J. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 2922–2928.
- [247] Matsuoka, T.; Hatori, H.; Kodama, M.; Yamashita, J.; Miyajima, N. *Carbon* **2004**, *42*, 2346–2349.
- [248] Wang, D.-W.; Li, F.; Liu, M.; Lu, G.; Cheng, H.-M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *120*, 379–382.
- [249] Zhang, J.; Zhao, X. S. *ChemSusChem* **2012**, *5*, 818–841.
- [250] Taberna, P. L.; Simon, P.; Fauvarque, J. F. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A292–A300.
- [251] Hoffmann, C. R. I. *Lanthanhexaaluminate und nanoporöse Siliciumcarbide als Katalysatorsysteme und deren Anwendung in der Oxidation sowie Kohlenstoffdioxidreformierung von Methan*; Dissertation, TU Dresden, 2014.

Anhang

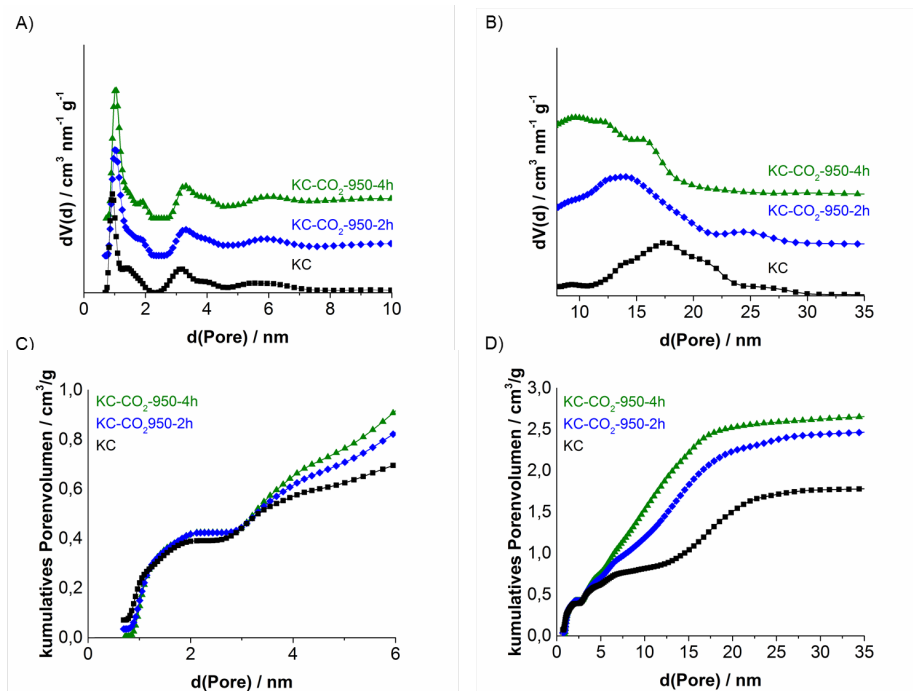


Abbildung A.1: Differenzielle A), B) und kumulative C), D) Porengrößenverteilung der Kohlenstoffe bei unterschiedlicher Aktivierungszeit, berechnet mit einem QSDFT-Adsorptionszweig-Kernel für Stickstoff bei -196°C auf Kohlenstoff unter Annahme schlitzförmiger, zylindrischer und sphärischer Poren.

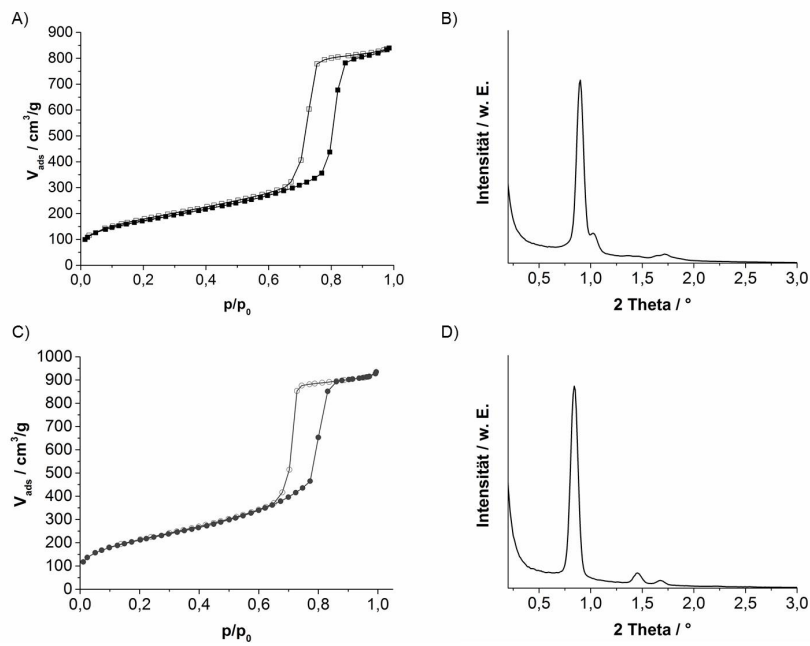


Abbildung A.2: Stickstoffphysisorptionsisotherme (-196 °C) A) und Kleinwinkelröntgendiffraktogramm B) von KIT-6 und SBA-15 C), D).

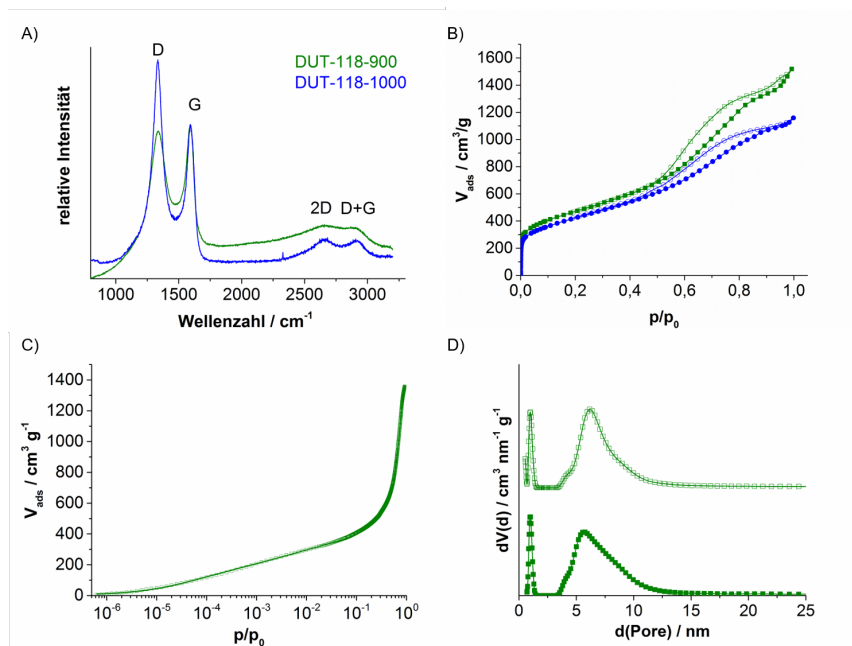


Abbildung A.3: Raman-Spektren von DUT-118-900 (grün) und -1000 (blau) A), Stickstoffphysisorptionsisothermen (-196 °C) von DUT-118-900 (grün) und -1000 (blau) B), Vergleich von berechneter und gemessener Stickstoffphysisorptionsisotherme (-196 °C) von DUT-118-900 C) und Porenradialverteilung von DUT-118-900 berechnet mit QSDFT-Kernel unter Annahme von schlitzförmigen und zylindrischen Poren aus dem Adsorptionszweig (gefüllte Symbole) und dem dem Desorptionszweig (leere Symbole) D).

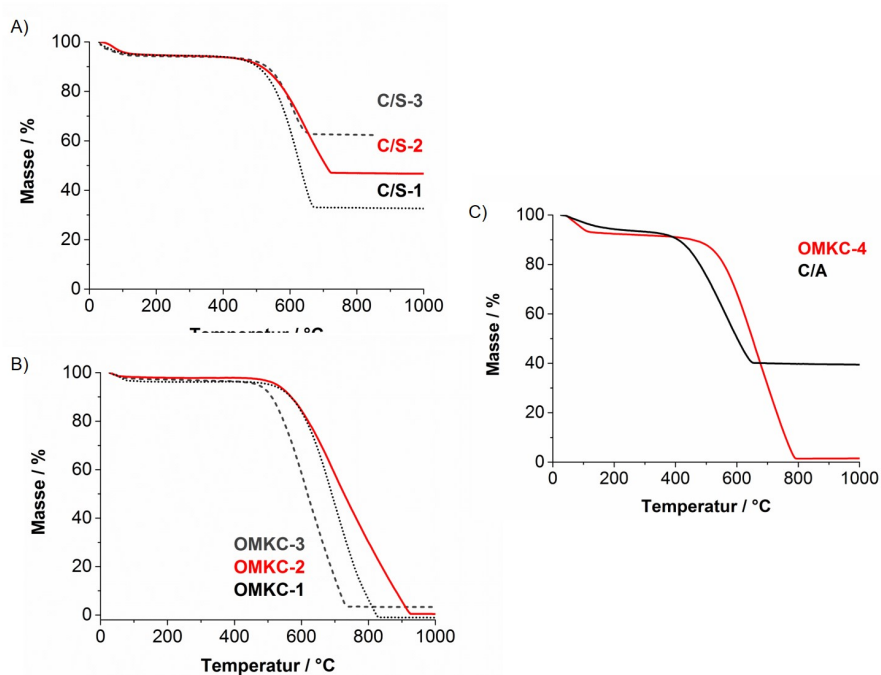


Abbildung A.4: Thermogravimetrische Untersuchungen der Kohlenstoff/SiO₂-Komposite A) und der daraus resultierenden Kohlenstoffe B) unter synthetischer Luft.

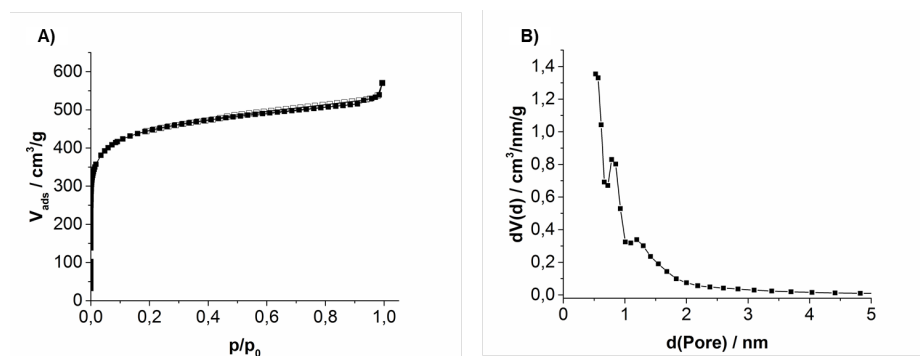


Abbildung A.5: Stickstoffphysisorptionsisotherme (-196 °C) A) und daraus mittels QSDFT unter Annahme von Schlitzporen berechnete Porengrößenverteilung B) von TiC-CDC.

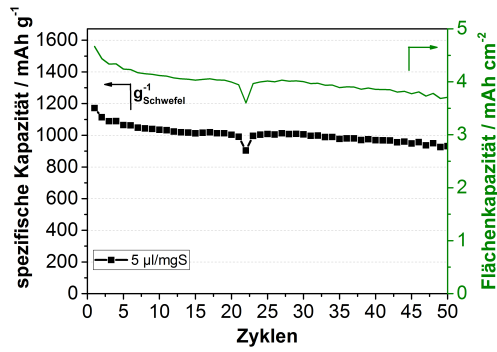


Abbildung A.6: Spezifische Kapazität (schwarz) und Flächenkapazität (grün) der Kathode mit DUT-119/S als Kathodenmaterial.

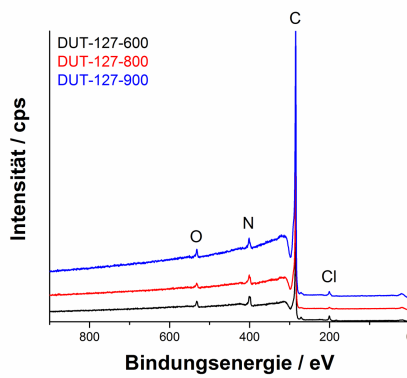


Abbildung A.7: Röntgenphotoelektronenspektren von DUT-127-600, -800 und -900.

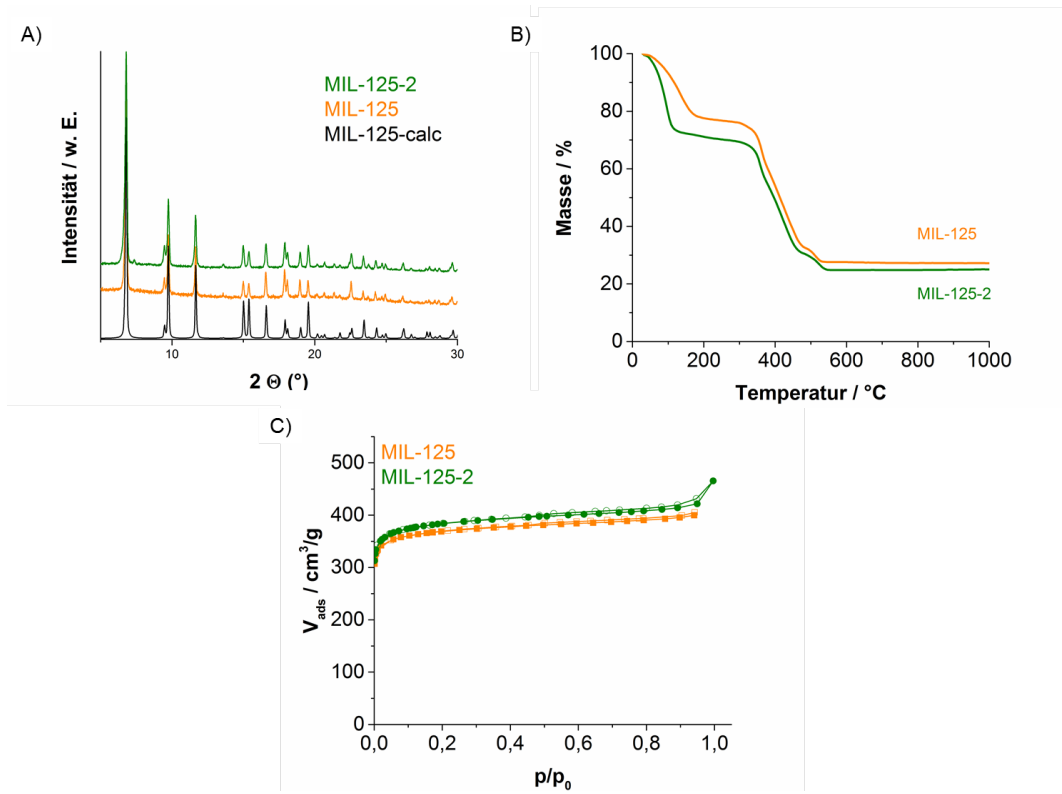


Abbildung A.8: Röntgenpulverdiffraktogramm A), TGA-Messung unter Argon B) und Stickstoffphysorptionisotherme (-196 °C) C) von MIL-125(Ti)-NH₂ und MIL-125(Ti)-NH₂-2.

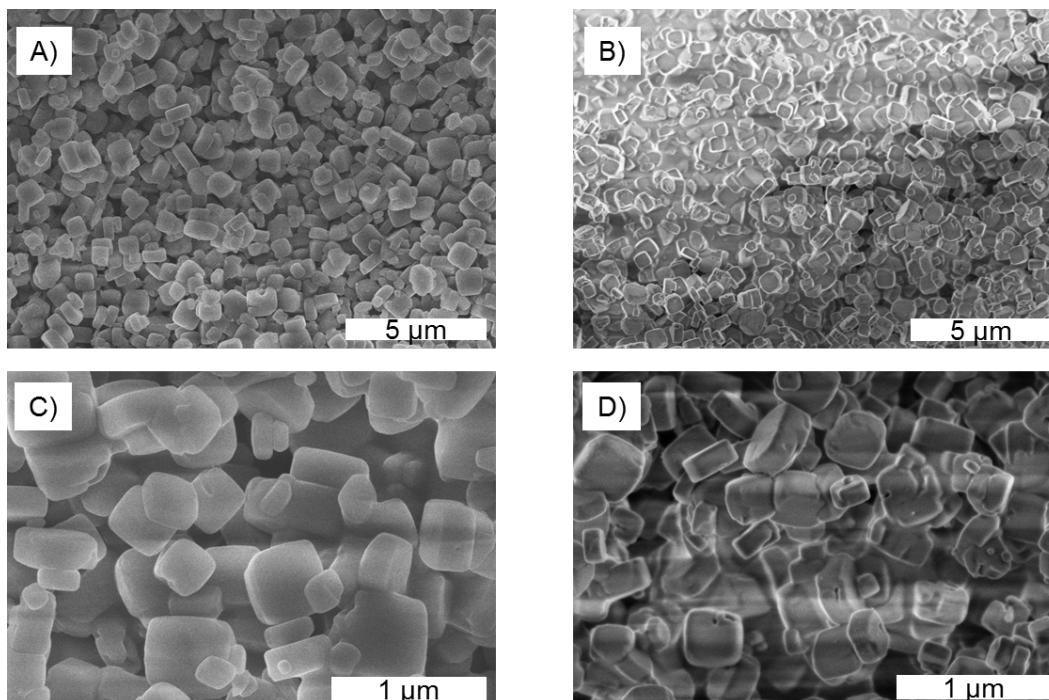


Abbildung A.9: REM-Aufnahmen von MIL-125(Ti)-NH₂ A), C) und MIL-125(Ti)-NH₂-2 B), D).

Publikationen von Winfried Leifert

Zeitschriftenbeiträge

- 1 Pinkert, K.; Oschatz, M.; Borchardt, L.; Klose, M.; Zier, M.; Nickel, W.; Giebeler, L.; Oswald, S.; Kaskel, S.; Eckert, J.: „Role of surface functional groups in ordered mesoporous carbide-derived carbon/ionic liquid electrolyte double-layer capacitor interfaces“, *ACS Appl. Mater. Inter.* (2014), 6(4), 2913-2919.
- 2 Oschatz, M.; Boukhalfa, S.; Nickel, W.; Lee, J. T.; Klosz, S.; Borchardt, L.; Eychmüller, A.; Yushin, G.; Kaskel, S.: „Kroll- carbons based on silica and alumina templates as high-rate electrode materials in electrochemical double-layer capacitors“, *J. Mater. Chem. A* (2014), 2(14), 5131-5139.
- 3 Oschatz, M.; Hoffmann, H. C.; Pallmann, J.; Schaber, J.; Borchardt, L.; Nickel, W.; Senkovska, I.; Rico-Frances, S.; Silvestre-Albero, J.; Kaskel, S.: „Structural Characterization of Micro- and Mesoporous Carbon Materials Using In Situ High Pressure ^{129}Xe NMR Spectroscopy“, *Chem. Mater.* (2014), 26(10), 3280-3288.
- 4 Faber, K.; Badaczewski, F.; Oschatz, M.; Mondin, G.; Nickel, W.; Kaskel, S.; Smarsly, B. M.: „In-Depth Investigation of the Carbon Microstructure of Silicon Carbide-Derived Carbons by Wide-Angle X-ray Scattering“, *J. Phys. Chem. C* (2014), 118(29), 15705-15715.
- 5 Hao, G.-P.; Hippauf, F.; Oschatz, M.; Wissler, F. M.; Leifert, A.; Nickel, W.; Mohamed-Noriega, N.; Zheng, Z.; Kaskel, S.: „Stretchable and Semitransparent Conductive Hybrid Hydrogels for Flexible Supercapacitors“, *ACS Nano* (2014), 8(7), 7138-7146.
- 6 Nickel, W.; Oschatz, M.; von der Lehr, M.; Leistner, M.; Hao, G.-P.; Adelhelm, P.; Müller, P.; Smarsly, B. M.; Kaskel, S.: „Direct synthesis of carbide-derived carbon monoliths with hierarchical pore design by hardtemplating“, *J. Mater. Chem. A* (2014), 2(32), 12703-12707.
- 7 Hao, G.-P.; Oschatz, M.; Nickel, W.; Adam, M.; Kaskel, S.: „Design of Functional Nanostructured Carbons for Advanced Heterogeneous Catalysts: A Review“, *Curr. Org. Chem.* (2014), 18(10), 1262-1279.

- 8 Oschatz, M.; Lee, J. T.; Kim, H.; Nickel, W.; Borchardt, L.; Cho, W. I.; Ziegler, C.; Kaskel, S.; Yushin, G.: „Micro- and meso-porous carbide-derived carbon prepared by a sacrificial template method in high performance lithium sulfur battery cathodes”, *J. Mater. Chem. A* (2014), 2(41), 17649-17654.
- 9 Oschatz, M.; Nickel, W.; Thommes, M.; Cychosz, K. A.; Leistner, M.; Adam, M.; Mondin, G.; Strubel, P.; Borchardt, L.; Kaskel, S.: „Evolution of porosity in carbide-derived carbon aerogels”, *J. Mater. Chem. A* (2014), 2(43), 18472-18479.
- 10 Nickel, W.; Oschatz, M.; Kaskel, S.: „Eine neuartige Methode zur Synthese hierarchischer Kohlenstoffmaterialien“, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (2014), 640(11), 2330.
- 11 Adam, M.; Oschatz, M.; Nickel, W.; Kaskel, S.: „Preparation of hierarchical porous biomorphic carbide-derived carbon by polycarbosilane impregnation of wood”, *Microporous Mesoporous Mater.* (2015), 210, 26-31.
- 12 Hippauf, F.; Lunow, D.; Huettner, C.; Nickel, W.; Borchardt, L.; Henle, T.; Kaskel, S.: „Enhancing ACE-inhibition of food protein hydrolysates by selective adsorption using porous carbon materials”, *Carbon* (2015), 87,309-316.
- 13 Oschatz, M.; Leistner, M.; Nickel, W.; Kaskel, S.: „Advanced Structural Analysis of Nanoporous Materials by Thermal Response Measurements”, *Langmuir* (2015), 31 (13), 4040-4047.
- 14 Oschatz, M.; Zeiger, M.; Jaeckel, N.; Strubel, P.; Borchardt, L.; Reinhold, R.; Nickel, W.; Eckert, J.; Presser, V.; Kaskel, S.: „Emulsion Soft Templating of Carbide-Derived Carbon Nanospheres with Controllable Porosity for Capacitive Electrochemical Energy Storage”, *J. Mater. Chem. A* (2015), 3(35), 17983-17990.
- 15 Nickel, W.; Oschatz, M.; Rico-Frances, S.; Klosz, S.; Biemelt, T.; Mondin, G.; Eychmüller, A.; Silvestre-Albero, J.; Kaskel, S.: „Synthesis of Ordered Mesoporous Carbon Materials by Dry Etching”, *Chem. Eur. J.* (2015), 21(42), 14753-14757.
- 16 Thieme, S.; Oschatz, M.; Nickel, W.; Brueckner, J.; Kaspar, J.; Althues, H.; Kaskel, S.: „Tailoring Commercially Available Raw Materials for Lithium-Sulfur Batteries with Superior Performance and Enhanced Shelf Life”, *Energy Technol.* (2015), 3(10), 1007-1013.

-
- 17 Zera, E.; Nickel, W.; Kaskel, S.; Sorarù, G. D.: „Out-of-furnace oxidation of SiCN polymer-derived ceramic aerogel pyrolyzed at intermediate temperature (600–800 °C)”, *J. Eur. Ceram. Soc.* (2016), 36 (3), 423-428.
 - 18 Zera, E.; Nickel, W.; Hao, G. P.; Vanzetti, L.; Kaskel, S.; Sorarù, G. D.: „Nitrogen doped carbide derived carbon aerogels by chlorine etching of a SiCN aerogel”, *J. Mater. Chem. A* (2016), 4 (12), 4525-4533.
 - 19 Oschatz, M.; Pre, P.; Dörfler, S.; Nickel, W.; Beaunier, P.; Rouzaud, J.-N.; Fischer, C.; Brunner, E.; Kaskel, S.: „Nanostructure characterization of carbide-derived carbons by morphological analysis of transmission electron microscopy images combined with physisorption and Raman spectroscopy”, *Carbon* (2016), 105, 314-322.
 - 20 Borchardt, L.; Nickel, W.; Casco, M.; Senkowska, I.; Bon, V.; Wallacher, D.; Grimm, N.; Krause, S.; Silvestre-Albero, J.: „Illuminating solid gas storage in confined spaces - methane hydrate formation in porous model carbons ”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2016), 18(30), 20607-20614.
 - 21 Hippauf, F.; Nickel, W.; Hao, G.-P.; Schwedtmann, K.; Giebeler, L.; Oswald, S.; Borchardt, L.; Doerfler, S.; Weigand, J. J.; Kaskel, S.: „The Importance of Pore Size and Surface Polarity for Polysulfide Adsorption in Lithium Sulfur Batteries”, *Adv. Mater. Interf.* (2016), 3(18).
 - 22 Nichterwitz, M.; Grätz, S.; Nickel, W.; Borchardt, L.: „Solvent-free hierarchization of zeolites by carbochlorination”, *J. Mater. Chem. A* (2017), 5 (1), 221-229.
 - 23 Oschatz, M.; Boukhalfa, S.; Nickel, W.; Hofmann, J. P.; Fischer, C.; Yushin, G.; Kaskel, S.: „Carbide-derived carbon aerogels with tunable pore structure as versatile electrode material in high power supercapacitors”, *Carbon* (2017), 113, 283-291.
 - 24 Klosz, S.; Ziegler, C.; Benad, A.; Haubold, D.; Nickel, W.; Kaskel, S.; Eychmüller, A.: „Continuous microwave assisted production of mixed aerogels with controlled shape”, *eingereicht*.
 - 25 Fischer, C.; Oschatz, M.; Nickel, W.; Kaskel, S.; Brunner, E.: „Bioinspired carbide-derived carbons with hierarchical pore structure for the adsorptive removal of mercury from aqueous solution”, *eingereicht*.

- 26 Wisser, F., M.; Will, P.-A., Ehardt, K.; Nickel, W.; Böhlman, W.; Lenk, S.; Grothe, J.; Leo, K.; Kaskel S.: „Transparent nanostructured metal electrodes for opto-electronic devices”, *eingereicht*

Buchbeiträge

- 27 Oschatz, M.; Borchardt, L.; Hippauf, F.; Nickel, W.; Kaskel, S.; Brunner, E.: „Interactions Between Electrolytes and Carbon-Based Materials—NMR Studies on Electrical Double-Layer Capacitors, Lithium-Ion Batteries, and Fuel Cells”, *Annu. Rep. NMR Spectro.* 87, 237-318.

Patente

- 28 Lohe, M. R.; Nickel, W.; Grothe, J.; Kaskel, S.: "Procedure for the metallization of nanoparticles by means of electroless coating techniques", *Ger. Offen.* (2012), DE 102010062184 B3 20120419.
- 29 Lohe, M. R.; Nickel, W.; Grothe, J.; Kaskel, S.: „Procedure for the metallization of nanoparticles by means of electroless coating techniques", *PCT Int. Appl.* (2012), WO 2012072658 A2 20120607.

Konferenzbeiträge

Vorträge

2014 Nickel, W.; Oschatz, M.; Kaskel, S.: „Hierarchical porous carbons as sulfur host in lithium-sulfur battery cathodes“, 4.-6.9.2014 Nanotage, Aachen.

Nickel, W.; Oschatz, M.; Kaskel, S.: „Eine neuartige Methode zur Synthese hierarchischer Kohlenstoffmaterialien“, 15.-17.9.2014 GDCh Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung, 17.Vortragstagung, Dresden.

2015 Nickel, W.; Oschatz, M.; Thieme, S.; Kaskel, S.: „Eine neuartige Methode für die Synthese hierarchischer Kohlenstoffmaterialien“, 3.9.2015, 13. Mitteldeutsches Anorganiker-Nachwuchs Symposium, Chemnitz.

2016 Nickel, W.; Borhardt, L.: „Model Carbons with Well-Defined Porosity: Synthesis and Advanced Characterization Techniques“ (Vortrag) eingeladener Vortrag am Institut Weiche und funktionale Materialien, Prof. M. Ballauff, Helmholtz-Zentrum Berlin, 21.1.2016.

Poster

2014 Nickel, W.; Oschatz, M.; Kaskel, S.: „Carbide-Derived Carbon Aerogels with Ultrahigh Porosity Prepared from Polycarbosilane Precursors“ 26.-28.2.2014 26. Deutsche Zeolith-Tagung, Paderborn.

Nickel, W.; Oschatz, M.; Thieme, S.; Dörfler, S.; Kaskel, S.: "Hierarchical porous carbon materials as host structure for sulphur encapsulation and performance in lithium-sulphur batteries" 10.-14.6.2014 IMLB, Como, Italien.

Nickel, W.; Oschatz, M.; Strubel, P.; Dörfler, S.; Kaskel, S.: „Hierarchical porous carbon materials as sulfur host in lithium-sulfur batteries“, 12.-13.11.2014, 3rd Workshop Lithium-Sulfur Batteries“, Dresden.

2015 Nickel, W.; Oschatz, M.; von der Lehr, M.; Adelhelm, P.; Smarsly, B.; Kaskel, S.: „Direct synthesis of carbide-derived carbon monoliths with hierarchical pore design by hard-templating“ 25.-27.2.2015, 27. Deutsche Zeolith-Tagung, Oldenburg.

Nickel, W.; Oschatz, M.; Rico-Francés, S.; Silvestre-Albero, J.; Kaskel, S.: „Advanced Template Removal Approach Towards Ordered Mesoporous Carbons“ 12.-17.7.2015, Carbon 2015, Dresden.

Nickel, W.; Thieme, S.; Oschatz, M.; Kaskel, S.: „Influence of the pore size of porous carbon host structures on the performance of Li-S batteries“ , 10.-11.11. 2015, 3. Zukunft Energie, Dresden.

2016 Nickel, W.; Oschatz, M.; Rico-Francés, S.; Silvestre-Albero, J.; Kaskel, S.: „Synthesis of Ordered Mesoporous Carbon Materials by Dry Etching“, 2.-4.3.2016, 28. Deutsche Zeolith-Tagung, Gießen.

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt. Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Dresden im Zeitraum von Oktober 2013 bis Oktober 2016 unter wissenschaftlicher Betreuung von Herrn Prof. Dr. S. Kaskel angefertigt. Es haben bisher keine früheren erfolglosen Promotionsverfahren stattgefunden. Hiermit erkenne ich die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden vom 23. Februar 2011 an.

Dresden,

Winfried Leifert