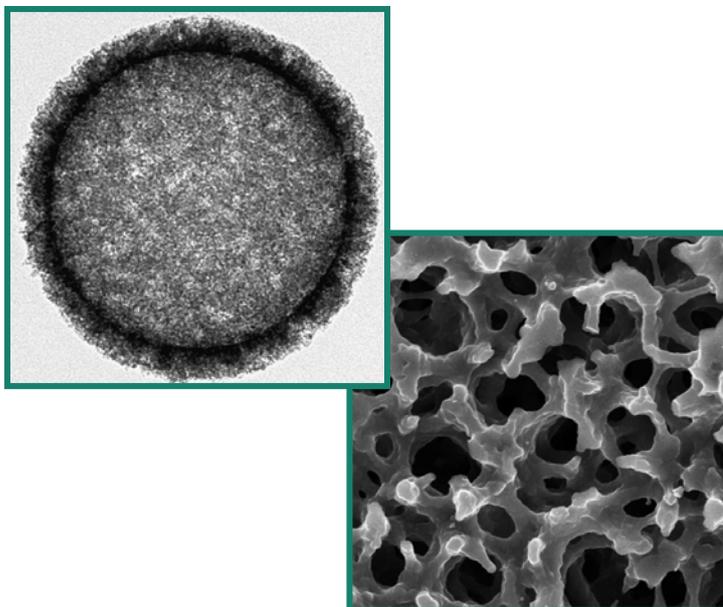


Anika Carolyn Juhl

Poröse Kohlenstoffe für Lithium-Schwefel-Batterien: Darstellung besonderer Morphologien und Verwendung als Wirtstruktur für Schwefel



Dissertation

zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

an der Fakultät für Mathematik,
Informatik und Naturwissenschaften
Fachbereich Chemie
Universität Hamburg

Hamburg 2017

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 2012 bis November 2017 in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Michael Fröba am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Michael Fröba
 2. Gutachter: JProf. Dr. Simone Mascotto
- Datum der Disputation: 01.12.2017
Datum der Druckfreigabe: 01.12.2017

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Dissertation selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt zu haben. Die eingereichte schriftliche Fassung entspricht der auf dem elektronischen Speichermedium. Ich versichere, dass diese Dissertation nicht in einem früheren Promotionsverfahren eingereicht wurde.

Hamburg, den 03.11.2017

Anika Juhl

Ich danke

Prof. Dr. Michael Fröba für die Möglichkeit in meiner Doktorarbeit an einem so aktuellen und wichtigen Thema zu arbeiten. Außerdem möchte ich mich für das Vertrauen bedanken, das Sie mir entgegengebracht haben, insbesondere als zu Beginn meiner Arbeit noch nicht alles funktionierte.

Bei Prof. Dr. Simone Mascotto möchte ich mich für die Übernahme des Zweitgutachtens und die Idee, Neutronenkleinwinkelstreuung für die Charakterisierung meiner Materialien einzusetzen, bedanken. Darüber hinaus gilt Dir mein Dank dafür, dass Du immer Zeit für mich hattest, wenn ich Schwierigkeiten mit der Auswertung der Messungen oder der Interpretation der Ergebnisse hatte.

Ich danke Prof. Dr. Michael Steiger und Prof. Dr. Hans-Ulrich Moritz dafür, dass sie sich bereit erklärt haben, als Prüfer bei meiner Disputation mitzuwirken.

Ich möchte außerdem Dr. Frank Hoffmann und Dr. Boris Ufer für die Betreuung in der Batteriegruppe und den regelmäßigen Input, wenn an irgendeiner Stelle Probleme auftraten, danken. Bei Dir, Frank, möchte ich mich zudem dafür bedanken, dass Du diese Arbeit so aufmerksam gelesen und durch Deine Anmerkungen verbessert hast.

Des Weiteren danke ich allen, die an der Analytik meiner Proben mitgewirkt haben, allen voran Sandra, Uta, Isabelle und Claudia. Und auch bei Carl, Dawid, Eva, Jan, Malina, Michael D., Paul und Tamás möchte ich mich ganz herzlich bedanken. Darüber hinaus gilt mein Dank Renate Walter vom Institut für Zoologie sowie Andreas Kornowski und Robert Schön vom Institut für Physikalische Chemie.

Bei Artur Schneider und Sebastian Risse möchte ich mich für die Durchführung der elektrochemischen Messungen an meinen Materialien bedanken. Außerdem danke ich Albrecht Petzold für die Unterstützung bei der Auswertung der Neutronenstreuungsmessungen.

An die aktuellen und ehemaligen Mitglieder des AK Fröba geht ein großes Dankeschön für die Unterstützung und ständige Hilfsbereitschaft. Ganz besonders an Carl für die gute Zusammenarbeit im Labor, sowie an Sebastian und Tamás dafür, dass Ihr ebenfalls Teile dieser Arbeit Korrektur gelesen habt. Außerdem möchte ich Euch allen für die vielen lustigen Stunden außerhalb des Labors danken.

Auch an meine Praktikanten und Bachelorstudenten Paul Kallenberger, Philip Idzikowski, Gregor Dahl und Julian Petry geht ein Danke für die Unterstützung im Labor.

Neben den bisher genannten Personen, die mehr oder weniger direkt an dieser Arbeit mitgewirkt haben, gibt es noch viele, die das Zustandekommen dieser Arbeit indirekt unterstützt haben und denen ich ebenfalls „Danke“ sagen möchte:

meiner Familie dafür, dass Ihr immer für mich da wart und ich zu jedem Zeitpunkt auf Euch zählen konnte.

meinen Freunden für die regelmäßige Ablenkung von der Arbeit und die gute Zeit, die wir miteinander verbracht haben und hoffentlich weiter miteinander verbringen werden. Besonders Conny möchte ich dafür danken, dass Du in den letzten Monaten immer die richtigen Worte gefunden hast, um mich wieder aufzubauen und mich zu ermutigen weiter zu machen – auch wenn Du das vermutlich gar nicht so sehr empfunden hast.

Daniel, für Deine Liebe, Deine Geduld und Deine Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	VI
1 Einleitung	1
1.1 Porosität	2
1.1.1 Verfahren zur Synthese poröser Materialien	3
1.2 Kohlenstoff – Ein Überblick	11
1.2.1 Modifikationen	12
1.2.2 Graphitische Kohlenstoffe	16
1.2.3 Industrielle Verwendung von Kohlenstoff	18
1.3 Poröse Kohlenstoffe	19
1.3.1 Kohlenstoff-Vorläuferverbindungen	19
1.3.2 Carbonisierung	21
1.3.3 Graphitisierung	23
1.3.4 Mikroporöse Kohlenstoffe durch Aktivierung	26
1.3.5 Geordnet poröse Kohlenstoffe durch Verwendung von Templaten	30
1.3.6 Kohlenstoff-Hohlkugeln	38
1.3.7 Monolithische Kohlenstoffe	44
1.4 Die Lithium-Schwefel-Batterie	51
1.4.1 Bestandteile einer elektrochemischen Zelle	53
1.4.2 Aufbau und Funktionsweise der Lithium-Schwefel-Batterie	53
1.4.3 Systemspezifische Schwierigkeiten und Lösungsansätze	56
1.4.4 „Falsche Freunde“ – Einfluss verschiedener Parameter auf die Zellperformance	59
1.4.5 Ansätze zur Problemlösung auf der Kathodenseite	60
1.4.6 Kohlenstoff-Hohlkugeln in Lithium-Schwefel-Batterien	64
1.4.7 Monolithische Kohlenstoffe in Lithium-Schwefel-Batterien	66
2 Motivation und Aufgabenstellung	69
3 Analytische Methoden	71
3.1 Strukturanalyse durch auf Streuung basierende Methoden	71
3.1.1 Röntgendiffraktometrie	72
3.1.2 Kleinwinkelstreuung und Ultra-Kleinwinkelstreuung	74

3.2	Physisorptionsmethoden.....	79
3.2.1	Gas-Physisorptionsisothermen.....	80
3.2.2	Oberflächenbestimmung aus der Isothermen.....	84
3.2.3	Bestimmung der Porengrößenverteilung.....	85
3.2.4	Verwendung unterschiedlicher Gase.....	86
3.2.5	Wasserdampf-Sorption.....	87
3.3	Quecksilber-Porosimetrie.....	89
3.4	Elektronenmikroskopie.....	91
3.4.1	Transmissionselektronenmikroskopie.....	91
3.4.2	Rasterelektronenmikroskopie.....	92
3.4.3	Energiedispersive Röntgenspektroskopie.....	92
3.5	Thermische Analyse.....	93
3.6	Raman-Spektroskopie.....	93
3.7	Dynamische Lichtstreuung.....	95
3.8	Elektrochemische Charakterisierung.....	96
4	Ergebnisse und Diskussion.....	99
4.1	Kohlenstoff-Hohlkugeln.....	100
4.1.1	Synthese und Charakterisierung von Silica-Kern/Schale-Partikeln.....	101
4.1.2	Synthese und Charakterisierung von Kohlenstoff-Hohlkugeln.....	111
4.1.3	Aktivierung von Kohlenstoff-Hohlkugeln.....	128
4.2	Komposite aus Kohlenstoff-Hohlkugeln und Schwefel.....	135
4.2.1	Synthese und Charakterisierung von Hohlkugel/Schwefel-Kompositen.....	139
4.2.2	Untersuchung von Hohlkugel/Schwefel-Kompositen mit Neutronenkleinwinkelstreuung.....	152
4.2.3	Komposite aus aktivierten Hohlkugeln und Schwefel.....	173
4.2.4	Elektrochemische Charakterisierung eines Hohlkugel/Schwefel-Komposits.....	178
4.3	Kohlenstoff-Monolithe.....	180
4.3.1	Synthese und Charakterisierung von Kohlenstoff-Monolithen.....	180
4.3.2	Aktivierung monolithischer Kohlenstoffe.....	217
4.3.3	CO ₂ -Adsorptionskapazität monolithischer Kohlenstoffe.....	246
4.3.4	Hochtemperaturbehandlung monolithischer Kohlenstoffe.....	251

4.4	Komposite aus Kohlenstoff-Monolithen und Schwefel	263
4.4.1	Monolith/Schwefel-Komposite für elektrochemische Untersuchungen.....	264
4.4.2	Analyse der Schwefelverteilung in Kompositen aus Monolithen und Schwefel	273
4.4.3	Verwendung als Kathode in monolithischer Form.....	284
5	Zusammenfassung und Ausblick	291
6	Summary and Conclusion	299
7	Experimenteller Teil.....	307
7.1	Verwendete Geräte	307
7.2	Synthese von Kohlenstoff-Hohlkugeln	310
7.2.1	Synthese von Silica-Kern/Schale-Partikeln	310
7.2.2	Synthese der Kohlenstoff-Hohlkugeln	313
7.2.3	Aktivierung der Hohlkugeln mit KOH.....	314
7.3	Synthese monolithischer Kohlenstoffe	315
7.3.1	Aktivierung der Monolithe mit KOH	317
7.3.2	Aktivierung der Monolithe mit CO ₂	319
7.3.3	Hochtemperaturbehandlung der Monolithe	320
7.4	Synthese von Kohlenstoff/Schwefel-Kompositen	320
7.4.1	Schmelzimpregnierung	320
7.4.2	Lösungsmittelimpregnierung.....	321
7.5	Neutronenkleinwinkelstreuungsmessungen	321
7.5.1	Anpassen der V-SANS-Kurven.....	322
7.5.2	Bestimmung der Segmentlängenverteilung.....	322
7.6	Durchführung der elektrochemischen Messungen	322
7.7	Durchführung der Messungen an einer monolithischen Kathode	323
7.7.1	Messung in einer Knopfzelle.....	324
7.7.2	Durchführung der <i>operando</i> -Analyse	324
8	Literaturverzeichnis	327

9	Anhang	345
9.1	Weiterführende Informationen zum Kapitel „Ergebnisse und Diskussion“	345
9.1.1	Silica-Kern/Schale-Partikel	345
9.1.2	Komposite aus Kohlenstoff-Hohlkugeln und Schwefel	348
9.1.3	Kohlenstoff-Monolithe.....	356
9.1.4	Komposite aus Kohlenstoff-Monolithen und Schwefel.....	382
9.2	Chemikalienverzeichnis	388
9.3	KMR-Substanzen	391
9.4	Publikationen	392
9.5	Tagungen, Seminare und Workshops	393

Abkürzungsverzeichnis

BET-Oberfläche	Oberfläche nach Brunauer, Emmet und Teller
BJH	Barrett, Joyner und Halenda
BTEB	1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol
BTEBP	4,4'-Bis(triethoxysilyl)biphenyl
CIPS	chemisch induzierte Phasenseparation
CLD	Segmentlängenverteilung (engl.: <i>chord length distribution</i>)
CMK	<i>Carbon Messtructured by Korea Advanced Institute of Science and Technology</i>
CNTs	Kohlenstoff-Nanoröhren (engl.: <i>carbon nanotubes</i>)
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
CV	Zyklovoltammogramm (engl.: <i>cyclic voltammogram</i> , CV)
CVD	chemische Gasphasenabscheidung (engl.: <i>chemical vapor deposition</i>)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DME	1,2-Dimethoxyethan
DOL	1,3-Dioxolan
DSC	Dynamische Differenz-Kalorimetrie (engl.: <i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
DTA	Differenz-Thermogravimetrie (engl.: <i>Differential Thermal Analysis</i>)
DTAB	Dodecyltrimethylammoniumbromid
EDX	energie dispersive Röntgenspektroskopie (engl.: <i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i>)
EISA	Verdampfungs-induzierte Selbstorganisation (engl.: <i>evaporation induced self-assembly</i>)
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk
FDU	<i>Fudan University</i>
FFT	schnelle Fourier-Transformation (engl.: <i>fast Fourier transform</i>)
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
KHK	Kohlenstoff-Hohlkugeln
KIT	<i>Korea Advanced Institute of Science and Technology</i>
KSP	Kern/Schale-Partikel
LCST	untere kritische Entmischungstemperatur (engl.: <i>lower critical solution temperature</i>)
Li-Ionen-Batterie	Lithium-Ionen-Batterie
Li-S-Batterie	Lithium-Schwefel-Batterie
LiTFSI	Lithium-Bis(trifluormethyl)sulfonylimid
MCM	<i>Mobil Composition of Matter</i>
micro-CT	(Röntgen-)Mikrotomografie (engl.: <i>micro-computed tomography</i>)
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>

NLDFT	<i>non-local</i> Dichtefunktionaltheorie
OTA	Octadecyltrimethylammoniumbromid
P2VP-PI	Poly(2-vinylpyridin)-polyisopren
P4VP-PS	Poly(4-vinylpyridin)-polystyrol
pdf	Röntgenpulverbeugungsdaten (engl.: <i>powder diffraction file</i>)
PDMS	Polydimethylsiloxan
PEEK	Polyetheretherketon
PEO	Polyethylenoxid
PF(-Polymer)	Phenol-Formaldehyd(-Polymer)
PI	Polyisopren
PKM	Poröser Kohlenstoff-Monolith
PPF(-Polymer)	Phenol-Paraformaldehyd(-Polymer)
PPO	Polypropylenoxid
PS	Polystyrol
pXRD	Röntgenpulverdiffraktogramm (engl.: <i>powder X-ray diffraction pattern</i>)
QSDFT	<i>quenched solid</i> Dichtefunktionaltheorie
R/K-Verhältnis	Resorcin/Katalysator-Verhältnis
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RF-(Gel)	Resorcin-Formaldehyd-(Gel)
SANS	Neutronenkleinwinkelstreuung (engl.: <i>small-angle neutron scattering</i>)
SAS	Kleinwinkelstreuung (engl.: <i>small-angle scattering</i>)
SAXS	Röntgenkleinwinkelstreuung (engl.: <i>small-angle X-ray scattering</i>)
SBA	<i>Santa Barbara</i>
SDA	strukturdirigierendes Agens
SEI	Deckschicht zwischen Anode und Elektrolyt (engl.: <i>solid electrolyte interphase</i>)
SP	Silica-Partikel
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEOS	Tetraethylorthosilicat
TG	Thermogravimetrie
TIPS	thermisch induzierte Phasenseparation
TMB	1,3,5-Trimethylbenzol
TTAB	Tetradecyltrimethylammoniumbromid
UCST	obere kritische Entmischungstemperatur (engl.: <i>upper critical solution temperature</i>)
U-SAS	Ultra-Kleinwinkelstreuung (engl.: <i>ultra small-angle scattering</i>)
V-SANS	Neutronenkleinwinkelstreuung bei sehr kleinen Winkeln (engl.: <i>very small-angle neutron scattering</i>)
XRD	Röntgendiffraktometrie (engl.: <i>X-ray diffraction</i>)

1 Einleitung

Die Nutzung elektrischer Energie ist aus unserer heutigen Gesellschaft nicht mehr wegzudenken, wobei der Energieverbrauch weltweit beständig zunimmt. Doch die Vorräte an fossilen Energieträgern, die immer noch die mit Abstand wichtigste Primärenergiequelle darstellen, sind begrenzt. Zudem entstehen bei der Verbrennung fossiler Energieträger größere Mengen an CO_2 , welches das Treibhausgas ist, das am stärksten zu Klimawandel und Erderwärmung beiträgt.

Eine Möglichkeit, den CO_2 -Ausstoß zu reduzieren, besteht in der verstärkten Nutzung erneuerbarer Energien. Doch vor allem die Nutzung CO_2 -armer Energieformen, wie Sonnen- und Windenergie, bringt die Frage mit sich, wie das Problem der schwankenden Verfügbarkeit gelöst werden kann. Eine Möglichkeit besteht in der Nutzung von Pumpspeicherkraftwerken, die dazu dienen, überschüssige Energie zwischenspeichern und ins Stromnetz einzuspeisen, wenn diese benötigt wird. Doch auch in kleinerem Maßstab, z. B. in Einfamilienhäusern, kann der Einsatz sogenannter stationärer Speicher sinnvoll sein, weshalb solche Speicher auf Basis von Batterien immer stärker gefragt sind. Diese bringen allerdings einen hohen Anspruch an die zu speichernde Energiemenge mit sich. Zudem werden auch für die Anwendung in Kraftfahrzeugen und tragbaren elektronischen Geräten immer leistungsfähigere Energiespeicher benötigt.

In den letzten 20 Jahren hat sich gezeigt, dass die verschiedenen Typen der Lithium-Ionen-Batterie (Li-Ionen-Batterie) überdurchschnittlich gute Energiespeicher sind, weshalb ihnen in der Forschung große Aufmerksamkeit gewidmet wurde.^[1-3] Da ihre theoretische spezifische Kapazität* allerdings nur bei etwa $300 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ liegt, ist die Speicherkapazität nicht ausreichend, um den Ansprüchen an zukünftige Energiespeicher langfristig zu genügen.^[4,5] Aus diesem Grund sind Industrie und Forschung auf der Suche nach Alternativen. Eine hohe theoretische

* Die spezifische Kapazität einer Batterie gibt die gespeicherte Ladungsmenge pro Masseneinheit an.

Kapazität von $1675 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ und Energiedichte* von $2600 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ machen die Lithium-Schwefel-Batterie (Li-S-Batterie) zu einem vielversprechenden Kandidaten, um diese Einschränkung zu überwinden und damit die Li-Ionen-Batterie zu ersetzen.^[5,6] Noch interessanter wird die Li-S-Batterie durch die Tatsache, dass Schwefel in großem Umfang natürlich vorkommt, nicht giftig und außerdem zu günstigen Preisen verfügbar ist.

Von Nachteil ist dagegen, dass Schwefel keine elektrische Leitfähigkeit zeigt, was die Kombination mit einem leitfähigen Material in der Kathode erfordert. Außerdem zeigt die Li-S-Batterie im Vergleich zu Li-Ionen-Batterien eine komplizierte Zellchemie, die zu verschiedenen Problemen führt, die zurzeit noch nicht zufriedenstellend gelöst sind.^[5,6] Als vielversprechend zur Überwindung dieser Probleme haben sich insbesondere Kohlenstoff-Materialien erwiesen. Unter die untersuchten Materialien fallen Kohlenstoff-Fasern,^[7,8] Kohlenstoff-Nanoröhren,^[9,10] Graphen und Graphen-Oxid^[11-13] sowie eine Vielzahl verschiedener poröser Kohlenstoffe.^[14-16]

1.1 Porosität

Poröse Materialien kommen in unserem täglichen Leben an vielen Stellen vor. Schwämme, verschiedene Gesteine und unsere Knochen sind nur einige Beispiele dafür. Geht es um die Charakterisierung von Porosität, unterteilt die *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) poröse Materialien anhand ihrer Porengröße: Poren, die kleiner als 2 nm im Durchmesser sind, werden als Mikroporen bezeichnet. Poren einer Größe zwischen 2 nm und 50 nm fallen unter die Bezeichnung Mesoporen, während Poren mit Durchmessern über 50 nm Makroporen genannt werden. Neben dieser klassischen Einteilung existiert noch der Begriff Nanoporen, der alle Poren eines Durchmessers unter 100 nm umfasst.^[17]

Abbildung 1 veranschaulicht die Einteilung und zeigt einige interessante Materialien, die für die verschiedenen Klassen charakteristisch sind, mit ihrer Porengrößenverteilung. Typische Vertreter mikroporöser Materialien sind Zeolithe, kristalline Alumosilicate mit enger Porengrößenverteilung.^[18] Während mikroporöse Metalloxide, ähnlich wie die Zeolithe, schmale Porengrößenverteilungen zeigen,^[19] weisen Schichtsilicate breite Porengrößenverteilungen im Mesoporenbereich auf.^[20] Poröse Gele und Gläser können sowohl meso- als auch makroporös sein und haben in der Regel relativ breite Porengrößenverteilungen.^[21,22] Membranen aus Aluminiumoxid und poröse Systeme, die über einen Entmischungsprozess erhalten wurden, weisen Makroporen auf, deren Größe sich in einem weiten Bereich einstellen lässt.^[23,24] Eine verhältnismäßig neue Klasse mesoporöser Materialien sind die M41S-Phasen, die im Jahr 1992 durch die *Mobil Oil Company* (heute *Exxon Mobil*) entdeckt wurden.^[25,26] Diese Silica-Phasen zeichnen sich durch große spezifische Oberflächen, enge Porengrößenverteilungen im Mesoporenbereich und eine hohe Ordnung aus.

* Die gravimetrische Energiedichte einer Batterie ist ein Maß für die Energie pro Masseneinheit. Die Energiedichte kann auch auf das Volumen eines Materials bezogen werden, dann wird von der volumetrischen Energiedichte (Einheit: $\text{Wh}\cdot\text{m}^{-3}$) gesprochen.

Heute existiert eine Reihe geordneter mesoporöser Silica-Phasen, zu denen neben den M41S-Phasen MCM-41^[25] und MCM-48^[25] (*Mobil Composition of Matter*) auch SBA-15^[27] (*University of California, Santa Barbara*) und KIT-6^[28] (*Korea Advanced Institute of Science and Technology*) gehören. MCM-41 und SBA-15 weisen ein hexagonal angeordnetes Porensystem auf, während MCM-48 und KIT-6 kubisch geordnete Poren zeigen.

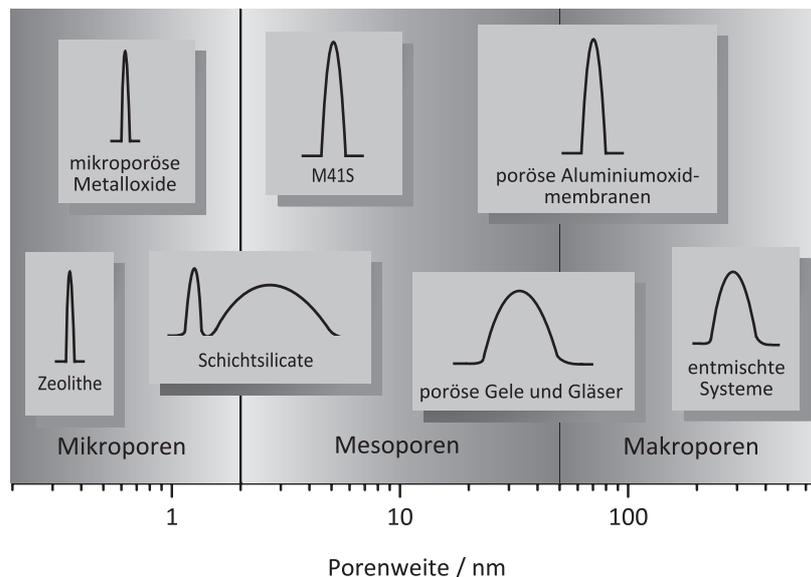


Abbildung 1: Darstellung der verschiedenen Porengrößen nach der Definition der IUPAC und schematische Porengrößenverteilungen einiger typischer Vertreter dieser Materialklassen. Darstellung nach Behrens.^[20]

1.1.1 Verfahren zur Synthese poröser Materialien

Um poröse Materialien herzustellen, existieren sowohl Verfahren, die auf der Verwendung von Templaten basieren als auch solche, die keine Template benötigen. Im Wesentlichen können zwei Templat-basierte Verfahren sowie zwei Verfahren, die ohne Template auskommen, unterschieden werden. Unter die Templat-freien Verfahren fallen die Synthese von porösen Gelen und die Darstellung poröser Materialien durch Phasenseparation. Die Verfahren, die auf der Verwendung von Templaten beruhen, werden nach der Art der eingesetzten Template eingeteilt. Hierfür ist die Unterscheidung von Endo- und Exotemplat sowie weicher und harter Template wichtig.

Die Begriffe Endo- und Exotemplat werden analog zu den Bezeichnungen Endo- und Exoskelett in der Biologie definiert. Ein Endotemplat bezeichnet damit eine Vorstufe, die als eigenständige Einheit in den sich in der Bildung befindlichen Festkörper eingebaut wird. Die nachträgliche Entfernung des Endotemplats führt zu Poren im entstandenen Produkt. Als Exotemplat hingegen bezeichnet man fertige Gerüststrukturen, die bereits Poren enthalten. Die Füllung der Hohlräume mit einer Vorläuferverbindung des gewünschten Materials und die an-

schließende Entfernung des Exotemplats führen je nach Beschaffenheit des Templats zu porösen Strukturen, die ein Negativ des Templats darstellen, oder bei fehlender dreidimensionaler Vernetzung der Poren im Templat zu vielen einzelnen Partikeln. Die Syntheseverfahren werden nach den verwendeten Templaten als Endotemplat- und Exotemplatverfahren bezeichnet und sind in Abbildung 2 veranschaulicht. Die Struktur des Templats wird beim Endotemplatverfahren durch die Ausbildung des Festkörpers beeinflusst, während sie beim Exotemplatverfahren unverändert bleibt.^[29]

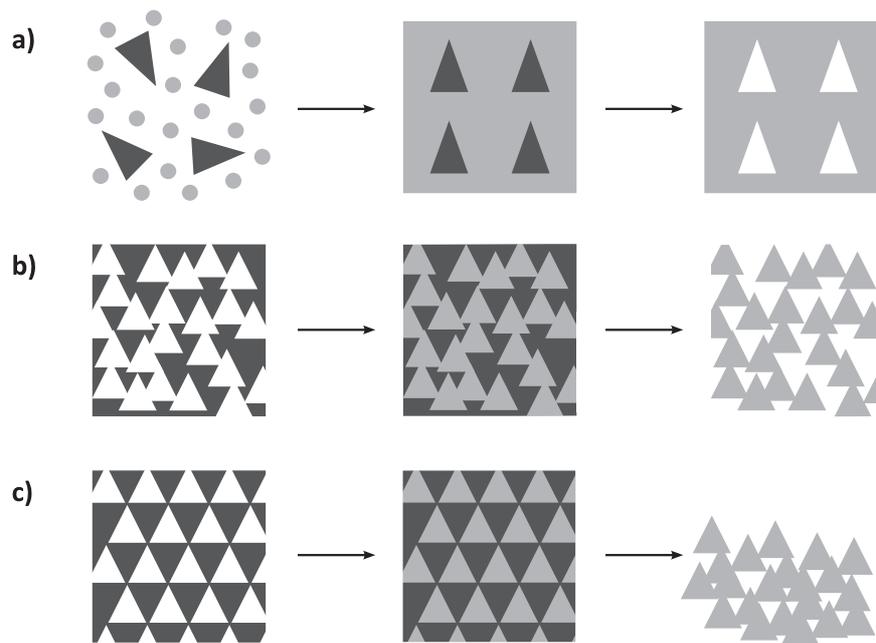


Abbildung 2: Schematische Darstellung der verschiedenen Templat-basierten Verfahren: a) Endotemplatverfahren, b) Exotemplatverfahren bei zusammenhängendem Porensystem und c) Exotemplatverfahren bei isolierten Poren.

Den Bezeichnungen Endo- und Exotemplat steht die Einteilung in weiche und harte Template gegenüber, die sich auf die Beschaffenheit der Materialien, die als Template verwendet werden, bezieht.^[30] Dabei können Endo- und Exotemplate sowie weiche und harte Template nicht klar voneinander abgegrenzt werden: Endotemplate können sowohl weicher als auch harter Natur sein, gleiches gilt für die Exotemplate.^[29] Einige Beispiele hierfür werden in den folgenden Abschnitten gegeben.

1.1.1.1 Endotemplatverfahren

Die Einsetzbarkeit des Endotemplatverfahrens erstreckt sich über einige Größenordnungen, angefangen bei der Verwendung einzelner Moleküle bis hin zum Einsatz makroskopischer Latexpartikel.^[29]

Einzelne Moleküle, wie zum Beispiel das Tetrapropylammoniumion, werden zu den weichen Templaten gerechnet und werden hauptsächlich zur Strukturierung mikroporöser Zeolithe eingesetzt.^[29,31] Größere Poren lassen sich damit nicht erreichen.^[29]

Mesoporen lassen sich über das Endotemplatverfahren vor allem durch die Verwendung von Tensiden erzeugen, wie es als erstes für die M41S-Phasen berichtet wurde.^[25,26] Hierbei bildet sich aus dem Tensid ein Flüssigkristall-Templat, um das sich die Festkörpervorläuferverbindung anordnet. Dies kann nach zwei verschiedenen Mechanismen ablaufen, die als echter und kooperativer Flüssigkristall-Templat-Mechanismus bezeichnet werden und in Abbildung 3 veranschaulicht sind. Beim echten Flüssigkristall-Templat-Mechanismus ist die Konzentration des Tensids ausreichend hoch, dass sich eine lyotrope flüssigkristalline Phase ausbildet, um die herum sich die Vorläuferverbindung anordnet. Der kooperative Flüssigkristall-Templat-Mechanismus hingegen beruht darauf, dass sich die flüssigkristalline Phase bereits bei niedrigeren Tensidkonzentrationen durch eine kooperative Selbstorganisation von Tensid und zuge-setzter Vorläuferverbindung ausbildet.

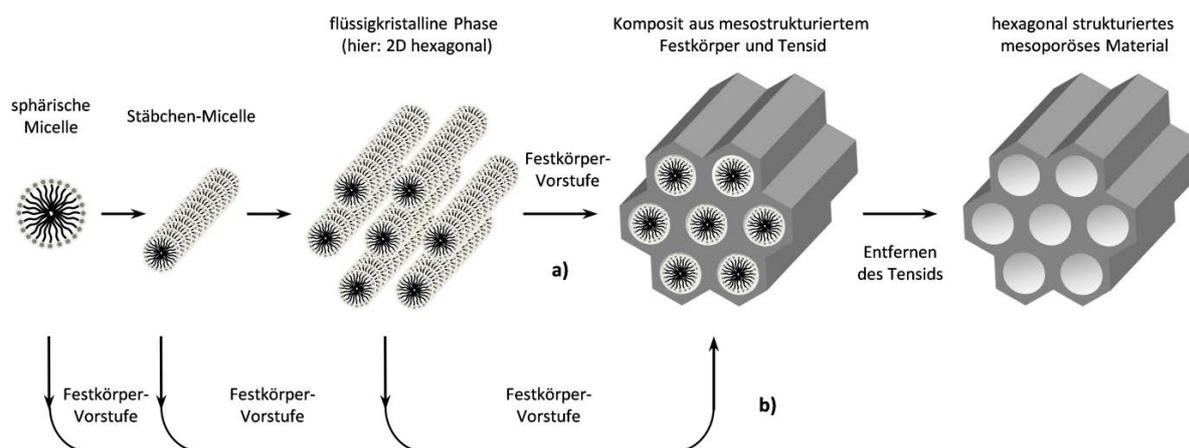


Abbildung 3: Schematische Darstellung des Flüssigkristall-Templat-Mechanismus für ein hexagonal strukturiertes Material: a) echter Flüssigkristall-Templat-Mechanismus, b) kooperativer Mechanismus. Darstellung nach Hoffmann *et al.*^[32]

Die verschiedenen Mechanismen wurden schon im Zusammenhang mit der Entdeckung der M41S-Phasen diskutiert. Genauere Untersuchungen zeigten, dass bei der Darstellung der M41S-Silica der kooperative Mechanismus abläuft.^[33] Der echte Flüssigkristall-Templat-Mechanismus konnte erstmals 1995 in der Synthese mesoporöser Silica verwirklicht werden.^[34] Unter den meisten Synthesebedingungen läuft jedoch der kooperative Mechanismus ab. Aufgrund ihrer strukturgebenden Wirkung werden die eingesetzten Tenside häufig auch als strukturdirektierende Agentien (SDAs) bezeichnet. Was die Beschaffenheit der Template angeht sind supramolekulare Tensid-Aggregate unter den weichen Templaten einzuordnen.

Auch die Erzeugung von Makroporen mittels Endotemplaten ist möglich. So wurden monodisperse Emulsionströpfchen als weiches Templat für die Herstellung von makroporösem Ti-

tan-, Zirkonium- sowie Siliciumoxid^[35] und Polymerkugeln als hartes Templat für makroporöses Silica^[36] verwendet.

Als Endotemplate können also sowohl weiche als auch harte Template fungieren, wobei den weichen Templaten allerdings eine größere Bedeutung zukommt.

1.1.1.2 Exotemplatverfahren

Das Exotemplatverfahren kann, wie bereits erwähnt, einerseits zur Herstellung poröser Strukturen und andererseits zur Generierung von Nanopartikeln genutzt werden.

Um Nanopartikel herzustellen, wurde zum Beispiel Aktivkohle als hartes Templat genauer untersucht: Imprägnierung der Poren von Aktivkohle mit Metallsalzen, die Überführung der Salze in ihre Oxide und die anschließende Verbrennung des Kohlenstoffs führten zu verschiedenen oxidischen Nanopartikeln wie Magnesium(II)oxid, Eisen(III)oxid oder Titan(IV)dioxid.^[37]

Der wichtigere Aspekt des Exotemplatverfahrens ist allerdings die Herstellung poröser Materialien. Dies kann wie auch beim Endotemplatverfahren auf verschiedenen Größenskalen passieren. Wird die Struktur von Exotemplaten auf der Nanoskala repliziert, spricht man auch von *Nanocasting*.^[29,38] In der Regel werden beim Nanocasting poröse Silicamaterialien wie die M41S-Phasen, SBA-15 oder KIT-6 mit einer Kohlenstoff-Vorläuferverbindung imprägniert, diese wird dann zu Kohlenstoff umgesetzt und das Templat entfernt. So werden poröse Kohlenstoffe als Negative der porösen Silica erhalten.^[28,39–41] Die porösen Kohlenstoffe wiederum können als Exotemplat für die Synthese poröser Oxide genutzt werden.^[28,39–41]

Die bisher im Rahmen des Nanocastings erwähnten Template werden alle zu den harten Templaten gerechnet. Allerdings gibt es Fälle der Strukturierung mit Flüssigkristallen, bei denen sich die flüssigkristalline Phase im Verlauf der Ausbildung des Festkörpers nicht verändert.^[38] In diesen Fällen ist es prinzipiell möglich von weichen Exotemplaten bzw. weichen Templaten für das Nanocasting-Verfahren zu sprechen.^[29,30]

Der Begriff Nanocasting wird in der Regel verwendet, um die Synthese mesoporöser Materialien zu beschreiben. Doch auch die Synthese makroporöser Festkörper ist über das Exotemplatverfahren möglich. Ob in diesem Fall auch der Begriff Nanocasting zutrifft, ist allerdings nicht klar definiert.^[29,30] Ein mögliches Exotemplat zur Synthese makroporöser Materialien sind kolloidale Kristalle. Diese bestehen normalerweise aus dichtest gepackten Polymer-^[45] oder Silicakugeln^[46] und fallen unter die harten Template. Imprägnieren der Zwischenräume im kolloidalen Kristall und die Entfernung des Templats führen zu inversen Kolloidkristallen, die eine sehr hohe Ordnung erreichen können.^[47] Durch Verwendung von kolloidalen Kristallen als Exotemplat können verschiedenste Materialien, wie Silica, Kohlenstoff oder auch Silicium, strukturiert werden.^[45–47] Ein weiteres Beispiel für ein hartes Exotemplat, das zu makroporösen Festkörpern, häufig Kohlenstoffen, führt, sind Silica-Monolithe, die über spinodale Entmischung hergestellt werden.^[48]

Zusammengefasst lässt sich festhalten, dass Exotemplate zwar häufig harte Template sind, unter bestimmten Bedingungen aber auch weiche Template als Exotemplat wirken können.

1.1.1.3 Synthese poröser Gele

Unter dem Begriff Gel werden Materialien zusammengefasst, die aus in dreidimensionalen Netzwerken miteinander verknüpften Partikeln im Nanometermaßstab bestehen. Die Herstellung von Gelen erfolgt mittels des Sol-Gel-Verfahrens, das vor allem aus der Synthese von Silica bekannt ist. Hierbei bildet sich zunächst durch Hydrolyse und Kondensation molekularer Vorläuferverbindungen eine kolloidale Suspension von Primärpartikeln, das Sol. Dieses Sol kann, wie in Abbildung 4 gezeigt, weiterverarbeitet werden.

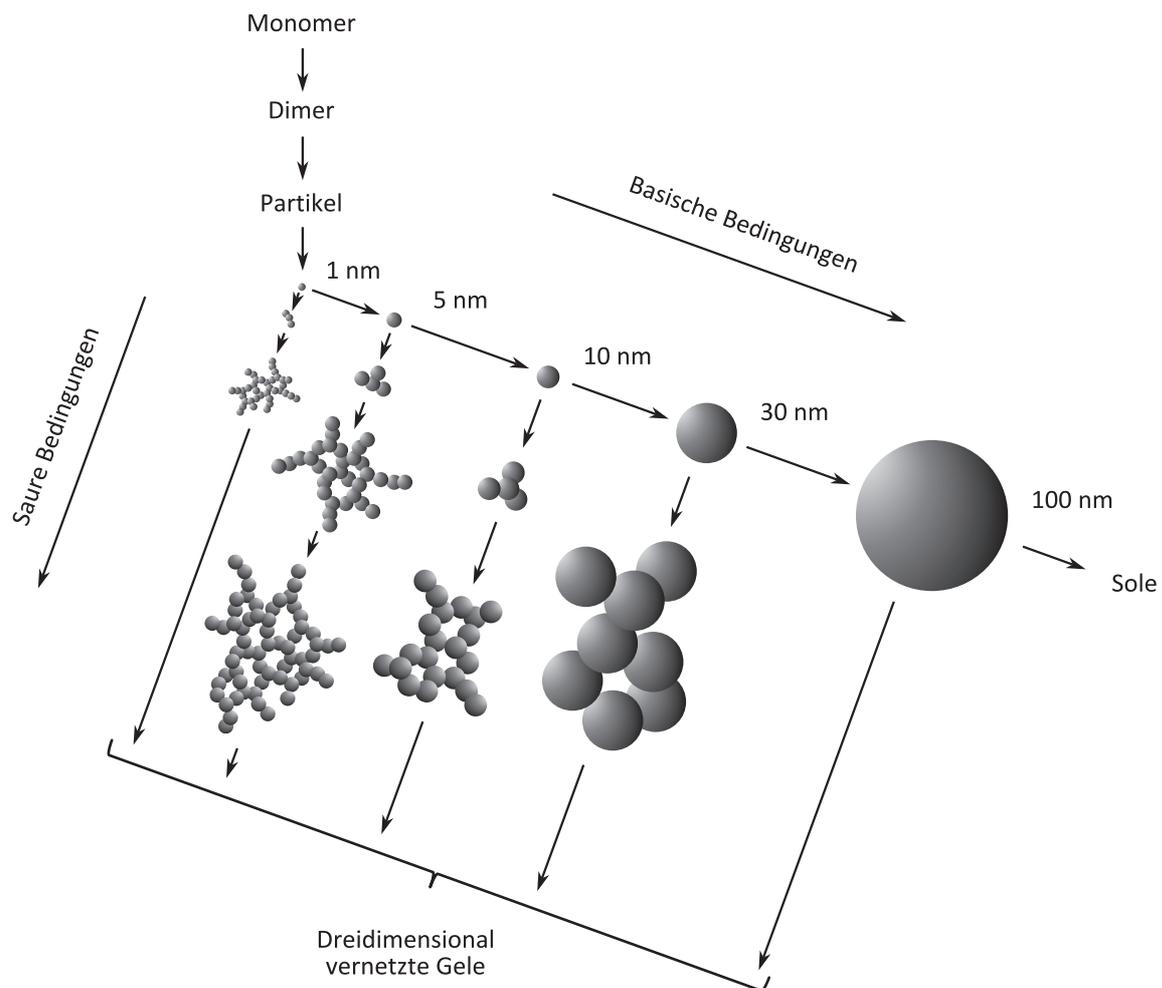


Abbildung 4: Übersicht über die verschiedenen Schritte der Sol- und Gel-Bildung bei Silica. Unter sauren Bedingungen bildet sich ein Gel aus kleinen miteinander vernetzten Partikeln, während in basischer Umgebung Partikelwachstum und Bildung eines Sols stattfinden. Darstellung nach Schubert und Hüsing.^[49]

Unter sauren Bedingungen findet eine Vernetzung der Partikel durch Kondensation statt. Es bildet sich eine von Flüssigkeit durchdrungene feste Phase aus. Dieser Vorgang wird als Gelierung bezeichnet. Unter basischen Bedingungen bleibt das Sol bestehen, wobei sich abhängig vom pH-Wert der Lösung größere Partikel aus den Primärpartikeln bilden.^[22] Dies wurde von Stöber *et al.* ausgenutzt, um in Abhängigkeit der zugegebenen Menge Ammoniak die Partikel-

größe von Silica gezielt zwischen 50 nm und 2 μm einzustellen.^[50] Silica-Partikel werden aus diesem Grund häufig auch als Stöber-Partikel bezeichnet.

Abhängig davon wie ein Gel getrocknet wird, werden Xerogele und Aerogele unterschieden: Durch konventionelles Trocknen des Gels wird eine Schrumpfung der Struktur verursacht, bei der sich auch Risse bilden können. Es entsteht ein Xerogel. Wird das Gel so getrocknet, dass die Flüssigkeit durch Luft ersetzt wird, ohne dass ein Zusammenbruch der Struktur erfolgt, werden Aerogele erhalten. Dies erfolgt in der Regel durch überkritisches Trocknen.^[22]

Die Struktur von Aerogelen hat zur Folge, dass sie sich durch Eigenschaften wie eine geringe Massendichte, beständige Porosität und eine hohe innere Oberfläche auszeichnen.^[22] Neben Silica-Aerogelen können unter anderem Aerogele aus den Materialien TiO_2 ,^[51] TiO_2/Au ,^[51] $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$,^[52] ZnO ,^[53] BaTiO_3 ^[54] sowie aus Polymeren^[55] und Kohlenstoff^[56] erhalten werden.

1.1.1.4 Phasenseparation

Als Phasenseparation wird üblicherweise die Entmischung zweier (oder mehrerer) Phasen bezeichnet, die in einem großen Bereich unterschiedlicher Zusammensetzungen miteinander mischbar sind, aber für einige Zusammensetzungen eine Mischungslücke aufweisen. In dieser Mischungslücke ist das Gemisch thermodynamisch instabil und trennt sich in die einzelnen Phasen.^[57] Dies wird durch die Phasendiagramme einer binären Mischung der Flüssigkeiten A und B in Abbildung 5 verdeutlicht.

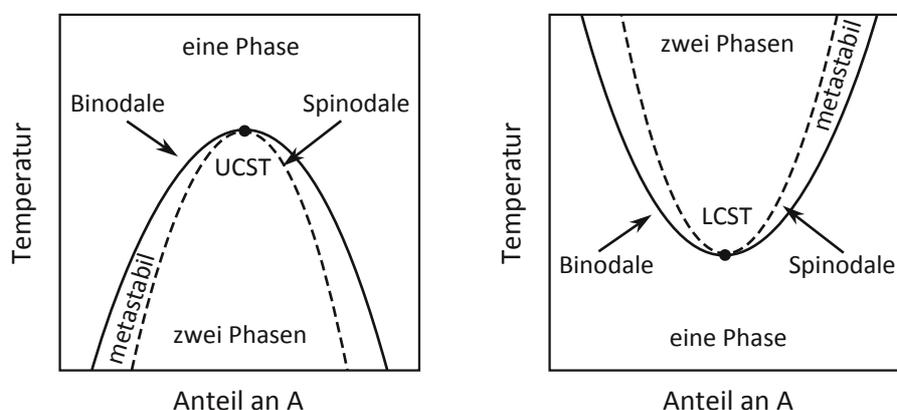


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Phasendiagramme einer Mischung der Flüssigkeiten A und B.

Der Bereich, in dem die Entmischung stattfindet, kann entweder durch eine Änderung der Anteile der beiden Flüssigkeiten oder durch eine Änderung der Temperatur erreicht werden. Die erste Kurve, die dabei im Phasendiagramm überschritten wird, wird als Koexistenzkurve oder Binodale bezeichnet. Ab dieser kann eine Entmischung auftreten. Nach Überschreitung der zweiten Kurve, die als Stabilitätskurve oder Spinodale bezeichnet wird, ist die Mischung instabil und zerfällt spontan in zwei Phasen. Der Bereich zwischen der Binodalen und der Spinodalen wird als metastabiler Bereich bezeichnet, da die Mischung in diesem Bereich zeitweise eine ki-

netische Stabilität aufweisen kann. Abhängig davon, ob die Entmischung unterhalb oder oberhalb einer kritischen Temperatur stattfindet, wird die Temperatur, ab der ein Zweiphasensystem auftreten kann, als obere kritische Entmischungstemperatur (engl.: *upper critical solution temperature*, UCST) oder untere kritische Entmischungstemperatur (engl.: *lower critical solution temperature*, LCST) bezeichnet.^[57]

Unter bestimmten Bedingungen kann die Entmischung zweier Phasen auch zur Herstellung poröser Materialien genutzt werden. Der größte Anwendungsbereich ist hierbei die Synthese poröser Polymere, doch auch für die Synthese poröser Silicamaterialien eignet sich dieses Verfahren.^[24,58] Klassischerweise wird hierfür ein Polymer in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst. Das Phasendiagramm für die Entmischung ähnelt dabei stark denen einer binären Mischung von Flüssigkeiten (Abbildung 5), wobei die Flüssigkeiten A und B durch „Polymer“ und „Lösungsmittel“ ersetzt werden.^[59] Durch Kühlen unter die UCST (oder durch Erhitzen über die LCST) tritt eine Entmischung des Systems ein, in deren Verlauf das Polymer aushärtet. Dies wird häufig als thermisch induzierte Phasenseparation (TIPS) bezeichnet.^[24,58]

Neben der thermischen Auslösung der Entmischung ist es auch möglich, diese chemisch zu induzieren (chemisch induzierte Phasenseparation, CIPS). In diesem Fall werden polymerisierbare Monomere in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst. Die Trennung in zwei Phasen wird dann nicht durch Änderung eines äußeren Einflusses wie der Temperatur, sondern durch die veränderte Löslichkeit in Folge der ablaufenden Polymerisation hervorgerufen. Aus diesem Grund wird die CIPS auch als Polymerisations-induzierte Phasenseparation bezeichnet. Im Verlauf der Entmischung von Polymer und Lösungsmittel härtet auch bei der CIPS das Polymer aus.^[24,58] Das Phasendiagramm einer solchen Entmischung wird nicht gegen die Temperatur, sondern gegen den Grad der Polymerisation aufgetragen. Die Phasendiagramme einer TIPS mit UCST und einer CIPS sind in Abbildung 6 gezeigt.

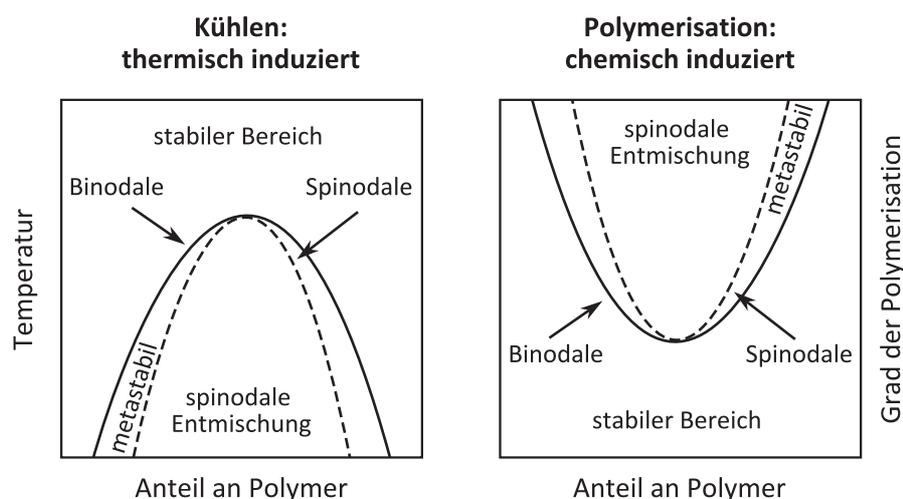


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Phasendiagramme für eine thermisch induzierte Entmischung mit UCST und für eine chemisch induzierte Entmischung. Darstellung nach Kiefer *et al.*^[24]

Im Gegensatz zu den normalen flüssig-flüssig Phasendiagrammen werden die unterschiedlichen Bereiche nicht anhand der Anzahl vorliegender Phasen bezeichnet, sondern danach, ob eine stabile, homogene Lösung vorliegt (stabiler Bereich) oder eine Entmischung (spinodale Entmischung) stattfindet. Darüber hinaus existiert wie bei der Entmischung von Flüssigkeiten ein Bereich zwischen der Spinodalen und der Binodalen, in dem sich das System in einem metastabilen Zustand befindet.^[24]

Je nachdem wie der Anteil an Polymer in der Lösung gewählt ist, wird durch eine Änderung der Temperatur oder bei fortschreitender Polymerisation im Phasendiagramm entweder direkt der Bereich innerhalb der Spinodalen oder zunächst der metastabile Bereich erreicht. Im metastabilen Bereich läuft die Entmischung langsam ab. Daher kann bei geeigneter Zusammensetzung des Systems und schneller Temperaturänderung bzw. Polymerisation der Bereich innerhalb der Spinodalen auch nach Durchlaufen des metastabilen Zustands erreicht werden, ohne dass die Phasenseparation bereits begonnen hat.^[24,59,60] Die Mechanismen der Entmischung in den beiden Bereichen unterscheiden sich grundlegend.^[24,58]

Innerhalb des metastabilen Bereichs bilden sich nach einiger Zeit aufgrund von Schwankungen der Zusammensetzung auf mikroskopischer Ebene Keime aus, die durch Diffusion weiterer Atome oder Moleküle zu diesen Keimen langsam wachsen. Daher wird dieser Mechanismus auch als Keimbildung und Wachstum bezeichnet.^[58] In Folge dessen wird die Energiebilanz des Systems dadurch bestimmt, wie viel Energie zur Ausbildung der Oberfläche der entstehenden zweiten Phase nötig ist und wie groß der Energiegewinn durch die Entstehung größerer Volumina der neuen Phase ist. Somit entstehen Kugeln – das Produkt mit dem besten Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis.^[24] Schon geringe Veränderungen äußerer Einflüsse wie der Temperatur und der Zusammensetzung oder das Vorhandensein von Verunreinigungen können allerdings zu einem ungleichmäßigen Wachstum der Keime führen.^[58] Der gleiche Mechanismus läuft grundsätzlich auch bei einer klassischen Kristallisation ab.^[61] Aufgrund des Aushärtens des Polymers zu einem beliebigen Zeitpunkt im Verlauf von Keimbildung und Wachstum können jedoch auch poröse Strukturen erhalten werden.^[60] In der Regel ähneln die Produkte einer Phasenseparation, die durch Keimbildung und Wachstum abläuft, miteinander vernetzten sphärischen Partikeln, wobei der Grad der Vernetzung davon abhängt, wie schnell der Vernetzungsvorgang im Vergleich zur Entmischung abläuft.^[24]

In dem Bereich innerhalb der Spinodalen folgt die Phasenseparation einem Mechanismus, der als spinodale Entmischung bezeichnet wird. Innerhalb dieses Bereiches ist das System instabil gegenüber geringsten Änderungen in seiner Zusammensetzung: Sobald eine infinitesimale Schwankung der Zusammensetzung auftritt, zerfällt die Lösung in zwei Phasen.^[58] Cahn konnte zeigen, dass solche Schwankungen in der Zusammensetzung als Welle beschrieben werden können, die mit fortschreitender Zeit eine zunehmende Amplitude aufweist.^[62,63] Durch die zunehmende Amplitude der Wellenfunktion vergrößert sich der Unterschied in der Zusammensetzung der sich ausbildenden Domänen. Durch Diffusion der Lösungsbestandteile entgegen dem Konzentrationsgradienten in die jeweiligen Domänen werden diese größer bis sich bei einer kritischen Zusammensetzung ein durchgängiges Netzwerk aus den Domänen bildet.^[58,62,63]

Dieses Netzwerk wird im Laufe der Zeit immer größer bis sich in den späten Phasen der Entmischung einzelne unregelmäßig geformte Partikel der in geringerem Anteil vorhandenen Phase ausbilden.^[58,61–63] Diese Partikel nehmen im weiteren Verlauf der Entmischung eine sphärische Form an bevor sie zusammenwachsen und sich auf makroskopischer Ebene zwei Schichten der unterschiedlichen Phasen ausbilden.^[61] Der Ablauf der spinodalen Entmischung ist grundsätzlich unabhängig davon, ob sich zwei Flüssigkeiten oder ein Polymer und ein Lösungsmittel voneinander trennen.^[61–63] Durch das Aushärten des Polymers kann jedoch die eigentlich unbeständige Struktur der Phasenseparation „eingefroren“ werden. Daher ist es möglich, durch geschickte Wahl des Lösungsmittels oder des Lösungsmittelgemisches, den Anfangszeitpunkt der Phasenseparation zu steuern und damit gezielt Einfluss auf die Struktur des Endproduktes zu nehmen. Zum Beispiel wird durch schnelles Aushärten oder späte Entmischung die Bildung feinerer Strukturen gefördert.^[58] Abbildung 7 zeigt am Beispiel von drei verschiedenen Zusammensetzungen innerhalb des von der Spinodalen umschlossenen Bereiches, wie die Struktur des Produktes durch den Zeitpunkt der Aushärtung beeinflusst wird. Die Produkte, die bei langsamem Aushärten bzw. einer sehr frühen Entmischung entstehen, lassen sich optisch kaum von denen unterscheiden, die sich bei Ablauf von Keimbildung und Wachstum bilden.^[58]

Die Porosität im Endprodukt wird unabhängig davon, durch welchen Prozess die Entmischung hervorgerufen wurde, durch Verdampfen der Lösungsmittel- und Trocknen der Polymerphase erhalten.

Neben verschiedenen porösen Polymeren wie Polystyrol^[59] und Epoxidharzen^[60] können auch poröse Silica durch Phasenseparation erhalten werden. Der Vorteil gegenüber der Synthese von Silica-Aerogelen liegt darin, dass die durch Entmischung erhaltenen Produkte bei erhöhter Temperatur unter Normaldruck getrocknet werden können, ohne dass sich dies negativ auf die Porosität der Materialien auswirkt.^[58]

Alle in diesem Abschnitt vorgestellten Verfahren sind auch zur Synthese poröser Kohlenstoffe geeignet. Teilweise sind dabei allerdings einige Besonderheiten zu beachten, die mit den verwendeten Vorläuferverbindungen, dem Carbonisierungsprozess und der Struktur von Kohlenstoffen im Allgemeinen in Verbindung stehen.

1.2 Kohlenstoff – Ein Überblick

Kohlenstoff ist der Grundbaustein sämtlichen organischen Lebens auf der Erde. Da er eine vergleichbare Affinität zu sowohl elektropositiven als auch elektronegativen Elementen und eine Tendenz zur Verbindung mit anderen Kohlenstoffatomen zeigt, ist er die Grundlage sämtlicher organischer Moleküle. Pflanzen und Tiere können aus in der Luft vorhandenem Kohlenstoffdioxid durch Assimilation organische Moleküle aufbauen. Aus urzeitlichen Pflanzen und Organismen wiederum bildeten sich im Laufe der Jahrhunderte Kohle, Erdöl und Erdgas, die eine wichtige Grundlage unseres heutigen Lebens sind.

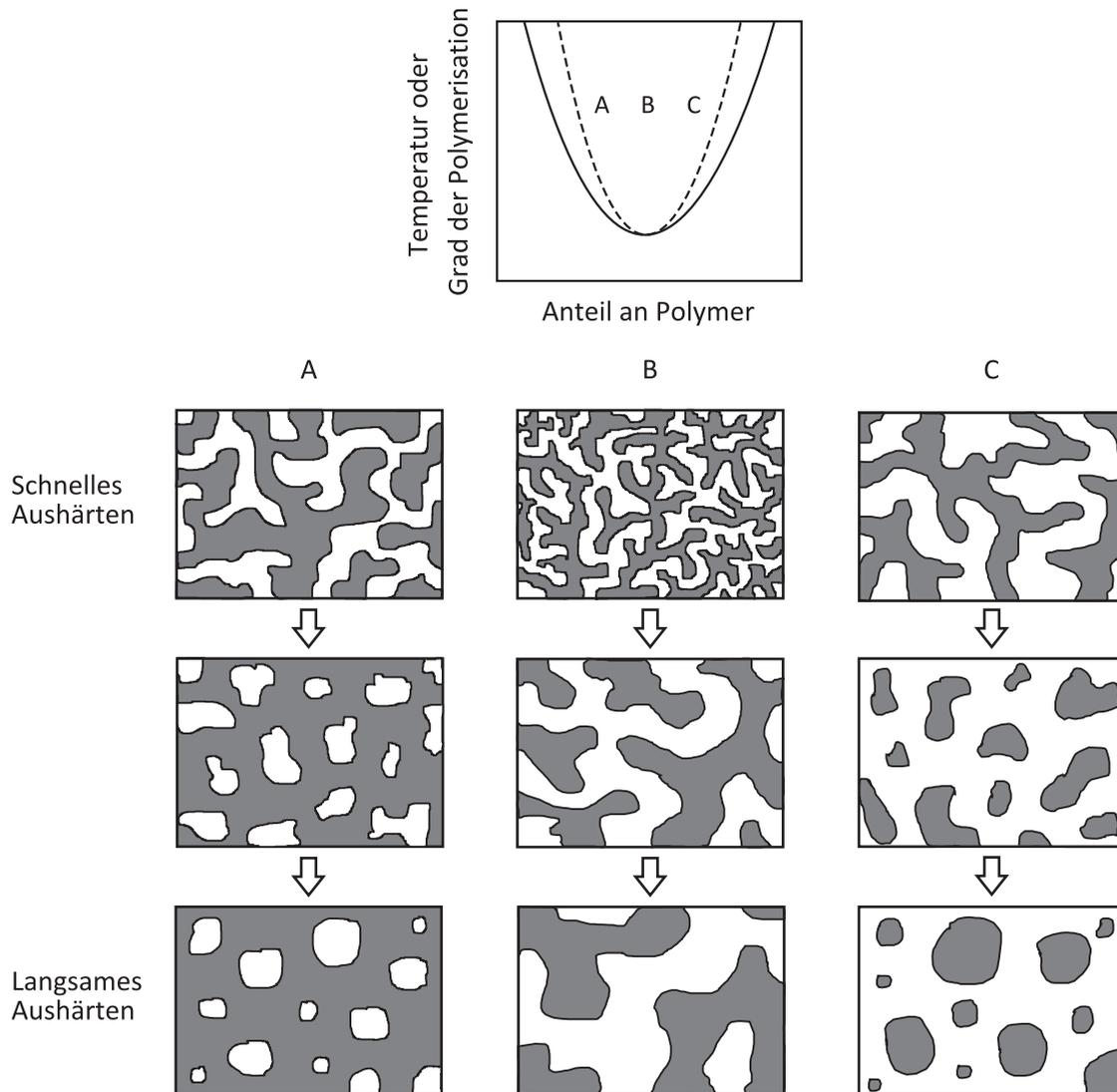


Abbildung 7: Veränderung der durch Entmischung gebildeten Struktur im Verlauf der Zeit für drei verschiedene Zusammensetzungen innerhalb der Spinodalen, wobei die helle Phase das Polymer darstellt. Darstellung nach Nakanishi.^[58]

Doch auch elementarer Kohlenstoff ist unerwartet vielseitig und bietet verschiedene Anwendungsmöglichkeiten. Heutzutage findet er z. B. in der Gasspeicherung sowie in Kondensatoren und Batterien Anwendung. Kohlenstoff kommt in verschiedenen Modifikationen vor, von denen die auf der Erde natürlich vorkommenden hochmolekularen Formen (C_{∞}) Diamant und Graphit die bekanntesten sind. Außerdem gibt es verschiedene künstlich hergestellte niedermolekulare Formen (C_n), zu denen die Fullere und Kohlenstoff-Nanoröhren gehören.

1.2.1 Modifikationen

Die Modifikationen des Kohlenstoffs unterscheiden sich vor allem in Bezug auf die Hybridisierung des Kohlenstoffs. Im Diamant ist der Kohlenstoff sp^3 -hybridisiert, was dazu führt, dass

jedes Kohlenstoffatom tetraedrisch mit vier weiteren Kohlenstoffatomen über σ -Bindungen verknüpft ist. Die Bindungslänge beträgt 155.5 pm, was der normalen Kohlenstoff/Kohlenstoff-Einfachbindung in organischen Verbindungen entspricht.^[64]

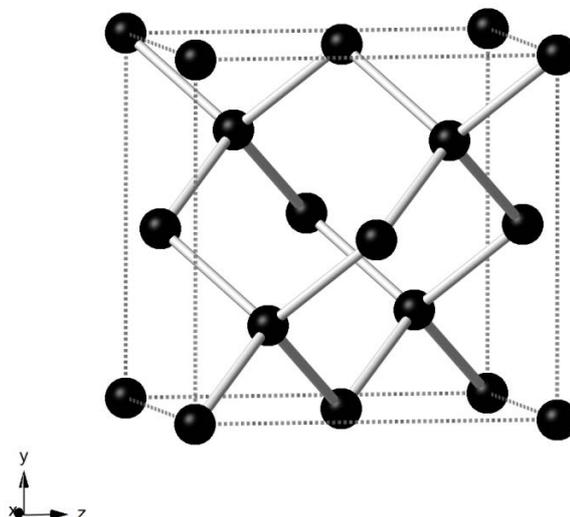


Abbildung 8: Elementarzelle von Diamant. Jedes Kohlenstoffatom ist tetraedrisch an vier weitere Kohlenstoffatome geknüpft.

Vom äußeren Erscheinungsbild bildet Diamant farblose, klare und glänzende Kristalle. Seine Dichte liegt bei 3.514 g/cm^3 . Da alle Elektronen in σ -Bindungen lokalisiert sind, besitzt Diamant keine elektrische Leitfähigkeit. Außerdem ist er eines der härtesten natürlich vorkommenden Materialien. Bei Luftausschluss wandelt sich Diamant unter Normaldruck bei $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ in Graphit um.^[64]

Im Graphit sind die Kohlenstoffatome im Gegensatz zum Diamant sp^2 -hybridisiert, wodurch sich planare Schichten bestehend aus C_6 -Ringern ausbilden, in denen jedes Atom über σ -Bindungen mit drei weiteren Atomen verknüpft ist. Da jedes Kohlenstoffatom noch über ein viertes freies Elektron verfügt, das eine Bindung eingehen kann, bilden sich zusätzlich über die gesamte Schicht delokalisierte π -Bindungen aus. Dadurch verkürzt der Bindungsabstand im Graphit auf 141.5 pm. Die unterschiedlichen Schichten sind parallel so zueinander angeordnet, dass wie in Abbildung 9 dargestellt jeweils ober- und unterhalb jedes zweiten Atoms der ersten Schicht sowie ober- und unterhalb der Mitte eines Sechsecks, die Kohlenstoffatome der nächsten Schicht liegen. Sind diese Schichten so angeordnet, dass die dritte Schicht deckungsgleich zur ersten liegt (Schichtenfolge ABAB), liegt die stabile Modifikation des Graphits, der α -Graphit oder auch hexagonaler Graphit, vor. Liegt erst die vierte Schicht wieder über der ersten (Schichtenfolge ABCABC), spricht man von β -Graphit bzw. rhomboedrischem Graphit, der sich durch mechanische Deformation aus α -Graphit bilden kann. Zwischen den Schichten wirken schwache van-der-Waals-Kräfte, die einen Schichtabstand von 335 pm verursachen.^[64]

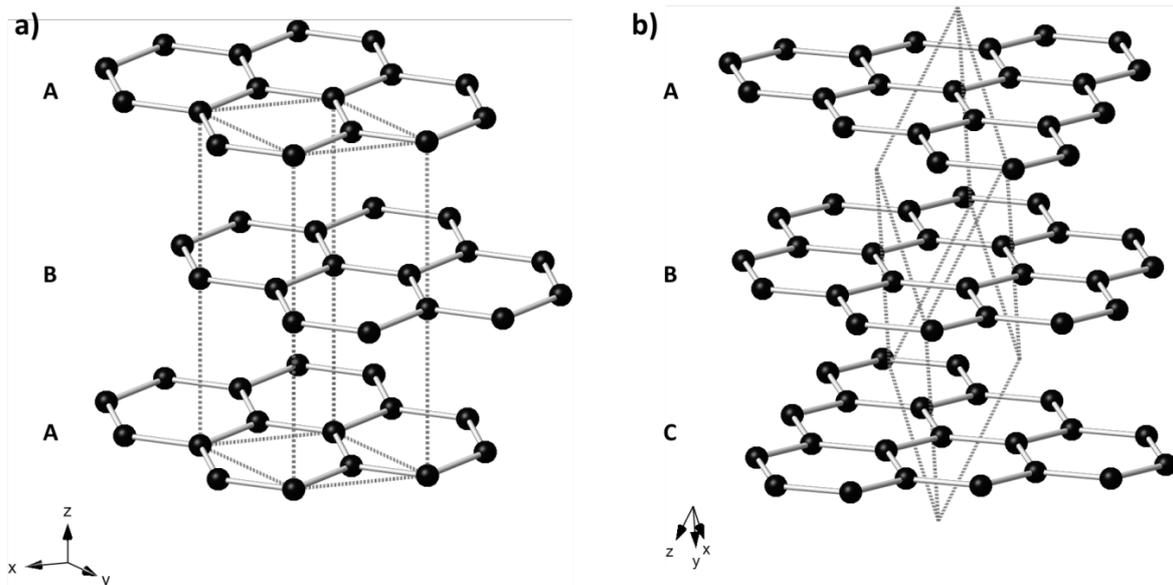


Abbildung 9: Elementarzelle und Schichtabfolge von a) α -Graphit und b) β -Graphit. Im hexagonalen α -Graphit liegt die Schichtfolge ABAB vor, während rhomboedrischer β -Graphit die Schichtfolge ABCABC aufweist.

Graphit ist grau bis schwarz und undurchsichtig und hat eine Dichte von $2.26 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Er lässt sich leicht spalten, fühlt sich fettig an und weist aufgrund der delokalisierten Elektronen eine hohe elektrische Leitfähigkeit parallel zu den Kohlenstoffschichten auf.^[64]

Die Schichten des Graphits werden als Graphen bezeichnet. Eine einzelne Graphen-Schicht konnte das erste Mal von Novoselov *et al.* mit Hilfe von Klebeband von Graphit abgelöst und auf ein Substrat übertragen werden.^[65]

Fullerene sind kugelförmige hohle Verbindungen, die aus Graphen-ähnlichen gekrümmten Schichten von Kohlenstoff bestehen. Der Unterschied zum Graphen besteht darin, dass einige der Sechsringe durch Fünfringe ersetzt sind, wodurch sich die Krümmung der Schicht ausbildet. Am Bindungszustand der Kohlenstoffatome ändert sich hierbei nichts.^[64] Das bekannteste Fulleren ist das C_{60} (siehe Abbildung 10), in dem jeder Fünfring vollständig von Sechsringen umgeben ist. Das C_{60} -Fulleren, auch Buckminsterfulleren genannt, nach dem Architekten Richard Buckminster Fuller, der Kuppeln des gleichen Bauprinzips entworfen hatte, wurde bereits 1985 von Kroto *et al.* das erste Mal nachgewiesen,^[66] wobei eine experimentelle Stützung der Theorie, dass die tatsächliche Struktur der vermuteten entsprach erst 1990 erfolgte.^[67] Die Darstellung von wägbaren Mengen C_{60} erfolgt durch Erhitzen von Graphit in einer Helium-Atmosphäre.^[68] Auf ähnlichem Wege konnten nach anschließendem Reinigungsprozess auch die Fullerene C_{70} , C_{76} , C_{78} und C_{84} erhalten werden.^[69] Lediglich das kleinste denkbare Fulleren C_{20} , das nur aus Fünfringen besteht, kann aufgrund der starken Spannung des Moleküls nicht auf diesem Weg erhalten werden, sondern wird neben anderen C_{20} -Isomeren aus dem Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{20}$ dargestellt. Abbildung 10 zeigt einige der Fullerene.

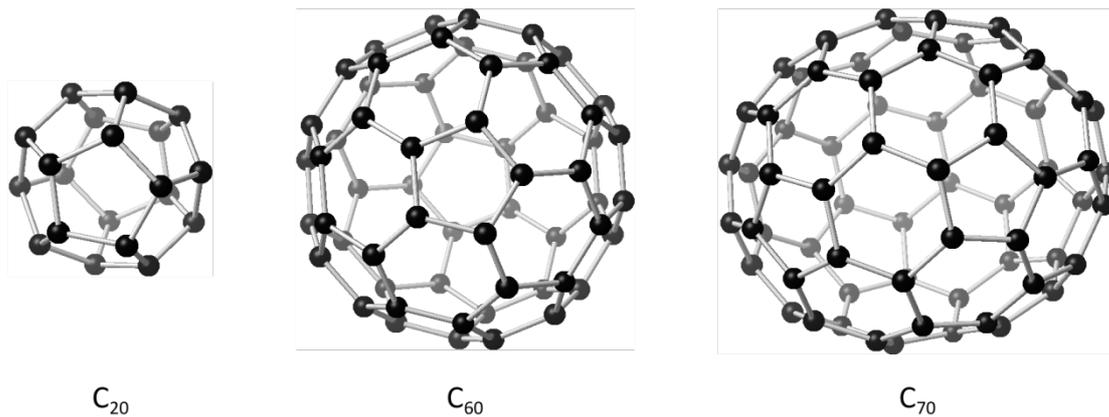


Abbildung 10: Schematische Darstellung der Fullerene C_{20} , C_{60} und C_{70} . C_{20} ist ausschließlich aus Fünfringen zusammengesetzt, während in C_{60} und C_{70} jeder Fünfring vollständig von Sechsringen umgeben ist.

Die Fullerene bilden farbige graphitweiche Kristalle, haben allerdings eine geringere Dichte als Graphit. Sie sind in organischen Lösungsmitteln wie Cyclohexan, Benzol, Toluol, Tetrachlormethan und Schwefelkohlenstoff sowie in Amin-haltigem Wasser mäßig löslich und bilden mit ihnen farbige Lösungen. Im C_{60} -Kristall bilden sich ähnlich wie im Graphit zwischen den Graphen-Schichten Wechselwirkungen zwischen benachbarten Molekülen aus, die dazu führen, dass dieses senkrecht zu den „Schichten“ halbleitend wirkt. Oberhalb von 1500 °C wandeln sich die Fullerene bei Luftausschluss – ähnlich wie Diamant – wieder zu Graphit um.^[64]

Ebenfalls zur Familie der Fullerene gehören die Kohlenstoff-Nanoröhren (engl.: *carbon nanotubes*, CNTs). Diese bestehen aus gebogenen Graphen-Schichten und können mehrwandig oder einwandig sein. Die Enden der Röhren sind entweder offen oder durch halbe Fullerene verschlossen. Mehrwandige CNTs bestehen aus bis zu 50 ineinandergeschobenen Röhren, können einen Durchmesser von bis zu 100 nm erreichen und sind mehrere Mikrometer lang. Der Schichtabstand in den mehrwandigen Röhren ist mit 340 pm etwas größer als im Graphit. Einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren haben einen Durchmesser zwischen ein und zwei Nanometern und können ebenfalls einige Mikrometer lang sein. Einwandige CNTs lagern sich in Strängen zusammen, die durch die Anordnung der Einzelröhren hintereinander bis zu 100 µm lang werden können. Je nachdem, wie die Kohlenstoffschicht zur Röhre gerollt ist, werden verschiedene Typen an Nanoröhren unterschieden, die in Abbildung 11 dargestellt sind: Die Zick-Zack-Röhre, die Armsessel-Röhre und helicale Röhren.^[64]

Die Entdeckung von Kohlenstoff-Nanoröhren wird Iijima zugeschrieben, der diese auf ähnlichem Wege isolieren konnte wie es für die Fullerene berichtet wurde.^[70,71] CNTs ist eine hohe mechanische Festigkeit zu eigen. Außerdem zeigen sie eine hohe Elastizität und verformen sich erst bei starker Beanspruchung. Einwandige Nanoröhren sind außerdem je nach Aufbau elektrische Leiter oder Halbleiter: Armsessel-Nanoröhren sind immer elektrisch leitend, während Zick-Zack und helicale Röhren teilweise den elektrischen Strom leiten und teilweise als Halbleiter fungieren. Mehrwandige Röhren zeigen eine Überlagerung des Verhaltens der Einzelröhren. Außerdem sind CNTs gute Wärmeleiter.^[64]

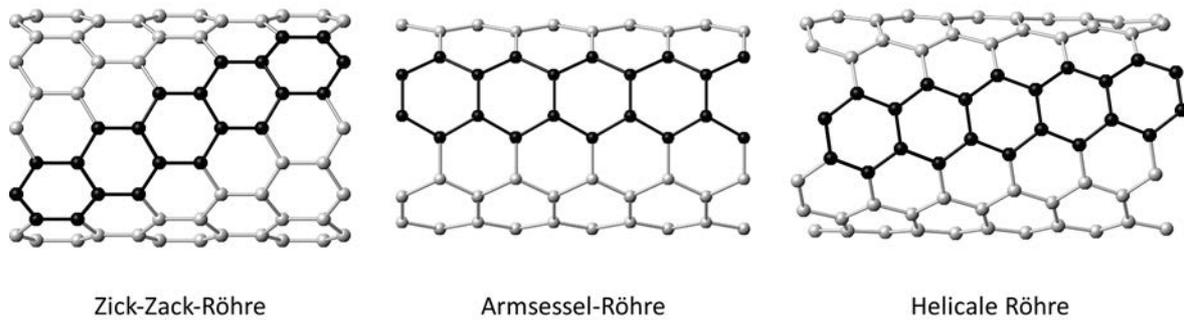


Abbildung 11: Schematische Darstellung der verschiedenen Typen an Kohlenstoff-Nanoröhren. Die namensgebende Struktur der Röhre ist jeweils farblich abgesetzt.

1.2.2 Graphitische Kohlenstoffe

Neben dem oben beschriebenen natürlichen Graphit existieren verschiedene weitere Kohlenstoffe, die unter dem Oberbegriff graphitische Kohlenstoffe zusammengefasst werden. Unter die graphitischen Kohlenstoffe fallen alle Kohlenstoffe, die das Element Kohlenstoff zumindest teilweise in graphitischer Modifikation enthalten. Möglicherweise vorhandene Defekte und Fehlorderungen spielen bei dieser Definition keine Rolle.^[72]

Zu den graphitischen Kohlenstoffen gehören künstlich hergestellter Graphit (Kunstgraphit), Kohlenstoff-Fasern, Koks, Ruß, Pyrokohlenstoff und Aktivkohlenstoffe. Die graphitische Natur dieser Kohlenstoffe ist unterschiedlich stark ausgeprägt, trotzdem sind die Anwendungsmöglichkeiten, auf die im nächsten Abschnitt (1.2.3 Industrielle Verwendung von Kohlenstoff) eingegangen wird, vielfältig.

Kunstgraphit wird durch Pyrolyse von Kohlenstoffverbindungen bei Temperaturen von bis zu 3000 °C hergestellt. Dafür werden diese zuerst auf 1300–1400 °C erhitzt, damit flüchtige Bestandteile entweichen können. Anschließend wird das Material mit einem Bindemittel, z. B. Pech, zu einer in der Wärme verformbaren Masse verarbeitet, in Form gepresst und bei 800–1300 °C vorgebrannt, um durch die Verkokung des Bindemittels ein makroskopisch stabilen Kohlenstoff zu erhalten. Diese Vorstufe künstlichen Graphits wird als Kunstkohlenstoff bezeichnet. Diese Formkörper werden dann durch das Hindurchleiten von elektrischem Strom auf die für die Graphitisierung nötige Temperatur erhitzt (siehe Abschnitt 1.3.3 für die dabei ablaufenden Prozesse). Kunstgraphit ist dem natürlichen Graphit sehr ähnlich.^[64]

Ein ebenfalls künstlich hergestelltes Material sind Kohlenstoff-Fasern, die durch die Pyrolyse organischer Fasern erhalten werden. Durch das Erhitzen auf Temperaturen zwischen 2500 und 3000 °C weisen auch die Kohlenstoff-Fasern graphitischen Charakter auf. Wird während der Pyrolyse eine Zugspannung an die Fasern angelegt, richten sich die Graphen-Schichten parallel zur Faserachse aus und die Kohlenstoff-Fasern zeigen eine hohe Zugfestigkeit und eine gute Elastizität.^[64,73]

Beim Erhitzen von Steinkohle wird Koks als Rückstand erhalten. Abhängig davon, welche Kohlen verwendet werden, unterscheidet man verschiedene Koks-Arten. Aus gasreicher Kohle

bildet sich Gaskoks, während aus gasarmer Kohle Hüttenkoks, der relativ dicht und fest ist, entsteht. Werden die Rückstände aus der Erdöldestillation verkocht, erhält man Petrolkoks. Dieser eignet sich gut zur Herstellung von Kunstgraphit. Da Koks durch Zerfall der beim Erhitzen von Steinkohle entstehenden kohlenstoffhaltigen Gase an den 1500 °C heißen Wänden einer Retorte* entsteht, spricht man auch von Retortenkoks bzw. Retortengraphit. Da in ihm die kristallinen Domänen unregelmäßig miteinander verwachsen, liegen im Retortengraphit keine über einen größeren Bereich regelmäßig orientierten Graphen-Schichten vor. Das führt dazu, dass er im Vergleich zu normalem Graphit sehr hart ist.^[64]

Werden Kohlenwasserstoffe bei niedrigen Gasdrücken thermisch zersetzt, bildet sich oberhalb von 700 °C pyrolytischer Kohlenstoff (auch Pyrokohlenstoff genannt) an glatten Oberflächen. Im Pyrokohlenstoff sind die Kohlenstoff-Schichten größtenteils parallel zur Abscheidungsfläche ausgerichtet. Bei Temperaturen von etwa 2000 °C wird pyrolytischer Graphit erhalten. Dieses Verfahren zur Kohlenstoffabscheidung fällt unter den Oberbegriff der chemischen Gasphasenabscheidung (engl.: *chemical vapor deposition*, CVD).^[64,74]

Ruß, häufig auch aus dem Englischen als *carbon black* bezeichnet, bildet sich wie der Pyrokohlenstoff bei der thermischen Zersetzung von Kohlenwasserstoffen allerdings bei höheren Drücken. Auch eine unvollständige Verbrennung von Kohlenwasserstoffen führt zur Bildung von Ruß. Ruße bestehen in der Regel aus Aggregaten von kleinen kugelförmigen Teilchen eines Durchmessers zwischen 5 und 100 nm, die dadurch gebildet werden, dass sich bei den hohen Temperaturen entstehende polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe an Kondensationskeimen anlagern und zusammenkondensieren. Bei niedrigeren Drücken, wie sie bei der Gewinnung von Pyrokohlenstoffen vorliegen, entstehen weniger Kondensationskeime, wodurch sich größere Teilchen bilden. Die kristallinen Domänen im Ruß sind sehr klein und haben lediglich Abmessungen von ungefähr drei Nanometer in Schichtrichtung und zwei Nanometer senkrecht zur Schichtrichtung. Ruße zeigen eine vergleichsweise hohe spezifische Oberfläche zwischen 80 und 100 m²/g.^[64]

Aktivkohlenstoffe (auch aktivierte Kohlenstoffe und Aktivkohle genannt) haben eine noch deutlich höhere spezifische Oberfläche als Ruße, in der Regel über 1000 m²/g. Diese wird verursacht durch Poren zwischen einem und fünf Nanometern Durchmesser. Aktivkohlen werden durch vergleichsweise moderates Erhitzen organischer Substanzen wie Holz, Kokosshalen, Torf, Kohle oder Zucker gewonnen. Zur Generierung von Porosität, werden vor dem Erhitzen Stoffe zugesetzt, wie z. B. Zinkchlorid, die verhindern sollen, dass der Kohlenstoff zusammensintert, und die nachher leicht entfernt werden können. Außerdem ist eine nachträgliche „Aktivierung“ des Kohlenstoffs möglich, die zusätzliche Poren schafft (siehe auch Abschnitt 1.3.4). Auch in der Aktivkohle sind die kristallinen Domänen sehr klein, sie bewegen sich in der Größenordnung von Nanometern.^[64]

* Eine Retorte im ursprünglichen Sinne ist ein Glasgefäß, das zum Destillieren dient. In der chemischen Industrie bezeichnet eine Retorte ein feuerfest ausgekleidetes Stahlgefäß, das als Ofen verwendet wird.

1.2.3 Industrielle Verwendung von Kohlenstoff

Graphit und die verschiedenen graphitischen Kohlenstoffe finden vielfältige industrielle Anwendungen.

Natürlicher Graphit wird zur Herstellung feuerfester Produkte wie Schmelzriegeln oder zur Auskleidung von Hochöfen verwendet. Außerdem wird er wegen seiner guten Verschiebbarkeit entlang der Kohlenstoff-Schichten mit Fetten vermischt als Schmiermittel eingesetzt. Ebenfalls findet er Verwendung in Bleistiftminen und wurde lange Zeit als Moderator für Neutronen in Kernreaktoren eingesetzt.^[64]

Künstlicher Graphit kann prinzipiell ähnlich eingesetzt werden wie natürlicher Graphit. Seine Hauptanwendungsgebiete liegen jedoch im Einsatz als Elektrodenmaterial in Stahl-, Carbid- und Reduktionsöfen sowie in Elektrolyseanlagen. Außerdem wird er in der Elektrotechnik für die Herstellung von Apparateilen verwendet. Dazu gehören Kohlebogenlampen, Röhrenanoden, Stromabnehmerkohlen und Kohlebürsten. Weiterhin wird er im chemischen Apparatebau für Wärmetauscher, Pumpen oder Ventile genutzt.^[64]

Kohlenstoff-Fasern kommen vor allem im Verbund mit verschiedenen Kunststoffen als Faser-verbundverbundwerkstoff im Flugzeugbau und in vielerlei Sportgeräten wie Fahrrädern, Skiern oder Tennisschlägern zum Einsatz.^[64]

Koks wird vor allem als Brennstoff in Hochöfen und Gießereien eingesetzt. Eine wichtige Rolle in der Industrie kommt diesem dabei bei der Eisengewinnung zu. Petrolkoks eignet sich gut als Ausgangsmaterial zur Herstellung künstlichen Graphits, während Retortenkoks ähnlich wie Graphit in Kohlebogenlampen und für Elektroden eingesetzt werden kann.^[64]

Pyrolytische Kohlenstoffe finden Anwendung in der Luft- und Raumfahrt als Hitzeschilde und in den Motoren der Raumfahrzeuge. Außerdem werden sie in Flugzeugen und Hochgeschwindigkeitszügen als Bremsschreiben eingesetzt. Zudem sind pyrolytische Kohlenstoffe biokompatibel und können daher für Herzklappen und -ventile, Knochenplatten oder Prothesen verwendet werden.^[64,74]

Das wichtigste Anwendungsgebiet der Ruße liegt im Einsatz als Füllstoff und Verstärker für verschiedene Kunststoffe sowie Gummiprodukte, z.B. Autoreifen und Förderbänder. Außerdem werden Rußpigmente in Farben, Lacken und Beschichtungen zugesetzt, wo sie einerseits farbgebend wirken und andererseits Einfluss auf deren Fließeigenschaften nehmen.^[64,75] In den letzten Jahren kommen Ruße außerdem verstärkt im Bereich der Energiespeicherung zum Einsatz, z.B. als Leitruße,^[76,77] Elektrodenmaterialien^[76] und Katalysatorträger in Brennstoffzellen.^[78]

Aktivkohlenstoffe werden aufgrund ihrer hohen Oberfläche vor allem als Adsorbentien eingesetzt. Sie dienen beispielsweise zur Entfernung von Verunreinigungen aus Lösungen und Gasen. In diesem Zusammenhang werden sie auch in Gasmasken, zur Trinkwasseraufbereitung und medizinisch zur Entgiftung des Darms verwendet.^[64,76] Außerdem kommen aktivierte Kohlenstoffe auch, ähnlich wie die Ruße, als Katalysatorträger^[79] oder im Bereich der Energiespei-

cherung als Elektrodenmaterial in Kondensatoren^[80] zum Einsatz. Auch in Bezug auf die Speicherung von Treibhausgasen zeigen sie vielversprechende Anwendungsmöglichkeiten.^[81,82]

1.3 Poröse Kohlenstoffe

Ruße und Aktivkohlenstoffe sind Beispiele für poröse Kohlenstoffe, die industriell eingesetzt werden. Es existiert jedoch noch eine Reihe weiterer poröser Kohlenstoffmaterialien, die für Industrie und Forschung von Interesse sind. Deren Herstellung umfasst in der Regel mehrere Schritte. Zunächst muss eine geeignete Kohlenstoff-Vorläuferverbindung in ein polymeres Material überführt werden, welches gegebenenfalls noch durch Template strukturiert wird, um Porosität zu schaffen. Anschließend erfolgt die Carbonisierung, die Überführung der Vorläuferverbindung in Kohlenstoff. Im Anschluss daran kann noch eine Aktivierung, die Generierung zusätzlicher Poren, oder eine Graphitisierung des Materials, eine Steigerung des graphitischen Anteils, durchgeführt werden. In den nächsten Abschnitten soll auf die einzelnen Schritte eingegangen und die dabei ablaufenden Prozesse näher erläutert werden.

1.3.1 Kohlenstoff-Vorläuferverbindungen

Als Vorläuferverbindungen für die Synthese poröser Kohlenstoffe kommt eine Reihe organischer Verbindungen in Frage. Entscheidend ist, dass sie mit ausreichend hoher Kohlenstoffausbeute carbonisierbar sind und für den Fall, dass eine vorherige Strukturierung erfolgen soll, eine stabile Polymerzwischenstufe bilden. Häufig eingesetzte Vorstufen sind Zucker, langkettige oder aromatische Kohlenwasserstoffe, ionische Flüssigkeiten, Mesophasen-Pech sowie organische Polymere, vor allem Harze aus Phenolderivaten und Formaldehyd.

Zucker und andere Kohlenwasserstoffe können als Kohlenstoff-Vorstufe eingesetzt werden, ohne dass vorbereitende Syntheseschritte nötig sind. In der Regel werden sie mit harten Templaten, insbesondere Exotemplaten, eingesetzt (siehe auch Abschnitt 1.3.5). Eingbracht werden sie meist aus einer Lösung oder über chemische Gasphasenabscheidung. Flüssige Vorläuferverbindungen können auch direkt eingebracht werden.^[39,46,83,84]

Ionische Flüssigkeiten sind Salze, die meist einen hohen organischen Anteil enthalten und unterhalb von 100 °C in flüssiger Form vorliegen. Sie werden in der Regel ebenfalls mit harten Templaten kombiniert und können ohne Zusatz von Lösungsmitteln als Kohlenstoff-Vorstufe eingesetzt werden. Durch eine entsprechende Auswahl der eingesetzten ionischen Flüssigkeit lässt sich der Heteroatom-Anteil im gebildeten Kohlenstoff gezielt steuern. Vor allem bei der Erhöhung des Stickstoffanteils haben ionische Flüssigkeiten Erfolg gezeigt.^[85]

Unter Mesophasen-Pech versteht man ein Pech, das aus einer Mischung verschiedener oligomerer aromatischer Kohlenwasserstoffe besteht und diese in Form anisotroper Partikel enthält, in denen die aromatischen Ebenen parallel zueinander ausgerichtet sind. Aufgrund dieser Struktur zeigt Mesophasen-Pech flüssigkristalline Eigenschaften.^[72,86] Zur Imprägnierung von Exotemplaten wird es ähnlich verwendet wie die übrigen Kohlenwasserstoffe, es kann jedoch auch

über eine Schmelze in das Templat eingebracht werden.^[87–89] Außerdem wird Mesophasen-Pech häufig zu Kohlenstoff-Fasern weiterverarbeitet.^[86]

Neben mehr oder weniger klassischen Polymeren wie Poly(divinylbenzol),^[90] Polyacrylnitril^[91] und Polypyrrol^[92] sind Polymere aus Phenolderivaten und Formaldehyd vielseitige Vorstufen für die Kohlenstoffsynthese.^[93–95] Die einfachste Variante dieses Polymers wird durch Polymerisation von Phenol und Formaldehyd gebildet. Diese kann zu Resolen oder Novolaken führen. Resole sind stark quer vernetzte Polymere im Gegensatz zu Novolaken, die eine lineare Vernetzung zeigen. Welches Produkt entsteht, kann durch die Reaktionsbedingungen gesteuert werden. Ist die Polymerisation basisch katalysiert und das Verhältnis von Formaldehyd zu Phenol entweder äquimolar oder stärker auf der Seite des Formaldehyds, bilden sich Resole. In saurer Umgebung und wenn das Verhältnis von Formaldehyd zu Phenol auf der Seite des Phenols liegt, bilden sich Novolake.^[96,97] Abbildung 12 veranschaulicht die beiden Syntheserouten.

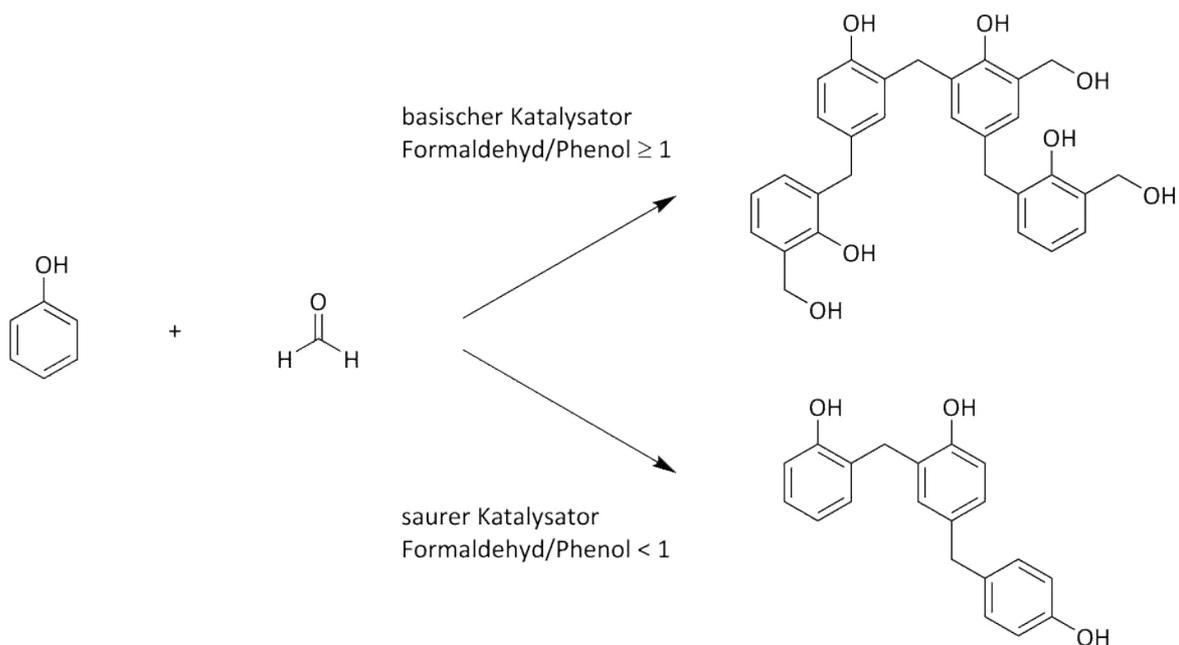


Abbildung 12: Reaktionsprodukte von Phenol und Formaldehyd in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen. In basischer Umgebung entstehen bei hohem Formaldehydanteil quervernetzte Resole, während sich in saurer Umgebung bei geringem Formaldehydanteil lineare Novolake bilden. Darstellung nach Pilato.^[97]

Aufgrund ihrer unterschiedlichen Struktur zeigen Resole und Novolake verschiedene Eigenschaften. Die zunächst bei etwa 60 °C gebildeten niedermolekularen Resole sind löslich und schmelzbar. Bei höheren Temperaturen bis etwa 100 °C bilden sich Resitole, die noch formbar aber nicht mehr löslich sind. Weiteres Erhitzen führt zu ausgehärteten Netzwerken, die als Resite bezeichnet werden. Diese sind formstabil und nicht mehr schmelzbar. Novolake hingegen bleiben auch bei längerem Erhitzen löslich und schmelzbar, da sich bei weniger als äquimo-

laren Verhältnissen von Formaldehyd zu Phenol nur eine Methylolgruppe ($-\text{CH}_2\text{OH}$) pro Phenol-Einheit bildet und das Polymer somit nicht quervernetzen kann.^[98]

Neben Phenol können weitere aromatische Alkohole zur Synthese von Resolen eingesetzt werden. Dazu gehören Resorcin, Kresole und Xylenole sowie Phenolcarbonsäuren und Aryl-Alkyl-Ether.^[96,99] Auch Heteroaromaten wie Melamin können als Phenolderivat eingesetzt werden.^[100,101] Anstelle von Formaldehyd können höhere aliphatische Aldehyde, Paraformaldehyd oder Urotropin verwendet werden.^[99] Resole aus Phenol werden in der Regel als Lösung mit Endo- oder Exotemplaten kombiniert. Auch für die Verwendung in Templat-freien Synthesen eignen sich Resole. So werden beispielsweise Resorcin und Formaldehyd vielfach zur Synthese von Polymer- und Kohlenstoffaerogelen eingesetzt (siehe Abschnitt 1.3.7.2).^[102,103]

Die verwendeten Kohlenstoff-Vorstufen haben einen großen Einfluss auf die Eigenschaften des aus ihnen gebildeten Kohlenstoffs, unter anderem auf seine Mikroporosität, den graphitischen Anteil und die weitere Graphitisierbarkeit sowie auf die Möglichkeit der anschließenden Aktivierung. Auf diese Einflüsse wird in den nächsten Abschnitten zur Carbonisierung und Graphitisierung sowie Aktivierung genauer eingegangen.

1.3.2 Carbonisierung

Unter Carbonisierung wird die Behandlung organischer Substanzen (die Kohlenstoff-Vorläuferverbindungen) bei hohen Temperaturen in einer Inertgas-Atmosphäre (meist Argon oder Stickstoff) zusammengefasst. Bei dieser Behandlung erhöht sich der Kohlenstoffanteil des Materials während der Anteil an Heteroatomen abnimmt. Die Carbonisierung kann über den festen, flüssigen oder gasförmigen Zustand erfolgen. Das Produkt der Carbonisierung muss zwangsläufig ein Feststoff sein.^[72,104]

Bei der Carbonisierung über den festen Zustand wird im Wesentlichen ein makromolekularer Stoff durch die Hochtemperaturbehandlung zersetzt. Während dieses Prozesses entstehen verschiedene niedermolekulare Gase und Flüssigkeiten wie Kohlenstoffdioxid, Wasser oder Methanol, die freigesetzt werden. Die äußere Form des Materials bleibt dabei grundsätzlich erhalten, sodass der resultierende Kohlenstoff ein Abbild des Ausgangsmaterials darstellt, aber eine geringere Dichte aufweist. Die innere Struktur des Kohlenstoffs wird durch die Beschaffenheit der Vorläuferverbindung und die Temperatur der Carbonisierung bestimmt. Während der Zersetzung des Ausgangsmaterials durch die thermische Behandlung bewegen sich die verbleibenden Kohlenstoffatome über kurze Distanzen, um energetisch günstigere Positionen einzunehmen. Dadurch bildet sich nach und nach ein Netzwerk von Kohlenstoffatomen, das teilweise bereits Kohlenstoffsechsringe enthält. Abhängig von der Temperatur enthält dieses Netzwerk noch verbleibende Heteroatome, vor allem Wasserstoff. Die freiwerdenden Räume durch das Entweichen von Heteroatomen, gefolgt von der Bewegung der Kohlenstoffatome und der Ausbildung von Bindungen zwischen diesen, bestimmen den Aufbau und die intrinsische Porosität des entstehenden Kohlenstoffs. Der Einfluss des Ausgangsmaterials liegt dabei in seiner charakteristische Art und Weise sich zu zersetzen. Komplizierter ist der Einfluss der Tempera-

tur: Bei höherer Temperatur stabilisiert sich das entstehende Netzwerk aus Kohlenstoffatomen zunächst und seine Ausdehnung steigt bis zu einem Maximum, bei dem auch die entstandene Porosität ein Maximum durchläuft. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur steigt dann nur noch die Quervernetzung der einzelnen Atome, wodurch die Porosität und auch die Zugänglichkeit der Poren wieder abnehmen. Die Temperatur, bei der die Porosität des Kohlenstoffs maximal ist, ist wiederum spezifisch für das Ausgangsmaterial, liegt in der Regel aber oberhalb von 800 °C. Vorläuferverbindungen, die üblicherweise diesen Carbonisierungsweg durchlaufen, sind Zucker und Polymere mit geringem oder keinem aromatischen Anteil.^[104]

Die Carbonisierung über einen flüssigen Zustand ist typisch für Ausgangsmaterialien, die einen hohen aromatischen Anteil aufweisen. „Flüssiger Zustand“ ist in diesem Zusammenhang allerdings eine relative ungenaue Formulierung, die verwendet wird, weil sich während der Carbonisierung eine flüssigkristalline Phase ausbildet. Dies läuft folgendermaßen ab: Die meisten aromatischen Vorläuferverbindungen liegen zunächst in kleinen polyzyklischen Verbindungen vor. Während des Erhitzens findet auch in diesem Fall eine Zersetzung und darauf folgende Kondensation des Materials statt, bei der die Kondensationsprodukte eine molare Masse von etwa 1000 g·mol⁻¹ erreichen. Ab dieser Größe beginnen sich die Moleküle entlang ihrer Ebenen parallel zueinander anzuordnen, wodurch sich eine flüssigkristalline Phase ausbildet. Die Anordnung der Moleküle bleibt über den gesamten Carbonisierungsvorgang erhalten, wobei die Struktur durch die Ausbildung von Quervernetzungen noch weiter stabilisiert wird. Der Grad der Aromatizität in den Ausgangsverbindungen entscheidet dabei über die Güte der Anordnung. Verbindungen von hoher Aromatizität führen zu einer hohen Ordnung der polyzyklischen Moleküle, während bei Verbindungen von geringer Aromatizität die Ordnung abnimmt und Fehlordnungen auftreten bis, bei Verwendung von nur gering aromatischen Verbindungen, die Produkte der Carbonisierung denen aus der Carbonisierung über den festen Zustand ähneln. Diese Anordnung der Moleküle während der Carbonisierung hat zur Folge, dass die entstehenden Kohlenstoffe graphitähnlicher sind und weniger Mikroporosität aufweisen. Die tatsächliche Ordnung der Schichten in den so gebildeten Kohlenstoffen ist jedoch immer noch deutlich weniger ausgeprägt als im Graphit und erstreckt sich über kleinere Bereiche.^[104]

Bei der Carbonisierung aus dem gasförmigen Zustand werden Moleküle aus der Gasphase auf einem Substrat abgeschieden, auf dem dann die Anordnung zum Kohlenstoff stattfindet. Anhand der verwendeten Ausgangsverbindung und der gewählten Bedingungen können die Eigenschaften des gebildeten Kohlenstoffs gesteuert werden. Für die Herstellung der in Abschnitt 1.2.2 erwähnten pyrolytischen Kohlenstoffe werden Kohlenwasserstoffe von eher geringem Molekulargewicht wie Methan, Propan oder Benzol verwendet. Werden diese bei geringem Relativdruck erhitzt, scheiden sich ihre radikalischen Fragmente auf dem Substrat ab und bilden über die Bewegung einzelner Kohlenstoffatome und kleiner Gruppen von Atomen eine gut geordnete, dem Graphit sehr ähnliche Kohlenstoffphase, die wenig bis keine Porosität aufweist. Wird hingegen Erdöl bei normalem Druck erhitzt, bilden sich während der Pyrolyse zunächst niedermolekulare Kohlenwasserstoffe, die weiter zu cyclischen Verbindungen und dann zu polycyclischen aromatischen Molekülen reagieren. Diese verhalten sich auf dem Sub-

strat ähnlich wie die Verbindungen während der Carbonisierung über eine flüssige Phase und bilden eine Mesophase, aus der das Kohlenstoffprodukt Ruß gebildet wird, das ebenfalls zuvor bereits diskutiert wurde.^[104]

1.3.3 Graphitisierung

Durch eine weitere thermische Behandlung im Anschluss an die Carbonisierung kann der graphitische Anteil vieler Kohlenstoffe gesteigert werden bis hin zur Überführung in graphitische Kohlenstoffe. Diese Behandlung findet bei höheren Temperaturen statt als die Carbonisierung und wird in der Regel in einer Helium-Atmosphäre durchgeführt, da dieses weniger leicht ionisierbar ist als die zur Carbonisierung eingesetzten Gase Argon und Stickstoff.

Es werden graphitisierende und nicht-graphitisierende Kohlenstoffe unterschieden. Graphitisierende Kohlenstoffe zeigen entweder schon teilweise eine graphitische Struktur oder sind durch Erhitzen auf Temperaturen oberhalb von 2000 °C in graphitische Kohlenstoffe überführbar, sodass die Kohlenstoff-Schichten anschließend zu einem erheblichen Anteil planar und parallel angeordnet sind. Nicht-graphitisierende Kohlenstoffe zeigen auch nach dem Erhitzen auf Temperaturen deutlich oberhalb von 2000 °C keine weitreichende graphitische Struktur. Der graphitische Anteil wird zwar auch bei diesen Kohlenstoffen erhöht, allerdings sind die geordneten Domänen klein und unterschiedlich ausgerichtet.^[104,105]

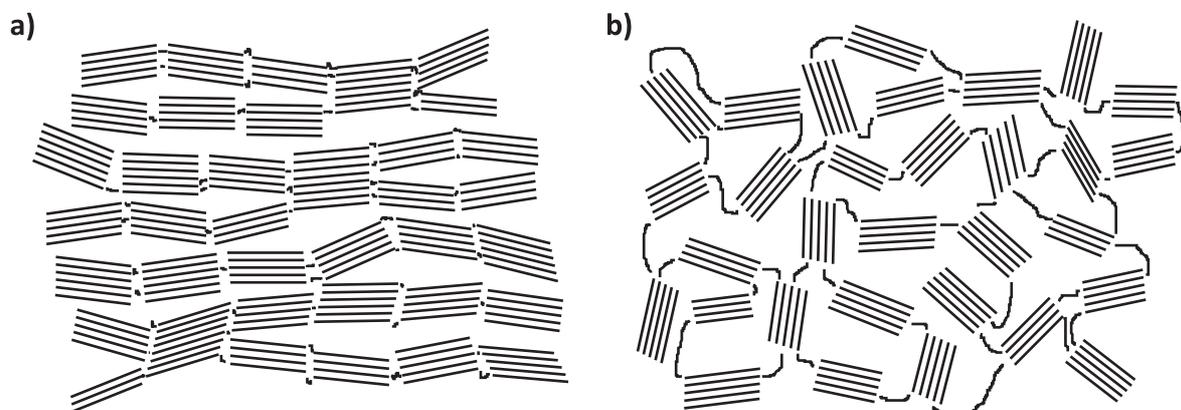


Abbildung 13: Modell zur Erklärung der Unterschiede zwischen a) graphitisierenden und b) nicht-graphitisierenden Kohlenstoffen. Die Anordnung der Graphen-Schichten ist in den graphitisierenden Kohlenstoffen bereits nach der Carbonisierung deutlich ausgeprägter als in den nicht-graphitisierenden Kohlenstoffen. Darstellung nach Franklin.^[105]

Schon Anfang der fünfziger Jahre erarbeitete Franklin ein Modell, das in Abbildung 13 graphisch dargestellt ist, um dieses Verhalten zu erklären. Graphitisierende Kohlenstoffe zeigen bereits eine vergleichsweise gute Anordnung der Kohlenstoff-Schichten, wodurch sich diese einfacher in graphitischen Kohlenstoff überführen lassen als nicht-graphitisierende Kohlenstoffe, die nur in der Größenordnung von wenigen Nanometern parallel ausgerichtete Kohlen-

stoff-Schichten zeigen, die zufällig orientiert sind und über starke Querverbindungen auch bei hohen Temperaturen in ihrer Position gehalten werden.^[105] Etwas irreführend ist in der von Franklin entworfenen Abbildung allerdings die Anzahl der parallelen Schichten in nicht-graphitisierenden Kohlenstoffen vor der Hochtemperaturbehandlung: Diese werden von ihr mit zwei bis zweieinhalb angegeben, in der schematischen Darstellung aber mit vier bis fünf Schichten veranschaulicht.

Kohlenstoffe, deren Carbonisierung über einen festen Zustand abläuft, lassen sich in der Regel unter den nicht-graphitisierenden Kohlenstoffen einordnen, während die Materialien, die während der Carbonisierung eine flüssigkristalline Phase durchlaufen, graphitisierende Kohlenstoffe ergeben.^[104]

Das Modell von Franklin erklärt die Unterschiede zwischen den graphitisierenden und nicht-graphitisierenden Kohlenstoffen zwar hinreichend, weist jedoch auch einige Schwachstellen auf. Da die Ergebnisse im Wesentlichen auf röntgendiffraktometrischen Messungen basieren, sind keinerlei Aussagen über die Natur der Querverbindungen möglich, sodass die Frage offen bleibt, wie diese das System so stabilisieren können, dass sich kein graphitischer Kohlenstoff bilden kann.

Aus diesem Grund wurden seit 1951 verschiedene Theorien über die Beschaffenheit von nicht-graphitisierenden Kohlenstoffen veröffentlicht.^[106–110] Jenkins *et al.* beschrieben diese als ein System von ineinander verwobenen und teilweise kovalent miteinander verbundenen graphitischen Bändern, die jeweils aus mehreren parallel angeordneten Graphen-Schichten bestehen.^[106] Harris postulierte nach dem Fund Fulleren-verwandter Strukturen in Kohlenstoffen, die durch Carbonisierung von Saccharose und Polyvinylidenchlorid erhalten wurden, dass diese aus diskreten Fragmenten Fulleren-ähnlicher Strukturen und gebogener Graphen-Schichten aufgebaut sind.^[107,108] Dies wurde dadurch untermauert, dass ein paar Jahre später mit einem hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskop Kohlenstoff-Fünfringe in kommerziellem aktivierten Kohlenstoff nachgewiesen werden konnten.^[111] Kercher und Nagle hingegen entwickelten ein Perkolationsmodell, das auf der Durchdringung zweier Phasen beruht: Sie gingen davon aus, dass eine Phase bestehend aus kleinen Kristalliten gestapelter Graphen-Schichten durch eine Phase amorphen Kohlenstoffs hindurchwächst. Mit steigender Temperatur wachsen diese Kristallite unter Verbrauch des amorphen Kohlenstoffs bis diese sich treffen und unter Ausbildung von Defekten zusammenwachsen.^[109]

All diese Modelle für nicht-graphitisierende Kohlenstoffe zeigen jedoch Fehler oder können nicht hinreichend erklären, dass sich diese Art von Kohlenstoffen nicht graphitisieren lässt. So ist zu erwarten, dass sich die Graphen-Schichten im Modell von Jenkins *et al.* bei hohen Temperaturen aufgrund ihrer Flexibilität eng zusammenfalten, wodurch eine solche Struktur nicht stabil gegenüber den hohen Temperaturen bei der Graphitisierung sein dürfte.^[108] Das Modell von Harris beschreibt die Fragmente Fulleren- und Graphen-ähnlicher Strukturen ohne die übliche Stapelung von Graphen-Schichten oder kovalente Bindungen zwischen den Fragmenten, sodass fraglich ist, wie diese ein stabiles Material ergeben sollen.^[110] Das Perkolationsmodell von Kercher und Nagle hingegen scheitert daran, dass es nicht verdeutlicht, worin der Unter-

schied zu graphitisierenden Kohlenstoffen liegt, die ebenfalls durch das Wachstum von Kristalliten gestapelter Graphen-Schichten entstehen.^[110]

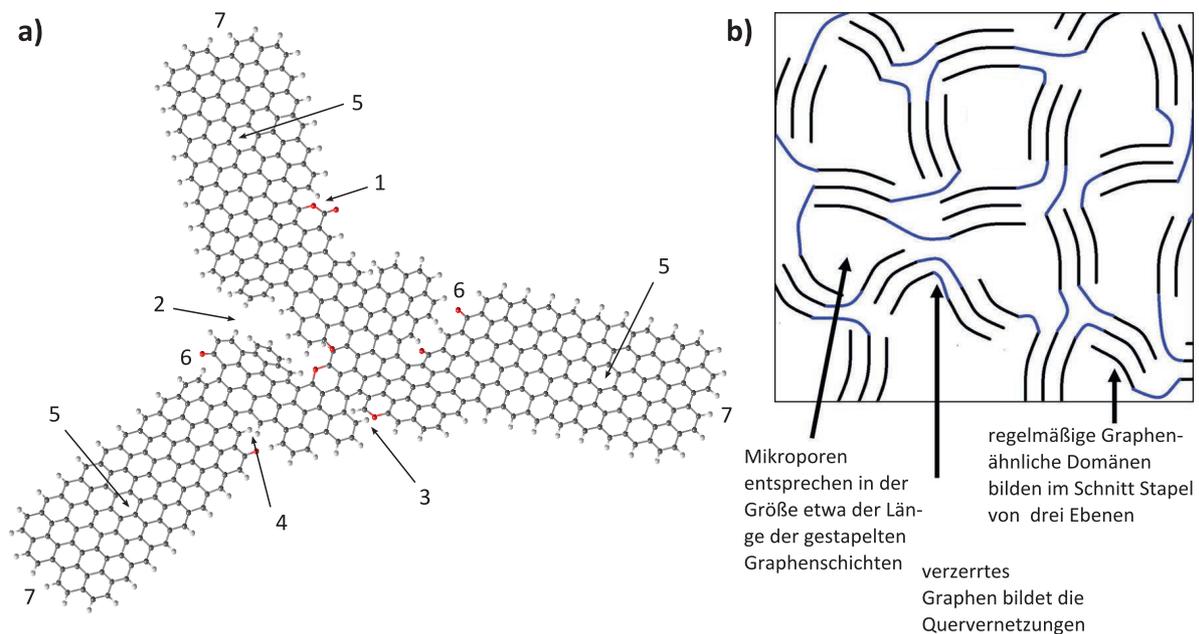


Abbildung 14: a) Verzernte Graphen-Triade aus dem Modell von McDonald-Wharry *et al.* Die Struktur der Triade wird durch folgende Funktionalitäten bestimmt: (1) verbleibende Sauerstoff-Heteroatome, (2) Einschnitte in der Graphen-Schicht, (3) Positionen, an denen aromatische Ringe kondensieren können, (4) Positionen, an denen durch die Ausbildung von Querverbindungen das π -System vergrößert werden kann, (5) Bereiche regelmäßiger Graphen-Schichten, (6) Carbonyl-gruppen, die Krümmungen hervorrufen können, (7) reaktive Bereiche, in denen sich die Graphen-artige Struktur ausdehnen kann. b) Schematische Darstellung der Struktur von mikroporösem nicht-graphitisierendem Kohlenstoff. Kleine Stapel von Graphen-Schichten werden über verzerrte Graphen-Triaden (in blau) miteinander verbunden. Abbildungsteil b) mit Erlaubnis aus [110] entnommen. Copyright 2016, American Chemical Society.

Eine aktualisierte Theorie von McDonald-Wharry *et al.* versucht, die verschiedenen Modelle miteinander zu vereinen. Sie führen als Grundeinheit des nicht-graphitisierenden Kohlenstoffs eine Struktur ein, die sie als verzernte Graphen-Triade bezeichnen. Diese ist in Abbildung 14a dargestellt und besteht aus regelmäßigen Graphen-Schichten, die über einen verzerrten Bereich miteinander verbunden werden. Die Verzerrung wird durch Fehlorderungen wie Einschnitte in der Graphen-Schicht, noch vorhandene Heteroatome und Ringstrukturen aus fünf oder sieben Kohlenstoffatomen hervorgerufen und führt dazu, dass die Graphen-Schichten in beliebige Richtungen gegeneinander verdreht sein können. Durch die noch vorhandenen Heteroatome und die unterschiedlich ausgeprägte Wölbung dieser verzerrten Bereiche können diese nicht die klassische Stapelung von Graphen-Schichten eingehen und bilden damit im Prinzip die Quervernetzungen im Modell von Franklin. Die dreidimensionale Anordnung dieser verzerrten Graphen-Triaden (dargestellt in Abbildung 14b) ähnelt dementsprechend sehr dem alten Modell von 1951 mit dem Unterschied, dass der Tatsache Rechnung getragen wird, dass die ge-

ordneten Bereiche in der Regel aus nicht mehr als drei gestapelten Graphen-Schichten bestehen. Bei dieser Anordnung kleiner Stapel von Graphen-Schichten, die über verzerrte Bereiche verbunden sind, bilden sich zwischen den unterschiedlich ausgerichteten Stapeln Poren, die einen Durchmesser haben, der ungefähr der Länge der gestapelten Bereiche entspricht. Dies erklärt die hohe Mikroporosität dieser Materialien.^[110]

Unter den Voraussetzungen dieses Modells lässt sich das Verhalten nicht-graphitisierender Kohlenstoffe bei hohen Temperaturen (deutlich über 1000 °C) folgendermaßen erklären: Die regelmäßigen Graphen-Schichten wachsen, wofür Kohlenstoff aus den verzerrten Bereichen verbraucht und neu angeordnet wird. Für eine Anordnung über einen größeren Bereich, wie sie in der Regel selbst für nicht-graphitisierende Kohlenstoffe festgestellt werden kann, ist die Neuorientierung und das Zusammenwachsen mehrerer Graphen-Schichten und möglicherweise sogar Stapeln von Graphen-Schichten nötig, wobei der genaue Mechanismus dieser Neuordnung allerdings nicht bekannt ist. Durch diese Reorganisation werden Poreneingänge teilweise oder vollständig verschlossen, was zu einem vollständigen Verlust der messbaren Mikroporosität führen kann. Zuvor in den verzerrten Bereichen der Triade verbliebene Heteroatome werden durch die Hochtemperaturbehandlung entfernt und verursachen die Entstehung zusätzlicher Fünfringe in den verzerrten Bereichen. Dadurch wird eine Überführung dieser Bereiche in regelmäßiges Graphen endgültig unmöglich gemacht, was wiederum erklärt, warum sich ein solcher Kohlenstoff nicht graphitisieren lässt.^[110]

Für die graphitisierenden Kohlenstoffe hat sich das Modell von Franklin als weitgehend richtig erwiesen. Auf dieser Grundlage entwickelten Marsh und Griffiths ein Modell für die Hochtemperaturbehandlung und die dabei ablaufende Graphitisierung dieser Materialien:^[112] Mit steigender Temperatur nehmen Planarität und Parallelität der Kohlenstoffschichten zu. Wie auch bei der Carbonisierung über einen festen Zustand findet diese Neuordnung der Schichten vermutlich über die Bewegung einzelner Kohlenstoffatome in energetisch günstigere Positionen statt. Diese Bewegungen können sowohl innerhalb einer Ebene als auch zwischen benachbarten Ebenen stattfinden.^[104] Abbildung 15 veranschaulicht den vollständigen Prozess der Carbonisierung über eine flüssigkristalline Phase bis hin zur Graphitisierung. Während dieses Prozesses entsteht ein vollständig unporöses Material, da sich durch die Neuordnung der Graphen-Schichten auch die wenigen in graphitisierendem Kohlenstoff ohnehin nur vorhandenen Poren schließen.^[104]

1.3.4 Mikroporöse Kohlenstoffe durch Aktivierung

Nicht-graphitisierende Kohlenstoffe zeigen zwar häufig bereits einen gewissen Anteil an Mikroporosität, dieser ist für verschiedene industrielle Anwendungen jedoch nicht ausreichend. Gesteigert werden kann der Anteil an Mikroporen durch Aktivierung des Kohlenstoffs. Hierbei werden bestehende Poren geweitet und neue Mikroporen geschaffen. Dies ist sowohl auf physikalischem bzw. thermischem als auch auf chemischem Wege möglich. Für die physikalische

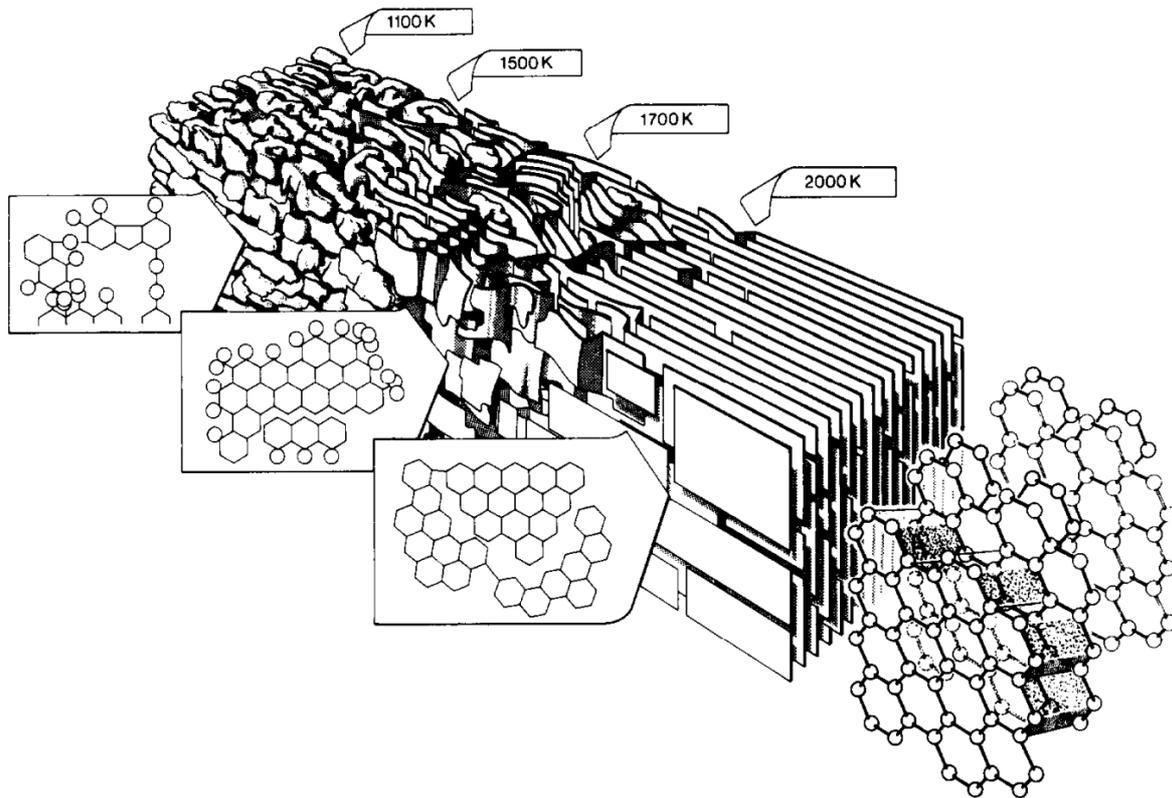


Abbildung 15: Modell, das die Prozesse während des Erhitzens graphitisierender Kohlenstoffe darstellt, angefangen bei der Anordnung einer Mesophasen bei niedrigen Temperaturen bis zur Ausbildung graphitisch geordneter Bereiche bei hohen Temperaturen. Entnommen aus [112].

Aktivierung wird Kohlenstoff bei hohen Temperaturen mit oxidierenden Gasen, hauptsächlich Wasserdampf und Kohlenstoffdioxid, behandelt. Bei der chemischen Aktivierung hingegen wird der Kohlenstoff ebenfalls bei hoher Temperatur mit Chemikalien wie Phosphorsäure, Zinkchlorid oder Kaliumhydroxid umgesetzt.

1.3.4.1 Physikalische Aktivierung

Die physikalische Aktivierung beruht auf der Entfernung von Kohlenstoffatomen durch das verwendete Gas. Hierfür wird der Kohlenstoff in einem Strom von Wasserdampf, Kohlenstoffdioxid oder einem Gemisch der beiden auf Temperaturen zwischen 750 und 1000 °C erhitzt und eine Zeit lang bei der gewünschten Temperatur gehalten. Die Gase reagieren mit dem Kohlenstoff zu Kohlenstoffmonoxid (RG 1 und 2), sodass dieser das Material als Gas verlässt.^[102,104] Die ablaufenden Reaktionen sind aus der industriellen Chemie aus Wassergas- und Boudouard-Gleichgewicht bekannt.



Da diese Reaktionen endotherm sind, laufen sie nur unter Wärmezufuhr ab. Außerdem wird dadurch bei höheren Temperaturen das Reaktionsgleichgewicht auf die Seite der Produkte verschoben, sodass die Umsetzung des Kohlenstoffs, der sogenannte Abbrand, mit der Temperatur steigt. Auf der anderen Seite hemmen die entstehenden Gase, Wasserstoff und Kohlenmonoxid, die Aktivierung. Daher ist es wichtig einen Abtransport der Produktgase zu gewährleisten.^[113]

Die Geschwindigkeit der Aktivierung ist im Wesentlichen von drei verschiedenen Faktoren abhängig. Ersten, von der chemischen Reaktivität des Kohlenstoffes, zweitens von der Diffusionsgeschwindigkeit des Aktivierungsgases in das Material hinein und der Produktgase aus dem Material heraus und drittens von der Diffusion der Gase über die Grenzschicht an der äußeren Oberfläche des Kohlenstoffes. Diese Faktoren lassen sich im Wesentlichen verschiedenen Temperaturbereichen zuordnen. Bei niedrigen Temperaturen ist vor allem die Reaktivität des Ausgangsmaterials entscheidend für die Aktivierungsgeschwindigkeit, während hohe Temperaturen dazu führen, dass die Diffusion der Gase durch die Grenzschicht geschwindigkeitsbestimmend wird. Ist die Reaktionsgeschwindigkeit ausschließlich von der Gasdiffusion in der Grenzschicht abhängig, führt dies zu einer verstärkten Verbrennung des Kohlenstoffes an seiner äußeren Oberfläche und zu verringerter Porenbildung.^[113]

Neben den bereits diskutierten Aspekten beeinflussen verschiedene weitere Faktoren das Produkt der Aktivierung: Dies sind einerseits die Dauer der Aktivierung sowie die Zusammensetzung und der Partialdruck des Gases und andererseits die Kohlenstoff-Vorstufe, die Struktur des resultierenden zu aktivierenden Kohlenstoffes, sowie das Vorhandensein anorganischer Verunreinigungen im Ausgangsmaterial.^[104,113]

Aufgrund der Vielfalt an Einflüssen, ist es schwierig, die im Produkt zu erwartende Porosität vorherzusagen. Am besten lässt sich diese mit dem Abbrand des Materials während der Aktivierung korrelieren. Zu Beginn der Aktivierung, also bei geringem Abbrand, entsteht zunächst neue Mikroporosität. Dies geschieht hauptsächlich dadurch, dass durch das Entfernen von Kohlenstoffatomen Poren zugänglich werden, die nach der Carbonisierung blockiert waren. Bei einem Abbrand zwischen 30 und 60 % durchläuft die Mikroporenbildung ein Maximum, danach werden weniger neue Mikroporen gebildet. Bei höherem Abbrand findet dann vor allem eine Aufweitung der bestehenden Mikroporen zu Mesoporen statt. Ein Teil dieser Mesoporen entsteht vermutlich durch das Zusammenwachsen benachbarter Poren.^[113]

Da der Abbrand vor allem durch Temperatur und Aktivierungsdauer gesteuert werden kann, sind dies auch die Faktoren, welche die Porosität im Produkt am stärksten mitbestimmen. Vereinfachend lässt sich also sagen, dass höhere Temperaturen und längere Zeiten zu größeren Oberflächen, höheren Porenvolumina und auch zu größeren Porendurchmessern führen.^[102]

1.3.4.2 Chemische Aktivierung

Bei der chemischen Aktivierung wird der Kohlenstoff oder die Kohlenstoff-Vorstufe mit einem Reagenz vermischt, das an den Reaktionen während des Aufheizens teilnimmt und diese verändert. Industriell wurde hierfür lange Zeit Zinkchlorid eingesetzt, heute wird jedoch häufi-

ger Phosphorsäure verwendet. Im Labormaßstab kommt auch Kaliumhydroxid zum Einsatz. Die thermische Behandlung des Materials erfolgt in der Regel in einer Inertgas-Atmosphäre. Bei der Aktivierung mit Phosphorsäure wird in der Regel bereits die Kohlenstoff-Vorläuferverbindung mit der Säure vermischt. Das Verhältnis von Säure zu Vorläuferverbindung, meistens Holz, liegt dabei üblicherweise zwischen 1:1 und 2:1. Die thermische Behandlung erfolgt bei deutlich niedrigeren Temperaturen als eine normale Carbonisierung oder die thermische Aktivierung: Das Gemisch wird zunächst auf etwa 150 °C erhitzt, um später auf eine Temperatur zwischen 400 °C und 500 °C aufgeheizt zu werden. Eine Untersuchung der Aktivierung des Holzes der Weiß-Eiche mit Phosphorsäure zeigte, dass im Bereich bis 150 °C zunächst Wasser abgespalten wird, gefolgt von einer verstärkten Quervernetzung des Materials, bei der unter anderem Phosphorsäureester gebildet werden. Bei höheren Temperaturen (bis ca. 450 °C) findet eine Depolymerisation der Bestandteile des Holzes statt, die ein Aufquellen des Materials zur Folge hat. Der Prozess des Aufquellens wird dadurch verstärkt, dass die Phosphorsäureester zu voluminösen Polyphosphaten kondensieren. Diese stabilisieren die Struktur, wenn bei noch höheren Temperaturen eine erneute Polymerisation der Bestandteile und letztendlich auch deren Carbonisierung eintritt. Während dieser weiteren Behandlung werden die Polyphosphate in Form Phosphor-haltiger Gase freigesetzt und hinterlassen Mikroporen. Die über diesen Prozess erreichbare Oberfläche durchläuft ein Maximum im Bereich von ungefähr 500 °C und nimmt danach sukzessive ab.^[113–116]

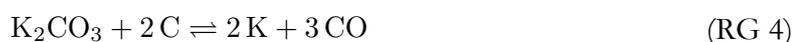
Die Aktivierung mit Zinkchlorid läuft ähnlich ab wie die Aktivierung mit Phosphorsäure. Als Kohlenstoff-Vorstufe wird ebenfalls meistens Holz eingesetzt, das mit einer Zinkchlorid-Lösung versetzt wird. Beim Erwärmen auf eine Temperatur zwischen 130 °C und 150 °C findet auch hier zunächst die Abspaltung von Wasser und eine Quervernetzung des Materials statt. Diese Quervernetzungen stabilisieren das Material gegenüber der üblichen Schrumpfung beim Erhitzen auf höhere Temperaturen um 500 °C, wodurch Porosität entsteht. Zusätzliche Poren entstehen, wenn Reste von Zinkchlorid und Zinkoxid aus dem Produkt herausgewaschen werden. Auch die Zersetzung von Zinkchlorid zu gasförmigen Produkten bei hohen Temperaturen trägt zur Porosität im Produkt bei. Die endgültige Natur der Porosität wird durch die Partikelgröße der Vorläuferverbindung sowie ihr Massenverhältnis zu Zinkchlorid, die im letzten Schritt angelegte Temperatur und die Heizrate beeinflusst. Den größten Einfluss hat dabei das Verhältnis von Zinkchlorid zu Vorläuferverbindung: Bis zu einem Verhältnis von ungefähr 1:1 entstehen hauptsächlich mikroporöse Materialien. Bei höheren Anteilen nimmt die Bildung von Mikroporen ab und es entstehen mehr Mesoporen.^[113,117–119]

Kaliumhydroxid kann mit vielen verschiedenen Kohlenstoff-Vorläuferverbindungen als Aktivierungsreagenz verwendet werden. Beispiele dafür sind verschiedene Kohlen, Koks, Holz und Phenol-Harze. Typische Mischungsverhältnisse von Kaliumhydroxid zu Vorläuferverbindung liegen zwischen 0.5:1 und 5:1. Doch auch andere Verhältnisse sind prinzipiell möglich. Die Temperaturen für die Aktivierung mit Kaliumhydroxid liegen mit 700 °C bis 1000 °C höher als für Phosphorsäure und Zinkchlorid und damit in einem Bereich, in dem die Vorläuferverbindung bereits in carbonisierter Form vorliegt.^[113] Verschiedene Untersuchungen zeigten, dass die

Aktivierung von Kohlenstoff mit Kaliumhydroxid in mehreren Stufen abläuft. Zunächst reagiert bei Temperaturen bis 600 °C Kaliumhydroxid mit Methylengruppen an der Oberfläche des Kohlenstoffes zu Kaliumcarbonat und Kaliumoxid (RG 3).^[120–122]



Bei höheren Temperaturen werden diese Zwischenprodukte durch den Kohlenstoff unter Bildung von Kohlenstoffmonoxid zu metallischem Kalium reduziert (RG 4 und 5). Ob die Reduktion tatsächlich diesen Gleichungen folgt, über Oberflächenfunktionalitäten wie C–O, C–O–C, C–O–H katalysiert wird oder über Reaktionen mit noch vorhandenen Methyl- und Methingruppen abläuft, ist nicht vollständig geklärt.^[122,123]



Metallisches Kalium kann zwischen den Graphen-Schichten des Kohlenstoffs interkalieren und dadurch eine Aufweitung der Struktur verursachen. Hierdurch wird, zusätzlich zur Umsetzung des Kohlenstoffes bei der Reaktion mit den verschiedenen Kaliumsalzen, die Bildung zusätzlicher Poren hervorgerufen.^[104,124]

Da Kaliumhydroxid nicht mit der Vorläuferverbindung, sondern erst mit dem Kohlenstoff reagiert, ist auch die Aktivierung bereits carbonisierter Materialien möglich. Je höher jedoch die Temperatur der thermischen Vorbehandlung ist, desto stärker weicht die Porengrößenverteilung im aktivierten Produkt von der ab, die bei direkter Behandlung der Vorläuferverbindung erhalten wird.^[123] Ähnlich wie bei der Aktivierung mit Zinkchlorid hat auch das Verhältnis von Kaliumhydroxid zu Kohlenstoff einen starken Einfluss auf die resultierende Porosität. Je höher der Anteil an Kaliumhydroxid ist, umso höher ist auch die spezifische Oberfläche des aktivierten Kohlenstoffes und umso größer ist der Porendurchmesser im Produkt, sodass auch die Entstehung von Mesoporen möglich ist. Abhängig vom Ausgangsmaterial wird allerdings irgendwann ein Maximum durchlaufen, nach dem keine weitere Steigerung der Oberfläche mehr möglich ist.^[113,125] Außerdem zeigen auch die Durchflussrate des Inertgases, die Aktivierungstemperatur und die Aktivierungsdauer einen Einfluss: Höhere Gasflüsse, höhere Temperaturen und längere Zeiten führen zu einer Steigerung der Porosität.^[125]

1.3.5 Geordnet poröse Kohlenstoffe durch Verwendung von Templaten

Die Aktivierung von Kohlenstoffen ist eine günstige und auch industriell gut durchführbare Methode zur Steigerung der Porosität, jedoch sind die aktivierten Materialien hauptsächlich mikroporös oder enthalten nur kleine Mesoporen. Daher werden auch die Eigenschaften dieser Kohlenstoffe durch die Mikroporen bestimmt. Nachteilig ist daran, dass die kleinen Porengrößen zu einer Limitation des Stofftransports durch die Poren führen, der somit nur sehr langsam

stattfinden kann. Außerdem weisen die Materialien aufgrund von Defekten und funktionellen Gruppen an der Oberfläche nur geringe Leitfähigkeiten auf und zeigen nach Hochtemperaturbehandlung oder Graphitisierung nur noch wenig Porosität.^[94]

Zur Herstellung von Kohlenstoffen mit größeren Poren wurden verschiedene Wege eingeschlagen. Dazu gehören die Aktivierung der Kohlenstoffe mit Metalloxiden und Organometallverbindungen^[126] sowie durch eine Kombination chemischer und physikalischer Methoden,^[127] die Carbonisierung von Vorläuferverbindungen, die aus einer thermisch aushärtenden und einer thermisch instabilen Komponente bestehen,^[128] und die Carbonisierung von Aerogelen.^[56] Materialien, die auf diesen Wegen erhalten werden, zeigen allerdings relativ breite Porengrößenverteilungen. Kohlenstoffe mit schmalen Porengrößenverteilungen im Bereich von Meso- oder Makroporen können über die bereits in Abschnitt 1.1.1 vorgestellten Endo- und Exotemplatverfahren erhalten werden. Dieses Kapitel soll einen Überblick darüber geben, was mit diesen Verfahren im Bereich der porösen Kohlenstoffe erreicht wurde.

1.3.5.1 Anwendung des Endotemplatverfahrens zur Herstellung poröser Kohlenstoffe

In der Kohlenstoffsynthese wird das Endotemplatverfahren in der Regel eingesetzt, um Mesoporen zu erhalten. Dafür müssen verschiedene Voraussetzungen erfüllt sein. Zunächst müssen eine Poren bildende und eine Kohlenstoff ergebende Verbindung vorliegen, die in der Lage sind, mittels Selbstorganisation Nanostrukturen zu bilden. Entscheidend für die Anordnung ist dabei die Wechselwirkung zwischen den beiden Verbindungen. Außerdem muss die Poren bildende Komponente bei der zur Vernetzung der Kohlenstoff-Vorläuferverbindung nötigen Temperatur stabil sein, sich aber während der Carbonisierung unter Bildung eines möglichst geringen Kohlenstoff-Anteils zersetzen. Tenside, die beim Erhitzen in Inertgas-Atmosphäre zu großen Anteilen Kohlenstoff bilden, können dann verwendet werden, wenn eine Extraktion derselben vor der Carbonisierung möglich ist. Die Kohlenstoff-Vorläuferverbindung muss also ein hochgradig vernetztes Polymer bilden, das seine Struktur während der Zersetzung oder Entfernung des Tensids beibehält.^[94] Somit sind als SDAs sowohl ionische Tenside als auch Blockcopolymere denkbar.

Strukturierung mit ionischen Tensiden

Die Ersten, die über den Versuch berichteten, mesoporöse Kohlenstoffe über das Endotemplatverfahren herzustellen, waren 1999 Moriguchi *et al.* Sie stellten lamellare und ungeordnete Komposite von Phenolharz und Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) her. Da die Synthese in basischer Umgebung durchgeführt wurde, wurde die Anordnung der Wechselwirkung zwischen der positiv geladenen Kopfgruppe des Tensids und dem durch Deprotonierung negativ geladenem Phenolharz zugeschrieben. Nach Erhitzen der Komposite auf 300 °C im Stickstoffstrom waren allerdings keine geordneten Strukturen mehr nachweisbar.^[129]

Dieselbe Wechselwirkung versuchten sich Li *et al.* zunutze zu machen und setzten negativ geladenes Mesophasen-Pech mit CTAB um. Sie erhielten jedoch nur ungeordnete Strukturen, die

allerdings nach Entfernen des Tensids und Carbonisierung des Materials stabil waren und Poren im Bereich von zwei bis vier Nanometern zeigten.^[130]

Auch Nishiyama *et al.* erhielten nur Strukturen von sehr geringer Ordnung bei der Umsetzung von Resorcin und Formaldehyd in Gegenwart von CTAB. Zudem zeigten diese Materialien lediglich Mikroporen nach der Carbonisierung.^[131]

Die geringe Ordnung all dieser Strukturen ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass zwischen ionischen Tensiden und organischem Polymer nur geringe Wechselwirkungen bestehen. Dies wird dadurch verstärkt, dass durch die vergleichsweise schnelle Polymerisation der verwendeten Ausgangsmaterialien eine regelmäßige Anordnung erschwert wird.^[95] Was die Entstehung von Mesoporen im Produkt betrifft, zeigten sich die ionischen Tenside ebenfalls als eher schlecht geeignet. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass sie aufgrund der enthaltenen langen Alkylkette beim Carbonisieren zu einem großen Anteil selber Kohlenstoff bilden und damit kaum zur Entstehung von Poren führen.^[94]

Strukturierung mit Blockcopolymeren

Gute Resultate in der Selbstorganisation und der Synthese mesoporöser Kohlenstoffe wurden hingegen mit verschiedenen Blockcopolymeren erzielt. Hierzu gehören die mittels Pyridin-Gruppen dirigierenden Systeme Poly(2-vinylpyridin)-polyisopren (P2VP-PI) und Poly(4-vinylpyridin)-polystyrol (P4VP-PS) sowie die Polyethylenoxid-Einheiten (PEO) enthaltenden Polymere PEO-PPO-PEO, PPO-PEO-PPO und PEO-PS (PPO: Polypropylenoxid, PS: Polystyrol). Über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Heteroatomen und Wasserstoffen wechselwirken diese Blockcopolymere mit den Kohlenstoff-Precursoren und ermöglichen so deren Anordnung.^[95]

Erste Erfolge in der Verwendung von Blockcopolymeren konnten von der Gruppe um Ikkala durch Strukturierung von Novolaken mit P2VP-PI erzielt werden. In Abhängigkeit vom PI-Anteil des Blockcopolymeres wurden Polymere erhalten, deren Strukturierung darauf hindeutet, dass vor der Aushärtung hexagonale, lamellare und sphärische Phasen vorlagen.^[132] Die Instabilität der Struktur gegenüber der Aushärtung des Polymeres ist möglicherweise auf eine fehlende Quervernetzung der linearen Novolake zurückzuführen.^[133]

Dai und Mitarbeiter waren die ersten, die mesoporösen Kohlenstoff über die Strukturierung einer Kohlenstoff-Vorstufe mit einem Blockcopolymer herstellen konnten. Durch kontrolliertes Verdampfen des Lösungsmittels aus einem Film von Resorcin und P4VP-PS wurde die Ausrichtung einer Nanostruktur herbeigeführt. Polymerisation des Resorcins mit gasförmigem Formaldehyd und anschließende Carbonisierung ergaben einen stabilen, geordnet porösen Kohlenstoff-Film.^[134]

Die erste erfolgreiche Strukturierung mit einem Blockcopolymer der Form PEO-PPO-PEO führten Tanaka *et al.* durch, die eine Strukturierung von Resorcin-Formaldehyd-Polymer mit dem Pluronic F127 unter Zugabe von Triethylorthoacetat erreichten. Anschließende Carbonisierung ergab einen mesoporösen Kohlenstoff. Die Zugabe von Triethylorthoacetat erhöhte in diesem Fall die Ordnung des entstehenden Polymer/Tensid-Komposits.^[135]

Außerdem erzielte auf dem Gebiet der Strukturierung mesoporöser Kohlenstoffe mit Blockcopolymeren dieser Form vor allem die Gruppe um Zhao große Fortschritte. Mit einem Resol-Precursor und den Pluronic F108, F127 und P123 stellten sie Filme und makroskopische Partikel verschiedener mesoporöser Polymere und Kohlenstoffe her.^[136–139] Die Synthese umfasst fünf Schritte, die in Abbildung 16 dargestellt sind: die Darstellung des Resol-Precursors aus Phenol und Formaldehyd, die Ausbildung einer geordneten Mischphase von Precursor und Blockcopolymer durch Selbstorganisation, die Thermopolymerisation des Resols bei 100 °C, die Entfernung des Tensids durch Erhitzen des Komposits auf Temperaturen zwischen 350 °C und 600 °C und die anschließende Carbonisierung des Polymer-Gerüsts.

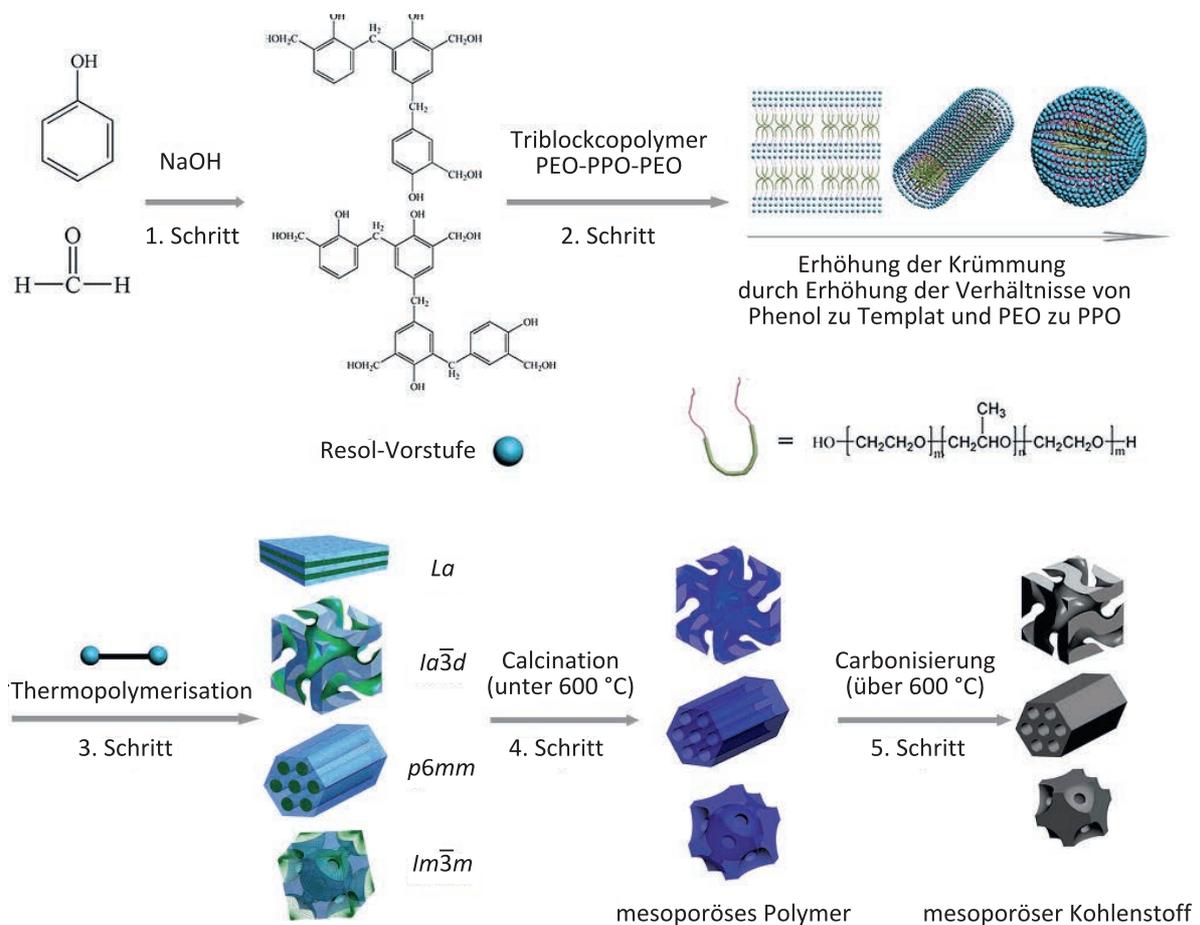


Abbildung 16: Schematische Darstellung der Synthese geordnet mesoporöser Kohlenstoffe mit Blockcopolymeren: Ein Resol-Precursor und ein Blockcopolymer der Form PEO-PPO-PEO bilden durch Selbstorganisation eine geordnete Mischphase. Danach erfolgen die Thermopolymerisation des Precursors, die Entfernung des Tensids bei Temperaturen bis 600 °C und die Carbonisierung des Materials. Abgedruckt mit Erlaubnis von [138]. Copyright 2006, American Chemical Society.

Die Anordnung von Tensid und Polymer in der Synthese von Filmen wird einer Verdampfungs-induzierten Selbstorganisation (engl.: *evaporation induced self-assembly*, EISA) zugeschrieben.^[136,138] Diese Form der Anordnung ist aus der Synthese poröser Silica-Filme bekannt

und bedeutet, dass durch Verdampfen des Lösungsmittels die Tensidkonzentration erhöht wird, bis sie die kritische Micellenbildungskonzentration überschreitet. Bei weiterer Erhöhung der Konzentration bildet sich dann eine flüssigkristalline Phase aus.^[140,141] Welche Phase gebildet wird, ist im Fall der hier diskutierten Polymerkomposite vom Verhältnis Phenol/Tensid und PEO/PPO abhängig. Durch Variation des Verhältnisses von Precursor zu SDA wurden mit F108 kubisch innenzentrierte Phasen ($Im\bar{3}m$), mit F127 hexagonale ($p6mm$) und kubische ($Im\bar{3}m$) Phasen sowie mit P123 lamellare, kubische ($Ia\bar{3}d$) und hexagonale ($p6mm$) Phasen erhalten.^[138] Nach der Universität an der diese Arbeiten durchgeführt wurden (Fudan University), wurde der Kohlenstoff mit $Ia\bar{3}d$ Symmetrie als FDU-14, der mit $p6mm$ Symmetrie als FDU-15 und der mit $Im\bar{3}m$ Symmetrie als FDU-16 bezeichnet.

Spätere Untersuchungen von Florent *et al.*^[142] und Schuster *et al.*^[143] zeigten, dass eine geordnete Mesostruktur nach Verdampfung des Lösungsmittels nur wenig ausgeprägt^[142] bzw. in dünnen Filmen überhaupt nicht vorhanden ist.^[143] In beiden Arbeiten konnte eine saubere Anordnung von Tensid und Resol über größere Bereiche erst während der Vernetzung des Resols im Verlauf der Thermopolymerisation beobachtet werden. Da Schuster *et al.* in den untersuchten dünnen Filmen überhaupt keine Ordnung nach Verdampfung des Lösungsmittels beobachten konnten, befanden sie, dass es besser wäre, diesen Syntheseweg als thermisch induzierte Selbstorganisation zu bezeichnen.

Liang und Dai erzielten Fortschritte bei der Entwicklung der Synthese eines vielseitig einsetzbaren mit Blockcopolymeren mesostrukturierten Polymeres.^[144] Sie untersuchten die Selbstorganisation von Phenol/Formaldehyd, Resorcin/Formaldehyd und Phloroglucin/Formaldehyd mit F127 in Lösung. Hierbei setzte sich mit Phenol nach zwei bis drei Wochen, mit Resorcin nach etwa einer Woche und mit Phloroglucin innerhalb weniger Stunden ein Polymer aus der Lösung ab. Carbonisierung des Polymers, das aus Phenol erhalten wurde, ergab einen Kohlenstoff mit nur geringer Oberfläche. Aus dem Resorcin-Polymer erhielten sie einen Kohlenstoff mit nennenswert größerer Oberfläche, aber breiter Größenverteilung der Mesoporen. Das Phloroglucin-Polymer hingegen ließ sich in Form von Monolithen, Fasern und Filmen zu mesoporösen Kohlenstoffen mit schmaler Porengrößenverteilung weiterverarbeiten. Durch kontrolliertes Verdampfen des Lösungsmittels und die Anwendung von Scherkräften bei der Synthese von Fasern und Filmen konnte zudem die zunächst wurmartige Struktur der Poren in eine hexagonale Ordnung überführt werden. Die bessere Selbstorganisation von Phloroglucin im Vergleich zu Resorcin und Phenol führten sie auf die zusätzlichen Hydroxy-Gruppen zurück. Durch diese liegt eine stärkere Wechselwirkung in Form von Wasserstoffbrückenbindungen mit den PEO-Einheiten des Tensids vor, sodass Phloroglucin im PEO-Block angereichert wird und so die Micellen stabilisiert.

1.3.5.2 Anwendung des Exotemplatverfahrens zur Herstellung poröser Kohlenstoffe

Während das Endotemplatverfahren hauptsächlich zur Synthese mesoporöser Kohlenstoffe genutzt wird, können über das Exotemplatverfahren auch mikro- und makroporöse Kohlen-

stoffe hergestellt werden. Welche Porengröße im Produkt erhalten wird, hängt, wie bereits in Abschnitt 1.1.1.2 dargestellt, vom eingesetzten Templat ab.

Das erste Mal wurde dieses Verfahren zu Beginn der achtziger Jahre von Knox *et al.*^[145] angewandt, die ein Silica-Gel mit Phenol und Urotropin imprägnierten. Nach der Polymerisation und Carbonisierung der Vorläuferverbindungen wurde das Silica-Templat in wässriger Lösung mit Kaliumhydroxid gelöst. So wurde ein mesoporöser Kohlenstoff erhalten. Dieser war jedoch nicht geordnet porös, da bereits ein ungeordnetes Templat eingesetzt wurde.

Mikroporöse Kohlenstoffe

Die Darstellung geordnet mikroporöser Kohlenstoffe wurde vor allem über die Verwendung von Zeolithen als Templat angestrebt.

Als Vorreiter auf diesem Gebiet erwies sich die Gruppe um Kyotani. Erste Erfolge erzielten sie bereits 1997 als sie Zeolith Y mit flüssigem Furfurylalkohol und gasförmigen Acrylnitril imprägnierten. Carbonisierung der jeweiligen Vorläuferverbindung und Entfernung des Zeolithen mit Flusssäure und Salzsäure lieferte mikroporöse Kohlenstoffe mit Oberflächen von bis zu $2000 \text{ m}^2/\text{g}$.^[146] Allerdings zeigten die Kohlenstoffe auch einen nennenswerten Anteil an Mesoporen, der vermutlich darauf zurückzuführen ist, dass die Struktur nach Entfernung des Zeolithen instabil wird und zumindest teilweise zusammenbricht.^[93] Ähnliches beobachteten auch Johnson *et al.*, die verschiedene Zeolithe mit Phenol imprägnierten und dieses in den Poren mit Paraformaldehyd umsetzten. Neben den durch Abbildung des Zeolithen gebildeten Poren konnten sie größere Poren nachweisen, die sie einem teilweisen Zusammenbruch der Struktur aufgrund unvollständiger Imprägnierung zuschrieben.^[147]

Durch eine doppelte Imprägnierung des Zeolithen gelang es Kyotani und Mitarbeitern einige Jahre später, den Zusammenbruch der Struktur im Replikat zu unterbinden. Hierfür imprägnierten sie Zeolith Y zunächst mit Furfurylalkohol und carbonisierten dieses bei $700 \text{ }^\circ\text{C}$ bzw. $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Eine zusätzliche Abscheidung von Propen bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ füllte die verbleibenden Hohlräume und nach Entfernung des Zeolith-Gerüsts konnte ein Kohlenstoffreplikat des Zeolithen erhalten werden.^[148,149] Für verschiedene weitere Materialien aus der Familie der Zeolithe (Zeolith β , ZSM-5, Mordenit und Zeolith L) konnten sie jedoch zeigen, dass eine einfache Gasphasenabscheidung bessere Resultate lieferte als die doppelte Imprägnierung. Die Qualität des Replikats war dabei stark abhängig vom Typ des verwendeten Zeolithen.^[150]

Mesoporöse Kohlenstoffe

Mesoporöse Kohlenstoffe mit geordneten Poren werden in der Regel durch den Einsatz geordnet mesoporöser Silica-Templates hergestellt.

Die ersten, die Kohlenstoff in den Poren eines geordneten Silica-Materials synthetisierten, waren Wu und Bein. Durch Imprägnierung von MCM-41 Silica mit Acrylnitril und dessen Polymerisation und Carbonisierung erhielten sie Kohlenstoff-Drähte im Porensystem der hexagonal strukturierten Matrix.^[151] Die Entfernung des Templats war in dieser Arbeit allerdings nicht vorgesehen.

Die erste freistehende Kohlenstoff-Verbindung, die über diesen Ansatz hergestellt wurde, war der CMK-1 (*Carbon Mesostuctured by Korea Advanced Institute of Science and Technology*), der 1999 von Ryoo *et al.* durch Imprägnierung von MCM-48 Silica mit wässrigen Lösungen von Saccharose und Schwefelsäure, sowie Carbonisierung und Entfernung des Silicas mit Natronlauge erhalten wurde.^[39] Allerdings stellten sie eine Veränderung der Struktur fest. Während im MCM-48 Silica die kubische Struktur $Ia\bar{3}d$ vorliegt, ist die Symmetrie im Kohlenstoff reduziert. Zunächst wurde die Struktur des CMK-1 der Raumgruppe $I4_132$ zugeordnet. Spätere Arbeiten zeigten jedoch, dass sie eigentlich der Raumgruppe $I4_1/a$ entspricht.^[41]

Durch Umsetzen von MCM-48 Silica zum entsprechenden Alumosilicat und chemische Gasphasenabscheidung von Acetylen in dessen Poren konnte nach Carbonisierung und Entfernen des Templats ein Kohlenstoff hergestellt werden, in dem die Symmetrie des MCM-48 Silicas erhalten ist. Dieser Kohlenstoff ist als CMK-4 bekannt.^[41]

Ein weiterer bekannter Kohlenstoff, der ebenfalls von der Gruppe um Ryoo über das Exotemplatverfahren erhalten wurde, ist der CMK-3, für den SBA-15 Silica als Templat dient. Die Syntheseroute ist ähnlich der für den CMK-1, wobei allerdings keine Strukturumwandlung stattfindet, sodass mit Saccharose als Vorläuferverbindung ein Kohlenstoff mit der hexagonalen zweidimensionalen Raumgruppe $p6mm$ erhalten werden kann.^[40] Dies ist möglich, da die zylindrischen Poren im SBA-15 Silica über Mikroporen miteinander verbunden sind.

Durch die Verwendung des Alumosilicats von SBA-15 Silica als Templat und Furfurylalkohol als Kohlenstoff-Quelle konnte die Gruppe einen weiteren hexagonal strukturierten, nanoporösen Kohlenstoff herstellen. Durch die katalytische Wirkung der Aluminiumfunktionen in der Wand des Templats konnte die gezielte Polymerisation des Furfurylalkohols in Wandnähe erreicht werden. Dadurch ergab sich nach Carbonisierung und Entfernung des Templats ein Kohlenstoff, der CMK-5, der dem CMK-3 ähnelt mit dem Unterschied, dass er aus Kohlenstoff-Röhren statt aus Kohlenstoff-Stäbchen aufgebaut ist. Dieser Kohlenstoff weist also zusätzlich zu den Poren, die durch die Entfernung des Templats entstehen, noch ein zweites Porensystem im Inneren der Röhren auf.^[83]

Den Gruppen um Zhao und Ryoo gelang außerdem die Synthese von Silica-Materialien mit der Raumgruppe $Ia\bar{3}d$, die größere Poren enthalten als MCM-48 Silica (FDU-5^[152] und KIT-6^[28]). Aus beiden Templaten konnte durch Imprägnierung mit Saccharose- und Schwefelsäure-Lösungen ein mesoporöser Kohlenstoff unter Erhalt der Raumgruppe synthetisiert werden.^[28,153] Unter Verwendung von Furfurylalkohol als Kohlenstoff-Precursor konnten beide Gruppen bei vorheriger Funktionalisierung der Wände des Silica-Templats den CMK-5 entsprechenden Kohlenstoff mit hohlem Gerüst herstellen.^[28,154] Die Kohlenstoffe aus der Ryoo-Gruppe wurden als CMK-8 und CMK-9 bekannt.

Makroporöse Kohlenstoffe

Die Verwendung von künstlich hergestellten Kolloidkristallen als Templat führt zu geordnet makroporösen Kohlenstoffen. Kolloidale Kristalle wiederum werden durch langsames Abset-

zen von monodispersen Partikeln aus einem Kolloid hergestellt. Durch die langsame Kristallisation können sich die Partikel in einer dichtesten Packung anordnen.

Ein kolloidaler Kristall aus Silica-Partikeln wurde das erste Mal von Zakhidov *et al.* 1998 zur Synthese makroporöser Kohlenstoffe eingesetzt.^[46] In diesem Fall wurden Partikel zwischen 150 und 300 nm verwendet. Durch Imprägnierung des Kolloidkristalls mit einem Resol-Precursor und auch durch CVD von Propylen konnten nach Carbonisierung und Entfernung des Templats geordnet makroporöse Kohlenstoffe hergestellt werden, die auch als inverse Kolloidkristalle bezeichnet werden. In Abbildung 17 sind die nötigen Syntheseschritte schematisch wiedergegeben.

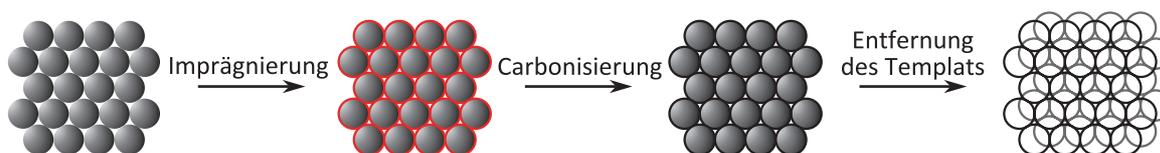


Abbildung 17: Schematische Darstellung der Synthese von inversen Kolloidkristallen: Durch Imprägnieren von Kolloidkristallen mit einer Kohlenstoff-Vorstufe, Carbonisierung und Entfernung des Templats ergeben sich geordnet (makro-)poröse Kohlenstoffe.

Wenige Jahre später gelang es Yu *et al.* die Synthese auf Saccharose und Glucose als Kohlenstoff-Vorstufen zu erweitern. Dies gelang für Partikelgrößen zwischen 30 und 100 nm, somit war also auch die Synthese mesoporöser Kohlenstoffe durch die Verwendung von kolloidalen Kristallen möglich.^[155]

Ein weiterer Fortschritt wurde von Stein und Mitarbeitern erzielt. Sie verwendeten einen Kolloidkristall aus Polymethylmethacrylat-Partikeln (PMMA-Partikel), der in Gegenwart von F127 mit einem Phenolharz imprägniert wurde. Der Vorteil in der Verwendung von PMMA-Partikeln liegt darin, dass diese sich aufgrund ihres hohen Sauerstoffanteils durch eine thermische Behandlung bei etwa 450 °C selbst in Inertgas-Atmosphäre zersetzen. Diese kann damit als Zwischenschritt im Carbonisierungsprogramm durchgeführt werden, wodurch die nachträgliche Entfernung eines Silicatemplats mit Flusssäure oder Natronlauge entfällt.^[156]

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass über das Exotemplatverfahren eine größere Vielfalt an porösen Kohlenstoffen zugänglich ist als über das Endotemplatverfahren. Von Nachteil ist allerdings, dass zusätzliche Arbeitsschritte durch die Synthese der Template notwendig sind und auch die Imprägnierung derselben mit den Kohlenstoff-Vorläuferverbindungen häufig zeitaufwändig ist. Außerdem fällt in der Regel ein weiterer Schritt für die Entfernung der Template an, wofür vielfach stark ätzende oder giftige Chemikalien notwendig sind.

1.3.5.3 Hierarchisch poröse Systeme

Als hierarchisch poröse Systeme werden Materialien bezeichnet, in denen Poren unterschiedlicher Größe hierarchisch miteinander vernetzt sind.^[157] Da in vielen Kohlenstoffen bei der Car-

bonisierung Mikroporen gebildet werden, könnte man streng genommen jeden Kohlenstoff, der zusätzlich Meso- oder Makroporen enthält, als hierarchisch porös bezeichnen. In der Regel werden Kohlenstoffe jedoch als hierarchisch porös bezeichnet, wenn sie Meso- und Makroporosität miteinander kombinieren. Auch Kohlenstoffe, die deutlich unterschiedlich große Mesoporen enthalten, fallen unter diese Definition.

Zur Synthese hierarchisch poröser Kohlenstoffe existieren verschiedene Ansätze. Einerseits können bereits hierarchisch strukturierte Exotemplate eingesetzt werden und andererseits ist die Kombination von Endo- und Exotemplaten möglich.

Ein Beispiel für die Verwendung strukturierter Exotemplate ist die Imprägnierung eines mesozellulären Silica-Schaums, der neben etwa 30 nm großen sphärischen Poren kleine Poren in den Wänden enthält, mit Phenol/Formaldehyd. Durch Einbringen von gasförmigem Phenol bei niedrigen Dampfdrücken werden nur die Poren in der Wand gefüllt, sodass nach Carbonisierung und Auflösen des Templats ein Kohlenstoff erhalten wird, der ebenfalls knapp 30 nm große sphärische Poren enthält und außerdem kleine Mesoporen von etwa 3.5 nm Größe, die durch die Entfernung des Silicas in der Wand gebildet werden.^[158]

Einen von der Grundidee ähnlichen Ansatz verfolgten Chai *et al.*, die 360 nm große Polystyrol-Partikel mit einer Dispersion von 12 nm großen Silica-Partikeln mischten. Durch langsames Eintrocknen der Lösung ordneten sich die Polystyrol-Partikel zu einem kolloidalen Kristall an, in dessen Lücken sich die Silica-Partikel befanden. Durch Verbrennen des Polystyrols wurde ein inverser Kolloidkristall aus mesoporösem Silica erhalten, der wiederum mit Divinylbenzol imprägniert wurde. Aufgrund der wirkenden Kapillarkräfte füllte dieses bevorzugt die Mesoporen, sodass Carbonisierung und Entfernung des Silicas zu einem Kohlenstoff mit knapp 320 nm großen Makro- und 10 nm großen Mesoporen führten.^[159]

Zhao und Mitarbeiter konnten durch Kombination von Endo- und Exotemplaten hierarchisch poröse Kohlenstoffe herstellen. Sie imprägnierten einen kolloidalen Kristall aus Silica-Partikeln mit einer ethanolischen Lösung von Resol und dem Blockcopolymer F127. Ähnlich wie beim EISA-Verfahren erfolgte nach Verdampfung des Lösungsmittels zunächst ein Thermopolymerisationsschritt bevor die Carbonisierung erfolgte. Durch Selbstorganisation des Tensids bildeten sich Mesoporen von etwa 11 nm Durchmesser. Entfernung des Silicatemplats führte zu Makroporen, deren Größe durch den Durchmesser der verwendeten Silica-Partikel zwischen 230 und 430 nm gesteuert werden konnte.^[160]

Weitere interessante Systeme, die eine hierarchische Porosität enthalten können, stellen Kohlenstoff-Hohlkugeln und Kohlenstoff-Monolithe dar. Beide Systeme können auf verschiedenen Wegen erhalten werden, auf die in den folgenden Abschnitten genauer eingegangen werden soll.

1.3.6 Kohlenstoff-Hohlkugeln

Kohlenstoff-Nanopartikel bieten gegenüber makroskopischen Festkörpern den Vorteil, dass sie durch kürzere Diffusionswege eine bessere Zugänglichkeit der inneren Oberfläche gewährleis-

ten. Innerhalb der Gruppe der Kohlenstoff-Nanopartikel haben vor allem Hohlkugeln in den letzten Jahren verstärkt Aufmerksamkeit erhalten, da der Hohlraum potentiell die Möglichkeit zur Einlagerung größerer Mengen an Gastspezies bietet.

Die Synthesewege für Kohlenstoff-Hohlkugeln lassen sich im Wesentlichen in die Verwendung harter und weicher Template einteilen. Als harte Template werden Partikel verschiedener Größen eingesetzt, die nach der Bildung einer Kohlenstoffschale wieder entfernt werden. Die Verwendung weicher Template beruht auf der Selbstorganisation von Kohlenstoff-Vorläuferverbindungen mit organischen Molekülen, die strukturgebend wirken. Die Verwendung harter Template hat verglichen mit dem Einsatz weicher Template den Vorteil, dass eine bessere Kontrolle der Struktur der entstehenden Hohlkugeln möglich ist. Allerdings ist die nachträgliche Entfernung der harten Template häufig aufwändiger und schwieriger als die Entfernung weicher Template.^[161]

Im Folgenden wird auf die Möglichkeiten, welche die verschiedenen Synthesewege bieten, eingegangen und vorgestellt, wie durch die Synthese die Porosität der Schale gesteuert werden kann.

1.3.6.1 Verwendung von harten Templaten für die Bildung des Hohlraums

Als harte Template für die Synthese von Kohlenstoff-Hohlkugeln eignen sich vor allem Silica-Partikel und Polymer-Partikel. Doch auch verschiedene Metalle und Metallsalze wurden bereits als Templat verwendet.

Silica-Partikel

Der Weg, auf dem Kohlenstoff-Hohlkugeln im Jahr 2002 das erste Mal synthetisiert wurden, kann inzwischen als eine der Standardsynthesen betrachtet werden. Hierfür wurden Silica-Partikel mit unporösem Kern und poröser Schale als Templat verwendet. Das Templat wurde zum entsprechenden Alumosilicat umgesetzt und die Mesoporen mit Phenol imprägniert, das dann in einer Festphasenreaktion mit Paraformaldehyd zu einem Phenol/Formaldehyd-Polymer umgesetzt wurde. Carbonisierung und Entfernung des Templats ergaben Hohlkugeln mit einer mesoporösen Schale.^[162] Durch Variation der Kerngröße und der Dicke der Schale im Templat konnten der Durchmesser des Hohlraums und die Dicke der Schale gesteuert werden.^[163] Dieser Syntheseweg wurde vielfach adaptiert und teilweise sogar ohne vorherige Funktionalisierung des Silicas auf andere Kohlenstoff-Vorläuferverbindungen übertragen. So konnte Glucose nach einer Aminofunktionalisierung des Templats als Vorläuferverbindung eingesetzt werden,^[164] während Furfurylalkohol,^[165] Ethylen durch chemische Gasphasenabscheidung,^[166] Teerpech^[167] und Resol^[168] ohne Funktionalisierung des Templats verwendet werden konnten.

Auch eine Beschichtung unporöser Silica-Partikel mit einer Kohlenstoff-Vorstufe führt nach Carbonisierung und Auflösen des Silicas zu Kohlenstoff-Hohlkugeln. Im Vergleich zur Verwendung von Partikeln mit poröser Schale werden hierbei in der Regel jedoch mikroporöse Schalen erhalten, wenn keine weiteren Template zur Generierung von Mesoporen hinzugefügt

werden. Zu den ersten, die unporöse Silica-Partikel als Templat verwendeten, gehörten Su *et al.*, die eine Kohlenstoff-Schale durch chemische Gasphasenabscheidung von Benzol erhielten.^[169] Wird die Beschichtung der Partikel nicht durch CVD vorgenommen, ist in der Regel eine Funktionalisierung des Templats oder die Zugabe von Molekülen mit vermittelnder Wirkung notwendig, um die Wechselwirkung zwischen Templat und Kohlenstoff-Precursor zu verbessern. Ein Beispiel für diesen Syntheseweg ist die Funktionalisierung von kolloidalem Silica mit 3-Aminopropyltrimethoxysilan, gefolgt von der Beschichtung der Partikel mit Glucose unter hydrothermalen Bedingungen.^[170]

Fuertes *et al.* vereinfachten dieses Syntheseprinzip. Sie entwickelten eine Eintopfreaktion für die Beschichtung von Silica-Partikeln mit Resorcin-Formaldehyd-Polymer. Dafür machten sie sich zunutze, dass aus Tetraethylorthosilicat in ammoniakalischer Umgebung Silica-Partikel entstehen, während Resorcin und Formaldehyd zu Polymer-Partikeln reagieren. Da die Bildung von Silica sehr viel schneller abläuft als die Polymerisation von Resorcin und Formaldehyd, entstehen zunächst Silica-Partikel, auf denen sich dann langsam vermittelt durch Ammoniumionen eine Polymerschale bildet. Auch in diesem Fall werden nach Carbonisierung und Lösen des Silicas Kohlenstoff-Hohlkugeln mit mikroporöser Schale erhalten.^[171]

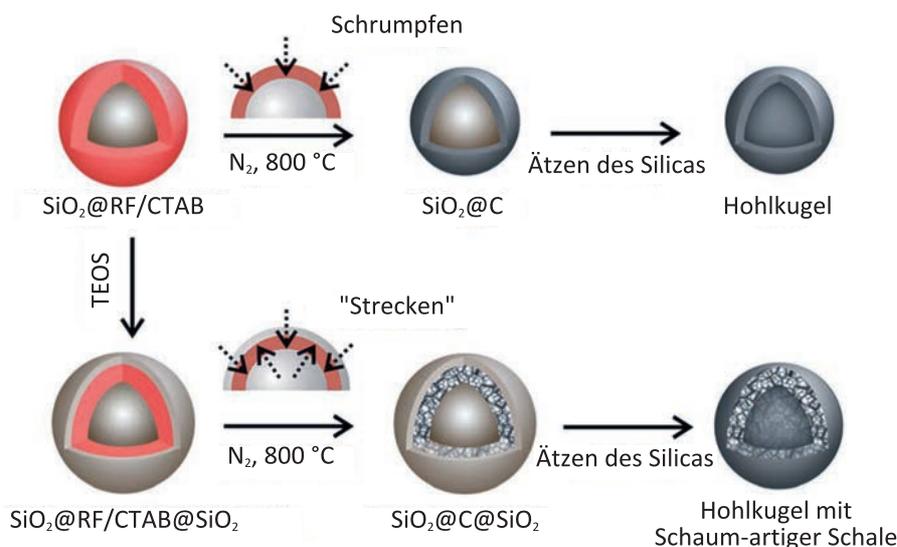


Abbildung 18: Schematische Darstellung der Synthese von Kohlenstoff-Hohlkugeln mit mikroporöser Schale (oberer Weg) und Schaum-artiger Schale (unterer Weg). Abgedruckt mit Erlaubnis von [172]. Copyright 2014, Royal Society of Chemistry.

Ein ähnliches System setzten Fang *et al.* ein, um trotz der Verwendung unporöser Silica-Partikel als Templat Mesoporen in der Schale zu erhalten. Hierfür waren allerdings mehrere Schritte notwendig. Zunächst wurden unter Zugabe von CTAB als vermittelndes Molekül Stöber-Partikel mit Resorcin-Formaldehyd-Polymer überzogen. Diese $\text{SiO}_2@RF/CTAB$ -Partikel wurden im Anschluss mit einer weiteren Schicht an Silica versehen. Die daraus resultierenden $\text{SiO}_2@RF/CTAB@SiO_2$ -Partikel wurden carbonisiert und das Silica aufgelöst, wodurch sich

Kohlenstoff-Hohlkugeln mit einer Schaum-artigen Schale bildeten, die große Mesoporen einer breiten Größenverteilung mit einem Maximum von etwa 25 nm enthielt. Die Bildung dieser Schale wurde dahingehend erklärt, dass das CTAB die Wechselwirkung zwischen dem Polymer und dem Silica erhöhe. Dadurch werde das Polymer während der Carbonisierung in Richtung des Silica-Kerns und der zusätzlichen Schale auseinandergezogen, wodurch sich die Schaum-ähnliche Struktur ausbilde.^[172] Abbildung 18 zeigt die Unterschiede in den Synthesen, die zu Hohlkugeln mit mikroporöser bzw. Schaum-artiger Schale führen.

Über einen weiteren Bereich in ihrer Größe kontrollierbare Mesoporen in der Schale wurden durch parallele Kondensation von Silica und Resorcin-Formaldehyd-Polymer auf Stöber-Partikeln hergestellt. Die Wechselwirkung zwischen den als Kolloid vorliegenden Partikeln und der Silica-Vorstufe Tetraethylorthosilicat (TEOS) sowie den Resorcin-Formaldehyd-Oligomeren wurde durch Zugabe von Cetyltrimethylammoniumchlorid sichergestellt. Durch eine Hydrothermalbehandlung des Silica-Polymer-Komposits vor der Carbonisierung konnte die Größe der Mesoporen in der Schale zwischen 4 und 15 nm eingestellt werden.^[173]

Einen ähnlichen Ansatz verfolgten Noonan *et al.*, denen es jedoch gelang, die Synthese wieder als Eintopfsynthese durchzuführen. Dies war möglich, da sie statt Resorcin und Formaldehyd Dopamin als Kohlenstoff-Vorstufe einsetzten und dieses erst nach kurzer Zeit der Stöber-Partikel-Synthese zufügten. Dopamin polymerisiert unter den Synthese-Bedingungen für Stöber-Partikel sehr schnell, sodass über den Zugabezeitpunkt die Konzentration noch nicht kondensierten TEOS gesteuert werden kann. Dadurch wiederum wird sowohl die Größe der bereits bestehenden Kerne beeinflusst als auch die Zusammensetzung der Schale, da zwischen TEOS und Dopamin ionische Wechselwirkungen bestehen, die deren Co-Kondensation auf der Oberfläche der bestehenden Kerne begünstigen. Nach der Carbonisierung und Entfernung des Silicas wurden damit Hohlkugeln mit mesoporöser Schale erhalten, deren Porosität mit späterer Dopamin-Zugabe abnimmt.^[174]

Polymer-Partikel

Als Polymer-Templat für Kohlenstoff-Hohlkugeln werden hauptsächlich Polystyrol-Partikel eingesetzt. Diese können in einem ähnlichen Prozess mit einer Kohlenstoff-Vorstufe beschichtet werden wie Stöber-Partikel. Der Vorteil in der Verwendung von Polystyrol (PS) gegenüber dem Einsatz von Silica liegt darin, dass dieses sich ab einer Temperatur von 400 °C zersetzt, weshalb in der Regel kein zusätzlicher Schritt zum Lösen des Templats in Flusssäure oder konzentrierter Natronlauge nötig ist.^[161]

So konnten Kohlenstoff-Hohlkugeln mit mikroporöser Schale durch die Beschichtung von PS-Partikeln mit Glucose in Gegenwart von Natriumdodecylsulfat hergestellt werden. Eine anschließende Hydrothermalbehandlung gefolgt von der Carbonisierung mit parallel ablaufender Zersetzung des Templats führte zu den Hohlkugeln.^[175]

Auch die Beschichtung von PS-Partikeln mit Phenol-Formaldehyd-Polymer (PF-Polymer) ist möglich und führt ebenfalls zu mikroporösen Kohlenstoff-Hohlkugeln. Allerdings war in diesem Fall eine zusätzliche Beschichtung der PS@PF-Partikel mit einer dünnen Silica-Schicht

notwendig, um eine Aggregatbildung der Hohlkugeln zu verhindern.^[176] Da diese hinterher allerdings in einem zusätzlichen Schritt wieder entfernt werden muss, ist der Vorteil gegenüber der Verwendung von Stöber-Partikeln als Kern fragwürdig.

Um unter Verwendung von PS als Templat auch Hohlkugeln mit mesoporöser Schale herzustellen verfolgten Chen *et al.* einen Ansatz, der sich an der Verwendung von Silica-Partikeln mit mesoporöser Schale als Templat orientiert. Sie überzogen PS-Partikel unter Verwendung von CTAB als SDA mit einer mesoporösen Silica-Schale. Anschließende Behandlung der PS/Silica-Komposite mit Tetrahydrofuran führte dazu, dass sich das PS des Kerns zunächst löste, dann aber in den Mesoporen wieder absetzte. Durch eine stärkere Vernetzung des wieder abgesetzten Polystyrols über Friedel-Crafts-Alkylierung konnte bei 600 °C in einer Stickstoff-Atmosphäre dessen Umwandlung in Kohlenstoff erreicht werden, sodass nach Auflösen des Silicas Kohlenstoff-Hohlkugeln mit mesoporöser Schale erhalten wurden.^[177]

Metall-basierte Template

Metall-basierte Template beruhen entweder auf der Verwendung von Metallsalz-Nanopartikeln oder auf der Generierung kleiner Tropfen flüssigen Metalls, die dann als Templat fungieren. Auch die Metallsalze werden häufig erst im Verlauf der Synthese generiert und nicht als zuvor synthetisierte Nanopartikel zugegeben.

Die Verwendung von Nanopartikeln aus Zinkselenid als Templat läuft zum Beispiel folgendermaßen ab: Beim Erhitzen von Zinkselenid-Pulver auf 1100 °C unter Inertgas-Atmosphäre in einem Quarzrohr werden Zinkselenid-Nanopartikel aus der Gasphase auf der Oberfläche des Rohres abgeschieden. Wird zu diesem Zeitpunkt Toluol-Dampf zugeführt, wird dieser auf der Oberfläche der Nanopartikel adsorbiert und zersetzt sich dort zu Kohlenstoff. Weiteres Erhitzen des Systems auf 1200 °C führt zum Verdampfen des Zinkselenids und damit zur Entstehung von Kohlenstoff-Hohlkugeln mit mikroporöser Schale.^[178]

Auch die Reduktion von Tetrachlormethan in Gegenwart von Kupfer und Kupfer(II)chlorid führt zur Entstehung von Kohlenstoff-Hohlkugeln. Hierbei wird Tetrachlormethan bei 200 °C in Gegenwart des Chlorids unter Bildung weiteren Kupfer(II)chlorids zu Kohlenstoff reduziert. Der genaue Mechanismus der Strukturierung ist nicht bekannt, aufgrund der unregelmäßigen Größenverteilung der entstehenden Partikel wird jedoch vermutet, dass entweder Kupfer oder Kupferchlorid als Templat für den Hohlraum fungieren. Auch die auf diesem Wege erhaltenen Kohlenstoff-Hohlkugeln weisen Mikroporen in der Schale auf.^[179]

Auch Natrium wurde als Reduktionsmittel für eine Kohlenstoff-haltige Verbindung eingesetzt, wobei sich ebenfalls Kohlenstoff-Hohlkugeln bildeten. Als Vorläuferverbindung wurde Hexachlorbenzol verwendet, das durch Natrium unter Freisetzung von Natriumchlorid zu Kohlenstoff reduziert wird. Verschiedene Synthesebedingungen unterschiedlicher Gruppen führten dabei zu unterschiedlichen Produkten. Hu *et al.* setzten die Reaktanden in stöchiometrischen Verhältnissen bei 160 °C um und erhielten nach thermischer Behandlung bei 1400 °C Hohlkugeln eines Durchmessers zwischen 50 und 100 nm.^[180] Cai *et al.* hingegen verwendeten einen fünffachen Überschuss an Natrium bei einer Reaktionstemperatur von 400 °C und isolierten

Hohlkugeln mit einem Durchmesser von 150 bis 500 nm.^[181] Im ersten Fall wird von einer strukturierenden Wirkung des entstehenden Natriumchlorids ausgegangen, während im zweiten Fall kleine Tropfen flüssigen Natriums das Templat zu bilden scheinen.

Da die auf Metallen basierenden Template in der Regel nicht vorgefertigt, sondern *in-situ* generiert werden, kann die ablaufende Strukturierung prinzipiell auch als eine Art Selbstorganisation von Templat- und Kohlenstoff-Vorstufe betrachtet werden.

1.3.6.2 Verwendung von weichen Templaten für die Bildung des Hohlraums

Der Vorteil der Verwendung harter Template zur Generierung des Hohlraums liegt in der guten Kontrolle über die Eigenschaften der entstehenden Hohlkugeln. Nachteilig ist beim überwiegenden Anteil der Synthesen die Notwendigkeit, die Template zuvor zu synthetisieren und im Anschluss mit stark ätzenden oder giftigen Chemikalien wieder zu entfernen. Die Verwendung weicher Template hingegen beruht in der Regel auf der Selbstorganisation von Kohlenstoff-Vorläuferverbindungen mit (organischen) Molekülen, die sehr leicht wieder zu entfernen sind oder sogar gar keinen zusätzlichen Entfernungsschritt erfordern. Typische weiche Template für den Hohlraum sind Emulsionstropfen und Gasblasen.^[161]

In einem der ersten Ansätze zur Synthese von Kohlenstoff-Hohlkugeln mit weichem Templat wurde eine Wasser-in-Öl-Emulsion unter Zugabe von Harnstoff verwendet. Als Kohlenstoffquelle wurde ein amphiphiles Kohlenstoff-haltiges Material eingesetzt, das durch Oxidation von Koks mit einem Gemisch Schwefelsäure und Salpetersäure erhalten wurde. Es wird davon ausgegangen, dass die Kohlenstoff-Vorläuferverbindung an der Grenzfläche der Emulsionstropfen polymerisiert, wobei die Rolle des Harnstoffs nicht vollständig geklärt ist. Die gebildeten Hohlkugeln wiesen eine breite Größenverteilung von 2 bis 15 μm im Durchmesser auf.^[182]

Ein weiteres Beispiel für die Verwendung von Emulsionstropfen als Templat für den Hohlraum ist die Arbeit von Wang *et al.* Durch die Verwendung des Blockcopolymers P123 mit Natriumoleat in wässriger Lösung bildete sich eine stabile Emulsion. An den Oberflächen der Emulsionstropfen konnte während eines Hydrothermalschrittes die Polymerisation von 2,4-Dihydroxybenzoesäure und Formaldehyd ablaufen, da die Säure mit den negativ geladenen Gruppen des Oleats wechselwirkt. Durch Carbonisierung können die so gebildeten Polymer-Hohlkugeln in Kohlenstoff überführt werden. Durch Variationen in der Reaktionstemperatur und der Konzentration der Monomere konnte der Durchmesser der Hohlkugeln zwischen 100 und 300 nm eingestellt werden, während die Dicke der Schale zwischen 20 und 60 nm variiert werden konnte.^[183]

Durch Zugabe von Natriumdodecylsulfat zu einer wässrigen Lösung von Glucose konnten durch Hydrothermalbehandlung derselben zwischen 160 und 180 °C Hohlkugeln mit variablem Durchmesser hergestellt werden. Dabei konnte die Größe des Hohlraums durch die zugegebene Menge an Natriumdodecylsulfat zwischen 50 nm und 3 μm und die Dicke der Schale durch die Konzentration an Glucose sowie die Dauer und Temperatur der Hydrothermalbehandlung zwischen 10 und 300 nm eingestellt werden. Es wird vermutet, dass während der Hydrothermalbehandlung entstehende Gase wie Kohlenstoffmonoxid und -dioxid sowie Wasserstoff als

Templat für den Hohlraum fungieren.^[184] Welche Rolle das Natriumdodecylsulfat spielt, ist nicht abschließend geklärt,^[161] eine mögliche Erklärung ist jedoch, dass es sich mit dem hydrophilen Ende nach außen und dem hydrophoben Ende nach innen auf den Gasblasen anlagert und über die Sulfatgruppe mit der Glucose wechselwirkt.^[185]

Generell sind weiche Template zur Bildung des Hohlraums weniger vielseitig einsetzbar als harte Template und führen häufig zu einer schlechteren Kontrolle über die Morphologie des Produkts.^[161] Obwohl sich weiche Template leichter entfernen lassen, kommen sie daher seltener zum Einsatz.

1.3.7 Monolithische Kohlenstoffe

Für die Anwendung als Säulenmaterial in der Chromatographie, als Membran oder als Elektrodenmaterial sind besonders monolithische Kohlenstoffe von Interesse.^[48,186,187] Für deren Synthese in größerem Maßstab kommen drei verschiedene Wege in Frage. Eine Möglichkeit ist die Verwendung von Silica-Monolithen als Exotemplat, die dann wie beim Exotemplatverfahren üblich mit einer Kohlenstoff-Vorstufe imprägniert und carbonisiert werden, um bei Entfernung des Templats einen porösen Kohlenstoff-Monolithen zu ergeben. Außerdem können monolithische Kohlenstoffe auch ohne Verwendung eines klassischen Templats durch Synthese und Carbonisierung von Polymer-Aerogelen sowie die Synthese von porösen Polymeren durch Phasenseparation und deren Carbonisierung erhalten werden.

1.3.7.1 Herstellung monolithischer Kohlenstoffe über das Exotemplatverfahren

Im Jahr 2003 wurde das Exotemplatverfahren von Lindén und Mitarbeitern auf die Synthese monolithischer Kohlenstoffe ausgeweitet. Sie verwendeten einen durch Phasenseparation hergestellten Silica-Monolithen als Templat, der neben den durch die Entmischung erhaltenen Makroporen kleine Mesoporen enthielt, die durch Verwendung eines Tensids generiert wurden. Als Kohlenstoff-Vorläuferverbindung setzten sie Furfurylalkohol ein. Der nach Entfernung des Templats erhaltene hierarchisch poröse Kohlenstoff zeigte ein System durchgehender Makroporen und ungeordnete Mesoporen in den Wänden. Durch Variation der Makro- und Mesoporengröße im Templat konnten auch die entsprechenden Porengrößen im Kohlenstoff variiert werden.^[48] In den folgenden Jahren wurde die Synthese von verschiedenen Gruppen auch mit Saccharose,^[188] Mesophasen-Pech^[189] und ionischen Flüssigkeiten^[190] als Kohlenstoff-Vorstufe durchgeführt. Durch die Verwendung von Mesophasen-Pech wurde ein höherer graphitischer Anteil erreicht, während der Einsatz von ionischen Flüssigkeiten zu einem erhöhten Stickstoffanteil im Kohlenstoff führte.

Auch wenn dieses Verfahren einige Möglichkeiten zur Einstellung der Porengröße durch deren Variation im Templat mit sich bringt, bleiben die erreichbaren Porengrößen doch beschränkt. Zudem bringt dieses Verfahren die üblichen Nachteile des Exotemplatverfahrens wie aufwändige Synthesen und die notwendige nachträgliche Entfernung des Templats mit sich.

1.3.7.2 Kohlenstoff-Xerogele und Aerogele

Auf direktem Wege können monolithische Kohlenstoffe durch Synthese von Kohlenstoff-Gelen hergestellt werden. Um diese darzustellen, werden organische Vorläuferverbindungen durch den Sol-Gel-Prozess in dreidimensionale Polymer-Netzwerke überführt. Häufig eingesetzte Verbindungen sind Resorcin und Formaldehyd unter Zusatz eines Katalysators, der die Polymerisation beschleunigt. Überkritisches Trocknen des Polymers führt zu Polymer-Aerogelen, während das Trocknen unter nicht-überkritischen Bedingungen zu Polymer-Xerogelen führt. Durch Pyrolyse des Polymers in einer Inertgas-Atmosphäre werden die entsprechenden Kohlenstoff-Aerogele und -Xerogele erhalten. Dieses können Poren im Bereich von kleinen Mesoporen ab etwa 5 nm bis hin zu Makroporen von 100 nm Größe enthalten.^[102,103]

Die ersten Aerogele aus Resorcin und Formaldehyd, die später zu den ersten Kohlenstoff-Aerogelen umgesetzt wurden, synthetisierte Pekala 1989.^[55,56] Auf der von ihm entwickelten Synthese basieren bis heute die meisten Ansätze zur Synthese von Aerogelen aus Resorcin und Formaldehyd. In einem typischen Ansatz werden die beiden Monomere in Gegenwart eines Katalysators in Wasser gelöst und in einem verschlossenen Gefäß über einen ausreichenden Zeitraum (üblicherweise zwischen 2 und 7 Tagen) erhitzt. Dabei finden die Bildung und Aushärtung des Gels statt, wobei eine durch das Gefäß vorgegebene monolithische Form erhalten werden kann. Anschließend kann ein Lösungsmittelaustausch des Wassers gegen ein organisches Lösungsmittel stattfinden, worauf dann die Trocknung des Gels folgt.^[102] Das von Pekala verwendete Natriumcarbonat ist bis heute der gebräuchlichste Katalysator in der Synthese von Resorcin-Formaldehyd-Gelen (RF-Gel).

Während der Gel-Bildung findet eine Polymerisation von Resorcin und Formaldehyd statt. Diese läuft im Wesentlichen in zwei Schritten ab. Zunächst findet die Substitution eines oder mehrerer Protonen des Resorcins durch Formaldehyd statt, wodurch sich verschiedene Hydroxymethylverbindungen des Resorcins bilden. Diese können dann unter Ausbildung von Methylenbrücken weiterreagieren. Untersuchungen der Polymerisation, die auch als Gel-Bildung bezeichnet wird, bei verschiedenen pH-Werten zeigten, dass die Zeit bis zur Ausbildung des Gels, die Gelzeit, ein Maximum bei einem pH-Wert zwischen 3 und 5 durchläuft. Darüber und darunter verläuft die Gel-Bildung wesentlich schneller, sodass davon ausgegangen wird, dass bis zu einem pH-Wert von etwa 3 eine Katalyse durch Protonen stattfindet, während die Reaktion bei pH-Werten über 5 durch Hydroxidionen katalysiert wird.^[96,191]

Um den pH-Wert einzustellen, kann neben Natriumcarbonat eine Reihe weiterer Katalysatoren verwendet werden. Als basische Katalysatoren fungieren vor allem weitere Alkalimetallcarbonate^[192] sowie Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide.^[193,194] Saure Katalysatoren, die Verwendung finden, sind Salpeter-,^[195] Perchlor-,^[196] Essig-,^[197] Oxal-,^[198] *p*-Toluolsulfon-,^[198] Salz-^[199] und Pikrinsäure.^[200]

Abhängig davon, ob eine Säure oder eine Base verwendet wurde, um den gewünschten pH-Wert einzustellen und damit eine Katalyse durch Protonen oder Hydroxidionen vorliegt, wird auch von saurer oder basischer Katalyse der Gel-Bildung gesprochen.^[103,191]

Bei basischer Katalyse bildet sich durch Deprotonierung der Hydroxylgruppe des Resorcins und darauf folgende nucleophile Substitution eines Protons durch Formaldehyd nach der Reaktionsgleichung in Abbildung 19 zunächst 4-(Hydroxymethyl)resorcin und zu einem geringen Anteil 2-(Hydroxymethyl)resorcin.^[191]

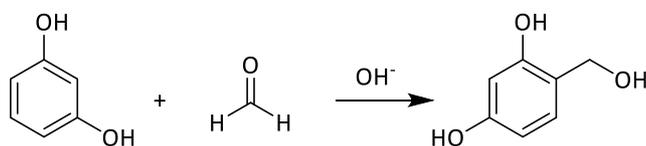


Abbildung 19: Reaktionsgleichung für die basisch katalysierte Synthese von 4-(Hydroxymethyl)resorcin.

Durch erneutes Ablaufen dieser Reaktion mit 4-(Hydroxymethyl)resorcin entstehen die in Abbildung 20 gezeigten Bis- und Tris(hydroxymethyl)resorcin-Verbindungen, wobei am häufigsten das 2,4,6-Tris(hydroxymethyl)resorcin und am seltensten das 4,6-Bis(hydroxymethyl)resorcin auftritt. Je höher dabei der Anteil an Formaldehyd im Vergleich zum Resorcin ist, desto größer ist auch der Anteil des gebildeten Tris(hydroxymethyl)resorcins.^[191]

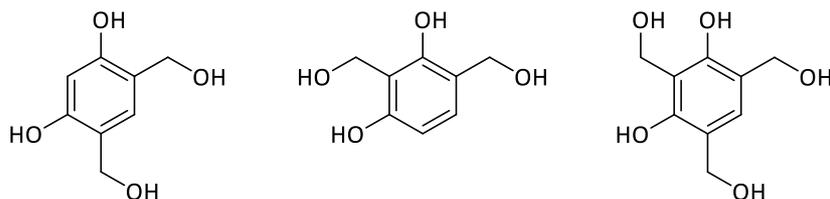


Abbildung 20: Mögliche mehrfach hydroxymethylierte Verbindungen: 4,6-Bis(hydroxymethyl)resorcin, 2,4-Bis(hydroxymethyl)resorcin und 2,4,6-Tris(hydroxymethyl)resorcin.

Im nächsten Schritt kondensieren zwei Hydroxymethyl-Verbindungen unter Abspaltung von Wasser zu einem Dibenzylether bzw. unter Abspaltung von Wasser und Formaldehyd zu einem Methylen-verbrückten Dimer. Da die Benzylether unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil sind, reagieren sie unter Abspaltung von Formaldehyd schnell zur Methylen-verbrückten Verbindung weiter.^[191] In Abbildung 21 ist dies am Beispiel von 4-(Hydroxymethyl)resorcin dargestellt.

Wenn diese Reaktion mit mehrfach hydroxymethylierten Verbindungen abläuft, ist im Produkt ein reaktives Zentrum für die Weiterreaktion vorhanden, sodass sich immer stärker verzweigte Netzwerke bilden können bis die Gel-Bildung auftritt. Der Grad der Quervernetzung kann über die Formaldehyd-Konzentration gesteuert werden, da diese den Anteil der Hydroxymethylgruppen pro Resorcin-Einheit beeinflusst.

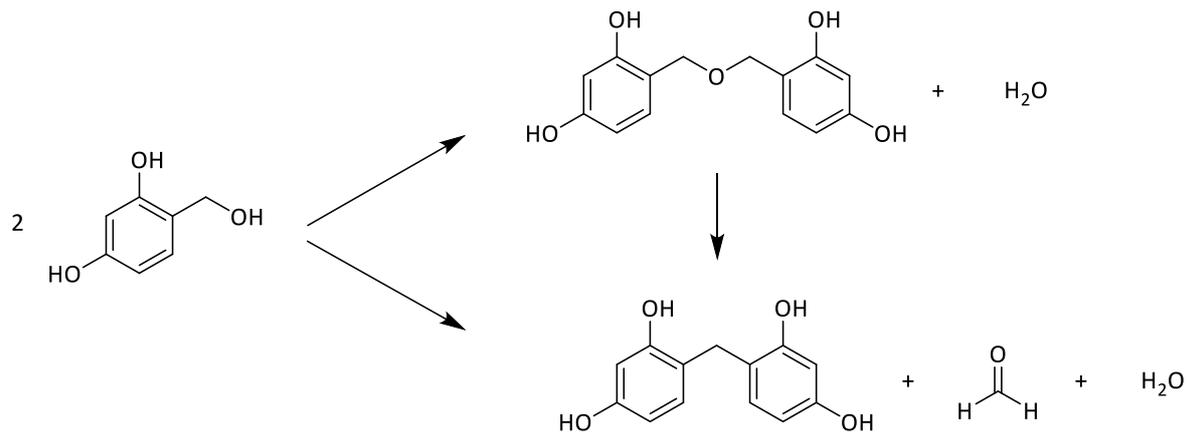


Abbildung 21: Die Kondensation von zwei Molekülen 4-(Hydroxymethyl)resorcin führt sowohl zum entsprechenden Dibenzylether als auch zu einem Methylen-verbrückten Dimer. Das Dimer kann entweder auf direktem Wege aus zwei Molekülen 4-(Hydroxymethyl)resorcin oder durch Zerfall des Ethers gebildet werden.

Wird die Reaktion von Resorcin mit Formaldehyd sauer katalysiert, wird das Formaldehyd zunächst protoniert. Damit kann die Substitution des Protons am Resorcin ablaufen, ohne dass zuvor eine Deprotonierung der Hydroxylgruppe stattfinden muss. Durch die Substitution werden zunächst die protonierten Formen des 4- und 2-(Hydroxymethyl)resorcins gebildet. Diese sind jedoch so reaktiv, dass sie, statt zum (Hydroxymethyl)resorcin deprotoniert zu werden, direkt mit einem Molekül Resorcin zum Methylen-verbrückten Dimer reagieren.^[191] Abbildung 22 zeigt die Teilreaktionen am Beispiel der am häufigsten auftretenden 4,4'-verbrückten Verbindung.

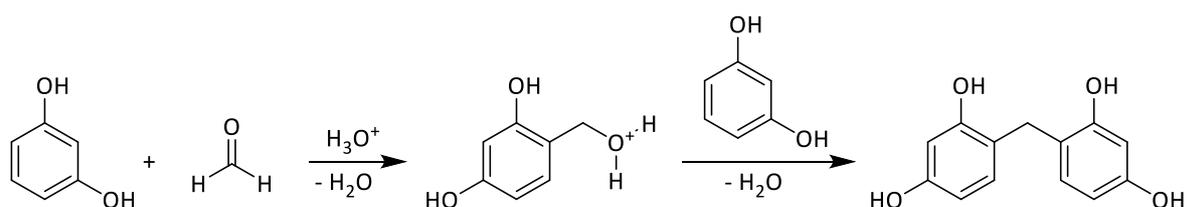


Abbildung 22: Teilreaktionen der sauer katalysierten Synthese des 4,4'-Methylen-verbrückten Resorcin-Dimers.

Neben 4,4'-Methylenbrücken entstehen zu geringeren Anteilen auch 2,4'- und 2,2'-verbrückte Verbindungen. Da die Dimerisierung abläuft, bevor das Oxoniumion des (Hydroxymethyl)resorcins mit weiterem Formaldehyd reagieren kann, findet in der Regel nur eine Verlängerung der Kette mit einem geringen Anteil an Quervernetzungen statt. Aus diesem Grund bilden sich bei saurer Katalyse stärker lineare Polymere.^[191]

Je nachdem, welche Art von Katalysator verwendet wurde, unterscheiden sich die gebildeten Gele auch optisch. Während basisch katalysierte Gele als Cluster aus Primärpartikeln beschrie-

ben werden, erinnern sauer katalysierte Gele an perfekte Kugeln, die in verzweigten Ketten angeordnet sind.^[103,197]

Mechanistisch wird die Bildung von RF-Gele entweder als Phasenseparation in Folge der Polymerisation^[201] oder als Aggregatbildung eines Kolloids beschrieben.^[202] Neuere Untersuchungen zeigten, dass eine Kombination dieser beiden Mechanismen abzulaufen scheint.^[203,204]

Die Struktur und Eigenschaften des gebildeten Gels werden jedoch nicht wie bei einer klassischen Phasenseparation durch Variation des Lösungsmittels gesteuert, sondern durch eine Veränderung der Polymerisationsbedingungen. Hierzu gehören die Konzentration der Reaktanden und des Katalysators sowie die die Dauer der im Anschluss stattfindenden Aushärtung. Auch die Trocknungsmethode hat einen großen Einfluss auf die Struktur des Gels.^[102,103]

Die Konzentration der Reaktanden wird in der Regel über das Massenverhältnis der Monomere zur Gesamtmasse der Ausgangslösung definiert und häufig nur als Massenverhältnis bezeichnet. Niedrige Monomerkonzentrationen führen zu einem größeren Abstand der Primärpartikel voneinander, sodass die Porengröße und das Porenvolumen des Gels zunehmen. Bei hohen Monomerkonzentrationen hingegen nehmen Porenvolumen und Porengröße entsprechend ab.^[198,205] Außerdem führen höhere Monomerkonzentrationen zu homogeneren Produkten. Gele, die mit einem Massenverhältnis von weniger als 0.2 hergestellt wurden, wurden als sehr inhomogen beschrieben.^[197]

Die Konzentration des Katalysators wird meistens in Form des Verhältnisses von Resorcin zu Katalysator angegeben (R/K-Verhältnis) und ist der Faktor, der die Struktur des Gels am stärksten beeinflusst. Zuerst macht sich das R/K-Verhältnis in der Gelzeit bemerkbar. Je höher R/K bzw. je kleiner der Katalysatoranteil ist, umso länger dauert die Gel-Bildung, weil weniger reaktive Positionen im Sol vorhanden sind, an denen sich Cluster ausbilden können. Dies führt dazu, dass sich weniger stark verzweigte Netzwerke und größere Partikel ausbilden. Daraus wiederum resultieren größere Porendurchmesser und -volumina sowie niedrigere spezifische Oberflächen. Umgekehrt führen kleine R/K-Werte zu kurzen Gel-Zeiten und stark verzweigten Netzwerken kleiner Cluster, die kleinere Poren enthalten und höhere Oberflächen aufweisen.^[103,206,207]

Die Dauer der Aushärtung eines Gels hat vor allem einen Einfluss auf seine Stabilität und Festigkeit. Je länger das Gel Zeit hat auszuhärten, desto höher ist der Grad an Quervernetzung und damit seine Stabilität.^[102]

Überkritisches Trocknen der nassen Gele mit Kohlenstoffdioxid führt zu Aerogelen, in denen die Struktur des nassen Gels weitestgehend erhalten bleibt. Vor der überkritischen Trocknung muss allerdings ein zeitaufwändiger Austausch des während der Synthese als Lösungsmittel verwendeten Wassers gegen ein organisches Lösungsmittel wie Aceton erfolgen.^[56,103,208] RF-Gele können außerdem getrocknet werden, indem sie bei einer Temperatur von 60 °C über eine Dauer von mehreren Tagen langsam evakuiert werden. Durch diesen Trocknungsprozess werden Xerogele erhalten, in denen aufgrund der an der Grenzfläche zwischen flüssiger und gasförmiger Phase wirkenden Kapillarkräfte die Poren deutlich geschrumpft und teilweise zerstört sind.^[103,208] Weitere Möglichkeiten RF-Gele zu trocknen bestehen in der Gefriertrocknung und

der Trocknung in einer Mikrowelle. Durch Gefriertrocknung werden sogenannte Cryogele erhalten, in denen durch geschickte Wahl der Bedingungen die Porenstruktur des nassen Gels zu großen Teilen erhalten bleibt. Allerdings entstehen zusätzliche sehr große Makroporen durch das Wachstum von Eiskristallen während des Einfrierens.^[103,209] Der Vorteil der Mikrowellentrocknung liegt gegenüber den anderen Methoden darin, dass die Trocknungszeiten sehr kurz sind. Allerdings wurden bisher nur für Gele, die mit einem hohen Katalysator-Anteil hergestellt wurden, Produkte mit nennenswerter Porosität erhalten.^[103,210]

Außerdem berichteten Alonso-Buenaposada *et al.*, dass die Porosität von RF- und Kohlenstoff-Xerogelen stark durch den Methanol-Gehalt der verwendeten Formaldehyd-Lösung beeinflusst wird.^[211,212] Für Formaldehyd-Lösungen mit hohem Methanol-Anteil wiesen die Gele kleinere Poren und kleinere Porenvolumina auf. Sie erklärten dies dadurch, dass das Formaldehyd durch den höheren Methanol-Anteil besser stabilisiert werde, woraus eine geringere Reaktionsgeschwindigkeit für die Gel-Bildung resultiere. Da Methanol im Vergleich zu Wasser, das als weiteres Lösungsmittel verwendet wird, allerdings auch eine erhöhte Löslichkeit für die RF-Oligomere zeigt, ist die veränderte Porosität möglicherweise auch durch eine Verschiebung des Beginns der Phasenseparation bei höherem Methanol-Anteil zu erklären (siehe Abschnitte 1.1.1.4 und 1.3.7.3).

Durch nachträgliche Aktivierung mit Kohlenstoffdioxid kann die Porosität von Kohlenstoff-Gelen erhöht werden und es können, wenn sich bei geeigneter Wahl der Aktivierungsparameter kleine Mesoporen bilden, sogar hierarchisch poröse Systeme erhalten werden.^[198,213]

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Kohlenstoff-Gele eine gut erforschte Variante zur Synthese monolithischer Kohlenstoffe bieten. Nachteilig an diesem Syntheseweg ist allerdings die lange Synthesedauer von bis zu sieben Tagen für die Gel-Bildung und -Aushärtung sowie der häufig ebenfalls sehr zeitaufwändige Trocknungsprozess.

1.3.7.3 Synthese durch spinodale Entmischung

Auch durch eine Steuerung der Phasenseparation können poröse Kohlenstoff-Monolithe ohne Zugabe von Templaten erhalten werden. In der Regel wird hierfür versucht, durch chemisch induzierte Phasenseparation unter Verwendung polymerisierbarer Kohlenstoff-Vorläuferverbindungen im Phasendiagramm den Bereich innerhalb der Spinodalen zu erreichen. Auf diesem Weg können mit vergleichsweise einfachen Synthesemethoden stabile Monolithe hergestellt werden.

Schon 1996 berichteten Constant *et al.* über die Phasenseparation von Furfurylalkohol in Ethylenglycol. Die Polymerisation von Furfurylalkohol wurde durch den Katalysator *p*-Toluolsulfonsäure initiiert. Durch Variation des Monomeranteils und der Glycol-Komponente – neben Ethylenglycol wurden Di-, Tri- und Tetraethylenglycol in verschiedenen Anteilen verwendet – erhielten sie poröse Polymere mit kontinuierlicher Struktur sowie sphärische Polymer-Partikel und Polymere mit sphärischen in sich abgeschlossenen Poren. Durch Carbonisierung konnten die erhaltenen Materialien in Kohlenstoffe überführt werden, die abhängig von den Syntheseparametern Porengrößen zwischen etwa 100 nm und 5 μm zeigten.^[214]

Außerdem erzielte die Gruppe von Nakanishi und Kanamori große Fortschritte auf diesem Gebiet. Sie zeigten, dass sich verschiedene Systeme für die Synthese makroporöser Kohlenstoff-Monolithe eignen.

Die durch Azobis(isobutyronitril) katalysierte Polymerisation von Divinylbenzol in einem Gemisch von 1,3,5-Trimethylbenzol (TMB) und Polydimethylsiloxan (PDMS) führte zu makroporösen Poly(divinylbenzol)-Monolithen durch spinodale Entmischung des Polymers. Durch das Verhältnis von TMB zu PDMS konnte die Größe der entstehenden Makroporen zwischen $1\ \mu\text{m}$ und $10\ \mu\text{m}$ eingestellt werden, da durch die hohe Löslichkeit von Divinylbenzol-Oligomeren in TMB der Entmischungsvorgang verlangsamt wird.^[215] Die Carbonisierung einer Probe mit $3\ \mu\text{m}$ -Poren, ergab einen Kohlenstoff-Monolithen, der allerdings aufgrund von Schrumpfung ein um mehr als die Hälfte reduziertes Porenvolumen und Makroporen aufwies, die kleiner als $2\ \mu\text{m}$ waren. Die Schrumpfung des Materials konnte jedoch durch vorherige Sulfonierung des Polymers verringert und die Kohlenstoff-Ausbeute erhöht werden.^[216]

Auch Monolithe aus Polysilsesquioxanen nutzte die Gruppe zur Synthese von Kohlenstoff-Monolithen.^[217] Diese wurden durch mit Salpetersäure katalysierte Gel-Bildung von 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol^[218] (BTEB) bzw. 4,4'-Bis(triethoxysilyl)biphenyl^[219] (BTEBP) hergestellt. Die Gel-Bildung von BTEB wurde in *N,N*-Dimethylformamid und die von BTEBP in *N,N*-Dimethylacetamid durchgeführt. Die Phasenseparation wurde in beiden Fällen durch die Zugabe von F127 hervorgerufen, das durch Adsorption auf der Oberfläche des jeweiligen Polysilsesquioxans dessen Löslichkeit im Lösungsmittel herabsetzt. Durch Variation des F127-Anteils konnte im Fall von BTEB die Porengröße zwischen $100\ \text{nm}$ und $1.5\ \mu\text{m}$ eingestellt werden.^[218] Bei Verwendung von BTEBP wurden Porengrößen zwischen $300\ \text{nm}$ und $2.6\ \mu\text{m}$ erhalten.^[219] Carbonisierung dieser Monolithe und Entfernung des Silica-Anteils mit Natronlauge führte zu den Kohlenstoff-Monolithen, deren Makroporen eine ähnliche Größe zeigten wie die der Polysilsesquioxan-Monolithe. Bei Verwendung von BTEB war die Schrumpfung etwas stärker ausgeprägt als bei Verwendung von BTEBP. Durch eine Hydrothermalbehandlung vor der Carbonisierung konnten zusätzlich Mesoporen im Organosilica-Gerüst generiert werden, die nach der Carbonisierung erhalten blieben.^[217] Die Bildung von Mesoporen wurde durch eine verstärkte Polykondensation und eine Form der Ostwald-Reifung der Poren während des Hydrothermalschrittes begründet.^[219]

Ein weiteres System, das Nakanishi, Kanamori und Mitarbeiter zur Herstellung von Kohlenstoff-Monolithen nutzten, war die durch Eisen(III)chlorid katalysierte Gel-Bildung von Resorcin und Formaldehyd, die in einem Gemisch von Wasser und Ethanol zur spinodalen Entmischung des Polymers führt. Durch Variation der Menge an Ethanol und Eisen(III)chlorid konnten sie die Porengröße im Kohlenstoff zwischen etwa $200\ \text{nm}$ und $3.5\ \mu\text{m}$ einstellen. Ethanol fungiert hierbei als gutes Lösungsmittel für die entstehenden RF-Oligomere und verzögert dadurch mit steigendem Anteil die Phasenseparation. Eine Erhöhung der Menge an Eisen(III)chlorid bewirkt das genaue Gegenteil, da dieses die Polarität des Lösungsmittels erhöht und damit eine schnellere Entmischung begünstigt.^[220] Durch den Austausch von Ei-

sen(III)chlorid gegen Salzsäure konnten sie ebenfalls makroporöse Kohlenstoff-Monolithe mit Porendurchmessern in vergleichbarer Größenordnung herstellen.^[221]

Auch wenn die Synthese von Kohlenstoff-Monolithen durch Phasenseparationen mit verschiedenen Ausgangsverbindungen möglich ist, werden doch hauptsächlich makroporöse Produkte erhalten. Über die Synthese mesoporöser Monolithe auf diesem Wege wurde bisher nicht berichtet. Allerdings ist es möglich, zusätzlich zu den Makroporen durch Verwendung von Tensiden Mesoporen in den Wänden zu generieren. Hierbei ist allerdings eine sorgfältige Einstellung der Synthesebedingungen notwendig, damit das Tensid nicht wie im Fall der Synthese der Polysilsesquioxane die Phasenseparation beeinflusst.

Ein Beispiel für eine solche Synthese stammt von Liang *et al.*^[222] Diese führten zunächst eine Präpolymerisation von Phloroglucin und Formaldehyd in Gegenwart von F127 in einem Lösungsmittelgemisch von Ethanol und Wasser durch. Das dabei erhaltene Polymer wurde durch Zentrifugation aus dem Lösungsmittel gewonnen, um es dann in einem Ethylenglycol zu lösen – für den Großteil der durchgeführten Synthesen in Triethylenglycol, aber auch in Mono-, Di- oder Tetraethylenglycol. In diesem Lösungsmittel trat bei fortschreitender Polymerisation die Phasenseparation ein. Ähnlich wie Constant *et al.*^[214] erhielten sie abhängig vom verwendeten glycolischen Lösungsmittel poröse Polymere mit kontinuierlicher Struktur sowie sphärische Polymer-Partikel verschiedener Größen. Außerdem stellten sie einen Einfluss der Präpolymerisationszeit fest: Je länger die Präpolymerisation dauerte, desto kleiner waren die durch Phasenseparation gebildeten Poren. Die Morphologie der Makroporen blieb nach Carbonisierung der Monolithe erhalten, es erfolgte jedoch keine exakte Bestimmung der Porengrößen, sodass eine Aussage über die Schrumpfung der Poren nicht möglich ist. Zusätzlich zu den Makroporen bildeten sich während der Carbonisierung Mesoporen durch Zersetzung des Tensids, sodass Kohlenstoffe mit hierarchischer Porenstruktur erhalten wurden.^[222]

Auf ähnliche Weise führte auch die CIPS von Phenol, 6-Diaminohexan und Formaldehyd in einem Gemisch von Ethanol und Wasser bei Zugabe von F127 zu hierarchisch porösen Kohlenstoff-Monolithen.^[223] Diese enthielten Makroporen von etwa 9 μm und Mesoporen von 5 nm im Durchmesser.

1.4 Die Lithium-Schwefel-Batterie

Die Li-S-Batterie hat eine hohe theoretisch erreichbare spezifische Kapazität von $1675 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Damit ergibt sich eine theoretische spezifische Energie von fast $2600 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ auf Gewichtsbasis bzw. von $2200 \text{ Wh}\cdot\text{L}^{-1}$ auf Basis des Volumens. In Tabelle 1 sind diese Werte den theoretischen spezifischen Energien und Energiedichten von bereits verwendeten Li-Ionen-Batterien und Zink-Luft-Batterien gegenübergestellt. Li-S-Batterien weisen zwar eine geringere Zellspannung auf als Li-Ionen-Batterien (in diesem Fall bei Verwendung von Lithiumcobaltoxid), sie erreichen aber eine mehr als sechsmal so hohe theoretische spezifische Energie. Verglichen mit den Zink-Luft-Batterien zeigen die Li-S-Batterien eine höhere Zellspannung und weisen immer noch eine mehr als zweimal so hohe spezifische Energie auf.

Tabelle 1: Zellspannung sowie theoretische spezifische Energie und Energiedichte verschiedener Batterietypen. Die Daten sind Referenz [5] entnommen.

Batterietyp	Zellspannung / V	Spezifische Energie / Wh·kg ⁻¹	Energiedichte / Wh·L ⁻¹
Li-Ionen	3.8	387	1015
Zn-Luft	1.65	1086	6091
Li-Schwefel	2.20	2567	2199

Die praktisch erreichbare spezifische Energie einer Batterie liegt in der Regel bei einem Viertel bis zu einem Drittel des theoretischen Werts.^[5] Damit sollte sich für die Li-S-Batterie eine spezifische Energie zwischen 600 Wh·kg⁻¹ und 850 Wh·kg⁻¹ erreichen lassen. Diese Zahlen erklären, warum das Interesse an der Li-S-Batterie in den letzten zwanzig Jahren stark zugenommen hat, obwohl das System relativ kompliziert ist und einige Probleme mit sich bringt, auf die in den nächsten Abschnitten ausführlich eingegangen wird.

Die Energiespeicherung in Batterien erfolgt in Form von chemischer Energie in einem Aktivmaterial. Durch Redox-Prozesse kann diese in elektrische Energie umgewandelt werden. Dabei unterscheidet man Primär- und Sekundärbatterien: Primärbatterien sind für den einmaligen Gebrauch konzipiert und können nicht wieder aufgeladen werden. Sekundärbatterien hingegen können nach der Entladung mit elektrischem Strom wieder aufgeladen und daher mehrfach verwendet werden.^[224,225] Im deutschen Sprachraum hat sich die Bezeichnung „Batterie“ für Primärbatterien und die Bezeichnung „Akkumulator“ oder „Akku“ für Sekundärbatterien durchgesetzt.

Ein Entladungs- und Aufladungsvorgang einer Sekundärbatterie wird als Zyklus bezeichnet.^[225] Die Geschwindigkeit der Entladung bzw. Aufladung wird dabei durch die C-Rate charakterisiert. Diese wird in Vielfachen von C (nC) angegeben und wird nach Gleichung 1 aus der theoretischen Kapazität C_{th} der Batterie in Ah und dem eingesetzten Ladestrom I in A berechnet.

$$n = \frac{I}{C_{th}} \quad (1)$$

Damit entspricht die C-Rate dem Kehrwert der Zeit, innerhalb derer die Batterie bei tatsächlichem Erreichen der theoretischen Kapazität geladen würde. Das bedeutet, dass die theoretische Ladezeit einer Batterie bei einer Rate von 1 C bei einer Stunde liegt.^[226]

Batterien sind in der Regel aus mehreren parallel oder in Reihe geschalteten elektrochemischen Zellen zusammengesetzt, in denen die Umwandlung chemischer in elektrische Energie stattfindet.^[224]

1.4.1 Bestandteile einer elektrochemischen Zelle

Eine Zelle setzt sich aus Anode, Kathode und Elektrolyt zusammen. Bei der Anode handelt es sich um die negative Elektrode der Zelle. Sie wird während des Entladungsvorgangs oxidiert und gibt damit Elektronen ab. Die Kathode nimmt Elektronen auf und wird somit reduziert, was sie zur positiven Elektrode der Zelle macht. Der Elektrolyt verbindet die Elektroden und fungiert als Leiter für die Ionen, die im Verlauf der Reaktion zwischen Anode und Kathode ausgetauscht werden.^[224,225]

Bei der Wahl der Anode spielt vor allem ihre Effizienz als Reduktionsmittel eine Rolle. Das bedeutet, dass sie ein möglichst negatives Elektrodenpotential haben sollte. Wichtige Faktoren sind außerdem eine gute Leitfähigkeit, eine hohe Stabilität sowie die Herstellungsmöglichkeiten und Kosten. Aus diesem Grund kommen häufig Anoden auf Basis von Zink oder Lithium zum Einsatz. Die Kathode sollte entsprechend ein möglichst hohes positives Elektrodenpotential aufweisen. Außerdem ist wichtig, dass sie stabil gegenüber dem Elektrolyten ist und eine hohe Arbeitsspannung liefert. Gebräuchliche Kathodenmaterialien sind heutzutage Metalloxide. Es wird jedoch an Materialien geforscht, die höhere Kapazitäten und höhere Energiedichten mit sich bringen wie zum Beispiel Schwefel.^[224,225] Der Elektrolyt sollte gut Ionen leiten, aber elektrisch isolierend sein, da sonst ein Kurzschluss der Zelle resultieren würde. Außerdem sollte er keine Reaktionen mit den Elektrodenmaterialien eingehen, keine Veränderung seiner Eigenschaften mit der Temperatur mit sich bringen und sicher in der Handhabung sein.^[224]

Zusätzlich enthalten elektrochemische Zellen einen Separator, der Kathode und Anode räumlich voneinander trennt und dadurch deren Kurzschluss verhindert. Der Separator muss durchlässig für den Elektrolyten sein, um die Ionenleitfähigkeit aufrecht zu erhalten.^[224]

1.4.2 Aufbau und Funktionsweise der Lithium-Schwefel-Batterie

Der Aufbau einer Li-S-Zelle ist in Abbildung 23 gezeigt. Eine solche besteht in der Regel aus einer Lithium-Metall-Anode und einer Schwefel-Kathode, die durch einen organischen Elektrolyten voneinander getrennt werden. Da Schwefel keine elektrische Leitfähigkeit aufweist, wird dieser in der Kathode mit einem leitfähigen Material wie zum Beispiel Kohlenstoff gemischt.^[6,227] Als Elektrolyt kommt in der Regel ein Lithiumsalz in einem organischen Lösungsmittel zum Einsatz. Häufig verwendet werden Kombinationen der Salze Lithium-Trifluormethansulfonat, Lithium-Bis(trifluormethyl)sulfonylimid (LiTFSI), Lithium-Hexafluorophosphat und Lithiumperchlorat mit den Ethern Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan (DME) oder 1,3-Dioxolan (DOL). Außerdem wird dem Elektrolyten häufig Lithiumnitrat zugesetzt.^[228] Auf dessen Funktion wird in Abschnitt 1.4.3 genauer eingegangen.

Die Energiespeicherung in der Li-S-Batterie beruht auf der Reaktion von Schwefel mit Lithium, wobei Schwefel reduziert und Lithium oxidiert wird. Dabei wird nach der in Reaktionsgleichung 6 dargestellten Gesamtreaktion Lithiumsulfid gebildet.



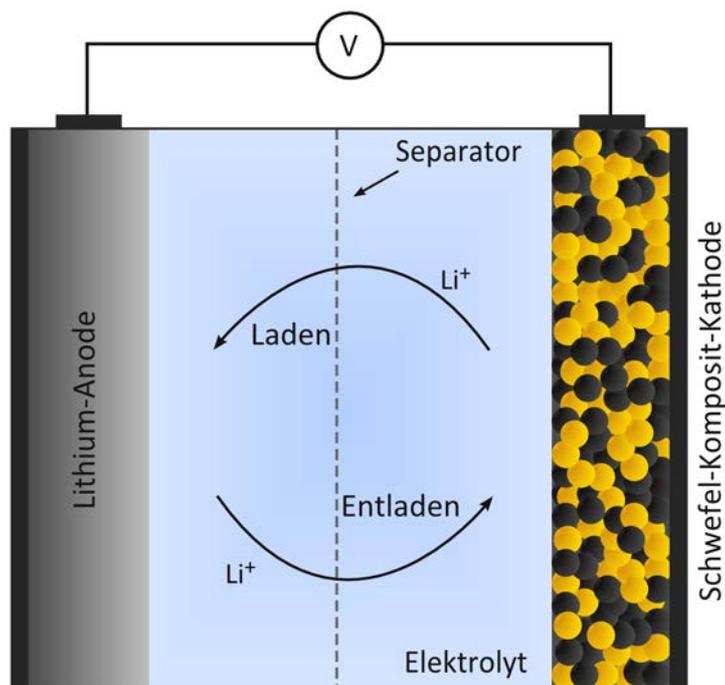


Abbildung 23: Schematische Darstellung des Aufbaus einer Li-S-Batterie. Sie besteht aus Lithium-Metall als Anode und einem Schwefel-Komposit-Material als Kathode, die durch Elektrolyt und Separator voneinander getrennt werden.

Die Reduktion des Schwefels erfolgt über verschiedene Zwischenprodukte, die Polysulfide, die miteinander im Gleichgewicht stehen und sich im Verlauf der Reaktion ineinander umwandeln. In Abbildung 24 ist der Spannungsverlauf einer Li-S-Zelle während des Entladens und Ladens wiedergegeben. Die Entladung lässt sich bei Verwendung eines organischen Elektrolyten üblicherweise in drei Bereiche einteilen.^[6] Der erste Teilbereich entspricht der schrittweisen Reduktion von elementarem Schwefel über verschiedene im Elektrolyten lösliche Polysulfide zu den ebenfalls löslichen Produkten S_5^{2-} und S_4^{2-} .^[229,230] Hierbei reagiert Schwefel zunächst nach Reaktionsgleichung 7 zu den langkettigen Sulfiden S_8^{2-} . Diese können dann weiter reduziert werden zu S_6^{2-} und S_4^{2-} (RG 8 und 9).^[231–233]



Da Li_2S_8 im Elektrolyten instabil ist, besteht außerdem die Möglichkeit, dass es unter Bildung von Schwefel und Li_2S_6 bzw. Li_2S_5 disproportioniert (RG 10 und 11).^[229,232]



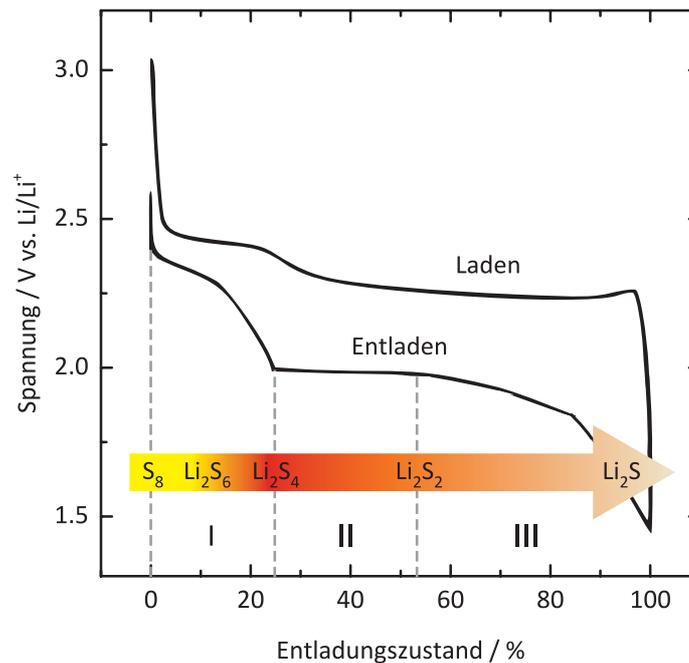


Abbildung 24: Spannungsverlauf der Entladung und Ladung einer Li-S-Zelle. Die Entladungskurve umfasst drei Plateaus: I) Umwandlung von Schwefel in lösliche Polysulfide, II) Umwandlung der Polysulfide in unlösliches Li₂S₂, III) Umwandlung von Li₂S₂ in Li₂S. Darstellung nach Ji und Nazar.^[6]

Nach welchem Mechanismus die Bildung von Li₂S₅ und Li₂S₄ tatsächlich abläuft, ist nicht abschließend geklärt, zumal auch die Beteiligung von S₃^{•-}-Radikalen nachgewiesen wurde.^[229,230]

Der zweite Bereich weist ein langes Spannungsplateau bei etwa 2 V auf und entspricht der Bildung von nicht löslichem Li₂S₂. Aufgrund der zur Keimbildung aufzubringenden Energie läuft die Reaktion nur langsam ab.^[231,233] Da während dieses Reduktionsschrittes die Bildung von S₃²⁻-Ionen nachgewiesen wurde, ist es wahrscheinlich, dass die Reduktion in zwei Schritten abläuft (RG 12 und 13).^[229]



Eine weitere Möglichkeit das Auftreten von S₃²⁻ zu erklären, ist die Abfolge einer Mischung aus Reduktions- und Komproportionierungsreaktionen (RG 14 und 15).^[229]



Außerdem kann in diesem Bereich auch schon die Bildung von Li₂S nach Reaktionsgleichung 16 oder 17 ablaufen.^[229,233]



Im dritten Bereich wird in einer Festphasenreaktion noch vorhandenes Li_2S_2 entsprechend Reaktionsgleichung 17 zu Li_2S reduziert. Diese Reaktion ist aufgrund der langsamen Diffusion von Feststoffen im makroskopischen Festkörper kinetisch gehemmt.^[231,233] Wenn die Bildung von Li_2S im zweiten Bereich vorherrscht, kann dies dazu führen, dass der dritte Bereich sehr kurz wird oder sogar vollständig verschwindet.^[233]

Beim Aufladen einer Li-S-Zelle lassen sich zwei verschiedene Abschnitte im Spannungsverlauf beobachten. Nach welchem Mechanismus genau die Oxidation von Li_2S zu elementarem Schwefel abläuft ist ebenfalls noch nicht vollständig aufgeklärt. Im Allgemeinen wird das erste Spannungsplateau jedoch der Bildung stabiler Intermediate an langkettigen Polysulfiden S_n^{2-} zugeordnet. Diese werden dann während des zweiten Plateaus zu Schwefel oxidiert (RG 18).^[234,235]



Die verschiedenen Produkte und Zwischenprodukte der Oxidation und Reduktion von Schwefel bringen einige Schwierigkeiten für den Einsatz von Li-S-Batterien mit sich, die im folgenden Abschnitt erläutert werden sollen.

1.4.3 Systemspezifische Schwierigkeiten und Lösungsansätze

Schwefel und das während des Entladevorgangs gebildete Lithiumsulfid sind elektrisch nicht leitend. Dadurch wird der Elektronentransfer im Material behindert, was wiederum zu einer unvollständigen Reduktion und Oxidation des Aktivmaterials führt.^[6,227] Am Ende einer vollständigen Entladung ist die Kathode größtenteils von unlöslichen Lithiumsulfiden belegt. Im Verlauf der Zyklierung bilden sich aufgrund der unvollständigen Oxidation größer werdende Aggregate an $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$, die nicht mehr an den Redox-Prozessen teilnehmen und damit zum Verlust aktiver Masse führen.^[236] Um diese Effekte zu minimieren, muss dem Aktivmaterial ein leitfähiges Additiv hinzugefügt werden. Hierfür werden häufig Kohlenstoffe eingesetzt, da diese bei vergleichsweise geringer Dichte eine hohe Leitfähigkeit aufweisen.^[6,227]

Eine weitere Schwierigkeit besteht in der Löslichkeit der im Verlauf der elektrochemischen Reaktion gebildeten langkettigen Polysulfide S_n^{2-} ($6 \leq n \leq 8$) in den gebräuchlichen organischen Elektrolyten.^[237–239] Sie diffundieren während des Entladens der Batterie durch den Separator zur Anode, wo sie chemisch zu kürzerkettigen Polysulfiden S_{n-x}^{2-} ($2 \leq x \leq 4$), Li_2S_2 oder Li_2S reduziert werden. Während die kurzkettigen Polysulfide zurück zur Kathode diffundieren, scheiden sich die unlöslichen Produkte auf der Anode ab. Bei vollständiger Belegung derselben mit Lithiumsulfiden reagieren nachfolgende Polysulfide S_n^{2-} mit den Lithiumsulfiden zu Poly-

sulfiden niedriger Ordnung S_{n-x}^{2-} , die wiederum ebenfalls zurück zur Kathode diffundieren können. Dort findet eine Oxidation zurück zu den Polysulfiden der Form S_n^{2-} statt. Dieser Prozess findet wiederholt statt und wird als Polysulfid-Shuttle bezeichnet. In der Folge wird die Masse an Aktivmaterial, die effektiv für Entladung und Ladung der Batterie genutzt werden kann, stark reduziert. Überdies führt der Shuttle-Mechanismus zu einer niedrigen Coulomb-Effizienz* und schlechter Zyklenstabilität.^[237–239] Abbildung 25 zeigt eine schematische Darstellung der während des Polysulfid-Shuttles ablaufenden Prozesse.

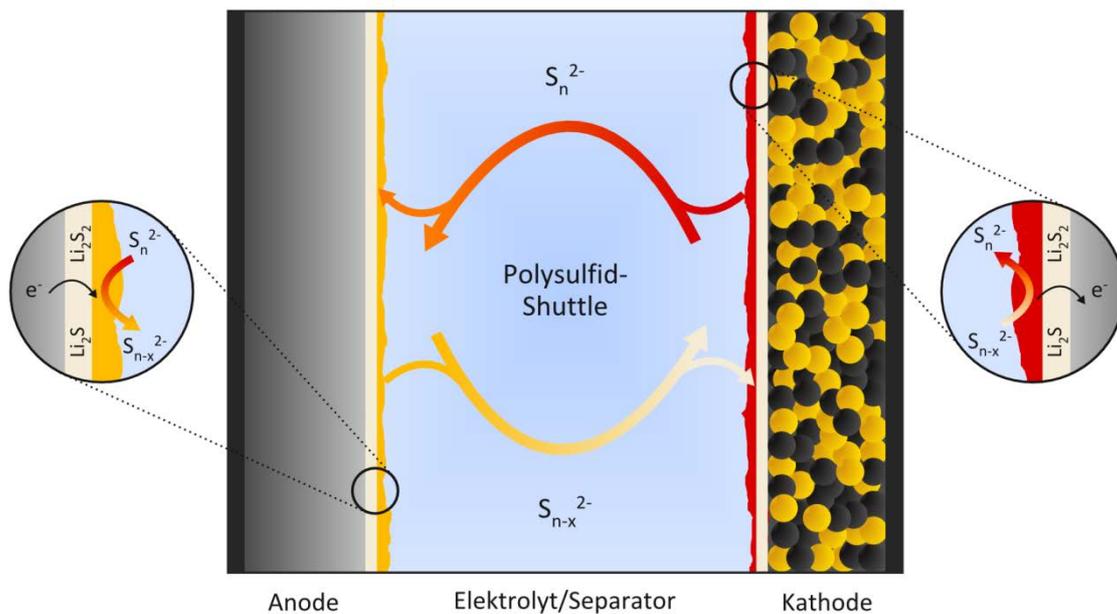


Abbildung 25: Schematische Darstellung der Vorgänge während des Polysulfid-Shuttles: An der Anode werden langkettige Polysulfide zu kürzeren Polysulfiden reduziert, die zurück zur Kathode diffundieren und dort wieder oxidiert werden. Entstehen im Verlauf dieses Prozesses Li_2S_2 und Li_2S können diese sich auf den Elektroden absetzen. Darstellung nach Busche *et al.*^[240]

Eng verknüpft mit dem Polysulfid-Shuttle ist zudem eine hohe Selbstentladungsrate in Li-S-Zellen.^[239] Durch Reaktion mit dem Stromabnehmer kann Schwefel zu langkettigen Polysulfiden reduziert werden.^[241] Diese können dann einen dem Polysulfid-Shuttle sehr ähnlichen Prozess durchlaufen, sodass während der Lagerung der Batterie aktive Masse verloren geht.^[239] Zur Unterbindung des Polysulfid-Shuttles ist es nötig, die Polysulfide z. B. durch Adsorption in der Kathode zu binden.^[227] Alternativ kann durch die Wahl des Elektrolyten ihre Löslichkeit in diesem herabgesetzt werden. Nach aktuellem Forschungsstand kommen hierfür jedoch hauptsächlich Polymer- oder Festkörperelektrolyte in Frage, die wiederum andere Nachteile wie eine schlechte Ionenleitfähigkeit mit sich bringen.^[228]

* Die Coulomb-Effizienz ist ein Maß für die Reversibilität der elektrochemischen Prozessen beim Laden und Entladen einer Zelle. Sie gibt das Verhältnis von aufgenommener Ladung zu abgegebener Ladung an.

Der dritte große Nachteil des Li-S-Systems liegt in der Volumenänderung, die das Aktivmaterial während der Entladung durchläuft. Während Schwefel eine Dichte von $2.03 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ aufweist, liegt die Dichte von Lithiumsulfid nur bei $1.64 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.^[242] Das entspricht einer Änderung des molaren Volumens von $15.5 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ (S_8) auf $28.0 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ (Li_2S) und damit einer Volumenänderung von 80 %. Diese starke Ausdehnung kann zum Verlust des elektrischen Kontaktes zwischen Lithiumsulfid und dem leitfähigen Additiv oder Stromabnehmer führen.^[236] Eine Möglichkeit dieses Problem zu minimieren, besteht in der Verwendung leitfähiger Additive mit hoher Porosität, die die starke Volumenänderung abfangen können.^[227]

Zusätzlich zu den bisher genannten Punkten führt auch die Verwendung metallischen Lithiums als Anode zu einigen Problemen. Lithium wird vor allem zur Maximierung der Entladespannung und in der Folge auch der Energiedichte, aber auch aus Mangel guter Alternativen eingesetzt.^[227] Während des Entladens und Ladens einer Zelle kommt es jedoch immer wieder zum Auflösen und Abscheiden des Lithiums an der Oberfläche der Anode. Beim Abscheiden bildet das Lithium allerdings keine homogene Schicht auf der bestehenden Oberfläche, sondern kristallisiert anisotrop, wodurch sich im Verlauf der Zyklisierung wachsende Dendriten bilden. Diese können so stark anwachsen, dass sie durch den Separator die Kathode erreichen und einen Kurzschluss auslösen.^[243,244]

Außerdem führt die hohe Reaktivität von metallischem Lithium zu Reaktionen mit dem Elektrolyten, wodurch sich eine Deckschicht der Reaktionsprodukte (engl.: *solid electrolyte interphase*, SEI) auf der Anode bildet.^[243] Bei Verwendung des häufig gebräuchlichen LiTFSI in DME/DOL besteht diese hauptsächlich aus Li_2CO_3 , LiOH , Li_2O , LiF , Li_xCF_y , $\text{Li}_2\text{NSO}_2\text{CF}_3$ und $\text{Li}_2\text{SO}_2\text{CF}_3$.^[245] Die SEI passiviert das metallische Lithium und schützt es vor einer weiteren Zersetzung im Elektrolyten.^[243] Sind allerdings Polysulfide im Elektrolyten vorhanden, was bei deren hoher Löslichkeit in den verwendeten Elektrolyten voraussetzbar ist, findet eine eng mit dem Polysulfid-Shuttle verknüpfte kontinuierliche Zersetzung der Anode statt.^[246] Die in Lösung befindlichen Polysulfide reagieren mit dem Lithium zu Li_2S_2 und Li_2S , die sich in der SEI anlagern.^[245-247] Durch Reaktionen mit den noch in Lösung befindlichen Polysulfiden gehen Li_2S_2 und Li_2S in Form kurzkettiger Polysulfide wieder in Lösung und hinterlassen Lücken in der SEI, in denen die Anode durch Reaktion mit dem Elektrolyten fortlaufend zersetzt werden kann.^[246] Wird dem Elektrolyten Lithiumnitrat zugesetzt, werden der Polysulfid-Shuttle und die Zersetzung der Anode deutlich reduziert.^[248] Dies ist darauf zurückzuführen, dass Lithiumnitrat die Polysulfide oxidiert. Zu Beginn der Zyklisierung lagern sich allerdings zunächst ebenfalls Li_2S_2 und Li_2S sowie durch Lithium zu LiN_xO_y reduziertes LiNO_3 auf der Anode an. Diese bilden eine kontinuierliche Schicht, auf der sich dann vor allem verschiedene Lithium-Schwefel-Sauerstoffverbindungen in unterschiedlichen Oxidationsstufen (Li_xSO_y , vor allem aber $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und Li_2SO_4) absetzen, die durch Oxidation der Polysulfide durch LiNO_3 entstehen. Diese bilden eine stabile SEI, die den Kontakt zwischen Lithium und den Polysulfiden unterbindet und damit sowohl den Polysulfid-Shuttle verhindert als auch die Zersetzung der Anode minimiert.^[245,247] Allerdings wächst die SEI während der Zyklisierung einer Zelle immer weiter an und verbraucht dabei kontinuierlich LiNO_3 bis dieses aufgebraucht ist und der Polysulfid-

Shuttle wieder einsetzt.^[249] Weitere Möglichkeiten, um die Schwierigkeiten von Dendritwachstum und Anodenzersetzung anzugehen, liegen im Einsatz stabiler Schutzschichten auf der Anode und der Verwendung von Festkörperelektrolyten.^[250]

1.4.4 „Falsche Freunde“ – Einfluss verschiedener Parameter auf die Zellperformance

Um die elektrische Leitfähigkeit in der Kathode zu garantieren, muss dem Aktivmaterial ein leitfähiges Additiv zugesetzt werden. Dies hat allerdings zur direkten Folge, dass der Anteil an Aktivmaterial in der Kathode sinkt. In der Literatur zu Li-S-Batterien wird über Schwefelanteile in der Elektrode von 10 bis zu mehr als 80 % berichtet, wobei im überwiegenden Teil der Publikationen Anteile zwischen 30 und 70 % verwendet werden. Zum Vergleich: Eine kommerziell erhältliche Li-Ionen-Batterie enthält einen Anteil von 90 % Aktivmaterial in der Kathode.^[251] Ein geringer Anteil an Aktivmaterial kann zwar durch eine höhere Schwefel-Beladung in Bezug auf die Elektrodenfläche ausgeglichen werden, indem dickere Elektroden hergestellt werden, doch die Verwendung dickerer Elektroden führt auch automatisch zu einer schlechteren Performance der Zelle. Generell führen höhere Schwefel-Beladungen in der Elektrode zu einem niedrigeren Umsetzungsgrad des Schwefels während der Reduktion.^[252] Aus diesem Grund werden in der Literatur häufig niedrige Schwefel-Beladungen unter $2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ verwendet. Um jedoch auf die gesamte Zelle betrachtet gravimetrische Energiedichten zu erreichen, die mit Li-Ionen-Batterien vergleichbar sind (aktuell etwa $240 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$), sind bei einem Schwefel-Umsetzungsgrad von mehr als 70 % Beladungen zwischen 2 und $5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ nötig. Um eine vergleichbare volumetrische Energiedichte zu erreichen (etwa $670 \text{ Wh} \cdot \text{L}^{-1}$ für aktuelle Li-Ionen-Batterien), sind sogar Beladungen von $6 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ bei einem Schwefel-Umsetzungsgrad von über 80 % nötig.^[251]

Ein weiterer wichtiger Faktor für die Performance einer Li-S-Zelle ist das Massenverhältnis von Elektrolyt zu Schwefel (E/S-Verhältnis).^[252–254] Um hohe Energiedichten einer Zelle zu erreichen, ist ein E/S-Verhältnis von maximal 3:1 nötig.^[253] Da aber während der Zyklisierung durch Reaktionen mit der Anode kontinuierlich Elektrolyt zersetzt wird, zeigten in verschiedenen Arbeiten Zellen mit einem deutlich höheren E/S-Verhältnis (12:1 bzw. 7:1) bereits Anzeichen eines Austrocknens der Zelle.^[255,256] Generell lässt sich festhalten, dass die meisten Zellen bei einem E/S-Verhältnis von mehr als 7:1 den maximalen Schwefel-Umsetzungsgrad erreichen und dass in der Tendenz ein höheres E/S-Verhältnis zu höheren Umsetzungsgraden führt.^[252,253,257] Wo genau das optimale E/S-Verhältnis liegt, ist vom konkreten Zellaufbau und der Zusammensetzung der Kathode abhängig. In der Literatur wird das E/S-Verhältnis häufig nicht angegeben, was eine realistische Abschätzung der gezeigten Zellperformance schwierig macht, da in Frage gestellt werden muss, ob diese nur aufgrund eines hohen E/S-Verhältnisses erreicht wurde.^[251,254]

Parallel zum Elektrolyten zersetzt sich auch die Lithium-Anode kontinuierlich im Verlauf der Zyklisierung. Daher muss Lithium in Bezug auf Schwefel im Überschuss eingesetzt werden. Da

allerdings gezeigt werden konnte, dass bei Verwendung kleiner Überschüsse an Lithium dessen Zersetzung beschleunigt abläuft, wurde lange Zeit das drei- bis vierfache der grundsätzlich nötigen Lithium-Menge eingesetzt.^[257] Dies führt zu einer Erhöhung der Masse der Zelle, ohne dass die maximal gewinnbare Energiemenge steigt. Der Überschuss an Lithium ist dementsprechend möglichst gering zu halten. Um an die Energiedichte von Li-Ionen-Batterien heranzureichen, sollte nicht mehr als die doppelte Menge dessen eingesetzt werden, was zur Umsetzung des vorhandenen Schwefels nötig ist.^[251] Da auch dieser Faktor im überwiegenden Teil der vorhandenen Literatur nicht angegeben ist, muss davon ausgegangen werden, dass das Lithium in der Regel so eingesetzt wird, wie es vom Anbieter bereitgestellt wird (Folien mit Dicken zwischen 200 und 700 μm), was Überschüsse im Bereich der zwei- bis über zehnfachen Menge bedeuten kann.^[251,254]

Um Zellen mit einer hohen Energiedichte zu erhalten, ist es also notwendig, Kathoden mit hohen prozentualen Schwefelanteilen und hohen Schwefel-Beladungen einzusetzen, die trotzdem noch einen hohen Schwefel-Umsetzungsgrad erreichen. Um das E/S-Verhältnis und den Lithium-Überschuss so gering wie möglich zu halten, ist zudem die Erforschung alternativer Elektrolyte und Anodenmaterialien notwendig. Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Analyse der Eignung verschiedener Schwefel/Kohlenstoff-Komposite für die Anwendung in der Kathode, weshalb im Folgenden die verschiedenen Konzepte zur Optimierung der Kathode genauer vorgestellt werden.

1.4.5 Ansätze zur Problemlösung auf der Kathodenseite

Das zugrunde liegende Ziel aller Ansätze, die sich mit der Kathode der Li-S-Batterie befassen, ist a) die Immobilisierung des Aktivmaterials, b) die Einschränkung der Polysulfid-Diffusion, c) die Verbesserung des Ladungstransports, d) die Aufrechterhaltung der Kathodenintegrität und e) die Sicherstellung der Elektrolytzugänglichkeit.^[258] Um ein optimales Kathoden-Komposit zu schaffen, sollten möglichst viele dieser Aspekte abgedeckt werden.

Die wichtigsten Ansätze zur Optimierung der Kathode liegen in der Verwendung Schwefelhaltiger Polymere, im Einschließen von Schwefel in einem leitfähigen Material und dem Einsatz poröser Kohlenstoffe als leitfähiges Additiv.

1.4.5.1 Verwendung Schwefel-haltiger Polymere

In einer Abwandlung der klassischen Li-S-Batterie werden Schwefel-haltige Polymere als Kathodenmaterial eingesetzt. In diesen ist Schwefel kovalent an das Polymergerüst gebunden, sodass keine Diffusion der bei Reduktion gebildeten Sulfide stattfinden kann. Die Freisetzung und Speicherung von Energie erfolgt dabei in der Regel durch die Spaltung und Wiederausbildung von Disulfidbindungen. Für diesen Kathodentyp wurden verschiedene Polymere synthetisiert und auf ihre Eignung hin untersucht. Einige Beispiele sind Schwefel-Polyacrylnitril,^[259] Poly(Schwefel-1,3-Diisopropenylbenzol)^[260] sowie sulfurierte Carbin-Analoga.^[261]

Als vielversprechendes Material hat sich Schwefel-Polyacrylnitril erwiesen. Dieses wurde 2002 das erste Mal als Kathodenmaterial eingesetzt und wird durch Erhitzen von Polyacrylnitril und elementarem Schwefel auf 300 °C hergestellt. Allerdings zeigten Zellen, in denen das Material eingesetzt wurde, schon nach 50 Zyklen eine deutliche Abnahme der Kapazität* von 850 auf 600 mAh·g⁻¹.^[259] Erst durch die Aufklärung der Struktur des Materials, die in Abbildung 26 gezeigt ist, konnte dies erklärt werden. Während des Erhitzens findet eine Dehydrierung und Zyklisierung des Polyacrylnitrils statt und Schwefel wird kovalent in Form von $-C-S-(S)_x-S-C-$ ($0 \leq x \leq 6$) und $-C=S$ an das entstehende Polymer gebunden.^[262,263] In den Bereichen, in denen Schwefel nicht direkt an den Kohlenstoff gebunden ist, kann dieser bis zum S²⁻ reduziert werden und im Verlauf der Oxidation dann in Form von Polysulfiden in Lösung gehen. Damit beginnt ein Polysulfid-Shuttle wie er aus der klassischen Konfiguration der Li-S-Zelle bekannt ist.^[263] Schwefel-haltige Polymere sollten im Optimalfall also keine Schwefelketten enthalten, die in der Länge über $-C-S-S-C-$ hinausgehen.

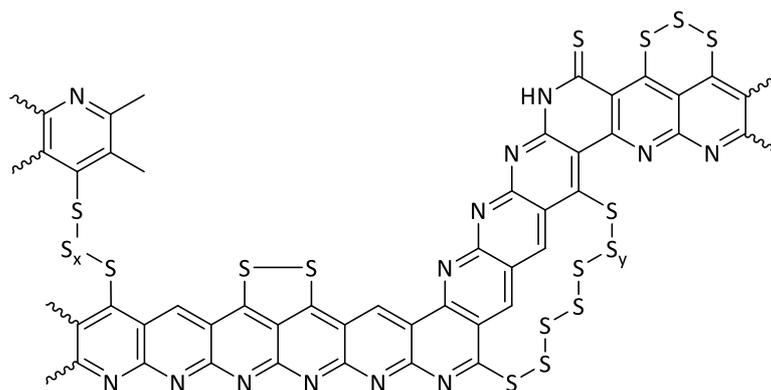


Abbildung 26: Chemische Struktur von Schwefel-Polyacrylnitril ($0 \leq x \leq 6$, $y = 1,2$). Neben einem aromatischen Gerüst liegen Schwefelbrücken und über Doppelbindungen gebundener Schwefel vor. Darstellung nach Fanous *et al.*^[263]

Hieraus ergibt sich direkt eine der großen Schwierigkeiten, die mit der Verwendung Schwefelhaltiger Polymere verbunden ist. Die Polyacrylnitril-basierte Verbindung, die Schwefelketten in Form von $-C-S-(S)_x-S-C-$ enthält, weist lediglich einen Schwefelanteil von 41 Gew.-% auf.^[263] Das auf Carbin basierende Schwefel-Polymer enthält immerhin einen Schwefelanteil von 54 Gew.-%.^[261] Doch auch dies ist zu wenig, um ausreichende Schwefel-Beladungen bei hohem Schwefel-Umsetzungsgrad und damit hohe Energiedichten in Bezug auf Masse der gesamten Zelle zu erreichen. Ob höhere Schwefelanteile unter ausschließlicher Ausbildung von Disulfidbrücken erreicht werden können, ist damit die Fragestellung, von der die tatsächliche Einsetzbarkeit der Schwefel-haltigen Polymere abhängt.

* Hier und in den folgenden Abschnitten angegebene Kapazitäten sind, wenn nicht anders vermerkt, auf die Masse an Schwefel in der Kathode bezogen.

1.4.5.2 Einschließen von Schwefel

Eine Variante, um insbesondere die Immobilisierung des Schwefels und die Einschränkung der Polysulfid-Diffusion anzugehen, ist das Umschließen von Schwefel-Partikeln mit einem möglichst leitfähigen Material. Zunächst werden dafür in der Regel Schwefel-Partikel hergestellt, deren Größe sich in einem Bereich zwischen einigen hundert Nanometern bis zu mehreren Mikrometern bewegen kann. Diese werden dann entweder *in-situ* oder in einem nächsten Schritt mit einem anderen Material beschichtet, sodass sogenannte Kern/Schale-Materialien erhalten werden. Neben verschiedenen Polymeren wie Polythiophen,^[264] Polypyrrol,^[265] Polyanilin^[266] und Polydopamin^[267] wurden hierfür außerdem Titandioxid^[268] und Silica eingesetzt.^[269] Durch den Einschluss von Schwefel-Partikeln in einem anderen Material wird das Aktivmaterial effektiv immobilisiert und bei intakter Schale wird auch die Polysulfid-Diffusion deutlich erschwert. In einigen Arbeiten wurde durch anschließendes Erhitzen^[266] oder anschließende Extraktion^[268,269] ein Teil des Schwefel-Kerns wieder entfernt, um innerhalb der Schale Raum für die Ausdehnung des Materials während der Reduktion zu schaffen. Materialien dieser Struktur werden als Dotter/Schale-Partikel bezeichnet. Damit ergibt sich das in Abbildung 27 gezeigte allgemeine Syntheschema.

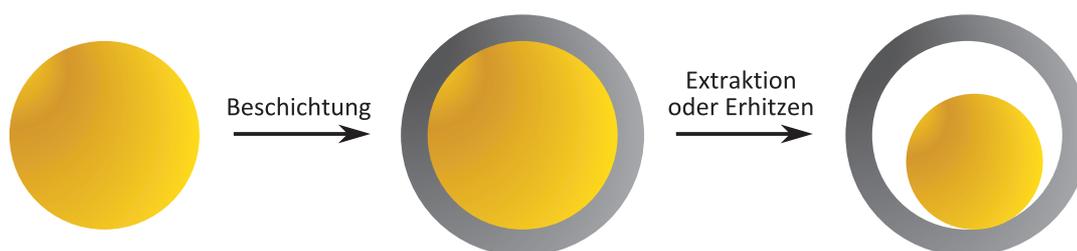


Abbildung 27: Schematische Darstellung der Synthese von Schwefel-Partikeln mit Kern/Schale- oder Dotter/Schale-Struktur. Diese werden durch Beschichten von Schwefel-Partikeln und anschließendes Erhitzen oder anschließende Extraktion erhalten. Darstellung nach Zhou *et al.*^[266] und Wei Seh *et al.*^[268]

Einige dieser Komposite zeigten hohe Zyklenstabilitäten (bis zu 1000 Zyklen) mit reversiblen spezifischen Kapazitäten zwischen 650 und 860 mAh·g⁻¹ bei einer Rate von 0.5 C.^[267–269] Die Schwefel-Beladung in der Kathode lag dabei mit Werten zwischen 0.5 und 1.5 mg·cm⁻² allerdings im niedrigen bis moderaten Bereich.

Zudem hat sich gezeigt, dass eine unvollständige oder instabile Beschichtung der Schwefel-Partikel zum Zusammenbruch der Struktur führen kann, wodurch die Polysulfide wieder ungehindert in den Elektrolyten diffundieren können.^[265,268] Von Nachteil ist außerdem, dass durch die in sich abgeschlossene und nicht-vernetzte Partikelstruktur die Zugänglichkeit für den Elektrolyten nicht vollständig gewährleistet werden kann, was generell geringere Kapazitäten und Zyklenstabilitäten zur Folge hat.^[270]

1.4.5.3 Poröse Kohlenstoffe als leitfähiges Additiv

Die Verwendung von Kohlenstoffen als leitfähiges Kathodenadditiv geht zurück auf die Zeit, in der die Li-S-Batterie das erste Mal vorgestellt wurde.^[271,272] Etwa 35 Jahre später zeigten Untersuchungen mit Aktivkohle, dass die Kapazität und Zyklenstabilität einer Batterie deutlich steigen, wenn der Schwefel vor der Präparation der Kathode geschmolzen und dadurch in die Poren des Kohlenstoffs imprägniert wird, statt nur mechanisch mit diesem vermischt zu werden.^[14,273] Nazar und Mitarbeiter gehörten zu den ersten die in Folge dieser Feststellung einen geordnet mesoporösen Kohlenstoff als Trägermaterial für Schwefel einsetzten.^[15] Sie imprägnierten einen CMK-3 bei 155 °C mit flüssigem Schwefel und setzten das erhaltene Komposit mit einem Schwefelanteil von etwa 70 Gew.-% als Kathodenmaterial ein. Das nanostrukturierte Komposit zeigte bei einer Rate von 0.1 C eine reversible Kapazität von 800 mAh·g⁻¹ über 20 Zyklen. Eine physikalische Mischung des Kohlenstoffs mit Schwefel zeigte unter den gleichen Bedingungen nur eine reversible Kapazität von 400 mAh·g⁻¹. Dies zeigt deutlich welchen Einfluss das Einbringen von Schwefel in eine leitfähige poröse Matrix hat.

Der Vorteil der Verwendung poröser Kohlenstoffe liegt darin, dass im Wesentlichen alle fünf der oben genannten Punkte, die bei der Optimierung der Kathode zu beachten sind, abgedeckt werden: In den Poren des Kohlenstoffs ist der Schwefel weitgehend immobilisiert, während parallel durch die räumliche Beschränkung die Diffusion der Polysulfide eingeschränkt wird. Durch die Einlagerung in den Poren steht der Schwefel außerdem über eine große Fläche in Kontakt mit einem leitfähigen Material, wodurch der Ladungstransport deutlich verbessert wird. Wird das Porenvolumen des Kohlenstoffs nicht vollständig mit Schwefel gefüllt, sodass freies Volumen bestehen bleibt, bietet dieses System zudem Raum für die Ausdehnung des Aktivmaterials während der Reduktion, was wiederum der Integrität der Kathode zuträglich ist. Zu guter Letzt wird durch ein dreidimensionales Porensystem außerdem die Zugänglichkeit des Schwefels für den Elektrolyten gewährleistet.

Seit der Arbeit von Nazar und Mitarbeitern ist die Forschung an porösen Kohlenstoff/Schwefel-Kompositen für die Anwendung in Li-S-Batterien geradezu explodiert.^[6,227,258] Es wurden verschiedenste mikro-,^[274,275] meso-^[16,276] und makroporöse^[277] Kohlenstoffe in Li-S-Zellen verbaut. Dabei zeichneten sich folgende Trends ab: Mikroporöse Kohlenstoffe sind besonders effektiv in der Einschränkung der Polysulfid-Diffusion und führen daher zu einer guten Zyklenstabilität. Sie bieten allerdings nur ein sehr begrenztes Porenvolumen für die Schwefelspeicherung.^[227,274,275] Makroporöse Kohlenstoffe bieten zwar große Porenvolumina für die Beladung mit Schwefel, schränken allerdings den Polysulfid-Shuttle nicht nennenswert ein. Einen Mittelweg zwischen den beiden Extremen bieten die mesoporösen Kohlenstoffe, die den Sulfid-Shuttle zumindest einschränken und dabei Porenvolumina bieten, die die Speicherung einer für die Anwendung realistischen Schwefelmenge zulassen.^[227]

In den folgenden Abschnitten wird auf die Anwendung zweier Systeme in Li-S-Batterien eingegangen, die in dieser Arbeit genauer beleuchtet wurden: Kohlenstoff-Hohlkugeln und monolithische Kohlenstoffe.

1.4.6 Kohlenstoff-Hohlkugeln in Lithium-Schwefel-Batterien

Aufgrund der kürzeren Diffusionswege im Vergleich zu makroskopischen Festkörpern sind poröse Kohlenstoff-Nanopartikel von großem Interesse für die Anwendung in Li-S-Batterien. Noch interessanter sind jedoch Kohlenstoff-Hohlkugeln, da der innere Hohlraum potentiell die Möglichkeit bietet, große Mengen Schwefel zu speichern.

Das erste Mal wurden Kohlenstoff-Hohlkugeln von Archer und Mitarbeitern in einer Li-S-Zelle eingesetzt.^[167] Diese wurden durch Imprägnieren eines Silica-Templats mit unporösem Kern und poröser Schale mit Teerpech hergestellt (siehe auch Abschnitt 1.3.6.1). Auf diesem Weg wurden Hohlkugeln mit mesoporöser Schale und einer spezifischen Oberfläche von knapp $650 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ erhalten. Imprägniert mit 70 Gew.-% Schwefel lieferten die Hohlkugeln als Kathodenkomposit bei einer Rate von 0.5 C eine reversible Kapazität von $970 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ über 100 Zyklen. Die gute Performance des Materials wurde der hohen Oberfläche, der – durch die Verwendung von Teerpech – teilweise graphitischen Natur des Kohlenstoffs und der konkreten Struktur des Materials zugeschrieben: Die Möglichkeit, dass Schwefel sowohl in den Mesoporen der Schale als auch im Inneren des Hohlrums immobilisiert werden kann, wurde als Grund für die effektive Einschränkung der Polysulfid-Diffusion genannt.

In der Folge stieg das Interesse an Kohlenstoff-Hohlkugeln für die Anwendung in Li-S-Batterien enorm, da der Hohlraum neben der Speicherung großer Schwefelmengen auch zum Abfangen der Volumenänderung des Aktivmaterials während der Entladung geeignet schien, während die Schale gleichzeitig die Polysulfid-Diffusion einschränken können sollte.^[278–285] Gleichzeitig entwickelte sich eine Diskussion darüber, wo sich der Schwefel in den Hohlkugeln tatsächlich befindet. Ob der innere Hohlraum mit Schwefel gefüllt werden kann oder ob lediglich die Mikro- bzw. Mesoporen in der Schale für Schwefel zugänglich sind, konnte bisher nicht abschließend geklärt werden.

Dies ist zu großen Teilen darauf zurückzuführen, dass Methoden wie Raster- oder Transmissionselektronenmikroskopie (REM und TEM), die ein hohes Vakuum erfordern, zur Analyse der Schwefelverteilung verwendet wurden. Raif *et al.* zeigten allerdings, dass Schwefel in der Gegenwart von Kohlenstoff im Vakuum eine hohe räumliche Beweglichkeit aufweist.^[286] Zum Beispiel brachten sie zur gleichen Zeit drei Probenträger in ein Rasterelektronenmikroskop ein, von denen einer reinen Kohlenstoff (Probe A), ein zweiter Kohlenstoff und Schwefel nebeneinander (Probe B) und ein dritter Kohlenstoff auf Schwefel (Probe C) enthielt. Bereits nach 30 min konnte mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (engl.: *energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDX) in dem Kohlenstoff von Probe A ein Schwefelanteil von 1 Gew.-% nachgewiesen werden. Nach sechs Stunden waren es bereits 6 Gew.-%. Im Kohlenstoff von Probe B wurden direkt neben der Kohlenstoff/Schwefel-Grenzfläche 4 Gew.-% Schwefel nach 40 min und 13 Gew.-% Schwefel nach sechs Stunden gefunden. An der Oberfläche des Kohlenstoffs von Probe C wurden nach sechs Stunden ebenfalls 6 Gew.-% Schwefel nachgewiesen. Aus dieser und weiteren Messungen schlussfolgerten sie, dass Schwefel sich in Gegenwart von Koh-

lenstoff im Vakuum so schnell umverteilt, dass Analysemethoden, die ein hohes Vakuum erfordern, irreführende Ergebnisse liefern können.^[286]

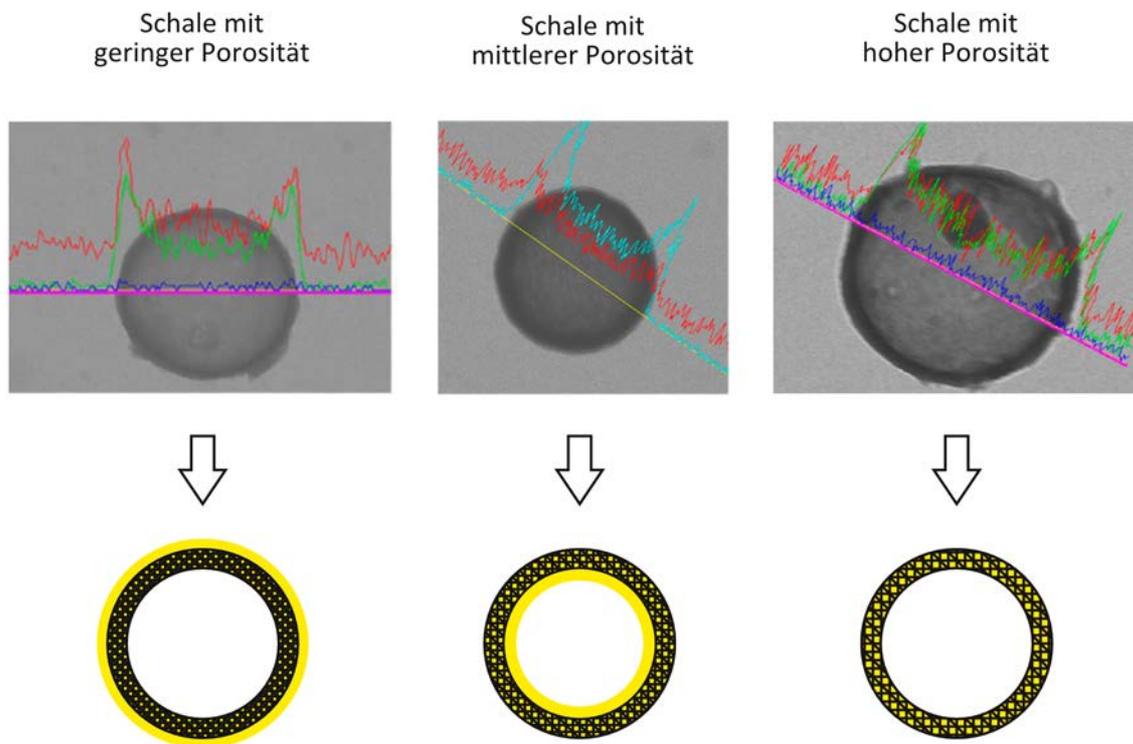


Abbildung 28: EDX-Konzentrationsprofile (rot: Kohlenstoff, grün bzw. blau: Schwefel) für Hohlkugel/Schwefel-Komposite mit geringer, mittlerer und hoher Porosität in der Schale und schematische Darstellung des Aufbaus des Kompositmaterials, der daraus hergeleitet wurde. Darstellung nach He *et al.*^[279]

Ein weiterer Punkt, der für die Frage nach der Füllung des Hohlraums eine Rolle spielt, ist die Tatsache, dass durch EDX erstellte Elementverteilungsbilder oder Konzentrationsprofile trotz ähnlichen Aussehens häufig unterschiedlich interpretiert werden. In einigen Arbeiten wurde aus diesen geschlossen, dass nur die Schale der Hohlkugeln mit Schwefel gefüllt wird,^[278–280] während anderen Arbeiten eine (teilweise) Füllung des Hohlraums schlussfolgerten.^[279,281,282] Ein gutes Beispiel hierfür ist die Arbeit von He *et al.*^[279] In dieser wurden Kohlenstoff-Hohlkugeln mit mikroporöser Schale durch Beschichtung von Silica-Nanopartikeln mit Resorcin-Formaldehyd-Polymer hergestellt. Durch Zugabe eines ionischen Polymers während der Beschichtung bzw. durch KOH-Aktivierung der Hohlkugeln wurde die Porosität der Schale erhöht. So wurden neben den zunächst erhaltenen Hohlkugeln mit „geringer Porosität“, zusätzlich Hohlkugeln mit „mittlerer“ und „hoher Porosität“ in der Schale erhalten. Die unterschiedlichen Proben wurden mit Schwefel beladen und analysiert. Anhand der in Abbildung 28 gezeigten Konzentrationsprofile wurde geschlossen, dass sich bei gleicher Schwefel-Beladung (70 Gew.-%) für die Schalen mit geringer und mittlerer Porosität eine Schwefelschicht auf der äußeren bzw. inneren Oberfläche der Schale abscheidet. Für Hohlkugeln, deren Schale eine

hohe Porosität aufweist wurde für eine Beladung mit 80 Gew.-% Schwefel geschlossen, dass der Schwefel sich vollständig in den Poren der Schale befindet.

Aufgrund der hohen Beweglichkeit von Schwefel im Vakuum sind solche Ergebnisse mit Vorsicht zu betrachten, zumal in anderen Arbeiten^[283,284] auch ein Verdampfen des Schwefels im Verlauf der Messung beobachtet werden konnte. Um abschließend zu klären, ob der innere Hohlraum von Kohlenstoff-Hohlkugeln für die Infiltration mit Schwefel zugänglich und damit die Speicherung entsprechend großer Schwefelanteile in diesem möglich ist, müssen demnach andere Wege gefunden werden.

1.4.7 Monolithische Kohlenstoffe in Lithium-Schwefel-Batterien

Monolithische Kohlenstoffe sind prinzipiell ein vielversprechendes Material für Li-S-Batterien, da sie die Möglichkeit bieten, Kathoden zu präparieren, ohne dass auf komplizierte Art und Weise pulverförmige Materialien prozessiert werden müssen. Auch eine Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit durch erhöhte Widerstände an den Korngrenzen, wie sie für Pulver häufig beobachtet wird, wäre bei der Verwendung monolithischer Elektroden keine Schwierigkeit mehr. Zudem kann durch den Einsatz monolithischer Elektroden auf die Verwendung von Bindermaterialien verzichtet werden, wodurch der Anteil an aktiver Masse in der Elektrode erhöht wird.

Einer der ersten Berichte über die Verwendung monolithischer Kathoden ohne Zusatz von Binder stammt von Aurbach und Mitarbeitern.^[8] Sie imprägnierten ein kommerziell erhältliches Gewebe aus mikroporösen Aktivkohlefasern mit Schwefel und setzten dieses direkt als Kathode ein. Die resultierende Zelle zeigte bei einer Rate von 0.09 C eine reversible Kapazität von etwa $800 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ nach 80 Zyklen. Und obwohl der Schwefelanteil im Komposit bei nur etwa 30 Gew.-% lag, wurden diese Ergebnisse aufgrund der Dicke des Gewebes und der Elektrode bei einer Schwefel-Beladung von $6.5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ erzielt.

Dörfler *et al.* entwickelten eine monolithische Kathode, indem sie Kohlenstoff-Nanoröhren über chemische Gasphasenabscheidung direkt auf einem Stromabnehmer aus Nickel synthetisierten.^[287] Diese wurden mit 63 Gew.-% Schwefel imprägniert und ebenfalls ohne weitere Verarbeitung als Kathode in einer Li-S-Zelle eingesetzt. Damit wurde bei einer Rate von etwa 0.08 C eine reversible Kapazität von $800 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ nach 40 Zyklen erreicht. In der Folge wurde diese Kathode so optimiert, dass ähnliche Kapazitäten für hohe Schwefel-Beladungen zwischen 8 und $9 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ bei Raten von 0.1 C bzw. 0.08 C erreicht wurden.^[288]

Ein anderer Ansatz für die Synthese monolithischer Kathodenmaterialien nutzt das Exotemplatverfahren. Schneider *et al.* imprägnierten einen Glasfaserfilter mit einer ionischen Flüssigkeit (1-Ethyl-3-methylimidazoliumdicyanamid), carbonisierten das Produkt und entfernten das Glasfaser-Templat mit wässriger Kaliumhydroxidlösung.^[289] So wurde ein makroporöser Kohlenstoff mit Porengrößen zwischen 100 nm und $10 \mu\text{m}$ und hohem Stickstoffanteil erhalten. Imprägnieren mit Schwefelanteilen zwischen 25 und 50 Gew.-% führte zu Kathoden mit Schwefel-Beladungen zwischen 2.5 und $8.5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, die ohne weitere Verarbeitung eingesetzt

werden konnten. Die Zyklierung der Komposite bei einer Rate von 0.05 C führte zu reversiblen Kapazitäten zwischen 1150 und 320 mAh·g⁻¹ nach 100 Zyklen. Werden diese Werte auf die Kapazität pro Elektrodenfläche umgerechnet, ergibt sich für alle Beladungen eine Flächenkapazität von etwa 2.7 mAh·cm⁻². Diese Werte konnten erzielt werden, obwohl der aus dem Filter erhaltene Kohlenstoff einige Unebenheiten aufwies, die vor der Verwendung als Elektrode nicht entfernt wurden, sodass der Kontakt zwischen Stromabnehmer und Elektrode nicht optimal gewesen sein könnte.^[289]

Zurzeit bestehen bei der Verwendung monolithischer Elektroden vor allem noch Probleme in Hinblick darauf, dem Material die richtige Form zu geben, um es als Kathode in einer Zelle einzusetzen. Außerdem hat sich gezeigt, dass auch der Kontakt zwischen Kathode und Stromabnehmer verbessert werden kann. Um einen Ausblick zu geben, was möglich sein wird, wenn diese Probleme überwunden werden, soll noch kurz vorgestellt werden, welche Möglichkeiten monolithische Materialien bieten, die – zurzeit noch – in Pulverform eingesetzt werden.

Über das Exotemplatverfahren aus meso-/makroporösen Silica-Monolithen hergestellte – und dadurch ebenfalls hierarchisch poröse – Kohlenstoff-Monolithe wurden in gemahlener Form in Li-S-Zellen eingesetzt. Yu *et al.* verwendeten Saccharose als Kohlenstoff-Vorstufe und synthetisierten einen Kohlenstoff-Monolithen mit Mesoporen eines Durchmessers zwischen 5 und 17 nm sowie Makroporen im Bereich mehrerer Mikrometer, deren Größe jedoch nicht genauer bestimmt wurde. Ein Komposit mit einem Schwefelanteil von 75 Gew.-% zeigte eine reversible Kapazität von 470 mAh·g⁻¹ nach 25 Zyklen bei einer Rate von 0.1 C.^[290] Schneider *et al.* griffen das Konzept auf, verwendeten aber zur Erhöhung der Leitfähigkeit eine ionische Flüssigkeit (1-Ethyl-3-methylimidazoliumdicyanamid) als Vorläuferverbindung. Sie stellten einen Kohlenstoff-Monolithen mit Mesoporen eines Durchmessers von 7 nm und Makroporen eines Durchmessers von 750 nm her. Aus einem Komposit mit einem Schwefelanteil von etwa 80 Gew.-% stellten sie Elektroden mit Schwefel-Beladungen von 1 und 4 mg·cm⁻² her. Bei Raten von 0.2 C zeigten diese reversible Kapazitäten von etwa 600 mAh·g⁻¹ nach 500 bzw. 200 Zyklen. Dies entspricht Flächenkapazitäten von 0.6 bzw. 2.4 mAh·cm⁻².^[256]

Weitere ehemals monolithische Materialien, die in Pulverform in Li-S-Zellen eingesetzt wurden, umfassen die Kohlenstoff-Aerogele und -Xerogele. Ein Kohlenstoff-Aerogel mit etwa 10 nm großen Poren zeigte bei einem Schwefelanteil von 60 Gew.-% und einer Rate von 0.1 C eine reversible Kapazität von 600 mAh·g⁻¹.^[291] Da die Beladung in der Elektrode allerdings nicht angegeben ist, ist eine genauere Einschätzung dieses Wertes schwierig.

Wenn eine Möglichkeit gefunden wird, Kohlenstoffe in monolithischer Form als Elektroden zu verwenden, und Kontaktierungsschwierigkeiten ausgeräumt werden können, sind diese vielversprechende Materialien für die Anwendung in Li-S-Batterien.

2 Motivation und Aufgabenstellung

Wie im vorangehenden Kapitel beschrieben, sind poröse Kohlenstoffe ein interessantes Material für die Einlagerung von Schwefel und die anschließende Verwendung des entstehenden Kompositmaterials in Lithium-Schwefel-Batterien. Die größte Herausforderung beim Design entsprechender Kohlenstoffe ist, dass diese einerseits ein hohes Porenvolumen aufweisen sollten, um die Einlagerung möglichst großer Mengen an Schwefel zu ermöglichen, andererseits aber einen hohen Anteil an Mikro- und kleine Mesoporen aufweisen sollten, da sich gezeigt hat, dass diese die Diffusion der bei der Entladung der Batterie entstehenden Polysulfide in den Elektrolyten am besten einschränken (siehe Kapitel 1.4). Große Mesoporen und Makroporen führen zwar zu einem hohen Porenvolumen, sind aber für die Einschränkung der Polysulfid-Diffusion kaum geeignet. Aufgrund der Anwendung von Analysemethoden wie Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie oder Stickstoff-Physisorption, bei denen sich die Probe im Hochvakuum befindet, ist jedoch nur wenig darüber bekannt, wie die Füllung poröser Kohlenstoffe mit Schwefel abläuft und in welchen Poren der Schwefel sich bevorzugt befindet. Diese Fragestellung ist deshalb interessant, weil die Kenntnis über die Verteilung des Schwefels in porösen Kohlenstoffen einiges zum Verständnis der Prozesse beitragen kann, die bei Verwendung von Kohlenstoff als Trägermaterial für Schwefel in Li-S-Batterien ablaufen.

Das Ziel dieser Dissertation bestand daher darin, die Verteilung von Schwefel in porösen Kohlenstoffen zu analysieren. Insbesondere sollte eine Methode zur Analyse der Schwefel-Verteilung gefunden werden, die möglichst unabhängig von der Anwendung von Vakuum auf das Kohlenstoff/Schwefel-Komposit ist. Für diese Untersuchungen wurden zwei unterschiedliche Kohlenstoff-Systeme ausgewählt, die für die Anwendung in Lithium-Schwefel-Batterien von besonderem Interesse sind: Kohlenstoff-Hohlkugeln und monolithische Kohlenstoffe.

Für beide Kohlenstoff-Systeme sollte zunächst durch Variation der Synthesebedingungen und durch Durchführung nachträglicher Aktivierungen untersucht werden, inwieweit die Porosität des Kohlenstoffs eingestellt werden kann, d. h. mit welchen Porendurchmessern, spezifischen

Oberflächen und Porenvolumina die Materialien erhalten werden können. Außerdem sollte in Bezug auf die Kohlenstoff-Hohlkugeln untersucht werden, welche Partikeldurchmesser realisierbar sind. Für die Monolithe dagegen sollte der Fokus auf der Variation der Porengröße liegen. Entscheidend für alle diese Untersuchungen sollte sein, dass die Morphologie und Porenstruktur des jeweiligen Materials erhalten bleibt.

Im Anschluss sollte für ausgewählte Proben eine Imprägnierung mit Schwefel durchgeführt werden und die Verteilung des Schwefels im porösen Kohlenstoff analysiert werden. Neben der Verteilung des Schwefels bei den hohen Beladungen, die für die Anwendung in Lithium-Schwefel-Batterien erforderlich sind, sollte auch seine Verteilung abhängig vom Beladungsgrad und damit die sukzessive Füllung der Poren untersucht werden. Für die Kohlenstoff-Hohlkugeln sollte das Hauptaugenmerk der Untersuchung dabei auf der Fragestellung liegen, ob der Hohlraum der Partikel für Schwefel zugänglich ist oder nicht, da dies in der Literatur bisher nicht zufriedenstellend beantwortet werden konnte. In Bezug auf die Monolithe sollte untersucht werden, ob die Füllung der Poren vom Porendurchmesser des Kohlenstoffs abhängt und wie die sukzessive Füllung eines makroporösen Materials mit Schwefel abläuft.

Des Weiteren sollten an Kompositen beider Kohlenstoff-Systeme mit Schwefel elektrochemische Untersuchungen durchgeführt werden. Diese sollten mit möglichst hohen Flächenbeladungen an Schwefel und niedrigen Elektrolyt-zu-Schwefel-Verhältnissen durchgeführt werden, um die Materialien unter Bedingungen zu untersuchen, die so nah wie derzeit möglich an dem liegen, was für eine industrielle Umsetzung der Lithium-Schwefel-Batterie notwendig ist (siehe Kapitel 1.4.4). Komposite aus Kohlenstoff-Hohlkugeln und Schwefel sollten vor allem in Hinblick auf die erreichbaren Kapazitäten und Zyklenzahlen analysiert werden, während Komposite aus den monolithischen Kohlenstoffen und Schwefel insbesondere auf eine Abhängigkeit der elektrochemischen Leistungsfähigkeit von der Porengröße des verwendeten Kohlenstoffs untersucht werden sollten.

Außerdem sollte eine Kathode aus monolithischem Kohlenstoff und Schwefel eingesetzt werden, um daran eine röntgenografische *operando*-Untersuchung durchzuführen. Das bedeutet, dass während der Zyklisierung der Zelle Röntgenaufnahmen der Kathode angefertigt werden sollen, um das Wachstum makroskopischer Strukturen auf dieser zu verfolgen.

3 Analytische Methoden

3.1 Strukturanalyse durch auf Streuung basierende Methoden

Durch Streuung und Beugung von geeigneter elektromagnetischer oder Teilchen-Strahlung kann der Aufbau von Festkörpern analysiert werden. Klassischerweise wird hierfür Röntgenstrahlung verwendet, wobei die unterschiedlichen Methoden in erster Linie nach der Größe der untersuchten Strukturen eingeteilt werden. Die „klassische“ Röntgenbeugung, häufig auch als Röntgendiffraktometrie bezeichnet, dient der Analyse von Strukturen im atomaren Größenbereich. Sie wird in Einkristalldiffraktometrie und Pulverdiffraktometrie unterteilt, wobei anhand der Einkristalldiffraktometrie die tatsächliche Kristallstruktur eines Materials bestimmt werden kann, während die Pulverdiffraktometrie vor allem durch den Vergleich mit Referenzmaterialien zu Informationen über den Festkörper führt. Die größten Strukturen, die mit der Röntgendiffraktometrie analysiert werden können, liegen im Bereich weniger Nanometer.^[292,293] Für die Untersuchung größerer Strukturen im Bereich zwischen 1 und 100 nm, kommt Kleinwinkelstreuung (engl.: *small-angle scattering*, SAS) zum Einsatz, während mit Ultra-Kleinwinkelstreuung (U-SAS) Strukturen bis zu einer Größe von einigen Mikrometern aufgelöst werden können. Je nach Anwendungszweck können neben Röntgenstrahlung auch Neutronen oder Elektronen zum Einsatz kommen.^[294,295]

Im Endeffekt beruhen alle diese Methoden auf dem gleichen Prinzip: auf der Streuung der verwendeten Strahlung an geordneten Strukturen. Die physikalischen Grundlagen der unterschiedlichen Streumethoden werden im Folgenden am Beispiel der Röntgendiffraktometrie erläutert. Außerdem werden Besonderheiten und Anwendungsmöglichkeiten der verschiedenen Methoden aufgezeigt.

3.1.1 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie beruht auf der Streuung von Röntgenstrahlung an geordneten Strukturen auf atomarer Skala. Ein Festkörper kann als geordnet angesehen werden, wenn er aus einem sich wiederholenden Motiv besteht, durch dessen Vervielfachung in den drei Raumrichtungen er sich vollständig beschreiben lässt. Die Verschiebung des Motivs, der sogenannten Basis des Festkörpers, kann dabei durch drei Vektoren, die Basisvektoren, beschrieben werden. Werden die Vektoren ausgehend von der Basis aneinandergereiht, ergibt sich eine regelmäßige Struktur, das Gitter, dessen kleinste Einheit als Elementarzelle bezeichnet wird.^[292]

Für die Aufnahme seiner Röntgenbeugung wird ein Festkörper, Kristall oder Pulver, aus verschiedenen Winkeln θ mit Röntgenstrahlung einer festen Wellenlänge λ bestrahlt. Die Strahlung wird an der Elektronenhülle eines Atoms gestreut, sodass von diesem Punkt eine kugelförmige Streuwelle ausgeht. Die Überlagerung dieser einzelnen Streuwellen bestimmt die Beugung der Röntgenstrahlung: Ist die Wegdifferenz zweier benachbarter Wellen ein ganzzahliges Vielfaches n der Wellenlänge, tritt konstruktive Interferenz auf.^[292]

Um zu erklären, wann diese Bedingung erfüllt ist, ist es nötig die regelmäßig angeordneten Ebenen eines Festkörpers, die als Netzebenen bezeichnet werden, zu betrachten. In Abbildung 29 ist vereinfacht dargestellt, wie Röntgenstrahlen an den Netzebenen eines Körpers, die einen festen Abstand d aufweisen, gebeugt werden (der Einfallswinkel ist gleich dem Ausfallswinkel). Die an den tiefer liegenden Netzebenen gebeugten Strahlen haben abhängig vom Einfallswinkel einen weiteren Weg zurückzulegen als die an den oberen Netzebenen gebeugten Strahlen. Wenn also dieser Gangunterschied von $2d \cdot \sin \theta$ einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge entspricht, tritt konstruktive Interferenz auf.^[292]

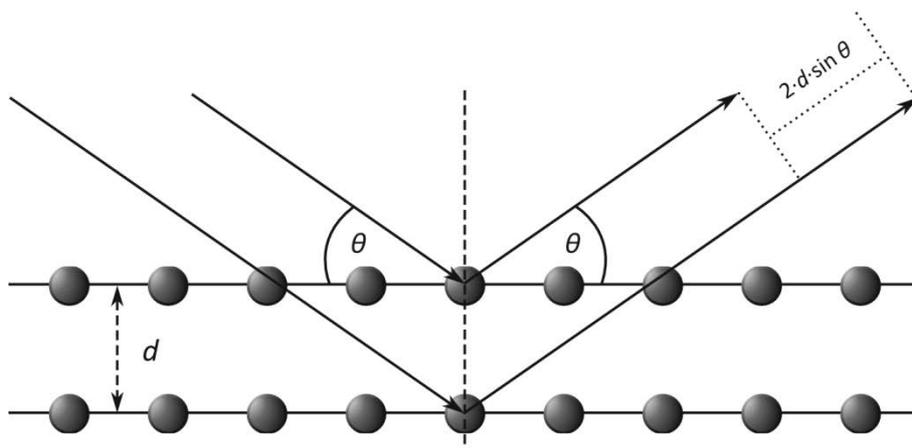


Abbildung 29: Schematische Darstellung der Beugung von Röntgenstrahlung am Gitter. Strahlung, die an der ersten Netzebene gebeugt wird, hat einen Gangunterschied von $2d \cdot \sin \theta$ zu Strahlung, die an der zweiten Netzebene gebeugt wird.

Dieses Phänomen wird mathematisch durch die Bragg-Gleichung (Gl. 2) beschrieben.

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

Bei den Winkeln, für die diese Bedingung erfüllt ist, ist im Röntgendiffraktogramm ein scharfer Reflex sichtbar. Jeder Reflex ist also einer Schar von Netzebenen zugehörig, die diesen hervorrufen. Diese Netzebenenscharen werden durch die als Miller-Indizes bezeichneten Werte hkl beschrieben. Diese werden aus der Lage der jeweiligen Netzebene in der Elementarzelle ermittelt, die dem Nullpunkt am nächsten liegt: Diese Ebene schneidet die Achsen der Elementarzelle bei den Achsenabschnitten $1/h$, $1/k$ und $1/l$. Dem zu einer Netzebene (hkl) gehörigen Reflex werden ebenfalls die Werte hkl zugeordnet.^[292]

Zur vollständigen Vermessung einer Probe wird diese in jedem möglichen Einfallswinkel bestrahlt. So werden für jeden Winkel die zugehörigen Netzebenen detektiert. Durch die Messung von Einkristallen kann die vollständige Struktur eines Materials ermittelt werden.^[292] Die Messung von Pulvern führt zu Röntgenpulverdiffraktogrammen (engl.: *powder X-ray diffraction pattern*, pXRD). Aus diesen kann aufgrund der begrenzten Größe der einzelnen Kristallite keine Bestimmung der Struktur des untersuchten Festkörpers erfolgen. Informationen können vor allem durch Vergleich mit Diffraktogrammen von Referenzmaterialien erhalten werden. Doch auch ohne diese kann bei guter Qualität des Diffraktogramms eine rechnerische Bestimmung der Gitterparameter erfolgen.^[293]

In Bezug auf poröse Materialien kann die Röntgenpulverdiffraktometrie genutzt werden, um festzustellen, ob eine regelmäßige Anordnung der Mesoporen vorliegt und welche dies ist. Durch die periodische Änderung der Elektronendichte zwischen Poren und Wandmaterial treten abhängig von der Porengröße Reflexe im Bereich von 0.5° bis $5^\circ 2\theta$ auf. Aus der Lage der Reflexe lässt sich ermitteln, ob diese beispielsweise durch eine hexagonale oder kubische Ordnung der Poren entstehen. Der hierbei betrachtete Bereich wird als Kleinwinkelbereich bezeichnet und überschneidet sich teilweise mit dem Messbereich der Kleinwinkelstreuung.

Kohlenstoff zeigt im pXRD Reflexe im Weitwinkelbereich ($> 10^\circ 2\theta$). Für Graphit bzw. graphitischen Kohlenstoff lassen sich in der Regel die mit 002, 100 und 101 zu indizierenden Reflexe und bei guter Ordnung des Materials auch die entsprechenden Reflexe höherer Ordnung zuordnen.^[145] Der Ursprung dieser Reflexe und die Position einer der Netzebenen der zugehörigen Netzebenenschar in der Elementarzelle ist in Abbildung 30 verdeutlicht. Der 001-Reflex ist nicht sichtbar, weil dieser aufgrund der Symmetrie der Struktur ausgelöscht wird.

Bei geringer Ordnung des Materials, insbesondere wenn die Graphen-Schichten gegeneinander verdreht sind, lässt sich der 101-Reflex nicht mehr beobachten. Der 100- und 002-Reflex sind bei abnehmender Ordnung des Kohlenstoff immer stärker verbreitert und teilweise auch verschoben, da sich der Abstand der (002)-Ebenen erhöht.^[145] Somit kann aus dem pXRD eines Kohlenstoffs zumindest eine qualitative Aussage über seine Ordnung und damit seinen graphitischen Anteil getroffen werden.

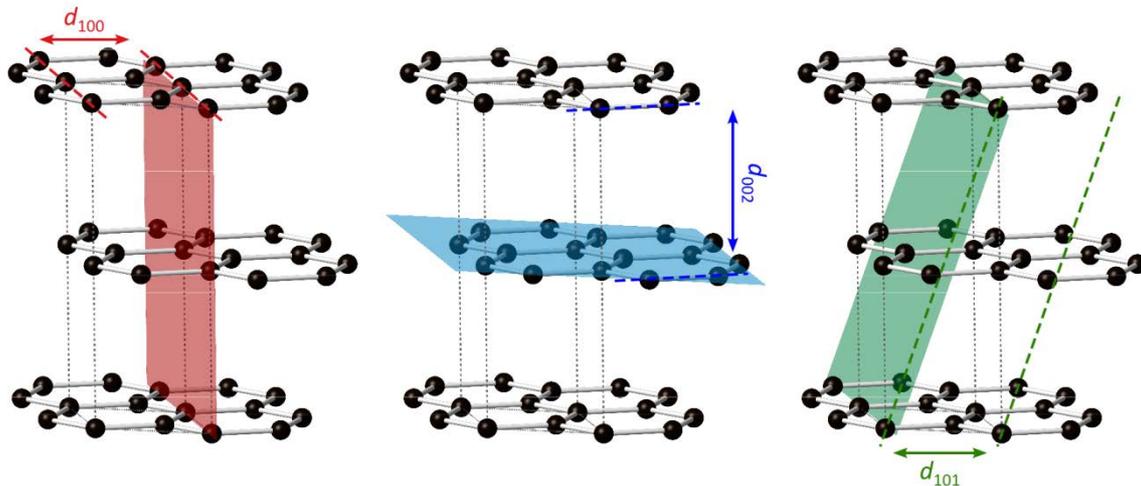


Abbildung 30: Position der (100)-, (002)- und (101)-Netzebenen sowie die entsprechenden Netzebenenabstände d_{hkl} innerhalb der Elementarzelle von α -Graphit.

3.1.2 Kleinwinkelstreuung und Ultra-Kleinwinkelstreuung

Die Messung von SAS und U-SAS läuft ähnlich ab wie die Messung eines Röntgendiffraktogramms. Wie der Name der Methode bereits andeutet, wird allerdings bei kleineren Winkeln gemessen, um die Auflösung größerer Strukturen zu erreichen. Aus diesem Grund sind spezielle Messaufbauten nötig.

Neben Röntgenstrahlen werden auch Neutronen als Strahlungsquelle für die Kleinwinkelstreuung eingesetzt. Daher werden Röntgenkleinwinkelstreuung (engl.: *small-angle X-ray scattering*, SAXS) und Neutronenkleinwinkelstreuung (engl.: *small-angle neutron scattering*, SANS) unterschieden. Im Gegensatz zur Röntgenstrahlung, die an der Elektronenhülle der Atome gestreut wird, erfolgt die Streuung von Neutronen am Atomkern, was dazu führen kann, dass Röntgenstrahlen und Neutronen von den gleichen Atomen sehr unterschiedlich stark gestreut werden (siehe Abschnitt 3.1.2.3). Die zu Grunde liegende im Abschnitt „Röntgendiffraktometrie“ erläuterte Theorie der Streuung an geordneten Strukturen ist jedoch für beide Methoden identisch und die Bragg-Gleichung bleibt gültig. Doch auch ungeordnete Strukturen ergeben Streukurven, aus denen einige Informationen gewonnen werden können.^[294]

Im Gegensatz zur Röntgendiffraktometrie, wo die Auftragung der Streuintensität häufig gegen den Streuwinkel 2θ erfolgt, wird für die Darstellung der Streukurve meist der Streuvektor q verwendet, weil dieser proportional zum Kehrwert des Netzebenenabstandes ist. Es gilt Gleichung 3.^[294]

$$q = \frac{2\pi}{d} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \quad (3)$$

Kleinwinkelstreuung kommt aufgrund des abgedeckten Größenbereichs häufig zum Einsatz, um poröse Materialien zu charakterisieren. Aus der Streukurve kann, ähnlich wie für den

Kleinwinkelbereich eines Röntgendiffraktogramms, die Anordnung von Poren ermittelt und auch ihre Größe bestimmt werden. Dafür muss das Material so beschaffen sein, dass auf der Nanometer-Skala von einem Zweiphasensystem ausgegangen werden kann. Ein solches setzt sich aus zwei Phasen jeweils konstanter mittlerer Elektronendichte (für SAXS) bzw. Streulängendichte (für SANS) ρ zusammen. Bei porösen Materialien bedeutet dies in der Regel, dass eine „Materialphase“ der Dichte ρ_1 und eine „Porenphase“ bestehend aus Luft oder Vakuum der Dichte ρ_2 vorliegt. Je größer der Dichteunterschied zwischen beiden Phasen ist, desto höher ist die Intensität der Streukurve $I(q)$, da diese proportional zum Quadrat des Dichteunterschiedes der beiden Phasen ist (Gl. 4).^[294]

$$I(q) \propto (\bar{\rho}_1 - \bar{\rho}_2)^2 \quad (4)$$

Der Proportionalitätsterm enthält dabei in Form des Gitter- und Formfaktors Informationen über die Porosität. Dies wird im nächsten Abschnitt (3.1.2.1) genauer erläutert. Poröse Materialien zeigen außerdem für große Streuvektoren eine Abnahme der Streuintensität, die proportional zu q^{-4} ist.^[296] Dies wird nach dem Entdecker dieser Gesetzmäßigkeit als Porod-Gesetz oder Porod-Verhalten bezeichnet.^[294]

Die konkrete Herangehensweise für die Auswertung der Streukurven unterscheidet sich, je nachdem ob ein Material geordnet oder nicht-geordnet porös ist, deutlich. Daher werden im Folgenden die beiden Fälle getrennt voneinander behandelt.

3.1.2.1 Analyse geordneter Systeme

Geordnet poröse Systeme lassen sich durch den Formfaktor $F(q)$ und den Gitterfaktor $Z(q)$ charakterisieren. Der Formfaktor beschreibt die Streuung der Objekte, aus denen sich das Porensystem zusammensetzt. Diese wird durch die tatsächliche Form der Poren gegeben, die beispielsweise Zylinder oder Kugeln sein können. Der Gitterfaktor hingegen beschreibt die räumliche Anordnung der Objekte, die durch den Formfaktor beschrieben werden. Die Anordnung der Objekte führt zur Entstehung von Bragg-Reflexen, deren Intensität der Faltungsfunktion von Form- und Gitterfaktor entspricht, die als Produkt geschrieben werden kann. Für ein perfekt geordnetes System von Poren einheitlicher Größe ergibt sich damit das in Gleichung 5 dargestellte Verhältnis zwischen Streuintensität und Form- und Gitterfaktor.^[294]

$$I(q) \propto (\bar{\rho}_1 - \bar{\rho}_2)^2 \cdot |F(q)|^2 \cdot |Z(q)|^2 \quad (5)$$

Dieses Verhältnis ist in Abbildung 31 graphisch veranschaulicht. Es wird deutlich, dass die Intensität der Bragg-Reflexe durch den Formfaktor beeinflusst wird.

In einem realen Material liegt jedoch immer einer Größenverteilung der Poren vor, die für die Auswertung einer SAS-Kurve berücksichtigt werden muss. Unter der Annahme, dass die Größe und Position der Poren im Material nicht korrelieren, ergibt sich Gleichung 6 für die Intensität der Kurve.

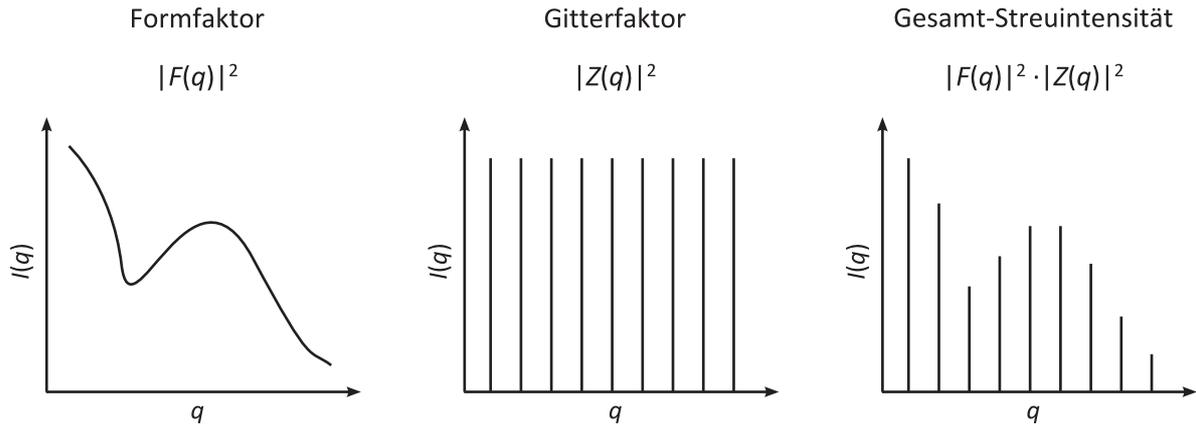


Abbildung 31: Schematische Darstellung des Einflusses von Form- und Gitterfaktor auf die Streuintensität eines geordnet porösen Materials. Die Bragg-Reflexe sind idealisiert und daher sehr schmal dargestellt. Darstellung nach Smarsly *et al.*^[294]

$$I(q) \propto (\bar{\rho}_1 - \bar{\rho}_2)^2 \cdot \left\{ \left\langle |F(q)|^2 \right\rangle_N \cdot \left| \langle F(q) \rangle_N \right|^2 + \left| \langle F(q) \rangle_N \right|^2 \cdot |Z(q)|^2 \right\} \quad (6)$$

Die Klammern $\langle \rangle_N$ stehen für die Mittelwerte der Formfaktoren $F(q)$ und $F^2(q)$ über N Poren. Die Formfaktoren für verschiedenste Partikel- und Porenformen sind publiziert (z. B. in [297]). Daher kann anhand von Gleichung 6 mit einem geeigneten Programm, in dem die Ausdrücke für $F(q)$ und $F^2(q)$ hinterlegt sind, die Anpassung einer Modellkurve an die gemessene Streukurve erfolgen. Anhand dieser Anpassung können dann Strukturparameter wie die Gitterkonstante und der Porendurchmesser sowie die jeweilige Varianz ermittelt werden.

3.1.2.2 Analyse ungeordneter Systeme

Ungeordnete Systeme lassen sich anhand der Segmentlängenverteilung (engl.: *chord length distribution*, CLD) auswerten, die 1968 für die Beschreibung poröser Systeme entwickelt wurde.^[298] Die CLD liefert eine quantitative statistische Beschreibung der Abstände r zwischen den Phasengrenzen in einem Zweiphasensystem. Werte von r , die einem bestimmten Segment zuzuordnen sind, werden im Folgenden als Segmentlängen l bezeichnet. Abbildung 32 zeigt eine schematische Darstellung der wichtigsten Segmentlängen in einem porösen Material, das ungeordnete Mikro- und Mesoporen enthält. Dazu gehören die jeweiligen Porendurchmesser l_p , die Wandstärken l_w zwischen den jeweiligen Poren und auch Kombinationen von einem oder mehreren Porendurchmessern und der Wandstärke (l_{pw} bzw. l_{ppw}). Auch Kombination von zwei Wandstärken und einem Porendurchmesser sind denkbar. Aus Platzgründen sind jedoch nicht alle möglichen Segmentlängen in Abbildung 32 dargestellt. Tritt eine Segmentlänge häufig genug auf, führt dies zu einem Signal (Maximum oder Minimum) in der CLD, aus dem dann wiederum der zugehörige Wert für diese Länge abgelesen werden kann.

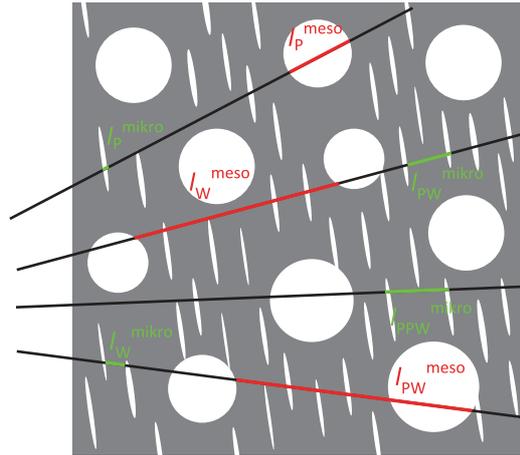


Abbildung 32: Schematische Darstellung einiger Segmentlängen in einem ungeordnet mikro- und mesoporösen Material. Dazu gehören die Porendurchmesser (l_P), die Wandstärken zwischen zwei Poren (l_W) und Kombinationen dieser Segmente (z. B. l_{PW} und l_{PPW}). Darstellung nach Mascotto *et al.*^[299]

Die CLD $g(r)$ ist die zweite Ableitung der Autokorrelationsfunktion $\gamma(r)$ der Streuintensität. Diese wiederum ergibt sich durch Fourier-Transformation aus der Streuintensität.^[296,298]

$$g(r) = l_P \cdot \gamma''(r) \quad (7)$$

In Gleichung 7 entspricht l_P der mittleren Segmentlänge des Systems. Diese wird als Porod-Länge bezeichnet. Außerdem ist die Porod-Länge das erste Moment und damit der Erwartungswert der Segmentlängenverteilung $g(r)$.^[298]

$$l_P = \int_0^{\infty} r \cdot g(r) dr \quad (8)$$

Aus der Porod-Länge können die innere Oberfläche S des analysierten Materials und die Mittelwerte der Segmentlängen l für die Materialwände (l_M) und Poren (l_{Pore}) anhand der Zusammenhänge in Gleichung 9 und 10 ermittelt werden, wenn der Volumenanteil der Poren Φ_{Pore} bekannt ist. Die Ermittlung von Φ_{Pore} kann beispielsweise aus Physisorptionsdaten erfolgen.^[294,298,300]

$$l_P = 4 \phi_{\text{Pore}} \cdot (1 - \phi_{\text{Pore}}) \cdot \frac{V_{\text{Pore}}}{S} \quad (9)$$

$$\frac{1}{l_P} = \frac{1}{l_{\text{Pore}}} + \frac{1}{l_M} = \frac{1}{l_M \cdot \phi_{\text{Pore}}} = \frac{1}{l_{\text{Pore}} \cdot \phi_M} \quad (10)$$

Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass keine Annahme von Porenformen oder -anordnungen nötig ist, um diese anzuwenden. Damit die CLD-Methode angewendet

werden kann, muss die Streukurve allerdings Porod-Verhalten aufweisen.^[294,300] Im Bereich großer Streuvektoren ist dies für viele Kohlenstoffe jedoch nicht gegeben. Aufgrund von Fluktuationen der Abstände zwischen den Graphen-Schichten in Kohlenstoffen mit geringem graphitischen Anteil wird die Streuung der Poren überlagert durch eine Streuung, deren Intensität proportional zu q^{-2} abnimmt. Die Streuintensität $I(q)$ setzt sich in diesem Fall aus der Summe der Intensitäten von Streuung, die dem Porod-Gesetz folgt $I_P(q)$, und Streuung, die aufgrund dieser Dichtefluktuatation entsteht $I_{fl}(q)$, zusammen.^[300–303]

$$I(q) = I_P(q) + I_{fl}(q) = \frac{A_P}{q^4} + \frac{B_{fl}}{q^2} \quad (11)$$

Dieses Verhalten wird häufig als modifiziertes Porod-Gesetz bezeichnet.^[300] Um die CLD-Methode in diesen Fällen trotzdem anwenden zu können, muss die Streukurve um den Term $I_{fl}(q)$ korrigiert werden. Hierfür wird $I(q) \cdot q^4$ gegen q^2 aufgetragen. In dem Bereich, in dem die Streuintensität mit q^2 abnimmt, ergibt sich eine Gerade mit der Steigung B_{fl} und dem Achsenabschnitt A_P (Gl. 12).^[300,302,304] Anhand dieser Parameter kann dann der Teil der Streukurve isoliert werden, der Porod-Verhalten zeigt.

$$I(q) \cdot q^4 = A_P + B_{fl} \cdot q^2 \quad (12)$$

Die konkrete Berechnung der CLD erfolgt in dieser Arbeit nach einer Methode, die von Smarsly *et al.* entwickelt wurde und die auf der Annahme beruht, dass $g(r)$ sich in eine zugrundeliegende Funktion $g_j(r/b)$ und die Parameter a_j und b zerlegen lässt.^[300]

$$g(r) = g(a_0, a_1, \dots, a_N, b|r) = \sum_{j=0}^N a_j g_j(r/b) \quad (13)$$

Auf gleichem Wege kann auch der Porod-Verhalten zeigende Teil der Streuintensität $I_P(q)$ in Funktionen $I_j(bq)$ und die Parameter a_j und b zerlegt werden.

$$I_P(q) = \sum_{j=0}^N a_j I_j(bq) \quad (14)$$

Durch die in Gleichung 15 angegebene Transformation können die Funktionen $g_j(r/b)$ in die Funktionen $I_j(bq)$ überführt werden. Hierbei gilt: $z = rq$.^[300,305]

$$I_j(bq) = \frac{4\pi}{l_P q^2} \int_0^{\infty} g_j(r/b) \frac{2 - 2 \cos z - z \sin z}{z^2} r^2 dr \quad (15)$$

Die zugrunde liegenden Funktionen $g_j(r/b)$ können durch die in Gleichung 16 angegebene Modell-Funktion beschrieben werden.^[300]

$$g_j(r/b) = \frac{1}{j!} \cdot \left(\frac{r}{b}\right)^j \cdot \exp\left[-\left(\frac{r}{b}\right)^m\right] \quad (16)$$

Anhand der Zusammenhänge in den Gleichungen 13 bis 15 kann die Streukurve angepasst werden, sodass aus dieser dann im Anschluss die Segmentlängenverteilung berechnet werden kann.

3.1.2.3 Unterschiede zwischen Röntgen- und Neutronenkleinwinkelstreuung

Obwohl die zu Grunde liegende Theorie der Streuung von Strahlung an geordneten (oder ungeordneten) Strukturen für Röntgenstrahlung und Neutronen identisch ist, weisen die beiden Methoden Unterschiede bezüglich der Streuquerschnitte der beiden Strahlungsarten auf. Der Grund dafür liegt darin, dass Neutronen nicht wie Röntgenstrahlung an der Elektronenhülle eines Atoms, sondern am Kern gestreut werden. Während der Streuquerschnitt für die Röntgenstreuung innerhalb einer Periode also mit steigender Ordnungszahl zunimmt, ist dieser für Neutronen von der konkreten Zusammensetzung des Kerns abhängig. Im Periodensystem benachbarte Elemente haben daher häufig einen ähnlichen Streuquerschnitt für Röntgenstrahlung, können aber gleichzeitig deutlich unterschiedliche Streuquerschnitte für Neutronen aufweisen. Ein weiterer Effekt dessen ist, dass selbst unterschiedliche Isotope eines Elements verschiedene Streuquerschnitte für Neutronenstrahlung zeigen: Während sowohl Wasserstoff als auch Deuterium mit Röntgenstrahlung kaum zu detektieren sind, sind beide Isotope mit Neutronen gut messbar und unterscheidbar.^[306,307]

Außerdem existiert für Neutronen eine weitere Kleinwinkelstreuungs-Messtechnik, die ebenfalls der Untersuchung großer Strukturen dient und die Lücke zwischen SANS und U-SANS schließt: die Streuung bei sehr kleinen Winkeln (engl.: *very small-angle scattering*, V-SANS). Dabei besteht eine Überschneidung mit den Messbereichen beider Methoden.^[308]

3.2 Physisorptionsmethoden

Physisorptionsmethoden zur Charakterisierung poröser Materialien beruhen auf der Adsorption von Fluiden an der Oberfläche von Festkörpern. Erfolgt diese mittels chemischer Bindungen, wird dies als Chemisorption bezeichnet. Erfolgt sie über van der Waals-Wechselwirkungen, wird von Physisorption gesprochen. Bei der Chemisorption kann nur eine einlagige Schicht an Molekülen adsorbiert werden, da die Bindung nur bei direktem Kontakt von Gas und Festkörper stattfinden kann. Bei der Physisorption hingegen ist die Adsorption von Gasmolekülen in mehreren Schichten möglich, da mit bereits adsorbierten Molekülen jeweils neue Gasmoleküle wechselwirken können.^[309]

Nach IUPAC-Konventionen wird der Festkörper, an dem die Adsorption erfolgt, als Adsorbens und das zu adsorbierende Fluid als Adsorptiv bezeichnet. Der Fachbegriff für das adsorbierte Fluid lautet Adsorbat. Im Normalfall ist die Adsorption ein reversibler Vorgang: Das Freiwerden der adsorbierten Moleküle wird dabei als Desorption bezeichnet.^[17]

3.2.1 Gas-Physisorptionsisothermen

Die Auftragung der von einem Festkörper adsorbierten Gasmenge in Abhängigkeit vom Relativdruck, d. h. dem Verhältnis des eingestellten Drucks p zum Sättigungsdampfdruck p_0 , bei konstanter Temperatur wird kurz als Isotherme bezeichnet.^[17] Eine Isotherme umfasst in der Regel die Adsorption und Desorption eines Gases. Für die Bestimmung einer Sorptionsisotherme wird die zu vermessende Probe mehrere Stunden bei einer erhöhten Temperatur evakuiert, um Lösungsmittelreste zu entfernen. Anschließend wird die Probe auf die gewünschte Messtemperatur abgekühlt. Zur Messung der Adsorptionsisotherme wird der Druck des Adsorptivs auf die Probe bis zum Sättigungsdampfdruck erhöht und das aufgenommene Gasvolumen bestimmt. Um im Anschluss die Desorptionsisotherme zu messen, wird nach Erreichen des Sättigungsdampfdrucks die Probe Schritt für Schritt wieder evakuiert und ebenfalls auf ihre Gasaufnahme hin untersucht.

Bei niedrigen Relativdrücken werden zunächst die Mikroporen gefüllt. In diesen überlappen die Adsorptionspotentiale gegenüberliegender Porenwände, sodass die Adsorption hauptsächlich durch die Wechselwirkungen der Moleküle mit der Wand gesteuert wird. Die kleinsten Mikroporen (< 0.7 nm, auch Ultramikroporen genannt) füllen sich bereits bei relativen Drücken von $p/p_0 < 0.01$. Im Bereich von $0.01 \leq p/p_0 \leq 0.2$ füllen sich die größeren Mikroporen, die auch als Supermikroporen bezeichnet werden. Hierbei findet zunächst die Bildung einer Monolage von Gasmolekülen auf der Oberfläche des Adsorbats statt, auf der sich im Anschluss durch van der Waals-Wechselwirkungen zwischen den Adsorbatmolekülen weitere Schichten (Multilagen) bilden können. In den größten Mikroporen schließlich ist die Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Adsorbat nur noch schwach vorhanden und weitere Adsorption findet vor allem aufgrund von Wechselwirkungen zwischen den Adsorbatmolekülen statt. Bei Relativdrücken von $p/p_0 > 0.2$ läuft ausschließlich Mehrschichtenadsorption ab. So lange der adsorbierte Film noch dünn ist, wird er durch das Adsorptionspotential der Wände stabilisiert. Je dicker der adsorbierte Film wird, desto größer wird allerdings der Einfluss von Oberflächenspannung und -krümmung. Überschreitet der Film eine gewisse Dicke, ist die Stabilisierung nicht mehr möglich und das Gas beginnt im Inneren der Pore zu kondensieren. Dieser Vorgang wird als Kapillarkondensation bezeichnet. Je größer die Pore ist, in der die Adsorption stattfindet, umso größer ist der Relativdruck, bei dem Kapillarkondensation auftritt. Die sukzessive Füllung unterschiedlich großer Poren mit steigendem Relativdruck wird genutzt, um aus der Isotherme die Porengrößenverteilung eines Materials zu bestimmen (siehe Abschnitt 3.2.3).^[310]

Abhängig davon, an was für einem Material die Physisorption stattfindet, werden verschiedene Physisorptionsisothermen erhalten. Die IUPAC unterscheidet acht Isothermentypen (Typ I bis VI), wobei von Typ I und Typ IV jeweils zwei Ausprägungen existieren (Typ I(a) und (b) sowie Typ IV(a) und (b)).^[17] Abbildung 33 zeigt die verschiedenen Isothermentypen.

Eine Isotherme vom Typ I ist charakteristisch für Mikroporen. Die Anfangssteigung ist aufgrund der starken Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorbat sehr groß. Für Mikroporen, die kleiner als 1 nm im Durchmesser sind, ergibt sich die Isotherme vom Typ I(a),

während Mikroporen und auch kleine Mesoporen mit Porendurchmessern zwischen 1 und 2.5 nm zur Isotherme vom Typ I(b) mit einem etwas weniger steilen Anstieg führen. Für unporöse und makroporöse Stoffe ergibt sich eine Isotherme vom Typ II, bei der in einem großen Relativdruckbereich Mehrschichtenadsorption zu beobachten ist. Die Isotherme vom Typ III ist ein Spezialfall der Typ II-Isotherme, der auftritt, wenn die Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Adsorbens schwach sind. Die Typ IV-Isotherme tritt bei Adsorption in Mesoporen auf. Der steile Anstieg in der Isotherme bei höheren Relativdrücken ist auf die Kapillarkondensation zurückzuführen. Für Poren, deren Durchmesser größer als etwa 4 nm ist, tritt eine Hysterese im Isothermenverlauf auf und die Isotherme kann dem Typ IV(a) zugeordnet werden. Für kleinere Mesoporen ist diese Hysterese nicht zu beobachten, wodurch sich die reversible Isotherme vom Typ IV(b) ergibt. Auf die Gründe, die zum Auftreten von Hysteresen führen, wird im nächsten Absatz ausführlicher eingegangen. Die Isotherme vom Typ V ist wiederum ein Spezialfall der Typ IV(a)-Isotherme, wenn geringere Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Adsorbens vorliegen. Eine Isotherme vom Typ VI tritt bei einer schichtweisen Adsorption an sehr gleichmäßigen, unporösen Oberflächen auf.^[17,309]

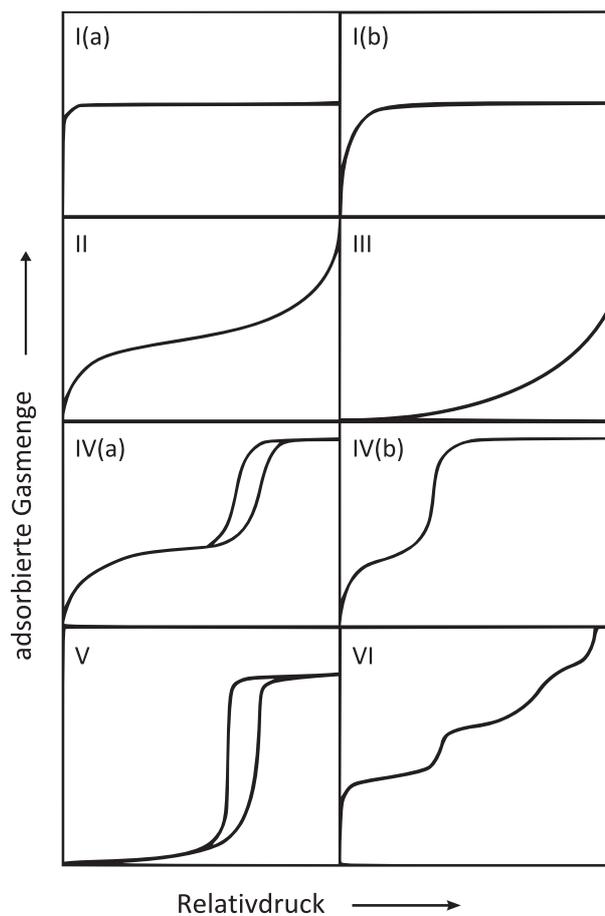


Abbildung 33: IUPAC-Einteilung der Physisorptionsisothermen. Abhängig von der Beschaffenheit des Adsorbens ergeben sich sechs unterschiedliche Typen. Darstellung nach Thommes *et al.*^[17]

Die beim Vorhandensein größerer Mesoporen auftretende Hysterese lässt sich durch den Mechanismus der Kapillarkondensation erklären. Die während der Adsorption zunächst ausgebildeten Filme sind zum Teil metastabil und die Keimbildung flüssiger Verbindungen ist erschwert, wodurch sich die Kondensation des Adsorbats verzögert und später eintritt als sie es aufgrund der vorliegenden Porendurchmesser eigentlich müsste. Während der Desorption hingegen, findet die Verdampfung des Adsorbats statt, ohne dass eine Keimbildung notwendig ist. Diese befindet sich somit im thermodynamischen Gleichgewicht und kann direkt mit dem Porendurchmesser korreliert werden. Somit überlagern sich Adsorptions- und Desorptionsast einer Typ IV(a)-Isotherme nicht.^[310,311]

Tatsächlich können Hysteresen auch aus verschiedenen anderen Gründen auftreten und unterscheiden sich dementsprechend in ihrem Verlauf. Nach der IUPAC werden sechs Formen der Hysterese unterschieden (H1 bis H5), wobei vom Typ H2 die Varianten H2(a) und H2(b) existieren. Die unterschiedlichen Hystereseformen sind in Abbildung 34 dargestellt.

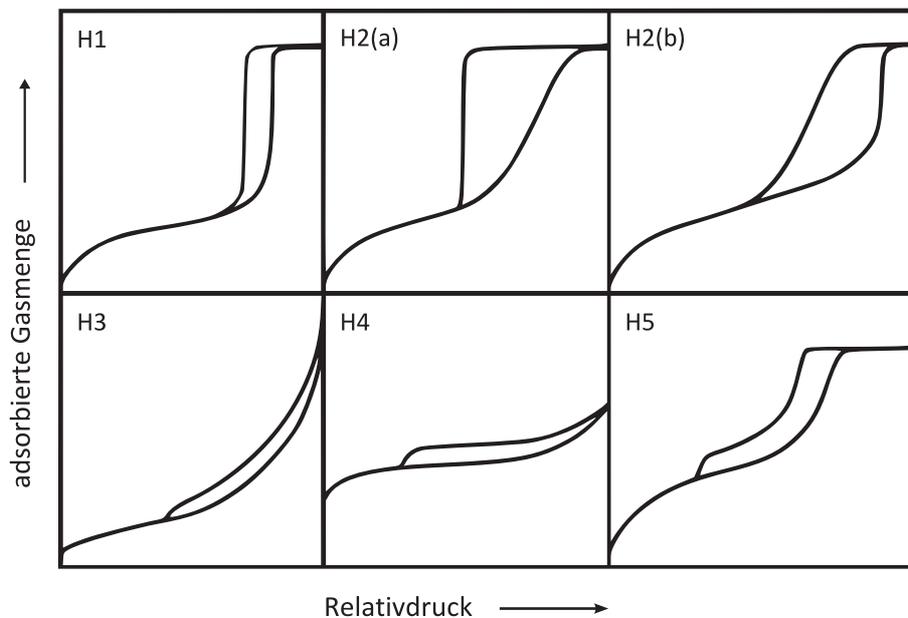


Abbildung 34: IUPAC-Einteilung der unterschiedlichen Hystereseverläufe. Es werden sechs Formen der Hysterese unterschieden, die hauptsächlich von der Porengeometrie abhängen. Darstellung nach Thommes *et al.*^[17]

Aus dem Verlauf der Hysterese können teilweise Rückschlüsse auf die Geometrie und Form der Poren gezogen werden. So ist eine H1-Hysterese charakteristisch für gleichmäßige, häufig zylinderförmige Poren mit enger Größenverteilung, in denen verzögerte Adsorption auftritt. Hysteresen vom Typ H2 sind typisch für Poren, die Poreneingänge zeigen, die kleiner sind als die eigentlichen Poren. Die Hysterese der Form H2(a) tritt auf, wenn die Eingänge eine schmale Porenweitenverteilung zeigen, während die Form H2(b) typisch für Poreneingänge mit breiter Größenverteilung ist. Hysteresen vom Typ H3 treten in der Regel auf, wenn Aggregate plattenförmiger Teilchen vorliegen oder wenn ein Netzwerk aus Makroporen vorliegt, die nicht

vollständig mit Kondensat gefüllt werden. Die Form der H4-Hysterese ähnelt der H3-Hysterese, die Isotherme nimmt im Bereich höherer Relativdrücke allerdings eher den Verlauf einer Typ I-Isotherme. Sie wird häufig für Aggregate von mikro- oder mesoporösen Zeolith-Kristallen beobachtet. Außerdem können Hysteresen der Form H3 und H4 mit einem Phänomen, das als Kavitation bezeichnet wird, in Verbindung gebracht werden. Die Hysterese vom Typ H5 ist charakteristisch für Materialien, in denen ein Teil der Poren frei zugänglich für das Adsorptiv und ein anderer Teil durch kleinere Eingänge „blockiert“ ist.^[17,310]

Ist ein Material so aufgebaut, dass in einem porösen Netzwerk der Zugang zu großen Poren durch kleinere Poren, sogenannte Flaschenhalsporen, beschränkt ist, kann die Desorption des Adsorbats auf zwei verschiedenen Wegen ablaufen. Beide Desorptionsmechanismen unterscheiden sich von der einfachen druckabhängigen Verdampfung, wie sie in gleichmäßigen Poren auftritt. Welcher Mechanismus abläuft, hängt vom Durchmesser der Poreneingänge ab. Ist dieser größer als ein bestimmter kritischer Durchmesser, der für Stickstoff bei etwa 5 bis 6 nm liegt, erfolgt die Entleerung der eigentlichen Pore bei dem Relativdruck, bei dem das Adsorbat in den Poreneingängen verdampft. Auch wenn die Verdampfung in der großen Pore eigentlich schon bei höheren Relativdrücken erfolgen würde, ist dies nicht möglich, wenn die Pore durch das Adsorbat in den kleineren Eingängen blockiert ist. Aus diesem Grund wird auch von „blockierten Poren“ gesprochen. Ist der Porendurchmesser kleiner als der kritische Durchmesser, verläuft die Desorption über einen Kavitationsmechanismus. Das bedeutet, dass sich innerhalb des Kondensats in der Pore spontan Gasblasen ausbilden, die durch den Poreneingang hinaus diffundieren können, ohne dass dieser sich leert. Im Gegensatz zum Mechanismus bei blockierten Poren ist der Relativdruck beim Kavitationsmechanismus nicht von der Größe der Poreneingänge, sondern ausschließlich von den Eigenschaften des Fluids in der Pore abhängig. Das gleiche Gas wird also immer bei einem ähnlichen Relativdruck desorbiert.^[310,312–315]

Die Adsorption hingegen verläuft unabhängig von der Größe der Poreneingänge normal. Dies bedeutet, dass unter Berücksichtigung der verzögerten Kondensation eine Bestimmung der tatsächlichen Porengrößenverteilung aus der Adsorption möglich ist, während aus der Desorption im Falle blockierter Poren die Größe der Poreneingänge bestimmt werden kann. Wenn Kavitation stattfindet ist aus dem Desorptionsast keine Bestimmung der Porengröße möglich und es wird lediglich ein gasspezifischer Wert erhalten.^[310] Abbildung 35 gibt einen Überblick über den Verlauf der Isothermen bei den unterschiedlichen Mechanismen.

Im Falle blockierter Poren unterscheidet sich die Form der Hysterese je nach Größenverteilung der Poreneingänge: Liegt eine schmale Größenverteilung der Poreneingänge vor, zeigt die Isotherme ein fast schon dreieckiges Erscheinungsbild (Hysteresenform H2(a)), da die Desorption des Gases in einem sehr kleinen Druckbereich erfolgt. Ob die eigentliche Pore dabei eine schmale oder breite Größenverteilung zeigt, beeinflusst lediglich den Druckbereich, indem die Adsorption stattfindet. Liegt dagegen eine schmale Größenverteilung der eigentlichen Poren vor und eine breite Verteilung der Poreneingänge, wird eine fast schon inverse Form der H2(a)-Hysterese erhalten, die H2(b)-Hysterese, bei der die Desorption über einen größeren Druckbereich abfällt.^[17,310] Dies ist in Abbildung 36 anschaulich dargestellt.

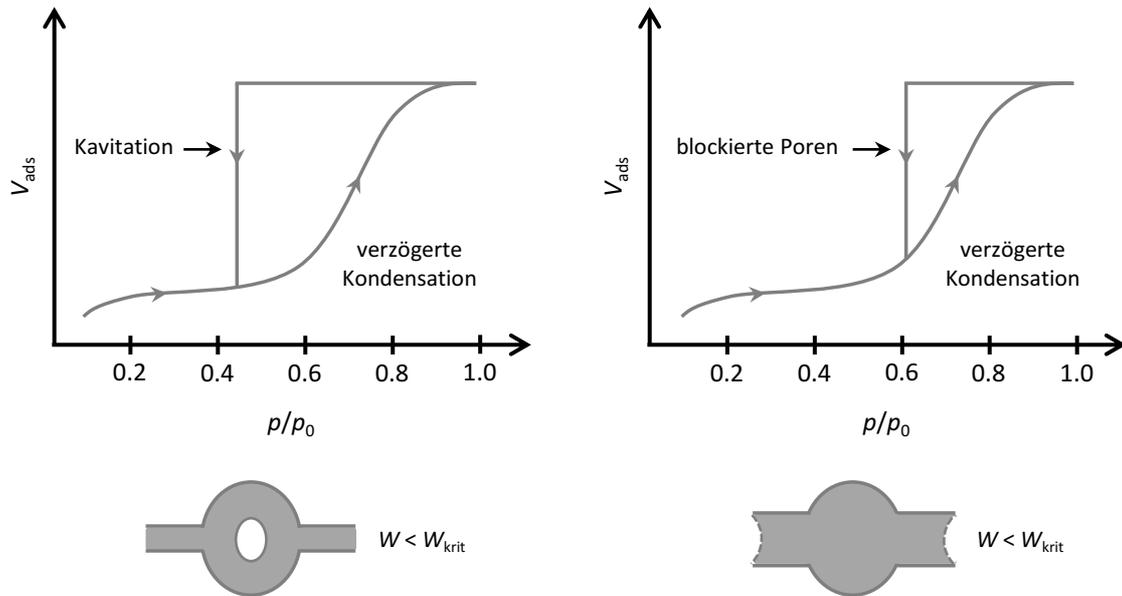


Abbildung 35: Schematische Darstellung der Isothermen und der entsprechenden Vorgänge, die während der Desorption ablaufen können, wenn in einem Material Flaschenhalsporen vorliegen. Darstellung nach Thommes *et al.*^[310,315]

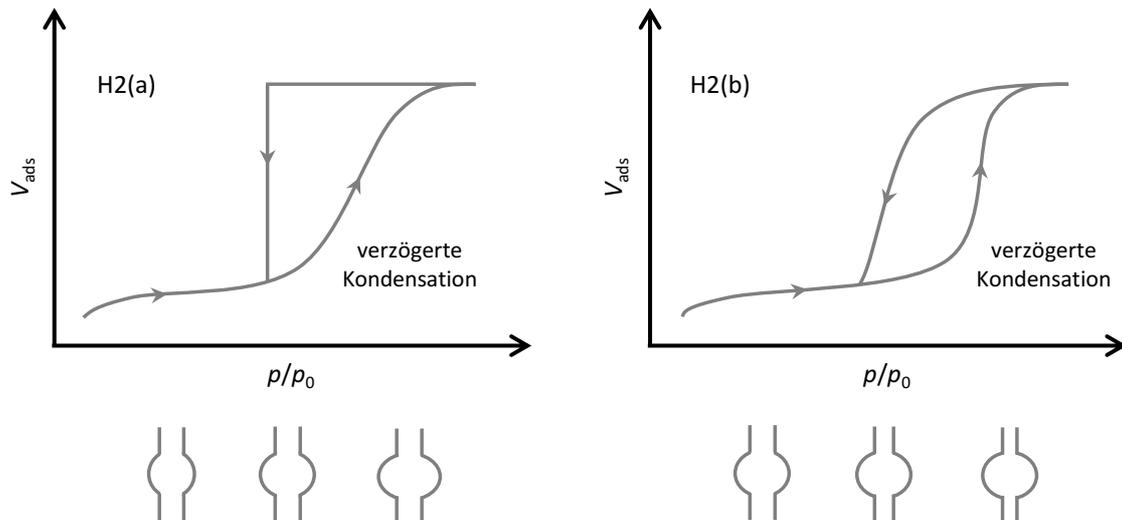


Abbildung 36: Schematische Darstellung des Einflusses, den die Größenverteilung der Poreneingänge und der eigentlichen Poren beim Auftreten blockierter Poren auf den Verlauf der Isotherme hat. Darstellung nach Thommes *et al.*^[310]

3.2.2 Oberflächenbestimmung aus der Isothermen

Aus der Sorptionsisotherme eines Festkörpers kann außerdem seine Oberfläche ermittelt werden. Zur Bestimmung der Oberfläche wird die Methode nach Brunauer, Emmett und Teller verwendet.^[316] Dafür wird davon ausgegangen, dass sich zunächst eine Monolage von Gasmolekülen auf der Oberfläche ausbildet. Auf dieser Schicht können dann weitere Moleküle adsor-

biert werden, die durch van der Waals-Kräfte gebunden werden. Die Geschwindigkeiten von Adsorption und Desorption sind im thermischen Gleichgewicht konstant und die adsorbierte Gasmenge n_{ads} lässt sich durch Gleichung 17 beschreiben.

$$n_{\text{ads}} = \frac{n_{\text{mono}} \cdot C \cdot \frac{p}{p_0}}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \left[1 + (C - 1) \cdot \frac{p}{p_0}\right]} \quad (17)$$

Darin ist n_{mono} die Stoffmenge einer Monolage, C eine Konstante, die durch Gleichung 18 beschrieben wird, und p/p_0 der Relativdruck.

$$C = \frac{k_{\text{ads},1} \cdot k_{\text{des}}}{k_{\text{ads}} \cdot k_{\text{des},1}} \cdot \exp\left(\frac{E_{\text{ads},1} - E_{\text{ads}}}{R \cdot T}\right) \quad (18)$$

In Gleichung 18 sind $k_{\text{ads},i/\text{des},i}$ die Geschwindigkeitskonstanten der Adsorption bzw. Desorption, $E_{\text{ads},1}$ die Adsorptionsenergie der ersten Schicht, E_{ads} die Adsorptionsenergie der übrigen Schichten, T die Temperatur und R die ideale Gaskonstante. Die Zahlenwerte an den Geschwindigkeitskonstanten in Gleichung 18 sind dadurch zu erklären, dass die Schichten beginnend mit Null für die unterste ausgebildete Schicht durchnummeriert werden. Da die oberen Schichten ausschließlich über van der Waals-Kräfte wechselwirken, gilt für alle Schichten mit $i > 1$, dass $k_{\text{ads},2}/k_{\text{des},2} = k_{\text{ads},3}/k_{\text{des},3} = \dots = k_{\text{ads}}/k_{\text{des}}$.

Gleichung 17, die das adsorbierte Gasvolumen beschreibt, kann in eine Geradengleichung umgeformt werden:

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{n_{\text{ads}} \cdot \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} = \frac{1}{n_{\text{mono}} \cdot C} + \frac{C - 1}{n_{\text{mono}} \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (19)$$

Hierin entspricht $(C-1)/(n_{\text{mono}} \cdot C)$ der Steigung und $1/(n_{\text{mono}} \cdot C)$ dem y-Achsenabschnitt der Geraden. Unter der Voraussetzung, dass die Ausbildung einer Monolage abgeschlossen ist, bevor die Mehrschichtenadsorption beginnt, ist $C \gg 1$ und es kann aus Steigung und Achsenabschnitt der Geraden die Stoffmenge einer Monolage an Gasmolekülen ermittelt werden. Damit kann nach Gleichung 20 durch Multiplikation mit der Avogadro-Zahl N_A und der Fläche σ , die ein einzelnes Molekül in der Monolage einnimmt, die Oberfläche S_{BET} nach Brunauer, Emmet und Teller (BET-Oberfläche) einer Probe berechnet werden.^[309,316]

$$S_{\text{BET}} = n_{\text{mono}} \cdot N_A \cdot \sigma \quad (20)$$

3.2.3 Bestimmung der Porengrößenverteilung

Die Bestimmung der Porengrößenverteilung kann klassisch auf der Grundlage der Kelvin-Gleichung, die den Dampfdruck über einem Meniskus beschreibt, erfolgen. Eine bekannte Me-

thode, die diesen Ansatz nutzt, ist die Methode nach Barrett, Joyner und Halenda.^[317] Besser ist allerdings die Bestimmung mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT), da die auf der Kelvin-Gleichung beruhenden Methoden für Porendurchmesser kleiner als 10 nm zu geringe Werte ergeben.^[309]

Die Porenanalyse nach der DFT basiert auf der *Generalized Adsorption Isotherm*-Gleichung (Gleichung 21). Dafür wird angenommen, dass für unabhängige Poren der Porenweite W verschiedene Sorptionsisothermen $N_{\text{theo}}(p/p_0, W)$ existieren, aus denen sich mit deren relativer Verteilung $f(W)$ die effektive Sorptionsisotherme $N_{\text{exp}}(p/p_0)$ des Materials ergibt, die der experimentell bestimmten Isotherme entspricht. Die Ermittlung der verschiedenen Isothermen $N_{\text{theo}}(p/p_0, W)$ geschieht durch die Anwendung von Dichtefunktionalen.^[309]

$$N_{\text{exp}}\left(\frac{p}{p_0}\right) = \int_{W_{\text{min}}}^{W_{\text{max}}} N_{\text{theo}}\left(\frac{p}{p_0}, W\right) \cdot f(W) dW \quad (21)$$

Die Bestimmung von Porengrößenverteilungen über DFT-Methoden kann entweder über *non-local* DFT^[318,319] (NLDFT) oder *quenched solid* DFT^[320,321] (QSDFT) erfolgen. Während die NLDFT-Modelle glatte und homogene Oberflächen für die Porenwand annehmen, tragen die QSDFT-Modelle Oberflächen-Heterogenitäten, die vor allem in Kohlenstoffen häufig auftreten, Rechnung.^[320,321] Zudem sollte zur korrekten Auswertung von Porengrößen mittels DFT die Geometrie der Poren bekannt sein, da diese einen großen Einfluss auf den Verlauf der Isothermen hat. Außerdem ist für die Adsorbens-Adsorbat-Wechselwirkungen wichtig, dass das zu analysierende Material (Kohlenstoff, Silica, Zeolith etc.) berücksichtigt wird.^[310]

3.2.4 Verwendung unterschiedlicher Gase

Das Standard-Adsorptiv zur Bestimmung von spezifischen Oberflächen und Porengrößenverteilungen mesoporöser Materialien ist Stickstoff bei 77 K. Für die Analyse von Mikroporen hat Stickstoff sich jedoch als weniger geeignet erwiesen, da es aufgrund seines Quadrupolmoments unterschiedliche Wechselwirkungen mit verschiedenen Adsorbentien zeigt. Dies kann dazu führen, dass die Füllung der Ultramikroporen bereits bei sehr niedrigen Relativdrücken von etwa $10^{-7} p/p_0$ abläuft. Um die Füllung der Mikroporen bei solchen Drücken zu messen, sind sehr lange Messzeiten erforderlich, da die Diffusion und Adsorption von Stickstoff bei diesen Drücken nur sehr langsam abläuft. Mikroporen, die kleiner als etwa 0.45 nm sind, können aufgrund dieser kinetischen Restriktionen überhaupt nicht gefüllt werden. Zudem kann die Adsorption einzelner Stickstoff-Moleküle in oder vor kleinen Poreneingängen die dahinter liegenden Poren komplett blockieren, sodass diese ebenfalls nicht gefüllt werden.^[17,309,310]

Messungen mit Argon bei 87 K sind eine gute Alternative zur klassischen Stickstoff-Physisorption, da Argon kein Quadrupolmoment aufweist und auch sonst keine weiteren spezifischen Wechselwirkungen mit funktionellen Gruppen der Adsorbentien zeigt. Aus diesem Grund findet die Füllung der Ultramikroporen schon ab einem Relativdruck von etwa $10^{-5} p/p_0$

statt. Dies wiederum führt zu einer schnelleren Diffusion der Gasmoleküle und schnellerer Einstellung eines Gleichgewichts, wodurch die Messzeit im Vergleich zu Stickstoff verkürzt wird. Poren eines Durchmessers von weniger als 0.45 nm können allerdings auch mit Argon nicht gefüllt werden.^[17,309,310]

Ein weiteres alternatives Adsorptiv, das sich vor allem für die Mikroporenanalyse eignet, ist Kohlenstoffdioxid bei 273 K. Obwohl Kohlenstoffdioxid einen ähnlichen kinetischen Durchmesser aufweist wie Stickstoff und Argon – 0.33 nm im Vergleich zu 0.36 nm bzw. 0.34 nm – ist die Analyse von Poren, die einen Durchmesser von nur 0.4 nm aufweisen, möglich. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Kohlenstoffdioxid bei 273 K einen hohen Sättigungsdampfdruck von etwa 3.5 MPa aufweist, sodass die Füllung der Ultramikroporen bei moderaten absoluten Drücken (zwischen 0.1 und 100 kPa) erfolgt. (Für Stickstoff bei 77 K und Argon bei 87 K liegt der Sättigungsdampfdruck in etwa bei Normaldruck, sodass der Relativdruck ungefähr dem absoluten Druck entspricht.) Durch die vergleichsweise hohe Temperatur, bei der die CO₂-Adsorption gemessen wird, ist die Diffusion zusätzlich beschleunigt. Dadurch stellen sich die Gleichgewichte schnell ein und es folgen kurze Messzeiten. Durch den hohen Sättigungsdampfdruck ist gleichzeitig allerdings der maximal mögliche Relativdruck während einer Messung auf $3 \cdot 10^{-2} p/p_0$ und damit die maximal bestimmbare Porengröße auf ungefähr 1 nm beschränkt.^[17,309,310]

Für Kohlenstoffe hat sich Kohlenstoffdioxid als gut geeignet zur Analyse der Mikroporosität erwiesen. Für viele andere Materialien, die polare funktionelle Gruppen auf ihrer Oberfläche aufweisen, kann Kohlenstoffdioxid jedoch nicht verwendet werden, da es ein größeres Quadrupolmoment aufweist als Stickstoff und daher starke Wechselwirkungen mit polaren Gruppen zeigt. Dadurch ist eine Korrelation zwischen dem Druck, bei dem eine Pore gefüllt wird, und ihrer Größe nicht möglich.^[17,309,310]

3.2.5 Wasserdampf-Sorption

Auch die Adsorption und Desorption von Wasserdampf kann zur Untersuchung der Porosität eines Materials herangezogen werden. Allerdings kann diese nicht, wie zuvor für die Verwendung von Stickstoff, Argon und Kohlenstoffdioxid beschrieben, direkt zur Bestimmung von Oberfläche und Porengrößenverteilung genutzt werden, sondern nur ergänzende Informationen zur Analytik mit anderen Gasen liefern. Dies ist zu großen Teilen darauf zurückzuführen, dass die Adsorption von Wasser abhängig von der Oberflächenchemie des untersuchten Materials ist, wodurch sich in den Isothermen konkurrierende Effekte von Oberflächenchemie und Porenstruktur zeigen. Dazu kommt, dass der Mechanismus der Adsorption von Wasser in Nanoporen nicht vollständig aufgeklärt ist.^[322]

Einer der Hauptanwendungsbereiche der Wasserdampf-Sorption besteht in der Abschätzung der Hydrophilie des untersuchten Materials. Eine erste Bewertung kann dabei schon anhand der Form der Adsorptionsisotherme vorgenommen werden. Isothermen vom Typ I(a+b), II,

IV(a+b) und VI sind typisch für hydrophile Materialien, während hydrophobe Materialien Isothermen vom Typ III oder V aufweisen.^[323]

Poröse Kohlenstoffe werden den hydrophoben Materialien zugerechnet und zeigen eigentlich immer eine Hysterese in der Wasserdampf-Sorptionsisotherme. Diese wird vermutlich dadurch hervorgerufen, dass die Adsorption und Desorption von Wasserdampf verschiedenen Mechanismen unterliegt. In mikroporösen Kohlenstoffen läuft die Adsorption von Wasserdampf nach aktuellem Stand der Forschung über die Bildung von Clustern ab.^[324–327] Abhängig von der Beschaffenheit des Kohlenstoffs, können diese sich auf zwei unterschiedlichen Wegen bilden. Wassermoleküle können an polaren funktionellen Gruppen in der Pore adsorbiert werden und dort als Keime für die Entstehung von Clustern fungieren, da sich weitere Wassermoleküle über Wasserstoffbrückenbindungen an das erste Molekül anlagern. Diese Cluster wachsen bis die Pore gefüllt ist.^[325,328] Für die Adsorption von Wasserdampf in den Poren von graphitischem Kohlenstoff, der nur wenig funktionelle Gruppen enthält, ist es allerdings wahrscheinlicher, dass einige Wassermoleküle aufgrund geringer Wechselwirkungen mit der Porenwand in die Pore diffundieren und dort als Keime für die Adsorption weiterer Wassermoleküle wirken, ohne selber fest adsorbiert zu sein. Sind die Cluster groß genug, dass die Pore gefüllt ist, verstärken sich die Wechselwirkungen zwischen Wasser und Wand aufgrund veränderter Affinitäten durch die Clusterbildung.^[326,327] Die Desorption hingegen scheint über eine gleichmäßige Verdampfung der Wassermoleküle abzulaufen.^[324,326]

Die Adsorption von Wasserdampf in mesoporösem Kohlenstoff ist nur wenig untersucht. Erste Untersuchungen deuten jedoch darauf hin, dass der Mechanismus dem ähnelt, der auch für die Adsorption in Mikroporen vermutet wird.^[322,329] Auch die Desorption scheint auf einem vergleichbaren Weg abzulaufen.^[322]

Die Füllung von Kohlenstoff-Mikroporen mit Wassermolekülen findet abhängig von der Hydrophilie des Materials und der genauen Porengröße in der Regel bei Relativdrücken zwischen 0.4 und $0.8 p/p_0$ statt.^[322,325–327,329,330] Je kleiner die Poren und je größer die Hydrophilie des Kohlenstoffs, desto eher werden die Poren gefüllt.^[326,329,330] Mesoporen werden bei höheren Relativdrücken gefüllt, wobei auch in diesem Fall der Relativdruck, bei dem die Füllung erfolgt, von der Porengröße und der Hydrophilie der Wand abhängt. Für kleine Mesoporen und vergleichsweise hydrophilen Kohlenstoff kann die Füllung bereits bei einem Relativdruck von $0.8 p/p_0$ erfolgen.^[322,329] Mesoporen oberhalb eines kritischen Durchmessers können aufgrund der geringen Wechselwirkungen zwischen Kohlenstoff und Wasser vermutlich nicht vollständig mit Wasser gefüllt werden. Horikawa *et al.* berechneten, dass dieser Durchmesser bei etwa 4 nm liegt.^[329] Thommes *et al.* zeigten jedoch die Wassersorption eines CMK-3 mit einem Porendurchmesser von 5 nm, dessen Poren bei einem Relativdruck von etwa $0.9 p/p_0$ gefüllt wurden.^[322] Der kritische Durchmesser kann also bei entsprechender Beschaffenheit des Kohlenstoff-Wandmaterials auch höher liegen. Der hohe Relativdruck, bei dem die Füllung von Poren dieser Größe erfolgt, zeigt jedoch, dass der Spielraum für die Füllung größerer Poren sehr klein ist.

3.3 Quecksilber- porosimetrie

Die Quecksilber- porosimetrie wird häufig zur Charakterisierung von Makroporen eingesetzt. Doch auch die Analyse größerer Mesoporen ist mit dieser Methode möglich.^[331,332] Damit ergänzt die Quecksilber- porosimetrie die verschiedenen Physisorptionsmethoden, anhand derer Mikro- und Mesoporen analysiert werden. Im Gegensatz zu den üblicherweise für die Porenanalyse verwendeten Gasen wie Stickstoff und Argon benetzt Quecksilber aufgrund seiner hohen Oberflächenspannung die Oberfläche der zu untersuchenden Probe nicht. Aus diesem Grund muss Druck aufgewendet werden, um zu erreichen, dass Quecksilber eine Pore füllt. Je kleiner die Pore ist, desto mehr Druck ist notwendig.

Für eine Messung wird die jeweilige Probe zunächst evakuiert, um Luft und flüchtige Verunreinigungen zu entfernen. Dann wird die Messzelle mit Quecksilber gefüllt und der Druck schrittweise erhöht. Das intrudierte Volumen wird dabei für jeden eingestellten Druck gemessen. Nach Erreichen eines gerätespezifischen Maximaldrucks wird der Druck wieder erniedrigt und wiederum das in der Probe enthaltene Quecksilber- Volumen bestimmt. Dadurch werden die Intrusions- und Extrusionskurve erhalten.

Aus dem intrudierten Volumen an Quecksilber kann direkt das Porenvolumen einer Probe abgelesen werden. Allerdings muss dabei berücksichtigt werden, dass zunächst interpartikuläre Zwischenräume mit Quecksilber gefüllt werden, die zum gemessenen intrudierten Volumen beitragen. Neben dem Porenvolumen können aus der Intrusionskurve auch die Porengrößenverteilung und die spezifische Oberfläche der Probe errechnet werden.^[331,332] Zur Bestimmung der Porengrößenverteilung kann die Washburn- Gleichung genutzt werden. Diese gibt den Druck p , der zur Füllung einer zylindrischen Kapillare nötig ist, in Abhängigkeit des Radius der Kapillare r_p , der Oberflächenspannung der verwendeten Flüssigkeit γ sowie des Kontaktwinkels zwischen Oberfläche und Flüssigkeit θ an (Gl. 22).^[333]

$$p = - \frac{2\gamma \cdot \cos \theta}{r_p} \quad (22)$$

Unter der Annahme, dass zylindrische Poren vorliegen, kann also aus dem Druck, bei dem eine Intrusion erfolgt, die Porengröße berechnet werden. Für nicht- zylindrische Poren kann diese Annahme allerdings zu Abweichungen zwischen der bestimmten und der tatsächlichen Porengröße führen. Für die Oberflächenspannung von Quecksilber wird generell ein Wert von $0.484 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ angenommen, was seiner Oberflächenspannung bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ entspricht. Etwas problematischer ist der Kontaktwinkel, da dieser eine sehr viel stärkere Abhängigkeit vom Material und der Krümmung der Porenwand zeigt als die Oberflächenspannung. Aus Gründen der Vergleichbarkeit und weil sich dieser Wert für viele Materialien als eine gute Näherung erwiesen hat, wird häufig von einem Kontaktwinkel von 140° ausgegangen.^[331,332]

Weist ein Material Flaschenhalssporen auf, werden die eigentlichen Poren erst bei dem Druck mit Quecksilber gefüllt, bei dem sich auch die Poreneingänge füllen, da diese die dahinter liegenden Poren blockieren. Das erhaltene Porenvolumen entspricht dann zwar dem Gesamt-

porenvolumen, die aus dem Druck der Intrusion ermittelte Porengrößenverteilung hingegen gibt nur die Größen der Poreneingänge wieder.^[331]

Die Berechnung der spezifischen Oberfläche S kann aus den Daten für das Porenvolumen V erfolgen (Gl. 23), wenn die Intrusion vollständig reversibel ist.^[334]

$$S = -\frac{1}{\gamma \cdot \cos \theta} \int_0^V p \, dV \quad (23)$$

Da dies für Netzwerke untereinander verbundener Poren häufig jedoch nicht der Fall ist (siehe auch Abbildung 37) und weil kleine Messungenauigkeiten im Bereich hoher Drücke zu starken Schwankungen in der berechneten Oberfläche führen, sind die aus der Quecksilber-Porosimetrie errechneten Oberflächen mit Vorsicht zu betrachten.^[331]

Die zuvor beschriebenen Berechnungen erfolgen immer aus der Intrusionskurve, da der Verlauf von Intrusion und Extrusion nicht deckungsgleich ist und da die Intrusion wie bereits erwähnt häufig nicht vollständig reversibel ist. Dies wird durch den in Abbildung 37 dargestellten typischen Verlauf eines zweifachen Durchlaufs von Quecksilber-Intrusion und -Extrusion deutlich.

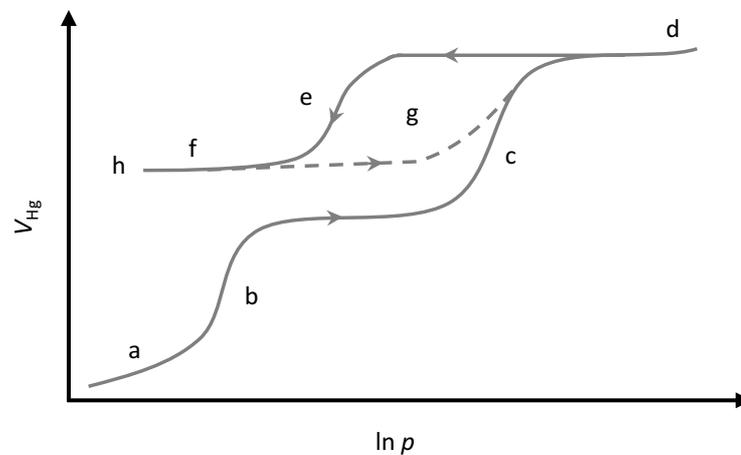


Abbildung 37: Schematische Darstellung eines zweifachen Durchlaufs der Intrusion und Extrusion von Quecksilber. Die Kurve kann verschiedene Abschnitte aufweisen, die hier mit a bis h bezeichnet sind. Eine genaue Erläuterung der unterschiedlichen Abschnitte findet sich im Haupttext. Darstellung nach Rouquerol *et al.*^[332]

Im vorderen Bereich (a) findet eine Neuordnung und gegebenenfalls eine Kompression der Proben-Partikel durch den langsam steigenden Druck statt. Danach werden die interpartikulären Zwischenräume mit Quecksilber gefüllt (b), gefolgt von der Füllung der eigentlichen Poren (c). Im Bereich hoher Drücke (d) kann für einige Materialien eine reversible Kompression stattfinden. Die Extrusion des Quecksilbers (e) erfolgt bei einem anderen Druck als seine Intrusion, weshalb eine Hysterese auftritt. Häufig kann das Quecksilber nicht vollständig aus der Probe

entfernt werden, weshalb die Kurve nicht schließt (f). Wird ein weiterer Zyklus aus Intrusion und Extrusion durchgeführt, liegen diese über einen großen Bereich deckungsgleich mit den Kurven des ersten Zyklus (g). Ein weiterer Einschluss von Quecksilber tritt in der Regel nicht auf, sodass die Kurven in den weiteren Zyklen schließen (h).^[332]

Der Einschluss von Quecksilber in vielen Materialien wird vermutlich dadurch hervorgerufen, dass das Quecksilber während der Extrusion an kleinen Poreneingängen, Porenverzweigungen oder durch strukturelle Heterogenität fragmentiert wird und dadurch der Massentransfer aus der Pore hinaus verhindert wird.^[335,336]

Um das Auftreten einer Hysterese zwischen Intrusion und Extrusion zu erklären, existieren verschiedene Theorien. Ein möglicher Grund könnte im Auftreten unterschiedlicher Kontaktwinkel zwischen Quecksilber und Porenwand während Intrusion und Extrusion liegen.^[337] Alternativ wird das Auftreten einer Energiebarriere während der Extrusion diskutiert. Diese wird durch die Ausbildung neuer Quecksilber-Grenzflächen hervorgerufen und wird erst durch weiteres Absenken des Druckes überwunden.^[331] Neuere Untersuchungen, schließlich, deuten darauf hin, dass das Auftreten einer Energie-Barriere in Kombination mit Perkolations-effekten durch weiträumig miteinander verbundene Poren dafür verantwortlich sein könnten.^[331,332,338]

3.4 Elektronenmikroskopie

Elektronenmikroskopie ist der Oberbegriff für bildgebende Verfahren, die auf Elektronenstrahlen, statt auf Licht basieren. Die erzielbare Auflösung ist hierbei primär abhängig von der verwendeten Beschleunigungsspannung und ist typischerweise mehrere Größenordnungen höher als bei Lichtmikroskopen. Der Elektronenstrahl wird durch magnetische Linsen fokussiert und auf die Probe gelenkt.

Abhängig davon, ob durch die Probe hindurch gestrahlte oder rückgestreute Elektronen für die Bildgebung verwendet werden, wird die Abbildung durch Transmission und Reflexion unterschieden. Außerdem werden Elektronenmikroskope dahingehend unterteilt, ob Ruhebilder eines Ausschnitts aufgenommen werden oder ob die Probe durch den Elektronenstrahl gerastert wird.

In dieser Arbeit wurden Transmissionselektronenmikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie zur Abbildung von Nanopartikeln und porösen Materialien genutzt. In einigen Fällen wurden die Proben mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) untersucht, um ihre Zusammensetzung zu analysieren.

3.4.1 Transmissionselektronenmikroskopie

In der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) werden die durch eine Probe hindurch gestrahlten Elektronen detektiert. So entstehen durch Streuung und Beugung der Elektronen drei verschiedene Kontrastarten: Streuabsorptionskontrast, Beugungskontrast und Phasenkontrast.^[339]

Der Streuabsorptionskontrast ist von der Dicke des Materials abhängig. Er entsteht durch Streuung von Elektronen an der Probe und steigt mit zunehmender Materialdicke. Aus diesem Grund wird er auch als Dickenkontrast bezeichnet. Ein weiteres Phänomen des Streuabsorptionskontrastes ist der Materialkontrast. Elemente mit höherer Kernladungszahl streuen die Elektronen stärker und erscheinen daher im Transmissionselektronenmikroskop dunkler.^[339]

Kristalline Proben zeigen Beugungskontrast, da Elektronenstrahlung ebenso wie Röntgenstrahlung an den Netzebenen geordneter Strukturen gebeugt wird. Bei der standardmäßig durchgeführten Hellfeldabbildung werden die gebeugten Elektronen durch die Kontrastblende absorbiert, sodass die Bereiche umso dunkler erscheinen, je stärker sie die Elektronenstrahlung beugen.^[339]

Phasenkontrast entsteht durch die Phasenverschiebung, die der Elektronenstrahl beim Durchgang durch die Probe erfährt. Durch Interferenz mit den ungebeugten Elektronenstrahlen erscheinen die entsprechenden Bildbereiche heller oder dunkler. Durch eine entsprechende Ausrichtung der Blende kann außerdem die Anzahl der Beugungsreflexe, die für die Abbildung herangezogen werden, gesteuert werden. Wird ein Beugungsreflex neben dem Nullstrahl erfasst, werden die Netzebenen abgebildet. Die Erfassung mehrerer Beugungsreflexe führt zur Abbildung des Gitters.^[339]

3.4.2 Rasterelektronenmikroskopie

Bei der Rasterelektronenmikroskopie (REM) wird der fokussierte Elektronenstrahl über die zu untersuchende Fläche gerastert. Durch Wechselwirkung der Elektronen mit der Oberfläche der Probe treten verschiedene Strahlungsarten auf. Dazu gehören rückgestreute Elektronen, Sekundärelektronen und die charakteristische Röntgenstrahlung.^[339]

Die Detektion der durch unelastische Wechselwirkung der eingestrahnten Elektronen mit der Probe entstehenden Sekundärelektronen liefert Informationen über die Topografie der Probe. Die durch elastische Stöße rückgestreuten Elektronen hingegen lassen Schlüsse über die Verteilung verschiedener Materialien im Bild zu, weil Elemente mit höherer Kernladungszahl stärker streuen. Die außerdem entstehende charakteristische Röntgenstrahlung ist materialspezifisch und ermöglicht so die Untersuchung der elementaren Zusammensetzung der Probe mit EDX.^[339]

3.4.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Charakteristische Röntgenstrahlung entsteht, wenn durch die eingestrahnten Elektronen aus einem Atom der Probe ein Elektron aus einer inneren Schale herausgelöst wird. Die freiwerdende Position wird durch ein Elektron aus einer weiter außen liegenden Schale bzw. einem energetisch höher liegenden Atomorbital aufgefüllt. Die dabei frei werdende Energie wird in Form eines Photons abgegeben. Je nachdem aus welcher Schale ein Elektron entfernt wird und aus welcher Schale diese wieder aufgefüllt wird, werden Photonen unterschiedlicher Energie

emittiert. Diese Strahlung wird als charakteristische Röntgenstrahlung bezeichnet und detektiert. Da jedes Element aufgrund seines Atomaufbaus ein anderes Röntgenspektrum liefert, können die in einer Probe vorhandenen Elemente durch ihre Röntgenspektren identifiziert werden. Aus den Intensitäten der Spektren zueinander kann außerdem bestimmt werden, in welchem Verhältnis verschiedene Elemente vorliegen.^[339]

3.5 Thermische Analyse

Die Thermogravimetrie (TG) dient der Untersuchung der Masse einer Probe in Abhängigkeit der Temperatur.^[340] Dazu wird die Probe einem vorgegebenen Temperaturprogramm ausgesetzt und kontinuierlich gewogen. So können Informationen über ihre thermische Stabilität gewonnen werden. Außerdem lassen sich durch Kopplung an ein Massenspektrometer auch die während der Temperaturbehandlung auftretenden Zerfallsprodukte genauer bestimmen.

Zur Aufnahme der thermischen Zersetzungskurve einer Probe wird der Probenraum im Normalfall zunächst mit einem Inertgas wie Stickstoff oder Argon gespült. Sollen oxidative Bedingungen vorliegen, wird in der Regel Luft oder Sauerstoff verwendet. Anschließend wird die Probe nach einem eingestellten Programm aufgeheizt und ihre Massenänderung gemessen.

Zusätzlich zur Zersetzungskurve können Änderungen der Energie, wie endo- und exotherme physikalische Umwandlungen und chemische Reaktionen, mitverfolgt werden: Hierzu dienen die Differenz-Thermoanalyse (DTA) und die dynamische Differenz-Kalorimetrie (engl.: *differential scanning calorimetry*, DSC). Bei der DTA wird die Temperaturdifferenz zwischen der Probe und einer Referenzsubstanz, die im entsprechenden Temperaturbereich thermisch stabil ist, beim Aufheizen gemessen. Bei der DSC werden die Probe und die Referenzsubstanz auf die gleiche Temperatur erwärmt und es wird gemessen, welche Wärmezufuhr dafür notwendig ist.^[340]

Die Auftragung der Zersetzungskurve sowie der DTA- und DSC-Kurven erfolgt meist gegen die Temperatur. Wird die Temperatur über einen längeren Zeitraum konstant gehalten, können die Kurven auch gegen die Zeit aufgetragen werden.^[340]

Für Kohlenstoffe kann die TG bei Verwendung einer oxidativen Atmosphäre zur Bestimmung der Verbrennungstemperatur genutzt werden. Über die Analyse der Zersetzungsstufen kann außerdem festgestellt werden, ob ein Templat vollständig entfernt wurde oder in welchen Anteilen unterschiedliche Bestandteile eines Komposits vorliegen.

3.6 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie ist nach dem Physiker C. V. Raman benannt, der 1928 das erste Mal die unelastische Streuung von Licht an Molekülen nachweisen konnte,^[341] auf der die Methode beruht. Um das Raman-Spektrum eines Materials zu messen, wird dieses mit monochromatischer Strahlung im sichtbaren oder infraroten Bereich bestrahlt. Durch Absorption und an-

schließende Emission von Photonen entsteht Streustrahlung, die üblicherweise ungefähr im rechten Winkel zum eingestrahlt Licht detektiert wird.^[342]

Dabei treten drei Arten von Streuung auf: Rayleigh-, Stokes- und Anti-Stokes-Streuung. Die Rayleigh-Strahlung weist die gleiche Frequenz auf wie die eingestrahlte elektromagnetische Strahlung und entsteht durch Absorption und Emission von Photonen, ohne dass eine Energieänderung eintritt. Die Stokes- und Anti-Stokes-Strahlung hingegen unterscheiden sich von der Rayleigh-Strahlung um die Energie des ersten Schwingungsniveaus des elektronischen Grundzustands eines Moleküls.^[342]

Damit Stokes- oder Anti-Stokes-Streuung auftreten kann, muss das Molekül bzw. der Festkörper unter Änderung seiner Polarisierbarkeit zu Schwingungen oder Rotationen angeregt werden können. Durch Absorption von Photonen wird das Molekül zunächst auf einen virtuellen Zustand zwischen dem Grundzustand und dem ersten elektronischen Zustand angeregt. Kehrt das Molekül aus dem angeregten Zustand in das erste Schwingungsniveau des Grundzustands zurück, werden Photonen geringerer Energie emittiert als absorbiert wurden und es wird von Stokes-Streuung gesprochen. Erfolgt die Anregung des Moleküls aus dem ersten Schwingungsniveau heraus, werden bei der Rückkehr in den Grundzustand Photonen emittiert, deren Energie um die des ersten Schwingungsniveaus erhöht ist. Dies wird als Anti-Stokes-Streuung bezeichnet.^[342]

Da sich bei Raumtemperatur allerdings nur wenige Moleküle im angeregten Schwingungszustand befinden, ist die Intensität der Anti-Stokes-Strahlung deutlich geringer als die der Stokes-Strahlung. Für die Abbildung von Raman-Spektren wird daher in der Regel nur die Stokes-Strahlung herangezogen. Die Lage der Banden wird dabei in Abhängigkeit der Wellenzahl, die der reziproken Wellenlänge der detektierten Strahlung entspricht, angegeben.

Kohlenstoff zeigt verschiedene Banden im Raman-Spektrum, von denen die wichtigsten die G-Bande bei etwa 1580 cm^{-1} und die D-Bande bei etwa 1350 cm^{-1} sind. Die G-Bande ist der Schwingung von sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen innerhalb einer Graphen-Schicht zuzuordnen (siehe Abbildung 38) und stammt damit vom graphitischen Anteil des Kohlenstoffs. Die D-Bande hingegen wird durch Defekte und Unordnung im Kohlenstoff hervorgerufen und ist auf Schwingungen von Kohlenstoffatomen an den Rändern der graphitischen Bereiche zurückzuführen. Konkret entsteht sie durch eine als „Atmen“ beschreibbare Schwingung der Kohlenstoffringe. Diese Schwingung führt nur bei begrenzten Kristallitgrößen zu einer Bande, da sich in einem über einen großen Bereich ausgedehnten Kristall die Änderung der Polarisierbarkeit auslöscht. Außerdem findet sich im Bereich zwischen 2500 und 2800 cm^{-1} die Oberschwingung der D-Bande, die als 2D-Bande bezeichnet wird. Aufgrund einiger Besonderheiten bei den Auswahlregeln ist die 2D-Bande auch dann sichtbar, wenn keine Defekte im Material vorhanden sind.^[343–346]

Das Verhältnis der Intensitäten von D-Bande zu G-Bande wird zur Abschätzung des graphitischen Anteils herangezogen, da dieses invers proportional zu Ausdehnung der graphitischen Domänen innerhalb der Graphen-Ebene L_a ist.^[343,345]

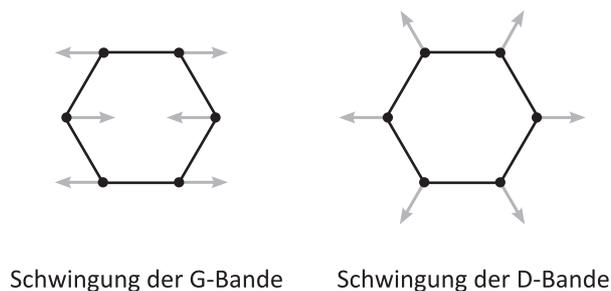


Abbildung 38: Schematische Darstellung der Schwingungen, die zur G- und D-Bande in Kohlenstoff führen. Darstellung nach Ferrari und Robertson.^[344]

3.7 Dynamische Lichtstreuung

Die dynamische Lichtstreuung (DLS) wird zur Bestimmung des hydrodynamischen Radius von Partikeln genutzt, die in einer Dispersion vorliegen. Als Strahlungsquelle wird ein Laser verwendet. Die Intensität des gestreuten Lichts wird in einem festen Winkel zum Laserstrahl gemessen. Dieser Winkel liegt in der Regel nahe 180° , um die Detektion von mehrfach gestreutem Licht zu minimieren. Mehrfachstreuung tritt bei hohen Konzentrationen aber vor allem auch bei großen Partikeln auf.^[347]

Da die Partikel der Brown'schen Molekularbewegung unterliegen, fluktuiert die Intensität der gestreuten Strahlung abhängig von der mittleren Geschwindigkeit der sich bewegenden Teilchen. Unter Zuhilfenahme einer Zeitkorrelationsfunktion lassen sich aufgrund dieser Fluktuation die Teilchen charakterisieren. Die Korrelationsfunktion beschreibt dabei die Ähnlichkeit der Streuintensität zu Beginn der Messung zur Streuintensität nach einer gewissen Zeitspanne. Da kleine Partikel sich schneller bewegen, verringert sich die Ähnlichkeit der Streuintensität für diese schneller als bei großen Partikeln.^[347]

Aus der Korrelationsfunktion kann der Diffusionskoeffizient D der Partikel ermittelt werden. Mit dessen Hilfe lässt sich aus der Stokes-Einstein-Gleichung (Gl. 24) der hydrodynamische Radius r_H der streuenden Teilchen bestimmen.

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r_H} \quad (24)$$

In Gleichung 24 fließen außerdem die Boltzmannkonstante k , die Temperatur T und die Viskosität des Lösungsmittels η ein.

Die Grenzen der DLS werden erreicht, wenn keine stabile Dispersion vorliegt und die Partikel sedimentieren. Außerdem zeigt die DLS die besten Ergebnisse für monodisperse kleine Partikel. Große Partikel oder multimodale Verteilungen können häufig nicht richtig aufgelöst werden.^[347,348]

In dieser Arbeit wurde die Methode vor allem zur Größenbestimmung von Stöber-Partikeln verwendet. Sind allerdings neben den zu vermessenden Partikeln noch andere Bestandteile, wie

zum Beispiel Tenside, in der Dispersion vorhanden oder im Lösungsmittel gelöst, ist aufgrund der oben genannten Faktoren eine genaue Bestimmung der Partikelgröße schwierig.

3.8 Elektrochemische Charakterisierung

Die elektrochemische Charakterisierung eines Materials erfolgt in der Regel durch Zyklovoltammetrie sowie durch die Messung von Spannungsverläufen und Zyklenstabilitäten.

Für die Messung eines Zyklovoltammogramms (engl.: *cyclic voltammogram*, CV) wird eine linear zunehmende Spannung an die zu untersuchende Elektrode angelegt und der resultierende Strom gemessen. Nach Erreichen der gewünschten Maximalspannung erfolgt die Messung des Stroms bei abnehmender Spannung bis der Ausgangswert wieder erreicht ist. Ein Stromfluss beim Erhöhen der Spannung bedeutet, dass eine Oxidationsreaktion in der Elektrode abläuft, während ein Stromfluss bei abnehmender Spannung eine Reduktion bedeutet. Die Reaktionen beim Erhöhen der Spannung entsprechen damit dem Aufladen und die bei abnehmender Spannung dem Entladen der Zelle.^[349,350]

Für einen Spannungsverlauf wird während eines Ladungs-/Entladungszyklus einer Zelle, d. h. beim Laden und Entladen mit konstantem Strom, die erhaltene Spannung gegen den Entladezustand in % oder die erreichte Kapazität des Aktivmaterials aufgetragen.^[225] Auch aus der Form des Spannungsverlaufs lassen sich Rückschlüsse auf die ablaufenden Reaktionen ziehen.

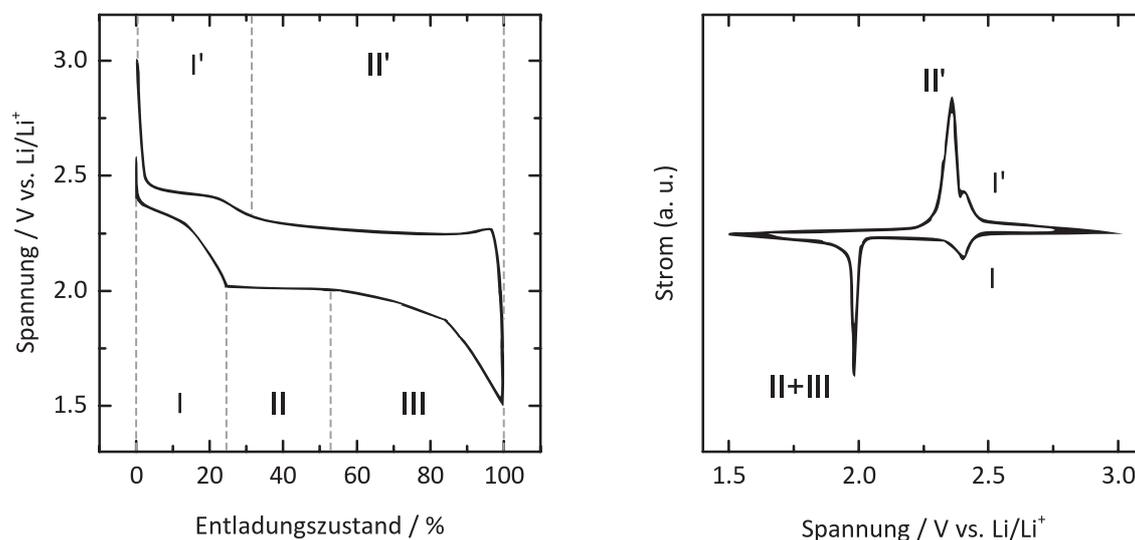


Abbildung 39: Spannungsverlauf beim Entladen und Laden einer Lithium-Schwefel-Zelle (links) und idealisierte Darstellung eines Zyklovoltammogramms einer Schwefel-Elektrode (rechts). Darstellung nach Yin *et al.*^[351] sowie Ji und Nazar.^[6]

Abbildung 39 zeigt einen Spannungsverlauf und ein idealisiertes CV einer Schwefel-Elektrode. Der Spannungsverlauf wurde bereits in Abschnitt 1.4.2 ausführlich diskutiert, weshalb die ablaufenden Prozesse hier nur noch einmal kurz zusammengefasst werden sollen. Im ersten Teil-

bereich der Entladung wird elementarer Schwefel über verschiedene langkettige Polysulfide zu den Sulfiden S_5^{2-} und S_4^{2-} reduziert.^[229,230] Im zweiten Bereich wird Li_2S_2 gebildet, das im dritten Bereich zu Li_2S reduziert wird.^[231,233] Während des Aufladens der Zelle werden zunächst im Bereich II' stabile Intermediate langkettiger Polysulfide S_n^{2-} gebildet, die in der Folge (Bereich I') zu Schwefel oxidiert werden.^[234,235]

Die Bereiche aus dem Spannungsverlauf finden sich im CV in den mit I, I' und II' markierten Peaks wieder. Das Signal der Reduktion von Li_2S_2 zu Li_2S im dritten Bereich fällt aufgrund der komplizierten Reduktionsmechanismen (siehe Abschnitt 1.4.2) häufig mit dem Signal von Bereich II zusammen und ergibt einen gemeinsamen Peak, der in Abbildung 39 mit II+III markiert ist.^[229]

Der Informationsgewinn aus der Messung von Spannungsverläufen und CVs ist für eine Li-S-Zelle dementsprechend vergleichbar. Da Spannungsverläufe im Gegensatz zu Zyklovoltammogrammen bei kontrolliertem Lade- bzw. Entladestrom gemessen werden können, wurden in dieser Arbeit hauptsächlich Spannungsverläufe zur Untersuchung der unterschiedlichen Bereiche von Entladung und Ladung eingesetzt.

Zur Bestimmung der Zyklenstabilität einer Zelle wird die gemessene Kapazität gegen die Anzahl an gemessenen Entlade- und Ladezyklen aufgetragen. Aus der Änderung der Kapazität mit der Zyklenzahl, lassen sich Rückschlüsse über die Stabilität der Zelle ziehen.^[225] Außerdem kann aus dem Verhältnis der Kapazitäten des Entlade- und Ladevorgangs die Coulomb-Effizienz der Zelle ermittelt werden, die ein Maß für die Reversibilität der elektrochemischen Prozesse beim Laden und Entladen einer Zelle ist. Sie gibt das Verhältnis von aufgenommener Ladung zu abgegebener Ladung an.

4 Ergebnisse und Diskussion

In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Kohlenstoff-Systeme untersucht: Kohlenstoff-Hohlkugeln und monolithische Kohlenstoffe.

Für die Hohlkugeln wurde zunächst der optimale Syntheseweg gesucht, um diese mit mesoporöser Schale und gleichmäßiger Morphologie zu erhalten. Hierfür wurde grundsätzlich die von Yoon *et al.*^[162] eingeführte und in Abschnitt 1.3.6.1 vorgestellte Synthese unter Verwendung eines harten Templats gewählt. Es wurden verschiedene Wege zur Imprägnierung des Templats untersucht. Außerdem wurde analysiert, wie die Größe und Porosität der eingesetzten Templat-Partikel sich auf die Kohlenstoff-Hohlkugeln auswirken. Zuletzt wurde getestet wie sich die Hohlkugeln bei einer Aktivierung mit Kaliumhydroxid verhalten.

Hohlkugeln einer Größe wurden ausgewählt und auf verschiedenen Wegen mit unterschiedlichen Gewichtsanteilen Schwefel imprägniert. Die Komposite wurden hinsichtlich der Verteilung des Schwefels untersucht. Hierfür wurden zunächst Methoden wie die Röntgenpulverdiffraktometrie und Raman-Spektroskopie herangezogen, für die kein Vakuum benötigt wird. Dies war nötig, da sich Schwefel in Gegenwart von Kohlenstoff schnell im Material umverteilt (siehe auch Abschnitt 1.4.6).^[286] Die Ergebnisse der Vakuum-freien Methoden wurden mit den Ergebnissen von Methoden, die ein Vakuum benötigen, verglichen. Hierfür wurden die Rasterelektronenmikroskopie und die Stickstoff-Physisorption ausgewählt. Außerdem wurde die Verteilung des Schwefels in den Kohlenstoff-Hohlkugeln für ausgewählte Proben mit Neutronenkleinwinkelstreuung analysiert. Die Ergebnisse für die Schwefel-Verteilung in den Hohlkugeln werden verglichen mit der Verteilung von Schwefel in aktivierten Hohlkugeln. Zudem wurde die elektrochemische Leistungsfähigkeit eines Kompositmaterials aus Kohlenstoff-Hohlkugeln und Schwefel untersucht.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden durch Polymerisation von Resorcin und Formaldehyd und anschließende Carbonisierung monolithische Kohlenstoffe verschiedener Porengrößen hergestellt. Die Einstellung der Porengröße erfolgte durch Steuerung der Phasenseparation des Systems. Es wurde analysiert, welche Porengrößen zugänglich sind und wie diese von der Zu-

sammensetzung der verwendeten Lösungsmittel und der Konzentration der Edukte abhängen. Außerdem wurde untersucht, wie sich die Monolithe bei einer Aktivierung mit Kaliumhydroxid oder CO_2 verhalten und welchen Einfluss eine thermische Hochtemperaturbehandlung hat. Monolithe einiger Porengrößen wurden mit Schwefel imprägniert, mit Röntgenpulverdiffraktometrie, Raman-Spektroskopie, Rasterelektronenmikroskopie und Stickstoff-Physisorption charakterisiert und in Form eines Pulvers auf ihre elektrochemische Leistungsfähigkeit als Kathodenmaterial einer Li-S-Zelle hin untersucht. Da sich hierbei einige Auffälligkeiten ergaben, wurde ein Monolith einer festen Porengröße mit verschiedenen Gewichtsanteilen an Schwefel imprägniert, um die Verteilung des Schwefels eingehender und ebenfalls unter Verwendung von Neutronenkleinwinkelstreuung zu analysieren. Zudem wurden erste Untersuchungen zur Verwendung als Kathodenmaterial in monolithischer Form durchgeführt.

4.1 Kohlenstoff-Hohlkugeln

Kohlenstoff-Hohlkugeln wurden unter Verwendung von Silica-Partikeln mit unporösem Kern und poröser Schale (Silica-Kern/Schale-Partikel) als hartes Templat hergestellt. Das Templat wurde, wie in dem Syntheschema in Abbildung 40 dargestellt, mit einer Kohlenstoff-Vorläuferverbindung imprägniert. Im Anschluss wurde das Komposit aus Vorläuferverbindung und Silica-Kern/Schale-Partikeln einem Thermopolymerisationsschritt unterzogen. Carbonisieren des Polymers bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ in Argon-Atmosphäre und Entfernen des Templats mit Flusssäure führten zu den gewünschten Hohlkugeln.

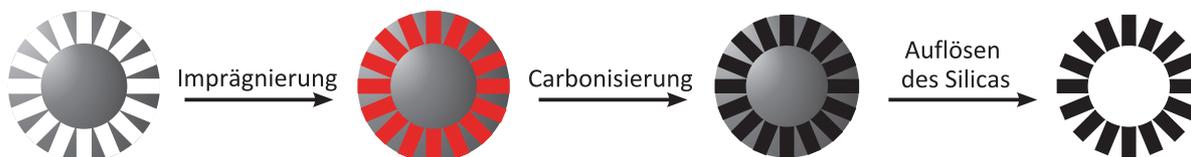


Abbildung 40: Synthese-Schema zur Darstellung von Kohlenstoff-Hohlkugeln. Silica-Kern/Schale-Partikel werden mit einer Kohlenstoff-Vorstufe imprägniert. Nach Carbonisierung der Vorstufe und Auflösen des Silicas werden die Hohlkugeln erhalten.

Im Folgenden wird zunächst auf die Synthese des Templats eingegangen, wobei einerseits untersucht wurde, in welchen Größen dieses dargestellt werden kann, und andererseits, welche Porengrößen in der Schale erhalten werden können. Danach wird die Synthese der Hohlkugeln diskutiert. In diesem Zusammenhang wurden zunächst verschiedene Wege zur Imprägnierung des Templats getestet, bevor die zuvor hergestellten Template mit verschiedenen Partikel- und Porendurchmessern zur Synthese von Hohlkugeln eingesetzt wurden. Außerdem wurde untersucht, wie die Porosität der Kohlenstoff-Hohlkugeln durch eine Aktivierung mit Kaliumhydroxid beeinflusst wird.

4.1.1 Synthese und Charakterisierung von Silica-Kern/Schale-Partikeln

Die Synthese von Silica-Kern/Schale-Partikeln erfolgte in zwei Schritten. Zunächst wurden Stöber-Partikel hergestellt, die dann unter Verwendung eines ionischen Tensids als strukturdirigierendes Agens mit einer Silica-Schale überzogen wurden. Die Verbrennung des Tensids bei 550 °C an Luft lieferte die Partikel mit unporösem Kern und poröser Schale.

Für diese Synthese wurden Stöber-Partikel unterschiedlicher Durchmesser synthetisiert, die als Kern eingesetzt wurden, um Silica-Kern/Schale-Partikel mit variierendem Durchmesser zu erhalten. Außerdem wurden ionische Tenside verschiedener Kettenlänge auf ihre Eignung für die Synthese untersucht mit dem Ziel, die Größe der Mesoporen in der Schale der Partikel zu steuern.

4.1.1.1 Vergleich von Silica-Kern/Schale-Partikeln mit variierendem Durchmesser

Zur Herstellung von Silica-Kern/Schale-Partikeln unterschiedlicher Größe wurden zunächst Silica-Partikel mit Durchmessern von ungefähr 100, 200, 300 und 400 nm hergestellt. Die Synthese von Silica-Partikeln (SP) erfolgte durch Hydrolyse und Kondensation von Tetraethylorthosilicat (TEOS) in ammoniakalischer Lösung mit Ethanol als Lösungsmittel. Die Größenänderung wurde ausschließlich durch Veränderung der Ammoniak-Konzentration während der Synthese gesteuert. Alle übrigen Bestandteile (TEOS, Ethanol und Wasser) wurden konstant gehalten. Die Benennung der Proben erfolgt anhand des ungefähren Durchmessers D der Partikel als SP- D .

Der genaue Durchmesser der erhaltenen Silica-Kerne wurde mit dynamischer Lichtstreuung (DLS) und aus den in Abbildung 41 gezeigten REM-Aufnahmen der Partikel ermittelt. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 2 zusammen mit den Größen der daraus hergestellten Kern/Schale-Partikel wiedergegeben. Die aus den REM-Bildern ermittelten Durchmesser sind zwischen 20 und 70 nm größer als die durch DLS bestimmten Werte. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Partikel vor der Betrachtung im Rasterelektronenmikroskop mit einer Kohlenstoff-Schicht bedampft wurden, um Aufladungen zu vermeiden. Die exakte Dicke dieser Schicht ist nicht bekannt, Vergleichsmessungen an Kohlenstoffen mit und ohne Bedampfung lassen jedoch auf eine ungefähre Schichtdicke von 15 nm schließen. Es ist allerdings möglich, dass sich abhängig von der Bedampfungsdauer unterschiedliche Dicken ergeben. Dies würde die unterschiedlich starke Abweichung der beiden Durchmesser für die verschiedenen Proben erklären. Die mit DLS ermittelten Werte ergeben daher vermutlich eine realistischere Abschätzung der Partikeldurchmesser, obwohl die DLS lediglich die Bestimmung des hydrodynamischen Durchmessers zulässt.

Die Synthese der Schale auf den Silica-Partikeln erfolgte in Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[352,353] durch Hydrolyse und Kondensation von weiterem TEOS in einem Lösungsmittelgemisch von Wasser und Ethanol im Verhältnis 2:1. Als Tensid wurde Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB), das eine C₁₆-Kette enthält, eingesetzt. Die Benennung der dadurch erhaltenen Kern/Schale-Partikel (KSP) erfolgt analog der Benennung der Silica-Kerne als KSP- D ,

wobei D wiederum den ungefähren Durchmesser der als Kern verwendeten Silica-Partikel angibt.

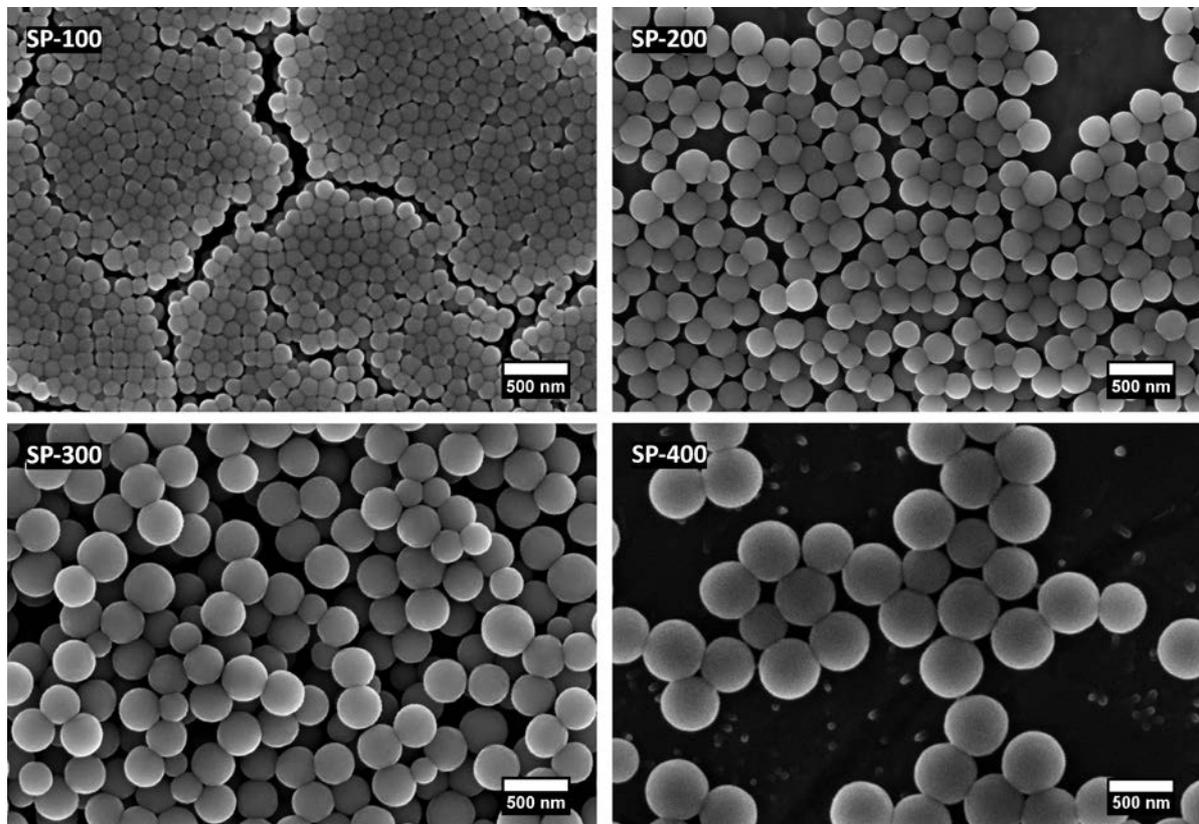


Abbildung 41: REM-Aufnahmen der Silica-Partikel SP-100, -200, -300 und -400, die zur Synthese von Kern/Schale-Partikeln eingesetzt wurden.

Durch das Aufbringen der Schale vergrößerte sich der Durchmesser der Partikel um etwa 35 %. Die Größe der Kern/Schale-Partikel wurde aus den in Abbildung 42 gezeigten REM-Aufnahmen ermittelt und ist in Tabelle 2 angegeben. Die Bestimmung aus DLS-Daten war nicht möglich, da sich die Partikel während der Messung teilweise absetzten. Aus der Differenz der aus REM-Bildern ermittelten Durchmesser der Kern/Schale-Partikel und der Silica-Kerne lässt sich eine ungefähre Schalendicke R_{Schale} ermitteln. Dieser Wert stellt zwar nur einen Richtwert dar, weil nicht sichergestellt werden kann, dass die Dicke der Bedampfung für die Kerne und Kern/Schale-Partikel identisch war. Da der Anteil der Schale am Gesamtdurchmesser der Partikel jedoch relativ konstant zwischen 25 und 27 % liegt, ist davon auszugehen, dass die errechneten Schalendicken gut mit den tatsächlichen Dicken übereinstimmen. Die errechneten Dicken der Schale und ihr prozentualer Anteil am Kern/Schale-Partikel sind ebenfalls in Tabelle 2 angegeben. Die Schwankungen in den prozentualen Anteilen sind vermutlich durch abweichende Dicken der für die REM-Aufnahmen aufgedampften Kohlenstoff-Schichten zu erklären.

Tabelle 2: Durchmesser D der Silica-Kerne und Kern/Schale-Partikel, die durch DLS und aus REM-Aufnahmen bestimmt wurden, sowie die errechnete Dicke der Schale R_{Schale} und ihr Anteil am Gesamtdurchmesser der Kern/Schale-Partikel.

	Silica-Kerne		Kern-Schale-Partikel		Anteil der Schale am KSP / %
	$D_{\text{DLS}} / \text{nm}$	$D_{\text{REM}} / \text{nm}$	$D_{\text{REM}} / \text{nm}$	$R_{\text{Schale}} / \text{nm}$	
KSP-100	102	143 ± 12	191 ± 24	24	25.1
KSP-200	180	237 ± 26	315 ± 28	39	24.8
KSP-300	313	334 ± 36	443 ± 16	55	24.8
KSP-400	391	465 ± 34	637 ± 30	86	27.0

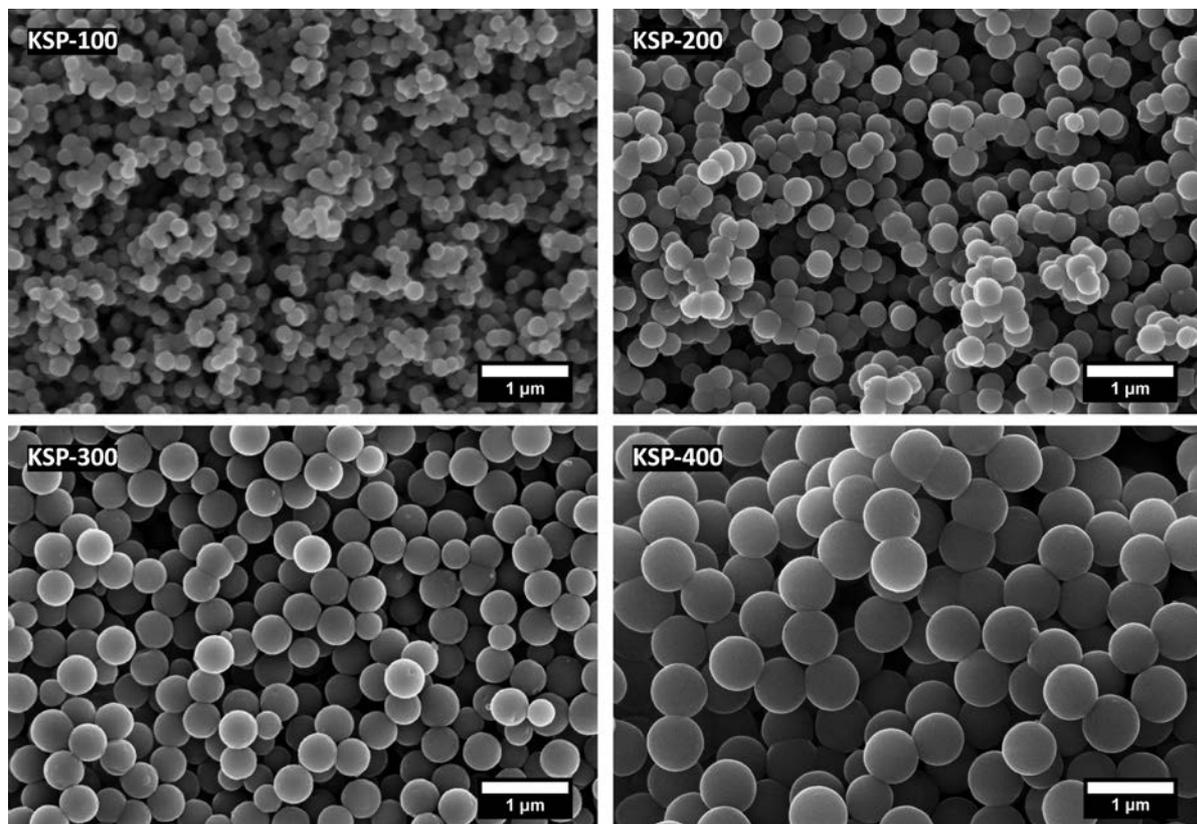


Abbildung 42: REM-Aufnahmen der Silica-Kern/Schale-Partikel KSP-100, -200, -300 und -400, die mit unterschiedlich großen Kernen hergestellt wurden.

Aus den REM-Aufnahmen der Kern/Schale-Partikel wird deutlich, dass die Beschichtung mit einer porösen Schale für größere Kerne besser zu funktionieren scheint. Die Partikel in KSP-100 sind stark aggregiert und auch in KSP-200 sind noch einige aggregierte Bereiche zu beobachten. KSP-300 und -400 zeigen dagegen kaum aggregierte Partikel, wobei die Partikel in KSP-300 mehr Unregelmäßigkeiten aufweisen als die in KSP-400. Ein Grund dafür könnte die

höhere Oberflächenenergie von kleineren Partikeln sein, die wiederum zu einem erhöhten Kondensations- und Aggregationsverhalten führt.

Die Röntgenpulverdiffraktogramme (pXRDs) der Kern/Schale-Partikel sind in Abbildung 43 dargestellt und zeigen alle einen intensiven Reflex bei Werten zwischen 2.32° und $2.35^\circ 2\theta$ und einen zweiten deutlich weniger intensiven Reflex zwischen 4.61° und $4.68^\circ 2\theta$. In der Literatur werden diese Reflexe einer hexagonalen Ordnung der Poren zugeschrieben, für die aufgrund der Krümmung der Partikeloberfläche der 110-Reflex nur gering ausgeprägt ist.^[352,354] Da der zweite Reflex für die KSP-Proben in dieser Arbeit ziemlich genau beim doppelten Winkel des ersten auftritt und keine Andeutung eines weiteren Reflexes zu erkennen ist, ist es jedoch wahrscheinlicher, dass diese Reflexe durch eine „wurmartige“ Anordnung zylindrischer Mesoporen hervorgerufen werden. Aus der Lage des ersten Reflexes kann anhand der Bragg-Gleichung (siehe Abschnitt 3.1.1) für die unterschiedlichen Proben ein zugehöriger Netzebenenabstand von ungefähr 3.8 nm ermittelt werden. Die genauen Werte sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

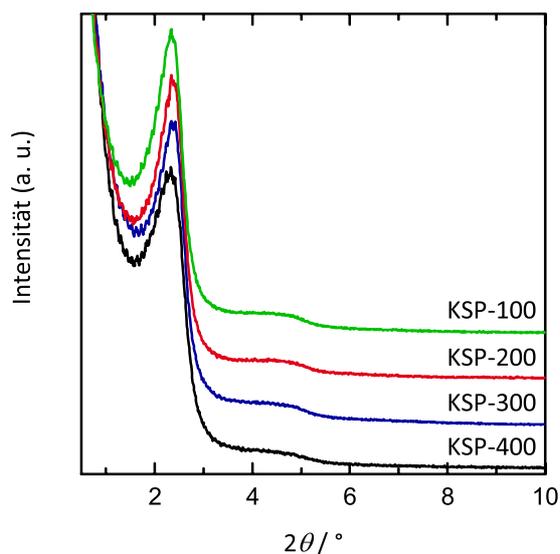


Abbildung 43: Röntgenpulverdiffraktogramme von Silica-Kern/Schale-Partikeln, die mit unterschiedlich großen Kernen hergestellt wurden. Die Diffraktogramme sind auf das Maximum ihres ersten Reflexes normiert und zur Erhöhung der Übersichtlichkeit entlang der y-Achse gegeneinander verschoben.

Zur Ermittlung der Porosität der Proben wurden N_2 -Physisorptionsmessungen durchgeführt. Abbildung 44 zeigt die Isothermen und die daraus mit einem NLDFT-Kernel berechneten Porengrößenverteilungen. Da die Isothermen von KSP-200 und -400 eine leichte Hysterese zeigen, die bei einem für das Auftreten von Kavitation typischen Wert^[315] von $p/p_0 \approx 0.45$ schließt, wurden die Porengrößenverteilungen aus der jeweiligen Adsorptionisotherme berechnet. Das Auftreten von Kavitation könnte darauf zurückzuführen sein, dass teilweise – zusätzlich zu den durch das Tensid gebildeten Poren – noch etwas größere Poren entstehen, die über die kleineren gefüllt und entleert werden. Die erhaltenen Porengrößenverteilungen bestätigen dies und zeigen neben den schmalen Verteilungen der durch das Tensid gebildeten Poren breit verteilte

größere Poren. Der mittlere Durchmesser der Poren, die durch Verwendung des Tensids entstehen, liegt bei Werten zwischen 3.54 und 3.76 nm, während die größeren Poren bei Durchmessern von ungefähr 5 bis 7 nm auftreten. Das Auftreten dieser größeren Poren liegt vermutlich in einer nicht optimalen Durchmischung der Syntheselösung begründet. In Folge dessen wäre denkbar, dass sich nicht überall perfekte Micellen ausbilden konnten und teilweise größere Agglomerate des Tensids entstanden sind, die diese größeren Poren verursachen. Hierfür spricht, dass das Auftreten von größeren Poren innerhalb dieser Reihe keinem klaren Trend in Abhängigkeit von der Kerngröße folgt.

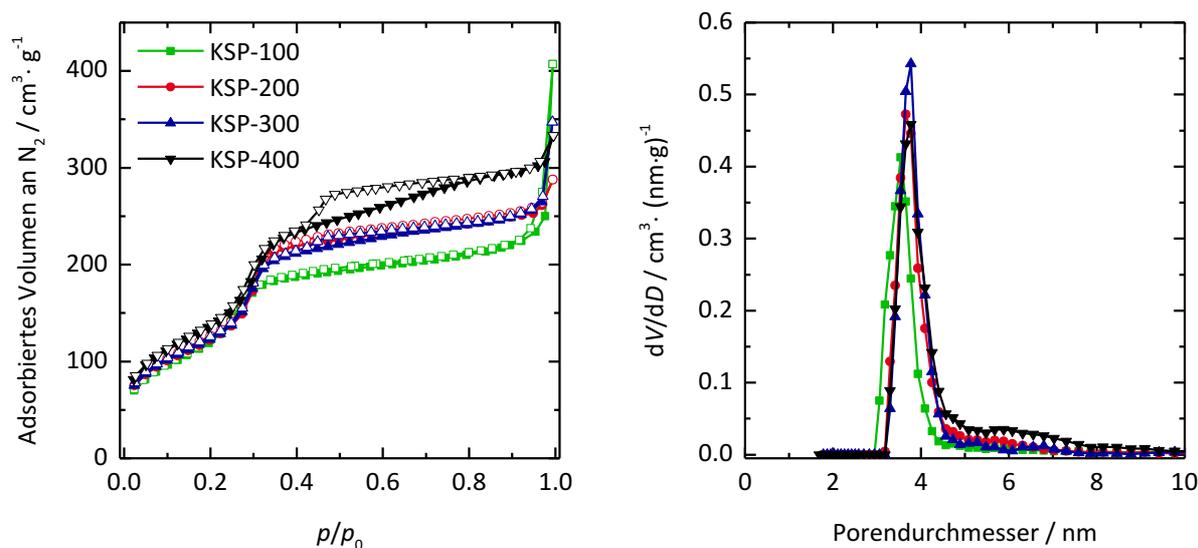


Abbildung 44: N₂-Physisorptionsisothermen (gemessen bei 77 K) (links) und Porengrößenverteilungen (rechts) von Silica-Kern/Schale-Partikeln, die mit unterschiedlich großen Kernen hergestellt wurden. Die Porengrößenverteilungen wurden anhand eines NLDFT-Kernels aus der Adsorptionsisotherme ermittelt.

Neben den Porengrößenverteilungen wurden aus den Sorptionsisothermen auch die BET-Oberfläche und das Porenvolumen der Proben ermittelt. Diese sind zusammen mit den aus den pXRDs ermittelten Netzebenenabständen d und den mittleren Porendurchmessern der Partikel in Tabelle 3 angegeben. Da die Isothermen einen steilen Anstieg bei sehr hohem Relativdruck aufweisen, kann aus dem bei diesem Druck adsorbierten Gasvolumen kein Gesamtporenvolumen der Probe berechnet werden.^[17] Die Bestimmung des Porenvolumens erfolgte stattdessen durch Ermittlung des kumulativen Porenvolumens von Poren bis zu einem Durchmesser von 40 nm anhand einer DFT-Rechnung. Dieser Wert wurde gewählt, da dieser Porendurchmesser einem Relativdruck entspricht, der am Ende des Bereiches liegt, in dem die Isothermen ein Plateau aufweisen.

Die BET-Oberflächen der vier Proben bewegen sich im Bereich zwischen 440 und 510 m² · g⁻¹. Die etwas geringere Oberfläche von KSP-100 ist vermutlich auf den kleineren Porendurchmesser zurückzuführen, während sich die größere Oberfläche von KSP-400 durch den etwas größeren Anteil der Schale am Gesamtpartikel erklären lässt. Gleiches gilt für die Porenvolumina.

Zudem könnten auch die größeren Poren, von denen die Probe im Vergleich zu den übrigen Proben einen etwas höheren Anteil enthält, einen Einfluss auf Oberfläche und Porenvolumen haben. Die mittleren Porendurchmesser liegen für alle Proben bis auf KSP-100 bei etwas über 3.7 nm. Der kleinere Porendurchmesser dieser Probe ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass sich das Tensid auf der stärker gekrümmten Oberfläche etwas anders anordnet. Die erhaltenen Werte für die BET-Oberfläche und das Porenvolumen von KSP-300 stimmen außerdem gut mit den in der Literatur^[352] angegebenen Werten für Kern/Schale-Partikel einer ähnlichen Größe überein. Erfolgt die Bestimmung der Porengrößenverteilung nach der Methode von Barrett, Joyner und Halenda^[317] (BJH) statt mit einem NLDFIT-Kernel liegt der mittlere Porendurchmesser für KSP-300 bei 2.6 nm und ist damit ebenfalls mit in der Literatur^[352] angegebenen Werten vergleichbar. Für KSP-100, -200 und -400 ergeben sich Werte von 2.4 nm, 2.6 nm und 2.5 nm. Die Darstellung der vollständigen Porengrößenverteilungen nach BJH findet sich im Anhang in Abbildung A1.

Tabelle 3: Aus dem ersten Reflex errechneter Netzebenenabstand d , BET-Oberfläche S_{BET} , Porenvolumen^a V_{p} und Porendurchmesser D_{pore} der mit unterschiedlichen Kerngrößen hergestellten Silica-Kern/Schale-Partikel.

	d / nm	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{p}} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$D_{\text{pore}} / \text{nm}$
KSP-100	3.84	442	0.35	3.54
KSP-200	3.75	458	0.38	3.71
KSP-300	3.77	454	0.38	3.75
KSP-400	3.70	509	0.45	3.76

^a kumulatives Volumen der Poren bis 40 nm (NLDFIT, Adsorption)

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Synthese von Silica-Partikeln mit unporösem Kern und poröser Schale prinzipiell mit verschiedenen Kerngrößen möglich ist. Allerdings wurde bei Verwendung kleiner Kerne eine verstärkte Aggregation der Partikel während des Aufbringens der Schale beobachtet.

4.1.1.2 Verwendung von Tensiden mit unterschiedlicher Kettenlänge

Da für die Verwendung von Silica-Partikeln mit einem Durchmesser zwischen 300 und 400 nm die gleichmäßigsten Kern/Schale-Partikel erhalten wurden, wurden für Kerngrößen in diesem Bereich Kern/Schale-Partikel mit Tensiden unterschiedlicher Kettenlänge synthetisiert, um eine Veränderung der Porengröße in der Schale zu erhalten. Hierfür wurden neben CTAB zusätzlich Octadecyltrimethylammoniumbromid (OTAB) mit einer C_{18} -Kette, Tetradecyltrimethylammoniumbromid (TTAB) mit einer C_{14} -Kette und Dodecyltrimethylammoniumbromid (DTAB) mit einer C_{12} -Kette eingesetzt. Da die kritische Micellenkonzentration mit abnehmender Kettenlän-

ge zunimmt,^[35] wurde die Konzentration des Tensids abhängig von seiner Kettenlänge variiert. Im Folgenden werden die besten Ergebnisse, die für die jeweilige Kettenlänge erhalten wurden, vorgestellt. Die Benennung der Proben erfolgt anhand der verwendeten Tenside als KSP-*Tensid*.

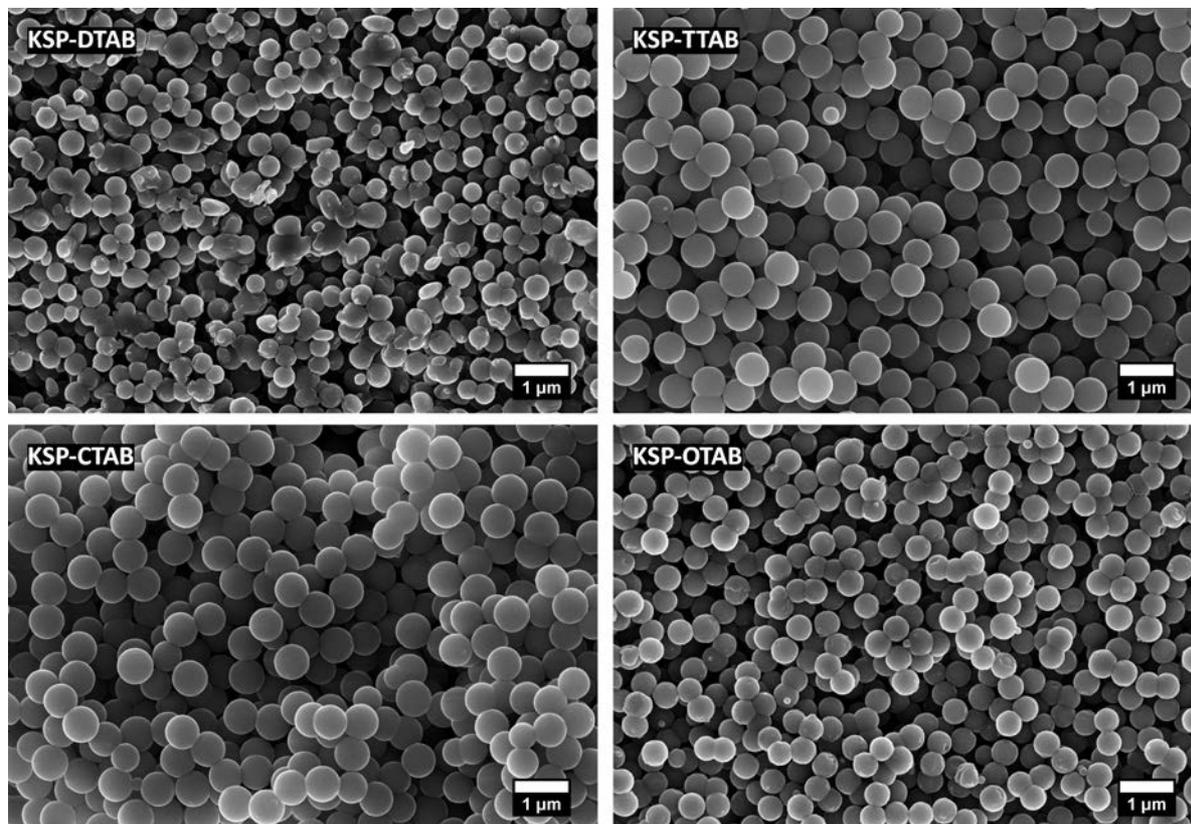


Abbildung 45: REM-Aufnahmen der Silica-Kern/Schale-Partikel KSP-DTAB, -TTAB, -CTAB und -OTAB, die mit unterschiedlichen Tensiden hergestellt wurden.

Abbildung 45 zeigt REM-Aufnahmen der Kern/Schale-Partikel, die mit verschiedenen Tensiden erhalten wurden. KSP-DTAB zeigt keine einheitlichen Partikel, sondern auf der einen Seite sehr kleine Partikel, deren Durchmesser mit dem der verwendeten Silica-Kerne übereinstimmt (ca. 360 nm), und auf der anderen Seite sehr große unförmige Partikel, in denen vermutlich mehrere Kerne von einer Schale überzogen wurden. KSP-TTAB und KSP-CTAB zeigen gleichmäßige sphärische Partikel, in denen der Anteil der Schale 25 bzw. 27 % beträgt. Die genauen Werte für die Partikeldurchmesser vor und nach der Beschichtung sind in Tabelle 4 wiedergegeben. KSP-OTAB zeigt im Vergleich dazu etwas mehr Unregelmäßigkeiten. Außerdem sind teilweise kleine Partikel entstanden, die vermutlich durch die Kondensation von TEOS entstehen, das nicht auf einem bestehenden Partikel aufwächst. Im Mittel liegt der rechnerische Anteil der Schale am Kern/Schale-Partikel aber auch für diese Probe bei knapp 25 %. Es ist also davon auszugehen, dass der größte Teil des TEOS auf den bestehenden Silica-Kernen kondensiert ist. Um den Anteil der Schale am Gesamtpartikel ermitteln zu können, musste bei

der Bestimmung des Durchmessers von KSP-OTAB vernachlässigt werden, dass zusätzlich kleine Partikel vorliegen. Die Größe dieser Partikel beeinflusst daher auch die Standardabweichung des mittleren Durchmessers nicht. Der kleinere Gesamtdurchmesser der Proben KSP-DTAB und KSP-OTAB ist auf die Verwendung kleinerer Silica-Kerne zurückzuführen (siehe Tabelle 4).

Tabelle 4: Durchmesser D der Silica-Partikel (SP) und Kern/Schale-Partikel (KSP), die aus REM-Aufnahmen bestimmt wurden, die errechnete Dicke der Schale R_{Schale} sowie der prozentuale Anteil der Schale am Gesamtdurchmesser der Kern/Schale-Partikel.

	$D_{\text{SP}} / \text{nm}$	$D_{\text{KSP}} / \text{nm}$	$R_{\text{Schale}} / \text{nm}$	Anteil der Schale am KSP / %
KSP-DTAB	362 ± 29	-	-	-
KSP-TTAB	465 ± 34	619 ± 46	77	24.9
KSP-CTAB	465 ± 34	637 ± 30	86	27.0
KSP-OTAB	362 ± 29	482 ± 24	60	24.9

Eine Erklärung für die unterschiedlichen Ergebnisse, die mit den verschiedenen Tensiden erzielt wurden, könnte in der (notwendigen) Variation der Tensidkonzentration liegen. Diese lag bei 9.03 mM für OTAB, 9.93 mM für CTAB, 9.91 mM für TTAB und 72.3 mM für DTAB. Möglicherweise ist die etwas niedrigere Konzentration bei Verwendung von OTAB im Vergleich zur Verwendung von TTAB und CTAB der Grund für eine schlechtere Vermittlung zwischen bestehenden Kernen und neuen TEOS-Molekülen. Dadurch kann eventuell ein kleiner Teil des TEOS zu kleinen Partikeln kondensieren bevor es an die bestehenden Kerne gebunden wird. Für die Verwendung von DTAB kann dies allerdings nicht zur Begründung herangezogen werden: Es wurden Konzentrationen zwischen 9.96 mM und 81.4 mM getestet und für keine der Konzentrationen konnten Kern/Schale-Partikel erhalten werden. REM-Bilder der mit unterschiedlichen Konzentrationen von DTAB hergestellten Proben befinden sich im Anhang in Abbildung A2 auf S. 346. Somit muss der Grund für die Entstehung großer unförmiger Silica-Partikel bei Verwendung von DTAB in der Beschaffenheit des Tensids liegen. Möglicherweise ist durch die kleinere Größe der entstehenden Micellen keine gute Vermittlung zwischen den Silica-Kernen und TEOS gegeben.

In Abbildung 46 sind die pXRDs der Proben dargestellt. KSP-TTAB, und -OTAB zeigen wie KSP-CTAB zwei Reflexe, von denen der zweite beim doppelten Winkel des ersten auftritt und die mit steigender Kettenlänge zu kleineren Winkeln verschoben sind. Dieser Trend entspricht der Erwartung, da sich bei Verwendung von OTAB größere und bei Verwendung von TTAB kleinere Poren bilden sollten als mit CTAB. Die anhand der Bragg-Gleichung berechneten zugehörigen Netzebenenabstände sind in Tabelle 5 angegeben. Das pXRD von KSP-DTAB zeigt dagegen drei Reflexe, die als 100-, 110- und 200-Reflexe einer hexagonalen Ordnung identifi-

ziert werden können. Die hierfür errechnete Gitterkonstante liegt bei 3.47 nm. Dass mit DTAB hexagonal geordnete Strukturen entstehen und mit den anderen Tensiden nicht, ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass mit DTAB keine Kern/Schale-Partikel gebildet werden. Während sich die Micellen der übrigen Tenside auf der Oberfläche der vorhandenen Silica-Kerne anlagern und dort Teil einer gekrümmten Oberfläche werden, scheinen die DTAB-Micellen sich unabhängig von den vorhandenen Partikeln zu geordneten Strukturen zusammenzufinden und werden damit auch nicht durch die Krümmung der Partikel beeinflusst. Dies würde bedeuten, dass sich zusätzlich zu den unporösen Stöber-Partikeln eine zweite mit DTAB strukturierte Silica-Phase ausbildet, welche die Partikel (teilweise) umschließen kann, aber nicht zwangsläufig umschließen muss. Diese Vermutung deckt sich sehr gut mit der Morphologie der Probe, wie sie im Rasterelektronenmikroskop beobachtet wurde.

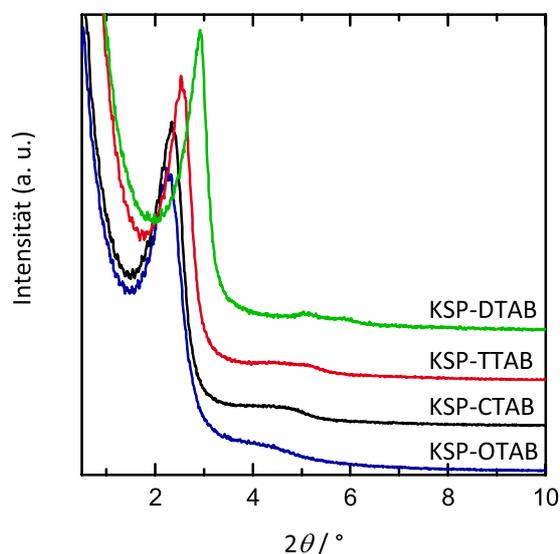


Abbildung 46: Röntgenpulverdiffraktogramme von Silica-Kern/Schale-Partikeln, die mit unterschiedlichen Tensiden hergestellt wurden. Die Diffraktogramme sind auf das Maximum ihres ersten Reflexes normiert und zur Erhöhung der Übersichtlichkeit entlang der y-Achse gegeneinander verschoben.

Abbildung 47 zeigt die N_2 -Physisorptionsisothermen und die daraus berechneten Porengrößenverteilungen. Die Isothermen wurden normiert, weil in dieser Darstellung die Verschiebung des Anstiegs der Isothermen mit zunehmender Kettenlänge des Tensids besser zu erkennen ist. Eine Abbildung der nicht-normierten Isothermen befindet sich im Anhang (Abbildung A3). Die Verschiebung des Anstiegs der Isothermen spiegelt sich auch in den Porengrößenverteilungen der Proben wider: Mit zunehmender Kettenlänge steigt der mittlere Porendurchmesser der Proben von 2.96 nm für die Verwendung von DTAB auf 4.03 nm für die Verwendung von OTAB. Die genauen Werte sind Tabelle 5 zu entnehmen, in der auch der zum ersten Reflex gehörige Netzebenenabstand sowie die errechneten BET-Oberflächen und Porenvolumina angegeben sind. Für KSP-DTAB kann durch Subtraktion des Porendurchmessers von der Gitterkonstanten außerdem die Dicke der Silica-Wände ermittelt werden, die bei

0.51 nm liegt. Für die übrigen Proben ist eine Bestimmung der Wandstärke nicht möglich, da die Poren keine weitreichende Ordnung aufweisen.

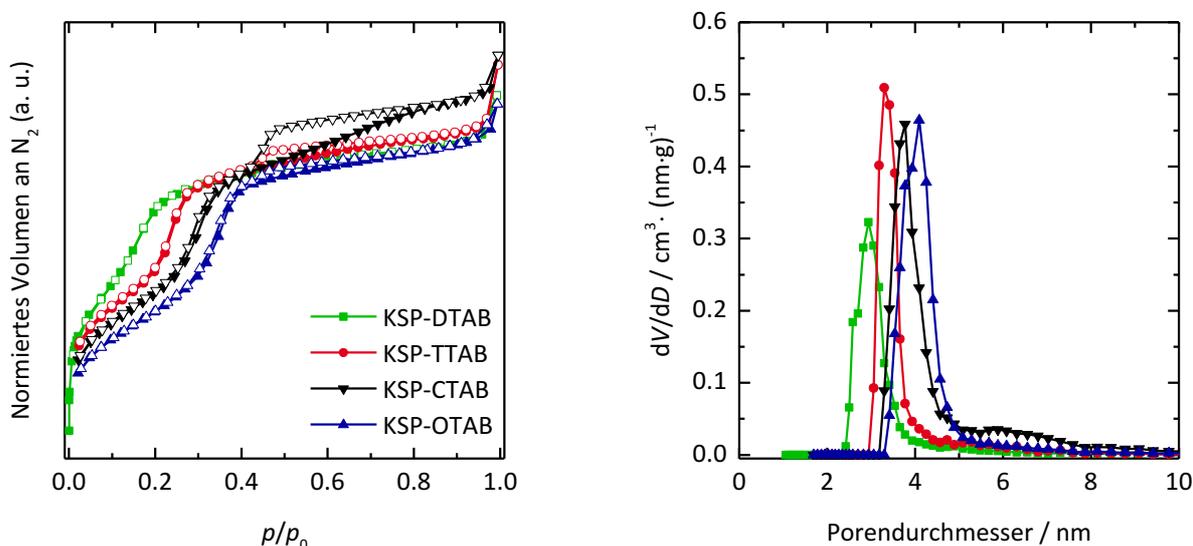


Abbildung 47: Normierte N₂-Physisorptionsisothermen (gemessen bei 77 K) (links) und Porengrößenverteilungen (rechts) von Silica-Kern/Schale-Partikeln, die mit unterschiedlichen Tensiden hergestellt wurden. Die Porengrößenverteilungen wurden anhand eines NLDFT-Kernels aus der Adsorptionsisotherme ermittelt.

Tabelle 5: Aus dem ersten Reflex errechneter Netzebenenabstand d , BET-Oberfläche S_{BET} , Porenvolumen^a V_{P} und Porendurchmesser D_{Pore} der mit unterschiedlichen Kerngrößen hergestellten Silica-Kern/Schale-Partikel.

	d / nm	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{P}} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$D_{\text{Pore}} / \text{nm}$
KSP-DTAB	2.92	404	0.28	2.96
KSP-TTAB	3.48	459	0.33	3.37
KSP-CTAB	3.70	509	0.45	3.76
KSP-OTAB	3.95	518	0.44	4.03

^a kumulatives Volumen der Poren bis 40 nm (NLDFT, Adsorption)

Die BET-Oberfläche der Materialien steigt mit der Kettenlänge des verwendeten Tensids. Gleiches gilt für das Porenvolumen der Proben mit Ausnahme von KSP-OTAB. Die größeren Oberflächen und Porenvolumina scheinen demnach auf die größeren Poren zurückzuführen zu sein. Dass das Porenvolumen von KSP-CTAB zu KSP-OTAB nicht weiter zunimmt, kann damit begründet werden, dass in KSP-CTAB einige größere Poren mit Durchmessern um 6 nm

entstanden sind (siehe Diskussion in Abschnitt 4.1.1.1), die überdurchschnittlich zur Erhöhung des Porenvolumens beitragen.

Die BET-Oberflächen und Porenvolumina der Kern/Schale-Partikel liegen in der gleichen Größenordnung wie die von mit den gleichen Tensiden hergestellten Kern/Schale-Partikeln, über die in der Literatur berichtet wird.^[352] Geringe Abweichungen sind vermutlich durch unterschiedliche Kern-Durchmesser und möglicherweise durch unterschiedliche Anteile der Schale am Gesamtpartikel zu erklären. Auch in Bezug auf die Röntgenpulverdiffraktogramme werden die gleichen Unterschiede beobachtet, wobei diese wie in Abschnitt 4.1.1.1 diskutiert lediglich darauf zurückgeführt werden, dass der 110-Reflex aufgrund der Krümmung der Partikeloberfläche bei Verwendung der Tenside mit C₁₄-, C₁₆- und C₁₈-Kette nicht beobachtet werden kann. Über ein starkes Zusammenwachsen der Partikel bei Verwendung von DTAB wird hingegen nicht berichtet. Allerdings werden auch keine REM-Aufnahmen größerer Bereiche gezeigt, die das Gegenteil belegen.

Kurz zusammengefasst kann festgehalten werden, dass die verwendeten Tenside unterschiedlicher Kettenlänge sich im Rahmen dieser Arbeit als unterschiedlich gut geeignet für die Synthese von Silica-Kern/Schale-Partikeln erwiesen haben: Mit TTAB und CTAB wurden gleichmäßige Kern/Schale-Partikel erhalten, während sich mit OTAB zusätzlich zu den Kern/Schale-Partikeln neue kleine Partikel bildeten. Mit DTAB konnten keine Kern/Schale-Partikel erhalten werden.

4.1.2 Synthese und Charakterisierung von Kohlenstoff-Hohlkugeln

Für die Synthese der Hohlkugeln wurden drei verschiedene Imprägnierungsmethoden miteinander verglichen. Dafür wurden Silica-Kern/Schale-Partikel eingesetzt, die mit CTAB und Kernen eines Durchmessers von etwa 400 nm hergestellt wurden. Zunächst erfolgte die Imprägnierung mit Phenol und Paraformaldehyd nach einer Literaturvorschrift.^[162] Die so erhaltenen Hohlkugeln werden verglichen mit dem Produkt der Imprägnierung mit einer Resol-Lösung wie sie von Zhao und Mitarbeitern für die Synthese der FDU-14 bis -16-Kohlenstoffe eingesetzt wurde.^[138] Zuletzt wurde außerdem eine Imprägnierung durchgeführt, welche die beiden Varianten kombiniert und eine Synthese des Resols aus Phenol und Formaldehyd direkt in den Poren ermöglicht.

Außerdem wurde für die Imprägnierungsmethode, die zu den besten Ergebnisse führte, analysiert, welchen Einfluss die Verwendung von Hart-Templaten mit kleinerem Kern hat und wie sich unterschiedliche Porengrößen in der Schale des Templats auf die Porosität der Hohlkugeln auswirken.

4.1.2.1 Vergleich unterschiedlicher Imprägnierungsmethoden

Für die Imprägnierung von Silica-Kern/Schale-Partikeln mit Phenol und Paraformaldehyd wurden diese zunächst mit Aluminiumchlorid zum entsprechenden Alumosilicat umgesetzt, um Funktionalitäten zu schaffen, die die Polymerisation von Phenol und Paraformaldehyd kataly-

sieren. In dessen Poren wurde dann Phenol im Vakuum eingeschmolzen und ebenfalls im Vakuum mit Paraformaldehyd zur Reaktion gebracht. Carbonisierung und Entfernen des Templats mit verdünnter Flusssäure führte zu den Hohlkugeln.

Für die Imprägnierung mit einer Resol-Lösung wurden Silica-Kern/Schale-Partikel mit einer 20%igen-Resol Lösung versetzt, die in die Poren zentrifugiert wurde. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurde der Imprägnierungsschritt wiederholt. Im Anschluss wurden die Partikel einem Thermopolymerisationsschritt unterzogen und carbonisiert. Das Templat wurde wie zuvor mit Flusssäure entfernt.

In der Kombination dieser beiden Methoden wurden Silica-Kern/Schale-Partikel mit einer hoch konzentrierten Lösung von Phenol und Formaldehyd in Wasser versetzt. Diese wurden in Gegenwart von Natronlauge in den Poren des Templats zur Polymerisation gebracht. Nach einem Thermopolymerisationsschritt, wurden die Partikel carbonisiert und das Templat mit Flusssäure entfernt.

Die so erhaltenen Kohlenstoff-Hohlkugeln (KHK) werden anhand der für die Imprägnierung verwendeten Chemikalien nach dem Muster KHK-*Chemikalien* benannt: KHK-PPF für die Verwendung von **P**henol und **P**araformaldehyd, KHK-Resol für die Verwendung von Resol und KHK-PF für die Verwendung von **P**henol und **F**ormaldehyd.

Abbildung 48 zeigt REM-Aufnahmen der auf den unterschiedlichen Wegen erhaltenen Kohlenstoff-Hohlkugeln. Die nach einer Literaturvorschrift^[162] zur Synthese von Hohlkugeln erhaltene Probe KHK-PPF zeigt ausschließlich eingefallene Partikel, was in der Literatur nicht beobachtet wurde. Die Hohlkugeln der Probe KHK-Resol dagegen sind nicht eingefallen, weisen aber viele Defekte auf. Teilweise sind sogar nur noch Bruchstücke von Hohlkugeln vorhanden. Das beste Erscheinungsbild zeigt die Probe KHK-PF, in der fast alle Kugeln intakt und nicht eingefallen sind.

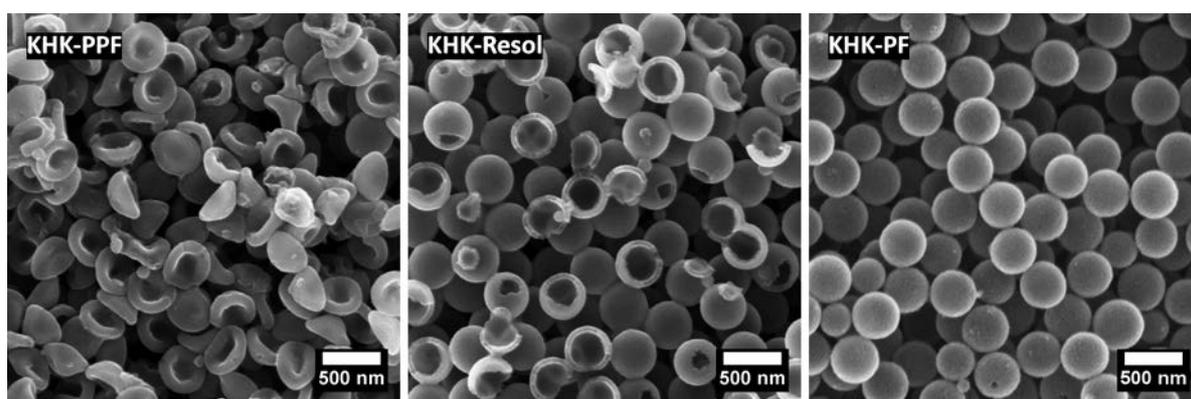


Abbildung 48: REM-Aufnahmen von Kohlenstoff-Hohlkugeln, die auf unterschiedlichen Imprägnierungswegen erhalten wurden.

Ob die Kugeln der Probe KHK-PPF erst während des Evakuierens im Rasterelektronenmikroskop oder bereits zuvor eingefallen sind, kann nicht rekonstruiert werden. Auf jeden Fall

scheint der Kohlenstoff, der aus Phenol und Paraformaldehyd entsteht, flexibler zu sein als der aus Phenol und Formaldehyd. Ein solches Einfallen der Kugeln wäre sonst nicht möglich, ohne dass sich Risse und Bruchkanten bilden. Die Defekte in KHK-Resol sind vermutlich darauf zurückzuführen, dass die Resol-Lösung sich nicht ausschließlich in den Poren des Templats, sondern auch zwischen den Partikeln befindet. So können zwei Partikel zusammenwachsen, was bei einem späteren Auseinanderbrechen dazu führt, dass die Hohlkugeln teilweise Löcher aufweisen.

In Abbildung 49 sind die Kleinwinkel- und Weitwinkel-Röntgenpulverdiffraktogramme der Proben dargestellt. Obwohl für alle drei Proben ein vergleichbares Templat verwendet wurde, zeigen die Kleinwinkel-Diffraktogramme der Proben deutliche Unterschiede. Das Diffraktogramm von KHK-PPF zeigt eine Schulter im Kleinwinkelbereich, die sich von ungefähr $1.2^\circ 2\theta$ bis über $4^\circ 2\theta$ erstreckt. Dies entspricht Netzebenenabständen zwischen 7.4 und 2.0 nm. Im Diffraktogramm von KHK-Resol ist ein Reflex zu sehen, der sein Maximum bei etwa $2.7^\circ 2\theta$ hat. Dies entspricht einem Netzebenenabstand von ungefähr 3.3 nm. KHK-PF zeigt keine Reflexe im Kleinwinkelbereich. Das Auftreten eines scharfen Reflexes im Diffraktogramm von KHK-Resol deutet darauf hin, dass die Ordnung der Poren des Silica-Templats in dieser Probe am besten im Kohlenstoff abgebildet wurde. Die Poren von KHK-PPF zeigen zumindest noch eine geringe Ordnung, während die von KHK-PF keine Ordnung aufweisen. Die Gründe, die zu diesen Unterschieden führen können, werden im weiteren Verlauf dieses Abschnitts noch diskutiert.

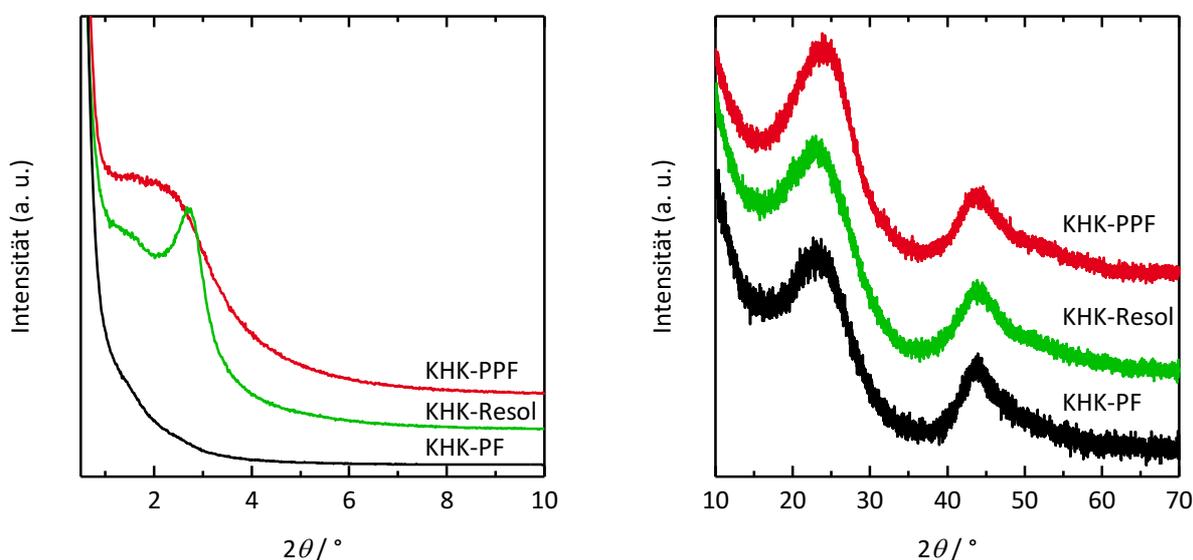


Abbildung 49: Kleinwinkel- (links) und Weitwinkel-Röntgenpulverdiffraktogramme (rechts) von Kohlenstoffhohlkugeln, die auf unterschiedlichen Imprägnierungswegen erhalten wurden. Die Diffraktogramme sind normiert und zur Erhöhung der Übersichtlichkeit entlang der y-Achse gegeneinander verschoben.

In den Weitwinkel-Diffraktogrammen aller Proben sind zwei breite Reflexe zu sehen, deren Maximum zwischen $23^\circ 2\theta$ bzw. bei $44^\circ 2\theta$ liegt. Diese sind der Streuung von Rönt-

genstrahlung an parallel liegenden Graphen-Schichten ($23\text{--}24^\circ 2\theta$) und innerhalb einer Schicht ($44^\circ 2\theta$) zuzuordnen und sind analog zu den 002- bzw. 100-Reflexen graphitischen Kohlenstoffs zu betrachten. Der 002-Reflex von Graphit tritt unter Verwendung der hier eingesetzten Röntgenstrahlung ($\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung) eigentlich bei $26.6^\circ 2\theta$ auf. Dass er für die hier untersuchten Kohlenstoffe bei einem wesentlich geringeren Winkel beobachtet wird, ist darauf zurückzuführen, dass der mittlere Abstand der Graphen-Schichten deutlich größer ist als in Graphit – etwa 380 pm im Vergleich zu 335 pm . Außerdem kann aus der Breite des Reflexes geschlossen werden, dass viele unterschiedliche Schichtabstände auftreten.^[145] In dieser Arbeit bezieht sich die Bezeichnung dieses Reflexes als 002-Reflex immer auf einen Kohlenstoff von geringer graphitischer Ordnung und nicht auf den tatsächlichen 002-Reflex von Graphit. Der 100-Reflex der hier untersuchten Kohlenstoffe ist ebenfalls relativ breit und nur wenig ausgeprägt, was auf das Vorhandensein von Fehlstellen innerhalb der Schichten hindeutet. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass die Kohlenstoffe, aus denen die Hohlkugeln bestehen, nur eine sehr geringe graphitische Ordnung aufweisen.^[145]

Die thermogravimetrische Analyse der Proben an Luft (Abbildung 50) zeigt, dass alle drei Kohlenstoffe sich bei ähnlichen Temperaturen in einer Stufe zersetzen: KHK-PPF und KHK-Resol verbrennen bei Temperaturen zwischen 420 und 660°C , während die Verbrennung von KHK-PF ab 480°C etwas später einsetzt, aber bei einer ähnlichen Temperatur endet, wie die der übrigen Proben. Dass die Verbrennung von KHK-PF bei einer etwas höheren Temperatur beginnt als die der anderen Kohlenstoffe, könnte durch eine geringe Angriffsfläche für den Sauerstoff aufgrund der intakten Hohlkugeln zu erklären sein.

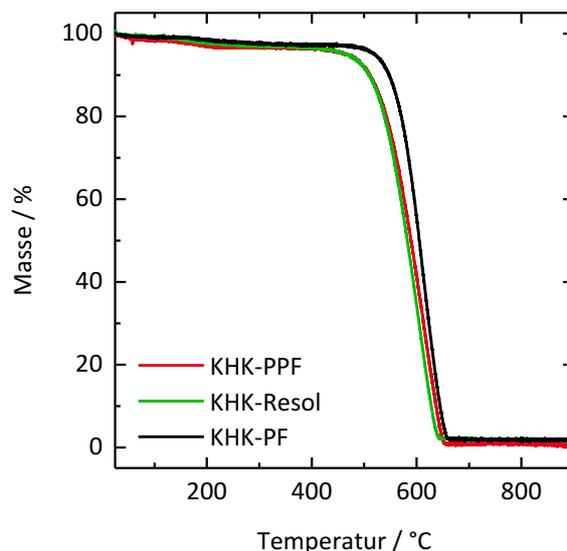


Abbildung 50: Thermogravimetrische Analyse (in Luft, Heizrate: $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) der Kohlenstoff-Hohlkugeln, die auf unterschiedlichen Imprägnierungswegen erhalten wurden.

Die N_2 -Physisorptionsisothermen und die daraus errechneten Porengrößenverteilungen der Hohlkugeln sind in Abbildung 51 wiedergegeben. Für die Auswertung der Isothermen wurde

ein QSDFT-Kernel verwendet, der bis zu einem Porendurchmesser von 2 nm Schlitzporen (für die während der Carbonisierung gebildeten Mikroporen) und darüber Zylinderporen (für die durch Entfernung des Templats gebildeten Poren) annimmt. Aufgrund auftretender unregelmäßiger Hysteresen wurden die Porengrößenverteilungen aus der Adsorptionsisotherme ermittelt.

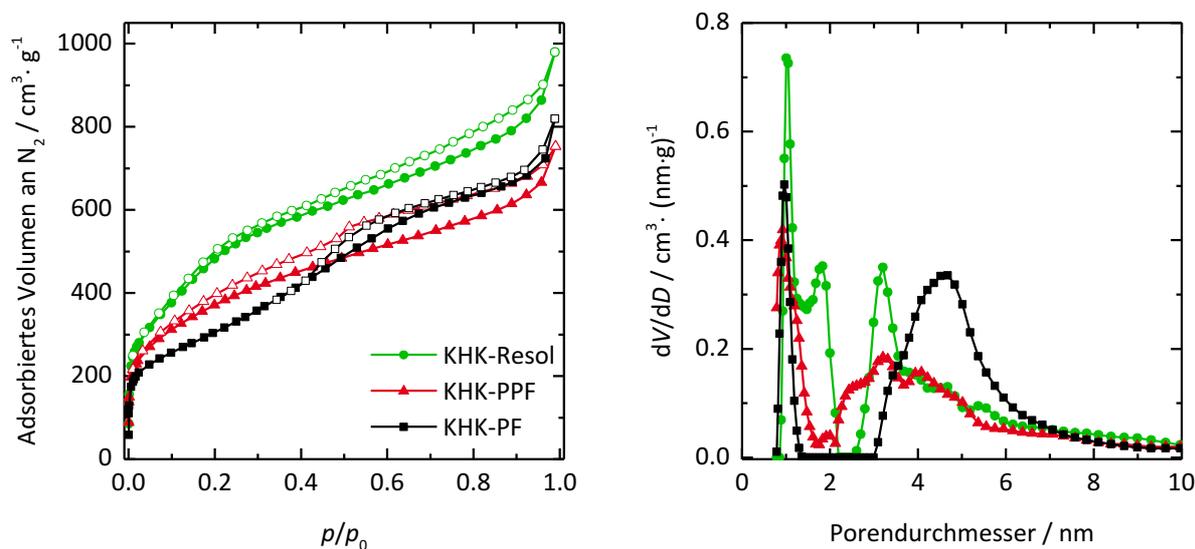


Abbildung 51: N₂-Physisorptionsisothermen (gemessen bei 77 K) (links) und Porengrößenverteilungen (rechts) von Kohlenstoff-Hohlkugeln, die auf unterschiedlichen Imprägnierungswegen erhalten wurden. Die Porengrößenverteilungen wurden anhand eines QSDFT-Kernels aus den Adsorptionsisothermen ermittelt.

Ähnlich wie die Kleinwinkel-Diffraktogramme unterscheiden sich auch die Isothermen und Porengrößenverteilungen abhängig vom Imprägnierungsweg deutlich. Die Isothermen aller Proben zeigen einen steilen Anstieg bei Relativdrücken unterhalb von $10^{-2} p/p_0$. Dieser Anstieg entspricht der Füllung von Mikroporen, die sich in der Porengrößenverteilung bei einem Durchmesser von ungefähr 1 nm wiederfinden. Gebildet werden diese Poren, wie in Abschnitt 1.3.2 beschrieben, durch den Carbonisierungsprozess. Nach dem ersten Anstieg verlaufen die Isothermen sehr unterschiedlich, was sich auch in den Porengrößenverteilungen widerspiegelt. KHK-PPF zeigt breit verteilte Mesoporen mit Durchmessern zwischen 2 und 6 nm, während die Porengrößenverteilung von KHK-Resol zwei Maxima aufweist: Das erste ist bei einem Porendurchmesser von 1,8 nm zu beobachten und das zweite liegt bei einem Durchmesser von 3,2 nm. Außerdem sind noch Poren mit Durchmessern zwischen 4 und 10 nm vorhanden. KHK-PF zeigt ebenfalls Mesoporen einer relativ breiten Größenverteilung. Diese zeigen Durchmesser von 3 bis 9 nm mit einem Maximum bei 4,5 nm.

Die Unterschiede in Größe und Ordnung der Mesoporen in den drei KHK-Proben liegen vermutlich in den verschiedenen Imprägnierungsmethoden begründet. Da KHK-Resol im Vergleich zu den anderen Proben die beste Ordnung zeigt, kann davon ausgegangen werden, dass

in dieser Probe die Struktur des Templats am besten repliziert wurde. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass eine verdünnte Lösung des Resols besser in die Poren des Templats fließt als das deutlich viskosere flüssige Phenol (KHK-PPF) oder eine konzentrierte Phenol-Lösung (KHK-PF). Dementsprechend muss eines der beiden Maxima (bei 1.8 nm und bei 3.2 nm) in der Porengrößenverteilung von KHK-Resol durch die Entfernung der Wände des Templats hervorgerufen werden. Da der zum Reflex im pXRD gehörige Netzebenenabstand bei etwa 3.3 nm liegt und in den Templaten Netzebenenabstand und Porendurchmesser immer in einer ähnlichen Größenordnung lagen, liegt es nahe, dass durch die Entfernung des Silicas die Poren mit einem Durchmesser von 3.2 nm gebildet werden. Die Poren mit einem Durchmesser von 1.8 nm könnten in dem Fall eventuell durch eine unvollständige Füllung der Poren des Templats mit der Resol-Lösung erklärt werden. Gleiches gilt für die größeren Poren, die sich zusätzlich noch bilden: Wenn eine Pore nicht oder nur sehr unvollständig mit Resol gefüllt wird, kann bei Entfernung des Silicas eine Pore entstehen, die bis zu zwei „normale“ Poren umfassen kann. Hierin liegt wahrscheinlich auch der Unterschied der Porengrößenverteilungen von KHK-PPF und KHK-PF im Vergleich zu KHK-Resol begründet. Aufgrund der höheren Viskosität von flüssigem Phenol bzw. einer konzentrierten Phenol/Formaldehyd-Lösung werden die Poren des Templats teilweise unvollständig imprägniert, sodass sich nach Carbonisierung und Entfernung des Templats erstens größere Poren bilden und zweitens schlechter geordnete Strukturen entstehen. Dies würde auch die geringe Ordnung dieser beiden Proben, die im pXRD beobachtet wurde, erklären.

Die BET-Oberflächen, Porenvolumina und Porendurchmesser der Proben, die aus der N_2 -Physisorption ermittelt wurden, sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Da die Isothermen aufgrund des großen Hohlraums in den Kugeln kein Plateau bei hohem Relativdruck aufweisen, kann kein Gesamtporenvolumen der Probe berechnet werden.^[17] Stattdessen wurde das kumulative Volumen von Poren bis zu einem Durchmesser von 30 nm anhand von DFT bestimmt. Da die Porengrößenverteilungen keine Poren zeigen, die größer als 10 nm sind, und der Hohlraum zu groß ist, um durch die N_2 -Physisorption erfasst zu werden, dürfte dieser Werte etwa dem Porenvolumen der Schale entsprechen.

Außerdem wurden die Mikroporen der Materialien durch CO_2 -Adsorption genauer charakterisiert (siehe Abbildung 52). Die aus der N_2 - und CO_2 -Physisorption erhaltenen Werte für das Mikroporenvolumen der jeweiligen Probe sind ebenfalls in Tabelle 6 angegeben.

Die BET-Oberflächen der Proben bewegen sich zwischen 1120 und $1860 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, wobei KHK-Resol die größte und KHK-PF die kleinste Oberfläche aufweist. Die Porenvolumina liegen zwischen 0.98 und $1.28 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Das größte Porenvolumen hat ebenfalls KHK-Resol, während KHK-PPF das kleinste Porenvolumen zeigt. Diese Effekte sind dadurch zu erklären, dass kleine Poren (insbesondere Mikroporen) stark zur Oberfläche und wenig zum Porenvolumen eines Materials beitragen, während große Poren einen geringeren Beitrag zur Oberfläche und einen höheren Beitrag zum Porenvolumen leisten. KHK-Resol zeigt einen hohen Anteil an Mikroporen und Mesoporen, wodurch erklärt werden kann, weshalb diese Probe sowohl die höchste Oberfläche als auch das höchste Porenvolumen aufweist. Wird KHK-PPF mit KHK-

PF verglichen, ist in der ersten Probe der Anteil an Mikroporen höher und der Anteil an Mesoporen geringer, weshalb im Vergleich die Oberfläche größer und das Porenvolumen kleiner ist.

Tabelle 6: BET-Oberfläche S_{BET} , Porenvolumen^a V_{P} , Porendurchmesser D_{Pore} und Mikroporenvolumina V_{mikro} aus der N_2 -^b und CO_2 -Messung^c der Proben KHK-PPF, KHK-Resol und KHK-PF.

	S_{BET} / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	V_{P} / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	D_{Pore} / nm	$V_{\text{N}_2, \text{mikro}}$ / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{CO}_2, \text{mikro}}$ / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
KHK-PPF	1348	0.98	2 – 6	0.23	0.24
KHK-Resol	1863	1.28	1.8, 2.5–10	0.39	0.22
KHK-PF	1123	1.06	3 – 9	0.13	0.26

^a kumulatives Volumen der Poren bis 30 nm (N_2 , QSDFT, Adsorption)

^b kumulatives Volumen der Poren bis 2 nm (N_2 , QSDFT, Adsorption)

^c kumulatives Volumen aller Poren (bis 1.5 nm, CO_2 , NLDFT, Adsorption)

Die CO_2 -Isothermen und die daraus berechneten Porengrößenverteilungen sind in Abbildung 52 gezeigt. Der Verlauf der Isothermen und Porengrößenverteilungen ist für alle Proben sehr ähnlich. Gleiches gilt für das Porenvolumen, wobei durch den verwendeten DFT-Kernel (CO_2 auf Kohlenstoff, Schlitzporen, NLDFT) keine Poren größer als 1.5 nm erfasst werden. Tatsächlich sollte sogar die Bestimmung von Poren, die größer als 1 nm sind, mit CO_2 kaum noch möglich sein.^[356] Dies erklärt, warum die Porenvolumina der drei Proben aus der CO_2 -Messung recht ähnlich sind, während die Mikroporenvolumina aus der N_2 -Messung deutlich voneinander abweichen: KHK-Resol weist einen nennenswerten Anteil an Mikroporen auf, die größer als 1.5 nm sind, wie die Porengrößenverteilung in Abbildung 51 zeigt. Aus diesem Grund ist auch das Mikroporenvolumen aus der N_2 -Messung fast doppelt so hoch wie das aus der CO_2 -Messung. Für KHK-PPF sind die Volumina aus beiden Messungen ähnlich, was darauf hindeutet, dass alle Mikroporen dieser Probe im Durchmesser kleiner als 1 nm sind. Für KHK-PF ist das CO_2 -Porenvolumen dagegen fast doppelt so hoch wie das aus der N_2 -Messung. In diesem Fall scheint eine nennenswerte Menge an Poren vorzuliegen, die für Stickstoff nicht zugänglich sind (Poren < 0.45 nm).

Die Mikroporengrößenverteilungen der Proben weisen alle zwei auffällige Minima auf, die jeweils bei etwa 0.4 nm und 0.7 nm liegen. Ravikovitch *et al.* begründen dies damit, dass im verwendeten NLDFT-Modell bei Drücken, die diesen Durchmessern entsprechen, die Ausbildung von Multilagern hinterlegt ist, was zu künstlichen Stufen in der theoretischen Isotherme führt. Treten diese Stufen in der tatsächlichen Isotherme nicht auf, führt das zu Minima in den Porengrößenverteilungen.^[320,356] Da sich dies für die Berechnung der Porengröße von Kohlenstoffen aus der N_2 -Physisorption als richtig erwiesen hat,^[321] ist es denkbar, dass es für die Verwendung von CO_2 ebenfalls zutrifft. Zudem haben neuere Untersuchungen gezeigt, dass die für die

Analyse von Porengrößen mit CO_2 verwendete Messtemperatur von 273 K möglicherweise nicht optimal ist, da diese relativ nah an der kritischen Temperatur des Gases (304 K) liegt.^[357] Nichtsdestotrotz zeigt die Porenanalyse mit Kohlenstoffdioxid, dass alle Proben einen nennenswerten Anteil an Poren aufweisen, die kleiner als 1 nm sind, und eine ähnliche Verteilung dieser Poren zeigen. Die ähnliche Größenverteilung dieser kleinen Poren in den drei KHK-Proben ist darauf zurückzuführen, dass die Mikroporen durch den Carbonisierungsprozess entstehen und damit vom Ausgangsmaterial abhängig sind. Da alle Proben im Endeffekt auf einem ähnlichen Material, nämlich einem Polymer aus Phenol und Formaldehyd basieren, entspricht eine vergleichbare Verteilung der Mikroporen den Erwartungen.

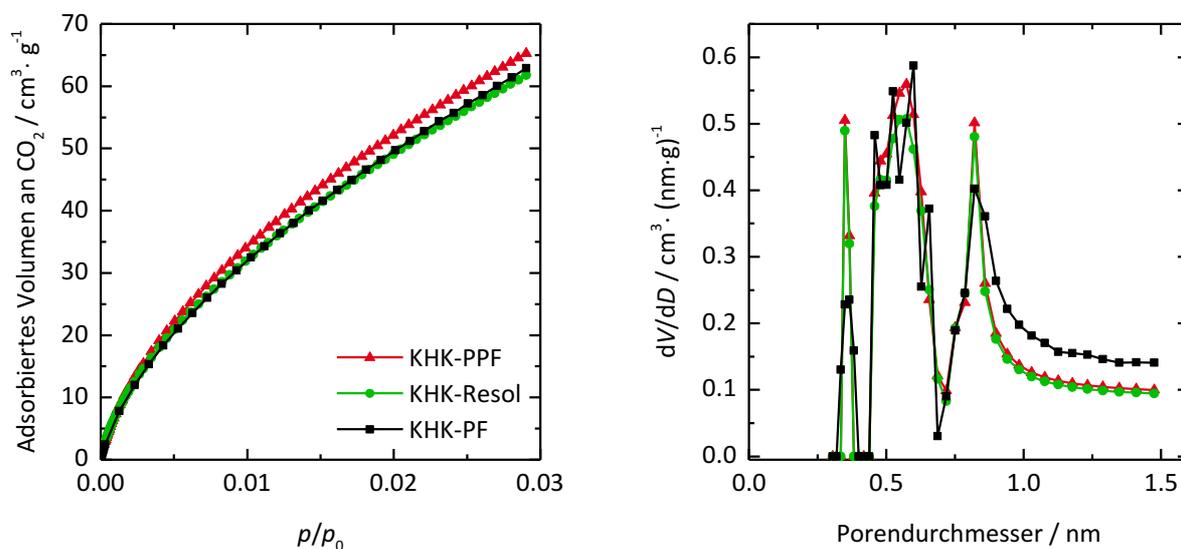


Abbildung 52: CO_2 -Adsorptionsisothermen (gemessen bei 273 K) (links) und Porengrößenverteilungen (rechts) von Kohlenstoff-Hohlkugeln, die auf unterschiedlichen Imprägnierungswegen erhalten wurden. Die Porengrößenverteilungen wurden anhand eines NLDFT-Kernels ermittelt.

Vergleichswerte für die Oberfläche und das Porenvolumen von KHK-PPF sind in der Literatur^[162,163] für ähnlich große Partikel nicht angegeben. Für Partikel, die mit einem Templat eines Durchmesser von 340 nm (Kerndurchmesser: 220 nm) hergestellt wurden, wurden eine Oberfläche von $1230 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und ein Porenvolumen von $1,27 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ publiziert.^[162] Dies liegt in einem ähnlichen Bereich wie die in dieser Arbeit erhaltenen Werte, ist aber aufgrund der unterschiedlichen Partikelgröße nicht direkt vergleichbar.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass für die Synthese des Phenol-Formaldehyd-Polymers aus einer konzentrierten Lösung der Monomere in den Poren des Templats (KHK-PF) die Hohlkugeln mit der besten Morphologie erhalten wurden. Und obwohl diese Probe nicht die größte Porosität zeigte, wurde aufgrund der guten Morphologie des Produktes dieser Syntheseweg für die weiteren Arbeiten ausgewählt und die Probe anhand von Transmissionselektronenmikroskopie weitergehend charakterisiert. TEM-Aufnahmen der Partikel sind in Abbildung 53 dargestellt.

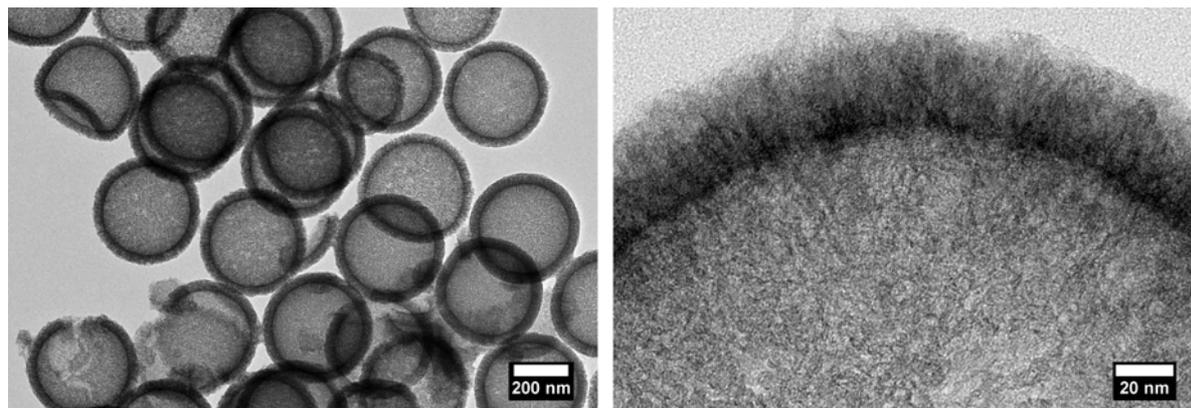


Abbildung 53: TEM-Aufnahmen der Probe KHK-PF. Links ist ein etwas größerer Ausschnitt der Probe gezeigt und rechts eine Vergrößerung der Schale eines Partikels.

Aus den TEM-Bildern wurde ein Partikeldurchmesser von 392 ± 26 nm und ein Hohlraumdurchmesser von etwa 303 ± 24 nm ermittelt. Damit ergibt sich rechnerisch eine Dicke der Schale von 45 nm, was gut mit den gemessenen Werten übereinstimmt, die zwischen 40 und 50 nm liegen. Für das in diesem Fall verwendete Templat wurde aus REM-Aufnahmen eine Partikelgröße von 490 ± 13 nm ermittelt. In Anbetracht dessen, dass die Silica-Partikel mit einer Kohlenstoff-Schicht von ca. 15 nm bedampft sind, während die Kohlenstoff-Partikel sowohl im TEM als auch im REM ohne Bedampfung betrachtet werden können, ist von einer Schrumpfung der Partikel von etwa 15 % während des Carbonisierens auszugehen.

Auf den TEM-Aufnahmen sind außerdem einige zerbrochene Kugeln zu sehen. Dies ist vermutlich auf die Suspendierung der Probe mit Hilfe von Ultraschall für die Präparation der TEM-Proben zurückzuführen. Die Schale der Hohlkugeln zeigt das typische Aussehen eines Materials, das aus ungeordneten Mesoporen besteht. Dies deckt sich mit den Ergebnissen der Kleinwinkel-Röntgenpulverdiffraktometrie (siehe Seite 113).

4.1.2.2 Einfluss unterschiedlicher Partikeldurchmesser des Templats

Da sich die Imprägnierung des Silica-Templats mit einer konzentrierten Lösung von Phenol und Formaldehyd, gefolgt von der Polymerisation der Monomere in den Poren als die beste Variante zur Synthese von Kohlenstoff-Hohlkugeln erwiesen hat, wurden auf diesem Weg die in Abschnitt 4.1.1.1 vorgestellten Kern/Schale-Partikel verschiedener Größe, die alle mit CTAB als Tensid hergestellt wurden, imprägniert. Abbildung 54 zeigt REM-Aufnahmen der so erhaltenen Kohlenstoff-Hohlkugeln verschiedener Größe. Die Benennung der Proben erfolgt nach dem Schema KHK-PF-*D*, wobei *D*, wie in Abschnitt 4.1.1.1, den Durchmesser der zur Synthese der Kern/Schale-Partikel eingesetzten Silica-Kerne angibt.

Die REM-Bilder von KHK-PF-100 und -200 zeigen Partikel, die teilweise miteinander verwachsen sind. Die Partikel in KHK-PF-300 und -400 dagegen liegen größtenteils einzeln vor. Der Grund hierfür liegt in der Beschaffenheit des jeweiligen Templats: Schon die Partikel von KSP-100 und -200 waren miteinander verwachsen, während die von KSP-300 und -400 einzeln

vorlagen. Die Morphologie des Templats wurde demnach sehr gut durch die Imprägnierung reproduziert.

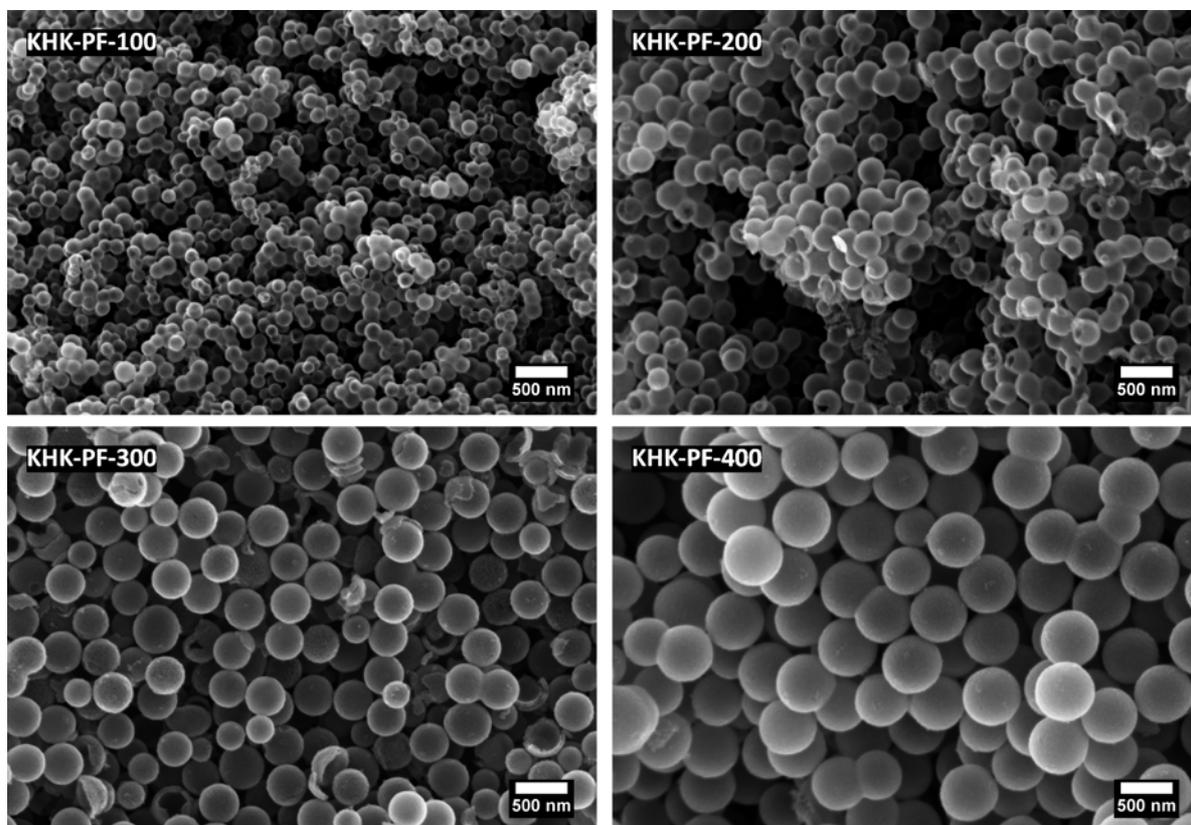


Abbildung 54: REM-Aufnahmen von Kohlenstoff-Hohlkugeln, die mit unterschiedlich großen Templaten hergestellt wurden.

Die aus den REM-Aufnahmen der Proben ermittelten Partikelgrößen der Proben liegen bei 529 ± 30 nm für KHK-PF-400, 379 ± 30 nm für KHK-PF-300, 264 ± 22 nm für KHK-PF-200 und 149 ± 22 nm für KHK-PF-100. Unter der Annahme, dass die Bedampfung der Silica-Kern/Schale-Partikel bei etwa 15 nm Dicke liegt, entspricht dies einer Schrumpfung der Partikel zwischen 7 und 13 % während der Carbonisierung.

Die Röntgenpulverdiffraktogramme der Proben sind in Abbildung 55 dargestellt. Ähnlich wie die im vorherigen Abschnitt vorgestellte Probe KHK-PF zeigt keiner dieser Proben nennenswerte Reflexe im Kleinwinkelbereich. Diese Imprägnierungsmethode führt dementsprechend unabhängig vom Durchmesser der als Templat verwendeten Kern/Schale-Partikel nicht zur Reproduktion der Poren-Anordnung, die in der Schale des Silica-Templat vorliegt. Die Weitwinkel-Diffraktogramme der Proben zeigen die typischen Reflexe von Kohlenstoffen mit geringem graphitischen Anteil bei 23° und $44^\circ 2\theta$, die ebenfalls bereits im vorherigen Abschnitt diskutiert wurden.

In Abbildung 56 ist außerdem die thermogravimetrische Analyse der Proben an Luft wiedergegeben. Die vier Proben unterschiedlichen Durchmessers zersetzen sich alle bei Temperaturen

zwischen 470 und 660 °C. Dies zeigt, dass die Zersetzungstemperatur der Hohlkugeln nicht von ihrer Größe abhängt.

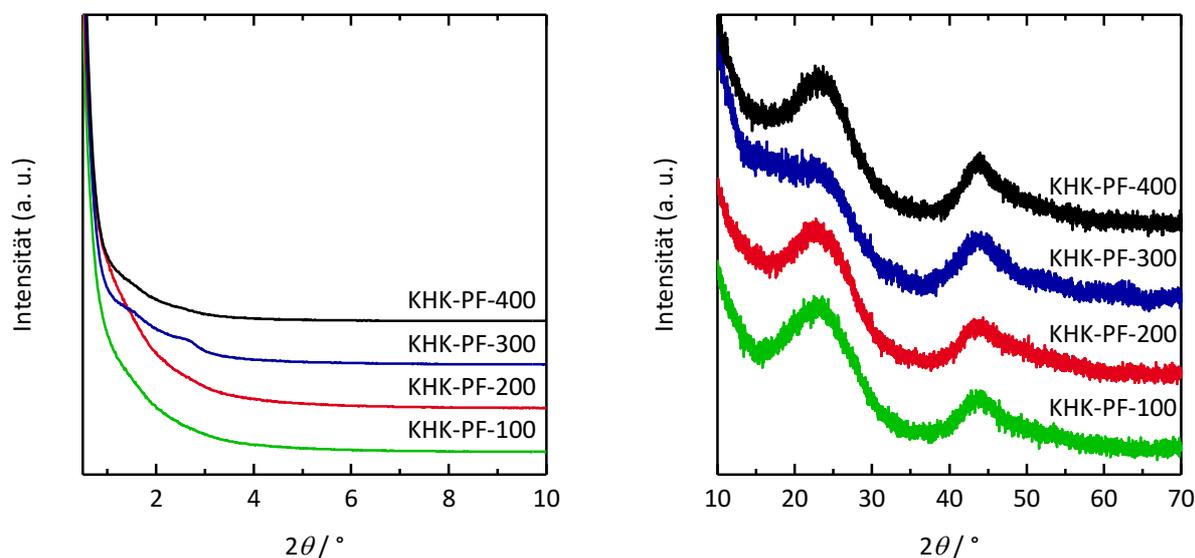


Abbildung 55: Kleinwinkel- (links) und Weitwinkel-Röntgenpulverdiffraktogramme (rechts) von Kohlenstoffhohlkugeln, die mit unterschiedlich großen Templaten hergestellt wurden. Die Diffraktogramme sind normiert und zur Erhöhung der Übersichtlichkeit entlang der y-Achse gegeneinander verschoben.

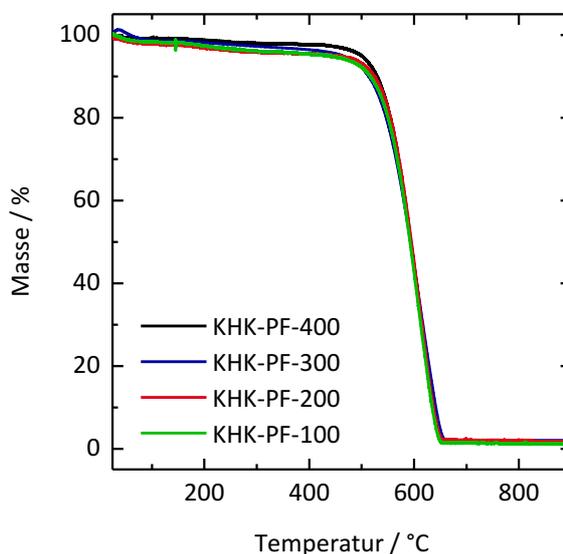


Abbildung 56: Thermogravimetrische Analyse (in Luft, Heizrate: 5 °C·min⁻¹) der Kohlenstoff-Hohlkugeln, die mit unterschiedlich großen Templaten hergestellt wurden.

Abbildung 57 zeigt die N₂-Physisorptionsisothermen und die Porengrößenverteilungen der unterschiedlich großen Hohlkugeln. Die Isothermen unterscheiden sich vor allem in Bezug auf die Form der auftretenden Hysterese. Während KHK-PF-300 und -400 eher eine Hysterese

vom Typ H2(a) aufweisen, ist die Hysterese von KHK-PF-100 und -200 eher unter dem Typ H3 oder H4 einzuordnen. Da sich die aus der Adsorptionsisotherme ermittelten Porengrößenverteilungen der Proben vor allem in Hinblick auf den Anteil von Mikro- und Mesoporen und nur wenig in der eigentlichen Form unterscheiden, ist der unterschiedliche Verlauf der Isothermen vermutlich nicht auf einen konkreten Unterschied in den Porengrößen zurückzuführen. Hysteresen der Form H3 und H4 werden häufig für Aggregate von Partikeln beobachtet.^[17] Somit ist das Auftreten dieser Hysteresen wahrscheinlich auf die aggregierten Partikel der Proben KHK-PF-100 und -200 zurückzuführen (siehe REM-Aufnahmen in Abbildung 54). Eine H2(a)-Hysterese wird, wie bereits in Abschnitt 3.2.1 diskutiert, in der Regel durch ein Porensystem hervorgerufen, in dem Poreneingänge vorliegen, die kleiner sind als die eigentlichen Poren.^[17,310] Da die Porengrößenverteilungen von KHK-PF-300 und -400 Porendurchmesser zwischen 2.8 und 9 nm bzw. 3 und 8 nm zeigen und beide Proben ein ungeordnetes Porensystem aufweisen, ist es durchaus möglich, dass kleinere Poren teilweise die Zugänge zu größeren Poren bilden und somit eine solche Hysterese hervorrufen.

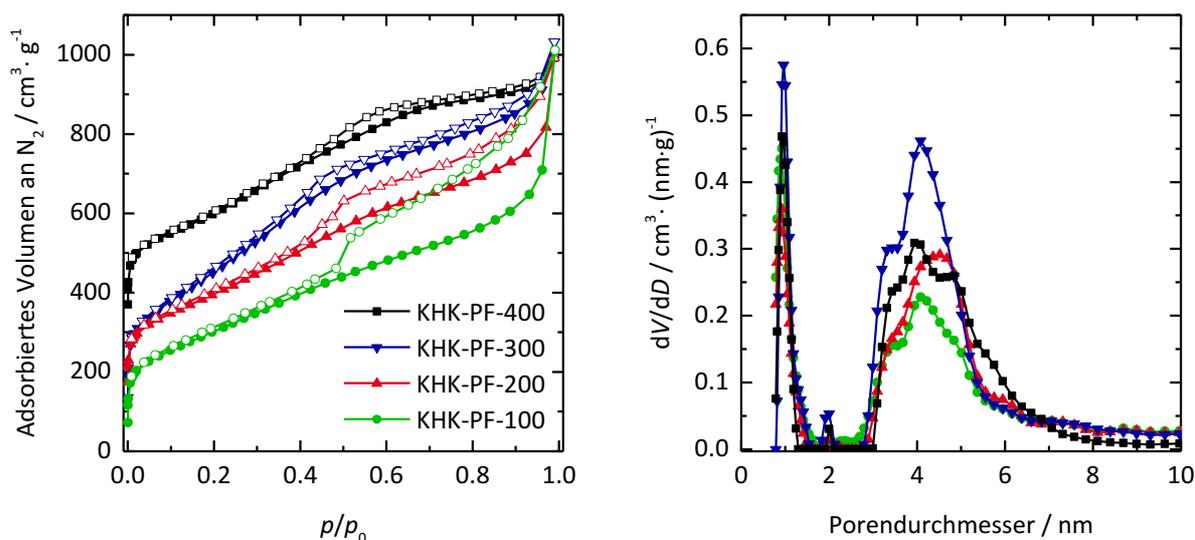


Abbildung 57: N₂-Physorptionsisothermen (gemessen bei 77 K) (links) und Porengrößenverteilungen (rechts) von Kohlenstoff-Hohlkugeln, die mit unterschiedlich großen Templaten hergestellt wurden. Die Isothermen sind zur Erhöhung der Übersichtlichkeit verschoben (KHK-PF-200: 100 cm³·g⁻¹, KHK-PF-300: 50 cm³·g⁻¹, KHK-PF-400: 300 cm³·g⁻¹). Die Porengrößenverteilungen wurden anhand eines QSDFT-Kernels aus der Adsorptionsisotherme ermittelt.

In Tabelle 7 sind die aus der Stickstoff-Physorption ermittelten Daten für die BET-Oberfläche, das Porenvolumen und die Porendurchmesser der Kohlenstoff-Hohlkugeln zusammengefasst.

Die Proben zeigen leichte Unterschiede in der Oberfläche und dem Porenvolumen. Diese sind vor allem auf die unterschiedliche Ausprägung der Mikro- und Mesoporen in den verschiedenen Proben zurückzuführen. Die wiederum können im Falle der Mikroporen auf leichte Unter-

schiede in der Temperatur oder Spuren von Sauerstoff während der Carbonisierung zurückzuführen sein. Beide Faktoren haben Einfluss auf die Entstehung der Mikroporen.^[138,358] Unterschiede in den Mesoporen können durch Schwankungen einerseits in der Porosität der Templats und andererseits in der Güte der Imprägnierung erklärt werden.

Tabelle 7: BET-Oberfläche S_{BET} , Porenvolumen^a V_p und Porendurchmesser D_{pore} der Hohlkugeln, die mit unterschiedlich großen Templaten hergestellt wurden.

	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_p / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$D_{\text{pore}} / \text{nm}$
KHK-PF-400	1148	0.93	3.0–8
KHK-PF-300	1530	1.26	2.8–9
KHK-PF-200	1094	1.04	2.8–9
KHK-PF-100	1092	1.01	2.6–9

^a kumulatives Volumen der Poren bis 30 nm (QSDFT, Adsorption)

Alles in allem lässt sich festhalten, dass auf diesem Syntheseweg die Morphologie des Templats gut reproduziert wird, dass aber aus verschiedenen Gründen Schwankungen in der Porosität des Produktes auftreten können.

4.1.2.3 Einfluss der Porengröße im Templat

Um zu untersuchen, ob sich die Porosität der Schale der Kohlenstoff-Hohlkugeln gezielt einstellen lässt, wurden die, in Abschnitt 4.1.1.2 beschriebenen, Silica-Kern/Schale-Partikel mit unterschiedlichen Porengrößen in der Schale zu Kohlenstoff-Hohlkugeln umgesetzt. Dieser Ansatz beruht auf der Annahme, dass sich mit der Porengröße im Silica-Templat auch die Wandstärke des Silicas ändert, die wiederum die Porengröße im Kohlenstoff steuert. Da den Poren im Silica aufgrund der geringen Anzahl von Reflexen im pXRD keine eindeutige Ordnung zugeordnet werden konnte, konnte die Wandstärke im Templat allerdings nicht ermittelt werden (siehe Abschnitte 4.1.1.1 und 4.1.1.2). Auf jeden Fall sollte sich mit der Variation der Porengröße im Silica jedoch die Dicke der Wände im Kohlenstoff-Replikat und damit möglicherweise dessen Porosität verändern. Außerdem ist denkbar, dass eine Veränderung der Porengröße des Silicas aufgrund veränderter Kapillarkräfte die Befüllung der Poren mit der Phenol/Formaldehyd-Lösung beeinflusst.

Die Produkte, die mit den verschiedenen Templaten erhalten wurden, sind anhand der für die Synthese der Silica-Templates verwendeten Tenside als KHK-PF-*Tensid* benannt. Hierbei ist KHK-PF-CTAB identisch zu der im vorherigen Abschnitt behandelten Probe KHK-PF-400. Abbildung 58 zeigt REM-Aufnahmen der Produkte dieser Synthesereihe.

Bis auf KHK-PF-DTAB zeigen alle Proben sphärische Partikel. KHK-PF-DTAB dagegen zeigt Kohlenstoff, der teilweise Löcher enthält und teilweise unförmige größere Partikel bildet. Tat-

sächlich dürfte dies einen relativ genauen Abdruck des Templats darstellen, da dieses einerseits noch die unporösen Silica-Kerne und andererseits größere Partikel vermutlich porösen Silicas aufwies (siehe Abschnitt 4.1.1.2). Die Partikeldurchmesser der übrigen Proben betragen: 498 ± 33 nm (KHK-PF-TTAB), 529 ± 30 nm (KHK-PF-CTAB) und 388 ± 22 nm (KHK-PF-OTAB). Unter Annahme einer Bedampfungsschichtdicke von 15 nm auf dem Silica-Templat liegt damit die Schrumpfung der Partikel während der Carbonisierung zwischen 13 und 15 %. Dies stimmt gut mit den zuvor beobachteten Werten für die Abnahme des Partikeldurchmessers während der Carbonisierung überein.

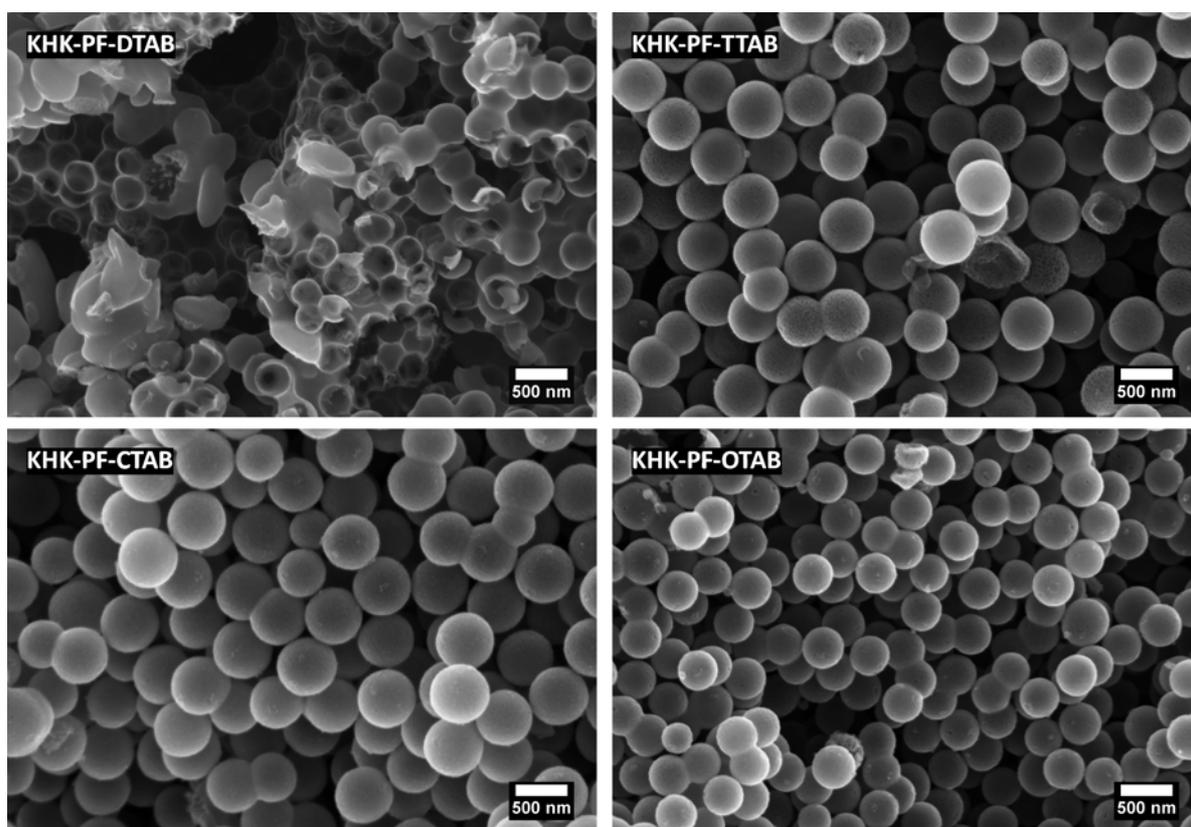


Abbildung 58: REM-Aufnahmen der Proben KHK-PF-DTAB, -TTAB, -CTAB und -OTAB, die unter Verwendung von Templaten mit unterschiedlicher Porengröße hergestellt wurden.

In Abbildung 59 sind die pXRDs der KHK-PF-Tensid-Proben dargestellt. Wie zuvor zeigt keine der Proben nennenswerte Reflexe im Kleinwinkelbereich. Auch durch die Verwendung von Templaten mit verschiedenen Porengrößen, kann die Ordnung der Poren des Silicas im Kohlenstoff also nicht repliziert werden. Wie zu erwarten ändern sich die Weitwinkel-Diffraktogramme der Proben ebenfalls nicht: Sie zeigen weiterhin die Reflexe bei 23° und $44^\circ 2\theta$, die für Kohlenstoff mit geringem graphitischem Anteil typisch sind.

Abbildung 60 zeigt die thermogravimetrische Analyse der Hohlkugeln, die mit Templaten unterschiedlicher Porengröße hergestellt wurden. Auch diese Proben verbrennen alle nahezu bei der gleichen Temperatur (zwischen 470 und 660°C). Lediglich die Zersetzung von

KHK-PF-DTAB ist mit 635 °C etwas früher abgeschlossen. Dies ist vermutlich durch die offene Struktur der Makroporen in dieser Probe zu erklären, die eine größere Angriffsfläche für Sauerstoff bietet.

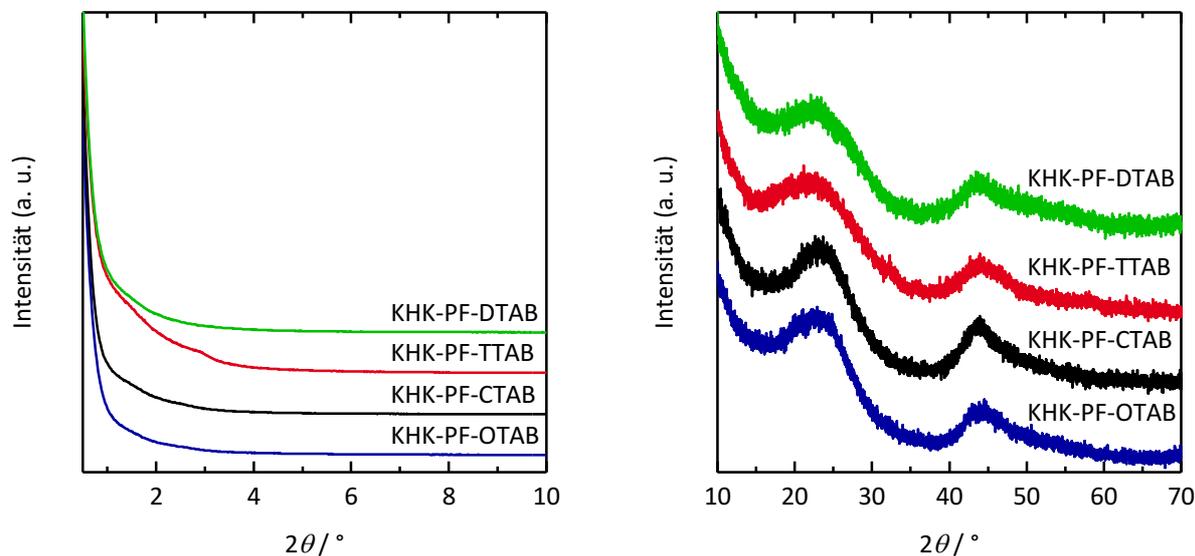


Abbildung 59: Kleinwinkel- (links) und Weitwinkel-Röntgenpulverdiffraktogramme (rechts) von Kohlenstoffhohlkugeln, die mit Templaten unterschiedlicher Porengröße hergestellt wurden. Die Diffraktogramme sind normiert und der Übersichtlichkeit halber entlang der y-Achse gegeneinander verschoben.

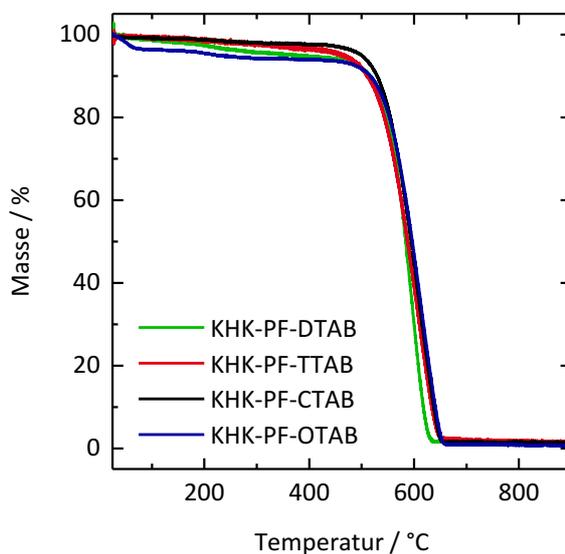


Abbildung 60: Thermogravimetrische Analyse (in Luft, Heizrate: 5 °C·min⁻¹) der Kohlenstoff-Hohlkugeln, die mit Templaten unterschiedlicher Porengröße hergestellt wurden.

Die Stickstoff-Physisorptionsisothermen und daraus ermittelten Porengrößenverteilungen der Proben sind in Abbildung 61 wiedergegeben. Die Form der Isothermen unterscheidet sich ab-

hängig vom verwendeten Templat erneut besonders in Bezug auf die auftretende Hysterese. Während die Hysteresen von KHK-PF-TTAB und -CTAB eher dem Hysteresentyp H2(a) zugeordnet werden können, ähnelt die von KHK-PF-DTAB und -OTAB einer Hysterese vom Typ H3 oder H4. Im Falle von KHK-PF-DTAB lässt sich dies vermutlich – ähnlich wie für KHK-PF-100 und -200 im vorherigen Abschnitt – dadurch erklären, dass sich größere Aggregate an Partikeln gebildet haben. Warum KHK-PF-OTAB ebenfalls eine solche Hysterese zeigt, obwohl kaum Aggregate vorliegen, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden. Möglich ist aber, dass durch die größeren Poren im Templat eine Porenstruktur im Kohlenstoff entsteht, die das Auftreten von Kavitation begünstigt. Die H2(a)-Hysterese der Proben KHK-PF-TTAB und -CTAB kann wie für die Proben im vorangehenden Abschnitt vermutlich dadurch erklärt werden, dass aufgrund des ungeordneten Porensystems teilweise kleinere Poren die Zugänge zu größeren bilden.

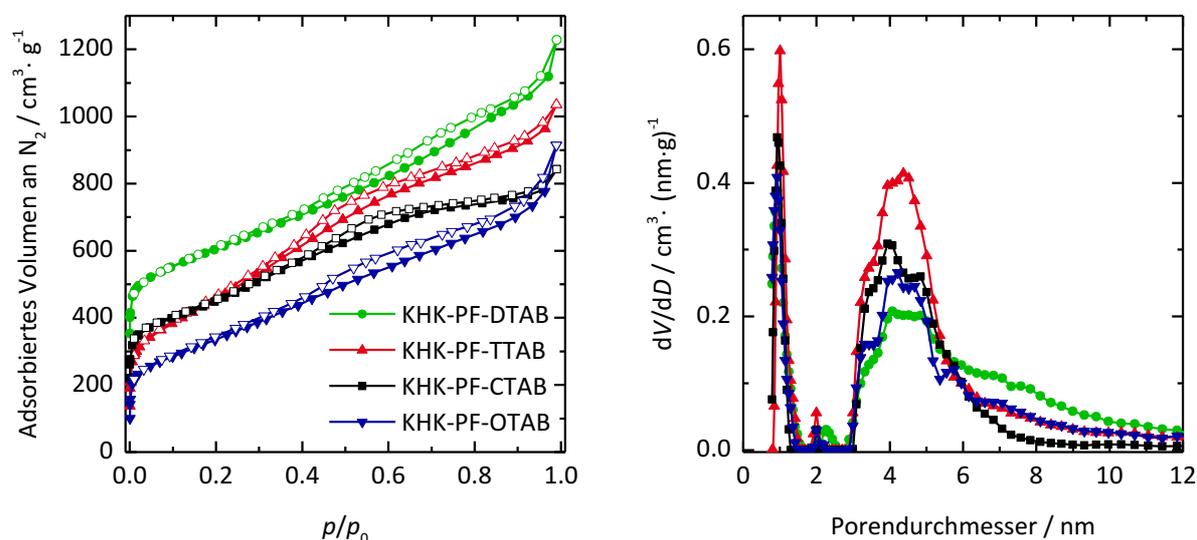


Abbildung 61: N₂-Physorptionsisothermen (gemessen bei 77 K) (links) und Porengrößenverteilungen (rechts) von Kohlenstoff-Hohlkugeln, die mit Templaten unterschiedlicher Porengröße hergestellt wurden. Die Isothermen sind zur Erhöhung der Übersichtlichkeit entlang der y-Achse verschoben (KHK-PF-CTAB: 150 cm³·g⁻¹, KHK-PF-TTAB: 50 cm³·g⁻¹, KHK-PF-DTAB: 250 cm³·g⁻¹). Die Porengrößenverteilungen wurden anhand eines QSDFT-Kernels aus der Adsorptionsisotherme ermittelt.

Die Porengrößenverteilungen der vier Proben unterscheiden sich nur wenig voneinander. Dies deutet darauf hin, dass die Wandstärken in den unterschiedlichen Silica-Templaten entweder sehr ähnlich sind oder dass diese keinen Einfluss auf die Größe der gebildeten Poren haben. Welcher dieser beiden Punkte zutrifft, kann nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Es wurde jedoch bereits in Zusammenhang mit der Betrachtung der verschiedenen Imprägnierungsmethoden in Abschnitt 4.1.2.1 vermutet, dass die Poren im Kohlenstoff größtenteils dadurch gebildet werden, dass bei der Imprägnierung mit Phenol und Formaldehyd nicht alle Poren vollständig befüllt werden, wodurch bei Entfernung des Silicas größere Poren entstehen als die

Wände des Templats eigentlich verursachen würden. In diesem Fall, wäre der Einfluss der Wandstärke im Silica-Templat unabhängig davon, wie stark sie sich tatsächlich in den verschiedenen Templaten unterscheidet, vernachlässigbar. Lediglich KHK-PF-DTAB weist im Vergleich zu den übrigen Proben leichte Unterschiede in der Porengrößenverteilung auf: Es sind vor allem zusätzliche größere Poren von Durchmessern bis zu 12 nm zu beobachten. In Hinblick auf die zuvor aufgestellte Theorie zum Ablauf des Imprägnierungsvorgangs sind diese vermutlich dadurch zu erklären, dass im Templat keine wirklichen Kern/Schale-Partikel, sondern größere Partikel vermutlich porösen Silicas, vorlagen. Die Diffusion der Imprägnierungslösung in das Innere dieser großen Partikel benötigt mehr Zeit, sodass sich dort durch unvollständige Imprägnierung und Zusammenwachsen von bis zu drei Poren des Templats noch größere Poren bilden können.

Unterschiede in den Porengrößenverteilungen sind ansonsten vor allem in Bezug auf den Anteil von Mikro- und Mesoporen auszumachen und können daher auf geringe Unterschiede in der Porosität des Templats und Schwankungen bei den Carbonisierungsbedingungen, wie sie ebenfalls bereits im letzten Abschnitt diskutiert wurden, zurückgeführt werden.

In Tabelle 8 sind die wichtigsten aus der Physisorption erhaltenen Daten zusammengefasst. Die BET-Oberflächen und Porenvolumina bewegen sich zwischen 1150 und 1540 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ bzw. 0.93 und 1.34 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Diese Abweichungen lassen sich gut mit den unterschiedlichen Anteilen der Mikro- und Mesoporen, wie sie die Porengrößenverteilungen der verschiedenen Proben zeigen, korrelieren und sind daher mit diesen zu begründen.

Tabelle 8: BET-Oberfläche S_{BET} , Porenvolumen^a V_p und Porendurchmesser D_{Pore} der Hohlkugeln, die mit Templaten unterschiedlicher Porengröße hergestellt wurden.

	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_p / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$D_{\text{Pore}} / \text{nm}$
KHK-PF-DTAB	1269	1.27	3–12
KHK-PF-TTAB	1539	1.34	3–10
KHK-PF-CTAB	1148	0.93	3– 8
KHK-PF-OTAB	1208	1.13	3–10

^a kumulatives Volumen der Poren bis 30 nm (QSDFT, Adsorption)

Es lässt sich festhalten, dass auch Silica-Kern/Schale-Partikel mit unterschiedlichen Porengrößen zu Kohlenstoff-Hohlkugeln umgesetzt werden können. Allerdings lässt sich die Porosität der Schale der Hohlkugeln dadurch nur wenig beeinflussen: Alle Proben, bis auf KHK-PF-DTAB, in deren Templat allerdings keine Kern/Schale-Partikel vorlagen, zeigen eine ähnliche Porengrößenverteilung. Dies unterstützt die in Abschnitt 4.1.2.1 aufgestellte Theorie, dass die Mesoporen bei dieser Imprägnierungsmethode großteilig aufgrund von unvollständiger Imprägnierung der Poren des Templats gebildet werden.

4.1.3 Aktivierung von Kohlenstoff-Hohlkugeln

Da sich gezeigt hat, dass durch die Verwendung von Templaten mit unterschiedlicher Porengröße die Porengröße in der Schale der Hohlkugeln nicht gesteuert werden kann, wurde untersucht, ob durch die Aktivierung von Kohlenstoff-Hohlkugeln mit Kaliumhydroxid eine Variation der Porengröße erreicht werden kann. Dafür wurden Kohlenstoff-Hohlkugeln mit einem Durchmesser von etwa 400 nm, die durch Imprägnierung eines mit CTAB hergestellten Templates mit Phenol und Formaldehyd erhalten wurden, mit verschiedenen Gewichtsanteilen Kaliumhydroxid versetzt und bei 900 °C in Stickstoff-Atmosphäre aktiviert. Nach der Aktivierung wurden die Proben so lange mit Wasser gewaschen bis der pH-Wert des Filtrats neutral war. Auf dieser Grundlage wurde die Entfernung der verbleibenden Kaliumsalze angenommen. Die eingesetzten Verhältnisse von KOH zu Kohlenstoff lagen bei 1:1, 3:1 und 5:1. Dementsprechend sind die Proben als KHK-KOH- x_{KOH} benannt, wobei x_{KOH} den verwendeten Anteil an Kaliumhydroxid angibt. Die zum Vergleich gezeigte, nicht-aktivierte Probe wird als KHK bezeichnet.

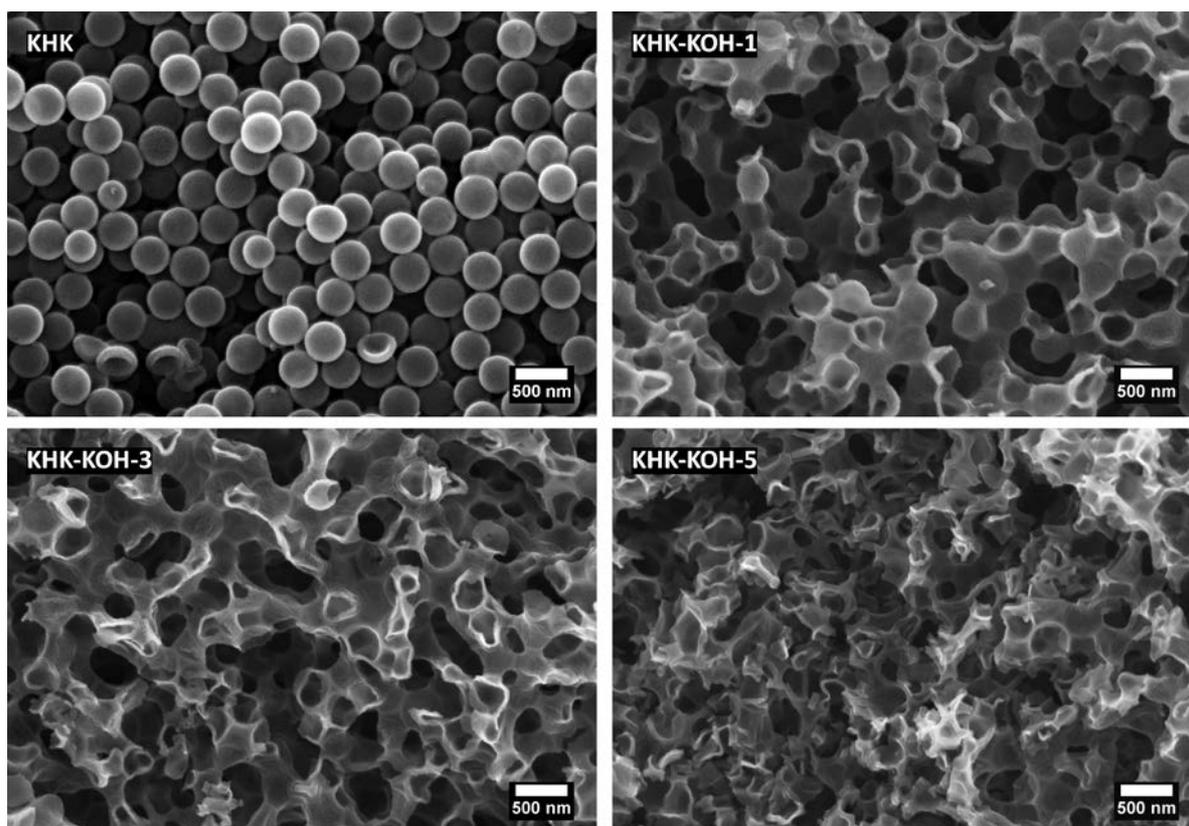


Abbildung 62: REM-Aufnahmen von Kohlenstoff-Hohlkugeln, die in verschiedenen Gewichtsverhältnissen mit Kaliumhydroxid aktiviert wurden.

Abbildung 62 zeigt REM-Bilder der Hohlkugeln vor der Aktivierung im Vergleich zu den Produkten der Aktivierung mit Kaliumhydroxid. Es wird deutlich, dass durch die Aktivierung mit

zunehmendem Anteil an KOH die Morphologie der Probe immer weiter zerstört wird. Während in KHK-KOH-1 an einigen Stellen noch Überreste der Kugeln erkennbar sind, auch wenn diese stark miteinander verwachsen sind und zusätzlich Makroporen aufgrund der ehemaligen Hohlräume aufweisen, ähnelt die Morphologie von KHK-KOH-3 und -5 eher einem Material, das ausschließlich große Poren enthält. In KHK-KOH-3 haben diese Poren teilweise noch eine sphärische Form, wohingegen sich die Poren in KHK-KOH-5 größtenteils keiner speziellen Form zuordnen lassen. Die Hohlkugeln sind scheinbar so empfindlich gegenüber der Behandlung mit Kaliumhydroxid, dass die komplette Struktur zerstört wird. Ein möglicher Grund hierfür ist die ohnehin schon relativ hohe Porosität des Materials, die dazu führt, dass eine große Angriffsfläche für das Kaliumhydroxid besteht.

In Abbildung 63 sind die Röntgenpulverdiffraktogramme der Proben vor und nach der Aktivierung gezeigt. Die Kleinwinkel-Diffraktogramme zeigen keine Veränderung durch die Aktivierung. Diese Beobachtung war zu erwarten, da es relativ unwahrscheinlich ist, dass sich durch den Aktivierungsprozess ein geordnetes Porensystem bildet.

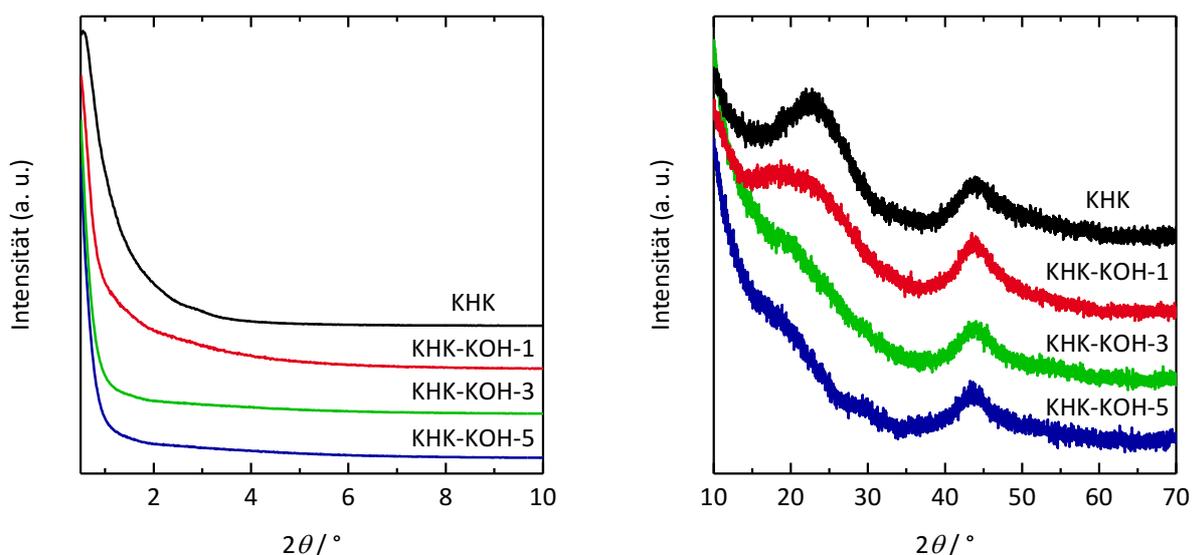


Abbildung 63: Kleinwinkel- (links) und Weitwinkel-Röntgenpulverdiffraktogramme (rechts) von Kohlenstoff-Hohlkugeln, die in verschiedenen Gewichtsverhältnissen mit Kaliumhydroxid aktiviert wurden. Die Diffraktogramme sind normiert und zur Erhöhung der Übersichtlichkeit entlang der y-Achse gegeneinander verschoben.

Im Weitwinkelbereich lässt sich dagegen eine Veränderung durch die Aktivierung mit zunehmendem KOH-Anteil beobachten: Der Reflex bei $23^\circ 2\theta$ wird durch die Aktivierung noch weiter verbreitert und zu kleineren Werten verschoben. Für KHK-KOH-1 liegt das Reflex-Maximum zwischen 21° und $22^\circ 2\theta$ und für KHK-KOH-3 und -5 eher noch niedriger, auch wenn sich dies nicht mehr eindeutig bestimmen lässt. Da dieser Reflex durch die Streuung der Röntgenstrahlung an benachbarten Graphen-Schichten hervorgerufen wird, liegt die Schlussfolgerung nahe, dass sich durch die Aktivierung einerseits eine noch größere Bandbreite an

Schichtabständen bildet (Verbreiterung des Reflexes) und andererseits im Mittel ein ebenfalls noch größerer Abstand zwischen zwei Schichten vorliegt (Verschiebung des Reflexes zu kleineren Winkeln) als dies zuvor schon der Falls war. Der zweite Reflex, der 100-Reflex, der auf Streuung innerhalb einer Graphen-Schicht zurückzuführen ist, verändert sich nicht durch die Aktivierung. Die Schichten selber scheinen also größtenteils intakt zu bleiben. Auf jeden Fall kann aber eine Verkleinerung der graphitisch geordneten Bereiche durch die Aktivierung vermutet werden.

Die thermogravimetrische Analyse der aktivierten Proben (dargestellt in Abbildung 64) zeigt, dass diese bereits bei niedrigeren Temperaturen verbrennen als die nicht-aktivierten Hohlkugeln. Die Zersetzung beginnt bei etwa 400 °C und endet bei etwa 600 °C im Vergleich zu einem Temperaturbereich zwischen 470 und 660 °C, in dem sich die nicht-aktivierte Probe zersetzt. Ein eindeutiger Trend der Zersetzungstemperatur zeigt sich innerhalb der Reihe der aktivierten Proben nicht. Außerdem weisen alle mit KOH behandelten Proben eine etwas höhere Restmasse auf als die unbehandelte Probe. Diese liegt bei 6,4 % für KHK-KOH-1, 6,6 % für KHK-KOH-3 und 3,0 % für KHK-KOH-5. Die erhöhte Restmasse ist vermutlich dadurch zu erklären, dass das Kaliumhydroxid oder andere im Verlauf der Aktivierung gebildete Kaliumsalze trotz mehrfachen Waschens nicht vollständig aus dem aktivierten Material entfernt werden konnte. Damit ist die niedrigere Verbrennungstemperatur der aktivierten Materialien zum einen wahrscheinlich auf die offenporige Struktur der aktivierten Materialien und die Veränderung ihrer Mikrostruktur, wie sie die Röntgenpulverdiffraktometrie zeigt, und zum anderen auf das Vorhandensein von Kalium-Verunreinigungen zurückzuführen.

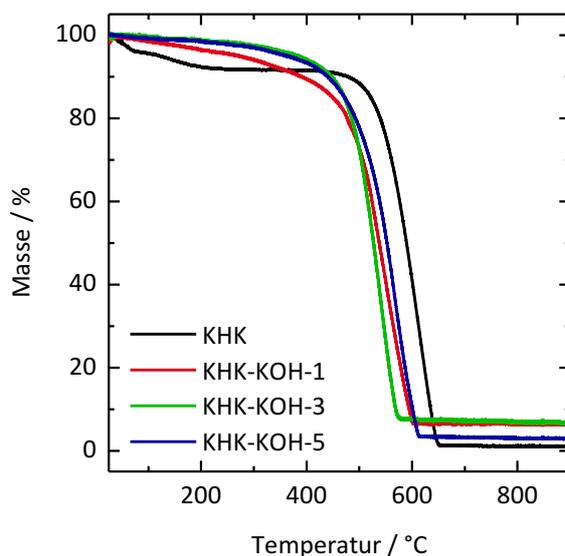


Abbildung 64: Thermogravimetrische Analyse (in Luft, Heizrate: 5 °C·min⁻¹) von Kohlenstoff-Hohlkugeln, die in verschiedenen Gewichtsverhältnissen mit Kaliumhydroxid aktiviert wurden.

Die Stickstoff-Physisorptionsisothermen der Proben (Abbildung 65) zeigen eine deutliche Veränderung in Folge der Aktivierung: Von den nicht-aktivierten Hohlkugeln zu KHK-KOH-1

ändert sich zwar die grundsätzliche Form der Isotherme von KHK-KOH-1 nur wenig, doch sie nimmt einen anderen Verlauf. Dieser deutet darauf hin, dass der Mikroporenanteil zu und der Mesoporenanteil abnimmt. Da aber immer noch eine H2(a)-Hysterese zu beobachten ist, die auf das Vorhandensein von Zylinderporen hindeutet, erfolgte die Auswertung mit dem gleichen Kernel wie die der Probe KHK (QSDFT, Schlitz- und Zylinderporen). Die Isothermen von KHK-KOH-3 und -5 unterscheiden sich dagegen deutlich von den anderen beiden. Sie zeigen nur noch eine sehr kleine Hysterese, die dem Typ H3 oder H4 zuzuordnen ist. Auch der definierte Anstieg bei Relativdrücken oberhalb von $0.5 p/p_0$ ist nicht mehr zu beobachten. Stattdessen zeigen die Isothermen einen steilen Anstieg bei Drücken unterhalb von $0.2 p/p_0$ und einen deutlich geringer ausgeprägten Anstieg über den restlichen Relativdruckbereich. Aus diesem Grund kann davon ausgegangen werden, dass die Struktur zylindrischer Mesoporen in Folge der Aktivierung mit KOH vollständig zerstört wurde und nur noch Schlitzporen vorliegen, die durch die Aktivierung entstehen. Die Auswertung dieser Isothermen erfolgte daher mit einem QSDFT-Kernel, der über den gesamten Größenbereich Schlitzporen annimmt. Diese Auswertung musste allerdings aus der Desorptionsisotherme erfolgen, da ein solcher Kernel für die Adsorptionsisotherme nicht existiert. Die Hysteresen, die die Isothermen dieser Proben aufweisen, sind vermutlich darauf zurückzuführen, dass die Aktivierung und Umstrukturierung des Materials zu Partikel-Aggregaten führt. Zudem enthalten die Kohlenstoffe Makroporen, die nur unvollständig mit Stickstoff gefüllt werden, was ebenfalls eine solche Hysterese verursachen kann.^[17]

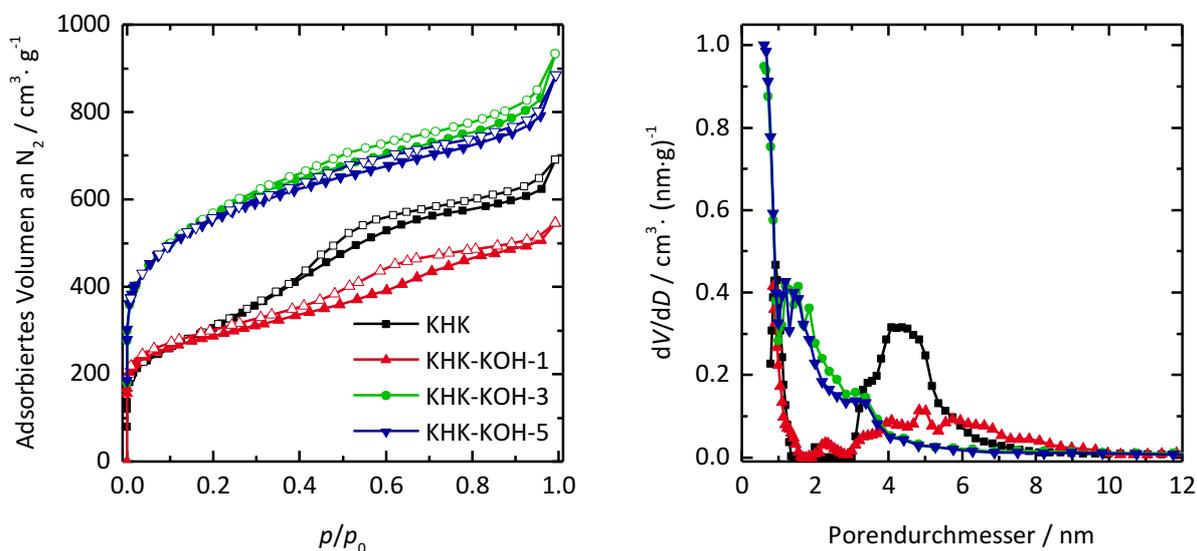


Abbildung 65: N₂-Physisorptionsisothermen (gemessen bei 77 K) (links) und Porengrößenverteilungen (rechts) von Kohlenstoff-Hohlkugeln, die in verschiedenen Gewichtsverhältnissen mit Kaliumhydroxid aktiviert wurden. Die Porengrößenverteilungen wurden anhand eines QSDFT-Kernels aus der Adsorptions- (KHK und KHK-KOH-1) bzw. Desorptionsisotherme (KHK-KOH-3 und -5) ermittelt.

Auf dieser Basis wurden die Porengrößenverteilungen bestimmt, die ebenfalls in Abbildung 65 gezeigt sind. Die übrigen Eigenschaften der Proben, die aus den Isothermen ermittelt wurden, sind in Tabelle 9 zusammengefasst. Es zeigt sich, dass von KHK zu KHK-KOH-1 Oberfläche und Porenvolumen abnehmen, während gleichzeitig das Mikroporenvolumen steigt. Die Zunahme des Mikroporenvolumens ist durch die Aktivierung zu erklären. Da parallel allerdings, wie die Porengrößenverteilung zeigt, in größerem Ausmaß eine Zerstörung der Mesoporenstruktur abläuft, sinken die Oberfläche und das Porenvolumen. Der Durchmesser der noch vorhandenen Mesoporen ist sehr breit verteilt. Vermutlich wird der Durchmesser der Mesoporen durch die Aktivierung zunächst geweitet, bevor diese dann in den Proben KHK-KOH-3 und -5 durch die Umstrukturierung des Materials, die auch aus den REM-Aufnahmen ersichtlich wird, zerstört werden. Die Porengrößenverteilungen dieser beiden Proben sind ähnlich wie ihre Isothermen fast deckungsgleich und zeigen Porendurchmesser bis zu 5 nm. Außerdem zeigen die Proben ähnliche Oberflächen und (Mikro-)Porenvolumina (siehe Tabelle 9). Diese sind deutlich höher als die der nicht-aktivierten Hohlkugeln und der Probe KHK-KOH-1. Eine weitere Steigerung des Verhältnisses KOH/Kohlenstoff von 3:1 auf 5:1 führt aber offensichtlich nicht mehr zu einer Zunahme der Porosität, sondern nur noch zu einer fortlaufenden Umstrukturierung des Materials.

Tabelle 9: BET-Oberfläche S_{BET} , Porenvolumen^a V_p , Porendurchmesser D_{Pore} und Mikroporenvolumina V_{mikro} aus der N_2 -^b und CO_2 -Messung^c der mit KOH aktivierten Hohlkugeln.

	S_{BET} / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	V_p / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	D_{Pore} / nm	$V_{\text{N}_2, \text{mikro}}$ / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{CO}_2, \text{mikro}}$ / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
KHK	1186	0.91	3 – 8	0.15	0.23
KHK-KOH-1	1036	0.74	2 – 10	0.26	0.39
KHK-KOH-3	2013	1.20	0.5 – 5	0.72	0.42
KHK-KOH-5	1984	1.16	0.5 – 5	0.74	0.43

^a kumulatives Volumen der Poren bis 30 nm (N_2 , QSDFT, Adsorption (KHK, KHK-KOH-1) bzw. Desorption (KHK-KOH-3, KHK-KOH-5))

^b kumulatives Volumen der Poren bis 2 nm (N_2 , QSDFT, Adsorption (KHK, KHK-KOH-1) bzw. Desorption (KHK-KOH-3, KHK-KOH-5))

^c kumulatives Volumen aller Poren (bis 1.5 nm, CO_2 , NLDFT, Adsorption)

Zusätzlich zur N_2 -Physisorption wurden die Proben durch CO_2 -Physisorption charakterisiert, da die Aktivierung vor allem einen Einfluss auf die Mikroporosität des Materials hat. Daher sind in Tabelle 9 zusätzlich die aus der CO_2 -Physisorption ermittelten Mikroporenvolumina angegeben. Obwohl durch die CO_2 -Physisorption nicht der vollständige Mikroporenbereich abgedeckt wird, ist das aus der CO_2 -Messung ermittelte Porenvolumen für KHK und

KHK-KOH-1 höher als das aus der N_2 -Messung ermittelte. Diese Proben scheinen einen nennenswerten Anteil an Porosität zu enthalten, die für Stickstoff nicht zugänglich ist. Außerdem zeigt auch die CO_2 -Messung eine deutliche Zunahme des Mikroporenvolumens von KHK zu KHK-KOH-1 und bestätigt damit die Ergebnisse der N_2 -Messung. Bei weiterer Steigerung des KOH-Anteils ist nur noch eine geringe Zunahme des Porenvolumens aus der CO_2 -Messung zu beobachten. Dagegen steigt das aus der N_2 -Messung ermittelte Mikroporenvolumen der Proben KHK-KOH-3 und -5 deutlich. Dies kann einerseits auf eine Aufweitung der kleinen Poren und damit auf eine bessere Zugänglichkeit für den Stickstoff und andererseits auf einen größeren Anteil an großen Mikroporen zurückzuführen sein.

In Abbildung 66 sind die CO_2 -Physisorptionsisothermen und die daraus bestimmten Porengrößenverteilungen dargestellt. Der Verlauf der Isothermen veranschaulicht die Veränderung der Mikroporenvolumina mit zunehmendem KOH-Anteil noch einmal. Und auch die Porengrößenverteilungen bestätigen trotz des bereits in Abschnitt 4.1.2.1 diskutierten und etwas schwierig zu interpretierenden Verlaufs einige der zuvor getroffenen Annahmen.

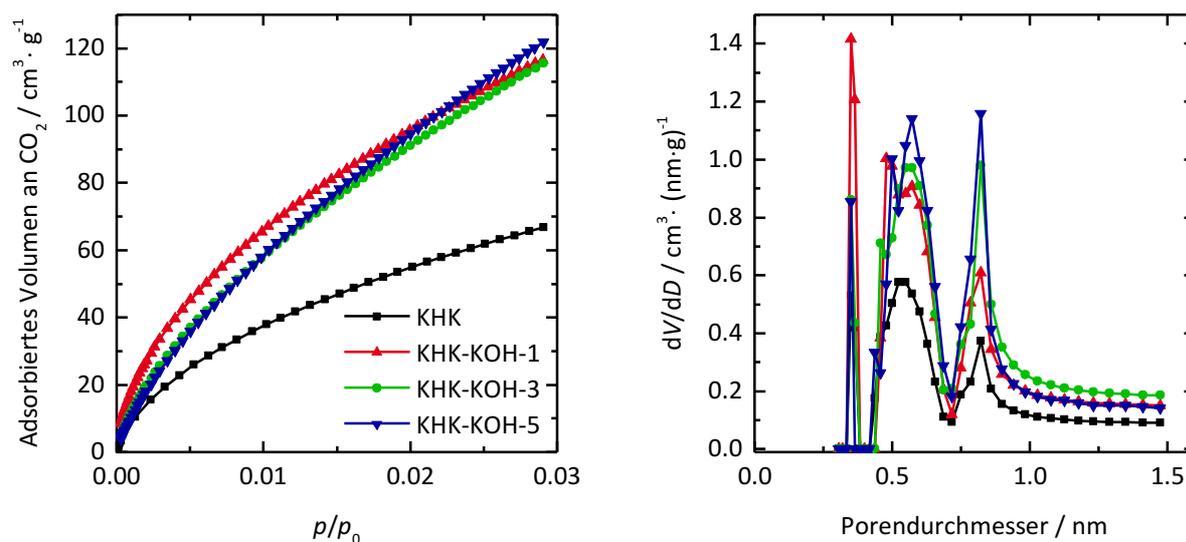


Abbildung 66: CO_2 -Adsorptionsisothermen (gemessen bei 273 K) (links) und Porengrößenverteilungen (rechts) von Kohlenstoff-Hohlkugeln, die in verschiedenen Gewichtsverhältnissen mit Kaliumhydroxid aktiviert wurden. Die Porengrößenverteilungen wurden anhand eines NLDFT-Kernels ermittelt.

Für KHK-KOH-1 kann gegenüber den anderen Proben eine verstärkte Zunahme der kleinsten Poren zwischen 0.3 und 0.4 nm beobachtet werden, die für N_2 nicht zugänglich sind. Im Bereich mittlerer Porendurchmesser, zwischen 0.4 nm und 0.7 nm, zeigen alle drei aktivierten Proben eine vergleichbare Zunahme gegenüber den nicht-aktivierten Hohlkugeln. Für die größten mit CO_2 erfassbaren Durchmesser zwischen 0.8 und 1 nm zeigen KHK-KOH-3 und -5 eine stärkere Zunahme als KHK-KOH-1. Wie vermutet entstehen also bei Verwendung kleiner KOH-Anteile zunächst kleine Poren, die, wenn mehr KOH eingesetzt wird, geweitet werden,

sodass größere Poren entstehen, die durch die CO_2 -Messung nicht mehr vollständig erfasst werden.

Um zu untersuchen, ob und wie die Hydrophilie der Materialien durch die Aktivierung mit Kaliumhydroxid beeinflusst wird, wurden Wasserdampf-Sorptionen der Proben aufgenommen. Diese sind in Abbildung 67 dargestellt. Die Isotherme der Probe KHK ähnelt grundsätzlich der eines mesoporösen Kohlenstoffs wie CMK-1 oder CMK-3. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Hohlkugeln ebenso wie die CMK-Materialien Mikro- und Mesoporen aufweisen. Im Bereich von etwa 0.3 bis $0.6 p/p_0$ werden zunächst die Mikroporen des Kohlenstoffs gefüllt. Ab einem Relativdruck von $0.8 p/p_0$ beginnt die Füllung der Mesoporen. Diese Werte stimmen gut mit den Messwerten eines CMK-3 mit 5 nm-Poren überein.^[322] Im Gegensatz zum CMK-3 zeigt die Isotherme der unbehandelten Hohlkugeln allerdings kein richtiges Plateau am Ende. Dies ist vermutlich dem Vorhandensein einiger größerer Mesoporen zuzuschreiben. Die Hysterese dieser und auch der anderen Isothermen ist, wie in Abschnitt 3.2.5 diskutiert, darauf zurückzuführen, dass Adsorption und Desorption von Wasserdampf verschiedenen Mechanismen unterliegen.^[322,324–329]

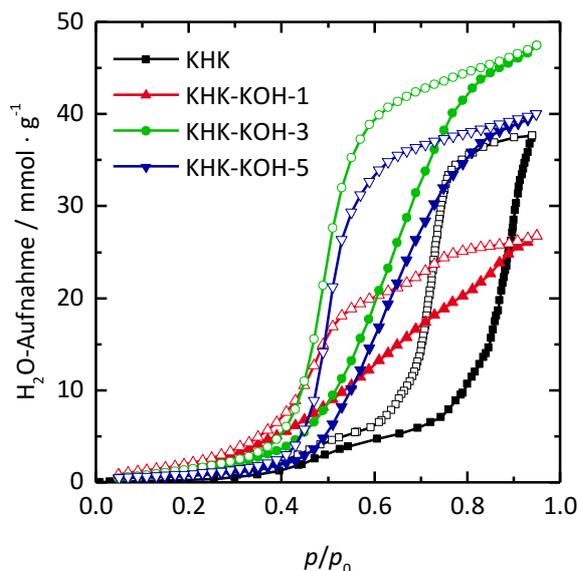


Abbildung 67: Wasserdampf-Sorptionsisothermen (gemessen bei 298 K) von KHK und von Kohlenstoff-Hohlkugeln, die in verschiedenen Gewichtsverhältnissen mit Kaliumhydroxid aktiviert wurden.

Durch die Aktivierung ändern sich die Wasserdampf-Sorptionsisothermen deutlich. Die Wasseraufnahme in KHK-KOH-1 beginnt bereits bei Relativdrücken um $0.1 p/p_0$. Danach steigt die Isotherme über den gesamten Relativdruckbereich an, ohne am Ende ein Plateau zu erreichen. Die Aufnahme von Wasserdampf bei sehr niedrigem Relativdruck könnte einerseits auf die Entstehung äußerst kleiner Poren zurückzuführen sein und andererseits auf eine erhöhte Hydrophilie des Kohlenstoffs in Folge der Aktivierung.^[326,329,330] Eine Erhöhung der Hydrophilie wiederum kann ebenfalls zwei Ursachen haben: erstens, einen erhöhten Anteil funktioneller

Gruppen durch die Aktivierung und zweitens, die hygroskopische Wirkung von im Kohlenstoff verbliebenen Kalium-Ionen. Untersuchungen des Sauerstoff-Anteils in aktivierten Kohlenstoffen, die von anderen Mitgliedern der Gruppe, in der diese Arbeit angefertigt wurde, durchgeführt wurden, zeigten jedoch, dass dieser nicht mit dem für die Aktivierung verwendeten KOH-Anteil ansteigt.^[359] Daher ist die hohe Hydrophilie vermutlich auf im Kohlenstoff verbleibende Kalium-Ionen zurückzuführen. Der Anstieg der Isothermen über den gesamten Relativdruckbereich steht in Einklang mit der Porengrößenverteilung des Materials, die sich über einen Bereich von 2 bis 10 nm erstreckt.

KHK-KOH-3 und KHK-KOH-5 zeigen einen Verlauf, der typisch für mikroporöse Kohlenstoffe ist.^[324,327] Dies deckt sich ebenfalls mit den Ergebnissen der N₂-Physisorption. Die Wasseraufnahme von KHK-KOH-3 beginnt etwas früher als die von KHK-KOH-5 ($0.2 p/p_0$ im Vergleich zu $0.3 p/p_0$). In Anbetracht dessen, dass die thermogravimetrische Analyse für KHK-KOH-3 eine nennenswert höhere Restmasse zeigte, ist dies vermutlich durch die hygroskopische Wirkung der Kalium-Ionen zu erklären.

Alles in allem hat sich eine Kontrolle der Porosität der Schale der Hohlkugeln durch Aktivierung mit Kaliumhydroxid als schwierig erwiesen. Zwar konnten die Oberfläche und das Porenvolumen der Proben durch die Aktivierung deutlich erhöht werden, jedoch fand dabei eine Zerstörung der Mesoporenstruktur statt, sodass die aktivierten Materialien nur noch wenig Mesoporen aufwiesen. Außerdem veränderte sich die Morphologie des Materials, so dass dieses mit zunehmendem KOH-Anteil immer weniger Ähnlichkeit mit der Ausgangsprobe aufwies.

4.2 Komposite aus Kohlenstoff-Hohlkugeln und Schwefel

Dieses Kapitel befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung von Kompositen aus Kohlenstoff-Hohlkugeln und Schwefel. Die Komposite wurden besonders in Hinblick auf die Verteilung des Schwefels in den Hohlkugeln analysiert. Das Ziel war, festzustellen, ob sich der Schwefel im Hohlraum der Partikel, im Hohlraum und der Schale oder lediglich in der Schale befindet.

Im Folgenden wird zunächst die Analyse von Kohlenstoff/Schwefel-Kompositen mit Standard-Methoden beschrieben. Hierfür wurden Methoden, die kein Vakuum benötigen (Röntgenpulverdiffraktometrie und Raman-Spektroskopie), kombiniert mit Methoden, bei denen sich die Probe im Vakuum befindet (Rasterelektronenmikroskopie und Stickstoff-Physisorption). Dabei war vor allem die Verwendung von Methoden, die kein Vakuum nutzen, wichtig, da Schwefel in Gegenwart von Kohlenstoff eine hohe Beweglichkeit im Vakuum zeigt (siehe auch Abschnitt 1.4.6).^[286] Um die Ergebnisse dieser Untersuchungen besser einschätzen zu können, wurde die Schwefel-Verteilung in ausgewählten Proben zusätzlich mit Neutronenstreuung analysiert. Die Ergebnisse der Neutronenstreuungsexperimente werden in einem weiteren Abschnitt dargelegt. Zuletzt wurden die im vorherigen Kapitel vorgestellten, mit KOH aktivierten Hohlkugeln ebenfalls mit Schwefel imprägniert und mit Röntgenpulverdiffraktometrie, Raman-Spektroskopie, Rasterelektronenmikroskopie und Stickstoff-Physisorption in Bezug auf die

Verteilung des Schwefels analysiert. In einem weiteren Abschnitt wird außerdem die Verwendung eines Komposits aus Kohlenstoff-Hohlkugeln und Schwefel als Kathodenmaterial und seine Leistungsfähigkeit in einer Li-S-Zelle diskutiert.

Für die Herstellung von Kompositen aus Kohlenstoff und Schwefel wurden wie für die Aktivierung Hohlkugeln ausgewählt, die durch Imprägnierung von mit CTAB hergestellten Silica-Kern/Schale-Partikeln erhalten wurden. Genauer diskutiert und charakterisiert wurden die verwendeten Partikel bereits in Abschnitt 4.1.2.1 in Zusammenhang mit den unterschiedlichen Imprägnierungswegen. Die Hohlkugeln weisen einen Partikeldurchmesser von 392 ± 26 nm und ein Hohlraumdurchmesser von etwa 303 ± 24 nm auf. Ihre BET-Oberfläche beträgt $1123 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und das Porenvolumen der Schale, d. h. das kumulative Volumen von Poren kleiner als 30 nm, liegt bei $1.06 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Der mittlere Porendurchmesser der Poren in der Schale liegt bei etwa 4.5 nm.

Um abschätzen zu können, wie viel Schwefel die Hohlkugeln aufnehmen können, wurde berechnet, welche Schwefel-Beladungen theoretisch möglich sind, wenn nur die Schale der Partikel mit Schwefel gefüllt wird und wenn sowohl Schale als auch Hohlraum gefüllt werden.

Die maximale Schwefel-Masse m_{Schwefel} , die in die Schale der Hohlkugeln eingebracht werden kann, kann nach Gleichung 25 aus dem Produkt des absoluten Porenvolumens der Schale $V'_{\text{P,KHK}}$ (1.06 cm^3 für 1 g Hohlkugeln) und der Dichte von Schwefel ρ_{Schwefel} berechnet werden.

$$m_{\text{Schwefel}} = V'_{\text{P,KHK}} \cdot \rho_{\text{Schwefel}} \quad (25)$$

Für die Imprägnierung von Kohlenstoff mit Schwefel wird der Schwefel geschmolzen und in flüssigem Zustand in die Poren eingebracht. Für die Berechnung der einbringbaren Schwefel-Masse muss daher die Dichte flüssigen Schwefels verwendet werden, die bei $1.819 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ liegt.^[242] Damit ergibt sich, dass die Schale von 1 g Hohlkugeln mit 1.93 g Schwefel beladen werden kann. Dies entspricht nach Gleichung 26, in der m_{KHK} der Masse der Hohlkugeln entspricht, einem Schwefel-Anteil w_{Schwefel} von 66 Gew.-%.

$$w_{\text{Schwefel}} = \frac{m_{\text{Schwefel}}}{m_{\text{Schwefel}} + m_{\text{KHK}}} \quad (26)$$

Auf ähnlichem Weg kann auch die maximal mögliche Schwefel-Beladung bei Füllung von Hohlraum und Schale berechnet werden. Hierfür muss neben dem Porenvolumen der Schale das Volumen der Hohlräume berücksichtigt werden, das sich aus der Geometrie einer Kugel ergibt. Abbildung 68 zeigt eine schematische Darstellung einer Hohlkugel, in der die dafür wichtigen Elemente eingezeichnet sind. Aus der Gleichung für das Volumen einer Kugel ergeben sich damit die Gleichungen 27 bis 29 für das Volumen des Gesamtkugel V_a , das Volumen des Hohlraums V_i und das Volumen der Schale V_{Schale} .

$$V_a = \frac{4}{3} \pi r_a^3 \quad (27)$$

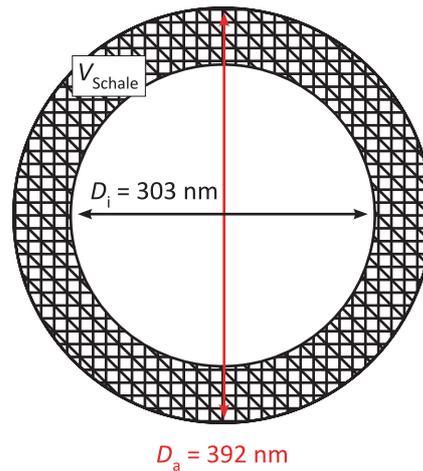


Abbildung 68: Schematische Darstellung einer Kohlenstoff-Hohlkugel mit einem inneren Durchmesser D_i , einem äußeren Durchmesser D_a und einer Schale mit dem Volumen V_{Schale} .

$$V_i = \frac{4}{3}\pi r_i^3 \quad (28)$$

$$V_{\text{Schale}} = \frac{4}{3}\pi (r_a^3 - r_i^3) \quad (29)$$

Um jetzt die mögliche Schwefel-Beladung bei Füllung von Hohlraum und Schale zu berechnen, muss zunächst in Gleichung 26 die Masse des Schwefels anhand von Gleichung 30 durch sein Volumen V_{Schwefel} und seine Dichte ρ_{Schwefel} ausgedrückt werden. So ergibt sich Gleichung 31.

$$m_{\text{Schwefel}} = V_{\text{Schwefel}} \cdot \rho_{\text{Schwefel}} \quad (30)$$

$$w_{\text{Schwefel}} = \frac{V_{\text{Schwefel}} \cdot \rho_{\text{Schwefel}}}{V_{\text{Schwefel}} \cdot \rho_{\text{Schwefel}} + m_{\text{KHK}}} \quad (31)$$

Das Schwefel-Volumen wiederum kann im Falle einer vollständigen Füllung der Partikel durch die Summe der Volumina aller Hohlräume $V_{\text{Hohlräume}}$ in 1 g Hohlkugeln und dem Porenvolumen der Schale $V'_{\text{P,KHK}}$ von 1 g Hohlkugeln beschrieben werden (Gl. 32).

$$V_{\text{Schwefel}} = V_{\text{Hohlräume}} + V'_{\text{P,KHK}} \quad (32)$$

Das Porenvolumen der Schale ist bekannt (siehe oben) und das Volumen aller Hohlräume kann aus der Multiplikation des Volumens eines Hohlräume V_i mit der Anzahl der Partikel N_{Partikel} in 1 g Hohlkugeln nach Gleichung 33 errechnet werden.

$$V_{\text{Hohlräume}} = N_{\text{Partikel}} \cdot V_i \quad (33)$$

Das Volumen eines Hohlraums ist durch Gleichung 28 gegeben und die Anzahl der Partikel, die in 1 g der Hohlkugeln vorliegen, ergibt sich durch Division der Volumina aller Schalen V_{Schalen} durch das Volumen einer Schale V_{Schale} (Gl. 34).

$$N_{\text{Partikel}} = \frac{V_{\text{Schalen}}}{V_{\text{Schale}}} \quad (34)$$

Das Volumen einer einzelnen Schale kann nach Gleichung 29 berechnet werden. Das Volumen aller Schalen ergibt sich wiederum nach Gleichung 35 aus der Summe des Volumens an reinem (unporösem) Kohlenstoff $V_{\text{Kohlenstoff}}$ und des Porenvolumens der Schale $V'_{\text{P,KHK}}$.

$$V_{\text{Schalen}} = V_{\text{Kohlenstoff}} + V'_{\text{P,KHK}} \quad (35)$$

In Gleichung 35 ist nur das Volumen des Kohlenstoffs unbekannt und dieses ergibt sich aus der Masse der Hohlkugeln m_{KHK} und der Dichte des Kohlenstoffs $\rho_{\text{Kohlenstoff}}$.

$$V_{\text{Kohlenstoff}} = \frac{m_{\text{KHK}}}{\rho_{\text{Kohlenstoff}}} \quad (36)$$

Werden jetzt die Gleichungen 32 bis 36 unter Berücksichtigung von Gleichung 28 und 29 in Gleichung 31 eingesetzt, ergibt sich Gleichung 37 für die Berechnung der maximal möglichen Schwefel-Beladung.

$$w_{\text{Schwefel}} = \frac{\left[\left(\frac{m_{\text{KHK}}}{\rho_{\text{Kohlenstoff}}} + V'_{\text{P,KHK}} \right) \frac{r_i^3}{r_a^3 - r_i^3} + V'_{\text{P,KHK}} \right] \cdot \rho_{\text{Schwefel}}}{\left[\left(\frac{m_{\text{KHK}}}{\rho_{\text{Kohlenstoff}}} + V'_{\text{P,KHK}} \right) \frac{r_i^3}{r_a^3 - r_i^3} + V'_{\text{P,KHK}} \right] \cdot \rho_{\text{Schwefel}} + m_{\text{KHK}}} \quad (37)$$

Da weiterhin davon ausgegangen wird, dass die Füllung der Poren mit flüssigem Schwefel erfolgt, kann für die Berechnung der Beladung wieder die Dichte flüssigen Schwefels angenommen werden. Somit ist die einzige Unbekannte in Gleichung 37 die Dichte des Kohlenstoffs. Da dieser bei einer Temperatur von 900 °C erhalten wurde, die zu niedrig ist als dass sich große graphitische Bereiche bilden können, und auch das Röntgendiffraktogramm (siehe S. 113 in Abschnitt 4.1.2.1) darauf hindeutet, dass der Kohlenstoff größtenteils amorph vorliegt, wird die Dichte von amorphem Kohlenstoff angenommen. Diese beträgt $1.8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.^[242] Damit ergibt sich eine theoretisch mögliche Schwefel-Beladung von 82 Gew.-%. Zum Vergleich werden die möglichen Beladungen auch mit den Dichten von Graphit ($\rho_{\text{Graphit}} = 2.30 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)^[242] und Holzkohle ($\rho_{\text{Holzkohle}} = 0.56 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)^[242] berechnet. Damit ergeben sich mögliche Beladungen von 81 und 86 Gew.-%. In Tabelle 10 sind die Beladungen, die sich für die verschiedenen Kohlenstoff-Varianten ergeben, noch einmal zusammengefasst. Alles in allem kann also festgehalten werden, dass bei vollständiger Füllung der Poren in der Schale und des Hohlraums eine Schwefel-Beladung zwischen 81 und 86 Gew.-% erreicht werden sollte.

Tabelle 10: Maximal mögliche Schwefel-Beladung, die bei vollständiger Füllung von Hohlraum und Poren in der Schale erreicht werden kann, wenn verschiedene Arten von Kohlenstoff angenommen werden.

Art des Kohlenstoffs	Dichte / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	mögliche Schwefel-Beladung / %
amorpher Kohlenstoff	1.80	82
Graphit	2.30	81
Holzkohle	0.56	86

4.2.1 Synthese und Charakterisierung von Hohlkugel/Schwefel-Kompositen

Um zu analysieren, wie die sukzessive Füllung der Poren mit Schwefel abläuft, wurden Komposite aus Hohlkugeln und Schwefel hergestellt, die Massenverhältnisse von Kohlenstoff zu Schwefel von 70:30 bis 30:70 aufwiesen. Die Variation der Massenverhältnisse wurde in Zehner-Schritten durchgeführt. Für die Herstellung der Komposite wurden Gemische aus Hohlkugeln und Schwefel für 12 h auf 155 °C erhitzt. Bei dieser Temperatur ist die Viskosität des Schwefels am niedrigsten, was die Füllung der Poren erleichtert.^[15] Zum Vergleich wurden außerdem Hohlkugel/Schwefel-Komposite mit Schwefel-Anteilen von 60 und 70 Gew.-% bei 125 °C im statischen Vakuum und bei 155 °C unter erhöhtem Druck hergestellt. Für die Imprägnierung im Vakuum wurde eine niedrigere Temperatur gewählt, um zu verhindern, dass ein größerer Anteil des Schwefels in die Gasphase übergeht und sich beim Abkühlen an der Gefäßwand statt in den Poren des Kohlenstoffs absetzt. Durch die Herstellung von Kohlenstoff/Schwefel-Kompositen im Vakuum bzw. unter erhöhtem Druck sollte untersucht werden, ob die Verteilung des Schwefels durch den Druck während der Schwefel-Imprägnierung beeinflusst werden kann. Eine weitere Methode zur Einbringung des Schwefels, die zum Vergleich eingesetzt wurde, ist die Imprägnierung mit einer Lösung aus Schwefel in Schwefelkohlenstoff. Hierfür wurden die Hohlkugeln wiederholt mit einer dem Porenvolumen entsprechenden Menge der Lösung versetzt. Zwischen den einzelnen Imprägnierungsschritten wurde das Verdampfen des Lösungsmittels abgewartet. So wurden ebenfalls Komposite mit Schwefel-Anteilen von etwa 60 bzw. 70 Gew.-% erhalten.

Das genaue Verhältnis von Kohlenstoff zu Schwefel in den Kompositen kann durch thermische Analyse ermittelt werden. Dies wird im Folgenden erläutert. Abbildung 69 zeigt exemplarisch eine simultane Thermoanalyse (Thermogravimetrie (TG) und Differenz-Thermoanalyse (DTA) an synthetischer Luft) eines Komposits, das mit 60 Gew.-% Schwefel hergestellt wurde. Die dabei emittierten Gase wurden durch Massenspektroskopie (MS) mitverfolgt.

Es wird deutlich, dass die eigentliche Zersetzung der Probe in zwei Stufen abläuft. Zunächst findet allerdings bei Temperaturen um 125 °C die Freisetzung von Wasser (H_2O^+) statt. Im Temperaturbereich zwischen 200 und 370 °C zersetzt sich der Schwefel unter Bildung von Schwefelmonoxid (SO^+) und Schwefeldioxid (SO_2^+). Auch etwas Wasser (H_2O^+) entsteht dabei.

Der Kohlenstoff ist bis zu einer Temperatur von etwa 470 °C stabil, danach verbrennt er unter Freisetzung von Kohlenstoffmonoxid (CO^+), Kohlenstoffdioxid (CO_2^+) und Wasser (H_2O^+). Um zu ermitteln, warum bei der Verbrennung des Komposits in der ersten Stufe Wasser frei wird, wurden die einzelnen Bestandteile (Schwefel und Kohlenstoff-Hohlkugeln) ebenfalls mit simultaner Thermoanalyse untersucht.

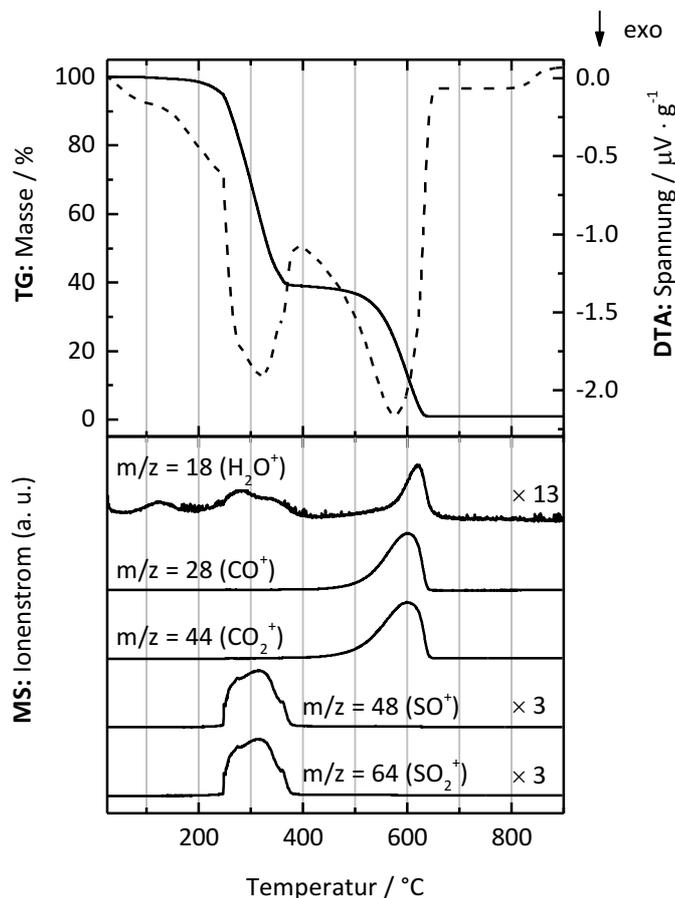


Abbildung 69: TG/DTA/MS-Ergebnisse (in synthetischer Luft: Ar/O_2 , 80:20, Heizrate: $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) eines Komposits aus Hohlkugeln und Schwefel. Im oberen Teil der Abbildung entspricht die durchgezogene Linie der TG und die gestrichelte Linie der DTA.

Diese ist in Abbildung 70 dargestellt und zeigt, dass Wasser, das im Temperaturbereich zwischen 200 und 400 °C frei wird, nicht aus dem Schwefel, sondern aus dem Kohlenstoff stammt: Bei der Zersetzung von Schwefel (Abbildung 70, links) zwischen 200 und 330 °C werden lediglich SO und SO_2 sowie geringe Mengen an CO und CO_2 freigesetzt. Die Kohlenstoff-haltigen Gase könnten aus Verunreinigungen im Schwefel herrühren. Beim Erhitzen des Kohlenstoffs hingegen (Abbildung 70, rechts), wird vor der eigentlichen Verbrennung ab 470 °C zwischen 250 und 420 °C Wasser frei. Hierbei könnte es sich um Wasser handeln, das in den Mikroporen des Kohlenstoffs adsorbiert ist und deshalb erst später freigesetzt wird. Da es sich dabei allerdings nur um eine Massenänderung von etwa 1,5 % im reinen Kohlenstoff handelt, ist diese für

die Bestimmung des Schwefel-Anteils im Komposit vernachlässigbar. SO und SO₂ können während der Zersetzung des Kohlenstoffes erwartungsgemäß nicht beobachtet werden.

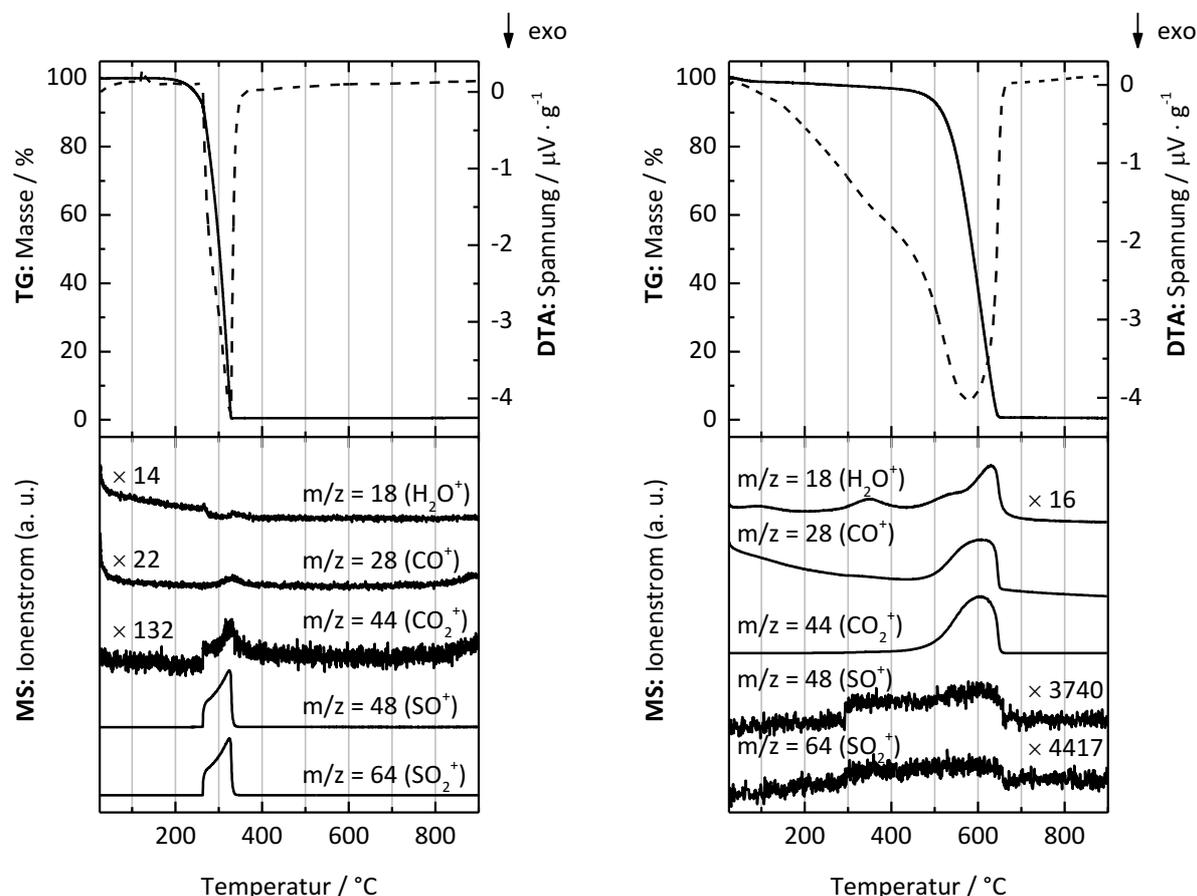


Abbildung 70: TG/DTA/MS-Ergebnisse (in synthetischer Luft: Ar/O₂, 80:20, Heizrate: 5 °C·min⁻¹) von elementarem Schwefel (links) und der reinen Hohlkugeln (rechts). Im oberen Teil der Abbildung entspricht die durchgezogene Linie der TG und die gestrichelte Linie der DTA.

Die aus der thermischen Analyse des Komposits ermittelten Anteile an Schwefel und Kohlenstoff betragen 61 bzw. 38 Gew.-%. Dies stimmt gut mit der gewünschten Zusammensetzung überein.

Außerdem zeigt sich im direkten Vergleich der Zersetzungstemperaturen von elementarem Schwefel und Schwefel in den Kompositen, dass der Schwefel in den Kompositen teilweise eine höhere Verbrennungstemperatur aufweist als elementarer Schwefel: Die Zersetzung endet bei 370 °C im Vergleich zu 330 °C für den elementaren Schwefel. Ein Grund hierfür könnte sein, dass die Adsorption von Schwefel in den Mikroporen des Kohlenstoffs zu einer Stabilisierung des Schwefels und damit zu einer erhöhten Zersetzungstemperatur führt.

Aus der thermogravimetrischen Analyse der Hohlkugel/Schwefel-Komposite (siehe Abbildung 71) konnte somit anhand der ersten Stufe der Anteil des Schwefel und anhand der zweiten Stufe der Anteil des Kohlenstoffes in den unterschiedlichen Kompositmaterialien ermit-

telt werden. Nach den ermittelten Massenanteilen w_s des Schwefels wurden die Proben anhand des Schemas *KHK- w_s -Methode* benannt, wobei *Methode* sich auf die Imprägnierungsmethode bezieht. Dabei steht „Schmelz“ für die Schmelzimidprägnierung bei Umgebungsdruck, „Vak“ für die Schmelzimidprägnierung im Vakuum, „Druck“ für die Schmelzimidprägnierung unter erhöhtem Druck und „Lsg“ für die Imprägnierung mit einer Schwefel-Lösung.

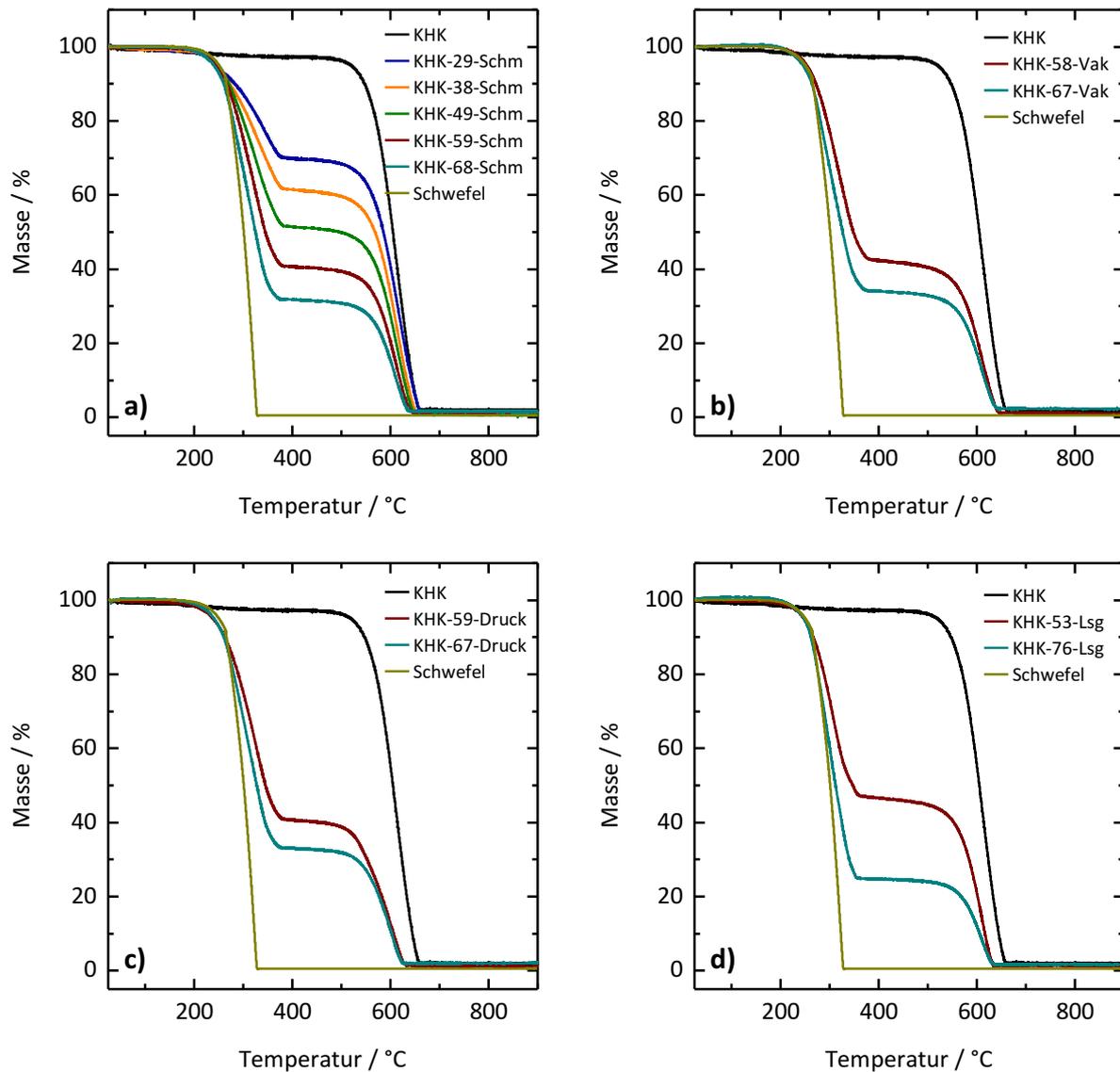


Abbildung 71: Thermogravimetrische Analyse (an Luft, Heizrate: $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$) von Hohlkugel/Schwefel-Kompositen, hergestellt durch Schmelzimidprägnierung bei Umgebungsdruck (a), im Vakuum (b) und unter erhöhtem Druck (c) sowie durch Imprägnierung mit einer Schwefel-Lösung (d). Die *KHK- w_s -Schmelz*-Proben wurden aus Platzgründen mit *KHK- w_s -Schm* abgekürzt.

Die aus der thermogravimetrischen Analyse der Komposite erhaltenen Werte für den Wasser-, Schwefel-, und Kohlenstoffanteil sowie die Restmasse nach Verbrennung der Proben sind in Tabelle 11 wiedergegeben. Für die meisten Komposite wurde das anvisierte Verhältnis von

Kohlenstoff zu Schwefel in etwa erreicht. Lediglich die durch Imprägnierung mit einer Schwefel-Lösung hergestellten Komposite weichen stärker von der gewünschten Zusammensetzung von 40:60 und 30:70 ab, da das verwendete Lösungsmittel Schwefelkohlenstoff sehr schnell verdampfte. Dadurch änderte sich die Konzentration der verwendeten Lösung im Verlauf der Imprägnierungsschritte, was die genaue Berechnung der notwendigen Lösungsmenge erschwerte. Nichtsdestotrotz liegt selbst in der Probe mit dem höchsten Schwefel-Anteil (KHK-76-Lsg) derselbe niedriger als die theoretisch mögliche Beladung von 81 Gew.-% bei vollständiger Füllung von Hohlraum und Schale.

Tabelle 11: Gewünschtes Verhältnis von Kohlenstoff zu Schwefel sowie aus der thermogravimetrischen Analyse ermittelte Wasser-, Schwefel- und Kohlenstoff-Anteile der Hohlkugel/Schwefel-Komposite sowie ihre Restmasse nach der Thermogravimetrie.^a

	gewünschtes C/S-Verhältnis	Wasser / %	Schwefel / %	Kohlenstoff / %	Restmasse / %
KHK	-	2.3	-	96.0	2.0
Schwefel	-	-	99.5	-	0.6
KHK-29-Schmelz	70:30	1.0	29.2	68.3	1.9
KHK-38-Schmelz	60:40	0.6	37.9	60.6	0.8
KHK-49-Schmelz	50:50	-	48.6	50.5	0.5
KHK-59-Schmelz	40:60	0.2	59.1	39.2	1.5
KHK-68-Schmelz	70:30	-	68.3	30.1	1.6
KHK-58-Vak	60:40	-	58.0	41.2	1.0
KHK-67-Vak	70:30	-	66.5	31.7	2.3
KHK-59-Druck	60:40	-	58.8	39.5	1.2
KHK-67-Druck	70:30	-	67.2	31.2	2.2
KHK-53-Lsg	60:40	-	53.0	45.4	1.2
KHK-76-Lsg	70:30	-	76.0	23.0	1.7

^a Werte, die in Summe mehr als 100 % ergeben, sind auf die Messungenauigkeit der thermogravimetrischen Analyse zurückzuführen.

4.2.1.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Zunächst wurden die Komposite anhand von Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Die Weitwinkel-Diffraktogramme der bei Umgebungsdruck schmelzprägnierten Proben (Abbildung 72a) zeigen bis zu einem Schwefel-Anteil von 60 Gew.-% nur die breiten Reflexe

eines amorphen Materials. Für das Ausbleiben der Reflexe kristallinen Schwefels existieren zwei unterschiedliche Erklärungsansätze in der Literatur: Erstens besteht die Möglichkeit, dass Schwefel in Mesoporen in einem amorphem Zustand vorliegt,^[14,273] und zweitens wird das Ausbleiben von Reflexen der geringen Ausdehnung zugeschrieben, welche die kristallinen Domänen des Schwefels in einer Mesopore einnehmen können.^[16,360] Beide Erklärungen beruhen im Endeffekt jedoch darauf, dass sich der Schwefel in den Mesoporen des Materials befindet. Ab einem Schwefel-Anteil von etwa 70 Gew.-% werden Reflexe beobachtet, die der thermodynamisch stabilen Phase kristallinen α -Schwefels zuzuordnen sind. Die Diffraktogramme der im Vakuum (Abbildung 72b), unter Druck (Abbildung 72c) und mit einer Lösung (Abbildung 72d)

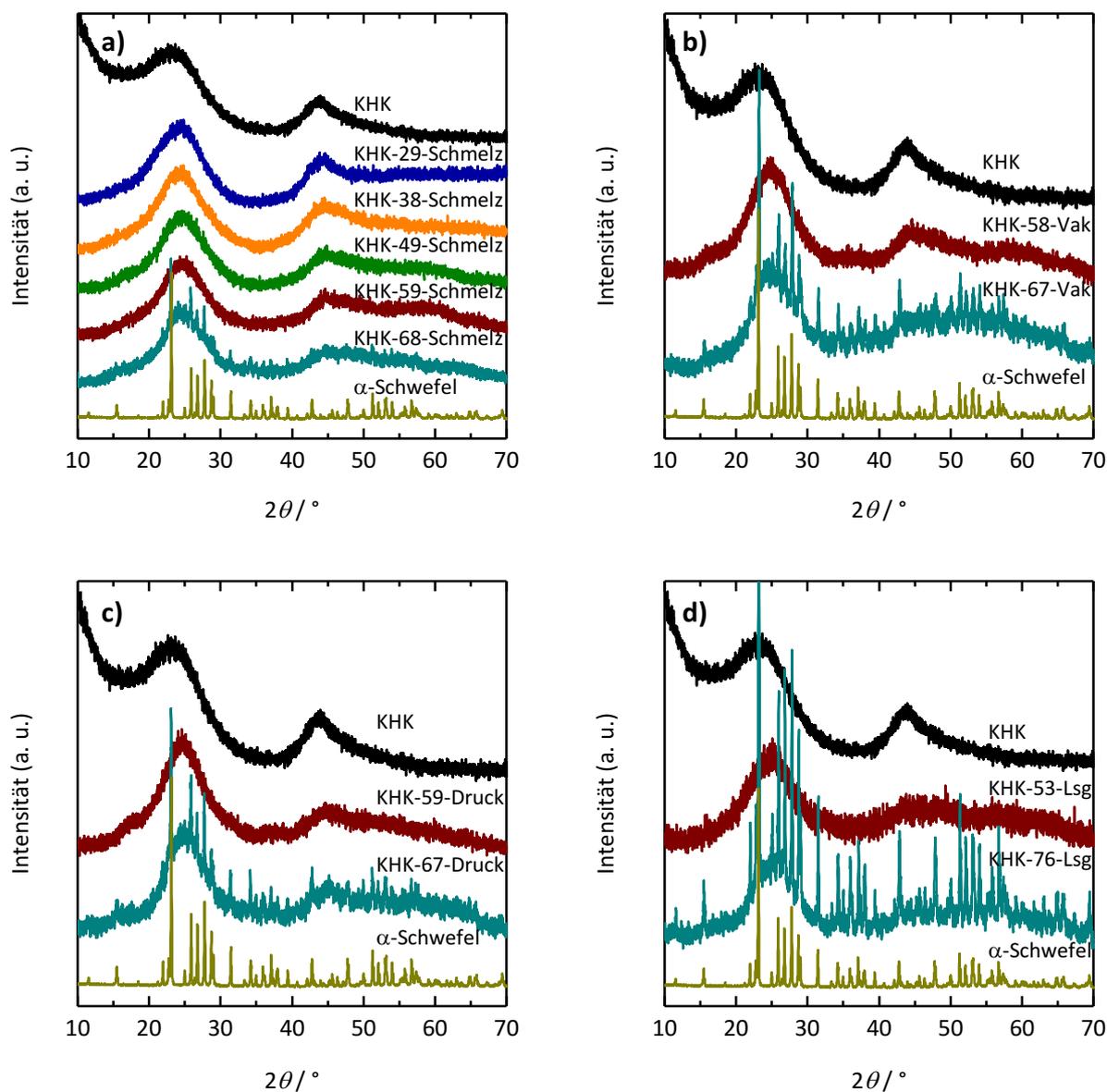


Abbildung 72: Weitwinkel-Diffraktogramme von Hohlkugel/Schwefel-Kompositen, hergestellt durch Schmelzimpregnierung bei Umgebungsdruck (a), im Vakuum (b) und unter erhöhtem Druck (c) sowie durch Imprägnierung mit einer Schwefel-Lösung (d). Die Diffraktogramme sind normiert und zur Erhöhung der Übersichtlichkeit entlang der y-Achse gegeneinander verschoben.

imprägnierten Proben zeigen den gleichen Trend. Für Schwefel-Anteile, die geringer als 60 Gew.-% sind, treten keine scharfen Reflexe auf, während für Schwefel-Anteile um die 70 Gew.-% die Reflexe kristallinen α -Schwefels zu beobachten sind.

Für das Auftreten von kristallinem Schwefel kommen zwei Begründungen in Frage. Die erste beruht darauf, dass Schwefel die Hohlräume der Partikel füllt, in denen sich in der Folge kristalline Bereiche bilden können, die ausreichend groß sind, um zu Reflexen im Röntgendiffraktogramm zu führen. Die zweite mögliche Begründung ist, dass der Schwefel sich auf der Außenseite der Partikel sammelt und dort das Verhalten eines makroskopischen Festkörpers zeigen kann. Da keine Verbreiterung der auftretenden Schwefel-Reflexe aufgrund beschränkter Kristallitgrößen zu beobachten ist, kann darauf geschlossen werden, dass der kristalline Schwefel vermutlich nicht im Inneren der Hohlräume, sondern ausschließlich außerhalb der Partikel vorliegt.

4.2.1.2 Raman-Spektroskopie

Abbildung 73 zeigt die Raman-Spektren der reinen Hohlkugeln, kristallinen α -Schwefels und der Komposite. Das Spektrum der Hohlkugeln zeigt zwei Banden bei 1597 bzw. 1340 cm^{-1} . Diese entsprechen der für Kohlenstoff charakteristischen G-Bande (1597 cm^{-1}) und D-Bande (1340 cm^{-1}). Die G-Bande repräsentiert den graphitisch geordneten Teil des Kohlenstoffs, während die D-Bande durch Unordnung im Material verursacht wird (siehe Abschnitt 3.6).^[343,344] Die Banden des Schwefels lassen sich den Valenz- (473 und 438 cm^{-1}), Deformations- (247, 219 und 153 cm^{-1}) und Torsionsschwingungen (186 und 83 cm^{-1}) des S_8 -Moleküls zuordnen.^[361]

Die Raman-Spektren der Komposite zeigen grundsätzlich einen ähnlichen Trend wie die pXRDs. Für Komposite mit Schwefel-Anteilen unter 60 Gew.-% können die durch die Schwingungen des S_8 -Moleküls hervorgerufenen Banden nicht beobachtet werden. In den Kompositen mit Schwefel-Anteilen um 70 Gew.-% hingegen treten sie zumindest für einen Teil der Proben (KHK-67-Vak und KHK-67-Druck) auf. Dass die Raman-Banden von Schwefel in Kohlenstoff/Schwefel-Kompositen teilweise nicht beobachtet werden können, ist literaturbekannt,^[291,362,363] konnte bisher allerdings nicht geklärt werden. Da die Beobachtungen aber in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus der Röntgendiffraktometrie stehen, kann davon ausgegangen werden, dass das Fehlen von Raman-Banden ebenfalls auf das Vorhandensein von Schwefel in beschränkten Räumen, den Poren, zurückzuführen ist. Damit wäre das Auftreten der Banden bei höheren Schwefel-Beladungen wie bei der Röntgendiffraktometrie entweder durch die Füllung der Hohlräume oder Ansammlungen von Schwefel auf der Außenseite der Hohlkugeln zu erklären.

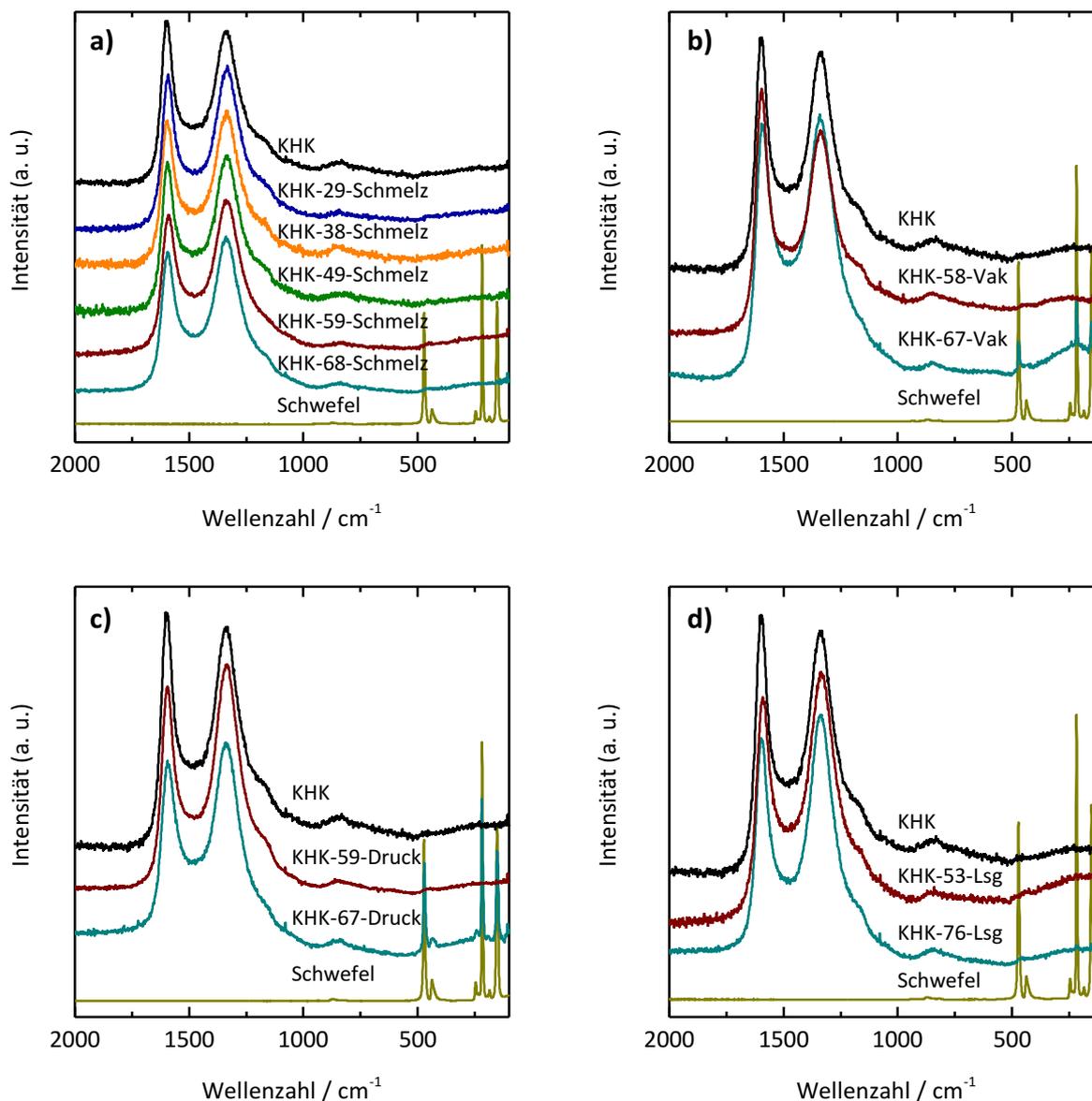


Abbildung 73: Raman-Spektren von Hohlkugel/Schwefel-Kompositen, hergestellt durch Schmelz-impregnierung bei Umgebungsdruck (a), im Vakuum (b) und unter erhöhtem Druck (c) sowie durch Impregnierung mit einer Schwefel-Lösung (d). Die Spektren sind normiert und zur Erhöhung der Übersichtlichkeit entlang der y-Achse gegeneinander verschoben.

4.2.1.3 Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie

In Abbildung 74 sind REM-Aufnahmen von KHK-58-Vak und KHK-67-Vak dargestellt. Diese sind repräsentativ für die hier analysierten Komposite aus Kohlenstoff-Hohlkugeln und Schwefel. Die REM-Bilder der übrigen Komposite befinden sich im Anhang (Abbildung A4). Aus den Bildern wird klar, dass sich die Morphologie der Proben abhängig vom Schwefel-Anteil deutlich unterscheidet. Proben, die weniger als 60 Gew.-% Schwefel enthalten, zeigen unabhängig von der Impregnierungsmethode ausschließlich sphärische Kohlenstoff-Partikel. Auf den REM-Bildern der Komposite mit 67 Gew.-% oder mehr Schwefel ist dagegen eine

zweite Phase zu erkennen, die dunkler als die Kohlenstoff-Partikel und über einen größeren Bereich ausgedehnt ist. Zur Identifikation dieser zweiten Phase wurden Messungen mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) durchgeführt.

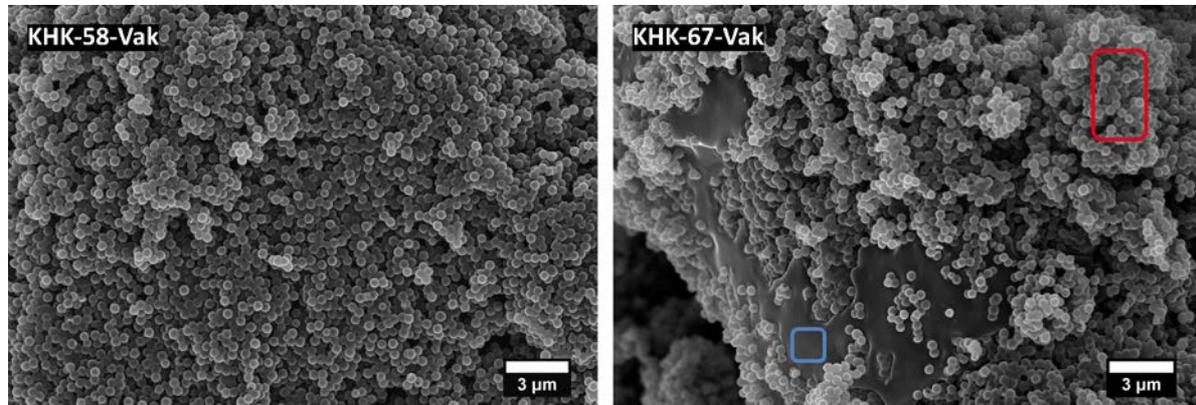


Abbildung 74: REM-Aufnahmen von KHK-58-Vak und KHK-67-Vak. In der Aufnahme von KHK-67-Vak ist durch farbige Rechtecke markiert, welche Bereiche mit EDX vermessen wurden. Die zugehörigen Spektren finden sich in Abbildung 75.

Die Ergebnisse der EDX-Analyse an den Hohlkugeln und der zweiten Phase sind in Abbildung 75 gezeigt. Die analysierten Bereiche sind in der REM-Aufnahme in Abbildung 74 in den entsprechenden Farben der EDX-Spektren markiert. Werden die EDX-Signale von Schwefel und Kohlenstoff in den beiden unterschiedlichen Bereichen miteinander verglichen, wird deutlich, dass in den dunkleren Bereichen der Probe mehr Schwefel vorliegt als in den Kugeln. Aus diesem Grund kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei dieser Phase um geschmolzenen und wieder kristallisierten Schwefel handelt. Dass in dieser Phase immer noch ein relativ großer Anteil an Kohlenstoff detektiert wird, ist dadurch zu erklären, dass die Proben vor der Untersuchung durch EDX mit einer Kohlenstoff-Schicht bedampft wurden. Die EDX-Analysen der übrigen Komposite können im Anhang in Abbildung A5 eingesehen werden.

Diese großen Schwefel-Ansammlungen können ausschließlich in den Proben mit den höchsten Anteilen an Schwefel beobachtet werden. Würden sie durch die Umverteilung des Schwefels im Vakuum während der REM- und EDX-Analyse gebildet, müssten diese Ansammlungen in allen Proben zu beobachten sein. Daher wird davon ausgegangen, dass die Schwefel-Ansammlungen schon vor Beginn der Analyse außerhalb der Hohlkugeln vorlagen, obwohl eine Umverteilung des Schwefels innerhalb der Hohlkugeln, wie sie von Raib *et al.*^[286] für andere Kohlenstoffe beobachtet wurde, nicht ausgeschlossen werden kann. Diese Schwefel-Ansammlungen erklären auch das Auftreten von Schwefel-Reflexen in den pXRDs und Schwefel-Banden in den Raman-Spektren. Unter Berücksichtigung dessen, dass die Schale der Hohlkugeln etwa 66 Gew.-% Schwefel aufnehmen kann, während Schale und Hohlraum zusammen über 80 Gew.-% Schwefel fassen sollten, kann aus den Ergebnissen von Röntgenpulverdiffraktometrie, Raman-Spektroskopie und Rasterelektronenmikroskopie geschlossen werden, dass

unabhängig von der Imprägnierungsmethode nur die Schale der Hohlkugeln mit Schwefel gefüllt wird. Wird mehr Schwefel eingesetzt als diese fassen kann, wird nicht der Hohlraum der Partikel gefüllt, sondern es sammelt sich kristalliner Schwefel außerhalb der Hohlkugeln.

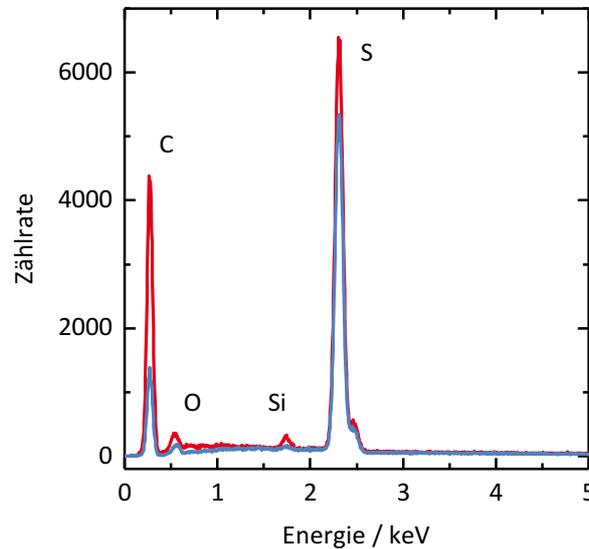


Abbildung 75: EDX-Spektren von KHK-67-Vak. Die jeweils vermessenen Bereiche sind in der REM-Aufnahme in Abbildung 74 in korrespondierenden Farben (rot und blau) markiert.

4.2.1.4 Stickstoff-Physisorption

Stickstoff-Physisorptionsmessungen an den Kompositen aus Kohlenstoff-Hohlkugeln und Schwefel bestätigen ebenfalls, dass der Hohlraum der Kugeln nicht für Schwefel zugänglich ist. Allerdings müssen die Ergebnisse der Physisorptionsmessungen mit Vorsicht betrachtet werden, da sich die Proben während des Ausheizens und teilweise auch während der Messung im Vakuum befinden. Abbildung 76 zeigt die Isothermen der unterschiedlich hergestellten Komposite.

Aus den Isothermen wurde mit einem QSDFT-Kernel das kumulative Porenvolumen der Proben in Abhängigkeit des Porendurchmessers berechnet, um analog zu dem Vorgehen für die nicht-imprägnierten Hohlkugeln, das verbleibende Porenvolumen in der Schale zu ermitteln. Die zugehörigen Kurven sind in Abbildung 77 wiedergegeben und die aus den Physisorptionsisothermen bestimmten BET-Oberflächen und Porenvolumina sind in Tabelle 12 zusammengefasst. Für die Komposite mit Schwefel-Beladungen um 70 Gew.-% wurden keine Oberflächen und Porenvolumina bestimmt, da für die Herstellung dieser Komposite ein Schwefel-Volumen eingesetzt wurde, das größer ist als das Porenvolumen der Schale.

Aus dem absoluten Porenvolumen der Hohlkugeln $V'_{P,KHK}$ vor der Imprägnierung und dem Volumen des eingebrachten Schwefels V_{Schwefel} kann außerdem berechnet werden, welches Porenvolumen $V'_{P,KHK/S}$ die Komposite theoretisch aufweisen sollten.

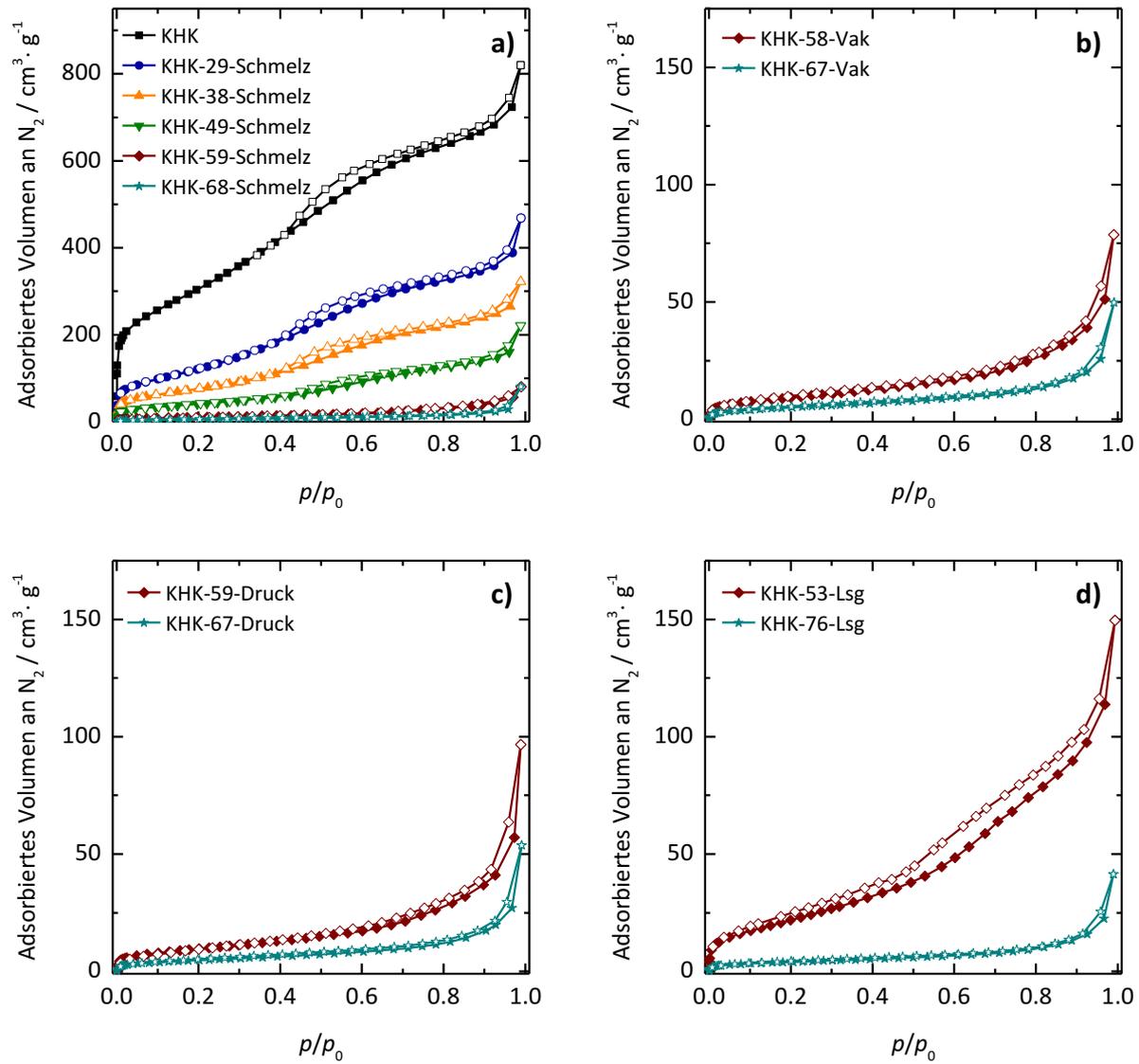


Abbildung 76: N_2 -Physisorptionsisothermen (gemessen bei 77 K) von Hohlkugel/Schwefel-Kompositen, hergestellt durch Schmelzimpregnierung bei Umgebungsdruck (a), im Vakuum (b) und unter erhöhtem Druck (c) sowie durch Imprägnierung mit einer Schwefel-Lösung (d).

$$V'_{P,KHK/S} = V'_{P,KHK} - V_{\text{Schwefel}} \quad (38)$$

Das Porenvolumen der Hohlkugeln vor der Imprägnierung in Gleichung 38 kann durch Multiplikation des spezifischen Porenvolumens der Hohlkugeln $V_{P,KHK}$ mit deren Masse m_{KHK} nach Gleichung 39 berechnet werden, während das Volumen des Schwefels aus dessen Masse und Dichte erhalten wird (Gl. 40).

$$V'_{P,KHK} = V_{P,KHK} \cdot m_{KHK} \quad (39)$$

$$V_{\text{Schwefel}} = \frac{m_{\text{Schwefel}}}{\rho_{\text{Schwefel}}} \quad (40)$$

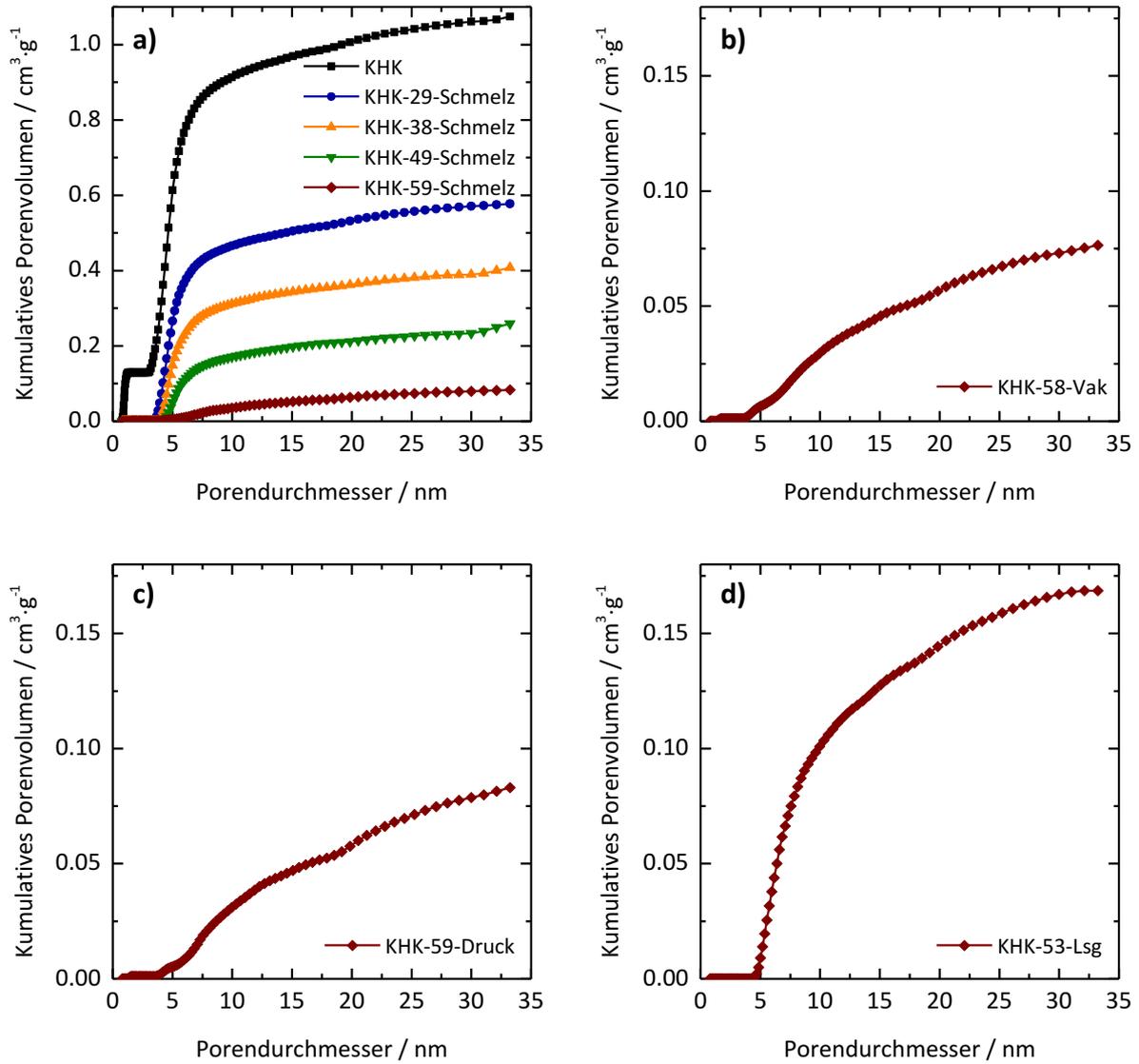


Abbildung 77: Mit einem QSDFT-Kernel aus der Adsorptionsisotherme berechnetes kumulatives Porenvolumen von Hohlkugel/Schwefel-Kompositen, die durch Schmelzimpregnierung bei Umgebungsdruck (a), im Vakuum (b) und unter erhöhtem Druck (c) sowie durch Imprägnierung mit einer Schwefel-Lösung (d) hergestellt wurden.

Durch Einsetzen von Gleichung 39 und 40 in Gleichung 38, ergibt sich Gleichung 41.

$$V'_{P,KHK/S} = V_{P,KHK} \cdot m_{KHK} - \frac{m_{\text{Schwefel}}}{\rho_{\text{Schwefel}}} \quad (41)$$

Um daraus nun das spezifische theoretische Porenvolumen der Komposite $V_{P,KHK/S}$ zu erhalten, muss Gleichung 41 noch durch die Masse des Komposits $m_{KHK} + m_{\text{Schwefel}}$ geteilt werden.

$$V_{P,KHK/S} = \frac{V_{P,KHK} \cdot m_{KHK} - \frac{m_{\text{Schwefel}}}{\rho_{\text{Schwefel}}}}{m_{KHK} + m_{\text{Schwefel}}} \quad (42)$$

Zur Berechnung des theoretischen Porenvolumens nach Gleichung 42 wurde erneut die Dichte flüssigen Schwefels ($\rho_{\text{S8,l}} = 1.819 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)^[242] verwendet, da der Zustand des Schwefels in den Poren und damit auch seine Dichte nicht bekannt ist. Das so errechnete theoretische Porenvolumen der Komposite ist ebenfalls in Tabelle 12 angegeben. Alternativ könnten die Dichten von α -Schwefel (thermodynamisch stabil) oder β -Schwefel (metastabil, bildet sich beim Abkühlen einer Schmelze von α -Schwefel) angenommen werden. Diese liegen mit Werten von $\rho_{\alpha\text{-S8}} = 2.07 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ bzw. $\rho_{\beta\text{-S8}} = 2.00 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ beide über der von flüssigem Schwefel und würden folglich zu größeren theoretischen Porenvolumina führen.^[242] Die Dichte amorphen Schwefels, der ebenfalls vorliegen könnte, ist nicht bekannt.

Für alle Komposite ist das gemessene Porenvolumen niedriger als das errechnete Porenvolumen. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass eine zu hohe Dichte für den Schwefel verwendet wurde, was bedeuten würde, dass die Dichte der tatsächlich vorliegenden Schwefel-Modifikation noch unter der von flüssigem Schwefel liegt. Eine andere mögliche Erklärung ist, dass einige Poren durch Schwefel blockiert werden, ohne tatsächlich mit Schwefel gefüllt zu sein und dadurch auch für Stickstoff nicht mehr zugänglich sind. Ein Grund für ein solches Verhalten könnten die Kapillarkräfte sein, die in Mesoporen auf Flüssigkeiten bzw. Schmelzen wirken. Diese sind möglicherweise auch der Grund dafür, dass der Hohlraum nicht für Schwefel zugänglich ist: Sobald die Mesoporen gefüllt sind, ist keine Triebkraft mehr für die Füllung des Hohlraums vorhanden, und die Schmelze verbleibt aufgrund der Kapillarkraft und des in Folge der wirkenden Kräfte ausgebildeten Meniskus in den Mesoporen.

Tabelle 12: Aus den Physisorptionsmessungen ermittelte BET-Oberflächen S_{BET} und Porenvolumina^a V_p der Hohlkugel/Schwefel-Komposite. Zum Vergleich sind die Porenvolumina angegeben, die bei der jeweiligen Schwefel-Beladung theoretisch vorliegen sollten.

	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	V_p aus Messung / $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	V_p theoretisch / $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$
KHK	1123	1.06	-
KHK-29-Schmelz	496	0.57	0.58
KHK-38-Schmelz	289	0.39	0.44
KHK-49-Schmelz	154	0.23	0.27
KHK-59-Schmelz	38	0.08	0.09
KHK-58-Vak	36	0.07	0.12
KHK-59-Druck	35	0.08	0.10
KHK-53-Lsg	87	0.17	0.19

^a kumulatives Volumen der Poren bis 30 nm (QSDFT, Adsorption)

4.2.2 Untersuchung von Hohlkugel/Schwefel-Kompositen mit Neutronenkleinwinkelstreuung

Anhand von Neutronenkleinwinkelstreuung sollte geprüft werden, ob die aus der „klassischen“ Analyse der Komposite gezogenen Schlüsse zutreffend sind. Die grundlegende Idee dahinter ist, dass Schwefel und Kohlenstoff deutlich unterschiedliche Streulängendichten für Neutronen aufweisen und damit in der Neutronenkleinwinkelstreuung gut zu unterscheiden sind. Die Komposite aus Kohlenstoff-Hohlkugeln und Schwefel weisen damit in Bezug auf die Neutronenstreuung prinzipiell ein Dreiphasensystem, bestehend aus Kohlenstoff, Schwefel und Luft auf, das nicht direkt interpretiert werden kann (siehe Abschnitt 3.1.2). Ein solches Dreiphasensystem kann durch Kontrastanpassung in ein Zweiphasensystem überführt werden. Dafür wird ein Lösungsmittel zugegeben, das die gleiche Streulängendichte wie Kohlenstoff aufweist und die Poren des Materials füllt, sodass die reine Streuung des Schwefels betrachtet werden kann. Dies wird durch Abbildung 78 am Beispiel der verschiedenen Möglichkeiten, wie die Hohlkugeln mit Schwefel gefüllt werden können, veranschaulicht.

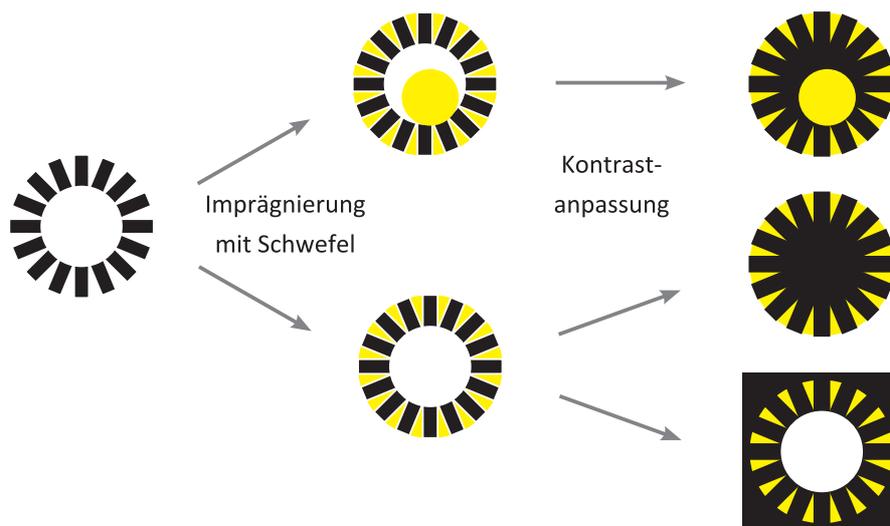


Abbildung 78: Mögliche Verteilungen des Schwefels in Kohlenstoff-Hohlkugeln und daraus resultierendes System bei einer Kontrastanpassung.

Für die Kontrastanpassung von Kohlenstoff kommen verschiedene Lösungsmittel in Frage. Dazu gehören unter anderem deuteriertes Toluol (Toluol- d_8),^[364] deuteriertes Wasser (D_2O)^[365] und deuteriertes *p*-Xylol.^[366] Für die Kontrastanpassung der Hohlkugel/Schwefel-Komposite in dieser Arbeit wurden Toluol- d_8 und D_2O untersucht. Diese unterscheiden sich vor allem in ihrer Polarität und Oberflächenspannung und damit in Hinblick auf die Benetzbarkeit des Kohlenstoffes.

Im Folgenden wird zunächst die Streukurve der Kohlenstoff-Matrix, d. h. der reinen Hohlkugeln ohne Schwefel, diskutiert, bevor auf die Streukurven der Komposite und die Kontrastanpassung eingegangen wird.

4.2.2.1 Streuung der Kohlenstoff-Matrix

Die Kohlenstoff-Hohlkugeln zeigen charakteristische Merkmale in verschiedenen Größenordnungen – von wenigen Nanometern für den Durchmesser der Mesoporen in der Schale bis zu mehreren hundert Nanometern für den Durchmesser der eigentlichen Hohlkugeln. Um den vollständigen Größenbereich abzudecken, wurden die Partikel sowohl mit Neutronen-Kleinwinkelstreuung (SANS) als auch mit Neutronenkleinwinkelstreuung bei sehr kleinen Winkeln (V-SANS) analysiert. Die SANS-Messung wurde am Kleinwinkeldiffraktometer KWS-2^[367] und die V-SANS-Messung an der Kleinwinkelstreuanlage KWS-3^[368] durchgeführt. Der Messbereich lag bei $5.30 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^{-1} \leq q \leq 4.73 \text{ nm}^{-1}$ (KWS-2) bzw. $1.05 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1} \leq q \leq 1.59 \cdot 10^{-1} \text{ nm}^{-1}$ (KWS-3). Abbildung 79 zeigt die aus der Kombination der beiden Messungen erhaltene Gesamtkurve. Zur besseren Einschätzung dessen, wo Strukturen welcher Größenordnung zu Signalen in der Streukurve führen, ist unter dem Diagramm eine Größenskala abgebildet. Um diese Kurve zu erhalten, wurde die Intensität der mit SANS gemessenen Streukurve der mit V-SANS gemessenen Kurve angeglichen.

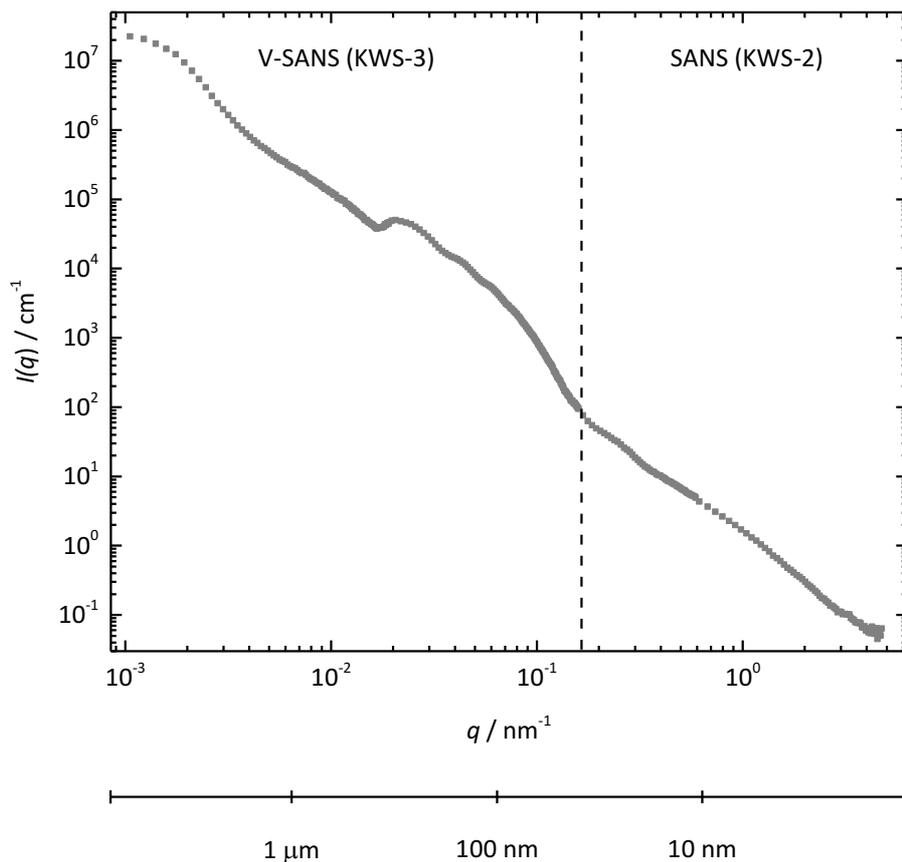


Abbildung 79: Streukurve von Kohlenstoff-Hohlkugeln eines Durchmessers von knapp 400 nm. Zur Einschätzung, wo Strukturen welcher Größenordnung zu Streuung führen, ist unter dem Diagramm eine Größenskala angegeben.

Im Bereich von Streuvektoren zwischen 10^{-2} und 10^{-1} nm^{-1} ist die typische Streuung eines Vesikel-ähnlichen Systems zu beobachten. Diese wird dadurch hervorgerufen, dass die Hohlkugel und ihr Hohlraum als ineinander liegende Kugeln betrachtet werden können. Bei Streuvektoren zwischen etwa 0.18 und 0.32 nm^{-1} ist ein weiteres Signal zu sehen, das aufgrund der zugehörigen Größenordnung – 20 bis 35 nm – auf den Durchmesser der Schale der Partikel zurückzuführen ist. Bei noch größeren Streuvektoren wird die Streuung dann durch die Mesoporen in der Schale hervorgerufen.

Eine quantitative Auswertung der Streukurve ist wie in Abschnitt 3.1.2 beschrieben durch Fit-ten der Kurve möglich. Hierbei werden die mit SANS und V-SANS erhaltenen Bereiche der in Abbildung 79 gezeigten Kurve getrennt behandelt, da verschiedene Fit-Modelle angewendet wurden.

Auswertung der SANS-Kurve

Der SANS-Bereich (hier gezeigt: $q = 5.30 \cdot 10^{-2} - 4.19 \text{ nm}^{-1}$, $d = 119 - 1.50 \text{ nm}$) deckt einen Teil des Mikroporenbereichs sowie weite Teile des Mesoporenbereichs ab und kann damit zur Untersuchung der Beschaffenheit der Schale verwendet werden. Aus der Form der Kurve, die keine scharfen Reflexe zeigt, kann geschlossen werden, dass in diesem Bereich kaum oder keine geordneten Strukturen vorliegen (siehe auch pXRD in Abbildung 49). Daher kann die Kurve nicht klassisch durch Vorgabe eines Modells gefittet werden, sondern muss durch Bestimmung der in Abschnitt 3.1.2.2 beschriebenen Segmentlängenverteilung (CLD) ausgewertet werden.

Bei großen Streuvektoren zeigt die Streuintensität kein klassisches Porod-Verhalten (Abhängigkeit von q^{-4}), sondern nimmt, aufgrund von Fluktuationen in den Abständen zwischen den Graphen-Schichten, dem modifizierten Porod-Gesetz (Gleichung 11 auf S. 78) folgend, proportional zu q^{-2} ab. Daher wurde die Streuintensität, wie ebenfalls in Abschnitt 3.1.2.2 beschrieben, um den Fluktuationsterm $I_{\text{n}}(q)$ korrigiert. Abbildung 80 zeigt die Streukurven vor und nach der Korrektur sowie die zur Korrektur der Streuintensität verwendete Auftragung von $I(q) \cdot q^4$ gegen q^2 . Für die Ermittlung von B_{n} und A_{p} wurden q^2 -Werte zwischen 4 und 10 nm^{-2} mit einer Geradengleichung gefittet. Größere Werte von q^2 wurden für den Fit nicht berücksichtigt, da erstens die zugehörigen Messwerte stark streuen und zweitens ein Fit dieser Daten einen negativen Achsenabschnitt A_{p} ergibt. Dies ist physikalisch nicht möglich, da es eine negative Intensität der Streuung durch die Poren $I_{\text{p}}(q)$ bedeuten würde.

Die auf diesem Weg erhaltene korrigierte Streukurve $I_{\text{p}}(q)$ wurde anhand des in Abschnitt 3.1.2.2 beschriebenen Verfahrens gefittet. Der Fit der korrigierten Streuintensität und die daraus errechnete CLD der Kohlenstoff-Hohlkugeln sind in Abbildung 81 dargestellt. Außerdem ist die CLD nach Multiplikation mit r gezeigt, da in dieser Darstellung schwach ausgeprägte Signale deutlicher zu erkennen sind.

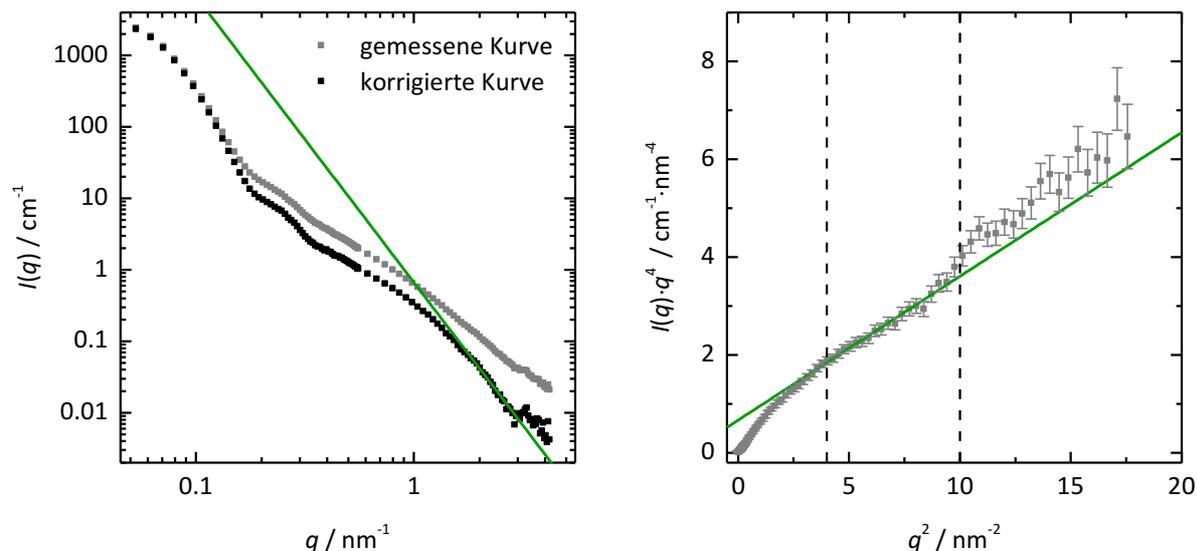


Abbildung 80: Links: Gemessene und um $I_H(q)$ korrigierte Streukurve der Kohlenstoff-Hohlkugeln im SANS-Bereich. Die grüne Gerade stellt das Porod-Gesetz ($I \propto q^{-4}$) dar. Rechts: Darstellung des modifizierten Porod-Gesetzes durch die Auftragung von $I(q) \cdot q^4$ gegen q^2 . In grün ist die durch Fitten der q^2 -Werte zwischen 4 nm^{-2} und 10 nm^{-2} erhaltene Gerade dargestellt.

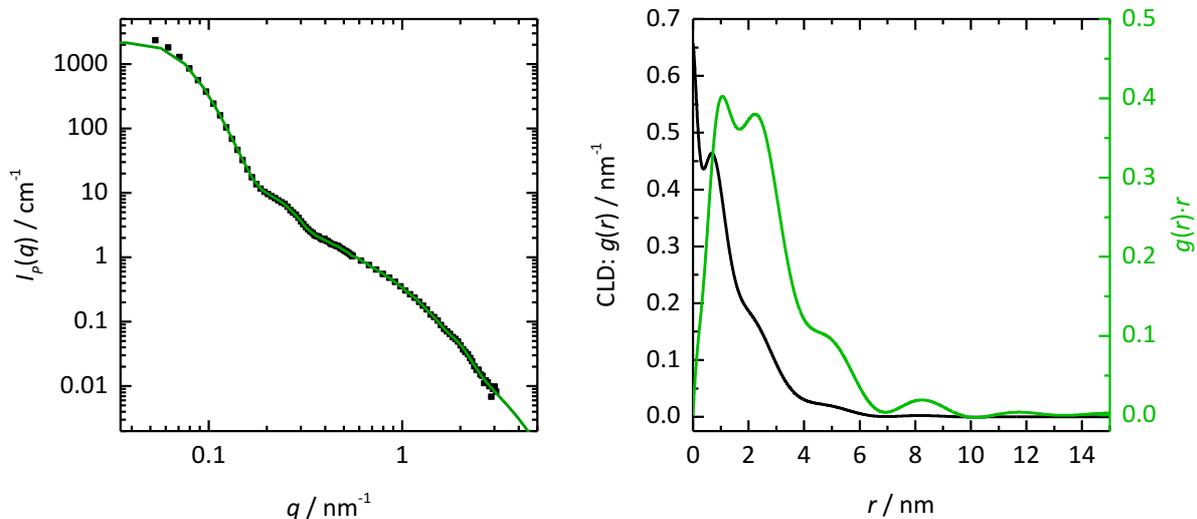


Abbildung 81: Korrigierte Streuintensität $I_p(q)$ mit in grün dargestelltem Fit (links) und daraus bestimmte Segmentlängenverteilung der Kohlenstoff-Hohlkugeln (rechts).

Das erste Maximum der CLD bei einem r von 0 nm ist ein Maß für die Oberflächenrauigkeit des Materials.^[300,369] Positive Werte von $g(0)$ bedeuten hierbei eine eher raue Oberfläche. Für mikroporöse Kohlenstoffe sind hohe Werte von $g(0)$ in der Regel auf Rauigkeit, die durch das Vorhandensein von Mikroporosität hervorgerufen wird, zurückzuführen.^[300,366] So ist auch der hier ermittelte Wert von 0.658 zu erklären.

Um den weiteren Verlauf der CLD besser einschätzen zu können, müssen die Ergebnisse der Stickstoff-Physisorption der verwendeten Hohlkugeln herangezogen werden. Abbildung 82 zeigt die Physisorptionsisotherme und die Porengrößenverteilung der Probe. Es wird deutlich, dass diese Mikroporen eines Durchmessers unterhalb von 1 nm und Mesoporen mit Durchmessern zwischen 3 und 10 nm enthält. Das Maximum der Mesoporengrößenverteilung liegt dabei bei etwa 4.3 nm. Die aus der Isotherme ermittelte BET-Oberfläche beträgt $1209 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

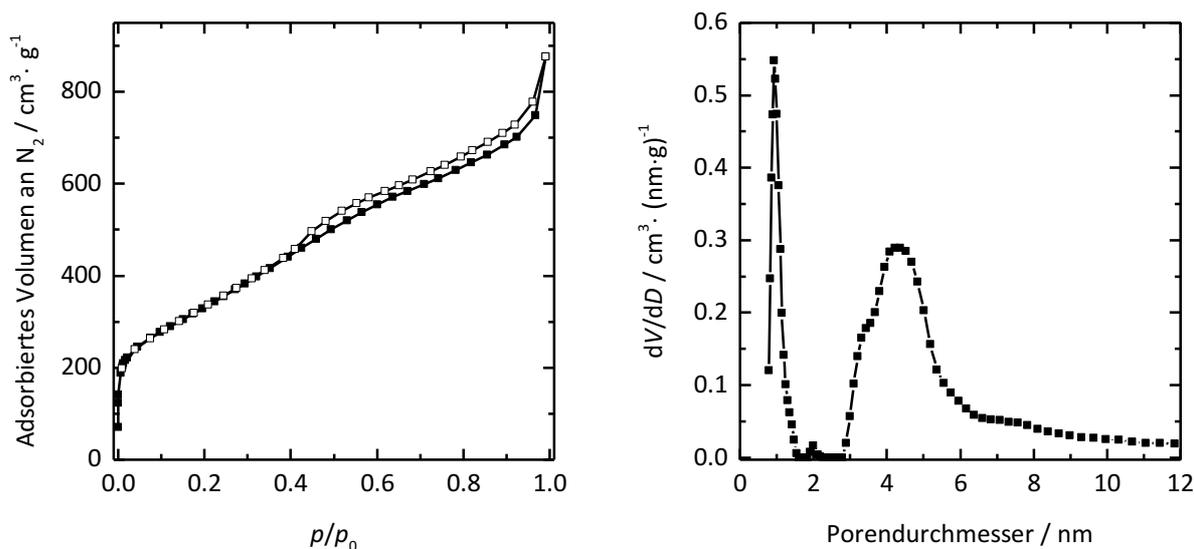


Abbildung 82: N₂-Physisorptionsisothermen (gemessen bei 77 K) (links) und Porengrößenverteilungen (rechts) der mit SANS vermessenen Kohlenstoff-Hohlkugeln. Die Porengrößenverteilung wurde anhand eines QSDFT-Kernels aus der Adsorptionsisotherme ermittelt.

Das zweite Maximum in der CLD bei etwa 0.7 nm ist somit dem mittleren Durchmesser der Mikroporen zuzuordnen, während die Schulter in der CLD zwischen 4 und 6 nm dem Durchmesser der Mesoporen entspricht. Damit muss das Signal bei etwa 2.2 nm in der CLD durch die Dicke der Wände zwischen den Mesoporen hervorgerufen werden. In der Darstellung von $g(r) \cdot r$ sind die Signale durch die Multiplikation mit r zu etwas größeren Werten von r verschoben. Doch insbesondere die Signale bei 2.2 und knapp 5 nm sind deutlich besser zu erkennen. Außerdem ist ein weiteres Maximum zwischen 8 und 9 nm zu beobachten, dass in der Porengrößenverteilung in Form etwas größerer Poren bei einem Durchmesser von etwa 8 nm auftritt. Die CLD zeigt demnach eine sehr gute Übereinstimmung mit den Physisorptionsdaten und liefert darüber hinaus noch Informationen über die Wandstärke im Kohlenstoff.

Auswertung der V-SANS-Kurve

Die V-SANS-Kurve (hier gezeigt: $q = 1.05 \cdot 10^{-3} - 1.59 \cdot 10^{-1} \text{ nm}^{-1}$, $d = 5.98 \mu\text{m} - 39.5 \text{ nm}$) zeigt einige mehr oder weniger scharfe Signale, die, wie bereits zu Beginn dieses Abschnitts diskutiert, durch die Überlagerung der Streuung zweier unterschiedlich großer sphärischer Partikel (der Hohlraum und die eigentlichen Partikel) hervorgerufen werden. In diesem Bereich kann die

Kurve also durch Annahme eines Modells und dessen Anpassung an die Streukurve ausgewertet werden. Hierfür diente eine Veröffentlichung von Chen *et al.*^[370] als Orientierung, in der ein Modell zum Fitten der Kleinwinkelstreuung von SiO₂/TiO₂-Hohlkugeln vorgestellt wird. In dieser Arbeit wurde das Programm SasView^[371] zum Fitten verwendet. Für die Berechnung des Formfaktors wurde dem Vorgehen von Chen *et al.* folgend ein Kern/Schale-Modell nach Guinier und Fournet^[297] verwendet, in dem die Streulängendichte des Kerns und der Umgebung der Partikel gleichgesetzt wurden. Hierfür wurde die Streulängendichte von Luft ($\rho_{\text{Luft}} \approx 0 \text{ \AA}^2$) verwendet. Für die Schale wurde die Streulängendichte von amorphem Kohlenstoff ($\rho_{\text{C}} = 6.0 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^2$) angenommen.* Dabei wurde für die Größenverteilung der Partikeldurchmesser eine Schulz-Flory-Verteilung^[372,373] und für die Größenverteilung der Schalendicken eine Normalverteilung angenommen. Die Schulz-Flory-Verteilung wurde ursprünglich zur Beschreibung der Molekulargewichtsverteilung von Polymeren entwickelt, hat sich aber auch als geeignete Größenverteilung für partikuläre Systeme erwiesen.^[374] Für eine geringe Polydispersität der Partikel ist sie deckungsgleich mit der Normalverteilung. Bei einer hohen Polydispersität wird sie jedoch asymmetrisch und weist eine Schiefe zu größeren Partikeldurchmessern auf. Die verwendeten Gleichungen für den Formfaktor und die Größenverteilungen sind im Anhang wiedergegeben (Gleichung A1 bis A4, ab S. 349).

Um die Wechselwirkungen zwischen den Partikeln zu berücksichtigen, die zufällig angeordnet sind, wurde ein Strukturfaktor angenommen, der diese anhand eines Modells harter Kugeln beschreibt und auf der Percus-Yevick-Näherung^[375] der Ornstein-Zernike-Gleichung^[376] beruht.^[377] Die verwendeten Gleichungen für den Strukturfaktor sind ebenfalls im Anhang wiedergegeben (Gleichung A5 bis A7, S. 350). Ein Gitterfaktor wurde nicht berücksichtigt, da im Pulver keine regelmäßige Packung der Partikel vorliegen dürfte und die Streukurve auch keine Signale zeigt, die darauf hindeuten.

Die V-SANS-Kurve und der auf dem beschriebenen Weg erhaltene Fit sind in Abbildung 83 dargestellt. Der Fit gibt den Kurvenverlauf gut wieder und zeigt lediglich eine leichte Abweichung bei Streuvektoren unterhalb von 0.02 nm^{-1} , wo das Streusignal der Hohlkugeln endet. Auf diese Abweichung ist vermutlich auch der vergleichsweise hohe Wert von 267.5 für das reduzierte χ^2 zurückzuführen.

In Tabelle 13 sind die aus dem Fit erhaltenen Parameter für die Hohlkugeln wiedergegebenen und den Messergebnissen aus REM- und TEM-Aufnahmen von nicht bedampften Proben gegenüber gestellt. Aus den SANS-Messungen ergibt sich ein etwas größerer Hohlraumdurchmesser, aber eine geringere Schalendicke als aus den elektronenmikroskopischen Untersuchungen. Der Gesamtpartikeldurchmesser stimmt dagegen gut überein. Die Abweichungen können einerseits durch Ungenauigkeiten beim Ausmessen der REM- und TEM-Aufnahmen und andererseits möglicherweise dadurch erklärt werden, dass das zum Fitten angenommene Kern/Schale-Modell die Hohlkugeln nicht perfekt beschreibt. Alles in allem ist die Übereinstimmung jedoch

* Die in dieser Arbeit verwendeten Streulängendichten wurden mit Hilfe des *Neutron activation and scattering calculator* vom *Center for Neutron Research* des *National Institute of Standards and Technology* (NIST) berechnet. Zu finden unter: <https://www.ncnr.nist.gov/resources/activation/>.

zufriedenstellend. Außerdem ist als Maß für die Breite der Verteilungen des ermittelten Hohlraumdurchmessers und der Schalendicke jeweils das Verhältnis der Standardabweichung σ zum Mittelwert angegeben. Es wird deutlich, dass die Schalendicke sehr viel breiter verteilt ist als der Hohlraumdurchmesser. Dies hängt damit zusammen, dass die Größenverteilung des Hohlraumdurchmessers nur von der Größenverteilung der als Templat verwendeten Stöber-Partikel abhängt, während die Größenverteilung der Schalendicke sowohl von der Größenverteilung der Schalen im Templat als auch von der Güte der Imprägnierung während der Hohlkugelsynthese beeinflusst wird. Außerdem ist der durch Ausmessen von TEM-Bildern erhaltene Wert für $\sigma/D_{\text{Hohlraum}}$ nur etwa halb so groß wie der aus der V-SANS-Messung erhaltene Wert. Dies erklärt sich dadurch, dass im TEM wesentlich weniger Partikel betrachtet werden und der Wert daher nicht repräsentativ für die gesamte Probe, sondern nur für die ausgemessenen Partikel ist.

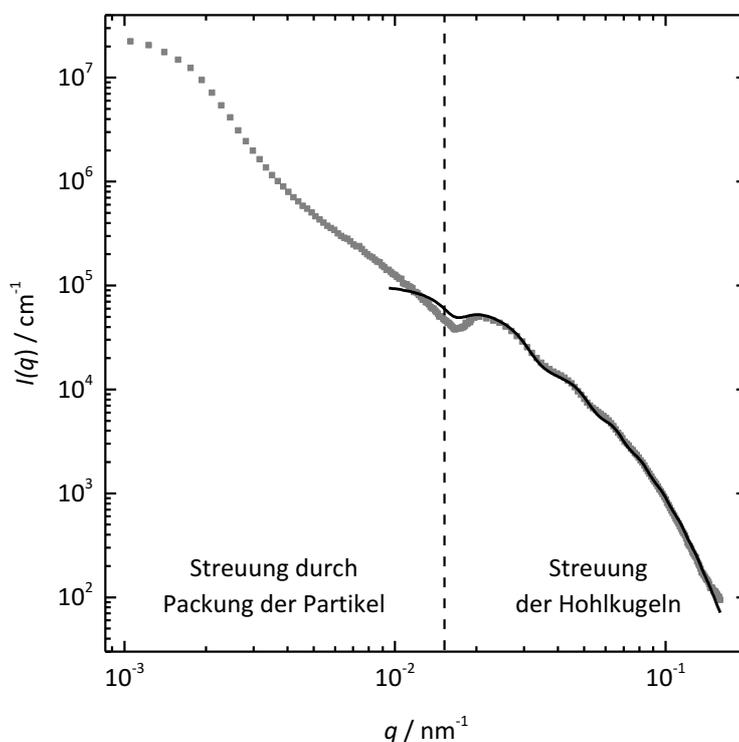


Abbildung 83: Streukurve der Kohlenstoff-Hohlkugeln im V-SANS-Bereich mit der auf einem Kern/Schale-Modell basierenden angepassten Kurve (in schwarz dargestellt).

4.2.2.2 Neutronenstreuung der Komposite

Aufgrund der beschränkten Messzeit und verschiedener Schwierigkeiten während der Messungen, zu denen unter anderem ein Ausfall des Reaktors gehörte, konnte nicht von allen Proben der vollständige SANS- und V-SANS-Bereich vermessen werden. Aus diesem Grund müssen die beiden Messbereiche im folgenden Abschnitt getrennt voneinander betrachtet werden.

Tabelle 13: Hohlraumdurchmesser D_{Hohlraum} , Schalendicke d_{Schale} und Partikeldurchmesser D_{Partikel} ermittelt mit V-SANS bzw. aus REM- und TEM-Aufnahmen sowie die Werte für das Verhältnis der jeweiligen Standardabweichung σ zu D_{Hohlraum} bzw. d_{Schale} .^a

	V-SANS	REM/TEM
$D_{\text{Hohlraum}} / \text{nm}$	324	303
$d_{\text{Schale}} / \text{nm}$	31	(45)
$D_{\text{Partikel}} / \text{nm}$	(386)	392
$\sigma / D_{\text{Hohlraum}}$	0.154	0.079
$\sigma / d_{\text{Schale}}$	0.248	-

^a Werte in Klammern wurden rechnerisch aus den übrigen Werten ermittelt.

SANS-Bereich

Da bei der Analyse mit Standard-Methoden keine Unterschiede in der Verteilung des Schwefels in Folge einer Schmelzimpregnierung bei anderen Drücken oder einer Lösungsmittelimpregnierung festgestellt wurden, wurden nur die bei Umgebungsdruck durch eine Schmelzimpregnierung hergestellten Materialien durch Neutronenstreuung charakterisiert. Im normalen Kleinwinkelstreuungsbereich wurden Hohlkugel/Schwefel-Komposite mit 23 und 60 Gew.-% Schwefel vermessen. Die Komposite sind im Folgenden anhand ihres Massenanteils an Schwefel w_s mit KHK- w_s gekennzeichnet. In Abbildung 84 sind die für diese Komposite erhaltenen Streukurven im Vergleich zur Streukurve der unbeladenen Hohlkugeln dargestellt.

Die Kurve von KHK-23 unterscheidet sich kaum von der Kurve des reinen Kohlenstoffs. Lediglich im Bereich großer Streuvektoren, größer als etwa 1.5 nm^{-1} , ist zu beobachten, dass die Streukurve unter die der unbeladenen Hohlkugeln fällt. Dies könnte möglicherweise, darauf zurückzuführen sein, dass bei diesem geringen Schwefel-Anteil zunächst ausschließlich Mikroporen mit Schwefel gefüllt werden. Die Differenz der Streulängendichten ist für Kohlenstoff und Schwefel geringer als für Kohlenstoff und Luft ($\rho_c = 6.0 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^2$, $\rho_s = 1.1 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^2$, $\rho_{\text{Luft}} \approx 0 \text{ \AA}^2$), sodass durch eine Füllung der Poren eine niedrigere Streuintensität resultieren sollte. Da hier allerdings ein Dreiphasensystem aus Kohlenstoff, Schwefel und Luft vorliegt, kann dies nicht mit Sicherheit gesagt werden. Die Streukurve von KHK-60 weicht dagegen stärker von der der unbeladenen Hohlkugeln ab: Schon bei Streuvektoren um 0.3 nm^{-1} liegt die Kurve unter den beiden anderen bis sie diese bei Streuvektoren von 2.5 bzw. 3.4 nm^{-1} kreuzt und danach darüber verläuft. Dieses Verhalten könnte durch eine Füllung der Mesoporen in der Schale zu erklären sein. Der niedrigere Streukontrast zwischen Kohlenstoff und Schwefel würde in dem Fall zur Abnahme der Streuintensität zwischen 0.3 und 2.5 nm^{-1} führen, während die höhere Intensität bei großen Streuvektoren auf einen von q unabhängigen Streubeitrag amorphen Schwefels^[304,378] zurückzuführen sein könnte.

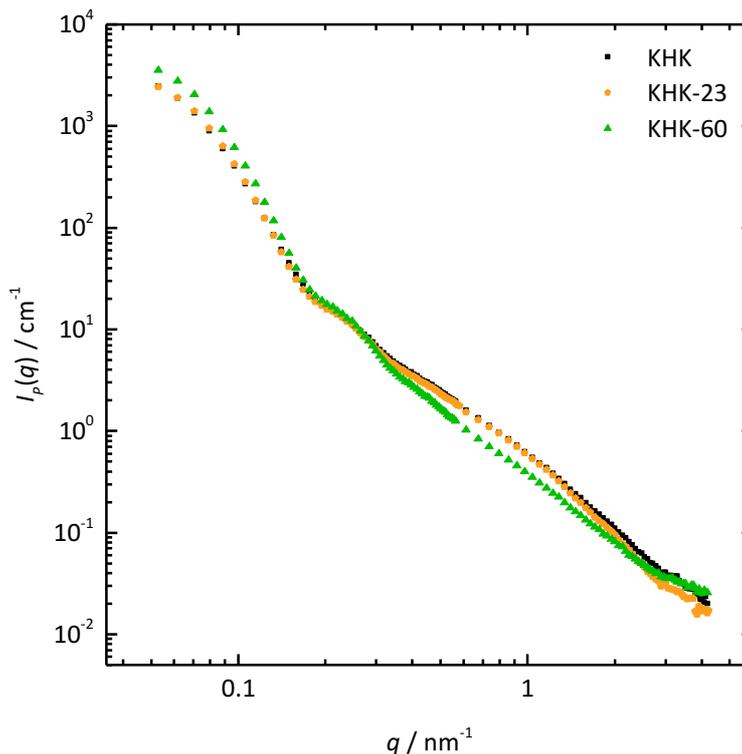


Abbildung 84: Streukurven der Kohlenstoff-Hohlkugeln und der Hohlkugel/Schwefel-Komposite im SANS-Bereich.

Um den Streubeitrag des Schwefels in den Kompositen zu isolieren, wurde eine Kontrastanpassung des Kohlenstoffs mit Toluol- d_8 durchgeführt, das eine sehr ähnliche Streulängendichte aufweist ($\rho_C = 6.0 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^2$, $\rho_{\text{Toluol-}d_8} = 6.01 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^2$). In Abbildung 85 ist zunächst die Streukurve der unbeladenen Hohlkugeln im Vergleich zu ihrer Streukurve nach Kontrastanpassung dargestellt. Die Kurve nach Kontrastanpassung fällt über einen großen Bereich mit etwa $q^{-4.2}$ ab und verläuft bei kleinen Streuvektoren erst oberhalb der normalen Kurve bis sich die beiden Kurven bei einem Streuvektor von 0.28 nm^{-1} kreuzen und die Kurve nach Kontrastanpassung über den übrigen Bereich eine geringere Intensität aufweist. Bei großen Streuvektoren verläuft die Streukurve dann deutlich flacher.

Dass die Kurve der Hohlkugeln mit Toluol ab einem Streuvektor von 0.28 nm^{-1} ($d \approx 22.5 \text{ nm}$) unterhalb der Kurve der reinen Hohlkugeln verläuft, deutet darauf hin, dass die Mikro- und Mesoporen der Schale vollständig mit Toluol gefüllt sind. Auch der Verlauf der Kurve lässt darauf schließen, dass im hier vermessenen Größenordnungsbereich nach der Kontrastanpassung keine Strukturen mehr vorhanden sind, die ein Streusignal hervorrufen. Das Abflachen der Kurve bei großen Streuvektoren ist auf die Streuung $I_{\text{fl}}(q)$ zurückzuführen, die durch Fluktuationen in den Abständen zwischen den Graphen-Schichten hervorgerufen wird, da diese durch die Kontrastanpassung mit Toluol nicht beeinflusst wird.^[366] Die im Vergleich zur Kurve der reinen Hohlkugeln höhere Intensität oberhalb von 0.28 nm^{-1} deutet darauf hin, dass außerhalb des SANS-Messbereiches noch Strukturen vorhanden sind, die nicht vollständig mit Toluol gefüllt sind. Durch das Füllen der Mikro- und Mesoporen in der Schale wird der Ge-

samtstreucontrast der Schale gegenüber Luft erhöht, was zu einer höheren Streuintensität von nicht mit Toluol- d_8 gefüllten Bereichen der Probe führen würde. Für Materialien, die Mikro- und Mesoporen enthalten, wurde ein ähnliches Verhalten bereits beobachtet.^[299,366] Ein selektives Füllen der Mikroporen der Matrix mit einem Lösungsmittel gleicher Streulängendichte führte zu einer höheren Intensität des durch die Mesoporen hervorgerufenen Streusignals. Über die Ursache dessen, was in diesem Fall die Streuung hervorruft, kann nur spekuliert werden. Da Messzellen verwendet wurden, die nicht vollständig verschließbar waren, ist es allerdings wahrscheinlich, dass das Toluol im Verlauf der Messung langsam verdunstet und damit der Raum zwischen den Hohlkugeln wieder Luft enthält und Streueffekte aufgrund der Packung der Partikel zu beobachten sind. Für diese Hypothese spricht, dass einige Proben nach der Messung fast vollständig getrocknet waren. Trotzdem ist grundsätzlich auch aus solchen Streukurven ein gewisser Informationsgewinn möglich.

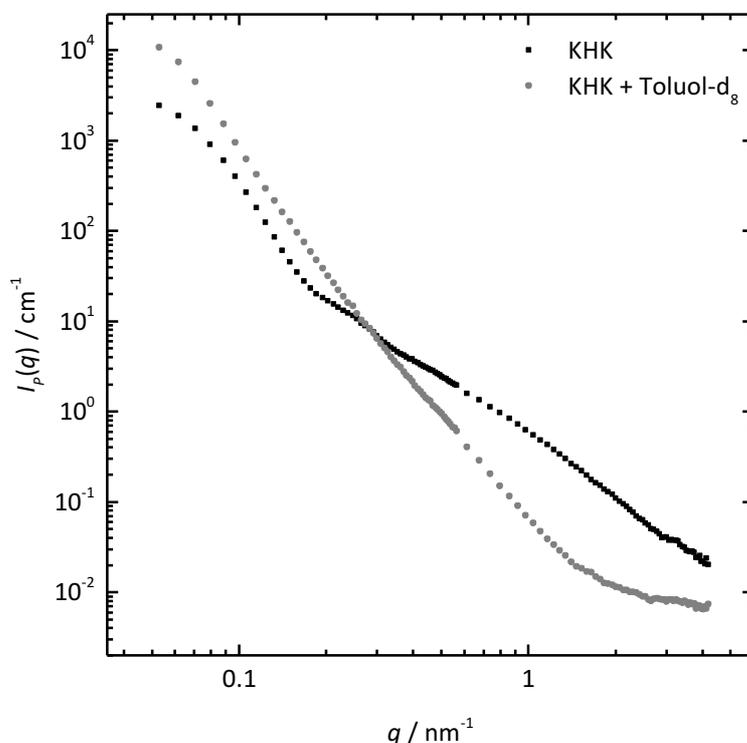


Abbildung 85: Streukurve der Kohlenstoff-Hohlkugeln im SANS-Bereich im Vergleich zur ihrer Streukurve nach Kontrastanpassung mit Toluol- d_8 .

Abbildung 86 zeigt die Streukurven der Hohlkugel/Schwefel-Komposite nach Kontrastanpassung im Vergleich zu den Kurven vor der Anpassung. Es wird deutlich, dass auch im Fall von KHK-23 keine vollständige Kontrastanpassung vorliegt: Die Kurve KHK-23 + Toluol- d_8 schneidet die Kurve von KHK-23 bei einem Streuvektor von 0.55 nm^{-1} , der noch kleiner ist als der Streuvektor, bei dem der Schnittpunkt für die unbeladenen Hohlkugeln lag ($q = 0.28 \text{ nm}^{-1}$). Die Streukurve von KHK-60 + Toluol- d_8 verläuft dagegen vollständig unterhalb der von

KHK-60. Damit zeigt die Kurve von KHK-60 + Toluol- d_8 als einzige den Verlauf, der bei einer vollständigen Kontrastanpassung zu erwarten wäre.

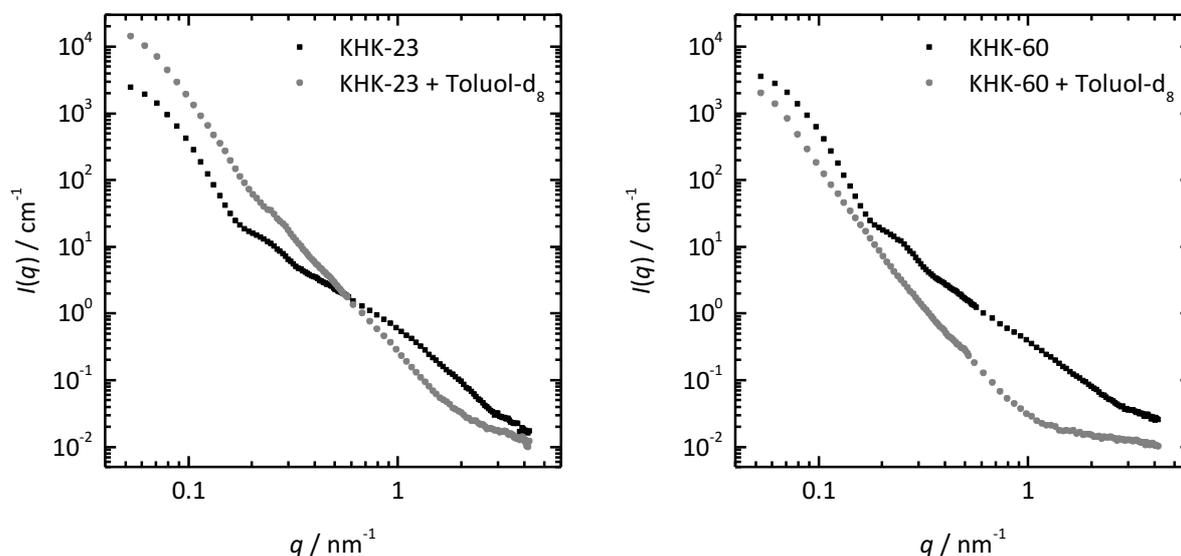


Abbildung 86: Streukurven von Hohlkugel/Schwefel-Kompositen im SANS-Bereich im Vergleich zur ihrer Streukurve nach Kontrastanpassung mit Toluol- d_8 .

Eine quantitative Auswertung der Streukurven mit der CLD-Methode ist allerdings selbst im Fall von KHK-60 nicht möglich, weil die Probe KHK + Toluol- d_8 keine vollständige Kontrastanpassung zeigt. Um eine solche Auswertung durchzuführen, müsste zunächst die Streukurve von KHK + Toluol- d_8 von den Kurven der Komposite + Toluol- d_8 subtrahiert werden, was in künstlichen Streukurven resultieren würde. Aufgrund des Verlaufs der unterschiedlichen Streukurven lassen sich jedoch trotzdem einige Aussagen zur Verteilung des Schwefels treffen. Zu diesem Zweck sind in Abbildung 87 die Streukurven von KHK-23 und KHK-60 nach Kontrastanpassung der Kurve der unbeladenen Hohlkugeln nach Kontrastanpassung gegenüber gestellt. Obwohl die Streukurven der mit Schwefel beladenen Proben an dieser Stelle den jeweiligen Streubeitrag des Schwefels wiedergeben und sich damit deutlich von der der reinen Hohlkugeln mit Toluol- d_8 unterscheiden sollten, zeigen alle drei Kurven einen ähnlichen Verlauf. Unterschiede sind hauptsächlich in der Intensität der Streukurven und im Verlauf bei großen Streuvektoren ($> 1 \text{ nm}^{-1}$) zu beobachten. Für KHK-60 + Toluol- d_8 sind die Unterschiede bei großen Streuvektoren stärker ausgeprägt.

Die Intensitätsunterschiede bei kleinen Streuvektoren sind vor allem auf die unvollständige Kontrastanpassung und damit auf das Vorhandensein von Luft, zu der ein größerer Streukontrast besteht, in der Messzelle zurückzuführen. Die Unterschiede im Verlauf der Streukurven bei großen Streuvektoren werden dagegen durch das Vorhandensein von Schwefel in den Poren hervorgerufen.

Für die mit Schwefel beladenen Proben sind im Fall von KHK-23 + Toluol- d_8 ab einem Streuvektor von etwa $0,25 \text{ nm}^{-1}$ und im Fall von KHK-60 + Toluol- d_8 ab einem Streuvektor von

etwa 1 nm^{-1} Unterschiede zu KHK + Toluol- d_8 zu beobachten. Dies entspricht in etwa einer Größenordnung von 25 nm bzw. 6 nm. Dass die Streukurve von KHK-23 + Toluol- d_8 schon bei relativ kleinen Streuvektoren von der von KHK + Toluol- d_8 abweicht, ist wahrscheinlich ebenfalls auf die unvollständige Kontrastanpassung durch verdampfendes Toluol zurückzuführen, da die Kurve an diesem Punkt einen ungewöhnlichen Sprung aufweist. Eine weitere nennenswerte Abweichung tritt erst oberhalb von $q \approx 2.5 \text{ nm}^{-1}$ auf und damit bei größeren Streuvektoren als für KHK-60 + Toluol- d_8 . Dies entspricht einer Größe von ungefähr 2.5 nm und deutet darauf hin, dass sich der Schwefel bei einer Beladung von 23 Gew.-% in den Mikroporen des Kohlenstoffs befindet. Dies steht in Übereinstimmung mit einer SAXS-Untersuchung von Kompositen des Kohlenstoffs CMK-3 und Schwefel, die zeigte, dass Schwefel bei einer Beladung von 20 Gew.-% ausschließlich in den Mikroporen des CMK-3 vorhanden ist.^[304] Die Änderungen im Verlauf der Streukurve von KHK-60 + Toluol- d_8 bei Streuvektoren, die einer Größenordnung von 6 nm und weniger entsprechen, deuten darauf hin, dass in KHK-60 auch Schwefel in den Mesoporen vorliegt.

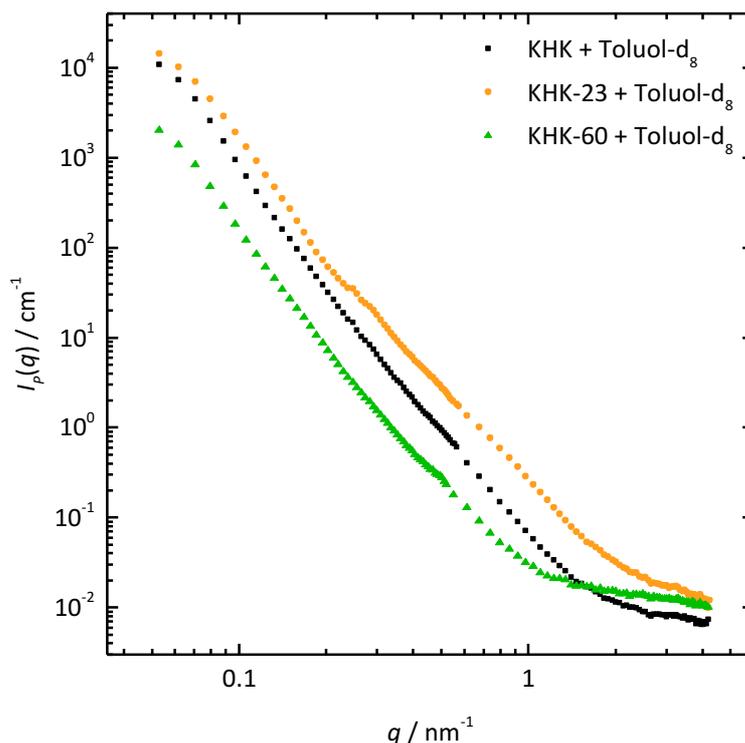


Abbildung 87: Streukurven der Kohlenstoff-Hohlkugeln und der Hohlkugel/Schwefel-Komposite im SANS-Bereich nach Kontrastanpassung mit Toluol- d_8 .

Für beide Proben sind die Abweichungen von der Streukurve von KHK + Toluol- d_8 allerdings nur gering und sehr viel weniger ausgeprägt als es für eine fast vollständige Füllung der Mikro- bzw. Mikro- und Mesoporen zu erwarten wäre. Hierfür kommen zwei Erklärungen in Frage. Erstens ist es möglich, dass sich nur wenig Schwefel in den Mesoporen des Kohlenstoffs befindet und stattdessen zu großen Teilen innerhalb des Hohlräume lokalisiert ist. Zweitens könn-

te trotz der geringen Löslichkeit von Schwefel in Toluol (ca. 2.1 Gew.-% bei 20 °C)^[379] ein Teil des Schwefels aufgelöst worden sein, da das Lösungsmittel in großem Überschuss zugesetzt wurde. Für die zweite Erklärung spricht, dass nach den Messungen teilweise Schwefel-Kristalle im Kohlenstoff-Pulver beobachtet werden konnten. Im Anhang auf S. 351 befindet sich außerdem die Aufnahme einer monolithischen Probe, in der das Auftreten von Schwefel-Kristallen nach der Messung mit Toluol relativ gut zu erkennen ist. (Diese Art von Proben wird in den nächsten beiden Kapiteln dieser Arbeit noch eingehender diskutiert.) Zudem ist denkbar, dass sich Schwefel in dem amorphen Zustand, in dem er in Mesoporen vorliegt, besser in Toluol löst als kristalliner Schwefel.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass SANS-Messungen an Hohlkugel/Schwefel-Kompositen zeigen, dass Schwefel zumindest teilweise in den Mikro- und Mesoporen der Komposite vorhanden ist. Schwierigkeiten bereiten allerdings die schnelle Verdampfung von Toluol und die Löslichkeit von Schwefel in diesem, weshalb eine quantitative Auswertung der Streukurven nicht möglich ist.

V-SANS

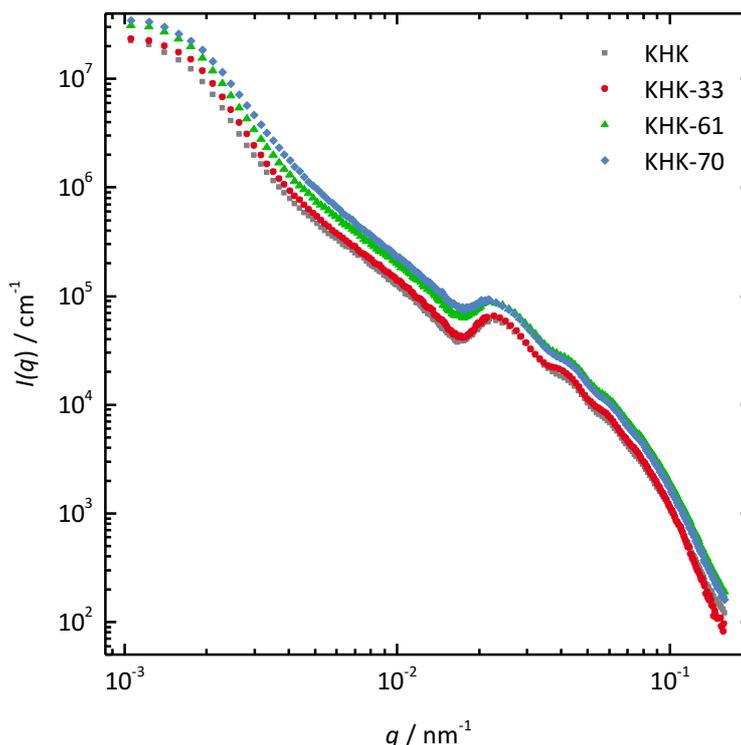


Abbildung 88: V-SANS-Kurven der Kohlenstoff-Hohlkugeln und der Hohlkugel/Schwefel-Komposite.

Im Bereich sehr kleiner Winkel wurden Komposite, die bei Umgebungsdruck durch Schmelzimpregnierung mit 33, 61 und 70 Gew.-% Schwefel beladen wurden, analysiert. Diese sind wie zuvor nach dem Prinzip KHK- n_s benannt. Abbildung 88 zeigt die V-SANS-Kurven dieser Komposite im Vergleich zu der Kurve der reinen Hohlkugeln. Die vier Kurven zeigen

keine deutlichen Unterschiede im Verlauf. Lediglich die Streukurven von KHK-61 und KHK-70 weisen über den gesamten Messbereich eine etwas höhere Intensität auf. Die höhere Intensität dieser Kurven könnte wie bereits im Zusammenhang mit den Messungen im SANS-Bereich diskutiert, darauf zurückzuführen sein, dass die Poren der Schale mit Schwefel gefüllt sind und damit der Streukontrast zwischen Schale und – leerem – Hohlraum erhöht ist. Dies könnte ein erstes Indiz dafür sein, dass die Schlussfolgerung aus dem vorherigen Abschnitt, dass der Hohlraum nicht mit Schwefel gefüllt wird, zutreffend ist. Da hier aber noch ein Dreiphasensystem vorliegt, kann dies nicht mit Sicherheit gesagt werden.

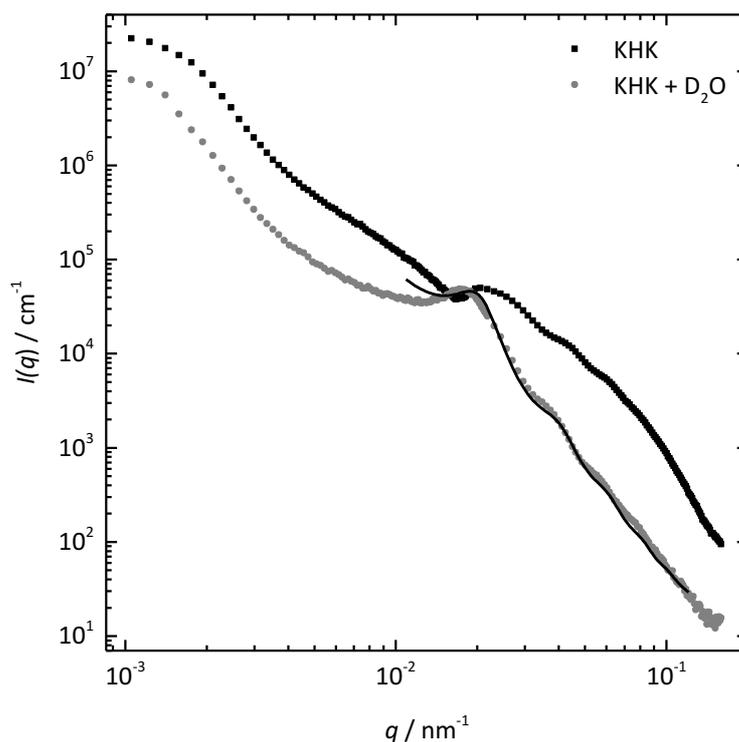


Abbildung 89: V-SANS-Kurve der Kohlenstoff-Hohlkugeln im Vergleich zur ihrer Streukurve nach Kontrastanpassung mit D_2O . Als schwarze Linie ist außerdem die anhand eines Kugel-Modells an die Streukurve nach Kontrastanpassung angepasste Kurve gezeigt.

Da sich bei den Messungen im SANS-Bereich gezeigt hat, dass bei einer Kontrastanpassung mit Toluol- d_8 der Schwefel zumindest teilweise wieder aus den Poren herausgelöst wird, wurde in diesem Fall D_2O als Lösungsmittel für die Kontrastanpassung gewählt. In Abbildung 89 sind erneut zunächst die Streukurve der unbeladenen Hohlkugeln sowie ihre Streukurve nach Kontrastanpassung gezeigt. Für eine vollständige Füllung der Poren in der Schale und des Hohlraums mit D_2O würde eine konstante Abnahme der Streukurve mit dem Streuvektor erwartet. Dies ist jedoch nicht der Fall. Die Streukurve von KHK- D_2O zeigt ein Streusignal, das nach wie vor einem sphärischen Formfaktor zuzuordnen ist. Im Vergleich zur Streukurve der reinen Hohlkugeln sind jedoch trotzdem einige Unterschiede zu beobachten. So ist das Maximum des ersten Signals zu größeren Streuvektoren verschoben und die Abnahme der Streuintensität

folgt einem Verlauf, der typisch für Streuung an Kugeln ist. Dies lässt vermuten, dass nur die Poren in der Schale der Hohlkugeln mit D_2O gefüllt sind und dieses Streusignal durch Kugeln aus Luft in einer Matrix mit der Streulängendichte von Kohlenstoff hervorgerufen wird. In Abbildung 90 ist schematisch dargestellt, was das bedeutet.

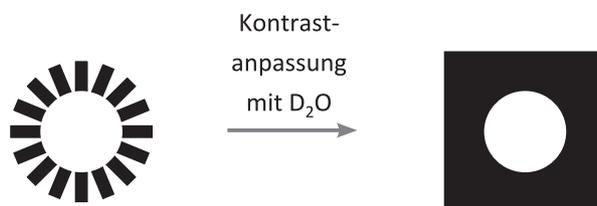


Abbildung 90: Schematische Darstellung der Struktur, die sich bei Kontrastanpassung der Kohlenstoff-Hohlkugeln mit D_2O ergibt.

Um diese Hypothese zu überprüfen, wurde die Kurve mit einem Kugel-Modell als Formfaktor gefittet, wobei für die Kugeln die Streulängendichte von Luft ($\rho_{\text{Luft}} \approx 0 \text{ \AA}^2$) und für die Umgebung die Streulängendichte von Kohlenstoff ($\rho_C = 6.0 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^2$) angenommen wurde. Für die Größenverteilung der Kugeln wurde wie zuvor im Kern/Schale-Modell eine Schulz-Flory-Verteilung zu Grunde gelegt. Die für den Formfaktor verwendete Gleichung ist im Anhang wiedergegeben (Gleichung A8, S. 350). Für die Wechselwirkung der Partikel wurde wie im Kern/Schale-Modell ein Strukturfaktor ausgewählt, der dieses auf Basis eines Modells harter Kugeln beschreibt. Die auf diesem Weg erhaltene angepasste Kurve ist ebenfalls in Abbildung 89 dargestellt.

Die Übereinstimmung zwischen Fit und Originaldaten ist nicht so gut wie für die Streukurve vor der Kontrastanpassung, was sich auch in einem höheren reduzierten χ^2 von 373 widerspiegelt. Dies kann verschiedene Ursachen haben. Einerseits ist es möglich, dass das angenommene Modell nicht vollständig zutreffend ist und andererseits kann die Abweichung aber auch dadurch zu erklären sein, dass die Streulängendichten von Kohlenstoff und D_2O nicht vollständig übereinstimmen ($\rho_C = 6.0 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^2$ im Vergleich zu $\rho_{D_2O} = 6.36 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^2$) und daher keine 100 %ige Kontrastanpassung vorliegt.

Aus dem Fit ergibt sich für den Durchmesser der Luftkugeln D_{Kugel} ein Wert von 306 nm bei einem Verhältnis σ/D_{Kugel} von 0.753. Der erhaltene Durchmesser ist knapp 6 % kleiner als die 324 nm, die aus der Streukurve der nicht mit Toluol- d_8 versetzten Hohlkugeln für deren Hohlraum ermittelt wurden. Dies könnte auf eine dünne Schicht von D_2O , die im Hohlraum auf der Wand des Kohlenstoffs adsorbiert wird, zurückzuführen sein. Die Breite der Verteilung der Kugeldurchmesser ist allerdings deutlich höher als die der Hohlraumdurchmesser, für die $\sigma/D_{\text{Hohlraum}}$ bei 0.154 lag. Dies deutet darauf hin, dass die Schicht an adsorbiertem D_2O nicht immer gleich dick ist. Dass der Hohlraum nicht mit D_2O gefüllt wird, ist wahrscheinlich mit der schlechten Benetzbarkeit von Kohlenstoff mit D_2O und dem geringen Adsorptionspotential von Makroporen zu begründen.

Abbildung 91 zeigt die Streukurven der Komposite nach Kontrastanpassung mit D_2O im Vergleich zur Kurve von KHK + D_2O . Im Vergleich zu den Kurven vor Kontrastanpassung zeigen diese deutliche Unterschiede. Die Kurven der Komposite weisen alle eine höhere Intensität auf als die der unbeladenen Hohlkugeln, wobei diese mit steigendem Schwefel-Anteil zunimmt. Außerdem wird das durch die Streuung an sphärischen Partikeln hervorgerufene Maximum von KHK + D_2O für die mit Schwefel imprägnierten Proben zu kleineren Streuvektoren verschoben: von 0.0177 nm^{-1} für KHK + D_2O zu 0.0172 nm^{-1} für KHK-33 + D_2O und 0.0170 nm^{-1} für KHK-61 + D_2O . Zudem ist mit zunehmendem Schwefel-Anteil eine geringere Ausprägung des Formfaktors der Kugeln zu beobachten, was dazu führt, dass für KHK-70 + D_2O kein eindeutiges Maximum mehr bestimmt werden kann.

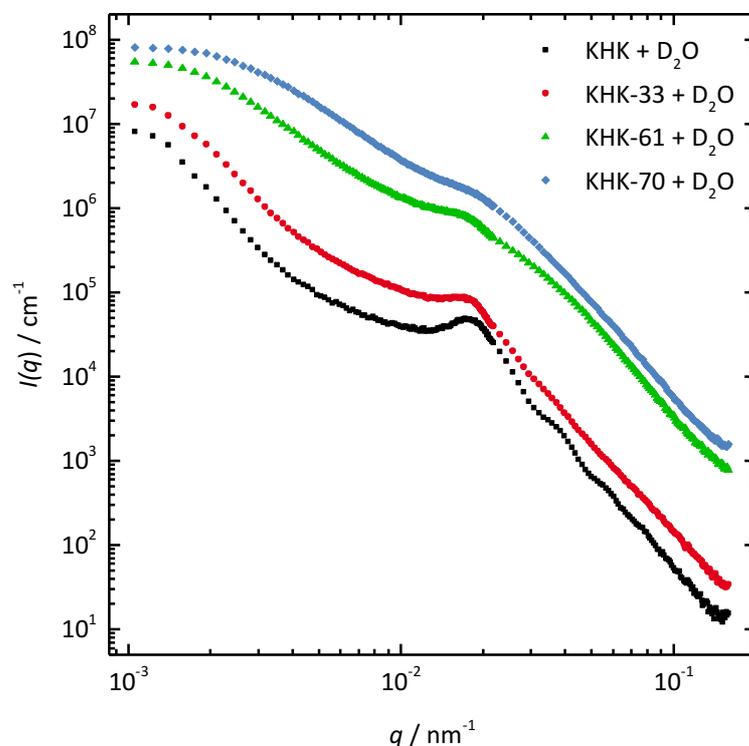


Abbildung 91: V-SANS-Kurven der Kohlenstoff-Hohlkugeln und der Hohlkugel/Schwefel-Komposite nach Kontrastanpassung mit D_2O .

Die Zunahme der Streuintensität mit dem Schwefel-Anteil ist zu erwarten, da der Einfluss der durch die Kohlenstoff-Matrix hervorgerufenen Streuung durch die Zugabe von D_2O , auch ohne vollständige Füllung des Hohlraums mit D_2O , vermindert sein sollte. Im Gegenzug wird dadurch der Einfluss der Streuung des Schwefels erhöht. Die Verschiebung des Maximums deutet auf eine Zunahme des Durchmessers der Kugeln durch die Imprägnierung mit Schwefel hin. Dass der sphärische Formfaktor in den Kompositen dabei weniger ausgeprägt ist, könnte durch eine ungleichmäßige Beladung der Hohlkugeln mit Schwefel erklärt werden.

Um zu ermitteln, was für eine Struktur die Streukurven in Abbildung 91 hervorruft, müssen Modellfunktionen, die die verschiedenen Möglichkeiten der Schwefel-Verteilung in den Hohl-

kugeln beschreiben, an die Kurven angepasst werden. In Abbildung 92 ist schematisch dargestellt, wie sich die Imprägnierung mit Schwefel und die Kontrastanpassung mit D_2O auf den in der V-SANS-Messung sichtbaren Streukontrast auswirken. Kohlenstoff ist dabei in schwarz und Schwefel in Gelb dargestellt. Da die Mesoporen in diesem Messbereich nicht aufgelöst werden können, sind sie in der Darstellung nicht berücksichtigt. Eine Füllung dieser Poren mit Schwefel ist stattdessen durch eine graue Farbe der Schale gekennzeichnet. Der Grund dafür ist, dass sich der Streukontrast der gesamten Schale gegenüber Luft durch die Füllung der Mesoporen mit Schwefel nur wenig ändert, weil die Differenz der Streulängendichten von Kohlenstoff und Schwefel deutlich größer ist als die von Schwefel und Luft ($\rho_C = 6.0 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^2$ im Vergleich zu $\rho_S = 1.1 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^2$ und $\rho_{\text{Luft}} \approx 0 \text{ \AA}^2$).

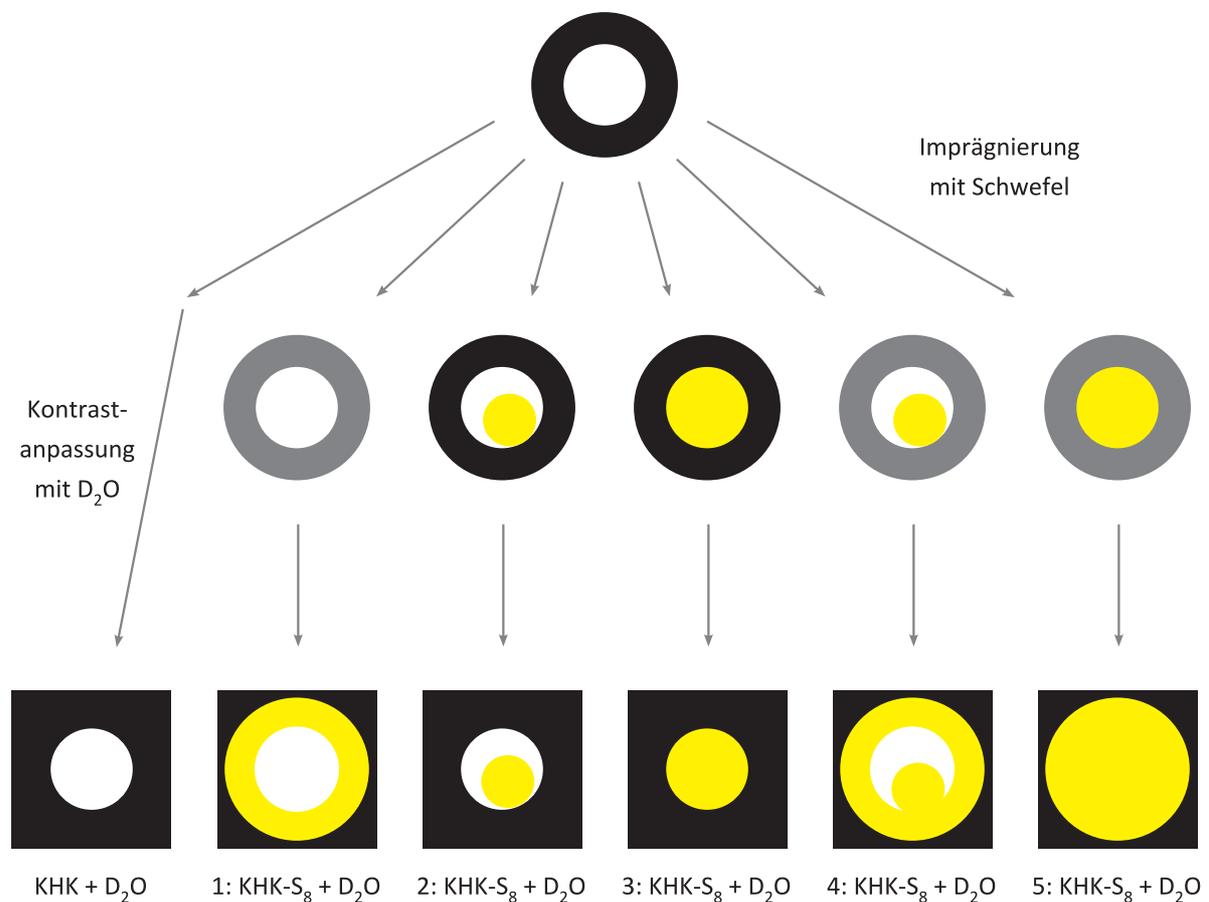


Abbildung 92: Schematische Darstellung des Einflusses von Schwefel-Imprägnierung und Kontrastanpassung auf den Streukontrast der Hohlkugeln am Beispiel der verschiedenen möglichen Schwefel-Verteilungen. Eine graue Schale in Folge der Imprägnierung mit Schwefel steht für eine Füllung der Poren in der Schale mit Schwefel. In Folge der Kontrastanpassung von Umgebung und Kohlenstoff wird der Schwefel in der Schale sichtbar.

In Bezug auf die Kontrastanpassung mit D_2O wird zur Ermittlung der entstehenden Strukturen angenommen, dass D_2O in den Kompositen nur verbleibende Poren in der Schale, aber nicht den Hohlraum füllt. Diese Annahme basiert darauf, dass für die reinen Hohlkugeln beobachtet

wurde, dass keine Füllung des Hohlraums mit D_2O stattfindet. Durch die Anpassung der Streulängendichte der Umgebung an die Streulängendichte des Kohlenstoffs wird in den Kompositen, die Schwefel in der Schale enthalten, die Streuung des Schwefels sichtbar, was durch eine Gelbfärbung der Schale dargestellt ist.

Von den nach Kontrastanpassung des Kohlenstoffs gebildeten Systemen stellen nur die Strukturen 3 und 5 kein Dreiphasensystem mehr dar. Um eine Auswertung der Streukurven anhand der übrigen Modelle zu ermöglichen, muss die Streukurve von KHK + D_2O von den Kurven der Komposite mit D_2O abgezogen werden. Durch dieses Vorgehen wird die Streuung der Luftkugel im Hohlraum herausgerechnet und der Streubeitrag des Schwefels isoliert. Abbildung 93 gibt dies schematisch für die Strukturen 1, 2 und 4 wieder. Der Fehler, der durch Subtraktion der Streuung der Luftkugel von den Strukturen 2 und 4 entsteht, ist vermutlich größer als wenn, wie bei Struktur 1, von einem leeren Hohlraum ausgegangen wird. Wenn eine Auswertung anhand dieser Modelle erfolgen soll, lässt sich dieser Schritt jedoch nicht vermeiden.

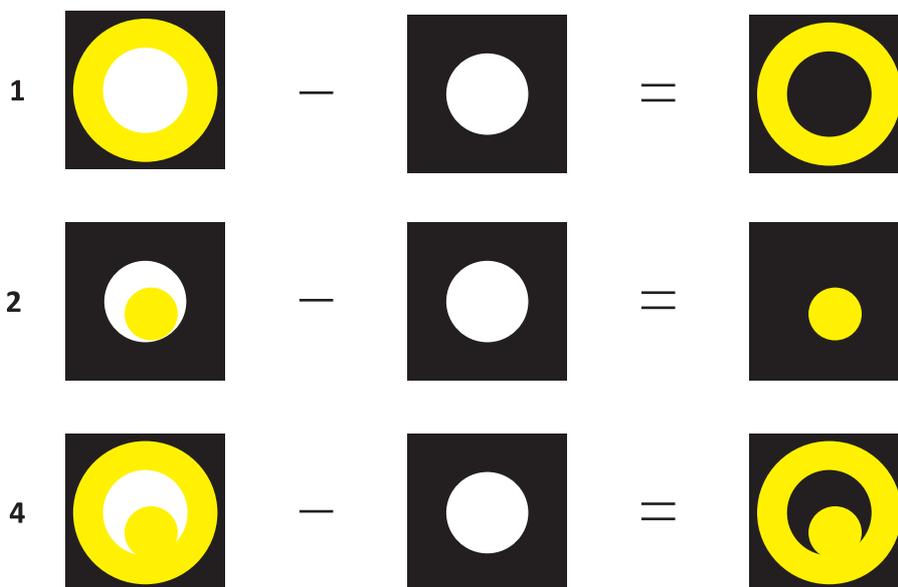


Abbildung 93: Schematische Darstellung der Strukturen, die durch Subtraktion der Streukurve von KHK- D_2O von den Streukurven der Komposite 1, 2 und 4 mit D_2O entstehen.

Damit ergeben sich als mögliche Strukturen zur Beschreibung der Streuung des Schwefels Schwefel-Kugeln (Struktur 2, 3 und 5), eine Schwefel-Hohlkugel (Struktur 2) und Schwefel-Dotter/Schale-Partikel (Struktur 4). In Tabelle 14 sind die Modell-Systeme angegeben, anhand derer die unterschiedlichen Strukturen beschrieben werden können, und an welche Streukurven diese jeweils angepasst wurden.

Im Folgenden werden die Resultate der Anpassung vorgestellt und diskutiert, die zu den besten und in sich schlüssigsten Ergebnissen führte. Detaillierte Informationen zu den übrigen Anpassungen und die zugehörigen Abbildungen finden sich im Anhang ab S. 351.

Tabelle 14: Modelle zur Beschreibung der möglichen Schwefel-Strukturen.

Struktur	Modell-System	Anpassung an
1	Kern/Schale-Modell mit Kohlenstoff-Kern und -Umgebung sowie Schwefel-Schale	Streukurve nach Kontrastanpassung und Subtraktion der Kurve von KHK + D ₂ O
2	Schwefel-Kugel in Kohlenstoff-Matrix	Streukurve nach Kontrastanpassung und Subtraktion der Kurve von KHK + D ₂ O
3&5	Schwefel-Kugel in Kohlenstoff-Matrix	Streukurve nach Kontrastanpassung
4	Kern/Schale/Schale-Modell mit Schwefel-Kern, Kohlenstoff-Schale und Schwefel-Schale in einer Kohlenstoff-Matrix	Streukurve nach Kontrastanpassung und Subtraktion der Kurve von KHK + D ₂ O

Die besten Ergebnisse lieferte das Modell der Schwefel-Hohlkugel. Als Modellfunktion zum Anpassen der Streukurve wurde die gleiche Funktion verwendet wie für die reinen Hohlkugeln mit dem Unterschied, dass für Kern und Umgebung die Streulängendichte von Kohlenstoff angenommen wurde ($\rho_c = 6.0 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^2$) und für die Schale die Streulängendichte von Schwefel ($\rho_s = 1.1 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^2$). Abbildung 94 zeigt die Streukurven, die sich nach Subtraktion der Streukurve von KHK + D₂O von den Streukurven der Komposite ergeben, zusammen mit den auf dem beschriebenen Weg erhaltenen angepassten Kurven.

Alle angepassten Kurven zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den gemessenen Kurven. In Tabelle 15 sind die aus den angepassten Kurven berechneten Werte für den Hohlraumdurchmesser, die Schalendicke und den Durchmesser des gesamten Partikels zusammen mit den Werten für $\sigma/D_{\text{Hohlraum}}$ bzw. σ/d_{Schale} sowie dem Ergebnis für das reduzierte χ^2 den Werten gegenübergestellt, die für die reinen Hohlkugeln erhalten wurden. Dabei handelt es sich für die Komposite um die Werte der hypothetischen Schwefel-Hohlkugel.

Für KHK-33 ergibt sich ein deutlich kleinerer Hohlraumdurchmesser als für die unbeladenen Hohlkugeln, während KHK-61 und KHK-70 einen ähnlichen Durchmesser aufweisen. Dies ist ein guter Hinweis darauf, dass in KHK-61 und KHK-70 keine Füllung des Hohlraums mit Schwefel stattfindet. Der kleinere Hohlraumdurchmesser, der sich für KHK-33 ergibt, kann verschiedene Ursachen haben. Einerseits ist es möglich, dass sich Schwefel auf der inneren Oberfläche der Schale befindet, sodass der Hohlraumdurchmesser verringert wird. Andererseits ist es aber auch denkbar, dass bei diesem niedrigen Schwefel-Anteil noch ausreichend Poren in der Schale frei sind, sodass etwas D₂O in den Hohlraum eindringt und dessen Durchmesser verringert, wie es auch für die unbeladenen Hohlkugeln mit D₂O beobachtet wurde. Eine dritte Möglichkeit wäre, dass sich durch die Subtraktion von KHK + D₂O von KHK-33 + D₂O ein vergleichsweise großer Fehler auf der neuen Kurve ergibt, da die beiden Kurven eine ähnliche

Intensität aufweisen. Die Möglichkeit, dass eine teilweise Füllung des Hohlraums mit Schwefel stattfindet, ist die unwahrscheinlichste der drei Erklärungen, weil dieser Effekt auch in KHK-61 und KHK-70 messbar sein sollte. Ob die Abweichung dagegen auf das Vorhandensein von D_2O im Hohlraum oder auf Ungenauigkeiten durch die Subtraktion der Streukurven zurückzuführen ist, kann nicht zweifelsfrei festgestellt werden.

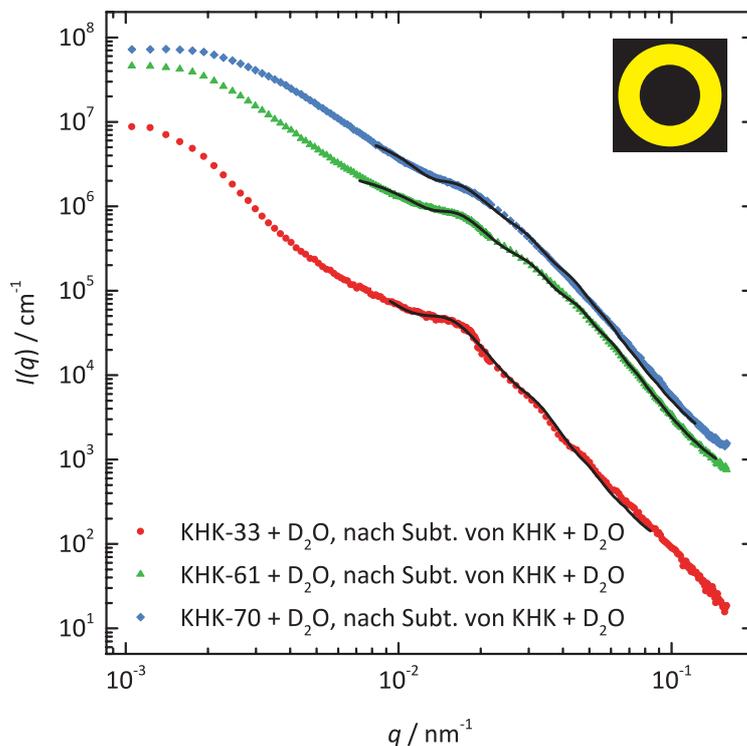


Abbildung 94: V-SANS-Kurven der Hohlkugel/Schwefel-Komposite nach Kontrastanpassung mit D_2O und Subtraktion der Streukurve von KHK + D_2O . Als schwarze Linien sind außerdem die anhand eines Hohlkugel-Modells an die Streukurven angepassten Kurven gezeigt.

Ein weiteres Indiz dafür, dass der Hohlraum nicht mit Schwefel gefüllt wird, ist die Zunahme der Dicke der Schwefel-Schale mit steigendem Schwefel-Anteil. Während diese in KHK-33 eine geringere Dicke aufweist als die Kohlenstoff-Schale, sind die Werte für KHK und KHK-61 identisch. Die Schwefel-Schale in KHK-70 ist sogar dicker als die Kohlenstoff-Schale der Hohlkugeln, was sich damit deckt, dass im vorherigen Abschnitt für diese Schwefel-Beladung Schwefel außerhalb der Hohlkugeln beobachtet wurde. Die Breite der Verteilungen von Hohlraumdurchmesser und Schalendicke der Schwefel-Hohlkugeln ist für alle drei Proben sehr viel höher als für die Kohlenstoff-Hohlkugeln. Dies kann durch eine ungleichmäßige Füllung der Kohlenstoff-Schale mit Schwefel und im Fall von KHK-70 auch mit einer ungleichmäßigen Verteilung des Schwefels auf der Außenseite der Partikel erklärt werden. Der niedrigere Volumenbruch, der außerdem aus den Streukurven der Komposite ermittelt wurde, ist darauf zurückzuführen, dass diese nach der Kontrastanpassung mit D_2O weniger dicht gepackt vorliegen.

Tabelle 15: Aus den V-SANS-Messungen der Hohlkugeln und der Composite erhaltene Werte für Hohlraumdurchmesser D_{Hohlraum} , Schalendicke d_{Schale} , Partikeldurchmesser D_{Partikel} und das Verhältnis der jeweiligen Standardabweichung σ zu D_{Hohlraum} bzw. d_{Schale} sowie Volumenbruch der Partikel und reduziertes χ^2 des jeweiligen Fits.^a

	KHK	KHK-33	KHK-61	KHK-70
$D_{\text{Hohlraum}} / \text{nm}$	324	263	337	338
$d_{\text{Schale}} / \text{nm}$	31	21	31	35
$D_{\text{Partikel}} / \text{nm}$	(386)	(305)	(399)	(408)
$\sigma / D_{\text{Hohlraum}}$	0.154	0.508	0.262	0.257
$\sigma / d_{\text{Schale}}$	0.248	2.83	0.810	0.919
Volumenbruch	0.358	0.207	0.267	0.242
reduziertes χ^2	267.5	23.8	35.0	103.4

^a Werte in Klammern wurden rechnerisch aus den übrigen Werten ermittelt.

Die angepassten Kurven, die mit den übrigen Modell-Systemen erhalten wurden und im Anhang ab S. 351 diskutiert werden, liefern entweder keine in sich konsistenten Ergebnisse (Struktur 2 und 4) oder weisen keine gute Übereinstimmung mit den Streukurven auf (Struktur 3 und 5). Dies zeigt, dass das Modell der Schwefel-Hohlkugel das zutreffendste Modell ist, womit mit hoher Wahrscheinlichkeit davon ausgegangen werden kann, dass eine Füllung des Hohlraums mit Schwefel nicht stattfindet.

Abbildung 95 zeigt nochmal schematisch, wie die Füllung der Hohlkugeln nach den Ergebnissen der SANS und V-SANS Messungen vermutlich abläuft.

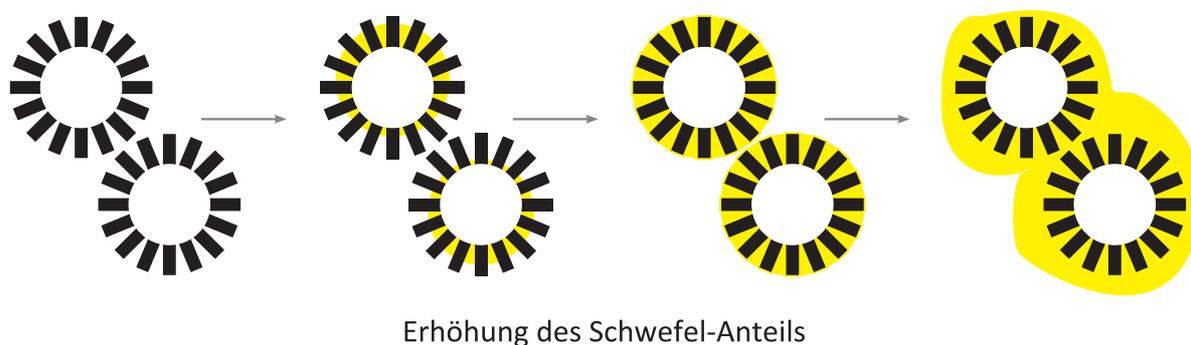


Abbildung 95: Schematische Darstellung der sukzessiven Füllung der Poren der Kohlenstoff-Hohlkugeln mit Schwefel.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Neutronenkleinwinkelstreuungsmessungen zwar einige Schwierigkeiten für die Auswertung mit sich bringen – wie das Verdampfen des

Lösungsmittels bei Kontrastanpassung mit Toluol- d_8 und eine erhöhte Löslichkeit des Schwefels in selbigem sowie eine schlechte Benetzung des Kohlenstoffes bei Verwendung von D_2O – im Großen und Ganzen aber die Ergebnisse bestätigen, die mit Röntgendiffraktometrie, Raman-Spektroskopie und Rasterelektronenmikroskopie erhalten wurden.

4.2.3 Komposite aus aktivierten Hohlkugeln und Schwefel

Um zu untersuchen, ob die Unzugänglichkeit des Hohlraums eine konkrete Schwierigkeit der Hohlkugeln ist oder ob diese auch bei anderen Systemen besteht, wurden die mit einem KOH zu Kohlenstoff-Verhältnis von 3:1 aktivierten Hohlkugeln, die in Abschnitt 4.1.3 vorgestellt wurden, ebenfalls mit Schwefel imprägniert. Das kumulative Volumen der Poren bis 30 nm in dieser Probe lag bei $1.20 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Damit sollten diese Poren, die analog zu den Poren in der Schale der Hohlkugeln zu betrachten sind, nach Gleichung 25 und 26 einen Schwefel-Anteil von 69 Gew.-% fassen können. Da sich gezeigt hat, dass die Imprägnierungsmethode unerheblich für die Zugänglichkeit des Hohlraums ist, wurde lediglich eine Schmelz-Imprägnierung bei Umgebungsdruck durchgeführt. Als zu untersuchende Schwefel-Beladungen wurden wieder 60 und 70 Gew.-% gewählt. Die Benennung der Proben erfolgt im Folgenden als a-KHK- w_s , wobei a-KHK für „aktivierte Hohlkugeln“ steht und w_s wie zuvor den Gewichtsanteil an Schwefel im Komposit angibt.

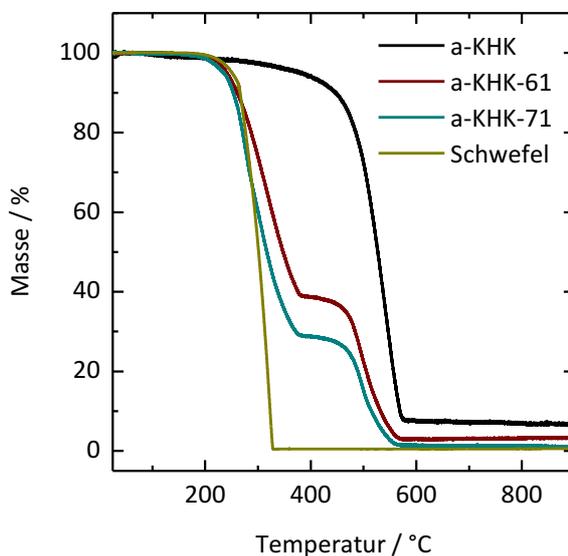


Abbildung 96: Thermogravimetrische Analyse (in Luft, Heizrate: $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) von a-KHK, Kompositen aus a-KHK und Schwefel sowie reinem Schwefel.

Das genaue Verhältnis von Kohlenstoff zu Schwefel in den Kompositen wurde wieder durch thermische Analyse ermittelt. Die zugehörigen Kurven sind in Abbildung 96 zusammen mit den TG-Kurven von a-KHK und reinem Schwefel gezeigt. Es ist wieder eine zweistufige Verbrennung der Komposite zu beobachten, wobei zwischen 200 und 380 °C der Schwefel ver-

brennt und darüber, ab etwa 430 °C, der Kohlenstoff. Massenverluste unterhalb von 150 °C sind auf am Kohlenstoff adsorbiertes Wasser zurückzuführen. Wie bereits zuvor beobachtet, weist Schwefel in den Kompositen zum Teil eine höhere Verbrennungstemperatur auf als elementarer Schwefel, der bereits bei 330 °C vollständig verbrannt ist. Dies stützt die Vermutung, dass dieses Verhalten auf die Adsorption von Schwefel in den Mikroporen des Kohlenstoffs zurückzuführen ist.

Die erhaltenen Werte für den Wasser-, Schwefel-, und Kohlenstoffanteil sowie die Restmasse nach Verbrennung der Proben sind in Tabelle 16 wiedergegeben. Das gewünschte Verhältnis von Kohlenstoff zu Schwefel wurde in etwa erreicht. Die hohe Restmasse von a-KHK ist vermutlich auf Reste einer Mischung von Kaliumoxiden und -hydroxiden aus der Aktivierung zurückzuführen (siehe Abschnitt 4.1.3).

Tabelle 16: Gewünschtes Verhältnis von Kohlenstoff zu Schwefel sowie aus der thermogravimetrischen Analyse ermittelte Wasser-, Schwefel- und Kohlenstoff-Anteile der a-KHK/Schwefel-Komposite sowie ihre Restmasse nach der Thermogravimetrie.^a

	gewünschtes C/S-Verhältnis	Wasser / %	Schwefel / %	Kohlenstoff / %	Restmasse / %
a-KHK	-	1.2	-	92.3	6.6
Schwefel	-	-	99.5	-	0.6
a-KHK-61	60:40	0.2	61.2	35.6	3.2
a-KHK-71	70:30	0.2	71.1	27.5	1.0

^a Werte, die in Summe von 100 % abweichen, sind auf die Messungenauigkeit der thermogravimetrischen Analyse zurückzuführen.

Die Charakterisierung der Komposite aus a-KHK und Schwefel erfolgte wie zuvor die Charakterisierung der Komposite aus Hohlkugeln und Schwefel zunächst durch Röntgenpulverdiffraktometrie und Raman-Spektroskopie. Beides ist in Abbildung 97 dargestellt.

In den pXRDs fällt zunächst auf, dass a-KHK-61 einen sehr deutlichen, wenn auch breiten Reflex bei ungefähr $24.5^\circ 2\theta$ zeigt, obwohl der 002-Reflex des Kohlenstoffs in a-KHK aufgrund der Aktivierung nur wenig ausgeprägt ist (siehe auch Abschnitt 4.1.3). Dieser Reflex kann eigentlich nur durch in den Poren des Kohlenstoffs vorliegenden Schwefel hervorgerufen werden und ist mit einem mittleren d -Wert von 3.60 \AA möglicherweise auf den Abstand zwischen zwei Schwefelmolekülen zurückzuführen, wie er in flüssigem Schwefel zu beobachten ist.^[378] Dies ist ein sehr guter Hinweis darauf, dass das Ausbleiben scharfer Reflexe, wenn Schwefel in den Mikro- oder Mesoporen von Kohlenstoff vorliegt, nicht auf die geringe Ausdehnung der Kristallite zurückzuführen ist, sondern dass Schwefel in den Poren tatsächlich amorph vorliegt. Auf jeden Fall deutet das Ausbleiben der Reflexe kristallinen Schwefels in a-KHK-61 darauf hin, dass in dieser Probe der Schwefel vollständig in den Poren des Kohlenstoffs vorliegt.

a-KHK-71 zeigt dagegen deutlich die Reflexe kristallinen α -Schwefels, sodass davon ausgegangen werden kann, dass sich der Schwefel bei dieser Beladung entweder in den Makroporen des aktivierten Materials oder wie bei den Kohlenstoff-Hohlkugeln außerhalb der Poren auf der Oberfläche des Kohlenstoffs befindet. Diese Vermutung wird durch die Raman-Spektren der Komposite gestützt, die für a-KHK-61 nur die Banden des Kohlenstoffs zeigen, während für a-KHK-71 auch die Banden des Schwefels sichtbar sind (siehe Abschnitt 4.2.1.2 für die Zuordnung der Banden). Das Ausbleiben von Raman-Banden für Schwefel, der in den Mesoporen von Kohlenstoff eingelagert ist, wurde, wie in Abschnitt 4.2.1.2 bereits beschrieben, in der Literatur schon häufiger beobachtet,^[291,362,363] konnte bisher allerdings nicht aufgeklärt werden.

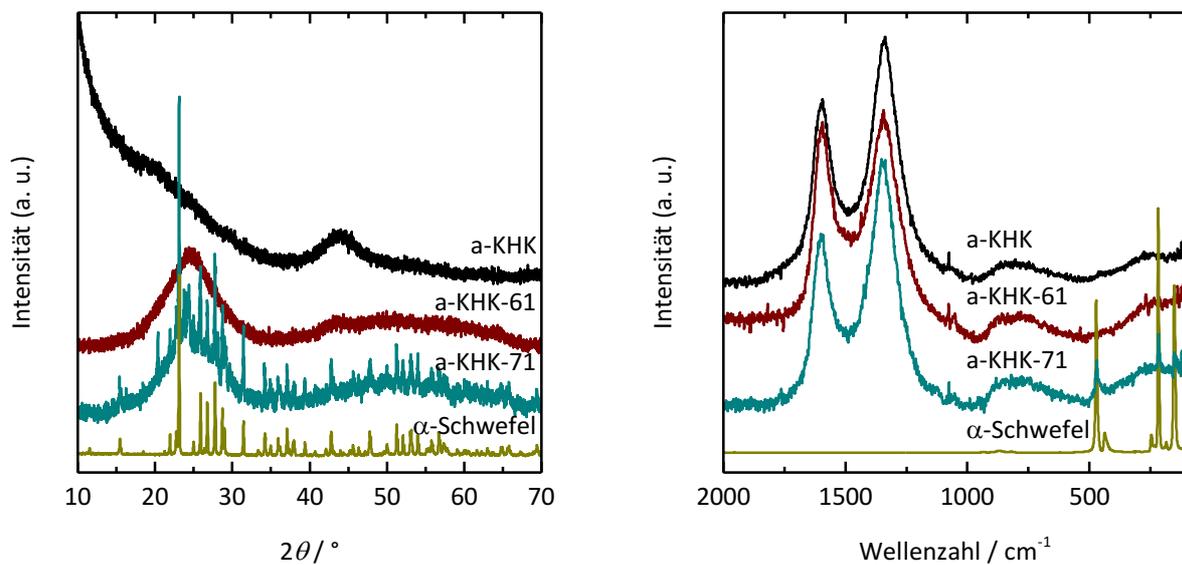


Abbildung 97: Weitwinkel-Diffraktogramme (links) sowie Raman-Spektren (rechts) von Kompositen aus aktivierten Hohlkugeln und Schwefel. Die Diffraktogramme bzw. Spektren sind normiert und zur Erhöhung der Übersichtlichkeit entlang der y-Achse gegeneinander verschoben.

Zur Unterstützung der Analyse mit Röntgenpulverdiffraktometrie und Raman-Spektroskopie wurden REM-Aufnahmen der Komposite angefertigt, die in Abbildung 98 gezeigt sind. Ähnlich wie für die Hohlkugeln ist zu sehen, dass a-KHK-61 äußerlich ausschließlich das durch Aktivierung der Hohlkugeln entstandene Material zeigt, während für a-KHK-71 zusätzlich eine zweite Phase auf dem Kohlenstoff zu beobachten ist. Die Makroporen des Materials sind nach wie vor vorhanden und scheinen, soweit dies erkennbar ist, keine größeren Mengen Schwefel zu enthalten.

Die Ergebnisse von EDX-Messungen auf dem Kohlenstoff und der zweiten Phase sind in Abbildung 99 dargestellt. Die jeweils analysierten Bereiche sind in der REM-Aufnahme von a-KHK-71 in den entsprechenden Farben markiert. Es zeigt sich, dass die zweite Phase einen deutlich höheren Schwefel-Anteil aufweist als das übrige Material. Es scheint sich demnach wieder um Schwefel zu handeln. Der immer noch relativ hohe gemessene Anteil von Kohlenstoff in dieser Phase ist darauf zurückzuführen, dass die Proben vor der Untersuchung mit

EDX mit einer Kohlenstoff-Schicht bedampft werden mussten. Zusätzlich zu den Signalen von Kohlenstoff, Sauerstoff und Schwefel finden sich in dem auf dem Kohlenstoff aufgenommenen Spektrum auch noch geringe Mengen an Kalium. Dieses konnte demnach nach der Aktivierung trotz wiederholten Waschens tatsächlich nicht vollständig aus dem Kohlenstoff entfernt werden.

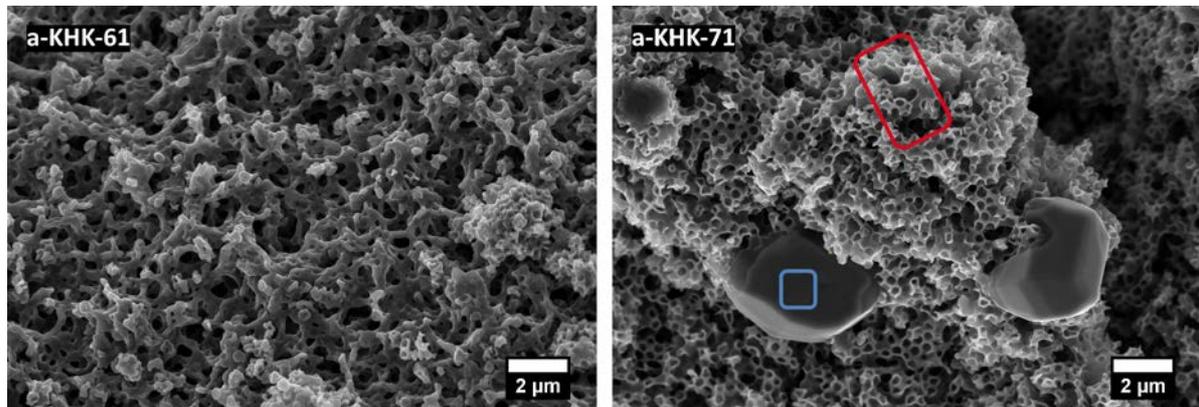


Abbildung 98: REM-Aufnahmen von a-KHK-61 und a-KHK-71. In der Aufnahme von a-KHK-71 ist durch farbige Rechtecke markiert, welche Bereiche mit EDX vermessen wurden. Die zugehörigen Spektren finden sich in Abbildung 99.

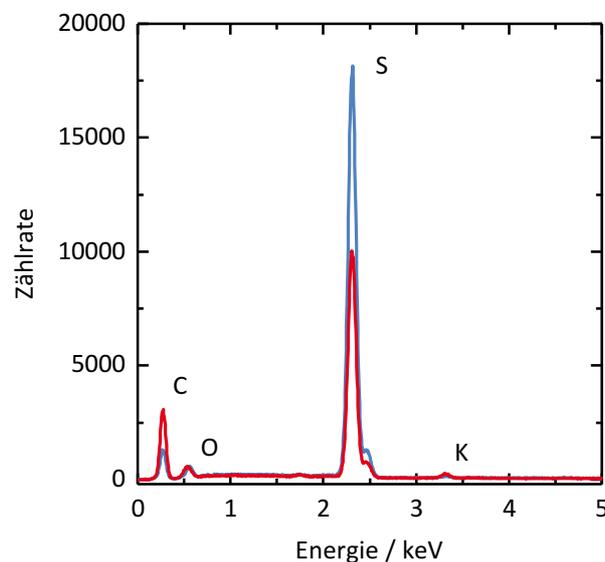


Abbildung 99: EDX-Spektren von a-KHK-71. Die jeweils vermessenen Bereiche sind in der REM-Aufnahme in Abbildung 98 in korrespondierenden Farben (rot und blau) markiert.

Ob die Schwefel-Ansammlungen im Material schon vor der Behandlung im Vakuum vorhanden sind oder ob sich diese erst währenddessen durch Schwefel, der sich zuvor in den Makroporen befand, gebildet werden, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden. Da die Untersuchungen von Raiß *et al.* jedoch gezeigt haben, dass Schwefel im Vakuum zum Kohlenstoff hin bzw.

in die Poren des Kohlenstoffs hinein diffundiert,^[286] kann vermutet werden, dass diese Ansammlungen schon vor der Vakuumbehandlung bestanden. Auf jeden Fall scheint der Schwefel, der sich in den Mikroporen befindet, im Vakuum nicht die Poren zu verlassen, sonst müssten sich in a-KHK-61 ähnliche Ansammlungen finden lassen.

Anhand von Stickstoff-Physisorptionsmessungen wurde die Porosität der Komposite untersucht. Auch hierbei gilt allerdings nach wie vor, dass die Ergebnisse mit Vorsicht zu betrachten sind, da sich die Proben während des Ausheizens und teilweise auch während der Messung im Vakuum befinden. In Abbildung 100 sind die Isothermen und die daraus mit einem QSDFT-Kernel berechneten kumulativen Porenvolumina von a-KHK und den Kompositen wiedergegeben. Das kumulative Porenvolumen wurde bestimmt, um das verbleibende Mikro- und Mesoporenvolumen von a-KHK-61 zu ermitteln. Das kumulative Porenvolumen von a-KHK-71 wurde nicht bestimmt, da für die Herstellung dieser Probe ein Schwefel-Volumen eingesetzt wurde, das größer ist als das Mikro- und Mesoporenvolumen der Probe vor der Imprägnierung.

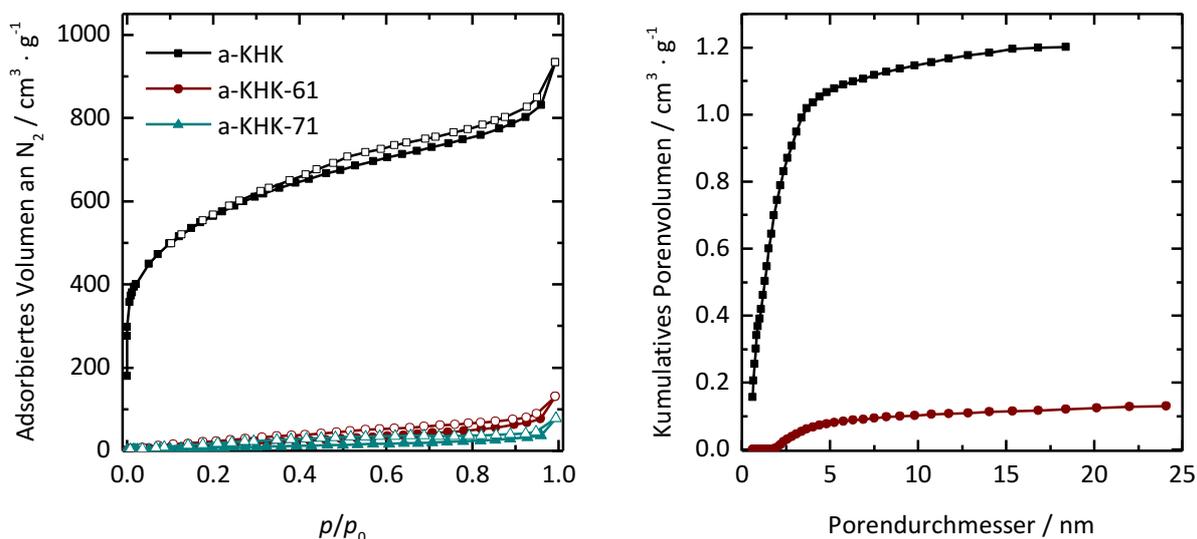


Abbildung 100: N₂-Physisorptionsisothermen (gemessen bei 77K) von a-KHK und der Komposite aus a-KHK und Schwefel (links) sowie die aus der Adsorptionsisotherme mit einem QSDFT-Kernel berechneten kumulativen Porenvolumina von a-KHK und a-KHK-61 (rechts).

Die Probe a-KHK weist eine BET-Oberfläche von 2013 m² · g⁻¹ und ein Porenvolumen von 1,20 cm³ · g⁻¹ für Poren kleiner als 20 nm auf, während das Komposit a-KHK-61 eine Oberfläche von 73 m² · g⁻¹ und ein Porenvolumen von 0,13 cm³ · g⁻¹ für Poren kleiner als 25 nm hat. Dies entspricht dem Porenvolumen, das die Probe bei der enthaltenen Menge an Schwefel nach Gleichung 42 (siehe S. 150) noch aufweisen sollte. In den aktivierten Proben scheinen also weniger Poren durch Schwefel blockiert zu werden als das in den nicht-aktivierten Hohlkugeln der Fall ist. Möglichweise ist dies dadurch zu erklären, dass in dem Porensystem, wie es in den aktivierten Hohlkugeln vorliegt, generell eine bessere Zugänglichkeit aller Poren gewährleistet ist

als in den Hohlkugeln, in denen viele Poren nur durch die Poren im äußeren Bereich der Schale zugänglich sind.

Alles in allem wurde für die Imprägnierung der aktivierten Hohlkugeln mit Schwefel jedoch ein ähnliches Ergebnis erhalten wie für die Imprägnierung der nicht-aktivierten Hohlkugeln: Wenn mehr Schwefel verwendet wird als die Probe an Mikro- und Mesoporenvolumen aufweist, finden sich Schwefel-Ansammlungen auf der Oberfläche des Kohlenstoffs. Eine Füllung der Makroporen kann nicht beobachtet werden, wobei allerdings nicht mit Sicherheit geklärt ist, ob diese auch tatsächlich nicht stattfindet.

4.2.4 Elektrochemische Charakterisierung eines Hohlkugel/Schwefel-Komposits

Für die elektrochemische Leistungsfähigkeit von Kohlenstoff/Schwefel-Kompositen ist es von Vorteil, wenn der Schwefel vollständig in den Poren der Matrix eingelagert ist (siehe auch Abschnitt 1.4.5.3).^[14,15,273] Da im Verlauf dieser Arbeit gezeigt werden konnte, dass dies bis zu einem Verhältnis von Hohlkugeln zu Schwefel von etwa 40:60 der Fall ist, wurde ein Komposit mit 61 Gew.-% Schwefel als Kathodenmaterial eingesetzt. Aus diesem Kompositmaterial wurden Kathoden mit einer Flächenbeladung von $2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ und daraus Zellen mit einem Elektrolyt zu Schwefel-Verhältnis (E/S-Verhältnis) von 10:1 hergestellt, die in einem Spannungsbereich zwischen 1.7 und 2.5 V gegen Li/Li⁺ zyklisiert wurden.* Hierfür wurde für den ersten Zyklus eine Rate von C/50 und für die folgenden Zyklen eine Rate von C/5 gewählt.

Abbildung 101 zeigt die Spannungsverläufe des ersten, 100. und 500. Zyklus einer solchen Zelle. Während der Entladung zeigen alle Kurven Plateaus bei etwa 2.35 und 2.1 V. Diese sind, wie in Abschnitt 1.4.2 beschrieben, auf die Reduktion elementaren Schwefels zu langkettigen Polysulfiden (Li_2S_x mit $6 \leq x \leq 8$) sowie deren Weiterreaktion zu kurzkettingen Polysulfiden (Li_2S_y mit $2 \leq y \leq 6$) und Li_2S zurückzuführen. Das während der ersten Entladung zu beobachtende Plateau bei 1.8 V kann durch die Zersetzung von Lithiumnitrat, das zur Unterdrückung des Polysulfid-Shuttles zugegeben wurde, an der Kathode erklärt werden.^[237] Während des Aufladens der Zelle treten jeweils zwei Spannungsplateaus bei 2.3 und 2.4 V auf. Diese entsprechen der, ebenfalls bereits in Abschnitt 1.4.2 diskutierten, zweistufigen Re-Oxidation der Lithium(poly)sulfide zu Schwefel.

Außerdem ist in Abbildung 101 die Auftragung der Flächenkapazität und Coulomb-Effizienz gegen die Anzahl der Zyklen gezeigt. Nach einer hohen Anfangskapazität von $2.73 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($1365 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) nimmt die Kapazität der Zelle innerhalb der ersten 75 Zyklen auf etwa $1 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($500 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) ab. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass durch die Reduktion von Lithiumnitrat an der Kathode einerseits in den ersten Zyklen die Kapazität erhöht wird und andererseits nachdem das Nitrat verbraucht ist, der Polysulfid-Shuttle verstärkt zu beobachten ist. Dies wird auch durch Untersuchungen von Jozwiuk *et al.*^[249] und Rosenman *et al.*^[380] angedeutet. Nach dieser ersten Abnahme der Kapazität stabilisiert sich diese jedoch für

* Die Präparation der Li-S-Zellen und die elektrochemischen Messungen wurden von Artur Schneider am Institut für Nanotechnologie des Karlsruher Institut für Technologie durchgeführt.

die nächsten 400 Zyklen bei etwas über $1 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$. Dies entspricht einer geringen prozentualen Abnahme der Kapazität von 0.06 % zwischen dem zweiten und dem 500. Zyklus. Auch die Coulomb-Effizienz stabilisiert sich bei Werten oberhalb von 99.5 %, was auf eine gute Reversibilität der Reaktion schließen lässt. Ungefähr ab dem 500. Zyklus beginnt die Kapazität der Zelle langsam abzunehmen, was sich vermutlich durch ein langsames Austrocknen der Zelle aufgrund der kontinuierlichen Zersetzung des Elektrolyten während der Zyklierung erklären lässt (siehe Abschnitt 1.4.3).

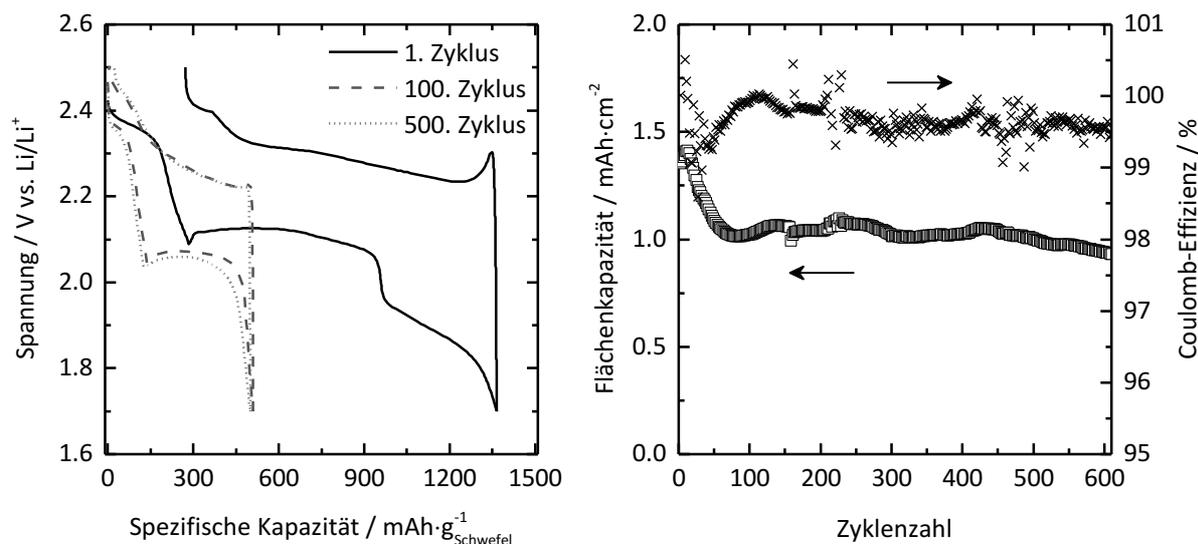


Abbildung 101: Spannungsverläufe einer Li-S-Zelle, die aus einem Hohlkugel/Schwefel-Komposit mit 61 Gew.-% Schwefel hergestellt wurde (links) sowie deren Flächenkapazität und Coulomb-Effizienz aufgetragen gegen die Anzahl der Zyklen (rechts). Die Flächenkapazität im ersten Zyklus lag bei etwa $2.7 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Tabelle 17 gibt einen Überblick über die aus Literaturdaten anderer Hohlkugel/Schwefel-Systeme berechneten Flächenkapazitäten. Es wird deutlich, dass die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Zellen vergleichbare oder bessere Kapazitäten zeigen. Ein exakter Vergleich ist jedoch aufgrund von Unterschieden im Zellaufbau, in der Zusammensetzung der Elektroden und Elektrolyte und im E/S-Verhältnis nicht möglich. Eine wichtige Rolle spielt hierbei auch die Tatsache, dass wichtige Faktoren für einen solchen Vergleich wie das E/S-Verhältnis und teilweise sogar die Flächenbeladung der Kathode mit Schwefel nicht angegeben sind.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Komposite aus Kohlenstoff-Hohlkugeln und Schwefel eine vernünftige elektrochemische Leistungsfähigkeit zeigen, obwohl sich der Schwefel nur in den Poren der Schale befindet. Möglicherweise zeigt der leere Hohlraum sogar einen positiven Effekt auf die Einschränkung der Polysulfid-Diffusion.

Tabelle 17: Vergleich der elektrochemischen Kenngrößen (Kapazität, Zyklenzahl, C-Rate, Flächenbeladung und daraus errechnete Flächenkapazität sowie E/S-Verhältnis) verschiedener Li-S-Zellen bestehend aus Hohlkugeln und Schwefel. Mit „n. a.“ bezeichnete E/S-Verhältnisse sind in der jeweiligen Literatur nicht angegeben.

Kapazität /mAh·g ⁻¹	Zyklen- zahl	C-Rate	Flächen- beladung /mg·cm ⁻²	Flächen- kapazität /mAh·cm ⁻²	E/S- Verhältnis	Literatur- stelle
470 – 675	600	0.2	2.0	0.94–1.42	10:1	diese Arbeit
880 – 1015	100	0.2	ca. 1.6	1.41–1.62	n. a.	[279]
450 – 850	500	0.2	2.5	1.13–2.13	n. a.	[280]
40 – 800	100	0.1	1.1	0.44–0.88	n. a.	[281]
600 – 1070	150	0.2	1.5	0.90–1.61	27:1	[283]
800 – 1100	100	0.2	ca. 0.6	0.48–0.66	n. a.	[284]

4.3 Kohlenstoff-Monolithe

Poröse Kohlenstoff-Monolithe (PKM) wurden durch eine mit Salzsäure katalysierte Sol-Gel-Polymerisation von Resorcin und Formaldehyd hergestellt, durch die eine Phasenseparation hervorgerufen wird.^[220] Nach dem Trocknen der so erhaltenen Polymer-Monolithe wurden diese bei 1000 °C in einer Argon-Atmosphäre carbonisiert.

Im Folgenden wird zunächst auf die allgemeine Synthese und Charakterisierung der Monolithe eingegangen, wobei der Einfluss verschiedener Parameter wie Lösungsmittelzusammensetzung und Monomerkonzentration während der Phasenseparation untersucht wurde. Da sowohl für die potentielle Anwendung der Kohlenstoffe in Li-S-Batterien als auch für andere Anwendungen wie die Gasspeicherung oder die Verwendung als Elektrodenmaterialien in Superkondensatoren eine hohe Mikroporosität von Vorteil ist, wurden die Monolithe nachträglich aktiviert. Es wird gezeigt, dass sowohl eine chemische Aktivierung mit Kaliumhydroxid als auch eine physikalische Aktivierung mit Kohlenstoffdioxid möglich ist und der Einfluss der Aktivierungsmethode auf das resultierende Material analysiert. Die aktivierten Monolithe wurden in Hinblick auf ihre CO₂-Adsorptionskapazität charakterisiert. Außerdem wurde das Graphitisierungsverhalten der Monolithe bei hohen Temperaturen (1500 bis 2400 °C) untersucht.

4.3.1 Synthese und Charakterisierung von Kohlenstoff-Monolithen

Für die Synthese der Monolithe wurde Resorcin in einem Gemisch von 0.01 M Salzsäure und Ethanol gelöst, mit Formaldehyd-Lösung versetzt und die Monomere bei 40 °C in einem ver-

schlossenen Zentrifugenröhrchen polymerisiert. Die so entstandenen Polymer-Monolithe wurden bei 60 °C und Umgebungsdruck getrocknet und im Anschluss carbonisiert.

Für ein solches System kann die Phasenseparation und in Folge dessen die Porengröße des resultierenden Materials anhand der Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches gesteuert werden.^[58,220,221] Im Folgenden wird daher der Einfluss der Lösungsmittelzusammensetzung und des Resorcin-Anteils auf das resultierende Material evaluiert.

4.3.1.1 Einfluss der Lösungsmittelzusammensetzung

Der Einfluss der Lösungsmittelzusammensetzung auf das resultierende Material wurde zunächst für einen festen Anteil an Resorcin (2.20 g) und Formaldehyd (3.0 mL einer 37 %igen Lösung) untersucht. Die eingesetzten Verhältnisse von Salzsäure zu Ethanol variierten von 4.9 mL:0.1 mL bis zu 3.0 mL:2.0 mL. Diese spiegeln sich auch in der Probenbenennung wider, die anhand des Schemas PKM- x - y erfolgt, wobei x für das eingesetzte Volumen an Salzsäure steht und y für das Volumen an Ethanol. Insgesamt wurden Proben mit 18 verschiedenen Lösungsmittelzusammensetzungen synthetisiert. Hierbei handelt es sich um PKM-4.9-0.1, PKM-4.5-0.5, PKM-4.4-0.6, PKM-4.3-0.7, PKM-4.2-0.8, PKM-4.18-0.82, PKM-4.16-0.84, PKM-4.14-0.86, PKM-4.12-0.88, PKM-4.1-0.9, PKM-4.05-0.95, PKM-4.0-1.0, PKM-3.9-1.1, PKM-3.8-1.2, PKM-3.6-1.4, PKM-3.4-1.6, PKM-3.2-1.8 und PKM-3.0-2.0.



Abbildung 102: Foto der Monolithe PKM-4.2-0.8, PKM-3.9-1.1 und PKM-3.2-1.8 im Vergleich zu einer 1 Cent-Münze.

Nach der Carbonisierung wurden über einen weiten Zusammensetzungsbereich mechanisch stabile Monolithe erhalten, die kaum Risse oder sonstige Beschädigungen aufwiesen, wie das in Abbildung 102 dargestellte Foto zeigt. Lediglich die mit dem niedrigsten Ethanol-Anteil hergestellten Monolithe PKM-4.9-0.1 und PKM-4.5-0.5 waren eher weich und ließen sich von Hand zerdrücken. Außerdem konnte mit zunehmendem Ethanol-Anteil eine verstärkte Schrumpfung des Materials während des Trocknens festgestellt werden (siehe ebenfalls Abbildung 102), obwohl alle Synthesen unter den gleichen Bedingungen durchgeführt wurden. So zeigte die Probe PKM-4.2-0.8 eine vergleichsweise geringe Schrumpfung und einen Durchmesser von 0.97 cm,

während zum Beispiel PKM-3.2-1.8 nur noch einen Durchmesser von 0.75 cm aufwies. Zum Vergleich: Es wurden Zentrifugenröhrchen mit einem Durchmesser von 1.48 cm verwendet. Abbildung 103 zeigt die pXRDs der Proben PKM-4.2-0.8, PKM-3.9-1.1 und PKM-3.2-1.8. Da diese sich für die verschiedenen Proben nicht unterscheiden, sind hier der Übersichtlichkeit halber nur einige gezeigt. Die übrigen pXRDs sind im Anhang in Abbildung A10 und Abbildung A11 zu finden. Die Kleinwinkel-Diffraktogramme der gemahlten Monolithe zeigen keine deutlichen Reflexe, woraus geschlossen werden kann, dass keine weitreichend geordneten Strukturen im Größenbereich unterhalb von 10 nm vorliegen. Ein sehr breiter Reflex, den PKM-4.2-0.8 und PKM-3.9-1.1 zwischen 2° und $5^\circ 2\theta$ ($d \approx 1.7\text{--}4.5$ nm) aufweisen, kann ohne weitere Analytik nicht zugeordnet werden. In den Weitwinkel-Diffraktogrammen sind wie für die Kohlenstoff-Hohlkugeln zwei breite Reflexe bei etwa 23° und $44^\circ 2\theta$ zu sehen. Der Reflex bei $23^\circ 2\theta$ ist der Streuung von Röntgenstrahlung an parallel liegenden Schichten des Kohlenstoffs zuzuordnen (002-Reflex von Kohlenstoff mit geringer graphitischer Ordnung). Der Reflex bei $44^\circ 2\theta$ wird durch Streuung von Röntgenstrahlung innerhalb einer Schicht verursacht (001-Reflex von Kohlenstoff mit geringer graphitischer Ordnung). Diese breiten Reflexe zeigen, dass auch nach der Carbonisierung bei 1000°C der Anteil graphitischen Kohlenstoffs resultierenden Material nur klein ist.^[145]

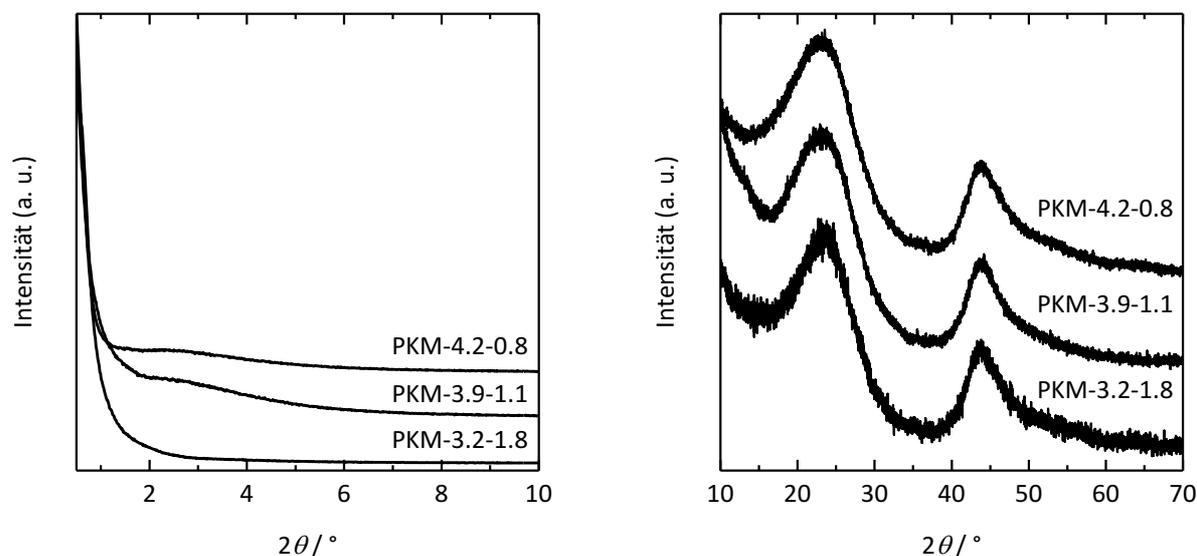


Abbildung 103: Kleinwinkel- (links) und Weitwinkel-pXRDs (rechts) ausgewählter Kohlenstoff-Monolithe. Die Diffraktogramme sind normiert und zur Erhöhung der Übersichtlichkeit entlang der y-Achse gegeneinander verschoben.

In Abbildung 104 sind REM-Aufnahmen einiger Monolithe gezeigt. Diese werden im Folgenden exemplarisch diskutiert. PKM-4.9-0.1 zeigt große, teilweise sphärische Partikel, die stark aggregiert sind und Porosität in Form von interpartikulären Zwischenräumen aufweisen. In der Aufnahme von PKM-4.4-0.6 dagegen sind zusätzlich zu den sphärischen Partikeln Stäbchen und Teile eines porösen Netzwerkes zu sehen. Die darauf folgenden Proben (PKM-4.2-0.8 bis

PKM-4.12-0.88), die mit mittlerem Ethanol-Anteil synthetisiert wurden, zeigen alle ein poröses Netzwerk, wobei die Größe der Poren mit steigendem Ethanol-Anteil abnimmt. Die Proben (PKM-4.05-0.95 bis PKM-3.2-1.8), die mit den höchsten Ethanol-Anteilen hergestellt wurden, zeigen wiederum eine andere Erscheinung: In PKM-4.05-0.95 bis PKM-3.6-1.4 sind zwar noch Poren zu erkennen, doch die Kohlenstoff-Stege scheinen wieder aus eher sphärischen Partikeln zusammengesetzt zu sein. In PKM-3.8-1.2 ist dieser Effekt noch stärker ausgeprägt und es sind viele kleine, stark aggregierte, sphärische Partikel zu sehen. Zwischen diesen Partikeln können durchaus noch Poren vorhanden sein, aus den REM-Aufnahmen ist dies jedoch nur schwer zu erkennen. Die Porosität dieser Probe wurde mit Stickstoff-Physisorption analysiert und wird im weiteren Verlauf dieses Abschnitts noch diskutiert.

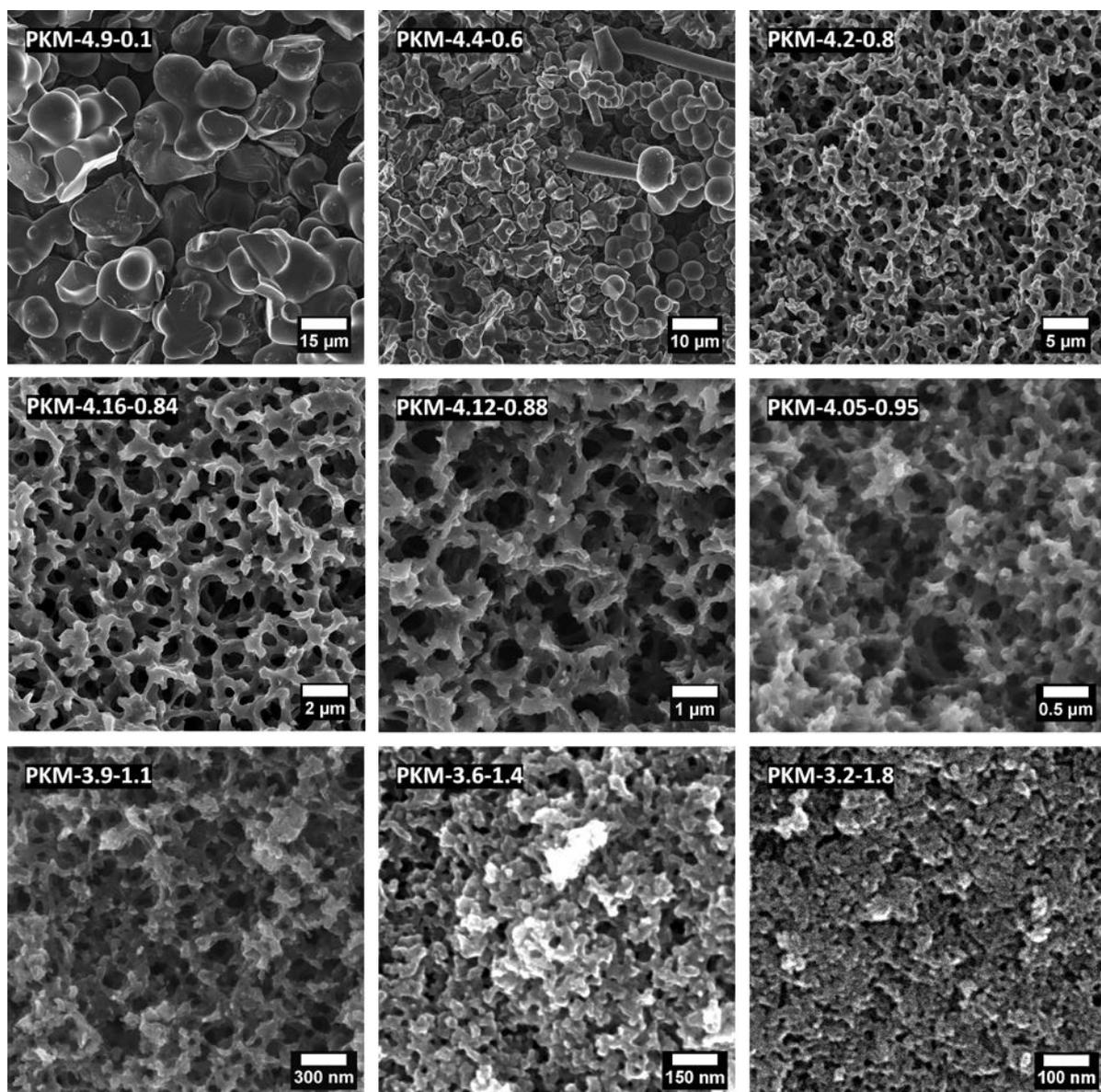


Abbildung 104: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einiger mit verschiedenen Lösungsmittelverhältnissen hergestellter Monolithe der Reihe PKM-x-y.

Die REM-Bilder der übrigen Proben der PKM- x - y -Reihe fügen sich in den beschriebenen Trend ein und sind im Anhang in Abbildung A12 (S. 357) wiedergegeben.

Die beobachteten Strukturen der Kohlenstoffe und ihre Größenänderung lassen sich durch den Prozess der Phasenseparation erklären. Wie bereits erwähnt läuft grundsätzlich eine sauer katalysierte Polymerisation von Resorcin und Formaldehyd ab, durch die diese Phasenseparation hervorgerufen wird. Als Lösungsmittel fungieren Wasser (aus der Salzsäure und der Formaldehyd-Lösung) und Ethanol. Auch kleine Mengen an Methanol, das der Formadehyd-Lösung als Stabilisator zugesetzt ist, liegen in der Lösung vor. Dessen Einfluss auf die Reaktion ist jedoch vergleichbar zu dem von Ethanol.^[220,381] Ethanol ist dabei ein besseres Lösungsmittel für die während der Sol-Gel-Reaktion gebildeten Oligomere als Wasser, weshalb durch den Anteil an Ethanol am Lösungsmittelgemisch der Beginn der Phasenseparation im Vergleich zu Polymerisation verzögert werden kann.^[220] Bei Vorhandensein kleiner Mengen an Ethanol bilden sich zunächst Monolithe, die aus aggregierten Partikeln sphärischer Form bestehen. Die Entstehung solcher sphärischen Partikel ist typisch für eine Phasenseparation, die entweder über einen Mechanismus von Keimbildung und Wachstum abläuft,^[24] oder für eine spinodale Entmischung, bei der die Aushärtung zu einem sehr späten Zeitpunkt stattfindet.^[58] Für höhere Konzentrationen von Ethanol bilden sich dann durchgängige poröse Netzwerke, die typisch für eine spinodale Entmischung sind.^[24,58] Im Verlauf der Polymerisation scheint demnach der Bereich innerhalb der Spinodalen erreicht zu werden. Wird in diesem Bereich durch Steigerung des Ethanol-Anteils der Beginn der Phasenseparation verzögert, erfolgt das Aushärten des Polymers zu einem Zeitpunkt, zu dem die spinodale Entmischung weniger weit fortgeschritten ist. Folglich bilden sich feinere Strukturen mit kleineren Poren, wenn mehr Ethanol während der Synthese vorhanden ist (siehe Abschnitt 1.1.1.4 für weitere Informationen). Wird noch mehr Ethanol eingesetzt – ab einem Verhältnis von ungefähr 4 mL Salzsäure zu 1 mL Ethanol – ähneln die Proben eher wieder aggregierten sphärischen Partikeln. Es scheint daher möglich, dass sich der Mechanismus, nach dem die Phasenseparation abläuft, verändert. Eine mögliche Erklärung ist, dass die Zusammensetzung des Systems für diese Proben (wieder) außerhalb der Spinodalen liegt und die Phasenseparation einem Mechanismus von Keimbildung und Wachstum im Bereich kleiner Partikelgrößen folgt. Eine andere Möglichkeit ist, dass eine spinodale Entmischung, die aufgrund des hohen Ethanol-Anteils sehr spät hervorgerufen wird, zu einer solchen Struktur führt.

Das zeigt, dass durch eine Veränderung des Verhältnisses von Wasser zu Ethanol, die Struktur und Porengröße der resultierenden Monolithe gesteuert werden kann. Um genauer abzuschätzen, welche Porengrößen erreicht werden, wurden die Proben mit Stickstoff-Physisorption und Quecksilber- porosimetrie charakterisiert.

Abbildung 105 zeigt die Stickstoff-Physisorptionsisothermen der Proben PKM-4.9-0.1 bis PKM-3.8-1.2, die mit niedrigem und mittlerem Ethanol-Anteil hergestellt wurden. Alle Isothermen sind grundsätzlich vom Typ I, der charakteristisch für mikroporöse Materialien ist. Dies erklärt sich dadurch, dass die hier gezeigten Proben entweder aus aggregierten Partikeln bestehen, die ausschließlich interpartikuläre Porosität aufweisen, oder Netzwerke von Poren

enthalten, deren Durchmesser zu groß sind, um durch Stickstoff-Physisorption erfasst zu werden. Diese kann daher nur die Mikroporen, die sich während der Carbonisierung in den Wänden des Materials bilden, wiedergeben. Die Isothermen von Proben mit mittleren Ethanol-Anteilen (etwa ab PKM-4.1-0.9) zeigen noch einen Anstieg bei sehr hohen Relativdrücken und die Proben PKM-3.9-1.1 und PKM-3.8-1.2 sogar eine leichte Hysterese, die dem Typ H3 zuzuordnen ist. Beides ist der beginnenden Adsorption von Stickstoff in den Makroporen zuzuschreiben,^[17] die, wie die REM-Aufnahmen zeigen, in diesen Proben immer kleiner werden sollten.

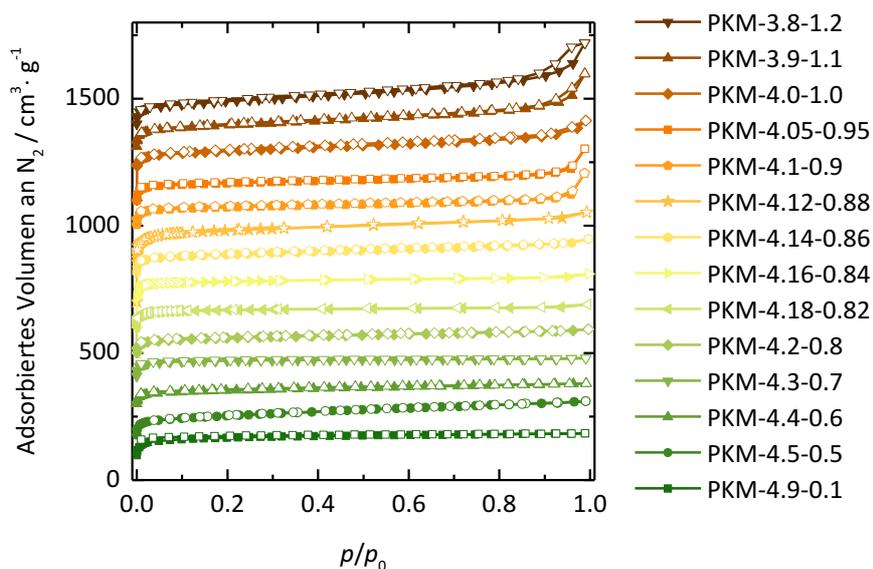


Abbildung 105: N₂-Physisorptionsisothermen (gemessen bei 77 K) von PKM-4.9-0.1 bis PKM-3.8-1.2. Zur Erhöhung der Übersichtlichkeit sind die Isothermen um 100 cm³·g⁻¹ im Vergleich zur vorherigen verschoben. (Ausnahmen: Die Isothermen von PKM-4.5-0.5 und PKM-4.18-0.82 sind in Bezug auf die vorherige Isotherme um 50 cm³·g⁻¹ bzw. nicht verschoben.)

Der Durchmesser der Makroporen dieser Proben kann durch Quecksilber- porosimetrie bestimmt werden. Abbildung 106 zeigt den Ausschnitt der Intrusionskurven, in dem die Intrusion stattfindet, und die mit der Washburn-Gleichung daraus berechneten Porengrößenverteilungen der Proben PKM-4.3-0.7 bis PKM-3.8-1.2. Die vollständigen Intrusionskurven sind im Anhang in Abbildung A13 wiedergegeben. Die Intrusionskurven von PKM-4.9-0.1 bis PKM-4.4-0.6 sind nicht gezeigt, da die Monolithe im Verlauf der Messungen zu Pulvern zerdrückt wurden, wodurch die Quecksilber-Intrusion keine Aussage über die Struktur und Porengrößenverteilung des Materials zulässt.^[382]

Die übrigen Proben zeigen mit steigendem Ethanol-Gehalt eine Intrusion des Quecksilbers bei höheren Drücken. Dementsprechend nimmt die errechnete Porengröße ab. Dies bestätigt den Eindruck aus den REM-Aufnahmen und zeigt, dass der Porendurchmesser der Proben tatsächlich mit steigendem Ethanol-Anteil sinkt.

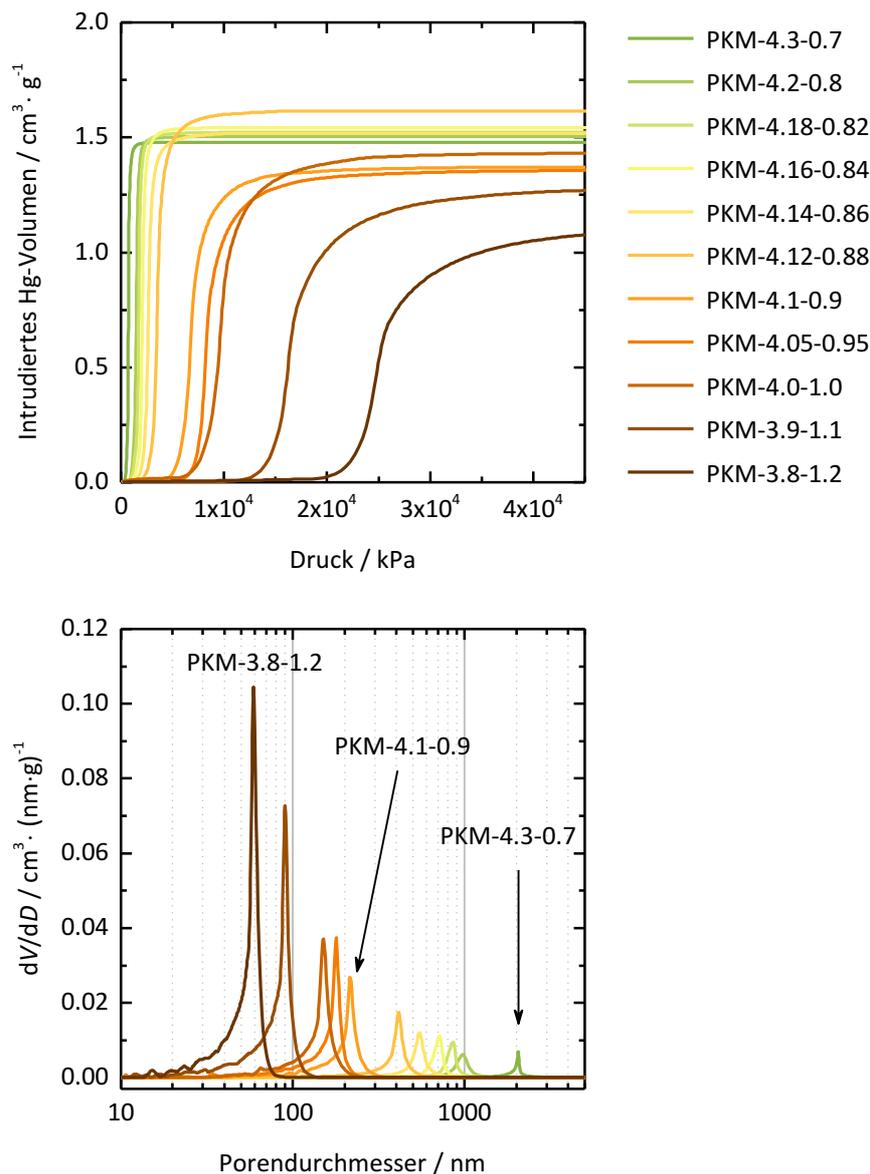


Abbildung 106: Quecksilber-Intrusionskurven (oben) und daraus berechnete Porengrößenverteilungen (unten) der Proben PKM-4.3-0.7 bis PKM-3.8-1.2.

Abbildung 107 zeigt die Stickstoff-Physisorptionsisothermen der mit hohem Ethanol-Gehalt hergestellten Proben PKM-3.6-1.6 bis PKM-3.0-2.0. Im Vergleich zu den zuvor gezeigten Messungen sind diese Isothermen nicht dem Typ I, sondern dem Typ IV zuzuordnen. Sie zeigen eine Hysterese vom Typ H2(a), was auf das Vorhandensein von Mesoporen schließen lässt. Diese Proben zeigen also, wie die anderen Proben auch, ein durchgängiges Netzwerk von Poren, auch wenn dies auf den REM-Aufnahmen aufgrund des kleinen Porendurchmessers nicht eindeutig zu erkennen war.

Da die H2(a)-Hysterese auf das Vorhandensein von Flaschenhalsporen hindeutet, wurden die Porengrößenverteilungen dieser Proben sowohl aus der Adsorptions- als auch aus der Desorptionsisotherme berechnet. Für die Porengeometrie wurde dabei eine Zylinderform angenommen, da bei Anwendung der Washburn-Gleichung auf die Quecksilber-Intrusion die gleiche

Annahme getroffen wird und die Verteilungen damit am besten vergleichbar sind. Die so erhaltenen Porengrößenverteilungen sind in Abbildung 108 dargestellt.

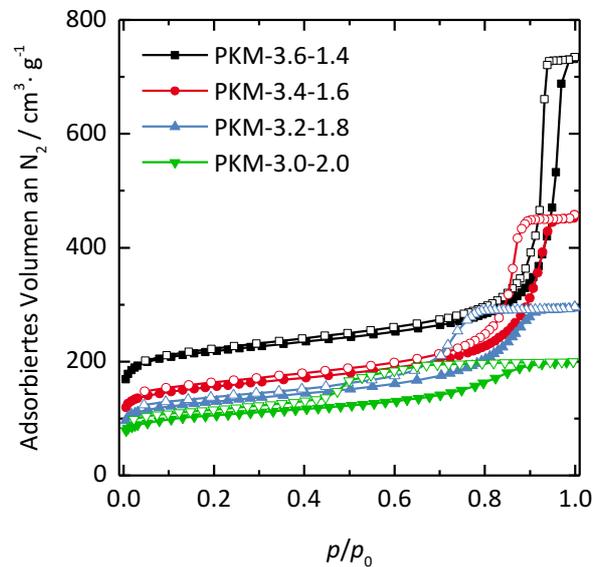


Abbildung 107: N_2 -Physisorptionsisothermen (gemessen bei 77 K) von PKM-3.6-1.4 bis PKM-3.0-2.0.

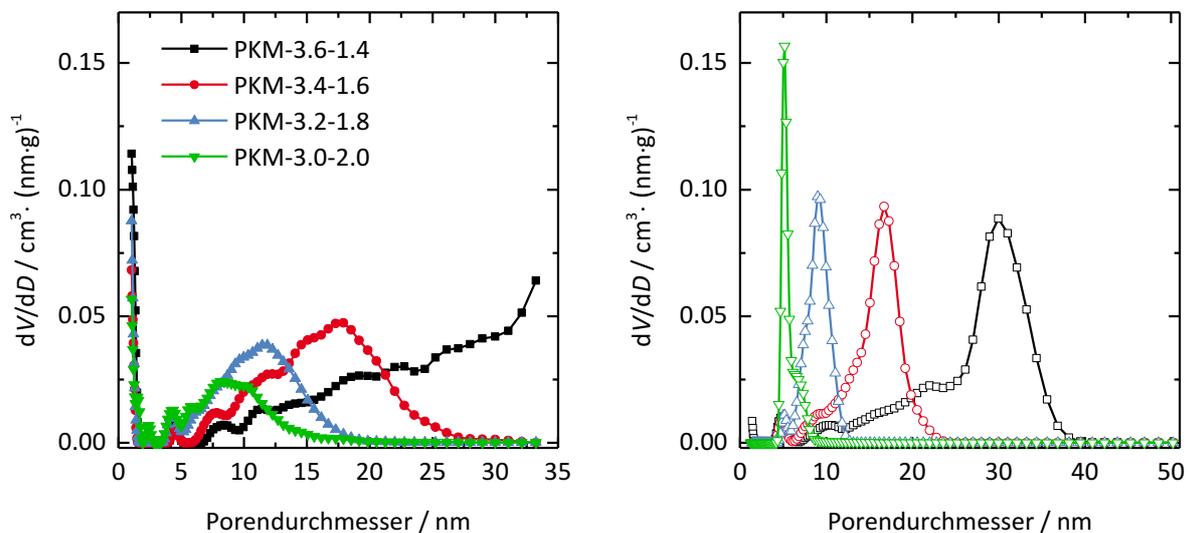


Abbildung 108: Porengrößenverteilungen von PKM-3.6-1.4 bis PKM-3.0-2.0. Die Verteilungen wurden anhand eines QSDFT-Kernels aus der Adsorptions- (links) und der Desorptionsisotherme (rechts) ermittelt.

Die aus den Adsorptions- und Desorptionsisothermen berechneten Porengrößenverteilungen weisen einige Unterschiede auf. Gemeinsam ist ihnen jedoch, dass auch im Bereich der Mesoporen, der Porendurchmesser mit steigendem Ethanol-Gehalt abnimmt. Die aus der Adsorption berechneten Porengrößenverteilungen sind allerdings breiter und zeigen einen größeren

mittleren Porendurchmesser als die aus der Desorption. Solche Porengrößenverteilungen sind typisch für Materialien, in denen blockierte Poren vorliegen.^[313–315]

Die aus der Adsorptionsisotherme ermittelten Porengrößenverteilungen zeigen also, dass die Porendurchmesser in den Monolithen relativ breit verteilt sind. Da die Poren zudem ungeordnet sind (siehe REM-Aufnahmen und Kleinwinkel-pXRDs), liegen an einigen Stellen kleinere Poren vor größeren und bilden dadurch Eingänge zu diesen. Dies führt dazu, dass aus der Desorptionsisotherme eine andere Porengrößenverteilung erhalten wird. Aus der Tatsache, dass der aus der Desorptionsisotherme errechnete mittlere Porendurchmesser ebenfalls mit steigendem Ethanol-Anteil abnimmt, kann geschlossen werden, dass sich die Poren nicht durch Kavitation, sondern durch den Mechanismus blockierter Poren entleeren. Würde Kavitation vorliegen, müsste für alle Proben der aus der Desorption bestimmte Porendurchmesser identisch sein.^[313–315] Die aus der Desorptionsisotherme bestimmten Größenverteilungen geben demnach die Durchmesser der Poreneingänge wieder.^[315] Deren Verteilung muss zwangsläufig schmaler als die der eigentlichen Poren sein, da der blockierte Teil der größeren Poren in dieser Verteilung nicht abgebildet wird (siehe auch Abschnitt 3.2.1). Da die mittleren Porendurchmesser, die aus den beiden Größenverteilungen ermittelt werden können, allerdings keine große Abweichung voneinander zeigen (die Werte finden sich in Tabelle 18, soweit bestimmbar), kann geschlossen werden, dass der Größenunterschied zwischen den Poreneingängen und den eigentlichen Poren nicht allzu groß ist.

Bei der Quecksilber-Pososimetrie führt das Vorhandensein von Flaschenhalsporen, wie in Abschnitt 3.3 bereits diskutiert, dazu, dass lediglich die Größe der Poreneingänge aus der Messung ermittelt werden kann.^[331] Damit sind die aus der Desorption von Stickstoff bestimmten Porendurchmesser besser mit den aus der Quecksilber-Pososimetrie errechneten Werten vergleichbar. Um dies zu überprüfen, wurden einige Proben, für die aufgrund der vorliegenden Durchmesser beide Methoden anwendbar sind, auf beiden Wegen analysiert. Es zeigt sich, dass die aus Quecksilber-Intrusion und Desorptionsast der Stickstoff-Physisorption erhaltenen Porengrößenverteilungen, die in Abbildung 109 dargestellt sind, eine gute Übereinstimmung aufweisen. Aus diesem Grund konzentriert sich die weitere Auswertung in dieser Arbeit vor allem auf diese Porengrößen. Bei der Betrachtung der im folgenden angegebenen Porendurchmesser, sollte allerdings immer berücksichtigt werden, dass diese nur die mittlere Größe der Poreneingänge angeben, während die tatsächlichen Poren größer sein sollten und vor allem eine breite Größenverteilung aufweisen.^[315,331]

Die aus der Quecksilber-Pososimetrie bestimmten mittleren Porendurchmesser sind zusammen mit den mittleren Porendurchmessern aus der Stickstoff-Physisorption, den Volumina der Makro- bzw. Mesoporen und der Mikroporen sowie den BET-Oberflächen der Proben in Tabelle 18 zusammengefasst.

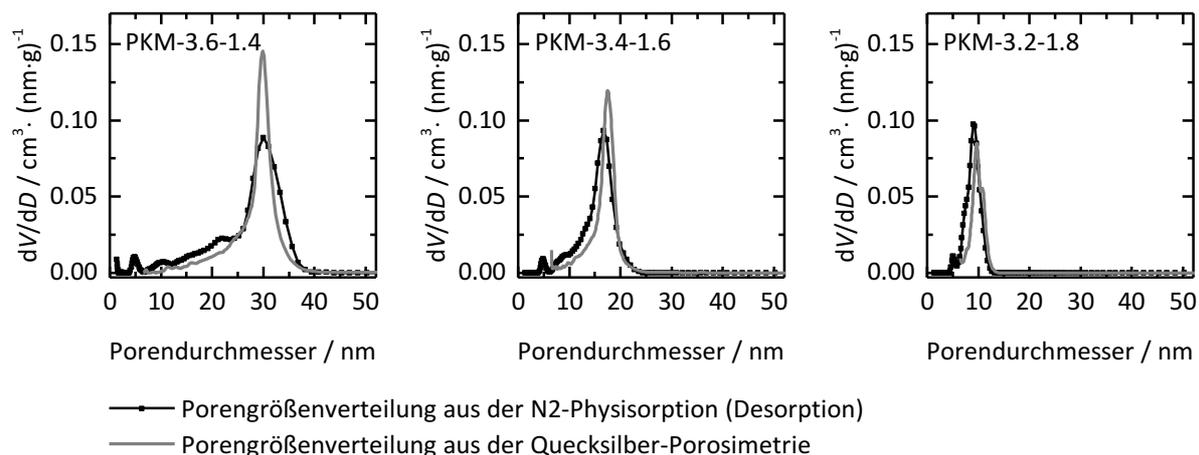


Abbildung 109: Vergleich der Porengrößenverteilungen von PKM-3.6-1.4, PKM-3.4-1.6 und PKM-3.2-1.8, aus dem Desorptionsast der N₂-Physisorption mit einem QSDFT-Kernel und aus der Quecksilber-Intrusion mit der Washburn-Gleichung berechnet.

Tabelle 18: Mittlere Porendurchmesser D_{Pore} aus der Adsorption (Ads), Desorption (Des) und Quecksilber-Intrusion (Hg) sowie Meso-/Makroporenvolumina $V_{\text{P,meso/makro}}$, Mikroporenvolumina^a V_{mikro} und BET-Oberfläche S_{BET} der Monolithe der Reihe PKM-x-y.

	$D_{\text{Pore,Ads}}$ /nm	$D_{\text{Pore,Des}}$ /nm	$D_{\text{Pore,Hg}}$ /nm	$V_{\text{P,meso/makro}}$ /cm ³ ·g ⁻¹	V_{mikro} /cm ³ ·g ⁻¹	S_{BET} /m ² ·g ⁻¹
PKM-4.9-0.1	-	-	-	-	0.25	659
PKM-4.5-0.5	-	-	-	-	0.28	771
PKM-4.4-0.6	-	-	-	-	0.21	589
PKM-4.3-0.7	-	-	2049 ± 651	1.48 ± 0.03 ^b	0.25	676
PKM-4.2-0.8	-	-	972 ± 146	1.51 ± 0.03 ^b	0.22	614
PKM-4.18-0.82	-	-	851 ± 112	1.52 ± 0.02 ^b	0.25	670
PKM-4.16-0.84	-	-	715 ± 79	1.54 ± 0.03 ^b	0.26	720
PKM-4.14-0.86	-	-	544 ± 46	1.52 ± 0.03 ^b	0.26	724
PKM-4.12-0.88	-	-	414 ± 27	1.62 ± 0.03 ^b	0.40	1101
PKM-4.1-0.9	-	-	216 ± 7	1.37 ± 0.05 ^b	0.24	680
PKM-4.05-0.95	-	-	179 ± 5	1.36 ± 0.03 ^b	0.23	645
PKM-4.0-1.0	-	-	151 ± 4	1.43 ± 0.03 ^b	0.27	745
PKM-3.9-1.1	-	-	90 ± 1	1.29 ± 0.03 ^b	0.26	741
PKM-3.8-1.2	-	-	59.2 ± 0.5	1.13 ± 0.02 ^b	0.25	710

	$D_{\text{Pore,Ads}}$ /nm	$D_{\text{Pore,Des}}$ /nm	$D_{\text{Pore,Hg}}$ /nm	$V_{\text{P,meso/makro}}$ /cm ³ ·g ⁻¹	V_{mikro} /cm ³ ·g ⁻¹	S_{BET} /m ² ·g ⁻¹
PKM-3.6-1.4	-	30.0	29.9 ± 0.1	0.84 ^c	0.26	834
PKM-3.4-1.6	16.7	16.7	17.5 ± <0.1	0.51 ^c	0.17	586
PKM-3.2-1.8	11.3	9.1	9.7 ± <0.1	0.30 ^c	0.14	482
PKM-3.0-2.0	8.9	5.2	-	0.18 ^c	0.12	389

^a kumulatives Volumen der Poren bis 2 nm aus der N₂-Physisorption (QSDFT, Desorption)

^b Porenvolumen aus der Quecksilber-Pososimetrie

^c kumulatives Volumen der Poren von 2 bis 50 nm aus der N₂-Physisorption (QSDFT, Desorption)

Zunächst wird deutlich, dass die mittlere Porengröße in den Kohlenstoff-Monolithen in einem Bereich zwischen 10 nm und über 2 µm kontrolliert werden kann. Während von der Gruppe um Nakanishi, wie in Abschnitt 1.3.7.3 vorgestellt, schon einige monolithische Kohlenstoffe mit Porendurchmessern zwischen 200 nm und 3.5 µm durch Phasenseparation erhalten wurden,^[216,217,220,221] ist über die Synthese monolithischer Materialien mit kleineren Poren auf diesem Weg in der Literatur bisher nicht berichtet worden.

Da die Konzentration an Resorcin und Formaldehyd während der Synthese für alle Proben gleich ist, hängt die Größe der gebildeten Poren ausschließlich von der Zusammensetzung des Lösungsmittelgemischs ab. Um den Zusammenhang zwischen der mittleren Porengröße im Kohlenstoff und dem Verhältnis von Wasser zu Ethanol genauer zu untersuchen, sind in Abbildung 110 die beiden Faktoren gegeneinander aufgetragen. Dabei wurde für das Verhältnis von Wasser zu Ethanol nur das Wasser berücksichtigt, das mit der Salzsäure zugegeben wurde. Wasser und Methanol, die mit der Formaldehyd-Lösung hinzugefügt wurden, sind nicht berücksichtigt, da diese während aller Synthesen konstant gehalten wurden und die Ergebnisse daher nur um einen festen Faktor ändern würden. Um einen besseren Überblick über den gesamten Bereich zu erhalten, ist der Zusammenhang zwischen Porendurchmesser und Wasser-zu-Ethanol-Verhältnis sowohl in linearer als auch in halblogarithmischer Darstellung gezeigt.

Es wird deutlich, dass eine Veränderung des Wasser-zu-Ethanol-Verhältnisses bei geringen Anteilen an Ethanol einen größeren Einfluss hat als bei hohen Anteilen: Für Verhältnisse zwischen 15 und 20 ist eine deutliche Änderung der mittleren Porengröße zu beobachten – diese ändert sich zwischen 200 nm und 2 µm – während sich für niedrigere Verhältnisse eine geringere Änderung ergibt. Für Verhältnisse von 10 bis 15 variiert die mittlere Porengröße zwischen 60 und 200 nm und für Verhältnisse von 5 bis 10 sogar nur noch zwischen 5 und 60 nm.

Dies spiegelt sich auch im Verlauf der Kurve wider, die durch die Messpunkte gelegt werden kann. Diese nimmt im vorderen Bereich bis zu einem Wasser-zu-Ethanol-Verhältnis von 15 einen exponentiellen Verlauf, während sie im hinteren Bereich, bei Verhältnissen zwischen 15 und 20, linear ansteigt. Fits der Kurven, die das belegen, sind im Anhang in Abbildung A14 (S. 358) gezeigt. Ein Grund für die Änderung der Funktion könnte sein, dass sich aufgrund der

veränderten Zusammensetzung der Syntheselösung, der Mechanismus ändert, nach dem die Phasenseparation abläuft. Wie bereits in Zusammenhang mit dem Erscheinungsbild der Proben auf den REM-Aufnahmen diskutiert, könnte es sich hierbei entweder um einen Mechanismus von Keimbildung und Wachstum oder um einen sehr frühen Zeitpunkt einer spinodalen Entmischung handeln. Falls der vorherrschende Mechanismus eine spinodale Entmischung ist, könnte die Veränderung der Funktion, die den Kurvenverlauf beschreibt, dadurch zu erklären sein, dass der hohe Anteil an Ethanol nicht nur den Beginn der Phasenseparation verzögert, sondern auch verlangsamt.

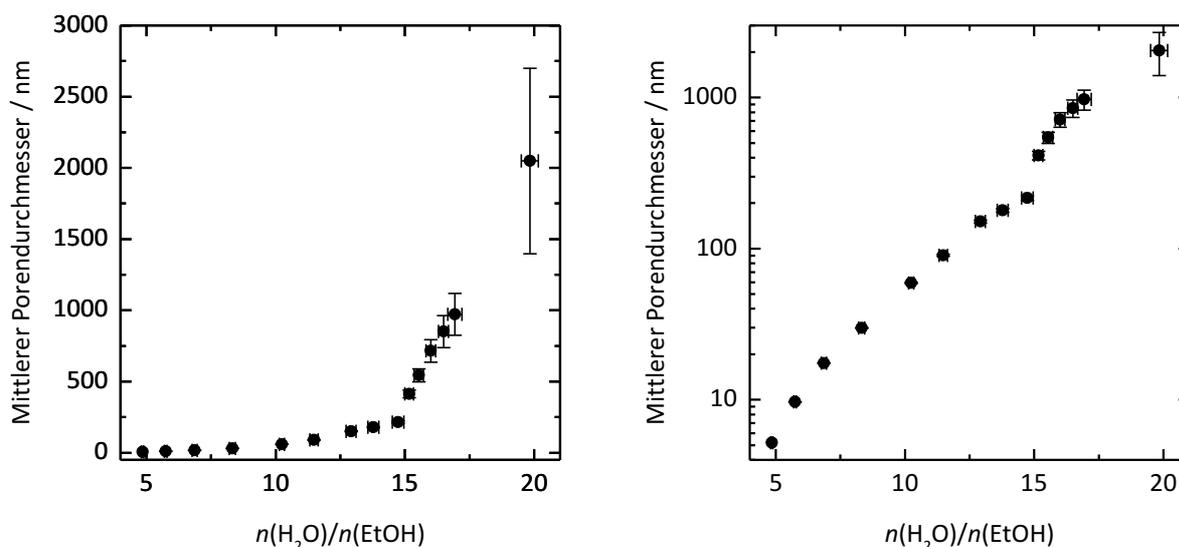


Abbildung 110: Mittlerer Porendurchmesser der Monolithe PKM-x-y in Abhängigkeit des Verhältnisses von Wasser zu Ethanol auf einer linearen (links) und einer halblogarithmischen Skala (rechts). Die Fehlerbalken geben den Fehler beim Abmessen von Wasser und Ethanol bzw. den Messfehler des Quecksilber-Pososimeters an.

Für diese spezielle Zusammensetzung scheint die Grenze zwischen den beiden Mechanismen bei einem Wasser-zu-Ethanol-Verhältnis von 15 zu verlaufen, was einer Porengröße von 200 nm entspricht. Es ist allerdings davon auszugehen, dass diese Werte keine allgemeine Gültigkeit besitzen, da die Resorcin-Konzentration die Position des Systems im Phasendiagramm beeinflusst und damit auch einen Einfluss auf den ablaufenden Mechanismus haben sollte. Dieser Einfluss wird im nächsten Abschnitt dieser Arbeit untersucht und diskutiert.

Aus Tabelle 18 wird des Weiteren deutlich, dass das Meso-/Makroporenvolumen der Monolithe bis zu einem mittleren Porendurchmesser von 715 nm (PKM-4.16-0.84) mit zunehmender Porengröße von 0.18 auf $1.54 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ansteigt. Eine Ausnahme bilden lediglich die Proben PKM-4.0-1.0 und PKM-4.12-0.88, die höhere Porenvolumina zeigen als die darauf folgenden Proben mit größeren Poren. Für die Monolithe, deren Poren einen mittleren Durchmesser oberhalb von 715 nm aufweisen, ist keine weitere Steigerung des Makroporenvolumens zu beobachten. Diese weisen ein mehr oder weniger konstantes Porenvolumen von etwa $1.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

auf. In Abbildung 111 ist dieser Zusammenhang graphisch veranschaulicht und es wird deutlich, dass der Verlauf des Meso-/Makroporenvolumens in Abhängigkeit des mittleren Porendurchmessers einer Sättigungskurve ähnelt. Die Betrachtung dieser Kurve zeigt auch, dass das maximale Porenvolumen möglicherweise schon bei einem Porendurchmesser von 151 nm (PKM-4.0-1.0) erreicht sein könnte, wenn davon ausgegangen wird, dass die beiden darauffolgenden Proben leichte Abweichungen nach unten zeigen.

Interessanterweise kann das Porenvolumen der Monolithe auch mit ihrer Schrumpfung korreliert werden: Je geringer das Porenvolumen – und damit auch die Porengröße – eines Monolithen ist, desto größer ist seine Schrumpfung während des Trocknens. Damit könnte das Schrumpfen der Monolithe einerseits eine Folge der sinkenden Porengröße und der dadurch steigenden Kapillarkräfte in den Poren sein, andererseits aber auch die Abnahme der Porengröße verstärken. Dies wiederum könnte ebenfalls ein Grund für den Wechsel der Funktion sein, die die Abhängigkeit des mittleren Porendurchmessers vom Wasser-zu-Ethanol-Verhältnis beschreibt. Eine Änderung der tatsächlichen Dichte des reinen Kohlenstoffs als Ursache für den Schrumpfungsvorgang kann ausgeschlossen werden, da für alle Synthesen die gleichen Monomere in gleichen Stoffmengenkonzentrationen eingesetzt wurden.

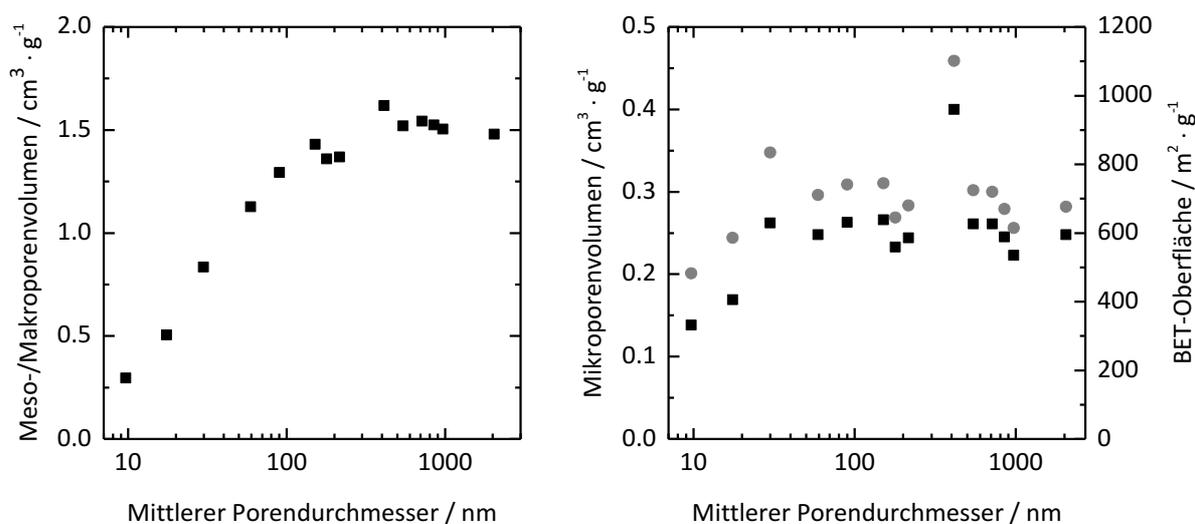


Abbildung 111: Links: Meso-/Makroporenvolumen der Monolithe PKM-x-y in Abhängigkeit vom mittleren Porendurchmesser; Rechts: Mikroporenvolumen (schwarze Quadrate) und BET-Oberfläche (graue Kreise) der Monolithe in Abhängigkeit vom mittleren Porendurchmesser. Beide Diagramme sind auf einer halblogarithmischen Skala dargestellt.

Die BET-Oberflächen der Monolithe bewegen sich zwischen 389 und $1101 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, während die Mikroporenvolumina zwischen 0.12 und $0.40 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ liegen. Für diese beiden Charakteristika kann kein direkter Zusammenhang mit dem Porendurchmesser beobachtet werden, wie ebenfalls aus Abbildung 111 klar wird. Was allerdings deutlich wird, ist, dass ein Zusammenhang zwischen Mikroporenvolumen und BET-Oberfläche zu bestehen scheint. Die Größe der Oberfläche scheint demnach hauptsächlich durch die Mikroporen und nur wenig durch die Meso-

und Makroporen beeinflusst zu werden. Dass das Mikroporenvolumen wiederum von Probe zu Probe schwankt, kann vermutlich auf Schwankungen der Temperatur oder Spuren von Sauerstoff während der Carbonisierung zurückzuführen sein. Beides beeinflusst die Bildung von Mikroporen.^[138,358]

Nach eingehender Untersuchung der Porosität der Monolithe kann festgehalten werden, dass diese keine porösen Strukturen enthalten, die den breiten Reflex zwischen 2° und $5^\circ 2\theta$ ($d \approx 1.7\text{--}4.5\text{ nm}$) im Kleinwinkel-pXRD erklären. Damit kann dieser eigentlich nur noch auf die Größe oder Anordnung der Primärpartikel in den Wänden des Kohlenstoffs zurückzuführen sein.

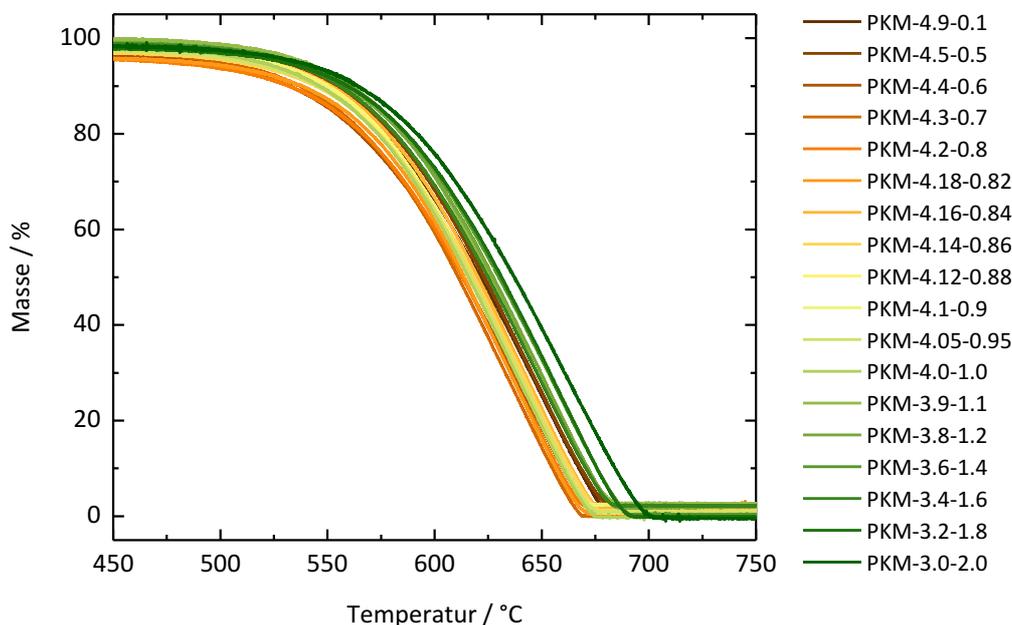


Abbildung 112: TG-Kurven (an Luft, Heizrate: $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$) der Monolithe PKM-x-y im Temperaturbereich zwischen 450 und 750 °C.

Zuletzt wurden die Monolithe noch in Hinblick auf ihr thermisches Zersetzungsverhalten charakterisiert. Die Thermoanalyse ist in Abbildung 112 im Temperaturbereich von 450 bis 750 °C dargestellt. Die vollständigen Kurven befinden sich im Anhang in Abbildung A15. Über alle Proben hinweg betrachtet, liegt die Zersetzungstemperatur zwischen 470 und 700 °C. Es zeigt sich allerdings ein grober Trend von abnehmender Verbrennungstemperatur mit abnehmendem Ethanol-Anteil. Das bedeutet, dass Proben, die kleinere Poren enthalten im Schnitt länger stabil sind. Dies könnte durch eine einfachere und schnellere Gasdiffusion in größeren Poren zu erklären sein. Eine deutliche Ausnahme in diesem Trend bilden die Proben PKM-4.9-0.1 und PKM-4.5-0.5, die aus sehr großen aggregierten Partikeln bestehen. Die Größe dieser Partikel scheint die Verbrennungstemperatur im Vergleich zum Vorhandensein von Netzwerken mit sehr großen Poren wieder anzuheben, was vermutlich auf das niedrigere Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis der Kugeln zurückzuführen ist. Abweichungen weiterer Proben von die-

sem Trend sind möglicherweise durch statistische Schwankungen in den Umgebungsbedingungen und die Messungenauigkeit der Methode zu erklären.

Zusammengefasst lässt sich festhalten, dass durch Variation des Lösungsmittelverhältnisses nicht nur makroporöse Materialien hergestellt werden können, sondern auch Mesoporen mit Durchmessern unterhalb von 10 nm. Außerdem wurde festgestellt, dass die Bildung kleinerer Poren bei Wasser-zu-Ethanol-Verhältnissen unterhalb von 15 eine andere Abhängigkeit von diesem Verhältnis zeigt als die Bildung größerer Poren bei höheren Wasser-zu-Ethanol-Verhältnissen.

Im folgenden Abschnitt wird der Einfluss der Resorcin-Konzentration in der Polymerisationslösung auf die Eigenschaften der Kohlenstoff-Monolithe genauer untersucht und diskutiert.

4.3.1.2 Einfluss der Resorcin-Konzentration

Für die Untersuchung des Einflusses der Resorcin-Konzentration wurde im Vergleich zu der Reihe PKM- x - y nur ein Drittel der Resorcin-Masse (0.73 g) eingesetzt. Das Volumen an Formaldehyd-Lösung wurde nicht angepasst, da dies aufgrund der enthaltenden Stabilisatoren die Zusammensetzung der Syntheselösung weitergehend verändert hätte. Zudem wurden hauptsächlich noch Wasser-zu-Ethanol-Verhältnisse unterhalb von 15 analysiert, da dieser Zusammensetzungsbereich in der Literatur bisher nicht untersucht wurde. Die Probenbenennung erfolgt nach dem vorherigen Schema, wobei zur Unterscheidung von der im vorherigen Abschnitt diskutierten Reihe die Masse m des verwendeten Resorcins angefügt wird: PKM- x - y -0.73. Insgesamt wurden Proben bei 10 verschiedenen Lösungsmittelzusammensetzungen hergestellt: PKM-4.9-0.1-0.73, PKM-4.5-0.5-0.73, PKM-4.0-1.0-0.73, PKM-3.95-1.05-0.73, PKM-3.9-1.1-0.73, PKM-3.8-1.2-0.73, PKM-3.6-1.4-0.73, PKM-3.4-1.6-0.73, PKM-3.2-1.8-0.73 und PKM-3.0-2.0-0.73.

Auch in diesem Fall wurden größtenteils mechanisch stabile Monolithe ohne Risse oder größere Beschädigungen erhalten. Nur die mit dem niedrigsten Ethanol-Anteil hergestellten Monolithe PKM-4.9-0.1-0.73 und PKM-4.5-0.5-0.73 waren auch in dieser Syntheserieihe weich und von Hand zerstörbar. Auffällig war vor allem, dass diese Monolithe insbesondere bei Verwendung hoher Ethanol-Anteile stärker schrumpften als die Monolithe, die mit höherer Resorcin-Konzentration hergestellt wurden. Dies wird einerseits aus dem Foto in Abbildung 113 deutlich und spiegelt sich andererseits auch in den Durchmessern der Monolithe wider: 0.93 cm für PKM-4.0-1.0-0.73, 0.90 cm für PKM 3.9-1.1-0.73 und nur 0.58 cm für PKM 3.2-1.8-0.73. Die verstärkte Schrumpfung ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass durch die Verwendung geringerer Mengen an Resorcin weniger Material entsteht, das dann beim Trocknen aufgrund der in kleineren Poren wirkenden Kapillarkräfte stärker zusammengezogen wird.



Abbildung 113: Foto der Monolithe PKM-4.0-1.0-0.73, PKM-3.9-1.1-0.73 und PKM-3.2-1.8-0.73 im Vergleich zu einer 1 Cent-Münze.

REM-Aufnahmen der Monolithe in Abbildung 114 zeigen einen ähnlichen Trend wie zuvor die Proben der Reihe PKM- x - y . PKM-4.9-0.1-0.73 und PKM-4.5-0.5-0.73 zeigen große sphärische Partikel, wobei die Partikel in PKM-4.5-0.5-0.73 einen kleineren Durchmesser aufweisen. Die Proben PKM-4.0-1.0-0.73 bis PKM-3.2-1.8-0.73 zeigen dagegen poröse Netzwerke mit abnehmender Porengröße. Im Gegensatz zur Reihe PKM- x - y zeigen diese Netze aber ein weniger ebenmäßiges Erscheinungsbild und scheinen alle eher aus miteinander verwachsenen sphärischen Partikeln zu bestehen. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, dass die hier gezeigten Proben sich alle in dem Bereich der Ethanol-Anteile bewegen, in dem die PKM- x - y -Proben auch eher sphärische Partikel zeigten. Lediglich der Porendurchmesser, den die Proben der Reihe PKM- x - y -0.73 aufweisen scheint für die Proben PKM-4.0-1.0-0.73 bis PKM-3.6-1.4-0.73 größer zu sein als bei gleicher Lösungsmittelzusammensetzung in der Reihe PKM- x - y . Die Probe mit dem höchsten Ethanol-Anteil PKM-3.0-2.0-0.73 zeigt wiederum ein anderes Erscheinungsbild. Hier sind keine einzelnen Partikel mehr erkennbar, sondern eine schwammartige Struktur, die nur noch wenige Poren zu enthalten scheint.

Die Abnahme der Partikelgröße von PKM-4.9-0.1-0.73 zu PKM-4.5-0.5-0.73 und die Abnahme der Porengröße bei den übrigen Proben lassen sich wieder durch den steigenden Ethanol-Anteil erklären, der den Beginn der Phasenseparation im Vergleich zur Polymerisationsreaktion verzögert. Dass alle Proben, die eine Art poröses Netzwerk aufweisen, aus sphärischen Partikeln zusammengesetzt zu sein scheinen, ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass für alle diese Proben Wasser-zu-Ethanol-Verhältnisse eingesetzt wurden, die auch in der Reihe PKM- x - y zu einem solchen Erscheinungsbild führten. Dies scheint demnach eher durch das Lösungsmittelverhältnis als durch die Resorcin-Konzentration beeinflusst zu werden. Die im Vergleich zu den Proben der Reihe PKM- x - y größeren Poren sind dagegen wahrscheinlich mit dem geringeren Resorcin-Anteil zu begründen. Dies wird in Zusammenhang mit der konkreten Auswertung der Porendurchmesser der Monolithe noch ausführlicher diskutiert werden. Warum PKM-3.0-2.0-0.73 wiederum anders aussieht als die übrigen Proben, ist nicht direkt

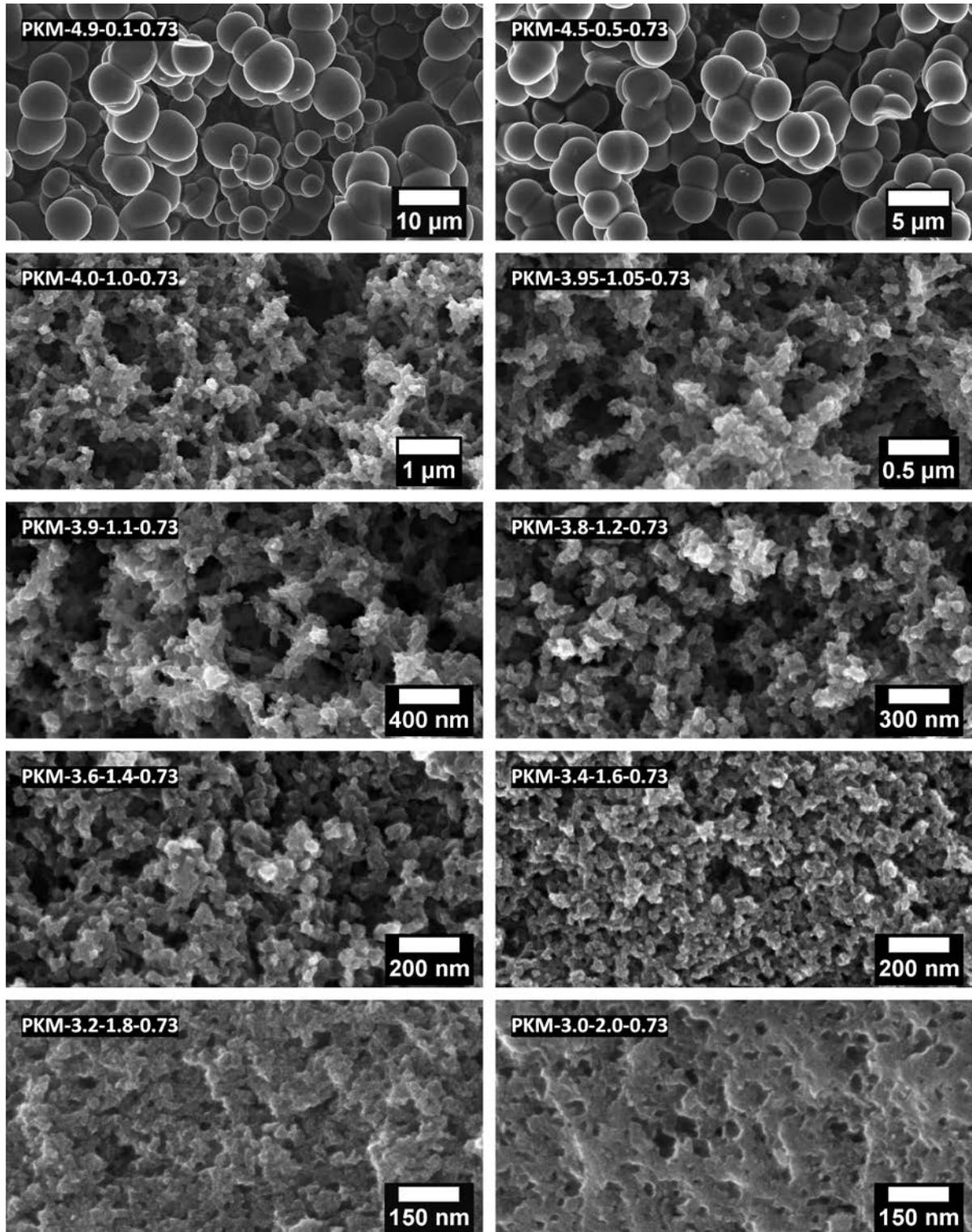


Abbildung 114: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der mit verschiedenen Lösungsmittelverhältnissen und weniger Resorcin hergestellten Monolithe der Reihe PKM-x-y-0.73.

ersichtlich. Denkbar wäre jedoch, dass aufgrund der Kombination aus niedriger Resorcin-Konzentration und kleiner Porengröße beim Trocknen dieser Probe starke Kontraktionseffekte auftreten, die eine solche Struktur verursachen. Generell kann aber auch für eine geringere

Konzentration an Resorcin eine Kontrolle der Porengröße durch die Lösungsmittelzusammensetzung erreicht werden. Welche Zusammensetzung zu welchen Porendurchmessern führt, wurde auch für diese Proben durch Stickstoff-Physisorption und Quecksilber-Pososimetrie ermittelt.

In Abbildung 115 sind zunächst die Stickstoff-Physisorptionsisothermen der Proben PKM-4.9-0.1 bis PKM-3.8-1.2, die mit niedrigem und mittlerem Ethanol-Anteil hergestellt wurden, gezeigt. Auch in dieser Reihe sind alle Isothermen grundsätzlich vom Typ I und weisen damit darauf hin, dass die Proben im durch die Stickstoff-Physisorption abgedeckten Bereich hauptsächlich Mikroporen zeigen. Dies war zu erwarten, da diese Proben entweder aus aggregierten Partikeln bestehen oder Netzwerke von Poren enthalten, deren Durchmesser aus den REM-Aufnahmen als zu groß abgeschätzt werden kann, um durch Stickstoff-Physisorption bestimmbar zu sein. Wie schon für die Probenreihe PKM- x - y beobachtet, zeigen allerdings auch hier die Isothermen der Proben, die mit etwas höheren Ethanol-Anteilen hergestellt wurden (PKM-4.0-1.0-0.73 bis PKM-3.8-1.2-0.73), noch einen Anstieg bei hohen Relativdrücken und eine beginnende Hysterese vom Typ H3. Dies ist wie zuvor auf die Adsorption von Stickstoff in den kleiner werdenden Makroporen zurückzuführen, die allerdings nicht vollständig mit Stickstoff gefüllt werden.^[17] Es ist jedoch gut zu beobachten, wie die Hysterese in dem Maß zunimmt, in dem der Makroporendurchmesser abnehmen sollte.

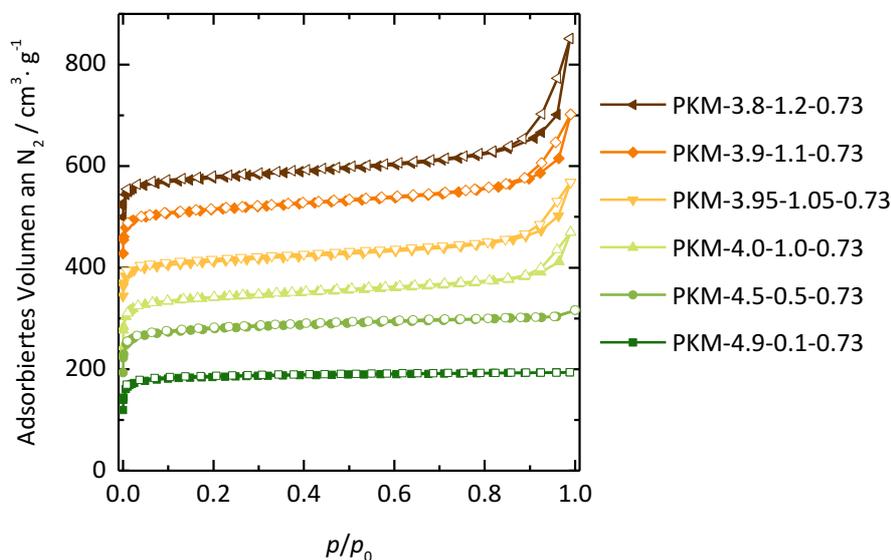


Abbildung 115: N_2 -Physisorptionsisothermen (gemessen bei 77 K) der Proben PKM-4.9-0.1-0.73 bis PKM-3.8-1.2-0.73. Zur Erhöhung der Übersichtlichkeit sind die Isothermen um $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ im Vergleich zur vorherigen verschoben. (Ausnahmen: Die Isothermen von PKM-3.95-1.05-0.73 und PKM-3.8-1.2-0.73 sind in Bezug auf die vorherige Isotherme um 150 bzw. $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ verschoben.)

Abbildung 116 zeigt den Ausschnitt der Quecksilber-Intrusionskurven, in dem die Intrusion stattfindet sowie die aus der Intrusion berechneten Porengrößenverteilungen der Proben PKM-4.0-1.0-0.73 bis PKM-3.8-1.2-0.73. Die vollständigen Intrusionskurven finden sich im

Anhang in Abbildung A18 (S. 361). PKM-4.9-0.1-0.73 und PKM-4.5-0.5-0.73 konnten nicht durch die Quecksilber- porosimetrie charakterisiert werden, da diese wie die analogen Proben aus der PKM- x - y -Serie, während der Messung zerdrückt wurden, sodass eine Bestimmung der Porengrößenverteilung nicht möglich ist.^[382]

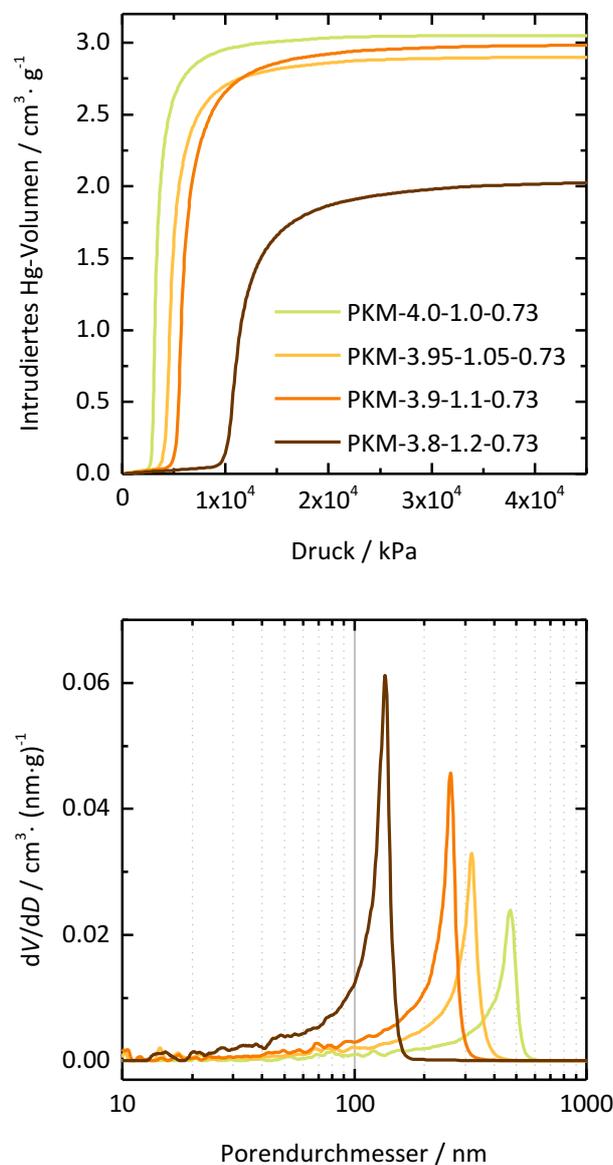


Abbildung 116: Quecksilber-Intrusionskurven (oben) und daraus berechnete Porengrößenverteilungen (unten) der Proben PKM-4.0-1.0-0.73 bis PKM-3.8-1.2-0.73.

Wie zu erwarten ist analog zu den Proben im vorherigen Abschnitt auch hier eine Zunahme des Drucks, bei dem die Intrusion stattfindet, und in der Folge eine Abnahme des Porendurchmessers mit dem Ethanol-Anteil zu beobachten.

Die Stickstoff-Physisorptionsisothermen der Proben PKM-3.6-1.6-0.73 bis PKM-3.0-2.0-0.73 sind in Abbildung 117 dargestellt. Diese zeigen wiederum Hysteresen vom Typ 2(a) und damit

auch, dass die Proben mit den höchsten Ethanol-Anteilen in dieser Reihe ebenfalls Mesoporen statt Makroporen enthalten.

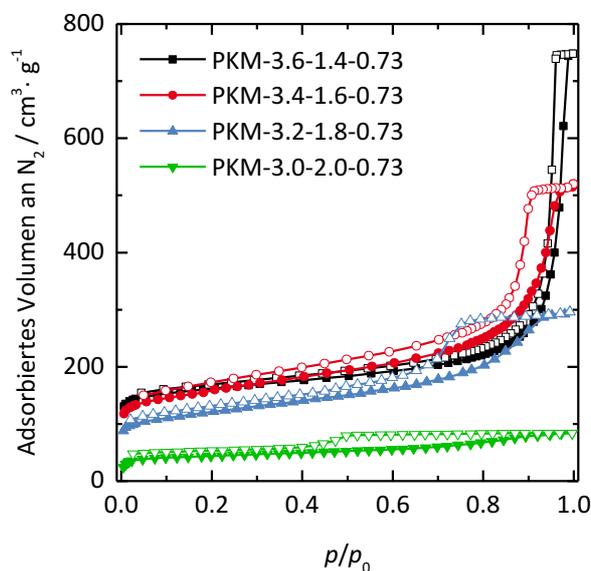


Abbildung 117: N₂-Physorptionsisothermen (gemessen bei 77 K) der Proben PKM-3.6-1.4-0.73 bis PKM-3.0-2.0-0.73.

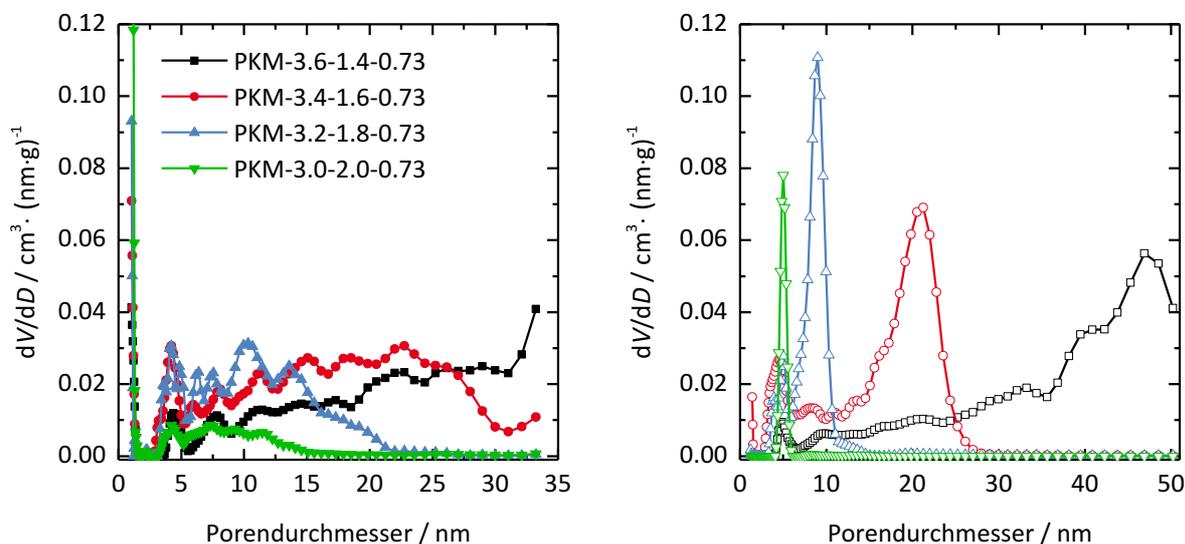


Abbildung 118: Porengrößenverteilungen der Proben PKM-3.6-1.4-0.73 bis PKM-3.0-2.0-0.73. Die Verteilungen wurden anhand eines QSDFT-Kerns aus der Adsorptions- (links) und der Desorptionsisotherme (rechts) ermittelt.

Die Porengrößenverteilungen wurden ebenfalls mit einem QSDFT-Kern sowohl aus der Adsorptions- als auch aus der Desorptionsisotherme bestimmt und sind in Abbildung 118 wiedergegeben. Auch für diese Proben wird deutlich, dass die aus der Adsorption ermittelten Porengrößenverteilungen etwas größere Durchmesser aufweisen und breiter sind als die aus der

Desorption. Demnach bildet sich auch bei Verwendung von weniger Resorcin ein Porensystem, in dem größere Poren durch kleinere Eingänge blockiert werden. Auch der Trend abnehmender Porendurchmesser bei zunehmendem Ethanol-Anteil bleibt erhalten.

Tabelle 19 fasst die aus Quecksilber- Porosimetrie und Stickstoff-Physisorption bestimmten mittleren Porendurchmesser, die Volumina der Makro- bzw. Mesoporen und der Mikroporen sowie die BET-Oberflächen der Proben zusammen.

Tabelle 19: Mittlere Porendurchmesser D_{Pore} aus der Adsorption (Ads), Desorption (Des) und Quecksilber-Intrusion (Hg) sowie Meso-/Makroporenvolumina $V_{\text{P,meso/makro}}$, Mikroporenvolumina^a V_{mikro} und BET-Oberfläche S_{BET} der Monolithe der Reihe PKM-x-y-0.73.

	$D_{\text{Pore,Ads}}$ /nm	$D_{\text{Pore,Des}}$ /nm	$D_{\text{Pore,Hg}}$ /nm	$V_{\text{P,meso/makro}}$ /cm ³ ·g ⁻¹	V_{mikro} /cm ³ ·g ⁻¹	S_{BET} /m ² ·g ⁻¹
PKM-4.9-0.1-0.73	-	-	-	-	0.27	736
PKM-4.5-0.5-0.73	-	-	-	-	0.33	905
PKM-4.0-1.0-0.73	-	-	470 ± 34	3.06 ± 0.04 ^b	0.34	946
PKM-3.95-1.05-0.73	-	-	321 ± 16	2.92 ± 0.04 ^b	0.22	626
PKM-3.9-1.1-0.73	-	-	260 ± 10	3.00 ± 0.04 ^b	0.30	835
PKM-3.8-1.2-0.73	-	-	136 ± 3	2.05 ± 0.04 ^b	0.23	678
PKM-3.6-1.4-0.73	-	47.2	42.6 ± 0.3	0.90 ^c	0.19	614
PKM-3.4-1.6-0.73	22.3	20.9	21.4 ± 0.1	0.60 ^c	0.15	578
PKM-3.2-1.8-0.73	10.4	8.9	9.6 ± <0.1	0.31 ^c	0.11	437
PKM-3.0-2.0-0.73	8.2	5.0	-	0.07 ^c	0.05	165

^a kumulatives Volumen der Poren bis 2 nm aus der N₂-Physisorption (QSDFT, Desorption)

^b Porenvolumen aus der Quecksilber- Porosimetrie

^c kumulatives Volumen der Poren von 2 bis 50 nm aus der N₂-Physisorption (QSDFT, Desorption)

In diesem Fall wurden für Wasser-zu-Ethanol-Verhältnisse von knapp 5 bis 15 mittlere Porendurchmesser zwischen 5 und 470 nm erhalten. Bei gleicher Lösungsmittelzusammensetzung ergaben sich für die Reihe PKM-x-y mittlere Porendurchmesser zwischen 5 und 150 nm. Die ermittelten Volumina der Meso- bzw. Makroporen liegen zwischen 0.07 und 3.06 cm³·g⁻¹ im Vergleich zu 0.18 bis 1.43 cm³·g⁻¹ für die vorherigen Proben. Bei gleicher Lösungsmittelzusammensetzung werden bei Verwendung von weniger Resorcin dementsprechend – mit Ausnahme von PKM-3.0-2.0-0.73 – größere Porendurchmesser und höhere Porenvolumina erhalten. Dies bestätigt die aus Betrachtung der REM-Aufnahmen gezogenen Schlüsse. Der Einfluss der Konzentration an Resorcin ist damit ähnlich wie bei der Synthese von RF-Gelen, wo niedrige

Monomerkonzentrationen zu einem größeren Abstand der Primärpartikel voneinander führen, sodass Porengröße und Porenvolumen des entstehenden Gels zunehmen.^[198,205] Möglicherweise ist auch der Grund für die Entstehung größerer Poren mit höheren Porenvolumina bei der hier betrachteten Synthese ein ähnlicher.

Abbildung 119 zeigt die Auftragung der mittleren Porendurchmesser gegen das Verhältnis von Wasser zu Ethanol auf einer linearen und einer halblogarithmischen Skala. Wie für die Reihe PKM- x - y bei gleicher Lösungsmittelzusammensetzung steigt der Porendurchmesser exponentiell mit dem Verhältnis der Lösungsmittel. In der halblogarithmischen Darstellung zeigt sich allerdings, dass die Probe PKM-3.0-2.0-0.73 nicht perfekt in den Trend passt. Dies deckt sich mit dem im Vergleich zu den übrigen Proben abweichenden Erscheinungsbild in der REM-Aufnahme und auch damit, dass diese Probe im Vergleich zu PKM-3.0-2.0 keinen größeren Porendurchmesser und kein höheres Porenvolumen aufweist. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass bei der Herstellung dieser Probe noch ungeklärte Effekte zum Tragen kommen. Für den im Anhang in Abbildung A19 (S. 361) gezeigten exponentiellen Fit der Kurve wurde PKM-3.0-2.0-0.73 daher auch nicht berücksichtigt.

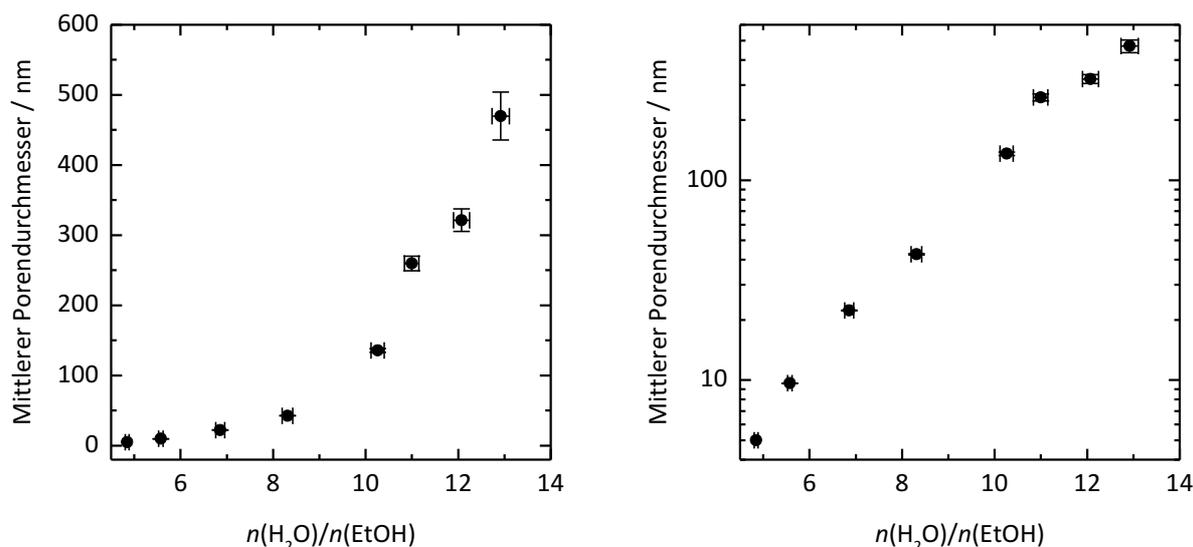


Abbildung 119: Mittlerer Porendurchmesser der Monolithe PKM- x - y -0.73 in Abhängigkeit des Wasser-zu-Ethanol-Verhältnisses auf einer linearen (links) und einer halblogarithmischen Skala (rechts). Die Fehlerbalken geben den Fehler beim Abmessen von Wasser und Ethanol bzw. den Messfehler des Quecksilber-Pososimeters an.

Die Volumina der Meso- bzw. Makroporen nehmen innerhalb dieser Reihe bis zu einem Porendurchmesser von 260 nm zu (PKM-3.9-1.1-0.73) und bleiben danach mehr oder weniger konstant bei Werten um $3 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Damit ist das maximale Porenvolumen bei einem größeren Porendurchmesser, aber etwas niedrigerem Wasser-zu-Ethanol-Verhältnis – 11.0 im Vergleich zu 12.9 – erreicht als in der Reihe PKM- x - y . Die graphische Darstellung dieses Zusammenhangs ist in Abbildung 120 wiedergegeben und erinnert im Verlauf wie zuvor an eine Sätti-

gungskurve. Aufgrund der geringeren Anzahl an Messpunkten ist dieser Trend allerdings weniger deutlich zu erkennen als für die PKM- x - y -Proben.

Die Mikroporenvolumina der Proben, die mit weniger Resorcin hergestellt wurden, liegen zwischen 0.05 und $0.34 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ und damit grundsätzlich in einem ähnlichen Bereich wie in der PKM- x - y -Reihe. Lediglich PKM-3.0-2.0-0.73 zeigt mit dem Mikroporenvolumen von $0.05 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ eine Abweichung nach unten. Gleiches gilt für die BET-Oberflächen, die zwischen 165 und $946 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ liegen. Aus der Auftragung der Mikroporenvolumina und BET-Oberflächen gegen den Porendurchmesser (ebenfalls Abbildung 120) lässt sich wie zuvor kein klarer Trend ableiten. Allerdings scheint in diesem Fall beides im Mittel mit dem Porendurchmesser zuzunehmen. Möglicherweise können beim Vorhandensein größerer Poren die Gase, die während der Carbonisierung entstehen, leichter entweichen, wodurch dann ein größerer Anteil Mikroporen gebildet wird. Einflüsse wie Schwankungen der Temperatur oder des Sauerstoffanteils können diesen Trend dann unterstützen oder ihm entgegenwirken, sodass er in der Reihe PKM- x - y nicht mehr auszumachen war.

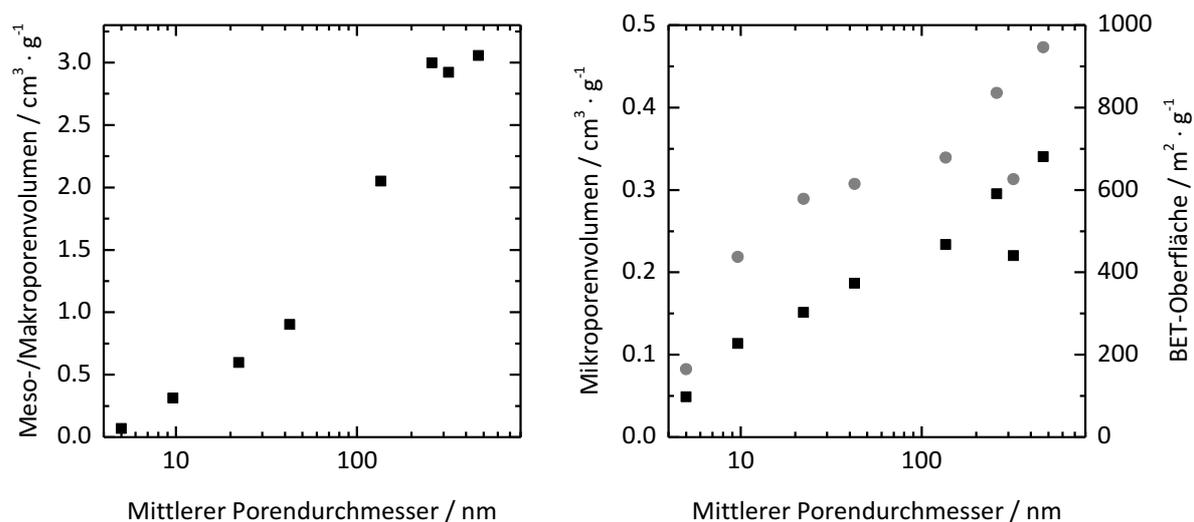


Abbildung 120: Links: Meso-/Makroporenvolumen der Monolithe PKM- x - y -0.73 in Abhängigkeit vom mittleren Porendurchmesser; Rechts: Mikroporenvolumen (schwarze Quadrate) und BET-Oberfläche (graue Kreise) der Monolithe in Abhängigkeit vom mittleren Porendurchmesser. Beide Diagramme sind auf einer halblogarithmischen Skala dargestellt.

Die Trends der ersten Syntheserieihe konnten bei Verwendung einer geringeren Resorcin-Konzentration im Wesentlichen bestätigt werden. Unterschiede bestehen in den Porendurchmessern und Porenvolumina der Proben. Weniger Resorcin führte in diesem Fall zur Bildung größerer Poren und deutlich höherer Porenvolumina.

Zur weiteren Untersuchung der bisher beobachteten Trends wurden zwei weitere Reihen an Monolithen hergestellt. Auch hier lag der Fokus auf Wasser-zu-Ethanol-Verhältnissen unterhalb von 15. In diesen Synthesereihen wurde für die in der PKM- x - y -Reihe verwendete Resorcin-Menge der Wasser- bzw. Salzsäuregehalt auf 3.0 mL (PKM-3.0- y) sowie 4.0 mL (PKM-4.0- y)

festgesetzt und nur der Ethanol-Anteil variiert. Das führt zu einer sich im Verlauf der Reihe ändernden Resorcin-Konzentration. Im Folgenden sind nur die REM-Aufnahmen und die Zusammenfassung der Physisorptions- und Quecksilber-Porosimetrie-Daten in Tabellenform wiedergegeben. Die Röntgenpulverdiffraktogramme, sowie die Darstellung der Quecksilber-Intrusionskurven, der Stickstoff-Physisorptionsisothermen und der Porengrößenverteilungen befinden sich im Anhang ab S. 362 in Abbildung A20 bis A31.

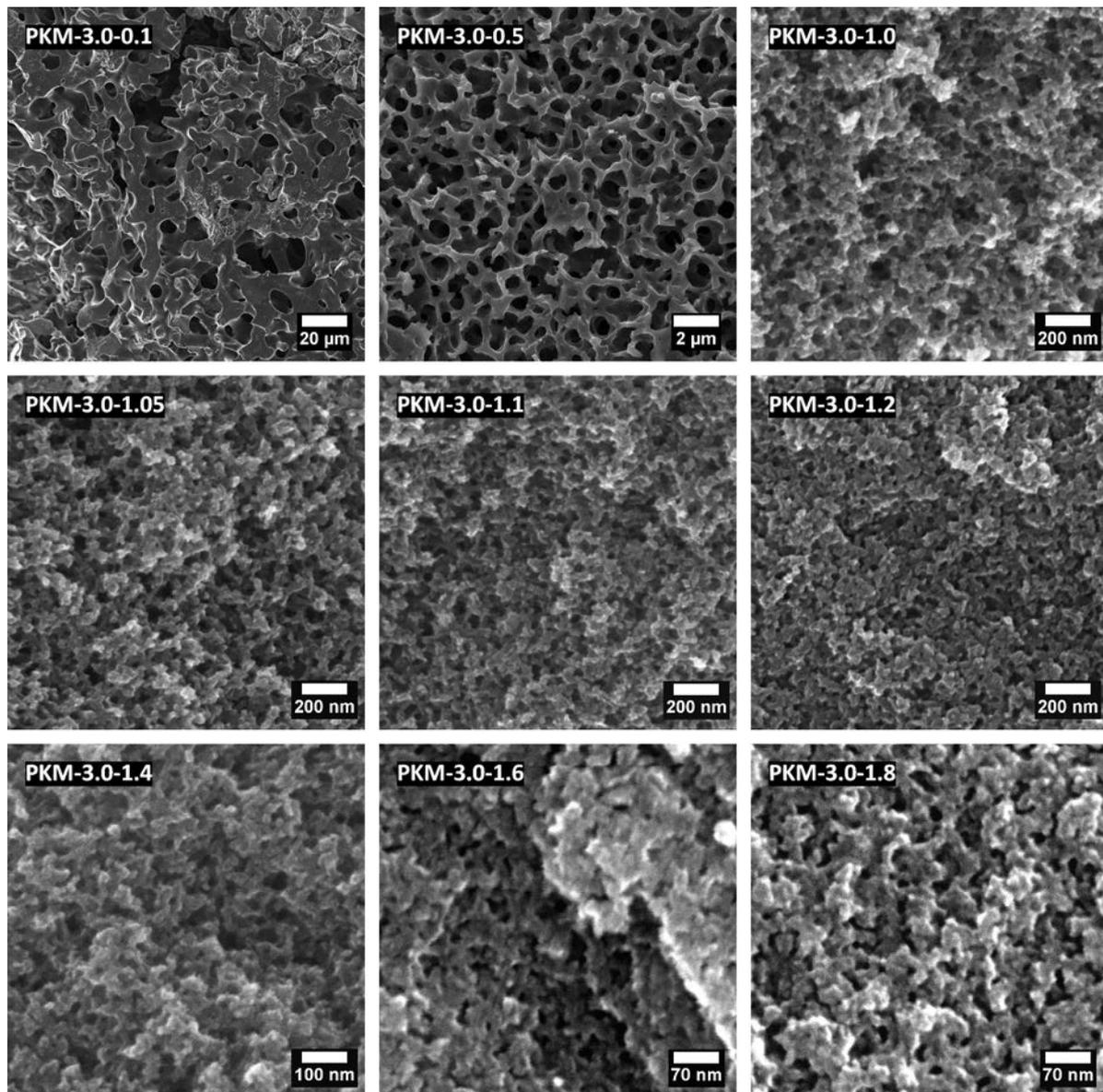


Abbildung 121: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Monolithe der Reihe PKM-3.0-y.

Abbildung 121 zeigt zunächst die REM-Aufnahmen der Monolithe der Reihe PKM-3.0-y. Alle Proben zeigen ein durchgängiges Netzwerk von Poren, wobei die Netze der Proben PKM-3.0-0.1 und PKM-3.0-0.5 eher an die Form von Netzen erinnert, die in der Literatur^[24] als typisch für den Ablauf einer spinodalen Entmischung beschrieben wird, während die Netzwer-

ke der übrigen Poren das Erscheinungsbild zeigen, das in dieser Arbeit für die Verwendung niedriger Wasser-zu-Ethanol-Verhältnisse beobachtet wurde.

Tatsächlich lässt sich das Erscheinungsbild der Proben gut mit dem genauen Verhältnis von Wasser zu Ethanol während der Synthese korrelieren. Die Proben PKM-3.0-0.1 und PKM-3.0-0.5 wurden mit Wasser-zu-Ethanol-Verhältnissen von 95.7 und 19.5 hergestellt, was über der bisher beobachteten Grenze von 15 liegt. Die übrigen Proben liegen mit Verhältnissen zwischen 4.85 und 9.69 deutlich darunter.

In Tabelle 20 sind die aus Quecksilber- porosimetrie und Stickstoff-Physisorption ermittelten mittleren Porendurchmesser, die Volumina der Makro- bzw. Mesoporen und der Mikroporen sowie die BET-Oberflächen der Proben zusammengefasst.

Tabelle 20: Mittlere Porendurchmesser D_{Pore} aus der Adsorption (Ads), Desorption (Des) und Quecksilber-Intrusion (Hg) sowie Meso-/Makroporenvolumina $V_{\text{P,meso/makro}}$, Mikroporenvolumina^a V_{mikro} und BET-Oberfläche S_{BET} der Monolithe der Reihe PKM-3.0-y.

	$D_{\text{Pore,Ads}}$ /nm	$D_{\text{Pore,Des}}$ /nm	$D_{\text{Pore,Hg}}$ /nm	$V_{\text{P,meso/makro}}$ /cm ³ ·g ⁻¹	V_{mikro} /cm ³ ·g ⁻¹	S_{BET} /m ² ·g ⁻¹
PKM-3.0-0.1	-	-	6896 ± 2	0.58 ± 0.03 ^b	0.31	834
PKM-3.0-0.5	-	-	485 ± 36	1.20 ± 0.03 ^b	0.28	781
PKM-3.0-1.0	-	39.5	35.8 ± 0.2	0.90 ^c	0.20	637
PKM-3.0-1.05	-	34.2	32.7 ± 0.2	0.87 ^c	0.19	646
PKM-3.0-1.1	-	30.8	29.8 ± 0.1	0.86 ^c	0.21	691
PKM-3.0-1.2	25.2	23.3	23.3 ± 0.1	0.65 ^c	0.18	627
PKM-3.0-1.4	18.3	19.0	19.1 ± 0.1	0.66 ^c	0.18	650
PKM-3.0-1.6	10.5	7.5	8.1 ± <0.1	0.23 ^c	0.11	382
PKM-3.0-1.8	10.3	7.4	7.8 ± <0.1	0.24 ^c	0.11	385

^a kumulatives Volumen der Poren bis 2 nm aus der N₂-Physisorption (QSDFT, Desorption)

^b Porenvolumen aus der Quecksilber- porosimetrie

^c kumulatives Volumen der Poren von 2 bis 50 nm aus der N₂-Physisorption (QSDFT, Desorption)

Es wird deutlich, dass nur die Proben PKM-3.0-0.1 und PKM-3.0-0.5 große Porendurchmesser aufweisen. Alle anderen Proben zeigen Porendurchmesser von 36 nm und weniger. Eine Darstellung der Porendurchmesser gegen das Wasser-zu-Ethanol-Verhältnis ist an dieser Stelle nicht sinnvoll, da die Proben mit unterschiedlichen Resorcin-Konzentrationen hergestellt wurden und bereits gezeigt wurde, dass diese die Porengröße ebenfalls beeinflusst. Es wird jedoch deutlich, dass diese Proben im Mittel einen kleineren Porendurchmesser aufweisen als die aus den beiden zuvor diskutierten Reihen.

Für die Meso- bzw. Makroporenvolumina der Proben ist bis zu einem Durchmesser von 485 nm (PKM-3.0-0.5) mit Ausnahme leichter Abweichungen eine Zunahme von 0.24 auf $1.20 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ mit dem Porendurchmesser zu beobachten. Deutlich heraus sticht nur PKM-3.0-0.1 mit sehr großen Poren von ca. $6.9 \mu\text{m}$ im Durchmesser und einem wesentlich geringeren Porenvolumen von $0.58 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Dies zeigt auch die graphische Darstellung dieses Zusammenhangs in Abbildung 122. Der große Porendurchmesser dieser Probe weist darauf hin, dass die Entmischung zum Zeitpunkt des Aushärtens schon sehr weit fortgeschritten war. Das wiederum deutet darauf hin, dass bei der Vergrößerung des Netzwerkes im Verlauf der Entmischung das Porenvolumen irgendwann wieder abzunehmen beginnt.

Die Mikroporenvolumina bewegen sich zwischen 0.11 und $0.31 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ und zeigen im Mittel eine Zunahme mit der Porengröße, wie auch im Verlauf der Reihe PKM- x - y -0.73 beobachtet. Dies bekräftigt die Vermutung, dass größere Poren das Entweichen der bei der Carbonisierung entstehenden Gase und damit eine höhere Mikroporosität begünstigen. Schwankungen in der Mikroporosität sind auch in diesem Fall vermutlich auf Schwankungen der Temperatur und des Sauerstoffanteils während der Carbonisierung zurückzuführen. Für die BET-Oberflächen der Proben, die sich zwischen 385 und $834 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ bewegen, ist ein ähnlicher Trend zu beobachten. Graphisch dargestellt ist dies ebenfalls in Abbildung 122. Sowohl die Mikroporenvolumina als auch die Oberflächen liegen im Bereich dessen, was auch die Proben der vorherigen Reihen aufwiesen.

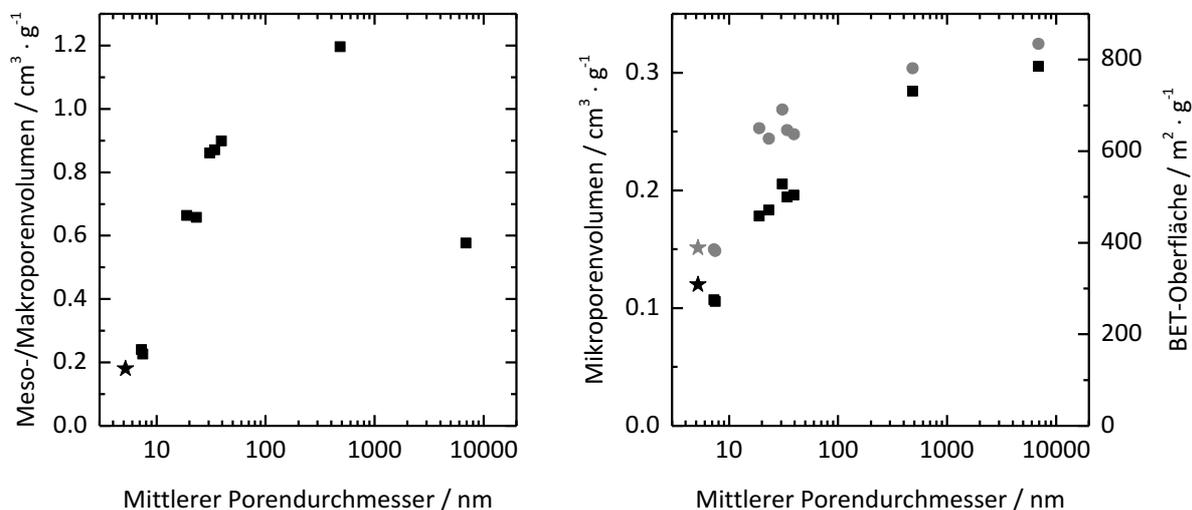


Abbildung 122: Links: Meso-/Makroporenvolumen der Monolithe PKM-3.0- y in Abhängigkeit vom mittleren Porendurchmesser; Rechts: Mikroporenvolumen (schwarze Quadrate) und BET-Oberfläche (graue Kreise) der Monolithe in Abhängigkeit vom mittleren Porendurchmesser. Beide Diagramme sind auf einer halblogarithmischen Skala dargestellt. Durch einen Stern ist jeweils die Probe PKM-3.0-2.0 aus der Reihe PKM- x - y gekennzeichnet.

REM-Aufnahmen der Reihe PKM-4.0- y sind in Abbildung 123 gezeigt. Während PKM-4.0-0.1 aus aggregierten Partikeln zusammengesetzt ist, weisen die anderen Proben poröse Netzwerke

auf. Von diesen Proben wiederum ist das Netzwerk von PKM-4.0-0.5 relativ glatt und ebenmäßig. Die Netze der übrigen Proben hingegen scheinen wieder eher aus aggregierten kleinen Partikeln zu bestehen. Dies deckt sich auch in diesem Fall gut mit den verwendeten Wasser-zu-Ethanol-Verhältnissen. PKM-4.0-0.5 wurde mit einem Verhältnis von 25.7 hergestellt, was oberhalb der bisher beobachteten Grenze von 15 liegt, während die übrigen Proben mit Verhältnissen zwischen 6.47 und 12.3 unterhalb dieser Grenze liegen.

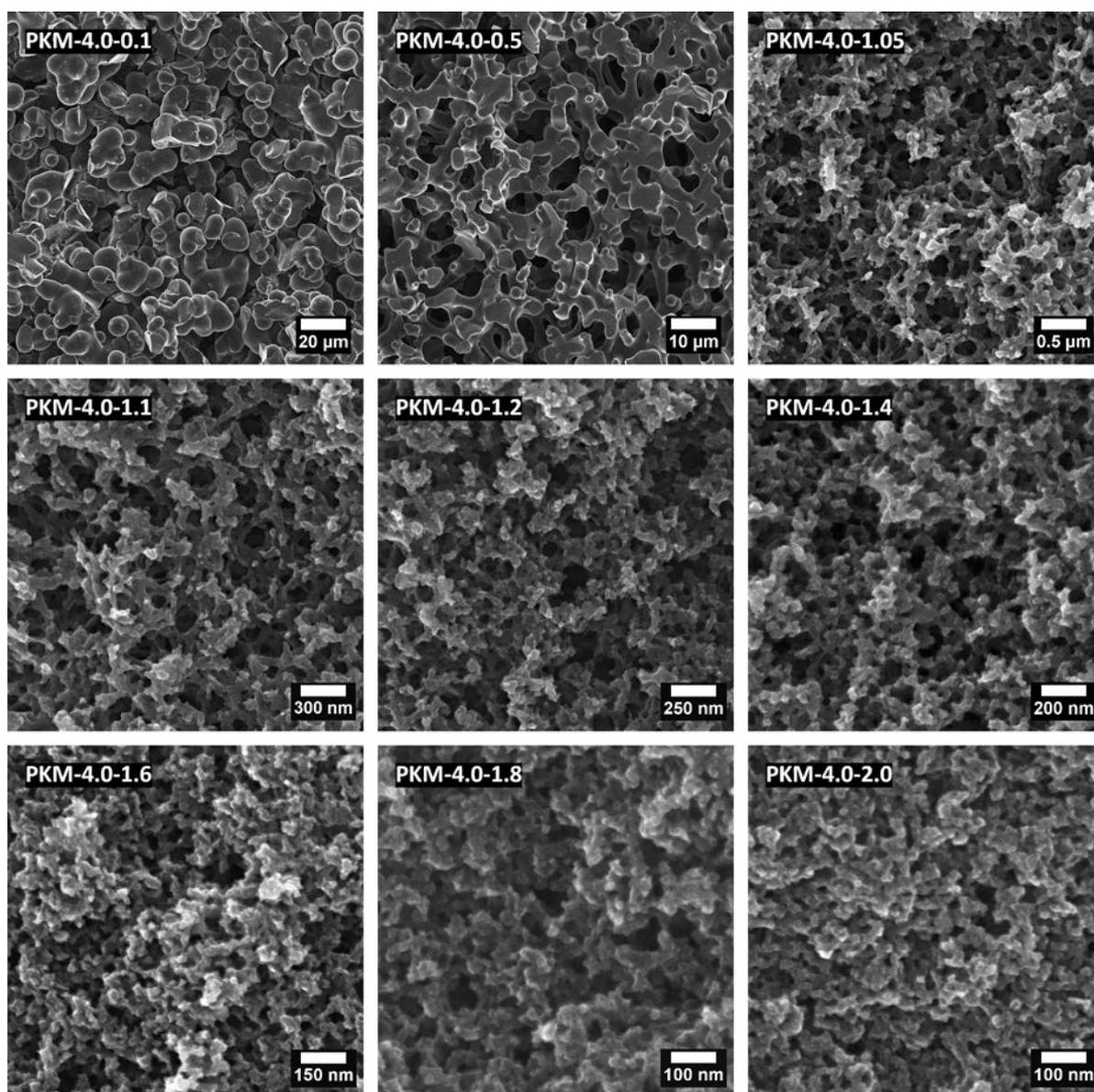


Abbildung 123: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Monolithe der Reihe PKM-4.0-y.

Die aus Quecksilber- Porosimetrie und Stickstoff-Physisorption bestimmten mittleren Porendurchmesser, die Volumina der Makro- bzw. Mesoporen und der Mikroporen sowie die BET-Oberflächen der Proben sind in Tabelle 21 wiedergegeben.

Tabelle 21: Mittlere Porendurchmesser D_{Pore} aus der Adsorption (Ads), Desorption (Des) und Quecksilber-Intrusion (Hg) sowie Meso-/Makroporenvolumina^a $V_{\text{P,meso/makro}}$, Mikroporenvolumina^b V_{mikro} und BET-Oberfläche S_{BET} der Monolithe der Reihe PKM-4.0-y.

	$D_{\text{Pore,Ads}}$ /nm	$D_{\text{Pore,Des}}$ /nm	$D_{\text{Pore,Hg}}$ /nm	$V_{\text{P,meso/makro}}$ /cm ³ ·g ⁻¹	V_{mikro} /cm ³ ·g ⁻¹	S_{BET} /m ² ·g ⁻¹
PKM-4.0-0.1	-	-	-	-	0.25	691
PKM-4.0-0.5	-	-	5094 ± 1	0.80 ± 0.03	0.19	519
PKM-4.0-1.05	-	-	129 ± 3	1.36 ± 0.03	0.22	624
PKM-4.0-1.1	-	-	107 ± 2	1.32 ± 0.03	0.23	662
PKM-4.0-1.2	-	-	74 ± 1	1.20 ± 0.03	0.23	663
PKM-4.0-1.4	-	50.2	49.4 ± 0.4	1.03 ± 0.04	0.22	712
PKM-4.0-1.6	-	35.1	33.7 ± 0.2	0.90 ± 0.03	0.28	923
PKM-4.0-1.8	22.7	24.4	25.1 ± 0.1	0.77 ± 0.03	0.30	966
PKM-4.0-2.0	18.0	18.8	19.3 ± 0.1	0.52 ± 0.02	0.25	836

^a Porenvolumen aus der Quecksilber- porosimetrie

^b kumulatives Volumen der Poren bis 2 nm aus der N₂-Physisorption (QSDFIT, Desorption)

Die erhaltenen Porendurchmesser liegen zwischen 19 nm und 5.1 µm. Eine Darstellung gegen das Verhältnis von Wasser zu Ethanol ist jedoch auch in diesem Fall nicht sinnvoll, da ebenfalls eine variierende Resorcin-Konzentration vorliegt.

Die Volumina der Meso- bzw. Makroporen nehmen mit dem Porendurchmesser von 0.52 auf 1.36 cm³·g⁻¹ zu. Lediglich die Probe mit den größten Poren PKM-4.0-0.5 weist mit 0.80 cm³·g⁻¹ ein deutlich niedrigeres Porenvolumen auf, wie auch die Darstellung in Abbildung 124 zeigt. Hier spielt vermutlich ein ähnlicher Effekt eine Rolle wie bei PKM-3.0-0.1.

Die Mikroporenvolumina und BET-Oberflächen der Proben der Reihe PKM-4.0-y streuen mit Werten zwischen 0.19 und 0.30 cm³·g⁻¹ bzw. 519 und 923 m²·g⁻¹ nicht ganz so stark wie in den übrigen Reihen und zeigen vor allem keinen klaren Trend, was ihre Zu- oder Abnahme mit der Porengröße betrifft (siehe auch Abbildung 124). Wenn also tatsächlich wie zuvor vermutet ein Zusammenhang zwischen Mikroporosität und Porendurchmesser besteht, ist dieser nicht besonders stark ausgeprägt und wird leicht durch andere Effekte wie Temperatur- oder Sauerstoffschwankungen überlagert.

Um einen Überblick über alle Proben zu erhalten, sind in Abbildung 125 die mittleren Porendurchmesser aller PKM-Proben, die mit Wasser-zu-Ethanol-Verhältnissen unterhalb von 15 hergestellt wurden, gegen dieses Verhältnis und die verwendete Konzentration an Resorcin dargestellt. Aus diesem Diagramm wird deutlich, dass neben einer Zunahme des Porendurch-

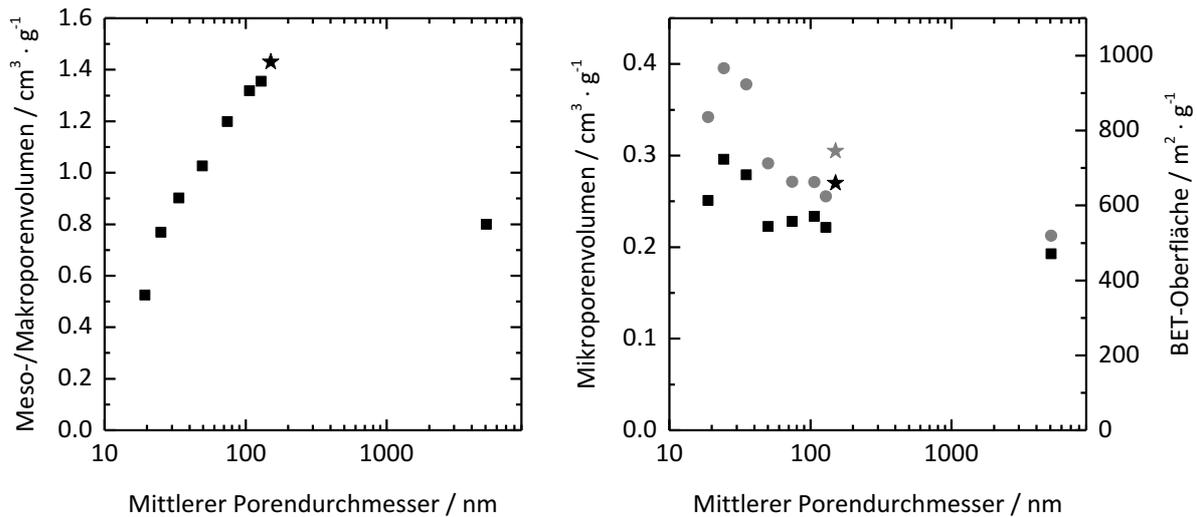


Abbildung 124: Links: Meso-/Makroporenvolumen der Monolithe PKM-4.0-y in Abhängigkeit vom mittleren Porendurchmesser; Rechts: Mikroporenvolumen (schwarze Quadrate) und BET-Oberfläche (graue Kreise) der Monolithe in Abhängigkeit vom mittleren Porendurchmesser. Beide Diagramme sind auf einer halblogarithmischen Skala dargestellt. Durch einen Stern ist jeweils die Probe PKM-4.0-1.0 aus der Reihe PKM-x-y gekennzeichnet.

messers mit zunehmendem Verhältnis von Wasser zu Ethanol außerdem für alle Proben eine Zunahme des Porendurchmessers mit abnehmender Resorcin-Konzentration zu beobachten ist. Zudem scheint die Zunahme der Porendurchmesser mit dem Wasser-zu-Ethanol-Verhältnis für alle Proben einen exponentiellen Verlauf zu nehmen, auch wenn dies für die Reihen PKM-3.0-y und PKM-4.0-y aufgrund der variierenden Resorcin-Konzentration nicht durch Fitten sichergestellt werden kann.

Kurz zusammengefasst, konnte der über Phasenseparation zugängliche Porengrößenbereich auf kleine Makroporen und Mesoporen ausgedehnt werden. Dabei wurde festgestellt, dass für Verhältnisse von Wasser zu Ethanol unterhalb von 15 der Porendurchmesser exponentiell zu diesem Verhältnis zunimmt. Außerdem konnte gezeigt werden, dass geringere Konzentrationen des Eduktes Resorcin zu größeren Poren und höheren Porenvolumina führen.

4.3.1.3 Charakterisierung mit Neutronenkleinwinkelstreuung

Da zur Analyse von Monolithen mit größeren Porendurchmessern nur die Quecksilber-Pososimetrie herangezogen werden kann, die keine Aussage über die Größenverteilung der eigentlichen Poren zulässt, wurden exemplarisch Monolithe mit mittleren Porendurchmessern von 206 nm und 650 nm anhand von V-SANS untersucht. Außerdem wurden Monolithe mit mittleren Porendurchmessern von 8 nm und 15 nm mit SANS analysiert, um einen Vergleich der auf diesem Weg erhaltenen Ergebnisse mit der Porengrößenverteilung aus der Stickstoff-Physisorption zu ermöglichen. Im Folgenden sind die Proben anhand ihres mittleren Meso- bzw. Makroporendurchmessers D_{Pore} als PKM- D_{Pore} benannt.

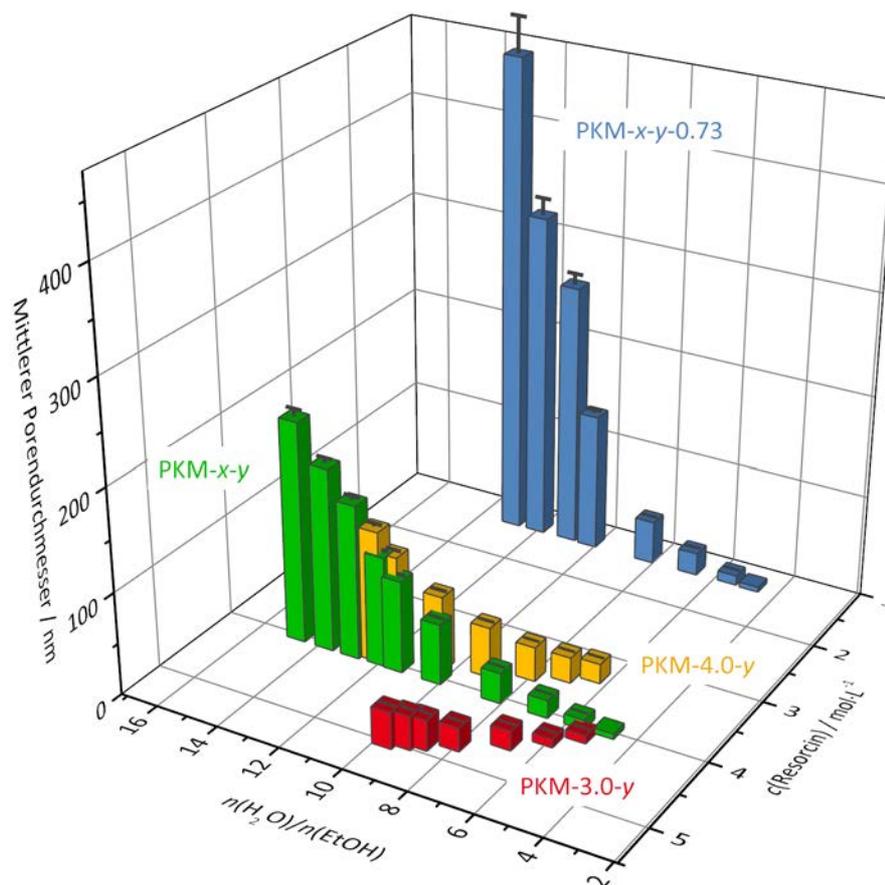


Abbildung 125: Mittlerer Porendurchmesser aller Monolithe, die mit Wasser-zu-Ethanol-Verhältnissen unter 15 hergestellt wurden, in Abhängigkeit dieses Verhältnisses und der Resorcin-Konzentration. Die Fehlerbalken geben den Fehler beim Abmessen von Wasser und Ethanol bzw. den Messfehler des Quecksilber-Pososimeters an.

PKM-8 und PKM-15

Abbildung 126 zeigt zunächst die Stickstoff-Physisorptionsmessungen der Proben PKM-8 und PKM-15. Aus den Isothermen kann eine BET-Oberfläche von $798 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und ein Porenvolumen von $0.57 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ für PKM-8 sowie eine Oberfläche von $1142 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und ein Porenvolumen von $1.05 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ für PKM-15 ermittelt werden. Die Porengrößenverteilungen wurden wie in Abschnitt 4.3.1.1 unter Annahme von Zylinderporen (bzw. Schlitzporen für Poren unter 2 nm) sowohl aus der Adsorptions- als auch aus der Desorptionsisotherme berechnet.

Wie bereits in Abschnitt 4.3.1.1 diskutiert, zeigt sich, dass die aus der Adsorptionsisotherme berechneten Porengrößenverteilungen breiter und zu größeren Durchmessern verschoben sind. PKM-8 weist eigentlich einen mittleren Porendurchmesser von 11 nm und PKM-15 einen von 17 nm auf.

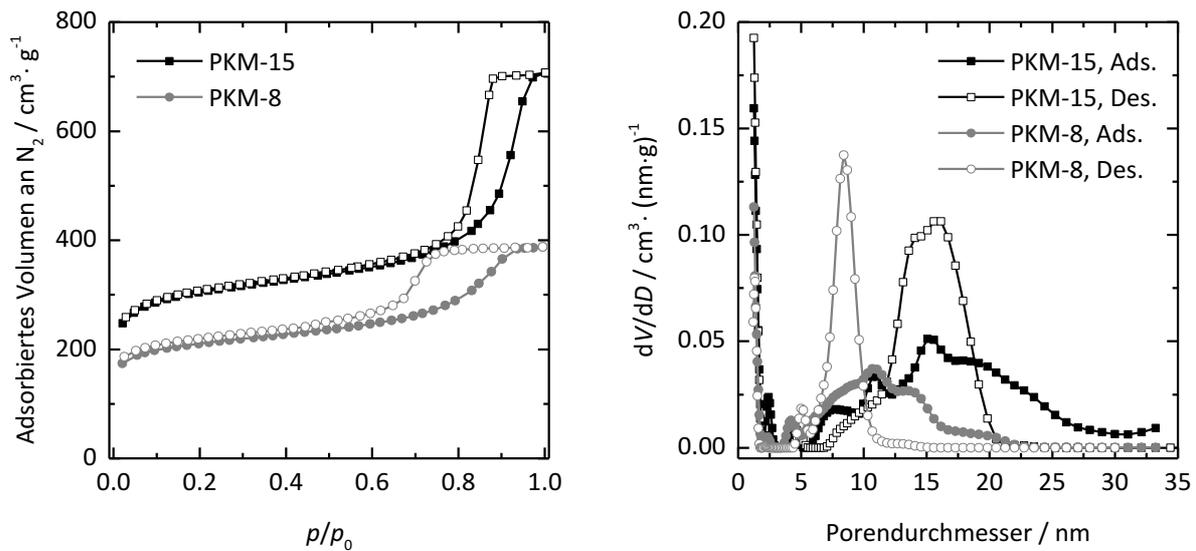


Abbildung 126: N₂-Physisorptionsisothermen (gemessen bei 77 K) (links) und Porengrößenverteilungen (rechts) von PKM-8 und PKM-15. Die Porengrößenverteilungen wurden anhand eines QSDFT-Kernels aus der Adsorptions- und Desorptionsisotherme ermittelt.

Die SANS-Messung von PKM-8 und PKM-15 erfolgte am Kleinwinkeldiffraktometer KWS-2^[367] bei Streuvektoren von $6,18 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^{-1} \leq q \leq 4,24 \text{ nm}^{-1}$ ($d \approx 1,48\text{--}102 \text{ nm}$). Zur Durchführung dieser Messungen mussten die Proben gemörsert werden. Die erhaltenen Streukurven der beiden Proben sind in Abbildung 127 dargestellt. Sie zeigen keinerlei Reflexe und ähneln sich stark. Dieses Erscheinungsbild ist typisch für Kohlenstoffe mit ungeordneten Porensystemen.^[300,366] Aufgrund der ungeordneten Poren der Kohlenstoffe erfolgt die Auswertung der Streukurven durch Bestimmung ihrer Segmentlängenverteilung (CLD). Wie auch schon die Streukurve der Kohlenstoff-Hohlkugeln in diesem Messbereich, zeigen die Kurven kein Porod-Verhalten bei großen Streuvektoren, sondern nehmen aufgrund fluktuierender Abstände zwischen den Graphen-Schichten einen anderen Verlauf.^[300–303] Der Streubeitrag der Graphen-Schichten konnte für diese Materialien durch Kontrastanpassung des Kohlenstoffs mit Toluol-d₈ und Messung der Streukurve nach Kontrastanpassung isoliert werden. Durch Subtraktion der Kurve nach Kontrastanpassung von der eigentlichen Streukurve wird dann die reine Streuung des porösen Kohlenstoffs erhalten.^[366] Die Kurven, die nach Kontrastanpassung und Subtraktion der Kurven voneinander erhalten werden, sind ebenfalls in Abbildung 127 gezeigt. Eine Verwendung von Toluol-d₈ zur Kontrastanpassung war in diesem Fall möglich, weil andere Messzellen verwendet werden konnten als für die Kohlenstoff-Hohlkugeln, sodass keine Verdampfung des Toluols erfolgte.

Die korrigierten Kurven können zur Bestimmung der CLD anhand des in Abschnitt 3.1.2.2 beschriebenen Verfahrens gefittet werden. In Abbildung 128 sind die korrigierten Streukurven mit den jeweils erhaltenen Fitkurven dargestellt. Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen experimentell ermittelter Kurve und Fit.

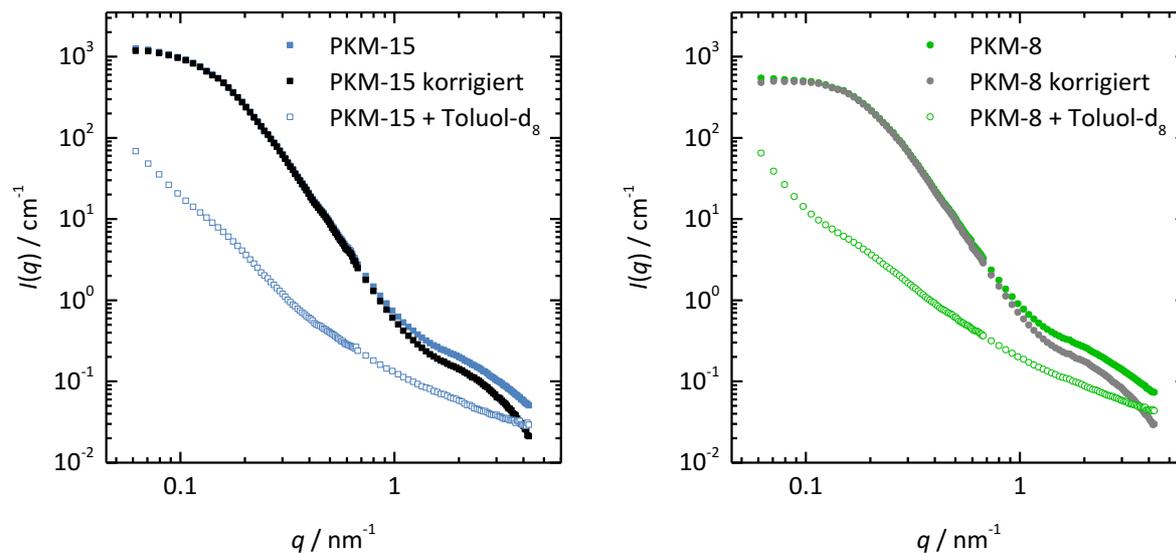


Abbildung 127: SANS-Kurven von PKM-15 (links) und PKM-8 (rechts) im Vergleich zu den Streukurven der beiden Materialien nach Kontrastanpassung mit Toluol- d_8 und die durch Subtraktion der Kurven jeweils erhaltenen korrigierten Kurven.

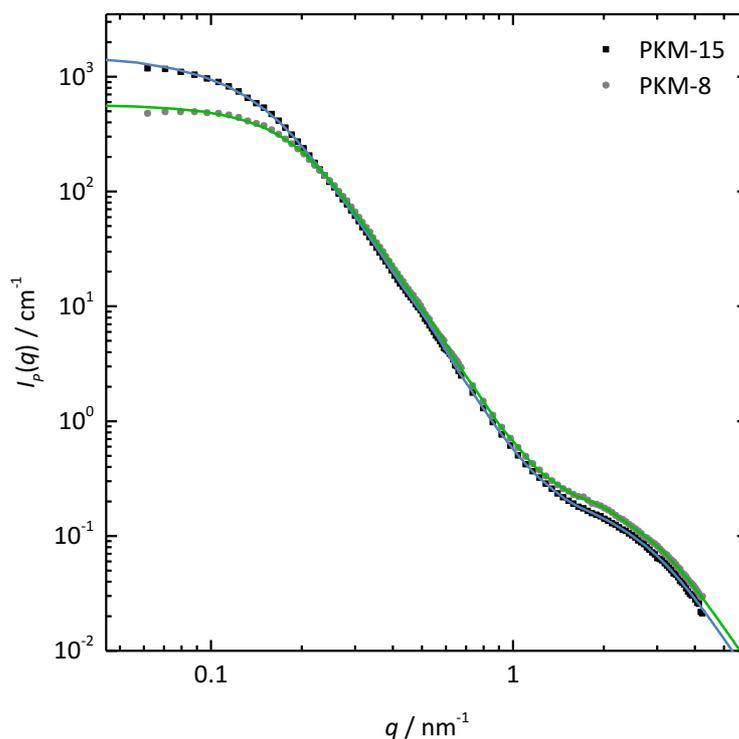


Abbildung 128: Korrigierte Streukurven von PKM-15 und PKM-8 zusammen mit den erhaltenen Fitkurven, die als blaue (PKM-15) bzw. grüne Linie (PKM-8) dargestellt sind.

Die aus den Fitkurven errechneten CLDs der beiden Proben sind in Abbildung 129 (links) wiedergegeben. Diese weisen beide einen hohen Wert von 1.15 nm^{-1} (PKM-15) bzw. 1.32 nm^{-1} (PKM-8) für $g(0)$ auf, der durch die Mikroporosität der Kohlenstoffe bedingt ist (siehe auch

Abschnitt 4.2.2.1).^[300,366] Danach zeigen beide CLDs, dass die Kohlenstoffe hauptsächlich Abstände zwischen 0 und 2.5 nm aufweisen. Hierbei handelt es sich um die Durchmesser der Mikroporen und die Wandstärken zwischen den Mikroporen, deren Signale sich überlagern. Der hohe Mikroporenanteil dieser Materialien führt dazu, dass in der statistischen Beschreibung der auftretenden Abstände, die die CLD darstellt, die Signale im Mikroporenbereich alle weiteren Signale überwiegen. Eine mathematische Darstellung, um die Intensität schwacher Signale zu erhöhen, ist die Auftragung von $g(r) \cdot r$ gegen r , die auch schon für die Analyse der Kohlenstoff-Hohlkugeln verwendet wurde.^[299,300] Diese ist in Abbildung 129, rechts gezeigt. Zunächst tritt in Folge dieser Multiplikation eine Verschiebung des ersten Maximums von 0 auf 0.7 nm auf. Außerdem wird deutlich, dass für beide Kohlenstoffe ein weiteres, sehr breites Signal bei größeren Werten von r auftritt. Dieses weist ein Maximum bei etwa 8.6 nm für PKM-8 und bei etwa 10.5 nm für PKM-15 auf. Da die Maxima durch die Multiplikation von $g(r)$ mit r vermutlich etwas verschoben sind, hat deren Position keine genauere Bedeutung. Die Breite des Signals dagegen sollte hiervon nicht beeinflusst werden. Für PKM-8 endet das Signal zwischen 25 und 30 nm, während es für PKM-15 erst zwischen 35 und 40 nm endet. Für beide Proben zeigt die CLD damit in einem etwas größeren Bereich Signale als die Porengrößenverteilung in Abbildung 126. Dies hängt damit zusammen, dass die CLD keine 100%ige Wiedergabe der Porengrößenverteilung ist, sondern auch weitere Abstände wie z. B. die Durchmesser der Kohlenstoff-Stege zwischen den Poren enthält. Dazu kommt noch, dass die für die Bestimmung der Porengrößenverteilungen angenommene Zylindergeometrie die Poren wahrscheinlich nicht perfekt beschreibt. Es wäre also durchaus möglich, dass in den Monolithen einige größere Poren enthalten sind, als die aus der Adsorption berechneten Porengrößenverteilungen zeigen. Alles in allem ist die Übereinstimmung zwischen Porengrößenverteilung und Segmentlängenverteilung der beiden Kohlenstoffe jedoch gut.

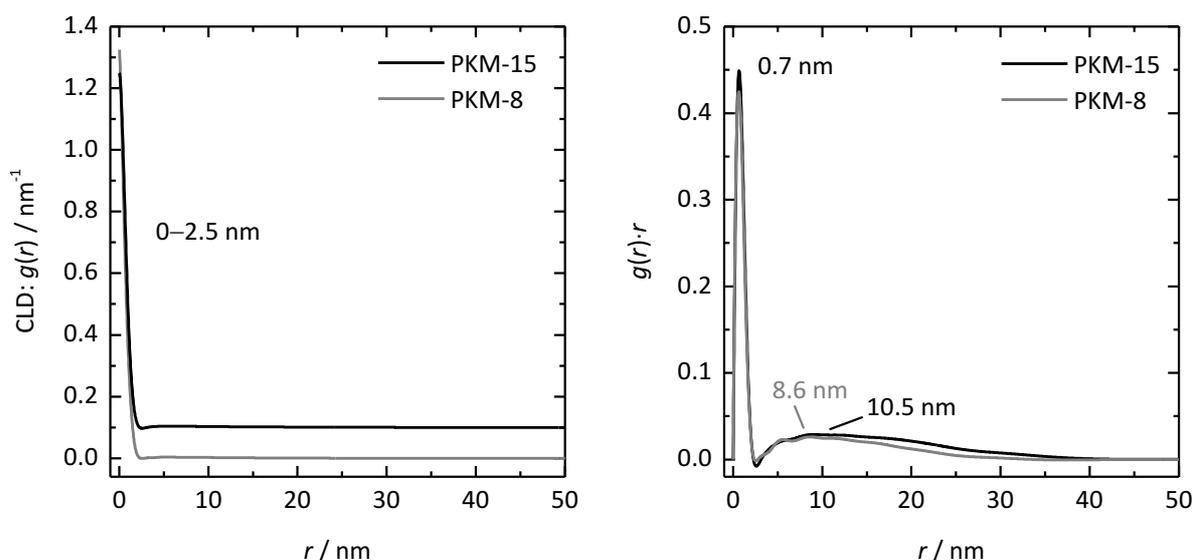


Abbildung 129: Segmentlängenverteilung $g(r)$ der Kohlenstoffe PKM-15 und PKM-8 (links) sowie deren Darstellung in Form von $g(r) \cdot r$ (rechts).

PKM-206 und PKM-650

In Abbildung 130 sind zunächst die Quecksilber-Intrusionskurven und die daraus errechneten Porengrößenverteilungen von PKM-206 und PKM-650 gezeigt. Aus den Intrusionskurven kann ein Porenvolumen von $1.10 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ für PKM-206 und von $1.55 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ für PKM-650 ermittelt werden. Die Porengrößenverteilung von PKM-206 zeigt im Mittel eine Porengröße von 206 nm, erstreckt sich insgesamt aber über einen Größenbereich von etwa 70 bis 350 nm. PKM-650 weist im Mittel Porendurchmesser von 650 nm auf, erstreckt sich tatsächlich aber über einen Bereich von etwa 300 bis 1100 nm, wobei die Porengrößenverteilung an den Flanken sehr flach verläuft.

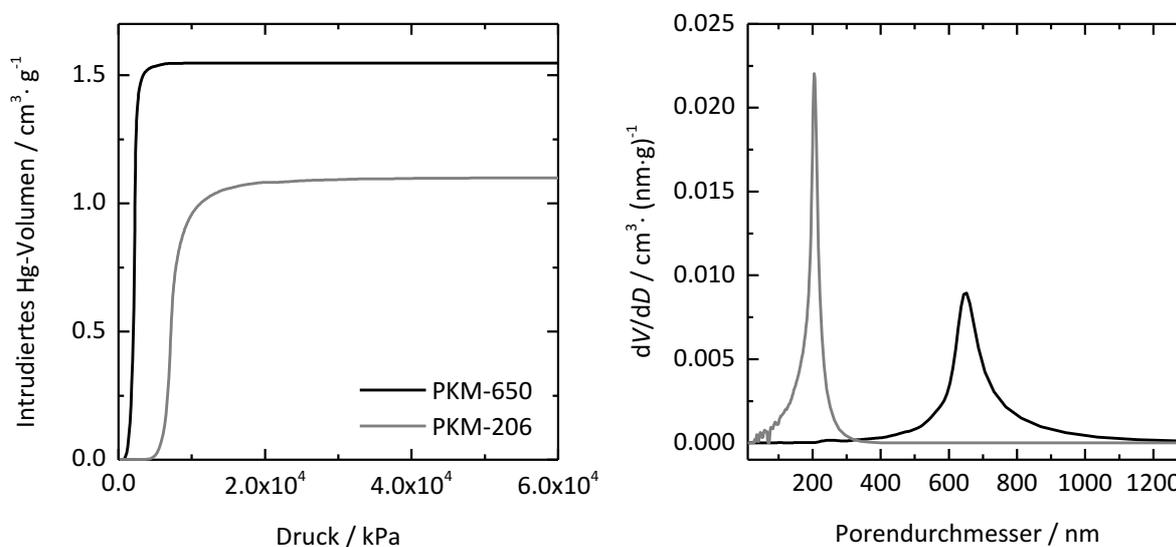


Abbildung 130: Quecksilber-Intrusionskurven (links) und daraus berechnete Porengrößenverteilungen (rechts) von PKM-206 und PKM-650.

Außerdem weisen die Proben BET-Oberflächen von $636 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (PKM-206) bzw. $937 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (PKM-650) und Mikroporenvolumina von $0.23 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (PKM-206) bzw. $0.34 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (PKM-650) auf. Die zugehörigen N_2 -Physisorptionsmessungen finden sich im Anhang in Abbildung A32.

V-SANS-Messungen von PKM-206 und PKM-650 wurden an der Kleinwinkelstreuanlage KWS-3^[368] durchgeführt. Die Messung von PKM-206 erfolgte bei Streuvektoren von $1.07 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^{-1} \leq q \leq 1.63 \cdot 10^{-1} \text{ nm}^{-1}$ ($d \approx 38\text{--}588 \text{ nm}$) und die von PKM-650 bei Streuvektoren von $1.23 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1} \leq q \leq 1.63 \cdot 10^{-1} \text{ nm}^{-1}$ ($d \approx 38 \text{ nm}\text{--}5.1 \mu\text{m}$). PKM-206 wurde für diese Messung gemörsert, während PKM-650 in monolithischer Form gemessen werden konnte. Abbildung 131 zeigt die erhaltenen Streukurven. Wie auch die Kurven von PKM-8 und PKM-15 zeigen sie keine Reflexe und damit einen Verlauf, der typisch für Kohlenstoffe mit ungeordneten Porensystemen ist.^[300,366] Die Kurve von PKM-650 ist im Vergleich zu der von PKM-206 aufgrund der größeren Poren zu kleineren Streuvektoren verschoben. Außerdem zeigt PKM-206 kein Plateau bei kleinen Streuvektoren, da die einzelnen Partikel der gemörserten

Probe zu einer Streuung in Folge der Packung der Partikel führen. Beide Kurven wurden anhand des in Abschnitt 3.1.2.2 beschriebenen Verfahrens gefittet. Eine Korrektur der Kurven bei großen Streuvektoren aufgrund des Streubeitrags der Graphen-Schichten muss in diesem Fall nicht durchgeführt werden, da diese im vorliegenden Messbereich nicht erfasst wird. Die auf diesem Weg erhaltenen angepassten Kurven sind ebenfalls in Abbildung 131 wiedergegeben und zeigen eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Kurven.

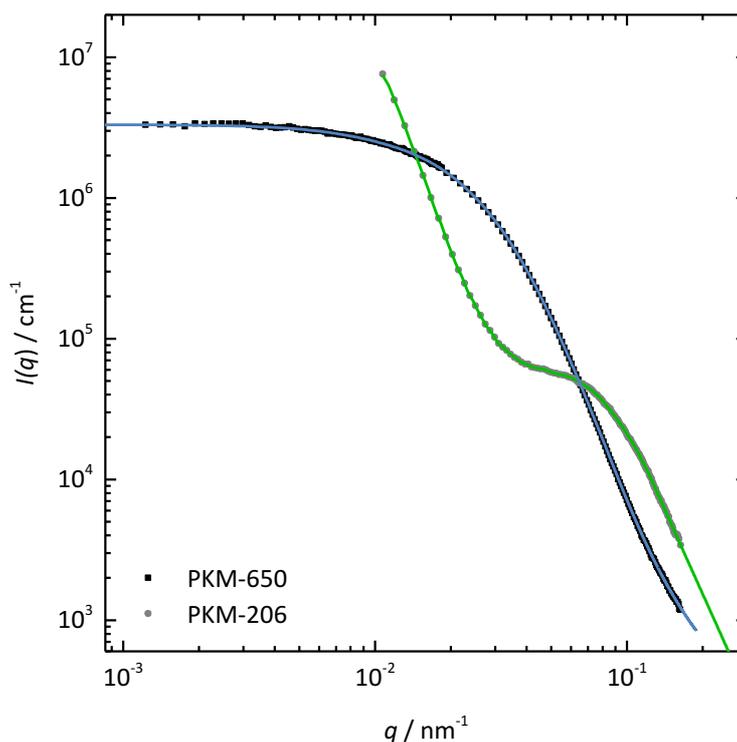


Abbildung 131: V-SANS-Kurven von PKM-650 und PKM-206 zusammen mit den erhaltenen Fitkurven, die als blaue (PKM-650) bzw. grüne Linie (PKM-206) dargestellt sind.

In Abbildung 132 ist die aus der angepassten Kurve errechnete CLD von PKM-206 dargestellt. Auf der linken Seite findet sich die eigentliche CLD und rechts ist die CLD in der Form $g(r) \cdot r$ abgebildet. Die CLD beginnt bei einem $g(0)$ -Wert von 0.047 nm^{-1} , da im verwendeten Modell die Anwesenheit von Mikroporen implementiert ist, woraus ein positiver Wert für $g(0)$ folgen muss, obwohl die Mikroporen außerhalb des Messbereiches liegen. Danach weist die CLD Abstände zwischen 0 und 82 nm auf. Da diese allerdings größtenteils außerhalb des Messbereiches liegen, der erst bei etwa 38 nm beginnt, ist davon auszugehen, dass diese größtenteils aus der Extrapolation der angepassten Kurve berechnet werden und damit nicht unbedingt den wahren Verlauf der CLD wiedergeben. Abstände zwischen 40 und 80 nm könnten auf die Dicke der Wände im Kohlenstoff zurückzuführen sein. Die Bestimmung der Wandstärke aus einer REM-Aufnahme der Probe (siehe Abbildung A33 im Anhang) zeigt, dass diese größtenteils unterhalb von 100 nm liegen. Um den weiteren Verlauf der CLD zu analysieren muss wieder die Darstellung von $g(r) \cdot r$ herangezogen werden. Diese zeigt einerseits ein Maximum bei 26 nm, das durch

die Multiplikation mit r aus dem Signal bis 82 nm entsteht. Dieses Signal hat damit keine auf Messwerten basierende Grundlage. Außerdem kann wieder ein breites Signal beobachtet werden, das sich bei Abständen von 85 nm bis etwa 500 nm erstreckt. Dieses Signal weist zwei Maxima bei ungefähr 160 nm und 295 nm auf. Diese Abstände sind zum Teil ebenfalls auf die Dicke der Wände zwischen den Poren zurückzuführen, vor allem aber auf die Porendurchmesser von PKM-206. Allerdings kann nicht eindeutig zugeordnet werden, was welche Signale hervorruft. Die aus der CLD erhaltenen möglichen Porendurchmesser, liegen damit wahrscheinlich im Bereich zwischen 100 und 500 nm. Somit sind sie größer als die aus der Quecksilber-Intrusion errechneten Porendurchmesser. Dies deckt sich damit, dass aus der Quecksilber-Intrusion nur die Größe der Poreneingänge ermittelt wird und davon ausgegangen werden kann, dass auch in den makroporösen Monolithen Flaschenhalsporen auftreten. Da für PKM-8 und PKM-15 eine relativ gute Übereinstimmung der Segmentlängenverteilung mit der Größenverteilung der eigentlichen Poren beobachtet wurde und der Verlauf der CLDs dieser beiden Proben dem der CLD von PKM-206 stark ähnelt, kann davon ausgegangen werden, dass die CLD von PKM-206 die Porengrößenverteilung ebenfalls zufriedenstellend beschreibt.

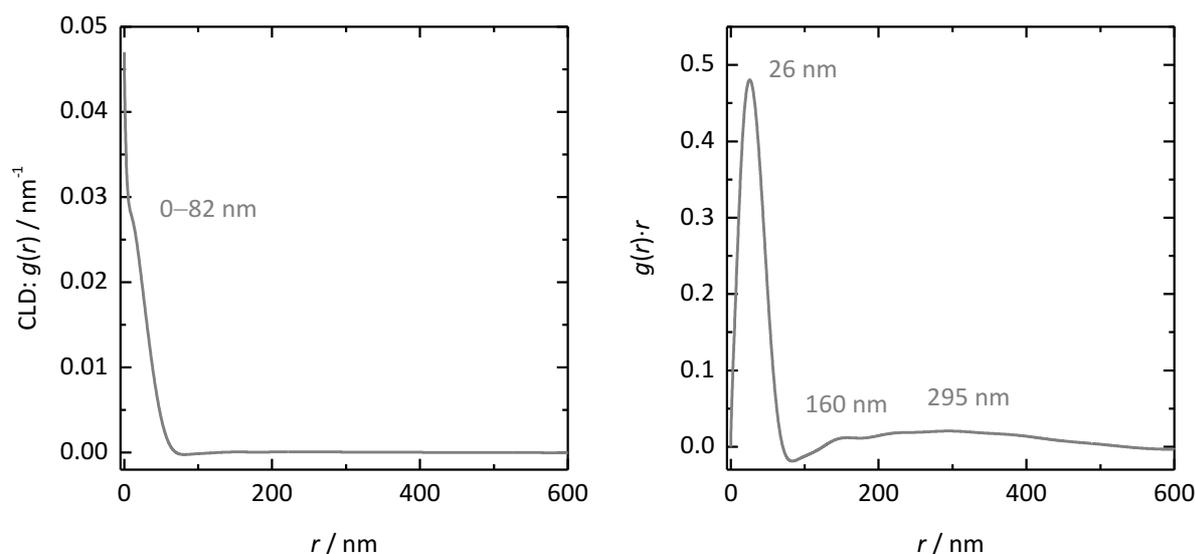


Abbildung 132: Segmentlängenverteilung $g(r)$ von PKM-206 (links) sowie deren Darstellung in der Form $g(r) \cdot r$ (rechts).

Abbildung 133 zeigt die CLD von PKM-650. Auf der linken Seite ist die eigentliche CLD $g(r)$ und auf der rechten Seite deren Darstellung in Form von $g(r) \cdot r$ abgebildet. Außerdem ist darunter jeweils eine Vergrößerung des Bereiches von 200 bis 1000 nm gezeigt. Der Beginn der CLD liegt mit $0,015 \text{ nm}^{-1}$ wie für PKM-206 bei einem niedrigen positiven Wert von $g(0)$, da im verwendeten Modell Mikroporen implementiert sind. Danach weist die CLD ein Maximum bei 54 nm auf. Wodurch genau dieses Signal hervorgerufen wird, kann aufgrund der zur Verfügung stehenden Analytik nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Es wäre allerdings möglich, dass es in Zusammenhang mit der Größe oder Anordnung der Partikel steht, aus denen die Wände des

Kohlenstoffs zusammengesetzt sind. In der Auftragung von $g(r) \cdot r$ ist dieses Signal aufgrund der Darstellungsform zu 71 nm verschoben.

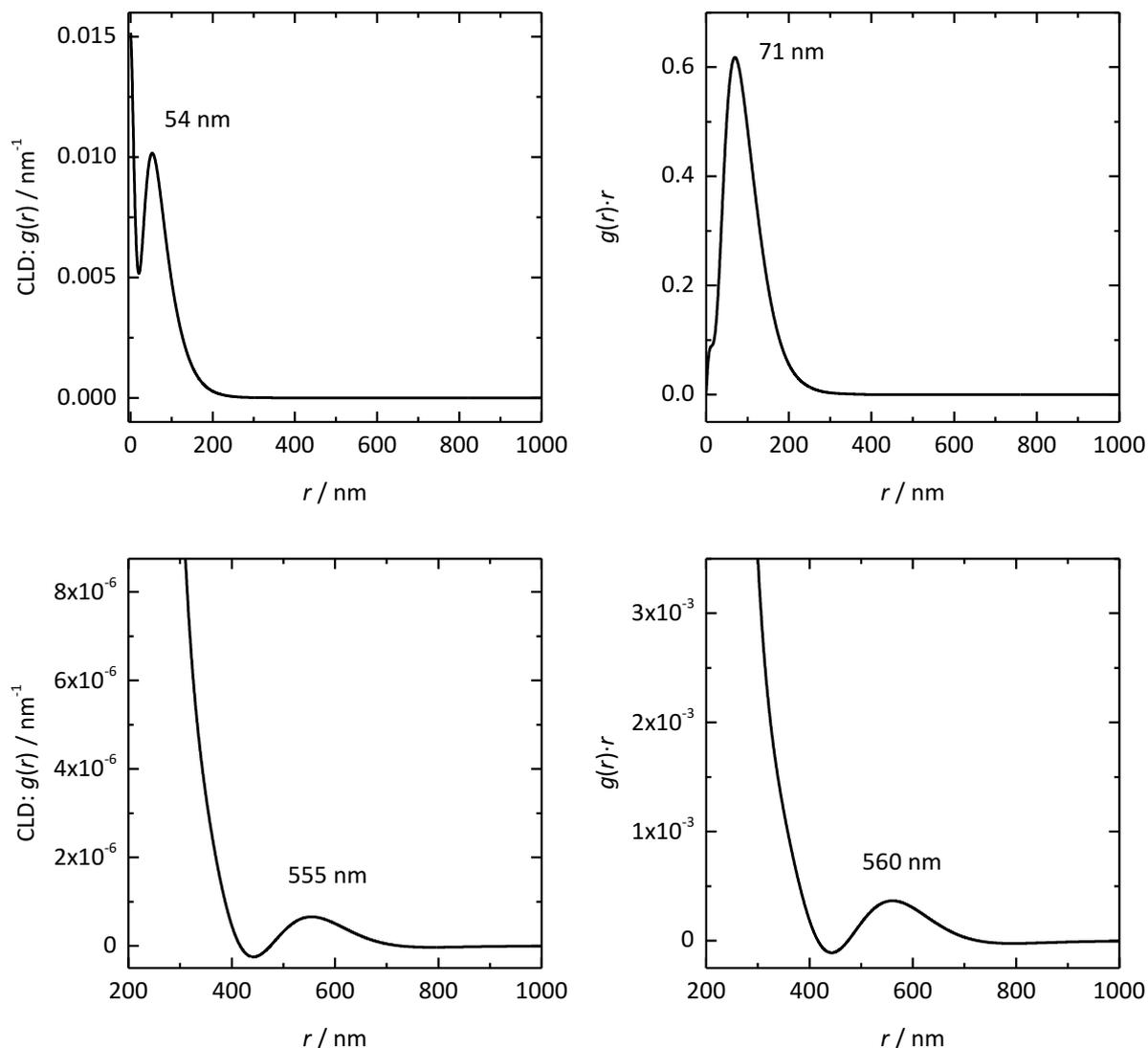


Abbildung 133: Oben: Segmentlängenverteilung $g(r)$ von PKM-650 (links) sowie deren Darstellung in der Form $g(r) \cdot r$ (rechts). Unten: Vergrößerung im Bereich zwischen 200 und 1000 nm von $g(r)$ (links) und $g(r) \cdot r$ (rechts).

Weder $g(r)$ noch $g(r) \cdot r$ zeigen weitere Signale bei größeren Werten von r . Erst bei starker Vergrößerung des Bereiches zwischen 200 und 1000 nm wird ein weiteres Signal sichtbar, das ein Maximum bei etwa 555 nm aufweist. Dieses Signal ist etwas schwieriger mit den anderweitig ermittelten Charakteristika des Monolithen zu korrelieren als für die übrigen Proben: Die aus einer REM-Aufnahme der Probe (siehe Abbildung A33 im Anhang) ermittelten Wandstärken liegen zum größten Teil unterhalb von 500 nm, während die aus der Quecksilber-Porosimetrie ermittelte Größe der Poreneingänge größtenteils darüber liegt. Wird jedoch berücksichtigt, dass die Analyse solch ungeordneter Systeme relativ schwierig ist und es kaum Erfahrungswerte für

die Anwendung der CLD-Methode in diesem Größenbereich gibt, ist die Übereinstimmung zwischen der für die Abstände beobachteten Größenordnung (zwischen 450 und 730 nm) mit dem, was aus anderen Analysemethoden ermittelt wurde, gar nicht so schlecht. Möglichweise überlagern sich hier die zu den Wandstärken und Porendurchmessern gehörenden Segmentlängen so, dass dieses im Vergleich zur Porengrößenverteilung verschobene Signal entsteht.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Bestimmung der Segmentlängenverteilung für die Monolithe PKM-8 und -15 zu ähnlichen Ergebnissen führt wie Stickstoff-Physisorptionsmessungen. Auch die Übereinstimmung der CLD von PKM-206 mit den Ergebnissen der Quecksilber-Intrusion ist unter Berücksichtigung der Tatsache, dass durch Quecksilber-Intrusion nur die Größe der Eingänge von Flaschenhalsporen bestimmt werden kann, zufriedenstellend. Lediglich für PKM-650 ist die Abweichung von den Ergebnissen der Quecksilber-Intrusion größer. Die Größenordnung stimmt jedoch auch hier überein.

4.3.2 Aktivierung monolithischer Kohlenstoffe

Die im vorherigen Abschnitt beschriebenen Kohlenstoff-Monolithe weisen vor allem große Volumina an Meso- oder Makroporen auf. Das Mikroporenvolumen und die BET-Oberfläche der Monolithe liegen dagegen eher bei moderaten Werten. Ausgewählte Monolithe wurden daher aktiviert, um höhere Mikroporenvolumina und möglicherweise auch die Bildung zusätzlicher kleiner Mesoporen zu erreichen. Dabei sollte die monolithische Form der Kohlenstoffe möglichst intakt bleiben. Im Folgenden werden die Ergebnisse einer chemischen Aktivierung mit Kaliumhydroxid und einer physikalischen Aktivierung mit Kohlenstoffdioxid verglichen. Um außerdem zu untersuchen, ob die Porengröße im Ausgangsmaterial einen Einfluss auf die Aktivierung hat, wurden jeweils Monolithe mit mittleren Porendurchmessern von ungefähr 10, 50 und 700 nm aktiviert.

4.3.2.1 Aktivierung mit Kaliumhydroxid

Die Aktivierung der Monolithe mit KOH wurde bei 900 °C im Stickstoff-Strom durchgeführt. Die Beladung der Monolithe mit KOH erfolgte durch Einlegen von Teilen der Monolithe in einer KOH-Lösung, um die Poren mit der Lösung zu füllen. Nach dem Einlegen wurden die Monolithe bei 90 °C getrocknet. Teile der Proben wurden dann wiederholt eingelegt und getrocknet bis auf diesem Weg keine Steigerung des KOH-Anteils mehr erreicht wurde. Danach erfolgte das Einlegen der Probe in einer höher konzentrierten KOH-Lösung – die genauen Konzentrationen sind in Abschnitt 7.3.1 im Experimentellen Teil angegeben. In Tabelle 22 sind die Proben mit der jeweiligen Anzahl an Imprägnierungsschritten n_{Imp} , sowie dem erreichten Gewichtsanteil an KOH w_{KOH} und dem Verhältnis von KOH zu Kohlenstoff angegeben. Die Benennung der Proben erfolgt in diesem Fall anhand des mittleren Meso- bzw. Makroporendurchmessers D_{Pore} des Ausgangsmaterials als PKM- D_{Pore} .

Tabelle 22: Für die Aktivierung verwendete Proben sowie die Anzahl der damit durchgeführten Imprägnierungsschritte mit KOH-Lösung und so erreichter Massenanteil an KOH.

	$n_{\text{Imp.}}$	$w_{\text{KOH}} / \text{Gew.-%}$	KOH/Kohlenstoff
PKM-9	1	16	0.19 : 1
	3	30	0.43 : 1
	4	39	0.64 : 1
PKM-43	1	32	0.47 : 1
	3	50	1.0 : 1
	5	63	1.7 : 1
	6	85	5.7 : 1
PKM-725	1	41	0.69 : 1
	3	62	1.6 : 1
	4	65	1.9 : 1
	6	84	5.3 : 1

Obwohl die drei Proben unterschiedlicher Porengröße jeweils gleich behandelt wurden, nehmen PKM-43 und PKM-725 deutlich mehr KOH auf als PKM-9. Dies ist vermutlich auf das größere Porenvolumen der Monolithe mit größeren Poren zurückzuführen. Zur weiteren Unterscheidung der Proben ist im Folgenden an den Probennamen jeweils der KOH-Anteil angehängt.

Trotz des aufwändigen Imprägnierungsverfahrens, durch das der Erhalt der monolithischen Struktur der Proben gewährleistet werden sollte, waren die Proben insbesondere bei hohen KOH-Anteilen nicht stabil gegenüber dem Aktivierungsvorgang. Von den PKM-9-Proben begann sich ab dem ersten Einlegen in KOH-Lösung die äußere Schicht der Monolithe abzulösen. Und während PKM-43-32 die monolithische Form noch beibehielt, zerbrach PKM-43-50 während des Waschens nach der Aktivierung. PKM-43-63 und -85 dagegen zerbrachen bereits, als diese Proben das vierte Mal in KOH-Lösung eingelegt wurden. Durch wiederholtes Einlegen verstärkte sich dieser Prozess. Am stabilsten waren die Proben der Reihe PKM-725: Bis auf PKM-725-84 waren diese Monolithe in ihrer Form stabil gegenüber der Aktivierung. PKM-725-84 zerfiel während des letzten Einlegevorgangs in KOH-Lösung. Im Anhang auf S. 369 sind Fotos der Proben nach der Aktivierung abgebildet, welche die Stabilität der Monolithe gegenüber der Aktivierung demonstrieren.

Im Gegensatz zur äußeren Morphologie der Proben blieb ihre Porenstruktur während des Aktivierungsprozesses weitgehend intakt. In Abbildung 134 sind exemplarisch REM-Aufnahmen der aktivierten Proben von PKM-725 gezeigt. PKM-725-41 bis -65 zeigen die aus dem vorheri-

gen Abschnitt bekannte netzartige Porenstruktur. Lediglich die Probe, die mit dem höchsten Anteil an KOH aktiviert wurde, PKM-725-84, weist teilweise eine Veränderung dieser Struktur auf. Die Aufnahmen der aktivierten Proben von PKM-9 und PKM-43 zeigen unabhängig vom verwendeten KOH-Anteil keine deutliche Veränderung ihrer Porenstruktur und sind im Anhang auf S. 370 in Abbildung A37 und A38 dargestellt. Die Porenstruktur der Monolithe ist demnach relativ stabil gegenüber der Aktivierung mit KOH.

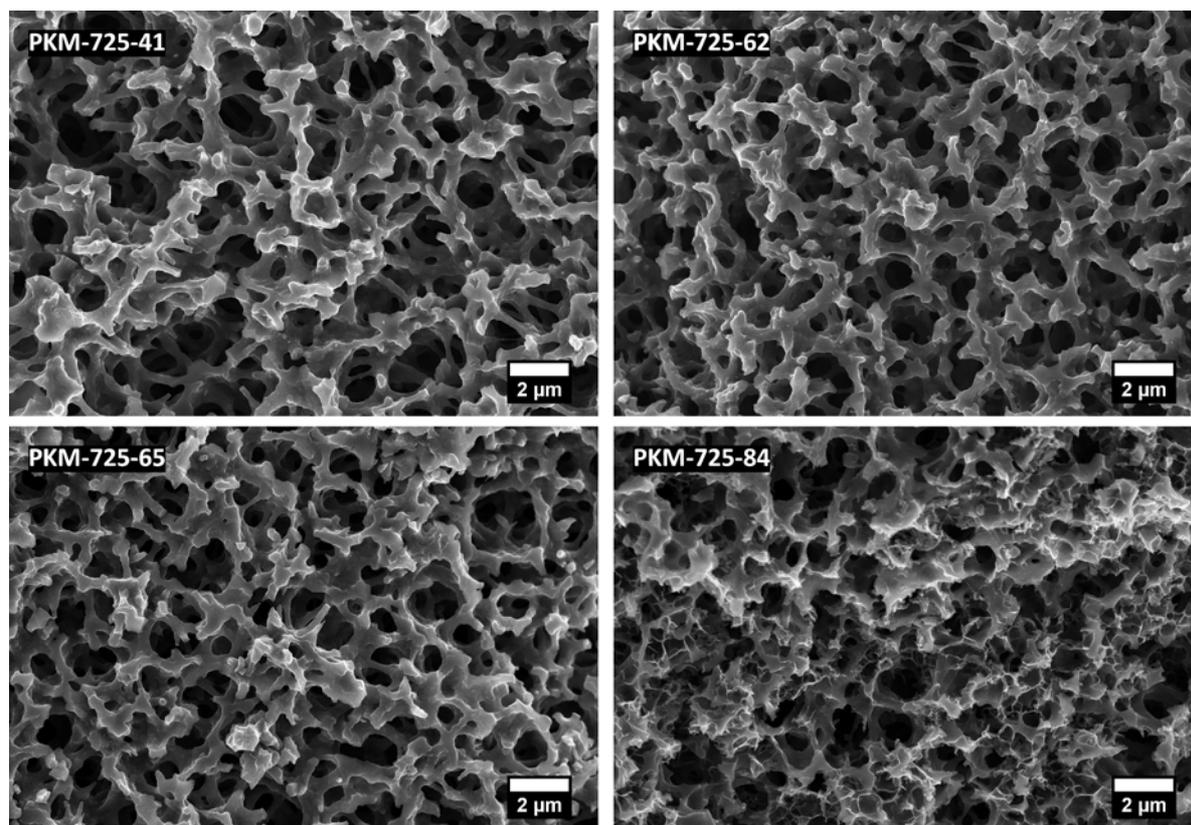


Abbildung 134: REM-Aufnahmen der mit KOH aktivierten Monolithe PKM-725-41, PKM-725-62, PKM-725-65 und PKM-725-84.

Um die Veränderung der Mikrostruktur des Kohlenstoffs zu analysieren, wurden Röntgenpulverdiffraktogramme der aktivierten Proben aufgenommen. Abbildung 135 zeigt wiederum exemplarisch die Diffraktogramme der PKM-725-Reihe. Die Diffraktogramme der PKM-9- und PKM-43-Proben befinden sich im Anhang in Abbildung A39 und A40.

Im Kleinwinkelbereich zwischen 0.5° und $10^\circ 2\theta$ zeigt sich nur eine geringe Veränderung der Diffraktogramme: Ein in der nicht-aktivierten Probe zwischen 2° und $5^\circ 2\theta$ sichtbarer sehr breiter Reflex verschwindet im Verlauf der Aktivierung. Dieser Reflex ist, wie in Abschnitt 4.3.1.1 diskutiert, vermutlich auf eine mehr oder weniger einheitliche Größe oder Anordnung der Primärpartikel innerhalb der Wände des Kohlenstoffs zurückzuführen. Diese könnte im Verlauf der Aktivierung zerstört werden und zur Abnahme der Intensität dieses Reflexes führen. Im Weitwinkel-Bereich ist dagegen, wie bereits für die Aktivierung von Kohlenstoff-

Hohlkugeln mit KOH beobachtet (siehe Abschnitt 4.1.3), eine Verbreiterung und Verschiebung des 002-Reflexes zu kleineren Winkeln mit steigendem KOH-Anteil zu beobachten. Während PKM-725 ein Reflex-Maximum bei $22^\circ 2\theta$ aufweist, liegt das Maximum für PKM-725-65 nur noch knapp oberhalb von $20^\circ 2\theta$. Dieser Reflex wird durch die Streuung der Röntgenstrahlung an benachbarten Kohlenstoff-Schichten hervorgerufen, was darauf hindeutet, dass sich durch die Aktivierung einerseits eine größere Bandbreite an Schichtabständen bildet (Verbreiterung des Reflexes) und andererseits im Mittel ein größerer Abstand zwischen zwei Schichten vorliegt (Verschiebung des Reflexes zu kleineren Winkeln). Der 100-Reflex, der auf Streuung innerhalb einer Graphen-Schicht zurückzuführen ist, zeigt keine Veränderung durch die Aktivierung. Die Schichten in sich scheinen also in den Monolithen ähnlich wie in den Hohlkugeln größtenteils intakt zu bleiben.

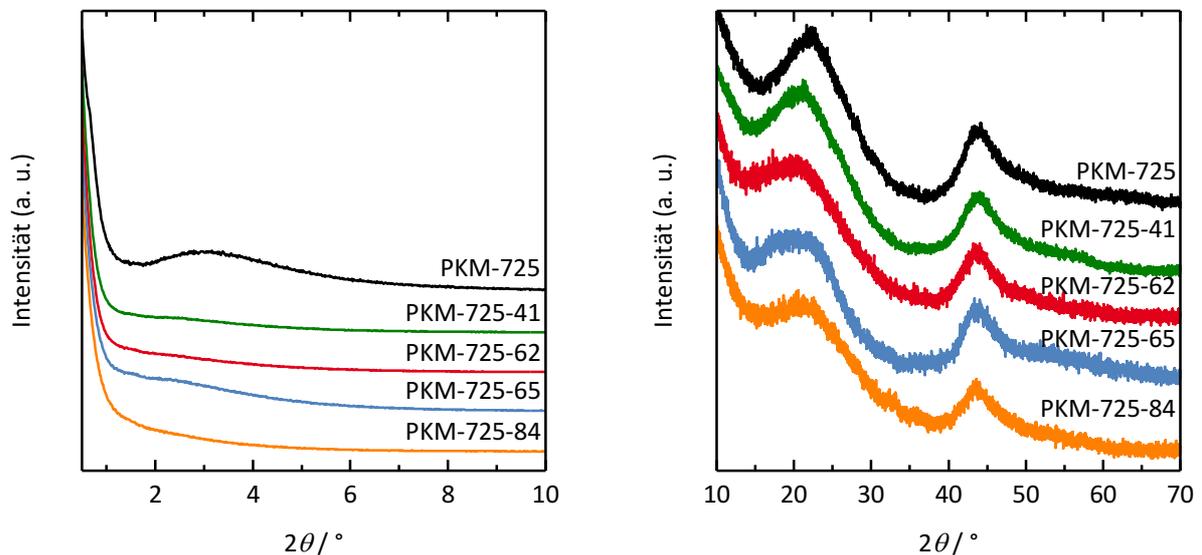


Abbildung 135: Kleinwinkel- (links) und Weitwinkel-Röntgenpulverdiffraktogramme (rechts) von Monolithen, die mit KOH aktiviert wurden. Die Diffraktogramme sind normiert und zur Erhöhung der Übersichtlichkeit entlang der y-Achse gegeneinander verschoben.

Die thermogravimetrische Analyse der aktivierten Proben von PKM-725 im Vergleich zu PKM-725 vor der Aktivierung in Abbildung 136 zeigt, dass sich die aktivierten Proben etwas früher zersetzen als die nicht-aktivierte: zwischen 450 und 650°C im Vergleich zu Temperaturen zwischen 480 und 680°C . Auch eine leichte Abhängigkeit der Verbrennungstemperatur vom KOH-Anteil lässt sich beobachten. So ist die Verbrennung von PKM-725-65 und PKM-725-84 bereits bei 630°C abgeschlossen. Dies könnte einerseits mit einer höheren Oberfläche der Proben nach der Aktivierung und damit einer erhöhten Angriffsfläche für den Sauerstoff aus der Luft zusammenhängen und andererseits auf die Veränderung der Mikrostruktur, wie sie anhand von Röntgenpulverdiffraktometrie beobachtet wurde, zurückzuführen sein. Außerdem zeigt sich, dass die Probe PKM-725-41 eine deutliche höhere Restmasse aufweist als die übrigen Proben. Diese liegt bei etwa 6.8% im Vergleich zu Werten zwischen 1.1 und 1.5% . Das

lässt darauf schließen, dass in dieser Probe trotz wiederholten und vor allem vergleichbaren Waschens mehr KOH verblieben ist. Dass das Kaliumhydroxid aus dieser Probe schwieriger wieder zu entfernen ist als in den übrigen Proben, könnte durch eine aufgrund des geringeren KOH-Anteils vergleichsweise geringere Oberfläche der Probe und damit eine schlechtere Zugänglichkeit des Kaliumhydroxids zu erklären sein.

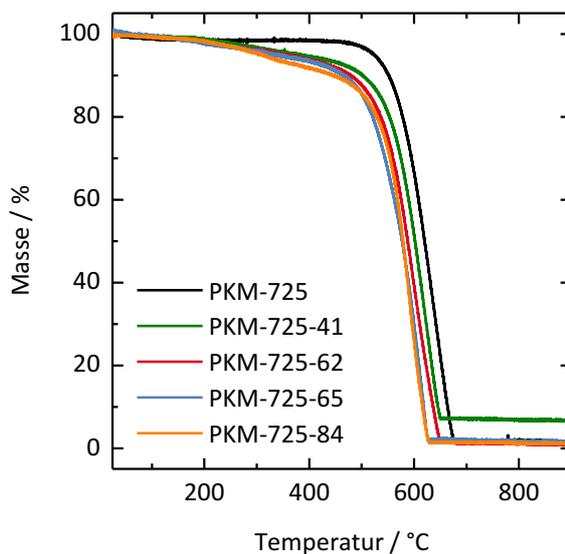


Abbildung 136: TG-Kurven (an Luft, Heizrate: $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$) von PKM-725 sowie der mit KOH aktivierten Proben von PKM-725.

Die Veränderung der Porosität der Monolithe durch die Aktivierung wurde mit Stickstoff-Physisorption und Quecksilber-Porosimetrie untersucht. Aufgrund des kleinen Porendurchmessers war für die Proben der Reihe PKM-9 die Analyse anhand von Stickstoff-Physisorption ausreichend. Abbildung 137 zeigt die Physisorptionsisothermen und die daraus ermittelten Porengrößenverteilungen. Da mit einer Messung nicht der gesamte Bereich in hoher Auflösung abgedeckt werden konnte, wurden verschiedene Messungen durchgeführt, sodass einerseits eine gute Auflösung der Mikroporenfüllung (Abbildung 137, oben) und andererseits eine gute Auflösung des Bereichs, in dem die Füllung der Mesoporen erfolgt (Abbildung 137, unten), erreicht wurde. Die Bestimmung der Porengrößenverteilungen erfolgte in beiden Fällen aus der Desorptionsisotherme. Um jedoch der Tatsache Rechnung zu tragen, dass während der Aktivierung hauptsächlich Schlitzporen gebildet werden,^[104] die zum Teil größer als 2 nm werden können, wurden unterschiedliche Kernel zur Auswertung der Messungen gewählt. Lag der Fokus der Messung auf den Mesoporen wurde ein Kernel angewendet, der bis zu einem Durchmesser von 2 nm Schlitzporen und darüber Zylinderporen annimmt. Lag der Fokus auf den Mikroporen wurde ein Kernel angewendet, der ausschließlich von Schlitzporen ausgeht. Da bei Annahme von Schlitzporen im Mittel kleinere Porendurchmesser erhalten werden als bei Annahme von Zylinderporen, sind die Maxima bei 3 und 5 nm in den unter Voraussetzung von Schlitzporen berechneten Porengrößenverteilungen (Abbildung 137, oben) durch die Meso-

poren zu erklären, die in den unter Voraussetzung von Zylinderporen berechneten Porengrößenverteilungen (Abbildung 137, unten) bei 5 und 8 nm auftreten. Die aus der Stickstoff-Physisorption ermittelten Werte (Porendurchmesser, Porenvolumina und BET-Oberflächen) sind in Tabelle 23 angegeben.

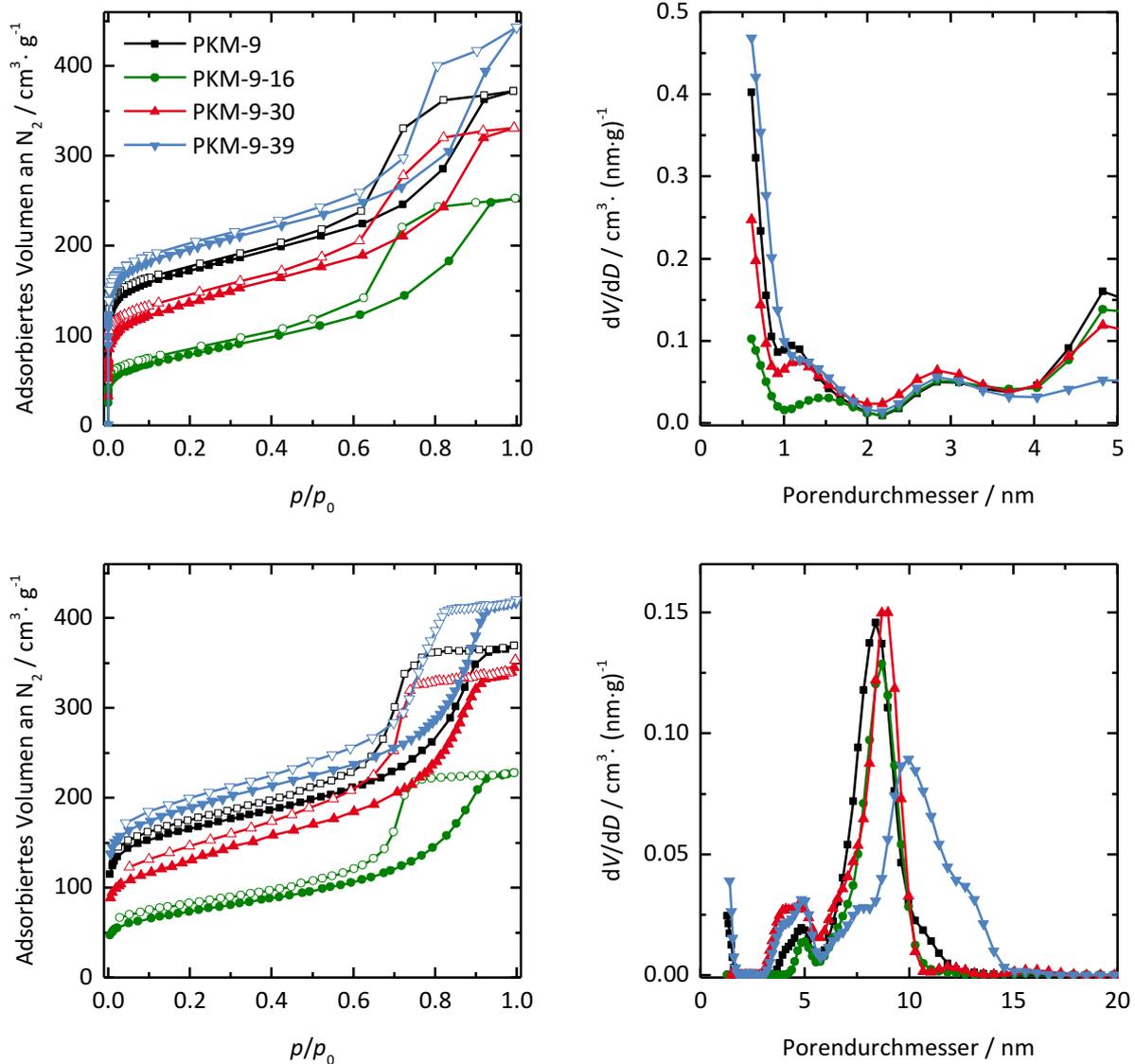


Abbildung 137: N₂-Physisorptionsisothermen (gemessen bei 77 K) (links) und Porengrößenverteilungen (rechts) von PKM-9 aktiviert mit KOH in verschiedenen Gewichtsverhältnissen. Die oben abgebildeten Messungen wurden mit Fokus auf den Mikroporen und die unten abgebildeten Messungen mit Fokus auf den Mesoporen durchgeführt. Die Porengrößenverteilungen wurden mit einem QSDFT-Kernel aus der Desorptionsisotherme ermittelt.

Es wird deutlich, dass die Porosität der aktivierten Proben PKM-9-16 und PKM-9-30 gegenüber der nicht-aktivierten Probe PKM-9 zunächst abnimmt. Dies ist sehr ungewöhnlich für eine Aktivierung mit Kaliumhydroxid und könnte dadurch zu erklären sein, dass sich nur wenig KOH in den Poren des Monoliths befunden hat. Möglicherweise befand sich dieses hauptsäch-

lich auf der äußeren Oberfläche des Monolith-Brockens, wodurch auch das Abbröckeln derselben zu erklären sein könnte. Durch das erneute Erhitzen der Probe könnten sich dann mehr Mikroporen geschlossen haben als durch die Aktivierung mit KOH neu gebildet wurden. Erst für einen KOH-Anteil von 39 Gew.-% kann eine Steigerung der Porosität der Probe und damit ihrer BET-Oberfläche von 633 auf $725 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ beobachtet werden. Es scheint, als sei bei diesen Monolithen erst für einen vergleichsweise hohen Anteil an Kaliumhydroxid eine Füllung der Poren mit diesem erreicht, sodass dementsprechend auch erst für relativ hohe Anteile tatsächlich eine Aktivierung erfolgt. Folglich zeigen auch die Porengrößenverteilungen sowohl der Mikro- als auch der Mesoporen nur geringe Unterschiede für die nicht-aktivierte Probe sowie die Proben PKM-9-16 und PKM-9-30. Die Mikroporengrößenverteilung weist auch für PKM-9-39 bis auf höhere Werte für dV/dD keine deutlichen Unterschiede zu den anderen Verteilungen auf. Die Größenverteilung der Mesoporen unterscheidet sich dagegen dahingehend von denen der übrigen Proben, dass der Porendurchmesser zu größeren Poren verschoben ist. Da hier allerdings nur die Größe der Poreneingänge von Flaschenhalbsporen betrachtet wird (siehe Diskussion in Abschnitt 4.3.1.1), ist dies vermutlich auf ein Weiten der Poreneingänge durch die Aktivierung zurückzuführen. Die tatsächliche Größenverteilung der Poren, die aus der Adsorptionsisotherme bestimmt werden kann, ändert sich, wie Abbildung 138 zeigt, nur wenig.

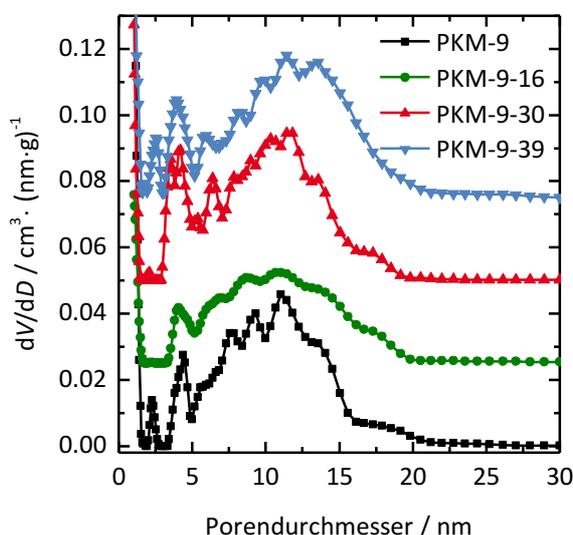


Abbildung 138: Aus der Adsorptionsisotherme berechnete Porengrößenverteilungen der mit KOH behandelten Proben von PKM-9.

Das Volumen der Mesoporen nimmt durch die Behandlung der Probe mit Kaliumhydroxid zunächst ab. Die prozentuale Abnahme ist dabei allerdings geringer als die der BET-Oberfläche: Während die Oberfläche auf 44 % des Ausgangswertes sinkt, liegt das Mesoporenvolumen noch bei 76 %. Bei Verwendung von höheren KOH-Anteilen steigt das Volumen der Mesoporen wieder und liegt leicht über dem Ausgangswert. Da sich die Mesoporengröße der

Monolithe durch die Behandlung mit KOH nicht ändert, ist die Änderung des Mesoporenvolumens vermutlich auf eine Änderung der „scheinbaren Dichte“ des Kohlenstoff-Wandmaterials zurückzuführen. Diese bezeichnet hier und im Folgenden die Dichte der Kohlenstoff-Wände inklusive der enthaltenen Mikroporen und nicht die tatsächliche Dichte des eigentlichen Kohlenstoffs. Bei Abnahme der Mikroporosität steigt diese scheinbare Dichte, woraus ein geringeres spezifisches Mesoporenvolumen folgen muss, da sich die Anzahl der Mesoporen in einem bestimmten Volumen nicht ändert. Bei Zunahme der Mikroporosität sinkt die scheinbare Dichte des Kohlenstoffs dann wieder und das spezifische Mesoporenvolumen steigt. Allerdings können das Mikroporen- und Mesoporenvolumen der hier betrachteten Proben nicht vollständig miteinander korreliert werden. Dies ist vermutlich durch Änderungen des Mesoporendurchmessers, auch wenn diese nur gering sind, und eine daraus folgende Erhöhung des Mesoporenvolumens ohne parallel erfolgende Erhöhung des Mikroporenvolumens zu erklären.

In Tabelle 23 sind alle aus der Stickstoff-Physisorption ermittelten Daten der PKM-9-Proben noch einmal zusammengefasst.

Tabelle 23: Porendurchmesser der durch Aktivierung gebildeten Poren $D_{\text{Pore,akt}}$ und der größeren Mesoporen $D_{\text{Pore,meso}}$ sowie Mikroporenvolumina^a V_{mikro} , Mesoporenvolumina^b $V_{\text{P,meso}}$ und BET-Oberfläche S_{BET} der mit KOH aktivierten Monolithe der Reihe PKM-9.

	$D_{\text{Pore,akt}}$ /nm	$D_{\text{Pore,meso}}$ /nm	V_{mikro} /cm ³ ·g ⁻¹	$V_{\text{P,meso}}$ /cm ³ ·g ⁻¹	S_{BET} /m ² ·g ⁻¹
PKM-9	< 1.5	8.5	0.19	0.37	633
PKM-9-16	< 1.5	8.5	0.06	0.28	279
PKM-9-30	< 1.5	8.9	0.14	0.38	489
PKM-9-39	< 1.5	10.1	0.23	0.40	725

^a kumulatives Volumen der Poren bis 2 nm aus der N₂-Physisorption (QSDFT, Desorption)

^b kumulatives Volumen der Poren von 2 bis 50 nm aus der N₂-Physisorption (QSDFT, Desorption)

Die Porositätscharakteristika der aktivierten Proben von PKM-43 sind in Abbildung 139 dargestellt. Für die Analyse der Mikroporosität wurden wieder Stickstoff-Physisorptionsmessungen (Abbildung 139, oben) verwendet, in denen die Füllung von Mikro- und kleinen Mesoporen gut aufgelöst ist, während zur Charakterisierung der großen Mesoporen in diesem Fall Quecksilber-Intrusionskurven (Abbildung 139, unten) herangezogen werden mussten, da eine vollständige Auflösung der hier vermessenen Porengrößen anhand von Stickstoff-Physisorption nicht erreicht werden konnte. Die aus Stickstoff-Physisorption und Quecksilber-Porosimetrie ermittelten Werte (Porendurchmesser, Porenvolumina und BET-Oberflächen) finden sich in Tabelle 24.

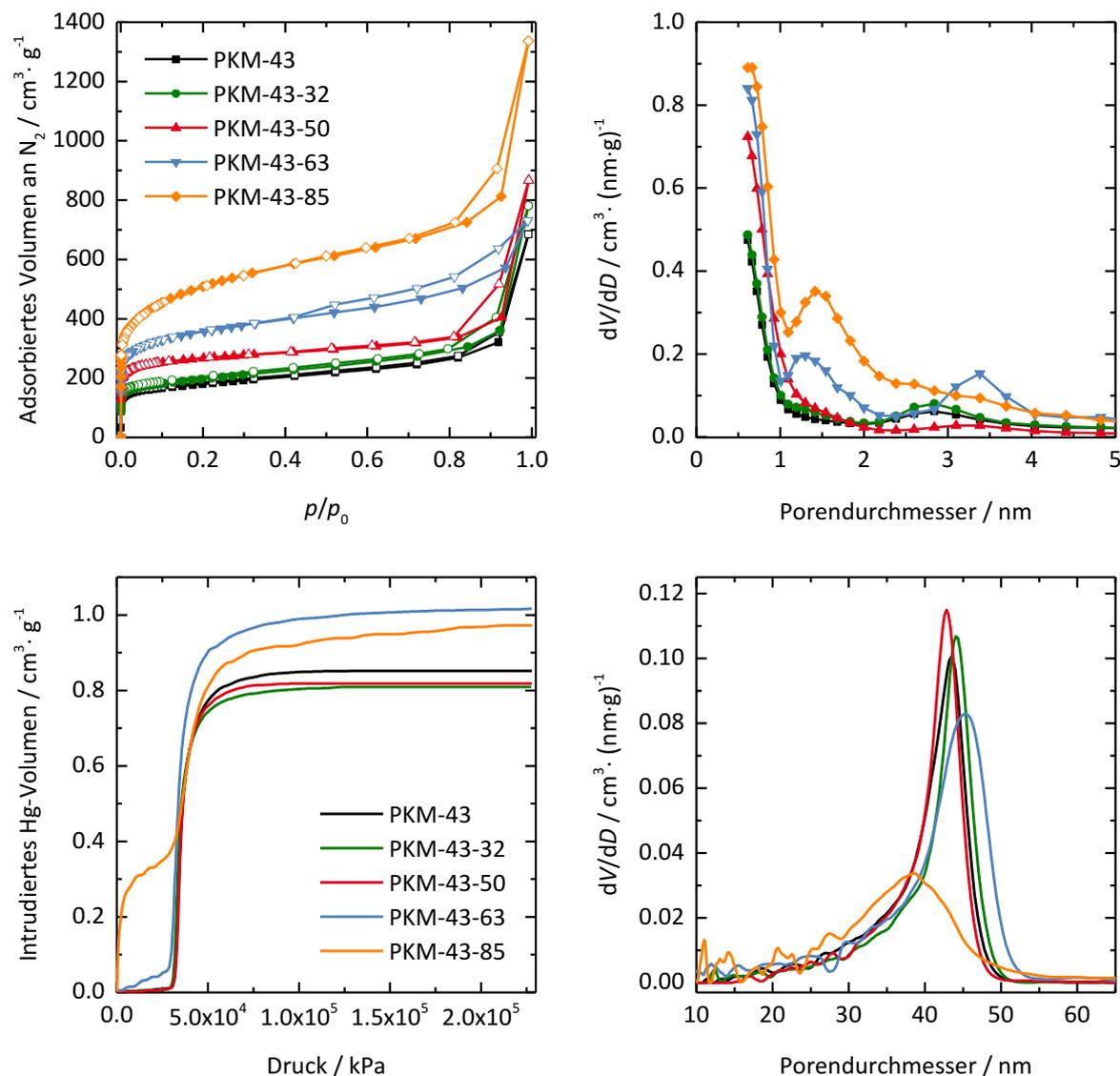


Abbildung 139: Oben: N₂-Physisorptionsisothermen (gemessen bei 77 K) (links) und mit QSDFT aus der Desorptionsisotherme berechnete Porengrößenverteilungen (rechts) von PKM-43 aktiviert mit KOH in verschiedenen Gewichtsverhältnissen. Unten: Quecksilber-Intrusionskurven (links) und daraus berechnete Porengrößenverteilungen (rechts) der gleichen Proben.

Das erste, was auffällt, ist, dass für diese Reihe eine stetige Zunahme der Porosität mit dem KOH-Anteil beobachtet werden kann. Die BET-Oberfläche steigt von 659 m² · g⁻¹ für die nicht-aktivierte Probe PKM-43 auf 1839 m² · g⁻¹ für PKM-43-85. Parallel dazu steigt das Mikroporenvolumen der Proben von 0.22 auf 0.66 cm³ · g⁻¹. Es wird deutlich, dass sogar die Oberfläche der Probe mit dem geringsten KOH-Anteil, PKM-43-32, eine Zunahme der Oberfläche um 9.4% zeigt, obwohl der KOH-Gehalt dieser Probe in dem Bereich liegt, in dem für die PKM-9-Proben noch keine Zunahme der Oberfläche beobachtet werden konnte. Es scheint als würden die größeren Poren dieser Monolithe die Aufnahme der KOH-Lösung erleichtern.

Aus dem höheren Aktivierungsgrad folgend kann auch eine Zunahme der Mikroporendurchmesser mit dem KOH-Anteil beobachtet werden: Während diese für die Proben PKM-43-32

und PKM-43-50 unterhalb von 1.5 nm liegen, zeigen PKM-43-63 und PKM-43-85 auch größere Mikroporen. PKM-43-85 weist sogar Porendurchmesser im Mesoporenbereich bis zu 3.5 nm auf. Das in der Porengrößenverteilung von PKM-43-63 auftretende Maximum bei etwa 3.5 nm ist nicht auf die Aktivierung zurückzuführen, sondern ist ein Artefakt, das durch die, in der zugehörigen Isotherme sichtbare, Hysterese hervorgerufen wird. Diese Hysterese wiederum deutet auf das Auftreten von Kavitation hin. Dies könnte dadurch zu erklären sein, dass in Folge der Aktivierung einige der größeren Poren nur noch durch die kleinen Poren zugänglich sind, was aufgrund deren sehr geringen Durchmessers zu Kavitation führen würde.

Die Quecksilber-Intrusionskurven zeigen, dass sich das Porenvolumen der großen Mesoporen bis zu einem KOH-Anteil von 50 Gew.-% mit Werten etwas oberhalb von $0.8 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ kaum ändert. Erst darüber ist ein größeres Porenvolumen in Folge der Aktivierung zu beobachten. Die aus den Intrusionskurven errechneten Porengrößenverteilungen zeigen sogar bis zu einem KOH-Anteil von 63 Gew.-% ähnliche Durchmesser zwischen 42.8 und 44.1 nm für die Poreneingänge. Für PKM-43-85 wird ein etwas kleinerer Durchmesser von 38.3 nm beobachtet. Der Verlauf der zugehörigen Intrusionskurve bei Drücken unterhalb der eigentlichen Intrusion deutet allerdings darauf hin, dass eine Kompression des Materials oder sogar seine teilweise Zerstörung durch den angelegten Druck abläuft, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die hier gemessene Porengröße nicht der Realität entspricht.^[382,383] Eine Überprüfung dieser These ist nicht direkt möglich, da die Poren dieser Probe ebenfalls nicht durch Stickstoff-Physisorption nicht werden konnten. Dies spricht allerdings wiederum dafür, dass die Poren größer als die gemessenen 38.3 nm sind, da ein solcher Porendurchmesser mit Stickstoff bestimmbar sein sollte.

Tabelle 24: Porendurchmesser der durch Aktivierung gebildeten Poren $D_{\text{Pore,akt}}$ und der größeren Mesoporen $D_{\text{Pore,meso}}$ sowie Mikroporenvolumina^a V_{mikro} , Mesoporenvolumina^b $V_{\text{P,meso}}$ und BET-Oberfläche S_{BET} der mit KOH aktivierten Monolithe der Reihe PKM-43.

	$D_{\text{Pore,akt}}$ /nm	$D_{\text{Pore,meso}}$ /nm	V_{mikro} / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{P,meso}}$ / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	S_{BET} / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
PKM-43	< 1	43.4 ± 0.3	0.22	0.85 ± 0.03	659
PKM-43-32	< 1	44.1 ± 0.3	0.24	0.81 ± 0.05	721
PKM-43-50	< 1	42.8 ± 0.3	0.36	0.82 ± 0.05	1010
PKM-43-63	< 2	44.1 ± 0.3	0.46	1.06 ± 0.05	1314
PKM-43-85	< 3.5	38.3 ± 0.2	0.66	0.97 ± 0.23	1839

^a kumulatives Volumen der Poren bis 2 nm aus der N₂-Physisorption (QSDFT, Desorption)

^b Porenvolumen aus der Quecksilber- Porosimetrie

Die Zunahme des Mesoporenvolumens kann auch hier auf die veränderte scheinbare Dichte des Kohlenstoffs in Folge der Aktivierung zurückgeführt werden. Dass für KOH-Anteile von 32 und 50 Gew.-% noch keine Zunahme des Porenvolumens beobachtet wird, könnte dadurch zu erklären sein, dass die Änderung zu gering ist, um im Rahmen des Messfehlers festgestellt zu werden. Das gemessene Porenvolumen von PKM-43-85 ist allerdings trotz der höheren Mikroporosität etwas geringer als das von PKM-43-63. Obwohl vermutlich eine Kompression oder Zerstörung der Probe abläuft, sollte dieser Wert ungefähr dem tatsächlichen Porenvolumen entsprechen, da bei beiden möglichen Mechanismen im Endeffekt das zuvor vorhandene Porenvolumen mit Quecksilber gefüllt wird.^[382,383] Das im Vergleich zu PKM-43-63 niedrigere Porenvolumen ist damit vermutlich auf den großen Fehler dieser Messung zurückzuführen.

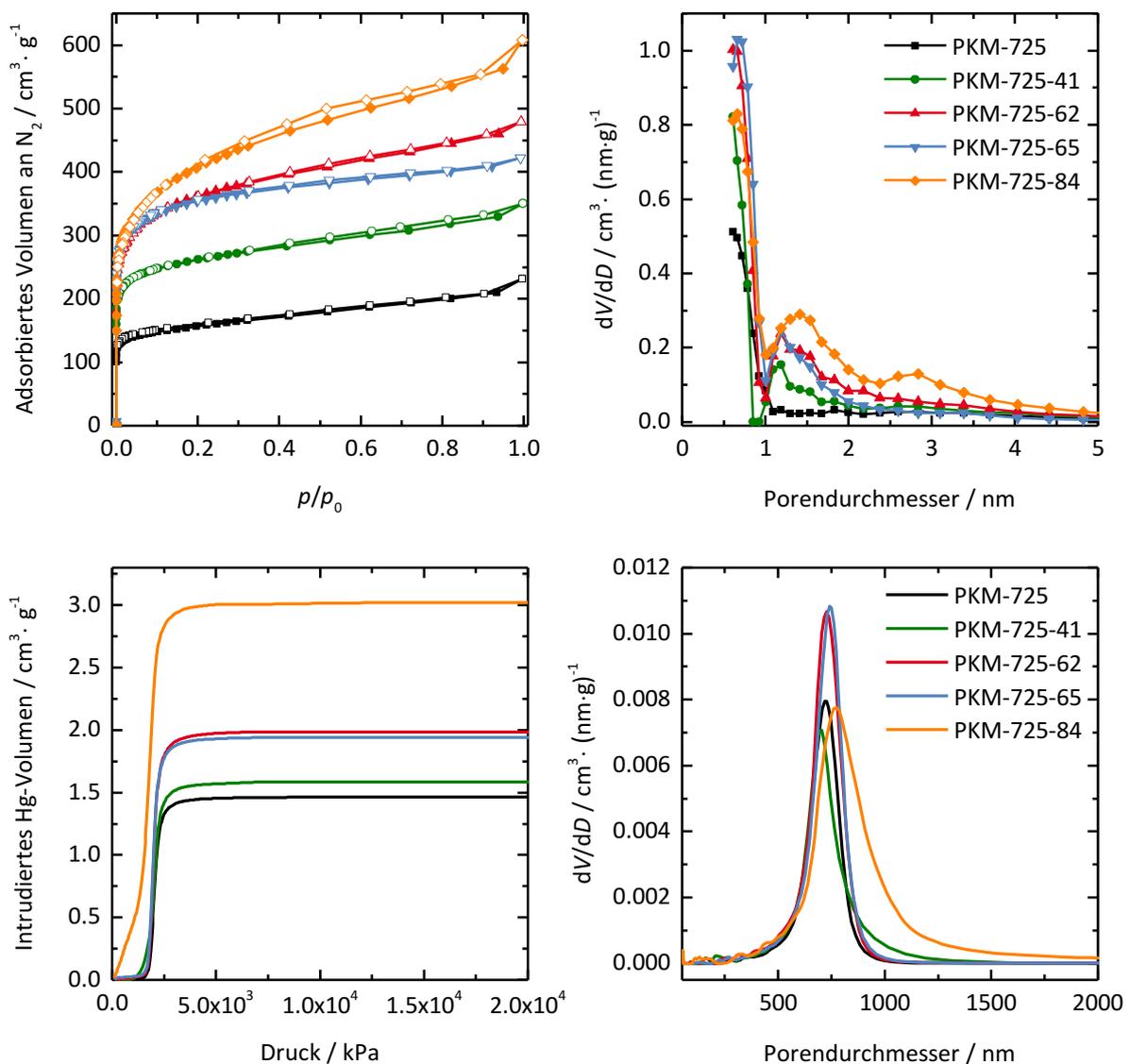


Abbildung 140: Oben: N_2 -Physisorptionsisothermen (gemessen bei 77 K) (links) und mit QSDFT aus der Desorptionsisotherme berechnete Porengrößenverteilungen (rechts) von PKM-725 aktiviert mit KOH in verschiedenen Gewichtsverhältnissen. Unten: Quecksilber-Intrusionskurven (links) und daraus berechnete Porengrößenverteilungen (rechts) der gleichen Proben.

Die mit KOH aktivierten Proben der Reihe PKM-725 wurden ebenfalls durch Stickstoff-Physisorptionsmessungen (Abbildung 140, oben), in denen die Füllung von Mikro- und kleinen Mesoporen gut aufgelöst ist, und Quecksilber- porosimetrie (Abbildung 140, unten) charakterisiert. Alle aus Stickstoff-Physisorption und Quecksilber- porosimetrie ermittelten Werte (Porendurchmesser, Porenvolumina und BET-Oberflächen) sind in Tabelle 25 zusammengefasst.

Tabelle 25: Porendurchmesser der durch Aktivierung gebildeten Poren $D_{\text{Pore,akt}}$ und der Makroporen $D_{\text{Pore,makro}}$ sowie Mikroporenvolumina^a V_{mikro} , Makroporenvolumina^b $V_{\text{P,makro}}$ und BET-Oberfläche S_{BET} der mit KOH aktivierten Monolithe der Reihe PKM-725.

	$D_{\text{Pore,akt}}$ /nm	$D_{\text{Pore,makro}}$ /nm	V_{mikro} /cm ³ ·g ⁻¹	$V_{\text{P,makro}}$ /cm ³ ·g ⁻¹	S_{BET} /m ² ·g ⁻¹
PKM-725	< 1	725 ± 81	0.22	1.47 ± 0.03	591
PKM-725-41	< 2	700 ± 76	0.36	1.59 ± 0.07	989
PKM-725-62	< 2.5	728 ± 82	0.50	1.98 ± 0.05	1338
PKM-725-65	< 2.5	743 ± 86	0.51	1.94 ± 0.05	1337
PKM-725-84	< 4	772 ± 92	0.55	3.05 ± 0.13	1474

^a kumulatives Volumen der Poren bis 2 nm aus der N₂-Physisorption (QSDFT, Desorption)

^b Porenvolumen aus der Quecksilber- porosimetrie

Auch für diese Reihe zeigt sich eine deutliche Zunahme der Porosität der Proben mit dem KOH-Anteil während der Aktivierung. Die BET-Oberfläche steigt von der nicht-aktivierten Probe bis zu PKM-725-84 von 591 auf 1474 m²·g⁻¹. Analog dazu steigt das Mikroporenvolumen von 0.22 auf 0.55 cm³·g⁻¹. Wie zuvor für PKM-43-32 kann mit PKM-725-41 auch hier eine Steigerung der BET-Oberfläche bereits für den geringsten KOH-Anteil während der Aktivierung beobachtet werden. Da dieser mit 41 Gew.-% allerdings auch schon recht hoch liegt, ist dies ein Ergebnis, das den Erwartungen entspricht. Für PKM-725-62 und PKM-725-65 ergeben sich sehr ähnliche Oberflächen und Mikroporenvolumina. Der Unterschied im KOH-Anteil ist in diesem Fall offensichtlich nicht ausreichend, um zu einer unterschiedlichen Porosität nach der Aktivierung zu führen.

Die Durchmesser der durch Aktivierung gebildeten Poren steigen ebenfalls mit zunehmendem KOH-Anteil. PKM-725-41 zeigt Mikroporen bis zu einem Durchmesser von 2 nm, während PKM-725-62 und PKM-725-65 bereits Poren mit Durchmessern bis zu 2.5 nm aufweisen. PKM-725-84 enthält sogar Poren bis zu einem Durchmesser von etwa 4 nm.

Das Porenvolumen der Makroporen nimmt ebenfalls mit dem Aktivierungsgrad von 1.47 auf 3.05 cm³·g⁻¹ zu. Dabei zeigen PKM-725-62 und PKM-725-65 wiederum ähnliche Porenvolumina. Die Änderung des Makroporenvolumens korreliert innerhalb dieser Reihe gut mit der Mikroporosität und damit der scheinbaren Dichte des Kohlenstoffs. Der aus der Quecksilber-

Intrusion ermittelte mittlere Porendurchmesser liegt für PKM-725 bis PKM-725-65 bei Werten zwischen 700 und 743 nm. Diese scheinbar starke Abweichung kann durch den großen Messfehler von etwa 80 nm, den die Messwerte in diesem Größenbereich aufweisen, erklärt werden. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Porendurchmesser etwa gleich groß sind. Lediglich PKM-725-84 zeigt eine Abweichung des mittleren Porendurchmessers, die ungefähr im Bereich des Messfehlers liegt. Außerdem weist die Porengrößenverteilung im Bereich großer Porendurchmesser eine Schulter bis zu Durchmessern von ungefähr $2\ \mu\text{m}$ auf. Dies deckt sich mit den Beobachtungen aus den REM-Aufnahmen, die teilweise eine Veränderung der Struktur zeigen. Aus diesem Grund ist der Schluss naheliegend, dass auch der mittlere Porendurchmesser tatsächlich größer ist als der der übrigen Proben und der Unterschied in diesem Fall nicht dem Messfehler geschuldet ist.

Um den erreichten Grad der Aktivierung für die unterschiedlichen Porendurchmesser mit einander zu vergleichen, ist in Abbildung 141 die BET-Oberfläche der aktivierten Proben bezogen auf die Oberfläche der nicht-aktivierten Proben gegen den jeweils verwendeten KOH-Anteil dargestellt. Außerdem ist das Meso- bzw. Makroporenvolumen der Proben, ebenfalls bezogen auf den Ausgangswert gegen den KOH-Anteil aufgetragen.

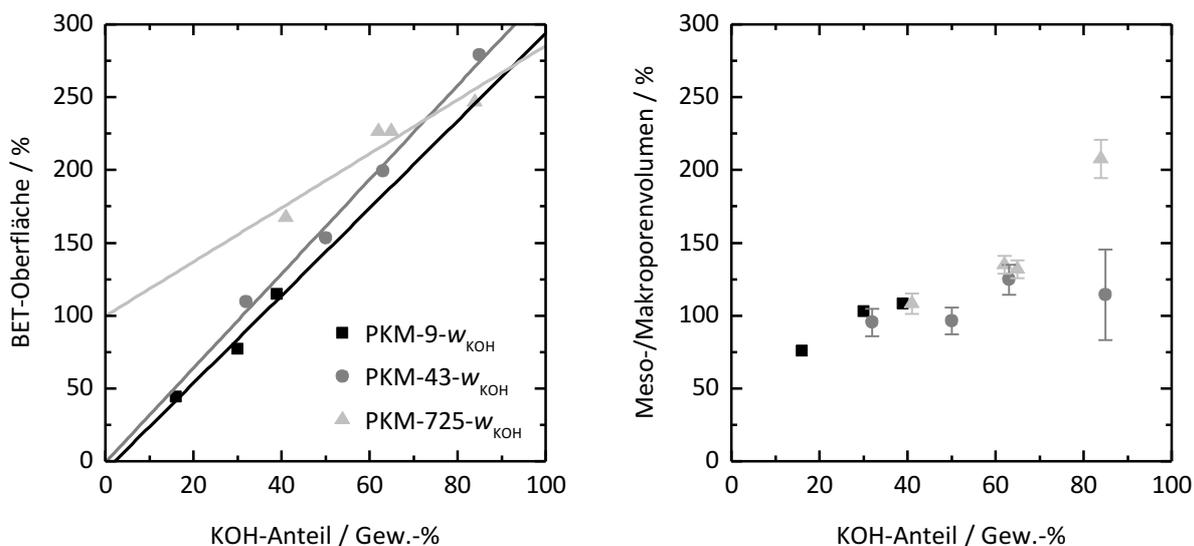


Abbildung 141: BET-Oberfläche (links) und Meso- bzw. Makroporenvolumina (rechts) der mit KOH aktivierten Monolithe unterschiedlicher Porengrößen bezogen auf die Oberflächen bzw. Porenvolumina der Ausgangsproben.

Es zeigt sich, dass im untersuchten Bereich unabhängig vom Porendurchmesser der aktivierten Probe ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen KOH-Anteil und erhaltener Oberfläche besteht. Dieser zeigt sich sogar bei der Probe mit dem geringsten Porendurchmesser, in der die Oberfläche zunächst abnimmt bevor sie zunimmt. Die angepassten Geraden weisen unterschiedliche Steigungen auf. Allerdings zeigt sich kein Zusammenhang zwischen Porendurchmesser und Steigung der Geraden. Neben dem Porendurchmesser scheinen auch noch andere

Faktoren eine Rolle zu spielen. Dazu könnte die Oberfläche der Probe vor der Aktivierung gehören. Für die untersuchten Proben kann zumindest festgehalten werden, dass die Steigung der Geraden größer ist, je höher die Ausgangsoberfläche der Proben war.

Das spezifische Meso- bzw. Makroporenvolumen der aktivierten Proben nimmt im Mittel mit dem verwendeten KOH-Anteil zu, obwohl die Porendurchmesser im Wesentlichen unverändert bleiben, da durch die Zunahme der Porosität der Kohlenstoffwände die scheinbare Dichte der Kohlenstoffe sinkt. Ein eindeutiger Trend, dem die Zunahme folgt, kann jedoch nicht beobachtet werden. Grundsätzlich ist die prozentuale Zunahme des Porenvolumens jedoch geringer als die prozentuale Zunahme der Oberfläche.

Um die Veränderung der Poren unterhalb eines Durchmessers von 1.5 nm durch die Aktivierung zu untersuchen, wurden jeweils CO₂-Physisorptionsmessungen an den Proben mit dem geringsten, einem mittleren und dem höchsten KOH-Anteil durchgeführt. Abbildung 142 zeigt die erhaltenen Adsorptionsisothermen und die daraus unter Annahme von Schlitzporen mit einem NLDFT-Kernel berechneten Porengrößenverteilungen. Der Verlauf der Isothermen wird für alle drei Meso- bzw. Makroporendurchmesser mit zunehmendem KOH-Anteil steiler, was auf das Auftreten von größeren Poren – insbesondere bei Verwendung von KOH-Anteilen über 40 Gew.-% – hindeutet. Dies wird durch die Porengrößenverteilungen bestätigt. Während für KOH-Anteile unterhalb von 40 Gew.-% zunächst der Anteil kleinerer Poren bis etwa 0.5 nm zunimmt, nimmt bei höheren KOH-Anteilen vor allem der Anteil von Poren größer als 0.5 nm zu, bis bei einem KOH-Anteil von mehr als 80 Gew.-% sogar wieder eine Abnahme des Anteils der kleinsten Poren bei ca. 0.35 nm beobachtet werden kann. Dieser Trend ist im Rahmen der Messpunkte für alle drei eingesetzten Meso- bzw. Makroporendurchmesser zu beobachten und erklärt sich dadurch, dass bei fortschreitender Aktivierung größere Poren auf Kosten der kleineren Poren gebildet werden.

Um zu untersuchen, wie die Hydrophilie des Materials durch die Aktivierung mit Kaliumhydroxid beeinflusst wird, wurden PKM-725 sowie die mit 41, 65 und 84 Gew.-% KOH aktivierten Proben von PKM-725 mit Wasserdampf-Sorption untersucht. Die erhaltenen Isothermen sind in Abbildung 143 wiedergegeben.

Alle Isothermen zeigen den für mikroporöse Kohlenstoffe typischen Verlauf, der aufgrund unterschiedlicher Mechanismen für die Adsorption und Desorption von Wasserdampf eine Hysterese aufweist.^[325–330] Die Makroporen sind zu groß, um mit Wasser gefüllt zu werden.^[329] Die Wasseraufnahme beginnt für PKM-725 bei einem Relativdruck von etwa 0.4. Für PKM-725-41 und -65 verschiebt sie sich zu einem niedrigeren Relativdruck von ungefähr 0.3 bzw. 0.25. Diese Verschiebung kann entweder durch kleinere Poren oder eine größere Hydrophilie des Kohlenstoffs hervorgerufen werden.^[326,329,330] Im Gegensatz zu den Hohlkugeln (siehe Abschnitt 4.1.3) liegt der Grund hierfür vermutlich nicht in verbleibenden Kalium-Ionen, da lediglich PKM-725-41 eine Restmasse aufweist, die höher liegt als die der unbehandelten Probe (siehe Abbildung 136). Die Verschiebung der Wasserdampfadsorption zu niedrigeren Drücken ist daher vermutlich durch die Bildung kleinster Poren zu erklären, die nicht einmal durch die

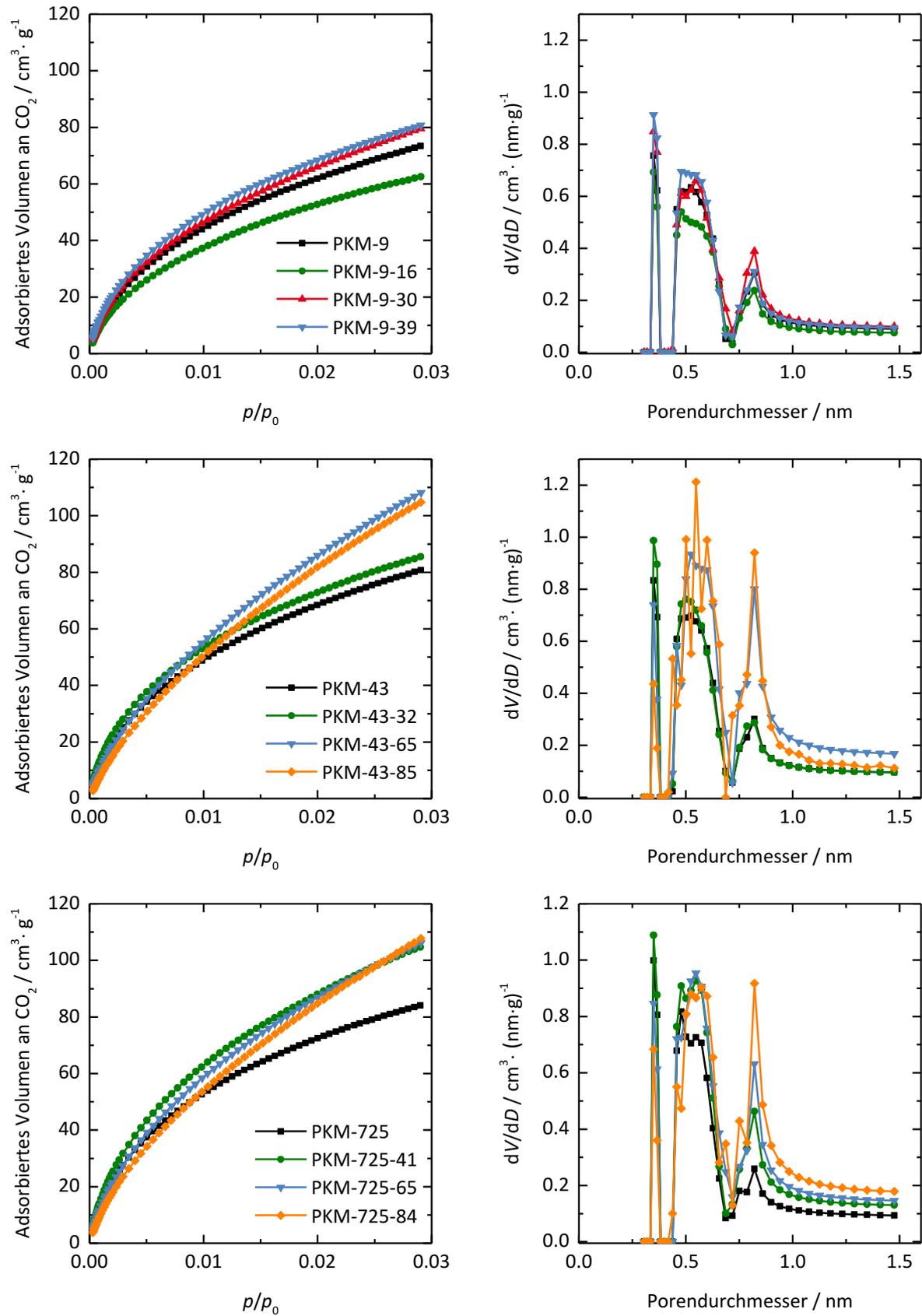


Abbildung 142: CO₂-Adsorptionsisothermen (gemessen bei 273 K) (links) und Porengrößenverteilungen (rechts) einiger mit KOH aktivierter Monolithe unterschiedlicher Porengröße. Die Porengrößenverteilungen wurden anhand eines NLDFT-Kernels ermittelt.

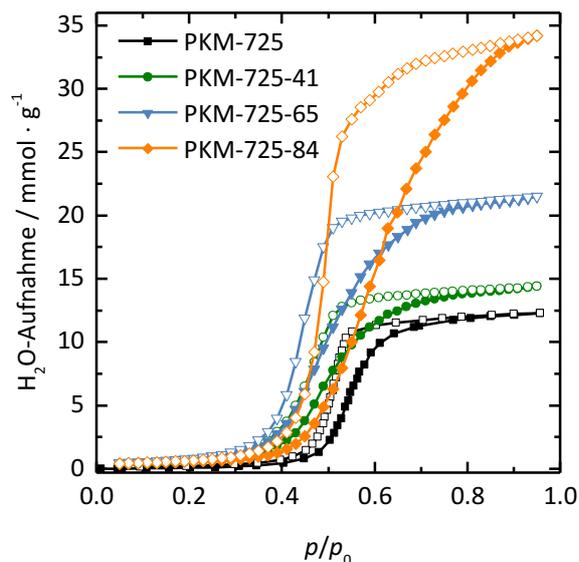


Abbildung 143: Wasserdampf-Sorptionsisothermen (gemessen bei 298 K) von PKM-725 sowie PKM-725 aktiviert mit KOH in verschiedenen Gewichtsverhältnissen.

CO₂-Adsorption vollständig erfasst werden. PKM-725-84 zeigt dagegen wieder eine Wasseraufnahme bei einem höheren Relativdruck, etwas oberhalb von 0.3. Dies ist vermutlich auf den deutlich größeren Porendurchmesser dieses Materials zurückzuführen: PKM-725-84 weist weniger kleine Mikroporen auf als die übrigen Proben und enthält zudem Mesoporen von bis zu 4 nm Größe.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass durch die Aktivierung mit Kaliumhydroxid Kohlenstoffe mit Oberflächen bis zu 1840 m²·g⁻¹ erhalten wurden. Für hohe KOH-Anteile wiesen diese sogar einen deutlichen Anteil an Mesoporen auf, so dass sie sich unter den hierarchisch porösen Kohlenstoffen einordnen lassen. Dabei blieb die Meso- bzw. Makroporenstruktur für alle Proben bis auf PKM-725-84 intakt. Von Nachteil an der Aktivierung mit Kaliumhydroxid ist allerdings, dass diese sehr aufwändig durchzuführen ist und dennoch größtenteils die monolithische Struktur der Materialien zerstört.

4.3.2.2 Aktivierung mit Kohlenstoffdioxid

Für die Aktivierung mit CO₂ wurden die Monolithe zunächst evakuiert, um in der Luft vorhandenen Sauerstoff aus den Poren zu entfernen, dann im CO₂-Strom auf 900 °C oder 950 °C aufgeheizt und zwischen einer und vier Stunden bei der jeweiligen Temperatur gehalten. Verwendet wurden Proben mit Porendurchmessern von 9, 51 und 705 nm.

Die Benennung der Proben erfolgt wie zuvor anhand des mittleren Meso- bzw. Makroporendurchmessers D_{Pore} des Ausgangsmaterials als PKM- D_{Pore} . Außerdem werden bei den aktivierten Proben die Temperatur T und die Dauer t angehängt, sodass der Probenname die Form PKM- D_{Pore} - T - t aufweist.

Im Gegensatz zur Aktivierung mit KOH war die monolithische Struktur der Proben bei der Aktivierung mit CO₂ weitgehend stabil. Einige Proben waren nach der Aktivierung in zwei Teile zerbrochen, hierbei war jedoch kein Trend in Bezug auf die Aktivierungstemperatur und -dauer zu beobachten. Aus diesem Grund ist davon auszugehen, dass das Zerbrechen der Proben auf Spannungen zurückzuführen ist, die auf das Material wirken, wenn die Monolith-Stifte für die Aktivierung in kleinere Stücke zerteilt werden. Ein Foto der Monolith-Stücke von PKM-705 nach der Aktivierung ist im Anhang in Abbildung A41 exemplarisch dargestellt.

Die Porenstruktur der Monolithe bleibt ebenfalls für alle untersuchten Aktivierungsbedingungen intakt. Abbildung 144 zeigt dies am Beispiel von REM-Aufnahmen der aktivierten Proben von PKM-705. Aufnahmen der aktivierten Proben von PKM-9 und PKM-51 befinden sich im Anhang ab S. 372 in Abbildung A42 und A43. Im Vergleich zur Aktivierung mit KOH scheint demnach nicht nur die monolithische Struktur, sondern auch die Porenstruktur bei Aktivierung mit CO₂ stabiler zu sein.

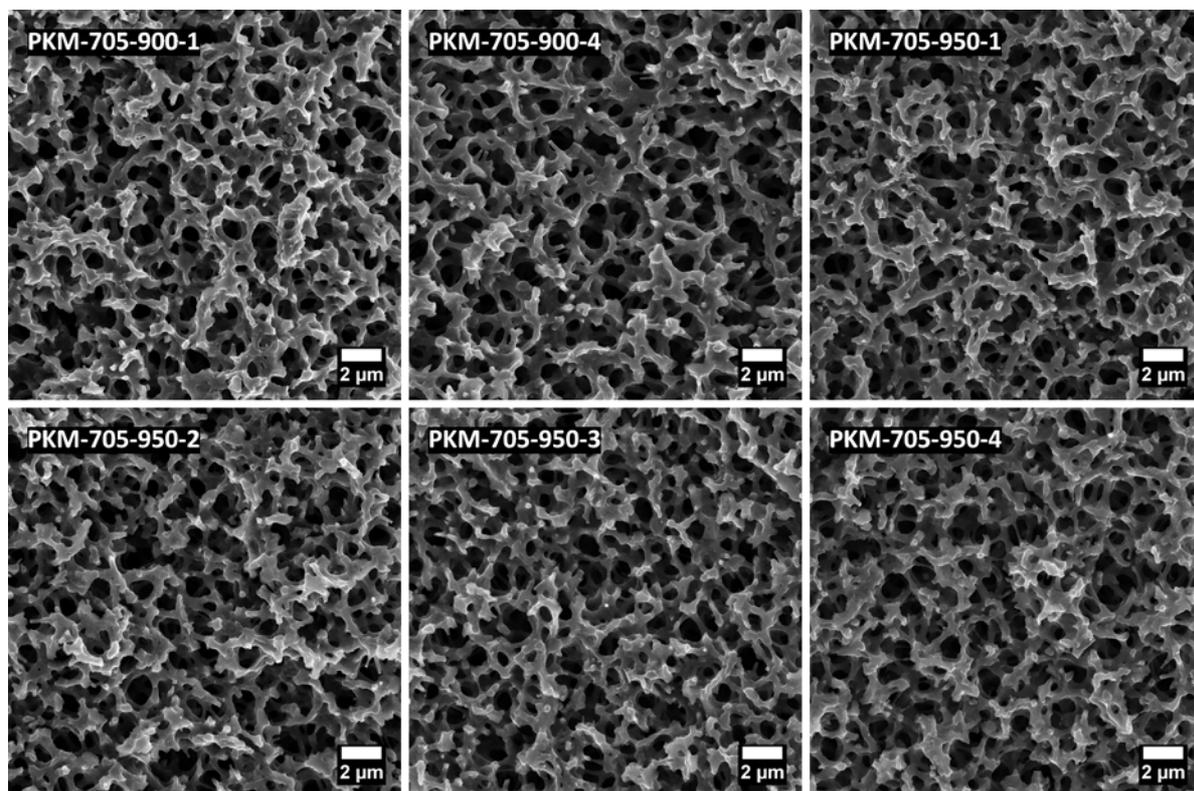


Abbildung 144: REM-Aufnahmen der bei verschiedenen Temperaturen und für unterschiedliche Zeiten mit CO₂ aktivierten Monolithe der Reihe PKM-705.

Die Veränderung der Mikrostruktur des Kohlenstoffs wurde wiederum anhand von Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Abbildung 145 zeigt exemplarisch die Diffraktogramme der PKM-705-Reihe. Die Diffraktogramme der PKM-9- und PKM-51-Proben befinden sich im Anhang in Abbildung A44 und A45.

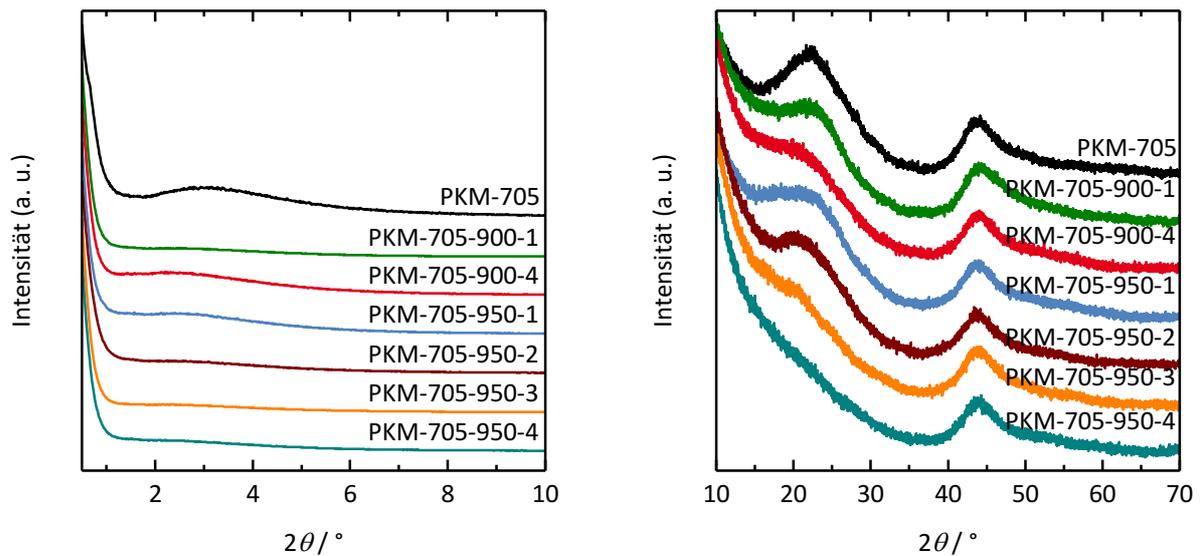


Abbildung 145: Kleinwinkel- (links) und Weitwinkel-Röntgenpulverdiffraktogramme (rechts) von Monolithen, die mit CO_2 aktiviert wurden. Die Diffraktogramme sind normiert und zur Erhöhung der Übersichtlichkeit entlang der y-Achse gegeneinander verschoben.

Im Kleinwinkelbereich ist wie zuvor bei der Aktivierung mit KOH die Intensitätsabnahme eines in der nicht-aktivierten Probe zwischen 2° und 5° 2θ sichtbaren breiten Reflexes im Verlauf der Aktivierung zu beobachten. Auch hier gilt, dass dieser Reflex vermutlich auf eine einheitliche Größe oder Anordnung der Primärpartikel in den Wänden des Kohlenstoffs zurückzuführen ist und dass diese durch die Aktivierung zerstört wird. Im Weitwinkel-Bereich ist – ebenso analog zur Aktivierung mit KOH – mit höherer Temperatur und längerer Aktivierungszeit eine Verbreiterung und Verschiebung des 002-Reflexes zu kleineren Winkeln zu beobachten. Das Reflex-Maximum verschiebt sich von etwa 22° 2θ für PKM-705 bis auf etwa 20° 2θ für PKM-705-950-3. Für PKM-705-950-4 ist kein Maximum mehr auszumachen. Dies lässt darauf schließen, dass auch durch die Aktivierung mit CO_2 einerseits die Bandbreite an vorliegenden Schichtabständen und andererseits auch der mittlere Schichtabstand selber erhöht wird. Der 100-Reflex zeigt wie zuvor keine Veränderung durch die Aktivierung.

In Abbildung 146 ist das thermogravimetrische Verhalten der mit CO_2 aktivierten Proben am Beispiel der Reihe PKM-51 dargestellt. Es zeigt sich, dass die aktivierten Proben bei einer etwas niedrigeren Temperatur verbrennen als der nicht-aktivierte Monolith. Der Beginn der Verbrennung liegt bei ungefähr 460°C im Vergleich zu 490°C . Eine Abhängigkeit der Zersetzungstemperatur von der Aktivierungstemperatur und -dauer ist nicht auszumachen, die Zersetzung läuft für alle aktivierten Proben bei einer sehr ähnlichen Temperatur ab. Die Absenkung der Verbrennungstemperatur ist vermutlich auf eine höhere Porosität der Materialien und damit auf eine höhere Angriffsfläche für den Sauerstoff zurückzuführen. Allerdings ist die maximale Absenkung der Verbrennungstemperatur bereits bei den moderatesten Aktivierungsbedingungen erreicht.

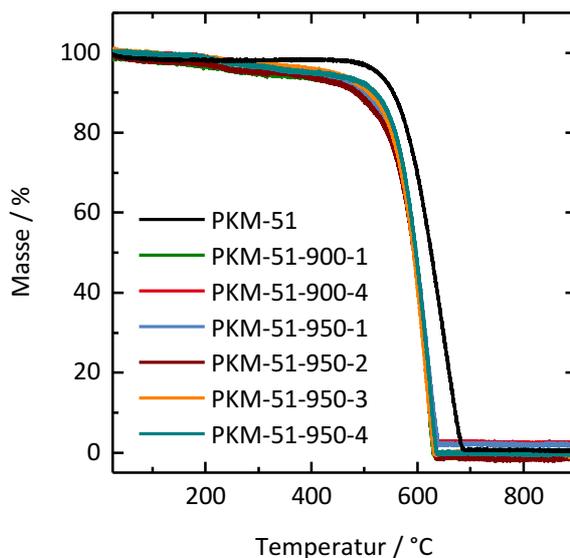


Abbildung 146: TG-Kurven (an Luft, Heizrate: $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$) von PKM-51 und der mit CO_2 aktivierten Proben von PKM-51.

Die Porosität der Monolithe nach Aktivierung wurde wie im vorherigen Abschnitt mit Stickstoff-Physisorption und Quecksilber-Porosimetrie untersucht. Für die aktivierten Proben von PKM-9 war aufgrund des kleinen Porendurchmessers wie zuvor für die mit KOH aktivierten Proben der Reihe PKM-9 die Charakterisierung durch Stickstoff-Physisorption ausreichend. Zur Charakterisierung der Mikroporen und Mesoporen wurden wieder verschiedene Messprogramme durchgeführt, um die Füllung der jeweils untersuchten Poren optimal aufzulösen. Die erhaltenen Isothermen und die daraus berechneten Porengrößenverteilungen sind in Abbildung 147 dargestellt. Für die Bestimmung der Mikroporengrößenverteilung wurde aus den gleichen Gründen wie zuvor ein Kernel angewendet, der von Schlitzporen ausgeht, während für die Berechnung der Größenverteilung der Mesoporen ein Kernel verwendet wurde, der bis zu einem Durchmesser von 2 nm Schlitzporen und darüber Zylinderporen annimmt. In beiden Fällen erfolgte die Berechnung der Porengrößenverteilung aus der Desorptionsisotherme. Wie zuvor bei den mit KOH aktivierten Proben sind die Maxima bei 3 und 5 nm, die in der unter Annahme von Schlitzporen berechneten Porengrößenverteilung (Abbildung 147, oben) auftreten, durch eigentlich etwas größere Poren zu erklären. In der unter Voraussetzung von Zylinderporen berechneten Porengrößenverteilung (Abbildung 147, unten) treten diese bei ungefähr 5 und 9 nm auf. Alle aus der Stickstoff-Physisorption ermittelten Daten (Porendurchmesser, Porenvolumina und BET-Oberflächen) von PKM-9 und der aus PKM-9 erhaltenen aktivierten Proben sind in Tabelle 26 zusammengefasst.

Ähnlich wie bei der KOH-Aktivierung nimmt die Porosität der Probe mit der niedrigsten Aktivierungstemperatur und -dauer, PKM-9-900-1, gegenüber der nicht-aktivierten Probe zunächst ab (grüne Isotherme in Abbildung 147). Diese Abnahme ist allerdings deutlich weniger ausgeprägt als bei Verwendung von KOH. Erst bei einer längeren Aktivierungsdauer bzw. einer hö-

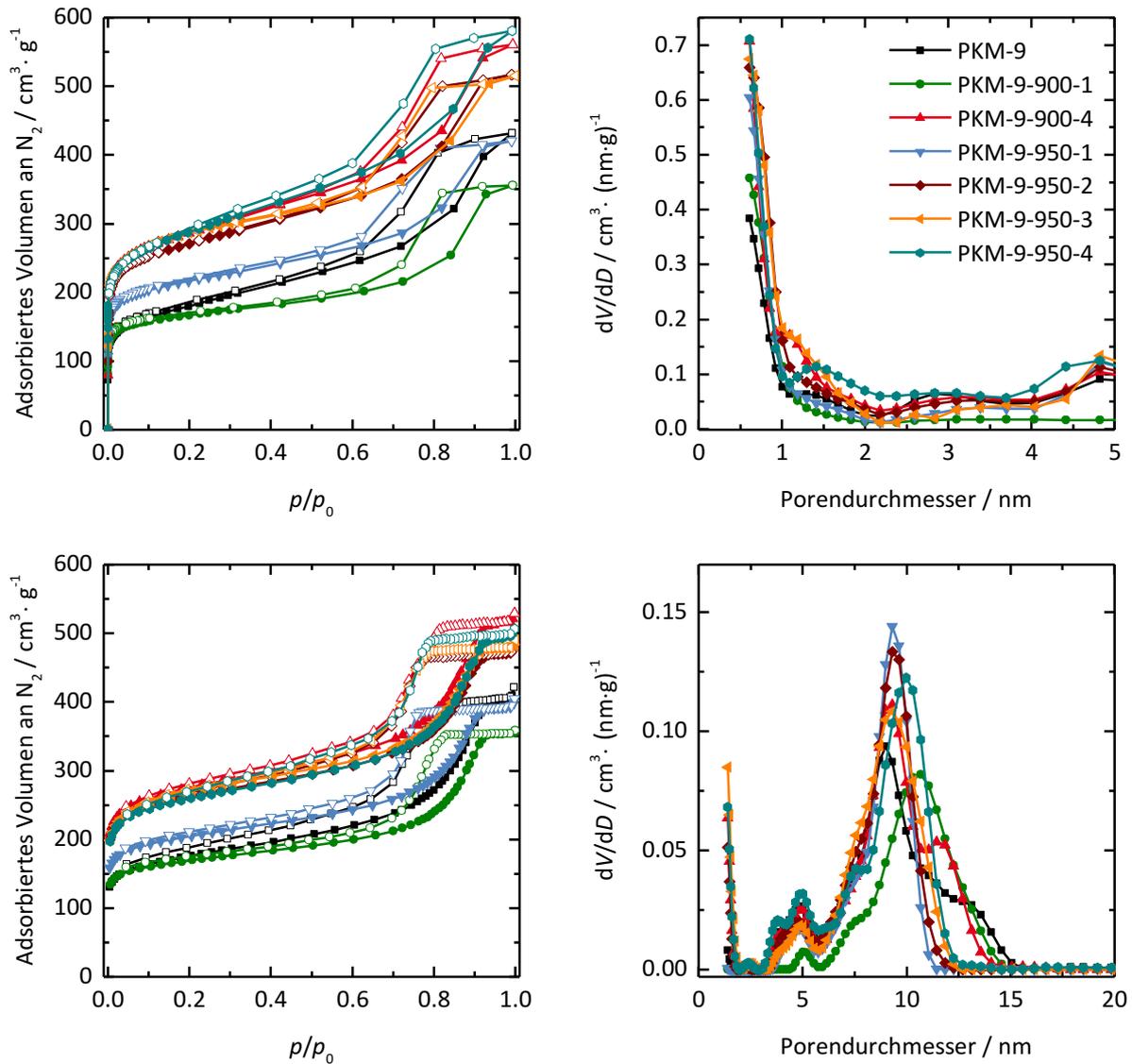


Abbildung 147: N₂-Physorptionsisothermen (gemessen bei 77 K) (links) und Porengrößenverteilungen (rechts) von PKM-9 aktiviert mit CO₂. Die oben abgebildeten Messungen wurden mit Fokus auf den Mikroporen und die unten abgebildeten Messungen mit Fokus auf den Mesoporen durchgeführt. Die Porengrößenverteilungen wurden mit einem QSDFT-Kernel aus der Desorptionsisotherme ermittelt.

heren Temperatur steigt die Porosität. Mit Ausnahme der für 1 h bei 950 °C aktivierten Probe, die eine BET-Oberfläche von 809 m² · g⁻¹ aufweist, zeigen alle übrigen aktivierten Proben ähnliche BET-Oberflächen und Mikroporenvolumina. Diese liegen zwischen 1004 und 1070 m² · g⁻¹ bzw. 0.33 und 0.35 cm³ · g⁻¹. Die genauen Werte finden sich jeweils in Tabelle 26. Es scheint, als erreiche die mögliche Aktivierung hier ein Maximum. Da die Proben in monolithischer Form aktiviert wurden, könnte dies durch eine langsame Diffusion des Aktivierungsgases Kohlenstoffdioxid in den vergleichsweise kleinen Mesoporen erklärt werden: Ist nicht ausreichend CO₂ vorhanden, führen auch längere Aktivierungszeiten nicht zu einer erhöhten Porosität. Allerdings wird dadurch nicht erklärt, warum für PKM-9-900-1 eine Abnahme der Porosität beobachtet wird. Wie auch schon für die Behandlung einer Probe ähnlicher Porengröße mit KOH

vermutet, könnte hier eine Rolle spielen, dass sich durch das erneute Aufheizen der Probe mehr Mikroporen schließen als durch die Aktivierung neu gebildet werden.

Die Größenverteilungen der Mikroporen unterscheiden sich für PKM-9, die für 1 h bei 900 °C und die für 1 bzw. 2 h bei 950 °C behandelten Proben kaum. PKM-9-900-4 und PKM9-950-3 zeigen einen etwas höheren Anteil an Poren, die größer als 1 nm sind und PKM-9-950-4 weist sogar Mikroporen bis zu einem Durchmesser von 2 nm auf. Die Aktivierung scheint demnach eher zu einer Vergrößerung der vorhandenen Poren zu führen als zu einer Bildung neuer Poren, was wiederum durch einen Mangel an frischem CO₂ aufgrund einer langsamen Diffusion des Gases durch die Mesoporen zu erklären sein könnte.

Die Größenverteilungen der Mesoporen liegen alle in einem ähnlichen Bereich. PKM-9 und PKM-9-900-4 zeigen eine Schulter bei größeren Durchmessern in der Porengrößenverteilung, die im Bereich von ungefähr 12 nm liegt. Und PKM-9-900-1 zeigt insgesamt einen etwas größeren Porendurchmesser. Da hier aber wieder nur die Größe der Poreneingänge von Flaschenhalsporen betrachtet wird, ist dies wahrscheinlich auf eine statistische Schwankung der „Flaschenhalsdurchmesser“ zurückzuführen. Die Größenverteilung der eigentlichen Poren, die aus der Adsorptionsisotherme bestimmt werden kann und in Abbildung 148 dargestellt ist, ändert sich dagegen durch die Aktivierung nur wenig.

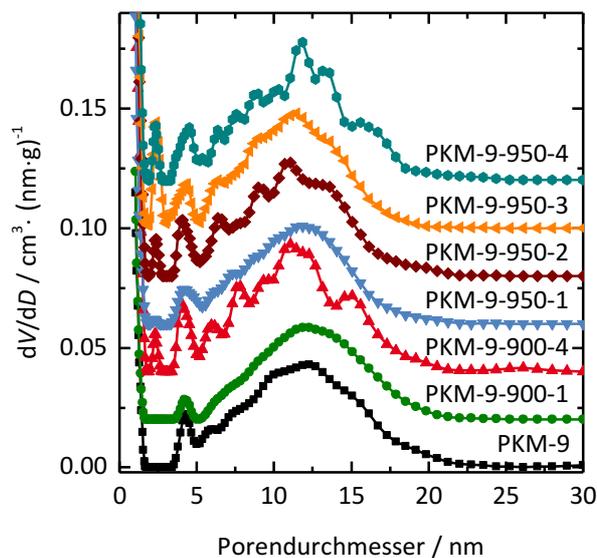


Abbildung 148: Aus der Adsorptionsisotherme berechnete Porengrößenverteilungen der mit CO₂ aktivierten Proben von PKM-9.

Das Mesoporenvolumen lässt sich relativ gut mit dem Mikroporenvolumen der Proben korrelieren: Ist das Mikroporenvolumen niedrig, zeigen die Proben auch ein niedriges Mesoporenvolumen. Ist das Mikroporenvolumen hoch, ist auch das Volumen der Mesoporen hoch. Da nur eine geringe Änderung der Porendurchmesser durch die Aktivierung beobachtet werden konnte, ist die Änderung des Mesoporenvolumens, wie bereits im Zusammenhang mit der KOH-Aktivierung diskutiert, auf die veränderte scheinbare Dichte des Wandmaterials zurückzuführen.

ren. Leichte Abweichungen im Zusammenhang zwischen Mikro- und Mesoporenvolumen sind vermutlich durch die leichte Veränderung des Mesoporendurchmessers in Folge der Aktivierung zu erklären.

Tabelle 26: Porendurchmesser der durch Aktivierung gebildeten Poren $D_{\text{Pore,akt}}$ und der größeren Mesoporen $D_{\text{Pore,meso}}$ sowie Mikroporenvolumina^a V_{mikro} , Mesoporenvolumina^b $V_{\text{P,meso}}$ und BET-Oberfläche S_{BET} der mit CO₂ aktivierten Monolithe der Reihe PKM-9.

	$D_{\text{Pore,akt}}$ /nm	$D_{\text{Pore,meso}}$ /nm	V_{mikro} /cm ³ ·g ⁻¹	$V_{\text{P,meso}}$ /cm ³ ·g ⁻¹	S_{BET} /m ² ·g ⁻¹
PKM-9	< 1.5	9.0 & 12.5	0.19	0.41	653
PKM-9-900-1	< 1.5	10.6	0.21	0.32	630
PKM-9-900-4	< 2	9.2 & 11.6	0.35	0.43	1060
PKM-9-950-1	< 1.5	9.3	0.27	0.34	809
PKM-9-950-2	< 2	9.4	0.33	0.38	1004
PKM-9-950-3	< 2	9.4	0.36	0.38	1070
PKM-9-950-4	< 2	9.9	0.35	0.43	1055

^a kumulatives Volumen der Poren bis 2 nm aus der N₂-Physisorption (QSDFT, Desorption)

^b kumulatives Volumen der Poren von 2 bis 50 nm aus der N₂-Physisorption (QSDFT, Desorption)

In Abbildung 149 sind die zur Analyse der aktivierten Proben von PKM-51 angefertigten Messungen gezeigt. Zur Analyse der Mikroporen wurden Stickstoff-Physisorptionsmessungen (Abbildung 149, oben) durchgeführt, während die Makroporen durch Quecksilber-Intrusion (Abbildung 149, unten) charakterisiert wurden, da diese durch Stickstoff-Physisorption nicht vollständig aufgelöst werden konnten. Eine Übersicht über alle Werte, die aus der Stickstoff-Physisorption und der Quecksilber-Intrusion ermittelt wurden, bietet Tabelle 27.

Alle aktivierten Proben weisen im Vergleich zur nicht-aktivierten Probe PKM-51 eine erhöhte Porosität auf. Die BET-Oberfläche steigt von 755 m²·g⁻¹ bis auf 2126 m²·g⁻¹. Auch das Mikroporenvolumen steigt von 0.26 auf 0.79 cm³·g⁻¹. Eine Stagnation der Porosität für längere Aktivierungszeiten wie bei PKM-9 kann nicht beobachtet werden. Es scheint, als würden die größeren Poren dieses Monoliths die Diffusion von für die Aktivierung nötigem Kohlenstoffdioxid zu den Mikroporen erleichtern. Außerdem zeigt sich, dass eine Aktivierung für 4 h bei 900 °C zu einer vergleichbaren Porosität führt wie eine Aktivierung für 2 h bei 950 °C. Bei höheren Temperaturen kann demnach schneller ein vergleichbarer Aktivierungsgrad erreicht werden als bei geringeren Temperaturen. Im Vergleich zur Aktivierung mit KOH werden höhere Oberflächen und größere Mikroporenvolumina erzielt. Dies kann einerseits auf die etwas höhere Aus-

gangsoberfläche des verwendeten Monolithen und andererseits auf eine effektivere Aktivierung durch CO_2 zurückgeführt werden.

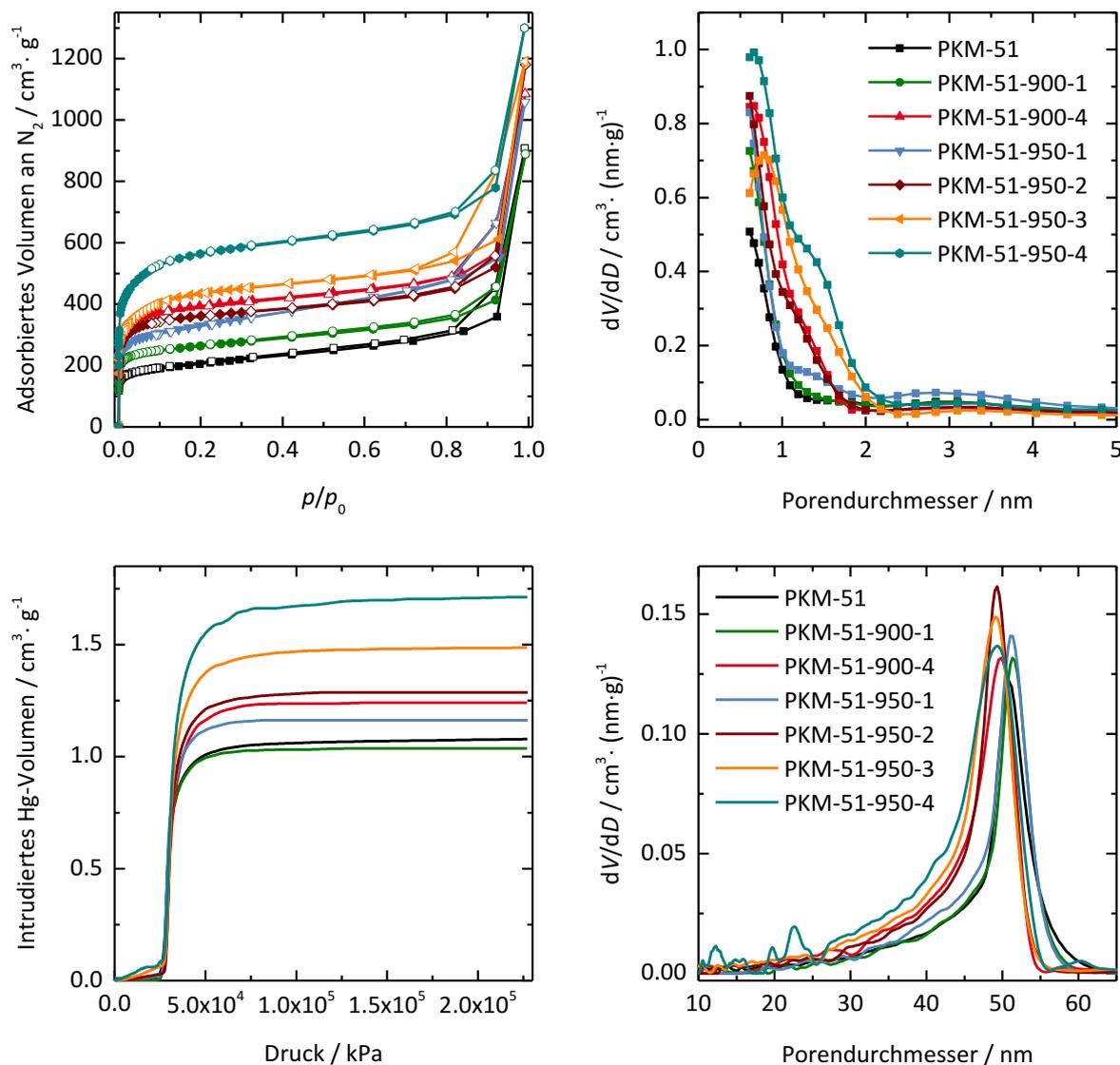


Abbildung 149: Oben: N_2 -Physisorptionsisothermen (gemessen bei 77 K) (links) und mit QSDFT aus der Desorptionsisotherme berechnete Porengrößenverteilungen (rechts) von PKM-51 aktiviert mit CO_2 . Unten: Quecksilber-Intrusionskurven (links) und daraus berechnete Porengrößenverteilungen (rechts) der gleichen Proben.

Auch in der Größenverteilung der Mikroporen zeigt sich der Einfluss der Aktivierung deutlich. Je länger bei höheren Temperaturen aktiviert wird, desto größer wird der Anteil an Poren, die größer als 1 nm sind. PKM-51-950-4 weist sogar einen geringen Anteil an Poren auf, die größer als 2 nm sind. Bei der Aktivierung mit KOH wurden etwas größere Poren, bis zu 3.5 nm im Durchmesser, erreicht. Die Aktivierung mit CO_2 scheint demnach zwar zu kleineren, aber dafür zu mehr Poren zu führen.

Die aus den Quecksilber-Intrusionskurven ermittelten Volumina der Makroporen nehmen im Rahmen des Messfehlers mit der Mikroporosität des Kohlenstoffs relativ konstant zu. Die aus den Intrusionskurven ermittelten Größen der Poreneingänge ändern sich dagegen nur wenig (siehe Tabelle 27 für die mittleren Porendurchmesser). Da zudem kein Trend zwischen Porendurchmesser und Aktivierungsgrad beobachtet werden kann, ist davon auszugehen, dass es sich bei den Änderungen um statistische Schwankungen der Durchmesser handelt. Dies spricht wiederum dafür, dass die Zunahme des Makroporenvolumens hauptsächlich auf die in Folge der Aktivierung veränderte scheinbare Dichte des Wandmaterials zurückzuführen ist.

Tabelle 27: Porendurchmesser der durch Aktivierung gebildeten Poren $D_{\text{Pore,akt}}$ und der Makroporen $D_{\text{Pore,makro}}$ sowie Mikroporenvolumina^a V_{mikro} , Makroporenvolumina^b $V_{\text{P,meso}}$ und BET-Oberfläche S_{BET} der mit CO_2 aktivierten Monolithe der Reihe PKM-51.

	$D_{\text{Pore,akt}}$ /nm	$D_{\text{Pore,makro}}$ /nm	V_{mikro} /cm ³ ·g ⁻¹	$V_{\text{P,makro}}$ /cm ³ ·g ⁻¹	S_{BET} /m ² ·g ⁻¹
PKM-51	< 1.5	50.8 ± 0.4	0.26	1.08 ± 0.04	755
PKM-51-900-1	< 1.5	51.4 ± 0.4	0.35	1.04 ± 0.07	994
PKM-51-900-4	< 2	49.8 ± 0.4	0.53	1.24 ± 0.06	1500
PKM-51-950-1	< 2	51.2 ± 0.4	0.42	1.16 ± 0.05	1224
PKM-51-950-2	< 2	49.2 ± 0.4	0.50	1.29 ± 0.05	1387
PKM-51-950-3	< 2	49.0 ± 0.4	0.59	1.49 ± 0.05	1631
PKM-51-950-4	< 2.5	49.1 ± 0.4	0.79	1.71 ± 0.06	2126

^a kumulatives Volumen der Poren bis 2 nm aus der N_2 -Physisorption (QSDFT, Desorption)

^b Porenvolumen aus der Quecksilber-Pososimetrie

Die Analyse der aktivierten Proben von PKM-705 zeigt einen ähnlichen Trend wie für PKM-51. Die zugehörigen Stickstoff-Physisorptionsisothermen, Quecksilber-Intrusionskurven und die daraus ermittelten Porengrößenverteilungen sind in Abbildung 150 dargestellt. Eine Übersicht der aus der Stickstoff-Physisorption und Quecksilber-Intrusion ermittelten Werte ist in Tabelle 28 gegeben.

Die Porosität aller aktivierten Proben ist höher als die der nicht-aktivierten Probe. Die BET-Oberfläche steigt von 585 m²·g⁻¹ auf bis zu 2400 m²·g⁻¹ und das Mikroporenvolumen steigt von 0.21 cm³·g⁻¹ auf bis zu 0.92 cm³·g⁻¹. Wie auch schon für PKM-51 beobachtet, wird deutlich, dass die Aktivierung für 4 h bei 900 °C zu sehr ähnlichen Oberflächen und Mikroporenvolumina führt wie die Aktivierung für 2 h bei 950 °C. Im Vergleich der Probenreihen von PKM-705 und PKM-51 werden trotz der geringeren Ausgangsoberfläche von PKM-705 bei gleichen Aktivierungsbedingungen höhere Oberflächen und Porenvolumina erreicht. Die noch einmal deutlich

größeren Makroporen erlauben scheinbar einen noch besseren Gastransport zu den Wänden des Materials und verbessern damit die Ergebnisse der Aktivierung. Im Vergleich zur Aktivierung mit KOH werden mit CO_2 ebenfalls höhere Oberflächen und größere Mikroporenvolumina erreicht.

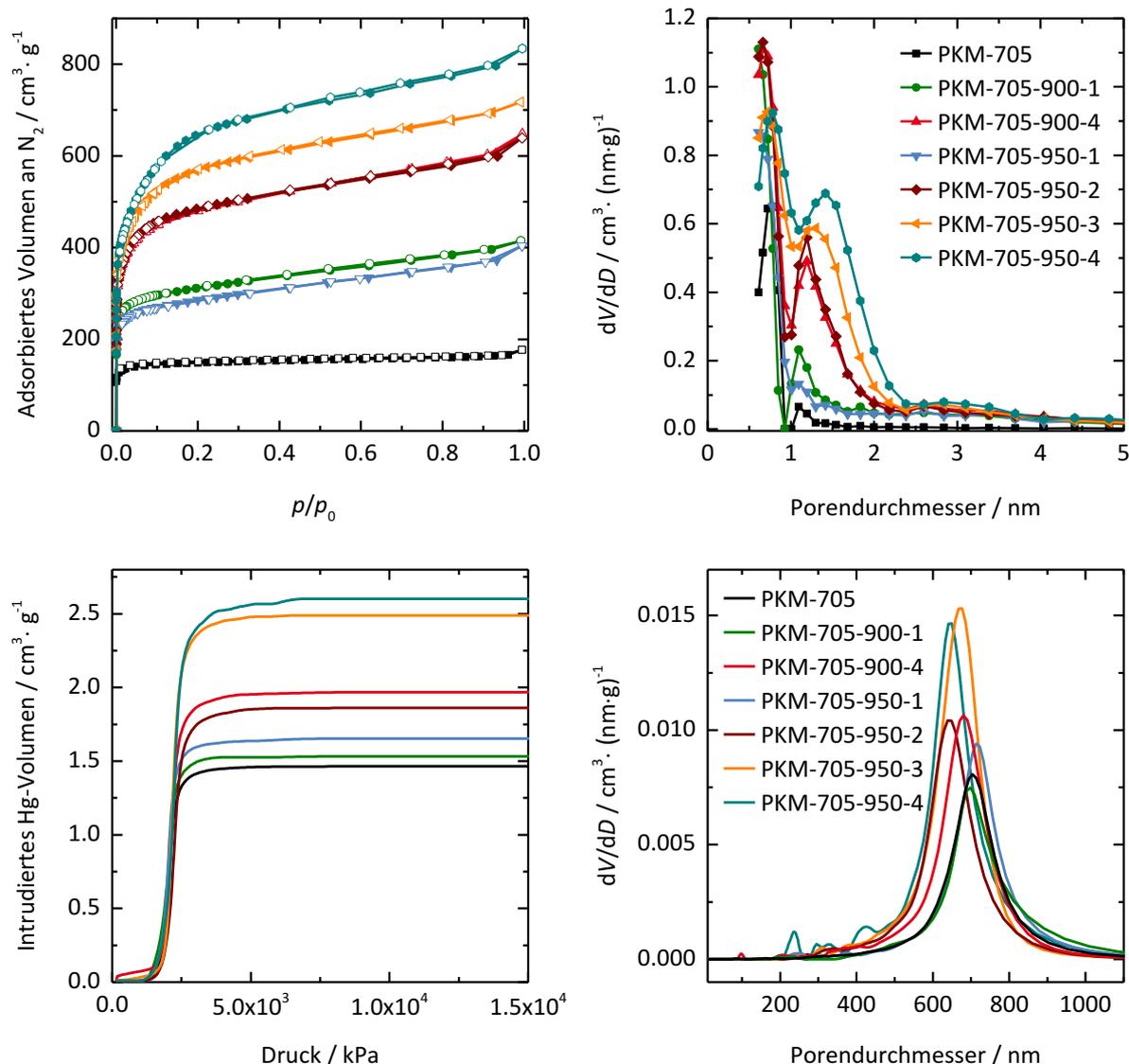


Abbildung 150: Oben: N_2 -Physisorptionsisothermen (gemessen bei 77 K) (links) und mit QSDFT aus der Desorptionsisotherme berechnete Porengrößenverteilungen (rechts) von PKM-705 aktiviert mit CO_2 . Unten: Quecksilber-Intrusionskurven (links) und daraus berechnete Porengrößenverteilungen (rechts) der gleichen Proben.

Die Größe der durch Aktivierung gebildeten Poren nimmt wie zu erwarten bei längerer Aktivierungsdauer und höherer Aktivierungstemperatur zu bis bei der Aktivierung für 4 h bei 950 °C sogar einige Poren entstehen, die größer als 2 nm sind. Im Vergleich zu PKM-51 entstehen damit etwas größere Poren, was sich mit den generell höheren Aktivierungsgraden deckt. Im Vergleich zur Aktivierung von PKM-725 mit KOH sind die Poren kleiner: Mit KOH wer-

den Porengrößen von bis zu 4 nm erreicht. Dies steht in Übereinstimmung mit dem, was bereits für die anderen Proben, PKM-9 und PKM-51, beobachtet wurde.

Die Volumina der Makroporen, die aus den Quecksilber-Intrusionskurven ermittelt wurden, nehmen mehr oder weniger mit den Mikroporenvolumina der Kohlenstoffe zu, weshalb der Anstieg derselben vermutlich wieder durch die veränderte scheinbare Dichte des Wandmaterials begründet werden kann. Die Porengrößen der aktivierten Monolithe bewegen sich alle im Bereich des Messfehlers. In der Tendenz ist jedoch eine Abnahme des Porendurchmessers bei fortschreitender Aktivierung zu beobachten. Dies ist vermutlich dadurch zu erklären, dass die Monolithe durch die Aktivierung weicher werden und damit während der Quecksilber- Porosimetrie zunächst leicht komprimiert werden bevor eine Intrusion des Quecksilbers in die Poren stattfindet. Damit ergibt sich mit der Washburn-Gleichung eine zu kleine Porengröße.

Tabelle 28: Porendurchmesser der durch Aktivierung gebildeten Poren $D_{\text{Pore,akt}}$ und der Makroporen $D_{\text{Pore,meso}}$ sowie Mikroporenvolumina^a V_{mikro} , Makroporenvolumina^b $V_{\text{P,meso}}$ und BET-Oberfläche S_{BET} der mit CO_2 aktivierten Monolithe der Reihe PKM-705.

	$D_{\text{Pore,akt}}$ /nm	$D_{\text{Pore,makro}}$ /nm	V_{mikro} /cm ³ ·g ⁻¹	$V_{\text{P,makro}}$ /cm ³ ·g ⁻¹	S_{BET} /m ² ·g ⁻¹
PKM-705	< 1.5	705 ± 77	0.21	1.47 ± 0.03	585
PKM-705-900-1	< 1.5	699 ± 76	0.43	1.53 ± 0.11	1188
PKM-705-900-4	< 2	696 ± 75	0.67	1.88 ± 0.17	1820
PKM-705-950-1	< 1.5	715 ± 79	0.39	1.65 ± 0.08	1084
PKM-705-950-2	< 2	645 ± 64	0.69	1.86 ± 0.12	1840
PKM-705-950-3	< 2.5	672 ± 70	0.81	2.49 ± 0.12	2133
PKM-705-950-4	< 2.5	646 ± 65	0.92	2.62 ± 0.13	2400

^a kumulatives Volumen der Poren bis 2 nm aus der N_2 -Physisorption (QSDFIT, Desorption)

^b Porenvolumen aus der Quecksilber-Porosimetrie

Zum besseren Vergleich der Monolithe mit unterschiedlichen Porendurchmessern untereinander sind in Abbildung 151 die BET-Oberflächen und Meso- bzw. Makroporenvolumina der aktivierten Proben bezogen auf die Oberflächen und Porenvolumina der nicht-aktivierten Proben gegen die Aktivierungsbedingungen aufgetragen.

Für die untersuchten Bedingungen ist erkennbar, dass die Zunahme der BET-Oberfläche von der Größe der Poren des zweiten Porensystems (Meso- oder Makroporen) abhängt. Je größer die Poren sind, desto höher ist die Zunahme der BET-Oberfläche. Außerdem wird deutlich, was im Zusammenhang mit der Charakterisierung der einzelnen Proben bereits kurz diskutiert wurde, dass innerhalb der untersuchten Bedingungen durch höhere Aktivierungstemperaturen

und längere Aktivierungszeiten eine stetige Zunahme der spezifischen Oberfläche und damit der Porosität der Monolithe erreicht wird. Die größte Zunahme der zeigt dementsprechend PKM-705-950-4 mit einer Oberfläche, die bei 410 % des Ausgangswertes liegt. Eine Ausnahme in diesem Trend bilden die aktivierten Proben von PKM-9, deren Porosität sich nicht über einen gewissen Wert hinaus erhöhen lässt, vermutlich weil die Diffusion des Aktivierungsgases in den kleineren Mesoporen zu langsam ist.

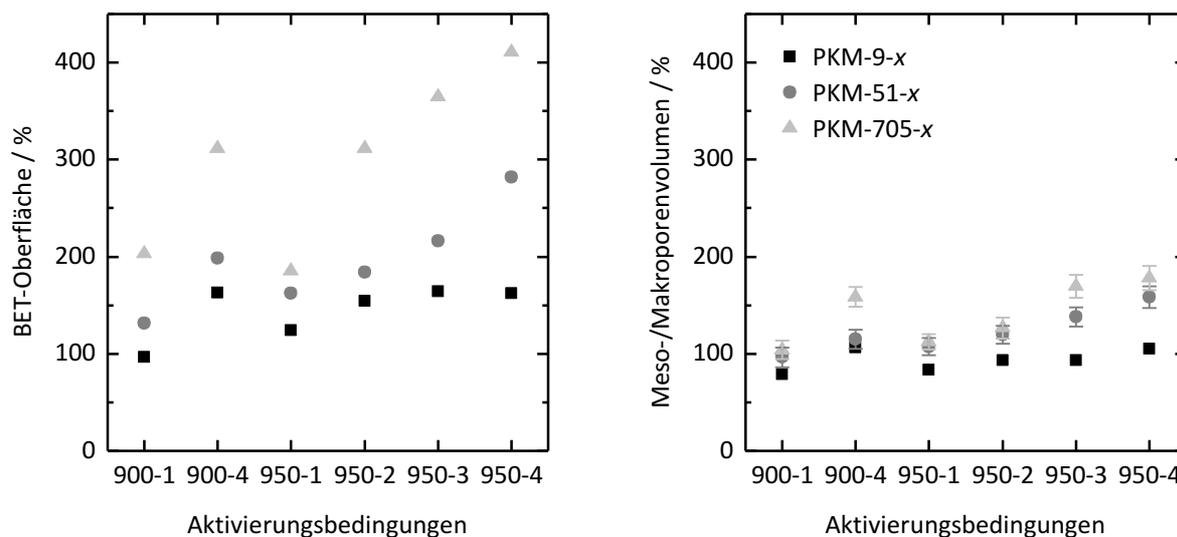


Abbildung 151: BET-Oberfläche (links) und Meso- bzw. Makroporenvolumina (rechts) der mit CO_2 aktivierten Monolithe bezogen auf die Oberflächen bzw. Porenvolumina der Ausgangsproben.

Das Meso- bzw. Makroporenvolumen der aktivierten Proben nimmt, wie ebenfalls bereits diskutiert wurde, ebenso mit der Aktivierungstemperatur und -dauer zu. Da keine Veränderungen der Porendurchmesser beobachtet werden konnten, ist dies vermutlich zu großen Teilen auf die durch die Aktivierung veränderte scheinbare Dichte des Wandmaterials zurückzuführen. Die prozentuale Zunahme ist außerdem, wie bei der Aktivierung mit KOH auch, deutlich weniger stark ausgeprägt als die Zunahme der BET-Oberfläche. Maximal ist für PKM-705-950-4 eine Zunahme des Makroporenvolumens auf etwa 180 % des ursprünglichen Volumens festzustellen.

Die Veränderung der Poren unterhalb eines Durchmessers von 1,5 nm in Folge der Aktivierung wurde durch CO_2 -Physisorption untersucht. Dafür wurden jeweils Messungen an Proben mit geringem ($\text{PKM-}D_{\text{pore}}\text{-900-1}$), mittlerem ($\text{PKM-}D_{\text{pore}}\text{-950-2}$) und hohem Aktivierungsgrad ($\text{PKM-}D_{\text{pore}}\text{-950-4}$) durchgeführt. Die erhaltenen Adsorptionsisothermen und die daraus unter Annahme von Schlitzporen mit einem NLDFT-Kernel berechneten Porengrößenverteilungen sind in Abbildung 152 dargestellt.

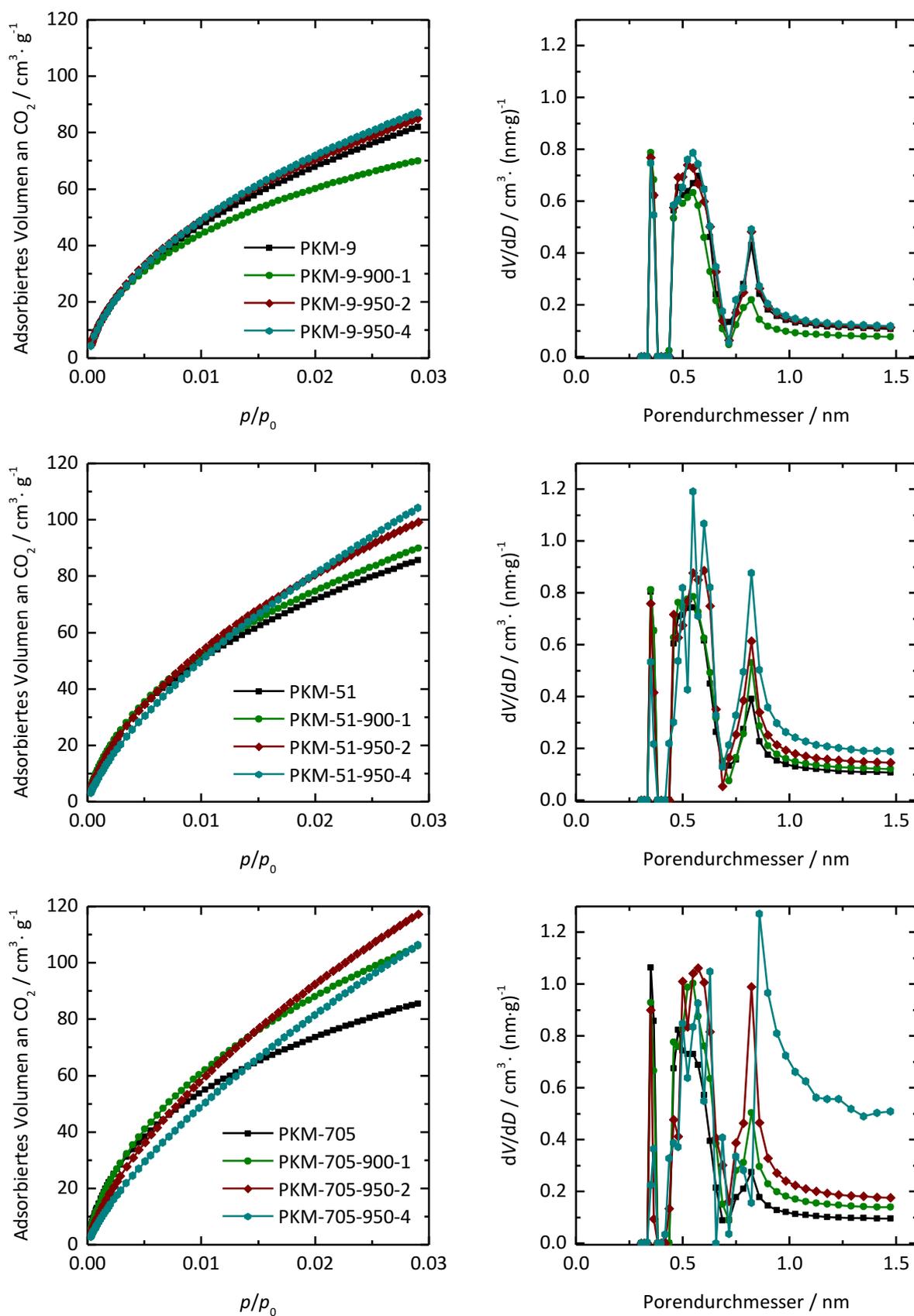


Abbildung 152: CO₂-Physorptionisothermen (gemessen bei 273 K) (links) und Porengrößenverteilungen (rechts) einiger mit CO₂ aktivierter Monolithe. Die Porengrößenverteilungen wurden anhand eines NLDFT-Kernels ermittelt.

Je höher die Aktivierungstemperatur und je länger die Aktivierungsdauer, desto steiler verlaufen die Isothermen, da größere Poren entstehen. Die Porengrößenverteilungen zeigen, dass bis zu einer Aktivierung für 2 h bei 950 °C die dV/dD -Werte aller Porengrößen zunehmen, mit Ausnahme von PKM-9-900-1, wo generell keine Steigerung der Porosität messbar war. Erst bei einer Aktivierung für 4 h bei 950 °C wird der Anteil der kleinsten Poren geringer und der der größten Poren deutlich größer, was vermutlich dadurch zu erklären ist, dass mehrere kleine Poren zusammenwachsen. Eine Ausnahme bildet hierbei wiederum die Probe aus der Reihe PKM-9, für die keine weitere Steigerung der Porosität durch die längere Aktivierung erreicht wurde. In Bezug auf diese sehr kleinen Poren ähnelt der Einfluss der CO_2 -Aktivierung sehr dem der KOH-Aktivierung.

Der Einfluss der Aktivierung auf die Wasserdampf-Sorption des Materials wurde wie zuvor bei der KOH-Aktivierung an den Proben der Reihe mit dem größten Porendurchmesser untersucht. Abbildung 153 zeigt die Isothermen der Proben PKM-705-900-1, -950-2 und -950-4.

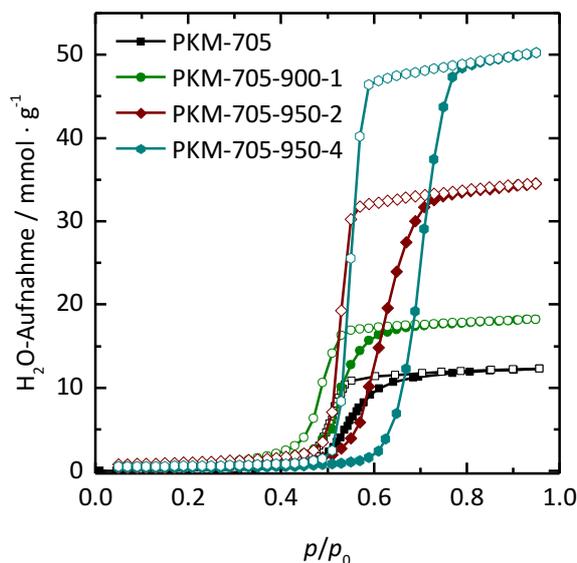


Abbildung 153: Wasserdampf-Sorptionsisothermen (gemessen bei 298 K) von PKM-705 sowie einiger mit CO_2 aktivierter Proben von PKM-705.

Die Isothermen zeigen erneut den für mikroporöse Kohlenstoffe typischen Verlauf und ähneln grundsätzlich denen der mit KOH-aktivierten Proben in Abbildung 143. Lediglich der Anstieg der Isothermen findet in einem engeren Relativdruckbereich statt, was auf schmalere Porengrößenverteilungen hindeutet. PKM-705 nimmt ähnlich wie PKM-725 ab einem Relativdruck von etwa 0.4 Wasser auf. Für PKM-705-900-1 und -950-2 beginnt die Wasseraufnahme bei niedrigeren Relativdrücken um 0.35. Während der Anstieg der Isotherme von PKM-705-900-1 jedoch vollständig bei niedrigeren Drücken verläuft als der von PKM-705, findet der Anstieg von PKM-705-950-2 teilweise bei einem höheren Druck statt. Die Verschiebung der Wasseraufnahme zu niedrigerem Relativdruck ist wieder entweder auf eine erhöhte Hydrophilie des Kohlenstoffs in Folge der Aktivierung oder auf die Bildung sehr kleiner Poren, die selbst für

CO₂ nicht zugänglich sind, zurückzuführen. Dass die Isotherme von PKM-705-950-2 später wieder bei höherem Druck verläuft, erklärt sich dagegen durch die Zunahme des Porendurchmessers bei diesen Aktivierungsbedingungen. Die Wasseraufnahme von PKM-705-950-4 beginnt erst bei einem Relativdruck von ungefähr 0.5. In diesem Fall scheinen hauptsächlich größere Poren im Material entstanden zu sein, wodurch die Adsorption von Wasser erst bei höherem Druck beginnt. Dies steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der CO₂-Adsorption. Im Vergleich zu den mit KOH aktivierten Proben läuft die Wasseraufnahme der mit CO₂ aktivierten Kohlenstoffe bei einem höheren Druck ab: Für PKM-725-41 und -65 begann die Wasseraufnahme bereits bei einem Relativdruck von 0.3 bzw. 0.25. Die Aktivierung mit KOH scheint demnach entweder die Hydrophilie des Kohlenstoffes stärker zu erhöhen oder zur Bildung kleinerer Poren zu führen als die Aktivierung mit CO₂. Da CO₂- und N₂-Physisorption allerdings für die Aktivierung mit CO₂ kleinere Poren zeigen, liegt der Schluss nahe, dass durch die Aktivierung mit KOH die Hydrophilie des Kohlenstoffs zunimmt.

Alles in allem lässt sich festhalten, dass die Aktivierung mit CO₂ zu Kohlenstoffen mit Oberflächen bis zu 2400 m²·g⁻¹ führt. Diese wird allerdings größtenteils durch Mikroporen hervorgerufen. Mesoporen bildeten sich nur bei der Aktivierung von PKM-705 unter den aggressivsten Aktivierungsbedingungen. Dafür war im Gegensatz zur KOH-Aktivierung in allen Proben die Struktur der Meso- bzw. Makroporen stabil und auch die monolithische Struktur der Materialien blieb fast immer intakt. Außerdem wurde festgestellt, dass sich Monolithe mit größeren Poren besser aktivieren lassen als solche mit kleinen Poren.

4.3.3 CO₂-Adsorptionskapazität monolithischer Kohlenstoffe

Für die Speicherung von Gasen, insbesondere von CO₂, stehen im Allgemeinen mikroporöse Materialien wie Zeolithe oder metall-organische Gerüstverbindungen im Fokus der Forschung.^[82,384] Doch auch Aktivkohlenstoffe oder andere Kohlenstoffe mit optimierter Mikroporosität zeigen vielversprechende Eigenschaften in Bezug auf die Aufnahme von gasförmigem CO₂.^[82] Aus diesem Grund wurden einige der aktivierten Proben in Hinblick auf ihre CO₂-Speicherkapazität bei einem Druck von 1 bar untersucht. Zusätzlich zu den aktivierten Proben wurden zum Vergleich die jeweiligen nicht-aktivierten Proben charakterisiert. Die Aufnahme von CO₂ im Kohlenstoff wurde bei 0 °C und 25 °C analysiert, um die beste Vergleichbarkeit zu in der Literatur angegebenen Werten zu gewährleisten.

Zur Bestimmung der aufgenommenen Menge an CO₂ wurden volumetrische Adsorptionsmessungen durchgeführt. Aus den bei Standardbedingungen nach IUPAC (273.15 K, 1 bar)^[385] erhaltenen adsorbierten Volumina konnte die Aufnahme von CO₂ in der literaturüblichen Einheit mmol·g⁻¹ anhand des molaren Gasvolumens ($V_m = 22.711 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)^[242] berechnet werden. Die auf diesem Weg aus den CO₂-Adsorptionisothermen ermittelten Werte für die CO₂-Aufnahme bei einem Druck von 1 bar sind in Tabelle 29 wiedergegeben. Die zugehörigen Isothermen befinden sich im Anhang in Abbildung A46 und A47.

Tabelle 29: CO₂-Aufnahme der mit KOH bzw. CO₂ aktivierten Monolithe und der jeweils zugehörigen nicht-aktivierten Probe bei 0 °C und 25 °C.

	CO ₂ -Aufnahme / mmol·g ⁻¹	
	0 °C	25 °C
PKM-9	3.23	2.15
PKM-9-16	2.75	1.91
PKM-9-30	3.51	2.35
PKM-9-39	3.56	2.44
PKM-43	3.53	2.36
PKM-43-32	3.77	2.53
PKM-43-63	4.76	2.97
PKM-43-85	4.61	2.73
PKM-725	3.71	2.56
PKM-725-41	4.61	3.12
PKM-725-65	4.67	2.97
PKM-725-84	4.74	2.94
PKM-9'	3.61	2.40
PKM-9'-900-1	3.08	2.17
PKM-9'-950-2	3.74	2.43
PKM-9'-950-4	3.84	2.40
PKM-51	3.77	2.37
PKM-51-900-1	3.96	2.63
PKM-51-950-2	4.37	2.72
PKM-51-950-4	4.59	2.74
PKM-705	3.77	2.56
PKM-705-900-1	4.67	2.84
PKM-705-950-2	5.16	3.10
PKM-705-950-4	4.68	2.66

Die CO_2 -Aufnahme-Kapazitäten bei 0°C liegen zwischen 3.23 und $3.77 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ für die nicht-aktivierten Proben und reichen bis zu $5.16 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ für PKM-705-950-2. Bei 25°C nehmen die nicht-aktivierten Proben zwischen 2.15 und $2.56 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ CO_2 auf. Die höchste CO_2 -Aufnahme unter den aktivierten Proben zeigt ebenfalls PKM-705-950-2 mit $3.10 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$. In Abbildung 154 ist die CO_2 -Aufnahme aller analysierten Proben gegen ihr jeweiliges Mikroporenvolumen aufgetragen. Dabei handelt es sich im linken Diagramm um die mit KOH aktivierten Proben ($\text{PKM-}D_{\text{Pore}}\text{-}w_{\text{KOH}}$) und im rechten Diagramm um die mit CO_2 aktivierten Proben ($\text{PKM-}D_{\text{Pore}}\text{-}x$, wobei x für die jeweiligen Aktivierungsbedingungen steht).

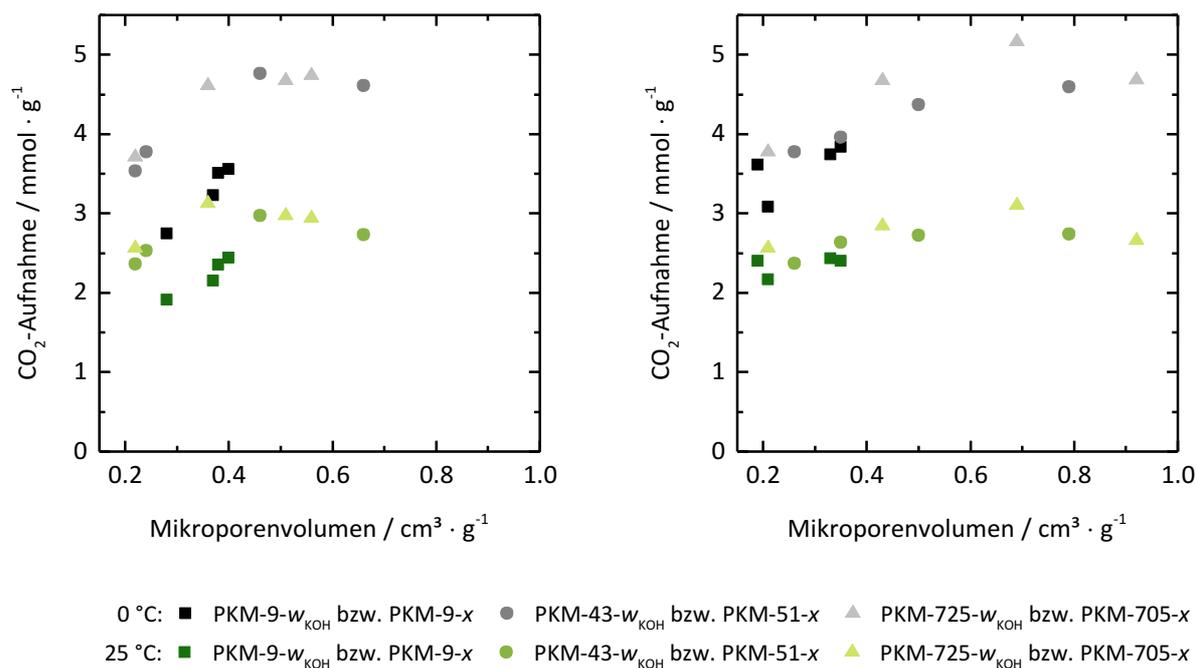


Abbildung 154: CO_2 -Aufnahme der mit KOH (links) und CO_2 (rechts) aktivierten Monolithe aufgetragen gegen das Mikroporenvolumen der jeweiligen Probe.

Es wird deutlich, dass die CO_2 -Adsorptionskapazitäten bei 25°C deutlich unter denen bei 0°C liegen. Dies ist auf die exotherme Natur des Adsorptionsprozesses zurückzuführen.^[386] Außerdem ist über einen großen Bereich unabhängig vom Meso- bzw. Makroporendurchmesser und der Aktivierungsmethode eine Zunahme der adsorbierten Stoffmenge an CO_2 mit dem Mikroporenvolumen zu beobachten. Diese erreicht allerdings für Mikroporenvolumina ab ungefähr $0.5 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ ein Maximum. Danach zeigen einige Proben sogar wieder eine Abnahme der maximal adsorbierten CO_2 -Menge. Da frühere Untersuchungen gezeigt haben, dass Mikroporen eines Durchmessers unter 1 nm für die Adsorption von CO_2 an porösen Kohlenstoffen besser geeignet sind als größere Poren,^[386,387] kann die Beobachtung eines Maximums in der CO_2 -Aufnahme vermutlich dadurch erklärt werden, dass bei einem hohen Aktivierungsgrad größere Mikroporen ($> 1 \text{ nm}$) auf Kosten der kleinen Poren gebildet werden. Diese Vermutung deckt

sich gut mit den Beobachtungen aus der N₂- und CO₂-Physisorption, die im letzten Abschnitt diskutiert wurden.

Im Vergleich zu anderen porösen Kohlenstoffen zeigen die Monolithe ähnliche oder sogar höhere CO₂-Adsorptionskapazitäten. So weisen verschiedene kommerzielle Aktivkohlenstoffe eine geringere CO₂-Aufnahme von etwa 2 mmol·g⁻¹ bei 25 °C und 1 bar auf.^[388,389] Auch die Adsorptionskapazitäten eines durch Strukturierung von Phloroglucin mit F127 erhaltenen Kohlenstoffs und von Kohlenstoff-Hohlkugeln, die durch Abformung von Stöber-Partikeln hergestellt wurden, sind mit 1.49 mmol·g⁻¹ bei 25 °C und 1.07 bar bzw. 2.63 mmol·g⁻¹ bei 0 °C und 1.01 bar deutlich geringer.^[390,391] Mit KOH aktivierte Proben von CMK-8 und CMK-3 zeigen mit Werten zwischen 2.9 und 3.4 mmol·g⁻¹ bei 25 °C und 1.01 bar eine vergleichbare CO₂-Aufnahme.^[389] Gleiches gilt für die mit CO₂ aktivierten Proben von hierarchisch porösen, mit F127 strukturierten Monolithen, die zwischen 2.6 und 3.3 mmol·g⁻¹ bei 25 °C und 1.04 bar aufnehmen.^[223] Die meisten dieser Kohlenstoffe sind allerdings wesentlich komplizierter oder teurer in der Herstellung als die in dieser Arbeit verwendeten Kohlenstoff-Monolithe.

In Abbildung 155 ist die isostere Adsorptionenthalpie der untersuchten Proben gegen den Beladungsgrad mit CO₂ aufgetragen. Diese wurde anhand der Clausius-Clapeyron-Gleichung aus den bei unterschiedlicher Temperatur aufgenommenen Isothermen berechnet. Mit Werten zwischen 20.0 und 33.6 kJ·mol⁻¹ liegt diese im Bereich dessen, was für poröse Kohlenstoffe üblich ist.^[386,388,389] Für alle untersuchten Proben nimmt die Adsorptionenthalpie mit zunehmender CO₂-Beladung etwas ab. Dies deutet auf eine geringere Wechselwirkung von CO₂ und Wandmaterial bei höherer Beladung hin, die durch den größeren Abstand der CO₂-Moleküle von der Wand zu erklären sein könnte. Einige Proben weisen jedoch einen deutlichen Knick im Verlauf der Adsorptionenthalpie auf. Dieses Verhalten ist hauptsächlich für die mit CO₂ aktivierten Proben zu beobachten und könnte dadurch zu erklären sein, dass in diesen Proben keine kontinuierlich verlaufenden Porengrößenverteilungen vorliegen, sondern ein deutlich größerer Anteil kleinster Poren, die ein hohes Adsorptionspotential für CO₂ aufweisen. Nach deren Füllung würde dann die Füllung größerer Poren erfolgen, in denen dann teilweise keine direkte Wechselwirkung zwischen CO₂ und Wandmaterial mehr stattfindet. Des Weiteren lässt sich beobachten, dass die Proben, die kleinere Mikroporendurchmesser aufweisen, im Mittel eine höhere CO₂-Adsorptionenthalpie zeigen. Dies steht in Einklang damit, dass kleine Poren besser zur Adsorption von CO₂ geeignet sind und außerdem in diesen ein geringerer Abstand zwischen CO₂-Molekülen und Wandmaterial besteht. Außerdem zeigt sich, dass die mit CO₂ aktivierten Proben eine etwas höhere Adsorptionenthalpie aufweisen als die Proben nach KOH-Aktivierung. Dies kann wiederum durch den größeren Anteil kleinerer Poren, der in diesen Proben nach der Aktivierung vorliegt (siehe vorangehender Abschnitt 4.3.2) erklärt werden.

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass die hier untersuchten porösen Kohlenstoff-Monolithe CO₂-Adsorptionskapazitäten aufweisen, die über denen vieler anderer aktivierter Kohlenstoffe liegen oder zumindest vergleichbar zu diesen sind. Im Vergleich zu vielen dieser Materialien sind die hier eingesetzten Monolithe allerdings weniger aufwändig und preisgünstiger herzustellen.

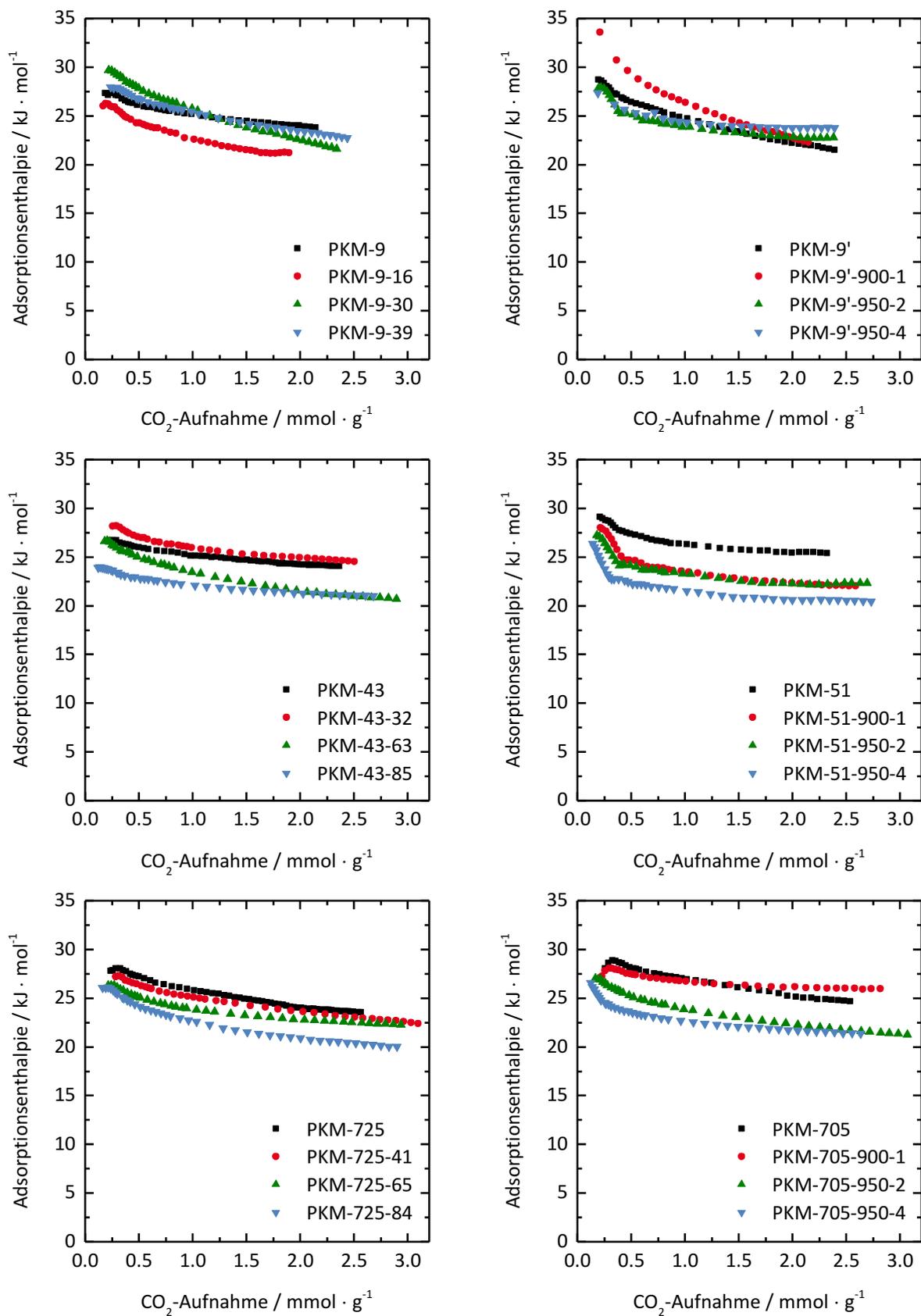


Abbildung 155: Isostere CO₂-Adsorptionenthalpie der mit KOH (links) und CO₂ (rechts) aktivierten Kohlenstoff-Monolithe.

4.3.4 Hochtemperaturbehandlung monolithischer Kohlenstoffe

Da für die Anwendung in Batterien vor allem poröse Kohlenstoffe mit hohem graphitischem Anteil von Interesse sind, wurde untersucht, wie sich die Kohlenstoff-Monolithe gegenüber einer thermischen Hochtemperaturbehandlung verhalten. Hierfür wurden Monolithe mit Porendurchmessern von ca. 10, 25, 50, 100 und 730 nm für zwei Stunden bei Temperaturen von 1500, 2000 und 2400 °C in einer Helium-Atmosphäre behandelt. Die Benennung der Proben erfolgt anhand ihres Porendurchmessers D_{Pore} und der Temperatur T nach dem Muster PKM- D_{Pore} - T .

Im Folgenden werden exemplarisch die Ergebnisse für die Monolithe mit dem kleinstem und dem größten eingesetzten Durchmesser, PKM-9 und PKM-725, vorgestellt. Charakterisierungsdaten für die übrigen Monolithe befinden sich im Anhang ab S. 377.

Abbildung 156 zeigt REM-Aufnahmen der thermisch behandelten Proben von PKM-9 und PKM-725. Mit zunehmender Temperatur ist keine deutliche Veränderung der Porenstruktur auszumachen, gleiches gilt für die übrigen Proben.

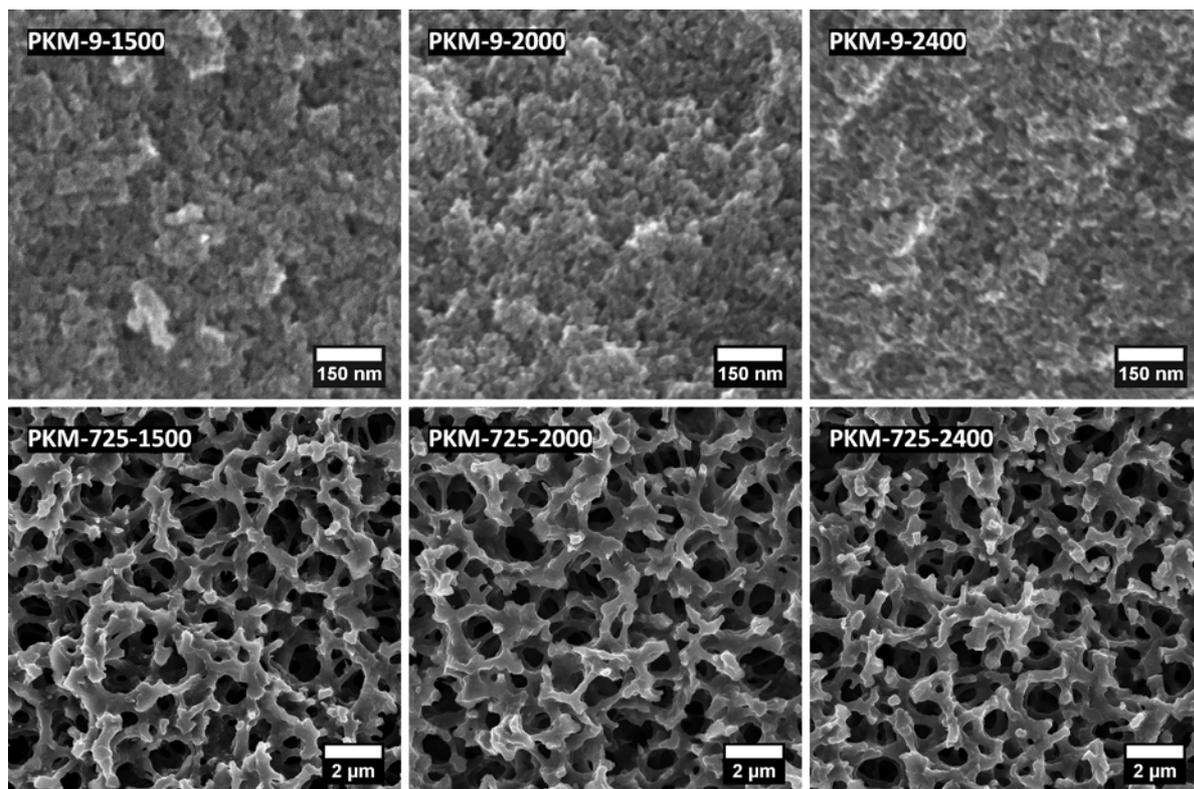


Abbildung 156: REM-Aufnahmen von PKM-9 und PKM-725 nach Hochtemperaturbehandlung bei 1500, 2000 und 2400 °C.

Röntgenpulverdiffraktogramme der bei hohen Temperaturen behandelten Monolithe sind in Abbildung 157 dargestellt. Im Kleinwinkelbereich zeigt sich ein breiter Reflex, der mit zunehmender Temperatur der Hochtemperaturbehandlung an Intensität zunimmt und dessen Maxi-

zum zu kleineren Winkeln verschoben wird: für PKM-9 von etwa $2.5^\circ 2\theta$ ($d \approx 3.5$ nm) auf $1.8^\circ 2\theta$ ($d \approx 4.8$ nm) und für PKM-725 von etwa $3.4^\circ 2\theta$ ($d \approx 2.6$ nm) auf $1.6^\circ 2\theta$ ($d \approx 5.5$ nm). Dieser Reflex wurde bisher der Anordnung oder Größe der Primärpartikel in den Wänden des Kohlenstoffs zugeschrieben. Da ein Wachstum dieser Partikel während der Hochtemperaturbehandlung nur schwer zu erklären ist, ist die wahrscheinlichere Begründung für die Veränderung dieses Reflexes, dass sich die Anordnung der Primärpartikel bei hohen Temperaturen verändert und verbessert.

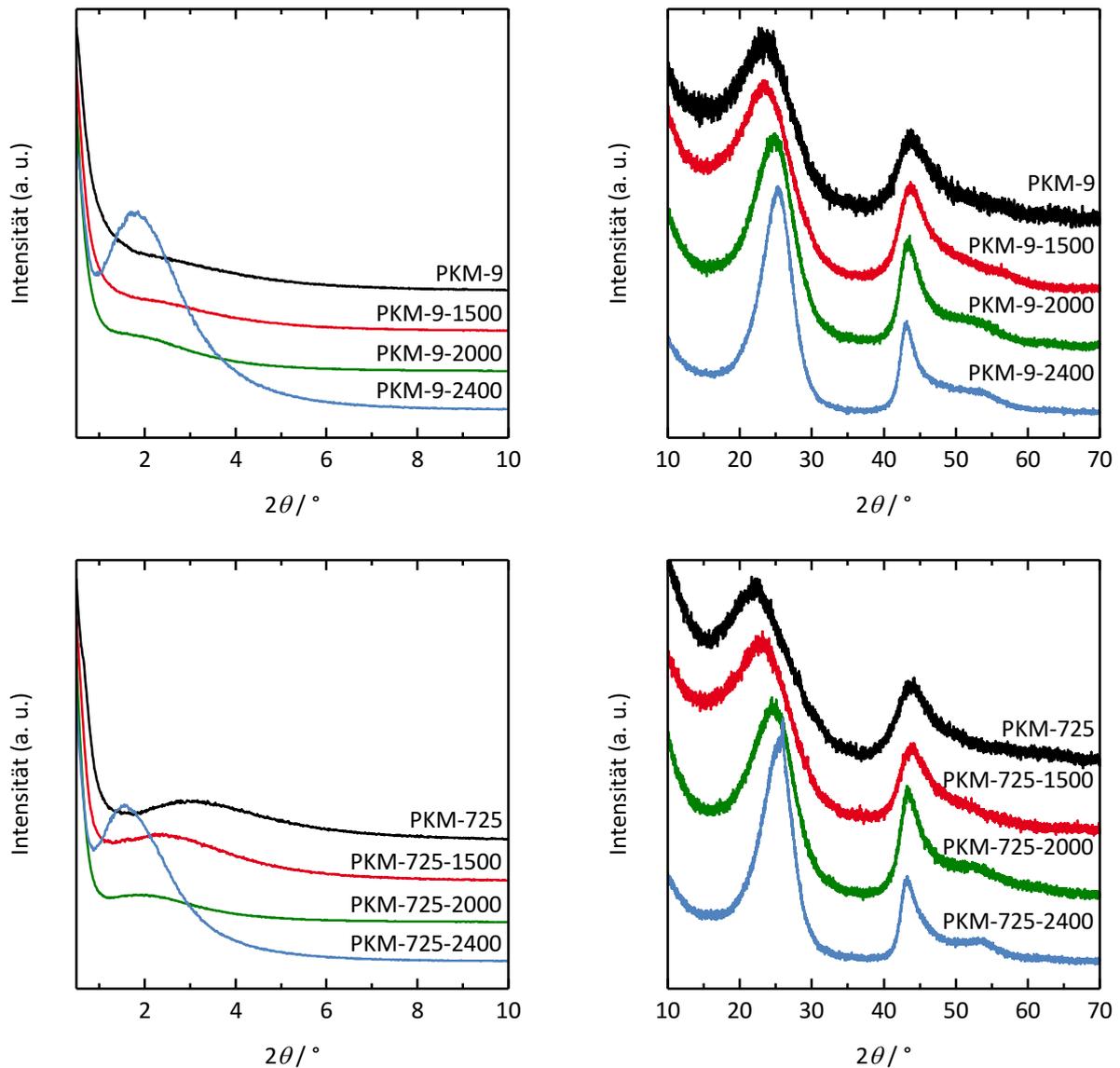


Abbildung 157: Kleinwinkel- (links) und Weitwinkel-Röntgenpulverdiffraktogramme (rechts) von PKM-9 (oben) und PKM-725 (unten) nach Hochtemperaturbehandlung bei 1500, 2000 und 2400 °C. Die Diffraktogramme sind normiert und zur Erhöhung der Übersichtlichkeit entlang der y-Achse gegeneinander verschoben.

Die im Weitwinkelbereich sichtbaren 002- und 100-Reflexe nehmen ebenfalls mit der Temperatur an Intensität zu. Außerdem werden die Reflexe schmaler und der 002-Reflex tritt bei größeren Winkeln auf, je höher die Temperatur ist, bei der die Monolithe behandelt wurden. Während der Reflex für die bei 1000 °C carbonisierten Proben bei $22.2^\circ 2\theta$ ($d \approx 0.40$ nm) liegt, liegt er für die bei 1500, 2000 und 2400 °C behandelten Proben bei $23.3^\circ 2\theta$ ($d \approx 0.38$ nm), $24.8^\circ 2\theta$ ($d \approx 0.36$ nm) bzw. $25.4^\circ 2\theta$ ($d \approx 0.35$ nm). Der in Klammern angegebene Netzebenenabstand entspricht dabei jeweils dem mittleren Abstand zwischen zwei Graphen-Schichten. Dieser ist selbst für die bei 2400 °C behandelten Proben mit 0.35 nm noch größer als der Schichtabstand in Graphit, der bei 0.335 nm liegt.^[64] Dies deutet darauf hin, dass die Ordnung der Graphen-Schichten durch die Behandlung der Monolithe bei hohen Temperaturen zwar verbessert wird, aber immer noch schlechter ist als in wirklich graphitischen Kohlenstoffen. Ab einer Temperatur von 2000 °C tritt bei etwa $52.5^\circ 2\theta$ ein weiterer Reflex auf, der allerdings nicht besonders stark ausgeprägt ist. Obwohl dieser nicht exakt beim doppelten Winkel des 002-Reflexes auftritt, handelt es sich vermutlich um den 004-Reflex, da weitere Reflexe erst bei sehr guter Anordnung der Graphen-Schichten zu beobachten sind.^[145]

Dass die Monolithe auch nach Behandlung bei 2400 °C nur eine vergleichsweise geringe Ordnung der Graphen-Schichten aufweisen, legt nahe, dass der Kohlenstoff, aus dem sie aufgebaut sind, nach der Definition von Franklin^[105] zu den nicht-graphitisierenden Kohlenstoffen gehört. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die stark vernetzte Struktur des Resorcin-Formaldehyd-Polymers, aus dem diese hergestellt werden, verhindert, dass während der Carbonisierung eine flüssigkristalline Phase ausgebildet wird, die Voraussetzung für die Entstehung eines graphitisierenden Kohlenstoffs ist (siehe Abschnitt 1.3.3).^[104]

Eine bessere Möglichkeit zur Quantifizierung des Grades der Graphitisierung bietet die Raman-Spektroskopie: Nach Untersuchungen von Tuinstra und König ist das Verhältnis der Intensitäten von D-Bande und G-Bande I_D/I_G invers proportional zur Größe der graphitischen Domänen im Material.^[343] Cançado *et al.*^[392] stellten eine empirische Formel auf, die eine Berechnung der Ausdehnung der kristallinen Domänen L_a innerhalb der Ebene der Graphen-Schichten aus dem Intensitätsverhältnis der Banden und der Wellenlänge λ des verwendeten Lasers ermöglicht (Gl. 43). Die Gültigkeit dieser Gleichung wurde durch Vergleichsmessungen mit einem Rastertunnelmikroskop überprüft.

$$L_a = 2.4 \cdot 10^{-10} \cdot \lambda_{\text{Laser}}^4 \cdot \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \cdot \frac{1}{\text{nm}^3} \quad (43)$$

Abbildung 158 zeigt die Raman-Spektren von PKM-9 und PKM-725 sowie der entsprechenden bei 1500, 2000 und 2400 °C behandelten Monolithe. (Die Raman-Spektren der übrigen Proben befinden sich im Anhang in Abbildung A50.) Neben den bereits zuvor diskutierten D- und G-Banden bei 1345 und 1585 cm^{-1} sind in den Spektren verschiedene weitere Banden zu beobachten. Eine Bande mit geringer Intensität, die bei etwa 1040 cm^{-1} auftritt, wird wie die D-Bande durch Defekte im Material hervorgerufen und mit D'' bezeichnet.^[346] Bei 2680 cm^{-1} ist vor allem

für die bei hohen Temperaturen behandelten Proben die Oberschwingung der D-Bande, die 2D-Bande, zu beobachten.^[346,393] Außerdem tritt in allen Proben eine Bande bei etwa 2920 cm^{-1} auf, die durch Kombination der Schwingungen der D-Bande und einer Bande D' hervorgerufen wird, die selber allerdings nicht zu beobachten ist, weil sie mit der G-Bande zusammenfällt.^[346] Zudem zeigen sämtliche Spektren eine Bande bei 2330 cm^{-1} , die durch in der Luft enthaltenen Stickstoff hervorgerufen wird.^[345]

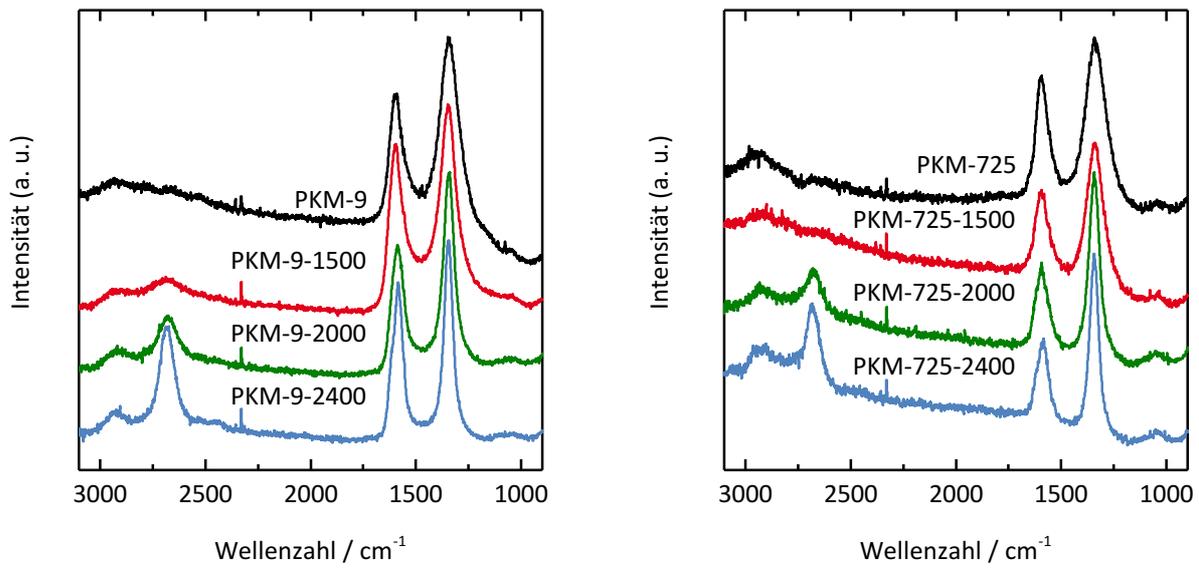


Abbildung 158: Raman-Spektren von PKM-9 (links) und PKM-725 (rechts) nach Hochtemperaturbehandlung bei 1500, 2000 und 2400 °C. Die Spektren sind normiert und zur Erhöhung der Übersichtlichkeit entlang der y-Achse gegeneinander verschoben.

Auf den ersten Blick scheint die Intensität der D-Bande gegenüber der G-Bande mit steigender Temperatur gleichzubleiben (PKM-9) oder sogar zuzunehmen (PKM-725). Da es sich jedoch als besser erwiesen hat, die Flächen der Banden und nicht deren absolute Intensitäten zueinander in Relation zu setzen,^[392] kann dies durch einfaches Betrachten der Spektren nicht beurteilt werden. Auch die Intensitätszunahme der 2D-Bande mit steigender Temperatur bedeutet keine Zunahme der Unordnung im Material, da diese aufgrund einiger Besonderheiten der Gitterschwingungen in Festkörpern in Materialien mit hoher graphitischer Ordnung sogar verstärkt auftritt.^[345,346]

Um zur Bestimmung des Intensitätsverhältnisses von D-Bande zu G-Bande I_D/I_G die Flächen der Banden zu ermitteln, wurden Lorentz-Funktionen an die gemessenen Banden angepasst. In Abbildung 159 ist für alle Proben das auf diesem Weg erhaltene Intensitätsverhältnis gegen die Temperatur, bei der die Monolithe behandelt wurden, aufgetragen. Außerdem ist die nach Gleichung 43 erhaltene Größe der graphitischen Domänen L_a ebenfalls gegen die Temperatur dargestellt. Bei Betrachtung der erhaltenen Werte ist allerdings zu berücksichtigen, dass diese

fehlerhaft sind, da der Anteil der Bande D', die mit der G-Bande zusammenfällt, nicht bekannt ist und damit das Intensitätsverhältnis um einen unbekanntem Wert verfälscht.

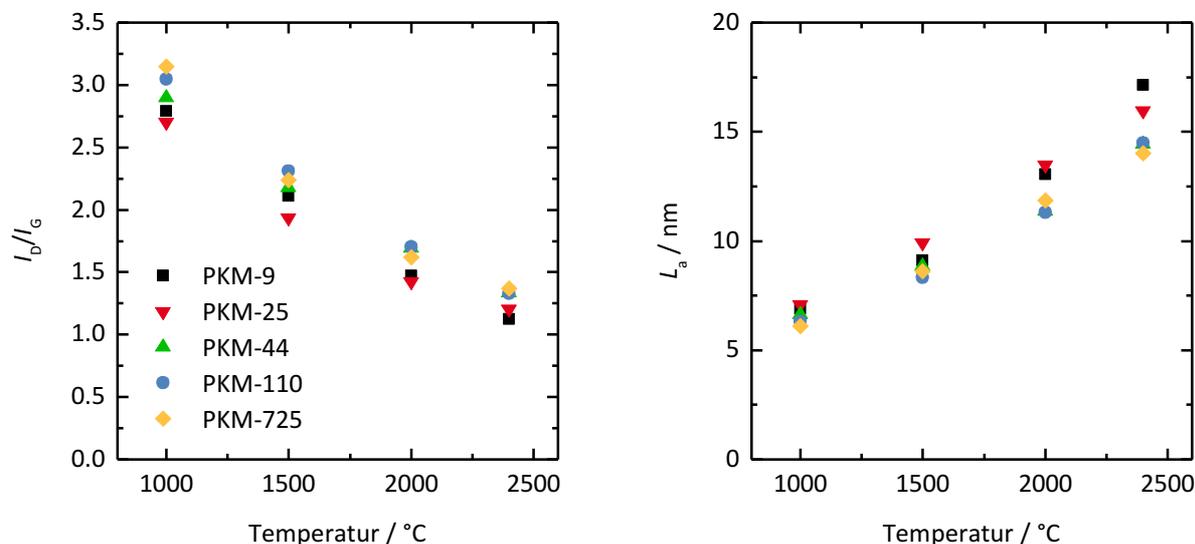


Abbildung 159: Verhältnis der Intensitäten von D-Bande zu G-Bande (links) sowie daraus berechnete Größe der graphitischen Domänen (rechts) aufgetragen gegen die Temperatur, bei der die Monolithe unterschiedlicher Porengröße behandelt wurden.

Die ermittelten Werte für I_D/I_G nehmen innerhalb einer Probenreihe mit der Temperatur von Werten um 3 herum ab auf Werte unterhalb von 1.5. Dies weist grundsätzlich erstmal auf eine konstante Steigerung des graphitisch geordneten Anteils an Kohlenstoff mit steigender Temperatur der Hochtemperaturbehandlung hin. Die daraus berechneten Werte für die Ausdehnung der graphitischen Domänen nehmen entsprechend konstant zu, von Werten unterhalb von 7 nm für die bei 1000 °C carbonisierten Proben bis hin zu 17 nm für PKM-9-2400. Ein deutlicher Trend in Abhängigkeit des Porendurchmessers der verwendeten Monolithe ist nicht auszumachen. Im Mittel weisen die Proben mit kleineren Porendurchmessern jedoch etwas kleinere Werte von I_D/I_G und damit größere Werte für L_a auf. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass die kompaktere Struktur und das geringere Porenvolumen der Monolithe mit kleineren Porendurchmessern die Neuordnung der Graphen-Schichten erleichtert, weil eine bessere Vernetzung der Wände untereinander gegeben ist.

Ein Vergleich von I_D/I_G mit Literaturwerten ist nur schwer möglich, da dieser Wert von der Energie des verwendeten Lasers abhängig ist.^[392] Die daraus ermittelten Werte für die Ausdehnung der graphitischen Bereiche liegen mit Werten zwischen 14 und 17 nm nach Behandlung bei 2400 °C im unteren Bereich dessen, was Franklin für nicht-graphitisierende Kohlenstoffe, die bei ähnlichen Temperaturen behandelt wurden, aus Röntgendiffraktogrammen ermittelte.^[105] Auch wenn berücksichtigt werden muss, dass sowohl Franklins Methode als auch die Bestimmung der Domänengrößen aus den Raman-Spektren fehlerbehaftet sind, ist dies ein gutes Indiz dafür, dass die aus Resorcin-Formaldehyd-Polymer hergestellten Monolithe tatsäch-

lich unter die nicht-graphitisierenden Kohlenstoffe fallen. Damit ist keine echte, zu hoher Ordnung führende Graphitisierung des Kohlenstoffes möglich, sondern nur eine begrenzte Anordnung kleiner Bereiche, die jedoch mit steigender Temperatur zunimmt.

Im Folgenden wird betrachtet, wie die Porosität der Kohlenstoff-Monolithe durch die Hochtemperaturbehandlung beeinflusst wird. In Abbildung 160 sind zunächst die Stickstoff-Physisorptionsisothermen von PKM-9 und PKM-725 dargestellt. Es zeigt sich, dass die Mikroporosität des Materials schon bei einer Behandlung bei 1500 °C deutlich abnimmt. Ab 2000 °C sind kaum noch Mikroporen im Kohlenstoff vorhanden, die für Stickstoff zugänglich sind. Dies zeigt sich auch in der Abnahme der BET-Oberfläche der Proben von 512 auf 137 m²·g⁻¹ für PKM-9 und von 720 auf 16 m²·g⁻¹ für PKM-725. Dass PKM-9-2400 nach der Hochtemperaturbehandlung trotz der geringeren Ausgangsoberfläche noch eine deutlich höhere BET-Oberfläche aufweist, ist durch die Mesoporen im Material zu erklären, die, wie der kaum veränderte Verlauf der Hysterese andeutet, keine deutliche Veränderung durch die Hochtemperaturbehandlung zeigen. Die konkreten Werte für die Mikroporenvolumina und BET-Oberflächen aller bei hohen Temperaturen behandelten Monolithe und der jeweiligen Ausgangsproben finden sich in Tabelle 30 auf S. 260.

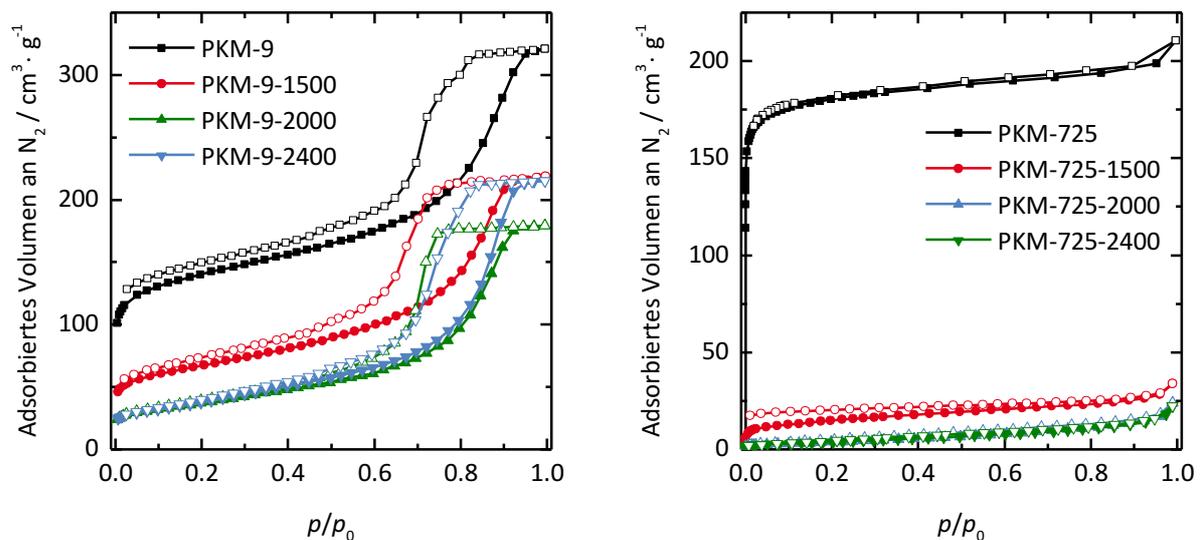


Abbildung 160: N₂-Physisorptionsisothermen (gemessen bei 77 K) von PKM-9 (links) und PKM-725 (rechts) nach Hochtemperaturbehandlung bei 1500, 2000 und 2400 °C.

In Abbildung 161 sind die BET-Oberflächen und Mikroporenvolumina aller Proben gegen die Temperatur aufgetragen, bei der diese behandelt wurden. Es zeigt sich, dass die Abnahme von BET-Oberfläche und Mikroporosität für die Proben unterschiedlicher Porendurchmesser einen ähnlichen Verlauf nimmt. Die aus PKM-9, -25 und -44 erhaltenen Proben zeigen aufgrund der enthaltenen Mesoporen allerdings auch nach der Behandlung bei hohen Temperaturen noch eine gewisse BET-Oberfläche, während die aus PKM-110 und -725 erhaltenen Proben ab einer

Temperatur von 2000 °C kaum noch Oberfläche aufweisen. Mikroporen weist ab einer Temperatur von 2000 °C dagegen keine der Proben mehr auf.

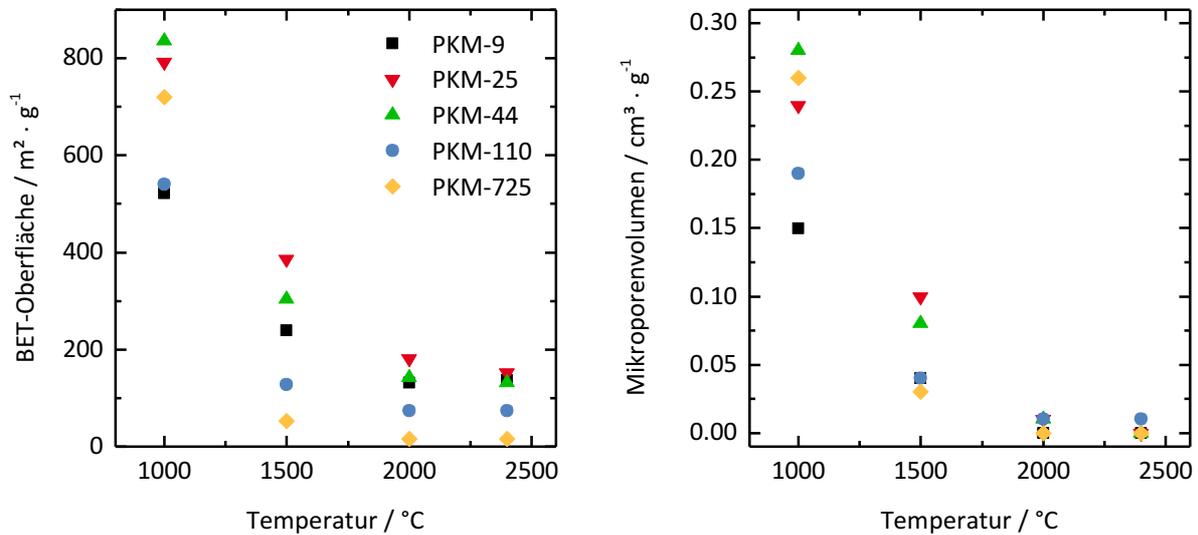


Abbildung 161: BET-Oberfläche (links) und Mikroporenvolumina (rechts) der bei hohen Temperaturen behandelten Monolithe und ihrer Ausgangsproben, aufgetragen gegen die Temperatur.

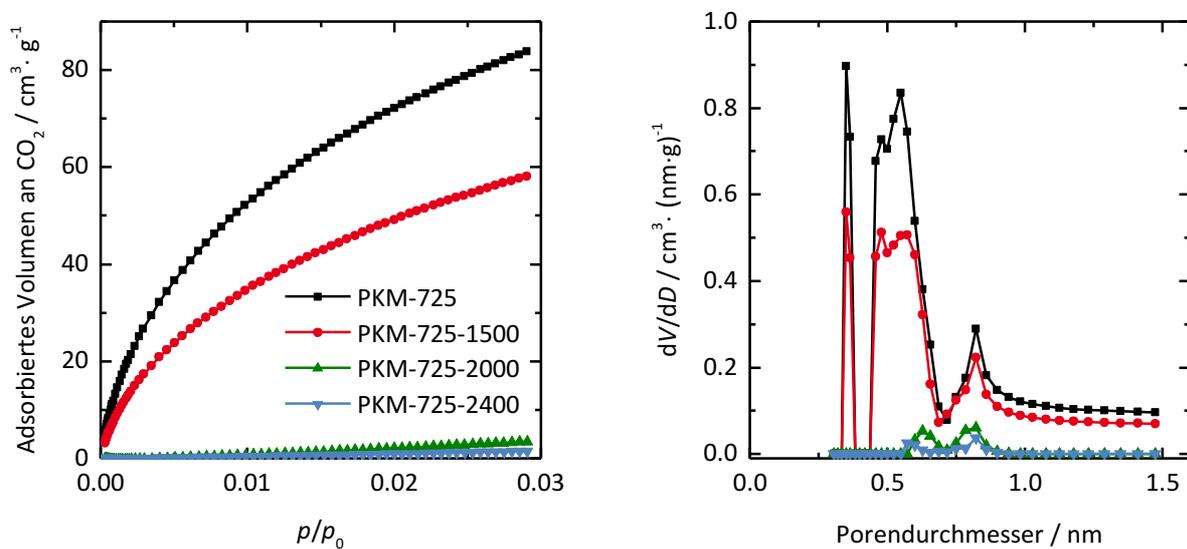


Abbildung 162: CO_2 -Adsorptionsisothermen (gemessen bei 273 K) (links) und Porengrößenverteilungen (rechts) von PKM-725 und PKM-725 nach Hochtemperaturbehandlung bei 1500, 2000 und 2400 °C. Die Porengrößenverteilungen wurden anhand eines NLDFT-Kernels ermittelt.

Auch für das kleinere Kohlenstoffdioxid-Molekül sind ab 2000 °C keine Mikroporen mehr zugänglich, wie CO_2 -Adsorptionsmessungen an der Probenreihe von PKM-725 belegen. Diese sind in Abbildung 162 wiedergegeben. Der einzig feststellbare Unterschied zur Messung mit Stickstoff liegt im messbaren Mikroporenvolumen der Probe PKM-725-1500: Dies ist nach der

CO₂-Messung mit 0.19 cm³·g⁻¹ mehr als sechsmal so hoch wie der aus der N₂-Messung bestimmte Wert von 0.03 cm³·g⁻¹. Nach Behandlung bei 1500 °C liegen demnach viele Mikroporen vor, die für CO₂ noch zugänglich sind, für N₂ allerdings nicht. Für die übrigen Proben zeigen die Mikroporenvolumina aus der N₂- und der CO₂-Messung eine gute Übereinstimmung, die genauen Werte sind ebenfalls in Tabelle 30 angegeben.

Das Verschwinden der Mikroporen durch die Behandlung von Kohlenstoffen bei hohen Temperaturen ist, wie in Abschnitt 1.3.3 erläutert, ein bekanntes Phänomen, das auch in nicht-graphitisierenden Kohlenstoffen zwangsläufig auftritt, wenn sich die Graphen-Schichten neu anordnen, um eine möglichst graphit-ähnliche Anordnung der Schichten zu erreichen.^[104,110]

Die aus den Stickstoff-Physisorptionsisothermen von PKM-9-*T* bestimmten Porengrößenverteilungen sind in Abbildung 163 dargestellt. Die aus der Adsorptionsisotherme ermittelten tatsächlichen Porengrößenverteilungen zeigen nur geringe Unterschiede für die verschiedenen Temperaturen. Für eine Behandlung bei 1500 °C nimmt der Porendurchmesser zunächst leicht ab, für höhere Temperaturen dann aber wieder zu. Ein ähnliches Verhalten weisen die Größenverteilungen der Poreneingänge, die aus der Desorptionsisotherme ermittelt wurden, auf. Lediglich die Probe PKM-9-2000 zeigt eine etwas breitere Verteilung der Poreneingangsdurchmesser als die normal carbonisierte Probe und damit teilweise auch größere Durchmesser. Alles in allem sind die Schwankungen allerdings mit Abweichungen von maximal 1 nm gering und vermutlich statistischen Schwankungen der Porendurchmesser im Material und dem Messfehler der Physisorption zuzuschreiben, dessen genaue Größe allerdings nicht bekannt ist. Die genauen Werte für die mittleren Durchmesser der Poreneingänge finden sich außerdem in Tabelle 30.

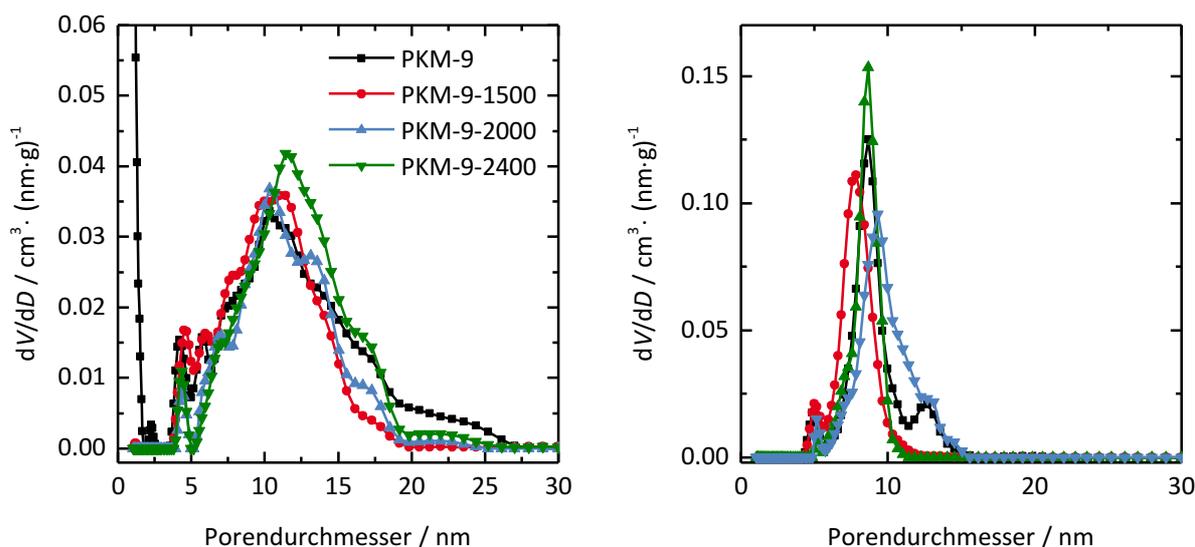


Abbildung 163: Porengrößenverteilungen von PKM-9 nach Hochtemperaturbehandlung bei 1500, 2000 und 2400 °C; berechnet mit QSDFT aus der Adsorptionsisotherme (links) und Desorptionsisotherme (rechts).

Abbildung 164 zeigt die Quecksilber-Intrusionskurven sowie die daraus berechneten Porengrößenverteilungen der Reihe PKM-725-*T*. Die Intrusion des Quecksilbers findet für alle Proben bei einem ähnlichen Druck statt und dementsprechend sind auch die Porengrößenverteilungen fast identisch. Der mittlere Porendurchmesser (siehe auch Tabelle 30) liegt mit Werten zwischen 715 und 727 nm in einem ähnlichen Bereich, insbesondere in Anbetracht der Tatsache, dass bei Porendurchmessern dieser Größenordnung der Messfehler im Bereich von 80 nm liegt.

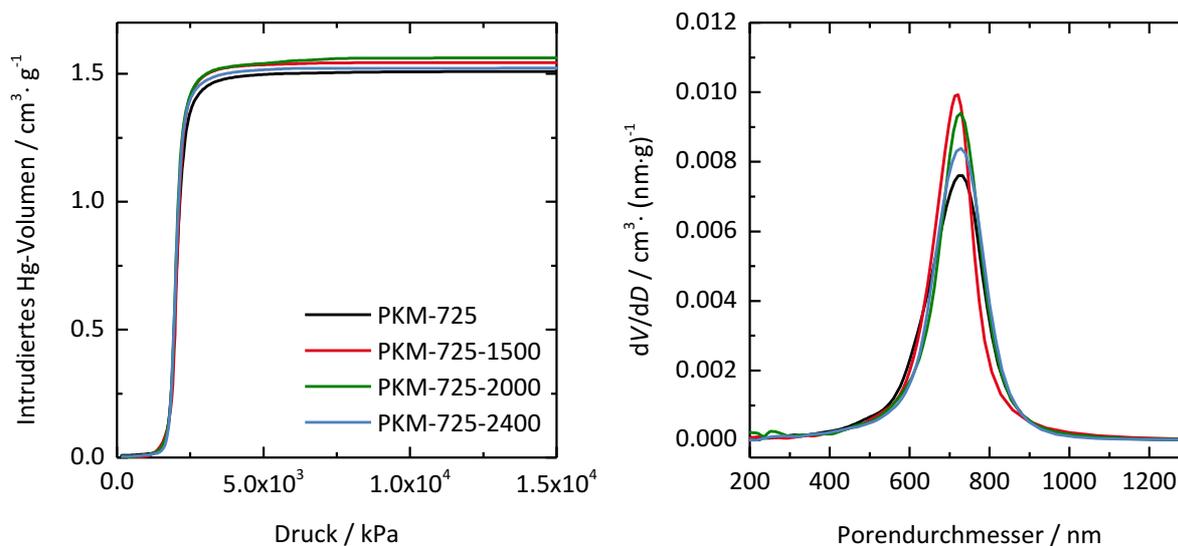


Abbildung 164: Quecksilber-Intrusionskurven (links) und daraus berechnete Porengrößenverteilungen (rechts) von PKM-725 nach Hochtemperaturbehandlung bei 1500, 2000 und 2400 °C.

Die Auftragung des Porendurchmessers gegen die Temperatur, bei der die Proben behandelt wurden, ist für alle fünf unterschiedlichen Porendurchmesser in Abbildung 165 wiedergegeben. Außerdem ist das Meso- bzw. Makroporenvolumen der Proben gegen die Temperatur aufgetragen. Die genauen Werte finden sich ebenfalls in Tabelle 30.

Es wird deutlich, dass kein klarer Trend für eine Zu- oder Abnahme der Porendurchmesser und Porenvolumina mit der Temperatur vorliegt. Während für PKM-44 eine leichte Abnahme des Porendurchmessers mit steigender Temperatur zu beobachten ist, zeigt PKM-110 eine leichte Zunahme desselben. In den übrigen Proben – PKM-9, -25 und -725 – bleibt der Porendurchmesser mehr oder weniger konstant. Gleiches gilt für die Porenvolumina. Tatsächlich können die Porenvolumina besser mit dem Porendurchmesser der Proben korreliert werden als mit der Temperatur, bei der sie behandelt wurden: PKM-25 zeigt beispielsweise eine deutliche Abnahme des Porendurchmessers bei 2400 °C und parallel dazu auch eine deutliche Abnahme des Mesoporenvolumens. Daraus lässt sich schließen, dass die Veränderung der Porenvolumina kein Effekt der Temperatur ist, sondern eher durch die Veränderung des Porendurchmessers zu erklären ist. Die Schwankungen der Porendurchmesser können möglicherweise auf eine statistische Schwankung der Porendurchmesser in den Monolithen zurückzuführen sein, da eine Abhängigkeit von der Temperatur wie erwähnt nicht beobachtet werden kann. Kurz zu-

sammengefasst, kann aus der Betrachtung der Porositätsdaten festgehalten werden, dass die Meso- bzw. Makroporenstruktur der Monolithe während der Hochtemperaturbehandlung intakt bleibt.

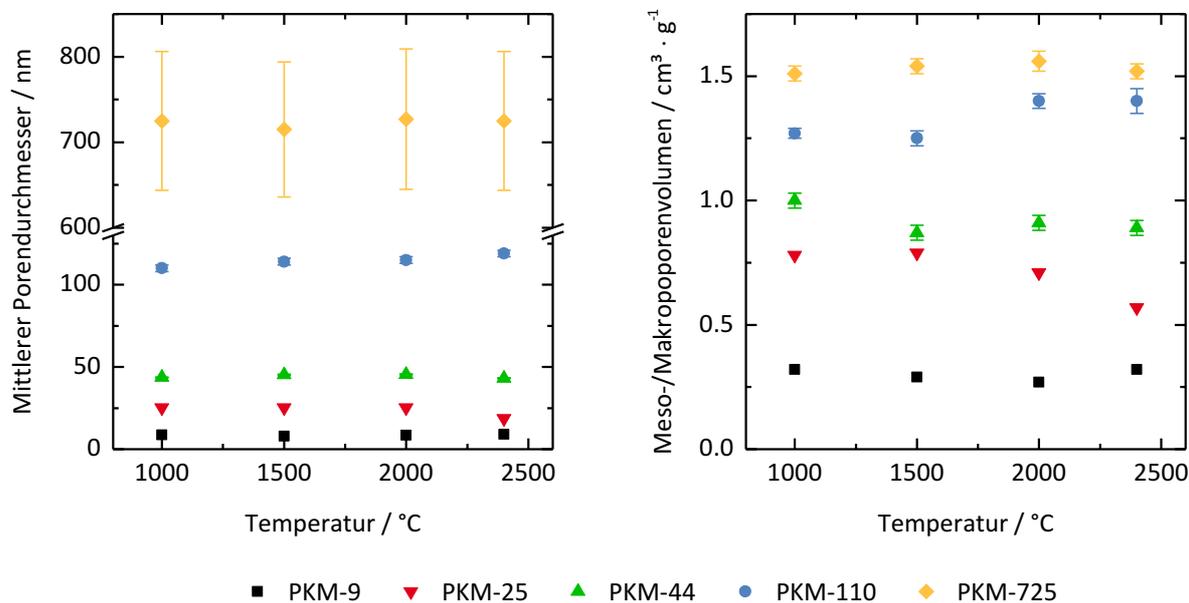


Abbildung 165: Mittlerer Porendurchmesser (links) und Meso- bzw. Makroporenvolumina (rechts) der bei hohen Temperaturen behandelten Monolithe und ihrer Ausgangsproben, aufgetragen gegen die Temperatur.

Tabelle 30: Porendurchmesser D_{Pore} der Meso-/Makroporen aus der Desorption (Des) bzw. der Quecksilber-Porosimetrie (Hg) sowie Mikroporenvolumina^a V_{mikro} , Meso-/Makroporenvolumina $V_{\text{P,meso/makro}}$ und BET-Oberfläche S_{BET} der Monolithe vor und nach Hochtemperaturbehandlung.

	$D_{\text{Pore,Des}}$ /nm	$D_{\text{Pore,Hg}}$ /nm	V_{mikro} /cm ³ ·g ⁻¹	$V_{\text{P,meso/makro}}$ /cm ³ ·g ⁻¹	S_{BET} /m ² ·g ⁻¹
PKM-9	8.7	-	0.15	0.32 ^b	521
PKM-9-1500	8	-	0.04	0.29 ^b	239
PKM-9-2000	8.5	-	0	0.27 ^b	132
PKM-9-2400	9	-	0	0.32 ^b	137
PKM-25	25.3	-	0.24	0.78 ^b	792
PKM-25-1500	25.3	-	0.10	0.79 ^b	386
PKM-25-2000	25.3	-	0.01	0.71 ^b	181
PKM-25-2400	18.8	-	0	0.57 ^b	153

	$D_{\text{Pore,Des}}$ /nm	$D_{\text{Pore,Hg}}$ /nm	V_{mikro} /cm ³ ·g ⁻¹	$V_{\text{P,meso/makro}}$ /cm ³ ·g ⁻¹	S_{BET} /m ² ·g ⁻¹
PKM-44	-	43.6 ± 0.3	0.28	1.00 ± 0.03 ^c	836
PKM-44-1500	-	45.2 ± 0.3	0.08	0.87 ± 0.03 ^c	303
PKM-44-2000	-	45.4 ± 0.3	0.01	0.91 ± 0.03 ^c	142
PKM-44-2400	-	43.1 ± 0.3	0	0.89 ± 0.03 ^c	131
PKM-110	-	110 ± 2	0.19	1.27 ± 0.02 ^c	540
PKM-110-1500	-	114 ± 2	0.04	1.25 ± 0.03 ^c	128
PKM-110-2000	-	115 ± 2	0.01	1.40 ± 0.03 ^c	73
PKM-110-2400	-	119 ± 2	0.01	1.40 ± 0.05 ^c	74
PKM-725	-	725 ± 81	0.26 (0.27)	1.51 ± 0.03 ^c	720
PKM-725-1500	-	715 ± 79	0.03 (0.19)	1.54 ± 0.03 ^c	52
PKM-725-2000	-	727 ± 82	0 (0.01)	1.56 ± 0.04 ^c	16
PKM-725-2400	-	725 ± 81	0 (0)	1.52 ± 0.03 ^c	16

^a kumulatives Volumen der Poren bis 2 nm aus der N₂-Physisorption (QSDFIT, Desorption); in Klammern angegebene Werte wurden aus der CO₂-Physisorption ermittelt (NLDFIT, Adsorption)

^b kumulatives Volumen der Poren von 2 bis 50 nm aus der N₂-Physisorption (QSDFIT, Desorption)

^c Porenvolumen aus der Quecksilber- porosimetrie

Um die Veränderung des Kohlenstoffs während der Hochtemperaturbehandlung aus einem anderen Blickwinkel zu untersuchen, wurden Wasserdampf-Sorptionsmessungen an der Probenreihe PKM-725 durchgeführt.

Die Isothermen von PKM-725 und PKM-725-1500 zeigen den für mikroporöse Kohlenstoffe typischen Verlauf. Auch die Aufnahme von Wasserdampf erfolgt beginnend bei 0.4 in einem sehr ähnlichen Relativdruckbereich. PKM-725-1500 adsorbiert lediglich ein geringeres Volumen an Wasser und zeigt eine im Vergleich zu PKM-725 etwas verzögerte Desorption. Dies steht in Übereinklang mit den CO₂-Adsorptionsmessungen, die für beide Proben ähnliche Porengrößenverteilungen aber unterschiedliche Porenvolumina gezeigt hat. Über die Ursache der verzögerten Desorption des Wasserdampfes in PKM-725-1500 kann nur spekuliert werden. Denkbar wäre allerdings, dass aufgrund der höheren Temperatur, bei der dieser Kohlenstoff behandelt wurde, eine veränderte Wechselwirkung der Wassermoleküle mit dem Wandmaterial besteht. PKM-725-200 und -2400 nehmen kein Wasser auf, da diese Kohlenstoffe keinerlei Mikroporosität mehr aufweisen und die Makroporen deutlich zu groß sind, um mit Wasserdampf gefüllt zu werden.^[329]

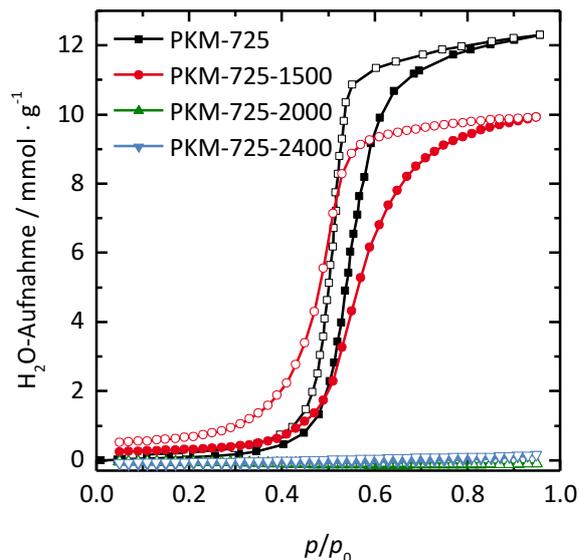


Abbildung 166: Wasserdampf-Sorptionsisothermen (gemessen bei 298 K) von PKM-725 vor und nach Hochtemperaturbehandlung.

Von den Proben der Reihen PKM-9 und -725 wurde außerdem eine thermische Analyse an Luft durchgeführt. Die TG-Kurven zeigen, dass die Verbrennungstemperatur mit der Temperatur, bei der die Monolithe behandelt wurden, zunimmt. Dies kann dadurch erklärt werden, dass der Kohlenstoff einerseits durch die Umordnung stabiler wird und andererseits durch die Abnahme der Mikroporosität eine geringere Angriffsfläche für den Sauerstoff bei der Verbrennung bietet. Wie stark sich die Verbrennungstemperatur verändert, scheint allerdings in irgendeiner Form mit der Größe der Meso- bzw. Makroporen in den Materialien zusammenzuhängen. Ein eindeutiger Trend ist allerdings nicht erkennbar.

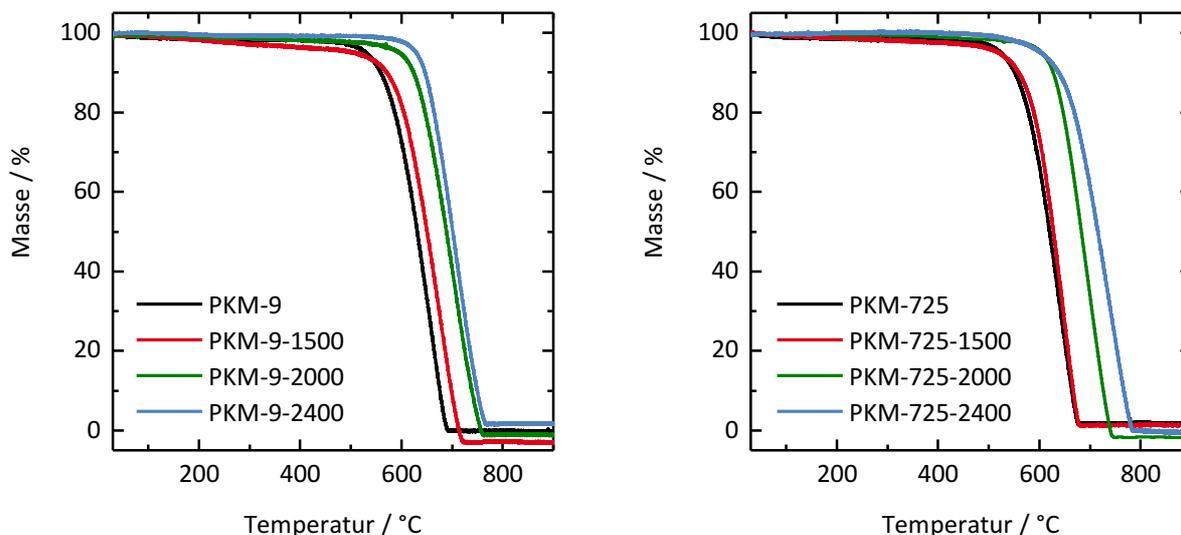


Abbildung 167: TG-Kurven (an Luft, Heizrate: $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) von PKM-9 (links) und PKM-725 (rechts) sowie der entsprechenden Proben nach Hochtemperaturbehandlung bei 1500, 2000 und 2400 $^\circ\text{C}$.

Alles in allem kann festgehalten werden, dass durch die Behandlung monolithischer Kohlenstoffe bei hohen Temperaturen zwar keine richtige Graphitisierung erreicht werden kann, aber immerhin eine Steigerung der Größe der graphit-ähnlich geordneten Bereiche von knapp 7 auf bis zu 17 nm möglich ist. Mesoporöse Proben zeigen dabei etwas bessere Graphitisierungseigenschaften als makroporöse Proben. Materialien wie der CMK-1 oder CMK-8 zeigen zwar einen höheren Graphitisierungsgrad nach Behandlung bei 2000 oder 2400 °C, weisen aber auch eine fast vollständige Zerstörung des Porensystems auf.^[394] Im Gegensatz dazu bleibt das Meso- bzw. Makroporensystem der Monolithe fast vollständig intakt und insbesondere die mesoporösen Proben weisen auch noch nennenswerte BET-Oberflächen von bis zu 150 m²·g⁻¹ auf. Die Mikroporosität verschwindet durch die Hochtemperaturbehandlung erwartungsgemäß vollständig.

4.4 Komposite aus Kohlenstoff-Monolithen und Schwefel

Dieses Kapitel befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung von Kompositen der zuvor diskutierten Monolithe und Schwefel. Analog zur Analyse von Hohlkugel/Schwefel-Kompositen in Abschnitt 4.2 lag ein Augenmerk der Charakterisierung auf der Analyse der Schwefel-Verteilung in den Monolithen.

Zunächst wurden Komposite von Monolithen verschiedener Porendurchmesser und Schwefel hergestellt. Diese wurden anhand von Röntgenpulverdiffraktometrie und Raman-Spektroskopie als Methoden, die kein Vakuum benötigen, sowie Rasterelektronenmikroskopie und Stickstoff-Physisorption, die im Vakuum durchgeführt werden, charakterisiert. Außerdem wurden diese Komposite in Hinblick auf ihre Leistungsfähigkeit als Kathodenmaterial einer Li-S-Zelle untersucht. Das Ziel war, zu analysieren, ob für diese Materialien ein Zusammenhang zwischen Porengröße und elektrochemischer Leistungsfähigkeit besteht.

Für eine weitergehende Analyse der Schwefel-Verteilung wurden Komposite aus makroporösen Monolithen mit verschiedenen Gewichtsanteilen Schwefel hergestellt. für deren Charakterisierung kamen wie zuvor, zunächst Röntgenpulverdiffraktometrie und Raman-Spektroskopie sowie Rasterelektronenmikroskopie und Stickstoff-Physisorption zum Einsatz. Zur Überprüfung der mit diesen Methoden – im Folgenden kurz als „klassische Methoden“ bezeichnet – erhaltenen Ergebnisse wurden die Komposite außerdem mit Neutronenkleinwinkelstreuung untersucht.

Zuletzt wird kurz auf erste Ergebnisse eingegangen, die für die Verwendung einer monolithischen Kathode in einer Li-S-Zelle erhalten wurden. Außerdem wurde eine solche monolithische Kathode in einer Zelle eingesetzt, in der parallel zur Zyklisierung die Bildung makroskopischer Strukturen anhand von Röntgenstrahlung untersucht werden kann. Erste Ergebnisse dieser Untersuchungen werden ebenfalls kurz vorgestellt.

4.4.1 Monolith/Schwefel-Komposite für elektrochemische Untersuchungen

Um die elektrochemische Leistungsfähigkeit (d.h. die erreichbare Kapazität und Zyklenstabilität) von Kompositen der Monolithe und Schwefel als Kathodenmaterial einer Li-S-Zelle zu untersuchen, wurden Proben mit mittleren Porendurchmessern von ungefähr 10, 25, 50, 100 und 700 nm ausgewählt. Dabei war die Zielsetzung, zu analysieren, ob sich ein Zusammenhang zwischen Porengröße und elektrochemischer Leistungsfähigkeit feststellen lässt. Aufgrund der Erkenntnis, dass mikroporöse Kohlenstoffe die Polysulfid-Diffusion besonders gut einschränken,^[227,274,275] während makroporöse Kohlenstoffe dies kaum können,^[227] wäre eigentlich eine Abnahme der elektrochemischen Leistungsfähigkeit mit zunehmendem Porendurchmesser des Kohlenstoffs zu erwarten.

Für diese Untersuchung mussten die Monolithe aufgrund der experimentellen Gegebenheiten allerdings als Pulver eingesetzt werden. In Tabelle 31 sind die aus Stickstoff-Physisorption und Quecksilber-Porosimetrie ermittelten Daten zur Porosimetrie der in der Kugelmühle gemahlten Proben zusammengefasst, die wie zuvor anhand ihres Porendurchmessers als PKM- D_{Pore} benannt sind. Die zugehörigen Isothermen, Intrusionskurven und Porengrößenverteilungen befinden sich im Anhang in Abbildung A54 bis A56. Außerdem kann anhand der in Abschnitt 4.2 für die Kohlenstoff-Hohlkugeln aufgestellten Gleichungen 25 und 26 die mögliche Schwefel-Beladung der Monolithe berechnet werden. Der bei vollständiger Füllung der Mikro- und Mesoporen bzw. Mikro- und Makroporen erreichbare Anteil an Schwefel ist ebenfalls in Tabelle 31 angegeben. Die Berechnung erfolgte wie zuvor unter Annahme der Dichte flüssigen Schwefels ($\rho = 1.819 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$),^[242] da die Imprägnierung wieder aus einer Schmelze des Schwefels erfolgte.

Tabelle 31: BET-Oberfläche S_{BET} , Mikroporenvolumina^a V_{mikro} , Meso-/Makroporenvolumina $V_{\text{P,meso/makro}}$ und mittlerer Porendurchmesser der Meso-/Makroporen D_{Pore} sowie theoretisch mögliche Schwefel-Beladung w_{S} der gemahlten Monolithe.

	S_{BET} / $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	V_{mikro} / $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	$V_{\text{P,meso/makro}}$ / $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	D_{Pore} / nm	w_{S} / $\text{Gew.}\cdot\%$
PKM-10	680	0.20	0.41 ^b	10.2	53
PKM-26	740	0.24	0.79 ^b	26.2	65
PKM-53	683	0.20	0.97 ^c	52.5	68
PKM-114	541	0.19	1.20 ^c	114	72
PKM-712	749	0.26	1.41 ^c	712	75

^a kumulatives Volumen der Poren bis 2 nm aus der N_2 -Physisorption (QSDFIT, Desorption)

^b kumulatives Volumen der Poren von 2 bis 50 nm aus der N_2 -Physisorption (QSDFIT, Desorption)

^c Porenvolumen aus der Quecksilber-Porosimetrie

4.4.1.1 Synthese und Charakterisierung von Monolith/Schwefel-Kompositen

Um möglichst hohe Schwefel-Beladungen für die Verwendung der Komposite als Kathodenmaterial zu erreichen, wurden die Kohlenstoffe mit einer Menge an Schwefel imprägniert, mit der eine Beladung im Bereich der bei vollständiger Füllung der Poren theoretisch möglichen Beladung erreicht werden sollte. Die Herstellung erfolgte wie zuvor durch eine Schmelzimpregnierung bei 155 °C für 12 h.

Die Bestimmung des erreichten Verhältnisses von Kohlenstoff zu Schwefel erfolgte wie für die Komposite aus Kohlenstoff-Hohlkugeln und Schwefel durch thermische Analyse. In Abbildung 168 sind die TG-Kurven der Kohlenstoffe (links) sowie die der Komposite und von Schwefel (rechts) gezeigt. Die reinen Kohlenstoffe verbrennen alle bei Temperaturen zwischen 500 und 700 °C in einer Stufe und zeigen nur eine leichte Abhängigkeit der Verbrennungstemperatur von der Porengröße (siehe Abschnitt 4.3.1.1 für weitere Informationen). Massenverluste unterhalb von 150 °C sind durch am Kohlenstoff adsorbiertes Wasser zu erklären. Die Komposite verbrennen in zwei Stufen und zeigen zusätzlich zur Verbrennung des Kohlenstoffes eine Stufe zwischen 200 und 380 °C, die der Verbrennung des Schwefels zuzuordnen ist. Wie schon für die Hohlkugeln beobachtet, weist Schwefel in den Kompositen zum Teil eine höhere Verbrennungstemperatur auf als elementarer Schwefel. Dieser ist bereits bei einer Temperatur von 330 °C vollständig verbrannt. Auch für diese Proben kann dieses Verhalten vermutlich durch die Adsorption des Schwefels in den Mikroporen des Kohlenstoffs erklärt werden. Nach den ermittelten Massenanteilen des Schwefels w_s sind die Komposite nach dem Schema PKM- $D_{\text{pore}}-w_s$ benannt.

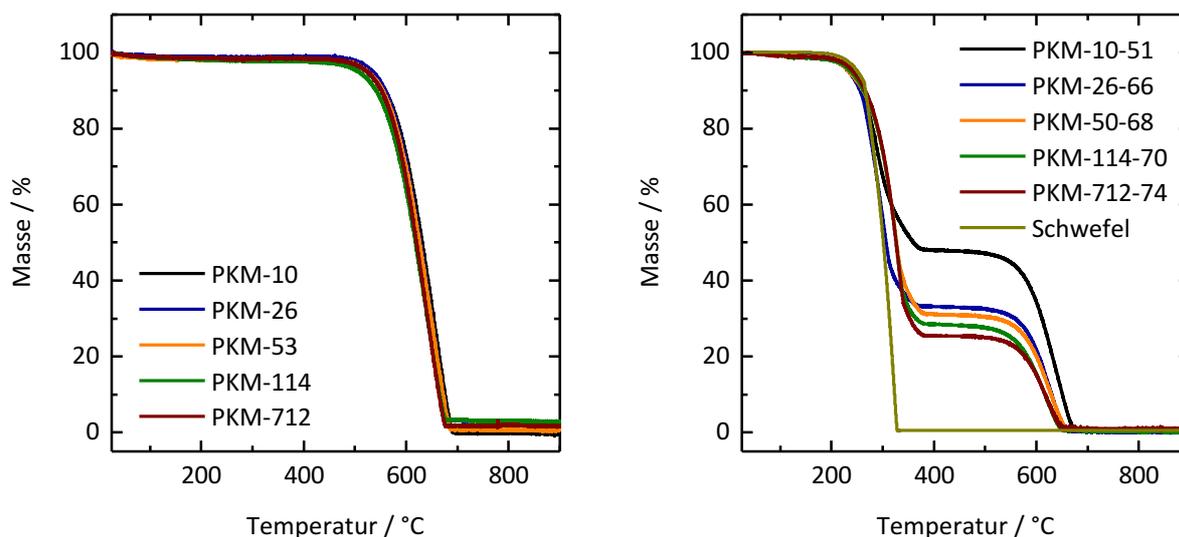


Abbildung 168: Thermogravimetrische Analyse (in Luft, Heizrate: 5 °C·min⁻¹) der Kohlenstoff-Monolithe (links) und der Monolith/Schwefel-Komposite (rechts).

Die aus der thermogravimetrischen Analyse der Komposite erhaltenen Werte für den Wasser-, Schwefel-, und Kohlenstoffanteil sowie die Restmasse nach Verbrennung der Proben sind in

Tabelle 32 wiedergegeben. Für alle Komposite liegt der erhaltene Schwefel-Anteil im Bereich dessen, was bei vollständiger Füllung der Poren in die Proben eingebracht werden könnte.

Tabelle 32: Aus der thermogravimetrischen Analyse ermittelte Wasser-, Schwefel- und Kohlenstoff-Anteile der Monolithe und der Monolith/Schwefel-Komposite sowie ihre Restmasse nach der Thermogravimetrie.^a

	Wasser / %	Schwefel / %	Kohlenstoff / %	Restmasse / %
PKM-10	1.0	-	98.7	0
PKM-10-51	1.1	51.0	47.1	0.5
PKM-26	1.0	-	97.0	2.0
PKM-26-66	0.7	66.1	32.9	0
PKM-53	1.7	-	97.5	0.6
PKM-53-68	0.9	68.0	30.2	0.7
PKM-114	1.3	-	95.6	2.8
PKM-114-70	1.5	70.2	28.0	0.1
PKM-712	1.1	-	97.1	1.6
PKM-712-74	1.1	73.5	24.3	0.9
Schwefel	-	99.5	-	0.6

^a Werte, die in Summe von 100 % abweichen, sind auf die Messungenauigkeit der thermogravimetrischen Analyse zurückzuführen.

Die unterschiedlichen Komposite wurden zunächst mit Röntgenpulverdiffraktometrie und Raman-Spektroskopie analysiert. Abbildung 169 (links) zeigt die erhaltenen Diffraktogramme. Alle Diffraktogramme zeigen Reflexe, die mit denen kristallinen α -Schwefels übereinstimmen. Für die makroporösen Proben könnte sich das Auftreten von Reflexen dadurch erklären lassen, dass die Poren groß genug sind, dass sich kristalliner Schwefel in ihnen bilden kann. Für die mesoporösen Proben ist dies allerdings eher unwahrscheinlich. Daher steht zu vermuten, dass sich der Schwefel nicht nur in den Poren, sondern teilweise auch auf der äußeren Oberfläche der Monolith-Partikel befindet. Die Proben PKM-10-51, PKM-26-66 und PKM-53-68 weisen zudem noch einige weitere Reflexe auf, die nicht durch die bisher immer betrachtete thermodynamisch stabile Phase des α -Schwefels erklärt werden können. In Abbildung 169 (rechts) ist das Diffraktogramm von PKM-26-66 exemplarisch neben dem des α -Schwefels und den Reflexpositionen einer weiteren Phase, des γ -Schwefels (pdf 01-079-1517), dargestellt. Es zeigt sich, dass die zusätzlichen Reflexe von PKM-26-66 sehr gut mit den Reflexlagen im γ -Schwefel übereinstimmen. γ -Schwefel ist eine instabile Modifikation des Schwefels, die durch langsames

Abkühlen einer konzentrierten Lösung von Schwefel in Ethanol oder Schwefelkohlenstoff erhalten werden kann. Er kristallisiert in einem monoklinen Kristallsystem und wandelt sich bei Raumtemperatur in α -Schwefel um.^[64] Möglicherweise erfüllt der Kohlenstoff, der während des Abkühlens nach der Schmelzimpregnierung in Kontakt mit dem Schwefel steht, hier eine ähnliche Funktion wie das Lösungsmittel. Außerdem scheint er die entstehende Phase noch zusätzlich zu stabilisieren, sodass in einigen Proben beide Phasen nebeneinander auftreten, was besonders gut an den unterhalb von $15^\circ 2\theta$ sowie zwischen 20° und $30^\circ 2\theta$ zusätzlich auftretenden Reflexen zu beobachten ist. Da dieses Phänomen für die drei Proben kleinerer Porengröße (10, 26 und 53 nm) beobachtet wird und für die anderen beiden nicht, scheint dieser Effekt durch den beschränkten Raum in den kleineren Poren hervorgerufen zu werden.

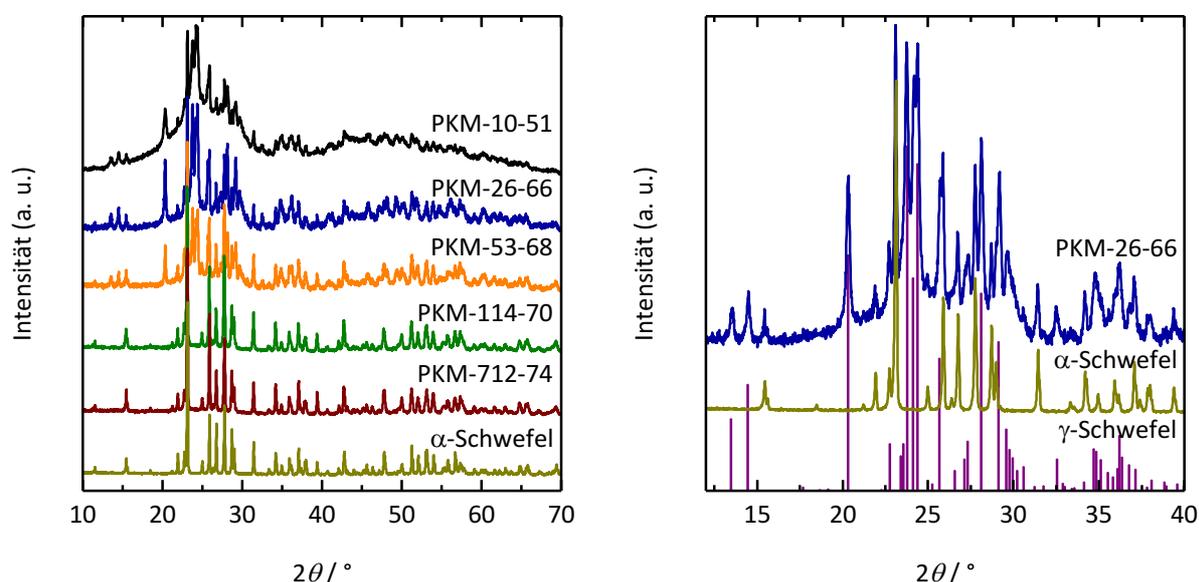


Abbildung 169: Röntgenpulverdiffraktogramme der Monolith/Schwefel-Komposite im Vergleich zum thermodynamisch stabilen α -Schwefel (links) und von PKM-26-66 im Vergleich zu α -Schwefel und den Reflexpositionen von γ -Schwefel (pdf 01-079-1517) (rechts). Die Diffraktogramme sind normiert und zur Erhöhung der Übersichtlichkeit entlang der y-Achse gegeneinander verschoben.

In Abbildung 170 sind die Raman-Spektren der Composite wiedergegeben. Alle Composite weisen deutliche Banden auf, die den Schwingungen des S_8 -Moleküls zuzuordnen sind (siehe Abschnitt 4.2.1.2 für die genaue Zuordnung). Die Banden amorphen Kohlenstoffs sind in allen Proben relativ gering ausgeprägt. Dies stützt die Vermutung, dass sich in allen Proben kristalliner Schwefel außerhalb der Poren des Kohlenstoffs auf der Oberfläche der Partikel befindet.

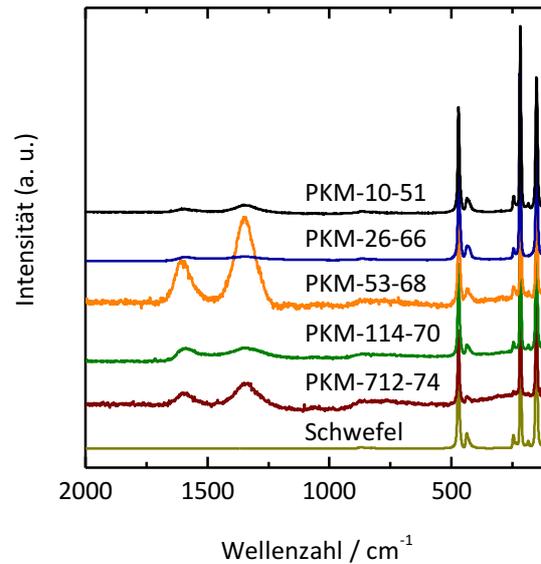


Abbildung 170: Raman-Spektren der Monolith/Schwefel-Komposite im Vergleich zu Schwefel. Die Spektren sind normiert und zur Erhöhung der Übersichtlichkeit entlang der y-Achse gegeneinander verschoben.

Dies wird durch REM-Aufnahmen der Proben bestätigt. In allen Proben findet sich an vielen Stellen eine Fremdphase auf den Monolith-Partikeln. Abbildung 171 zeigt exemplarisch eine REM-Aufnahme von PKM-114-70, auf der dies gut zu beobachten ist. EDX-Spektren, die auf der Fremdphase und der Oberfläche des Monolith-Partikel aufgenommen wurden, sind ebenfalls in Abbildung 171 dargestellt und zeigen einen deutlich erhöhten Schwefel-Anteil in der Fremdphase. Dies lässt darauf schließen, dass es sich hierbei wieder um Schwefel handelt. Die REM-Aufnahmen und EDX-Spektren der übrigen Proben finden sich im Anhang in Abbildung A57.

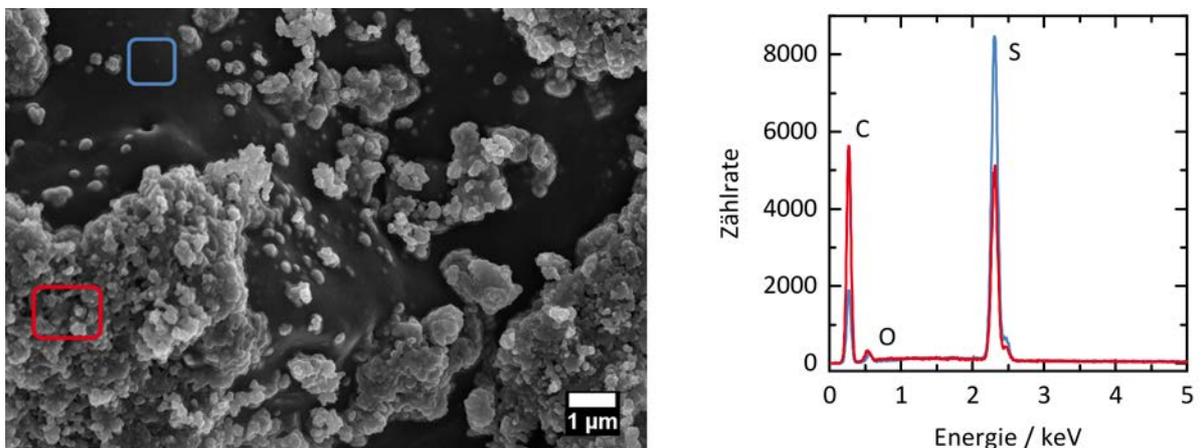


Abbildung 171: REM-Aufnahme (links) und EDX-Spektren (rechts) von PKM-114-70. In der REM-Aufnahme ist durch farbige Rechtecke markiert, welche Bereiche mit EDX vermessen wurden.

Stickstoff-Physisorptionsmessungen an den Kompositen zeigen, dass keine der Proben mehr Porosität aufweist. Die Isothermen sind im Anhang in Abbildung A58 wiedergegeben. Spätestens nach der Vakuum-Behandlung für die Messung der Sorptionsisothermen sind also alle Mikro- und – soweit vorhanden – Mesoporen mit Schwefel gefüllt. Dies ist insbesondere in Hinblick auf die mesoporösen Proben erstaunlich, da die eingebrachte Menge an flüssigem Schwefel relativ genau dem Porenvolumen dieser Proben entspricht. Dass im Rasterelektronenmikroskop trotzdem Schwefel außerhalb der Poren beobachtet werden kann, könnte darauf zurückzuführen sein, dass einige Poren durch Schwefel blockiert werden, ohne tatsächlich gefüllt zu sein.

4.4.1.2 Elektrochemische Charakterisierung der Komposite

Die Zielsetzung der elektrochemischen Charakterisierung der Monolith/Schwefel-Komposite lag vor allem in der Analyse des Einflusses der Porengröße und nicht darin, eine Zelle mit besonders hoher Kapazität und Zyklenstabilität zu erhalten. Aus diesem Grund wurden die Komposite aus dem vorherigen Abschnitt für die elektrochemischen Messungen verwendet, obwohl es für die Leistungsfähigkeit von Kohlenstoff/Schwefel-Kompositen nicht optimal ist, wenn sich der Schwefel nicht vollständig in den Poren des Kohlenstoffs befindet.

Von PKM-10-51 konnte aufgrund der Größe der Partikel und der Härte des Materials selbst nach wiederholtem Mahlen in der Kugelmühle keine stabile Suspension zur Präparation der Kathode erhalten werden. Aus den übrigen Materialien wurden Kathoden hergestellt, die Flächenbelastungen von $1.6 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ (PKM-26-66), $1.8 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ (PKM-53-68 und PKM-114-70) und $1.9 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ (PKM-712-74) aufwiesen. Aufgrund der Größe der Partikel, die durch Mahlen in der Kugelmühle erhalten wurden, wies allerdings keine der Suspensionen, die zur Herstellung der Kathoden verwendet wurden, optimale Eigenschaften auf.* Das E/S-Verhältnis in den Zellen lag wie für die Hohlkugeln bei 10:1 und die Zellen wurden in einem Spannungsbereich zwischen 1.7 und 2.5 V gegen Li/Li^+ zyklisiert. Für den ersten Zyklus wurde eine Rate von C/50 und für die folgenden Zyklen eine Rate von C/5 gewählt.

Abbildung 172 zeigt die Spannungsverläufe des ersten, 100. und 500. Zyklus der Zellen. Fast alle Kurven zeigen während der Entladung Plateaus bei etwa 2.35 und 2.1 V, die, wie in Abschnitt 1.4.2 beschrieben, auf die Reduktion elementaren Schwefels zu langkettigen Polysulfiden (Li_2S_x mit $6 \leq x \leq 8$) sowie deren Weiterreaktion zu kurz-kettigen Polysulfiden (Li_2S_y mit $2 \leq y \leq 6$) und Li_2S zurückzuführen sind. Außerdem zeigen PKM-26-66 sowie PKM-53-68 und in geringerem Ausmaß auch PKM-114-70 während der ersten Entladung ein kurzes Plateau zwischen 1.8 und 1.9 V. Dies kann durch die Zersetzung von Lithiumnitrat an der Kathode erklärt werden, das zugesetzt wurde, um den Polysulfid-Shuttle zu unterdrücken.^[237] Diese Zersetzung scheint bevorzugt bei kleineren Porengrößen aufzutreten, was darauf hindeutet, dass sie durch diese katalysiert wird. Während des Aufladens tritt hauptsächlich ein Plateau auf, das

* Die Präparation der Li-S-Zellen und die elektrochemischen Messungen wurden von Artur Schneider am Institut für Nanotechnologie des Karlsruher Institut für Technologie durchgeführt.

sich von 2.2 bis 2.4 V erstreckt. Lediglich für PKM-712-74 ist ein zweites Plateau bei 2.4 V zu beobachten. Die normalerweise in zwei Stufen ablaufende Re-Oxidation der Lithium(poly)sulfide zu Schwefel (siehe Abschnitt 1.4.2) scheint für diese Proben in einem undefinierten Schritt abzulaufen.

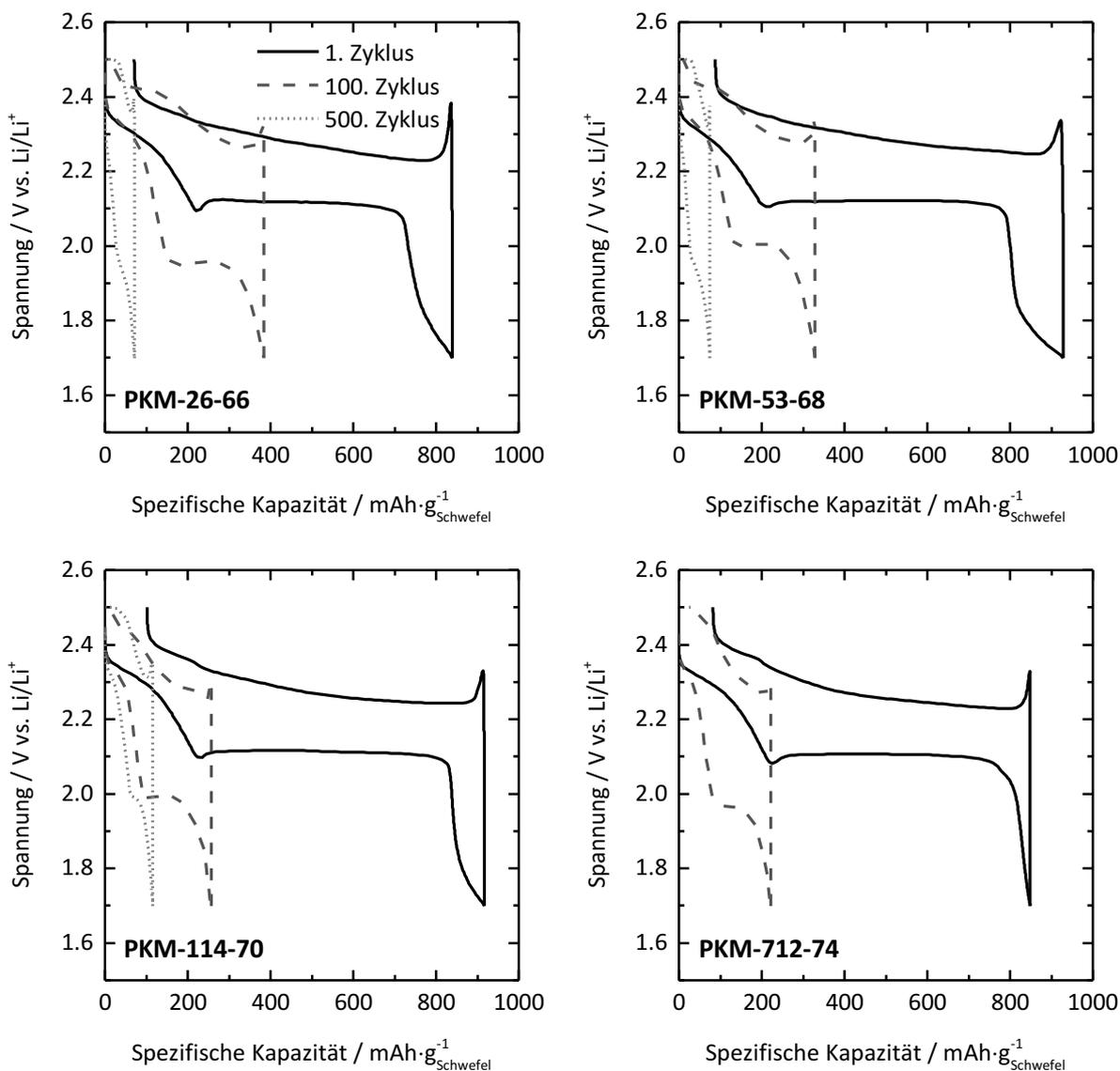


Abbildung 172: Spannungsverläufe der aus den Monolith/Schwefel-Kompositen hergestellten Li-S-Zellen.

Im Verlauf der Zyklisierung sinkt die spezifische Kapazität der Zellen von über 800 mAh·g⁻¹ im ersten Zyklus auf unter 400 mAh·g⁻¹ im 100. Zyklus und etwa 100 mAh·g⁻¹ im 500. Zyklus. (Für PKM-712-70 weist die Zelle ab dem 165. Zyklus keine Kapazität mehr auf.) Mit der Abnahme der Kapazität verkürzen sich alle durch Oxidation und Reduktion des Schwefels auftretenden Plateaus gleichermaßen. Demnach ist die Abnahme der Kapazität auf eine unvollständige Umsetzung des vorhandenen Schwefels zurückzuführen. Diese wiederum könnte durch die großen Schwefelansammlungen außerhalb der Kohlenstoff-Partikel erklärt werden. Außerdem fällt auf,

dass die Kapazität von PKM-114-70 im 100. Zyklus noch deutlich unter der von PKM-26-66 und PKM-53-68 liegt, während sie im 500. Zyklus darüber liegt. Dies wird im Folgenden in Zusammenhang mit den Flächenkapazitäten noch ausführlicher diskutiert werden.

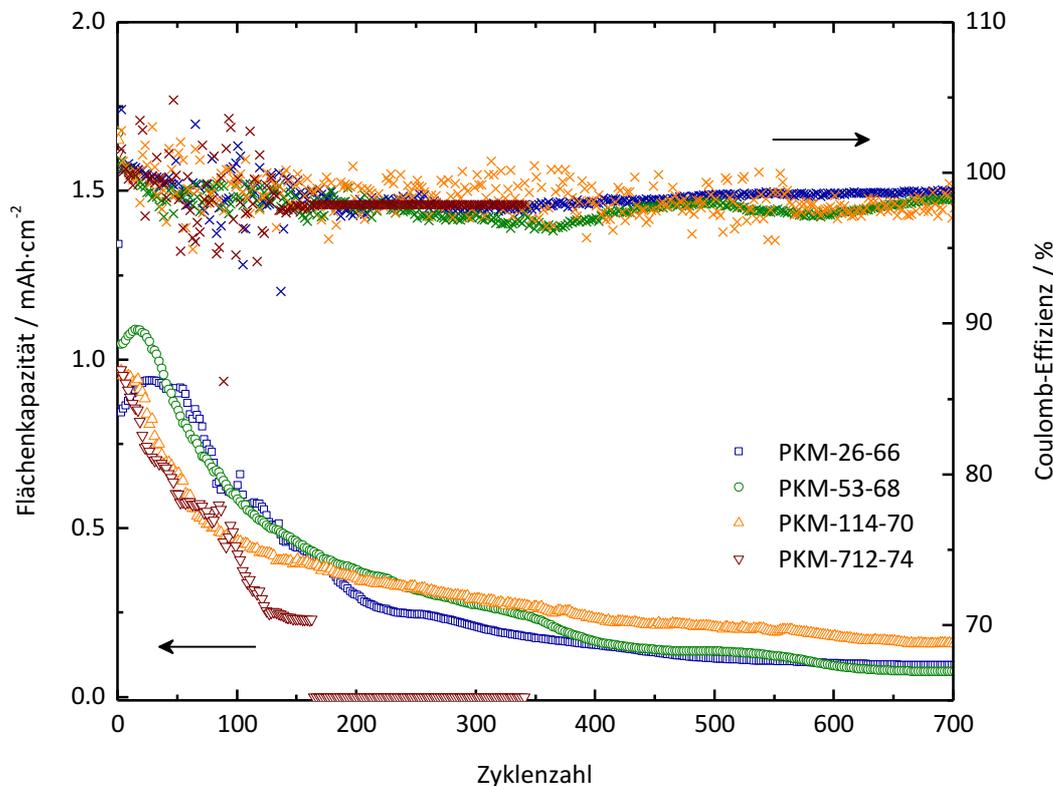


Abbildung 173: Flächenkapazität und Coulomb-Effizienz der aus den Monolith/Schwefel-Kompositen hergestellten Li-S-Zellen aufgetragen gegen die Anzahl der Zyklen.

Diese sind in Abbildung 173 zusammen mit der Coulomb-Effizienz der jeweiligen Zelle gegen die Anzahl der Zyklen aufgetragen. Die Anfangskapazitäten liegen mit Werten zwischen 1,34 und 1,67 mA·h·cm⁻² im mittleren Bereich. Danach sinkt die Kapazität aufgrund der höheren C-Rate zunächst auf Werte um 1 mA·h·cm⁻² und im Anschluss kontinuierlich weiter bis sie mit Ausnahme von PKM-712-74 nach ungefähr 200 Zyklen bei Werten zwischen 0,25 und 0,33 mA·h·cm⁻² liegt. Danach nimmt die Kapazität weniger stark ab, stabilisiert sich allerdings nicht. Die starke Abnahme während der ersten 200 Zyklen ist durch zwei verschiedene Faktoren zu erklären: Zunächst wird während der ersten Zyklen durch die Reduktion von Lithiumnitrat an der Kathode die Kapazität erhöht. Nachdem dieses verbraucht ist, ist die Kapazität einerseits um diesen Beitrag vermindert und andererseits tritt dann der Polysulfid-Shuttle verstärkt auf.^[249,380] Der Polysulfid-Shuttle ist außerdem möglicherweise der Grund dafür, dass auch später keine Stabilisierung der Kapazität zu beobachten ist. Aus den selbst mit 26 nm schon relativ großen Poren der Monolith-Partikel können die Polysulfide vermutlich zu leicht in den Elektrolyten diffundieren. Bei hohen Zyklenzahlen – etwa ab 500 Zyklen – kann außerdem ein Austrocknen der Zelle aufgrund der kontinuierlichen Zersetzung des Elektrolyten

während der Zyklisierung (siehe Abschnitt 1.4.3) die Kapazität der Zellen weiter erniedrigen. Neben den parasitären Reaktionen, die der Schwefel und der Elektrolyt in der Zelle durchlaufen, könnte auch die mittelmäßige Qualität der zur Herstellung der Kathoden verwendeten Suspensionen zur schlechten Leistung der Zellen beitragen. Wenn der Kontakt zum Stromabnehmer schlecht war oder die Kathoden möglicherweise sogar Risse aufwiesen, führt dies ebenfalls zu einer Abnahme der Leistung der Zellen.

Die Coulomb-Effizienz der Zellen streut vor allem bei Zyklenzahlen unter 200 relativ stark, was auf nicht vollständig reversible und erst verzögert reversibel ablaufende Prozesse hindeutet. Bei Zyklenzahlen oberhalb von 500, wenn auch die Kapazität der Zellen weniger stark sinkt, stabilisiert sich die Coulomb-Effizienz ein wenig bei Werten zwischen 97 und 99 %. Werte unterhalb von 99 % bedeuten in der Regel, dass ungewünschte Nebenreaktionen ablaufen,^[256] was sich mit der allgemein schlechten Leistung der Zellen deckt.

Ein Vergleich der Kapazitäten der hier eingesetzten Materialien mit Literaturwerten ist außerordentlich schwierig, weil keine Berichte über vergleichbare Kohlenstoffe gefunden wurden.

In Abbildung 174 ist die Flächenkapazität des 1., 5., 100., 200. und 500. Zyklus ins Verhältnis zum mittleren Porendurchmesser der verwendeten Kohlenstoffe gesetzt. Entgegen der Erwartungen zeigt sich, dass die aus PKM-53-68 hergestellte Kathode im Mittel die höchsten Kapazitäten aufweist, wobei für hohe Zyklenzahlen PKM-114-70 etwas höhere Kapazitäten zeigt. Bei niedrigeren Zyklenzahlen ist die Kapazität dieser Kathode aber deutlich niedriger als die von PKM-53-68. Die schlechtesten Ergebnisse liefert die aus PKM-712-74 hergestellte Kathode, für deren Zelle bereits nach 165 Zyklen keinerlei Kapazität mehr messbar ist. Dies ist auf den sehr großen Durchmesser der enthaltenen Poren zurückzuführen, die keinerlei Einschränkung des Polysulfid-Shuttles ermöglichen. Die für PKM-26-66 erhaltenen Flächenkapazitäten sind teilweise sogar noch niedriger, allerdings weist die Zelle wesentlich länger noch eine messbare Kapazität auf. Die niedrigen Flächenkapazitäten dieser Kathode sind zum einen auf die niedrigere Flächenbeladung mit Schwefel zurückzuführen. Zum anderen könnten sie aber auch noch dadurch zu erklären sein, dass die Monolithe mit kleineren Porendurchmessern härter sind, sich damit schlechter mahlen lassen und dadurch wiederum schlechter zur Herstellung stabiler Suspensionen geeignet sind, die für die Herstellung gleichmäßiger Kathoden benötigt werden. Was für diese These spricht, ist, dass innerhalb der Reihe der etwas weicheren Monolithe, die die Proben PKM-53-68, PKM-114-70 und PKM-712-74 ergeben, der Trend abnehmender elektrochemischer Leistungsfähigkeit mit zunehmendem Porendurchmesser mit dem erwarteten Trend im Wesentlichen übereinstimmt. Dass PKM-114-70 etwa ab dem 350. Zyklus etwas höhere Kapazitäten als PKM-53-68 aufweist, könnte ebenfalls dadurch zu erklären sein, dass aufgrund der weicheren Monolith-Partikel eine stabilere Suspension und damit eine Kathode erhalten wurde, die auf makroskopischer Ebene stabiler ist. Damit würde eine geringe Verschlechterung der Leistung der Zelle aufgrund von Kontaktverlust zum Stromabnehmer oder Rissen in der Kathode auftreten.

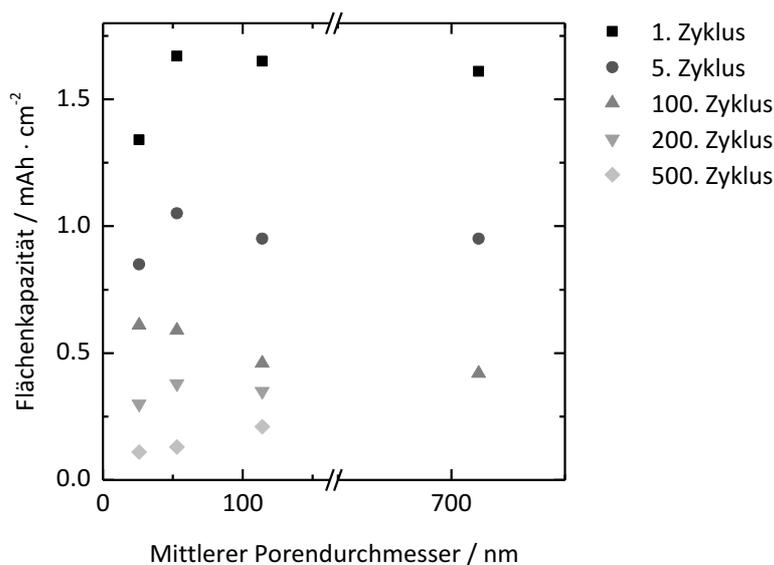


Abbildung 174: Flächenkapazität der aus den Monolith/Schwefel-Kompositen hergestellten Zellen in verschiedenen Zyklen, aufgetragen gegen den mittleren Porendurchmesser der verwendeten Kohlenstoffe.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass für die Verwendung der Monolith/Schwefel-Komposite als Kathodenmaterial noch einiger Optimierungsbedarf hinsichtlich der Präparation der Kathoden besteht. Möglicherweise werden diese Kohlenstoffe am besten in monolithischer Form als Kathode eingesetzt. Trotzdem konnte innerhalb gewisser Grenzen beobachtet werden, dass die Kapazität der hergestellten Kathoden tatsächlich mit steigendem Porendurchmesser abnimmt.

4.4.2 Analyse der Schwefelverteilung in Kompositen aus Monolithen und Schwefel

Da die Analyse der für elektrochemische Messungen eingesetzten Proben mit klassischen Methoden darauf hindeutet, dass Schwefel teilweise außerhalb der Poren vorliegt, obwohl ein dem Porenvolumen entsprechendes Volumen an Schwefel eingesetzt wurde, wird im Folgenden die Schwefel-Verteilung in einem makroporösen Monolithen eingehender untersucht. Hierfür wurde eine Probe mit einer BET-Oberfläche von $1045 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, einem Mikroporenvolumen von $0.38 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, einem Makroporenvolumen von $1.52 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ und einem Makroporendurchmesser von 689 nm gewählt. Die Stickstoff-Physisorptionsmessungen und Quecksilber-Intrusionskurven dieser Probe (PKM-689) sind im Anhang in Abbildung A59 wiedergegeben.

Aus den Porositätsdaten wurde die mögliche Schwefel-Beladung von PKM-689 nach den Gleichungen 25 und 26 berechnet. Die Mikroporen sollten demnach einen Schwefel-Anteil von etwa 41 Gew.-% fassen können und die Makroporen einen Anteil von ungefähr 73 Gew.-%. Bei vollständiger Füllung beider Porensysteme ist eine theoretische Schwefel-Beladung von knapp 78 Gew.-% möglich.

Um zu analysieren, wie die sukzessive Füllung der Poren mit Schwefel abläuft, wurden Komposite aus PKM-689 und Schwefel hergestellt, die Schwefel-Anteile von ungefähr 20, 40, 60

und 70 Gew.-% aufweisen. Die Herstellung erfolgte durch Erhitzen eines Gemisches von Kohlenstoff und Schwefel auf 155 °C für 12 h.

Das genaue Verhältnis von Kohlenstoff zu Schwefel in den Kompositen wurde wieder durch thermische Analyse bestimmt. Die zugehörigen Kurven sind in Abbildung 175 zusammen mit den TG-Kurven von PKM-689 und reinem Schwefel gezeigt. Die Komposite verbrennen wie üblich in zwei Stufen, wobei die erste Stufe (zwischen 200 und 380 °C) der Verbrennung des Schwefels zuzuordnen ist und die zweite Stufe (zwischen 500 und 690 °C) der Verbrennung des Kohlenstoffs. Massenverluste unterhalb von 150 °C sind auf am Kohlenstoff adsorbiertes Wasser zurückzuführen. Auch hier zeigt sich wieder, dass die Verbrennung des Schwefels in den Kompositen teilweise bei einer höheren Temperatur erfolgt als die elementaren Schwefels, was auch in diesem Fall durch Adsorption von Schwefel in Mikroporen zu erklären sein könnte. Im Folgenden sind die Komposite nach den ermittelten Massenanteilen w_s des Schwefels nach dem Schema PKM-689- w_s benannt.

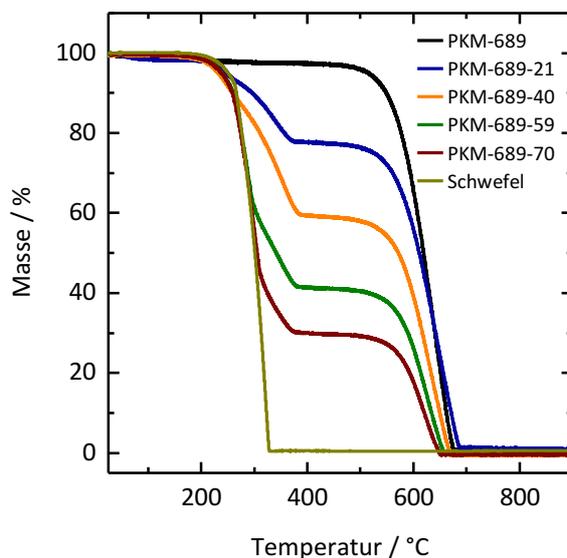


Abbildung 175: Thermogravimetrische Analyse (in Luft, Heizrate: 5 °C·min⁻¹) von Kompositen aus PKM-689 und Schwefel.

Die aus der thermogravimetrischen Analyse der Komposite erhaltenen Werte für den Wasser-, Schwefel-, und Kohlenstoffanteil sowie die Restmasse nach Verbrennung der Proben sind in Tabelle 33 wiedergegeben. Das anvisierte Verhältnis von Kohlenstoff zu Schwefel wurde für alle Komposite in etwa erreicht.

Tabelle 33: Gewünschtes Verhältnis von Kohlenstoff zu Schwefel sowie aus der thermogravimetrischen Analyse ermittelte Wasser-, Schwefel- und Kohlenstoff-Anteile der Monolithe und Monolith/Schwefel-Komposite sowie ihre Restmasse nach der Thermogravimetrie.^a

	gewünschtes C/S-Verhältnis	Wasser / %	Schwefel / %	Kohlenstoff / %	Restmasse / %
PKM-689	-	1.1	-	98.0	0.6
PKM-689-20	80:20	1.7	20.9	76.3	0.8
PKM-689-40	60:40	0.2	40.2	59.7	0
PKM-689-59	40:60	0.3	58.5	41.4	0
PKM-689-70	30:70	0.1	69.7	30.3	0
Schwefel	-	-	99.5	-	0.6

^a Werte, die in Summe von 100 % abweichen, sind auf die Messungenauigkeit der thermogravimetrischen Analyse zurückzuführen.

4.4.2.1 Analyse der Komposite mit klassischen Methoden

Zunächst wurden die Komposite mit Röntgenpulverdiffraktometrie und Raman-Spektroskopie untersucht. Die erhaltenen Diffraktogramme und Spektren sind in Abbildung 176 dargestellt.

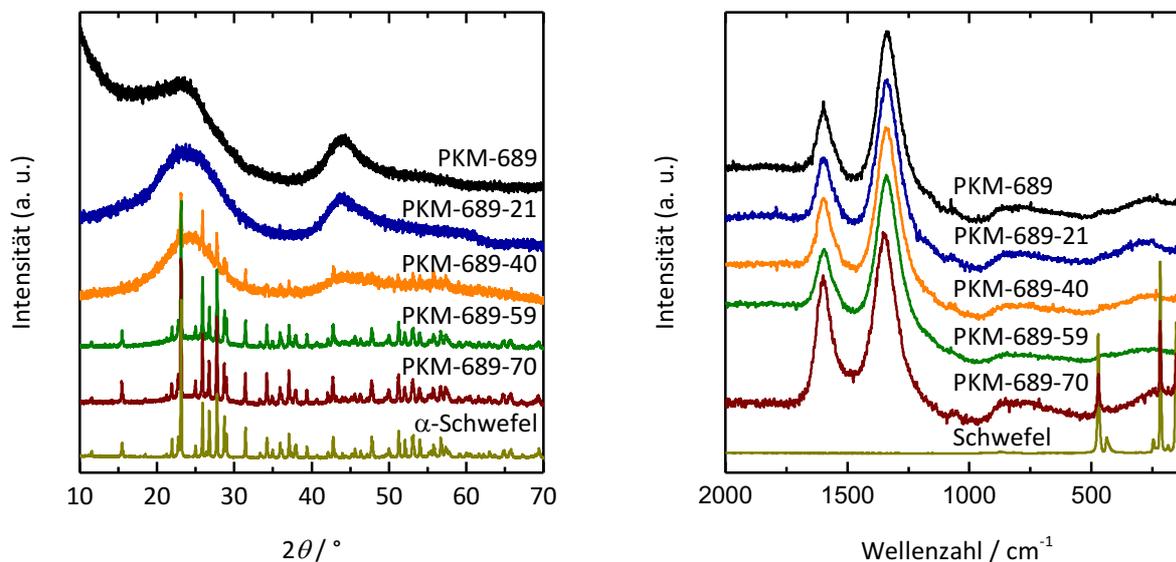


Abbildung 176: Röntgenpulverdiffraktogramme (links) und Raman-Spektren (rechts) von PKM-689, Schwefel sowie Kompositen aus PKM-689 und Schwefel. Die Diffraktogramme und Spektren sind normiert und zur Erhöhung der Übersichtlichkeit entlang der y-Achse gegeneinander verschoben.

Ab einem Schwefel-Anteil von 40 Gew.-% sind in den pXRDs die Reflexe kristallinen α -Schwefels zu beobachten. PKM-689-21 zeigt dagegen nur sehr breite Reflexe, die auf das Vorhandensein amorpher Substanzen hindeuten. Hierbei kann es sich sowohl um den Kohlenstoff als auch um amorphen Schwefel handeln (siehe auch Abschnitt 4.2.3). Daraus lässt sich schließen, dass der Schwefel sich in PKM-689-21 vollständig in den Mikroporen befindet, während er in den Kompositen, die mehr Schwefel enthalten, Kristallite bilden kann, die ausreichend groß sind, um zu Reflexen zu führen. Dies kann entweder durch Kristallisation des Schwefels in den Makroporen des Kohlenstoffs geschehen oder durch seine Kristallisation außerhalb der durch Mahlen erhaltenen Kohlenstoff-Partikel. Dass schon in PKM-689-40 Reflexe kristallinen Schwefels auftreten, obwohl die Mikroporen bis zu 41 Gew.-% Schwefel aufnehmen können sollten, deutet darauf hin, dass entweder nicht alle Mikroporen gefüllt werden können oder dass der Schwefel in den Poren eine geringere Dichte aufweist als flüssiger Schwefel für den die theoretische Beladung berechnet wurde. Dies würde auch das Auftreten kristallinen Schwefels außerhalb der Poren der Monolithe, die für die elektrochemische Charakterisierung eingesetzt wurden, erklären (siehe Abschnitt 4.4.1.1).

Die Raman-Spektren der Komposite zeigen bis zu einem Schwefel-Anteil von 59 Gew.-% nur die Banden amorphen Kohlenstoffs. Erst bei einem Schwefel-Anteil von 70 Gew.-% sind auch die durch Schwingung von S_8 -Molekülen hervorgerufenen Banden zu beobachten (siehe Abschnitt 4.2.1.2 für die Zuordnung der Banden). Dies steht auf den ersten Blick in Widerspruch zu den Röntgendiffraktogrammen. Tatsächlich könnte dieses Verhalten aber einfach durch die mit der jeweiligen Methode analysierte Probenfläche zu erklären sein. Während bei der Röntgendiffraktometrie bei den verwendeten Messparametern eine Kreisfläche eines Durchmessers von 12 mm mit der Röntgenstrahlung bestrahlt wird, hat die analysierte Fläche bei der Raman-Spektroskopie nur einen Durchmesser von ungefähr 1.6 μm . Damit ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Schwefel-Kristall im analysierten Bereich liegt, der ausreichend groß ist, um zu Reflexen im pXRD oder Banden im Raman-Spektrum zu führen, bei der Röntgendiffraktometrie deutlich höher. Dadurch wiederum könnte sich erklären lassen, dass im pXRD schon bei niedrigeren Beladungen Reflexe auftreten als Banden im Raman-Spektrum.

Abbildung 177 zeigt REM-Aufnahmen der Komposite von PKM-689 und Schwefel. Diese zeigen, dass sich die poröse Struktur der Proben durch die Imprägnierung mit Schwefel nur wenig ändert. Lediglich eine leichte Zunahme der Stegdicken mit zunehmendem Schwefel-Anteil ist zu beobachten. Dabei ist überraschend, dass in PKM-689-70 noch so viele Poren zu sehen sind. Wenn davon ausgegangen wird, dass sich zunächst die Mikroporen mit Schwefel füllen, bevor die Füllung der Makroporen beginnt, sollten bei einer Beladung mit 70 Gew.-% Schwefel bereits 60 % des Makroporenvolumens mit Schwefel gefüllt sein. Dass dies nicht der Fall zu sein scheint, kann entweder durch ein Verdampfen des Schwefels im Hochvakuum oder durch größere Schwefel-Ansammlungen außerhalb der durch Behandlung in der Kugelmühle erhaltenen Partikel erklärt werden. Und tatsächlich findet sich, wie Abbildung 178 zeigt, in den Proben PKM-689-59 und PKM-689-70 an einigen Stellen die bei vorherigen Untersuchungen als Schwefel identifizierte Fremdphase auf den Monolith-Partikeln.

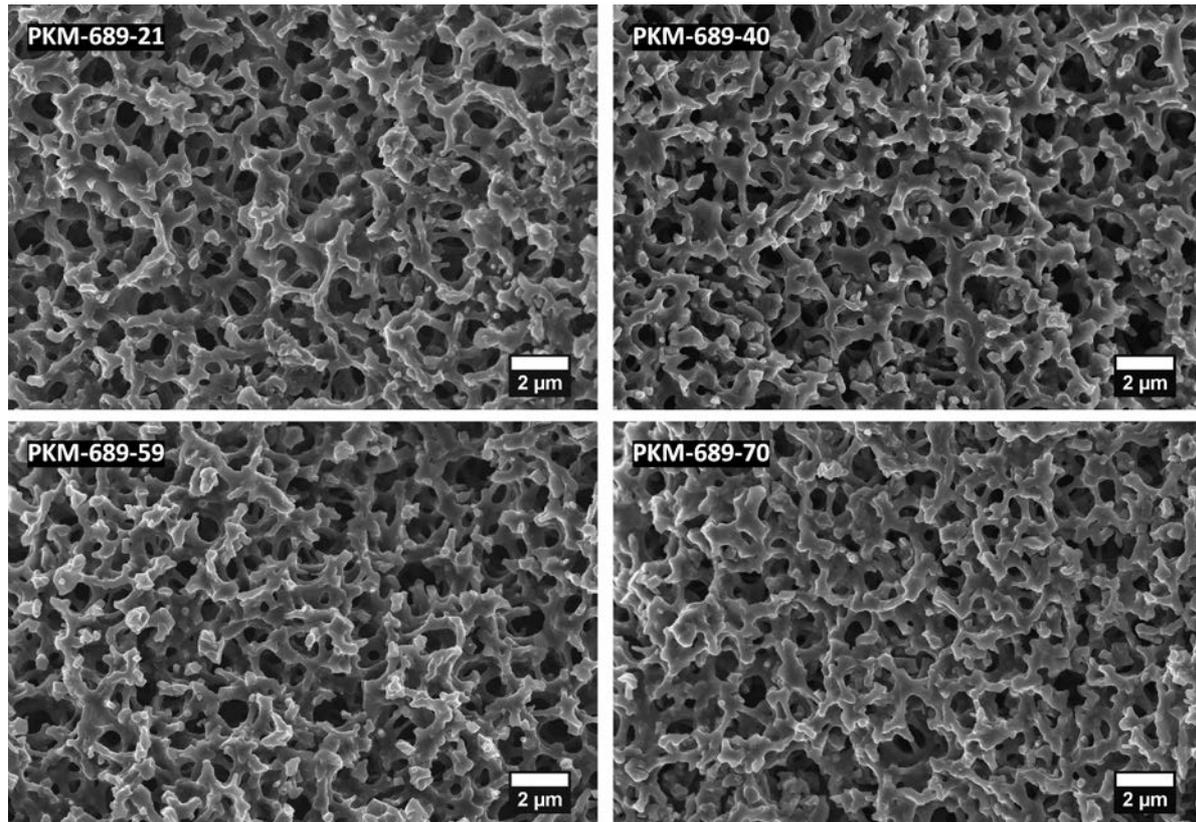


Abbildung 177: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Komposite aus PKM-689 und Schwefel. Für die Aufnahme der Bilder wurden diese mit einer Kohlenstoff-Schicht bedampft.

EDX-Spektren (ebenfalls Abbildung 178), die auf und neben der Fremdphase aufgenommen wurden, zeigen auch für diese Proben einen erhöhten Schwefel-Anteil in der Fremdphase. Daher kann davon ausgegangen werden, dass es sich hierbei wieder um Schwefel handelt. Da nur PKM-689-59 und -70 dieses Verhalten zeigen und die übrigen Proben nicht, kann vermutet werden, dass die Schwefel-Ansammlungen nicht durch das Vakuum hervorgerufen werden, sondern bereits vorher vorhanden sind.

Das Auftreten dieser großen Ansammlungen von Schwefel, obwohl noch freies Makroporenvolumen vorhanden ist, könnte dadurch zu erklären sein, dass das Adsorptionspotential von Makroporen sehr gering ist. Möglicherweise lagert sich aufgrund der starken Wechselwirkungen zwischen Kohlenstoff und Schwefel der Schwefel zunächst auf den Wänden der Makroporen an. Sobald diese attraktiven Kräfte jedoch aufgrund der Dicke der bereits bestehenden Schwefel-Schicht nicht mehr auf den übrigen Schwefel wirken, bilden sich möglicherweise diese Ansammlungen außerhalb der Poren bzw. Partikel. Da im vorherigen Abschnitt allerdings auch auf den mesoporösen Proben Schwefel-Ansammlungen beobachtet werden konnten, obwohl ein Schwefel-Volumen verwendet wurde, das in etwa dem Porenvolumen entspricht, ist es gut möglich, dass hier auch noch weitere Effekte eine Rolle spielen.

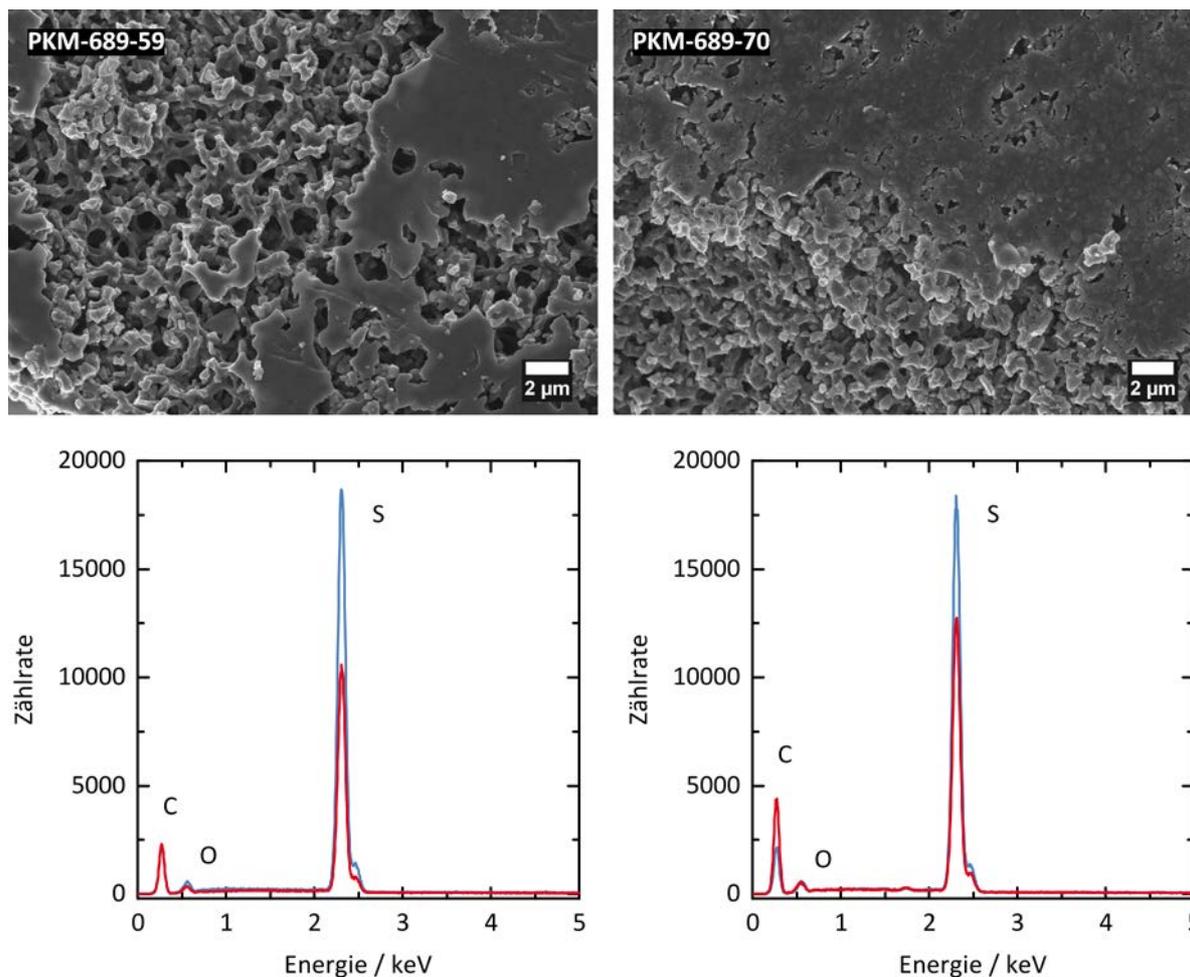


Abbildung 178: Weitere REM-Aufnahmen (oben) und jeweils zugehörige EDX-Spektren (unten) von PKM-689-59 und PKM-689-70. In blau dargestellt sind jeweils die Messungen, die an der Fremdphase durchgeführt wurden und in rot die auf dem Monolithen durchgeführten Messungen.

Die Stickstoff-Physisorptionsisothermen der Komposite in Abbildung 179 zeigen, dass die Porosität der Proben schnell abnimmt: Während PKM-689-21 noch eine BET-Oberfläche von $112 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ aufweist, sind die übrigen Proben unporös. In PKM-689-21 ist demnach noch freies Mikroporenvolumen vorhanden, was sich mit den Ergebnissen der Röntgendiffraktometrie und auch damit deckt, dass die Mikroporen bis zu 41 Gew.-% Schwefel aufnehmen können sollten. Dass PKM-689-40 keinerlei Porosität mehr aufweist, ist bei einer zumindest theoretisch fast vollständigen Füllung der Mikroporen ebenfalls zu erwarten und widerspricht auch nicht der Annahme, dass bereits die Füllung der Makroporen begonnen haben könnte. Gleiches gilt für die beiden übrigen Proben, in denen die Füllung der Makroporen weiter voranschreitet und sich möglicherweise auch Schwefel außerhalb der Poren auf der Partikeloberfläche anlagert. Zusammenfassend kann aus der Analyse von PKM-689- n_5 mit klassischen Methoden geschlossen werden, dass als erstes die Mikroporen des Kohlenstoffs mit Schwefel gefüllt werden bevor die Füllung der Makroporen beginnt. Diese beginnt allerdings schon bei geringeren Schwefel-Anteilen als erwartet, was darauf hindeutet, dass nicht alle Mikroporen mit Schwefel gefüllt

werden können oder dass Schwefel in den Mikroporen eine geringere Dichte annimmt als flüssiger Schwefel. Außerdem scheinen die Makroporen nicht vollständig mit Schwefel gefüllt zu werden, bevor sich kristalliner Schwefel außerhalb der Poren ansammelt.

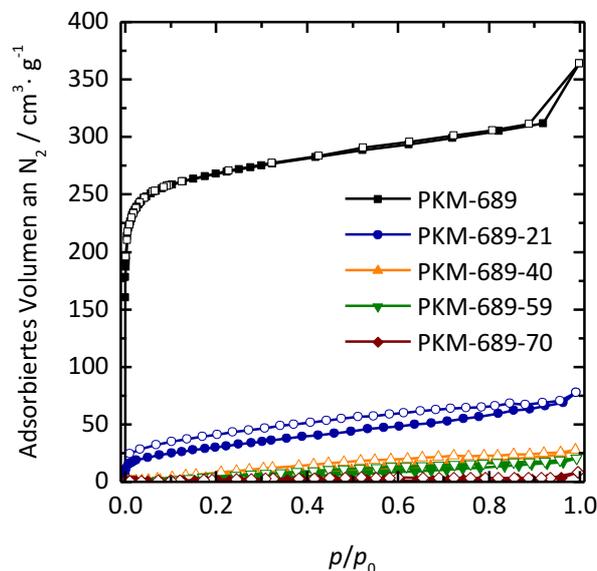


Abbildung 179: N_2 -Physisorptionsisothermen (gemessen bei 77 K) der mit Schwefel beladenen Proben von PKM-689 im Vergleich zur Isotherme von PKM-689.

4.4.2.2 Analyse mit Neutronenkleinwinkelstreuung

Die Ergebnisse der Analyse mit klassischen Methoden sollten mit Neutronenkleinwinkelstreuung überprüft werden. Hierfür wurde der in Abschnitt 4.3.1.3 mit V-SANS analysierte Monolith PKM-650 ausgewählt, weil dieser vergleichbare Porositätsdaten aufweist wie die für die Analyse mit klassischen Methoden verwendete Probe: Die BET-Oberfläche beträgt $937 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, das Mikroporenvolumen $0.34 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ und das Makroporenvolumen $1.55 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Der Makroporendurchmesser liegt im Mittel bei 650 nm. Die zugehörigen Messungen finden sich in Abbildung 130 und im Anhang in Abbildung A32. Die Messung der Komposite erfolgte wie zuvor die Messung von PKM-650 mit V-SANS an der Kleinwinkelstreuanlage KWS-3^[368] bei Streuvektoren von $1.23 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1} \leq q \leq 1.63 \cdot 10^{-1} \text{ nm}^{-1}$ ($d \approx 38 \text{ nm} - 5.1 \mu\text{m}$). Die Untersuchung erfolgte in Form monolithischer Scheiben einer Dicke von 0.8 mm. Wie die Komposite aus Hohlkugeln und Schwefel stellen auch die hier diskutierten Komposite ein Dreiphasensystem aus Kohlenstoff, Schwefel und Luft dar, weshalb eine Kontrastanpassung nötig war. Für diese wurden sowohl Toluol- d_8 als auch D_2O untersucht.

Die Analyse dieser Komposite bringt einige Schwierigkeiten mit sich. Zunächst zeigen die Streukurven solch ungeordneter Materialien keine scharfen Reflexe, deren Veränderung durch die Imprägnierung mit Schwefel erste Hinweise auf dessen Verteilung liefern könnte. Zudem hat sich bei der Analyse der reinen Kohlenstoffe in Abschnitt 4.3.1.3 gezeigt, dass die Interpretation der aus den Streukurven erhaltenen Segmentlängenverteilungen recht kompliziert ist.

Dazu kommt noch, dass auch die für die Kontrastanpassung des Kohlenstoffs in Frage kommenden Lösungsmittel Toluol- d_8 und D_2O zu Problemen führen können: Toluol- d_8 kann im Verlauf der Messung verdampfen und den Schwefel auflösen. D_2O dagegen zeigt eine sehr schlechte Benetzung des Kohlenstoffs. Auch das Auftreten von geschlossener Porosität, die in den V-SANS-Messungen sichtbar, aber für eine Kontrastanpassung nicht zugänglich wäre, kann Schwierigkeiten nach sich ziehen. Trotz all dieser Herausforderungen soll an dieser Stelle versucht werden, die Streukurven von Kompositen aus Kohlenstoff-Monolith und Schwefel auszuwerten.

Es wurden Komposite untersucht, die ähnliche Schwefel-Beladungen aufwiesen wie die mit klassischen Methoden analysierten Komposite. Die konkreten Beladungen lagen bei 21, 37, 56 und 68 Gew.-%. Abbildung 180 zeigt die V-SANS Kurven der Komposite im Vergleich zur Kurve des unbeladenen Kohlenstoffs. Bis auf PKM-650-68 nehmen alle Kurven einen sehr ähnlichen Verlauf und weisen hauptsächlich Unterschiede in den Intensitäten auf. Aufgrund der Komplexität des vorliegenden Systems kann ohne Kontrastanpassung des Kohlenstoffs keinerlei Aussage über die Ursache der unterschiedlichen Intensitäten getroffen werden.

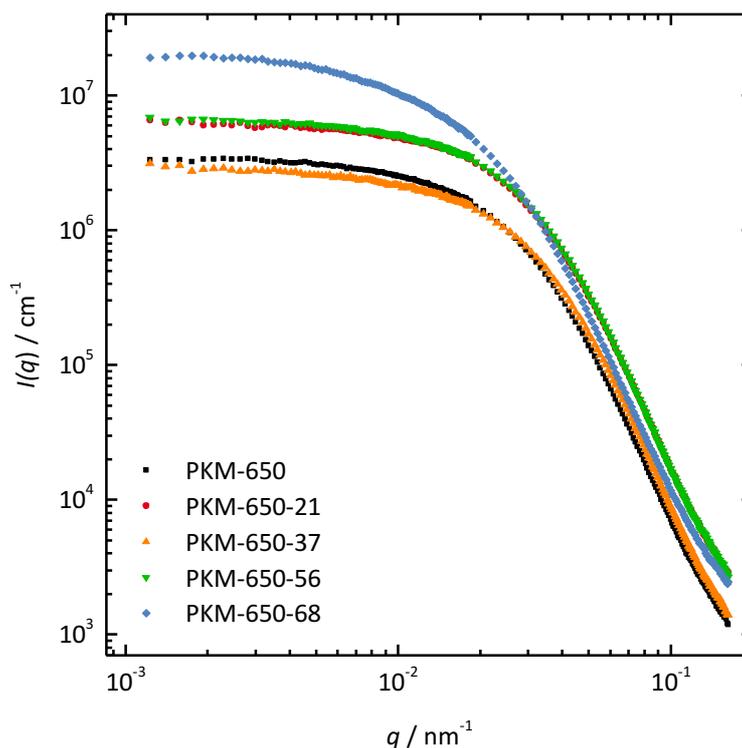


Abbildung 180: V-SANS-Kurven des Kohlenstoff-Monoliths PKM-650 sowie von Kompositen aus PKM-650 und Schwefel.

Zu diesem Zweck wurde zunächst die Kontrastanpassung des reinen Kohlenstoffs sowohl mit Toluol- d_8 als auch mit D_2O untersucht. In Abbildung 181 sind die Streukurven des Monolithen vor und nach Kontrastanpassung einander gegenübergestellt. Für die Kontrastanpassung mit D_2O wurde dabei die im vorherigen Abschnitt diskutierte gemahlene Probe PKM-689 verwen-

det. Die Kurven nach Kontrastanpassung zeigen beide grundsätzlich einen ähnlichen Verlauf wie die Streukurve des trockenen Kohlenstoffs und unterscheiden sich von dieser vor allem in der Streuintensität. Für den Fall einer vollständigen Kontrastanpassung wäre allerdings ein kontinuierliches Abfallen der Streukurve ohne irgendwelche besonderen Merkmale zu erwarten. Dies deutet darauf hin, dass für keines der verwendeten Lösungsmittel eine vollständige Füllung der Poren mit diesem erreicht wurde. Im Falle der Verwendung von Toluol- d_8 ist dies vermutlich auf ein Verdampfen des Lösungsmittels aus der nicht vollständig dichten Messzelle zurückzuführen. Auch das Auftreten geschlossener Porosität, die für Toluol- d_8 nicht zugänglich ist, ist denkbar. Mindestens ein Teil der Poren scheint jedoch gefüllt zu sein, da eine Abnahme der Streuintensität und ein Abfallen der Kurve bei kleinen Streuvektoren zu beobachten ist. Im Gegensatz dazu nimmt die Streuintensität bei Verwendung von D_2O als Kontrastanpassungsmittel sogar zu. Außerdem deutet der Verlauf der Kurve bei kleinen Streuvektoren ($q < 2 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$) darauf hin, dass die Probe so stark streut, dass eine Sättigung des Detektors erreicht ist. Dies kann nur dadurch zu erklären sein, dass das D_2O sich ausschließlich in den Mikroporen des Kohlenstoffs befindet und damit einerseits zu einer Erhöhung des Streukontrastes zwischen Wand und Poren und andererseits zu einer Erhöhung des Streukontrastes zwischen den gemahlten Partikeln und ihrer Umgebung führt. D_2O ist somit zur Kontrastanpassung dieses Kohlenstoff-Systems nicht geeignet.

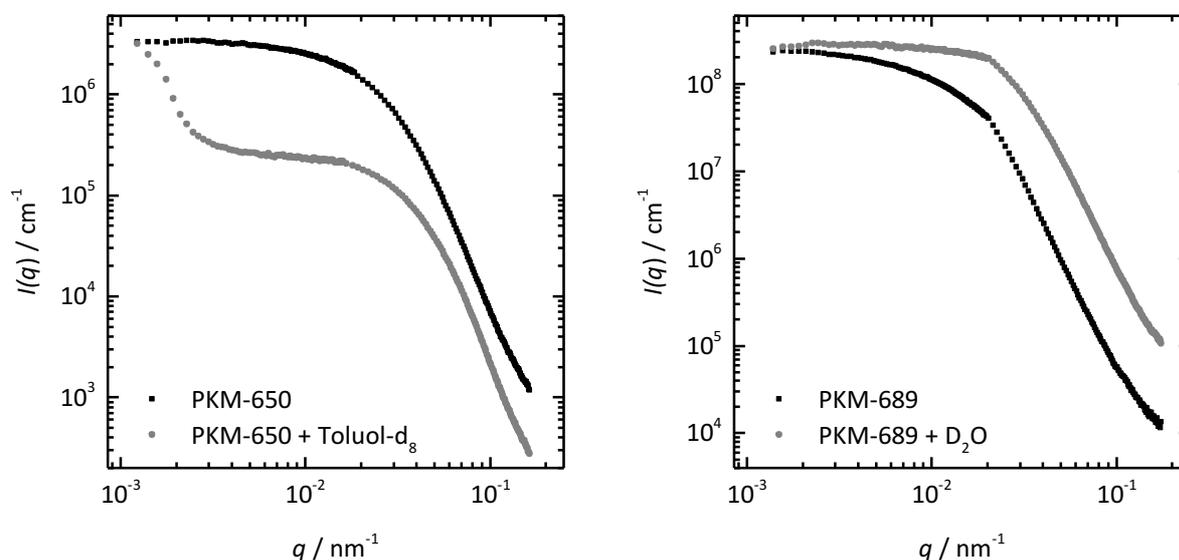


Abbildung 181: V-SANS-Kurve von PKM-650 im Vergleich zur Kurve nach Kontrastanpassung mit Toluol- d_8 (links) und V-SANS-Kurve von PKM-689 im Vergleich zur Kurve nach Kontrastanpassung mit D_2O (rechts).

In Abbildung 182 sind die bei Kontrastanpassung des Kohlenstoff-Monolithen mit Toluol- d_8 und D_2O ablaufenden Prozesse jeweils veranschaulicht.

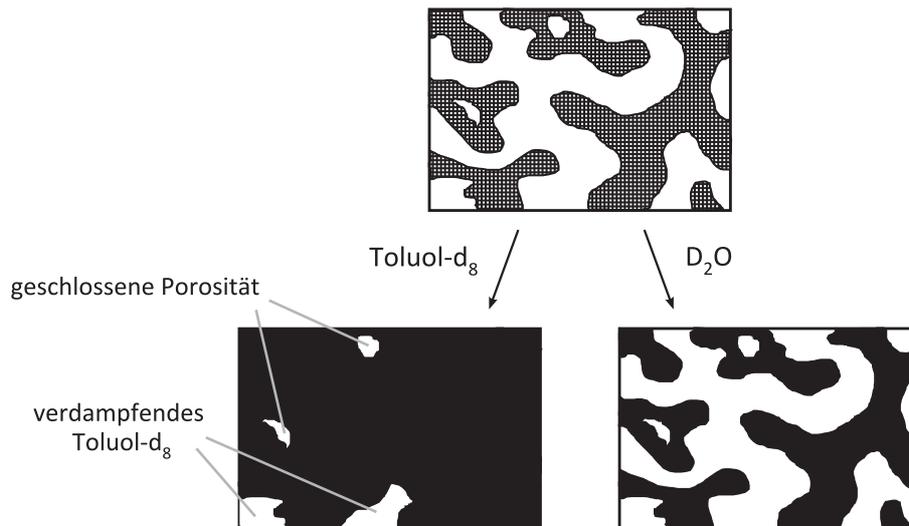


Abbildung 182: Schematische Darstellung der bei Kontrastanpassung mit Toluol- d_8 und D_2O ablaufenden Prozesse.

Trotz der Probleme, die eine Kontrastanpassung mit Toluol- d_8 mit sich bringt, sollen die Ergebnisse der Kontrastanpassung der Monolith/Schwefel-Komposite mit diesem im Folgenden kurz vorgestellt werden. Die dabei erhaltenen Streukurven sind in Abbildung 183 gezeigt. Zum Vergleich der Intensitäten ist außerdem die Kurve von PKM-650-68 vor Kontrastanpassung noch einmal abgebildet.

Bis auf PKM-650-68 + Toluol- d_8 fallen alle Kurven bei kleinen Streuvektoren zunächst ab. Danach zeigen sie einen ähnlichen Verlauf wie die Streukurven vor der Kontrastanpassung. Dabei weisen PKM-650 + Toluol- d_8 und PKM-650-56 + Toluol- d_8 eine ähnliche Streuintensität auf. Die Intensität von PKM-650-21 + Toluol- d_8 ist dagegen geringer und die von PKM-650-37 + Toluol- d_8 höher. Die Streuintensität der Komposite nach Kontrastanpassung korreliert dementsprechend nicht, wie eigentlich zu erwarten gewesen wäre, mit dem enthaltenen Schwefel-Anteil. Daraus lässt sich schließen, dass die Intensität der Kurven nach Kontrastanpassung vor allem durch Verdampfen des Toluols beeinflusst wird und damit nicht zur Interpretation der Kurven herangezogen werden kann. Eine quantitative Auswertung der Streukurven mit der CLD-Methode ist daher ebenfalls nicht möglich. Allerdings können anhand des Verlaufs der Kurven Unterschiede festgestellt und zumindest einige qualitative Aussagen getroffen werden.

So nehmen die Streukurven von PKM-650 + Toluol- d_8 und PKM-650-21 + Toluol- d_8 sowie die von PKM-650-37 + Toluol- d_8 und PKM-650-56 + Toluol- d_8 jeweils einen sehr ähnlichen Verlauf. Dies bedeutet, dass die Proben jeweils ein sehr ähnliches Porensystem aufweisen. Im Falle von PKM-650 + Toluol- d_8 und PKM-650-21 + Toluol- d_8 weist es außerdem darauf hin, dass die Makroporen von PKM-650-21 nicht mit Schwefel gefüllt sind. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus der klassischen Analyse. Für PKM-650-37 und PKM-650-56 könnte es bedeuten, dass sich in beiden Proben Schwefel in den Makroporen befindet. Wird der Verlauf der Kurven genauer verglichen, zeigt sich, dass die Kurven von

PKM-650-37 + Toluol- d_8 und PKM-650-56 + Toluol- d_8 nach dem Plateau, das alle Kurven aufweisen, etwas steiler abfallen als die Kurven von PKM-650 + Toluol- d_8 und PKM-650-21 + Toluol- d_8 . Dies könnte bedeuten, dass die Verteilung der vorliegenden Makroporen etwas schmäler ist als in den anderen Proben, was ein weiterer Hinweis auf das Vorhandensein von Schwefel in diesen ist.

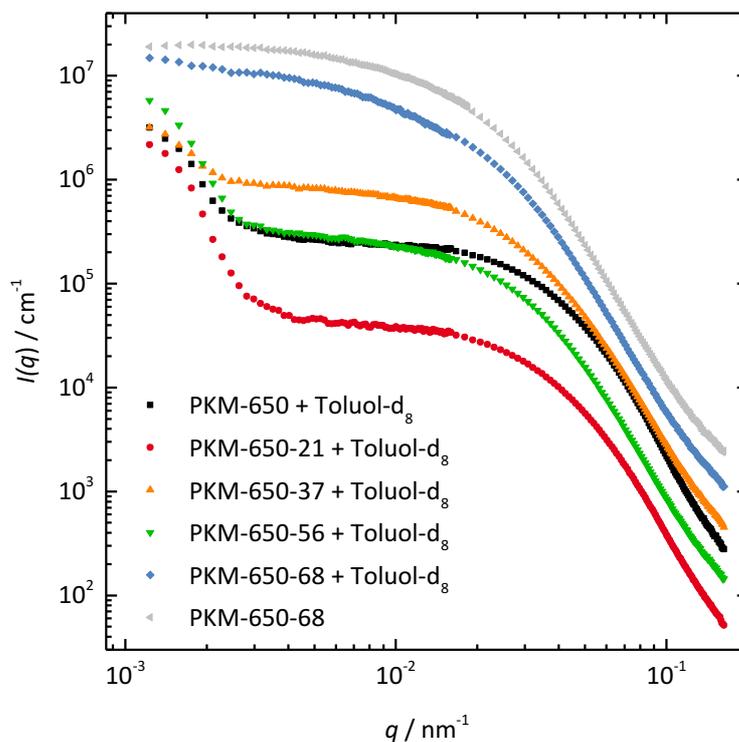


Abbildung 183: V-SANS-Kurven von PKM-650 sowie von Kompositen aus PKM-650 und Schwefel nach Kontrastanpassung mit Toluol- d_8 .

PKM-650-68 + Toluol- d_8 nimmt dagegen einen deutlich anderen Verlauf. Die Streukurve zeigt keine Abnahme der Intensität bei sehr kleinen Streuvektoren und weist nur insgesamt eine etwas niedrigere Intensität gegenüber der Kurve der nicht-angepassten Probe PKM-650-68 auf. Außerdem fallen sowohl die Streukurve von PKM-650-68 als auch die von PKM-650-68 + Toluol- d_8 steiler ab als die übrigen Kurven. Dies deutet darauf hin, dass in dieser Probe noch mehr Schwefel in den Poren vorhanden ist. Die wesentlich höhere Intensität dieser Streukurven könnte außerdem auf die Anwesenheit von Schwefel an der äußeren Oberfläche des Monolithen hinweisen. Dieser würde auch die Zugänglichkeit der Poren für Toluol- d_8 herabsetzen und damit dazu führen, dass kaum eine Abnahme der Streuintensität gegenüber der Kurve vor Kontrastanpassung zu beobachten ist.

Aus den hier beschriebenen Schlussfolgerungen ergibt sich das in Abbildung 184 dargestellte Schema für die Füllung der Poren des Monolithen mit Schwefel.

Alles in allem ist die Interpretation der hier gezeigten Streukurven aufgrund des Verdampfens des Toluols recht schwierig. Die Streukurven liefern jedoch einige Hinweise darauf, dass die

Analyse mit klassischen Methoden zu weitgehend richtigen Ergebnissen in Bezug auf die Verteilung des Schwefels in makroporösen Monolithen führt. D_2O kam als alternatives Lösungsmittel zur Kontrastanpassung nicht in Frage, da seine schlechte Benetzbarkeit des Kohlenstoffs dazu führt, dass die Makroporen nicht mit D_2O gefüllt werden.

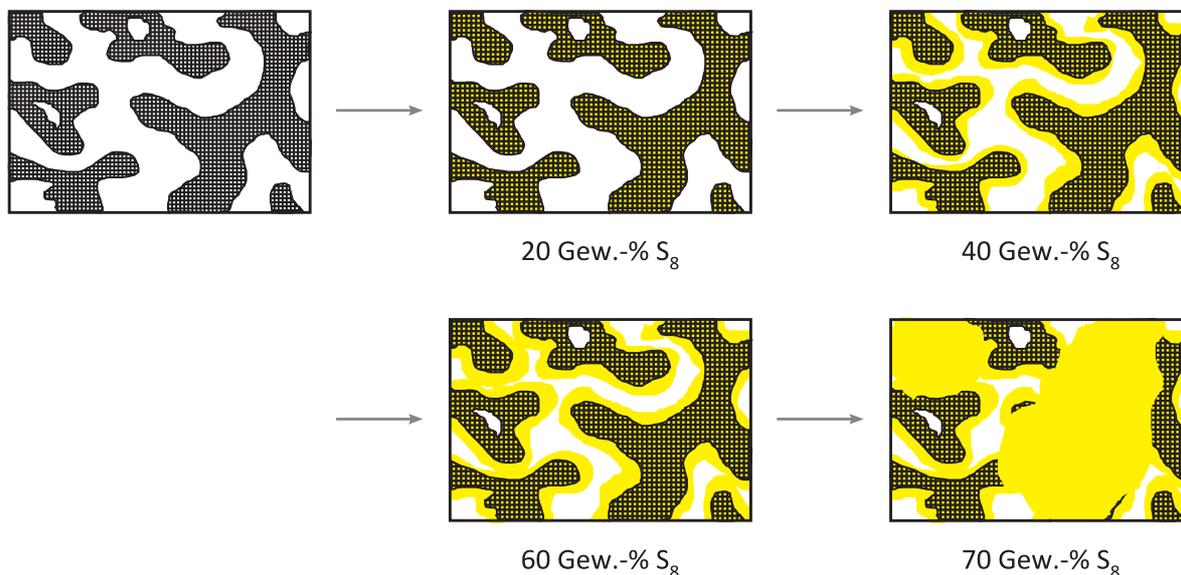


Abbildung 184: Schematische Darstellung der sukzessiven Füllung der Poren des Kohlenstoff-Monolithen mit Schwefel.

4.4.3 Verwendung als Kathode in monolithischer Form

Für die Anwendung der Kohlenstoffe als monolithische Kathode war zunächst vor allem eine einfache Verarbeitung des Monolithen wichtig. Da die Proben mit größeren Poren etwas weicher und leichter zu bearbeiten sind, wurde ein Monolith mit einem relativ großen Makroporendurchmesser von 415 nm und einem Makroporenvolumen von $2.05 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ gewählt. Dieser wies außerdem eine BET-Oberfläche von $1561 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und ein Mikroporenvolumen von $0.59 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ auf. (Die zugehörige Quecksilber-Intrusionskurve und Stickstoff-Physisorptionsmessung sind im Anhang in Abbildung A60 wiedergegeben.) Dieser Monolith wurde mit einem Laser auf die benötigte Größe zugeschnitten.* Die Imprägnierung mit Schwefel erfolgte durch Verwendung eines Li_2S_8 -haltigen Elektrolyten.

Im Folgenden wird zunächst auf die Verwendung einer solchen monolithischen Kathode in einer Knopfzelle eingegangen. Hiermit sollte sichergestellt werden, dass eine solche Kathode grundsätzlich für die *operando*-Untersuchung verschiedener Prozesse geeignet ist. In der Folge wurde eine Kathode dieses Typs dann eingesetzt, um in einer speziellen Zelle während der Zy-

* Die Präparation der Kathoden und Li-S-Zellen sowie die elektrochemischen Messungen wurden von Sebastian Risse vom Institut für Weiche Materie und funktionale Materialien des Helmholtz-Zentrum Berlin durchgeführt.

lisierung die Bildung makroskopischer Strukturen mit Hilfe von Röntgenstrahlung zu untersuchen.*

4.4.3.1 Verwendung in einer Knopfzelle

Für die Zyklierung in einer Knopfzelle wurde eine solche Menge an Li_2S_8 -haltigem Elektrolyt eingesetzt, dass eine hohe Schwefel-Beladung von $11.3 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ erhalten wurde. Das E/S-Verhältnis in der Zelle lag damit bei 36.2:1. Die Zelle wurde in einem Spannungsbereich zwischen 1.5 und 3.0 V gegen Li/Li^+ mit einer Rate von C/10 zyklisiert. Vor der ersten Entladung wurde die Zelle bis zu einer Spannung von 3.0 V aufgeladen, um die vollständige Umwandlung von Li_2S_8 zu Schwefel zu gewährleisten. Da es sich hierbei hauptsächlich um erste Ergebnisse zur Vorbereitung einer *operando*-Analyse handelt und nicht um Langzeituntersuchungen, wurden lediglich vier vollständige Zyklen von Entladung und Ladung aufgenommen. Die Spannungsverläufe dieser Zyklen sind in Abbildung 185 gezeigt.

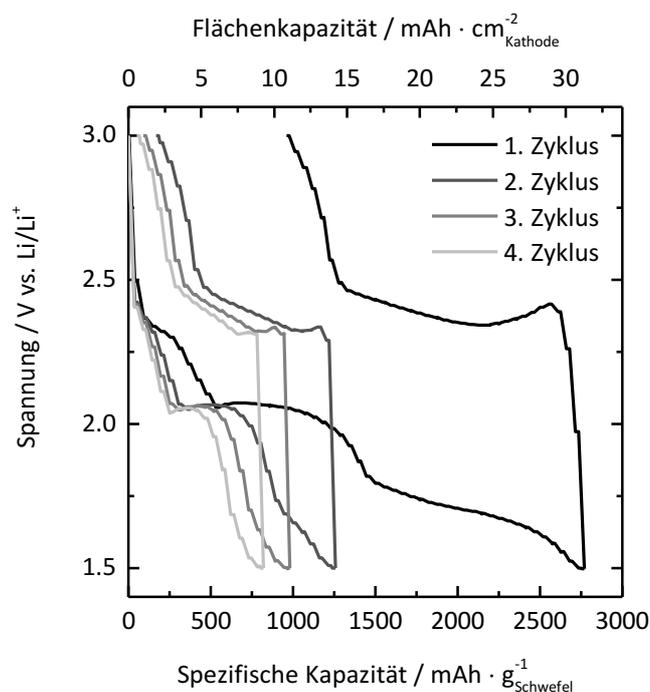


Abbildung 185: Spannungsverläufe der ersten vier Zyklen einer Li-S-Zelle mit monolithischer Kathode.

Im ersten Zyklus weist die Zelle für die Entladung eine sehr hohe spezifische Kapazität von $2771 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ($31.3 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$) auf, die weit über der theoretischen Kapazität von $1675 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ liegt. Während der Entladung kann allerdings auch ein sehr langes Plateau zwischen 1.6 und 1.8 V beobachtet werden, das bereits in Zusammenhang mit den elektrochemischen Messungen

* Die röntgenografischen Untersuchungen wurden von Sebastian Risse in Zusammenarbeit mit den Mitarbeitern des Instituts für Angewandte Materialforschung vom Helmholtz-Zentrum Berlin ausgeführt.

an Monolith/Schwefel-Kompositen in Pulverform diskutiert wurde und vermutlich auf die Zersetzung von Lithiumnitrat an der Kathode zurückzuführen ist.^[249] Lithiumnitrat wurde zugesetzt, um den Polysulfid-Shuttle zu unterdrücken. In diesem Fall macht diese Zersetzung mit einer zusätzlichen Kapazität von $1324 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ($14.9 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$) fast die Hälfte der Gesamtkapazität des ersten Zyklus aus. Die eigentliche Entladung des Schwefels liefert etwa $1447 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ($16.3 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$). Dies könnte auf den im Vergleich zu den zuvor betrachteten Zellen durch das größere Elektrolytvolumen deutlich erhöhten Anteil an Lithiumnitrat zurückzuführen sein. Die Ladekapazität der Zelle liegt dann nur noch bei $1806 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ($20.4 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$), was zeigt, dass die zusätzliche Kapazität fast vollständig von einem irreversiblen Prozess herrührt. In den weiteren Zyklen sind während der Entladung dann auch nur noch die der Reduktion des Schwefels entsprechenden Plateaus bei 2.35 und 2.1 V zu beobachten. Während des Aufladens ist für alle Zyklen ein Plateau zu beobachten, das sich von 2.3 bis 2.5 V erstreckt. Ähnlich wie bereits für die in Pulverform vermessenen Monolith/Schwefel-Komposite beobachtet, scheint die Re-Oxidation der Lithium(poly)sulfide zu Schwefel in einem undefinierten Schritt abzulaufen statt wie üblich in zwei Schritten (siehe Abschnitt 1.4.2). Die spezifische Kapazität der Zelle liegt im zweiten Zyklus bei $1256 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ($14.2 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$) und im vierten Zyklus bei $820 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ($9.26 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$). Auch wenn die Flächenkapazität aufgrund der hohen Schwefel-Beladung immer noch sehr hoch ist, sinkt die Kapazität der Zelle innerhalb dieser Zyklen um knapp 35 %. Das zeigt, dass ein relativ stark ausgeprägter Polysulfid-Shuttle vorliegen muss, der durch die großen Poren des Monolithen begünstigt wird. Grundsätzlich zeigt sich aber, dass eine solche monolithische Kathode sowohl für den Einsatz in Li-S-Zellen als auch als Modell-System für die im Folgenden kurz vorgestellte *operando*-Radiographie-Analyse geeignet ist. Für die Verwendung als Kathodenmaterial wäre langfristig allerdings wünschenswert, Monolithe mit kleineren Porendurchmessern einzusetzen, um den Polysulfid-Shuttle zu minimieren, und bei gleichbleibender Schwefel-Beladung das Elektrolyt-Volumen zu senken.

4.4.3.2 Verwendung für eine *operando*-Analyse

Risse *et al.* konnten vor kurzem anhand einer *operando* röntgenografischen Analyse einer Li-S-Zelle mit einem kommerziellen Kohlenstoff (Kynol ACN-157) als Kathodenmaterial die Bildung makroskopischer Kristalle von α - und β -Schwefel im Bereich der Kathode beobachten.^[395] Der im Rahmen dieser Arbeit hergestellte Monolith wurde verwendet, um mit Hilfe von Synchrotronstrahlung, die eine höhere Auflösung ermöglicht als die von Risse *et al.* zuvor verwendete Röntgenstrahlung, das Wachstum von α -Schwefel während der Aufnahme von Zyklovoltammogrammen (CVs) zu verfolgen. Hierfür wurde die in Abbildung 186 dargestellte, eigens konstruierte Zelle verwendet. Durch das spezielle Gehäuse und die Verwendung einer Lithium-Loch-Anode kann die Kathode mit der jeweils gewünschten Strahlung bestrahlt werden.

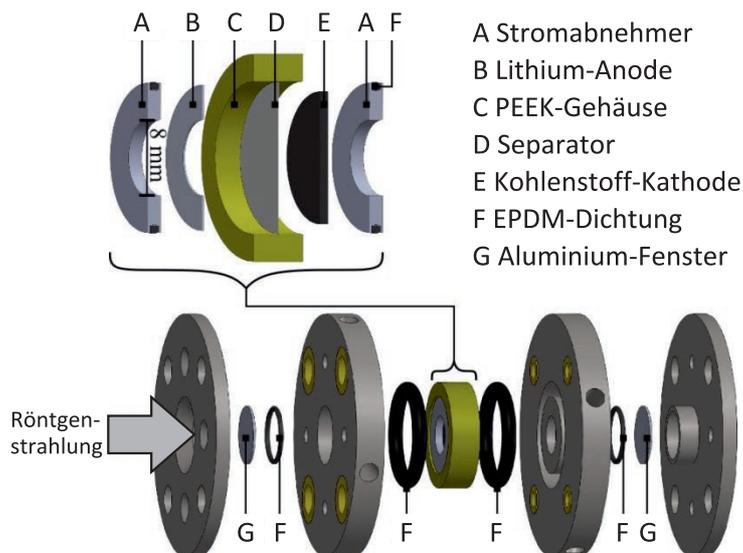


Abbildung 186: Explosionszeichnung der Zelle, die für die *operando*-Untersuchungen mit Röntgen- und Synchrotronstrahlung verwendet wurde (PEEK: Polyetheretherketon, EPDM: Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk).*

Zunächst wurde vor der Zyklisierung eine röntgenografische Übersichtsaufnahme einer frisch präparierten Kathode angefertigt. Hierfür wurde ein Aufbau für die Röntgenmikrotomografie (engl.: *micro-computed tomography*, micro-CT) genutzt, der auch für die Untersuchung des Kynol-Kohlenstoffs eingesetzt wurde (siehe Abschnitt 7.7.2 für Details). Diese Übersichtsaufnahme ist in Abbildung 187 gezeigt. Hierin sind verschiedene charakteristische Merkmale zu beobachten, die in der Abbildung beschriftet sind. Dazu gehören der Rand der Lithium-Loch-Anode, Ansammlungen von kristallinem α -Schwefel und Elektrolyt, der sich nicht in den Poren des Kohlenstoffs, sondern auf der äußeren Oberfläche der Kathode befindet. Der Rand der Anode ist in Form eines schmalen Streifens am linken Bildrand sichtbar, weil diese sich aufgrund einer geringen Verschiebung des Fokus im gemessenen Bereich befand. Das Auftreten von kristallinem α -Schwefel in der mit Li_2S_8 -Lösung hergestellten Kathode ist auf die hohe Konzentration (100 mM) dieser Lösung zurückzuführen, durch die es teilweise zur Abscheidung von Schwefel kommen kann, ohne dass die Zelle vollständig geladen vorliegt. Weitere Schwefel-Phasen können aufgrund deren Instabilität bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck nicht beobachtet werden. Außerdem ist der Bereich markiert, der später durch die Verwendung von Synchrotron-Strahlung genauer betrachtet wurde.

* Die Abbildung wurde von Sebastian Risse zur Verfügung gestellt und für diese Arbeit ins Deutsche übertragen.

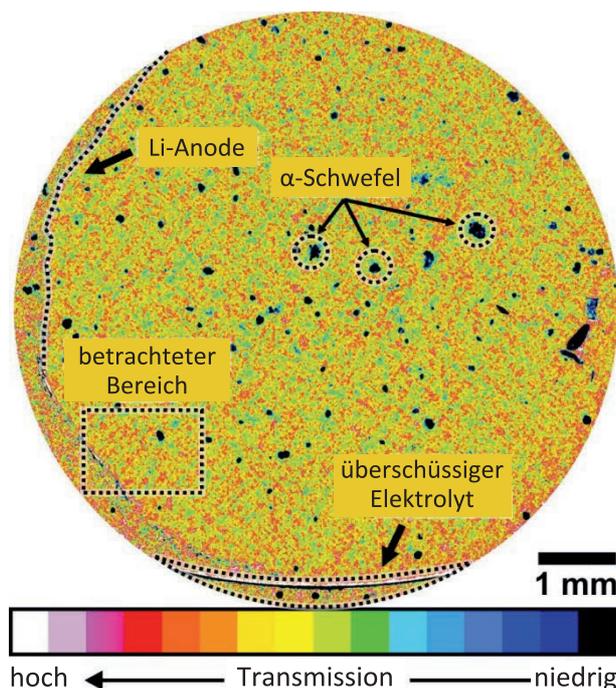


Abbildung 187: Mit einem micro-CT-Aufbau angefertigte Übersichtsaufnahme der Kathode vor der Zyklisierung. Der Durchmesser der betrachteten Kreisfläche liegt bei 8 mm, wobei die räumliche Auflösung 10 μm beträgt.*

Von der Zelle wurden mit einer Spannungsrate von $50 \mu\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ drei CVs in einem Spannungsbereich zwischen 1.5 und 3.0 V gegen Li/Li^+ aufgenommen, die in Abbildung 188 wiedergegeben sind. Die CVs zeigen für den Ladevorgang einen anodischen Peak zwischen 2.4 und 3.0 V im ersten Zyklus und zwischen 2.2 und 3.0 V in den weiteren Zyklen. Dieser entspricht der Oxidation von Lithiumsulfid zu Lithiumpolysulfiden und weiter zu Schwefel.^[234,235] Die normalerweise in Form zweier Peaks unterscheidbaren Reaktionen (siehe Abschnitt 3.8) laufen scheinbar insofern parallel ab, dass nur ein breiter Peak beobachtet werden kann. Im ersten Zyklus ist der Peak weniger stark ausgeprägt, da die Zelle mit Li_2S_8 präpariert wurde und sich damit schon in einem teilweise geladenen Zustand befindet. Aus diesem Grund beginnt der erste Zyklus mit 2.4 V auch bei einer deutlich höheren Spannung. Während des Entladevorgangs sind zwei ebenfalls relativ breite kathodische Peaks zu beobachten, die bei ungefähr 2.3 bzw. 2.0 V liegen. Die Peaks entsprechen der Reduktion von Schwefel zu Polysulfiden (2.3 V) und weiter zu Li_2S_2 und Li_2S (siehe ebenfalls Abschnitt 3.8).^[229–231,233] Die größte Abweichung in Lage und Intensität der Peaks zeigt hierbei wieder der erste Zyklus. Die Peaks treten hier bei 2.25 und 1.9 V auf. Dies deutet darauf hin, dass sich im ersten Zyklus zunächst ein Gleichgewicht einstellen muss, bevor die Zelle reversibel zyklisiert werden kann.^[14] Außerdem tritt ein dritter Peak bei etwa 1.5 V auf, der durch irreversible Reduktion von Lithiumnitrat zu erklären ist.^[596]

* Die Abbildung wurde von Sebastian Risse zur Verfügung gestellt und für diese Arbeit ins Deutsche übertragen.

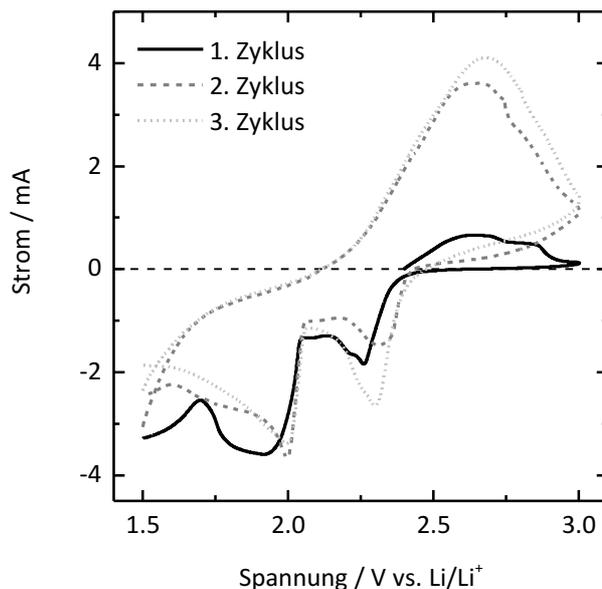


Abbildung 188: Zyklovoltammogramme der ersten drei Lade-/Entladezyklen der *operando*-Zelle.

Während des ersten Ladezyklus zwischen 2.4 und 3.0 V wurde das Wachstum kristallinen α -Schwefels an der Anlage BAMline^[397] durch Aufnahmen mit Synchrotronstrahlung verfolgt. Abbildung 189 zeigt einige dieser Aufnahmen. Im zugehörigen Abschnitt des CVs (ebenfalls Abbildung 189) sind die Punkte, an denen die Bilder angefertigt wurden, mit den jeweiligen Buchstaben markiert. Anhand der geringeren Transmission beim Vorhandensein von kristallinem Schwefel ist zu erkennen, wie mit zunehmender Spannung der Durchmesser der Schwefel-Kristalle steigt. Durch Integration über die logarithmierten Werte der Pixel im Bereich geringer Transmission und Auftragung des jeweiligen Wertes gegen die entsprechende Spannung (blaue Kurve in Abbildung 189) kann das Wachstum des Schwefels genauer analysiert werden. Die Steigung der erhaltenen Kurve stellt dabei ein Maß für die Wachstumsgeschwindigkeit des Schwefels dar. Es ergibt sich eine Kurve, die sich in drei Abschnitte mit unterschiedlicher Steigung einteilen lässt: Im ersten Abschnitt von 2.4 bis 2.7 V weist die Kurve eine Steigung von 1.1 auf. Im zweiten Abschnitt zwischen 2.7 und 2.85 V liegt die Steigung bei 3.4 und im dritten Abschnitt von 2.85 bis 3.0 V bei 0.3. Demnach wachsen die Schwefel-Kristalle zunächst mit einer mittleren relativen Geschwindigkeit. Im Spannungsbereich zwischen 2.7 und 2.85 V wachsen sie dann am schnellsten bis sich im letzten Bereich nur noch ein vergleichsweise geringes Wachstum feststellen lässt.

Außerdem ist in Abbildung 189 als rote Kurve noch das Semi-Integral* $M(t)$ des zeitabhängigen Stromverlaufs $I(t)$ dargestellt. Dieses ist ein Maß für die Ionen-Konzentration der aktiven Spezies an der Elektrode.^[398,399] Ob es sich hierbei um Li^+ oder S_x^{2-} handelt, kann aufgrund des Zellaufbaus allerdings nicht zugeordnet werden. Der Verlauf von $M(t)$ lässt sich ebenfalls in

* Ein Semi-Integral ist ein Integral der (nicht-ganzzahligen) Ordnung $1/2$. Weitere Informationen hierzu finden sich in Referenz [400].

drei Bereiche einteilen, die gut mit den unterschiedlichen Abschnitten des Schwefel-Wachstums übereinstimmen. Es scheint also ein Zusammenhang zwischen der Wachstumsgeschwindigkeit des Schwefels und der Ionen-Konzentration an der Kathode zu bestehen.

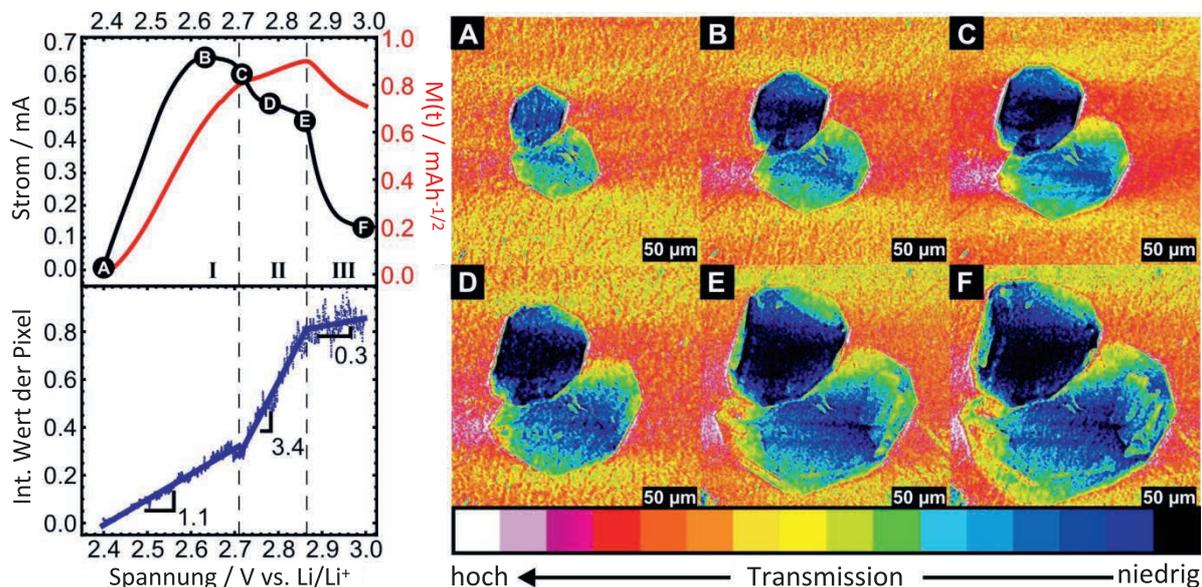


Abbildung 189: Ergebnisse der *operando*-Analyse während der ersten vollständigen Aufladung der Zelle. Links, oben: Strom-Spannungs-Verlauf und dessen zeitabhängiges Semi-Integral $M(t)$. An den mit A–F gekennzeichneten Punkten wurden jeweils die rechts gezeigten Bilder aufgenommen. Links, unten: Integral über die logarithmierten Werte der Pixel, die in den Bildern A–F eine geringe Transmission aufweisen.*

Aus diesen ersten Untersuchungen konnten somit bereits einige Erkenntnisse zum Wachstum makroskopischer Schwefel-Kristalle auf einer Kathode, die auf einem makroporösen Kohlenstoff basiert, erhalten werden. Die Auswertung der ersten Entladung und folgender Zyklen könnte damit zu einem besseren Verständnis der Ausbildung der festen Phasen in Li-S-Zellen und in der Folge zu einer Erklärung von Kapazitätsverlusten beitragen.

* Die Abbildung wurde von Sebastian Risse zur Verfügung gestellt und für diese Arbeit ins Deutsche übertragen.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Synthese nanoporöser Kohlenstoffe für die Anwendung in Lithium-Schwefel-Batterien (Li-S-Batterien). Hierfür wurden zwei unterschiedliche Kohlenstoff-Systeme ausgewählt: Hohlkugeln und monolithische Kohlenstoffe, von denen letztere durch Phasenseparation hergestellt werden. Zunächst wurden jeweils deren Synthese und Möglichkeiten zur Kontrolle ihrer Porosität untersucht. Danach wurden einige der Kohlenstoffe mit Schwefel imprägniert und in Hinblick auf die Verteilung des Schwefels in den Poren der Kohlenstoffe untersucht. Hintergrund hierbei ist, dass die Verteilung von Schwefel in porösen Kohlenstoffen in der Literatur häufig durch eine Kombination von Raster- oder Transmissionselektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie analysiert wird. Dies kann jedoch irreführende Ergebnisse zur Folge haben, da Schwefel, der sich im Vakuum und in Gegenwart von Kohlenstoff befindet, eine hohe Beweglichkeit aufweist und sich rasch umverteilen kann.^[286] Daher war eine Zielsetzung dieser Arbeit die Verteilung von Schwefel möglichst unabhängig von Methoden zu analysieren, bei denen sich die Probe im Vakuum befindet. Des Weiteren wurden elektrochemische Messungen an ausgewählten Materialien durchgeführt.

Die Synthese von Kohlenstoff-Hohlkugeln erfolgte durch Imprägnierung eines Silica-Templats mit einer polymerisierenden Kohlenstoff-Vorläuferverbindung, Carbonisierung des Polymer/Silica-Komposits und anschließende Entfernung des Templats mit Flusssäure.

Da Hohlkugeln mit einer mesoporösen Schale hergestellt werden sollten, wurden Silica-Partikel mit einem unporösen Kern und mesoporöser Schale (Kern/Schale-Partikel) als Templat eingesetzt. Diese wurden synthetisiert, indem unporöse Stöber-Partikel in Gegenwart eines Tensids mit einer Silica-Schale überzogen wurden. Die Entfernung des Tensids führte zur Entstehung von Porosität. Durch Variation der Größe der Stöber-Partikel zwischen 100 und 400 nm konnten Kern/Schale-Partikel mit verschiedenen Durchmessern erhalten werden. Diese wiesen unabhängig von der Größe der Partikel ähnliche spezifische Oberflächen und Porenvolumina auf. Allerdings waren die Kern/Schale-Partikel umso stärker aggregiert, je kleiner die Kerne waren,

die für die Synthese eingesetzt wurden. Durch Verwendung von Tensiden unterschiedlicher Kettenlänge (C_{14} -, C_{16} -, und C_{18} -Trimethylammoniumbromid) konnte außerdem die Größe der Poren in der Schale der Partikel zwischen 3.4 und 4.0 nm eingestellt werden. Die so erhaltenen Kern/Schale-Partikel wiesen im Mittel größere spezifische Oberflächen und Porenvolumina auf, wenn größere Poren in der Schale vorlagen. Die Verwendung eines Tensids mit kürzerer Kettenlänge (C_{12} -Trimethylammoniumbromid) führte nicht mehr zu Kern/Schale-Partikeln.

Um aus den Templat-Partikeln möglichst intakte Kohlenstoff-Hohlkugeln mit hoher Porosität zu erhalten, wurde untersucht, wie die Imprägnierung des Templats am besten zu erfolgen hat. Hierfür wurden drei unterschiedliche Imprägnierungswege an Kern/Schale-Partikeln mit einem Kern-Durchmesser von 400 nm und einem Porendurchmesser von 3.8 nm getestet. Diese wurden zunächst nach einer Literaturvorschrift^[162] im Vakuum mit Phenol imprägniert, das dann mit Paraformaldehyd zur Reaktion gebracht wurde. Außerdem erfolgte die Imprägnierung mit einer Resol-Lösung wie sie von Zhao und Mitarbeitern für die Synthese der FDU-14 bis -16 Kohlenstoffe eingesetzt wurde.^[138] Zuletzt wurden die beiden Wege kombiniert, indem eine hoch konzentrierte Lösung von Phenol und Formaldehyd in die Poren des Templats eingebracht und dort polymerisiert wurde. Die Literaturvorschrift führte interessanterweise nur zu Hohlkugeln, die vollständig eingefallen waren und mehr an Donuts denn an Kugeln erinnern. Anhand der Imprägnierung mit einer Resol-Lösung wurde das Produkt mit der höchsten Porosität erhalten. Allerdings bestand diese Probe zu weiten Teilen aus Hohlkugeln, die große Löcher aufwiesen. Die Hohlkugeln mit dem intaktesten äußeren Erscheinungsbild wurden durch Kombination der beiden Methoden erhalten. Aus diesem Grund wurde dieser Imprägnierungsweg für alle weiteren Arbeiten gewählt. Zudem ist diese Syntheseroute ein Fortschritt im Vergleich zu vielen bestehenden Routen, da die Partikel nur wenig aggregieren, was für viele der bereits veröffentlichten Synthesen ein Problem darstellt.^[161] Die auf diesem Weg erhaltenen Hohlkugeln wiesen außerdem hohe spezifische Oberflächen zwischen 1100 und 1200 $m^2 \cdot g^{-1}$ und große spezifische Porenvolumina zwischen 0.9 und 1.1 $cm^3 \cdot g^{-1}$ auf. Der mittlere Durchmesser der relativ breit verteilten Mesoporen in der Schale lag bei 4.5 nm.

Durch Verwendung von Templat-Partikeln, die mit kleineren Kernen hergestellt wurden, konnten Hohlkugeln mit kleineren Durchmessern und ähnlicher Porosität erhalten werden. Allerdings waren diese entsprechend der Beschaffenheit des Templats teilweise stärker aggregiert. Die Verwendung von Kern/Schale-Partikeln, die andere Porendurchmesser in der Schale aufwiesen, als Templat für die Hohlkugel-Synthese führte allerdings nicht zu Kohlenstoff-Hohlkugeln mit anderen Porendurchmessern in der Schale. Daher liegt der Schluss nahe, dass die Mesoporen in der Schale der Hohlkugeln nicht direkt durch Auflösen der Wände des Templats gebildet werden, sondern dadurch, dass mehrere der aus den Wänden des Templats gebildeten Poren zusammenwachsen, z. B. weil dazwischen Kohlenstoff-Wände aufgrund unvollständiger Imprägnierung der Poren des Silicas fehlen.

Mit dem Ziel die Porosität in der Schale der Hohlkugeln auf anderem Wege zu steuern, wurden diese mit Kaliumhydroxid in verschiedenen Gewichtsanteilen aktiviert. Auf diesem Weg konnten zwar Proben mit einer deutlich höheren spezifischen Oberfläche von etwa 2000 $m^2 \cdot g^{-1}$ und

einem ebenfalls höheren Porenvolumen von $1.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ erhalten werden, es zeigte sich allerdings auch, dass die Mesoporen in Folge der Aktivierung nach und nach zerstört wurden. Je höher der Anteil an Kaliumhydroxid war, desto geringer war der Mesoporen-Anteil im Produkt. Außerdem waren auch die Hohlkugeln selber nicht stabil gegenüber der Aktivierung: Mit zunehmendem Anteil an Kaliumhydroxid ähnelte das resultierende Material mehr und mehr einem durchgängig mit ungeordneten Makroporen durchzogenem Kohlenstoff. Die Aktivierung mit Kaliumhydroxid hat sich demnach als nicht geeignet zur Kontrolle der Porosität der hier eingesetzten Kohlenstoff-Hohlkugeln erwiesen.

Für Kohlenstoff-Hohlkugeln eines Durchmessers von 400 nm wurde berechnet, dass diese bei vollständiger Füllung ihres Hohlraums und der Poren in der Schale zwischen 80 und 85 Gew.-% Schwefel aufnehmen können. Die Schale allein kann dabei etwa 65 Gew.-% Schwefel fassen. Daher wurden die Hohlkugeln mit Schwefel in Gewichtsanteilen zwischen 30 und 70 % imprägniert, um die sukzessive Füllung der Poren zu verfolgen. Die Imprägnierung erfolgte durch Schmelzen des Schwefels in Gegenwart der Hohlkugeln und wurde einerseits bei Umgebungsdruck und andererseits im Vakuum sowie unter erhöhtem Druck durchgeführt. Außerdem erfolgte eine Imprägnierung der Hohlkugeln aus einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff. Die Komposite aus Kohlenstoff-Hohlkugeln und Schwefel wurden mit Röntgenpulverdiffraktometrie, Raman-Spektroskopie, Rasterelektronenmikroskopie und Stickstoff-Physisorption analysiert. Grundlage der Untersuchung mit Röntgenpulverdiffraktometrie und Raman-Spektroskopie war, dass Schwefel, der in Meso- oder Mikroporen von Kohlenstoff eingelagert ist, nicht zu Reflexen im pXRD oder Banden im Raman-Spektrum führt. Alle Proben, die Schwefel-Anteile von ungefähr 70 Gew.-% enthielten, zeigten die Reflexe kristallinen α -Schwefels, die keinerlei Verbreiterung durch das Vorhandensein kleiner Kristallite im Hohlraum der Kohlenstoff-Kugeln aufwiesen. Auch die Raman-Banden von Schwefel waren zumindest für einen Teil der Proben zu beobachten. Daher deuteten bereits die Röntgenpulverdiffraktogramme und Raman-Spektren darauf hin, dass sich in diesen Proben Schwefel außerhalb der Hohlkugeln befand. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen und Stickstoff-Physisorptionsmessungen der Komposite bestätigten dies. So konnte gezeigt werden, dass Schwefel unabhängig von der Imprägnierungsmethode nur die Poren in der Schale der Hohlkugeln füllt. Somit war für die Analyse der Schwefel-Verteilung zwar kein vollständiger Verzicht auf Methoden möglich, die ein Vakuum im Probenraum benötigen, doch die Grundlage der gezogenen Schlüsse ist wesentlich fundierter, als wenn ausschließlich REM-Aufnahmen verwendet worden wären. Außerdem konnten so die Ergebnisse einiger Veröffentlichungen widerlegt werden, die anhand von Raster- oder Transmissionselektronenmikroskopie eine Füllung des Hohlraums mit Schwefel postuliert hatten.^[279,281,282]

Um eine Überprüfung der aus den vorherigen Analysemethoden gezogenen Schlüsse zu ermöglichen, ohne dass die Proben zu irgendeinem Zeitpunkt mit Vakuum in Kontakt kommen, wurden ausgewählte Komposite zusätzlich mit Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS und V-SANS) untersucht. Diese Analyse brachte einige Probleme mit sich. Dazu gehörten die Löslichkeit des Schwefels in Toluol- d_8 , das zunächst für die Kontrastanpassung des Kohlenstoffs

verwendet wurde, und ein Verdampfen dieses Lösungsmittels während der Messung. Das alternativ zur Kontrastanpassung eingesetzte D_2O zeigte hingegen eine relativ schlechte Benetzbarkeit des Kohlenstoffs. Trotzdem kann aus der Kombination aller durchgeführten Messungen ebenfalls geschlossen werden, dass der Hohlraum der Kugeln nicht mit Schwefel gefüllt wird.

Um zu überprüfen, ob die Nicht-Füllbarkeit des Hohlraums ein besonderer Effekt der Hohlkugeln ist oder ob dies auf Makroporen generell zutrifft, wurden Komposite aus den durch Aktivierung der Hohlkugeln erhaltenen Proben und Schwefel hergestellt, die ebenfalls mit Röntgenpulverdiffraktometrie, Raman-Spektroskopie, Rasterelektronenmikroskopie und Stickstoff-Physisorption analysiert wurden. Dabei zeigte sich ein vergleichbares Ergebnis wie für die Hohlkugeln: Sobald mehr Schwefel verwendet wurde, als die Probe an Mikro- und Mesoporenvolumen aufwies, fanden sich Schwefel-Ansammlungen auf der äußeren Oberfläche des Kohlenstoffs. Eine Füllung der Makroporen konnte nicht beobachtet werden, wobei allerdings nicht abschließend geklärt werden konnte, ob diese auch tatsächlich nicht stattfindet. Um dies zu untersuchen, könnte Neutronenkleinwinkelstreuung eingesetzt werden, wenn eine Lösung für die Schwierigkeiten bei der Kontrastanpassung des Kohlenstoffs gefunden wird.

Ein Komposit aus Hohlkugeln und Schwefel, das 60 Gew.-% Schwefel enthielt, wurde außerdem in Hinblick auf seine elektrochemische Leistungsfähigkeit als Kathodenmaterial einer Li-S-Zelle untersucht. Diese war mit einer Flächenkapazität von $1 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ über 500 Zyklen und noch über $0.9 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ nach 600 Zyklen sehr zufriedenstellend, obwohl keine Füllung des Hohlraums erfolgt. Die Ergebnisse, die andere Arbeitsgruppen mit Kohlenstoff-Hohlkugeln erzielten, sind vergleichbar oder sogar schlechter. Eine denkbare Erklärung für dieses gute Ergebnis ist, dass der leere Hohlraum einen positiven Effekt auf die Einschränkung der Polysulfid-Diffusion hat.

Kohlenstoff-Monolithe wurden durch eine Polymerisation von Resorcin und Formaldehyd und anschließende Carbonisierung hergestellt. Die Polymerisation von Resorcin und Formaldehyd wurde in einem Lösungsmittelgemisch aus Wasser und Ethanol durchgeführt, wobei in Folge der Polymerisation eine Phasenseparation hervorgerufen wurde, die sich als chemisch induzierte Phasenseparation klassifizieren lässt. Durch die Polymerisation der Edukte wird dabei der eigentlich vergängliche Zustand der Entmischung zu einem bestimmten Zeitpunkt eingefroren und es entsteht ein poröses Material. Durch Variation des Verhältnisses von Wasser zu Ethanol lässt sich das Einsetzen der Phasenseparation im Vergleich zur Polymerisation verschieben. Auf diese Art konnte die Größe der entstehenden Poren kontrolliert werden. Diese konnten in einem Größenbereich zwischen $2 \mu\text{m}$ und 10 nm eingestellt werden. Und während die Herstellung poröser Kohlenstoffe mit Porendurchmessern zwischen $3.5 \mu\text{m}$ und 200 nm durch Entmischungsprozesse literaturbekannt ist,^[220,221] konnten in dieser Arbeit erstmals auch Kohlenstoffe mit kleineren Makroporen und Mesoporen auf diesem Weg erhalten werden. Außerdem wurde der Einfluss des Wasser-zu-Ethanol-Verhältnisses eingehender untersucht und es wurde festgestellt, dass bei einem Verhältnis unter 15 der mittlere Porendurchmesser exponentiell mit dem Lösungsmittelverhältnis zusammenhängt und darüber linear. Mögliche Erklärungen hierfür sind

eine Veränderung des ablaufenden Mechanismus oder eine Verstärkung des Effektes der Phasenseparation durch ein zunehmendes Schrumpfen der Monolithe bei hohen Ethanol-Anteilen. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass Porengröße und Porenvolumen auch von der Konzentration an Resorcin beeinflusst werden und zwar insofern, dass geringere Konzentrationen zu größeren Poren und höheren Porenvolumina führen. Die Proben, die im Verlauf dieser Arbeit hergestellt wurden, wiesen spezifische Oberflächen zwischen 165 und $1101 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und Porenvolumina zwischen 0.12 und $3.40 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ auf.

Da die Untersuchung makroporöser Materialien hauptsächlich anhand von Quecksilber-Pososimetrie erfolgen kann, aus der nur die Größenverteilung der Eingänge von Flaschenhalsporen erhalten wird, erfolgte die Untersuchung einiger Proben mit SANS bzw. V-SANS. Die Streukurven wurden ausgewertet, indem die zugehörige Segmentlängenverteilung (CLD) ermittelt wurde. Für mesoporöse Proben standen die Ergebnisse der SANS-Analyse in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Stickstoff-Physisorption. Für eine makroporöse Probe, deren mittlerer Porendurchmesser aus der Quecksilber-Pososimetrie zu 200 nm bestimmt wurde, zeigte die V-SANS-Analyse, dass die eigentliche Größenverteilung der Poren erwartungsgemäß zu größeren Durchmessern verschoben ist. Für eine Probe mit noch größeren Poren (650 nm aus der Quecksilber-Pososimetrie) war die Interpretation der Ergebnisse etwas schwieriger: Für diese Probe wurden etwas geringere Durchmesser gefunden als mit der Quecksilber-Pososimetrie. Da allerdings die Analyse ungeordneter Systeme eine gewisse Herausforderung darstellt und dazu noch wenig Erfahrungswerte für die Anwendung der CLD-Methode auf solche großen Strukturen existieren, ist es zufriedenstellend, dass zumindest eine ähnliche Größenordnung für die Porendurchmesser erhalten wurde.

Zur Erhöhung der Oberfläche der Kohlenstoffe wurden ausgewählte Monolithe mit Kaliumhydroxid und Kohlenstoffdioxid aktiviert. Für beide Methoden zeigte sich, dass die Aktivierung umso effektiver ist, je größer der Durchmesser der enthaltenen Meso- bzw. Makroporen ist. Bei der Aktivierung mit Kaliumhydroxid wurden Oberflächensteigerungen bis zu 180% und ein deutlicher Anteil an kleinen Mesoporen im aktivierten Material erhalten. Die Aktivierung mit Kohlenstoffdioxid führte zu Oberflächensteigerungen um bis zu 310% . Die aktivierten Kohlenstoffe wiesen allerdings hauptsächlich Mikroporen und nur sehr wenig Mesoporen in Folge der Aktivierung auf. Viele der für die Aktivierung eingesetzten Monolithe waren gegenüber der Behandlung mit Kaliumhydroxid nicht stabil und zerbrachen zu irgendeinem Zeitpunkt des Aktivierungsprozesses. Bei der Aktivierung mit Kohlenstoffdioxid dagegen behielten fast alle Proben ihre Form. Demnach ist die Aktivierung mit Kaliumhydroxid besser geeignet, wenn kleine Mesoporen generiert werden sollen und die monolithische Form des Materials für die Anwendung nicht entscheidend ist. Wenn dagegen monolithische Materialien mit sehr hoher Oberfläche benötigt werden, ist die Aktivierung mit Kohlenstoffdioxid die bessere Wahl. Möglicherweise ist bei einer Optimierung der Aktivierungsbedingungen auch die Entstehung kleiner Mesoporen im Kohlenstoff möglich.

Einige der aktivierten Kohlenstoffe wurden hinsichtlich ihrer CO_2 -Adsorptionskapazität charakterisiert. Mit Adsorptionskapazitäten bis zu $5.16 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ bei 0°C und $3.10 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ bei

25 °C nehmen die Monolithe ähnlich viel oder sogar mehr CO₂ auf als viele andere poröse Kohlenstoffe, die wesentlich komplizierter oder teurer in der Herstellung sind. Außerdem konnte gezeigt werden, dass die CO₂-Aufnahme der aktivierten Proben zunächst mit dem Volumen der Mikroporen zunimmt, bei einem Mikroporenvolumen von etwa 0.5 cm³·g⁻¹ ein Maximum erreicht und danach stagniert bzw. teilweise sogar wieder abnimmt. Dies wurde damit in Verbindung gebracht, dass höhere Mikroporenvolumina in der Regel durch größere Poren hervorgerufen werden, die wiederum schlechter zur Adsorption von CO₂ geeignet sind.

Außerdem wurden ausgewählte Monolithe bezüglich ihrer Graphitisierungs-Eigenschaften bei hohen Temperaturen untersucht. Durch die Behandlung bei Temperaturen zwischen 1500 °C und 2400 °C konnte eine Steigerung der Größe der graphit-ähnlich geordneten Bereiche von knapp 7 auf bis zu 17 nm erreicht werden. Damit sind die Monolithe zwar unter den nicht-graphitisierenden Kohlenstoffen einzuordnen, doch das Meso- bzw. Makroporensystem blieb fast vollständig intakt. Mikroporen waren ab einer Temperatur von 2000 °C allerdings nicht mehr vorhanden. Für Anwendungen, die keine Mikroporen, aber ein intaktes dreidimensionales Meso- oder Makroporensystem und einen erhöhten graphitischen Anteil in den Wänden erfordern, könnte eine Hochtemperaturbehandlung der Monolithe durchaus von Interesse sein. Ein Beispiel für eine solche Anwendung ist die Verwendung als leitfähiges Trägermaterial für poröse Oxide oder andere Salze, die in Lithium-Ionen-Batterien zum Einsatz kommen.

Monolithe unterschiedlicher Porendurchmesser (ca. 10, 25, 50, 100 und 700 nm) wurden in einer Kugelmühle gemahlen, entsprechend ihres Porenvolumens mit Schwefel imprägniert und analog zur Charakterisierung der Hohlkugeln mit Röntgenpulverdiffraktometrie, Raman-Spektroskopie, Rasterelektronenmikroskopie und Stickstoff-Physisorption analysiert. Die Ergebnisse dieser Analyse deuteten an, dass die Meso- und Makroporen der Proben nicht vollständig mit Schwefel gefüllt werden, bevor dieser anfängt, sich auf der äußeren Oberfläche der Monolithe abzusetzen.

Trotzdem wurden diese Proben – bis auf den Monolithen mit 10 nm-Poren, von dem keine stabile Suspension hergestellt werden konnte – als Kathodenmaterial einer Li-S-Zelle verwendet und elektrochemisch charakterisiert. Keine der Proben zeigte eine gute Zyklenstabilität. Bereits nach 100 Zyklen hatte sich die Flächenkapazität der Proben, die zu Beginn der Messung bei 1 mAh·cm⁻² lag, auf Werte um 0.5 mAh·cm⁻² halbiert. Dies wurde auf den Anteil des Schwefels, der außerhalb der Poren vorlag, und eine schlechte allgemeine Stabilität der Kathoden aufgrund der relativ harten und großen Monolith-Partikel zurückgeführt. Der Vergleich der elektrochemischen Leistungsfähigkeit der verschiedenen Materialien ergab, dass diese einerseits schlechter wird, wenn die Poren kleiner werden, da dann die Monolithe härter und schlechter zu verarbeiten sind. Andererseits führen größere Poren zu einer Zunahme des Polysulfid-Shuttles, worunter die Zyklenstabilität der Materialien leidet. Die besten Ergebnisse hinsichtlich Kapazität und Zyklenstabilität zeigte daher die Probe, deren mittlerer Porendurchmesser bei etwa 50 nm lag.

Da bei der Charakterisierung der Proben für die elektrochemischen Untersuchungen festgestellt wurde, dass Schwefel sich teilweise auf der äußeren Oberfläche der Monolith-Partikel absetzt,

bevor die Poren vollständig mit Schwefel gefüllt waren, wurde am Beispiel einer makroporösen Probe die Verteilung des Schwefels bei steigender Schwefel-Beladung untersucht. Zunächst wurden die mit unterschiedlichen Gewichtsanteilen Schwefel beladenen Proben wieder mit den Standard-Methoden untersucht. Dabei zeigte sich, dass Schwefel zunächst die Mikroporen des Kohlenstoffs füllt, bevor die Füllung der Makroporen beginnt. Ab einem Anteil von etwa 60 Gew.-% Schwefel ist dieser trotz unvollständiger Füllung der Makroporen auf der äußeren Oberfläche der Monolith-Partikel zu beobachten. Dieses Verhalten kann mit dem geringen Adsorptionspotential der Makroporen begründet werden. Außerdem zeigte sich, dass tatsächlich ein etwas geringerer Anteil an Schwefel in die Mikroporen eingebracht werden kann, als auf Basis der Dichte flüssigen Schwefels berechnet wurde. Dies könnte bedeuten, dass Schwefel entweder nicht alle Poren füllt oder in amorpher Form im Kohlenstoff eine geringere Dichte aufweist als flüssiger Schwefel.

Komposite mit vergleichbaren Schwefel-Anteilen wie zuvor wurden auch mit V-SANS untersucht. Hierbei taten sich allerdings wieder einige Schwierigkeiten auf: Eine vollständige Kontrastanpassung der Kohlenstoffe mit Toluol- d_8 war nicht möglich, da dieses im Verlauf der Messung verdampfte. D_2O wurde als alternatives Lösungsmittel getestet, konnte jedoch nicht verwendet werden, da die Makroporen des Kohlenstoffs nicht mit diesem gefüllt werden konnten. Eine quantitative Auswertung der Messungen war daher nicht möglich. Aus den – wenn auch nur unvollständig – mit Toluol- d_8 angepassten Kurven konnten allerdings einige Trends abgelesen werden, die die aus der Analyse der Komposite mit Standard-Methoden gezogenen Schlüsse bestätigen.

Zuletzt wurde ein makroporöser Monolith anhand einer Li_2S_8 -Lösung mit einer Schwefel-Spezies imprägniert und direkt in monolithischer Form als Kathodenmaterial einer Li-S-Zelle eingesetzt. Diese Zelle lieferte sehr hohe Flächenkapazitäten, zeigte aber auch einen ausgeprägten Polysulfid-Shuttle aufgrund der großen Poren des verwendeten Monolithen. Da es sich hierbei allerdings nur um Voruntersuchungen für *operando*-Untersuchungen handelte, wurden keine Optimierungen dieser Zelle durchgeführt.

Eine vergleichbare Probe wurde in einer speziellen Zelle eingesetzt, in der parallel zur Aufnahme von Zyklovoltammogrammen mit Synchrotronstrahlung das Wachstum makroskopischer Strukturen auf der Kathode verfolgt werden konnte. Die Auswertung eines ersten Ladezyklus von Li_2S_8 zu Schwefel zeigte, dass die Schwefelkristalle im untersuchten Bereich (Spannungsbereich zwischen 2.4 und 3.0 V gegen Li/Li^+) unterschiedliche Wachstumsgeschwindigkeiten aufweisen. Die Auswertung der ersten Entladung und folgender Zyklen könnte damit zu einem besseren Verständnis der Ausbildung der festen Phasen in Li-S-Zellen und in der Folge zu einer Erklärung von Kapazitätsverlusten beitragen.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte damit die lange nicht endgültig geklärte Frage nach der Füllung des Hohlraums von Kohlenstoff-Hohlkugeln durch Schwefel mit relativ hoher Sicherheit beantwortet werden. Da außerdem gezeigt werden konnte, dass es sich nicht negativ auf die elektrochemische Leistungsfähigkeit dieses Materials auswirkt, wenn der Hohlraum nicht mit

Schwefel gefüllt ist, kann dieses Gebiet als größtenteils abgeschlossen betrachtet werden. Interessant wäre noch, wie genau die Füllung der Schale mit Schwefel abläuft. Durch diese Information könnten möglicherweise letzte Fragen, die bei der V-SANS-Analyse des Systems offenblieben, geklärt werden. Hierfür wären erneute Messungen im SANS-Bereich notwendig, die die Kontrastanpassung des Kohlenstoffs mit D₂O umfassen.

In Hinblick auf die monolithischen Kohlenstoffe wurde eine umfassende Untersuchung der Syntheseparameter durchgeführt, wobei mit der gewählten Syntheseroute das erste Mal auch Materialien mit Porendurchmessern unterhalb von 200 nm hergestellt werden konnten. In diesem Zusammenhang könnte in Zukunft noch untersucht werden, wie stark sich die Schrumpfung des Materials während der Trocknung tatsächlich auf die Porengröße auswirkt. Dies könnte durch Trocknung der Polymermonolithe unter überkritischen Bedingungen durchgeführt werden.

Komposite aus den Monolithen und Schwefel haben sich für die Anwendung als Kathodenmaterial in Pulverform als schwieriges Material erwiesen. Vielversprechend war jedoch die Verwendung in monolithischer Form. Hier wären die nächsten Schritte eine Optimierung des Zellbaus, um den Polysulfid-Shuttle zu minimieren, und die Verwendung geringerer Elektrolyt-zu-Schwefel-Verhältnisse. Außerdem könnte die Untersuchung monolithischer Kathoden mit kleineren Poren folgen. In Bezug auf die *operando*-Messungen sollten als erstes die weiteren Zyklen von Ladung und Entladung ausgewertet werden. Danach wäre auch in diesem Zusammenhang die Verwendung von Monolithen mit kleineren Poren interessant, um zu untersuchen, wie sich diese auf das Wachstum makroskopischer Strukturen auf der Kathode auswirken.

6 Summary and Conclusion

The aim of this thesis was to synthesize nanoporous carbon materials for application in lithium-sulfur batteries (Li-S batteries). Two different types of porous carbon were chosen for this purpose: hollow carbon spheres and carbon monoliths, the latter of which were obtained by a phase separation process. At first, the synthesis of the materials and several possibilities to control their porosity were investigated. After that, some of the carbons were impregnated with sulfur and the distribution of sulfur in the pores of the carbons was analyzed. The background of this investigation is that in literature the distribution of sulfur in porous carbons is usually analyzed by energy dispersive X-ray spectroscopy in a scanning or transmission electron microscope. The results of this investigation, however, can be misleading because sulfur shows a high spatial mobility and is redistributing rapidly when it is handled under vacuum conditions in presence of carbon.^[286] Thus, one of the objectives of this thesis was to analyze the distribution of sulfur without relying on methods that apply vacuum to the sample. Moreover, electrochemical measurements of selected samples were carried out.

Hollow carbon spheres were synthesized by impregnation of a silica template with a polymerizing carbon precursor, carbonization of the polymer-silica composite and removal of the template with hydrofluoric acid.

The aim of this work was to synthesize hollow carbon spheres with a mesoporous shell. Thus, silica spheres with a solid core and a mesoporous shell (core-shell spheres) were applied as a template. These were synthesized by growing a silica shell on solid silica spheres in presence of a surfactant. Removal of the surfactant yielded in porosity. By varying the size of the solid cores from 100 to 400 nm core-shell spheres with different diameters could be obtained. The specific surface areas and pore volumes of these were all in the same order of magnitude irrespective of the particle size. However, the smaller the size of the cores that were applied for the synthesis the stronger was the aggregation of the resulting core-shell spheres. By employing surfactants of varying chain length (C_{14} -, C_{16} - and C_{18} -trimethylammonium bromide) the diameter of the pores in the shell of the particles could be adjusted between 3.4 and 4.0 nm. On average, the

core-shell spheres that were obtained by this variation showed higher specific surface areas and pore volumes when larger pores were present in the shell. Employment of a surfactant with a shorter chain length (C_{12} -trimethylammonium bromide) did not lead to core-shell spheres.

Different ways of impregnating the template were investigated to achieve hollow carbon spheres with high porosity that are as intact as possible: Three synthesis routes were carried out with core-shell spheres that had a core diameter of 400 nm and a pore width of 3.8 nm. First, these were impregnated with phenol in vacuum that was subsequently reacted with paraformaldehyde, following a literature synthesis.^[162] Second, impregnation was carried out with a solution of resol like the one Zhao and co-workers applied for the synthesis of the FDU-14 to -16 carbons.^[138] Finally, the two syntheses were combined by introducing a highly concentrated solution of phenol and formaldehyde into the pores of the template and polymerizing it there. Interestingly, the literature method only led to hollow spheres that were caved in completely and resembled donuts more than spheres. Impregnation with the resol solution yielded the product with the highest porosity. However, this sample mostly consisted of broken hollow spheres and hollow spheres with large holes in their walls. Only by combining these two methods, hollow spheres with an intact appearance could be obtained. For this reason, this way of impregnation was chosen for all following syntheses. Moreover, this synthesis route is an improvement compared to many of the existing routes because the resulting particles show only a very small amount of aggregation, which represents a problem of several of the methods published before.^[161] Besides, the hollow spheres obtained by this way show high specific surface areas between 1100 and 1200 $m^2 \cdot g^{-1}$ and high pore volumes from 0.9 to 1.1 $cm^3 \cdot g^{-1}$. The mesopores showed a broad size distribution with an average pore diameter of 4.5 nm.

Applying particles of the template that were synthesized with smaller cores yielded hollow spheres with smaller diameters but similar porosity. However, due to the nature of the template, the resulting particles showed a higher aggregation when the template particles were small. Utilization of core-shell spheres with varying pore sizes as template did not lead to hollow carbon spheres with different pore diameters in the shell. Thus, it seems reasonable to suppose that the mesopores in the shell are not directly generated by dissolution of the pore walls of the template. Instead they are probably created when several of the pores generated by the pore walls grow together because the carbon walls in between are missing due to an incomplete impregnation of the pores of the silica with the carbon precursor.

Aiming at controlling the pore size in the shell of the hollow carbon sphere on a different way, they were activated with potassium hydroxide in distinctive weight ratios. Samples with a considerably larger specific surface area of approximately 2000 $m^2 \cdot g^{-1}$ and a higher pore volume of 1.2 $cm^3 \cdot g^{-1}$ were obtained. Nevertheless, it could be observed that the mesopores of the hollow spheres were destroyed during activation. The more potassium hydroxide was applied, the lower was the fraction of mesopores in the product. Moreover, the hollow spheres themselves were not stable in the course of activation: With increasing amount of potassium hydroxide, the resulting material looked more and more like a disordered macroporous carbon. Therefore,

activation with potassium hydroxide has proven to be unsuitable for the control of porosity of the hollow carbon spheres investigated in this work.

For hollow carbon spheres with a diameter of 400 nm, it was calculated that these should be able to accommodate between 80 and 85 wt.% of sulfur when both, shell and cavity, were filled with it. Without filling of the cavity, the particles could take up approximately 65 wt.% of sulfur. Thus, the hollow spheres were impregnated with sulfur in weight ratios between 30 and 70 wt.% to monitor the gradual filling of their pores. Impregnation was accomplished by melting sulfur in the presence of the hollow spheres at ambient pressure as well as in vacuum and under increased pressure. Furthermore, an impregnation of the hollow spheres from a solution containing sulfur in carbon disulfide was carried out. The composites consisting of hollow carbon spheres and sulfur were analyzed by powder X-ray diffraction, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and nitrogen physisorption. The investigation by X-ray diffraction and Raman spectroscopy was based on the fact that sulfur confined in meso- or micropores of carbon does not lead to reflections in pXRD or bands in the Raman spectrum. For all samples containing sulfur fractions about 70 wt.% the reflections of crystalline α -sulfur could be observed. These reflections did not show any broadening due to nano-sized crystallites in the cavity of the hollow carbon spheres. The Raman bands were also visible in some of the samples containing 70 wt.% of sulfur. Hence, the powder X-ray diffraction patterns and Raman spectra of these samples already indicate that some sulfur is present outside the hollow spheres. This is confirmed by SEM images and nitrogen physisorption measurements. Thus, it was shown that sulfur only fills the pores in the shell of the hollow spheres regardless of the impregnation method. Altogether, this means that, although the analysis of sulfur distribution could not be achieved completely without methods that apply vacuum in the sample chamber, the foundation, on which the conclusions are based, are a lot more reliable than for applying only SEM images. Besides, it was shown that the results from some publications, which postulated a filling of the cavity from scanning or transmission electron microscopy only,^[279,281,282] are strongly doubtful.

To confirm the conclusions drawn from the analysis methods mentioned previously, without submitting the samples to vacuum, selected samples were additionally analyzed by small-angle neutron scattering (SANS and V-SANS). This analysis was accompanied by several problems. These included the solubility of sulfur in toluene- d_8 , which was initially employed for contrast matching, and the evaporation of the solvent during the measurements. D_2O that was used instead showed a poor wettability of the carbon. Nevertheless, by combining the results from all small-angle scattering measurements conducted, it can also be concluded that the cavity of the hollow spheres is not accessible for sulfur.

To verify, if it is an exceptional effect of the hollow spheres that the cavity cannot be filled by sulfur or whether this is a general problem of macropores, composites of samples obtained by activating the hollow carbon spheres and sulfur were synthesized. These were also analyzed by powder X-ray diffraction, Raman spectroscopy, SEM and nitrogen physisorption. The results obtained were similar to those of the hollow spheres: When a higher volume of sulfur was ap-

plied than was the volume of micro- and mesopores in the sample, accumulations of sulfur could be found on the outer surface of the carbon. A filling of the macropores could not be observed, although it remains unclear if these never get filled or if sulfur evaporates from these pores. For a further investigation of this question, small-angle neutron scattering could be applied when a solution can be found for the difficulties during contrast matching.

A hollow carbon sphere-sulfur composite containing 60 wt.% was investigated in terms of its electrochemical performance as a cathode material of a Li-S cell. With areal capacities of $1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ for 500 cycles and still more than $0.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ after 600 cycles the performance was quite satisfying although the cavity of the hollow spheres was not filled by sulfur. Results that were achieved for hollow carbon spheres by other research groups are comparable to or worse than in this work. A possible explanation for this decent result is that the empty cavity might have a positive effect on the restriction of polysulfide diffusion.

Carbon monoliths were synthesized by a polymerization of resorcinol and formaldehyde followed by carbonization. The polymerization was carried out in a solvent mixture of water and ethanol. As a consequence of the polymerization reaction a phase separation is caused that can be classified as a chemically induced phase separation. The transient structure of phase separation is in turn frozen at a certain point by the continuing polymerization of the starting materials. Taken together, these processes yield a porous product. By varying the ratio of water to ethanol, the onset of phase separation can be delayed compared to the polymerization. Therefore, the size of the resulting pores could be controlled and adjusted between $2 \mu\text{m}$ and 10 nm . And while the synthesis of porous carbons with pore diameters between $3.5 \mu\text{m}$ and 200 nm by phase separation has been reported in literature,^[220,221] in this work carbons with smaller macropores and mesopores were obtained for the first time. Besides, the influence of the ratio of water to ethanol was investigated in more detail and it was found that for a ratio below 15 the average pore diameter shows an exponential dependence on the solvent ratio and a linear dependence for ratios above 15. Possible explanations for this behavior are, first, a change of the mechanism that takes place and second, an intensification of the effect of phase separation as a result of an increased shrinkage of the monoliths at high amounts of ethanol. Moreover, it was shown that pore diameter and pore volume are also influenced by the concentration of resorcinol: Lower concentrations result in larger pores and higher pore volumes. The samples prepared in this work exhibited specific surface areas from 165 to $1101 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ and pore volumes from 0.12 to $3.40 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$.

The characterization of macroporous materials can mainly be carried out by mercury porosimetry, which only leads to the pore size distribution of the pore entrances of bottle neck-type pores. Thus, some samples were also investigated by SANS or V-SANS. The obtained scattering curves were evaluated by calculating the corresponding chord length distribution (CLD). For mesoporous samples, the results were in accordance with the results of nitrogen physisorption. For a macroporous sample with an average pore diameter of 200 nm according to mercury porosimetry measurements, the analysis by V-SANS proved that the actual pore size distribu-

tion is shifted to larger diameters. A sample with even larger pores (650 nm according to mercury porosimetry measurements) showed a CLD that was more difficult to interpret: The peak correlated to the pore size appeared at smaller diameters than those found by mercury porosimetry. But regarding the fact, that the analysis of disordered pore systems by small-angle scattering is quite challenging, anyway, and that there is only little experience in applying the CLD method on structures with pores that large, it is already satisfying that a similar pore diameter was obtained by V-SANS and mercury porosimetry.

To enhance the surface area of the carbons, selected monoliths were activated with potassium hydroxide and carbon dioxide. For both activation methods, it was found that the activation is more effective, the larger the diameter of the meso- or macropores in the monoliths is. By activation with potassium hydroxide the specific surface area could be increased by up to 180% and the resulting materials contained a considerable amount of small mesopores. Activation with carbon dioxide led to an increase in surface area of up to 310%. However, the activated carbons were mainly microporous and contained only a very small amount of mesopores after the activation process. Many of the monoliths employed for activation with potassium hydroxide were not stable throughout the activation process and broke to pieces at some point. On the contrary, nearly all samples maintained their shape when activated with carbon dioxide. Thus, activation with potassium hydroxide is more appropriate when small mesopores are required and the monolithic shape is not crucial for the application. In contrast, activation with carbon dioxide is the method of choice when monolithic materials with high surface area are requested. For a further optimization of the activation conditions, it might even be possible to obtain small mesopores in the product.

Some of the activated monoliths were characterized in terms of their CO₂ adsorption capacity. Showing adsorption capacities of up to 5.16 mmol·g⁻¹ at 0 °C and 3.10 mmol·g⁻¹ at 25 °C the CO₂ uptake is comparable to or even higher than that of many other porous carbons, which are more complicated or more expensive to synthesize. Besides, it was shown that the CO₂ uptake of the activated samples increases up to a micropore volume of 0.5 cm³·g⁻¹ where it reaches a maximum value, after which the uptake stagnates or even decreases. This behavior was explained by the fact that higher micropore volumes are generally caused by larger micropores that are less suitable for the adsorption of CO₂.

Moreover, selected monoliths were investigated regarding their graphitization properties at high temperatures. By treating the carbons at temperatures between 1500 °C and 2400 °C, the size of the graphite-like ordered domains was increased from 7 to 17 nm. This means that the monoliths are to be categorized as non-graphitizing carbons. However, their meso- or macropore system remained almost completely intact, although for treatments at temperatures higher than 2000 °C the microporosity disappeared entirely. For applications that do not require microporosity but an intact three dimensional meso- or macropore system and a higher graphitic order in the carbon walls, the high temperature treatment of the monoliths could be of interest. An example for such an application is the use as a conductive substrate for porous oxides or other salts, which are employed in lithium-ion batteries.

Monoliths with varying pore diameters (approx. 10, 25, 50, 100 and 700 nm) were ground in a ball mill and impregnated with an amount of sulfur suiting their pore volumes. The composites were characterized by the same methods (standard methods) as the composites from hollow carbon spheres and sulfur. This means, X-ray diffraction, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy and nitrogen physisorption. The results of these analyses imply that the meso- and macropores of the samples are not filled by sulfur completely, before sulfur starts to deposit on the outer surface of the monolith particles.

Nevertheless, the samples were applied as cathode materials of Li-S cells and characterized electrochemically – except for the sample with a pore diameter of 10 nm, from which no stable suspension could be obtained. None of the samples showed a good cycling stability. The areal capacity of the cathodes that was around $1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ in the beginning decreased to values around $0.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ after 100 cycles already. This was attributed to the amount of sulfur that was not confined in the pores and a poor overall stability of the cathodes due to the large and hard monolith particles. Comparing the electrochemical performance of the different materials showed that, on the one hand, the performance decreased when the pores of the samples were smaller because the monoliths get harder and more difficult to process. On the other hand, larger pores led to a decreased cycling stability due to an increase of the polysulfide shuttle. Therefore, the sample with an average pore size of 50 nm showed the best results concerning capacity and cycle stability.

Characterizing the samples for the electrochemical investigation had shown that sulfur started to deposit on the outer surface of the monolith particles before their pores were completely filled. Thus, the distribution of sulfur in a macroporous sample was investigated for composites, in which the weight fraction of sulfur was gradually increased. As a start, the samples were again analyzed by the standard methods of this work. These showed that sulfur, first, fills the micropores and only afterwards can be found in the macropores. For a sulfur fraction higher than 60 wt.%, sulfur was observed on the outer surface of the monolith particles, although the macropores were not yet completely filled. This behavior can be explained by the low adsorption potential of macropores. Furthermore, it was observed that the amount of sulfur that could be infiltrated in the micropores was actually lower than the value that was calculated based on the density of liquid sulfur. This could either mean that sulfur does not fill all micropores or that its density is lower than that of liquid sulfur when it exists in an amorphous state in the pores of a carbon.

Composites with similar sulfur fractions like before were also analyzed by V-SANS. Unfortunately, some difficulties were encountered again: A complete contrast matching of the carbon with toluene- d_8 could not be accomplished due to evaporation of the solvent. D_2O that was tested for its suitability instead could not be applied because it did not fill the macropores of the carbon monolith. Thus, a quantitative evaluation of the V-SANS data was not possible. Nevertheless, the scattering curves obtained from the samples that were – incompletely – matched with toluene- d_8 showed some trends that support the conclusions drawn from the analysis by standard methods.

Finally, a macroporous monolith was impregnated with a sulfur species by applying a solution of Li_2S_8 . This sample was directly employed as a monolithic cathode of a Li-S cell. Although this cell delivered very high areal capacities, it also showed a severe polysulfide shuttle due to the large pores of the carbon. As these investigations were carried out to prepare an *operando* analysis, an optimization of this cell was not undertaken.

A comparable sample was applied in a special cell that could analyze the growth of macroscopic structures on the cathode with synchrotron radiation while recording a cyclic voltammogram. Evaluating a first charge cycle from Li_2S_8 to sulfur, revealed that the sulfur crystals show different growth rates in the voltage window considered (2.4 to 3.0 V vs. Li/Li^+). The evaluation of the first discharge and the following cycles could, therefore, provide valuable insights in the formation of solid phases in Li-S cells. This might, in consequence, lead to a better understanding of capacity loss.

In the context of this work, a question that did not have a final answer for some years could be resolved with relatively high certainty: This question was if the cavity of hollow carbon spheres is filled with sulfur during melt impregnation and it was answered with “no”. As it was additionally shown that an empty cavity has no negative effect on the electrochemical performance of this material, this field can be regarded as largely completed. Still, it would be interesting how the filling of the pores in the shell with sulfur proceeds. This information might answer some last questions that remained open during the analysis of the system with V-SANS. For this purpose, additional SANS measurements in the size range of the shell, which include contrast matching of the carbon with D_2O , are necessary.

Concerning the monolithic carbons, an extensive investigation of the synthesis parameters was carried out. In doing so, materials with pore diameters smaller than 200 nm were obtained for the first time via the chosen synthesis route. Future research in this field could focus on the question how much the shrinkage of the monoliths during drying influences the pore size in the final product. One way of doing so would be to subject the polymeric monoliths to critical point drying.

Composites of the monoliths and sulfur have turned out to be a difficult material to be used as cathode material in form of a powder. Application in monolithic form, however, was a lot more promising. For this, the next steps would be an optimization of the cell set-up to minimize the polysulfide shuttle and the utilization of lower electrolyte to sulfur ratios. Moreover, monolithic cathodes with smaller pores could be applied. Regarding the *operando* measurements, further cycles of charge and discharge should be evaluated. After that, it would also be of interest to employ monoliths with smaller pore diameters to analyze the influence of pore size on the growth of macroscopic structures.

7 Experimenteller Teil

7.1 Verwendete Geräte

Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Röntgenpulverdiffraktogramme wurden abhängig vom Material an zwei verschiedenen Geräten unter Verwendung von Cu-K α_1 -Strahlung ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) aufgenommen. Silica-Proben wurden am Pulverdiffraktometer *Stadi P* der Firma *STOE* vermessen (40 kV, 30 mA, Schrittweite: $0.01^\circ 2\theta$, Messzeit: 20 s/Schritt). Die Aufnahme der Diffraktogramme erfolgte in Transmission. Kohlenstoffe wurden am *PANalytical X'Pert Pro MPD* analysiert (45 kV, 40 mA, Schrittweite: $0.013^\circ 2\theta$, Messzeit: 250 s/Schritt von 0.5° bis $10^\circ 2\theta$ und 74 s/Schritt von 10° bis $70^\circ 2\theta$). Die Aufnahme der Diffraktogramme erfolgte in Reflektion (θ - θ -Geometrie).

Die Auswertung der Messungen – Analyse der Reflex-Positionen und Berechnung der zugehörigen Netzebenenabstände – erfolgte mit der Software *X'Pert HighScore Plus 2.2.5* der Firma *PANalytical*.

Physisorption

Die Aufnahme von Stickstoff-Physisorptionsisothermen erfolgte bei 77.4 K an einer *Quadratorb-SI-MP*, einer *Quadratorb-evo* oder einer *Autosorb-6-MP* der Firma *Quantachrome*. Kohlenstoffdioxid-Physisorptionsisothermen wurden bei 273.15 K und 298.15 K an einer *Quantachrome Autosorb-iQ-MP* aufgenommen.

Vor den Messungen wurden die Proben 20 h im Vakuum (10^{-5} bar) an einer *Degasser Masterprep* ausgeheizt. Silica und Kohlenstoffe wurden bei 120°C und Kohlenstoff/Schwefel-Komposite bei 30°C ausgeheizt.

Die Messungen wurden mit der Software *ASIQwin 3.01* der Firma *Quantachrome* ausgewertet. Der optimale Bereich zur Bestimmung der BET-Oberflächen der Proben wurde jeweils mit Hilfe des in der Software integrierten *Micropore BET Assistant* ermittelt.

Die Bestimmung der Porenvolumina und Porengrößenverteilungen erfolgte durch DFT, wobei der jeweilige Kernel abhängig vom Material gewählt wurde. Tabelle 34 gibt einen Überblick über die für die verschiedenen Materialien verwendeten DFT-Kernel.

Tabelle 34: Für die Auswertung der verschiedenen Materialien verwendete DFT-Kernel.

Material	Gas	Verwendeter DFT-Kernel
Kern/Schale-Partikel	N ₂	N ₂ auf Silica, zylindrische Poren, NLDFT, Adsorption
Kohlenstoff-Hohlkugeln	N ₂	N ₂ auf Kohlenstoff, Schlitz- und Zylinderporen, QSDFT, Adsorption
aktivierte Hohlkugeln	N ₂	N ₂ auf Kohlenstoff, Schlitz- und Zylinderporen, QSDFT, Adsorption N ₂ auf Kohlenstoff, Schlitzporen, QSDFT, Gleichgewicht
alle Hohlkugeln	CO ₂	CO ₂ auf Kohlenstoff, Schlitzporen, NLDFT
Hohlkugel/Schwefel-Komposite	N ₂	N ₂ auf Kohlenstoff, Schlitz- und Zylinderporen, QSDFT, Adsorption
mesoporöse Kohlenstoff-Monolithe	N ₂	N ₂ auf Kohlenstoff, Schlitz- und Zylinderporen, QSDFT, Adsorption N ₂ auf Kohlenstoff, Schlitz- und Zylinderporen, QSDFT, Gleichgewicht
makroporöse Kohlenstoff-Monolithe	N ₂	N ₂ auf Kohlenstoff, Schlitzporen, QSDFT, Gleichgewicht
aktivierte Monolithe	N ₂	Auswertung von Mesoporen: siehe mesoporöse Kohlenstoff-Monolithe Auswertung von Mikroporen: N ₂ auf Kohlenstoff, Schlitzporen, QSDFT, Gleichgewicht
alle Monolithe	CO ₂	CO ₂ auf Kohlenstoff, Schlitzporen, NLDFT
Komposite aus mesoporösen Monolithen und Schwefel	N ₂	N ₂ auf Kohlenstoff, Schlitz- und Zylinderporen, QSDFT, Adsorption
Komposite aus makroporösen Monolithen und Schwefel	N ₂	N ₂ auf Kohlenstoff, Schlitzporen, QSDFT, Gleichgewicht

Die isostere Adsorptionsenthalpie wurde ebenfalls mit der Software *ASIQwin 3.01* aus den bei Standardbedingungen nach IUPAC (273.15 K, 1 bar)^[385] adsorbierten Volumina auf Basis der Clausius-Clapeyron-Gleichung berechnet.

Wasserdampf-Physisorptionsmessungen wurden bei 25 °C an einem *VSTAR*-Dampfsorptionsanalysator und einem *Aquadyne DVS-2* der Firma Quantachrome durchgeführt. Am *VSTAR*-Dampfsorptionsanalysator erfolgte die Bestimmung des adsorbierten Wasserdampfs volumetrisch und am *Aquadyne DVS-2* gravimetrisch.

Vor der Messung am *VSTAR*-Dampfsorptionsanalysator wurden die Proben 20 h im Vakuum (10^{-5} bar) an einer *Degasser Masterprep* ausgeheizt. Vor der Messung am *Aquadyne DVS-2* wurden sie für 24 h bei 80 °C in einem wasserfreien Stickstoffstrom (Durchfluss: $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) getrocknet.

Quecksilber-Porosimetrie

Für die Quecksilber-Porosimetrie wurde der *Poremaster-33* der Firma *Quantachrome* verwendet, der einen Druckbereich von 0.0015 bis 231 MPa umfasst. Vor der Messung im Quecksilber-Porosimeter wurden die Proben 16 h bei 120 °C getrocknet. Die Berechnung von Porengrößenverteilungen erfolgte anhand der Washburn-Gleichung mit der *Quantachrome Instruments Poremaster* Software.

Elektronenmikroskopie

Die Aufnahme von REM-Bildern erfolgte in Zusammenarbeit mit Renate Walter (Institut für Zoologie der Universität Hamburg) an einem Mikroskop vom Typ *Leo 1525* der Firma *Zeiss* bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV. Proben, die Silica oder Schwefel enthielten, mussten vor der Betrachtung im Rasterelektronenmikroskop mit einer leitfähigen Schicht aus Kohlenstoff bedampft werden, während Kohlenstoffe nicht bedampft wurden. Die genaue Dicke der Schicht ist nicht bekannt, Vergleichsmessungen an Kohlenstoffen mit und ohne Bedampfung lassen jedoch auf eine ungefähre Schichtdicke von 15 nm schließen. Die Messung von EDX-Spektren erfolgte bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV. Die mit EDX vermessenen Proben wurden unabhängig vom Material mit Kohlenstoff bedampft.

REM-Aufnahmen mit höherer Auflösung wurden von Robert Schön (Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg) angefertigt. Die Untersuchung erfolgte mit dem Rasterelektronenmikroskop *Quanta 3D FEG* der Firma *FEI* bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV. TEM-Untersuchungen wurden von Andreas Kornowski (Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg) an einem *JEOL JEM 2200 FS* bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV ausgeführt.

Thermische Analyse

Die thermische Analyse der Proben erfolgte in der Regel an der Thermowaage *STA 409* der Firma *Netzsch* im Luftstrom mit einem Durchfluss von $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Für die thermische Analyse unter Mitverfolgung der emittierten Gase wurde die *STA 449 F3 Jupiter* der Firma *Netzsch* mit dem daran gekoppelten Quadrupol Massenspektrometer *QMS 403 Aëolos* verwendet. An diesem Gerät erfolgt die Analyse in einem Argon/Sauerstoff-Strom im Verhältnis 80:20 mit einem Durchfluss von $40 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Für die Untersuchung von Kohlenstoffen wurden etwa 20 mg Probe eingesetzt, während für die Analyse von Kohlenstoff/Schwefel-Kompositen etwa 30 mg Probe verwendet wurden. Die Proben wurden in einem Al_2O_3 -Tiegel bei einer Heizrate von $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ bis zur gewünschten Temperatur erhitzt.

Dynamische Lichtstreuung

Zur Bestimmung der Partikelgröße wurde ein Zetasizer *Nano ZS* der Firma *Malvern Instruments* verwendet. Die Messung erfolgte unter Verwendung eines Lasers mit einer Wellenlänge von 633 nm bei einem Detektionswinkel von 173° .

Raman-Spektroskopie

Raman-Spektren wurden mit dem Raman-Mikroskop *Senterra* der Firma *Bruker* aufgenommen. Die Messung erfolgte unter Verwendung eines Lasers mit einer Wellenlänge von 532 nm. Die Aufnahme der Spektren erfolgte mit einer Laser-Leistung von 2 oder 5 mW. Es wurden Objektive mit einer 10 fachen ($\text{NA} = 0.25$) oder 20 fachen ($\text{NA} = 0.4$) Vergrößerung eingesetzt.

7.2 Synthese von Kohlenstoff-Hohlkugeln

Kohlenstoff-Hohlkugeln wurden ausgehend von einem Templat aus Silica-Partikeln mit unporösem Kern und poröser Schale (Kern/Schale-Partikel, KSP) hergestellt. Dieses wurde auf verschiedenen Wegen mit Kohlenstoff-Vorläuferverbindungen imprägniert und zu Hohlkugeln umgesetzt.

7.2.1 Synthese von Silica-Kern/Schale-Partikeln

Die Synthese von Silica-Kern/Schale-Partikeln erfolgte anhand modifizierter Literatur-Vorschriften^[352,353] in zwei Schritten. Hierfür wurden zunächst Stöber-Partikel hergestellt, die dann in Gegenwart eines Tensids mit einer Silica-Schale überzogen wurden. Die Synthese wurde mit Stöber-Partikeln unterschiedlicher Größe und verschiedenen Tensiden durchgeführt und jeweils angepasst.

7.2.1.1 Synthese von Stöber-Partikeln

Für die Synthese von Stöber-Partikeln wurden Ethanol (96 %), wässrige Ammoniaklösung (31 %) und demineralisiertes Wasser abhängig von der gewünschten Partikelgröße in variablen Anteilen gemischt. Die Lösung wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Es folgte die Zugabe von 12 mL Tetraethylorthosilicat (TEOS), wonach für weitere 18 h bei Raumtemperatur gerührt wurde. Die entstandene Suspension wurde ohne weitere Verarbeitungsschritte für das Aufbringen der Schale eingesetzt.

In Tabelle 35 sind die für die jeweilige Größe an Silica-Partikeln (SP) verwendeten Volumina angegeben.

Tabelle 35: Bezeichnung der Proben im Hauptteil und erhaltene Kerngrößen D_{Kern} nach DLS und die für ihre Synthese verwendeten Volumina an Ethanol V_{EtOH} , Ammoniaklösung V_{NH_3} und Wasser $V_{\text{H}_2\text{O}}$.

Probenbezeichnung	$D_{\text{Kern}} / \text{nm}$	$V_{\text{EtOH}} / \text{mL}$	$V_{\text{NH}_3} / \text{mL}$	$V_{\text{H}_2\text{O}} / \text{mL}$
SP-100	102	268	14	3.4
SP-200	180	268	18	3.4
SP-300	313	268	21	3.4
SP-400	391	268	24	3.4

7.2.1.2 Aufbringen der Schale

Zum Aufbringen der Schale wurden 300 mL der Partikelsuspension aus dem vorherigen Abschnitt unter Rühren mit 600 mL demineralisiertem Wasser verdünnt. Abhängig von der eingesetzten Partikelgröße wurden noch Ammoniaklösung (31 %) und Wasser hinzugefügt, um auszugleichen, dass die Partikelsuspension weniger Ammoniaklösung enthielt und damit etwas höher konzentriert vorlag. Nach etwa 5 min wurden 90 mL einer Lösung des jeweils verwendeten Tensids (in variierender Konzentration in einem Gemisch von Wasser und Ethanol in einem Volumenverhältnis von 2:1) zugeben und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Es wurden 6.7 mL TEOS zugetropft und für weitere 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Um die Kern/Schale-Partikel auszufällen, wurde die Suspension mit Salzsäure (32 %) neutralisiert. Der Überstand wurde dekantiert, die verbleibende Suspension zentrifugiert und der so erhaltene Rückstand für 24 h bei 60 °C getrocknet. Durch Calcination für 6 h bei 550 °C (Heizrate: 2 °C·min⁻¹) an Luft erfolgte die Verbrennung des Tensids.

Tabelle 36 gibt die für die jeweils eingesetzte Partikelgröße zusätzlich zugegebenen Volumina an Ammoniaklösung und Wasser sowie die nach der Calcination erhaltenen Massen an Silica-Partikeln mit poröser Schale an. In Tabelle 37 sind die verwendeten Tenside, die Konzentrationen der jeweils eingesetzten Tensidlösung $c_{\text{Tensid,sg}}$ und die daraus errechnete Konzentration des Tensids $c_{\text{Tensid,Susp}}$ in der gesamten Suspension sowie die Massen der Produkte zusammengefasst.

Tabelle 36: Probenbezeichnung im Hauptteil, eingesetzte Kerngrößen D_{Kern} nach DLS und für die Synthese der Kern/Schale-Partikel zusätzlich zugegebene Volumina an Ammoniaklösung V_{NH_3} und Wasser $V_{\text{H}_2\text{O}}$.

Probenbezeichnung	$D_{\text{Kern}} / \text{nm}$	$V_{\text{NH}_3} / \text{mL}$	$V_{\text{H}_2\text{O}} / \text{mL}$	$m_{\text{Silica}} / \text{g}$
KSP-100	102	10	20	4.90
KSP-200	180	6	12	5.09
KSP-300	313	3	6	5.06
KSP-400	391	-	-	5.07

Tabelle 37: Verwendete Tenside mit der Konzentration der eingesetzten Tensidlösung $c_{\text{Tensid,lg.}}$ und die daraus errechnete Konzentration des Tensids in der gesamten Suspension $c_{\text{Tensid,Susp.}}$ sowie die zugehörige Probenbezeichnung im Hauptteil sofern vorhanden.

Tensid	$c_{\text{Tensid,lg.}} / \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	$c_{\text{Tensid,Susp.}} / \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	Probenbezeichnung
DTAB	902	81.4	-
	800	72.3	KSP-DTAB
	701	63.3	-
	499	45.1	-
	400	36.1	-
	301	27.1	-
	201	18.2	-
	110	9.96	-
TTAB	331	29.9	-
	220	19.9	-
	164	14.9	-
	110	9.91	KSP-TTAB
CTAB	110	9.93	KSP-CTAB
OTAB	100	9.03	KSP-OTAB
	96.8	8.74	-
	90.0	8.13	-
	79.8	7.21	-
	49.3	4.45	-

Für die Synthese größerer Mengen an Kern/Schale-Partikeln wurde der doppelte Ansatz in einem 2 L-Glasreaktor *DN100 2B* der Firma *HITEC ZANG* durchgeführt.

7.2.2 Synthese der Kohlenstoff-Hohlkugeln

Die Imprägnierung der Silica-Kern/Schale-Partikel mit Kohlenstoff-Vorläuferverbindungen wurde auf drei unterschiedlichen Wegen durchgeführt.

7.2.2.1 Synthese ausgehend von Phenol und Paraformaldehyd

Die Synthese ausgehend von Phenol und Paraformaldehyd erfolgte nach einer Literaturvorschrift von Yoon *et al.*^[162] Dafür wurden 4.50 g der Silica-Kern/Schale-Partikel gemörsert, in einer Lösung von 1.22 g Aluminiumchlorid-Hexahydrat in 5 mL Wasser suspendiert und für 1.5 h gerührt. Die Suspension wurde bei 60 °C getrocknet und danach bei 550 °C für 6 h (Heizrate: 2 °C·min⁻¹) an Luft calciniert.

Die Alumosilicat-Partikel wurden mit 1.61 g Phenol (17.1 mmol) versetzt und 10 min lang evakuiert. Im statischen Vakuum wurde das Gemisch auf 100 °C erhitzt und bei dieser Temperatur für 20 h mit einem KPG-Rührer gerührt. Nach dem Abkühlen wurde zu den mit Phenol imprägnierten Partikeln 1.03 g Paraformaldehyd (34.3 mmol) gegeben und erneut für 10 min evakuiert. Im statischen Vakuum wurde das Gemisch zur Polymerisation von Phenol und Paraformaldehyd für 24 h bei 130 °C gerührt. Das erhaltene Polymer/Silica-Komposit wurde gemörsert und in einem Röhrenofen in einer Argon-Atmosphäre carbonisiert. Dafür wurde die Probe für 5 h auf 160 °C (Heizrate: 1 °C·min⁻¹) und für 7 h auf 850 °C (Heizrate: 5 °C·min⁻¹) erhitzt. Die Silica-Partikel wurden in Flusssäure (10 Vol.-%) gelöst und im Anschluss mit demineralisiertem Wasser und Ethanol gewaschen. Nach dem Trocknen bei 100 °C wurden 684 mg Kohlenstoff erhalten.

Die vollständige Entfernung des Templats wurde durch Verbrennung des Kohlenstoffs an Luft in einer Thermowaage *STA 409* sichergestellt. Lag die Restmasse nach der Verbrennung bei 2 Gew.-% oder weniger, wurde das Templat als entfernt betrachtet. Lag die Restmasse oberhalb von 2 Gew.-%, wurde die Behandlung mit Flusssäure wiederholt.

7.2.2.2 Synthese ausgehend von einer Resol-Lösung

Die Herstellung einer Resol-Lösung erfolgte nach einer Vorschrift von Meng *et al.*^[136] Es wurden 21.10 g Phenol (224.2 mmol) bei 43 °C unter Rühren geschmolzen. Das flüssige Phenol wurde mit 3.70 mL Natronlauge (20 Gew.-%, 22.6 mmol NaOH) versetzt und für 15 min bei 43 °C gerührt. Es wurden 34.2 mL Formaldehyd-Lösung (37 Gew.-%, 455 mmol Formaldehyd) tropfenweise zugegeben. Im Anschluss wurde die Lösung auf 75 °C erhitzt und bei dieser Temperatur für 1.5 h gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit Salzsäure (32 %) neutralisiert. Wasser und überschüssiges Formaldehyd wurden im Vakuum bei 35 °C entfernt. Das trockene Oligomer (34.34 g) wurde in 174 mL Ethanol gelöst, sodass eine Lösung, die 20 Gew.-% Resol enthält, erhalten wurde. Das dabei ungelöst zurückbleibende Natriumchlorid wurde durch Filtration abgetrennt.

Die Imprägnierung der Silica-Kern/Schale-Partikel wurde nach einer in der Arbeitsgruppe entwickelten Vorschrift durchgeführt.^[401] Hierfür wurden 4.53 g der Partikel in einem Zentrifugenröhrchen mit 20 mL der Resol-Lösung überschichtet. Die Lösung wurde in die Poren des Templats zentrifugiert und der Überstand dekantiert. Nach dem Trocknen der Partikel bei Raumtemperatur wurde der Vorgang wiederholt. Die imprägnierten Partikel wurden für 24 h bei 100 °C im Synthesofen einer Thermopolymerisation unterzogen. Das Polymer/Silica-Komposit wurde gemörsert und in einem Röhrenofen in einer Argon-Atmosphäre carbonisiert: Die Probe wurde für 5 h auf 350 °C (Heizrate: 1 °C·min⁻¹) und für 2 h auf 900 °C (Heizrate: 5 °C·min⁻¹) erhitzt. Auflösen des Silica-Templats erfolgte in Flusssäure (10 Vol.-%). Im Anschluss wurde das Produkt mit demineralisiertem Wasser und Ethanol gewaschen. Nach dem Trocknen bei 100 °C wurden 722 mg Kohlenstoff erhalten.

Die Entfernung des Templats wurde wie zuvor durch Verbrennung des Kohlenstoffs sichergestellt.

7.2.2.3 Synthese ausgehend von Phenol und Formaldehyd

Eine Synthese ausgehend von Phenol und Formaldehyd wurde durch Kombination der beiden zuvor beschriebenen Methoden durchgeführt. Hierfür wurden 3.52 g Phenol (37.4 mmol) bei 45 °C geschmolzen und mit 615 µL Natronlauge (20 Gew.-%, 3.75 mmol NaOH) versetzt. Die Lösung wurde 15 min mit einem KPG-Rührer gerührt bevor 5.6 mL Formaldehyd-Lösung (37 Gew.-%, 74.5 mmol Formaldehyd) tropfenweise zugegeben wurden. Nach weiterem Rühren für 5 min wurden 9.59 g fein gemörserte Silica-Kern/Schale-Partikel zugegeben. Das Gemisch wurde auf 75 °C erhitzt und für 1.5 h bei dieser Temperatur gerührt. Das gebildete Kompositmaterial aus Silica und Resol-Oligomeren wurde im Vakuum getrocknet und bei 120 °C für 24 h thermisch behandelt, um die Polymerisation der Resol-Oligomere zu erreichen. Im Anschluss wurden die Partikel mit demineralisiertem Wasser gewaschen, um überschüssiges Natriumhydroxid zu entfernen, und bei 60 °C getrocknet. Die Carbonisierung wurde wie zuvor in einem Röhrenofen unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Die Probe wurde für 5 h auf 350 °C (Heizrate: 1 °C·min⁻¹) und für 2 h auf 900 °C (Heizrate: 5 °C·min⁻¹) erhitzt. Die Silica-Partikel wurden in Flusssäure (10 Vol.-%) gelöst und im Anschluss mit demineralisiertem Wasser und Ethanol gewaschen. Nach dem Trocknen bei 100 °C wurden 2.01 g Kohlenstoff-Hohlkugeln erhalten.

Die vollständige Entfernung des Templats wurde auch in diesem Fall durch Verbrennung des Kohlenstoffs geprüft.

Diese Synthese wurde für die Kern/Schale-Partikel KSP-100, -200, -300 und -400 sowie für KSP-DTAB, -TTAB, -CTAB und -OTAB durchgeführt.

7.2.3 Aktivierung der Hohlkugeln mit KOH

Eine Aktivierung wurde für die Kohlenstoff-Hohlkugeln durchgeführt, die ausgehend von Phenol und Formaldehyd aus KSP-CTAB hergestellt wurden. Hierfür wurde der Kohlenstoff

mit einer Lösung von KOH in Wasser versetzt. Zur besseren Suspension des Kohlenstoffs in der wässrigen Lösung wurden einige Tropfen Ethanol zugegeben. Die Suspension wurde 30 min ruhen gelassen, damit die KOH-Lösung vollständig in die Poren des Kohlenstoffs eindringen konnte. Im Anschluss wurde die Suspension bei 90 °C getrocknet. Die Aktivierung erfolgte im Stickstoff-Strom in einem Stahlkasten. Dieser wurde mit einer Heizrate von $12.5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ auf 900 °C erhitzt. Ein Halten der Temperatur erfolgte nicht. Nach dem Abkühlen wurden die Proben mit demineralisiertem Wasser gewaschen bis der pH-Wert des Filtrats neutral war. Der Kohlenstoff wurde bei 60 °C getrocknet.

Tabelle 38 gibt die verwendeten Massen an Hohlkugeln m_{KHK} und KOH m_{KOH} sowie die Volumina an Wasser $V_{\text{H}_2\text{O}}$ wieder, in denen das KOH gelöst wurde. Außerdem ist die Masse des Kohlenstoffs nach Aktivierung m_{C} angegeben.

Tabelle 38: Bezeichnung der Proben im Hauptteil und für ihre Synthese verwendete Massen an Hohlkugeln m_{KHK} und KOH m_{KOH} sowie eingesetzte Volumina an Wasser $V_{\text{H}_2\text{O}}$ und Masse des Kohlenstoffs nach der Aktivierung m_{C} .

Probenbezeichnung	$m_{\text{KHK}} / \text{g}$	$m_{\text{KOH}} / \text{g}$	$V_{\text{H}_2\text{O}} / \text{mL}$	m_{C} nach Aktivierung / g
KHK-KOH-1	0.1980	0.1963	2	0.1381
KHK-KOH-3	0.2668	0.7945	3	0.1021
KHK-KOH-5	0.3046	1.5273	4	0.1079

7.3 Synthese monolithischer Kohlenstoffe

Die Synthese poröser Kohlenstoff-Monolithe basiert auf einer Syntheseroute von Hasegawa *et al.*,^[220,221] an der leichte Modifikationen vorgenommen wurden. Zunächst wurden Polymer-Monolithe aus den Monomeren Resorcin und Formaldehyd hergestellt. Resorcin wurde in 0.01 M Salzsäure und Ethanol (99.5 %) gelöst. Die Lösung wurde 30 min in einem Eisbad gerührt bevor 3.00 mL Formaldehydlösung (37 Gew.-%, 39.9 mmol Formaldehyd) zugegeben wurden. Die Lösung wurde für weitere 10 min im Eisbad gerührt und im Anschluss zügig in ein Zentrifugenröhrchen überführt. Das Zentrifugenröhrchen wurde zur Polymerisation für 24 h in ein Wasserbad gegeben. Nach der Polymerisation wurden die Proben fünf Tage bei 60 °C in einem Umluftofen getrocknet. Die Carbonisierung erfolgte in einem Röhrenofen in Argon-Atmosphäre für 5 h bei 1000 °C (Heizrate: $4\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$).

Die Einwaagen an Resorcin sowie die Volumina an Salzsäure und Ethanol wurden variiert und sind in Tabelle 39 angegeben. Die Benennung der Proben erfolgt nach dem Schema PKM- x - y (- m), wobei x für das eingesetzte Volumen an Salzsäure steht, y für das Volumen an Ethanol und m für die Masse an Resorcin, sofern diese von 2.20 g verschieden war.

Tabelle 39: Zur Synthese von Polymer-Monolithen verwendete Massen m_{Resorcin} bzw. Stoffmengen n_{Resorcin} an Resorcin sowie die eingesetzten Volumina an Salzsäure V_{HCl} und Ethanol V_{EtOH} und die errechnete Stoffmenge an Salzsäure n_{HCl} .

Probe	m_{Resorcin} /g	n_{Resorcin} /mmol	V_{HCl} /mL	n_{HCl} /mmol	V_{EtOH} /mL
PKM-4.9-0.1	2.20	20.0	4.90	0.0490	0.10
PKM-4.5-0.5	2.20	20.0	4.50	0.0450	0.50
PKM-4.4-0.6	2.20	20.0	4.40	0.0440	0.60
PKM-4.3-0.7	2.20	20.0	4.30	0.0430	0.70
PKM-4.2-0.8	2.20	20.0	4.20	0.0420	0.80
PKM-4.18-0.82	2.20	20.0	4.18	0.0418	0.82
PKM-4.16-0.84	2.20	20.0	4.16	0.0416	0.84
PKM-4.14-0.86	2.20	20.0	4.14	0.0414	0.86
PKM-4.12-0.88	2.20	20.0	4.12	0.0412	0.88
PKM-4.1-0.9	2.20	20.0	4.10	0.0410	0.90
PKM-4.05-0.95	2.20	20.0	4.05	0.0405	0.95
PKM-4.0-1.0	2.20	20.0	4.00	0.0400	1.00
PKM-3.9-1.1	2.20	20.0	3.90	0.0390	1.10
PKM-3.8-1.2	2.20	20.0	3.80	0.0380	1.20
PKM-3.6-1.4	2.20	20.0	3.60	0.0360	1.40
PKM-3.4-1.6	2.20	20.0	3.40	0.0340	1.60
PKM-3.2-1.8	2.20	20.0	3.20	0.0320	1.80
PKM-3.0-2.0	2.20	20.0	3.00	0.0300	2.00
PCM-4.9-0.1-0.73	0.73	6.6	4.90	0.0490	0.10
PCM-4.5-0.5-0.73	0.73	6.6	4.50	0.0450	0.50
PCM-4.0-1.0-0.73	0.73	6.6	4.00	0.0400	1.00
PCM-3.95-1.05-0.73	0.73	6.6	3.95	0.0395	1.05
PCM-3.9-1.1-0.73	0.73	6.6	3.90	0.0390	1.10
PCM-3.8-1.2-0.73	0.73	6.6	3.80	0.0380	1.20
PCM-3.6-1.4-0.73	0.73	6.6	3.60	0.0360	1.40

Probe	m_{Resorcin} /g	n_{Resorcin} /mmol	V_{HCl} /mL	n_{HCl} /mmol	V_{EtOH} /mL
PCM-3.4-1.6-0.73	0.73	6.6	3.40	0.0340	1.60
PCM-3.2-1.8-0.73	0.73	6.6	3.20	0.0320	1.80
PCM-3.0-2.0-0.73	0.73	6.6	3.00	0.0300	2.00
PKM-3.0-0.1	2.20	20.0	3.00	0.0300	0.10
PKM-3.0-0.5	2.20	20.0	3.00	0.0300	0.50
PKM-3.0-1.0	2.20	20.0	3.00	0.0300	1.00
PKM-3.0-1.05	2.20	20.0	3.00	0.0300	1.05
PKM-3.0-1.1	2.20	20.0	3.00	0.0300	1.10
PKM-3.0-1.2	2.20	20.0	3.00	0.0300	1.20
PKM-3.0-1.4	2.20	20.0	3.00	0.0300	1.40
PKM-3.0-1.6	2.20	20.0	3.00	0.0300	1.60
PKM-3.0-1.8	2.20	20.0	3.00	0.0300	1.80
PKM-4.0-0.1	2.20	20.0	4.00	0.0400	0.10
PKM-4.0-0.5	2.20	20.0	4.00	0.0400	0.50
PKM-4.0-1.05	2.20	20.0	4.00	0.0400	1.05
PKM-4.0-1.1	2.20	20.0	4.00	0.0400	1.10
PKM-4.0-1.2	2.20	20.0	4.00	0.0400	1.20
PKM-4.0-1.4	2.20	20.0	4.00	0.0400	1.40
PKM-4.0-1.6	2.20	20.0	4.00	0.0400	1.60
PKM-4.0-1.8	2.20	20.0	4.00	0.0400	1.80
PKM-4.0-2.0	2.20	20.0	4.00	0.0400	2.00

7.3.1 Aktivierung der Monolithe mit KOH

Für die Aktivierung mit KOH wurden die Monolithe in KOH-Lösung eingelegt bis sie nicht mehr an der Oberfläche schwammen. So wurde sichergestellt, dass die Poren so vollständig wie möglich mit KOH-Lösung gefüllt waren. Nach dem Einlegen wurden die Monolithe aus der Lösung genommen, kurz mit einem fusselfreien Tuch abgetupft und für 18 h bei 90 °C in einem Umluftofen getrocknet. Teile der Monolithe wurden wiederholt eingelegt und getrocknet

bis keine Steigerung des KOH-Anteils mehr beobachtet wurde. Um den KOH-Anteil danach weiter zu erhöhen, erfolgten weitere Einlegungsschritte mit einer höher konzentrierten KOH-Lösung (genaue Konzentrationen siehe Tabelle 40).

Nach dem Trocknen wurden die Proben jeweils im Stickstoff-Strom in einem Stahlkasten aktiviert. Dafür wurde der Kasten in einem Hochtemperaturofen mit einer Heizrate von $12.5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ auf 900 °C erhitzt. Ein Halten der Temperatur erfolgte nicht. Nach dem Abkühlen wurden die Proben mit demineralisiertem Wasser gewaschen bis der pH-Wert des Filtrats neutral war. Der Kohlenstoff wurde bei 60 °C getrocknet.

Tabelle 40 gibt die jeweils eingesetzte Masse an Kohlenstoff m_C , die Anzahl der damit jeweils durchgeführten Imprägnierungsschritte n_{Imp} , die Konzentration der jeweils für den letzten Schritt verwendeten KOH-Lösung c_{KOH} und den so erreichten Gewichtsanteil an KOH w_{KOH} sowie die Masse des Kohlenstoffs nach der Aktivierung $m_{C,\text{akt}}$ an. Die Benennung der Proben erfolgt anhand des Meso- bzw. Makroporendurchmessers D_{Pore} des Ausgangsmaterials als PKM- D_{Pore} .

Tabelle 40: Eingesetzte Masse an Kohlenstoff m_C , Anzahl der damit durchgeführten Imprägnierungsschritte n_{Imp} , Konzentration der jeweils für den letzten Schritt verwendeten KOH-Lösung c_{KOH} , erreichter Gewichtsanteil an KOH w_{KOH} und Masse des Kohlenstoffs nach der Aktivierung $m_{C,\text{akt}}$.

Probe	m_C / mg	n_{Imp}	c_{KOH} / mol·L ⁻¹	w_{KOH} / Gew.-%	$m_{C,\text{akt}}$ / mg
PKM-9	130.1	1	8.95	16	131.3
	197.5	3	17.8	30	180.0
	248.0	4	17.8	39	204.5
	269.9	5	17.8	20	222.3
PKM-43	155.4	1	8.95	32	148.3
	181.8	3	17.8	50	155.2
	235.4	4	17.8	63	131.9
	260.7	5	17.8	63	156.6
	288.2	6	gesättigt	85	135.2
PKM-725	127.3	1	8.95	41	111.9
	180.5	3	17.8	62	133.7
	248.0	4	17.8	65	192.5
	263.8	5	17.8	64	189.1
	299.6	6	gesättigt	84	86.1

7.3.2 Aktivierung der Monolithe mit CO₂

Die Aktivierung der Monolithe mit CO₂ wurde in der Thermowaage *STA 449 F3 Jupiter* durchgeführt. Vor der eigentlichen Aktivierung wurden die monolithischen Proben für 60 min evakuiert, um in der Luft vorhandenen Sauerstoff aus den Poren zu entfernen. Im Anschluss wurden die Proben im CO₂-Strom (Durchfluss: 10 mL·min⁻¹) mit einer Heizrate von 10 °C·min⁻¹ auf 900 oder 950 °C aufgeheizt. Die Aktivierungstemperatur wurde zwischen ein und vier Stunden gehalten, wobei durchgehend mit CO₂ gespült wurde. Das Abkühlen der Monolithe erfolgte im N₂-Strom (Durchfluss: 50 mL·min⁻¹).

In Tabelle 41 sind die Aktivierungstemperatur T und -dauer t sowie die für die Aktivierung eingesetzte Masse an Kohlenstoff m_C und die Masse des Kohlenstoffs nach der Aktivierung $m_{C,akt}$ angegeben. Die Benennung der Proben erfolgt anhand des Meso- bzw. Makroporendurchmessers D_{Pore} des Ausgangsmaterials als PKM- D_{Pore} .

Tabelle 41: Aktivierungstemperatur T und Aktivierungsdauer t sowie für die Aktivierung eingesetzte Masse an Kohlenstoff m_C und Masse des Kohlenstoffs nach der Aktivierung $m_{C,akt}$.

Probe	$T / ^\circ\text{C}$	t / h	m_C / mg	$m_{C,akt} / \text{mg}$
PKM-9	900	1	186.93	177.33
	900	4	195.58	157.20
	950	1	192.16	170.38
	950	2	200.77	157.90
	950	3	229.34	176.09
	950	4	260.14	181.32
PKM-51	900	1	151.11	136.80
	900	4	179.59	134.53
	950	1	159.32	131.96
	950	2	210.57	153.77
	950	3	214.56	135.91
	950	4	233.51	128.14
PKM-704	900	1	138.31	110.07
	900	4	176.23	99.95
	950	1	174.94	137.54
	950	2	182.55	104.36

Probe	$T / ^\circ\text{C}$	t / h	m_{C} / mg	$m_{\text{C,akt}} / \text{mg}$
PKM-704	950	3	189.18	88.76
	950	4	222.64	92.32

7.3.3 Hochtemperaturbehandlung der Monolithe

Die Hochtemperaturbehandlung der Monolithe erfolgte in einem Ofen des Typs *Furnace Astro 1000-3560-FP-20* der Firma *Thermal Technology*.

Vor der thermischen Behandlung der Proben wurde der Probenraum des Ofens dreimal evakuiert und mit Helium gespült, um Sauerstoffreste aus der Luft vollständig zu entfernen. Anschließend wurden die Proben nach einem in der Arbeitsgruppe entwickelten Programm^[401] im Helium-Strom (Durchfluss: $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) in zwei Schritten aufgeheizt. Bis 900°C wurde mit einer Heizrate von $15^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ geheizt, danach wurde die Heizrate auf $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ reduziert und bis zur gewünschten Temperatur – 1500, 2000 oder 2400°C – mit dieser Rate geheizt. Die Endtemperatur wurde für zwei Stunden gehalten.

7.4 Synthese von Kohlenstoff/Schwefel-Kompositen

Die Synthese von Kompositen aus Kohlenstoff und Schwefel erfolgte einerseits durch eine Schmelzimprägnierung des Kohlenstoffs mit Schwefel und andererseits durch eine Imprägnierung mit einer Schwefel-Lösung.

7.4.1 Schmelzimprägnierung

Die Schmelzimprägnierung wurde bei verschiedenen Drücken durchgeführt: bei Umgebungsdruck, im Vakuum und unter erhöhtem Druck

7.4.1.1 Schmelzimprägnierung bei Umgebungsdruck

Kohlenstoff-Pulver und Schwefel wurden in den gewünschten Gewichtsverhältnissen miteinander vermischt, in einem Kolben verschlossen und in einem Umluftofen für 12 h auf 155°C erhitzt.

7.4.1.2 Schmelzimprägnierung im Vakuum

Kohlenstoff-Pulver und Schwefel wurden in den gewünschten Gewichtsverhältnissen miteinander vermischt und in einem Kolben bis zu einem Druck von $1.1 \cdot 10^{-4} \text{ bar}$ evakuiert. Der Kolben wurde verschlossen, sodass ein statisches Vakuum vorlag, und in einem Umluftofen für 12 h auf 125°C erhitzt. Die niedrigere Temperatur wurde gewählt, um zu verhindern, dass ein

größerer Anteil des Schwefels in die Gasphase übergeht und sich beim Abkühlen an der Gefäßwand statt in den Poren des Kohlenstoffs absetzt.

7.4.1.3 Schmelzprägnierung unter erhöhtem Druck

Kohlenstoff-Pulver und Schwefel wurden in den gewünschten Gewichtsverhältnissen miteinander vermischt und in einem offenen Präparateglas in einen mit Teflon ausgekleideten Stahl-Autoklaven gegeben, der zu 90 % mit Wasser gefüllt war. Der Autoklav wurde verschlossen und in einem Umluftofen für 12 h auf 155 °C erhitzt. Der Druck, der sich bei dieser Temperatur und dem entsprechenden Füllstand mit Wasser bildet, wurde durch Erhitzen von Wasser in einer Mikrowelle und die Messung des resultierenden Druckes abgeschätzt. Dieser lag bei etwa 7 bar.

7.4.2 Lösungsmittelprägnierung

Es wurde eine Lösung von 0.62 M Schwefel in Schwefelkohlenstoff hergestellt. Diese wurde zu dem Kohlenstoff-Pulver gegeben und beides wurde für einige Minuten gemörsert. Das verwendete Volumen der Lösung wurde dabei entsprechend des absoluten Porenvolumens der eingesetzten Menge an Kohlenstoff bestimmt. Nach dem Trocknen des Komposits wurde der Vorgang mit einem um das bereits eingebrachte Schwefel-Volumen reduzierten Volumen der Schwefel-Lösung wiederholt bis der gewünschte Schwefel-Anteil erreicht war.

7.5 Neutronenkleinwinkelstreuungsmessungen

Neutronenkleinwinkelstreuung wurde an den Kleinwinkelstreuanlagen KWS-2^[367] (SANS) und KWS-3^[368] (V-SANS) am Heinz Maier-Leibnitz Zentrum in Garching gemessen. Vor Ort wurden die Messungen von den Instrumentverantwortlichen Noemi Szekely und Vitaliy Pipich betreut.

Pulverförmige Proben wurden in Quarz-Küvetten verschiedener Dicke präpariert (Kohlenstoff-Hohlkugeln und Hohlkugel/Schwefel-Komposite: 0.5 mm, mesoporöse Monolithe: 1 mm, makroporöse Monolithe: 0.5 oder 0.1 mm). Monolithische Proben (PKM-650 und Komposite aus PKM-650 und Schwefel) wurden als Scheiben mit einer Dicke von 0.8 mm gemessen und mit Tesafilm auf dem Probenhalter fixiert.

An der Anlage KWS-2 erfolgte die Messung unter Verwendung von Neutronen einer Wellenlänge von $\lambda = 4.8 \text{ \AA}$ bei Abständen zwischen Probe und Detektor von 1.1 und 7.7 m. Hiermit ergab sich für die Streuvektoren ein Messbereich von $5.3 \cdot 10^{-3}$ bis $4.7 \cdot 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$.

An der Anlage KWS-3 erfolgte die Messung unter Verwendung von Neutronen einer Wellenlänge von $\lambda = 12.8 \text{ \AA}$ bei Probe-Detektor-Abständen von 1.3 und 9.5 m. Hiermit ergab sich für die Streuvektoren ein Messbereich von $1.2 \cdot 10^{-4}$ bis $1.6 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$.

Die Rohdaten wurden mit dem Programm *QtiKWS* (<http://www.qtikws.de>) bearbeitet. Die gemessenen Intensitäten wurden anhand der Transmission, der Streuung der leeren Zellen, der Untergrundstreuung und der Empfindlichkeit des Detektors korrigiert. Die Umwandlung in absolute Intensitäten ($I(q) / \text{cm}^{-1}$) erfolgte durch Kalibrierung mit einer 1.5 mm dicken Plexiglas-Scheibe.

7.5.1 Anpassen der V-SANS-Kurven

Die Anpassung der V-SANS-Kurven mit verschiedenen Modellfunktionen wurde mit dem Programm *SasView* (<http://www.sasview.org/index.html>) durchgeführt, das im Rahmen der Auszeichnung DMR-0520547 der *National Science Foundation* (DMR: *Division of Materials Research*) entwickelt wurde. In diesem Programm sind die verschiedenen verwendeten Form- und Strukturfaktoren sowie die Größenverteilungen implementiert (siehe Abschnitt 4.2.2 für weitere Informationen). Die zugrunde liegenden Funktionen und Gleichungen sind im Anhang ab S. 349 angegeben.

7.5.2 Bestimmung der Segmentlängenverteilung

Die Segmentlängenverteilung wurde aus den verschiedenen SANS- und V-SANS-Kurven mit einem Skript, das in der Arbeitsgruppe Smarsly auf Basis der in Referenz [300] und Abschnitt 3.1.2.2 beschriebenen Grundlagen entwickelt wurde, in dem Programm *GNU Octave 4.2.0* (<https://www.gnu.org/software/octave/>) berechnet.

Die SANS-Kurve der Kohlenstoff-Hohlkugeln wurde zuvor anhand des in Abschnitt 3.1.2.2 beschriebenen Verfahrens um die durch fluktuierende Abstände zwischen Graphen-Schichten hervorgerufene Streuung korrigiert. Die SANS-Kurven der mesoporösen Monolithe wurden anhand ihrer Streukurven nach Kontrastanpassung mit Toluol- d_8 korrigiert. Die Streukurven der makroporösen Monolithe mussten nicht korrigiert werden, da die Streuung der Graphen-Schichten in diesem Messbereich nicht erfasst wird. Für die Streukurve von PKM-650 wurde lediglich während des Fittens ein konstanter Untergrund von ca. 313 cm^{-1} berücksichtigt, um der Tatsache Rechnung zu tragen, dass die Kurve für Streuvektoren zwischen 0.1 und 0.2 nm^{-1} kein Porod-Verhalten zeigt.

7.6 Durchführung der elektrochemischen Messungen

Die Präparation der Lithium-Schwefel-Zellen und die elektrochemischen Messungen wurden von Artur Schneider am Institut für Nanotechnologie des Karlsruher Instituts für Technologie durchgeführt.

Für die Präparation der Kathoden wurde zunächst eine Suspension aus dem gemahlene Kohlenstoff/Schwefel-Komposit (83 Gew.-%), den Leitrußen Super C65 (Timcal, 6 Gew.-%) und Printex XE2 (Orion, 6 Gew.-%) sowie dem Polyvinylalkohol-Binder Selvol 425 (Sekisui,

5 Gew.-%) in einem Gemisch von Wasser, 2-Propanol und 1-Methoxy-2-propanol (Massenverhältnis: 65:30:5) angefertigt. Diese wurde mit Hilfe einer Rakel auf eine beschichtete Aluminiumfolie aufgetragen und für 12 h in einem Vakuumtrockenschrank bei 60 °C getrocknet. Nach dem Trocknen wurden kreisförmige Elektroden eines Durchmessers von 13 mm ausgestanzt, die eine Dicke zwischen 50 und 60 µm aufwiesen. Tabelle 42 gibt die für die unterschiedlichen Materialien erhaltene Beladung mit Schwefel pro Elektrodenfläche an.

Tabelle 42: Flächenbeladung der unterschiedlichen Kathodenmaterialien mit Schwefel.

Probenbezeichnung	Flächenbeladung mit Schwefel / $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$
KHK-61-Vak	2.0
PKM-26-66	1.6
PKM-53-68	1.8
PKM-114-70	1.8
PKM-712-74	1.9

Für den Zusammenbau der Zellen wurden die Elektroden in eine mit Argon gefüllte Glovebox transferiert. Dort wurden sie mit einer Lithium-Anode (Chemetall Foote Corp., 50 µm Dicke) und einer Polyethylenmembran (Toray Tonen, 15 mm) als Separator in Knopfzellen zusammengesetzt, die am Karlsruher Institut für Technologie speziell für diesen Zweck entworfen wurden. Als Elektrolyt wurde eine Lösung von Lithium-Bis(trifluormethyl)sulfonylimid (Aldrich, 99.95 %, 8 Gew.-%) und Lithiumnitrat (Merck, 99.995 %, 4 Gew.-%) in 1,2-Dimethoxyethan (Alfa Aesar, >99 %, 44 Gew.-%) und 1,3-Dioxolan (Acros, 99.8 %, 44 Gew.-%) verwendet. Der Elektrolyt wurde in einem Verhältnis von 10 µL/mg_{Schwefel} eingesetzt.

Die galvanostatischen Messungen wurden bei 25 °C an einem *MACCOR Series 4000* Mehrkanal-Zyklisierer in einem Spannungsbereich zwischen 2.5 und 1.7 V gegen Li/Li⁺ durchgeführt. Nach einem Formierungszyklus bei einer Rate von C/50 (1C = 1672 mA/g_{Schwefel}) erfolgte das Laden und Entladen der Zellen mit C/5. Am Ende des Ladevorgangs wurde die Spannung so lange konstant gehalten bis der Ladestrom um 90 % abgefallen war.

7.7 Durchführung der Messungen an einer monolithischen Kathode

Monolithische Kathoden wurden einerseits in einer Knopfzelle und andererseits in einer speziellen Zelle für *operando*-Untersuchungen eingesetzt. Die Präparation der Kathoden und Li-S-Zellen sowie die Messungen daran wurden von Sebastian Risse vom Institut für Weiche Materie und funktionale Materialien des Helmholtz-Zentrum Berlin durchgeführt.

Die Monolithe wurden dafür mit dem Laser-System *VLS 2.30* der Firma *VersaLaser* zugeschnitten und auf den Schnittflächen durch Nassschleifen nachbearbeitet.

7.7.1 Messung in einer Knopfzelle

Die Präparation der Kathode und der Zelle erfolgte in einer mit Argon gefüllten Glovebox. Eine Scheibe des Monolithen mit einem Durchmesser von 9.5 mm und einer Dicke von 0.8 mm wurde mit 290 μL Elektrolyt versetzt. Dieser bestand aus einer Lösung von Li_2S_8 (0.1 M), Lithium-Bis(trifluormethyl)sulfonylimid (8 Gew.-%) und Lithiumnitrat (4 Gew.-%) in 1,2-Dimethoxyethan (50 Gew.-%) und 1,3-Dioxolan (50 Gew.-%). Damit wurde eine Beladung von 8.0 mg Schwefel auf 42 mg Kohlenstoff erhalten. Dies entspricht einer Flächenbeladung von $11.3 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ und einem Verhältnis von Elektrolyt zu Schwefel von 36.2:1. Die so erhaltene Kathode wurde mit einer Lithium-Anode (Real Wisdom Tech Limited, 450 μm Dicke) und einer Folie vom Typ Celgard 2500 (25 μm Dicke) als Separator in einer Knopfzelle des Typs CR2032 eingesetzt.

Die galvanostatischen Messungen wurde bei 25 °C an einem *GAMRY Instruments Interface 1000* Potentiostaten in einem Spannungsbereich zwischen 3.0 und 1.5 V gegen Li/Li^+ durchgeführt. Das Laden und Entladen der Zelle erfolgte bei einer Rate von C/10.

7.7.2 Durchführung der *operando*-Analyse

Die Präparation der Kathode und der Zelle erfolgte wie zuvor in einer mit Argon gefüllten Glovebox. Die Kathode wurde auf dem gleichen Weg hergestellt wie die Kathode für die Knopfzelle. Die Monolith-Scheibe wies einen Durchmesser von 13.9 mm, eine Dicke von 1.42 mm und eine Masse von 160 mg auf. Es wurden 500 μL des Elektrolyten eingesetzt, sodass sich eine Beladung von 13.8 mg Schwefel auf 160 mg Kohlenstoff ergab. Dies entspricht einer Flächenbeladung von $9.09 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ und einem Verhältnis von Elektrolyt zu Schwefel von 36.2:1. Die so erhaltene Kathode wurde in einer speziell angefertigten, in Abbildung 186 dargestellten, Zelle eingesetzt. Als Separator wurde wieder eine Celgard 2500-Folie (25 μm Dicke) verwendet. Aus der Lithium-Anode (Real Wisdom Tech Limited, 450 μm Dicke) wurde ein Kreis mit einem Durchmesser von 8 mm ausgestanzt, um die Zugänglichkeit der Kathode für die Röntgenstrahlung zu gewährleisten.

Eine röntgenografische Übersichtsaufnahme der Kathode wurde mit einem Aufbau für die Röntgenmikrotomographie (engl.: *micro-computed tomography*, micro-CT) analog zu dem Vorgehen in Referenz ^[395] angefertigt. Als Strahlungsquelle wurde eine Wolfram-Röhre vom Typ *L8121-03* der Firma *Hamamatsu* verwendet, die bei 100 kV und 100 mA betrieben wurde. Mit einem Flachbilddetektor (*Hamamatsu, C7942SK-05*) wurden Bilder mit einer Auflösung von etwa 10 μm pro Pixel angefertigt.

Zyklovoltammetrische Messungen wurden an einem *GAMRY Instruments Interface 1000* Potentiostaten in einem Spannungsbereich zwischen 3.0 und 1.5 V gegen Li/Li^+ durchgeführt, wobei die Spannung mit $50 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ geändert wurde. Aus dem zeitabhängigen Verlauf der Stromstärke $I(t)$ wurde das Semi-Integral $M(t)$ mit einem Skript für die Software *Wolfram Mathematica* (<https://www.wolfram.com/mathematica/>) berechnet.

Während der Aufnahme der Zyklovoltammogramme wurden zeitaufgelöste Aufnahmen mit Synchrotronstrahlung an der Anlage BAMline^[397,402] am Speicherring BESSY II in Berlin angefertigt. Die Auflösung der Bilder liegt bei 440 nm pro Pixel.

Die Bearbeitung der Röntgen-Aufnahmen erfolgte mit der Software *ImageJ* 1.48 (<https://imagej.nih.gov/ij/>). Die Bilder wurden normiert, indem zuerst ein Dunkelbild (Aufnahme bei ausgeschaltetem Strahl) abgezogen wurde. Im Anschluss wurde durch ein Weißbild (Aufnahme des Strahls ohne Probe) dividiert. Durch das Nassschleifen waren die Flächen der Kathode nicht vollständig planparallel, was zu einem Gradienten im Untergrund der Aufnahmen führt. Um einen homogenen Kontrast über den gesamten betrachteten Bereich zu erhalten, wurden die Bilder durch einen rampenartigen Untergrund dividiert, der diesen Gradienten beschreibt. Zudem zeigten die Aufnahmen ein horizontal periodisches Störsignal. Dieses wurde durch Anwendung einer schnellen Fourier-Transformation (engl.: *fast Fourier transform*, FFT), Entfernung des horizontalen Beitrags bei mittleren Frequenzen und Rücktransformation mit einer inversen FFT entfernt. In einem letzten Schritt wurde ein gleitender Durchschnitt von sieben Bildern gebildet, um das Bildrauschen zu reduzieren. Abbildung 190 zeigt den Einfluss der verschiedenen Schritte auf die Aufnahmen.

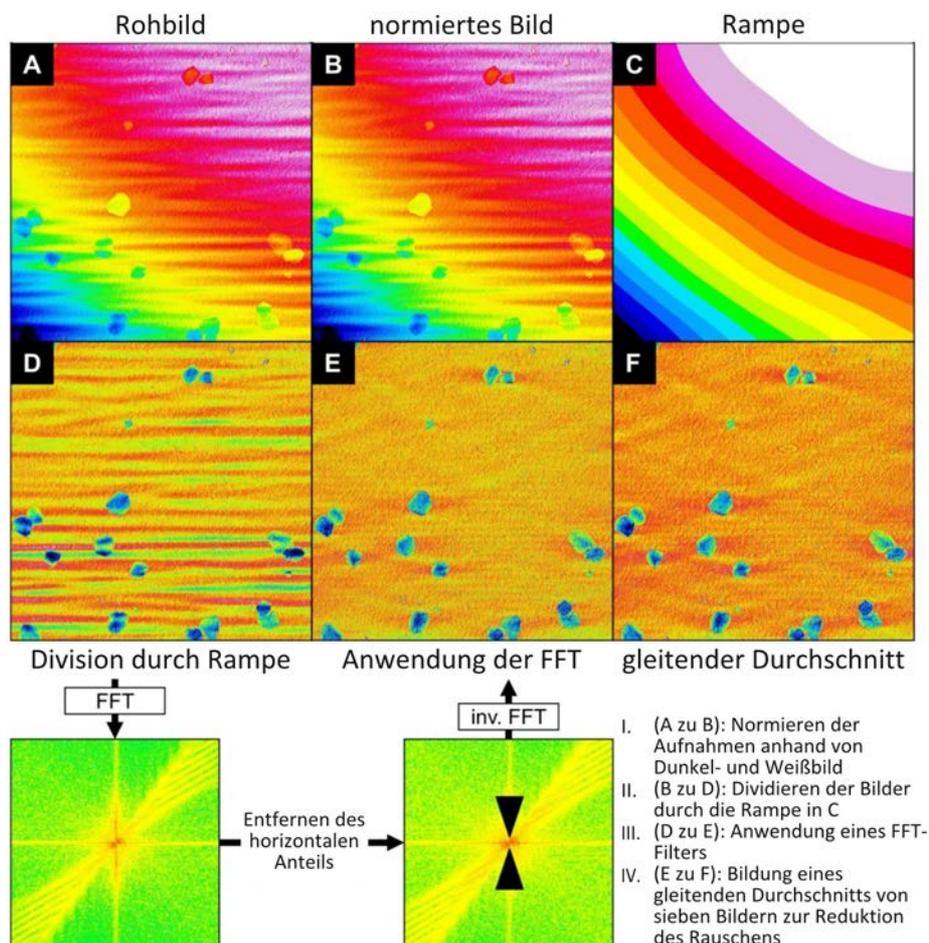


Abbildung 190: Einfluss der unterschiedlichen Korrekturschritte auf die Röntgenaufnahmen der Kohlenstoff/Schwefel-Kathode.

8 Literaturverzeichnis

- [1] J.-M. Tarascon, M. Armand, *Nature* **2001**, *414*, 359–367.
- [2] A. S. Aricò, P. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, W. van Schalkwijk, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 366–377.
- [3] P. G. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2930–2946.
- [4] B. Scrosati, J. Garche, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 2419–2430.
- [5] P. G. Bruce, S. A. Freunberger, L. J. Hardwick, J.-M. Tarascon, *Nat. Mater.* **2011**, *11*, 19–29.
- [6] X. Ji, L. F. Nazar, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 9821–9826.
- [7] L. Ji, M. Rao, S. Aloni, L. Wang, E. J. Cairns, Y. Zhang, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 5053–5059.
- [8] R. Elazari, G. Salitra, A. Garsuch, A. Panchenko, D. Aurbach, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 5641–5644.
- [9] S.-C. Han, M.-S. Song, H. Lee, H.-S. Kim, H.-J. Ahn, J.-Y. Lee, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A889–A893.
- [10] L. Yuan, H. Yuan, X. Qiu, L. Chen, W. Zhu, *J. Power Sources* **2009**, *189*, 1141–1146.
- [11] J.-Z. Wang, L. Lu, M. Choucair, J. A. Stride, X. Xu, H.-K. Liu, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 7030–7034.
- [12] H. Wang, Y. Yang, Y. Liang, J. T. Robinson, Y. Li, A. Jackson, Y. Cui, H. Dai, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 2644–2647.
- [13] L. Ji, M. Rao, H. Zheng, L. Zhang, Y. Li, W. Duan, J. Guo, E. J. Cairns, Y. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18522–18525.
- [14] J. L. Wang, J. Yang, J. Y. Xie, N. X. Xu, Y. Li, *Electrochem. Commun.* **2002**, *4*, 499–502.
- [15] X. Ji, K. T. Lee, L. F. Nazar, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 500–506.

- [16] S.-R. Chen, Y.-P. Zhai, G.-L. Xu, Y.-X. Jiang, D.-Y. Zhao, J.-T. Li, L. Huang, S.-G. Sun, *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 9549–9555.
- [17] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051–1069.
- [18] A. Corma, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2373–2419.
- [19] W. F. Maier, I.-C. Tilgner, M. Wiedorn, H.-C. Ko, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 726–730.
- [20] P. Behrens, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 127–132.
- [21] F. Janowski, W. Heyer, *Z. Chem.* **1979**, *19*, 1–11.
- [22] L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 33–72.
- [23] A. P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch, U. Gösele, *J. Appl. Phys.* **1998**, *84*, 6023–6026.
- [24] J. Kiefer, J. L. Hedrick, J. G. Hilborn, in *Macromolecular Architectures* (Hrsg.: J.G. Hilborn), Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, **1999**, S. 161–247.
- [25] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710–712.
- [26] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834–10843.
- [27] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* **1998**, *279*, 548–552.
- [28] F. Kleitz, S. Hei Choi, R. Ryoo, *Chem. Commun.* **2003**, 2136–2137.
- [29] F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3604–3622.
- [30] A.-H. Lu, F. Schüth, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1793–1805.
- [31] H. Gies, B. Marler, *Zeolites* **1992**, *12*, 42–49.
- [32] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3290–3328.
- [33] A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi *et al.*, *Science* **1993**, *261*, 1299–1303.
- [34] G. S. Attard, J. C. Glyde, C. G. Göltner, *Nature* **1995**, *378*, 366–368.
- [35] A. Imhof, D. J. Pine, *Nature* **1997**, *389*, 948–951.
- [36] M. Antonietti, B. Berton, C. Göltner, H.-P. Hentze, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 154–159.
- [37] M. Schwickardi, T. Johann, W. Schmidt, F. Schüth, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3913–3919.
- [38] S. Polarz, M. Antonietti, *Chem. Commun.* **2002**, 2593–2604.
- [39] R. Ryoo, S. H. Joo, S. Jun, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 7743–7746.
- [40] S. Jun, S. H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10712–10713.
- [41] M. Kaneda, T. Tsubakiyama, A. Carlsson, Y. Sakamoto, T. Ohsuna, O. Terasaki, S. H. Joo, R. Ryoo, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 1256–1266.

- [42] M. Kang, S. H. Yi, H. I. Lee, J. E. Yie, J. M. Kim, *Chem. Commun.* **2002**, 1944–1945.
- [43] J. Roggenbuck, M. Tiemann, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1096–1097.
- [44] A.-H. Lu, W. Schmidt, A. Taguchi, B. Spliethoff, B. Tesche, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3489–3492.
- [45] O. D. Velev, T. A. Jede, R. F. Lobo, A. M. Lenhoff, *Nature* **1997**, *389*, 447–448.
- [46] A. A. Zakhidov, R. H. Baughman, Z. Iqbal, C. Cui, I. Khayrullin, S. O. Dantas, J. Marti, V. G. Ralchenko, *Science* **1998**, *282*, 897–901.
- [47] A. Blanco, E. Chomski, S. Grabtchak, M. Ibisate, S. John, S. W. Leonard, C. Lopez, F. Meseguer, H. Miguez, J. P. Mondia *et al.*, *Nature* **2000**, *405*, 437–440.
- [48] A. Taguchi, J.-H. Smått, M. Lindén, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1209–1211.
- [49] U. Schubert, N. Hüsing, *Synthesis of Inorganic Materials*, 2. Aufl., Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2005**, S. 209.
- [50] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62–69.
- [51] F. J. Heiligtag, M. D. Rossell, M. J. Süess, M. Niederberger, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 16893–16899.
- [52] F. J. Heiligtag, N. Kränzlin, M. J. Süess, M. Niederberger, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2014**, *70*, 300–306.
- [53] M. Krumm, C. L. Pueyo, S. Polarz, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 5129–5136.
- [54] F. Rechberger, F. J. Heiligtag, M. J. Süess, M. Niederberger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6823–6826.
- [55] R. W. Pekala, *J. Mater. Sci.* **1989**, *24*, 3221–3227.
- [56] R. W. Pekala, C. T. Alviso, F. M. Kong, S. S. Hulse, *J. Non-Cryst Solids* **1992**, *145*, 90–98.
- [57] A. Heintz, *Thermodynamik der Mischungen*, Springer Spektrum, Berlin, **2017**, S. 41–51.
- [58] K. Nakanishi, *J. Porous Mater.* **1997**, *4*, 67–112.
- [59] J. H. Aubert, R. L. Clough, *Polymer* **1985**, *26*, 2047–2054.
- [60] J. Kiefer, J. G. Hilborn, J. L. Hedrick, *Polymer* **1996**, *37*, 5715–5725.
- [61] T. Inoue, *Prog. Polym. Sci.* **1995**, *20*, 119–153.
- [62] J. W. Cahn, *Acta Metall.* **1961**, *9*, 795–801.
- [63] J. W. Cahn, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 93–99.
- [64] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., Walter De Gruyter, Berlin, **2007**, S. 543–547, 862–877.
- [65] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **2004**, *306*, 666–669.
- [66] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, *318*, 162–163.
- [67] W. Krätschmer, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *170*, 167–170.

- [68] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **1990**, *347*, 354–358.
- [69] C. Thilgen, A. Herrmann, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2268–2280.
- [70] S. Iijima, *Nature* **1991**, *354*, 56–58.
- [71] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* **1993**, *363*, 603–605.
- [72] E. Fitzer, K.-H. Köchling, H. P. Boehm, H. Marsh, *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 473–506.
- [73] E. Fitzer, A. K. Fiedler, D. J. Müller, *Chem. Ing. Tech.* **1971**, *43*, 923–931.
- [74] A. Oberlin, *Carbon* **2002**, *40*, 7–24.
- [75] J.-B. Donnet, R. C. Bansal, M.-J. Wang (Hrsg.), *Carbon Black - Science and Technology*, 2. Aufl., Marcel Dekker, New York, Basel, **1993**.
- [76] F. Beck, in *Advances in Electrochemical Science and Engineering, Vol. 5* (Hrsg.: R.C. Alkire, H. Gerischer, D.M. Kolb, C.W. Tobias), Wiley-VCH, Weinheim, **1997**, S. 303–411.
- [77] M. S. Whittingham, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4271–4301.
- [78] J. Liang, R. Zhou, D. Hulicova-Jurcakova, S. Qiao, in *Producing Fuels and Fine Chemicals from Biomass Using Nanomaterials* (Hrsg.: R. Luque, A. M. Balu), CRC Press, Boca Raton, **2014**, S. 59–94.
- [79] F. Rodríguez-Reinoso, *Carbon* **1998**, *36*, 159–175.
- [80] E. Frackowiak, F. Béguin, *Carbon* **2001**, *39*, 937–950.
- [81] D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, D. F. Quinn, *Carbon* **2002**, *40*, 2817–2825.
- [82] S.-Y. Lee, S.-J. Park, *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, *23*, 1–11.
- [83] S. H. Joo, S. J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature* **2001**, *412*, 169–172.
- [84] C. H. Kim, D.-K. Lee, T. J. Pinnavaia, *Langmuir* **2004**, *20*, 5157–5159.
- [85] J. P. Paraknowitsch, A. Thomas, *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, *213*, 1132–1145.
- [86] I. Mochida, Y. Korai, C.-H. Ku, F. Watanabe, Y. Sakai, *Carbon* **2000**, *38*, 305–328.
- [87] Z. Li, M. Jaroniec, *Carbon* **2001**, *39*, 2080–2082.
- [88] C. Vix-Guterl, S. Saadallah, L. Vidal, M. Reda, J. Parmentier, J. Patarin, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 2535–2539.
- [89] H. Yang, Y. Yan, Y. Liu, F. Zhang, R. Zhang, Y. Meng, M. Li, S. Xie, B. Tu, D. Zhao, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17320–17328.
- [90] J. Jang, B. Lim, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1390–1393.
- [91] A. Lu, A. Kiefer, W. Schmidt, F. Schüth, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 100–103.
- [92] C.-M. Yang, C. Weidenthaler, B. Spliethoff, M. Mayanna, F. Schüth, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 355–358.
- [93] J. Lee, J. Kim, T. Hyeon, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2073–2094.

- [94] C. Liang, Z. Li, S. Dai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3696–3717.
- [95] Y. Wan, Y. Shi, D. Zhao, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 932–945.
- [96] A. Knop, W. Scheib, *Chemistry and Application of Phenolic Resins*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, **1979**.
- [97] L. Pilato, in *Phenolic Resins: A Century of Progress* (Hrsg.: L. Pilato), Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2010**, S. 41–91.
- [98] D. Braun, G. Collin, *Chem. Unserer Zeit* **2010**, *44*, 190–197.
- [99] W. Hesse, J. Lang, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol 26* (Hrsg.: B. Elvers), 7. Aufl., Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2011**, S. 583–600.
- [100] B. Friedel, S. Greulich-Weber, *Small* **2006**, *2*, 859–863.
- [101] K. Kailasam, Y.-S. Jun, P. Katekomol, J. D. Epping, W. H. Hong, A. Thomas, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 428–434.
- [102] S. A. Al-Muhtaseb, J. A. Ritter, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 101–114.
- [103] A. M. ElKhatat, S. A. Al-Muhtaseb, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2887–2903.
- [104] H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso, *Activated Carbon*, Elsevier, Oxford Amsterdam, **2006**.
- [105] R. E. Franklin, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **1951**, *209*, 196–218.
- [106] G. M. Jenkins, K. Kawamura, L. L. Ban, *Proc. R. Soc. A: Math. Phys. Eng. Sci.* **1972**, *327*, 501–517.
- [107] P. J. F. Harris, *Int. Mater. Rev.* **1997**, *42*, 206–218.
- [108] P. J. F. Harris, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **2005**, *30*, 235–253.
- [109] A. K. Kercher, D. C. Nagle, *Carbon* **2003**, *41*, 15–27.
- [110] J. S. McDonald-Wharry, M. Manley-Harris, K. L. Pickering, *Energy Fuels* **2016**, *30*, 7811–7826.
- [111] P. J. F. Harris, Z. Liu, K. Suenaga, *J. Phys.: Condens. Matter* **2008**, *20*, 362201.
- [112] H. Marsh, *Carbon* **1991**, *29*, 703–704.
- [113] B. McEnaney, in *Handbook of Porous Solids* (Hrsg.: F. Schüth, K. S. W. Sing, J. Weitkamp), Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2002**, S. 1828–1863.
- [114] M. Jagtoyen, F. Derbyshire, *Carbon* **1993**, *31*, 1185–1192.
- [115] M. S. Solum, R. J. Pugmire, M. Jagtoyen, F. Derbyshire, *Carbon* **1995**, *33*, 1247–1254.
- [116] M. Jagtoyen, F. Derbyshire, *Carbon* **1998**, *36*, 1085–1097.
- [117] F. Caturla, M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, *Carbon* **1991**, *29*, 999–1007.
- [118] F. Rodríguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, *Carbon* **1992**, *30*, 1111–1118.
- [119] A. Bagreev, D. C. Locke, T. J. Bandosz, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 3502–3510.
- [120] Y. Yamashita, K. Ouchi, *Carbon* **1982**, *20*, 41–45.
- [121] P. Ehrburger, A. Addoun, F. Addoun, J.-B. Donnet, *Fuel* **1986**, *65*, 1447–1449.

- [122] C. Lu, S. Xu, C. Liu, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2010**, *87*, 282–287.
- [123] C. Lu, S. Xu, Y. Gan, S. Liu, C. Liu, *Carbon* **2005**, *43*, 2295–2301.
- [124] E. Raymundo-Piñero, P. Azais, T. Cacciaguerra, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, F. Béguin, *Carbon* **2005**, *43*, 786–795.
- [125] D. Lozano-Castelló, M. A. Lillo-Ródenas, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, *Carbon* **2001**, *39*, 741–749.
- [126] H. Tamai, T. Kakii, Y. Hirota, T. Kumamoto, H. Yasuda, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 454–462.
- [127] Z. Hu, M. P. Srinivasan, Y. Ni, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 62–65.
- [128] T. Kowalewski, N. V Tsarevsky, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10632–10633.
- [129] I. Moriguchi, A. Ozono, K. Mikuriya, Y. Teraoka, S. Kagawa, M. Kodama, *Chem. Lett.* **1999**, *28*, 1171–1172.
- [130] Z. Li, W. Yan, S. Dai, *Carbon* **2004**, *42*, 767–770.
- [131] N. Nishiyama, T. Zheng, Y. Yamane, Y. Egashira, K. Ueyama, *Carbon* **2005**, *43*, 269–274.
- [132] H. Kosonen, J. Ruokolainen, P. Nyholm, O. Ikkala, *Macromolecules* **2001**, *34*, 3046–3049.
- [133] L. Chuenchom, R. Kraehnert, B. M. Smarsly, *Soft Matter* **2012**, *8*, 10801–10812.
- [134] C. Liang, K. Hong, G. A. Guiochon, J. W. Mays, S. Dai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5785–5789.
- [135] S. Tanaka, N. Nishiyama, Y. Egashira, K. Ueyama, *Chem. Commun.* **2005**, 2125–2127.
- [136] Y. Meng, D. Gu, F. Zhang, Y. Shi, H. Yang, Z. Li, C. Yu, B. Tu, D. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7053–7059.
- [137] F. Zhang, Y. Meng, D. Gu, Yan, C. Yu, B. Tu, D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13508–13509.
- [138] Y. Meng, D. Gu, F. Zhang, Y. Shi, L. Cheng, D. Feng, Z. Wu, Z. Chen, Y. Wan, A. Stein *et al.*, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4447–4464.
- [139] F. Zhang, Y. Meng, D. Gu, Y. Yan, Z. Chen, B. Tu, D. Zhao, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5279–5288.
- [140] A. Sellinger, P. M. Weiss, A. Nguyen, Y. Lu, R. A. Assink, W. Gong, C. J. Brinker, *Nature* **1998**, *394*, 256–260.
- [141] C. J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, H. Fan, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 579–585.
- [142] M. Florent, C. Xue, D. Zhao, D. Goldfarb, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 383–392.
- [143] J. Schuster, R. Köhn, M. Döblinger, A. Keilbach, H. Amenitsch, T. Bein, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11136–11145.
- [144] C. Liang, S. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5316–5317.
- [145] J. H. Knox, B. Kaur, G. R. Millward, *J. Chromatogr. A* **1986**, *352*, 3–25.
- [146] T. Kyotani, T. Nagai, S. Inoue, A. Tomita, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 609–615.

- [147] S. A. Johnson, E. S. Brigham, P. J. Ollivier, T. E. Mallouk, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2448–2458.
- [148] Z. Ma, T. Kyotani, A. Tomita, *Chem. Commun.* **2000**, 2365–2366.
- [149] Z. Ma, T. Kyotani, Z. Liu, O. Terasaki, A. Tomita, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4413–4415.
- [150] T. Kyotani, Z. Ma, A. Tomita, *Carbon* **2003**, *41*, 1451–1459.
- [151] C.-G. Wu, T. Bein, *Science* **1994**, *266*, 1013–1015.
- [152] X. Liu, B. Tian, C. Yu, F. Gao, S. Xie, B. Tu, R. Che, L.-M. Peng, D. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3876–3878.
- [153] H. Yang, Q. Shi, X. Liu, S. Xie, D. Jiang, F. Zhang, C. Yu, B. Tu, D. Zhao, *Chem. Commun.* **2002**, 2842–2843.
- [154] S. Che, A. E. Garcia-Bennett, X. Liu, R. P. Hodgkins, P. A. Wright, D. Zhao, O. Terasaki, T. Tatsumi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3930–3934.
- [155] J.-S. Yu, S. B. Yoon, G. S. Chai, *Carbon* **2001**, *39*, 1442–1446.
- [156] Z. Wang, E. R. Kiesel, A. Stein, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 2194–2200.
- [157] W. Schwieger, A. G. Machoke, T. Weissenberger, A. Inayat, T. Selvam, M. Klumpp, A. Inayat, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 3353–3376.
- [158] J. Lee, K. Sohn, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5146–5147.
- [159] G. S. Chai, I. S. Shin, J.-S. Yu, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 2057–2061.
- [160] Y. Deng, C. Liu, T. Yu, F. Liu, F. Zhang, Y. Wan, L. Zhang, C. Wang, B. Tu, P. A. Webley *et al.*, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3271–3277.
- [161] S. Li, A. Pasc, V. Fierro, A. Celzard, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 12686–12713.
- [162] S. B. Yoon, K. Sohn, J. Y. Kim, C.-H. Shin, J.-S. Yu, T. Hyeon, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 19–21.
- [163] M. Kim, S. B. Yoon, K. Sohn, J. Y. Kim, C.-H. Shin, T. Hyeon, J.-S. Yu, *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *63*, 1–9.
- [164] S. Ikeda, K. Tachi, Y. H. Ng, Y. Ikoma, T. Sakata, H. Mori, T. Harada, M. Matsumura, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4335–4340.
- [165] Y. Li, Y. Yang, J. Shi, M. Ruan, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *112*, 597–602.
- [166] X. Chen, K. Kierzek, Z. Jiang, H. Chen, T. Tang, M. Wojtoniszak, R. J. Kalenczuk, P. K. Chu, E. Borowiak-Palen, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 17717–17724.
- [167] N. Jayaprakash, J. Shen, S. S. Moganty, A. Corona, L. A. Archer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5904–5908.
- [168] A. C. Juhl, A. Schneider, B. Ufer, T. Brezesinski, J. Janek, M. Fröba, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2016**, *7*, 1229–1240.
- [169] F. Su, X. S. Zhao, Y. Wang, L. Wang, J. Y. Lee, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 4413–4419.
- [170] Y. Han, X. Dong, C. Zhang, S. Liu, *J. Power Sources* **2012**, *211*, 92–96.

- [171] A. B. Fuertes, P. Valle-Vigón, M. Sevilla, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 6124–6126.
- [172] X. Fang, J. Zang, X. Wang, M.-S. Zheng, N. Zheng, *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 6191–6197.
- [173] S. Mezzavilla, C. Baldizzone, K. J. J. Mayrhofer, F. Schüth, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7, 12914–12922.
- [174] O. Noonan, H. Zhang, H. Song, C. Xu, X. Huang, C. Yu, *J. Mater. Chem. A* **2016**, 4, 9063–9071.
- [175] R. J. White, K. Tauer, M. Antonietti, M. M. Titirici, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 17360–17363.
- [176] A.-H. Lu, T. Sun, W.-C. Li, Q. Sun, F. Han, D.-H. Liu, Y. Guo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 11765–11768.
- [177] A. Chen, Y. Li, Y. Yu, Y. Li, K. Xia, Y. Wang, S. Li, L. Zhang, *Carbon* **2016**, 103, 157–162.
- [178] B. Y. Geng, J. Z. Ma, Q. B. Du, X. W. Liu, L. D. Zhang, *Mater. Sci. Eng., A* **2007**, 466, 96–100.
- [179] S. Y. Sawant, R. S. Somani, B. L. Newalkar, N. V. Choudary, H. C. Bajaj, *Mater. Lett.* **2009**, 63, 2339–2342.
- [180] G. Hu, D. Ma, M. Cheng, L. Liu, X. Bao, *Chem. Commun.* **2002**, 1948–1949.
- [181] P.-J. Cai, L. Feng, *Mater. Chem. Phys.* **2008**, 108, 1–3.
- [182] K. Esumi, S. Eshima, Y. Murakami, H. Honda, H. Oda, *Colloids Surf., A* **1996**, 108, 113–116.
- [183] G.-H. Wang, J. Hilgert, F. H. Richter, F. Wang, H.-J. Bongard, B. Spliethoff, C. Weidenthaler, F. Schüth, *Nat. Mater.* **2014**, 13, 293–300.
- [184] X. Sun, Y. Li, *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, 291, 7–12.
- [185] Y. Qu, Z. Zhang, X. Wang, Y. Lai, Y. Liu, J. Li, *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 14306–14310.
- [186] H. Pröbstle, M. Wiener, J. Fricke, *J. Porous Mater.* **2003**, 10, 213–222.
- [187] G. Hasegawa, M. Aoki, K. Kanamori, K. Nakanishi, T. Hanada, K. Tadanaga, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 2060–2063.
- [188] Z.-G. Shi, Y.-Q. Feng, L. Xu, S.-L. Da, M. Zhang, *Carbon* **2003**, 41, 2677–2679.
- [189] Y.-S. Hu, P. Adelhelm, B. M. Smarsly, S. Hore, M. Antonietti, J. Maier, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 1873–1878.
- [190] J. P. Paraknowitsch, A. Thomas, M. Antonietti, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 6746–6758.
- [191] R. B. Durairaj, *Resorcinol: Chemistry, Technology and Applications*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2005**, S. 179–213.
- [192] T. Horikawa, J. Hayashi, K. Muroyama, *Carbon* **2004**, 42, 1625–1633.
- [193] N. Cohaut, A. Theyry, J. M. Guet, J. N. Rouzaud, L. Kocon, *Carbon* **2007**, 45, 1185–1192.

- [194] N. Job, C. J. Gommès, R. Pirard, J.-P. Pirard, *J. Non-Cryst Solids* **2008**, *354*, 4698–4701.
- [195] C. I. Merzbacher, S. R. Meier, J. R. Pierce, M. L. Korwin, *J. Non-Cryst. Solids* **2001**, *285*, 210–215.
- [196] O. Barbieri, F. Ehrburger-Dolle, T. P. Rieker, G. M. Pajonk, N. Pinto, A. Venkateswara Rao, *J. Non-Cryst Solids* **2001**, *285*, 109–115.
- [197] R. Brandt, R. Petricevic, H. Pröbstle, J. Fricke, *J. Porous Mater.* **2003**, *10*, 171–178.
- [198] D. Fairén-Jiménez, F. Carrasco-Marín, C. Moreno-Castilla, *Carbon* **2006**, *44*, 2301–2307.
- [199] S. Mulik, C. Sotiriou-Leventis, N. Leventis, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 6138–6144.
- [200] I. Najeh, N. Ben Mansour, M. Mbarki, A. Houas, J. P. Nogier, L. El Mir, *Solid State Sci.* **2009**, *11*, 1747–1751.
- [201] D. W. Schaefer, R. Pekala, G. Beaucage, *J. Non-Cryst Solids* **1995**, *186*, 159–167.
- [202] H. Tamon, H. Ishizaka, *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, *206*, 577–582.
- [203] C. J. Gommès, A. P. Roberts, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.* **2008**, *77*, 41409.
- [204] S. J. Taylor, M. D. Haw, J. Sefcik, A. J. Fletcher, *Langmuir* **2014**, *30*, 10231–10240.
- [205] H. Tamon, H. Ishizaka, T. Araki, M. Okazaki, *Carbon* **1998**, *36*, 1257–1262.
- [206] R. W. Pekala, D. W. Schaefer, *Macromolecules* **1993**, *26*, 5487–5493.
- [207] V. Bock, A. Emmerling, R. Saliger, J. Fricke, *J. Porous Mater.* **1997**, *4*, 287–294.
- [208] N. Job, A. Théry, R. Pirard, J. Marien, L. Kocon, J.-N. Rouzaud, F. Béguin, J.-P. Pirard, *Carbon* **2005**, *43*, 2481–2494.
- [209] B. Mathieu, S. Blacher, R. Pirard, J. P. Pirard, B. Sahouli, F. Brouers, *J. Non-Cryst Solids* **1997**, *212*, 250–261.
- [210] N. Tonanon, Y. Wareenin, A. Siyasukh, W. Tanthapanichakoon, H. Nishihara, S. R. Mukai, H. Tamon, *J. Non-Cryst Solids* **2006**, *352*, 5683–5686.
- [211] I. D. Alonso-Buenaposada, N. Rey-Raap, E. G. Calvo, J. Angel Menéndez, A. Arenillas, *J. Non-Cryst Solids* **2015**, *426*, 13–18.
- [212] I. D. Alonso-Buenaposada, L. Garrido, M. A. Montes-Morán, J. A. Menéndez, A. Arenillas, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2017**, *83*, 478–488.
- [213] T. F. Baumann, M. A. Worsley, T. Y.-J. Han, J. H. Satcher, *J. Non-Cryst Solids* **2008**, *354*, 3513–3515.
- [214] K. P. Constant, J.-R. Lee, Y.-M. Chiang, *J. Mater. Res.* **1996**, *11*, 2338–2345.
- [215] J. Hasegawa, K. Kanamori, K. Nakanishi, T. Hanada, S. Yamago, *Macromolecules* **2009**, *42*, 1270–1277.
- [216] G. Hasegawa, K. Kanamori, K. Nakanishi, T. Hanada, *Carbon* **2010**, *48*, 1757–1766.
- [217] G. Hasegawa, K. Kanamori, K. Nakanishi, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *155*, 265–273.

- [218] G. Hasegawa, K. Kanamori, K. Nakanishi, T. Hanada, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 7716–7720.
- [219] G. Hasegawa, K. Kanamori, K. Nakanishi, T. Hanada, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 2541–2547.
- [220] G. Hasegawa, K. Kanamori, K. Nakanishi, *Mater. Lett.* **2012**, *76*, 1–4.
- [221] G. Hasegawa, T. Deguchi, K. Kanamori, Y. Kobayashi, H. Kageyama, T. Abe, K. Nakanishi, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 4703–4712.
- [222] C. Liang, S. Dai, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2115–2124.
- [223] G.-P. Hao, W.-C. Li, D. Qian, G.-H. Wang, W.-P. Zhang, T. Zhang, A.-Q. Wang, F. Schüth, H.-J. Bongard, A.-H. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11378–11388.
- [224] D. Linden, in *Handbook of Batteries* (Hrsg.: D. Linden, T.B. Reddy), 3. Aufl., The McGraw-Hill Companies, New York, **2002**, S. 1.3–1.18.
- [225] R. V. Kumar, T. Sarakonsri, in *High Energy Density Lithium Batteries* (Hrsg.: K. E. Aifantis, S. A. Hackney, R. V. Kumar), Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2010**, S. 1–25.
- [226] D. Linden, in *Handbook of Batteries* (Hrsg.: D. Linden, T.B. Reddy), 3. Aufl., The McGraw-Hill Companies, New York, **2002**, S. 3.1–3.24.
- [227] L. Ma, K. E. Hendrickson, S. Wei, L. A. Archer, *Nano Today* **2015**, *10*, 315–338.
- [228] J. Scheers, S. Fantini, P. Johansson, *J. Power Sources* **2014**, *255*, 204–218.
- [229] C. Barchasz, F. Molton, C. Duboc, J.-C. Leprêtre, S. Patoux, F. Alloin, *Anal. Chem.* **2012**, *84*, 3973–3980.
- [230] D. Zheng, X. Zhang, J. Wang, D. Qu, X. Yang, D. Qu, *J. Power Sources* **2016**, *301*, 312–316.
- [231] K. Kumaresan, Y. Mikhaylik, R. E. White, *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, A576–A582.
- [232] H. Yamin, A. Gorenshtein, J. Penciner, Y. Sternberg, E. Peled, *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*, 1045–1048.
- [233] S. S. Zhang, *J. Power Sources* **2013**, *231*, 153–162.
- [234] H. Yamin, J. Penciner, A. Gorenshtain, M. Elam, E. Peled, *J. Power Sources* **1985**, *14*, 129–134.
- [235] V. S. Kolosnitsyn, E. V. Karaseva, *Russ. J. Electrochem.* **2008**, *44*, 506–509.
- [236] S.-E. Cheon, K.-S. Ko, J.-H. Cho, S.-W. Kim, E.-Y. Chin, H.-T. Kim, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A800–A805.
- [237] J. Shim, K. A. Striebel, E. J. Cairns, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, A1321–A1325.
- [238] S.-E. Cheon, K.-S. Ko, J.-H. Cho, S.-W. Kim, E.-Y. Chin, H.-T. Kim, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A796–A799.
- [239] Y. V. Mikhaylik, J. R. Akridge, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A1969–A1976.
- [240] M. R. Busche, P. Adelhelm, H. Sommer, H. Schneider, K. Leitner, J. Janek, *J. Power Sources* **2014**, *259*, 289–299.

- [241] H. S. Ryu, H. J. Ahn, K. W. Kim, J. H. Ahn, J. Y. Lee, E. J. Cairns, *J. Power Sources* **2005**, *140*, 365–369.
- [242] W. M. Haynes (Hrsg.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 96. Aufl., CRC Press, Boca Raton, **2015**, S. 1-8, 4-8, 4-130, 15-40.
- [243] E. Peled, *J. Electrochem. Soc.* **1979**, *126*, 2047–2051.
- [244] M. Rosso, C. Brissot, A. Teyssot, M. Dollé, L. Sannier, J.-M. Tarascon, R. Bouchet, S. Lascaud, *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 5334–5340.
- [245] D. Aurbach, E. Pollak, R. Elazari, G. Salitra, C. S. Kelley, J. Affinito, *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156*, A694–A792.
- [246] H. Yamin, E. Peled, *J. Power Sources* **1983**, *9*, 281–287.
- [247] S. Xiong, K. Xie, Y. Diao, X. Hong, *J. Power Sources* **2014**, *246*, 840–845.
- [248] Y. V. Mikhaylik, *Electrolytes for Lithium-Sulfur Cells*, **2008**, US7358012 B2.
- [249] A. Jozwiuk, H. Sommer, J. Janek, T. Brezesinski, *J. Power Sources* **2015**, *296*, 454–461.
- [250] R. Cao, W. Xu, D. Lv, J. Xiao, J.-G. Zhang, *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1402273.
- [251] M. Hagen, D. Hanselmann, K. Ahlbrecht, R. Maça, D. Gerber, J. Tübke, *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1401986.
- [252] S. S. Zhang, *Energies* **2012**, *5*, 5190–5197.
- [253] M. Hagen, P. Fanz, J. Tübke, *J. Power Sources* **2014**, *264*, 30–34.
- [254] J. Brückner, S. Thieme, H. T. Grossmann, S. Dörfler, H. Althues, S. Kaskel, *J. Power Sources* **2014**, *268*, 82–87.
- [255] J. Brückner, S. Thieme, F. Böttger-Hiller, I. Bauer, H. T. Grossmann, P. Strubel, H. Althues, S. Spange, S. Kaskel, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 1284–1289.
- [256] A. Schneider, C. Weidmann, C. Suchomski, H. Sommer, J. Janek, T. Brezesinski, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 1674–1683.
- [257] Y. V. Mikhaylik, I. Kovalev, R. Schock, K. Kumaresan, J. Xu, J. Affinito, *ECS Trans.* **2010**, pp. 23–34.
- [258] A. Manthiram, Y. Fu, S. H. Chung, C. Zu, Y. S. Su, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 11751–11787.
- [259] J. Wang, J. Yang, J. Xie, N. Xu, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 963–965.
- [260] W. J. Chung, J. J. Griebel, E. T. Kim, H. Yoon, A. G. Simmonds, H. J. Ji, P. T. Dirlam, R. S. Glass, J. J. Wie, N. A. Nguyen *et al.*, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 518–524.
- [261] B. Duan, W. Wang, A. Wang, K. Yuan, Z. Yu, H. Zhao, J. Qiu, Y. Yang, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 13261–13267.
- [262] X.-G. Yu, J.-Y. Xie, J. Yang, H.-J. Huang, K. Wang, Z.-S. Wen, *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *573*, 121–128.
- [263] J. Fanous, M. Wegner, J. Grimminger, Ä. Andresen, M. R. Buchmeiser, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 5024–5028.

- [264] F. Wu, J. Chen, R. Chen, S. Wu, L. Li, S. Chen, T. Zhao, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 6057–6063.
- [265] Y. Fu, A. Manthiram, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 5927–5929.
- [266] W. Zhou, Y. Yu, H. Chen, F. J. DiSalvo, H. D. Abruña, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16736–16743.
- [267] Y. Deng, H. Xu, Z. Bai, B. Huang, J. Su, G. Chen, *J. Power Sources* **2015**, *300*, 386–394.
- [268] Z. Wei Seh, W. Li, J. J. Cha, G. Zheng, Y. Yang, M. T. McDowell, P.-C. Hsu, Y. Cui, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1331.
- [269] F. Lodi-Marzano, S. Leuthner, H. Sommer, T. Brezesinski, J. Janek, *Energy Technol.* **2015**, *3*, 830–833.
- [270] C.-S. Kim, A. Guerfi, P. Hovington, J. Trottier, C. Gagnon, F. Barray, A. Vijn, M. Armand, K. Zaghib, *J. Power Sources* **2013**, *241*, 554–559.
- [271] D. A. Nole, V. Moss, *Battery Employing Lithium-Sulphur Electrodes with Non-Aqueous Electrolyte*, **1970**, US3532543.
- [272] M. L. . Rao, *Organic Electrolyte Cells*, **1968**, US3413154.
- [273] J. Wang, L. Liu, Z. Ling, J. Yang, C. Wan, C. Jiang, *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 1861–1867.
- [274] B. Zhang, X. Qin, G. R. Li, X. P. Gao, *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 1531–1537.
- [275] S. Xin, L. Gu, N.-H. Zhao, Y.-X. Yin, L.-J. Zhou, Y.-G. Guo, L.-J. Wan, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18510–18513.
- [276] C. Liang, N. J. Dudney, J. Y. Howe, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4724–4730.
- [277] S. Wei, H. Zhang, Y. Huang, W. Wang, Y. Xia, Z. Yu, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 736.
- [278] C. Zhang, H. Bin Wu, C. Yuan, Z. Guo, X. W. D. Lou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9592–9595.
- [279] G. He, S. Evers, X. Liang, M. Cuisinier, A. Garsuch, L. F. Nazar, *ACS Nano* **2013**, *7*, 10920–10930.
- [280] F. Böttger-Hiller, P. Kempe, G. Cox, A. Panchenko, N. Janssen, A. Petzold, T. Thurn-Albrecht, L. Borchardt, M. Rose, S. Kaskel *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6088–6091.
- [281] Z. Wang, X. Li, Y. Cui, Y. Yang, H. Pan, W. Zhiyu, G. Qian, *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, A1231–A1235.
- [282] S. Liu, K. Xie, Z. Chen, Y. Li, X. Hong, J. Xu, L. Zhou, J. Yuan, C. Zheng, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 11395–11402.
- [283] W. Zhou, X. Xiao, M. Cai, L. Yang, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 5250–5256.
- [284] W. Zhou, C. Wang, Q. Zhang, H. D. Abruña, Y. He, J. Wang, S. X. Mao, X. Xiao, *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1401752.
- [285] G. Zhou, Y. Zhao, A. Manthiram, *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1402263.

- [286] C. Raiß, K. Peppler, J. Janek, P. Adelhelm, *Carbon* **2014**, *79*, 245–255.
- [287] S. Dörfler, M. Hagen, H. Althues, J. Tübke, S. Kaskel, M. J. Hoffmann, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4097–4099.
- [288] M. Hagen, S. Dörfler, P. Fanz, T. Berger, R. Speck, J. Tübke, H. Althues, M. J. Hoffmann, C. Scherr, S. Kaskel, *J. Power Sources* **2013**, *224*, 260–268.
- [289] A. Schneider, C. Suchomski, H. Sommer, J. Janek, T. Brezesinski, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 20482–20486.
- [290] L. Yu, N. Brun, K. Sakaushi, J. Eckert, M. M. Titirici, *Carbon* **2013**, *61*, 245–253.
- [291] K. Balakumar, N. Kalaiselvi, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 34008–34018.
- [292] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 5. Aufl., B.G. Teubner Verlag, Wiesbaden, **2007**.
- [293] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, C. Genzel, *Moderne Röntgenbeugung*, 2. Aufl., Vieweg+Teubner, Wiesbaden, **2009**.
- [294] B. M. Smarsly, H. Kaper, S. Mascotto, C. Weidmann, *Chem. Ing. Tech.* **2010**, *82*, 823–828.
- [295] B. R. Pauw, *J. Phys.: Condens. Matter* **2013**, *25*, 383201.
- [296] G. Porod, *Kolloid-Zeitschrift* **1951**, *124*, 83–114.
- [297] A. Guinier, G. Fournet, *Small-Angle Scattering of X-Rays*, John Wiley And Sons, New York, **1955**.
- [298] J. Méring, D. Tchoubar, *J. Appl. Crystallogr.* **1968**, *1*, 153–165.
- [299] S. Mascotto, D. Wallacher, A. Brandt, T. Hauss, M. Thommes, G. A. Zickler, S. S. Funari, A. Timmann, B. M. Smarsly, *Langmuir* **2009**, *25*, 12670–12681.
- [300] B. Smarsly, M. Antonietti, T. Wolff, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 2618–2627.
- [301] W. Ruland, *J. Appl. Crystallogr.* **1971**, *4*, 70–73.
- [302] N. Cohaut, C. Blanche, D. Dumas, J. M. Guet, J. N. Rouzaud, *Carbon* **2000**, *38*, 1391–1400.
- [303] W. Ruland, *Carbon* **2001**, *39*, 323–324.
- [304] A. Petzold, A. Juhl, J. Scholz, B. Ufer, G. Goerigk, M. Fröba, M. Ballauff, S. Mascotto, *Langmuir* **2016**, *32*, 2780–2786.
- [305] C. Burger, W. Ruland, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **2001**, *57*, 482–491.
- [306] B. Jacrot, *Rep. Prog. Phys.* **1976**, *39*, 911–953.
- [307] J. D. F. Ramsay, in *Handbook of Porous Solids* (Hrsg.: F. Schüth, K. S. W. Sing, J. Weitkamp), Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2002**, S. 135–181.
- [308] A. Radulescu, E. Kentzinger, J. Stellbrink, L. Dohmen, B. Alefeld, U. Rücker, M. Heiderich, D. Schwahn, T. Brückel, D. Richter, *Neutron News* **2005**, *16*, 18–21.
- [309] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, P. Llewellyn, G. Maurin, *Adsorption by Powders and Porous Solids*, 2. Aufl., Elsevier Ltd., Oxford, **2014**.
- [310] M. Thommes, *Chem. Ing. Tech.* **2010**, *82*, 1059–1073.

- [311] P. A. Monson, *Langmuir* **2008**, *24*, 12295–12302.
- [312] L. Sarkisov, P. A. Monson, *Langmuir* **2001**, *17*, 7600–7604.
- [313] P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark, *Langmuir* **2002**, *18*, 1550–1560.
- [314] P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark, *Langmuir* **2002**, *18*, 9830–9837.
- [315] M. Thommes, B. Smarsly, M. Groenewolt, P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark, *Langmuir* **2006**, *22*, 756–764.
- [316] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *60*, 309–319.
- [317] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373–380.
- [318] P. Tarazona, U. M. B. Marconi, R. Evans, *Mol. Phys.* **1987**, *60*, 573–595.
- [319] A. V. Neimark, *Langmuir* **1995**, *11*, 4183–4184.
- [320] P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark, *Langmuir* **2006**, *22*, 11171–11179.
- [321] A. V. Neimark, Y. Lin, P. I. Ravikovitch, M. Thommes, *Carbon* **2009**, *47*, 1617–1628.
- [322] M. Thommes, J. Morell, K. A. Cychosz, M. Fröba, *Langmuir* **2013**, *29*, 14893–14902.
- [323] E.-P. Ng, S. Mintova, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *114*, 1–26.
- [324] T. Iiyama, M. Ruike, K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *331*, 359–364.
- [325] J.-C. Liu, P. A. Monson, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 5649–5656.
- [326] T. Kimura, H. Kanoh, T. Kanda, T. Ohkubo, Y. Hattori, Y. Higaonna, R. Denoyel, K. Kaneko, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 14043–14048.
- [327] T. Ohba, H. Kanoh, K. Kaneko, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 14964–14969.
- [328] D. Mowla, D. D. Do, K. Kaneko, in *Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 28* (Hrsg.: L. R. Radovic), Marcel Dekker, New York Basel, **2003**, S. 229–262.
- [329] T. Horikawa, T. Sekida, J. Hayashi, M. Katoh, D. D. Do, *Carbon* **2011**, *49*, 416–424.
- [330] M. Thommes, C. Morlay, R. Ahmad, J. P. Joly, *Adsorption* **2011**, *17*, 653–661.
- [331] H. Giesche, *Part. Part. Syst. Charact.* **2006**, *23*, 9–19.
- [332] J. Rouquerol, G. Baron, R. Denoyel, H. Giesche, J. Groen, P. Klobes, P. Levitz, A. V. Neimark, S. Rigby, R. Skudas *et al.*, *Pure Appl. Chem.* **2011**, *84*, 107–136.
- [333] E. W. Washburn, *Phys. Rev.* **1921**, *17*, 273–283.
- [334] H. M. Rootare, C. F. Prenzlöw, *J. Phys. Chem.* **1967**, *71*, 2733–2736.
- [335] S. P. Rigby, I. O. Evbuomwan, M. J. Watt-Smith, K. Edler, R. S. Fletcher, *Part. Part. Syst. Charact.* **2006**, *23*, 82–93.
- [336] F. Porcheron, M. Thommes, R. Ahmad, P. A. Monson, *Langmuir* **2007**, *23*, 3372–3380.
- [337] S. Lowell, J. E. Shields, *J. Colloid Interface Sci.* **1981**, *80*, 192–196.
- [338] M. Thommes, R. Skudas, K. K. Unger, D. Lubda, *J. Chromatogr. A* **2008**, *1191*, 57–66.
- [339] S. L. Flegler, J. W. Heckman, K. L. Klomparens, *Elektronenmikroskopie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg Berlin, **1995**.

- [340] C. M. Earnest, *Anal. Chem.* **1984**, *56*, 1471A–1486A.
- [341] C. V. Raman, K. S. Krishnan, *Nature* **1928**, *121*, 501–502.
- [342] S. Bienz, L. Bigler, T. Fox, H. Meier, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 9. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2016**, S. 68–74.
- [343] F. Tuinstra, J. L. Koenig, *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 1126–1130.
- [344] A. C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 14095–14107.
- [345] M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Cançado, A. Jorio, R. Saito, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 1276–1291.
- [346] A. C. Ferrari, D. M. Basko, *Nat. Nanotechnol.* **2013**, *8*, 235–246.
- [347] N. De Jaeger, H. Demeyere, R. Finsy, R. Sneyers, J. Vanderdeelen, P. van der Meer, M. van Laethem, *Part. Part. Syst. Charact.* **1991**, *8*, 179–186.
- [348] H. Lange, *Part. Part. Syst. Charact.* **1995**, *12*, 148–157.
- [349] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823–840.
- [350] J. Broadhead, H. C. Kuo, in *Handbook of Batteries* (Hrsg.: D. Linden, T.B. Reddy), 3. Aufl., The McGraw-Hill Companies, New York, **2002**, S. 2.1–2.37.
- [351] Y.-X. Yin, S. Xin, Y.-G. Guo, L.-J. Wan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13186–13200.
- [352] S. B. Yoon, J.-Y. Kim, J. H. Kim, Y. J. Park, K. R. Yoon, S.-K. Park, J.-S. Yu, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 1758–1761.
- [353] S. Haffer, M. Tiemann, M. Fröba, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10447–10452.
- [354] J. H. Kim, S. B. Yoon, J.-Y. Kim, Y. B. Chae, J.-S. Yu, *Colloids Surf., A* **2008**, *313–314*, 77–81.
- [355] T. Sawada, T. Yano, N. Isshiki, T. Isshiki, M. Iwamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2008**, *81*, 407–409.
- [356] P. I. Ravikovitch, A. Vishnyakov, R. Russo, A. V. Neimark, *Langmuir* **2000**, *16*, 2311–2320.
- [357] M. Thommes, Persönliche Mitteilung **2016**.
- [358] N. Job, R. Pirard, J. Marien, J.-P. Pirard, *Carbon* **2004**, *42*, 619–628.
- [359] R. Heimböckel, M. Rogaczewski, Persönliche Mitteilung **2017**.
- [360] C. Lai, X. P. Gao, B. Zhang, T. Y. Yan, Z. Zhou, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 4712–4716.
- [361] R. Steudel, *Spectrochim. Acta, Part A* **1975**, *31*, 1065–1073.
- [362] Y. Dong, S. Liu, Z. Wang, Y. Liu, Z. Zhao, J. Qiu, *Nanoscale* **2015**, *7*, 7569–7573.
- [363] C. Li, L. Yin, *Part. Part. Syst. Charact.* **2015**, *32*, 756–763.
- [364] L. He, S. M. Chathoth, Y. B. Melnichenko, V. Presser, J. McDonough, Y. Gogotsi, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *149*, 46–54.
- [365] Z. Mileeva, D. K. Ross, D. Wilkinson, S. M. King, T. A. Ryan, H. Sharrock, *Carbon* **2012**, *50*, 5062–5075.

- [366] S. Mascotto, D. Kuzmicz, D. Wallacher, M. Siebenbürger, D. Clemens, S. Risse, J. Yuan, M. Antonietti, M. Ballauff, *Carbon* **2015**, *82*, 425–435.
- [367] A. Radulescu, N. K. Szekely, M.-S. Appavou, *J. large-scale Res. Facil.* **2015**, *1*, A29.
- [368] V. Pipich, Z. Fu, *J. large-scale Res. Facil.* **2015**, *1*, A31.
- [369] S. Ciccariello, A. Benedetti, *Phys. Rev. B* **1982**, *26*, 6384–6389.
- [370] Z. H. Chen, C. Kim, X. Zeng, S. H. Hwang, J. Jang, G. Ungar, *Langmuir* **2012**, *28*, 15350–15361.
- [371] P. Butler, M. Doucet, A. Jackson, S. King, SasView, Programm zur Auswertung von Kleinwinkelstreuungsmessungen, <http://www.sasview.org/>.
- [372] G. V. Schulz, *Z. Phys. Chem. B* **1939**, *43*, 25–46.
- [373] P. J. Flory, *Chem. Rev.* **1946**, *39*, 137–197.
- [374] S. R. Aragón, R. Pecora, *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 2395–2404.
- [375] J. K. Percus, G. J. Yevick, *Phys. Rev.* **1958**, *110*, 1–13.
- [376] L. S. Ornstein, F. Zernike, *Proc. R. Acad. Sci. Amsterdam* **1914**, *17*, 793–806.
- [377] “hardsphere”, SasView User Documentation, zu finden unter <http://www.sasview.org/docs/user/models/hardsphere.html>, letzter Zugriff am 17.03.2017.
- [378] K. S. Vahvaselkä, J. M. Mangs, *Phys. Scr.* **1988**, *38*, 737–741.
- [379] S. Jay, P. Cézac, J.-P. Serin, F. Contamine, C. Martin, J. Mercadier, *J. Chem. Eng. Data* **2009**, *54*, 3238–3241.
- [380] A. Rosenman, R. Elazari, G. Salitra, E. Markevich, D. Aurbach, A. Garsuch, *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, A470–A473.
- [381] W. Kiciński, M. Szala, M. Nita, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2011**, *58*, 102–113.
- [382] R. Pirard, S. Blacher, F. Brouers, J. P. Pirard, *J. Mater. Res.* **1995**, *10*, 2114–2119.
- [383] N. Job, R. Pirard, J.-P. Pirard, C. Alié, *Part. Part. Syst. Charact.* **2006**, *23*, 72–81.
- [384] Y. Liu, Z. U. Wang, H.-C. Zhou, *Greenhous Gas. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 239–259.
- [385] J. G. Calvert, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 2167–2219.
- [386] M. Sevilla, A. B. Fuertes, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 1765–1771.
- [387] X. Hu, M. Radosz, K. A. Cychoz, M. Thommes, *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 7068–7074.
- [388] S. Himeno, T. Komatsu, S. Fujita, *J. Chem. Eng. Data* **2005**, *50*, 369–376.
- [389] M. Sevilla, A. B. Fuertes, *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *366*, 147–154.
- [390] D. Saha, S. Deng, *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *345*, 402–409.
- [391] X. Li, S. Bai, Z. Zhu, J. Sun, X. Jin, X. Wu, J. Liu, *Langmuir* **2017**, *33*, 1248–1255.
- [392] L. G. Caçado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y. A. Kim, H. Mizusaki, A. Jorio, L. N. Coelho, R. Magalhães-Paniago, M. A. Pimenta, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 163106.

- [393] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 187401.
- [394] K. P. Gierszal, M. Jaroniec, T.-W. Kim, J. Kim, R. Ryoo, *New J. Chem.* **2008**, *32*, 981–993.
- [395] S. Risse, C. J. Jafta, Y. Yang, N. Kardjilov, A. Hilger, I. Manke, M. Ballauff, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 10630–10636.
- [396] S. S. Zhang, *Electrochim. Acta* **2012**, *70*, 344–348.
- [397] W. Görner, M. P. Hentschel, B. R. Müller, H. Riesemeier, M. Krumrey, G. Ulm, W. Diete, U. Klein, R. Frahm, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **2001**, *467–468*, 703–706.
- [398] K. B. Oldham, *Adv. Eng. Softw.* **2010**, *41*, 9–12.
- [399] V. Mirceski, Z. Tomovski, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 2794–2799.
- [400] L. Debnath, *Int. J. Math. Educ. Sci. Technol.* **2004**, *35*, 487–501.
- [401] S. Kraas, *Nanoporöse Kohlenstoffe für Lithium-Ionen-Batterien: Synthese, Graphitisierung und Nutzung als Wirtstruktur für den Aufbau von LiFePO_4/C -Kathodenmaterialien*, Dissertation, Universität Hamburg, **2016**.
- [402] H. Riesemeier, A. Rack, S. Zabler, J. Goebbels, B. R. Müller, J. Banhart, *J. Phys. Conf. Ser.* **2009**, *186*, 12047.
- [403] “core_shell_sphere”, SasView User Documentation, zu finden unter http://www.sasview.org/docs/user/models/core_shell_sphere.html, letzter Zugriff am 10.04.2017.
- [404] “Polydispersity Distributions”, SasView User Documentation, zu finden unter http://www.sasview.org/docs/user/sasgui/perspectives/fitting/pd_help.html#, letzter Zugriff am 19.03.2017.
- [405] “sphere”, SasView User Documentation, zu finden unter <http://www.sasview.org/docs/user/models/sphere.html>, letzter Zugriff am 10.04.2017.

9 Anhang

9.1 Weiterführende Informationen zum Kapitel „Ergebnisse und Diskussion“

9.1.1 Silica-Kern/Schale-Partikel

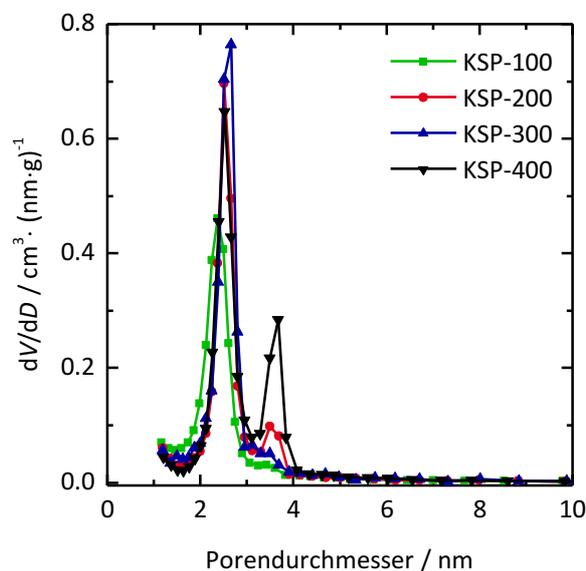


Abbildung A1: Porengrößenverteilungen der KSP-D-Reihe, ermittelt mit der Methode nach Barrett, Joyner und Halenda. Der Signal bei etwa 3.7 nm ist ein Artefakt, das sich aus der Hysterese in der Isotherme (siehe Abbildung 44) ergibt.

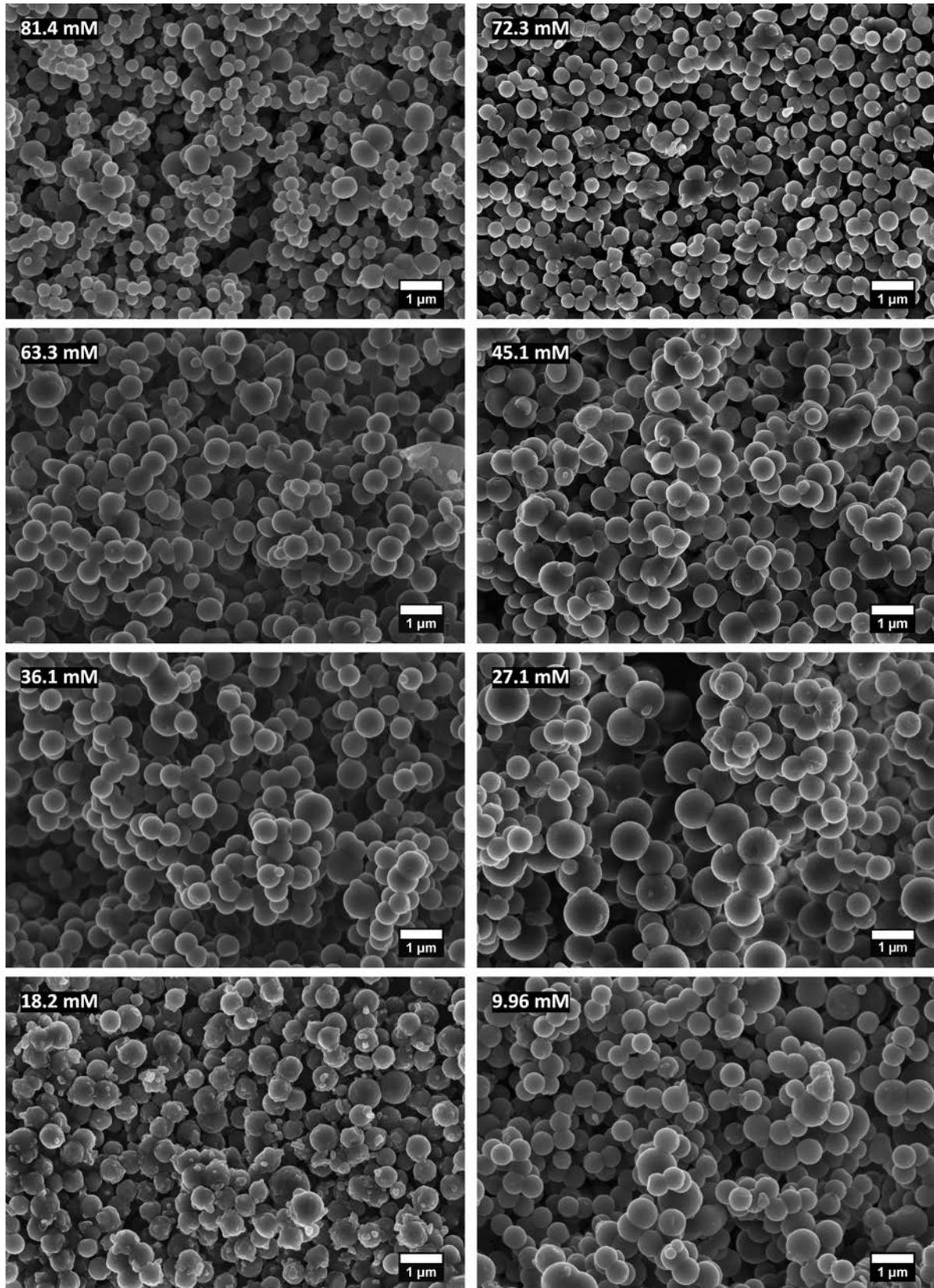


Abbildung A2: REM Aufnahmen von Silica-Partikeln, die mit verschiedenen Konzentrationen des Tensids Dodecyltrimethylammoniumbromid hergestellt wurden. Die jeweilige Konzentration ist oben links in den Aufnahmen angegeben.

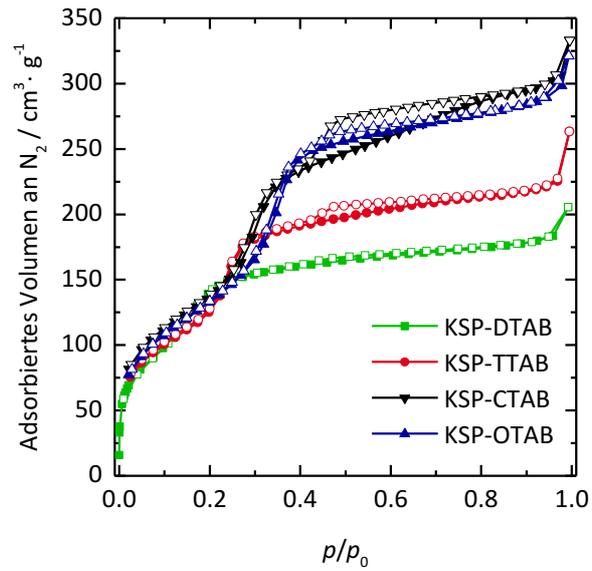


Abbildung A3: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (gemessen bei 77 K) von Silica-Kern/Schale-Partikeln, die mit unterschiedlichen Tensiden hergestellt wurden.

9.1.2 Komposite aus Kohlenstoff-Hohlkugeln und Schwefel

9.1.2.1 REM-Aufnahmen und EDX-Messungen von Hohlkugel/Schwefel-Kompositen

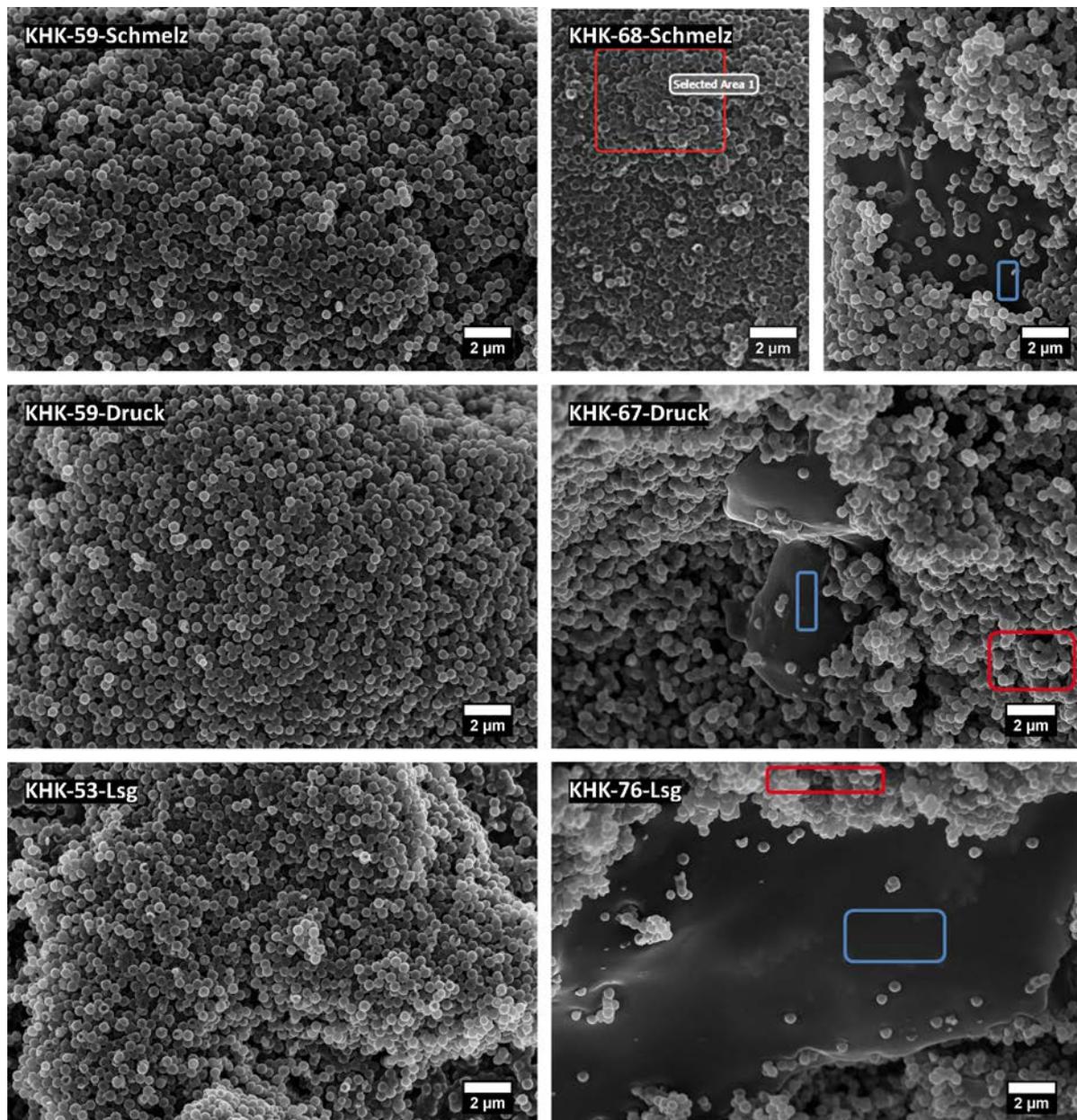


Abbildung A4: REM-Aufnahmen von Hohlkugel/Schwefel-Kompositen, die durch Schmelzimpregnierung bei Umgebungsdruck (KHK-59-Schmelz, KHK-68-Schmelz, oben) und unter erhöhtem Druck (KHK-59-Druck, KHK-67-Druck, Mitte) sowie durch Imprägnierung mit einer Schwefel-Lösung (KHK-53-Lsg, KHK-76-Lsg, unten) hergestellt wurden. In den Bildern der Proben mit jeweils höherem Schwefel-Anteil ist durch farbige Rechtecke markiert, welche Bereiche mit EDX vermessen wurden. Die zugehörigen Spektren finden sich in Abbildung A5.

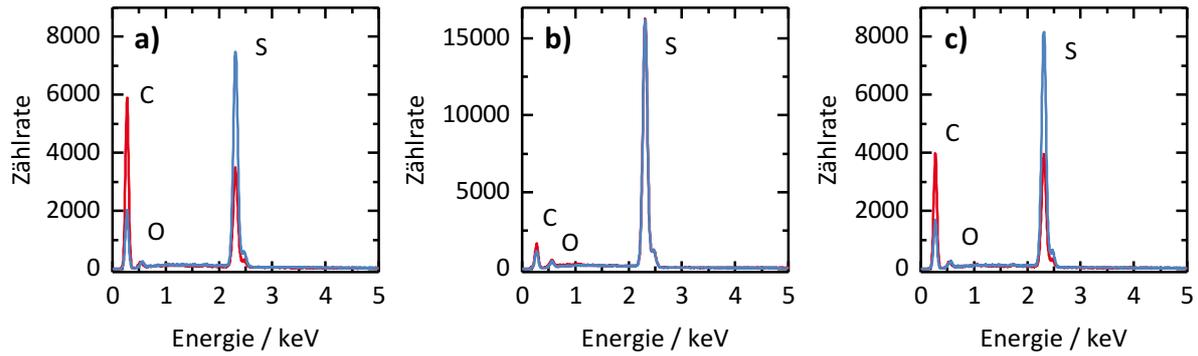


Abbildung A5: EDX-Spektren der in Abbildung A4 markierten Probenbereiche von KHK-68-Schmelz (a), KHK-67-Druck (b) und KHK-76-Lsg (c).

9.1.2.2 V-SANS an von Hohlkugel/Schwefel-Kompositen

Berechnung des Formfaktors $F(q)$ von Kern/Schale-Partikeln^[297,403]

$$F(q) = \frac{A}{V} \cdot \left(\frac{3}{V_S} \right)^2 \left[V_K (\rho_K - \rho_S) \frac{\sin(qr_K) - qr_K \cos(qr_K)}{(qr_K)^3} + V_S (\rho_S - \rho_{Lsg}) \frac{\sin(qr_S) - qr_S \cos(qr_S)}{(qr_S)^3} \right]^2 + B \quad (A1)$$

A : Skalierfaktor

V : Volumen des ganzen Partikels

V_S : Volumen der Schale

V_K : Volumen des Kerns

ρ_S : Streulängendichte des Schalenmaterials

ρ_K : Streulängendichte des Kernmaterials

ρ_{Lsg} : Streulängendichte des Lösungsmittels bzw. des umgebenden Mediums

r_S : Radius der Schale

r_K : Radius des Kerns

B : Untergrund

Schulz-Flory-Verteilung $h(R)$ ^[372,373,404]

$$h(R) = \frac{1}{F \cdot z!} \left(\frac{z+1}{R_0} \right)^{z+1} \cdot R^z \cdot \exp \left[-\frac{R}{R_0} (z+1) \right] \quad (A2)$$

F : Normierungsfaktor

R : Radius der Partikel, im aktuellen Fall der Kern/Schale-Partikel ($r_S + r_K$)

R_0 : mittlerer Radius der Partikel

z : Maß für die Breite der Verteilung, das nach Gleichung A3 bestimmt wird

$$z = \frac{1 - \left(\frac{\sigma}{R_0}\right)^2}{\left(\frac{\sigma}{R_0}\right)^2} \quad (\text{A3})$$

σ : Standardabweichung

Normalverteilung^[404]

$$G(R) = \frac{1}{F} \cdot \exp\left(-\frac{R - R_0}{2\sigma}\right)^2 \quad (\text{A4})$$

F : Normierungsfaktor

R : Radius der Partikel, im aktuellen Fall der Kern/Schale-Partikel ($r_s + r_k$)

R_0 : mittlerer Radius der Partikel

σ : Standardabweichung

Berechnung des Strukturfaktors $S(q)$ ^[370,375–377]

$$S(q) = \frac{4\pi \cdot R_0^3}{4\pi \cdot R_0^3 - 3\eta \cdot C(q)} \quad (\text{A5})$$

R_0 : mittlerer Radius der Partikel

η : Volumenbruch der Partikel

$C(q)$: direkter Strukturfaktor; Fourier-Transformierte der direkten Korrelationsfunktion $C(r)$, es gilt:

$$C(q) = \int_0^{2R_0} 4\pi \cdot r^2 \cdot C(r) \cdot \frac{\sin(qr)}{qr} dr \quad (\text{A6})$$

r : Abstand vom Mittelpunkt der Hohlkugel

$C(r)$: direkte Korrelationsfunktion; beschreibt die direkte Wechselwirkung zwischen zwei Partikeln, wobei gilt:

$$C(r) = \begin{cases} \infty, & r < 2R_0 \\ 0, & r \geq 2R_0 \end{cases} \quad (\text{A7})$$

Berechnung des Formfaktors $F(q)$ von sphärischen Partikeln^[297,405]

$$F(q) = \frac{A}{V} \cdot \left[3V (\rho - \rho_{\text{Lsg}}) \frac{\sin(qr) - qr \cos(qr)}{(qr)^3} \right]^2 + B \quad (\text{A8})$$

- A : Skalierfaktor
 V : Volumen des Partikels
 ϱ : Streulängendichte des Partikels
 $\varrho_{l.sg}$: Streulängendichte des Lösungsmittels bzw. des umgebenden Mediums
 r : Radius des Partikels
 B : Untergrund

Kontrastanpassung monolithischer Kohlenstoffe mit Toluol- d_8



Abbildung A6: Foto von mit Schwefel imprägnierten Kohlenstoff-Monolithen vor (links) und nach (rechts) Kontrastanpassung mit Toluol- d_8 .

Struktur 2 , 3 und 5:

Anpassung der Streukurven mit einem Modell sphärischer Schwefel-Partikel

Für die Anpassung der Streukurven anhand von Struktur 2 wurde an die Kurven nach Kontrastanpassung und Subtraktion der Streuung der Luftkugel ein Kugel-Modell (siehe Gleichung A8 für die Berechnung des Formfaktors) angepasst. Hierfür wurde die Streulängendichte von Schwefel ($\varrho_s = 1.1 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^2$) für die Kugel und die Streulängendichte von Kohlenstoff ($\varrho_c = 6.0 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^2$) für die Umgebung angenommen. Für die Größenverteilung der Kugeln wurde eine Schulz-Flory-Verteilung (Gleichung A2) zu Grunde gelegt. Um die Wechselwirkung der Partikel zu beschreiben wurde ein Strukturfaktor ausgewählt, der diese auf Basis eines Modells harter Kugeln beschreibt (Gleichung A5). Die so erhaltenen Kurven sind in Abbildung A7 dargestellt. Außerdem sind in Tabelle A1 die aus den angepassten Kurven berechneten Werte für den Durchmesser der Schwefel-Kugel, das Verhältnis $\sigma/D_{\text{Schwefel-Kugel}}$ und den Volumenbruch der Schwefel-Kugel sowie das jeweils zugehörige reduzierte χ^2 angegeben.

Obwohl die angepassten Kurven eine vernünftige Übereinstimmung mit den gemessenen Kurven zeigen, kann dieses Modell nicht zutreffend sein, da für alle drei Komposite ein ähnlicher Durchmesser erhalten wurde, obwohl durch die thermogravimetrische Analyse der Komposite bekannt ist, dass der Schwefel-Gehalt steigt. Es verändern sich lediglich die Breite der Verteilung des Durchmessers (angegeben in Form von $\sigma/D_{\text{Schwefel-Kugel}}$) und der Volumenbruch der Partikel.

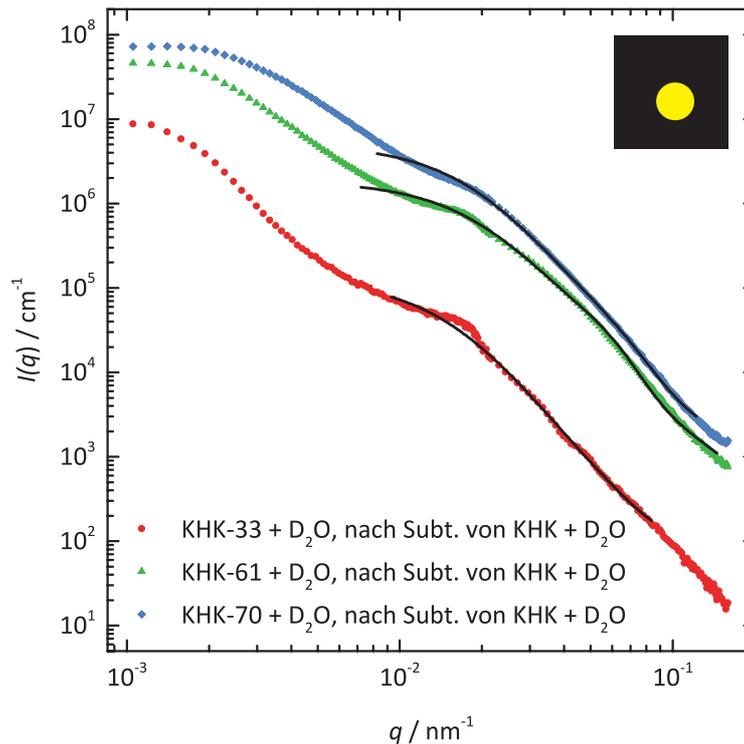


Abbildung A7: V-SANS-Kurven der Hohlkugel/Schwefel-Komposite nach Kontrastanpassung mit D_2O und Subtraktion der Streuung einer Luftkugel. Als schwarze Linien sind die anhand eines Schwefel-Kugel-Modells an die Streukurve angepassten Kurven gezeigt.

Tabelle A1: Aus den V-SANS-Messungen der Komposite erhaltene Werte für eine hypothetische Schwefel-Kugel $D_{\text{Schwefel-Kugel}}$, das zugehörige Verhältnis $\sigma/D_{\text{Schwefel-Kugel}}$, den Volumenbruch dieser Schwefel-Kugel sowie das reduzierte χ^2 des zugehörigen Fits.

	KHK-33	KHK-61	KHK-70
$D_{\text{Schwefel-Kugel}} / \text{nm}$	84.6	93.2	82.6
$\sigma/D_{\text{Schwefel-Kugel}}$	0.741	0.590	0.669
Volumenbruch	0.050	0.142	0.092
reduziertes χ^2	17.7	156	158

Für die Anpassung der Kurven direkt nach Kontrastanpassung mit dem Modell einer Schwefel-Kugel (Struktur 3 und 5) wurde das gleiche Modell zu Grunde gelegt wie für Struktur 2. Um der Annahme Rechnung zu tragen, dass der Hohlraum vollständig mit Schwefel gefüllt ist, wurde für den möglichen Durchmesser der Schwefel-Kugel eine untere Grenze von 300 nm gesetzt. Abbildung A8 zeigt die so erhaltenen angepassten Kurven im Vergleich zu den gemessenen Streukurven. In Tabelle A2 sind die aus den angepassten Kurven berechneten Werte für

den Durchmesser der Schwefel-Kugel, das Verhältnis $\sigma/D_{\text{Schwefel-Kugel}}$ und den Volumenbruch der Schwefel-Kugel sowie das jeweils zugehörige reduzierte χ^2 angegeben.

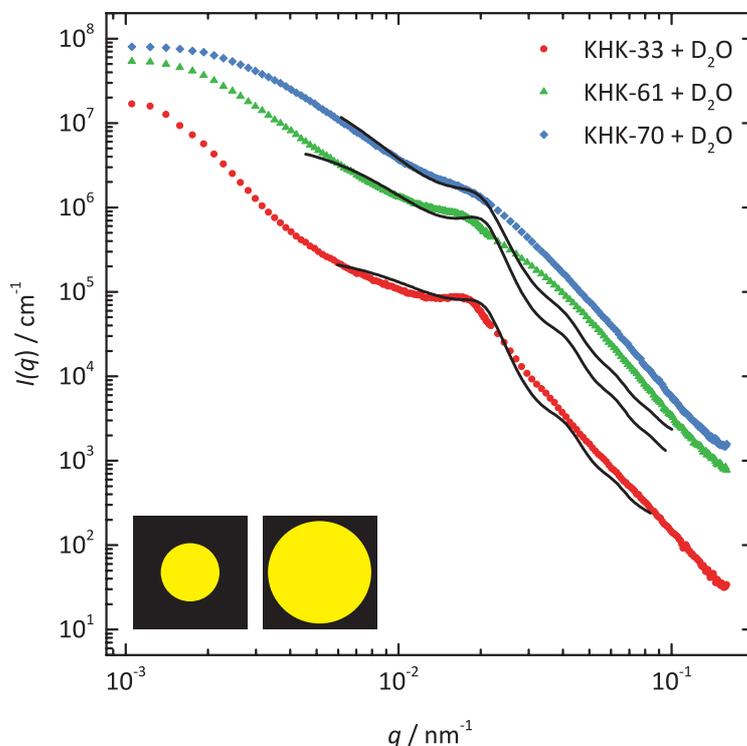


Abbildung A8: V-SANS-Kurven der Hohlkugel/Schwefel-Komposite nach Kontrastanpassung mit D_2O . Als schwarze Linien sind die anhand des Modells einer den Hohlraum füllenden Schwefel-Kugel an die Streukurve angepassten Kurven gezeigt.

Keine der angepassten Kurven zeigt eine gute Übereinstimmung mit der jeweiligen gemessenen Streukurve, wobei der erhaltene Durchmesser der hypothetischen Schwefel-Kugel in allen Fällen den als untere Grenze gesetzten Wert von 300 nm annahm. Daraus kann geschlossen werden, dass in keinem der Komposite ein vollständig mit Schwefel gefüllter Hohlraum vorliegt.

Tabelle A2: Aus den V-SANS-Messungen der Komposite erhaltene Werte für den Durchmesser einer hypothetischen Schwefel-Kugel $D_{\text{Schwefel-Kugel}}$, das Verhältnis $\sigma/D_{\text{Schwefel-Kugel}}$, den Volumenbruch dieser Schwefel-Kugel sowie das reduzierte χ^2 des zugehörigen Fits.

	KHK-33	KHK-61	KHK-70
$D_{\text{Schwefel-Kugel}} / \text{nm}$	300	300	300
$\sigma/D_{\text{Schwefel-Kugel}}$	0.384	0.500	0.614
Volumenbruch	0.323	0.327	0.284
reduziertes χ^2	1792	9993	8031

Struktur 4:

Anpassung der Streukurven mit einem Modell für Schwefel-Dotter/Schale-Partikel

Um die Streukurven nach Kontrastanpassung und Subtraktion der Streuung der Luftkugel mit einem Modell für Schwefel-Dotter/Schale-Partikel anzupassen, wurde ein Kern/Schale/Schale-Modell verwendet. In diesem wurde für den Kern und die zweite Schale die Streulängendichte von Schwefel ($\rho_s = 1.1 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^2$) und für die erste Schale und die Umgebung die Streulängendichte von Kohlenstoff ($\rho_c = 6.0 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^2$) angenommen. Mathematisch beruht dieses Modell auf dem in Gleichung A1 beschriebenen Kern/Schale-Modell, das um eine weitere Schale erweitert wurde. Für die Größenverteilung des Kerns und der beiden Schalen wurden Normalverteilungen (Gleichung A4) angenommen. Die Wechselwirkung der Partikel wurde wie zuvor durch einen Strukturfaktor berücksichtigt, der auf einem Modell harter Kugeln beruht (Gleichung A5). In Abbildung A9 sind die auf diesem Weg erhaltenen angepassten Streukurven gezeigt. Die Werte für den Durchmesser des Schwefel-Kerns und die Dicke der beiden Schalen sind zusammen mit den jeweiligen Verhältnissen $\sigma/D_{\text{Schwefel-Kern}}$ bzw. σ/d_{Schale} , dem Volumenbruch der Partikel und dem reduzierten χ^2 in Tabelle A3 angegeben.

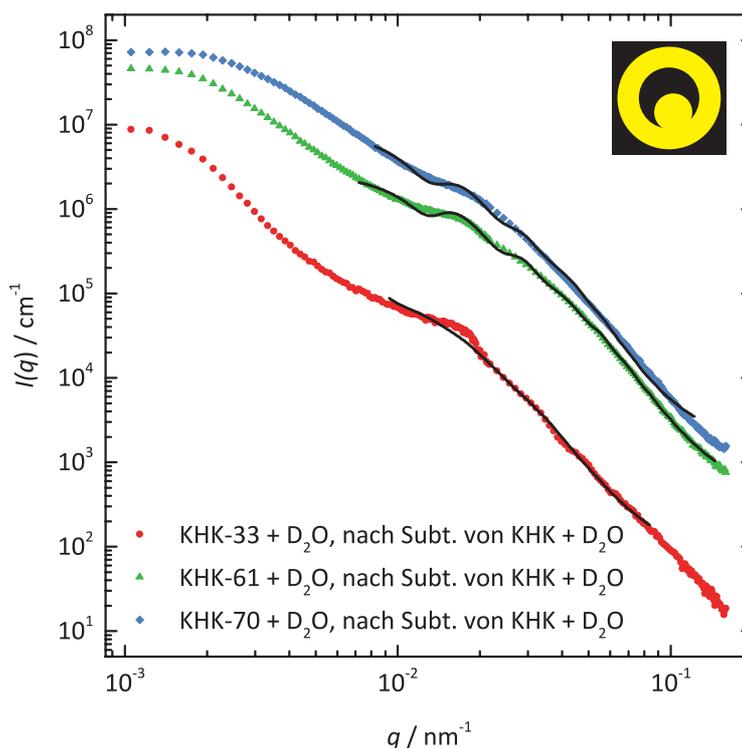


Abbildung A9: V-SANS-Kurven der Hohlkugel/Schwefel-Komposite nach Kontrastanpassung mit D₂O und Subtraktion der Streuung einer Luftkugel. Als schwarze Linien sind die anhand eines Schwefel-Dotter/Schale-Modells an die Streukurve angepassten Kurven gezeigt.

Die Übereinstimmung zwischen gemessenen und angepassten Streukurven ist in diesem Fall recht vernünftig. Allerdings ergeben die daraus ermittelten Werte keine zufriedenstellende Beschreibung des Systems. Für KHK-33 ergibt sich ein verschwindend geringer Durchmesser für

den Schwefel-Kern. Dies wäre zwar noch durch den geringen Schwefel-Anteil in dieser Probe zu erklären, doch die Dicken der beiden Schalen liegen ebenfalls nur bei Werten von 4.5 bzw. 5.0 nm. Damit ergibt sich ein Gesamtpartikeldurchmesser von etwa 19 nm, der in keinerlei Zusammenhang mit dem vorliegenden System steht. Für KHK-61 und -70 ergeben sich Werte, die eine gute Übereinstimmung mit dem vorliegenden System zeigen: Ein Kerndurchmesser von 15 bzw. 38 nm, eine Dicke der freien Schicht zwischen Kern und zweiter Schale von 163 bzw. 148 nm sowie eine Dicke der äußeren Schale von 29 bzw. 45 nm, wodurch sich ein Gesamtpartikeldurchmesser von 399 bzw. 424 nm ergibt. Für die Anpassung mit Schwefel-Hohlpartikeln im Hauptteil dieser Arbeit, war jedoch sowohl die Qualität der Fits besser (kleineres reduziertes χ^2) als auch die Übereinstimmung des Gesamtpartikeldurchmessers mit dem für die Kohlenstoff-Hohlkugeln aus REM-Aufnahmen ermittelten Durchmesser höher. Zudem ist es unschlüssig, dass von KHK-61 zu KHK-70 die Breite der Verteilung der Kerndurchmesser (angegeben in Form von $\sigma/D_{\text{Schwefel-Kern}}$) abnimmt, während die Breite der Verteilung der „Dicke“ des freien Raums zwischen Schwefel-Kern und -Schale ($\sigma/d_{\text{Luft-Schale}}$) zunimmt. Dies scheint ein Artefakt zu sein, das durch Annahme eines falschen Modells hervorgerufen wird.

Tabelle A3: Aus den V-SANS-Messungen der Komposite erhaltene Werte für den Durchmesser des Schwefel-Kerns $D_{\text{Schwefel-Kern}}$ und die Dicke der beiden Schalen $d_{\text{Luft-Schale}}$ und $d_{\text{Schwefel-Schale}}$ sowie die jeweiligen Verhältnisse $\sigma/D_{\text{Schwefel-Kern}}$ bzw. σ/d_{Schale} , der Volumenbruch der Dotter/Schale-Partikel und das reduzierte χ^2 des zugehörigen Fits.^a

	KHK-33	KHK-61	KHK-70
$D_{\text{Schwefel-Kern}} / \text{nm}$	0.0038	14.8	37.9
$d_{\text{Luft-Schale}} / \text{nm}$	4.55	163	148
$d_{\text{Schwefel-Schale}} / \text{nm}$	5.02	29.3	45.1
$D_{\text{Partikel}} / \text{nm}$	(19.1)	(399)	(424)
$\sigma/D_{\text{Schwefel-Kern}}$	3.31	3.26	0.059
$\sigma/d_{\text{Luft-Schale}}$	34.3	0.264	0.354
$\sigma/d_{\text{Schwefel-Schale}}$	12.3	0.944	0.631
Volumenbruch	0.082	0.285	0.235
reduziertes χ^2	22.3	96.1	234

^a Werte in Klammern wurden aus den übrigen Werten berechnet.

9.1.3 Kohlenstoff-Monolithe

9.1.3.1 PKM-x-y

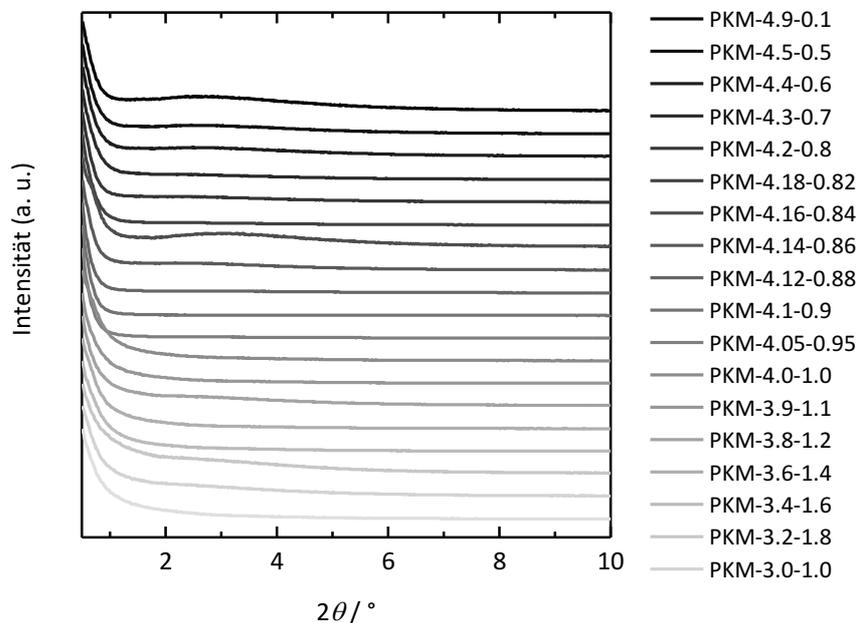


Abbildung A10: Kleinwinkel-pXRDs der mit verschiedenen Lösungsmittelverhältnissen hergestellten Monolithe der Reihe PKM-x-y. Die Diffraktogramme sind normiert und zur Erhöhung der Übersichtlichkeit entlang der y-Achse gegeneinander verschoben.

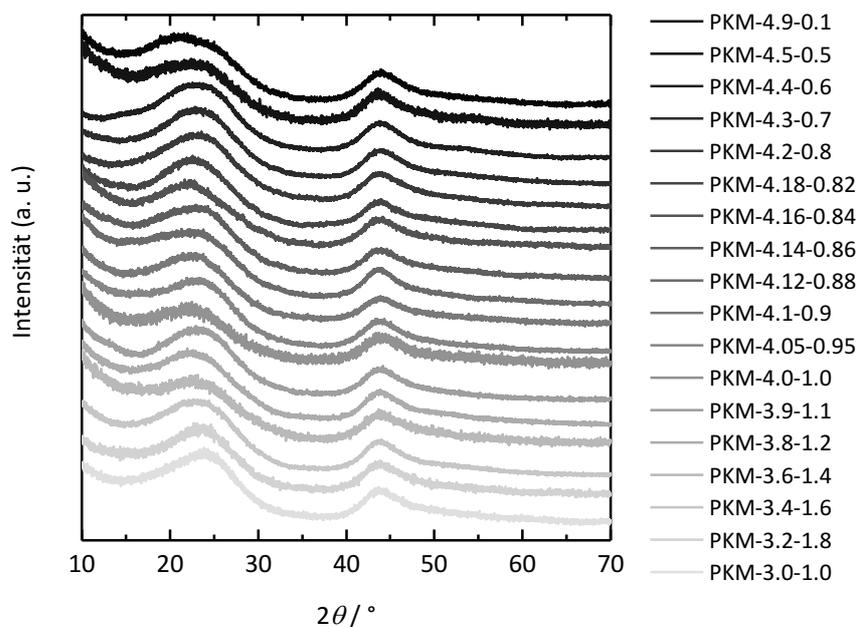


Abbildung A11: Weitwinkel-pXRDs der mit verschiedenen Lösungsmittelverhältnissen hergestellten Monolithe der Reihe PKM-x-y. Die Diffraktogramme sind auf das Maximum ihres 002-Reflexes normiert und zur Erhöhung der Übersichtlichkeit entlang der y-Achse gegeneinander verschoben.

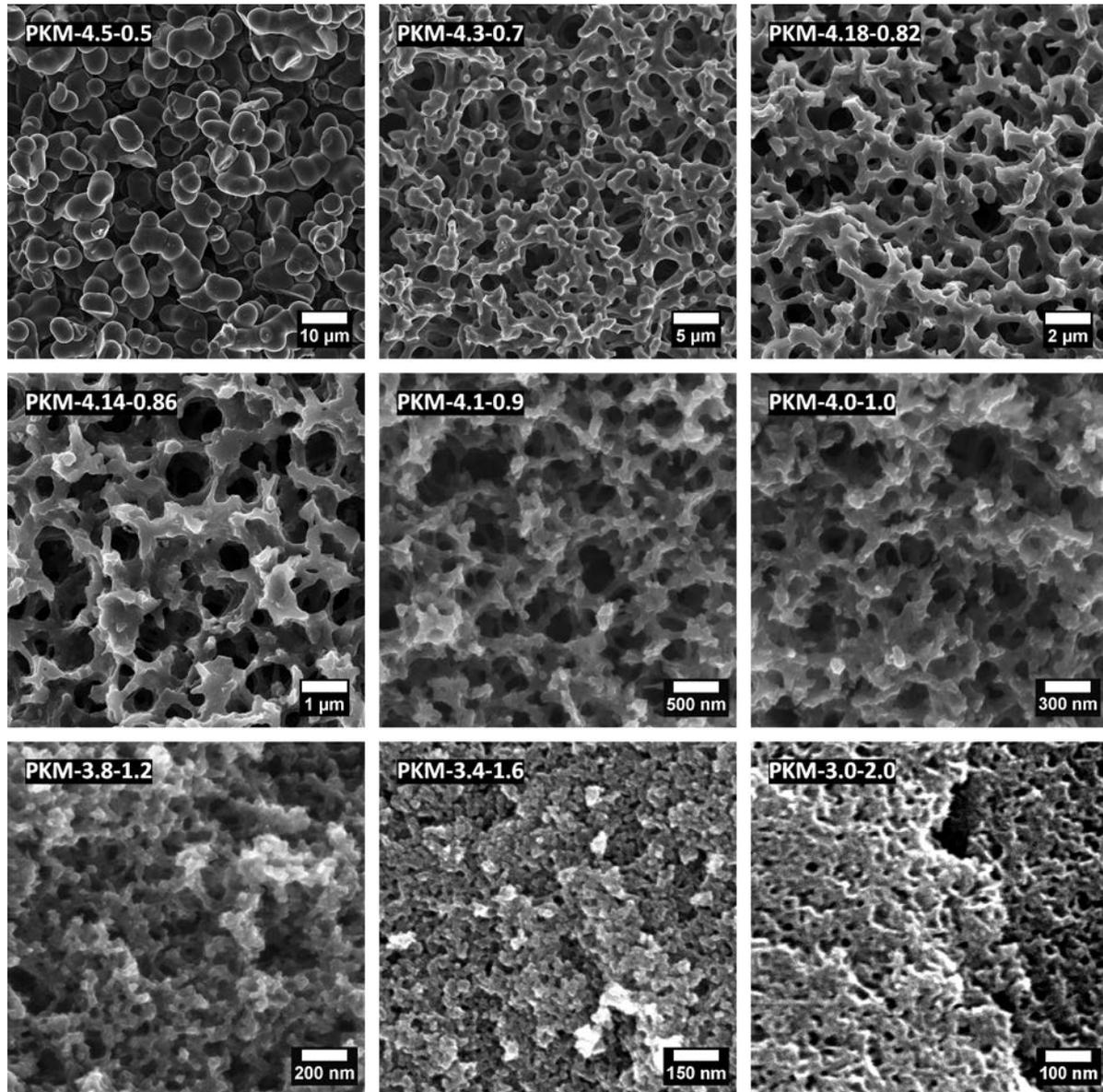


Abbildung A12: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der übrigen mit verschiedenen Lösungsverhältnissen hergestellten Monolithe der Reihe PKM-x-y, die im Hauptteil nicht gezeigt wurden.

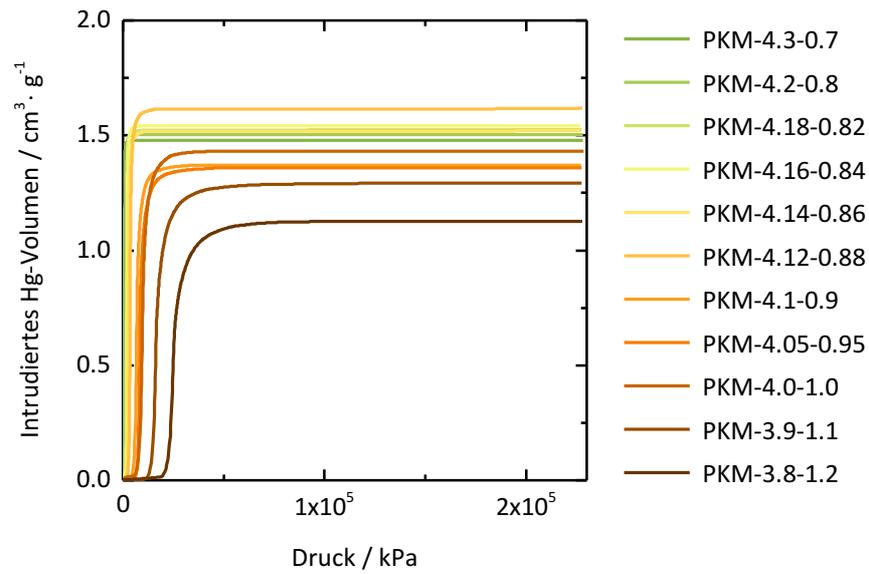


Abbildung A13: Vollständige Quecksilber-Intrusionskurven der mit verschiedenen Lösungsmittelverhältnissen hergestellten Monolithe PKM-4.3-0.7 bis PKM-3.8-1.2.

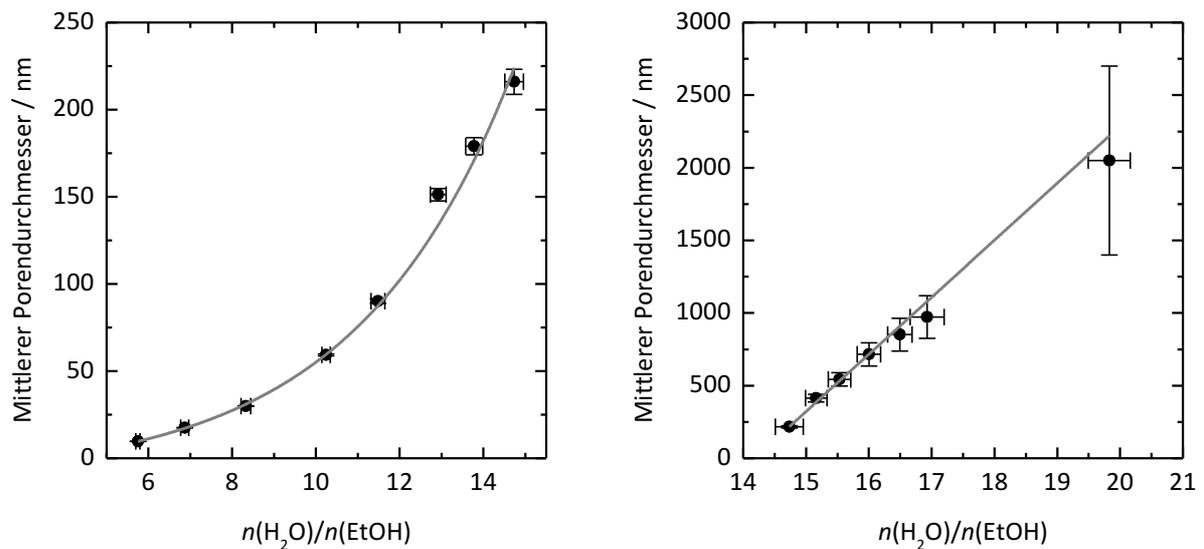


Abbildung A14: Mittlerer Porendurchmesser der Monolithe PKM-x-y in Abhängigkeit des Verhältnisses von Wasser zu Ethanol mit der jeweiligen Fitfunktion in den unterscheidbaren Bereichen exponentiellen (links) und linearen Verlaufs (rechts). Die Fehlerbalken geben den Fehler beim Abmessen von Wasser und Ethanol bzw. den Messfehler des Quecksilber-Pososimeters an.

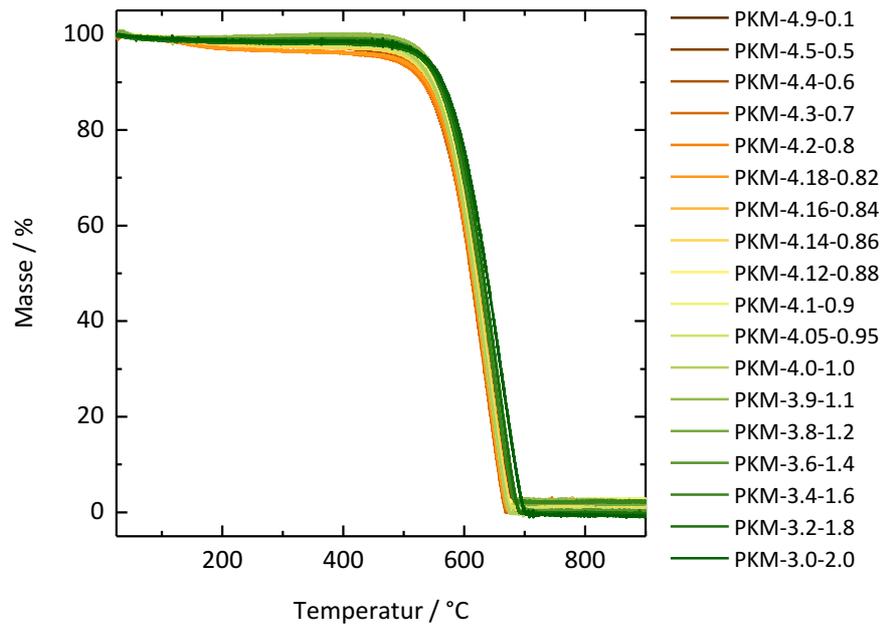


Abbildung A15: Vollständige TG-Kurven (an Luft, Heizrate: $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$) der mit verschiedenen Lösungsverhältnissen hergestellten Monolithe PKM-x-y.

9.1.3.2 PKM-x-y-0.73

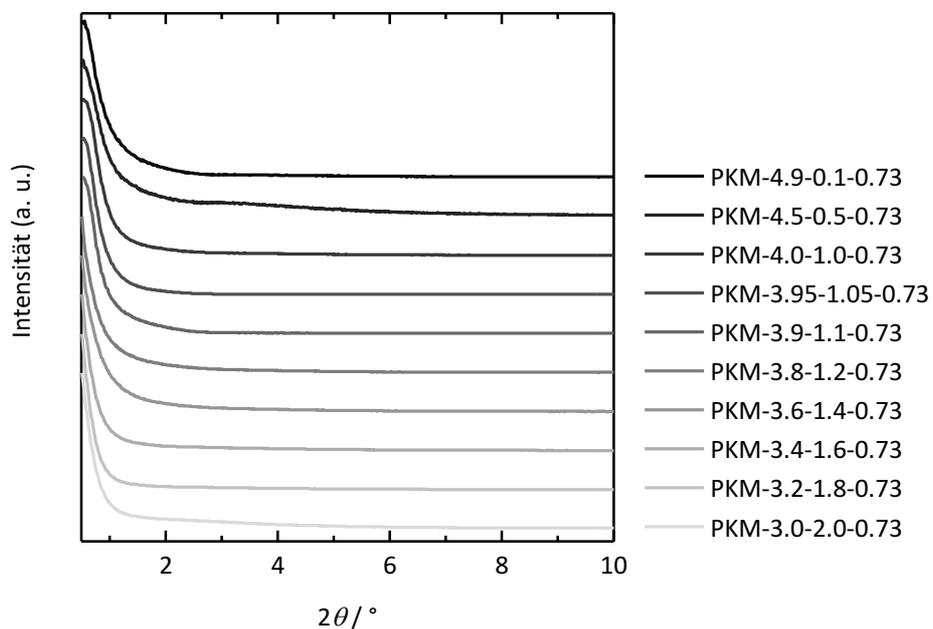


Abbildung A16: Kleinwinkel-pXRDs der Monolithe der Reihe PKM-x-y-0.73. Die Diffraktogramme sind normiert und zur Erhöhung der Übersichtlichkeit entlang der y-Achse gegeneinander verschoben.

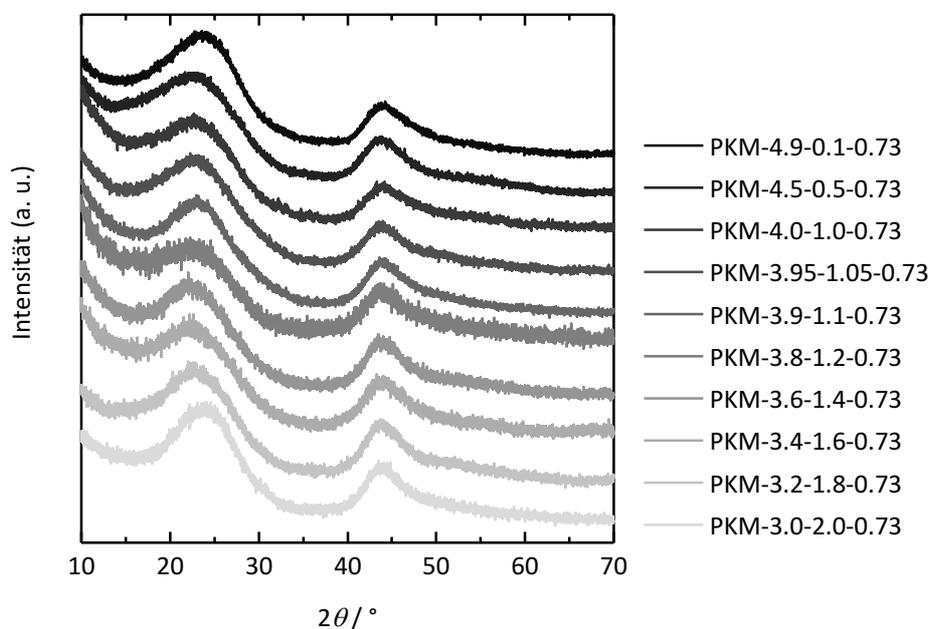


Abbildung A17: Weitwinkel-pXRDs der Monolithe der Reihe PKM-x-y-0.73. Die Diffraktogramme sind auf das Maximum ihres 002-Reflexes normiert und zur Erhöhung der Übersichtlichkeit entlang der y-Achse gegeneinander verschoben.

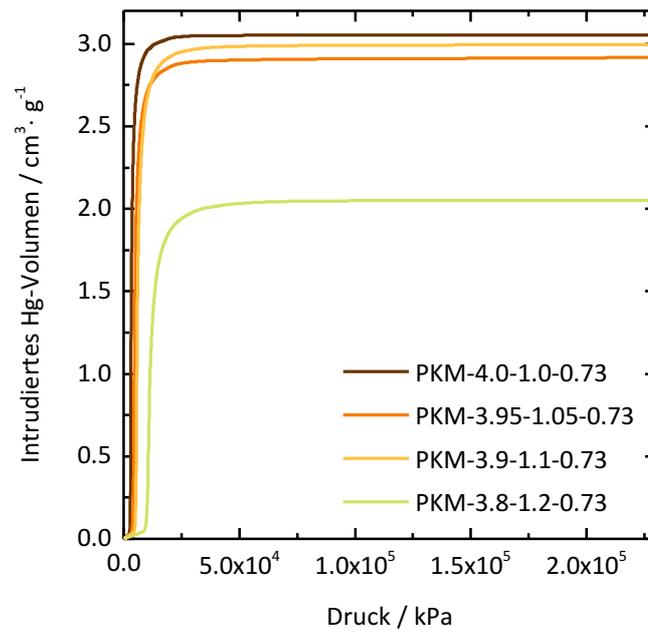


Abbildung A18: Vollständige Quecksilber-Intrusionskurven der Kohlenstoff-Monolithe PKM-4.0-1.0-0.73 bis PKM-3.8-1.2-0.73.

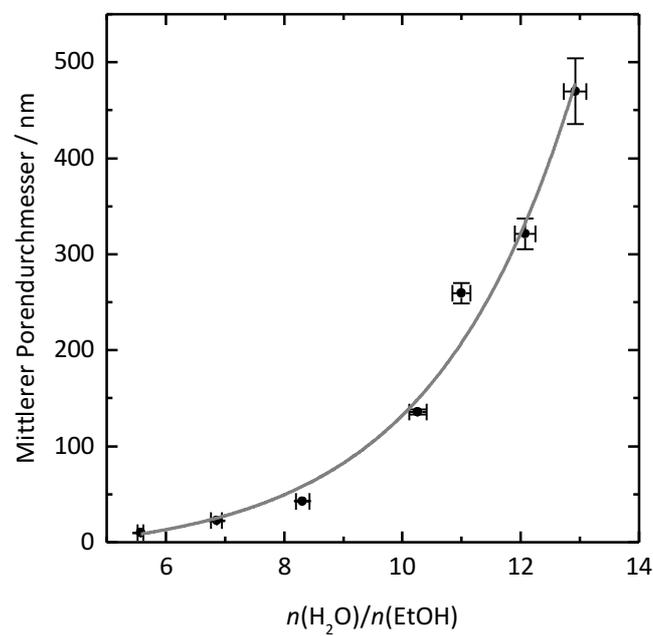


Abbildung A19: Mittlerer Porendurchmesser der Monolithe der Reihe PKM-x-y-0.73 in Abhängigkeit des Verhältnisses von Wasser zu Ethanol mit exponentieller Fitfunktion. Die Fehlerbalken geben den Fehler beim Abmessen von Wasser und Ethanol bzw. den Messfehler des Quecksilber-Pososimeters an.

9.1.3.3 PKM-3.0-y

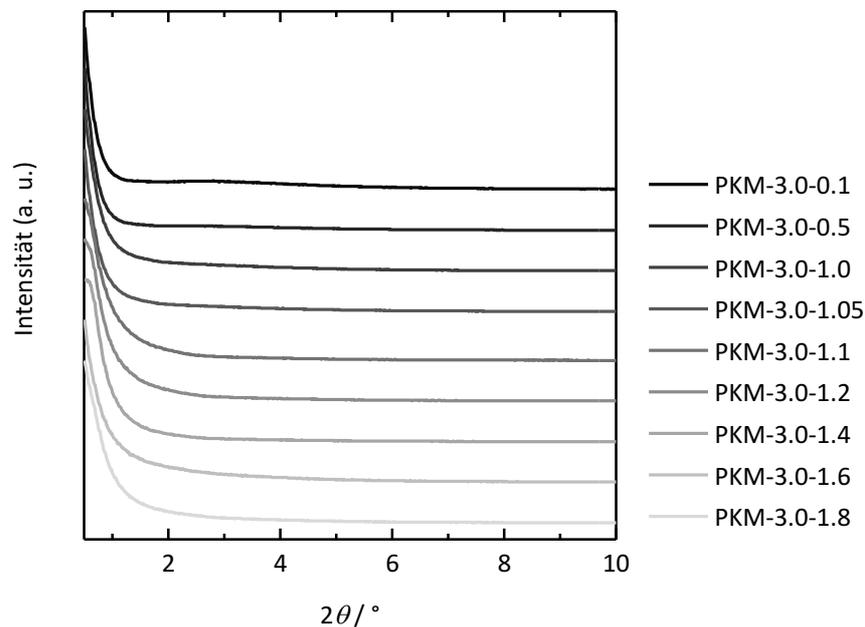


Abbildung A20: Kleinwinkel-pXRDs der Monolithe der Reihe PKM-3.0-y. Die Diffraktogramme sind normiert und zur Erhöhung der Übersichtlichkeit entlang der y-Achse gegeneinander verschoben.

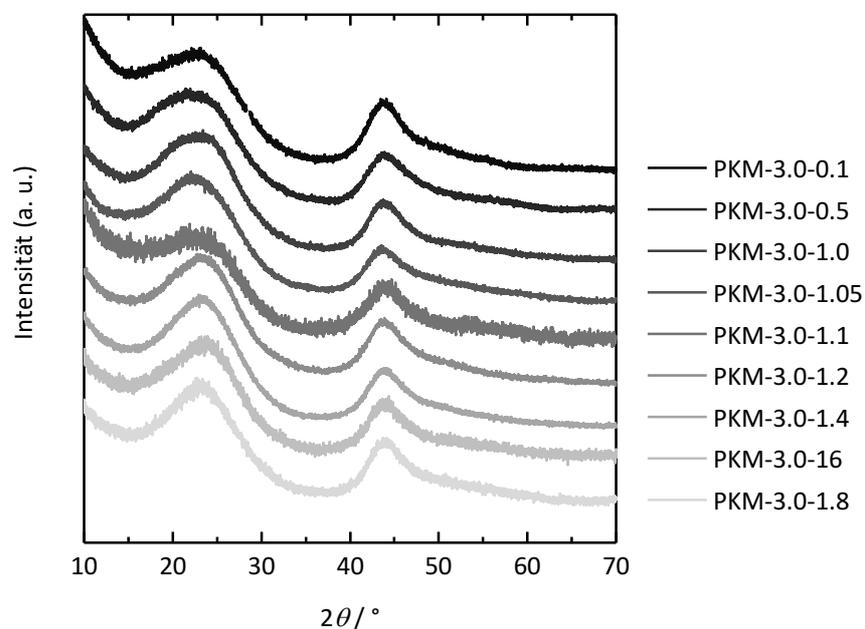


Abbildung A21: Weitwinkel-pXRDs der Monolithe der Reihe PKM-3.0-y. Die Diffraktogramme sind auf das Maximum ihres 002-Reflexes normiert und zur Erhöhung der Übersichtlichkeit entlang der y-Achse gegeneinander verschoben.

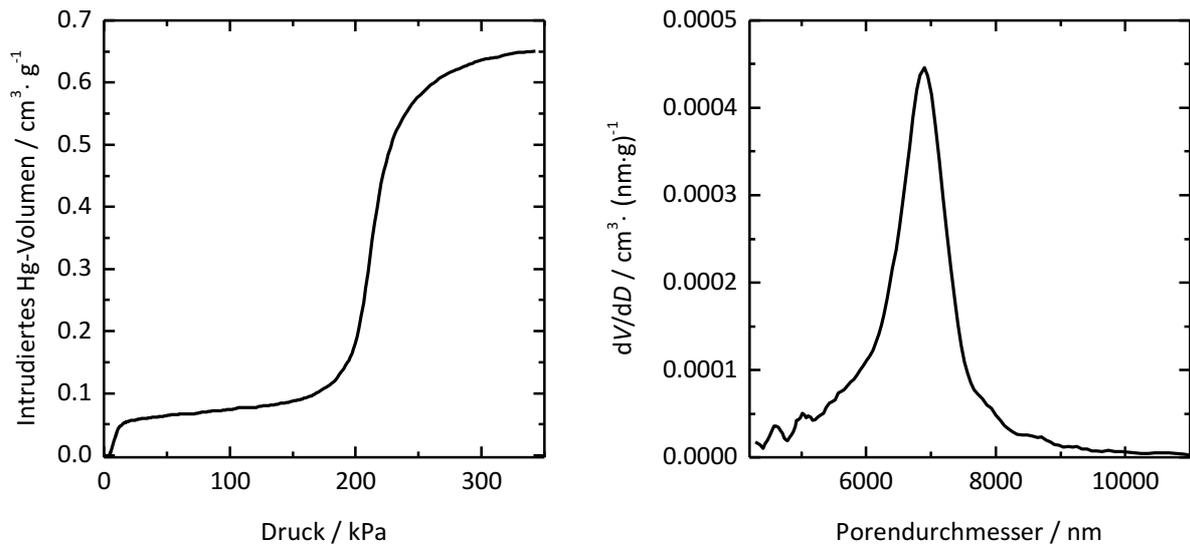


Abbildung A22: Quicksilber-Intrusionskurve der Probe PKM-3.0-0.1 (links) und daraus berechnete Porengrößenverteilung (rechts).

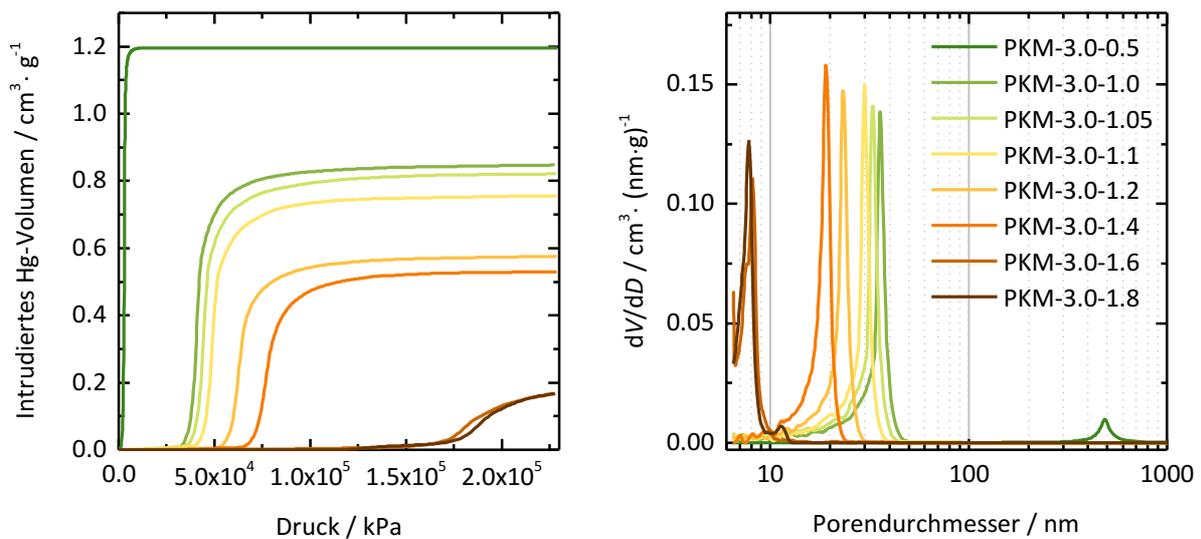


Abbildung A23: Quicksilber-Intrusionskurven (links) und daraus berechnete Porengrößenverteilungen (rechts) der Proben PKM-3.0-0.5 bis PKM-3.0-1.8.

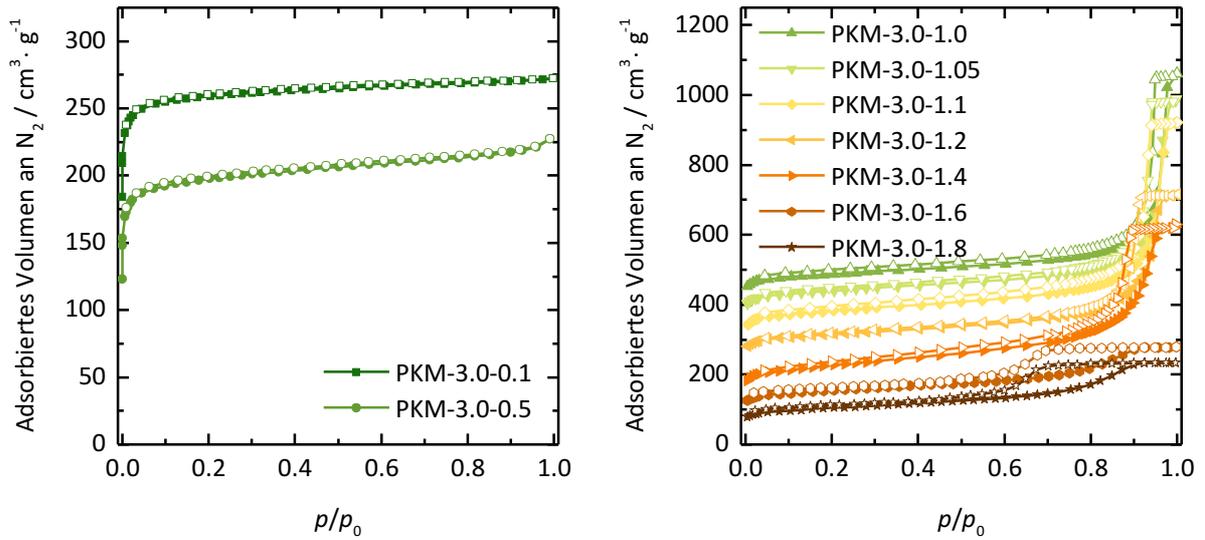


Abbildung A24: N_2 -Physisorptionsisothermen (gemessen bei 77 K) der Proben PKM-3.0-y. Zur Erhöhung der Übersichtlichkeit sind die Isothermen um $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ im Vergleich zur vorherigen verschoben. (Ausnahmen: Die Isothermen von PKM-3.0-1.4 und PKM-3.0-1.05 sind in Bezug auf die vorherige Isotherme nicht bzw. um $70 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ verschoben.)

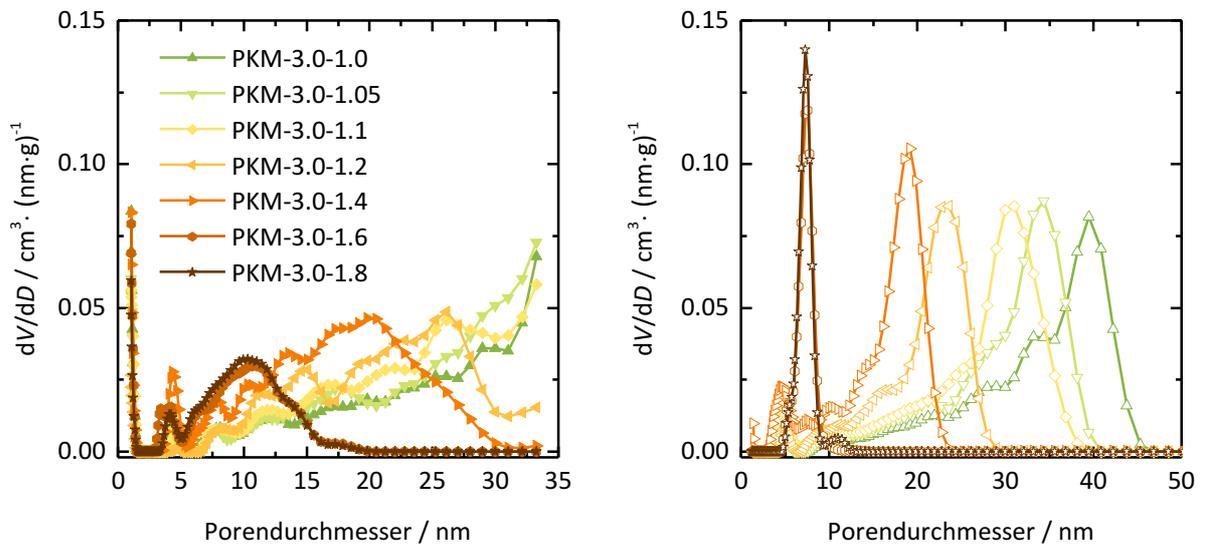


Abbildung A25: Porengrößenverteilungen der Proben PKM-3.0-1.0 bis PKM-3.0-1.8. Die Verteilungen wurden anhand eines QSDFT-Kernels aus der Adsorptions- (links) und der Desorptionsisotherme (rechts) ermittelt.

9.1.3.4 PKM-4.0-y

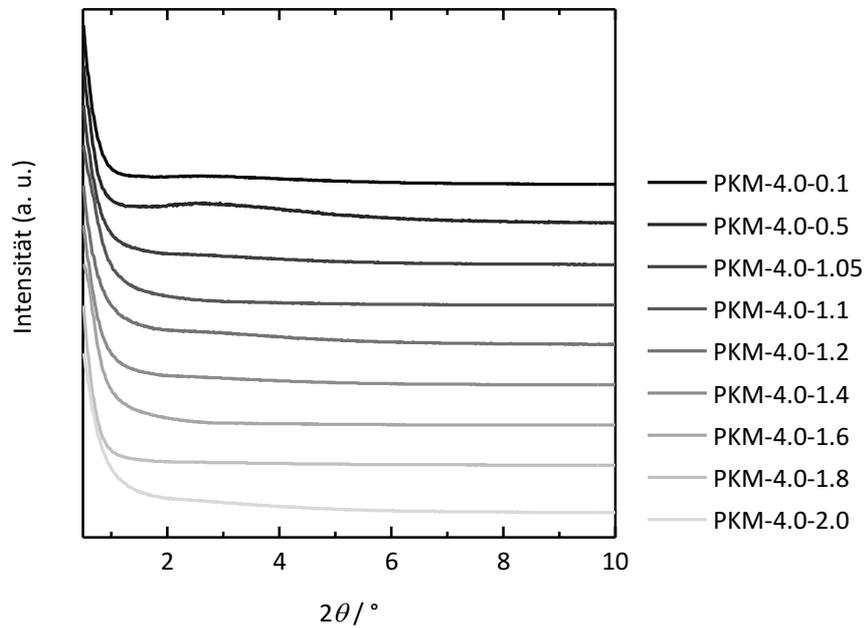


Abbildung A26: Kleinwinkel-pXRDs der Monolithe der Reihe PKM-4.0-y. Die Diffraktogramme sind normiert und zur Erhöhung der Übersichtlichkeit entlang der y-Achse gegeneinander verschoben.

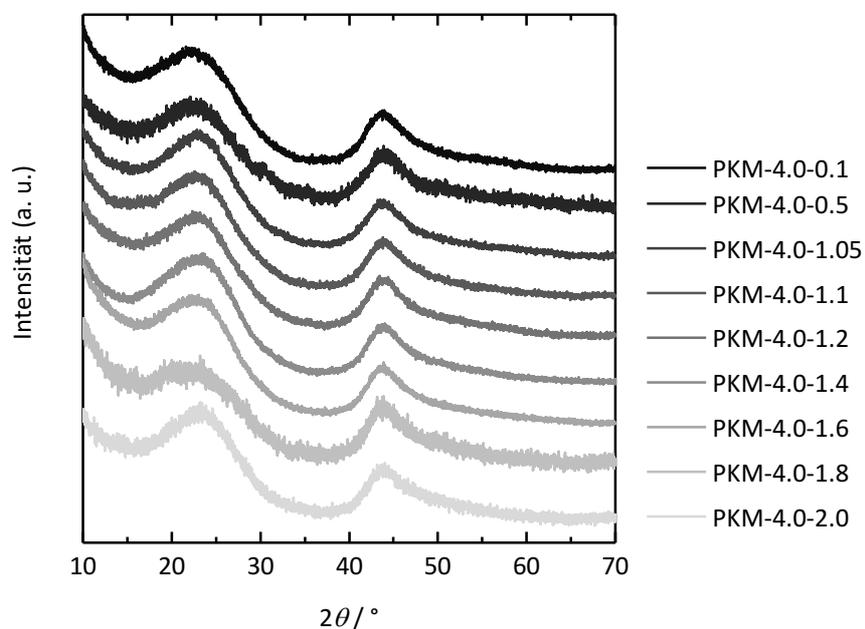


Abbildung A27: Weitwinkel-pXRDs der Monolithe der Reihe PKM-4.0-y. Die Diffraktogramme sind auf das Maximum ihres 002-Reflexes normiert und zur Erhöhung der Übersichtlichkeit entlang der y-Achse gegeneinander verschoben.

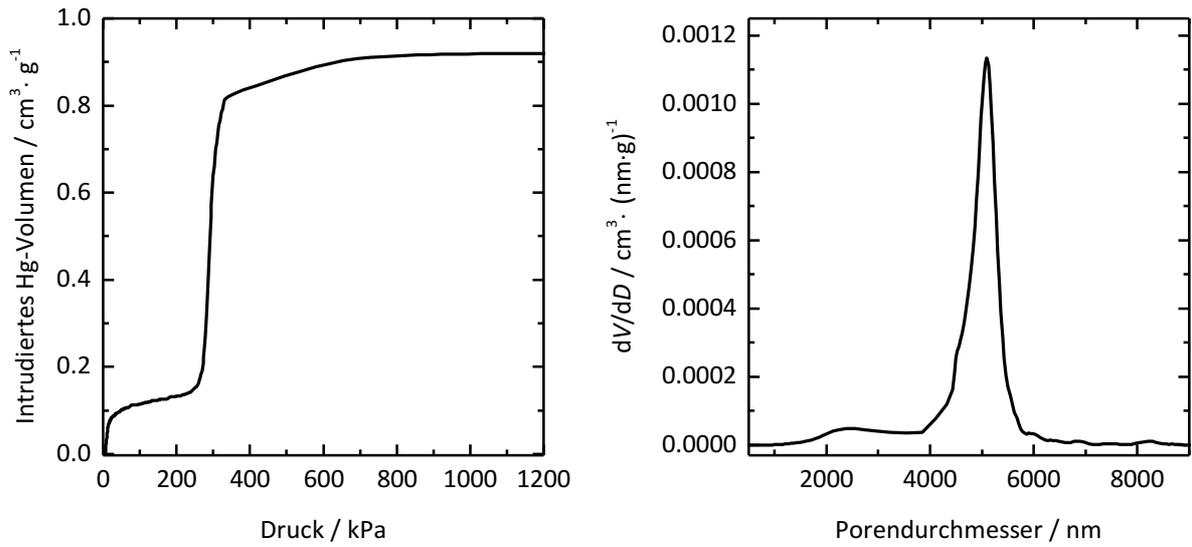


Abbildung A28: Quecksilber-Intrusionskurve der Probe PKM-4.0-0.5 (links) und daraus berechnete Porengrößenverteilung (rechts).

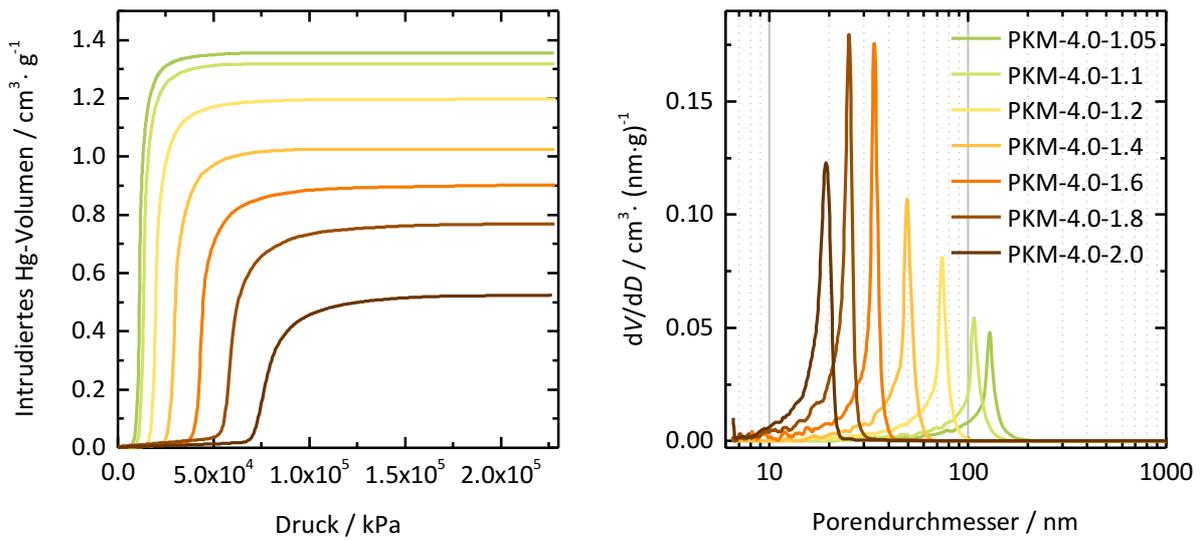


Abbildung A29: Quecksilber-Intrusionskurven (links) und daraus berechnete Porengrößenverteilungen (rechts) der Proben PKM-4.0-1.05 bis PKM-4.0-2.0.

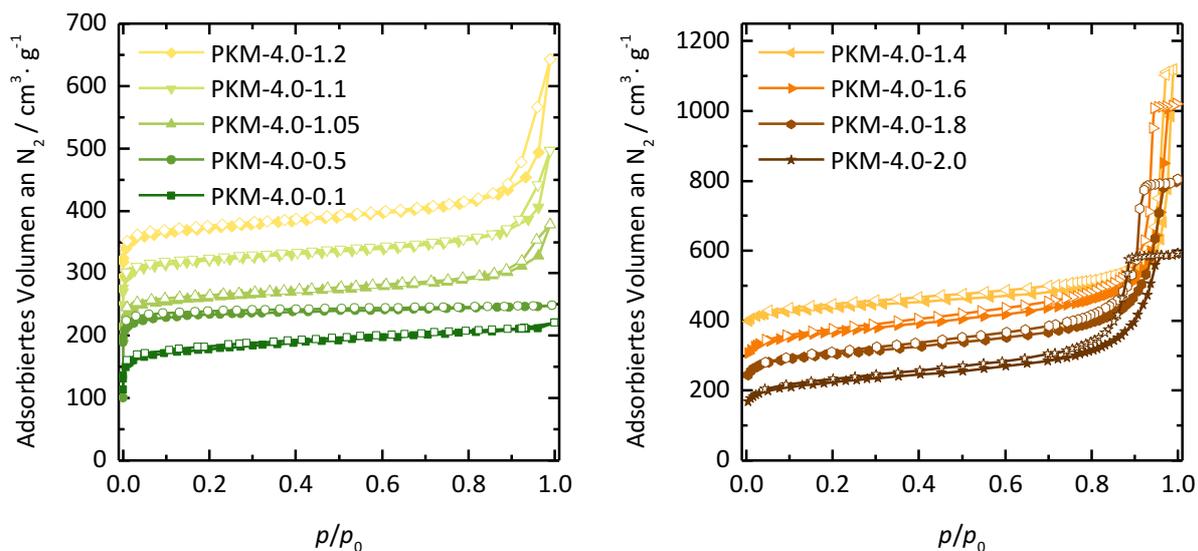


Abbildung A30: N_2 -Physisorptionsisothermen (gemessen bei 77 K) der Proben PKM-4.0-y. Zur Erhöhung der Übersichtlichkeit sind die Isothermen um $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ im Vergleich zur vorherigen verschoben. (Ausnahmen: PKM-4.0-0.5: $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, PKM-4.0-1.05: $0 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, PKM-4.0-1.4: $130 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ und PKM-4.0-1.6: $70 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ mit Bezug auf die vorherige Isotherme)

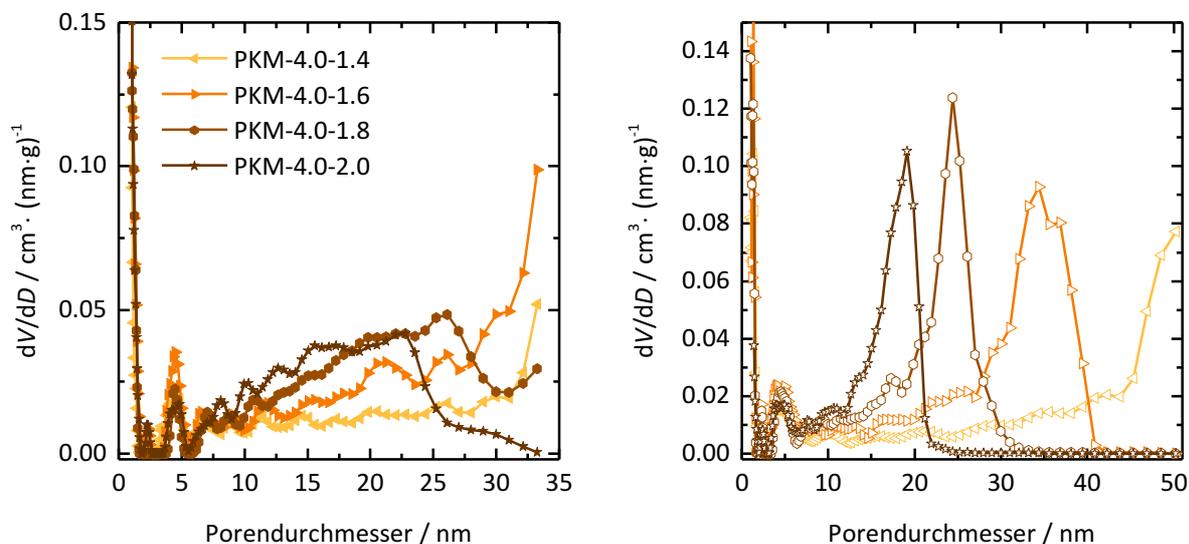


Abbildung A31: Porengrößenverteilungen der Proben PKM-4.0-1.4 bis PKM-4.0-2.0. Die Verteilungen wurden anhand eines QSDFT-Kernels aus der Adsorptions- (links) und der Desorptionsisotherme (rechts) ermittelt.

9.1.3.5 Monolithe für V-SANS-Messungen

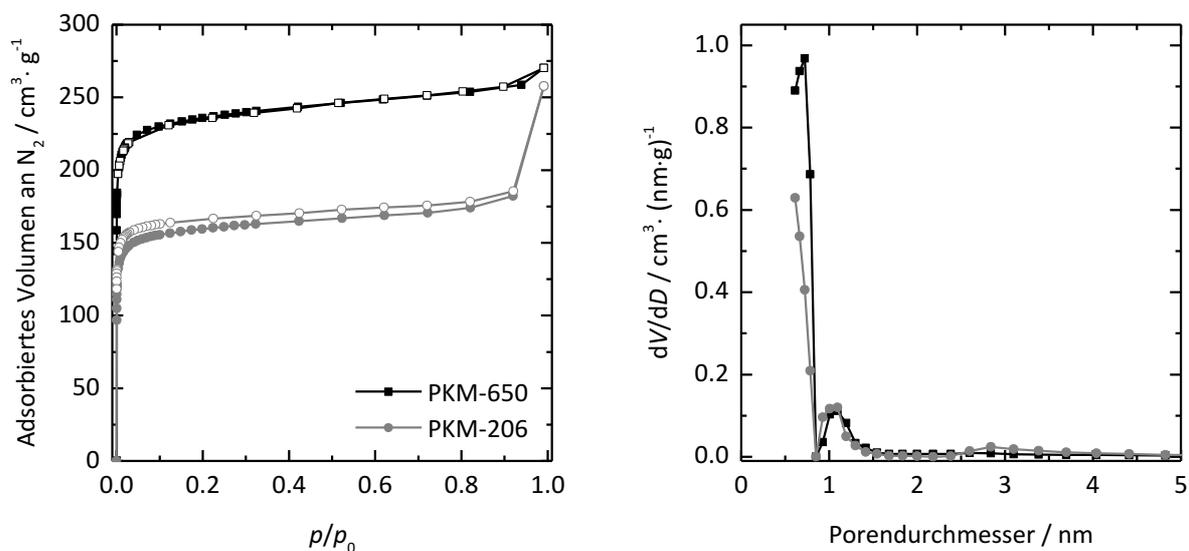


Abbildung A32: N_2 -Physisorptionsisothermen (gemessen bei 77 K) (links) und Porengrößenverteilungen (rechts) der mit V-SANS vermessenen Monolithe PKM-206 und PKM-650. Die Verteilungen wurden anhand eines QSDFT-Kernels der Desorptionsisotherme ermittelt.

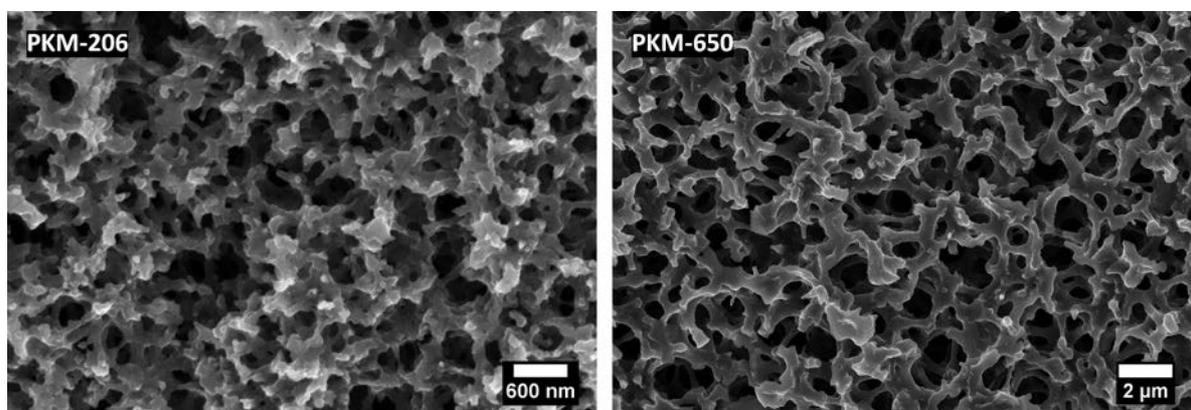


Abbildung A33: REM-Aufnahmen der mit V-SANS vermessenen Monolithe PKM-206 und PKM-650.

9.1.3.6 Aktivierung mit KOH

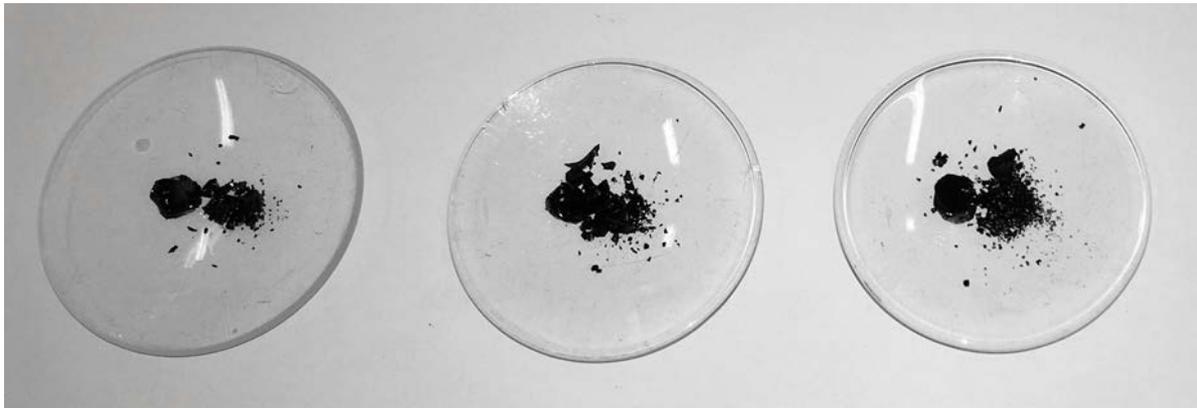


Abbildung A34: Foto der Proben PKM-9-16, PKM-9-30 und PKM-9-39 (von links nach rechts).

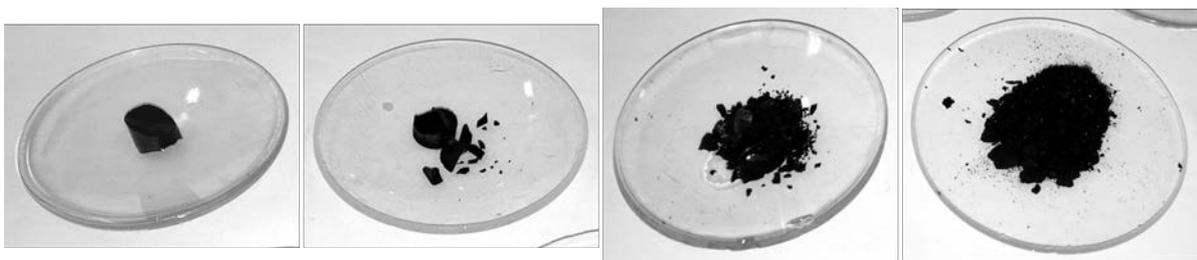


Abbildung A35: Fotos von PKM-43-32, PKM-43-50, PKM-43-63 und PKM-43-85 (von links nach rechts).

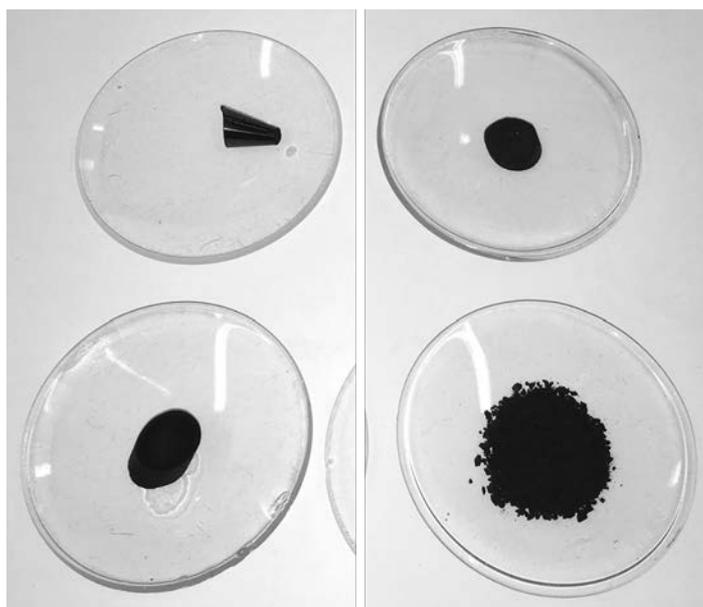


Abbildung A36: Fotos der Proben PKM-725-41, PKM-725-62, PKM-725-65 und PKM-725-84 (von oben links nach unten rechts).

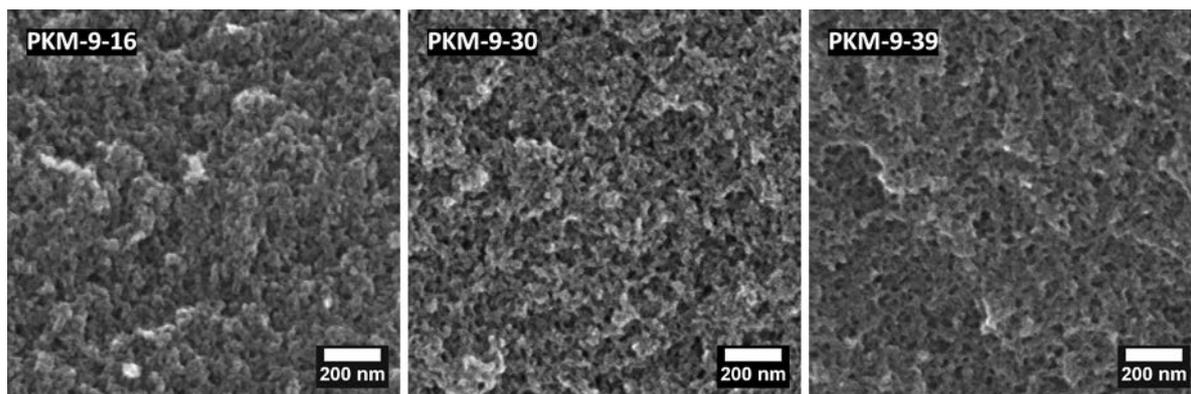


Abbildung A37: REM-Aufnahmen der mit KOH aktivierten Monolithe PKM-9-16, PKM-9-30 und PKM-9-39.

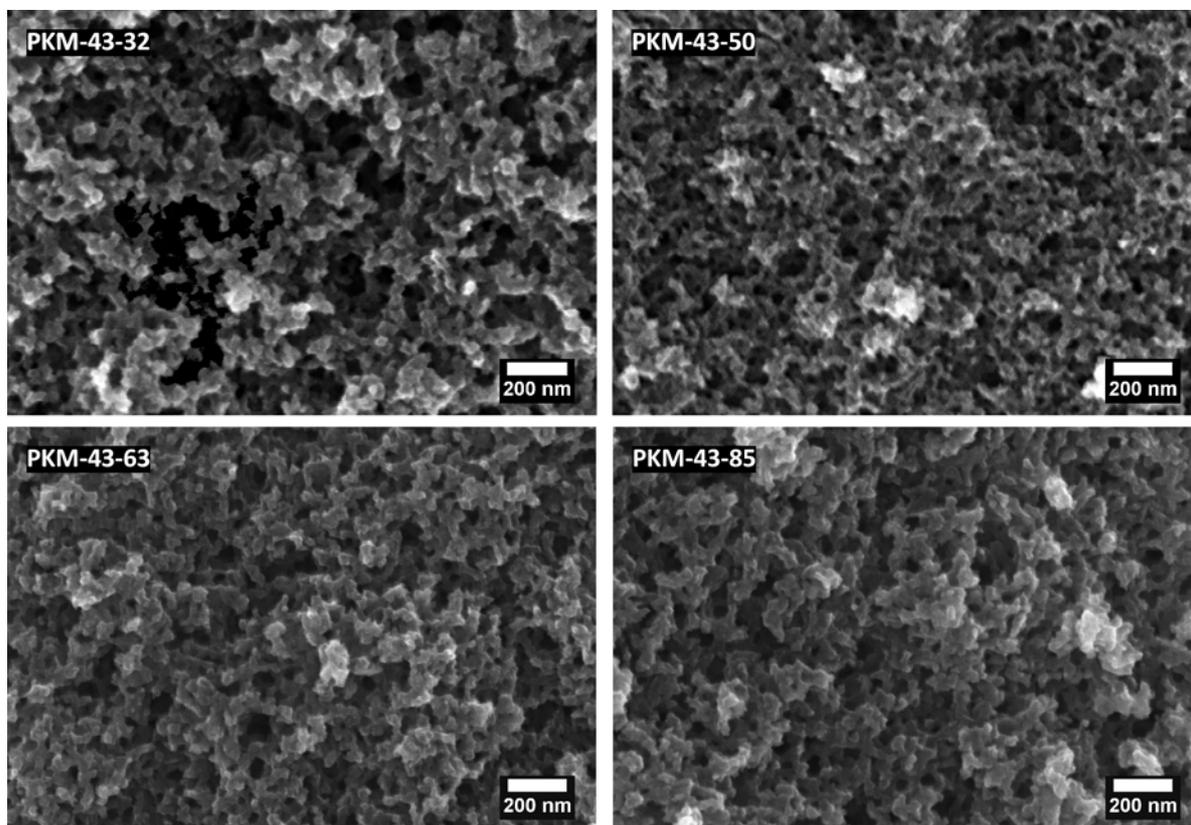


Abbildung A38: REM-Aufnahmen der mit KOH aktivierten Monolithe PKM-43-32, PKM-43-50, PKM-43-63 und PKM-43-85.

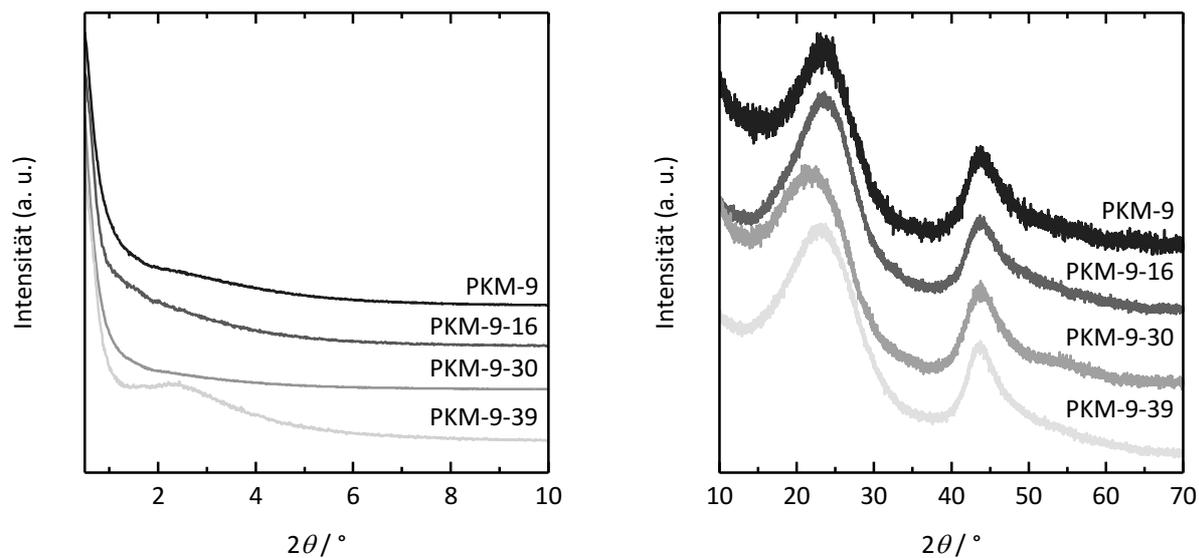


Abbildung A39: Kleinwinkel- (links) und Weitwinkel-pXRDs (rechts) von PKM-9 aktiviert mit KOH in verschiedenen Gewichtsanteilen. Die Diffraktogramme sind normiert und zur Erhöhung der Übersichtlichkeit entlang der y-Achse gegeneinander verschoben.

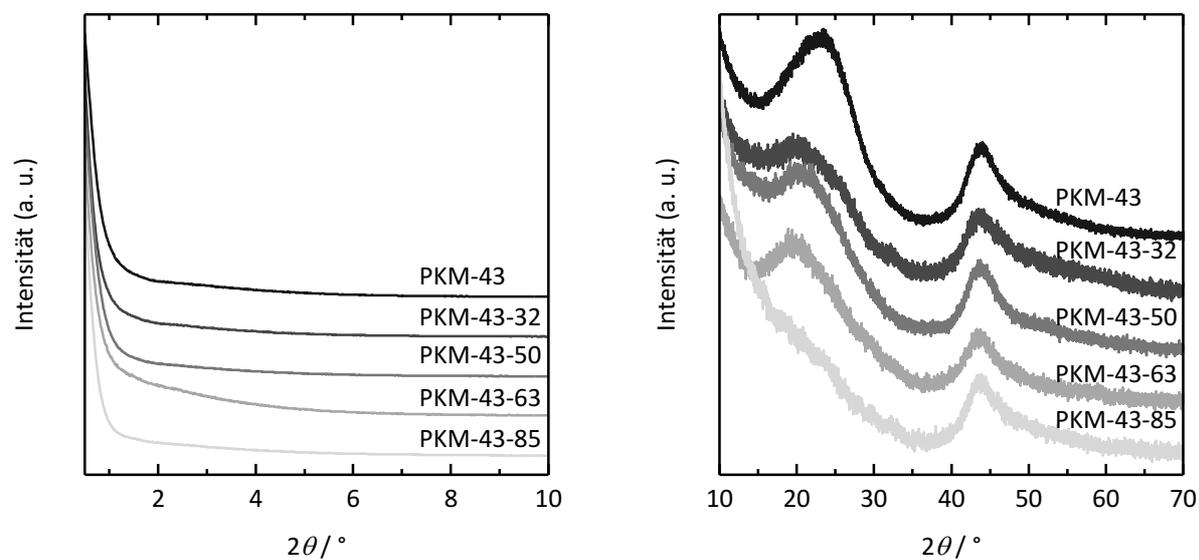


Abbildung A40: Kleinwinkel- (links) und Weitwinkel-pXRDs (rechts) von PKM-43 aktiviert mit KOH in verschiedenen Gewichtsanteilen. Die Diffraktogramme sind normiert und zur Erhöhung der Übersichtlichkeit entlang der y-Achse gegeneinander verschoben.

9.1.3.7 Aktivierung mit CO₂

Abbildung A41: Fotos der aktivierten Proben von PKM-705; unter den Monolith-Stücken ist jeweils die Aktivierungstemperatur und -dauer angegeben.

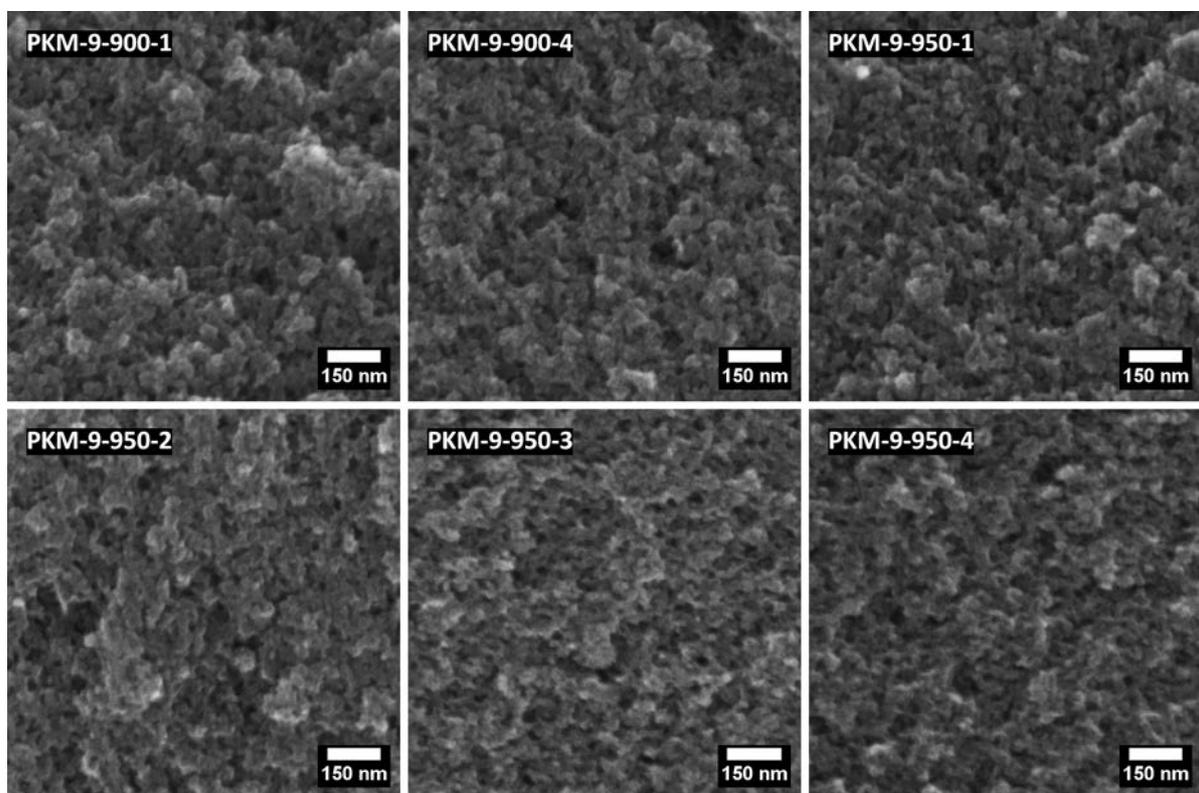


Abbildung A42: REM-Aufnahmen der mit CO₂ aktivierten Monolithe PKM-9-900-1, PKM-9-900-4, PKM-9-950-1, PKM-9-950-2, PKM-9-950-3 und PKM-9-950-4.

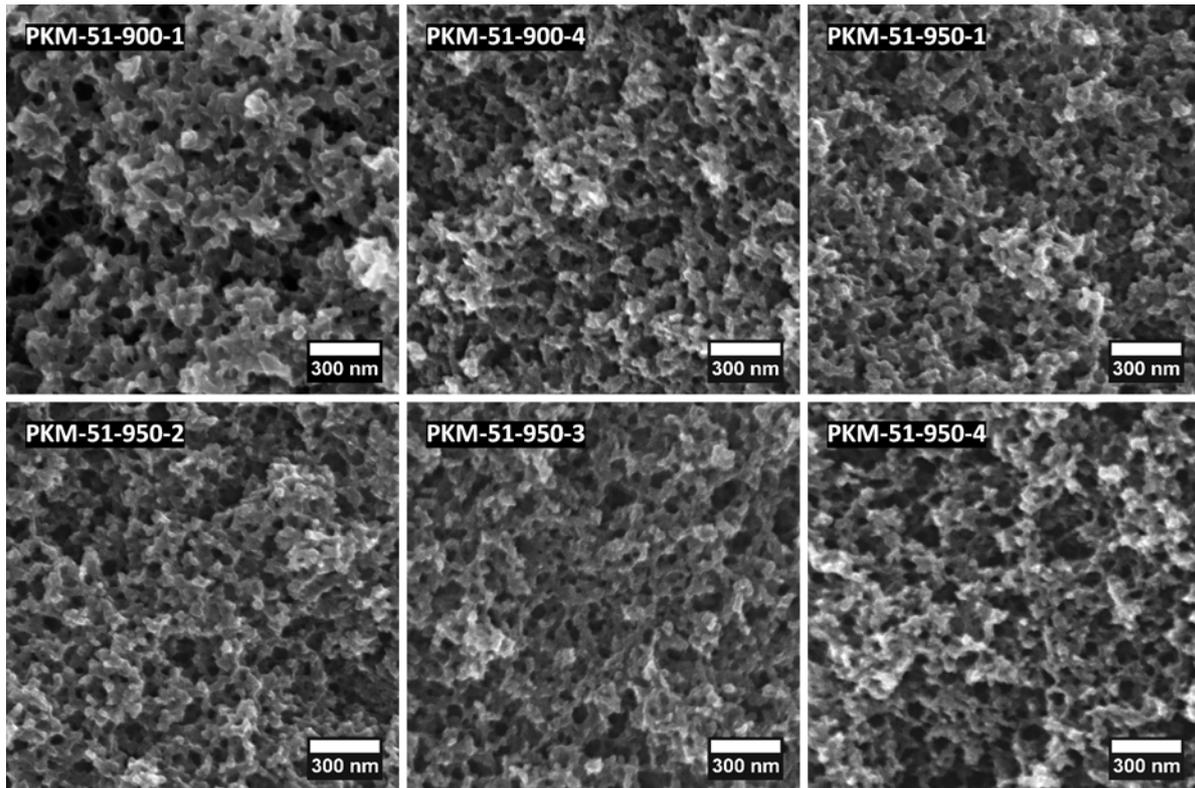


Abbildung A43: REM-Aufnahmen der mit CO₂ aktivierten Monolithe PKM-51-900-1, PKM-51-900-4, PKM-51-950-1, PKM-51-950-2, PKM-51-950-3 und PKM-51-950-4.

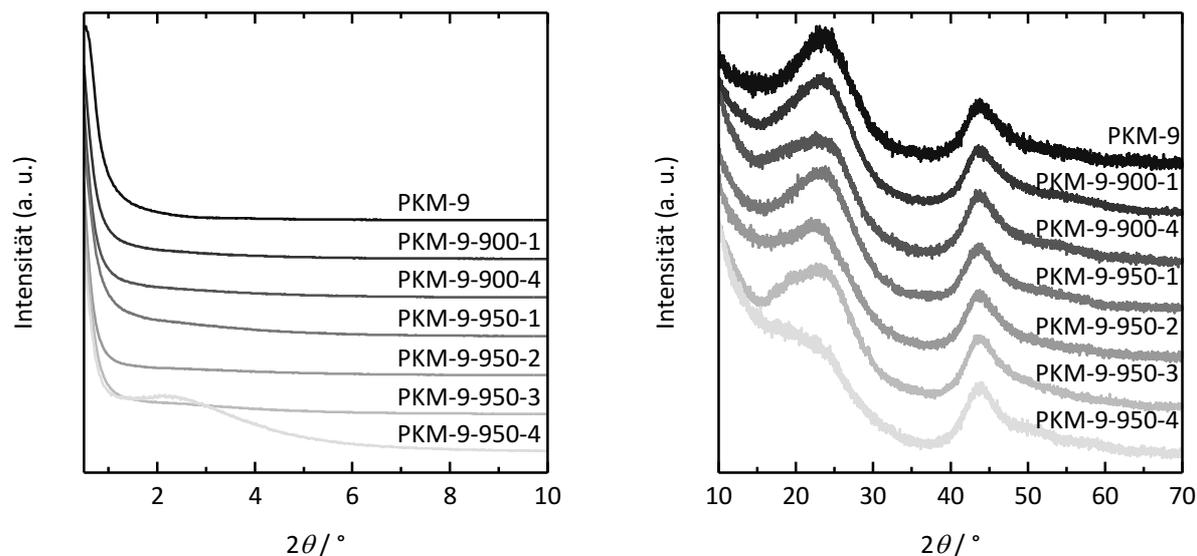


Abbildung A44: Kleinwinkel- (links) und Weitwinkel-pXRDs (rechts) von PKM-9 aktiviert mit CO₂. Die Diffraktogramme sind normiert und zur Erhöhung der Übersichtlichkeit entlang der y-Achse gegeneinander verschoben.

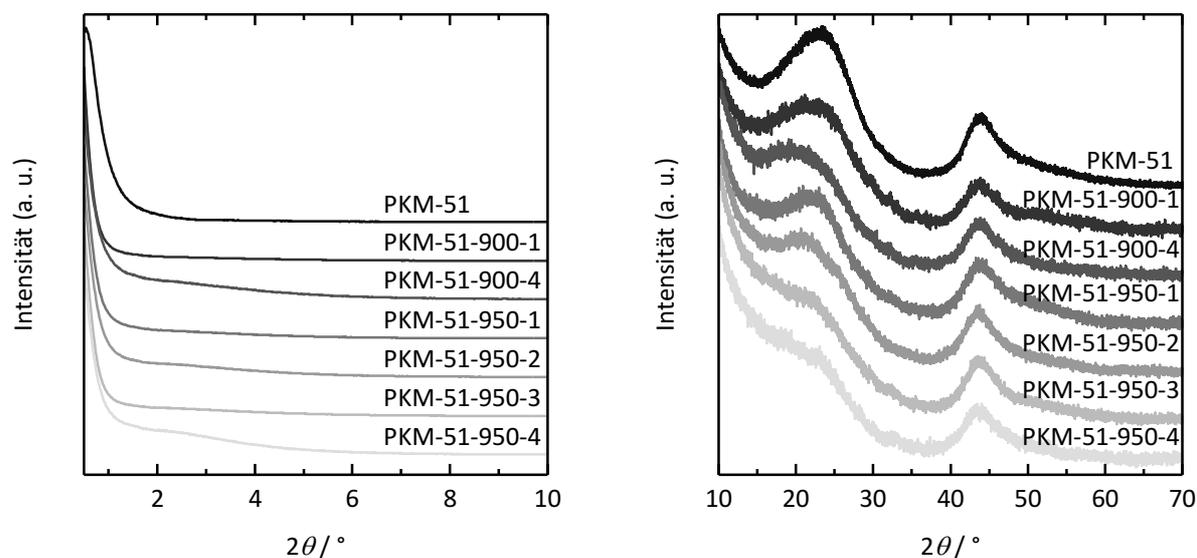


Abbildung A45: Kleinwinkel- (links) und Weitwinkel-pXRDs (rechts) von PKM-51 aktiviert mit CO₂. Die Diffraktogramme sind normiert und zur Erhöhung der Übersichtlichkeit entlang der y-Achse gegeneinander verschoben.

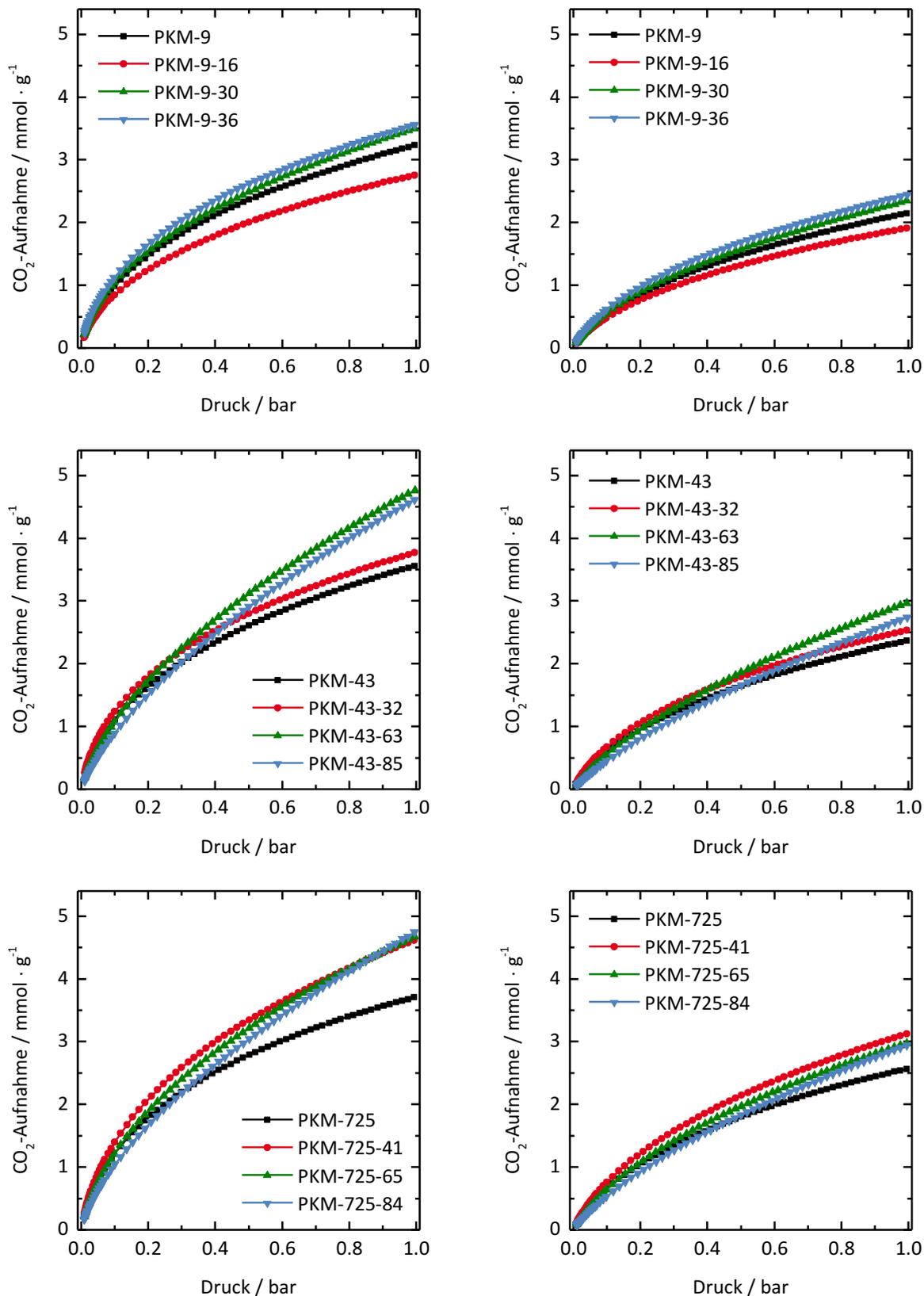
9.1.3.8 CO₂-Adsorptionskapazität

Abbildung A46: CO₂-Adsorptionsisothermen einiger mit KOH aktivierter Proben von PKM-9, -43 und -725 sowie der nicht-aktivierten Proben zum Vergleich; gemessen bei 0 °C (links) und bei 25 °C (rechts).

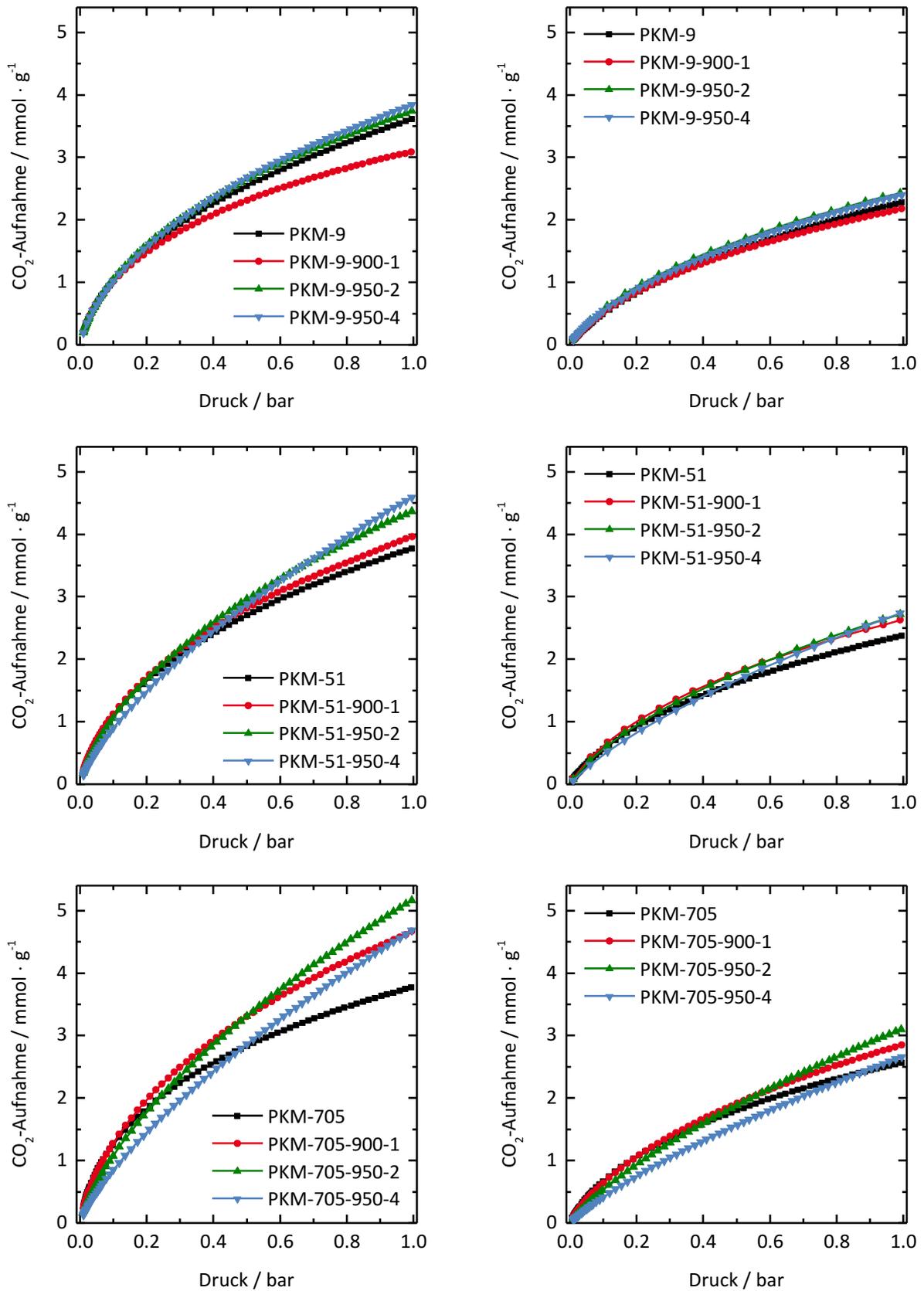


Abbildung A47: CO₂-Adsorptionsisothermen einiger mit CO₂ aktivierter Proben von PKM-9, -51 und -705 sowie der nicht-aktivierten Proben zum Vergleich; gemessen bei 0 °C (links) und bei 25 °C (rechts).

9.1.3.9 Hochtemperaturbehandlung

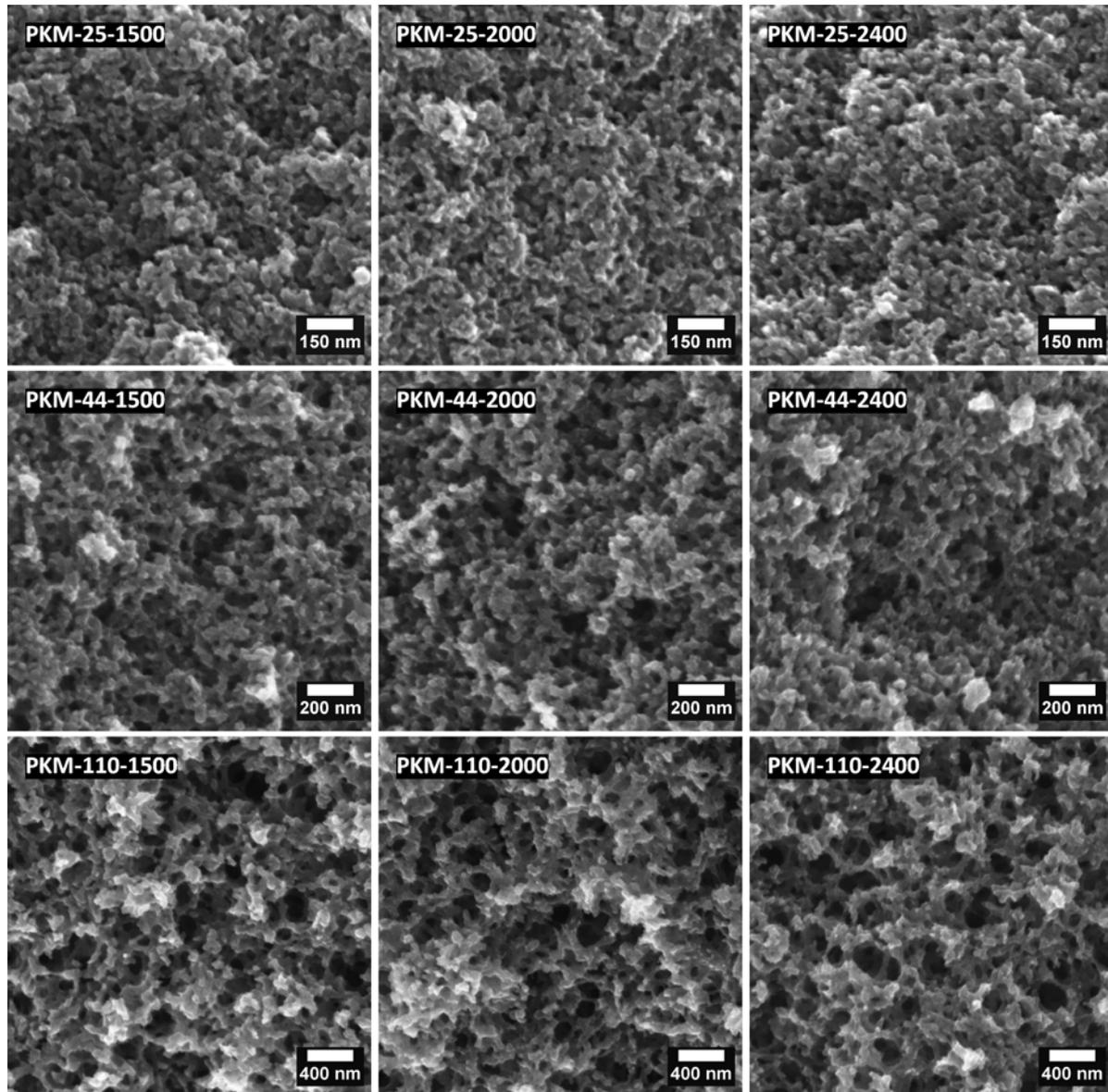


Abbildung A48: REM-Aufnahmen von PKM-25, PKM-44 und PKM-110 nach Hochtemperaturbehandlung bei 1500, 2000 und 2400 °C.

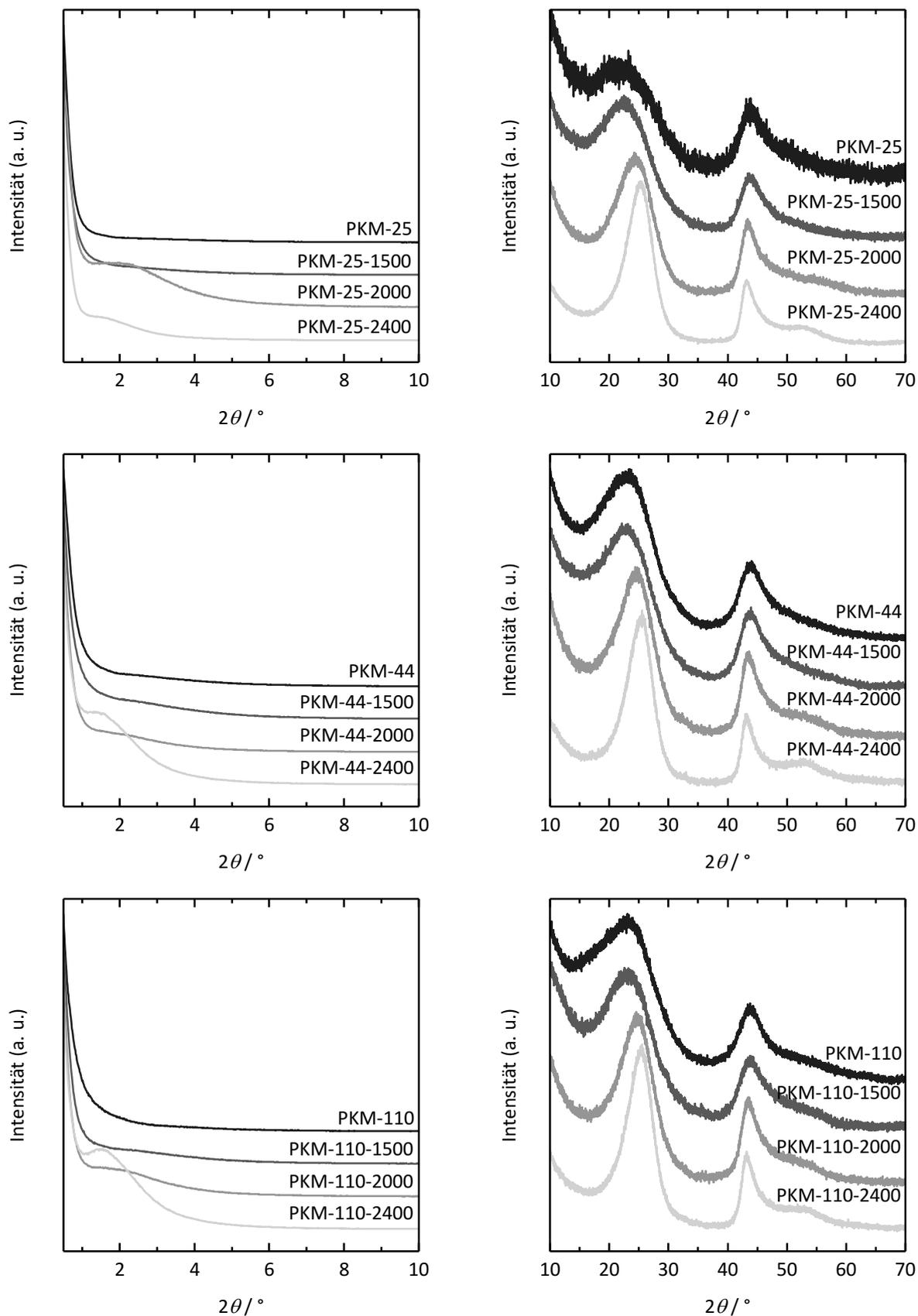


Abbildung A49: Kleinwinkel- (links) und Weitwinkel-pXRDs (rechts) von PKM-25, PKM-44 und PKM-110 nach Hochtemperaturbehandlung bei 1500, 2000 und 2400 °C. Die Diffraktogramme sind normiert und zur Erhöhung der Übersichtlichkeit entlang der y-Achse gegeneinander verschoben.

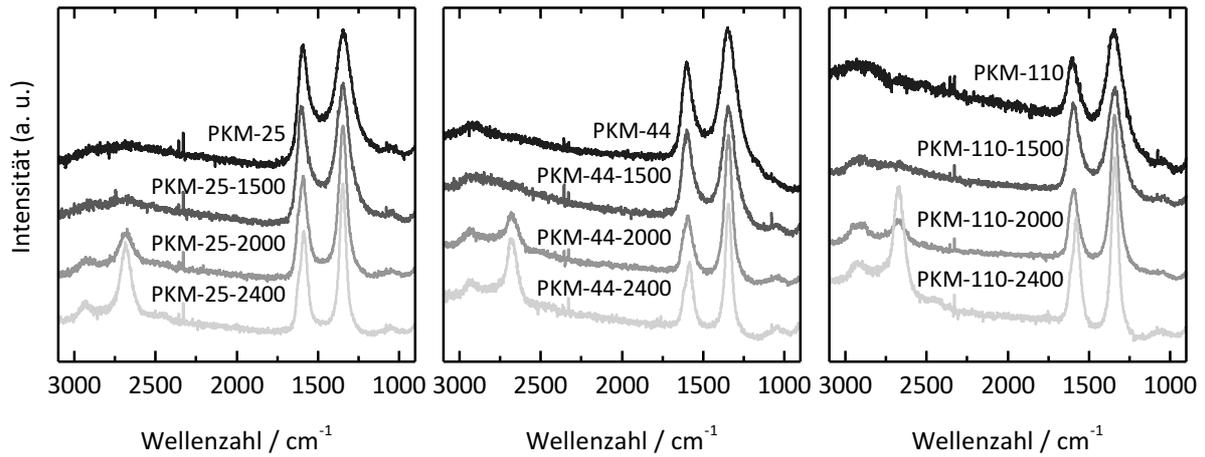


Abbildung A50: Raman-Spektren von PKM-25 (links), PKM-44 (Mitte) und PKM-110 (rechts) nach Hochtemperaturbehandlung bei 1500, 2000 und 2400 °C. Die Spektren sind normiert und zur Erhöhung der Übersichtlichkeit entlang der y-Achse gegeneinander verschoben.

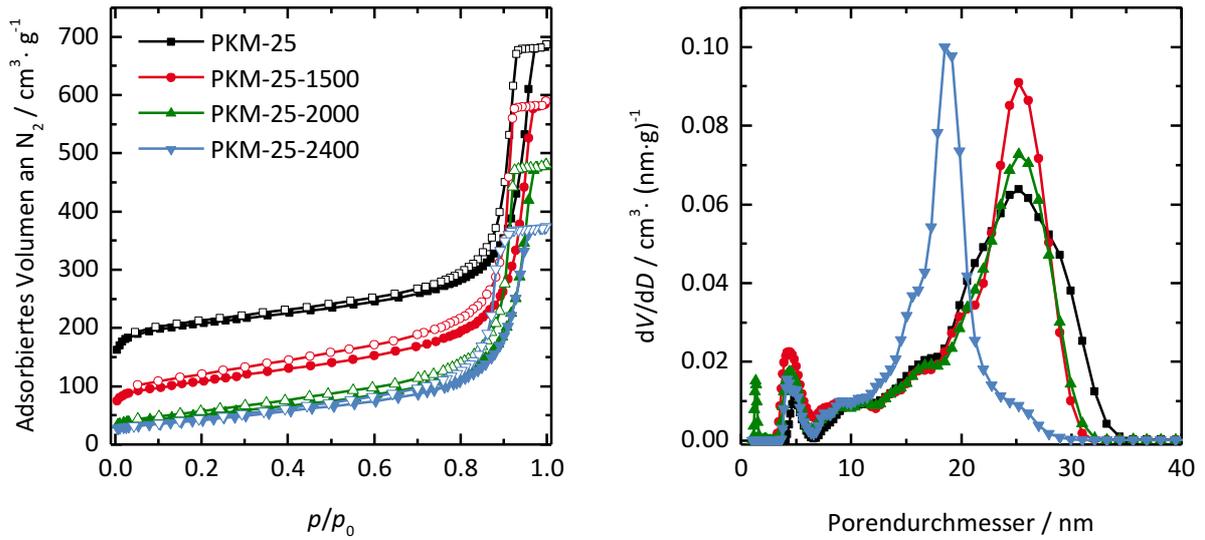


Abbildung A51: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (gemessen bei 77 K) (links) und Porengrößenverteilungen (rechts) von PKM-25 nach Hochtemperaturbehandlung bei 1500, 2000 und 2400 °C. Die Porengrößenverteilungen wurden anhand eines QSDFT-Kernels aus der Desorptionsisotherme ermittelt.

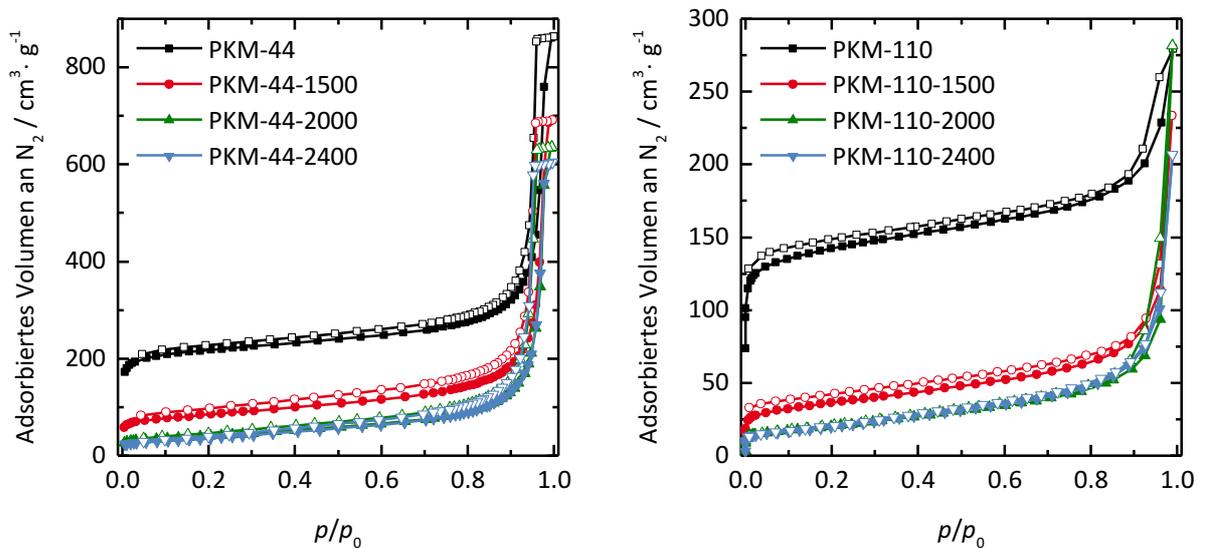


Abbildung A52: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (gemessen bei 77 K) von PKM-44 (links) und PKM-110 (rechts) nach Hochtemperaturbehandlung bei 1500, 2000 und 2400 °C.

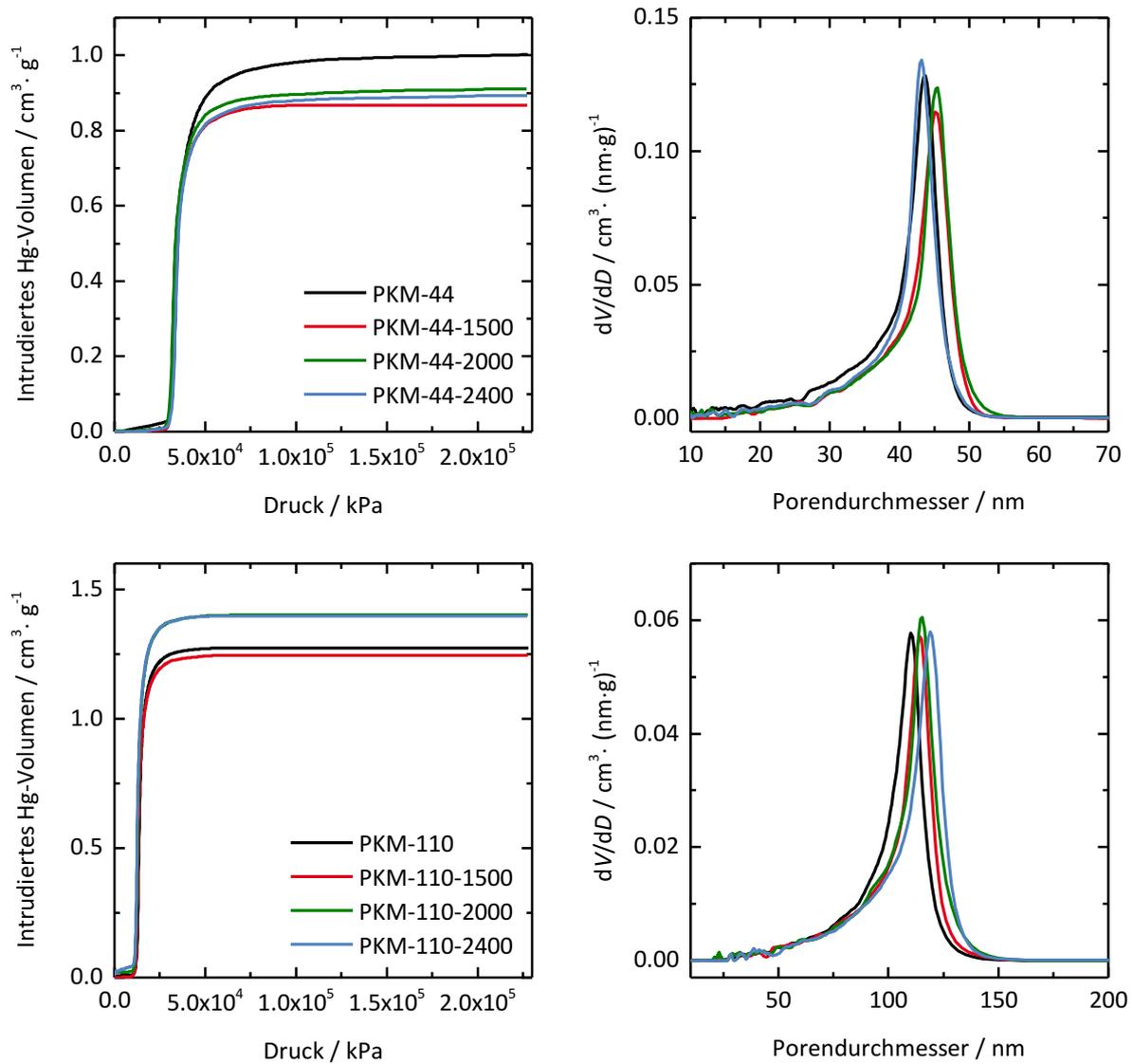


Abbildung A53: Quecksilber-Intrusionskurven (links) und daraus berechnete Porengrößenverteilungen (rechts) von PKM-44 (oben) und PKM-110 (unten) nach Hochtemperaturbehandlung bei 1500, 2000 und 2400 °C.

9.1.4 Komposite aus Kohlenstoff-Monolithen und Schwefel

9.1.4.1 Porositätsdaten der für die Elektrochemie verwendeten Monolithe

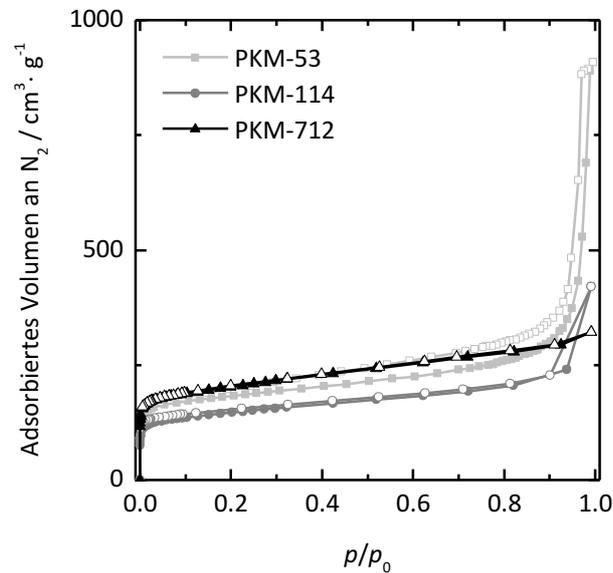


Abbildung A54: N₂-Physisorptionsisothermen (gemessen bei 77 K) der mikro-/makroporösen Proben PKM-53, PKM-114 und PKM-712, die für die elektrochemische Charakterisierung mit Schwefel imprägniert wurden.

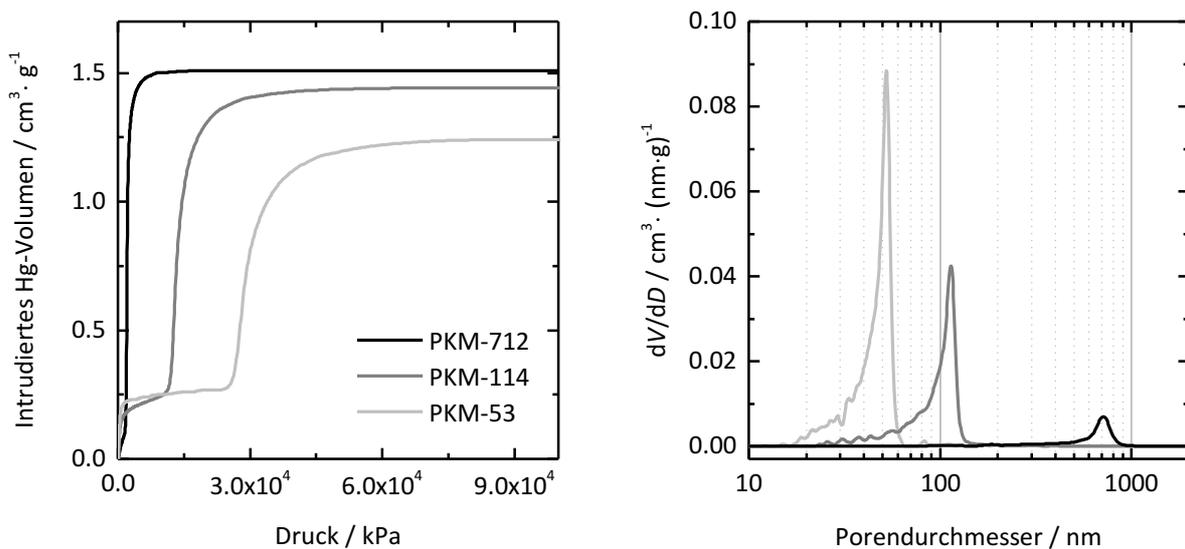


Abbildung A55: Quecksilber-Intrusionskurven (links) und daraus berechnete Porengrößenverteilungen (rechts) der mikro-/makroporösen Proben PKM-53, PKM-114 und PKM-712, die für die elektrochemische Charakterisierung mit Schwefel imprägniert wurden.

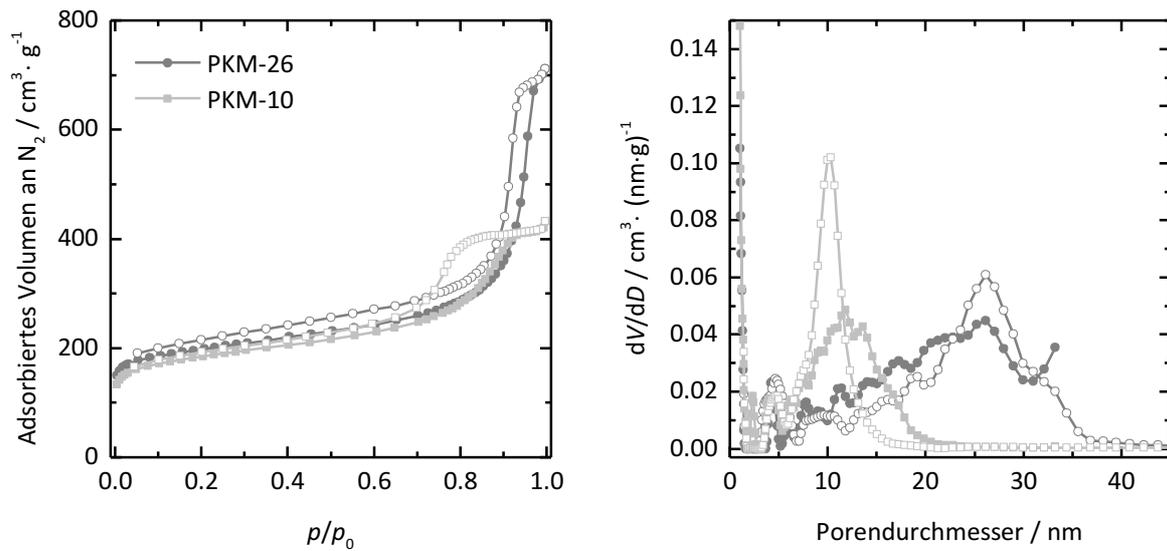


Abbildung A56: N₂-Physorptionsisothermen (gemessen bei 77 K) und mit einem QSDFT-Kernel berechnete Porengrößenverteilungen (rechts) der mikro-/mesoporösen Proben PKM-10 und PKM-26, die für die elektrochemische Charakterisierung mit Schwefel imprägniert wurden. Die aus der Adsorption berechneten Porengrößenverteilungen sind mit gefüllten Symbolen und die aus der Desorption berechneten Verteilungen mit offenen Symbolen gekennzeichnet.

9.1.4.2 Charakterisierung der Komposite aus Monolith-Partikeln und Schwefel

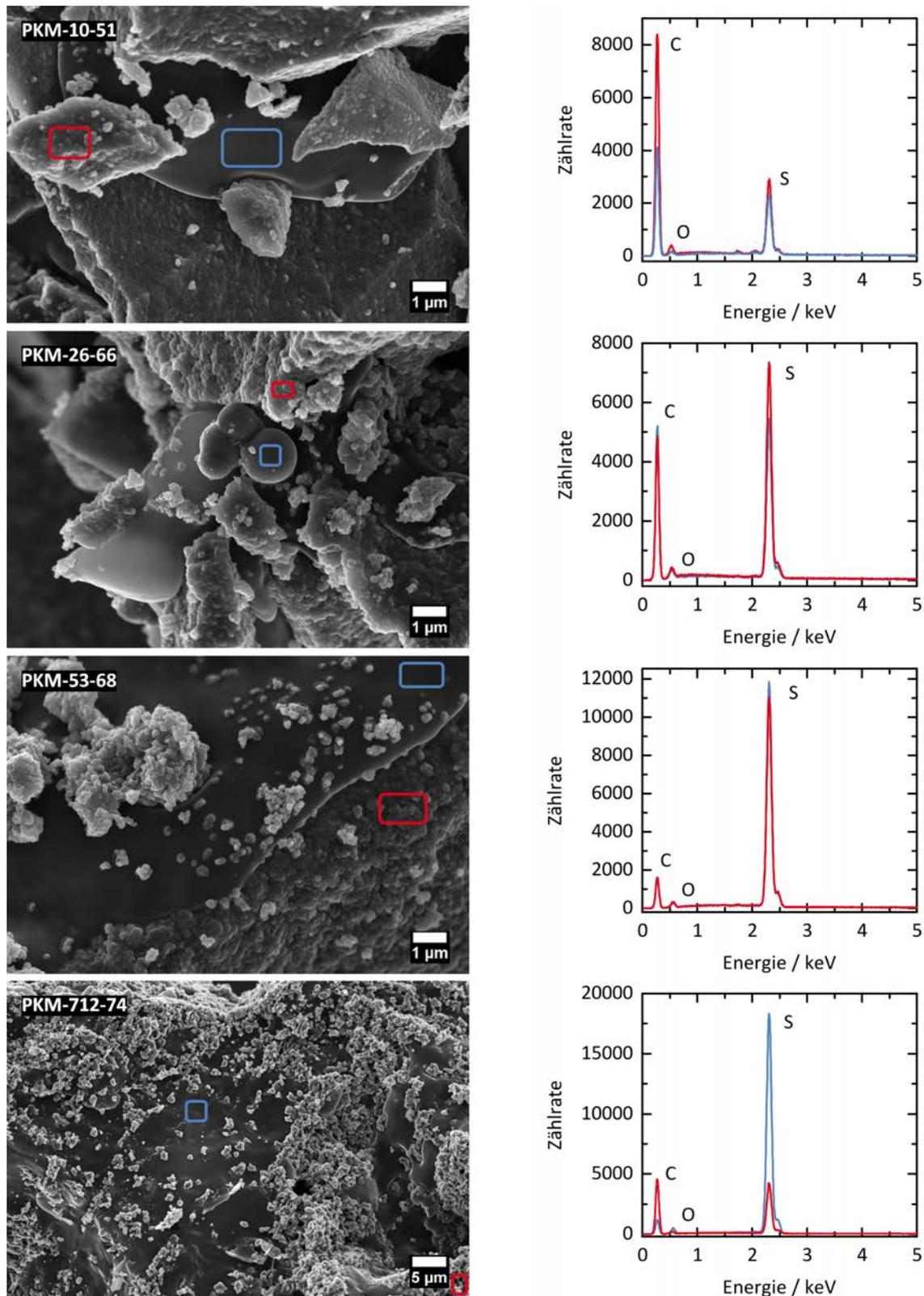


Abbildung A57: REM-Aufnahmen (links) und zugehörige EDX-Spektren (rechts) von PKM-10-51, PKM-26-66, PKM-53-68 und PKM-712-74. In den REM-Aufnahmen ist durch farbige Rechtecke markiert, welche Bereiche jeweils mit EDX vermessen wurden.

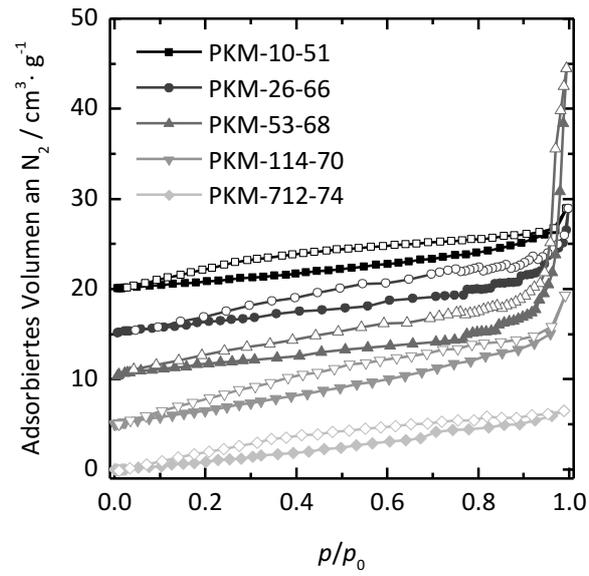


Abbildung A58: N₂-Physisorptionsisothermen (gemessen bei 77 K) von PKM-10-51, PKM-26-66, PKM-53-68, PKM-114-70 und PKM-712-74. Zur Erhöhung der Übersichtlichkeit sind die Isothermen jeweils um 5 cm³·g⁻¹ im Vergleich zur vorherigen Isotherme verschoben.

9.1.4.3 Porositätsdaten der für die Analyse der Schwefel-Verteilung eingesetzten Probe

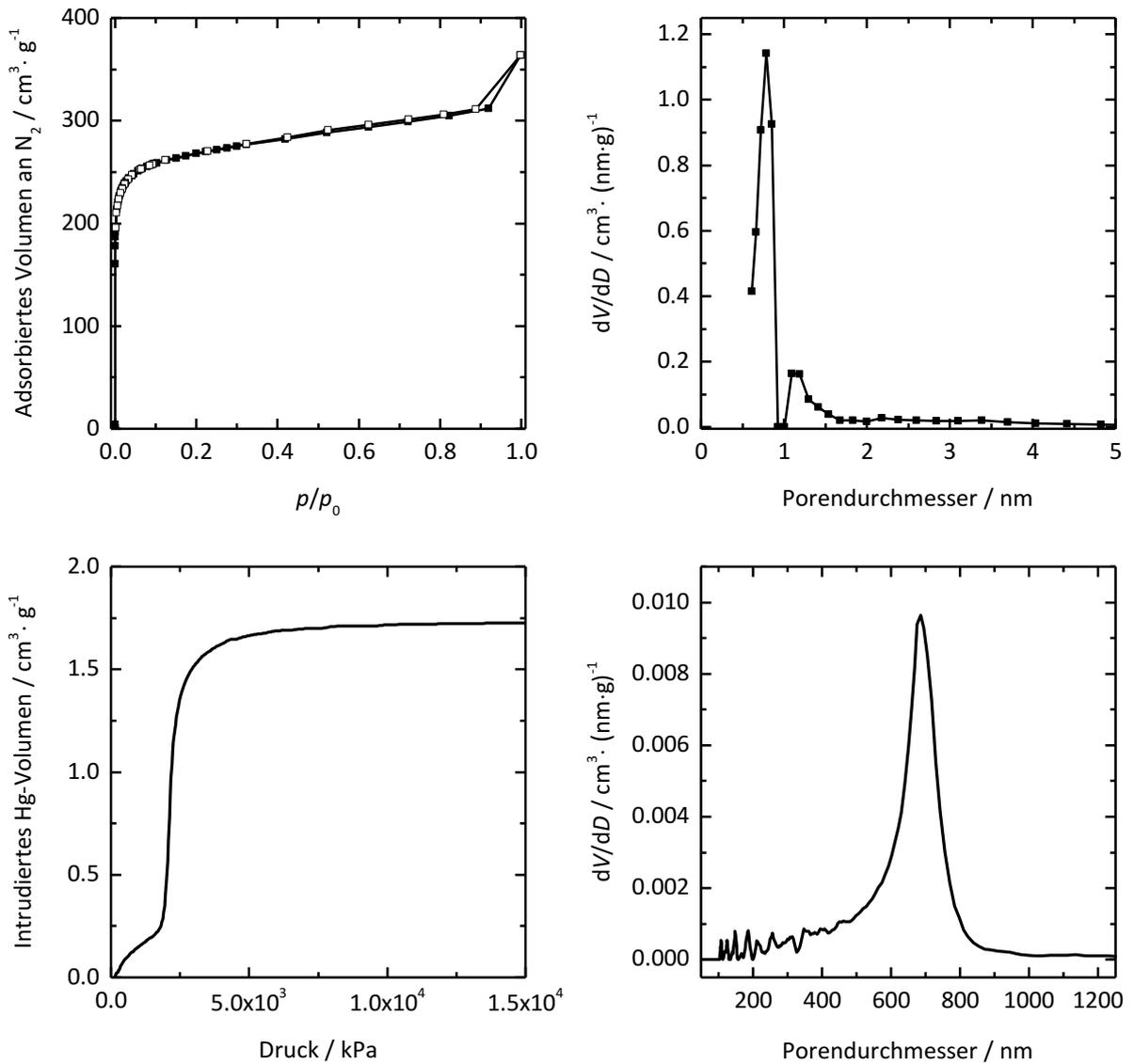


Abbildung A59: Oben: N₂-Physisorptionsisotherme (gemessen bei 77 K) (links) und mit einem QSDFT-Kernel aus der Desorption berechnete Porengrößenverteilung (rechts) von PKM-689. Unten: Quecksilber-Intrusionskurve (links) und daraus berechnete Porengrößenverteilung (rechts) der gleichen Probe.

9.1.4.4 Porositätsdaten der in monolithischer Form als Kathode eingesetzten Probe

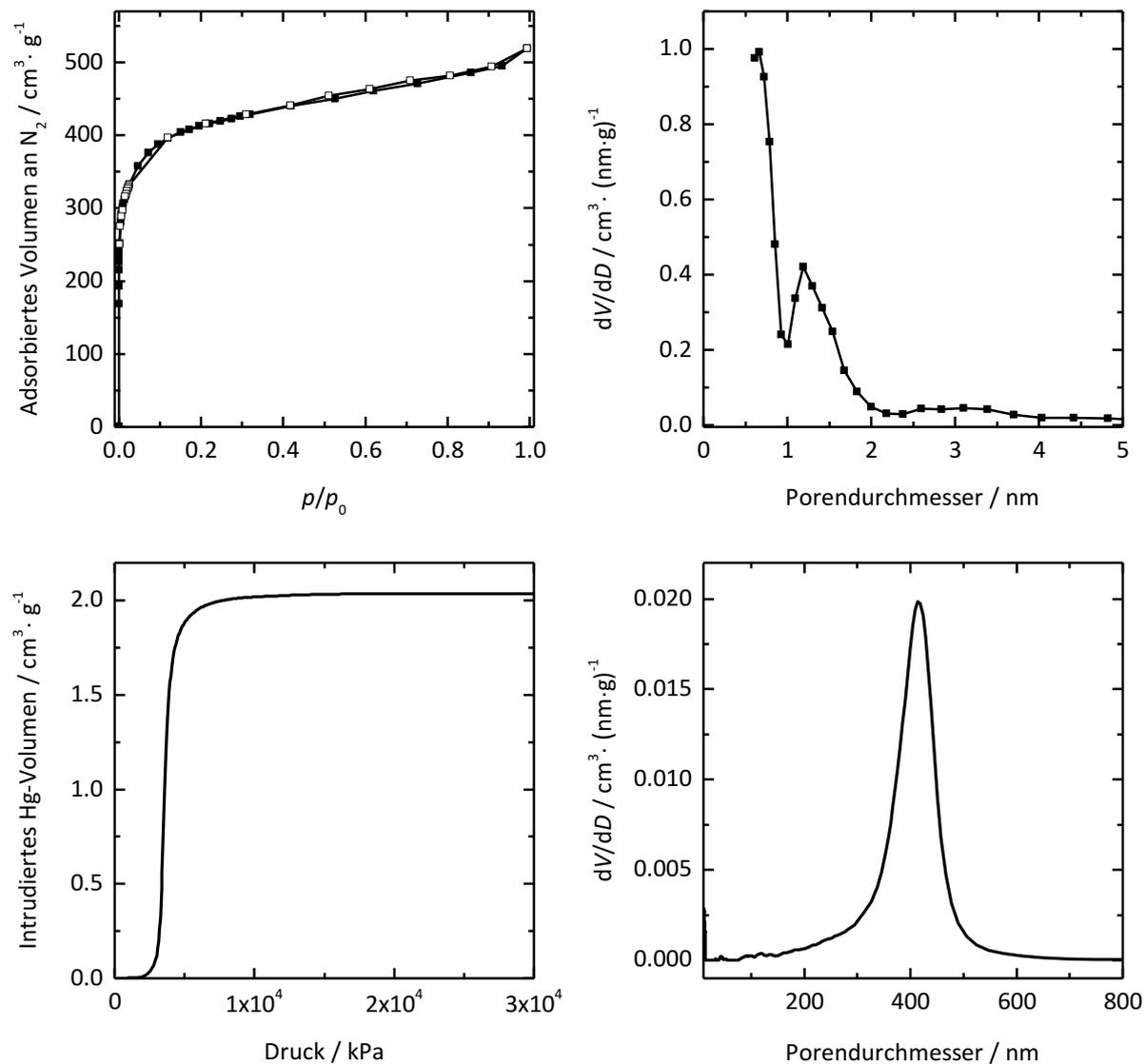


Abbildung A60: Oben: N₂-Physisorptionsisotherme (gemessen bei 77 K) (links) und mit einem QSDFT-Kernel aus der Desorption berechnete Porengrößenverteilung (rechts) von PKM-415. Unten: Quecksilber-Intrusionskurve (links) und daraus berechnete Porengrößenverteilung (rechts) der gleichen Probe.

9.2 Chemikalienverzeichnis

Tabelle A4: Übersicht über die für diese Arbeit verwendeten Chemikalien und ihre Sicherheitseinstufung nach GHS.

Substanz	GHS-Kodierung	H-Sätze	P-Sätze
Aceton	02, 07	225, 319, 336, EUH066	210, 240, 305+351+338, 403+233
Aluminiumchlorid-Hexahydrat	07	315, 319	302+352, 305+351+338
Ammoniaklösung (31 %)	05, 07, 09	290, 314, 335, 400	273, 280, 301+330+331, 303+361+353, 305+351+338, 308+310
Argon	04	280	403
Cetyltrimethylammoniumbromid	05, 07, 08, 09	302, 315, 318, 335, 373, 410	273, 280, 302+352, 305+351+338, 314
Deuteriumoxid	Kein gefährlicher Stoff gemäß Richtlinie 67/548/EWG		
1,6-Diaminohexan	05, 07	312, 302, 335, 314	280, 301+330+331, 302+352, 305+351+338, 308+310
Dodecyltrimethylammoniumbromid	06, 09	301, 315, 319, 335, 410	273, 302+352, 305+351+338, 308+310
Ethanol	02, 07	225, 319	210, 240, 305+351+338, 403+233
Ethylacetat	02, 07	225, 319, 336, EUH066	210, 233, 240, 305+351+338, 403+235
Flusssäure (48 %)	05, 06	300+310+330, 314	260, 280, 301+330+331, 310, 303+361+353, 304+340+310, 305+351+338
Formaldehydlösung (37 %)	05, 06, 08	350, 301+311+331, 314, 317, 335, 341, 370	201, 280, 301+330+331, 302+352, 304+340, 305+351+338, 308+310
Hexan	02, 07, 08, 09	361f, 225, 304, 315, 336, 373, 411	210, 240, 273, 301+310, 331, 302+352, 403+235
Isopropanol	02, 07	225, 319, 336	210, 233, 240, 305+351+338, 403+235
Kaliumhydroxid	05, 07	290, 302, 314	280, 301+330+331, 305+351+338, 308+310
Kohlenstoff	Kein gefährlicher Stoff gemäß Richtlinie 67/548/EWG		
Kohlenstoffdioxid	04	280	403

Substanz	GHS-Kodierung	H-Sätze	P-Sätze
Melamin	Kein gefährlicher Stoff gemäß Richtlinie 67/548/EWG		
Methanol	02, 06, 08	225, 301, 311, 331, 370	233, 280, 302+352, 304+340, 308+310, 403+235
Natriumchlorid	Kein gefährlicher Stoff gemäß Richtlinie 67/548/EWG		
Natriumhydroxid	05	290, 314	280, 301+330+331, 305+351+338, 308+310
Natriumthiosulfat	Kein gefährlicher Stoff gemäß Richtlinie 67/548/EWG		
Octadecyltrimethyl- ammoniumbromid	07	315, 319, 335	261, 305+351+338
Octadecyltrimethyl- ammoniumchlorid	07	302+312	264, 270, 280, 301+312+330, 302+352+312+362+36 4
P123	Kein gefährlicher Stoff gemäß Richtlinie 67/548/EWG		
Paraformaldehyd	05, 07, 08	350, 302+332, 315, 317, 318, 335, 341	201, 210, 280, 305+352, 305+351+338
Phenol	05, 06, 08	301+311+331, 314, 341, 373, 411	260, 280, 301+330+331+310, 303+361+353, 304+340+310, 305+351+338
Phloroglucin	07	315, 319, 335	302+352, 305+351+338
Polyvinylpyrrolidon	Kein gefährlicher Stoff gemäß Richtlinie 67/548/EWG		
Quecksilber	06, 08, 09	360d, 330, 372, 410	201, 273, 308+310, 304+340
Resorcin	07, 08, 09	302, 315, 317, 319, 370, 410	260, 273, 280, 308, 311, 333+313, 337+313
Salpetersäure (65 %)	03, 05	272, 290, 314, EUH071	280, 301+330+331, 305+351+338, 308+310
Salzsäure (32 %)	05, 07	290, 314, 335	280, 301+330+331, 305+351+338, 308+310
Schwefel	07	315	-
Schwefelkohlenstoff	02, 07, 08	225, 302, 316, 319, 361, 372, 412	201, 210, 273, 280, 308+313, 337+313
Schwefelsäure (96 %)	05	290, 314	280, 301+330+331, 305+351+338, 308+310
Silica-Partikel	Kein gefährlicher Stoff gemäß Richtlinie 67/548/EWG		

Substanz	GHS-Kodierung	H-Sätze	P-Sätze
Tetradecyltrimethylammoniumbromid	05	314	280, 301+330+331, 305+351+338, 308+310
Tetraethylorthosilicat	02, 07	226, 332, 319, 335	261, 280, 304+340, 312, 337+313, 403+235
Tetrahydrofuran	02, 07, 08	225, 302, 319, 335, 351, EUH019	210, 280, 301+312+330, 305+351+338, 370+378, 403+235
Triethylenglykol	Kein gefährlicher Stoff gemäß Richtlinie 67/548/EWG		
Toluol	02, 07, 08	361d, 225, 304, 315, 373, 336	210, 240, 301+310+330, 302+352, 308+313, 314, 403+233
Wasserstoffperoxid (30 %)	05, 07	302, 318, 413	273, 280, 305+351+338, 313

Zuordnung der GHS-Kodierung zu den Gefahrenpiktogrammen



GHS01



GHS02



GHS03



GHS04



GHS05



GHS06



GHS07



GHS08



GHS09

9.3 KMR-Substanzen

Tabelle A5: Übersicht über die für diese Arbeit verwendeten KMR-Stoffe.

CAS- Nummer	Stoffname	Verfahren & eingesetzte Menge	Kategorie
110-54-3	Hexan	Verwendung als Lösungsmittel, 50 mL	Reproduktions- toxizität, Kat. 2
30525-89-4	Paraformaldehyd	Edukt zur Synthese, 3,15 g	Karzinogenität, Kat. 1B Mutagenität, Kat. 2
50-00-0	Formaldehyd	Edukt zur Synthese, 1,3 L einer 37 %igen Lsg.	Karzinogenität, Kat. 1B Mutagenität, Kat. 2
108-95-2	Phenol	Edukt zur Synthese, 126 g	Mutagenität, Kat. 2
7439-97-6	Quecksilber	Fluid zur Porengrößen- charakterisierung, 150 mL	Reproduktions- toxizität, Kat. 1B
75-15-0	Schwefelkohlenstoff	Verwendung als Lösungsmittel, 150 mL	Reproduktions- toxizität, Kat. 2
109-99-9	Tetrahydrofuran	Verwendung als Lösungsmittel, 500 mL	Karzinogenität, Kat. 2
108-88-3	Toluol	Verwendung als Lösungsmittel, 1 L	Reproduktions- toxizität, Kat. 2

9.4 Publikationen

A. C. Juhl, C.-P. Elverfeldt, F. Hoffmann, M. Fröba

Porous carbon monoliths with pore sizes adjustable between 10 nm and 2 μm prepared by phase separation – New insights in the relation between synthesis composition and resulting structure

Microporous Mesoporous Mater. **2018**, 255, 271–280

A. C. Juhl, A. Schneider, B. Ufer, T. Brezesinski, J. Janek, M. Fröba

Mesoporous hollow carbon spheres for lithium–sulfur batteries: distribution of sulfur and electrochemical performance

Beilstein J. Nanotechnol. **2016**, 7, 1229–1240

A. Petzold, A. Juhl, J. Scholz, B. Ufer, G. Goerigk, M. Fröba, M. Ballauff, S. Mascotto

Distribution of Sulfur in Carbon/Sulfur Nanocomposites Analyzed by Small-Angle X-ray Scattering

Langmuir **2016**, 32, 2780–2786

9.5 Tagungen, Seminare und Workshops

9.5.1 Vorträge

A. C. Juhl, B. Ufer, M. Fröba

Hollow Carbon Spheres in Lithium-Sulfur Batteries: A Solution to the Problems or Just Another Carbon Material?

Spring Meeting of the Materials Research Society (MRS) **2015**, San Francisco, USA

9.5.2 Poster

A. C. Juhl, A. Schneider, B. Ufer, T. Brezesinski, J. Janek, M. Fröba

Hollow Carbon Spheres in Lithium-Sulfur Batteries – Investigation of the Distribution of Sulfur

4. Workshop „Lithium-Sulfur-Batteries“ & 3. Konferenz „Energy in Future“ **2015**, Dresden

A. C. Juhl, B. Kayaalp, B. Ufer, S. Mascotto, M. Fröba

Investigations of the Distribution of Sulfur in Hollow Carbon Spheres

Seminar zu Metall-Schwefel-Batterien **2015**, Berlin

A. Juhl, B. Ufer, M. Fröba

Solid Core/Mesoporous Shell Silica Spheres – Variation of Size and Shell-Thickness

26. Deutsche Zeolith-Tagung **2014**, Paderborn

A. Juhl, M. Fröba

Mesoporous Carbon Materials for Application in Batteries

25. Deutsche Zeolith-Tagung **2013**, Hamburg

A. Juhl, M. Fröba

Mesoporous Carbon Materials for Application in Batteries

Kraftwerk Batterie **2013**, Aachen

9.5.3 Weitere Seminare und Workshops

2. Workshop „Lithium-Sulfur-Batteries“ **2013**, Dresden

5. Kurs der „HE-Lion Battery School“ **2012**, Rauschholzhausen