

**Nanoporöse Kohlenstoffe für  
Lithium-Ionen-Batterien:  
Synthese, Graphitisierung und Nutzung als  
Wirtstruktur für den Aufbau von  
LiFePO<sub>4</sub>/C-Kathodenmaterialien**

**Dissertation**

**zur Erlangung des Grades  
Doktor der Naturwissenschaften  
Dr. rer. nat.**

**Sebastian Kraas**

**Universität Hamburg  
Fachbereich Chemie**

**Hamburg  
2016**



**Nanoporöse Kohlenstoffe für  
Lithium-Ionen-Batterien:  
Synthese, Graphitisierung und Nutzung als  
Wirtstruktur für den Aufbau von  
LiFePO<sub>4</sub>/C-Kathodenmaterialien**

**Dissertation**

ZUR ERLANGUNG DES GRADES  
DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN  
DR. RER. NAT.

SEBASTIAN KRAAS

UNIVERSITÄT HAMBURG  
FACHBEREICH CHEMIE

HAMBURG  
2016



Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von November 2009 bis März 2016 in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. M. Fröba im Fachbereich Chemie der Universität Hamburg an dem Institut für Anorganische und Angewandte Chemie angefertigt.

Erstgutachter: Prof. Dr. M. Fröba

Zweitgutachter: JProf. Dr. S. Mascotto

Tag der Disputation: 04.03.2016



### **Erklärung über frühere Promotionsversuche**

Hiermit erkläre ich, dass vorher keine weiteren Promotionsversuche unternommen wurden. Die vorliegende Dissertation habe ich an keiner anderen Stelle in gleicher oder ähnlicher Form zur Promotion vorgelegt.

Hamburg, den 09.02.2016

Sebastian Kraas

### **Eidesstattliche Erklärung**

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig und ausschließlich unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Quellen angefertigt habe.

Hamburg, den 09.02.2016

Sebastian Kraas





# Abkürzungsverzeichnis

<b>AFM</b>	<i>atomic force microscopy</i>
<b>Ac</b>	Acetonitril
<b>BET</b>	Brunauer, Emmett, Teller
<b>BJH</b>	Barrett, Joyner, Halenda
<b>CIC</b>	<i>Colloid-Imprinted Carbons</i>
<b>CMK</b>	<i>Carbon Mesostructured by Korea Adv. Inst. of Science and Techn.</i>
<b>CTAB</b>	Cetyltrimethylammoniumbromid
<b>CVD</b>	<i>Chemical Vapour Deposition</i>
<b>DTA</b>	Differenz-Thermoanalyse
<b>EELS</b>	<i>Electron Energy Loss Spectroscopy</i>
<b>EISA</b>	<i>Evaporation-Induced Self-Assembly</i>
<b>F127</b>	Polyethylenoxid- <i>b</i> -polypropylenoxid- <i>b</i> -polyethylenoxid
<b>FDU</b>	<i>Fudan University</i>
<b>GITT</b>	<i>Galvanostatic Intermittent Titration Technique</i>
<b>HRTEM</b>	<i>High-Resolution Transmission Electron Microscop</i>
<b>ICDD</b>	<i>International Centre for Diffraction Data</i>
<b>KIT</b>	<i>Korea Advanced Institute of Science and Technology</i>
<b>LFP</b>	Lithiumeisenphosphat
<b>MCM</b>	<i>Mobil Composition of Matter</i>
<b>MCP</b>	<i>Mesoporus Carbon on Polyurethan foam</i>
<b>MK</b>	Mesoporöser Kohlenstoff
<b>MPC</b>	<i>Mesoporous Carbon</i>
<b>Ni-MH</b>	Nickel-Metallhydrid
<b>NLDFT</b>	<i>Non-Local Density Functional Theory</i>
<b>P123</b>	Polyethylenoxid- <i>b</i> -polypropylenoxid- <i>b</i> -polyethylenoxid
<b>PDF</b>	<i>Powder Diffraction File</i>
<b>PEG</b>	Polyethylenglykol
<b>PF</b>	Phenol-Formaldehyd
<b>PS-P4VP</b>	Polystyrol-Block-Poly(4-Vinylpyridin)
<b>PU</b>	Polyurethan

<b>Py</b>	Pyrol
<b>PXRD</b>	Röntgenpulverdiffraktometrie
<b>REM</b>	Rasterelektronenmikroskop
<b>SBA</b>	<i>University of California, Santa Barbara</i>
<b>SDA</b>	strukturdirigierendes Agenz
<b>SNU</b>	<i>Seoul National University</i>
<b>TEM</b>	Transmissionselektronenmikroskop
<b>TEOS</b>	Tetraethylorthosilicat
<b>TG</b>	Thermogravimetrie
<b>TGA</b>	Thermogravimetrische Analyse
<b>TISA</b>	<i>Termally-Induced Self-Assembly</i>
<b>XPS</b>	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>

# Danksagung

Zunächst möchte ich Herrn PROF. DR. MICHAEL FRÖBA dafür danken, dass ich in seinem Arbeitskreis meine Doktorarbeit anfertigen durfte. Während meiner gesamten Zeit im Arbeitskreis habe ich mich immer geschätzt und unterstützt gefühlt.

Bei JPROF. DR. SIMONE MASCOTTO möchte ich mich für das Anfertigen des Zweitgutachtens bedanken.

Herr PROF. DR. JÜRGEN JANEK und seiner Arbeitsgruppe in Gießen möchte ich an dieser Stelle auch ein großen Dank aussprechen. Die vielen Gespräche, Treffen und Vorträge zum Thema Lithium-Ionen-Batterien in dem gemeinsamen Seminaren waren eine große Hilfe bei vielen Fragestellungen.

DR. BORIS UFER danke ich für das Korrekturlesen dieser Dissertation und die vielen hilfreichen Gespräche.

Ein großer Dank geht auch an all die Mitarbeiter des Arbeitskreises, welche die vielen Proben von mir gemessen haben:

- Physisorption: SANDRA KÖNIG, sowie ihre Helfer DOROTHEE FRIED, CHRISTOPHER STAPELFELDT, ANIKA JUHL, TAMAS SIMON und MALINA BILO
- Raman: CORNELIA BRETZKE
- Röntgenpulverdiffraktometrie: ISABELLE NEVOIGT, unterstützt durch JAN VOGEL und DAWID BEDNARSKI
- Thermoanalyse: UTA SAZAMA und ihre Unterstützung KATHARINA PEIKERT, CARL-PHILIPP ELVERFELDT und PAUL KALLENBERGER

Während meiner Arbeit hatte ich auch Unterstützung von vielen Praktikanten, denen ich an dieser Stelle danken möchte.

Ich möchte mich an dieser Stelle bei dem gesamten Arbeitskreis bedanken. Ich empfand die wissenschaftliche Zusammenarbeit immer sehr kollegial und von großer Hilfsbereitschaft geprägt. Insbesondere auch die gemeinsamen Abende und Fahrten werden sicher lange in Erinnerung bleiben.

Für die Unterstützung meiner Eltern BÄRBEL und UWE von Anfang bis Ende meines Studiums gilt mein großer Dank. Ihr habt mir immer sehr geholfen.

Für deine Liebe und Geduld danke ich dir, LILY, ganz besonders.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>V</b>
<b>Danksagung</b>	<b>VII</b>
<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1. Nanoporöse Materialien . . . . .	4
1.1.1. Kohlenstoff-Festkörper . . . . .	4
1.1.2. Poröse Kohlenstoff-Materialien . . . . .	7
1.1.2.1. Nanocasting . . . . .	10
1.1.2.2. EISA-Prozess . . . . .	21
1.1.2.3. Mesoporöse Kohlenstoffmaterialien mit graphiti- schen Porenwänden . . . . .	28
1.2. Lithium-Ionen-Batterien . . . . .	41
1.2.1. Aufbau von sekundären Lithium-Ionen-Batterien . . . . .	43
1.2.2. Lithiumeisenphosphat . . . . .	47
1.2.3. Poröses Lithiumeisenphosphat und Kohlenstoffkomposite . . .	53
<b>2. Analysemethoden</b>	<b>63</b>
2.1. Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD) . . . . .	63
2.2. Gasadsorption . . . . .	64
2.3. Raman-Spektroskopie . . . . .	78
2.4. Elektrische und elektrochemische Charakterisierungsmethoden . . . .	81
2.4.1. Elektrische Leitfähigkeit von Pulvern . . . . .	81
2.4.2. Elektrochemische Charakterisierung mittels Cyclovoltamme- trie und Lade-/Entladekurven . . . . .	83
2.5. Thermische Analyse . . . . .	85
<b>3. Motivation</b>	<b>87</b>
<b>4. Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>89</b>
4.1. Mesoporöse Silica-Hart-Template . . . . .	89
4.1.1. SBA-15 Silica . . . . .	89

4.1.2.	KIT-6 Silica . . . . .	95
4.1.3.	LUDOX <sup>®</sup> TM-50 . . . . .	98
4.2.	Mesoporöse Kohlenstoffe . . . . .	102
4.2.1.	Synthesen mit Hart-Templaten . . . . .	102
4.2.1.1.	CMK-3 aus Saccharose ( <b>MK-3-Sac</b> ) . . . . .	102
4.2.1.2.	CMK-8 aus Saccharose ( <b>MK-8-Sac</b> ) . . . . .	105
4.2.1.3.	CMK-3 aus aromatischen Kohlenstoffvorstufen ( <b>MK-3-Ant</b> und <b>MK-3-Bpy</b> ) . . . . .	107
4.2.1.4.	CMK-3 aus EMIM-DCA ( <b>MK-3-IL</b> ) . . . . .	113
4.2.1.5.	Phenolresol und Melaminresol als Kohlenstoffvorstu- fen . . . . .	120
4.2.1.5.1.	CMK-3 Struktur ( <b>MK-3</b> ) . . . . .	122
4.2.1.5.2.	CMK-8 Struktur ( <b>MK-8</b> ) . . . . .	126
4.2.1.5.3.	Inverse Opalstruktur ( <b>MK-IO</b> ) . . . . .	130
4.2.2.	Mesoporöse Kohlenstoffe – templatisiert durch Soft-Template ( <b>MK-E</b> ) . . . . .	138
4.3.	Graphitisierung von mesoporösen Kohlenstoffen . . . . .	145
4.3.1.	Katalytische Graphitisierung mittels eines Übergangsmetalls . . . . .	145
4.3.1.1.	Saccharose als Kohlenstoffvorstufe . . . . .	146
4.3.1.2.	Oligomere Kohlenstoffvorstufen . . . . .	149
4.3.1.3.	Zusammenfassung der katalytischen Graphitisierung . . . . .	161
4.3.2.	Thermische Graphitisierung . . . . .	165
4.3.2.1.	Saccharose als Kohlenstoffvorstufe . . . . .	167
4.3.2.2.	Thermische Graphitisierung der Kohlenstoffe <b>MK-3-P</b> , <b>MK-3-M</b> , <b>MK-8-P</b> , <b>MK-8-M</b> , <b>MK-IO-P</b> und <b>MK-IO-M</b> . . . . .	174
4.3.2.2.1.	CMK-3 Struktur ( <b>MK-3-P</b> und <b>MK-3-M</b> ) . . . . .	174
4.3.2.2.2.	CMK-8 Struktur ( <b>MK-8-P</b> und <b>MK-8-M</b> ) . . . . .	181
4.3.2.2.3.	Inverse Opalstruktur ( <b>MK-IO-P</b> und <b>MK-IO-M</b> ) . . . . .	188
4.3.2.3.	Mesoporöse Kohlenstoffe aus dem EISA-Prozess . . . . .	195
4.3.3.	Raman-Spektroskopie . . . . .	198
4.3.4.	Einfluss der Graphitisierung auf die elektrische Leitfähigkeit von mesoporösen Kohlenstoffen . . . . .	202
4.3.5.	Zusammenfassung der Darstellung von mesoporösen Kohlen- stoffen mit graphitisierten Porenwänden . . . . .	210
4.4.	Komposite aus mesoporösen Kohlenstoffen mit Lithiumeisenphosphat . . . . .	214
4.4.1.	Lithiumeisenphosphat als Volumenmaterial . . . . .	214

4.4.2.	Komposite aus LFP mit mesoporösen Kohlenstoffen . . . . .	218
4.4.2.0.1.	CMK-3 Struktur in den Kompositen . . . . .	224
4.4.2.0.2.	CMK-8 Struktur in den Kompositen . . . . .	232
4.4.2.0.3.	Inverse Opalstruktur in den Kompositen . . . . .	239
4.4.2.1.	Zusammenfassung der Kompositsynthesen . . . . .	249
<b>5.</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>253</b>
5.1.	Übersicht über die verwendeten Geräte und Messparameter . . . . .	253
5.1.1.	Röntgenpulverdiffraktometrie . . . . .	253
5.1.2.	Physisorption . . . . .	253
5.1.3.	Thermogravimetrie . . . . .	253
5.1.4.	Ramanspektroskopie . . . . .	254
5.1.5.	Elektrochemische Charakterisierung . . . . .	254
5.1.6.	Elementaranalyse . . . . .	254
5.2.	Silica-Template . . . . .	254
5.2.1.	SBA-15 . . . . .	254
5.2.2.	KIT-6 . . . . .	255
5.2.3.	LUDOX <sup>®</sup> TM-50 . . . . .	255
5.2.4.	Imprägnieren der Silica-Materialien mit Metallsalzen . . . . .	255
5.3.	Mesoporöse Kohlenstoffe . . . . .	256
5.3.1.	Synthesen mit Silica-Templaten . . . . .	256
5.3.1.1.	Saccharose als Kohlenstoffvorstufe . . . . .	256
5.3.1.2.	Aromatische Kohlenstoffvorstufen . . . . .	257
5.3.1.2.1.	Anthracen . . . . .	257
5.3.1.2.2.	Biphenyl . . . . .	257
5.3.1.3.	Oligomere Kohlenstoffvorstufen . . . . .	257
5.3.1.3.1.	Darstellung des Phenol Resols (Phe) . . . . .	257
5.3.1.3.2.	Darstellung des Melamin Resols (Mel) . . . . .	257
5.3.1.3.3.	Darstellung mesoporöser Kohlenstoffe mit Polymerlösungen . . . . .	258
5.3.2.	Synthesen mit Soft-Templaten . . . . .	258
5.3.2.1.	Darstellung des Resols . . . . .	258
5.3.2.2.	Behandlung des Schaums . . . . .	259
5.3.2.3.	Mesoporöser Kohlenstoff . . . . .	259
5.4.	Olivin-Synthesen . . . . .	259
5.4.1.	Lithiumeisenphosphat . . . . .	259
5.4.1.1.	Synthese . . . . .	259
5.4.1.2.	Darstellung von Kompositmaterialien . . . . .	260

<b>6. Zusammenfassung</b>	<b>261</b>
<b>7. Summary</b>	<b>269</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>275</b>
<b>Verwendete Chemikalien</b>	<b>291</b>
<b>Publikationsliste</b>	<b>299</b>
<b>Teilnahme an Workshops und Tagungen</b>	<b>301</b>
<b>A. Anhang</b>	<b>303</b>



# 1. Einleitung

Die Verwendung von Energie ist für die Geschichte der Menschheit seit Jahrtausenden von entscheidender Bedeutung. Die Nutzung von Feuer, mit Holz als Energieträger, war der erste bedeutende Fortschritt in der Entwicklung des modernen Menschen.<sup>(1)</sup> In den folgenden Jahrtausenden hat die Menschheit gelernt viele verschiedene Energieträger (z.B. Öl für Lampen) oder Formen natürlich vorkommender Energie (z.B. Strömungen in Wasser und Wind) zu nutzen.

Eine Weiterentwicklung in der Nutzung der Energie ist die Energiespeicherung. Es gilt daher zwischen einem Energiespeicher und einem Energieträger zu unterscheiden. Ein Energieträger, wie zum Beispiel Erdgas, erzeugt mehr Energie als für die Gewinnung und Lagerung benötigt wird. In der Gesamtenergiebilanz entsteht bei der Nutzung eines Energieträgers also ein Überschuss an Energie. Dies ist bei einem Energiespeicher nicht der Fall. Ein Energiespeicher kann maximal die zuvor hinzugefügte Energie wieder freisetzen, zumindest in der Theorie. In der Praxis gilt für einen Energiespeicher, dass die zur Verfügung stehende Energie unter möglichst geringen Energieverlusten gespeichert wird, es also immer ein Verlust gibt.

Je nach Form der zu speichernden Energie (chemisches Potential, kinetische Energie, potentielle Energie, usw.) stehen unterschiedliche Energiespeicher zur Verfügung. Eine Übersicht über verschiedene Speicher ist in der Abbildung 1.1 zusammengestellt. Eine der einfachsten Möglichkeiten Energie zu speichern sind die sogenannten Pumpspeicher, hier wird Energie in Form von potentieller Energie gespeichert, in dem Wasser in ein höher gelegenes Reservoir gepumpt wird, die Energie kann dann durch das Ablassen des Wassers wieder zurückgewonnen werden. Auf diese Weise lassen sich sehr große Mengen an Energie, die zum Beispiel durch erneuerbare Energiequellen wie Solar- oder Windkraftwerke erzeugt werden, speichern, allerdings gibt es nur eine beschränkte Anzahl an geeigneten Plätzen für solch großflächigen Energiespeicher.

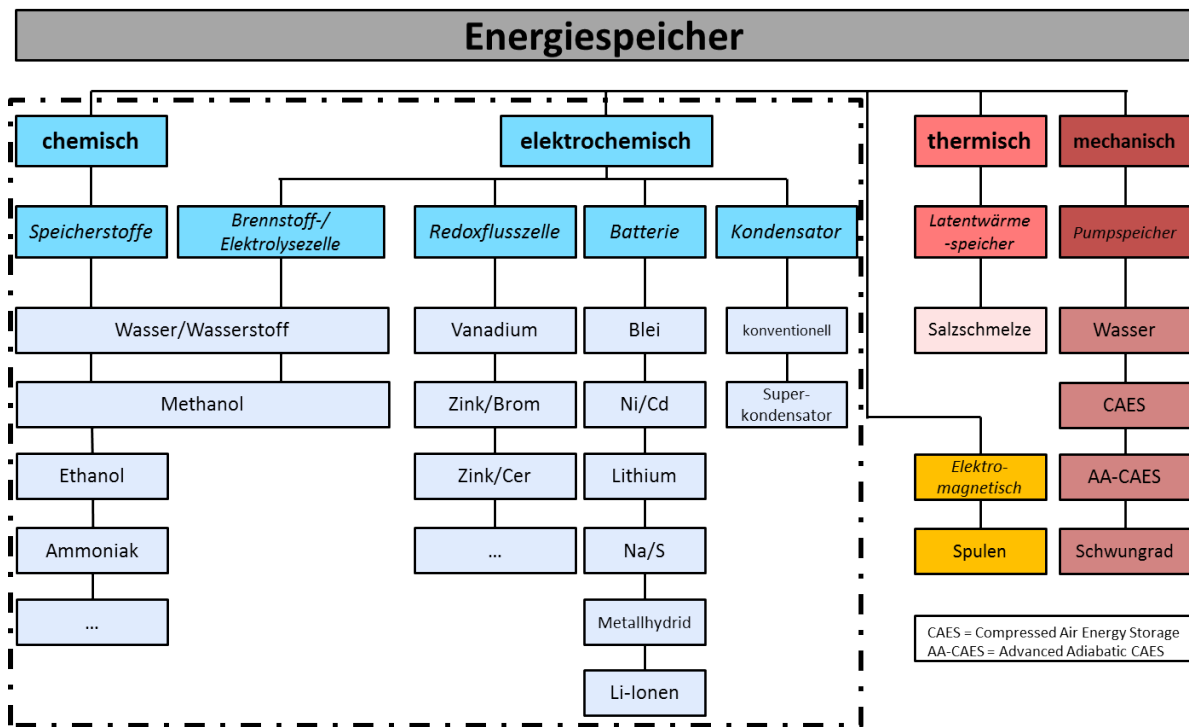


Abbildung 1.1. Übersicht der verschiedenen Energiespeicher.

Die größte Vielfalt an möglichen Formen der Energiespeicherung existieren auf chemischer oder elektrochemischer Basis. Der im Alltag am häufigsten gebrauchte Energiespeicher ist dabei die Batterie. Jedes Auto wird mit einem Bleiakku zum Starten des Motors und zur Energieversorgung des Bordnetzes ausgestattet, jedes Mobiltelefon und jedes sonstige kabellose Gerät hat eine Batterie, meist ist es ein Lithium-Ionen-Akku, eingebaut. Das Speichern von elektrischer Energie in Form einer Lithium-Ionen-Batterie ist heutzutage allgegenwärtig. Dabei liegt die Entwicklung dieses Batterietyps, welcher maßgeblich zum Durchbruch der modernen Unterhaltungselektronik beigetragen hat, noch gar nicht so lange zurück.

Forschungsarbeiten von Besenhard, Whittingham und Goodenough ermöglichten seit Mitte der 1970er und Anfang der 1980er Jahre die Entwicklung der wiederaufladbaren Lithium-Ionen-Batterie (LIB).<sup>(2–4)</sup> Dieser Batterietyp wurde Anfang der 1990er Jahre von Sony kommerzialisiert und trat von da an einen Siegeszug im Bereich der Unterhaltungselektronik an.<sup>(5)</sup> In der folgenden Tabelle (1.1) ist zu erkennen warum die LIB allen bisherigen Batterietypen überlegen ist. Die Zellspannung ist deutlich höher, die spezifische Energie und Leistung ebenfalls und auch die Lebensdauer konnte stark erhöht werden.

**Tabelle 1.1.** Vergleich einiger Leistungsdaten von vier Batterietypen (Blei-Schwefelsäure (Blei), Nickel-Cadmium (NiCd), Nickel-Metallhydrid (Ni-MH) und Lithium-Ionen-Batterie (LIB)).(6)

	<b>Blei</b>	<b>NiCd</b>	<b>Ni-MH</b>	<b>LIB</b>
Spannung (V)	2.1	1.2	1.2	3.6
Spezifische Leistung ( $W \cdot kg^{-1}$ )	130	200	250	330
Spezifische Energie ( $Wh \cdot kg^{-1}$ )	30-33	50-57	65-70	100
Spezifische Energie ( $Wh \cdot L^{-1}$ )	60	150	200	230
Energie Effizienz (%)	65	80	85	95
Lebensdauer (Ent-Ladezyklen)	400-500	500-1000	560-800	1000
Kosten	niedrig	niedrig	mittel	hoch
Sicherheit	mittel	hoch	hoch	niedrig

Die im Vergleich zu den herkömmlichen Akkus verbesserte Leistung der LIB führte dazu, dass auch in der verstärkt aufkommenden Elektromobilität LIB eingesetzt werden. Große Nachteile von batteriebetriebenen Fahrzeugen, im Gegensatz zu Verbrennungsmotoren oder Brennstoffzellen mit Wasserstofftanks, sind die Reichweite und die Ladezeit. Diese Eigenschaften hängen von den verwendeten Aktivmaterialien in den Batterien ab. Um eine Verbesserung zu erzielen, muss also das Aktivmaterial verändert werden.

Die Kapazität eines Anoden- oder Kathodenmaterials ist stoffspezifisch und kann nicht geändert werden. Die Geschwindigkeit der Lithiumioneninterkalation, bzw. die Auswirkungen auf das Material während des Ladens und Entladens können hingegen durch Anpassungen in der Herstellung der Aktivmaterialien beeinflusst werden. Insbesondere die Partikelform und Partikeloberfläche spielen eine große Rolle in der elektrochemischen De-/Interkalation von Lithiumionen in Aktivmaterialien.

Eine wichtige Entwicklung ist die Kombination von Aktivmaterialien für LIB mit porösen Kohlenstoffen. Hieraus entsteht ein Kompositmaterial, welches verbesserte Eigenschaften gegenüber dem reinen Volumenmaterial aufweist. In dieser Einleitung wird zunächst auf die Synthese von mesostrukturierten Kohlenstoffen und den dafür benötigten Templaten eingegangen, sowie auch die Möglichkeiten der Graphitisierung von Kohlenstoff vorgestellt. Anschließend wird das Aktivmaterial Lithiumeisenphosphat (LFP) beschrieben und auf bisherige, literaturbekannte, Kompositmaterialien aus LFP und Kohlenstoff eingegangen.

## 1.1. Nanoporöse Materialien

Für die Diskussion über nanoporöse Materialien ist es entscheidend zu definieren was eine Nano- oder Mesopore ist. Dazu hat die IUPAC 1985 eine Klassifikation vorgestellt und die Poren nach ihren Porenweiten in drei verschiedene Gruppen eingeteilt (7):

- Poren mit einer Porenweite von über 50 nm werden **Makroporen** genannt.
- Poren mit einer Porenweite zwischen 2 nm und 50 nm werden als **Mesoporen** bezeichnet.
- Poren mit einer Porenweite unter 2 nm sind **Mikroporen**.

Es handelt sich dabei um eine Einteilung, die insbesondere auf die bei der Porenweitenbestimmung durch Gasadsorption und den dabei auftretenden Prozessen abgestimmt ist (siehe auch Abschnitt 2.2).

Ein weiterer in der Literatur auch häufig verwendeter Begriff ist die Nanopore. Die Bezeichnung Nanopore ist nicht an die Vorgänge der Gasadsorption angelehnt, sondern bezieht sich allein auf die Größe der Poren. Im Allgemeinen wird der Begriff Nanopore für Poren mit Porenweiten kleiner 100 nm verwendet.

### 1.1.1. Kohlenstoff-Festkörper

Kohlenstoff kann sowohl gebunden als auch elementar in der Natur vorkommen. In gebundener Form spielt der Kohlenstoff eine wichtige Rolle, sodass gleich in mehreren Teilgebieten der Chemie, der organischen Chemie und der Biochemie, fast ausschließlich an Verbindungen des Kohlenstoffes geforscht wird. Aber auch anorganische Kohlenstoffverbindungen sind von Bedeutung. Ein herausragendes Beispiel dafür ist  $\text{CO}_2$ . Kohlenstoffdioxid ist für das Wachstum von Pflanzen unabdingbar. Aber auch als Treibhausgas hat es einen großen Einfluss auf die Prozesse in der Atmosphäre.

Elementarer Kohlenstoff kommt natürlich in zwei Modifikationen vor. Als Diamant und als Graphit. Der Unterschied zwischen diesen Modifikationen ist die Hybridisierung des Kohlenstoffes. Im Diamant ist jedes Kohlenstoffatom mit vier weiteren Kohlenstoffatomen verbunden. Es liegt also eine  $\text{sp}^3$  Hybridisierung vor. Im Graphit hat jedes Kohlenstoffatom nur drei  $\sigma$ -Bindungen zu weiteren Kohlenstoffatomen, was einer  $\text{sp}^2$  Hybridisierung entspricht, die vierte Bindung ist eine  $\pi$ -Bindung. Dies führt zu zwei unterschiedlichen Strukturen mit gänzlich anderen Eigenschaften. Kohlenstoff in Diamantform hat eine Raumstruktur und eine Dichte

von  $3.514 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Im Graphit ist die Dichte geringer ( $2.24 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) und es liegt eine Schichtstruktur vor. In den Abbildungen 1.2 und 1.3 ist der Aufbau der beiden Modifikationen gezeigt. Die einzelnen Schichten des Graphits (auch als Graphenschicht bezeichnet) bestehen aus einem zweidimensionalen Netzwerk aus Kohlenstoff, in Form von anellierten Sechsringen. Zusätzlich zu den  $\sigma$ -Bindungen in den Sechsringen gibt es noch  $\pi$ -Bindungen, welche von ungebundenen Elektronen durch Besetzung von p-Orbitalen innerhalb der Ebenen gebildet werden. Die einzelnen Schichten werden durch van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten.

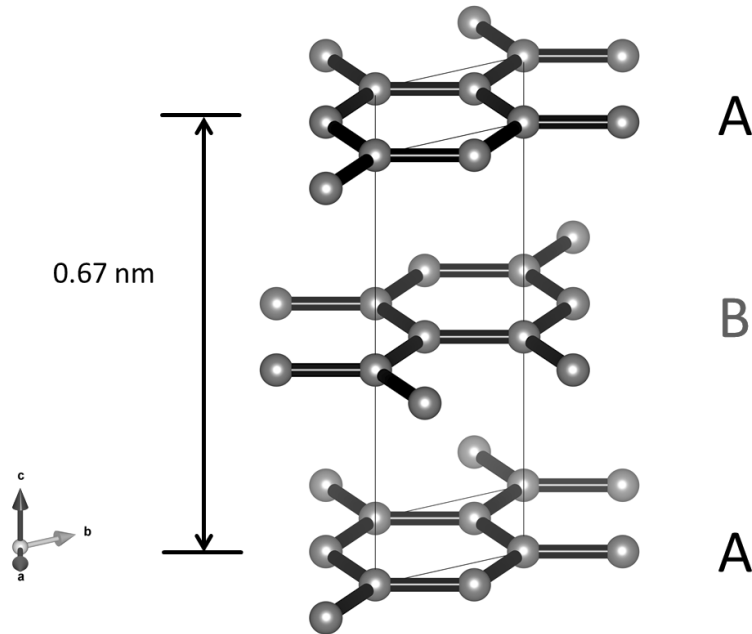
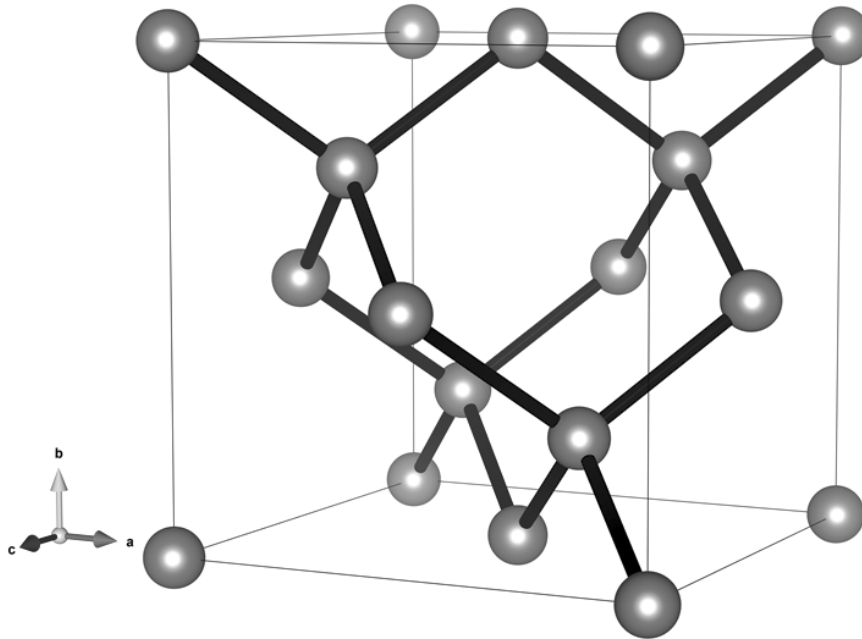


Abbildung 1.2. Elementarzelle des  $\alpha$ -Graphits.

In der Abbildung 1.2 ist der  $\alpha$ -Graphit (auch hexagonaler Graphit genannt) gezeigt. Es handelt sich hierbei um die am häufigsten vorkommende Graphitform. Für die Schichten liegt eine Stapelfolge von A..B vor, die Lage jeder dritte Schicht entspricht also der ersten. Des Weiteren gibt es noch eine Graphitform mit der Stapelfolge A..B..C, wo jede vierte Schicht über der ersten liegt. Dieser Graphit wird auch als  $\beta$ -Graphit (rhomboedrischer Graphit) bezeichnet. Eine Stapelfolge A..A ist für Graphit nicht bekannt.

Im Diamanten sind die Schichten, verglichen mit dem Graphit, leicht verschoben und es haben sich kovalente Bindungen ausgebildet. Allerdings ist der Abstand zwischen drei Kohlenstoffatomen innerhalb einer Ebene mit  $2.46 \text{ \AA}$  im Graphit und  $2.50 \text{ \AA}$  im Diamant fast identisch. Die zusätzlichen  $\sigma$ -Bindungen im Diamanten führen dazu, dass in einer Diamantstruktur ein geringerer Schichtabstand ( $2.05 \text{ \AA}$ ) als in der Graphitstruktur ( $3.35 \text{ \AA}$ ) vorliegt. Die Stapelform der normalen Diamanten

ist A..B..C (kubischer Diamant), es existiert jedoch noch eine zweite Form, der sogenannten hexagonale Diamant, mit einer A..B Stapelung der Schichten.



**Abbildung 1.3.** Kristallstruktur von Diamant. Die Struktur ist analog zur Zinkblende (ZnS).

Es gibt neben den beiden natürlich vorkommenden Kohlenstoffmodifikationen noch viele weitere. Zum Beispiel einzelne Graphenschichten, Fullerene oder Kohlenstoff-Nanoröhren (CNT). Diese sind allerdings allesamt technisch hergestellte niedermolekulare Modifikationen und kommen in der Natur nicht vor, werden aber auch im Bereich der Energiespeichermaterialien eingesetzt.(8-14)

### 1.1.2. Poröse Kohlenstoff-Materialien

In der chemischen Industrie werden poröse hochmolekulare Modifikationen des Kohlenstoffes synthetisiert. Dabei haben nahezu alle technisch hergestellten Kohlenstoffe ungeordnet auftretende Mikroporen. Für die Synthese poröser Kohlenstoffe gibt es mehrere Methoden:

- chemische und/oder katalytische Aktivierung von Kohlenstoff Vorläuferverbindungen (15–17)
- Carbonisierung von Polymeren oder Polymer-Mischungen (18, 19)
- Carbonisierung von Polymer-Aerogelen (20)
- Templatbasierte Synthesen (21–24)

Ein klassisches Beispiel für hochmolekulare Modifikationen des Kohlenstoffs sind die Aktivkohlenstoffe. Sie werden durch Verkohlung und anschließende Aktivierung aus den verschiedensten Ausgangsmaterialien, wie Holz, Torf, Braun- oder Steinkohle, hergestellt. Aktivkohlenstoffe sind mikrokristallin und daher röntgenographisch betrachtet amorph. Die Besonderheit von Aktivkohlenstoffen ist die durch die Aktivierung entstandene hohe innere Oberfläche, welche durch das Erzeugen von Mikroporen gebildet worden ist. Die spezifische Oberfläche nach BET<sup>a</sup> (für die Erklärung der BET-Oberfläche siehe Kapitel 2.2) kann je nach Material bis zu 1500 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> betragen.

Eine Aktivierung erfolgt heutzutage entweder durch Wasserdampf oder durch CO<sub>2</sub>. Im Falle der Aktivierung durch Wasserdampf wird die Erhöhung der Oberfläche erhalten, in dem ein Teil des Kohlenstoffes mit dem Wasser zu Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff reagiert (siehe Gleichung 1.1). Im Falle der Aktivierung mit Kohlenstoffdioxid entsteht nur Kohlenstoffmonoxid (Gleichung 1.2). Diese Reaktion wurde von Boudouard entdeckt und ist nach ihm benannt. Es handelt sich dabei um eine Gleichgewichtsreaktion, welche stark von der Temperatur und dem Druck abhängig ist. Das Gleichgewicht liegt bei hohen Temperaturen auf der Seite des Kohlenstoffmonoxids und bei hohen Drücken auf der Seite der Edukte.

Reaktionen zur Aktivierung von Kohlenstoff:



---

<sup>a</sup>Alle in dieser Arbeit genannten spezifischen Oberflächen beziehen sich auf die Berechnung der Oberfläche nach Brunauer, Emmett und Teller (BET).

Einsatz findet Aktivkohlenstoff aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche als technisches Adsorptionsmittel für verschiedenste Gase oder Flüssigkeiten. Aber auch in der Medizin wird Aktivkohlenstoff benutzt.

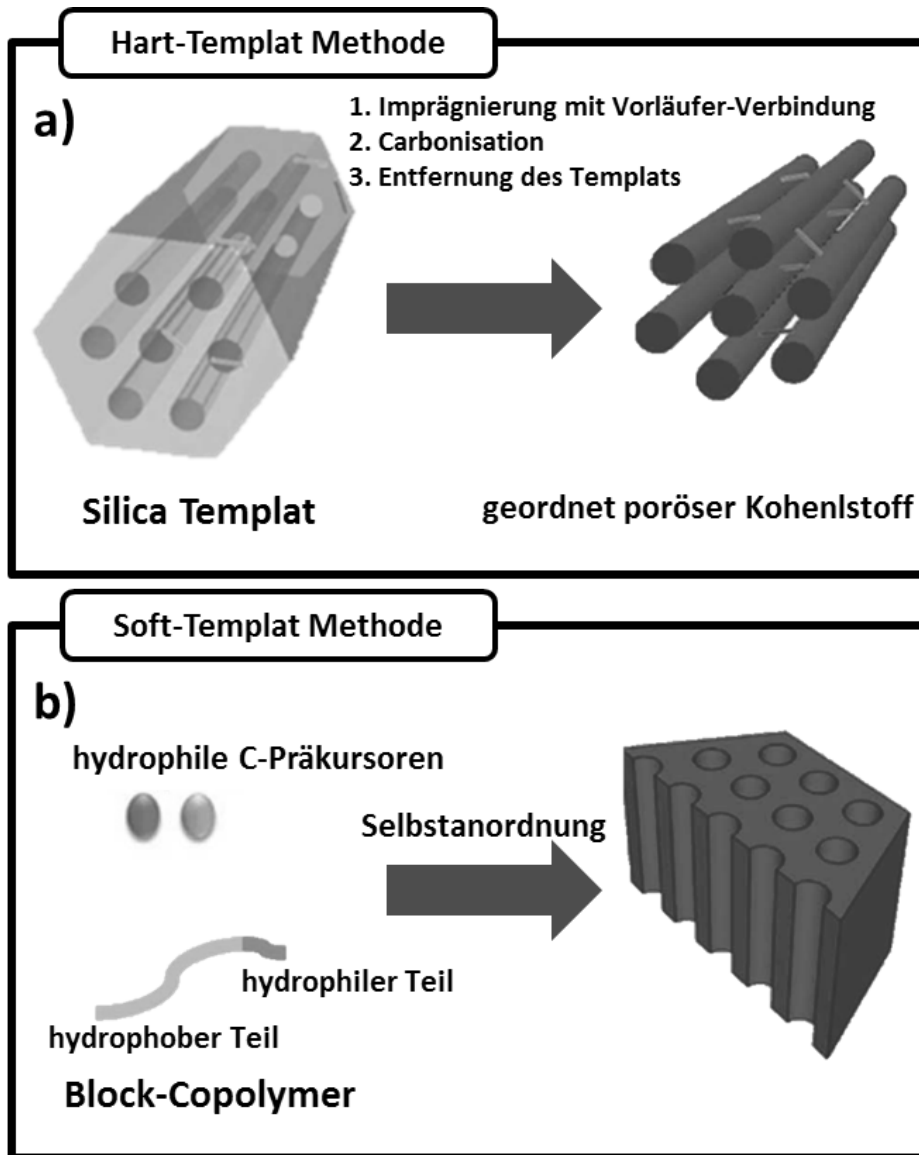
Die Carbonisierung von geeigneten Polymeren oder Mischungen aus pyrolysierten und carbonisierbaren Polymeren führt ebenfalls zur Bildung von porösen Kohlenstoffen.(18, 19) Diese sind aber, wie auch die Aktivkohlenstoffe, nicht geordnet porös und haben meist eine sehr breite Porengrößenverteilung. Der Porendurchmesser kann dabei von Mikroporen bis hin zu Makroporen von 1  $\mu\text{m}$  reichen. Die von Perkala vorgestellte Methode zur Erzeugung von porösen Kohlenstoff-Materialien durch Carbonisierung von Polymer-Aerogelen führt zu Materialien mit BET-Oberflächen von etwa  $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  bis  $800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .(20)

Eine besondere Form der Kohlenstoffsynthesen sind die templatbasierten Methoden. Sie unterscheiden sich von den anderen Carbonisierungen dadurch, dass zusätzlich zur Kohlenstoffvorstufe noch ein poröses oder amphiphiles Templat in der Synthese eingesetzt wird. Die Vorläuferverbindung wird mit dem Templat zusammen carbonisiert und erhält dadurch eine poröse Struktur, wobei die Porengeometrie und Porenweite gezielt durch das Verwenden bestimmter Template gesteuert werden kann.

Es gibt zwei unterschiedliche Möglichkeiten Kohlenstoff-Festkörper zu templatieren. Zum einen wurde das sogenannte Nanocasting entwickelt. Hierbei wird ein temperaturstabiles Ausgangsmaterial, welches porös ist, während des Carbonisierungs-Prozesses durch die Kohlenstoffvorstufe abgeformt und nach dem Entfernen des Templates wird der poröse Kohlenstoff-Festkörper erhalten. Die zweite Methode beruht auf der Verwendung von Amphiphilen (zum Beispiel Block-Copolymere). Es tritt unter den Synthesebedingungen eine Phasentrennung zwischen den Amphiphilen und den Kohlenstoff-Vorläuferverbindungen (hydrophobe Polymere mit einem niedrigen Polymerisationsgrad, meist auf Basis von Phenol-Formaldehyd-Harzen) auf. Dabei findet eine Selbstanordnung der Amphiphile statt und die Kohlenstoff-Vorläuferverbindung kann um die Mizellen herum ausgehärtet werden. Dieses Verfahren wird auch als EISA-Prozess (*evaporation-induced self-assembly*) bezeichnet.

In der Literatur werden für die beiden erwähnten Synthesewege neben den Begriffen Nanocasting und EISA-Prozess noch weitere Bezeichnungen benutzt. Je nach Art des Templates kann zum Beispiel in *hard template* (Silica-Festkörper im Nanocasting) oder *soft template* (Block-Copolymere bei dem EISA-Prozess) unterschieden werden (siehe Abb. 1.4).



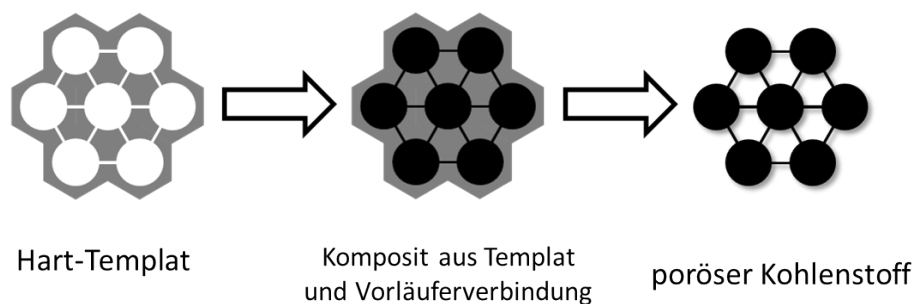


**Abbildung 1.4.** Schematische Darstellung der Hart- und Soft-Templat Methode. Adaptiert mit Genehmigung der *Royal Society of Chemistry*.(25)

Eine weitere Möglichkeit die verwendeten Template und damit auch die Synthesewege zu unterscheiden ist die Einteilung in Endo- und Exotemplate. Diese Einteilung beschreibt genauer wie das Komposit aus Templat und Vorläuferverbindung entstanden ist. Bei den Exotemplaten werden die Vorläuferverbindungen in die Poren des Templates gefüllt und es kommt dort zur Bildung des Festkörpers. Nach dem Entfernen des Templates sind die ehemaligen Porenwände des Templates also die Poren des neu gebildeten Festkörpers. Bei dem Endotemplat-Verfahren kommt es zu einer Reaktion der Vorläuferverbindung um die Struktur des Templates herum. Im Folgenden werden die für die Kohlenstoff-Festkörper Synthese bedeutendsten Darstellungsmethoden Nanocasting und EISA-Prozess genauer erläutert und einige Standardmaterialien aus der Literatur vorgestellt.

### 1.1.2.1. Nanocasting

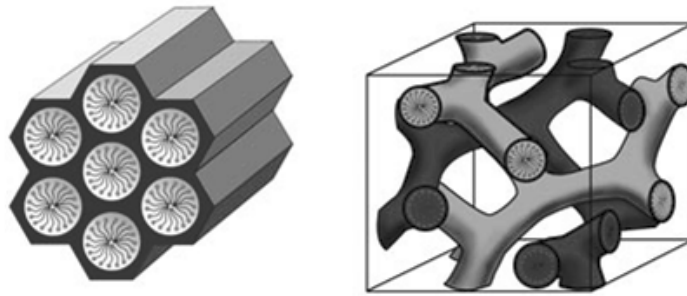
Bei dem Nanocasting handelt es sich, wie oben schon erwähnt, um ein Abdruckverfahren für nanostrukturierte Materialien. Benötigt wird daher ein stabiles (sowohl gegenüber den verwendeten Chemikalien, als auch gegenüber der Temperatur) nanoporöses Templat. In einem ersten Schritt werden die Poren mit der Kohlenstoffvorstufe vollständig gefüllt. Das erhaltene Komposit wird anschließend bei Temperaturen von über 500 °C thermisch behandelt, um den Kohlenstoff in den Poren darzustellen. Die poröse Struktur wird durch das Entfernen des Templats erhalten, dabei entsteht der Negativabdruck des Templats. Diese Schritte sind in der Abbildung 1.5 schematisch dargestellt.



**Abbildung 1.5.** Schematische Darstellung der Hart-Templat Synthese beim Nanocasting.

Die Entwicklung von geordnet mesoporösen Kohlenstoffmaterialien, welche über das Nanocasting hergestellt werden, ist eng mit der Entwicklung von Endotemplat-Synthesen für geordnet poröse Silica-Phasen verknüpft. Insbesondere die Endotemplat-Synthesen von porösen Silica-Phasen ermöglichen die Darstellung von Hart-Templaten mit geordnet vorliegenden Mesoporen und Porenwänden in der Größenordnung von wenigen Nanometern. Diese Eigenschaften der Template (Mesoporen und sehr dünne Porenwände), zusammen mit der Temperaturbeständigkeit sind entscheidend für den Einsatz der Silica-Materialien in der Kohlenstoff-Festkörper Synthese. Daher werden hier nun die wichtigsten Silica-Template aus der Literatur, die zum Teil auch in der vorliegenden Arbeit verwendet wurden, kurz erläutert. Wie in der Abbildung 1.7 dargestellt ist, wird für die Herstellung der Silica-Template ein Endotemplat-Verfahren angewendet.

Forscher der Firma Mobil Oil Company veröffentlichten 1992 die Synthese der periodisch mesoporösen Silica-Phasen der Gruppe M41S.(26, 27) Dies war ein sehr wichtiger Schritt, da bis dahin nur Alumosilicate (Zeolithe) mit geordnet auftretenden Mikroporen bekannt waren.



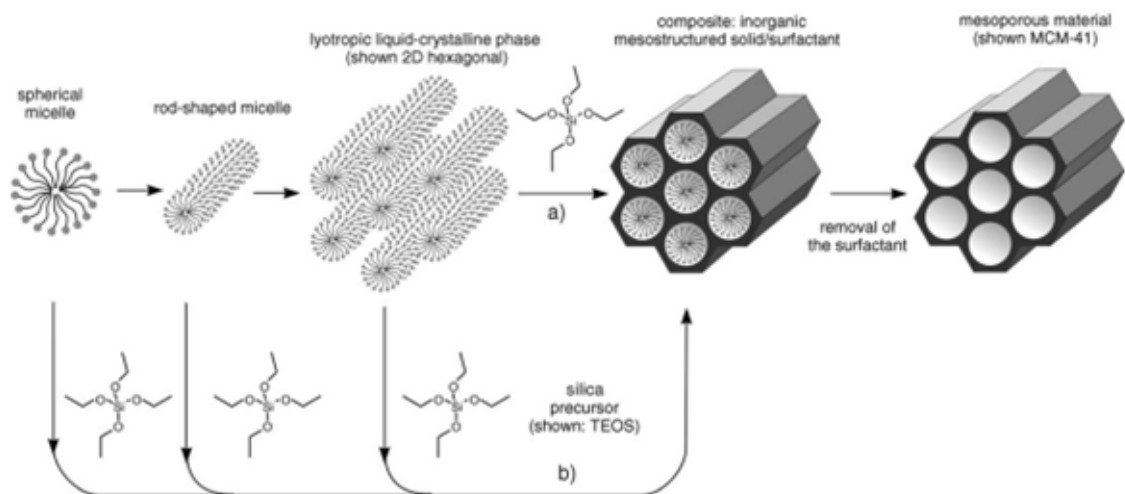
**Abbildung 1.6.** Strukturen der M41S Silica-Phasen: a) MCM-41 (hexagonal,  $p6mm$ ) und b) MCM-48 (kubisch,  $Ia\bar{3}d$ ).<sup>(28)</sup> Copyright 2006 Wiley & Sons.

Die beiden bekanntesten Phasen, aus dieser Gruppe von Materialien, sind MCM-41 (MCM = *mobile composition of matter*) mit einer 2D-hexagonalen Anordnung der Poren (Ebenengruppe  $p6mm$ ) und MCM-48 mit einer 3D-kubischen Anordnung der Poren (Raumgruppe  $Ia\bar{3}d$ ) (siehe Abb. 1.6). Beide Phasen werden mithilfe von Alkylammoniumhalogeniden als struktur-dirigierende Agenzien (SDA) hergestellt.

Eng verknüpft mit den MCMs sind die Silica-Phasen SBA-15 (*University of California, Santa Barbara*) und KIT-6 (*Korea Advanced Institute of Science and Technology*).<sup>(29, 30)</sup> Beide Phasen werden, im Gegensatz zu den MCMs, mit einem nicht-ionischen Tensid (P123) hergestellt. Da andere Tenside verwendet werden, sind die Porendurchmesser der SBA-15 und KIT-6 Materialien (Porendurchmesser: etwa 7 nm bis 12 nm) größer als die Poren in den MCMs (Durchmesser etwa 3 nm bis 4 nm). Die Anordnung der Poren im SBA-15 entspricht der Anordnung im MCM-41 und hat die Ebenengruppe  $p6mm$  und die Struktur des KIT-6 Materials entspricht dem MCM-48 (Raumgruppe  $Ia\bar{3}d$ ). Die Porenweite der SBA-15 und KIT-6 Silica-Materialien ist durch die Synthesetemperatur beeinflussbar und auf die temperaturabhängige Konfiguration des verwendeten Tensids P123 zurückzuführen. P123 ist ein Triblockcopolymer und besteht aus Polyethylenoxid (PEO) und Polypropylenoxid (PPO) Blöcken. Der PPO Block ist Hydrophob und bildet den Kern einer Mizelle von P123 in Wasser. Der PEO Anteil in P123 ist hydrophiler und legt sich daher um den hydrophoben Kern und steht in Wechselwirkung mit dem Wasser. Entscheidend für die Hydrophilie des PEOs ist die Konformation der Bindungen in der Kette O-C-C-O. Insgesamt gibt es für diese drei Bindungen 27 unterschiedliche Konformationen, davon haben zwei eine *gauche* Konformation in der C-C Bindung, alle anderen Konformationen sind *anti*. IR spektroskopische Untersuchungen und theoretische Modelle haben gezeigt, dass für PEO bei niedrigen Temperaturen die *gauche* Konformation der C-C Bindung in Wasser die stabilere ist.<sup>(31–33)</sup> Der Grund ist, dass die *gauche* Konformation ein großes Dipolmoment hat und daher Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der PEO Kette und Wasser ausgebildet werden können. Diese Was-

serstoffbrückenbindungen stabilisieren die eher polare *gauche* Konformation. Die unpolare *anti* Konformation hat kein Dipolmoment und kann daher keine Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden. Allerdings ist der Energieunterschied zwischen den beiden Konformationen gering, sodass eine leichte Erhöhung der Synthesetemperatur schon ausreicht das Polymer von der *gauche* in die *anti* Konformation zu bringen und somit unpolarer zu machen, was zu einer Vergrößerung des unpolaren Kerns und damit auch zu einem größeren Porendurchmesser im Silica führt.

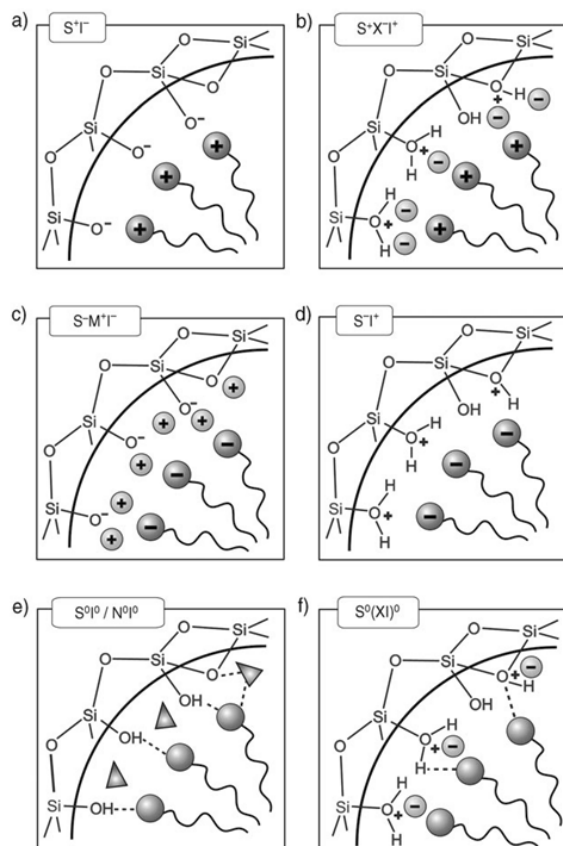
Für den Mechanismus der porösen Silica-Synthese wurden zwei Wege gefunden, welche je nach Syntheseparameter auftreten können. Wenn die Konzentration des Tensids hoch genug ist, kann es zu dem sogenannten *true liquid-crystal templating* (TLCT) kommen, wobei sich die lyotrope Flüssigkristall Phase von selbst ausbildet.<sup>(34)</sup> Im zweiten bekannten Mechanismus, bei einer niedrigen SDA Konzentration, kann es durch Wechselwirkungen zwischen dem SDA und der Silica-Vorstufe zu der Ausbildung der Flüssigkristall-Phase kommen, sodass auch eine Strukturierung der Silica-Phase möglich ist.<sup>(35)</sup> Beide Mechanismen sind in der Abbildung 1.7 graphisch dargestellt. Als Silica-Vorläuferverbindung ist hier das sehr häufig verwendete Tetraäthylorthosilicat (TEOS) gezeigt.



**Abbildung 1.7.** Darstellung von mesoporösen Silica-Phasen über das Endotemplat-Verfahren. Gezeigt sind mögliche Syntheserouten, die, je nach Syntheseparameter, auftreten können. a): Nach der Selbstanordnung der Mizellen kondensiert die Silica-Vorläuferverbindung um die flüssigkristalline Phase des Amphiphils und der Silica-Festkörper ist gebildet. Weg b): Die Bildung der Mizellen und/oder die Anordnung der Mizellen findet unter Wechselwirkung der Amphiphile mit den Silica-Vorläuferverbindungen statt.<sup>(28)</sup> Copyright 2006 Wiley & Sons.

Je nach pH-Wert der Reaktion und dem verwendeten Tensid kann es zu unterschiedlichen Wechselwirkungen mit der anorganischen Phase kommen. Dies ist in der Ab-

bildung 1.8 graphisch dargestellt. Wird die Reaktion im basischen durchgeführt ist die anorganische Spezies negativ geladen und kann direkt nur mit einem positiv geladenem Tensid wechselwirken (Abb. 1.8 a). Im sauren unterhalb eines pH-Wertes von 2 ist die Silicaoberfläche positiv geladen, um hier eine Wechselwirkung mit einem kationischen Tensid zu erhalten muss ein mediator Ion  $X^-$  eingesetzt werden (Abb. 1.8 b). Werden negativ geladene Tenside im basischen als SDA eingesetzt, so muss ein positiv geladenes Ion ( $M^+$ ) vorhanden sein, um eine elektrostatische Wechselwirkung zu ermöglichen (Abb. 1.8 c). Wird ein negativ geladenes Tensid unter sauren Bedingungen eingesetzt, so ist kein zusätzliches Ion nötig (Abb. 1.8 d). Werden ungeladene Tenside eingesetzt, so treten Wasserstoffbrückenbindungen auf und es sind ebenfalls keine zusätzlichen Ionen nötig (Abb. 1.8 e-f).

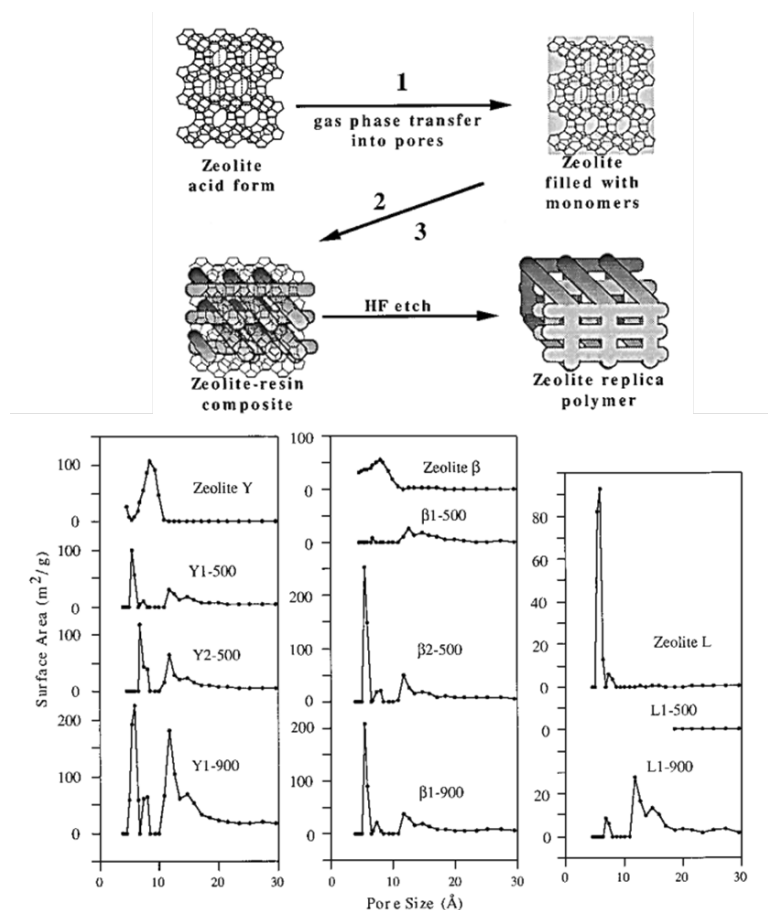


**Abbildung 1.8.** Wechselwirkungen zwischen anorganischer Spezies und der Kopfgruppe des Tensid, in Abhängigkeit des Reaktionswegs in saurem, basischen oder neutralem Milieu. Elektrostatisch:  $S^+X^-I^+$ ,  $S^-M^+I^-$ ,  $S-I^+$ ,  $S^+I^-$ ; durch Wasserstoffbrücken:  $S^0I^0/N^0I^0, S^0(XI)^0$ . (28) Copyright Wiley 2006.

Zeolithe waren die ersten geordnet porösen Template, die in der Synthese von Kohlenstoff-Materialien eingesetzt wurden. Allerdings wurden zunächst die Poren der Zeolithe und später auch von MCM-41 Materialien nur als Reaktionsräume für Polymerisationen (Polypyrrol oder Polyacetylen) verwendet. Charakterisiert wur-

den die Komposite aus den Zeolithen und den Polymeren bzw. den Kohlenstoffen, die durch die Carbonisierung der Polymere in den Poren entstanden sind.(36–38) Diese Komposite sind nicht porös, da das Templat nicht entfernt wurde. Dieser Schritt, das Entfernen des Templats, wurde erstmals von Tomita *et al.* 1997 veröffentlicht.(22) Es handelt sich dabei um eine Synthese von mikroporösem Kohlenstoff, der durch die Verwendung eines Zeolith USY Templats hergestellt wurde. Polymerisiert und anschließend carbonisiert wurden Acrylnitril, sowie Furfurylalkohol.

Die ersten porösen Kohlenstoffe, die mit Phenol-Formaldehyd Harzen synthetisiert wurden, sind von der Arbeitsgruppe Mallouk ebenfalls 1997 veröffentlicht worden.(21) Sie benutzten die Zeolithe  $\gamma$ ,  $\beta$  und L als Template und brachten die Kohlenstoffvorstufe mittels CVD in die Poren der Zeolithe. Anschließend wurden die Polymere bei 500 °C und 900 °C in den Poren der Zeolithe carbonisiert (siehe auch Abb. 1.9).



**Abbildung 1.9.** Schematische Darstellung der Synthese von mikroporösen Kohlenstoffen durch die Verwendung von Zeolith Templaten (oben). Ergebnisse der Stickstoff-Physisorption, nach der Entfernung des Templats (unten).(21) Copyright 1997 ACS.

Nach dem Auflösen der Zeolithe mit HF hatten die erhaltenen Kohlenstoffe Mi-

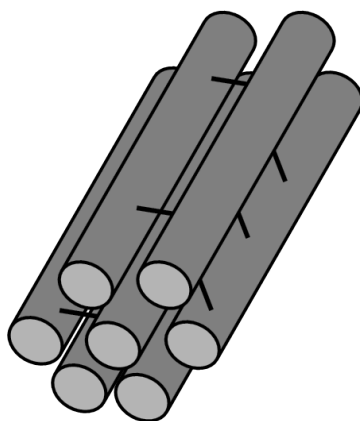
kroporen mit Durchmessern zwischen 1 nm und 2 nm. Die BET-Oberflächen lagen zwischen  $121 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (Zeolith L;  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ ) und  $1580 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (Zeolith Y;  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Der nächste Schritt in Richtung zu mesoporösen Kohlenstoffmaterialien war die Arbeit von Malouk und Ozin aus dem Jahr 1998. Sie verwendeten mesoporöses MCM-41 Silica als Templat für ihre Synthese.(39) In den 2D-angeordneten Poren ließen sie Formaldehyd und Phenol polymerisieren und erhielten nach dem Entfernen der Silica-Matrix „polymer mesofibers“. Es handelt sich dabei zwar um eine vollständige Abformung der Poren des Silica-Templats, allerdings ist, bedingt durch die Porengeometrie in dem Silica (hexagonal angeordnete Röhren), kein dreidimensionaler Kohlenstoff-Festkörper entstanden, sondern es bildeten sich Kohlenstoff-Fasern, welche einzeln vorliegen, da die Porenwände geschlossen sind und keine Verbindungen zwischen den einzelnen Fasern entstehen können.

Durch die Verwendung von MCM-48 Silica-Material kann dies umgangen werden, da die Porenstruktur im MCM-48 3D-kubisch ist und somit die abgeformten Poren immer noch einen 3D Festkörper darstellen. Dies wurde durch die Arbeitsgruppen von Ryoo und Hyeon gezeigt.(23, 24) Als Kohlenstoffvorstufe wurde von Ryoo Saccharose verwendet und seine Arbeitsgruppe konnte mithilfe von Stickstoff-Physisorption zeigen, dass sich Mesoporen in dem Kohlenstoff-Festkörper befinden. Kohlenstoffe die über ein MCM-48 Templat aus Saccharose hergestellt worden sind werden als CMK-1 (*Carbon Mesostuctured by Korea Advanced Institute of Science and Technology*) bezeichnet. CMK-1 Kohlenstoffmaterial besitzt eine Porenweite von 3 nm und hat eine BET-Oberfläche von  $1380 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Röntgenpulverdiffraktometrische Messungen an dem Material zeigen, dass bei der Synthese von CMK-1 nach dem Entfernen des Templats eine Strukturumwandlung stattfindet. Die neue Porengeometrie des Kohlenstoffes entspricht nicht der Raumgruppe des Templats ( $Ia\bar{3}d$ ), sondern es wurde die Raumgruppe  $I4_1/a$  für den Kohlenstoff bestimmt. Dies liegt daran, dass sich während der Synthese in den Poren des MCM-48 zwei nicht miteinander verknüpfte Kohlenstoff-Netzwerke gebildet haben, die sich durch das Auflösen des Silica-Templats relativ zueinander verschieben. Eine Veränderung der Synthese, indem ein mit Aluminium funktionalisiertes MCM-48 Material als Templat und Ethin als Kohlenstoffvorstufe verwendet wurde, führte zu der Abformung des Silica-Templats ohne Änderung der Raumgruppe in der Porengeometrie.(40) Diese Modifikation der CMK-1 Synthese wird als CMK-4 bezeichnet. Die Arbeitsgruppe von Hyeon setzte ebenfalls ein mit Al funktionalisiertes MCM-48 ein und polymerisierte in den Poren Phenol und Formaldehyd mittels saurer Katalyse. Diese Materialien werden auch als SNU-1 (*Seoul National University*) bezeichnet. Die Porenweite bei SNU-1 Materialien ist 2.3 nm mit einer BET-Oberfläche von  $1257 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

CMK-3 Kohlenstoffe basieren auf SBA-15 Silica mit hexagonal angeordneten

Mesoporen.(41) Sie sind eine reverse Struktur des Silica-Templats mit der Ebenengruppe  $p6mm$ , als Kohlenstoffvorstufe wurde Saccharose verwendet. Anders als im MCM-41 gibt es im SBA-15 in den Porenwänden noch Mikroporen, welche während der Synthese, durch Wechselwirkungen zwischen dem TEOS und der PEO-Ketten des Tensids, in die Silica-Porenwände entstanden sind.(42, 43) Diese Mikroporen werden während der Kohlenstoffsynthese durch die Kohlenstoffvorstufen gefüllt und führen so zu der Ausbildung von kleinen Verbindungsstegen zwischen den Kohlenstoffstäben, welchen in den Mesoporen des SBA-15 entstanden sind (siehe Abb. 1.10).

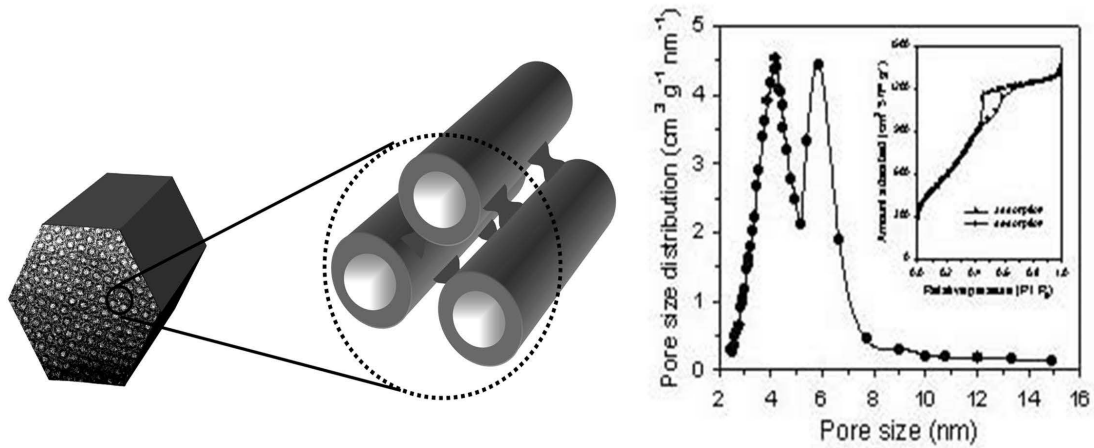


**Abbildung 1.10.** Struktur eines CMK-3 Kohlenstoffs. Die Kohlenstoffstäbe sind durch kleine Stege miteinander verbunden.

So können Porenweiten von 4.5 nm und ein Porenvolumen von  $1.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  erhalten werden. Die BET-Oberfläche dieser CMK-3 Kohlenstoffe liegt bei etwa  $1500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Die Autoren konnten auch zeigen, dass die Poren geordnet im CMK-3 vorliegen, da im Diffraktogramm (100), (110) und (200) Reflexe im Kleinwinkelbereich auftreten, die durch die regelmäßige Anordnung der 2D-Porenwände auftreten.

SBA-15 wird neben der klassischen CMK-3 Synthese mit Saccharose noch in vielen weiteren Synthesen für mesoporöse Kohlenstoffe eingesetzt. So erhält man CMK-5 durch die Pyrolyse von Furfurylalkohol in den Poren des SBA-15 Templats.(44, 45) Die dabei entstehende Kohlenstoffstruktur unterscheidet sich vom CMK-3 dadurch, dass die Poren nicht vollständig gefüllt werden, sodass eine bimodale Porenweitenverteilung entsteht. Zum einen liegen Kohlenstoffröhren, entstanden durch die Carbonisierung des Furfurylalkohols an den Porenwänden, vor und zum anderen gibt es noch die Poren zwischen den Kohlenstoffröhren (siehe Abb. 1.11).





**Abbildung 1.11.** Struktur von CMK-5 Kohlenstoff (links) und Porengrößenverteilung (NLDFT Adsorption), sowie die Isotherme der Stickstoff-Physisorption (rechts).<sup>(45)</sup> Copyright 2003 American Chemical Society.

Neben den 2D-porösen Silica-Templaten mit größeren Mesoporen (SBA-15) wurden auch 3D mesoporöse Silica-Materialien von verschiedenen Arbeitsgruppen entwickelt. Sowohl die Arbeitsgruppe um D. Zhao (FDU-5), als auch die Arbeitsgruppe von R. Ryoo (KIT-6) veröffentlichten Synthesen von mesoporösem Silica mit der  $Ia\bar{3}d$  Struktur.<sup>(30, 46)</sup> Diese Silica-Materialien zeichnen sich, wie auch schon das SBA-15, durch ein höheren Porendurchmesser im Vergleich zu den MCM-48 aus. Als Templat für die Silica-Synthese wurde von beiden Gruppen Pluronic P123 eingesetzt. Die Gruppe von Zhao nutze 3-Mercaptopropyltrimethylsilan und Trimethylbezol als Additive und erhielt das Silica nachdem sie das Lösungsmittel verdampfen ließen und die Silica-Vorläuferverbindung calciniert haben. Ryoo und Mitarbeiter nutzten eine modifizierte SBA-15 Synthese. Durch die Zugabe von 1-Butanol in der hydrothermal Synthese konnten sie die  $Ia\bar{3}d$  Struktur erhalten. Das sich  $Ia\bar{3}d$  Silica (KIT-6) als Templat in einer Kohlenstoff-Synthese eignet, wurde ebenfalls durch die Arbeit von Ryoo (in der gleichen Veröffentlichung) gezeigt.<sup>(30)</sup> Dieser neue mesoporöse Kohlenstoff mit der  $Ia\bar{3}d$  Struktur wurde als CMK-8 bezeichnet (die Vorläuferverbindung für den Kohlenstoff ist Saccharose). Die porösen Kohlenstoffe CMK-3 und CMK-8 unterscheiden sich von dem CMK-1 dadurch, dass sie einen etwas höheren Porendurchmesser haben.

Für die Strukturierung von mesoporösen Kohlenstoffen über die Hart-Templat Synthese werden hauptsächlich die beiden Silica-Phasen SBA-15 und KIT-6 eingesetzt. Dabei wurden in den ersten Veröffentlichungen als Kohlenstoffquelle Saccharose verwendet. Es gibt bis heute jedoch eine enorme Vielfalt an weiteren Kohlenstoffvorstufen, welche ebenfalls über ein Silica-Templat durch Carbonisierung in einen mesoporösen Kohlenstoff umgewandelt werden.<sup>(47, 48)</sup> So können zum Beispiel

ionische Flüssigkeiten verwendet werden, um den Stickstoffgehalt in den Porenwänden zu erhöhen. Die Arbeitsgruppe von Antonietti zeigte 2010, dass EMIM-DCA (1-Ethyl-3-Methylimidazolium Dicyanamid) und 3-MPA-DCA (3-Methyl-1-butylpyridin Dicyanamid) sich als Kohlenstoffvorstufen in der Templatsynthese eignen.(49) Sie erhielten mesoporöse Kohlenstoffe mit einer Porenweite von etwa 4 nm. Der hohe Stickstoffanteil von 39.5 Gew.% bzw. 25.9 Gew.% der reinen ionischen Flüssigkeiten führte dazu, dass auch nach der Carbonisierung bei 1000 °C in den mesoporösen Kohlenstoffen ein Stickstoffanteil von 10.4 Gew.% bzw. 8.9 Gew.% gefunden werden konnte.

In der Tabelle 1.2 sind die bisher vorgestellten mesoporösen Kohlenstoffe mit ihren porösen Silica-Templaten, Strukturen und Kenngrößen zusammengefasst. Die Porenweiten von etwa 3 nm bis 5 nm und Oberflächen von 1000 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> bis 1500 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> sind die charakteristischen Werte, die für mesoporöse Kohlenstoffe erhalten werden, wenn als Templat mesoporöses Silica eingesetzt wird.

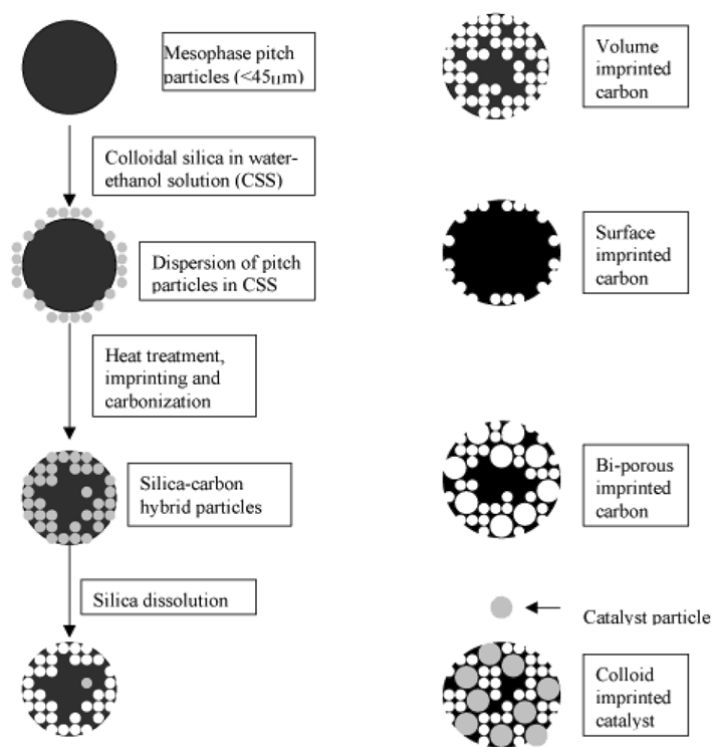
**Tabelle 1.2.** Zusammenfassung der wichtigsten porösen Kohlenstoffmaterialien, hergestellt mit einem Hart-Templat. \* = Keine veröffentlichten Daten.

Name	Templat	Struktur	Porenweite	S <sub>BET</sub>	V <sub>Poren</sub>	Lit.
			/ nm	/ m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	/ cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup>	
-	Zeolith Y	*	1.1	1580	0.83	(21)
-	Zeolith β	*	1.1	641	0.33	(21)
-	Zeolith L	*	1.2	121	0.1	(21)
CMK-1	MCM-48	I4 <sub>1</sub> /a	3	1380	1.3	(23)
CMK-4	AIMCM-48	Ia $\bar{3}d$	*	*	*	(40)
SNU-1	AIMCM-48	Ia $\bar{3}d$	2.3	1257	*	(24)
CMK-3	SBA-15	p6mm	4.5	1520	1.3	(41)
CMK-5	SBA-15	*	5.9 ; 4.2	*	*	(44)
CMK-8	KIT-6	Ia $\bar{3}d$	3	960	0.7	(30)

Für mesoporöse Kohlenstoffe mit Poren von über 10 nm und höheren Porenvolumina müssen andere Hart-Templates in der Kohlenstoffsynthese eingesetzt werden. Die einfachste Möglichkeit die Porenweite und das Porenvolumen zu vergrößern, ist der Einsatz von Silica-Partikeln. Auch die Synthesen dieser mesoporösen Kohlenstoffe wurden im Jahr 1999 erstmals veröffentlicht, genau wie die zuvor erwähnten CMK-1 und CMK-4 Synthesen. Die Arbeitsgruppe von T. Hyeon war die erste, welche Resorcin und Formaldehyd in Gegenwart von Silica-Partikeln (Ludox HS-40) polymerisiert haben.(50) Das erhaltene Kohlenstoffmaterial hat eine sehr breite Porenweitenverteilung von 10 nm bis 60 nm. Dies liegt an dem verwendeten Templat.

Die Silica-Partikel haben einen Durchmesser von 12 nm und neigen zur Bildung von Aggregaten. Um die Porenweitenverteilung zu optimieren, wurden die Partikel daher mittels CTAB stabilisiert, was dazu führt, dass die Porenweitenverteilung deutlich schmaler wird und bei 12 nm ein Maximum der Porenweite entsteht.(51, 52)

Ein weiterer Ansatz sind die sogenannten *colloid-imprinted carbons* (CIC).(53–56) Hierbei wird Mesophasenpech<sup>b</sup> als Kohlenstoffvorstufe eingesetzt. Die Mesoporen, welche entweder im Volumen der Mesophasenpech-Partikel oder an der Oberfläche entstehen können, werden durch kolloidale Silica-Partikel eingepreßt (siehe auch Abb. 1.12). Nach der Carbonisierung wird das Silica aufgelöst und so die Poren freigelegt. Durch den Einsatz verschiedener Partikelgrößen oder aber auch chemisch unterschiedlicher Partikel ist es möglich je nach Anwendung gezielt die Eigenschaften der porösen Kohlenstoffpartikel zu modifizieren.(53)



**Abbildung 1.12.** Schematische Darstellung der CIC Methode.(53) Copyright 2001 ACS.

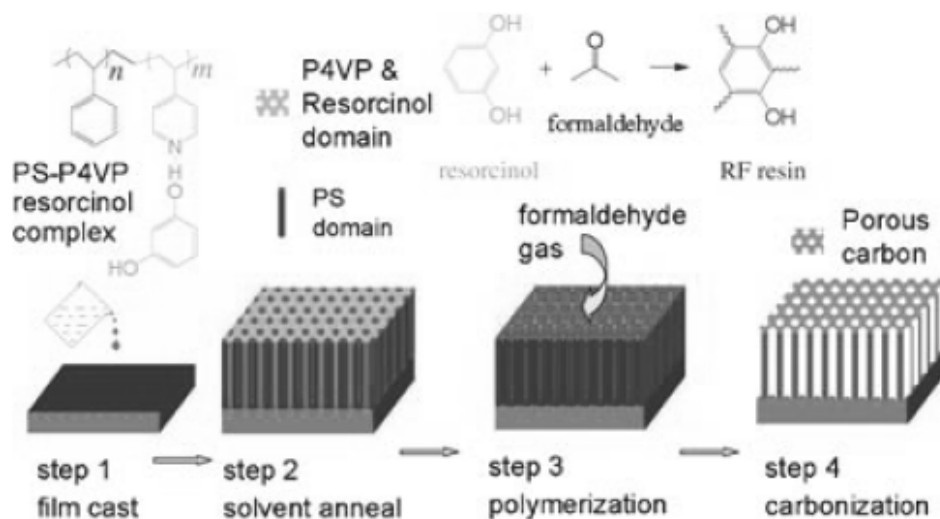
Die in diesem Abschnitt vorgestellten Synthesen für mesoporösen Kohlenstoff sind nur eine sehr kleine und auf die wichtigsten literaturbekanntesten Synthesen beschränkte Auswahl. Durch die Möglichkeit nahezu jede Kohlenstoffvorstufe, welche sich carbonisieren lässt, durch Silica-Partikel oder mesostrukturierte Silica-

<sup>b</sup>Mesophasenpech ist eine Mischung aus verschiedenen aromatischen Kohlenwasserstoffen. Diese Mischung enthält anisotrope flüssigkristalline Partikel, welche durch optische Mikroskopie detektierbar sind.

Materialien zu templatisieren ergibt sich eine nahezu unbegrenzte Auswahl an porösen Kohlenstoffen.<sup>(57–59)</sup> Da nach der Carbonisierung wenige Eigenschaften der Kohlenstoffvorstufe im porösen Kohlenstoff-Festkörper erhalten sind, hauptsächlich die Zusammensetzung der Elemente H, C und N, sowie sich daraus ergebende Bindungsverhältnisse, ist die Wahl des Templats entscheidend für die späteren Eigenschaften der Kohlenstoffe.

## 1.1.2.2. EISA-Prozess

Hart-Template stellen eine Möglichkeit dar, poröse Kohlenstoffe zu templatisieren. Die Alternative sind die Soft-Template. Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, wurden Endotemplat-Verfahren erstmals für die Synthese von mesoporösen Silica-Materialien veröffentlicht.(26, 27) Ausgehend davon haben die Arbeitsgruppen von Ozin und Brinker den sogenannten *evaporation-induced self-assembly*-Prozess (EISA-Prozess) zur Herstellung von mesoporösen Silica-Filmen durch Endotemplate, wie zum Beispiel CTAB, entwickelt.(60–63) Die Übertragung dieses Synthesewegs auf die Herstellung von mesoporösen Kohlenstoffmaterialien sind den Arbeitsgruppen von Dai und Zhao gelungen.(64, 65) Die Arbeitsgruppe von Dai hat als Templat das Polymer PS-P4VP (Polystyrol-Block-Poly(4-Vinylpyridin)) verwendet und als Kohlenstoffvorstufe Resorcin-Formaldehyd (siehe Abb. 1.13).

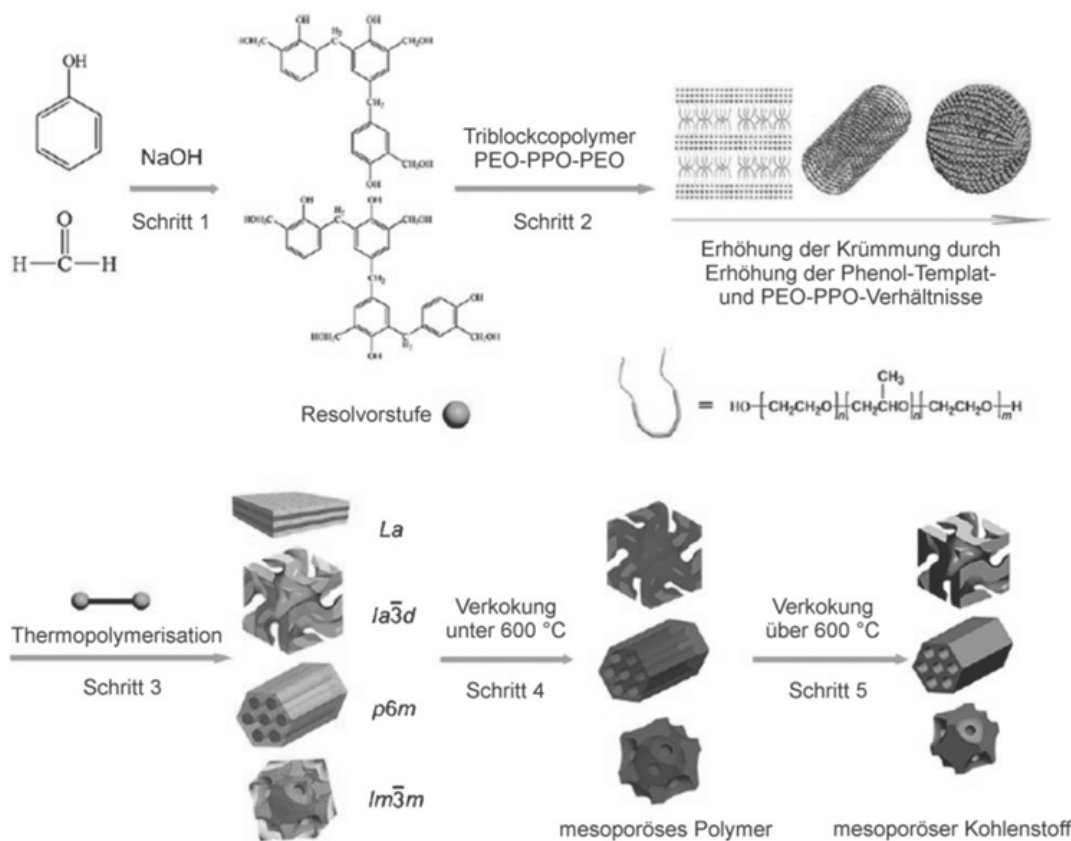


**Abbildung 1.13.** Schematische Darstellung der Synthese von mesoporösem Kohlenstoff durch den Einsatz von PS-P4VP/Resorcin-Formaldehyd.(64) Copyright 2004 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Während des Verdampfens des Lösungsmittels kommt es zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen Resorcin und der P4VP-Phase des Blockcopolymeren. Das Resorcin konnte anschließend mit Formaldehyd zu einem Harz polymerisiert werden, welches zusammen mit dem P4VP die Kohlenstoffvorstufe in der Synthese ist. Während der Carbonisierung von Resol und PS-P4VP zersetzt sich das PS und es kommt zur Bildung der Poren in dem sich bildenden Kohlenstoffmaterial. Die Porenweite beträgt etwa 34 nm und die Wandstärke ist etwa 9 nm.

Die Arbeitsgruppe von Zhao konnte eine Soft-Templat Synthese unter der Verwendung von den Triblockcopolymeren der Gruppe PEO-PPO-PEO (F127, P108 und

P123) mit Phenol/Formaldehyd zeigen.(65–67) Sie nutzen eine basisch katalysierte Reaktion zwischen Phenol und Formaldehyd um ein Resol zu bilden, welches sich durch die Blockcopolymeren in einem EISA-Prozess strukturieren ließ. Wichtig ist dabei, dass das Resol aufgrund der vielen OH-Gruppen zahlreiche Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Templat eingehen kann. Dies führt zu einer sehr guten Abbildung des Soft-Templates.

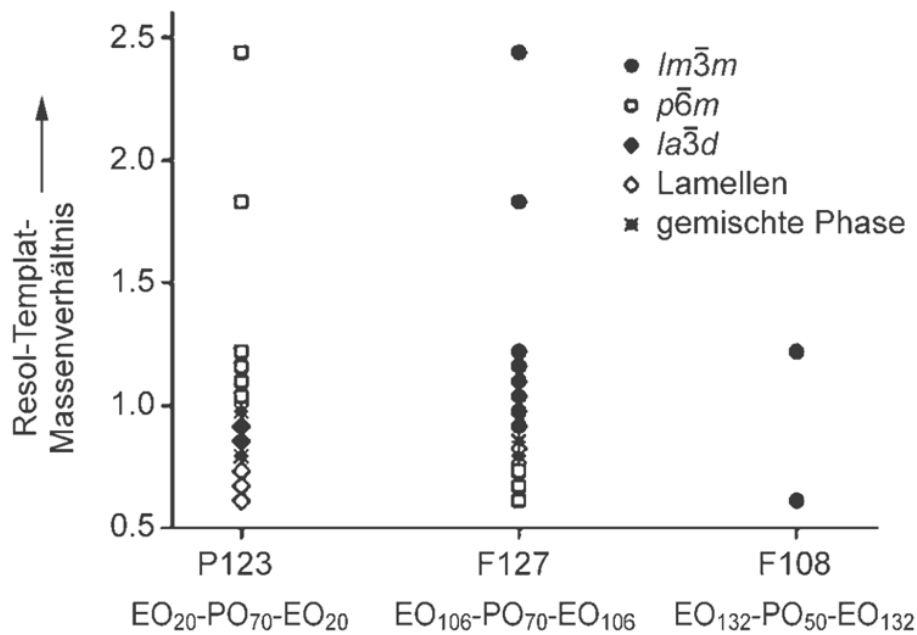


**Abbildung 1.14.** Die fünf Schritte der Kohlenstoff-Synthese unter Verwendung von Resol und Triblockcopolymeren.(67) Copyright 2006, American Chemical Society.

In der Abbildung 1.14 sind schematisch die fünf Schritte, in welche die Synthese des porösen Kohlenstoffs unterteilt werden kann, gezeigt. Zunächst wird aus Phenol und Formaldehyd ein niedermolekulares Polymer gebildet, welches zusammen mit dem PEO-PPO-PEO Templat in Ethanol gelöst wird. Durch das Verdampfen des Lösungsmittels entstehen die strukturierten Blockcopolymer-Phasen, um welche das Resol durch eine Thermopolymerisation aushärtet. Das Templat zersetzt sich bei Temperaturen von etwa  $350\text{ °C}$  und kann somit im selben Schritt, bei der die Carbonisierung durchgeführt wird, entfernt werden. Mesopörische Polymere können durch Carbonisierung unterhalb von  $600\text{ °C}$  erhalten werden. Die Erhöhung der Temperatur bei der Carbonisierung auf über  $600\text{ °C}$  führt zur Bildung eines mesopörischen Kohlenstoffes. Neuere Untersuchungen zeigen, dass der Mechanismus der

Selbststrukturierung noch nicht vollständig aufgeklärt ist. Die Arbeitsgruppe von T. Bein konnte zeigen, dass bei dünnen Filmen die Strukturierung der Blockcopolymeren nicht durch das Verdampfen des Lösungsmittels auftrat, sondern erst durch die Thermopolymerisation ab 100 °C stattfand. Für dünne Filme liegt also ein TISA-Prozess vor (*termally-induced self-assembly*).<sup>(68)</sup>

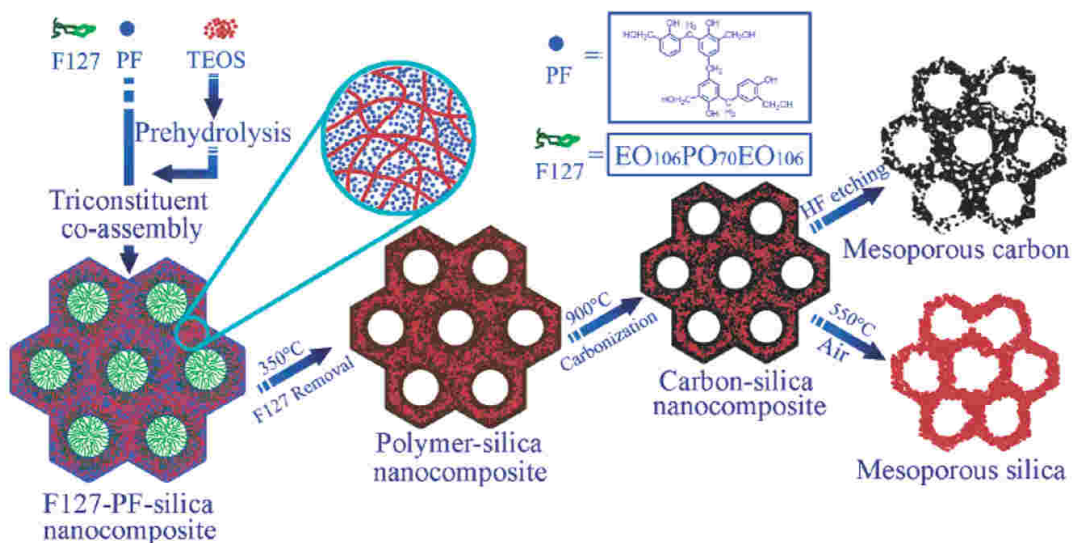
Die Symmetrien der sich bildenden Strukturen im EISA-Prozess sind abhängig von der Konzentration der Blockcopolymeren und dem Verhältnis von PEO und PPO und dem sich daraus ergebenden Packungsparameter in dem verwendeten Polymer (siehe Abb. 1.15).<sup>(67, 69)</sup>



**Abbildung 1.15.** Symmetrien der erhaltenen Strukturen unter Abhängigkeit des Resol-Templat-Mischungsverhältnisses und dem Verhältnis von PEO und PPO Gruppen in dem Templat.<sup>(67)</sup> Copyright ACS 2006.

Durch Verwendung von Stoffmengenverhältnissen von Phenol zu F127 oder P123 von etwa 1:0.015 wird der mesoporöse Kohlenstoff FDU-15 (*Fudan University*) mit 2D-hexagonaler Struktur (*p6m*) erhalten. Die Oberfläche des Kohlenstoffes beträgt  $650 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  bei einer Porenweite von 3.1 nm. Das Porenvolumen ist  $0.37 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Die kubischen Phasen FDU-14 und FDU-16 haben ähnliche BET-Oberflächen ( $690 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  bzw.  $740 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) und Porenvolumina ( $0.34 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  und  $0.41 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ), unterscheiden sich jedoch in der Porenweite von einem FDU-15 Material. FDU-14 hat Poren von etwa 2 nm mit einer kubischen *Ia3d* Struktur, wohingegen FDU-16 größere Poren von etwa 3.8 nm hat, die in der *Im3m* Symmetrie auftreten. Die Kohlenstoffe der FDU Gruppe haben generell eher kleine Porenvolumina und

Oberflächen. Ein CMK-3 Kohlenstoff hat im Vergleich dazu ein dreimal größeres Porenvolumen ( $1.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) als ein FDU-15. Um dies zu umgehen veröffentlichte die Arbeitsgruppe von Zhang eine modifizierte Variante der Synthesebedingungen des FDU-15 Kohlenstoffs, welche zu größeren Porenweiten und Porenvolumina führt.<sup>(70)</sup> Durch Zugabe von TEOS erhalten sie Silica-Kohlenstoff-Komposite, die entweder in mesoporöse Silica-Phasen umgewandelt werden können, indem der Kohlenstoffanteil verbrannt wird, oder durch Auflösen des Silicas mit HF, in reine periodisch poröse Kohlenstoffphasen überführt werden. Die Synthese der Kohlenstoff-Silica-Komposite ist schematisch in der Abbildung 1.16 gezeigt.

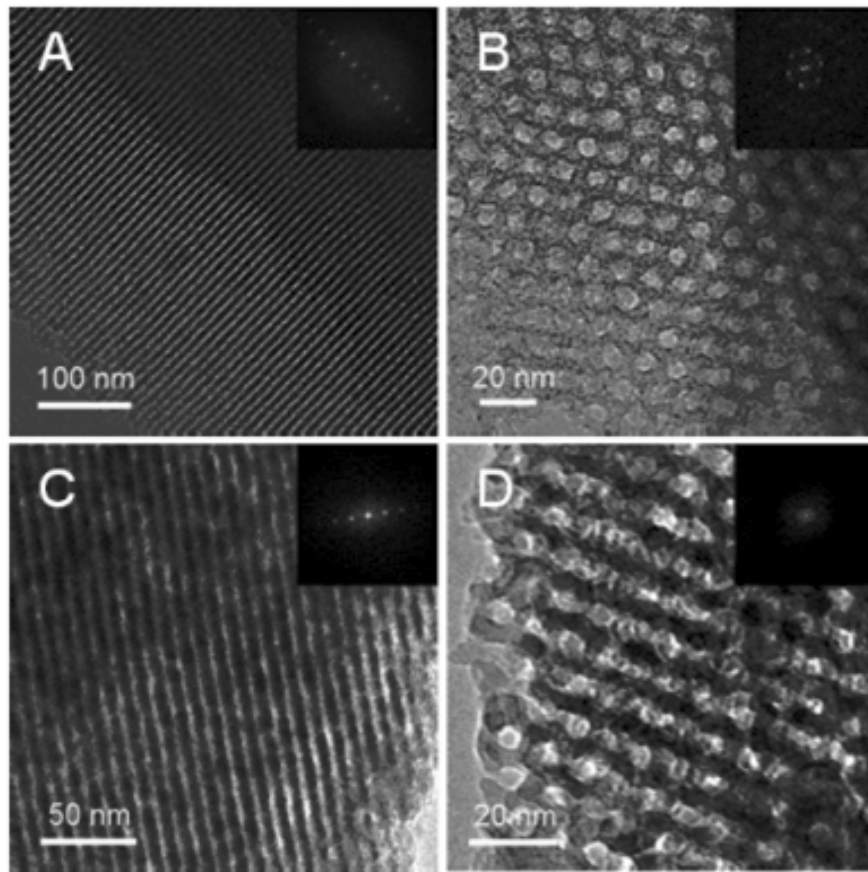


**Abbildung 1.16.** Schematische Darstellung des Mechanismus zur Darstellung von Silica-Kohlenstoff-Komposite und den entsprechenden reinen mesoporösen Phasen.<sup>(70)</sup> Copyright ACS 2006.

Die Autoren postulieren eine „*triconstituent co-assembly*“ des Resolpräkursors, der Silicaoligomere (entstanden durch Hydrolyse und Kondensation von TEOS) und dem Tensid F127 während der Synthese. Während des Verdampfens des Lösungsmittels bildet sich die Struktur der F127 Mizellen aus, um welche sich ein Nanokomposit aus dem Resol und den Silicaoligomeren legt. Die Silicaoligomere unterstützen durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen die Wechselwirkungen zwischen Resol und Tensid und führen während der Carbonisierung des Resols dazu, dass die Porenweite nicht schrumpft. Je nach TEOS zu Resol-Verhältnis können Kohlenstoffe mit bis zu 6.5 nm breiten Poren erhalten werden.

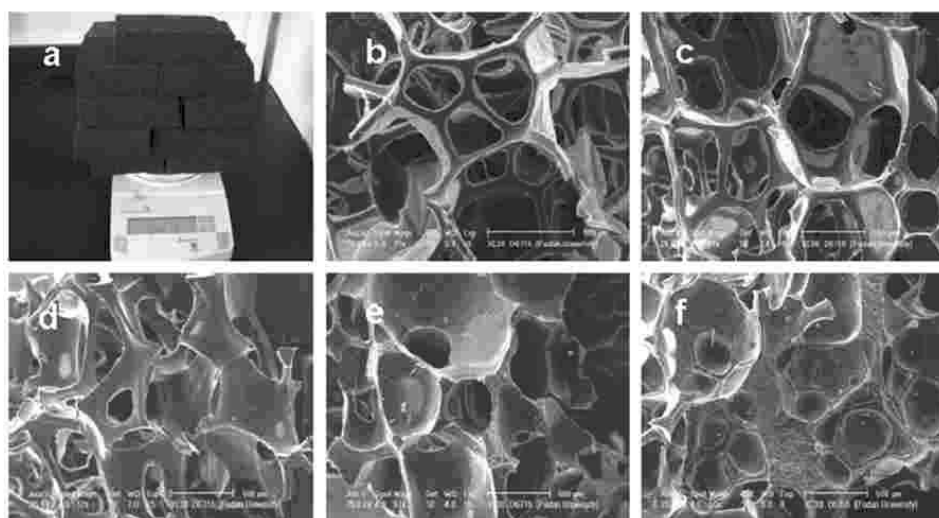
In der Abbildung 1.17 ist eine TEM-Abbildung des mesoporösen Kohlenstoffes MP-C-46 sowie des dazugehörigen porösen Silica (MP-S-46) gezeigt. Beide Strukturen weisen 2D-hexagonal angeordnete Poren auf.





**Abbildung 1.17.** TEM Abbildungen des mesoporösen Kohlenstoffes (MP-C-46, A und B) und des porösen Silica (MP-S-46, C und D) hergestellt aus dem Komposit MP-CS-46 (bei 900 °C carbonisiert). Abbildungen A und C zeigen den Blick entlang der [100] und B und C entlang der [001] Richtung.(70) Copyright ACS 2006.

Eine interessante Modifikation der FDU-15 Synthese haben 2011 Wang und Mitarbeiter publiziert.(71) Sie nutzen Polyurethanschaum (PU-Schaum) als Matrix für den EISA-Prozess und konnten so ein Kohlenstoffmaterial mit einer bimodalen Porengrößenverteilung erhalten. Anstatt einer Schale wurde PU-Schaum als Unterlage für den EISA-Prozess benutzt, dadurch ergibt sich eine deutlich höhere Ausbeute pro Raumvolumen. Wie in der Abbildung 1.18 A zu sehen, entsteht nach der Carbonisierung ein Kohlenstoffblock in der Form des verwendeten PU-Schaums. Unter den Synthesebedingungen zersetzt sich das PU, sodass nur der Kohlenstoff aus dem EISA-Prozess übrigbleibt. Dieser Kohlenstoff hat zwei Porengrößen, zum einen die Mesoporen aus der templatgesteuerten Synthese mit F127 und zum anderen die etwa 1 mm großen Poren des PU-Schaums. Die BET-Oberfläche ( $472 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) und das Porenvolumen ( $0.32 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) der auf PU-Schäumen synthetisierten FDU-15 Materialien sind vergleichbar zu einem normalen FDU-15, der auf einer Glasoberfläche synthetisiert wurde.



**Abbildung 1.18.** Poröser Kohlenstoff OMC-67-1.6. (a), REM-Abbildungen von PU-Schaum (b) und mit Resol beladenen PU-Schäumen (d-f). Copyright 2011 Elsevier Ltd.(71)

Die bisher vorgestellten mesoporösen Kohlenstoffe, die über ein Soft-Templat hergestellt wurden, basieren alle auf der organisch-organischen Wechselwirkung eines Tensids mit Phenol (oder Resorcin) und Formaldehyd als Kohlenstoffvorstufe. Eine Erweiterung dieser Syntheseroute zeigte 2011 die Arbeitsgruppe von A. Thomas mit der Umsetzung eines Derivates von Melamin (Hexamethoxymethylmelamin) und Blockcopolymeren zu mesoporösen Kohlenstoffen.(72) Sie waren damit die Ersten, die ein Soft-Templat für die Strukturierung einer stickstoffhaltigen Kohlenstoffvorstufe nutzten. Der entstandene poröse Kohlenstoff (MMR-1.0) hat eine BET-Oberfläche von  $258 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  bei einer Porenweite von  $7.8 \text{ nm}$  und einem Porenvolumen von  $0.53 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ .

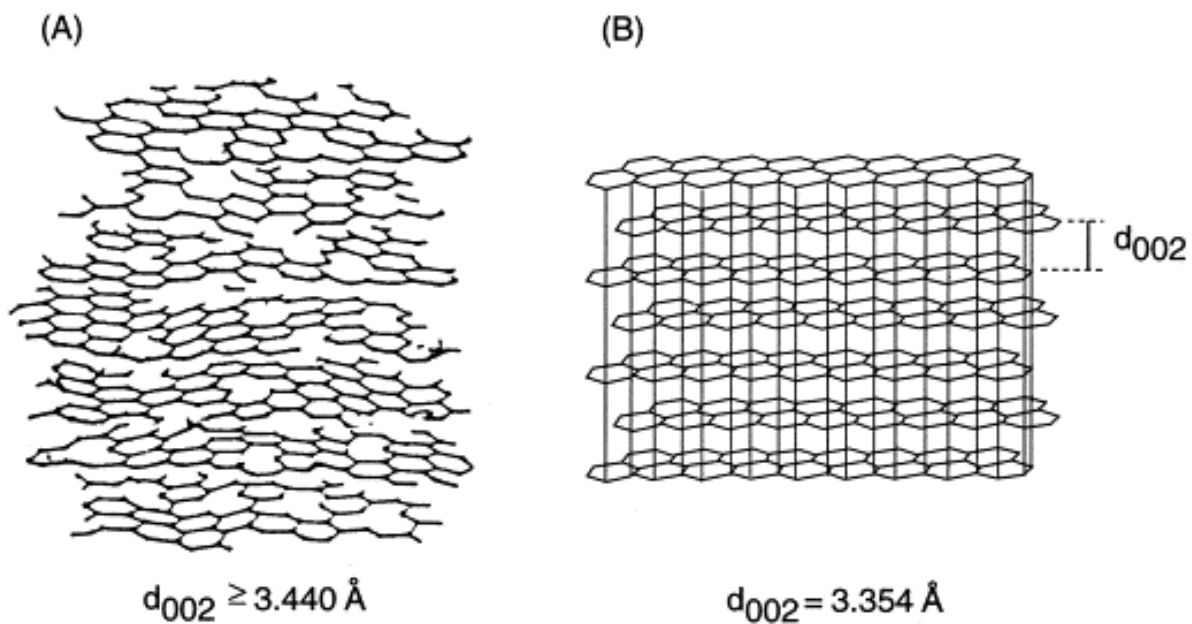
**Tabelle 1.3.** Zusammenfassung der wichtigsten porösen Kohlenstoffmaterialien, hergestellt über den EISA Prozess. \* = Keine veröffentlichten Daten.

Name	Templat	Struktur	$S_{BET}$ / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Porenweite / nm	$V_{Poren}$ / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	Lit.
COU-1	PS-P4VP	*	*	34	*	(64)
FDU-14	P123	$Ia\bar{3}d$	690	2.0	0.34	(67)
FDU-15	F127,P123	$p6m$	650	3.1	0.37	(67)
FDU-16	F108,F127	$Im\bar{3}m$	740	3.8	0.41	(67)
MP-C-46	F127/TEOS	$p6m$	2300	6.7	1.94	(70)
OMC-67-1.6	F127	*	472	4.2	0.32	(71)
MMR-1.0	F127	*	258	7.8	0.53	(72)

Die in diesem Kapitel vorgestellten porösen Kohlenstoffe sind in der Tabelle 1.3 zusammengefasst. Im Vergleich zu den Kohlenstoffen welche mit einem Hart-Templat hergestellt wurden (Kap. 1.1.2.1, Tab. 1.2) fällt auf, dass die Porenweiten bei beiden Synthesarten mit Größen von etwa 3 nm bis 8 nm ähnlich sind, die BET-Oberflächen und die Porenvolumina sich jedoch zum Teil deutlich unterscheiden. Insbesondere die Porenvolumina sind bei den Kohlenstoffen, welche mit den Soft-Templaten hergestellt wurden, deutlich kleiner.

### 1.1.2.3. Mesoporöse Kohlenstoffmaterialien mit graphitischen Porenwänden

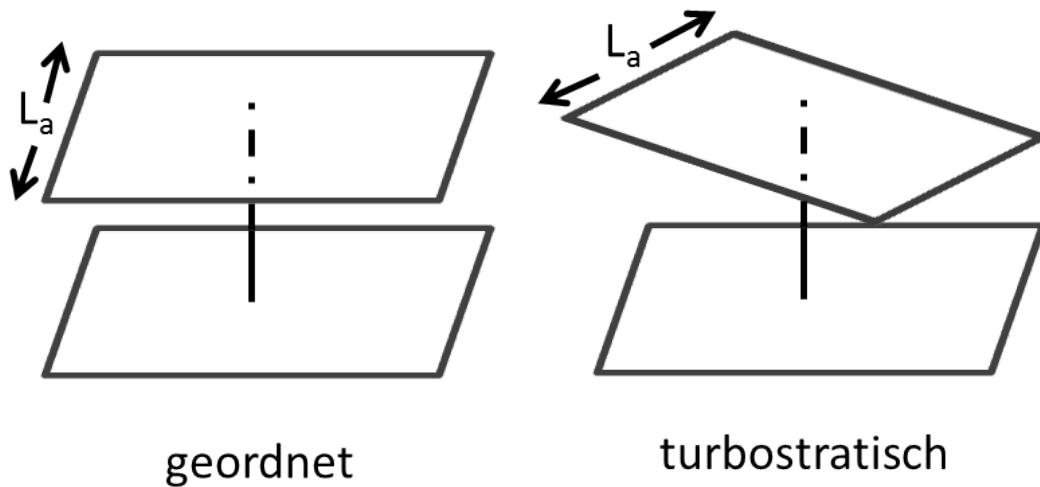
Die Forschung an der Graphitisierung von Kohlenstoffen und der Struktur von Graphit und graphitähnlichen Kohlenstoffmaterialien gehen auf Arbeiten von Warren zurück. Er veröffentlichte 1934 seine Strukturuntersuchungen an Ruß (*carbon black*) und stellte fest, dass die Kohlenstoffatome in dem Ruß als einzelne oder gestapelte Schichten von hexagonal angeordneten Atomen vorliegen.<sup>(73)</sup> Den Abstand der einzelnen Schichten beschrieb er mit etwa 0.36 nm bis 0.38 nm. Damit war er der Erste, der zeigen konnte, dass es neben den hoch geordneten Kohlenstoffphasen Diamant und Graphit noch weitere, wenn auch weniger geordnete Phasen, gibt. Biscoe und Warren zeigten in einer späteren Arbeit, dass sich die Struktur des Kohlenstoffes in Ruß durch Hitzebehandlungen ändern lässt.<sup>(74)</sup> Sie stellten fest, dass die Ordnung der einzelnen Schichten zueinander mit der Temperatur zunimmt. Für diese unvollständige Anordnung der Schichten haben sie den Begriff „*turbostratic*“ (turbostratisch) eingeführt.



**Abbildung 1.19.** Schematische Darstellung eines hexagonal turbostratischen Kohlenstoffes (A) und der geordneten Graphitstruktur (B). Copyright Elsevier 1998.<sup>(75)</sup>

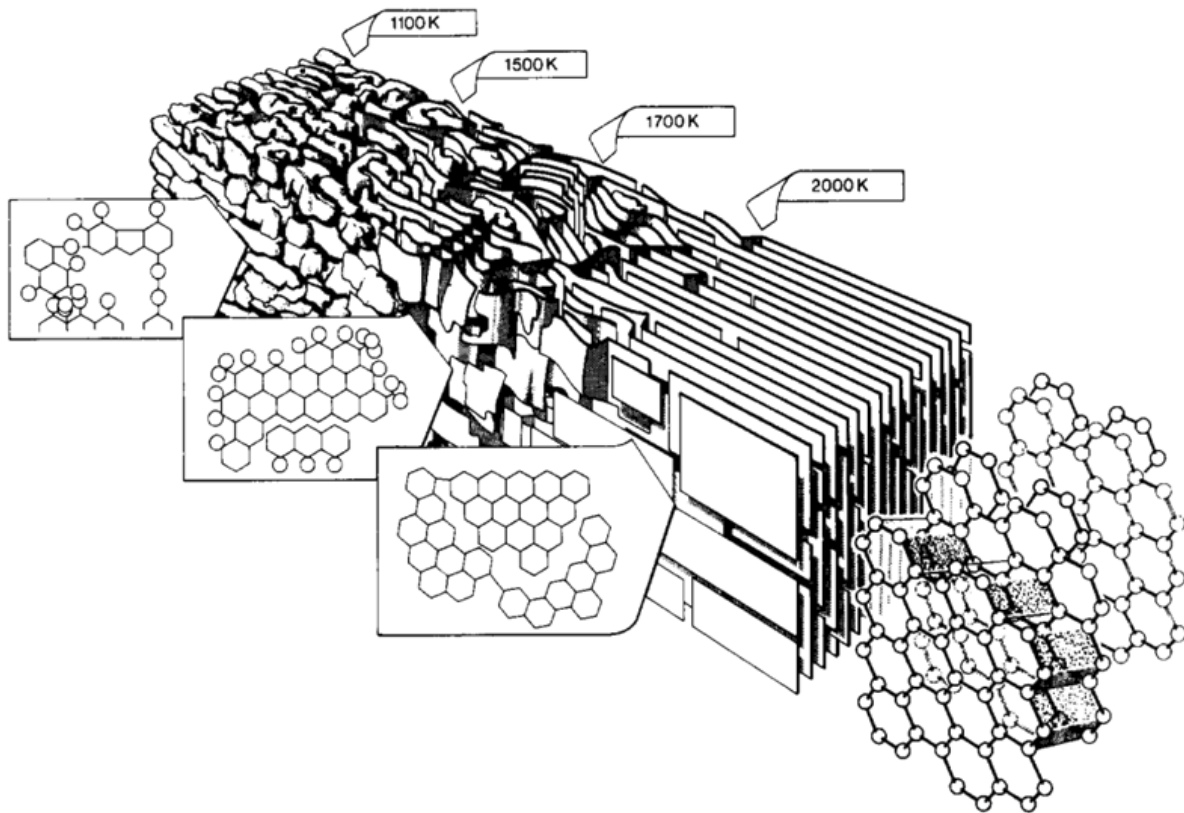
In der Abbildung 1.19 ist der Unterschied zwischen der geordneten Graphitstruktur und dem ungeordneten turbostratischen Kohlenstoff gezeigt. Turbostratischer Kohlenstoff stellt somit die Zwischenstufe von völlig amorphen hin zu vollständig geordneten 2D-Strukturen im Kohlenstoff dar. Der Schichtabstand in dem turbostratischen Kohlenstoff ist größer als in der Graphitstruktur. Dies liegt daran, dass die einzelnen Schichten nicht perfekt übereinander liegen, sondern leicht verscho-

ben sind und damit die Wechselwirkungen zwischen den Schichten schwächer sind (siehe Abb 1.20).



**Abbildung 1.20.** Geordnete und ungeordnete Stapelung einzelner Graphenschichten.

Weitere sehr wichtige Arbeiten zum Thema Graphitisierung von Kohlenstoff stammen aus den frühen 1950er Jahren von Rosalind E. Franklin.<sup>(76, 77)</sup> Sie untersuchte die thermische Graphitisierung verschiedener Kohlenstoffvorstufen, unter anderem Saccharose und Polyvinylchlorid, und führte eine Untergliederung in „non-graphitizing carbons“ und „graphitizing carbons“ ein. Zu nicht-graphitisierbaren Kohlenstoffen zählen Materialien mit einem niedrigen Wasserstoff- oder hohen Sauerstoff-Anteil, zum Beispiel Saccharose. Die Graphitisierung einer solchen Vorläuferverbindung führt zu der Bildung vieler Quervernetzungen in dem Material, die Kristallite sind daher weniger beweglich und es kommt zu einer weniger stark ausgeprägten Ausbildung einer Graphitstruktur, auch nicht bei Temperaturen von bis zu 3000 °C. Diese Kohlenstoffe werden daher auch als „hard carbons“ bezeichnet. Das Gegenteil zu den „hard carbons“ sind die sogenannten „soft carbons“, Kohlenstoffmaterialien hergestellt aus Vorläuferverbindungen mit einem hohen Anteil an Wasserstoff. Während der thermischen Graphitisierung bleiben die Kristallite noch mobil und es können sich höher geordnete Schichtstrukturen in dem Material bilden. Die Arbeiten von Franklin zeigen, dass die Ausbildung der graphitähnlichen Strukturen in den Materialien nicht durch die Umlagerung einzelner Kohlenstoffatome, sondern durch die Umstrukturierung ganzer Schichten entstehen.



**Abbildung 1.21.** Modell der thermischen Umwandlung einer ungeordneten Mesophase zu Graphit. Copyright Elsevier 1991.(78)

Ausgehend von den Arbeiten von Franklin entwickelten John Griffiths und Harry Marsh ein Modell für die thermische Umwandlung einer Mesophase zu Graphit (siehe Abb. 1.21).(78) Anfangs liegt in der Mesophase eine sehr ungeordnete Struktur der Vorläuferverbindung vor, die Graphenschichten haben viele Defekte und Leerstellen. Mit der Erhöhung der Temperatur steigt die Planarität und die Anzahl der Defekte in den einzelnen Schichten sinkt. Ab etwa 1700 K steigt der Anteil der Kreuzverknüpfungen und es entstehen wieder mehr Unregelmäßigkeiten in der Anordnung der Schichten. Steigt die Temperatur weiter an, so desorbiert Wasserstoff aus den Vorläuferverbindungen und die Schichten ordnen sich parallel an, sodass *hkl* Reflexe in Diffraktogrammen erkennbar sind. Es kommt dabei hauptsächlich zur Bildung von turbostratischem Kohlenstoff mit geringen Anteilen von einer graphitartigen Ordnung.

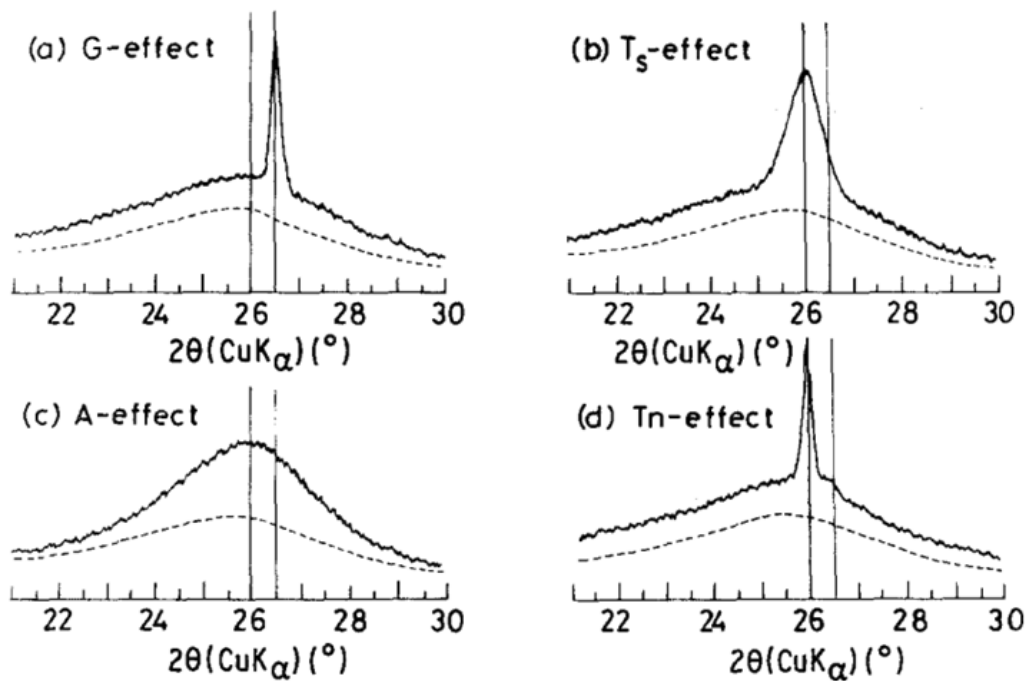
Kohlenstoffmaterialien können auch durch Katalyse mit Metallsalzen graphitisiert werden.(79) Je nach verwendetem Katalysator und Kohlenstoffvorstufe werden bei dem durch den Katalysator graphitisierten Material verschiedene Ordnungen der Graphitschichten im Röntgendiffraktogramm beobachtet. Die auftretenden Effekte sind anhand der (002) Profile des Graphits im Röntgendiffraktogramm eingeteilt. Es wird zwischen dem G-Effekt,  $T_5$ -Effekt, A-Effekt und  $T_n$ -Effekt unterschieden (siehe

Abb. 1.22). Liegt ein vollständig graphitisiertes Material vor, so gibt es nur einen graphitischen Reflex (G-Effekt). Der G-Effekt (Abb. 1.22 a) tritt bei Katalysatorpartikeln von über 100 nm auf, wenn eine wenig kristalline Vorläuferverbindung katalytisch graphitisiert wird. Die  $d_{002}$  Abstände sind etwa 0.335 nm mit einer Kristallithöhe  $L_C > 50$  nm. Es findet dabei eine heterogene oder multiphasen Graphitisierung statt.(79). Für den genauen Mechanismus gibt es zwei Vorschläge: Der Kohlenstoff löst sich in dem Katalysator (Metall) auf und fällt anschließend als Graphitmaterial aus. Dabei muss das Metall nicht geschmolzen sein und die Reaktion kann isotherm stattfinden, aufgrund der Änderung der freien Energie von amorphen Kohlenstoff hin zu Graphit. Ein alternativer Mechanismus ist die Bildung von Carbiden, welche während der Reaktion zu Metall und Graphit zerfallen.(79)

Der  $T_S$  Effekt (Abb. 1.22 b) tritt bei der Verwendung von sehr feinem Katalysatormaterial auf. Es entsteht dabei hauptsächlich turbostratisch geordneter Graphit mit  $d_{002}$ -Werten von etwa 0.338 nm bis 0.342 nm. Die Kristallithöhe ist dabei kleiner als beim G-Effekt. Der genaue Mechanismus dieser katalytischen Graphitisierung ist nicht eindeutig. Je nach verwendetem Katalysator kann es zur Bildung von Carbiden oder dem Lösen des Kohlenstoffes in dem Katalysator kommen.

Wird Ca oder Mg als Katalysator benutzt, entsteht kein geordnetes graphitisches Material (A-Effekt; Abb. 1.22 c). Es kommt zur Bildung von Defekten in der Kohlenstoffstruktur, sodass kein geordnetes Kristallwachstum auftreten kann. Im Diffraktogramm tritt deswegen nur eine leichte Verschärfung des Profils auf.

Nicht-graphitisierbare Kohlenstoffvorstufen, welche thermisch graphitisiert werden, zeigen den  $T_n$  Effekt (Abb. 1.22 d). Während der Graphitisierung bildet sich sowohl die  $T_n$ -Komponente, als auch die G-Komponente im Kohlenstoff aus, was zu einem (002) Reflex, bestehend aus einem breiten Profil mit den zwei übergeordneten Reflexen bei  $26^\circ$  ( $T_n$ ) und  $26.5^\circ$  (G) führt. Die  $T_n$  Komponente ist turbostratisch geordnet und hat einen Schichtabstand von 0.343 nm. Die Verwendung von Calciumdampf als Katalysator kann zu einer erhöhten Bildung der  $T_n$ -Komponente führen.(79)



**Abbildung 1.22.** Röntgenpulverdiffraktogramme verschiedener Proben, vor (gestrichelte Linie) und nach (durchgehende Linie) katalytischer Graphitisierung.(79) Copyright 1982 Springer.

Mesoporöse Kohlenstoffe mit graphitischen Porenwänden und einem geordnetem Porensystem konnten durch die katalytische Graphitisierung, durch das CVD-Verfahren und auch durch thermische Graphitisierung erzeugt werden.(47, 80–86)

Die Arbeitsgruppe um Moreno-Castilla veröffentlichte 2000 eine Synthese von Kohlenstoff Aerogelen aus Resorcin mit graphitischen Porenwänden.(80) Als Katalysator verwendeten sie 1 Gew.% Chromnitrat, bzw. Eisen-, Cobalt- oder Nickelacetat, die jeweils am Anfang der Sol-Gel-Synthese hinzugegeben wurden. Bei allen Aerogelen, die in Anwesenheit eines Katalysators bei einer Temperatur von 1000 °C graphitisiert wurden, traten Röntgenbeugungsreflexe für Graphit auf, diese Reflexe waren bei Vergleichsproben ohne Katalysator nicht vorhanden. In den Aerogelen entstanden hauptsächlich Makroporen mit einer breiten Porengrößenverteilung, wobei die Maxima der Verteilungen zwischen 70 nm bis 90 nm lagen. Bei den Proben mit Co oder Ni Katalysatoren bildeten sich auch Mesoporen, welche aber einen sehr geringen Anteil an den gesamten Poren haben. Die Oberflächen der Aerogele liegt zwischen  $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  und  $400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  bei einer Graphitisierungstemperatur von 1000 °C. Die Oberflächen nahmen bei höheren Temperaturen deutlich ab. Das Porenvolumen der Aerogele lag bei etwa  $0.9 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , eine Ausnahme bildete die Probe, welche durch Fe katalysiert wurde, welche ein Porenvolumen von  $1.9 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  aufwies. Die Autoren konnten in dieser Veröffentlichung zeigen, dass die Verwen-



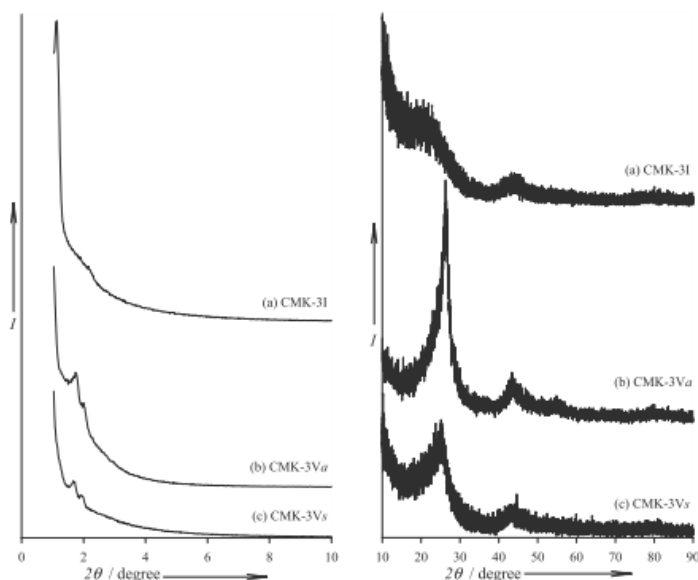
dung von Metallsalzen bei einer Sol-Gel Synthese von porösen Kohlenstoffen zu der Graphitisierung der Porenwände führte. Entfernt haben die Autoren den Katalysator nach der Graphitisierung nicht, was dazu führte, dass in den Diffraktogrammen, insbesondere bei der Verwendung des Eisensalzes, noch Verunreinigungen (z.B.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) zu erkennen sind.

Die Arbeitsgruppe um R. Ryoo zeigte 2003 die Synthese von CMK-3 Kohlenstoffen mit graphitischen Porenwänden.(81) Die Autoren stellten zunächst SBA-15 dar und funktionalisierten dieses dann mit  $\text{AlCl}_3$ . In den Poren dieses Al-SBA-15 Silicas haben sie anschließend Acenaphthen bei  $750\text{ }^\circ\text{C}$  in einem Autoklaven zu Kohlenstoff umgesetzt. In den Diffraktogrammen konnten sie zeigen, dass die Mesoporen strukturiert vorlagen, da die entsprechenden Reflexe im Kleinwinkelbereich auftraten, des Weiteren konnten die Autoren im Weitwinkelbereich für den CMK-3G die (00l) Reflexe von Graphit nachweisen. Die Graphitisierung der Porenwände konnte auch mittels Ramanspektroskopie nachgewiesen werden. Messungen zur Stickstoff-Physisorption wurden von den Autoren leider nicht veröffentlicht, aufgrund der gezeigten Diffraktogramme und TEM-Abbildung ist dennoch davon auszugehen, dass der CMK-3G porös ist. Die Arbeitsgruppe von Ryoo war somit eine der ersten, welche eine erfolgreiche Synthese von mesoporösen Kohlenstoffen mit graphitischen Porenwänden, hergestellt durch katalytische Graphitisierung, veröffentlichten.

Eisen(III)-chlorid wurde ebenfalls als Katalysator in einer Kohlenstoff Hart-Templat Synthese eingesetzt.(82) Die Autoren nutzten SBA-15 Silica Material als Templat, welches sie mit  $\text{FeCl}_3$  imprägnierten und führten in den Poren des Silicas eine *in situ* Polymerisation von Pyrrol durch. Dies führte dazu, dass die sich bildenden Porenwände durch das Vorhandensein des Eisens, zumindest teilweise, während der Carbonisierung graphitisiert wurden. Das entstehende Kohlenstoffmaterial hatte eine Oberfläche von über  $1000\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  und die Autoren haben mittels Stickstoff-Physisorption Mesoporen von 3 nm und 10 nm ermittelt. Die 3 nm Poren sind durch das Templat entstanden und die 10 nm Poren erklären die Autoren durch Vereinigung der nicht gefüllten Silicaporen mit den Poren, welche durch das Entfernen der Silicawand entstehen. Die Autoren haben für dieses Kohlenstoff-Material auch die elektrische Leitfähigkeit bestimmt. Sie beträgt  $0.11\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Eine weitere Arbeit aus dem selben Arbeitskreis zeigte 2005 die katalytische Graphitisierung von Phenolharzen in den Poren von Silica Xerogelen unter Verwendung von Eisen- und Nickelsalzen.(83) Hierbei wurden zunächst die porösen Kohlenstoffe durch das Nanocasting-Verfahren hergestellt (C-800) und diese Kohlenstoffe dann anschließend mit den Metallsalzen imprägniert, um so nachträglich die Porenwände zu graphitisieren (CFe-800 und CNi-800). Durch die nachträgliche Graphitisierung der Kohlenstoffe haben die Materialien etwa 10% an Porenvolumen

und BET-Oberfläche verloren, sind aber dennoch sehr poröse Materialien mit Oberflächen von etwa  $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  und Porenvolumina von  $1.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Die Metallsalze haben die Autoren nach der Synthese aus dem Kohlenstoff durch Waschen mit HCl entfernt, dennoch sind nach dem Waschen, insbesondere bei den eisenhaltigen Proben, im Röntgenpulverdiffraktogramm noch Reflexe, die nicht zum Kohlenstoff gehören, zu erkennen. Die Diffraktogramme zeigen dennoch eindeutig die Bildung von Graphitphasen im Kohlenstoff, welche die Autoren auch mittels Raman Untersuchungen nachweisen konnten. Die elektrische Leitfähigkeit hat sich durch die Graphitisierung von  $0.19 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  (C-800) auf  $2.5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  (CFe-800) bzw.  $3.5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  (CNi-800) erhöht. Die Arbeitsgruppe um A. B. Fuertes hat mit diesen beiden Veröffentlichung zeigen können, dass sich verschiedene aromatische Polymere, welche entweder *in situ* in den Poren erzeugt werden oder als schon fertiges Polymer in die Poren gebracht werden, durch den Einsatz von Metallsalzen katalytisch zu Graphit umsetzen lassen.

Neben der katalytischen Graphitisierung gibt es auch die Möglichkeit das CVD-Verfahren zur Herstellung von porösen Kohlenstoffen mit graphitischen Porenwänden zu nutzen.(84) Die Arbeitsgruppe von Mokaya hat die Kohlenstoffvorstufen Acetonitril und Styrol jeweils mittels CVD-Verfahren in die Poren von SBA-15 Silica gebracht. Nach dem Auflösen des Silicas konnten sie mittels Röntgenpulverdiffraktometrie die Periodizität der Porenwände und das Vorhandensein von Graphitphasen in beiden porösen Kohlenstoffe nachweisen (siehe Abb. 1.23).

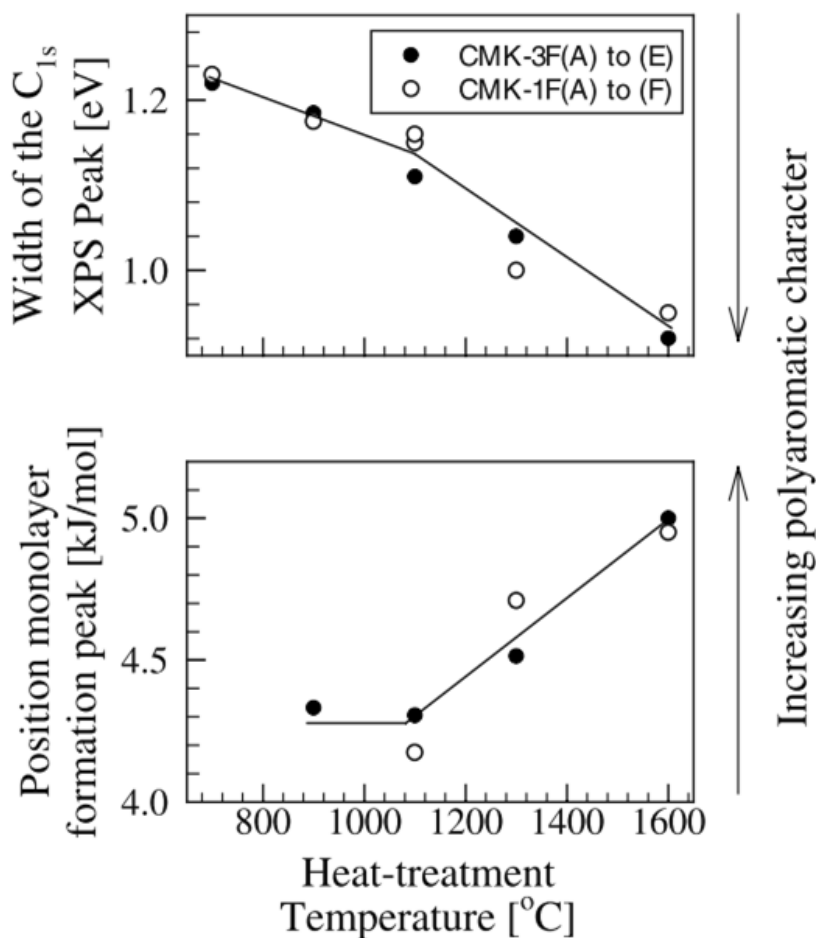


**Abbildung 1.23.** Röntgenpulverdiffraktogramme von porösen Kohlenstoffen hergestellt über das CVD-Verfahren. A) normaler CMK-3 zum Vergleich (flüssig Imprägnierung mit Saccharose) b) zeigt ein CMK-3Va hergestellt mit Acetonitril und c) CMK-3Vs hergestellt mit Styrol.(84) Copyright 2004 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Die Physisorptionsmessungen zeigten die zu erwartende Hystereseformen und die Auswertung ergab Poren mit einem Durchmesser von 3 nm, sowie eine BET-Oberfläche von  $1022 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (Styrol, CMK-3Vs) und  $660 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (Acetonitril, CMK-3Va) bei einem Porenvolumen von  $0.89 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  (CMK-3Vs) und  $0.70 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  (CMK-3Va). Die Abformung mittels CVD-Verfahren führt somit zu der Bildung von porösen Kohlenstoffen, diese weisen jedoch, im Vergleich zu Kohlenstoffen, die mit dem selben Templat (SBA-15) hergestellt werden, eine etwas geringere Oberfläche und ein kleineres Porenvolumen auf. Durch die Verwendung von Acetonitril konnten die Autoren außerdem einen porösen Kohlenstoff mit einem, wenn auch geringen, Anteil an Stickstoff in den Porenwänden herstellen. Die Elementaranalyse des porösen Kohlenstoffes (CMK-3Va) ergab ein C-N-Verhältnis von 11.6. Der CMK-3Va ist somit einer der ersten Kohlenstoffe mit graphitischen Porenwänden, die zusätzlich auch noch mit Stickstoff dotiert sind.

Die Graphitisierung der Porenwände von porösen Materialien kann auch durch Temperaturen von über 1700 K erfolgen. Eine der ersten Untersuchungen dazu legten die Arbeitsgruppen von S. Kaliaguine und R. Ryoo vor.<sup>(85)</sup> Sie veröffentlichten 2003 eine Synthese von geordnet porösen Kohlenstoffen, welche in einem zweiten Schritt, nach dem Auflösen des Templats, thermisch graphitisiert wurden. Als Kohlenstoffvorläufer setzten sie Saccharose ein und brachten diese in MCM-48 und SBA-15 Silica Template ein. Die thermische Graphitisierung fand bei Temperaturen von 1600 °C statt. Beide Kohlenstoffe weisen nach der Graphitisierung noch Porosität auf, die Veränderung der Porenweite ist jedoch abhängig vom verwendeten Templat. Die Poren im CMK-1F(F) (MCM-48 Templat) haben sich durch die thermische Graphitisierung nicht geändert. Die Porenweite liegt immer noch bei 2.4 nm. Allerdings weisen die Autoren darauf hin, dass die Porenweitenverteilung mittels BJH-Methode ausgewertet wurde, was bei Poren mit dieser Größe zu einem erheblichen Fehler führen kann. Das die Porenweite sich nicht ändert, ist jedoch auch an dem Verlauf der Isotherme zu erkennen, weshalb zwar nicht die exakte Porenweite bestimmt wurde, die Änderung aber dennoch korrekt erfasst ist. Die BET-Oberfläche vor der Graphitisierung ist  $1609 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  und danach liegt sie bei  $1896 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , die Autoren gehen auf diese Änderung nicht genauer ein. Eine mögliche Erklärung wäre, dass die Probe nicht homogen ist und daher leichte Schwankungen bei der Bestimmung der Oberfläche auftreten können, dies ist insbesondere bei sehr porösen Kohlenstoffen mit hohen Oberflächen (wie es hier der Fall ist) ein häufig vorkommendes Problem. Das Porenvolumen ändert sich nur leicht von  $1.16 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  auf  $1.26 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , auch diese Änderung kann durch Inhomogenitäten in der Probe verursacht werden. Bei dem CMK-3F(E), welcher mit einem SBA-15 Templat hergestellt wurde, zeigt sich durch die thermische Graphitisierung

eine deutliche Änderung bei der Oberfläche und der Porenweite. Die Oberfläche nimmt deutlich ab (von  $1322 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  auf  $837 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) und die Porenweite steigt von  $4.45 \text{ nm}$  auf  $5.05 \text{ nm}$ . Auch hier haben die Autoren die BJH-Methode zur Bestimmung der Porenweite benutzt, weshalb die Werte mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht der Realität entsprechen, die Änderung aber dennoch vorhanden ist. Das Porenvolumen hat nach der Graphitisierung einen kleineren Wert ( $1.15 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) als davor ( $1.42 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Mittels XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*) und Auswertung der APD (*adsorption potential distribution*) haben die Autoren den Einfluss der Temperatur auf die Struktur (Grad der Graphitisierung) des Kohlenstoffes untersucht (siehe Abb. 1.24).



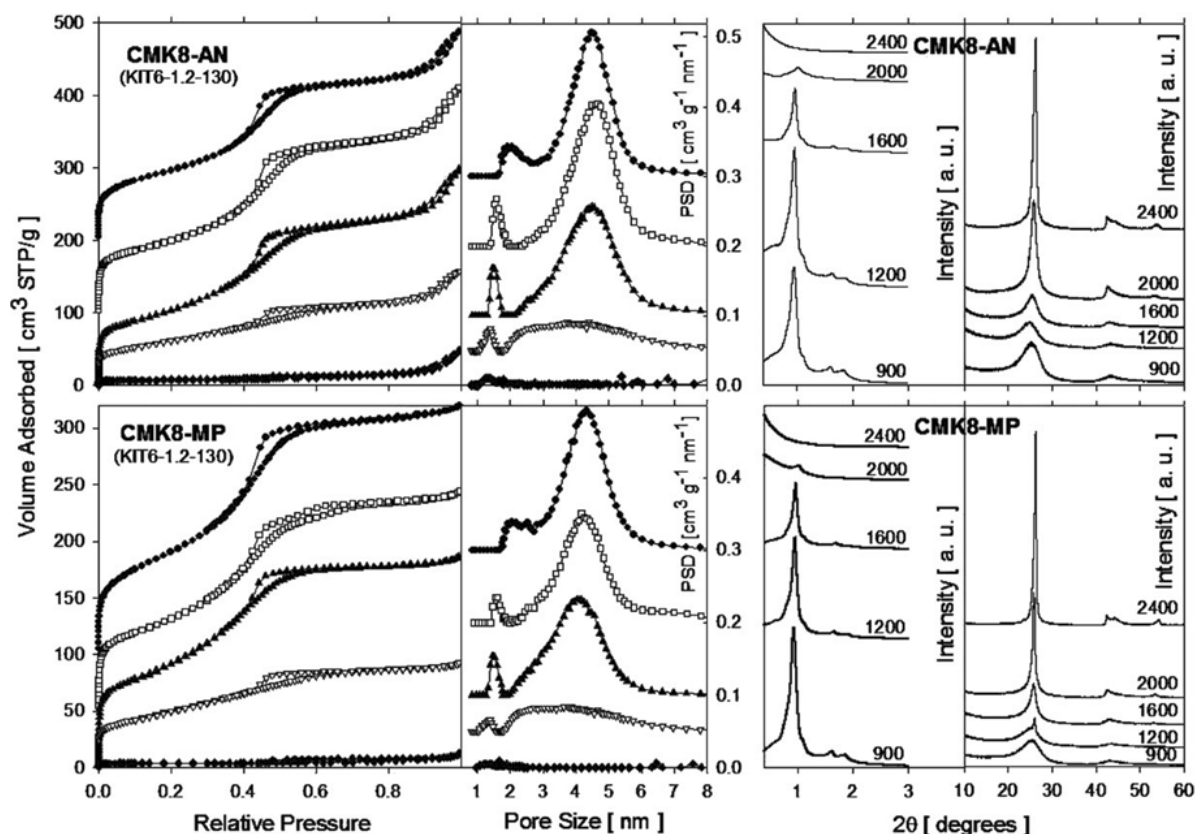
**Abbildung 1.24.** Breite des XPS  $\text{C}_{1s}$ -Signals (Maß für die Polyaromatizität der äußeren Oberfläche) und Position des Monolagenformationssignals (APD, Maß für die Ordnung der Porenoberfläche) in Abhängigkeit der Temperatur bei der Graphitisierung. Copyright Elsevier 2003.(85)

Für beide porösen Kohlenstoffe ist zu erkennen, dass der Anteil an polyaromatischen Verbindungen auf der Porenoberfläche mit der Temperatur zunimmt und gleichzeitig auch das Monolagenformationssignal zu höheren Werten verschoben

wird, was in beiden Fällen dafür spricht, dass die Oberfläche der Porenwände zunehmend graphitischer geordnet wird. PXRD Untersuchungen haben die Autoren an ihrem Material nicht durchgeführt.

Diese Veröffentlichung zeigt als eine der ersten die thermische Graphitisierung von mesoporösen Kohlenstoffen. Die Autoren konnten zum einen nachweisen, dass es grundsätzlich möglich ist, poröse Kohlenstoffe durch Temperaturen von 1600 °C zu graphitisieren und zum anderen konnten sie einen sehr großen Einfluss des Templats und damit der Geometrie des porösen Kohlenstoffes auf die Stabilität ebendieses während der thermischen Graphitisierung belegen.

Eine weitere Veröffentlichung der Arbeitsgruppen Jaroniec und Ryoo zeigt die thermische Graphitisierung von unterschiedlichen porösen Kohlenstoffen bei bis zu 2400 °C.<sup>(86)</sup> Die Autoren haben drei unterschiedliche Silica-Templates (MCM-48, KIT-6-35 und KIT-6-130) mit verschiedenen Kohlenstoffvorstufen (Furfurylalkohol, Mesophasen Ruß, Acenaphthen) befüllt und die entsprechenden porösen Kohlenstoffe über eine Hart-Templat Synthese durch Carbonisierung bei 900 °C hergestellt. Die anschließende thermische Graphitisierung erfolgte nach dem Entfernen des Silica-Templats bei Temperaturen von 1200 °C bis 2400 °C. Die Autoren konnten nachweisen, dass eine thermische Behandlung der Kohlenstoffe, bei Temperaturen von 2000 °C und höher, zur Ausbildung einer Graphitphase in den Wänden der Poren führt. In der Abbildung 1.25 ist in den Röntgenpulverdiffraktogrammen deutlich die Entstehung des charakteristischen Graphit Reflexes bei etwa  $27^\circ 2\theta$  in den bei 2000 °C und 2400 °C thermisch aktivierten Proben zu erkennen. Das Porensystem ist bei den untersuchten CMK-8 Kohlenstoffen, hergestellt aus Acenaphthen und Mesophasen Ruß Vorläuferverbindungen, bei Temperaturen über 1600 °C nicht mehr stabil. Im Kleinwinkelbereich des Röntgenpulverdiffraktogrammes treten bis zu dieser Temperatur noch Reflexe auf, welche auf eine Ordnung der Porenwände schließen lassen.



**Abbildung 1.25.** Stickstoff-Physisorptionsisotherme und die entsprechende Porengrößenverteilung (von oben nach unten sortiert: 900 °C, 1200 °C, 1600 °C, 2000 °C und 2400 °C), sowie die Röntgenpulver-Kleinwinkel- und Weitwinkelmessungen für die zwei porösen Kohlenstoffe CMK8-AN (KIT-6-130 mit Acenaphten) und CMK8-MP (KIT-6-130 mit Mesophasen Ruß).<sup>(86)</sup> Copyright 2008 Royal Society of Chemistry.

In der Porengrößenverteilung trat zunächst eine deutliche Verbreiterung der Verteilung auf. Diese Poren verschwinden jedoch sowohl bei dem CMK8-AN als auch bei dem CMK8-MP bei 2000 °C fast völlig. Die BET-Oberflächen der carbonisierten Kohlenstoffe CMK8-AN-900 und CMK8-MP-900 lagen bei  $340 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  bzw. bei  $330 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Nach dem Graphitisieren betrug die BET-Oberfläche bei dem CMK8-AN-2400  $280 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  und bei dem CMK8-MP-2400  $15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Die Graphitisierung bei Temperaturen von 2400 °C führte zu einer deutlichen Zunahme des Graphit-Anteils in den Proben, was die Autoren mittels TG (Verschiebung der Verbrennungstemperatur zu höheren Werten) und Raman-Spektroskopie nachweisen konnten. Kohlenstoffe hergestellt mit den MCM-48 und KIT-6-35 Templaten zeigen ein ähnliches Verhalten wie die zuvor genannten Kohlenstoffe (KIT-6-130 Templat), sie sind allerdings bis zu 2000 °C stabil. Bei 2400 °C tritt auch bei diesen Kohlenstoffen eine so große Umwandlung der Porenwände auf, sodass das Porensystem zerstört wird. Die Autoren untersuchten in dieser Veröffentlichung eine Reihe von porösen Kohlenstoffen hergestellt aus verschiedenen Templaten und Kohlenstoffvorstufen und konnten zeigen, dass sehr hohe Temperaturen zwar der Graphitisie-

zung des Kohlenstoffes förderlich sind, währenddessen jedoch das Porensystem bei den untersuchten Kohlenstoffen so gut wie immer zerstört wird.

Nur wenige Arbeitsgruppen haben auch den Einfluss der Graphitisierung auf die elektrische Leitfähigkeit der Kohlenstoffe untersucht. Die wenigen Zahlenwerte, die zu Leitfähigkeiten von Kohlenstoffen veröffentlicht wurden, sind in der folgenden Tabelle (1.4) aufgelistet.

**Tabelle 1.4.** Elektrische Leitfähigkeit von literaturbekannten porösen Kohlenstoffen.

Name	Leitfähigkeit / $S \cdot m^{-1}$	Lit.
C-S	11.3	(82)
C-800	19	(83)
CNi-800	340	(83)
CFe-800	250	(83)
C-Atr	11.1	(47)

Deutlich zu erkennen ist bei der Reihe aus der Veröffentlichung von Sevilla *et al.*, dass die Graphitisierung zu einer erheblichen Erhöhung der Leitfähigkeit führt.(83) Wohingegen die anderen porösen Kohlenstoffe, welche aus Polypyrrol (82) bzw. Anthracen (47) hergestellt wurden, nur einen sehr geringe Leitfähigkeit aufwiesen, obwohl die Autoren eine teilweise Graphitisierung der Porenwände nachweisen konnten.

In diesem Kapitel wurden Synthesen zur Darstellung von porösen Kohlenstoffen mit graphitischen Porenwänden zusammengefasst, wobei das Hauptaugenmerk darauf lag, die unterschiedlichen Synthesewege aufzuzeigen und die jeweils ersten Arbeiten zu diesen Synthesen vorzustellen, da neuere Veröffentlichungen meist auf diesen Ergebnissen aufbauen. Weitere Ergebnisse sind in einem aktuellen Review Artikel von Inagaki beschrieben.(87)

Die in diesem Kapitel vorgestellten nanoporösen Kohlenstoffmaterialien sind in der Tabelle 1.5 zusammengefasst. Es zeigt sich, dass zumindest die Graphitisierung bei sehr hohen Temperaturen von über 2000 °C zu einem deutlichen Verlust der Porosität führt. Die katalytische Graphitisierung führt zu recht guten Eigenschaften (d.h. hohe Oberfläche und ein Porenvolumen von größer  $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) und die Autoren konnten auch eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit feststellen. Das CVD-Verfahren ist durchaus geeignet, um poröse Kohlenstoffe herzustellen, jedoch ist hier die Auswahl an Kohlenstoffvorstufen eingeschränkt.

**Tabelle 1.5.** Zusammenfassung der wichtigsten porösen Kohlenstoffmaterialien mit graphitisierten Porenwänden. \* = Keine veröffentlichten Daten. HT = Hochtemperatur, KAT = katalytisch.

Name	Vorl.verb.	Temp. / °C	Methode	$S_{BET}$ / $m^2 \cdot g^{-1}$	Porenweite / nm	$V_{Poren}$ / $cm^3 \cdot g^{-1}$	Lit.
AFe-1800	RF	1000	KAT	306	-	1.93	(80)
C-S	Py.	900	KAT	1170	3, 10	1.3	(82)
CNi-800	PF	800	KAT	1040	4.8, 17	1.43	(83)
CFe-800	PF	800	KAT	1010	4.9, 13	1.4	(83)
CMK-3Va	Ac.	900	CVD	1022	3	0.89	(84)
CMK-3Vs	Ac.	900	CVD	678	3	0.7	(84)
C-Atr	Atr.	900	-	826	2.8	0.9	(47)
CMK-1F(F)	Sac.	1600	HT	1896	2.45	1.26	(85)
CMK-3F(E)	Sac.	1600	HT	837	5.05	1.15	(85)
CMK1-C20-Fa-2400	FA	2400	HT	100	3	0.26	(86)
CMK8-AN-2400	Ant.	2400	HT	280	-	0.07	(86)
CMK8-MP-2400	MP	2400	HT	15	-	0.017	(86)



## 1.2. Lithium-Ionen-Batterien

In diesem Kapitel werden zunächst Batterien im Allgemeinen, sowie im Besonderen der Aufbau einer Lithium-Ionen-Batterie (LIB) erklärt. Anschließend wird das Aktivmaterial Lithiumeisenphosphat im Detail betrachtet und gezeigt, welche Möglichkeiten die Verwendung poröser Kohlenstoffe in Kathodenmaterialien bieten.

Batterien sind Speicher für elektrische Energie. Die Speicherung erfolgt in Batterien durch zwei Stoffe (in der Batterie als Elektroden bezeichnet) mit unterschiedlichem chemischem Potential, welche räumlich durch einen Separator voneinander getrennt sind. Der Ladungsaustausch geschieht über ein Elektrolyt, der leitfähig für Ionen aber nicht leitfähig für Elektronen ist und einen äußeren Stromkreis, welcher den Austausch der Elektronen ermöglicht. Das Schließen des äußeren Stromkreises führt somit zu einer Reaktion in der Batterie.

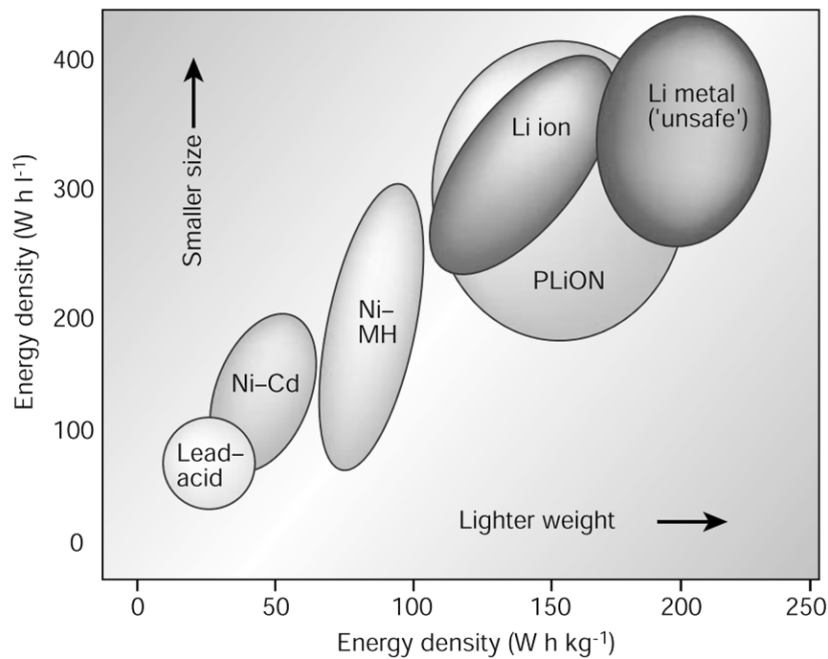
Je nach verwendeten Materialien können bei Batterien zwischen den sogenannten primären und den sekundären Batterien unterschieden werden. Die Reaktion in den primären Batterien ist nicht reversibel, daher kann eine primäre Batterie nicht wieder aufgeladen werden. In den sekundären Batterien findet hingegen eine reversible Reaktion statt, wobei die Batterie durch das Anlegen einer äußeren Spannung wieder geladen werden kann, da die Rückreaktion erzwungen wird. In einer Batterie findet immer eine Oxidation und eine Reduktion statt, es gibt daher immer eine negativ geladene Elektrode, an der Stoffe aus dem Elektrolyten reduziert werden und Elektronen abgeben, wobei die Elektrode (Anode) selbst oxidiert wird, während an der positiv geladenen Elektrode Elektronen Stoffe aus dem Elektrolyten oxidieren und die Elektrode selbst reduziert wird (Kathode). Die Bezeichnung der Elektroden als Anode und Kathode beziehen sich immer auf die Elektroden beim Entladen einer Batterie. Wird eine sekundäre Batterie wieder aufgeladen, so werden die chemischen Reaktionen (Oxidation und Reduktion) an der jeweils anderen Elektrode stattfinden.

Wichtig für eine Batterie sind die folgenden Kenngrößen:

- **Spannung:** Die Spannung (V) einer Batterie ergibt sich aus den chemischen Potentialen der verwendeten Elektrodenmaterialien. Für jede Redoxpaarkombination ist die Spannung dabei anders und kann mithilfe der elektrochemischen Spannungsreihe berechnet werden.
- **Spezifische Leistung:** Die spezifische Leistung einer Batterie wird in  $\text{W}\cdot\text{kg}^{-1}$  angegeben und beschreibt die Menge an elektrischer Energie, die pro Masse gespeichert werden kann.
- **Spezifische Energie:** Die spezifische Energie einer Batterie wird entweder in  $\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$  (gravimetrische Energiedichte) oder in  $\text{Wh}\cdot\text{L}^{-1}$  (volumetrische Energiedichte) angegeben. Sie beschreibt die Menge an Energie, welche von einer Batterie innerhalb einer Stunde abgegeben werden kann.

Wird eine Elektrode (z.B. ein Metallstab) in einen passenden Elektrolyten (z.B. eine Metallsalzlösung) getaucht, so erhält man eine Halbzelle. Diese Halbzelle kann durch einen Ionenleiter und einen elektrischen Leiter mit einer zweiten Halbzelle verbunden werden, sodass eine Vollzelle entsteht. Diese Konstruktion wird auch als galvanisches Element bezeichnet. Grundsätzlich ist es möglich fast jede Redoxreaktion in zwei Halbzellen, welche ionisch und elektrisch leitend verbunden sind, als Batterie zu nutzen. Allerdings haben sich nur wenige Materialien technisch durchgesetzt und wurden zu kommerziell erhältlichen Batterien entwickelt.

In der Abbildung 1.26 sind die gebräuchlichsten Batteriematerialien und deren volumetrischen, bzw. gravimetrischen Energiedichten graphisch als Ragone-Plot dargestellt. Der zeitliche Verlauf der Entwicklung der verschiedenen Batterietypen ist hier sehr gut anhand der zunehmenden Energiedichte zu erkennen. Eine der ältesten und immer noch kommerziell genutzten Batterietechnologien ist der Bleiakku, welcher die geringste Energiedichte aufweist. Hier ist die negative Elektrode Blei, die positive Elektrode besteht aus  $\text{PbO}_2$  und Schwefelsäure wird als Elektrolyt verwendet. Eine Weiterentwicklung stellt die NiCd-Batterie dar, sie wurde 1899 erstmalig vorgestellt. Die positive Elektrode besteht bei dieser Batterie im geladenen Zustand aus Nickeloxidhydroxid und die negative Elektrode ist Cadmium. Als Elektrolyt wird eine Kaliumhydroxid-Lösung eingesetzt, weshalb die NiCd-Batterie zu den alkalischen Batterien zählt.



**Abbildung 1.26.** Ragone-Plot zum Vergleich der unterschiedlichen Batteriearten, bezogen auf die volumetrische und gravimetrische Energiedichte.(88) Copyright Nature Publishing Group 2001.

Die Entwicklung einer Batterie mit einem gegenüber den Elektrodenreaktionen inerten Elektrolyt ist erst mit der Nickel-Metallhydrid (Ni-MH) Batterie verwirklicht worden (erste Ni-MH Batterien kamen 1989 auf den Markt). Die Anode besteht aus einer Metalllegierung, welche in der Lage ist, reversibel Wasserstoff zu speichern. Die Kathode ist wie bei der NiCd Batterie Nickeloxidhydroxid. Bei den Ni-MH Batterien werden zwischen den Elektroden  $H^+$ -Ionen ausgetauscht. Fast zeitgleich mit der Ni-MH Batterie wurde die Lithium-Ionen-Batterie (LIB) auf den Markt gebracht (ab 1991). Auch hier werden Ionen ( $Li^+$ ) zwischen den Elektroden ausgetauscht. Das von Sony verwendete Kathodenmaterial  $LiCoO_2$  wurde 1980 von Goodenough *et al.* vorgestellt und auf die Tauglichkeit in einer LIB getestet.(4) Die Grundlage für die Entwicklung der wiederaufladbaren LIB wurde allerdings schon 1976 durch Whittingham mit seiner Arbeit zur Lithiuminterkalation in Titandisulfid geschaffen.(3)

### 1.2.1. Aufbau von sekundären Lithium-Ionen-Batterien

In Abbildung 1.27 ist der Aufbau einer Lithium-Ionen-Batterie schematisch dargestellt. Die Anode (negative Elektrode, linke Seite in Abb. 1.27) enthält, im geladenen Zustand, interkalierte Lithiumionen. Wird die Batterie entladen, so deinterkalieren die  $Li^+$ -Ionen aus dem Anodenmaterial in den Elektrolyt, während sie gleichzeitig aus diesem in die positive Elektrode in das Kathodenmaterial interkalieren. Der

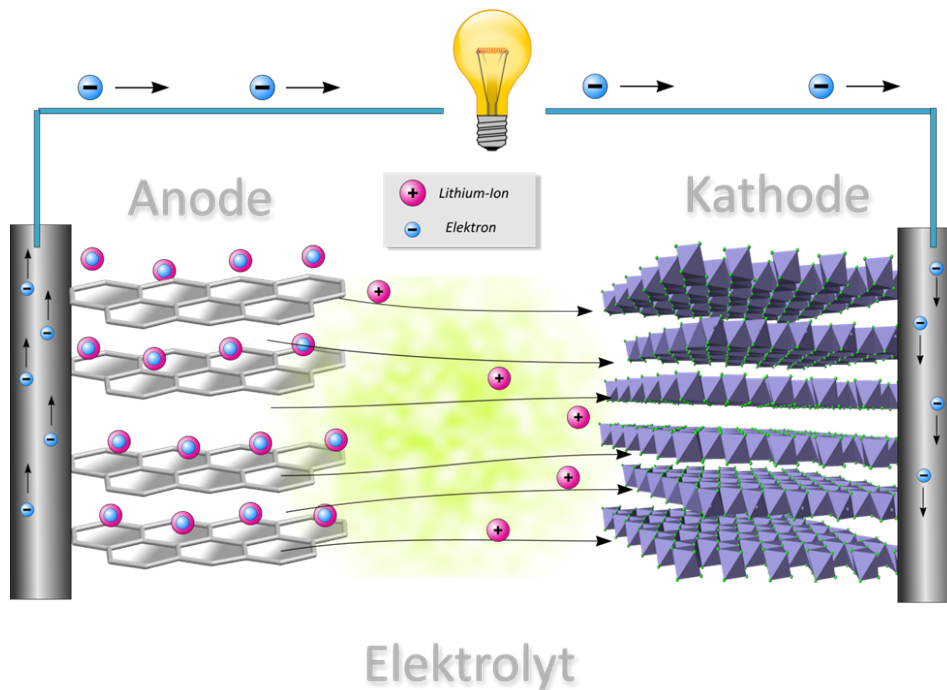
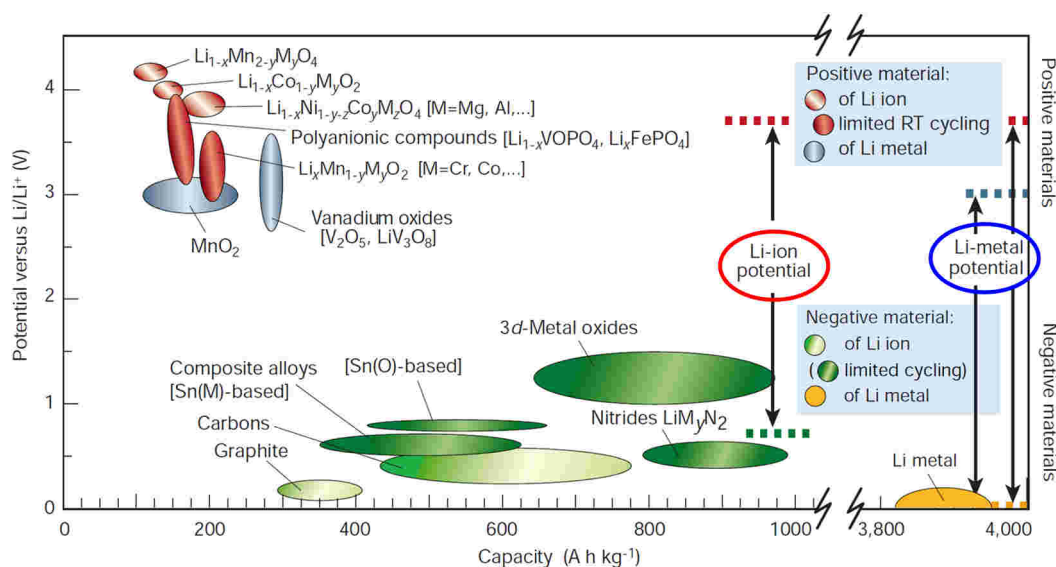


Abbildung 1.27. Schematische Darstellung einer Lithium-Ionen-Batterie.

Elektrolyt in den heutigen LIB ist Lithiumhexafluorophosphat ( $\text{LiPF}_6$ ) in wasserfreiem Ethylencarbonat oder Propylencarbonat. Das organische Lösungsmittel ist inert (oder nahezu inert) gegenüber Reaktionen an den Elektroden und hat ein Lithiumsalz gelöst, sodass die Konzentration an  $\text{Li}^+$ -Ionen immer groß genug ist. Die Elektronen werden über einen externen Stromkreis zur Kathode geleitet und können dabei elektrische Arbeit verrichten. Die Anode und Kathode werden durch einen Separator (in der Abbildung nicht dargestellt) räumlich voneinander getrennt. Durch Anlegen einer Spannung, welche entgegen der Spannung bei der Entladung gepolt ist, kann die LIB wieder aufgeladen werden. Das wichtigste Merkmal für die Anoden- und Kathodenmaterialien in LIB ist also die reversible Interkalation von Lithium in die Strukturen.

In Abbildung 1.28 ist die Potentialdifferenz verschiedener Kathoden- und Anodenmaterialien gegenüber reinem Lithium gegen ihre spezifische Kapazität in einem Diagramm aufgetragen. Die Spannung einer LIB hängt von der Wahl des Anoden- und Kathodenmaterials ab. Wie in dem Diagramm dargestellt, gibt es sehr viele mögliche Kombinationsmöglichkeiten mit unterschiedlichen Spannungen und Kapazitäten. Die maximale Spannung von 5.9 V würde theoretisch eine Lithium-Fluor-Batterie haben (nicht im Diagramm dargestellt), welche es aber praktisch nicht gibt.



**Abbildung 1.28.** Übersicht über die Materialien für Kathode (obere Hälfte) und Anode (untere Hälfte). Der rot markierte Pfeil zeigt die Spannung, welche typischerweise in einer Lithium-Ionen-Batterie erhalten werden kann, der blau markierte die Spannung in Lithiummetallbatterien. (88) Copyright 2001, Nature Publishing Group.

Als Anode kann reines Lithium verwendet werden, diese Batterien werden auch als Lithiummetallbatterien bezeichnet. Reines Lithium hat den großen Vorteil, dass sich die gravimetrische Kapazität der Anode sehr hoch ist, sie beträgt  $3860 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , da die Elektrode nur aus Lithium besteht. Das Kathodenmaterial bei Lithiummetall als Anode in einer Lithiumbatterie kann zum Beispiel Mangan(IV)-oxid sein. Trotz der hohen Kapazität gibt es heute jedoch wenige Lithiummetallbatterien auf dem Markt. Dies liegt an einem erhöhten Sicherheitsrisiko, da es während des Aufladens einer Lithiummetallbatterie zur Bildung von *whisker*, fadenartigen Lithiummetallauswüchsen auf der Oberfläche der Anode, kommen kann. Wachsen diese durch den Separator hindurch, so kommt es zu einem Kurzschluss in der Batterie, was zu schweren Unfällen führen kann, da der Kurzschluss zu einem sehr starken Temperaturanstieg in der Batterie führt, was zur Folge hat, dass der Elektrolyt (ein organisches Lösungsmittel) in die Gasphase übertritt und die Batterie platzt.

Bei Lithium-Ionen-Batterien wird heute mit Graphit als Lithiumionenspeicher in der Anode gearbeitet. Die Lithiumionen werden zwischen den Schichten des Graphits interkaliert. Die theoretisch maximale Speicherdichte für Lithium in Graphit ist ein Lithiumatom pro sechs Kohlenstoffatome, die dabei vorliegende Reaktion ist  $\text{C}_6 + \text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{LiC}_6$ . In der Praxis werden jedoch nur Werte von etwa 0,9 Lithiumatomen pro sechs Kohlenstoffatomen erreicht. Wird Graphit als Anodenmaterial verwendet, so ist die Kapazität etwa  $370 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  (für  $\text{LiC}_6$ ). Weitere Entwicklungen im Bereich der Anodenmaterialien werden im Übersichtsartikel von Bruce *et al.*

beschrieben.(89)

Im Gegensatz zur Lithiummetallbatterie muss das Kathodenmaterial bei Lithium-Ionen-Batterien vor der ersten Ladung Lithiumionen enthalten, da die Anode aus reinem Graphit besteht. Die wichtigsten Kathodenmaterialien für die Lithium-Ionen-Batterien sind  $\text{LiCoO}_2$  und  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . 1997 kam mit dem von Goodenough *et al.* veröffentlichten Lithiumeisenphosphat  $\text{LiFePO}_4$  ein neues Kathodenmaterial hinzu.(90)

Im Folgenden werden nun verschiedene Kathodenmaterialien für die Lithium-Ionen-Batterie kurz vorgestellt und miteinander verglichen.

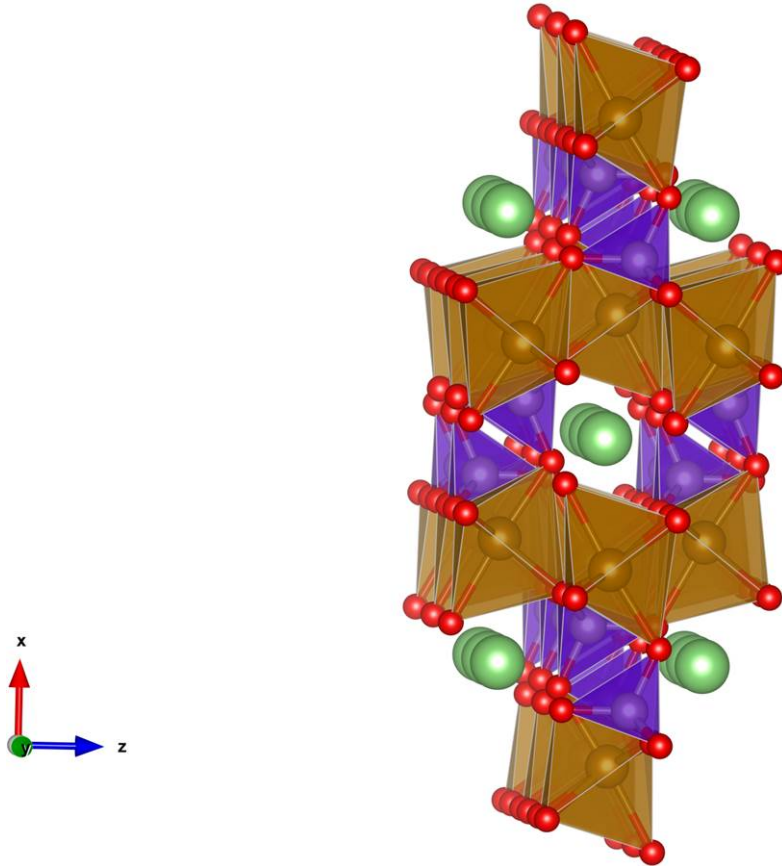
**Tabelle 1.6.** Übersicht über die wichtigsten Kenndaten verschiedener Kathodenmaterialien für die Lithium-Ionen-Batterie.(91)

	$\text{LiCoO}_2$	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	$\text{LiFePO}_4$
Spannung [V]	3.9	4.0	3.4
Kapazität [ mAh·g <sup>-1</sup> ]	150	120	160
Sicherheit	-	+	++
Stabilität	-	o	++
Preis	--	+	+

Aus Tabelle 1.6 ist zu entnehmen, dass die Übergangsmetalloxide  $\text{LiCoO}_2$  und  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  eine etwas höhere Zellspannung als das Phospho-Olivin  $\text{LiFePO}_4$  haben, die Kapazität ist jedoch beim  $\text{LiFePO}_4$  höher. Das  $\text{LiCoO}_2$  enthält toxisches Cobalt, dafür ist es leicht zu synthetisieren. Die Übergangsmetalle in  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  und  $\text{LiFePO}_4$  sind unter ökologischen Gesichtspunkten nicht gefährlich und dazu noch billig im Vergleich zum Cobalt. Das Gefahrenpotential ist bei  $\text{LiFePO}_4$  am niedrigsten, das liegt unter anderem an dem Sauerstoff, welcher hier als Phosphat gebunden, vorliegt. Dadurch kann er keine Nebenreaktionen eingehen.

### 1.2.2. Lithiumeisenphosphat

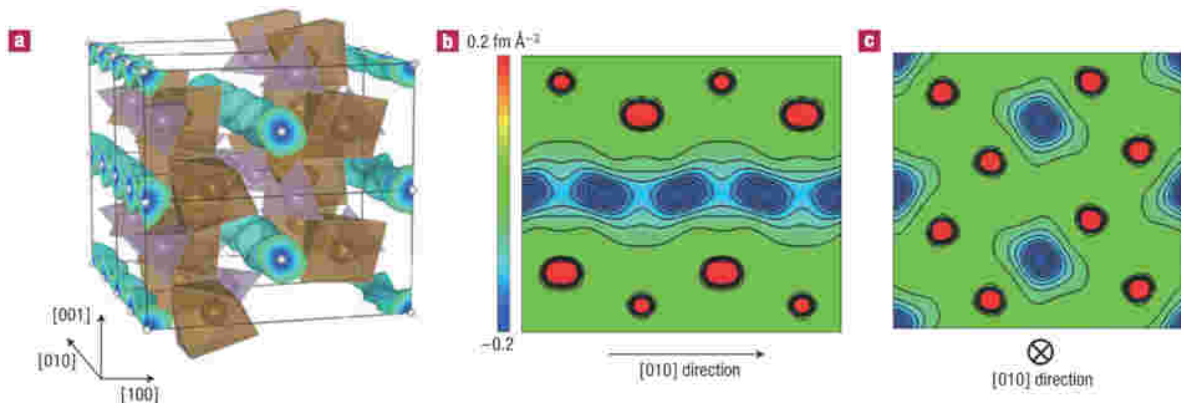
Lithiumeisenphosphat (LFP) hat die Olivinstruktur und kann reversibel Lithiumionen interkalieren, was erstmals von der Arbeitsgruppe Goodenough gezeigt werden konnte. (90, 92)



**Abbildung 1.29.** Olivinstruktur des  $\text{LiFePO}_4$ , die Sauerstoffatome bilden eine hexagonal-dichteste Packung. Die eckenverknüpften  $\text{FeO}_6$ -Oktaeder in der  $b,c$  Ebene sind in braun dargestellt und die  $\text{PO}_4$ -Tetraeder in violett. Die Lithiumatome (grün) werden von den Sauerstoffatomen (rot) oktaedrisch koordiniert.

In der orthorhombischen Kristallstruktur (s. Abb. 1.29) von LFP bilden die Sauerstoffatome eine hexagonal-dichteste Packung, die Eisenatome besetzen die Hälfte der Oktaederlücken und ein Achtel der Oktaederlücken sind mit Lithiumatomen besetzt. Die  $\text{FeO}_6$ -Oktaeder bilden eckenverknüpfte Schichten in der  $b,c$ -Ebene. Die dreidimensionale Verknüpfung der  $\text{FeO}_6$ -Schichten erfolgt entlang der  $a$ -Achse durch  $\text{PO}_4$ -Tetraeder, diese Tetraeder haben dabei jeweils eine gemeinsame Kante zu den  $\text{FeO}_6$ -Oktaedern und mit den  $\text{LiO}_6$ -Oktaedern zwei gemeinsame Kanten. Während der Deinterkalation von Lithium aus  $\text{LiFePO}_4$  wird  $\text{FePO}_4$  gebildet, wobei das Eisen zu  $\text{Fe}^{3+}$  oxidiert wird. Die Kristallstruktur bleibt dabei erhalten, jedoch weist die  $\text{FePO}_4$ -Phase eine etwas höhere Dichte (+2.59%) und auch ein kleineres

Volumen (-6.81%) als die  $\text{LiFePO}_4$ -Phase auf.(92) Diese geringe Volumenänderung ist für den Bau von Batteriezellen besonders wichtig, da die Volumina der Elektrodenmaterialien während des Zyklisierens der Batterie möglichst konstant bleiben müssen, um einen Verschleiß, zum Beispiel durch den Verlust des Kontaktes zum Stromabnehmer (was zu einer geringeren Kapazität der Zelle führt), zu vermeiden. Eine weitere positive Eigenschaft des  $\text{LiFePO}_4$  ist, dass der Sauerstoff im Phosphat gebunden ist. In oxidischen Aktivmaterialien (z.B.  $\text{LiCoO}_2$ ) kann es vermehrt zu einer Oxidation des Elektrolyts durch den Sauerstoff kommen, wohingegen die P-O-Bindung im  $\text{LiFePO}_4$  sehr stabil ist. Die theoretische Kapazität von  $\text{LiFePO}_4$  beträgt  $170 \text{ mAhg}^{-1}$  bei einer Spannung von 3.45 V gegen  $\text{Li/Li}^+$ , was sehr gut in das elektrochemische Stabilitätsfenster der gebräuchlichsten organischen Elektrolyte für sekundäre Lithium-Ionen-Batterien fällt.(92, 93)



**Abbildung 1.30.** Eindimensionale Li-Diffusion in  $\text{LiFePO}_4$ . Die Lithiumionen (Li-Dichte in blau) bewegen sich entlang der b-Achse.(94) Copyright 2008 Macmillan Publishers Limited.

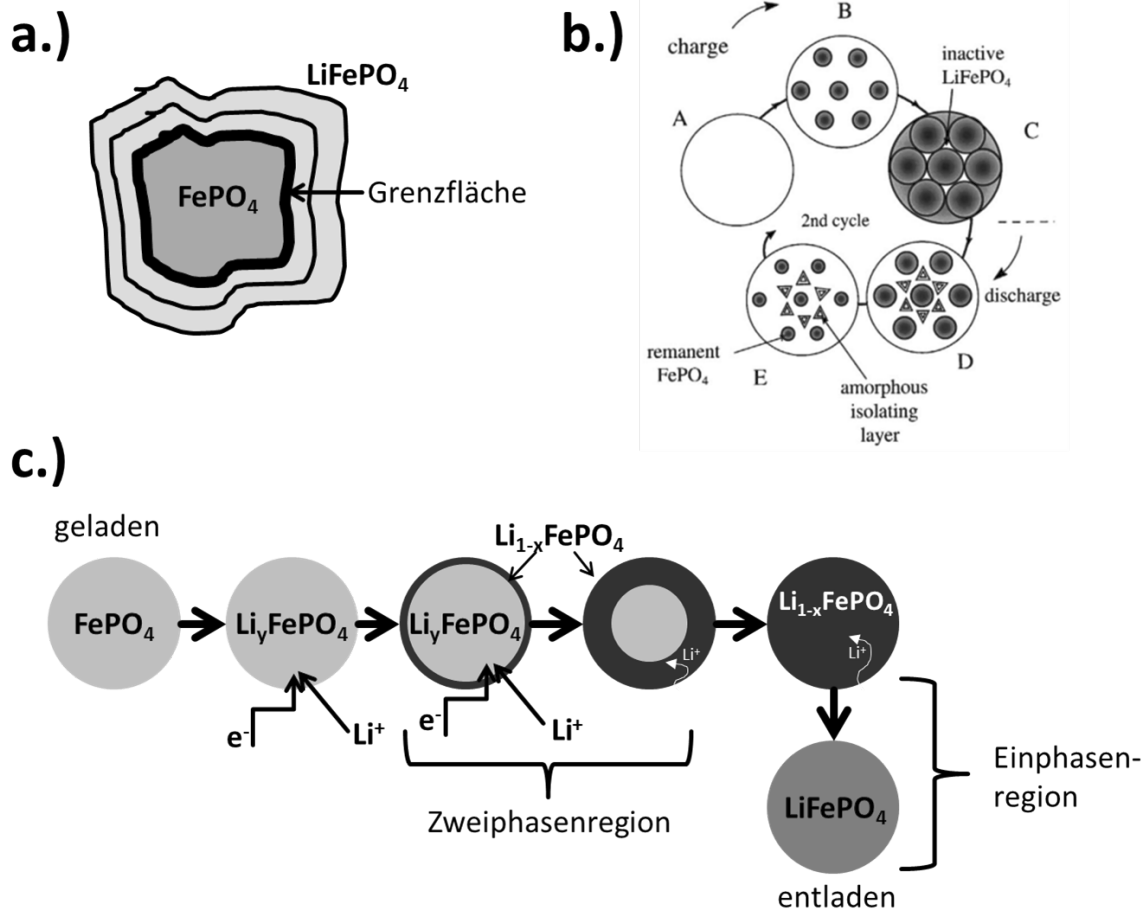
Die Lithiumionen können in dem LFP nur in einer Dimension, entlang der b-Achse, durch das Material diffundieren.(94) Dies konnten Nishimura *et al.* durch Neutronenbeugung an teildelithiiertem LFP nachweisen (siehe Abb. 1.30). Die theoretisch berechnete Lithiumdiffusion ist mit etwa  $10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  moderat.(95) Für die praktisch gemessenen Werte gibt es in der Literatur sehr unterschiedliche Werte, die auch stark von der verwendeten Methode abhängen, z.B. CV ( $10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ), GITT („galvanostatic intermittent titration technique“,  $10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) oder Impedanz ( $10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). (96–98) Bei alternativen Kathodenmaterialien, wie zum Beispiel Schichtoxiden ( $\text{LiCoO}_2$ , 2D) oder Spinellstrukturen ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 3D), kann das Lithium in mehreren Dimensionen durch das Material diffundieren. Die eindimensionalen Kanäle, in denen die  $\text{Li}^+$ -Ionen in dem LFP beweglich sind, zeigen sich anfällig für Irregularitäten in dem Material. Jede Fehlordnung (meist Punktdefekte



in Form von Li-Fe(II) Substitution) oder Verunreinigung im LFP hat einen negativen Einfluss auf die Li<sup>+</sup>-Ionen Leitfähigkeit.

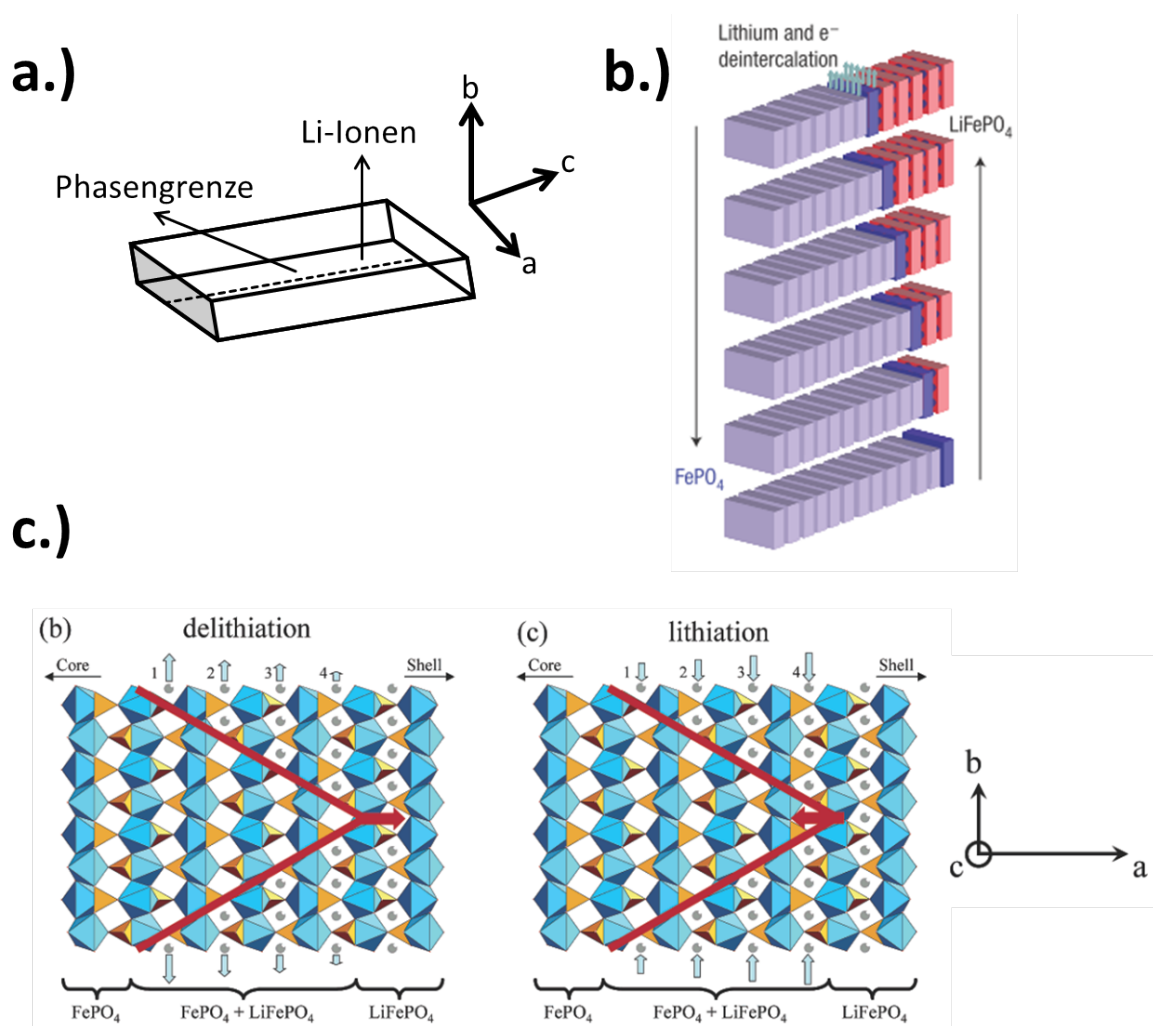
Grundsätzlich kommen beim Ent-/Laden einer Batterie die Phasen LiFePO<sub>4</sub> und FePO<sub>4</sub> nebeneinander vor, welche Eisen in jeweils nur einer Oxidationsstufe enthalten. Da keine gemischten Valenzen des Eisens in den jeweiligen Phasen auftreten, ist sowohl die elektrische als auch die Ionenleitfähigkeit in LiFePO<sub>4</sub>/FePO<sub>4</sub> sehr gering.(99, 100) Der Mechanismus der Phasenumwandlung durch die De-/Interkalation von Lithiumionen in dem Material muss genau betrachtet werden und ist beständig Gegenstand der Diskussion in der Literatur. Zwei sehr gute und aktuelle Reviews zu diesem Thema wurden von Malik *et al.*, sowie von Wissenschaftlern des *U.S. Naval Research Laboratory* veröffentlicht.(101, 102) Insbesondere der Review-Artikel des NRL zeigt auf eindrucksvolle Weise die Vielzahl an Untersuchungen, welche es zur De-/Interkalation von Lithium in LiFePO<sub>4</sub>/FePO<sub>4</sub> gibt. Die Autoren zeigen, dass der gefundene Mechanismus deutlich von der Methode, die zur Analyse des Materials verwendet wurde, der Partikelgröße des LiFePO<sub>4</sub> und der Art der De-/Interkalation (chemisch oder elektrochemisch) abhängig ist.

Schon in der ersten Veröffentlichung zur reversiblen elektrochemischen Interkalation von Li in LFP von Goodenough aus dem Jahr 1997 wurde für den Mechanismus der Lithiierung das sogenannte „*core-shell*“ Modell vorgeschlagen.(92) Die Autoren gingen davon aus, dass das Lithium bei der Interkalation in den Partikeln gleichmäßig von der äußeren Grenzfläche nach innen hinein diffundiert (siehe auch Abb. 1.31 a.)). Die LiFePO<sub>4</sub>-Phase wächst also auf Kosten der FePO<sub>4</sub>-Phase radial in den Partikel hinein, wobei die Grenzfläche mit der Zeit immer kleiner wird. Dieses Modell wurde durch zusätzliche Analysen weiterentwickelt, bzw. in ähnlicher Form als „*mosaic-model*“ veröffentlicht (Abb. 1.31 b.) und c.)).(103, 104))



**Abbildung 1.31.** Isotrope Modelle des Umwandlungsmechanismus für  $\text{LiFePO}_4$  Einzelpartikel. Abbildung adaptiert aus: Padhi *et al.* a.), (92), Andersson *et al.* b.), (104) und Srinivasan *et al.* c.), (103). Copyright 1997 & 2004 ECS und 2001 Elsevier.

Eine genauer Vergleich dieser isotropen Lithiierung und der Kristallstruktur von LFP zeigt jedoch, dass es eine isotrope radiale Verschiebung der Phasengrenze in den LFP-Partikeln nicht geben kann. HRTEM Analysen von Chen *et al.* an teilweise delithiertem LFP-Partikeln von wenigen Mikrometern Größe, zeigen, dass es innerhalb dieser Partikel eine etwa 4 nm große Phasengrenze zwischen  $\text{LiFePO}_4$  und  $\text{FePO}_4$  gibt.(105) Den Verlauf dieser Phasengrenze konnten die Autoren innerhalb der *b-c* Ebene des Kristalls finden (Abb. 1.32 a.)), was der Beweglichkeit der Lithiumionen in dem LFP entlang der *b*-Achse der Kristallstruktur entspricht. Diese Ergebnisse konnten Laffont *et al.* anhand von teilweise delithierten (chemisch und auch elektrochemisch) LFP-Partikeln ebenfalls mittels HRTEM und EELS nachweisen (siehe Abb. 1.32 c.)).(106) Das bedeutet, die Interkalation von Li in  $\text{FePO}_4$ -Partikel verläuft anisotrop.



**Abbildung 1.32.** Anisotrope Modelle des Umwandlungsmechanismus für  $\text{LiFePO}_4$  Einzelpartikel. Abbildung adaptiert aus: Chen *et al.* a.), (105)), Delmas *et al.* b.), (107)) und Laffont *et al.* c.), (106). Copyright 2006 Springer, 2008 Macmillan Publishers Limited und 2006 ACS.

Untersuchungen an chemisch delithiierten Materialien führen meist zu der Erkenntnis, dass die LFP-Partikel alle zu einem gewissen Anteil, der durch die Versuchsbedingungen gegeben ist, delithiiert sind, wohingegen die Analysen von elektrochemisch delithiiertem LFP oftmals zeigen, dass sowohl reine  $\text{LiFePO}_4$ -Partikel als auch vollständig delithiierte  $\text{LiFePO}_4$ -Partikel in dem Material vorliegen. Malik *et al.* zeigen in ihrem Review sehr schön auf, warum es bei den Untersuchungen zur Lithiierung von LFP zu diesen unterschiedlichen Erkenntnissen kommt.(101) Die chemische De-/Interkalation von Lithium findet in einer Lösung statt, wodurch die einzelnen Partikel keinen elektrischen und ionischen Kontakt zueinander haben. Dadurch ist die Lithium- und Elektronenübertragung nicht voneinander getrennt. Bei der elektrochemischen De-/Interkalation von Lithium hingegen, sind alle Partikel über den Elektrolyten und den Stromabnehmer miteinander verbunden und liegen

im Gleichgewicht. Diese Unterschiede führen dazu, dass z. B. Delmas *et al.* bei einem Material, welches sie elektrochemisch teilentladen haben, sowohl  $\text{FePO}_4$ -Partikel als auch  $\text{LiFePO}_4$ -Partikel nachweisen konnten.(107) Bei der elektrochemischen Delithierung nehmen alle Partikel an der Reaktion teil, sodass das System hier das energetische Minimum mit einer möglichst kleinen  $\text{FePO}_4$ - $\text{LiFePO}_4$ -Grenzfläche, verteilt auf alle Partikel, herstellen kann. Es ist bei einer elektrochemisch delithierten LFP-Zelle also möglich, in ex-situ Untersuchungen, sowohl reine  $\text{LiFePO}_4$  als auch reine  $\text{FePO}_4$  Partikel nachzuweisen. Dies erklärt auch die oben aufgeführten Unterschiede zwischen den theoretische berechneten  $\text{Li}^+$ -Ionen Leitfähigkeiten und den tatsächlich gemessenen. Bei realen elektrochemischen Messungen werden immer sehr niedrige Werte gefunden, weil nicht alle Partikel einer Elektrode, zu einem gegebenen Zeitpunkt, an der Reaktion teilnehmen. Die theoretischen Werte sind für einzelne Partikel berechnet und berücksichtigen keine Inhomogenität, betrachten also eine theoretische Reaktion in Lösung.

Zusammengefasst lässt sich also sagen, dass Lithiumionen in  $\text{LiFePO}_4$  nur entlang der b-Achse beweglich sind. Die Elektronen wandern durch thermische Aktivierung als Polaronen auf der *bc*-Ebene über die kantenverknüpften  $\text{FeO}_6$ -Oktaeder durch das Material. Während des Zyklisierens kommen in der LFP-Elektrode Partikel mit den Phasen  $\text{FePO}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4$ , sowie  $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$  gleichzeitig vor, da die Phasengrenze über alle Partikel minimiert wird, dies führt auch zu vermeintlich schlechten  $\text{Li}^+$ -Ionen Leitfähigkeiten, da es während der Bestimmung eben dieser Diffusionskonstanten in den Elektroden Partikel gibt, welche inaktiv sind.

### 1.2.3. Poröses Lithiumeisenphosphat und Kohlenstoffkomposite

Wie können Lithium-Ionen-Batterien verbessert werden? Die augenscheinlichste Lösung ist es, ein neues Material mit einer höheren Kapazität oder einer höheren Spannung gegen Li/Li<sup>+</sup> zu verwenden. Dies ist aber nicht so einfach möglich. Die Lithium-Ionen-Batterie wird zwar manchmal gerne als „Baukasten“ verkauft, innerhalb dessen die gewünschte Zellspannung und Kapazität durch geschickte Wahl aus Anoden- und Kathodenmaterial erreicht werden könnte, dies ist jedoch eine sehr starke Vereinfachung, da Details wie der Elektrolyt und die Zellpräparation vernachlässigt werden.

Der alternative Weg zur Verbesserung einer LIB ist es, daher das schon vorhandene Material zu verbessern. Eine Änderung der Kapazität oder Spannung gegen Li/Li<sup>+</sup> fällt somit weg, da diese Materialeigenschaften nicht geändert werden können. Was allerdings möglich ist, ist die Verbesserung hinsichtlich der Stabilität und der Lade-/Entladegeschwindigkeit. Wichtig hierfür ist die Beschaffenheit der einzelnen Partikel in der Elektrode. Für viele Batterie-Materialien konnte gezeigt werden, dass eine Nanostrukturierung zu einer deutlich besseren Performance führt.<sup>(89)</sup> Nanostrukturierung meint hier entweder das Vorhandensein einer porösen Struktur mit Poren im Nanometerbereich oder aber, dass die gesamten Partikel nur wenige hundert Nanometer groß sind.

Nanostrukturierte Materialien haben, im Vergleich zu Volumenmaterial, generell kürzere Transportwege für die Ionen/Elektronen innerhalb des Materials und eine größere Oberfläche. Elektroden in Batterien müssen porös sein, um den Kontakt zwischen allen Partikeln und dem Elektrolyt zu gewährleisten, hier haben poröse Partikel einen Vorteil gegenüber unporösen Partikeln. Die hohe Oberfläche von nanostrukturiertem Material hat allerdings zur Folge, dass nicht nur die Li<sup>+</sup>-Ionen besser das Material erreichen/verlassen können, sondern auch dass es mehr Fläche für Nebenreaktionen mit dem Elektrolyt gibt. Die Porosität hat natürlich einen Einfluss auf die volumetrische Energiedichte einer Zelle, sie ist bei porösen Materialien immer kleiner als bei Volumenmaterial. Eine geringere Energiedichte ist zwar gut für die Sicherheit einer Batterie, aber hat einen negativen Einfluss auf die Gesamtbatteriegröße.

Das Hauptargument für die Nanostrukturierung bleibt jedoch die verbesserte Kinetik des Ionentransports durch kürzere Diffusionslängen. Die Zeitkonstante der Diffusion  $\tau$  ist quadratisch von der Diffusionslänge  $L$  (oder dem Radius bei sphärischen Partikeln) abhängig:

$$\tau = \frac{L^2}{D_{Li}} \quad (1.3)$$

Wie im vorherigen Kapitel erwähnt, liegt der Diffusionskoeffizient von Lithiumionen ( $D_{Li}$ ) in  $LiFePO_4$  zwischen  $10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  und  $10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Je kleiner die Diffusionslänge, desto kürzer ist also die Zeit, welche die  $Li^+$ -Ionen für die Diffusion brauchen.

Ein weiterer Vorteil einer porösen Struktur kommt bei der Volumenänderung während des Laden/Entladens zum Vorschein. Diese Änderung kann bei porösem Material etwas besser abgefangen werden und es kommt zu insgesamt kleineren Volumenänderungen, wenn man die gesamte Zelle betrachtet. Dies kann sehr deutlich bei dem Anodenmaterial Silicium gezeigt werden, wo die Volumenänderung zwischen geladenem und ungeladenem Zustand bis zu 300% beträgt.(108, 109) Hier führt eine Nanostrukturierung zu einer deutlichen Verbesserung der Stabilität des Materials, da sich nicht das Volumen der gesamten Elektrode um den Faktor 3 ändert, sondern der Volumenzuwachs in das Porenvolumen des nanostrukturierten Siliciums hinein stattfindet.

Für das  $LiFePO_4$  gibt es mehrere Möglichkeiten die Performance zu verbessern. Zum einen die oben schon erwähnte Verkleinerung der Partikel oder die Synthese von porösem Material. Zum anderen gibt es auch Ansätze die elektrische Leitfähigkeit der LFP Partikel zu erhöhen, indem die Partikel mit einer elektrisch leitfähigen Kohlenstoffschale überzogen werden oder aber das LFP in den Poren eines porösen Kohlenstoffes synthetisiert wird.

Allgemein gibt es für die Synthese von  $LiFePO_4$  viele mögliche Routen, die sich grob in zwei Kategorien einteilen lassen: thermische Flüssigphasenreaktionen und thermische Festphasenreaktionen.(110, 111) 2001 wurde die erste Hydrothermalsynthese von  $LiFePO_4$  veröffentlicht, das hergestellte Material hatte allerdings noch recht unterdurchschnittliche Kapazitäten.(112) Das größte Problem bei der Hydrothermalsynthese ist das häufige Auftreten von Punktdefekten, was zu einer verminderten  $Li^+$ -Ionen-Beweglichkeit in den Materialien führt.(113) Bei der thermischen Festphasenreaktion nutzen viele Arbeitsgruppen die sogenannte „*carbothermal reduction method*“. Hier wird zunächst das organische Reduktionsmittel mit den anorganischen Vorstufen des  $LiFePO_4$  mittels verschiedenster Methoden (Kugelmühle (114, 115), Sol-Gel (116, 117) oder Sprühtrocknung (118, 119)) vermischt und anschließend das  $LiFePO_4$ -Material während der thermischen Umsetzung hergestellt, wobei die organischen Komponenten eine reduktive Umgebung schaffen, sodass das Fe(III) zum Fe(II) reduziert wird, oder falls direkt schon Fe(II)-Vorstufen eingesetzt werden, diese nicht oxidieren. Einige Arbeitsgruppen nutzen jedoch zusätzlich eine Formiergas-Atmosphäre, um die Bildung von  $LiFePO_4$  zu ermöglichen.(110)

In den folgenden Abschnitten werden nun Synthesen von porösem Lithium-

eisenphosphat, anschließend die Synthese von  $\text{LiFePO}_4$  mit einer Kohlenstoffbeschichtung und abschließend verschiedene Komposite aus  $\text{LiFePO}_4$  mit porösem Kohlenstoff ( $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ ) vorgestellt.

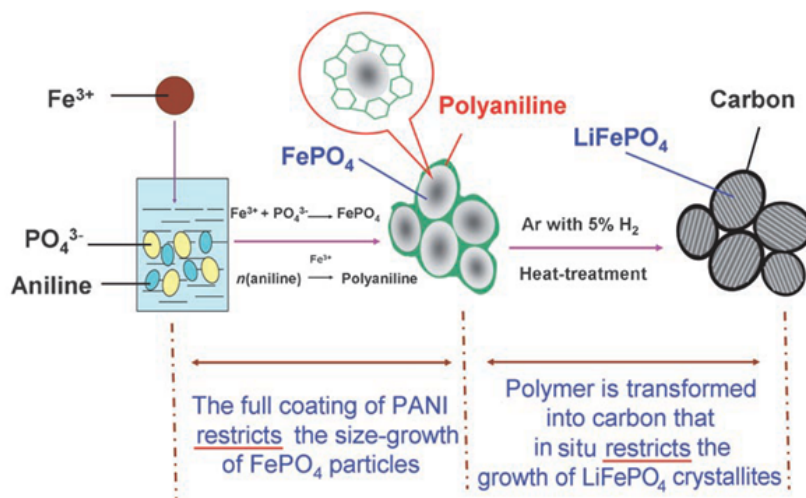
Lim *et al.* veröffentlichten ein  $\text{LiFePO}_4$ -Material, an dem gezeigt werden konnte, dass die reduzierten Diffusionswege des porösen bzw. hohlen Materials zu einer Verbesserung der Performance führt.(120) Sie benutzten das Nanocasting um  $\text{LiFePO}_4$  als negativen Abdruck von SBA-15 bzw. KIT-6 Silica zu erhalten. Damit synthetisierten sie „*nanowire*“-Strukturen (SBA-15 Templat) mit einem Durchmesser von 7 nm und einer BET-Oberfläche von  $45 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  bzw. „*hollow spheres*“ (KIT-6 Templat) mit einer BET-Oberfläche von  $105 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  und Poren mit einer Porenweite von 5.9 nm (BJH-Analyse). Die Kapazität der „*hollow spheres*“ war für alle gemessenen C-Raten höher als die der „*nanowire*“ Strukturen. Diese hatten jedoch immerhin noch eine spezifische Kapazität von  $137 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  bei einer C-Rate von 15 C. Beide Materialien zeigten keinen Verlust an Kapazität bei ersten 80 Zyklen bei 1 C.

Wie anfangs erwähnt, gibt es bei dem  $\text{LiFePO}_4$ -Kathodenmaterial, bedingt durch die schlechte elektrische Leitfähigkeit des Materials selbst, das Bestreben ein Komposit mit einem leitfähigen Material zu erstellen. Dieses wurde zum ersten Mal durch die Arbeitsgruppe von Armand gezeigt.(121) Sie synthetisierten ein Komposit aus LFP und Kohlenstoff ( $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ ) und erreichten in ihren elektrochemischen Messungen die theoretische Kapazität von  $\text{LiFePO}_4$  ( $170 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ) bei Raumtemperatur. Dies war das erste Material, welches durch das Hinzufügen einer zusätzlichen Kohlenstoffschicht, eine verbesserte elektrochemische Performance von LFP in Lithium-Ionen-Batterien aufwies. Zum Vergleich, in der ersten Veröffentlichung zu  $\text{LiFePO}_4$ -Kathoden, von Goodenough aus dem Jahr 1997, wurde eine Kapazität von  $110 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  erreicht.(92)

Wichtig für die elektrochemische Leistungsfähigkeit eines Kompositmaterials ist die Kontrolle der Partikelgröße und die gleichmäßige Beschichtung der Partikel mit Kohlenstoff. Wang *et al.* nutzten dafür eine „*in situ polymerization restriction*“-Methode um ein  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  Nanokomposit mit einer *core-shell* Struktur herzustellen.(122) Insbesondere die vollständige Umhüllung der LFP Partikel mit dem Kohlenstoff war ein wichtiger Bestandteil ihrer Arbeit, da nur vollständig beschichtete Partikel einen effizienten Elektronen-Transportweg aufweisen.

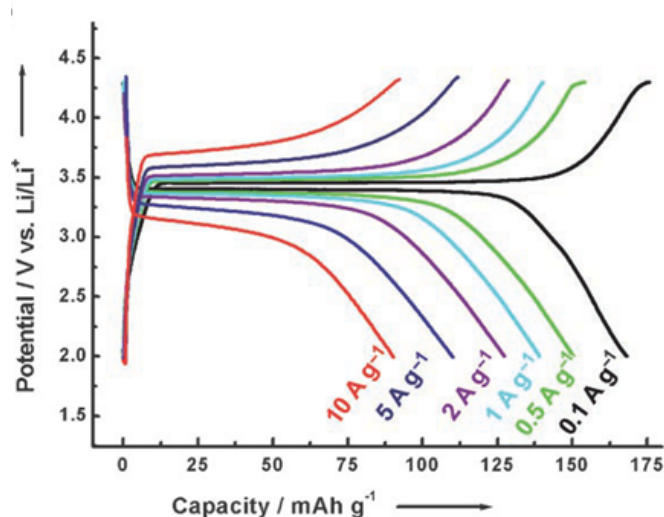
Die Synthese basierte auf einer Lösung von  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  und Anilin in Wasser. Aus dieser Lösung fällten sie  $\text{FePO}_4$ -Partikel durch Hinzugabe einer  $\text{FeCl}_3$ -Lösung. Auf der Oberfläche der ausfallenden Partikel führten die Fe(III)-Ionen zu der oxidativen Polymerisation von Anilin zu Polyanilin. Die Bildung des Polyanilins auf den Par-

tikeloberflächen führte dann dazu, dass das Partikelwachstum während der folgenden Syntheseschritte hin zum Kompositmaterial gestoppt wird (siehe Abb. 1.33).



**Abbildung 1.33.** Synthesemechanismus für die Bildung von  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  Nanokompositen. Die Polymerhülle beschränkt das Wachstum der Partikel während der Synthese.(122) Copyright WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Mit dieser Synthese konnte das Partikelwachstum auf eine Größe von 20 nm bis 40 nm beschränkt werden. Die Kohlenstoffschicht auf den  $\text{LiFePO}_4$ -Partikeln ist dabei etwa 1 nm bis 2 nm dick. Das  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ -Nanokomposit zeigt gute elektrochemische Eigenschaften. Der Kapazitätsverlust nach 1100 Zyklen beträgt etwa 5% bei einer Kapazität von  $168 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  mit einem Strom von  $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  (entspricht etwa 0.6C). Auch bei sehr hohen Stromdichten (etwa 60C) hat das Material immer noch eine Kapazität von  $90 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  (siehe Abb. 1.34).



**Abbildung 1.34.** Lade/Entlade-Kapazitäten für verschieden C-Raten.(122) Copyright WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.



Eine neuere Veröffentlichung von Yang *et al.* zeigt die Synthese von  $\text{LiFePO}_4@\text{CNT}$ .<sup>(123)</sup> Die Autoren nutzten einen zweistufigen Syntheseweg. Zunächst wurde in einer Sol-Gel Synthese  $\text{LiFePO}_4$ -Nanodrähte synthetisiert, auf deren Oberfläche dann, in einem zweiten Schritt, durch eine *in situ*-Polymerisation PMMA erzeugt wurde. Durch die PMMA-Schicht auf der Oberfläche wurde das Wachstum der LFP-Partikel auf einen Durchmesser von etwa 20 nm bis 30 nm beschränkt. Die Carbonisierung der PMMA-Schicht auf den LFP-Partikeln führte zur Ausbildung der Kohlenstoffschicht auf dem LFP und gleichzeitig entstand aus überschüssigem PMMA ein Netzwerk aus CNT zwischen den Partikeln. Die Autoren untersuchten drei verschiedene Zeiten (drei, 10 und 20 Stunden) für die Carbonisierung, um die bestmögliche Bedingung für die Synthese der  $\text{LiFePO}_4@\text{CNT}$  Komposite zu finden. XANES Spektren der K-Kante des Kohlenstoffes zeigen, dass die CNT-Hülle über Carboxylatgruppen mit dem LFP gebunden ist. Die gemessene Resonanz bei 288 eV war dabei für die Komposite mit der längsten Carbonisierung (20 h) niedriger als für die beiden anderen Synthesenzeiten. Die Autoren schließen daraus, dass die Interaktion zwischen der CNT-Hülle und dem LFP geringer ist bei der längeren Synthese, was sich auch in der elektrochemischen Charakterisierung widerspiegelt.  $\text{LiFePO}_4@\text{CNT}$  Komposite haben generell eine gute Zyklisierbarkeit, Proben mit 10 Stunden Haltezeit beim Carbonisieren haben eine spezifische Kapazität von  $155 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  (bei 0.2C) mit keinem Verlust an Kapazität während der ersten 100 Zyklen. Bei sehr hohen Ladeströmen von  $8.5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  (50C) zeigen die Proben (10 h) immerhin noch eine Kapazität von  $65 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ . Die Proben mit 20 Stunden Haltezeit, welche auch die schwächere LFP-Kohlenstoff Interaktion aufwiesen, hatten eine um etwa 20% schlechtere Kapazität bei 0.2C ( $120 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ). Die Autoren führen dies, neben den gefundenen schwächeren LFP-C Wechselwirkungen in den XANES-Messungen, zusätzlich auf das Vorhandensein von Agglomeraten aus LFP-Nanostäben zurück.

Insgesamt gibt es bei der Synthese von  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  Kompositen eine ganze Reihe von von Aspekten, wie zum Beispiel Kohlenstoffvorstufe, Kohlenstoffstruktur ( $\text{sp}^2$  oder  $\text{sp}^3$ ), Dicke der Kohlenstoffschicht auf dem LFP oder Porosität der Schicht, die für die Performance eine Bedeutung haben.<sup>(124–126)</sup> Für einen genaueren Überblick sei an dieser Stelle auf weitere Literatur verwiesen.<sup>(127–129)</sup>

Eine weiterer Herangehensweise für die Synthese von makroporösem LFP mit einer dünnen Kohlenstoffbeschichtung wurde von Hasegawa *et al.* vorgestellt.<sup>(130)</sup> Sie nutzten dafür die spinodale Entmischung während einer Sol-Gel Synthese mit PEO als Phasenseparator und PVP als Kohlenstoffvorstufe. Dies führte zu anorganischen Netzwerken und organischen Polymeren in der Synthese, diese anorganisch-organischen Hybridgele haben die Autoren anschließend in einer inerten Atmo-

sphäre carbonisiert und LFP/C-Monolithe erhalten. Das PVP wirkt während der Synthese nicht nur als Phasenseparator, sondern auch als Reduktionsmittel für das Eisen während der Carbonisierung. Für die Mikro- und Mesoporen wurde ein Porenvolumen von  $0.04 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  mittels Stickstoffphysisorption gemessen. Die BET-Oberfläche lag, je nach Synthesetemperatur, zwischen  $68 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  ( $T_{\text{Syn.}} = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ ) und  $44 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  ( $T_{\text{Syn.}} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Der Kohlenstoffgehalt der makroporösen Komposite ist etwa 15%. Die spezifische Kapazität der Monolithe ( $T_{\text{Syn.}} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ ) lag bei  $137 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  für 0.1C und bei  $104 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  für 1C. Die hier veröffentlichten Kapazitäten sind also niedriger als bei dem zuvor vorgestellten mesoporösem LFP (ohne Kohlenstoffschicht) von Lim *et al.* Die BET-Oberfläche der mittels SBA-15 hergestellten Nanodrähte von Lim *et al.* und auch die Oberfläche der monolithischen LFP/C-Komposite von Hasegawa *et al.* ist mit  $45 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  bzw.  $44 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  nahezu identisch. Die Nanodrähte haben einen Durchmesser von 7 nm, wohingegen die durchschnittliche Kristallitgröße des LFPs in den Monolithen etwa 50 nm beträgt. Bezogen auf die gemessenen spezifischen Kapazitäten lässt sich daraus schließen, dass hier die geringere Diffusionslänge in den Nanodrähten, im Vergleich zu der Kohlenstoffbeschichtung der Monolithe, zu der besseren elektrochemischen Performance geführt hat.

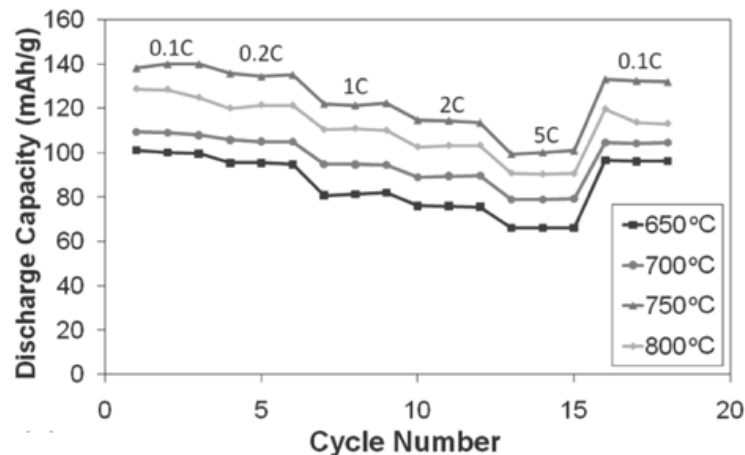
Wie anfangs erwähnt, gibt es neben dem schon vorgestellten porösem  $\text{LiFePO}_4$  noch den weiteren Ansatz, Komposite aus einem porösem Kohlenstoff-Material mit  $\text{LiFePO}_4$  zu synthetisieren. Dieser Ansatz bringt viele Variationsmöglichkeiten mit sich, da jeder poröser Kohlenstoff als Träger für das LFP genutzt werden kann. Die verschiedenen Möglichkeiten zur Darstellung der porösen Kohlenstoffe wurden schon ausführlich in Kapitel 1.1.2 dargelegt, hier werden nun einige Komposite aus der Literatur vorgestellt.

Doherty *et al.* nutzten einen porösen Kohlenstoffmonolithen mit einer hierarchischen Porenstruktur von Makro- und Mesoporen und synthetisierten in diesen Poren  $\text{LiFePO}_4$  um ein  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ -Komposit zu erhalten.<sup>(131)</sup> Der schematische Syntheseweg ist in der Abb. 1.35 gezeigt. Zunächst werden die Poren eines porösen Silicamonolithen mit der Kohlenstoffvorstufe gefüllt, welche anschließend zu Kohlenstoff carbonisiert wird. Im nächsten Schritt wird das Silica mit Flussäure aufgelöst und der meso- und makroporöse Kohlenstoff erhalten (Schritt 3). Abschließend wird die Fe(III)-Ionen enthaltende LFP-Vorstufe in die Poren des Kohlenstoffes gebracht und das Eisen zu Fe(II) reduziert um das  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  Komposit zu synthetisieren.



**Abbildung 1.35.** Schema der Synthese von einem porösen Kohlenstoffmonolithen und des korrespondierenden Komposits aus Kohlenstoff und  $\text{LiFePO}_4$ . Schritt eins ist die Herstellung eines meso-/makroporösen Silicamonolithen. Dessen Poren werden mit der Kohlenstoffvorstufe gefüllt und carbonisiert (Schritt 2). Nach dem chemischen Entfernen des Silica (Schritt 3) folgt die Imprägnation mit der LFP-Vorstufe und die Reduktion zum  $\text{LiFePO}_4$  (Schritt 4).<sup>(131)</sup> Copyright ACS.

Die Autoren haben vier verschiedene Reduktionstemperaturen (650 °C, 700 °C, 750 °C und 800 °C) untersucht, bei allen Temperaturen konnten sie LFP in den Poren herstellen. Die Porenweite der Mesoporen in den Kompositen war immer 5 nm (BJH), die BET-Oberflächen  $140 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  bis  $160 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , sowie das Porenvolumen ( $0.22 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  bis  $0.27 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Dabei konnten die Autoren keinen Zusammenhang zwischen der Synthesetemperatur und der Größe der Oberfläche bzw. des Porenvolumens feststellen. Was durch die unterschiedlichen Temperaturen beeinflusst wurde, war die Kristallitgröße des LFP, sie nahm kontinuierlich mit der Temperatur von 51 nm ( $T_{\text{Syn.}} = 650 \text{ °C}$ ) auf 105 nm ( $T_{\text{Syn.}} = 800 \text{ °C}$ ) zu.



**Abbildung 1.36.** Entladekapazitäten der Komposite aus  $\text{LiFePO}_4$  mit Kohlenstoffmonolithen hergestellt bei unterschiedlichen Reduktionstemperaturen für verschieden C-Raten.<sup>(131)</sup> Copyright ACS.

Die beste spezifische Kapazität, mit  $140 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  bei 0.1 C, zeigten Komposite, welche bei einer Temperatur von 750 °C reduziert wurden (siehe auch Abb. 1.36).

Diese Ergebnisse sind übereinstimmend mit den Ergebnissen von Hasegawa *et al.*, beide Gruppen haben für LFP mit einer Kristallitgröße von etwa 100 nm eine sehr ähnlich spezifische Kapazität bei einer Laderate von 0.1 C gefunden.

Die Arbeitsgruppe von Jägermann nutzte dreidimensional poröse Kohlenstoffschäume als Trägermaterial, um die optimale Synthese von  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  zu studieren.(132, 133) In kommerziell erhältlichen Kohlenstoffschäumen, welche Mikro-/Mesoporen sowie sehr große Makroporen aufwiesen, synthetisierten sie  $\text{LiFePO}_4$  durch einen „*Pechini-assisted reversed polyol process*“. Die besten Synthesebedingungen für das LFP fanden sie bei Temperaturen von 600 °C und einer Haltezeit von fünf Stunden. Diese Komposite wiesen eine Kapazität von  $105 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  auf.

In der Tabelle 1.7 sind die, in diesem Kapitel vorgestellten, Synthesen von  $\text{LiFePO}_4$  bzw.  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ -Kompositen zusammengefasst. Es gibt allerdings neben den vorgestellten Strategien, Darstellung eines porösen Materials, Beschichtung mit Kohlenstoff und Herstellung eines Kompositmaterials aus porösem Kohlenstoff und LFP noch weitere Möglichkeiten das LFP zu verbessern. Dazu gehört der Ansatz, ein divalentes Kation auf die Positionen des  $\text{Li}^+$  oder des  $\text{Fe}^{2+}$  in dem  $\text{LiFePO}_4$  einzubringen. Wobei es nicht vollständig bewiesen ist, dass die Substituenten wirklich eingebaut sind.(113)

Auch der genaue Effekt der Beschichtung mit Kohlenstoff ist Gegenstand der Diskussion in der Literatur.(134) Eine direkte Verbesserung der Leitfähigkeit innerhalb eines Partikels kann durch die Beschichtung eines Partikels mit elektrisch leitfähigem Kohlenstoff auf der Oberfläche nicht stattfinden. Vielmehr führt die zusätzliche Kohlenstoffschicht zu einer verbesserten elektrischen Leitfähigkeit der Partikel untereinander und zum Stromabnehmer hin. Neben diesem Effekt weisen Gaberscek *et al.* in einem Vergleich aus veröffentlichten Daten der elektrochemischen Eigenschaften von LFP-Partikeln mit und ohne Kohlenstoffbeschichtung darauf hin, dass die Kohlenstoffbeschichtung oftmals auch zu einer Beschränkung der Partikelgröße des LFPs auf wenige hundert nm führt, sodass der gemessene positive Effekt, also eine höhere Kapazität bei hohen Ladeströmen, nicht nur auf die Kohlenstoffhülle, sondern auch auf die durchschnittliche Partikelgröße zurückzuführen ist.(134) Einen noch detaillierteren Vergleich wurde von Zhang publiziert.(135) Er hat über 60 verschiedene Veröffentlichung von LFP Synthesen hinsichtlich Art der Synthese, Partikelgröße, Kohlenstoffanteil und elektrochemischer Performance miteinander verglichen. Sein Fazit ist, dass die Kohlenstoffbeschichtung insbesondere bei hohen C-Raten einen signifikanteren Effekt auf die Kapazität hat, als die Partikelgröße. Auch er stellt heraus, dass insbesondere die elektrische Leitfähigkeit der Partikel untereinander und der Kontakt zum Stromabnehmer sehr wichtig für die spezifische Kapazität sind.

**Tabelle 1.7.** Zusammenfassung der vorgestellten Synthesen für Lithiumeisenphosphat, bzw. LFP/C-Komposite. Die Angabe der spezifischen Leitfähigkeit bezieht sich auf die Kapazität bei sehr niedrigen Ladeströmen von <0.5 C.

Nr.	Form	spez. Kapazität / mAh·g <sup>-1</sup>	Parameter	S <sub>BET</sub> / m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	Porenweite / nm	V <sub>Poren</sub> / cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup>	Lit.
1	Partikel	110		-	-	-	(92)
2a	Nanodrähte	137		45	-	-	(120)
2b	poröse Partikel	165		103	-	-	(120)
3	Partikel mit C-Hülle	170		-	-	-	(136)
4	Partikel mit C-Hülle	168		-	-	-	(122)
5a	LFP@CNT (5h)	155	5 h	-	-	-	(123)
5b	LFP@CNT (10h)	155	10 h	-	-	-	(123)
5c	LFP@CNT (20h)	155	20 h	-	-	-	(123)
6a	makrop. LFP mit C-Hülle	61	600 °C	68	-	0.042	(130)
6b	makrop. LFP mit C-Hülle	98	700 °C	33	-	0.045	(130)
6c	makrop. LFP mit C-Hülle	119	800 °C	44	-	0.049	(130)
6d	makrop. LFP mit C-Hülle	137	900 °C	44.8	-	0.016	(130)
7a	LFP/C-Monolith	100	650 °C	140	5	0.22	(131)
7b	LFP/C-Monolith	110	700 °C	160	5	0.27	(131)
7c	LFP/C-Monolith	140	750 °C	150	5	0.26	(131)
7d	LFP/C-Monolith	130	800 °C	140	5	0.26	(131)
8	LFP/C-Schaum	104		-	-	-	(132, 133)



## 2. Analysemethoden

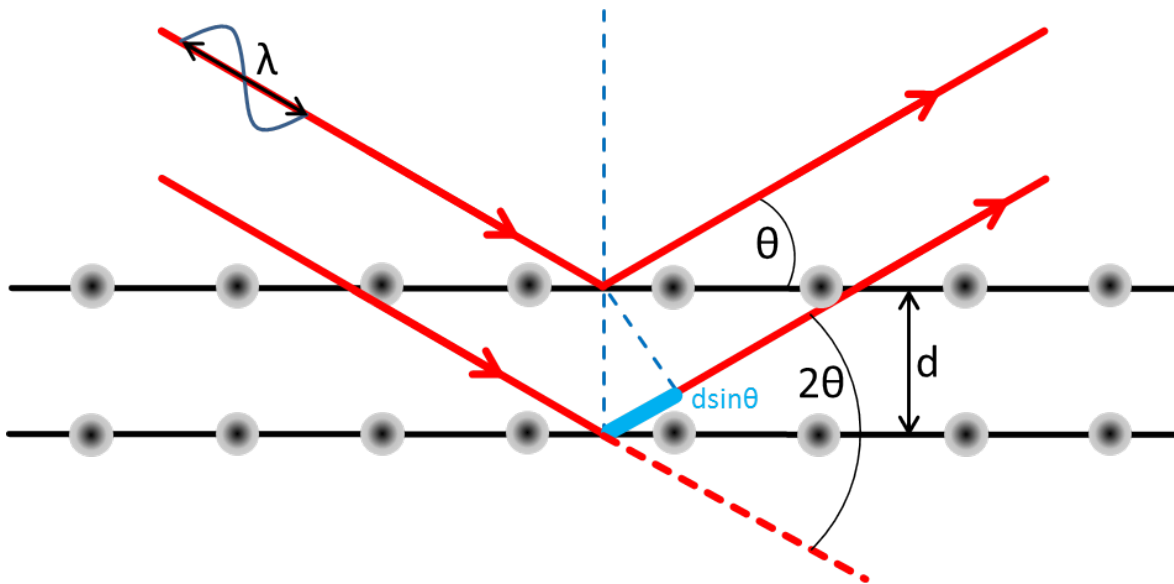
In diesem Kapitel werden die verschiedenen Methoden vorgestellt, mithilfe derer die dargestellten Materialien charakterisiert wurden. Bei den in dieser Arbeit synthetisierten Proben handelt es sich um poröse Feststoffe, welche durch die beiden Standardanalyseverfahren Röntgenpulverdiffraktometrie und Gasadsorption charakterisiert werden. Für die Analyse von Kohlenstoffmaterialien ist neben der Porosität auch die Graphitisierung des Kohlenstoffes interessant, diese kann neben der Röntgenbeugung auch durch Raman-Spektroskopie ermittelt werden. Für die synthetisierten Aktivmaterialien sind neben der Zusammensetzung und der Struktur auch die elektrochemischen Eigenschaften interessant, daher werden hier einige Methoden zur Charakterisierung elektrochemischer Zusammenhänge besprochen. Thermogravimetrie, Elementaranalyse und Elektronenmikroskopie dienen zur Vervollständigung der Charakterisierung und werden ebenfalls kurz erläutert.

### 2.1. Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD)

Die Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD) wird zur Analyse von Proben in Pulverform genutzt. Aufgrund der Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung ( $\lambda_{CuK\alpha} = 0.15418 \text{ nm}$ ) kommt es zu Wechselwirkungen zwischen der elektromagnetischen Strahlung und den Elektronen der Atome im Kristallgitter. Die Röntgenstrahlung wird am Kristallgitter gebeugt.

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (2.1)$$

Mithilfe der Bragg-Gleichung (2.1) kann die Position eines Beugungsreflexes in Abhängigkeit von dem Abstand der Netzebenen  $d$ , der Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung  $\lambda$  und dem Beugungswinkel  $\theta$  gebracht werden.<sup>(137)</sup>  $n$  ist eine ganze Zahl, welche die Beugungsordnung angibt.



**Abbildung 2.1.** Beugung von Röntgenstrahlen am Kristallgitter: Die Wellenlänge der Röntgenstrahlung  $\lambda$  ist in der gleichen Größenordnung wie der Abstand  $d$  der Netzebenen im Atomgitter, wodurch es zur Beugung der Strahlung kommen kann. Der Winkel zwischen gebeugter und nicht gebeugter Strahlung beträgt das Zweifache des Einstrahlwinkels  $\theta$ .

Nur wenn die Bedingungen der Bragg-Gleichung (2.1) erfüllt sind, kommt es zu einer positiven Interferenz der an den Kristallebenen gebeugten Röntgenstrahlung und ein Beugungsmuster kann detektiert werden. Unter Nicht-Bragg-Bedingungen kommt es zu einer destruktiven Interferenz der gebeugten elektromagnetischen Wellen.

Typischerweise treten Beugungsmuster in einem Röntgenpulverdiffraktogramm durch die periodischen Änderungen der Elektronendichte in den Netzebenen eines Kristalls auf, es können jedoch auch andere periodisch auftretende Änderungen der Elektronendichte mittels der PXRD bestimmt werden, wenn der Abstand zwischen den Elektronendichten nicht zu groß ist. Interessant ist dies für die Charakterisierung von kleinen Mesoporen, da periodisch auftretende Porenwände im Kleinwinkelbereich von  $0.5^\circ 2\theta$  bis  $10^\circ 2\theta$  Reflexe erzeugen. Dies entspricht einer Porenweite von etwa 15 nm bis 1 nm.

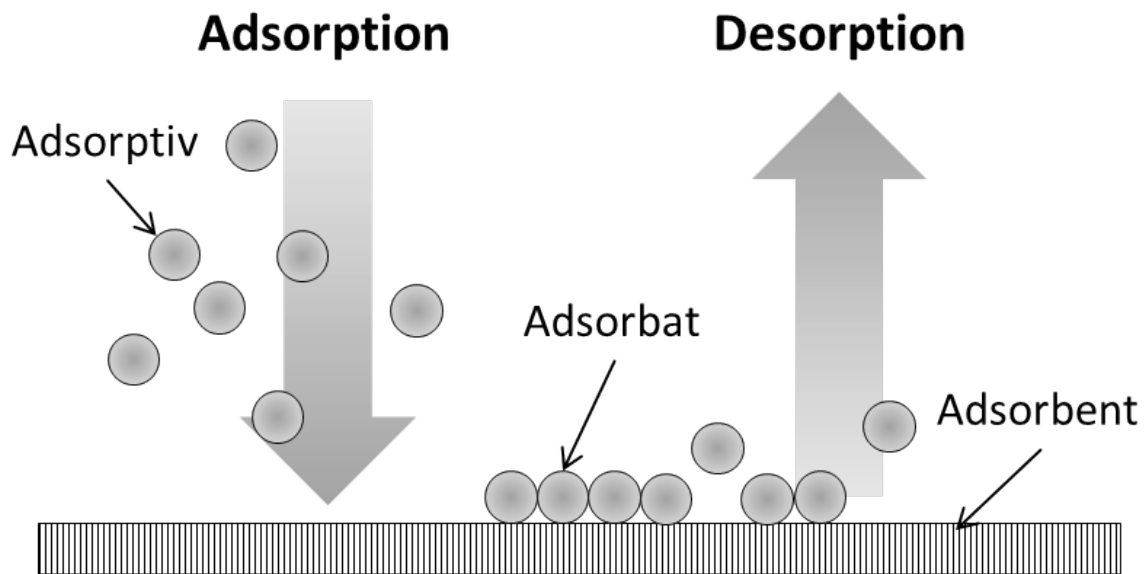
## 2.2. Gasadsorption

Für die Charakterisierung von porösen Materialien ist die Gasadsorption besonders interessant, da ein großer Bereich an Porenweiten messtechnisch einfach erfasst werden kann, ohne das Material bei der Messung zu beschädigen. Neben den Porenweiten sind noch zusätzliche Informationen, wie die spezifische Oberfläche



( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) und das spezifische Porenvolumen ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) bestimmbar.

Bei der Gasadsorption wird zwischen der physikalischen und der chemischen Adsorption unterschieden, wobei für die Charakterisierung von porösen Materialien hauptsächlich die physikalische Adsorption herangezogen wird. Dabei wird ein Gas (das Adsorptiv) über eine Oberfläche (das Adsorbens) geleitet und es kommt zur Physisorption (physikalische Gasadsorption), wobei zwischen nicht-adsorbiertem Gas und adsorbiertem Gas unterschieden wird. Das schon adsorbierte Gas wird als Adsorbat bezeichnet. Die Physisorption ist grundsätzlich reversibel, der Vorgang der Anlagerung eines Gases an eine Oberfläche wird als Adsorption und das Entfernen des Gases von der Oberfläche als Desorption bezeichnet (siehe Abb. 2.2).



**Abbildung 2.2.** Schematische Zeichnung der Vorgänge bei der Physisorption.

Die Wechselwirkungen zwischen Gas und Oberfläche sind nicht spezifisch, und beruhen auf der intermolekularen Abstoßung und Dispersionskräften. In porösen Materialien wird die Physisorption von den Fluid-Wand und den Fluid-Fluid Wechselwirkungen, sowie zusätzlich durch den begrenzten Porenraum, welcher einen Einfluss auf die thermodynamische Stabilität und den Zustand eines Fluids in der Pore hat, bestimmt.

Physisorptionsmessungen werden bei einer konstanten Temperatur, welche je nach verwendetem Gas angepasst werden muss, durchgeführt. Grundsätzlich gibt es zwei Möglichkeiten die Isothermen der Physisorption aufzuzeichnen. Zum einen gravimetrisch und zum anderen volumetrisch, wobei letztere für viele Gase die

gebräuchlichere Methode ist. Gravimetrische Physisorption findet vor allem bei Gasen, welche nahe der Raumtemperatur adsorbieren Anwendung (zum Beispiel Wasser). Die Standardgase für die volumetrische Gasadsorption sind Stickstoff und Argon. Beide Gase werden bei ihren jeweiligen Siedetemperaturen, 77 K bei Stickstoff und 87 K bei Argon, gemessen. Die bestimmbaren Porenweiten liegen zwischen etwa 0.3 nm bis 100 nm in einem Messbereich von  $10^{-7} \leq p/p_0 \leq 1$ . Es wird in Bezug auf Physisorption häufig von Porenweiten und nicht von Porendurchmessern gesprochen, da es unterschiedlichen Porengeometrien gibt. Die Porenweite einer zylindrischen Pore entspricht dem Durchmesser des Zylinders, bei Schlitzporen beschreibt die Porenweite den kleinsten Abstand zwischen den Porenwänden. Besonders wichtig für die Gasadsorption ist an der Probe schon adsorbiertes Gas vor der Messung zu entfernen. Dies geschieht im Vakuum bei erhöhten Temperaturen. Insbesondere für Kohlenstoffe mit sehr kleinen Poren ist eine gründliche Aktivierung notwendig, da ansonsten die schon adsorbierten Gase die Messergebnisse verfälschen.

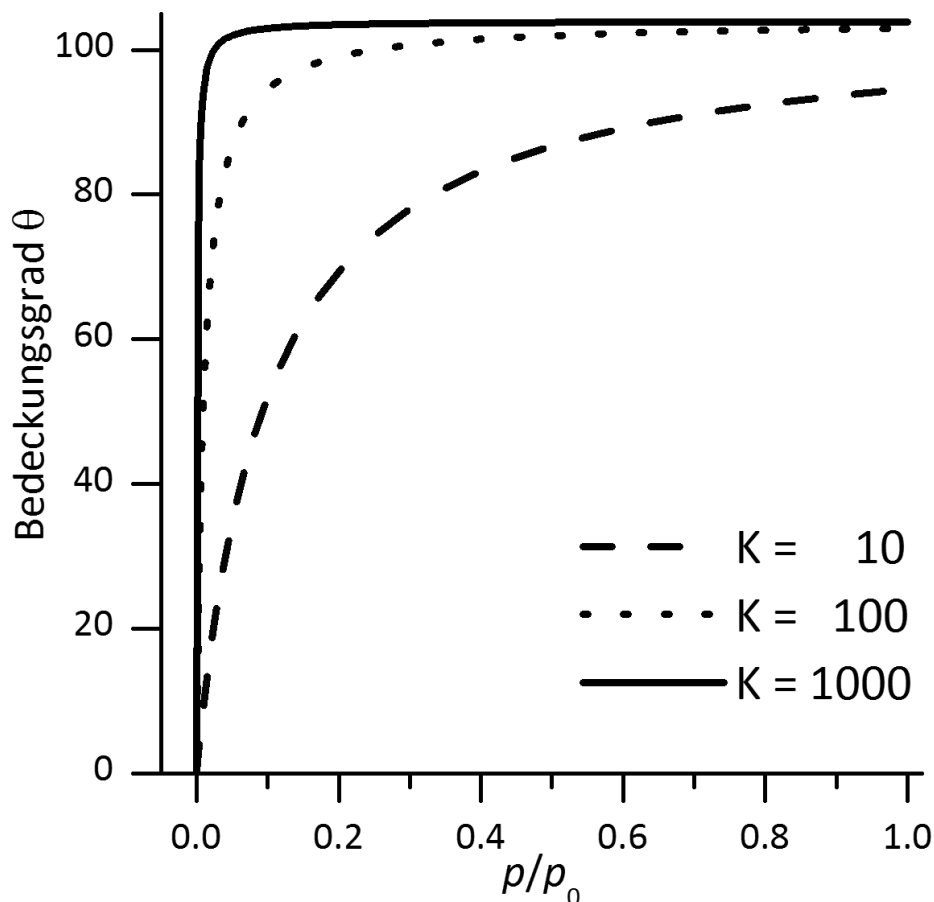
Eine der ersten Theorien zur Adsorption eines Gases auf einer Oberfläche wurde 1918 durch Irving Langmuir beschrieben.<sup>(138)</sup> Seine Theorie beruht auf Messungen an besonders glatten Oberflächen von Mica, Glas und Platin. Die Versuche wurden an reinen Materialien, welche vor der Messung im Vakuum aktiviert wurden, durchgeführt. Seine Annahme ist, dass auf diesen glatten Oberflächen nur eine monomolekulare Schicht von adsorbierten Gasmolekülen entsteht. Es kommt nach Langmuir zu keiner Mehrschichtadsorption, wie sie von anderen Wissenschaftlern zu dieser Zeit diskutiert wurde.<sup>(138)</sup> Er ging davon aus, dass die Adsorptionsenthalpie der ersten Schicht deutlich höher als die der folgenden Schichten ist, was die Adsorption einer weiteren Schicht erst mit sehr viel höheren Relativdrücken wahrscheinlich macht. Eine Mehrschichtadsorption müsste also zu einer stufenweise steigenden Isotherme führen. Diese konnte er allerdings bei seinen Experimenten nicht finden, was ihn zu der Annahme brachte, dass nur eine Monolagenadsorption auftritt. Zusätzliche Annahmen von Langmuir sind, dass auf der Oberfläche alle Plätze, an denen Adsorption stattfinden können, äquivalent sind, es also keine bevorzugten Adsorptionsplätze gibt und die Adsorption an einzelnen Bindungsstellen voneinander unabhängig ist. Eine Wechselwirkung zwischen einzelnen adsorbierten Molekülen also nicht stattfindet.

Die Gleichung 2.2 beschreibt die Langmuir-Isotherme im Gleichgewicht. Hier ist die Geschwindigkeit von Adsorption und Desorption gleich. Der Bedeckungsgrad  $\theta$  hängt also von der Gleichgewichtskonstante  $K$  der Adsorption und Desorption,

sowie dem Druck ab.

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp} \quad \text{mit } K = \frac{\kappa_{Ads.}}{\kappa_{Des.}} \quad (2.2)$$

Eine graphische Darstellung von Isothermen, die der Theorie von Langmuir entsprechen, ist in der Abbildung 2.3 gegeben. Es ist zu erkennen, dass die Adsorption immer gegen ein Maximum strebt und nach dem dieses erreicht worden ist auch keine weitere Steigerung des Bedeckungsgrades zu beobachten ist. Es hat sich also nur eine monomolekulare Schicht aus adsorbierten Gasmolekülen auf allen zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätzen gebildet. Im Falle einer bevorzugten Adsorption (ein höherer Wert für K) ist die Steigung zu Beginn der Isotherme steiler.



**Abbildung 2.3.** Graphische Darstellung einiger Langmuir-Isothermen mit unterschiedlichen Verhältnissen von Adsorptions- und Desorptions-Geschwindigkeitskonstanten.

Für viele Materialien ist die gemessene Isotherme deutlich verschieden von einer Isotherme, welche der Langmuir-Theorie entspricht. Insbesondere die Ausbildung eines Sättigungswertes ist nicht zu beobachten. Vielmehr steigen viele gemessene Gasadsorptionsisothermen auch bei erhöhten Relativdrücken noch an. Ausgehend von diesen Beobachtungen wurde die Langmuir-Theorie von Brunauer, Emmet

und Teller (BET-Theorie) weiterentwickelt.(139) Die grundsätzlichen Annahmen der Langmuir-Theorie sind auch in der BET-Theorie zu finden:

- Die Oberfläche auf der die Physisorption stattfindet, ist homogen, dh. ohne Fehlstellen.
- Es gibt keine lateralen Adsorbat-Adsorbat Wechselwirkungen.

Anders als bei Langmuir ist eine Mehrschichtadsorption in der BET-Theorie allerdings möglich. Hierbei bildet die schon adsorbierte erste Molekülschicht eine neue Oberfläche für die Adsorption der weiteren Schichten. Es wird dabei angenommen, dass sich auf der Oberfläche der ersten Schicht an einer beliebigen Anzahl von Stellen eine beliebige Anzahl von adsorbierten Gasmolekülschichten bilden kann. Eine vollständige Füllung der einzelnen Schichten ist nicht notwendig. Es gilt bei der BET-Theorie, dass die Adsorptionenthalpie für alle Molekülschichten, welche nach der ersten Schicht adsorbieren, der Kondensationsenthalpie des Adsorptivs entspricht.(140)

In der Gleichung 2.3 ist eine allgemeine Formulierung der BET-Isotherme zu finden:

$$\frac{P}{n(P_0 - P)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} \times \frac{P}{P_0} \quad (2.3)$$

Hierbei ist die Stoffmenge an adsorbierten Molekülen in einer Monolage durch  $n_m$  gegeben. Die Konstante C ist durch die Gleichung 2.4 gegeben, wobei  $E_1 - E_L$  die molare Nettoadsorptionsenergie darstellt. C drückt also den exponentiellen Zusammenhang der Entalpie bei der Adsorption einer Monolage aus und gibt einen Hinweis auf die Größe der Adsorbat-Adsorbent Wechselwirkung.

$$C \approx \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (2.4)$$

Um aus einer gemessenen Physisorptionsisotherme die spezifische Oberfläche ( $S_{BET}$ ) eines Adsorbens zu berechnen wird die Gleichung 2.5 verwendet:

$$S_{BET} = n_m N_A \sigma \quad (2.5)$$

Aus der BET-Gleichung 2.3 wird die Stoffmenge der Monolage erhalten, welche mit der Avogrado-Zahl  $N_A$  und der Fläche  $\sigma$ , welches ein einzelnes Molekül in der vollständig gefüllten Monolage einnimmt, multipliziert. Der Wert für  $\sigma$  kann für das jeweils verwendete Gas mithilfe der Dichte  $\rho$  der flüssigen Phase des Adsorptivs, bei der verwendeten Temperatur, der molekularen Masse  $M$  und dem Packungsfaktor

$f$  (z. B. 1.091 für eine hexagonal dichteste Packung) mit der Gleichung 2.6 berechnet werden.

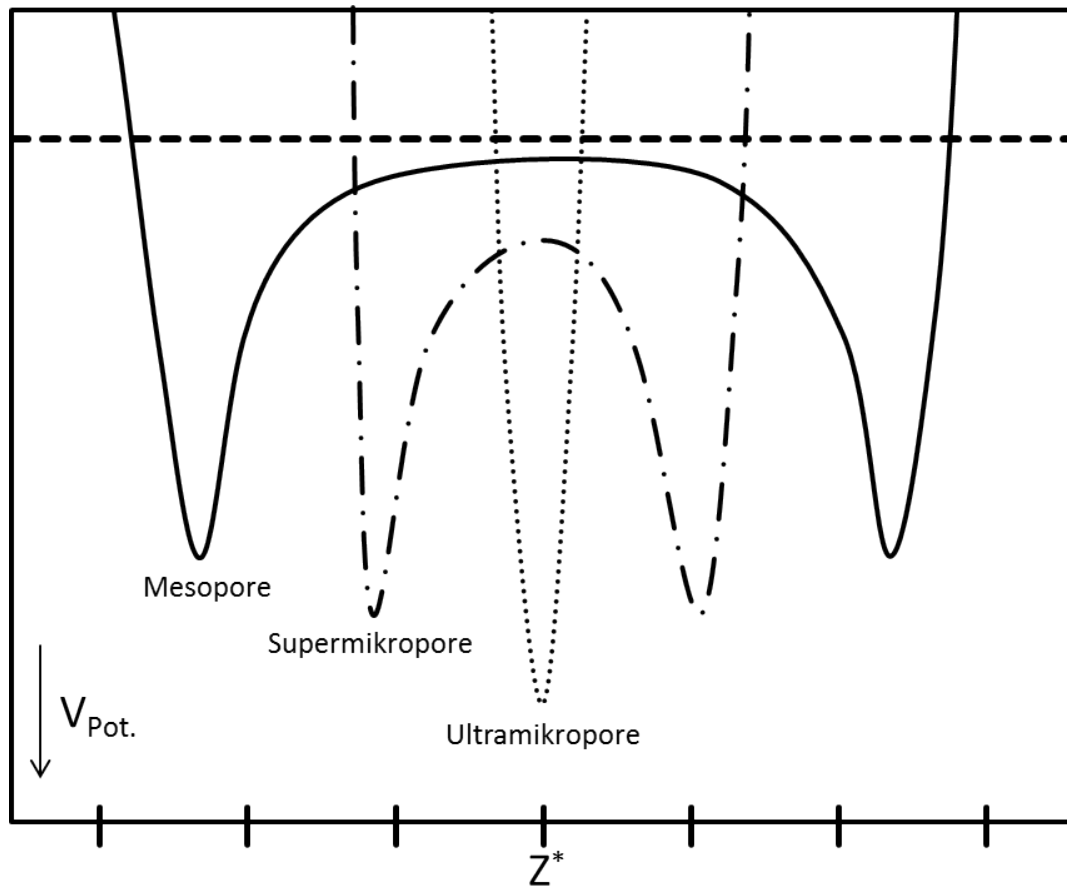
$$\sigma = f \left( \frac{M}{\rho N_A} \right)^{2/3} \quad (2.6)$$

Für die beiden bei der Physisorption wichtigen Gase Argon und Stickstoff sind die Werte für  $\sigma$ , welche mithilfe der Gleichung 2.6 berechnet wurden,  $0.138 \text{ nm}^2$  (Argon, 87 K) und  $0.162 \text{ nm}^2$  (Stickstoff, 77 K).

Bei der heutigen Oberflächenanalytik wird sehr häufig die spezifische Oberfläche nur mithilfe der BET-Gleichung berechnet. Eine Auswertung mittels der Langmuir-Isotherme findet eher selten statt, da es als gesichert gilt, dass auf Oberflächen eine Mehrschichtadsorption stattfindet.<sup>(140)</sup>

Bei einem Material, welches Mikro- oder Mesoporen aufweist, kann mittels der Physisorption nicht nur die spezifische Oberfläche einer Probe bestimmt werden. Es ist auch möglich die Porenweite und das Porenvolumen dieser Poren zu ermitteln. Allgemein lassen sich Porenweiten im Bereich von etwa  $0.3 \text{ nm}$  bis  $100 \text{ nm}$  mittels Physisorption vermessen. Wichtig für die Charakterisierung von Poren mittels Physisorption ist es, die Eigenschaften des verwendeten Adsorptivs zu berücksichtigen, wie die der durchschnittlichen Adsorptionsfläche  $\sigma$  und den auftretenden Fluid-Fluid Wechselwirkungen.

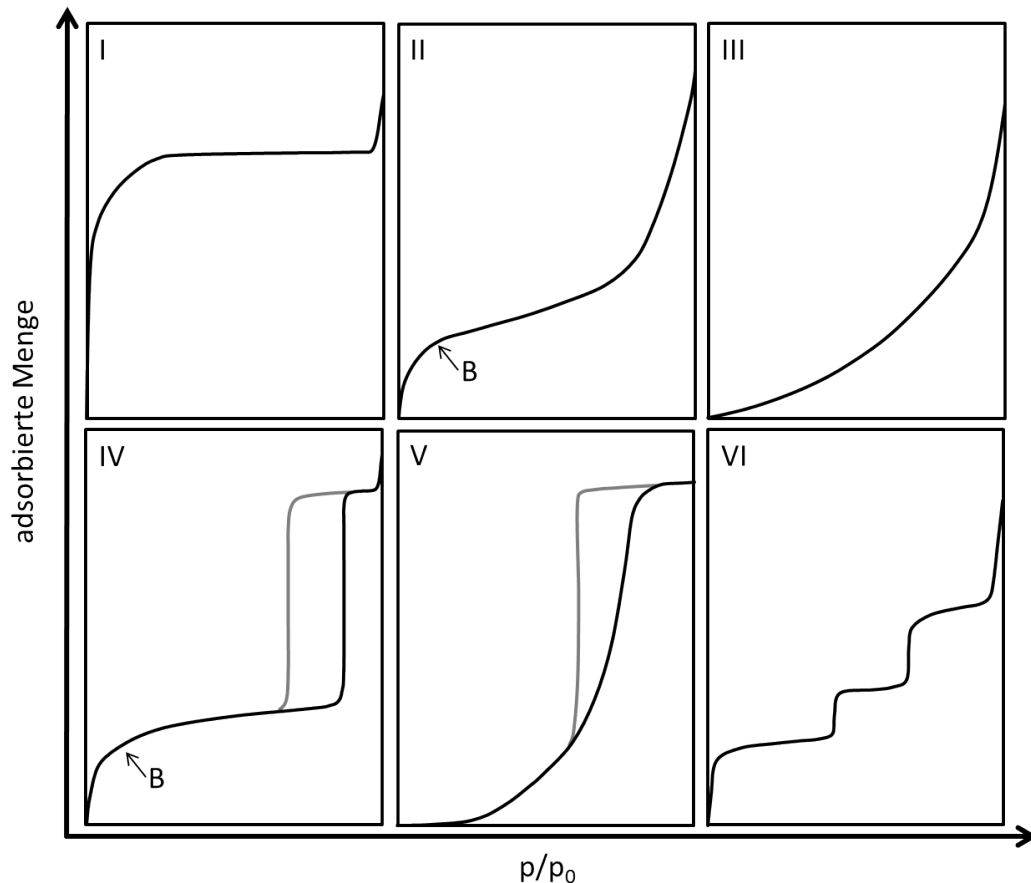
Der Mechanismus der Physisorption in Materialien mit Mikro- oder Mesoporen ist unterschiedlich. Mikroporen werden bei der Adsorption schon bei sehr geringen Drücken ( $p/p_0 \leq 0.1$ ) kontinuierlich mit dem Adsorptiv gefüllt. Dies liegt daran, dass sich die Adsorptionspotentiale der Porenwände innerhalb der Mikroporen überschneiden und die Adsorptiv-Adsorptiv Wechselwirkungen keinen großen Einfluss auf die Physisorption haben. In der Abbildung 2.4 sind die Adsorptionspotential in Abhängigkeit des Porendurchmessers dargestellt. Mikroporen haben, je nach Größe, nur ein Minimum der Adsorptionsenergie (im Falle der Ultramikroporen), bzw., wenn Supermikroporen vorliegen, überlappende Adsorptionspotentiale, bei den Mesoporen hingegen gibt es nur an den Wänden Minima und eine Überschneidung dieser ist innerhalb einer Pore nicht zu beobachten.



**Abbildung 2.4.** Adsorptionspotentiale in Meso- und Mikroporen. Die Mikroporen werden in Ultramikroporen (kleiner 0,7 nm) und Supermikroporen (größer als 0,7 nm) eingeteilt.

Findet die Physisorption in Gegenwart von Mesoporen statt, wird zunächst das Adsorptiv an den Wänden adsorbiert, bis die Oberfläche gleichmäßig belegt ist. Die weitere Adsorption führt zur Ausbildung weiterer Molekülschichten auf dem Adsorbat. Mit zunehmender Anzahl von Adsorptionsschichten steigt der Einfluss der Fluid-Fluid-Wechselwirkungen auf die Adsorption. Wichtig für die Stabilität des Adsorbens ist aber nicht nur die Adsorptionsenergie, sondern auch die Oberflächenspannung des sich bildenden Molekülfilms. Die Form (Krümmung) und Größe einer Mesopore hat dadurch einen Einfluss auf die Gasadsorption. Ab einem bestimmten Relativdruck kann das Adsorbat nicht mehr durch die Oberflächenspannung und die Londonkräfte stabilisiert werden und es kommt zur Porenkondensation. Die Porenkondensation ist der Übergang des gasförmigen Adsorptives in eine flüssige Phase innerhalb der Pore, dies geschieht immer unterhalb des eigentlichen Sättigungsdampfdruckes  $p_0$  des eingesetzten Gases. Es kommt innerhalb einer Mesopore also zu einer Verschiebung des Phasenübergangs von Gas zu Flüssigkeit verglichen mit dem Gas, welches frei vorliegt.

Da die Beschaffenheit des Adsorbates einen Einfluss auf den Mechanismus der Physisorption hat, ist es möglich typische Verläufe bei den Isothermen bestimmten Adsorbentien zu zuordnen. Die IUPAC hat dazu 1985 sechs typische Verläufe klassifiziert.(7) Eine Übersicht dazu ist in der Abbildung 2.5 gezeigt.



**Abbildung 2.5.** Die bei der Stickstoff-Physisorption vorkommenden Formen der Isothermen, nach der Definition der IUPAC. Adaptiert aus (7).

Bei der Typ I Isotherme steigt das adsorbierte Volumen bei kleinen Relativdrücken schnell an und geht dann bei etwa  $0,3 p/p_0$  in ein Plateau über. Es erfolgt keine weitere Adsorption bis zu sehr hohen Relativdrücken. Dieser Verlauf ist bei einheitlich großen Mikroporen und einer kleinen äußeren Oberfläche in der Probe zu erwarten. Die Höhe der Isotherme entspricht dabei fast ausschließlich dem Mikroporenvolumen. Liegt eine makroporöse oder unporöse Probe vor, so ist eine Typ II Isotherme bei der Physisorptionsmessung zu erwarten. Der Wendepunkt im Kurvenverlauf (Punkt B in Abb. 2.5) markiert dabei die Monolagenkapazität, das heißt, das benötigte Volumen an Adsorptiv zur vollständigen Belegung der Oberfläche mit einer Adsorptionslage. Ab dem Punkt B kommt es zur Multischichtadsorption und die Isotherme nimmt einen konvexen Verlauf bezüglich der X-Achse an. Ist der Verlauf

der Isotherme über den kompletten Relativdruckbereich konvex und kein Wendepunkt (Punkt B) erkennbar, so handelt es sich um eine Typ III Isotherme. Typ III Isothermen treten bei sehr schwachen Adsorbens-Adsorptiv Wechselwirkungen auf. Die Typ IV Isotherme ist durch das Auftreten einer Kapillarkondensation charakterisiert. Dabei tritt eine Hysterese ab einem Relativdruck von etwa 0.5 auf, der vordere Bereich der Isotherme bei dem Typ IV ist sehr ähnlich zu dem Verlauf einer Typ II Isotherme. Das Auftreten der Hysterese liegt an dem Mechanismus der Gasadsorption in Mesoporen. Ein Spezialfall der Typ IV Isotherme ist die Typ V Isotherme, sie tritt bei schwachen Adsorptiv-Adsorbent Wechselwirkungen auf, wobei es noch zu einer Porenkondensation kommt. Der Hauptunterschied zwischen Typ IV und Typ V Isotherme liegt im Verlauf bei geringen Relativdrücken. Die Schrittweise Adsorption auf einer sehr gleichmäßigen Oberfläche führt zu einer Typ VI Isothermen. Die bei den Typ IV und V Isothermen auftretende Hysterese ist ein Phänomen, welches bei der Physisorption in Mesoporen auftritt. Es gibt mehrere unterschiedliche Gründe für das Vorhandensein der Hysterese, welche im Folgenden diskutiert werden.

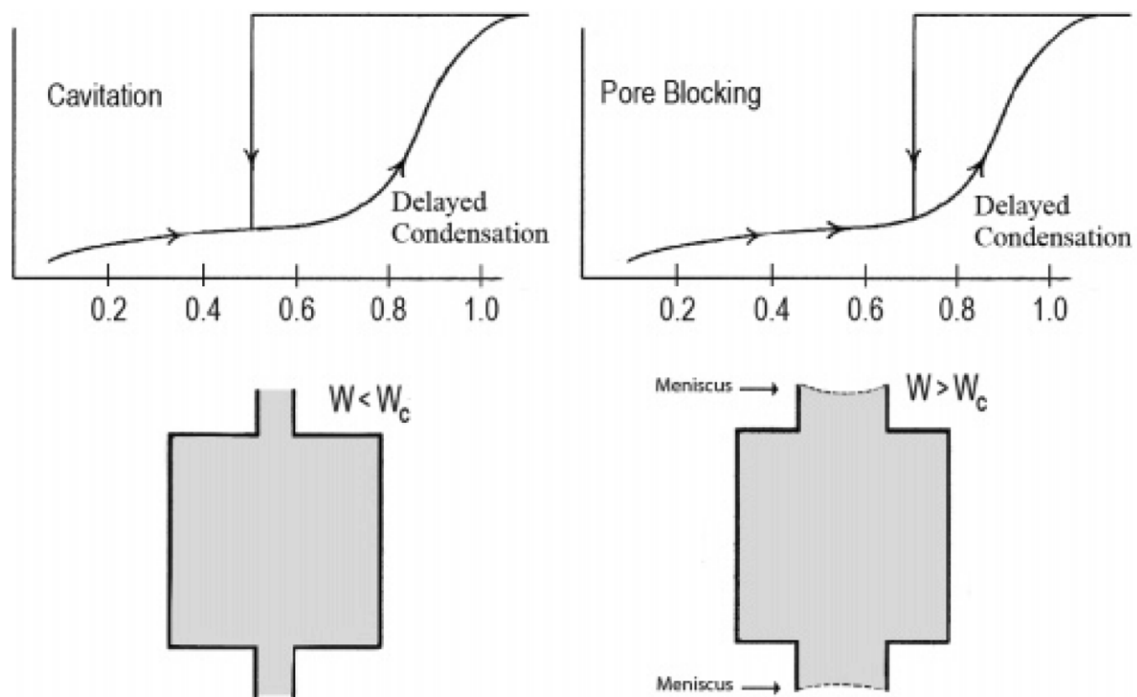
Die Hysterese kann sowohl bei einzelnen Poren, als auch bei einem Porennetzwerk aus gleichförmigen Poren oder einer sehr breiten Verteilung von uneinheitlichen Poren auftreten. Allgemein zeigt das Vorhandensein einer Hysterese, dass es einen Unterschied im Mechanismus von Adsorption und Desorption geben muss. In dem Fall einzelner gleichförmiger Poren führt eine verzögerte Adsorption zu der Hysterese. Während der Adsorption kommt es zur Bildung von metastabilen Flüssigkeitsfilmen und dadurch zu einer Verzögerung bei der Nukleation von Flüssigkeitsbrücken zwischen den Porenwänden. Bei der Desorption ist die Pore schon mit Flüssigkeit gefüllt, dadurch ist der Flüssig-Gas-Übergang im thermodynamischen Gleichgewicht für das gegebene Porenvolumen.

Auch bei der Desorption kann es zu einer Verschiebung des Phasenübergangs kommen. Während der Messung der Desorption wird in der Gasphase der Relativdruck gesenkt, das Adsorbat muss also verdampfen um im Gleichgewicht mit der Gasphase zu stehen. Für das Auftreten der Hysterese bei der Desorption werden generell zwei Fälle aufgeführt.<sup>(141–143)</sup> Bei dem sogenannten „*pore blocking percolation*“, muss ein Porensystem aus Flaschenhals-Poren vorliegen. Eine große Pore ist dabei mittels einer kleinen Pore (dem Flaschenhals) mit der Umgebung verbunden. Die Entleerung der großen Poren kann dadurch nur dann stattfinden, wenn der Relativdruck erreicht ist, bei dem die kleine Pore sich entleert. Es gilt allgemein, dass der Relativdruck, bei der die Desorption in Mesoporen auftritt, proportional zur Porengröße ist, eine kleine Pore also bei niedrigeren Relativdrücken als eine größere Pore entleert wird. Bezogen auf eine Flaschenhalspore führt dieser Zusammenhang zu dem oben genannten „*pore blocking percolation*“. Die große Pore kann



sich nicht bei einem hohen Relativdrücken entleeren, da sie von der kleinen Pore blockiert wird.

Der zweite Fall, bei dem es bei der Desorption zu einer Hysterese kommen kann, ist „cavitation“.(144) Auch hier ist eine große Pore mittels einer kleinen Pore mit der Gasphase verbunden. Die kleine Pore muss allerdings einen Durchmesser von 6 nm oder kleiner haben, damit „cavitation“ auftreten kann (die Größenangaben beziehen sich auf die Gase Argon und Stickstoff). „Cavitation“ beschreibt den Vorgang, welcher in der blockierten Pore auftritt. Während der Desorption geht das Porenfluid in der großen Pore in einen metastabilen Zustand über, welcher bis zu einem bestimmten Gasdruck (in der Gasphase außerhalb der Poren) durch das Fluid in der Flaschenhalspore stabil gehalten werden kann. Wird ein kritischer Relativdruck erreicht, so geht das metastabile Porenfluid in die Gasphase über und die große Pore wird entleert. Dies geschieht bei einem Relativdruck, welcher höher ist, als bei der die Flaschenhalspore entleert werden kann. Der Relativdruck für die Entleerung im Fall der „cavitation“ ist dabei abhängig von dem verwendeten Adsorptiv und der Temperatur.

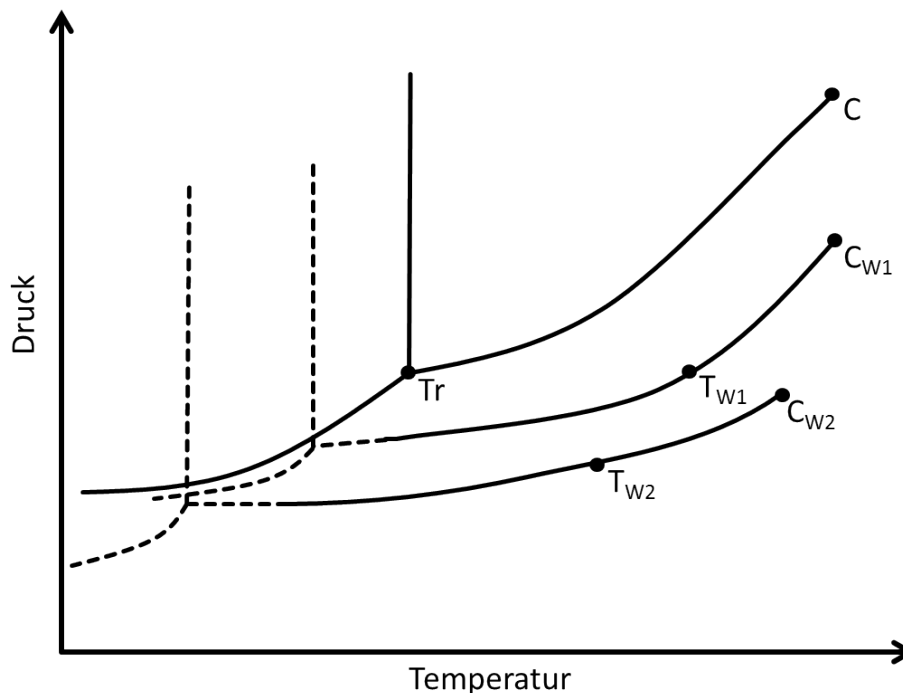


**Abbildung 2.6.** Schematische Darstellung von *pore blocking* und *cavitation*. Mit freundlicher Genehmigung der ACS entnommen aus (141).

In der Abbildung 2.6 ist schematisch dargestellt, wie der Einfluss der kleineren Pore (Flaschenhals) auf die Desorption des Fluids einer großen Pore ist. Unterschieden

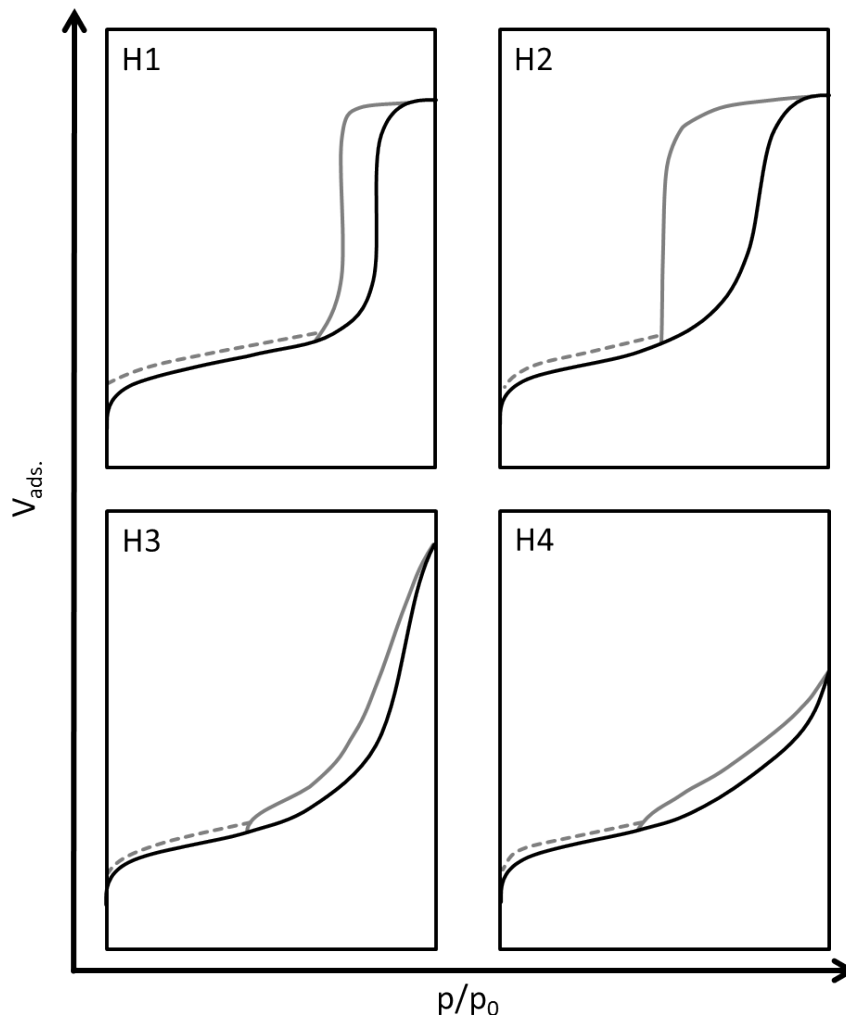
werden können „*pore blocking percolation*“ und „*cavitation*“ durch Analyse der Porenweitenverteilung von Adsorption und Desorption unter Verwendung von verschiedenen Gasen. Wie schon beschrieben ist der Relativdruck, bei dem die Desorption im Falle der „*cavitation*“ auftritt, vom verwendeten Adsorptiv abhängig. Zeigt also die Analyse der Porenweitenverteilung bei Desorption und Adsorption Unterschiede auf (d.h. bei der Adsorption werden größere Poren als bei der Desorption gefunden), so muss zusätzlich eine Isotherme mit einem zweiten Adsorptiv gemessen werden. Im Falle der „*pore blocking percolation*“ sind die Porenweiten der Desorption bei beiden Gasen gleich und nur durch die real vorhandene Flaschenhalspore gegeben. Bei der „*cavitation*“ ist dies nicht der Fall und die gefundene Porenweite (für die große Pore) ist vom verwendeten Gas abhängig, eine reale Pore mit der gemessenen Porenweite (bei Auswertung der Desorption) liegt, im Gegensatz zu „*pore blocking percolation*“, hingegen nicht vor.

Neben der Porengrößen gibt es noch einen zweiten Faktor, welcher einen erheblichen Einfluss auf die Form oder das Auftreten einer Hysterese hat. Dies ist die Temperatur. Der Einfluss der Temperatur ist gegenläufig zu dem Einfluss der Porenweite.



**Abbildung 2.7.** Phasendiagramm eines normalen Fluids und eines Porenfluids in Poren unterschiedlicher Weite ( $W_1 > W_2$ ).  $T_{W1}$  und  $T_{W2}$  geben die Temperaturen an, ab denen keine Hysterese mehr auftritt. Das Auftreten des Tripelpunktes und der Verlauf unterhalb dieses Punktes ist für ein Porenfluid noch nicht ausreichend untersucht und wird daher nur als gestrichelte Linie dargestellt. Abbildung adaptiert aus (145).

In der Abbildung 2.7 sind schematisch die Phasendiagramme eines Porenfluids in Poren zweier unterschiedlicher Porenweiten ( $W_1 > W_2$ ) gezeigt. Eine Erhöhung der Temperatur hat den gleichen Einfluss auf das Auftreten einer Hysterese, wie das Senken der Porenweite.(145) Generell kann also eine Hysterese nur auftreten, wenn die Porenweite über einer Porenweite  $W_{Hyst}$  liegt und gleichzeitig die Temperatur unterhalb einer Temperatur  $T_{Hyst}$ . Ist die Porenweite kleiner als  $W_{Hyst}$ , so tritt zwar Porenkondensation auf, eine Hysterese kann aber nicht beobachtet werden. Ist die Temperatur oberhalb von  $T_{Hyst}$  (und unter der kritischen Temperatur für das verwendete Adsorptiv) so tritt bei der Physisorption ebenfalls keine Hysterese auf.(145) Durch Analyse der Hysterese, insbesondere des Verlaufs, können Rückschlüsse auf die Porengröße und in Teilen auch auf die Geometrie der Poren gezogen werden. Die IUPAC hat dazu 1985 vier unterschiedliche Hystereseformen klassifiziert.(7) In der Abbildung 2.8 sind die typischen Verläufe der Hysteresen gezeigt.



**Abbildung 2.8.** Die bei der Stickstoff-Physisorption vorkommenden Formen der Hysteresen, nach der Definition der IUPAC. Adaptiert aus (7).

Die H1 Hysterese zeichnet sich durch einen weitestgehend parallelen Verlauf von Adsorptions- und Desorptionszweig der Isotherme aus, des Weiteren ist die Hysterese sehr schmal und geht bei hohen Relativdrücken in ein Plateau über. Diese Hystereseform tritt insbesondere bei Mesoporen mit einer sehr einheitlichen Porengröße auf. Im Gegensatz zur H1 Typ Hysterese ist bei dem Typ H2 der Verlauf der Adsorption in der Hystereseschleife nicht parallel zur Desorption und verläuft über einen breiten Bereich des Relativdruckes. H2 Typ Hysterese treten häufig bei komplexeren Porensystemen, bestehend aus nicht einheitlichen Porenweiten und untereinander verbundenen Porenetzwerken auf. Die H3 und H4 Klassifikation bei der Hysterese wird durch Schlitzporen verursacht, der Unterschied liegt in der Porenweite. H3 Typ Hysterese finden sich bei schlitzförmigen Mesoporen, wohingegen der Typ H4 bei schlitzförmigen Mikroporen auftreten kann. Beide Hysterese schließen erst bei einem Relativdruck welcher fast dem Sättigungsdampfdruck entspricht, es gibt, im Gegensatz zu Typ H1 und H2 Hysterese, also kein Plateau im hohen Relativdruckbereich.

Um aus einer Isothermen die Porenweite zu berechnen, gibt es mehrere Methoden, die zum Teil nur für Mikroporen oder Mesoporen gelten, aber auch für den gesamten Bereich von 0.4 nm bis 50 nm. Neben empirischen Auswertungen, wie zum Beispiel die Horvath-Kawazoe-Methode<sup>a</sup> oder Methoden basierend auf der Kelvin-Gleichung (BJH-Methode), gibt es auch Methoden, welche auf Computer-Simulationen (GCMC) und der Dichtefunktionaltheorie (*non-local* DFT (NLDF) und *quenched solid* DFT (QSDFT)) beruhen.(146–150)

1951 wurde von Barrett, Joyner und Halenda eine Theorie zur Bestimmung des Volumens und der Fläche von porösen Adsorbentien aufgestellt. Mit Hilfe der Kelvin-Gleichung und einer Korrekturisothe (,,t-plot“) haben sie einen Zusammenhang zwischen adsorbierten Porenfluid, Relativdruck und Kapillarradius des Kondensats hergeleitet. Die allgemeine Form der Kelvin-Gleichung ist in Gleichung 2.7 gezeigt (151):

$$\frac{P}{P_0} = \exp\left(-\frac{2 \gamma \cos \theta}{R T \Delta \rho r_p}\right) \quad (2.7)$$

In der Gleichung 2.7 steht  $P$  für den Dampfdruck des Adsorptivs bei der Adsorption,  $P_0$  für den Sättigungsdampfdruck des reinen flüssigen Adsorptivs,  $\gamma$  für die Oberflächenspannung,  $\cos \theta$  ist der Kontaktwinkel zwischen Porenfluid und Porenwand,  $R$  ist die Gaskonstante ( $8.3144 \text{ JK}^{-1}$ ),  $\Delta \rho$  ist die Differenz der Dichten von flüssigem Adsorbat und gasförmigen Adsorptiv.  $r_p$  ist der Radius der Pore.  $P$  ist also der Dampfdruck, bei welcher in einer Pore mit dem Radius  $r_p$  eine Kondensation des Adsorptivs bei gegebener Temperatur  $T$  stattfindet.

<sup>a</sup>Nur gültig für Kohlenstoffe mit schlitzförmigen Mikroporen.

Stickstoff und Argon sind unter den Bedingungen einer normalen volumetrischen Physisorptionsmessung bei 77 K bzw. 87 K benetzende Flüssigkeiten, daher wird  $\cos \theta$  zu eins. Die Druckdifferenz  $\Delta\rho = \rho_l - \rho_g$  kann zu  $\rho_l$  vereinfacht werden, da die Dichte des Adsorptivs vernachlässigt werden kann. Um die Porenweite möglichst korrekt zu berechnen, gilt in der BJH-Gleichung  $r_P = r_k + t$ . Barrett, Joyner und Halenda haben die Porenweite in  $r_k$  und  $t$  aufgeteilt, um das, je nach Relativdruck, schon vorhandenen Adsorbat auf der Oberfläche zu berücksichtigen.  $t$  entspricht der Mehrschichtadsorption eines Adsorptives auf einer unporösen und vollkommen glatten Oberfläche. Aus der Kelvin-Gleichung 2.7 ergibt sich damit die BJH-Gleichung 2.8, es gilt zusätzlich  $\frac{1}{\rho_l} = V_M$  (molares Volumen des kondensierten Gases).(145)

$$\frac{P}{P_0} = -\frac{2\gamma V_M}{RT(r_k + t)} \quad (2.8)$$

Durch den Zusammenhang zwischen Porenweite und Relativdruck, sowie der Berücksichtigung der Multilagenadsorption ist es mit der BJH-Gleichung möglich, aus einer gemessenen Isotherme die Porenweite zu berechnen. Allerdings gilt die BJH-Gleichung nur für eine zylindrische Porengeometrie und große Mesoporen. Für kleine Mesoporen nimmt die Krümmung innerhalb der Pore sehr stark zu, sodass durch die Annahme für die Berechnung der Korrekturisotheime  $t$  (die Annahme ist, es liegt eine ebene Fläche vor) ein zu großer Fehler in die Gleichung gebracht wird. Rouquerol *et al.* schlagen für die Verwendung der BJH-Methode zur Auswertung von Mesoporen als untere Grenze einen Wert von etwa 7.5 nm vor.(140) Bei kleinen Poren führt die Anwendung der BJH-Methode zu einer Unterschätzung der Porenweite.(152, 153)

Für die Porenweitenberechnung nach heutigem Stand der Technik, wird nicht mehr das BJH-Modell benutzt, sondern auf Dichtefunktionaltheorie basierte Methoden, wie *non-local* DFT und *quenched solid* DFT zurückgegriffen.(154, 155) Die QSDFT Methode berücksichtigt zusätzlich noch Oberflächenheterogenitäten.(150, 155)

Es handelt sich dabei, im Gegensatz zu der BJH-Methode, um Methoden, welche sowohl die Vorgänge während der Physisorption innerhalb des begrenzten Raums einer einzelnen Pore, als auch eines Porennetzwerkes unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Porengeometrien erfasst. Für die Auswertung mittels DFT Methoden werden von Materialien mit genau definierten Porenweiten, Porengeometrien und Oberflächen theoretische Isothermen berechnet und in einer Software hinterlegt (diese werden auch als Kernel (engl. *kernel*) bezeichnet). Eine gemessene Isotherme kann dann per Software mit den simulierten Isothermen verglichen werden und die Porengrößenverteilung ergibt sich aus den für die Berechnung der theoretischen Isothermen benutzten Parametern. Benutzt wird dazu die *generalized adsorption equation*

(GAE, Gleichung 2.9):

$$N_{exp}(P/P_0) = \int_{D_{min}}^{D_{max}} N_{QSDFT}(P/P_0, D) f(D) dD \quad (2.9)$$

$D_{min}$  und  $D_{max}$  sind die, in der theoretisch berechneten Porenweitenverteilung, betrachteten Grenzen des Porendurchmessers und  $N_{QSDFT}(P/P_0, D)$  sind die theoretischen Isothermen für das Modellsystem.

Wichtig für die Auswertung von Porenweiten mittels der DFT Methoden ist die korrekte Auswahl der Porengeometrie und die zu erwartende Porengröße der Probe. NLDFT und QSDFT Analysen können sowohl von der Adsorptionsisotherme (*adsorption branch*), als auch von der Desorptionsisotherme (*equilibrium transition*) vorgenommen werden.

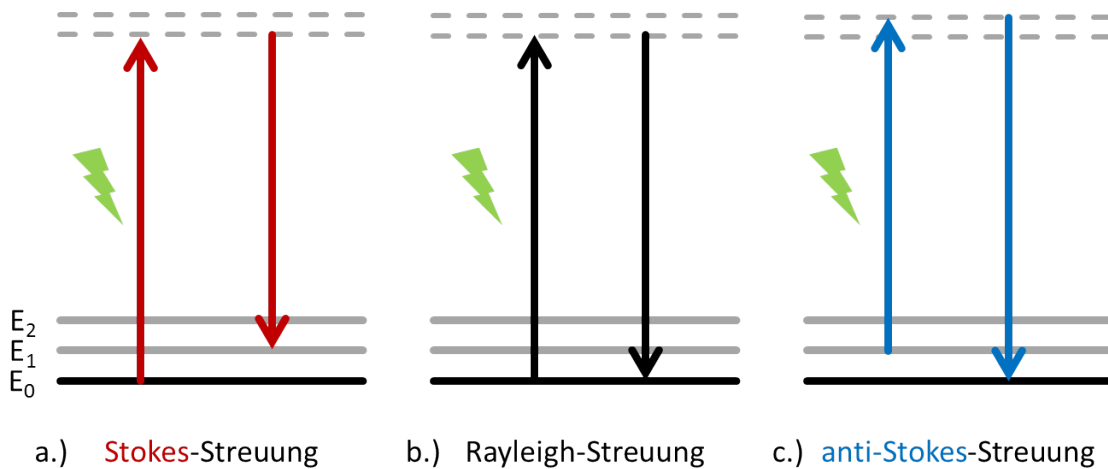
Häufig verwendete Kernel aus der QUANTACHROME ASiQWIN 3.0 Software:

- *NLDFT-N<sub>2</sub>-silica equilibrium transition kernel at 77 K based on a cylindrical pore model.*
- *NLDFT-N<sub>2</sub>-silica adsorption branch kernel at 77 K based on a cylindrical pore model.*
- *QSDFT-N<sub>2</sub>-carbon equilibrium transition kernel at 77 K based on a slit-pore model.*
- *QSDFT-N<sub>2</sub>-carbon equilibrium transition kernel at 77 K based on a cylindrical pore model.*
- *QSDFT-N<sub>2</sub>-carbon adsorption branch kernel at 77 K based on a cylindrical pore model.*
- *QSDFT-N<sub>2</sub>-carbon adsorption branch kernel at 77 K based on a cylindrical pore model (pore diameter < 5 nm) and spherical pore model (pore diameter > 5 nm).*

## 2.3. Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie wurde nach dem indischen Physiker Sir C.V. Raman benannt und ist eine nicht-destruktive Methode um Strukturierungen auf atomarer Ebene zu charakterisieren.(156–160) Sie basiert auf der Wechselwirkung von Licht mit einem Molekül oder Feststoff. Trifft ein Photon auf ein Molekül (oder einen Feststoff), so kann es entweder absorbiert oder gestreut werden. Dabei wird die Energie des Photons zunächst vom Molekül aufgenommen, indem ein Elektron seinen Energiezustand ändert. Ist die Energie des Photons gleich der Energiedifferenz zweier energetischer Zustände im Molekül und tritt auch ein Wechsel des Dipolmoments bei der Änderung des Energiezustandes auf, so spricht man von Infrarot-Absorption

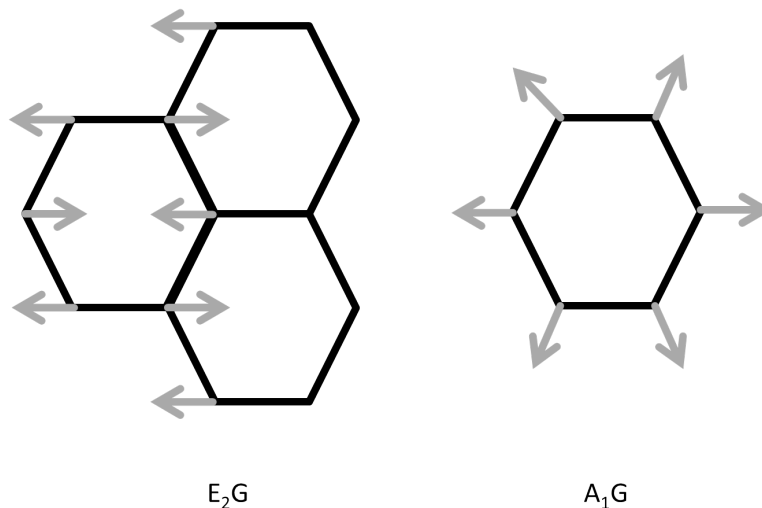
(Spektroskopie). Raman-Streuung tritt auf, wenn die Energie des auftreffenden Photons nicht gleich der Energiedifferenz zweier Energiezustände ist.



**Abbildung 2.9.** Energieniveau-Übersicht der Prozesse bei der Absorption von Photonen: a.) wird ein Elektron aus dem Grundzustand in einen virtuellen Energiezustand angeregt und fällt dann auf den ersten angeregten Schwingungszustand zurück, hat der dabei freiwerdende Lichtquant eine geringere Energie als der einfallende. Diese Verschiebung wird als *Stokes shift* bezeichnet. b.) Die Rayleigh-Strahlung tritt auf, wenn bei dem Elektronenübergang sich der Drehimpuls  $J$  nicht ändert ( $\Delta J = 0$ ). D.h. es tritt keine Verschiebung der Frequenz auf. c.) Wird durch das einfallende Photon ein Elektron aus einem angeregtem Zustand angeregt, so kann die anti-Stokes Streuung auftreten. Das freiwerdende Photon hat eine höhere Energie als das einfallende und ist damit zu niedrigerer Frequenz verschoben.

Es können bei der Wechselwirkung von Elektronen mit der Materie bei dem Raman-Effekt zwei unterschiedliche Arten von Streuung auftreten. Die weitaus häufigste ist die sogenannte Rayleigh-Streuung, bei der ein Elektron durch das Photon auf einen virtuellen Energiezustand angeregt wird und anschließend, unter Freiwerden eines Photons, wieder auf den Grundzustand zurückfällt. Die Streuung erfolgt hierbei elastisch, da die Frequenz des gestreuten Photons sich gegenüber dem absorbierten nicht ändert (b.) in Abb. 2.9). Eine inelastische Streuung liegt vor, wenn das eintreffende Photon und das gestreute Photon nicht dieselbe Energie besitzen (a.) und c.) in Abb. 2.9). Der Energieunterschied wurde während des Streuvorgangs von dem Molekül in Form von Schwingungsenergie aufgenommen oder abgegeben. Im Fall der inelastischen Streuung spricht man von Stokes oder Raman Streuung. Die Auftragung der Intensität gegen die Verschiebung der Frequenz der gestreuten Photonen gegenüber den eingestrahelten Photonen ergibt ein Raman-Spektrum. Durch den Einsatz von LASER für Raman-Spektroskopie ist es möglich schwarze Kohlenstoffderivate zu untersuchen. Bei der Raman-Spektroskopie an Kohlenstoffderivaten wie Graphit kommt es zur Anregung von Phononen in den einzelnen Schichten. Durch

Analyse der Verschiebung der gestreuten Raman-Strahlung können Rückschlüsse auf zum Beispiel die Hybridisierung des Kohlenstoffes ( $sp$ ,  $sp^2$  oder  $sp^3$ ), auf weitere Parameter wie die Kristallinität oder das Vorhandensein von Verunreinigungen getroffen werden.



**Abbildung 2.10.** Bewegungen der Kohlenstoffatome bei den Raman aktiven Schwingungen. Links die interplanare Schwingung der C-Atome der G-Bande und rechts die „breathing mode“ bei der D-Bande.

Bei dem  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoff im reinen Graphit gibt es im Raman-Spektrum zwei Banden. Bei etwa  $1580\text{ cm}^{-1}$  und bei  $1350\text{ cm}^{-1}$ , wobei letztere als interplanare *rigid-layer shear* nur unter besonderen Bedingungen gemessen werden kann.<sup>(156, 161)</sup> Die Bande bei  $1580\text{ cm}^{-1}$  wird auch als G-Bande bezeichnet und ist eine interplanare C-C Schwingung (links in Abb. 2.10). Im Graphit kann es entlang der C-Achse, aufgrund der sehr schwachen Wechselwirkungen zwischen den Schichten sehr leicht zu Verschiebungen eben dieser Schichten kommen. Bei turbostratischem Graphit ist daher oftmals noch eine weitere Bande im Raman-Spektrum bei etwa  $1350\text{ cm}^{-1}$  vorhanden ( $A_{1g}$ ). Da diese Bande durch die Unordnung im Graphit entsteht wird sie oft auch als D-Bande (engl. *disorderd*) bezeichnet.<sup>(159)</sup> Häufig wird das Verhältnis ( $R$ , siehe Formel 2.10) der Intensitäten der G- und D-Bande zur Charakterisierung von Kohlenstoffproben benutzt.

$$R = \frac{I_D}{I_G} \quad (2.10)$$

Je größer der Wert von  $R$ , desto höher ist der Anteil von fehlgeordneten Graphenschichten in dem untersuchten Kohlenstoff.



## 2.4. Elektrische und elektrochemische Charakterisierungsmethoden

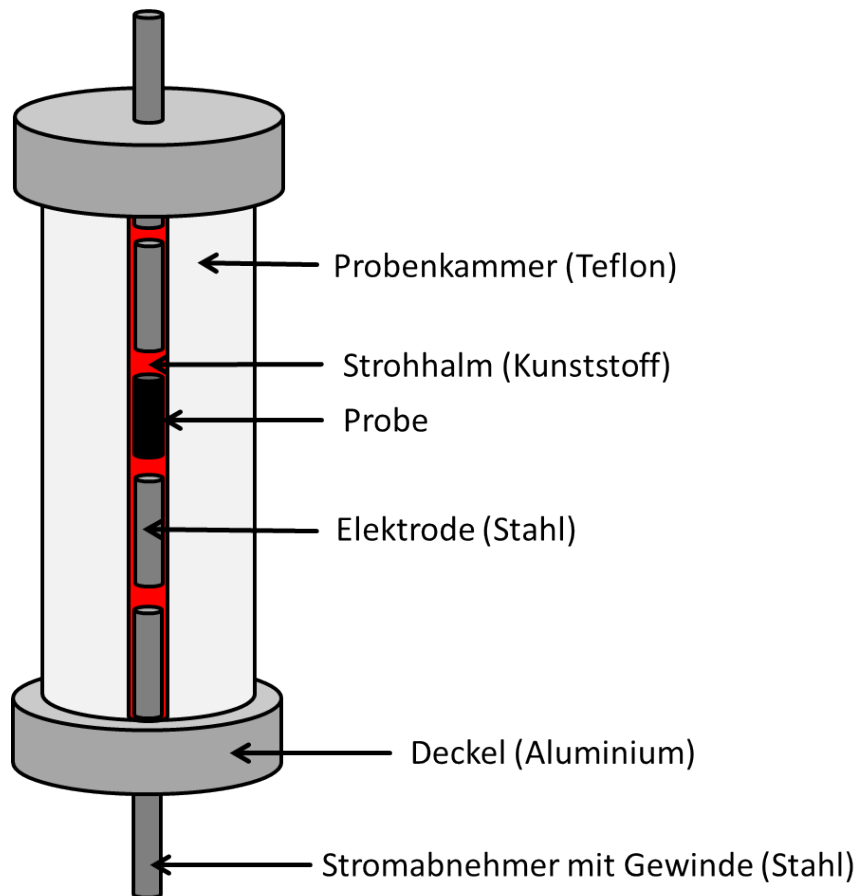
In diesem Unterkapitel werden sowohl der Aufbau und die Messung der elektrischen Leitfähigkeit an Pulverproben, als auch Methoden zur elektrochemischen Charakterisierung erklärt.

### 2.4.1. Elektrische Leitfähigkeit von Pulvern

Die elektrische Leitfähigkeit einer Probe zu bestimmen, ist in der Materialwissenschaft eine der grundlegenden Messmethoden. Zumeist handelt es sich jedoch um massive Proben, welche eine ebene Fläche von mehreren Quadratzentimetern oder mehr aufweisen. Bei solchen Proben kann die Leitfähigkeit einfach durch eine Vier-Punkt-Messung vorgenommen werden. Dabei werden zwischen den äußeren Elektroden eine Spannung angelegt und der Strom zwischen den inneren Messpunkten mit bekanntem Abstand gemessen. Ein solcher Aufbau ist für die Vermessung von Proben in Pulverform meist nicht möglich, außer das pulverförmige Material kann in Tablettenform gepresst werden. Dann ist die Verwendung der Vier-Punkt-Methode möglich.

Eine gebräuchliche Methode zur Charakterisierung der elektrischen Leitfähigkeit von Pulvern ist es, das zu vermessende Pulver in einer Matrix (meist ein leitfähiges Polymer) mit einer elektrischen Leitfähigkeit in der gleichen Größenordnung des Pulvers einzubetten und dann die Unterschiede in der Leitfähigkeit zwischen beladener Matrix und unbeladener Matrix zu bestimmen. Diese Methode eignet sich für Isolatoren oder Halbleiter sehr gut. Für leitfähige Materialien, wie Kohlenstoff, ist sie jedoch weniger geeignet, da es kaum leitfähige Polymere mit vergleichbaren elektrischen Leitfähigkeiten gibt.

Für die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von pulverförmigen Kohlenstoffproben mit einem zwei Elektrodenaufbau bietet es sich an die Probe in einem Zylinder aus nicht-leitfähigem Material zwischen den beiden Elektroden zu vermessen. Wichtig ist dabei, dass das Aspektverhältnis möglichst groß ist.



**Abbildung 2.11.** Schematische Aufbau einer Testzelle für die Charakterisierung der elektrischen Leitfähigkeit von Pulvern.

In der Abbildung 2.11 ist der Aufbau der in dieser Arbeit verwendeten Messzelle gezeigt. Die Pulverprobe befindet sich in einem Zylinder aus Teflon zwischen zwei Stahl-Elektroden. Der Durchmesser der Probenkammer beträgt 5 mm, zusätzlich wird ein Kunststoffrohr als Isolator verwendet. Dieser Aufbau zeichnet sich aufgrund des geringen Durchmessers durch ein sehr hohes Aspektverhältnis aus, wodurch insbesondere das Messen von Proben mit geringen Mengen erleichtert wird.

Durch Anlegen von Gleichstrom mit verschiedenen Strömen, kann durch Messen der Spannung mithilfe der Formel 2.11 die spezifische Leitfähigkeit  $\sigma$  der Probe berechnet werden.

$$\sigma = \frac{I}{U} \cdot \frac{l}{A} \quad (2.11)$$

Wichtig für die Berechnung der spezifischen Leitfähigkeit ist die Kenntnis der Länge ( $l$ ) und der Fläche ( $A$ ) der Probe in dem Zylinder. Für die Charakterisierung der elektrischen Leitfähigkeit wurden Ströme von 10 mA bis 150 mA angelegt und die entsprechenden Spannungen gemessen.

## 2.4.2. Elektrochemische Charakterisierung mittels Cyclovoltammetrie und Lade-/Entladekurven

Cyclovoltammetrie (CV) ist eine gebräuchliche Analyse­methode zur Charakterisierung von elektrochemischen Reaktionen an Elektroden. Es wird ein zyklischer linearer Potentialscan an die zu untersuchenden Elektroden angelegt und dabei der resultierende Strom aufgezeichnet. Der Verlauf des aufgezeichneten Profils gibt Aufschluss über die thermodynamischen und kinetischen Vorgänge an den Elektroden. In der Abb. 2.12 ist ein simuliertes Cyclovoltammogramm von  $\text{LiFePO}_4$  gezeigt. Die Spannung ist gegen eine Lithium-Referenzelektrode eingestellt und der resultierende Strom wird gemessen. Betrachtet wird zunächst der Verlauf von 2.8 V bis 4.3 V. In der Abb. 2.12 ist für das  $\text{LiFePO}_4$  ab etwa 3.4 V ein Anstieg des Stromes hin zu positiven Strömen bis 0.4 A zu erkennen. Dies bedeutet, dass Elektronen bei einer chemischen Reaktion freigesetzt werden. In diesem Fall wird das  $\text{LiFePO}_4$  zu  $\text{FePO}_4$  oxidiert. Die  $\text{Li}^+$ -Ionen werden dabei im Elektrolyt gelöst und an der Gegenelektrode reduziert. Der gegenläufige Potentialscan von 4.3 V zu 2.8 V zeigt auch nur eine Reaktion, dabei tritt jedoch ein negativer Strom bei 3.35 V auf, was der Reduktion des  $\text{FePO}_4$  zu  $\text{LiFePO}_4$  entspricht. Für das Kathodenmaterial  $\text{LiFePO}_4$  lässt sich also anhand des CVs erkennen, daß während des Ladens und Entladens nur eine Reaktion in dem Material statt findet.

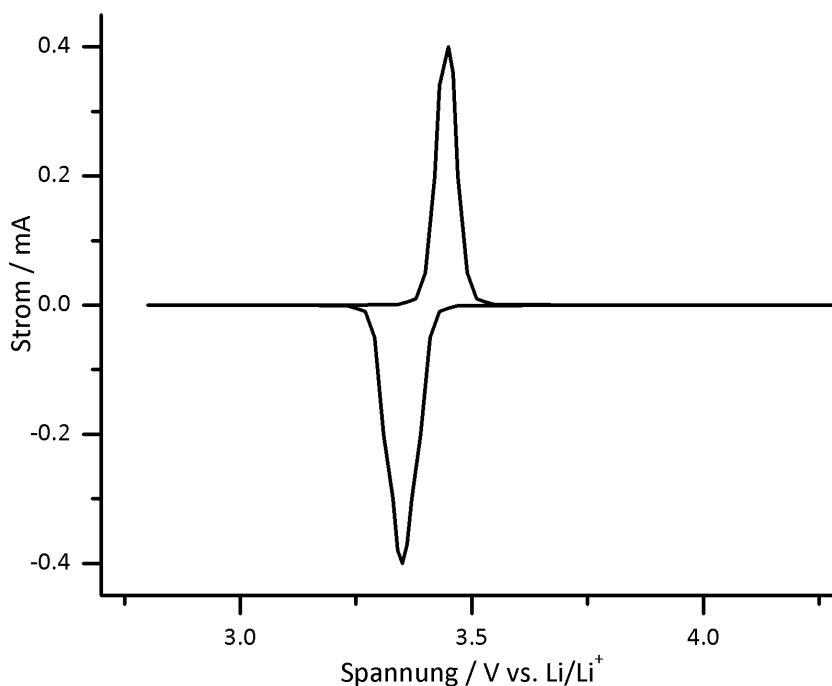


Abbildung 2.12. Theoretisches Cyclovoltammogramm von  $\text{LiFePO}_4$ .

Für eine einfache reversible Reaktion im Gleichgewicht gelten folgende Eigenschaften (96):

- Bei 25 °C beträgt die Differenz zwischen anodischem und kathodischem Peak 58 mV.
- Das Verhältnis des Stroms von anodischem zu kathodischem Strom ist Eins ( $\left|\frac{i_{PK}}{i_{PA}}\right| = 1$ ), dh. es treten keine Nebenreaktionen auf.
- Der Peakstrom ist proportional zur Wurzel der Scanrate, wenn ein diffusionskontrollierter Prozess vorliegt.

Für reversible Reaktionen gilt die Randles-Sevcik-Gleichung (2.12). Es kann dadurch entweder die Anzahl der an der Redoxreaktion beteiligten Elektronen  $n$ , oder falls die Anzahl der Elektronen bekannt ist, der Diffusionskoeffizient  $D$  der Reaktion bestimmt werden (96, 162, 163).

$$i_p = 0.4463 \cdot F \left( \frac{F}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} n^{\frac{3}{2}} C^* \nu^{\frac{1}{2}} A D^{\frac{1}{2}} \quad (2.12)$$

Hierbei ist  $i_p$  der Peakstrom in Ampere (A),  $F$  die Faradaykonstante,  $n$  die Anzahl der beteiligten Elektronen,  $C^*$  die Ausgangskonzentration in  $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $\nu$  die Scanrate in  $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $A$  die Elektrodenfläche in  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  und  $D$  der Diffusionskoeffizient in  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Um die Gleichung 2.12 anwenden zu können muss mit möglichst geringer Scanrate gemessen werden, da sie nur für diffusionskontrollierte Reaktionen gilt.

Im Falle von  $\text{LiFePO}_4$  kann diese Gleichung jedoch nicht angewendet werden, da die Annahme, dass zu einem gegebenen Zeitpunkt alle Partikel gleichermaßen an der Reaktion teilnehmen nicht gegeben ist (siehe auch Kapitel 1.2). Dies würde für das  $\text{LiFePO}_4$  bedeuten, dass in einer Elektrode entweder in allen Partikeln gleichzeitig eine *solid-solution* oder 2-Phasen vorliegen. Dreyer *et al.* haben jedoch für  $\text{LiFePO}_4$  Elektroden, bestehend aus vielen einzelnen Partikeln, gezeigt, dass die De-/Interkalation von Lithiumionen in die Partikel sequentiell und nicht parallel stattfindet. (164) Dies hat zur Folge, dass die Gleichung 2.12 immer einen deutlich zu niedrigen Wert liefert, da zu dem gegebenen Zeitpunkt (Maximum des Stroms) nicht alle Partikel an der Reaktion beteiligt sind.

Für die Charakterisierung eines Elektrodenmaterials ist es auch nötig, die Kapazität und Zyklenfestigkeit zu untersuchen. Hierfür werden Zellen mit einem konstanten Strom über eine definierte Zeit bis zu einer zuvor definierten Abbruchspannung geladen beziehungsweise entladen (Chronoamperometrie). Eine gebräuchliche Angabe sind dabei die C-Raten. Eine C-Rate von 1 entspricht der vollständigen Ladung des verwendeten Aktivmaterials innerhalb von einer Stunde. Je höher die C-Rate,

desto höher ist der angelegte Strom, was sich in einer Verkürzung der Zeit, welche zur Ladung/Entladung benötigt wird, widerspiegelt. Typische gemessene C-Raten sind 0.5C, 1C, 5C und 10C. 10C entspricht hierbei einer Schnellladung des Aktivmaterials innerhalb von sechs Minuten. Bezogen auf die Fläche der Elektrode entsprechen die C-Raten etwa Strömen von  $0.2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  bis  $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

## 2.5. Thermische Analyse

Mit der thermischen Analyse lassen sich chemische oder physikalische Veränderungen einer Probe unter definierten thermischen Bedingungen charakterisieren. Die am häufigsten verwendete Messgröße ist die Masse. Durch die Wahl eines geeigneten Messgases oder einer Mischung aus verschiedenen Gasen kann bei der Thermogravimetrie (TG) die Änderung der Masse einer Probe bei Erhitzen in dem gewählten Gas gemessen werden. Je nach Reaktion kann dabei ein Massenverlust, zum Beispiel durch Verbrennung oder Kondensation, oder aber eine Massenzunahme (zum Beispiel durch Oxidation) auftreten. Die Analyse der aus der Probenkammer austretenden Gase durch IR-Spektroskopie oder Massenspektrometrie kann weitere Hinweise auf die Reaktionen und die Zusammensetzung der Probe liefern.

Weitere thermische Analysemethoden sind die dynamische Differenzkalorimetrie (DDK, im Englischen *differential scanning calorimetry* (DSC)) und die Differenz-Thermoanalyse (DTA). Beide Methoden basieren auf der gleichzeitigen Analyse einer Proben und einer Referenz, wodurch Rückschlüsse auf die Enthalpie, sowie Phasenänderungen in der Probe gezogen werden können. Bei der DTA sind Probe und Referenz im gleichen Wärmestrom und es wird der Unterschied in der Temperatur von Probe und Referenz gemessen. Im Gegensatz dazu wird bei der DDK die Referenz während der Messung immer auf der gleichen Temperatur wie die Probe gehalten. Dies erlaubt es die Entropieänderungen der Probe zu quantifizieren.



### 3. Motivation

Lithiumeisenphosphat ist ein Aktivmaterial, welches in der Kathode von Lithium-Ionen-Batterien eingesetzt wird. Die Phasen  $\text{FePO}_4$  und  $\text{LiFePO}_4$  – diese liegen bei dem geladenem und ungeladenem Zustand einer Kathode in einer Lithium-Ionen-Batterie vor – sind jedoch schlechte Leiter für Elektronen. Da in diesen Materialien die Leitfähigkeit für Lithiumionen eng mit der Elektronenleitfähigkeit zusammenhängt, gibt es das Bestreben, wie schon in der Einleitung (Kapitel 1.2) beschrieben, die elektrische Leitfähigkeit der Kathode zu erhöhen, indem Komposite aus  $\text{LiFePO}_4$  und Kohlenstoff hergestellt werden. Offensichtlich führt alleine die Mischung von Kohlenstoff und  $\text{LiFePO}_4$  zu einer Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit der gesamten Kathode, da der Anteil an Kohlenstoff steigt. Um also  $\text{LiFePO}_4$  als Kathodenmaterial zu verbessern, muss zum einen der Anteil an Kohlenstoff erhöht werden und zum anderen auch sichergestellt werden, dass das  $\text{LiFePO}_4$  in einem engen Kontakt zu dem Kohlenstoff steht.

Aus diesen Anforderungen ergibt sich die Aufgabenstellung für die vorliegende Dissertation. Es soll ein Kompositmaterial aus Kohlenstoff und  $\text{LiFePO}_4$  synthetisiert werden, wobei der Kohlenstoff als Wirtstruktur für das  $\text{LiFePO}_4$  dienen soll. Das  $\text{LiFePO}_4$  soll also in den Poren eines nanoporösen Kohlenstoffes dargestellt werden. Die Verwendung eines nanoporösen Kohlenstoffes hat, neben der Bereitstellung der elektrischen Leitfähigkeit, noch zusätzliche Eigenschaften, welche sich auf das  $\text{LiFePO}_4$  auswirken. So kann durch die Porengeometrie und Porengröße das Wachstum der  $\text{LiFePO}_4$ -Phase eingeschränkt werden, was wiederum die Länge der Diffusionswege für die Lithiumionen in dem Aktivmaterial verkürzt. Die Verkleinerung der Diffusionswege ist insbesondere bei der schnellen Ladung des Aktivmaterials interessant. Ist die durchschnittliche Strecke für Lithiumionen während der Diffusion in dem Material zu groß, da die Partikel zu groß sind, können bei einer Verkürzung der Zeit nicht alle Lithiumionen aus dem Material hinaus diffundieren, was gleichbedeutend mit einem Verlust an Kapazität ist.

In dieser Dissertation werden daher verschiedene Kompositmaterialien aus nanoporösen Kohlenstoffen und  $\text{LiFePO}_4$  untersucht. Besonderer Focus liegt hierbei auf der Performance bei unterschiedlichen Laderaten, da die Nanostrukturierung hier einen Einfluss hat und die Kapazität bei hohen Laderaten nicht stark einbricht. Die

benötigten nanoporösen Kohlenstoffe werden ebenfalls synthetisiert, wozu auf das Nanocasting-Verfahren zurückgegriffen wird. Durch die Auswahl an verschiedenen Hart-Templaten (SBA-15, KIT-6 und Nanopartikel) werden verschiedene Porengeometrien erhalten. Die Variation der Kohlenstoffvorstufe (Phenolresol und Melaminresol) beeinflusst die chemische Zusammensetzung der Porenwände, hierbei sind insbesondere stickstoffhaltige Kohlenstoffe interessant, da die Dotierung mit Stickstoff die elektrische Leitfähigkeit der nanoporösen Materialien verbessern kann. Eine weitere Möglichkeit, die elektrische Leitfähigkeit eines Kohlenstoffmaterials zu verändern, ist die Graphitisierung. Im Rahmen dieser Arbeit werden daher unterschiedliche Methoden der Graphitisierung – zum einen die katalytische und zum anderen die thermische – genau betrachtet. Ziel ist es, durch die geeignete Kombination aus Kohlenstoffvorstufe, Templat und Graphitisierung nanoporöse Kohlenstoffe herzustellen, welche eine hohe elektrische Leitfähigkeit haben. Diese werden dann in der Synthese der nanoporösen  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  Komposite als Wirtstruktur eingesetzt, um dadurch das  $\text{LiFePO}_4$ , trotz schlechter elektrischer Leitfähigkeit, auch bei hohen Laderaten einsetzen zu können, ohne einen allzu hohen Verlust an Kapazität hinnehmen zu müssen.



## 4. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Abschnitt der Arbeit werden zunächst die verwendeten Template beschrieben und charakterisiert. Anschließend wird auf die Ergebnisse der Kohlenstoffsynthesen eingegangen. Diese lassen sich in mehrere Abschnitte unterteilen. Zunächst die Synthesen, welche mithilfe von porösen Silica-Templaten (SBA-15 und KIT-6) durchgeführt wurden. Hierbei wurden neben den beiden unterschiedlichen Silica-Templaten auch die Kohlenstoffvorstufe variiert, was zu porösen Kohlenstoffen mit unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen des carbonisierten Kohlenstoffs in den Wänden führt. Des Weiteren wird auf die Darstellung von mesoporösen Kohlenstoffen durch die Verwendung von sehr kleinen Silica-Partikeln eingegangen. Da die Synthese von größeren Mengen nanoporösem Kohlenstoff als ein limitierender Faktor gilt, wird anhand einer sehr einfachen Synthese ein neuer Weg aufgezeigt große Mengen an porösen Kohlenstoff darzustellen. Eine wichtige Eigenschaft von Kohlenstoff ist die Ausbildung einer Graphitphase. Die Graphitsierung von nanoporösen Kohlenstoffen wird sowohl katalytisch als auch thermisch untersucht. Abschließend werden die aus den Kohlenstoffmaterialien und Lithiumeisenphosphat dargestellten Komposite diskutiert.

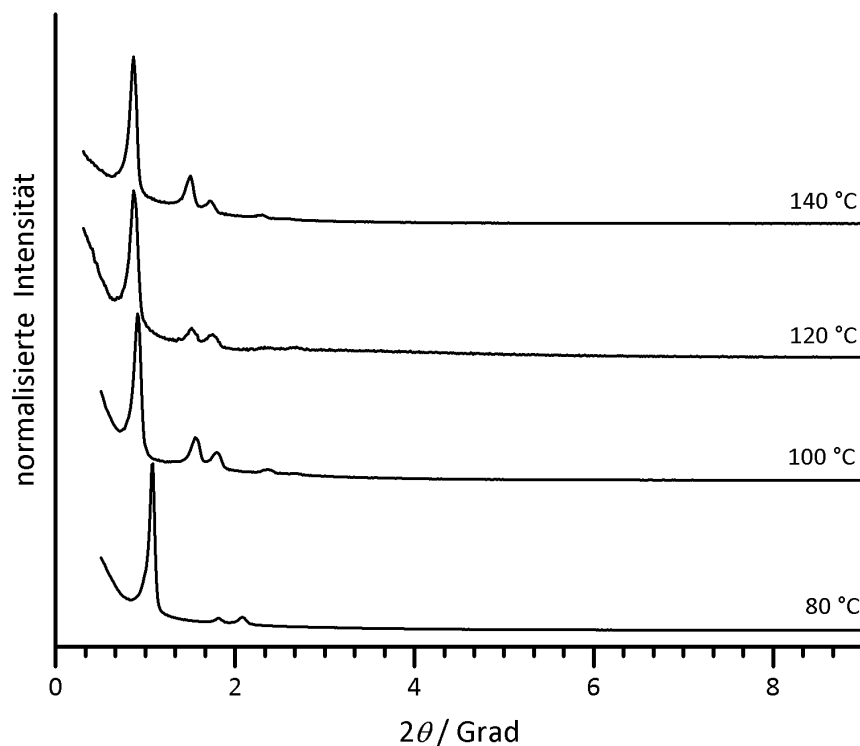
### 4.1. Mesoporöse Silica-Hart-Template

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei verschiedene poröse Silica-Materialien verwendet. Wichtig für den späteren Einsatz als Hart-Templat in der Kohlenstoffsynthese ist dabei eine genaue Charakterisierung der nanoporösen Strukturen von SBA-15 und KIT-6, sowie den Silica-Partikeln LUDOX<sup>®</sup> TM-50, welche kommerziell erhältlich sind.

#### 4.1.1. SBA-15 Silica

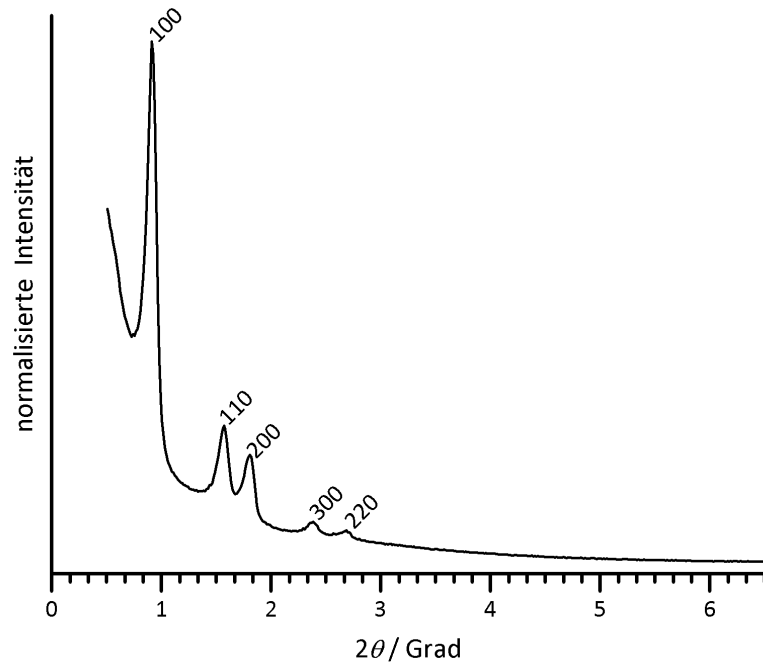
**SBA-15** ist eines der klassischen Hart-Template, welches in der Kohlenstoffsynthese eingesetzt wird.(29) Wichtig für die Verwendung als späteres Templat ist die Stär-

ke der Porenwände, in Kombination mit der Porenweite. Bei der Synthese eines porösen Kohlenstoffs gibt die Wandstärke des Silica-Templats die Porenweite des Kohlenstoffes vor. Die Wandstärke des Kohlenstoffmaterials ist hingegen durch die Porenweite des Silicas gegeben. In der Literatur wird eine Abhängigkeit der Porenweite des **SBA-15** Materials von der Temperatur bei der Hydrothermalsynthese beschrieben. Dies wurde, unter den hier genutzten Bedingung - es wurde ein 400 mL Autoklav verwendet - nachvollzogen, um das optimale Templat für die späteren Kohlenstoffsynthesen zu finden.



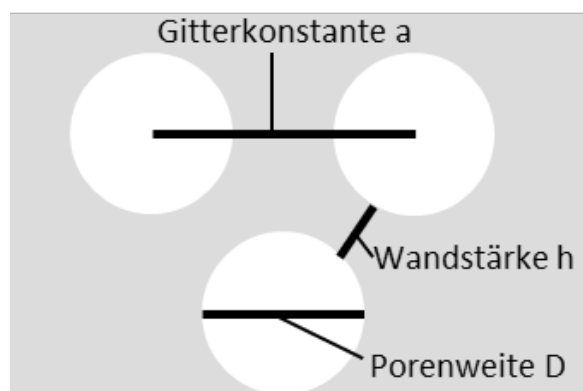
**Abbildung 4.1.** Röntgenpulverdiffraktogramm von **SBA-15** (Synthesetemperaturen von 80 °C bis 140 °C).

Insgesamt wurden vier unterschiedliche Synthesetemperaturen (80 °C, 100 °C, 120 °C und 140 °C) untersucht. Die Struktur und die Porosität der Silica-Phasen wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie und Stickstoff-Physisorption untersucht. Alle Proben zeigten das gleiche Beugungsmuster im Kleinwinkelbereich (s. Abb. 4.1). Das Röntgenpulverdiffraktogramm eines Silica-Templats, hergestellt bei 120 °C, ist exemplarisch für alle Proben in der Abbildung 4.2 im Detail dargestellt. Die fünf indizierten Reflexe zeigen, dass die Porenwände der Silica-Phasen hochsymmetrisch in einer hexagonalen Anordnung ( $p6mm$ ) vorliegen.



**Abbildung 4.2.** Röntgenpulverdiffraktogramm von **SBA-15** (Synthesetemperatur: 120 °C) mit den indizierten Reflexen (Ebenengruppe  $p6mm$ ).

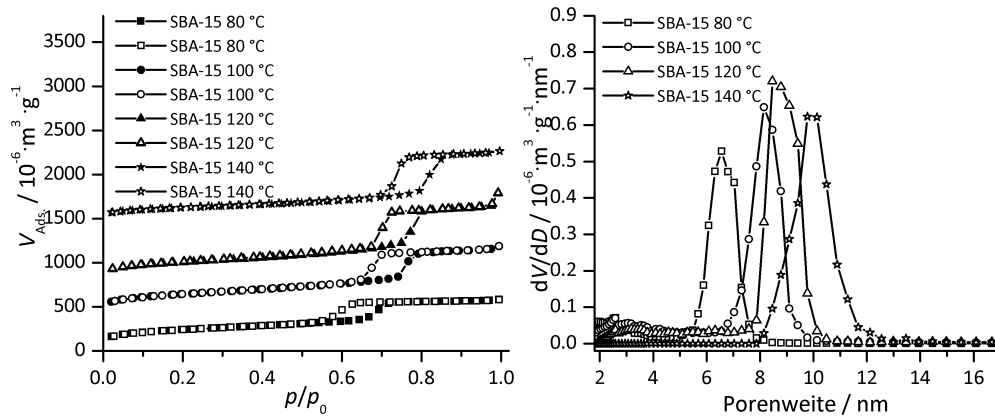
Der Netzebenenabstand  $d_{100}$  ist abhängig von der Synthesetemperatur (siehe Tabelle 4.1). Mit zunehmender Synthesetemperatur tritt der (100)-Reflex bei einem niedrigeren Winkel auf, was bedeutet, dass sich die Gitterkonstante  $a$  vergrößert. Durch die Auswertung des Röntgenpulverdiffraktogramms kann allerdings kein Rückschluss auf die Ursache der Veränderung gezogen werden. Möglich ist sowohl eine Veränderung der Porenwandstärke, eine Zunahme der Porenweite oder eine Kombination aus beidem (siehe auch Abb. 4.3).



**Abbildung 4.3.** Schematische Darstellung der Gitterkonstanten  $a$ , der Porenweite und der Wandstärke in SBA-15 Silica.

Die genaue Analyse dieser Veränderung ist nur durch eine Kombination aus Rönt-

genpulverdiffraktometrie und Stickstoff-Physisorption möglich. Die gemessenen Stickstoff-Physisorptionsisothermen der Silica-Phasen sind in der Abbildung 4.4 gezeigt.



**Abbildung 4.4.** Stickstoff-Physisorptionsisotherme (77 K, auf der Ordinate der Übersicht wegen leicht versetzt) und Porengrößenverteilung (NLDFT Desorption, zyl. Poren) von **SBA-15** Silica (Synthesetemperatur: 80 °C bis 140 °C).

Bei allen synthetisierten **SBA-15** Silica-Materialien tritt eine Kapillarkondensation im Relativdruckbereich von 0.6 bis 0.8 auf. Die Isothermen können daher dem Typ-IV nach IUPAC zugeordnet werden (siehe Abb. 4.4, links). Dies bedeutet, es handelt sich um mesoporöse Materialien. Der steile Anstieg der Adsorption lässt dabei auf eine eng verteilte Porenweitenverteilung schließen. Zusätzlich treten in allen Isothermen noch Hysteresen auf, der symmetrische Verlauf der Adsorptions- und Desorptionskurve im Bereich der Hysteresen ist nach IUPAC als H1 zu klassifizieren. H1 Hysteresen treten typischerweise bei zylinderförmigen Poren, wie im **SBA-15** Silica-Material zu erwarten, auf. Der Beginn der Kapillarkondensation ist bei den **SBA-15** Silica-Materialien bei verschiedenen Relativdrücken und die Kapillarkondensation ist direkt Abhängig von der Porenweite, deshalb zeigt sich also, dass die Porenweite der Silica-Materialien durch die Synthesetemperatur beeinflusst werden kann. Dies ist auch in der NLDFT-Auswertung der Isothermen, in der Abb. 4.4 rechts gezeigt, zu sehen. Gezeigt ist die Porenweitenverteilung der Desorption, welche ein Maximum bei 7 nm ( $T_{Syn} = 80 \text{ °C}$ ) bis 10 nm ( $T_{Syn} = 140 \text{ °C}$ ) hat, eine Erhöhung der Synthesetemperatur um 20 °C entspricht also einer Vergrößerung der Porenweite um etwa 1 nm.

Aus der Porenweite und dem  $d_{100}$  Wert kann nun die Wandstärke  $h_{hex}$  der Materialien berechnet werden, dazu muss zunächst die Gitterkonstante  $a$  des hexagonalen Systems mit Gleichung (4.1) berechnet werden.

$$a = \frac{2 \cdot d_{100}}{\sqrt{3}} \quad (4.1)$$

Durch Einsetzen des Porendurchmessers  $D$  und der Gitterkonstanten  $a$  in die Formel 4.2 kann nun die Wandstärke  $h_{hex}$  bestimmt werden.

$$h_{hex} = a - D \quad (4.2)$$

Die berechneten Wandstärken sind in der Tabelle 4.1 zusammengefasst. Bei den Synthesetemperaturen 80 °C und 100 °C beträgt die Wandstärke etwa 3.3 nm, wohingegen bei den höheren Synthesetemperaturen von 120 °C und 140 °C eine Wandstärke von etwa 2.3 nm vorliegt. Die beobachtete Vergrößerung der Elementarzelle ist also durch die gleichzeitige Verkleinerung der Wandstärke und Vergrößerung der Porenweite erklärbar.

Die Größe der Mesoporen spiegelt sich auch in dem spezifischen Porenvolumen wider. Das **SBA-15** Silica mit der größten Porenweite hat auch das größte Porenvolumen ( $1.47 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $T_{Syn} = 140 \text{ °C}$ ), mit abnehmender Synthesetemperatur sinkt das Porenvolumen bis zu einem Wert von  $0.79 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  bei 80 °C. Interessant für die Betrachtung der BET-Oberfläche ist neben der Porenweite auch der Anteil an Mikroporen in den Porenwänden, dieser ist bei den niedrigen Synthesetemperaturen deutlich höher als bei den hohen Synthesetemperaturen (vgl. Tab. 4.1). Für die BET-Oberfläche bedeutet ein höherer Anteil an Mikroporen, kombiniert mit einem kleineren Porendurchmesser der Mesoporen, eine insgesamt höhere spezifische Oberfläche, **SBA-15** ( $T_{Syn} = 140 \text{ °C}$ ) hat mit  $467 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  eine etwa halb so große BET-Oberfläche wie **SBA-15** ( $T_{Syn} = 80 \text{ °C}$ ) mit  $862 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

Ein **SBA-15** Silica-Material, welches bei 80 °C synthetisiert wurde, hat also relativ gesehen dicke Porenwände und kleine Porenweiten, wobei in den Porenwänden eine große Anzahl von Mikroporen vorliegen. Bei einer Synthesetemperatur von 120 °C und höher konnte gezeigt werden, dass die Porenwände deutlich dünner sind und in den Porenwänden kaum noch Mikroporen vorliegen.

**Tabelle 4.1.** Zusammenfassung der Eigenschaften der dargestellten **SBA-15** Silica.

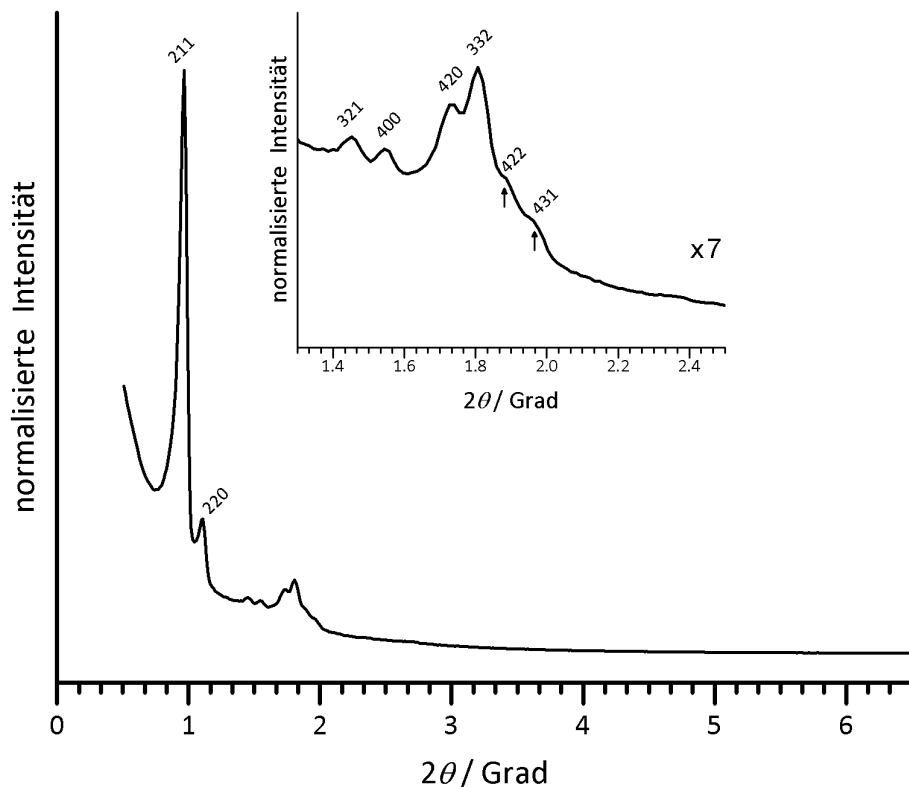
Temp. °C	$d_{100}$ nm	$a$ nm	$D_{Pore}$ nm	Wandstärke nm	$S_{BET}$ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{meso}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{mikro}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
80	9.17	10.6	7.03	3.55	862	0.79	0.142
100	9.23	11.3	8.12	3.14	825	1.14	0.094
120	9.56	11.5	9.10	2.37	737	1.26	0.048
140	10.8	12.6	10.2	2.32	467	1.47	0.004

Welches **SBA-15** Silica eignet sich am Besten für die Kohlenstoffsynthese? Diese Frage kann einfach beantwortet werden, sowohl **SBA-15** hergestellt bei 120 °C also auch

bei 140 °C sind für die Kohlenstoffsynthese geeignet. Bei beiden Silica-Phasen sind in den Porenwänden noch kleine Mesoporen vorhanden, welche dazu führen, dass bei einer Kohlenstoffsynthese zwischen den einzelnen Kohlenstoffstäben, welche in den Hauptporen des **SBA-15** Silicas entstehen, zusätzlich noch Verbindungsstäbe gebildet werden können, was zu einer stabilen Kohlenstoffstruktur führt.(165)

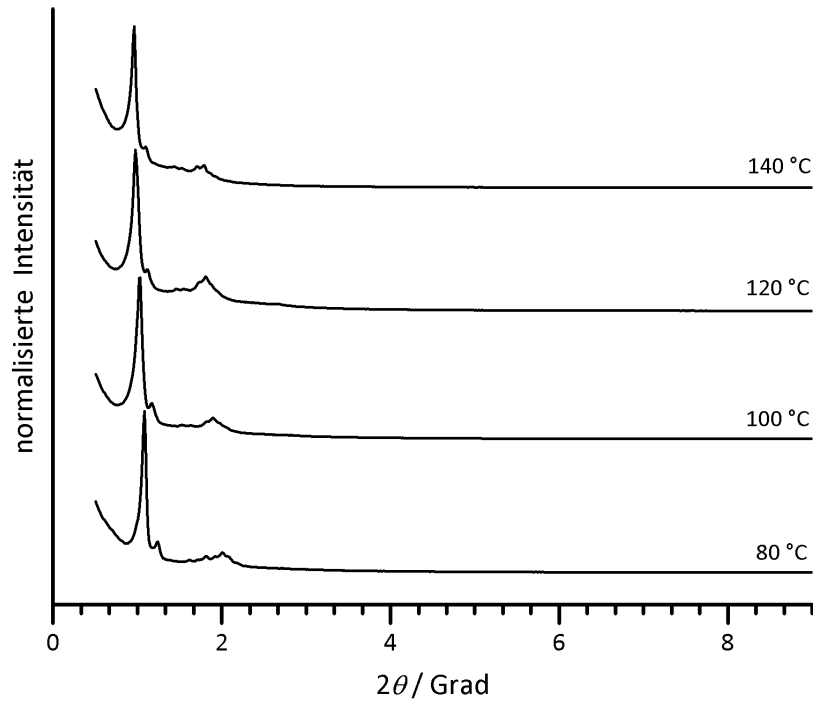
## 4.1.2. KIT-6 Silica

Das zweite Hart-Template, welches in dieser Arbeit benutzt wurde, ist das **KIT-6**.(30) Das **KIT-6** hat eine kubische Struktur ( $Ia\bar{3}d$ ) und ist somit eine Alternative zum **SBA-15** (hexagonal,  $p6mm$ ). Auch bei dem **KIT-6** Silica-Material wurde die Temperaturabhängigkeit der Hydrothermalsynthese in einem 400 mL Autoklav untersucht, um die optimale Silica-Phase für die Kohlenstoffsynthese zu finden. Die vier betrachteten Synthesetemperaturen waren 80 °C, 100 °C, 120 °C und 140 °C. Das Röntgenpulverdiffraktogramm des **KIT-6** Silica-Materials, welches bei 120 °C synthetisiert wurde, ist exemplarisch in der Abbildung 4.5 gezeigt. Die Reflexe können einem Beugungsmuster der  $Ia\bar{3}d$  Raumgruppe zugeordnet werden.



**Abbildung 4.5.** Röntgenpulverdiffraktogramm von **KIT-6** (Synthesetemperatur: 120 °C). Die Reflexe zeigen die Indizes der Raumgruppe  $Ia\bar{3}d$ . Der Einschub zeigt eine Vergrößerung des entsprechenden Winkelbereichs.

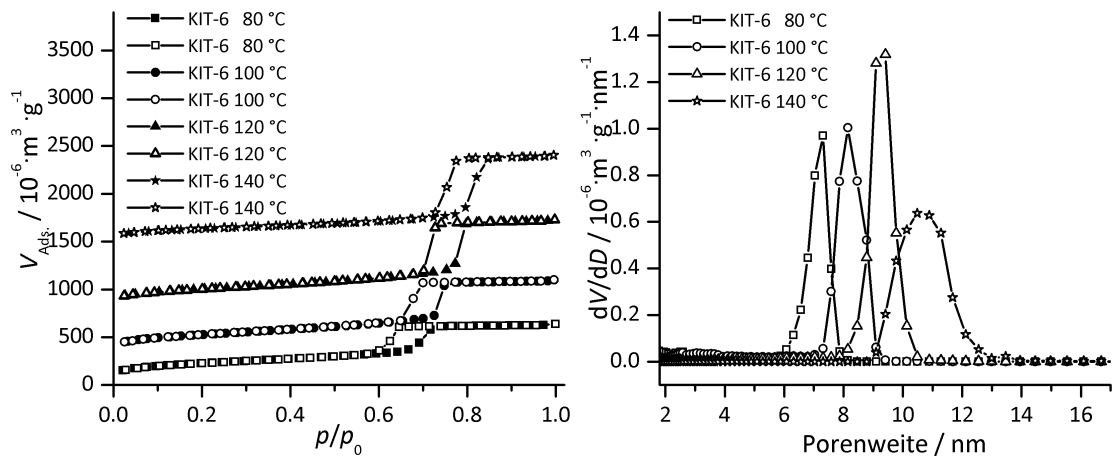
Wie auch beim **SBA-15** Silica ist eine Verschiebung der Reflexe zu niedrigeren Winkeln, in Abhängigkeit von der verwendeten Synthesetemperatur (80 °C bis 140 °C) festzustellen, darüber hinaus zeigen alle Proben eine hoch symmetrische und langreichweitige Ordnung der Poren (siehe Abb. 4.6).



**Abbildung 4.6.** Röntgenpulverdiffraktogramm von **KIT-6** (Synthesetemperatur: 80 °C bis 140 °C).

Alle Isothermen weisen einen Kapillarkondensationsschritt und eine Hysterese auf, was bedeutet, dass Poren in der Größe von von Mesoporen vorliegen. Für alle Proben ist die Isotherme als eine Typ-IV Isotherme mit einer stark ausgeprägten H1-Hysterese einzustufen (siehe Abb. 4.7, links). Des Weiteren ist ersichtlich, dass durch die Veränderung der Synthesetemperatur die Poren in ihrer Größe variiert werden können, da sich die Lage der Kapillarkondensation und Hysterese und damit die Porenweite in Abhängigkeit von der Synthesetemperatur verschiebt. Je nach Synthesetemperatur entstehen Poren mit einem Porendurchmesser von 7 nm ( $T_{Syn} = 80\text{ °C}$ ) bis 10 nm ( $T_{Syn} = 140\text{ °C}$ ). Mit zunehmender Synthesetemperatur steigt also die Porenweite und gleichzeitig nimmt die Breite der Verteilung zu. Die BET-Oberfläche ist auch bei dem **KIT-6** Silica-Material bei der niedrigsten Synthesetemperatur mit  $829\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  am höchsten und nimmt auf  $503\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  ( $T_{Syn} = 140\text{ °C}$ ) ab. Der Verlauf des Porenvolumens ist gegenläufig und nimmt von  $0.926\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$  ( $T_{Syn} = 80\text{ °C}$ ) auf  $1.38\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$  ( $T_{Syn} = 140\text{ °C}$ ) zu. Der Einfluss der Temperatur auf die Hydrophobizität der P123 Mizellen ist also auch bei der **KIT-6** Synthese gegeben. Die stabilere *gauche* Konformation des Tensides führt auch beim **KIT-6** zu einer erhöhten Mikroporosität in den Porenwänden bei niedrigeren Synthesetemperaturen (siehe Tab. 4.2), da das Tensid, wenn es ein höheres Dipolmoment besitzt, besser mit den Silicationen wechselwirken kann.





**Abbildung 4.7.** Stickstoff-Physisorptionsisotherme (77 K, der Übersicht halber jeweils auf der Ordinate verschoben) und Porengrößenverteilung (NLDFT Desorption, zyl. Poren) (Synthesetemperaturen: 80 °C bis 140 °C).

Die Wandstärke  $h_{\text{kub.}}$  bei dem kubischen **KIT-6** ( $Ia\bar{3}d$ ) lässt sich mithilfe der Formel 4.3 berechnen:

$$h_{\text{kub.}} = \frac{\sqrt{6} \cdot d_{211}}{3.092} - \frac{D}{2} \quad (4.3)$$

In dieser Gleichung ist die Gitterkonstante  $a$  durch  $\sqrt{6} \cdot d_{211}$  gegeben und  $D$  ist die Porenweite aus der Stickstoff-Physisorption.

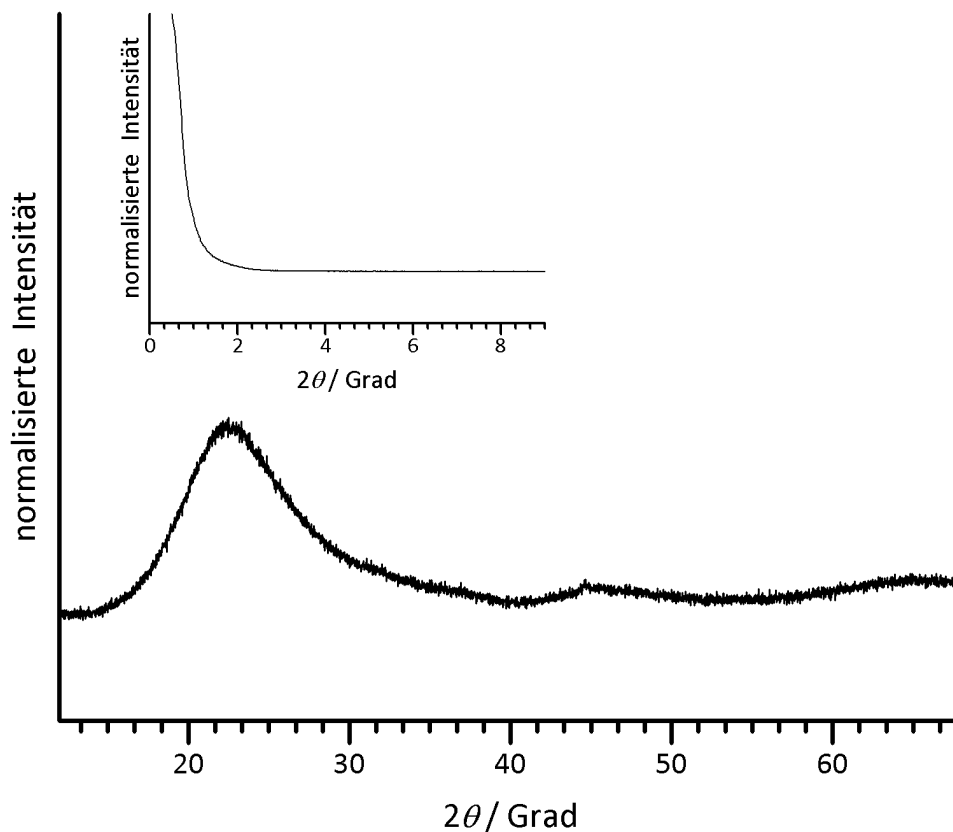
**Tabelle 4.2.** Zusammenfassung über die Eigenschaften von **KIT-6** Silica, hergestellt bei unterschiedlichen Temperaturen.

Temp. °C	$d_{211}$ nm	$a$ nm	$D_{\text{Pore}}$ nm	Wandstärke nm	$S_{\text{BET}}$ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{meso}}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{mikro}}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
80	8.72	21.2	7.03	3.35	829	0.926	0.081
100	8.81	21.3	8.14	2.81	719	1.18	0.042
120	8.91	21.8	9.43	2.34	641	1.35	0.033
140	9.53	23.2	10.4	2.31	503	1.38	0.012

Zusammengefasst sind die Ergebnisse der **KIT-6** Silica-Material Synthesen in der Tabelle 4.2. Auch für das **KIT-6** Silica-Material zeigt sich, dass die Synthesetemperatur von 120 °C die am besten geeignete ist, da hier das Porenvolumen und die Porosität in den Wänden in einem guten Verhältnis zueinander stehen.

### 4.1.3. LUDOX<sup>®</sup> TM-50

Die in dieser Arbeit verwendeten LUDOX<sup>®</sup> TM-50 Partikel wurde als Suspension von Sigma Aldrich (Art.Nr.: 420778 Aldrich) gekauft. Für den Einsatz als Templat wurde die Suspension in einem Umluftofen getrocknet und das erhaltene Pulver anschließend fein vermahlen. Um zu überprüfen, dass die Partikel einheitlich groß sind und insgesamt in der gewünschten Größenordnung von etwa 30 nm liegen, wurden die getrockneten LUDOX<sup>®</sup> TM-50 Partikel umfangreich mittels PXRD, Physisorption, DLS und TEM charakterisiert.



**Abbildung 4.8.** Röntgenpulverdiffraktogramm von LUDOX<sup>®</sup> TM-50 Partikeln. Der Ein-  
schub zeigt den Kleinwinkelbereich.

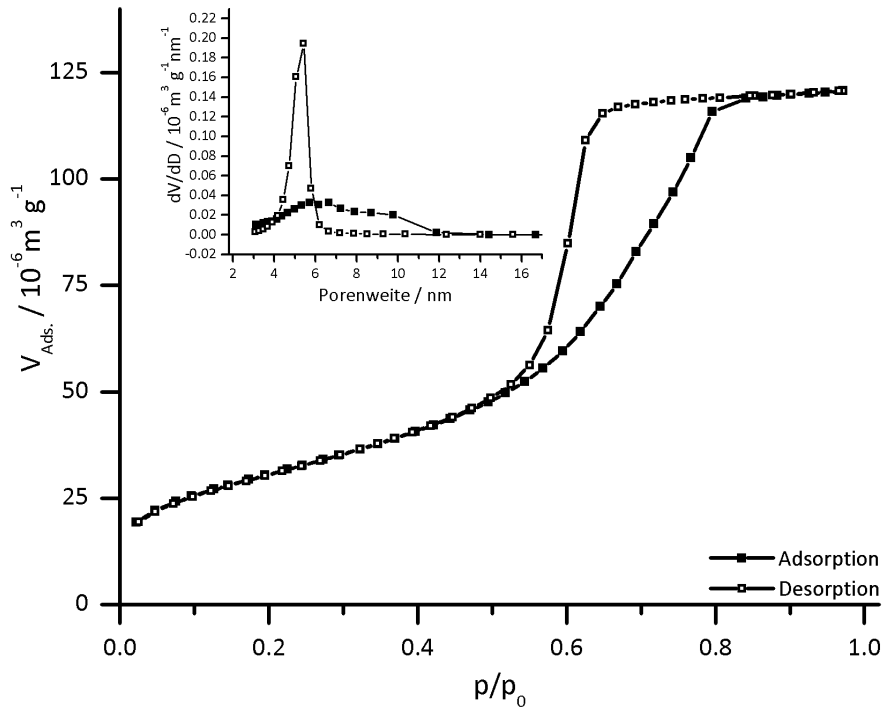
Wie viele Silica-Materialien zeigen die LUDOX<sup>®</sup> Partikel keine scharfen Reflexe im Weitwinkelbereich (siehe Abb. 4.8), von etwa  $16^\circ 2\theta$  bis  $28^\circ 2\theta$  ist jedoch ein Halo<sup>a</sup> zu erkennen. Das lässt darauf schließen, dass die LUDOX<sup>®</sup> Partikel rötgenamorph sind. Amorphes Silica, welches leicht unterschiedliche Winkel und Bindungslängen in der

<sup>a</sup> Der Begriff Halo stammt von dem altgriechischen Wort halos ab, welches einen Lichtbogen um die Sonne beschreibt. Im Bereich der Diffraktometrie wird damit das Auftreten einer Glockenkurve in einem bestimmten Winkelbereich bezeichnet, hervorgerufen durch viele nebeneinanderliegende Reflexe, welche nicht mehr einzeln detektiert werden.

Si-O Bindung hat, zeigt keinen scharfen Reflex in der Röntgenpulverdiffraktometrie. Es entstehen keine schmalen einzelnen, sondern eine Vielzahl von Reflexen, welche nicht einzeln aufgelöst werden können und daher als sehr breiter Reflex auftreten. Der Einschub in der Abbildung 4.8 zeigt den Kleinwinkelbereich des Röntgenpulverdiffraktogramms. Bei den LUDOX<sup>®</sup> Partikeln treten unter  $\theta = 15^\circ$  keine Reflexe auf.

Für den Einsatz als Hart-Template in der Synthese von porösen Kohlenstoffen müssen die LUDOX<sup>®</sup> Partikel nach dem Trocknen noch in Partikelform vorliegen, um so eine interpartikuläre Porosität aufzuweisen, welche mit den Vorläuferverbindungen der Kohlenstoffsynthesen gefüllt werden können.

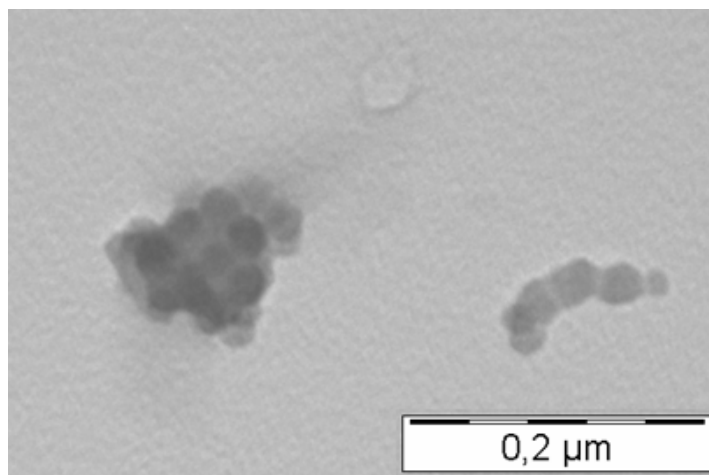
Die „Poren“, gebildet aus den Zwischenräumen der Partikel, liegen im unteren Nanometerbereich und können daher gut mittels der Physisorption charakterisiert werden. In der Abbildung 4.9 ist eine Isotherme, gemessen mit Stickstoff bei 77 K, gezeigt. Der Verlauf der Adsorption und Desorption zeigt eine typische Typ-IV-Isotherme, mit einer Hysterese im Relativdruckbereich zwischen 0.5 und 0.6. Das Auftreten der Hysterese wird durch Mesoporen zwischen den Partikeln verursacht. Die Form der Hysterese ist nach IUPAC als H2 einzuordnen, da die Adsorption und Desorption nicht parallel verläuft und der Desorptionsast der Hysterese in einem sehr kleinen Relativdruckbereich auf die Werte der Adsorption zurückfällt, sich die Poren also in einem kleinen Relativdruckbereich entleeren. Eine genauere Analyse der Porenweite ist in dem Einschub der Abbildung 4.9 dargestellt. Für die Auswertung wurde die BJH-Methode gewählt, da für die Porengeometrie (Lücken zwischen den Partikeln) kein DFT-Kernel vorliegt. Wichtig ist der Unterschied in der Porenweitenverteilung bei Adsorption und Desorption. Da die Porenweite der Adsorption breit verteilt ist und das Maximum gegenüber der sehr eng verteilten Porenweite der Desorption zu einem höheren Wert (6.6 nm bei der Adsorption im Vergleich zu 5.4 nm bei der Desorption) verschoben ist, müssen die vorhandenen Poren schmale Poreneingänge und im Vergleich dazu breitere Poreninnenräume aufweisen. Dies ist bei den entstehenden Lücken zwischen Partikeln auch so zu erwarten.



**Abbildung 4.9.** Stickstoff-Physisorptionsisotherme (77 K) und Porengrößenverteilung (BJH; Desorption und Adsorption) von LUDOX® TM-50 Partikeln.

Die BET-Oberfläche der getrockneten Partikel beträgt  $111 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

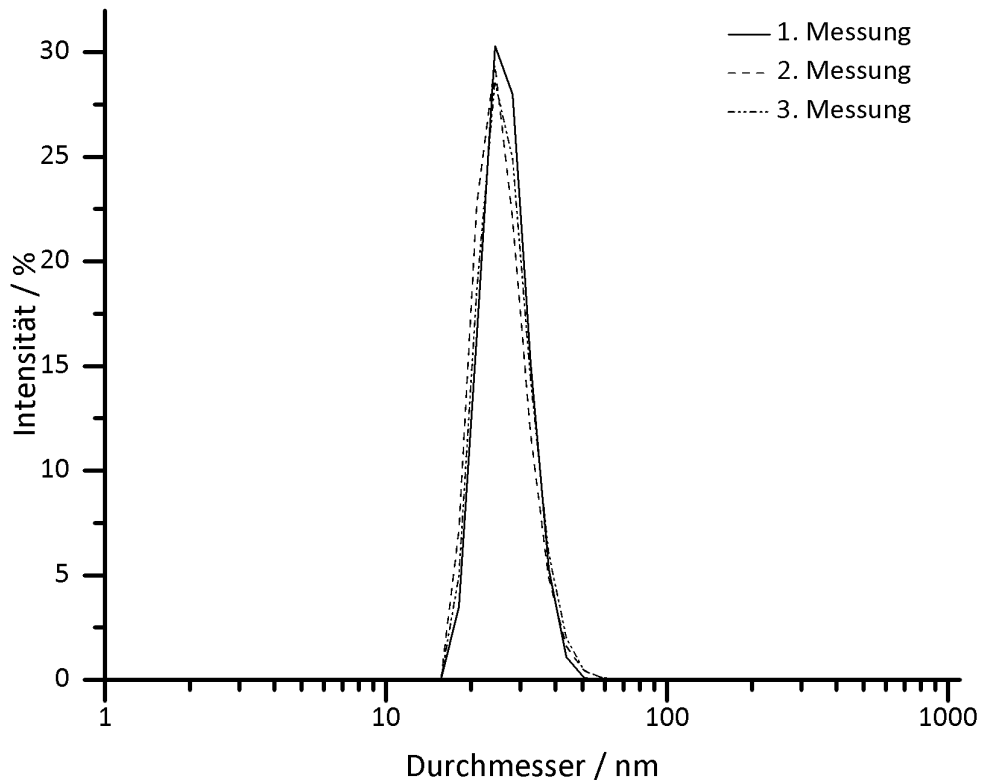
Die Größe der LUDOX® Partikel ist durch TEM Abbildungen und Dynamische Lichtstreuung (DLS) bestimmt worden. Die TEM Abbildungen (Abb. 4.10) zeigen, dass die Partikel nach dem Trocken noch immer eine runde Form aufweisen und der Durchmesser konnte graphisch zu 27.7 nm bestimmt werden.



**Abbildung 4.10.** TEM Abbildung von getrockneten LUDOX® TM-50 Partikeln.

Mittels DLS wurde eine sehr geringe Konzentration von LUDOX® Partikeln in Wasser vermessen. Das Maximum für den Partikeldurchmesser lag bei 26.6 nm (Maxi-

mum der numerischen Verteilung, Abb. 4.11), was sehr gut mit den Partikelgrößen in der TEM Abbildung übereinstimmt.



**Abbildung 4.11.** Größenverteilung der LUDOX<sup>®</sup> TM-50 Partikel in Wasser, gemessen mittels dynamischer Lichtstreuung (Rückstreuung, Maximum der numerischen Verteilung).

LUDOX<sup>®</sup> TM-50 Partikel in getrockneter Form haben ideale Eigenschaften (s. Tab. 4.3), um sie als Hart-Templat in einer Synthese für porösen Kohlenstoff einzusetzen. Die Partikel haben einen Durchmesser von etwa 27 nm und zwischen den Partikeln sind Mesoporen, sodass sie mit einer Kohlenstoffvorstufe imprägniert werden können.

**Tabelle 4.3.** Zusammenfassung der Kenngrößen von den verwendeten LUDOX<sup>®</sup> TM-50 Partikeln. Die Partikelgrößen nach TEM sind die Mittelwerte der ermittelten Partikeldurchmesser eines repräsentativen TEM Bildes. Die Größenangabe bei der DLS Messung bezieht sich auf den numerischen Mittelwert.

Partikeldurchm. TEM / nm	Partikeldurchm. DLS / nm	Porenweite BJH / nm	S <sub>BET</sub> / m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>
27.7 ± 1.2	26.6 ± 0.41	6.64 <sub>Ads.</sub> / 5.42 <sub>Des.</sub>	111

## 4.2. Mesoporöse Kohlenstoffe

Dieses Kapitel zeigt die Darstellung verschiedener mesoporöser Kohlenstoffe. Dabei wurden unterschiedliche Template eingesetzt und auch die Kohlenstoffvorstufe variiert, um etwa den Stickstoffgehalt der porösen Kohlenstoffe zu ändern. Zunächst werden einige Standard-Kohlenstoffe aus der Literatur charakterisiert, um diese dann mit den neuen Kohlenstoffen zu vergleichen. Des Weiteren wurde eine neue Möglichkeit für eine skalierbare Synthese von porösen Kohlenstoffen entwickelt. Bei allen Materialien wird das Porensystem genau charakterisiert und untersucht, wie sich die verschiedenen Möglichkeiten der Graphitisierung auf das Porensystem auswirken. Insbesondere der Einfluss der Graphitisierung auf die elektrische Leitfähigkeit von mesoporösen Kohlenstoffen ist in der Literatur wenig bis gar nicht diskutiert (siehe dazu auch Kap. 1.1.2.3) und wird daher genauer betrachtet.

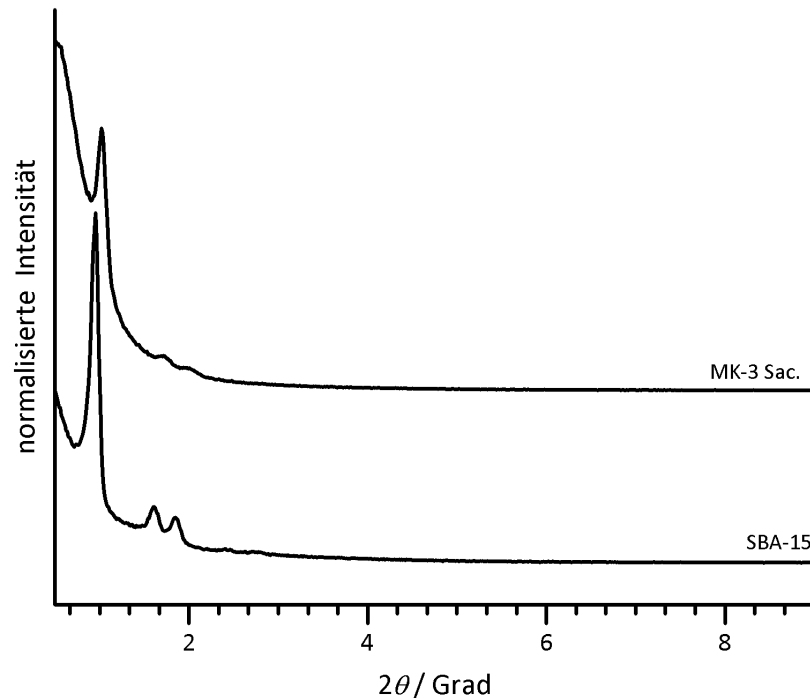
### 4.2.1. Synthesen mit Hart-Template

#### 4.2.1.1. CMK-3 aus Saccharose (MK-3-Sac)

Einer der ersten, mit einem mesoporösen Silica-Template hergestellten und in der Literatur häufig verwendeten, mesoporösen Kohlenstoffe ist der **CMK-3**.<sup>(41)</sup> Das Template für Kohlenstoffe mit der CMK-3 Struktur ist **SBA-15**, ein poröses Silica mit einer 2D hexagonalen Anordnung der Poren. Für die Synthesen wurden in dieser Arbeit **SBA-15** Silica-Materialien verwendet, welche bei 120 °C synthetisiert wurden, da diese Template ein gutes Verhältnis aus Porenweite (9.1 nm) und Wandstärke (2.37 nm) aufweisen, sowie ein großes Porenvolumen ( $1.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) haben. Die Kohlenstoffvorstufe ist Saccharose. Die Poren wurden zweimal mit einer Saccharose/Schwefelsäure-Lösung imprägniert. Zwischen den Imprägnierungen wurde das Komposit aus Silica und Saccharose bei 160 °C an der Luft getrocknet, wodurch es in Gegenwart der Schwefelsäure zu einer teilweisen Dehydratisierung kommt.<sup>(166)</sup> Die vollständige Carbonisierung der Saccharose fand bei 900 °C im Vakuum statt. Kohlenstoffe, hergestellt mit **SBA-15** Template werden in dieser Arbeit grundsätzlich als **MK-3** (**M**esoporöser **K**ohlenstoff) bezeichnet. Um Verwechslungen zu vermeiden, werden die **MK-3** Materialien zusätzlich mit der verwendeten Kohlenstoffvorstufe gekennzeichnet. In diesem Fall handelt es sich daher um **MK-3-Sac** (Saccharose).

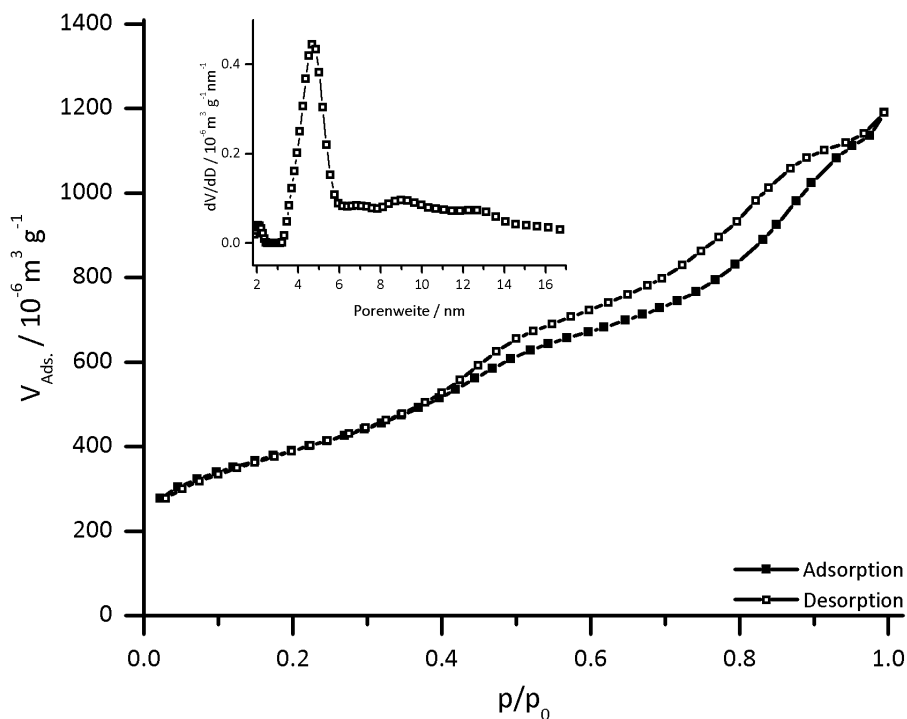
Der gravimetrisch bestimmte Restgehalt an  $\text{SiO}_2$ , nach dem Entfernen des Template mit HF, liegt unter 1%. Dies ist wichtig, da evtl. vorhandene Template-Rückstände die

weiteren Analysen beeinträchtigen, bzw. zu falschen Ergebnissen führen würden. In der Abbildung 4.12 ist das Röntgenpulverdiffraktogramm von **MK-3-Sac** und **SBA-15** gezeigt. Sowohl das Templat, als auch der **MK-3-Sac** zeigen drei Reflexe der hexagonalen  $p6mm$  Raumgruppe, wobei in beiden Proben der (100)-Reflex, verglichen mit den (110)- und (200)-Reflexen, der intensivste ist. Die Reflexlagen der **MK-3-Sac** Reflexe sind gegenüber den Reflexlagen im **SBA-15** zu höheren Winkeln verschoben, der Netzebenenabstand hat sich also verändert.



**Abbildung 4.12.** Röntgenpulverdiffraktogramm von **MK-3-Sac** ( $T_{carb.} = 900\text{ °C}$ ) und dem in der Synthese verwendeten Templat **SBA-15** Silica.

Die Abbildung 4.13 zeigt die Stickstoff-Physisorptionsisotherme des **MK-3-Sac** und in dem Einschub die Porenweitenverteilung (QSDFT, zyl. Poren, Desorption). Es handelt sich hierbei um eine Typ-IV-Isotherme mit einer Hysterese, diese ist dem Typ H1 zuzuordnen. Im Relativdruckbereich zwischen 0.7 und 0.9 tritt noch eine weitere Hysterese auf. Diese zweite Hysterese wird durch teilweise deformierte Porenwände und interpartikulären Zwischenräumen verursacht. In der QSDFT Auswertung zeigt sich, dass die Poren einen Durchmesser von 5.5 nm haben, des Weiteren tritt noch eine sehr breite und flache Porenweitenverteilung ab 6 nm auf, welche durch die eben erwähnten Defekte in den Porenwänden und den interpartikulären Zwischenräumen erklärbar sind.



**Abbildung 4.13.** Stickstoff-Physisorptionsisotherme (77 K) und Porenweitenverteilung (QSDFT, zyl. Poren, Desorption) von **MK-3-Sac**.

Im Vergleich zu der Porenwandstärke des **SBA-15** Silica Templats (2.37 nm) sind die daraus resultierenden Poren in dem Kohlenstoff (5.49 nm) größer (siehe auch Tabelle 4.4). Erklärt werden kann dies durch das Schrumpfen der Kohlenstoffstruktur während der Carbonisierung, ein weiterer Effekt dieses Vorgangs ist, dass die Wandstärke (4.04 nm) in dem Kohlenstoff nach der Carbonisierung deutlich kleiner als die Porenweite (9.1 nm) des **SBA-15** Templats ist. Das Schrumpfen des Kohlenstoffgerüsts bei der Carbonisation ist auch der Grund für den, im Vergleich zum **SBA-15** Silica-Material, etwas andern Verlauf der Isotherme.

Die BET-Oberfläche des **MK-3-Sac** beträgt  $1333 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  und das Porenvolumen  $1.22 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Alle Kenndaten einer repräsentativen **MK-3-Sac** Synthese sind in der Tabelle 4.4 zusammengefasst.

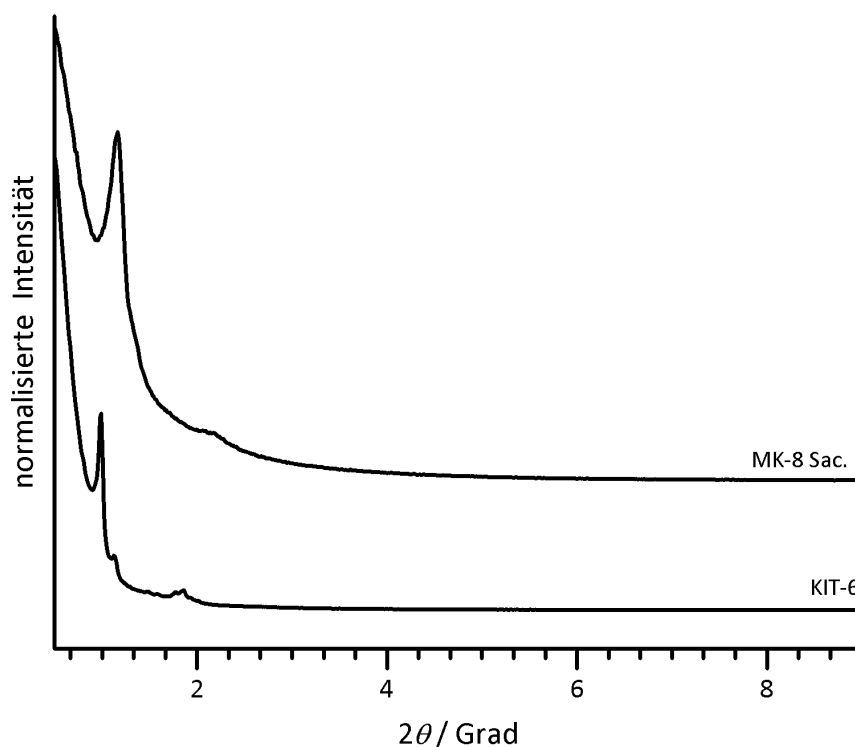
**Tabelle 4.4.** Zusammenfassung über die Eigenschaften von **MK-3-Sac** mit dem Templat **SBA-15** Silica. Die Wandstärke wurde mit der Gleichung 4.2 (Seite 93) aus der Differenz der Gitterkonstanten und der Porenweite berechnet.

	$d_{100}$	a	Porenweite	Wandstärke	$S_{BET}$	$V_{Pore}$
		nm	nm	nm	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
<b>MK-3-Sac</b>	8.26	9.63	5.49	4.04	1333	1.22
<b>SBA-15</b>	9.56	11.5	9.10	2.37	737	1.26



## 4.2.1.2. CMK-8 aus Saccharose (MK-8-Sac)

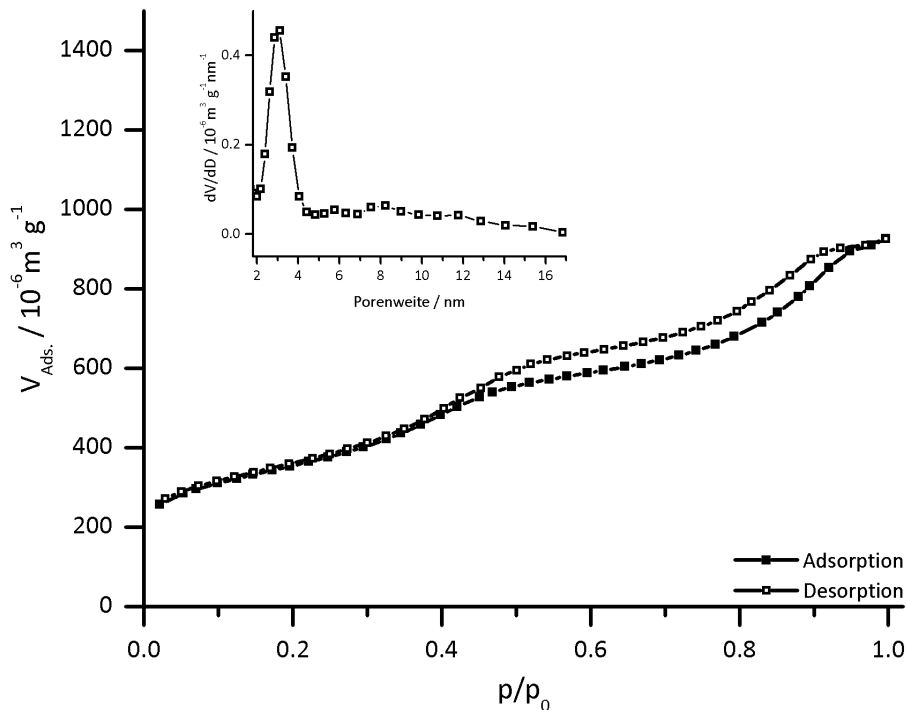
Ein weiterer Kohlenstoff, welcher auch mit Saccharose als Kohlenstoffvorstufe hergestellt wird, ist der **MK-8-Sac**. Anders als der **CMK-3** sind **CMK-8** Kohlenstoffe 3D porös ( $Ia\bar{3}d$ ) und werden mit einem **KIT-6** Templat hergestellt. Die Synthese der **MK-8-Sac** Kohlenstoffe ist identisch zu den **MK-3-Sac** Kohlenstoffen (siehe auch Kap. 4.2.1.1). In der Abbildung 4.14 ist das Röntgenpulverdiffraktogramm von **MK-8-Sac** und **KIT-6** (hergestellt bei 120 °C) gezeigt. Der Kohlenstoff zeigt das gleiche Reflexmuster wie das Silica-Templat, allerdings sind die Reflexe zu höheren Winkeln verschoben, dies bedeutet, dass der Netzebenenabstand in dem Kohlenstoff etwas kleiner als im Silica ist. Die Reflexe im Kohlenstoff sind auch etwas weniger stark ausgeprägt als im Silica-Material. Hierfür gibt es mehrere Erklärungen. So kann die Elektronendichte in den Porenwänden des Silica-Materials höher sein oder aber die Ordnung der Porenwände im Kohlenstoff ist niedriger als bei den Silica-Materialien.



**Abbildung 4.14.** Röntgenpulverdiffraktogramm von **MK-8-Sac** ( $T_{carb.} = 900$  °C) und dem in der Synthese verwendeten Templat **KIT-6**.

Zur vollständigen Charakterisierung des **MK-8-Sac** gehört auch die Analyse des Porensystems mit der Stickstoff-Physisorption. In der Abbildung 4.15 ist die Isotherme eines repräsentativen **MK-8-Sac** Kohlenstoffes gezeigt, sie hat den typischen

Verlauf eines mesoporösen Materials und lässt sich dem Typ IV zuordnen. Die Hysterese tritt in einem Relativdruckbereich von 0.45 und 0.9 auf, wobei auch hier eine Überlagerung zweier Hysteresen vorliegt. Zum einen tritt bei dem niedrigeren Relativdruckbereich die Hysterese der schlitzförmigen Mesoporen (H2) auf und zum anderen gibt es noch interpartikuläre Zwischenräume und defekte Porenwände, welche ebenfalls zu einer Hysterese in der Isotherme führen. Diese letztere Hysterese tritt bei den höheren Relativdrücken auf. In der QSDFT Auswertung der Porenweite ist deutlich zu erkennen, dass neben den hauptsächlich vorhandenen Poren bei 3.1 nm noch Poren im Bereich 8 nm und 12 nm vorhanden sind. Wichtig bei der QSDFT Analyse ist die Auswahl des richtigen Kernels, bei den Poren in dem **MK-8-Sac** handelt es sich um schlitzförmige Poren, anders als im **MK-3-Sac**, wo zylindrische Poren vorliegen. Dies zeigt sich auch im Fehler des Fittings bei der QSDFT Auswertung, wird eine zylindrische Porengeometrie angewendet, so ist der Fehler zwischen gemessener Isotherme und gefitteter größer.(167)



**Abbildung 4.15.** Stickstoff-Physisorptionsisotherme (77 K) und Porengrößenverteilung (QSDFT, Schlitzporen, Desorption) von **MK-8-Sac**.

Aus der Porenweite und dem  $d_{211}$ -Wert kann die Wandstärke in dem **MK-8-Sac** Kohlenstoff berechnet werden (siehe Formel 4.3 (Seite 97)). Durch das Schrumpfen der Kohlenstoffstruktur während der Carbonisierung ist die Porenweite im Kohlenstoff mit 3.1 nm größer als die Wandstärke des Silica-Templats (2.49 nm), wohingegen die Wandstärke des Kohlenstoffes mit 4.47 nm deutlich kleiner als die

Porenweite (9.43 nm) im Silica ist.

Die BET-Oberfläche des **MK-8-Sac** beträgt  $1258 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  und das Porenvolumen ist  $1.35 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Alle Werte des Templats und des Kohlenstoffs sind in der Tabelle 4.5 zusammengefasst, auch bei dem **MK-8-Sac** wurde gravimetrisch ein Silica-Restgehalt von unter 0.5 Gew.% bestimmt. Verglichen mit dem **MK-3-Sac** hat der **MK-8-Sac** sehr ähnliche Materialeigenschaften, der einzige Unterschied liegt in der Porengeometrie.

**Tabelle 4.5.** Zusammenfassung über die Eigenschaften von **MK-8-Sac** mit dem Templat **KIT-6**. Die Wandstärke wurde mit der Gleichung 4.3 (Seite 97) aus der Differenz der Gitterkonstanten und der Porenweite berechnet.

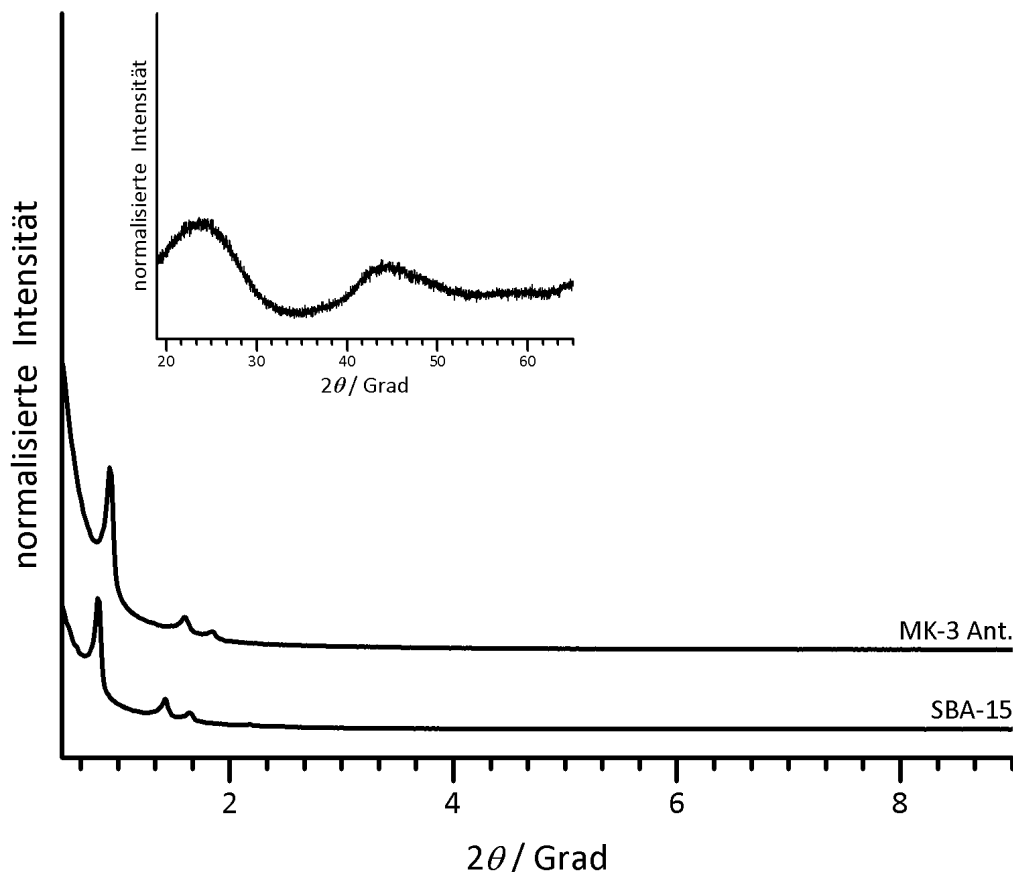
	$d_{221}$ nm	a nm	Porenweite nm	Wandstärke nm	$S_{BET}$ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{Pore}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
<b>MK-8-Sac</b>	7.71	18.9	3.1	4.47	1258	1.32
<b>KIT-6</b>	9.09	21.8	9.43	2.49	641	1.35

#### 4.2.1.3. CMK-3 aus aromatischen Kohlenstoffvorstufen (MK-3-Ant und MK-3-Bpy)

Es gibt neben der Saccharose noch eine sehr große Anzahl von weiteren möglichen Kohlenstoffvorstufen, welche aus der Literatur bekannt sind. Exemplarisch wurde für diese Arbeit die Gruppe der aromatischen Kohlenstoffe als Vorläuferverbindungen untersucht. In der Literatur sind hierzu Synthesen mit Anthracen, Naphthalin, Pyren und Benzol bekannt.<sup>(47)</sup> Das interessante an diesen Kohlenstoffen ist, dass die Autoren eine teilweise Graphitisierung der Porenwände festgestellt haben. Des Weiteren sind für diese Kohlenstoffe auch Werte für die elektrische Leitfähigkeit berichtet, was es ermöglicht, die in dieser Arbeit verwendete Methode zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit mit Werten aus der Literatur zu vergleichen.

Diese Art von Kohlenstoffen werden durch eine *incipient wetness* Imprägnierung hergestellt. Dabei wird das Templat (hier SBA-15) mit einer Lösung der Kohlenstoffvorstufen (gelöst in Aceton) grade so imprägniert, dass das Porenvolumen des Templats komplett gefüllt ist und anschließend das Lösungsmittel verdampft, sodass nur die Vorläuferverbindung in den Poren ist. Dieser Schritt wird so oft wiederholt, bis die Poren des Silicas vollständig mit dem aromatischen Kohlenstoff gefüllt sind. Die Carbonisierung findet bei  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  unter Schutzgasatmosphäre (Stickstoff) statt. Kim *et al.* berichten, dass der mesoporöse Kohlenstoff, hergestellt mit Anthracen als Vorstufe (**MK-3-Ant**), die beste Abformung des Templats ermöglichte, daher wurde diese Vorstufe als Vergleich ausgewählt und zusätzlich mit Biphenyl (**MK-3-Bpy**)

noch ein weiterer, nicht in der Literatur als Kohlenstoffvorstufe bekannter, aromatischer Kohlenstoff verwendet.(47) Bei beiden Kohlenstoffsynthesen wurden ein SBA-15 Silica-Templat, welches bei 120 °C synthetisiert wurde, eingesetzt. Bevor die Kohlenstoffvorstufen carbonisiert wurden, ist auf eine vollständige Füllung der Poren geprüft worden. Nach der Carbonisierung wurde das Templat mit HF entfernt. Bei beiden Kohlenstoffen ist der Restgehalt des Silicas gravimetrisch mit kleiner als 0.5 Gew.% bestimmt worden.

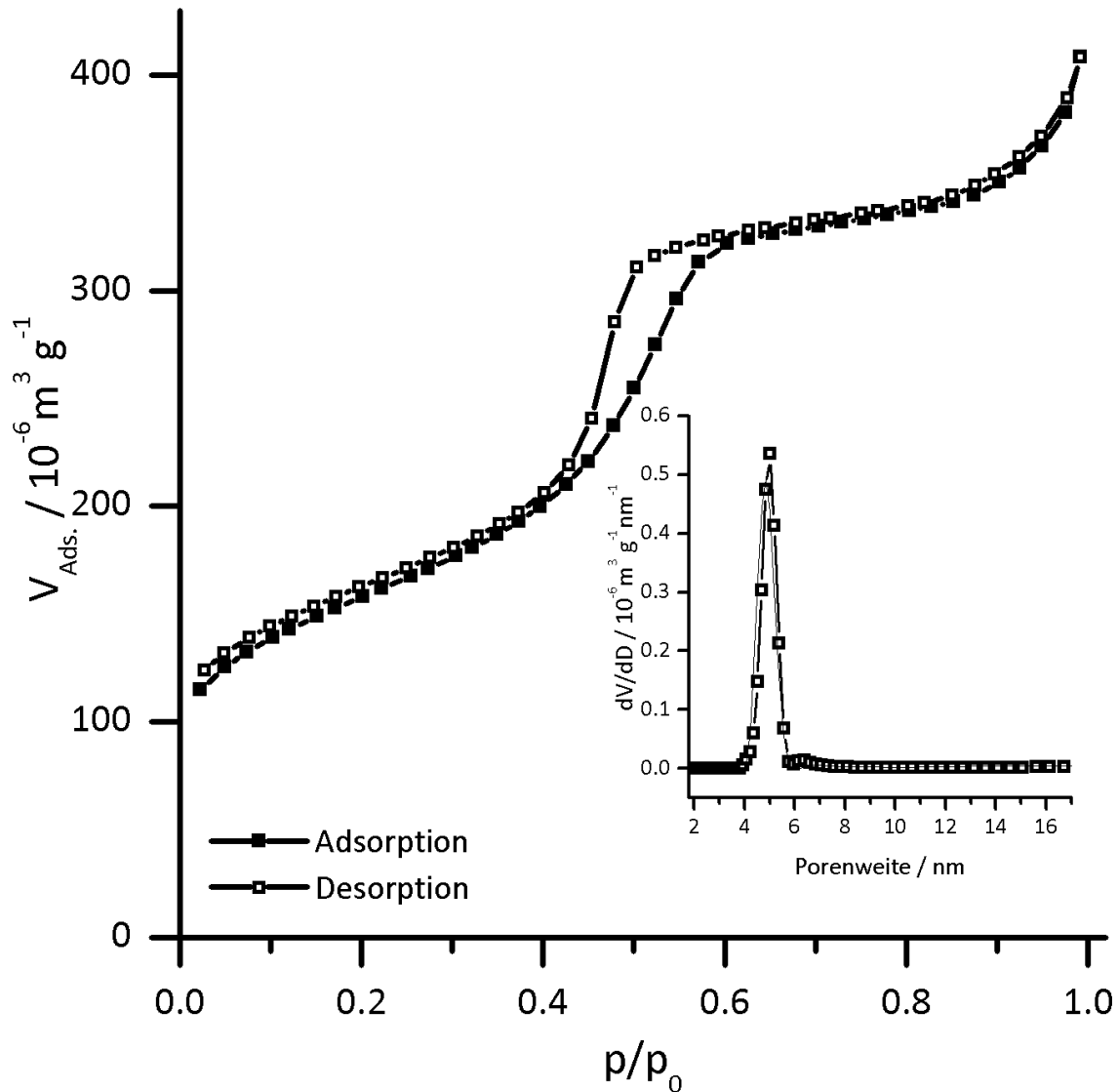


**Abbildung 4.16.** Röntgenpulverdiffraktogramm von **MK-3-Ant** ( $T_{carb.} = 900^\circ\text{C}$ ) und dem in der Synthese verwendeten Templat **SBA-15**. Der Einschub zeigt den Weitwinkelbereich des Röntgenpulverdiffraktogramms.

In der Abbildung 4.16 ist das Röntgenpulverdiffraktogramm von **MK-3-Ant** gezeigt. Wie auch schon bei den vorherigen **CMK-3** Synthesen, sind in dem Röntgenpulverdiffraktogramm von **MK-3-Ant** Reflexe für eine 2D hexagonale Anordnung der Porenwände zu erkennen. Der (100)-Reflex ist der stärkste Reflex, er ist, zusammen mit den ebenfalls vorhandenen (110)- und (210)-Reflexen, im Vergleich zu den Reflexen des Silica-Templats zu höheren Winkeln verschoben, was auf einen kleineren Netzebenenabstand im porösen Kohlenstoff deutet. Zusätzlich ist in diesem

Röntgenpulverdiffraktogramm noch der Weitwinkelbereich ab  $2\theta = 20$  dargestellt, da in der Literatur für diese Kohlenstoffvorstufe (Anthracen) eine teilweise Graphitisierung der Porenwände berichtet wurde.<sup>(47)</sup> Das Röntgenpulverdiffraktogramm des **MK-3-Ant** weist hier keine eindeutigen Reflexe auf, die auf das Vorhandensein einer Graphitphase hindeuten. Es ist nur der Halo, im Bereich von  $2\theta = 20$  bis  $2\theta = 30$ , erkennbar. Verursacht wird dieser durch die unterschiedlichen Winkel in den Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen, welche wiederum zu unterschiedlichen C-C-Abständen und somit zu einer sehr breiten Verteilung der Reflexe im Röntgenpulverdiffraktogramm führen.

Die Isotherme der Stickstoff-Physisorption ist in Abbildung 4.17 gezeigt. Wie schon aus dem Röntgenpulverdiffraktogramm zu vermuten ist, handelt es sich bei dem **MK-3-Ant** um einen mesoporösen Kohlenstoff, was auch deutlich anhand der Kapillarkondensation im Relativdruckbereich von 0.4 bis 0.6 zu erkennen ist. Die Isotherme ist eine Typ-IV Isotherme nach IUPAC. Die Form der Hysterese ist dem Typ H2 zuzuordnen. Durch eine QSDFT Analyse der Desorption kann die Porenweitenverteilung (siehe Einschub in Abb. 4.17) ermittelt werden. **MK-3-Ant** hat Poren von 5.01 nm Durchmesser und ein Porenvolumen von  $0.631 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Die BET-Oberfläche beträgt  $551 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Diese Werte entsprechen in etwa den Werten aus der Literatur, die Porenweite ist allerdings nicht vergleichbar, da die Autoren in dem Paper die Porenweite mittels BJH-Analyse zu 2.8 nm bestimmt haben, diese Methode führt bei Mesoporen in dieser Größenordnung zu einer deutlich zu kleinen Porenweite.<sup>(47)</sup>

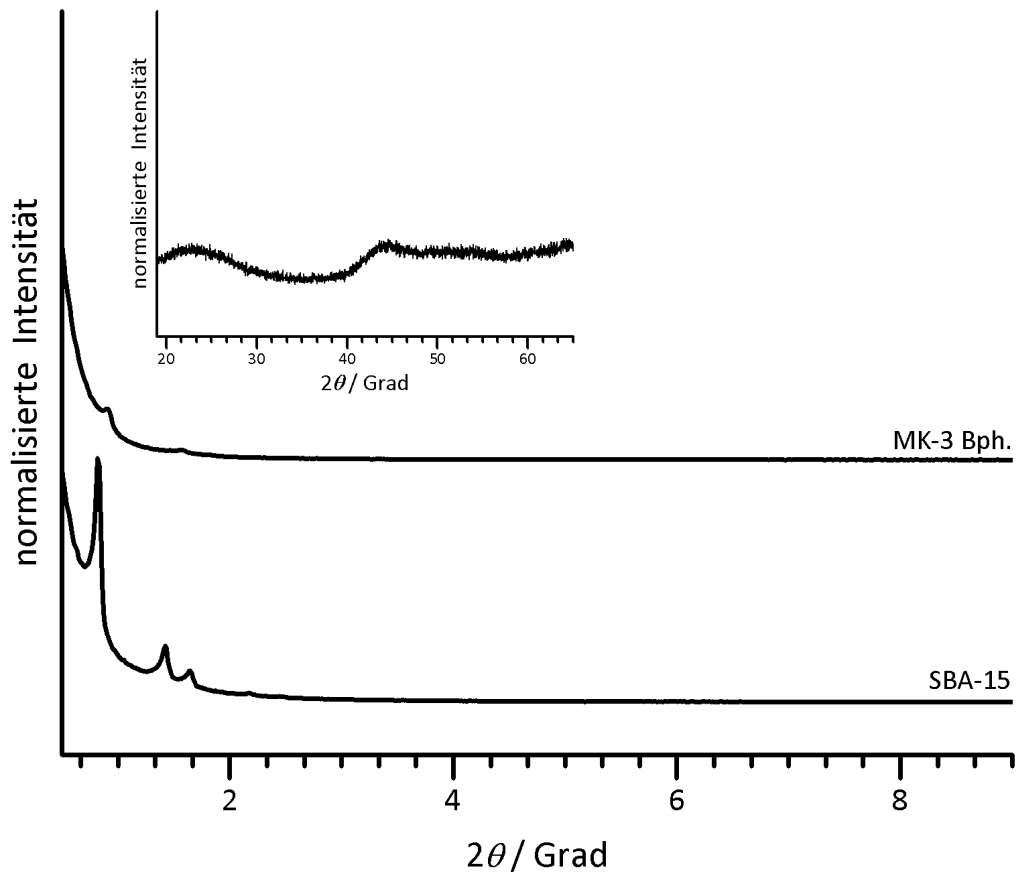


**Abbildung 4.17.** Stickstoff-Physisorptionsisotherme (77 K) und Porengrößenverteilung (QSDFT, zyl. Poren, Desorption) von **MK-3-Ant**.

Die zweite aromatische Kohlenstoffvorstufe, welche neben Anthracen eingesetzt wurde, ist Biphenyl. In den Poren des **SBA-15** Silica-Templats wurde die Biphenyl-Vorstufe zu **MK-3-Bpy** umgesetzt. Wie schon erwähnt, wurde auch dieser Kohlenstoff mittels Thermogravimetrie auf die Silicarestmasse untersucht, um sicher zu gehen, dass nach der Behandlung mit HF kein Silica mehr in dem Kohlenstoff vorhanden war. Was der Fall war.

Die Abformung der Silica-Matrix mit Biphenyl führt zu einem porösen Kohlenstoff mit einer etwas schlechteren Ordnung der Poren als in dem vorherigen Kohlenstoff **MK-3-Ant**. In dem Röntgenpulverdiffraktogramm ist der (100)-Reflex für die Nahordnung der Porenwände deutlich erkennbar, die (110)- und (200)-Reflexe, wel-

che auf eine langreichweitige Ordnung der Porenwände hindeuten, treten nur sehr schwach auf.

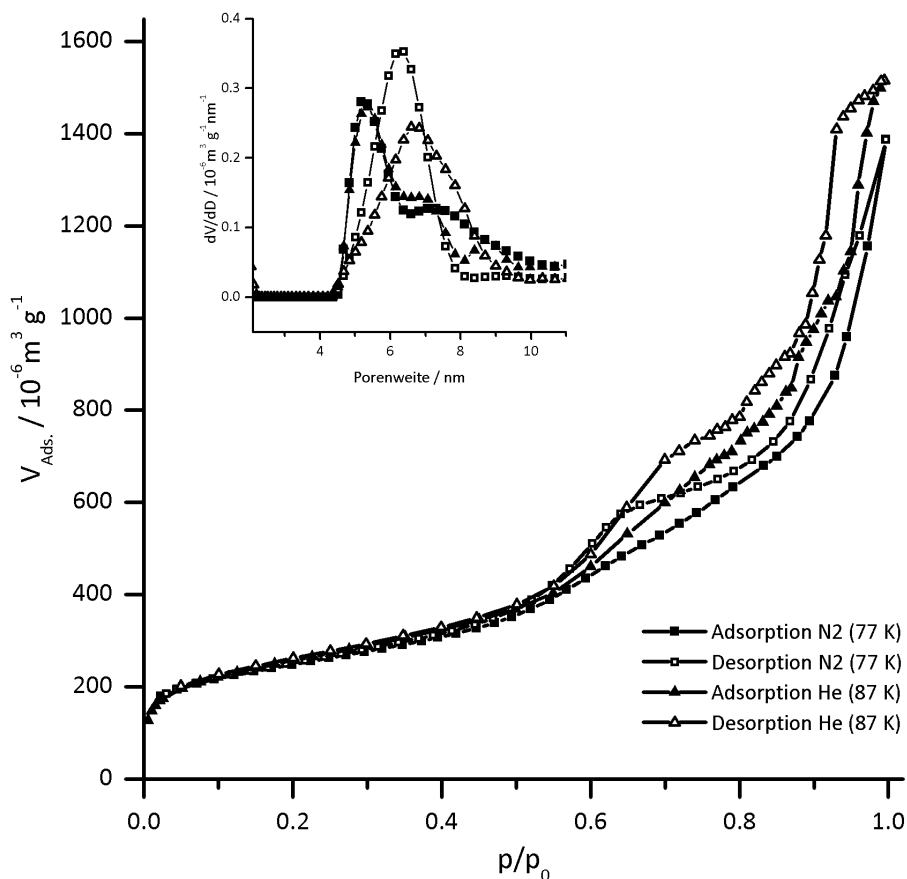


**Abbildung 4.18.** Röntgenpulverdiffraktogramm von **MK-3-Bpy** ( $T_{carb.} = 900\text{ °C}$ ) und dem in der Synthese verwendeten Templat **SBA-15**.

In dem Weitwinkelbereich des Röntgenpulverdiffraktogramms, siehe Einschub in Abb. 4.18, ist auch beim **MK-3-Bpy** kein eindeutiger Reflex, der sich einer graphitähnlichen Anordnung der Kohlenstoffschichten in den Porenwänden zuordnen lässt, vorhanden. Es gibt auch hier, wie schon beim **MK-3-Ant**, nur einen sehr breiten Reflex, welcher durch unterschiedliche C-C-Bindungsabstände hervorgerufen wird.

Abbildung 4.19 zeigt die Isotherme der Stickstoff-Physisorption von **MK-3-Bpy**. Die Isotherme ist dem Typ IV zuzuordnen, allerdings zeigt schon der Verlauf der Isotherme, insbesondere die nicht parallel verlaufende Adsorption und Desorption im Relativdruckbereich von 0.55 bis 0.8, dass das Porensystem nicht optimal durch die Kohlenstoffvorstufe abgeformt wurde. Zusätzlich gibt es noch interpartikuläre Zwischenräume, die eine zweite Hysterese ab einem Relativdruckbereich von etwa 0.85 verursachen. Um die Porenweitenverteilung möglichst genau beschreiben zu kön-

nen, wurde sowohl Stickstoff als auch Argon als Adsorbat verwendet. Die Porenweitenverteilung der Adsorption ist für beide Gase identische, bei der Desorption treten hingegen Unterschiede auf. Dies bedeutet, es liegt ein *cavitation* Effekt in dem Material vor. Würde *pore blocking* auftreten, so wären die berechneten Porenweiten für beide Gase identisch. Die berechnete Porenweite aus der Adsorption beträgt 5 nm.



**Abbildung 4.19.** Physisorption (77 K N<sub>2</sub>, 87 K Ar) und Porengrößenverteilung (QSDFT, zyl. Poren, Desorption und Adsorption) von MK-3-Bpy.

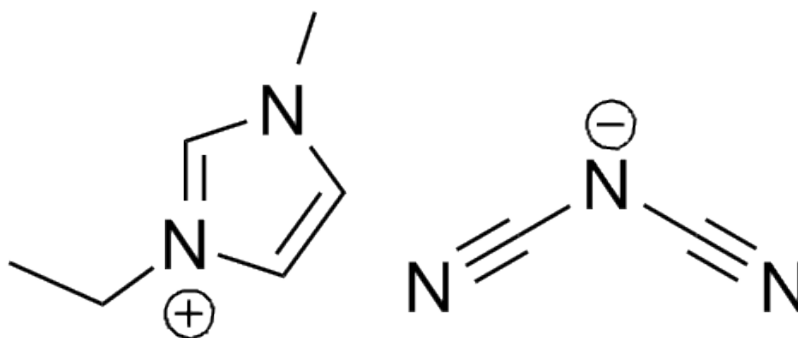
Die BET-Oberfläche beträgt  $890 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  und das Porenvolumen  $1.08 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Im Vergleich zu dem MK-3-Ant hat der MK-3-Bpy ein größeres Porenvolumen und eine größere spezifische Oberfläche, dies liegt an der schlechteren Abformung des Porensystems. Die vorhandenen Unregelmäßigkeiten in den Porenwänden erhöhen diese charakteristischen Messwerte für den MK-3-Bpy etwas. Biphenyl ist in der Literatur nicht als Kohlenstoffvorstufe bekannt, die Ergebnisse dieser Synthese zeigen, dass es möglich ist diese Kohlenstoffquelle zu verwenden, allerdings ist anzumerken, dass Anthracen sich deutlich besser für die Abformung eines Porensystems eignet. Eine mögliche Erklärung ist, das Anthracen sich in den Poren des Silica ein-



facher schichtweise anordnen kann, da es ein planares Molekül ist, wohingegen die Biphenylringe um  $90^\circ$  zueinander verdreht sind, was die Anordnung erschwert. Die elektrische Leitfähigkeit dieser, mit der Hilfe von aromatischen Vorstufen hergestellten, Kohlenstoffe wird, zusammen mit den elektrischen Leitfähigkeiten aller anderen Kohlenstoffe, in einem gesondertem Abschnitt (4.3.4, Seite 202) diskutiert.

#### 4.2.1.4. CMK-3 aus EMIM-DCA (MK-3-IL )

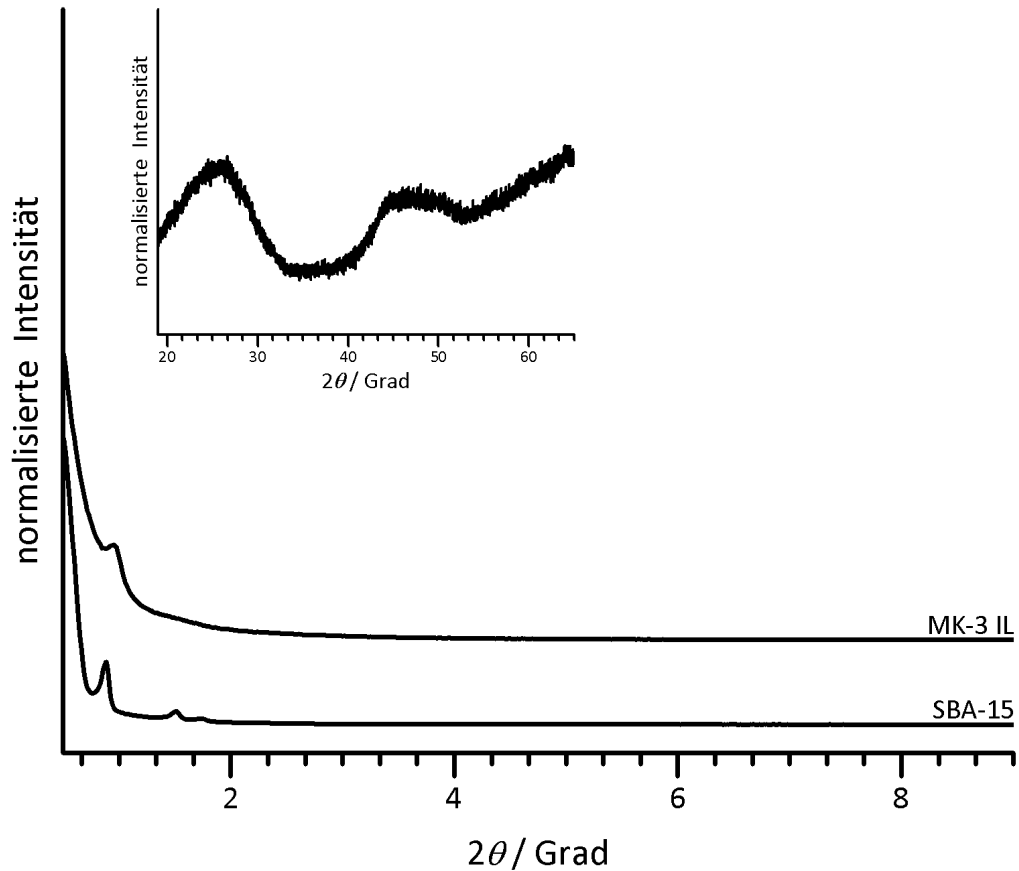
Stickstoffhaltige Kohlenstoffe, die nicht porös sind, zeigen interessante Eigenschaften zum Beispiel bei der Leitfähigkeit, der Katalyse oder der Gasspeicherung, die sich auf die Dotierung mit Stickstoff zurückführen lassen.(168–172) Daher gibt es Bemühungen diese Eigenschaften auch bei mesoporösen Kohlenstoffen, durch den Einsatz von stickstoffhaltigen Kohlenstoffvorstufen, zu realisieren.(49, 173–176) Eine ideale stickstoffhaltige Kohlenstoffquelle hat einen möglichst großen N-Anteil, dies ist wichtig, da während der Carbonisierung ein großer Teil des Stickstoffs ausgast. Ionische Flüssigkeiten bieten sich daher als Kohlenstoffvorstufe an. Je nach Wahl des Anions und Kations kann ein hoher Stickstoffanteil erhalten werden. In dieser Arbeit wurde eine ionische Flüssigkeit bestehend aus dem Kation 1-Ethyl-3-Methylimidazol (EMIM) und dem Anion Dicyanamid (DCA) verwendet (siehe Abb. 4.20), da diese IL in der Literatur schon erfolgreich zu einem porösen Kohlenstoff umgesetzt wurde.(49)



**Abbildung 4.20.** Ionische Flüssigkeit, bestehend aus dem Kation 1-Ethyl-3-Methylimidazol und dem Anion Dicyanamid.

Für die Synthese wurde **SBA-15** Silica als Templat eingesetzt, die Imprägnierung erfolgte durch die *incipient wetness* Methode, d.h. die Menge an ionischer Flüssigkeit entsprach dem Porenvolumen des eingesetzten Silicas. Nach der Carbonisierung bei  $900^\circ\text{C}$  wurde das Silica mit HF entfernt und mittels Thermogravimetrie

die Restmasse des Kohlenstoffes (**MK-3-IL**) bestimmt ( $< 0.5$  Gew.%). Das Porensystem des entstandenen Kohlenstoffes wurde mittels PXRD (Abb. 4.21) und Stickstoff-Physisorption (Abb. 4.22) bestimmt.

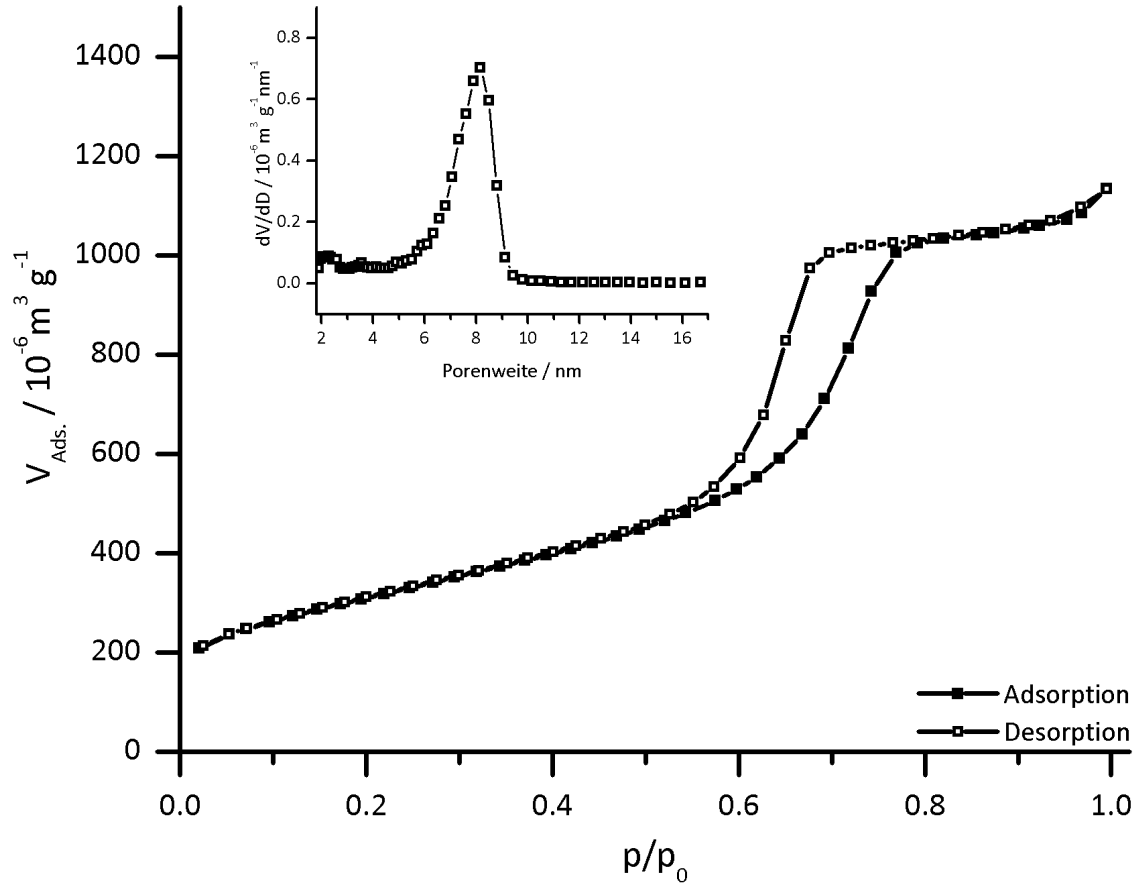


**Abbildung 4.21.** Röntgenpulverdiffraktogramm von **MK-3-IL** ( $T_{carb.} = 900$  °C) und dem in der Synthese verwendeten Templat **SBA-15 Silica**.

Das Röntgenpulverdiffraktogramm zeigt einen Reflex im Kleinwinkelbereich. Dies bedeutet, die Porenwände in dem Kohlenstoff haben einen gleichmäßigen Abstand, da nur ein Reflex auftritt, ist von einer schlechten langreichweitigen Ordnung auszugehen. Im Weitwinkelbereich tritt kein intensiver Reflex auf, allerdings ist im Bereich von  $2\theta = 20$  bis  $30$  und  $2\theta = 40$  bis  $50$  eine Verschärfung des Profils aufgrund der unterschiedlichen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen zu erkennen.

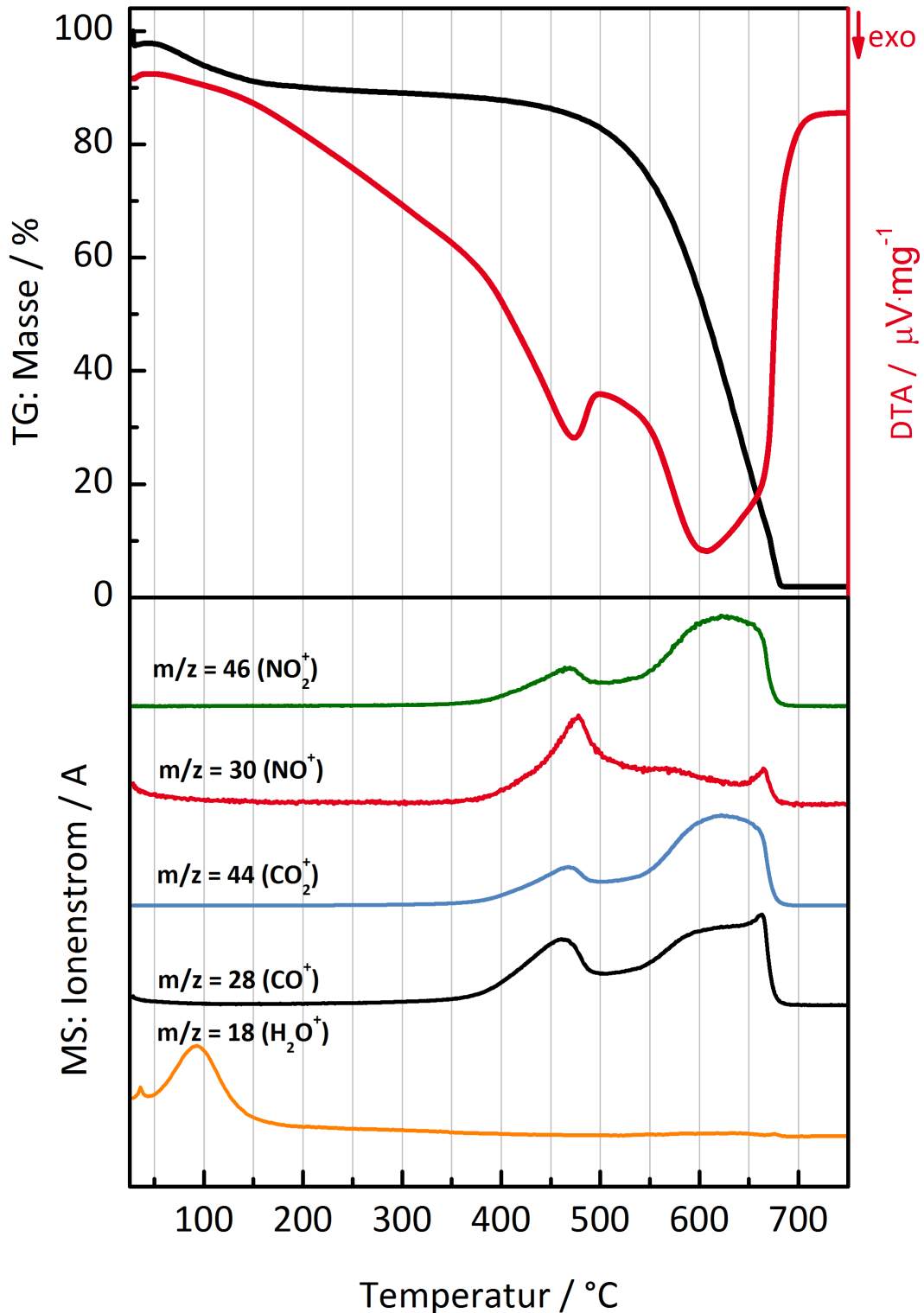
Die Poren des **MK-3-IL** wurden auch mittels Stickstoff-Physisorption charakterisiert. Die Isotherme (Abb. 4.22) entspricht dem IUPAC Typ IV. Die vorhandene Hysterese ist als H1 zu klassifizieren, es treten also gleichmäßig geformte Mesoporen in dem Kohlenstoff auf. Bei einer Standard-Synthese von **CMK-3** mit Saccharose als Kohlenstoffvorstufe sind Poren von etwa 5 nm zu erwarten, bei dem **MK-3-IL** sind die Poren größer und haben einen Durchmesser von 8 nm. Es handelt sich bei dieser

Angabe um den Wert der Auswertung der Desorption mittels QSDFT-Methode für zylindrische Poren. Das Porenvolumen beträgt  $1.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  und die BET-Oberfläche des MK-3-IL ist  $1130 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .



**Abbildung 4.22.** Stickstoff-Physisorptionsisotherme (77 K) und Porengrößenverteilung (QSDFT, zyl. Poren, Desorption) von MK-3-IL.

Der Stickstoffanteil dieses mesoporösen Kohlenstoffes wurde mittels Elementaranalytik auf 8.9 Gew.% bestimmt, ausgehend von einem Gewichtsanteil von 39.5% in der Vorstufe. Dies ist ein hoher Anteil an Stickstoff in einem porösem Kohlenstoff, der bei  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  carbonisiert wurde und vergleichbar zu dem in der Literatur publizierten Wert. Eine TG-Messung mit gekoppelter Massenspektrometrie, in einer Atmosphäre von 80% Argon und 20% Sauerstoff, von MK-3-IL ist in der Abbildung 4.23 gezeigt. Der erste Gewichtsverlust bis  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  ist dem Verlust von oberflächlich gebundenem Wasser zuzuordnen, da in diesem Temperaturbereich nur der Ionenstrom für die Masse 18 auftritt.



**Abbildung 4.23.** Thermogravimetrie von MK-3-IL in 80% Ar und 20% O<sub>2</sub> Atmosphäre. Im unteren Bereich ist der im Massenspektrometer detektierte Verlauf einiger Ionenströme für charakteristische Massen in Abhängigkeit von der Verbrennungstemperatur der TG-Messung gezeigt.

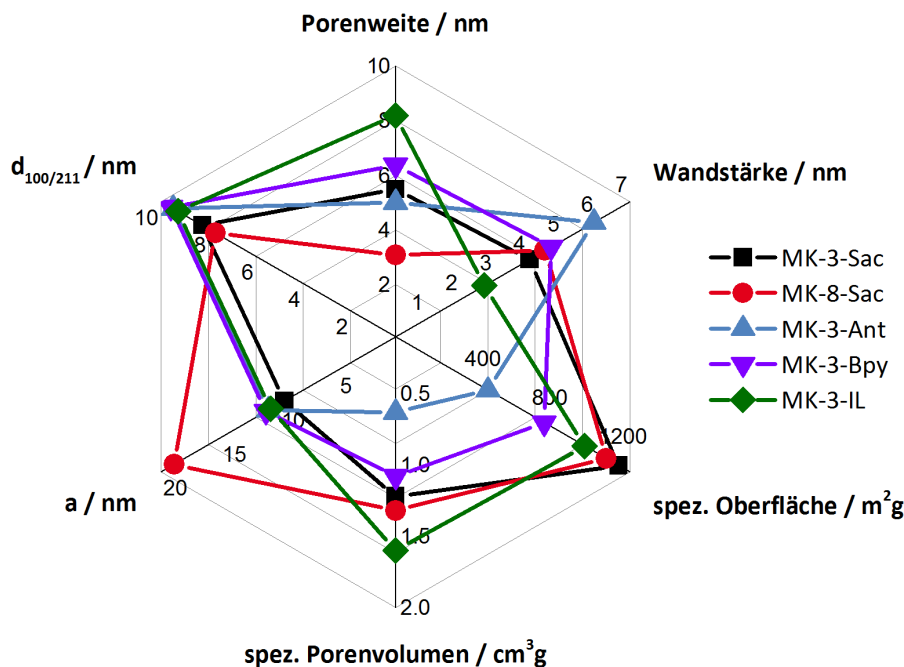
Der Kohlenstoff ist bis 450 °C stabil und zersetzt sich ab dieser Temperatur. In dem gekoppelten Massenspektrometer wurden während der Verbrennung Ionenströme für charakteristische Verbrennungsprodukte verfolgt. Die Freisetzung während der Verbrennung findet in zwei Schritten statt, ab etwa 450 °C ist ein deutlicher Anstieg der Signale für die Massenzahlen der Verbrennungsprodukte CO, CO<sub>2</sub>, NO und NO<sub>2</sub> detektierbar, diesem folgt ein weiterer Anstieg an detektierbaren Ionenströmen ab etwa 550 °C, wobei die zweite Freisetzung deutlich intensiver als die erste ist.

**Tabelle 4.6.** Massenverluste bei der Thermogravimetrie.

<b>Temperatur</b> °C	<b>Massenverlust</b> Gew.%	<b>Massenfragmente</b>
25 - 150	9	H <sub>2</sub> O
400 - 500	11	CO, CO <sub>2</sub> , NO und NO <sub>2</sub>
500 - 700	77	CO, CO <sub>2</sub> , NO und NO <sub>2</sub>

Das Auftreten der Verbrennungsgase lässt sich gut mit dem aufgezeichneten Massenverlust (siehe auch Tabelle 4.6) der TG korrelieren. Die erste Freisetzung an Verbrennungsgasen entspricht nur einem sehr geringen Massenverlust, daher ist davon auszugehen, dass hauptsächlich die Fehlstellen in der Oberfläche des porösen Kohlenstoffs reagieren. In der zweiten Stufe wird dann das komplette Kohlenstoffgerüst verbrannt, dies geschieht unter Freisetzung der Stickstoffoxide und Kohlenstoffoxide bis zu einer Temperatur von 700 °C, ab der das Kohlenstoffmaterial vollständig verbrannt ist.

Die charakteristischen Eigenschaften der porösen Kohlenstoffe, welche in dieser Arbeit unter Verwendung von verschiedenen Kohlenstoffvorstufen Saccharose, Anthracen, Biphenyl und EMIM-DCA hergestellt wurden, sind in der Abbildung 4.24 und der Tabelle 4.7 zusammengefasst.



**Abbildung 4.24.** Graphische Darstellung der Ergebnisse der Synthesen mit den Kohlenstoffvorstufen Saccharose, Anthracen, Biphenyl und EMIM-DCA.

Für alle Materialien sind vergleichbare Silica-Templates in der Synthese eingesetzt worden, die entstandenen mesoporösen Kohlenstoffe weisen jedoch große Unterschiede auf, insbesondere bezogen auf das Porenvolumen und die Oberfläche. Der mesoporöse Kohlenstoff **MK-3-Sac** (Porenweite 5.5 nm) hat die größte Oberfläche und ein Porenvolumen von etwa  $1.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Die aromatischen Vorstufen führen zu den mesoporösen Kohlenstoffen **MK-3-Ant** und **MK-3-Bpy** mit ähnlich großen Poren (5 nm, bzw. 6.4 nm), die Oberfläche und das Porenvolumen ist bei beiden Kohlenstoffen jedoch deutlich kleiner als im **MK-3-Sac**. Mögliche Erklärungen für diese Unterschiede sind zum einen die unterschiedlichen Wandstärken und zum anderen Unterschiede in der Dichte des entstandenen Kohlenstoffs. Besonders der **MK-3-Ant** zeigt eine hohe Porenwandstärke, dies wiederum führt zu dem geringen spezifischen Porenvolumen und der geringen spezifischen Oberfläche, da der Kohlenstoff in der Porenwand nicht porös ist. Die Porosität in dem Kohlenstoff **MK-3-Ant** ist also am geringsten.

Stickstoffhaltige mesoporöse Kohlenstoffe sind durch die Verwendung einer ionischen Flüssigkeit darstellbar, allerdings ist die Abformung des Templats durch die

thermische Zersetzung der IL während der Carbonisierung nicht besonders gut, was zu einer vergleichsweise hohen Porenweite (8 nm) und einem großen Porenvolumen ( $1.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) führt. Gleichzeitig sind die Porenwände jedoch sehr dünn (2.7 nm). Vor der Carbonisation beträgt der Stickstoffanteil der Kohlenstoffvorstufe 39.5 Gew.%, nach der Carbonisation ist in dem mesoporösen Kohlenstoff nur noch 8.9 Gew.% Stickstoff vorhanden. Dieser große Verlust an Ausgangsmaterial ist für die schlechte Abformung des Templats verantwortlich.

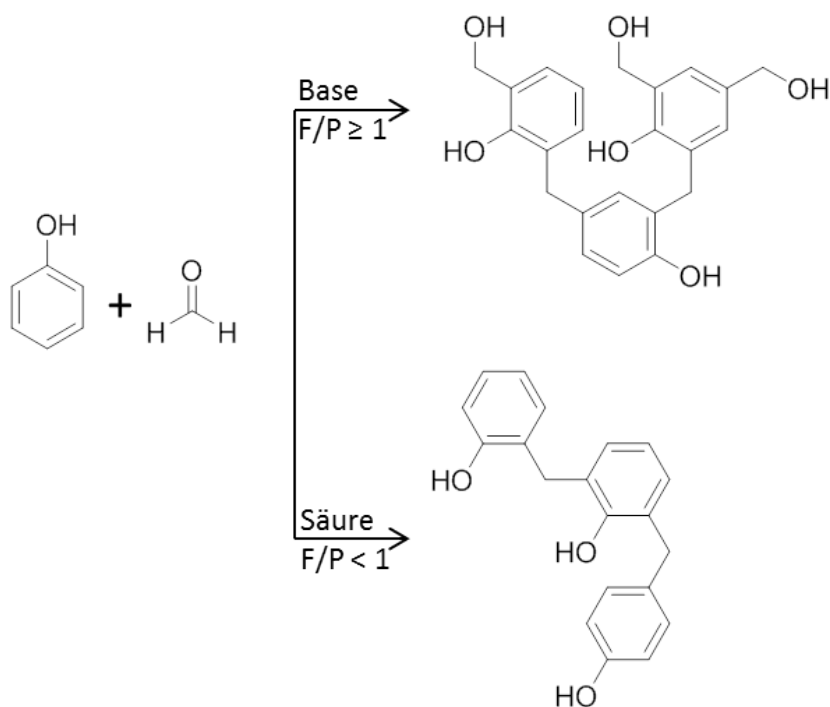
Diese bisher vorgestellten Kohlenstoffmaterialien dienen als Referenz für die weiteren Kohlenstoffsynthesen. Insbesondere auch als Vergleichsmaterialien für die elektrische Leitfähigkeit von mesoporösen Kohlenstoffen, welche in Kapitel 4.3.4 ausführlich diskutiert wird.

**Tabelle 4.7.** Zusammenfassung der erhaltenen Daten der mesoporösen Kohlenstoffe, hergestellt mit Hart-Templaten. Die Porenweite wurde mittels QSDFT-Methode (Desorption) berechnet.

Name	$d_{100/211}$ /nm	a /nm	Porenweite /nm	Wandstärke /nm	$S_{BET}$ / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{Pore}$ / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
<b>MK-3-Sac</b>	8.26	9.63	5.49	4.04	1333	1.22
<b>MK-3-Ant</b>	9.49	10.9	5.01	5.94	551	0.631
<b>MK-3-Bpy</b>	9.58	11.1	6.38	4.68	890	1.08
<b>MK-3-IL</b>	9.28	10.7	8.2	2.71	1130	1.6
<b>MK-8-Sac</b>	7.71	18.9	3.1	4.47	1258	1.32

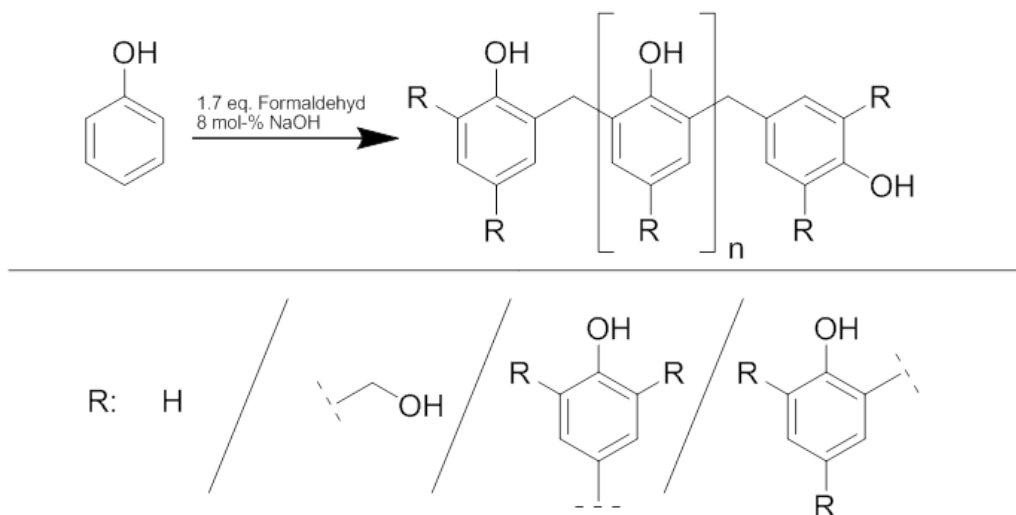
## 4.2.1.5. Phenolresol und Melaminresol als Kohlenstoffvorstufen

Phenol lässt sich in Gegenwart von Formaldehyd zu oligomeren Kohlenstoffvorstufen, sogenannten Phenolharzen (PF), umsetzen. Je nach Verhältnis von Formaldehyd zu Phenol und pH-Wert während der Synthese entstehen Novolake (pH-Wert sauer und  $F/P < 1$ ) oder Resole (pH-Wert basisch und  $F/P \geq 1$ ). Novolake sind thermoplastisch und lassen sich nicht aushärten. Resole hingegen sind duroplastisch und lassen sich durch Temperaturen von über 120 °C aushärten. Die Aushärtung der Resole führt, durch die hohe Vernetzung der Oligomere, zu einem großen Polymer Netzwerk, was sie zu interessanten Kohlenstoffvorstufen bei der Synthese von mesoporösen Kohlenstoffen macht. Diese Eigenschaft wird insbesondere bei dem EISA-Prozess, unter Verwendung von Soft-Templaten wie F127, zur Darstellung der porösen Kohlenstoffe der FDU-Gruppe eingesetzt. Zusammen mit porösen Hart-Templaten werden Resole in der Literatur nicht eingesetzt. Diese Syntheseroute wird daher in diesem Kapitel genauer betrachtet, genau wie die neu entwickelte, auf Melamin basierende, stickstoffhaltige Kohlenstoffvorstufe.



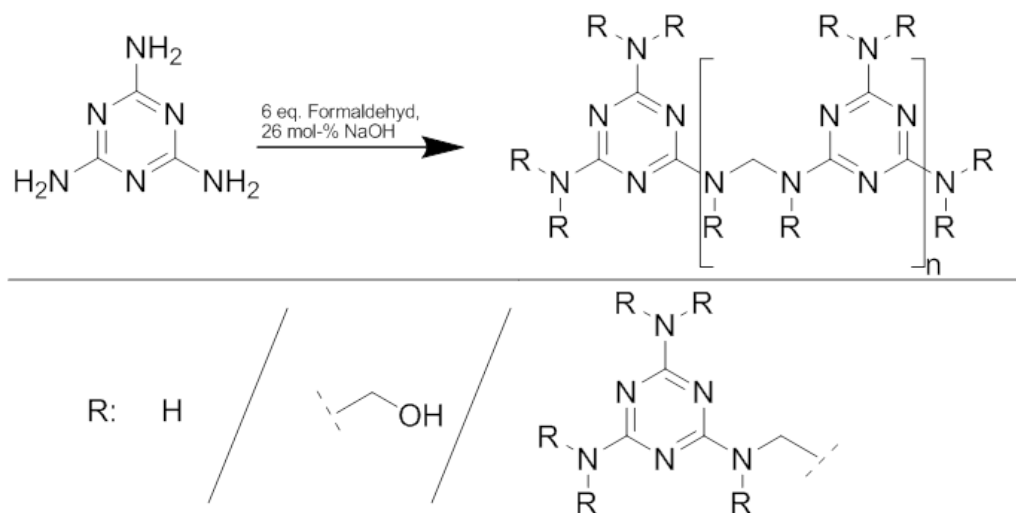
Bei der basischen Katalyse in der Resoldarstellung wird das Phenol zunächst deprotoniert und anschließend findet eine nukleophile Addition an die Carbonylgruppe des Formaldehyds statt. Diese Reaktion kann sowohl an der *ortho*- als auch an der *para*-Position des Phenols ablaufen, sodass maximal 2,4,6-Tri(hydroxymethyl)phenol entstehen kann (siehe Abb. 4.25).





**Abbildung 4.25.** Reaktionsschema bei der Umsetzung von Phenol mit Formaldehyd im basischen Milieu. Die Vernetzung kann in *ortho*- und *para*-Position stattfinden. In der unteren Hälfte sind mögliche funktionelle Gruppen für den Rest R dargestellt.

Neben Phenol kann auch Melamin mit Formaldehyd zu Melaminharzen (MF) umgesetzt werden. Das entstehende Polymer ist in der Abbildung 4.26 gezeigt. Auf diese Weise kann eine Kohlenstoffvorstufe mit einem Stickstoffanteil von 57 Gew.% erhalten werden, welche in dieser Arbeit erstmals zu porösen Kohlenstoffen umgesetzt wurde.



**Abbildung 4.26.** Reaktionsschema bei der Umsetzung von Melamin mit Formaldehyd. Die möglichen Reste R sind in der unteren Hälfte dargestellt.

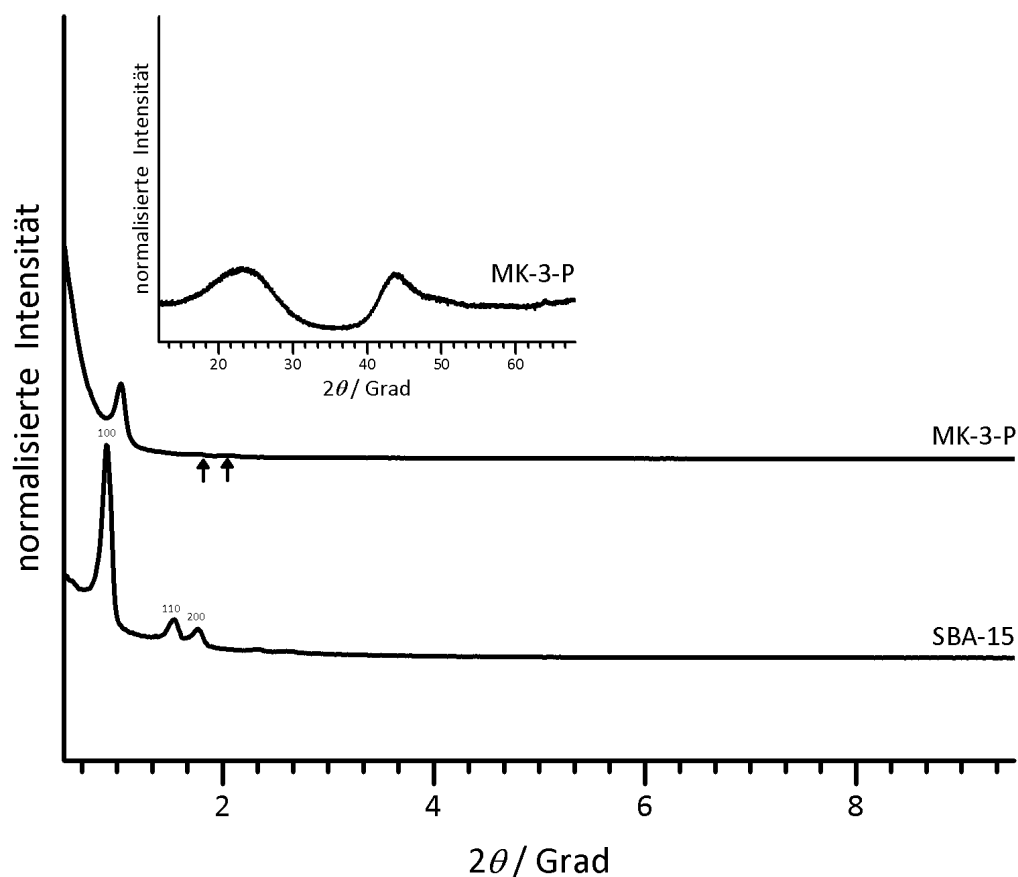
Für die Synthesen mit den oligomeren Phenol- und Melaminharzen wurden drei unterschiedliche Template eingesetzt, die beiden Silica-Materialien **SBA-15** und **KIT-6**, sowie LUDOX<sup>®</sup> TM-50 Partikel (Aldrich). Die Imprägnierung der Template erfolgte mit in Ethanol gelösten Kohlenstoffvorstufen, welche in mehreren Schritten

mittels „wet impregnation“ in das zur Verfügung stehende Porenvolumen des Templats gefüllt wurden. Zwischen den einzelnen Imprägnationsschritten wurden die Harze jeweils bei 100 °C in Luft getrocknet und so vorkondensiert. Auf die vollständige Füllung der Poren wurde mittels Physisorption getestet. Die eigentliche Kondensation der Polymere fand in einem weiteren Schritt bei 160 °C an der Luft statt, anschließend wurden die Kohlenstoffvorstufen bei einer Temperatur von 900 °C in einer Argon-Atmosphäre für zwei Stunden carbonisiert und das Silica mit HF aufgelöst.

Zur besseren Übersicht werden in diesem Kapitel zunächst nur die Kohlenstoffe, welche bei 900 °C dargestellt wurden, vorgestellt und charakterisiert. In den folgenden Kapiteln werden anschließend die Synthesewege zur Darstellung von mesoporösen Kohlenstoffen mit graphitisierten Porenwänden zusammengefasst, wobei für die thermische Graphitisierung die im Folgenden vorgestellten porösen Kohlenstoffe eingesetzt wurden.

**4.2.1.5.1. CMK-3 Struktur (MK-3)** Der erste Kohlenstoff, welcher hier diskutiert wird, ist der **MK-3-P**, synthetisiert durch die Carbonisierung von Phenolharz in den Poren eines **SBA-15** Silica. Danach folgt die Diskussion des **MK-3-M**, hergestellt mit einem Melaminharz.

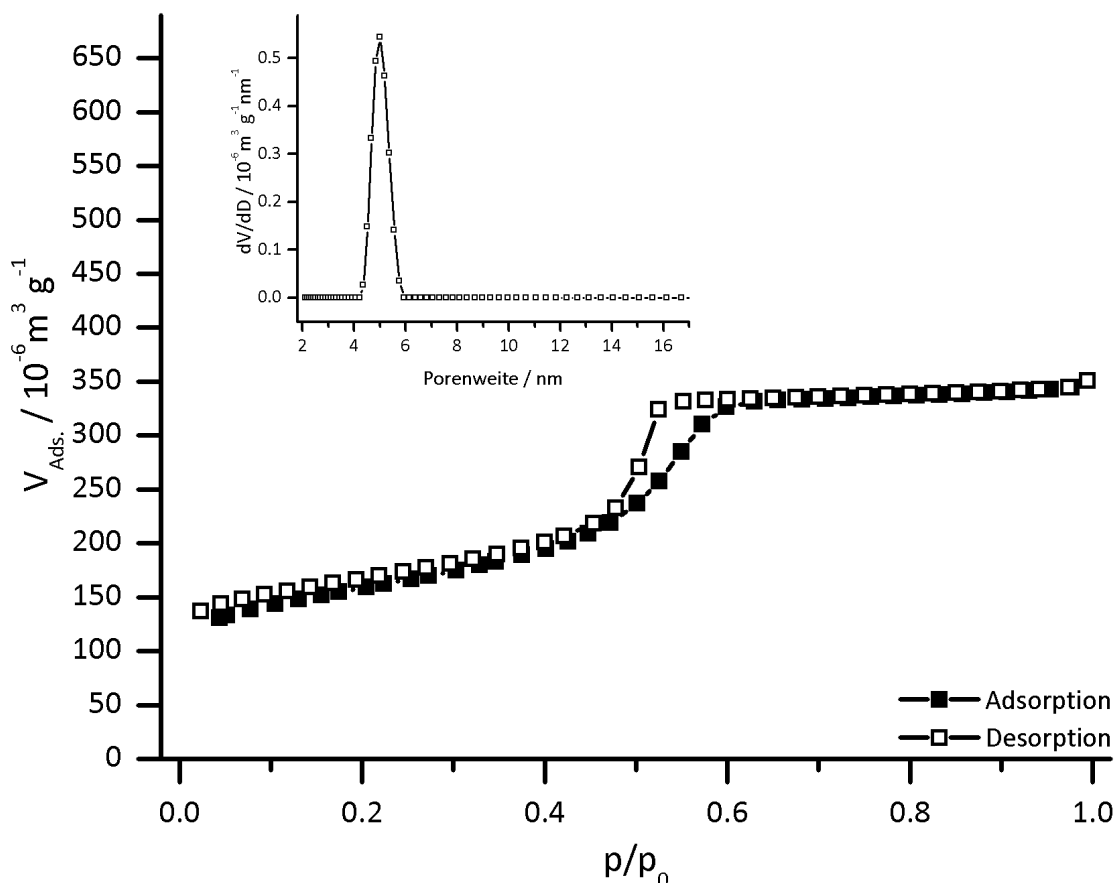
In der Abbildung 4.27 ist das Röntgenpulverdiffraktogramm des **MK-3-P** und des verwendeten **SBA-15**-Templats gezeigt. Im Kleinwinkelbereich zeigt der Kohlenstoff einen deutlichen Reflex, der, im Vergleich zu dem (100)-Reflex des Silica-Templats, zu kleineren Netzebenenabständen hin verschoben ist. Dies bedeutet in dem Kohlenstoff liegen regelmäßig angeordnete Porenwände vor. Die (110)- und (200)-Reflexe, welche im Silica deutlich zu erkennen sind, kommen auch im Kohlenstoff **MK-3-P** vor, allerdings ist die Intensität sehr schwach, weshalb die Reflexe in der Abbildung weniger gut erkennbar sind (durch Pfeile markiert). Die Kleinwinkelstreuung zeigt also, dass die Abformung des Silica-Templat mittels des Phenolharzes sehr gut funktioniert und sich ein Resol nicht nur in dem EISA-Prozess, sondern auch in dem hier verwendeten Hart-Templat-Verfahren gut zu einem porösen Kohlenstoff umsetzen lässt. Im Weitwinkelbereich des Röntgenpulverdiffraktogramm sind nur die Halo, verursacht durch die C-C-Bindungen unterschiedlicher Länge und Winkel zu erkennen.



**Abbildung 4.27.** Röntgenpulverdiffraktogramm von **MK-3-P** (Phenolharz,  $T_{carb.} = 900\text{ °C}$ ) und dem in der Synthese verwendeten Templat **SBA-15** Silica.

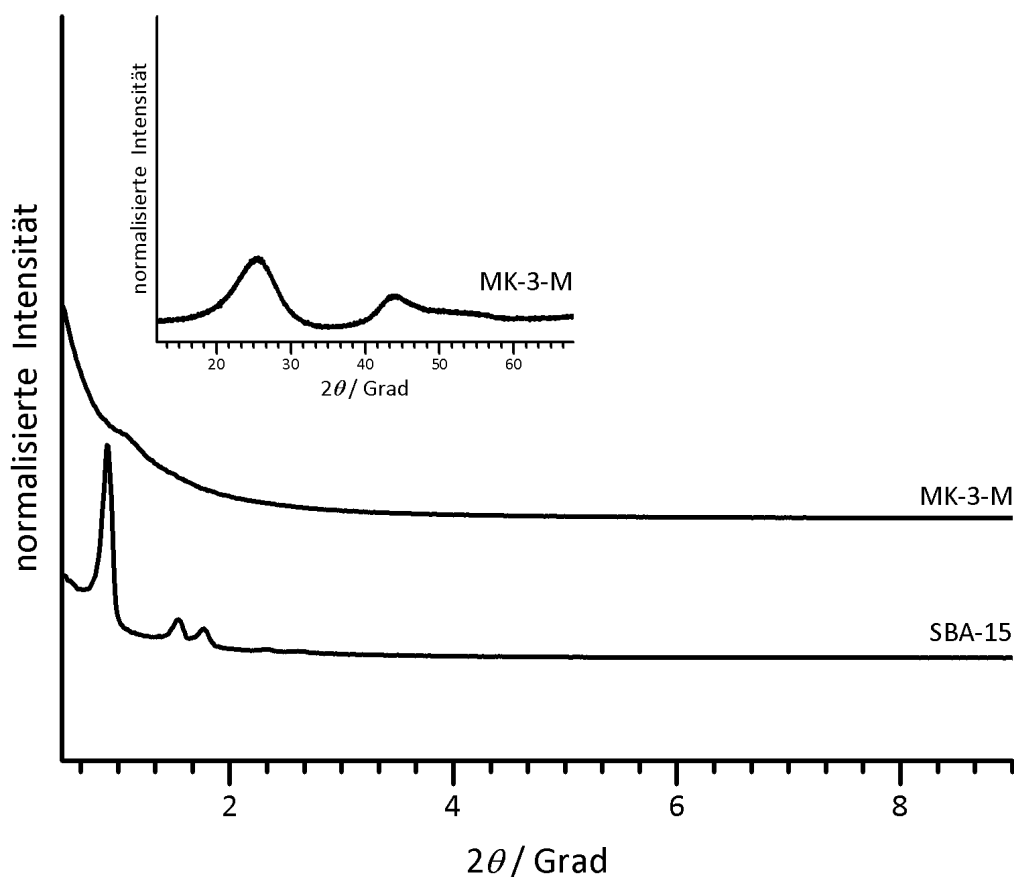
Für die vollständige Charakterisierung des **MK-3-P** wurde eine Stickstoff-Physisorptionsisotherme bei 77 K aufgenommen (siehe Abb. 4.28). Der Verlauf der Isotherme (Typ IV) zeigt, dass die Mesoporen in dem **MK-3-P** eine sehr enge Verteilung aufweisen müssen, da die Porenkondensation in einem kleinen Relativdruckbereich stattfindet. Die Form der Hysterese ist hier als H2 zu beschreiben, da die Zweige der Hysterese nicht ganz parallel verlaufen. Aufgrund der Porengeometrie des **SBA-15** Silica-Templats ist eigentlich eine H1 Hysterese, welche bei zylindrischen Poren auftritt, zu erwarten gewesen. Jedoch ist anzumerken das die zylindrischen Poren einer CMK-3 Struktur, welche hier vorliegt, zwischen Kohlenstoffstäben vorliegt, wodurch es zu kleinen Unregelmäßigkeiten kommt und so kein perfekt paralleler Verlauf der Hysterese vorliegt. Die QSDFT Auswertung der Desorption zeigt, dass die Porenweite der zylindrischen Poren ein Maximum bei 5 nm hat. Die BET-Oberfläche des **MK-3-P** beträgt  $561\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , das Porenvolumen ist  $0.53\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$  und die Wandstärke ist mit 5.3 nm, berechnet nach der Gleichung 4.2. Verglichen mit einem **MK-3-Sac** Kohlenstoffmaterial ist die spezifische Oberfläche und das spezifische Porenvolumen kleiner, im Vergleich zu den Kohlenstoffma-

terialien, welche mit aromatischen Kohlenstoffvorstufen hergestellt wurden, sind die Werte jedoch vergleichbar. Kohlenstoffmaterialien, welche durch den EISA-Prozess aus Phenol und Formaldehyd hergestellt wurden, weisen ebenfalls eine BET-Oberfläche von etwa  $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  auf.(67) Wie zuvor schon beschrieben, ist eine mögliche Erklärung dafür eine unterschiedliche Dichte des Kohlenstoffmaterials nach der Carbonisation.



**Abbildung 4.28.** Stickstoff-Physisorptionsisotherme (gemessen bei 77 K, Phenolharz,  $T_{carb.} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ ) und Porengrößenverteilung (QSDFT, zyl. Poren, Desorption) von **MK-3-P**.

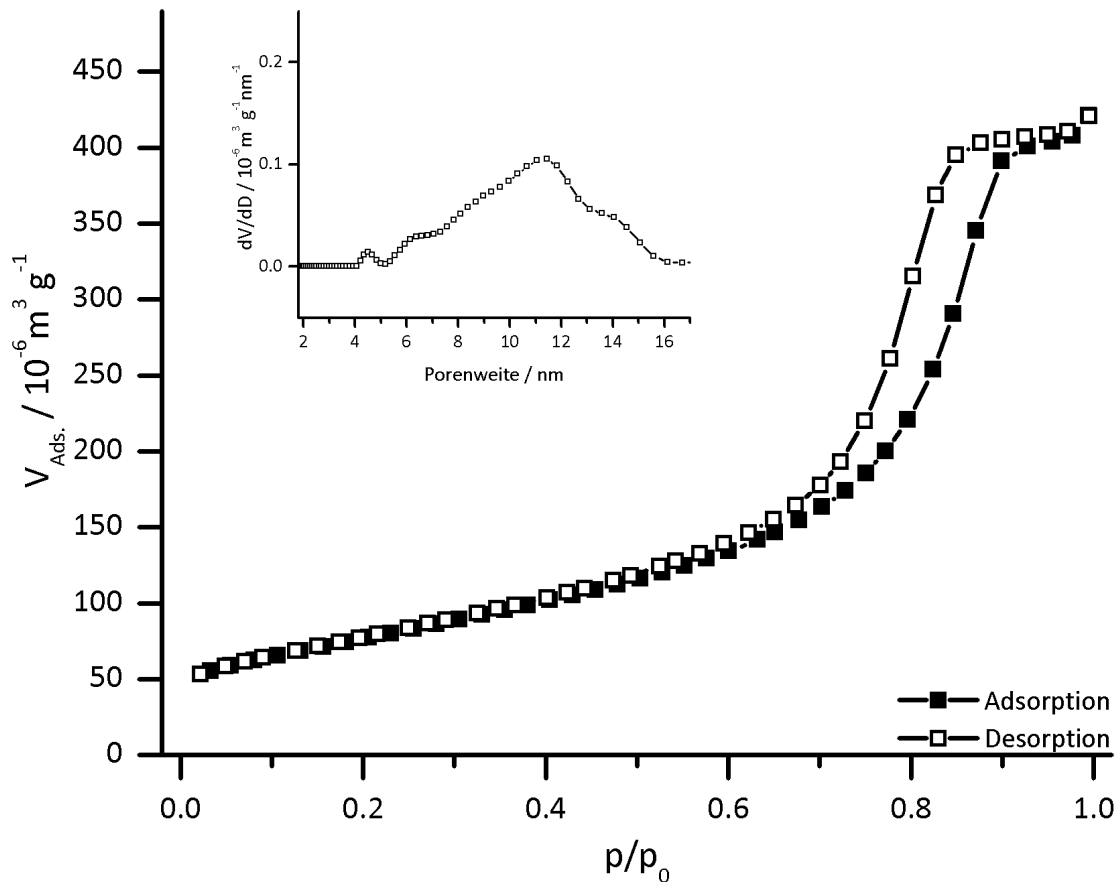
Das **SBA-15** Silica-Templat wurde auch mit Melaminharz befüllt und bei  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  eine Carbonisierung durchgeführt. Nach der Entfernung des Templates wurde das Kohlenstoffmaterial **MK-3-M** erhalten. Die Analyse des Röntgenpulverdiffraktogramm (Abb. 4.29) zeigt deutlich, dass MF als Kohlenstoffvorstufe zu einem wenig geordneten Porensystem in dem porösen Kohlenstoff führt. Der (100)-Reflex der symmetrischen und parallelen Anordnung der Porenwände ist gerade noch zu erkennen, aber sehr breit, was auf Porenwände mit einer breiten Verteilung der Abstände schließen lässt. Im Weitwinkelbereich tritt nur der ausgedehnte Reflex der Kohlenstoffbindungen auf.



**Abbildung 4.29.** Röntgenpulverdiffraktogramm von **MK-3-M** (Melaminharz,  $T_{carb.} = 900\text{ °C}$ ) und dem in der Synthese verwendeten Templat **SBA-15** Silica.

Die Stickstoff-Physisorption (Abb. 4.30) des **MK-3-M** zeigt eine Typ IV Isotherme mit einer H1 Hysterese. Die QSDFT-Analyse der Desorption zeigt deutlich, warum der **MK-3-M** nur einen schwachen Reflex im Röntgenpulverdiffraktogramm aufweist, da die Porenweite der Mesoporen zwischen 5 nm und 16 nm liegt. Die Porenwandstärke beträgt in dem **MK-3-M** 2 nm und ist damit halb so groß als im **MK-3-P**. Das Melaminharz in den Poren des **SBA-15** wird also bei der Carbonisierung umgesetzt, allerdings entstehen sehr dünne Porenwände, welche leicht zerbrechen, was wiederum zu der breiten Porenweitenverteilung führt. Insbesondere der hohe Verlust an Stickstoff während der Carbonisierung ist der Hauptgrund für diesen Effekt. Die Elementaranalyse des porösen Kohlenstoffes **MK-3-M** zeigt, dass nur noch 7.6 Gew.% Stickstoff in dem Material vorhanden sind, ausgehend von 57 Gew.% im Melaminharz. Die spezifische Oberfläche ergibt sich nach der BET-Analyse zu  $273\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  und das Porenvolumen beträgt  $0.62\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ . Die niedrige BET-Oberfläche ist ebenfalls durch die schlechte Abformung der Poren durch das Melaminresol erklärbar, da die Porenweiten durch teilweise fehlende Porenwände

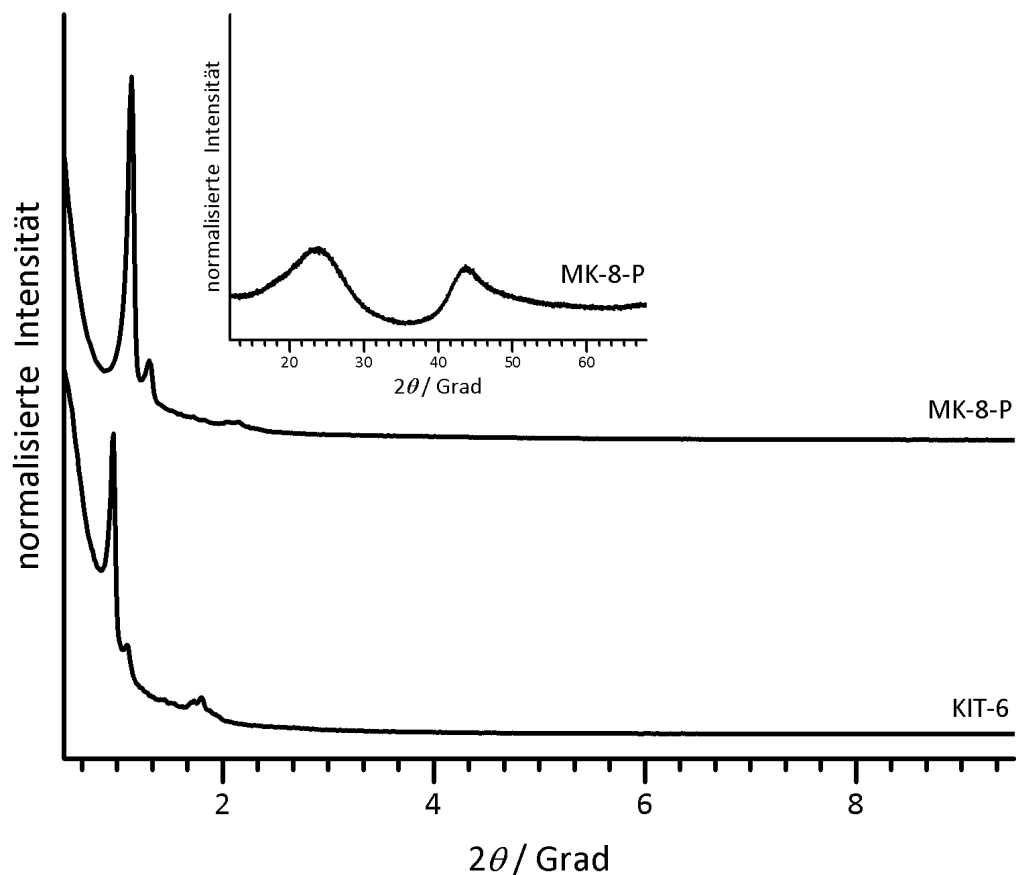
größer sind, was in zylindrischen Poren geometrisch schon zu einer kleineren Oberfläche führt.



**Abbildung 4.30.** Stickstoff-Physisorptionsisotherme (gemessen bei 77 K, Melaminharz,  $T_{carb.} = 900\text{ °C}$ ) und Porengrößenverteilung (QSDFT, zyl. Poren, Desorption) von MK-3-M.

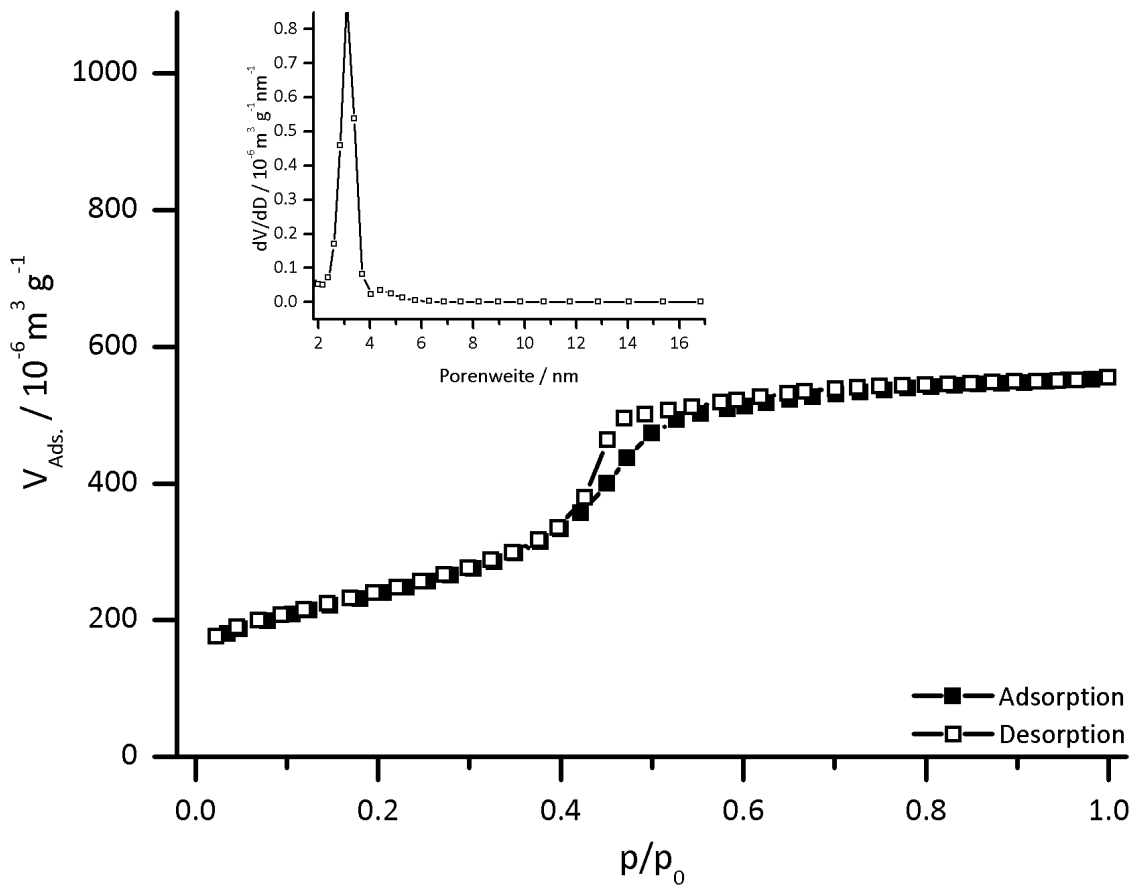
**4.2.1.5.2. CMK-8 Struktur (MK-8)** Zusätzlich zu den SBA-15 Templaten mit hexagonaler Porenanordnung wurden auch das 3D-kubische KIT-6 mit den Phenol- und Melaminharzen imprägniert und zu den porösen Kohlenstoffen MK-8-P und MK-8-M umgesetzt. Die Carbonisierung erfolgte für beide Kohlenstoffe bei einer Temperatur von 900 °C in Argon. Das Silica-Templat wurde durch HF entfernt und das vollständige Auflösen des Silicas durch TG-Messungen kontrolliert.

In der Abbildung 4.31 ist das Röntgenpulverdiffraktogramm von MK-8-P gezeigt. Alle Reflexe der  $Ia\bar{3}d$ -Struktur sind in dem Röntgenpulverdiffraktogramm des Kohlenstoffes enthalten, dies bedeutet, dass die Struktur des KIT-6 durch das Phenolharz exzellent repliziert wurde. Im Weitwinkelbereich des Röntgenpulverdiffraktogramms treten nur die breiten Reflexe des amorphen Kohlenstoffes auf.



**Abbildung 4.31.** Röntgenpulverdiffraktogramm von **MK-8-P** (Phenolharz,  $T_{carb.} = 900\text{ °C}$ ) und dem in der Synthese verwendeten Templat **KIT-6**.

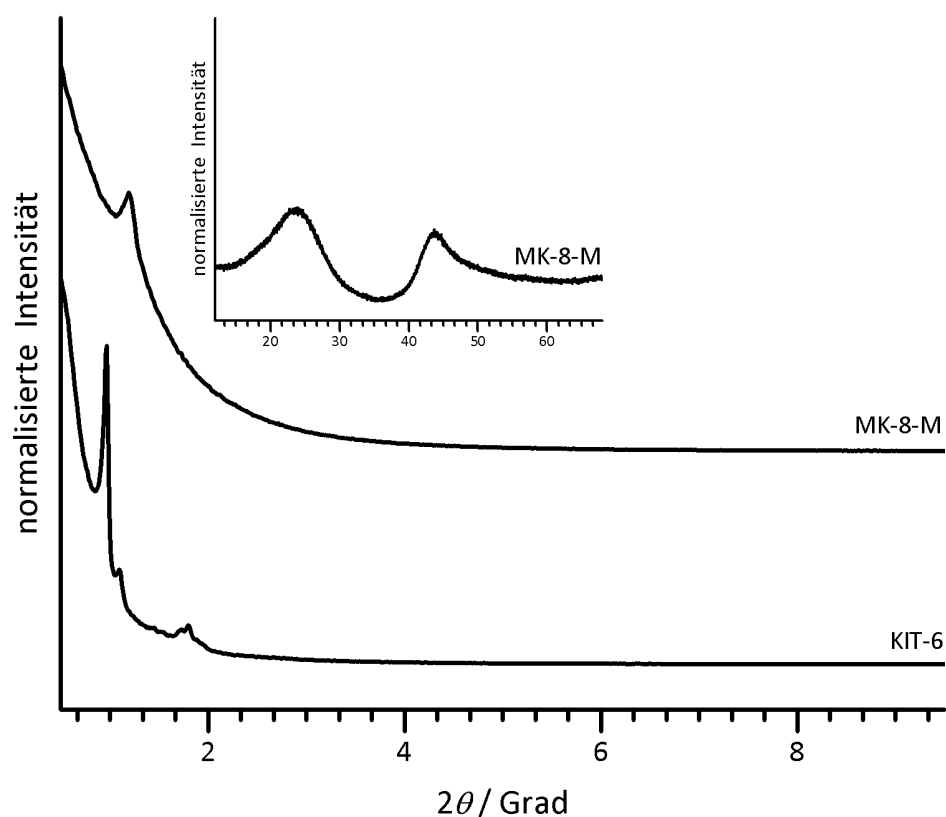
Die Stickstoff-Physisorption bei 77 K an dem **MK-8-P** bestätigt die sehr gute Struktur des porösen Kohlenstoffes. Es liegt eine Typ IV Isotherme mit einer  $H_2$  Hysterese vor. Das Maximum der Porenweitenverteilung liegt bei 3.1 nm (QSDFT-Auswertung der Desorption, Schlitzporen) und das Porenvolumen beträgt  $0.85\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ . Mit der BET-Methode wurde eine spezifische Oberfläche von  $841\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  berechnet. Die Porenwandstärke im **MK-8-P** beträgt 4.6 nm und ist damit nahezu gleich zu der Wandstärke im **MK-3-P** (4.76 nm). Verglichen mit den Silica-Templaten sind die Änderungen in der BET-Oberfläche und dem Porenvolumen in dem **MK-8-P** unterschiedlich zu dem **MK-3-P**. Spezifische Oberfläche und spezifisches Porenvolumen sind in dem Kohlenstoffmaterial mit der  $Ia\bar{3}d$ -Struktur (**MK-8-P**) größer, bei gleicher Kohlenstoffvorstufe. Das lässt die Vermutung zu, dass die Poren in dem **KIT-6** Silica sich durch das Phenolharz besser abformen lässt, vermutlich da die 2D hexagonal angeordneten zylindrischen Poren in dem **SBA-15** Silica weniger Orientierungsmöglichkeiten für die Kohlenstoffvorstufe zulassen als die 3D kubischen Poren in dem **KIT-6** Silica.



**Abbildung 4.32.** Stickstoff-Physisorptionsisotherme (gemessen bei 77 K, Phenolharz,  $T_{carb.} = 900$  °C) und Porengrößenverteilung (QSDFT, Schlitzporen, Desorption) von MK-8-P.

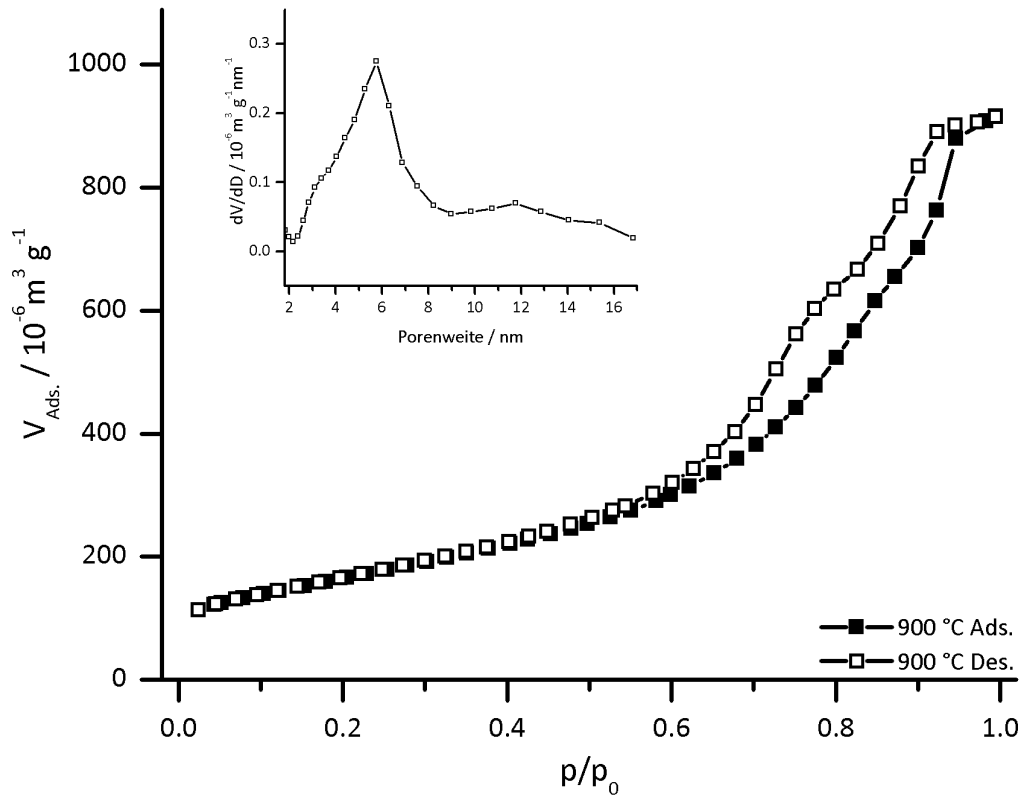
Wie schon bei dem **SBA-15**-Templat, wurde für das **KIT-6**-Templat auch Melaminharz als Kohlenstoffquelle eingesetzt und der poröse Kohlenstoff **MK-8-M** hergestellt. Das Röntgenpulverdiffraktogramm von **MK-8-M** ist in der Abbildung 4.33 gezeigt. Vergleichbar dem **MK-3-M** tritt bei dem Kohlenstoff **MK-8-M** nur ein Reflex im Kleinwinkelbereich des Röntgenpulverdiffraktogramms auf. Dieser Reflex ist gegenüber dem (100)-Reflex des **KIT-6**-Templats zu höheren Winkeln verschoben, was auf einen kleineren Abstand der Porenwände im Kohlenstoff schließen lässt. Amorpher Kohlenstoff führt im **MK-8-M** zu den typischen breiten Reflexen im Weitwinkelbereich des Röntgenpulverdiffraktogramms.





**Abbildung 4.33.** Röntgenpulverdiffraktogramm von **MK-8-M** (Melaminharz,  $T_{carb.} = 900\text{ °C}$ ) und dem in der Synthese verwendetem Templat **KIT-6**.

Bei 77 K wurde die Stickstoff-Physisorption von **MK-8-M** gemessen, die dazugehörige Isotherme ist in der Abbildung 4.34 gezeigt. Die Mesoporen in dem Kohlenstoff führen zu einer deutlichen Kapillarkondensation in der Isotherme, weshalb die Isotherme dem Typ IV zugeordnet werden kann. Neben der Hysterese der Mesoporen, welche dem Typ H2 zugeordnet werden kann ist noch eine weitere Hysterese bei hohen Relativdrücken erkennbar, welche auf interpartikuläre Zwischenräume zurückzuführen ist. Die Porenweite wurde für Schlitzporen aus der Desorption mit der QSDFT-Methode berechnet und beträgt 5.7 nm, das Porenvolumen beträgt  $1.36\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$  und die spezifische Oberfläche wurde mittels BET-Methode zu  $592\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  berechnet. Daraus ergibt sich für die Wandstärke ein Wert von 2.96 nm in dem **MK-8-M**. Wie auch bei dem Phenolharz ist ein **KIT-6** Silica-Templat besser als die **SBA-15** Silica-Templat geeignet, einen mesoporösen Kohlenstoff aus Melaminharz herzustellen. Die Porenweitenverteilung und das Röntgenpulverdiffraktogramm des **MK-8-M** zeigen zumindest einen deutlich besser geordneten mesoporösen Kohlenstoff als der **MK-3-M**. Wie auch beim Phenolharz wird dies an der Porengeometrie des **KIT-6** Silicas liegen, welches, aufgrund der 3D kubischen Anordnung der Poren, besser die Kohlenstoffvorstufe aufnehmen kann.

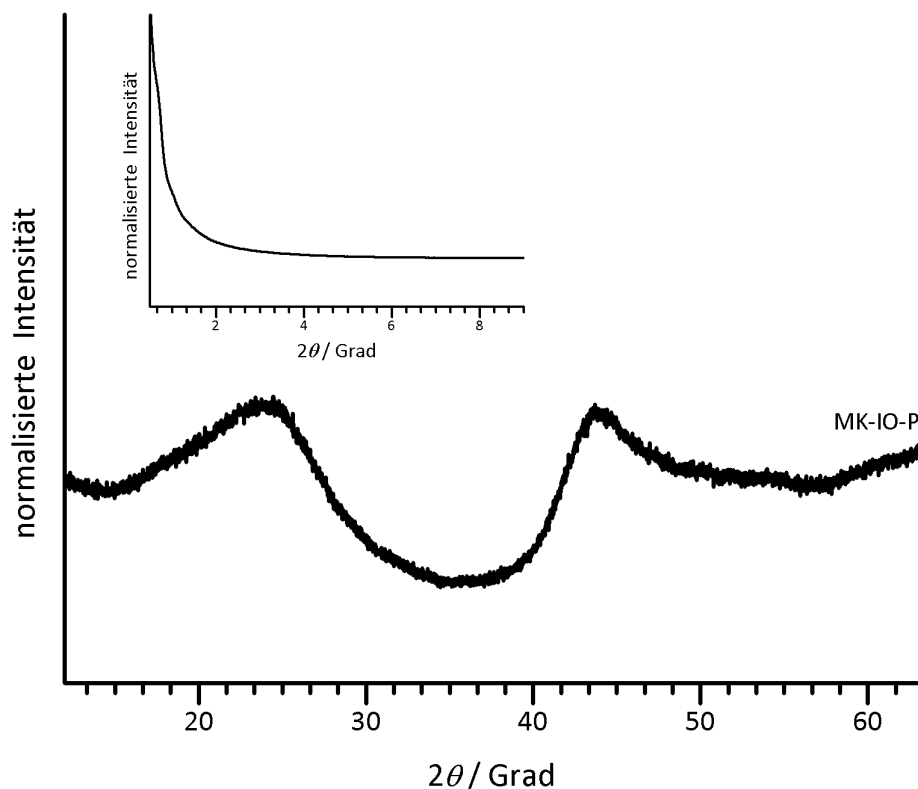


**Abbildung 4.34.** Stickstoff-Physisorptionsisotherme (gemessen bei 77 K, Melaminharz,  $T_{carb.} = 900\text{ °C}$ ) und Porengrößenverteilung (QSDFT, Schlitzporen, Desorption) von **MK-8-M**. Wie der Verlauf der Isotherme vermuten lässt, sind die Porenweiten der Mesoporen (siehe Einschub) bei diesem Kohlenstoff etwas breiter verteilt.

**4.2.1.5.3. Inverse Opalstruktur (MK-IO)** Für die Darstellung von mesoporösen Kohlenstoffen mit großen Poren wurde ein LUDOX<sup>®</sup> Templat gewählt. Wie in Kapitel 4.1.3 beschrieben handelt es sich hierbei um Silica-Partikel von 27 nm Durchmesser. Um eine möglichst dichte Packung der Partikel zu erhalten wurden sie in Ethanol suspendiert und anschließend zentrifugiert. Der Überstand wurde dekantiert und die Partikel anschließend bei 80 °C im Umluftofen getrocknet. Das Volumen zwischen den Partikeln wurde, wie auch schon bei den **SBA-15** und **KIT-6** Templaten, mit dem Phenol- bzw. Melaminharz befüllt, anschließend eine Thermopolymerisation bei 160 °C und abschließend die Carbonisierung bei 900 °C unter Ar-Atmosphäre durchgeführt. Die Silica-Partikel wurden mit HF aufgelöst und die Kohlenstoffe (**MK-IO-P** und **MK-IO-M**) auf das vollständige Entfernen des Templats mittels TGA untersucht.

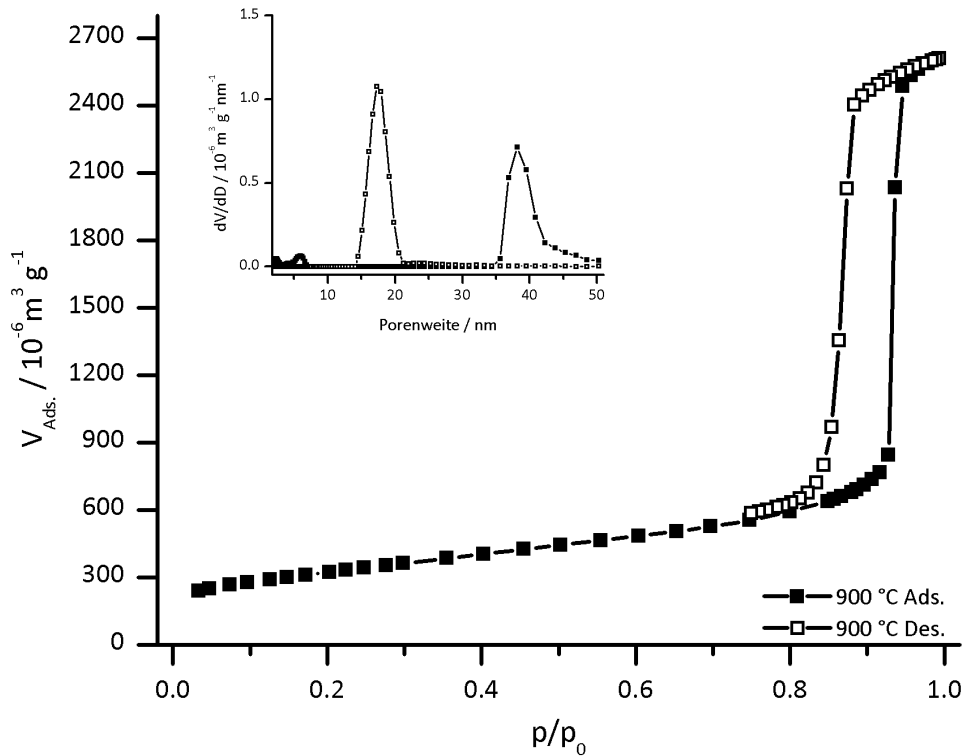
In der Abbildung 4.35 ist das Röntgenpulverdiffraktogramm von **MK-IO-P** gezeigt. Im Kleinwinkelbereich treten keine Reflexe auf und im Weitwinkelbereich sind die typischen breiten Reflexe von amorphen Kohlenstoff erkennbar. Da die Silica-Partikel einen Durchmesser von 27 nm haben sind die Abstände der Porenwände im

porösen Kohlenstoff bei mehr als 15 nm zu erwarten, wobei 15 nm der größte Netzebenenabstand ist, welcher durch eine röntgenpulverdiffraktometrische Messung erfasst werden kann (siehe auch Kap. 2.1).



**Abbildung 4.35.** Röntgenpulverdiffraktogramm von **MK-IO-P** (Phenolharz,  $T_{carb.} = 900$  °C). Das Templat sind LUDOX TM-50 Partikel.

Die Isotherme der Stickstoff-Physisorption, gemessen bei 77 K, ist in der Abbildung 4.36 gezeigt. Aufgrund der Struktur des Templats, dichteste Packung von sphärischen Silica-Partikeln, ist die Auswertung der Isotherme des **MK-IO-P** sehr interessant. Im Relativdruckbereich von 0.8 bis 0.95 tritt eine deutliche Kapillarkondensation auf, welche sehr symmetrisch geformt ist, damit lässt sich die Isotherme dem IUPAC Typ IV zuordnen. Beide Äste der Hysterese verlaufen sehr symmetrisch, daher handelt es sich um eine H1 Hysterese.



**Abbildung 4.36.** Stickstoff-Physisorptionsisotherme (gemessen bei 77 K, Phenolharz,  $T_{carb.} = 900\text{ °C}$ ) und Porengrößenverteilung (QSDFT, zyl. bzw. sphär. Poren, Adsorption und Desorption) von MK-IO-P (Ludox TM-50 Templat).

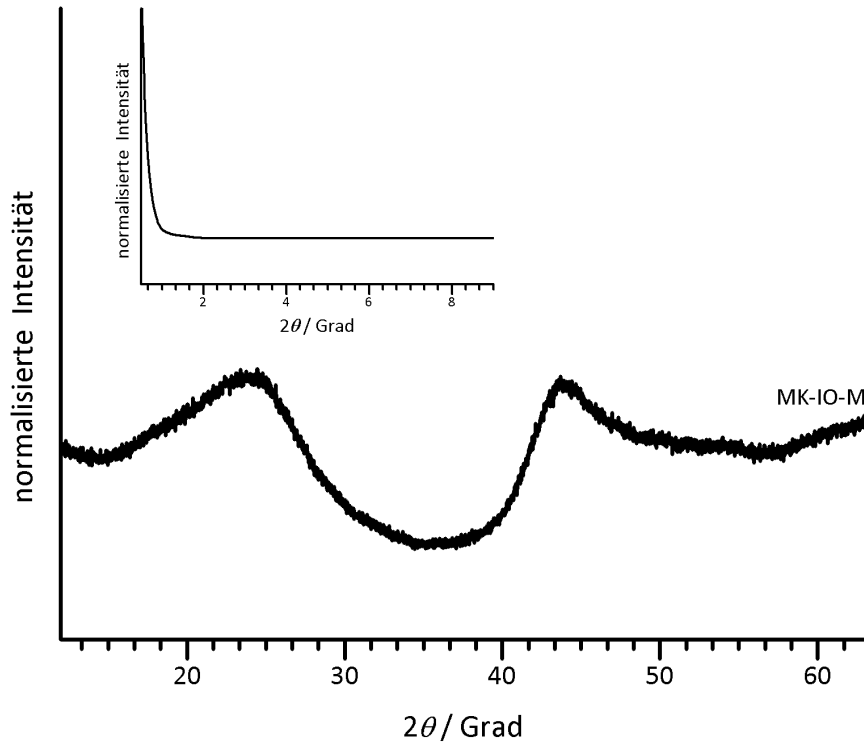
Bei der Auswertung der Porenweitenverteilung sind, aufgrund der Struktur des Porensystems (inverser Opal), zwei Porenweiten zu erwarten. Inverse Opale haben zwei verschieden große Poren, zum einen sphärische Poren und zum anderen Porenfenster, welche, je nach Wandstärke, als zylindrische Poren beschrieben werden können. Bei der Stickstoff-Physisorption ist die Porenweite direkt proportional zum Relativdruck bei dem das Porenfluid verdampft. Liegen nun Poren mit zwei unterschiedlichen Porenweiten vor, so kann es bei der Desorption zum so genannten *pore blocking* kommen. Hierbei blockieren die kleinen Mesoporen das Verdampfen des Porenfluids in den großen Mesoporen, da der Relativdruck bei der Desorption zwar ausreichen würde das Porenfluid in den großen Mesoporen in die Gasphase zu bringen, das Porenfluid in den kleinen Mesoporen aber noch stabil ist und so die Desorption des Gases in den großen Mesoporen verhindert. Die Auswertung der Adsorption zeigt also die Porenweite der großen sphärischen Poren, wohingegen die kleineren Porenfenster, welche zwischen den großen sphärischen Poren liegen, durch die Auswertung der Desorption beschrieben werden können. In der Porenweitenverteilung, gezeigt in dem Einschub von Abb. 4.36, sind zwei deutlich un-

terschiedliche Porenweiten zu erkennen. Die Auswertung der Adsorption (QSDFT, sphär. Poren) zeigt Poren mit 38 nm Durchmesser. Die zylindrischen Poreneingänge haben einen Durchmesser von 17 nm und können durch die Auswertung der Desorption mit der QSDFT-Methode (zyl. Poren) erfasst werden.

In dem Material **MK-IO-P** tritt also *pore blocking* auf, welches, aufgrund der sehr schmalen Porenweitenverteilung in dem Material zu einer Hysterese führt, welche, auf den ersten Blick, wie eine typische Hysterese eines zylindrischen Porensystems aussieht. Hier ist eine besonders sorgfältige Auswertung der Isotherme nötig, um die wahre Geometrie des Porensystems durch die Stickstoff-Physisorption aufzuklären.

Zu einem ähnlichen Ergebnis kommt auch die Arbeitsgruppe um Matthias Thommes. Sie haben Silica-Nanopartikel in der Größe von 20 nm bis 60 nm als Hart-Templat eingesetzt und Furfurylalkohol in den Zwischenräumen der Partikel carbonisiert.(177) Nach dem Entfernen des Silicas konnten sie eine Typ IV Isotherme mit einer H1 Hysterese für ihre mesoporösen Kohlenstoffe finden, ebenfalls verursacht durch das *pore blocking* der Porenfenster bei der Desorption.

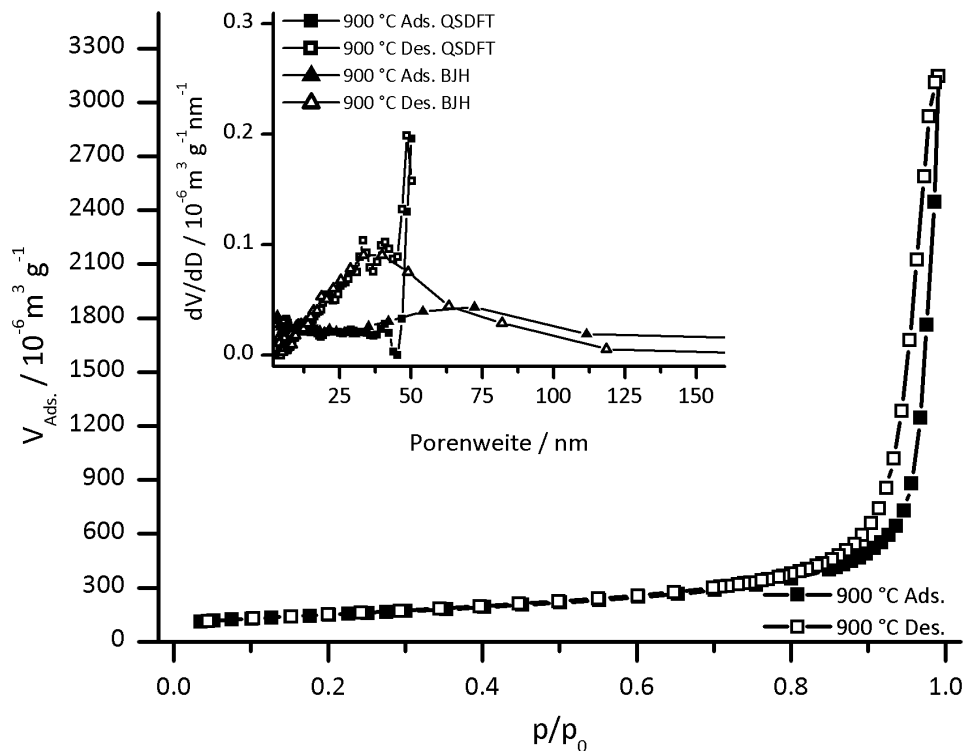
Auch für das LUDOX<sup>®</sup> Templat wurde eine Synthese mit Melaminharz als Kohlenstoffvorstufe durchgeführt. In der Abbildung 4.37 ist das Röntgenpulverdiffraktogramm der Probe **MK-IO-M** gezeigt. Im Kleinwinkelbereich des Röntgenpulverdiffraktogramms treten keine Reflexe auf, im Weitwinkelbereich sind die typischen breiten Reflexe von amorphem Kohlenstoff ersichtlich.



**Abbildung 4.37.** Röntgenpulverdiffraktogramm von **MK-IO-M** (Melaminharz,  $T_{carb.} = 900$  °C). Das Templat sind LUDOX TM-50 Partikel.

Die Poren des **MK-IO-M** sind mithilfe der Stickstoff-Physisorption charakterisiert worden. Bei der Analyse der Isotherme (Abb. 4.38) zeigt sich, dass die Porenweiten in dem Kohlenstoffmaterial an der Grenze zwischen Meso- und Makroporen liegen müssen.

Die Isotherme weist eine Hysterese bei einem sehr hohen Relativdruckbereich von über  $0.9 p/p_0$  auf. Dies führt zu Schwierigkeiten bei der Analyse mittels der QUANTACHROME ASIQWIN 3.0 Software, da für den benötigten Kernel (*QSDFT- $N_2$ -carbon adsorption branch kernel at 77 K based on a cylindrical pore model (pore diameter < 5 nm) and spherical pore model (pore diameter > 5 nm)*) nur Mesoporen berechnet worden sind. Dies führt zu der unvollständigen Porenweitenverteilung bei der QSDFT Analyse (Einschub in Abb. 4.38), die nur bis zu der Porenweite von 50 nm reicht.

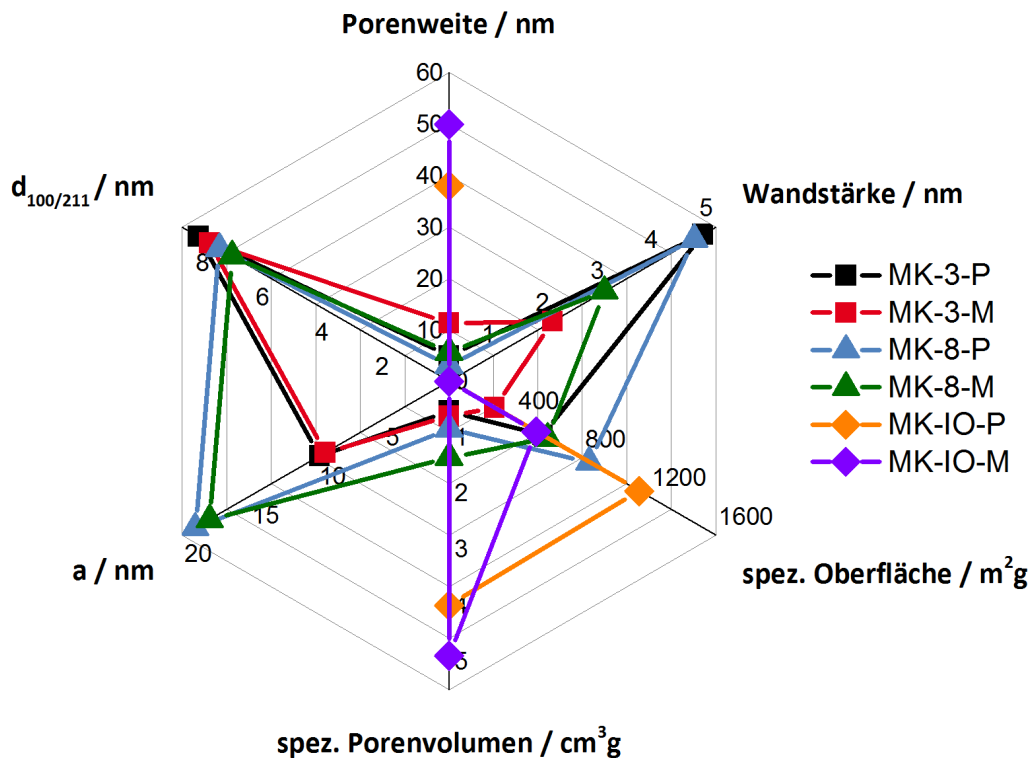


**Abbildung 4.38.** Stickstoff-Physisorptionsisotherme (gemessen bei 77 K, Melaminharz,  $T_{carb.} = 900\text{ °C}$ ) und Porengrößenverteilung (QSDFT, zyl. bzw. sphär. Poren, Adsorption, QSDFT zyl. Poren Desorption und BJH Ads. sowie Des.) von **MK-IO-M** (LUDOX TM-50 Templat).

Mit der BJH-Methode können auch die Porenweiten von über 50 nm berechnet werden und so die Porenweitenverteilung gezeigt werden. Allerdings sind die Werte für diese Verteilung unter Berücksichtigung der Parameter, für welche die BJH-Methode entwickelt wurde, zu betrachten. Daher sind die hier gezeigten Werte für Porenweitenverteilung der Adsorption und Desorption weniger genau, spiegeln aber den qualitativen Verlauf wider. In dem **MK-IO-M** Material liegen Poren mit zwei unterschiedlichen Porenweiten vor, wobei die Poren, welche aus der Desorption ermittelt wurden kleiner sind. Dies entspricht dem Verlauf der Porenweitenverteilung im **MK-IO-P**, jedoch sind, durch die Verwendung von Melaminharz, die Poren größer. Der Grund dafür wird im nächsten Absatz genauer analysiert.

Sowohl Phenolharz, als auch Melaminharz lassen sich durch die Verwendung von Hart-Templaten zu porösem Kohlenstoff umsetzen. Bei der genauen Betrachtung der porösen Kohlenstoffmaterialien fällt auf, dass alle Kohlenstoffe, welche mit Melaminharz synthetisiert wurden, eine größere Porenweite als die entsprechenden Kohlenstoffe mit Phenolharz-Vorstufe haben (siehe Abb. 4.39). Gleichzeitig ist die

Porenwandstärke geringer. Bei den Oberflächen ist der Trend wiederum andersherum, die Kohlenstoffe aus Melaminharz haben deutlich kleinere spezifische Oberflächen. Beides kann durch den hohen Stickstoffanteil von über 50 Gew.% in der Kohlenstoffvorstufe erklärt werden, der nach der Carbonisation auf etwa 8 Gew.% absinkt. Der genaue N-Anteil ist dabei für alle Kohlenstoffe nahezu identisch, so beträgt der Anteil in **MK-3-M** 7.6 Gew.%, in **MK-8-M** 7.6 Gew.% und in **MK-IO-M** 7.2 Gew.%. Verglichen mit Kohlenstoffen, welche aus ionischen Flüssigkeiten hergestellt wurden, sind diese Werte etwa einen Prozentpunkt niedriger. Es zeigt sich also, dass der hohe Anteil Stickstoff in den Kohlenstoffvorstufen nicht in die mesoporösen Kohlenstoffe übertragen werden kann. Während der Carbonisierung bei 900 °C tritt ein hoher Verlust an Stickstoff auf, sodass, bei der Verwendung von Melaminharz, von den ursprünglichen Kohlenstoffvorstufe weniger Material zu dem porösen Kohlenstoff umgesetzt wird. Die kleinere Oberfläche und die größere Porenweite der stickstoffhaltigen Kohlenstoffe liegt also an dem hohen Verlust an Stickstoff, die Porenwände sind dünner und enthalten Defekte, was zu den größeren und uneinheitlicheren Poren führt und entsprechend auch die Porenvolumina der reinen Kohlenstoffe ohne Stickstoffanteil etwas kleiner sind.



**Abbildung 4.39.** Graphische Zusammenfassung der Ergebnisse der Synthesen mit oligomeren Kohlenstoffvorstufen.

Bei den synthetisierten Kohlenstoffen ist auch eine Auswirkung der Struktur der



Hart-Template auf die Eigenschaft der porösen Kohlenstoffmaterialien zu erkennen. Hierbei ist nicht die offensichtliche Anordnung der Poren in den Kohlenstoffen gemeint, welche natürlich direkt durch die Porenstruktur der Hart-Template gegeben ist, sondern vielmehr der Unterschied zwischen CMK-3 und CMK-8 Struktur bei der spezifischen Oberfläche und dem spezifischen Porenvolumen. Die Kohlenstoffe vom CMK-8 Typ (**MK-8-P** und **MK-8-M**), hergestellt aus dem **KIT-6** Silica-Templat, haben sowohl für das Phenolharz, als auch für das Melaminharz höhere Werte als die Kohlenstoffe des CMK-3 Typs (**MK-3-P** und **MK-3-M**), bei einer nahezu identischen Porenwandstärke. Dies spricht dafür, dass die 3D kubischen Poren des **KIT-6** Silicas die oligomeren Kohlenstoffvorstufen besser aufnehmen können, sich die Kohlenstoffvorstufen besser in den Poren anordnen können, als in den 2D hexagonalen Poren des **SBA-15** Silica-Templats.

**Tabelle 4.8.** Zusammenfassung der mesoporösen Kohlenstoffe, hergestellt mit Hart-Template und Vorstufen aus Phenol-Formaldehyd (PF) oder Melamin-Formaldehyd (MF). Die Porenweite wurde mittels QSDFT-Methode berechnet.

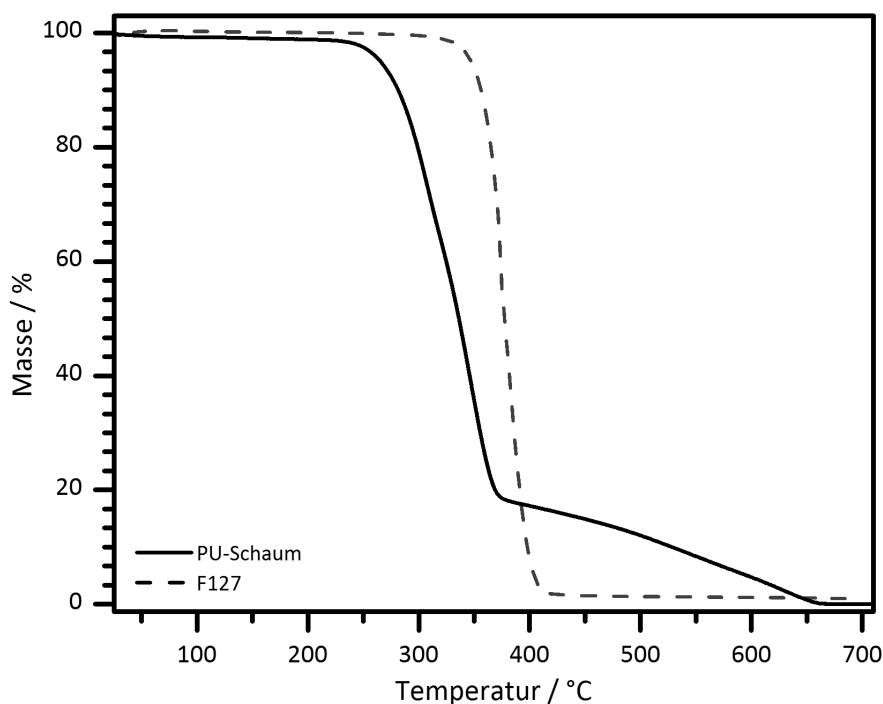
Name	Vorstufe	$d_{100/211}$ / nm	$a$ / nm	$D_{Pore}$ / nm	$D_{Wand}$ / nm	$S_{BET}$ / $m^2 \cdot g^{-1}$	$V_{Pore}$ / $cm^3 \cdot g^{-1}$
MK-3-P	PF	8.45	9.76	5	4.76	561	0.53
MK-3-M	MF	8.08	9.19	11.4	4.19	273	0.62
MK-8-P	PF	7.76	19	3.1	4.6	841	0.85
MK-8-M	MF	7.33	17.95	5.7	2.96	592	1.36
MK-IO-P	PF	-	-	38	-	1140	4
MK-IO-M	MF	-	-	50	-	522	4.9

#### 4.2.2. Mesoporöse Kohlenstoffe – templatisiert durch Soft-Template (MK-E)

Die mögliche Darstellung von größeren Mengen an mesoporösem Kohlenstoff soll in diesem Kapitel genauer betrachtet werden. Die naheliegende Methode ist die Verwendung eines Silica Hart-Templats, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben. Die einfache Rechnung viel Silica ist gleich viel Kohlenstoff hat jedoch einige Haken. So ist die Silica-Synthese sehr zeitaufwendig, die Hydrothermalsynthese von SBA-15 inklusive der Calcination dauert etwa eine Woche und ist, durch die Verwendung von Autoklaven, auch technisch aufwendig zu skalieren. Die Kosten für die Chemikalien würden sich bei der Hart-Templat Synthese auf ca. 1000 Euro für ein Kilogramm Kohlenstoff belaufen.<sup>b</sup> Unter diesen Voraussetzung ist die Verwendung von Soft-Templaten für die Kohlenstoffsynthese, wie es bei dem EISA Prozess gemacht wird, eine gute Alternative. Die Synthese der Kohlenstoffe erfolgt bei dem EISA-Prozess in einem Schritt, während bei der Hart-Templat Synthese drei Schritte (Synthese des Templats, Synthese des Kohlenstoffes und Entfernen des Templats) nötig sind. Die von Wang *et al.* vorgestellte Synthese von FDU-15 auf Polyurethanschäumen stellt dabei eine zusätzliche Optimierung hinsichtlich des benötigten Platzes dar.<sup>(71)</sup> Hierbei wird der Kohlenstoff auf der Oberfläche des PU-Schaumes hergestellt und sowohl das F127 Templat als auch der PU-Schaum durch thermische Zersetzung in einem Schritt entfernt. In der Abbildung 4.40 ist dieser Vorgang in Ar Atmosphäre dargestellt. Wie zu erkennen ist, liegt die Zersetzungstemperatur von beiden Stoffen zwischen 350 °C und 400 °C, sodass beide in einem Schritt durch thermische Behandlung des Materials entfernt werden können und anschließend der Kohlenstoff carbonisiert werden kann, ohne den PU-Schaum in einem separaten Schritt entfernen zu müssen.

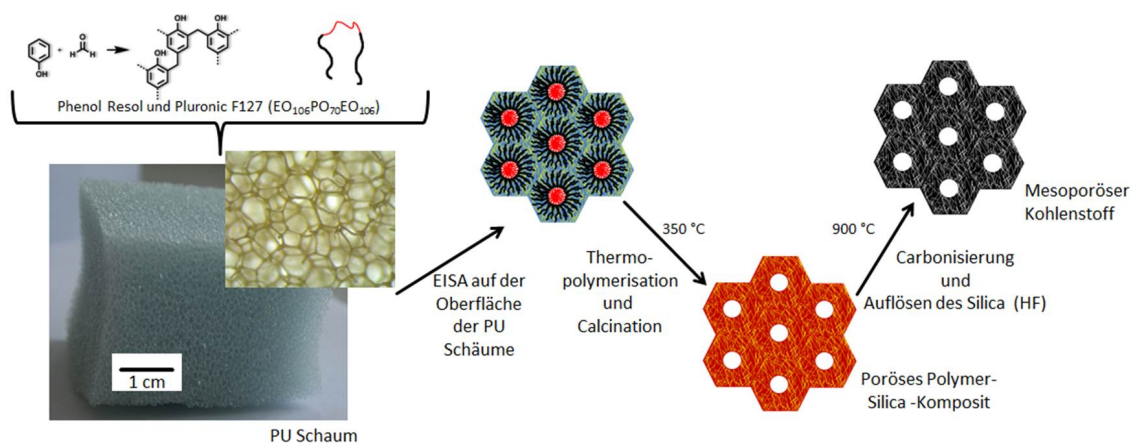
Das Material **MK-E-0** entspricht der Synthese von Wang *et al.* aus der Literatur. Dieses Kohlenstoffmaterial hat ein sehr kleines Porenvolumen ( $0.28 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ), daher wurden im Rahmen dieser Arbeit die Kohlenstoffe **MK-E-1**, **MK-E-3** und **MK-E-4** entwickelt, bei welchen das Porenvolumen optimiert wurde. Dazu wurden die von Liu *et al.* veröffentlichte Methode, die Addition von TEOS, auf den EISA-Prozess in den PU-Schäumen übertragen.<sup>(70)</sup> Die Nummer am Ende der Bezeichnung der Kohlenstoffe entspricht dabei dem Verhältnis von Phenolharz zu TEOS in Mol.

<sup>b</sup>Die Preise für die Chemikalien wurden aus dem Sigma-Aldrich Katalog (2015) ermittelt.



**Abbildung 4.40.** Thermische Zersetzung von Polyurethanschaum (durchgezogene Linie) und F127 (gestrichelte Linie) in Ar Atmosphäre.

Der schematische Ablauf der Synthesen für Kohlenstoffe der MK-E-Klasse ist in der Abbildung 4.41 gezeigt. Zunächst wird der PU-Schaum mit der Lösung aus Resol und F127 in Ethanol beladen, hierbei wird das 40fache der PU Masse als Lösung zu dem PU-Schaum gegeben und gewartet, bis die Lösung komplett in den Schaum eingezogen ist, was etwa 10 Minuten dauert.



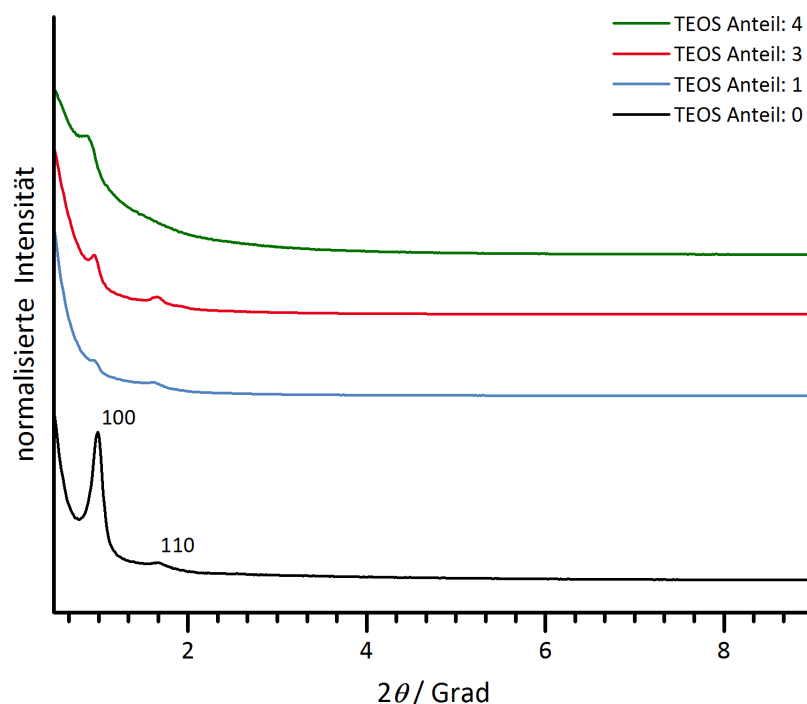
**Abbildung 4.41.** Schematischer Verlauf der Synthesen der MK-E Kohlenstoffe.

Das Lösungsmittel Ethanol wird durch Trocknen für 24 Stunden an der Luft bei Raumtemperatur entfernt, wobei während des Verdampfens der EISA-Prozess statt-

findet. Durch die Thermopolymerisation wird das Resol ausgehärtet und durch anschließendes calzinieren bei 350 °C wird sowohl das Polymer F127 als auch der PU-Schaum zersetzt, sodass ein poröses Komposit aus dem Phenolpolymer und dem Silica entsteht. Bei 900 °C wird das Phenolpolymer zu Kohlenstoff carbonisiert und das Silica kann durch HF entfernt werden, um die mesoporösen Kohlenstoffe vom MK-E-Typ darzustellen.

Die porösen Kohlenstoffe wurden mittels TG, PXRD und Stickstoff-Physisorption charakterisiert, um sowohl den Restgehalt an Silica als auch das Porensystem zu charakterisieren. Für alle Proben wurde eine Restmasse von unter einem Prozent mittels der TG ermittelt. Dies bedeutet, durch die Behandlung der Kohlenstoff-Silica-Komposite mit HF konnte das Silica vollständig entfernt werden.

In der Abbildung 4.42 ist das Röntgenpulverdiffraktogramm aller MK-E-Kohlenstoff Proben gezeigt. Der Kohlenstoff **MK-E-0**, welcher ohne TEOS Zusatz hergestellt wurde, hat eine hochgeordnete hexagonale ( $p6mm$ ) 2D Struktur. Dies entspricht der Struktur von FDU-15 Material.(66)



**Abbildung 4.42.** Röntgenpulverdiffraktogramm der vier synthetisierten porösen Kohlenstoffproben.

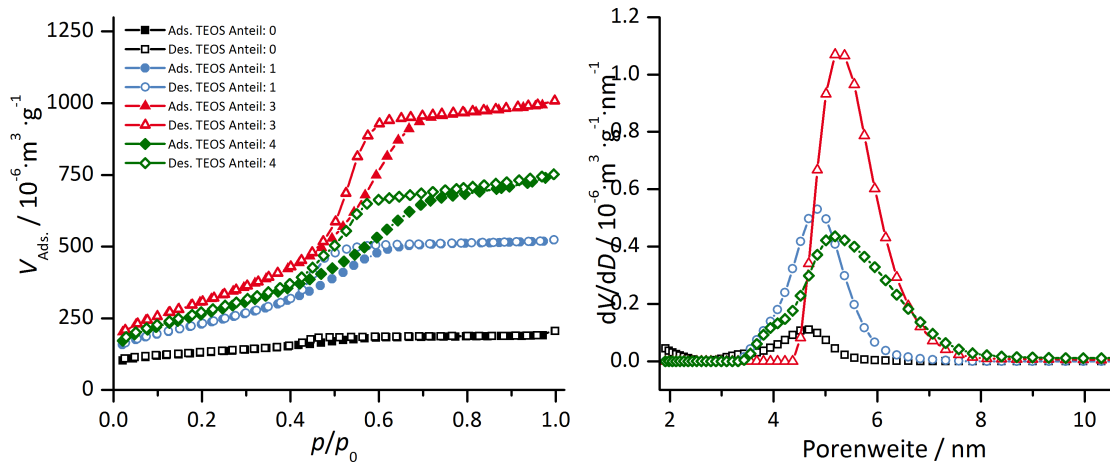
Die Kohlenstoffe, welche mit einem variierten Anteil von TEOS von 1:1 zu 1:4, im Verhältnis zu der eingesetzten Menge an Phenol, synthetisiert wurden, zeigen für die Kohlenstoffe **MK-E-1** und **MK-E-3** auch die (100) und (110) Reflexe im Röntgenpulverdiffraktogramm, für den Kohlenstoff **MK-E-4** kann nur der (100) Reflex

detektiert werden. Die Lage der Reflexe verschiebt sich mit steigendem Anteil an verwendetem TEOS zu kleineren Werten  $2\theta$ , was bedeutet, dass die Porenweite in den Kohlenstoffen durch die Zugabe von TEOS variiert werden kann. Das Vorhandensein der (100) und (110) Reflexe in dem Röntgenpulverdiffraktogramm zeigt auch, dass zumindest für die Synthesen, in denen TEOS im Verhältnis 1:1 und 1:3 eingesetzt wurde, eine hochgeordnete poröse Struktur erhalten werden konnte. Der Kohlenstoff **MK-E-4** weist trotz hohem TEOS-Anteil eine schlechtere Strukturierung auf. Dies liegt vermutlich an der Wechselwirkung zwischen Silicat-Oligomeren, dem Tensid F127 und dem Phenolresol. Die Silicat-Oligomere schirmen die PO-Gruppe des Tensides immer mehr ab und es kommt so zu einer schlechteren Wechselwirkung zwischen Tensid und Phenolresol, was zu der beobachteten Verschlechterung der Ordnung der Poren mit hohem Anteil an TEOS führt. Der genaue Mechanismus wird am Ende dieses Kapitel ausführlich diskutiert.

Die Isothermen der Stickstoff-Physisorption für die Kohlenstoffe der MK-E-Gruppe sind in der Abbildung 4.43 dargestellt. Alle Isothermen zeigen den typischen Verlauf einer Typ IV Isotherme mit einer Kapillarkondensation. Es ist deutlich zu erkennen, dass die adsorbierte Menge an Stickstoff für den Kohlenstoff mit einem TEOS-Anteil von 1:3 am höchsten ist (rote Isotherme). Für das Material **MK-E-4** mit dem höchsten TEOS-Anteil zeigt der Verlauf der Isotherme, insbesondere die Form der Hysterese, dass die Porenweitenverteilung breiter als in den anderen Kohlenstoffen ist. Anhand der IUPAC Klassifikationen sind die Hysteresen dem Typ H2 zuzuordnen. Dies kann durch die QSDFT-Auswertung der Desorption bestätigt werden. In der Abbildung 4.43 auf der rechten Seite sind die Verläufe der Porenweitenverteilung dargestellt. Das Material **MK-E-0** hat mit einem Maximum der Porenweitenverteilung von 4.68 nm die kleinsten Poren. Durch die Zugabe von TEOS während der Synthese wird das Maximum in der Porenweitenverteilung zu höheren Werten verschoben, allerdings nimmt gleichzeitig auch die Breite der Verteilung zu. **MK-E-1** hat eine Porenweite von 4.84 nm, **MK-E-3** hat Poren von 5.18 nm und die Porenweite in dem **MK-E-4**-Material ist 5.77 nm. Wie zuvor schon anhand des Verlaufes der Isotherme vermutet, zeigt sich bei der QSDFT-Auswertung, dass ein Resol-TEOS Verhältnis von 1:4 zu einer sehr breiten Verteilung der Porenweite führt.

Interessant ist der Einfluss von TEOS auf das Porenvolumen. Dieses kann durch die TEOS-Zugabe um 500% gesteigert werden. Das **MK-E-0** Material, welches dem Standard FDU-15 entspricht, hat ein Porenvolumen von  $0.28 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Dieser Wert kann schon durch die Verwendung von TEOS im Verhältnis 1:1 mit  $0.77 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  im Material **MK-E-1** nahezu verdreifacht werden. Die Zugabe von mehr TEOS führt zu einem noch größerem Porenvolumen, wobei hier das Maximum mit einem Wert von  $1.47 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  für das Material **MK-E-3** erreicht wird. Mehr TEOS führt zu einem

kleineren spezifischen Porenvolumen von  $1.25 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  in dem Material **MK-E-4**.



**Abbildung 4.43.** Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) der vier Kohlenstoffproben. Die Porengrößenverteilungen wurde aus der Desorption berechnet (QSDFT, zyl. Poren).

Die Werte der spezifischen Oberflächen der MK-E Kohlenstoffe entsprechen vom Verlauf her dem der Werte der Porenvolumina, das Maximum liegt bei dem Material **MK-E-3**, mit einem Wert von  $1136 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Die Werte der BET-Oberflächen der anderen Materialien können der Tabelle 4.9 entnommen werden. Verglichen mit einem herkömmlichen EISA-Prozess, ohne Verwendung eines PU-Schaumes, kann die Ausbeute pro Fläche um mehr als den Faktor 100 erhöht werden. Die Ausbeute einer typischen Synthese in einer Schale ist etwa  $0.6 \text{ mg}$  Kohlenstoff pro  $\text{cm}^2$ , während sie bei der Verwendung des PU-Schaumes bei  $170 \text{ mg}$  Kohlenstoff pro  $\text{cm}^2$  liegt.

**Tabelle 4.9.** Zusammenfassung der mesoporösen Kohlenstoffe, hergestellt mit dem EISA-Prozess. Die Porenweite wurde mittels QSDFT-Methode berechnet.

Name	F127:TEOS	$d_{100}$ / nm	$a$ / nm	$D_{\text{Pore}}$ / nm	$D_{\text{Wand}}$ / nm	$S_{\text{BET}}$ / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{Pore}}$ / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
MK-E-0	1:0	9.85	11.37	4.68	6.7	462	0.28
MK-E-1	1:1	9.56	11.04	4.84	6.2	829	0.77
MK-E-3	1:3	9.51	10.98	5.18	5.8	1136	1.47
MK-E-4	1:4	8.72	10.07	5.77	4.3	965	1.25

Insgesamt konnte mit diesen Synthesen gezeigt werden, wie mithilfe von PU-Schäumen und der Verwendung von TEOS auch mit dem EISA-Prozess Kohlenstoffmaterialien mit kleinen Mesoporen und einem, zumindest für mesoporöse Kohlenstoffe, sehr hohen Porenvolumen von  $1.47 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  dargestellt werden können. Wie

das TEOS während der Synthese wirkt, ist noch nicht vollständig aufgeklärt. Ein vorgeschlagener Mechanismus stammt von der Arbeitsgruppe um Zhao, hierbei lagern sich die anorganischen und organischen Präkursoren gemeinsam um das F127 Templat herum an und kondensieren, sodass ein homogenes Netzwerk aus jeweils kondensiertem Silica und kondensiertem Phenolharz entsteht.<sup>(70)</sup> Dem widerspricht jedoch der hier gefundene Verlauf der Wandstärke in Abhängigkeit der TEOS-Menge (siehe Tab. 4.9). Die Wandstärke der mesoporösen Kohlenstoffe nimmt mit steigendem Anteil von TEOS ab. Bei dem von Zhao vorgeschlagenen Mechanismus wäre eine gleichbleibende Wandstärke zu erwarten, da die organische Phenolharz-Phase durch die anorganische Silicat-Phase während der Carbonisierung stabilisiert werden sollte. Der Einfluss des TEOS auf die Porenweite und die Wandstärken ist daher anders zu erklären.

In einem ersten Schritt hydrolysiert das TEOS unter sauren Bedingungen ( $\text{pH} \approx 3-4$ ) und die anorganischen Silicat-Oligomere führen über einen kooperativen Mechanismus zur Bildung der F127 Mizellen (siehe auch Kapitel 1.1.2.1 und 1.1.2.2). Im darauffolgenden EISA Prozess lagern sich auch die organischen Phenolharz-Oligomere an und in diesem System aus Silicat-Oligomeren und F127 Mizelle ein. Wichtig ist dabei, dass der pH-Wert im neutralen bis leicht sauren Milieu ist. Hierbei sind zwei Faktoren von entscheidender Bedeutung, zum einen können die OH-Gruppen des Phenols im sauren bis neutralen mit den EO-Gruppen des F127 durch Wasserstoffbrücken in Wechselwirkung treten und zum anderen könnte die erhöhte negative Ladung an dem deprotonierten Phenol, bei einem basischen pH-Wert, zu abstoßenden elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den elektronenreichen Sauerstoffatomen im Phenol und in den EO-Gruppen des F127 führen. Deshalb funktionieren Synthesen mit Phenolharz nicht gut unter basischen Bedingungen. Grundsätzlich ist das Phenolharz eher hydrophob, weshalb es sich, verstärkt durch die Wasserstoffbrücken, in den F127 Mizellen sehr weit in die äußere EO-Schicht hinein, hin zum hydrophoben PO-Kern der Mizellen anlagert. Dies ist der Fall, wenn kein TEOS vorhanden ist, wie im **MK-E-0** gezeigt, weshalb hier die Porenweite der Phenolharz-Synthese im Vergleich zu den TEOS enthaltenden Synthesen, mit gleichem SDA, kleiner ist. Bei diesem Kohlenstoff sind die Porenwände am größten und die Poren am kleinsten, da das Phenolharz sich, während die Mizellen des F127 durch den EISA-Prozess bilden, tief in den äußeren EO-Schichten der F127 Mizellen hinein anlagert.

Die bei der Synthese mit TEOS entstehenden Silicat-Oligomere führen in einem kooperativen Mechanismus zu der Bildung der F127 Mizellen, auch bei niedrigen Konzentrationen an Tensid, also viel Lösungsmittel, noch vor dem eigentlichen EISA Prozess. Findet dieser nun statt, so ordnen sich die F127 Mizellen mit den Silicat-

Oligomeren regelmäßig an und das Phenolharz fängt mit steigender Konzentration an sich ebenfalls um dieses kombinierte System aus anorganischen Oligomeren und F127 anzulagern, dabei tritt das Phenolharz sowohl mit dem EO-Gruppen der Mizellen als auch mit den Si-O-Si Gruppen der anorganischen Oligomere in Wechselwirkung und kann, aufgrund des sauren pH-Werts, Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden. Verglichen mit der Mischung aus F127 mit Phenolharz, bleibt bei der Mischung aus dem anorganischen Oligomer und dem organischen Oligomer mit F127 das Phenolharz in den äußeren Schichten der EO-Gruppen. Wird mehr TEOS im Verhältnis zum F127 eingesetzt führt dies zu einer immer größeren Abschirmung der PO-Gruppe durch die anorganischen Oligomere, dies hat zur Folge, dass bei steigendem TEOS-Anteil in den Synthesen die Porenweiten größer werden und die Porenwände kleiner.



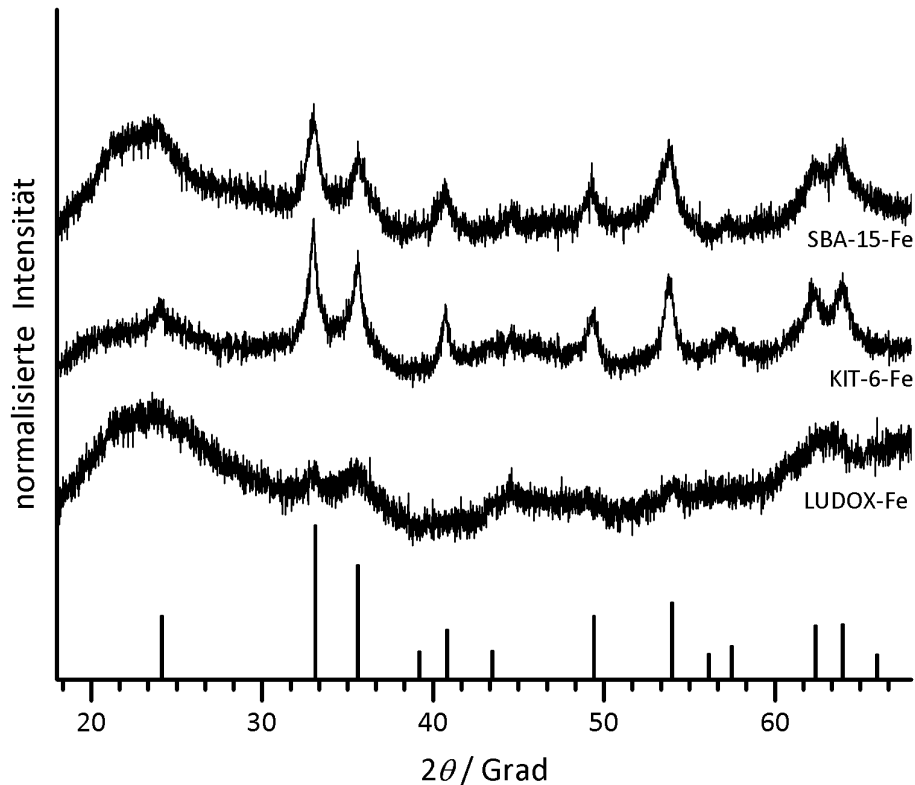
## 4.3. Graphitisierung von mesoporösen Kohlenstoffen

In diesem Kapitel wird die Darstellung von mesoporösen Kohlenstoffen mit graphitisierten Porenwänden diskutiert. Dafür werden verschiedene Verfahren untersucht mit denen Kohlenstoffe graphitisiert werden können. Um eine Vergleichbarkeit zwischen den einzelnen Methoden und dargestellten Kohlenstoffen zu erreichen werden die gleichen Template und auch die gleichen Kohlenstoffvorstufen für die Synthesen eingesetzt. Beschrieben wird zunächst die katalytische Graphitisierung mittels Eisenoxid, gefolgt von der thermischen Graphitisierung. Die erhalten Kohlenstoffe werden durch PXRD, Stickstoff-Physisorption und Raman-Spektroskopie charakterisiert. Die sehr interessanten Auswirkungen der Graphitisierung auf die elektrische Leitfähigkeit wird in dem extra Kapitel 4.3.4 ab Seite 202 betrachtet.

### 4.3.1. Katalytische Graphitisierung mittels eines Übergangsmetalls

In der Einleitung (Kap. 1.1.2.3, ab S. 28) wurden schon einige Synthesen vorgestellt, bei welchen, mithilfe von Hart-Template und katalysiert durch Übergangsmetalle, mesoporöse Kohlenstoffe mit graphitisierten Porenwänden dargestellt worden sind.

Für diese Arbeit wurden die Kohlenstoffvorstufen Phenolharz, Melaminharz und, als Vergleich dazu, Saccharose in Kombination mit den Hart-Template SBA-15, KIT-6 und LUDOX<sup>®</sup> TM-50 verwendet. Als Katalysator wurde Eisen(III) eingesetzt. Hierfür wurden die Silica-Template mit einer wässrigen  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  Lösung per *wet impregnation* Methode imprägniert und anschließend das  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  bei 350 °C zu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  umgesetzt (die Beladung an Katalysator ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) entsprach 3 mmol Fe pro Gram Silica). Bei allen drei Silica-Materialien konnte eine Hämatit-Phase gefunden werden, was in der Abbildung 4.44 gezeigt ist. Die eigentliche Synthese der Kohlenstoffe fand genauso wie zuvor beschrieben statt, mit dem unterschied, dass anstatt des reinen Silica-Template die Silica mit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  eingesetzt wurden. Die Carbonisierung der Kohlenstoffvorstufen wurde bei allen Materialien bei einer Temperatur von 900 °C durchgeführt, sodass die Materialien sich einzig durch die Verwendung des Katalysators von den in dem vorherigen Kapitel vorgestellten Kohlenstoffmaterialien unterscheiden. Bei allen in diesem Kapitel vorgestellten Kohlenstoffmaterialien wurde sowohl das Silica-Template als auch der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Katalysator mittels Flusssäure aufgelöst, sodass nur das eigentliche Kohlenstoffgerüst charakterisiert wurde. Alle mesoporösen Kohlenstoffe, welche katalytisch graphitisiert wurden, sind durch ein **Fe** im Namen gekennzeichnet.

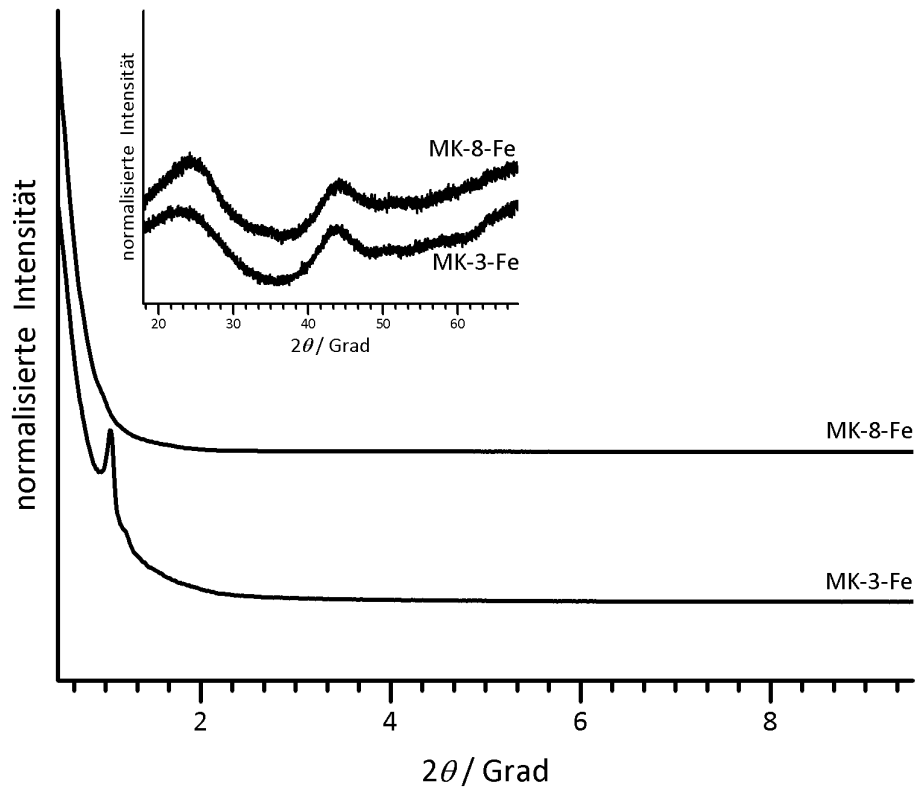


**Abbildung 4.44.** Röntgenpulverdiffraktogramm von SBA-15-Fe, KIT-6-Fe und LUDOX-Fe Silica, welche mit dem Eisenkatalysator beschichtet wurden. Als Vergleich sind die Reflexe von  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (PDF 89-0598) abgebildet.

#### 4.3.1.1. Saccharose als Kohlenstoffvorstufe

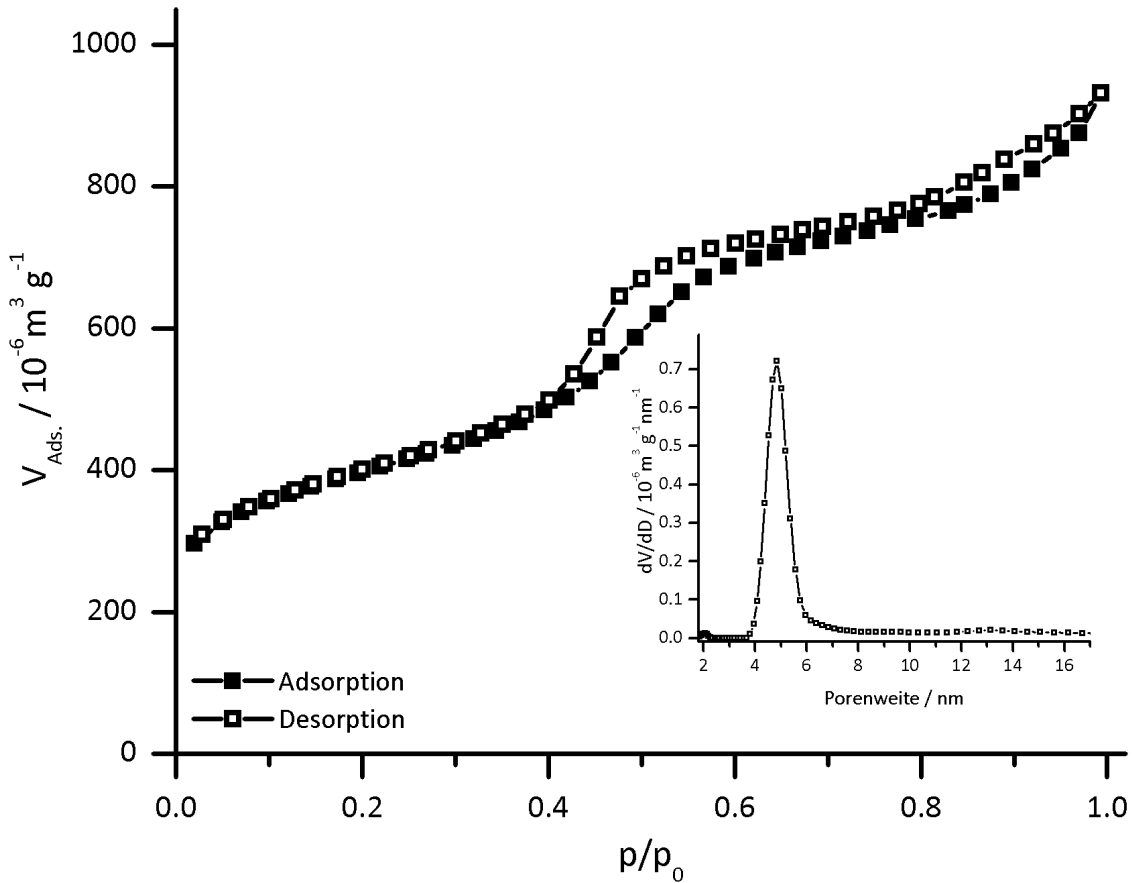
Aus Saccharose hergestellte Kohlenstoffe zählen zu den „*hard carbons*“, da aufgrund der vielen OH-Gruppen die Beweglichkeit von sich bildenden graphitähnlichen Teilstrukturen in dem Kohlenstoff bei der Carbonisierung eingeschränkt ist. Daher ist zu erwarten, dass die katalytische Graphitisierung, bei der Verwendung von Saccharose als Kohlenstoffvorstufe, nicht unbedingt zu einer starken Ausbildung von graphitähnlichen Strukturen in den Porenwänden führt. Die Kohlenstoffe **MK-3-Sac-Fe** (SBA-15-Fe Silica-Templat, CMK-3 Struktur) und **MK-8-Sac-Fe** (KIT-6-Fe Silica-Templat, CMK-8 Struktur) wurden dennoch dargestellt, um einen Vergleich zu den weiteren Kohlenstoffen, welche mit Phenolharz und Melaminharz hergestellt wurden, zu haben. Das Röntgenpulverdiffraktogramm der Kohlenstoffe **MK-3-Sac-Fe** und **MK-8-Sac-Fe** ist in der Abbildung 4.45 gezeigt. Bei der Betrachtung des Weitwinkelbereiches zeigt sich, dass kein Reflex, welcher auf die Bildung von graphitähnlichen Teilstrukturen in den Kohlenstoffen schließen lässt, vorhanden ist. Nur die sehr breiten Reflexe des amorphen Kohlenstoffes sind für beide Kohlenstoffma-

terialien erkennbar. Im Kleinwinkelbereich zeigt der **MK-3-Sac-Fe** einen Reflex, was auf eine teilweise Ordnung der Poren hindeutet, der **MK-8-Sac-Fe** hat keine Reflexe im Kleinwinkelbereich. Dies zeigt, dass hier die Poren weniger geordnet vorliegen müssen.



**Abbildung 4.45.** Röntgenpulverdiffraktogramm von **MK-3-Sac-Fe** und **MK-8-Sac-Fe** (Saccharose,  $T_{carb.} = 900\text{ °C}$ ).

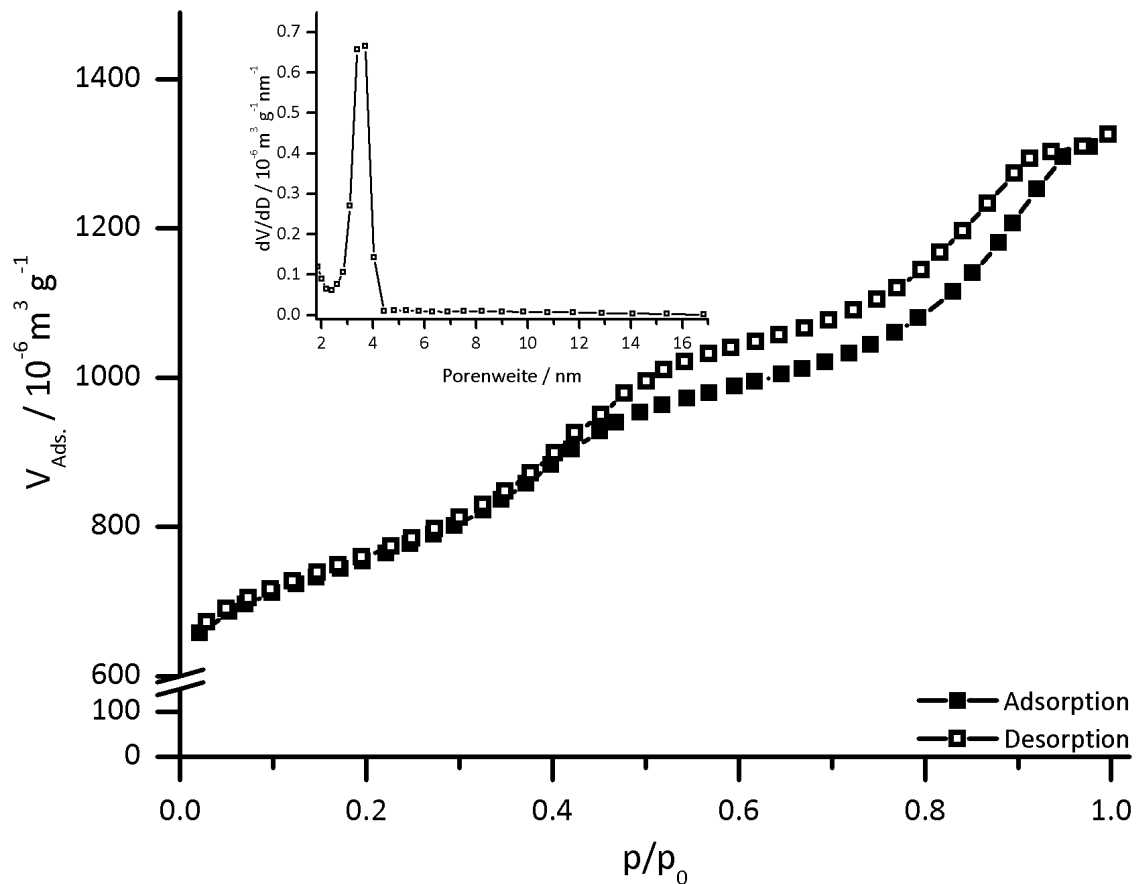
Die Isothermen der Stickstoff-Physisorption von beiden Kohlenstoffmaterialien sind in den Abbildungen 4.46 und 4.47 gezeigt. Beide Materialien zeigen eine Typ IV Isotherme mit einer H<sub>2</sub> Hysterese im dem Relativdruckbereich von 0.4 bis etwa 0.6. Der Verlauf und die Form der Isothermen entsprechen den Kohlenstoffen **MK-3-Sac** und **MK-8-Sac**, welche ohne den Katalysator hergestellt wurden. Insbesondere bei dem **MK-8-Sac-Fe** ist ab einem Relativdruckbereich von 0.8 noch ein weiterer Anstieg der Isotherme zu beobachten, was auf das Vorhandensein von interpartikulären Zwischenräumen im oberen Mesoporenbereich hinweist.



**Abbildung 4.46.** Stickstoff-Physisorptionsisotherme (gemessen bei 77 K,  $T_{\text{carb.}} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ ) und Porengrößenverteilung (QSDFT, zyl. Poren, Desorption) von **MK-3-Sac-Fe**.

Die Porenweitenverteilung von **MK-3-Sac-Fe** ist in dem Einschub der Abbildung 4.46 gezeigt. Der **MK-3-Sac-Fe** hat mit 4.8 nm im Vergleich zu **MK-3-Sac** mit 5.5 nm eine etwas kleinere Porenweite. Die BET-Oberfläche ist mit  $1404 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  im **MK-3-Sac-Fe** nahezu gleich zu der BET-Oberfläche des **MK-3-Sac** mit  $1333 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Das Porenvolumen des **MK-3-Sac-Fe** ist mit  $1.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  um  $0.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  größer als das des normalen **MK-3-Sac**.

Die Schlitzporen des **MK-8-Sac-Fe** haben eine Porenweite von 3.7 nm. Damit sind sie etwas größer als die Poren des **MK-8-Sac**. Die BET-Oberfläche ist mit  $1258 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  zu  $1260 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  im **MK-8-Sac**, genau wie das spezifische Porenvolumen mit  $1.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  zu  $1.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , nahezu identisch.



**Abbildung 4.47.** Stickstoff-Physisorptionsisotherme (gemessen bei 77 K,  $T_{\text{carb.}} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ ) und Porengrößenverteilung (QSDFT, Schlitzporen, Desorption) von MK-8-Sac-Fe.

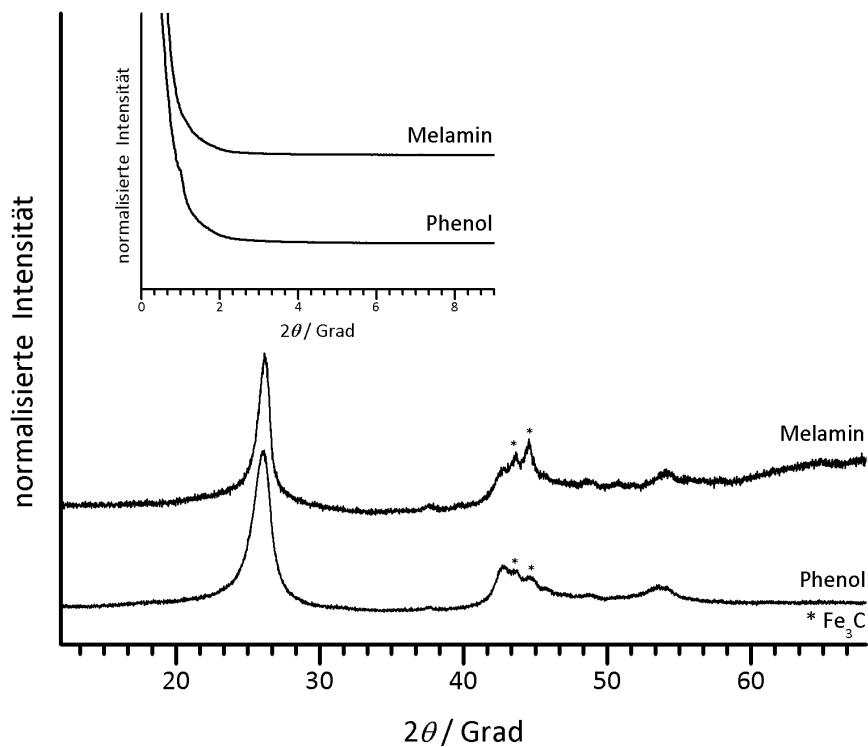
Die Synthese von mesoporösen Kohlenstoffen in den Silica-Phasen **SBA-15** und **KIT-6**, die mit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  beschichtet sind, ist also möglich, wenn auch die Katalyse der Kohlenstoffvorstufe Saccharose, wie erwartet, nicht mittels des Katalysators möglich ist. Diese Synthesen zeigen jedoch, im Vergleich mit den Synthesen ohne Katalysator, dass nahezu identische Kohlenstoffmaterialien entstehen und sowohl das Silica, als auch der Katalysator ohne Rückstände entfernt werden können.

#### 4.3.1.2. Oligomere Kohlenstoffvorstufen

Bei der Umsetzung der oligomeren Kohlenstoffvorstufen des Phenols und des Melamins in den Poren der Silica-Phasen SBA-15, KIT-6 und LUDOX, in Gegenwart des Fe(III)-Katalysators, ist die Bildung von graphitähnlichen Porenwänden zu erwarten. Die oligomeren organischen Phasen sind sauerstoffarm und wasserstoffreich, was sie nach Franklin zu klassischen „soft carbons“ macht. Hier ist eine hohe Beweglichkeit von sich bildenden graphitähnlichen Teilstrukturen während der Car-

bonisierung zu erwarten, was eine Graphitisierung der Porenwände wahrscheinlich werden lässt.

In der Abbildung 4.48 ist das Röntgenpulverdiffraktogramm von **MK-3-P-Fe** und **MK-3-M-Fe** gezeigt. Bei der Betrachtung des Kleinwinkelbereichs beider Röntgenpulverdiffraktogramme fällt auf, dass beide Kohlenstoffmaterialien keine eindeutigen Reflexe haben. Bei dem **MK-3-P-Fe** kann eine leichte Änderung im Verlauf der Intensität bei  $2\theta = 1$  beobachtet werden. Hier tritt, im vergleichbaren, jedoch ohne die Verwendung eines Katalysators hergestellten, Kohlenstoff **MK-3-P**, normalerweise ein Reflex, verursacht durch die periodische Anordnung der Porenwände, auf.

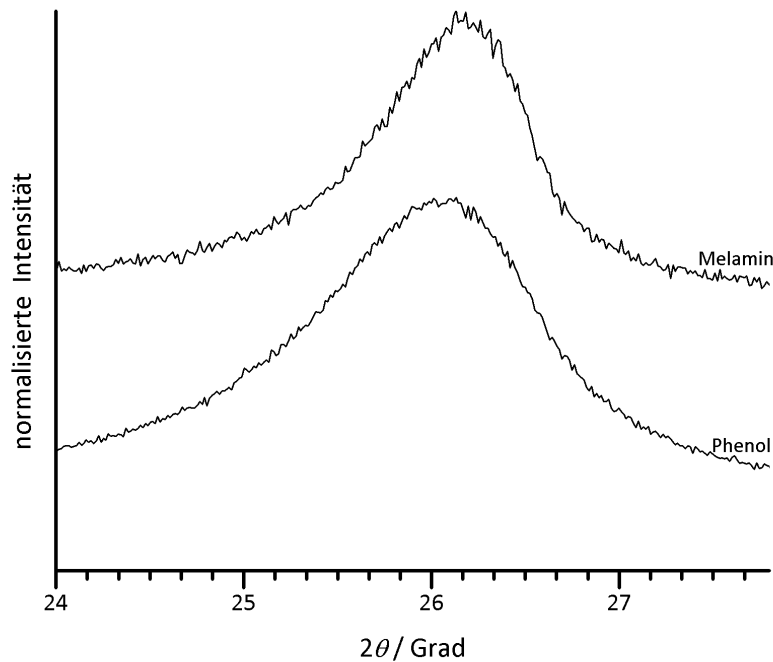


**Abbildung 4.48.** Röntgenpulverdiffraktogramm von **MK-3-P-Fe** und **MK-3-M-Fe** (Phenol-, bzw. Melaminharz  $T_{carb.} = 900$  °C).

Wird Melaminharz als Kohlenstoffvorstufe verwendet, so ist durch den hohen Verlust an Stickstoff schon eine schlechte Ordnung der Poren bei der Synthese von **MK-3-M** ohne Katalysator zu beobachten. Daher ist auch bei dem **MK-3-M-Fe** das Nichtvorhandensein von Reflexen nicht sehr verwunderlich. Beide Kohlenstoffvorstufen reagieren mit dem Katalysator, was zu einer sehr großen Änderung der Beschaffenheit der Struktur in den Porenwänden führt. Folglich ist das Auftreten von Reflexen, welche durch eine langreichweitige und sehr regelmäßige Ordnung

der Porenwände verursacht werden, für beide Kohlenstoffmaterialien sehr unwahrscheinlich.

Bei beiden Materialien tritt sehr deutlich der (002)-Reflex des Graphits bei einem Wert von etwa  $2\theta = 26$  auf (siehe auch Vergrößerung des Bereiches in Abb. 4.49). Gleichzeitig sind jedoch auch Reflexe von  $\text{Fe}_3\text{C}$  erkennbar.



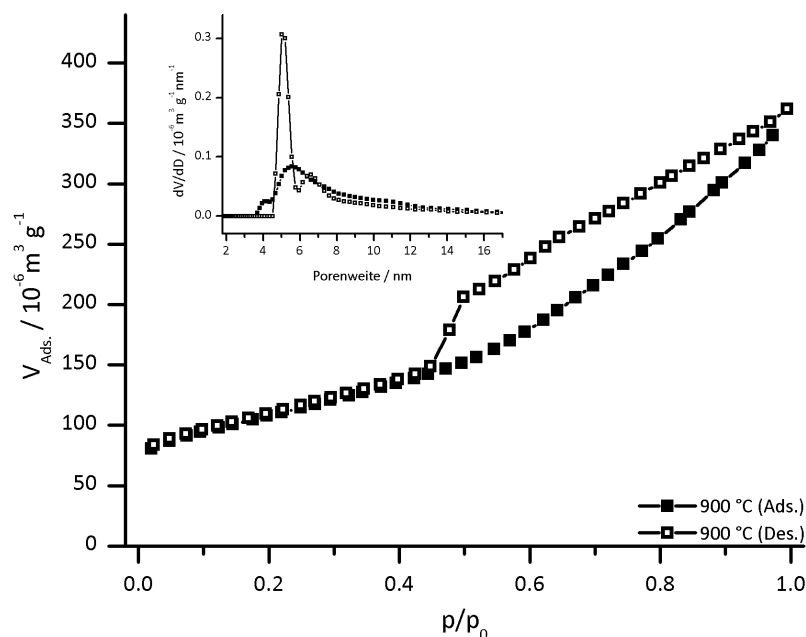
**Abbildung 4.49.** Röntgenpulverdiffraktogramm von **MK-3-P-Fe** und **MK-3-M-Fe** (Phenol-, bzw. Melaminharz  $T_{carb.} = 900$  °C).

Nach Oya und Marsch ist das Profil des (002)-Reflexes als  $T_S$  zu klassifizieren. Es liegen also turbostratisch geordnete Graphitdomänen in den Kohlenstoffen vor. Der Schichtabstand beträgt etwa 0.341 nm bei beiden Kohlenstoffen. Die Restmasse nach der TGA, in synthetischer Luft, war bei beiden Materialien unter 1 Gew.%. Aus dem Röntgenpulverdiffraktogramm lässt sich schließen, dass der Katalysator  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bei der Carbonisation mit dem Kohlenstoff zu dem Carbid reagiert hat und anschließend zu den graphitähnlichen Teilstrukturen in den Porenwänden zerfallen ist. Dies entspricht einem der möglichen Reaktionswege von Katalysator und Kohlenstoff, wie im Kapitel 1.1.2.3 beschrieben.

Aus der Auswertung der Röntgenpulverdiffraktogramme lässt sich, für die Porensysteme in dem **MK-3-P-Fe** und **MK-3-M-Fe**, ableiten, dass die Porenweiten eher breit verteilt sein werden, da es keine eindeutigen Reflexe im Kleinwinkelbereich

gibt. Diese Vermutung wird durch die Isothermen der Stickstoff-Physisorption bestätigt. In der Abbildung 4.50 ist die Isotherme des Kohlenstoffmaterials **MK-3-P-Fe** gezeigt. Es liegt eine Typ IV Isotherme mit H3 Hysterese vor. Der Verlauf der Adsorption zeigt deutlich, dass die Mesoporen über einen breiten Porenweitenbereich verteilt sein müssen, da es zwar eine Kapillarkondensationsstufe in der Isotherme gibt, diese aber über einen sehr großen Relativdruckbereich verteilt ist. Es gibt in dem Material also Mesoporen, welche eine Hysterese verursachen, jedoch sind diese nicht einheitlich groß, wodurch es zu dem asymmetrischen Verlauf von Adsorption und Desorption kommt. Bei der Desorption fällt insbesondere der deutliche Abfall im Relativdruckbereich um 0.45 auf, was auf das erzwungene Schließen der Isotherme, verursacht durch den *tensile strength effect*, hindeutet.<sup>(178)</sup> Um dies bei der Auswertung der Porenweite zu berücksichtigen wurden beide Äste einzeln ausgewertet (siehe Einschub in Abb. 4.50). Die QSDFT-Auswertung der Adsorption zeigt, dass in dem Material **MK-3-P-Fe** Mesoporen von 4 nm bis 10 nm vorliegen, wobei das Maximum etwa bei 5.8 nm liegt. Der Verlauf der Porenweite, berechnet aus der Desorption, ist nahezu identisch, jedoch gibt es bei 5 nm ein Artefakt. Die vermeintlich eng verteilten Mesoporen mit einem Durchmesser von 5 nm liegen nicht vor, sondern sind Pseudoporen, welche durch das erzwungene Schließen der Hysterese bei der Desorption verursacht werden. Die BET-Oberfläche des Materials **MK-3-P-Fe** beträgt  $379 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  und das Porenvolumen ist  $0.49 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Verglichen mit dem Kohlenstoff **MK-3-P** ist der Kohlenstoff **MK-3-P-Fe** deutlich schlechter strukturiert, die Porenweitenverteilung ist größer und die BET-Oberfläche ist kleiner ( $561 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  im **MK-3-P**). Das Porenvolumen ist hingegen nahezu identisch ( $0.53 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  im **MK-3-P**). Diese starke Veränderung ist durch die Reaktion der Kohlenstoffvorstufe mit dem Katalysator zu erklären. Wie sich in dem Röntgenpulverdiffraktogramm zeigt, hat der Katalysator zu einer Graphitisierung der Porenwand geführt. Diese Reaktion hat gleichzeitig dazu geführt, dass die Struktur und Ordnung der Porenwände während der Carbonisation nicht vollständig umgesetzt wurde. Durch das Herauslösen des Katalysators wurden die Porenwände ebenfalls beschädigt, sodass insgesamt zwar ein mesoporöser Kohlenstoff entstanden ist, dieser aber weniger gut strukturiert ist, als ohne Katalysator.

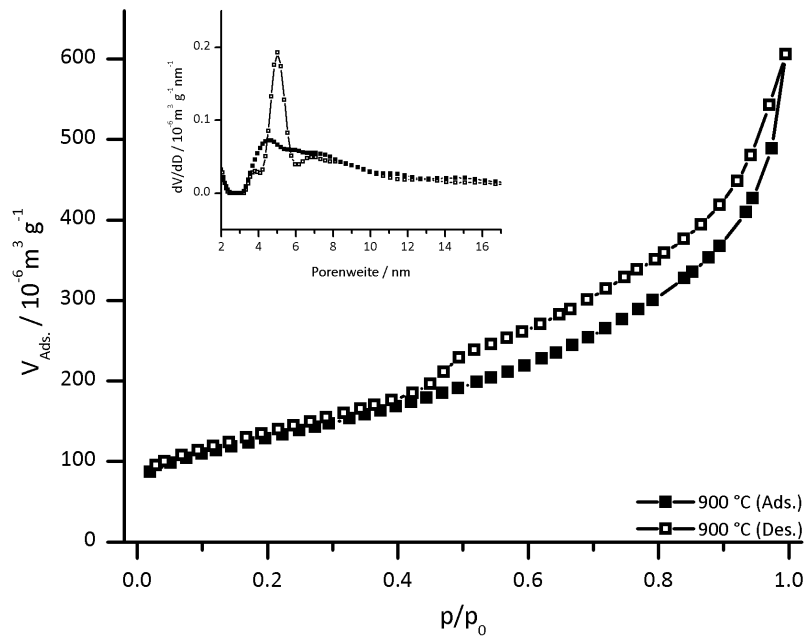




**Abbildung 4.50.** Stickstoff-Physisorptionsisotherme (gemessen bei 77 K, Phenolharz,  $T_{carb.} = 900\text{ °C}$ ) und Porengrößenverteilung (QSDFT, zyl. Poren, Adsorption und Desorption) von **MK-3-P-Fe**.

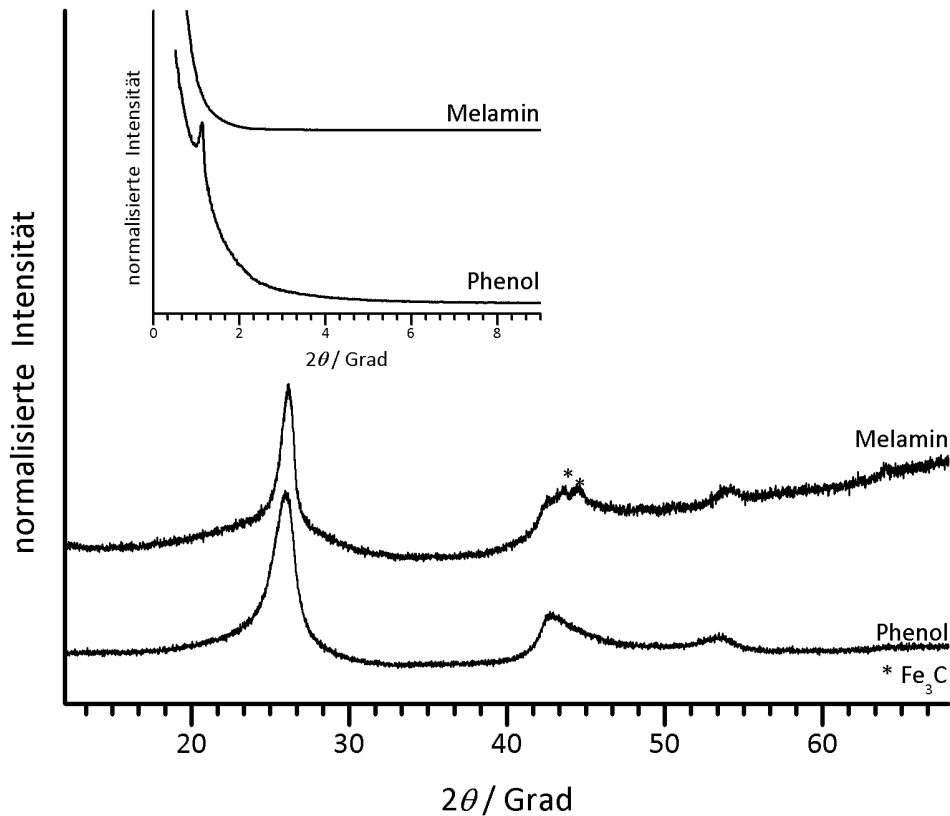
Die Stickstoff-Physisorption des Materials **MK-3-M-Fe** ist in der Abbildung 4.51 gezeigt, hier wurde Melaminharz als Kohlenstoffvorstufe eingesetzt. Auch dieses Material zeigt eine Typ IV Isotherme mit H3 Hysterese. Wie auch bei dem **MK-3-P-Fe** hat das **MK-3-M-Fe** Material keine eindeutige Kapillarkondensationsstufe in der Adsorption, sondern die Adsorption in den Mesoporen tritt über einen sehr großen Relativdruckbereich auf. Bei der Desorption tritt auch in dem **MK-3-M-Fe** Kohlenstoff das scharfe Schließen der Hysterese in einem kleinen Relativdruckbereich bei etwa 0,45 auf. Dies deutet wieder auf das Vorhandensein von Pseudoporen hin. Die Auswertung der Porenweite aus der Adsorption und Desorption ist in dem Einschub der Abbildung dargestellt. Die Pseudoporen, welche bei der Auswertung der Desorption auftreten, sind in dem Material **MK-3-M-Fe** zu finden, zu erkennen an der engen Porenweitenverteilung bei 5 nm. Diese ist nur bei der Desorption vorhanden. Auffällig ist zusätzlich, dass bei den Porenweiten aus Desorption und Adsorption jeweils die gleiche minimale Porenweite von 3,1 nm auftritt und darüber hinaus noch Poren mit Durchmessern bis zu 10 nm vorliegen. Daraus kann geschlossen werden, dass die Porenwände in diesem Material sehr instabil sind, die Poren, welche einen Durchmesser von mehr 6 nm haben, sind vermutlich durch die Vereinigung von zwei Poren, durch den Zerfall der Porenwand zwischen ihnen, entstanden. In diesem Material kommen zwei Faktoren zusammen, welche beide einen

negativen Einfluss auf die Stabilität der Porenwände haben. Zum einen wird durch den Katalysator  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  die Struktur des Kohlenstoffs, durch die Bildung der Graphitdomänen in den Wänden, stark verändert und zum anderen ist aufgrund des hohen Stickstoffanteils in der Kohlenstoffvorstufe ein sehr hoher Verlust an Material während der Carbonisierung zu verzeichnen.



**Abbildung 4.51.** Stickstoff-Physisorptionsisotherme (gemessen bei 77 K, Melaminharz,  $T_{\text{carb.}} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ ) und Porengrößenverteilung (QSDFT, zyl. Poren, Adsorption und Desorption) von MK-3-M-Fe.

Die Kohlenstoffe **MK-8-P-Fe** und **MK-8-M-Fe** wurden ebenfalls synthetisiert. Es handelt sich bei beiden Materialien um die negativen Abdrücke des **KIT-6 -Fe** Silica. In der Abbildung 4.52 sind die Röntgenpulverdiffraktogramme des Klein- und Weitwinkelbereichs beider Materialien gezeigt.

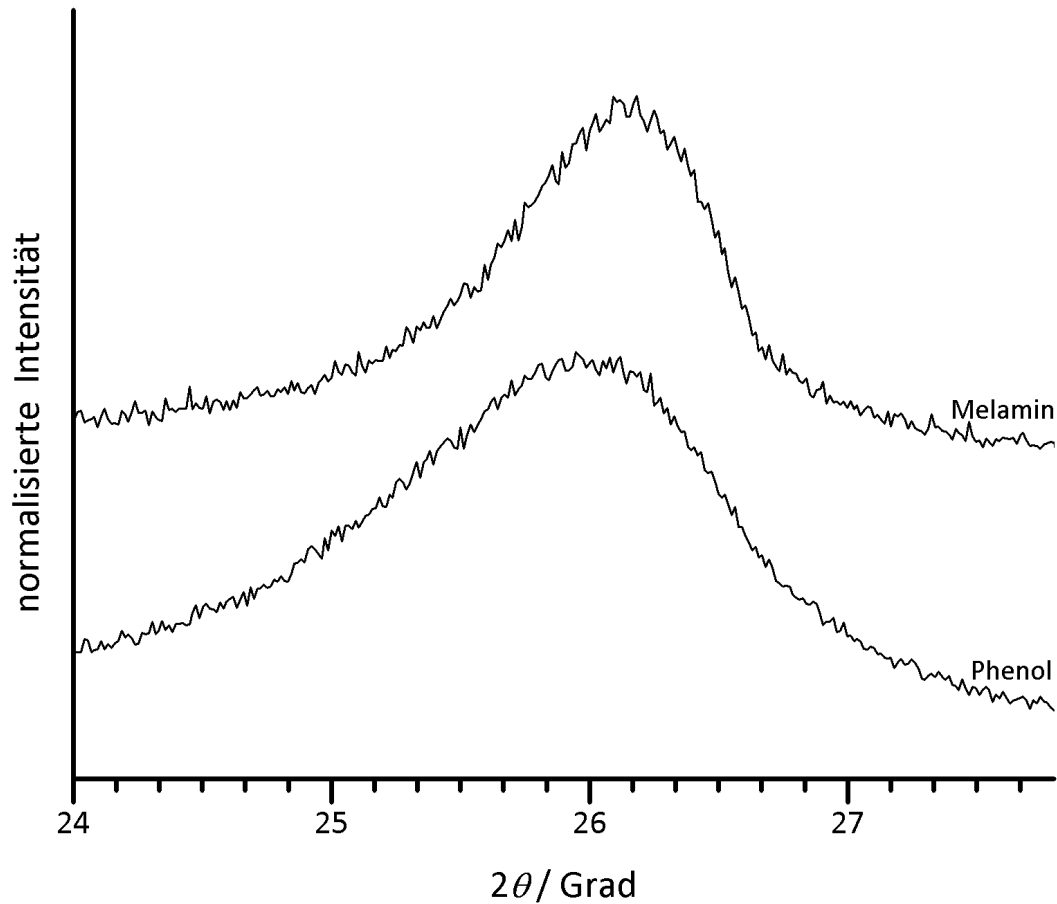


**Abbildung 4.52.** Röntgenpulverdiffraktogramm von **MK-8-P-Fe** und **MK-8-M-Fe** (Phenol-, bzw. Melaminharz  $T_{carb.} = 900$  °C).

Im Kleinwinkelbereich zeigt nur das mit Phenolharz synthetisierte **MK-8-P-Fe** einen Reflex. Unter Berücksichtigung der vorherigen Ergebnisse bei Synthesen von porösen Kohlenstoffen mit Melaminharzen ist dies zu erwarten gewesen, da schon bei dem Material ohne Katalysator (**MK-8-M**) die Porenwände sehr instabil sind und keine Reflexe einer geordneten Porenstruktur auftraten.

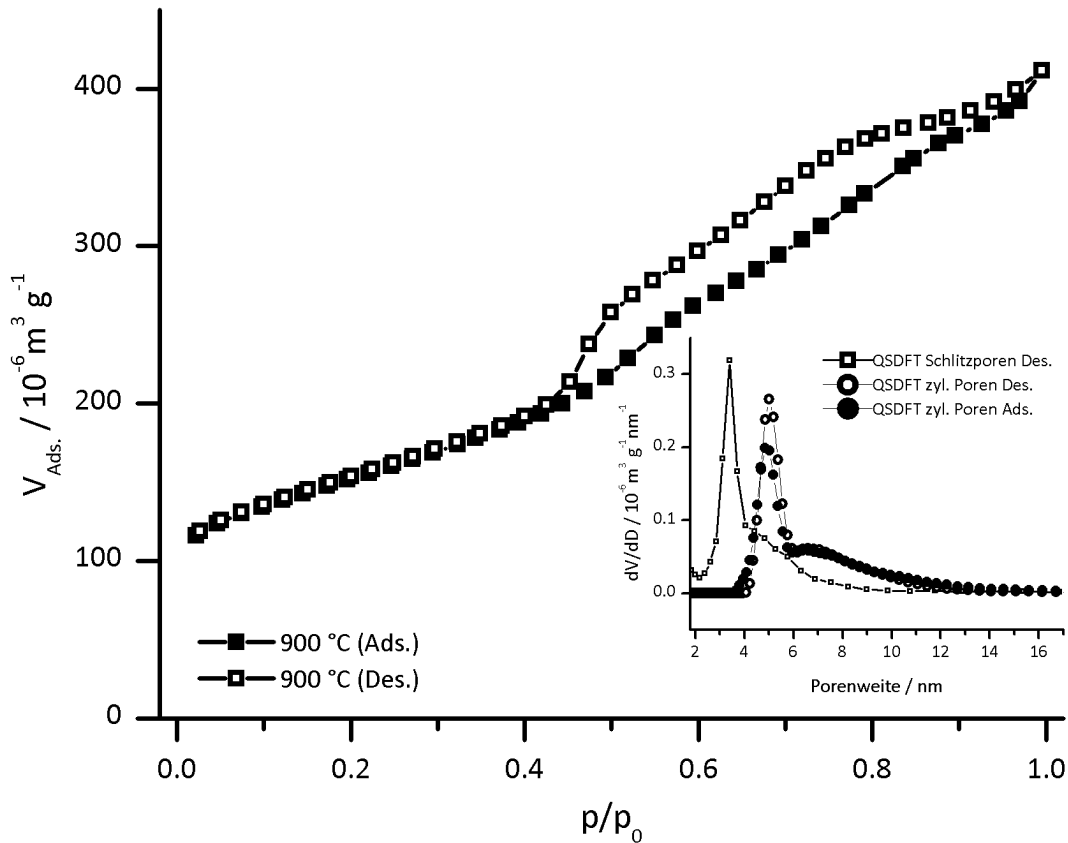
Der (002)-Reflex einer teilgraphitisierten Kohlenstoffphase in den Porenwänden tritt in beiden Kohlenstoffen auf (siehe auch Vergrößerung in Abb. 4.53). Die Lage der (002)-Reflexe zeigt die Bildung von turbostratisch geordneten Graphitdomänen in den Porenwänden an. Dabei sind die Schichtabstände in beiden Materialien fast identisch, mit 0.343 nm im **MK-8-P-Fe** und 0.342 nm im **MK-8-M-Fe**. Bei dem Material **MK-8-M-Fe** sind zusätzlich noch Reflexe von  $Fe_3C$  erkennbar. Wie auch bei den zu-

vor gezeigten Kohlenstoffen, welche ebenfalls katalytisch graphitisiert wurden, ist die Lage und die Form des (002)-Reflexes nach Oya und Marsch als  $T_S$  einzuordnen.



**Abbildung 4.53.** Röntgenpulverdiffraktogramm von **MK-8-P-Fe** und **MK-8-M-Fe** (Phenol-, bzw. Melaminharz  $T_{carb.} = 900$  °C).

Die Stickstoff-Physisorptionsisothermen der Kohlenstoffe **MK-8-P-Fe** und **MK-8-M-Fe** sind in den Abbildungen 4.54 und 4.55 gezeigt. Beide Materialien haben eine Typ IV Isotherme, mit einer H3 Hysterese. Die Isotherme des **MK-8-P-Fe** weist keine eindeutige Kapillarkondensationsstufe auf, vielmehr tritt eine erhöhte Adsorption im Relativdruckbereich von 0.5 bis 0.8 auf. Dies bedeutet auch in dem Material **MK-8-P-Fe** gibt es keine einheitliche Porenweitenverteilung, sondern es liegt eine breite Verteilung vor. Die Desorption zeigt keine Auffälligkeiten, jedoch verläuft sie nicht parallel zu der Adsorption, weshalb hier keine H1 Hysterese vorliegt.

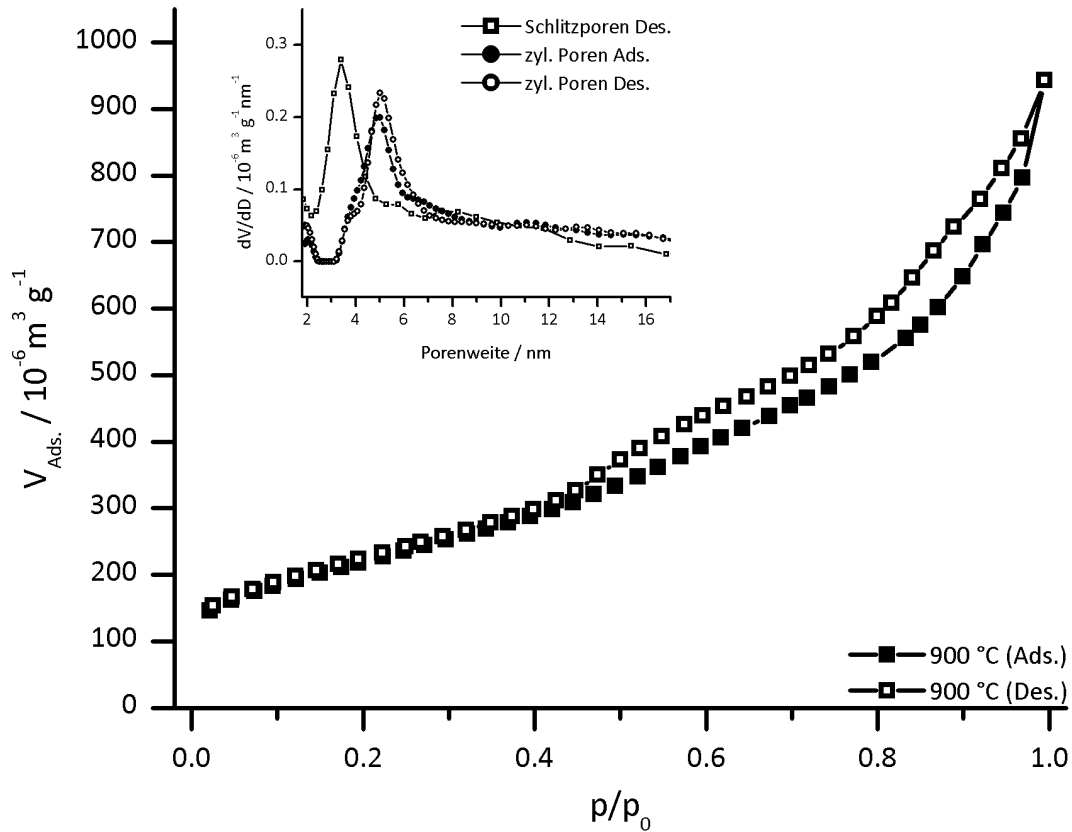


**Abbildung 4.54.** Stickstoff-Physisorptionsisotherme (gemessen bei 77 K, Phenolharz,  $T_{\text{carb.}} = 900 \text{ °C}$ ) und Porengrößenverteilung (QSDFT, Schlitzporen, Desorption; QSDFT, zyl. Poren Ads. u Des.) von **MK-8-P-Fe**.

Die Porenweiten der Schlitzporen liegt in dem Material **MK-8-P-Fe** zwischen 3 nm und 6 nm. Anzumerken ist hier, dass für den Kohlenstoff die Desorption ausgewertet wurde, da die verwendete Software keinen Kernel für die Auswertung der Adsorption von Stickstoff in Schlitzporen beinhaltet. Um das Vorhandensein von Pseudoporen auszuschließen, wurden jedoch die Porenweiten der Adsorption und Desorption mit der zylindrischen Geometrie berechnet und verglichen (s. Abb. 4.54). Beide Porenweitenverläufe zeigen eine gute Übereinstimmung, sodass von einem normalen Verlauf bei der Physisorption ausgegangen werden kann.

In der Stickstoff-Physisorptionsisotherme des Materials **MK-8-M-Fe** ist eine Kapillarkondensationsstufe in der Adsorptionsisotherme erkennbar, im Relativdruckbereich von 0.5 bis 0.8. Dies lässt auf Mesoporen schließen, jedoch sind diese nicht einheitlich groß, da die Adsorption nicht in einem kleinen Relativdruckbereich steil ansteigt. Zusätzlich ist oberhalb des Relativdruckes von 0.8 ein Anstieg der Adsorption zusammen mit einer Hysterese der Desorption erkennbar. Dies lässt auf interparti-

kuläre Zwischenräume, welche teilweise mit Stickstoff gefüllt werden schließen. Die Desorption verläuft nahezu parallel zur Adsorption im Relativdruckbereich von 0.8 bis 0.5, aufgrund des Verlaufes der Adsorption ist die Hysterese in diesem Bereich jedoch als H3 zu bezeichnen.



**Abbildung 4.55.** Stickstoff-Physisorptionsisotherme (gemessen bei 77 K, Melaminharz,  $T_{carb.} = 900\text{ °C}$ ) und Porenweitenverteilung (QSDFT, Schlitzporen, Desorption) von **MK-8-M-Fe**.

Wie auch bei dem **MK-8-P-Fe** wurde bei dem **MK-8-M-Fe** zusätzlich zu der Porenweitenverteilung der Schlitzporen noch die der zylindrischen Poren ausgewertet, um eventuelle Pseudoporen zu finden. Beide Porenweitenverteilungen sind in der Abb. 4.55 gezeigt. Für die zylindrischen Poren ist eine sehr gute Übereinstimmung beider Porenweitenverteilungen gegeben, sodass davon auszugehen ist, dass die Auswertung der Desorption für die Schlitzporen einen korrekten Wert ergibt und keine Pseudoporen ausgewertet werden. Die Porenweite der Schlitzporen ergibt sich zu 3.4 nm. Das Porenvolumen des **MK-8-P-Fe** beträgt  $0.59\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$  bei einer BET-Oberfläche von  $534\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , beide Werte sind etwas geringer als der vergleichbare Kohlenstoff **MK-8-P**, welcher ohne die Verwendung eines Katalysators hergestellt

wurde. Bei dem **MK-8-M-Fe** ist die BET-Oberfläche mit  $792 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  etwas größer als bei dem **MK-8-M**, das Porenvolumen ist mit  $1.26 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  hingegen nahezu gleich. Auch die Kohlenstoffe **MK-IO-P** und **MK-IO-M** wurden in einer Variante mit katalytisch graphitisierten Porenwänden dargestellt. Die Röntgenpulverdiffraktogramme der entsprechenden Kohlenstoffe **MK-IO-P-Fe** und **MK-IO-M-Fe** sind in der Abbildung 4.56 gezeigt.

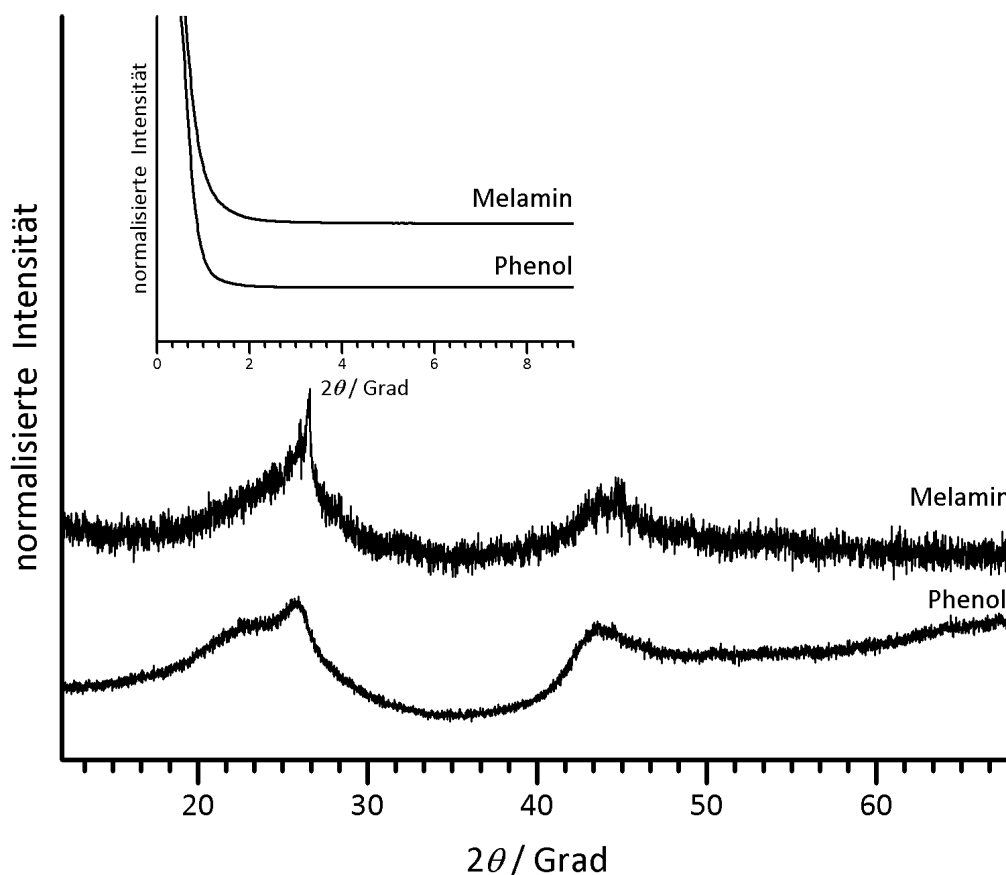
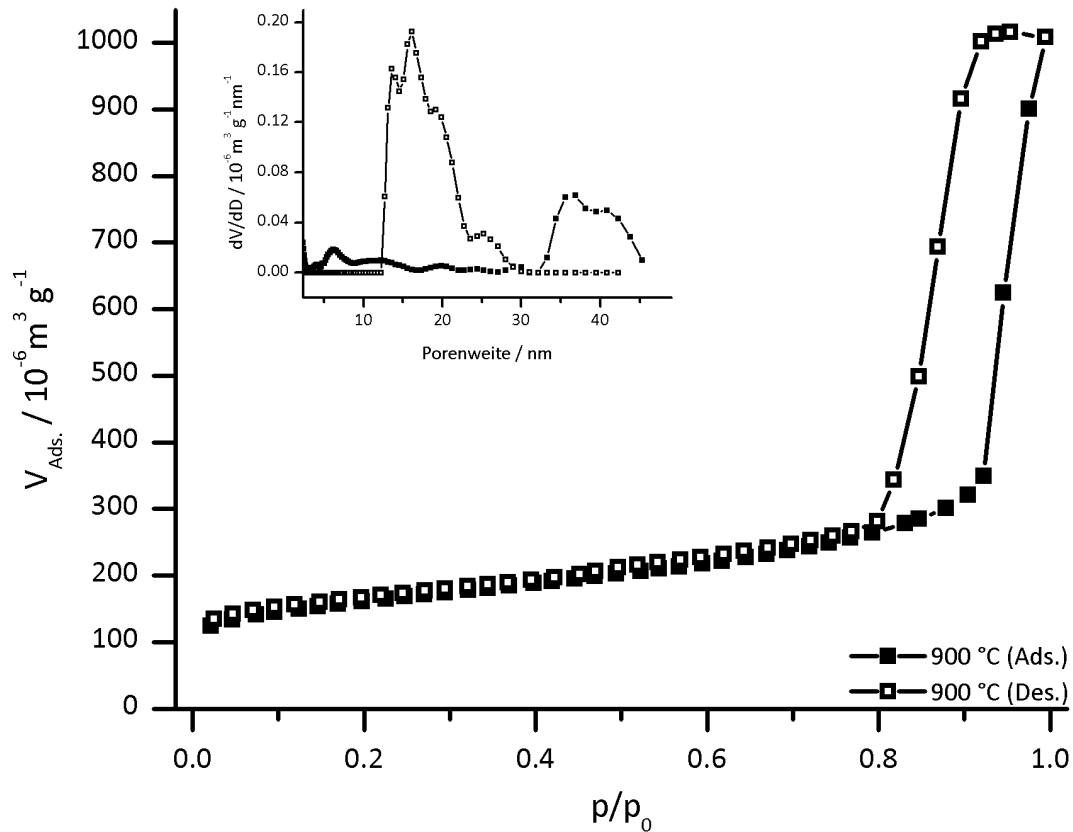


Abbildung 4.56. Röntgenpulverdiffraktogramm von **MK-IO-P-Fe** und **MK-IO-M-Fe**.

Der (002)-Reflex der teilgraphitisierten Porenwände tritt bei beiden Materialien auf. Der Kleinwinkelbereich wurde nicht untersucht, da die LUDOX Partikel zu Poren von über 15 nm führen. Die Porenweiten der Materialien wurden mittels Stickstoff-Physisorption untersucht. In der Abbildung 4.57 ist die Isotherme des Materials **MK-IO-P-Fe** gezeigt, es handelt sich um eine Typ IV Isotherme mit einer H1 Hysterese. Diese tritt in einem Relativdruckbereich von 0.9 bis 0.95 auf und hat einen ähnlichen Verlauf, wie die Hysterese in dem Material **MK-IO-P**. Die sphärischen Poren haben ein Durchmesser von 34 nm und Poreneingänge von etwa 16 nm (siehe Einschub in Abb. 4.57). Verglichen mit dem **MK-IO-P** hat das Material **MK-IO-P-Fe**

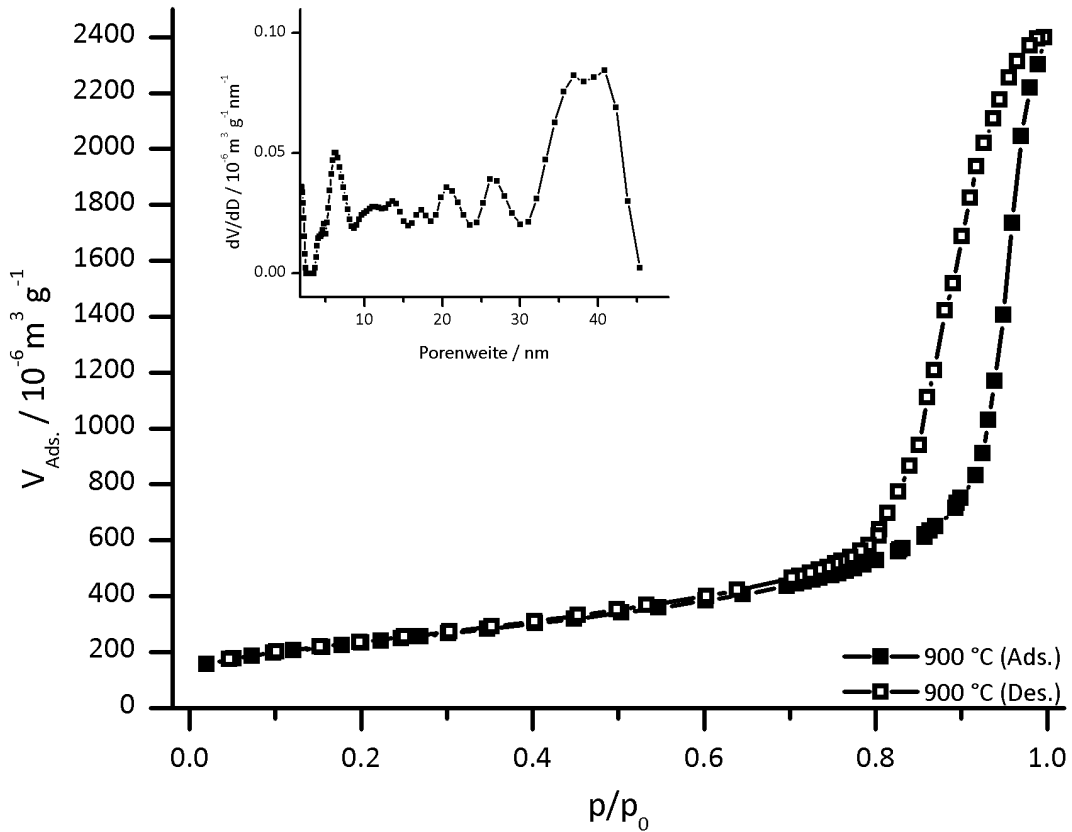
mit  $865 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  eine um 25% kleiner BET-Oberfläche und auch das Porenvolumen ist mit  $2.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  deutlich kleiner.



**Abbildung 4.57.** Stickstoff-Physisorptionsisotherme (gemessen bei 77 K, Phenolharz,  $T_{\text{carb.}} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ ) und Porengrößenverteilung (QSDFT, zyl. bzw. sphär. Poren, Adsorption) von MK-IO-P-Fe.

Die Stickstoff-Physisorptionsisotherme des Materials **MK-IO-M-Fe** ist in der Abbildung 4.58 gezeigt. Diese Isotherme kann ebenfalls dem Typ IV zugeordnet werden, wobei auch hier eine H2 Hysterese, verursacht durch die Mesoporen, auftritt. Die Porenweite beträgt 40 nm (sphärische Poren) mit Poreneingängen von 16 nm. Die spezifische Oberfläche ist in diesem Material, mit  $831 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , größer als in dem Material **MK-IO-M**, mit  $522 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Das Porenvolumen ist hingegen mit  $2.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  etwa halb so groß wie in dem Material **MK-IO-M**, welches ohne Katalysator hergestellt wurde.





**Abbildung 4.58.** Stickstoff-Physisorptionsisotherme (gemessen bei 77 K, Melaminharz,  $T_{carb.} = 900\text{ °C}$ ) und Porengrößenverteilung (QSDFT, zyl. bzw. sphär. Poren, Adsorption) von MK-IO-M-Fe. Es liegen sehr große Mesoporen (40 nm) mit einem großen Porenvolumen ( $2.6\text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) vor.

#### 4.3.1.3. Zusammenfassung der katalytischen Graphitisierung

Zusammengefasst betrachtet gibt es bei der Darstellung von mesoporösen Kohlenstoffen, mit teilgraphitisierten Porenwänden durch katalytische Graphitisierung, im Vergleich zu den Materialien, welche ohne den Einsatz eines Katalysators hergestellt wurden, folgende Erkenntnisse.

Es konnten erfolgreich alle Hart-Template zur Synthese eingesetzt werden. Saccharose kann nicht durch  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  katalytisch graphitisiert werden, vielmehr entsteht ein mesoporöser Kohlenstoff mit geordneten Poren, der recht ähnliche charakteristische Werte für BET-Oberfläche und Porenvolumen aufweist, wie bei den normalen CMK Synthesen ohne Katalysator (s. Abb. 4.59). Dies ist, wie oben schon geschrieben, durch das Vorhandensein der vielen OH-Gruppen in der Saccharose zu erklären, diese führen bei der Graphitisierung dazu, dass die teilgeordneten Schichten in

den Porenwänden nicht so beweglich sind, da schon bei niedrigen Temperaturen ein kreuzverknüpftes Netzwerk entsteht, welches die Mobilität der Kristallite einschränkt.

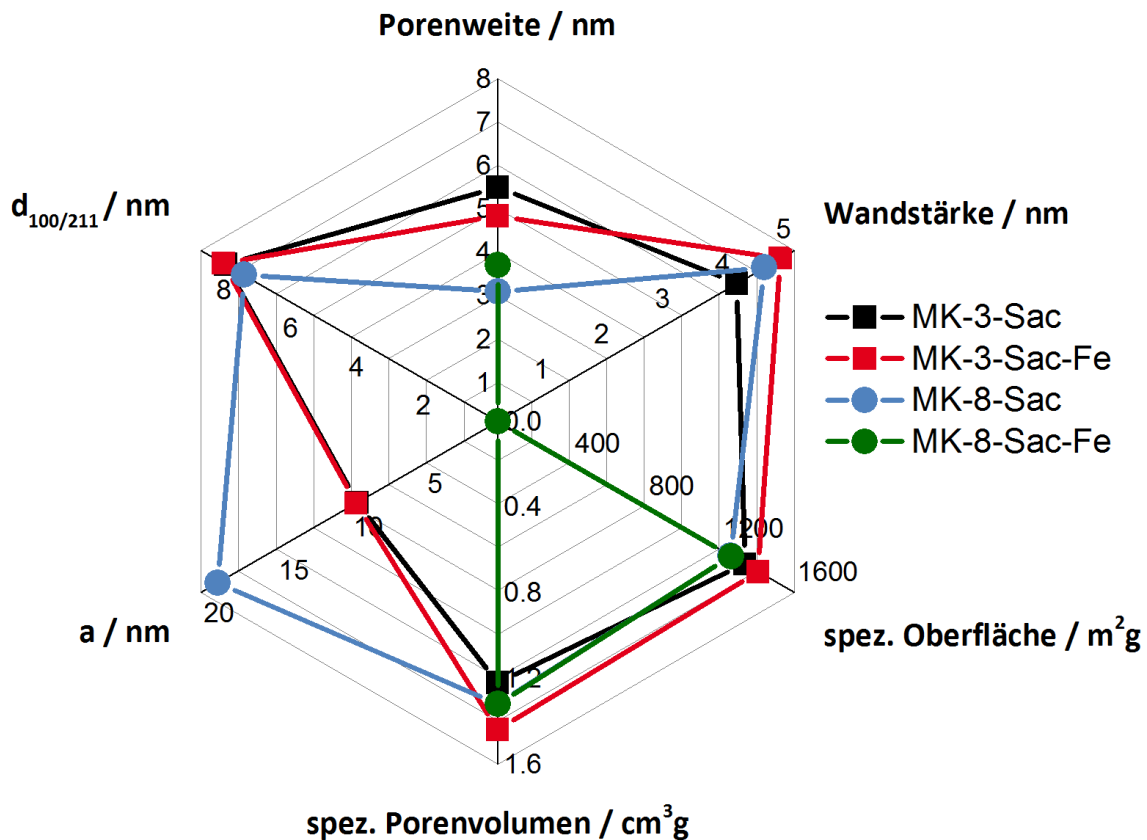
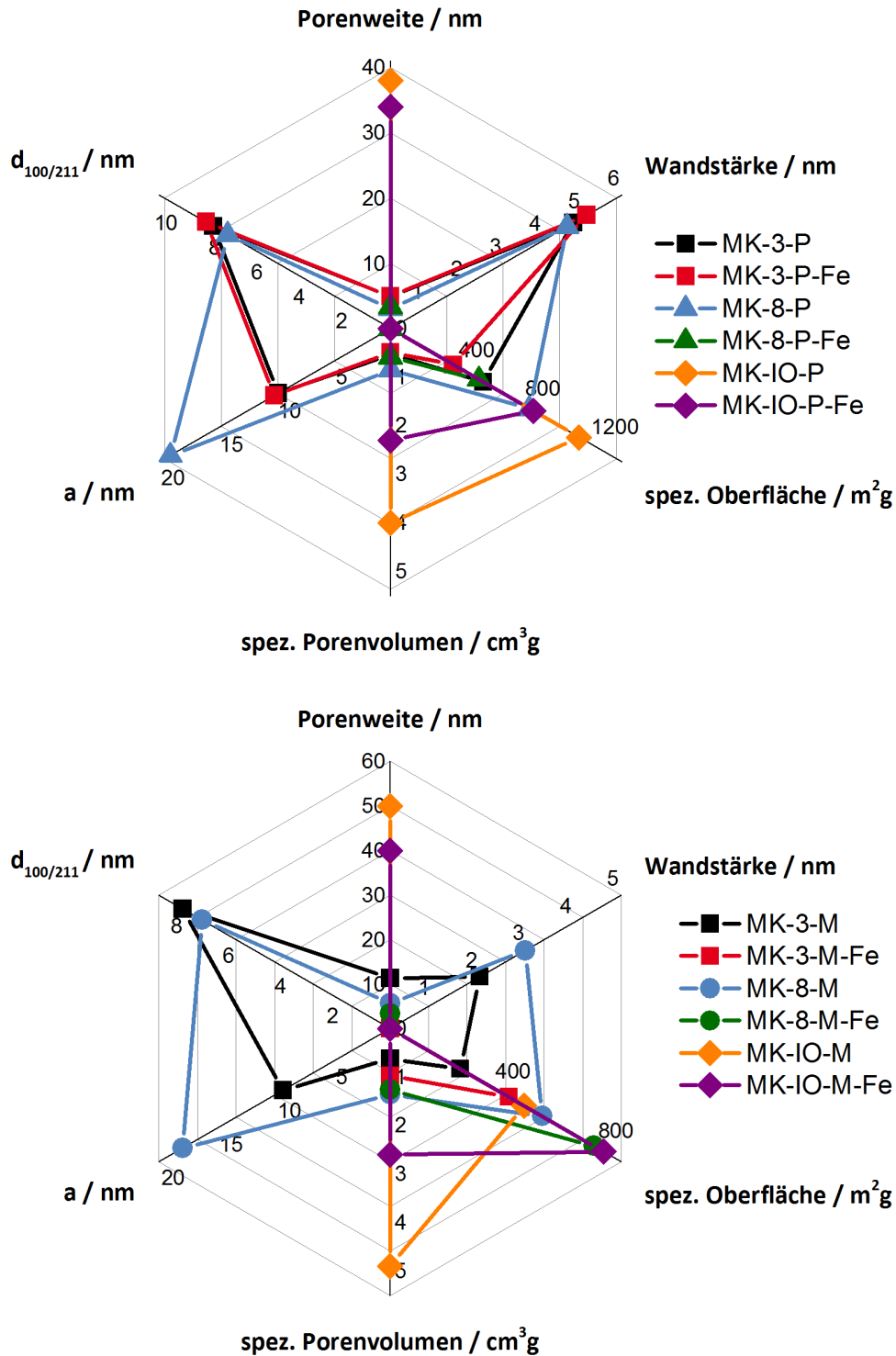


Abbildung 4.59. Graphische Darstellung der Eigenschaften der Kohlenstoffe MK-3-Sac, MK-3-Sac-Fe, MK-8-Sac und MK-8-Sac-Fe.

Bei der Verwendung von den oligomeren Kohlenstoffvorstufen sind die spezifischen Eigenschaften der entstehenden porösen Kohlenstoffe sehr Abhängig von den Kombinationen aus Kohlenstoffvorstufe und Templat/Katalysator (s. Abb- 4.60). Beispielfhaft kann dies an den vier Kohlenstoffen MK-3-P, MK-3-M, MK-3-P-Fe und MK-3-M-Fe gezeigt werden. Die Verwendung des Phenolharzes mit dem reinen Silica (MK-3-P) führt zu dem Kohlenstoff mit dem größten Porenvolumen und der größten spezifischen Oberfläche. Dieser Kohlenstoff zeigt auch deutlich Reflexe im Kleinwinkelbereich des Röntgenpulverdiffraktogramms. Hier wurde das Porensystem des Silicas also optimal durch die Kohlenstoffvorstufe abgeformt. Durch die Verwendung des Katalysators werden in dem Material MK-3-P-Fe die Porenwände teilweise graphitisiert, jedoch gleichzeitig etwas zerstört, sodass insgesamt ein Material entsteht, welches eine kleinere Oberfläche und ein kleineres Porenvolumen als das Material MK-3-P hat.



**Abbildung 4.60.** Graphische Darstellung der katalytischen Graphitisierung mit Phenolharz (oben) oder Melaminharz (unten) als Kohlenstoffvorstufe.

Das Melaminharz reagiert in den Poren des SBA-15 Templats zu Kohlenstoff (MK-3-M), dieses Material hat jedoch die kleinste Oberfläche und die größte Porenweite, wodurch darauf geschlossen werden kann, dass der hohe Verlust an Stickstoff

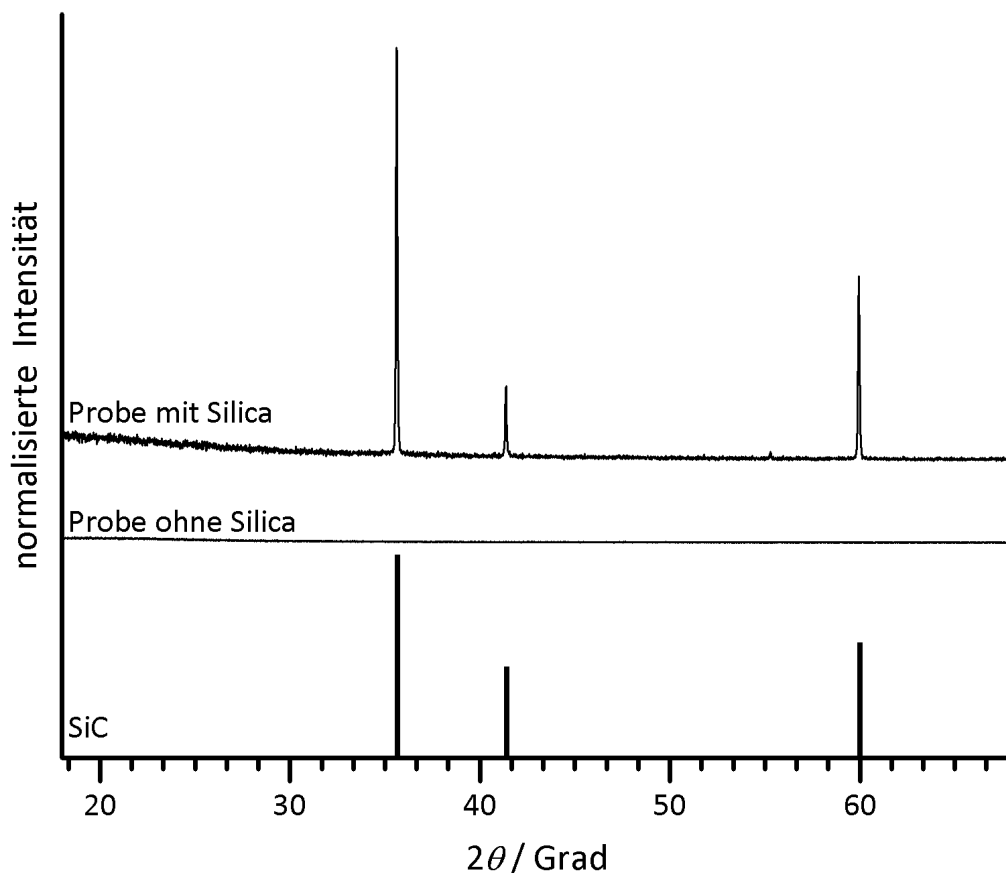
während der Carbonisierung zu einer sehr schlechten Abformung des Porensystems führt. Wird zusätzlich ein  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Katalysator eingesetzt, so entsteht ein Kohlenstoff (MK-3-M-Fe), welcher bessere charakteristische Eigenschaften als der Kohlenstoff MK-3-M hat. Dieser Trend kann bei allen, in diesem Kapitel vorgestellten Kohlenstoffen, beobachtet werden, daher muss, bei der Verwendung des Katalysators, die Carbonisierung des Melaminharzes über einen anderen Mechanismus ablaufen, welcher zu stabileren Porenwänden im mesoporösen Kohlenstoffmaterial führt. Ähnlich der Umsetzung des Kohlenstoffes zu Eisencarbiden, wird der Stickstoffanteil vermutlich zu Eisennitriden mit einem hohen Stickstoffanteil, wie zum Beispiel  $\text{Fe}_2\text{N}$  reagieren, welche sich bei höheren Temperaturen, unter Abgabe von Stickstoff, zu Nitriden mit einem höheren Eisenanteil, wie zum Beispiel  $\text{Fe}_3\text{N}$ , umsetzen.(179) Dadurch ist insgesamt die Stickstoffabgabe aus dem Material verlangsamt und die Struktur der Porenwände kann besser erhalten bleiben.

**Tabelle 4.10.** Zusammenfassung der mesoporösen Kohlenstoffe, hergestellt mit Hart-Template unter Verwendung eines Fe-Katalysators. Die Porenweite wurde mittels QSDFT-Methode berechnet.

Name	$d_{100/211}$	a	$D_{Pore}$ /nm	Wandstärke /nm	$S_{BET}$ / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{Pore}$ / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
MK-IO-P	-	-	38	-	1140	4.0
MK-IO-P-Fe	-	-	34	-	865	2.3
MK-IO-M	-	-	50	-	522	4.9
MK-IO-M-Fe	-	-	40	-	831	2.6
MK-3-Sac	8.26	9.54	5.5	4.05	1333	1.2
MK-3-Sac-Fe	8.32	9.61	4.8	4.77	1404	1.4
MK-3-P	8.45	9.76	5.0	4.76	561	0.5
MK-3-P-Fe	-	-	5.0	-	379	0.5
MK-3-M	-	-	11	-	273	0.6
MK-3-M-Fe	-	-	5.0	-	462	1.0
MK-8-Sac	7.71	18.9	3.1	4.56	1258	1.3
MK-8-Sac-Fe	-	-	3.7	-	1260	1.2
MK-8-P	7.76	19.1	3.1	4.6	841	0.8
MK-8-P-Fe	7.89	19.4	3.4	4.6	534	0.6
MK-8-M	7.33	17.9	5.7	2.96	592	1.4
MK-8-M-Fe	-	-	3.4	-	792	1.3

### 4.3.2. Thermische Graphitisierung

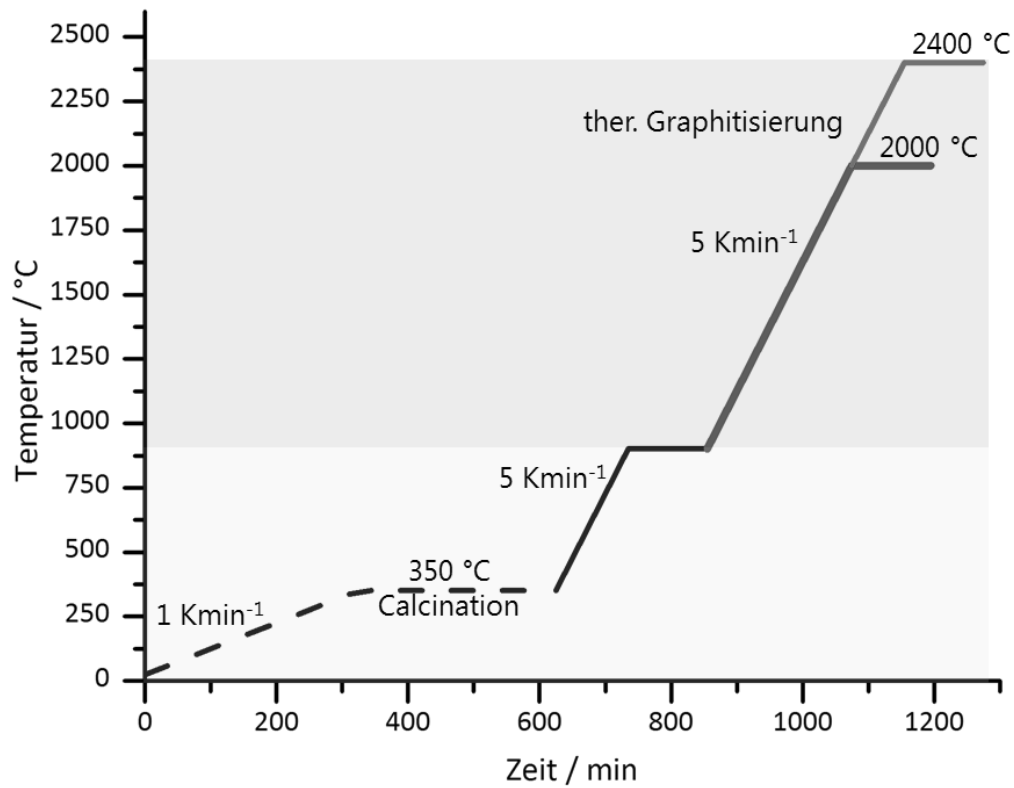
Die zweite Möglichkeit zur Graphitisierung der Porenwände ist die thermische Graphitisierung. Dabei wird ein poröses Kohlenstoffmaterial nach der Carbonisierung durch thermische Behandlung bei Temperaturen von über 2000 °C nachträglich graphitisiert. In diesem Kapitel werden die dazu durchgeführten Synthesen vorgestellt. Wichtig ist es zunächst, die Silica-Template nach der Carbonisierung zu entfernen, da ansonsten Siliciumcarbide entstehen würden. Dies ist in der Abbildung 4.61 gezeigt. Hier wurde das Templat in dem Material nicht entfernt. Aus den Silica-Kohlenstoff-Komposit entsteht durch Reaktion bei 1700 °C  $\beta$ -SiC. Wird das Silica vorher entfernt, so findet diese Reaktion nicht statt.



**Abbildung 4.61.** Durch die thermische Graphitisierung von Kohlenstoff kann Siliciumcarbid ( $\beta$ -SiC) entstehen. Hier ist ein Röntgenpulverdiffraktogramm von einem Silica-Kohlenstoff-Komposit, welches bei 1700 °C graphitisiert wurde, gezeigt, die Reflexe von Siliciumcarbid sind deutlich zu erkennen. Zum Vergleich ein Kohlenstoff, bei dem vorher das Silica durch HF entfernt wurde.

Für die Untersuchungen zur thermischen Graphitisierung wurden die acht Materialien MK-3-Sac, MK-8-Sac, MK-3-P, MK-3-M, MK-8-P, MK-8-M, MK-IO-P und

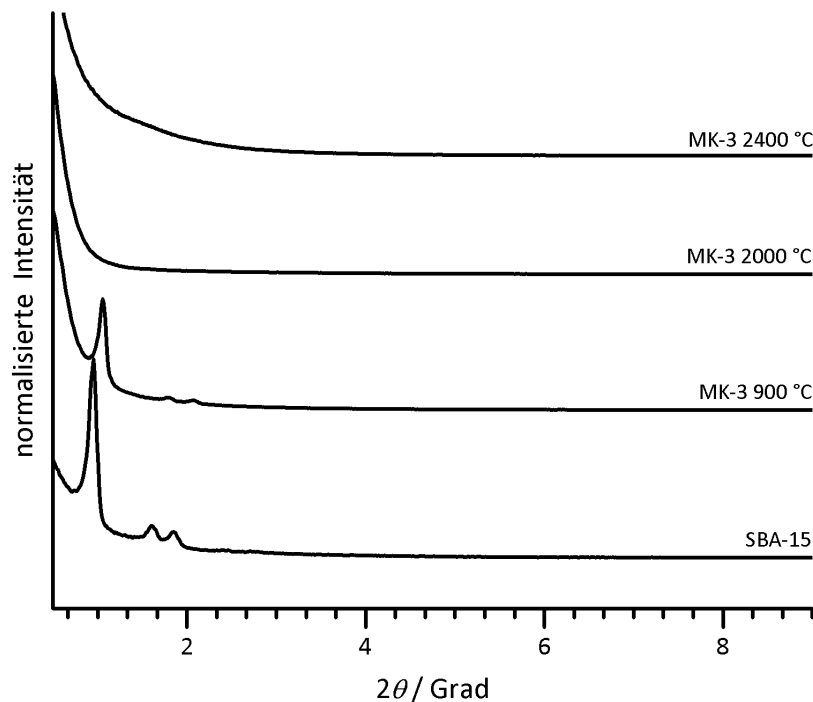
**MK-IO-M** verwendet. Die Reaktionen fanden für 2 Stunden bei 2000 °C bzw. 2400 °C in Heliumatmosphäre statt, wobei die Heizrate bis 900 °C  $15 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  und bis zur Endtemperatur  $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  betrug (siehe auch Abb. 4.62).



**Abbildung 4.62.** Schematische Darstellung des Heizprogramms bei der Carbonisierung und Graphitisierung.

## 4.3.2.1. Saccharose als Kohlenstoffvorstufe

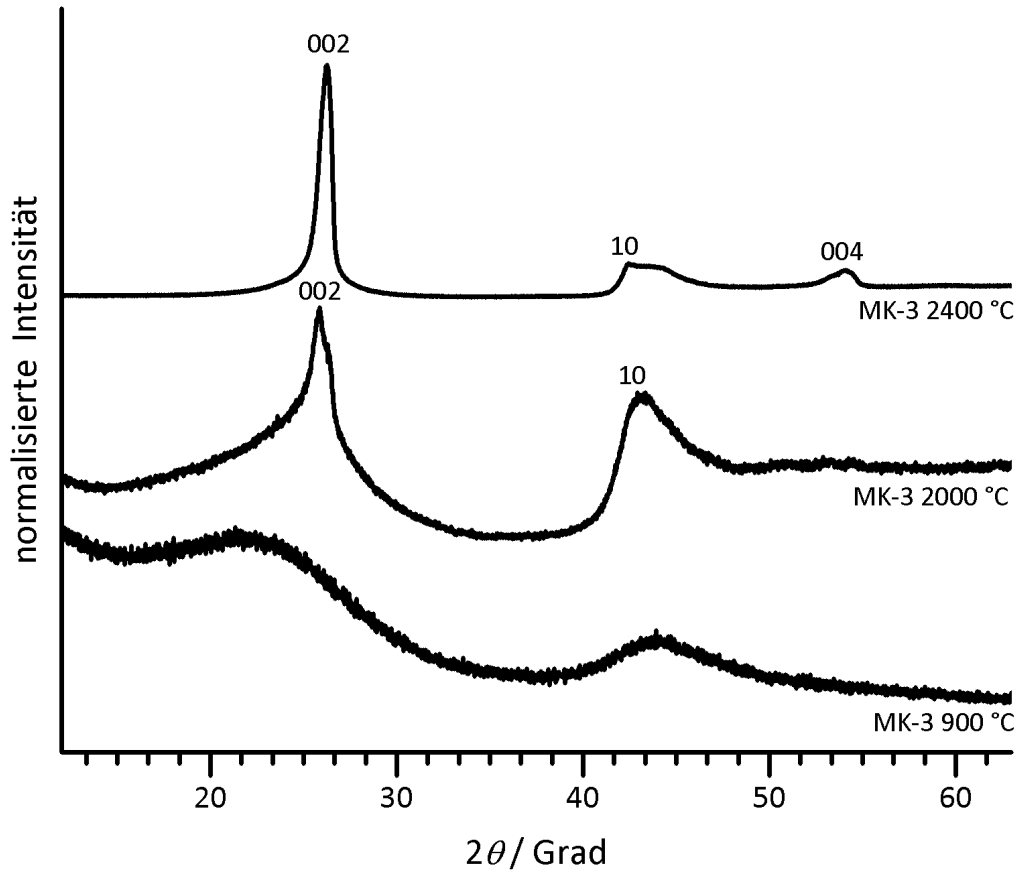
Die thermische Graphitisierung von dem Material **MK-3-Sac** führt zum Verlust der geordneten Struktur in den Porenwänden. Dies ist in der Abbildung 4.63 zu erkennen. Die Reflexe der geordneten Struktur sind bei dem Ausgangsmaterial **MK-3-Sac** (900 °C) noch sehr gut zu erkennen. Bei den Reaktionstemperaturen von 2000 °C und 2400 °C ist im Röntgenpulverdiffraktogramm keine Ordnung der Poren mehr feststellbar.



**Abbildung 4.63.** Röntgenpulverdiffraktogramm von **MK-3-Sac**, welcher bei unterschiedlichen Temperaturen thermisch graphitisiert wurde.

Bei Temperaturen von 2000 °C und 2400 °C treten Reflexe bei  $2\theta = 26, 43$  und  $54$  im Weitwinkelbereich des Röntgenpulverdiffraktogramms auf (Abb. 4.64). Diese Reflexe sind den (002), (10) und (004) Reflexen einer graphitischen Phase zuzuordnen. Bei dem Kohlenstoff **MK-3-Sac**, welcher bei 2000 °C graphitisiert wurde ist der (004) Reflex nicht vorhanden. Zusammen mit der Lage des (002)-Reflexes, im Detail in der Abbildung 4.65 gezeigt, lässt sich daraus etwas über die Struktur in den Graphitdomänen schließen. Die Lage des Reflexes deutet auf einen Schichtabstand von 0.345 nm in den Graphitphasen, dies lässt den Schluss zu, dass sich in dem **MK-3-Sac** zunächst hauptsächlich turbostratisch geordnete Graphitschichten bilden und daher der (004)-Reflex nicht auftritt. Des Weiteren ist die Form des

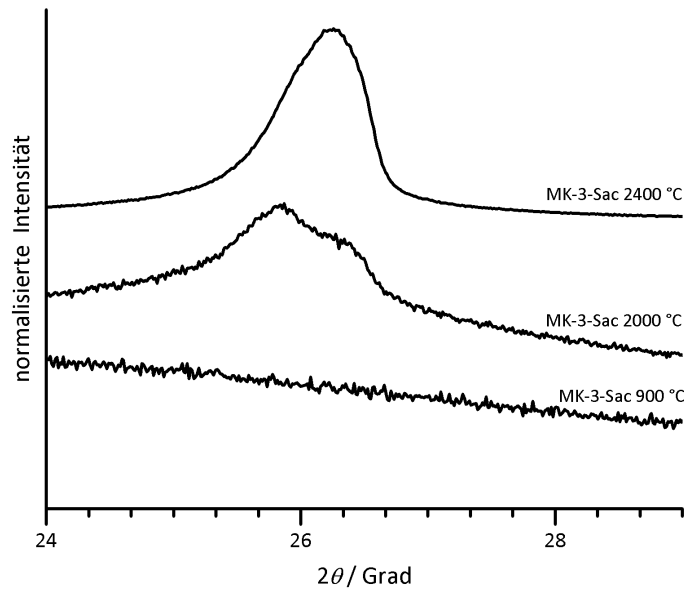
(002)-Reflexes als  $T_S$  nach Oya und Marsch zu beschreiben, was ebenfalls auf eine turbostratische Ordnung der Schichten in den Graphitdomänen hindeutet.



**Abbildung 4.64.** Röntgenpulverdiffraktogramm von **MK-3-Sac**, graphitisiert bei 2000 °C und 2400 °C.

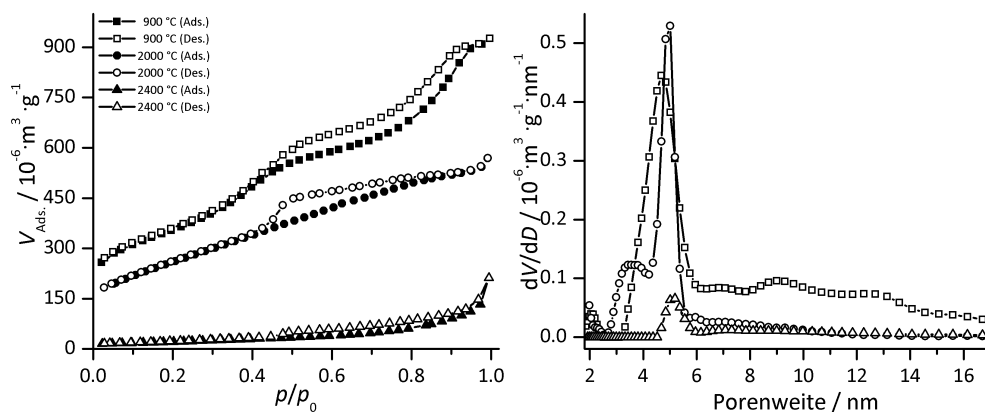
In der Abbildung 4.65 ist nach der Reaktion bei 2400 °C deutlich zu erkennen, dass sich die Lage des Reflexes nach rechts verschoben hat. Dies ist gleichbedeutend mit einem geringeren Schichtabstand in der Graphitphase, was bedeutet, die höhere Temperatur ermöglicht eine bessere Ordnung der einzelnen Schichten in den Graphitphasen im **MK-3-Sac**. Die Lage des Reflexes entspricht einem Schichtabstand von 0.339 nm. Zusätzlich tritt noch der (004)-Reflex im Röntgenpulverdiffraktogramm auf, was auch für eine höhere Ordnung der Graphitschichten spricht. Die Form des (002)-Reflexes ist als  $T_S$  zu bezeichnen, also liegen noch turbostratisch geordnete Graphitdomänen in dem Kohlenstoff **MK-3-Sac** bei 2400 °C vor.





**Abbildung 4.65.** Vergrößerung des (002)-Reflexes des Graphits bei MK-3-Sac Kohlenstoffen.

Die Umstrukturierungen in den Porenwänden führen zur Ausbildung von graphitischen Schichten in den Porenwänden, dies hat jedoch, wie schon im Kleinwinkelbereich der Röntgenpulverdiffraktogramme anhand der Ordnung der Porenwände gezeigt, einen Einfluss auf die Struktur des Porensystems. Die Auswertung der Stickstoff-Physisorptionsisothermen (Abb. 4.66) zeigt, dass bei dem Kohlenstoff MK-3-Sac bei einer Temperatur von 2000 °C das Porensystem stark beschädigt ist und eine breite Verteilung der Porenweiten vorliegt (Typ IV Isotherme).

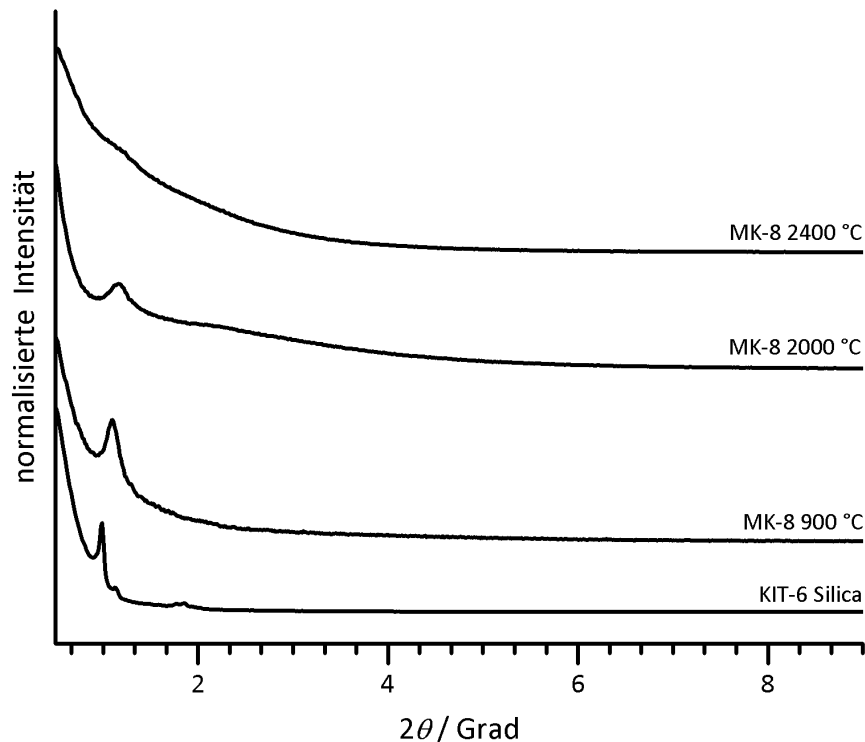


**Abbildung 4.66.** Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) und Porengrößenverteilung (QSDFT, Zylinderporen, Desorption) von MK-3-Sac thermisch graphitisiert bei 2000 °C und 2400 °C.

Die Hysterese muss in dem Material, nach der Graphitisierung bei 2000 °C, dem Typ H2 zugeordnet werden. Bei 2400 °C sind die Auswirkungen auf das Poren-

system nochmals größer. Schon der Verlauf der Isotherme zeigt, dass die poröse Struktur des **MK-3-Sac** weitestgehend zerstört ist, da keine eindeutige Kapillarkondensation mehr auftritt (Typ III Isotherme). Diese Ergebnisse spiegeln sich auch bei den BET-Oberflächen wider. Das Ausgangsmaterial hat eine spezifische Oberfläche von  $1333 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , welche sich bei einer thermischen Behandlung bei  $2000 \text{ }^\circ\text{C}$  auf  $935 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  verschlechtert. Nach einer Temperaturbehandlung von  $2400 \text{ }^\circ\text{C}$  ist in dem Material **MK-3-Sac** nur noch eine spezifische Oberfläche von  $77 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  vorhanden. Genau dieser Verlauf ist auch bei dem spezifischen Porenvolumen festzustellen, von  $1.22 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  bei  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  nimmt es auf  $0.8 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  bei  $2000 \text{ }^\circ\text{C}$  ab und hat bei  $2400 \text{ }^\circ\text{C}$  nur noch  $0.16 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ .

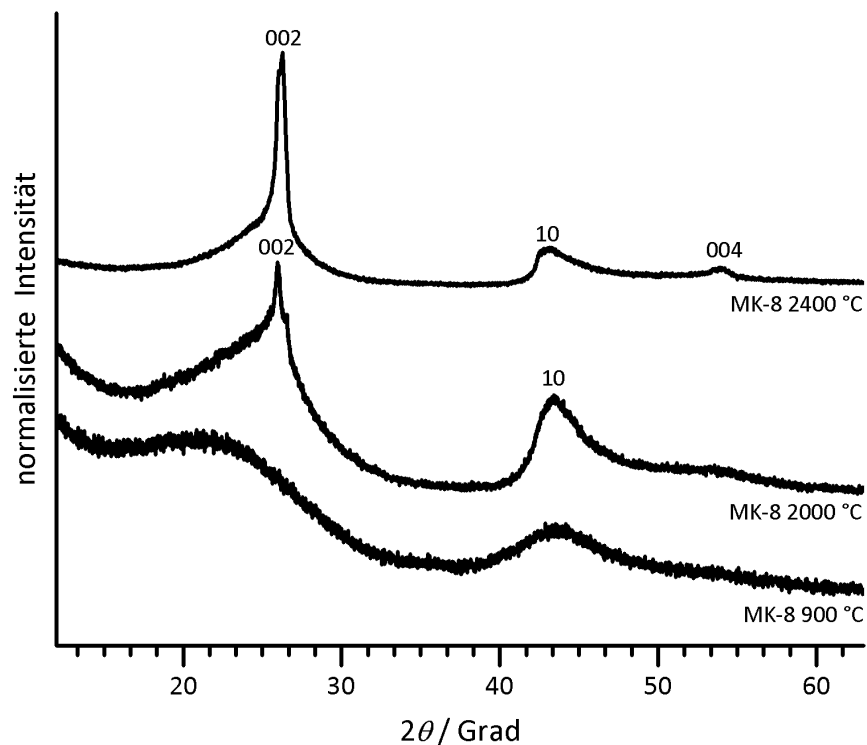
Die geordnete Porenstruktur nach der Carbonisierung bei  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  ist nach den thermischen Graphitisierungen bei  $2000 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $2400 \text{ }^\circ\text{C}$  in dem Material **MK-8-Sac** teilweise noch vorhanden (siehe Abb. 4.67). Dies deutet auf eine höhere thermische Stabilität der 3D Porenstruktur der CMK-8 Kohlenstoffe (*Ia $\bar{3}d$* ) hin, jedoch ist nach der thermischen Graphitisierung bei  $2400 \text{ }^\circ\text{C}$  die Intensität des Reflexes deutlich geringer, was auch hier auf eine Zerstörung des Porensystems hinweist.



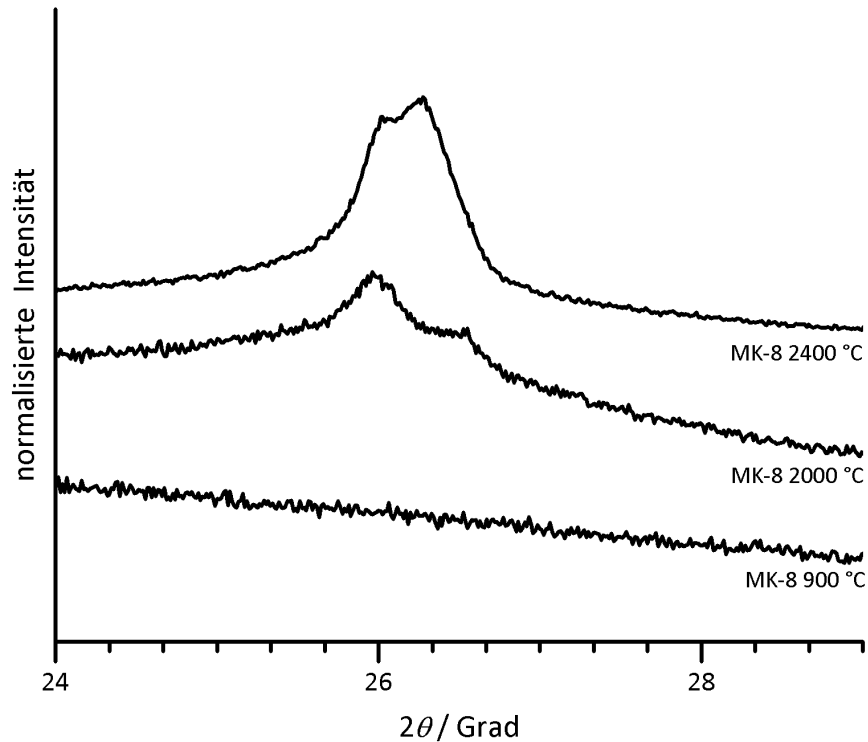
**Abbildung 4.67.** Röntgenpulverdiffraktogramm von dem Kohlenstoff **MK-8-Sac**. Thermisch graphitisiert bei  $2000 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $2400 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Im Weitwinkelbereich der Röntgenpulverdiffraktogramme (Abb. 4.68) ist die Entstehung einer teilgraphitisierten Phase in den Porenwänden zu beobachten. Ähnlich

wie in dem Material **MK-3-Sac** entsteht bei 2000 °C zunächst eine turbostratisch geordnete Graphitphase (0.343 nm Schichtabstand), welche bei 2400 °C einen geringeren Schichtabstand von 0.339 nm aufweist. Dies ist im Detail in der Abbildung 4.68 gezeigt. Der (002)-Reflex der teilgraphitisierten Phasen in den Porenwänden des Kohlenstoffes verschiebt sich bei der höheren Temperatur nach rechts (Abb. 4.69). Dabei nimmt auch die Intensität des Reflexes zu, wodurch auf eine höhere Graphitisierung in der Probe bei 2400 °C geschlossen werden kann. Die Wandstärke im Ausgangsmaterial **MK-8-Sac** ist 4.5 nm, nach der Graphitisierung bei 2000 °C sinkt der Wert auf 4.4 nm ab, der Wert für 2400 °C kann nicht berechnet werden. Das Profil des (002)-Reflexes, nach der thermischen Graphitisierung bei 2000 °C, ist etwas anders als bei 2400 °C. Bei 2000 °C ähnelt es eher einem  $T_N$ -Profil, da neben dem eigentlichen Reflex noch eine Schulter bei  $2\theta = 26.5$  auftritt, welche auf Graphitdomänen mit kleinerem Schichtabstand als 0.343 nm hinweisen. Bei 2400 °C liegt noch turbostratisch geordneter Kohlenstoff mit einem Schichtabstand von 0.339 nm vor und das Profil ist als  $T_S$  zu bezeichnen.

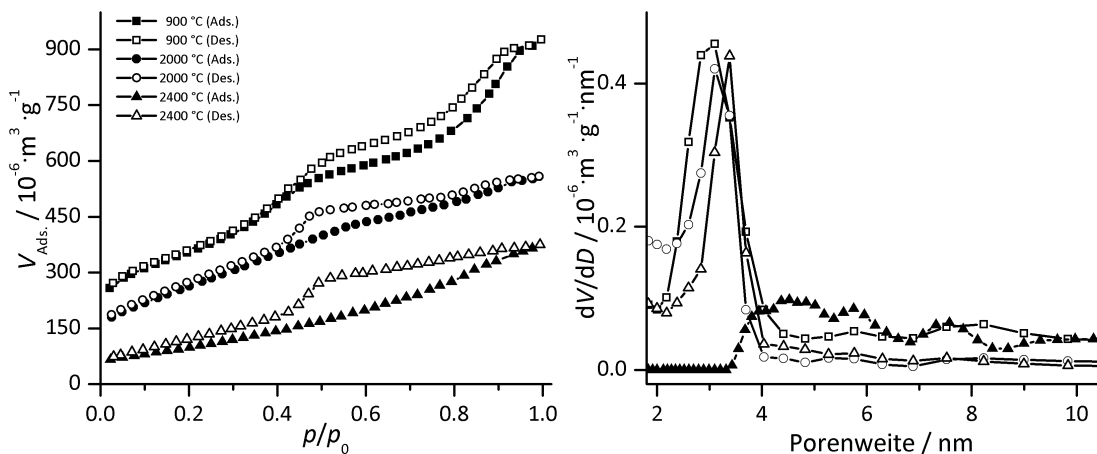


**Abbildung 4.68.** Röntgenpulverdiffraktogramm von **MK-8-Sac** Kohlenstoff. Thermisch graphitisiert bei 2000 °C und 2400 °C.



**Abbildung 4.69.** Röntgenpulverdiffraktogramm von **MK-8-Sac** Kohlenstoff. Thermisch graphitisiert bei 2000 °C und 2400 °C.

Die Änderungen der Porenwandstruktur des **MK-8-Sac** durch die thermische Graphitisierung ist auch durch Messung der Stickstoff-Physisorption an den Materialien nachvollziehbar. In der Abbildung 4.70 sind die Isothermen der Materialien vor und nach der thermischen Graphitisierung gezeigt.



**Abbildung 4.70.** Stickstoff-Physisorptionsisothermen (gemessen bei 77 K, Saccharose) und Porengrößenverteilung (QSDFT, Schlitzporen, Desorption, bzw. Schlitzporen Ads.) von **MK-8-Sac** thermisch graphitisiert bei 2000 °C und 2400 °C.

Im Vergleich zu dem Ausgangsmaterial, welches bei 900 °C carbonisiert wurde, ist die Isotherme von dem Material, welches bei 2000 °C thermisch graphitisiert wurde, immer noch dem Typ IV zuzuordnen und hat einen Hysterese, welche sich einheitlichen Mesoporen zuordnen lässt. Nach einer thermischen Graphitisierung bei 2400 °C ändert sich dies. Die Hysterese wird breiter und in der Adsorption ist keine klare Stufe, welche sich einer Kapillarkondensationsstufe einer einheitlichen Mesoporenweite zuordnen lässt, erkennbar.

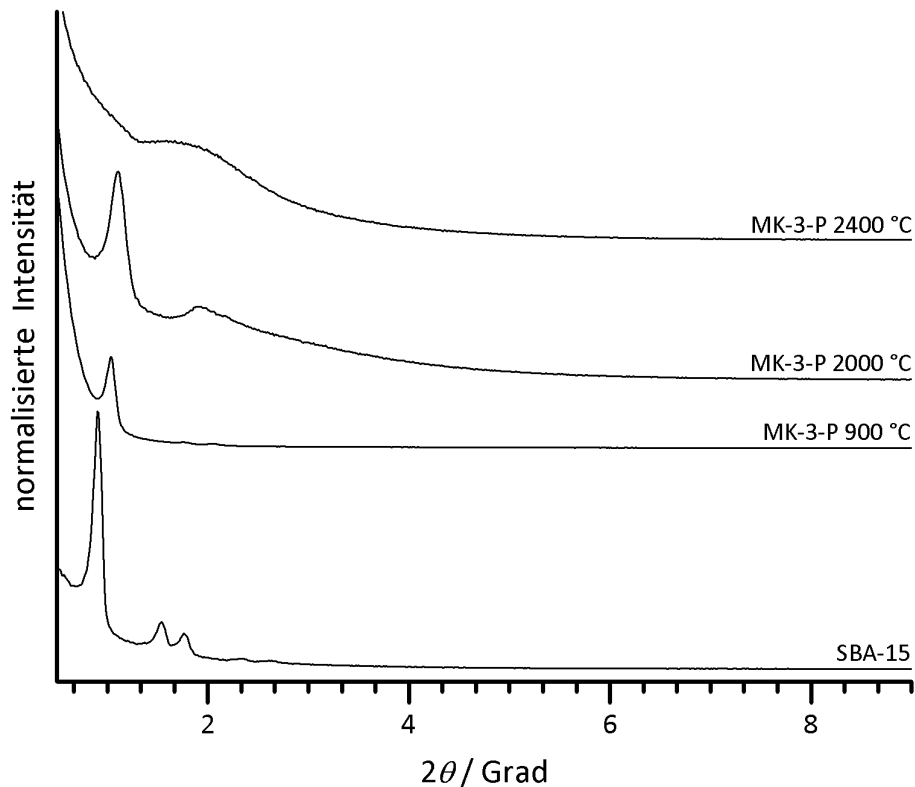
Diese qualitative Analyse der Form der Isothermen zeigt sich auch in der quantitativen Auswertung der Porenweitenverteilung mittels der QSDFT-Methode. Die Porenweite des Materials **MK-8-Sac** ändert sich durch die thermische Graphitisierung bei 2000 °C nicht. Bei dem Material, welches bei 2400 °C thermisch graphitisiert wurde, zeigt die Auswertung der Adsorption ein sehr breit verteilte Porenweite von 4 nm bis 10 nm, wohingegen die Auswertung der Desorption eine einheitliche Porenweite von 3.4 nm liefert. Dies liegt an den größtenteils zerstörten Porenwänden, welche zu diesem *pore blocking* Effekt führt. Durch das Wachstum der Graphitdomänen kommt es in den Poren zu Verengungen, welche bei der Physisorption wie eine Flaschenhalspore wirken. Die BET-Oberfläche ändert sich durch die thermische Graphitisierung bei 2000 °C von 1258 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> auf 928 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> und durch die Erhöhung der Graphitisierungstemperatur auf 2400 °C auf 358 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>. Diese Änderung der spezifischen Oberfläche geht mit der Degradation der Porenwände einher. Dies wirkt sich auch auf das Porenvolumen aus. **MK-8-Sac** hat ein Porenvolumen von 1.22 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>, **MK-8-Sac-2000** hat ein Porenvolumen 0.84 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup> und 0.55 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup> im Material **MK-8-Sac-2400**.

Im Vergleich zu der katalytischen Graphitisierung zeigt sich bei der thermischen Graphitisierung, dass in mesoporösen Materialien in den Porenwänden, welche durch die Carbonisierung von Saccharose dargestellt wurden, teilweise Graphitphasen entstanden sind, dadurch jedoch das Porensystem nahezu vollständig zerstört wurde.

#### 4.3.2.2. Thermische Graphitisierung der Kohlenstoffe MK-3-P, MK-3-M, MK-8-P, MK-8-M, MK-IO-P und MK-IO-M

Die thermische Graphitisierung von den mesoporösen Kohlenstoffen, welche mit Melamin- oder Phenolharz Kohlenstoffvorstufen hergestellt wurden, werden in diesem Abschnitt diskutiert. Alle Materialien wurden bei 2000 °C und 2400 °C thermisch graphitisiert.

**4.3.2.2.1. CMK-3 Struktur (MK-3-P und MK-3-M)** In der Abbildung 4.71 sind die Reflexe der Porenwände des Materials **MK-3-P** vor und nach der thermischen Graphitisierung zu sehen.

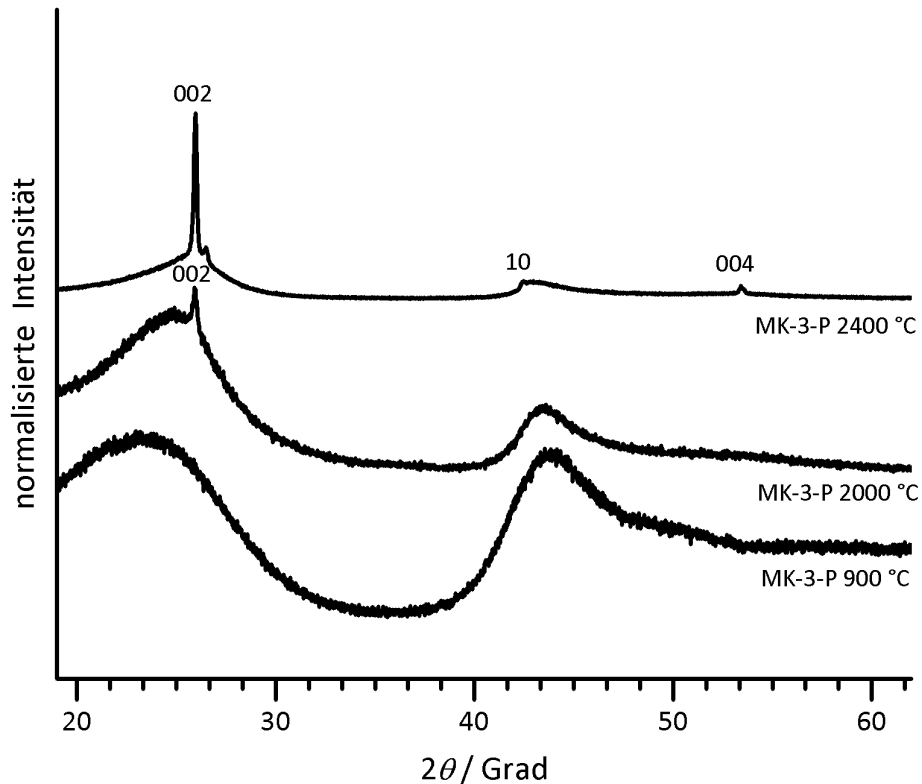


**Abbildung 4.71.** Röntgenpulverdiffraktogramm der **MK-3-P** Kohlenstoffe und des entsprechenden SBA-15 Silica Templats.

Es ist deutlich, dass der (100)-Reflex nach der thermischen Graphitisierung bei 2000 °C nach rechts verschoben ist, was einer Verkleinerung des Abstandes zwischen den Porenwänden entspricht. Die (110)- und (200)-Reflexe sind noch vorhanden, insgesamt sind jedoch alle Reflexe deutlich breiter als in dem Ausgangsmaterial **MK-3-P** (900 °C). Die thermische Graphitisierung bei 2400 °C führt dazu,

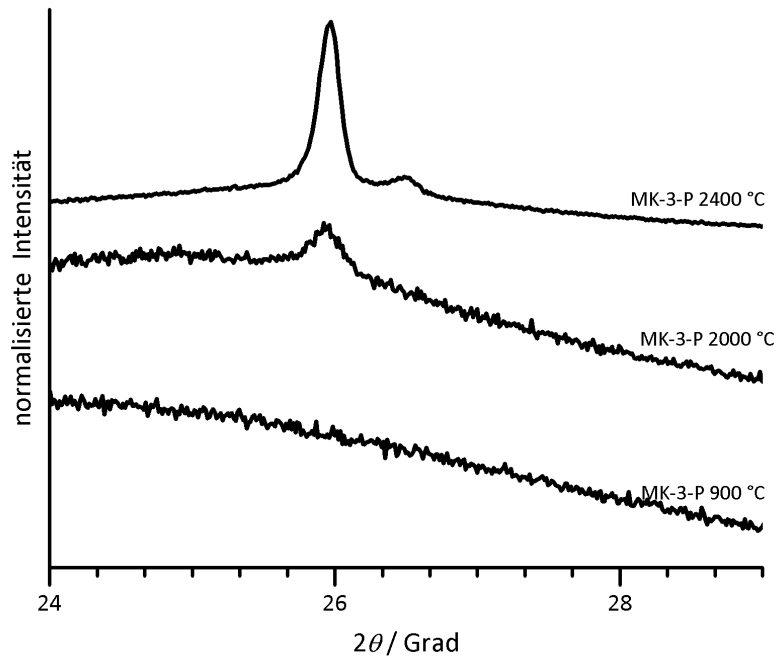
dass kein eindeutiger Reflex der Porenwand-Symmetrie im Röntgenpulverdiffraktogramm mehr auftritt.

Die Kohlenstoffvorstufe Phenolharz lässt sich thermisch graphitisieren, dies ist an den (002)-Reflexen einer Graphitphase in der Abbildung 4.72 ersichtlich. Bei 2000 °C hat sich ein Reflex, welcher sich einer turbostratisch geordneten Kohlenstoffphase (0.345 nm Schichtabstand) zuordnen lässt, ausgebildet. Die Graphitisierung bei einer höheren Temperatur hat zur Folge, dass die Intensität des Reflexes zunimmt.



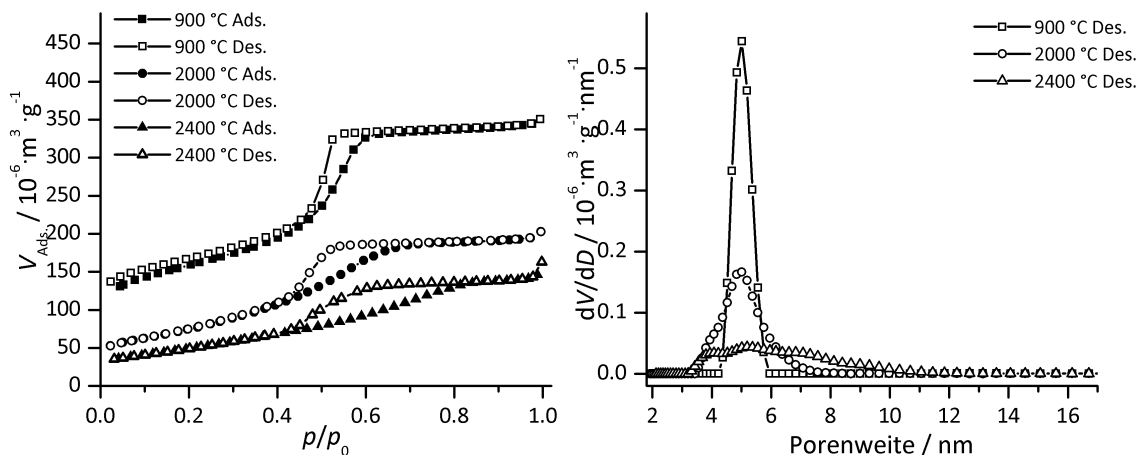
**Abbildung 4.72.** Röntgenpulverdiffraktogramm von MK-3-P, thermisch graphitisiert bei 2000 °C und 2400 °C.

Eine genauere Darstellung des (002)-Reflexes ist in der Abbildung 4.73 abgebildet. Hier ist deutlich das Auftreten eines zusätzlichen Reflexes erkennbar. Dieser Reflex zeigt die Bildung von Kohlenstoffphasen mit einer Graphitstruktur an. Der Schichtabstand bei dieser Phase entspricht 0.336 nm. Oya und Marsch beschreiben die hier auftretenden Reflexe als  $T_S$  (2000 °C) und  $T_N$  (2400 °C), wobei der  $T_S$  Reflex typisch für turbostratisch geordnete Graphenschichten ist und der zusätzliche Reflex bei 2400 °C entspricht Graphenschichten mit einem Schichtabstand von 0.336 nm.



**Abbildung 4.73.** Röntgenpulverdiffraktogramm von MK-3-P. Thermisch graphitisiert bei 2000 °C und 2400 °C.

Das Porensystem wurde durch die Stickstoff-Physisorption charakterisiert. Dies ist in der Abbildung 4.74 gezeigt. Der Verlauf der Isothermen zeigt, dass die Mesoporen in dem Material durch die thermische Graphitisierung zunehmend breiter verteilt vorliegen.



**Abbildung 4.74.** Stickstoff-Physisorptionsisothermen (gemessen bei 77 K, Phenolharz) und Porengrößenverteilung (QSDFT, zyl. Poren, Desorption) von MK-3-P thermisch graphitisiert bei 2000 °C und 2400 °C.

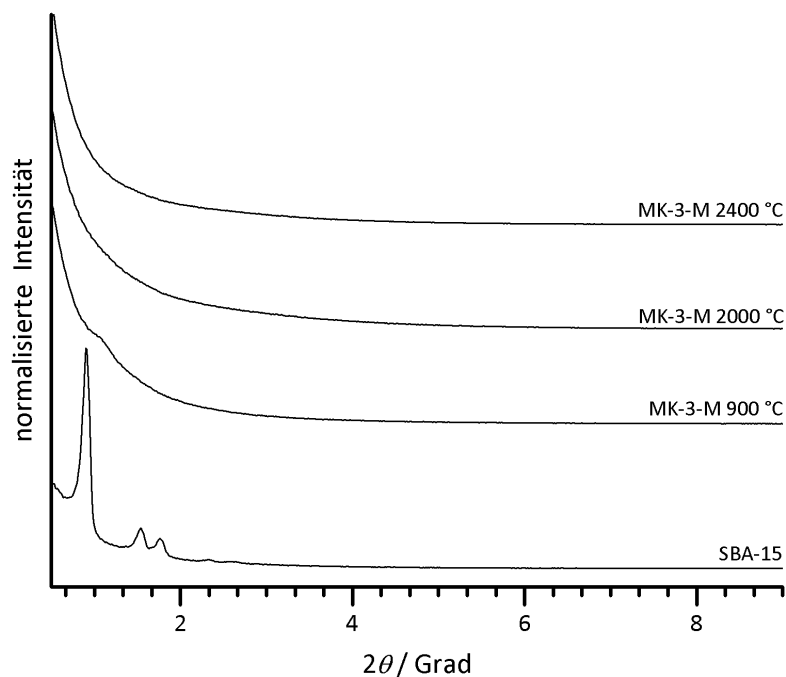
Die einheitlichen 5 nm großen zylindrischen Mesoporen, welche in dem Material MK-3-P vorhanden sind, werden durch die Graphitisierung bei 2000 °C in ih-



rer Porenweitenverteilung etwas breiter, nach zwei Stunden bei 2400 °C sind die Poren sehr breit von 3 nm bis 10 nm verteilt. Diese Änderung der Porenweiten geht mit einem Verlust an spezifischer Oberfläche einher. **MK-3-P** hat eine BET-Oberfläche von  $561 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , **MK-3-P-2000** hat  $269 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  und **MK-3-P-2400** nur noch  $178 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Das Porenvolumen nimmt ebenfalls von  $0.53 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  zu  $0.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  nach  $0.21 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  ab.

Die Wandstärke der Kohlenstoffe nimmt von 4.76 nm (900 °C) auf 4.19 nm (2000 °C) ab. Nach der thermischen Graphitisierung bei 2400 °C ist die Wandstärke in dem Kohlenstoff nicht mehr berechenbar, da es keine Reflexe im Kleinwinkelbereich gibt. Verglichen mit dem Kohlenstoff **MK-3-Sac** ist das Porensystem in dem **MK-3-P** etwas stabiler, zumindest ist auch nach einer Graphitisierung bei 2400 °C noch eine Typ IV Isotherme erkennbar. Der Grund dafür liegt bei der verwendeten Kohlenstoffvorstufe. Die Saccharose bildet viele Kreuzvernetzungen, was dazu führt, dass die Umschichtungen des Kohlenstoffmaterials in den Porenwänden eher zu der Zerstörung eben dieser führt. Der hohe Anteil an aromatischen Teilbereichen in dem Phenolresol hilft also die temperaturinduzierten Veränderungen der Porenwände besser abzufangen und dadurch die Porenwände zumindest teilweise zu erhalten.

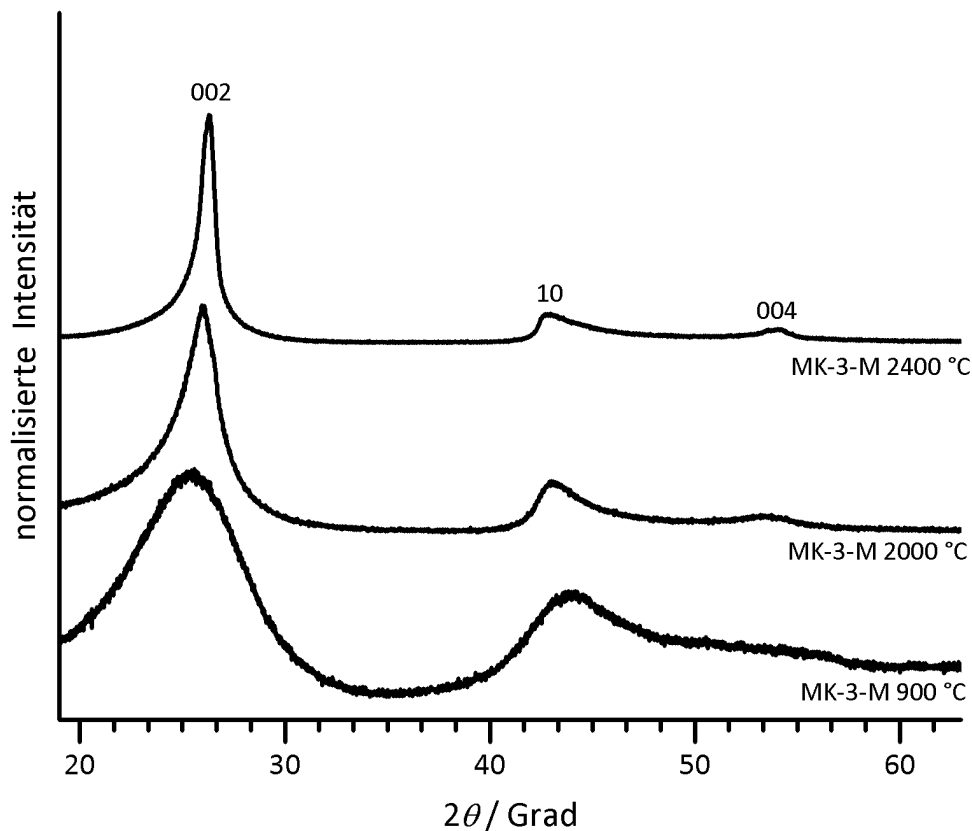
Die thermische Graphitisierung wurde auch mit dem Kohlenstoff **MK-3-M** durchgeführt. In der Abbildung 4.75 sind hierzu die Reflexe der Materialien im Kleinwinkelbereich des Röntgenpulverdiffraktogramms gezeigt.



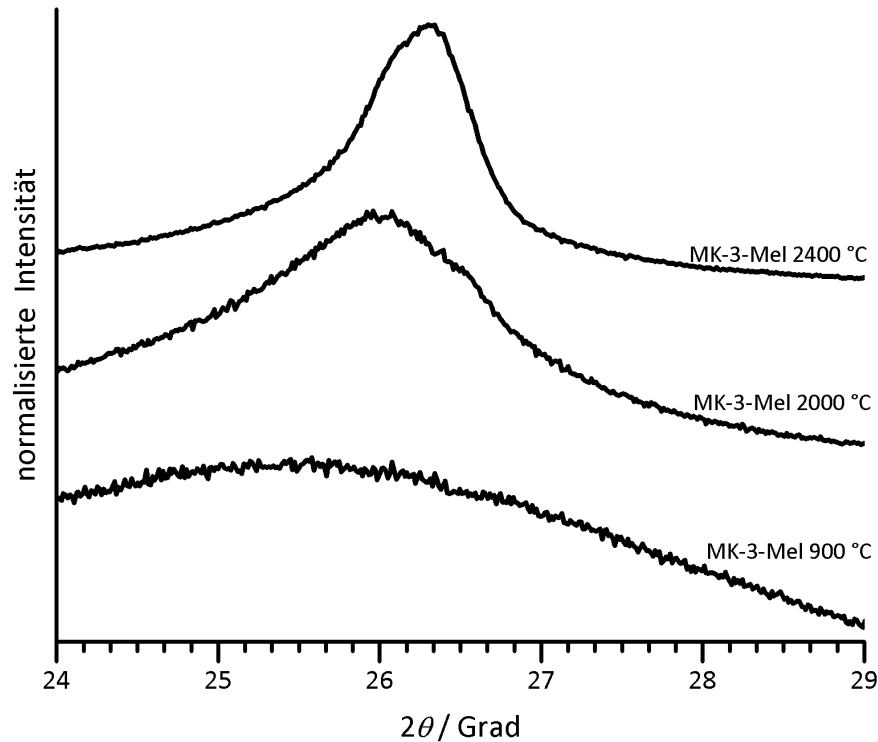
**Abbildung 4.75.** Röntgenpulverdiffraktogramm von **MK-3-M** und dem dazugehörigen SBA-15 Silica.

Wie schon im vorherigen Kapitel beschrieben, sind durch die Verwendung von Melamin die Porenwände nach der Carbonisierung bei 900 °C im Material **MK-3-M** schon nicht sehr gut strukturiert, was zu einem breiten Reflex im Kleinwinkelbereich führt. Durch die thermische Graphitisierung verschwindet dieser vollständig und durch die Röntgenpulverdiffraktometrie kann kein geordnetes Porensystem mehr nachgewiesen werden.

Die Entwicklung der Reflexe im Weitwinkelbereich der Röntgenpulverdiffraktogramme sind in der Abbildung 4.76 dargestellt. Hier ist eine Abnahme der Halbwertsbreite der Reflexe zwischen  $2\theta = 20$  bis 30 zu beobachten (siehe Abb. 4.77). Nach der thermischen Graphitisierung bei 2000 °C entspricht die Lage des Reflexes einem Schichtabstand von 0.342 nm. Durch die Graphitisierung bei 2400 °C nimmt die Halbwertsbreite des Reflexes nochmals ab. Die Lage des Reflexes und damit der Schichtabstand zwischen den Graphenschichten, bleibt, verglichen mit dem Schichtabstand in dem Material **MK-3-M-2000**, nahezu gleich.

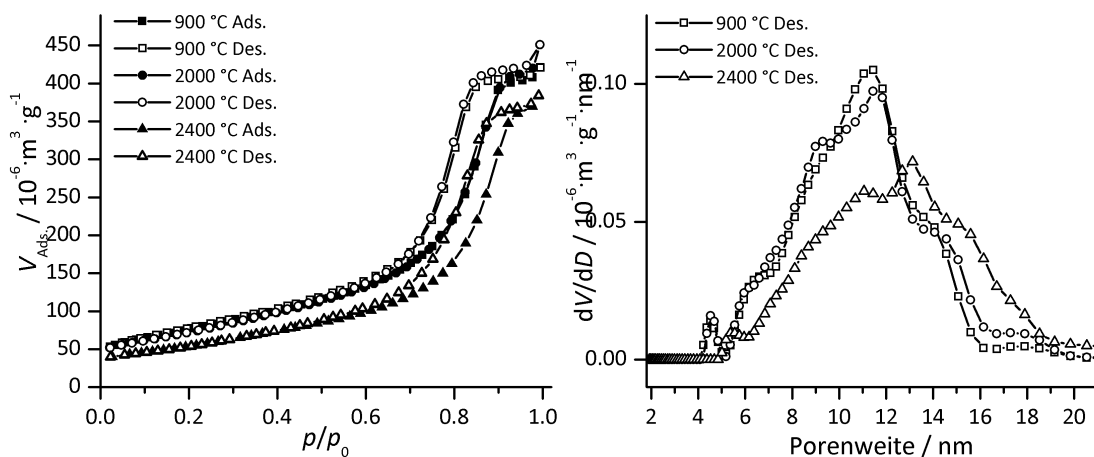


**Abbildung 4.76.** Röntgenpulverdiffraktogramm von **MK-3-M**, der bei verschiedenen Temperaturen graphitisiert wurde.



**Abbildung 4.77.** Röntgenpulverdiffraktogramm von **MK-3-M**, der bei verschiedenen Temperaturen graphitisiert wurde.

Die Isothermen der Stickstoff-Physisorption (Abb. 4.78) zeigen für das Material **MK-3-M**, wie auch schon bei dem Phenolanalogon **MK-3-P**, dass sich, durch die thermische Graphitisierung, die Struktur der Poren in dem Material verändert.



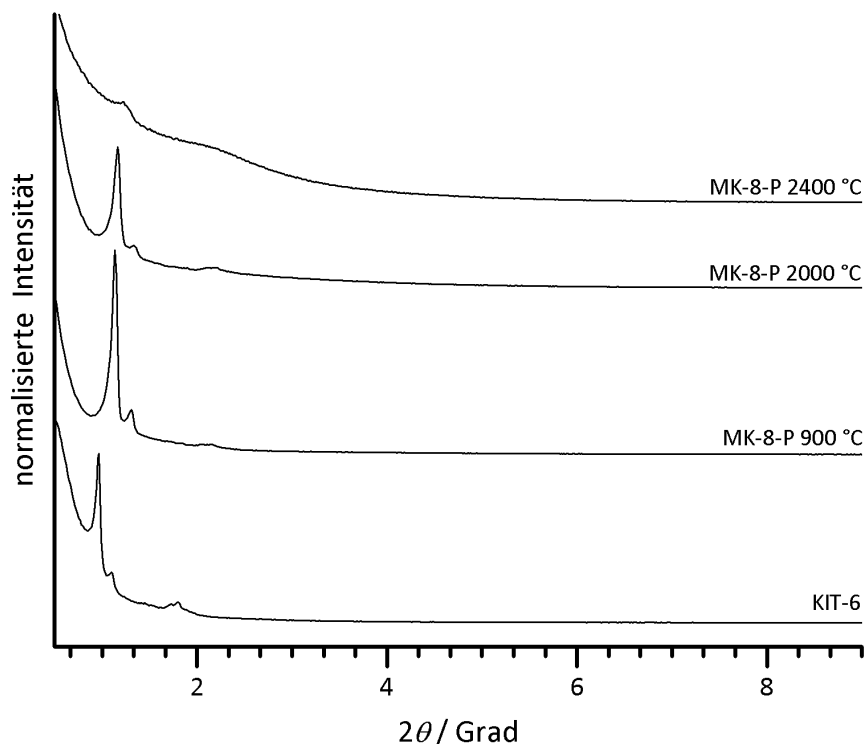
**Abbildung 4.78.** Stickstoff-Physisorptionsisothermen (gemessen bei 77 K, Melaminharz) und Porengrößenverteilung (QSDFT, zyl. Poren, Desorption) von **MK-3-M** thermisch graphitisiert bei 2000 °C und 2400 °C.

Die Porenweite, welche schon nach der Carbonisierung durch den hohen Verlust

an Stickstoff aus der Kohlenstoffvorstufe nicht sehr eng verteilt ist, bleibt durch die thermische Graphitisierung bei 2000 °C noch in gleicher Form vorhanden, bei 2400 °C nimmt die Breite der Verteilung allerdings zu. Gleiches gilt für die spezifische Oberfläche, welche von  $273 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (900 °C) auf  $254 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (2000 °C) zu  $191 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (2400 °C) abnimmt. Derselbe Trend, mit  $0.62 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  (900 °C) und  $0.62 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  (2000 °C) zu  $0.54 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  (2400 °C), ist auch bei dem Porenvolumen zu beobachten. Durch die thermische Graphitisierung ändert sich der Stickstoffanteil in den Porenwänden beträchtlich. Das carbonisierte Ausgangsmaterial weist einen Stickstoffanteil von 7.6 Gew.% auf, nach den thermischen Graphitisierungen bei 2000 °C und 2400 °C ist kein Stickstoff nachweisbar und der C Anteil liegt bei 100 Gew.%.

**4.3.2.2.2. CMK-8 Struktur (MK-8-P und MK-8-M)** Durch die Verwendung eines 3D porösen KIT-6 Templats wurden die Kohlenstoffe **MK-8-P** und **MK-8-M** dargestellt. Diese Kohlenstoffe haben eine dreidimensionale Porenstruktur, im Gegensatz zu den zuvor vorgestellten CMK-3 Kohlenstoffen mit einem zweidimensional angeordneten Porensystem. Durch die thermische Graphitisierung ändert sich die Struktur des Kohlenstoffes in den Porenwänden, was bei den zweidimensional porösen Kohlenstoffen der CMK-3 Gruppe verschlechternd auf die Stabilität des Porensystems wirkt. Bei den CMK-8 Kohlenstoffen kann, durch die besser vernetzten Porenwände, diese Umstrukturierung des Kohlenstoffes in den Wänden, daher eventuell stabilisiert werden, wodurch es nicht zu einer Zerstörung des Porensystems kommt. Um dies zu untersuchen wurden die Kohlenstoffe **MK-8-P** und **MK-8-M** thermisch graphitisiert.

In der Abbildung 4.79 ist das Röntgenpulverdiffraktogramm der Probe **MK-8-P** gezeigt. Die Struktur des KIT-6 Templats konnte durch die Carbonisierung von Phenolresol exzellent abgeformt werden, sodass ein Kohlenstoff mit den typischen Reflexen der  $Ia\bar{3}d$ -Raumgruppe entstanden ist. Diese Reflexe treten auch nach der thermischen Graphitisierung bei 2000 °C auf.

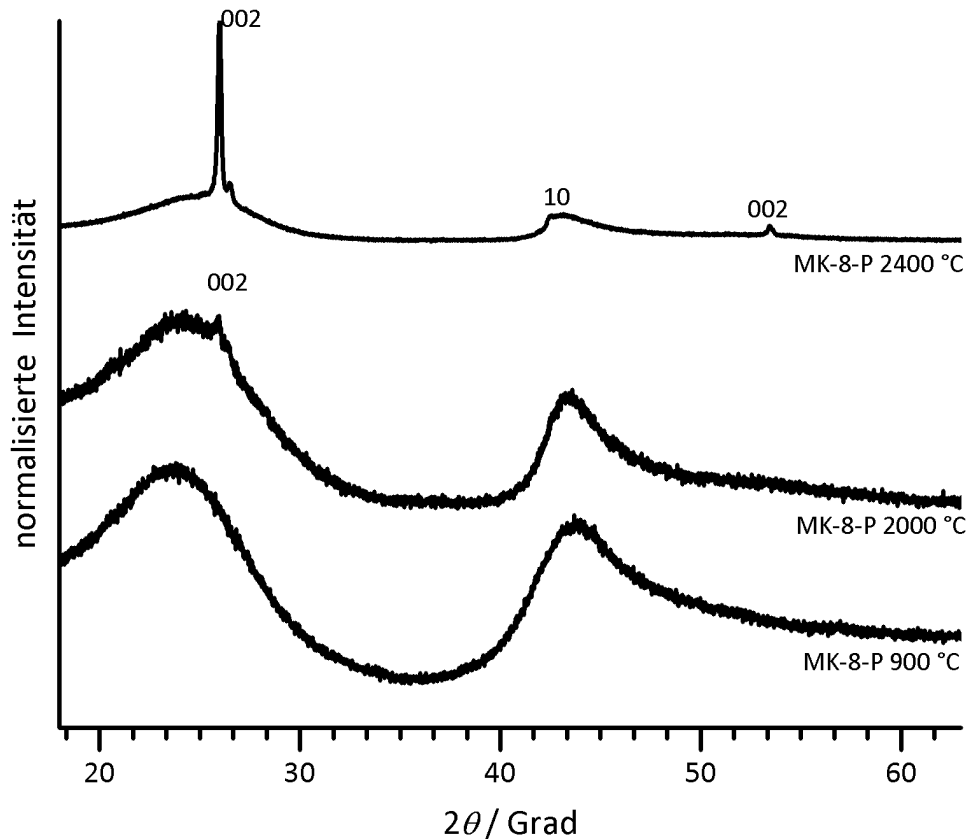


**Abbildung 4.79.** Röntgenpulverdiffraktogramm von **MK-8-P** (Phenolharz). Thermisch graphitisiert bei 2000 °C und 2400 °C.

Durch die Temperatur von 2400 °C ändert sich das Porensystem stärker und bis auf

den 211-Reflex sind die weiteren Reflexe der  $Ia\bar{3}d$ -Raumgruppe sehr breit verteilt, sodass sie nicht mehr eindeutig zuzuordnen sind.

In dem Weitwinkelbereich der Röntgenpulverdiffraktogramme (Abbildung 4.80) zeigt sich, dass nach der Carbonisierung nur amorpher Kohlenstoff vorliegt.

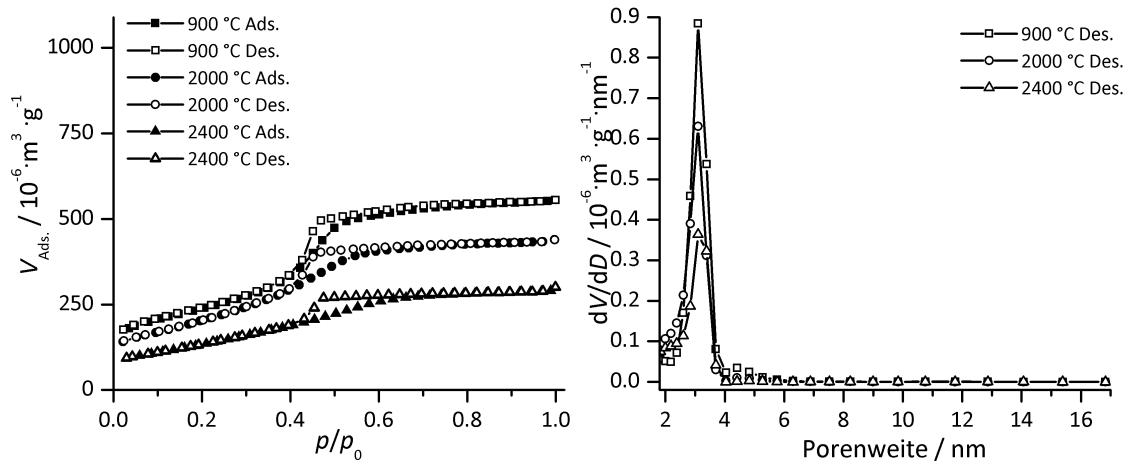


**Abbildung 4.80.** Röntgenpulverdiffraktogramm von MK-8-P (Phenolharz). Thermisch graphitisiert bei 2000 °C und 2400 °C.

Bei einer thermischen Behandlung des Materials bei 2000 °C tritt ein Reflex bei  $2\theta = 25.9$  auf, was auf eine turbostratische Ordnung der Kohlenstoffschichten hinweist. Nach der thermischen Graphitisierung bei 2400 °C tritt neben dem Reflex des turbostratisch geordneten Kohlenstoffs noch zusätzlich ein Reflex auf, der einem Schichtabstand von 0.336 nm entspricht.

Die Isothermen der Stickstoff-Physisorption der thermisch graphitisierten MK-8-P Kohlenstoffe sind in der Abbildung 4.81 gezeigt. Alle Kohlenstoffe weisen eine Typ IV Isotherme mit einer  $H_2$  Hysterese auf, alle Kohlenstoffe sind also mesoporös. Der Verlauf von Adsorption und Desorption ist bei den Kohlenstoffen, welche thermisch graphitisiert wurden, sehr ähnlich zu dem Ausgangsmaterial, welches nur carbonisiert wurde. Die Isothermen unterscheiden sich jedoch in der Höhe der Hysterese

und der insgesamt adsorbierten Menge (der gesamt Höhe der Isotherme) zu dem jeweils gegebenen Relativdruck.



**Abbildung 4.81.** Stickstoff-Physisorptionsisothermen (gemessen bei 77 K, Phenolharz) und Porengrößenverteilung (QSDFT, Schlitzporen, Desorption) von **MK-8-P**, thermisch graphitisiert bei 2000 °C und 2400 °C.

Die QSDFT-Auswertung der Desorption zeigt für alle drei Materialien eine identische Porenweitenverteilung mit einem Maximum bei 3,1 nm. Hier sei angemerkt, dass die Software keine Auswertung der Adsorption ermöglicht. Der Verlauf der Adsorption der drei Proben ist nicht identisch, daher ist davon auszugehen, dass es gewisse Unterschiede in der Verteilung der Porenweite aufgrund der thermischen Graphitisierung gibt, diese aber nicht gezeigt werden können. Die Unterschiede in den Isothermen liegen an den Unterschieden in der spezifischen Oberfläche und dem spezifischen Porenvolumen der einzelnen Materialien. Die thermische Graphitisierung bei 2000 °C führt zu einer Verkleinerung der BET-Oberfläche von  $841 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  auf  $722 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Diese Abnahme wurde durch zwei Veränderungen in dem Material verursacht. Zum einen konnte durch Elementaranalyse nachgewiesen werden, dass der Kohlenstoffanteil in dem Material von 94,38% (**MK-8-P-900**) auf 99,32% (**MK-8-P-2000**) steigt und zum anderen ändert sich teilweise die Anordnung der Kohlenstoffschichten in den Porenwänden hin zu einer turbostratisch geordneten Struktur. Diese Änderungen führen auch dazu, dass das Porenvolumen in dem Material **MK-8-P-2000** von  $0,85 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  auf  $0,67 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  sinkt. Durch die thermische Graphitisierung bei 2400 °C verändert sich die Struktur des Kohlenstoffes in den Porenwänden noch mehr, was eine kleinere spezifische Oberfläche ( $466 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) und ein kleineres Porenvolumen ( $0,44 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) zur Folge hat. Der Kohlenstoffanteil in dem Material **MK-8-P-2400** beträgt 99,72% und ist damit nochmals leicht höher als in dem Material **MK-8-P-2000**.

Für das Material **MK-8-P** kann die zuvor geäußerte Vermutung, dass ein dreidi-

mensionales Porensystem zu einer verbesserten Stabilität bei der Graphitisierung führt, bestätigt werden. Im Vergleich zu dem CMK-3 Kohlenstoff ändert sich bei dem CMK-8 Kohlenstoff die Porenweite durch die thermische Behandlung nicht, die Porenweitenverteilung bleibt konstant. Die Änderungen an dem Material sind auf Änderungen in der Struktur der Porenwände zurückzuführen.

Durch Verwendung von Melaminresol als Kohlenstoffvorstufe entsteht der **MK-8-M**. Dieses Kohlenstoffmaterial hat zwar die gleiche Struktur wie der **MK-8-P**, jedoch sind die Porenwände, durch den Verlust an Stickstoff während der Carbonisierung, schon vor der Graphitisierung instabiler. Daher ist zu erwarten, dass durch die Graphitisierung das Porensystem in diesem Material stärker verändert wird.

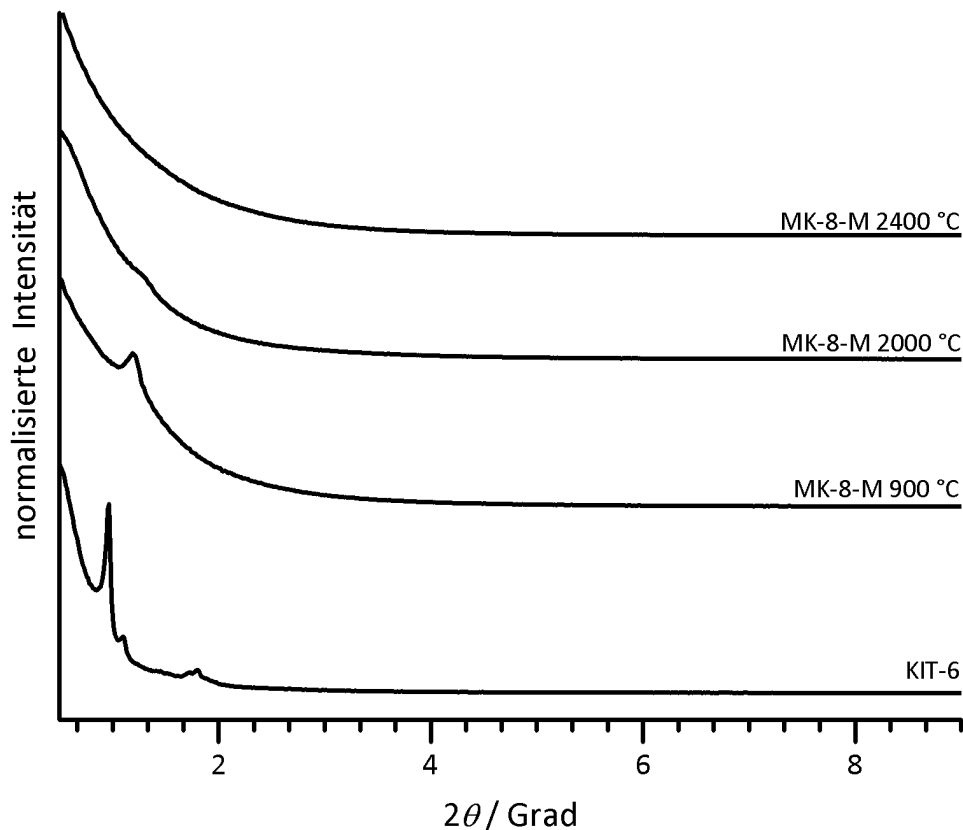
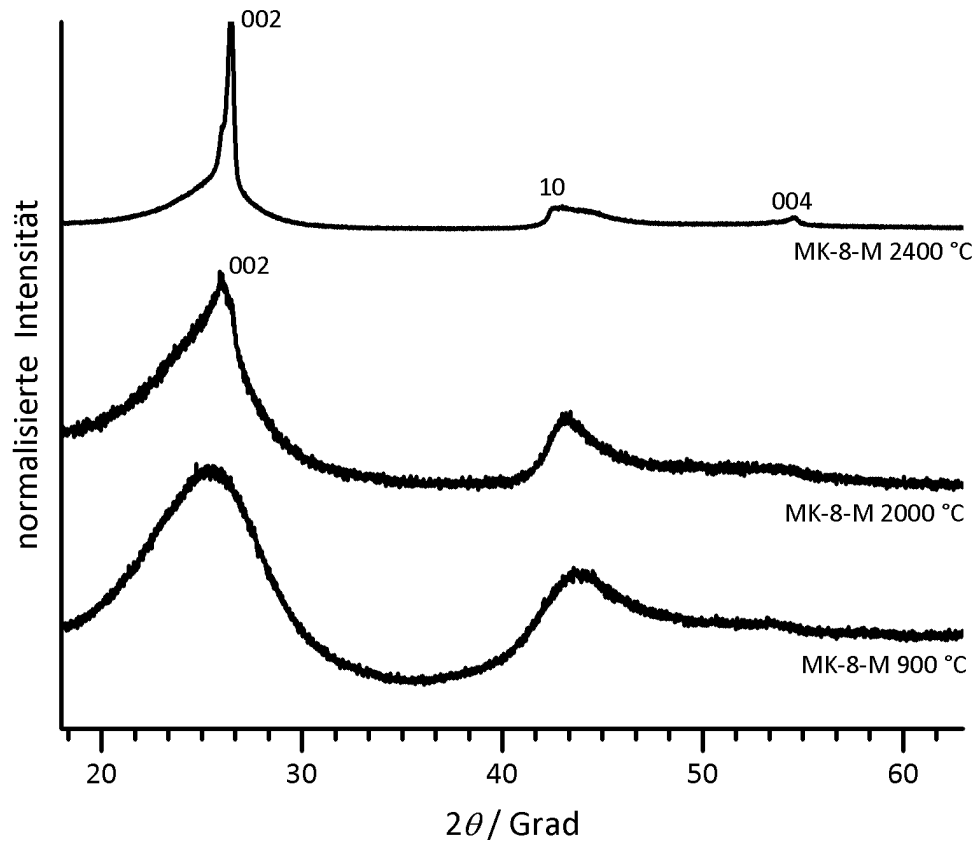


Abbildung 4.82. Röntgenpulverdiffraktogramm von **MK-8-M** und dem KIT-6 Templat.

In der Abbildung 4.82 ist der Kleinwinkelbereich der Röntgenpulverdiffraktogramme des thermisch graphitisierten Materials **MK-8-M** gezeigt. Nach der Carbonisierung ist noch der (211)-Reflex der geordneten Mesoporen in dem Material zu sehen. Nach zwei Stunden bei 2000 °C und auch bei 2400 °C hat sich das Porensystem jedoch so verändert, dass keine eindeutigen Reflexe mehr auftreten.

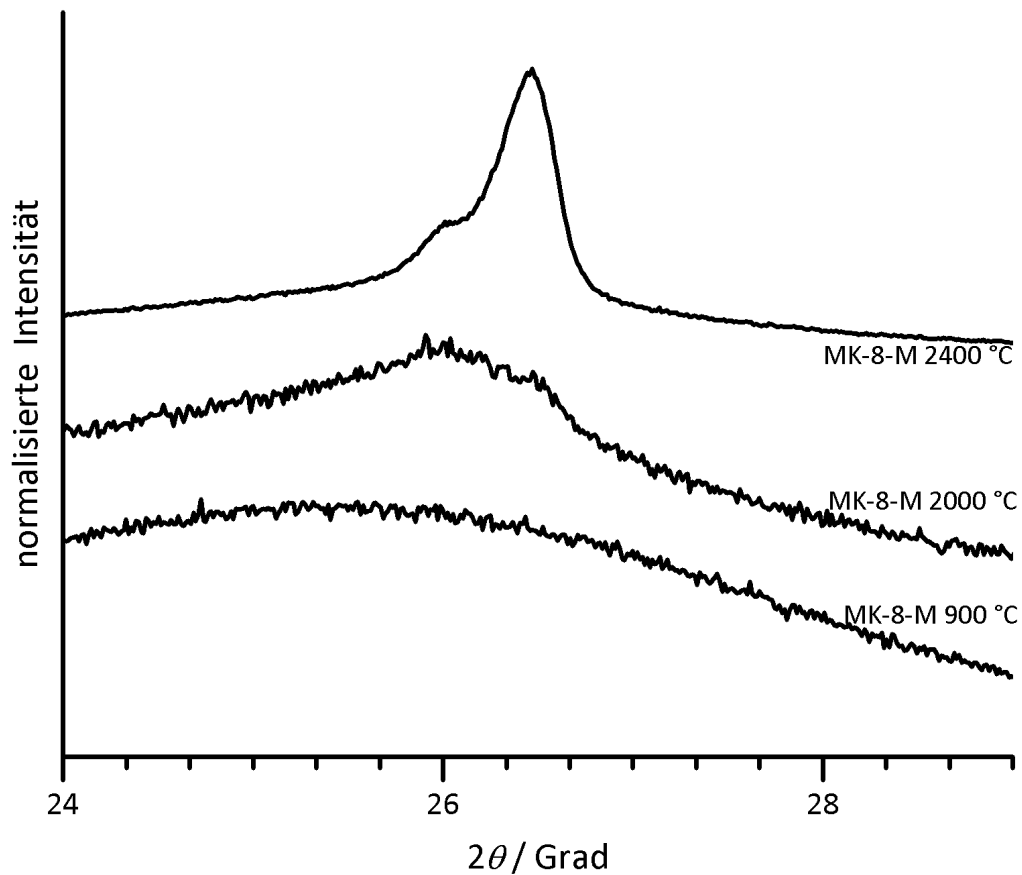


Im Weitwinkelbereich der Röntgenpulverdiffraktogramme hingegen, treten nach der Graphitisierung bei 2000 °C und 2400 °C, neue Reflexe auf, welche sich turbo-statisch geordneten Graphenschichten zuordnen lassen. Die höhere Temperatur von 2400 °C bewirkt, dass der Abstand der Kohlenstoffschichten in den graphitisierten Bereichen der Porenwände abnehmen (siehe Abb. 4.84). Hier ist der Schichtabstand 0.336 nm, wohingegen bei 2000 °C der Schichtabstand 0.343 nm beträgt.



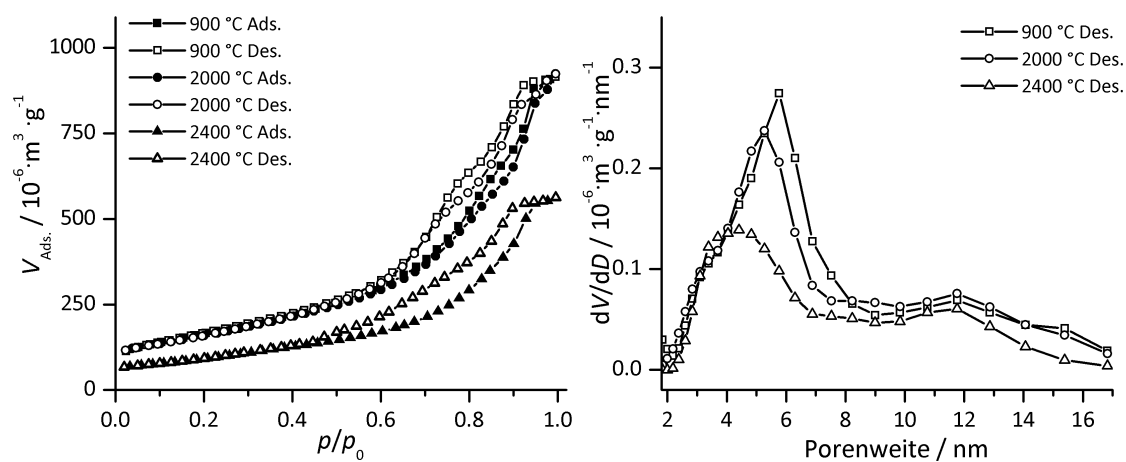
**Abbildung 4.83.** Röntgenpulverdiffraktogramm von MK-8-M, graphitisiert bei unterschiedlichen Temperaturen.

Das Ausgangsmaterial MK-8-M hat eine Porenwandstärke von 2.96 nm. Nach der thermischen Graphitisierung kann die Wandstärke nicht mehr berechnet werden, da hier keine Reflexe der geordneten Poren vorliegen.



**Abbildung 4.84.** Röntgenpulverdiffraktogramm von **MK-8-M**, graphitisiert bei unterschiedlichen Temperaturen.

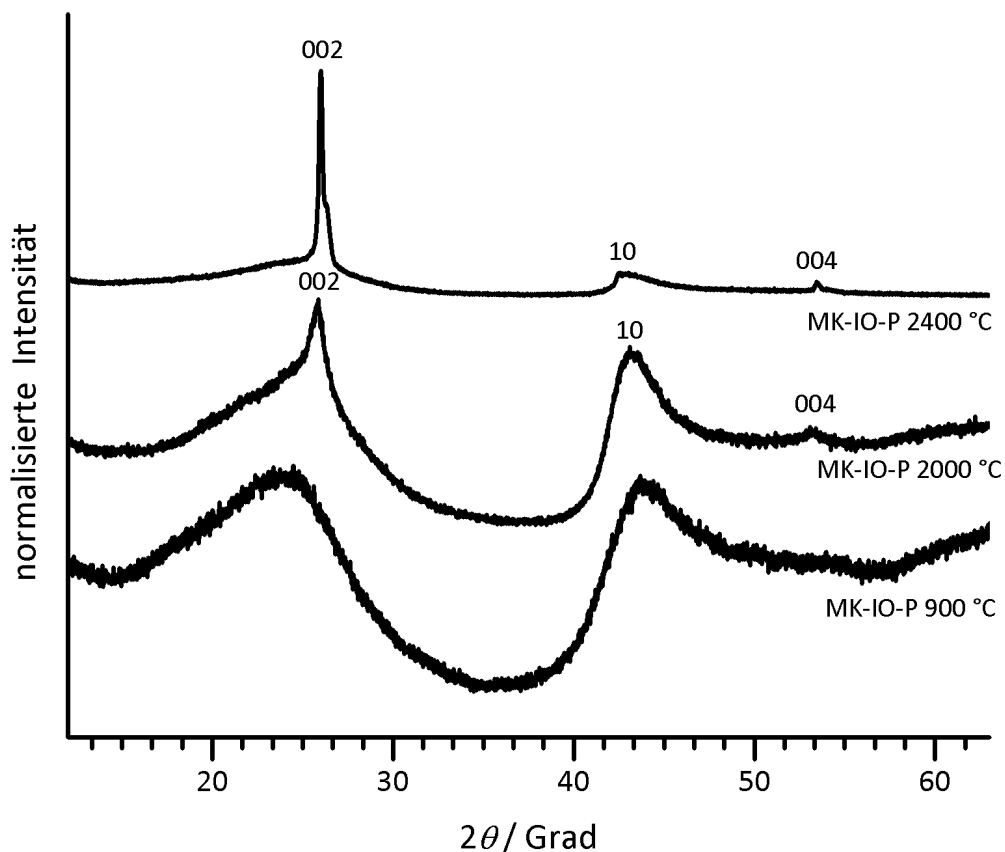
Die Stickstoff-Physisorption und die Porenweitenverteilung des Materials **MK-8-M** ist in der Abbildung 4.85 gezeigt. Die Hysterese in den Isothermen, verursacht durch die Mesoporen in dem Material, sind auch nach der Graphitisierung zu finden. Dies bedeutet, dass in dem Material noch Mesoporen vorhanden sind, bei der QSDFT Auswertung zeigt sich, dass die Porenweitenverteilung sich von dem Verlauf her nicht ändert, jedoch mit zunehmender Temperatur zu kleineren Werten verschoben ist. Das Maximum der Porenweitenverteilung ändert sich von 5.7 nm (**MK-8-M**) zu 5.27 nm (**MK-8-M-2000**) auf 4.12 nm (**MK-8-M-2400**). Dabei nimmt die spezifische Oberfläche dieses Materials von  $592 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  auf  $564 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  bzw.  $316 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  ab. Das Porenvolumen ändert sich von  $1.36 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  auf  $1.13 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  bzw.  $0.77 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Durch die thermische Graphitisierung nimmt der Stickstoffanteil in den Porenwänden ebenso ab. Nach der Carbonisierung sind in den Porenwänden 7.6 Gewichtsprozent Stickstoff enthalten, nach der thermischen Graphitisierung kann mittels Elementaranalyse kein Stickstoff mehr nachgewiesen werden und der Kohlenstoffanteil beträgt nahezu 100 Gew.%.



**Abbildung 4.85.** Stickstoff-Physisorptionsisothermen (gemessen bei 77 K, Melaminharz) und Porengrößenverteilung (QSDFT, Schlitzporen, Desorption) von **MK-8-M** thermisch graphitisiert bei 2000 °C und 2400 °C.

**4.3.2.2.3. Inverse Opalstruktur (MK-IO-P und MK-IO-M)** Werden Ludox TM-50 Partikel als Templat in der Synthese von mesoporösen Kohlenstoffen verwendet, so entstehen Kohlenstoffmaterialien (MK-IO) mit deutlich größeren Mesoporen als in den CMK Materialien. Dabei sind auch die entstehenden Porenwände deutlich dicker, was zu einer erhöhten Stabilität der Kohlenstoffmaterialien bei der thermischen Graphitisierung führen kann.

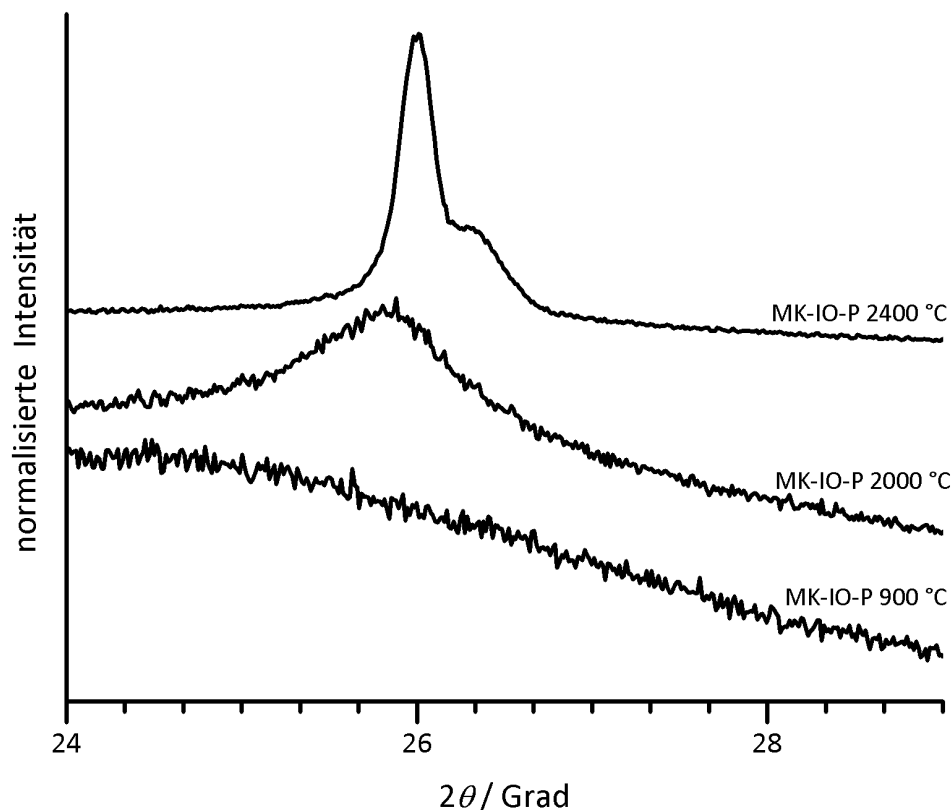
Da die MK-IO Materialien keine Reflexe im Kleinwinkelbereich aufweisen wird dieser auch nicht gesondert gezeigt. Bei der thermischen Graphitisierung des Materials **MK-IO-P** entstehen in den Porenwänden bei 2000 °C turbostratisch geordnete Kohlenstoffphasen. Dies ist in der Abbildung 4.86 anhand des Reflexes bei  $2\theta = 25.9$  zu erkennen.



**Abbildung 4.86.** Röntgenpulverdiffraktogramm von MK-IO-P (Ludox TM-50 Partikel als Templat).

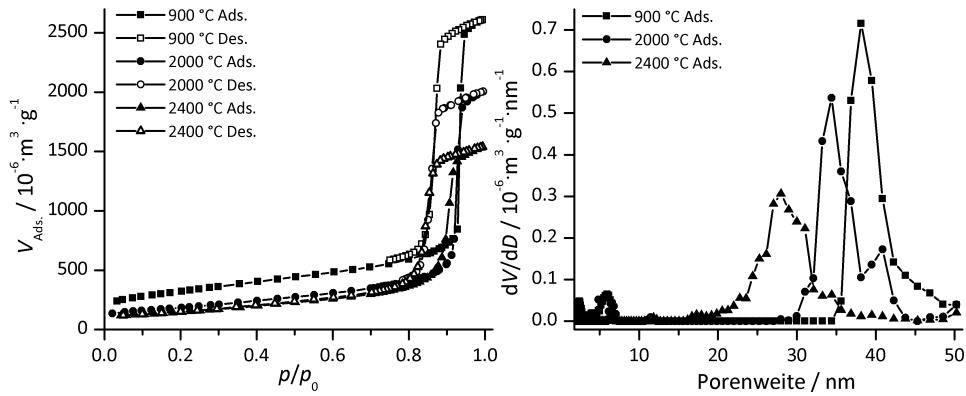
Durch die Graphitisierung bei einer höheren Temperatur (2400 °C) nimmt der Abstand der Kohlenstoffschichten in den Porenwänden ab. In der Abbildung 4.87 ist ein zusätzlicher (002)-Reflex der geordneten Graphitphase vorhanden. Die Lagen

der (002)-Reflexe der turbostratischen und der geordneten Phasen entspricht einem Schichtabstand von 0.342 nm bzw. 0.336 nm. Des Weiteren hat der Reflex in dem Material **MK-IO-P-2400** eine kleinere Halbwertsbreite als der Reflex in dem Material **MK-IO-P-2000**, dies bedeutet die Kohlenstoffschichten liegen zunehmend einheitlich geordnet vor. Bei der Graphitisierung bei 2000 °C ist der Reflex noch als  $T_S$ , verursacht durch den turbostratischen Kohlenstoff, zu bezeichnen. Der Reflex in dem Material nach der Graphitisierung bei 2400 °C ist hingegen als  $T_N$  zu klassifizieren, da hier auch Graphenschichten mit einem kleinen Schichtabstand vorliegen.



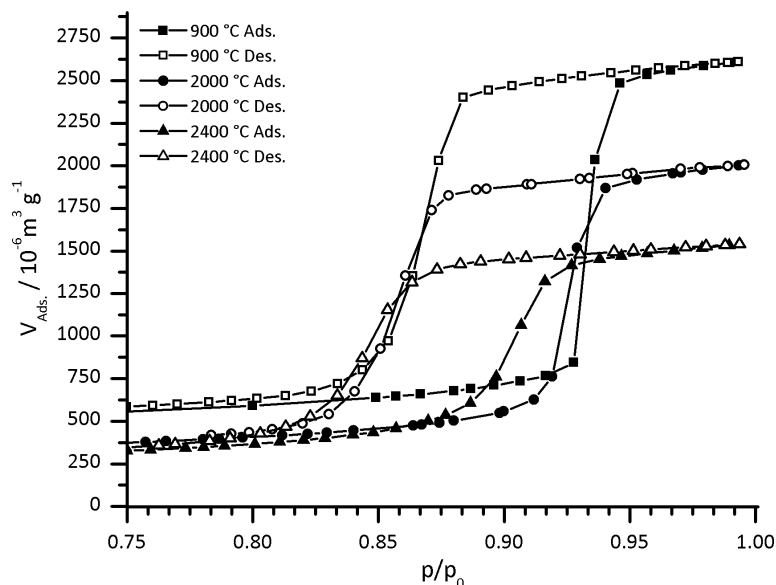
**Abbildung 4.87.** Röntgenpulverdiffraktogramm von **MK-IO-P** (Ludox TM-50 Partikel als Templat). Thermisch graphitisiert bei 2000 °C und 2400 °C.

Die Veränderung des Porensystems in dem Material **MK-IO-P**, durch die thermische Graphitisierung, lässt sich sehr gut anhand der Stickstoff-Physisorptionsisotherme verfolgen (Abb. 4.88). Alle Materialien zeigen eine Typ IV Isotherme mit einer H1 Hysterese. Das Porensystem in dem Material wird also durch die Graphitisierung nicht zerstört.



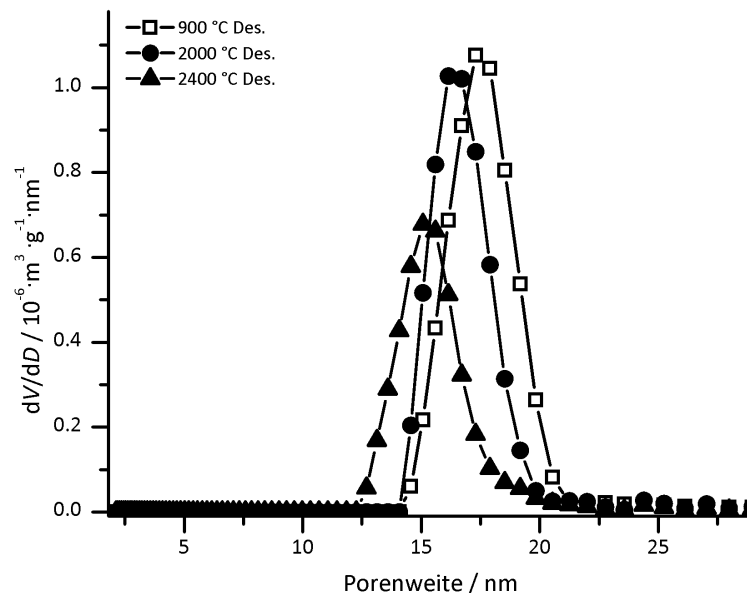
**Abbildung 4.88.** Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) und Porengrößenverteilung (QSDFT, zyl. und sph. Poren, Adsorption) von **MK-IO-P** thermisch graphitisiert bei 2000 °C und 2400 °C.

Eine detailliertere Ansicht der Hysteresen zeigt, dass durch die thermische Graphitisierung die Poren kleiner werden (Abb. 4.89). Dies ist anhand der Lage der Wendepunkte in der Adsorption erkennbar. Je nach der Temperatur bei der Graphitisierung, werden diese zu kleineren Relativdrücken hin verschoben. Des Weiteren ist zu erkennen, dass die Porenweitenverteilung durch die Graphitisierung zunimmt, da der Anstieg der Adsorption bei 2000 °C und 2400 °C flacher wird.



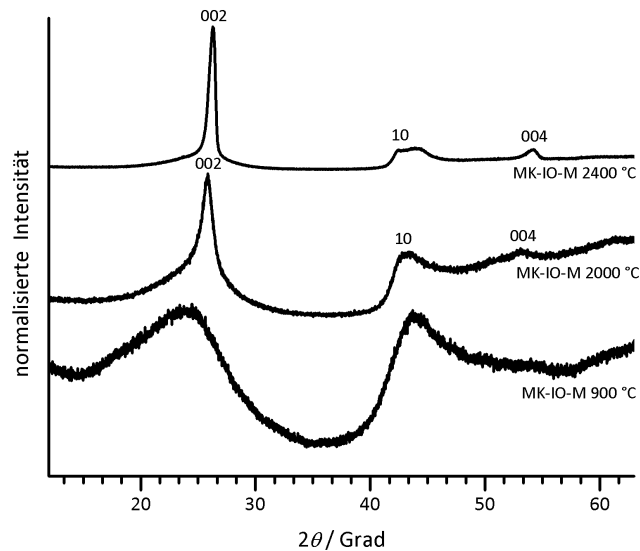
**Abbildung 4.89.** Ausschnitt aus den Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) des thermisch graphitisierten Materials **MK-IO-P**.

Die Lage der Wendepunkte in der Desorption ändert sich ebenfalls hin zu kleineren Relativdrücken, wenn auch die Verschiebung weniger stark ausgeprägt ist. Das Porensystem in dem Material **MK-IO-P** besteht aus sphärischen Poren, welche durch zylindrische Poreneingänge miteinander Verbunden sind. Dabei haben die Poreneingänge einen kleineren Durchmesser als die sphärischen Poren. Die QSDFT-Auswertung der Adsorption zeigt, dass die Porenweite von 38 nm auf 34.4 nm (2000 °C) beziehungsweise 27.9 nm (2400 °C) abnimmt (Abb. 4.88). Die Auswertung der Porenweitenverteilung der Poreneingänge ist durch QSDFT Analyse der Desorption möglich, hierbei muss der Kernel für zylindrische Poren verwendet werden (Abb. 4.89). Es zeigt sich, dass die thermische Behandlung des Materials bei 2000 °C und 2400 °C dazu führt, dass die Porenweite der Porezugänge ebenfalls mit steigender Temperatur kleiner wird, dabei ist die Änderung jedoch weniger ausgeprägt als bei den sphärischen Poren.



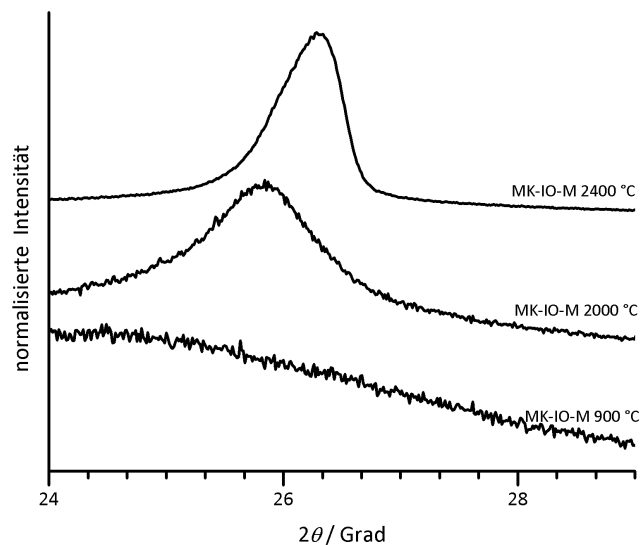
**Abbildung 4.90.** Porengrößenverteilung (QSDFT, zyl. Poren, Desorption) von **MK-IO-P**, thermisch graphitisiert bei 2000 °C und 2400 °C.

Das Material **MK-IO-M** wurde ebenfalls thermisch graphitisiert. Die Röntgenpulverdiffraktogramme dieser Materialien sind in der Abbildung 4.91 dargestellt. Es zeigt sich auch hier, dass die Porenwände durch die zweistündige Temperaturbehandlung bei 2000 °C und 2400 °C graphitisiert werden können. Bei beiden Temperaturen sind die (002), (010) und (004) Reflexe einer Graphitphase im Röntgenpulverdiffraktogramm erkennbar. Es zeigt sich auch hier, dass die höhere Temperatur von 2400 °C zu schärferen Reflexen führt.



**Abbildung 4.91.** Röntgenpulverdiffraktogramm von **MK-IO-M** (Ludox TM-50 Partikel als Templat), der bei verschiedenen Temperaturen graphitisiert wurde.

Die Lage des (002)-Reflexes bei der Probe **MK-IO-M-2000** entspricht einer turbo-statischen Anordnung des Kohlenstoffes in den Wänden (Abb. 4.92), was zu dem erwarteten Verlauf des  $T_S$  Reflex führt. Der Schichtabstand beträgt hier 0.345 nm. Durch die höhere Temperatur findet eine höhere Ordnung der Kohlenstoffschichten in den Porenwänden statt, was dazu führt, dass bei 2400 °C der Schichtabstand auf 0.339 nm sinkt.

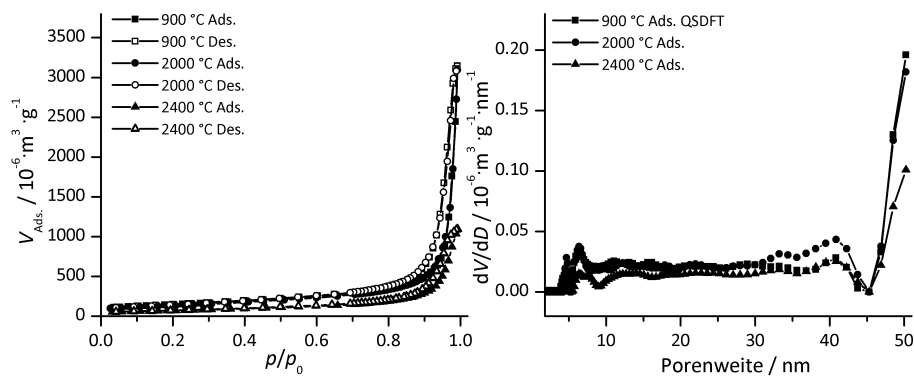


**Abbildung 4.92.** Röntgenpulverdiffraktogramm von **MK-IO-M** (Ludox TM-50 Partikel als Templat), der bei verschiedenen Temperaturen graphitisiert wurde.

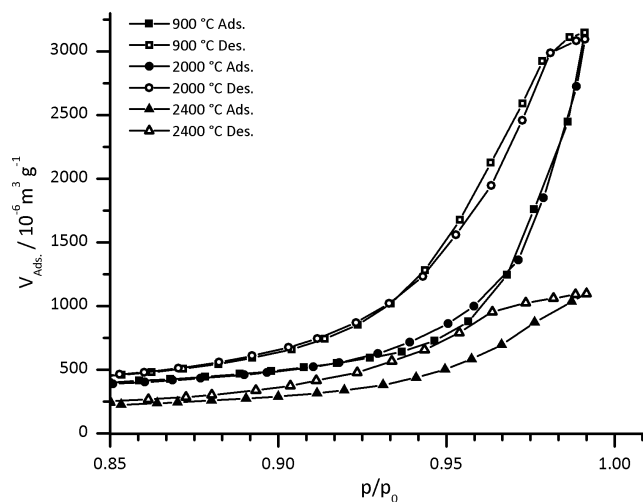


Das Material **MK-IO-M** kann durch die Stickstoff-Physisorption charakterisiert werden (Abb. 4.93). Jedoch sind die Poren in dem Material am oberen Ende des Definitionsbereichs der Mesoporen (nahe bei 50 nm), was dazu führt, dass die Auswertung der Isothermen mittels der QSDFT-Methode nicht ohne Einschränkungen möglich ist.

Die Porenweitenverteilung, ermittelt durch die QSDFT-Methode, zeigt nicht den vollständigen Verlauf der Verteilung der Mesoporenweiten. Um jedoch zumindest eine qualitative Aussage über den Einfluss der Graphitisierung auf die Porenweitenverteilung in dem Material **MK-IO-M** treffen zu können, wurde auch die BJH-Methode verwendet (Abb. 4.95).

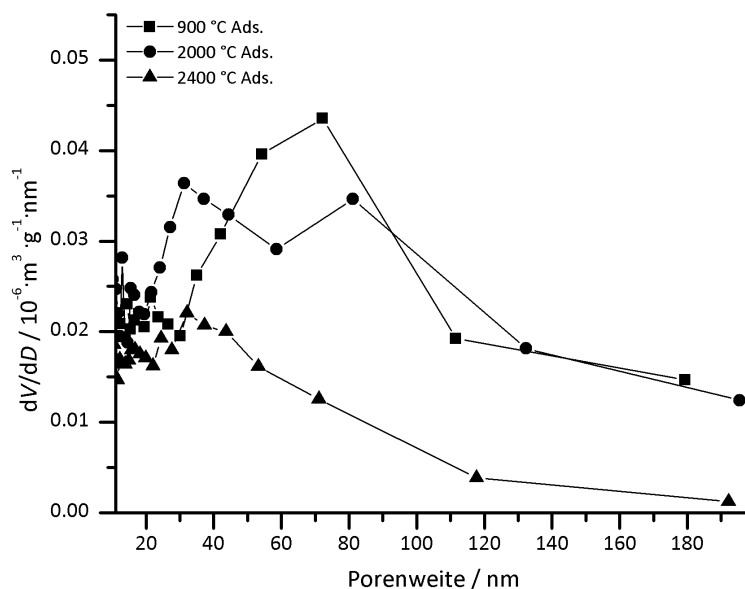


**Abbildung 4.93.** Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) und Porengrößenverteilung (QSDFT, zyl. und sph. Poren, Adsorption) von **MK-IO-M** thermisch graphitisiert bei 2000 °C und 2400 °C.



**Abbildung 4.94.** Ausschnitt aus den Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K, **MK-IO-M**).

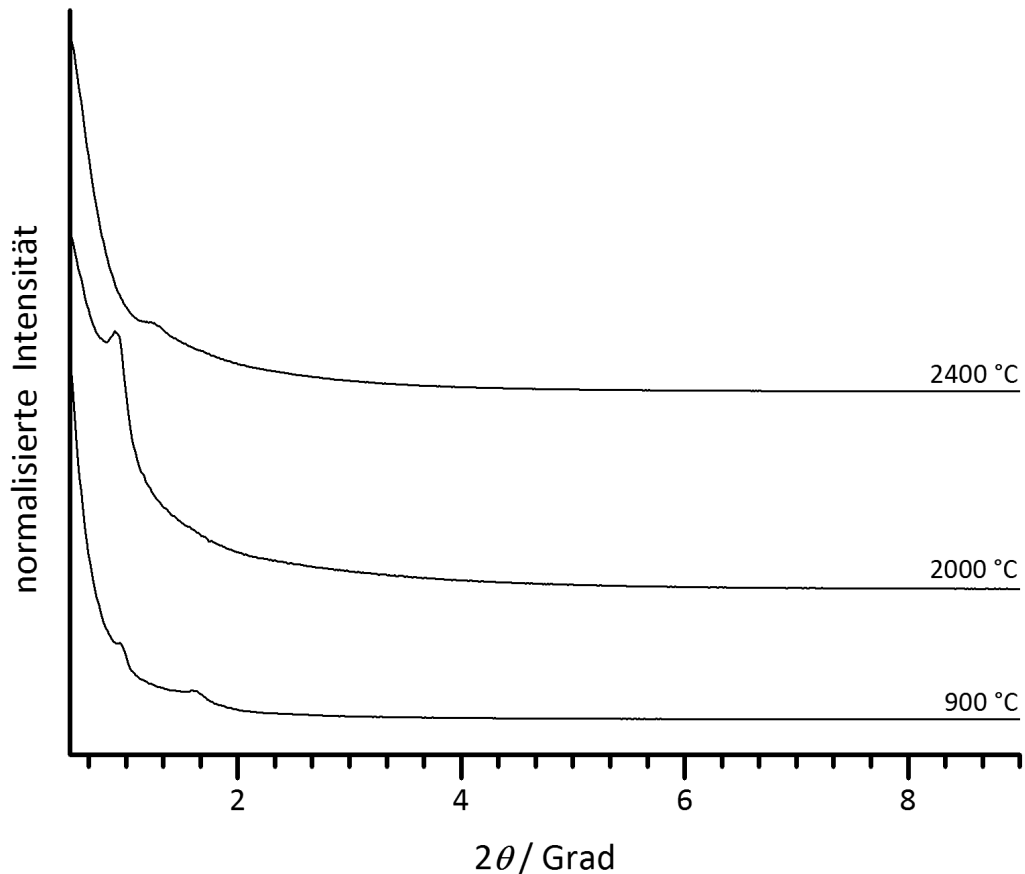
Bei der Auswertung mittels BJH-Methode ist jedoch zu beachten, dass diese Methode eigentlich nur für zylindrische Poren gilt, die hier gezeigten Werte der Porenweite sind daher etwas verschoben. Was jedoch stimmt ist der tendenzielle Verlauf. Hier kann festgestellt werden, dass durch die thermische Graphitisierung in dem Material **MK-IO-M** die Porenweite mit zunehmender Temperatur der Graphitisierung abnimmt.



**Abbildung 4.95.** Stickstoff-Physisorptionsisothermen (gemessen bei 77 K, Melaminharz) und Porengrößenverteilung (BJH Adsorption) von **MK-IO-M** thermisch graphitisiert bei 2000 °C und 2400 °C.

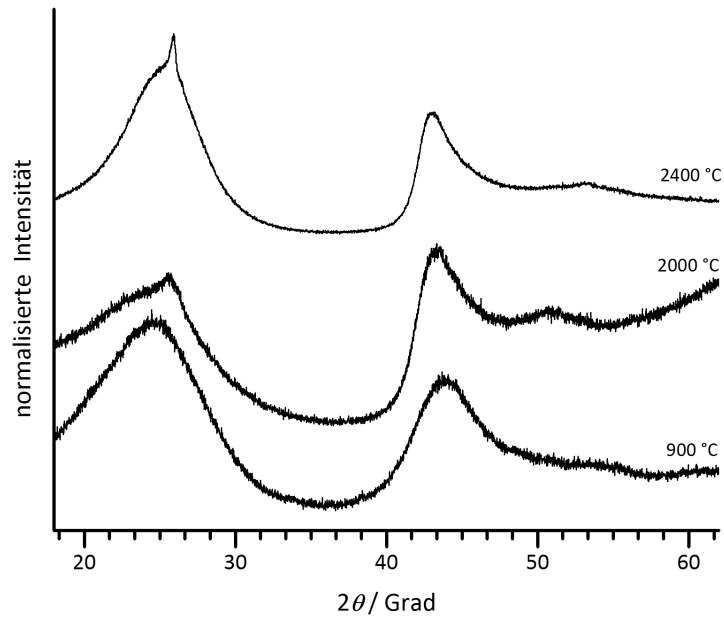
## 4.3.2.3. Mesoporöse Kohlenstoffe aus dem EISA-Prozess

Die Versuche zur thermischen Graphitisierung von mesoporösen Kohlenstoffen aus dem EISA Prozess wurden exemplarisch an dem Material **MK-E-3** vorgenommen. Dieses Material ist von den charakteristischen Werten der Oberfläche und des Porenvolumens her mit den Standard-CMK-Kohlenstoffen vergleichbar und wurde deswegen als Modell-Kohlenstoff ausgewählt.



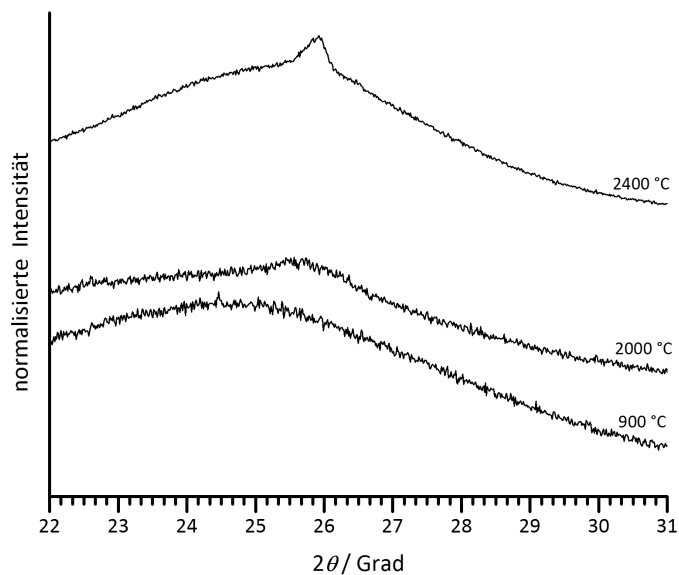
**Abbildung 4.96.** Kleinwinkelbereich der Röntgenpulverdiffraktogramme von **MK-E-3**, thermisch graphitisiert bei 2000 °C und 2400 °C.

In der Abbildung 4.96 sind die Röntgenpulverdiffraktogramme des Kleinwinkelbereiches des Materials **MK-E-3** nach der Carbonisierung bei 900 °C und nach den thermischen Graphitisierungen bei 2000 °C und 2400 °C gezeigt. Die Ordnung der Porenwände nimmt durch die Graphitisierung bei 2000 °C ab, es ist nur noch der (100)-Reflex zu erkennen. Das Material, welches bei 2400 °C graphitisiert wurde, hat keinen eindeutigen Reflex im Kleinwinkelbereich, es ist nur ein sehr breiter Reflex vorhanden. Die Wandstärken verändert sich von 5,8 nm auf 5,6 nm durch die thermische Graphitisierung bei 2000 °C.



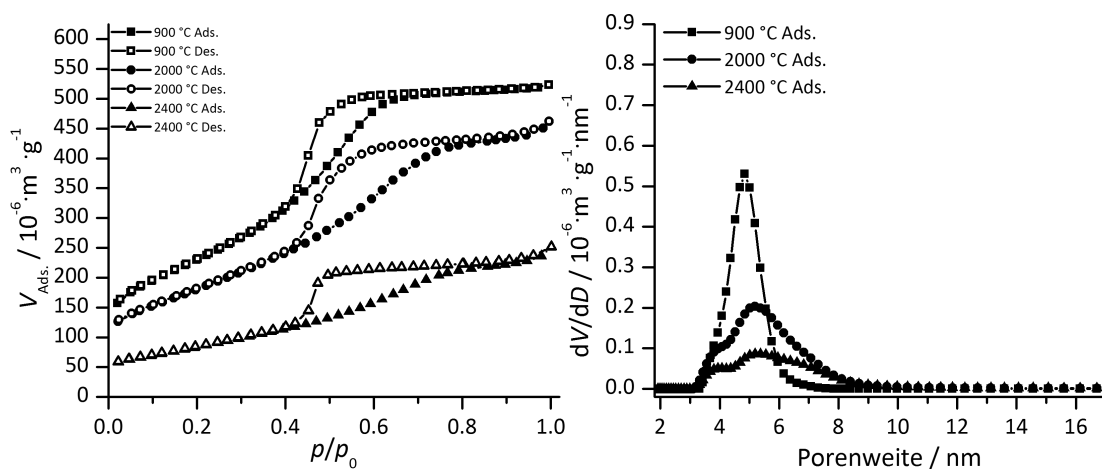
**Abbildung 4.97.** Weitwinkelbereich der Röntgenpulverdiffraktogramme von **MK-E-3**, thermisch graphitisiert bei 2000 °C und 2400 °C.

Graphitphasen in den Porenwänden entstehen in dem Material **MK-E-3** bei einer Temperatur von 2000 °C (siehe Abb. 4.99). Durch die Erhöhung der Temperatur bei der Graphitisierung nimmt die Intensität des (002)-Reflexes zu und die Halbwertsbreite des gesamten Reflexbereichs zwischen  $2\theta = 20$  und 30 wird kleiner, was insgesamt einer höheren Ordnung des Kohlenstoffes in den Porenwänden entspricht.



**Abbildung 4.98.** Röntgenpulverdiffraktogramm von **MK-E-3**, thermisch graphitisiert bei 2000 °C und 2400 °C.

Die Verteilung der Porenweiten ist, zusammen mit den dazugehörigen Isothermen, in der Abbildung 4.99 für das Material **MK-E-3** gezeigt. Die enge Porenweitenverteilung bei 900 °C ist durch die thermische Graphitisierung bei 2400 °C nicht mehr vorhanden, vielmehr liegen sehr breit verteilte Mesoporen von 3 nm bis 8 nm vor. Die BET-Oberfläche nimmt durch die Graphitisierung stark ab. Das Ausgangsmaterial **MK-E-3** hat eine spezifische Oberfläche von  $1136 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , welche nach der thermischen Graphitisierung bei 2000 °C auf  $653 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  absinkt. Die höhere Temperatur bei der Graphitisierung führt zu einer nochmals kleineren BET-Oberfläche von  $552 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Das Porenvolumen beträgt nach der Graphitisierung bei 2400 °C  $0.51 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , bei 2000 °C ist es  $0.68 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  und nach der Carbonisierung ist es  $1.47 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ .



**Abbildung 4.99.** Stickstoff-Physisorptionsisothermen von **MK-E-3** (77 K). Die Porenweitenverteilungen (zyl. Poren, Adsorption) wurden durch die QSDFT-Analyse der Adsorption berechnet.

### 4.3.3. Raman-Spektroskopie

Bisher wurde in diesem Kapitel die Röntgenpulverdiffraktometrie als Methode zu Charakterisierung der thermischen Graphitisierung herangezogen. Eine weitere Methode, um die Graphitphasen in den Porenwänden zu charakterisieren, ist die Raman-Spektroskopie. Hierbei eignen sich insbesondere die D und G Banden, welche im Raman-Spektrum bei  $1350\text{ cm}^{-1}$  bzw. bei  $1580\text{ cm}^{-1}$  auftreten. Sie geben einen Anhaltspunkt über das Verhältnis von ungeordnet vorliegendem Kohlenstoff (D-Bande) zu Kohlenstoffschichten in der Graphitphase (G-Bande) in dem jeweiligen Material. In der Abbildung 4.100 ist beispielhaft das gemessene Raman-Spektrum des Materials **MK-3-P** gezeigt, welches bei  $2000\text{ °C}$  thermisch graphitisiert wurde. Die restlichen Raman-Spektren sind im Anhang gezeigt (S. 303).

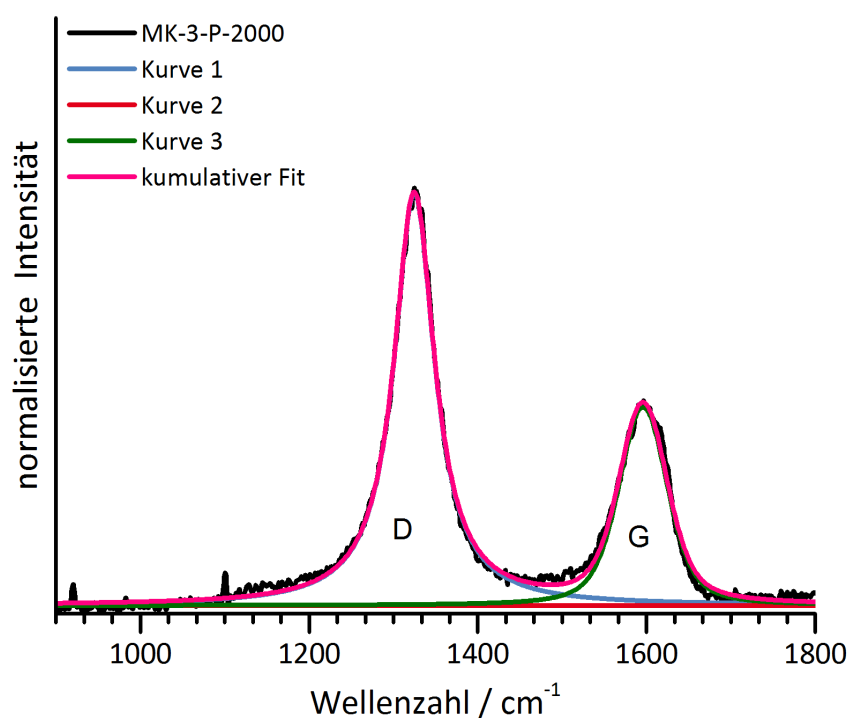
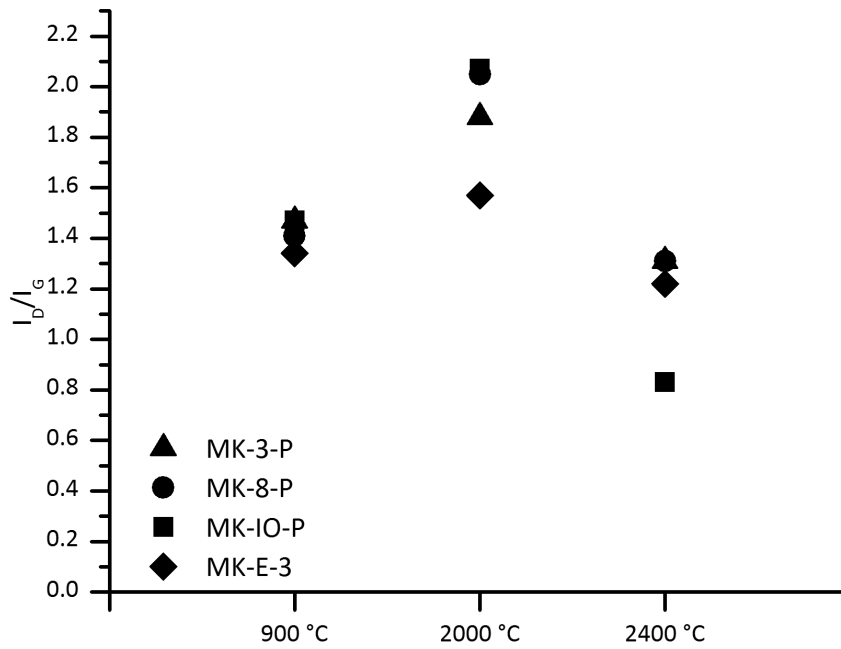
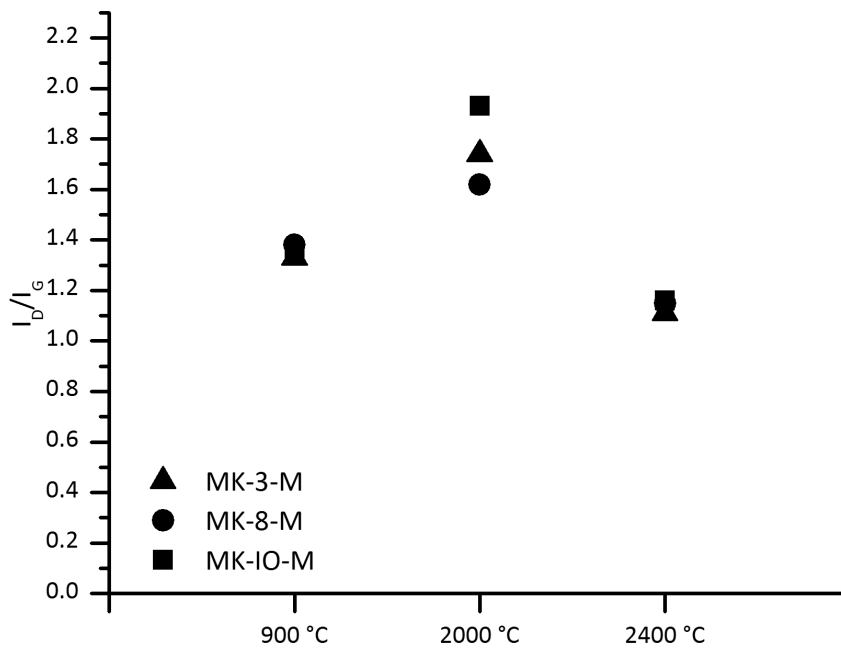


Abbildung 4.100. Raman-Spektrum von **MK-3-P**, thermisch graphitisiert bei  $2000\text{ °C}$ .

Die eigentliche Auswertung der Raman-Spektren erfolgt durch Errechnen des Quotienten aus den Integralen der charakteristischen Banden ( $R = I_D \cdot I_G^{-1}$ ). Dazu wurden Kurven an die Messung gefittet (Lorentz-Funktion) und die Integralflächen bestimmt. Die Auftragung des R-Wertes gegen die Temperatur ist für die Kohlenstoffe mit Phenolresolvorstufe in der Abbildung 4.101 und für die entsprechenden Melaminresolvarianten in der Abbildung 4.102 gezeigt.



**Abbildung 4.101.** R-Werte ( $I_D/I_G$ ) aller synthetisierten Kohlenstoffe mit Phenolharz als Vorstufe.



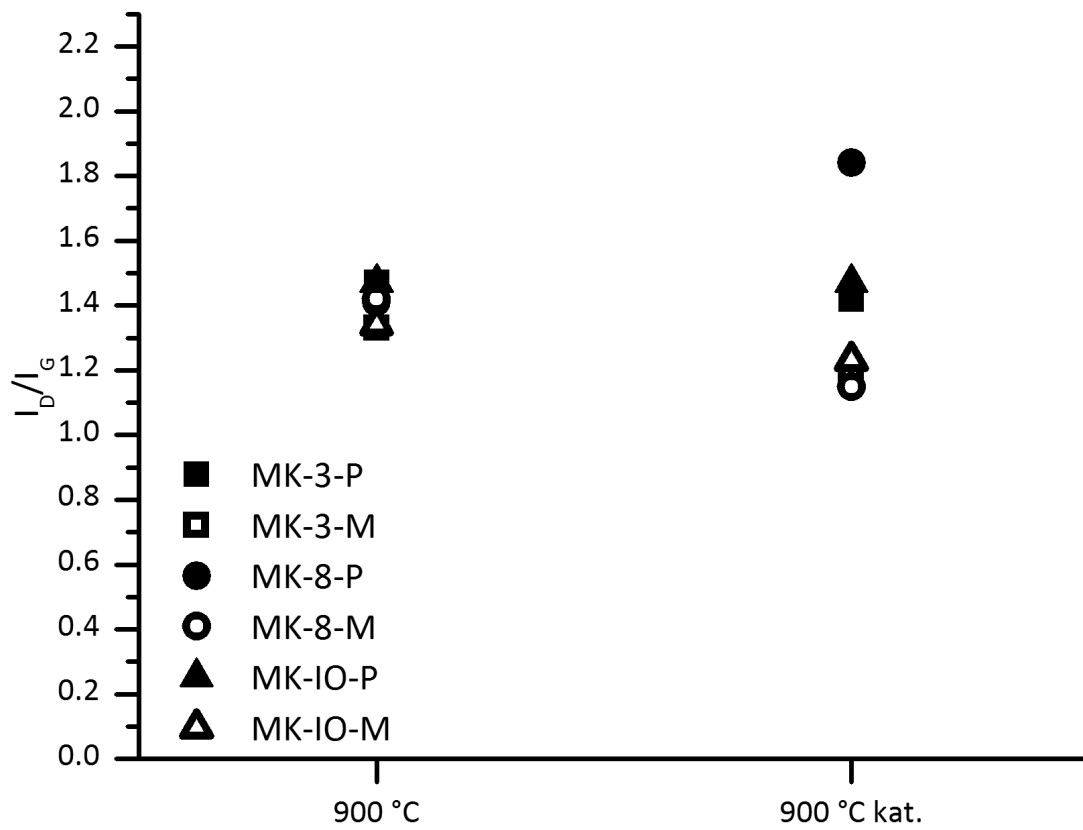
**Abbildung 4.102.** R-Werte ( $I_D/I_G$ ) aller synthetisierten Kohlenstoffe mit Melaminharz als Vorstufe.

Bedingt durch die Messmethode, lässt sich bei der Raman-Spektroskopie an meso-

porösen Kohlenstoffpartikeln die Änderung des Anteils der Graphitphase in den Porenwänden bei unterschiedlichen Temperaturen nur im Verhältnis zu Kohlenstoff in der ungeordneten Phase bestimmen, ein absoluter Wert wird nicht ermittelt. Die Auswertung des R-Wertes zeigt für alle Kohlenstoffe den selben Trend. Nach der Carbonisierung ist der R-Wert mit etwa 1.4 in allen Materialien gleich. Durch die thermische Graphitisierung bei 2000 °C, bei der in den Röntgenpulverdiffraktogrammen für alle Proben die Bildung einer turbostratischen Phase festgestellt werden konnte, steigt der R-Wert in allen Materialien auf etwa 1.6 bis 2.0 an. Dies bedeutet, in den Materialien kann mittels Raman-Spektroskopie nachgewiesen werden, dass der Anteil an ungeordnetem Kohlenstoff, im Verhältnis zu dem Kohlenstoff in der Graphitphase, zunimmt. Dies liegt zum einen an der Änderung der Zusammensetzung der Porenwände, hier nimmt der Anteil an Kohlenstoff zu und die Elemente Wasserstoff und Sauerstoff sind nicht mehr nachweisbar. Dies geht mit einer Umstrukturierung der Kohlenstoffbindungen einher, was wiederum die D-Bande vergrößert. Zum anderen steigt, wie in der Abbildung 1.21 auf Seite 30 gezeigt, ab etwa 1700 K der Anteil der Kreuzverknüpfungen und es entstehen wieder mehr Unregelmäßigkeiten in der Anordnung der Schichten. Eine höhere Temperatur (2400 °C) bei der Graphitisierung führt bei allen Materialien zu einem Sinken des R-Werts auf etwa 0.8 bis 1.3. Insgesamt betrachtet sind die Veränderungen der R-Werte in den Kohlenstoffen aus Melaminresol kleiner als in den Kohlenstoffen, welche auf Phenolresol basieren.

Die Auswertung der Raman-Spektren der Kohlenstoffe, welche katalytisch graphitisiert wurden, sind in der Abbildung 4.103 gezeigt. Das Verhältnis von ungeordnetem Kohlenstoff zu geordnetem Kohlenstoff nach der Graphitisierung ist je nach Kohlenstoffvorstufe unterschiedlich. Der R-Wert der Kohlenstoffe mit Melaminharz sind nach der katalytischen Graphitisierung nahezu identisch zu den R-Werten der entsprechenden Kohlenstoffe nach der thermischen Graphitisierung. Alle sechs Materialien weisen einen R-Wert von 1.11 bis 1.3 auf, welche jeweils unterhalb des R-Wertes des entsprechenden Kohlenstoffes nach der Carbonisierung bei 900 °C liegt. Bei diesen Materialien hat durch die katalytische Graphitisierung der Anteil an ungeordnet vorliegendem Kohlenstoff im Verhältnis zum geordnet vorliegendem Kohlenstoff abgenommen. Bei der Verwendung von Phenolharz als Kohlenstoffvorstufe ist das Ergebnis ein anderes. Hier ändert sich durch die katalytische Graphitisierung der R-Wert nicht, beziehungsweise nimmt im Falle des Materials **MK-8-P** zu.



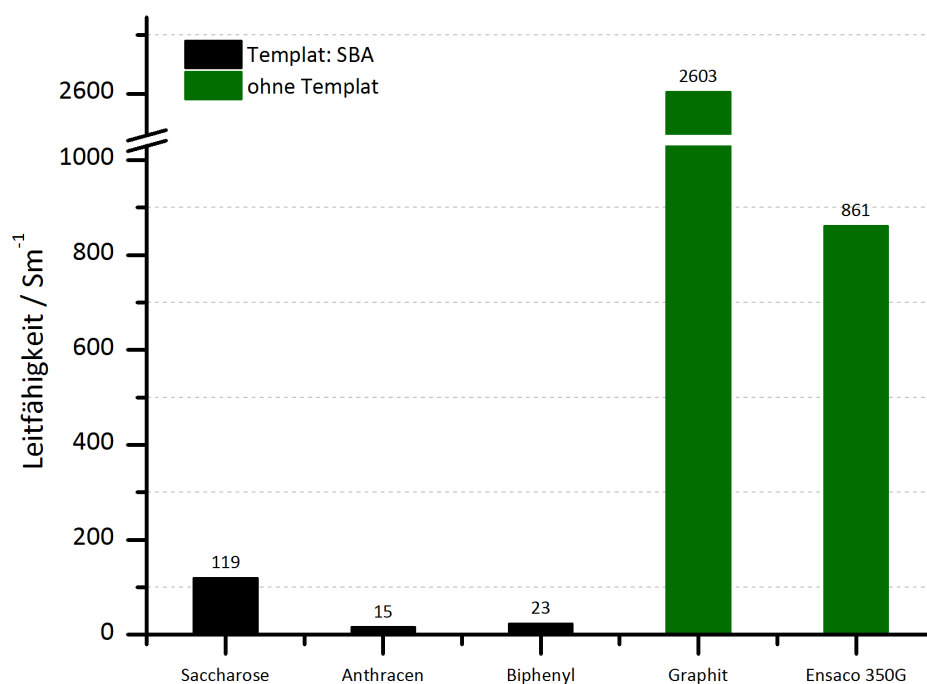


**Abbildung 4.103.** R-Werte ( $I_D/I_G$ ) aller Kohlenstoffe mit katalytisch graphitisierten Porenwänden. Vorstufe: Phenolharz gefüllte Punkte, Melaminharz offene Punkte.

#### 4.3.4. Einfluss der Graphitisierung auf die elektrische Leitfähigkeit von mesoporösen Kohlenstoffen

In diesem Kapitel wird beschrieben, wie die vorhergehend dargestellten Versuche zur katalytischen und thermischen Graphitisierung der Porenwände einen Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit der mesoporösen Kohlenstoffe haben.

In der Literatur gibt es zu diesem Thema sehr wenige und auch keine systematischen Untersuchungen. Um die hier verwendete Methode (siehe Kapitel 2.4, ab Seite 81) zur Charakterisierung der elektrischen Leitfähigkeit der Kohlenstoffmaterialien zu validieren, wurden daher die Materialien **MK-3-Ant** und **MK-3-Bpy** verwendet. Für diese Materialien sind in der Literatur Leitfähigkeiten publiziert und können daher verglichen werden.<sup>(47)</sup> Des Weiteren wurden Messungen an dem **CMK-3** durchgeführt und der kommerzielle Kohlenstoff Ensaco 350G sowie Graphit-Pulver charakterisiert, um die Messungen an den eigenen Materialien besser einordnen zu können (Abb. 4.104).



**Abbildung 4.104.** Elektrische Leitfähigkeit von porösen Kohlenstoffen (schwarz, Templat: SBA-15, Carbonisierungstemperatur: 900 °C) und von Graphit sowie Leitruß (Ensaco 350G der Firma Timcal).

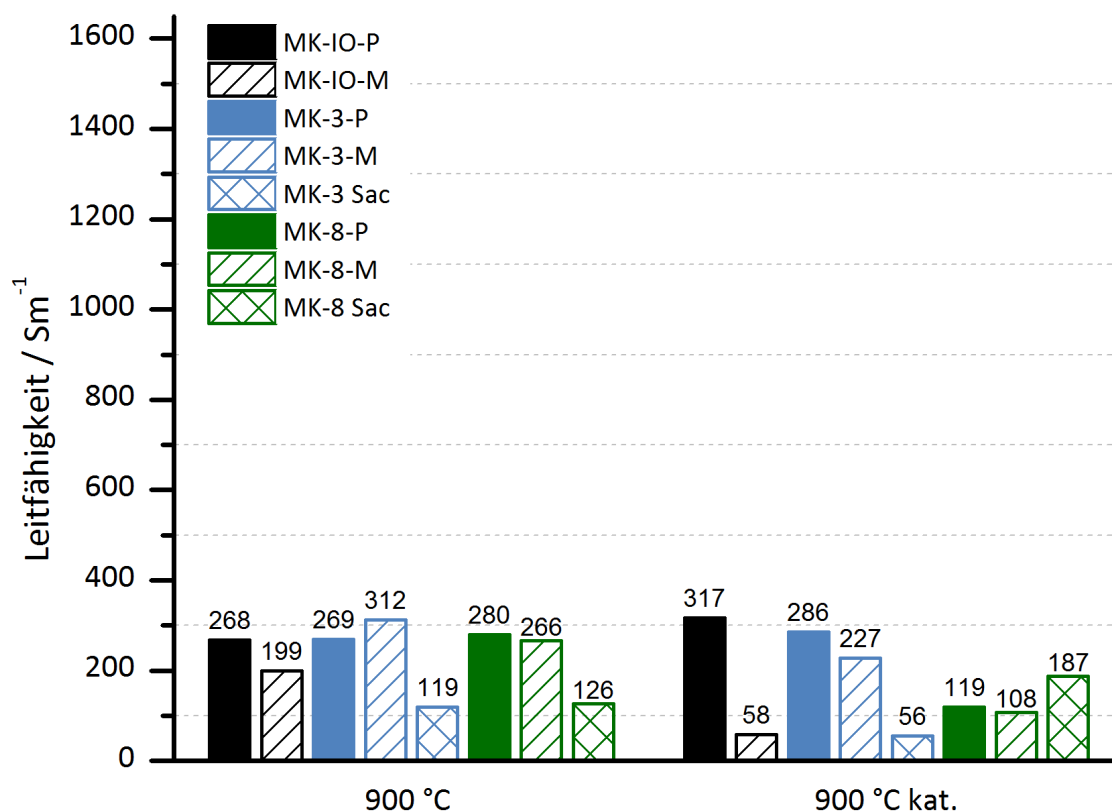
Die mesoporösen Kohlenstoffe **MK-3-Ant** und **MK-3-Bpy** haben eine elektrische Leitfähigkeit von  $15 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$  bzw.  $23 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ . Diese Werte stimmen sehr gut mit den

von Kim *et al.* in der Literatur veröffentlichten Daten von ebenfalls mit aromatischen Kohlenstoffvorstufen hergestellten mesoporösen Kohlenstoffen überein.(47) Der Leitruß Ensaco 350G besitzt eine Leitfähigkeit von  $861 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$  und beträgt damit etwa ein Drittel der Leitfähigkeit des Graphit-Pulvers ( $2603 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ ). Die elektrische Leitfähigkeit eines vergleichbaren Leitrußes wird in der Literatur mit  $800 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ , bzw.  $890 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$  angegeben.(82, 180) Die in dieser Arbeit entwickelt und verwendete Methode zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit eignet sich also um mesoporöse Kohlenstoffpulver zu charakterisieren. Die Leitfähigkeit des **MK-3-Sac** beträgt  $119 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$  und ist damit deutlich höher als die Leitfähigkeit der Kohlenstoffe **MK-3-Ant** und **MK-3-Bpy**. Eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen könnte in der Vororientierung der aromatischen Kohlenstoffvorstufen liegen. Diese führt zu einer anisotropen elektrischen Leitfähigkeit in einem einzelnen Partikel. Zwischen mehreren Partikeln, welche zufällig zueinander orientiert sind, kommt es jedoch zu einer Erhöhung des Widerstands. Für sich betrachtet hat so zwar jeder einzelne Kohlenstoffpartikel aus aromatischen Vorstufen eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit im Vergleich zu den Kohlenstoffpartikeln aus Saccharose. Als Gesamtsumme weisen jedoch die Partikel aus Saccharose einen geringeren Widerstand auf, da es keine Vorzugsrichtung für die elektrische Leitfähigkeit gibt.

Zunächst wird der Einfluss der katalytischen Graphitisierung auf die elektrische Leitfähigkeiten der Materialien betrachtet. Dazu sind in der Abbildung 4.105 die Leitfähigkeiten der normal carbonisierten und der katalytisch aktivierten Kohlenstoffe gezeigt. Die Auswirkung der katalytischen Graphitisierung ist für die verschiedenen Materialien unterschiedlich und nicht einheitlich.

Für einige Materialien (**MK-IO-P**,**MK-3-P**,**MK-8-Sac**) ist die Leitfähigkeit der katalytisch graphitisierten Proben höher als bei den Proben, welche nur carbonisiert wurden, bei allen anderen Materialien wiederum sinkt die Leitfähigkeit durch die katalytische Graphitisierung. Bei allen Materialien, welche aus Melaminharz hergestellt wurden, sinkt die Leitfähigkeit durch die katalytische Graphitisierung, bei den Proben, die mit Phenolharz hergestellt wurden, gibt es keine eindeutige Tendenz. Hierbei sei jedoch angemerkt, dass die Änderungen der Leitfähigkeit bei den meisten Proben um weniger als  $50 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$  sind, was durchaus im Bereich der Messungenauigkeit dieser Methode liegt (diese beträgt etwa 10%).

Diese schwankenden Ergebnisse können durch die Methode der katalytischen Graphitisierung erklärt werden. Die Entwicklung der Graphitphasen in den Partikeln sind von der statistischen Verteilung des Katalysators im Templat abhängig, daher werden bei allen Partikeln nur Teilbereiche graphitisiert und nicht die gesamten Porenwände. Daher ist die Änderung der Leitfähigkeit bei den katalytisch graphitisierten Kohlenstoffen uneinheitlich und nicht stark ausgeprägt.

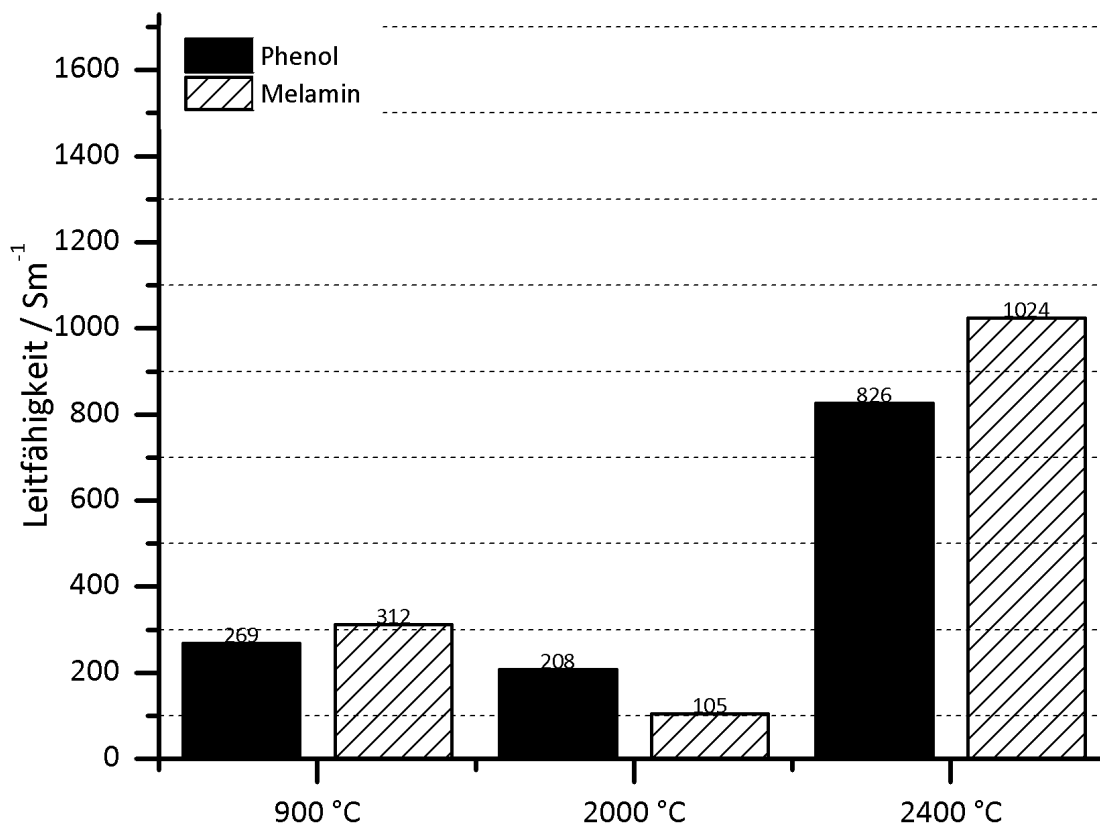


**Abbildung 4.105.** Elektrische Leitfähigkeit von mesoporösen Kohlenstoffen, synthetisiert mit unterschiedlichen Templaten und Vorläuferverbindungen. Alle Kohlenstoffe wurden durch Fe katalytisch graphitisiert (Carbonisierungstemperatur: 900 °C).

Die elektrische Leitfähigkeit der Materialien **MK-3-P** und **MK-3-M** vor und nach den thermischen Graphitisierungen bei 2000 °C und 2400 °C sind in der Abbildung 4.106 dargestellt. Bei diesen Materialien zeigt sich, dass durch die thermische Graphitisierung bei 2000 °C die elektr. Leitfähigkeit der Partikel, im Verhältnis zu der elektrischen Leitfähigkeit der Partikel nach der Carbonisierung, sinkt. Die thermische Graphitisierung bei 2400 °C führt bei den Materialien **MK-3-P** und **MK-3-M** zu einer deutlichen Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit gegenüber der Leitfähigkeit nach der Carbonisierung.

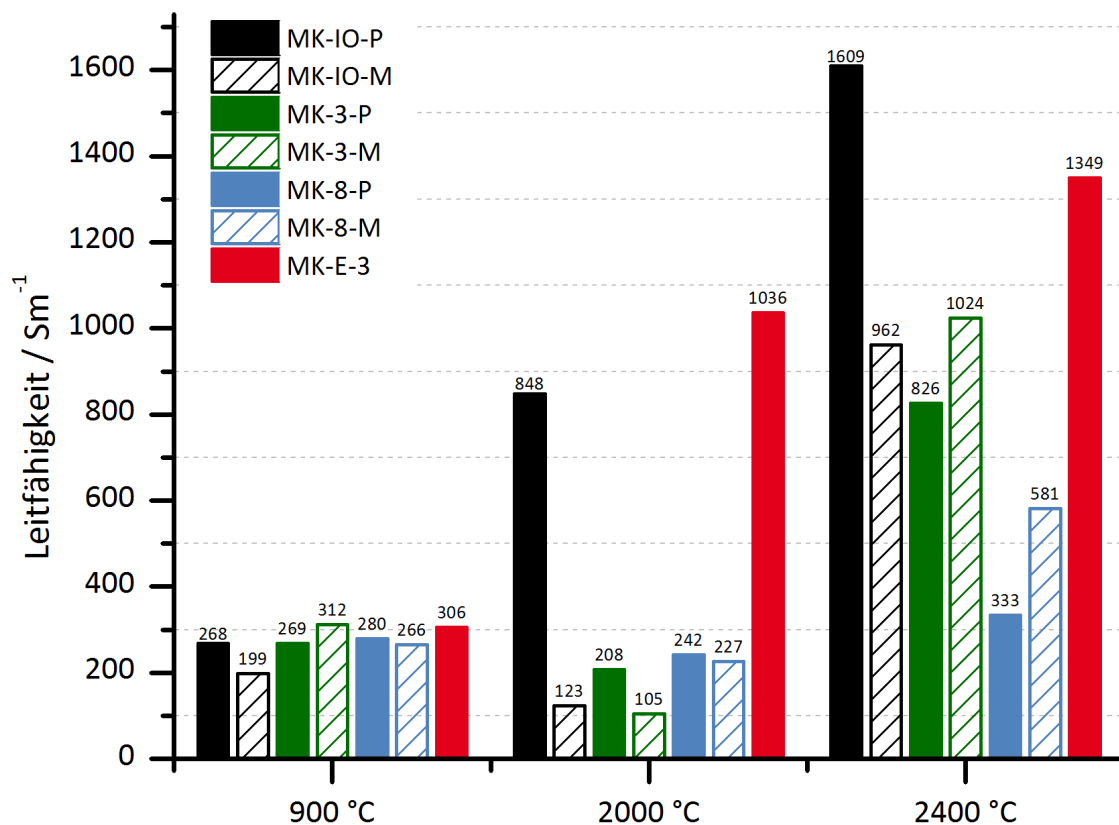
Diese Beobachtung steht zunächst im Widerspruch zu der Erwartungshaltung, dass durch die Graphitisierung die Leitfähigkeit steigt. Die Auswertung der Röntgenpulverdiffraktogramme der entsprechenden Proben zeigt die Bildung von turbostratisch geordneten Kohlenstoffphasen in den Porenwänden aller Materialien. Das dennoch die Leitfähigkeit der Partikel sinkt kann unter Zuhilfenahme der Raman-Spektroskopie erklärt werden. Durch die Raman-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass bei der thermischen Graphitisierung bei 2000 °C der Anteil an ungeord-

net vorliegendem Kohlenstoff in den Porenwänden, im Verhältnis zu Kohlenstoff in der Graphitphase, größer ist. Die Zunahme der Partikel-Leitfähigkeit nach der thermischen Graphitisierung bei 2400 °C ist sowohl durch die Reflexe in den Röntgenpulverdiffraktogrammen (vermehrtes Auftreten von (002)-Reflexen die dem Graphitschichtabstand von 0.335 nm entsprechen) als auch durch die R-Werte aus den Raman-Spektren (höherer Anteil an G-Banden) erklärbar.



**Abbildung 4.106.** Elektrische Leitfähigkeit von MK-3 Kohlenstoffen, hergestellt mit Phenol- oder Melaminresol als Vorstufen, carbonisiert bei 900 °C und anschließender thermischer Graphitisierung bei 2000 °C und 2400 °C.

Die Trends in der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit, welche in dem Material CMK-3 sowohl für die Phenolharzvorstufe als auch für die Melaminharzvorstufe beobachtet werden konnte, sind auch bei den anderen Kohlenstoffmaterialien, welche im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert wurden, zu finden (siehe Abb. 4.107).



**Abbildung 4.107.** Elektrische Leitfähigkeit von allen Kohlenstoffmaterialien hergestellt aus Phenol- oder Melamin-Resol. Carbonisiert bei 900 °C und anschließend thermisch graphitisiert bei 2000 °C und 2400 °C.

Einzig die Materialien **MK-IO-P** und **MK-E-3** haben nach der thermischen Graphitisierung bei 2000 °C eine höhere elektrische Leitfähigkeit als direkt nach der Carbonisierung. Die Gründe für dieses Verhalten können zum Teil durch eine vertiefte Analyse der Röntgenpulverdiffraktogramme aufgeklärt werden. Dazu wurden mit der Scherrer-Gleichung ( 4.4) die Domänengrößen der Graphitkristallite in den Porenwänden berechnet.(74)

$$L = K \cdot \lambda \cdot B^{-1} \cdot \cos(\theta)^{-1} \quad (4.4)$$

In diese Gleichung wurde zur Berechnung von  $L_a$  ein K-Wert von 1.84 bei der Lage des (10)-Reflexes mit der entsprechenden gemessenen Halbwertsbreite (FWHM) und für die Berechnung von  $L_c$  ein K-Wert von 0.89 mit der Lage und Halbwertsbreite des (002)-Reflexes eingesetzt. Für  $\lambda$  wurde mit dem  $K_{\alpha Cu}$ -Wert der Röntgenstrahlung gerechnet. Die graphische Auftragung dieser Größen sind in den Abbildungen 4.108 und 4.109 gezeigt.  $L_a$  entspricht der Länge der Schichten in den Domänen

und  $L_c$  der durchschnittlichen Höhe der gestapelten Schichten.

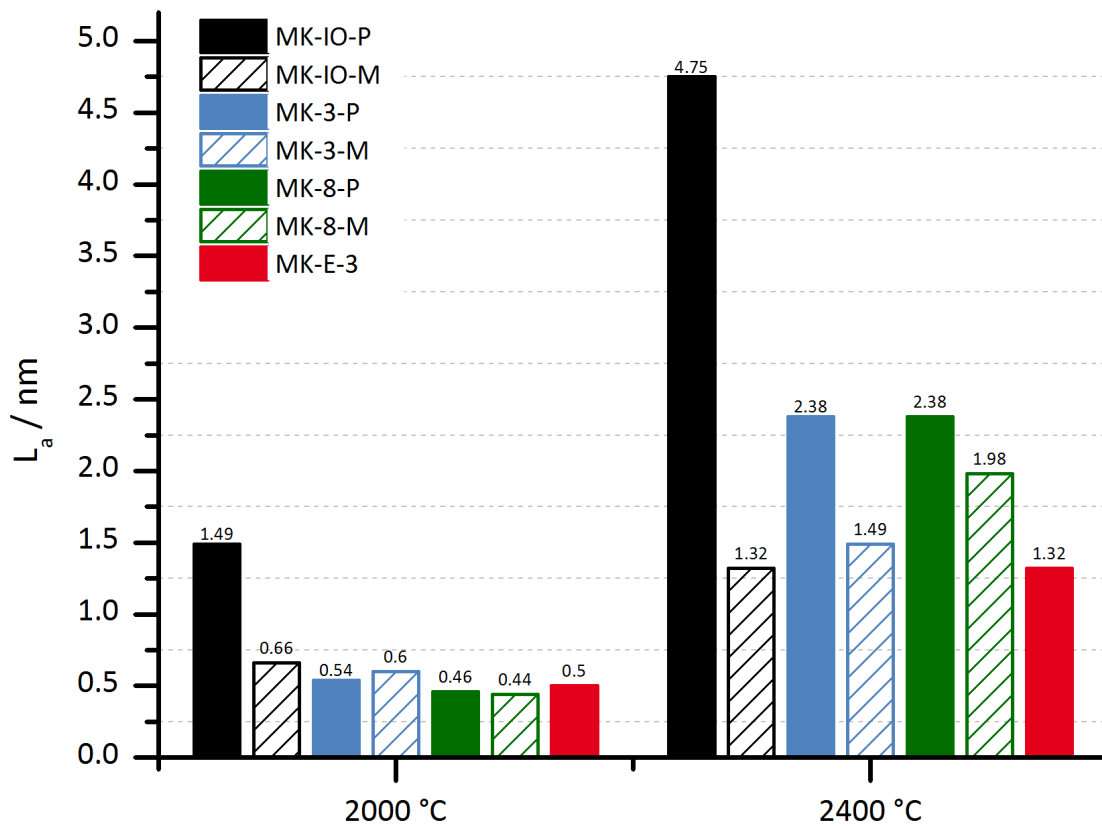


Abbildung 4.108. Änderung des  $L_a$  Wertes der Graphitdomänen in den Porenwänden.

Nach der thermischen Graphitisierung bei 2000 °C ist der  $L_a$ -Wert in dem Material **MK-IO-P** mit 1.49 nm deutlich größer als bei allen anderen vermessenen Materialien, im Vergleich entspricht diese Länge in etwa der Domänenlänge der anderen Materialien bei 2400 °C (Abb. 4.108). Die Stapelhöhe  $L_c$  ist hingegen nicht auffallend anders in dem Material **MK-IO-P** (Abb. 4.109). Da die elektrische Leitfähigkeit parallel zu den Schichten des Graphits deutlich größer ist als senkrecht, ist der Einfluss des  $L_a$ -Werts auf die Leitfähigkeit höher als der  $L_c$ -Wert zu bewerten. Die Erklärung für die erhöhte Leitfähigkeit des **MK-IO-P** Materials bei 2000 °C liegt also an der Länge der entstandenen Graphitschichten, welche in diesem Material höher ist.

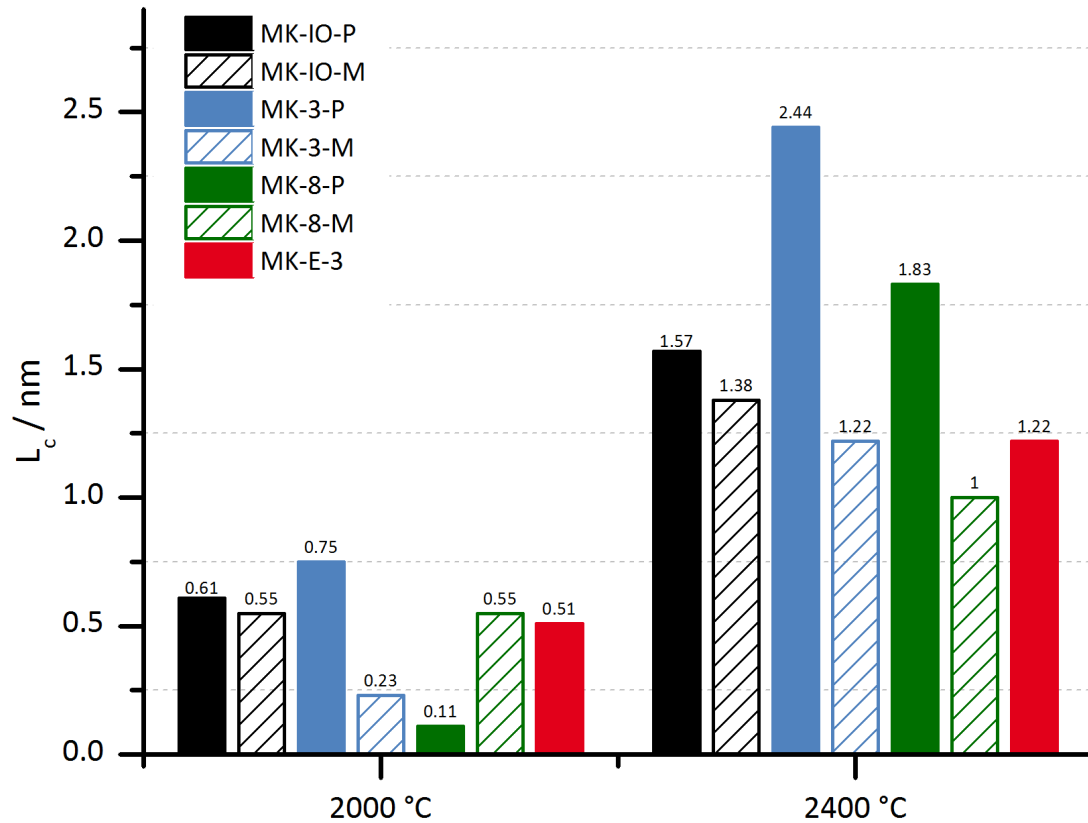


Abbildung 4.109. Änderung des  $L_c$  Wertes der Graphitdomänen in den Porenwänden.

Warum die Domänen in dem Materialien **MK-IO-P** bei 2000 °C einen höheren  $L_a$ -Wert haben und warum auch bei dem **MK-E-3** Material die Leitfähigkeit steigt, obwohl hier die  $L_a$ -Werte gleich sind, liegt auch an den Geometrien der Porensysteme. **MK-IO-P** hat sphärische Poren mit zylindrischen Poreneingängen (inverse Opalstruktur), diese sind auch nach der Graphitisierung noch stabil, schrumpfen lediglich im Durchmesser. Im Gegensatz zu dem Material **MK-IO-M**, welches zwar die selbe Porengeometrie aufweist, diese jedoch, aufgrund des hohen Verlustes an Kohlenstoffvorstufe während der Carbonisierung, nur schlecht ausbildet. Das Material **MK-E-3** hat, wie auch das Material **MK-3-P**, zylindrische Poren, jedoch in der inversen Struktur, was zu einer deutlich größeren und zusammenhängenden Porenwandstruktur führt. Beide Materialien, die eine höhere elektrische Leitfähigkeit nach der thermischen Graphitisierung bei 2000 °C aufweisen, zeichnet also eine große, gut strukturierte und durchgängige Porenwand aus. Dies könnte die Erklärung für die erhöhte Leitfähigkeit sein, da in diesen Materialien zwar ebenfalls der Anteil an graphitisch geordnetem Kohlenstoff im Verhältnis zum ungeordneten Kohlenstoffanteil abgenommen hat, der aus den Raman-Spektren berechnete R-Wert steigt,



wahrscheinlich jedoch der Gesamtanteil an graphitisiertem Kohlenstoff gegenüber den Materialien nach der Carbonisierung bei 900 °C zugenommen hat.

Bezogen auf die Entwicklung der elektrischen Leitfähigkeit zeigen die Versuche zur Graphitisierung der Porenwände bei mesoporösen Kohlenstoffmaterialien eindeutig, dass die thermische Graphitisierung der katalytischen vorzuziehen ist. Durch die katalytische Graphitisierung werden nur Teilbereiche der Porenwände graphitisiert, diese sind statistisch in den Kohlenstoffpartikeln verteilt. Bei der thermischen Graphitisierung hingegen wird die gesamte Porenwand in den Partikeln verändert und die elektrische Leitfähigkeit der Partikel ändert sich deutlich.

### 4.3.5. Zusammenfassung der Darstellung von mesoporösen Kohlenstoffen mit graphitisierten Porenwänden

In den vorhergehenden Kapiteln wurden die verschiedenen mesoporösen Kohlenstoffe zunächst einzeln charakterisiert und anschließend anhand der Versuche zur Graphitisierung durch den Einsatz eines Katalysators oder durch hohe Temperaturen von 2000 °C und 2400 °C versucht die elektrische Leitfähigkeit der Kohlenstoffmaterialien zu erhöhen. Dabei wurde, durch die Kombination aus Röntgenpulverdiffraktometrie, Raman-Spektroskopie, Stickstoff-Physisorption und elektrischer Leitfähigkeit viele neue Ergebnisse über die Vorgänge während der Graphitisierung von den nur wenige Nanometer großen Porenwänden gewonnen.

In der Abbildung 4.110 sind die Ergebnisse der Analysen nach der thermischen Graphitisierung für die Kohlenstoffe MK-3-P und MK-8-P dargestellt. Durch die thermische Graphitisierung bei 2000 °C nimmt in den Materialien die Wandstärke ab, das Porenvolumen sinkt und auch die BET-Oberfläche ist kleiner. Wird die thermische Graphitisierung bei einer noch höheren Temperatur von 2400 °C durchgeführt, so nehmen diese charakteristischen Eigenschaften noch weiter ab.

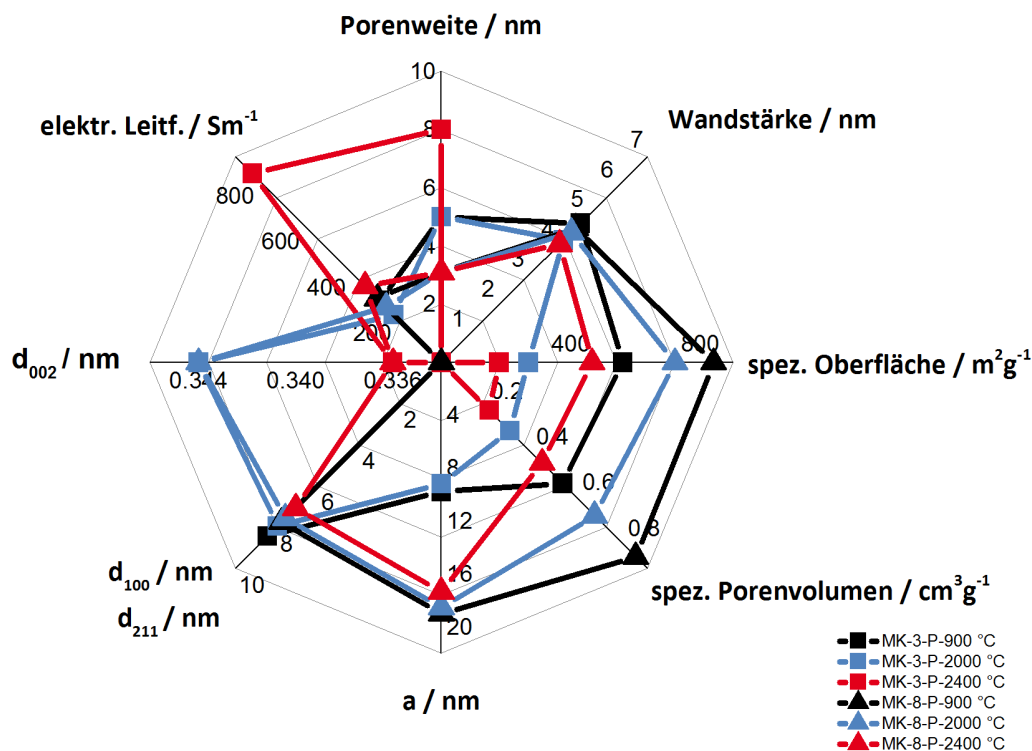
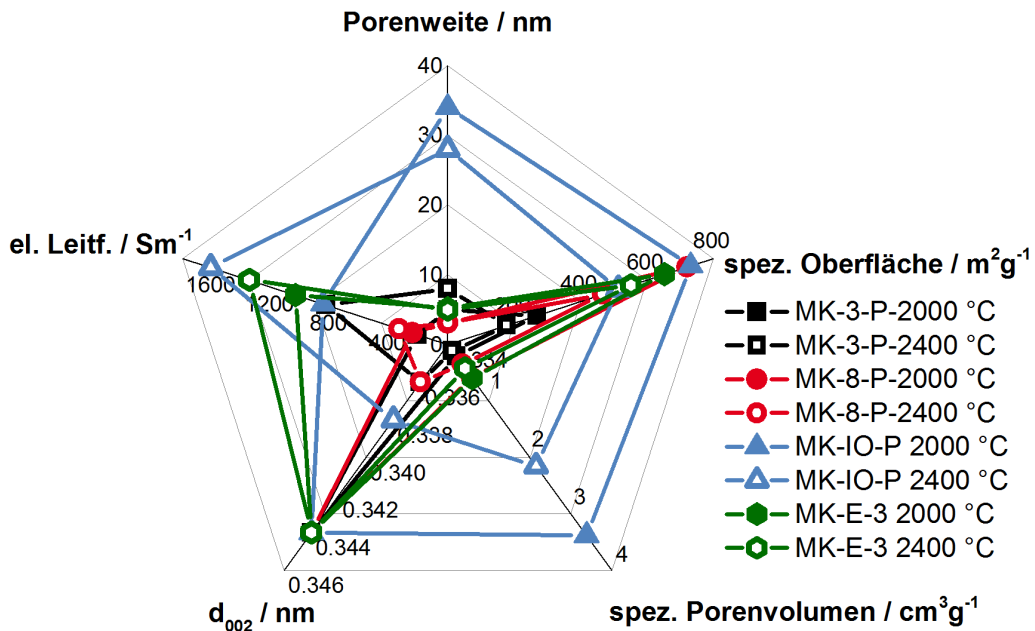


Abbildung 4.110. Zusammenfassung der thermischen Graphitisierung der Kohlenstoffe MK-3-P und MK-8-P.

Bei beiden Temperaturen entstehen Graphitdomänen in den Materialien, welche

sich einer turbostratischen Struktur zuordnen lassen (der Abstand zwischen den Schichten ist hier 0.344 nm). Die Auswirkung der Temperatur der Graphitisierung auf die elektrische Leitfähigkeit ist jedoch unterschiedlich. Bei 2000 °C hatte sie noch gegenüber der elektrischen Leitfähigkeit bei 900 °C abgenommen. Hier konnte durch Raman-Spektroskopie gezeigt werden, dass in den Kohlenstoffen, nach der thermischen Graphitisierung bei 2000°C, der höchste Anteil an ungeordnet vorliegendem Kohlenstoff vorhanden ist. Dies führt zu einem Sinken der elektrischen Leitfähigkeit in den Materialien mit CMK-3 und CMK-8 Struktur. Bei 2400 °C ist der Anteil an graphitisiertem Kohlenstoff gegenüber dem amorphen Kohlenstoff wieder gestiegen und in den Materialien steigt die elektrische Leitfähigkeit wieder an.

Neben Kohlenstoffen der CMK-3 und der CMK-8 Struktur wurden auch Kohlenstoffe mit einer inversen Opalstruktur und der FDU-15 (diese ist identische zu einer SBA-15 Struktur) untersucht. Hier hat sich gezeigt, dass für die Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit insbesondere die Porengeometrie und damit auch die Größe der zusammenhängenden Porenwände eine entscheidende Rolle spielt (s. Abb. 4.111). Diese Materialien haben so schon bei 2000 °C eine erhöhte Leitfähigkeit. Durch die Porengeometrie dieser Materialien sind die Porenwände in den Partikel über einen großen Bereich gleichmäßig verknüpft und es treten sehr wenige Unterbrechungen in den Porenwänden auf, was eine gute Ausbildung der graphitischen Phase ermöglicht.



**Abbildung 4.111.** Zusammenfassung der thermischen Graphitisierung in Abhängigkeit der Porengeometrie.

Die katalytische Graphitisierung führt bei keiner hier durchgeführten Synthese zu einer Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit. Durch die Verwendung des Katalysators ist jedoch eine Verbesserung der langreichweitigen Struktur bei Kohlenstoffen aus Melaminharz zu verzeichnen. Dies deutet darauf hin, dass der Mechanismus der Carbonisierung und der Mechanismus der katalytischen Graphitisierung zusammenhängen. Daher ist dies eine mögliche Erklärung, warum die katalytische Graphitisierung nicht zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit führt. Die Arbeitsgruppe um Fuertes hat gezeigt, dass semi-carbonisiertes Phenolresol ( $T_{\text{Carb.}} \leq 700 \text{ °C}$ ) durch  $\text{FeCl}_3$  deutlich besser graphitisiert werden kann und eine höhere Leitfähigkeit hat, als Kohlenstoffmaterial, welches bei  $800 \text{ °C}$  carbonisiert und graphitisiert wurde.<sup>(83)</sup> Es ist prinzipiell möglich den Prozess des Nanocastings auf der Stufe eines semi-carbonisierten Kohlenstoffes zu beenden, allerdings ist der entstehende Kohlenstoff nur wenig porös. Über das Nanocastingverfahren ist somit die Darstellung eines mesoporösen Kohlenstoffes, welcher gleichzeitig katalytisch graphitisiert und carbonisiert werden soll, nicht möglich. Anders ist es bei der thermischen Graphitisierung möglich, durch die hohen Temperaturen den gesamten Kohlenstoffanteil gleichmäßig zu graphitisieren und dadurch die elektrische Leitfähigkeit zu erhöhen.

**Tabelle 4.11.** Zusammenfassung der graphitisierten mesoporösen Kohlenstoffe. Die Porenweite wurde mittels QSDFT-Methode berechnet. (PF = Phenolharz; MF = Melaminharz; Sac. = Saccharose)

Name	T / °C	Vorstufe	$D_{Pore}$ / nm	$S_{BET}$ / $m^2 \cdot g^{-1}$	$V_{Pore}$ / $cm^3 \cdot g^{-1}$	$d_{002}$	LF / $S \cdot m^{-1}$
MK-IO-P	900	PF	38	1140	4.0	-	268
MK-IO-P-Fe	900	PF / Fe	34	865	2.3	0.345	317
MK-IO-P-2000	2000	PF	34	732	3.4	0.345	848
MK-IO-P-2400	2400	PF	28	514	2.2	0.342/0.338	1609
MK-IO-M	900	MF	50	522	4.9	-	199
MK-IO-M-Fe	900	MF / Fe	50	831	2.6	-	58
MK-IO-M-2000	2000	MF	50	474	2.9	0.345	123
MK-IO-M-2400	2400	MF	46	245	1.6	0.399	962
MK-3-P	900	PF	5.0	561	0.53	-	269
MK-3-P-Fe	900	PF / Fe	5.0	379	0.49	-	286
MK-3-P-2000	2000	PF	5.0	269	0.3	0.344	208
MK-3-P-2400	2400	PF	4-12	178	0.21	0.343/0.336	826
MK-3	900	Sac.	5.5	1333	1.22	-	119
MK-3-Fe	900	Sac. / Fe	4.84	1404	1.44	-	56
MK-3-2000	2000	Sac.	5.0	935	0.81	0.344	188
MK-3-2400	2400	Sac.	5.2	78	0.15	0.339	283
MK-3-M	900	MF	11	273	0.62	-	312
MK-3-M-Fe	900	MF / Fe	5	462	0.97	-	286
MK-3-M-2000	2000	MF	11	254	0.62	0.342	105
MK-3-M-2400	2400	MF	12	191	0.54	0.341	1024
MK-8-P	900	PF	3.1	841	0.85	-	280
MK-8-P-Fe	900	PF / Fe	3.4	534	0.59	0.343	119
MK-8-P-2000	2000	PF	3.1	722	0.67	0.344	242
MK-8-P-2400	2400	PF	3.1	466	0.44	0.343/0.336	187
MK-8	900	Sac.	3.1	1258	1.32	-	126
MK-8-Fe	900	Sac. / Fe	3.7	1260	1.32	-	187
MK-8-2000	2000	Sac.	3.1	928	0.84	0.342	173
MK-8-2400	2400	Sac.	3.4	358	0.55	0.341	187
MK-8-M	900	MF	5.7	592	1.36	-	266
MK-8-M-Fe	900	MF / Fe	3.4	792	1.26	0.342	108
MK-8-M-2000	2000	MF	5.3	564	1.13	0.344	227
MK-8-M-2400	2400	MF	3-12	316	0.77	0.339	581
MK-E-3	900	PF	5.2	1136	1.47	-	306
MK-E-3-2000	2000	PF	5.2	653	0.68	-	1036
MK-E-3-2400	2400	PF	5.0	552	0.51	0.344	1349

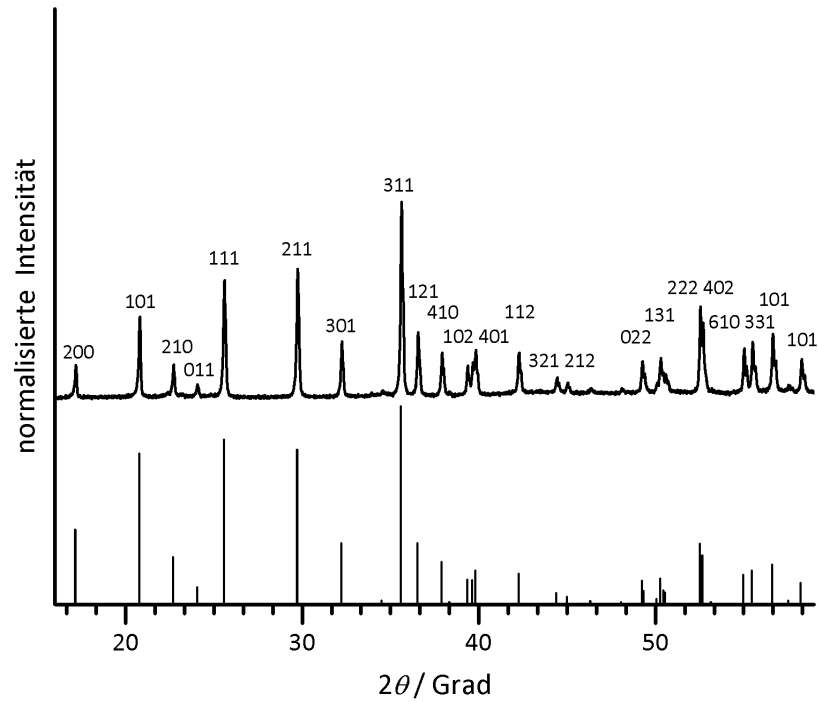
## 4.4. Komposite aus mesoporösen Kohlenstoffen mit Lithiumeisenphosphat

Dieses Kapitel befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung von Kompositen aus mesoporösen Kohlenstoffen und Lithiumeisenphosphat (LFP/C). Insbesondere die elektrochemischen Eigenschaften von diesen Materialien sind von Interesse. Um diese einordnen zu können, wird zunächst ein kommerzielles Lithiumeisenphosphat-Material charakterisiert. Anschließend wird mit dem Kohlenstoff **CMK-3** die Synthese von Kompositmaterialien, aus LFP und dem mesoporösen Kohlenstoff, anhand verschiedener Parameter (Reduktionsdauer, Reduktionszeit und Füllungsgrad der Poren) optimiert. Abschließend werden ausgewählte Kohlenstoff/LFP Komposite vorgestellt und ihre elektrochemischen Eigenschaften untersucht.

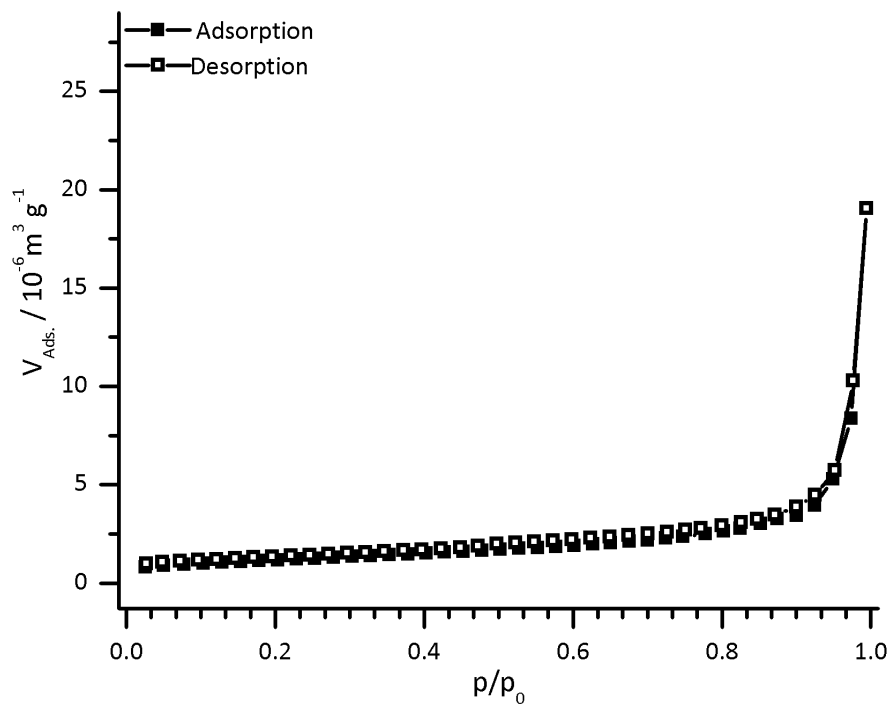
### 4.4.1. Lithiumeisenphosphat als Volumenmaterial

In der Abbildung 4.112 ist das Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\text{LiFePO}_4$  eines kommerziellen Herstellers gezeigt. Es liegt phasenrein vor und alle Reflexe lassen sich anhand des PDF 83-2092 dem  $\text{LiFePO}_4$  zuordnen.

Die Isotherme der Stickstoff-Physisorption des kommerziellen LFP Pulvers ist in der Abbildung 4.113 dargestellt. Der Verlauf der Isotherme gleicht einer TYP II Isotherme nach IUPAC Definition, es handelt sich bei diesem Material daher um unporöse Partikel. Die BET-Oberfläche wurde mit  $4.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  bestimmt.



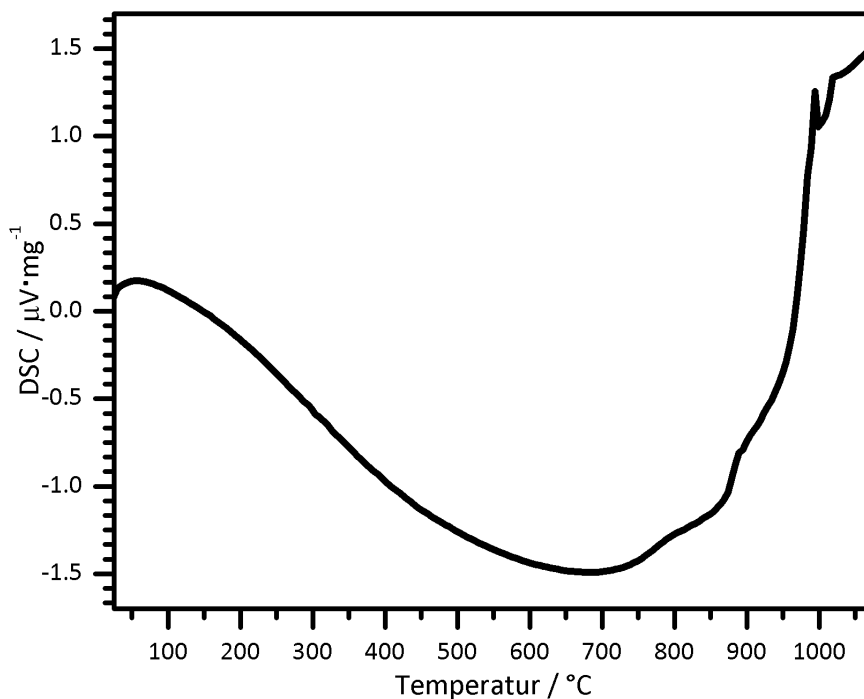
**Abbildung 4.112.** Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\text{LiFePO}_4$  eines kommerziellen Herstellers (Vergl.: PDF 83-2092/ $\text{LiFePO}_4$ ).



**Abbildung 4.113.** Stickstoff-Physisorptionsisotherme (77 K) von  $\text{LiFePO}_4$  eines kommerziellen Herstellers.

In der Literatur finden sich keine Angaben zum Schmelzpunkt von  $\text{LiFePO}_4$ . Da es

grundsätzlich die Möglichkeit gibt, poröse Materialien durch Schmelzen eines Füllstoffes, zum Beispiel Schwefel bei Kompositen aus Kohlenstoff und Schwefel, zu befüllen, wurde mittels DSC der Schmelzpunkt von LFP bestimmt (siehe Abb. 4.114). Der Schmelzpunkt von  $\text{LiFePO}_4$  ( $993.7\text{ °C}$ ) liegt etwas unterhalb des Schmelzpunktes von  $\text{FePO}_4$  ( $1100\text{ °C}$ ).<sup>(181)</sup> Da der Schmelzpunkt von LFP sehr hoch ist und auch die Viskosität von geschmolzenem LFP nicht bekannt ist, wurde für die Darstellung der LFP/C Komposite von einer Schmelzimpregnierung abgesehen.



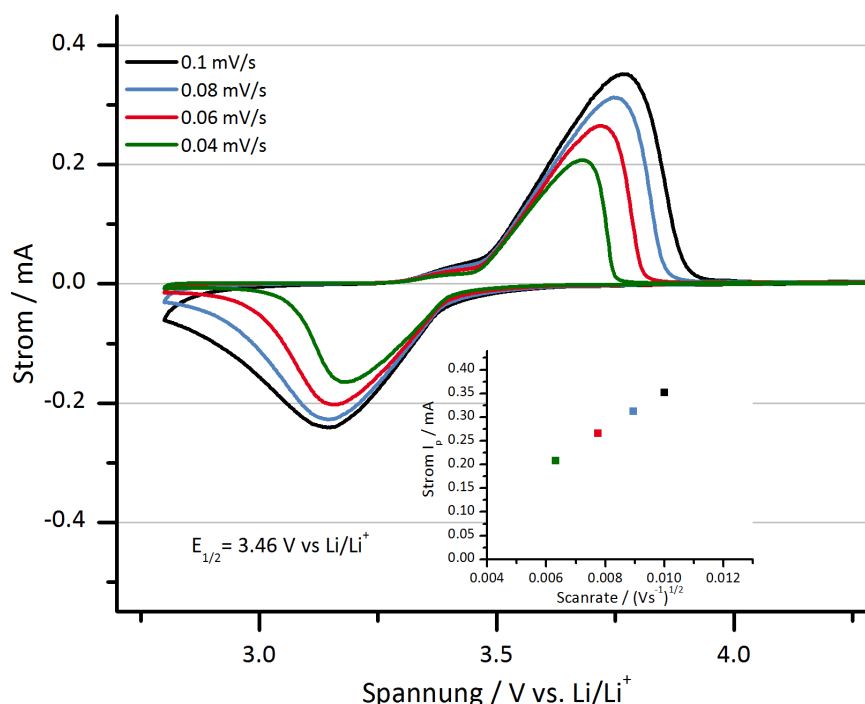
**Abbildung 4.114.** DSC Messung zur Bestimmung des Schmelzpunktes von  $\text{LiFePO}_4$  ( $993.7\text{ °C}$ ).

Für die elektrochemische Charakterisierung von Aktivmaterialien ist es notwendig, die Materialien auf einen Stromabnehmer aufzutragen und Zellen bzw. Halbzellen zu bauen. Im Falle von Aktivmaterialien für die Kathodenseite in LIB wird Al-Folie als Stromabnehmer verwendet, da Al während des Ladens und Entladens gegen die Bildung von Li-Al-Legierungen geschützt ist.<sup>(182)</sup> Cu wird nicht verwendet, da Cu bei etwa  $3.4\text{ V vs. Li/Li}^+$   $\text{CuO}$  bildet und Cu Folien deutlich schwerer als Al-Folien sind (Cu hat eine 3.3 mal höhere Dichte als Al). Aufgrund der Bildung von Al-Li-Legierungen kann jedoch keine Al-Folie auf der Anodenseite der Batterie verwendet werden, wenn Kohlenstoff als Anodenmaterial eingesetzt wird, hier muss auf Kupferfolie zurückgegriffen werden. In dieser Arbeit wurden die Slurries aus 80 Gew.% Aktivmaterial 10 Gew.% Leitruß und 10 Gew.% Binder (PVDF) in N-Methylpyrrolidon (NMP) hergestellt und auf die Al-Folie aufgetragen. Diese wurde



anschließend unter vermindertem Druck getrocknet, die entsprechenden beschichteten Folien ausgestanzt und für die elektrochemischen Charakterisierungsmethoden eingesetzt. Der verwendete Elektrolyt ist LP-30 von der Firma BASF (1 M  $\text{LiPF}_6$  in Etylencarbonat : Dimethylcarbonat 1:1 nach Gewicht). Alle Aktivmaterialien wurden als Halbzellen gegen Lithiumfolie als Referenz vermessen.

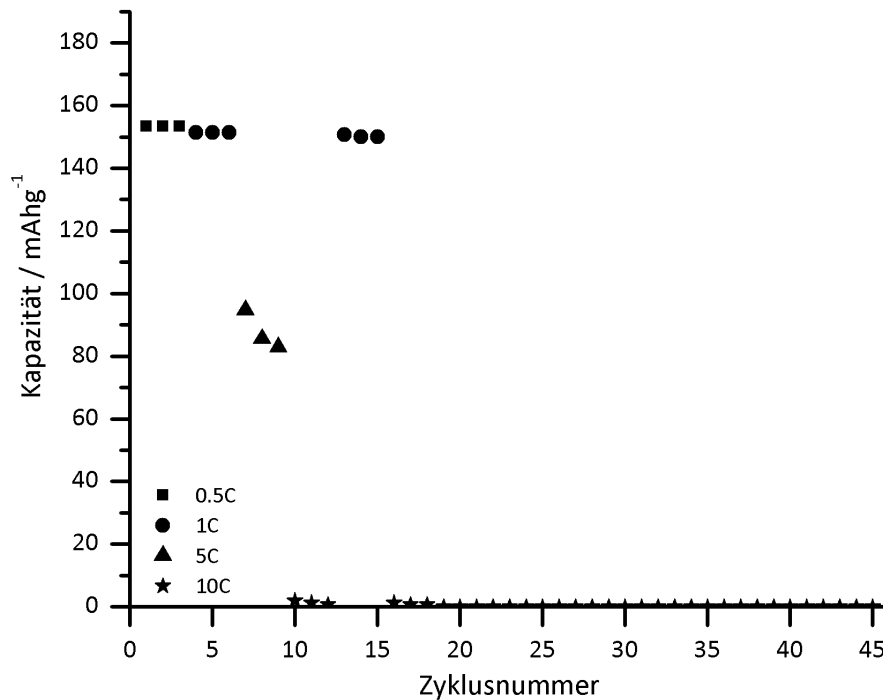
Das Cyclovoltammogramm des kommerziellen LFP-Materials ist in der Abbildung 4.115 gezeigt. Bei 3.6 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  findet die elektrochemische Extraktion von Lithium aus dem  $\text{LiFePO}_4$  statt und es bildet sich  $\text{FePO}_4$ . Die anodische Lithiuminsertion findet bei 3.2 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  statt. Wie in dem Einschub der Abbildung gezeigt, hängt das Maximum des Oxidations- und Reduktionsstroms linear von der gewählten Vorschubspannung ab.



**Abbildung 4.115.** Cyclovoltammogramm von  $\text{LiFePO}_4$ . Gemessen bei verschiedenen Scan-Raten.

Die spezifische Kapazität des Materials wurde in Abhängigkeit von der Laderate gemessen. In der Abbildung 4.116 sind die Entladekapazitäten des kommerziellen LFP-Materials bei Laderaten von 0.5C, 1C, 5C und 10C für jeweils drei Zyklen gezeigt. Um zu testen ob das Material nach dem Laden mit 10C noch aktiv ist, wurden danach noch 3 Zyklen mit 1C durchgeführt und abschließend 15 Zyklen mit 10C, um ein längeres Schnellladen zu simulieren. Das Laden mit 10C bedeutet, es wird an die Halbzelle ein Strom der einer Aufladezeit von 6 Minuten entspricht angelegt.

Für alle getesteten Laderaten wurde die Halbzelle bei einem konstanten Strom, der einer C-Rate von 0.5C entspricht, entladen.



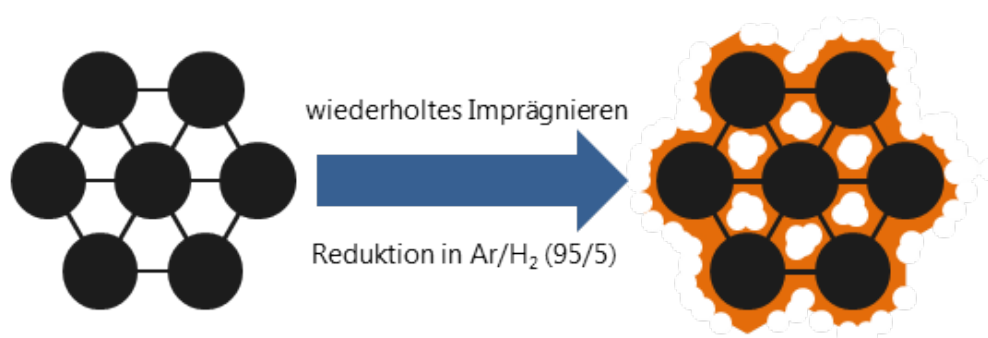
**Abbildung 4.116.** Entladekapazitäten bei unterschiedlichen Ladeströmen von kommerziellem  $\text{LiFePO}_4$ .

Es zeigt sich, dass das kommerzielle LFP-Material eine spezifische Kapazität von  $153 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  bei einer C-Rate von 0.5C hat. Diese Kapazität kann auch bei 1C noch erreicht werden ( $151 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ), wird die Laderate jedoch erhöht, so sinkt die spezifische Kapazität des Materials deutlich auf  $94 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  bei 5C und keiner messbaren Kapazität bei 10C. Für die Anwendung bedeutet dies, dass eine Batterie mit einem solchen Volumenmaterial an  $\text{LiFePO}_4$  nicht schnell geladen werden kann. Schon die Erhöhung auf eine Laderate von 5C bedeutet ein Verlust von 40% der Kapazität.

#### 4.4.2. Komposite aus LFP mit mesoporösen Kohlenstoffen

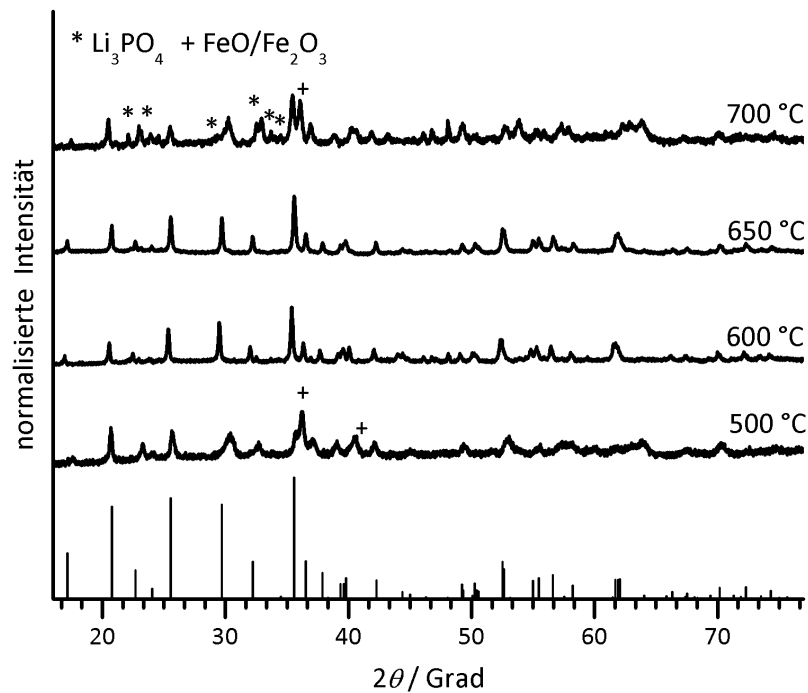
Die elektrochemische Charakterisierung des kommerziellen LFP-Materials zeigt also deutlich, dass insbesondere bei einem sehr schnellen Laden und Entladen von über 5C noch Entwicklungsbedarf besteht, sodass auch bei hohen Ladeströmen Li aus  $\text{LiFePO}_4$  extrahiert werden kann. Durch eine Verkürzung der Diffusionswege und den engen Kontakt von  $\text{LiFePO}_4$  und Kohlenstoff in den neuen Kompositen

können die Kapazitäten bei hohen Laderaten verbessert werden. Die für die Synthese eines LFP/C Komposits notwendigen Bedingungen wurde anhand des Kohlenstoffes **CMK-3** untersucht. Dazu wurde ein **CMK-3** mit einer 1 M Lösung aus  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  mittels *incipient wetness* Methode in 15 Schritten imprägniert, sodass eine Füllung der Poren mit LFP von 40% des Porenvolumens (Kohlenstoff) vorliegt (Abb. 4.117). Berechnet wird dies anhand des absoluten Porenvolumens der eingesetzten Kohlenstoffmenge und der Dichte von  $\text{LiFePO}_4$  ( $3.6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), dadurch ist die Gesamtmenge an Aktivmaterial, welche in 40% des Volumens passt, bekannt und kann dann mittels der *incipient wetness* Methode als zuvor genannte Lösung in die Poren des Kohlenstoffs gebracht werden.

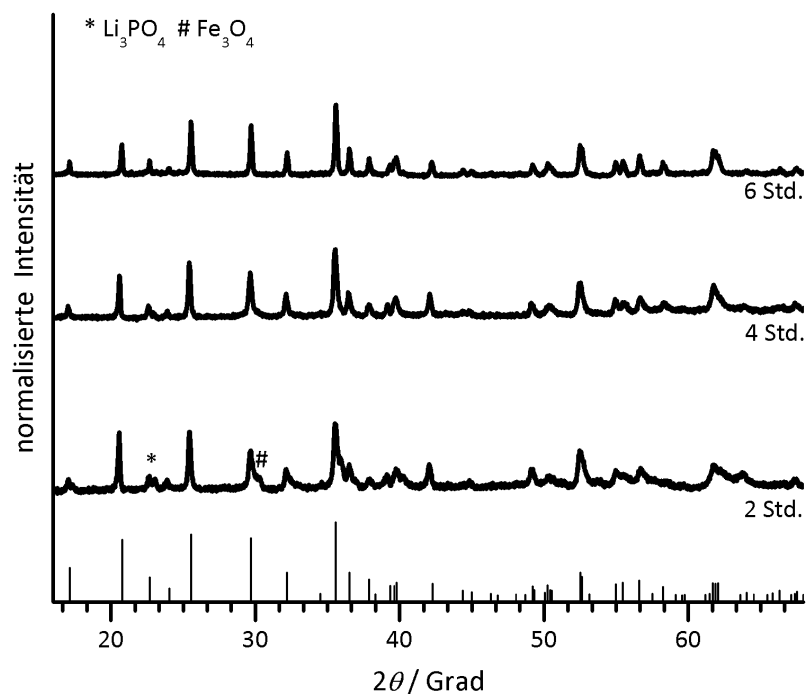


**Abbildung 4.117.** Schematische Darstellung der Imprägnation anhand eines Kohlenstoffes vom Typ **MK-3-Sac**.

Die optimale Temperatur für die Reduktion des  $\text{Fe}^{3+}$  ist der erste Parameter welcher untersucht wurde. Dazu wurde der imprägnierte **MK-3-Sac** bei den Temperaturen  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  in Formiergasatmosphäre reduziert. Das Temperaturprogramm war dabei für alle Versuche wie folgt, zunächst wurde das Material in der Formiergasatmosphäre auf  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt ( $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ) und diese Temperatur für vier Stunden gehalten, anschließend wurde die Temperatur auf die Reduktionstemperatur erhöht ( $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ) und dort für vier Stunden gehalten. Die Röntgenpulverdiffraktogramme zeigen, dass sich  $\text{LiFePO}_4$  bei allen Temperaturen bildet (siehe Abb.4.118). Die beiden Materialien, welche bei  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  reduziert wurden, enthalten nachweisbare Verunreinigungen von  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  und  $\text{FeO}$  bzw.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Daher wurde als Reduktionstemperatur für alle weiteren Darstellungen eine Temperatur von  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  ausgewählt.



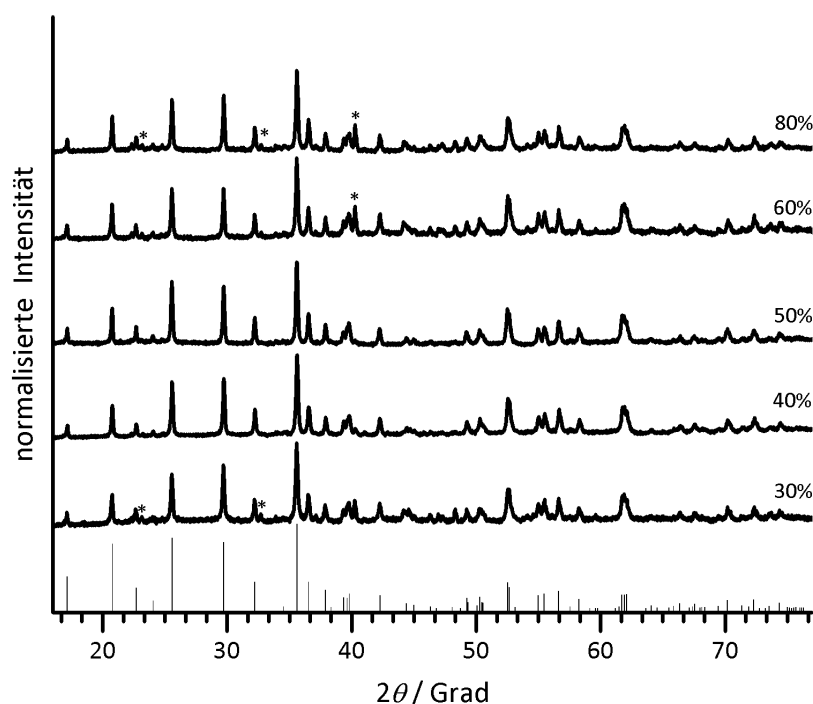
**Abbildung 4.118.** Komposit aus  $\text{LiFePO}_4$  mit mesoporösem MK-3-Sac (40-Vol%). Reduziert bei unterschiedlichen Temperaturen in Formiergas (Vergl.: PDF 83-2092/ $\text{LiFePO}_4$ ).



**Abbildung 4.119.** Komposit aus  $\text{LiFePO}_4$  mit mesoporösem MK-3-Sac (40-Vol%). Reduziert für unterschiedlichen Zeiten bei 650 °C in Formiergas (Vergl.: PDF 83-2092/ $\text{LiFePO}_4$ ).

Um die optimale Reduktionsdauer zu bestimmen, wurden drei Zeiten (2h, 4h und 6h) getestet. Bei einer Reduktionsdauer von zwei Stunden konnten noch Nebenphasen ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$  und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) nachgewiesen werden. Daher zeigt sich, dass die Reduktionsdauer mindestens vier Stunden betragen muss.

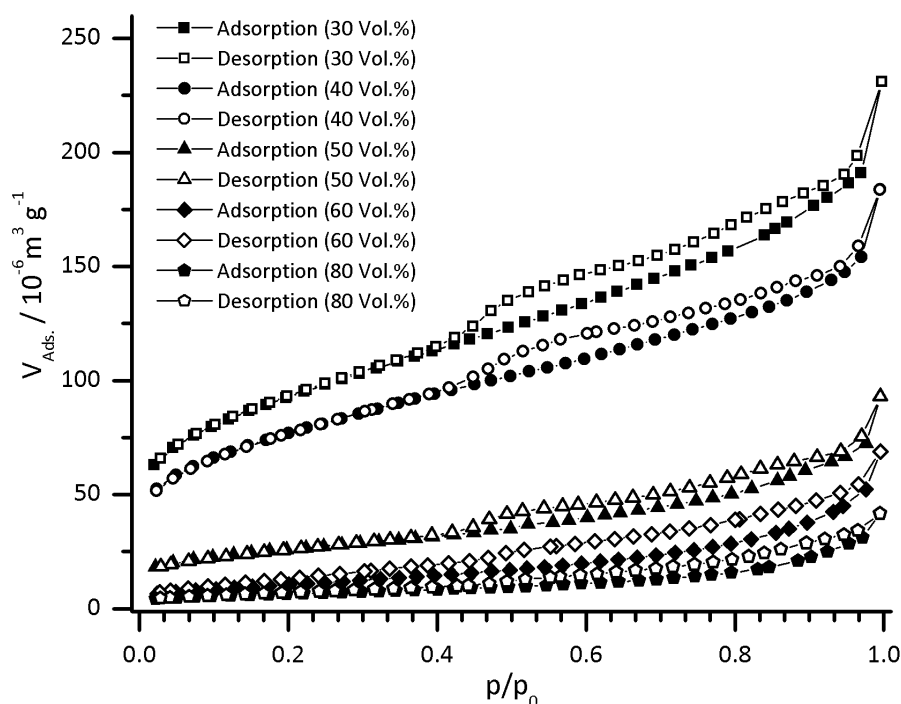
Die Höhe der Beladung des Kohlenstoffes spielt für die Bildung des Komposits eine wichtige Rolle. Anhand des **MK-3-Sac** wurde daher eine Reihe von Kompositen unterschiedlicher Beladung hergestellt und bei  $650\text{ }^\circ\text{C}$  für vier Stunden in Formiergas thermisch behandelt. In der Abbildung 4.120 sind die Röntgenpulverdiffraktogramme der entstandenen Komposite gezeigt. In allen Kompositen ist  $\text{LiFePO}_4$  entstanden, lediglich bei den Kompositen mit einem sehr niedrigen (30%) und hohen (60% und 80%) ist die Bildung einer Nebenphase ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ) erkennbar.



**Abbildung 4.120.** Röntgenpulverdiffraktogramme von Kompositen mit unterschiedlichen Befüllungsgraden. Reduktion bei  $650\text{ }^\circ\text{C}$  für 4 Stunden.

Neben der Bildung der richtigen Phase in den Poren, ist auch das Vorhandensein einer Restporosität sehr wichtig, da später die Komposite als Aktivmaterialien eingesetzt werden sollen und deswegen der Elektrolyt in die Poren gelangen muss. Dazu sind in der Tabelle 4.12 die Ergebnisse der Stickstoff-Physisorption (Abb. 4.121) an den Kompositen gezeigt. Insbesondere die BET-Oberfläche und das Porenvolumen sind hier wichtig. Wie zu erkennen ist, sinkt mit steigendem Anteil an LFP in dem Komposit die BET-Oberfläche stark ab. Auch wird das Porenvolumen bei einem Füllgrad über 50% hauptsächlich durch interpartikuläre Zwischenräume verursacht.

Anhand Daten der Stickstoff-Physisorption zeigt sich, dass der optimale Füllgrad bei 40% liegt, da hier noch ein ausreichend großes Volumen für den Elektrolyten im Material vorhanden ist, bei einer gleichzeitig noch akzeptablen BET-Oberfläche.



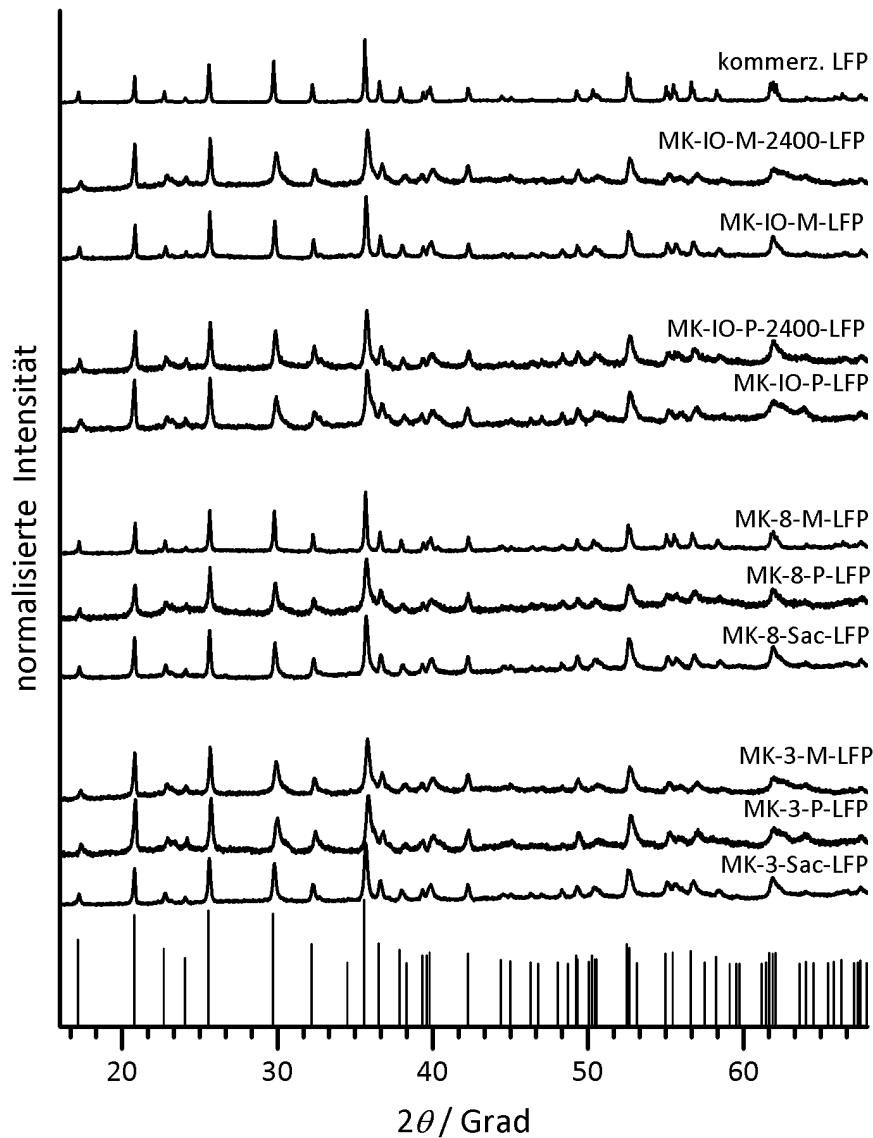
**Abbildung 4.121.** Stickstoff-Physisorptionsisotherme (77 K) von Kompositen aus MK-3-Sacund LiFePO<sub>4</sub> mit unterschiedlichem Füllgrad der Poren.

**Tabelle 4.12.** Zusammenfassung der Ergebnisse der Stickstoff-Physisorption von den Kompositen aus LiFePO<sub>4</sub> in den Poren von MK-3-Sac.

Befüllungsgrad	$S_{BET}$ / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{Poren}$ / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	LiFePO <sub>4</sub> Gew. %
30%	283	0.41	71
40%	136	0.36	79
50%	91	0.13	84
60%	40	0.09	87
80%	23	0.05	91

Nachfolgend werden nun alle Komposite, welche im Rahmen dieser Arbeit hergestellt und auch elektrochemisch charakterisiert wurden, vorgestellt. Die Beladung aller Komposite ist 40 Vol% des Mesoporenvolumens. Alle Proben wurden unter den zuvor diskutierten Bedingungen von vier Stunden bei 650 °C in Formiergas reduziert und zeigen keine Fremdphase in den Röntgenpulverdiffraktogrammen.

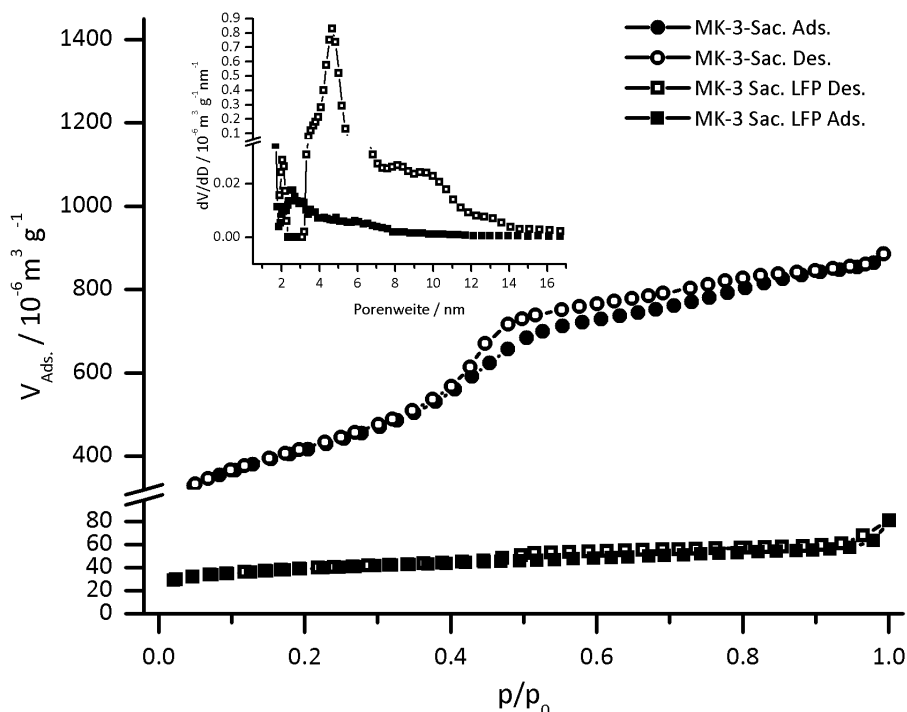
In der Abbildung 4.122 sind die Röntgenpulverdiffraktogramme aller Kohlenstoffe gezeigt. In keinem Komposit treten Reflexe im Kleinwinkelbereich auf, daher ist nur der Weitwinkelbereich dargestellt. Das Fehlen der Reflexe im Kleinwinkelbereich deutet auf einen geringen Kontrast der Elektronendichten von Porenwand und Gastspezies (hier  $\text{LiFePO}_4$ ) hin, was auf eine Füllung der Poren schließen lässt.



**Abbildung 4.122.** Röntgenpulverdiffraktogramme aller Komposite aus mesoporösen Kohlenstoffen mit Lithiumeisenphosphat (Vergl.: PDF 83-2092/ $\text{LiFePO}_4$ ).

Für die nachfolgende genauere Diskussion werden die Komposite nach der Struktur der mesoporösen Kohlenstoffe sortiert, angefangen mit den Kohlenstoffen der CMK-3 Struktur, über die CMK-8 Struktur hin zu den inversen Opalen.

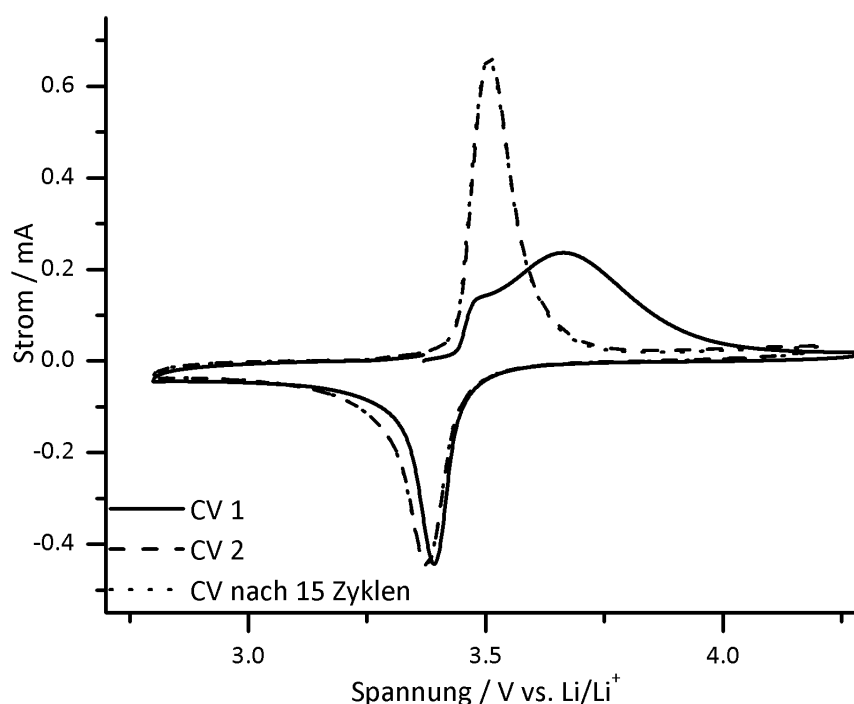
**4.4.2.0.1. CMK-3 Struktur in den Kompositen** Die Isotherme der Stickstoff-Physisorption des Materials **MK-3-Sac-LFP** ist zusammen mit dem verwendeten reinen mesoporösen Kohlenstoff **MK-3-Sac** (Saccharose) in der Abbildung 4.123 gezeigt. Das Komposit hat nach der Reduktion noch eine Typ IV Isotherme mit einer H1 Hysterese. Mit der NLDFT-Analyse der Adsorption konnte eine Porenweite von 2.6 nm nachgewiesen werden (Porenweite im **MK-3-Sac** ist 4.6 nm). In der verwendeten Software kann nur zwischen Kohlenstoff und Silica als Adsorbent unterschieden werden, für die Komposite wurde daher der Silica-Kernel (NLDFT, Zylinderporen) verwendet. Die Abnahme der Porenweite zeigt, dass  $\text{LiFePO}_4$  in den Poren des **MK-3-Sac** dargestellt werden konnte, die BET-Oberfläche ist zum einen durch die Beladung der Oberfläche und zum anderen durch das Einbringen des LFP-Materials, welches eine höhere Dichte als Kohlenstoff hat, von  $1473 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  auf  $137 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  gesunken, dabei hat das Porenvolumen von  $1.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  auf  $0.125 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  abgenommen.



**Abbildung 4.123.** Stickstoff-Physisorptionsisotherme (77 K) von **MK-3-Sac-LFP** und dem reinen Kohlenstoff **MK-3-Sac**. Der Einschub zeigt die Porenweitenverteilung beider Materialien (QSDFT (Kohlenstoff) und NLDFT (Komposit), zyl. Poren).



In dem Cyclovoltammogramm der Probe **MK-3-Sac-LFP** (Abb. 4.124) ist im ersten Zyklus eine deutlich andere Verlauf der Oxidation (positiver Strom) als in dem zweiten CV und in dem CV nach Zyklus 15 feststellbar. Dies konnte bei dem kommerziellen LFP-Material nicht gemessen werden. Daher ist davon auszugehen, dass dieser Verlauf der Oxidation auf die deutlich höhere Porosität des **MK-3-Sac-LFP**-Materials zurückzuführen ist. Mögliche Gründe für diesen Verlauf sind die vermehrte Bildung der Grenzphase auf dem Kathodenmaterial oder synthesebedingte Fehlstellen bzw. Leerstellen, welche durch die Reduktion des Kathodenmaterials bei dem Laden der Halbzelle (negativer Strom) im ersten Zyklus ausgeglichen werden.

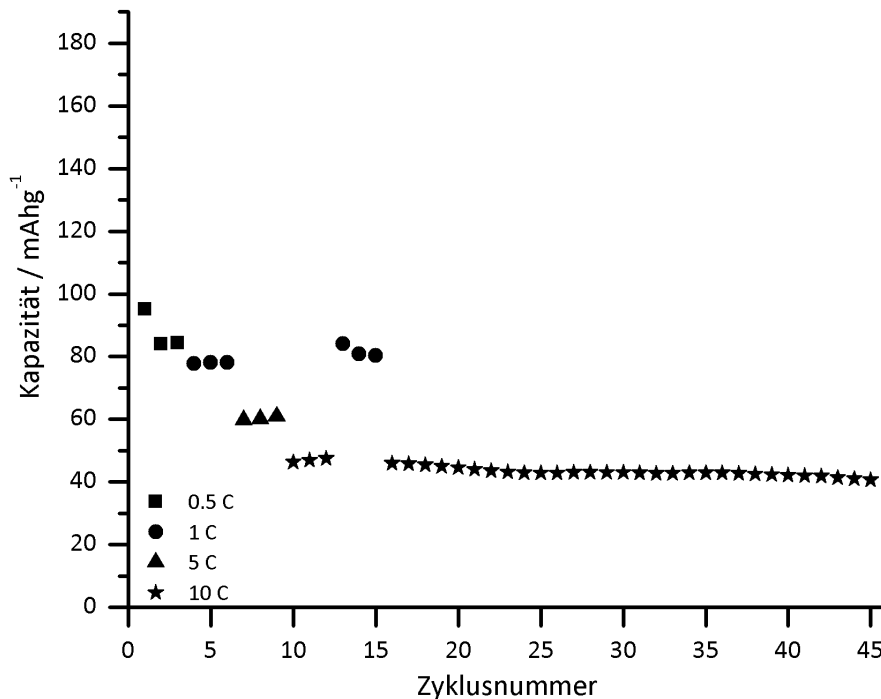


**Abbildung 4.124.** Cyclovoltammogramm von **MK-3-Sac-LFP** bei einer Scanrate von  $0.15 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ . Gezeigt sind die ersten zwei Cyclovoltammogramme nach dem Zusammenbau der Zelle und ein CV nach 15 Zyklen.

Die Höhe der Peaks kann nicht ausgewertet werden.<sup>(101)</sup> Die unterschiedlichen Höhen ergeben sich aus der Diffusion der Lithiumionen durch  $\text{LiFePO}_4$  (Oxidation) und  $\text{FePO}_4$  (Reduktion). Die Integration der Fläche des Oxidationspeaks und des Reduktionspeaks liefert den gleichen Wert, was zeigt, dass eine reversible Reaktion vorliegt. Die Ausnahme hiervon ist die Oxidation im ersten Zyklus, hier ergibt sich ein größerer Wert als bei der Reduktion, was auch auf die Bildung der Grenzschicht auf der Oberfläche hindeutet. Des Weiteren ist die Differenz der Peakpositionen des anodischen und des kathodischen Stromes hier  $0.157 \text{ V}$ . Bei dem Volumenmaterial

ist dieser Wert, bei gleicher Scanrate und dem selben Elektrolyten, deutlich größer (0.663 V). Auch in der Literatur findet sich für  $\text{LiFePO}_4$  Volumenmaterial Differenzen die deutlich höher liegen, als die in diesem Komposit gefundenen. (183, 184) Dies zeigt deutlich, dass eines der Ziele dieser Arbeit, die Erhöhung der Leitfähigkeit, durch die Verwendung der Kompositstruktur, erreicht wurde.

Die spezifische Kapazität beim Entladen, nach dem Laden bei unterschiedlichen C-Raten, ist in der Abbildung 4.125 für das Komposit **MK-3-Sac-LFP** dargestellt. Nach einer Laderate von 0.5C konnten  $95 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  Strom aus dem Material entladen werden. Durch das Laden bei höheren C-Raten sinkt dieser Wert ab, bei 1C sind es  $77 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , bei 5C  $59 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  und bei 10C  $46 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ .

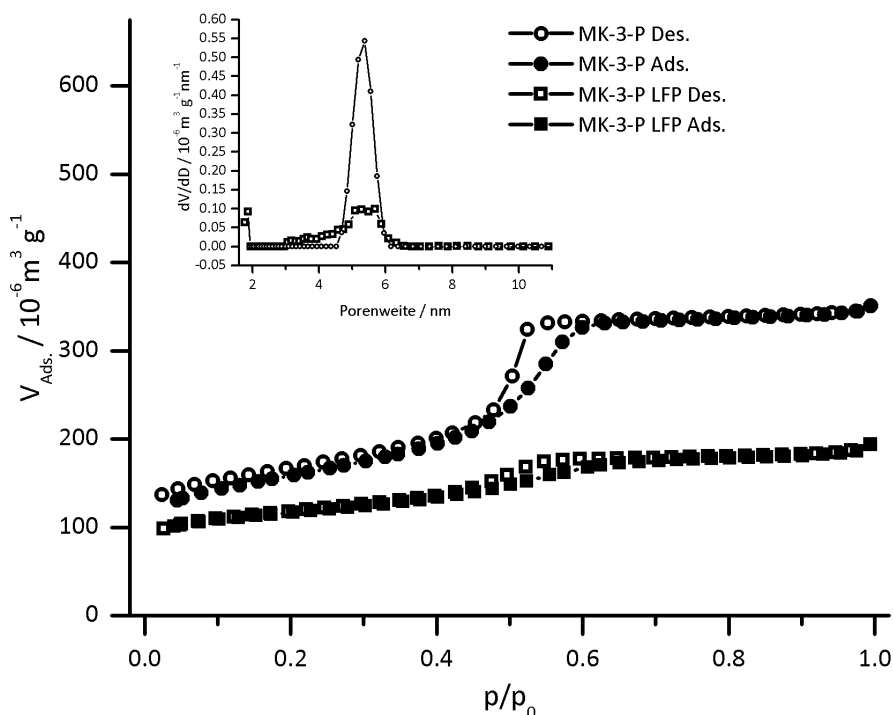


**Abbildung 4.125.** Entladekapazitäten des Komposits **MK-3-Sac-LFP** bei unterschiedlichen Laderaten.

Im Gegensatz zu dem kommerziellen Material, weist das Komposit **MK-3-Sac-LFP** also auch bei einer Laderate von 10C noch eine Kapazität von  $46 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  auf, welche auch über viele Zyklen erhalten bleibt. Der Anteil an  $\text{LiFePO}_4$  in dem Komposit beträgt 90 Gew.%.

Das Komposit **MK-3-P-LFP** hat auch ein Kohlenstoff der CMK-3 Struktur (**MK-3-P**) als Matrix für das LFP. Da hier der Ausgangskohlenstoff ein recht kleines Porenvolumen hat, ist der Anteil an  $\text{LiFePO}_4$  im Komposit mit 53 Gew.% deutlich kleiner

als in dem Komposit **MK-3-Sac-LFP**. Im Verlauf der Isothermen (Abb. 4.126) zeigt sich, dass die Isotherme des Komposits deutlich flacher ist, die Hysterese bei einem niedrigeren Relativdruck anfängt und bei einem höheren Relativdruck aufhört. Dies bedeutet, die Poren in dem Komposit sind breiter verteilt. Die Auswertung der Stickstoff-Physisorption zeigt ein Maximum der Porenweitenverteilung von 5 nm (zylindrische Poren, Silica, NLDFT Des.) mit einem größeren Anteil an Mesoporen im Bereich von 2 nm bis 5 nm. Die Porenweite ist in dem Komposit also deutlich breiter verteilt, was auf die teilweise Füllung der Poren mit dem Aktivmaterial zurückzuführen ist. Beachtet werden muss hier allerdings auch die Nutzung des Silica-Kernels, welcher bei der Berechnung der Porenweite eine  $\text{SiO}_2$  Oberfläche annimmt und nicht eine LFP Oberfläche, wie in der Realität vorhanden. Im Komposit ist die BET-Oberfläche auf  $432 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  gesunken und das Porenvolumen hat auf  $0.29 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  abgenommen.



**Abbildung 4.126.** Stickstoff-Physisorptionsisotherme (77 K) von **MK-3-P-LFP** und dem reinen Kohlenstoff **MK-3-P**. Der Einschub zeigt die Porengrößenverteilung der beiden Materialien (Kohlenstoff: QSDFT, zyl. Poren, Des.; Komposit: NLDFT, zyl. Poren Silica, Des.).

Die Verlauf der Oxidation in dem Material **MK-3-P-LFP** zeigt im ersten Voltammogramm (Abb. 4.127) wieder einen anderen Verlauf als in dem zweiten Zyklus. Die Gründe dafür sind ebenfalls eine Kombination aus Bildung von Grenzphasen auf der Anode und Kathode, sowie Li-Leerstellen in dem Material.

Auch hier ist die Differenz des Maximums der Reduktion und des Minimums der Oxidation deutlich kleiner (70 mV) als bei dem  $\text{LiFePO}_4$ -Volumenmaterial, was auch hier zeigt, dass der Widerstand der  $\text{LiFePO}_4$ -Kathode durch die Wirt-Gast-Struktur des Komposits verbessert wurde.

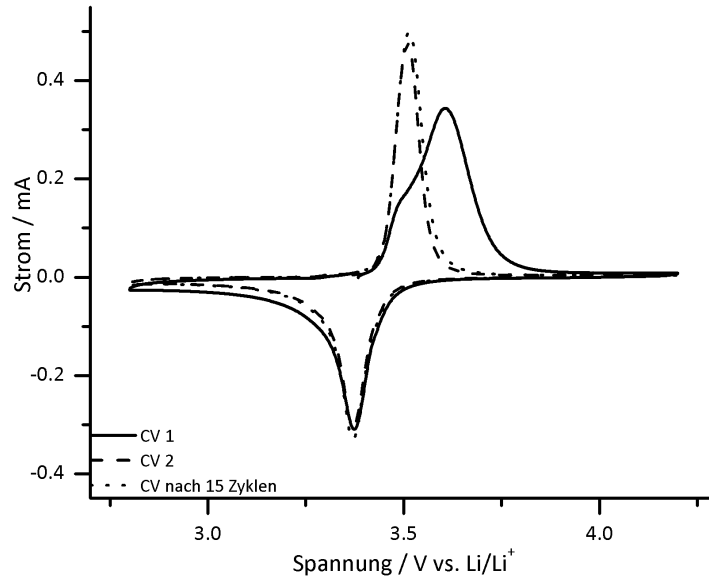


Abbildung 4.127. Cyclovoltammogramme von **MK-3-P-LFP**. (Scanrate  $0.15 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

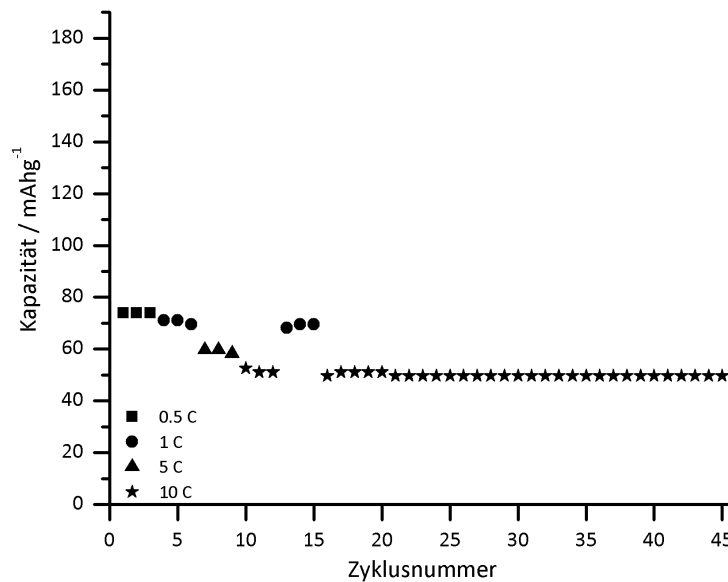
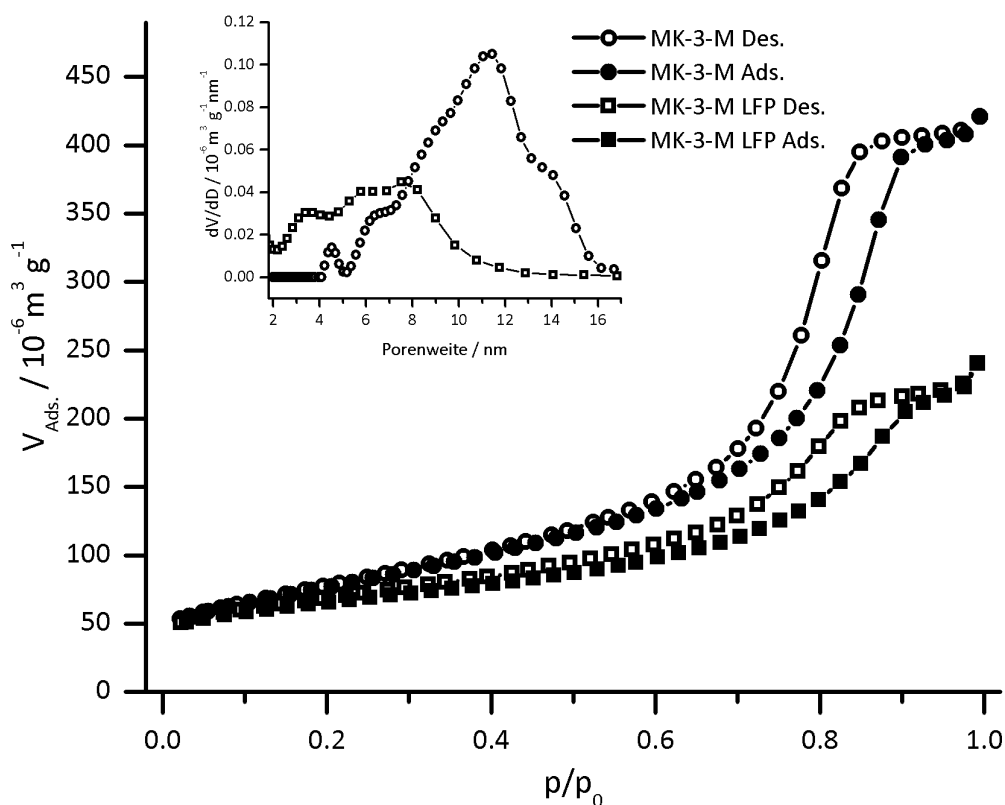


Abbildung 4.128. Entladekapazitäten des Komposits **MK-3-P-LFP** bei unterschiedlichen Laderaten.

Die spezifische Kapazität des Materials **MK-3-P-LFP** (Abb.4.128) bei 0,5C ist  $73 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  und nimmt mit höheren C-Raten auf  $52 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  ab. Insgesamt ist die

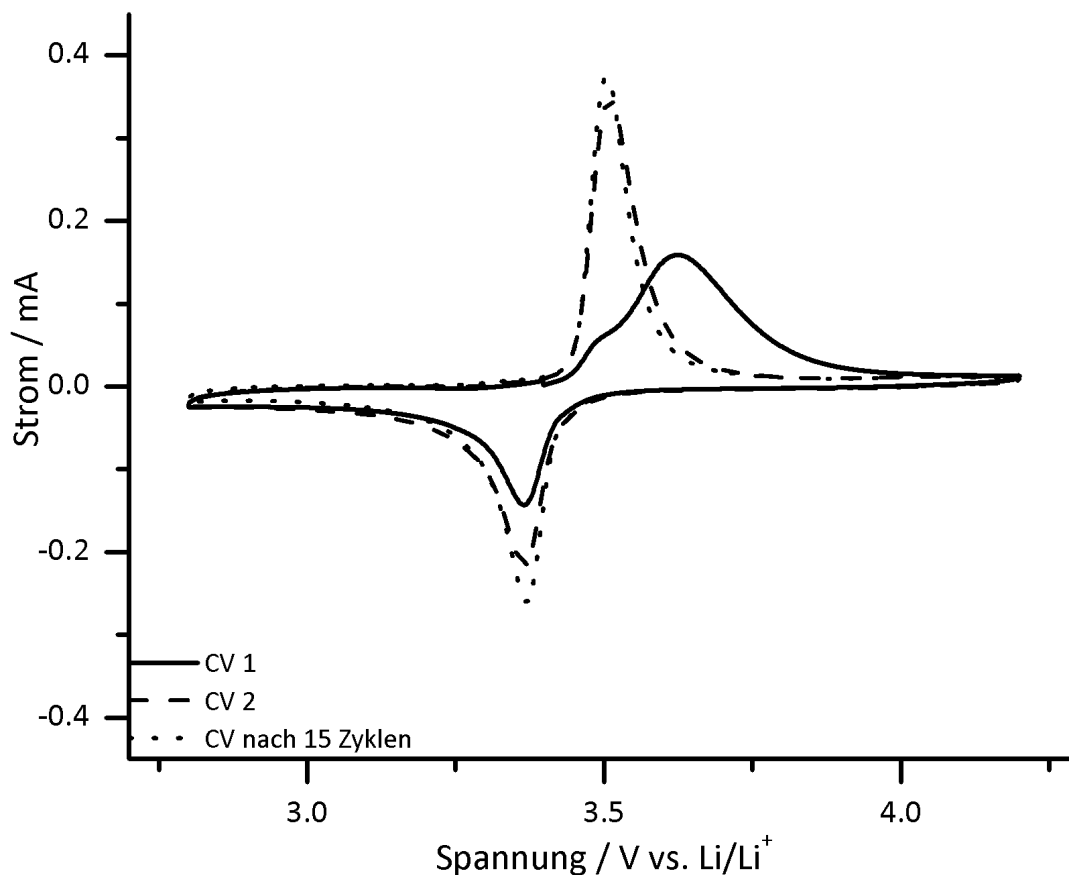
spezifische Kapazität in dem **MK-3-P-LFP** kleiner als in dem **MK-3-Sac-LFP**.

Das dritte Kompositmaterial mit einer Kohlenstoffmatrix vom CMK-3 Typ ist das **MK-3-M-LFP**. Hier wurde der Kohlenstoff aus Melaminharz hergestellt. Nach der Darstellung des Komposits ist der Anteil an  $\text{LiFePO}_4$  55 Gew.%, die spezifische Oberfläche hat von  $273 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  auf  $266 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  abgenommen und das Porenvolumen ist von  $0.62 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  im Kohlenstoff auf  $0.52 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  im Komposit gesunken.



**Abbildung 4.129.** Stickstoff-Physisorptionsisotherme von **MK-3-M-LFP** und dem reinen Kohlenstoff **MK-3-M**. Der Einschub zeigt die Porengrößenverteilung der beiden Materialien (Kohlenstoff: QSDFT, zyl. Poren, Des.; Komposit: NLDFT, zyl. Poren Silica, Des.).

Der Verlauf der Isotherme (Abb. 4.129) des **MK-3-M-LFP** zeigt deutlich die Änderung der Porenweite in dem Material. Anhand der Isotherme kann schon erkannt werden, dass in dem Komposit die Porenweite zu einem etwas kleineren maximalen Wert verschoben ist und gleichzeitig die Verteilung breiter geworden ist. Dies kann durch die NLDFT-Analyse der Desorption (zyl. Poren, Silica, Einschub in Abb. 4.129) bestätigt werden.



**Abbildung 4.130.** Cyclovoltammogramm von **MK-3-M-LFP** bei einer Scanrate von  $0.15 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ . Gezeigt sind die ersten zwei Cyclovoltammogramme nach dem Zusammenbau der Zelle und ein CV nach 15 Zyklen.

Wie auch bei den vorhergehenden Materialien ist in dem Material **MK-3-M-LFP** im ersten Zyklus des CVs (Abb. 4.130) ein anderer Verlauf der Oxidation zu beobachten. Das zweite CV und das CV nach 15 Zyklen sehen hingegen identisch aus. Der einzige Unterschied besteht in der Höhe der Peaks. Da bei einem CV nicht eindeutig ist wie viel Aktivmaterial zu einer gegebenen Spannung (=Zeitpunkt) an der Reaktion beteiligt ist, kann aus der Höhe der Peaks keine Schlussfolgerung gezogen werden. Es kann nur festgestellt werden, dass sich die Lithiumionendiffusion durch  $\text{LiFePO}_4$  und  $\text{FePO}_4$  unterscheidet, die gesamte Ladungsmenge – die Fläche unter den Peaks – ist jedoch bei Oxidation und Reduktion gleich.

Die spezifische Kapazität des Materials **MK-3-M-LFP** bei einer Laderate von 0.5C ist mit  $36 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  die niedrigste aller Kapazitäten der Komposite mit Kohlenstoffen der CMK-3 Struktur. Allerdings nimmt die spezifische Kapazität auch bei höheren Ladeströmen nicht wesentlich ab und hat bei 10C noch einen Wert von  $32 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  (siehe Abb. 4.131).

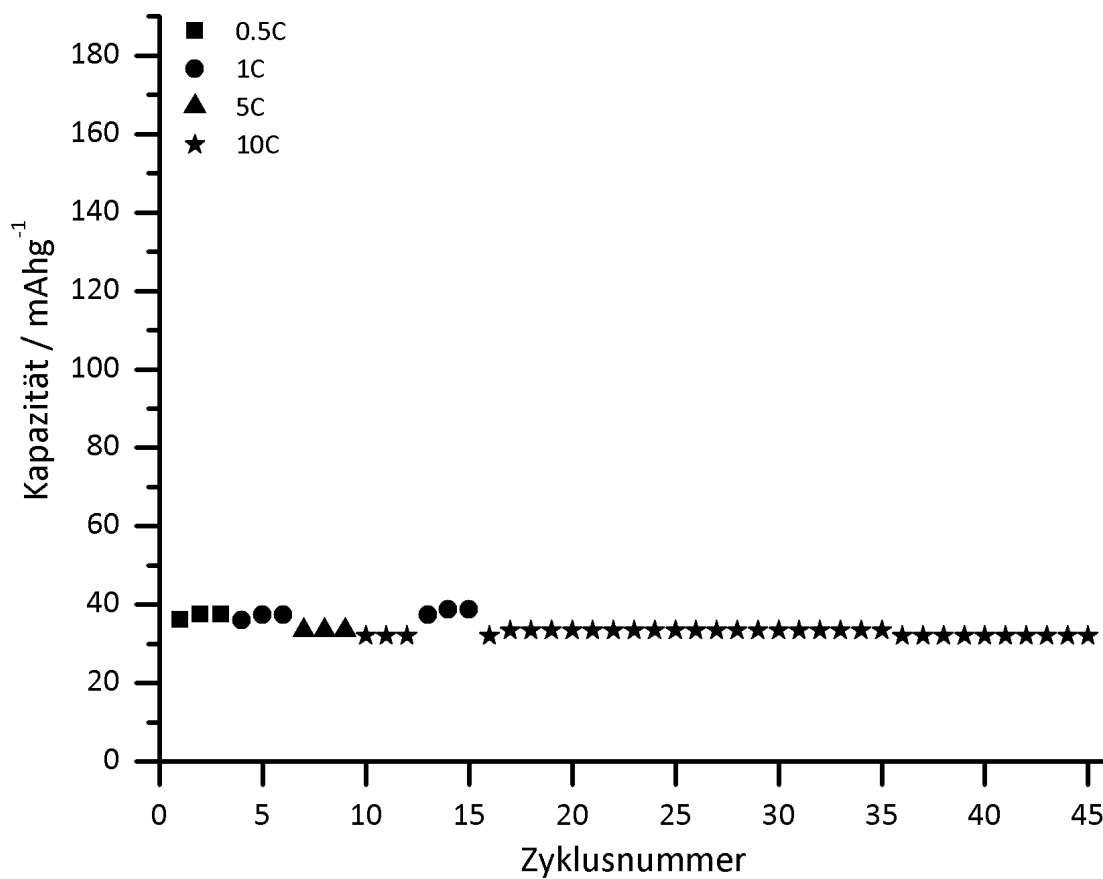
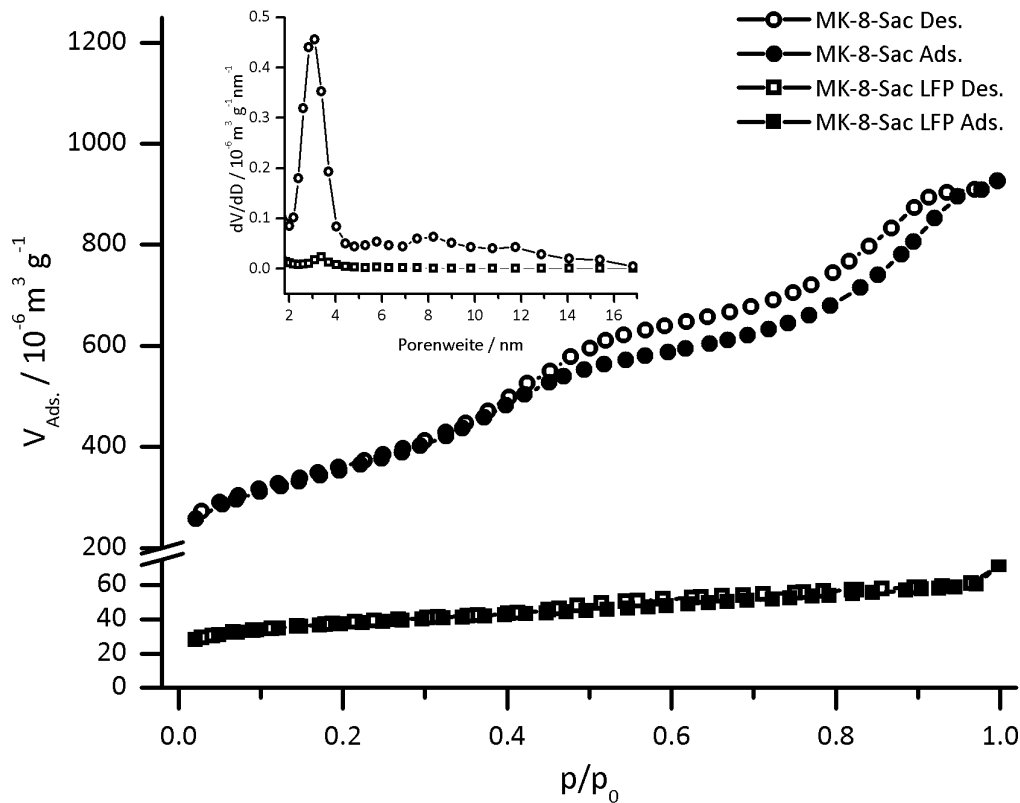


Abbildung 4.131. Entladekapazitäten des Komposits MK-3-M-LFP bei unterschiedlichen Laderaten.

**4.4.2.0.2. CMK-8 Struktur in den Kompositen** Die nächste Gruppe von Kompositen haben Kohlenstoffe von Typ CMK-8 als Matrix. Das erste Komposit ist das **MK-8-Sac-LFP**, hier wurde Saccharose als Kohlenstoffvorstufe verwendet. In der Abbildung 4.132 sind die Isothermen der Stickstoff-Physisorption des reinen mesoporösen Kohlenstoffes und des Komposits dargestellt. Die Porenweitenbestimmung für die Proben des Typs CMK-8 ist nicht ohne Einschränkungen möglich, da in der verwendeten Software kein Kernel für schlitzförmige Poren in Silica-Material vorliegt. Daher wurde in diesen Fällen die Porenweite aus der Adsorption unter Verwendung des Kerns für Kohlenstoff (Schlitzporen) berechnet. Die berechnete Porenweite von 3.1 nm im Komposit ist damit nur näherungsweise korrekt und entspricht der Porenweite des Kohlenstoff-Templats. Durch die Synthese von LFP in den Poren des **MK-8-Sac** nimmt das Porenvolumen von  $1.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  auf  $0.18 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  im Komposit ab. Dabei sinkt die BET-Oberfläche von  $1430 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  im Kohlenstoff auf  $136 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  im Komposit ab.

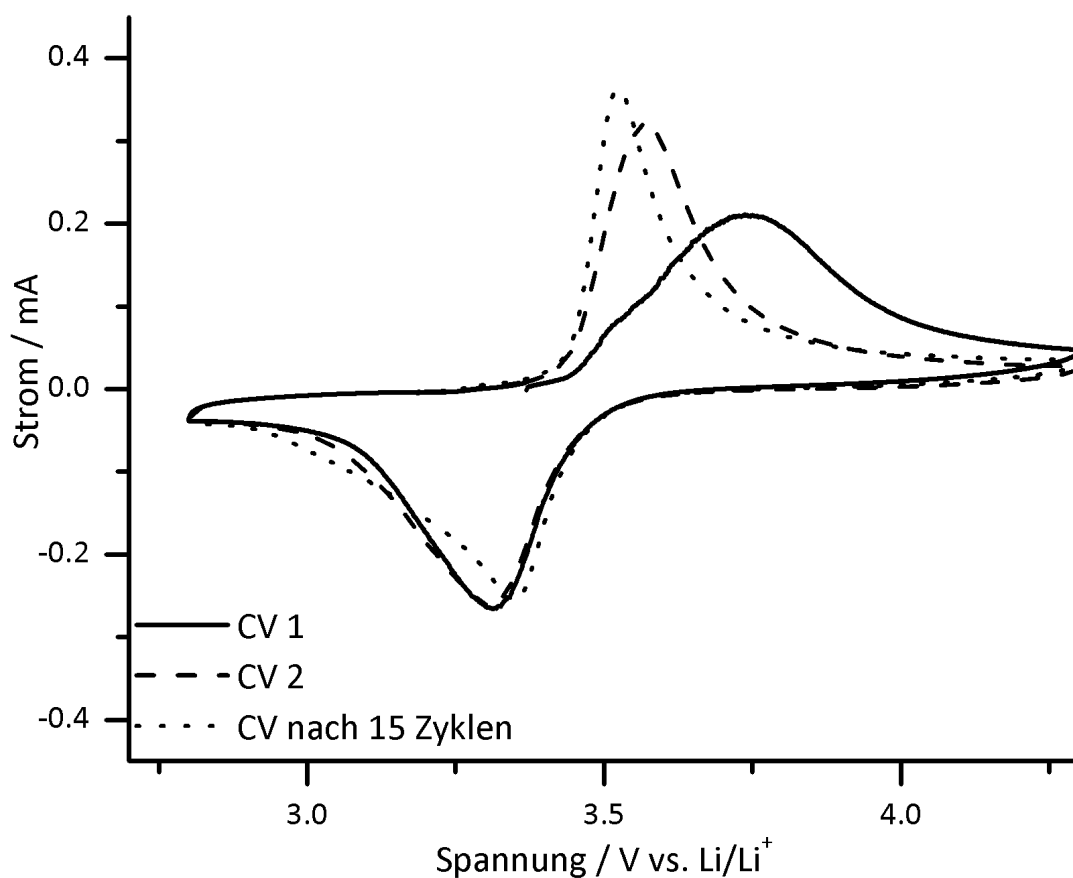


**Abbildung 4.132.** Stickstoff-Physisorptionsisotherme von **MK-8-Sac-LFP** und dem reinen Kohlenstoff **MK-8-Sac**. Der Einschub zeigt die Porengrößenverteilung der beiden Materialien (Kohlenstoff/Komposit: QSDFT, Schlitzporen Kohlenst., Des.).

Das CV des **MK-8-Sac-LFP** zeigt einen deutlich anderen Verlauf der Oxidation im ersten Zyklus, der zweite Zyklus und der 15. (s. Abb. 4.133) sind wiederum nahezu



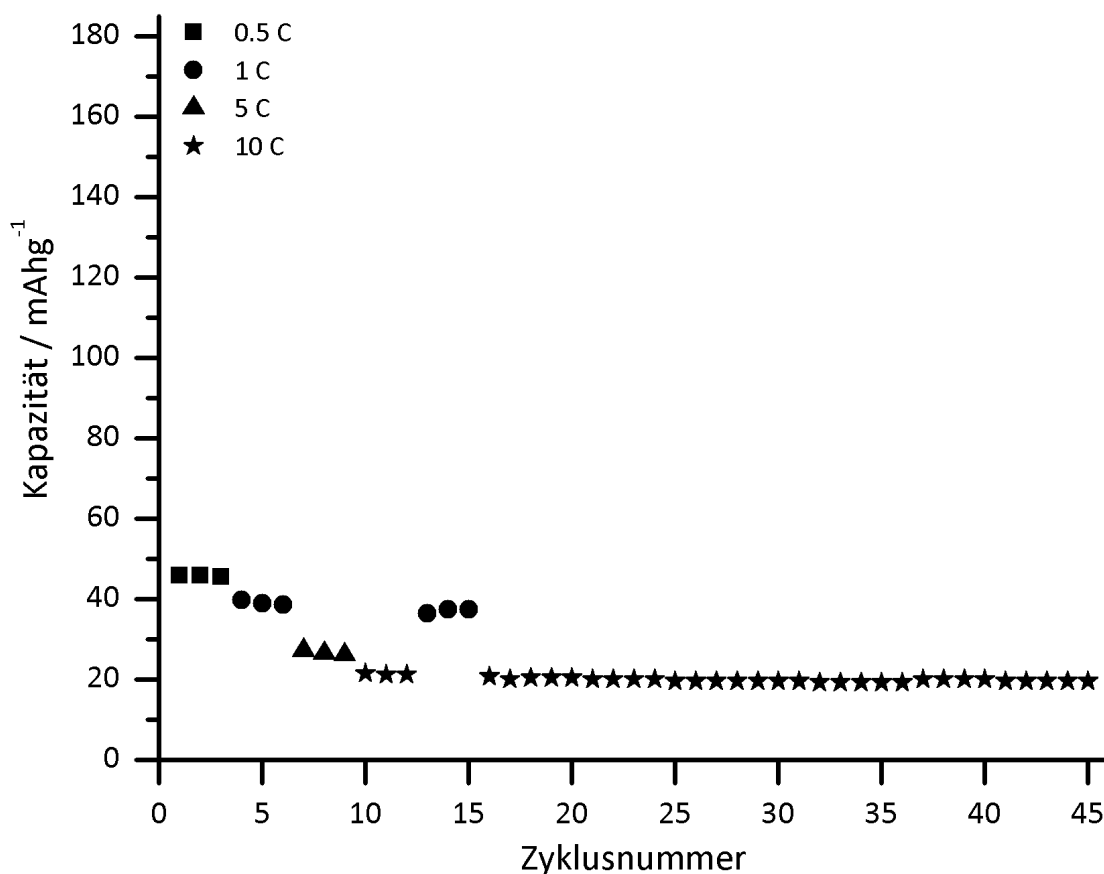
identisch. Daher kann auch hier von der Bildung neuer Grenzschicht auf dem Kathodenmaterial ausgegangen werden, da die Ladungsmenge nur bei der Oxidation im ersten Zyklus nicht identisch zu der Ladungsmenge der Reduktion ist. Hier also eine zusätzliche Oxidation des Elektrolyten stattfindet. Wie schon zuvor beschrieben lässt sich aus der Höhe des Maximums bzw. des Minimums keine Lithiumdiffusionskonstante berechnen. Die Differenz  $E_p$  zwischen dem Maximum der Oxidation und dem Minimum der Reduktion liegt bei dem Material **MK-8-Sac-LFP** bei 128 mV, was bedeutet, dass auch hier, durch den engen Kontakt zwischen Kohlenstoff und  $\text{LiFePO}_4$ , sowie der geringen Diffusionslänge für die Lithiumionen, der Widerstand des Kathodenmaterials, im Vergleich zu Volumenmaterial, gesunken ist.



**Abbildung 4.133.** Cyclovoltammogramm von **MK-8-Sac-LFP** bei einer Scanrate von  $0.15 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ . Gezeigt sind die ersten zwei Cyclovoltammogramme nach dem Zusammenbau der Zelle und ein CV nach 15 Zyklen.

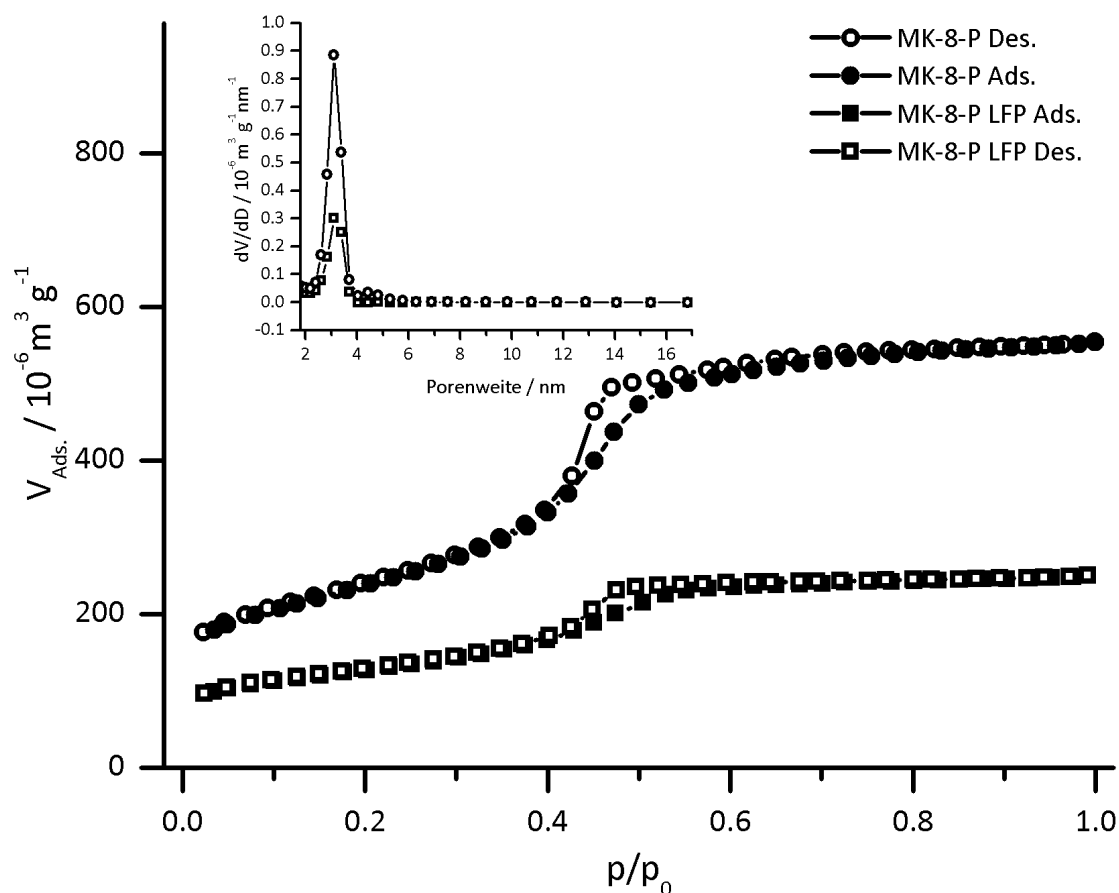
Die Entladekapazitäten des Komposites **MK-8-Sac-LFP** (s. Abb. 4.134) sind deutlich schlechter als die des Komposites **MK-3-Sac-LFP**, obwohl beide Materialien ähnliche spezifische Oberflächen und Porenvolumina, sowie Anteile an  $\text{LiFePO}_4$  (MK-3 90 Gew.%, MK-8 91 Gew.%) aufweisen. Die spezifische Kapazität beim Entladen nach

dem Laden mit 0.5C ist  $45 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  und sinkt mit höherem Ladestrom zu noch niedrigeren Werten ab (1C:  $39 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 5C:  $27 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 10C:  $21 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ).



**Abbildung 4.134.** Entladekapazitäten des Komposits MK-8-Sac-LFP bei unterschiedlichen Laderaten.

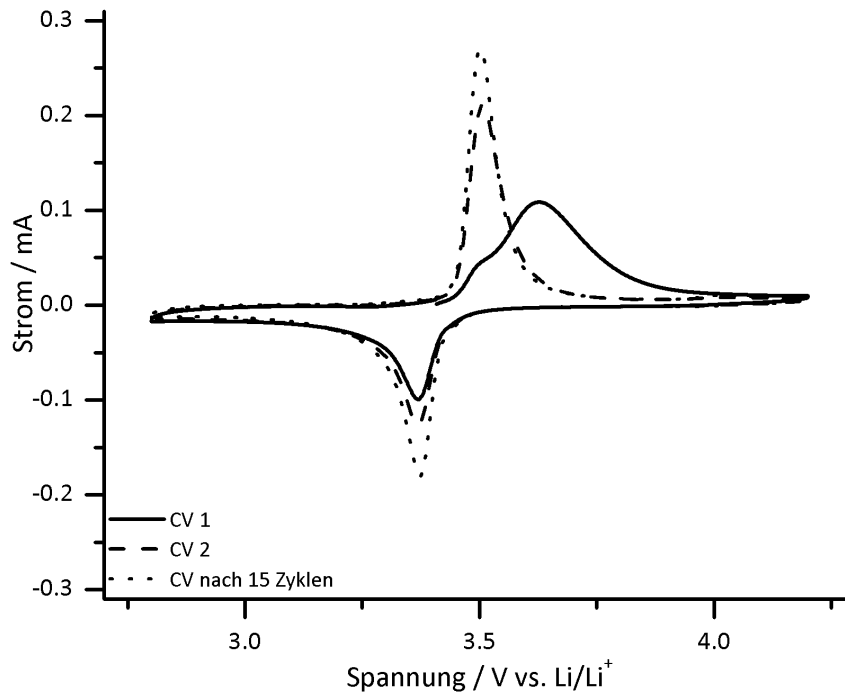
Die Isotherme der Stickstoff-Physisorption des Komposits aus CMK-8 mit Phenol als Kohlenstoffvorstufe und LFP (**MK-8-P-LFP**) ist in der Abbildung 4.135 gezeigt. Der Verlauf der Isotherme des Komposites zeigt deutlich die Form einer Typ IV Isotherme mit H2 Hysterese nach IUPAC Definition, wobei die Hysterese weniger stark ausgeprägt ist als in dem Kohlenstoff. Die Porenweitenverteilung des Komposites ist nahezu identisch zu dem Kohlenstoff, die spezifische Oberfläche hingegen hat deutlich abgenommen, von  $841 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  auf  $449 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , genau wie das Porenvolumen, welches von  $0.85 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$  auf  $0.38 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$  gesunken ist. Der Anteil an  $\text{LiFePO}_4$  im Komposit beträgt 51 Gew%.



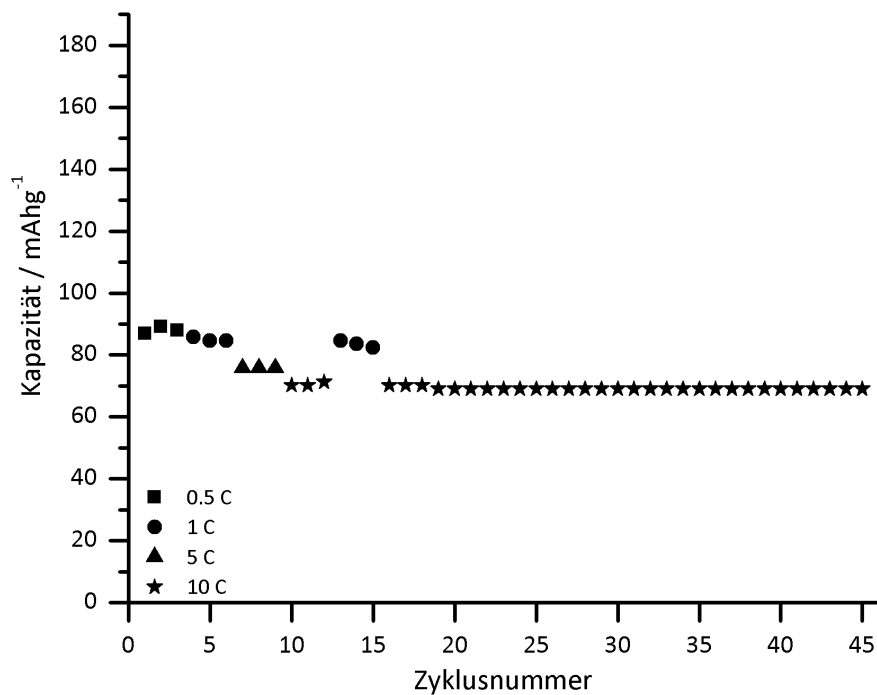
**Abbildung 4.135.** Stickstoff-Physisorptionsisotherme von **MK-8-P-LFP** und dem reinen Kohlenstoff **MK-8-P**. Der Einschub zeigt die Porengrößenverteilung der beiden Materialien (Kohlenstoff/Komposit: QSDFT, Schlitzporen Carbon, Des.).

Das Cyclovoltammogramm des **MK-8-P-LFP** zeigt denselben Verlauf wie alle vorherigen Komposite (Abb. 4.136). Auch hier zeigt der Kohlenstoff als Wirtstruktur einen positiven Einfluss, der Widerstand des Komposites in der Kathode ist gesunken, erkennbar an der geringen Peakdifferenz von 117 mV.

Die spezifische Kapazität des Material **MK-8-P-LFP** (Abb. 4.137) ist vergleichbar bzw. leicht besser, zu dem **MK-3-P-LFP**. Bei einer Laderate von 0.5C konnte eine spezifische Kapazität von  $89 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  in dem Komposit mit CMK-8 Matrix bestimmt werden (MK-3 Matrix:  $73 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , **MK-3-P-LFP**), welche bei einer Laderate von 10C auf einen Wert von  $70 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  abgesunken ist (MK-3 Matrix:  $52 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , **MK-3-P-LFP**).

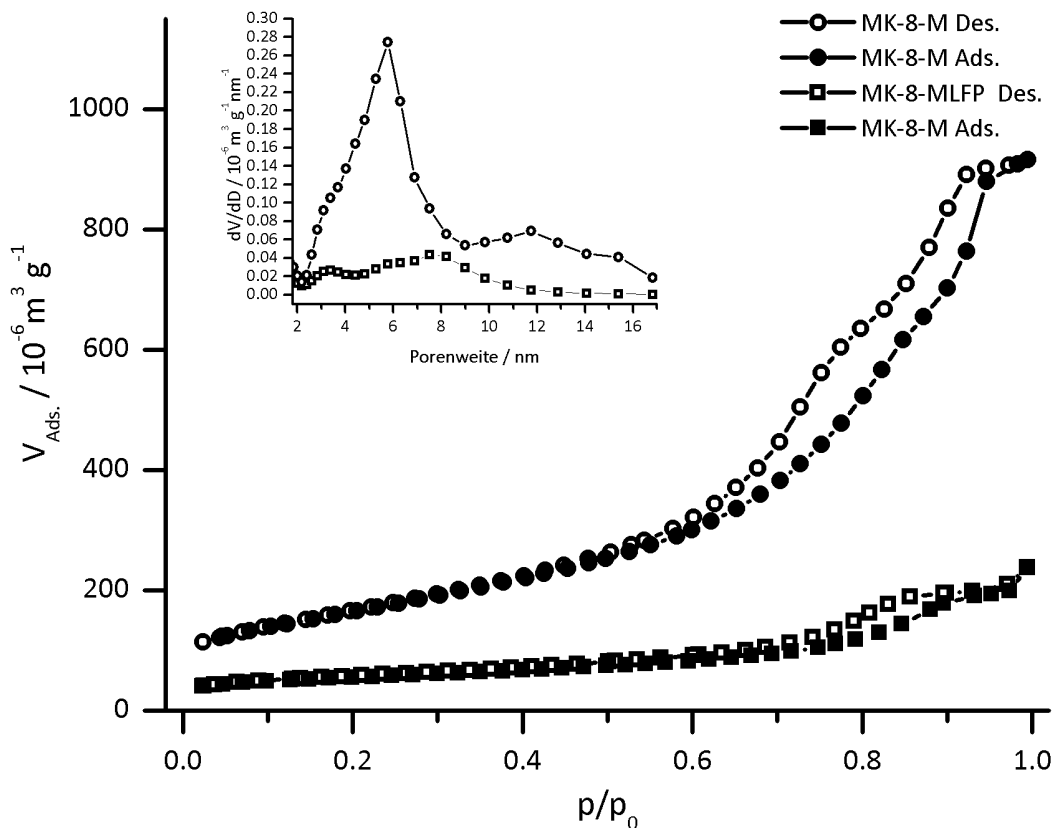


**Abbildung 4.136.** Cyclovoltammogramm von **MK-8-P-LFP** bei einer Scanrate von  $0.15 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ . Gezeigt sind die ersten zwei Cyclovoltammogramme nach dem Zusammenbau der Zelle und ein CV nach 15 Zyklen.



**Abbildung 4.137.** Entladekapazitäten des Komposits **MK-8-P-LFP** bei unterschiedlichen Laderaten.

Die stickstoffhaltige Variante des CMK-8 (**MK-8-M**) wurde in dem Komposit **MK-8-M-LFP** als Kohlenstoffmatrix eingesetzt. Hierbei betrug der Anteil an  $\text{LiFePO}_4$  im Komposit 68 Gew.%. Die Stickstoff-Physisorption des Materials **MK-8-M-LFP** ist in der Abbildung 4.138 gezeigt. Wie auch schon bei den anderen CMK-8 Kohlenstoffkompositen ist die Auswertung der Porenweite nur bedingt möglich, da kein NLDFT Kernel für Silica in der Software vorliegt.

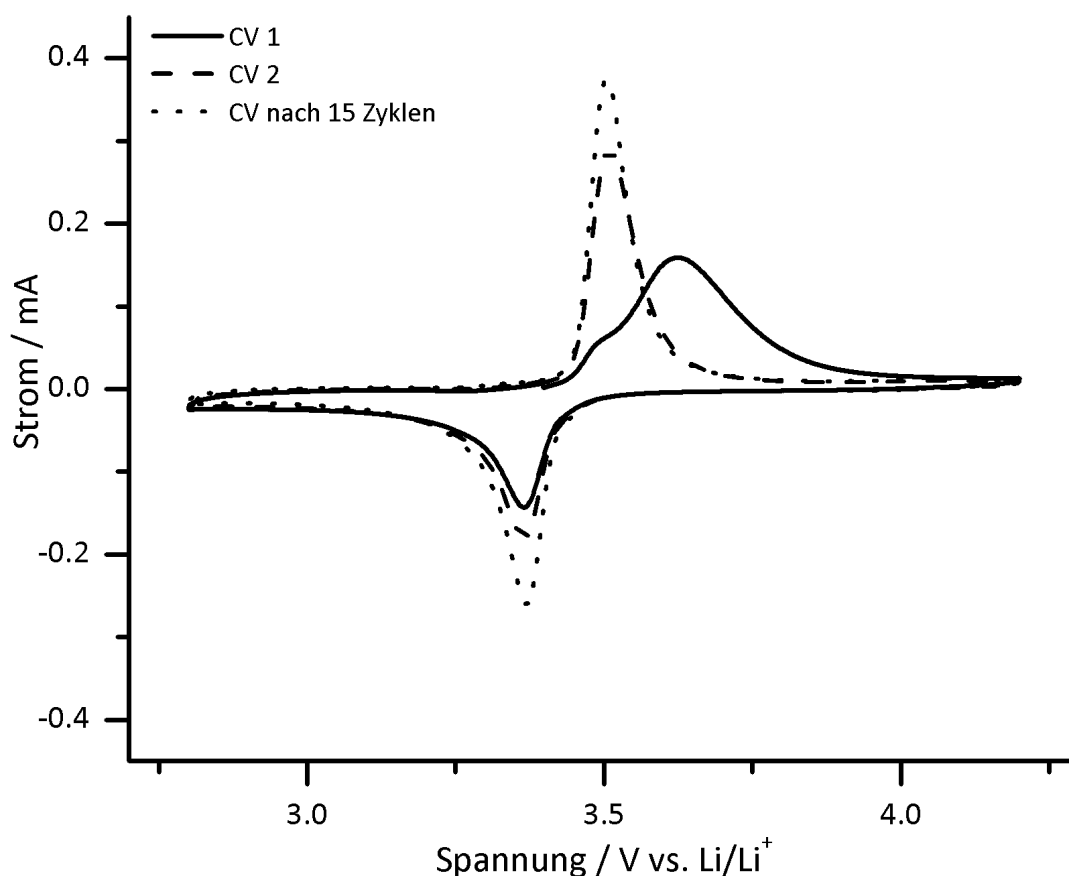


**Abbildung 4.138.** Stickstoff-Physisorptionsisotherme von **MK-8-M-LFP** und dem reinen Kohlenstoff **MK-8-M**. (Kohlenstoff/Komposit: QSDFT, Schlitzporen Carbon, Des.).

In der Porenweitenverteilung des Kohlenstoffs **MK-8-M** sind zwei Maxima erkennbar (verursacht durch die eigentlichen Poren (6 nm) und Poren mit größeren Porenweiten (10 nm bis 14 nm), da hier wahrscheinlich die Porenwände fehlen). In der Porenweitenverteilung des Komposits sind ebenfalls zwei Maxima vorhanden, jedoch bei 3 nm und 8 nm. Die Maxima haben sich also um etwa 3 nm bis 4 nm zu kleineren Werten verschoben, dies deutet auf die Bildung einer  $\text{LiFePO}_4$ -Schicht dieser Größen auf den Porenwänden hin. Das Porenvolumen hat von  $1.36 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  auf  $0.296 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  in dem Material **MK-8-M-LFP** abgenommen, dabei ist die BET-Oberfläche von  $592 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  auf  $197 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  gesunken.

Die hohe Oberfläche im Komposit **MK-8-M-LFP** führt zu einer vermehrten Oberflä-

chenreaktion. Dies ist deutlich im Cyclovoltammogramm anhand des Verlaufes des oxidativen Stromes ersichtlich. Im zweiten Zyklus und auch nach 15 Zyklen sind keine besonderen Verläufe im CV vorhanden und es gibt nur die Ströme bei der Oxidation bzw. Reduktion des Eisens im  $\text{LiFePO}_4$ , wobei die Ladungsmengen bei beiden Reaktionen gleich sind. Die Differenz zwischen  $\text{Max. Reduktion}$  und  $\text{Min. Oxidation}$  beträgt 138 mV, was deutlich unter den Werten des Volumenmaterials liegt und auf eine verbesserte Leitfähigkeit des Kathodenmaterials hindeutet. Des Weiteren steigt der Maximale Strom beim Laden und Entladen mit zunehmender Zyklenanzahl, dies deutet auf  $\text{Li}^+$ -Fehlstellen in dem Material, welche durch das mehrmalige Zyklieren ausgeglichen werden.



**Abbildung 4.139.** Cyclovoltammogramm von **MK-8-M-LFP** bei einer Scanrate von  $0.15 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ . Gezeigt sind die ersten zwei Cyclovoltammogramme nach dem Zusammenbau der Zelle und ein CV nach 15 Zyklen.

Die Entladekapazität des Materials **MK-8-M-LFP** ist in der Abbildung 4.140 abgebildet. Bei einer Laderate von 0.5C hat der **MK-8-M-LFP** eine Kapazität von  $85 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , welche auch bei höheren Strömen nicht deutlich sinkt und bei einer Laderate von 10C noch  $74 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  hat. Diese Werte sind vergleichbar zu der

Kompositvariante mit einer CMK-8 Struktur und Phenolharz als Kohlenstoffquelle (**MK-8-P-LFP**). Einer der Gründe für dieses Verhalten könnte die dreidimensionale Struktur der Kohlenstoffwirtstruktur sein, welche einen sehr guten Zugang des Elektrolyten zu der Kathode ermöglicht.

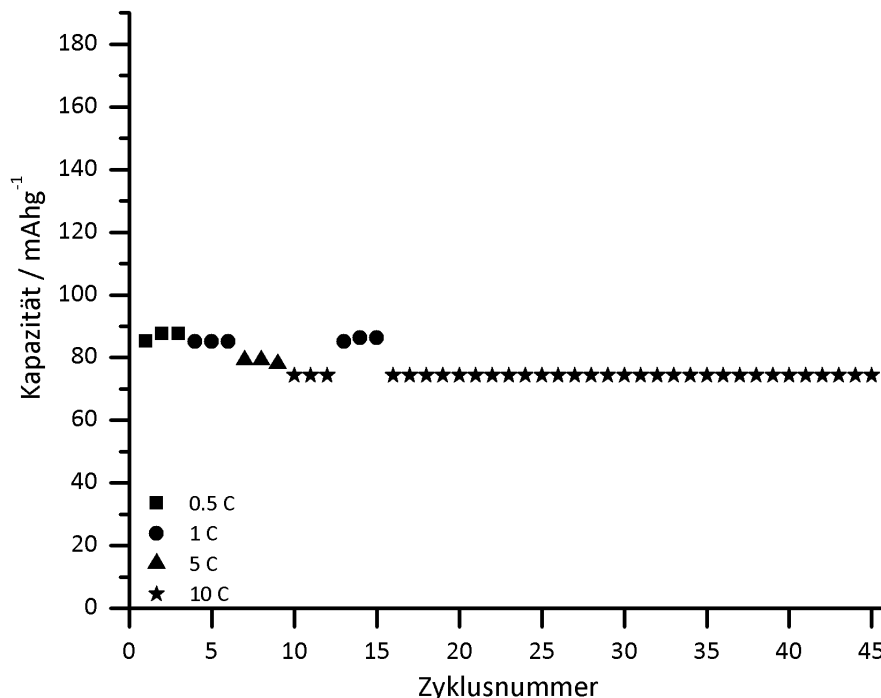
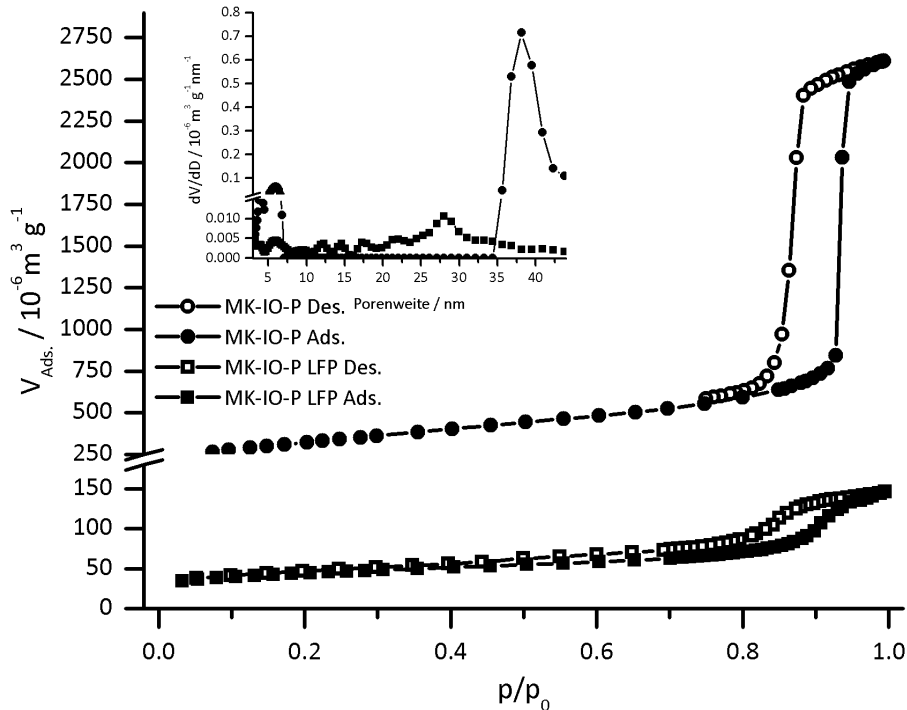


Abbildung 4.140. Entladekapazitäten des Komposits **MK-8-M-LFP** bei unterschiedlichen Laderaten.

**4.4.2.0.3. Inverse Opalstruktur in den Kompositen** Die nächste Gruppe von Kompositen bestehen aus Kohlenstoffen mit der inversen Opalstruktur (**MK-IO-P** und **MK-IO-M**). Aufgrund der guten Stabilität auch bei hohen Temperaturen wurden von diesen Kohlenstoffen zusätzlich auch die thermisch graphitisierten Materialien als Kohlenstoffmatrix eingesetzt. **MK-IO-P** hat ein sehr großes Porenvolumen, daher ist der Kohlenstoffanteil (17 Gew.%) in dem hergestellten Komposit **MK-IO-P-LFP** deutlich kleiner als in den vorherigen Kompositen mit CMK-3 oder CMK-8 Struktur. Die Isothermen der Stickstoff-Physisorption des reinen Kohlenstoffes und des Komposits sind in der Abbildung 4.141 dargestellt. Der Verlauf der Hysterese (H1) des Komposits zeigt deutlich, dass der Porendurchmesser kleiner geworden ist, also LFP in den Poren synthetisiert worden ist. Gleichzeitig ist der Anstieg der Ast jedoch auch etwas flacher geworden, was zeigt, dass die Porenweite breiter verteilt ist. Die NLDFT (zyl. und sphär. Poren, Silica Ads.) zeigt eine sehr breite Verteilung mit einem Maximum bei 28 nm. Die Poreneingänge haben sowohl im reinen Kohlenstoff, als auch im Komposit einen Durchmesser von 16 nm (Auswertung der Desorption,

nicht gezeigt). Durch die Synthese von LFP in den Poren nimmt das Porenvolumen des Komposits von  $4 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  im Kohlenstoff auf  $0.206 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  ab, dabei sinkt die spezifische Oberfläche von  $1140 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  auf  $157 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  ab. Der Anteil an  $\text{LiFePO}_4$  in dem Komposit ist 83 Gew. %.



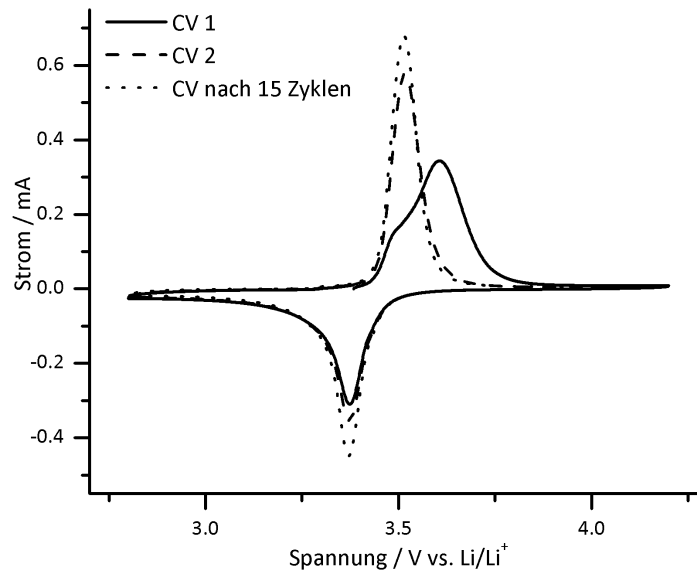
**Abbildung 4.141.** Stickstoff-Physisorptionsisotherme von **MK-IO-P-LFP** und dem reinen Kohlenstoff **MK-IO-P**. Der Einschub zeigt die Porenweitenverteilung der Materialien (Komposit: NLDFT, zyl. u. sphär. Poren, Silica Ads.; Kohlenstoff: QSDFT, zyl. sphär. Poren, Kohlenstoff Ads.).

Das Cyclovoltammogramm des Komposits **MK-IO-P-LFP** (Abb 4.142) zeigt im ersten Zyklus ein zusätzliches Strom während der Oxidation. Dieser kann auf Reaktionen auf der Oberfläche der Elektrode zurückgeführt werden, da bei den folgenden Zyklen bei Oxidation und Reduktion die gleiche Ladungsmenge umgesetzt wird und keine zusätzliche Reaktion stattfindet. Die Lage des Maximums der Oxidation entspricht der typischen Spannung bei der das  $\text{Fe}^{2+}$  in  $\text{LiFePO}_4$  zu  $\text{Fe}^{3+}$  in  $\text{FePO}_4$  oxidiert wird, wobei gleichzeitig die Lithiumionen deinterkalieren. Die Lage des Peaks der Reduktion entspricht der Reduktion von  $\text{Fe}^{3+}$  zu  $\text{Fe}^{2+}$  in  $\text{LiFePO}_4$ . Die Differenz dieser Peaks beträgt 116 mV. Dieser Wert ist auch in diesem Komposit deutlich kleiner als in einem  $\text{LiFePO}_4$  Volumenmaterial, was zeigt, dass der Widerstand des  $\text{LiFePO}_4$  kleiner ist, da die Diffusionslänge kürzer ist.

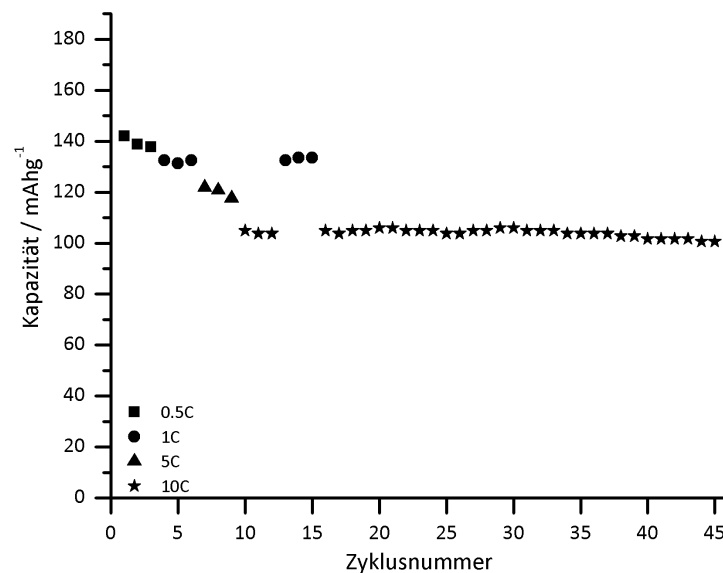
Das Material **MK-IO-P-LFP** hat die höchste spezifische Kapazität aller vermessenen Komposite (s. Abb 4.143). Bei einem Ladestrom von 0.5C beträgt die Entladekapazi-



tät  $141 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ . Das besondere an diesem Material ist jedoch, dass auch bei einem 20 mal schnelleren Laden (10C) noch eine spezifische Kapazität von  $104 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  gemessen wurde. Diese Kapazität kann auch über 15 weitere Zyklen gemessen werden.



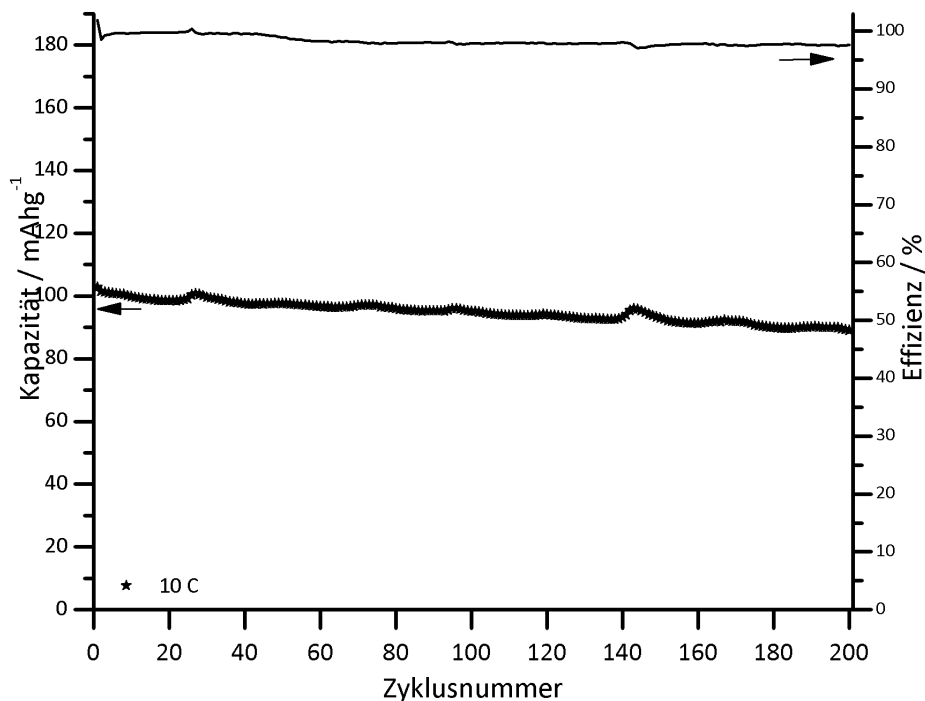
**Abbildung 4.142.** Cyclovoltammogramm von **MK-IO-P-LFP** bei einer Scanrate von  $0.15 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ . Gezeigt sind die ersten zwei Cyclovoltammogramme nach dem Zusammenbau der Zelle und ein CV nach 15 Zyklen.



**Abbildung 4.143.** Entladekapazitäten des Komposits **MK-IO-P-LFP** bei unterschiedlichen Laderaten.

Da das Komposit **MK-IO-P-LFP**, im Vergleich zu dem kommerziellen LFP Material,

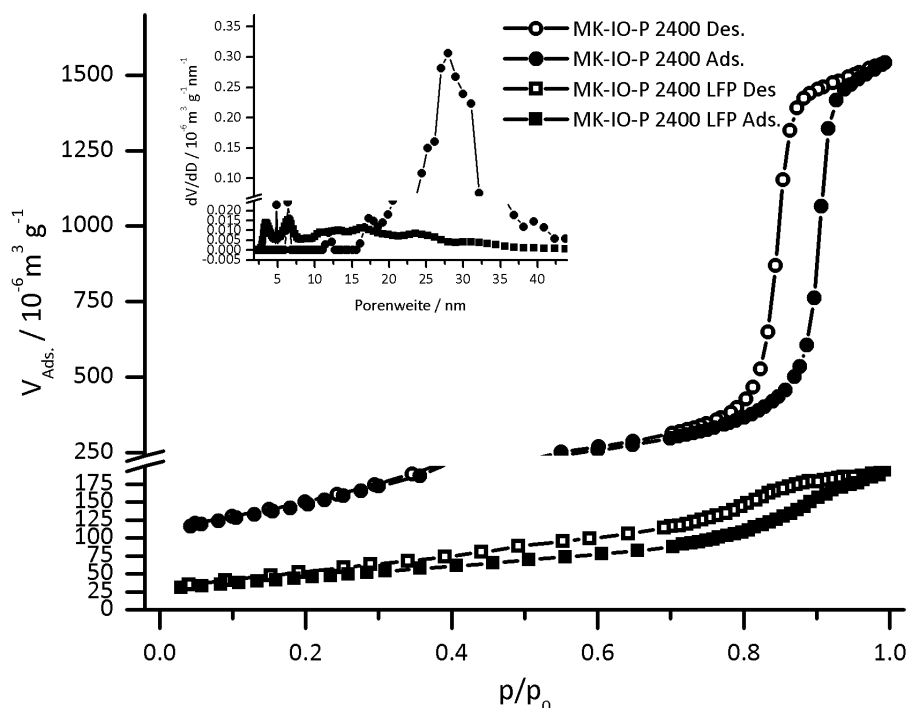
auch bei hohen Laderaten eine gute Kapazität aufweist, wurde eine zusätzliche Messung der Entladekapazität über 200 Zyklen bei 10C durchgeführt. Hier zeigt sich, dass das Material eine hervorragende Stabilität aufweist und auch nach 200 aufeinanderfolgenden sehr schnellen Laderaten die Effizienz (Verhältnis von Ladungsmenge beim Laden und Entladen) nur minimal sinkt (1%). Eine mögliche Erklärung für die gute Performance ist die Struktur des Kohlenstoffes (inverser Opal), diese hat sehr dicke (etwa 10 nm) Porenwände und ist in alle Raumrichtungen verknüpft. Dies ermöglicht es die Elektronen gut abzuleiten und sorgt aufgrund der noch vorhandenen Mesoporosität für gute Zugänglichkeit der Poren für den Elektrolyten. Der Vorteil gegenüber den anderen Kompositen ist hier, dass die Porenwände dicker sind und dadurch wahrscheinlich auch stabiler, sodass durch die Synthese des  $\text{LiFePO}_4$  die Kohlenstoffstruktur besser erhalten bleibt.



**Abbildung 4.144.** Entladekapazität des Komposits **MK-IO-P-LFP** bei einer Laderate von 10C für 200 Zyklen (linke Achse) und die Effizienz des Ladens/Entladens (rechte Achse).

Das thermisch graphitisierte Material **MK-IO-P-2400** wurde zu dem Komposit **MK-IO-P-2400-LFP** umgesetzt. Durch das entstandene LFP in den Poren ist die spezifische Oberfläche von  $514 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  auf  $165 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  abgesunken. Das Porenvolumen ist ebenfalls in dem Komposit kleiner ( $0.273 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) als in dem Kohlenstoff ( $2.23 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Die Porenweitenverteilung (Abb. 4.145) zeigt eine deutliche Abnahme des Porendurchmessers bei einer gleichzeitigen Zunahme der Halbwertsbreite

der Verteilung, dies ist in dem Verlauf der Isotherme deutlicher erkennbar als in der DFT-Auswertung der Adsorption.

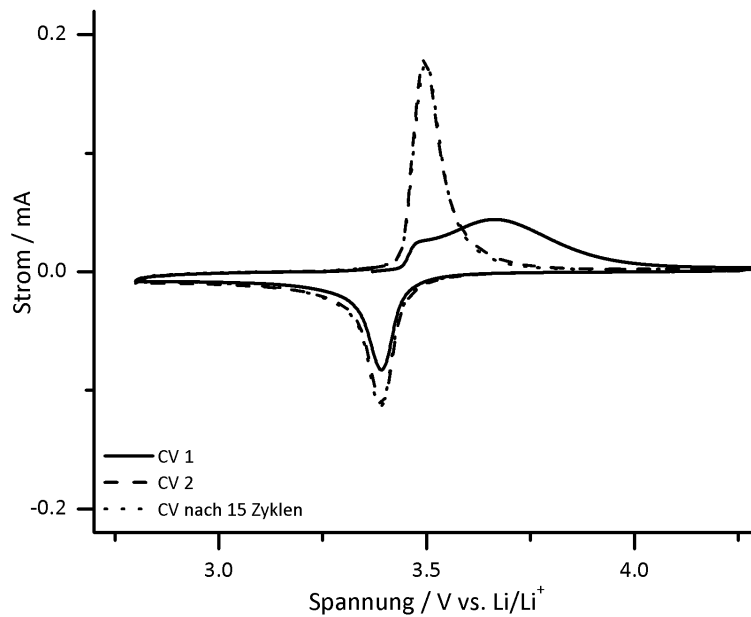


**Abbildung 4.145.** Stickstoff-Physisorptionsisotherme (77 K) von **MK-IO-P-2400-LFP** und dem reinen Kohlenstoff **MK-IO-P-2400**. Der Einschub zeigt die Porenweitenverteilung der Materialien (Komposit: NLDFT, zyl. u. sphär. Poren, Silica Ads.; Kohlenstoff: QSDFT, zyl. sphär. Poren, Kohlenstoff Ads.).

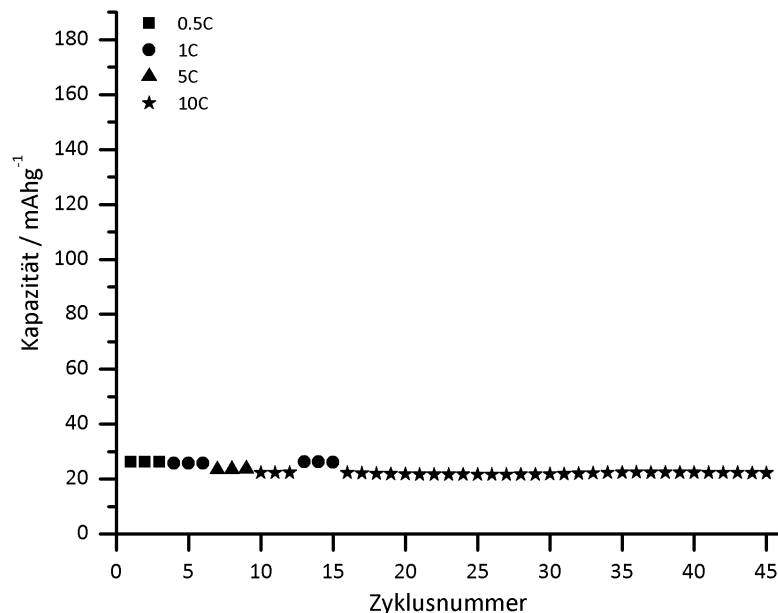
Auch in diesem Komposit zeigt der Verlauf der Oxidation im ersten Zyklus eine zusätzliche Oxidation, welche vermutlich auf die Bildung einer Grenzphase auf der Kathode zurückzuführen ist. Die Ladungsmenge der Oxidation und der Reduktion sind nach 15 Zyklen identisch zu der Ladungsmenge von CV2 (Abb. 4.146). Auch hier ist die Differenz des Maximums und des Minimums von Oxidation und Reduktion kleiner (128 mV) als bei dem Volumenmaterial (663 mV).

Die niedrigste spezifische Kapazität aller in dieser Arbeit dargestellten Komposite wurde in dem Material **MK-IO-P-2400-LFP** (Abb. 4.147) gemessen. Die Entladekapazität beträgt, anderes als bei dem Material **MK-IO-P-LFP**, bei 0.5C nur 26 mAh·g<sup>-1</sup>. Bei höheren Laderaten sinkt diese auf 22 mAh·g<sup>-1</sup> ab. Dieser niedrige Wert liegt wahrscheinlich an dem schlechten Kontakt zwischen dem Kohlenstoff und dem Aktivmaterial. Dadurch kann es zu einem sehr unregelmäßigem Wachstum der LiFePO<sub>4</sub>-Phase kommen, was anhand der sehr breiten Porenweitenverteilung des Komposits erkennbar ist. **MK-IO-P** hat auch nach der Graphitisierung bei 2400 °C noch sehr gleichmäßig große Poren, wodurch es zu Blockaden innerhalb

des Porensystems kommen kann, wenn das Aktivmaterial ungleichmäßig verteilt ist.



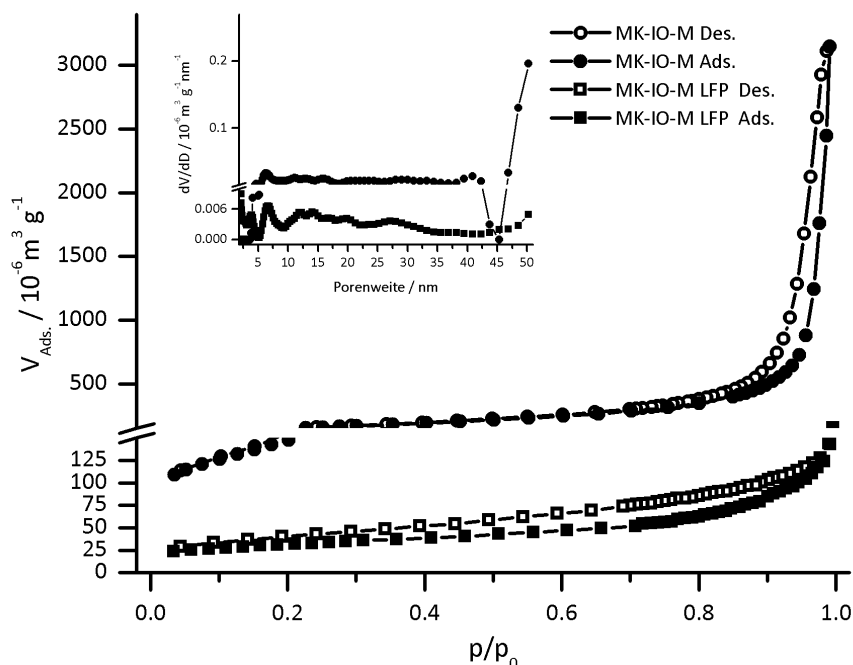
**Abbildung 4.146.** Cyclovoltammogramm von **MK-IO-P-2400-LFP** bei einer Scanrate von  $0.15 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ . Gezeigt sind die ersten zwei Cyclovoltammogramme nach dem Zusammenbau der Zelle und ein CV nach 15 Zyklen.



**Abbildung 4.147.** Entladekapazitäten des Komposits **MK-IO-P-2400-LFP** bei unterschiedlichen Laderaten.

Das **MK-IO-M** mit Melaminharz als Kohlenstoffvorstufe hat eine spezifische Oberfläche von  $522 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  und ein spezifisches Porenvolumen von  $4.87 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ .

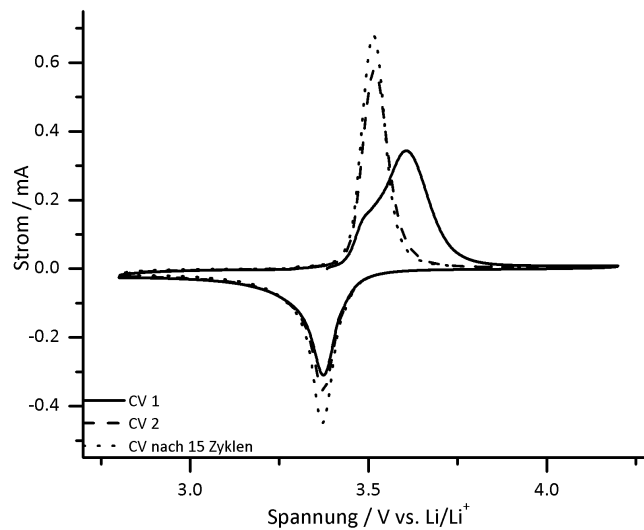
Durch die Synthese von LFP in den Poren sinken diese Werte auf  $113 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  und  $0.155 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  in dem Komposit **MK-IO-M-LFP** ab. Die hohe Porenweite des Kohlenstoffes von über 50 nm führt in dem Komposit zu einer sehr breiten Porenweitenverteilung von 5 nm bis 25 nm (Abb. 4.148). Der Anteil an Aktivmaterial ist 90 Gew.-%.



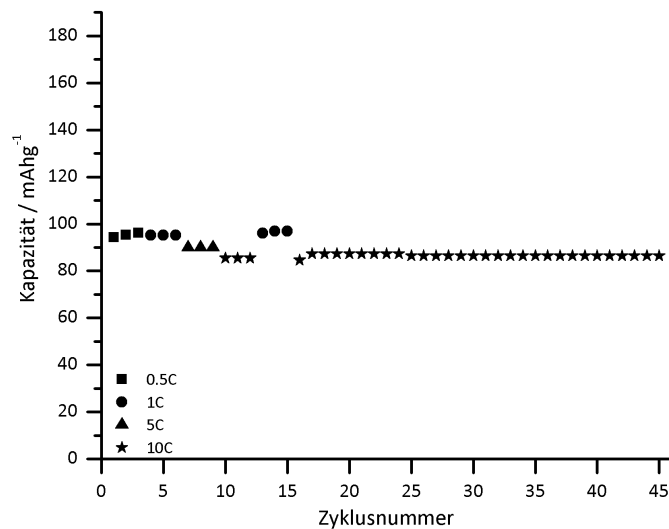
**Abbildung 4.148.** Stickstoff-Physisorptionsisotherme (77 K) von **MK-IO-M-LFP** und dem reinen Kohlenstoff **MK-IO-M**. Der Einschub zeigt die Porenweitenverteilung der Materialien (Komposit: NLDFT, zyl. u. sphär. Poren, Silica Ads.; Kohlenstoff: QSDFT, zyl. sphär. Poren, Kohlenstoff Ads.).

Das Cyclovoltammogramm von **MK-IO-M-LFP** nach 15 Zyklen ist identisch mit dem CV2 (Abb. 4.149). Im ersten CV kann jedoch wieder ein anderer Verlauf des Stromes bei der Oxidation gemessen werden, was vermutlich an der Bildung der Grenzphase auf der Kathode liegt. Die Differenz des Maximums und des Minimums liegt bei 121 mV und damit deutlich unterhalb des Wertes des Volumenmaterials. Die Entladekapazitäten von **MK-IO-M-LFP** sind, im Vergleich mit dem **MK-IO-P-LFP** Material, deutlich niedriger, jedoch sind die Unterschiede zwischen den einzelnen Laderaten kleiner. So ist die spezifische Kapazität bei 0.5C  $96 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , bei 1C  $95 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , bei 5C  $89 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  und bei 10C  $85 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ . Die kleineren Entladekapazitäten liegen vermutlich an der Struktur des Kohlenstoffes, durch die Verwendung von Melaminresol kommt es zu einer sehr breit verteilten Porenweite des Kohlenstoffes und weniger gut strukturierten Porenwänden. Hierdurch kann es zu Problemen bei der elektrischen Kontaktierung kommen,

da Defekte – nicht vorhandene Porenwände – zu einer Erhöhung des Widerstandes führen könnten.



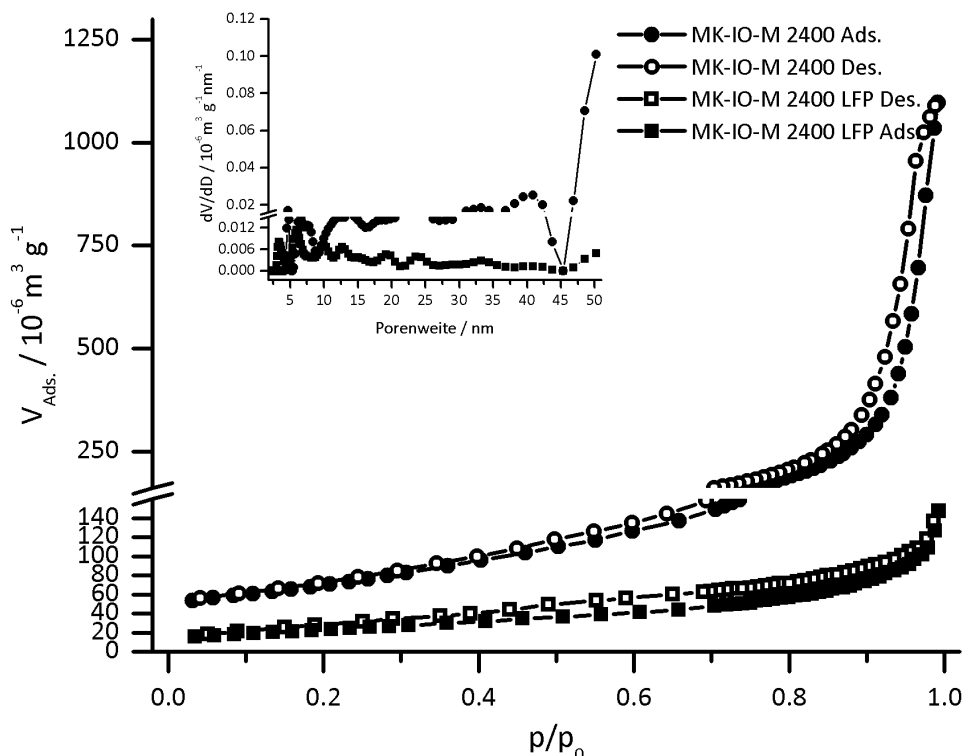
**Abbildung 4.149.** Cyclovoltammogramm von **MK-IO-M-LFP** bei einer Scanrate von  $0.15 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ . Gezeigt sind die ersten zwei Cyclovoltammogramme nach dem Zusammenbau der Zelle und ein CV nach 15 Zyklen.



**Abbildung 4.150.** Entladekapazitäten des Komposits **MK-IO-M-LFP** bei unterschiedlichen Laderaten.

Die thermisch graphitisierte Variante des Kohlenstoffes **MK-IO-M** wurde ebenfalls als Kohlenstoff in der Synthese eines Komposits mit LFP eingesetzt (**MK-IO-M-2400-LFP**). Der Verlauf der Stickstoff-Physisorptionsisotherme zeigt, dass das entstandene Komposit mesoporös ist, wobei eine sehr breite Porenweitenverteilung vorliegt. Die spezifische Oberfläche beträgt  $83 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  (Kohlenstoff:

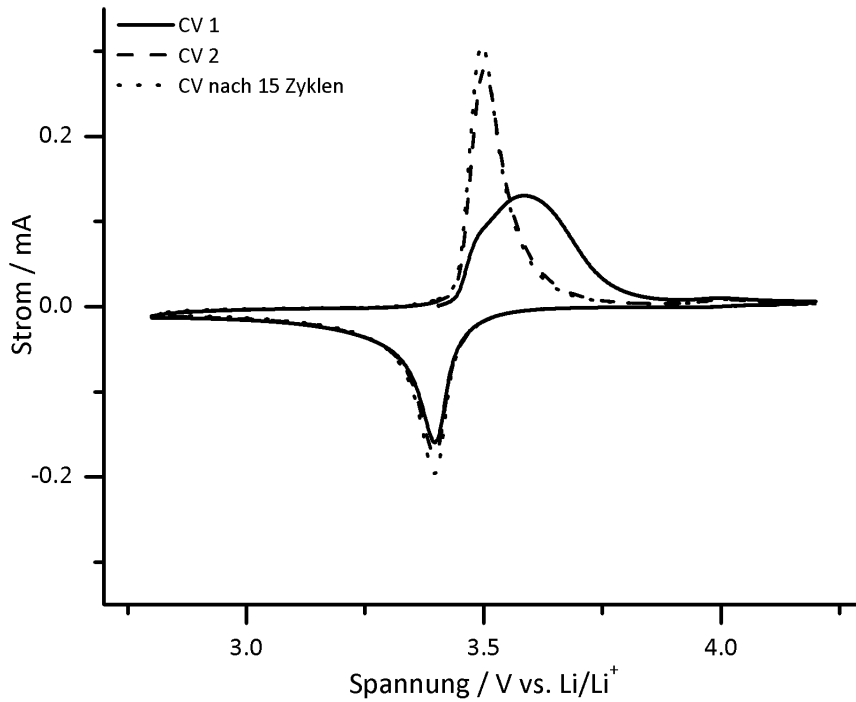
245  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) und das Porenvolumen ist 0.141  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  (Kohlenstoff: 1.6  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Der Anteil an Aktivmaterial ist 84 Gew.%.



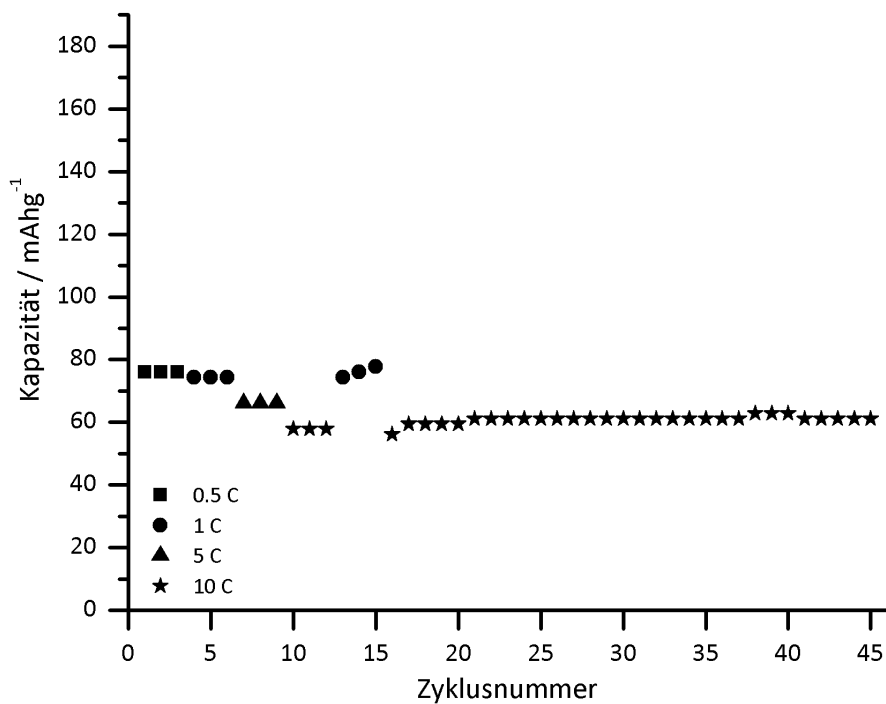
**Abbildung 4.151.** Stickstoff-Physisorptionsisotherme (77 K) von **MK-IO-M-2400-LFP** und dem reinen Kohlenstoff **MK-IO-M-2400**. Der Einschub zeigt die Porenweitenverteilung der Materialien (Komposit: NLDFT, zyl. u. sphär. Poren, Silica Ads.; Kohlenstoff: QSDFT, zyl. sphär. Poren, Kohlenstoff Ads.).

Der erste Zyklus im CV ist auch bei diesem Komposit durch einen ausgeprägten Oxidationsstrom gekennzeichnet, welcher deutlich anders Verläuft als im zweiten Zyklus und nach dem 15. Zyklus. Diese zusätzliche Oxidation tritt jedoch nur im ersten Zyklus auf und kann daher auf die Bildung einer Grenzphase zurück geführt werden. Auch in diesem Komposit ist die Peakdifferenz zwischen Oxidation und Reduktion mit 117 mV deutlich kleiner als bei dem Volumenmaterial.

Die Entladekapazität des Komposits **MK-IO-M-2400-LFP** beträgt 76  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  bei einer Laderate von 0.5C. Dieser Wert ist niedriger als bei dem Komposit **MK-IO-M-LFP** (96  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ). Bei höheren Laderaten nimmt die spezifische Kapazität ab, hat bei einer Laderate von 10C aber noch 57  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ .



**Abbildung 4.152.** Cyclovoltammogramm von **MK-IO-M-2400-LFP** bei einer Scanrate von  $0.15 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ . Gezeigt sind die ersten zwei Cyclovoltammogramme nach dem Zusammenbau der Zelle und ein CV nach 15 Zyklen.



**Abbildung 4.153.** Entladekapazitäten des Komposits **MK-IO-M-2400-LFP** bei unterschiedlichen Laderaten.



#### 4.4.2.1. Zusammenfassung der Kompositsynthesen

Bei der Betrachtung der Ergebnisse aller Komposite fallen einige Zusammenhänge auf, welche im Folgenden zusammengefasst werden. Interessant ist insbesondere die Kapazität bei einer Laderate von 10C. Bei dem kommerziellen  $\text{LiFePO}_4$ -Material gibt es keine messbare Kapazität bei dem sehr hohen Ladestrom. Dies liegt daran, dass sich in diesem Material beim Laden sehr schnell die vorgegebene Abbruch-Spannung von 4.2 V einstellt und so keine Lithiumionen in dem Material diffundieren können. Eine höhere Grenzspannung kann nicht gewählt werden, da ansonsten der Elektrolyt sich zersetzt. Vereinfacht kann das Kathodenmaterial als ohmscher Widerstand  $R_K$  bei dem Laden mit Gleichstrom aufgefasst werden. Laut ohmschen Gesetz steigt bei steigendem Strom auch die Spannung, wenn der Widerstand konstant bleibt. Neben dem Widerstand des Kathodenmaterials spielt jedoch in der Zelle auch die Diffusion der Lithiumionen durch den Elektrolyten, durch die Oberfläche des Aktivmaterials und durch das Volumen des Aktivmaterials eine Rolle. Die Idee nanoporöse Kohlenstoffmaterialien als Wirtstruktur für das  $\text{LiFePO}_4$  zu verwenden beruht auf der Tatsache, dass die Diffusionslänge für die Lithiumionen reduziert wird und durch den engen Kontakt von Aktivmaterial und Kohlenstoff die elektrische Leitfähigkeit steigt. Durch die Auswertung aller Cyclovoltammogramme zeigt sich hier, dass dieses Vorhaben bei allen Kompositen erfolgreich war. In dem Volumenmaterial  $\text{LiFePO}_4$  beträgt die Differenz zwischen dem Maximum des Oxidationsstroms und dem Minimum des Reduktionsstroms etwa 660 mV. In den Kompositen ist die Differenz deutlich kleiner und beträgt etwa 100 mV bis 150 mV. Dies zeigt, dass der Widerstand des Kathodenmaterials in allen Kompositen gesunken ist.

Welche Eigenschaft – spezifische Oberfläche, spezifisches Porenvolumen, Porenweite, Porengeometrie – eines Komposits wirkt sich auf die spezifische Kapazität bei hohen Laderaten aus? Dies wird im Folgenden genauer betrachtet. In der Abbildung 4.154 sind zunächst alle Komposite zusammen dargestellt. Es gibt keine Korrelation der spezifischen Kapazität mit der BET-Oberfläche, dies lässt den Schluss zu, dass bei einer hohen Laderate nicht die Diffusion durch die Oberfläche des Aktivmaterials der limitierende Faktor ist. Es gibt jedoch eine Korrelation zwischen Porengeometrie und spezifischer Kapazität. Die beiden Komposite mit der inversen Opalstruktur haben die höchste spezifische Kapazität bei einer Laderate von 10C. Beide Materialien zeichnen ein dreidimensionales Kohlenstoffgerüst und eine Porenweite im mittleren Mesoporenbereich (20 nm bis 30 nm) aus. Die nächst höhere spezifische Kapazität haben die Komposite mit der CMK-8 Struktur. Auch hier liegt der Kohlenstoff in einer dreidimensionalen Geometrie vor, allerdings ist die Porenweite im unteren Mesoporenbereich (3 nm). Die schlechtesten Kapazitäten haben

die Komposite mit einer zweidimensionalen Porenwandstruktur. Auch hier sind die Porenweiten im unteren Mesoporenbereich (5 nm bis 8 nm).

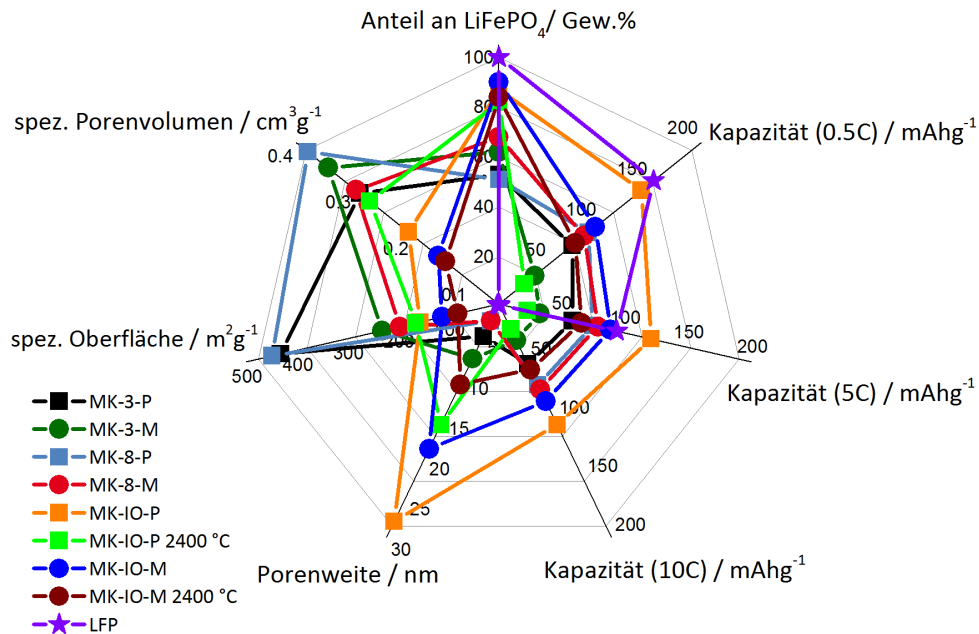
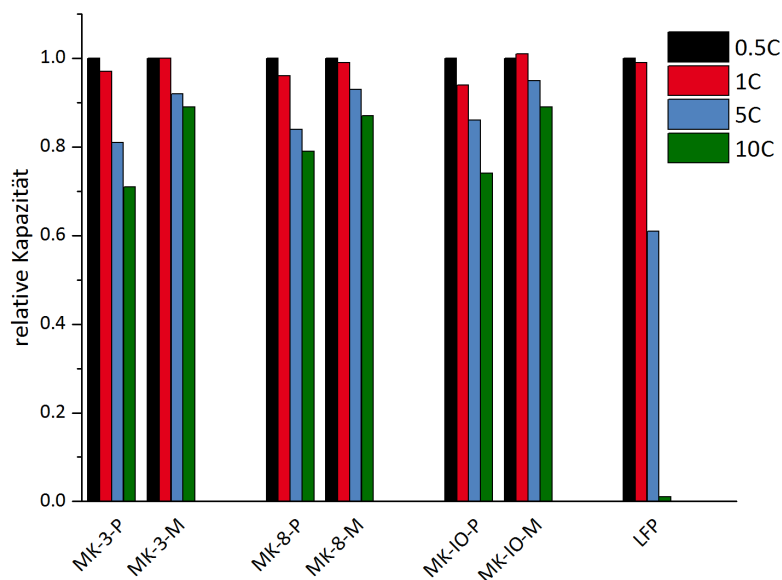


Abbildung 4.154. Zusammenfassung einiger Eigenschaften der Komposite.

Zusätzlich zu der Porengeometrie spielt auch die langreichweitige Ordnung der Porenwände eine Rolle. Dies kann anhand des Vergleichs von Kompositen mit der gleichen Struktur aber unterschiedlichen Kohlenstoffvorstufen erkannt werden. Die Kohlenstoffe aus Phenolharz haben eine bessere langreichweitige Ordnung der Porenwände als die Kohlenstoffe aus Melaminharz, bei diesen kommt es während der Carbonisation zu einem großen Verlust an Stickstoff, sodass die Porenwände teilweise zerstört sind – dies ist anhand der Porenweiten ersichtlich, da hier neben den eigentlichen Porenweiten noch zusätzlichen Poren mit einem Vielfachen der Hauptporenweite vorliegen. Bezogen auf die Komposite wirkt sich diese schlechtere Ordnung negativ aus, die Komposite aus Melaminharz (**MK-3-M-LFP**, **MK-8-M-LFP** und **MK-IO-M-LFP**) haben alle eine niedrigere Kapazität als die Komposite aus Phenolharz (**MK-3-P-LFP**, **MK-8-P-LFP** und **MK-IO-P-LFP**). Interessanterweise gibt es jedoch auch einen positiven Aspekt der vermutlich auf die unregelmäßige Struktur der Porenwände zurückzuführen ist. Wird die Veränderung der spezifischen Kapazitäten bei unterschiedlichen Ladeströmen im Verhältnis zu der Kapazität bei 0.5C gesetzt, so zeigt sich, dass in Materialien mit einer schlechten langreichweitigen Ordnung der Porenwände – und auch einer breiteren Verteilung der Porenweite – die spezifische Kapazität weniger stark abfällt (siehe Abb. 4.155). Eine mögliche Erklärung ist, dass durch die Unregelmäßigkeiten in den Porenwänden (= teilweise

nicht vorhandene Porenwände), für die Lithiumionen zusätzliche Diffusionspfade durch den Elektrolyten in den Poren entstehen. Diese zusätzlichen Diffusionspfade helfen die erhöhte Anzahl an Lithiumionen, welche bei dem erhöhten Ladestrom pro Zeiteinheit auftreten, aus dem porösen Material zu transportieren.



**Abbildung 4.155.** Relative Änderung der Kapazität, bezogen auf die spezifische Kapazität bei 0.5C.

Die soeben diskutierte relative Änderung der Kapazität liefert noch eine weitere Erklärung, warum das Material **MK-IO-P-LFP** die höchste Kapazität bei der Laderate von 10C aufweist. Es ist das Komposit mit der größten Porenweite (27 nm). Für eine hohe Kapazität bei einem hohen Ladestrom scheint also die Lithiumionendiffusion durch den Elektrolyt in den Poren der Komposite wichtig zu sein, wobei nicht das Porenvolumen, sondern die Porenweite und Porengeometrie wichtig sind. Der Stokesradius von  $\text{Li}^+$  in dem Elektrolyt beträgt etwa 0.4 nm, daher können die kleineren Mesoporen zu einer Beeinträchtigung der Lithiumionendiffusion innerhalb der Poren führen.(185, 186) Die Auswirkung der Porenwandstärke ist nicht eindeutig. Die Komposite mit CMK-3 und CMK-8 Struktur haben Porenwände von etwa 5 nm, während die Porenwände in den inversen Opalen etwa 10 nm betragen. Genutzt werden die Porenwände für den Transport der Elektronen aus dem Kathodenmaterial hinaus, beziehungsweise in dieses hinein. Wie zuvor gezeigt haben alle Kohlenstoffmaterialien, welche carbonisiert wurden, vergleichbare elektrische Leitfähigkeiten. Die spezifischen Kapazitäten der Komposite mit den größeren Porenwandstärken ist höher als bei den Kompositen mit den niedrigeren Wandstärken. Hier wirkt sich jedoch eher die ebenfalls andere Porenweite und Porengeometrie aus.

Verglichen mit den in dem Kapitel 1.2.3 vorgestellten Kompositen hat das Material **MK-IO-P-LFP** eine ähnliche Kapazität bei niedrigen Ladeströmen. Bei hohen Ladeströmen ist dieses Material jedoch zum Beispiel einem Komposit aus einem makroporösen Kohlenstoffmonolith und  $\text{LiFePO}_4$  überlegen.<sup>(131)</sup> Hier zeigt sich, dass der enge Kontakt zwischen einer dünnen Schicht Aktivmaterial und Kohlenstoff in mittelgroßen Mesoporen einen positiven Einfluss auf die Schnellladefähigkeit des Materials hat.

Die Erhöhung der Leitfähigkeit der Porenwände hat keinen positiven Einfluss auf die spezifische Kapazität der Komposite. Wahrscheinlich aufgrund des schlechten Kontakts zwischen Kohlenstoffwand und  $\text{LiFePO}_4$ , da hierdurch auch eine schlechte Übertragung der Elektronen stattfinden kann.

**Tabelle 4.13.** Zusammenfassung der LFP/C Komposite. Die Kapazitäten sind für eine Laderate von 0.5C angegeben.

Probe	spez. Kap. / mAh·g <sup>-1</sup>	LiFePO <sub>4</sub> Gew%	S <sub>BET</sub> / m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	D <sub>Poren</sub> / nm	V <sub>Poren</sub> / cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup>
komm. LFP	153	-	4	-	-
MK-3-Sac	-	-	1473	4.6	1.3
MK-3-Sac-LFP	95	90	137	2.6	0.125
MK-3-P	-	-	561	5.0	0.53
MK-3-P-LFP	73	53	432	5.0	0.29
MK-3-M	-	-	273	11.4	0.62
MK-3-M-LFP	36	62	232	7.8	0.345
MK-8-Sac	-	-	1430	3.1	1.4
MK-8-Sac-LFP	45	91	136	3.1	0.18
MK-8-P	-	-	841	3.1	0.85
MK-8-P-LFP	89	51	449	3.1	0.381
MK-8-M	-	-	592	5.7	1.36
MK-8-M-LFP	85	68	197	5	0.297
MK-IO-P	-	-	1140	38	4
MK-IO-P-LFP	141	87	157	28	0.206
MK-IO-P-2400	-	-	514	28	2.23
MK-IO-P-2400-LFP	26	82	165	8-24	0.273
MK-IO-M	-	-	522	50+	4.87
MK-IO-M-LFP	96	90	113	5-24	0.155
MK-IO-M-2400	-	-	245	46+	1.6
MK-IO-M-2400-LFP	76	84	83	5-16	0.142

# 5. Experimenteller Teil

## 5.1. Übersicht über die verwendeten Geräte und Messparameter

### 5.1.1. Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Röntgenpulverdiffraktogramme wurden auf einem *Panalytical MPD X'Pert Pro* mit  $\text{Cu}_{K\alpha}$  Strahlung (45 kV und 40 mA) in theta-theta Geometrie aufgenommen. Die Messdauer war 74s pro Schritt, bei einer Schrittweite von  $0.0131^\circ$ .

### 5.1.2. Physisorption

Stickstoff-Physisorptionsisotherme wurden bei 77 K in einem Relativdruckbereich von 0.02 bis 0.99 mit einer Autosorb 6 oder einer Quadrasorb (Quantachrome Instruments) gemessen. Vor der Messung wurden die Proben bei 120 °C für 20 Stunden unter vermindertem Druck entgast. Die Oberfläche wurde mittels der BET-Gleichung (im Bereich von 0.02 bis 0.3  $p/p_0$ ) bestimmt und die Porengrößenverteilung durch Auswertung mittels BJH, NLDFT oder QSDFT Methoden (ASiQwin Software der Firma Quantachrome).

### 5.1.3. Thermogravimetrie

Die thermogravimetrischen Untersuchungen wurden an der Thermowaage STA 449 F3 *Jupiter*<sup>®</sup> von Netzsch über eine Kapillare gekoppelt mit einem Netzsch QMS 403 C *Aëolos*<sup>®</sup> Quadrupol Massenspektrometer oder der Thermowaage STA 409 (Netzsch) durchgeführt. Für die Thermogravimetrie wurden etwa 20 mg in einem Korundtiegel in einem Gasmisch aus Sauerstoff (20%) und Argon (80%) (Gasflussrate: Ar  $32 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  und Sauerstoff  $8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ) mit einer Heizrate von  $2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  auf 900 °C geheizt.

#### 5.1.4. Ramanspektroskopie

Raman-Spektren wurden an einem Bruker *SENTERRA-Raman-Mikroskop* mit Nd:YAG Laser verschiedener Wellenlängen (785 nm, 633 nm und 532 nm) aufgenommen, die Auswertung erfolgte mit der Software Bruker OPUS 7.2.

#### 5.1.5. Elektrochemische Charakterisierung

Für die elektrochemische Charakterisierung wurde eine selbstgebaute T-Zelle verwendet, welche mittels eines VMP-3 Potentiostaten der Firma *biologic* vermessen wurde. Das Elektrodenmaterial wurde mittels *slurry* (in NMP) auf eine Al-Folie aufgetragen (Zusammensetzung in Gew.-%: 10% PDVF Binder, 10% Leitruß, 80% Aktivmaterial) und unter vermindertem Druck bei 100 °C getrocknet. Ein rundes (Durchmesser: 11 mm) Stück der beschichteten Al-Folie wurde in die T-Zelle eingebaut, dabei wurde Li als Referenz- und Gegenelektrode sowie der Elektrolyt LP-30 (1 M LiPF<sub>6</sub> in EC/DMC 1:1 Gew./Gew.). Alle Zellen wurden in einer mit Ar gefüllten Glovebox zusammengebaut.

#### 5.1.6. Elementaranalyse

Die zentrale Elementanalytik im Fachbereich Chemie der Universität Hamburg hat die Elementaranalysen durch Verbrennungsanalyse durchgeführt, wobei die Geräte *vario EL III* der Fa. Elementar Analysensysteme GmbH sowie *EuroEA Elemental Analyzer* mit angeschlossenen Hochtemperatur-Pyrolysesystem der HEKAtech GmbH benutzt wurden.

### 5.2. Silica-Template

#### 5.2.1. SBA-15

Die Darstellung von SBA-15 erfolgte nach der Vorschrift von Zhao *et al.* in leicht abgewandelter Form.<sup>(29)</sup> Es wurden 12.0 g des Polymers Pluronic P123 eingewogen und mit 360 mL H<sub>2</sub>O dest. versetzt. Anschließend wurden 42.9 g Salzsäure (32 Gew.%) hinzugefügt und die Lösung für 24 Stunden bei 35 °C unter starkem Rühren erwärmt. Es wurden dann 24.0 g (0.119 mol) TEOS hinzugefügt und die Lösung

nochmals für 24 Stunden bei 35 °C gerührt. In einem Autoklaven wurde das entstandene Gel für 24 Stunden je nach gewünschter Mesoporenweite bei 80 °C bis 140 °C im Umluftofen hydrothermal behandelt. Das entstandene Produkt wurde filtriert, mit dest. H<sub>2</sub>O gewaschen und bei 60 °C getrocknet (*as-synthesized*-Produkt).

Die Entfernung des Tensids geschah durch Calcination an Luft, das *as-synthesized*-Produkt wurde hierzu 12 Stunden bei 120 °C getrocknet und anschließend für 6 Stunden bei 550 °C calciniert (Heizrate: 2 K · min<sup>-1</sup>).

### 5.2.2. KIT-6

Die Darstellung von KIT-6 erfolgte nach der Vorschrift von Kleitz *et al.* in leicht abgewandelter Form.<sup>(30)</sup> Es wurden 12.0 g des Polymer Pluronic P123 eingewogen und mit 360 mL H<sub>2</sub>O dest. versetzt. Anschließend wurden 42.9 g Salzsäure (32 Gew.%) hinzugefügt und die Lösung für 24 Stunden bei 35 °C unter starkem Rühren erwärmt. Zu dieser Lösungen wurden 12 g 1-Butanol gegeben und anschließend 24.0 g (0.119 mol) TEOS hinzugefügt und die Lösung nochmals für 24 Stunden bei 35 °C gerührt. In einem Autoklaven wurde das entstandene Gel für 24 Stunden je nach gewünschter Mesoporenweite bei 80 °C bis 140 °C im Umluftofen hydrothermal behandelt. Das entstandene Produkt wurde filtriert, mit dest. H<sub>2</sub>O gewaschen und bei 60 °C getrocknet (*as-synthesized*-Produkt).

Die Entfernung des Tensids geschah durch Calcination an Luft, das *as-synthesized*-Produkt wurde hierzu 12 Stunden bei 120 °C getrocknet und anschließend für 6 Stunden bei 550 °C calciniert (Heizrate: 2 K · min<sup>-1</sup>).

### 5.2.3. LUDOX<sup>®</sup> TM-50

Die LUDOX Suspension (Sigma Aldrich (Art.Nr.: 420778 Aldrich)) wurde ohne weitere Aufreinigung direkt eingesetzt. Für die Synthese wurde die Suspension bei 80 °C im Umluftofen getrocknet und die Silica-Partikel fein vermahlen. Anschließend wurden die erhaltenen Partikel in Ethanol suspendiert und zentrifugiert. Der Überstand wurde dekantiert und die Partikel wurden bei 80 °C im Umluftofen getrocknet.

### 5.2.4. Imprägnieren der Silica-Materialien mit Metallsalzen

Zur Imprägnierung der Silica-Materialien mit Eisen(III)-nitrat-nonahydrat wurden diese mit einer wässrigen Lösung des Metallsalzes per *wet impregnation* Methode

imprägniert (Beladung ist etwa 3 mmol Fe pro Gram Silica). Anschließend wurde das imprägnierte Silica bei 80 °C an der Luft getrocknet und bei 350 °C an der Luft calciniert.

## 5.3. Mesoporöse Kohlenstoffe

### 5.3.1. Synthesen mit Silica-Templaten

#### 5.3.1.1. Saccharose als Kohlenstoffvorstufe

Die Darstellung von CMK-3 und CMK-8 aus SBA-15 und KIT-6 erfolgte angelehnt an Vorschriften aus der Literatur.<sup>(30, 187)</sup>

Es wurden 2.5 g Saccharose in 12 mL Schwefelsäure (3%) gelöst und zu 2.0 g Silica gegeben. Der Ansatz wurde anschließend für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und dann für 6 Stunden bei 100 °C in einen Umluftofen gestellt. Anschließend wurde für weitere 6 Stunden bei 160 °C getrocknet.

Nach dem Abkühlen wurde der Feststoff gemörsert, mit 1.5 g Saccharose in 12 mL Schwefelsäure (3%) versetzt und für eine halbe Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Der Ansatz wurde anschließend für 6 Stunden bei 100 °C und für 6 Stunden bei 160 °C in einem Umluftofen getrocknet.

Der erhaltene Feststoff wurde fein gemörsert und für 5 Stunden im Vakuum bei 900 °C carbonisiert. Die Heizraten sind in der Tabelle 5.1 zusammengefasst.

**Tabelle 5.1.** Heizraten bei der Carbonisierung des Kohlenstoffs.

Temperatur / °C	Heizrate / K·min <sup>-1</sup>
bis 300	10
300-360	1
360-900	5

Zu dem abgekühlten gemörserten Feststoff wurden je eingesetztem Gramm Silica 25 mL Flussäure (5%-ig) gegeben und die Suspension für 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt wurde filtriert, ausgiebig mit Ethanol gewaschen und getrocknet.



### 5.3.1.2. Aromatische Kohlenstoffvorstufen

**5.3.1.2.1. Anthracen** In einer repräsentativen Synthese wurden 2 g einer Silica-Phase (SBA-15) mittels *incipient wetness* Methode mit einer 0.12 molaren Lösung aus Anthracen in Chloroform, versetzt mit einer äquimolaren Menge an Schwefelsäure, imprägniert. Bei jedem Schritt wurde für 0.5 Stunden im Trockenschrank bei 80 °C getrocknet und das erhaltene Produkt grob gemörsert. Die Carbonisierung erfolgte in Stickstoffatmosphäre bei 900 °C für 5 Stunden, dabei wurde die Probe während des Erhitzens bei einer Temperatur von 400 °C für vier Stunden gehalten. Die Heizrate betrug immer 2 K·min<sup>-1</sup>.

**5.3.1.2.2. Biphenyl** In einer repräsentativen Synthese wurden 2 g einer Silica-Phase (SBA-15) mittels *incipient wetness* Methode mit einer 0.3 molaren Lösung aus Biphenyl in Aceton, versetzt mit einer äquimolaren Menge an Schwefelsäure, imprägniert. Bei jedem Schritt wurde für 0.5 Stunden im Trockenschrank bei 80 °C getrocknet und das erhaltene Produkt grob gemörsert. Die Carbonisierung erfolgte in Stickstoffatmosphäre bei 900 °C für 5 Stunden, dabei wurde die Probe während des Erhitzens bei einer Temperatur von 400 °C für vier Stunden gehalten. Die Heizrate betrug immer 2 K·min<sup>-1</sup>.

### 5.3.1.3. Oligomere Kohlenstoffvorstufen

**5.3.1.3.1. Darstellung des Phenol Resols (Phe)** Es wurden 3.55 g (37.7 mmol, 1.00 eq.) Phenol bei 42 °C unter Rühren geschmolzen und mit 0.65 g (3.3 mmol, 0.08 eq.) einer wässrigen NaOH-Lösung (20 Gew.-%) versetzt. Diese Lösung wurde 10 Min. gerührt und anschließend tropfenweise innerhalb von 5 Min. mit 5.26 g (64.7 mmol, 1.71 eq.) einer wässrigen Formaldehyd-Lösung (37 Gew.-%) versetzt. Die Reaktionslösung wurde 1 h bei 70 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Lösung mit Salzsäure (1 M) neutralisiert und anschließend Ethanol, restliches Formaldehyd und Wasser unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Produkt wurde in 40 mL Ethanol aufgenommen und zentrifugiert, die ethanolische Polymerlösung wurde dekantiert.

**5.3.1.3.2. Darstellung des Melamin Resols (Mel)** Es wurden 4.75 g (37.7 mmol, 1.00 eq.) Melamin mit 2.00 g (10.0 mmol, 0.26 eq.) einer wässrigen NaOH-Lösung (20 Gew.-%) unter Rühren bei 70 °C in 30 mL Ethanol suspendiert. Nach Abkühlen auf 40 °C wurden 18.4 g (226 mmol, 6.00 eq.) einer wässrigen Formaldehyd-Lösung

(37 Gew.-%) unter Rühren hinzugegropft. Die erhaltene Suspension wurde bei 40 °C für 15 Min. gerührt und anschließend für 1 h auf 70 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Lösung mit Salzsäure (1 M) neutralisiert und anschließend Ethanol, restliches Formaldehyd und Wasser unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Produkt wurde in 15 mL Ethanol aufgenommen und das ausgefallene Salz abzentrifugiert. Die ethanolische Polymerlösung wurde dekantiert.

**5.3.1.3.3. Darstellung mesoporöser Kohlenstoffe mit Polymerlösungen** Die Silica-Materialien (SBA-15, KIT-6 oder LUDOX TM-50) wurden mit Polymerlösung (Phe oder Mel) versetzt, zentrifugiert und die überstehende Lösung wurde dekantiert. Das so imprägnierte Silica wurde bei 80 °C getrocknet und anschließend gemörsert. Diese Vorgehensweise wurde wiederholt, bis eine vollständige Füllung der Poren mit Polymer vorhanden war. Die erhaltenen Feststoffe wurden anschließend fein gemörsert und unter Schutzgas-Atmosphäre bei 900 °C carbonisiert. Die Heizraten sind in der Tabelle 5.2 zusammengefasst.

**Tabelle 5.2.** Heizraten und Haltezeiten bei der Carbonisierung des Kohlenstoffs.

Temperatur / °C	Heizrate / K·min <sup>-1</sup>	Haltezeit / h
bis 350	1	-
350	-	5
350-900	5	-
900	-	2

## 5.3.2. Synthesen mit Soft-Templaten

### 5.3.2.1. Darstellung des Resols

In einer repräsentativen Synthese wurden 3.55 g (37.7 mmol) Phenol geschmolzen und 0.65 g (3.3 mmol) einer wässrigen NaOH-Lösung (20 Gew.%) hinzugegeben. Nach 10 minütigem Rühren wurde tropfenweise 5.26 g (64.7 mmol) Formalin (37 Gew.%) über einen Zeitraum von fünf Minuten bei einer Temperatur von unter 50 °C hinzugefügt. Die erhaltene Lösung wurde für 1 h bei 70 °C gerührt und nach dem Abkühlen auf RT mit HCl (1 M) neutralisiert. Das Wasser wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt in Ethanol gelöst (20 Gew.%).

### 5.3.2.2. Behandlung des Schaums

Zum Lösen des Calciumcarbonats wurden die verwendeten Schäume für 24 h in 5%-HCl gelegt und anschließend mit Wasser gewaschen. Vor der Befüllung wurden die Schäume für 24 h bei 60 °C getrocknet und an Luft gelagert.

### 5.3.2.3. Mesoporöser Kohlenstoff

14 g Pluronic F-127 (1.11 mmol) wurden in 50 g 96%-Ethanol gelöst und es wurden 8.75 g 0.2 M HCl-Lösung (1.75 mmol) zugegeben. Es wurde für 1 h bei 40 °C gerührt. Anschließend wurden 29.12 g TEOS (139.78 mmol) und die Resol-Lösung zugegeben. Es wurde für 5.5 h bei RT gerührt. Die so erhaltene Lösung wurde benutzt um die PU-Schäume zu imprägnieren. Diese wurden anschließend an der Luft, bei 100 °C und bei 150 °C für jeweils 24 h getrocknet. Die Carbonisierung erfolgte mit dem Temperaturprogramm aus Tabelle 5.2.

## 5.4. Olivin-Synthesen

### 5.4.1. Lithiumeisenphosphat

#### 5.4.1.1. Synthese

Es wurde eine 1 M Lösung von Lithiumeisenphosphat in Wasser hergestellt. Dazu wurden die Salze  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiNO}_3$  und  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  in Wasser gelöst und mit 4 mL  $\text{HNO}_3$  (65%-Lösung) versetzt. Diese Lösung wurde im Umluftofen bei 80 °C getrocknet und anschließend unter Formiergasatmosphäre (95/5) zu  $\text{LiFePO}_4$  reduziert. Das verwendete Temperaturprogramm ist in der Tabelle 5.3 zusammengefasst.

**Tabelle 5.3.** Heizraten und Haltezeiten bei der Reduktion des  $\text{LiFePO}_4$ .

Temperatur / °C	Heizrate / $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$	Haltezeit / h
bis 300	2	-
300	-	4
300-650	5	-
650	-	5

#### 5.4.1.2. Darstellung von Kompositmaterialien

Die mesoporösen Kohlenstoffe wurden schrittweise mittels *incipient wetness* Methode entsprechend ihrer Porenvolumina mit der, unter 5.4.1.1 beschriebenen, LFP-Lösung bis zum beabsichtigten Füllgrad imprägniert. Zwischen den einzelnen Schritten wurden die Komposite im Umluftofen bei 80 °C getrocknet. Anschließend wurden die Komposite unter Formiergasatmosphäre (95/5) zu  $\text{LiFePO}_4$  reduziert. Das verwendete Temperaturprogramm ist in der Tabelle 5.3 zusammengefasst.

## 6. Zusammenfassung

Durch diese Arbeit konnte der Kenntnisstand zu den Themen elektrische Leitfähigkeit von mesoporösen Kohlenstoffmaterialien und deren Beeinflussung durch die Graphitisierung der Porenwände, sowie die Darstellung von Kathodenmaterialien aus mesoporösen Kohlenstoffen, die mit  $\text{LiFePO}_4$  befüllt sind, erweitert werden.

Die umfassenden Untersuchungen an insgesamt über 40 neuen mesoporösen Kohlenstoffen haben eine Vielzahl an neuen Erkenntnissen für die Darstellung von mesoporösen Kohlenstoffmaterialien mit besserer elektrischer Leitfähigkeit gebracht. Dabei wurde insbesondere der Einfluss der chemischen Zusammensetzung der Porenwand, durch die Verwendung von sechs unterschiedlichen Kohlenstoffvorstufen, der Porengeometrie, durch die Verwendung von vier unterschiedlichen Templaten, sowie die katalytische und thermischen Graphitisierung der Porenwände untersucht. Zusätzlich wurde auch die Messmethode zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der Kohlenstoffpulver im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelt und mit Leitfähigkeiten von literaturbekannten Kohlenstoffmaterialien verglichen.

Die neu entwickelte Darstellung von mesoporösen Kohlenstoffmaterialien, durch Nanocasting von Oligomeren aus Phenol und Formaldehyd in Silica-Templaten, führt zu exzellenten mesoporösen Kohlenstoffen mit sehr langreichweitig angeordneten Porenwänden der CMK-3 Struktur (SBA-15 Silica-Templat), der CMK-8 Struktur (KIT-6 Silica-Templat) und der inversen Opalstruktur (LUDOX TM-50 Silica-Nanopartikel). Die hergestellten Materialien sind alle mesoporös und unterscheiden sich in der Porengeometrie, der spezifischen Oberfläche und dem Porenvolumen, wie es anhand der unterschiedlichen Template zu erwarten war.

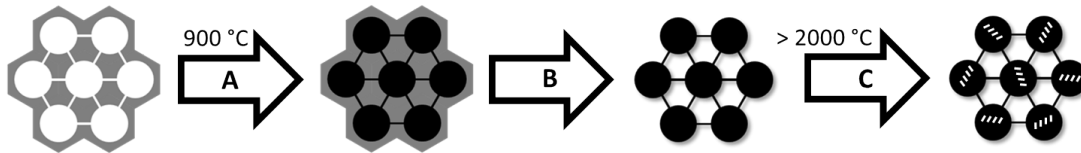
Durch die Auswahl der Kohlenstoffvorstufe kann die chemische Zusammensetzung der Porenwände beeinflusst werden. Hierzu wurde in dieser Arbeit eine neue Methoden zur Darstellung von mesoporösen Kohlenstoffen mit stickstoffhaltigen Porenwänden entwickelt. Als Kohlenstoffvorstufe wurden hierbei Oligomere aus Melamin und Formaldehyd verwendet. Die erhaltenen porösen Kohlenstoffmaterialien haben einen Stickstoffanteil von etwa 7 Gew.% bis 8 Gew.%. Dieser Anteil ist vergleichbar zu dem Stickstoffanteil aus literaturbekannten Kohlenstoffmaterialien welche durch die Carbonisierung von ionischen Flüssigkeiten erhalten werden.<sup>(49)</sup> Es zeigte sich, dass die Verwendung der stickstoffhaltigen Vorstufe zwar zu meso-

porösen Kohlenstoffmaterialien führt, die Struktur jedoch, im direkten Vergleich zu identisch hergestellten Materialien durch Nanocasting von Oligomeren aus Phenol und Formaldehyd, Defizite aufweist. Häufig kommt es zu Defekten in den Porenwänden, die durch das Ausgasen des Stickstoffes während der Carbonisierung instabil geworden sind. Dies führt zu sehr breiten Porenweitenverteilungen, welche im Vergleich zu den reinen mesoporösen Kohlenstoffen zu größeren Werten verschoben sind, sowie auch weniger stark geordneten Porenwänden – bezogen auf die langreichweitige Ordnung der Porenwände zueinander. Eine Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit, durch die Erhöhung des Stickstoffanteils, konnte nicht gefunden werden.

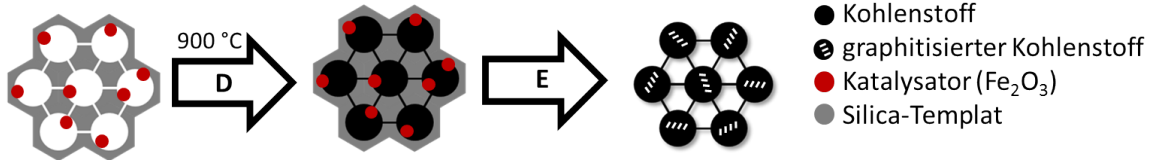
Zusätzlich zu den obengenannten Hart-Templaten wurde eine weitere Methode zur Darstellung von mesoporösen Kohlenstoffmaterialien entwickelt. Dabei wurde durch die Kombination zweier Synthesemethoden, der EISA-Prozess auf PU-Schaum und die Zugabe von TEOS, eine vollkommen neue Möglichkeit zur Darstellung von mesoporösen Kohlenstoffmaterialien gezeigt. In einem üblichen EISA-Prozess werden sehr dünne Kohlenstofffilme hergestellt, dies wird durch die Verwendung des PU-Schaumes erweitert, da die Kohlenstofffilme auf der Oberfläche des Schaums entstehen und dadurch dreidimensional gestapelt sind. Die benötigte Fläche, um größere Mengen an Kohlenstoff herzustellen, wird also umgangen. Durch die Zugabe von TEOS wird zudem das Porenvolumen und die Porenweite der erhaltenen Kohlenstoffe deutlich erhöht. Hierbei ist besonders hervorzuheben, dass das Porenvolumen der typischerweise hergestellten Kohlenstoffe von etwa  $0.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  (ohne TEOS) auf  $1.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  erweitert wurde.

Es gibt keine vergleichenden Untersuchungen zur Auswirkung der Graphitisierung auf die elektrische Leitfähigkeit von mesoporösen Kohlenstoffen. Um dieses Thema umfassend zu ergründen wurden die zwei möglichen Methoden der Graphitisierung, zum einen die katalytische und zum anderen die thermische, anhand von vielen Kohlenstoffen untersucht, welche sich in Struktur und Porenwandzusammensetzung unterscheiden. In der Abbildung 6.1 ist schematisch gezeigt, auf welchem Weg die mesoporösen Kohlenstoffe erhalten wurden. Wichtig ist hierbei, dass für die thermische Graphitisierung die dargestellten Kohlenstoffe frei von Silica sind und für die katalytische Graphitisierung das Silica-Templat mit dem Katalysator  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  beladen ist.

### thermische Graphitisierung



### katalytische Graphitisierung



**A/D:** Imprägnation des Silica-Templats mit der Kohlenstoffvorstufe und Carbonisation bei 900 °C (Ar)

**B/E:** Entfernen des Silica-Templates mit HF

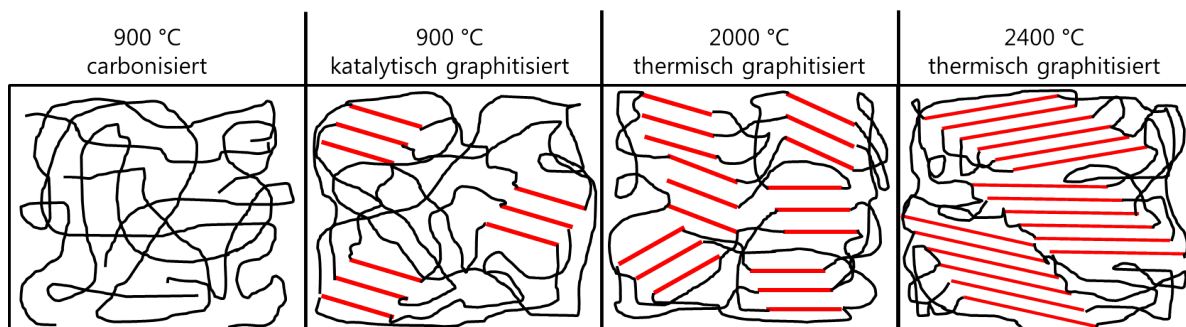
**C:** Thermische Graphitisierung bei >2000 °C in He Atmosphäre

**Abbildung 6.1.** Schematische Zusammenfassung der Darstellung von mesoporösen Kohlenstoffen mit Graphitdomänen in den Porenwänden.

Es hat sich gezeigt, dass die thermische Graphitisierung und die katalytische Graphitisierung zu unterschiedlichen Materialeigenschaften, wie zum Beispiel langreichweitige Anordnung der Poren, spezifische Oberfläche oder elektrische Leitfähigkeit, führt. Die Unterschiede werden jedoch erst ersichtlich, wenn umfassende Untersuchungen an den Materialien durchgeführt werden. So ist zum Beispiel anhand der Röntgenpulverdiffraktometrie kein deutlicher Unterschied, im Weitwinkelbereich der Röntgenpulverdiffraktogramme, zwischen den graphitisierten Materialien ersichtlich. Sowohl katalytische, als auch thermische Graphitisierung führt zu der Bildung von turbostratisch geordneten Graphitdomänen. Bei der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit fällt jedoch sofort ein Unterschied auf. Ein Material, welches katalytisch graphitisiert wurde, ist nicht wesentlich leitfähiger als dasselbe Material, welches nur carbonisiert wurde. Bei der thermischen Graphitisierung steigt die Leitfähigkeit jedoch, zumindest in Materialien, welche bei 2400 °C graphitisiert wurden. Nach einer thermischen Graphitisierung bei 2000 °C sinkt die Leitfähigkeit im Vergleich zu den Ausgangsmaterialien, welche bei 900 °C carbonisiert wurden. Dieses Phänomen konnte durch die Auswertung der entsprechenden Ramanspektren aufgeklärt werden. Hier zeigt sich, dass durch die thermische Graphitisierung bei 2000 °C der Anteil an ungeordnet vorliegendem Kohlenstoff (D-Bande), im Verhältnis zu dem geordnetem Kohlenstoff (G-Bande), bei allen Kohlenstoffmaterialien zunimmt. Einzig in den beiden Materialien, welche auf Grund ihrer Porengeometrie die größten zusammenhängenden Porenwände haben, steigt die elektrische Leitfähigkeit der thermisch aktivierten Kohlenstoffe (2000 °C) im Ver-

gleich zu den Ausgangsmaterialien. Bei den Kohlenstoffen mit der inversen Opalstruktur konnte des Weiteren gezeigt werden, dass in diesen Materialien die durchschnittliche Länge  $L_n$  der Graphitdomänen bei 2000 °C in etwa genau so groß ist, wie die Länge der Graphitdomänen, welche in den anderen Materialien mit einer dünneren Porenwand bei 2400 °C entstehen.

In der Abbildung 6.2 ist die Entwicklung der Graphitdomänen in den Porenwänden eines mesoporösen Kohlenstoffes in Abhängigkeit der verwendeten Methode und Temperatur gezeigt. Die ungeordneten Strukturen ordnen sich in Teilbereichen der Porenwände zu graphitähnlichen Phasen an. Bei der Verwendung eines Katalysators kommt es jedoch nur zur vereinzelt Bildung dieser Strukturen. Der Effekt ist bei einer thermischen Graphitisierung bei 2000 °C ähnlich, jedoch sind insgesamt deutlich mehr graphitähnliche Phasen entstanden, welche gleichmäßig in den Porenwänden verteilt sind. Bei der thermischen Graphitisierung bei 2400 °C entstehen deutlich größere Graphitdomänen, welche zwar zu einer verbesserten elektrischen Leitfähigkeit führen, gleichzeitig jedoch auch das Porensystem in fast allen Materialien zerstören.



**Abbildung 6.2.** Einfluss der Temperatur und der Methode der Graphitisierung auf die Porenwandstruktur bei mesoporösen Kohlenstoffen. Durch die katalytische Graphitisierung entstehen in Teilbereichen Graphitdomänen, welche aber weniger oft auftreten als bei der thermischen Graphitisierung bei 2000 °C. Durch die thermische Graphitisierung bei 2400 °C werden die Graphitdomänen größer und treten häufiger auf.

Welche Methode ist die Methode der Wahl zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit? Diese Frage kann durch diese Arbeit nicht eindeutig beantwortet werden, einfach weil es keine „beste“ Methode gibt. Vielmehr konnte gezeigt werden, dass stickstoffhaltige Porenwände die elektrische Leitfähigkeit nicht erhöhen und zu weniger gut geordneten porösen Kohlenstoffen führen. Die katalytische Graphitisierung hat keinen positiven Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit, jedoch können, bei der Verwendung von stickstoffhaltigen Kohlenstoffvorstufen „besser“ strukturierte Materialien – die BET-Oberflächen sind größer als bei den Kohlenstoffen ohne Katalysator und die langreichweitige Ordnung der Poren sind



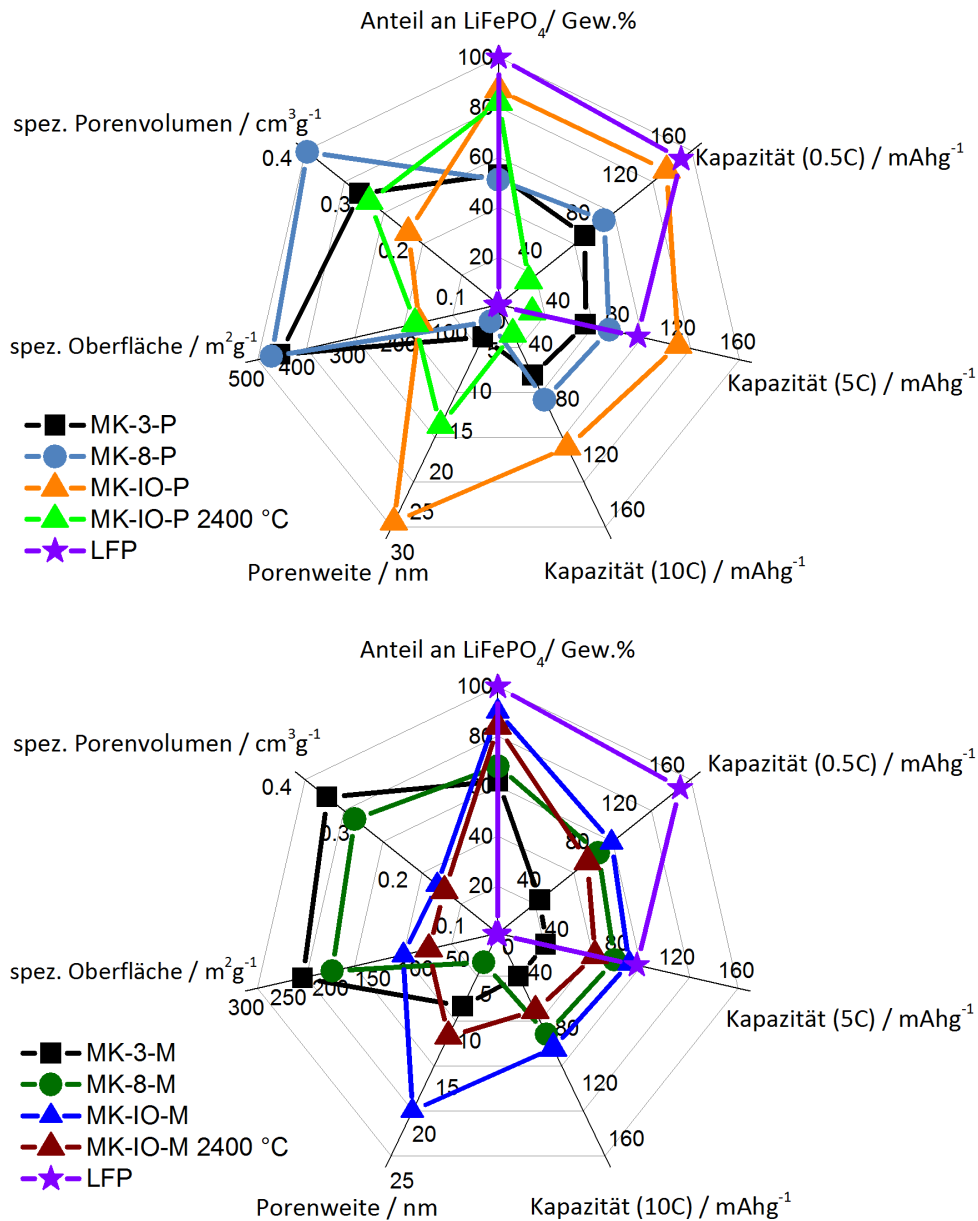
---

in den Röntgenpulverdiffraktogrammen erkennbar – erhalten werden, wenn ein Eisenkatalysator verwendet wird. Die thermische Graphitisierung bei 2400 °C erhöht zwar die elektrische Leitfähigkeit der mesoporösen Kohlenstoffe, gleichzeitig wird jedoch auch das Porensystem der Kohlenstoffe mit CMK-3 und CMK-8 Struktur stark beschädigt. Daher kann nur bei ausgewählten Kohlenstoffen, insbesondere bei denjenigen mit der inversen Opalstruktur, die thermische Graphitisierung bei 2400 °C als die beste Methode zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit benannt werden.

Der zweite Teil dieser Arbeit behandelt  $\text{LiFePO}_4$  als Kathodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien. Hierzu wurde zunächst ein kommerziell erhältliches  $\text{LiFePO}_4$ -Pulver charakterisiert, insbesondere die elektrochemischen Eigenschaften. Es zeigte sich, dass dieses Material bei einer Ladegeschwindigkeit von 10C keine Kapazität mehr aufweist. Um auch bei hohen Laderaten eine reversible De-/Interkalation der Lithiumionen zu ermöglichen, wurden nanoporöse Kohlenstoffe als Wirtstruktur für die Synthese von  $\text{LiFePO}_4$  verwendet. Das Ziel war es durch die Nanostruktur der Kohlenstoffe und dem  $\text{LiFePO}_4$  in den Poren ein neues Kathodenmaterial herzustellen, welches, aufgrund der verkürzten Diffusionswege und der erhöhten spezifischen Oberfläche, auch bei schnellen Laderaten noch eine nachweisbare Kapazität hat.

Um hier ein besseres Material zu entwickeln, wurde anhand eines CMK-3 Kohlenstoffes die Methode zur Darstellung eines Komposits aus Kohlenstoff mit  $\text{LiFePO}_4$  in den Poren ausgiebig verfeinert, sodass die optimalen Synthesebedingungen, eine Kombination aus Füllgrad der Poren, sowie Reduktionsdauer und Reduktionstemperatur gefunden wurde. Durch die Verwendung von unterschiedlichen porösen Kohlenstoffen, mit unterschiedlichen Porenweiten und chemischen Zusammensetzungen der Porenwände, wurden die neuen Komposite hergestellt und umfassend charakterisiert. Die spezifischen Eigenschaften der Komposite sind in der Abbildung 6.3 graphisch zusammengefasst. Verglichen mit dem kommerziellen  $\text{LiFePO}_4$  zeigen alle neuen Komposite eine bessere Entladekapazität nach dem Schnellladen bei 10C. Der Einfluss von spezifischer Oberfläche und spezifischen Porenvolumen auf die Entladekapazität ist nicht besonders stark ausgeprägt. Vielmehr zeigte sich, dass die Geometrie der Poren einen großen Einfluss auf die Entladekapazität hat. Dieser Einfluss ist bei einer Laderate von 10C am deutlichsten zu erkennen. Die Komposite mit der CMK-3 Struktur (2D hexagonal) im Kohlenstoff (**MK-3-P-LFP** und **MK-3-M-LFP**) haben bei 10C die schlechtesten Kapazitäten, darauffolgend kommen die Komposite mit der CMK-8 Struktur (3D kubisch) im Kohlenstoff (**MK-8-P-LFP** und **MK-8-M-LFP**). Die höchsten Kapazitäten haben die Komposite

mit der inversen Opalstruktur im Kohlenstoff (**MK-IO-P-LFP** und **MK-IO-M-LFP**). Diese Komposite zeichnen sich, wie auch die CMK-8 Kohlenstoffe, durch eine dreidimensionale Porenstruktur (inverser Opal) des Kohlenstoffs aus, haben jedoch größere Mesoporen im Bereich von 20 nm bis 30 nm, wohingegen die zuvor genannten Komposite Poren von etwa 3 nm bis 4 nm haben.



**Abbildung 6.3.** Zusammenfassung der spezifischen Eigenschaften der hergestellten Komposite aus LiFePO<sub>4</sub> in den Poren unterschiedlicher mesoporöser Kohlenstoffe, hergestellt aus Phenolharz (oben) und Melaminharz (unten).

Die chemische Zusammensetzung der Porenwand hat einen Einfluss auf die elektrochemische Performance der Komposite. Allerdings muss hier sehr genau hinge-

---

schauf werden, da neben dem Stickstoffanteil auch die langreichweitige Ordnung der Poren eine Rolle spielt. Bei den Kompositen mit vergleichbaren Strukturen, aber unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen der Porenwände – **MK-3-P-LFP** und **MK-3-M-LFP**, **MK-8-P-LFP** und **MK-8-M-LFP**, sowie **MK-IO-P-LFP** und **MK-IO-M-LFP** – sind die Kapazitäten der Komposite mit stickstoffhaltigen Porenwänden immer etwas schlechter als die stickstofffreien Komposite. Dies kann jedoch nicht nur auf den Stickstoffanteil zurückgeführt werden, da die stickstoffhaltigen Kohlenstoffe schlechter strukturiert sind. Eine Ausnahme bildet der Kohlenstoff **MK-8-M**, hier sind auch Reflexe im Kleinwinkelbereich erkennbar, was auf eine gleichmäßige Anordnung der Porenwände des Kohlenstoffs schließen lässt. Das dazugehörige Komposit **MK-8-M-LFP** hat eine nur geringfügig schlechtere Kapazität ( $89 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 0.5C) als das Komposit ohne Stickstoff (**MK-8-P-LFP**,  $85 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 0.5C).

Die Komposite mit Kohlenstoffen, welche thermisch graphitisierte Porenwände haben, zeigen, im Vergleich zu den Kompositen mit nicht-graphitisierten Kohlenstoffen, schlechtere spezifische Kapazitäten. Vermutlich durch einen schlechteren Kontakt zwischen  $\text{LiFePO}_4$ -Phase und Kohlenstoff.

Zusammengefasst lässt sich also sagen, dass für eine gute elektrochemische Performance eines Komposits die Porengeometrie und die Kohlenstoffvorstufe entscheidend sind. Eine dreidimensional vernetzte Porenwandstruktur mit mittelgroßen Mesoporen zeigte die beste Performance. Entscheidend war hierbei, dass durch die Kohlenstoffvorstufe Phenolharz das Hart-Templat (Ludox TM-50 Silica-Nanopartikel) sehr gut abgeformt wurde und stabile Porenwände erhalten wurden (**MK-IO-P-LFP**), dies war durch die Kohlenstoffvorstufe Melaminharz (**MK-IO-M-LFP**) nicht gegeben. Daher zeigt von allen Materialien das Komposit **MK-IO-P-LFP** die höchste Kapazität ( $104 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 61% der theoretischen Kapazität), nach dem Laden mit einer Laderate von 10C. Für dieses Material wurde auch ein Langzeittest (10C) durchgeführt, wobei der Kapazitätsverlust nach 200 Zyklen nur 1% betrug. Durch die Kombination eines mesoporösen Kohlenstoffes mit  $\text{LiFePO}_4$  ist es also möglich auch bei hohen Laderaten  $\text{LiFePO}_4$  als Kathodenmaterial zu verwenden.



## 7. Summary

In this work the knowledge of electrical conductivity in mesoporous carbon materials as well as the effects of graphitization on pore walls and also the knowledge on synthesis of composites of  $\text{LiFePO}_4$  in mesoporous carbons were enhanced.

The comprehensive investigation of more than 40 new mesoporous carbons has brought a number of new insights into the preparation of particularly good electrically conductive mesoporous carbon materials. The influence of the chemical composition of the pore wall, by use of six different carbon precursor, the pore geometry, by use of four different templates, as well as the catalytic and thermal graphitization of the pore walls has been closely studied. In addition, the method of determining the electrical conductivity of carbon powders has been further developed in this work and compared to known conductivities of mesoporous carbon materials.

The newly developed synthesis of mesoporous carbons by nanocasting of oligomers made of phenol and formaldehyde in silica templates led to mesoporous carbons with long ordered pore wall structures of CMK-3 (SBA-15 silica template), CMK-8 (KIT-6 silica template) and inverse opal structure (LUDOX TM-50 silica nanoparticles). The resulting carbons are all mesoporous and have the expected properties, such as specific surface area, pore volume and pore geometry, which correspond to the predetermined values from the template.

The chemical composition of the pore walls is effected by the choice of carbon precursor. Therefore a new method for synthesis of mesoporous carbons with nitrogen-containing pore walls was developed, through the use of melamine and formaldehyde polymers. The obtained porous carbon materials have a nitrogen content between 7 wt.% to 8 wt.%. This is comparable to carbon materials obtained by the carbonization of ionic liquids.<sup>(49)</sup> It appears, however, that the use of nitrogen-containing precursors does lead to porous carbon materials with a less ordered structure, in comparison to the same materials synthesized by nanocasting of polymers of phenol and formaldehyde. The pore walls have often defects due to the out-gassing of nitrogen during carbonization and thus gaps in the wall structure. This translates into less ordered pore walls as well as a wider pore-size distribution, which is additionally shifted to larger values, in comparison to the pure mesoporous carbons. The electrical conductivity measurements showed that the conductivity is not enhanced

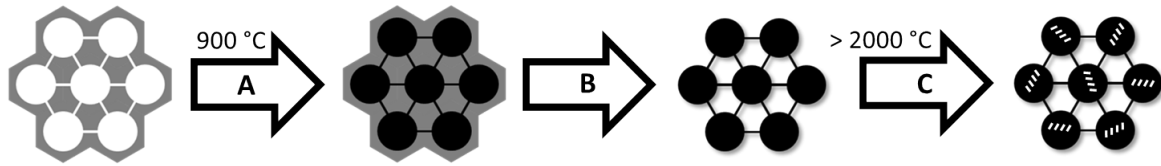
by the use of nitrogen-containing carbon materials, compared to mesoporous carbons consisting of pure carbon.

In addition to the hard-templates mentioned above, which are also often used in the literature, a new method for the preparation of mesoporous carbons has been developed. Here a completely new way of preparing mesoporous carbons was created by combining two methods of synthesis, the EISA process in PU foam and the addition of TEOS. In a conventional EISA process very thin carbon films are made, this is enhanced by the use of the PU foam, since the carbon films formed on the surface of the foam and are therefore stacked in three dimensions. The surface area required to produce larger amounts of carbon, is thus reduced. By the addition of TEOS, the pore volume and the pore size of the obtained carbon is also significantly increased. It is particularly noteworthy that the pore volume of typically prepared carbons has been expanded from about  $0.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  to  $1.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ .

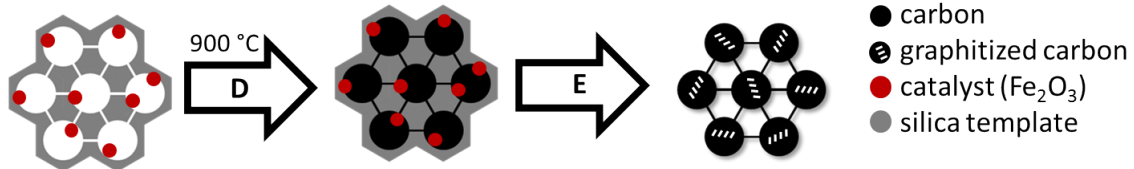
There are no comparative studies on the effect of graphitization on the electrical conductivity of mesoporous carbons. To comprehensively study this topic the catalytic and the thermal graphitization methods, are examined on the basis of many carbons, which differ in structure and pore wall composition. In Figure 7.1 it is shown schematically in which way the mesoporous carbons are obtained. It is important that for the thermal graphitization the carbon shown are free of silica, and for catalytic graphitization the silica template is loaded with the catalyst  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

It has been found that the thermal graphitization and the catalytic graphitization lead to different material properties, such as long-range arrangement of the pores, specific surface area and electrical conductivity. But the difference only becomes apparent when extensive measurements are performed on the materials. For example, powder X-ray analysis shows no significant difference between a material which is thermally graphitized and one which is catalytic graphitized. Both, catalytic and thermal graphitization, result in the formation of turbostratic ordered graphite domains. But in measuring the electrical conductivity an immediate difference is found. Thus, a material which has been graphitized catalytically is not substantially more conductive than the same material which is only carbonized. After the thermal graphitization, however, the conductivity increases dramatically, with the largest increase for materials which have been graphitized at  $2400 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### thermal graphitization



### catalytical graphitization



**A/D:** impregnation of silica template with carbon precursor and carbonization at 900 °C (Ar)

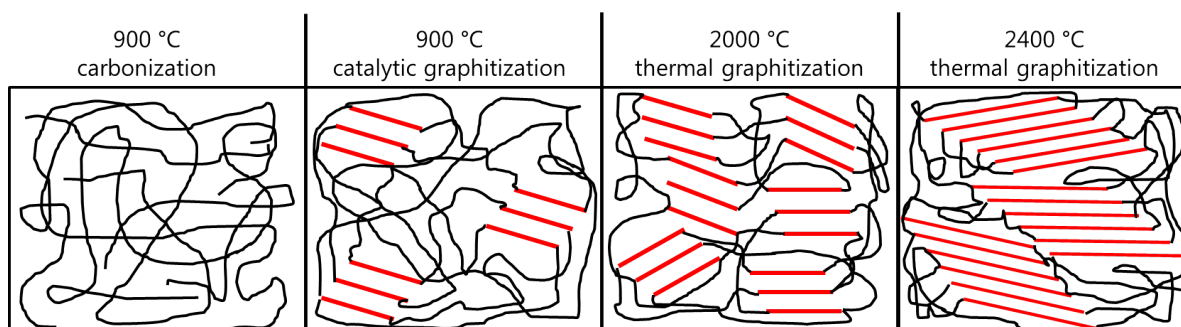
**B/E:** dissolution of silica template with HF

**C:** thermal graphitization at >2000 °C in He atmosphere

**Abbildung 7.1.** Schematic summary of the preparation of mesoporous carbons with graphite-like phases in the pore walls.

Interestingly a thermal graphitization at 2000 °C leads to a decrease of electrical conductivity, compared to the starting materials carbonized at 900 °C. This phenomenon could be explained by evaluating the corresponding Raman spectra. They show for all carbon materials, that after thermal graphitization at 2000 °C the proportion of randomly ordered carbon (D band) in relation to higher ordered carbon (G band) rises. Only for two materials the electrical conductivity increases after thermal activation at 2000 °C compared to the starting material, as they have the largest continuous pore walls due to their pore geometry. Additionally it is found that in carbon materials with an inverse opal structure the average length  $L_a$  of a graphite phase developed at 2000 °C is roughly as large as the length of a graphite phase which occurs in other materials with thinner pore walls, at a higher temperature of 2400 °C.

In Figure 7.2 the development of graphite phases in the pore walls of a mesoporous carbon is shown, based on different methods and temperatures used. In some areas of the pore walls the carbon structures are graphite-like. When using a catalyst, however, only a sporadic formation of these structures occurs. In the case of thermal graphitization at 2000 °C, the effect is similar, but significantly more graphite-like phases are formed in total, which are distributed uniformly in the pore walls. During thermal graphitization at 2400 °C, significantly larger graphite phases arise, which lead to improved electrical conductivity, but at the same time destroy the pore system in almost all materials.



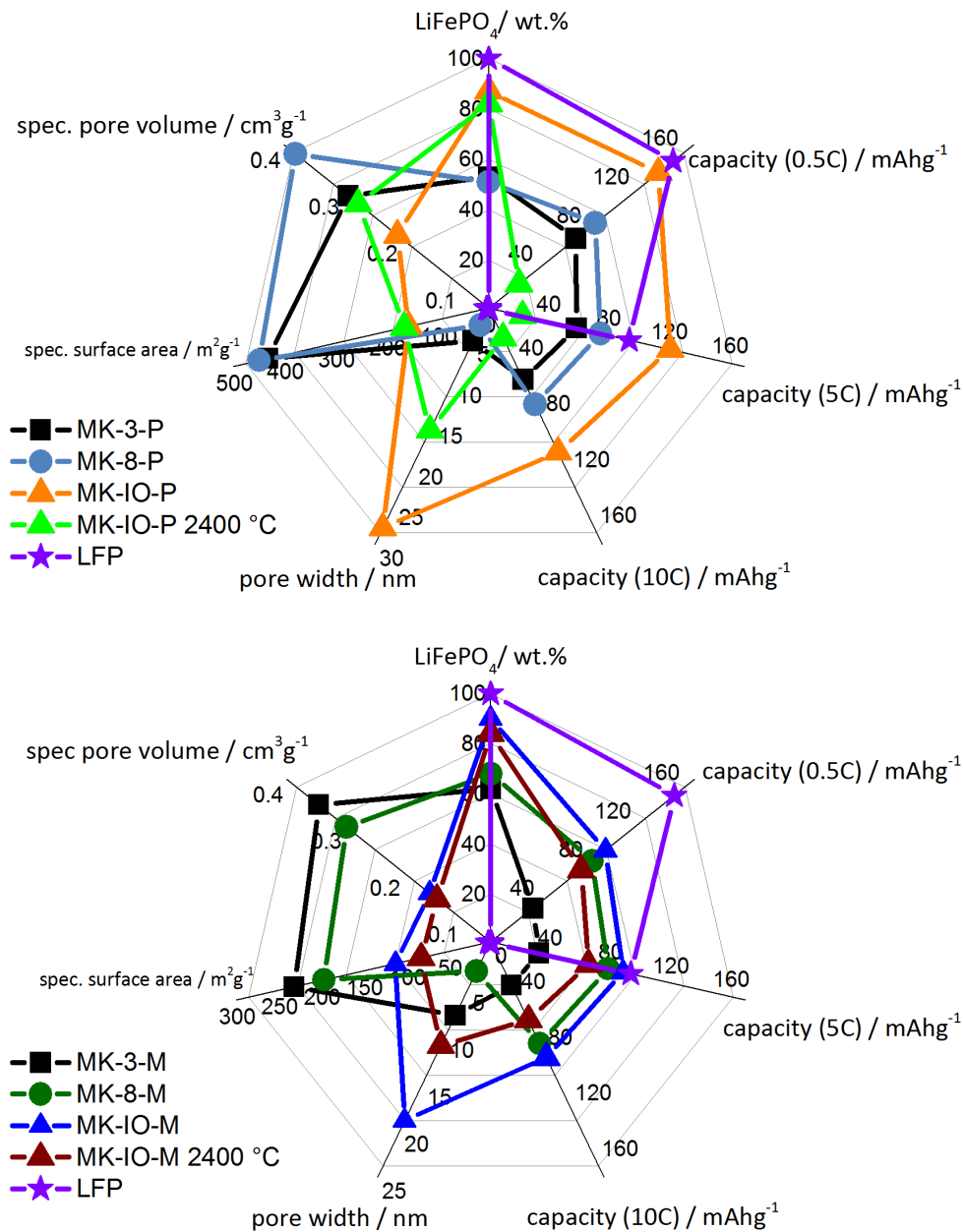
**Abbildung 7.2.** Effect of different temperatures and methods of graphitization on the pore wall structure in mesoporous carbons. During catalytic graphitization graphite-like phases occur, but these phases are less frequent compared to the thermal graphitization at 2000 °C. During thermal graphitization at 2400 °C graphite-like phases occur more frequently and grow larger.

Which method is the method of choice to improve the electrical conductivity? This question cannot be clearly answered, simply because there is no „best“ method. Rather, it is shown that nitrogenous pore walls do not increase the electrical conductivity and lead to less well-ordered porous carbons. The catalytic graphitization with  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  has no positive effect on the electrical conductivity, but improves the nanocasting process of materials based on nitrogen-containing carbon precursors, as the BET surface areas are higher and the longrange ordering of the pores is better. Although the thermal graphitization at 2400 °C increases the electrical conductivity of mesoporous carbons, the pore system of the carbons with CMK-3 and CMK-8 structure is heavily damaged at the same time. Therefore only for selected carbons, particularly those of inverse opal structure, the thermal graphitization at 2400 °C can be named the best method to increase the electrical conductivity.

The second topic of this work is the preparation of composites of mesoporous carbons and  $\text{LiFePO}_4$  for the use in Li-ion batteries. For this purpose a commercially available  $\text{LiFePO}_4$  powder was characterized, in particular the electrochemical properties. It turned out that this material does not have any capacity at a charging rate of 10C. To enable a reversible de-/intercalation of the lithium ions at high charge rates, nanoporous carbons were used as a host structure for the synthesis of  $\text{LiFePO}_4$ . The goal was to produce a new cathode material of nanostructured carbons and  $\text{LiFePO}_4$  in the pores, which has a demonstrable capacity, even during rapid charge rates, due to the shortened diffusion paths and the increased specific surface area. The method for the preparation of a composite of mesoporous carbon and LFP has been extensively refined, so that the optimum synthesis conditions, a combination of filling level of the pores, as well as duration and temperature of the reduction are found on the basis of a CMK-3 carbon. Through the use of different porous carbons with different pore sizes, pore wall compositions and electrical conductivi-



ties, a total of ten new and different composites are prepared and comprehensively characterized.



**Abbildung 7.3.** Summary of the specific properties of the composites produced from LiFePO<sub>4</sub> in the pores of different mesoporous carbons made of phenol resin (top) and melamine resin (bottom).

The specific properties of the composites are summarized graphically in figure 7.3. Compared to the commercial LiFePO<sub>4</sub> all new composites show a better discharge capacity after the fast charging at 10C. The influence of specific surface area and specific pore volume on the discharge capacity is not particularly strong. Rather, it was found that the geometry of the pores has a great influence on the discharge

capacity.

This influence can be seen at a charge rate of 10C at its clearest. The composites with the CMK-3 structure (2D hexagonal) in carbon (**MK-3-P-LFP** and **MK-3-M-LFP**) have the lowest capacity at 10C, followed by the composites with the CMK-8 structure (3D cubic) in carbon (**MK-8-P-LFP** and **MK-8-M-LFP**). The highest capacity have the composites with the inverse opal structure in carbon (**MK-IO-P-LFP** and **MK-IO-M-LFP**). These composites have a three-dimensional pore structure in the carbon, but have larger mesopores in the range from 20 nm to 30 nm, compared to the aforementioned composites with CMK-8 type carbons (pore width: 3 nm to 4 nm).

The chemical composition of the pore wall has an influence on the electrochemical performance of the composites. However, it must be looked very closely here, since the nitrogen content as well as the long-range order of the pores play a role. In composites with similar structures, but different chemical compositions of the pore walls – **MK-3-P-LFP** and **MK-3-M-LFP**, **MK-8-P-LFP** and **MK-8-M-LFP**, **MK-IO-P-LFP** and **MK-IO-M-LFP** – are the capacities of the composites with nitrogen-containing pore walls always slightly lower than the nitrogen-free composites. However, this can be attributed not only to the nitrogen content, because the nitrogen-containing carbon materials are also not as well structured. An exception is the carbon **MK-8-M**, here reflexes in the small angle region can be identified, suggesting a uniform long-range order of the pore walls of the carbon. The corresponding composite **MK-8-M-LFP** has only a slightly different capacity ( $89 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 0.5C) as the composite without nitrogen (**MK-8-P-LFP**,  $85 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 0.5C).

The composites with carbons, which have thermally graphitized pore walls, show, in comparison to composites with non-graphitized carbons, lower specific capacities. Probably due to less favorable contact between the  $\text{LiFePO}_4$  phase and carbon.

In summary it therefore can be said, that the pore geometry and the carbon precursor are crucial for a good electrochemical performance of a composite. A three-dimensionally crosslinked pore wall structure with medium-sized mesopores showed the best performance. Decisive here is, that the hard-template (Ludox TM-50 silica nanoparticles) was very well molded by the carbon precursor phenolic resin (**MK-IO-P-LFP**) and stable pore walls were obtained, this was not given by the carbon precursor melamine resin (**MK-IO-M-LFP**). Of all materials, the composite **MK-IO-P-LFP** shows the highest capacity ( $104 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 61% of the theoretical capacity), after charging with a charge rate of 10C. For this material, a long-term test (10C) was performed, wherein the loss of capacity after 200 cycles was only 1%. So the combination of a mesoporous carbon with  $\text{LiFePO}_4$  enables the use of  $\text{LiFePO}_4$  as a cathode material also at high charge rates.

# Literaturverzeichnis

- [1] Carmody, R. N.; Wrangham, R. W. The energetic significance of cooking. *Journal of Human Evolution* **2009**, *57*, 379–391.
- [2] Besenhard, J. O.; Fritz, H. P. Cathodic reduction of graphite in organic solutions of alkali and  $\text{NR}_4^+$  salts. *Electroanal. Chem.* **1974**, *53*, 329–333.
- [3] Whittingham, M. S. Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry. *Science* **1976**, *192*, 1126–1127.
- [4] Mizushima, K.; Jones, P. C.; Wiseman, P. J.; Goodenough, J. B. Lithium cobalt oxide ( $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ) ( $0 < x < 1$ ): a new cathode material for batteries of high energy density. *Mater. Res. Bull.* **1980**, *15*, 783–789.
- [5] Nagaura, T.; Tozawa, K. Lithium ion rechargeable battery. *Progress in Batteries & Solar Cells* **1990**, *9*, 209–217.
- [6] Zhang, S. S. In *Advanced Materials and Methods for Lithium-Ion Batteries*; Zhang, S. S., Ed.; Transworld Research Network, 2007; Chapter An overview of the development of Li-ion batteries: From material, single cell to battery pack, pp 1–21.
- [7] Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603–619.
- [8] Liu, X.-M.; Dong Huang, Z.; Woon Oh, S.; Zhang, B.; Ma, P.-C.; Yuen, M. M.; Kim, J.-K. Carbon nanotube (CNT)-based composites as electrode material for rechargeable Li-ion batteries: a review. *Compos. Sci. Technol.* **2012**, *72*, 121–144.
- [9] Rajavel, K.; R Minitha, C.; S Ranjith, K.; T Rajendra Kumar, R. Recent progress on the synthesis and applications of carbon based nanostructures. *Recent Pat. Nanotechnol.* **2012**, *6*, 99–104.

- [10] Dalila, A.; Suriani, A. B.; Rosmi, M.; Rosazley, R.; Rosli, J.; Rusop, M. Carbon Nanotubes: A Brief Outlook on History, Synthesis Methods and Various Bio-Hydrocarbon Sources. *Adv. Mater.* **2014**, *832*, 792–797.
- [11] Raccichini, R.; Varzi, A.; Passerini, S.; Scrosati, B. The role of graphene for electrochemical energy storage. *Nat. Mater.* **2014**, *14*, 271–279.
- [12] Ni, J.; Zhang, L.; Fu, S.; Savilov, S.; Aldoshin, S.; Lu, L. A review on integrating nano-carbons into polyanion phosphates and silicates for rechargeable lithium batteries. *Carbon* **2015**, *92*, 15–25.
- [13] Bonaccorso, F.; Colombo, L.; Yu, G.; Stoller, M.; Tozzini, V.; Ferrari, A. C.; Ruoff, R. S.; Pellegrini, V. Graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems for energy conversion and storage. *Science* **2015**, *347*, 12465011–12465017.
- [14] Mao, S.; Lu, G.; Chen, J. Three-dimensional graphene-based composites for energy applications. *Nanoscale* **2015**, *7*, 6924–6943.
- [15] Caturla, F.; Molina-Sabio, M.; Rodriguez-Reinoso, F. Preparation of activated carbon by chemical activation with ZnCl<sub>2</sub>. *Carbon* **1991**, *29*, 999–1007.
- [16] Oya, A.; Yoshida, S.; Alcaniz-Monge, J.; Linares-Solano, A. Formation of mesopores in phenolic resin-derived carbon fiber by catalytic activation using cobalt. *Carbon* **1995**, *33*, 1085–1090.
- [17] Hu, Z.; Guo, H.; Srinivasan, M. P.; Yaming, N. A simple method for developing mesoporosity in activated carbon. *Sep. Pur. Tech.* **2003**, *31*, 47–52.
- [18] Oya, A.; Kasahara, N. Preparation of thin carbon fibers from phenol-formaldehyde polymer micro-beads dispersed in polyethylene matrix. *Carbon* **2000**, *36*, 1141–1144.
- [19] Patel, N.; Okabe, K.; Oya, A. Designing carbon materials with unique shapes using polymer blending and coating techniques. *Carbon* **2002**, *40*, 315–320.
- [20] Pekala, R. W. Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde. *J. Mater. Sci.* **1989**, *24*, 3221–3227.
- [21] Johnson, S. A.; Brigham, E. S.; Ollivier, P. J.; Mallouk, T. E. Effect of Micropore Topology on the Structure and Properties of Zeolite Polymer Replica. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2448–2458.
- [22] Kyotani, T.; Nagai, T.; Inoue, S.; Tomita, A. Formation of New Type of Porous Carbon by Carbonization in Zeolite Nanochannels. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 609–615.

- [23] Ryoo, R.; Joo, S.; Jun, S. Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template mediated structural transformation. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 7743–7746.
- [24] Lee, J.; Yoon, S.; Hyeon, T.; Oh, S.; Kim, K. Synthesis of a new mesoporous carbon and its application to electrochemical double-layer capacitors. *Chem. Commun.* **1999**, 2177–2178.
- [25] Ye, Y.; Jo, C.; Jeonga, I.; Lee, J. Functional mesoporous materials for energy applications: solar cells, fuel cells, and batteries. *Nanoscale* **2013**, *5*, 4584–4605.
- [26] Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature* **1992**, *359*, 710–712.
- [27] 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. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834–10843.
- [28] Hoffmann, F.; Cornelius, M.; Morell, J.; Fröba, M. Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3216–3251.
- [29] Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G.; Chmelka, B.; Stucky, G. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science* **1998**, *279*, 548–552.
- [30] Kleitz, F.; Choi, S. H.; Ryoo, R. Cubic Ia3d large mesoporous silica: synthesis and replication to platinum nanowires, carbon nanorods and carbon nanotubes. *Chem. Commun.* **2003**, 2136–2137.
- [31] Begum, R.; Matsuura, H. Conformational properties of short poly(oxyethylene) chains in water studied by IR spectroscopy. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, *93*, 3839–3848.
- [32] Andersson, M.; Karlström, G. Conformational Structure of 1, P-Dimethoxyethane in Water and Other Dipolar Solvents, Studied by Quantum Chemical, Reaction Field, and Statistical Mechanical Techniques. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 4957–4962.
- [33] Karlström, G. A New Model for Upper and Lower Critical Solution Temperatures in Poly(ethyleneoxide) Solutions. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 4962–4964.
- [34] Attard, G. S.; Glyde, J. C.; Göltner, C. G. Liquid-crystalline phases as templates for the synthesis of mesoporous silica. *Nature* **1995**, *378*, 366–368.

- [35] Monnier, A.; Schüth, F.; Huo, Q.; Kumar, D.; Margolese, D.; Maxwell, R. S.; Stucky, G.; Krishnamurty, M.; Petroff, P.; Firouzi, A.; Janicke, M.; Chmelka, B. Cooperative Formation of Inorganic-Organic Interfaces in the Synthesis of Silicate Mesostructures. *Science* **1993**, *261*, 1299–1303.
- [36] Enzel, P.; Bein, T. Encapsulation of Polypyrrole Chains in Zeolite Channels. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 1692–1694.
- [37] Cox, S. D.; Stucky, G. D. Polymerization of methylacetylene in hydrogen zeolites. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 710–720.
- [38] Wu, C.-G.; Bein, T. Conducting Carbon Wires in Ordered, Nanometer-Sized Channels. *Science* **1994**, *266*, 1013–1015.
- [39] Johnson, S. A.; Khushalani, D.; Coombs, N.; Mallouk, T. E.; Ozin, G. A. Polymer mesofibres. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 13–14.
- [40] Kaneda, M.; Tsubakiyama, T.; Carlsson, A.; Sakamoto, Y.; Ohsuna, T.; Terasaki, O.; Joo, S.; Ryoo, R. Structural study of mesoporous MCM-48 and carbon networks synthesized in the spaces of MCM-48 by electron crystallography. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 1256–1266.
- [41] Jun, S.; Joo, S. H.; Ryoo, R.; Kruk, M.; Jaroniec, M.; Liu, Z.; Ohsuna, T.; Terasaki, O. Synthesis of New, Nanoporous Carbon with Hexagonally Ordered Mesostructure. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10712–10713.
- [42] Kruk, M.; Jaroniec, M.; Ko, C. H.; Ryoo, R. Characterization of the Porous Structure of SBA-15. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1961–1968.
- [43] Joo, S.; Ryoo, R.; Kruk, M.; Jaroniec, M. Evidence for general nature of pore interconnectivity in 2-dimensional hexagonal mesoporous silicas prepared using block copolymer templates. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 4640–4646.
- [44] Joo, S.; Choi, S.; Oh, I.; Kwak, J.; Liu, Z.; Terasaki, O.; Ryoo, R. Ordered nanoporous arrays of carbon supporting high dispersions of platinum nanoparticles. *Nature* **2001**, *414*, 169–172.
- [45] Kruk, M.; Jaroniec, M.; Kim, T.; Ryoo, R. Synthesis and characterization of hexagonally ordered carbon nanopipes. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2815–2823.
- [46] Liu, X.; Tian, B.; Yu, C.; Gao, F.; Xie, S.; Tu, B.; Che, R.; Peng, L.-M.; Zhao, D. Room-Temperature Synthesis in Acidic Media of Large-Pore Three-Dimensional Bicontinuous Mesoporous Silica with Ia3d Symmetry. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3876–3878.

- [47] Kim, C. H.; Lee, D.-K.; Pinnavaia, T. J. Graphitic mesostructured carbon prepared from aromatic precursors. *Langmuir* **2004**, *20*, 5157–5159.
- [48] Yang, H.; Liu, Y.; Zhang, F.; Zhang, R.; Yan, Y.; Li, M.; Xie, S.; Tu, B.; Zhao, D. A Simple Melt Impregnation Method to Synthesize Ordered Mesoporous Carbon and Carbon Nanofiber Bundles with Graphitized Structure from Pitches. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17320–17328.
- [49] Paraknowitsch, J. P.; Zhang, J.; Su, D.; Thomas, A.; Antonietti, M. Ionic liquids as precursors for nitrogen-doped graphitic carbon. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 87–92.
- [50] Han, S.; Hyeon, T. Novel silica-sol mediated synthesis of high surface area porous carbons. *Carbon* **1999**, *37*, 1645–1647.
- [51] Han, S.; Hyeon, T. Simple silica-particle template synthesis of mesoporous carbons. *Chem. Commun.* **1999**, 1955–1956.
- [52] Han, S.; Sohn, K.; Hyeon, T. Fabrication of New Nanoporous Carbons through Silica Templates and Their Application to the Adsorption of Bulky Dyes. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3337–3341.
- [53] Li, Z.; Jaroniec, M. Colloidal imprinting: a novel approach to the synthesis of mesoporous carbons. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9208–9209.
- [54] Li, Z.; Jaroniec, M.; Lee, Y.-J.; Radovic, L. R. High surface area graphitized carbon with uniform mesopores synthesised by a colloidal imprinting method. *Chem. Commun.* **2002**, 1346–1347.
- [55] Li, Z.; Jaroniec, M. Synthesis and Adsorption Properties of Colloid-Imprinted Carbons with Surface and Volume Mesoporosity. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1327–1333.
- [56] Li, Z.; Jaroniec, M. Colloid-imprinted carbons as stationary phases for reversed-phase liquid chromatography. *Anal. Chem.* **2004**, *76*, 5479–5485.
- [57] Lee, J.; Kim, J.; Hyeon, T. Recent Progress in the Synthesis of Porous Carbon Materials. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2073–2094.
- [58] Thomas, A.; Goettmann, F.; Antonietti, M. Hard Templates for Soft Materials: Creating Nanostructured Organic Materials. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 738–755.
- [59] Liang, C.; Li, Z.; Dai, S. Mesoporous carbon materials: synthesis and modification. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3696–3717.
- [60] Yang, H.; Kuperman, A.; Coombs, N.; Mamiche-Afara, S.; Ozin, G. A. Synthesis of oriented films of mesoporous silica on mica. *Nature* **1996**, *379*, 703–705.

- [61] Yang, H.; Coombs, N.; Sokolov, I.; Ozin, G. A. Free-standing and oriented mesoporous silica films grown at the air-water interface. *Nature* **1996**, *381*, 589–592.
- [62] Lu, Y.; Fan, H.; Stump, A.; Ward, T. L.; Rieker, T.; Brinker, C. J. Aerosol-assisted self-assembly of mesostructured spherical nanoparticles. *Nature* **1999**, *398*, 223–226.
- [63] Brinker, C. J.; Lu, Y.; Sellinger, A.; Fan, H. Evaporation-Induced Self-Assembly: Nanostructures Made Easy. *Adv. Mater.* **1999**, 579–585.
- [64] Liang, C.; Hong, K.; Guiochon, G. A.; Mays, J. W.; Dai, S. Synthesis of a Large-Scale Highly Ordered Porous Carbon Film by Self-Assembly of Block Copolymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5785–5789.
- [65] Zhang, F.; Meng, Y.; Gu, D.; Yan, Y.; Yu, C.; Tu, B.; Zhao, D. A facile aqueous route to synthesize highly ordered mesoporous polymers and carbon frameworks with Ia3d bicontinuous cubic structure. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13508–13509.
- [66] Meng, Y.; Gu, D.; Zhang, F.; Shi, Y.; Yang, H.; Li, Z.; Yu, C.; Tu, B.; Zhao, D. Ordered mesoporous polymers and homologous carbon frameworks: amphiphilic surfactant templating and direct transformation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7053–7059.
- [67] Meng, Y.; Gu, D.; Zhang, F.; Shi, Y.; Cheng, L.; Feng, D.; Wu, Z.; Chen, Z.; Wan, Y.; Stein, A.; Zhao, D. A Family of Highly Ordered Mesoporous Polymer Resin and Carbon Structures from Organic-Organic Self-Assembly. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4447–4464.
- [68] Schuster, J.; Köhn, R.; Döblinger, M.; Keilbach, A.; Amenitsch, H.; Bein, T. In situ SAXS study on a new mechanism for mesostructure formation of ordered mesoporous carbons: thermally induced self-assembly. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11136–11145.
- [69] Israelachvili, J. N.; Mitchell, D. J.; Ninham, B. W. Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1976**, *72*, 1525–1568.
- [70] Liu, R.; Shi, Y.; Wan, Y.; Meng, Y.; Zhang, F.; Gu, D.; Chen, Z.; Tu, B.; Zhao, D. Triconstituent co-assembly to ordered mesostructured polymer-silica and carbon-silica nanocomposites and large-pore mesoporous carbons with high surface areas. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11652–11662.



- [71] Wang, J.; Xue, C.; Lv, Y.; Zhang, F.; Tu, B.; Zhao, D. Kilogram-scale synthesis of ordered mesoporous carbons and their electrochemical performance. *Carbon* **2011**, *49*, 4580–4588.
- [72] Kailasam, K.; Jun, Y.-S.; Katekomol, P.; Epping, J. D.; Hong, W. H.; Thomas, A. Mesoporous Melamine Resins by Soft Templating of Block-co-Polymer Mesophases. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 428–434.
- [73] Warren, B. E. X-Ray Diffraction Study of Carbon Black. *J. Phys. Chem.* **1934**, *2*, 551–555.
- [74] Biscoe, J.; Warren, B. E. An X-Ray Study of Carbon Black. *J. Appl. Phys.* **1942**, *13*, 364–371.
- [75] Miremadi, B. K.; Colbow, K. A hydrogen selective gas sensor from highly oriented films of carbon, obtained by fracturing charcoal. *Sensors and Actuators B* **1998**, *46*, 30–34.
- [76] Franklin, R. E. The structure of graphitic carbons. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1951**, *4*, 253–261.
- [77] Franklin, R. E. Crystallite Growth in Graphitizing and Non-Graphitizing Carbons. *Proc. Roy. Soc. A* **1951**, *209*, 196–218.
- [78] Marsh, H. A tribute to Philip L. Walker. *Carbon* **1991**, *29*, 703–704.
- [79] Oya, A.; Marsh, H. Phenomena of catalytic graphitization. *J. Mater. Sci.* **1982**, *17*, 309–322.
- [80] Maldonado-Hodar, F. J.; Moreno-Castilla, C.; Rivera-Utrilla, J.; Hanzawa, Y.; Yamada, Y. Catalytic Graphitization of Carbon Aerogels by Transition Metals. *Langmuir* **2000**, *16*, 4367–4373.
- [81] Kim, T.-W.; Park, I.-S.; Ryoo, R. A Synthetic Route to Ordered Mesoporous Carbon Materials with Graphitic Pore Walls. *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4511–4515.
- [82] Fuertes, A. B.; Centeno, T. A. Mesoporous carbons with graphitic structures fabricated by using porous silica materials as templates and iron-impregnated polypyrrole as precursor. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1079–1083.
- [83] Sevilla, M.; Fuertes, A. Catalytic graphitization of templated mesoporous carbons. *Carbon* **2006**, *44*, 468–474.

- [84] Xia, Y.; Mokaya, R. Synthesis of Ordered Mesoporous Carbon and Nitrogen-Doped Carbon Materials with Graphitic Pore Walls via a Simple Chemical Vapor Deposition Method. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1553–1558.
- [85] Darmstadt, H.; Roy, C.; Kaliaguine, S.; Joo, S.; Ryoo, R. Pore structure and graphitic surface nature of ordered mesoporous carbons probed by low-pressure nitrogen adsorption. *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *60*, 139–149.
- [86] Gierszal, K. P.; Jaroniec, M.; Kim, T.-W.; Kimb, J.; Ryoo, R. High temperature treatment of ordered mesoporous carbons prepared by using various carbon precursors and ordered mesoporous silica templates. *New J. Chem.* **2008**, *32*, 981–993.
- [87] Inagaki, M.; Toyoda, M.; Tsumura, T. Control of crystalline structure of porous carbons. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 41411–41424.
- [88] Tarascon, J. M.; Armand, M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature* **2001**, *414*, 359–367.
- [89] Bruce, P. G.; Scrosati, B.; Tarascon, J.-M. Nanomaterials for rechargeable lithium batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2930–2946.
- [90] Padhi, A. K.; Nanjundaswamy, K. S.; Goodenough, J. B. Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 1188–1194.
- [91] Jossen, A.; Weydanz, W. *Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen*; Inge Reichardt Verlag, 2006.
- [92] Padhi, A. K.; Nanjundaswamy, K. S.; Masquelier, C.; Okada, S.; Goodenough, J. B. Effect of Structure on the  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  Redox Couple in Iron Phosphates. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 1609–1613.
- [93] Goodenough, J. B.; Kim, Y. Challenges for Rechargeable Li Batteries. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 587–603.
- [94] Nishimura, S.; Kobayashi, G.; Ohoyama, K.; Kanno, R.; Yashima, M.; Yamada, A. Experimental visualization of lithium diffusion in  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ . *Nature Mater.* **2008**, *7*, 707–711.
- [95] Morgan, D.; der Ven, A. V.; Ceder, G. Li Conductivity in  $\text{Li}_x\text{MPO}_4$  (M=Mn,Fe,Co,Ni) Olivine Materials. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, *7*, A30–A32.

- [96] Yu, D. Y. W.; Fietzek, C.; Weydanz, W.; Donouea, K.; Inouea, T.; Kurokawaa, H.; Fujitania, S. Study of  $\text{LiFePO}_4$  by Cyclic Voltammetry. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, A253–A257.
- [97] Zhu, Y.; Wang, C. Galvanostatic Intermittent Titration Technique for Phase-Transformation Electrodes. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 2830–2841.
- [98] Zhu, Y.-R.; Xie, Y.; Zhu, R.-S.; Shu, J.; Jiang, L.-J.; Qiao, H.-B.; Yi, T.-F. Kinetic study on  $\text{LiFePO}_4$ -positive electrode material of lithium-ion battery. *Ionics* **2011**, *17*, 437–441.
- [99] Franger, S.; Cras, F. L.; Bourbon, C.; Rouault, H.  $\text{LiFePO}_4$  Synthesis Routes for Enhanced Electrochemical Performance. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2002**, *5*, A231–A233.
- [100] Maxisch, T.; Zhou, F.; Ceder, G. Ab initio study of the migration of small polarons in olivine  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  and their association with lithium ions and vacancies. *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 104301–1 – 104301–6.
- [101] Malik, R.; Abdellahi, A.; Ceder, G. A Critical Review of the Li Insertion Mechanisms in  $\text{LiFePO}_4$  Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160*, A3179–A3197.
- [102] Love, C. T.; Korovina, A.; Patridge, C. J.; Swider-Lyons, K. E.; Twigg, M. E.; Ramaker, D. E. Review of  $\text{LiFePO}_4$  Phase Transition Mechanisms and New Observations from X-ray Absorption Spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160*, A3153–A3161.
- [103] Srinivasan, V.; Newman, J. Discharge Model for the Lithium Iron-Phosphate Electrode. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A1517–A1529.
- [104] Andersson, A.; Thomas, J. The source of first-cycle capacity loss in  $\text{LiFePO}_4$ . *J. Power Sources* **2001**, *97-98*, 498–502.
- [105] Chen, G.; Song, X.; Richardson, T. J. Electron Microscopy Study of the  $\text{LiFePO}_4$  to  $\text{FePO}_4$  Phase Transition. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2006**, *9*, A295–A298.
- [106] Laffont, L.; Delacourt, C.; Gibot, P.; Wu, M. Y.; Kooyman, P.; Masquelier, C.; Tarascon, J. M. Study of the  $\text{LiFePO}_4$  /  $\text{FePO}_4$  Two-Phase System by High-Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5520–5529.
- [107] Delmas, C.; Maccario, M.; Croguennec, L.; Le Cras, F.; Weill, F. Lithium deintercalation in  $\text{LiFePO}_4$  nanoparticles via a domino-cascade model. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 665–671.

- [108] Li, H.; Huang, X.; Chen, L.; Zhou, G.; Zhang, Z.; Dapeng Yu Yu Jun Mod, N. P. The crystal structural evolution of nano-Si anode caused by lithium insertion and extraction at room temperature. *Solid State Ionics* **2000**, *135*, 181–191.
- [109] Erk, C.; Brezesinski, T.; Sommer, H.; Schneider, R.; Janek, J. Toward Silicon Anodes for Next-Generation Lithium Ion Batteries: A Comparative Performance Study of Various Polymer Binders and Silicon Nanopowders. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 7299–7307.
- [110] Jugović, D.; Uskoković, D. A review of recent developments in the synthesis procedures of lithium iron phosphate powders. *J. Power Sources* **2009**, *190*, 538–544.
- [111] Yu, F.; Zhang, L.; Li, Y.; An, Y.; Zhu, M.; Dai, B. Mechanism studies of  $\text{LiFePO}_4$  cathode material: lithiation/delithiation process, electrochemical modification and synthetic reaction. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 54576–54602.
- [112] Yang, S.; Zavalij, P. Y.; Stanley Whittingham, M. Hydrothermal synthesis of lithium iron phosphate cathodes. *Electrochem. Commun.* **2001**, *3*, 505–508.
- [113] Whittingham, M. S. Ultimate Limits to Intercalation Reactions for Lithium Batteries. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 11414–11443.
- [114] Oh, S. M.; Jung, H. G.; Yoon, C. S.; Myung, S. T.; Chen, Z.; Amine, K.; Sun, Y. K. Enhanced electrochemical performance of carbon- $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$  nanocomposite cathode for lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 6924–6928.
- [115] Wang, J.; Shao, Z.; Ru, H. Influence of carbon sources on  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  composites synthesized by the high-temperature high-energy ball milling method. *Ceram. Int.* **2014**, *40*, 6979–6985.
- [116] Dominko, R.; Bele, M.; Gaberscek, M.; Remskar, M.; Hanzel, D.; Goupil, J.; Pejovnik, S.; Jamnik, J. Porous olivine composites synthesized by sol-gel technique. *J. Power Sources* **2006**, *153*, 274–280.
- [117] Dominko, R.; Bele, M.; Goupil, J.-M.; Gaberscek, M.; Hanzel, D.; Arcon, I.; Jamnik, J. Wired Porous Cathode Materials: A Novel Concept for Synthesis of  $\text{LiFePO}_4$ . *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2960–2969.
- [118] Bewlay, S.; Konstantinov, K.; Wang, G.; Dou, S.; Liu, H. Conductivity improvements to spray-produced  $\text{LiFePO}_4$  by addition of a carbon source. *Mater. Lett.* **2004**, *58*, 1788–1791.
- [119] Yang, M.-R.; Teng, T.-H.; Wu, S.-H.  $\text{LiFePO}_4$ /carbon cathode materials prepared by ultrasonic spray pyrolysis. *J. Power Sources* **2011**, *13*, 307–311.

- [120] Lim, S.; Yoon, C. S.; Cho, J. Synthesis of Nanowire and Hollow LiFePO<sub>4</sub> Cathodes for High-Performance Lithium Batteries. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4560–4564.
- [121] Ravet, N.; Chouinard, Y.; Magnan, J.; Besner, S.; Gauthier, M.; Armand, M. Electroactivity of natural and synthetic triphylite. *J. Power Sources* **2001**, *97*, 503–507.
- [122] Wang, Y.; Wang, Y.; Hosono, E.; Wang, K.; Zhou, H. The design of a LiFePO<sub>4</sub>/carbon nanocomposite with a core-shell structure and its synthesis by an in situ polymerization restriction method. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7461–7465.
- [123] Yang, J.; Wang, J.; Tang, Y.; Wang, D.; Xiao, B.; Li, X.; Li, R.; Liang, G.; Sham, T.-K.; Sun, X. In situ self-catalyzed formation of core-shell LiFePO<sub>4</sub>@CNT nanowires for high rate performance lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 7306–7311.
- [124] Doeff, M. M.; Hu, Y.; McLarnon, F.; Kostecki, R. Effect of Surface Carbon Structure on the Electrochemical Performance of LiFePO<sub>4</sub>. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2003**, *6*, A207–A209.
- [125] Dominko, R.; Bele, M.; Gaberscek, M.; Remskar, M.; Hanzel, D.; Pejovnik, S.; Jamnik, J. Impact of the Carbon Coating Thickness on the Electrochemical Performance of LiFePO<sub>4</sub>/C Composites. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, A607–A610.
- [126] Pan, F.; Chen, X.; Li, H.; Xin, X.; Chang, Q.; Jiang, K.; Wang, W.-l. Influence of carbon coating porosity on the electrochemical performance of LiFePO<sub>4</sub> cathode. *Electrochem. Commun.* **2011**, *13*, 726–729.
- [127] Li, H.; Zhou, H. Enhancing the performances of Li-ion batteries by carbon-coating: present and future. *Chem. Commun.* **2011**, 1201–1217.
- [128] Yuan, L.-X.; Wang, Z.-H.; Zhang, W.-X.; Hu, X.-L.; Chen, J.-T.; Huang, Y.-H.; Goodenough, J. B. Development and challenges of LiFePO<sub>4</sub> cathode material for lithium-ion batteries. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 269–284.
- [129] Wang, J.; Sun, X. Understanding and recent development of carbon coating on LiFePO<sub>4</sub> cathode materials for lithium-ion batteries. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 5163–5185.
- [130] Hasegawa, G.; Ishihara, Y.; Kanamori, K.; Miyazaki, K.; Yamada, Y.; Nakanishi, K.; Abe, T. Facile Preparation of Monolithic LiFePO<sub>4</sub> /Carbon Composites

- with Well-Defined Macropores for a Lithium-Ion Battery. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 5208–5216.
- [131] Doherty, C. M.; Caruso, R. a.; Smarsly, B. M.; Adelhelm, P.; Drummond, C. J. Hierarchically Porous Monolithic LiFePO<sub>4</sub> /Carbon Composite Electrode Materials for High Power Lithium Ion Batteries. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 5300–5306.
- [132] Dimesso, L.; Jacke, S.; Spanheimer, C.; Jaegermann, W. Investigation on 3-dimensional carbon foams/LiFePO<sub>4</sub> composites as function of the annealing time under inert atmosphere. *J. Alloys Compd.* **2011**, *509*, 3777–3782.
- [133] Dimesso, L.; Spanheimer, C.; Jacke, S.; Jaegermann, W. Synthesis and characterization of three-dimensional carbon foams/LiFePO<sub>4</sub> composites. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 6729–6734.
- [134] Gaberscek, M.; Dominko, R.; Jamnik, J. Is small particle size more important than carbon coating? An example study on LiFePO<sub>4</sub> cathodes. *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 2778–2783.
- [135] Zhang, W.-J. Comparison of the Rate Capacities of LiFePO<sub>4</sub> Cathode Materials. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, A1040–A1046.
- [136] Ravet, N.; Gauthier, M.; Zaghbi, K.; Mauger, A.; Gendron, F. Mechanism of the Fe<sup>3+</sup> Reduction at Low Temperature for LiFePO<sub>4</sub> Synthesis from a Polymeric Additive. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2595–2602.
- [137] Bragg, W. The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal. *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1913**, *17*, 43–57.
- [138] Langmuir, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, *40*, 1361–1403.
- [139] Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309–319.
- [140] Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. *Adsorption by Powders and Porous Solids*; Academic Press, 1999.
- [141] Thommes, M.; Smarsly, B.; Groenewolt, M.; Ravikovitch, P. I.; Neimark, A. V. Adsorption hysteresis of nitrogen and argon in pore networks and characterization of novel micro- and mesoporous silicas. *Langmuir* **2006**, *22*, 756–764.
- [142] Thommes, M. Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Material. *Chem. Ing. Tech.* **2010**, *82*, 1059–1073.

- [143] Thommes, M.; Cychoz, K. A.; Neimark, A. V. In *Advanced Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Carbons*; Tascón, J. M. D., Ed.; Elsevier, 2012.
- [144] Rasmussen, C. J.; Vishnyakov, A.; Thommes, M.; Smarsly, B. M.; Kleitz, F.; Neimark, A. V. Cavitation in metastable liquid nitrogen confined to nanoscale pores. *Langmuir* **2010**, *26*, 10147–10157.
- [145] Thommes, M. In *Nanoporous Materials: Science and Engineering*; Lu, G. Q., Zhao, X. S., Eds.; Imperial College Press, London, 2004.
- [146] Horvath, G.; Kawazoe, K. Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon. *J. Chem. Eng. Japan* **1983**, *16*, 470–475.
- [147] Cohan, L. H. Sorption hysteresis and the vapor pressure of concave surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 433–435.
- [148] Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373–380.
- [149] Seaton, N. A.; Walton, J. P. R. B.; Quirke, N. A New Analysis Method for the Determination of the Pore Size Distribution of Porous Carbons from Nitrogen Adsorption Measurements. *Carbon* **1989**, *27*, 853–861.
- [150] Lastoskie, C.; Gubbins, K. E.; Quirke, N. Pore size distribution analysis of micro-porous carbons - a density-functional theory approach. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4786–4796.
- [151] Thomson, W. T. On the equilibrium of vapour at a curved surface of liquid. *Phil. Mag.* **1871**, *42*, 448–452.
- [152] Ravikovitch, P. I.; Domhnaill, S. C. O.; Neimark, A. V.; Schueth, F.; Unger, K. K. Capillary Hysteresis in Nanopores: Theoretical and Experimental Studies of Nitrogen Adsorption on MCM-41. *Langmuir* **1995**, *11*, 4765–4772.
- [153] Ravikovitch, P. I.; Wei, D.; Chueh, W. T.; Haller, G. L.; Neimark, A. V. Evaluation of Pore Structure Parameters of MCM-41 Catalyst Supports and Catalysts by Means of Nitrogen and Argon Adsorption. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 3671–3679.
- [154] Ravikovitch, P. I.; Neimark, A. V. Characterization of Micro- and Mesoporosity in SBA-15 Materials from Adsorption Data by the NLDFIT Method. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 6817–6823.

- [155] Ravikovitch, P. I.; Neimark, A. V. Density functional theory model of adsorption on amorphous and microporous silica materials. *Langmuir* **2006**, *22*, 11171–11179.
- [156] Tuinstra, F.; Koenig, J. L. Raman Spectrum of Graphite. *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 1126–1130.
- [157] Ferrari, A. C.; Robertson, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 14095–14107.
- [158] Ferrari, A. C.; Robertson, J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **2004**, *362*, 2477–2512.
- [159] Baddour-Hadjean, R.; Pereira-Ramos, J.-P. Raman microspectrometry applied to the study of electrode materials for lithium batteries. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1278–1319.
- [160] Dresselhaus, M. S.; Jorio, A.; Saito, R. Characterizing Graphene, Graphite, and Carbon Nanotubes by Raman Spectroscopy. *Annu. Rev. Condens. Mater.* **2010**, *1*, 89–108.
- [161] Nemanich, R. J.; Solin, S. A. First- and second-order Raman scattering from finite-size crystal of graphite. *Phys. Rev. B* **1979**, *20*, 392–401.
- [162] Bard, A. J.; Faulkner, L. R. In *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications 2. Ed.*; Harris, D., Ed.; John Wiley & Sons, 2001.
- [163] Cho, Y.-D.; Fey, G. T.-K.; Kao, H.-M. The effect of carbon coating thickness on the capacity of LiFePO<sub>4</sub>/C composite cathodes. *J. Power Sources* **2009**, *189*, 256–262.
- [164] Dreyer, W.; Jamnik, J.; Gohlke, C.; Huth, R.; Moškon, J.; Gaberšček, M. The thermodynamic origin of hysteresis in insertion batteries. *Nature Mater.* **2010**, *9*, 448–453.
- [165] Galarneau, A.; Cambon, H.; Di Renzo, F.; Ryoo, R.; Choi, M.; Fajula, F. Microporosity and connections between pores in SBA-15 mesostructured silicas as a function of the temperature of synthesis. *New J. Chem.* **2003**, *27*, 73–79.
- [166] Lourvanij, K.; Rorrer, G. L. Reactions of aqueous glucose solutions over solid-acid Y-zeolite catalyst at 110–160 °C. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, *32*, 11–19.



- [167] Thommes, M.; Morell, J.; Cychosz, K. A.; Fröba, M. Combining nitrogen, argon, and water adsorption for advanced characterization of ordered mesoporous carbons (CMKs) and periodic mesoporous organosilicas (PMOs). *Langmuir* **2013**, *29*, 14893–14902.
- [168] Podyacheva, O. Y.; Ismagilov, Z. Nitrogen-doped carbon nanomaterials: To the mechanism of growth, electrical conductivity and application in catalysis. *Catal. Today* **2015**, *249*, 12–22.
- [169] Majeed, S.; Zhao, J.; Zhang, L.; Anjum, S.; Liu, Z.; Xu, G. Synthesis and electrochemical applications of nitrogen-doped carbon nanomaterials. *Nanotechnol Rev* **2013**, *2*, 615–635.
- [170] Maiti, U. N.; Lee, W. J.; Lee, J. M.; Oh, Y.; Kim, J. Y.; Kim, J. E.; Shim, J.; Han, T. H.; Kim, S. O. 25th Anniversary article: chemically modified/doped carbon nanotubes & graphene for optimized nanostructures & nanodevices. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 40–67.
- [171] Wong, W.; Daud, W.; Mohamad, A.; Kadhum, A.; Loh, K.; Majlan, E. Recent progress in nitrogen-doped carbon and its composites as electrocatalysts for fuel cell applications. *Int. J. Hydrogen Energ.* **2013**, *38*, 9370–9386.
- [172] Shen, W.; Fan, W. Nitrogen-containing porous carbons: synthesis and application. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 999–1013.
- [173] Goettmann, F.; Fischer, A.; Antonietti, M.; Thomas, A. Chemical Synthesis of Mesoporous Carbon Nitrides Using Hard Templates and Their Use as a Metal-Free Catalyst for Friedel-Crafts Reaction of Benzene. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4467–4471.
- [174] Fulvio, P. F.; Jaroniec, M.; Liang, C.; Dai, S. Polypyrrole-based nitrogen-doped carbon replicas of SBA-15 and SBA-16 containing magnetic nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 13126–13133.
- [175] Lee, J. S.; Wang, X.; Luo, H.; Baker, G. A.; Dai, S. Facile ionothermal synthesis of microporous and mesoporous carbons from task specific ionic liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4596–4597.
- [176] Yuan, J.; Giordano, C.; Antonietti, M. Ionic liquid monomers and polymers as precursors of highly conductive, mesoporous, graphitic carbon nanostructures. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 5003–5012.

- [177] Cychosz, K. A.; Guo, X.; Fan, W.; Cimino, R.; Gor, G. Y.; Tsapatsis, M.; Neimark, A. V.; Thommes, M. Characterization of the pore structure of three-dimensionally ordered mesoporous carbons using high resolution gas sorption. *Langmuir* **2012**, *28*, 12647–12654.
- [178] Groen, J. C.; Peffer, L. A.; Pérez-Ramírez, J. Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis. *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *60*, 1–17.
- [179] Holleman-Wiberg, A. F.; Wiberg, N. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*; de Gruyter, 2007.
- [180] Fuertes, A. B.; Alvarez, S. Graphitic mesoporous carbons synthesised through mesostructured silica templates. *Carbon* **2004**, *42*, 3049–3055.
- [181] Aliouane, N.; Badeche, T.; Gagou, Y.; Nigrelli, E.; Saint-Gregoire, P. Synthesis and phase transitions of iron phosphate. *Ferroelectrics* **2000**, *241*, 255–262.
- [182] Hudak, N.; Huber, D. Nanostructured Lithium-Aluminum Alloy Electrodes for Lithium-Ion Batteries. *ECS Trans* **2011**, *33*, 1–13.
- [183] Denis, Y.; Fietzek, C.; Weydanz, W.; Donoue, K.; Inoue, T.; Kurokawa, H.; Fujitani, S. Study of LiFePO<sub>4</sub> by cyclic voltammetry. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, A253–A257.
- [184] Takahashi, M.; Tobishima, S.-i.; Takei, K.; Sakurai, Y. Reaction behavior of LiFePO<sub>4</sub> as a cathode material for rechargeable lithium batteries. *Solid State Ionics* **2002**, *148*, 283–289.
- [185] Kondo, K.; Sano, M.; Hiwara, A.; Omi, T.; Fujita, M.; Kuwae, A.; Iida, M.; Mogi, K.; Yokoyama, H. Conductivity and solvation of Li<sup>+</sup> ions of LiPF<sub>6</sub> in propylene carbonate solutions. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 5040–5044.
- [186] Porion, P.; Dougassa, Y. R.; Tessier, C.; El Ouatani, L.; Jacquemin, J.; Anouti, M. Comparative study on transport properties for LiFAP and LiPF<sub>6</sub> in alkyl-carbonates as electrolytes through conductivity, viscosity and NMR self-diffusion measurements. *Electrochim Acta* **2013**, *114*, 95–104.
- [187] Roggenbuck, J. Geordnet nanoporöse Metalloxide: Synthese durch Strukturabformung, Charakterisierung und Anwendung. Ph.D. thesis, Justus-Liebig-Universität Gießen, 2008.

# Verwendete Chemikalien

Chemikalie	GHS-Symb.	H-Sätze	P-Sätze
1-Butanol	02, 05, 07	226, 302, 318, 315, 335, 336	280, 302+352, 305+351+338, 313
Ammonium-dihydrogenphosphat	-	-	-
Anthracen	07, 09	315, 410	273, 280, 302+352, 332+313, 501
Argon	04	280	403
Biphenyl	07, 09	319, 335, 315, 410	273, 302+352, 304+340, 305+351+338
Eisennitrat Nonahydrat	03, 07	272, 315, 319	302+352, 305+351+338
Ethanol	02	225	210
Formaldehyd-LSG (37%)	06, 05, 08	330, 301+311, 314, 317, 335, 351, 370	280, 301+330+331, 302+352, 304+340, 305+351+338
Flusssäure	05, 06	300, 310, 330, 314	260, 264, 280, 284, 301+310, 302+350
Lithiumnitrat	03	272	220
Melamin	-	-	-
Methanol	02, 06, 08	225, 301+311+331, 370	210, 280, 302+352, 403+235
Natriumhydroxid-LSG (20 Gew.%)	05	314	280, 301+330+331, 305+351+338, 406
N-Methylpyrrolidon	07, 08	360D, 319, 335, 315	201, 308+313, 305+351+338, 302+350
Phenol	05, 06, 08	341, 331, 311, 301, 373, 314	280, 302+352, 301+330+331, 309, 310, 305+351+338
Saccharose	-	-	-
Salzsäure (32%)		290, 314, 335	280, 301, 330, 331, 305, 351, 338

Verwendete Chemikalien

---

<b>Chemikalie</b>	<b>GHS- Symb.</b>	<b>H-Sätze</b>	<b>P-Sätze</b>
Schwefelsäure (98%ig)	05	314, 290	280, 301+330+331, 309, 310, 305+351+338
Stickstoff	04	280	403
Tetraethyl- orthosilicat	02, 07	226, 332, 319, 335	210, 305+351+338

---

## GHS-Piktogramme



GHS 01



GHS 02



GHS 03



GHS 04



GHS 05



GHS 06



GHS 07



GHS 08



GHS 09



GHS 10

## H-Sätze

H200	Instabil, explosiv
H201	Explosiv, Gefahr der Massenexplosion.
H202	Explosiv; große Gefahr durch Splitter, Spreng- und Wurfstücke.
H203	Explosiv; Gefahr durch Feuer, Luftdruck oder Splitter, Spreng- und Wurfstücke.
H204	Gefahr durch Feuer oder Splitter, Spreng- und Wurfstücke.
H205	Gefahr der Massenexplosion bei Feuer.
H220	Extrem entzündbares Gas.
H221	Entzündbares Gas.
H222	Extrem entzündbares Aerosol.
H223	Entzündbares Aerosol.
H224	Flüssigkeit und Dampf extrem entzündbar.
H225	Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar.
H226	Flüssigkeit und Dampf entzündbar.
H228	Entzündbarer Feststoff.
H240	Erwärmung kann Explosion verursachen.
H241	Erwärmung kann Brand oder Explosion verursachen.
H242	Erwärmung kann Brand verursachen.
H250	Entzündet sich in Berührung mit Luft von selbst.
H251	Selbsterhitzungsfähig; kann in Brand geraten.
H252	In großen Mengen selbsterhitzungsfähig; kann in Brand geraten.
H260	In Berührung mit Wasser entstehen entzündbare Gase, die sich spontan entzünden können.
H261	In Berührung mit Wasser entstehen entzündbare Gase.
H270	Kann Brand verursachen oder verstärken; Oxidationsmittel.
H271	Kann Brand oder Explosion verursachen; starkes Oxidationsmittel.
H272	Kann Brand verstärken; Oxidationsmittel.
H280	Enthält Gas unter Druck; kann bei Erwärmung explodieren.
H281	Enthält tiefgekühltes Gas; kann Kälteverbrennungen oder-Verletzungen verursachen.
H290	Kann gegenüber Metallen korrosiv sein.
H301	Giftig bei Verschlucken.
H302	Gesundheitsschädlich bei Verschlucken.
H304	Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein.
H310	Lebensgefahr bei Hautkontakt.
H311	Giftig bei Hautkontakt.
H312	Gesundheitsschädlich bei Hautkontakt.

H314	Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.
H315	Verursacht Hautreizungen.
H317	Kann allergische Hautreaktionen verursachen.
H318	Verursacht schwere Augenschäden.
H319	Verursacht schwere Augenreizung.
H332	Gesundheitsschädlich bei Einatmen.
H334	Kann bei Einatmen Allergie, asthmaartige Symptome oder Atembeschwerden verursachen.
H335	Kann die Atemwege reizen.
H336	Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.
H340	Kann genetische Defekte verursachen (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
H341	Kann vermutlich genetische Defekte verursachen (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
H350	Kann Krebs erzeugen (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
H350i	Kann bei Einatmen Krebs erzeugen.
H351	Kann vermutlich Krebs erzeugen (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
H360	Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib schädigen (konkrete Wirkung angeben, sofern bekannt) (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass die Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
H360 F	Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen.
H360 D	Kann das Kind im Mutterleib schädigen.
H360 FD	Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. Kann das Kind im Mutterleib schädigen.
H360 Fd	Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen.
H360 Df	Kann das Kind im Mutterleib schädigen. Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen.
H361	Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib schädigen (konkrete Wirkung angeben, sofern bekannt) (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass die Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht)
H361 f	Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen.
H361 d	Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen.
H361 fd	Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen.
H362	Kann Säuglinge über die Muttermilch schädigen.
H370	Schädigt die Organe (oder alle betroffenen Organe nennen, sofern bekannt) (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
H371	Kann die Organe schädigen (oder alle betroffenen Organe nennen, sofern bekannt) (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
H372	Schädigt die Organe (alle betroffenen Organe nennen) bei längerer oder wiederholter Exposition (Expositionsweg angeben, wenn schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
H373	Kann die Organe schädigen (alle betroffenen Organe nennen, sofern bekannt) bei längerer oder wiederholter Exposition (Expositionsweg angeben, wenn schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
H400	Sehr giftig für Wasserorganismen.
H410	Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung.
H411	Giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.
H412	Schädlich für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.
H413	Kann für Wasserorganismen schädlich sein, mit langfristiger Wirkung.

## P-Sätze

P101	Ist ärztlicher Rat erforderlich, Verpackung oder Kennzeichnungsetikett bereithalten.
P102	Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.
P103	Vor Gebrauch Kennzeichnungsetikett lesen.
P201	Vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen.

P202	Vor Gebrauch alle Sicherheitshinweise lesen und verstehen.
P210	Von Hitze / Funken / offener Flamme / heißen Oberflächen fernhalten. Nicht rauchen.
P211	Nicht gegen offene Flamme oder andere Zündquelle sprühen.
P220	Von Kleidung ... brennbaren Materialien fernhalten/entfernt aufbewahren.
P221	Mischen mit brennbaren Stoffen /... unbedingt verhindern.
P222	Kontakt mit Luft nicht zulassen.
P223	Kontakt mit Wasser wegen heftiger Reaktion und möglichem Aufblähen unbedingt verhindern.
P230	Feucht halten mit ...
P231	Unter inertem Gas handhaben.
P232	Vor Feuchtigkeit schützen.
P233	Behälter dicht verschlossen halten.
P234	Nur im Originalbehälter aufbewahren.
P235	Kühl halten.
P240	Behälter und zu befüllende Anlage erden.
P241	Explosionsschutz elektrische Betriebsmittel / Lüftungsanlagen / Beleuchtung /... verwenden.
P242	Nur funkenfreies Werkzeug verwenden.
P243	Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen.
P244	Druckminderer frei von Fett und Öl halten.
P250	Nicht schleifen / stoßen /.../ reiben.
P251	Behälter steht unter Druck: Nicht durchstechen oder verbrennen, auch nicht nach der Verwendung.
P260	Staub / Rauch / Gas / Nebel / Dampf / Aerosol nicht einatmen.
P261	Einatmen von Staub / Rauch / Gas / Nebel / Dampf / Aerosol vermeiden.
P262	Nicht in die Augen, auf die Haut oder auf die Kleidung gelangen lassen.
P263	Kontakt während der Schwangerschaft / und der Stillzeit vermeiden.
P264	Nach Gebrauch ... gründlich waschen.
P270	Bei Gebrauch nicht essen, trinken oder rauchen.
P271	Nur im Freien oder in gut belüfteten Räumen verwenden.
P272	Kontaminierte Arbeitskleidung nicht außerhalb des Arbeitsplatzes tragen.
P273	Freisetzung in die Umwelt vermeiden.
P280	Schutzhandschuhe / Schutzkleidung / Augenschutz / Gesichtsschutz tragen.
P281	Vorgeschriebene persönliche Schutzausrüstung verwenden.
P282	Schutzhandschuhe / Gesichtsschild / Augenschutz mit Kälteisolierung tragen.
P283	Schwer entflammbar / flammhemmende Kleidung tragen.
P284	Atemschutz tragen.
P285	Bei unzureichender Belüftung Atemschutz tragen.
P231+P232	Unter inertem Gas handhaben. Vor Feuchtigkeit schützen.
P235+P410	Kühl halten. Vor Sonnenbestrahlung schützen.
P303	Bei Berührung mit der Haut (oder dem Haar):
P304	Bei Einatmen:
P305	Bei Kontakt mit den Augen:
P306	Bei kontaminierter Kleidung:
P307	Bei Exposition:
P308	Bei Exposition oder falls betroffen:
P309	Bei Exposition oder Unwohlsein:
P310	Sofort Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.
P311	Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.
P312	Bei Unwohlsein Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.
P313	Ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.
P314	Bei Unwohlsein ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.
P315	Sofort ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.
P320	Besondere Behandlung dringend erforderlich (siehe ... auf diesem Kennzeichnungsetikett).
P321	Besondere Behandlung (siehe ... auf diesem Kennzeichnungsetikett).
P322	Gezielte Maßnahmen (siehe ... auf diesem Kennzeichnungsetikett).
P330	Mund ausspülen.
P331	Kein Erbrechen herbeiführen.
P332	Bei Hautreizung:
P333	Bei Hautreizung oder -ausschlag:
P334	In kaltes Wasser tauchen / nassen Verband anlegen.

P335	Lose Partikel von der Haut abbürsten.
P336	Vereiste Bereiche mit lauwarmem Wasser auftauen. Betroffenen Bereich nicht reiben.
P337	Bei anhaltender Augenreizung:
P338	Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter ausspülen.
P340	Die betroffene Person an die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert.
P341	Bei Atembeschwerden an die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert.
P342	Bei Symptomen der Atemwege:
P350	Behutsam mit viel Wasser und Seife waschen.
P351	Einige Minuten lang behutsam mit Wasser ausspülen.
P352	Mit viel Wasser und Seife waschen.
P353	Haut mit Wasser abwaschen / duschen.
P360	Kontaminierte Kleidung und Haut sofort mit viel Wasser abwaschen und danach Kleidung ausziehen.
P361	Alle kontaminierten Kleidungsstücke sofort ausziehen.
P362	Kontaminierte Kleidung ausziehen und vor erneutem Tragen waschen.
P363	Kontaminierte Kleidung vor erneutem Tragen waschen.
P370	Bei Brand:
P371	Bei Großbrand und großen Mengen:
P372	Explosionsgefahr bei Brand.
P373	Keine Brandbekämpfung, wenn das Feuer explosive Stoffe / Gemische / Erzeugnisse erreicht.
P374	Brandbekämpfung mit üblichen Vorsichtsmaßnahmen aus angemessener Entfernung.
P375	Wegen Explosionsgefahr Brand aus der Entfernung bekämpfen.
P376	Undichtigkeit beseitigen, wenn gefahrlos möglich.
P377	Brand von ausströmendem Gas: Nicht löschen, bis Undichtigkeit gefahrlos beseitigt werden kann.
P378	... zum Löschen verwenden.
P380	Umgebung räumen.
P381	Alle Zündquellen entfernen, wenn gefahrlos möglich.
P390	Verschüttete Mengen aufnehmen, um Materialschäden zu vermeiden.
P391	Verschüttete Mengen aufnehmen.
P301+P310	Bei Verschlucken: Sofort Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.
P301+P312	Bei Verschlucken: Bei Unwohlsein Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.
P301+P330	Bei Verschlucken: Mund ausspülen. Kein Erbrechen herbeiführen.
P302+P334	Bei Kontakt mit der Haut: In kaltes Wasser tauchen / nassen Verband anlegen.
P302+P350	Bei Kontakt mit der Haut: Behutsam mit viel Wasser und Seife waschen.
P302+P352	Bei Kontakt mit der Haut: Mit viel Wasser und Seife waschen.
P303+P361+P353	Bei Kontakt mit der Haut (oder dem Haar): Alle beschmutzten, getränkten Kleidungsstücke sofort ausziehen. Haut mit Wasser abwaschen/duschen.
P304+P340	Bei Einatmen: An die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert.
P304+P341	Bei Einatmen: Bei Atembeschwerden an die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert.
P305+P351+P338	Bei Kontakt mit den Augen: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.
P306+P360	Bei Kontakt mit der Kleidung: Kontaminierte Kleidung und Haut sofort mit viel Wasser abwaschen und danach Kleidung ausziehen.
P307+P311	Bei Exposition: Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.
P308+P313	Bei Exposition oder falls betroffen: Ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.
P309+P311	Bei Exposition oder Unwohlsein: Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.
P332+P313	Bei Hautreizung: Ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.
P333+P313	Bei Hautreizung oder -ausschlag: Ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.
P335+P334	Lose Partikel von der Haut abbürsten. In kaltes Wasser tauchen / nassen Verband anlegen.
P337+P313	Bei anhaltender Augenreizung: Ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.
P342+P311	Bei Symptomen der Atemwege: Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.
P370+P376	Bei Brand: Undichtigkeit beseitigen, wenn gefahrlos möglich.
P370+P378	Bei Brand: ... zum Löschen verwenden.
P370+P380	Bei Brand: Umgebung räumen. Wegen Explosionsgefahr Brand aus der Entfernung bekämpfen.



P401	... aufbewahren.
P402	An einem trockenen Ort aufbewahren.
P403	An einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
P404	In einem geschlossenen Behälter aufbewahren.
P405	Unter Verschluss aufbewahren.
P406	In korrosionsbeständigem /... Behälter mit korrosionsbeständiger Auskleidung aufbewahren.
P407	Luftspalt zwischen Stapeln / Paletten lassen.
P410	Vor Sonnenbestrahlung schützen.
P411	Bei Temperaturen von nicht mehr als ... °C / ... aufbewahren.
P412	Nicht Temperaturen von mehr als 50 °C aussetzen.
P413	Schüttgut in Mengen von mehr als ... kg bei Temperaturen von nicht mehr als ... °C aufbewahren
P420	Von anderen Materialien entfernt aufbewahren.
P422	Inhalt in / unter ... aufbewahren
P402+P404	In einem geschlossenen Behälter an einem trockenen Ort aufbewahren.
P403+P233	Behälter dicht verschlossen an einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
P403+P235	Kühl an einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
P410+P403	Vor Sonnenbestrahlung geschützt an einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
P410+P412	Vor Sonnenbestrahlung schützen und nicht Temperaturen von mehr als 50 °C aussetzen.
P411+P235	Kühl und bei Temperaturen von nicht mehr als ... °C aufbewahren.
P501	Inhalt / Behälter ... zuführen.



# Publikationsliste

R. ORTMANN, C. PASEL, M. LUCKAS, R. HEIMBÖCKEL, S. KRAAS, J. BENTGENS, M. FRÖBA, D. BATHEN

Adsorption and Desorption of Isoflurane on Carbonaceous Adsorbents and Zeolites at Low Concentrations in Gas Phase  
*Chem. Eng. Data.* **2016**, *61*, 686-692

R. ORTMANN, C. PASEL, M. LUCKAS, S. KRAAS, M. FRÖBA, D. BATHEN

Sorption of Acetaldehyde and Hexanal in Trace Concentrations on Carbon-Based Adsorbents  
*Chem. Eng. Technol.* **2015**, *38*, 125-130

S. KRAAS, A. VIJN, M. FALK, B. UFER, B. LUERSSEN, J. JANEK, M. FRÖBA

Nanostructured and nanoporous  $\text{LiFePO}_4$  and  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4-\sigma}$  as cathode materials for lithium-ion batteries  
*PSSC* **2014**, *42*, 218-241



# Teilnahme an Workshops und Tagungen

## 2009

21. Deutsche Zeolith-Tagung  
Christian-Albrechts-Universität, Kiel

## 2010

22. Deutsche Zeolith-Tagung  
Ludwig-Maximilians-Universität, München  
Poster: Nanostructured Cathode-Materials for Rechargeable Lithium-Ion-Batteries and Lithium-Batteries

3. DFG-Statusmeeting, Rauischholzhausen

## 2011

Kraftwerk Batterie - Lösungen für Automobil und Energieversorgung, Aachen  
Poster: Nanocomposite Cathode-Materials for Rechargeable Li-Ion Batteries

23. Deutsche Zeolith-Tagung  
Friedrich-Alexander-Universität, Erlangen-Nürnberg  
Poster: Nanocomposite Cathode-Materials for Rechargeable Li-Ion Batteries

4. DFG-Statusmeeting, Bad Honnef  
Vortrag: Nano Sized Materials for High Performance Li-Ion Batteries

5. DFG-Statusmeeting, Münster

## 2012

Kraftwerk Batterie - Lösungen für Automobil und Energieversorgung, Münster  
Poster: Mesoporous Composites for Rechargeable Li-Ion Batteries

24. Deutsche Zeolith-Tagung  
Otto-von-Guericke-Universität, Magdeburg  
Poster: Mesoporous Composites for Rechargeable Li-Ion Batteries

6. DFG-Statusmeeting, Braunschweig

7. DFG-Statusmeeting, Hamburg  
Vortrag: Nano Sized Materials for High Performance Li-Ion Batteries

## 2013

25. Deutsche Zeolith-Tagung  
Universität Hamburg, Hamburg  
Poster: Functional Materials for Secondary Li-Ion Batteries

8. DFG-Statusmeeting, Darmstadt



# A. Anhang

