

Synthese und Charakterisierung nanoporöser Polymerelektrolyte für Lithium-Ionen-Batterien

Dissertation

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

CARL-PHILIPP V. ELVERFELDT

UNIVERSITÄT HAMBURG
FACHBEREICH CHEMIE

HAMBURG

2020

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Dezember 2011 bis August 2020 in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. M. Fröba im Fachbereich Chemie der Universität Hamburg an dem Institut für Anorganische und Angewandte Chemie angefertigt.

Erstgutachter: Prof. Dr. M. Fröba

Zweitgutachter: JProf. Dr. S. Mascotto

Tag der Disputation: 06.11.2020

Tag der Druckfreigabe: 09.11.2020

Erklärung über frühere Promotionsversuche

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

Paderborn, den 17.08.2020

Carl-Philipp v. Elverfeldt

Eidesstattliche Erklärung

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

Paderborn, den 17.08.2020

Carl-Philipp v. Elverfeldt

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	VIII
Abkürzungsverzeichnis.....	X
1 Einleitung und Motivation.....	1
2 Grundlagen	1
2.1 Polymere.....	1
2.1.1 Einteilung.....	1
2.1.2 Polymerisation	2
2.1.3 Relevante Polymere	4
2.2 Poröse Materialien.....	11
2.2.1 Direkte Templatisierung (Harttemplat-Verfahren)	13
2.2.2 Indirekte Templatisierung (Weichtemplat-Verfahren)	16
2.2.3 Phasenseparation.....	25
2.2.4 Weitere Möglichkeiten der Synthese nanoporöser Materialien.....	30
2.3 Lithium-Ionen-Batterien	32
2.3.1 Flüssigelektrolyte.....	36
2.3.2 Separatoren	38
2.3.3 Polymerelektrolyte.....	41
2.3.4 Festkörperelektrolyte	45
2.3.5 Mesoporesität in Batterieelektrolyten	46
3 Analytische Methoden	50
3.1 Gasadsorption.....	50
3.2 Röntgenpulverdiffraktometrie.....	59
3.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie.....	61
3.4 Rasterelektronenmikroskopie	68

3.5 Thermische Analyse	68
3.5.1 Thermogravimetrie	69
3.5.2 Emissionsgasanalyse	70
3.5.3 Differenzthermoanalyse und dynamische Differenzkalorimetrie	72
4 Ergebnisse und Diskussion	75
4.1 Poröses Polyacrylnitril	76
4.2 Strukturierung von Polybenzoxazinen	82
4.3 Strukturiertes Phenol-Formaldehyd-Harz mittels EISA	94
4.3.1 Möglichkeiten der Tensidentfernung	96
4.3.2 Variation des Systems	118
4.4 Poröses Resorcin-Formaldehyd-Harz durch Phasenseparation	137
4.4.1 Einflüsse auf das Porensystem durch Variation der Reaktionslösungszusammensetzung	139
4.4.2 Einflüsse auf das Porensystem durch die Trocknung	153
4.4.3 Thermische Stabilität von porösen RF-Harzen	161
4.5 Untersuchung von Struktureffekten auf eingebrachte Elektrolytlösungen	170
4.5.1 Struktureffekte im System PF/F127/LP30	171
4.5.2 Struktureffekte in porösen FDU-LP30-Komponenten	178
4.5.3 Struktureffekte in PPM-EL-Kompositen	185
5 Zusammenfassung	206
6 Summary	214
7 Experimenteller Teil	222
7.1 Verwendete Geräte und Messparameter	222
7.1.1 Gasadsorption	222
7.1.2 Röntgenpulverdiffraktometrie	222
7.1.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie	222

7.1.4 Rasterelektronenmikroskopie.....	223
7.1.5 Thermische Analyse.....	223
7.2 Synthesen	224
7.2.1 Nanostrukturiertes Polyacrylnitril.....	224
7.2.2 Nanostrukturierte Polybenzoxazine	224
7.2.3 Nanostrukturiertes Phenol-Formaldehyd-Harz	225
7.2.4 Nanostrukturiertes Resorcin-Formaldehyd-Harz.....	227
8 Literaturverzeichnis.....	228
9 Anhang	253
9.1 Weitere Abbildungen	253
9.2 Chemikalienverzeichnis.....	260
9.3 Publikationsliste	263

Danksagung

Ich möchte mich bei Herrn PROF. DR. MICHAEL FRÖBA dafür bedanken, dass er mich in seinen Arbeitskreis aufgenommen hat, in dem ich mich jeden Tag aufs Neue willkommen gefühlt habe. Auch möchte ich mich für die vielen anregenden Gespräche und Möglichkeiten bedanken, die mir durch diesen Arbeitskreis ermöglicht wurden.

PROF. DR. SIMONE MASCOTTO möchte ich danken, dass er das Zweitgutachten übernommen hat.

DR. FELIX BRIELER gilt mein Dank für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Meinen Untergruppenleitern DR. BORIS UFER und DR. FRANK HOFFMANN möchte ich für die vielen hilfreichen Gespräche, Ideen und ihr Engagement als Untergruppenleiter danken.

Einen besonderen Dank möchte ich allen Beteiligten der verschiedenen Messdienste ausdrücken. Den Großteil hiervon haben sicherlich SANDRA KÖNIG, ISABELLE NEVOIGT, UTA SAZAMA und ROBERT SCHÖN übernommen, doch auch allen weiteren Helfern im Hintergrund (ANIKA JUHL, TAMÁS SIMON, MALINA BILO, JAN VOGEL und DAWID BEDNARSKI) möchte ich danke sagen.

Meinem Büro mit seinen wechselnden Personen, allen voran DR. ANIKA JUHL und JULIA ZIEGLER, möchte ich für die angenehm ruhige Arbeitsatmosphäre danken und DAWID BEDNARSKI dafür, dass er diese immer wieder aufgelockert hat.

Spezieller Dank gilt noch einmal DAWID BEDNARSKI, ohne dessen Humor mir diese Zeit deutlich länger vorgekommen wäre und dessen Korrekturvorschläge mir sehr beim Schreiben geholfen haben.

Dir, meine liebe KATHARINA, danke ich besonders für all die Liebe, Geduld und Unterstützung, die du mir hast zukommen lassen, wann immer ich sie brauchte.

Abkürzungsverzeichnis

17R4	Polypropylenoxid- <i>b</i> -polyethylenoxid- <i>b</i> -polypropylenoxid (PO ₁₄ EO ₂₃ PO ₁₄)
a. u.	<i>arbitrary units</i> (dt. willkürliche Einheit)
BCP	B lock c opolymer
BET	B runauer, E mmet und T eller
BJH	B arrett, J oyner und H alenda
BMI-TFSI	1- B utyl-3- m ethylimidazolium-bis(trifluor m ethylsulfonyl) i mid
BMIM	1- B utyl-3- m ethylimidazolium
CNF	C ellulose- N anofasern
CTAB	C etyltrimethylammonium b romid
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> (dt. dynamische Differenzkalorimetrie)
DME	D imethoxyethan
DOL	D ioxolan
DTA	D ifferenz- T hermoanalyse
EGA	E missions g asanalyse
EO	E thylenoxid
F127	Polyethylenoxid- <i>b</i> -polypropylenoxid- <i>b</i> -polyethylenoxid (EO ₁₀₆ PO ₆₉ EO ₁₀₆)
FDU	<i>Fudan University</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> (dt. Internationale Union für reine und angewandte Chemie)
LiTFSI	Lithium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid
NLDFT	<i>non-local density functional theory</i> (<i>non-local</i> Dichtefunktionaltheorie)
NMP	N - M ethyl-2-pyrrolidon

P123	Polyethylenoxid- <i>b</i> -polypropylenoxid- <i>b</i> -polyethylenoxid (EO ₁₉ PO ₆₉ EO ₁₉)
P2VP	P oly- 2 -vinyl p yridin
P4VP	P oly- 4 -vinyl p yridin
PAN	P olyacryl n itril
PBO-mda	Polybenzoxazin aus Bisphenol A und Methyldianilin
PBO-pdms	Polybenzoxazin aus Bisphenol A und Polydimethylsiloxan (Diaminoethyl-terminiert)
PCL	P olycaprolactam
PE	P olyethylen
PEG	s. PEO
PEO	P olyethylenoxid (auch PEG abgekürzt)
PEIS	<i>potentiostatic electrochemical impedance spectroscopy</i> (dt. potentiostatische Impedanzspektroskopie)
PF	P henol- F ormaldehyd-Harz
PHO-a	Polybenzoxazin aus Hydroxybenzylalkohol und Anilin
PHO-eoda	Polybenzoxazin aus Hydroxybenzylalkohol und 2,2'-(Ethyldioxy)bis(ethylamin)
PI	P olyisopren
PLA	polylactic acid (dt. Polymilchsäure)
PO	P ropylenoxid
PP	P olypropylen,
PPG	s. PPO
PPO	P olypropylenoxid (auch PPG abgekürzt)
PPM	P oröser P olymer- M onolith
P(VDF-HFP)	P oly(vinylidendifluorid- <i>co</i> -hexafluorpropylen)

Pyr13TFSI	N-Propyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluormethylsulfonyl)imid
QSDFt	<i>quenched solid density functional theory</i> (dt. <i>Quenched-solid</i> -Dichtefunktionaltheorie)
REM	R asterelektronen m ikroskopie
RF	R esorcin- F ormaldehyd-Harz
STA	Simultane T hermo a nalysen
TG/TGA	T hermo g ravimetrie/ T hermo g ravimetrische A nalysen
TMOS	T etra m ethylortho s ilicat
XRD	Röntgendiffraktometrie (engl.: X -ray d iffraction)

1 Einleitung und Motivation

Lithium-Ionen-Batterien können bei geringem Gewicht und geringem Volumen eine große Menge an elektrischer Energie reversibel speichern. Sie haben damit elektrisch anspruchsvolle Geräte in einer portablen Version, wie Bohrmaschinen oder auch Smartphones mit einer akzeptablen Laufzeit, erst ermöglicht. Aus dem Alltag sind Lithium-Ionen-Batterien heutzutage somit nicht mehr wegzudenken, und das, obwohl die Lithium-Ionen-Technologie – mit ihrer Markteinführung 1991 – eine relativ junge Technologie ist, verglichen mit der 1880 eingeführten Blei-Säure-Batterie oder der 1902 eingeführten Nickel-Cadmium-Batterie.^[1] Seitdem hat sich viel getan. Die Produktionskosten pro kWh haben sich von 2008 bis 2015 beinahe auf ein Fünftel verringert und die volumetrische Speicherdichte hat sich verdoppelt.^[2]

Mit der steigenden Speicherdichte steigt jedoch auch die Gefahr, die von einer solchen Batterie ausgehen kann, wenn sie beschädigt wird, insbesondere wenn empfindliche Materialien eingesetzt werden, um die Leistung der Batterie zu steigern. Unfälle mit Lithium-Ionen-Batterien sind häufig in den Nachrichten, da viele Anwendungen, wie Smartphone oder E-Zigarette, eng am Körper getragen werden und somit die Gefahr für einen Personenschaden hoch ist. Ein besonderes Augenmerk der Forschung liegt daher, neben einer Performanceverbesserung, auf der Sicherheit der Batterien. Die größte Gefahrenquelle ist in der Regel der Elektrolyt, da dieser meist aus leicht flüchtigen, brennbaren organischen Lösungsmitteln und einem Leitsalz, welches Flusssäure freisetzen kann, besteht.^[3,4] Es gibt verschiedene Ansätze, diese Sicherheitsrisiken zu senken. In den meisten Fällen werden dem Elektrolyt Flammenschutzmittel als Additive zugegeben.^[5] Dies erhöht zwar den Flammpunkt, hat jedoch Auswirkungen auf die Performance des Elektrolyten. Andere Ansätze beinhalten den kompletten Austausch des Elektrolyten durch sichere Alternativen wie z. B. ionische Flüssigkeiten.^[6] Ionische Flüssigkeiten sind nicht entzündlich, besitzen dafür aber bei Raumtemperatur relativ hohe Viskositäten und somit geringere Leitfähigkeiten. Eine Freisetzung dieser ionischen Flüssigkeiten bedeutet zwar keine Brandgefahr oder die Bildung von giftigen Gasen, jedoch besteht bei einem Leck weiterhin die Möglichkeit, dass der Elektrolyt ausläuft – eine Gefahr, die durch die Verwendung von Polymerelektrolyten umgangen werden kann.

Natürlich vorkommende Polymere wie Kautschuk oder natürlicher Asphalt wurden bereits vor tausenden von Jahren als Dichtmaterialien verwendet und Biopolymere haben das Leben überhaupt erst ermöglicht. Polymere haben somit in der Menschheitsgeschichte schon lange eine Rolle gespielt. Moderne, synthetische Polymere können so optimiert werden, dass sie die idealen

Eigenschaften für die gewünschte Anwendung aufweisen. Im Hinblick auf Lithium-Ionen-Batterien bedeutet dies eine Vielzahl an Ansätzen, die versuchen, die Sicherheit und Performance des Elektrolyten durch die Verwendung unterschiedlichster Polymere zu verbessern. Der Hintergrundgedanke ist hierbei, durch die Zugabe eines Polymers zum Elektrolyten oder durch Einbettung des Elektrolyten in ein Polymernetzwerk, den Anteil an flüssigem, leicht entflammbarem Elektrolyten zu reduzieren und vor allem zu immobilisieren, damit dieser bei einem Leck nicht so leicht austreten kann. Trotzdem sollte die Performance des Elektrolyten nicht zu stark leiden.

An diesem Punkt soll diese Arbeit ansetzen. Es soll ein nanoporöses Polymer hergestellt werden, welches als Modellsystem für die Untersuchung von Elektrolytlösungen in Nanoporen dienen kann. Durch die dimensionalen Einschränkungen in nanoporösen Materialien verändern sich einige physikalische Eigenschaften der eingebrachten Flüssigkeiten, was zu positiven Effekten führen kann. So gibt es einige Beispiele von ionischen Flüssigkeiten in Nanoporen, bei denen sich die physikalischen Eigenschaften wie Schmelzpunkte in Abhängigkeit von der molekularen Wechselwirkungen zwischen Porenwand und Flüssigkeit – und somit auch in Abhängigkeit von der Porengröße – verändern.^[7] Eine Verringerung des Schmelzpunktes könnte somit zu einer Vergrößerung des Anwendungstemperaturbereiches von ionischen Flüssigkeiten in Lithium-Ionen-Batterien führen. Durch die hohen internen Oberflächen von nanoporösen Materialien treten stärkere Wechselwirkungen zwischen den Porenwänden und der eingeschlossenen Flüssigkeit auf, was die dynamischen Eigenschaften der eingeschlossenen Flüssigkeiten so verändern könnte, dass dies einen positiven Einfluss auf die ionische Leitfähigkeit hat.

Das Ziel dieser Arbeit beinhaltet daher verschiedene Aspekte. Im ersten Schritt sollte ein nanoporöses Polymer aus kommerziell erhältlichen Edukten hergestellt werden. Hierzu wurde auf verschiedene, zum Teil literaturbekannte Systeme zurückgegriffen und es wurde untersucht, ob sich diese Systeme reproduzieren lassen und darüber nanoporöse Polymere hergestellt werden können. Im nächsten Schritt sollen die Polymere bezüglich ihrer Porosität charakterisiert werden, um mögliche Kandidaten für den Einsatz als Polymerelektrolyte zu finden. Der Fokus lag hierbei auf der Synthese von nanoporösen Polymeren mit einem durchgängigen Porensystem und Porendurchmessern zwischen 2 nm und 50 nm. Im letzten Schritt sollten die porösen Polymere mit einer Elektrolytlösung versetzt und auf ihre ionische Leitfähigkeit hin untersucht werden. Es galt herauszufinden, ob und wenn ja welchen Einfluss die engen Porensysteme auf die Performance der Elektrolytlösung haben.

2 Grundlagen

2.1 Polymere

Polymere (von altgriechisch *póly* für „viel“ und *méros* für „Teil“) sind definiert als Makromoleküle aus sich wiederholenden Einheiten, den Monomeren, mit so hohen Molmassen, dass ein Anfügen bzw. Entfernen einiger Wiederholeinheiten einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Eigenschaften des Moleküls hat. Als Edukte dienen Moleküle, die als Monomere bezeichnet werden und die sich durch Reaktionen untereinander erst zu Oligomeren und anschließend zu Polymeren verbinden. Oligomere sind nur aus einigen Wiederholeinheiten (s. **Abbildung 1**) zusammengesetzt, sodass sich eine Variation der Anzahl an Wiederholeinheiten signifikant auf die Moleküleigenschaften auswirkt.^[8]

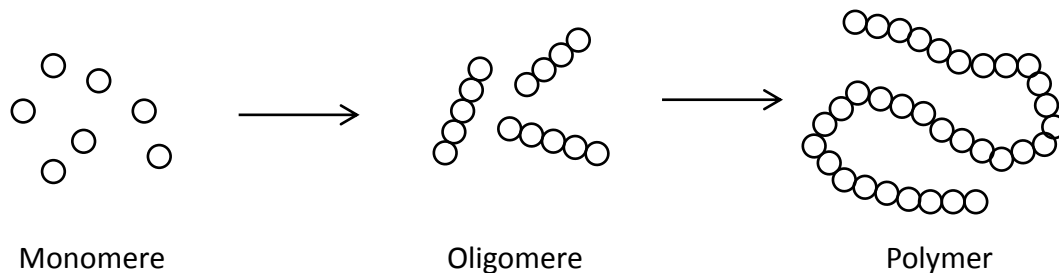


Abbildung 1: Schematische Darstellung von Monomeren, Oligomeren und Polymeren.

2.1.1 Einteilung

Polymere können sowohl aus organischen als auch anorganischen Bausteinen aufgebaut sein, wobei den organischen – auf Grund der Bindungsmöglichkeiten des Kohlenstoffs – eine deutlich größere Bedeutung zukommt. Durch die vielfältigen Zusammensetzungsmöglichkeiten können Polymere auch eine Vielzahl von Eigenschaften zeigen. Neben der Größe des Moleküls lassen sich Polymere daher auch noch anhand anderer Faktoren klassifizieren. Nach der Herkunft kann zwischen synthetischen Polymeren und natürlichen oder Biopolymeren unterschieden werden. Eine weitere Möglichkeit ist die Unterscheidung nach der Verwendungsmöglichkeit, wobei die Zusammensetzung bzw. molekulare Struktur die Eigenschaften des Materials bestimmt. Eine Einteilung nach der molekularen Struktur ist daher besonders sinnvoll. Einige Beispiele für molekulare Strukturen sind in **Abbildung 2** (oben) dargestellt. Polymere, die in einem spezifischen Temperaturbereich thermoplastisch und reversibel verformbar sind, werden als Thermoplasten bezeichnet und haben meist eine lineare oder wenig verzweigte Struktur, während elastisch verformbare, aber formfeste Polymere (Elastomere) eine weitmaschig vernetzte Struktur besitzen.

Duroplaste sind hingegen nach einer Aushärtung auch durch Temperaturerhöhung nicht mehr verformbar, da durch eine engmaschige Vernetzung die Flexibilität der Polymerketten reduziert ist.^[9]

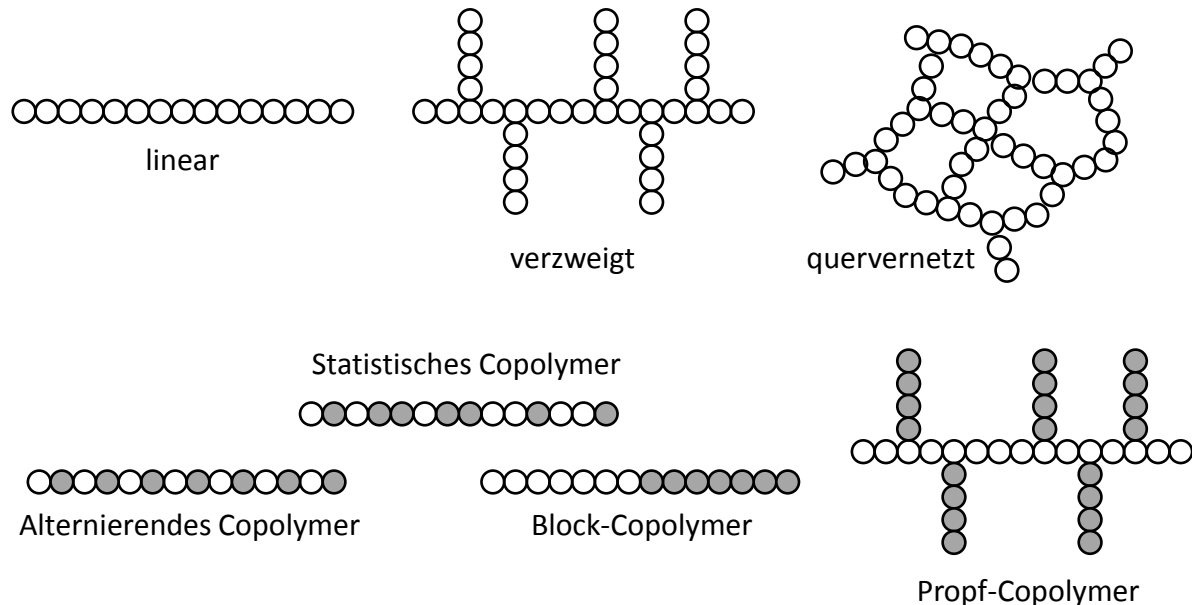


Abbildung 2: Beispiele möglicher molekularer Strukturen von Polymeren.

Basierend auf ihrer Zusammensetzung unterscheidet man zwischen Homopolymeren – aus einer Sorte Wiederholeinheiten bestehende Polymere – und Hetero- oder Copolymeren. Letztere bestehen aus zwei oder mehr unterschiedlichen Wiederholeinheiten, welche wiederum durch ihre Anordnung auf molekularer Ebene die makroskopischen Eigenschaften des Materials beeinflussen. In **Abbildung 2** (unten) sind erneut nur einige Beispiele der möglichen Anordnungen aufgezeigt. Durch diese Vielzahl an Möglichkeiten lassen sich durch geschickte Wahl der Wiederholeinheiten und deren Anordnung die späteren makroskopischen Eigenschaften des Polymers in einem gewissen Maß „designen“. Dies kann, wie z. B. in Kapitel 2.2.2 gezeigt wird, genutzt werden, um übergeordnete Strukturen zu bilden.

2.1.2 Polymerisation

Unter Polymerisation oder Polymerbildungsreaktion versteht man eine chemische Reaktion, durch welche aus Monomeren ein Polymer gebildet wird. Für diese Reaktion muss das System drei Voraussetzungen erfüllen. Erstens müssen die Monomere zwei oder mehr funktionelle Gruppen aufweisen, über welche sie reagieren können, damit sich ausreichend große Moleküle bilden können. Zweitens, da die meisten Polymerisationsreaktionen reversibel sind, muss die freie Polymerisationsenthalpie ΔG_p nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik negativ sein.^[9]

$$\Delta G_p = \Delta H_p - T \Delta S_p \quad (1)$$

Die Polymerisationsenthalpie ΔH_p ist stets negativ. Die Problematik liegt vielmehr in der Entropieänderung ΔS_p , welche durch die steigende Ordnung während der Polymerisation negativ wird. Die Temperatur T , bei welcher $T\Delta S_p = \Delta H_p$ gilt, wird als Ceiling-Temperatur (*ceiling* engl. für Decke) bezeichnet und beschreibt, bei welcher Temperatur die Geschwindigkeit der Depolymerisation derjenigen der Polymerisation entspricht. Oberhalb dieser Temperatur läuft die Rückreaktion schneller ab, weshalb eine hohe Ceiling-Temperatur wichtig ist, um ein stabiles Polymer zu bilden. Und drittens muss die Kinetik stimmen. Die Reaktion muss schnell genug ablaufen, damit sich ein Makromolekül bildet. Entsprechend müssen mögliche Konkurrenzreaktionen langsamer ablaufen.^[9]

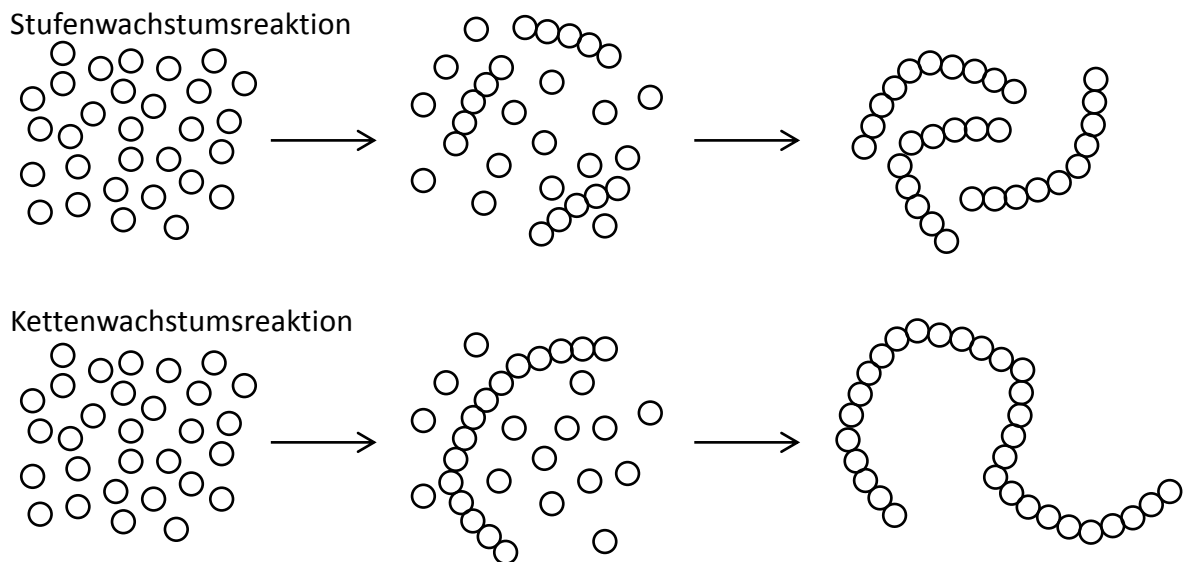


Abbildung 3: Schematische Darstellung möglicher Verläufe der Polymerwachstumsreaktionen.

Polymerisationen können nach den unterschiedlichsten Reaktionsmechanismen ablaufen. Diese lassen sich in zwei Gruppen (s. **Abbildung 3**) zusammenfassen. Bei Stufenwachstumsreaktionen können die Monomere und die Oligomere unter- und miteinander reagieren. Im Gegensatz dazu reagieren die Monomere bei Kettenwachstumsreaktionen nur mit einem reaktiven Zentrum, welches in der Kette verbleibt und mitwandert, bis es zu einer Abbruchreaktion kommt. Anschließend kann das Makromolekül nicht weiter wachsen. Bei Kettenwachstumsreaktionen werden daher schneller höhere Polymerisationsgrade erreicht als bei Stufenwachstumsreaktionen.^[9]

Bei Kettenwachstumsreaktionen müssen die Monomere als strukturelle Voraussetzung eine Doppelbindung oder einen Ring aufweisen und die Polymerisation muss meist durch einen Initia-

tor, der ein reaktives Zentrum in das System einbringt, gestartet werden. Abhängig von der Art des reaktiven Zentrums spricht man von radikalischer, kationischer, anionischer oder koordinativer Kettenpolymerisation.^[9]

Im Gegensatz dazu sind bei Stufenwachstumsreaktionen keine Initiatoren nötig und es können auch keine Abbruchreaktionen auftreten. Da für dieses Wachstum eine große Anzahl an funktionellen Gruppen in Frage kommen kann, ist der relevante Punkt bei Stufenwachstumsreaktionen eine einheitliche Reaktion, d. h. wenige bis keine Nebenreaktionen. Kinetische Voraussetzungen und ein hoher Reaktionsumsatz sind ebenfalls wichtig, weshalb sich von den vielen theoretisch möglichen Reaktionen nur wenige praktisch durchgesetzt haben.^[9] Generell wird hierbei zwischen Polykondensationen und Polyadditionen unterschieden. Bei Polyadditionen reagieren die Monomere mittels einer Additionsreaktion, d. h. es bildet sich ein Addukt der beiden Edukte ohne Nebenprodukte, während bei einer Polykondensation Nebenprodukte (meist Wasser) gebildet werden.

2.1.3 Relevante Polymere

Wie bereits gezeigt gibt es eine solche Vielzahl von möglichen Polymerisationsreaktionen und möglichen Monomeren, dass dieses große Teilgebiet der Chemie im Rahmen dieser Arbeit nicht komplett behandelt werden kann. Im Folgenden werden verschiedene Reaktionsmechanismen daher anhand von drei Polymeren bzw. Polymerklassen näher vorgestellt. Bei den ausgesuchten Beispielen handelt es sich um Polymere/Polymerklassen, welche für die Synthese von nanoporösen Polymeren geeignet sind und in dieser Arbeit verwendet wurden.

2.1.3.1 Polyacrylnitril

Die Synthese von Polyacrylnitril aus dem 1893 von Moreau hergestelltem Acrylnitril erfolgte erstmals 1930 durch Hans Fikentscher und Claus Heuck bei der damaligen *IG Farben*, welche es patentieren ließen, und eine kommerzielle Produktion begann bereits 1950.^[10,11] Polyacrylnitril ist eigentlich ein teilkristalliner Thermoplast, jedoch ist der Schmelzpunkt von 300 °C nur mit einer hohen Heizrate erreichbar, da das Material bereits ab 220 °C intra- und intermolekulare Zyklisierungsreaktionen eingeht.^[12] Es findet daher hauptsächlich Verwendung als Textilfaser und wurde früher unter Namen wie „Dralon“ oder „Orlon“ vertrieben.^[13] Da Polyacrylnitril bereits bei sehr geringen Temperaturen zyklisiert, findet es auch Anwendung bei der Synthese von Kohlenstofffasern.^[14]

Die Polymerisation von Polyacrylnitril kann anionisch erfolgen, meist wird sie jedoch über eine radikalische Kettenpolymerisation hergestellt.^[15] Die hierbei auftretenden Reaktionen können in

vier Kategorien eingeteilt werden. In **Abbildung 4** sind diese unterschiedlichen Reaktionen am Beispiel der Polymerisation von Acrylnitril gezeigt. Im ersten Schritt wird die Reaktion mit einem Initiator (Radikalstarter) gestartet, also mit einem Molekül, welches sich thermo- oder photolytisch leicht in Radikale aufspaltet. Bei dem in diesem Beispiel verwendeten Azobis(isobutyronitril) (AIBN) tritt die Aufspaltung ab ca. 60 °C auf. Der ausgasende Stickstoff liefert die nötige Triebkraft für den Zerfall.

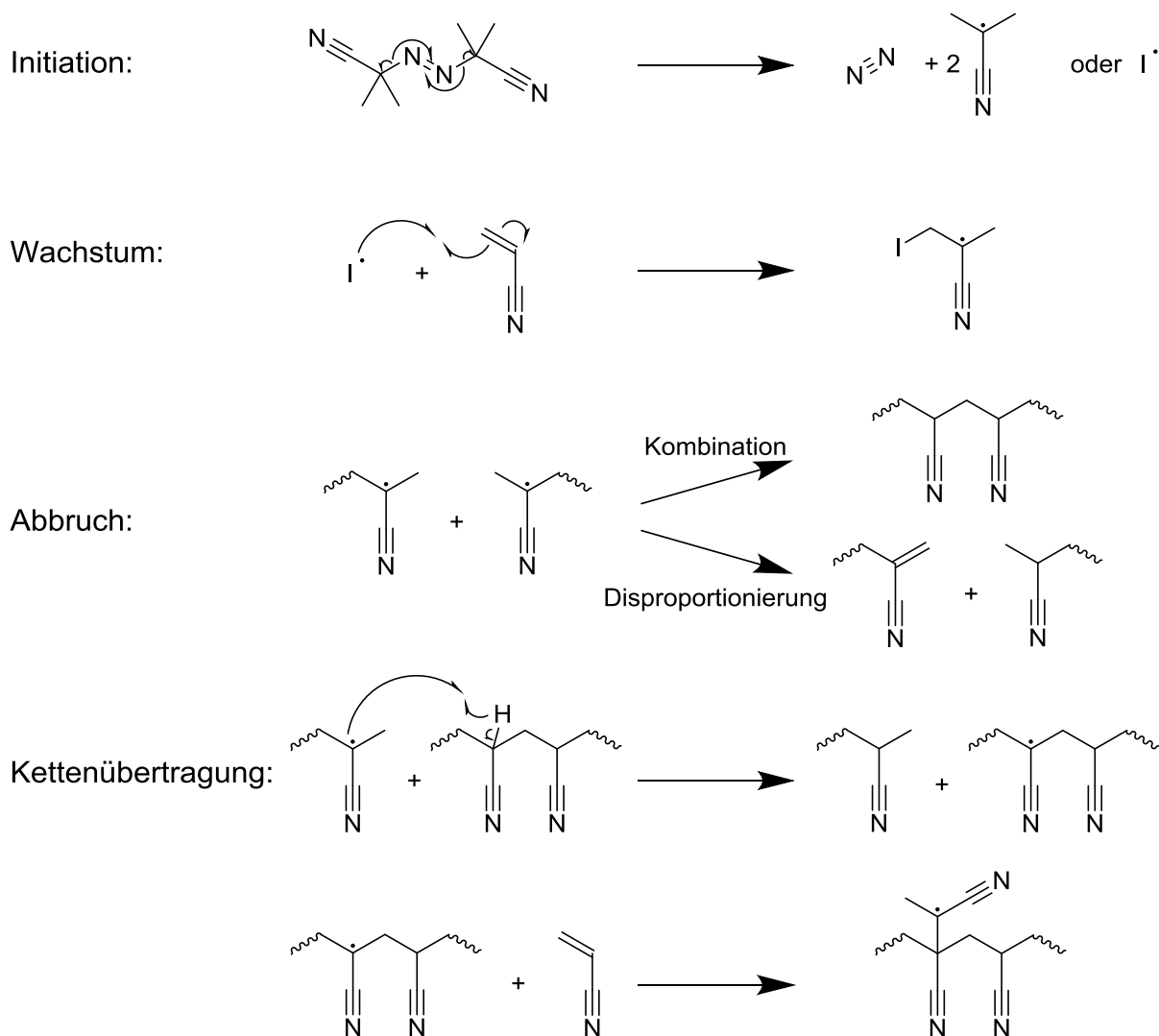


Abbildung 4: Unterschiedliche Reaktionsschritte der radikalischen Polymerisation von Acrylnitril.

Im nächsten Schritt, dem Wachstum, reagiert zuerst einmal das Initiatorradikal mit einem Monomer. Dieses wird dadurch zum Radikal und bildet mit weiteren Monomeren eine Kette, bis eine Abbruchreaktion auftritt, bei der das aktive Ende der Kette deaktiviert wird. Dies kann durch die Reaktion zwei aktiver Kettenenden (wie in diesem Beispiel gezeigt) oder aber durch die Reaktion eines aktiven Kettenendes mit einem anderen Radikal (z. B. einer Verunreinigung) passieren. Unabhängig davon, ob hierbei eine Kombination oder eine Disproportionierung der Mo-

leküle stattfindet, liegt in beiden Fällen kein Radikal bzw. aktives Kettenende mehr vor. Das Kettenwachstum ist somit beendet. Im Fall der Polymerisation von Acrylnitril überwiegt der Kettenabbruch durch Kombination.^[9]

Als Sonderfall ist die Kettenübertragungsreaktion zu nennen. Hierbei reagiert ein aktives Zentrum nicht mit einem Monomer, sondern mit einer weiteren Kette, wodurch das aktive Zentrum auf die Kette übertragen wird und diese nicht nur an einem Ende, sondern auch an einer anderen Stelle weiterreagieren kann. Somit können auch verzweigte Polymere entstehen.

2.1.3.2 Phenoplaste

Das Phenol-Formaldehyd-Harz (PF) war das erste synthetisch hergestellte, thermisch aushärtende Polymer.^[10] Die ersten Beobachtungen zu Phenolharzen sind auf die Experimente von Adolf von Baeyer mit Phenol und Dimethoxymethan im Jahr 1872 zurückzuführen; er war jedoch nicht an einem Harz interessiert. Anschließend wurden weitere Experimente mit Phenol und dem mittlerweile verfügbaren Formaldehyd durchgeführt, eine erste kommerzielle Produktion erfolgte jedoch erst zu Anfang des 20. Jahrhunderts. Das unter dem Namen „Laccain“ vertriebene Produkt war jedoch wegen den starken Geruchs nach Phenol und die durch Lichteinfluss auftretende Verfärbung ein Misserfolg.^[16] Somit war Leo Hendrik Baekeland nicht der erste, der dieses Polymer synthetisierte, er war jedoch der erste, dem ein wirtschaftlicher Erfolg mit diesem gelang. Er meldete 1909 entsprechende Patente an und kommerzialisierte dieses Polymer.^[10,17] Dieses, in den Folgejahren unter dem Namen „Bakelit“ vertriebene Polymer ist auf Grund seiner hervorragenden Eigenschaften immer noch ein sehr häufig verwendetes Polymer. Neben den sehr günstigen Edukten und der ebenfalls günstigen Synthese weist das resultierende Polymer eine sehr gute Flammhemmung sowie thermische und mechanische Stabilität auf, was es ein ideales Material zur elektrischen und thermischen Isolierung macht. Auch heutzutage findet es noch weitverbreitet Anwendung in Form von Handelsartikeln über Baustoffe bis hin zu Materialien für die Luft- und Raumfahrt.^[18]

Nach dem gleichen Prinzip der Polykondensation, nach dem auch die Synthese von Phenol-Formaldehyd-Harz abläuft, können noch eine Reihe weiterer Edukte mit Formaldehyd oder anderen Aldehyden reagieren. Der Marktanteil von Harnstoff-Formaldehyd-Harz (UF) lag 2002 mit 32 % deutlich über den 15 % von PF-Harz und den 4 % des Melamin-Formaldehyd-Harzes (MF).^[19] Die meisten anderen Edukte besitzen ein phenolisches Grundgerüst und die Produkte werden dementsprechend unter den Begriffen Phenoplaste oder Phenol-Harze zusammengefasst. So werden z. B. Alkylphenole wie Kresole oder Xylenole, Resorcin oder Bisphenol A häufig eingesetzt. Als natürliche Vorstufen kommen zum Teil Kohlenteere oder flüssige Nebenprodukte

von Vergasungsprozessen zum Einsatz, welche eine Mischung aus den oben genannten Chemikalien darstellen. An natürlichen Produkten können als Alternativen zu Phenol auch Tannin, Lignin oder Stärke eingesetzt werden. Alternativen zu Formaldehyd sind z. B. Acetaldehyd, Butanal, Furfural, Glyoxal, Benzaldehyd oder Ketone. Alle diese Alternativen haben jedoch keinerlei wirtschaftliche Bedeutung.^[20]

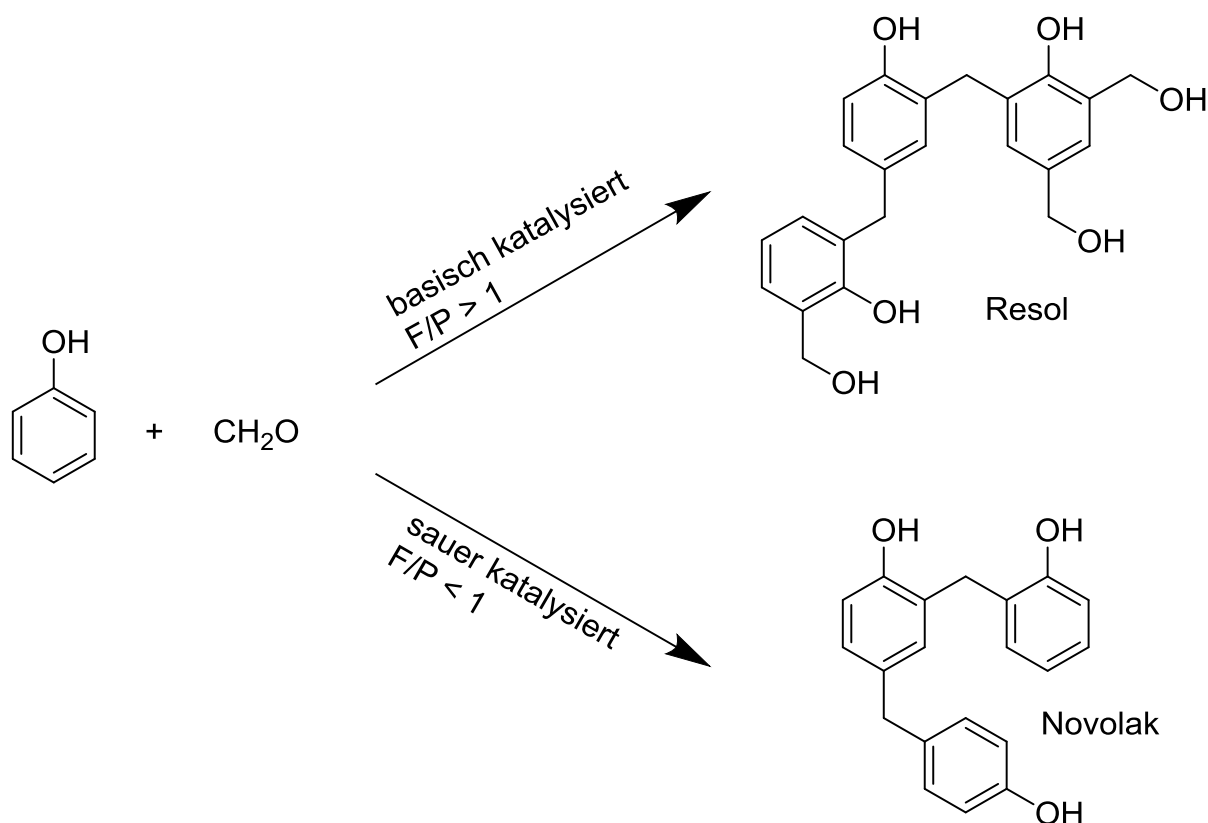


Abbildung 5: Mögliche Reaktionsprodukte zwischen Phenol (P) und Formaldehyd (F) in Abhängigkeit vom gewählten pH-Wert und F/P-Verhältnis. Darstellung nach Pilato.^[20]

Die Synthese dieser Polymere kann sowohl basisch wie auch sauer katalysiert erfolgen und lässt sich in zwei Schritte einteilen. In einem ersten Schritt erfolgt die Addition des Formaldehyds an Phenol, wodurch ein Methylol gebildet wird, welches im zweiten Schritt über eine Kondensationsreaktion mit einem Mono- oder Oligomer weiterreagieren kann. Findet diese Reaktion sauer katalysiert statt, so ist die Addition der geschwindigkeitsbestimmende Schritt und die Kondensation erfolgt schnell. Basisch katalysiert ist es andersherum.^[18] Dies hat zur Folge, dass sich die Produkte, wie in **Abbildung 5** gezeigt, stark unterscheiden. Die im Sauren gebildeten Novolake weisen durch die schnelle Kondensationsreaktion keine freien Methylolgruppen auf. Novolake werden mit einem F/P-Verhältnis kleiner eins hergestellt, da bei höheren Verhältnissen das Polymer zu stark quervernetzen würde und der resultierende Feststoff nicht weiterverarbeitet werden könnte. Durch den geringen Formaldehyd-Anteil kann sich pro Phenolring im Durchschnitt

nur maximal eine Methylolgruppe bilden, was zu wenig vernetzten, eher linearen Ketten führt. Um Novolake vollständig zu polymerisieren, wird daher ein Aushärter (eine Formaldehyd-Quelle, meist Urotropin) benötigt.

Bei der basischen Synthese ist hingegen der Kondensationsschritt langsamer, wodurch sich Oligomere mit freien Methylolgruppen isolieren lassen. Diese Zwischenstufe wird als Resol bezeichnet. Resole haben den Vorteil, dass sie mit einem Überschuss an Formaldehyd hergestellt werden können und durch die freien Methylolgruppen leicht thermisch ausgehärtet werden können. Die Zugabe einer Formaldehyd-Quelle ist daher nicht nötig. Resole wie auch Novolake können bei entsprechender Molmasse in organischen Lösungsmitteln, z. T. aber auch in wässriger Lösung, weiterverarbeitet werden. Novolake können durch ihre geringe Reaktivität und lineare Struktur auch in der Schmelze weiterverarbeitet werden. Großtechnisch werden, auf den jeweiligen Anwendungsbereich optimiert, beide Arten verwendet.^[21]

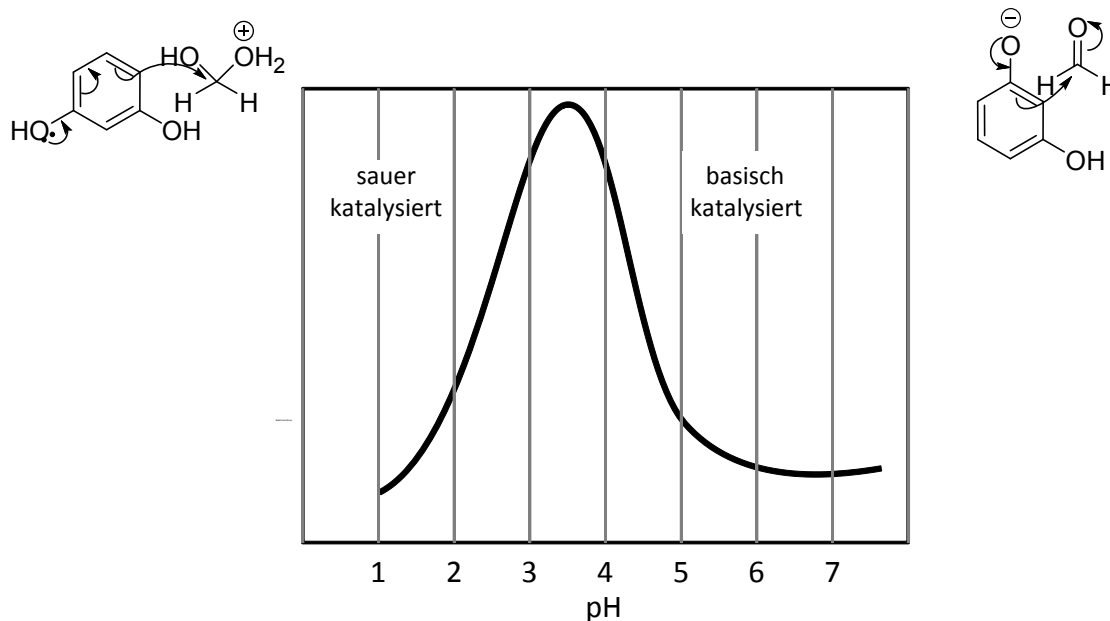


Abbildung 6: Reaktionsdauer in Abhängigkeit vom pH-Wert am Beispiel der Reaktion von Resorcin mit Formaldehyd und der jeweils zu Grunde liegende Additionsschritt des Reaktionsmechanismus. Darstellung nach Durairaj.^[22,23]

Im Basischen liegt die phenolische Hydroxygruppe deprotoniert vor, während im Sauren das hydrierte Formaldehyd protoniert vorliegt. Die Addition des Formaldehyds erfolgt in beiden Fällen, wie in **Abbildung 6** mit Resorcin gezeigt, über einen elektrophilen aromatischen Substitutions-Mechanismus. Das Diagramm in **Abbildung 6** veranschaulicht durch Darstellung der Reaktionszeit in Abhängigkeit vom pH-Wert, in welchen pH-Bereichen die Polymerisation genügend schnell abläuft. Aus diesem Diagramm wird auch deutlich, dass eine sauer katalysierte Polymeri-

sation von Resorcin erst unterhalb eines pH-Wertes von 3–4 stattfindet. Dies ist besonders bei der Synthese von porösen Resorcin-Harzen relevant, da diese häufig mit einer geringen Menge einer schwachen Säure katalysiert werden, wobei diese jedoch nur verwendet wird, um einen pH-Wert von ca. 6 einzustellen.^[24,25] Die Polymerisation erfolgt in diesen Fällen weiterhin nach dem basenkatalysierten Mechanismus. Eine wirklich sauer katalysierte Polymerisation ist bei der Synthese von porösen Resorcin-Harzen eher selten, da die stark exotherme Reaktion häufig nicht kontrolliert werden kann.^[26]

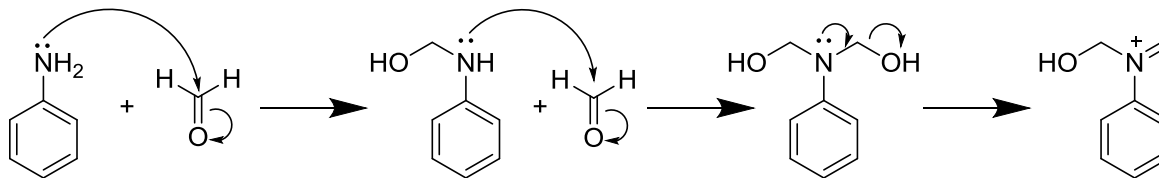
2.1.3.3 Polybenzoxazine

Auch wenn Benzoxazine und die aus diesen resultierenden Polymere aus einem phenolischen und einem Formaldehyd-haltigen Edukt hergestellt werden und sogar teilweise beim Aushärten von Novolaken mit Urotropin gebildet werden, so unterscheiden sich Benzoxazine doch sehr von Phenoplasten.^[18] Sie werden auch als „neue thermohärtende Hochleistungs-Harze“ beschrieben, da sie einige Nachteile der Phenolharze nicht aufweisen.^[27] Die größten Nachteile von Phenol-Harzen sind die geringe Lagerungsbeständigkeit, die Sprödigkeit, Katalysatorreste (sauer oder basisch), wodurch Prozessanlagen angegriffen werden, und beim Aushärtungsprozess freiwerdende Nebenprodukte (Wasser bzw. Ammoniak). Die größten Vorteile von Polybenzoxazinen liegen in der zu Phenol-Harzen unterschiedlichen Aushärtung. Bei Benzoxazinen müssen keine Katalysatoren zum Aushärten zugegeben werden und es entstehen hierbei auch keine Nebenprodukte, die durch Ausgasen Blasen bilden könnten. Die Volumenänderung bei der Aushärtung ist ebenfalls geringer. Außerdem weisen Polybenzoxazine eine sehr geringe Wasseradsorption, hohe Glasübergangstemperaturen und einen hohen organischen Restmassenanteil auf. Die Molekularstruktur der Benzoxazine ermöglicht eine enorme Bandbreite an möglichen Polymeren, was eine situationsangepasste Variation der Materialeigenschaften ermöglicht.^[27]

Benzoxazine wurden zwar bereits in den 1940er Jahren synthetisiert, das volle Potential dieser Materialklasse wurde aber erst in den 1990er Jahren wahrgenommen.^[28,29] Die Synthese der Benzoxazine erfolgt durch die Kombination einer Phenol-haltigen Komponente und eines primären Amins mit Formaldehyd.^[18] Häufig werden di- oder multifunktionale Komponenten wie z. B. Bisphenole und Diamine oder Moleküle mit weiteren funktionellen Gruppen eingesetzt, um eine höhere Quervernetzung oder andere gewünschte Funktionalitäten einzubauen.^[30] Für die Bildung des Benzoxazins wurden ein zwei- bzw. dreistufiger Mechanismus vorgeschlagen.^[30,31] In **Abbildung 7** ist die Reaktion der Einfachheit halber jedoch am Beispiel des zweistufigen Mechanismus mit Phenol und Anilin dargestellt. In der ersten Stufe reagiert das Amin mit zwei Äquivalenten Formaldehyd, in einer zweiten Stufe reagiert das Phenol unter Benzoxazin-Ring-Bildung mit

der aminischen Zwischenstufe. In einigen Fällen konnte für das Amin auch eine Hexahydrotriazin-Zwischenstufe nachgewiesen werden.^[32,33]

Stufe 1:



Stufe 2:

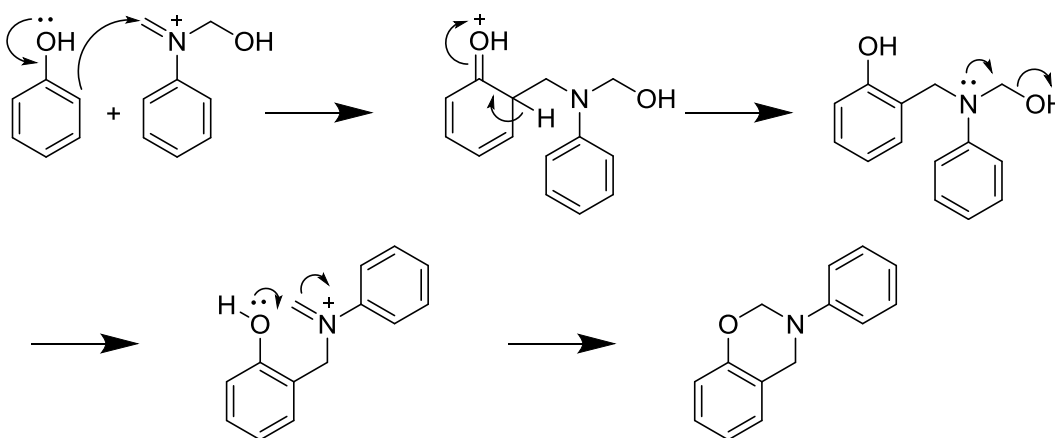


Abbildung 7: Synthese von Benzoxazinen und ihre Polymerisation am Beispiel von Phenol und Anilin mit Paraformaldehyd

Die Ringöffnung erfolgt sehr wahrscheinlich über einen kationischen Mechanismus^[34,35] und im protonierten Zustand konnte eine Ring-Ketten-Tautomerisierung nachgewiesen werden.^[36] Da es eine Vielzahl an vorgeschlagenen Mechanismen gibt, ist in **Abbildung 8** beispielhaft der säurekatalysierte Mechanismus von Dunkers und Ishida dargestellt.^[37]

In den hier gezeigten Beispielen sind monofunktionale Edukte dargestellt. Durch die Verwendung von höherfunktionalen Edukten können auch stark quervernetzte Polymere hergestellt werden. Es wird auch deutlich, dass durch die Verwendung von multifunktionalen Edukten bei der Synthese von Polybenzoxazinen deutlich mehr strukturelle Abwandlungen im Polymergrundgerüst möglich sind. So kann z. B. durch die Verwendung von langkettigen Diaminen wie Polydimethylsiloxanen eine erhöhte Flexibilität eingebracht werden oder auch die Polarität des Polymers stark verändert werden.^[38]

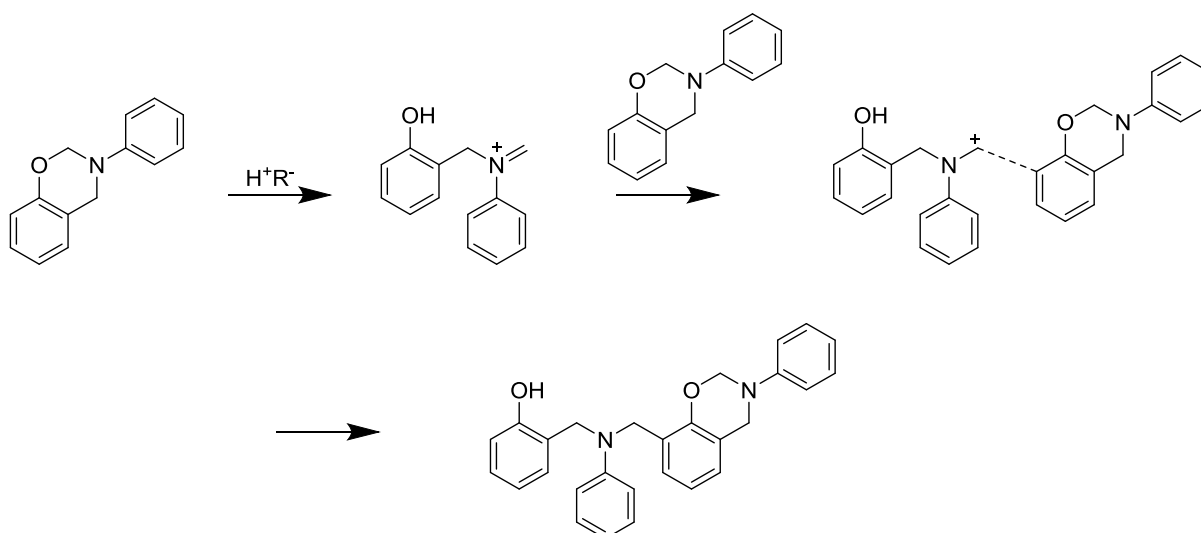


Abbildung 8: Säurekatalysierte Ringöffnungs-Polymerisation nach Dunkers und Ishida.^[37]

2.2 Poröse Materialien

Poröse Materialien treten in der Natur in vielfacher Form auf und begegnen uns auch häufig im Alltag. Die Gründe für die Entstehung und die Verwendung eines porösen Materials sind vielfältig. Durch Einbringen einer Porosität können sich die Materialeigenschaften, wie z. B. Wärmeleitfähigkeit, reaktive Oberfläche, mechanische Stabilität oder Dichte, drastisch ändern. Beispiele aus der Natur sind die Knochen von Vögeln, welche eine hohe Stabilität bei geringem Gewicht aufweisen, oder Lungenbläschen bzw. Schwämme, welche eine hohe interne Oberfläche für Gasaustausch bzw. Nahrungsaufnahme besitzen. Im Alltag werden poröse Materialien häufig als Isolierungs- oder Füllmaterialien verwendet.

Poren im Mikrometerbereich werden häufig als Mikroporen bezeichnet, was jedoch nicht der Definition der IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) entspricht. Die IUPAC orientiert sich bei der Klassifizierung an der Möglichkeit einer Porengrößenbestimmung mittels Stickstoff-Gasadsorption. Alle Poren, die sich hierbei bereits bei der Ausbildung einer Monolage komplett füllen (< 2 nm), werden als Mikroporen bezeichnet. Mesoporen (zwischen 2 nm und 50 nm) werden über einen anderen Mechanismus gefüllt und Poren, die zu groß für eine Charakterisierung mittels Stickstoff-Gasadsorption sind (> 50 nm) werden als Makroporen bezeichnet. Weiterhin werden alle Poren kleiner als ca. 100 nm oft auch als Nanoporen zusammengefasst.^[39]

Bei makroporösen Materialien wird häufig die als Porosität bezeichnete Messgröße angegeben, welche der Quotient von Porenvolumen zu Gesamtvolumen ist (in %). Bei nanoporösen Materialien wird hingegen eher auf die Ergebnisse der Gasadsorptionsmessung zurückgegriffen und neben dem Porendurchmesser die spezifische Oberfläche (BET-Oberfläche) und das spezifische

Porenvolumen (in $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ bzw. $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$) angegeben. Der genaue Mechanismus der Gasadsorption und deren Auswertung ist in **Kapitel 3.1** beschrieben. Bei allen Messmethoden, die auf einer Porenfüllung beruhen, wie Gasadsorption, Quecksilber-Pososimetrie und Porositätsbestimmung mit Butanol, werden nur offene Poren erreicht. Es lässt sich mit diesen Methoden daher keine Aussage über weitere, geschlossene Poren treffen.

Heutzutage können schon aus den unterschiedlichsten Ausgangsstoffen nanoporösen Materialien hergestellt werden. Die Porensysteme können unterschiedliche Ordnungen haben oder ungeordnet vorliegen. Die Poren können unterschiedliche Formen haben und die Porenwände können kristallin oder amorph vorliegen. Auch die Synthese dieser Materialien kann über die unterschiedlichsten Methoden erfolgen. Die Verfahren lassen sich anhand verschiedener Gesichtspunkte einteilen, was hier mit besonderem Hinblick auf Synthesen von porösen Polymeren gezeigt ist (s. **Abbildung 9**).

In einer ersten Stufe unterscheidet man zwischen templatgestützten und templatfreien Verfahren. Bei templatgestützten Verfahren kann weiterhin unterschieden werden, ob sich die Struktur direkt oder indirekt bildet. Entscheidend ist hierbei, ob das Templat stabil ist und mit dem gewünschten Material/dessen Vorstufe direkt befüllt und somit abgebildet werden kann (direkte Templatisierung) oder sich die Struktur erst mit dem gewünschten Material/dessen Vorstufe bildet (indirekte Templatisierung). Bei der direkten Templatisierung kommen somit nur feste Template in Betracht, weshalb diese Methode auch häufig harte Templatisierung (engl. *hard templating*) genannt wird. Bei der Verwendung von weichen Templaten – meist Blockcopolymere (BCP) – spricht man von einer weichen Templatisierung (engl. *soft templating*) und muss weiter unterscheiden, ob das als Templat verwendete Blockcopolymer komplett^[40–42] oder nur ein Block davon^[43–45] entfernt wird, während der andere als poröses Gerüst übrig bleibt. Durch gasförmige Template^[46,47] werden Schäume gebildet und mit flüssigen Templaten können über Emulsionspolymerisationen^[48,49] poröse Polymere hergestellt werden. Template werden, da sie die Poren generieren, häufig auch als Porogen bezeichnet.

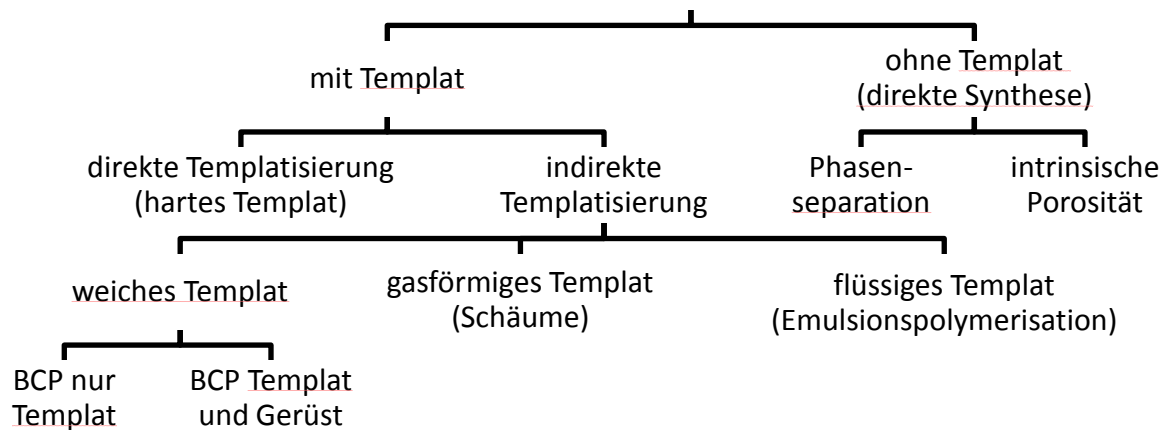


Abbildung 9: Einteilung der wichtigsten Herstellungsmethoden zur Erzeugung von porösen Polymeren.

Jede Synthesemethode hat ihre speziellen Vor- bzw. Nachteile und es würde im Rahmen dieser Arbeit zu weit führen alle aufzuführen. Einige der Methoden, wie z. B. die Templatisierung mit flüssigen oder gasförmigen Templaten, führen zu Materialien mit sehr großen Makroporen. Der Fokus dieser Arbeit liegt jedoch auf der Synthese von mesoporösen Polymeren. In den folgenden Kapiteln werden daher nur die wichtigsten Möglichkeiten vorgestellt, welche sich auch zur Herstellung von mesoporösen Polymeren eignen.

2.2.1 Direkte Templatisierung (Harttemplat-Verfahren)

Bei der direkten Templatisierung wird ein stabiles (hartes) Templat durch ein gewünschtes Material abgebildet. Durch dieses Abformen bzw. Ausgießen des Templats wird folglich ein Negativ der Templatstruktur gebildet. In **Abbildung 10** ist dies an drei unterschiedlichen Beispielen dargestellt, welche die Möglichkeiten dieser Templatisierungsmethode sehr gut aufzeigen. Es lassen sich so durch das Beschichten von kugelförmigen Templaten (Beispiel a) Hohlkugeln herstellen. Im Beispiel b) sind 1-dimensionale Poren nur teilweise befüllt, was zur Bildung von Röhren führt. Eine vollständige Füllung der Poren führt hingegen zur Bildung von Stäben, welche keine eigene Porosität besitzen. Beispiel c) zeigt die Möglichkeit, ein dreidimensional poröses Material herzustellen, anhand eines kolloidalen Kristalls.

An diesen Beispielen wird auch gut die häufig verwendete Unterscheidung zwischen Endo- und Exotemplat verständlich. Endotemplate sind meist molekulare oder supramolekulare Einheiten (s. **Kapitel 2.2.2** Weiches-Templat-Verfahren), jedoch lehnt sich die Definition von Endo- bzw. Exotemplat an die biologische Definition von Endo- bzw. Exoskelett an, wonach ein Endotemplat ein Templat ist, welches als isolierte Einheit von dem Material umgeben wird, während ein Exotemplat als feste Struktur mit Poren dem Material in den Poren als Gerüst dient.^[50] Als Endo-

templat kann somit in **Abbildung 10** das Beispiel a) betrachtet werden, während b) und c) Exo-templates verwenden. Der Unterschied zwischen den Beispielen b) und c) ist die Verbindung der Poren innerhalb des Templats. In Beispiel b) liegen isolierte Poren vor, was zu einem Kollaps der makroskopischen Struktur nach der Templatentfernung führt, während in Beispiel c) ein kolloider Kristall mit einem dreidimensional vernetzten Porensystem vorliegt, wodurch die Struktur auch nach einer Templatentfernung noch dreidimensional ist (inverser Opal) und somit die makroskopische Struktur erhalten bleibt.

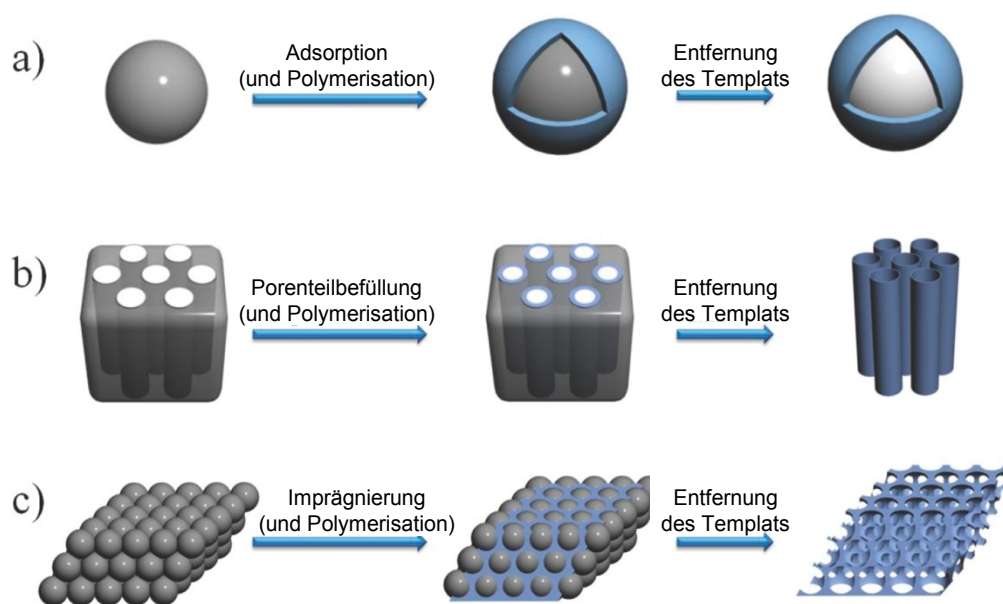


Abbildung 10: Schematische Darstellung der Templatisierung mittels eines harten Templats a) zur Herstellung einer Hohlkugel, b) Röhren und c) einer geordneten Struktur aus einem kolloidalen Kristall. Mit freundlicher Genehmigung adaptiert aus Wu *et al.*^[51] Copyright 2006 American Chemical Society.

Auch zeigt die Abbildung die unterschiedlichen Syntheseschritte während des Templatverfahrens. Im ersten Schritt wird das Templat mit dem Rohmaterial beschichtet bzw. die Poren des Templats befüllt. Anschließend, eventuell nach einem Trocknungsschritt, findet eine *In-situ*-Polymerisation oder Aushärtung des Rohmaterials statt, bevor in einem letzten Schritt das Templat entfernt werden kann. Als Rohmaterialien werden neben Polymeren häufig die entsprechenden flüssigen oder gasförmigen Monomere oder auch Polymer-Vorstufen (Oligomere) verwendet.^[51]

Damit eine gewünschte Templatisierung erfolgreich verläuft, müssen einige Bedingungen erfüllt sein. Erstens sollte ein Polymer ausgewählt werden, das die nötigen chemischen Funktionalitäten und physikalischen Eigenschaften aufweist, welche für die spätere Anwendung relevant sind. Zweitens sollte das Polymernetzwerk stabil genug sein, um die Templatentfernung zu überstehen, ohne dass es zu einer zu starken Porendeformation oder gar einem kompletten Zusammenfallen

des Porensystems führt. Dies bedeutet auch, dass das Polymer bei den Entfernungsbedingungen stabil sein muss. Drittens sollte das Templat die entsprechende inverse Struktur zu dem gewünschten porösen Polymer besitzen und viertens stabil gegenüber dem Polymer bzw. der Imprägnierungslösung sein. Zu guter Letzt müssen die Oberflächeneigenschaften des Templats mit dem Polymer und Monomer kompatibel sein, damit eine vollständige Benetzung des Templats erfolgt und das Templat vollständig abgebildet wird.

Tabelle 1: Auflistung einiger Template und ihrer Entfernungsbedingungen. Links sind anorganische Template aufgeführt und rechts Polymertemplate.^a

Temp-lat	Entfernungsbedingung	Quelle	Temp-lat	Entfernungsbedingung	Quelle
AAO	NaOH oder H ₃ PO ₄	[52–54]	PC	Dichlormethan	[55]
Na ₂ SO ₄	Wasser	[56]	PCL	enzymatisch	[57]
Silica	HF oder NaOH	[58]	PMAA	NaOH/EtOH	[59]
TiO ₂	HF	[60]	PMMA	THF/Aceton	[61]
ZnO	HCl	[62]	PS	Toluol oder THF	[63,64]

^a Abkürzungen: AAO, anodisches Aluminiumoxid; PC, Polycarbonat; PCL, Poly-ε-caprolacton; PMAA, Polymethacrylsäure; PMMA, Polymethylmethacrylat; PS, Polystyrol.

Die Auflistung einiger möglichen Templatmaterialien in **Tabelle 1** zeigt, dass es eine große Auswahl an organischen sowie anorganischen Templaten gibt, welche durch zum Teil sehr milde Behandlungen entfernt werden können. Auch ist die Synthese sehr einfach durchzuführen, da die Struktur des Templats fest vorgegeben ist. Die Notwendigkeit eines Templates wie auch dessen Zerstörung bei der Entfernung macht eine Vergrößerung des Ansatzes umständlich und je nach Templat teuer.

Durch die Vielzahl an Templaten lassen sich auch eine Vielzahl an unterschiedlichen porösen Strukturen herstellen. Mit den meisten Templatmaterialien lassen sich sphärische Partikel herstellen, welche sich in Hohlkugeln oder Inverse-Opal-Strukturen^[64–66] abbilden lassen. Röhrenförmige Strukturen lassen sich mit AAO^[52–54], *Track-etched*-Membranen^[55] oder Nanofasern^[56,62] herstellen. Bei anderen Strukturen ist die Auswahl an Templatmaterialien jedoch meist auf Silica beschränkt. Die Strukturierung von Silica mit weichen Templaten (Blockcopolymeren)^[67,68] oder über das Sol-Gel-Verfahren bzw. Phasenseparation^[69,70] ist sehr gut erforscht, wodurch eine große Auswahl an Silica-Templaten zur Verfügung steht.

Die direkte Templatisierung wird schwierig, wenn das abgebildete Material eine gewisse makroskopische Größe bei gleichzeitiger Homogenität des Porensystems haben soll. Hierzu muss das

Templat die gleiche Größe und Homogenität aufweisen. Das Templat muss dementsprechend auch in monolithischer Form oder als Film hergestellt werden können, da Anordnungen von Partikeln, wie es z. B. bei einem kolloidalen Kristall der Fall ist, durch Schrumpfung Risse bilden, was die Homogenität des Materials bzw. die makroskopische Größe reduziert.^[71–73]

2.2.2 Indirekte Templatisierung (Weichtemplat-Verfahren)

Die indirekte Templatisierung wird auch häufig als Selbstanordnungsmechanismus bezeichnet, da das Templat die gewünschte Struktur erst während der Materialsynthese annimmt, sich folglich von selbst anordnet. Die Template werden bei dieser Templatisierungsart daher auch als strukturdirektierende Agenzien (SDAs) bezeichnet und bestehen meist aus Blockcopolymeren, welche hybride Makromoleküle sind, die aus mindestens zwei unterschiedlichen, kovalent miteinander verbunden Blöcken bestehen. Durch thermodynamische Unverträglichkeit der beiden Blöcke und ihre kovalente Verbindung erfolgt eine Phasenseparation der Blöcke auf der Nanometerskala, was als Mikrophasenseparation bezeichnet wird.^[74]

Um mittels Mikrophasenseparation poröse Materialien zu erhalten, gibt es zwei Möglichkeiten. Eine Möglichkeit ist, dass das BCP mit einer weiteren Komponente umgesetzt und anschließend zur Porengeneration komplett entfernt wird. Die andere Möglichkeit ist, dass das BCP zur Strukturbildung und als Quelle für das daraus resultierende poröse Material dient. Bei dieser Möglichkeit können die Poren auf unterschiedliche Arten generiert werden. Dies kann erfolgen durch (1) selektive Entfernung eines der Blöcke des BCPs, (2) durch Entfernung von weiteren zugegebenen Komponenten, z. B. Monomeren eines der Blöcke, (3) durch das selektive Quellen eines der Blöcke und (4) durch das selektive Quervernetzen von dynamischen, selbstangeordneten BCP-Vesikeln zur Erzeugung von Polymerhohlkugeln.^[51]

Im Folgenden wird auf einige dieser Möglichkeiten genauer eingegangen, wobei die Porengeneration durch Aufquellen sowie die Erzeugung von Polymer-Hohlkugeln eher exotische Varianten und für Anwendungen im Rahmen dieser Arbeit nicht relevant sind, weshalb diese Varianten nicht näher betrachtet werden.

Die ersten nanoporösen Materialien, die durch eine indirekte Templatisierung mit SDA hergestellt wurden, waren 1992 die porösen M41S-Phasen, bei welchen Silica-Materialien mittels quaritären Ammonium-Tensids ($C_nH_{2n+1}(CH_3)_3NX$, $X = Cl$ oder Br und $n = 8–16$) strukturiert wurden.^[75,76] Die ersten auf diese Art hergestellten nanostrukturierten Polymere wurden 2001 von der Arbeitsgruppe um Ikkala durch die Strukturierung von sauer katalysiertem Phenol-Formaldehyd-Harz mit dem Blockcopolymer P2VP-PI realisiert.^[77] Im Jahr 2005 wurde von der Arbeitsgruppe

um Zhao erstmals die Synthese poröser Phenol-Formaldehyd-Harze (basisch katalysiert) mit kommerziell erhältlichen Triblockcopolymeren (als Poloxamer oder Pluronic® bezeichnet, PEO-PPO-PEO) als SDAs veröffentlicht.^[78,79]

Damit eine derartige Strukturierung erfolgreich ist, müssen einige Bedingungen erfüllt sein. Erstens muss ein Teil des SDAs, meist ein ionisches Tensid wie CTAB oder ein amphiphiles BCP, mit der Vorstufe des Polymers, Silicas o. ä. interagieren, damit sich eine supramolekulare Struktur bilden kann. Zweitens muss sich die entsprechende Vorstufe weiter vernetzen lassen, ohne die supramolekulare Struktur zu zerstören, und drittens muss das SDA ohne Strukturverlust bzw. Strukturzerstörung entfernt werden können, wodurch die Poren generiert werden.^[51]

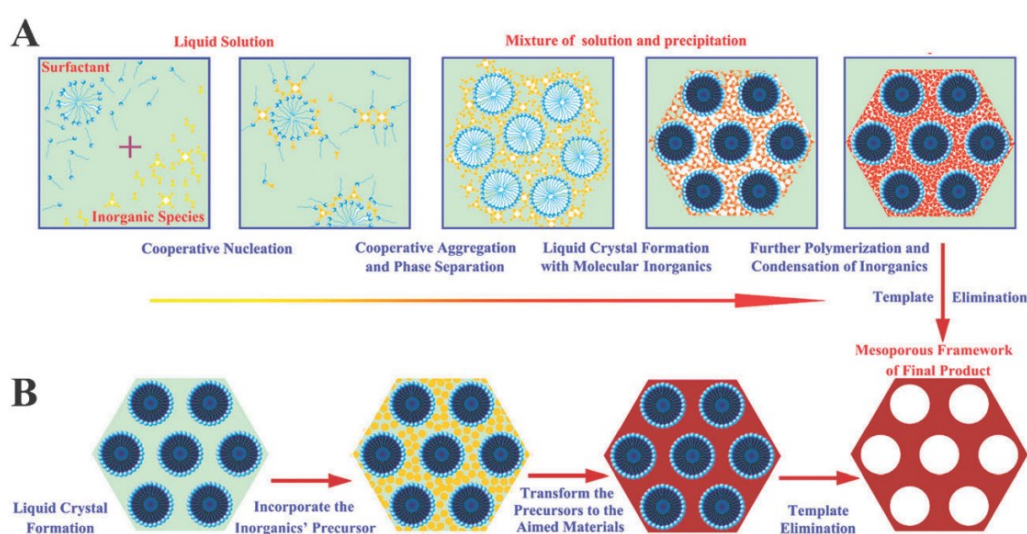


Abbildung 11: Schematische Darstellung der Anordnung der SDAs mit einer Festkörpervorstufe eines hexagonal strukturierten Materials, nach A) dem kooperativen Flüssigkristall-Templat-Mechanismus und B) dem echten Flüssigkristall-Templat-Mechanismus. Mit freundlicher Genehmigung adaptiert aus Li *et al.*^[80] Copyright 2013 The Royal Society of Chemistry (RSC).

Der Mechanismus, durch welchen das strukturierte Material gebildet wird, verläuft über eine Flüssigkristall-Zwischenstufe. Es wird hierbei zwischen dem echten und dem kooperativen Flüssigkristall-Mechanismus unterschieden. Bei dem echten Flüssigkristall-Mechanismus (Pfad B) in **Abbildung 11** ist die Konzentration an SDA in der Lösung groß genug, um unter den gegebenen Umständen bereits ohne Zugabe der Materialvorstufe eine flüssigkristalline Phase auszubilden. Dagegen kann bei dem kooperativen Flüssigkristall-Mechanismus die Anordnung auch bei geringeren SDA-Konzentrationen stattfinden, da eine Strukturierung hier in Verbindung mit der Materialvorstufe erfolgt (Pfad A) in **Abbildung 11**.^[81–83]

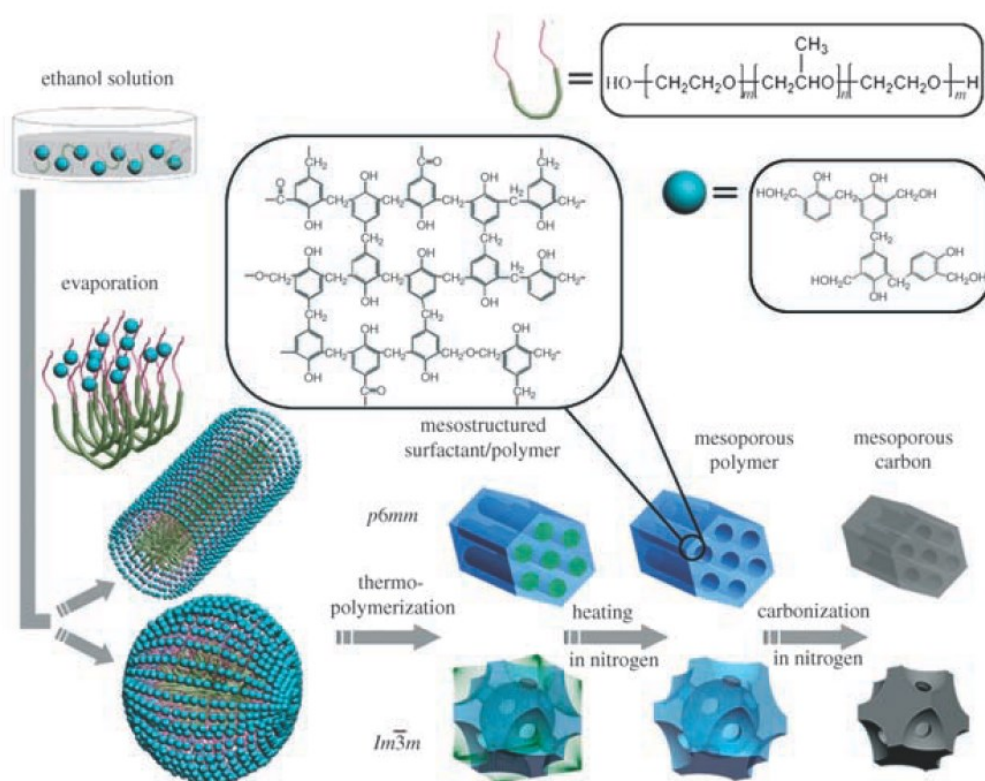


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Synthese von porösen Polymeren bzw. Kohlenstoffen nach Zhao et al.[79] Copyright © 2005 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Diese Einteilung in den echten und den kooperativen Flüssigkristall-Mechanismus erfolgt meist für poröse Materialien, welche in einer Lösung hergestellt werden. Als häufigster Vertreter ist hier das mittels Sol-Gel-Verfahren synthetisierte Silica zu nennen. Poröse Polymere lassen sich seltener über eine solche Synthese in Lösung herstellen. Die Arbeitsgruppe um Zhao hat für eine Synthese eines porösen Phenol-Formaldehyd-Harztes mit PEO-PPO-PEO als SDA einen kooperativen Anordnungsmechanismus vorgeschlagen.^[78] Da die Wechselwirkungen zwischen den Polymervorstufen und den SDA geringer sind, als dies bei den Vorstufen anorganischer Materialien der Fall ist, ist es die gängige Variante, durch Eindampfen der Reaktionslösung die Konzentrationen zu erhöhen (Überschreitung der kritischen Mizellenbildungskonzentration) und so die Bildung eines SDA-Vorstufen-Komposits zu fördern. Vorteile dieser Methode sind u.a., dass mit einer verdünnten Lösung begonnen wird, in welcher sich die Materialvorstufe wie auch das Tensid leichter homogenisieren lassen und die Lösung kann in die, für das finale Polymer gewünschte, Form gebracht werden. Dieses als EISA (*evaporation-induced self-assembly*) bezeichnete Verfahren wurde erstmals von den Arbeitsgruppen von Ozin^[84,85] und Brinker^[86] zur Synthese von porösen Silica-Filmen verwendet und später durch die Arbeitsgruppen um Dai^[87] (PS-P4VP mit Resorcin-Formaldehyd-Harz) und Zhao^[88] (PEO-PPO-PEO mit Phenol-Formaldehyd-Harz) auf die

Synthese von porösen Polymerfilmen übertragen. Die zur Strukturierung nötigen Wechselwirkungen erfolgen hierbei durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den phenolischen Hydroxygruppen und der P4VP- bzw. PEO-Phase des SDA. Nach der Entfernung des Lösungsmittels durch Eindampfen wird die Polymerphase thermisch bzw. durch Zugabe von Formaldehyd im Falle des Resorcin-Harzes polymerisiert, wodurch die gebildete Struktur verfestigt wird und das SDA zur Porengeneration ohne Strukturverlust entfernt werden kann. In **Abbildung 12** ist dies schematisch dargestellt. Eine thermisch induzierte Polymerisation ist sehr hilfreich, da so keine weiteren Stoffe hinzugegeben werden müssen, durch die die gebildete Struktur zerstört werden könnte.

Der genaue Mechanismus der Selbstanordnung ist jedoch noch nicht vollständig erforscht und mehrere Arbeitsgruppen konnten zeigen, dass nicht in jeder Synthese, in welcher die Reaktionslösung eingedampft wurde, auch ein EISA-Prozess stattfindet. Bei dünnen, per Tauchbeschichtung (engl. *dip coating*) hergestellten, mesostrukturierten Silica-Filmen wird bei der Verdampfung des Lösungsmittels von einem Konzentrationsgradienten innerhalb des Lösungsmittelfilms ausgegangen, in welchem ein Übergang von einem ungeordneten zu einem geordneten System stattfindet. Dies tritt in der letzten Stufe der Lösungsmittelverdampfung ein und hängt neben dem CTAB/TEOS-Verhältnis auch am Kondensationsgrad der Silica-Spezies.^[89] Ein geordnetes System mit Fernordnung tritt hierbei ein, wenn die kritische Mizellbildungskonzentration überschritten wurde und sich ein lyotroper Flüssigkristall ausbildet. Weiterführende Arbeiten von Gibaud *et al.*, welche ebenfalls an einem CTAB-TEOS-Komposit aus einer EtOH/H₂O-Lösung durchgeführt wurden, haben gezeigt, dass auch die Verdampfungsgeschwindigkeit einen großen Einfluss auf die resultierende Struktur hat,^[90] da sie entscheidend ist für den Konzentrationsgradienten innerhalb des Films, durch welchen die Strukturierung hervorgerufen wird. Der Anordnungsprozess wird in diesem Fall als ECSA (engl. *evaporation-controlled self-assembly*) bezeichnet, da die Selbstanordnung durch die Verdampfung nicht nur induziert, sondern sogar kontrolliert werden kann. So kann z. B. die Bildung einer kubischen Phase begünstigt werden. Gibaud *et al.* konnten außerdem zeigen, dass in dem Film unterschiedliche Strukturen in Abhängigkeit von der Konzentration, d. h. der Entfernung zur Filmoberfläche, nebeneinander vorliegen können, wobei die Phase mit der höchsten Symmetrie an der Oberfläche des Films vorliegt.^[90] Dies ist auf die Struktur des lyotropen Flüssigkristalls zurückzuführen, welcher von der Konzentration abhängt. An der Filmoberfläche herrscht durch die Verdampfung des Lösungsmittels die höchste Konzentration.

Der Anordnungsmechanismus von PEO-PPO-PEO und Phenol-Formaldehyd-Harz wurde von der Arbeitsgruppe um T. Bein näher untersucht und es wurde festgestellt, dass die Selbstanordnung in diesem Komposit nicht wie weithin angenommen während der Verdampfung des Lösungsmittels stattfindet, sondern vielmehr erst während der Thermopolymerisation. Als Anordnungsmechanismus wurde daher ein als TISA (*thermally-induced self-assembly*) bezeichneter temperaturinduzierter Prozess vorgeschlagen.^[91] Dies ähnelt dem in der Nanostrukturierung von Polymeren auch häufig auftretenden RIMPS-Prozess (*reaction-induced microphase separation*), bei welchem beide Blöcke des Blockcopolymers mit der Polymervorstufe mischbar sind und erst reaktionsbedingt eine Mikrophasenseparation stattfindet, was sich z. B. in einer Abhängigkeit von der Thermopolymerisationstemperatur bzw. -dauer äußert.^[92–94]

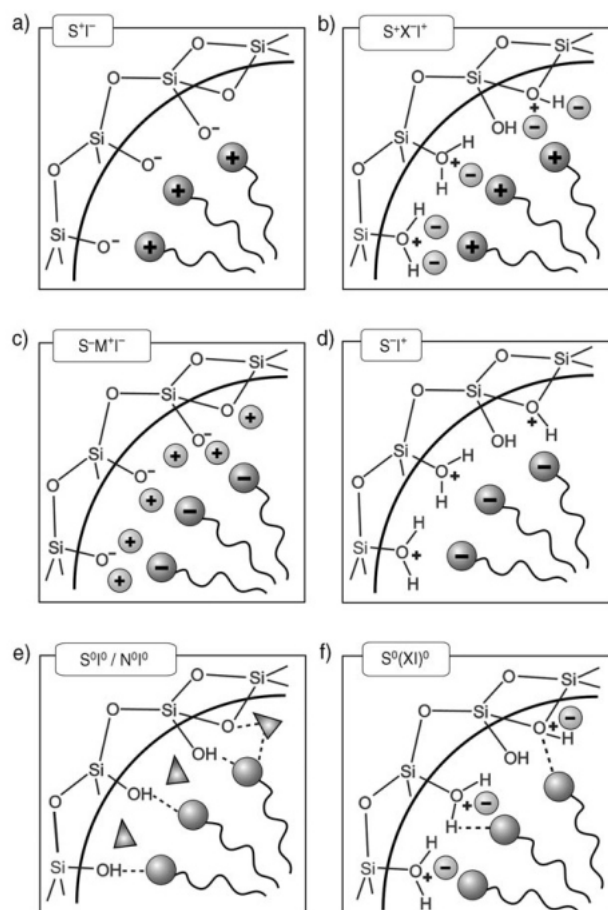


Abbildung 13: Mögliche Wechselwirkungsmechanismen zwischen dem Tensid (S vom engl. “*surfactant*”) und zu strukturierendem Material. In dieser Abbildung am Beispiel von Silica dargestellt, weshalb das Material mit I vom engl. “*inorganic species*” abgekürzt wird. Mögliche Mediatoren können kationisch (M⁺), anionisch (X⁻, meist Halogene) oder neutral (N) sein. Mit freundlicher Genehmigung aus Hofmann *et al.*^[81] Copyright 2006 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Welche Wechselwirkungen bei der Selbstanordnung in einem nanostrukturiertem Polymer genau auftreten wird meist nicht näher untersucht. Da bei der Synthese von nanostrukturierten Polymeren meist ungeladene Blockcopolymere als strukturdirektierendes Agens eingesetzt werden, welche

über Wasserstoffbrückenbindungen – und somit nach dem S^0I^0 -Mechanismus (**Abbildung 13 e**)) - wechselwirken.^[95] Unter stark sauren Bedingungen liegen die Ethylenoxid- wie auch die Phenol-Gruppen protoniert vor, wodurch die Anordnung nach einem S^+XI^+ -Mechanismus (**Abbildung 13 b**)) abläuft. Hierbei kann Cl^- als Mediator dienen.^[95] Versuche über den S^+I^- -Mechanismus (**Abbildung 13 a**)) poröse, geordnete Polymere zu erzeugen war nicht erfolgreich.^[96,97] Dies ist hauptsächlich auf zwei Faktoren zurückzuführen. Zum einen fällt das Polymer-Mizellen-Komposit auf Grund der starken Wechselwirkungen unkontrollierbar schnell aus und zum anderen ist es schwierig das Templat ohne Zerstörung der Porenstruktur zu entfernen.^[95]

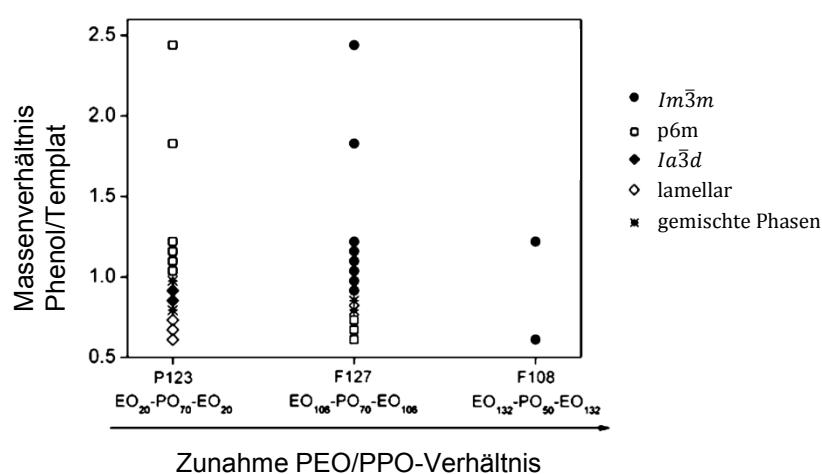


Abbildung 14: Erhaltene Strukturen bei Variation des eingesetzten Polymer zu Templat-Verhältnisses bzw. der Templatzusammensetzung des PEO-PPO-PEO/Phenol-Formaldehyd-Harz-Komposits. Mit freundlicher Genehmigung adaptiert aus Meng *et al.*^[88] Copyright 2006 American Chemical Society.

Unabhängig vom zu Grunde liegenden Mechanismus hat diese Variante des Eindampfens der Lösung den Vorteil, dass das poröse Material anschließend nicht in Pulverform, sondern als Film vorliegt, was ein breiteres Anwendungsspektrum ermöglicht. Auch lassen sich durch eine Variation des eingesetzten Polymer zu Templat-Verhältnisses bzw. der Templatzusammensetzung einfach unterschiedliche Strukturen realisieren (s. **Abbildung 14**). Diese mit einem weichen Templat über eine indirekte Strukturierung hergestellten porösen Polymere haben gegenüber der direkten Templatierung mit einem harten Templat den Vorteil, dass sich Materialien mit größeren Abmessungen (z.B. zusammenhängende Filme) herstellen lassen, welche trotzdem eine homogene Strukturierung aufweisen. Durch den Wegfall der Herstellung des harten Templats ist diese Methode außerdem deutlich effizienter.

Auch wenn mittlerweile mit PEO-PPO-PEO Templaten strukturierte poröse Resorcin-,^[98] Harnstoff-Phenol-,^[41] Melamin-^[40] und Phloroglucin-Formaldehyd-Harze^[99–101] bekannt sind, so sind

Formaldehyd-Harze bezüglich ihrer Strukturierbarkeit bisher die deutlich besser untersuchten Polymere. Zwar sind noch poröse Materialien aus den ebenfalls thermisch aushärtbaren Polybenzoxazinen mit PEO-PCL^[94] oder strukturiertes Polystyrol-co-divinylbenzol^[102] bekannt, jedoch gibt es nur wenige dieser Ausnahmen. Die im Vergleich mit porösen Formaldehyd-Harzen schlechtere strukturelle Ordnung dieser Materialien sowie die geringe Anzahl an weiteren Beispielen zeigt, dass es sehr komplex ist, die richtigen Parameter für eine erfolgreiche Strukturierung zu finden. Einige Beispiele sind in **Tabelle 2** gegenübergestellt.

Tabelle 2: Auflistung der wichtigsten Templat-Polymer-Kombinationen und die daraus resultierenden Strukturen sowie Porositätseigenschaften.

Templat ^a	Polymer ^a	Struktur	d_{Pore} / nm	S_{BET} / $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	Quelle
PEO-PPO-PEO (F127)	PF	$p6m$	5.4	430	[88]
	PF	$1m\bar{3}m$	6.6	360	[88]
	RF	$p6m$	7.4	624	[98]
	PgF	2D	7.0	474	[101]
	UPF	$p6m$	3.6	420	[41]
	UPF	$1m\bar{3}m$	3.1	385	[41]
	MF	$p6m$	7.8	258	[40]
PEO-PPO-PEO (P123)	PF	$p6m$			[88]
	PF	$1a\bar{3}d$	3.1	130	[88]
	PF	lamellar			[88]
PEO-PPO-PEO (F108)	PF	$1m\bar{3}m$			[88]
	RF	$1m\bar{3}m$	6.3	413	[103]
PS-P4VP	PF	$p6m$		557	[104]
	RF	$p6m$			[87]
PPO-PEO-PPO (17R4, 25R4)	PAN		6.7–10.6	337–502	[105]
PEO-PCL	PHO-a	ungeordnet/ $p6m$	11.5–28.6	9–406	[94]
PLA-CTA	P(S-co-DVB)	bikontinuierlich	11–50	85–193	[102]

^a MF: Melamin-Formaldehyd-Harz, PgF: Phloroglucin-Formaldehyd-Harz, PLA-CTA: Polymilchsäure-Makrokettentransferagens, P(S-coDVB): Polystyrol-co-divinylbenzol, UPF: Harnstoff-Phenol-Formaldehyd-Harz.

Die bereits erwähnte alternative Möglichkeit ist die Herstellung eines porösen Polymers durch eine reine BCP-Selbstanordnung ohne Zugabe eines weiteren Polymers. Hierzu wird eine Kom-

ponente des BCP entfernt, während eine weitere als Strukturgerüst fungiert. Zum Teil wird auch als weitere Komponente das Homopolymer eines der Blöcke hinzugegeben, welches als Opferkomponente dient. Diese Methode der reinen BCP-Selbstanordnung wird analog zu der bereits beschriebenen Selbstanordnung des BCP mit einem weiteren Polymer meist zur Synthese dünner Filme verwendet. Die Vergrößerung der Oberfläche durch Ausgießen oder Rotationsbeschichten auf ein Substrat verringert die Trocknungsdauer. Da die Anordnung jedoch erst durch die Lösungsmittelgradienten beim Trocknen eintritt, kann ein thermischer Temperschnitt oder ein Aufquellen mit einem entsprechenden Lösungsmittel für eine bessere Ordnung sorgen.^[106]

Generell ist es für spätere Anwendungen wünschenswert, die Porengröße und die Porenstruktur mit möglichst weitreichender Ordnung der Anwendung entsprechend einstellen zu können. Es wird daher viel auf diesem Gebiet geforscht und neben den Diblockcopolymeren werden z. B. auch Polymere mit mehr Blöcken, Polymerbürsten und kompatible Additive eingesetzt, um das Anwendungsgebiet dieses vielseitigen Systems noch zu erweitern.^[51] Um dies zu erreichen, müssen jedoch einige grundsätzliche Voraussetzungen gegeben sein. Primär müssen die zwei oder mehr Blöcke des Polymers thermodynamisch unverträglich sein, damit eine Mikrophasenseparation eintritt. Zweitens muss die Opferkomponente leicht zu entfernen sein, ohne die Strukturierung und Porosität des restlichen Materials anzugreifen. Drittens muss das resultierende Netzwerk thermisch und mechanisch stabil sowie lösungsmittelresistent sein. Häufig ist eine Quervernetzung der netzwerkbildenden Komponenten hilfreich. Neben diesen grundlegenden Voraussetzungen müssen für eine erfolgreiche Synthese mit der gewünschten Struktur noch einige Parameter optimiert sein. Das Polymer sollte eine geringe Dispersität aufweisen, d. h. eine gewichtsmittelte zu anzahlgemittelte Molmasse $M_w/M_n < 1.2$, um eine gut geordnete Struktur zu bilden.^[51] Weitere wichtige Faktoren sind das Molekulargewicht,^[107,108] die molekulare Architektur^[109,110] und das Verhältnis der Blockgrößen.^[108,111] Auch die Prozessbedingungen sollten optimiert sein, insbesondere die Wahl des Lösungsmittels, des Substrates und der Trocknungs- bzw. Aushärtungsbedingungen.^[51] Durch Optimierung dieser Parameter lassen sich poröse Polymere mit verschiedenen Strukturen und Porositätseigenschaften aus den unterschiedlichsten Ausgangspolymeren herstellen.

Inwiefern das Molekulargewicht und das Verhältnis der Blockgrößen die sich bildende Struktur beeinflussen, ist am Beispiel eines Diblockcopolymers in **Abbildung 15** schematisch gezeigt. Ist der Volumenanteil an Polymer A gering verglichen mit Polymer B, bilden sich sphärische Mizellen von Polymer A in Polymer B. Wird der Anteil an Polymer A erhöht, reduziert sich die Oberflächenkrümmung der Mizelle und es bilden sich zylindrische Poren aus. Sind die Anteile unge-

fähr gleich, dann bildet sich eine lamellare Struktur. Eine geordnete bikontinuierliche Struktur wird nur manchmal in einem kleinen Bereich dazwischen ausgebildet, wenn die Zusammensetzung und das Molekulargewicht des BCPs stimmen.^[51,112]

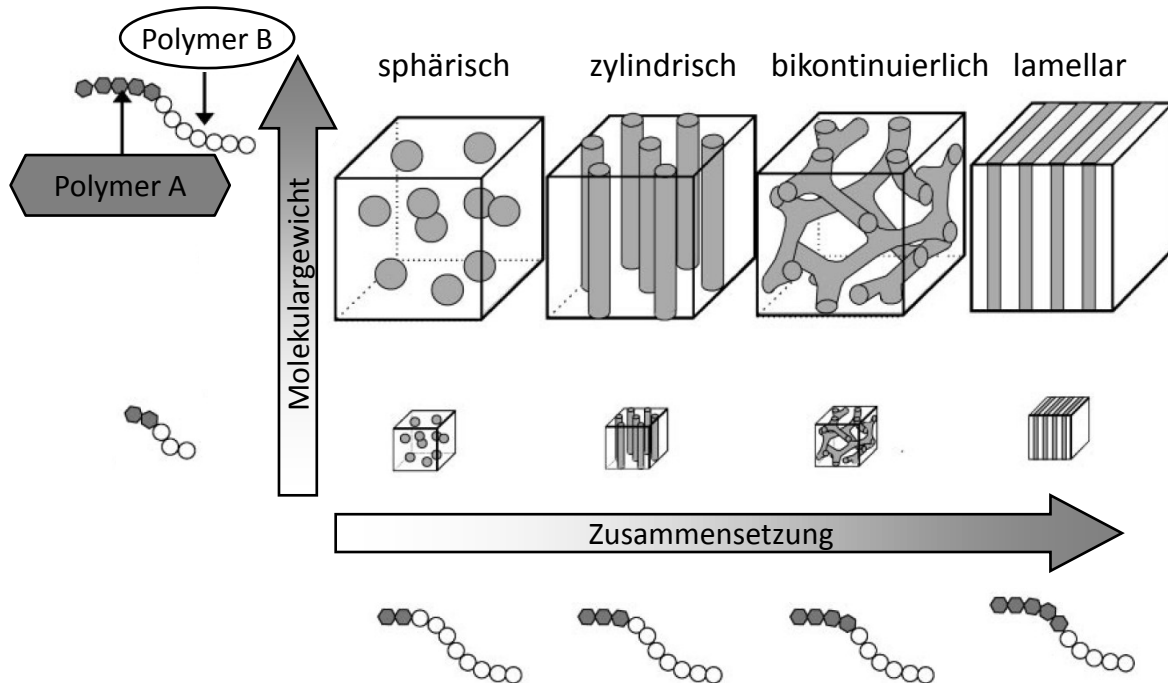


Abbildung 15: Typische Strukturen eines AB-Diblockcopolymers in Abhängigkeit vom Molekulargewicht und den Verhältnissen der Blöcke. Abbildung nach Asakawa *et al.*^[108]

Eine Vergrößerung des Molekulargewichts vergrößert lediglich die Struktur. Es zeigt sich, dass die maximale Porengröße ca. 50 nm beträgt, da für die Erzeugung größerer Poren die BCPs sehr groß sein müssen, was zu Verknäuelungen und einer sehr langsamen Anordnungs-Kinetik führt.^[51,113] Dies ist auch an den exemplarisch aufgeführten Beispielen in **Tabelle 3** erkennbar, welche meist Porengrößen deutlich unter 50 nm aufweisen. Größere Poren lassen sich durch die Selbstanordnung von anders aufgebauten Polymeren, z. B. Polymerbürsten, einfacher realisieren, wobei die Ordnung hier geringer ist.^[109]

Abschließend lässt sich zur indirekten Templatisierung (Verwendung eines weichen Templats) zusammenfassen, dass sich hierüber poröse Polymere mit einer schmalen Porengrößenverteilung, unterschiedlichen Porenstrukturen und weitreichender Ordnung herstellen lassen. Diese werden meist in Form eines Films dargestellt, was ebenfalls Vorteile bieten kann. Als Nachteile zeigen sich jedoch erneut Schwierigkeiten bei der Ansatzvergrößerung und die eingesetzten SDAs sind häufig teuer oder nicht kommerziell erhältlich. Zur Herstellung von gut geordneten porösen Polymeren mit einer engen Porengrößenverteilung erfordert die Synthese dieser BCPs ein hohes

Maß an Expertise und spezielles Laborequipment. Im Regelfall sind die eingesetzten SDAs auch nicht wiederverwendbar und es lassen sich nur Poren zwischen ca. 5 nm und 50 nm herstellen.

Tabelle 3: Auflistung einiger BCPs und der daraus resultierenden Strukturen sowie Porositätseigenschaften.

BCP ^a	Opfer- komponente	Ätz- bedingungen	Struktur	d _{Pore} / nm	Quelle
PS-PLA	PLA	NaOH/HI	<i>p6m</i>	10	[114]
			helical	18	[115]
			<i>1a3d</i>	12	[112]
PS-PEO	PEO	HI/thermisch	<i>p6m</i>	15	[116]
			<i>1a3d</i>	10	[112]
PEO-PMMA-PS	PMMA	UV	<i>p6m</i>	10–15	[117]
PS-PMMA	PMMA	UV	<i>p6m</i>	17	[118]
PE-PS	PS	Salpetersäure	bikontinuierlich	5–30	[119]
PI-PS/PI, PS	PS-Homopolymer	Hexan	bikontinuierlich	43	[120]
PLA-LPE-PLA	PLA	NaOH	bikontinuierlich	24–38	[121]

^a LPE: lineares Polyethylen

2.2.3 Phasenseparation

Mittels eines Phasenseparationsmechanismus lassen sich meso- sowie makroporöse Materialien herstellen. Häufig wird dies zur Herstellung von porösen Polymeren angewandt, jedoch ist es auch möglich, über einen Phasenseparationsmechanismus poröse anorganische Materialien wie z. B. poröse Silicamaterialien herzustellen.^[122]

Zur Herstellung eines porösen Materials (s. **Abbildung 16**) muss im ersten Schritt eine homogene Mischung aus mindestens zwei Materialien vorliegen. Im Fall der Synthese poröser Polymere ist dies meist ein Polymer oder eine Vorstufe in einem geeigneten Lösungsmittel, es kann jedoch auch eine Mischung aus zwei unterschiedlichen Polymeren sein.^[123] In den Phasendiagrammen in **Abbildung 17** ist dies als stabiler Bereich gekennzeichnet. Bedingt durch einen äußeren Einfluss kann im zweiten Schritt eine Entmischung auftreten. Dies kann durch verschiedene Faktoren ausgelöst werden. Bei einer thermisch induzierten Phasenseparation (TIPS, engl. *thermally-induced phase separation*) wird der stabile Bereich im Phasendiagramm durch ein Absenken der Temperatur verlassen. Ab Überschreiten der ersten Linie (Koexistenzkurve oder Binodale) *kann* eine Phasenseparation auftreten (metastabiler Bereich), während nach Überschreiten der zweiten Linie (Stabilitätskurve bzw. Spinodale) eine spontanen Phasenseparation eintreten *muss*, da die Löslich-

keit des Polymers bei der Temperatur nicht mehr gegeben ist (**Abbildung 17** links, physikalisches Kühlen). Alternativ kann auch eine Phasentrennung auftreten, wenn durch äußere Faktoren die Bereiche im Phasendiagramm verschoben werden (**Abbildung 17** Mitte, chemisches Kühlen). Hierbei wird nicht die Temperatur verändert, sondern durch äußere Einflüsse verschiebt sich stabile bzw. der instabile Bereich im Phasendiagramm, wodurch die Lösung sich nun im instabilen Bereich befindet und die Löslichkeit des Polymers nicht mehr gegeben ist. Da dies chemisch und nicht thermisch induziert ist, jedoch den gleichen Effekt hat wie das thermische Kühlen, spricht man von chemischem Kühlen. Diese Reduzierung der Löslichkeit des Polymers kann z. B. durch eine Veränderung des Lösungsmittels (Eintauchen in ein Lösungsmittel, in dem das Polymer eine geringere Löslichkeit aufweist, was zu einem Ausfällen des Polymers führt; NIPS, engl. *nonsolvent-induced phase separation*)^[124] oder durch Veränderung des Polymers (Erhöhung der Molmasse durch weitere Polymerisation, PIPS bzw. CIPS, engl. *polymerisation- bzw. chemically-induced phase separation*) hervorgerufen werden. Das Phasendiagramm einer polymerisationsinduzierten Phasenseparation lässt sich daher auch in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad (**Abbildung 17** rechts) darstellen.

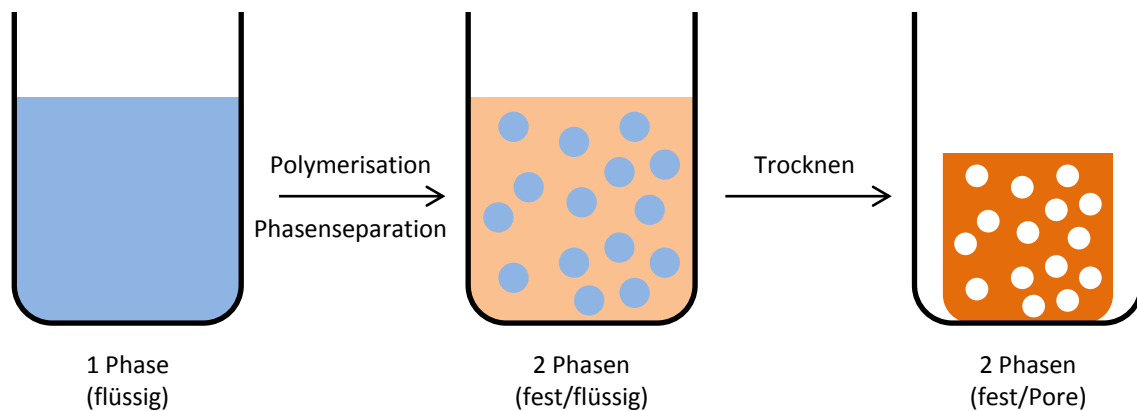


Abbildung 16: Schematische Darstellung des generellen Ablaufs einer Phasenseparation zur Herstellung poröser Materialien. Die homogene Phase im ersten Schritt (links) besteht hierbei aus mindestens zwei Komponenten (Lösungsmittel und Edukt) welche sich durch die Polymerisation in zwei Phasen (Mitte), bestehend aus dem Produkt (hellorange) und dem Lösungsmittel (blau), aufteilt. Durch anschließendes Trocknen (rechts) kann das Lösungsmittel entfernt und die Poren freigelegt werden. Abbildung angelehnt an Kiefer *et al.*^[125]

Nach vollständiger Entmischung muss im dritten Schritt die eine Phase, meist ein Lösungsmittel, entfernt werden, um die Porosität zugänglich zu machen. Abhängig von der Trocknungsmethode werden die resultierenden Materialien als Xerogele, Aerogele oder Cryogele bezeichnet.^[25] Xerogele sind Materialien, welche unter atmosphärischen Bedingungen getrocknet wurden. Hierdurch treten starke Kapillarkräfte auf, weshalb das Material eine gewisse strukturelle Stabilität aufweisen muss, um die Porosität zu erhalten. Dies wird durch die Verwendung einer überkritischen oder

einer Gefriertrocknung vermieden, wodurch die resultierenden Materialien (Aerogele bzw. Cryogele) weniger stark schrumpfen und auch weniger stabile Polymere eingesetzt werden können. Aerogele zeigen gegenüber Xerogelen die besseren Porositätseigenschaften, sind jedoch auf Grund des überkritischen Trocknungsschrittes kosten- und aufwandsintensiver. Eine konvektive Trocknung unter atmosphärischen Bedingungen ist hingegen zeitintensiver, kann jedoch z. B. durch Erhitzen mittels Mikrowellenstrahlung deutlich verkürzt werden.^[26]

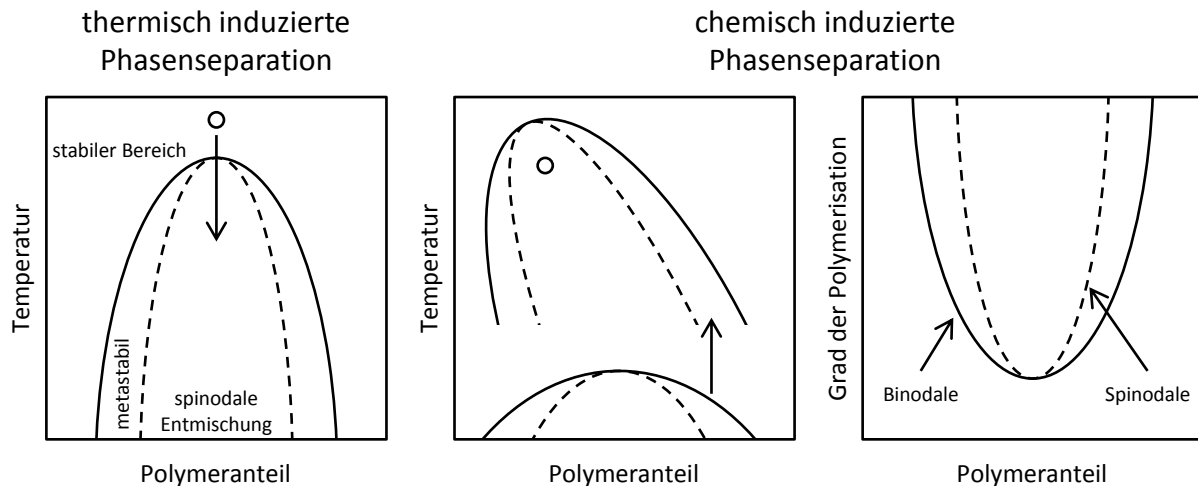


Abbildung 17: Phasendiagramme für thermisch induzierte (links) und chemisch induzierte Entmischungsprozesse (Mitte und rechts). Die Binodale und Spinodale sind hierbei als durchgezogene bzw. gestrichelte Linie dargestellt. Abbildung nach Nakanishi^[122] (links und Mitte) und Kiefer et al. ^[125] (rechts).

Der Mechanismus, der einer erfolgreichen Phasenseparation und somit der Synthese eines porösen Materials zugrunde liegt, ist abhängig von der Zusammensetzung der Ausgangslösung. Ist diese so gewählt, dass nach Einleiten der Phasenseparation das System nur die Koexistenzkurve (Binodale) überschreitet – d. h. das System im metastabilen Bereich liegt (s. **Abbildung 17**) – tritt eine sehr langsame Phasenseparation auf. Dieser Mechanismus wird als Keimbildung und Wachstum (engl. *nucleation-growth mechanism*) bezeichnet, da auf Grund von Fluktuationen in der Lösungszusammensetzung auf mikroskopischer Ebene sich erst Keime bilden, welche anschließend wachsen.^[122] Die Energiebilanz des Systems wird hierbei von zwei Faktoren beeinflusst. Dem Energiegewinn durch eine Vergrößerung des Volumens steht die Energie entgegen, die aufgebracht werden muss, um die Oberfläche der zweiten Phase zu vergrößern. Als Resultat bildet sich eine sphärische Struktur, da diese das beste Volumen-zu-Oberflächen-Verhältnis besitzt.^[125] Bereits durch geringe Veränderungen des Systems, z. B. der Temperatur, oder durch Verunreinigungen kann es zu einem Abweichen von einer sphärischen Struktur kommen.^[122] Sind die Bedingungen passend gewählt, dann können diese Partikel verwachsen und ein stabiles dreidimensionales Gerüst bilden, welches nach der Entfernung des Lösungsmittels eine Porosität aufweist.

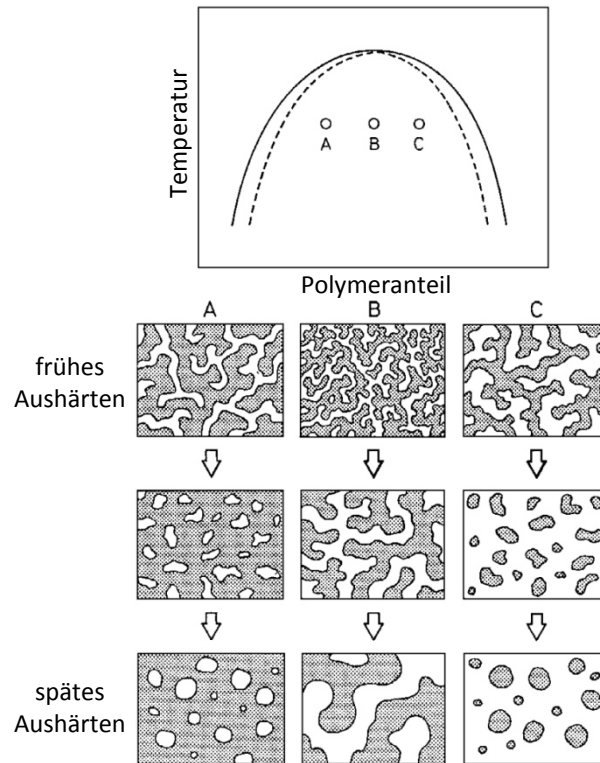


Abbildung 18: Unterschiedliche sich bildende Strukturen in Abhängigkeit vom Aushärtungszeitpunkt und von der Zusammensetzung. Abbildung nach Nakanishi.^[122]

Da die Phasenseparation im metastabilen Bereich jedoch sehr langsam abläuft, ist es möglich, durch eine schnelle Veränderung des Systems den metastabilen Bereich zu durchlaufen, ohne dass eine Phasenseparation eintritt. Nach Überschreiten der Stabilitätskurve (Spinodale, s. **Abbildung 17**) erfolgt eine Phasenseparation, welche als spinodale Entmischung bezeichnet wird. Bei dieser treten minimale Schwankungen in der Zusammensetzung der Reaktionslösung in einem systemcharakteristischen Abstand auf. Die Unterschiede der Lösungszusammensetzung in den verschiedenen Bereichen nehmen fortlaufend zu.^[126,127] Mit steigender Zusammensetzungsdifferenz der beiden Domänen nimmt auch die Domänengröße zu. Der Massetransport erfolgt hierbei „bergauf“ entgegen des Konzentrationsgradienten, bis das System seine kritische Zusammensetzung erreicht. Dann bildet sich eine bikontinuierliche Struktur aus, welche über einen längeren Zeitraum bestehen bleiben kann.^[122] Abschließend wird das Domänenwachstum durch Oberflächenenergien angetrieben.^[128,129] Diese letzten Schritte werden daher auch als Vergrößerungsstufe (engl. *coarsening stage*) bezeichnet.^[122] In dieser Phase der Synthese lässt sich durch die Wahl des Aushärtungszeitpunktes somit die Porengröße bzw. Struktur des Systems einstellen. Der Aushärtungszeitpunkt wird hierbei durch die Wahl des Lösungsmittels bzw. Lösungsmittelgemisches, eines Katalysators oder der Temperatur gesteuert. In **Abbildung 18** ist dies für drei unterschied-

liche Ausgangszusammensetzungen schematisch dargestellt und zeigt auch, dass eine sehr späte Aushärtung zu sphärischen Partikeln bzw. Poren führt.

Wie bereits erwähnt, können Mischungen aus unterschiedlichen Polymeren sowie Polymer-Lösungsmittel-Mischungen verwendet werden, um meso- bzw. makroporöse Materialien herzustellen. Bei radikalisch polymerisierten Materialien werden zum Großteil Styrol-^[130–134] oder Methylacrylat-basierte^[135–138] Divinyle als Monomere verwendet. Die Polymerisation kann mittels UV-^[135,136] bzw. γ -Strahlung^[137,138] oder thermisch^[139] gestartet werden. Wird eine konventionelle freie radikalische Polymerisation verwendet, führt dies jedoch häufig zu der Bildung von heterogenen Materialien.^[51,132–134] Dies beruht auf der langsamen Initiation und dem schnellen Wachstum bzw. Kettenabbruch, wodurch lokal ein hoher Grad an Quervernetzung vorliegt, was wiederum zu einer schnellen lokalen Phasenseparation führt.^[51,138,140] Umgangen werden kann dieses Problem durch die zusätzliche Zugabe eines Phasenseparators,^[141] welcher thermodynamisch eine Phasenseparation einleitet,^[132] oder durch die Verwendung einer kontrollierten radikalischen Polymerisation.^[51,133,134]

Auch die Verwendung einer kontrollierten radikalischen Polymerisation hat weitere Limitierungen. So ist hierbei ebenfalls meist die Zugabe eines Phasenseparators nötig und es schwierig, über diese Methode kleine Poren (Mesoporen) zu generieren.^[51] Außerdem ist diese Art der Polymerisation stark sauerstoffempfindlich, was die Synthese eines porösen Materials umständlich machen kann.^[142]

Alternativ können Polymere über einen Polykondensationsmechanismus hergestellt werden. Durch die wiederholte Aktivierung der Polymerkettenenden wachsen diese kontinuierlich weiter, was zu einer homogenen Phasenseparation führt.^[142] Meist werden hierzu Epoxid-^[142–145] oder Formaldehyd-Harze^[26,146–150] verwendet. Das am meisten untersuchte System ist das poröse Resorcin-Formaldehyd-Harz, da dieses in einer wässrigen Lösung bei gut kontrollierbaren, moderaten Temperaturen hergestellt werden kann.

Die resultierende Struktur/Porosität kann durch verschiedene Faktoren beeinflussen werden:

- (i) Der Verdünnungsfaktor, d. h. der Massenanteil des Monomers an der Gesamtreaktionslösung, beeinflusst den Abstand zwischen den Polymerdomänen.^[26]
- (ii) Das Verhältnis von Resorcin zu Formaldehyd hat Einfluss auf die Quervernetzung des Polymers und somit auf die Stabilität der Porenwände während der Trocknung.
- (iii) Die Katalysatorkonzentration, d. h. der pH-Wert der Lösung, beeinflusst die Größe der Polymerdomänen^[26] und den Reaktionsmechanismus.

- (iv) Die Trocknungsbedingungen (s. o.) haben Einfluss auf die Schrumpfung und somit auf die Porengröße des Materials.^[25]
- (v) Die Menge und Polarität des organischen Lösungsmittels, z. B. Methanol^[151,152] als Stabilisator in der Formaldehydlösung oder Ethanol^[153–155], welches entgegengesetzt zu einem Phasenseparator wirkt und die Phasenseparation hinauszögert, wodurch ein feineres Porensystem und somit kleine Poren entstehen.

Mittels polymerisationsinduzierter Phasenseparation lassen sich poröse Materialien über einen großen Bereich an Porengrößen – von Makroporen bis hin zu kleinen Mesoporen – herstellen und die Porengröße lässt sich hierbei relativ einfach durch Anpassen der Syntheselösungszusammensetzung einstellen. Mikroporöse Materialien lassen sich mit dieser Methode jedoch nicht herstellen. Auch muss auf kostenintensive überkritische Trocknung zurückgegriffen werden, um bei flexiblen Materialien eine Porosität zu erhalten.

2.2.4 Weitere Möglichkeiten der Synthese nanoporöser Materialien

Die bisher vorgestellten Methoden zur Herstellung von nanoporösen Polymeren sind die am häufigsten angewandten Methoden, es gibt jedoch noch eine Vielzahl von anderen Möglichkeiten. Besonders erwähnenswert sind hierbei die intrinsisch porösen Polymere (PIMs von engl. *polymers with intrinsic microporosity*), da diese Materialklasse den Bereich der realisierbaren Porengrößen hin zu Mikroporen erweitert. Die Poren liegen in diesen Materialien häufig ungeordnet vor und entstehen durch die sich aufspannenden Räume zwischen meist sehr großen, starren Molekülen, wenn diese kovalent verbunden werden. Materialien mit einem geordnet vorliegenden Porensystem werden durch den von Yaghi *et al.* geprägten Begriff COF als kovalente organische Netzwerke (engl. *covalent organic framework*) bezeichnet.^[156] Während die ungeordneten PIMs u. a. über verschiedene Kupplungs-,^[157–161] Alkylierungs-,^[162–164] Ringbildungs-,^[165–167] Kondensations-^[168] oder Click-Chemie-Reaktionen^[169] synthetisiert werden, so ist es für die Bildung von geordneten, kristallinen COFs essentiell, dass die verwendete Art der Reaktion eine genügende Reversibilität aufweist. Nur so lässt sich die Polymerisation thermodynamisch kontrollieren und die Ausbildung von weitreichend geordneten, porösen Strukturen ermöglichen.^[156,170]

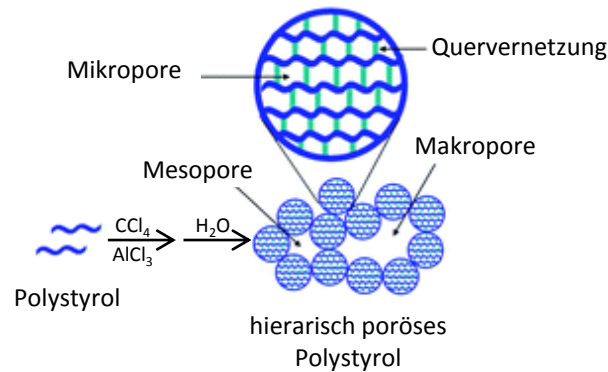


Abbildung 19: Schematische Darstellung eines hierarchisch porösen Polymers. Abbildung nach Zou *et al.*^[171]

Der Vorteil dieser Materialien liegt klar in der permanenten Porosität und den hohen spezifischen Oberflächen. Auch lässt sich die Porenform durch die Wahl der Monomere in einem gewissen Rahmen steuern. Jedoch gelten für die geeigneten Monomerstrukturen sowie Syntheserouten strikte Anforderungen und auch die Materialien sind meist sehr teuer.^[51] Außerdem sind die Porengrößen in diesen Materialien fast ausschließlich auf Mikro- bzw. kleine Mesoporen beschränkt. Mit einigen Materialien, z. B. auf Styrol-^[171] oder Styrol/DVB-Basis,^[172] lassen sich jedoch auch hierarchisch poröse Polymere (HPPs) herstellen. Wie in **Abbildung 19** schematisch dargestellt, bilden sich aus den quervernetzten, mikroporösen Polymeren Partikel, welche sich anschließend zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbinden und das resultierende Material so zusätzlich noch Meso- und Makroporen enthält.

Ein weiteres, sehr interessantes Verfahren zur Herstellung von porösen Polymeren ist die HIPE-Polymerisationsmethode (engl. *high internal phase emulsion*). Hierbei findet die Polymerisation der Monomere in einer, meist durch nichtionische Tenside stabilisierten, Emulsion statt, bei welcher der Anteil der dispersen Phase mehr als 74 Vol.-% beträgt. Die Erhöhung des Anteils über den maximalen Packungsanteil von 74 Vol.-% (ausgehend von gleichgroßen, sphärischen Partikeln) ist durch das Auftreten unterschiedlich großer Tropfen möglich (s. schematische Darstellung in **Abbildung 20**). Dies äußert sich, wie aus der REM-Aufnahme in **Abbildung 20** ersichtlich, in einem Material mit einer makroporösen Struktur mit einer hohen Porosität (typisch sind 74–95 Vol.-%). Diese stark dreidimensional porösen Materialien haben jedoch den Nachteil, dass sie lediglich eine Makroporosität und eine meist sehr geringe mechanische Stabilität aufweisen.^[51]

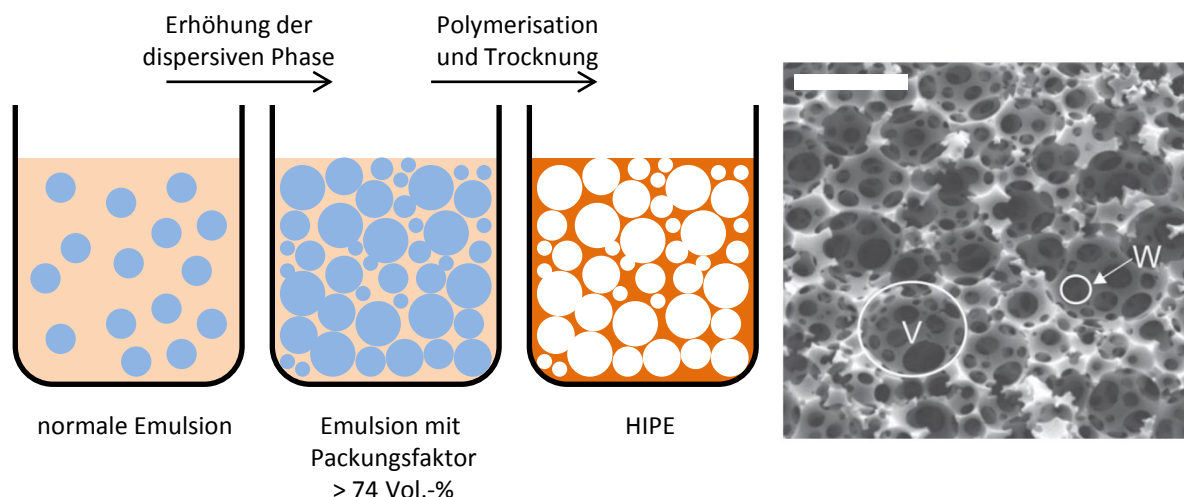


Abbildung 20: Schematische Darstellung der Synthese von HIPEs und REM-Aufnahme eines typischen HIPEs mit den beiden Porenarten, in der Abbildung als V (engl. *void*, entstanden durch den Emulsionstropfen) und W (engl. *window*, Fenster/Berührungspunkte zwischen den Emulsionstropfen) bezeichnet. Die Skala in der REM-Aufnahme beträgt 20 µm. Schematische Darstellung nach Wu *et al.*^[51] bzw. Zhang *et al.*^[173] und REM-Aufnahme mit freundlicher Genehmigung aus Kimmins *et al.*^[48] Copyright 2011 WILEY- VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Auf Grund ihrer sehr einfachen Synthese sind die „*breath figures*“ (BFs) genannten, hochgeordneten porösen Polymere noch erwähnenswert. In **Abbildung 21** ist schematisch die Synthese gezeigt. Durch die Verdunstung des Lösungsmittels wird die Temperatur der Polymerlösung reduziert, wodurch Wasser aus der Umgebung kondensiert und sich als Tröpfchen auf der Oberfläche der Polymerlösung niederschlägt. Die Wassertropfen können sich hexagonal anordnen und in die Lösung einsinken. Das Polymer scheidet sich zwischen den Tropfen ab und das Wasser kann sehr einfach durch Verdampfen entfernt werden, wodurch ein poröser Polymerfilm gebildet wird. Über diese Methode geordnete Strukturen mit Poren kleiner als 100 nm zu erzeugen, ist sehr schwierig.^[51] Ungeordnete Strukturen mit verschiedenen großen Poren konnten jedoch bereits mit bis zu 20 nm kleinen Poren hergestellt werden, was vergleichbar ist mit der theoretisch geringsten Tropfengröße von 10 nm bei Raumtemperatur.^[174]

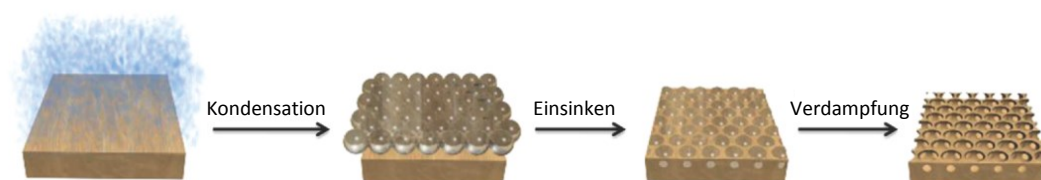


Abbildung 21: Schematische Darstellung der Synthese von BFs. Mit freundlicher Genehmigung adaptiert aus Wu *et al.*^[51] Copyright 2006 American Chemical Society.

2.3 Lithium-Ionen-Batterien

Batterien sind Energiespeicher, welche mittels einer elektrochemischen Redoxreaktion die in ihnen gespeicherte Energie als elektrische Energie freisetzen können. Hierbei wird zwischen pri-

mären und sekundären Batterien oder Akkumulatoren unterschieden. Primäre Batterien sind im Gegensatz zu sekundären nicht wieder aufladbar, d. h. die ablaufende chemische Reaktion ist meist nicht reversibel und durch Zuführung elektrischer Energie kann das System nicht wieder in seinen Ursprungszustand zurück versetzt werden.

Die erste Batterie wurde um 1800 von Alessandro Volta entwickelt und erzeugte durch gestapelte Zink- und Kupfer-Platten pro Zellelement eine Spannung von 1.1 V. Weitere wichtige Batteriesysteme sind die 1862 von Georges Leclanché erfundene Zink-Kohle-Zelle, die 1880 eingeführte Blei-Säure-Batterie, die 1902 eingeführte Nickel-Cadmium-Batterie, sowie die 1989 entwickelte Nickel-Metallhydrid-Batterie. Ungefähr zeitgleich begann 1991 die erste Serienproduktion von sekundären Lithium-Ionen-Batterien.^[1]

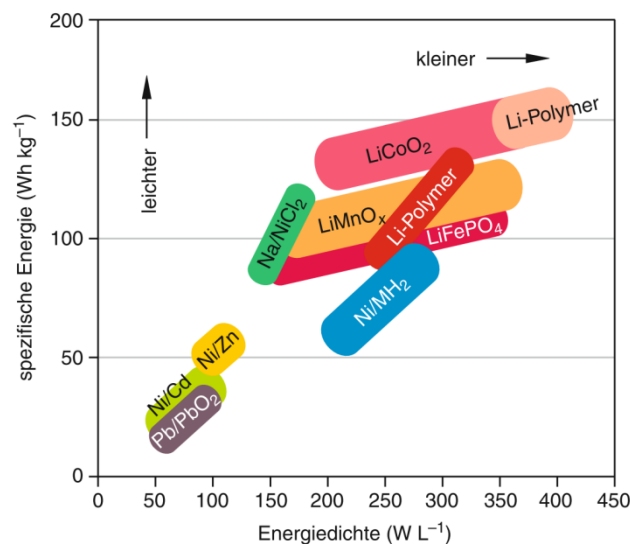


Abbildung 22: Ragone-Diagramm verschiedener sekundärer Batteriesysteme.^[175] Copyright Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, 2018

Wie stark sich die unterschiedlichen Batteriearten im Hinblick auf ihre volumetrische bzw. gravimetrische Energiedichte unterscheiden, ist in dem Ragone-Diagramm in **Abbildung 22** anhand von sekundären Batteriesystemen gezeigt. Das selbst „alte“ Batteriesysteme wie Blei-Säure- oder Zink-Kohle-Batterien im Alltag immer noch Verwendung finden hat gute Gründe. So werden Blei-Säure-Batterien, trotz ihrer geringen Energiedichte, weiterhin als Starterbatterien in Autos verwendet, da sie in kurzer Zeit hohe Stromstärken liefern können. Nickel-Metallhydrid-Batterien werden für Anwendungen eingesetzt, bei denen das Gewicht oder die Größe der Batterie nicht ganz so entscheidend ist oder bei denen sie anstelle von primären Batterien (z. B. handelsübliche zylindrische Rundzellen mit AA- oder AAA-Bauformen) verwendet werden sollen. Die Lithium-Ionen-Batterien weisen die höchste Energiedichte aller derzeit kommerziell verfügbaren sekundären Batterien auf und kommen auf Grund ihrer höheren Produktionskosten meist nur für mobile

Anwendungen in Betracht, bei welchen eine hohe Energiedichte erforderlich ist, wie z. B. bei Mobiltelefonen oder batteriebetriebenen Elektrowerkzeug. Auf Grund der höheren Zellspannung von Lithium-Ionen-Batterien (3.6 V) gegenüber Nickel-Metallhydrid- oder Zink-Kohle-Batterien (1.2 V bzw. 1.5 V) gibt es jedoch keine zylindrischen AA- oder AAA-Bauformen.

Der erste Versuch der Markteinführung einer auf einer Lithium-Metall-Anode basierenden, wiederaufladbaren Lithium-Batterie wurde 1990 auf Grund gravierender Sicherheitsprobleme gestoppt.^[1] Bei der letztlichen Markteinführung 1991 entschied sich *Sony* für die Bezeichnung Lithium-Ionen-Batterie für diesen sekundären Batterietyp, um ihn von den seit den 1960er Jahren auf dem Markt etablierten primären Lithium-Batterien abzugrenzen. Hiermit sollte verdeutlicht werden, dass das Lithium nicht an einer Redox-Reaktion teilnimmt, sondern lediglich als Ion zwischen den Elektroden hin und her wandert. Im Englischen wird diese Art von Batterie daher auch als *rocking chair* (Schaukelstuhl) oder *swing effect* (Schaukeleffekt) bezeichnet.^[175]

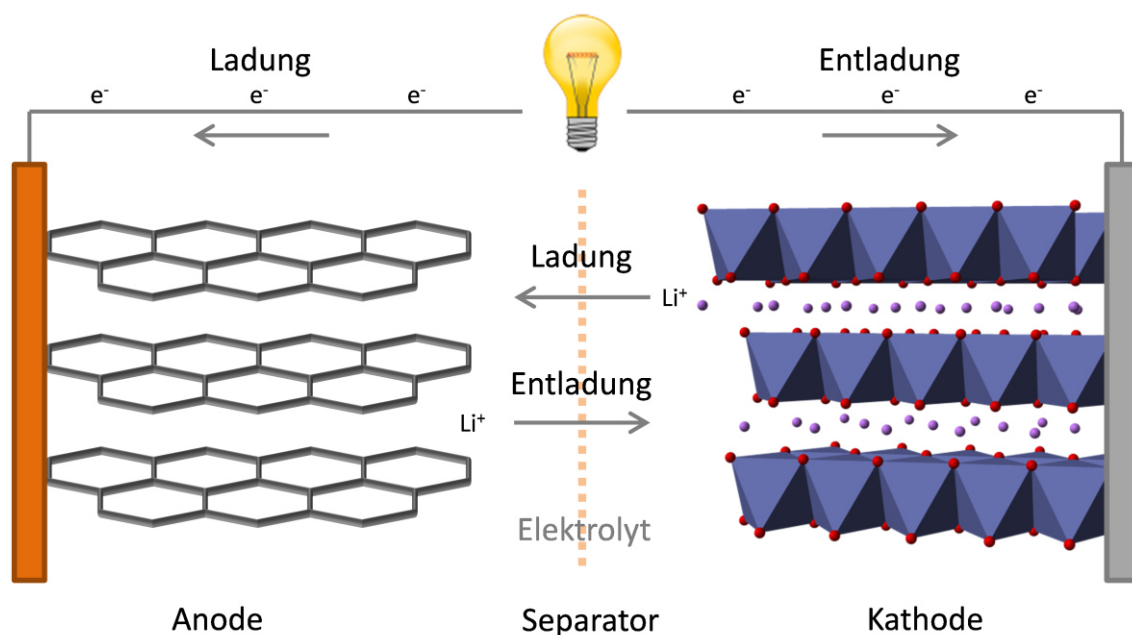
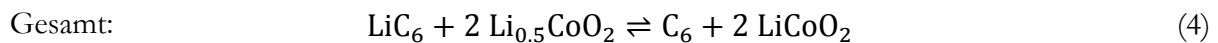
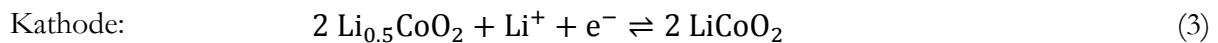
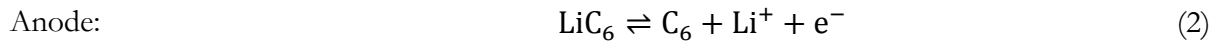


Abbildung 23: Schematische Darstellung einer Lithium-Ionen-Batterie im entladenen Zustand.

In **Abbildung 23** ist eine Lithium-Ionen-Batterie mit einer Kohlenstoff-Anode und einer Lithium-Cobalt-Oxid-Kathode schematisch dargestellt. Dieses System war das von *Sony* 1991 eingeführte, erste kommerzielle Lithium-Ionen-Batterie-System.^[176] Es zeigt sehr gut die Möglichkeiten der Interkalation der Lithium-Ionen in den unterschiedlichen Materialien. Das Prinzip dieses Batterietyps basiert auf dem Interkalieren und Deinterkalieren der Lithium-Ionen in den meist schicht- oder röhrenartigen Strukturen der Elektroden, welche durch Redoxreaktionen die elektrische Energie chemisch speichern. Whittingham untersuchte 1976 als erster die Interkalation

von Lithium in Schichtstrukturen (Titandisulfid) und Goodenough *et al.* die Tauglichkeit von Lithium-Cobalt-Oxid als Kathodenmaterial für eine Lithium-Ionen-Batterie, um ein Metalloxid anstelle eines Metallsulfids zu verwenden.^[177,178] Akina Yoshino konnte, aufbauend auf diesen Ergebnissen, 1985 die erste kommerziell brauchbare Sekundärbatterie herstellen, wozu er statt elementarem Lithium eine Kohlenstoff-Anode einsetzte, die ebenfalls Lithium interkalieren kann, jedoch in einem deutlich sicheren und langlebigeren System resultiert. Dass diese Arbeiten und das System der Lithium-Ionen-Batterie generell, eine enorme Bedeutung haben, zeigt sich auch an der Vergabe des Nobelpreises der Chemie 2019 an Whittingham, Goodenough und Yoshino.^[179] Die hierbei auftretenden chemischen Reaktionen, die für die Speicherung und Entnahme von elektrischer Energie nötig sind, sind im Folgenden noch einmal aufgeführt. Hierbei entspricht die Reaktion von links nach rechts, analog zur obigen Abbildung, der Entladung.



Es sind nur diese beiden Materialien – der Kohlenstoff auf der Anodenseite und Lithium-Cobalt-Oxid auf der Kathodenseite – welche als aktive Zellmaterialien die Energiespeicherung bewirken. Dem Elektrolyten wird zwar ein Lithium-Salz zugegeben, um die Leitfähigkeit zu erhöhen und ein „Leerlaufen“ zu verhindern, da insbesondere beim ersten Ladezyklus etwas Lithium zur Ausbildung einer Schutzschicht (SEI, engl. *solid electrolyte interface*) verbraucht wird, dieses nimmt jedoch pauschal betrachtet nicht an der Energiespeicherung teil. Alle anderen Komponenten der Batterie außer den Elektrodenmaterialien werden daher als passive Zellmaterialien bezeichnet. Wie auch bei anderen Batterietypen sind diese passiven Zellmaterialien für eine funktionierende und sichere Batterie zwar relevant, erhöhen jedoch das Gesamtgewicht und -volumen der Batterie, was die praktisch erreichbare spezifische Energiedichte deutlich senkt.

Neben dem Gehäuse, eventuell nötiger Kontrollelektronik und den Stromabnehmern werden auch dem aktiven Teil der Batterie weitere passive Bestandteile beigefügt. So werden die Elektrodenmaterialien mit einem Binder auf die Stromabnehmer geklebt und bei elektrisch schlecht leitfähigen Kathodenmaterialien wird Leitrüß beigemischt. Die Elektroden und der makroskopische Aufbau der Batterie haben zwar den größten Einfluss auf die Leistung der Batterie im Hinblick auf die maximal speicherbare Energiemenge oder die verfügbare Zellspannung, aber da der Elektrolyt den Kontakt zwischen den Elektroden herstellt, ist für eine langlebige Batterie der

Elektrolyt ebenfalls von zentraler Bedeutung. In den folgenden Kapiteln werden verschiedene Elektrolytsysteme vorgestellt.

2.3.1 Flüssigelektrolyte

Flüssige Elektrolyte weisen nicht nur die höchsten Leitfähigkeiten bei moderaten Temperaturen auf und kontaktieren die Elektroden am besten, sie sind heutzutage viel mehr als nur salzhaltige Lösungen. Moderne Flüssigelektrolytsysteme sind hochreine Mehrkomponentensysteme, die neben der hohen ionischen Leitfähigkeit noch eine Vielzahl anderer Anforderungen erfüllen müssen. Sie setzen sich aus drei verschiedenen Substanzklassen zusammen: dem Leitsalz, dem Lösungsmittel und speziellen Additiven.^[1]

Lösungsmittel lassen sich anhand ihrer Eigenschaften in die folgenden acht Klassen^[180] einteilen, wobei nicht alle für die Verwendung in Lithium-Ionen-Batterien geeignet sind:

- 1) amphiprotische, hydroxylhaltige Lösungsmittel (z. B. Alkohole),
- 2) amphiprotische protogene Lösungsmittel (z. B. Carbonsäuren),
- 3) protophile, Wasserstoffbrücken-bildende Lösungsmittel (z. B. Amine),
- 4) dipolare, aprotische, protophile Lösungsmittel (z. B. Pyridine),
- 5) dipolare, aprotische, protophobische Lösungsmittel (z. B. Ester),
- 6) gering-permittive, elektronengebende Lösungsmittel (z. B. Ether),
- 7) gering polare Lösungsmittel mit hoher Polarisierbarkeit (z. B. Benzol),
- 8) inerte Lösungsmittel (z. B. Alkane, Perfluoralkane).

Die ersten drei Klassen entfallen als potentielle Lösungsmittel, da protische Lösungsmittel mit elementarem oder in Kohlenstoff interkaliertem Lithium reagieren können und durch Reduktion des Protons Wasserstoff freigesetzt werden kann.^[180] Auch eine Oxidation des entsprechenden Anions im verwendeten Spannungsfenster kann auftreten.^[181,182] Aus den weiteren Klassen haben sich nur wenige Lösungsmittel als geeignet erwiesen, da ein geeignetes Lösungsmittel einigen Anforderungen entsprechen muss. Es sollte (1) das Leitsalz in geeigneter Konzentration lösen können, d. h. es sollte eine hohe Dielektrizitätskonstante haben; es benötigt (2) eine geringe Viskosität, welche für den Ionentransport von Relevanz ist; es muss (3) über den gesamten Anwendungstemperaturbereich flüssig vorliegen, d. h. einen niedrigen Schmelz- und hohen Siedepunkt aufweisen; es sollte (4) inert gegenüber allen Zellbestandteilen sein, insbesondere den geladenen Oberflächen wie Elektroden und Stromableitern; es muss (5) sicher und ökonomisch sein. Hierzu sind ein hoher Flammpunkt und eine geringe bzw. nicht vorhandene Toxizität gegenüber Mensch und Umwelt wichtig.^[181] Die unter (4) erwähnte Stabilität gegenüber allen Zellenbestandteilen

wird häufig durch das elektrochemische Fenster ausgedrückt, welches angibt bis zu welcher Spannung (anodisch wie auch kathodisch) der Elektrolyt stabil ist und nicht mit anderen Zellenbestandteilen reagiert. Dies ist besonders relevant bei dem Einsatz von Hochvoltmaterialien. Durchgesetzt haben sich als geeignete Lösungsmittel daher hauptsächlich Ether und Ester, insbesondere Carbonate, welche meist auch als Mischung eingesetzt werden, um unterschiedliche Eigenschaften zu kombinieren. Als Beispiel kann Ethylencarbonat (EC) auf Grund seiner guten SEI-Bildungseigenschaften und leichten Polarisierbarkeit genannt werden. Dieses Lösungsmittel wird jedoch erst interessant, wenn es mit anderen Lösungsmitteln (z.B. Dimethylcarbonat DMC oder Diethylcarbonat DEC, Schmelzpunkte 5 °C bzw. -74 °C) gemischt wird, da der Schmelzpunkt mit 36 °C für normale Anwendungen zu hoch ist.^[181] Eine Reihe anderer Materialien wurden zwar zu akademischen Zwecken untersucht, fanden jedoch keine kommerzielle Verwendung.^[1]

Das Leitsalz stellt die Lithium-Ionen für den Ionentransport zur Verfügung; eine möglichst gute Löslichkeit, vollständige Dissoziation und hohe Mobilität der Lithium-Ionen in dem jeweiligen Lösungsmittel ist daher wichtig. Die elektrochemische Stabilität des Anions bestimmt das elektrochemische Fenster, d. h. den Spannungsbereich, in dem das Salz eingesetzt werden kann, ohne oxidiert oder reduziert zu werden. Außerdem muss das Leitsalz mit den anderen Zellkomponenten, wie Stromabnehmern (Aluminium-/Kupferfolie), Separator, Aktivmaterialien und Lösungsmittel, kompatibel sein. Für den späteren Anwendungsbereich wichtig ist außerdem die thermische Stabilität. Für eine erfolgreiche kommerzielle Verwendung sollte das Leitsalz zudem günstig zu Verfügung stehen und möglichst nicht toxisch sein. Auch ein geringes Molekulargewicht wird bevorzugt.^[180]

Die verwendeten Lithiumsalze werden mit Anionen gebildet, welche durch ihre Größe ihre Ladung weit verteilen können und die einen möglichst großen Abstand zum Lithium einnehmen, um die coulombschen Anziehungskräfte möglichst gering zu halten. Somit dissoziiert das Salz leichter und die Neigung, solvatisierte Ionen zu bilden, ist größer.^[175] Es wurde eine Reihe von Leitsalzen getestet und es werden zusätzlich neue Verbindungen vorgeschlagen, da noch kein optimales Leitsalz gefunden wurde. Jedes bisher getestete hatte seine spezifischen Vor- und Nachteile.

Hinsichtlich einzelner Aspekte oder für spezielle Anwendungsgebiete können unterschiedliche Leitsalze überzeugen. So weist z. B. LiAsF_6 die beste Stabilität und LiTaF_6 die höchste Leitfähigkeit auf. Die von LiAsF_6 gebildete SEI ist zwar etwas dicker, aber hat einen geringen ionischen Widerstand als die von LiPF_6 gebildete SEI. Andere Verbindungen, wie LiTFSI (Lithium-

bis(trifluormethylsulfonyl)imid) oder das halogenfreie LiBOB (Lithiumbisoxalatoborat), bilden in Gegenwart von Wasser keine Flusssäure, im Gegensatz zu den fluorhaltigen, anorganischen Lithiumsalzen. Dies ist insbesondere bei fluoridempfindlichen Manganoxid-Kathoden wichtig. Der Fokus der Forschung liegt im Moment – insbesondere im Hinblick auf Hochvolt-Lithiumionen-Batterien – auf Fluoralkylphosphat-Anionen oder Bor-haltigen Verbindungen.^[1,175,180] So zeigen Bor-haltige Verbindungen wie z. B. LiBOB eine gute SEI-Bildung an der Anode und auch die Bildung einer Passivierungsschicht am Aluminium-Stromableiter. Die Verwendung von LiBOB als Additiv wurde daher auch in Betracht gezogen.^[183] Am häufigsten wird derzeit jedoch LiPF₆ verwendet, da es die meisten wichtigen Eigenschaften für ein gutes Leitsalz in sich vereint und mit 10.7 mS·cm⁻¹ bei 25 °C in EC/DMC eine sehr gute ionische Leitfähigkeit aufweist.^[180,184]

Die Lösungsmittel werden meist als Mischungen eingesetzt und bei den Leitsalzen müssen, um die positiven Eigenschaften in einem Bereich zu erhalten, in anderen Bereichen Abstriche gemacht werden. Da es den idealen Elektrolyten nicht gibt, wird versucht, durch Additive manche Nachteile einer Elektrolytmischung auszugleichen. Diese Additive können die verschiedensten Aufgaben haben. Es gibt Schutzmittel für die Anode (SEI-Verbesserer), die Kathode (Wasser- oder Säurefänger), das Leitsalz (Stabilisierung von LiPF₆ gegen Hydrolyse) oder die Stromableiter (Aluminium-Korrosionsinhibitoren). Andere Zusätze dienen dem Brandschutz oder dem Schutz vor Überladung. Auch kann über Additive die Löslichkeit der Ionen variiert werden sowie die Benetzung (z. B. des Separators) oder die Viskosität verbessert werden.^[175] Aus all diesen Komponenten resultiert schlussendlich ein High-Tech-Produkt, welches optimal auf das restliche System (Anode, Kathode, Separator etc.) abgestimmt ist. Hierbei gilt es die Nachteile des Flüssigelektrolyten zu reduzieren, ohne die Vorteile einzubüßen. Als größte Nachteile sind die Gefahren eines Brandes, einer Leckage oder der Freisetzung von Flusssäure zu nennen. Aber auch das Erstarren des Elektrolyten bei niedrigen Temperaturen oder die Korrosion anderer Bauteile der Batterie können problematisch sein.

2.3.2 Separatoren

Die Aufgabe von Separatoren ist primär, die Elektroden räumlich voneinander zu trennen, um einen elektrischen Kurzschluss zu verhindern. Die Leitfähigkeit sollte jedoch nicht zu stark abnehmen und auch die mechanische und chemische Stabilität sollte gegeben sein, damit der Separator, wie auch die gesamte Batteriezelle, verarbeitet werden kann. Das *United States Advanced Battery Consortium* hat für Lithium-Ionen-Batterie-Separatoren einige Anforderungen und auch entsprechende Testprozedere vorgeschlagen.^[185] Hierbei handelt es sich zum Teil um bereits realisierbare Parameter, aber auch um Ziele, die für eine bessere Performance der Batterie erreicht

werden sollten. Diese Ziele sind in **Tabelle 4** mit ^a markiert. Die meisten Parameter lassen sich einfach im Labor feststellen. Für die chemische Stabilität hingegen sind Langzeitexperimente oder Post-Mortem-Untersuchungen nötig, da diese von den eingesetzten Batteriematerialien, den Batterieproduktionsprozessen, aber auch den Lebensdauerbedingungen abhängt.^[1] Parameter wie Preis oder Defektanzahl sind abhängig von den Separatorproduktionsprozessen und -mengen. Diese Parameter können daher erst bei großtechnischer Produktion genau bestimmt werden.

Tabelle 4: Anforderungen bzw. Ziele (mit ^a markiert) an einen kommerziellen Separator für Lithium-Ionen-Batterien.^[185]

Parameter	Anforderung
Dicke	$< 25 \mu\text{m}$
Durchlässigkeit	MacMullin # $< 4^a$ bzw. Gurley # < 11 $\text{s} \cdot (10 \text{ cm}^3)^{-1} \text{ }^a$
Benetzbarkeit	komplette Benetzung mit üblichen Elektrolyten
Porengröße	$< 0.2 \mu\text{m}$
Preis	$0.60 \text{ \$} \cdot \text{m}^{-2} \text{ }^a$
Thermische Stabilität	$< 5 \%$ Schrumpfung nach 1 h bei $90 \text{ }^\circ\text{C}$
Chemische Stabilität	15 Jahre in vollständiger Batterie
Durchstoßfestigkeit	300 g bei $25.4 \mu\text{m}$ Filmdicke
Dehnbarkeit	$< 2 \%$ bei 1000 psi
Defekte	keine auf der gesamten Rolle
Shutdown	$105 \text{ }^\circ\text{C}^a$
Spannungsstabilität	5 V^a

Kommerziell finden größtenteils Polyolefin-Separatoren Anwendung, da gerade PE bzw. PP hervorragende mechanische Eigenschaften und chemische Stabilität besitzen und sich zu einem akzeptablen Preis herstellen lassen.^[180] Durch die Verwendung von mehreren Schichten, z. B. PP/PE/PP wie in **Abbildung 24**, lassen sich Abschaltmechanismen (engl. *shutdown*) realisieren. Bei ca. $135 \text{ }^\circ\text{C}$ schmilzt die PE-Schicht in der Mitte und verliert die Porosität, wodurch ein weiterer Stromfluss blockiert wird. Die strukturelle Integrität der äußeren PP-Schichten bleibt jedoch weiterhin erhalten. So kann ein *thermal runaway* (engl. für thermisches Durchgehen) verhindert werden, was die Sicherheit des Batteriesystems deutlich erhöht.

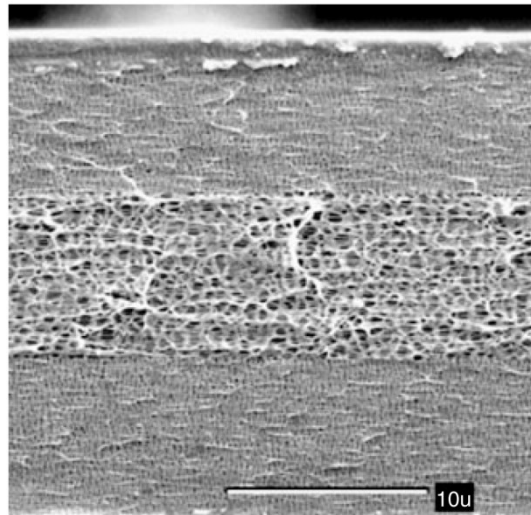


Abbildung 24: Querschnitt eines dreilagigen Separators (PP/PE/PP).^[180] Copyright 2011 Wiley- VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Polyolefin-Separatoren können über zwei verschiedene Prozesse hergestellt werden. Beim nassen Prozess (**Abbildung 25 links**) wird das Polymer und ein Kohlenwasserstoff bzw. eine andere niedrigmolekulare Substanz geschmolzen und zu einer Folie gepresst. Während des Abkühlens erfolgt dann eine Phasenseparation, deren Struktur durch biaxiales Strecken vergrößert wird, bevor die zweite Phase mit einem geeigneten Lösungsmittel entfernt wird.^[180]

Über den nassen Prozess hergestellte poröse Polyolefine zeigen eine sehr tortuose (gewundene) Struktur. Das biaxiale Strecken wie auch die Lösungsmittlextraktion sind sehr teure Verfahren, jedoch kann das nasse Verfahren als ein kontinuierlicher Prozess durchgeführt werden, wodurch die Qualität des Materials sehr hoch ist. Ein Nachteil ist jedoch, dass durch das biaxiale Strecken das resultierende Material beim Erhitzen in beiden Richtungen schrumpft.^[180]

Der trockene Prozess (**Abbildung 25 rechts**) besteht aus dem Schmelzen von Polymergranulat und anschließendem Schmelzextrudieren, um eine uniaxial orientierte Folie zu erzeugen. Ein Tempersschritt knapp unterhalb der Schmelztemperatur erzeugt einen höheren Kristallisationsgrad mit in Reihen angeordneten Lamellen, welcher benötigt wird, um durch ein Strecken Poren zu erzeugen. Die gewünschte Porenstruktur wird durch zunächst kaltes und anschließend warmes Strecken erzeugt.^[1] Dieser Prozess kann jedoch bisher nur bei den Polymeren PE und PP angewandt werden.^[180]

Die Entwicklung von neuartigen Separatoren geht hin zu der Verwendung von Kompositen mit anorganischen Partikeln oder auch Nanofaser-Vliesstoffen als Separatormaterial. Der Hinter-

grund hierbei ist eine erhöhte Sicherheit und Performance durch geringe Schrumpfung und bessere Benetzbarkeit.^[1]

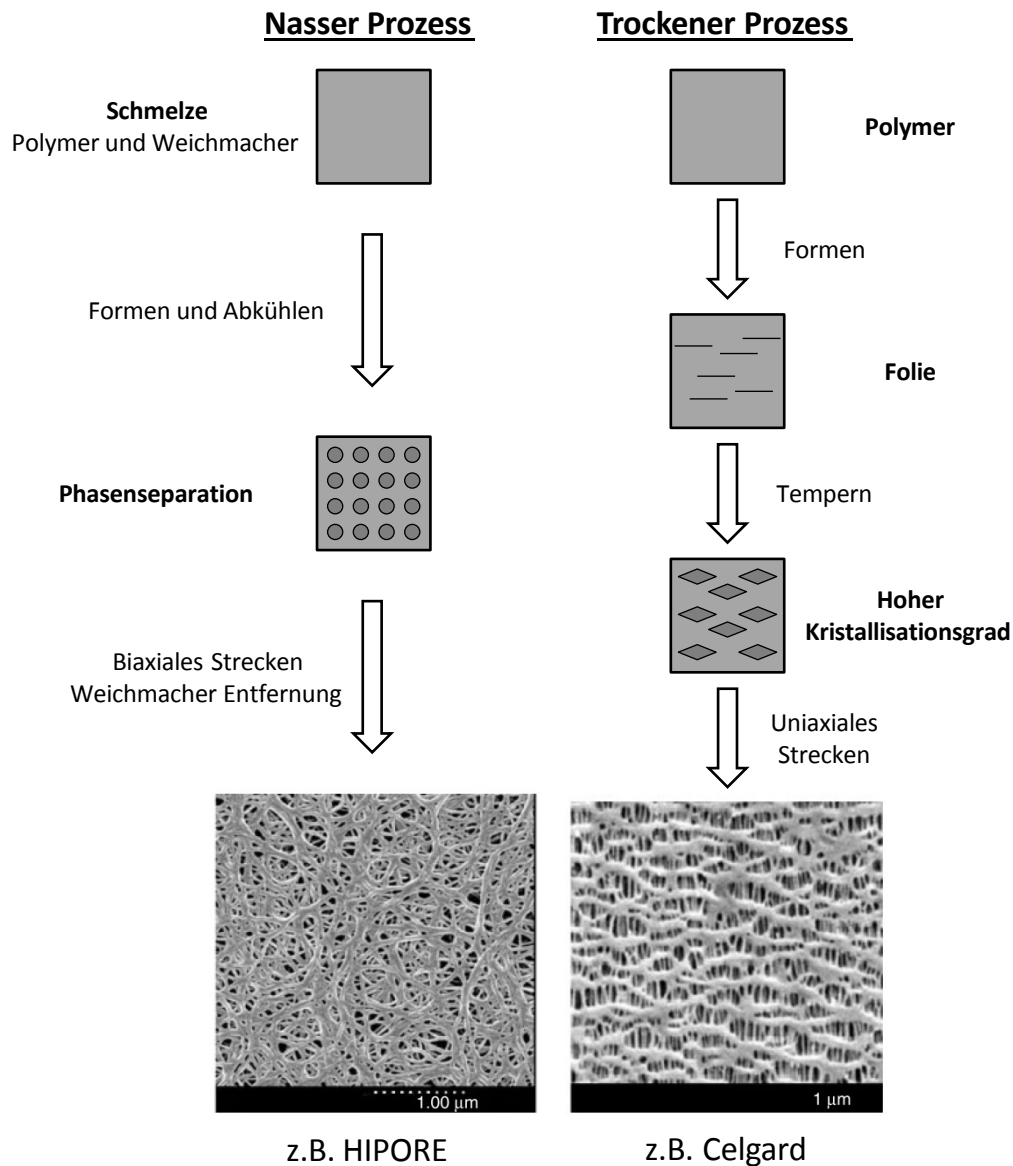


Abbildung 25: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Herstellungswege zur Herstellung von Polyolefinseparatoren) mit REM-Aufnahmen der resultierenden Materialien. Adaptiert aus ^[180] Copyright 2011 Wiley- VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

2.3.3 Polymerelektrolyte

Neben Systemen aus flüssiger Elektrolytlösung und einem Separator zur räumlichen Trennung der Elektroden gibt es noch andere Ansätze, um bei möglichst hoher Leitfähigkeit einen Kurzschluss zu verhindern, eine gute Verarbeitbarkeit der Zelle zu gewährleisten und die Gefahr eines Auslaufens von brennbarem Elektrolyt zu verhindern bzw. den Anteil an leicht entzündlichen, flüssigen Komponenten zu reduzieren. Dies kann durch „festere“ Elektrolyte realisiert werden, deren Betrachtung hier in die Unterkapitel „Polymerelektrolyte“ und „Festkörperelektrolyte“

aufgeteilt ist. Der Begriff „Polymerelektrolyt“ ist jedoch nicht genau definiert, so dass er zum Teil mit Festkörperelektrolyten oder auch Flüssigelektrolyten überlappt. Während diese Begriffe sich an dem Aggregatzustand des Elektrolyten orientieren, so kann mit dem Begriff „Polymerelektrolyt“ jedes System bezeichnet werden, welches ein Polymer (d. h. Makromoleküle) beinhaltet und eine ausreichende Ionenleitfähigkeit besitzt.^[186,187]

Eine mögliche Einteilung der verschiedenen Polymerelektrolyte fasst diese in fünf unterschiedlichen Klassen zusammen.^[180,186]

- 1) Polymerelektrolyte bestehen aus einem Polymer, in welchem ein geeignetes Salz gelöst ist und eine Phase ausbildet, welche fest oder flüssig sein kann. Es wird jedoch kein zusätzliches Lösungsmittel zugegeben. Dies ist die ursprünglichste Form von Polymerelektrolyten, weshalb diese Klasse auch so benannt ist.
- 2) Gelpolymerelektrolyte werden meist in zwei Stufen hergestellt, wobei erst ein Salz mit einem Lösungsmittel zu einem flüssigen Elektrolyten vermischt wird und dieser anschließend durch ein Polymergerüst mechanisch verstärkt wird.
- 3) Weichgemachte Polymerelektrolyte werden durch Zugabe einer geringen Menge eines Lösungsmittels mit hoher Dielektrizitätskonstante zu einem Polymerelektrolyten hergestellt.
- 4) Ionische Gummi-Polymerelektrolyte bezeichnet Systeme die aus einem kleinen Anteil eines Polymers mit hoher Molmasse in einem flüssigen Elektrolyten mit niedrigem Schmelzpunkt bestehen.
- 5) Ionenleitfähige Polyelektrolyte sind Makromoleküle mit ionischen funktionellen Gruppen, bei welchen das Gegenion frei beweglich ist.

Diese Einteilung zeigt bereits, welche Vielzahl an möglichen Zusammensetzungen diese Mehrkomponentensysteme haben können, weshalb meist auch eine vereinfachte Einteilung in drei Klassen erfolgt.^[188,189]

- 1) Trockene Polymerelektrolyte (Polymer und Leitsalz)
- 2) Gel- oder gequollene Polymerelektrolyte (Polymer, Lösungsmittel und Leitsalz)
- 3) Poröse Polymerelektrolyte (poröses Polymer, Lösungsmittel und Leitsalz)

Auch hier ist jedoch eine Abgrenzung zwischen den unterschiedlichen Klassen nicht immer einfach. So können auch poröse Polymerelektrolyte, meist aus per Phaseninversion hergestelltem P(VDF-HFP), zum Teil aufquellen, wodurch ein dreiphasiges System aus flüssigem Elektrolyten in den Poren, gequollenen Porenwänden (Gel) und festem Polymer entsteht.^[190]

Damit trockene Polymerelektrolyte Salze lösen können, muss die Lösungsenthalpie negativ sein, welche sich aus der Gitterenergie des Salzes, der Stärke der Interaktion zwischen der koordinierenden Einheit des Polymers und dem Kation sowie der elektrostatischen Interaktion zwischen den gelösten Ionen ergibt. Stark koordinierende Einheiten sind z. B. in Polyethern, Polyestern, Polyiminen oder auch Polythioethern im Polymergerüst vorhanden, weshalb diese Polymere einige Salze lösen können. Bei Polymeren mit geringen Molmassen hängt die Löslichkeit primär von der möglichen Anzahl der Moleküle ab, die sich um das Ion legen können. Steigt die Molmasse jedoch an, muss sich die Polymerkette um das Ion legen, wodurch sie gespannt wird. Gerade das Polyethylenoxid wird für die Koordination in Polymerelektrolyten häufig verwendet, da der Abstand zwischen den Sauerstoffen im Polyethylenoxid genau passend ist, um das Kation zu koordinieren. Polyether mit einer CH_2 -Gruppe mehr oder weniger sind auf Grund des weniger günstigen Sauerstoffabstands deutlich schlechtere Lösungsmittel. Polyethylenoxid ist somit das ideale Polymer, um Alkali-, Erdalkali-, Übergangs-, Lanthanoid- und Seltenerdmetall-Kationen zu lösen.^[180]

Die Herausforderung bei der Synthese neuer Polymerelektrolyte ist es, ein möglichst amorphes Material zu erhalten, also ein Material mit einer möglichst geringen Glasübergangstemperatur, da die Ionenleitfähigkeit hauptsächlich durch die amorphen Teilbereiche erfolgt.^[191] Außerdem sollte eine hohe Dichte an $-\text{OCCO}-$ Einheiten für den Ionentransport vorhanden sein und zusätzlich Möglichkeiten für eine Quervernetzung zur Verbesserung der mechanischen Stabilität, jedoch keine elektrochemisch instabilen Gruppen. Als eine der einfachsten Möglichkeiten, ein amorphes Polymer zu erzeugen, ist das 1990 beschriebene *a*PEO zu nennen, welches durch die Verknüpfung von unterschiedlich langen Ethylenoxid-Ketten durch Methylenoxid einer Kristallisation entgegen wirkt, jedoch mangelt es *a*PEO an mechanischer Stabilität.^[192] Das prominenteste Beispiel ist das PEO-quervernetzte MEEP (Poly(bis-(**m**ethoxy**e**thoxy**e**thoxy)**p**hosphazene)), welches ohne Quervernetzung eine schlechte mechanische Stabilität aufweist, die Quervernetzung jedoch nicht die ionische Leitfähigkeit beeinträchtigt.^[193] MEEP ist ein Beispiel von Kamm-Copolymeren als Polymerelektrolyte. Bei diesen wird das Rückgrat des Polymers eingesetzt, um die mechanische Stabilität durch eine höhere Glasübergangstemperatur (z. B. durch Polymethacrylat) oder die Flexibilität durch eine niedrigere Glasübergangstemperatur (z. B. durch Polyphosphazene oder Polysiloxane) zu erhöhen.^[180]

Die erreichbare ionische Leitfähigkeit liegt jedoch immer noch deutlich unter der von Gelpolymerelektrolyten oder flüssiger Elektrolyten. In **Abbildung 26** werden verschiedene Polymerelektrolyte und zwei Gelpolymerelektrolyte gegenübergestellt, wodurch bereits der große Leitfähig-

keitsunterschied sichtbar wird. Gelpolymerelektrolyte können auf unterschiedlichen Wegen hergestellt werden. Die Einteilung in verschiedene Polymerelektrolytklassen (s. o.) hat dies bereits angedeutet. Zum einen kann ein Flüssigelektrolyt durch Zugabe von Polymeren eingedickt werden, wodurch ebenfalls der Anteil an leicht brennbaren, flüssigem Lösungsmittel reduziert wird. Hierbei ergibt sich die Stabilität des Elektrolytfilms durch die Verschlingungen der Polymerketten.^[180] Alternativ kann auch ein ausgehärtetes unporöses oder poröses Polymer mit einem entsprechenden Lösungsmittel aufgequollen werden. Das Polymer muss nicht zwangsläufig an der ionischen Leitfähigkeit beteiligt sein. Es dient primär als Gerüst, um den Elektrolyten zu immobilisieren.^[1]

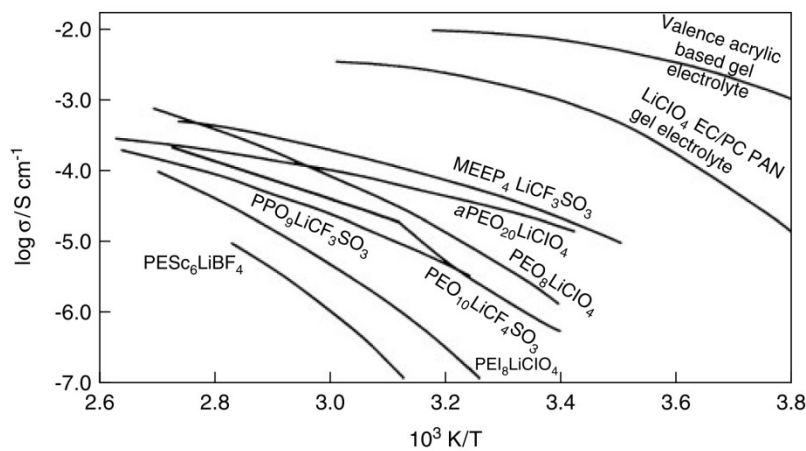


Abbildung 26: Vergleich der Leitfähigkeiten verschiedener Polymerelektrolyte und Gelpolymerelektrolyte.^[180] Copyright 2011 Wiley- VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

In den letzten Jahren wurde zur Herstellung von Gelpolymerelektrolyten meist PVDF bzw. P(VDF-HFP) als Polymer eingesetzt. Weitere häufig verwendete Polymere sind PEO, PMMA oder PAN.^[194] Ansätze mit natürlich vorkommenden Polymeren wie Zellulose haben gezeigt, dass sich so nicht nur die Produktionskosten senken lassen, sondern dass diese sich auch als Hochvoltelektrolyte eignen.^[195] Durch die Verwendung von porösen Polymeren kann die Menge an aufgenommenen Elektrolyten und somit auch die Leitfähigkeit noch weiter gesteigert werden. Die Erzeugung der Porosität erfolgt hierbei meist über eine Phaseninversion oder es werden per Elektrosponnen hergestellte Fasern zu einer Membran verklebt.

Den Gelpolymerelektrolyten häufig zugesetzte keramische Nanopartikel dienen dazu, eine Kristallisation des Polymers zu verhindern, womit die Leitfähigkeit weiter gesteigert werden kann. Auch können sie mit ihren Lewis-sauren bzw. -basischen Oberflächengruppen mit dem Leitsalz interagieren, was zu einer verbesserten Lithium-Leitfähigkeit führt.^[175]

2.3.4 Festkörperelektrolyte

Festkörperelektrolyte, auch Festelektrolyte genannt, sind ionenleitfähige Festkörper. Für den Einsatz in Lithium-Ionen-Batterien können dies lithiumionenleitfähige Polymere, welche z. T. bereits kommerziell erhältlich sind, oder anorganische keramik- bzw. glasartige Materialien sein.

Anorganische Festkörperelektrolyte befinden sich, bis auf wenigen Ausnahmen wie z. B. LiPON (Lithium-Phosphoroxidnitrid), welches Einsatz in Dünnschicht-Mikrobatterien findet, noch im Forschungsstadium.^[175] Eine Ionenleitfähigkeit tritt in kristallinen Festkörpern in Form von Sprüngen der Ionen über Fehlstellen oder über Zwischengitterplätze auf.^[180,196] Die Erzeugung und das Wandern von Fehlstellen benötigt Energie, weshalb anorganische Festkörperelektrolyte bevorzugt für Hochtemperaturanwendungen in Betracht kommen. Es gibt jedoch auch einige Materialien, die bereits bei Raumtemperatur gute Leitfähigkeiten aufweisen (s. **Abbildung 27**). Meist werden Lithium-haltige Sulfide, Oxide oder Phosphate verwendet.^[196]

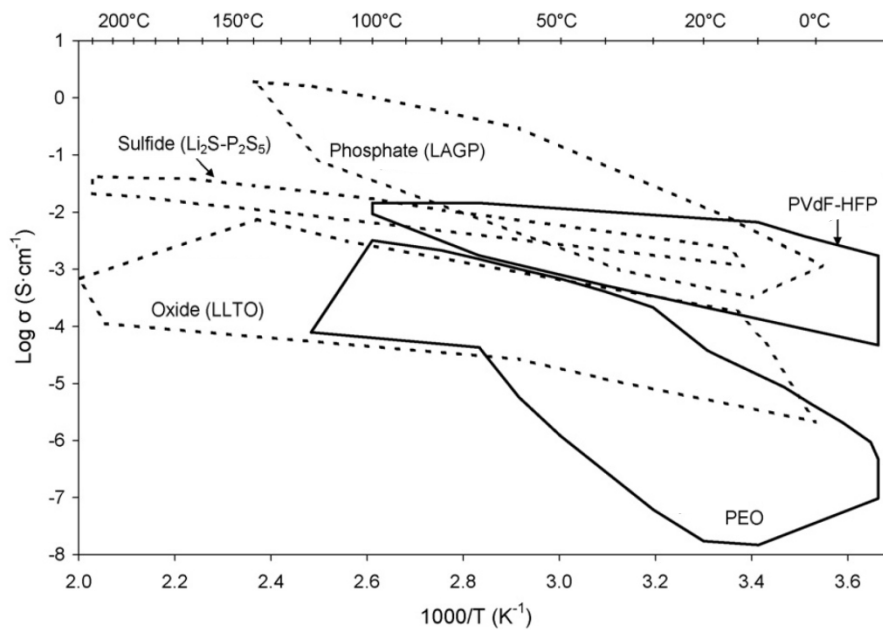


Abbildung 27: Vergleich der ionischen Leitfähigkeiten einiger anorganischer Festkörperelektrolyte mit organischen PEO-Polymerelektrolyten bzw. PVDF-HFP-Gelpolymerelektrolyten. Die Abkürzungen LAGP und LLTO stehen für $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)$ bzw. Perowskit $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$. Mit freundlicher Genehmigung adaptiert aus Fergus,^[196] Copyright 2010 Elsevier B.V.

Die größten Schwierigkeiten bei der Verwendung von Festkörperelektrolyten ist die Volumenänderung der Aktivmaterialien während des Lade- und Entladevorgangs, was zu Rissen oder Kontaktverlusten an den Elektroden führen kann. Ebenfalls sind größtenteils nur moderate Leitfähigkeiten bei Raumtemperatur sowie hohe Produktionskosten, insbesondere bei keramischen Festkörperelektrolyten auf Grund nötiger Dampfabscheidungsverfahren, geringen Automatisierungs-

grads und geringer Produktionszahlen häufig Faktoren, welche einer größeren kommerziellen Nutzung entgegenstehen.^[175]

Eine Vielzahl von Vorteilen gegenüber flüssigen Elektrolyten rechtfertigt die Verwendung von Festkörperelektrolyten für bestimmte Anwendungen, weshalb ein Schwerpunkt der Forschung auf diesen Materialien liegt.^[196] Der wichtigste Vorteil von Festkörperelektrolyten ist die erhöhte Sicherheit. Sie sind weder brennbar noch leicht flüchtig, was die Gefahr bei einem Leck deutlich reduziert und somit am Gehäuse der Batterie Gewicht eingespart werden kann. Die thermische Stabilität ist deutlich höher, was auch den Temperaturbereich einer möglichen Anwendung zu höheren Temperaturen hin erweitert. Dies zeigt sich sehr deutlich in dem Vergleich der Leitfähigkeiten in **Abbildung 27**. Festkörperelektrolyte sind überladetolerant und die Gefahr von Dendritenwachstum ist minimal, was die Anwendung in einer sekundären Lithium-Metall-Batterie ermöglicht. Auch die Zyklenstabilität ist besser, da sich keine SEI ausbildet. Vor allem zeigen Festkörperelektrolyte aber ein größeres Spannungsfenster und eignen sich somit für aufkommende Hochvoltmaterialien, welche das Spannungsfenster auf bis zu 5.1 V gegen $\text{Li}|\text{Li}^+$ erweitern.^[175]

2.3.5 Mesoporosität in Batterieelektrolyten

Die Tauglichkeit von nanoporösen Materialien für den Einsatz als Anode bzw. Kathode wurde bereits mehrfach untersucht und die Ergebnisse sind auch schon des Öfteren zusammengefasst worden.^[197–201]

Bei der Anode und noch mehr bei der Kathode bestehen die Vorteile einer Nanostrukturierung insbesondere in einer verbesserten Kinetik durch eine stark vergrößerte Oberfläche und kürzere Diffusionswege der Lithium-Ionen in die Festkörper, was im Hinblick auf eine Verkürzung der benötigten Ladedauer einer Lithium-Ionen-Batterie interessant ist. Auch können Volumenänderungen während des Lade- und Entladezyklus durch die Verwendung einer porösen Struktur deutlich besser abgefangen werden, wodurch die Kontaktierung der Materialien mit den Stromableitern besser erhalten bleibt. Dies erhöht die Lebensdauer der Batterie. Reaktionen, die bei größeren Partikeln nicht möglich wären, können zum Teil bei Nanopartikeln auftreten. Jedoch trifft dies auch auf unerwünschte Nebenreaktionen z. B. mit dem Elektrolyten zu. Eine Nanostrukturierung ist außerdem meist zeit- und kostenintensiv und kann folglich nicht nur positive Auswirkungen auf die Performance der Batterie haben.

Einer Nanostrukturierung sind bei der Anode^[202] bzw. Kathode^[203] mehr Möglichkeiten gegeben als bei Elektrolyten.^[204] Bei Anode bzw. Kathode erfolgt eine Nanostrukturierung meist, um das

Aspektverhältnis von Oberfläche zu Volumen zu erhöhen, was über verschiedene Wege und Strukturen erreicht, aber nicht auf flüssige oder gelförmige Elektrolyte übertragen werden kann. Bei dem Festkörperelektrolyten Li_3PS_4 konnte hingegen durch die Verwendung eines nanostrukturierten Materials eine Vergrößerung der Leitfähigkeit um drei Größenordnungen bei Raumtemperatur beobachtet werden.^[205] Eine Reduzierung der Größe stabilisiert hierbei die besser leitfähige β -Phase und durch die größere Oberfläche tritt eine Oberflächenleitung auf.

In Gelpolymerelektrolyten erfolgt häufig die Zugabe von nanoskaligen, anorganischen Füllstoffen, um eine Kristallisation des Polymers zu verhindern und so die Leitfähigkeit zu steigern.^[175] Eine Porosität wird so jedoch nicht erzeugt, während man bei dem als „soggy sand“ (engl. für durchtränkter Sand) bezeichneten Ansatz mit flüssigem Elektrolyten in gewisser Weise von einer Nanoporosität sprechen kann. Bei „soggy sand“-Ansätzen wird ein flüssiger Elektrolyt mit anorganischen Nanopartikeln (z.B. SiO_2 , TiO_2 oder Al_2O_3) eingedickt. Mit einem bestimmten Anteil an Nanopartikeln wird abhängig vom gewählten anorganischen Füllmaterial ein Leitfähigkeitsmaximum erreicht. Dieses liegt trotz eines reduzierten Elektrolytanteils über der Leitfähigkeit der Elektrolytlösung ohne Zusatz an Nanopartikeln.^[206] Die verbesserte Leitfähigkeit soll hierbei durch Wechselwirkungen der Ionen mit der Oberfläche der Nanopartikel und durch Perkolatoneffekte über sich berührende Partikel hervorgerufen werden.^[207–209] Die Zwischenräume in „soggy sand“-Elektrolyten sind meist sehr groß, da selten hohe Zugaben an Nanopartikeln erfolgen und somit keine dichteste Packung der Partikel (ca. 74 Vol.-%) erreicht wird.^[210] Auch spielen die verbundenen Partikel eine größere Rolle, weswegen man trotz der Hohlräume zwischen den Partikeln, die auch keinen direkten Einfluss auf die Leitfähigkeit haben, nicht von einem porösen Elektrolyten sprechen kann. Dieser Ansatz ist generell umstritten, da die Ergebnisse nicht immer reproduziert werden konnten.^[211]

Eine Möglichkeit eine Nanoporosität in den Elektrolyten einzubringen ist die Synthese von porösen Polymermembranen für den Einsatz im Elektrolyten (z. B. aus PVDF). Hierbei wird häufig von mikroporösen Polymeren gesprochen, wobei es sich hierbei in der Regel um Poren in der Größenordnung von Mikrometern handelt.^[212–215] Da manche Polymermembranen mit der Elektrolytlösung aufquellen ist der Übergang zwischen Polymerelektrolyt und Separator fließend. Es gibt nur wenige Forschungsgruppen, die sich mit mesoporösen Materialien für Elektrolyt- bzw. Separator-Systeme beschäftigt haben. Auch hier gibt es Beispiele, dass sich einige mit der genauen Einteilung der Porengrößen schwer tun.^[216] Wirklich mesoporöse Systeme, an denen die Elektrolytleitfähigkeit in Poren untersucht wurde sind in **Tabelle 5** zusammengefasst.

Tabelle 5: Zusammenfassung der Literaturbeispiele von Leitfähigkeitsuntersuchungen mit Lithium-haltigen Elektrolyten in mesoporösen Materialien.

Feste Phase (Elektrolyt)	Poren	Ergebnis	Quelle
Epoxid-Harz mit CNF (1 M LiPF ₆ in EC/DEC 1:1)	14 nm	mit kommerziellen Separatorsystemen vergleichbare ionische Leitfähigkeit (0.7 mS·cm⁻¹ zu 1.0 mS·cm⁻¹ bei 25 °C)	[217]
TMOS-Ionogele (BMI-TFSI)	ca. 5, 18, 50 nm	- Zunahme der Leitfähigkeit mit steigender Porengröße/Porenvolumen/IL-Anteil - bei molarem Verhältnis TMOS/BMI-TFSI = 1 mit reinem BMI-TFSI vergleichbare Leitfähigkeit	[218]
SiO ₂ (BMIM-BF ₄)	7.5, 9.5, 10.4 nm eindim. Poren	- bei hohen Temperaturen mit reinem Elektrolyten vergleichbare Leitfähigkeit - bei niedrigen Temperaturen höhere Leitfähigkeit als reiner Elektrolyt - Leitfähigkeitszunahme mit sinkendem Porendurchmesser	[219]
anod. oxid. Al ₂ O ₃ (1 M LiTFSI in DOL/DME)	20, 50, 100, 160, 200 nm 1D Poren	- mit reinem Elektrolyten vergleichbare Leitfähigkeit mit leichter Abnahme bei sinkendem Porendurchmesser - mit nanoporösem Al₂O₃ geringere Aktivierungsenergie	[220]
SiO ₂ (0.5 M LiTFSI in Pyr13TFSI)	hierarchisch porös 3.7–20 nm und ca. 4 µm	- ionische Leitfähigkeit geringer als im reinen Elektrolyten - Leitfähigkeitsmaximum bei ca. 10 nm - Makroporosität soll keinen Einfluss haben	[221]

Es gibt Beispiele, bei denen die Leitfähigkeit des Elektrolyten in dem mesoporösen Wirtmaterial der des reinen Elektrolyten entspricht, andere Systeme weisen jedoch geringere oder höhere Leitfähigkeiten auf. In den meisten Fällen lag der Fokus allerdings nicht auf einer genauen Untersu-

chung des Porengrößeneinflusses, weshalb nur wenige Porengrößen untersucht wurden, und auch das Porensystem wurde häufig nicht vollständig charakterisiert. Drei Arbeiten sind zu nennen, bei denen ein Trend bezüglich des Porensystems erkennbar ist.

Néouze *et al.* haben die Leitfähigkeit von Silica-Ionogelen, basierend auf TMOS mit einer ionischen Flüssigkeit (BMI-TFSI), untersucht und fanden eine Zunahme der ionischen Leitfähigkeit mit steigendem Anteil an ionischer Flüssigkeit. Dies geht einher mit steigendem Porendurchmesser sowie steigendem Porenvolumen. Bei einem Eduktverhältnis von TMOS zu BMI-TFSI von 1:1 werden Leitfähigkeiten erhalten, die vergleichbar mit denen der reinen ionischen Flüssigkeit sind.^[218] Der Anteil an Elektrolyt scheint somit einen großen Einfluss zu haben.

Die Arbeitsgruppe um Archer hat einen größeren Bereich an Porengrößen (20–200 nm) untersucht.^[220] Die Leitfähigkeitsmessungen an den mit einem LiPF_6 -haltigem Elektrolyten befüllten eindimensionalen-Porensystemen (anodisches Aluminiumoxid) haben gezeigt, dass die Aktivierungsenergie niedriger liegt als im reinen Elektrolyten und die ionische Leitfähigkeit mit sinkendem Porendurchmesser abnimmt, jedoch unterhalb von 100 nm keine weitere Abnahme stattfindet. Das Absinken der Aktivierungsenergie wird meist dem elektro-osmotischen Druck in den geladenen Poren des Aluminiumoxids zugeschrieben, welcher sehr hoch ist, wenn eine Flüssigkeit in engen Poren eingeschlossen ist.^[220,222] Eine alternative Erklärung sieht Archer in den elektrostatischen Wechselwirkungen der Ionen mit den Porenwänden. Somit wären die Ionen in der Lage, entlang der Wände zu wandern und so die konventionelle Diffusion in der Porenmitte zu unterstützen.^[220,223]

Eine etwas genauere Untersuchung wurde von Guyomard-Lack *et al.* an hierarchisch porösen Silicamonolithen durchgeführt, indem diese mit einem Elektrolyten (0.5 M LiTFSI in Pyr13TFSI) befüllt vermessen wurden. Die Porengröße wurde zwischen 3.7 und 20 nm variiert und es wurde ein Leitfähigkeitsmaximum bei einem Porensystem mit ca. 10 nm großen Poren beobachtet. Die 4 μm großen Makroporen sollen hierbei keinen Einfluss auf den Trend haben. Der Ionentransport hängt vielmehr von der Sättigung der Porenoberfläche mit Ionen ab, wobei das Leitfähigkeitsmaximum auf ein ausgeglichenes Verhältnis zwischen Ionen an der Porenoberfläche und im Inneren der Pore zurückgeführt wird.^[221]

3 Analytische Methoden

3.1 Gasadsorption

Die Gasadsorption ist eine analytische Methode zur Charakterisierung von porösen Materialien im Hinblick auf ihre inneren Oberflächen, Porenvolumen und Porengrößen. Das zu Grunde liegende physikalische Prinzip ist die Adsorption von Gasen an freien Oberflächen. Generell lässt sich die Adsorption als eine Anreicherung von Molekülen oder Atomen an und in der Nähe von Oberflächen definieren. Man unterscheidet zwischen der Physisorption, bei der nur Van-der-Waals-Wechselwirkungen auftreten, und der Chemisorption, bei der eine Ausbildung chemischer Bindungen zwischen den Gasmolekülen und der Oberfläche erfolgt. Die IUPAC definiert zur genaueren Beschreibung von Adsorptionsphänomenen die Begriffe des Adsorbens, des Adsorbats und des Adsorptivs. Das Adsorbens ist der Feststoff, an den das gasförmige Adsorptiv bindet. Im gebundenen Zustand wird dieses dann als Adsorbat bezeichnet. Der zur Adsorption gegenläufige Prozess wird als Desorption bezeichnet. Zur Klassifizierung der Porengrößen unterscheidet die IUPAC zwischen Makroporen (> 50 nm), Mesoporen (2–50 nm) und Mikroporen (< 2 nm), welche weiter unterteilt sind in Ultramikroporen (< 0.7 nm) und Supermikroporen (0.7–2 nm). Alle diese Poren lassen sich als Nanoporen zusammenfassen, wobei für Nanoporen eine obere Grenze von ungefähr 100 nm gilt.^[39]

Hauptsächlich wird bei der Physisorptionsanalyse Stickstoff als Adsorptiv verwendet. Es können aber auch andere Gase zum Einsatz kommen, abhängig von den zu untersuchenden Charakteristika. So lassen sich beispielsweise Mikroporen mit Kohlenstoffdioxid besser charakterisieren und für Proben mit sehr geringer spezifischer Oberfläche bzw. bei geringen Probenmengen eignet sich Krypton als Adsorptiv.

Die Ergebnisse der Physisorptionsmessung werden standardmäßig in Form einer Physisorptionisotherme dargestellt, bei der die aufgenommenen Gasmenge als Funktion des Relativdrucks (p/p_0) dargestellt wird. Bei einer Physisorptionsanalyse wird das zu untersuchende Material aktiviert, indem die Probe bei verminderten Druck und erhöhter Temperatur von bereits adsorbierten Stoffen befreit wird. Auf Messtemperatur abgekühlt wird anschließend die Adsorption aufgezeichnet, indem der Relativdruck schrittweise bis auf eins erhöht wird, wobei die aufgenommene Gasmenge gravimetrisch oder manometrisch, durch Messung der der Gasphase entzogenen Gasmenge, ermittelt werden kann. Eine Aufzeichnung der Desorption erfolgt analog durch eine Reduzierung des Relativdrucks.

Bei der Chemisorption kann sich maximal eine Monolage, d. h. eine Schicht an Molekülen, auf der Oberfläche anlagern, da eine chemische Bindung zur Oberfläche ausgebildet werden muss. In einer der ersten Theorien zur Physisorption an glatten Oberflächen kam Irving Langmuir 1918 zu der Auffassung, dass auch bei der Physisorption nur eine Monolage ausgebildet würde.^[224] Er war der Meinung, dass die Adsorptionsenthalpie der ersten Lage Adsorbat deutlich größer ist als die Adsorptionsenthalpien weiterer Lagen und dass alle Adsorptionsplätze gleichwertig sind. Dies hätte eine stufenweise Adsorption zur Folge, bei der bei höheren Partialdrücken nach und nach weitere Lagen adsorbiert würden. Da er dies aber experimentell nicht nachweisen konnte, kam er zu dem Schluss, dass sich nur eine Monolage ausbildet und keine Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Molekülen auftreten.

Die Langmuir-Isotherme lässt sich im Gleichgewicht als Bedeckungsgrad θ in Abhängigkeit vom Druck p und der Gleichgewichtskonstanten K beschreiben, wie in Gleichung (5) gezeigt. Der Bedeckungsgrad bezeichnet hier die prozentuale Besetzung der möglichen Adsorptionsstellen und die Gleichgewichtskonstante ist das Verhältnis der Geschwindigkeiten von Adsorption und Desorption.

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp} \quad \text{mit } K = \frac{\kappa_{Ads.}}{\kappa_{Des.}} \quad (5)$$

In der graphischen Darstellung der Langmuir-Isotherme (**Abbildung 28**) wird deutlich, dass sich die Adsorptionskurve asymptotisch einem Maximum annähert und bei höheren Relativdrücken keine weitere Adsorption auftritt. Demnach wird nur eine Monolage von Molekülen adsorbiert. Die Geschwindigkeit, mit der dies passiert, d. h. die Steigung bei niedrigen Relativdrücken, ist abhängig von der Gleichgewichtskonstanten K und somit ein Maß dafür, wie stark die Adsorption der Desorption vorgezogen wird.

Messungen an realen Materialien ergaben größtenteils andere Isothermenformen, welche mit der Theorie von Langmuir nicht beschrieben werden können, und widerlegten somit die von Langmuir aufgestellte Theorie. Stephan Brunauer, Paul Hugh Emmet und Edward Teller erweiterten 1938 die Theorie von Langmuir um eine Mehrschichtenadsorption.^[225] Die nach ihren Entwicklern benannte BET-Theorie sieht vor, dass jede dieser Adsorptionsschichten mit der Langmuir-Theorie beschrieben werden kann, jedoch nicht komplett gefüllt sein muss, bevor Moleküle in anderen Schichten adsorbiert werden können. Wie auch bei der Langmuir-Theorie erfolgt die Adsorption an festgelegten Adsorptionsstellen an einer homogenen Oberfläche, wobei jedes adsorbierte Molekül wieder eine Adsorptionsstelle für ein weiteres Molekül ist. Bei Erreichen des

Sättigungsdruckes ($p/p_0 = 1$) geht die Anzahl der Schichten gegen unendlich, was einer vollständigen Füllung der Poren mit einer Flüssigkeit entspricht.^[226]

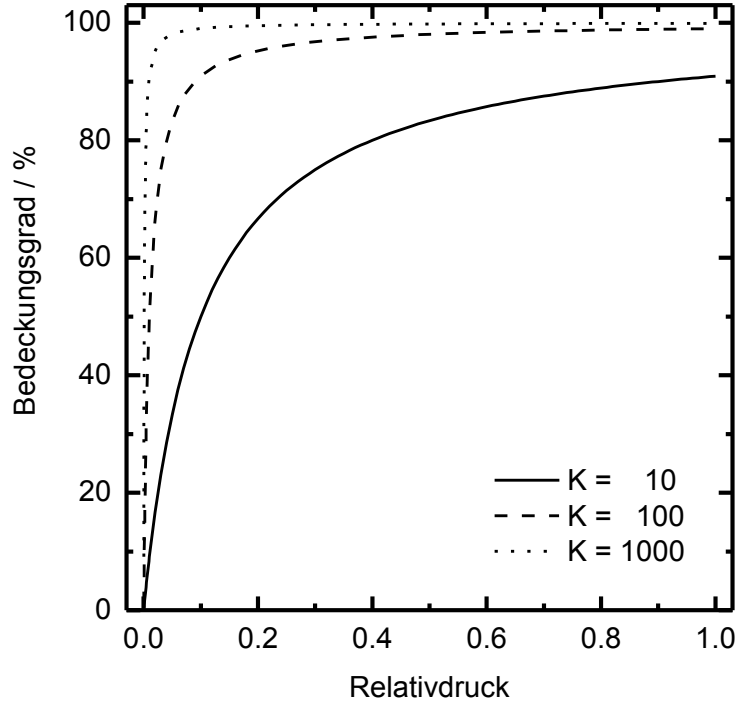


Abbildung 28: Graphische Darstellung von Langmuir-Isothermen mit unterschiedlichen Gleichgewichtskonstanten.

Die BET-Gleichung (6) beschreibt, in welchen Verhältnis die adsorbierte Stoffmenge n_{ads} zu der Stoffmenge einer Monolage n_{Mono} steht, und ist abhängig von dem Relativdruck p/p_0 und einer Konstanten C.

$$n_{\text{ads}} = \frac{n_{\text{Mono}} \cdot C \cdot \frac{p}{p_0}}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \cdot \left[1 + (C - 1) \cdot \frac{p}{p_0}\right]} \quad (6)$$

Die Konstante C (s. Gleichung (7)) ist ein Maß für die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Adsorbens. Dies wird durch die molare Nettoadsorptionsenergie ausgedrückt, welche sich aus der Differenz zwischen der Adsorptionsenthalpie der Monolage E_1 und der der weiteren Schichten E_L zusammensetzt.

$$C \approx \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (7)$$

Meist wird die BET-Gleichung in ihrer linearisierten Form (s. Gleichung (8)) geschrieben.

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{n_{\text{ads}}(1 - \frac{p}{p_0})} = \frac{1}{n_{\text{Mono}} \cdot C} + \frac{C - 1}{n_{\text{Mono}} \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (8)$$

Mit dieser Gleichung lässt sich durch das Auftragen einer Isotherme nach $p/[n_{\text{ads}} \cdot (p_0 - p)]$ in Abhängigkeit vom Relativdruck die C-Konstante sowie die Stoffmenge der Monolage bestimmen. Hierzu wird im linearen Bereich der Isotherme von $0.05 < p/p_0 < 0.3$ eine Ausgleichsgerade angelegt, deren Steigung $(C-1)/(n_{\text{Mono}} \cdot C)$ und deren y-Achsenabschnitt $1/(n_{\text{Mono}} \cdot C)$ entspricht. Mit der Monolagenstoffmenge, der Avogadro-Konstante N_A und der Fläche σ , die ein Molekül in einer Monolage einnimmt, lässt sich die BET-Oberfläche der Probe berechnen.

$$S_{\text{BET}} = n_{\text{Mono}} \cdot N_A \cdot \sigma \quad (9)$$

Die Bestimmung der Oberfläche nach Brunauer, Emmet und Teller hat jedoch auch Limitationen. Es kann z. B. bei Materialien mit Poren < 4 nm die Porenfüllung im BET-Bereich stattfinden bzw. bereits abgeschlossen sein, sodass die Monolagenbestimmung für diese Materialien fehlerbehaftet ist. Trotzdem hat sich die BET-Methode als Möglichkeit der Vergleichbarkeit von unterschiedlichen Materialien etabliert. Durchgesetzt hat sich hierzu, hauptsächlich aus Kostengründen, eine Messung mit Stickstoff bei 77 K. Der Nachteil dabei ist eine Unsicherheit der Molekülfläche σ von vermutlich 20 %.^[227] Dies ist auf das Quadrupolmoment zurückzuführen, wodurch sich das zweiatomige Molekül abhängig von der Oberflächenchemie des Adsorbens unterschiedlich anlagern kann.^[39]

Die unterschiedliche Füllung von Mikro- und Mesoporen und die daraus resultierende Abweichung der BET-Oberfläche von der realen Oberfläche wird durch genauere Betrachtung des Adsorptionsprozesses ersichtlich. In **Abbildung 29** ist schematisch dargestellt, wie sich die Adsorptionspotentiale zwischen Mikro- und Mesoporen unterscheiden. Die Maxima der Adsorptionspotentiale befinden sich an den Porenwänden. Mit abnehmenden Porendurchmessern verringert sich der Abstand zwischen den beiden Maxima, bis sie sich bei Mikroporen überlagern. Bei den sogenannten Ultramikroporen, deren Porendurchmesser nicht mehr als dem zwei- bis dreifachen Moleküldurchmesser entspricht, befinden die Adsorptionsmaxima so eng beieinander, dass sich ein großes Maximum ergibt. Der Mechanismus, mit welchem sich die Poren füllen, ist somit bei

Mikroporen ein anderer als bei Mesoporen. Mikroporen füllen sich durch die überlappenden Adsorptionspotentiale schon bei sehr geringen Relativdrücken ($p/p_0 < 0.1$) kontinuierlich. Bei Mesoporen bildet sich in diesem Relativdruckbereich zunächst eine Monolage auf der Probenoberfläche aus, bevor dort die Mehrschichtadsorption beginnt.

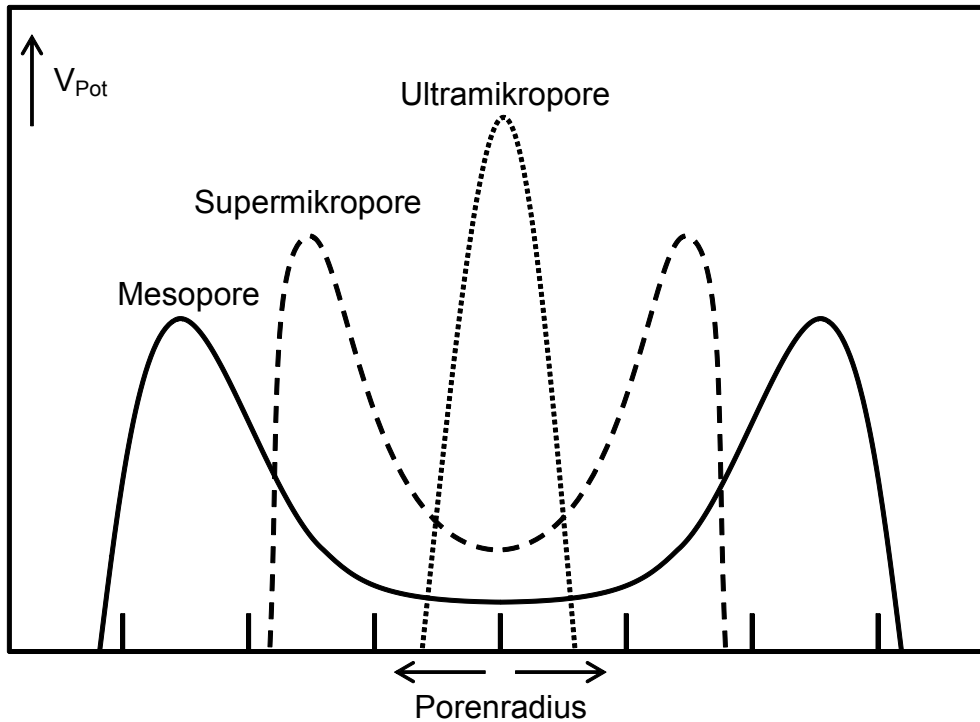


Abbildung 29: Adsorptionspotentiale in Abhängigkeit von der Porengröße für Ultramikroporen (< 0.7 nm), Supermikroporen (0.7–2.0 nm) und Mesoporen. Nach Everett und Powl.^[228]

Bei Mesoporen erfolgt ab einem Relativdruck von ca. 0.3 eine stärkere Zunahme an adsorbiertem Volumen, als durch eine reine Mehrschichtadsorption bei den entsprechenden Relativdrücken zu erwarten wäre. Dieses Phänomen ist auf die Kapillarkondensation in den Mesoporen zurückzuführen. Während anfangs der durch Mehrschichtadsorption gebildete dünne Fluidfilm durch das Adsorptionspotential der Wände stabilisiert wird, nimmt der Einfluss der Fluid-Fluid-Wechselwirkungen mit steigender Anzahl an Adsorptionsschichten in den Mesoporen zu. Mit steigender Fluidfilmdicke steigt auch der Einfluss von Oberflächenspannung und -krümmung, welcher sich ab einer gewissen Dicke nicht mehr stabilisieren kann und das Adsorptiv in der Pore kondensiert. Dies geschieht unterhalb des Sättigungsdampfdruckes des verwendeten Gases und ist abhängig von der Porengröße, weshalb sich die Gasadsorption zur Porengrößenbestimmung im Mesoporenbereich eignet.^[229]

Der Isothermenverlauf variiert folglich abhängig von den vorhandenen Porengrößen, der vorhandenen spezifischen Oberfläche und der Stärke der Adsorbens-Adsorbat-Wechselwirkungen. Die von der IUPAC 1984 eingeführten Isothermentypen I bis VI wurden 2015 durch die weitere Aufteilung von Typ I und IV in Typ I(a) und (b) sowie Typ IV(a) und (b) auf die in **Abbildung 30** dargestellten acht Typen erweitert.^[39,230]

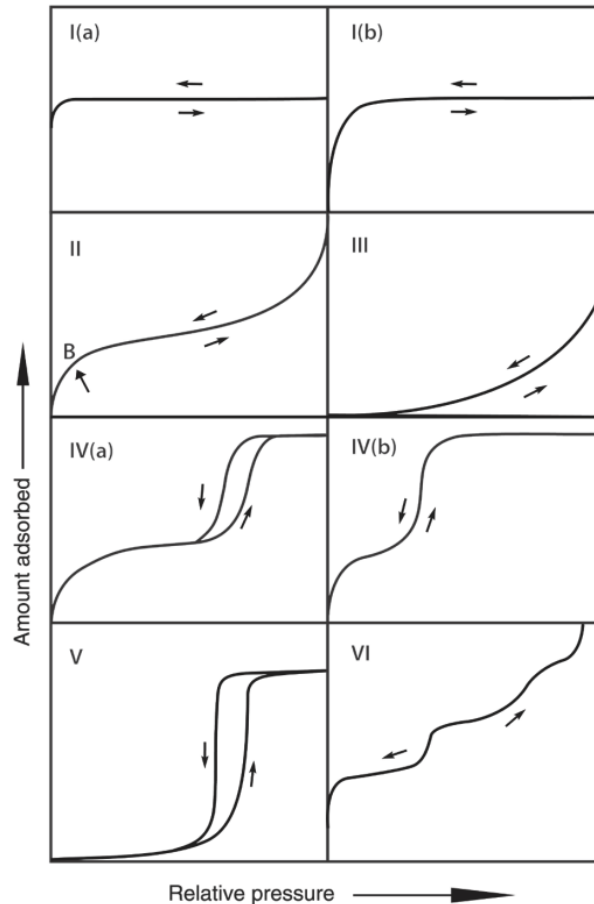


Abbildung 30: Verschiedene Isothermenformen gemäß der IUPAC-Klassifizierung.^[39]

Die Isothermen rein mikroporöser Materialien zeigen einen Verlauf vom Typ I. Der Unterschied zwischen Typ I(a) und (b) – die Stärke des Anstiegs bei geringem Relativdruck – liegt hierbei in der Größe der Poren begründet. Sind die Poren kleiner als 1 nm im Durchmesser, ergibt sich eine Typ-I(a)-Isotherme, größere Mikroporen bzw. kleine Mesoporen (1–2.5 nm) führen hingegen zu einem Typ-I(b)-Isothermenverlauf mit einem flacheren Anstieg. Bei Typ-II- und Typ-III-Isothermen handelt es sich um die Isothermen unporöser oder makroporöser Materialien. Die Krümmung im niedrigen Relativdruckbereich einer Typ-II-Isotherme, in **Abbildung 30** mit B markiert, deutet auf starke Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorbat hin. Bei schwachen Wechselwirkungen wird eine Typ-III-Isotherme erhalten, bei der lediglich über einen großen Relativdruckbereich eine Mehrschichtadsorption zu beobachten ist. Mesoporöse Materialien

zeigen Typ-IV-Verhalten, wobei der steile Anstieg bei höheren Relativdrücken auf die Kapillarkondensation zurückzuführen ist. Der Unterschied zwischen den Typen IV(a) und (b) ist erneut durch unterschiedlich große Poren bedingt. Mesoporen größer als ca. 4 nm zeigen eine Hysterese (Typ IV(a)), während der reversible Isothermenverlauf von Typ IV(b) durch kleinere Mesoporen erzeugt wird. Isothermen vom Typ V sind ein Spezialfall der Typ-IV(a)-Isothermen. Sie haben, bedingt durch geringe Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkungen, keinen steilen Anstieg bei niedrigen Relativdrücken. Der stufige, reversible Verlauf einer Typ-VI-Isotherme entsteht durch die schichtweise Adsorption an sehr gleichmäßigen Oberflächen unporöser Materialien.^[39]

Wie zuvor erwähnt wurde, tritt die Porenfüllung bei der Adsorption an mesoporösen Materialien durch Kapillarkondensation ein. Der Mechanismus der Adsorption unterscheidet sich somit von dem der Desorption, wodurch eine Hysterese in der Isotherme auftritt. Der sich bei der Adsorption bildende Adsorbatfilm ist metastabil und erschwert daher die Keimbildung einer flüssigen Phase. Die Kondensation des Adsorbats ist somit verzögert und der Adsorptionsast der Hysterese befindet sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht, sondern liegt bei höheren Relativdrücken als er es für den entsprechenden Porendurchmesser müsste. Bei der Desorption ist keine Keimbildung nötig, wodurch sich der Desorptionsast der Hysterese im thermodynamischen Gleichgewicht befindet und direkt in Relation zum Porendurchmesser gesetzt werden kann. Bei komplexeren Porenstrukturen ist der Desorptionsast oft abhängig von Netzwerkeffekten und Flaschenhalsporen. Der Hysteresenverlauf kann daher viel über die Struktur und Geometrie in der Probe aussagen.^[39]

Die IUPAC-Klassifizierung^[39] unterscheidet sechs verschiedene Hystereseverläufe (**Abbildung 31**). Eine H1-Hysterese, gekennzeichnet durch sehr steile und parallel verlaufende Äste, findet sich in Materialien mit einer sehr schmalen Porengrößenverteilung. Bei H2-Hysteresen liegen Proben vor, bei denen der Poreneingang schmaler ist als die Pore. Bei diesen Flaschenhalsporen ist sowohl die Porengrößenverteilung der Pore als auch die des Poreneingangs für den Hysteresenverlauf relevant. Liegt eine schmale Größenverteilung des Poreneingangs vor, während die Poren eine uneinheitliche Porengröße haben, zeigt sich dies durch eine H2(a)-Hysterese. Der Adsorptionsast steigt hierbei weniger steil an als bei einer H1-Hysterese, die Desorption erfolgt jedoch wie bei einer H1-Hysterese sehr schnell. Bei einer breiten Größenverteilung des Poreneingangs und einer einheitlichen Porengröße bildet sich eine H2(b)-Hysterese aus. Diese zeichnet sich durch einen steilen Adsorptionsast und einen flacheren Desorptionsast aus. Proben aus lockeren Aggregaten plättchenartiger Partikel oder nicht komplett mit Kondensat gefüllten, makroporösen Netzwerken bilden eine H3-Hysterese aus. Die H4-Hysterese ähnelt einer H3-Hysterese

und tritt häufig bei Aggregaten von Zeolithkristallen, mesoporösen Zeolithen oder mikro- bzw. mesoporösen Kohlenstoffen auf. Die H5-Hysterese ist typisch für Porenstrukturen, bei denen zum Teil offene und zum Teil Flaschenhalbsporen vorliegen.

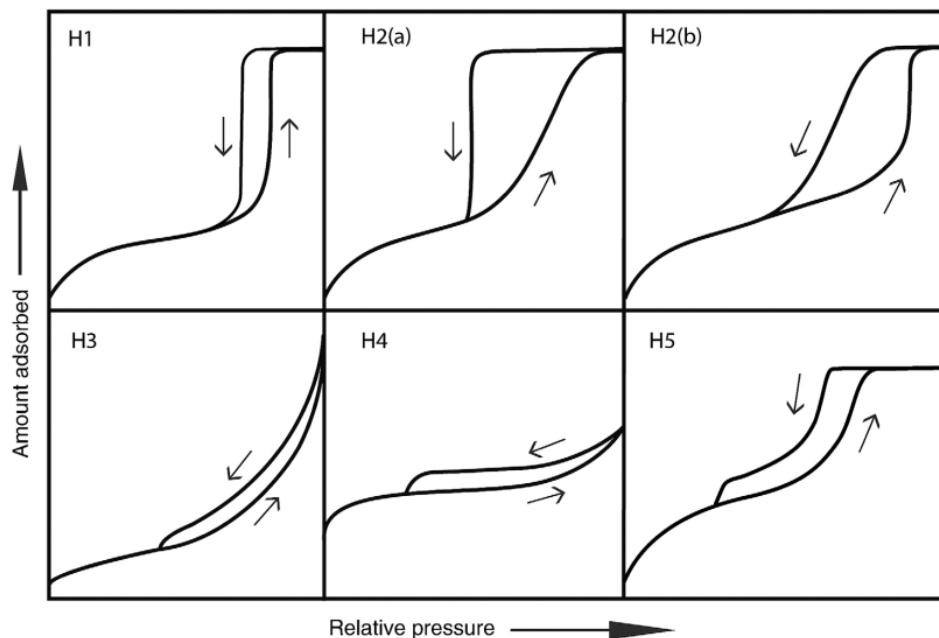


Abbildung 31: Verschiedene Hysteresetypen gemäß der IUPAC-Klassifizierung.^[39]

Die Desorption bei den oben genannten Flaschenhalbsporen kann über zwei unterschiedliche Mechanismen ablaufen. Nach welchem Mechanismus sich die Poren entleeren, ist abhängig von dem Durchmesser des Flaschenhalses. Ist diese größer als eine adsorptivabhängige kritische Porengröße ($W_{\text{krit.}}$ für Stickstoff bei 77 K etwa 5–6 nm), entleeren sich die Poren erst, wenn sich auch die Flaschenhälse entleeren. Daher spricht man hier von blockierten Poren (engl. *pore blocking*) oder auch Flaschenhalbsporen. Bei diesen lässt sich die Porengrößenverteilung aus dem Adsorptionsast und der Durchmesser des Flaschenhalses aus dem Desorptionsast bestimmen. Die Isotherme von Proben mit Flaschenhalbsporen zeigt eine H2-Hysterese, wie in **Abbildung 32** rechts schematisch dargestellt, mit einem Abfall des Desorptionsastes bei einem Relativdruck größer als ca. 0.4–0.5, gemessen mit Stickstoff bei 77 K. Wenn der Flaschenhalsdurchmesser kleiner ist als der kritische Durchmesser (**Abbildung 32** links), werden die Poren während der Desorption bis zu einem Relativdruck blockiert, bei dem sich spontan Gasblasen in der Pore ausbilden und sich diese entleert. Bei diesem Cavitationsmechanismus ist der Entleerungszeitpunkt nur abhängig von dem kritischen Durchmesser des verwendeten Adsorptivs und erfolgt somit immer bei ähnlichem Relativdruck. Eine Bestimmung der Porengröße aus dem Desorpti-

onsast resultiert daher in einem gasspezifischen Artefakt. Zur besseren Unterscheidung kann es daher ratsam sein, das Material erneut mit einem anderen Adsorptiv zu vermessen.^[229]

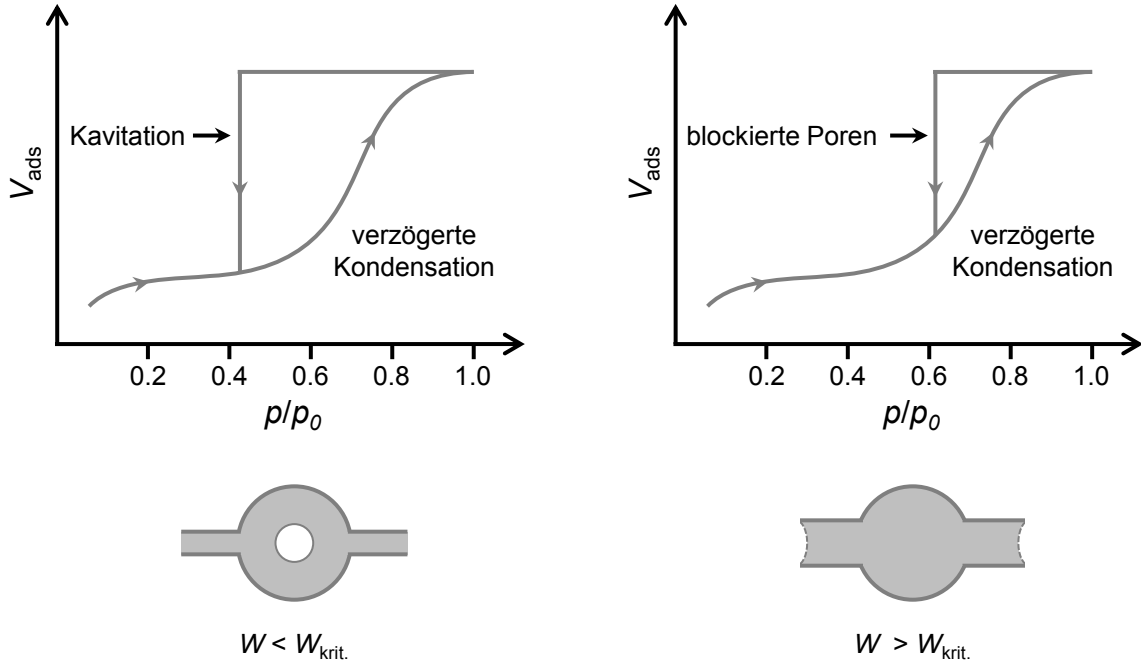


Abbildung 32: Schematische Darstellung der möglichen Desorptionsmechanismen und Isothermenverläufe für Flaschenhalbsporen mit einem Poreneingangsdurchmesser kleiner (links) bzw. größer (rechts) als der kritische Durchmesser. Darstellung nach Thommes *et al.*^[229,231]

Die Analyse der Mesoporen bezüglich ihrer Porengrößenverteilung kann über verschiedene Methoden erfolgen. Die 1951 von Barrett, Joyner und Halenda entwickelte BJH-Methode^[232] wird trotz der Verfügbarkeit fortschrittlicherer Methoden weiterhin angewendet. Sie beruht auf der den Dampfdruck über einem Meniskus beschreibenden Kelvingleichung, wobei eine Reihe von Annahmen getroffen werden müssen.^[233] Neben einer definierten Porengeometrie in Form von zylindrischen Poren wird von einem Kontaktwinkel von 0° ausgegangen. Zusätzlich wird eine Korrektur bezüglich der Multilagenadsorption angewendet.^[226]

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{2\gamma V_m}{RT(r_p - t_c)} \quad (10)$$

Unter Berücksichtigung dieser Annahmen ergibt sich die BJH-Gleichung (10) aus der Kelvingleichung.^[39,232] Sie setzt den Porenradius r_p in ein Verhältnis mit dem Relativdruck unter Berücksichtigung der Multilagenfilmschichtdicke t_c und der Oberflächenspannung γ . Mit dem molaren Volumen V_m des adsorbierten Gases, der Gaskonstante R und der Temperatur T lässt sich somit aus einer gemessenen Isotherme eine Porengrößenverteilung berechnen. Da sich jedoch gezeigt hat,

dass Methoden, die auf der Kelvingleichung beruhen, Poren mit Durchmessern kleiner ca. 10 nm um etwa 20–30 % unterschätzen, werden heutzutage computersimulationsgestützte Methoden bevorzugt.^[39]

Zur computersimulationsgestützten Porengrößenverteilungsbestimmung wird mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) eine Vielzahl von theoretischen Isothermen $N_{\text{theo}}(p/p_0, W)$ für ein bestimmtes Adsorptiv-Adsorbens-System mit unterschiedlichen Porengrößen W berechnet und im Auswertprogramm hinterlegt. Diese Sammlung von theoretischen Isothermen wird als Kernel bezeichnet, zu dessen Berechnung außerdem die Messtemperatur und insbesondere die Porengeometrie relevant sind. Zur Bestimmung der Porengrößenverteilung $f(W)$ bildet das Auswertprogramm die experimentelle Sorptionsisotherme $N_{\text{exp}}(p/p_0)$ durch Lösen der *Generalized-Adsorption-Isotherm*-Gleichung (11) ab.^[39]

$$N_{\text{exp}}\left(\frac{p}{p_0}\right) = \int_{W_{\min}}^{W_{\max}} N_{\text{theo}}\left(\frac{p}{p_0}, W\right) \cdot f(W) dW \quad (11)$$

Bei der Bestimmung der Porengrößenverteilung mittels DFT wird unterschieden, ob die Kernel über *non-local*-DFT (NLDFIT) oder *quenched-solid*-DFT (QSDFT) berechnet wurden. Bei der NLDFIT-Methode wird eine glatte, homogene Oberfläche angenommen, während die neuere QSDFT-Methode auch heterogene Oberflächen berücksichtigt und somit die Verlässlichkeit bei der Porengrößenanalyse von nanoporösen Kohlenstoffen stark verbessert.^[39] Eine realistische Porengrößenverteilung kann jedoch nur berechnet werden, wenn der für das Material geeignete Kernel verwendet wird.

Da die DFT-Methoden zudem Effekte wie verzögerte Kondensation bei der Adsorption berücksichtigen, können auch Porengrößenverteilungen aus der Adsorption berechnet werden. Im Gegensatz zur BJH-Methode, welche nur auf die Desorption angewendet werden kann, ermöglichen die DFT-Methoden eine Porengrößenanalyse von Materialien, die keine H1-Hysterese zeigen.

3.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

Elektromagnetische Wellen werden an Gittern gebeugt, deren Gitterabstände in der Größenordnung der Wellenlänge liegen. Dieses Phänomen kann mit Röntgenstrahlung zur Kristallstrukturanalyse genutzt werden, da Kristalle durch einen dreidimensional periodischen Aufbau charakterisiert sind.^[234] Wird ein Kristall mit monochromatischer Röntgenstrahlung bestrahlt, kommt es zur Beugung der Röntgenstrahlung an den Elektronenhüllen der Atome. Da die Atome perio-

disch angeordnet sind, treten Gangunterschiede zwischen den einzelnen Strahlen auf, die sowohl konstruktiv als auch destruktiv miteinander interferieren können.

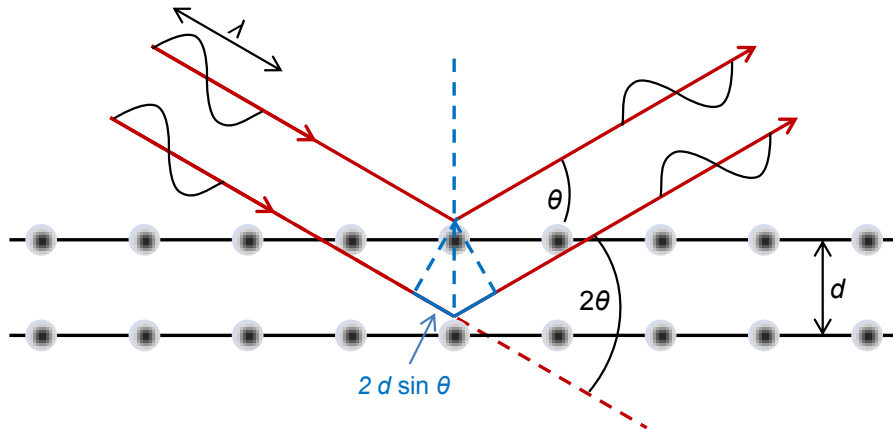


Abbildung 33: Schematische Darstellung der Beugung monochromatischer Röntgenstrahlung an einer Netzebenenschar mit auftretender konstruktiver Interferenz.

Ob eine konstruktive Interferenz auftritt, ist abhängig von der verwendeten Wellenlänge λ , dem Einstrahlwinkel θ auf die Netzebenenschar und dem Abstand d zwischen den einzelnen Netzebenen. Nur wenn, wie in **Abbildung 33** gezeigt, der Wegunterschied (blaue Linie) der Strahlung zwischen zwei Netzebenen ein ganzzahliges Vielfaches n der Wellenlänge ist, tritt konstruktive Interferenz auf. Andernfalls kommt es zur destruktiven Interferenz und somit zu keiner detektierbaren Reflexion. Dies lässt sich mathematisch durch die Bragg-Gleichung (12) beschreiben.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (12)$$

Zur Auswertung wird die Intensität der gebeugten Strahlung in Abhängigkeit vom Einstrahlwinkel betrachtet. Das so erhaltene Diffraktogramm kann mit Referenzdiffraktogrammen bekannter Verbindungen und Strukturen aus einer Datenbank verglichen und so zur Materialbestimmung genutzt werden. Auch Gemenge von zwei verschiedenen kristallinen Phasen können auf diese Weise ohne Materialverlust nebeneinander bestimmt werden.

Jeder Reflex in einem Diffraktogramm lässt sich einer Schar aus Netzebenen zuordnen, welche sich durch ihre Orientierung im Translationsgitter mithilfe der Miller-Indizes genannten Werte hkl definieren lässt. Die hkl -Indizes lassen sich durch Betrachtung derjenigen Netzebene bestimmen, die dem Nullpunkt am nächsten liegt, ohne ihn zu durchschneiden. Sie schneidet die Achsen der Elementarzelle an den Achsenabschnitten $1/h$, $1/k$ und $1/l$.^[234]

Die Röntgenpulverdiffraktometrie lässt sich nicht nur für die Strukturanalyse von Kristallen nutzen. Auch bei Materialien mit periodisch angeordneten kleinen Mesoporen treten periodische Elektronendichteunterschiede auf, die mittels Röntgenpulverdiffraktometrie bestimmt werden können. Die Elektronendichteunterschiede sind auf Porenwand und Pore zurückzuführen und erzeugen Reflexe im Kleinwinkelbereich $0.5\text{--}10^\circ\ 2\theta$. Anhand der Lage der Reflexe und deren Lage zueinander lässt sich die Symmetrie und die Größe der periodischen Einheit bestimmen. Hiermit lässt sich primär zwar nichts über die Porengröße aussagen, jedoch kann die Summe aus Porendurchmesser und Wandstärke berechnet werden.

Welche Reflexe bei welcher Symmetrie auftreten können, lässt sich in den *International Tables for Crystallography*^[235] nachschlagen. In **Tabelle 6** ist dies anhand der in dieser Arbeit synthetisierten, geordnet mesoporösen Polymere dargestellt. Es sind jeweils die ersten fünf auftretenden Reflexe aufgelistet sowie deren Lage zueinander, die als Verhältnis des d-Wertes zum d-Wert des ersten auftretenden Reflexes ausgedrückt wird. Hierdurch ist es beispielsweise möglich, zwischen der hexagonalen Struktur von FDU-15 und der kubischen von FDU-16 zu differenzieren.

Tabelle 6: Die ersten fünf auftretenden Reflexe der dieser Arbeit synthetisierten, geordnet mesoporösen Polymere und die Verhältnisse ihrer Lagen zueinander.

	hkl	211	220	321	400	420
FDU-14 (<i>1a$\bar{3}d$</i>)						
	d-Verhältnis	1	$\sqrt{\frac{4}{3}}$	$\sqrt{\frac{7}{3}}$	$\sqrt{\frac{8}{3}}$	$\sqrt{\frac{10}{3}}$
FDU-15 (<i>p6m</i>)	hk0	10	11	20	21	30
	d-Verhältnis	1	$\sqrt{2}$	$\sqrt{3}$	$\sqrt{4}$	$\sqrt{5}$
FDU-16 (<i>Im$\bar{3}m$</i>)	hkl	110	200	211	220	310
	d-Verhältnis	1	$\sqrt{3}$	$\sqrt{4}$	$\sqrt{7}$	$\sqrt{9}$

3.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Mit der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) lässt sich durch Messung des frequenzabhängigen Wechselstromwiderstands (Impedanz) eine Aussage über statische und dynamische Vorgänge in einer Probe treffen. Hierbei wird zwischen der potentiostatisch gesteuerten (PEIS) und der galvanostatisch gesteuerten elektrochemischen Impedanzspektroskopie (GEIS) unterschieden. Bei einer PEIS-Messung wird ein sinusförmig alternierendes Spannungssignal an die Probe angelegt und die resultierende Stromantwort aufgezeichnet. Bei einer GEIS-Messung verläuft dies genau entgegengesetzt, indem ein Stromsignal an die Probe angelegt wird und die

Spannungsantwort beobachtet wird. In den meisten Fällen resultieren PEIS- und GEIS-Messungen in den gleichen Ergebnissen. Abweichungen treten auf, wenn das zu messende System sich während der Messung z. B. durch chemische Reaktionen verändert. In diesem Fall ist es ratsam, die EIS galvanostatisch gesteuert zu messen. Dies tritt z. B. bei Korrosionsexperimenten^[236] oder bei Batterieanwendungen^[237] auf, wenn die Leerlaufspannung (engl. *open-circuit voltage*, OCV), um die das Signal bei einer PEIS-Messung moduliert wird, sich verändert. Da die EIS jedoch deutlich häufiger potentiostatisch gesteuert gemessen und so auch in dieser Arbeit verwendet wurde, wird im Folgenden auf die PEIS eingegangen.

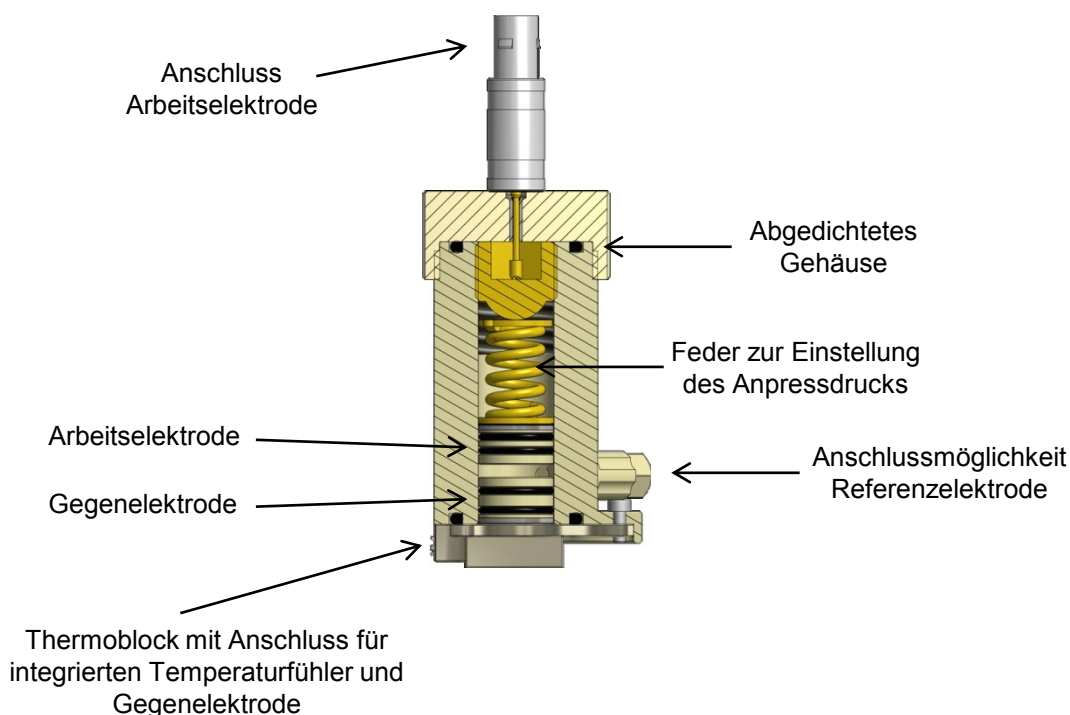


Abbildung 34: Schematische Zeichnung der verwendeten Messzelle von *rhd instruments*. Darstellung adaptiert von der Internetseite von *rhd instruments*.^[238]

Zur Bestimmung der Leitfähigkeiten der Polymerelektrolyte bzw. zur Messung ihrer Impedanzen wurde in dieser Arbeit eine Messzelle von *rhd instruments* verwendet. Diese ist in **Abbildung 34** schematisch dargestellt. Durch das abgedichtete Gehäuse sowie durch die genaue Einstellung des Anpressdrucks der Elektroden auf die Probe mittels einer Feder und einer Schraube erlaubt dieser Aufbau sehr gut reproduzierbare Messungen. Bei Bedarf ist es möglich, eine zusätzliche Referenzelektrode anzuschließen, wodurch Drei-Elektroden-Messungen möglich sind. Dies ist z. B. bei der Messung von Vollzellen nötig, um anodische und kathodische Phänomene separat untersuchen zu können. Ein Drei-Elektroden-Aufbau wird jedoch immer Artefakte in der Messung zeigen. Diese lassen sich zwar minimieren, aber nicht ganz eliminieren.^[239] Für Leitfähigkeitsmessungen reicht ein Zwei-Elektroden-Aufbau, der in dieser Arbeit mit blockierenden Edelstahl-

Elektroden genutzt wurde. Blockierende Elektroden verhindern faradaysche Reaktionen an der Elektrodenoberfläche, wodurch die Elektroden sich wie ideale Kondensatoren verhalten und die Auswertung erleichtert wird.

Die angelegte Spannung U lässt sich mit der Amplitude U_0 , der Kreisfrequenz ω und dem Phasenwinkel ϕ_U als

$$U = U_0 \sin(\omega t + \phi_U) \quad (13)$$

oder in komplexer Schreibweise als

$$\hat{U} = U_0 e^{i(\omega t + \phi_U)} \quad (14)$$

beschreiben. Die komplexe Beschreibung des Wechselstroms ermöglicht eine einfachere mathematische Behandlung und wird daher bevorzugt. Standardmäßig wird t so gewählt, dass $\phi_U = 0$ ist.

Der aus der angelegten Spannung resultierende Strom I lässt sich analog als

$$\hat{I} = I_0 e^{i(\omega t + \phi_I)} \quad (15)$$

schreiben und kann, abhängig vom gemessenen System, phasenverschoben sein. Während bei einem ohmschen Widerstand Strom und Spannung in Phase sind, eilt bei einem Kondensator der Strom der Spannung und bei einer Spule die Spannung dem Strom um jeweils $\pi/2$ voraus.

Die Impedanz Z ist in komplexer Schreibweise definiert als

$$\hat{Z} = \frac{\hat{U}}{\hat{I}} = \frac{U_0}{I_0} e^{-i\phi} \quad (16)$$

und lässt sich aus der angelegten Spannung, der gemessenen Stromstärke und dem Phasenwinkel berechnen. Dieser lineare Zusammenhang zwischen den Amplituden von Spannung und Strom gilt bei elektrochemischen Systemen jedoch nur näherungsweise für kleine Amplituden.

Da die Impedanz eine frequenzabhängige Größe ist, wird sie nicht als ein Wert ausgedrückt, sondern meist graphisch dargestellt. Aus den Diagrammen lassen sich anschließend leichter Aussagen über das vorliegende System treffen. Am häufigsten wird hierbei die Nyquist-Darstellung,

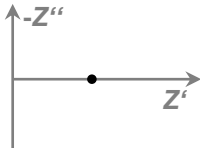
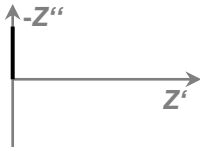
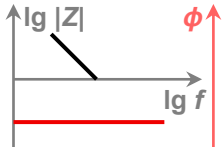
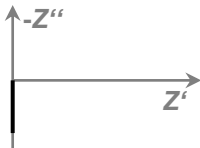
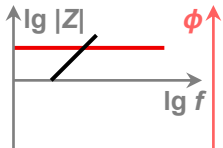
manchmal auch Cole-Cole-Diagramm genannt, verwendet. Hierzu wird die Impedanz in einen Realteil Z' und einen Imaginärteil Z'' aufgeteilt und $-Z''$ gegen Z' aufgetragen.

$$\hat{Z} = Z' + iZ'' \quad (17)$$

$$\text{mit } Z' = \frac{U_0}{I_0} \cos \phi \text{ und } Z'' = -\frac{U_0}{I_0} \sin \phi \quad (18)$$

In der Nyquist-Darstellung erhält man einen guten Überblick über die vorliegenden Prozesse, jedoch keine Informationen über die Frequenzen. Die Betrachtung der Frequenzabhängigkeit erfolgt meist über die Bode-Darstellung, wobei der Betrag der Impedanz gegen die Frequenz doppelt logarithmisch aufgetragen wird. Zusätzlich wird in dieser Darstellung der Phasenwinkel gegen den Logarithmus der Frequenz aufgetragen.

Tabelle 7: Beispiele von elektrischen Bauelementen und ihr Verhalten in der Nyquist- sowie der Bode-Darstellung.

elektrisches Bauelement	Nyquist-Darstellung	Bode-Darstellung	Impedanz Z	Phasenverschiebung ϕ
Widerstand R 			$\hat{Z} = R$	0
Kondensator C 			$\hat{Z}_C = \frac{1}{i\omega C}$	$-\frac{\pi}{2}$
Spule L 			$\hat{Z}_L = i\omega L$	$+\frac{\pi}{2}$

In **Tabelle 7** sind die beiden Darstellungsformen für drei unterschiedliche elektrische Bauelemente schematisch gezeigt. Ein ohmscher Widerstand ist erkennbar an seiner Frequenzunabhängigkeit. Seine Impedanz besteht aus einem positiven Realteil, der Imaginärteil ist null, was in der Nyquist-Darstellung in einem Punkt auf der x-Achse resultiert und der Betrag der Impedanz in der Bode-Darstellung konstant ist. Die Phasenverschiebung zwischen Spannung und Strom liegt bei einem ohmschen Widerstand konstant bei null. In der Nyquist-Darstellung eines Kondensa-

tors oder einer Spule kann man die Frequenzabhängigkeit nicht direkt erkennen. Hierzu müssten die Frequenzen zu den einzelnen Punkten mit angezeigt werden. Aus der Bode-Darstellung lässt sich hingegen ablesen, dass der Betrag der Impedanz mit zunehmender Frequenz bei einem Kondensator ab- und bei einer Spule zunimmt. Die Phasenverschiebung ist bei einem Kondensator $-\pi/2$ und bei einer Spule $+\pi/2$.

Kombinationen aus verschiedenen elektrischen Bauelementen können durch die unterschiedlichen Frequenzabhängigkeiten entsprechend kompliziert werden. Das gleiche gilt für die Messung von chemischen Systemen. Hier treten während der Messung unterschiedliche Prozesse gleichzeitig auf. So lässt sich zum Beispiel bei der Impedanzmessung eines flüssigen Elektrolyten zusätzlich zu der Leitfähigkeit des Elektrolyten auch die Ausbildung elektrochemischer Doppelschichten an den Elektroden beobachten. Hierbei lässt sich der Elektrolyt durch einen Widerstand und die elektrochemische Doppelschicht durch einen Kondensator darstellen, welche in Reihe geschaltet sind. Mit diesem Ersatzschaltplan kann durch mathematische Optimierungsalgorithmen der Widerstand des Elektrolyten bestimmt und anschließend die Leitfähigkeit berechnet werden.

Obwohl es auch Möglichkeiten gibt, um z. B. den Widerstand eines Polymerelektrolyten direkt aus einem Diagramm abzulesen,^[240] so wird die Optimierung einer Ausgleichskurve mithilfe eines Ersatzschaltplans am häufigsten verwendet, wobei darauf zu achten ist, dass der Ersatzschaltplan auch einen physikalisch sinnvollen Aufbau hat. Bei realen Systemen ist es jedoch nicht immer möglich, diese mit Hilfe der oben genannten „idealen“ Bauelemente abzubilden. Empirische Studien haben zu verschiedenen „nicht-idealen“ Bauelementen wie z. B. dem konstanten Phasenelement (CPE) geführt. Mögliche Gründe für ein CPE-Verhalten sind etwa Inhomogenitäten oder Unebenheiten auf der Elektrodenoberfläche oder unterschiedliche, sich überlagernde Prozesse. Die Impedanz eines konstanten Phasenelements lässt sich als

$$\hat{Z}_{\text{CPE}} = \frac{1}{Q(i\omega)^\alpha} \quad (19)$$

beschreiben. Eine einfache, physikalische sinnvolle Interpretation ist hierbei nur für bestimmte Grenzfälle von α möglich. Ein konstantes Phasenelement kann sich wie ein idealer Kondensator ($Q \triangleq C$ für $\alpha = 1$), wie ein ohmscher Widerstand ($Q \triangleq R$ für $\alpha = 0$) und wie eine Spule ($Q \triangleq L$ für $\alpha = -1$) verhalten. Bei $\alpha = 0.5$ ergibt sich ein weiterer Grenzfalle, der als Warburg-Impedanz bezeichnet wird und Diffusionseffekte beschreibt.

Für die Optimierungen in dieser Arbeit wurden als Ersatzschaltpläne eine Reihenschaltung aus einer Spule, einem konstanten Phasenelement und einem Widerstand (L+CPE+R) oder der in **Abbildung 35** im Zusammenhang mit einer realen Probe gezeigte Ersatzschaltplan verwendet, bei welchem der Widerstand mit einem weiteren konstanten Phasenelement parallel geschaltet ist (L+CPE+CPE/R). Bei dem in **Abbildung 35** dargestellten Beispiel handelt es sich bei der Probe um ein Komposit aus einem mesoporösen Resorcin-Formaldehyd-Harz und einer auf einer ionischen Flüssigkeit basierenden Elektrolytlösung. Der gezeigte Fit weist eine gute Übereinstimmung mit der gemessenen Kurve auf und liefert einen Widerstandswert von $3791.3 \pm 4.4 \, \Omega$, was konsistent ist mit den $3788.0 \, \Omega$, welche dem Realteil im Minimum der Kurve entsprechen.

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{A}$$

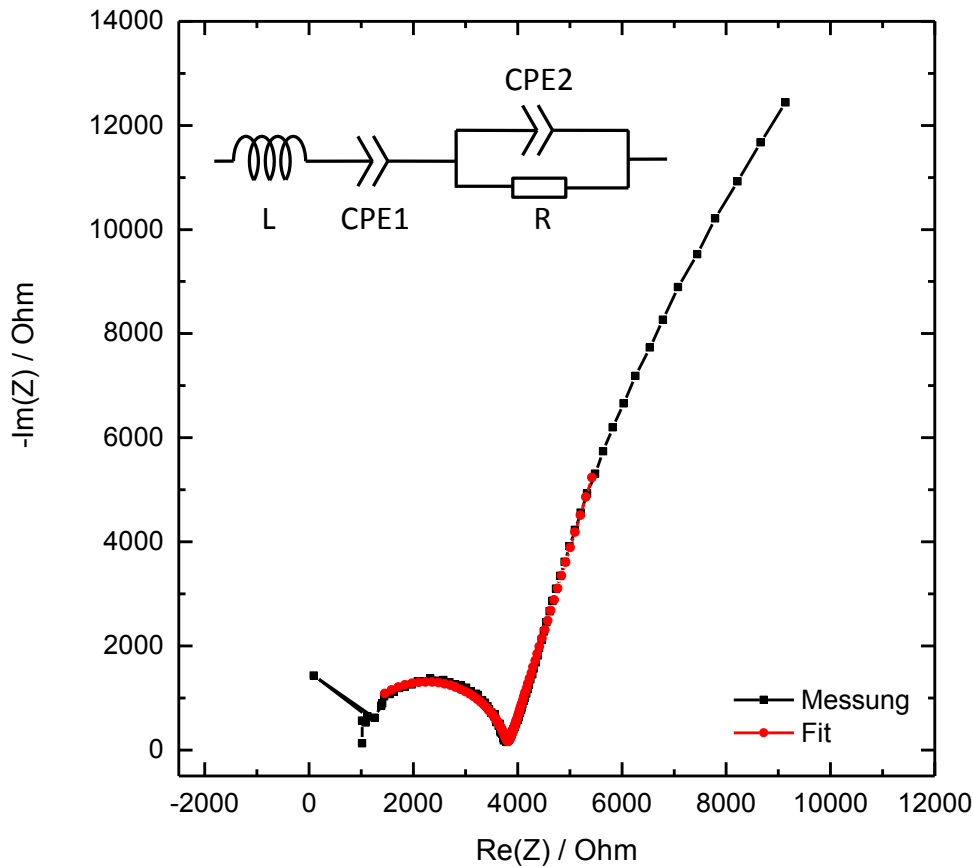


Abbildung 35: Nyquist-Plot der Messung von PPM-2.00-1.70-ES bei 25 °C und der dazugehörige Fit unter Verwendung des oben dargestellten Ersatzschaltplans.

Mit dem so bestimmten Widerstand des Elektrolyten lässt sich über Formel) die Leitfähigkeit σ berechnen.

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{A} \quad (20)$$

Der Quotient aus Elektrodenabstand l und der Elektrodenfläche A wird auch als Zellkonstante C_{Zell} bezeichnet. Wenn durch die Anordnung der Elektroden eine Bestimmung des Abstands und der Elektrodenfläche nicht möglich ist, was häufig bei Flüssigkeitsmesszellen vorkommt, wird die Zellkonstante durch Bestimmung des Widerstands einer Lösung mit bekannter Leitfähigkeit berechnet.

Über den in dem Elektrolyten ablaufenden Leitfähigkeitsmechanismus lässt sich somit umgekehrt auch durch den Ersatzschaltplan eine Aussage treffen. Eine weitere Möglichkeit, den Leitfähigkeitsmechanismus zu untersuchen, ist die Messung der Leitfähigkeit bei unterschiedlichen Temperaturen. So fand Arrhenius bereits 1889 heraus, dass die Geschwindigkeitskonstante k der meisten Flüssigphasenreaktionen im Verhältnis $\ln(k) \propto 1/T$ zur Temperatur steht.^[241] Dieses Verhalten findet sich auch in vielen Elektrolyten wieder und die Temperaturabhängigkeit lässt sich somit als

$$\sigma = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (21)$$

beschreiben. Die Aktivierungsenergie E_a steht hierbei für die Energiebarriere, die ein Ion für einen Sprung überschreiten muss, A und R stehen für einen präexponentiellen Faktor sowie die universelle Gaskonstante. Wenn ein Arrhenius-Verhalten vorliegt, muss eine Auftragung $\ln(\sigma)$ gegen $1/T$ eine Gerade ergeben. Dies ist jedoch nicht immer der Fall, da eine mögliche Temperaturabhängigkeit des präexponentiellen Faktors nicht beachtet wird. Bei manchen flüssigen und vor allem Polymerelektrolyten tritt eine Temperaturabhängigkeit auf, die sich häufig analog zu dem Viskositätsverhalten nach Vogel-Tammann-Fulcher (VTF)^[242–244] verhält. Dies ist meist bei Systemen in der Nähe ihrer Glasübergangstemperatur der Fall und lässt sich durch Gleichung (22) beschreiben, in welcher die Vogel-Temperatur $T_0 = T_g - 50 \text{ K}$ von der Temperatur T abgezogen

$$\sigma = \frac{A}{\sqrt{T}} e^{\frac{-E_a}{R(T-T_0)}} \quad (22)$$

Hier erhält man ebenfalls eine Art Aktivierungsenergie, die etwas über die Beweglichkeit der Ionen und somit über den Leitfähigkeitsmechanismus aussagt.

3.4 Rasterelektronenmikroskopie

In dieser Arbeit wurde Rasterelektronenmikroskopie (REM) als bildgebendes Verfahren angewandt. Die maximal erreichbare Auflösung ist in der Mikroskopie der minimale Abstand, den zwei Linien haben dürfen, um noch unterschieden werden zu können. Dieser ist proportional abhängig von der Wellenlänge der verwendeten Strahlung. Bei der Verwendung eines Elektronenstrahls mit einer Wellenlänge von 7–14 pm anstelle von sichtbarem Licht ($\lambda = 380\text{--}750\text{ nm}$) zur Bildgebung ist es möglich, die Auflösung auf bis zu 1–2 nm zu verbessern.

In einem Rasterelektronenmikroskop wird der Elektronenstrahl mit Hilfe von magnetischen Spulen fokussiert und die zu untersuchende Fläche wird damit abgerastert. Hierbei treten verschiedenen Effekte auf, welche zur Bildgebung verwendet werden können. Das am häufigsten genutzte bildgebende Phänomen ist die Entstehung von Sekundärelektronen durch inelastische Wechselwirkung der eingestrahlten Elektronen mit dem Material. Durch Detektion der Sekundärelektronen lässt sich die Topografie der Probe abbilden.

3.5 Thermische Analyse

Thermische Analyse bezeichnet die Untersuchung von Probeneigenschaften unter Einfluss der Temperatur.^[245] Hierbei wird unterschieden zwischen der dynamischen Thermoanalyse, bei der die Probe mit konstanter Rate erhitzt bzw. abgekühlt wird, und der statischen Thermoanalyse. Bei der statischen Thermoanalyse wird die Probe auf eine konstante Temperatur erhitzt bzw. abgekühlt und die Veränderungen der Probeneigenschaften im Verlauf der Zeit untersucht.

Häufig bezieht sich die Thermoanalyse auf Masseveränderungen und auf energetische Vorgänge bei einer Variation der Temperatur. Es kann jedoch jegliche Probeneigenschaft untersucht werden. Die thermische Analyse ist somit ein sehr weitreichendes Feld. Ebenfalls zu nennen sind daher die mechanischen, elektrischen, magnetischen, optischen und akustischen Eigenschaften sowie die chemische Zusammensetzung und die Abmessungen der Probe. Werden mehrere Analysemethoden gleichzeitig angewandt, so spricht man von simultaner Thermoanalyse (STA). Auf die in dieser Arbeit verwendeten Thermoanalysemethoden wird in den nächsten Kapiteln eingegangen.

3.5.1 Thermogravimetrie

In der Thermogravimetrie (TG) oder thermogravimetrische Analyse (TGA) wird die Masseänderung einer Probe in einem Temperatur- oder Zeitverlauf betrachtet. Mögliche Masseänderungen können durch chemische Reaktionen (z. B. Oxidation, thermische Zersetzung) oder physikalische Prozesse (z. B. Verdampfung, Sublimation, Desorption) auftreten.

Die Probe wird hierzu auf dem Probenträger einer Waage platziert und in einem Ofen mit einem definierten Temperaturprogramm erhitzt. Dies kann über verschiedene Aufbauten erreicht werden. Bei einem horizontalen Aufbau wird der Ofen waagrecht über den Probenträger geschoben und bei einem vertikalen Aufbau kann die Probe entweder von oben vertikal in einen Ofen gehängt werden oder der Probenträger ragt von unten in den Ofen. Diese dritte Variante wurde in dieser Arbeit verwendet und ist in **Abbildung 36** schematisch dargestellt. Das Wägesystem ist unter dem Ofen platziert, der mit einer Hubvorrichtung über die Probe abgesenkt wird. Im Ofen befindet sich ein Thermoelement, sodass mittels eines Computers ein individuelles Temperaturprogramm ausgeführt werden kann. Um die gewünschte Atmosphäre im Ofenraum einzustellen, wird die Apparatur von unten mit dem gewünschten Gasgemisch durchspült. Die im Spülgas enthaltenen Reaktionsprodukte können durch eine Weiterleitung des Spülgases näher analysiert werden. Siehe hierzu **Kapitel 3.5.2 Emissionsgasanalyse**.

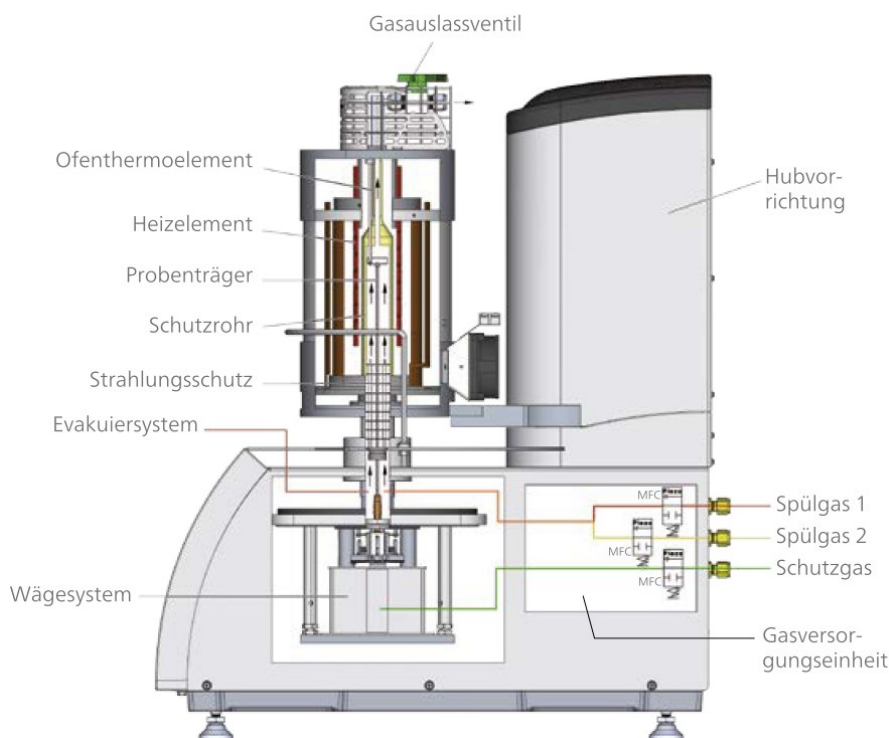


Abbildung 36: Schematischer Aufbau der in dieser Arbeit verwendeten *STA 449 F3 Jupiter®* Thermowaage.^[246]

Der vertikale Aufbau von Waage und Ofen ermöglicht eine sehr genaue Messung, da die Waage gut von der Hitze des Ofens abgeschirmt ist. Die Erwärmung und somit eine Dichteänderung des Spülgases und die Strömung, die von unten an der Probe entlangstreicht, sorgen jedoch während der Messung für einen sich ändernden Auftrieb. Diese auf dem Auftrieb basierende Messungenauigkeit wird durch Abzug einer Leermessung korrigiert.

3.5.2 Emissionsgasanalyse

Mit der Emissionsgasanalyse lassen sich die bei der Thermoanalyse gasförmig freiwerdenden Komponenten bestimmen. An das Gasauslassventil (s. **Abbildung 36**) wird hierzu eine beheizte Kapillare angeschlossen, die das Emissionsgas zu den gewünschten Messgeräten weiterleitet. Die Kapillare wird beheizt, um eine Kondensation der gasförmigen Reaktionsprodukte zu vermeiden. Zur Charakterisierung der Gaszusammensetzung werden normalerweise Massen- oder Infrarotspektrometer nachgeschaltet. Die Charakterisierung erfolgt standardmäßig semiquantitativ. Es kann jedoch eine Kalibrierung erfolgen, indem in einer Leermessung eine definierte Menge des zu detektierenden Gases dem Spülgas separat zugeführt wird und die Signale mit dem so gewonnenen Kalibriersignal ins Verhältnis gesetzt werden.

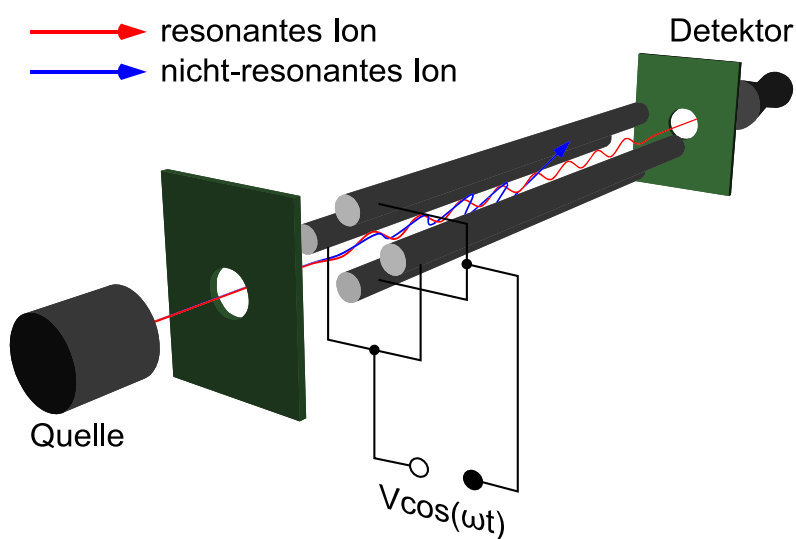


Abbildung 37: Aufbau eines Quadrupol-Massenspektrometers.^[247]

In dieser Arbeit wurde ein Quadrupol-Massenspektrometer benutzt, daher wird im Folgenden nur auf diese spezielle Bauart (s. **Abbildung 37**) eingegangen. In dem Massenspektrometer (MS) werden die Gasbestandteile per Elektronenstoß ionisiert und durch ein elektrisches Feld beschleunigt. Die Selektion der Ionen nach ihrem Masse-zu-Ladung-Verhältnis (m/z) erfolgt durch das Wechselfeld zwischen den Quadrupol-Stäben. Hierbei werden Ionen mit unterschiedlichen m/z -Verhältnissen unterschiedlich stark abgelenkt. Durch Variation der Frequenz des Wechsel-

feldes können alle m/z -Verhältnisse angesteuert und die jeweilige Intensität über den Detektor bestimmt werden. Somit lässt sich in Abhängigkeit von der Zeit bzw. der Temperatur feststellen, wann welche Zersetzungsprodukte freigesetzt werden.

Die Elektronenstoß-Ionisation sorgt neben der Ionisation auch für eine Fragmentierung der Moleküle. Außerdem haben manchmal mehrere relevante Moleküle das gleiche m/z -Verhältnis. So lässt sich zum Beispiel CO nicht neben N_2 nachweisen, da beide ein m/z -Verhältnis von 28 haben. Es wird daher häufig Argon ($m/z = 40$) als Schutzgas verwendet.

Eine weitere Möglichkeit ist der Einsatz eines Infrarotspektrometers (IR), da es die Moleküle nicht fragmentiert. Die IR-Spektroskopie beruht auf der Absorption von elektromagnetischer Strahlung im infraroten Bereich (Wellenlängenbereich: 2.5–25 μm), welche zu einer Schwingungsanregung der Bindungen im Molekül führt. Ein Molekül ist IR-aktiv, wenn es ein veränderbares oder ein induziertes Dipolmoment besitzt. Somit treten keine Schwingungen auf, die symmetrisch zu einem Symmetriezentrum sind.

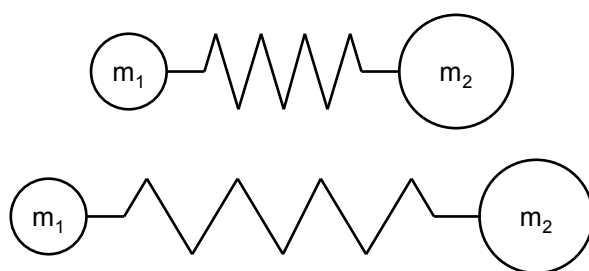


Abbildung 38: Ein schwingendes zweiatomiges Molekül, dargestellt als einfaches mechanisches Modell.

Bei welcher Frequenz bzw. Wellenzahl ein Molekül absorbiert, lässt sich vereinfacht anhand eines Modells aus der klassischen Mechanik vorstellen. Es wird ein zweiatomiges Molekül betrachtet, welches als zwei durch eine masselose Feder verbundene Massen dargestellt wird (s. **Abbildung 38**). Die Feder gehorcht dem Hooke'schen Gesetz und für das Molekül wird das Verhalten eines harmonischer Oszillators angenommen, somit ergibt sich für die Schwingungsfrequenz ν :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (23)$$

Eine größere Kraftkonstante k , d.h. stärkere Bindung, bedeutet daher eine höhere Schwingungsfrequenz. Ebenso sorgt eine kleine reduzierte Masse μ für eine hohe Schwingungsfrequenz. Auf ein Molekül übertragen bedeutet dies, dass z. B. eine C–C-Einfachbindung bei niedrigeren Wel-

lenzahlen Strahlung absorbiert als eine C-C-Doppelbindung und dass HCl bei höheren Wellenzahlen absorbiert als HBr.

Gerade funktionelle Gruppen besitzen teilweise charakteristische Bereiche, in denen sie absorbieren. Infolgedessen kann die IR-Spektroskopie genutzt werden, um bestimmte funktionelle Gruppen tragende Moleküle neben anderen Zerfallsprodukten ohne funktionelle Gruppe zu identifizieren.

3.5.3 Differenzthermoanalyse und dynamische Differenzkalorimetrie

Auftretende Energieumsätze können mit der Differenzthermoanalyse (DTA) bzw. der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC, engl. *differential scanning calorimetry*) aufgezeichnet werden. Somit lassen sich physikalische Phasenübergänge (Schmelzen, Erstarren, Verdampfen, Glasübergänge) und chemische Reaktionen erkennen und quantifizieren, auch wenn diese keine Masseänderung mit sich bringen. Der typische Aufbau einer DTA ist in **Abbildung 39** schematisch dargestellt. In einem Ofen befindet sich neben dem mit dem Probenmaterial gefüllten Tiegel ein Referenztiegel. Beide Tiegel werden dem gewünschten Temperaturprogramm unterzogen und dabei ihre Temperaturdifferenz über Thermoelemente bestimmt. Diese Differenz zwischen den beiden Thermoelementen wird als DTA-Signal bezeichnet. In **Abbildung 39** ist dies zur Verdeutlichung am Beispiel des Signals eines endothermen Prozesses gezeigt. Bei einer konstanten Heizrate erwärmen sich beide Tiegel simultan in einer identischen Rate. Durch den endothermen Prozess im Probentiegel kommt es hier zu einer von der Heizrate unabhängigen Temperaturänderung, wodurch es zur Ausbildung einer Temperaturdifferenz zwischen den beiden Tiegeln kommt. Nach Abschluss des endothermen Prozesses verläuft die weitere Temperaturerhöhung wieder parallel zum Referenztiegel. Das DTA-Signal wird üblicherweise nicht in eine Temperaturdifferenz umgerechnet, sondern als primäres Messsignal in μV oder $\mu\text{V}\cdot\text{mg}^{-1}$ dargestellt.

Aus dem Kurvenverlauf des Messsignals lassen sich Rückschlüsse über den Reaktionsprozess ziehen. Der Reaktionsablauf sowie die Reaktionsanfangs- und -endtemperatur lassen sich so bestimmen, wohingegen sich über die Reaktionsenthalpie nur eine grobe Aussage treffen lässt. Für eine genaue Messung des Energieumsatzes wird eine DSC benutzt.

Der Energieumsatz kann über zwei unterschiedliche Methoden bestimmt werden. Eine Wärmestrom-DSC arbeitet nach demselben Prinzip wie die DTA. Durch einen leicht unterschiedlichen Aufbau wird die Wärmeübertragung von der Probe zum Thermoelement verbessert, wodurch die DSC deutlich sensitiver ist. Nach einer Kalibrierung mit geeigneten Kalibriersubstanzen kann man das Messsignal von einer Thermospannung (Einheit: $\mu\text{V}\cdot\text{mg}^{-1}$) in einen Wär-

mestrom (Einheit: $\text{mW} \cdot \text{mg}^{-1}$) und das Integral in eine Energie (von $\mu\text{Vs} \cdot \text{mg}^{-1}$ in $\text{J} \cdot \text{mg}^{-1}$) umrechnen.

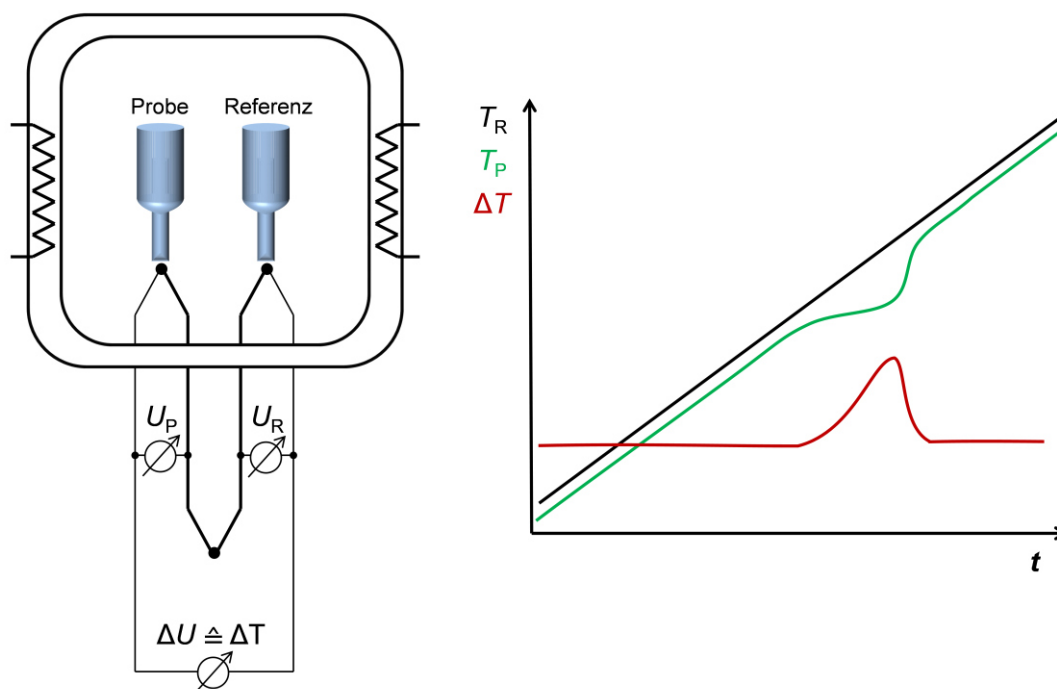


Abbildung 39: Schematischer Aufbau einer Differenzthermoanalyse (links) und die erhaltenen Signale (rechts; Probe: grün, Referenz: schwarz) im Zeitverlauf, beispielhaft gezeigt an einer endothermen Reaktion. Die Temperaturdifferenz (ΔT : rot) zwischen der Referenz und der Probe ($T_P - T_R$) wird als DTA-Signal bezeichnet.

In einer Leistungs-DSC befinden sich die Probe und die Referenz in getrennten, thermisch isolierten Öfen. Die Öfen werden elektrisch auf die gleiche Temperatur geregelt. Auftretende Energieumsätze werden als elektrische Leistungsunterschiede zwischen den Öfen aufgezeichnet.

Zur Auswertung wird der Wärmestrom gegen die Temperatur aufgetragen und die Anfangs- und Endtemperaturen werden standardmäßig nach dem Tangentenverfahren bestimmt. Dies ist in **Abbildung 40** beispielhaft an einem Glasübergang, einer darauf folgenden Kristallisation (exothermes Signal) und einer anschließenden Schmelze (endothermes Signal) gezeigt. Zur Bestimmung eines Glasübergangs werden drei Tangenten angelegt. Eine Tangente wird an die Basislinie vor dem Glasübergang angelegt, eine an die Kurve während des Glasübergangs und eine an die Basislinie nach dem Glasübergang. Der Unterschied zwischen der ersten und der dritten Tangente ist die Differenz der Wärmekapazität. Zur Bestimmung der Kristallisations- oder Schmelzwärme wird der Bereich zwischen Peak und Basislinie integriert.

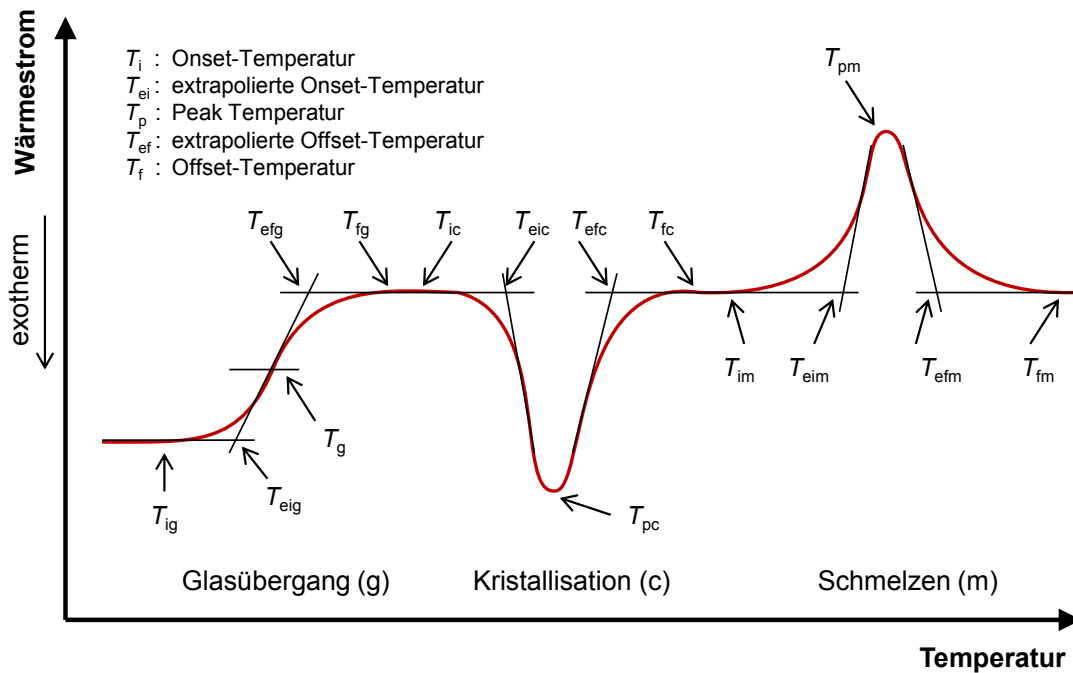


Abbildung 40: Typische DSC-Kurve mit den charakteristischen Temperaturen (nach DIN EN ISO 11357-1^[248]).

Wenn die zu beobachtenden Phänomene reversibel sind, wird die Probe üblicherweise mehrfach gemessen, wodurch sich die Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit verbessert. Beim ersten Messzyklus haben die Proben möglicherweise unterschiedliche thermischer Hintergründe. Durch ein Schmelzen wird die Probe außerdem besser auf dem Tiegelboden verteilt, was die Wärmeübertragung verbessert. Das kontrollierte Abkühlen ermöglicht es, die Proben untereinander besser vergleichen zu können, da somit alle Proben den gleichen thermischen Hintergrund haben.

4 Ergebnisse und Diskussion

Das Ziel dieser Arbeit war die Synthese mesoporöser Polymere sowie die Charakterisierung ihrer Porosität. Anschließend wurden ausgewählte Proben mit einer Elektrolytlösung imprägniert und diese Polymer-Elektrolyt-Komposite in Hinblick auf ihre ionische Leitfähigkeit elektrochemisch untersucht. Der Fokus lag hierbei darauf, herauszufinden, wie sich die ionische Leitfähigkeit in mesoporösen Systemen in Abhängigkeit von der Porosität der Systeme verhält. Betrachtet werden hierbei insbesondere die Variation der Porengröße und die Morphologie der Materialien.

Hierzu wurde von einer Vielzahl teils literaturbekannter Polymere ausgegangen, welche teilweise über unterschiedliche Syntheserouten dargestellt wurden. Die verschiedenen Ansätze lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Auf der einen Seite steht die Synthese von porösem Resorcin-Formaldehyd-Harz, basierend auf einer modifizierten Synthese von Hasegawa *et al.*^[154,155], bei welcher die Porenstruktur durch Phasenseparation entsteht. Der hier vorliegende Phasenseparationsmechanismus ermöglicht eine einfache Variation der Porengröße durch Variation der Lösungsmittelverhältnisse. Die sich bildende ungeordnete Porenstruktur eignet sich sehr gut für eine Untersuchung bezüglich eines Einflusses der Porengröße auf die ionische Leitfähigkeit.

Auf der anderen Seite wurden poröse Polymere mittels indirekter Templatisierung (Weichtemplat-Verfahren) hergestellt. Die von Zhao *et al.*^[88] entwickelte Syntheseroute für mesoporöses Phenol-Formaldehyd-Harz ist hierbei als Erstes zu nennen. Bei dieser Syntheseroute lassen sich ohne größeren Aufwand und reproduzierbar mesoporöse Polymerfilme mit unterschiedlichen internen Strukturen synthetisieren. Als Ausgangsverbindungen werden hierbei ein Phenol-Formaldehyd-Oligomer und ein nichtionisches Triblockcopolymer (meist PEO-PPO-PEO) verwendet. Auf diese Weise lassen sich Polymere mit ähnlichen Porengrößen, aber unterschiedlichen Morphologien darstellen, wodurch Aussagen über einen Einfluss der räumlichen Struktur auf die ionische Leitfähigkeit möglich sind. Weiterhin wurde untersucht, ob sich mittels indirekter Synthese (Weichtemplat-Verfahren) analog zu den mesoporösen Phenol-Formaldehyd-Harzen auch mesoporöse Polybenzoxazine herstellen lassen.

Ein Polymer, welches häufig Einsatz bei Polymerelektrolyten findet, ist das Polyacrylnitril (PAN).^[249–251] Da bereits eine Synthese zur Herstellung von mesoporösem Polyacrylnitril in der Literatur bekannt ist, wurde versucht diese zu reproduzieren um den Einfluss der Mesoporen auf die ionische Leitfähigkeit untersuchen zu können.^[105]

4.1 Poröses Polyacrylnitril

Polyacrylnitril kann als Bestandteil von Polymerelektrolyten für Lithium-Ionen-Batterien eingesetzt werden.^[249–251] In der Arbeit von Jang und Bae aus dem Jahr 2005 wurde beschrieben, dass es möglich sei, dieses Polymer mesoporös strukturiert darzustellen.^[105] Im Folgenden sollte daher untersucht werden, inwiefern solch ein poröses, auf PAN basierendes Polymer als Polymerelektrolyt geeignet ist. Wäre dies der Fall, so könnte solch ein System als Modellsystem zur Untersuchung von Nanoporositätseffekten in Batterieelektrolyten dienen. Die Arbeit von Jang und Bae beschreibt eine Methode der strukturierten Herstellung von PAN aus dem Monomer Acrylnitril durch eine radikalische Polymerisation mit 2,2'-Azo-bis-isobutyronitril (AIBN) als Radikalstarter. Als Lösungsmittel wurde NMP eingesetzt, welches auf Grund seiner hohen Wärmeleitfähigkeit für einen effizienten Wärmetransport bei der exothermen Reaktion sorgen sollte. Bei den eingesetzten Tensiden in diesem inversen Mikroemulsionssystem handelt es sich um zwei Blockcopolymere (BCPs, Pluronic 17R4 und 25R4). Diese nichtionischen Tenside sind Triblockcopolymere, welche aus einem Polyethylenoxidblock und zwei Polypropylenoxidblöcken in der Reihenfolge PPO-PEO-PPO aufgebaut sind. Jang und Bae beschreiben die Templatisierung des PANs in ihrer Veröffentlichung über eine auftretende Mizellenbildung der BCPs in einem inversen Mikroemulsionssystem. Es sollen sich sphärische Mizellen bilden, bei welchen sich die PEO-Blöcke im Zentrum befinden und von den PPO-Blöcken umgeben sind. Abhängig von der Größe und Menge des eingesetzten Tensids sollen sich so Polymere mit leicht unterschiedlichen Porengrößen (6.7–10.6 nm) und BET-Oberflächen von 300–500 m²·g⁻¹ herstellen lassen.^[105]

Erste Reproduktionen der literaturbekannten Synthese führten zur Bildung von annähernd unporösen Polymeren mit BET-Oberflächen zwischen 10 und 20 m²·g⁻¹, welche keinerlei Mesoporen aufwiesen. Als ein Grund hierfür konnte die mangelhafte Entfernung des Tensids aus den Materialien identifiziert werden. Die TG-MS-Messung (**Abbildung 41** links) einer entsprechend der Veröffentlichung mit Wasser extrahierten Probe (40 Gew.-% Tensid) zeigt noch deutliche Reste des Tensids. Die Thermoanalyse wurde im Argon-Strom durchgeführt, sodass eine Oxidation unterbunden wurde. Dies ermöglicht die Betrachtung einer rein thermischen Zersetzung der Probe, wodurch sich verschiedene Fragmente des Tensids nachweisen lassen. Die Zersetzung des Tensids erfolgte zwischen 400 °C und 450 °C und wird hier durch die Fragmente EO⁺ ($m/z = 44$) und PO⁺ ($m/z = 58$) für die jeweiligen Blöcke des Tensids angezeigt. Das Syntheselösungsmittel NMP ($m/z = 99$) wurde komplett entfernt und ließ sich nicht mehr nachweisen, während das Polymer ab ca. 250 °C zu karbonisieren beginnt. Das entsprechende Signal in der DTA ist auf einen Ringschluss der Acrylnitrileinheiten zurückzuführen.^[252] Anhand der MS-Daten lässt

sich die Umwandlung des Polymers auch an der Freisetzung von Blausäure (HCN^+ , $m/z = 27$) zwischen 250 und 450 °C erkennen. Das Maximum im $m/z = 27$ Signal bei ca. 420 °C ist jedoch auf ein Fragment des sich zersetzenden Tensids (C_2H_3^+) zurückzuführen. Auf Grund der unzureichenden Aktivierung der Materialien wurde eine weitere Extraktion durchgeführt. Statt Wasser wurde hierbei allerdings Ethanol zur Extraktion verwendet. Dies hatte zur Folge, dass keine Zersetzungsprodukte, welche durch das eingesetzte Tensid hervorgerufen werden, mehr zu detektieren sind (s. **Abbildung 41** rechts). Dies hat eine direkte Auswirkung auf die BET-Oberfläche der Probe, welche sich auf $50 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ erhöht. Weiterhin ist in der TG-Messung erkennbar, dass der Masseverlust in der zweiten Stufe (ca. 400–450 °C) von ca. 35 % auf ca. 20 % sinkt. In Verbindung mit dem Ergebnis der Emissionsgasanalyse kann davon ausgegangen werden, dass das Tensid quantitativ entfernt wurde.

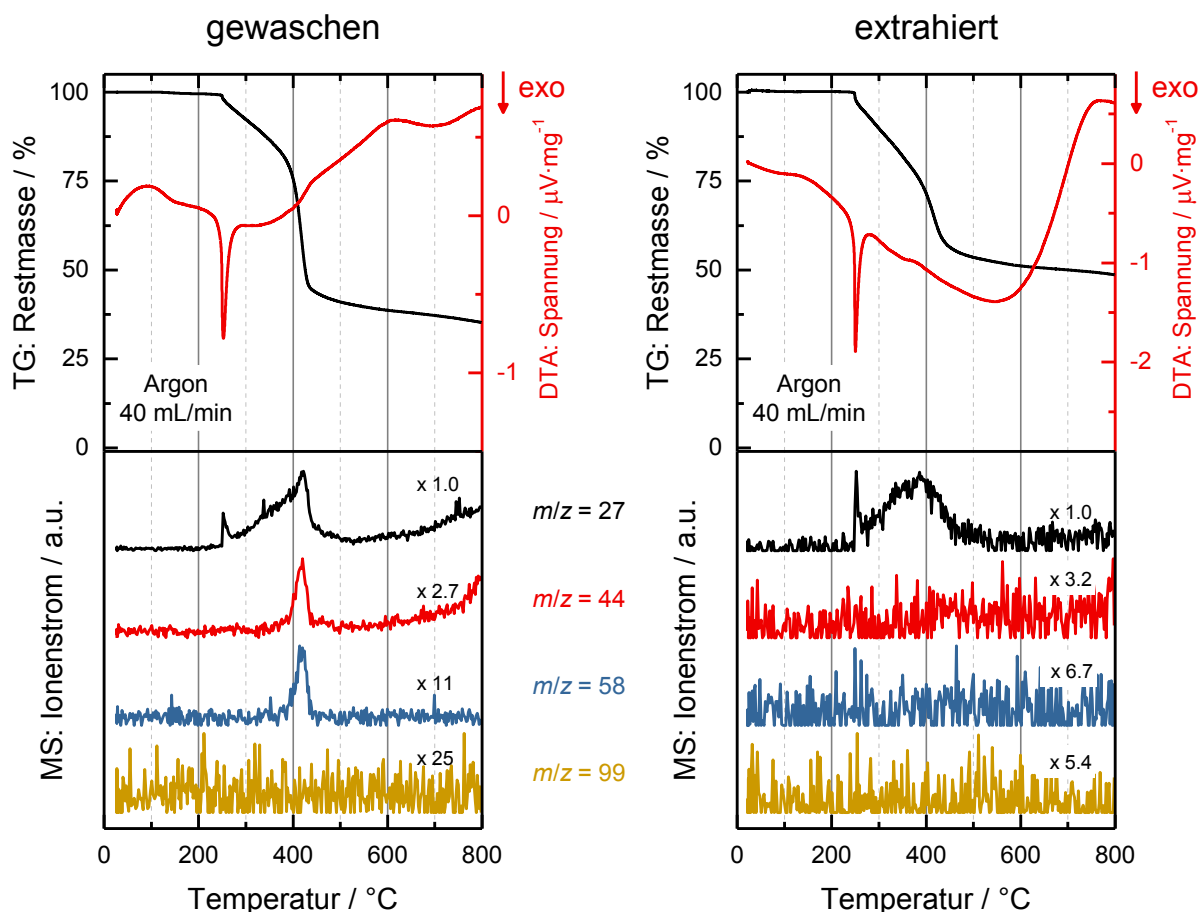


Abbildung 41: Thermoanalyse (10 K/min in Ar 40 mL/min) von porösem Polyacrylnitril (40 Gew.-% 17R4) nach 24-stündigem Waschen in siedendem Wasser (links) und nach 2-tägiger Soxhlet-Extraktion mit Ethanol (rechts) und anschließendem Trocknen. Die gezeigten MS-Daten zeigen Fragmente des Polymers ($m/z = 27$, HCN^+), des Tensids ($m/z = 44$, EO^+ und $m/z = 58$, PO^+) und des Syntheselösungsmittels NMP ($m/z = 99$, NMP^+).

Mit dieser modifizierten Aufarbeitungsvorschrift wurden mehrere Versuchsreihen durchgeführt, wobei verschiedene Syntheseparameter variiert wurden. Exemplarisch sind hier sechs Beispiele dargestellt, um die Ergebnisse der verschiedenen Versuchsreihen aufzuzeigen. Die Unterschiede zwischen diesen als PAN-1 bis PAN-6 bezeichneten Proben sind in **Tabelle 8** aufgeführt. Standardmäßig wurden hierbei 3.00 mL AN und 1.00 mL NMP mit unterschiedlichen Mengen Pluronic 17R4 verwendet. Nach Jang und Bae soll mit diesem Tensid bei einem Tensidanteil von 20–45 Gew.-% ein homogenes Mizellen-PAN-Komposit entstehen. Unterhalb dieses Bereiches liegt die Tensidkonzentration unter der kritischen Mizellbildungskonzentration, sodass keine Mizellen gebildet werden. Oberhalb einer Konzentration von 45 Gew.-% würde die Viskosität der Lösung so weit zunehmen, dass sich kein Mizellen-PAN-System bilden würde.^[105]

Tabelle 8: Zusammensetzungen der ausgewählten PAN-Proben und ihre BET-Oberflächen.

	Tensidanteil / Gew.-%	Radikalstarter / mg	Heizmethode	Bemerkung	S_{BET} / m ² ·g ⁻¹
PAN-1	38	10	Ölbad		59
PAN-2	38	10	Ölbad	ohne Rühren	58
PAN-3	38	10	Ölbad	60 °C	70
PAN-4	38	3	Ölbad		79
PAN-5	17	3	Umluftofen		75
PAN-6	49	3	Ölbad		100

Das Beispiel PAN-1 entspricht der literaturbekannten Synthese von Jang und Bae. Hierzu wurde der Tensidanteil mit 38 Gew.-% im Bereich 20–45 Gew.-% gehalten und die Polymerisation durch Zugabe von 10 mg AIBN und Erhitzen auf 70 °C gestartet. Die nach der Extraktion des Tensids gemessene Physisorptionsisotherme (s. **Abbildung 42**) zeigt einen Typ-II-Verlauf mit einer geringen BET-Oberfläche von 59 m²·g⁻¹ und keine Mesoporen im Bereich 10 nm und darunter. Um das Ausbilden von Mizellen und somit kleinen Mesoporen zu fördern, wurde in einer weiteren Versuchsreihe (Beispiel PAN-2) auf ein Rühren während der Polymerisation verzichtet, was jedoch zu dem gleichen Ergebnis führte.

Des Weiteren haben diese ersten Versuche gezeigt, dass die exotherme Reaktion häufig zu einem Siedeverzug führt, da die Polymerisation bei 70 °C nur knapp unter dem Siedepunkt des Acrylnitril-Monomers (77 °C) durchgeführt wird. Auch kann eine zu schnelle Erhitzung der Lösung zu einer zu schnellen Zersetzung des AIBNs führen, was in einer schlagartigen Freisetzung von gasförmigem Stickstoff als Zersetzungsprodukt resultiert. Um dies zu verhindern und um dem Sys-

tem mehr Zeit zur Ausbildung der Mizellen zu geben, wurde versucht, die Reaktionsgeschwindigkeit zu reduzieren. Eine Reduktion der Reaktionstemperatur auf 60 °C (Beispiel PAN-3), ein kurzzeitiges Erhitzen auf 70 °C zum Starten der Reaktion und anschließendes Abkühlen, eine Verringerung der Radikalstartermenge auf 3 mg AIBN (Beispiel PAN-4) sowie eine Veränderung der Art der Erwärmung durch langsames Erhitzen im Umluftofen (Beispiel PAN-5) haben zwar teils zu größeren BET-Oberflächen von bis zu 79 m²·g⁻¹ (PAN-4) geführt, es entstanden jedoch weiterhin keine Mesoporen um die 10 nm. Die genauen BET-Oberflächen sind in **Tabelle 8** mit aufgeführt. Die Physisorptionsisothermen der Proben PAN-2 bis PAN-6 (s. **Abbildung 42**) zeigen den gleichen Typ-II-Verlauf wie bei PAN-1.

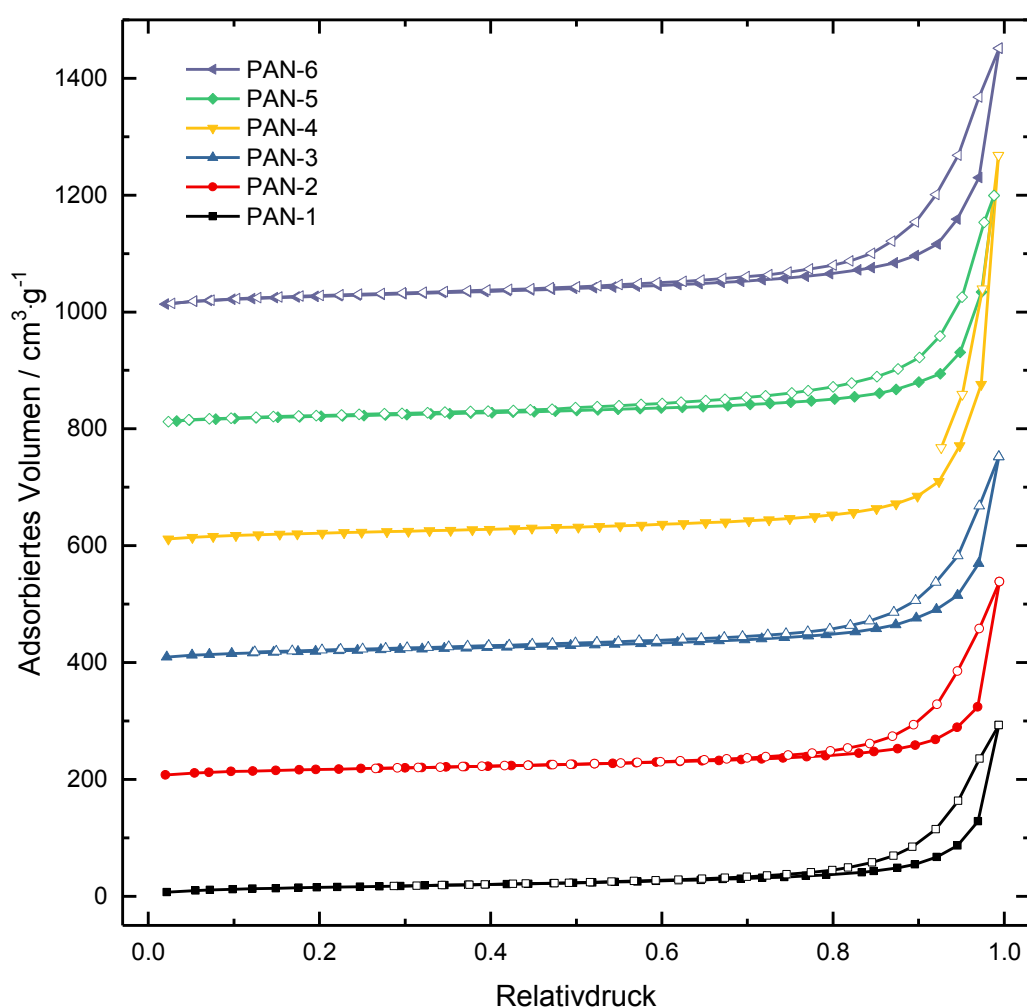


Abbildung 42: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) der ausgewählten PAN-Proben. Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit wurden die Isothermen jeweils um 200 cm³·g⁻¹ zueinander versetzt.

Eine Auswertung der Porengrößenverteilungen aus den Physisorptionsisothermen liefert keine aussagekräftigen Ergebnisse, da es sich bei den Materialien um sehr feinpulvrige Materialien handelt. Es kann daher nicht unterschieden werden, ob es sich bei dem Anstieg im hohen Relativdruckbereich um die Füllung von Makroporen oder die Füllung von interpartikulären Zwischen-

räumen handelt. Für eine genauere Bestimmung wurden die Materialien mittels Rasterelektronenmikroskopie (s.u.) untersucht.

Die Beispiele PAN-5 und PAN-6 zeigen, dass auch außerhalb des von Jang und Bae angegebenen Bereichs von 20–45 Gew.-% 17R4 Polymere mit vergleichbaren BET-Oberflächen von bis zu $100 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (PAN-6) synthetisiert werden können, die Proben zeigen allerdings signifikant geringere BET-Oberflächen als die $300\text{--}500 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, welche von Jang und Bae beschrieben wurden. Die Physisorptionsisothermen in **Abbildung 42** zeigen auch hier einen Typ-II-Verlauf und keine Hysterese, welche durch Poren mit Durchmessern von 10 nm und kleiner hervorgerufen würde.

Das Fehlen eines Sprungs in der Isotherme auf Grund einer Kapillarkondensation im mittleren Relativdruckbereich zeigt, dass keine kleinen Mesoporen ($< 10 \text{ nm}$) entstanden sind. Große Mesoporen oder Makroporen, welche einen Isothermenverlauf wie in **Abbildung 42** hervorrufen würden, könnten durch einen Phasenseparationsmechanismus entstanden sein, jedoch nicht durch die Ausbildung von Mizellen des Tensids 17R4, da dieses in Wasser Mizellen mit einem Durchmesser von 3 nm ausbildet.^[253]

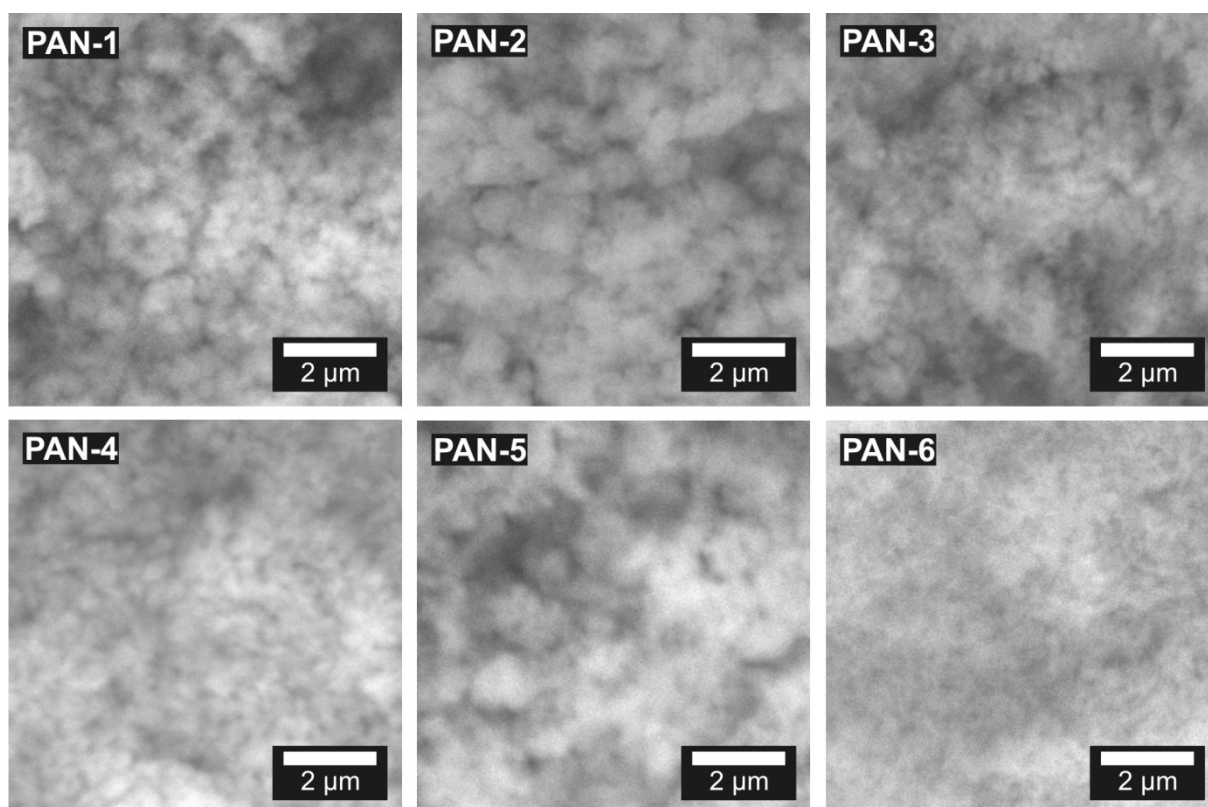


Abbildung 43: REM-Aufnahmen der ausgewählten PAN-Proben.

Aufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskop (**Abbildung 43**) zeigen für die ausgewählten Proben unterschiedlich große und zum Teil verklebte Partikel. Bei genauerer Betrachtung von

PAN-6 zeigt sich, dass es sich hier um agglomerierte Partikel in einer Größenordnung von ca. $0.5\ \mu\text{m}$ handelt. Die sich zwischen den Partikeln aufspannenden Hohlräume sind somit in einer Größenordnung, die für die Abbildung mittels Stickstoff-Physisorption zu groß sind. Dies äußert sich in den Isothermen durch die nicht vollständig messbare Hysterese im hohen Relativdruckbereich, bei welcher sich kein Plateau ausbildet. Eine weitere Porosität der verschmolzenen Partikel liegt nicht vor, da neben einer weiteren Hysterese im mittleren Relativdruckbereich der Isotherme auch eine größere BET-Oberfläche zu beobachten wäre. Ausgehend von einer Dichte von $1.18\ \text{g cm}^{-3}$ für Polyacrylnitril würden sphärische Partikel mit einem Durchmesser von $0.5\ \mu\text{m}$ rein rechnerisch eine spezifische Oberfläche von $102\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ besitzen. Dies passt sehr gut zu der Größe der Partikel in PAN-6 und der BET-Oberfläche von $100\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

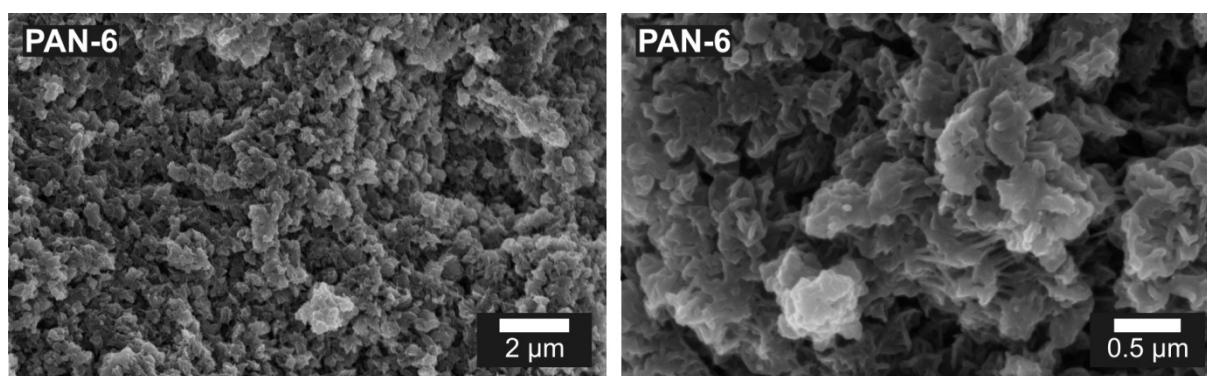


Abbildung 44: REM-Aufnahmen von PAN-6 mit höherer Auflösung (Probe wurde mit Kohlenstoff bedampft).

Die BET-Oberflächen und Isothermenverläufe der Proben lassen sich somit durch die zerklüftete Struktur und die Größe der darin enthaltenen Partikel erklären. Diese Struktur entsteht durch eine Phasenseparation, bei der das Polymer sich während der Polymerisation von dem Tensid-Lösungsmittelgemisch trennt. Auch wenn ein gewisser Anteil Tensid im Polymer vorliegt, was ein mehrtägiges Extrahieren zur Tensidentfernung erforderlich macht, so konnten keine Mesoporen nachgewiesen werden. Die Ausbildung von Mizellen scheitert bei diesem System vermutlich nicht nur aufgrund mangelnder Wechselwirkungen zwischen dem Tensid und dem Polymer. Vielmehr scheint das verwendete Lösungsmittel NMP beide Blöcke des Tensids gut zu lösen. So konnte z. B. für das Pluronic F127 in NMP keine kritische Mizellbildungskonzentration nachgewiesen werden, was es unwahrscheinlich macht, dass ein Pluronic in einem NMP-haltigen System Mizellen ausbildet.^[124]

Abschließend lässt sich somit feststellen, dass sich diese Syntheseroute nicht für die Herstellung von mesoporösen Polymeren und somit nicht als Modellsystem zur Untersuchung von Nanoporositätseffekten in Batterieelektrolyten eignet.

4.2 Strukturierung von Polybenzoxazinen

Polybenzoxazine zeichnen sich durch hohe thermische Stabilität, leichte Verarbeitbarkeit, geringe Schrumpfung während des Aushärtens und eine gute mechanische Integrität aus.^[254–256] Die Erzeugung einer Porosität in Polybenzoxazinen erfolgt meist mit harten Templaten oder über Phasenseparationsverfahren. Die so hergestellten porösen Polybenzoxazine dienen als Vorstufe für N-dotierte Kohlenstoffe.^[257–260] Polybenzoxazine eignen sich jedoch auch zur Strukturierung mittels weicher Template, da sich eine Vorstufe isolieren lässt, welche nach einer Vermischung mit einem Tensid durch Wärme ausgehärtet werden kann. Da ein phenolisches und ein aminisches Edukt eingesetzt werden, kann das Polymer bezüglich seiner mechanischen und chemischen Eigenschaften sehr einfach modifiziert werden. In der Literatur sind jedoch nur wenige Beispiele bekannt, bei denen Polybenzoxazine mittels eines strukturdirektierenden Agens strukturiert wurden. Bei den Beispielen aus der Literatur hierzu muss zusätzlich noch unterschieden werden zwischen der Art, wie das Template eingebracht wird. So gibt es Ansätze, bei denen das strukturdirektierende Agens, analog zu der Verwendung von Blockcopolymeren als Template und Gerüst, fest an das Polymer gebunden ist,^[261,262] und Ansätze, bei welchen die Nanoporen durch ein separates strukturdirektierendes Agens eingeführt werden.^[93,94,263] Abhängig vom verwendeten Polybenzoxazin und vom verwendeten Tensid kann das eingesetzte Tensid durch Calcination oder Extraktion entfernt werden. So lassen sich poröse Polymere mit bis zu $400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ spezifischer Oberfläche und Poren von ca. 10 nm bis ca. 50 nm herstellen.^[94,261,262] Andere Quellen haben die Domänengröße nur per Kleinwinkelröntgendiffraktometrie oder mittels Rasterkraftmikroskopie bestimmt und das Tensid nicht entfernt.^[93,263,264]

In dieser Arbeit wurden daher Vorstufen verschiedener Polybenzoxazine synthetisiert und mit unterschiedlichen Tensiden in einem EISA-Prozess umgesetzt. Durch anschließende Extraktion im Soxhlet wurde versucht, das jeweilige Tensid zu entfernen, um einen möglichst dünnen, flexiblen und porösen Polymerfilm zu erhalten. Hierzu wurden als phenolische Edukte Bisphenol A (BO) und Hydroxybenzylalkohol (HO) und als aminische Edukte 4,4'-Methyldianilin (mda), bis(3-aminopropyl)-terminiertes Polydimethylsiloxan (pdms), Anilin (a) und 2,2'-(Ethyldioxy)-bis(ethylamin) (eoda) eingesetzt. Für die Nomenklatur der verschiedenen Kombinationen werden die oben genannten Abkürzungen verwendet. So steht z. B. BO-md a für die Benzoxazin-Zwischenstufe einer Kombination aus Bisphenol A und 4,4'-Methyldianilin, während das vollständig durchpolymerisierte Produkt mit PBO-md a abgekürzt wird.

Es wurden vier verschiedene Kombinationen dieser Edukte untersucht. Die Vorstufen dieser in **Abbildung 45** dargestellten Polybenzoxazine wurden jeweils mit den kommerziell erhältlichen

Tensiden Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) sowie Brij S10 und Pluronic F127 umgesetzt. Auf einige dieser Kombinationen soll im Folgenden näher eingegangen werden.

Takeichi *et al.* haben 2005 bereits gezeigt, dass gewisse Polybenzoxazine auch nach einer Thermopolymerisation bei 240 °C noch flexibel sein können.^[265] Als erstes wurde daher das PBO-mds aus Bisphenol und 4,4'-Methyldianilin (s. **Abbildung 45**) nach Takeichi *et al.*^[265] synthetisiert und mit den oben genannten Tensiden umgesetzt.

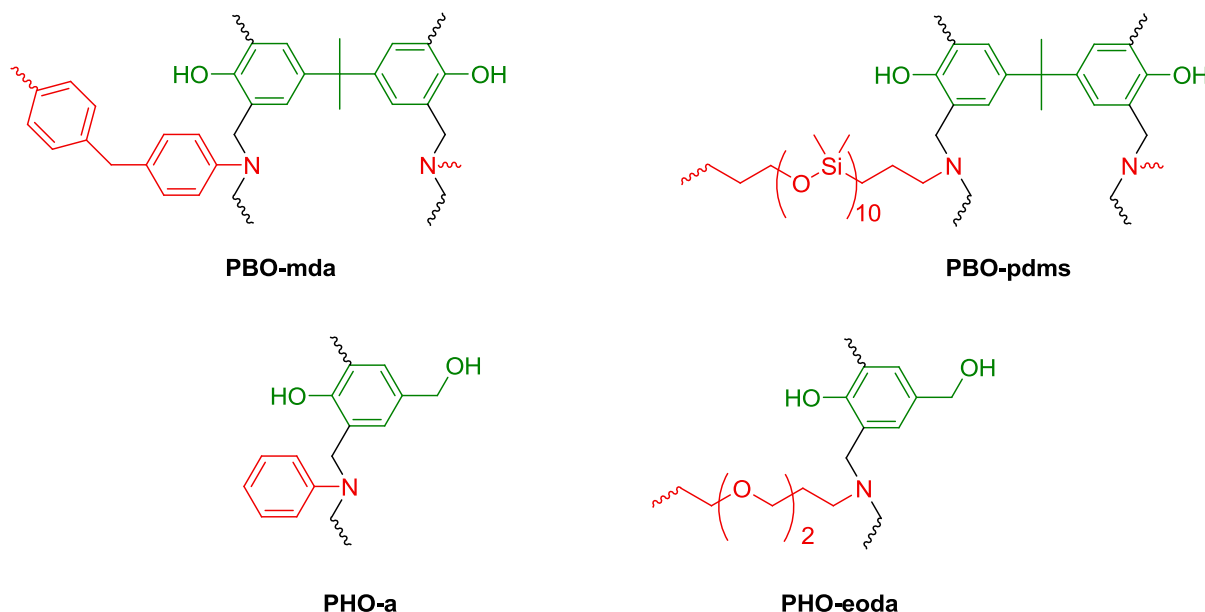


Abbildung 45: Die vier verschiedenen hergestellten Polybenzoxazine, wobei der phenolische Teil jeweils grün und der aminische Teil rot dargestellt ist. Die schwarzen Bindungen gehören zum Paraformaldehyd.

Die Röntgenpulverdiffraktogramme der Komposite aus PBO-mds mit CTAB zeigen im Kleinwinkelbereich einen schwachen Reflex (s. **Abbildung 46** links unten) mit einem d-Wert von 38 Å, wenn der Anteil an CTAB bei 33–44 Gew.-% und das Komposit bei 240 °C thermopolymerisiert wurde. Dieser Reflex deutet zwar auf eine Ordnung in der Größenordnung von Mesoporen hin, eine Soxhlet-Extraktion des Materials resultierte jedoch nicht in einem porösen Material (s. **Abbildung 46** rechts). Die Physisorptionsisothermen zeigen Stickstoffaufnahmen von weniger als 10 cm³·g⁻¹.

Ein zu schnelles und zu hohes Erhitzen bei der Thermopolymerisation kann die Selbstanordnung des Tensids verhindern.^[94] Die Synthese wurde daher mit einer reduzierten Synthesetemperatur von 120 °C erneut durchgeführt. Die so erhaltenen Komposite zeigen erneut einen Reflex im Kleinwinkelbereich (d = 31–33 Å, s. **Abbildung 46** links oben). Die Intensität und der d-Wert des Reflexes im Kleinwinkelbereich nehmen mit steigendem Anteil an Tensid leicht zu. Für das Komposit mit einem CTAB-Anteil von 49 Gew.-% sind bei 2θ-Werten von 21.3° und

24.4° außerdem schwache Reflexe von CTAB sichtbar, welche auf eine reine CTAB-Phase hindeuten. Das langsamere und geringere Erhitzen scheint dem System somit mehr Möglichkeiten zur Selbstanordnung zu lassen.

Eine Extraktion dieser bei 120 °C thermopolymerisierten Komposite resultierte in einer Typ-II-Isotherme (s. **Abbildung 46** rechts). Zwar wurden nur BET-Oberflächen $< 25 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ erhalten, aber der Isothermenverlauf lässt auf Makroporen schließen. Eine Berechnung der Porengrößenverteilungen liefert jedoch keine aussagekräftigen Ergebnisse. Die weiteren Synthesen wurden daraufhin bei 120 °C durchgeführt, um eine bessere Phasenseparation bzw. Mizellenbildung zu ermöglichen.

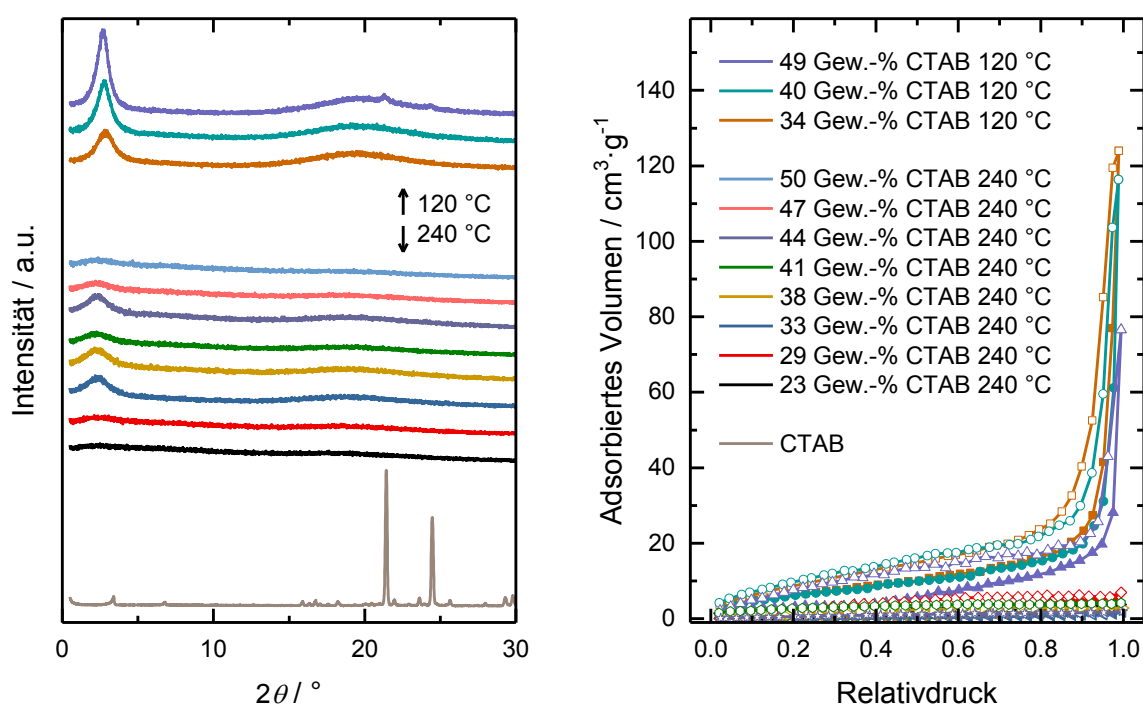


Abbildung 46: Röntgenpulverdiffraktogramme (links) der Komposite aus PBO-mda und CTAB sowie die Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K, rechts) nach der Extraktion. Die Syntheschöchsttemperatur wurde von 240 °C auf 120 °C verringert. Die Diffraktogramme sind der Übersichtlichkeit halber entlang der y-Achse gegeneinander verschoben.

Die Komposite aus PBO-mda mit F127 weisen keinen Reflex im Kleinwinkelbereich auf (s. **Abbildung 47** links), jedoch zeigen sich sehr deutlich Reflexe vom eingesetzten Tensid F127. Es müssen sich folglich anstelle von Tensidmizellen kristalline Bereiche aus dem Tensid gebildet haben. Die Physisorptionsisothermen nach einer Extraktion im Soxhlet zeigen einen Typ-II-Verlauf und es wurden BET-Oberflächen von bis zu $80 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ bei einem Tensidanteil von 60 Gew.-% erhalten. Dies deutet auf eine Art Phasenseparation bei der Synthese hin, wodurch sich vermutlich nach der Extraktion Makroporen gebildet haben. Von den PBO-mda Proben

zeigen die Komposite mit F127 die höchsten Oberflächen, aber auch hier tritt keine Strukturierung und Bildung von Mesoporen auf.

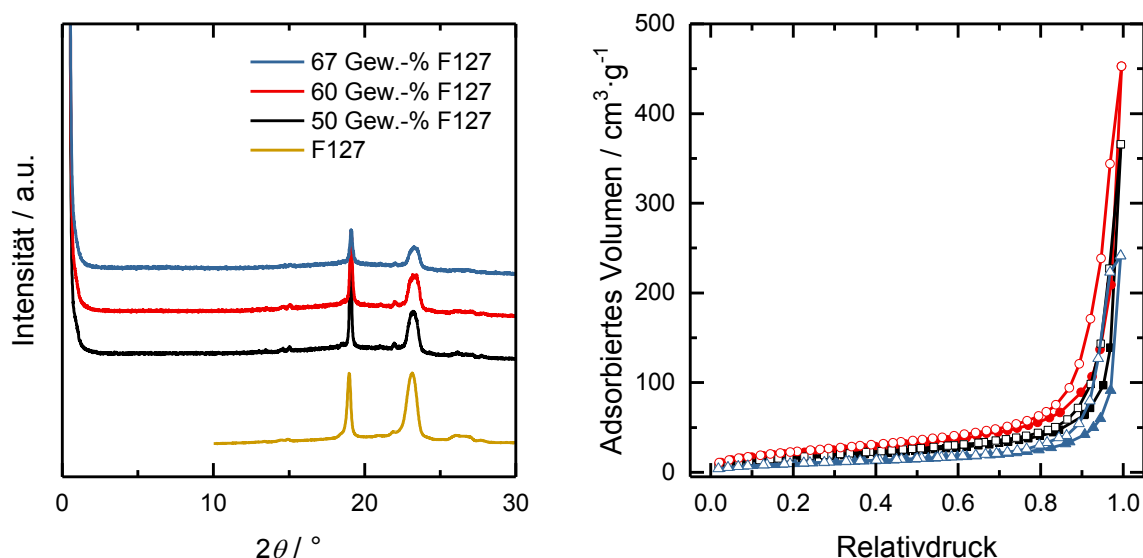


Abbildung 47: Röntgenpulverdiffraktogramme (links) der Komposite aus PBO-mda und F127 sowie die dazugehörigen Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K, rechts) nach der Extraktion. Die Diffraktogramme sind der Übersichtlichkeit halber entlang der y-Achse gegeneinander verschoben.

Bei dem mesoporösen Polymeren von Meng *et al.* (FDU-15 und FDU-16) wird mit dem Phenol-Formaldehyd-Harz bzw. Resol ein chemisch ähnliches Polymer verwandt, welches mit F127 im Bereich von 20–50 Gew.-% Tensid ein mesostrukturiertes Komposit ausbildet.^[88] Um ein besseres Verständnis des Systems PBO-mda mit F127 zu erhalten, wurden nähere Untersuchungen an dem ternären System aus PF-Harz, F127 und PBO-mda durchgeführt. Es sollte untersucht werden, wie die sich Mesostrukturierung durch die Beimischung des schlecht zu strukturierenden BO-mda verändert bzw. wann sie nicht mehr auftritt. Die im Rahmen dieser Untersuchung synthetisierten Proben sind in **Abbildung 48** in einem ternären Diagramm dargestellt. Die Farbe zeigt an, ob im XRD keine Reflexe (rotes Quadrat) oder nur Reflexe des Tensids (gelbe Quadrate) auftreten oder ob auch ein Reflex im Kleinwinkelbereich sichtbar ist (schwarzes Quadrat), der auf eine Mesostrukturierung hindeuten könnte. Die eingezeichneten Dreiecke zeigen die Verhältnisse der literaturbekannten FDU-15 (grün) und FDU-16 (blau).

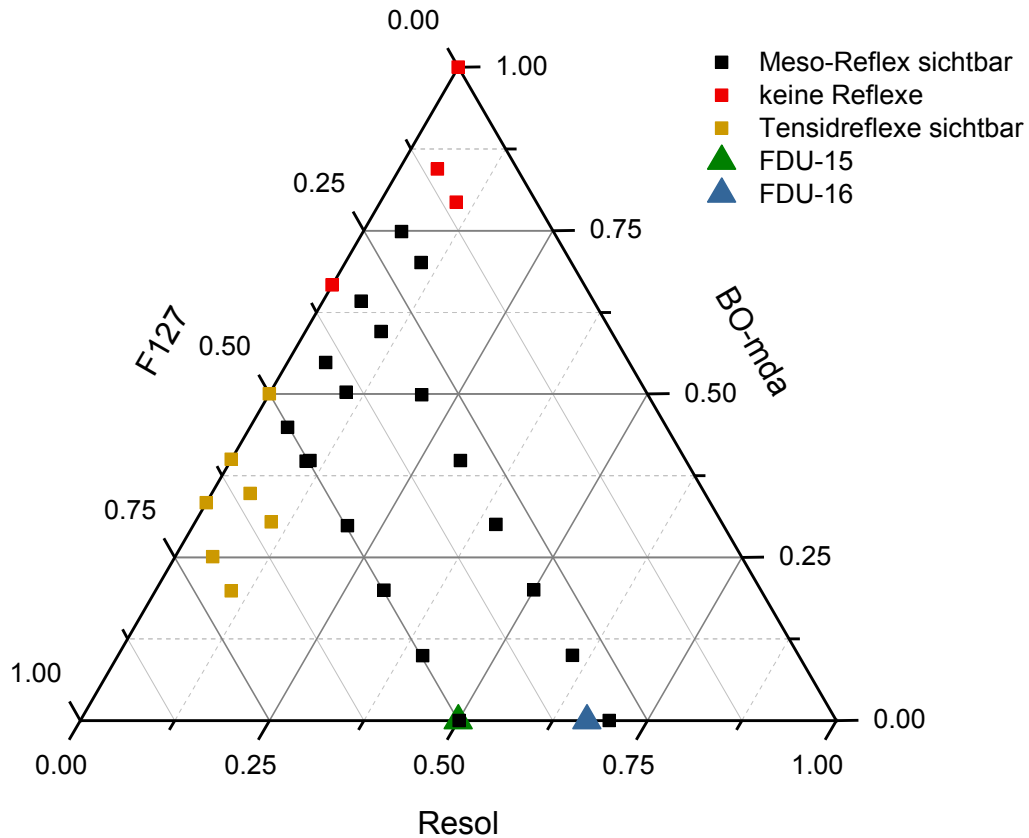


Abbildung 48: Ternäres Übersichtsdigramm der Verhältnisse von Resol zu PBO-mda und F127 der synthetisierten Komposite. Die Verhältnisse des literaturbekannten FDU-15 bzw. FDU-16 sind als Referenz als grünes bzw. blaues Dreieck eingezeichnet.

Es lässt sich feststellen, dass bei mehr als 50 Gew.-% F127 nur Reflexe des Tensids und bei weniger als 20 Gew.-% F127 keine Reflexe sichtbar sind. Des Weiteren ist ein Reflex im Kleinwinkelbereich nur bei Proben sichtbar, die Resol enthalten. Ausgehend vom hexagonal strukturierten FDU-15 (grünes Dreieck, BO-mda : Resol : F127 = 0 : 50 : 50) und bei konstanten Gewichtsanteil von 50 % F127, verschiebt sich der Reflex mit steigendem Anteil an BO-mda zu kleineren Winkeln (s. **Abbildung 49**). Der d-Wert des Reflexes erhöht sich somit von 143 Å bei 0 Gew.-% BO-mda auf 161 Å bei 45 Gew.-% BO-mda, was eine Vergrößerung der Gitterkonstante und somit des Porensystems bedeutet. Dies setzt jedoch voraus, dass sich die Mesostruktur des Systems nicht ändert. Ausgehend vom FDU-15 sollte sich ein hexagonales ($p6m$)-System ausbilden. Da jedoch nur ein Reflex im Kleinwinkelbereich erkennbar ist, lässt sich keine Aussage über die genaue Mesostruktur treffen.

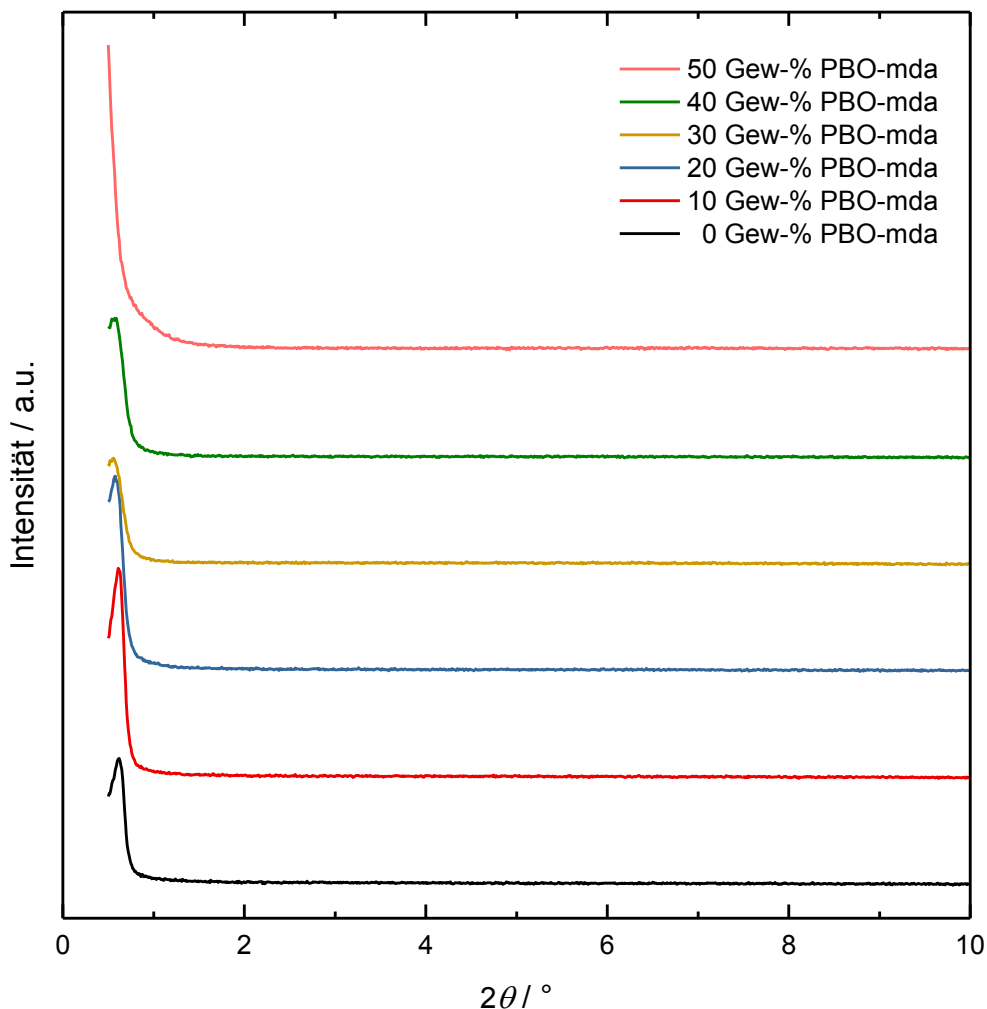


Abbildung 49: Röntgenpulverdiffraktogramme der FDU-15-analogen Composite aus Resol und PBO-mda mit 50 Gew.-% F127. Die Diffraktogramme sind der Übersichtlichkeit halber entlang der y-Achse gegeneinander verschoben.

Eine Vergrößerung des Porensystems zeigt sich auch in den Porengrößenverteilungen der Physisorptionsmessungen. Die Entfernung des Tensids erfolgte hierzu durch Calcination der Proben im Argon-Strom bei 350 °C, da eine Entfernung durch Extraktion bei den mesostrukturierten, PF-Harz-haltigen Proben nicht möglich ist. Auf dieses Phänomen wird später noch ausführlicher eingegangen. Die Physisorptionsisothermen und die dazugehörigen Porengrößenverteilungen, berechnet aus der Adsorption mit einem QSDFT-Kernel für zylindrische Poren, sind in **Abbildung 50** dargestellt. Die für das Material mit 0 Gew.-% PBO-mda erhaltene BET-Oberfläche und das Porenvolumen ist mit $219 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ bzw. $0.24 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ deutlich geringer als für dieses Material aus der Literatur bekannt ($430 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und $0.40 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ bei Meng *et al.*,^[88] als FDU-15 bezeichnet). Dies ist vermutlich auf die Variation des Lösungsmittels zurückzuführen. Da BO-mda nicht in Ethanol löslich ist, wurde für den EISA-Prozess Dioxan statt dem normalerweise verwendeten Ethanol eingesetzt. Die so veränderte kritische Mizellbildungskonzentration und die unterschied-

lichen Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel können somit den Selbstanordnungsmechanismus während des Verdampfens beeinflussen. Die Materialien mit einem Anteil von 10–30 Gew.-% BO-mds erreichen BET-Oberflächen um die $400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und Porenvolumen von $0.43\text{--}0.52 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Diese Zunahme an BET-Oberfläche und Porenvolumen durch einen geringen Anteil an BO-mds deutet darauf hin, dass Dioxan als Lösungsmittel für das BO-mds besser geeignet ist, für die Wechselwirkungen mit dem Tensid jedoch Resol nötig ist. Bei höherem Anteil an BO-mds verändert sich der Isothermenverlauf nämlich von einer Typ-IV(a)-Isotherme zu einer Typ-II-Isotherme und es treten keine Mesoporen mehr auf.

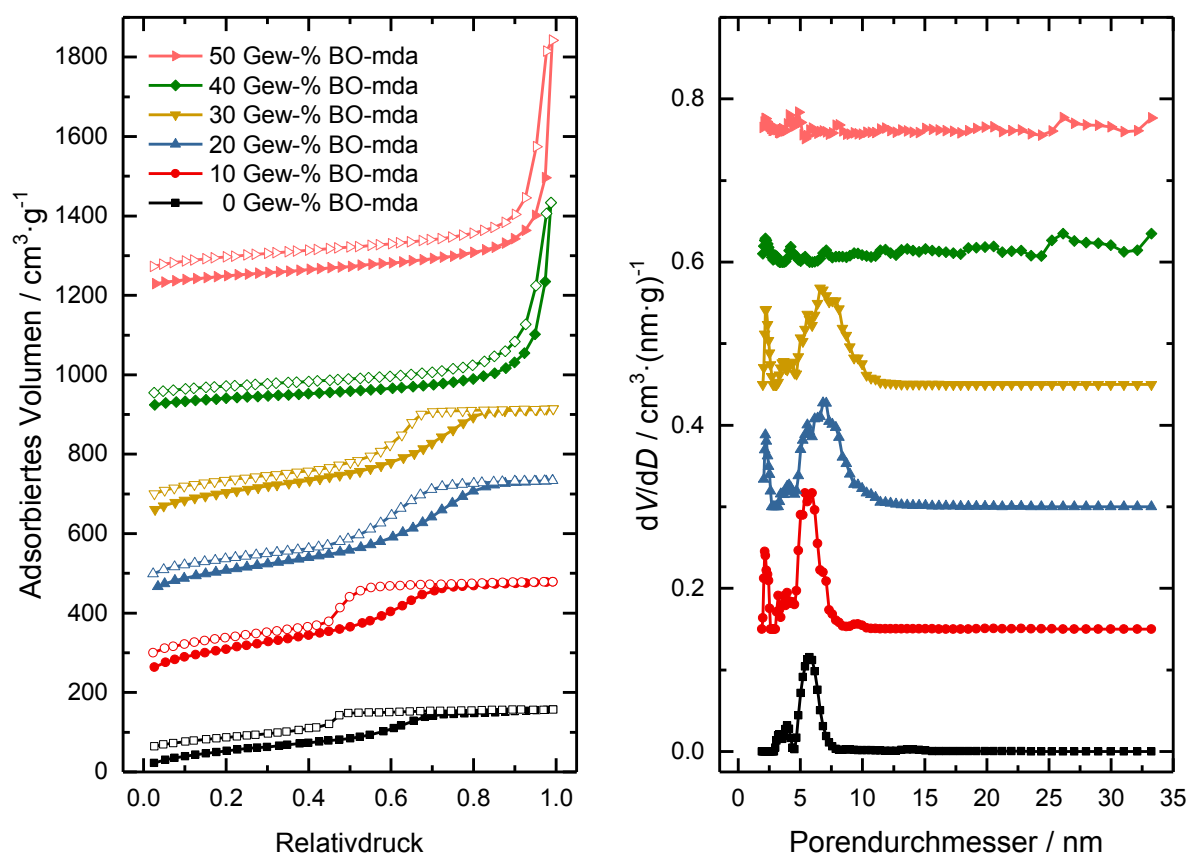


Abbildung 50: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K, links) der FDU-15-analogen Composite aus Resol und PBO-mds mit 50 Gew.-% F127 nach Calcination bei 350°C und die dazugehörigen Porengrößenverteilungen (rechts), bestimmt aus der Adsorption mit dem Kohlenstoff-QSDFT-Kernel für zylindrische Poren. Um die Übersichtlichkeit zu erhöhen, wurden die Isothermen entlang der y-Achse (von 10 Gew.-% zu 50 Gew.-% BO-mds um 200, 400, 600, 900 bzw. $1200 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) verschoben. Die Porengrößenverteilungen sind jeweils um $0.15 \text{ cm}^3 \cdot (\text{nm} \cdot \text{g})^{-1}$ verschoben.

Die Porengrößenverteilungen zeigen eine Verbreiterung der Verteilung und eine Verschiebung des Maximums zu größeren Werten bei Erhöhung des BO-mds-Anteils, wie auch aus den Röntgendiffraktogrammen zu erwarten war. Dies lässt sich auf die veränderten Wechselwirkungen zurückführen. Vorausgesetzt das BO-mds ist mit dem Resol mischbar und es tritt keine

Phasenseparation zwischen den Polymeren auf, wovon bei der chemischen Zusammensetzung der Polymere ausgegangen werden kann, dann werden durch die Zugabe des BO-mda die Wechselwirkungen zwischen Tensid und Polymer verändert. Dies kann sich z.B. dadurch äußern, dass das Tensid sich weniger stark knäult oder, was wahrscheinlicher ist, weniger stark in die Polymerphase ragt, wodurch größere Poren generiert werden. Dass das Tensid F127 im Komposit mit Phenolharz dazu neigt in die Porenwände zu ragen, konnte von Florent *et al.* bereits gezeigt werden.^[266]

Ab einem BO-mda-Anteil von 40 Gew.-% liegen keine Mesoporen mehr vor, obwohl im Röntgendiffraktogramm noch ein Reflex im Kleinwinkelbereich sichtbar ist. Stattdessen liegen nun Typ-II-Isothermen vor, welche auf die Anwesenheit von Makroporen hindeuten. Wenn durch eine Phasenseparation Tensidbereiche entstanden sind, welche Makroporen erzeugen, so herrscht im restlichen Komposit ein verändertes Tensid-zu-Polymer-Verhältnis. In Verbindung mit dem Fakt, dass nur ein Reflex im Kleinwinkelbereich des Diffraktogramms sichtbar ist, sich somit keine Aussage über die Symmetrie der Nanostrukturierung treffen lässt, könnte diese geringe Ordnung z.B. auch durch sphärische Mizellen hervorgerufen werden. Wenn diese sphärischen Mizellen nicht aneinander stoßen, würde die hierdurch entstandene Porosität nicht mittels Physisorptionsmessungen messbar sein. Dies könnte das Fehlen von Mesoporen in der Physisorptionsmessung des Materials mit 40 Gew.-% BO-mda erklären.

Die Werte aus der Röntgendiffraktometrie und den Physisorptionsmessungen sind in **Tabelle 9** zusammengefasst.

Tabelle 9: Zusammenfassung der erhaltenen Daten. Die Porengröße gibt das Maximum der Porengrößenverteilung wieder, welche mittels der QSDFT-Methode für Kohlenstoffe aus der Adsorption unter der Annahme von zylindrischen Poren errechnet wurde.

BO-mda-Anteil / Gew.-%	PF-Anteil / Gew.-%	d / Å	S_{BET} / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	V_{Pore} / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$d_{\text{Pore, DFT}}$ / nm
0	50	143	219	0.24	5.8
10	40	143	411	0.43	5.9
20	30	153	398	0.52	6.8
30	20	158	380	0.49	6.8
40	10	156	152		
50	0		184		

Es zeigt sich somit, dass die Ähnlichkeit der chemischen Struktur der beiden Polymere nicht ausreicht, um auch in dem, zum Phenolharz, flexibleren PBO-mda eine Strukturierung mit F127 zu erzeugen. Für die Ausbildung einer Mesostrukturierung mit Phenol-Formaldehyd-Harz sind die phenolischen Hydroxygruppen essentiell. Diese gehen mit den Ethylenoxid-Einheiten des F127 Wasserstoffbrückenbindungen ein.^[267] Bezogen auf die Anzahl der Aryl-Ringe weist das PBO-mda verglichen mit dem Phenol-Formaldehyd-Harz nur die Hälfte an phenolischen Hydroxygruppen auf. Die Anordnung in einen Flüssigkristall während des EISA-Prozesses wird somit auf Grund reduzierter Wechselwirkungen behindert. Ein weiterer Effekt, der die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Polymer und dem Tensid verhindert, wurde von Chu *et al.* postuliert.^[94] Wie in **Abbildung 51** gezeigt wird, bildet der Wasserstoff der phenolischen Hydroxygruppe eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung mit dem Stickstoff des Amins. Nach Chu *et al.* ist diese Blockierung der freien Hydroxygruppen in Polybenzoxazinen der Grund, warum die Nanostrukturierung von Polybenzoxazinen weiterhin eine Herausforderung ist.

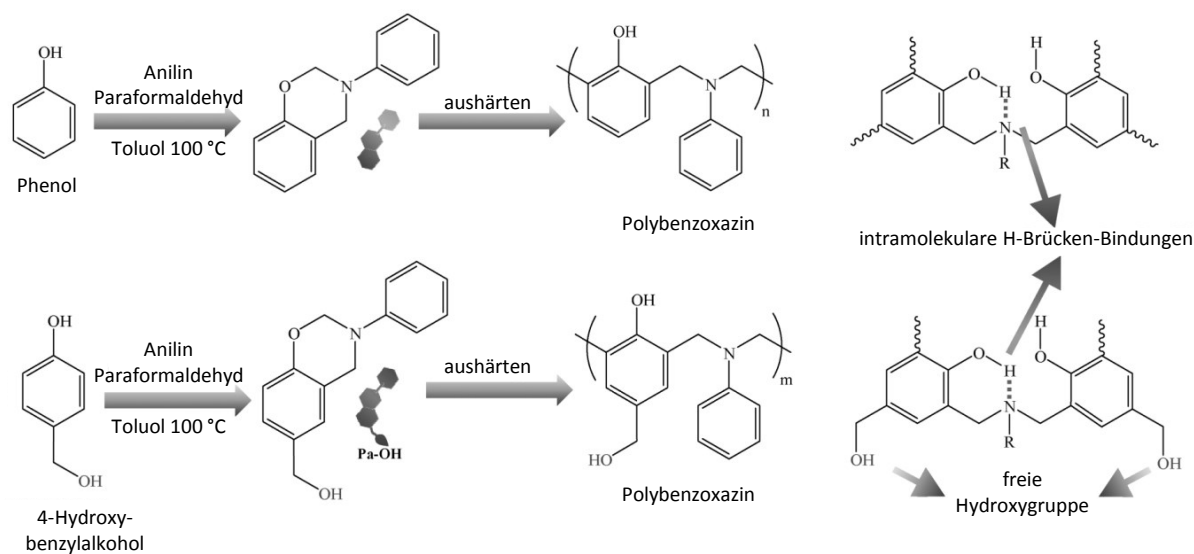


Abbildung 51: Synthese und Struktur von Polybenzoxazinen aus Phenol (oben) und 4-Hydroxybenzylalkohol (unten) mit den möglichen intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen nach Chu *et al.*^[94]

Dies zeigte sich auch bei den Strukturierungsversuchen an PBO-pdms, welches durch seine lange Siloxankette noch flexibler ist und durch diese für den Einsatz in einer Lithium-Ionen-Batterie prädestiniert wäre. Hierbei zeigten sich jedoch bei Verwendung der oben genannten Tenside weder eine Mesostrukturierung im Kleinwinkelbereich des Röntgendiffraktogramms noch eine Porosität in der Physisorption. Bedingt durch die lange Siloxankette und die Bildung intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen wird die Hydrophobie des Polymers stark erhöht. Somit kön-

nen die Tenside nicht mit dem Polymer wechselwirken, wodurch keine Mesostrukturierung auftritt.

In ihrer Veröffentlichung schlagen Chu *et al.* die Einführung einer weiteren Hydroxygruppe vor und zeigen die Möglichkeit der Nanostrukturierung von PHO-a mit PEO-*b*-PCL auf.^[94] Dieser Ansatz wurde aufgegriffen und 4-Hydroxybenzylalkohol wurde mit Anilin (PHO-a) und mit 2,2'-(Ethylendioxy)-bis(ethylamin) (PHO-eoda) umgesetzt. Die Zwischenstufen wurden erneut isoliert und ebenfalls mit Brij S10, CTAB und F127 umgesetzt.

Das Polymer PHO-a zeigte weder mit CTAB noch mit F127 Reflexe im Kleinwinkelröntgendiffraktogramm und es war auch nach einer Extraktion keinerlei Porosität mittels Physisorption nachweisbar. Als Komposit mit Brij S10 zeigten sich im Röntgendiffraktogramm Reflexe des Tensids ab einem Anteil von 60-Gew.-% Tensid (s. **Abbildung 52** links). Die Anwesenheit dieser Reflexe deutet an, dass sich eine separate Tensidphase gebildet hat. Auch die Typ-II-Isothermen der Materialien mit 60 Gew.-% bzw. 70 Gew.-% Brij S10 deuten auf eine Phasenseparation hin, wodurch nach einer Extraktion Makroporen gebildet werden. Die BET-Oberflächen sind mit $26 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ bzw. $29 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ jedoch sehr gering.

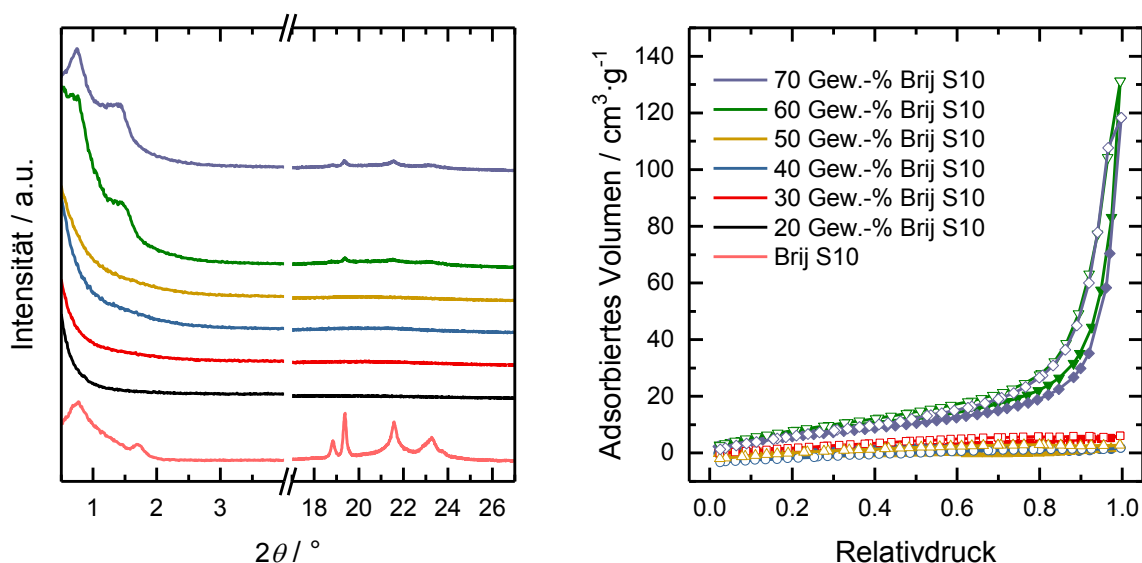


Abbildung 52: Röntgenpulverdiffraktogramme (links) der Composite aus PHO-a und Brij S10 sowie die zugehörigen Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K, rechts). Die Diffraktogramme sind der Übersichtlichkeit halber entlang der y-Achse gegeneinander verschoben.

Mit der Synthese von PHO-eoda wurde versucht, die Wechselwirkungen zwischen Polymer und Tensid weiter zu verbessern, indem eine kurze Ethylenoxiddkette in das Polymer eingebaut wurde, um dieses hydrophiler zu gestalten. Dies sollte im Besonderen die Wechselwirkungen mit den Ethylenoxidblöcken der Tenside Brij S10 und F127 verbessern und so eine Mizellenbildung und

Nanostrukturierung fördern. Mit CTAB zeigte die Variation des Polymers keine Verbesserung. Es zeigten sich weder Reflexe im Röntgendiffraktogramm noch konnte eine Porosität nachgewiesen werden. Mit Brij S10 sind ab einem Anteil von 51 Gew.-% Tensid erneut Reflexe des Tensids sichtbar, was jedoch nicht zu einer Porosität führte.

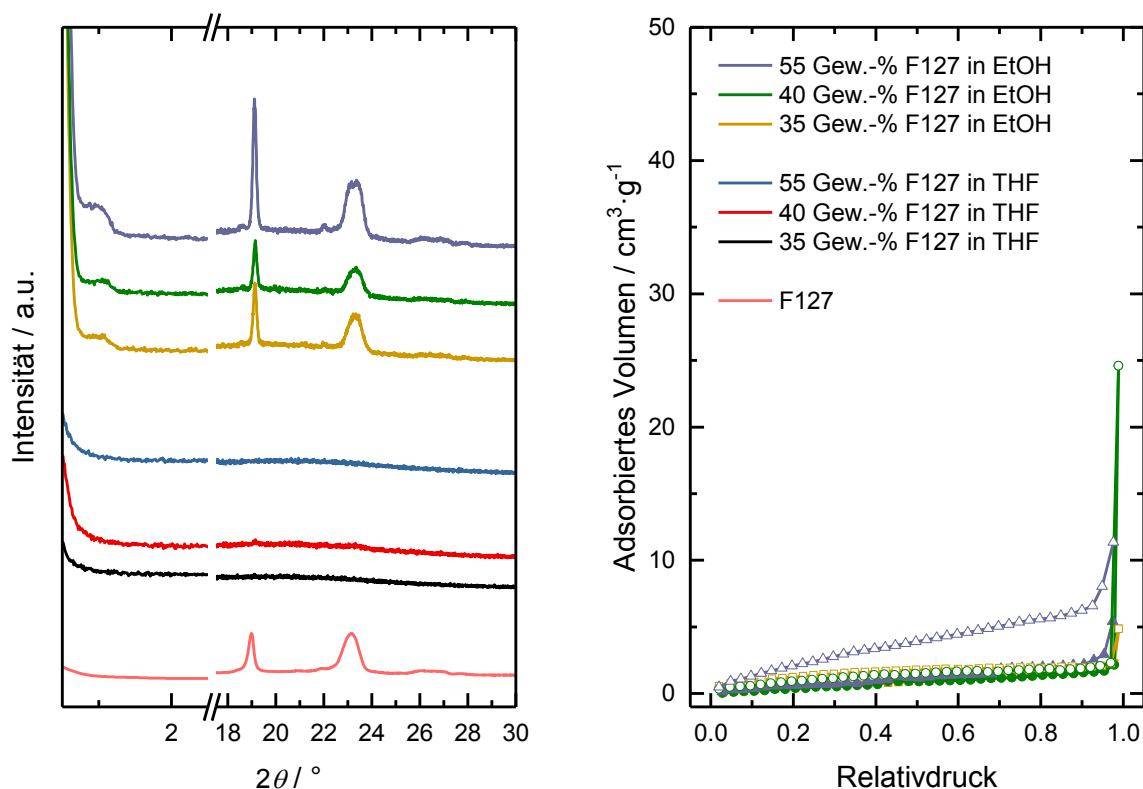


Abbildung 53: Röntgenpulverdiffraktogramme (links) der Komposite aus PHO-eoda und F127, hergestellt mit Ethanol bzw. Tetrahydrofuran, sowie die Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K, rechts) der in Ethanol hergestellten Proben nach der Extraktion. Die Diffraktogramme sind der Übersichtlichkeit halber entlang der y-Achse gegeneinander verschoben.

Interessant sind hier die Ergebnisse der Komposite aus PHO-eoda mit F127. In einem ersten Versuch wurde der EISA-Prozess mit THF als Lösungsmittel durchgeführt, da das Polymer in THF gut löslich ist. Es zeigten sich jedoch weder Reflexe im Röntgendiffraktogramm noch eine Porosität in der Physisorption. Bei der Verwendung von Ethanol als Lösungsmittel zeigte sich neben Reflexe des Tensids auch ein Reflex im Kleinwinkelbereich des Röntgendiffraktogramms (s. **Abbildung 53** links). Mit einem d-Wert von $84 \text{ \AA}$ ist dieser sehr breite Reflex zu deutlich größeren Winkeln verschoben als es bei anderen Kompositen mit F127 der Fall ist. So beträgt z. B. der d-Wert des ersten Reflexes von hexagonalem FDU-15 ca. $140 \text{ \AA}$ und von kubischem FDU-16 $130 \text{ \AA}$. Es lässt sich anhand von einem Reflex noch keine Aussage über die zugrundeliegende Struktur treffen, jedoch bedeutet ein solch geringer d-Wert des ersten Reflexes ein deutlich kleiner strukturiertes System mit somit deutlich kleineren Mizellen. Eine Extraktion des Tensids lie-

ferte jedoch kein poröses Material. Bei F127 bietet sich eine Entfernung des Tensids mittels Calcination an, um sicherzugehen, dass das Tensid auch möglichst vollständig entfernt ist. Die Calcination wäre hier sehr interessant gewesen, um herauszufinden, ob das Tensid sich in zugänglichen Mizellen angeordnet hat, jedoch zeigen sowohl das Polymer als auch das Tensid ähnliche thermische Stabilitäten, sodass keine selektive Zersetzung des Tensides möglich ist.

Die bisherigen Versuche zeigen, dass Polybenzoxazine ein enormes Potential für die Herstellung nanoporöser Polymere haben. Bei einigen Polymer-Tensid-Kombinationen und -Verhältnissen konnte durch Reflexe im Kleinwinkelbereich des Röntgendiffraktogramms eine gewisse Ordnung im Nanometerbereich gezeigt werden und bei höheren Tensidanteilen trat mitunter eine Phase-separation auf, welche nach einer Extraktion des Tensids zu Makroporen führte. Dass es auch in der Literatur bisher nur wenige erfolgreiche Beispiele für die Darstellung von mesostrukturierter Polybenzoxazine gibt, lässt sich auf den empfindlichen Anordnungsmechanismus zurückführen. Verglichen mit anderen Systemen, wie z. B. dem PF-Harz-Pluronic Kompositen FDU-14, FDU-15 und FDU-16, welche sich relativ unabhängig von Faktoren wie pH-Wert, Präpolymerisationsgrad, Lösungsmittel, Thermopolymerisationstemperatur bzw. Heizrate oder Evaporationsgeschwindigkeit des Lösungsmittels darstellen lassen, ist es bei Polybenzoxazinen deutlich schwieriger, die richtigen Parameter für eine Selbstanordnung zu finden. Es reicht nicht aus, dass die Wechselwirkungen und Verhältnisse zwischen Polymer und Tensid stimmen. Auch das verwendete Lösungsmittel muss passen. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Thermopolymerisationstemperatur und die Heizrate bei diesen Kompositen ebenfalls einen starken Einfluss auf eine mögliche Anordnung haben.^[94] Dies deutet darauf hin, dass eine mögliche Anordnung sowohl während des Evaporationsschrittes wie auch beim Erhitzen und Thermopolymerisieren stattfinden kann. In der Literatur wurde dies bereits bei anderen Systemen beobachtet. Eine thermisch induzierte Selbstanordnung (TISA) wurde bei dünnen Resol-Pluronic-Filmen beobachtet^[91] und im Zusammenhang mit Silica-CTAB-Systeme, die sehr stark von der Evaporation des Lösungsmittels abhängen, wurde der Begriff ECSA (*evaporation-controlled self-assembly*) vorgeschlagen.^[90,268] Auch die bereits erwähnte Bildung von intramolekularen Wasserstoffbrücken und die daraus resultierende Reduzierung der freien Hydroxygruppen erschwert die Selbstanordnung.

Eine weitere Schwierigkeit bei der Überprüfung einer Selbstanordnung ist die Entfernung des Tensids. Bei einem Komposit aus Phenol-Formaldehyd-Harz und F127 konnte mittels Elektronenspinresonanz nachgewiesen werden, dass die Ketten des Tensids sehr stark in die Wänden des Polymers eingelagert sind.^[266] Dies führt dazu, dass sich das Tensid nicht immer per Extraktion entfernen lässt, was auch hier der Fall zu sein scheint.

Es traten jedoch noch zwei weitere Schwierigkeiten auf, welche eine spätere Charakterisierung der Polybenzoxazine in einer elektrochemischen Zelle verhinderten und somit eine weiterführende Charakterisierung der hergestellten Komposite sowie eine Optimierung der Synthesebedingungen obsolet machten: Zum einen zeigten die hergestellten Komposite nicht die erhoffte Flexibilität und zum anderen konnten nicht von jedem Polymer auch Filme hergestellt werden. Einige Polymere ließen sich nur in Lösungsmitteln wie THF oder Chloroform lösen, weshalb ein Glasgefäß für den EISA-Prozess verwendet werden musste. Von diesem ließ sich das Komposit meist nicht als Film ablösen. Für die Darstellung von Polymerfilmen musste somit auf Teflon- bzw. beschichtete Glasgefäße zurückgegriffen werden. Da sich hiermit jedoch keine großflächigen Polymerfilme herstellen lassen, lag der Fokus dieser Arbeit daher verstärkt auf der Verwendung von Phenol- bzw. Resorcin-Formaldehyd-Harzen, welche in den nächsten Kapiteln besprochen werden.

4.3 Strukturiertes Phenol-Formaldehyd-Harz mittels EISA

Die Möglichkeit einer Nanostrukturierung von Phenol-Formaldehyd-Harz mittels Blockcopolymeren wurde 2001 erstmals von der Arbeitsgruppe um Ikkala mit P2VP-PI gezeigt.^[77] Da jedoch ein Novolak eingesetzt wurde, war die nötige Stabilität mangels Quervernetzung des Polymers nach dem Aushärten nicht gegeben. Tanaka *et al.* waren anschließend die ersten, welche eine Synthese eines porösen RF-Harzes über eine Nanostrukturierung mittels PEO-*b*-PPO-*b*-PEO-Blockcopolymer veröffentlichten.^[98] In Gegensatz zu den fast zeitgleichen Veröffentlichungen aus der Arbeitsgruppe von Zhao^[78,79] benutzten Tanaka *et al.* ein Resorcin-Harz und gaben für eine bessere Ordnung Triethylorthoacetat hinzu. Die Arbeitsgruppe um Zhao erzielte jedoch mit ihrem System die größten Fortschritte und konnte nanostrukturierte Filme über den EISA-Mechanismus^[88] und auch nanostrukturierte Partikel aus einer Lösung^[78] heraus herstellen. Besonders spannend sind die nanostrukturierten Filme, da über den EISA-Prozess mittels PEO-PPO-PEO-Blockcopolymer mit unterschiedlichen Blockgrößen und mit unterschiedlichen Tensid-zu-Polymer-Verhältnissen unterschiedliche Strukturen erhalten werden können. Welche Struktur sich ausbildet, hängt hauptsächlich von dem Verhältnis von Polymer zu Tensid und dem Größenverhältnis der jeweiligen PEO- und PPO-Blöcke ab. So lassen sich mit Pluronic P123 und mit steigendem Polymer-zu-Tensid-Verhältnis erst eine lamellare, dann eine bikontinuierliche, kubische 3D- (*Ia3d*) und anschließend eine hexagonale 2D-Phase (*p6m*) synthetisieren. Mit Pluronic F127 lässt so sich bei niedrigem Polymer-zu-Tensid-Verhältnis eine hexagonale 2D-Phase (*p6m*) und bei höheren Polymeranteilen eine kubisch innenzentrierte 3D-Phase (*Im3m*) synthetisieren. Die Strukturen der verschiedenen Phasen sind in **Abbildung 54** graphisch dargestellt.

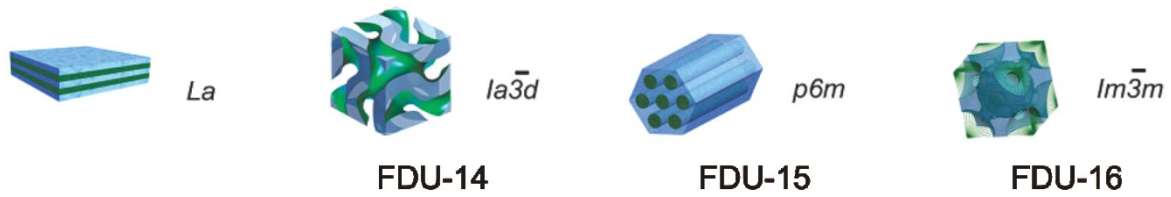


Abbildung 54: Strukturen der verschiedenen Pluronic-PF-Harz-Komposite, mit freundlicher Genehmigung adaptiert aus Meng *et al.*^[88] Copyright 2006 American Chemical Society.

Analog zu der Synthese von Meng *et al.*^[88] wurden die verschiedenen Polymer-Tensid-Komposite in dieser Arbeit in wenigen Schritten hergestellt. Die Herstellung des Resols, einer Polymer-Vorstufe, erfolgte durch eine basisch katalysierte Polymerisation von Phenol und Formaldehyd. Die wässrige Resol-Lösung wurde neutralisiert, getrocknet und in Ethanol gelöst. So konnte das angefallene Natriumchlorid abgetrennt werden und durch das Herstellen einer 20 Gew.-%igen Resol-Lösung konnte die benötigte Menge an Tensid einfach bestimmt und zugegeben werden. Der Tensidanteil im Komposit beträgt beim FDU-14 40 Gew.-% P123 und beim FDU-15 bzw. FDU-16 50 Gew.-% bzw. 33 Gew.-% F127. Nach dem EISA-Prozess wurden die Komposite bei 100 °C ausgehärtet. Da das basisch hergestellte Resol im Gegensatz zu dem sauer hergestellten, eher linear aufgebauten Novolak dreidimensional verknüpft ist, bildet sich ein stabiles Netzwerk, in dem das umschlossene Tensid wie ein Weichmacher wirkt. Das Tensid-PF-Harz-Komposit ist somit deutlich weicher und flexibler als das reine PF-Harz.

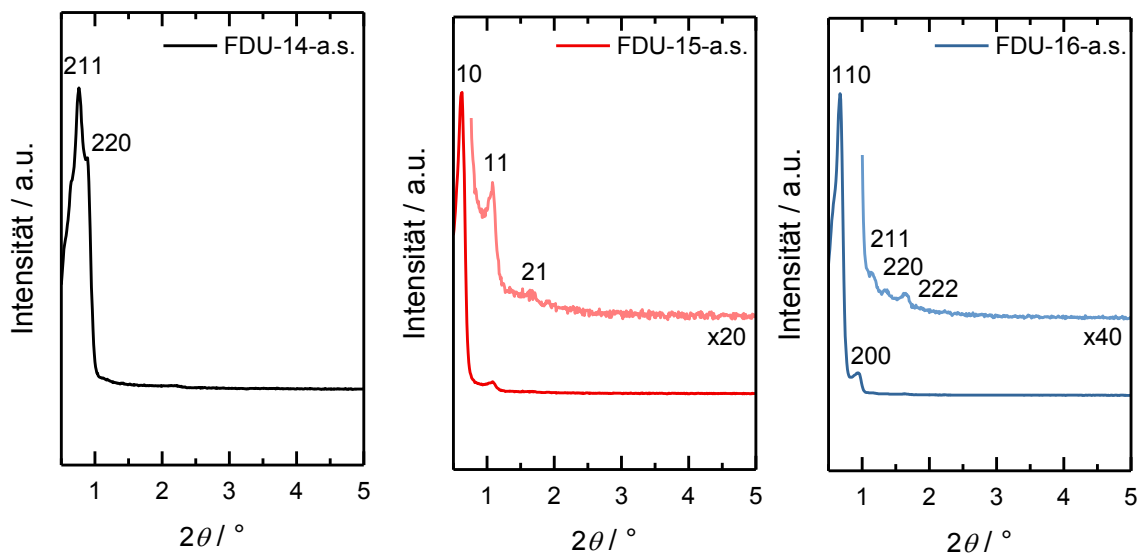


Abbildung 55: Röntgendiffraktogramme von FDU-14, FDU-15 und FDU-16. Gemessen wurde das Tensid-PF-Harz-Komposit als Film. Die Gitterkonstanten betragen 28.3 nm, 16.4 nm bzw. 18.6 nm.

Die so hergestellten Komposit-Filme (abgekürzt als FDU-x-a.s.) lassen sich bereits vor der Entfernung des Tensids mit Röntgenbeugung auf ihre Struktur hin untersuchen. So zeigten sich beim

FDU-14-a.s. zwei, beim FDU-15-a.s. drei und beim FDU-16-a.s. bis zu fünf Reflexe im Kleinkwinkbereich. Anhand der Abstände zueinander lassen sich den Reflexen hkl -Werte zuordnen (s. **Abbildung 55**). Beim FDU-14 stehen die Reflexlagen im Verhältnis $1:\sqrt{4/3}$ für die Reflexe 211:220, beim FDU-15 im Verhältnis $1:\sqrt{3}:\sqrt{7}$ für die Reflexe 10:11:21 (der 20-Reflex ist nicht sichtbar) und beim FDU-16 im Verhältnis $1:\sqrt{2}:\sqrt{3}:\sqrt{4}:\sqrt{6}$ für die Reflexe 110:200:211:220:222 (der 310-Reflex ist nicht sichtbar), wodurch gezeigt werden kann, dass sich jeweils die gewünschte Phase gebildet hat. Eine Schulter, wie sie z. B. ganz schwach beim 110-Reflex des FDU-16 zu erkennen ist, kann auf eine gewisse Fehlordnung hindeuten. Von der Arbeitsgruppe Zhao wurde dies bereits beim FDU-14 beobachtet.^[78,88]

4.3.1 Möglichkeiten der Tensidentfernung

Eine einfache Flüssig-Fest-Extraktion, wie sie häufig bei mit einem Pluronic strukturierten Silica-Materialien^[269–271] durchgeführt wird, ist hier nicht möglich. Wie im **Kapitel 4.2** bereits erwähnt, wurde durch Florent *et al.* nachgewiesen, dass im Pluronic-Phenolharz-Komposit die Enden des Tensids in der Polymerphase fest verankert sind.^[266] In der Literatur erfolgt die Entfernung von Pluronic-Blockcopolymeren daher meist über eine thermische Zersetzung unter Schutzgas. Es sind jedoch auch andere Möglichkeiten bekannt, bei denen das Tensid vor der Extraktion in kleinere Blöcke aufgespalten wird. Diese unterschiedlichen Möglichkeiten wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit im Hinblick darauf untersucht, dass für ein Einbringen und elektrochemisches Charakterisieren von Elektrolytlösungen ein möglichst glatter und flexibler Polymerfilm benötigt wird. Die Ergebnisse der Entfernungsmethoden werden in den folgenden Unterkapiteln vorgestellt.

4.3.1.1 Tensidentfernung durch thermische Zersetzung

Die Tensidentfernung durch thermische Zersetzung erfolgt in der Literatur überwiegend bei 350–400 °C in einem Schutzgasstrom aus Argon oder Stickstoff.^[88,98,272] Eine solche thermische Tensidentfernung wird in der Literatur als Calcination bezeichnet und hier als FDU-*x*-calc abgekürzt. Die in **Abbildung 56** dargestellte Thermogravimetrie eines FDU-15-a.s. zeigt, dass in einem Schutzgasstrom eine Temperatur von mindestens 350 °C benötigt wird, damit die thermische Zersetzung des sauerstoffreichen Tensids einsetzt. In einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre erfolgt dies bereits bei niedrigeren Temperaturen, sodass 300 °C ausreichen. Dies ist durch den einsetzenden Masseverlust sowie durch die Abgabe von entsprechenden Spaltprodukten im Ionenstrom erkennbar. Die in **Abbildung 56** gezeigten Ionenströme zeigen die Bildung von m/z 18: Wasser (H_2O^+), m/z 28: Kohlenstoffmonoxid (CO^+), m/z 44: Kohlenstoffdioxid (CO_2^+) bzw. eines Fragments des Ethylenoxiddblocks des Tensids (EO^+) und m/z 58: ein Fragment des Propy-

lenblocks des Tensids (PO^+). Da die Zersetzungsfragmente CO_2^+ und EO^+ das gleiche m/z -Verhältnis besitzen, lässt sich alleine durch eine massenspektrometrische Untersuchung nicht zwischen diesen Ionen unterscheiden. Die Anwesenheit eines Signals bei m/z 58 zeigt hingegen eindeutig, dass sich sowohl unter Schutzgas, wie auch in oxidativer Atmosphäre, das Tensid bei den oben genannten Temperaturen anfängt zu zersetzen. Ein teilweises Zersetzen des Polymers (z.B. durch Abspalten der phenolischen OH- oder möglichen Ether-Gruppen) ist in dem Temperaturbereich bis ca. 400 °C ebenfalls möglich, resultiert jedoch in den gleichen Fragmenten, so dass eine Unterscheidung nicht möglich ist. In dem zweiten Temperaturbereich (ab ca. 400 °C) verbrennt in syn. Luft hingegen nur noch das Polymer. Ein Signal bei m/z 58 ist nicht mehr vorhanden. Unter Schutzgas ist ebenfalls kein Signal für ein weiteres Zersetzen des Tensids erkennbar und das Polymer wird carbonisiert, wodurch noch ein geringer Masseverlust zu detektieren ist.

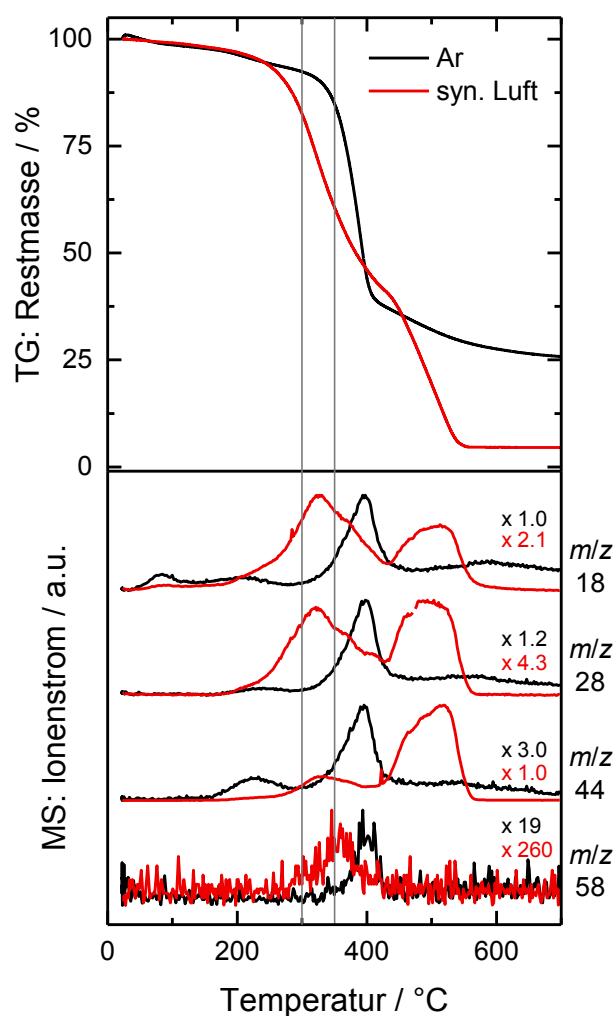


Abbildung 56: Thermogravimetrische Analyse (10 K/min) von einem FDU-15-a.s. an syn. Luft (Ar:O₂ 80:20) sowie unter Argon.

Wie aus **Abbildung 57** ersichtlich, resultieren die beiden thermischen Tensidentfernungsmethoden ausgehend vom gleichen Ausgangsmaterial in unterschiedlichen Porositäten. Die oxidativ thermisch behandelten Proben sind hierbei als FDU-*x*-otb gekennzeichnet. Die Physisorptionsmessungen zeigen in beiden Fällen eine Typ-IV(a)-Isotherme, das FDU-15-calc mit einer H2(a)-Hysterese jedoch eine deutlich stärker ausgeprägte Cavitation als das FDU-15-otb mit einer H5-Hysterese. Auch die BET-Oberfläche sowie das Porenvolumen sind mit $262 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ und $0.29 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ nach einer Calcination bei $350 \text{ }^\circ\text{C}$ deutlich größer als nach einer oxidativen thermischen Behandlung bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ($100 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ und $0.18 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$), während der mittlere Porendurchmesser mit 5.3 nm zu 6.1 nm etwas geringer ist. Somit erfolgt die Tensidentfernung bei $350 \text{ }^\circ\text{C}$, bedingt durch die etwas höhere Temperatur, auch ohne zugegebenen Sauerstoff vollständiger. Zusätzlich wird das Polymer etwas stärker angegriffen, wodurch sich die Masse des Polymers verringert und Mikroporen generiert bzw. geöffnet werden. All dies erhöht die BET-Oberfläche und das Porenvolumen. Durch die höhere Temperatur schrumpft das Porensystem jedoch stärker, wodurch der mittlere Porendurchmesser (s. **Abbildung 57** rechts) von FDU-15-calc mit 5.3 nm verglichen mit 6.2 nm für FDU-15-otb etwas geringer ist. Dass sich die Isotherme des FDU-15-calc nicht schließt, Desorption und Adsorption bei geringem Relativdruck also nicht deckungsgleich sind, tritt bei porösen Polymeren häufig auf. Auf dieses Phänomen wird später noch genauer eingegangen.

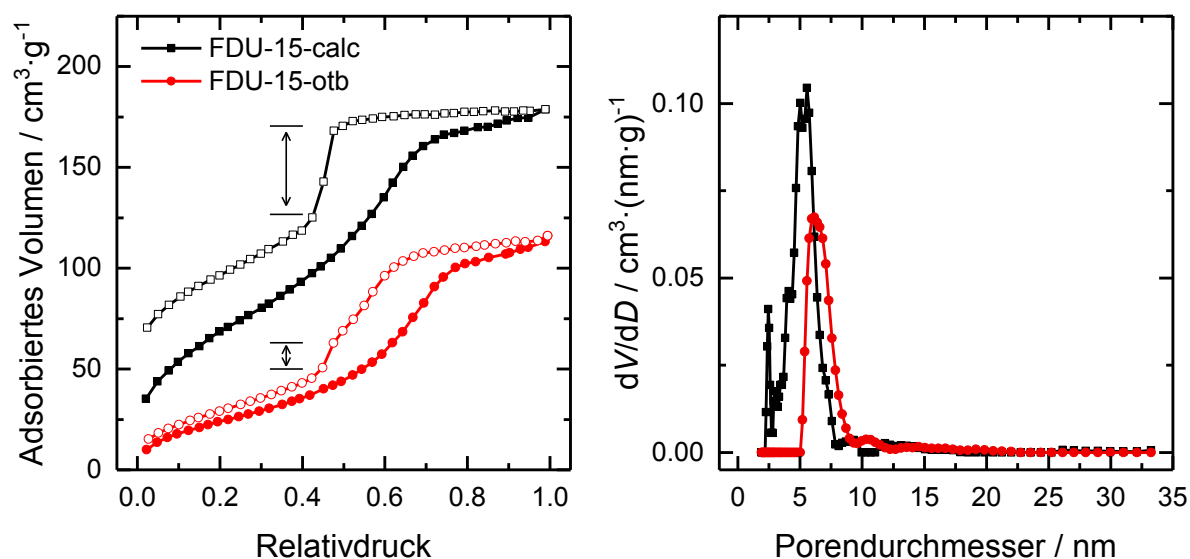


Abbildung 57: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K , links) des FDU-15 nach thermischer Tensidentfernung bei $350 \text{ }^\circ\text{C}$ im Argon-Strom (FDU-15-calc) und bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ in Luft (FDU-15-otb), sowie die aus den Adsorptionen mit einem Kohlenstoff-QSDFT-Kernel berechneten Porengrößenverteilungen (rechts).

Die verschieden strukturierten FDUs zeigen alle Physisorptionsisothermen vom Typ IV(a) (s. **Abbildung 58**). Während die Hysterese des FDU-14-calc noch eindeutig vom Typ H2(a) ist, lassen sich die Hysteresen des FDU-15-calc und FDU-16-calc am ehesten mit einer H5-Hysterese beschreiben. Der FDU-14-calc zeigt hierbei eine sehr kleine Hysterese, da es sich um eine sehr schmale Porengrößenverteilung handelt, welche sich von der Porengröße am unteren Limit befindet, ab welchem eine Hysterese auftritt. Die Hysterese des FDU-15-calc zeigt eine normalbreite Hysterese, welche durch die verzögerte Kapillarkondensation in diesem Relativdruckbereich erwartet wird, die Hysterese des FDU-16-calc ist hingegen etwas vergrößert, was darauf hindeutet, dass die Poreneingänge kleiner sind als die Poren selbst (Flaschenhalbsporen oder miteinander verbundene, sphärische Poren).

Das Auftreten von H5-Hysteresen bei den Isothermen des FDU-15-calc und des FDU-16-calc lässt sich auf teilweise blockierte Poren zurückführen. Meng *et al.* stellten bei der Calcination vom kubischen FDU-16 fest, dass die schmalen Fenster zwischen den Poren nicht ausreichen, um die Zersetzungsprodukte des F127 quantitativ ausgasen zu lassen.^[88] Es wurde daher vorgeschlagen, dem Schutzgasstrom eine kleine Menge (ca. 2.5 Vol.-%) Sauerstoff beizumengen, um diese Fenster etwas weiter zu öffnen.^[88] Eine Sauerstoff-Zugabe war bei den in dieser Arbeit hergestellten Materialien nicht nötig, um eine Porosität zu erhalten, jedoch ist bei der Desorption anhand des stärkeren Abfalls am Ende der Hysterese eine teilweise Blockierung der Poreneingänge zu erkennen. Dies tritt häufig auch bei dem hexagonalen FDU-15 auf, da die eindimensionalen zylindrischen Poren leicht blockiert werden können. In dem Fall des FDU-16, welcher aus kubisch angeordneten, sphärischen Poren besteht, bedeutet dies, dass die Verbindungen (die „Fenster“) zwischen den sphärischen Poren zum Teil kleiner sind als der kritische Porendurchmesser für Stickstoff. Dies kann durch nicht vollständig entferntes Tensid hervorgerufen werden, oder durch leichte Fehler in der Anordnung, wodurch sich manche Mizellen weniger stark berührt haben und die daraus resultierenden „Fenster“ einen kleineren Durchmesser aufweisen. Somit entstehen nur in Teilen des Materials Cavitations-Effekte, was zu einer H5-Hysterese führt. In der Isotherme des FDU-15-calc ist dies nicht ganz so deutlich zu erkennen, jedoch deutet die etwas stärkere Abnahme an adsorbierten Volumen zwischen den Messpunkten bei einem Relativdruck von 0.48 zu 0.45 darauf hin.

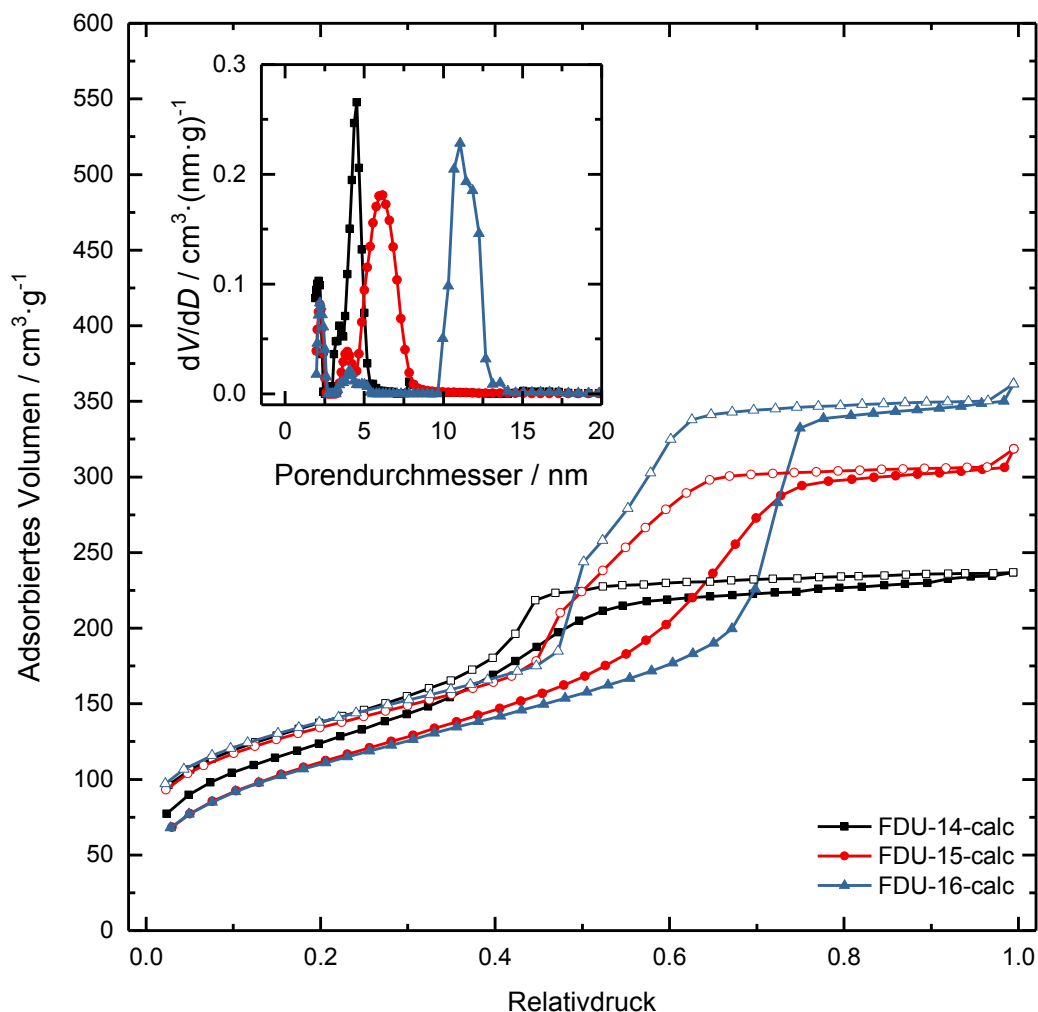


Abbildung 58: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) und dazugehörige Porengrößenverteilungen der porösen PF-Harze FDU-14, FDU-15 und FDU-16 nach Calcination bei 350 °C im Argon-Strom. Die Berechnung der Porengrößenverteilungen erfolgte mit einem Kohlenstoff-QSDFT-Kernel aus der Adsorption, wobei für den FDU-14 und FDU-15 zylindrische und für den FDU-16 sphärische Poren angenommen wurden.

Die Porengrößenverteilungen (s. **Abbildung 58**) wurden mit Kohlenstoff-QSDFT-Kernen berechnet, wobei für FDU-14-calc und FDU-15-calc zylindrische Poren und für FDU-16-calc sphärische Poren angenommen wurden. Wegen der teilweise auftretenden Flaschenhalsporen wurde zur besseren Vergleichbarkeit jeweils der Adsorptionsast ausgewertet. Es ergeben sich schmale Porengrößenverteilungen mit einem Maximum bei 4,5 nm, 6,2 nm bzw. 11,0 nm für FDU-14-calc, FDU-15-calc bzw. FDU-16-calc. Ähnlich ist es bei dem Porenvolumen, welches vom FDU-14-calc zum FDU-16-calc zunimmt, während die BET-Oberfläche abnimmt. Die genauen Werte aus den Physisorptions- wie auch den Röntgenbeugungsexperimenten sind in **Tabelle 10** aufgeführt. Die in der Tabelle zum Vergleich in Klammern aufgeführten Werte sind Literaturwerte von Meng *et al.*^[88]

Tabelle 10: Zusammenfassung der erhaltenen Daten der Tensid-PF-Harz-Komposite nach der Synthese (FDU-x-a.s.) und nach einer Calcination bei 350 °C im Argon-Strom (FDU-x-calc). Die Porengrößenbestimmung erfolgte mittels der QSDFT-Methode aus der Adsorption, wobei für FDU-14 und FDU-15 zylindrische und für FDU-16 sphärische Poren angenommen wurden. In Klammern angegeben sind die Werte, die Meng *et al.* veröffentlicht haben.^[88] Die nach der BJH-Methode bestimmte Porengröße ist nur für den Vergleich mit den Literaturwerten, da Meng *et al.* die Porengrößen nach dieser Methode aus der Adsorption bestimmt haben.

	Raum- gruppe	a / nm	$d_{\text{Pore, DFT}}$ / nm	$d_{\text{Pore, BJH, Ads.}}$ / nm	S_{BET} / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	V_{Pore} / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
FDU-14-a.s.	$Ia\bar{3}d$	28.6 (26.0)				
FDU-14-calc		21.5 (22.8)	4.5	3.5 (3.1)	450 (130)	0.37 (0.10)
FDU-15-a.s.	$p6m$	16.4 (15.4)				
FDU-15-calc		13.8 (13.2)	6.2	5.8 (5.4)	410 (430)	0.47 (0.40)
FDU-16-a.s.	$Im\bar{3}m$	20.2 (18.4)				
FDU-16-calc		17.8 (16.2)	11.0	7.4 (6.6)	396 (460)	0.54 (0.34)

Es zeigt sich im Allgemeinen, dass sich bei der Synthese mit den Literaturwerten ähnliche Ergebnisse erzielen lassen. Die Gitterkonstanten a sind jeweils etwas größer als die Literaturwerte und es konnte mithilfe der Röntgendiffraktometrie nachgewiesen werden, dass sich die gewünschten Strukturen gebildet haben. Bei den Physisorptionsdaten zeigt sich, dass FDU-14-calc mit einer BET-Oberfläche von $450 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und einem Porenvolumen von $0.37 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ eine deutlich größere Porosität aufweist, als für dieses System aus der Literatur bekannt ist. Dass diese Werte in der gleichen Größenordnung liegen wie die von FDU-15-calc und FDU-16-calc und die Röntgenbeugung die richtige Struktur sowie ähnliche Gitterkonstanten wie in der Literatur zeigt, deutet darauf hin, dass die Probe des FDU-14 Probe von Meng *et al.* – im Gegensatz zu dem FDU-14-calc aus dieser Arbeit - nicht vollständig calciniert war. Die höhere BET-Oberfläche aus der Literatur für den FDU-16-calc ist auf die Beimischung von Sauerstoff zum Gasstrom während der Calcination zurückzuführen, wodurch auch das Polymer leicht oxidiert wird.

Die mittels der BJH-Methode bestimmten Porendurchmesser sind nur für den Vergleich mit den Literaturwerten in **Tabelle 10** aufgeführt. Zum einen unterschätzt die BJH-Methode den wahren Porendurchmesser bei Poren kleiner als ca. 10 nm um 20–30 %, zum anderen kann die BJH-Methode nur korrekt für die Desorption angewandt werden, da nur diese im Gleichgewicht stattfindet.^[39,232] Es zeigt sich im Vergleich zu den Literaturwerten jedoch, dass die Porendurchmesser, wie aufgrund der größeren Gitterkonstanten vermutet, etwas größer sind als die Literaturwerte. Dies erklärt zum Teil die verglichen mit den Literaturwerten größeren Porenvolumen.

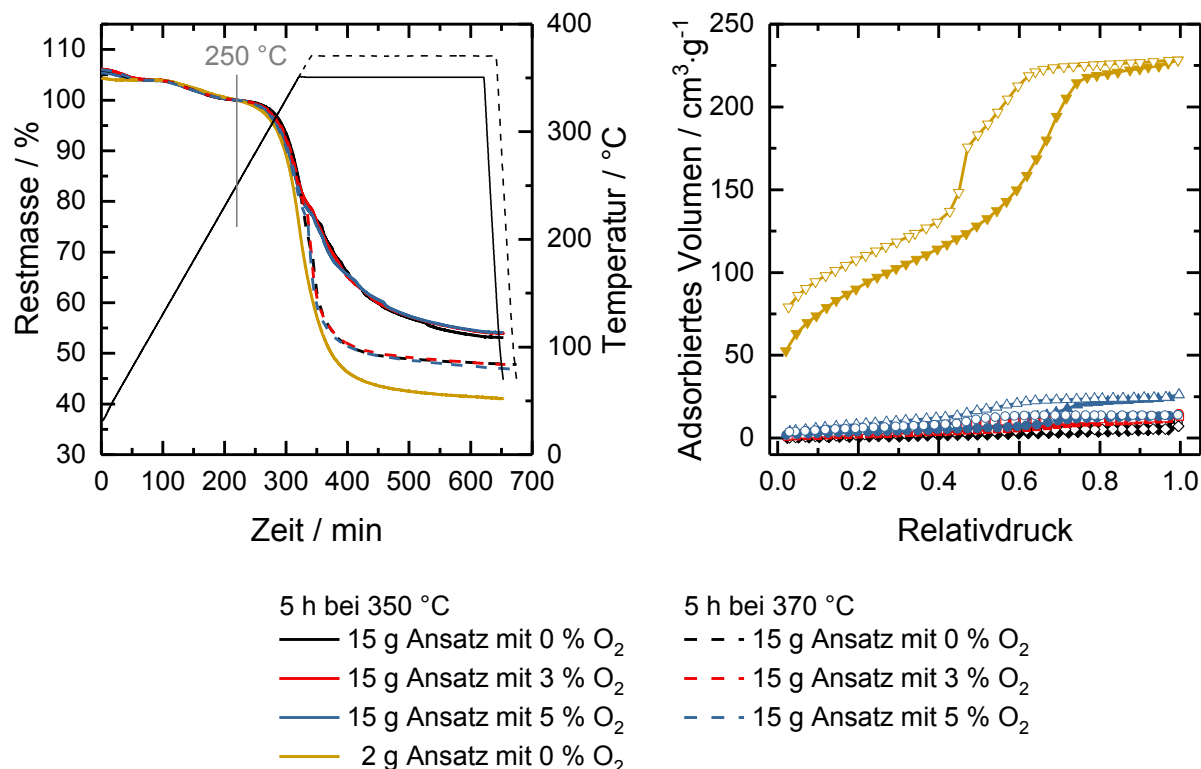


Abbildung 59: Calcinationsexperimente in der Thermogravimetrie (links) und die Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) der daraus resultierenden Materialien (rechts). Zur Reduzierung des Fehlers durch unterschiedliche adsorbierte Feuchtigkeit sind die Thermogravimetriemessungen auf den Wert bei 250 °C normiert. Die Massenangaben der Ansatzgröße beziehen sich auf die jeweilige Resol- bzw. F127-Einwaage in einer Silikonform mit 18.5 cm Durchmesser und bedeuten somit unterschiedliche Filmdicken.

Bei dem Versuch der Reproduktion der Materialien bzw. bei einer Ansatzvergrößerung, um dickere Polymerfilme zu erhalten, wurden sehr unterschiedliche und zum Teil sehr geringe Porositäten erhalten. Um den Grund für die fehlende Porosität zu finden, wurde eine Probe mehrfach unter kontrollierten Bedingungen in einer Thermowaage calciniert. Hierbei wurden die Calcinationstemperatur und Gasmischung auf mögliche Einflüsse hin untersucht. Die Temperatur wurde von den standardmäßigen 350 °C auf 370 °C erhöht und dem Argon-Strom wurden 3 % bzw. 5 % Sauerstoff beigemischt. Dies sollte zu einer verbesserten Zersetzung des Tensids führen. Die Thermogravimetriemessungen (s. **Abbildung 59** links) sind auf die Masse bei 250 °C normiert, um den Fehler durch einen unterschiedlichen, feuchtigkeitsbedingten Wasserverlust zu reduzieren. Eine fünfstündige Calcination im Argon-Strom bei 350 °C wie auch bei 370 °C erzeugte keine merkliche Porosität (s. **Abbildung 59** rechts). Auch durch eine Beimischung von bis zu 5 % Sauerstoff wurden nur BET-Oberflächen von maximal 23 m²·g⁻¹ erhalten. Die Restmassen lagen innerhalb des Gerätefehlers konstant bei 53.7 bzw. 47.2 % für die Messungen bei 350 °C bzw. 370 °C. Bei einem Massenverhältnis von Resol : F127 von 1 : 1 wäre zu erwarten, dass das Tensid annähernd komplett entfernt wurde.

Erst die Calcination eines Materials mit geringerer Filmdicke zeigt eine weitaus geringere Restmasse von 41.0 % und das Material zeigt mit einer BET-Oberfläche von $338 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und einem Porenvolumen von $0.35 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ eine deutliche Porosität, die bei diesem Material bereits bei einer Calcination bei 350°C ohne Zugabe von Sauerstoff auftritt.

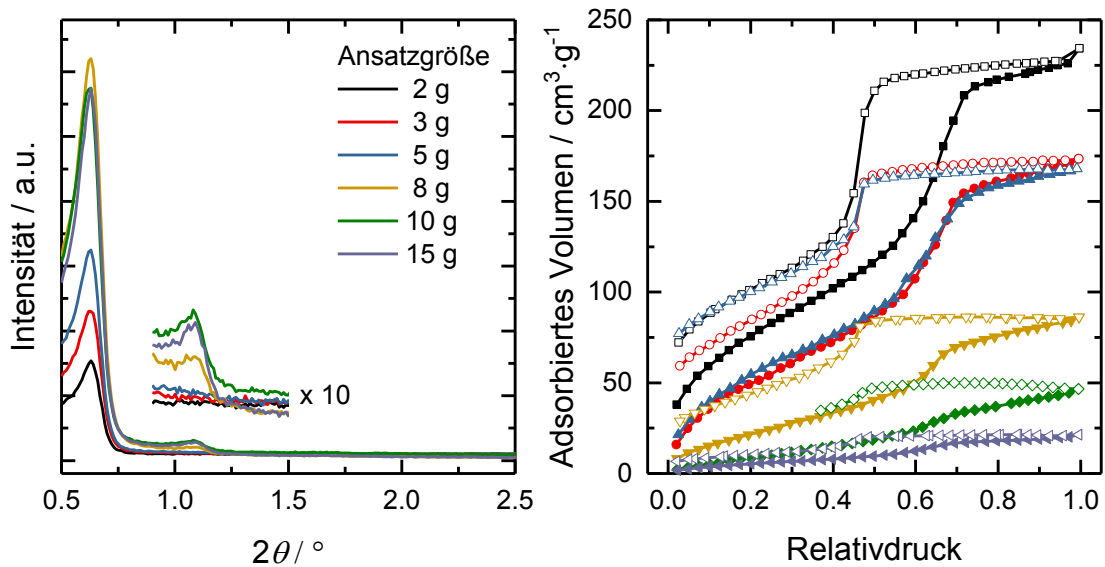


Abbildung 60: Röntgendiffraktogramme von FDU-15-a.s. (links) und die dazugehörigen Stickstoff-Physorptionisothermen (77 K) nach einer Calcination (FDU-15-calc, rechts) bei einer Variation der Ansatzgröße in einer Silikonform mit 18.5 cm Durchmesser. Die Massenangabe der Ansatzgröße bezieht sich auf die jeweilige Resol- bzw. F127-Einwaage.

Um dieses Phänomen näher zu untersuchen und um die Ansatzgröße in Bezug auf Materialausbeute, Filmdicke und Porosität zu optimieren, wurden die Ansatzgröße zwischen 2 g und 15 g variiert und die Proben anschließend calciniert. Es zeigte sich, dass die Vergrößerung des Ansatzes von 2 g (Resol bzw. F127) auf 15 g in einer Silikonform mit einer Fläche von 269 cm^2 (18.5 cm Durchmesser) zu einer Vergrößerung der Filmdicke von ca. 0.1 mm auf ca. 1.0 mm führt. Auf die Bestimmung der gebildeten Struktur wirkte sich die Dickenzunahme positiv aus. Da die Strukturbestimmung von FDU-x-a.s. vor einer Weiterverarbeitung des Materials bestmöglich in Form eines Films per Röntgendiffraktometrie in Transmission bestimmt wird, wirkt sich eine Vergrößerung der Schichtdicke entsprechend positiv auf die erhaltene Intensität aus. Mit zunehmender Dicke nimmt die Intensität des 10-Reflexes im Röntgendiffraktogramm (**Abbildung 60** links) zu und ab einer Ansatzgröße von 8 g ist auch der 11-Reflex sichtbar. Auf die erhaltenen Gitterkonstanten wirkte sich die Dickenzunahme jedoch nicht aus. Es wurden bei allen Proben ähnliche Gitterkonstanten von 16.2–16.4 nm erhalten (s. **Tabelle 11**).

Eine Calcination dieser unterschiedlich dicken FDU-15-Proben resultierte jedoch in sich stark unterscheidenden Porositäten (s. **Abbildung 60** rechts). Während ein 2-g-Ansatz noch eine BET-Oberfläche von $288 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ und ein Porenvolumen von $0.36 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ aufweist, so betragen diese bei einem 15-g-Ansatz mit $24 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ und $0.03 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ nur noch ein Zehntel dessen. Alle erhaltenen Daten sind in **Tabelle 11** zusammengefasst und es zeigt sich zum einen, dass mit zunehmender Ansatzgröße und somit Filmdicke der mittlere Porendurchmesser etwas abnimmt. Dies könnte durch abgesetztes Tensid hervorgerufen werden. Zum anderen passt die BET-Oberfläche des 5-g-Ansatzes nicht in den abnehmenden Trend bei steigender Ansatzgröße. Auch ist die BET-Oberfläche des 2-g-Ansatzes um $50 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ geringer als die des 2-g-Ansatzes, der in der Thermowaage calciniert wurde. Somit haben auch noch andere Faktoren – wie z. B. Strukturierungsgrad oder Temperatur und Gasfluss an der Probe während der Calcination – einen großen Einfluss auf die entstehende Porosität. Dies würde auch erklären, warum Meng *et al.* bei FDU-14-calc eine solch geringe Porosität erhalten haben. FDU-14 mit einem Massenverhältnis Resol : P123 1.5 : 1 hat die Tendenz, sich beim EISA-Prozess zusammenzuziehen, um seine Oberfläche zu reduzieren, was in dickeren Kompositfilmen resultiert. Dadurch ist es schwieriger, dünne Filme und somit hohe Porositäten zu erhalten.

Tabelle 11: Zusammenfassung der erhaltenen Daten der synthetisierten Tensid-PF-Harz-Komposite (FDU-15) bei einer Variation der Ansatzgröße. Die Massenangabe der Ansatzgröße bezieht sich auf die jeweilige Resol- bzw. F127-Einwaage in einer Silikonform mit 18.5 cm Durchmesser. Die Porengröße wurde mit einem Kohlenstoff-DFT-Kernel für zylindrische Poren aus der Adsorption bestimmt.

Ansatzgröße	a (a.s.) / nm	a (calc.) / nm	S_{BET} / $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	V_{Pore} / $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	$d_{\text{Pore, max}}$ / nm
2 g	16.4	13.8	288	0.36	6.2
3 g	16.3	13.8	194	0.27	6.2
5 g	16.3	13.9	230	0.26	6.0
8 g	16.2	13.9	97	0.13	6.0
10 g	16.4	13.9	48	0.07	5.8
15 g	16.2	13.9	24	0.03	5.8

Es scheint, dass die Zerfallsprodukte des Tensids bei dickeren Proben während der Calcination nicht komplett aus dem Porensystem ausgasen zu können, wodurch die Poren blockiert werden und die Porosität deutlich geringer ist. Somit würde sich bei einem dicken Film eine Schicht poröses Material an der Oberfläche bilden, während die Mitte weiterhin unporös bleibt.

Eine Besonderheit der calcinierten Polymere ist, wie bereits erwähnt, dass Adsorption und Desorption auch bei geringen Relativdrücken nicht deckungsgleich verlaufen. Dieser Effekt wird

auch als Niederdruck-Hysterese (engl. *low-pressure hysteresis*) bezeichnet und beruht darauf, dass selbst bei geringen Relativdrücken in der Desorption nicht die entsprechende Menge an Adsorbat auch wieder desorbiert wird. Wie in **Abbildung 61** (links) an einer wiederholten Physisorptionsmessung gezeigt, tritt dieser Effekt nur im ersten Adsorptions-Desorptions-Zyklus auf. Da das bei größeren Relativdrücken adsorbierte Gasvolumen adsorbiert bleibt, tritt bei den weiteren Zyklen keine Niederdruck-Hysterese auf und die Adsorptions- wie auch Desorptionsäste der weiteren Isothermen stimmen in diesem Druckbereich mit dem Desorptionsast der ersten Isotherme überein. Dieses Phänomen wird häufig mit Poren in der Größenordnung des Adsorptivs oder einem Aufquellen des Adsorbens assoziiert.^[273] Wenn das Adsorbens aufquillt, würde ein Teil des Adsorptivs fest in den Porenwänden gebunden und im Rahmen einer Physisorptionsmessung nicht wieder desorbiert. Alternativ könnte ein Aufquellen des Adsorbens auch das Porensystem vergrößern, neue Poren generieren oder ansonsten verschlossene Poren öffnen.^[274,275] Zum Teil kann eine solche Niederdruck-Hysterese auch durch fehlerhafte Messparameter, wie eine zu geringe Gleichgewichtszeit oder ein unzureichendes Aktivieren der Probe, hervorgerufen werden.^[276] Die differenzierteste Erklärung zu diesem Phänomen haben Jeromenok und Weber anhand von Untersuchungen an einem mikroporösen Polymer liefern können.^[277] Aufbauend auf der Arbeit von Neimark *et al.*^[278] konnten sie zeigen, dass bei niedrigen Temperaturen und niedrigem Relativdruck ein stark negativer Solvatationsdruck herrscht, der zu einer Kontraktion führt und somit manche dahinter liegende Poren, ähnlich wie bei einem verschlossenen Poreneingang bei Flaschenhalssporen, nicht zugänglich sind. Bei höheren Relativdrücken und/oder Temperaturen ist der Solvatationsdruck weniger stark negativ bzw. schlussendlich positiv und durch die auftretende Entspannung bzw. Expansion des Adsorbens öffnet sich der Durchgang und die dahinter liegende Pore wird gefüllt. Für die Desorption aus diesen Poren liegt erst bei sehr niedrigen Relativdrücken ein thermodynamischer Grund vor. Bei den standardmäßig in Physisorptionsmessungen erreichten Relativdrücken führt dies zu einer sich nicht schließenden Isotherme bzw. Niederdruck-Hysterese.

Zu der Frage, ob die Adsorption oder die Desorption zur Porositätsbestimmung herangezogen werden sollte, konnten Jeromenok und Weber zeigen, dass gerade bei der Mikroporenanalyse die Adsorption die Mikroporosität stark unterschätzt.^[277] Auf die Untersuchung von Mesoporen hat, wie aus **Abbildung 61** (rechts) erkennbar, die Niederdruck-Hysterese keinen Einfluss. Auch auf das Porenvolumen hat dieses Phänomen keinen Einfluss, da der Anteil der Mikroporen am Gesamtporenvolumen sehr gering ist. Vom ersten zum dritten Zyklus erhöht sich das Porenvolumen nur von 0.41 auf 0.43 cm³·g⁻¹. Einzig auf die BET-Oberfläche hat es einen stärkeren Einfluss. Diese liegt mit 364 m²·g⁻¹ (dritter Zyklus) um ca. 10 % höher als beim ersten Zyklus

($330 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Eine Bestimmung der BET-Oberfläche aus der Desorption des ersten Zyklus liegt mit $355 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ dazwischen. Da es jedoch unüblich ist, die BET-Oberfläche aus der Desorption zu bestimmen, wurde, auch zu einer besseren Vergleichbarkeit mit Werten aus der Literatur, auf diese Korrektur verzichtet.

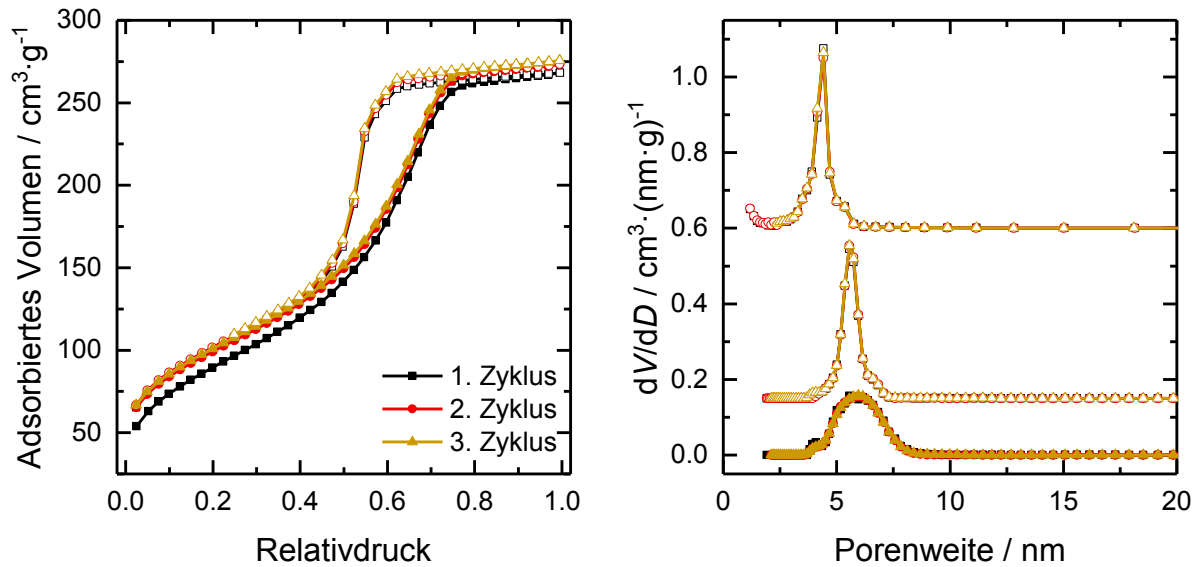


Abbildung 61: Wiederholte Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K, links) an calciniertem FDU-15 und (rechts) die entsprechenden Porengrößenverteilungen aus der Adsorption (unten) und Desorption (Mitte), beide berechnet mit dem Kohlenstoff-QSDFT-Kernel unter Annahme zylindrischer Poren, und nach BJH aus der Desorption (oben).

Bei der Betrachtung der Porengrößenverteilung nach BJH (s. **Abbildung 61** oben) zeigt sich sehr deutlich der Unterschied im Maximum der Porengrößenverteilung durch Verwendung einer, auf der Kelvin-Gleichung basierenden Porengrößenbestimmung.^[39] Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher nur Dichtefunktionaltheorie-basierte Porengrößenberechnungen angewandt. Für die in diesem Kapitel untersuchten Phenol-Formaldehyd-Harze wurden die neueren QSDFT-Kernel (engl. *quenched solid density functional theory*) verwendet, welche für Kohlenstoff Materialien programmiert wurden. Im darauf folgenden Kapitel wurden, für die Untersuchung der porösen Resorcin-Formaldehyd-Harze, die etwas älteren NLDFT-Kernel (engl. *non-local density functional theory*) für Silica-Materialien verwendet. Mit diesen lassen sich auch größere Porengrößen noch gut bestimmen.

Durch thermische Zersetzung lässt sich somit das Tensid bereits bei 300 °C bzw. 350 °C in einer sauerstoffhaltigen bzw. einer Schutzgasatmosphäre aus dem Komposit entfernen und es lassen sich auf diese Weise poröse Polymere herstellen. Diese Methode der Tensidentfernung ist jedoch

auf dünne Kompositfilme beschränkt, da bei dickeren Filmen die Zersetzungsprodukte nicht ausgasen können und somit das Porensystem blockieren.

4.3.1.2 Tensidentfernung nach hydrothormaler Behandlung im Autoklaven

Neben der Tensidentfernung durch Calcination wurde in dieser Arbeit auch die Extraktion des Tensids aus dem Polymer-Tensid-Komposit nach einer hydrothermalen Behandlung in einem Autoklaven näher untersucht. Eine Tensidentfernung in dieser Form ist in der Literatur noch nicht erwähnt worden. Erste Ansätze hierzu fanden Liu *et al.* in ihrer Arbeit bezüglich der Synthese eines porösen Polymermonolithen im Autoklaven. Sie haben herausgefunden, dass sich das BCP bei einer Autoklav-Synthese ab ca. 200 °C zersetzt und anschließend mit einem EtOH-HCl-Gemisch extrahiert werden kann.^[279] Eine Synthese des Polymers über den EISA-Prozess mit einer anschließende hydrothermale Behandlung hätte hingegen den Vorteil, dass stattdessen poröse Filme oder andere makroskopische Formen erhalten werden können. Auch muss, um die gesamte Synthese im Autoklaven durchführen zu können, etwas Natriumhydroxid als Katalysator hinzugegeben werden, um die Polymerisation zu beschleunigen. Unter den gegebenen Temperatur- und Druck-Bedingungen im Autoklaven könnte ein leicht basischer pH-Wert die Stabilität des Polymers beeinflussen. Proben nach einer hydrothermalen Behandlung werden im Folgenden als FDU-x-htb abgekürzt.

Eine hydrothermale Behandlung eines FDU-14 ähnlich zu der Synthesevorschrift von Liu *et al.*^[279] - d.h. Synthese nach dem EISA-Verfahren und anschließend 17 h bei 200 °C mit Wasser, jedoch ohne Zugabe einer Base, im Autoklaven) zeigte, dass eine Extraktion von mindestens 2 Tagen nötig ist, um das Tensid nahezu vollständig zu entfernen. Auch wenn die Physisorptionsmessungen (**Abbildung 62** links) mit BET-Oberflächen von 280–313 m²·g⁻¹ und Porenvolumen von 0.52–0.54 cm³·g⁻¹ keinen signifikanten Unterschied und auch keinen Trend zeigen, so zeigen die thermogravimetrischen Messungen in Schutzgasatmosphäre doch, dass nach nur eintägiger Extraktion noch ca. 3 % mehr Tensid im Polymer vorhanden ist als nach zweitägiger Extraktion. Eine weitere Extraktion führt zu keiner weiteren Reduktion des Tensidgehaltes. Dies ist in **Abbildung 62** (rechts) an dem Restmassenunterschied bei ca. 390 °C zu erkennen. Dieser lässt sich durch das Tensid-Fragment PO⁺ (CH₂CH(CH₃)O⁺, *m/z* = 58) eindeutig der thermischen Zersetzung von Tensidresten zuordnen, welche ab ca. 300 °C auftritt. Weiterhin zeigt die thermogravimetrische Messung, dass ausgehend von dem 20%igen Masseverlust im Bereich 300–390 °C noch ein erheblicher Rest an Tensid in den extrahiertem FDU-14-htb vorliegt. Inwieweit sich das Tensid in dem basischen Ansatz von Liu *et al.* entfernen lässt, hat die Arbeitsgruppe in ihrer Arbeit nicht näher untersucht.^[279]

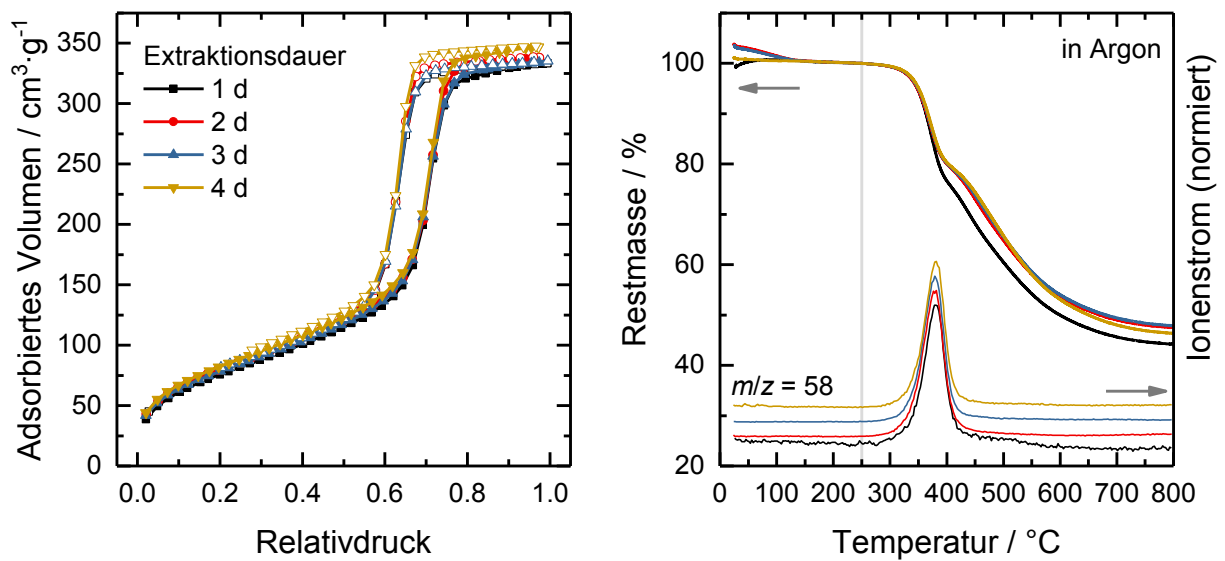


Abbildung 62: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K, links) und Thermogravimetriemessungen (rechts, 10 K/min) eines FDU-14-htb nach 1–4 Tagen Extraktion im Soxhlet. Der ebenfalls gezeigte normierte Ionenstrom ($m/z = 58$) zeigt das Tensid-Fragment PO^+ . Die hydrothermale Behandlung erfolgte für 17 h bei 200 °C. Die Thermogravimetriemessungen wurden auf den Wert bei einer Temperatur von 250 °C normiert.

Die Physisorptionsisotherme vom Typ IV(a) mit einer H1-Hysterese zeigt außerdem, dass sich das Porensystem durch die hydrothermale Behandlung nicht verändert hat. Es liegt weiterhin eine schmale Porengrößenverteilung vor.

Eine genaue Temperatur bzw. ein genauer Druck, ab welchem sich das Tensid zu zersetzen beginnt, lässt sich nur schwer ermitteln, da sich das Tensid im Komposit anders verhält als im Volumenmaterial. Daher muss dies auch im Komposit untersucht werden. Bei den hier verwendeten Temperaturen (160–220 °C) und Füllständen des Autoklaven (50 % und 75 %) befindet sich das System im unterkritischen Bereich ($T_{\text{krit., Wasser}} = 373 \text{ °C}$) und der Autoklav ist auch noch nicht komplett mit flüssiger Phase gefüllt. Dies tritt bei einem Füllstand von 80 % erst ab einer Temperatur von 245 °C auf und bei einem Füllstand von 75 % bzw. 50 % entsprechend bei höheren Temperaturen.^[280] Dass das Tensid bei diesen Bedingungen auch wirklich gespalten wird, zeigt eine Untersuchung des Extrakts nach einer hydrothermalen Behandlung von FDU-15 bei 200 °C mittels Massenspektrometrie. So wurde eine Reduzierung der Molekulargewichte des eingesetzten F127 von ca. 12600 g·mol⁻¹ auf 2000–4000 g·mol⁻¹ beobachtet (s. hierzu auch **Abbildung 135** bis **Abbildung 137** im Anhang).

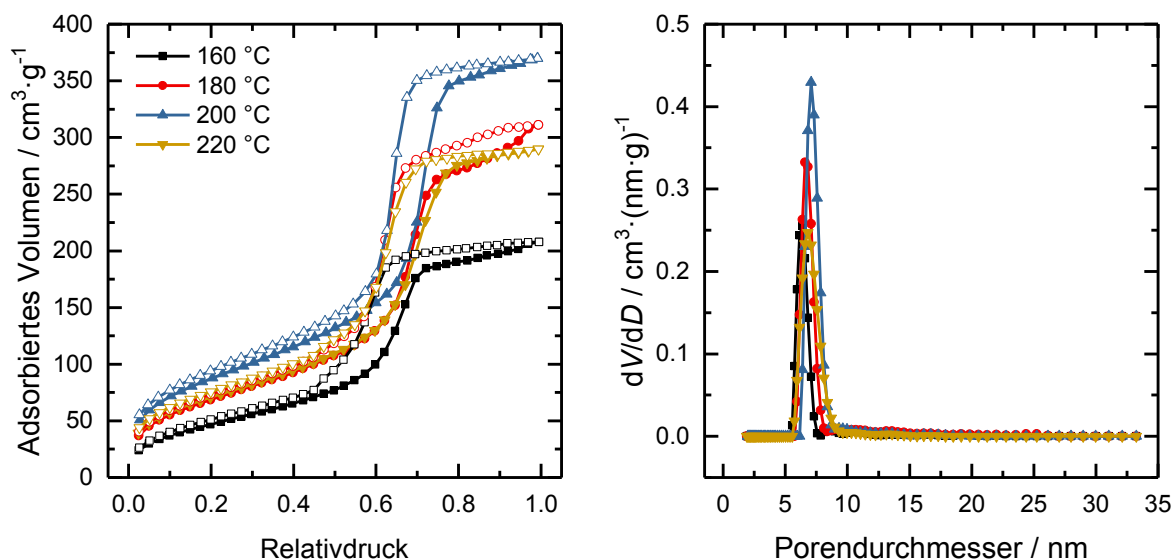


Abbildung 63: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K, links) mit den dazugehörigen Porengrößenverteilungen (rechts) von extrahiertem FDU-14-htb, welches bei unterschiedlichen Temperaturen hydrothermal (75 % Füllstand) behandelt wurde. Die Porengrößenverteilungen wurden mit dem Kohlenstoff-QSDFT-Kernel unter Annahme zylindrischer Poren aus der Adsorption berechnet.

Die Zersetzung des Tensids setzt bereits bei 160 °C ein und eine Extraktion liefert ein poröses Polymer (s. Physisorptionsisothermen in **Abbildung 63**). Mit steigender Temperatur der hydrothermalen Behandlung wird jedoch eine größere Porosität erhalten. Die genauen Werte sind in **Tabelle 12** zusammengefasst und es zeigt sich, wie bereits aus **Abbildung 63** ersichtlich, dass bei einer hydrothermalen Behandlung bei einer Temperatur von 200 °C ein Maximum an Porosität erhalten wird. Da die hydrothermale Behandlung auch das Polymer in Mitleidenschaft zieht, könnte bei 200 °C ein Optimum zwischen Polymerverlust und Tensidspaltung erreicht sein. Es ist jedoch wahrscheinlicher, dass es sich um eine natürliche Streuung der Proben handelt. Bei der Betrachtung mehrerer Ansätze war erkennbar, dass auch bei Proben aus der gleichen Charge und nach identischer Behandlung Unterschiede von bis zu 50 m²·g⁻¹ in den BET-Oberflächen auftreten können. Außerdem weisen die porösen Polymere, welche in einem Autoklaven mit einem Füllstand von 50 % hydrothermal behandelt wurden, im Schnitt eine etwas geringere BET-Oberfläche auf als vergleichbare Proben aus zu 75 % gefüllten Autoklaven. Der Druck im Autoklaven scheint somit auch einen, wenn auch geringeren, Einfluss auf das resultierende Material zu haben.

Tabelle 12: Zusammenfassung der erhaltenen Daten der synthetisierten FDU-14-htb nach einer hydrothermalen Behandlung bei unterschiedlichen Temperaturen mit einem Befüllungsgrad von jeweils 75 % und anschließender Extraktion. Die Porengrößenbestimmung erfolgte mittels der QSDFT-Methode für Kohlenstoffe aus der Adsorption unter der Annahme zylindrischer Poren.

hydrothermal behandelt bei	S_{BET} / $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	V_{Pore} / $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	$d_{\text{Pore, DFT}}$ / nm
160 °C	182	0.32	6.4
180 °C	258	0.48	6.6
200 °C	325	0.57	7.1
220 °C	260	0.45	6.8

Wie aus der Monolith-Synthese von Liu *et al.* bereits anzunehmen, ist die Spaltung des Tensids durch hydrothermale Behandlung nicht abhängig von der Schichtdicke des Kompositfilms. In **Abbildung 64** gezeigt sind die Ergebnisse einer Schichtdickenvariation am Beispiel der Proben des FDU-15 aus **Kapitel 4.3.1.1** im Vergleich mit einer Entfernung des Tensids mittels Calcination. Während der Calcinationsprozess stark schichtdickenabhängig ist (linkes Diagramm), zeigt sich nach einer hydrothermalen Behandlung der Proben (rechtes Diagramm) bis auf einen Ausreißer eine reproduzierbare Porosität mit BET-Oberflächen von 248–262 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ und Porenvolumen von 0.40–0.44 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$. Einzig die Probe des 5-g-Ansatzes, welche auch im calcinierten Zustand nicht in den Trend passt, zeigt mit einer BET-Oberfläche von 199 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ und einem Porenvolumen von 0.30 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ eine etwas geringere Porosität. Der 5-g-Ansatz scheint folglich inhomogen oder anders geordnet zu sein. Im Kleinwinkel-Röntgendiffraktogramm (vgl. **Abbildung 60**) ist nur ein Reflex sichtbar, sodass über die Ordnung keine Aussage getroffen werden kann, außer dass der 5-g-Ansatz in den Trend passt. Auch die Typ-IV(a)-Isotherme passt zu denen der anderen Ansätze.

Bei der experimentellen Übertragung dieser Erkenntnisse auf die anderen geordneten Pluronic-Phenolharz-Komposite FDU-15 und FDU-16 zeigt sich, dass es beim FDU-16 am kompliziertesten ist, einen porösen Polymerfilm über eine hydrothermale Behandlung zu erhalten. Dies liegt daran, dass das Tensid nicht komplett entfernt werden kann und die Teile des Tensids, welche in oder an die Porenwänden gebunden sind, dort verbleiben. Hierdurch sind die Fenster zwischen den sphärischen Poren kleiner bzw. bleiben komplett verschlossen, ähnlich wie bei der Tensidentfernung durch Calcination. Daher kann zum einen das aufgespaltene Tensid aus den sphärischen Poren nicht richtig extrahiert werden und zum anderen ist der Zugang für den Stickstoff bei der Physisorptionsmessung blockiert.

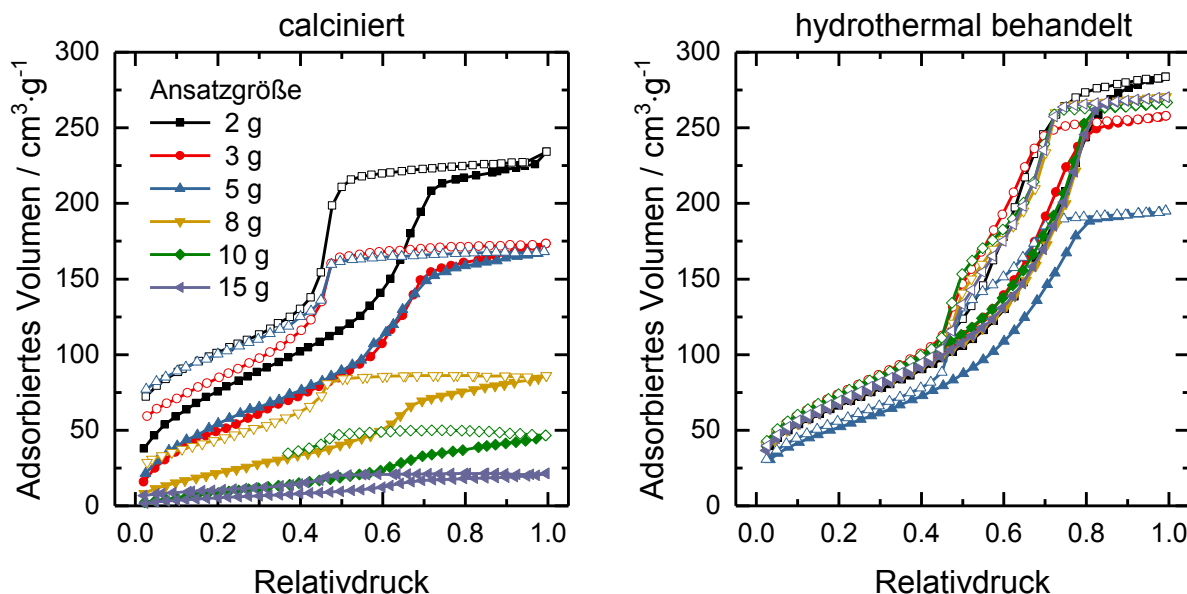


Abbildung 64: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) nach einer Calcination (FDU-15-calc, links) und nach einer hydrothermalen Behandlung (FDU-15-htb, rechts) bei einer Variation der Ansatzgröße in einer Silikonform mit 18.5 cm Durchmesser. Die Massenangabe der Ansatzgröße bezieht sich auf die jeweilige Resol- bzw. F127-Einwaage.

Bei der Betrachtung der Physisorptionsisothermen und Porengrößenverteilungen der verschiedenen hydrothermal behandelten, porösen FDUs (s. **Abbildung 65**) wird deutlich, dass die Typ-IV(a)-Isothermen des FDU-15-htb und des FDU-16-htb in diesem Fall nur minimale Blockierungseffekte (sichtbar durch den Sprung in der Desorption bei einem Relativdruck von etwas weniger als 0.5) aufweisen. Somit lassen sich diese nur so gerade als H5-Hysterese und nicht wie die Typ-IV(a)-Isotherme des FDU-14-htb als H1-Hysterese beschreiben. Die teilweise vorhandenen Cavitationseffekte sind beim FDU-16, wie oben beschrieben, auf verschlossene Fenster zwischen den sphärischen Poren und beim FDU-15 auf verengte Porenausgänge zurückzuführen. Bei dem dreidimensionalen Porensystem aus zylindrischen Poren des FDU-14 hat dies keinen Einfluss, da das Adsorbat durch die Netzwerkeffekte das System beim entsprechenden Druck über andere Ausgänge verlassen kann. Auch eine leichtere Entfernung der Tensidreste aus dem dreidimensionalen Porensystem der zylindrischen Poren ist vorstellbar.

Die in **Abbildung 65** dargestellten Porengrößenverteilungen wurden jeweils aus der Adsorption berechnet. Für den FDU-14-htb und 15-htb wurden hierzu zylindrische Poren angenommen und für den FDU-16-htb sphärische. Die Lage und Breite der Porengrößenverteilungen des FDU-14-htb und FDU-15-htb ist aus den Isothermen ersichtlich. Bei dem FDU-14-htb ist der Anstieg in der Adsorption - bedingt durch die Kapillarkondensation - auf einen etwas geringeren Relativdruckbereich beschränkt, als beim FDU-15-htb. Dies resultiert in einer etwas schmalen Porengrößenverteilung. Die Lage ist aber beinahe identisch. Die etwas größeren Poren des FDU-16-

htb füllen sich entsprechend später. Dass die Porengrößenverteilung des FDU-16-htb in Vergleich deutlich breiter ausfällt, liegt an zwei Effekten. Zum einen fallen die mittels des Kernels für sphärische Poren bestimmte Porengrößenverteilungen etwas breiter aus als die für zylindrische Poren und zum Anderen findet die Kapillarkondensation bei höheren Relativdrücken statt. Aus der BJH-Gleichung (s. Gleichung (10)) ist ersichtlich, dass der resultierende Porendurchmesser nicht linear mit dem Relativdruck ansteigt. Somit resultiert eine Isotherme, bei welcher über einen gleich großen Relativdruckbereich, aber bei höheren Relativdrücken, die Porenkondensation stattfindet in einer breiteren Porengrößenverteilung. Zur genaueren Betrachtung sind die angepassten Isothermen des FDU-16-htb in Anhang in **Abbildung 138** mitsamt der entsprechenden Porengrößenverteilung dargestellt.

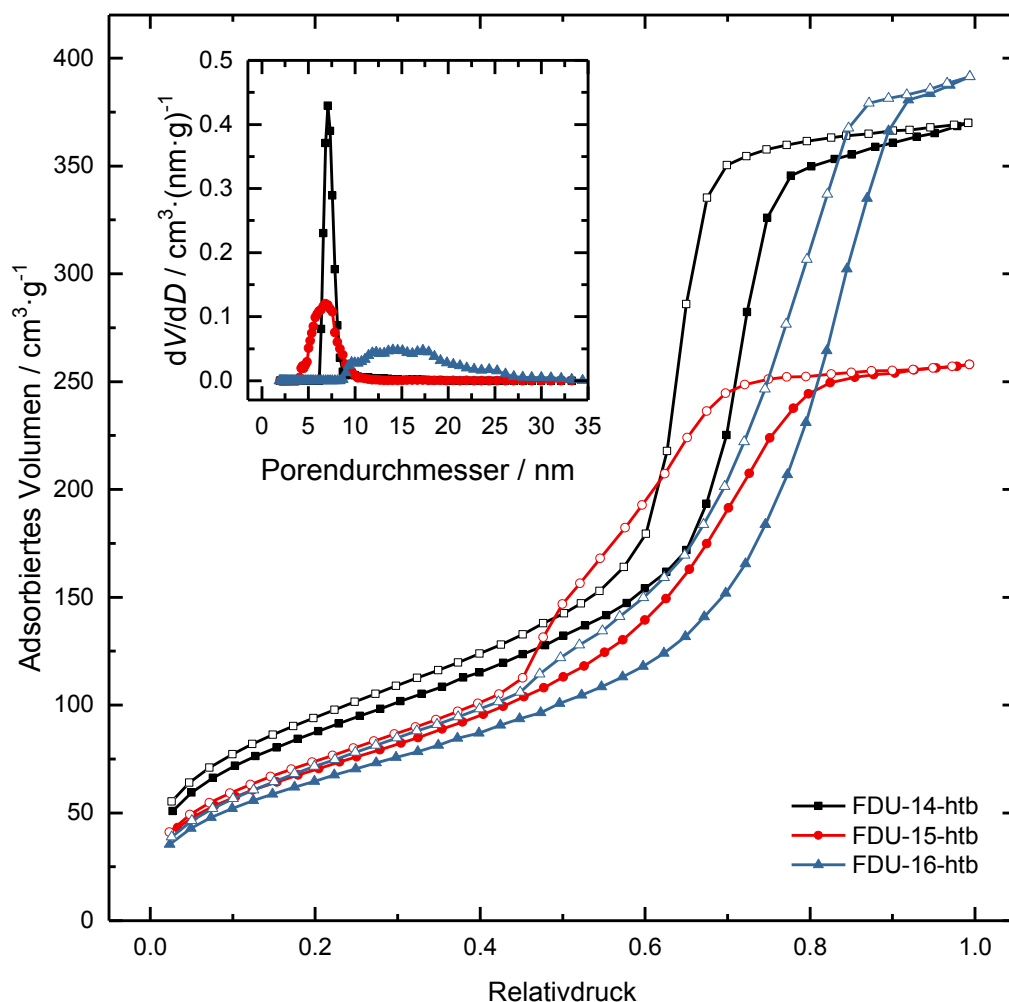


Abbildung 65: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) und Porengrößenverteilungen der porösen PF-Harze FDU-14, FDU-15 und FDU-16 nach einer hydrothermalen Behandlung für 48 h bei 200 °C mit einem Füllstand von 75 % und anschließender Extraktion. Die Berechnung der Porengrößenverteilungen erfolgte mit einem Kohlenstoff-QSDFT-Kernel aus der Adsorption, wobei für FDU-14 und FDU-15 zylindrische und für FDU-16 sphärische Poren angenommen wurden.

Anhand der in **Tabelle 13** zusammengefassten Daten wird deutlich, dass durch die hydrothermale Behandlung das poröse Netzwerk weniger stark schrumpft als dies bei der Calcination der Fall ist. Somit ist auch der mittlere Porendurchmesser etwas größer, als nach der Calcination. Die BET-Oberfläche ist jedoch, auch bedingt durch die Tensidreste im Polymer, deutlich geringer als nach einer Calcination. Beim spezifischen Porenvolumen hingegen ist dies nicht so deutlich sichtbar, da durch die geringere Schrumpfung das Porenvolumen zwar zunimmt, durch die größeren Mengen an Tensidresten im Material die Masse jedoch auch höher ist.

Da die hydrothermale Behandlung das Polymer jedoch nicht so stark verändert wie es z. B. bei der Calcination der Fall ist, ist die hydrothermale Behandlung eine sehr interessante Möglichkeit der Tensidentfernung, wenn das poröse Material Polymereigenschaften besitzen soll. Hierauf und auf weitere Möglichkeiten der Tensidentfernung wird im nächsten Kapitel näher eingegangen.

Tabelle 13: Zusammenfassung der erhaltenen Daten der synthetisierten Tensid-PF-Harz-Komposite (FDU-*x*-a.s.) und nach einer hydrothermalen Behandlung und anschließender Extraktion (FDU-*x*-htb), sowie zum Vergleich nach einer Calcination (FDU-*x*-calc). Die Porengrößenbestimmung erfolgte mittels der QSDFT-Methode aus der Adsorption, wobei für FDU-14 und FDU-15 zylindrische und für FDU-16 sphärische Poren angenommen wurden.

	Struktur	<i>a</i> / nm	<i>d</i> _{Pore, DFT} / nm	<i>S</i> _{BET} / m ² ·g ⁻¹	<i>V</i> _{Pore} / cm ³ ·g ⁻¹
FDU-14-a.s.		28.6			
FDU-14-htb	<i>1a$\bar{3}d$</i>	27.0	7.1	325	0.57
FDU-14-calc		21.5	4.5	450	0.37
FDU-15-a.s.		16.4			
FDU-15-htb	<i>p6m</i>	14.3	6.8	262	0.40
FDU-15-calc		13.8	6.2	410	0.47
FDU-16-a.s.		20.2			
FDU-16-htb	<i>Im$\bar{3}m$</i>	17.6	ca. 16	243	0.61
FDU-16-calc		17.8	11.0	396	0.54

4.3.1.3 Weitere Möglichkeiten der Tensidentfernung und deren Vergleich

Neben den drei bisher vorgestellten Möglichkeiten der Tensidentfernung – der Calcination unter Schutzgas, der thermischen Zersetzung an Luft und der Extraktion nach einer hydrothermalen Behandlung – gibt es noch zwei weitere literaturbekannte Möglichkeiten, das Tensid chemisch aufzubrechen, um es extrahieren zu können. Zhuang *et al.* haben gezeigt, dass bei Verwendung von halbkonzentrierter Schwefelsäure in der Siedehitze das Tensid aufgebrochen wird und nach zweitägiger Behandlung das Tensid aus dem Komposit entfernt werden kann.^[281] Da diese Me-

thode das Polymer jedoch auch stark angreift, wurde noch eine weitere Methode näher untersucht, welche auf einer Friedel-Crafts-Alkylierung (FC) des Polymers beruht. Diese Möglichkeit der schonenden Tensidentfernung wurde 2015 erstmals von Zhang *et al.* berichtet.^[101] Der Fokus von Zhang *et al.* lag hierbei darauf, dass durch eine Versteifung des Polymergerüsts eine Schrumpfung dessen vermindert wird und zusätzlich Mikroporen gebildet werden. Zhang *et al.* haben postuliert, dass die Möglichkeit der Tensidextraktion von der Anzahl der Mikroporen abhängt. Wahrscheinlicher ist jedoch, dass das *in situ* generierte HCl in der Lage ist, das Tensid aufzubrechen, wie es von Huo *et al.* ein Jahr später vorgeschlagen wurde.^[282] Da diese Friedel-Crafts-Alkylierung, unter Zugabe von Zinn(IV)chlorid und 1,4-Bis(chlormethyl)benzol in 1,2-Dichlorethan, bereits nach 12 h bei 75 °C eine Tensidextraktion mit einem Ethanol-Salzsäure-Gemisch ermöglicht, ist diese Methode deutlich schonender für das Polymer.

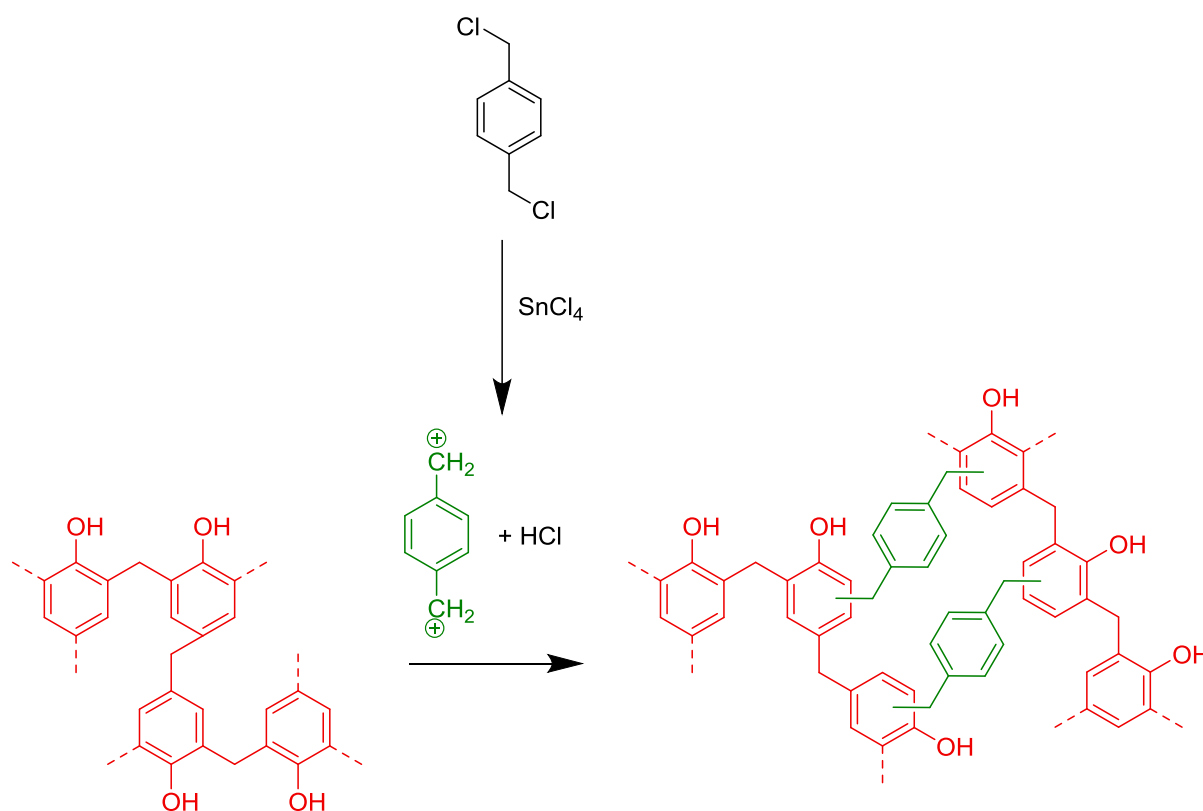


Abbildung 66: Reaktionsgleichung der Friedel-Craft-Alkylierung eines Phenolharzes mit 1,4-Bis(chlormethyl)-benzol und Zinn(IV)-chlorid nach Huo *et al.*^[282]

Die Reaktionsgleichung der Friedel-Craft-Alkylierung eines Phenolharzes mit 1,4-Bis(chlormethyl)-benzol und Zinn(IV)-chlorid ist in **Abbildung 66** dargestellt. Die Friedel-Craft-Alkylierung verläuft über eine elektrophile aromatische Substitution unter Bildung von HCl. Wie genau hierdurch das Blockcopolymer gespalten wird ist nicht näher bekannt. Es lässt jedoch vermuten, dass dies durch das *in situ* gebildete HCl geschieht. Eine Spaltung und Extraktion des

Blockcopolymer durch eine Behandlung mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure, welche die Etherbindungen des Blockcopolymer noch besser spalten können sollte, war hingegen nicht erfolgreich.

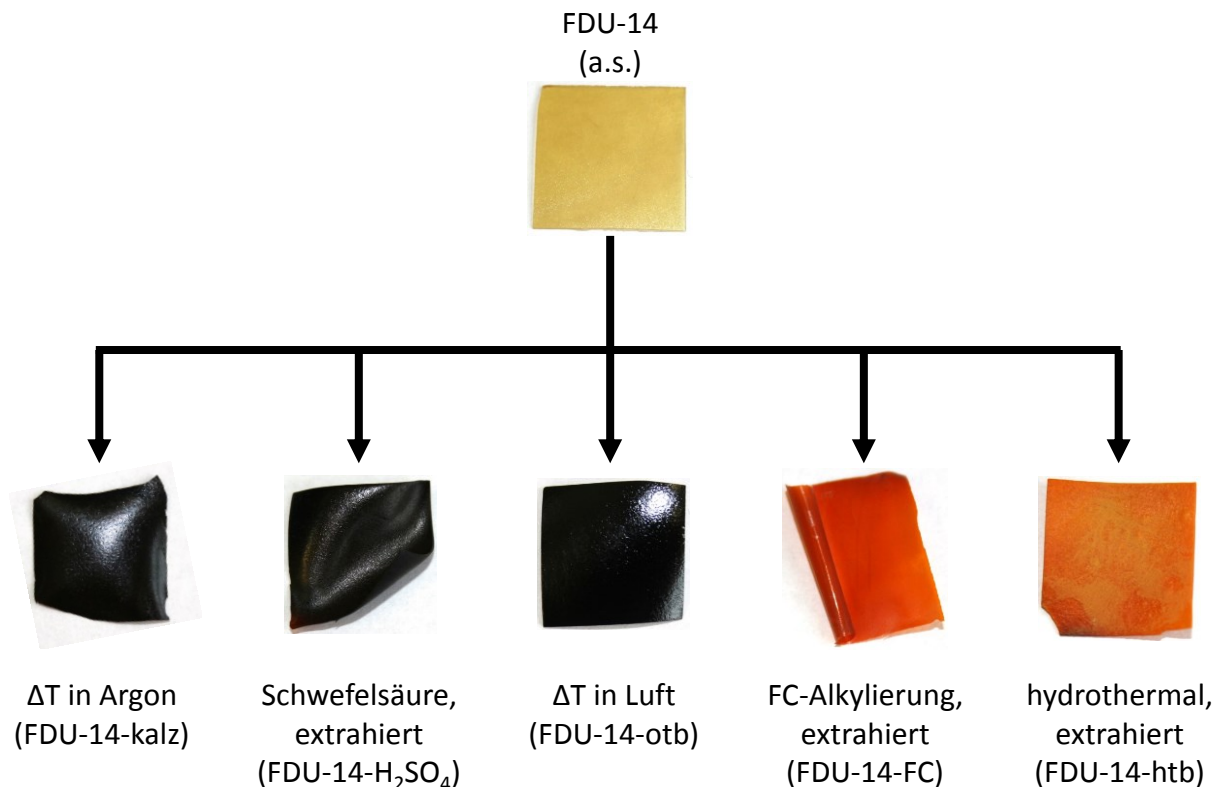


Abbildung 67: Beispiele für die verschiedenen Möglichkeiten der Tensidentfernung und die daraus resultierenden optischen Veränderungen des Materials.

Wie unterschiedlich stark sich die verschiedenen Tensidextraktionsmethoden auf das jeweilige aktivierte Material auswirken, lässt sich bereits an den optischen Veränderungen der Materialien in **Abbildung 67** erkennen. Die rein thermischen Methoden wie auch die Behandlung mit Schwefelsäure führen dazu, dass das Polymer sehr dunkel bis schwarz erscheint. Es ist hierbei bekannt, dass eine thermische Behandlung bei 350 °C bereits zu einer partiellen Carbonisierung führt, weswegen solch eine Carbonisierung auch in dem vorliegenden Fall denkbar ist.^[101,272] Eine hydrothermale Behandlung bzw. eine Friedel-Crafts-Alkylierung führt dazu, dass sich das Polymer von gelb zu orange bzw. rot verfärbt. Dies lässt auf eine verstärkte Quervernetzung schließen, da die Farbintensität mit dem Vernetzungsgrad zusammen hängt. Hierauf wird im **Kapitel 4.4.1** näher eingegangen. Bei dem Material, welches mittels Friedel-Craft-Alkylierung hergestellt wurde, war dies zu erwarten. Da dies auch bei dem hydrothermal behandelten Material auftritt zeigt, dass in dem Ausgangsmaterial noch freie Methylol-Gruppen vorhanden waren, welche rea-

gieren konnten. Folglich ist ein 24-stündiges Aushärten bei 100 °C nicht ausreichend das Phenolharz vollständig auszuhärten.

Auch bei der Betrachtung der Physisorptionsisothermen lassen sich Unterschiede zwischen den verschiedenen Tensidentfernungsmethoden feststellen. In **Abbildung 68** sind die Physisorptionsisothermen und die dazugehörigen Porengrößenverteilungen am Beispiel von FDU-14 gezeigt. Die Physisorptionsisothermen zeigen hierbei allesamt ein Typ-IV(a)-Verhalten, jedoch mit unterschiedlichen Hystereseformen. Während FDU-14-FC und FDU-14-htb eine H1-Hysterese aufweisen, treten bei den anderen Isothermen Cavitations- bzw. *pore-blocking*-Effekte auf. Die Hysterese des calcinierten FDU-14 lässt sich durch Flaschenhalsporen mit kleinen Porendurchmessern erklären, was eine H2(a)-Hysterese zur Folge hat. Die H5-Hysterese des FDU-14-otb scheint durch teilweise blockierte Abschnitte des Porensystems hervorgerufen zu werden.

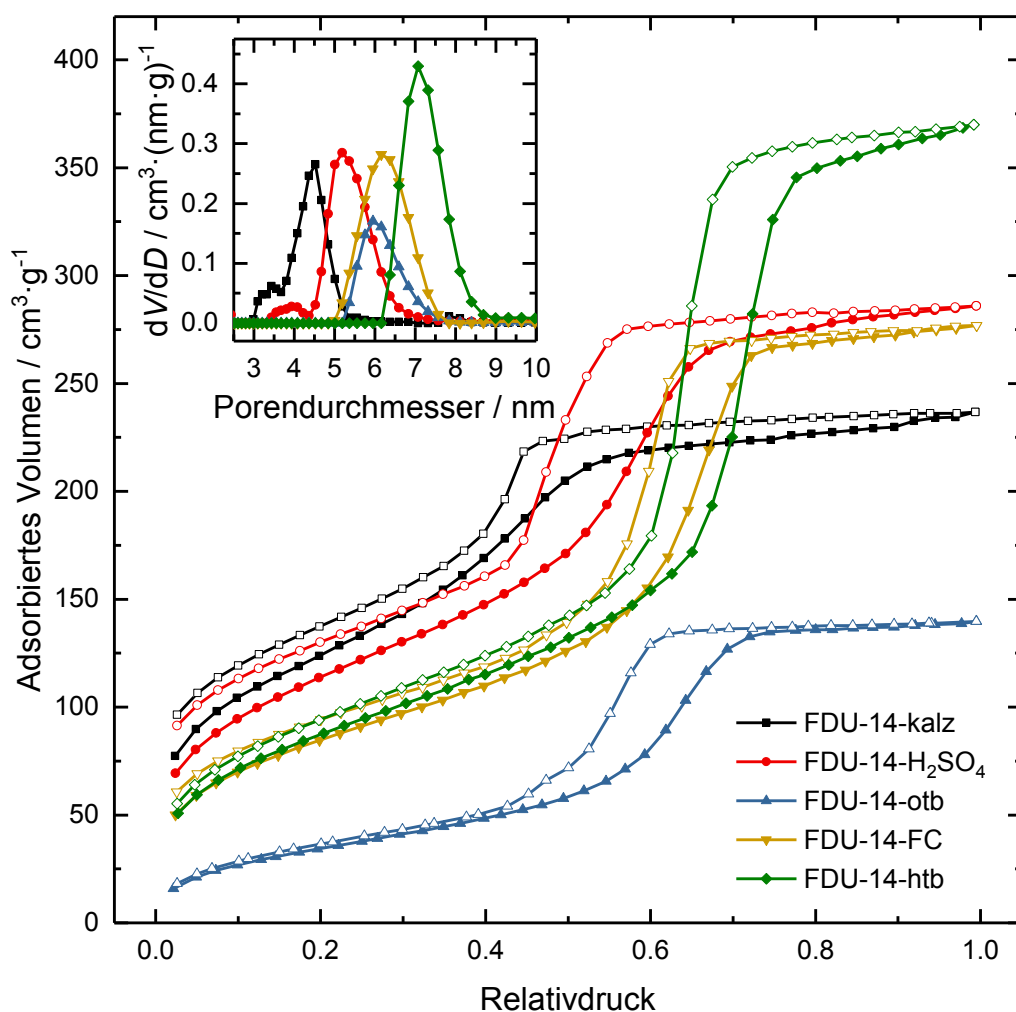


Abbildung 68: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) und Porengrößenverteilungen von FDU-14, nachdem das Tensid mit den unterschiedlichen Methoden entfernt wurde. Die Berechnung der Porengrößenverteilungen erfolgte mit einem Kohlenstoff-QSDFT-Kernel aus der Adsorption unter Annahme zylindrischer Poren.

Auffällig sind auch die unterschiedlich stark ausgeprägten Niederdruckhysteresen. So liegen der Adsorptions- und der Desorptionsast im niedrigen Relativdruckbereich bei der calcinierten und der mit Schwefelsäure behandelten Probe deutlich weiter auseinander als bei den anderen Proben. Es zeigt sich hier, dass die Art der Tensidentfernung einen Einfluss auf die Niederdruckhysterese hat. Da die Art der Tensidentfernung auch das Polymer verändert, z. B. durch teilweise Carbonisierung oder durch weitere Quervernetzung, verändern sich ebenfalls die Polymereigenschaften. Dies passt zu den Erklärungen aus der Literatur, welche die Materialflexibilität und teilweise blockierte kleine Poren als mögliche Ursachen postulierten. Die Füllung der kleinen Poren erfolgt über den ganzen Druckbereich, weshalb auch bei hohen Relativdrücken noch ein Unterschied zwischen dem Adsorptions- und dem Desorptionsast auftritt. Auf dieses Phänomen und die möglichen Gründe dafür wurde bereits im **Kapitel 4.3.1.1** näher eingegangen.

Bei der BET-Oberfläche und dem spezifischen Porenvolumen zeigen sich auch große Unterschiede zwischen den verschiedenen Tensidentfernungsmethoden. So scheint eine fünfstündige thermische Behandlung an Luft bei 300 °C, analog zur Calcination, nicht auszureichen, das Tensid weitestgehend aus dem Komposit zu entfernen. Hierbei wurde mit $135 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und $0.22 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ verglichen mit den anderen Proben nur eine geringe Porosität erhalten. Mit der Calcination bzw. der Schwefelsäure-Behandlung, welche das Polymer stärker verändern, werden mit über $400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ größere BET-Oberflächen erhalten als durch die milderen FC- und htb-Methoden (ca. $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Durch diese lassen sich jedoch vergleichsweise größere Porenvolumen erhalten. Die genauen Daten sind in **Tabelle 14** zusammengefasst.

Am interessantesten sind jedoch die unterschiedlichen Porengrößenverteilungen, da diese ein Maß für Stärke der Schrumpfung des Systems sind. Wie bereits aus den Gitterkonstanten in **Tabelle 14** zu erkennen, schrumpft das System je nach Tensidentfernungsmethode unterschiedlich stark. Die Physisorptionsmessungen zeigen außerdem, dass es möglich ist aus einem Material je nach Tensidentfernungsmethode Polymersysteme mit mittleren Porendurchmessern zwischen 4.5 nm und 7.0 nm zu erhalten. Die sanfteren Friedel-Crafts- und Hydrothermalbehandlungen resultieren hierbei in größeren mittleren Porendurchmessern.

Die Flexibilität, wie sie bei FDU-x-a.s. zu finden ist, nimmt im Zuge aller Methoden zur Entfernung des Tensids unterschiedlich stark ab, was mehrere Gründe haben kann. Zum einen kann diese erhöhte Sprödigkeit auf eine zusätzliche Erhärtung des Polymers durch weitere Quervernetzung, z. B. bei der FC-Alkylierung oder durch erhöhte Temperatur, zurückzuführen sein. Auch durch teilweise Carbonisierung, z. B. durch hohe Temperatur bei einer Calcination, wird das Polymer stark verändert. Zum anderen wird durch das Entfernen des Tensids, welches wie

ein Weichmacher agiert, das Polymergerüst zusätzlich versteift.^[283] Einzig in ganz dünnen Filmen wurde bei FDU- x -calc und FDU- x -FC noch eine gewisse Flexibilität beobachtet.

Tabelle 14: Zusammenfassung der Porositätseigenschaften der durch unterschiedliche Tensidextraktionsmöglichkeiten hergestellten porösen FDU-14. Die Porengrößenbestimmung erfolgte mittels der QSDFT-Methode aus der Adsorption.

	a / nm	$d_{\text{Pore, DFT}}$ / nm	S_{BET} / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	V_{Pore} / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
FDU-14-a.s.	28.6			
FDU-14-calc	21.5	4.5	450	0.37
FDU-14-H₂SO₄	24.1	5.2	415	0.44
FDU-14-otb	27.0	5.9	135	0.22
FDU-14-FC	26.3	6.2	312	0.43
FDU-14-htb	27.0	7.0	325	0.57

Für spätere Anwendungen, wie z.B. für Leitfähigkeitsmessungen, ist es jedoch nötig, dass die Filmdicke mit einem möglichst geringen Fehler bestimmt und der Film anschließend zwischen parallele Elektroden gespannt werden kann. Bei zu dünnen Filmen (< 0.1 mm) ist der Filmdickenfehler mit ca. 10 % sehr groß und die Filme wellen sich bei der Tensidextraktion stark, wodurch sie beim Einspannen in eine Leitfähigkeitsmesszelle häufig doch brechen. Daher sind die dünnen Filme von FDU- x -calc und FDU- x -FC, auch wenn sie eine größere Flexibilität aufweisen, aufgrund des Fehlers bei der Bestimmung der Filmdicke nicht für weitere Messungen geeignet.

Der Ansatz über eine Friedel-Crafts-Alkylierung ist die für das Polymer sanfteste Methode, das Tensid aus dem Komposit zu entfernen. Bei dem Versuch, Fehler der Bestimmung der Filmdicke zu reduzieren, d. h. einen dickeren porösen Film herzustellen, stellte sich jedoch heraus, dass diese Methode auch eine Schichtdickenabhängigkeit besitzt. Ähnlich wie bei der Calcination ist diese Methode nur bei sehr dünnen Filmen in der Lage, das Tensid zu entfernen. Die einzige Möglichkeit, FDU- x als Film näher zu untersuchen, ist somit die Tensidentfernung nach einer hydrothermalen Behandlung.

4.3.2 Variation des Systems

Wie bereits erwähnt haben Florent *et al.* gezeigt, dass das Blockcopolymer bei einem PF-Harz-Pluronic-Komposit fest in den Porenwänden verankert ist. Es wurde daher untersucht, ob das System so zu verändern ist, dass das Tensid mit einem Lösungsmittel extrahiert werden kann.

Zuerst wurde untersucht, inwiefern sich die Variation des pH-Wertes auf die Strukturierung des Resol-Tensid-Komposits auswirkt. Als Modellsystem wird hierbei FDU-14 verwendet. Für die Versuche im Sauren wurde der pH-Wert der Lösung (Resol mit Blockcopolymer in Ethanol) über die Zugabe von Salzsäure eingestellt und anschließend das Lösungsmittel verdampft. Es zeigte sich, dass die Intensität des ersten Reflexes und somit Ordnung mit sinkendem pH-Wert abnimmt (s. **Abbildung 69** links). Der d-Wert des Reflexes verringert sich von 122 Å für FDU-14 ohne Zugabe von Salzsäure auf 115 Å bei pH 5 bis auf 109 Å bei pH 2. Bei einem pH-Wert von 1 zeigt das erhaltene Polymer laut Röntgenbeugung keinerlei Ordnung. Bei den Ansätzen im Basischen (s. **Abbildung 69** rechts) wurde jeweils eine definierte Menge verdünnter Natronlauge zugegeben. Hierbei zeigte sich, dass der pH-Wert keinerlei Einfluss auf die Lage des ersten Reflexes hat. Die Intensität des Reflexes zeigte keinen Trend bezüglich der Menge an zugegebener Natronlauge.

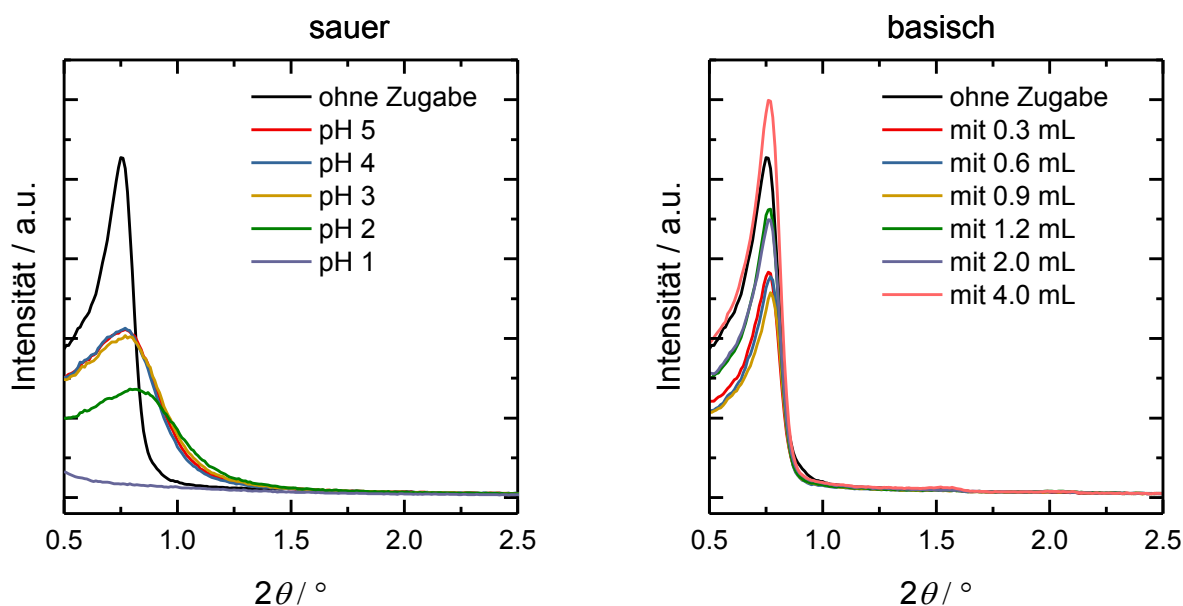


Abbildung 69: Röntgendiffraktogramme zur Untersuchung des Einflusses des pH-Wertes auf die Ordnung am Beispiel von FDU-14. Proben im sauren Milieu wurden vor dem Verdampfen des Lösungsmittels mit Salzsäure bis zu dem gewünschten pH-Wert angesäuert (links), während bei den basischen Proben der ethanolischen Resol-Tensid-Lösung jeweils eine gewisse Menge 2%ige NaOH-Lösung zugegeben wurde (rechts). Der pH-Wert der Lösung variierte hierdurch im Bereich von leicht basisch bis ca. pH 12.

Eine Erklärung für die Abnahme der Strukturierung bei der Verwendung von Salzsäure ist hierbei die erhöhte Polymerisationsgeschwindigkeit. Bei pH 1 fand bereits eine Aushärtung des Polymers statt, bevor das Lösungsmittel verdampft war, was eine Anordnung nach dem EISA-Prinzip unmöglich machte. Abgesehen von den extremen Bedingungen bei pH 1 ist die Synthese mittels des EISA-Prozesses den pH-Wert betreffend relativ unempfindlich, eine neutrale bis leicht basische Lösung ist jedoch für eine bessere Ordnung vorzuziehen. Die Arbeitsgruppe um

Dongyuan Zhao konnte hingegen FDU-14 aus einer wässrigen Lösung nur in einem pH-Bereich zwischen 8 und 9 herstellen.^[78]

Die Hypothese, dass die Variation des pH-Wertes und somit eine Veränderung der Wechselwirkungen des Resols mit dem Tensid ein Eindringen des Polymers in die Tensidmizellen verringert und infolgedessen das Tensid per Extraktion entfernt werden kann, konnte nicht bestätigt werden. Es wurden trotz mehrtägiger Extraktion nur unporöse Materialien erhalten.

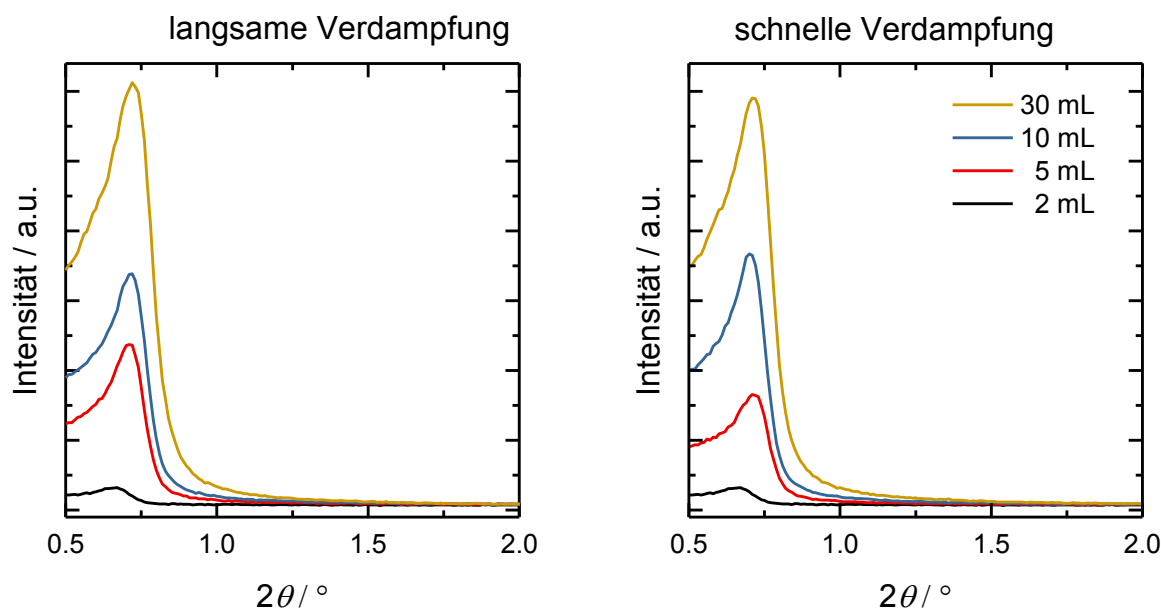


Abbildung 70: Kleinwinkel-Röntgendiffraktogramme zur Untersuchung des Einflusses der Lösungsmittel-Verdampfungs geschwindigkeit während des EISA-Prozesses und der Filmschichtdicke auf die Ordnung am Beispiel von FDU-14. Die Reduzierung der Verdampfungs geschwindigkeit wurden durch abdecken der Proben erreicht. Die Volumenangaben der unterschiedlichen Proben beziehen sich hierbei auf die Ansatzgröße und somit auf die resultierende Filmschichtdicke.

Ob die Geschwindigkeit des EISA-Prozesses einen Einfluss auf die Ordnung des Komposits hat, wurde untersucht, indem der EISA-Prozess zum einen in einer offenen Schale durchgeführt wurde und zum anderen in einer abgedeckten. Der EISA-Prozess wird häufig in Verbindung mit den Verfahren der Rotations- bzw. Tauchbeschichtung (engl. *spin coating* bzw. *dip coating*) eingesetzt, um möglichst dünne Filme zu erzeugen.^[90,91] Es zeigt sich auch hier, wie in **Abbildung 70** erkennbar, dass eine schnelle oder langsame Evaporation des Lösungsmittels keinen nennenswerten Einfluss auf die Intensität und Breite des ersten Reflexes hat.

Es wurden hierbei 2 mL bis 30 mL ethanolische FDU-14-Lösung eingesetzt. Die Größe des Ansatzes hat Einfluss auf die resultierende Schichtdicke und somit in geringem Maße auch auf die Trocknungsgeschwindigkeit des Resol-Blockcopolymer-Komposits. Es lässt sich erkennen, dass die eingesetzte Menge einen großen Einfluss auf die Intensität des Reflexes hat. Da eine Redukti-

on der Evaporationsgeschwindigkeit durch Abdecken der Proben jedoch keinen Unterschied zeigte, lassen sich die Intensitätsunterschiede nur auf die Filmschichtdicke zurückführen, auch wenn ein dickerer Film nicht zwangsläufig eine bessere Ordnung bedeutet.

Auch wenn eine Variation der Synthesebedingungen kein Komposit lieferte, dessen Tensid extrahierbar ist, so haben diese Versuche doch gezeigt, dass der Anordnungsmechanismus in dem Pluronic-Phenolharz-System unempfindlich gegenüber einer Variation der Synthesebedingungen ist. Es liefert trotz nichtidealer Bedingungen geordnete Strukturen und nach einer Calcination entsprechend poröse Materialien.

4.3.2.1 Einfluss von Metallsalzen

Der Versuch, das Polymer-Tensid-Komposit durch Zugabe von Metallsalzen zu verändern, beruht auf der Möglichkeit, dass die PEG-Ketten des verwendeten Tensids das Metallion chelatisierend komplexieren können.^[284,285] In **Abbildung 71** (links ohne und rechts mit Zugabe von Metallionen) ist schematisch dargestellt, wie die Zugabe von Metallsalzen sich auf das Komposit auswirken könnte. Durch die Komplexbildung des Metallions könnten die PEG-Ketten weniger stark mit dem Resol wechselwirken und somit weniger stark in die späteren Porenwände ragen. Weitere Auswirkungen wären die Extrahierbarkeit des Tensids und die Vergrößerung der Pore (in grau dargestellt). Alternativ können die Metallionen mit dem phenolischen Teil des Polymers wechselwirken, was auch eine Veränderung der Wechselwirkungen zwischen Tensid und Polymer bewirken würde.^[286]

In der Literatur sind wenige Beispiele bekannt, die einen Weichtemplat-Ansatz mit der Zugabe von Salzen kombinieren. Das Salz wird meist einzeln als Porogen eingesetzt.^[287–290] Bei der Zugabe von Alkalimetallchloriden zu einer Polymer-Pluronic-Komposit-Lösung tritt eine Aussalzung auf.^[291,292] Es zeigen sich hierbei Einflüsse der Salzkonzentration und des pH-Wertes auf die gebildete Struktur und Porosität, was durch veränderte Wechselwirkungen zwischen dem Pluronic und dem Polymer hervorgerufen wird. So kann durch die Salzkonzentration die Menge an Niederschlag gesteuert werden, während der pH-Wert wichtig für die Ausbildung einer geordneten Struktur ist. Wenn der pH-Wert zu hoch ist, soll dies zu einem Aufbrechen der Wasserstoffbrückenbindungen führen. Wenn dieses Komposit ausgefällt wird, kann aufgrund der fehlenden Wechselwirkungen ein ungeordnetes Material ohne Mesoporen entstehen. In stark saurer Lösung sollen die elektrostatischen Wechselwirkungen dominanter sein, da sowohl das Phenolharz, als auch das PEO protoniert vorliegen und über z.B. Chloridionen miteinander wechselwirken können.^[293] Die Stärke von elektrostatischen Wechselwirkungen ist deutlich stärker als die von Wasserstoffbrückenbindungen.^[291] Somit würde die Mesostrukturierung auch durch ein Aussalzen

nicht zerstört. Über das Aussalzen mit Sulfaten ist bekannt, dass dies durch ein Dehydratisieren der PEO-Korona die Hydrophilie verändert und somit eine Ordnung in Mesostrukturen fördern kann.^[294]

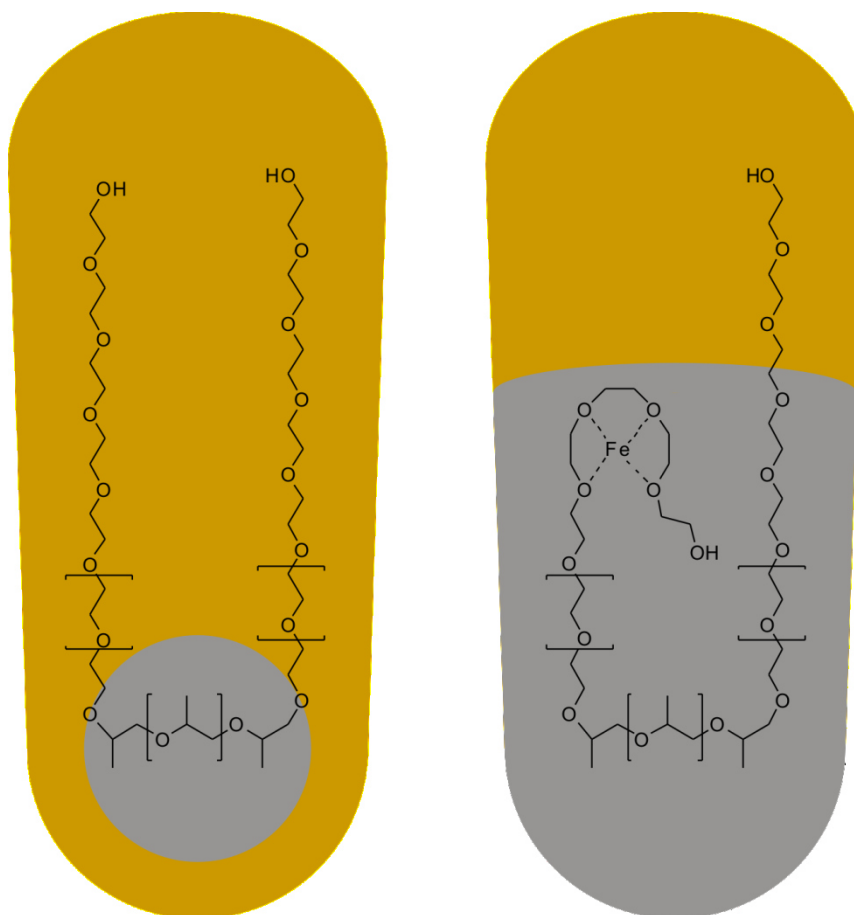


Abbildung 71: Schematische Darstellung eines Resol-Tensid-Komposits ohne Zugabe von komplexierenden Salzen (links) und mit der erwarteten Wirkung von z. B. Eisenionen (rechts). In Grau dargestellt ist der Teil des Komposits, der später die Pore bildet, und in Gelb das Resol bzw. die spätere Porenwand.

In dieser Arbeit wurde primär der Einfluss von Metallsalzen auf die Extrahierbarkeit des Tensids in einem Resol-Pluronic-Komposit untersucht. Hierzu wurden verschiedene Metallsalze einem FDU-15-System (Einwaageverhältnis Resol : F127 von 1 : 1) in unterschiedlichen Mengen zugegeben. In den ersten Versuchen wurden die Metallsalze CuCl_2 , FeCl_3 , LiCl und MgCl_2 verwendet, die in Ethanol löslich sind, um den EISA-Prozess des FDU-15 möglichst wenig zu verändern. Diese Metallsalze wurden in molaren Verhältnissen von 2 : 1, 20 : 1 und 40 : 1, bezogen auf die eingesetzte Menge an F127 ($\text{M}^{n+} : \text{F127}$), zur ethanolischen Resol-F127-Lösung zugegeben. Die restliche Vorgehensweise (EISA und Thermopolymerisation) entsprach der Synthese der FDUs. Bei weiteren Versuchen wurden auch die Salze CuSO_4 , FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, Li_2SO_4 , MnCl_2 und MnSO_4 eingesetzt, welche nur in Wasser löslich sind. Für diese Ansätze wurde eine wässrige Resol-F127-Lösung eingesetzt und die restliche Vorgehensweise verlief analog zu den ethanolischen

Ansätzen. Ein Ausfällen des Resol-Pluronic-Komposits aus der salzhaltigen Lösung konnte nicht beobachtet werden.

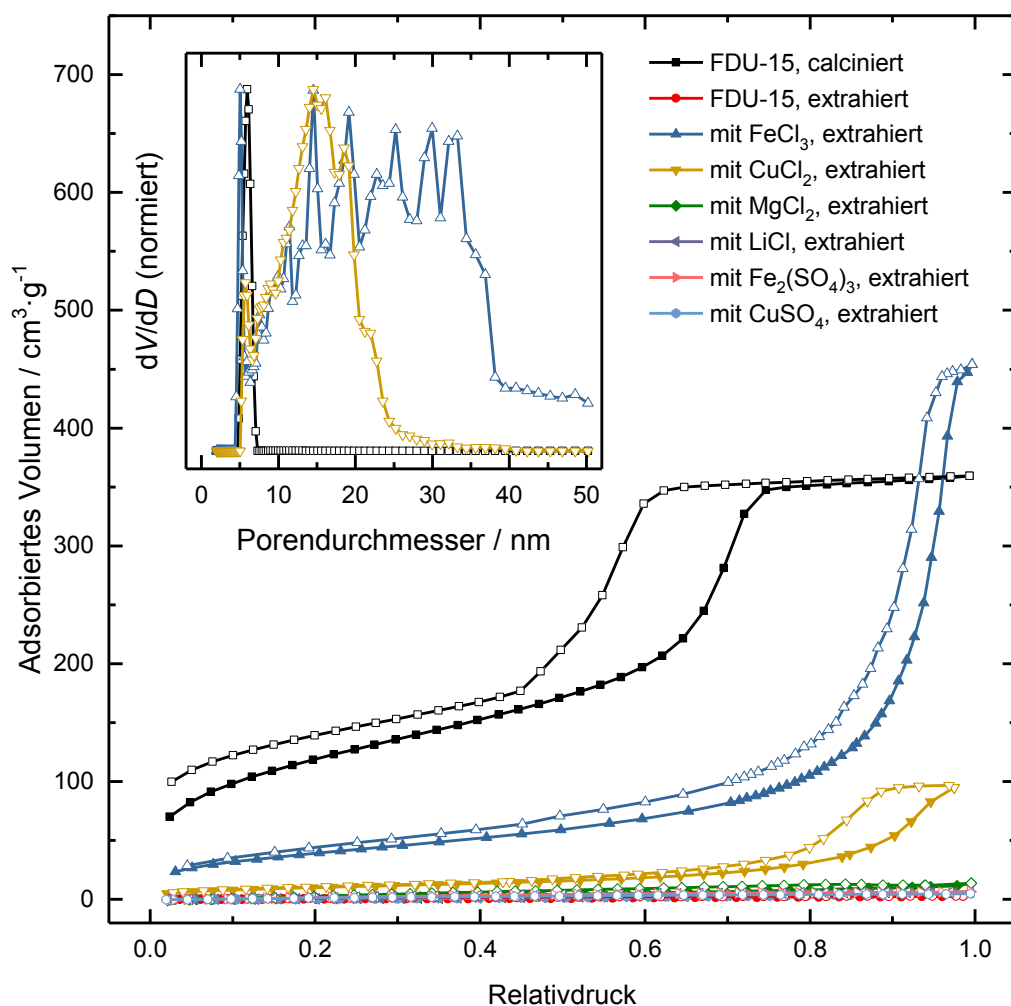


Abbildung 72: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) und dazugehörige Porengrößenverteilungen, aus der Desorption bestimmt mittels QSDFT-Kohlenstoff-Kernel für zylindrische Poren, von FDU-15 sowie FDU-15-analogen Materialien. Die zugegebene Menge an Metallsalz hatte ein molares Verhältnis $M^{n+} : F127$ von 40 : 1.

Einzig durch Zugabe von Eisen(III)chlorid bzw. Kupfer(II)chlorid ließen sich Polymere erhalten, die nach einer Extraktion mit einer Ethanol-Salzsäure-Lösung eine Porosität aufwiesen. In **Abbildung 72** sind hierzu einige Physisorptionsisothermen dargestellt. Ein als Vergleich dargestelltes FDU-15 zeigt eine Porosität nur nach einer Calcination, nicht jedoch nach einer Extraktion. Die Physisorptionsisotherme des calcinierten FDU-15 zeigt einen Typ-IV(a)-Verlauf mit einer H5-Hysterese, bedingt durch teilweise blockierte Pore. Wie schon in **Kapitel 4.3** beschrieben, zeigen die Isothermen von calcinierten FDUs auch bei niedrigen Relativdrücken eine Hysterese bzw. der Adsorptions- und der Desorptionsast liegen nicht übereinander. Auch wenn die BET-Oberflächen der Polymere mit Metallsalzzugabe im Vergleich zu den $439 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ eines calcinierten

FDU-15 nur $145 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ bzw. $38 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ bei einem molaren Verhältnis $\text{FeCl}_3 : \text{F127}$ bzw. $\text{CuCl}_2 : \text{F127}$ von 40 : 1 betragen, so ist es doch bemerkenswert, dass diese durch eine Extraktion erreicht wurden. Des Weiteren zeigen die Isothermen der extrahierten Polymere mit Metallsalzzugabe auch einen Typ-IV(a)-Verlauf, jedoch im Gegensatz zu dem calcinierten FDU-15 mit einer H1-Hysterese, die sich bei niedrigen Relativdrücken schließt. Dies deutet auf eventuell veränderte Polymereigenschaften und einen geringen Mikroporenanteil hin. Diese Faktoren können, wie in **Kapitel 4.3** beschrieben, eine Niederdruckhysterese hervorrufen.

Außerdem unterscheiden sich die Porenvolumen wie auch die Porengrößen teils drastisch von denen eines calcinierten FDU-15. Die in **Abbildung 72** gezeigten Porengrößenverteilungen wurden, mittels eines DFT-Kernels für zylindrische Poren in Kohlenstoff, aus der Desorption berechnet, da eine Bestimmung aus der Adsorption die Porengrößenverteilung nicht vollständig abbilden kann, da die Adsorption bei hohen Relativdrücken nicht immer ein Plateau erreicht. Siehe hierzu auch **Abbildung 139** im Anhang. Die Porengrößenverteilungen in **Abbildung 72** zeigen, dass die mittlere Porengröße von den 6 nm eines calcinierten FDU-15 durch Zugabe von Kupfer(II)chlorid auf 15 nm und mit Eisen(III)chlorid auf ca. 25 nm vergrößert werden kann. Die beiden sehr breiten Porengrößenverteilungen zeigen außerdem ein Artefakt bei 5 nm, bedingt durch Cavitation. Während die größeren Poren bei der Probe mit Eisen(III)chlorid auch zu einem, verglichen mit den $0.56 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ des calcinierten FDU-15, größeren Porenvolumen von $0.70 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ führen, so weist die deutlich weniger poröse Probe mit Kupfer(II)chlorid nur ein Porenvolumen von $0.14 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ auf.

Eine nähere Untersuchung erfolgte an Proben mit Zugabe von Eisen(III)chlorid, da dieses System eine größere Porosität als das System mit Kupfer(II)chlorid aufweist und sich somit besser für eine genauere Untersuchung eignet. Die Menge an zugegebenen Eisen(III)chlorid wurde zwischen 2 : 1 und 50 : 1 ($\text{Fe}^{3+} : \text{F127}$) variiert. Die Physisorptionsisothermen der extrahierten Proben (**Abbildung 73**) zeigen auf den ersten Blick, dass ab einer Zugabe von 20 : 1 ($\text{Fe}^{3+} : \text{F127}$) eine Porosität auftritt und mit steigender Menge an Eisen(III)chlorid das Porenvolumen wie auch die Porengröße zunimmt. Bei geringerer Zugabe von Eisen(III)chlorid führt eine Extraktion nicht zu einer Porosität. Während bei den Isothermen der Proben mit einem Eisenanteil von 25 : 1 und 30 : 1 eine Cavitation in der Desorption zu erkennen ist, so zeigen die Isothermen der Proben mit einem höheren Eisenanteil einen Typ-IV(a)-Verlauf und eine H1-Hysterese. Ab einem Eisenanteil von 45 : 1 erreichen die Poren eine Größe, welche nicht mittels Stickstoffphysisorption bestimmt werden kann, da das Gas die Poren nicht vollständig füllt. Dies führt dazu,

dass die Berechnungen der Porengrößenverteilung und des Porenvolumens fehlerhaft sein können.

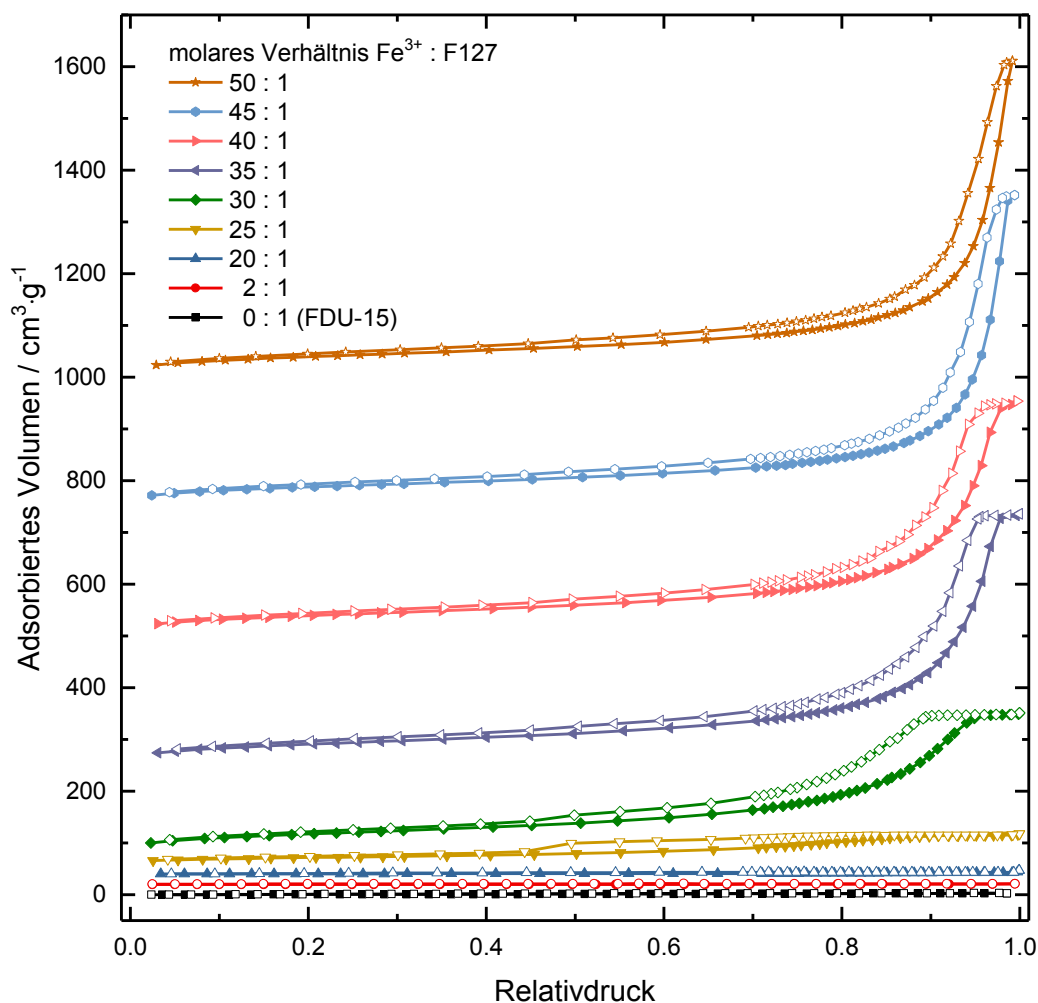


Abbildung 73: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) der extrahierten Phenolharz-Pluronic- FeCl_3 -Komposite. Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit wurden die Isothermen entlang der y-Achse gegeneinander verschoben. Der Versatz beträgt mit steigender Menge an FeCl_3 20, 40, 60, 80, 250, 500, 750, 1000 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$.

Die Probe mit der geringsten Menge an Eisen(III)chlorid, mit welcher eine Porosität erzeugt werden kann ($\text{Fe}^{3+} : \text{F127}$ von 25 : 1), weist bereits eine BET-Oberfläche von $46 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ auf und alle weiteren porösen Proben haben eine BET-Oberfläche von ungefähr $140\text{--}150 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Das Porenvolumen steigt von $0.09 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ bei einem Anteil $\text{Fe}^{3+} : \text{F127}$ von 25 : 1 auf ca. $0.95 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ bei einem Anteil von 50 : 1. Wie bereits erwähnt ist das Porensystem dieser Probe mit Stickstoff nicht vollständig abbildbar und das Porenvolumen eventuell größer als der angegebene Wert. Die genauen Werte sind in **Tabelle 15** zusammengefasst.

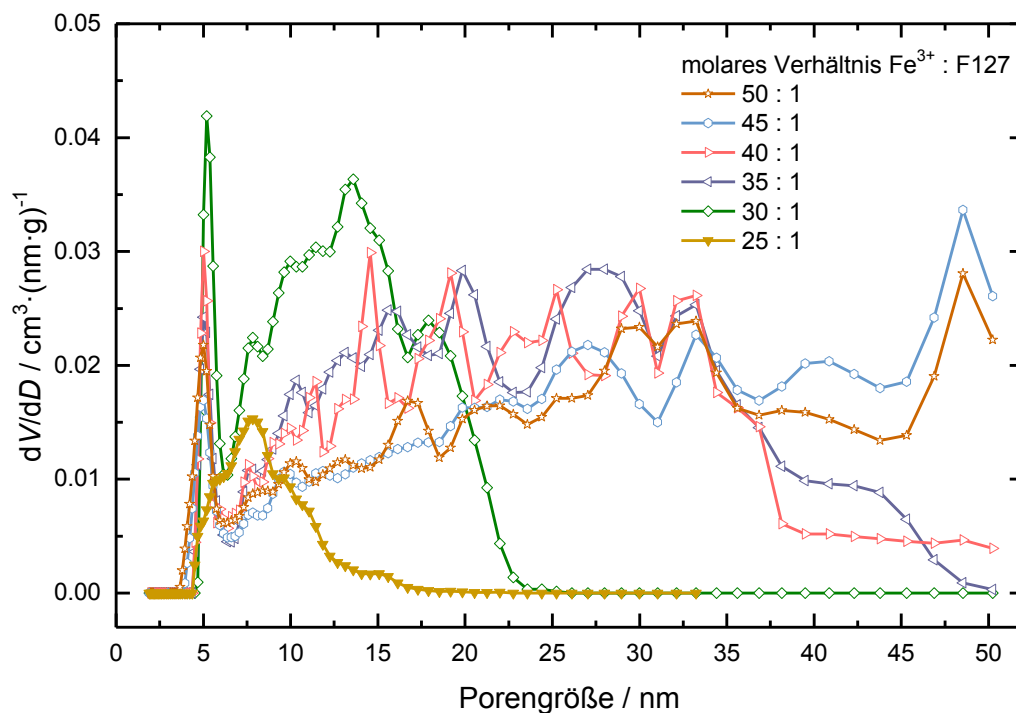


Abbildung 74: Porengrößenverteilungen, berechnet aus den Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) der extrahierten Phenolharz-Pluronic- FeCl_3 -Komposite mit dem Kohlenstoff-QSDFT-Kernel unter Annahme zylindrischer Poren. Die Porengrößenverteilung der Probe mit einem Eisenanteil von 25 : 1 (geschlossene Symbole) wurde aufgrund der stark ausgeprägten Cavitation im Gegensatz zu den restlichen Porengrößenverteilungen (offene Symbole) aus der Adsorption bestimmt.

Die Porengrößenverteilungen wurden mit einer Ausnahme mit einem QSDFT-Kernel für zylindrische Poren in Kohlenstoff aus der Desorption berechnet. Da die Physisorptionsisotherme der Probe mit einem Anteil Fe^{3+} : F127 von 25 : 1 eine starke Cavitation aufweist, wurde die Porengrößenverteilung im Gegensatz zu den anderen Proben hier aus der Adsorption bestimmt. Die Porengrößenverteilungen sind in **Abbildung 74** dargestellt und es zeigt sich, dass mit zunehmendem Anteil an Eisen(III)chlorid neben dem mittleren Porendurchmesser auch die Breite der Porengrößenverteilung zunimmt. Ab einem Eisenanteil von 45 : 1 ist es jedoch nicht mehr möglich, die vollständige Porengrößenverteilung mittels Stickstoffphysorption abzubilden.

Auch wenn es aus den Isothermen nicht erkennbar ist, verraten die Porengrößenverteilungen durch ein Artefakt bei 5 nm, dass bei allen Proben eine Cavitation auftritt. Die mittleren Porendurchmesser aus den Porengrößenverteilungen sind ebenfalls in **Tabelle 15** aufgeführt. Eine ausführliche Darstellung aller Porengrößenverteilungen aus Adsorption und Desorption ist im Anhang (s **Abbildung 140**) dargestellt.

Tabelle 15: Zusammenfassung der Ergebnisse der Physisorptionsmessungen der extrahierten Phenolharz-Pluronic-FeCl₃-Komposite.

moleares Verhältnis Fe ³⁺ : F127	S _{BET} / m ² ·g ⁻¹	V _{Pore} / cm ³ ·g ⁻¹	d _{Pore, DFT} / nm
0 : 1 (FDU-15)	n. a.	n. a.	n. a.
2 : 1	n. a.	n. a.	n. a.
20 : 1	n. a.	n. a.	n. a.
25 : 1	46	0.09	8
30 : 1	140	0.42	13
35 : 1	151	0.75	ca. 25
40 : 1	145	0.70	ca. 25
45 : 1	140	0.93 ^a	n. a.
50 : 1	147	0.95 ^a	n. a.

^a Der Adsorptionsast bildet kein Plateau bei sehr großen Relativdrücken. Die Adsorption ist daher möglicherweise nicht vollständig und somit noch nicht das gesamte Porenvolumen erfasst.

Um eine mögliche Ordnung in dem Material zu ermitteln, wurden Kleinwinkelstreuexperimente durchgeführt und das Material in calcinierter Form untersucht. Bei einer Calcination kann von der vollständigen Entfernung des Blockcopolymers ausgegangen werden, sodass hierüber eine Aussage bezüglich Strukturierung und möglicher Porosität getroffen werden kann. Für das Material ohne FeCl₃-Zugabe (FDU-15) konnten drei Reflexe gemessen werden, welche einer *p6m*-Struktur mit einer Gitterkonstante von 12.2 nm zugeordnet werden können (s. **Abbildung 75** links). Durch eine Zugabe von einem Anteil Fe³⁺ : F127 von 2 : 1 verringert sich der d-Wert des ersten Reflexes von 106 Å (FDU-15) auf 103 Å und es sind keine weiteren Reflexe erkennbar. Bei einem höheren Anteil von Eisen(III)chlorid sind keine Reflexe mehr erkennbar. Dies deckt sich mit den Ergebnissen aus den Physisorptionsmessungen der calcinierten Proben (s. **Abbildung 75** rechts). Die Probe mit einem Anteil Fe³⁺ : F127 von 2 : 1 hat eine deutlich geringere BET-Oberfläche und geringeres spezifisches Porenvolumen von 238 m²·g⁻¹ und 0.28 cm³·g⁻¹ verglichen mit FDU-15 (439 m²·g⁻¹ und 0.56 cm³·g⁻¹). Auch in der Porengrößenverteilung ist ein Unterschied erkennbar. So sinkt das Porengrößenmaximum von 6.9 nm im FDU-15 auf 5.6 nm in der eisenhaltigen Probe. Die Porengrößenverteilungen wurden, aufgrund von *pore-blocking*-Effekten in der eisenhaltigen Probe, aus der Adsorption bestimmt (QSDFT-Kohlenstoff-Kernel für zylindrische Poren). Die Isotherme des FDU-15 zeigt hingegen einen Typ-IV(a)-Verlauf mit einer H1-Hysterese, welche ebenfalls eine Niederdruckhysterese aufweist. Die calcinierten Proben mit einem Eisenanteil oberhalb von 2 : 1 (Fe³⁺ : F127) zeigen hingegen keine Porosität.

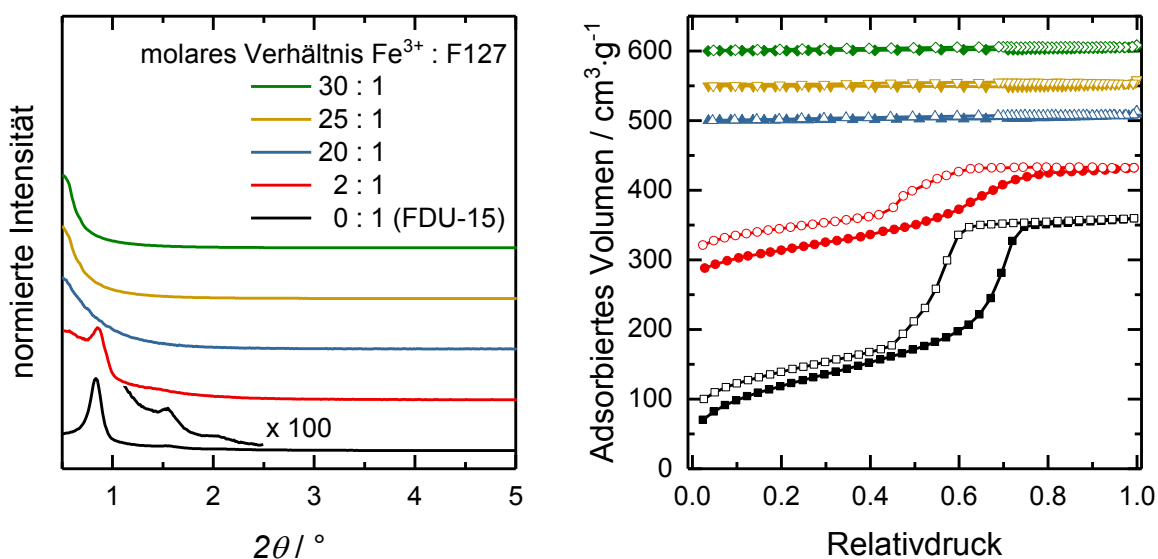


Abbildung 75: Kleinwinkelröntgendiffraktogramme (links) und Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K, rechts) der calcinierten Phenolharz-Pluronic- FeCl_3 -Komposite. Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit wurden die Kurven entlang der y-Achse gegeneinander verschoben.

Diese starke Abnahme an BET-Oberfläche und spezifischem Porenvolumen durch Zugabe eines geringen Anteils an Eisen(III)chlorid lässt sich zum einen durch die schlechtere Ordnung erklären, zum anderen senkt die Eisenkomponente durch ihre Masse und ihr Volumen die BET-Oberfläche sowie das spezifische Porenvolumen.

Das eine calcinierte Probe noch Eisen enthält, ist in **Abbildung 76** (links) anhand einer Thermanalyse gezeigt. Das für diese exemplarische Untersuchung benutzte Material enthielt ein molares Verhältnis Fe^{3+} : F127 von 50 : 1 und wurde nach der Thermopolymerisation bei 100 °C (als a.s. bezeichnet) sowie in calcinierter und extrahierter Form vermessen. Wie erwartet erhöht sich die Restmasse des Komposits nach einer Entfernung des Tensids durch Calcination von 14.3 % (a.s.) auf 24.0 %. Die unterschiedlichen Stufen im Kurvenverlauf lassen sich auf die Eisenkomponente zurückführen. Auch wenn nach einer Calcination im Argonstrom bei 350 °C kein reines $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mehr in dem Polymer vorliegen muss, so kann die Eisenkomponente doch wieder hydratisiert vorliegen. Die Masseverluste in den Temperaturbereichen bis 200 °C und zwischen 370 und 500 °C können sich somit auf die Eisenkomponente zurückführen lassen. Das Polymer verbrennt ab ca. 300 °C bereits zuvor.

Dass reine $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zeigt einen zweistufigen Masseverlust unterhalb von 200 °C, welcher der Bildung von $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und anschließend $\text{FeOCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ zugeordnet werden kann, bevor sich das Endprodukt $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bei <500 °C bildet.^[295] Das Endprodukt $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ konnte im Rückstand der Polymer-Komposit-Proben mittels Röntgendiffraktometrie nachgewiesen werden. Durch die

bereits bei unter 100 °C einsetzende Dehydratisierung des Eisen(III)chlorids weichen die theoretisch erwarteten Restmassen stark von den erhaltenen ab. Es lässt daher vermuten, dass die Eisenkomponente nach der Thermopolymerisation nicht mehr als $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ vorliegt.

Die thermoanalytische Untersuchung des extrahierten Materials zeigt hingegen eine im Rahmen der Messungenauigkeit rückstandsfreie Verbrennung an Luft (**Abbildung 76** links, Restmasse 0.8 %). Die Eisenkomponente ließ sich somit mit salzsaurem Ethanol ($\text{EtOH} : \text{HCl} = 97 : 3$) vollständig extrahieren. Die Extraktion eines Pluronic aus einem Pluronic-Phenolharz-Komposit quantitativ nachzuweisen, ist aufgrund möglicher Etherbrücken im Polymer nicht trivial. Eine Thermoanalyse in einem Inertgas (**Abbildung 76** rechts) zeigt verglichen mit einem nichtextrahierten, salzfreien Polymer-Pluronic-Komposit (0 : 1, a.s.) einen deutlich reduzierten Masseverlust im Bereich von 300–410 °C. In diesem Temperaturbereich zersetzt sich u. a. das Pluronic. Während bei dem salzfreien, tensidhaltigen Material ein Masseverlust von 55 % auftritt, beträgt dieser bei der extrahierten Probe nur 12 %. Dass noch ein Rest Tensid in der Probe enthalten ist, zeigt sich auch in der angeschlossenen Emissionsgasanalyse. Mit dem Ionenstromsignal $m/z = 58$ lässt sich in dem entsprechenden Temperaturbereich das PO^+ -Fragment ($\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}^+$) aus dem Pluronic eindeutig nachweisen. Weiterhin konnten so auch noch Chloridreste ($m/z = 35$) in dem Material nachgewiesen werden, welche zeitgleich mit den Pluronicresten sowie bereits auch im Temperaturbereich von 150–300 °C freigesetzt werden.

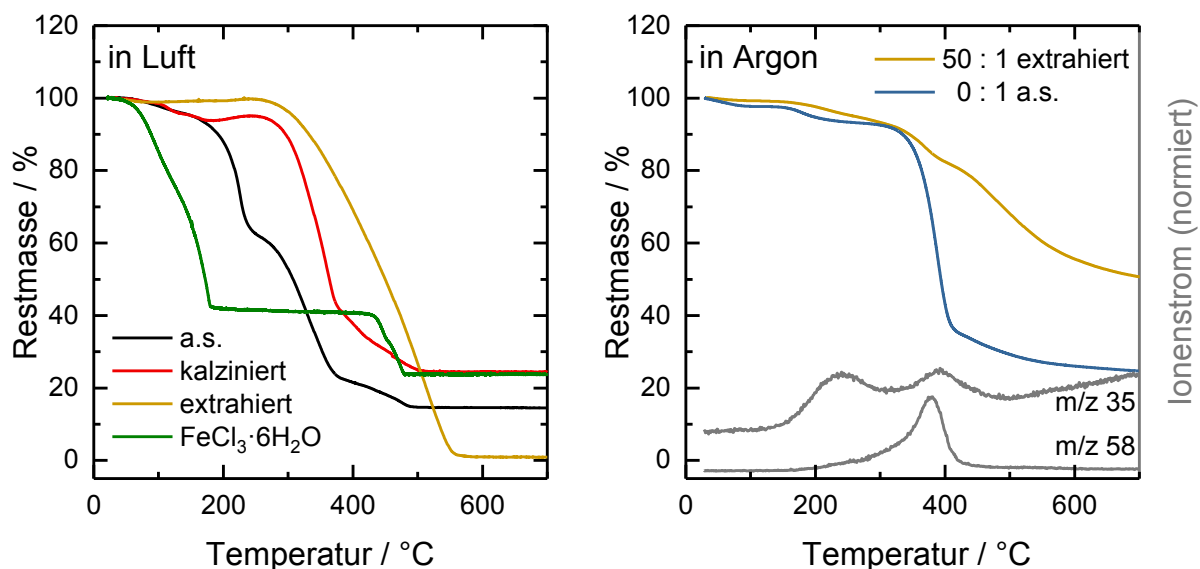


Abbildung 76: Thermoanalysen des ausgehärteten Phenolharz-Pluronic- FeCl_3 -Komposits (molares Verhältnis $\text{Fe}^{3+} : \text{F127}$ von 50 : 1) sowie nach der Calcination und der Extraktion und von Eisen(III)chlorid in Luft (links). Die Thermoanalyse von FDU-15 in Argon sowie vom Phenolharz-Pluronic- FeCl_3 -Komposit nach der Extraktion und die dazugehörigen Ionenströme (rechts).

Da die Zugabe von z. B. Eisen(III)chlorid zu einem Resol-Pluronic-Komposit dazu führt, dass neben dem Metallsalz auch das Tensid extrahiert werden kann, wirft dies die Frage auf, durch welchen Mechanismus diese Porosität entsteht und welchen Einfluss das Metallsalz hierbei hat.

Um Antworten auf diese Frage zu finden, wurde versucht herauszufinden, wie die Eisenkomponente im Komposit vorliegt. Hierzu wurden IR- und XRD-Messungen durchgeführt. Durch eine Überlagerung der Banden konnten aus dem IR-Spektrogramm jedoch keine Ergebnisse gewonnen werden. Das Weitwinkelröntgendiffraktogramm (**Abbildung 77**) hingegen zeigt, dass bis zu einem molaren Verhältnis $\text{Fe}^{3+} : \text{F127}$ von 40 : 1 keine kristallinen Domänen in dem Komposit vorliegen. Ab einem Eisen-Anteil von 40 : 1 treten bis zu vier Reflexe zwischen 12° und $23^\circ 2\theta$ auf. Diese Reflexe konnten jedoch keinem bisher charakterisierten Eisensalz zugeordnet werden. Dies kann neben einer möglichen Koordinierung zwischen dem Eisensalz und dem Polymer bzw. Tensid auch an der Thermopolymerisationstemperatur liegen. Kanungo *et al.* haben beim Erhitzen von $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ auf über 100°C auch Reflexe erhalten, welcher keiner bestimmten Phase zugeordnet werden konnten.^[295]

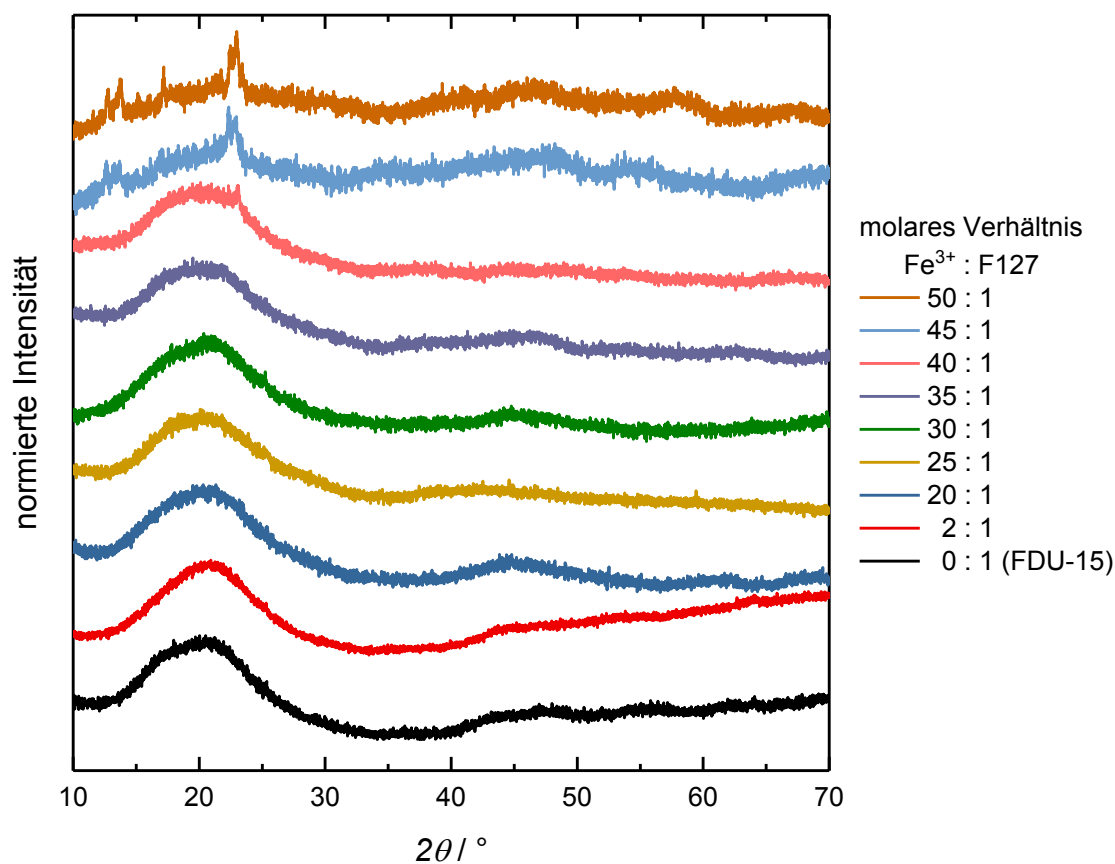


Abbildung 77: Normierte Röntgendiffraktogramme der ausgehärteten Phenolharz-Pluronic- FeCl_3 -Komposite.

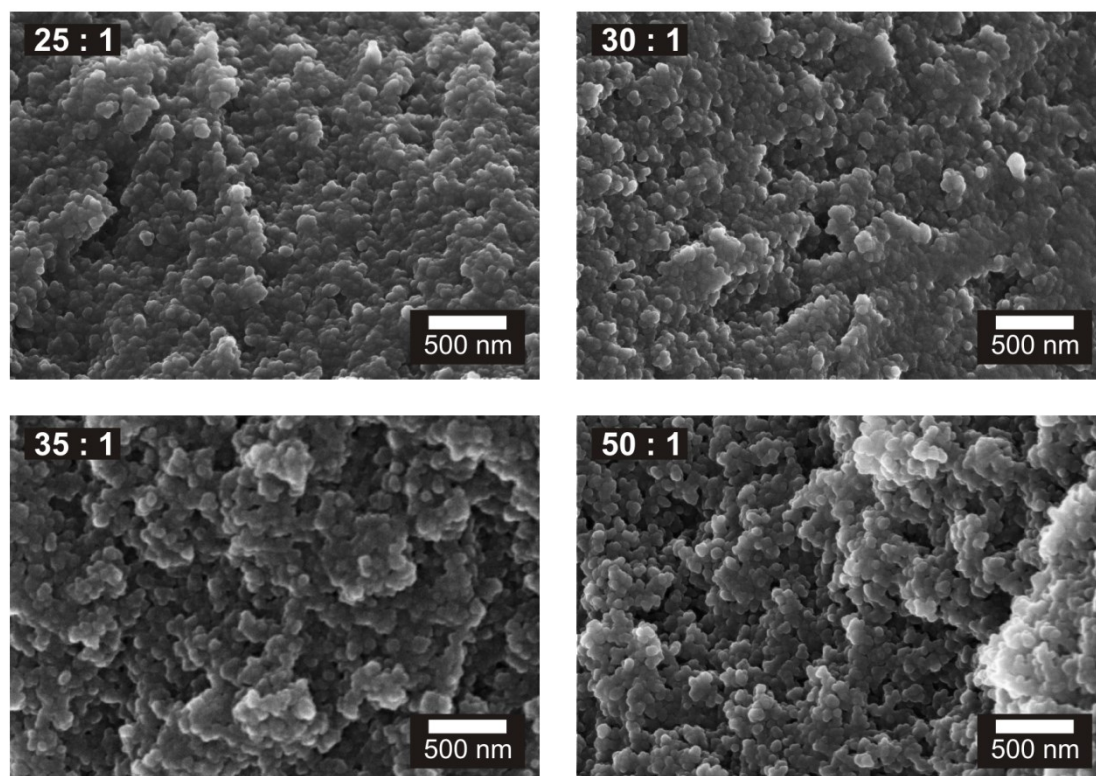


Abbildung 78: REM-Aufnahmen von Phenolharz-Pluronic-Eisenchlorid-Kompositen mit unterschiedlichen Mengen an Eisenchlorid nach einer Extraktion. Das molare Verhältnis Eisenchlorid : F127 ist in jedem Bild in der oberen linken Ecke angegeben.

Dass die Eisenkomponente größtenteils nicht kristallin in dem Komposit vorliegt, passt zu den Ergebnissen der REM-Aufnahmen. Die in **Abbildung 78** gezeigten REM-Aufnahmen zeigen Komposite mit unterschiedlichen Eisen(III)chlorid-Anteilen nach einer Extraktion. Kristalline Salzdomänen würden zum einen durch Reflexe im Röntgendiffraktogramm angezeigt. Zum anderen würden sie als hartes Templat wirkend zu glatteren, scharfkantigeren und eckigen Gebilden führen. Die REM-Aufnahmen zeigen jedoch verwachsene Primärpartikel, welche mit steigendem Eisenchloridanteil eine immer offenere Struktur bilden.

Die ab einem molaren Verhältnis Fe^{3+} : F127 von 25 : 1 auftretende Porosität entsteht folglich durch sich mit steigendem Eisenchloridanteil vergrößernde Lücken zwischen den agglomerierten Primärpartikeln. Diese interpartikulären Räume entstehen vermutlich durch eine eisensalzhaltige Pluronic-Phase, welche sich zwischen die Primärpartikel legt und extrahierbar ist. Bei der Bildung dieser Strukturen bzw. der zweiten Phase und der daraus resultierenden Porosität spielen mehrere Faktoren eine Rolle. Zum einen sind die unterschiedlichen Wechselwirkungen stark verändert. Mit steigendem Anteil an Eisen(III)chlorid wird die Ausbildung einer flüssigkristallinen Struktur aus Pluronic-Mizellen in dem Resol immer stärker gestört. Hierdurch verschwindet mit zuneh-

menden Eisenchloridanteil die durch Mizellenbildung erzeugte Porosität. Da das Metallion beim Pluronic bevorzugt an die Sauerstoffe des PEO-Blocks koordiniert, senkt dies entsprechend stark die möglichen Wechselwirkungen zwischen Pluronic und Resol.^[284,285] Bei einem Verhältnis $\text{Fe}^{3+} : \text{F127}$ von 25 : 1 stehen durchschnittlich nur noch 8.5 Sauerstoffe aus dem PEO-Block pro Eisenion zur Verfügung. Ab diesem Verhältnis werden die Wechselwirkungen zwischen dem Pluronic und dem Resol so gering, dass sich eine separate eisenhaltige Pluronicphase bildet. Diese Phase ist extrahierbar, wodurch ein poröses Material erhalten wird. Zum anderen ändert sich auch der pH-Wert der Lösung. Das unter Hydrolyse sauer reagierende Eisen(III)chlorid senkt den pH-Wert der Lösung stark ab, was die Polymerisation des Resols katalysiert und somit zu einer Partikelbildung und deren Vernetzung führt. Außerdem liegt das Pluronic mit einem Schmelzpunkt von ca. 56 °C bei der Thermopolymerisationstemperatur von 100 °C flüssig vor, ebenso wie das hydratisierte Eisen(III)chlorid mit einem Schmelzpunkt von 38 °C).^[295] Dies führt dazu, dass sich die zweite Phase in die Lücken zwischen den Partikeln einfügen kann.

Die Porosität würde demnach über einen Phasenseparationsmechanismus entstehen – ähnlich wie bei den von Hasegawa *et al.* hergestellten porösen Resorcin-Formaldehyd-Harzen.^[154] Hasegawa *et al.* haben ebenfalls Eisen(III)chlorid in der Synthese eingesetzt, es wurde jedoch weder ein Tensid hinzugegeben noch wurde die Syntheselösung eingeengt. Durch die Zugabe von Eisen(III)chlorid wird der pH-Wert der Lösung abgesenkt, was die Reaktion von Resorcin bzw. Phenol mit Formaldehyd katalysiert. Bei einer 0.01 M Eisen(III)chlorid-Lösung wird der pH-Wert auf ca. 2.4 gesenkt.^[296] Da Eisen(III)sulfat^[297] den pH-Wert ebenso stark abgesenkt, aber keine porösen Materialien erhalten wurden, wäre ein Einfluss des Anions auf die Porosität denkbar. Dieser Frage wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit jedoch nicht nachgegangen. Die Synthese von Hasegawa *et al.* ist in abgewandelter Form besser kontrollierbar und liefert bessere Ergebnisse.^[154] Die resultierenden Materialien werden in **Kapitel 4.4** vorgestellt.

4.3.2.2 Einfluss einer PEG-PPG-Zugabe

Mit PEO-PPO-PEO-Triblockcopolymeren lassen sich, wie bereits gezeigt, Phenol-Formaldehyd-Harze nanostrukturieren und so drei verschiedene Mesostrukturen (FDU-14, FDU-15 und FDU-16) herstellen. Diese kubisch bzw. hexagonal geordneten, mesoporösen Polymere, die in **Kapitel 4.3** bereits vorgestellt wurden, weisen leicht unterschiedliche Porengrößen im unteren Mesobereich auf. Für eine Untersuchung der möglichen geometrischen Einflüsse sind die Porengrößen ähnlich genug, es wäre jedoch hilfreich, diese variieren zu können, um an der gleichen Struktur den Porengrößeneinfluss feststellen zu können. Zu diesem Zweck wurde versucht, die sich bildenden Mizellen und somit die späteren Poren zu vergrößern.

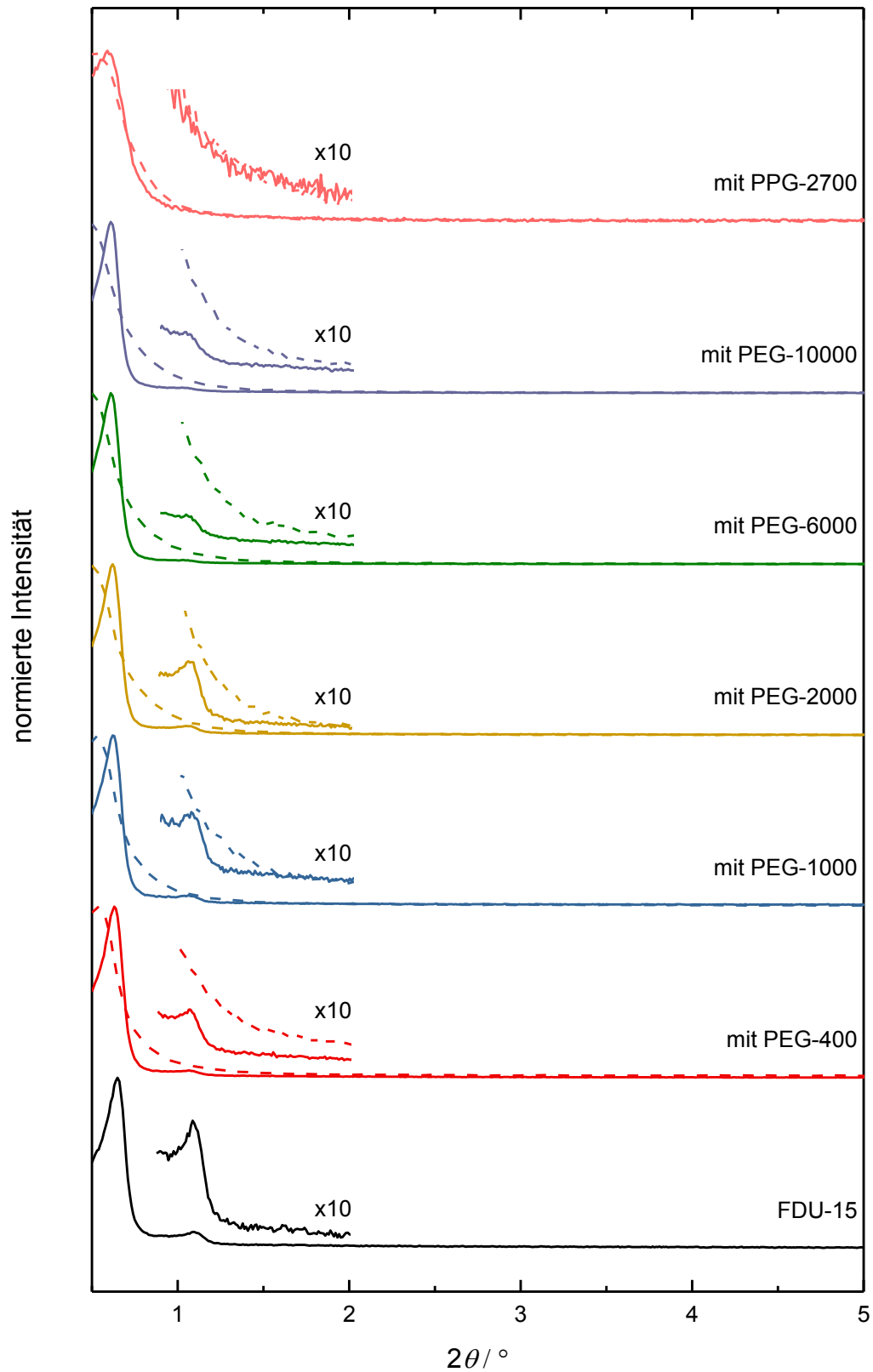


Abbildung 79: Röntgendiffraktogramme von FDU-15 ohne sowie mit Zusätzen von PPG und unterschiedlich großen PEGs. Es wurden je 10 Gew.-% (durchgezogene Linie) und 50 Gew.-% (gestrichelte Linie) PEG bzw. PPG, bezogen auf die eingesetzte Menge an Tensid, zugegeben. Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit wurden die Diffraktogramme normiert und entlang der y-Achse gegeneinander verschoben.

Da der Polymerfilm über einen EISA-Prozess hergestellt wird, können keine leicht flüchtigen Lösungsmittel verwendet werden, welche sich z. B. im hydrophoben Kern der Mizelle anlagern könnten. Es wurden daher die in den Pluronic-Tensiden vorkommenden Bestandteile PEG und PPG einer FDU-15-Lösung zugegeben. Neben einer Variation der zugegebenen Menge (10 Gew.-% und 50 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzte Menge an F127) wurde auch die PEG-Kettenlänge variiert. Die eingesetzten Polyethylenglykole PEG-400, PEG-1000, PEG-2000, PEG-6000 und PEG-10000 bestehen im Durchschnitt aus ca. 7, 17, 33, 100 bzw. 167 wiederholten Ethylenglykoleinheiten und das eingesetzte PPG-2700 aus ca. 36 wiederholten Propylenglykoleinheiten. Im Vergleich dazu besteht F127 ($M = 12600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) aus zwei Blöcken mit je ca. 106 Ethylenglykoleinheiten und einem Block mit ca. 70 Propylenglykoleinheiten. Die Kettenlänge der eingesetzten PEGs variiert somit von sehr kurz bis zur ca. 1.5-fachen Länge des PEG-Blocks im F127 und die Größe des eingesetzten PPGs entspricht ungefähr der Hälfte des PPG-Blocks im F127.

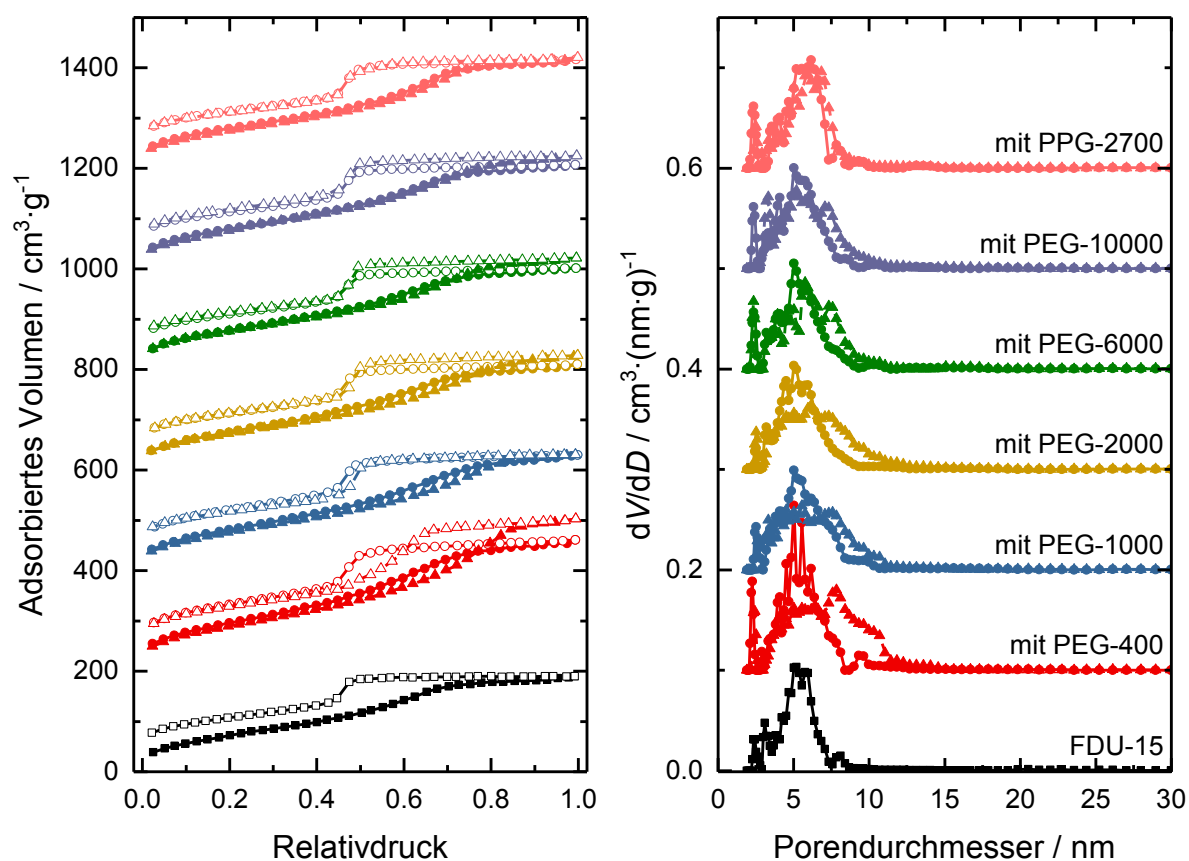


Abbildung 80: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K, links) der calcinierten Polymere ohne (FDU-15) sowie mit Zusätzen von PPG und unterschiedlich großen PEGs. Die Porengrößenverteilungen (rechts) wurden mit der QSDFT-Methode, ausgehend von zylindrischen Poren für Kohlenstoff, aus der Adsorption bestimmt. Die Proben enthielten je 10 Gew.-% (durchgezogene Linie, Kreise) und 50 Gew.-% (gestrichelte Linie, Dreiecke) PEG bzw. PPG, bezogen auf die eingesetzte Menge an Tensid. Die Werte für das reine FDU-15 sind mit schwarzen Quadraten dargestellt. Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit wurden die Isothermen um je $200 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ und die Porengrößenverteilungen um je $0.1 \text{ cm}^3\cdot(\text{nm}\cdot\text{g})^{-1}$ entlang der y-Achse gegeneinander verschoben.

Ein erster Einfluss durch die zugegebenen PEGs bzw. das zugegebene PPG ist bereits in den Röntgendiffraktogrammen in **Abbildung 79** sichtbar. Beim reinen FDU-15 sowie bei den Proben mit 10 Gew.-% ist der 10- sowie der 11-Reflex zu erkennen. Mit steigender PEG-Kettenlänge steigt d_{10} leicht von 136 Å auf 145 Å und der 11-Reflex nimmt an Intensität ab. Mit erhöhtem Anteil an PEG von 50 Gew.-% lässt sich in den Röntgendiffraktogrammen kein Reflex mehr erkennen. Dies kann auf eine fehlende Ordnung hindeuten oder eventuell auch damit zusammenhängen, dass der Elektronendichteunterschied zwischen dem Tensid und einem PEG-angereicherten Polymer zu gering ist. Ähnlich verhält es sich bei der Addition von PPG. Bei einer Zugabe von 10 Gew.-% PPG vergrößert sich der d_{10} auf 149 Å. Bei Erhöhung des Anteils ist kein Reflex mehr erkennbar.

Nach einer Calcination bei 350 °C unter Schutzgas wurden poröse Polymere mit den in **Abbildung 80** dargestellten Physisorptionsisothermen und Porengrößenverteilungen erhalten. Wie aus der nur leichten Vergrößerung des d_{10} -Wertes aus den Röntgendiffraktogrammen zu vermuten war, fand bei den Proben mit 10 Gew.-% PEG bzw. PPG keine Vergrößerung der Poren statt. Die Proben mit 50 Gew.-% PEG bzw. PPG weisen jedoch eine leichte Porenvergrößerung bzw. eine Verbreiterung der Porengrößenverteilung auf. Aus **Tabelle 16**, wo alle Ergebnisse noch einmal zusammengefasst sind, ist erkennbar, dass die Vergrößerung der Poren bei der Zugabe von 50 Gew.-% PEG-400 am größten ist. Das durch Anpassen einer Normalverteilung erhaltene Maximum verschiebt sich hier von 5.4 nm auf 7.1 nm.

Auf die BET-Oberfläche und das Porenvolumen der porösen Polymere hat die Zugabe von PEG bzw. PPG einen positiven Einfluss, sodass die BET-Oberfläche von 286 m²·g⁻¹ und das Porenvolumen von 0.29 cm³·g⁻¹ beim reinen FDU-15 auf durchschnittlich 300 m²·g⁻¹ und 0.34 cm³·g⁻¹ gestiegen sind. Durch die Zugabe von PEG-400 konnten Oberflächen von 341 m²·g⁻¹ bzw. 361 m²·g⁻¹ und Porenvolumen von 0.40 cm³·g⁻¹ bzw. 0.47 cm³·g⁻¹ erhalten werden.

Das PEG bzw. PPG scheint sich somit nicht ausschließlich in der Mizelle anzulagern, was das Verschwinden des 10-Reflexes bei größeren Mengen an zugegebenen PEG bzw. PPG zeigt. Das Einlagern in die Polymerphase scheint jedoch während der Calcination keine weiteren Poren zu generieren. Diese geringe Mikroporosität, trotz der in die Wände ragenden Tensidketten, wird durch eine gewisse Flexibilität des Polymers während der Calcination erklärt.^[266] Alternativ könnte es sein, dass die Zersetzungsprodukte sich aufgrund des fehlenden Sauerstoffes nicht vollständig zersetzen und somit die Poren nicht verlassen können. Dies würde dazu führen, dass die Poren wieder verschlossen werden.

Tabelle 16: Zusammenfassung der erhaltenen Daten der calcinierten Polymere ohne (FDU-15) und mit Zusatz von PPG und unterschiedlich großen PEGs. Die Maxima der Porengrößenverteilungen wurden durch das Anpassen an eine Gauss-Kurve bestimmt.

Zusatz	Menge	d_{10} / Å	$d_{\text{Pore, max}}$ / nm	S_{BET} / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	V_{Pore} / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
ohne (FDU-15)	–	136	5.4	286	0.29
PEG-400	10 Gew.-%	140	5.4	361	0.40
	50 Gew.-%	n. a.	7.1	341	0.47
PEG-1000	10 Gew.-%	141	5.5	315	0.36
	50 Gew.-%	n. a.	6.3	306	0.36
PEG-2000	10 Gew.-%	142	5.3	301	0.33
	50 Gew.-%	n. a.	6.1	283	0.35
PEG-6000	10 Gew.-%	144	5.3	300	0.31
	50 Gew.-%	n. a.	6.1	296	0.34
PEG-10000	10 Gew.-%	145	5.4	304	0.32
	50 Gew.-%	n. a.	5.9	306	0.35
PPG-2700	10 Gew.-%	149	5.7	296	0.34
	50 Gew.-%	n. a.	6.0	288	0.34

Diese nur minimale Vergrößerung der Poren durch die Zugabe von PEG ist in **Abbildung 81** noch einmal schematisch dargestellt. Auch wenn die Zugabe von PEG bzw. PPG zusätzlich eine leichte Erhöhung der BET-Oberfläche und des Porenvolumens der porösen Polymere bedeutet, so ist der Effekt selbst bei der Zugabe von großen Mengen doch sehr gering. Eine so geringe Variation der Porengröße lohnt sich nicht für weitere Untersuchungen, insbesondere, weil auch keine Aussage mehr über die Porengeometrie bzw. Anordnung getroffen werden können.

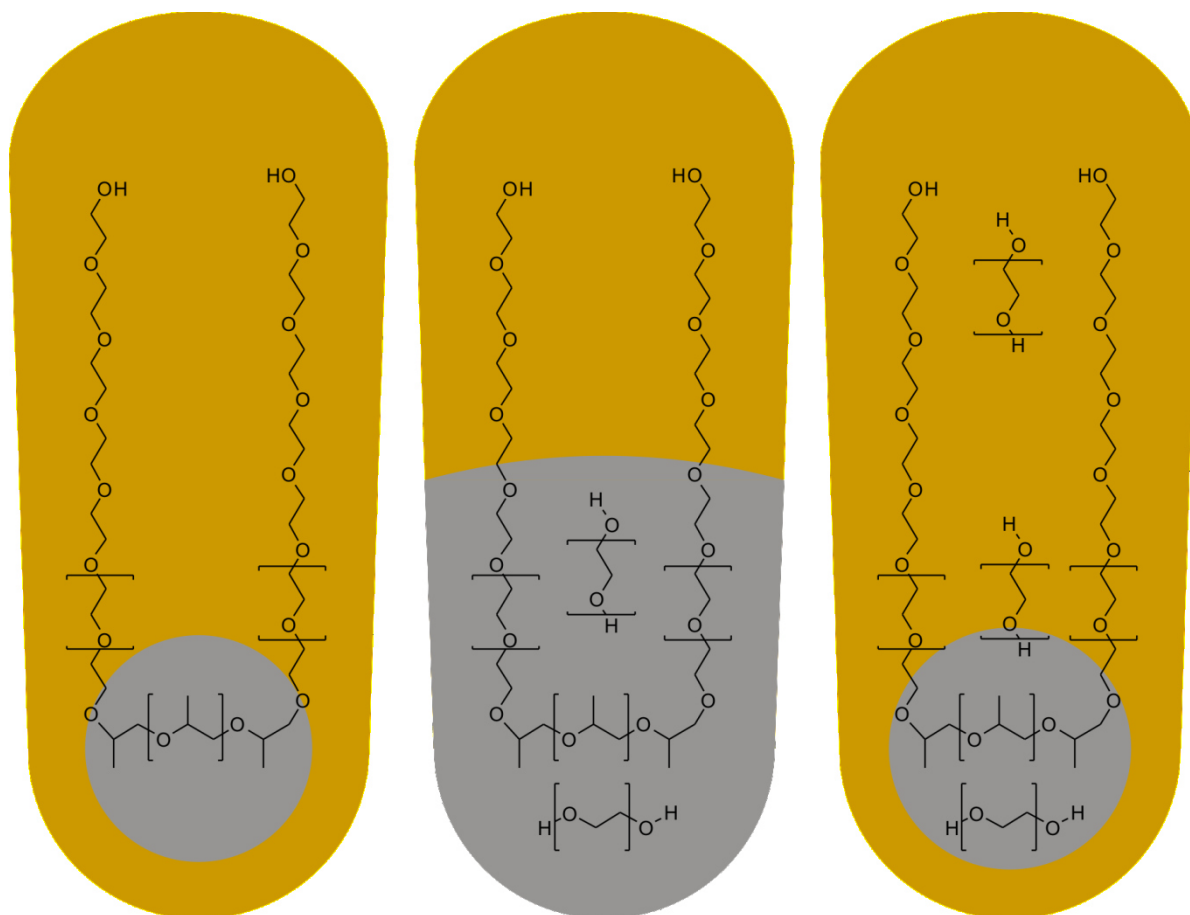


Abbildung 81: Schematische Darstellung des Resol-Tensid-Komposits mit und ohne Zugabe von PEG. In Gelb dargestellt ist die spätere Porenwand und in Grau die spätere Pore. Die linke Abbildung zeigt das System ohne Zugabe von PEG. In der Mitte ist das Porensystem mit Zugabe von PEG dargestellt, wie es erwartet wurde, und die rechte Abbildung zeigt das Porensystem, wie es nach der Zugabe von PEG entsteht.

4.4 Poröses Resorcin-Formaldehyd-Harz durch Phasenseparation

Aus einer Resorcin-Formaldehyd-Lösung kann über einen polymerisationsinduzierten Phasenseparationsmechanismus ein poröser Polymermonolith (PPM) hergestellt werden. In dieser Arbeit wurde das von Hasegawa *et al.* entwickelte System in modifizierter Form, ähnlich zu den Arbeiten von Juhl *et al.*, verwendet.^[154,155] Hasegawa *et al.* haben als Katalysator Eisen(III)chlorid in einem Resorcin-zu-Katalysator-Verhältnis (R/C) von 10–200 eingesetzt. Die Hydrolyse des Eisen(III)chlorid erfolgt langsam und setzt dabei mehr als ein Äquivalent H^+ frei. Für die Verwendung von Salzsäure als Katalysator kann somit keine direkte Umrechnung erfolgen, daher wurden sowohl die Salzsäure-Konzentration als auch das R/C-Verhältnis experimentell bestimmt.

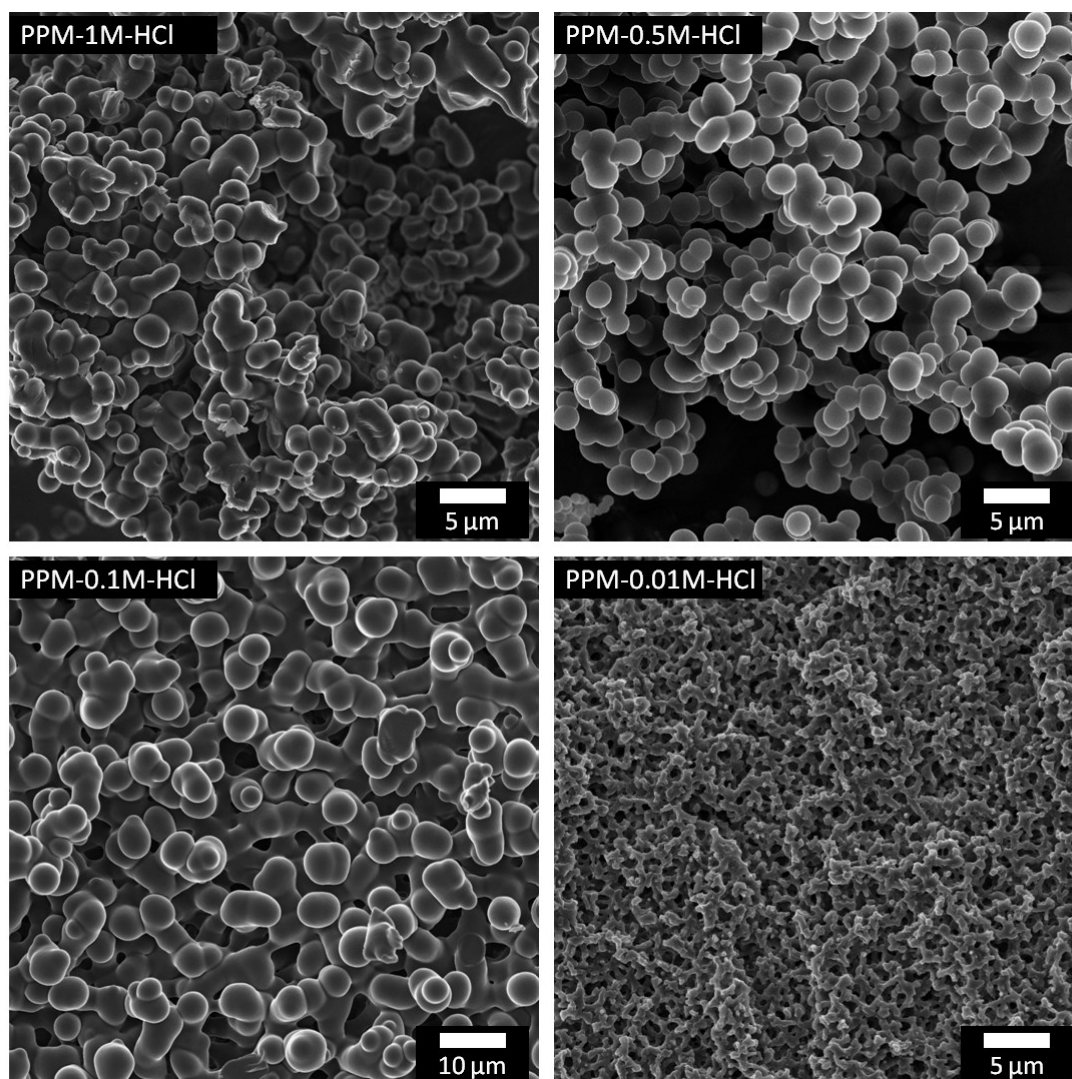


Abbildung 82: REM-Aufnahmen der RF-Harze, welche mit unterschiedlich stark konzentrierter Salzsäure hergestellt wurden. Die Konzentration der eingesetzten Salzsäure ist in der Probenbezeichnung angegeben.

Die eingesetzte Salzsäure-Konzentration wurde von 1 M bis 0.01 M (R/C-Verhältnisse von 5 bis 500) variiert. Bis zu einer Salzsäure-Konzentration von 0.1 M ($R/C = 50$) werden aggregierte Primärpartikel gebildet (s. **Abbildung 82**). Die Durchmesser dieser Primärpartikel steigen mit sinkender Konzentration. Bei weiterer Reduktion der Salzsäure-Konzentration (0.01 M bzw. $R/C = 500$) wird ein Netzwerk ausgebildet. Alle weiteren in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse basieren somit auf einem R/C-Verhältnis in der Größenordnung von 500.

Bei diesen hohen R/C-Verhältnissen lassen sich poröse Polymermonolithe herstellen, die eine homogene Porosität und ein stabiles Netzwerk aufweisen. Die Monolithe weisen die nötige Härte und Stabilität auf, dass sie in Scheiben geschnitten und in einer elektrochemischen Messzelle untersucht werden können.

Im Folgenden wird das System und der Einfluss einer Variation verschiedener Parameter auf das Porensystem untersucht. Hierbei liegt der Fokus auf der Porosität und der thermischen Stabilität. Anschließend wird in **Kapitel 4.5.3** der Einfluss des Porensystems auf eine eingeschlossene Elektrolytlösung mittels elektrochemischer Messungen und NMR-Diffusion-Experimenten näher untersucht.

4.4.1 Einflüsse auf das Porensystem durch Variation der Reaktionslösungszusammensetzung

Im ersten Schritt sollte hier die Zusammensetzung der Reaktionslösung variiert werden. Hierzu wurde die zugegebene Menge an Resorcin zwischen 0.75 g und 2.75 g und an Ethanol zwischen 0.5 mL und 5.0 mL variiert, während die zugegebene Menge an Formaldehyd (37 %ige Lösung) und Salzsäure (0.01 M) mit jeweils 3.0 mL konstant gehalten wurde. Für eine einheitliche Probenbenennung wurden die Proben mit PPM- x - y abgekürzt. Das x steht hierbei für die eingesetzte Menge Resorcin in g und das y für das eingesetzte Volumen Ethanol in mL. In **Abbildung 83** sind die Verhältnisse der über 100 Ansätze in einem ternären Diagramm dargestellt.

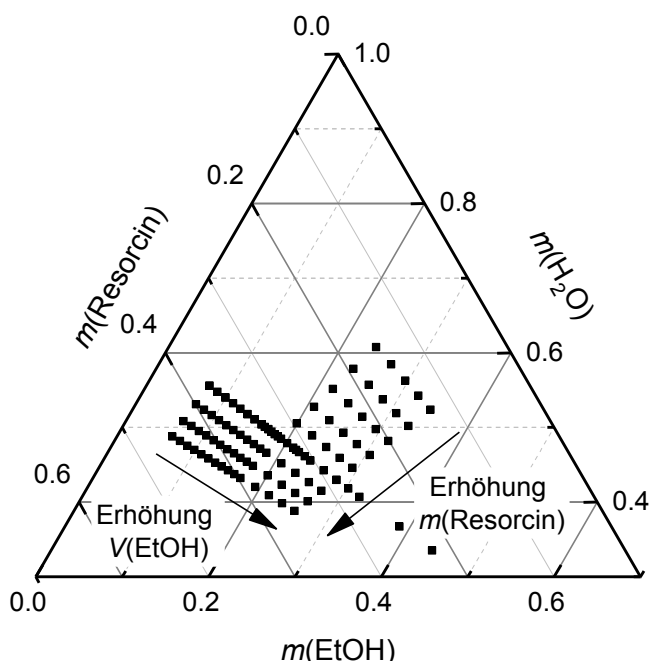


Abbildung 83: Übersicht der eingesetzten Mengenverhältnisse aller dargestellten Ansätze.

Die nach Thermopolymerisation und Trocknung erhaltenen Monolithe unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Größe und Farbe, wie in **Abbildung 84** an der Reihe PPM-2.00- y gezeigt. Es wird vermutet, dass die rötlichbraune Farbe der RF-Harze durch Chinonmethide hervorgerufen wird,^[298] die bei der Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd als Intermediate gebildet werden.^[299] Da diese jedoch sehr instabil sind, wurden sie bisher nur in Puls-Radiolyse-Experimenten

oder in festen Argon-Matrizen nachgewiesen.^[300–302] Es wird daher angenommen, dass ein kleiner Anteil an Chinonmethiden oder ihrer Spiro-Derivate in dem Polymer eingeschlossen sind.^[298] In der Literatur wird die Farbe von RF-Gelen häufig als Indikator für den Grad der Quervernetzung verwendet.^[23,298,303] Eine dunklere Färbung soll auf eine stärkere Quervernetzung deuten, während hellere Gele weniger stark quervernetzt sein sollen. Dies würde bedeuten, dass bei einer höheren Quervernetzung mehr Chinonmethide im Polymer eingeschlossen sind. Die Farbe der Gele kann durch den pH-Wert der Reaktionslösung oder auch durch die Verhältnisse von Resorcin zu Katalysator, zu Formaldehyd und zur Lösungsmittelmenge beeinflusst werden, wodurch ebenfalls auch die Art und der Grad der Quervernetzung verändert werden.^[23,304]

Ebenfalls in **Abbildung 84** zu erkennen ist, dass eine Rissbildung der Monolithe beim Trocknen in der Regel nicht auftritt.



Abbildung 84: Foto der Monolithe PPM-2.00-0.50 bis PPM-2.00-1.40 (von links nach rechts, in 0.10-Schritten).

Bei den in **Abbildung 84** gezeigten Monolithen wurde die zugegebene Menge an Resorcin, Formaldehyd und Salzsäure konstant gehalten. Einzig die zugegebene Menge an Ethanol wurde variiert. Die Verhältnisse von Resorcin zu Katalysator und zu Formaldehyd bleiben somit konstant. Um zu untersuchen, ob das Verhältnis von Resorcin zur Lösungsmittelmenge oder der Anteil an Ethanol im Syntheselösungsmittel einen Einfluss auf die Quervernetzung hat, wurden ^{13}C -CP-MAS-NMR-Messungen an zwei Materialien mit unterschiedlichen Ethanol-Anteilen durchgeführt. Die erhaltenen Spektren und die Zuordnung der Peaks sind in **Abbildung 85** gezeigt. Die breiten Peaks bei 152 ppm, 131 ppm, 118 ppm, 63 ppm und 22 ppm können entsprechend den aromatischen Kohlenstoffen mit $-\text{OH}$, nicht-substituierten aromatischen Kohlenstoffen in *meta*-Position zur Hydroxygruppe, substituierten aromatischen Kohlenstoffen in *ortho*-Position zur Hydroxygruppe, Methyletherbrücken ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$) und Methylbrücken ($-\text{CH}_2-$) zugeordnet werden.^[298,305,306] Das Auftreten von Peaks bei 131 ppm und 118 ppm in Verbindung mit dem Fehlen von Peaks bei 100 ppm von nichtsubstituierten Kohlenstoffen in *ortho*-Position zur Hydroxygruppe impliziert, dass die Addition des Formaldehyds in den *ortho*- und *para*-Positionen

(2,4,6-Position) am Ring erfolgt. Die breiten Peaks bei 63 ppm und 22 ppm zeigen, dass die Quervernetzung der Ringe über Methylether- und Methylbrücken erfolgt.

Generell deutet die Breite der Peaks auf eine geringe Mobilität und unterbundene Beweglichkeit des Materials durch eine hochvernetzte Polymerstruktur sowie auf eine strukturelle Inhomogenität durch mono-, di- und trisubstituierte Resorcinringe hin. Signale, die direkt Chinonen oder ihren Derivaten zugeordnet werden können, wurden jedoch nicht gefunden.

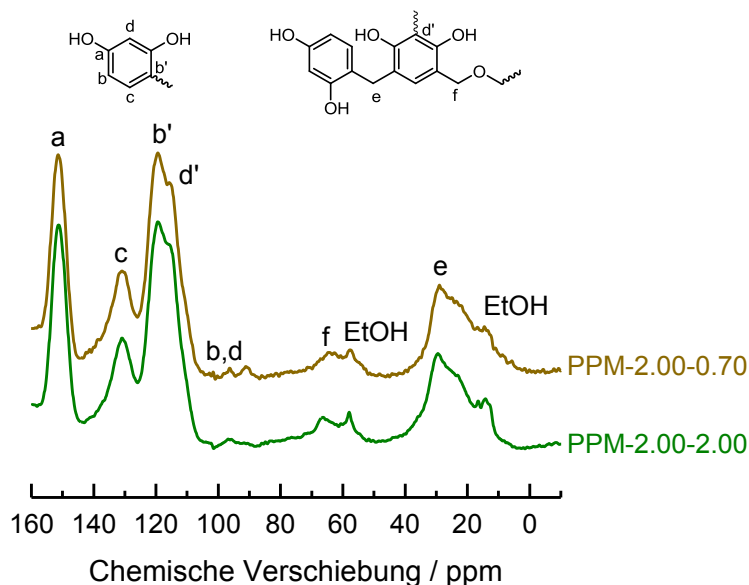


Abbildung 85: CP-MAS ^{13}C -NMR Spektren von PPM-2.00-0.70 und von PPM-2.00-2.00.

Eine direkte Quantifizierung der Farbinintensität über Chinone ist somit nicht möglich. Standardmäßig liefern CP-NMR-Messungen auch keine quantitativen Ergebnisse, da die Signalintensität von der molekularen Mobilität und der Anzahl und Entfernung von nahen Protonen abhängt. Die sehr ähnlichen Spektren weisen jedoch auf eine ähnliche Mobilität in den beiden PPMs hin. Ausgehend von einer vergleichbaren Kreuzpolarisationsdynamik lässt sich der Grad der Quervernetzung somit durch das Intensitätsverhältnis des Signals der Methylbrücke (22 ppm) zu dem des aromatischen Kohlenstoff mit einer OH-Gruppe (152 ppm) quantifizieren.^[306] Dieses Methylbrücken-zu-Resorcinring-Verhältnis beträgt für beide Proben ca. 0.9, was auf eine gleiche Konnektivität und somit gleiche chemische Zusammensetzung in den Materialien hindeutet. Es ist hierbei zu erwähnen, dass dieser Wert kein quantitatives Verhältnis von Methyl- und Resorcin-Mengen darstellt, da die Signalintensität bei CP-NMR Messungen von der chemischen Struktur und der Mobilität der einzelnen funktionellen Gruppen abhängt. Der angegebene Wert ist folglich lediglich semiquantitativ.

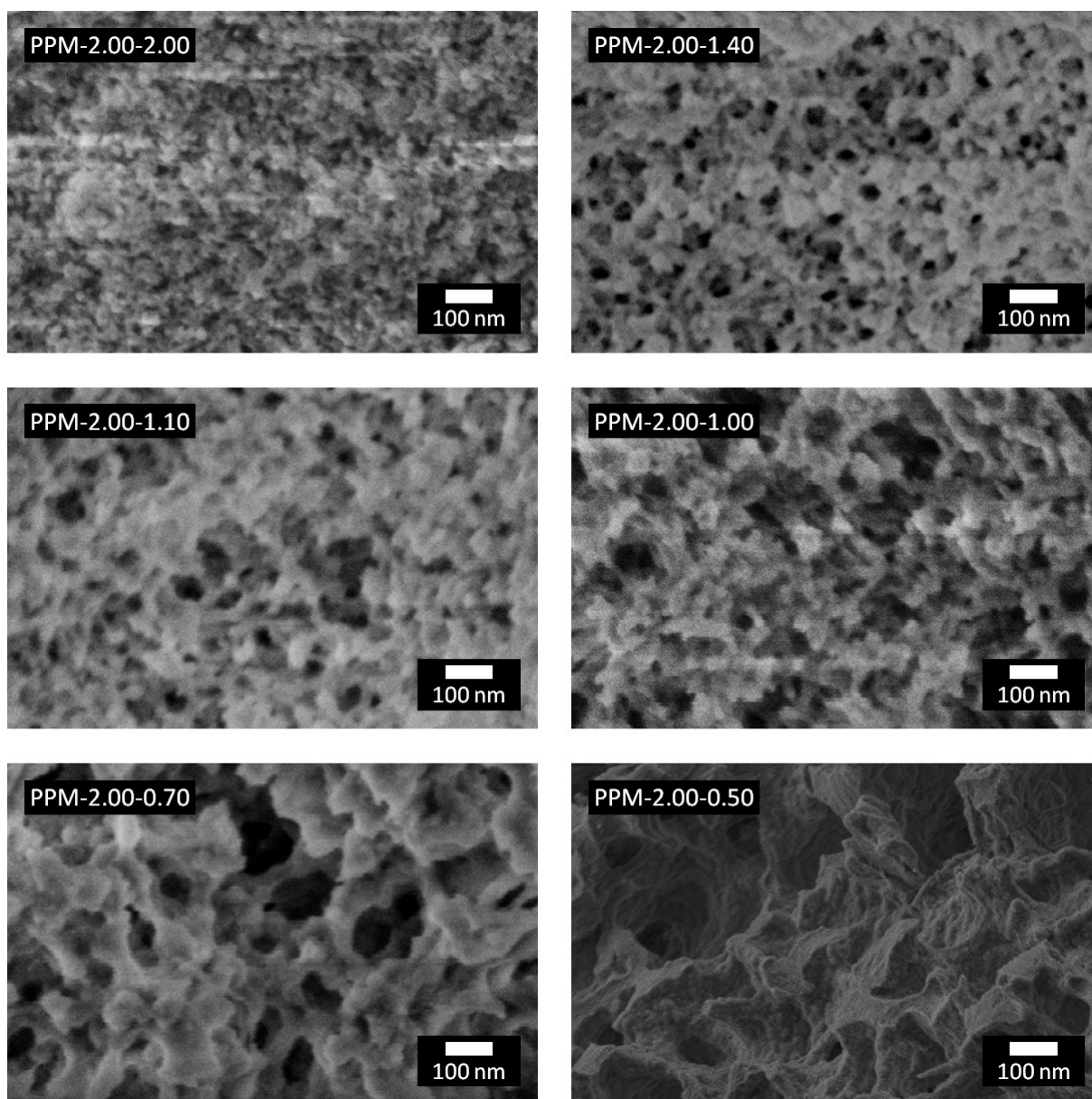


Abbildung 86: REM-Aufnahmen ausgewählter PPM-2.00- γ -Proben mit variierendem Ethanol-Gehalt.

Die NMR-Messungen konnten die Theorie der farbgebenden Chinone somit nicht bestätigen und zeigten auch keine strukturellen Unterschiede zwischen den beiden mit unterschiedlichen Mengen Ethanol hergestellten Materialien. Der Farbunterschied muss daher durch andere Effekte hervorgerufen werden.

Die in **Abbildung 86** exemplarisch gezeigten REM-Aufnahmen zeigen einen Trend, der zu dem des Farbverlaufs passt. Mit Ausnahme von PPM-2.00-0.50 zeigen alle Materialien eine hochporöse Struktur, die mit zunehmendem Anteil an Ethanol in der Reaktionslösung feiner wird. Hierbei werden die Poren kleiner und die Porenwände dünner. PPM-2.00-0.50 zeigt hingegen ein scheinbar unporöses Material. Unter Ausschluss von PPM-2.00-0.50 scheint die Farbe folglich mit der

Porengröße des Materials zu korrelieren, wobei mit sinkender Porengröße und feinerer Struktur die Farbe intensiver bzw. dunkler wird.

Die gebildete Struktur wird durch einen Phasenseparationsmechanismus hervorgerufen. Durch die sauer katalysierte Polymerisation werden zunächst Oligomere gebildet, die in dem Lösungsmittelgemisch unterschiedlich gut löslich sind. Je höher der Ethanol-Anteil ist, desto besser ist die Löslichkeit der Oligomere in dem Lösungsmittel und desto später tritt die Phasenseparation auf, was in einer feineren Porenstruktur mit kleineren Poren resultiert. Durch einen deutlich geringeren Ethanol-Anteil, d. h. bei PPM-2.00-0.50, scheint sich der Phasenseparationsmechanismus zu verändern und es wird eine andersartige Struktur gebildet (**Abbildung 86**).

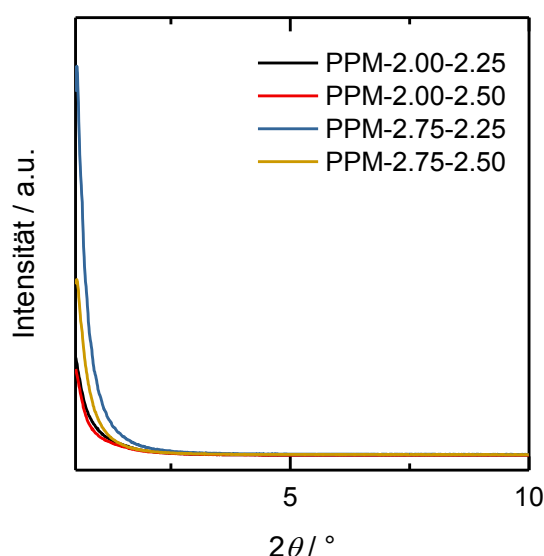


Abbildung 87: Kleinwinkelröntgenpulverdiffraktogramme von ausgewählten PPM-Proben.

Zur genaueren Analyse der Materialien wurden Röntgendiffraktogramme und Physisorptionsmessungen an den Materialien durchgeführt. Wie schon die REM-Aufnahmen angedeutet haben, zeigen die Materialien auch im Röntgendiffraktogramm keine Ordnung. In **Abbildung 87** ist dies exemplarisch an vier Messungen von PPMs mit unterschiedlichen Resorcin- und Ethanol-Anteilen gezeigt.

Um aus den Physisorptionsmessungen eine quantitative Aussage bezüglich der Porengröße treffen zu können, wurden verschiedene DFT-Kernel und die BJH-Methode miteinander verglichen. Dies ist nötig, da die BJH-Methode die Porengröße, speziell bei Poren kleiner als ca. 10 nm, bis zu 30 % zu klein bestimmt und mit dieser Methode eine Porengrößenverteilung auch nur aus der Desorption bestimmt werden kann.^[39] Da jedoch blockierte Poren vorhanden sind und bei klei-

nen Porensystemen Cavitation auftritt, ist auch eine Auswertung der Porengrößenverteilung aus der Adsorption relevant.

Ein weiteres Problem ist das Material selbst. Durch die zwei Hydroxygruppen an jedem Resorcinring ist das Material deutlich hydrophiler als das Kohlenstoff-Material, welches der Berechnung des DFT-Kernels zu Grunde liegt.^[307] Umgekehrt ist es weniger hydrophil als ein Silica-Material und somit geben beide Kernelvarianten das System nicht korrekt wieder.

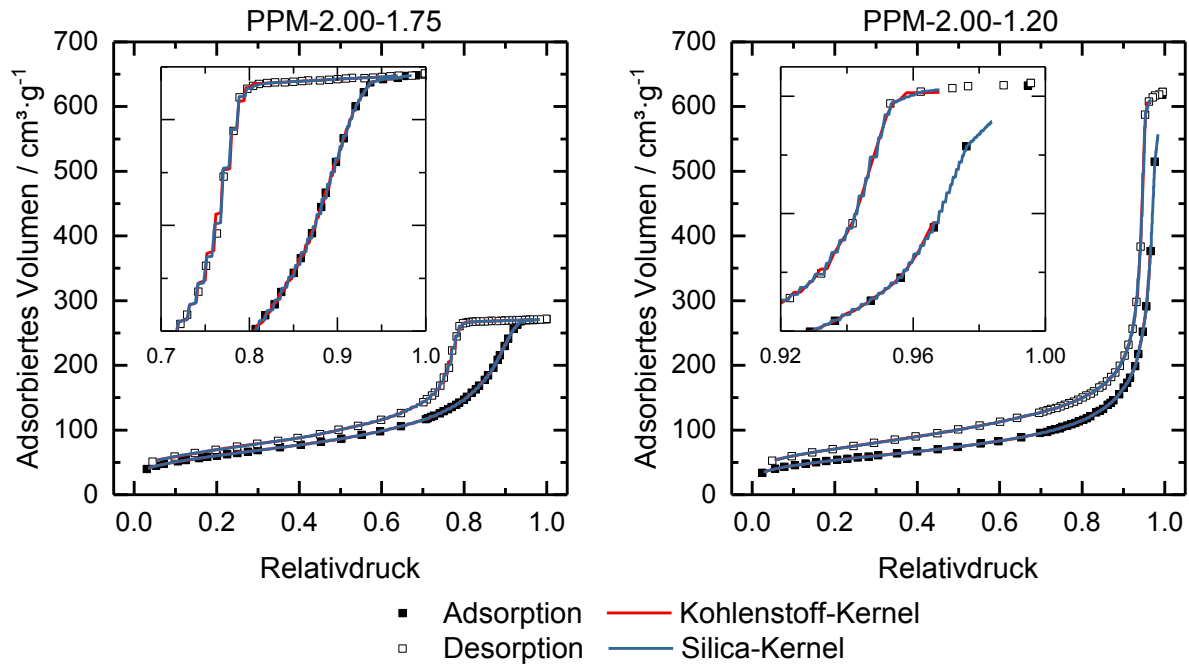


Abbildung 88: Ausgewählte Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) und die durch die DFT-Kernel für zylindrische Poren angepassten Kurven.

In **Abbildung 88** werden die mittels der DFT-Methoden für Kohlenstoff und Silica mit zylindrischen Poren berechneten Isothermen mit den gemessenen Isothermen für zwei unterschiedliche Materialien verglichen. Beide DFT-Kernel, der für Kohlenstoff- wie auch der für Silica-Materialien, zeigen eine gute Anpassung an die gemessenen Isothermen. Kernel für sphärische oder Schlitzporen haben eine schlechte Übereinstimmung mit den gemessenen Isothermen bzw. weisen Artefakte auf, sodass diese hier nicht berücksichtigt werden.

Beim Vergleich der Porengrößenverteilungen dieser drei Methoden zeigen sich leichte Unterschiede. In **Abbildung 89** sind diese Porengrößenverteilungen einander gegenübergestellt. Bei dem Material mit ca. 10 nm großen Poren (PPM-2.00-1.75) zeigt sich ein deutlicherer Unterschied zwischen der Auswertung mit der BJH-Methode und den mittels DFT bestimmten Porengrößenverteilungen als bei dem Materials mit ca. 40 nm Poren (PPM-2.00-1.20). Das Maximum

der nach BJH ermittelten Porengrößenverteilung von PPM-2.00-1.75 liegt wie zu erwarten ca. 20 % unter dem nach DFT ermittelten.

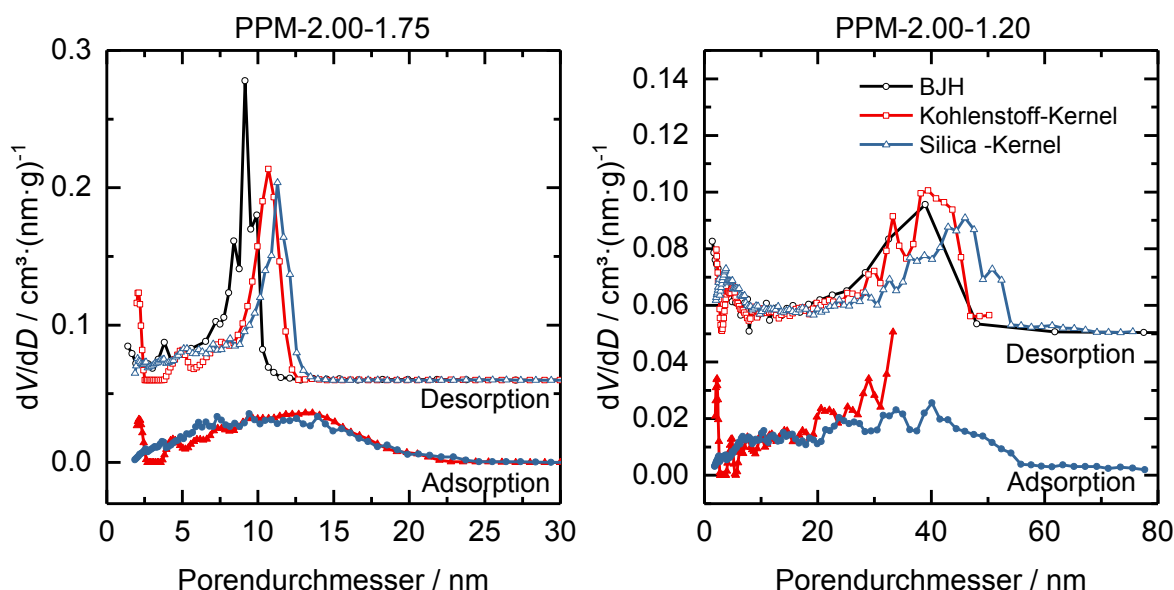


Abbildung 89: Vergleich der Porengrößenverteilungen der in **Abbildung 88** gezeigten Stickstoff-Physorptionsisothermen (77 K). Die Berechnung erfolgte mit der BJH-Methode und DFT-Kerneln, basierend auf zylindrischen Poren.

Die Porengrößenverteilungen nach DFT zeigen, wie schon aus der $H_2(a)$ -Hystereseform zu erkennen, eine deutlich schmalere Porengrößenverteilung bei einer Bestimmung aus der Desorption als bei einer Bestimmung aus der Adsorption. Das Maximum der Porengrößenverteilung lässt sich daher, besonders bei Materialien mit großen Mesoporen, nur schwierig aus der Adsorption bestimmen. Bei der Bestimmung aus der Desorption liegt das Maximum der Porengrößenverteilung bei der Verwendung des Silica-Kernels ca. 5 % (PPM-2.00-1.75) bzw. 15 % (PPM-2.00-1.20) über dem bei der Verwendung des Kohlenstoff-Kernels. Aufgrund der Oberflächenchemie des RF-Harzes, welche zwischen der eines Kohlenstoff- und eines Silica-Materials liegt, lässt sich keine Aussage darüber treffen, welcher Wert mehr der Realität entspricht. Bei den Porengrößenverteilungen von Materialien mit großen Mesoporen zeigt sich, dass der Kohlenstoff-Kernel auf knapp über 30 nm bzw. 50 nm Porengröße (bei einer Bestimmung aus der Adsorption bzw. aus der Desorption) beschränkt ist. Der Silica-Kernel gibt hingegen Porengrößenverteilungen bis ca. 80 nm wieder. In dieser Arbeit wird daher der Silica-Kernel für die Berechnung der Porengrößenverteilungen für die PPMs verwendet, da dieser zwar wie auch der Kohlenstoff-Kernel einen Fehler bezüglich der realen Porengröße aufweist, jedoch einen größeren Bereich an Porendurchmessern wiedergibt. Er ist somit besser geeignet, Systeme mit kleinen und Systeme mit großen Mesoporen mit derselben Methode zu vergleichen, was in dem hier vorliegenden System sehr

hilfreich ist. Die mittels Weichtemplat-Verfahren hergestellten und in den vorherigen Kapiteln gezeigten Materialien weisen nur kleine Mesoporen auf, sodass dort auch Kohlenstoff-Kernel zur Auswertung herangezogen werden konnten. Wie bereits erwähnt sind beide Kernel Möglichkeiten fehlerbehaftet und entsprechen nur näherungsweise der Realität.

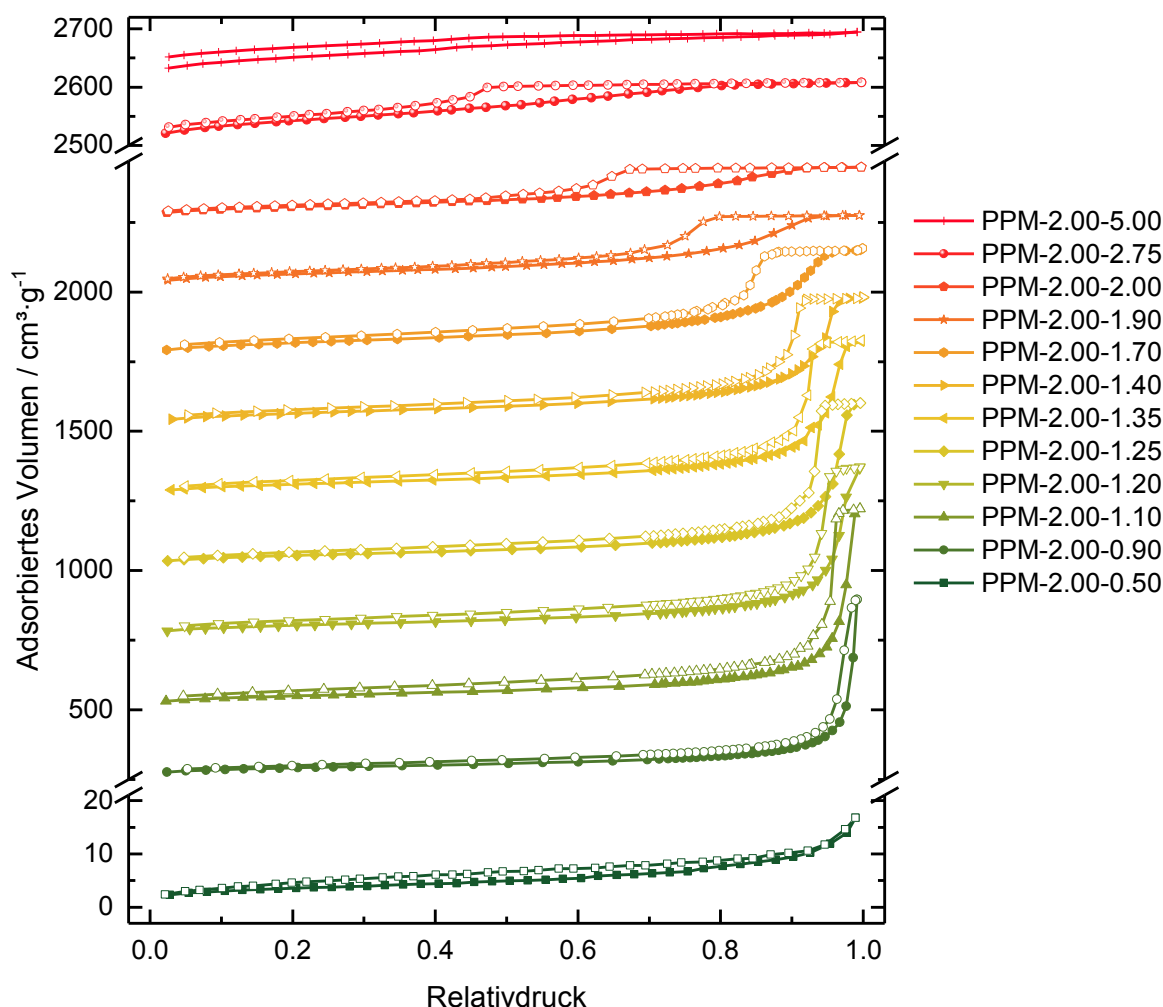


Abbildung 90: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) ausgewählter PPM-2.00- γ -Proben mit von unten nach oben steigendem Ethanol-Gehalt. Um die Übersichtlichkeit zu erhöhen, sind die Isothermen um 250 cm³·g⁻¹ gegeneinander verschoben, mit Ausnahme der von PPM-2.00-5.00, welche um 100 cm³·g⁻¹ verschoben wurde.

Abbildung 90 zeigt die Physisorptionsisothermen einer Reihe ausgewählter PPM-2.00- γ -Materialien, bei denen das molare Formaldehyd-zu-Resorcin-Verhältnis durch eine konstant gehaltene Zugabe an Resorcin stets 2.2 beträgt, was einem leichten Überschuss an Formaldehyd entspricht. Die zugegebene Menge an Ethanol wurde hierbei von 0.50 mL bis 5.0 mL variiert. Der Isothermenverlauf verändert sich mit ansteigender Menge an zugegebenem Ethanol von einer Typ-II-Isotherme bei PPM-2.00-0.50 über eine Typ-IV(a)-Isotherme mit H2(a)-Hysterese zu einer Typ-IV(b)-Isotherme mit Niederdruckhysterese bei PPM-2.00-5.00.

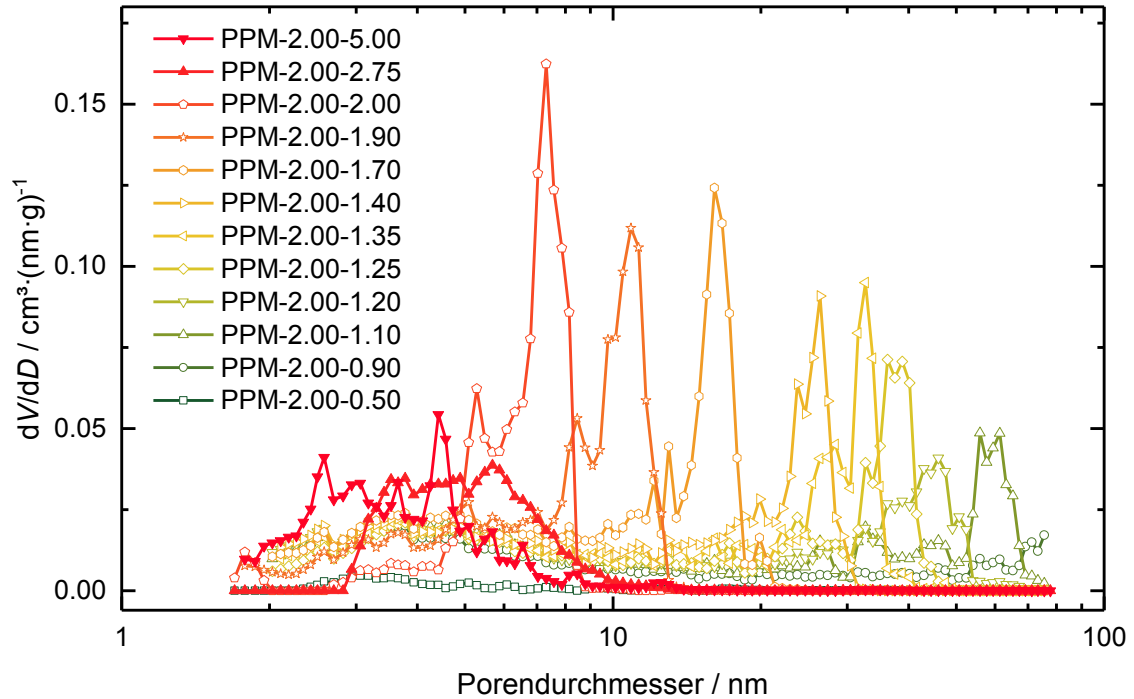


Abbildung 91: Porengrößenverteilungen der ausgewählten PPM-2.00- γ -Proben, berechnet mit dem DFT-Kernel für zylindrische Poren in Silica-Materialien aus den Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K). Die Porengrößenverteilungen, die mit gefüllten Symbolen dargestellt sind, wurden aus der Adsorption und die mit offenen Symbolen aus der Desorption berechnet. Zur Erhöhung der Übersichtlichkeit ist die x-Achse logarithmisch unterteilt.

Dies zeigt, wie bereits in den REM-Aufnahmen deutlich wurde, dass ein zunehmender Ethanol-Anteil in der Reaktionslösung Materialien mit kleineren Poren generiert. Für eine genauere Betrachtung wurden aus den Physisorptionsisothermen die Porengrößenverteilungen mittels DFT berechnet. Aufgrund von Cavitationseffekten in den Materialien PPM-2.00-2.75 und PPM-2.00-2.75 wurden deren Porengrößenverteilungen im Gegensatz zu den restlichen aus der Adsorption bestimmt. Die Porengrößenverteilungen sind in **Abbildung 91** der Übersichtlichkeit halber mit logarithmischer Skalierung dargestellt. Es wird deutlich, dass sich über eine Variation der zugegebenen Menge an Ethanol die Porengröße des Materials über den gesamten Mesoporenbereich – und darüber hinaus – einstellen lässt. Materialien mit einer Ethanol-Zugabe von 1.10 mL oder weniger zeigen Makroporen, wobei diese mittels Stickstoff-Physisorption nur für PPM-2.00-1.10 ($d_{\text{pore}} \approx 60$ nm) noch abgebildet werden können. Für Materialien mit größeren Poren wäre eine andere Methode der Porengrößenbestimmung, z. B. Quecksilber-Pososimetrie, nötig. Bei weichen Materialien wie Polymeren ist eine direkte Messung mittels Quecksilber-Intrusion auf Grund des hohen Druckes nicht möglich, da das Material zu stark komprimiert wird.^[308,309] Da dies auch bei den vorliegenden Materialien der Fall ist, kann nur auf die Physisorption als Methode zur Porengrößenbestimmung zurückgegriffen werden.

Die Ergebnisse der Physisorptionsmessungen aller PPM-2.00- γ -Materialien über die in **Abbildung 90** bzw. **Abbildung 91** exemplarisch gezeigten Messungen hinaus sind in **Abbildung 92** in Abhängigkeit des Ethanol-Anteils der Reaktionslösung dargestellt.

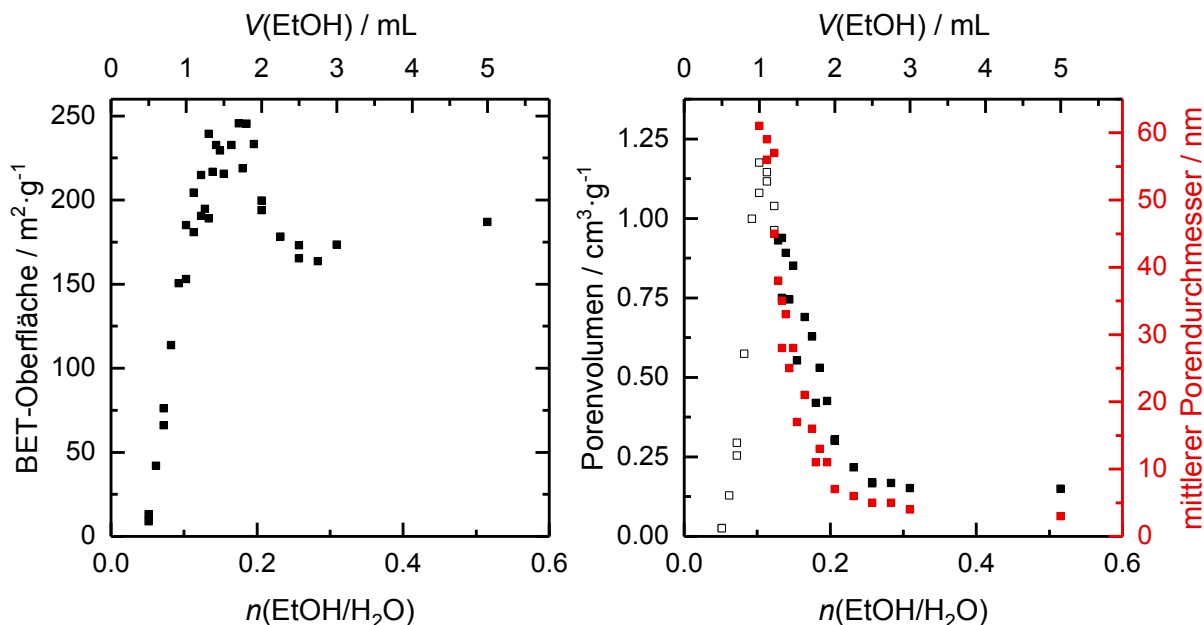


Abbildung 92: Abhängigkeiten der BET-Oberfläche (links), des Porenvolumens und des mittleren Porendurchmessers (rechts) von der eingesetzten Menge an Ethanol bzw. vom eingesetzten molaren Verhältnis von Ethanol zu Wasser bei den PPM-2.00- γ -Proben. Die offenen Symbole im rechten Diagramm stehen für Messungen, bei denen die Adsorption eventuell kein Plateau erreicht. Bei diesen Proben sind die Porendurchmesser größer, als es eine Stickstoff-Physisorption mit den angewandten Messparametern bestimmen kann, wodurch die Porenvolumen nicht korrekt wiedergegeben werden können. Die mittleren Porendurchmesser (> 5 nm) wurden mit dem QSDFT-Kernel für Silica-Materialien mit zylindrischen Poren aus der Desorption bestimmt. Für Poren < 5 nm wurde die Adsorptionsdaten verwendet.

Während Materialien mit einer zugegebenen Menge an Ethanol zwischen 1 mL und 2 mL, was einem $n(\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O})$ von 0.103 bzw. 0.206 entspricht, ein Maximum in der BET-Oberfläche zeigen, ist bei dem Porendurchmesser und dem Porenvolumen mit ansteigendem Ethanolanteil ein exponentieller Abfall zu beobachten. Der mittlere Porendurchmesser und das Porenvolumen lässt sich nur für Materialien mit mehr als ca. 1 mL ($n(\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}) > 0.103$) zugegebenem Ethanol mit der Stickstoffphysisorption bestimmen. Bei Materialien mit geringerem Ethanolanteil bilden sich zu große Poren, sodass in der Physisorptionsisotherme bei hohen Relativdrücken nicht sicher ein Plateau erreicht wird. Diese Unsicherheit bei der Bestimmung der Porenvolumen ist durch Darstellung der Werte mit offenen Symbolen gekennzeichnet.

Das Maximum der BET-Oberfläche von 220–250 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ korreliert somit mit mesoporösen PPMs. Bei Materialien mit größeren Poren sinkt die BET-Oberfläche mit sinkendem Ethanol-Anteil linear bis auf 9 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ bei PPM-2.00-0.50. Auch bei Materialien mit einer zugegebenen Menge an Ethanol von mehr als 2 mL ($n(\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O})$ von 0.206) ist ein leichter Abfall der BET-

Oberfläche zu beobachten, was mit einem Abflachen der Kurven des Porenvolumens und des Porendurchmessers zusammenpasst.

Die Korrelation zwischen dem mittleren Porendurchmesser und dem Porenvolumen zeigt wie auch die Form der Physisorptionsisothermen und die daraus resultierenden Porengrößenverteilungen, dass so gut wie keine Mikroporen in den Materialien vorliegen. Dies lässt sich durch zwei Gründe erklären. Zum einen müsste der Ethanol-Gehalt so stark erhöht werden, dass das Material nicht mehr unter den gegebenen Bedingungen aushärtet, zum anderen weist das Polymer eine gewisse Flexibilität auf, wodurch mögliche gebildete Mikroporen beim Trocknen auf Grund der hierbei entstehenden Kapillarkräfte kollabieren würden. Hierdurch lässt sich auch das Maximum der BET-Oberfläche bei einem $n(\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O})$ von 0.103 bzw. 0.206 erklären. Mit sinkendem Porendurchmesser steigt wie erwartet die spezifische Oberfläche, da die Porenwände dünner werden. Werden die Porendurchmesser jedoch zu klein – im Bereich von kleinen Mesoporen –, so kollabieren diese zum Teil beim Trocknen und reduzieren somit die Porosität, was sich auch in einer geringeren BET-Oberfläche widerspiegelt.

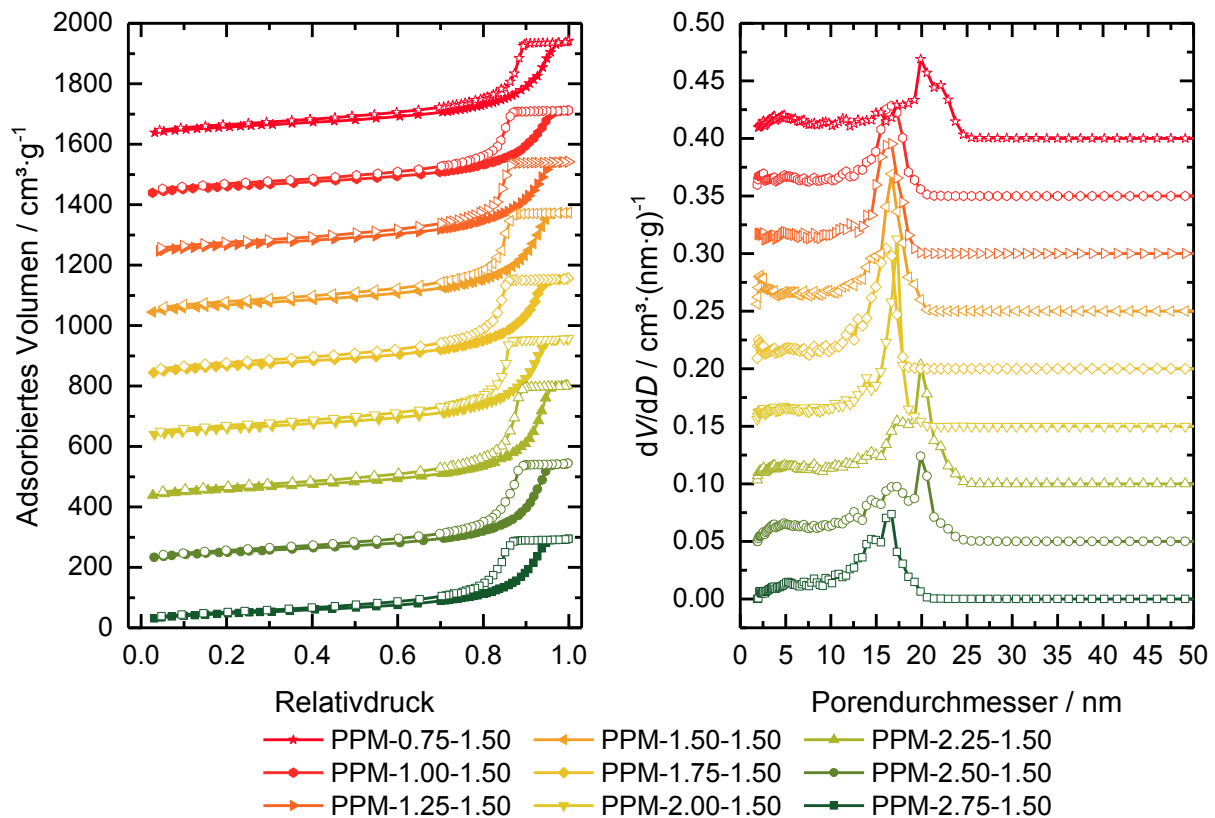


Abbildung 93: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K, links) und die dazugehörigen Porengrößenverteilungen (rechts) der PPM-x-1.50-Proben. Die Porengrößenverteilungen wurden aus der Desorption mit dem DFT-Kernel für zylindrische Poren in Silica-Materialien berechnet. Um die Übersichtlichkeit zu verbessern, sind die Isothermen um je $200 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ und die Porengrößenverteilungen um je $0.05 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ gegeneinander verschoben.

Ein solch starker Einfluss, wie ihn der Ethanol-Anteil an der Struktur des resultierenden Materials hat, zeigt sich bei einer Variation der eingesetzten Menge an Resorcin nicht. In **Abbildung 93** sind die Physisorptionsisothermen und die dazugehörigen Porengrößenverteilungen der PPM- x -1.50-Materialien abgebildet. Alle Materialien zeigen eine Typ-IV(a)-Isotherme mit einer H2(a)-Hysterese, was auf Mesoporen mit *pore-blocking*-Effekten hindeuten. Die Porengrößenverteilungen wurden daher aus der Desorption bestimmt und zeigen eine Variation des mittleren Porendurchmessers zwischen 16 nm und 20 nm ohne eine Abhängigkeit zur eingesetzten Menge an Resorcin.

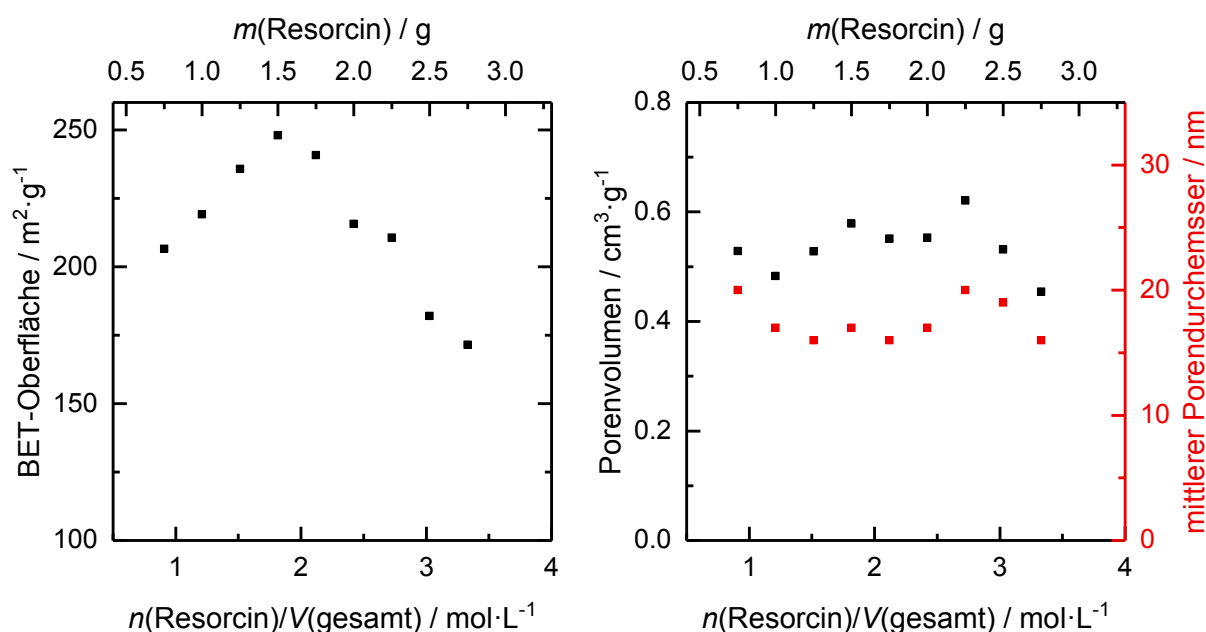


Abbildung 94: Abhängigkeiten der BET-Oberfläche (links) sowie des Porenvolumens und des mittleren Porendurchmessers (rechts) von der eingesetzten Menge an Resorcin bei einem konstanten molaren Verhältnis von Wasser zu Ethanol von 6.47 (PPM- x -1.50-Proben).

In **Abbildung 94** sind die Ergebnisse der Physisorptionsmessungen der PPM- x -1.50-Materialien noch einmal graphisch in Abhängigkeit von der eingesetzten Menge an Resorcin dargestellt. Bei dem Porenvolumen und dem mittleren Porendurchmesser ist, wie bereits erwähnt, keine Abhängigkeit von der eingesetzten Menge an Resorcin zu erkennen. Bei der BET-Oberfläche zeigt sich hingegen erneut die Ausbildung eines Maximums. Die zugegebene Menge an Resorcin wurde zwischen 0.75 g und 2.75 g variiert. Durch diese Variation wird nicht nur die Resorcin-Konzentration in der Reaktionslösung, dargestellt auf der x-Achse in **Abbildung 94**, verändert, sondern es wurde auch das Formaldehyd-zu-Resorcin-Verhältnis entsprechend von 5.9 bis 1.6 variiert. Die maximale BET-Oberfläche von $248 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ wird bei einem Verhältnis von 3.0 Äquivalenten Formaldehyd pro Resorcin (PPM-1.50-1.50) erreicht. Durch eine Variation des Verhältnisses von Formaldehyd zu Resorcin wird nicht nur die Quervernetzung der Resorcinringe in dem Polymer,

sondern auch die Dichte des Polymers verändert. Eine Erhöhung der Resorcinmenge, welche in der Literatur häufig auch als eine Erhöhung der Monomerkonzentration bzw. Abnahme des Verdünnungsfaktors bezeichnet wird, resultiert bekanntermaßen in einer Erhöhung der spezifischen Oberfläche. Eine damit außerdem einhergehende Erhöhung des Resorcin-zu-Katalysator-Verhältnisses sorgt hingegen für eine Verringerung der spezifischen Oberfläche.^[23]

Ein weiterer wichtiger Faktor, auch für das Porenvolumen und die Porengröße des resultierenden Materials, ist die Schrumpfung des Materials während der Trocknung. Der Durchmesser verringert sich von 10.6 mm bei PPM-2.75-1.50 auf 7.3 mm bei PPM-0.75-1.50. Dass dies jedoch keinen Einfluss auf die Porengröße bzw. das Porenvolumen hat, liegt an der ebenfalls verringerten Monomerkonzentration, welche die Quervernetzung und Dichte des Polymers verändert, wodurch das Polymer stärker schrumpft.

Der Trend der BET-Oberfläche in Abhängigkeit von der zugegeben Menge an Resorcin lässt sich somit nur durch eine Überlagerung verschiedener Effekte erklären und nicht einem einzelnen zuordnen. Jedoch zeigen die ähnlichen Werte für die mittleren Porendurchmesser, welchen großen Einfluss der Ethanolanteil auf die Struktur des resultierenden Materials hat.

Eine Übersicht der Ergebnisse aus den Physisorptionsmessungen ist in **Abbildung 95** farbig in ternäre Übersichtsdiagramme eingezeichnet, was die genannten Trends noch einmal für alle hergestellten Materialien zeigt.

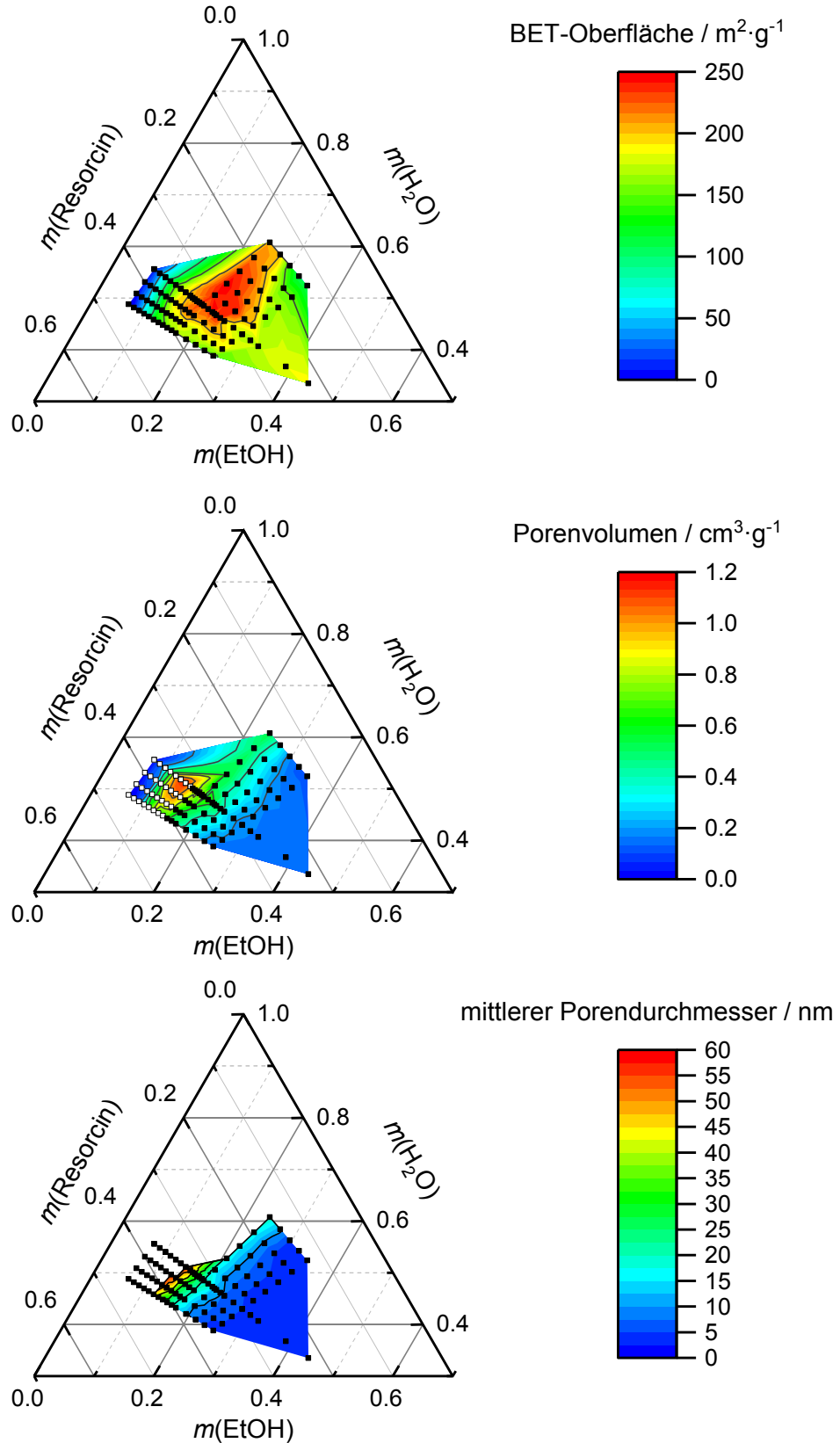


Abbildung 95: Darstellung der erhaltenen BET-Oberflächen, Porenvolumen und mittleren Porendurchmesser in Abhängigkeit von den eingesetzten Verhältnissen von Resorcin zu Ethanol. Die offenen Symbole im mittleren Diagramm stehen für Messungen, bei denen die Adsorption eventuell kein Plateau erreicht, wodurch die Porenvolumen eventuell nicht korrekt wiedergegeben werden können.

4.4.2 Einflüsse auf das Porensystem durch die Trocknung

Im vorherigen Kapitel wurde bereits erwähnt, dass die Trocknung, bzw. die Schrumpfung des Materials einen großen Einfluss auf die Struktur des resultierenden Materials hat, weshalb in diesem Kapitel näher auf die Möglichkeiten bei der Trocknung der Materialien eingegangen wird.

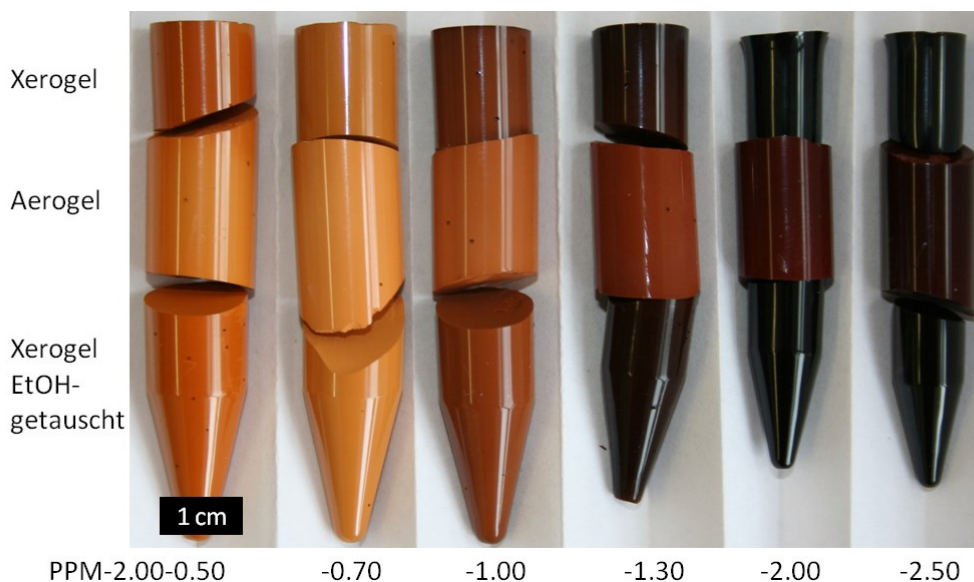


Abbildung 96: Foto der Proben PPM-2.00-0.50 bis PPM-2.00-2.50 (von links nach rechts). Die Proben wurden dreigeteilt und unterschiedlich getrocknet. Der obere Teil wurde direkt mit Umluft getrocknet (Xerogel), die beiden anderen Teile nach einem Austausch des Syntheselösungsmittels gegen Ethanol ebenfalls mit Umluft getrocknet (unterer Teil; Xerogel, EtOH-getauscht) bzw. mit überkritischem CO_2 getrocknet (mittlerer Teil; Aerogel).

In **Abbildung 96** lässt sich bereits erkennen, dass die Behandlung vor der Trocknung bzw. die Art der Trocknung einen großen Einfluss auf die makroskopischen Maße und die Farbe des resultierenden Materials hat. Die hier gezeigten Monolithen wurden nach der Polymerisation in drei Teile zerteilt und unterschiedlich getrocknet. Während der obere Teil regulär in einem Umluftofen bei 60°C getrocknet wurde, um ein Xerogel zu erzeugen, wurde vor der Trocknung des unteren Teils das Syntheselösungsmittel in diesem durch Ethanol ausgetauscht. Der Austausch des Wassers aus der Syntheselösung reduziert die Kapillarkräfte während des Trocknungsprozesses, was die Schrumpfung reduziert. Um eine Schrumpfung durch Kapillarkräfte auf ein Minimum zu reduzieren, wurde der mittlere Teil der Monolithen nach einem Lösungsmittelaustausch mit absolutem Ethanol mit überkritischem CO_2 getrocknet.

Die Durchmesser der Monolithen hängen hierbei nicht nur von dem Ethanolanteil, sondern auch von der Art der Trocknung ab. Im Allgemeinen lässt sich sagen, je geringer die Kapillarkräfte bei der Trocknung sind, desto geringer fällt die Schrumpfung des Materials aus. In **Abbildung 97** ist dies graphisch anhand des Monolithdurchmessers dargestellt. Hier zeigt es sich jedoch, dass bei

hohen Ethanol-Anteilen, d. h. bei kleinen Porendurchmessern, leichte Abweichungen bei dem Ethanol-ausgetauschten Xerogel auftreten.

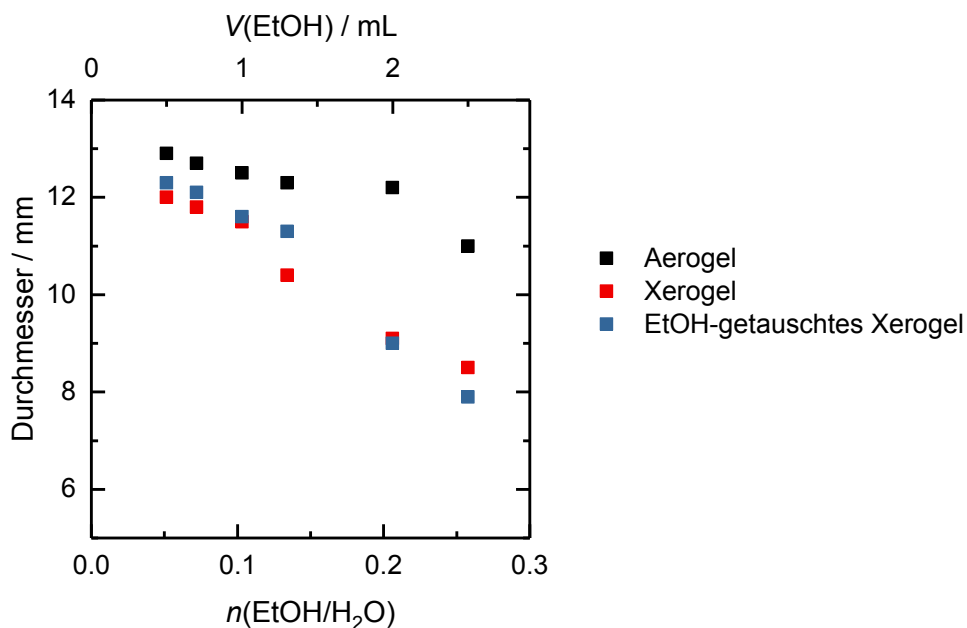


Abbildung 97: Vergleich der Monolithdurchmesser in Abhängigkeit von der Trocknungsart und dem Ethanolanteil.

Dass auch bei einer Trocknung mit überkritischem CO_2 eine Schrumpfung des Materials, ausgehend von dem Durchmesser des Synthesgefäßes von 14.8 mm, um mindestens 13 % auftritt, liegt an der geringen verbliebenen Oberflächenspannung. Diese sorgt, gerade bei kleinen Poren oder wenn die Materialdichte bzw. -stabilität gering ist, für eine Schrumpfung des Materials.^[310]

Die Farben der Materialien folgen, unabhängig der verwendeten Trocknungsmethode und erneut mit Ausnahme von PPM-2.00-0.50, einem Trend von hell- zu dunkelbraun in Abhängigkeit vom Ethanolanteil. Auch scheint das Ausmaß der Schrumpfung einen Einfluss zu haben. Die Aerogele, welche deutlich weniger stark geschrumpft sind, weisen auch eine deutlich hellere Färbung auf. Dies passt zu den bisherigen Ergebnissen, welche zeigen, dass die Farbe von der Porengröße bzw. der Porenwandstärke und von der Struktur des Materials abhängt (vgl. **Kapitel 4.4.1**).

Beim Vergleich der REM-Aufnahmen der unterschiedlichen Aero- und Xerogele (s. **Abbildung 98**) ist erkennbar, dass die Struktur der Materialien gleich bleibt und somit durch die starke Schrumpfung während der konvektiven Trocknung nicht beeinflusst wird. Eine Verringerung der Porendurchmesser lässt sich anhand der REM-Aufnahmen jedoch nur erahnen. Die etwas stabilere und weniger poröse Struktur des PPM-2.00-0.50 zeigt sich auch bei dem entsprechenden Aerogel, was die nicht in den Trend passende Farbe erklärt.

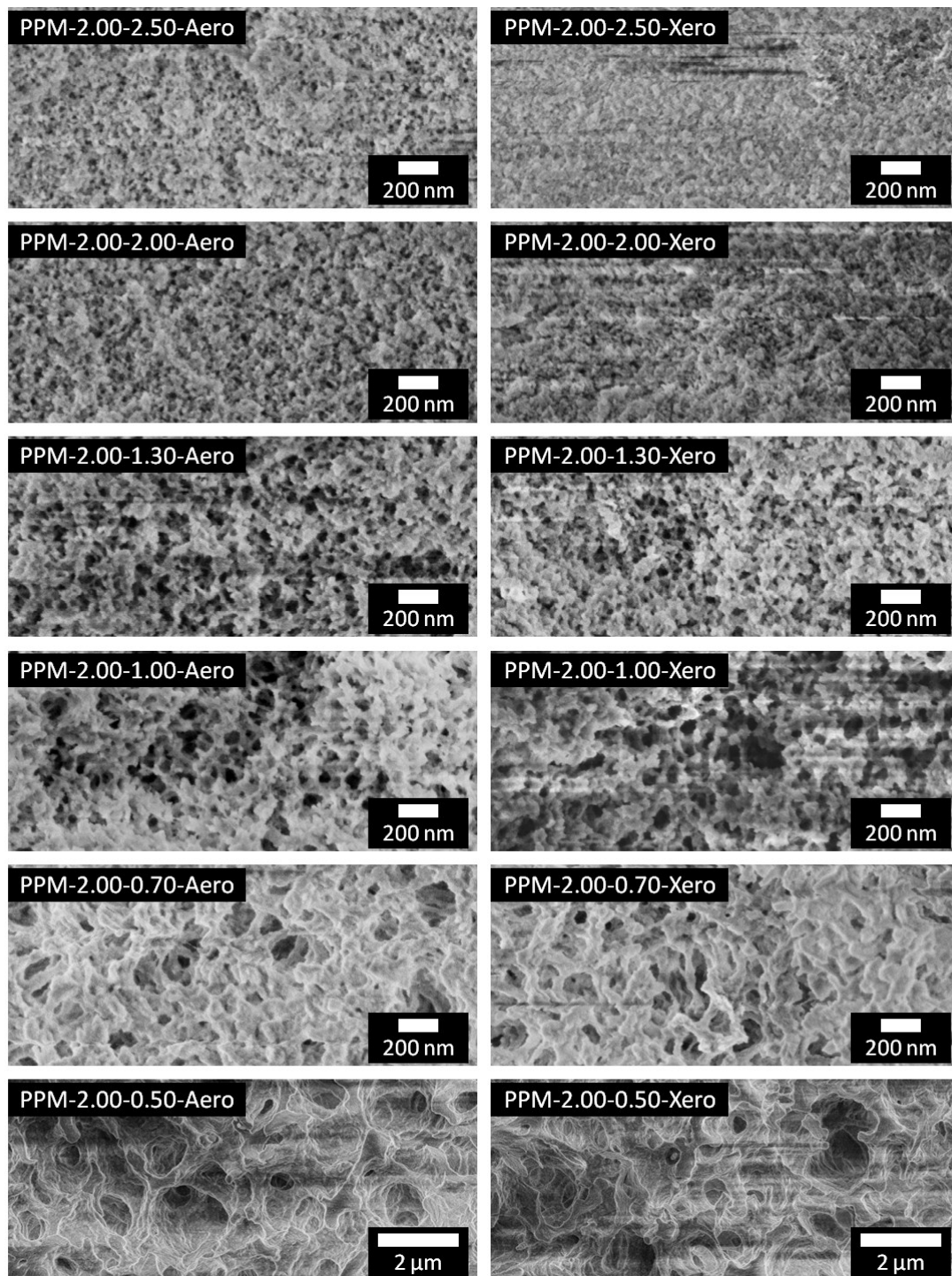


Abbildung 98: REM-Aufnahmen von Aero- und Xerogelen mit unterschiedlichen Ethanolgehalten im Vergleich.

Für eine quantitative Betrachtung des Porensystems wurden die unterschiedlich getrockneten Materialien mittels Stickstoff-Physisorption untersucht. Die Physisorptionsisothermen sind mit den dazugehörigen Porengrößenverteilungen in **Abbildung 99** dargestellt. Bei allen Trocknungsmethoden zeigt sich mit zunehmendem Ethanolanteil der Übergang von einer Typ-II- zu einer Typ-IV(a)-Isotherme mit einer H2(a)-Hysterese. Die Porengrößenverteilungen lassen sich erst ab einem Ethanolanteil von 1.30 mL mit der Stickstoff-Physisorption bestimmen und somit

vergleichen. Die Aerogele zeigen erkennbar größere Porendurchmesser und deutlich größere Porenvolumen als die entsprechenden Xerogele. Um die Unterschiede in den BET-Oberflächen, Porenvolumen und Porendurchmessern besser vergleichen zu können, sind diese in **Abbildung 100** und in **Abbildung 101** in Abhängigkeit vom Ethanol-zu-Wasser-Verhältnis graphisch dargestellt. Für eine bessere Datenbasis sind die Werte der weiteren im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Xerogele ebenfalls eingezeichnet.

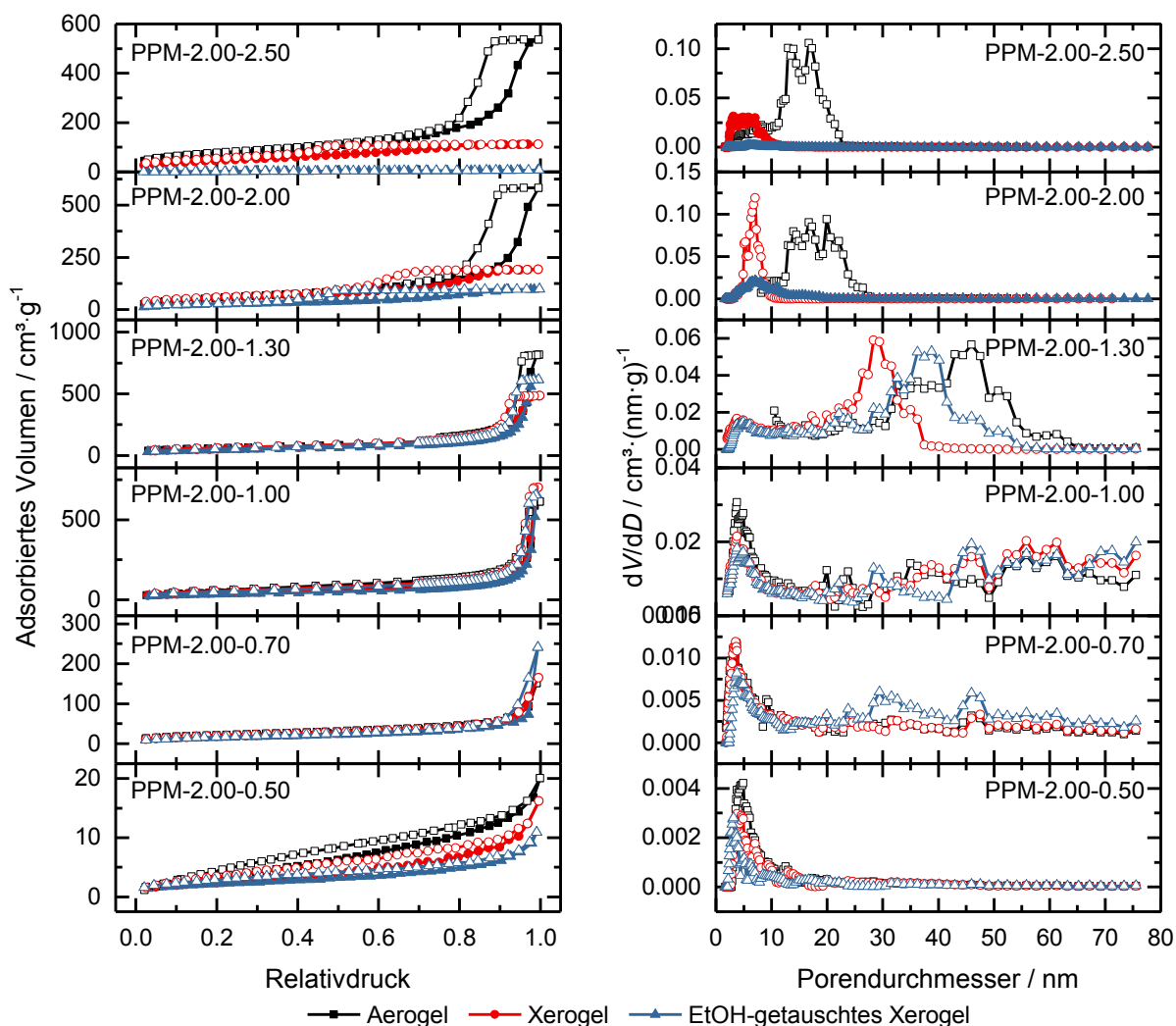


Abbildung 99: Vergleich der Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K, links) und der dazugehörigen Porengrößenverteilungen (rechts) von porösen Monolithen mit unterschiedlichen Ethanolgehalten, dargestellt über unterschiedliche Trocknungsmethoden. Die Porengrößenverteilungen wurden aus der Desorption mit dem DFT-Kernel für zylindrische Poren in Silica-Materialien berechnet.

Wie aus den Physisorptionsisothermen in **Abbildung 99** bereits ersichtlich, zeigen sich nur bei PPM-2.00-2.00 und PPM-2.00-2.50 größere Unterschiede in der BET-Oberfläche zwischen den Trocknungsmethoden. In **Abbildung 100** sind die BET-Oberflächen in Abhängigkeit vom Ethanol-Anteil dargestellt, was die Unterschiede besser verdeutlicht. Abhängig von der verwendeten Trocknungsmethode unterscheiden sich die BET-Oberflächen mit zunehmendem Ethano-

lanteil stärker voneinander. Die Aerogele weisen die größten BET-Oberflächen auf, während ein Lösungsmittelaustausch vor der Trocknung bei hohen Ethanol-Anteilen in niedrigeren BET-Oberflächen resultiert.

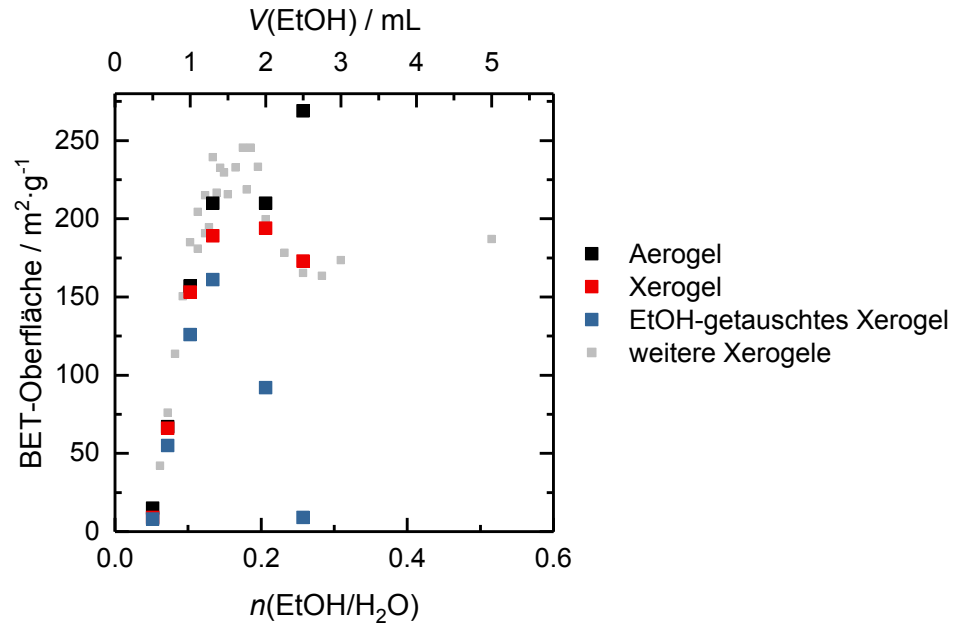


Abbildung 100: Vergleich der BET-Oberflächen der über unterschiedliche Trocknungsmethoden hergestellten PPMs in Abhängigkeit vom Ethanolgehalt. Die Daten weiterer Xerogele sind für eine bessere Datenbasis ebenfalls eingezeichnet.

Für eine Betrachtung des mittleren Porendurchmessers und des Porenvolumens liefern nur die Materialien mit Ethanolanteil von mehr als 1.3 mL verwertbare Daten. Diese sind in **Abbildung 101** graphisch dargestellt und zeigen ebenfalls deutlich den größeren mittleren Porendurchmesser sowie das größere Porenvolumen bei den Aerogelen.

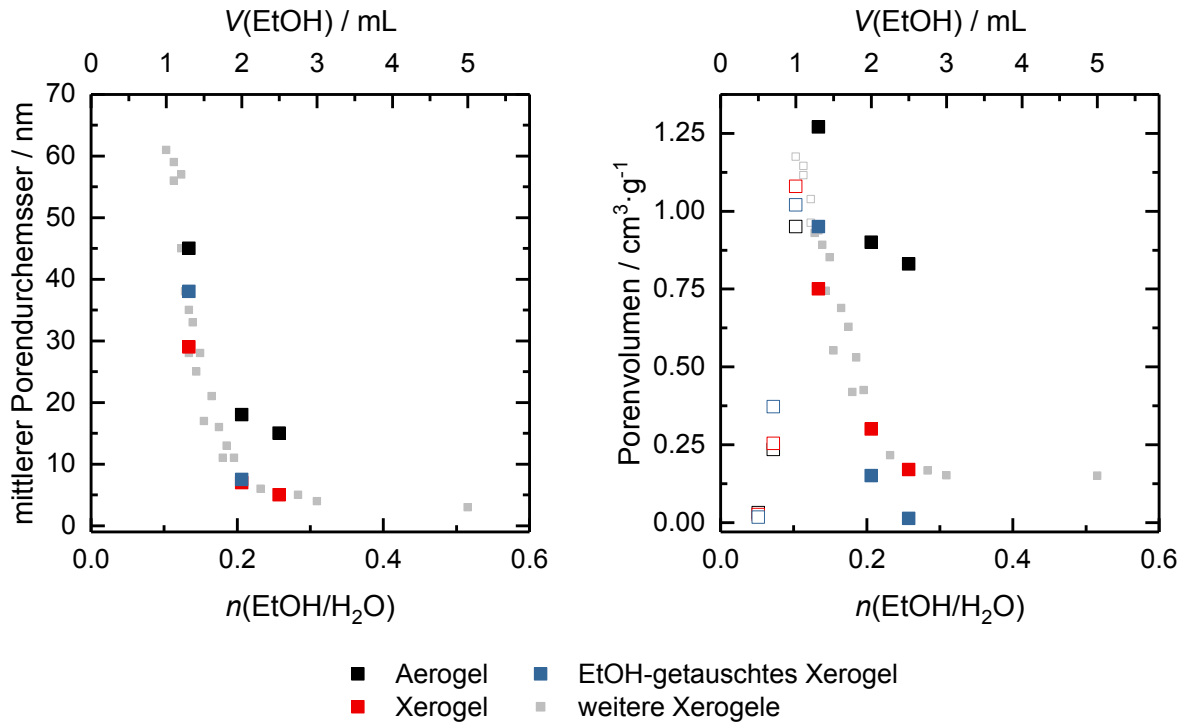


Abbildung 101: Vergleich der mittleren Porendurchmesser (links) sowie der Porenvolumen (rechts) der über unterschiedliche Trocknungsmethoden hergestellten PPMs in Abhängigkeit vom Ethanolgehalt. Die offenen Symbole im rechten Diagramm stehen für Messungen, bei denen die Adsorption eventuell kein Plateau erreicht, wodurch die Porenvolumen eventuell nicht korrekt wiedergegeben werden können.

Eine verglichen mit den entsprechenden Xerogelen größere BET-Oberfläche, ein größerer mittlerer Porendurchmesser und ein größeres Porenvolumen der Aerogele war auf Grund der stark verminderten Schrumpfung des Materials zu erwarten. Die genauen Werte der Physisorptionsmessungen der verschiedenen Materialien sind in **Tabelle 17** aufgelistet. Die Werte für die Ethanol-ausgetauschten Materialien fallen jedoch ungewöhnlicherweise geringer aus als die der entsprechenden unausgetauschten Xerogele. Dies deutet auf eine nicht vollständige Polymerisation hin, sodass das Polymer sich bei dem Lösungsmittelaustausch durch Auswaschen von nicht gebundenen Mono- bzw. Oligomeren verändert. Dies reduziert die Stabilität und Teile des Porensystems kollabieren, wodurch die Porosität reduziert wird. Basisch katalysierte RF-Gele werden daher häufig vor einem Lösungsmittelaustausch mit einer verdünnten Säure behandelt, um die Polykondensation zu beenden und die Quervernetzung zu erhöhen.^[311–313]

Bei einer unterkritischen Trocknung (ohne Lösungsmittelaustausch) im Umluftofen bei 60 °C dauert es ca. 10 Tage, bis eine vollständige Trocknung der Xerogele erreicht ist. Die überkritische Trocknung ist ebenfalls zeitintensiv und kann auf Grund der limitierenden Größe der Autoklaven nicht im größeren Maßstab angewendet werden. Auch wenn mittels überkritischer Trocknung insbesondere bei Materialien mit kleinen Mesoporen deutlich höhere BET-Oberflächen und Po-

renvolumen erzielt werden können, so ist auf Grund der limitierten Ansatzgröße die konventionelle Trocknung vorzuziehen.

Tabelle 17: Ergebnisse der Physisorptionsmessungen der über unterschiedliche Trocknungsmethoden hergestellten PPMs in Abhängigkeit vom Ethanolgehalt. Porenvolumen von Materialien, bei denen eventuell kein Plateau in der Physisorptionsisotherme erreicht wurde, sind mit * gekennzeichnet.

Ethanolgehalt / PPM-2.00-	BET-Oberfläche / $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$			Porenvolumen / $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$			mittlerer Poren- durchmesser / nm		
	Aero	Xero	Xero- EtOH	Aero	Xero	Xero- EtOH	Aero	Xero	Xero- EtOH
0.50	15	9	8	0.03*	0.03*	0.02*	n.b.	n.b.	n.b.
0.70	67	66	55	0.23*	0.25*	0.37*	n.b.	n.b.	n.b.
1.00	157	153	129	0.95*	1.08*	1.02*	n.b.	n.b.	n.b.
1.30	208	189	161	1.27	0.75	0.95	45	29	38.
2.00	210	194	92	0.90	0.30	0.15	18	7	8
2.50	269	173	9	0.83	0.17	0.01	15	5	n.b.

In **Abbildung 102** sind noch einmal die Ergebnisse der Physisorptionsmessungen aller hergestellten PPM-2.00-y-Xerogele in Abhängigkeit vom Ethanolanteil der Reaktionslösung dargestellt, wobei die Daten abhängig von der Charge, in der sie hergestellt wurden, eingefärbt sind. Fehlerbalken sind nicht eingezeichnet, da sie für das Ethanol-zu-Wasser-Verhältnis innerhalb der Symbolbreite liegen. Erkennbar ist, dass die Werte der in Schwarz dargestellten Charge etwas unter der in Gelb dargestellten liegen. Die größten Unterschiede zwischen den Chargen bezüglich der BET-Oberfläche ($189 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ zu $239 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) und des Porenvolumens ($0.75 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ zu $0.94 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$) treten bei PPM-2.00-1.30 auf. Die größte Differenz beim mittleren Porendurchmesser zeigt PPM-2.00-1.20 mit einem Unterschied von 45 nm zu 57 nm in Abhängigkeit von der Charge. Dies zeigt sehr deutlich, dass die Trocknung mit der einhergehenden Veränderung des Materials einen nicht unerheblichen Einfluss auf das resultierende Material hat. Für reproduzierbare Ergebnisse ist somit eine einheitliche und langsame Trocknung der Materialien nötig. Bei einer zu schnellen Trocknung der Materialien im Umluftofen, z. B. durch Entfernen des Synthesgefäßes, neigen die Monolithe zu Rissbildung.

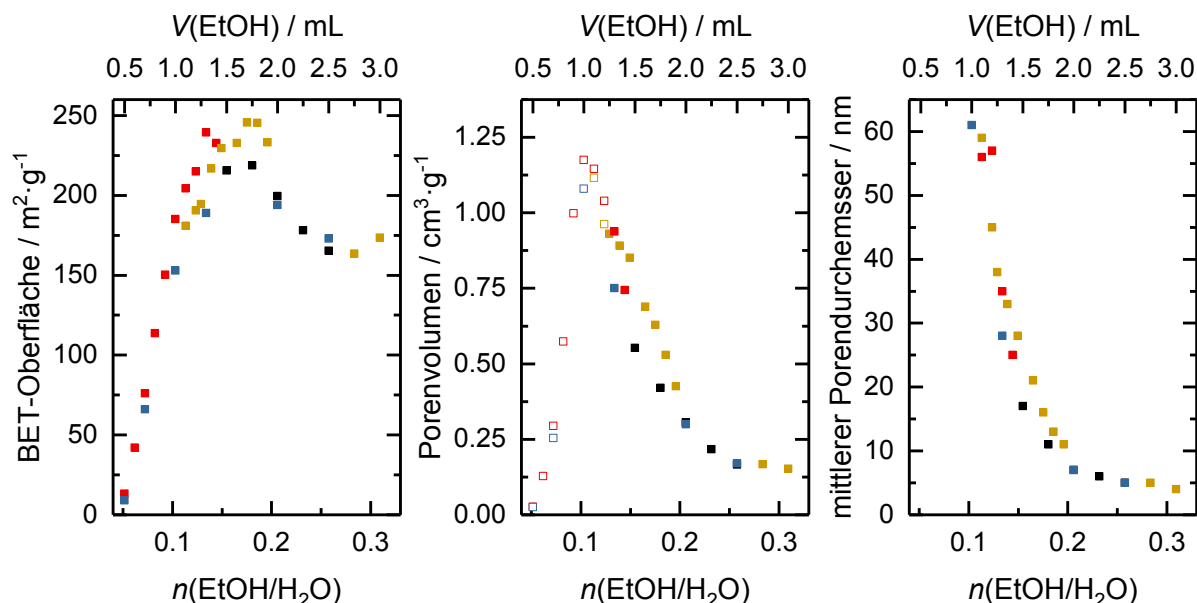


Abbildung 102: Vergleich der Reproduzierbarkeit der Synthese anhand der BET-Oberflächen (links), des Porenvolumens (Mitte) und des mittleren Porendurchmessers (rechts). Die unterschiedlichen Chargen sind farblich unterschiedlich gekennzeichnet. Der Fehler bei dem Ethanol-zu-Wasser-Verhältnis liegt innerhalb der Symbolbreite.

Wie bereits erwähnt ist die konvektive Trocknung im Umluftofen die wirtschaftlichste Variante. Für weitere Untersuchungen sind zum Teil jedoch auch die Abmessungen der entstandenen Monolithe relevant, sodass neben den intrinsischen Charakteristika auch die Schrumpfung während des Trocknungsprozesses bei der Auswahl der notwendigen Reaktionslösungszusammensetzung von Bedeutung ist.

Die hier vorgestellten Materialien wurden u.a. für eine elektrochemische Untersuchung hergestellt. Um diese Materialien jedoch korrekt elektrochemisch untersuchen zu können, ist ein Monolithdurchmesser von mindestens 9 mm, um die Elektrode vollständig zu bedecken, und maximal 11 mm, damit die Probe noch in die Messzelle passt, erforderlich. Bei zu großen Monolithdurchmessern müssen diese mechanisch bearbeitet werden, wodurch sie häufig platzen.

Für die Auswahl der richtigen Reaktionslösungszusammensetzung, um Monolithe für spätere Messungen herstellen zu können, sind in **Abbildung 103** die Durchmesser farblich in einem ternären Diagramm in Abhängigkeit der Reaktionslösungszusammensetzung eingezeichnet. Die für diese Arbeit relevanten Durchmesser von 9 mm und 11 mm sind mit roten Linien markiert. Hierbei zeigt sich erneut, dass die Monolithdurchmesser von großen zu kleinen Porendurchmessern und von hohen zu niedrigen Resorcin-Anteilen abnehmen.

Bei den vielversprechendsten Materialien handelt es sich um PPM-2.00- γ . Die Monolithe PPM-2.00-1.10 bis PPM-2.00-1.90 decken Porendurchmesser von 60 nm bis 10 nm ab, haben die nöti-

gen Durchmesser und besitzen durch einen Formaldehyd-Überschuss (Formaldehyd-zu-Resorcin-Verhältnis 2.2) die nötige Quervernetzung der Resorcinringe.

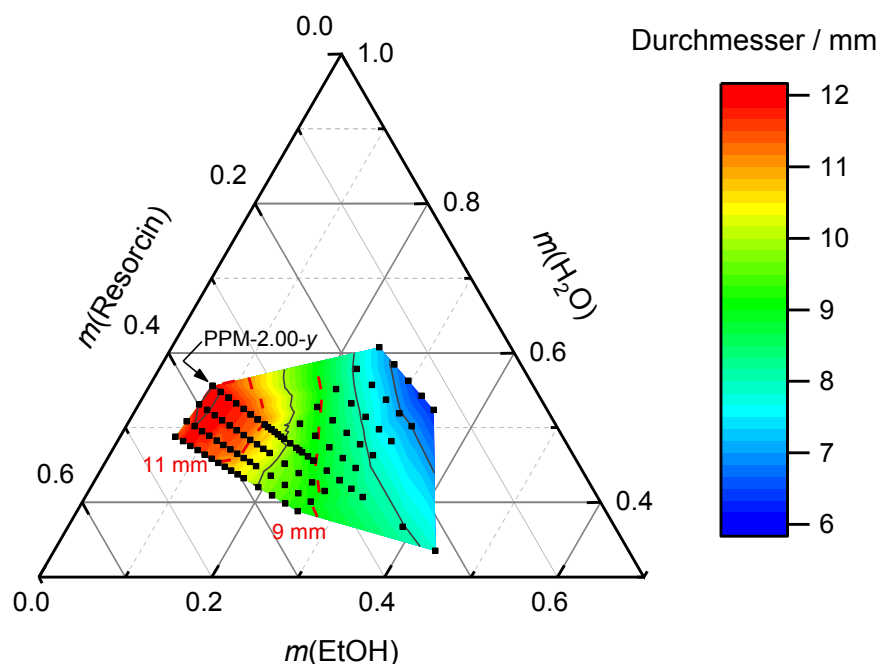


Abbildung 103: Darstellung der erhaltenen Monolithdurchmesser in Abhängigkeit von den eingesetzten Verhältnissen von Resorcin zu Ethanol nach einer Trocknung bei 60 °C im Umluftofen bei einem Synthesgefäßdurchmesser von 14.8 mm. Die Konturlinien haben einen Abstand von 1 mm.

4.4.3 Thermische Stabilität von porösen RF-Harzen

Die thermische Stabilität der hergestellten Polymere wurde anhand der Monolithe mit einem Resorcin-Anteil von 2.00 g (PPM-2.00-y) untersucht. Es zeigte sich hierbei ein Unterschied in der thermischen Stabilität zwischen den unterschiedlichen Materialien von über 160 K. Daher wurden weitere Messungen durchgeführt, um dieses Phänomen zu ergründen, welches in der Literatur noch nicht ausführlich beschrieben wurde. Zwar haben Kinnertová und Slovák in ihren Messungen einen ähnlichen Effekt bei einem mesoporösen Material mit Flaschenhalssporen beobachtet und Diffusionsprobleme als möglichen Grund genannt, dieses Phänomen jedoch nicht näher untersucht.^[314] Die in diesem Kapitel gezeigten Daten wurden bereits veröffentlicht.^[315]

In **Abbildung 104** sind die Ergebnisse der Thermogravimetriemessungen von PPM-2.00-0.70 bis PPM-2.00-5.00 gezeigt, welche mit einer Heizrate von 5 K·min⁻¹ an Luft gemessen wurden. Alle Materialien sind hierbei bis mindestens 250 °C stabil, bevor ein stärkerer Masseverlust auftritt. Während die Kurvenverläufe der Materialien mit einem Ethanol-Anteil von 1.60 mL und weniger beinahe deckungsgleich verlaufen, zeigt sich bereits bei PPM-2.00-1.70 eine Abweichung in der Verbrennungsgeschwindigkeit, d. h. in der Steigung der Kurve, und ab PPM-2.00-1.75

verschiebt sich auch der Beginn der Verbrennung zu höheren Temperaturen. Bei Materialien mit höheren Ethanol-Anteilen ist außerdem eine zweistufige Verbrennung erkennbar.

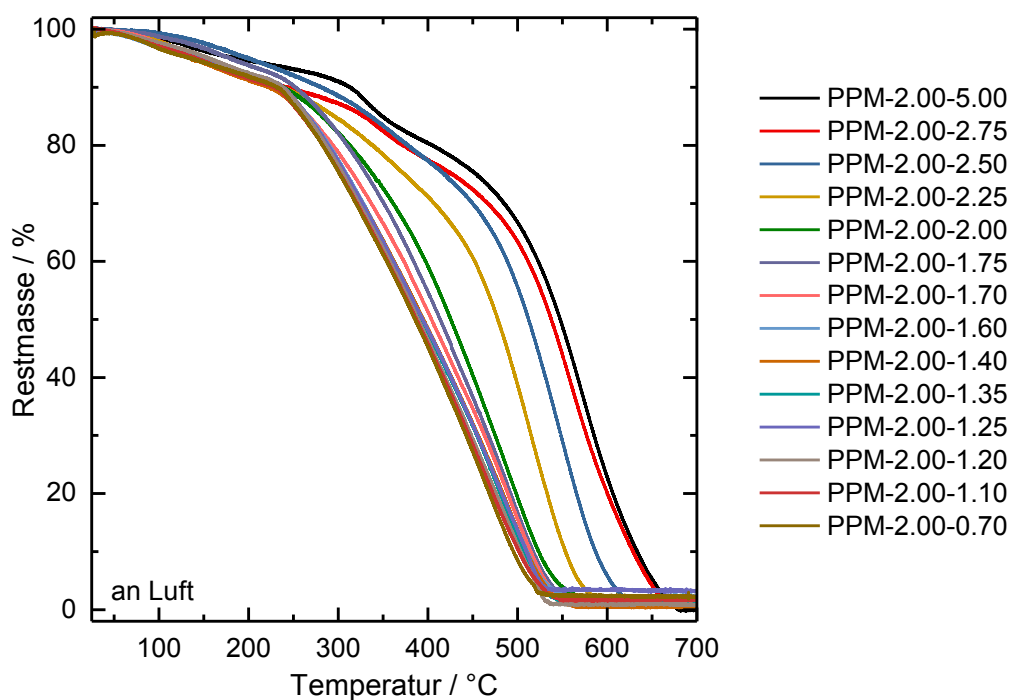


Abbildung 104: Thermogravimetriemessungen der verschiedenen PPM-2.00- γ -Proben an Luft mit einer Heizrate von 5 K/min. Die unterschiedlichen Restmassen sind auf Messungenauigkeiten wie Wägefehler und Fehler bei der Auftriebskorrektur zurückzuführen.

Um den Trend der Verbrennungstemperaturverschiebung besser darzustellen, wurden in **Abbildung 105** die Temperaturen bei einem Masseverlust von 50 % ($T_{50\%}$) in Abhängigkeit vom mittleren Porendurchmesser der einzelnen Materialien dargestellt. Deutlich erkennbar ist hier der beinahe exponentielle Anstieg des $T_{50\%}$ mit abnehmendem Porendurchmesser. Der Unterschied zwischen den Extremen PPM-2.00-5.00 und PPM-2.00-0.70 beträgt hierbei 162 K.

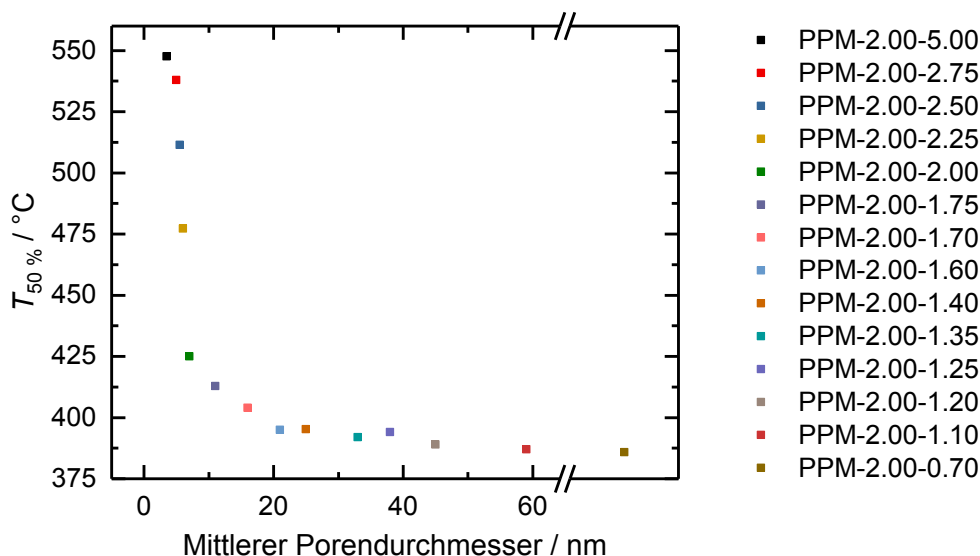


Abbildung 105: Abhängigkeit der Verbrennungstemperatur vom mittleren Porendurchmesser, dargestellt durch die Temperatur bei 50 % Gewichtsverlust. Der mittlere Porendurchmesser des makroporösen PPM-2.00-0.70 konnte nicht mittels Physisorptionsmessungen bestimmt werden, weshalb die Achse unterbrochen dargestellt ist.

Für ein näheres Verständnis der Prozesse während der Verbrennung der Materialien wurden die Emissionsgase zweier Analysen mittels gekoppelter Massen- sowie Infrarotspektrometrie untersucht. Hierzu wurden die Materialien PPM-2.00-2.75 (ca. 5 nm Porendurchmesser) und PPM-2.00-1.60 (ca. 21 nm Porendurchmesser) ausgewählt, da diese neben einer großen Differenz in $T_{50\%}$ auch unterschiedliche Verläufe zeigen. Die Thermogravimetriemessungen und eine Auswahl an $m/\tilde{\nu}$ -Signalen dieser Messungen sind in **Abbildung 106** gezeigt. Die unterschiedlichen Verbrennungsverläufe sind hier deutlich sichtbar. Während PPM-2.00-1.60 zwei Stufen aufweist, sind bei PPM-2.00-2.75 deutlich drei erkennbar.

Die Messungen erfolgten erneut mit einer Heizrate von $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, jedoch in synthetischer Luft ($\text{Ar} : \text{O}_2 = 80 : 20$), damit die Signale des Stickstoffs ($m/\tilde{\nu} = 14$ bzw. 28) nicht die anderer Emissionsgase wie z. B. CO ($m/\tilde{\nu} = 28$) überlagert. Die in der **Abbildung 106** dargestellten $m/\tilde{\nu}$ -Verhältnisse von 18, 29, 44 und 45 zeigen das Freiwerden der wichtigsten Emissionsgase Wasser, Formaldehyd, Kohlenstoffdioxid und Ethanol. Die gezeigten Multiplikationsfaktoren beziehen sich hierbei auf die maximale Intensität des stärksten Signals, in diesem Fall $m/\tilde{\nu} = 44$ von PPM-2.00-1.60

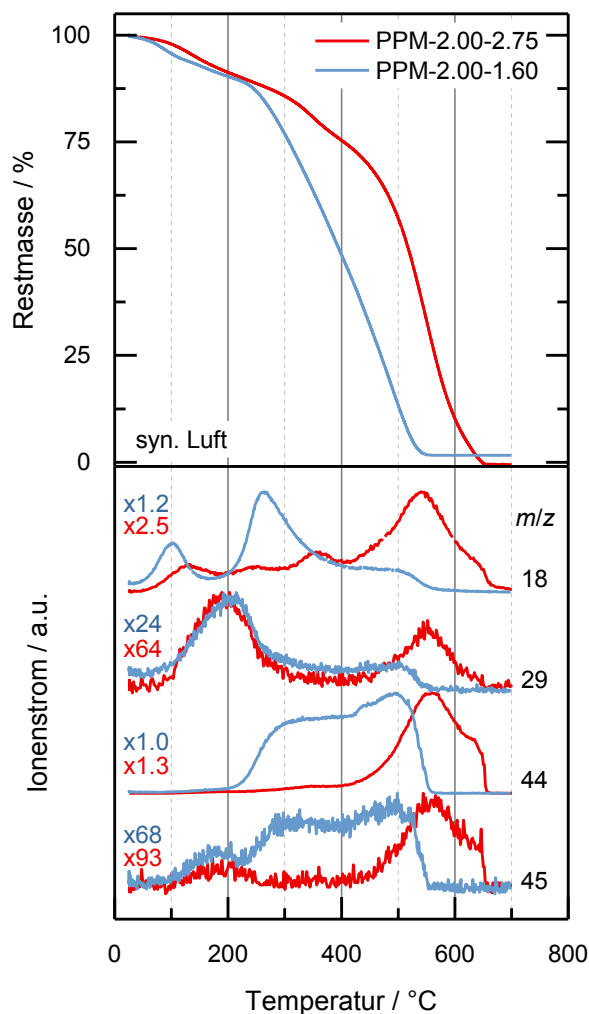


Abbildung 106: Thermoanalyse von zwei ausgewählten Proben mit 5 nm (PPM-2.00-2.75) bzw. 21 nm (PPM-2.00-1.60) mittlerem Porendurchmesser in Ar/O₂ (80/20) mit einer Heizrate von 5 K/min. Die unterschiedlichen Restmassen sind auf Messungenauigkeiten wie Wägefehler und Fehler bei der Auftriebskorrektur zurückzuführen.

Bei der Betrachtung der Ionenstromsignale wird deutlich, dass auch der auf den ersten Blick zweiteilige Verlauf von PPM-2.00-1.60 aus drei Abschnitten besteht und bei PPM-2.00-2.75 lassen sich beim Signal von m/z 18 (Wasser) sogar vier Bereiche erkennen. Als erstes wird bei beiden Materialien unterhalb von 200 °C oberflächlich adsorbiertes Wasser frei. Auf Grund der größeren Poren, d. h. eines geringeren Adsorptionspotentials, tritt dies bei PPM-2.00-1.60 bereits bei einer etwas geringeren Temperatur von ca. 100 °C auf als bei PPM-2.00-2.75 (ca. 130 °C). Anschließend wird von ca. 100 °C bis 300 °C Formaldehyd (m/z = 29, CHO⁺-Fragment) und Ethanol (m/z = 45, C₂H₅O⁺-Fragment) freigesetzt. Da die Signale von m/z = 29 bzw. 45 häufig von ¹³CO bzw. ¹³CO₂ überlagert sind, wurde die Anwesenheit von Formaldehyd und Ethanol zusätzlich durch ein gekoppeltes IR-Spektrometer verifiziert (s. **Abbildung 107** IR-Spektrum von PPM-2.00.2.75 bei 150 °C). Formaldehyd und Ethanol stammt in diesem Temperaturbereich zum einen aus der Freisetzung von in den Porenwänden eingeschlossenem Edukt bzw. Lösungsmittel,

was durch ein Aufbrechen und Schrumpfen der Porenwände begünstigt wird.^[305] Zum anderen tritt bei diesen Temperaturen eine Umwandlung der Methyletherbrücken in Methylbrücken auf, was ebenfalls Formaldehyd freisetzt.^[20]

Tabelle 18: Zusammenfassung der Masseverluste und Hauptfragmente der Thermoanalysen von PPM-2.00-2.75 und PPM-2.00-1.60 in Ar/O₂ (80/20) mit einer Heizrate von 5 K/min. Die Messungen sind grafisch in **Abbildung 106** dargestellt. Die Hauptfragmente in Klammern stehen für Fragmente, die ihr Maximum zwischen zwei Temperatursegmenten haben.

Temp.-Bereich	PPM-2.00-2.75		PPM-2.00-1.60	
	Masseverlust	m/z	Masseverlust	m/z
30 – 180 °C	7.6 %	18, (29), 45	8.7 %	18, (29), 45
180 – 290 °C	6.0 %	18, (29)	42.7 %	18, (29), 44, 45
290 – 400 °C	11.0 %	18, 44		
400 – 700 °C	76.1 %	18, 29, 44, 45	47.0 %	18, 29, 44, 45

Anschließend beginnt die mehrstufige Verbrennung des Materials. Bei PPM-2.00-1.60 (21 nm Porendurchmesser) treten bei Wasser und Kohlenstoffdioxid ($m/z = 18$ bzw. 44) jeweils zwei Maxima auf, während bei PPM-2.00-2.75 (5 nm Porendurchmesser) drei Maxima oberhalb von 200 °C für Wasser erkennbar sind. Auch die Intensitäten der Maxima unterscheiden sich. So sind die Maxima von Kohlenstoffdioxid für PPM-2.00-1.60 annähernd gleich intensiv. Das erste Maximum des Kohlenstoffdioxid-Signals von PPM-2.00-2.75 bei 350 °C ist nur bei starker Vergrößerung erkennbar, da das zweite Maximum deutlich intensiver ist. Bei dem Wasser-Signalen ist es bei PPM-2.00-1.60 das erste Maximum, welches deutlich intensiver ist als die anderen, während es bei PPM-2.00-2.75 das letzte Maximum ist.

Die Masseverluste und Hauptfragmente der unterschiedlichen Temperatur-Segmente sind in **Tabelle 18** noch einmal aufgelistet.

Die bei $m/z = 29$ und 45 auftretenden Signale sind auf die bereits erwähnte Überlagerung durch ¹³CO und ¹³CO₂ zurückzuführen. Ein Abgleich mit den IR-Spektren von PPM-2.00-2.75 bei 350 °C bzw. 530 °C (s. **Abbildung 107**) zeigt keine Anwesenheit von Formaldehyd oder Ethanol in diesen Temperaturbereichen. Weiterhin lässt sich anhand der IR-Spektren freigesetztes Methan nachweisen, was sich aufgrund seiner sehr leichten Fragmente ($m/z = 12$ –15) nicht eindeutig durch die alleinige Nutzung eines Massenspektrometers nachweisen lässt.

Ohne eine direkte Untersuchung des Materials während der Zersetzung lässt sich zwar kein Mechanismus postulieren, doch lassen die unterschiedlichen Maxima während der Verbrennung

vermuten, dass z. B. funktionelle Gruppen oder andere labile Teile des Polymers wie Etherbrücken sich als Erstes zersetzen. Dies wurde für die thermische Zersetzung von Phenol-Formaldehyd-Harz unter Schutzgas (Carbonisierung) auch bereits gezeigt.^[316,317]

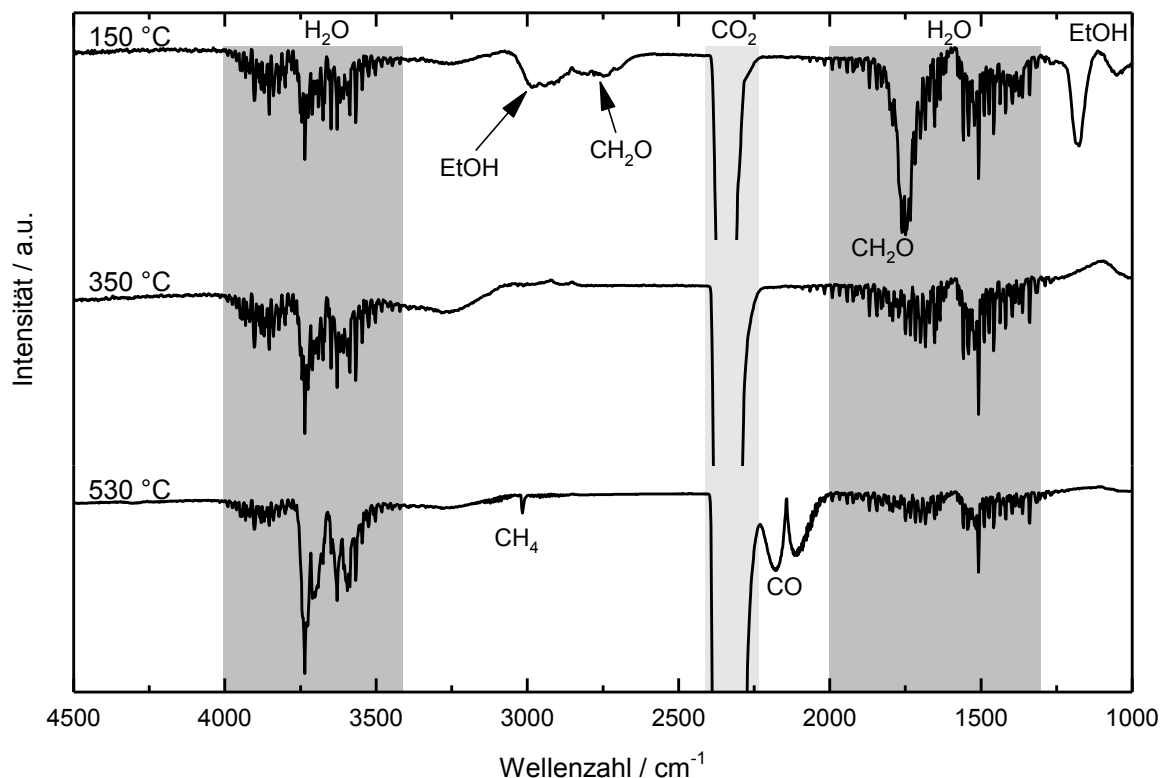


Abbildung 107: IR-Spektren der Verbrennungsgase von PPM-2.00-2.75 bei 150 °C, 350 °C und 530 °C (von oben nach unten).

Die unterschiedliche Anzahl an Maxima in den Ionenströmen von Wasser ($m/z = 18$) und auch die unterschiedlichen Intensitäten der Maxima in den Ionenströmen von Wasser und Kohlenstoffdioxid ($m/z = 18$ bzw. 44) beruhen auf den unterschiedlichen Verbrennungsgeschwindigkeiten. So können sich zum einen bei der anfänglich schnelleren Verbrennung von PPM-2.00-1.60 bei ca. 200–400 °C die Maxima überlagern und zum anderen sind diese bei einer schnellen Verbrennung höher, was bei PPM-2.00-2.75 zu einem sehr hohen Maximum bei 550 °C führt.

Dass dieses Phänomen von der Porengröße abhängig ist, zeigt sich nicht nur durch die reproduzierbaren Messungen und den deutlichen Trend bei der Auftragung von $T_{50\%}$ in Abhängigkeit von der Porengröße, sondern auch durch die in **Kapitel 4.4.1** am Beispiel von PPM-2.00-0.70 und PPM-2.00-2.00 gezeigten ^{13}C -CP-MAS-NMR Messungen (s. **Abbildung 85**). Diese belegen, dass der chemische Aufbau der Materialien unabhängig von der Porengröße ist, was eigentlich eine gleiche thermische Stabilität erwarten lassen würde.

Auch andere relevant erscheinende Variablen scheinen keinen Einfluss auf die Verbrennungstemperatur zu haben. So nimmt zum Beispiel die Porenwandstärke mit steigendem Porendurchmesser ebenfalls zu (vgl. REM-Aufnahmen in **Abbildung 86**). Bei einer stärkeren Porenwand wäre jedoch eine langsamere Verbrennung des Materials zu erwarten, da ein kompakteres Material verbrannt wird. Auch die BET-Oberfläche, welche bei ca. 20 nm Porendurchmesser ein Maximum erreicht, oder das Porenvolumen scheinen nicht relevant zu sein. Selbst bei einem großen Porenvolumen von $1.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ sind in dem Porensystem nur 0.02 % des Sauerstoffs vorhanden, welcher für eine vollständige Verbrennung des Materials nötig ist, welches nach der Elementaranalyse aus höchstens 62 % C, 5 % H und mindestens 31 % O besteht.

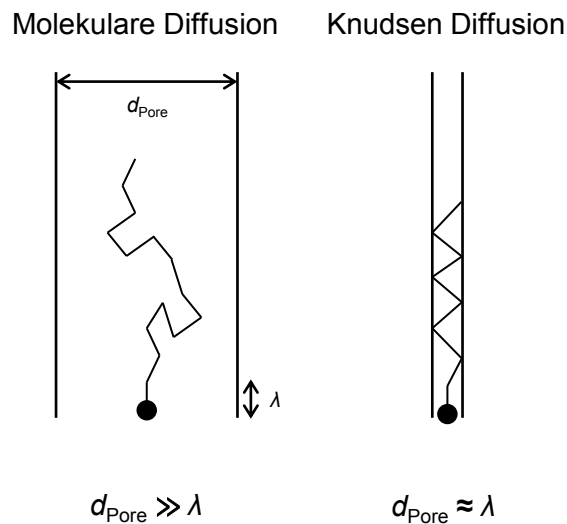


Abbildung 108: Schema der molekularen Diffusion (links) sowie der Knudsen-Diffusion (rechts) in Porensystemen. Dass gerade der Porendurchmesser der relevante Faktor ist, erklärt sich bei der Betrachtung der möglichen Diffusionsmechanismen in einem Porensystem. Wenn der Porendurchmesser d_{Pore} viel größer ist als die mittlere freie Weglänge λ , kann molekulare Diffusion auftreten. Hierbei kollidieren die Moleküle hauptsächlich miteinander (s. **Abbildung 108** links). Wenn der Porendurchmesser jedoch in der Größenordnung der mittleren freien Weglänge der Moleküle ist, dann tritt Knudsen-Diffusion auf (s. **Abbildung 108** rechts). Hierbei kollidieren die Moleküle häufiger mit den Porenwänden als untereinander. Jede Kollision mit einer Porenwand bedeutet eine kurze Adsorption an dieser, wobei die anschließende Desorption unabhängig von der Richtung der Adsorption ist und dem lambertschen Kosinusetz folgt.^[318,319] Ab welchem Porendurchmesser dies erfolgt, lässt sich über die Knudsen-Zahl Kn abschätzen. Für $Kn \geq 10$ kann von einer reinen Diffusion ausgegangen werden. Die Knudsen-Zahl lässt sich wie folgt aus der mittleren freien Weglänge λ und dem Porendurchmesser d_{Pore} berechnen:

$$Kn = \frac{\lambda}{d_{\text{Pore}}} \quad \text{mit } \lambda = \frac{RT}{\sqrt{2} \pi d_{\text{Gas}}^2 N_A p}, \quad (24)$$

wobei die mittlere freie Weglänge von der Temperatur T , dem Druck p und dem Durchmesser des betrachteten Gasmoleküls d_{Gas} abhängt. R ist die universelle Gaskonstante und N_A die Avogadro-Konstante. Über diese Gleichung lässt sich nun z. B. für Sauerstoff abschätzen, welcher Diffusionsprozess in Nanoporen auftritt. In **Abbildung 109** (links) ist dies graphisch für drei verschiedene Temperaturen in Abhängigkeit vom Porendurchmesser dargestellt. Es zeigt sich, dass der kritische Wert von $Kn = 10$ abhängig von der Temperatur bei ca. 10–30 nm großen Poren erreicht wird. Dies passt gut zu dem Befund an den in dieser Arbeit vorgestellten Materialien, dass ab einem mittleren Porendurchmesser von 20 nm die Verbrennungstemperatur drastisch zunimmt.

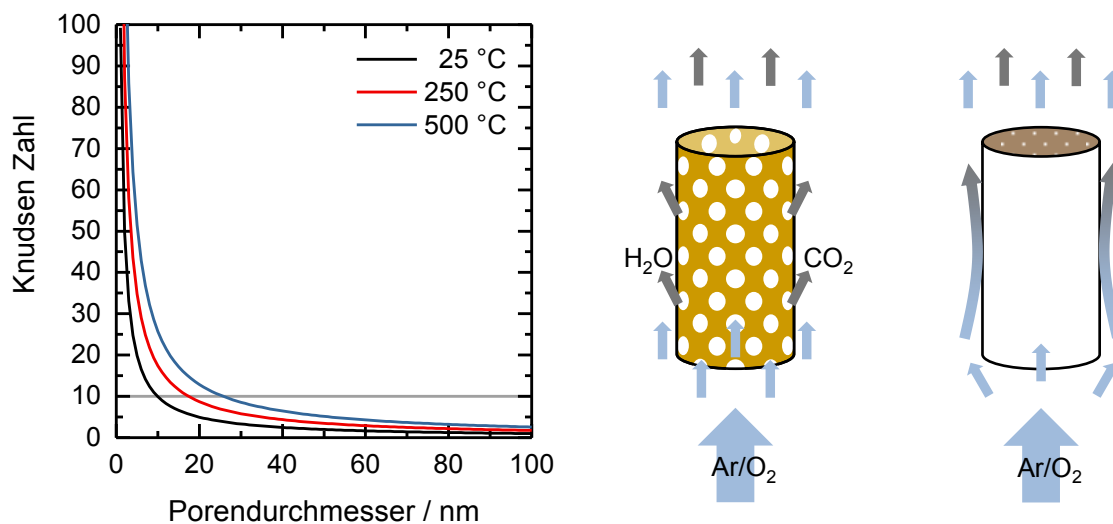


Abbildung 109: Die für O_2 berechnete Knudsen-Zahl bei drei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit vom Porendurchmesser (links) und das Schema eines möglichen Verbrennungsmechanismus (rechts).

Durch diesen diffusionsbedingten Effekt und durch die Tortuosität (Gewundenheit) des Materials wird die effektive Diffusion bei kleinen Porendurchmessern stark reduziert, wodurch der Sauerstoff deutlich langsamer in das poröse Material hinein und die Verbrennungsprodukte deutlich langsamer heraus diffundieren können. Auch können bei so kleinen Porendurchmessern stark adsorbierende Stoffe wie z. B. entstehendes CO_2 die Porendurchmesser noch zusätzlich reduzieren^[320] bzw. die Oberfläche „passivieren“. Somit steht die hohe innere Oberfläche nicht zur Oxidation zur Verfügung, wodurch das Material wie ein vergleichbares, aber unporöses Material von außen nach innen verbrennt. Bei Poren größer ca. 20 nm erfolgt die Diffusion noch schnell ge-

nug, sodass die Oxidation im gesamten Material stattfinden kann, was im Gegenzug die Verbrennung beschleunigt. In **Abbildung 109** (rechts) ist dies schematisch dargestellt.

Zur Überprüfung dieser Hypothese wurden die Materialien PPM-2.00-0.70 (makroporös, d.h. >75 nm), PPM-2.00-2.50 (ca. 6 nm Porendurchmesser) und PPM-2.00-5.00 (ca. 4 nm Porendurchmesser) jeweils in einer Kugelmühle gemahlen und erneut thermogravimetrisch (s. **Abbildung 110**) untersucht. Die Partikelgröße betrug laut REM-Aufnahmen weniger als $20\text{ }\mu\text{m}$. Bei dem makroporösen PPM-2.00-0.70 zeigte sich kein Unterschied ($T_{50\%} = 386\text{ }^{\circ}\text{C}$), während $T_{50\%}$ von PPM-2.00-2.50 von $511\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf $397\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $T_{50\%}$ von PPM-2.00-5.00 von $547\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf $434\text{ }^{\circ}\text{C}$ reduziert wurde. Dieses Absinken der Verbrennungstemperatur weist nach, dass die Partikelgröße zwar einen Einfluss hat. Es ist jedoch weiterhin ein deutlicher Unterschied zwischen den Materialien erkennbar, was zeigt, dass sogar bei sehr kleinen porösen Partikeln die Diffusion ein wichtiger Faktor ist.

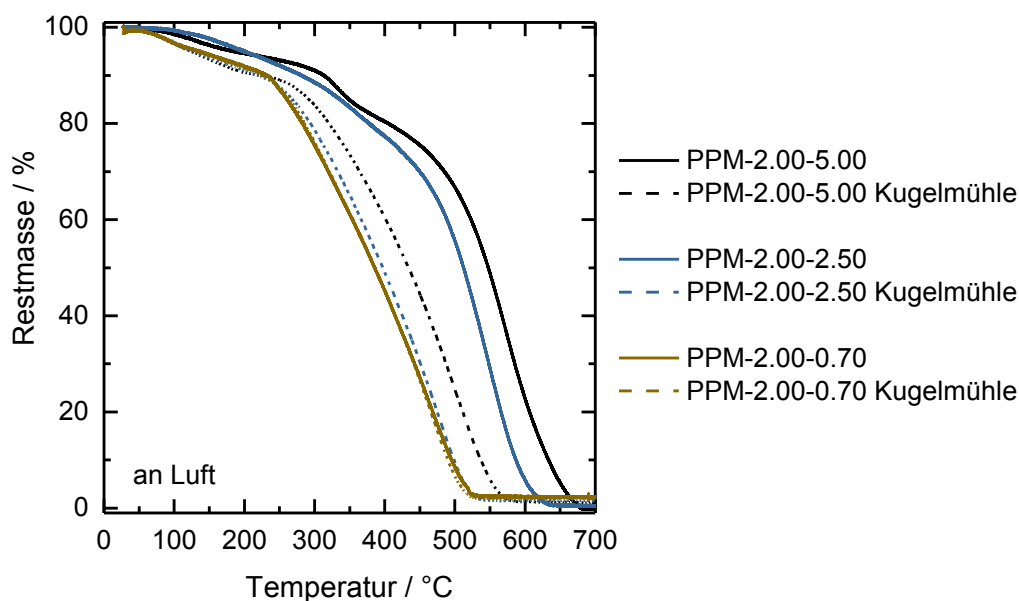


Abbildung 110: Thermogravimetriemessungen ausgewählter PPMs (PPM-2.00-5.00 ca. 4 nm Porendurchmesser, PPM-2.00-2.50 ca. 6 nm Porendurchmesser, PPM-2.00-0.70 >75 nm Porendurchmesser) unter Luft mit einer Heizrate von 5 K/min vor und nach einer Behandlung in der Kugelmühle.

Dies lässt sich zum Beispiel auch bei der Pyrolyse dieser Materialien (s. **Abbildung 111**) beobachten. Der Kurvenverlauf der Restmasse zeigt drei Stufen, wobei in der ersten Stufe des Gewichtsverlusts erneut eine Abhängigkeit der Porengröße zu beobachten ist. Adsorbierte Stoffe und nicht umgesetzte Monomere werden bei großen Porendurchmessern bis $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgegeben, während bei Materialien mit kleineren Porendurchmessern dies erst bei $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgeschlossen ist. Die Temperaturabhängigkeit der nachfolgenden Stufen zeigt keine weitere Abhängigkeit von den Porendurchmessern. Einzig die Restmassen der Materialien nach dem Erhitzen auf $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ wei-

sen abhängig von der Porengröße Unterschiede von bis zu 10 % auf. Ein deutlicher Effekt tritt jedoch erst bei Materialien mit einem mittleren Porendurchmesser von weniger als 7 nm auf. Auch hierbei ist die geringe Diffusion in den kleinen Poren der ausschlaggebende Faktor, da die bei der Pyrolyse entstehenden, ausgasenden Stoffe – insbesondere niedermolekulare aromatische Verbindungen – die Partikel nicht verlassen können. Daher verbleiben sie im Material, was die Restmasse erhöht.

Es konnte somit gezeigt werden, dass bei der Betrachtung der thermischen Stabilität von porösen Materialien mit Porengrößen kleiner als 20 nm die Porengröße nicht außer Acht gelassen werden darf und einen entscheidenden Einfluss auf die Zersetzungstemperatur hat.

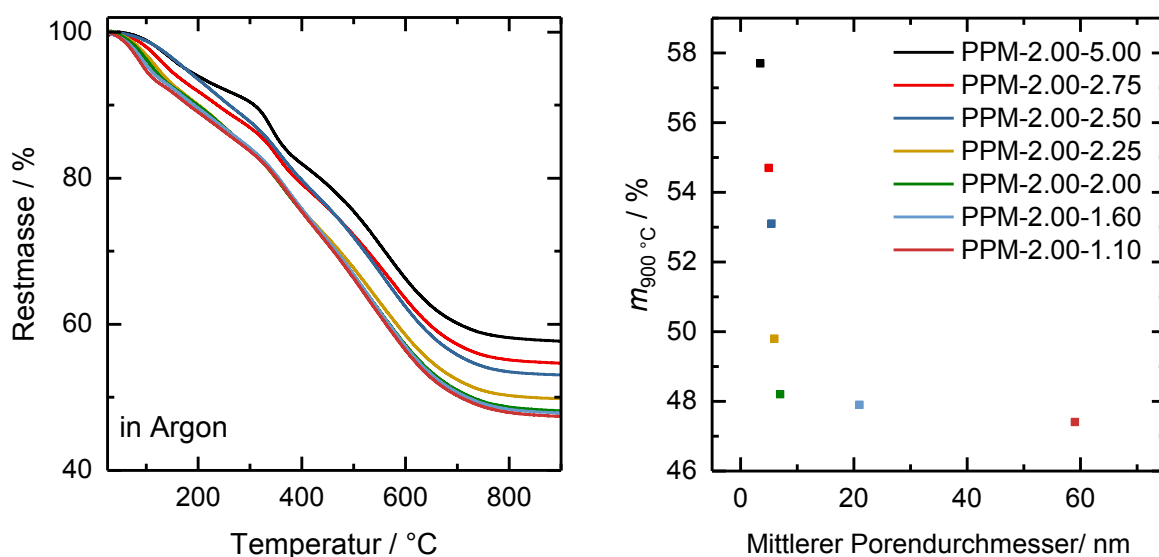


Abbildung 111: Thermogravimetrie- und Restmassenmessungen einiger PPMs in Argon mit einer Heizrate von 5 K/min (links) und die Restmasse bei 900 °C, aufgetragen in Abhängigkeit vom mittleren Porendurchmesser (rechts).

4.5 Untersuchung von Struktureffekten auf eingebrachte Elektrolytlösungen

Eine der Zielsetzungen dieser Arbeit war es, mögliche Struktureffekte einer nanostrukturierten Polymermatrix auf eingebrachte Elektrolytlösungen zu untersuchen. Besonderes Augenmerk lag hierbei auf der ionischen Leitfähigkeit der Elektrolytlösungen. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse anhand von drei Beispielsystemen vorgestellt. Hierbei handelt es sich um unterschiedlich strukturierte geordnete PF-F127-Komposite, die mit LP30 (1.0 M LiPF_6 in einer 50 : 50-Mischung (V/V) aus Ethylencarbonat und Dimethylcarbonat) angereichert wurden, sowie ebenfalls mit LP30 befüllte poröse FDU-14-, FDU-15- und FDU-16-Materialien. Anhand dieser Pro-

ben soll untersucht werden, welchen möglichen Einfluss die Geometrie der Strukturierung auf die ionische Leitfähigkeit hat.

An einem weiteren System aus ungeordnet porösen RF-Harzen und einer Elektrolytlösung (EL), bestehend aus 0.5 M LiTFSI in der ionischen Flüssigkeit Pyr13TFSI, wurden die Zusammenhänge zwischen Faktoren wie Porengröße, Porenvolumen, BET-Oberfläche u. Ä. und den Eigenschaften der eingebrachten Elektrolytlösung untersucht. Es wurden hierzu die Schmelzpunkte, ionischen Leitfähigkeiten und Diffusionskoeffizienten der eingeschlossenen Elektrolytlösungen untersucht.

4.5.1 Struktureffekte im System PF/F127/LP30

Komposite aus PF-Harz mit Pluronic-F127-Triblockcopolymer eignen sich gut, um mögliche geometrische Einflüsse auf die ionische Leitfähigkeit einer Elektrolytlösung zu untersuchen. Zum einen lassen sich diese Komposite mit auf organischen Lösungsmitteln basierenden Elektrolytlösungen aufquellen und nehmen diese somit auf. Zum anderen lässt sich durch eine Variation des Tensidanteils die Strukturierung des Komposits ändern. Nach Meng *et al.* bildet sich bei einem Tensidanteil von ca. 50 % bis 45 % eine hexagonale $p6m$ -Phase aus, gefolgt von einer gemischten Phase, bevor sich von ca. 40 % bis 20 % eine kubische $Im\bar{3}m$ -Phase ausbildet.^[88] Ein weiterer Vorteil der Verwendung der PF-F127-Komposite für eine elektrochemische Untersuchung ist, dass die hergestellte Filme durch die Anwesenheit des Tensids zumindest bei mittleren und hohen Tensidanteilen relativ weich und flexibel sind, was eine elektrochemische Untersuchung erleichtert (siehe hierzu auch **Kapitel 4.3.1.3**).

Es wurden daher Komposite mit einem Tensidanteil von 0 % bis 50 % hergestellt und in einem ersten Schritt mittels Röntgendiffraktometrie auf ihre Strukturierung hin untersucht. Anhand der in **Abbildung 112** (links) gezeigten Röntgendiffraktogramme lässt sich eindeutig die jeweilige Phase zuordnen. Während die Materialien mit der hexagonalen Phase, bestehend aus eindimensionalen, zylindrischen Poren, nur zwei Reflexe aufweisen, sind bei den kubisch strukturierten Materialien bis zu fünf Reflexe erkennbar (**Abbildung 112** rechts).

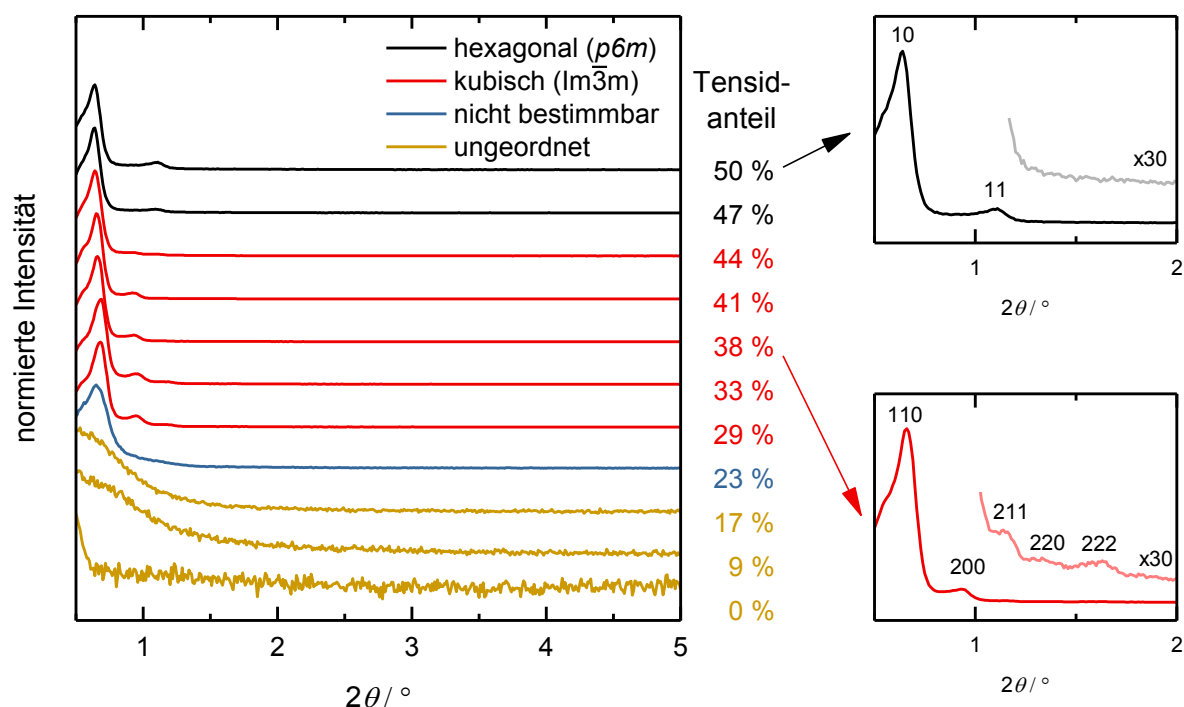


Abbildung 112: Röntgendiffraktogramme von PF-F127-Kompositfilmen mit variierendem Tensidanteil.

Die aus diesen Messungen resultierenden Daten sind in **Tabelle 19** zusammengefasst und zeigen, dass die geringe Reduzierung des Tensidanteil von 50 % auf 47 % keinen sichtbaren Einfluss auf die Gitterkonstante der hexagonalen Struktur hat. Bei der deutlich größeren Reduzierung des Tensidanteil von 44 % auf 29 % ist in der kubischen Phase eine Abnahme der Gitterkonstante von 19.5 nm auf 18.4 nm zu beobachten. Bei einer weiteren Reduktion des Tensidanteils auf 23 % ist weiterhin ein Reflex zu erkennen. Da es sich allerdings um den einzigen Reflex des Diffraktogramms handelt und keine weiteren Reflexe zu beobachten sind, lässt sich keine Aussage über die vorliegende Struktur treffen. Der Reflex ist entgegen des Trends der Materialien mit kubischer Struktur zu größeren d-Werten verschoben. Dies lässt vermuten, dass entweder eine andere Phase vorliegt oder sich die Elementarzelle vergrößert hat, indem z. B. die sphärischen Mizellen separiert vorliegen.

Diese Materialien wurden anschließend mit der Batterieelektrolytlösung LP30 gesättigt, was zu einer Quellung des Materials um bis zu 30 % führte. Wie schon in **Kapitel 4.3.1** und von Florent *et al.* gezeigt, ist das Tensid im PF-Harz gebunden, wodurch es nicht ausgewaschen wird.^[266] Das PF-Harz wirkt hierbei somit als Grundgerüst, welches das Komposit auch im gequollenen Zustand stabilisiert.

Tabelle 19: Zusammengefasste Ergebnisse aus den Röntgendiffraktogrammen.

Gew.-Verhältnis Resol : F127	Tensidanteil / Gew.-%	$d_{1. \text{ Reflex}}$ / Å	d-Werte-Verhältnis ^a	Struktur	a / nm
1 : 1.0 (FDU-15)	50	138	1 : 1.73	hexagonal ($p6m$)	16.0
1 : 0.9	47	139	1 : 1.72	hexagonal ($p6m$)	16.0
1 : 0.8	44	138	1 : 1.41 : 1.70	kubisch ($\text{Im}\bar{3}m$)	19.5
1 : 0.7	41	135	1 : 1.42 : 1.72	kubisch ($\text{Im}\bar{3}m$)	19.1
1 : 0.6	38	134	1 : 1.41 : 1.71	kubisch ($\text{Im}\bar{3}m$)	18.9
1 : 0.5 (FDU-16)	33	129	1 : 1.39 : 1.70	kubisch ($\text{Im}\bar{3}m$)	18.3
1 : 0.4	29	130	1 : 1.39 : 1.69	kubisch ($\text{Im}\bar{3}m$)	18.4
1 : 0.3	23	136		n. b.	–
1 : 0.2	17	–		ungeordnet	–
1 : 0.1	9	–		ungeordnet	–
1 : 0.0	0	–		ungeordnet	–

^a Verhältnisse nur für die ersten 2 bzw. 3 Reflexe angegeben. Bei einer $p6m$ -Phase ist ein Verhältnis von 1 : 1.73 und bei einer $\text{Im}\bar{3}m$ -Phase ein Verhältnis von 1 : 1.41 : 1.73 zu erwarten. Siehe hierzu **Kapitel 3.2** bzw. **Kapitel 4.3**.

Die ionische Leitfähigkeit dieser Kompositfilme wurde anschließend mittels Impedanzspektroskopie untersucht. Die Impedanzmessungen wurden wie in **Kapitel 3.3** beschrieben mit einem Ersatzschaltplan angepasst, um über den Widerstand die ionische Leitfähigkeit berechnen zu können. Die daraus resultierenden temperaturabhängigen Leitfähigkeiten sind in **Abbildung 113** dargestellt. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Symbole entsprechend der röntgenographisch bestimmten Struktur eingefärbt (vgl. **Abbildung 112**). Es zeigt sich deutlich, dass mit abnehmendem Tensidanteil auch die Leitfähigkeit konstant abnimmt, wobei zwischen einem Tensidanteil von 33 % und 29 % eine deutliche Abnahme der ionischen Leitfähigkeit zu verzeichnen ist und sich auch die Temperaturabhängigkeit, d. h. die Steigung der Kurve, ändert.

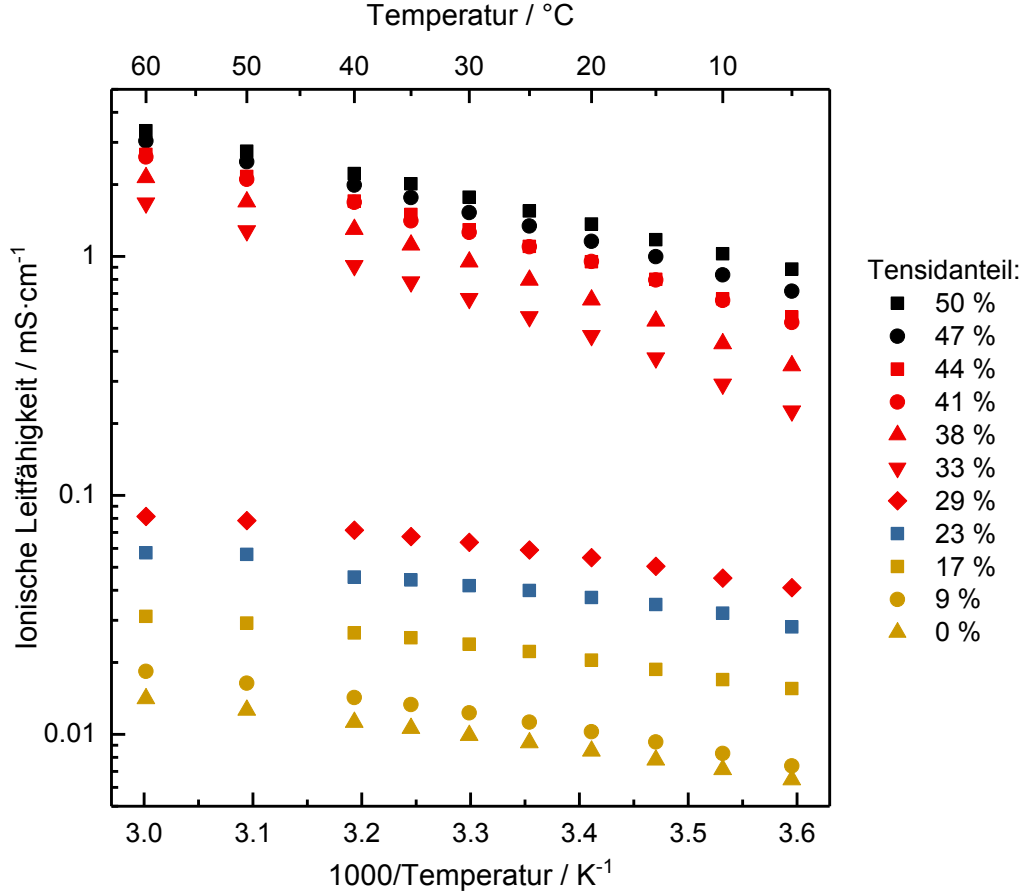


Abbildung 113: Temperaturabhängig gemessene ionische Leitfähigkeiten der unterschiedlichen PF-Harz-F127-Kompositfilme, aufgequollen mit LP30. Die Symbole sind abhängig von der jeweiligen ermittelten Struktur eingefärbt. (vgl. **Abbildung 112**, schwarz: hexagonal $p6m$, rot: kubisch $Im\bar{3}m$, blau: nicht bestimmbar und gelb: ungeordnet)

Dies wird in der Darstellung der ionischen Leitfähigkeiten bei 25 °C in Abhängigkeit vom Tensidanteil (**Abbildung 114** links) noch deutlicher sichtbar. Die ionische Leitfähigkeit nimmt in der logarithmischen Darstellung linear mit dem Tensidanteil ab und zeigt einen Sprung bei ca. 30 %, bevor sich der lineare Trend fortsetzt. Dies korreliert auch mit der aufgenommenen Elektrolytmenge, dem sogenannten Uptake (**Abbildung 114** rechts). Dieser gibt das Verhältnis von aufgenommenem Elektrolyt ($m_{\text{Elektrolyt}}$) zum Polymer (m_{Polymer}) wieder und wird wie folgt durch Auswiegen des Komposits im trockenen (m_0) und im gequollenen Zustand (m_t) ermittelt:^[321,322]

$$Uptake = \frac{m_{\text{Elektrolyt}}}{m_{\text{Polymer}}} \times 100\% = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (25)$$

Bei Gelpolymerelektrolyten gibt es Beispiele von Uptakes bis zu 850 %.^[194,321] Das Uptake des hier untersuchten Materials liegt mit 132 % im Mittelfeld. Es handelt es sich hierbei jedoch um eine geordnete, kompakte Struktur, die keine weitere Porosität aufweist, in die das Blockcopolym-

mer quellen kann. Das PF-Harz selbst nimmt keinen Elektrolyt auf, wie die Uptake-Mengen bei geringen Tensidanteilen zeigen. Eine Extrapolation des Trends bei hohen Tensidanteilen führt annähernd durch den Nullpunkt, was ebenfalls auf ein nur geringes Elektrolytaufnahmevermögen von PF-Harz hindeutet.

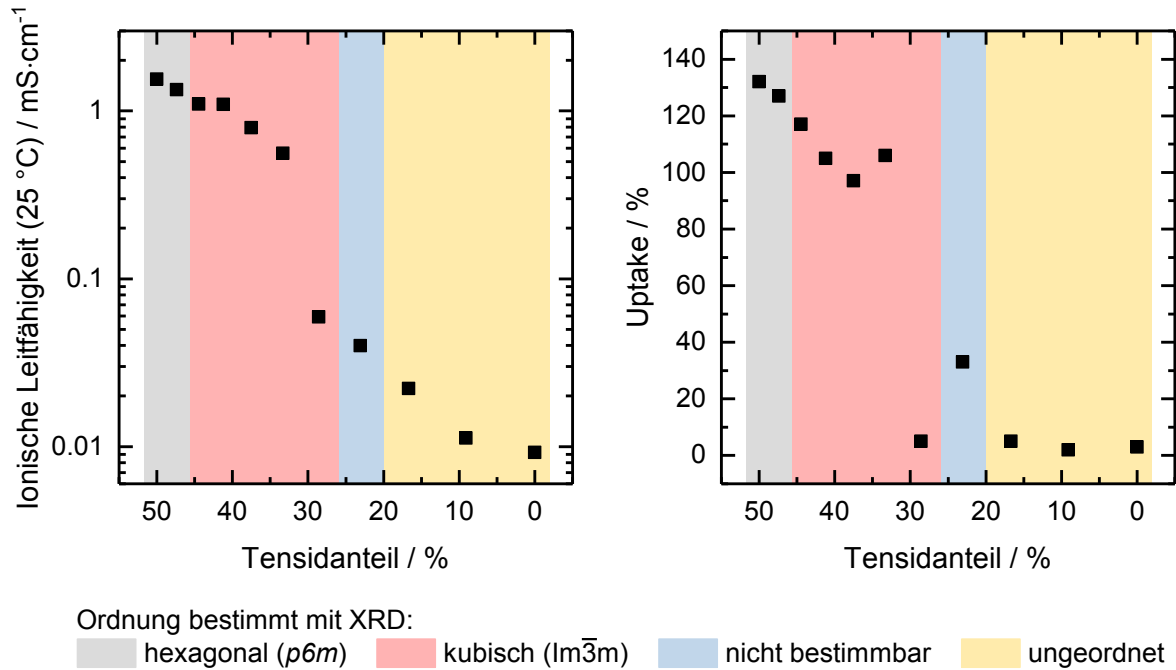


Abbildung 114: Die ionische Leitfähigkeit bei 25 °C in Abhängigkeit vom Tensidanteil (links) sowie das Elektrolyt-Uptake der Materialien, ebenfalls in Abhängigkeit vom Tensidanteil (rechts). Der Hintergrund ist abhängig von der jeweilig ermittelten Struktur eingefärbt.

Die beiden Ausreißer bei den Materialien mit einem Tensidanteil von 23 % bzw. 33 % kommen vermutlich durch überschüssigen Elektrolyten an der Materialoberfläche zustande, welcher bei einer Probenmasse von 10–20 mg einen entsprechend großen Einfluss hat. Abgesehen von den beiden Ausreißern zeigt sich der gleiche Trend wie bei der ionische Leitfähigkeit. Das Uptake nimmt linear mit dem Tensidanteil ab und macht einen Sprung zu geringen Uptakes bei ca. 30 % Tensid.

Die Aktivierungsenergie, welche ein Maß für die Beweglichkeit der Ionen ist, wurde durch Anpassung der ionischen Leitfähigkeiten über folgende Formel berechnet:

$$\sigma = \frac{A}{\sqrt{T}} e^{\frac{-E_a}{R(T-T_0)}} \quad (26)$$

Bei Betrachtung der Aktivierungsenergie (s. **Abbildung 115** links) ist der oben genannte Trend ebenfalls sichtbar. Mit sinkendem Tensidanteil nimmt die Aktivierungsenergie jedoch zu, bevor

sie bei einem Tensidanteil von ca. 30 % ebenfalls deutlich sinkt und anschließend annähernd unverändert bleibt.

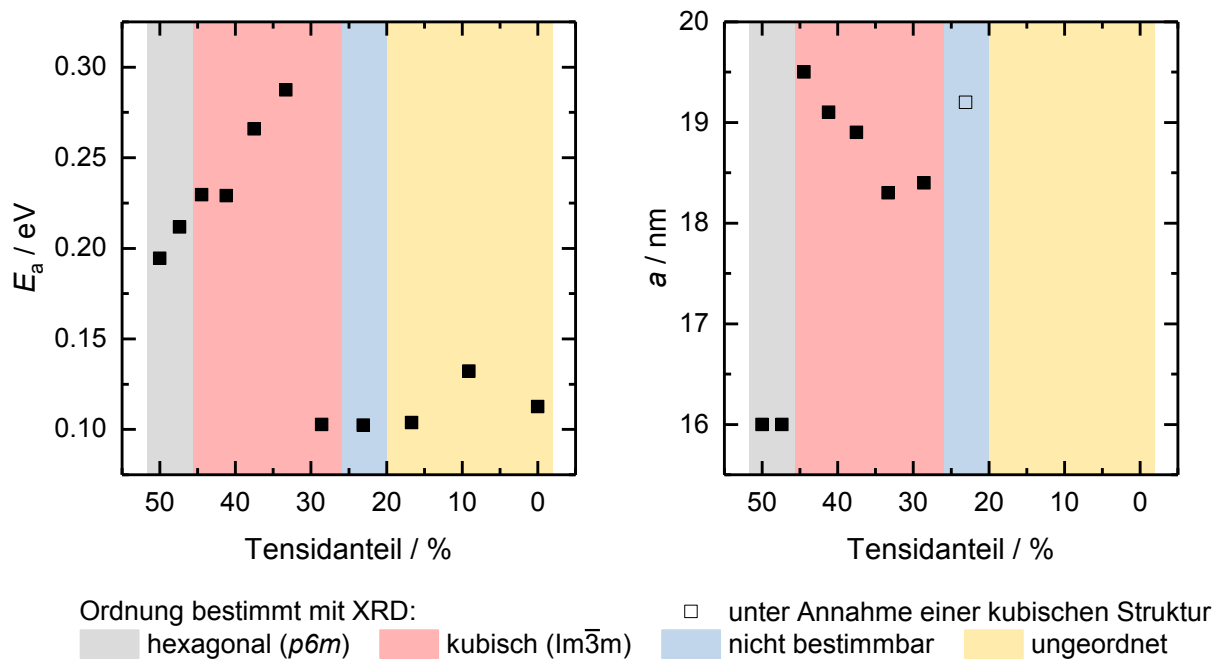


Abbildung 115: Aktivierungsenergien E_a , bestimmt durch die Arrhenius-Gleichung in Abhängigkeit vom Tensidanteil (links), und Gitterkonstanten a , bestimmt mittels Röntgendiffraktometrie (rechts). Die Gitterkonstante für das Material mit 23 % Tensid (offenes Symbol) wurde unter Annahme einer kubischen Struktur berechnet. Der Hintergrund ist abhängig von der jeweilig ermittelten Struktur eingefärbt.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die Geometrie – der Übergang von hexagonaler zu kubischer Ordnung – keinen bzw. einen untergeordneten Einfluss auf die ionische Leitfähigkeit oder den Leitfähigkeitsmechanismus hat. Vielmehr ist der Tensidanteil bzw. dementsprechend das Uptake der entscheidende Faktor. Durch eine Abnahme des Tensidanteils nimmt auch die Mizellengröße ab, was sich in den sinkenden Gitterkonstanten und den steigenden Aktivierungsenergien widerspiegelt. Durch eine Abnahme der Mizellengröße sinkt auch der Durchmesser der Kontaktstellen zwischen den sphärischen Mizellen, welche einen Engpass für den Ionentransport darstellen. Bei einem Tensidanteil von 29 % tritt bei der ionischen Leitfähigkeit, der Aktivierungsenergie sowie dem Uptake ein Sprung auf. Der Tensidanteil hat nun einen kritischen Wert unterschritten, so dass sich die sphärischen Mizellen nicht mehr berühren. Die Elektrolytlösung würde somit nicht mehr von den Mizellen aufgenommen werden können, da diese von PF-Harz abgeschirmt sind, und die Ionen müssen nun durch das schlechter leitfähige PF-Harz diffundieren, um von Mizelle zu Mizelle zu kommen. Da dies der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, verändert sich außerdem die Aktivierungsenergie.

Eine Betrachtung der Gitterkonstanten in Abhängigkeit vom Tensidanteils (**Abbildung 115** rechts) unterstützt diese Vermutung. Bis zu einem Tensidanteil von ca. 30 % nimmt die Gitterkonstante ab. Die leichte Zunahme bei einer weiteren Reduktion des Tensidanteils auf 29 %, welche normalerweise als Schwankung innerhalb der Messtoleranz angesehen würde, kann nun als eine tatsächliche Vergrößerung der Elementarzelle betrachtet werden. Die Annahme einer kubischen Struktur bei dem Material mit einem Tensidanteil von 23 % würde eine weitere Vergrößerung der Gitterkonstante mit sinkendem Tensidanteil bedeuten, wobei die Mizellen noch geordnet vorliegen, während eine weitere Reduktion des Tensidanteils dazu führt, dass entweder keine Mizellen mehr vorliegen, oder diese ungeordnet und stark separiert vorliegen. Da das PF-Harz keinen Elektrolyten aufnehmen kann, erklärt sich auch der starke Abfall im Uptake bei ca. 30 % Tensidanteil (vgl. **Abbildung 114** rechts). Der Elektrolyt kommt nicht in die separat vorliegenden Mizellen und kann diese daher nicht aufquellen, oder das Blockcopolymer liegt vereinzelt molekular vor, sodass es ebenfalls nicht erreicht werden kann.

In **Abbildung 116** (oben) sind noch einmal die Anordnungen der zylindrischen bzw. sphärischen Mizellen und in **Abbildung 116** (unten) die möglichen Transportwege schematisch dargestellt. Die zylindrischen Mizellen in der hexagonalen Anordnung zeigen standardmäßig keine ausgeprägte Vorzugsrichtung, sondern ähneln eher dem Aufbau eines Mischkristalls. Auf die ionische Leitfähigkeit scheinen die Wechsel an den Korngrenzen wie auch die schmalen Kontaktstellen zwischen den sphärischen Mizellen keinen Einfluss zu haben. Erst wenn der Tensidanteil einen kritischen Wert unterschreitet und die Mizellen untereinander keinen Kontakt mehr aufweisen ist ein Effekt in der Leitfähigkeit und der Aktivierungsenergie erkennbar. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist nun der Weg durch das PF-Harz (in **Abbildung 116** unten als gestrichelte Linie dargestellt). Die Leitfähigkeit von Li-Ionen in Polyethylen- bzw. Polypropylenglykolen ist lange bekannt und es gibt Nachweise von chelatisierenden Eigenschaften in Polyglykolen und verschiedene Theorien über den genauen Transportmechanismus.^[180] Das PF-Harz quellt in dem Elektrolyten hingegen nicht auf und kann somit für die Li-Ionen auch keine Transportkanäle erzeugen. Ab dem Tensidgehalt, bei welchen der Ionentransport zwangsläufig durch das PF-Harz erfolgen muss, nimmt folglich die Leitfähigkeit und die Aktivierungsenergie stark ab. Folglich findet der Ionentransport maßgeblich durch das Tensid statt.

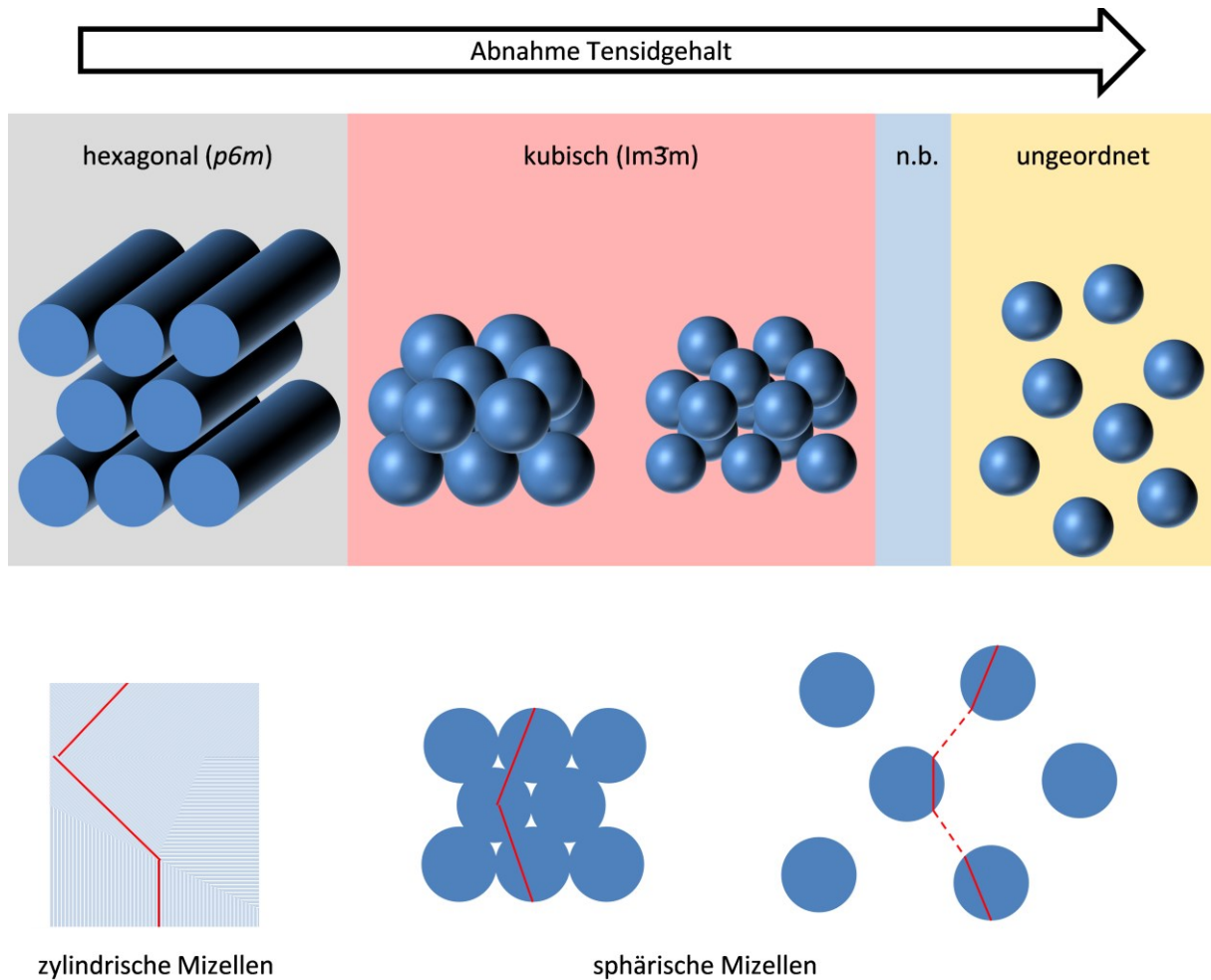


Abbildung 116: Schematische Darstellung der Anordnung der Blockcopolymer-Mizellen im PF-Harz (oben) und mögliche Transportwege (in rot dargestellt) der Ionen (unten). Ob im Falle eines ungeordneten Systems das Blockcopolymer noch Mizellen ausbildet, oder vereinzelte Moleküle vorliegen lässt sich nicht sagen, weshalb für diese Abbildung von Mizellen ausgegangen wurde.

4.5.2 Struktureffekte in porösen FDU-LP30-Komponenten

Neben den PF-Harz-Pluronic-Kompositen wurden ebenfalls die daraus resultierenden porösen Polymerfilme mit einer Elektrolytlösung versetzt, um durch die Untersuchung ihrer ionische Leitfähigkeit Rückschlüsse auf einen Zusammenhang zwischen der Porengeometrie und der Leitfähigkeit ziehen zu können. Hierzu wurden die drei bereits vorgestellten FDU (FDU-14, FDU-15 und FDU-16) mit unterschiedlichen kubischen bzw. hexagonalen Strukturen ($Ia\bar{3}d$, $p6m$ bzw. $Im\bar{3}m$) verwendet und ebenfalls mit dem Batterieelektrolyten LP30 versetzt.

In einem ersten Versuch wurde die Materialstabilität bestätigt, indem ein hexagonales FDU-15 mit einem Überschuss Elektrolytlösung versetzt und diese anschließend wieder aus dem Porensystem entfernt wurde. Die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie in **Abbildung 117** (links) zeigen eine Verringerung der Gitterkonstante von 17.6 nm auf 17.4 nm, bedingt durch die hydrothermale Behandlung. Im befüllten Zustand ist das Material etwas gequollen und flexibler und es

ist kein Reflex zu erkennen, was auf eine vollständige Porenfüllung hindeutet. Nach Entfernung der Elektrolytlösung durch wiederholtes Waschen ist erneut ein Reflex zu erkennen und die Gitterkonstante ist mit 17.1 nm etwas geringer als vor der Behandlung mit der Elektrolytlösung. Dies lässt auf eine geringfügige Veränderung des Materials hindeuten, welche sich jedoch in der Physisorptionsmessung nicht widerspiegelt. Die BET-Oberfläche und das Porenvolumen des Materials sinken nur minimal von $197 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ und $0.29 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ auf $186 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ und $0.28 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, was auch auf nicht vollständig entfernte Leitsalzreste und leichte Messungenauigkeiten zurückzuführen sein kann. Der Porendurchmesser bleibt mit 6.7 nm unverändert.

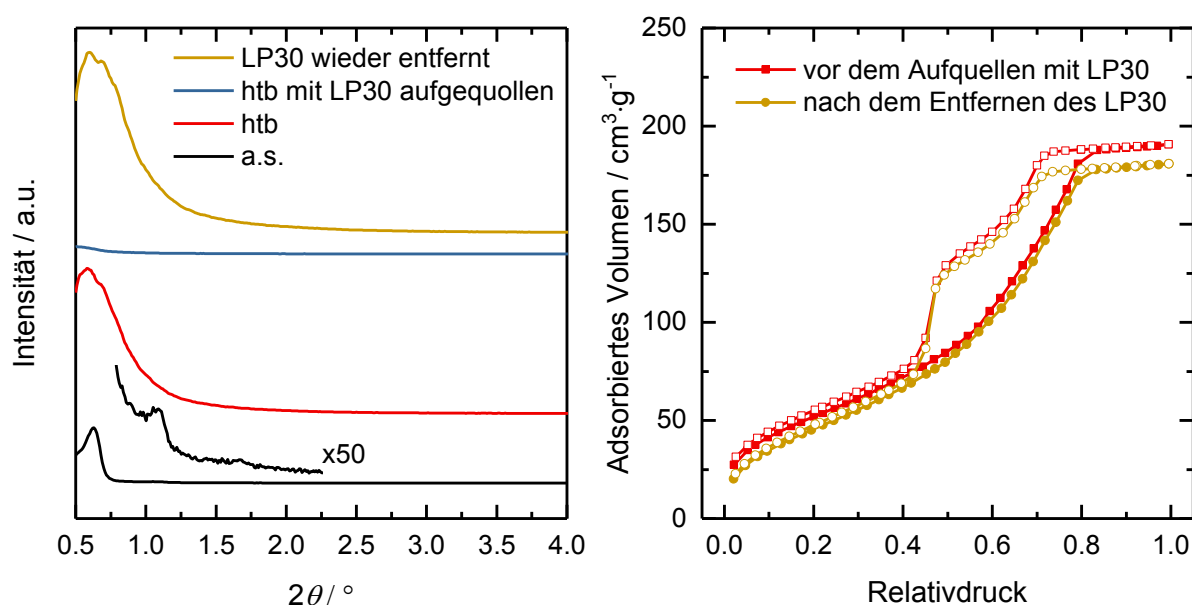


Abbildung 117: Stabilität des Porensystems eines hydrothermal behandelten FDU-15, untersucht mittels Röntgendiffraktometrie (links) und Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K, rechts).

Es zeigt sich somit, dass sich das Material mit der Elektrolytlösung zwar leicht verändert und aufquillt, die Struktur und Porosität nach einem Entleeren des Porensystems jedoch noch erhalten ist und das Grundgerüst folglich nicht verändert wurde.

Die im Folgenden betrachteten Materialien wurden zuerst auf ihre Porositätseigenschaften und anschließend auf ihre ionische Leitfähigkeit hin untersucht. Mittels Röntgendiffraktometrie konnten die erwarteten Strukturen nachgewiesen und die Gitterkonstanten bestimmt werden. Auch die Physisorptionsmessungen (s. **Abbildung 118**) zeigen die erwarteten Typ-IV(a)-Isothermen mit H1- bzw. H5-Hysterese, was bei FDU-15-htb auf teilweise vorliegende Flaschenhalsporen hindeutet. Dies kann z. B. auf Tensidreste in den zylindrischen, eindimensionalen Poren zurückgeführt werden.

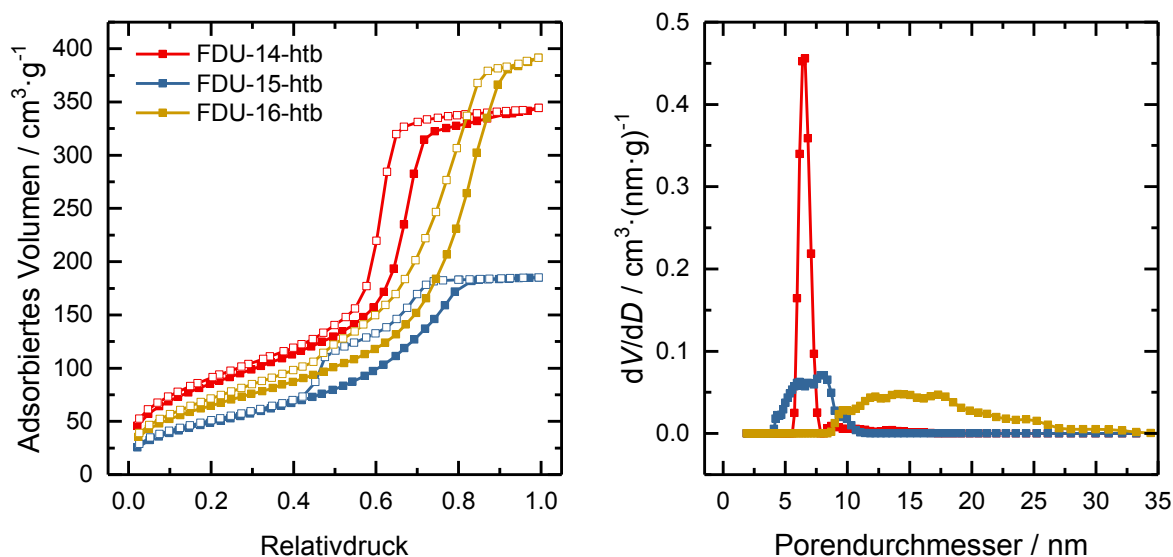


Abbildung 118: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) und Porengrößenverteilungen der in den Leitfähigkeitsmessungen eingesetzten porösen PF-Harze FDU-14, FDU-15 und FDU-16 nach einer hydrothermalen Behandlung bei 200 °C für 48 h mit einem Füllstand von 75 % und anschließender Extraktion. Die Berechnung der Porengrößenverteilungen erfolgte mit einem Kohlenstoff-QSDFT-Kernel aus der Adsorption, wobei für FDU-14 und FDU-15 zylindrische und für FDU-16 sphärische Poren angenommen wurden.

Die Ergebnisse der Messungen sind in **Tabelle 20** zusammengefasst. Ebenfalls aufgeführt sind die entsprechenden Elektrolyt-Uptakes. Diese sind zum einen deutlich größer als bei den PF-Harz-F127-Kompositen, deren maximales Uptake 132 % betrug, zum anderen sind sie aber scheinbar unabhängig von dem vorliegenden Porenvolumen. Mit $0.61 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ zeigt FDU-16-htb das größte Porenvolumen, aber mit 181 % das geringste Uptake. Auch sollte, ausgehend von einer Dichte der Elektrolytlösung von $1.30 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, bei einer vollständigen Befüllung des gemessenen Porenvolumens nur maximal ein Uptake von 69, 38 bzw. 79 % (FDU-14-htb, FDU-15-htb bzw. FDU-16-htb) erreicht werden. Folglich muss das Polymer durch Aufquellen auch etwas Elektrolytlösung aufnehmen. Selbst bei nur einer geringen Quellung der Porenwände würde sich auch das Porenvolumen vergrößern und es kann weiterer Elektrolyt in den Poren aufgenommen werden als vorab berechnet. Ausgehend von den gemessenen Porenvolumen ergeben sich Porenfüllgrade von 230 bis 650 % (s. **Tabelle 20**). Dies ist jedoch nur bei nanoporösem PF-Harz mit entsprechend hoher interner Oberfläche und dünnen Porenwänden möglich, da ein unporöses PF-Harz ein Uptake nahe 0 % hat (vgl. **Kapitel 4.5.1**). Wobei im Rahmen dieser Arbeit nur der Zeitraum bis zu 4 Tagen untersucht wurde.

Tabelle 20: Zusammenfassung der erhaltenen Daten aus Röntgendiffraktometrie und Physisorptionsexperimenten nach einer hydrothermalen Behandlung und vor, sowie das Uptake nach einem Aufquellen mit LP30. Die Porengrößenbestimmung erfolgte mittels der QSDFT-Methode aus der Adsorption, wobei für FDU-14 und FDU-15 zylindrische und für FDU-16 sphärische Poren angenommen wurden. Für die Berechnung des Porenfüllgrades wurde für den Elektrolyten von einer Dichte von $1.30 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ausgegangen.

	a / nm	S_{BET} / $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	V_{Pore} / $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	$d_{\text{Pore, DFT}}$ / nm	Uptake / %	Porenfüll- grad / %
FDU-14-htb	27.0	317	0.53	6.6	238	650
FDU-15-htb	18.6	185	0.29	7.0	193	390
FDU-16-htb	17.6	243	0.61	14	181	230
Celgard K2045	--	39	0.80*	n.b.	n.b.	n.b.

* Am Ende der Adsorption wurde kein Plateau erreicht, wodurch das angegebene Porenvolumen nur einen Näherungswert darstellt.

Die Komposite aus den porösen Polymeren und der Elektrolytlösung wurden mittels Impedanzspektroskopie auf ihre ionische Leitfähigkeit hin untersucht. Die Leitfähigkeiten sind in **Abbildung 119** in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Um die Ergebnisse besser einordnen zu können, sind ebenfalls die Leitfähigkeiten eines unporösen PF-Harzes, eines kommerziell erhältlichen Separators, sowie des reinen, flüssigen Elektrolyten abgebildet.

Während das unporöse PF-Harz eine sehr schlechte ionische Leitfähigkeit in der Größenordnung von $0.01 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ aufweist, so zeigen die porösen Polymere FDU-14-htb und FDU-15-htb Leitfähigkeiten, die mit dem kommerziellen Separator vergleichbar sind. Einzig die Temperaturabhängigkeit, d. h. die Steigung der Kurve, zeigt einen Unterschied, wobei der kommerzielle Separator einen flacheren Verlauf und somit eine geringere Temperaturabhängigkeit aufweist. Eine Betrachtung der Temperaturabhängigkeit d.h. der Aktivierungsenergie ist weiter unten in **Abbildung 121** dargestellt.

Ebenfalls erstaunlich ist die deutlich geringere Leitfähigkeit des porösen FDU-16-htb, verglichen zu den porösen FDU-14-htb und FDU-15-htb, obwohl das FDU-16-htb neben dem größten Porenvolumen auch die größten Porendurchmesser aufweist. Es muss folglich eine andere Erklärung für die unterschiedlichen Leitfähigkeiten geben als die Größe des Porenvolumens oder des Porendurchmessers. In **Abbildung 120** ist daher die Leitfähigkeit bei 25°C gegen andere Faktoren aufgetragen.

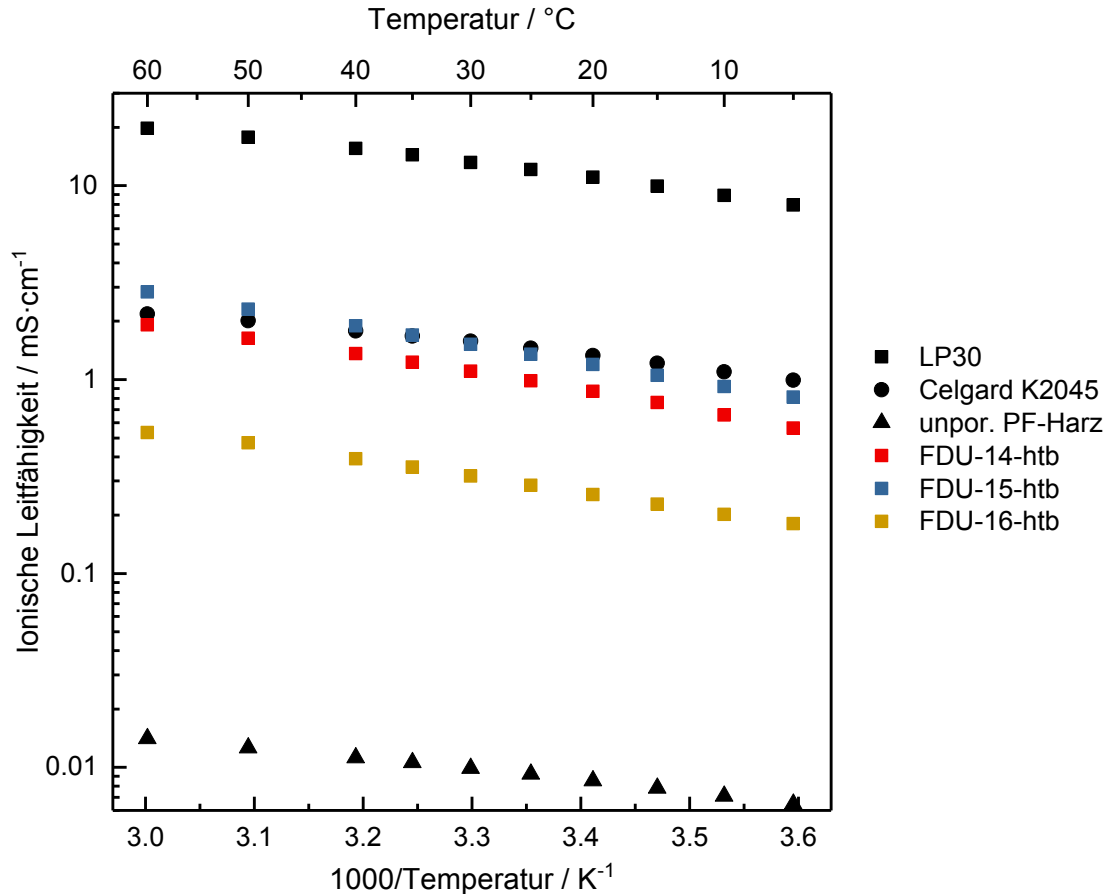


Abbildung 119: Ionische Leitfähigkeit, gemessen von 5°C bis 60°C , für die mit einem Überschuss an LP30 behandelten porösen FDU-14-htb, FDU-15-htb und FDU-16-htb. Als Referenz wurden neben dem reinen LP30 ein kommerziell erhältlicher Celgard K2045 Separator sowie unporöses Phenolharz, jeweils versetzt mit LP30, vermessen.

Die Darstellungen in **Abbildung 120** zeigen, dass das Uptake keinen Einfluss auf die ionische Leitfähigkeit zu haben scheint. Bei der Betrachtung anderer Parameter, wie z.B. BET-Oberfläche, Porendurchmesser, Anteil Elektrolyt o.ä. ist kein Trend erkennbar, einzig das Verhältnis von BET-Oberfläche zu Porenvolumen zeigt einen Trend. Das $S_{\text{BET}}/V_{\text{Pore}}$ -Verhältnis wird häufig bei der Betrachtung von Prozessen in Porensystemen herangezogen, da es ein Maß dafür ist, wieviel Flüssigkeit mit der Porenwand in Kontakt steht. Dieses Verhältnis kann hier jedoch strenggenommen nicht angewandt werden, da zum einen bei der Berechnung des Verhältnisses die von gasförmigem Stickstoff erreichbaren Oberflächen und Porenvolumen betrachtet werden, die sich von den für den flüssigen Elektrolyten erreichbaren unterscheiden können, da die kleineren Gasmoleküle kleinere Poren füllen können.^[323] Zum anderen ist das Polymer durch den Elektrolyten aufgequollen, was die Oberfläche und insbesondere das Porenvolumen stark verändert, was sich in den theoretischen Porenfüllgraden von 230 bis 650 % äußert. Daher ist eine Aussage über den genauen Aufbau des Polymer-Elektrolyt-Komposits im gequollenen Zustand nicht möglich. Es kann keine Aussage darüber getroffen werden, wieviel Elektrolyt in den Porenwänden und

wieviel in den Poren vorliegt, da sich diese in ihrer Größe verändert zu haben scheinen. Des Weiteren liegen auch nur drei unterschiedliche Geometrien und somit nur drei Datenpunkte vor, was das Erkennen eines Trends stark erschwert.

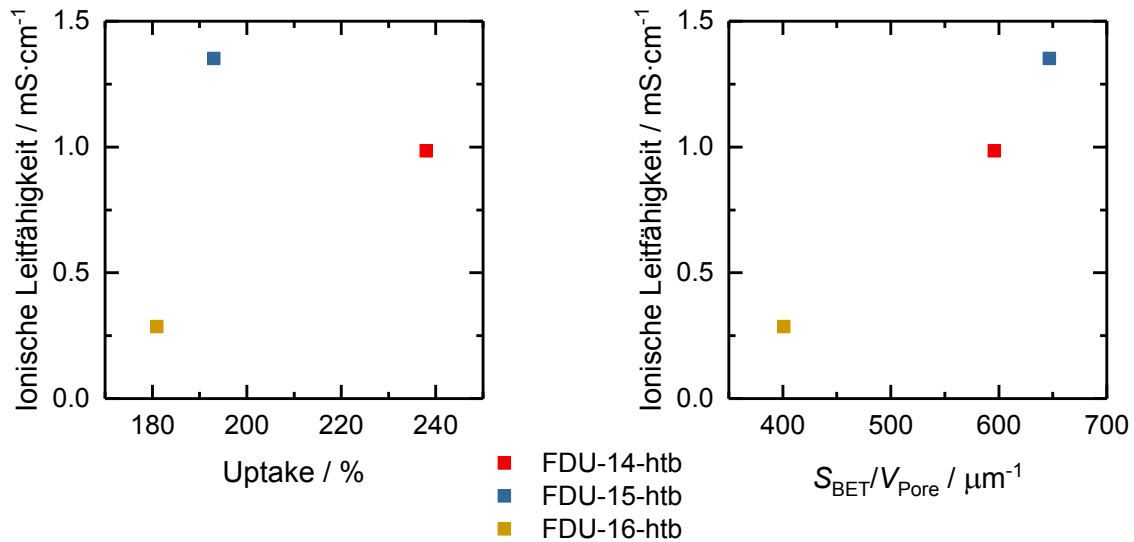


Abbildung 120: Die ionische Leitfähigkeit der mit Elektrolytlösung behandelten porösen Polymere in Abhängigkeit vom Uptake bzw. vom $S_{\text{BET}}/V_{\text{Pore}}$ -Verhältnis.

Das Quellen des Polymers ist vermutlich aber auch für die geringe Leitfähigkeit von FDU-16-htb verantwortlich, was sich bei einer Betrachtung der Struktur erklärt. FDU-16 ($\text{Im}\bar{3}\text{m}$) besteht aus sphärischen Poren, welche an den ehemaligen Kontaktstellen der Mizellen miteinander verbunden sind (s. **Abbildung 121** links). Dass diese Kontaktstellen häufig nicht geöffnet sind, haben bereits Meng *et al.* gezeigt, weshalb sie zur Calcination einen geringen Anteil Sauerstoff beige-mischt haben, um genau diese Fenster zwischen den Poren zu öffnen und so das Porensystem zugänglich zu machen.^[88] Durch ein Quellen des Polymers kann es sein, dass diese Fenster wieder verschlossen werden, wodurch die Poren separiert vorliegen und die Leitfähigkeit in diesen Teilen stark reduziert wird.

Eine weitere mögliche Erklärung für die geringe Leitfähigkeit des kubischen FDU-16-htb liegt ebenfalls in der Struktur des Materials. So hat T. Demi gezeigt, dass das Verhältnis von Poren- zu Fenstergröße einen Einfluss auf die Diffusion in sphärischen Porensystemen hat. Durch eine Vergrößerung des Porendurchmessers wird die Diffusion normal zur Porenwand erhöht, was in einer reduzierten Diffusion parallel zur Porenwand resultiert.^[324] Genaue Zahlenwerte, wie in der theoretischen Arbeit von T. Demi können für das FDU-16-htb System jedoch nicht berechnet werden. Zum einen verändert sich das System beim Aufquellen mit der Elektrolytlösung sehr stark, sodass sich das System stark von den mittels Physisorption gemessenen Werten unterscheidet. Zum anderen handelt es sich bei den Übergängen zwischen den sphärischen Poren

nicht um ausgedehnte Kanäle, sondern nur um „Fenster“ d.h. Poren mit sehr geringer Tiefe. Diese lassen sich mit Physisorptionsmethoden nur sehr schwer bis gar nicht bestimmen.

Yong *et al.* haben dies in ihrer theoretischen Arbeit bezüglich Diffusion in porösen Materialien ebenfalls berechnet und als „*geometric heterogeneity slows down the diffusion*“ beschrieben. Sie haben gezeigt, dass in Porensystemen mit großen Poren neben dem normalen Porensystem die Tortuosität zunimmt, verglichen zu dem Porensystem ohne die großen Poren - bei gleicher Porosität. Dies passt zu der Aussage, dass Heterogenität im Porensystem die Tortuosität erhöht, wodurch die Diffusion gesenkt wird.^[325]

Dieser Effekt könnte zusätzlich für die deutlich geringere ionische Leitfähigkeit des kubischen FDU-16-htb mitverantwortlich sein.

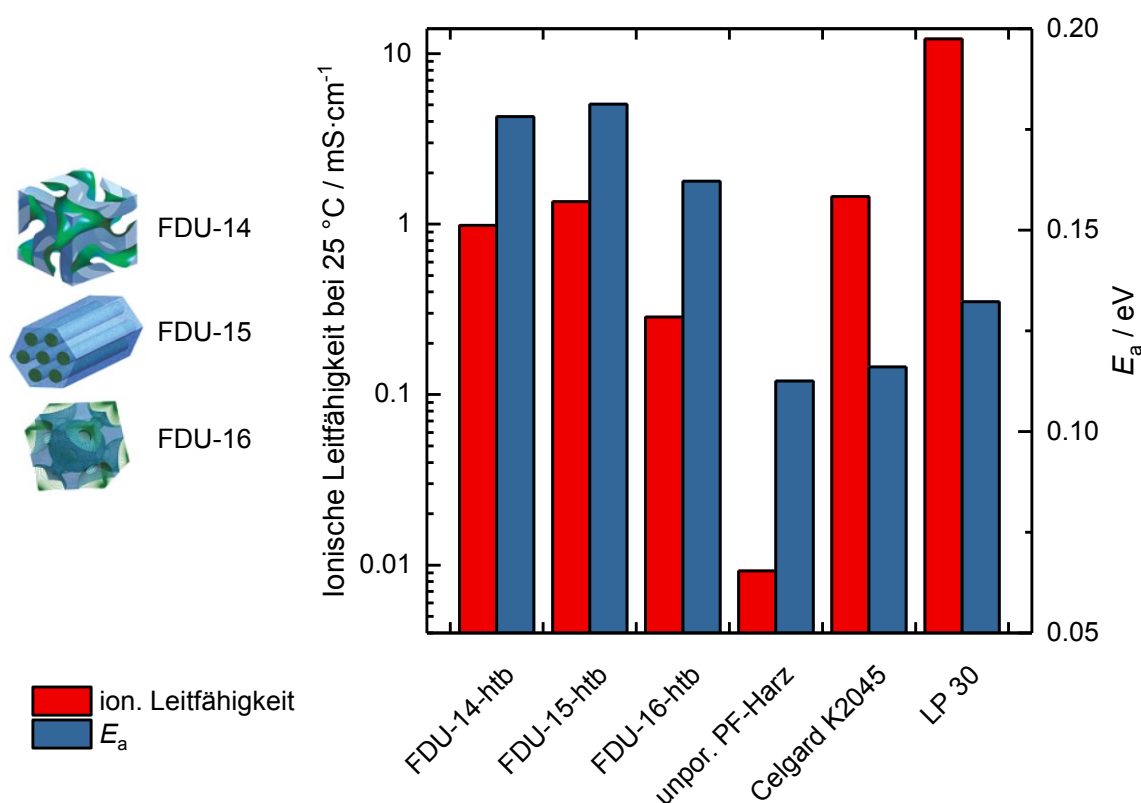


Abbildung 121: Die ionischen Leitfähigkeiten bei 25 °C sowie die mit der Arrhenius-Gleichung berechnete Aktivierungsenergie E_a der verschiedenen porösen FDUs und der Vergleichsmaterialien. Die Strukturen der unterschiedlichen FDUs sind zum besseren Verständnis links noch einmal abgebildet. Mit freundlicher Genehmigung adaptiert aus Meng *et al.*^[88]

Bei den Leitfähigkeiten von FDU-14-htb und FDU-15-htb zeigen sich keine großen Unterschiede, trotzdem ist es erstaunlich, dass das hexagonale FDU-15-htb eine etwas bessere Leitfähigkeit aufweist. Durch die bessere Zugänglichkeit zu dem Porensystem sollte die Leitfähigkeit des kubisch-bikontinuierlichen FDU-14-htb besser sein. Bei dem hexagonalen Porensystem sind die

Poren eigentlich zum größten Teil parallel zur Filmschicht ausgerichtet,^[272] was die Leitfähigkeit drastisch senken sollte. Li und Nogami haben dies anhand eines Vergleichs der Protonenleitfähigkeiten in zweidimensional-hexagonalen und dreidimensional-kubischen ($Pm\bar{3}n$) Mesostrukturen gezeigt. Die Leitfähigkeit in der hexagonalen Struktur ist auf Grund der parallel zur Substratoberfläche ausgerichteten Porenstruktur mehrere Zehnerpotenzen geringer als bei der kubischen, welche über ein dreidimensional verknüpftes Porensystem verfügt.^[326] Dass dies bei der Leitfähigkeit des FDU-15-htb nicht der Fall ist liegt vermutlich an der bereits erwähnten Fehlorientierung in dem Polymerfilm. Da der Polymerfilm mit über 1 mm relativ dick ist, gibt es verschiedene Bereiche mit unterschiedlichen Orientierungen der hexagonal angeordneten, zylindrischen Poren. Wenn diese Bereiche an den Grenzflächen offen sind und einen Ionentransport zulassen, dann kann die Leitfähigkeit auch normal zur Substratoberfläche stattfinden. Ein solch drastischer Leitfähigkeitsverlust, wie in der Arbeit von Li und Nogami gezeigt, würde dann nicht mehr auftreten.

Die in **Abbildung 121** ebenfalls dargestellten Aktivierungsenergien weisen zwei Bereiche auf. Die mesoporösen Polymere zeigen eine etwas höhere Aktivierungsenergie bzw. Temperaturabhängigkeit als die Referenzmaterialien und der reine Flüssigelektrolyt. Dies deutet auf eine verstärkte Wechselwirkung des Materials mit der Elektrolytlösung hin, z. B. durch eine Koordination der Lithium-Ionen an den phenolischen Hydroxygruppen oder Tensidresten, während die anderen Materialien weniger mit dem Leitsalz interagieren und somit eine Aktivierungsenergie vergleichbar mit der des reinen Elektrolyten haben. Ähnlich sieht es bei dem unporösen PF-Harz aus. Das Harz ist in der Elektrolytlösung nicht gequollen und hat somit keinen Elektrolyten aufgenommen. Die geringe gemessene ionische Leitfähigkeit lässt sich durch oberflächlich anhaftenden Elektrolyten erklären, der fast gar nicht mit dem Harz wechselwirkt und somit eine Temperaturabhängigkeit wie der reine Elektrolyt aufweist.

4.5.3 Struktureffekte in PPM-EL-Kompositen

Bei den bereits vorgestellten porösen PF-Harzen war es von Vorteil, den Batterieelektrolyt LP30 zu verwenden, da dieser durch sein organisches Lösungsmittel in der Lage ist, das Polymer etwas aufzuquellen. Somit wurde der Polymerfilm etwas flexibler und konnte ohne zu brechen in der Messzelle eingespannt werden, was eine elektrochemische Messung ermöglichte. Die porösen Resorcin-Harze, die im Folgenden vorgestellt werden, wurden jedoch in monolithischer Form hergestellt, sodass ein paralleles Zuschneiden für eine elektrochemische Messung nötig war. Somit trat ein Brechen der Proben in der Messzelle nicht auf, weshalb ein Quellen der PPM-

Materialien nicht nötig war. Im Hinblick auf die einfachere Interpretation der Messergebnisse in Bezug auf die Porosität der Materialien ist ein Quellen des Materials sogar unerwünscht.

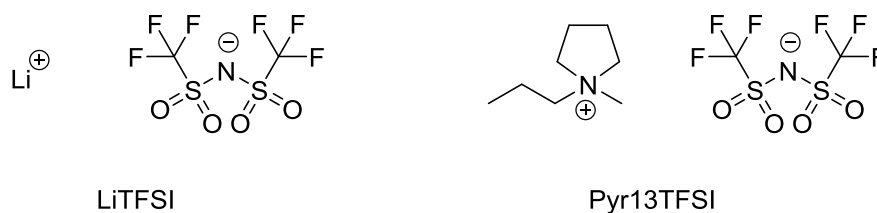


Abbildung 122: Strukturen des eingesetzten Lithiumsalzes LiTFSI (Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, links) und der ionischen Flüssigkeit Pyr13TFSI (1-Methyl-1-propylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, rechts).

Es wurde bei den PPM-Materialien daher eine ionische Flüssigkeit als Elektrolytlösung benutzt, welche das Polymer nicht aufquillt. Um die ionischen Leitfähigkeiten anschließend besser mit der Arbeit von Guyomard-Lack *et al.*, welche eine der wenigen bisher durchgeführten Untersuchungen zur Porengrößenabhängigkeit von Mesoporen in Elektrolyten ist, vergleichen zu können, wurde hierzu entsprechend eine 0.5 M Lösung aus LiTFSI in Pyr13TFSI eingesetzt.^[221] Die eingesetzten Salze sind in **Abbildung 122** dargestellt. Die hier und in den folgenden Unterkapiteln vorgestellten Ergebnisse sind bereits veröffentlicht.^[327]

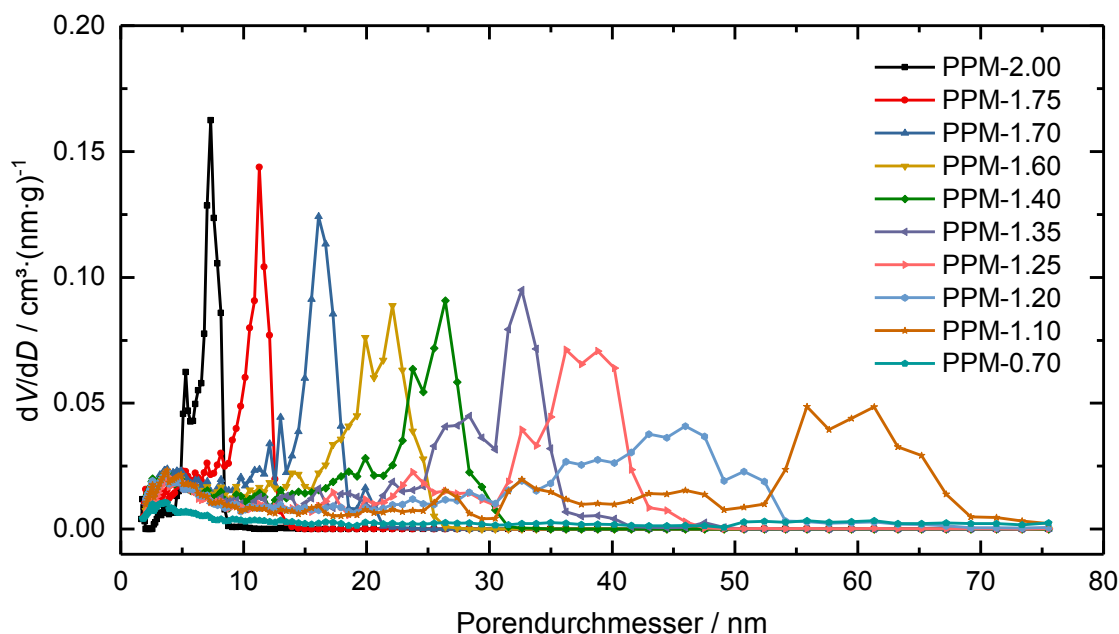


Abbildung 123: Porengrößenverteilungen der ausgewählten PPM-Materialien, berechnet aus der Desorption der Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) mit dem DFT-Kernel für zylindrische Poren in Silica-Materialien, da durch diesen auch Porendurchmesser bis 75 nm abgebildet werden können.

Die Strukturen und Porositätseigenschaften der PPMs wurden bereits in **Kapitel 4.4.1** vorgestellt. In **Abbildung 123** sind noch einmal die Porengrößenverteilungen der PPMs gezeigt, welche für

die Untersuchungen der Struktureffekte in diesem Kapitel verwendeten wurden. Es wurden hierfür acht mesoporöse Materialien mit mittleren Porendurchmessern von 7 nm bis 45 nm sowie zwei makroporöse Materialien mit Porendurchmessern von ca. 59 nm bzw. von mehr als 100 nm ausgewählt, um einen möglichst großen Bereich abzudecken. Die mittleren Porendurchmesser sowie die BET-Oberflächen und Porenvolumen der Materialien sind in **Tabelle 21** zusammengefasst.

Tabelle 21: Zusammenfassung der Porositätseigenschaften der für eine Einlagerung der Elektrolytlösung verwendeten PPM-Materialien sowie weitere Charakteristika, welche anhand der Füllung der Materialien mit der Elektrolytlösung berechnet wurden. Die mittleren Porendurchmesser wurden aus der Desorption mit dem DFT-Kernel für zylindrische Poren in Silica-Materialien berechnet.

	d_{Pore} / nm	S_{BET} / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	V_{Pore} / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	Porenfüllgrad ^a / %	Uptake / %	Effektive Porosität ^b / %
PPM-2.00-2.00(-EL)	7	200	0.31	72	32	22
PPM-2.00-1.75(-EL)	11	219	0.42	79	55	31
PPM-2.00-1.70(-EL)	16	246	0.63	77	71	34
PPM-2.00-1.60(-EL)	21	233	0.69	85	86	39
PPM-2.00-1.40(-EL)	25	233	0.74	96	105	46
PPM-2.00-1.35(-EL)	33	217	0.89	95	125	50
PPM-2.00-1.25(-EL)	38	195	0.93	99	136	53
PPM-2.00-1.20(-EL)	45	191	0.96	100	142	55
PPM-2.00-1.10(-EL)	59	181	1.12	105	172	59
PPM-2.00-0.70(-EL)	n.b.	76	n.b.	n.b.	192	62
Celgard K2045(-EL)	n.b.	39	0.80	n.b.	n.b.	n.b.

^a bezogen auf das Porenvolumen, bestimmt mittels N_2 -Physisorptionsmessung und berechnet unter Verwendung einer Dichte von $\rho_{\text{EL}} = 1.47 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ für die Elektrolytlösung.

^b Porosität im Material, die von der Elektrolytlösung eingenommen werden kann.

Ebenfalls in **Tabelle 21** aufgeführt sind der Porenfüllgrad, das Uptake und die effektive Porosität der Materialien, welche anhand der Füllung der Poren mit der Elektrolytlösung berechnet wurden. Zur Übersichtlichkeit wird für die mit Elektrolytlösung befüllten Materialien an deren Bezeichnung ein „-EL“ angehängt.

Der Porenfüllgrad bezieht sich hierbei wie folgt auf das Porenvolumen, welches aus der Physisorptionsmessung bestimmt wurde:

$$\text{Porenfüllgrad} = \frac{m_{\text{EL}} \times \rho_{\text{EL}}}{V_{\text{Pore}}} \times 100\% \quad (27)$$

Dies zeigt zum einen bei PPM-2.00-1.10-EL durch einem Porenfüllgrad von mehr als 100 %, dass die Poren während der Stickstoff-Adsorption nicht vollständig gefüllt wurden. Diese Möglichkeit wurde in **Kapitel 4.4.1** bereits angedeutet. Zum anderen fällt auf, dass der Porenfüllgrad bei Materialien mit kleinen Poren auch nach erneutem Tränken mit Elektrolytlösung nicht einmal 80 % erreicht, mit steigendem mittlerem Porendurchmesser jedoch ansteigt und bei großen Mesoporen eine vollständige Porenfüllung erreicht.

Bei der Porenfüllung treten verschiedene Kräfte auf, die zum Teil gegenläufig sind. Für eine leichte Porenfüllung ist zu allererst die Benetzbarkeit, d.h. der Kontaktwinkel zwischen Flüssigkeit und Feststoff, relevant. Ist die Benetzbarkeit gegeben, dann spielen Faktoren wie Kapillarkräfte und die Viskosität der Flüssigkeit eine Rolle. Bei sehr kleinen Poren würde auch die Molekülgröße relevant werden. Außerdem müssen Gase oder etwaige andere Reste die Porenstruktur verlassen können, damit eine vollständige Porenfüllung erfolgen kann.

Die, mit sinkendem Porendurchmesser steigenden Kapillarkräfte, scheinen in diesem Fall nicht ausreichend zu sein, um die Gasblasen aus dem Porensystem zu verdrängen. Auch wäre vorstellbar, dass sich, bedingt durch die hohe Viskosität und dem vorherrschenden Kontaktwinkel, zuerst die größeren Poren und Poreneingänge füllen, sodass diese verhindern, dass das Gas aus dem Porensystem entweichen kann. Chen *et al.* konnten zeigen, dass eine vollständige Porenfüllung auch bei kleinen Porendurchmessern nur durch ein Befüllen im Vakuum erreicht werden.^[328]

Die Betrachtung des Porenfüllgrades zeigt jedoch auch, dass die Elektrolytlösung nicht das Polymer quillt, sondern nur in den Poren vorliegt, was eine Diskussion der Poreinflüsse im Folgenden erleichtert.

Die Werte für das Uptake an Elektrolyt sind demnach den Porenvolumen entsprechend gering. Ein weiterer Vorteil der fehlenden Quellung des Materials ist die Möglichkeit der Berechnung einer effektiven Porosität, d. h. einer Porosität, die auch von der Elektrolytlösung erreicht werden kann über folgende Gleichung mittels des Gesamtvolumen V_{gesamt} des Prüflings und dem Volumen des aufgenommenen Elektrolyten V_{EL} :

$$\text{Effektive Porosität} = \frac{V_{\text{EL}}}{V_{\text{gesamt}}} \times 100\% \quad (28)$$

$$= \frac{V_{\text{EL}}}{V_{\text{RF}} + V_{\text{Pore}}} \times 100\% \quad (29)$$

$$= \frac{\frac{m_{\text{EL}}}{\rho_{\text{EL}}}}{\frac{m_{\text{RF}}}{\rho_{\text{RF}}} + V_{\text{Pore}}} \times 100\% \quad (30)$$

Da bei kleinen Porendurchmessern die Poren nicht vollständig gefüllt vorliegen, muss das Gesamtvolumen V_{gesamt} aus dem Polymervolumen V_{RF} und dem aus der Physisorption bestimmten Porenvolumen V_{Pore} (s. Gleichung (29)) berechnet werden. Bei großen Poren, welche vollständig befüllt werden, ist das Porenvolumen identisch zu dem Elektrolytvolumen V_{EL} . Da nur das Porenvolumen durch Physisorptionsmessungen bestimmt werden kann, werden die anderen Werte über die jeweilige Masse und Dichte berechnet (s. Gleichung (30)). Als Dichtewerte für das RF-Harz und die Elektrolytlösung wurden $\rho_{\text{RF}} = 1.25 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ und $\rho_{\text{EL}} = 1.47 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ verwendet. Die Bestimmung des Porenvolumens erfolgte, wie bereits beschrieben, durch die Adsorption von gasförmigen, kleinen Molekülen, die auch kleinere oder blockierte Poren erreichen können, die für eine Flüssigkeit unzugänglich sein können, was bei einer weiterführenden Betrachtung zu Fehlern führen kann.^[323] Die Messung der effektiven Porosität wird folglich analog zu dem Verfahren der Porositätsbestimmung mit Butanol durchgeführt, wobei in dieser Arbeit anstelle des Butanols Elektrolytlösung eingesetzt wurde.^[212,329] Ausgehend von einem Porenfüllgrad von 100 % für rein makroporöse Materialien lässt sich mit dieser Methode das Porenvolumen berechnen. Für das PPM-2.00-0.70, bei welchem die Stickstoffphysisorption kein Porenvolumen bestimmen konnte, beträgt dies $1.30 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$.

4.5.3.1 Mittels Thermoanalytik untersuchte Struktureffekte

Die thermische Stabilität der PPMs (s. **Abbildung 124**, gestrichelte Linien) zeigt einen kontinuierlichen Masseverlust zwischen $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ und $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$, wobei der Masseverlust bis ca. $300\text{--}350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ auf dem Ausgasen von adsorbierten oder in den Porenwänden eingeschlossenen Syntheselösungsmitteln und Edukten beruht.^[305] Auch kann bei Umwandlungen der Methyletherbrücken in Methylbrücken Formaldehyd freigesetzt werden.^[20] Anschließend tritt die Carbonisierung des Materials ein, wobei durch den Verlust von funktionellen Gruppen die Masse weiter abnimmt und ab ca. $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ein Plateau erreicht. Siehe hierzu auch **Kapitel 4.4.3** und für die thermische Stabilität weiterer PPMs **Abbildung 104**.

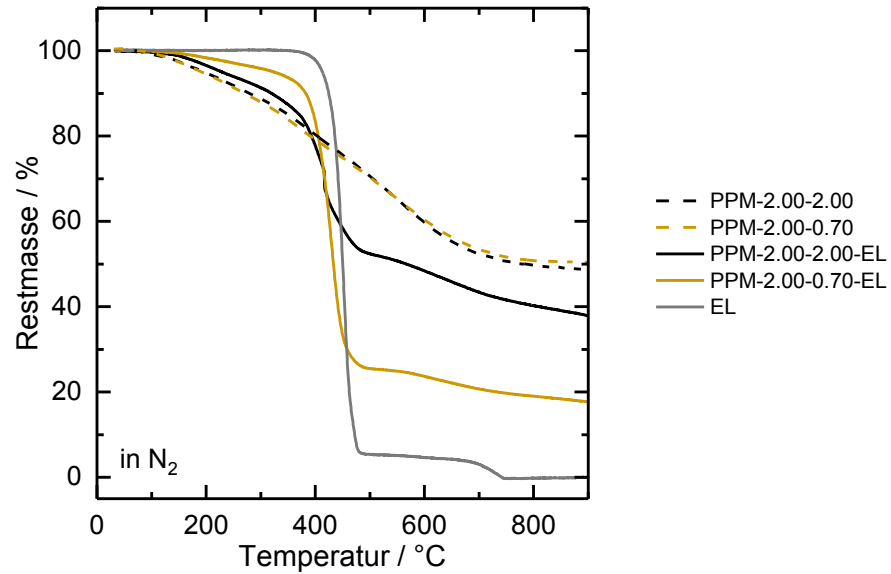


Abbildung 124: Thermogravimetrie-messungen zweier ausgewählter PPMs ohne bzw. mit Elektrolytlösung in den Poren sowie die Elektrolytlösung als Vergleich. Gemessen in Stickstoff mit einer Heizrate von $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$.

Die PPM-EL-Komposite zeigen ebenfalls einen schwachen Masseverlust bis ca. $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ mit nachfolgendem starkem Masseverlust, welcher auf der Verdunstung/Zersetzung der ionischen Flüssigkeit beruht. Anschließend zeugt ein weiterer kontinuierlicher Masseverlust von der Carbonisierung des Polymers und dem Verdunsten oder Zersetzen des LiTFSI. Die Thermogravimetrie-messungen zeigen somit eine gute thermische Stabilität der PPM-EL-Komposite bis annähernd $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ und der Masseverlust dieser Stufe kann dem Anteil an Elektrolytlösung im Material zugeordnet werden. Die erhaltenen Restmassen der Komposite PPM-2.00-2.00-EL und PPM-2.00-0.70-EL passen mit 37.9 und 17.6 % sehr gut zu den theoretisch berechneten (36.7 bzw. 17.1). Die Werte sind in **Tabelle 22** noch einmal zusammengefasst.

Tabelle 22: Zusammenfassung einiger Eigenschaften, der in **Abbildung 124** dargestellten Materialien

	d_{Pore} / nm	S_{BET} / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	V_{Pore} / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	Porenfüll- grad ^a / %	Anteil EL ^b / %	Restmasse theor. ^c (exp.) / %
PPM-2.00-2.00	7	200	0.31			n.b. (48.5)
PPM-2.00-0.70	n.b.	76	n.b.			n.b. (49.9)
PPM-2.00-2.00-EL				72	24.3	36.7 (37.9)
PPM-2.00-0.70-EL				n.b.	65.7	17.1 (17.6)
EL					100	0.0 (-0.2)

^a bezogen auf das Porenvolumen, bestimmt mittels N_2 -Physisorptionsmessung und berechnet unter Verwendung einer Dichte von $\rho_{\text{EL}} = 1.47 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ für die Elektrolytlösung.

^b Massenanteil bezogen auf das PPM-EL-Komposit.

^c die theoretisch Restmasse der Komposite wurde aus der experimentell bestimmten Restmasse des Polymers und dem EL-Masseanteil im Komposit berechnet.

Der Elektrolyt zeigt in den Kompositen jedoch kein porengrößenabhängiges Temperaturverhalten.

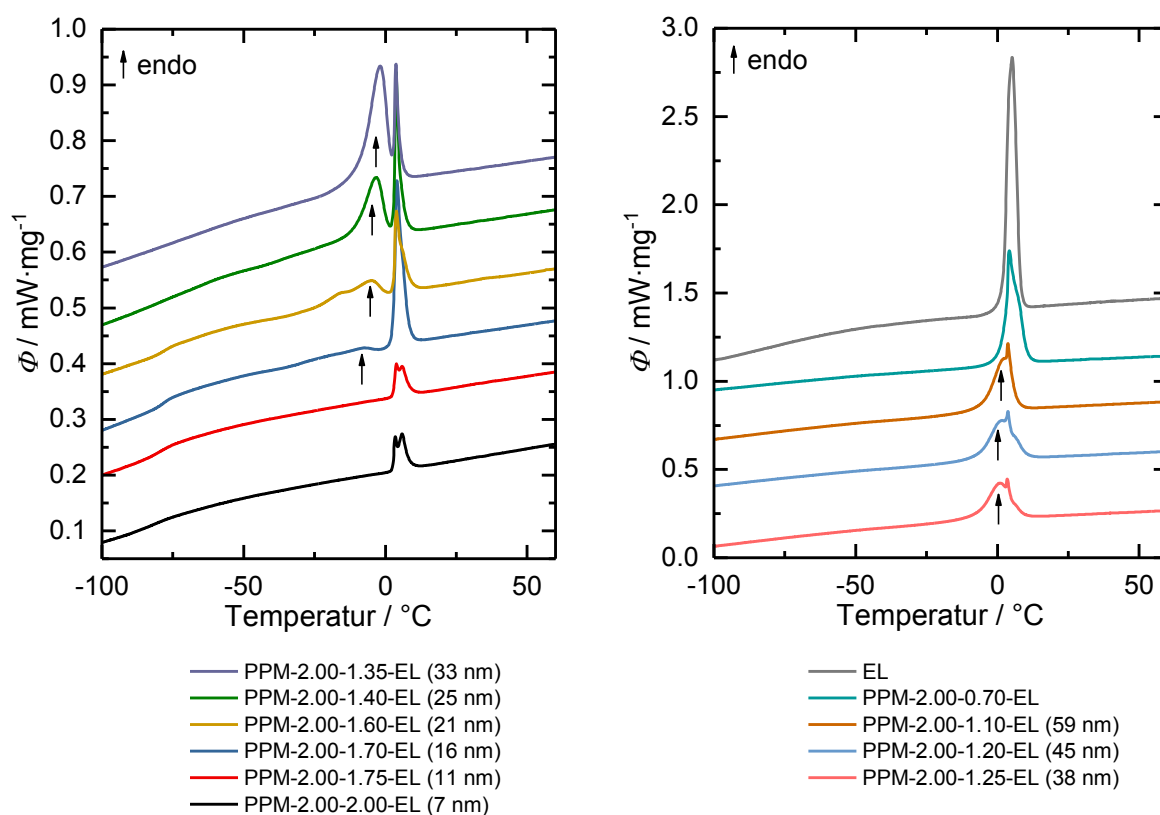


Abbildung 125: Dynamische Differenzkalorimetriemessungen (Heizkurve mit 10 K/min in Stickstoff) der PPM-Elektrolytlösungs-Komposite und der reinen Elektrolytlösung. Die mittlere Porengröße der Proben nimmt jeweils von unten nach oben zu, wobei PPM-2.00-2.00-EL die kleinsten und PPM-2.00-0.70-EL die größten Poren aufweist. Zur Erhöhung der Übersichtlichkeit sind die Messungen um 0.1 (links) bzw. 0.3 mW·mg⁻¹ (rechts) gegeneinander verschoben. Zur besseren Übersicht wurden die Peaks des eingeschlossenen Elektrolyten mit Pfeilen markiert.

Um das Tieftemperaturverhalten und somit mögliche Phasenübergänge der Elektrolytlösung zu untersuchen, wurden die PPM-EL-Komposite mittels DSC (s. **Abbildung 125**) näher charakterisiert. Die Elektrolytlösung ohne eine Polymermatrix zeigt einen doppelten Schmelzpunkt bei 2.1 °C (onset), was in guter Übereinstimmung mit früheren Messungen von Henderson und Passerini ist und sich durch metastabile Phasen und Fest-fest-Phasenübergänge erklären lässt.^[330] Henderson und Passerini haben dies für Pyr1xTFSI/LiTFSI-Mischungen (mit x = 2-4) gezeigt.

Insbesondere bei Mischungen aus ionischer Flüssigkeit und weiteren Salzen ist bekannt, dass diese häufig ein komplexes thermisches Verhalten zeigen, welches stark von der Salzkonzentration und dem thermischen Hintergrund abhängt, wodurch es bedingt durch Fest-fest-Phasenübergänge und Schmelzen mehrere Signale aufweisen kann.^[328,331] Es war daher ein Temperschritt bei -20 °C nötig, um eine möglichst vollständige Kristallisation in möglichst nur einer Phase zu erhalten. Ohne einen Temperschritt bildet sich außerdem eine unterkühlte Flüssigkeit,

deren exothermes Kristallisationssignal während des Aufheizens bei ca. $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit dem Schmelzsignals der eingeschlossenen Elektrolytlösung überlagert, was eine Auswertung stark erschweren würde. Im Anhang in **Abbildung 141** ist der Unterschied zwischen der Messung einer gequenchten und einer getemperten Probe einmal gegenübergestellt.

Während das makroporöse PPM-2.00-0.70-EL ein identisches Schmelzverhalten zur reinen Elektrolytlösung zeigt, ist bei den Materialien PPM-2.00-1.10-EL bis PPM-2.00-1.40-EL, die Mesoporen bzw. kleinen Makroporen aufweisen, ein weiterer Schmelzpunkt erkennbar. Dieser befindet sich bei geringeren Temperaturen und sinkt mit sinkendem Porendurchmesser. Das weiterhin bestehende Signal bei ca. $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ kommt durch oberflächlich anhaftete Elektrolytlösung zustande, während das breitere Signal bei geringerer Temperatur dem eingeschlossenen Elektrolyten zugeordnet werden kann.^[328,332] Die Materialien PPM-2.00-1.70-EL und PPM-2.00-1.60-EL zeigen zwei sich überlagernde Schmelzpunkte und ein Glasübergang bei $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$. Es ist wahrscheinlich, dass bei diesen Materialien der Anteil der Elektrolytlösung, der im Kontakt mit der Porenwand steht, d. h. die adsorbierte Schicht, mehr ins Gewicht fällt als der Anteil der Elektrolytlösung, der sich in der Porenmitte befindet und sich eher wie das Volumenmaterial verhält. Dies kann durch eine Verringerung des Porendurchmessers oder eine nur teilweise Füllung der Poren auftreten. Dynamische sowie thermodynamische Heterogenitäten wurden an ionischen Flüssigkeiten in beengten Räumen in früheren Studien bereits nachgewiesen.^[333,334] Aller Voraussicht nach rufen veränderte Wechselwirkungen zwischen der Elektrolytlösung und der Porenwand eine verzögerte Kristallisation der Elektrolytlösung hervor, welche zu einer metastabilen Phase führt, welche dann einen Fest-fest-Phasenübergang durchläuft. Ähnliche Glasübergänge und doppelte endotherme Signale treten vermehrt auf, wenn kein Temperschnitt bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt wird. Die beiden Materialien mit den kleinsten Poren zeigen hingegen kein erkennbares Schmelzsignal außer dem der oberflächlich adsorbierten Elektrolytlösung bei ca. $2\text{ }^{\circ}\text{C}$, was vermutlich auf einer zu schwachen Signalintensität beruht. Die Komposite PPM-2.00-1.75-EL und PPM-2.00-2.00-EL beinhalten, bedingt durch die unvollständige Porenfüllung und das geringe Porenvolumen, nur eine sehr geringe aktive Masse, wodurch das Gerät diese nicht detektieren konnte. Diese beiden Materialien sind außerdem die einzigen, die einen deutlichen Doppelpeak bei etwas über $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ zeigen. Es wäre folglich vorstellbar, dass die kleinen Mesoporen zwar zu wenig Elektrolyt aufnehmen, aber das Kristallisationsverhalten des oberflächlich anhaftenden Elektrolyten mitbeeinflussen.

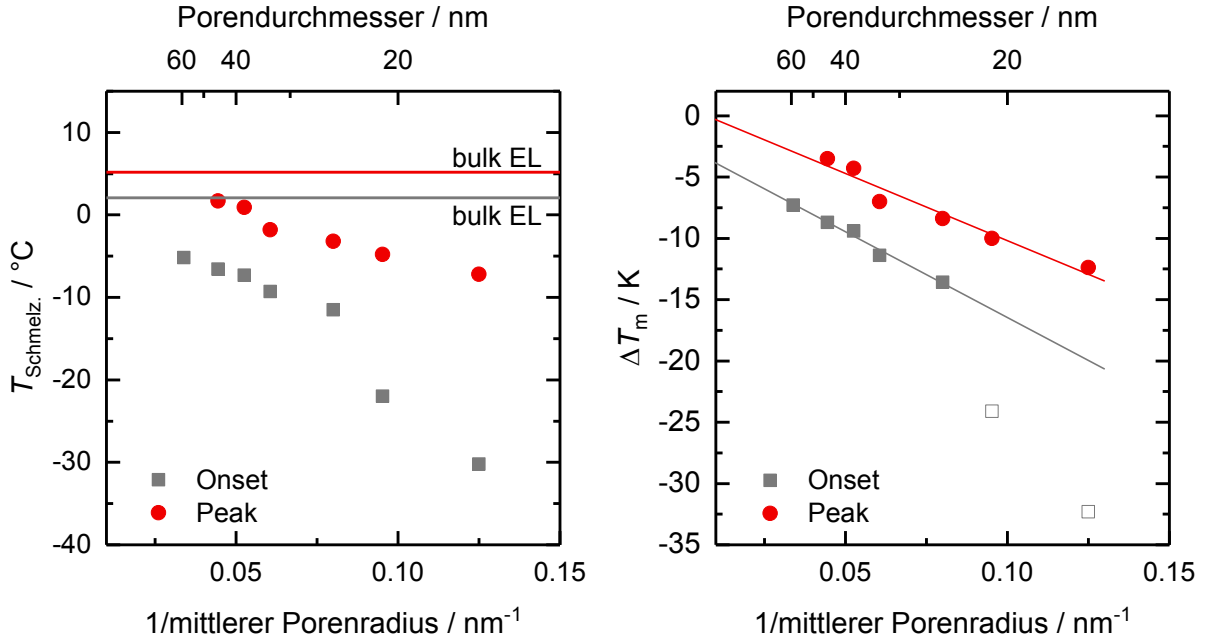


Abbildung 126: Abhängigkeit der Schmelzpunkte (links) und der Schmelzpunktniedrigung (rechts) der eingeschlossenen Elektrolytlösung in Abhängigkeit vom inversen Porenradius. Es wurde hierzu die Onset- sowie die Peaktemperatur des Schmelzvorgangs bestimmt. In die Berechnung der Ausgleichsgerade wurden die Ausreißer (offene Symbole) nicht mit einbezogen.

Abgesehen von dem bei PPM-2.00-1.70-EL und PPM-2.00-1.60-EL auftretenden zweiten endothermen Signal zeigen die Komposite eine Schmelzpunktniedrigung, die der Gibbs-Thompson-Gleichung folgt (s. **Abbildung 126**). Diese kann für einen kleinen, in seiner eigenen Flüssigkeit isoliert vorliegenden Kristall wie folgt angenähert werden:^[335]

$$\Delta T_m = T_{m,\text{Volumen}} - T_m(x) \quad (31)$$

$$= \frac{4\sigma_{sl}T_{m,\text{Volumen}}}{x \Delta H_m \rho_s} \quad (32)$$

wobei die Schmelzpunktniedrigung ΔT_m , die Differenz zwischen dem Schmelzpunkt im Volumenmaterial $T_{m,\text{Volumen}}$, und dem Schmelzpunkt eines kleinen Kristalls, $T_m(x)$, in Abhängigkeit von der Oberflächenenergie an der Kristall-Flüssigkeits-Grenzfläche σ_{sl} , der Schmelzenthalpie ΔH_m , der Dichte des Feststoffs ρ_s und dem Durchmesser x des Kristalls ausgedrückt wird. In dem Fall einer Flüssigkeit in einer zylindrischen Pore mit Durchmesser d wird die Gleichung noch um den Kontaktwinkel φ erweitert.^[336]

$$\Delta T_m = \frac{4\sigma_{sl}T_{m,\text{Volumen}}}{d \Delta H_m \rho_s} \cos\varphi \quad (33)$$

Die Gleichung kann durch ein Zusammenfassen der Einflüsse der Flüssigkeit, der Porengeometrie und der Benetzbarkeit der Porenwände in einen Faktor k_{GT} vereinfacht werden.^[337]

$$\Delta T_{\text{m}} = \frac{k_{\text{GT}}}{d} \quad (34)$$

Es hat sich gezeigt, dass ein gut zwei Lagen dicker Lösungsfilm an der Porenwand flüssig bleibt und somit von dem Porendurchmesser d abgezogen werden müsste. So haben Findenegg et al. diesen Wert, um welchen sich der Porendurchmesser effektiv verringert, für eingeschlossenes Wasser als ca. 0.6 nm bestimmt.^[338] Da hier jedoch Porendurchmesser bis zu ca. 60 nm betrachtet werden, wurde auf diese Korrektur des effektiven Porendurchmessers verzichtet. Die inverse Proportionalität von ΔT_{m} zu dem Porendurchmesser zeigt sich in **Abbildung 126** (rechts) hingegen sehr deutlich. Die bei PPM-2.00-1.70-EL und PPM-2.00-1.60-EL auftretenden doppelten Signale beeinflussen jedoch nur den Schmelzpunkt bei einer Bestimmung über den Onset, weshalb die beiden Werte bei der Berechnung der Ausgleichsgerade nicht mitberücksichtigt wurden (offene Symbole). Zusätzlich können Schmelzpunktwerte verwendet werden, die über die Peaktemperatur bestimmt wurden und bei denen sich eine Ausgleichsgerade ergibt, die annähernd durch den Nullpunkt geht. Auch die Steigung der beiden Ausgleichsgeraden zeigt eine gewisse Differenz. Diese ist auf die mit sinkendem Porendurchmesser steigende Signalbreite zurückzuführen, wodurch sich Onset- und Peaktemperatur immer stärker unterscheiden. Dies widerspricht dem gängigen Verständnis, dass die Peakbreite des DSC-Signals mit der Breite der Porengrößenverteilung korreliert. Diese Korrelation tritt jedoch nur bei hinreichend langsamen Heizraten (bis zu 1 K·min⁻¹) auf und wenn kein verfrühtes Schmelzen, durch ein Verbreitern der flüssigartigen Schicht an der Porenwand mit zunehmender Temperatur, das DSC-Signal schon frühzeitig verbreitert.^[338] Da die Heizrate hier mit 10 K·min⁻¹ jedoch deutlich höher liegt, wäre eine Abhängigkeit der Peakbreite von der Porengrößenverteilung nicht zu erwarten. Die Verbreiterung des Signals bei PPM-2.00-1.70-EL (16 nm) und PPM-2.00-1.60-EL (21 nm) lässt sich auf ein zweites endothermes Signal zurückführen, welches vermutlich durch eine metastabile Phase oder eine Phasenumwandlung zustande kommt. Generell sind die Werte in **Abbildung 126** (rechts) zum Teil sehr weit von der Ausgleichsgeraden entfernt, sodass sich die Steigungen deutlich annähern, wenn der Peakwert von PPM-2.00-1.70-EL (16 nm) nicht mit in Betracht gezogen würde.

4.5.3.2 Mittels Impedanzspektroskopie untersuchte Struktureffekte

Die Messungen der ionischen Leitfähigkeit mittels Impedanzspektroskopie zeigen für die hergestellten Kompositmaterialien eine größtenteils deutlich bessere Leitfähigkeit als ein kommerziell erhältlicher Separator, getränkt mit der Elektrolytlösung (Celgard-EL), jedoch eine mit Abstand geringere als der flüssige Elektrolyt (EL). Die temperaturabhängigen Leitfähigkeiten sind in **Abbildung 127** dargestellt, wobei die Komposite PPM-2.00-1.75-EL und PPM-2.00-2.00-EL eine zu geringe Leitfähigkeit aufwiesen, weshalb diese hier nicht berücksichtigt werden. Dies ist auf den geringen Elektrolytanteil zurückzuführen, welcher durch einen geringen Porenfüllgrad in Verbindung mit einem geringen Porenvolumen bedingt ist.

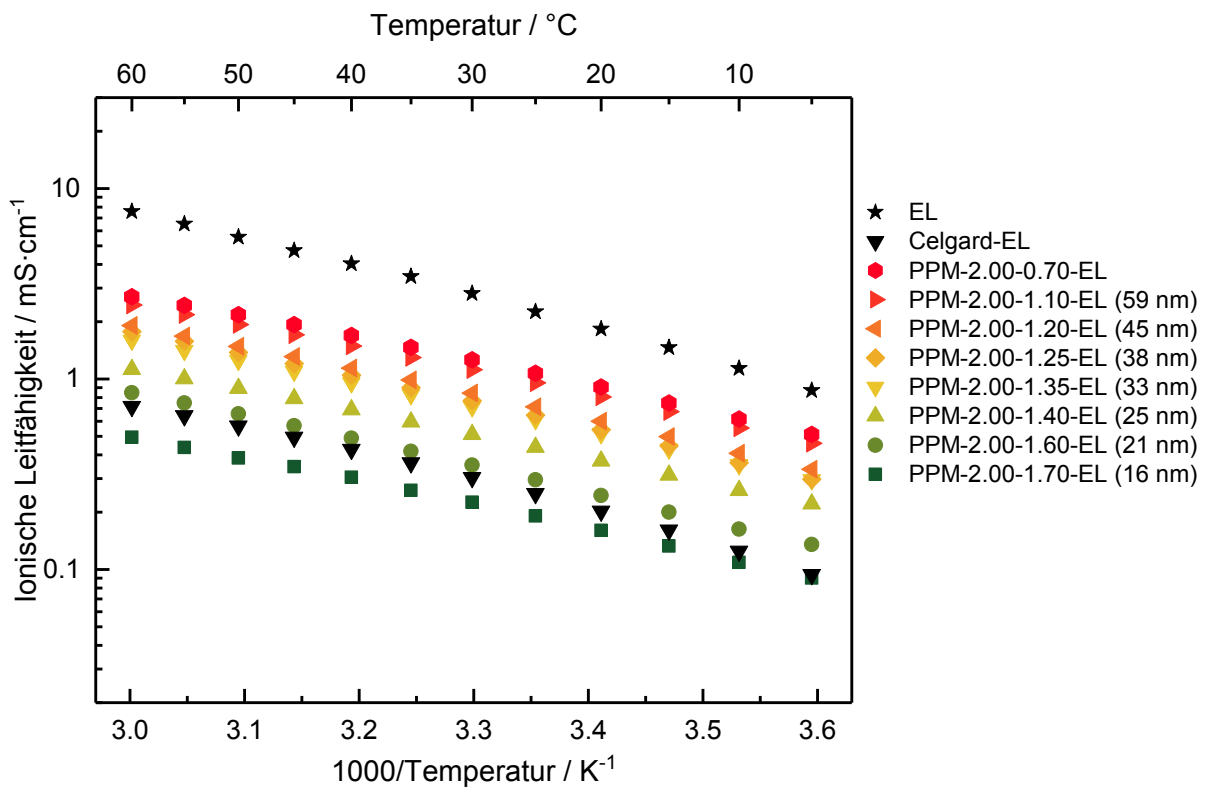


Abbildung 127: Ionische Leitfähigkeit der in den PPMs eingeschlossenen Elektrolytlösungen in Abhängigkeit von der Temperatur. Zum Vergleich wurden die reinen Elektrolytlösung (EL) und die Elektrolytlösung in Verbindung mit einem kommerziellen Separator (Celgard® K2045) vermessen. Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit sind die Daten der Vergleichsmessungen und des makroporösen PPM-2.00-0.70 in schwarz dargestellt. Der mittlere Porendurchmesser der PPMs ist jeweils in Klammern angegeben.

Eine Zunahme der ionischen Leitfähigkeiten ist mit zunehmender Porengröße (PPM-2.00-1.70-EL zu PPM-2.00-0.70-EL) deutlich erkennbar. Eine unterschiedliche Temperaturabhängigkeit ist jedoch nur zwischen den PPM-EL-Kompositen und den Vergleichsmessungen erkennbar. Eine Quantifizierung der Temperaturabhängigkeit durch die Vogel-Tammann-Fulcher-Gleichung (s. Gleichung (22) in **Kapitel 3.3**) zeigt dies ebenfalls. In **Abbildung 128** ist die errechnete Aktivierungsenergie E_a in Abhängigkeit von der Porengröße gezeigt. Die PPM-EL-Komposite zeigen

eine etwas niedrigere Aktivierungsenergie als die Vergleichsmessungen der Elektrolytlösung bzw. des kommerziellen Separators mit Elektrolytlösung. Dies zeigt, dass das RF-Harz durch seine kleinen Poren oder durch andere Wechselwirkungen mit der Elektrolytlösung die Temperaturabhängigkeit beeinflusst, was möglicherweise auf einen veränderten Transportmechanismus hindeutet. Eine Abhängigkeit von der Porengröße, wie sie z. B. bei den Schmelzpunkten auftritt, ist in diesem Messbereich jedoch nicht zu beobachten, d.h. der Transportmechanismus ist unabhängig von der Porengröße. Dies deutet auf einen Transportmechanismus in der Porenmitte hin, in welcher der Elektrolyt immer gleich vorliegt, jedoch leicht verändert zu dem Volumenmaterial.

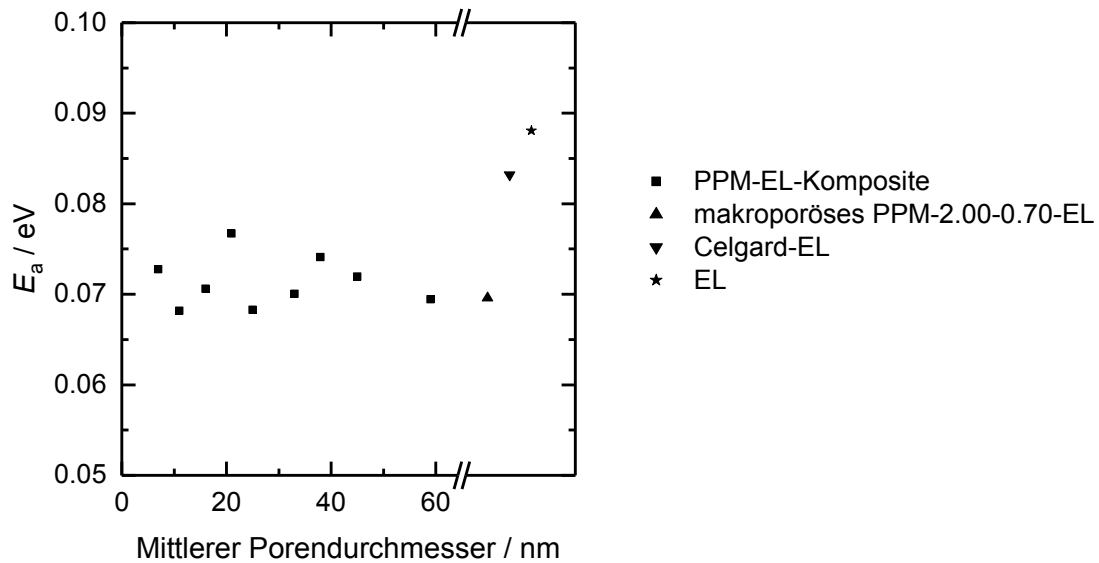


Abbildung 128: Die Aktivierungsenergie in Abhängigkeit vom mittleren Porendurchmesser.

In **Abbildung 129** sind die ionischen Leitfähigkeiten bei drei unterschiedlichen Temperaturen, 5 °C, 25 °C und 60 °C, in Abhängigkeit vom Porendurchmesser des Materials dargestellt. Die Werte für die Materialien, für welche kein Porendurchmesser existiert (PPM-2.00-0.70-EL, Celgard-EL und EL) bzw. dieser bestimmt werden konnte, sind im rechten Teil des Diagramms ohne eine Angabe zur Porengröße eingefügt.

Es zeigt sich, dass mit steigendem Porendurchmesser die ionische Leitfähigkeit kontinuierlich steigt und der Kurvenverlauf für alle Temperaturen gleich ist. Die ionische Leitfähigkeit von Celgard-EL entspricht der eines PPM-EL-Komposits mit einer ungefähren Porengröße von 20 nm, wohingegen Physisorptionsmessungen auf Makroporen hindeuten.

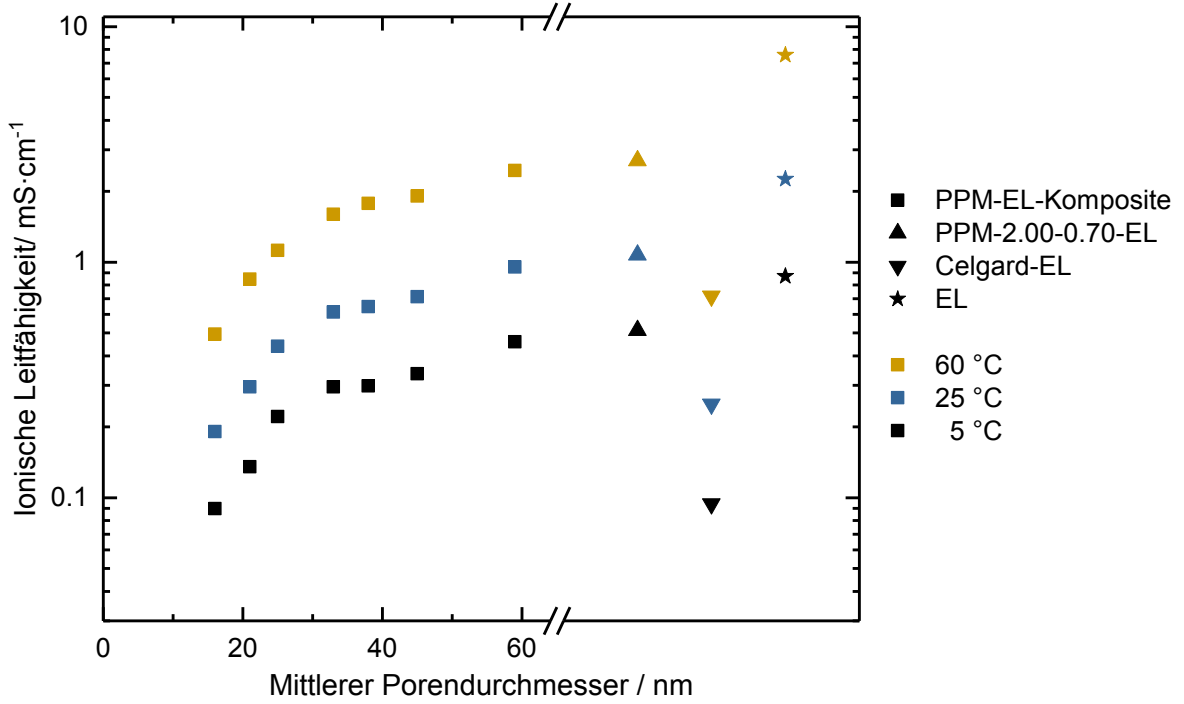


Abbildung 129: Abhängigkeit der ionischen Leitfähigkeit, dargestellt in Abhängigkeit vom mittleren Porendurchmesser der verwendeten PPMs.

Ob jedoch der Anstieg des Porendurchmessers der entscheidende Faktor ist, lässt sich erst einmal noch nicht festlegen, da mit dem Anstieg des Porendurchmessers auch das Porenvolumen steigt, wodurch das Uptake bzw. die effektive Porosität ebenfalls zunimmt. Dass durch eine Erhöhung des Elektrolytanteils auch die Leitfähigkeit steigt, ist nicht verwunderlich, da die Leitfähigkeit (σ_0) nach Gleichung (35) proportional zu der Anzahl der Ladungsträger (n) ist:

$$\sigma_0 = ezn\mu \quad (35)$$

mit e = Elementarladung, z = Wertigkeit des Ions und μ = Beweglichkeit der Ladungsträger.

Engblom *et al.* haben gezeigt, dass der elektrische Leitwert G eines Komposits, bestehend aus einer nichtleitenden Matrix mit zylindrischen Poren, die mit Elektrolytlösung befüllt sind, umgekehrt proportional ist zu der Probenlänge L und proportional zu der Gesamtquerschnittsfläche der Poren A_p , welche die Summe der einzelnen Porenquerschnittsflächen ist:^[339,340]

$$G = \frac{\sigma_0 \pi}{4\tau L} \sum d^2 \quad (36)$$

$$\text{mit } A_p = \frac{\pi}{4} \sum d^2$$

$$G = \frac{\sigma_0}{\tau L} A_p$$

mit σ_0 = ionische Leitfähigkeit der Flüssigkeit, τ = Tortuosität der Matrix und L = Länge der Probe.

Die Gesamtquerschnittsfläche der Poren ist über die Porosität ε des Materials proportional zu der Querschnittsfläche der Probe A :^[340]

$$A_p = \varepsilon A \quad (37)$$

Aus diesen Gleichungen lässt sich ein Zusammenhang zwischen der Tortuosität und der Porosität herleiten, wobei der elektrische Leitwert G bzw. der elektrische Widerstand R mit der Querschnittsfläche und der Probenlänge als Leitfähigkeit σ_{eff} zusammengefasst werden kann:

$$\tau_{\text{el}} = \frac{\sigma_0 R \varepsilon A}{L} = \frac{\sigma_0}{\sigma_{\text{eff}}} \varepsilon \quad (38)$$

oder

$$\varepsilon = \frac{\sigma_{\text{eff}}}{\sigma_0} \tau_{\text{el}} \quad (39)$$

Die Tortuosität ist hierbei als elektrische Tortuosität τ_{el} näher spezifiziert, da bei einer Abweichung vom Modell mit einheitlichen Poren die elektrische Tortuosität im Gegensatz zur geometrischen auch mikrostrukturelle Effekte, wie zum Beispiel Flaschenhalsporen, beinhaltet.^[340] Da reale Materialien jedoch von dem idealen Modell abweichen, ist eine Betrachtung mit dem von Archie empirisch nachgewiesenen Verhältnis sinnvoller. Er formulierte ein Potenzverhältnis zwischen der Porosität und der normierten Leitfähigkeit, als $1/F$ durch den so genannten Formationsfaktor dargestellt:^[341]

$$\varepsilon^m = \frac{1}{F} \quad \text{mit} \quad \frac{1}{F} = \frac{\sigma_{\text{eff}}}{\sigma_0} \quad (40)$$

In der doppeltlogarithmischen Darstellung von F gegen ε ergibt sich somit eine Gerade mit der Steigung m , welche eine empirisch bestimmte, systemspezifische Konstante ist, die alle systemrelevanten Parameter bis auf die Porosität beinhaltet.

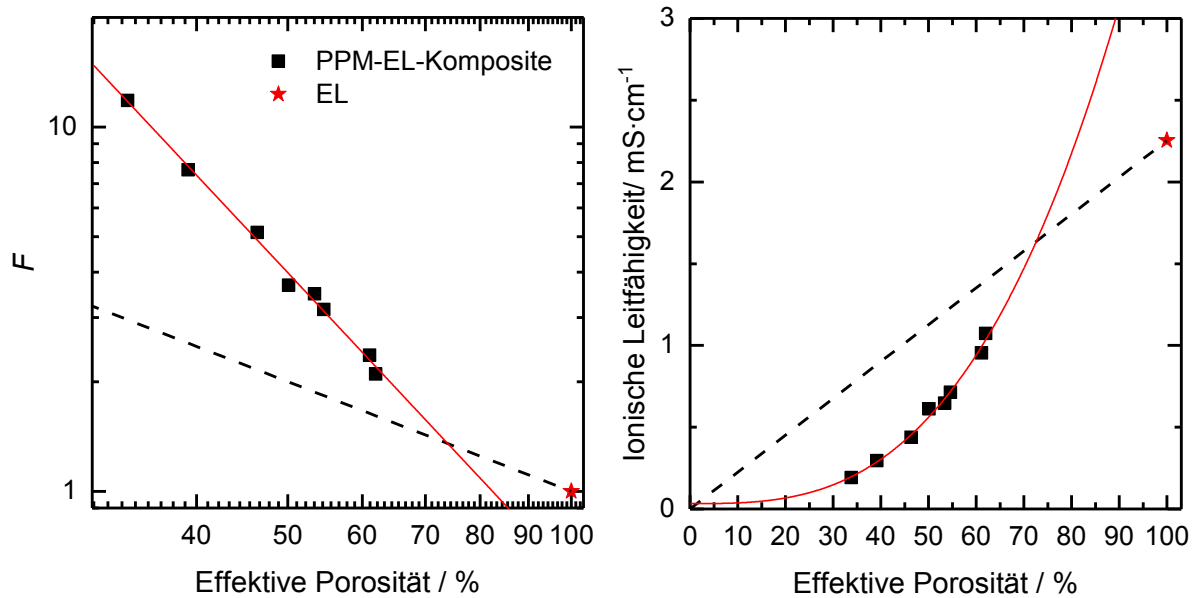


Abbildung 130: Der Formations-Faktor nach Archie (links) und die ionische Leitfähigkeit (rechts) in Abhängigkeit von der effektiven Porosität mit den entsprechenden Ausgleichsgeraden. Die gestrichelten Linien zeigen das Verhalten bei einem idealen Modell mit einheitlichen Poren ($m = 1$).

Eine Darstellung der PPM-EL-Komposite nach Archie ist in **Abbildung 130** (links) gezeigt, wobei anstelle der absoluten Porosität die effektive Porosität verwendet wurde, da bei kleinen Porendurchmessern keine vollständige Porenfüllung erfolgte. Die in dieser Abbildung ebenfalls dargestellte gestrichelte Linie zeigt ein ideales Verhalten bei zylindrischen Poren mit gleichen Durchmessern, die parallel zum elektrischen Feld ausgerichtet sind und keinen Engpass aufweisen ($m = 1$). Die Messwerte der PPM-EL-Komposite liegen zwar auf einer Geraden, es sind jedoch zwei Unterschiede zu dem idealen Verhalten erkennbar. Zum einen ist die Steigung der Gerade deutlich negativer als für den Idealfall berechnet, zum anderen verläuft die Gerade nicht durch den Wertepunkt der Elektrolytlösung ($F = 1$ bei $\varepsilon = 100\%$). Die unterschiedliche Steigung war aufgrund von Tortuositätseffekten und Engpässen bzw. Flaschenhälsen im Porensystem zu erwarten. Dass eine Extrapolation der Ausgleichsgeraden jedoch nicht durch den Wertepunkt der Elektrolytlösung verläuft, zeigt, dass die Lösung in den Poren anders vorliegt als in der reinen Flüssigkeit. Der Kontakt mit dem Polymer scheint die ionische Leitfähigkeit der Elektrolytlösung folglich zu verändern. Dieser Effekt ist jedoch nicht porengrößenabhängig, da die Messwerte der Komposite mit kleinen Mesoporen, d. h. auch kleinen effektiven Porositäten, ebenfalls auf der Geraden liegen. Es zeigt sich somit, wie bereits oben vermutet, dass die Porengröße nicht der ausschlaggebende Faktor für die ionische Leitfähigkeit ist. Die effektive Porosität, d. h. der Elektrolytanteil im Komposit, ist entscheidend für eine hohe Leitfähigkeit. Dies widerspricht den Be-

funden von Guyomard-Lack *et al.*, welche ein Leitfähigkeitsmaximum bei ca. 10 nm großen Poren in hierarchisch meso- und makroporösen Silica-Monolithen nachweisen konnten.^[221]

Welchen Einfluss das Material auf die ionische Leitfähigkeit hat, verdeutlicht die in **Abbildung 130** (rechts) gewählte Darstellung noch besser. Die Kurve müsste vom Nullpunkt zum Leitfähigkeitswert der Elektrolytlösung verlaufen und ein exponentielles Verhalten gemäß Gleichung (40) $\sigma_{\text{eff}} = \sigma_0 \varepsilon^m$ zeigen. Die hier berechnete Potenzfunktion ($y = 0.03 + 4.53 \cdot 10^{-6} x^{2.98}$) zeigt hingegen eine starke Abweichung zu besseren Leitfähigkeiten bei hohen effektiven Porositäten. Das exponentielle Verhalten zeigt die Behinderung des Ionentransports durch die tortuose Struktur und die starke Abweichung vom Leitfähigkeitswert der Elektrolytlösung (bei $\varepsilon = 100\%$) deutet – wie oben bereits erwähnt – auf eine Veränderung der Elektrolytlösung in der porösen Struktur hin.

Durch die Betrachtung der ionischen Leitfähigkeit allein kann somit keine Aussage zur der Ionenbeweglichkeiten in Nanoporen gemacht werden, da es sich hierbei um eine dynamische Eigenschaft handelt, welche sich aus den Anteilen aller vorliegenden Ionen zusammensetzt.^[342] Der zu Grunde liegende Mechanismus scheint komplexer zu sein und lässt sich nicht nur durch eine geometrische Einschränkung erklären. Die Oberflächenchemie des PPM hat wohl ebenfalls einen großen Einfluss.

4.5.3.3 Mittels NMR-Diffusionsmessungen untersuchte Struktureffekte

Um einen näheren Einblick in den Einflüsse der Porosität, des Porendurchmessers und auch der Oberflächenchemie der Porenwände auf die eingeschlossene Elektrolytlösung zu bekommen, wurden ausgewählte PPM-EL-Komposite mittels PFG-NMR näher untersucht. Bei kurzen Diffusionszeiten (Δ), wenn die Spins nur eine im Vergleich mit dem umgebenden Raum kurze Strecke zurücklegen konnten, hat die makroskopische Morphologie des umgebenden Raums wenig Einfluss auf die Diffusion, und der Diffusionskoeffizient (D) nähert sich dem in der freien Lösung (D_{Volumen}) an (D_0 bei $\Delta = 0$ s). Mit zunehmender Diffusionszeit legen die Spins größere Strecken zurück und werden stärker von dem umgebenden Raum, d. h. in diesem Fall von den Porenwänden, beeinflusst, wodurch die Diffusionskoeffizienten sich asymptotisch einem konstanten Wert, dem stationären Diffusionskoeffizienten (D_∞) für lange Diffusionszeiten, annähern. Bei einer Auftragung des Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von $\Delta^{1/2}$ kann durch das Anlegen einer Ausgleichsgerade für kurze Diffusionszeiten aus der Steigung und dem y-Achsenabschnitt das Oberflächen-zu-Porenvolumen-Verhältnis (S/V) bzw. D_0 gemäß der Mitra-Gleichung (41) bestimmt werden.^[343,344] Die Tortuosität, zur besseren Abgrenzung hier als α bezeichnet, kann als Verhältnis von dem Diffusionskoeffizienten in der freien Lösung zu dem bei langen Diffusionszeiten beschrieben werden (Gleichung (42)).^[334,343]

$$D(\Delta) = D_0 \left(1 - \frac{4}{9\sqrt{\pi}} \frac{S}{V} \sqrt{D_0 \Delta} \right) \quad (41)$$

$$\alpha = \frac{D_{\text{Volumen}}}{D_{\infty}} \quad (42)$$

Das S/V -Verhältnis ist ein mikroskopisches Maß, was insbesondere bei Wechselwirkungen mit Oberflächen eine Rolle spielt. Die Tortuosität ist hingegen ein geometrischer Parameter auf makroskopischer Ebene, welcher die Porengeometrie widerspiegelt und bei verschiedenen Transportprozessen ein wichtiger Parameter ist. Der Vorteil des durch NMR-Experimente bestimmten S/V -Verhältnisses ist, dass in diesem Fall das für die Flüssigkeit gültige Verhältnis wiedergegeben wird. Dies kann sich deutlich von den durch Gasadsorption bestimmten Verhältnissen (z. B. $S_{\text{BET}}/V_{\text{Pore}}$) unterscheiden. Es ist somit möglich, mit einer Reihe von Diffusionsmessungen zu unterschiedlichen Zeiten wertvolle Informationen über die Wechselwirkungen mit der Oberfläche bzw. der dreidimensionalen Struktur des porösen Systems zu erhalten.

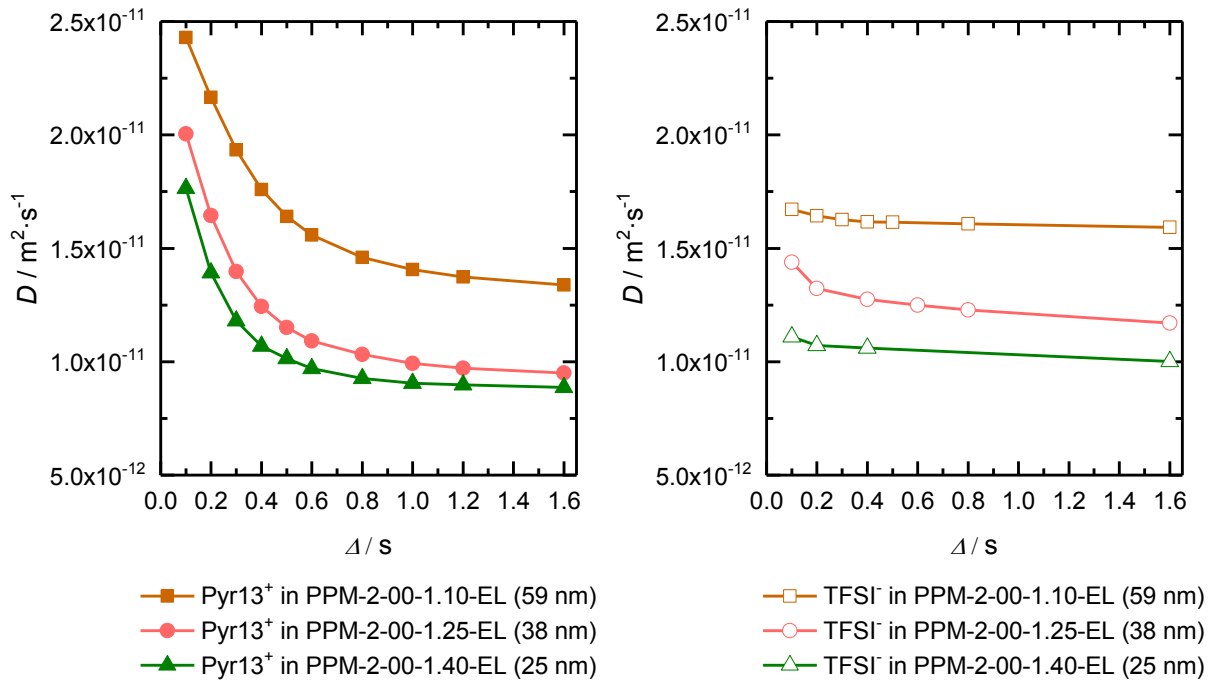


Abbildung 131: Diffusionskoeffizienten der eingeschlossenen Pyr13-Kationen (links) und der TFSI-Anionen (rechts) als Funktion der Diffusionszeit (Δ). Alle Messungen wurden bei 60 °C durchgeführt.

Da die NMR-Spektroskopie in der Lage ist, verschiedene Nuklei zu untersuchen, können Diffusionskoeffizienten zeitaufgelöst für die Pyr13-Kationen und die TFSI-Anionen durch ^1H - bzw. ^{19}F -NMR-Spektroskopie bestimmt werden. In **Abbildung 131** sind die Diffusionskoeffizienten der Pyr13-Kationen und der TFSI-Anionen in drei Materialien mit unterschiedlichen Porengrößen

ßen dargestellt. Die Diffusionskoeffizienten des Li-Kations konnten, aufgrund der kurzen Relaxationszeit von ^7Li und Einschränkungen in der Stärke des Gradienten, nicht bestimmt werden.

Nichtsdestotrotz zeigen sich bereits in den Diffusionskoeffizienten der ionischen Flüssigkeit interessante Merkmale. Erstens, die Diffusionskoeffizienten der Pyr13-Kationen (H-Kerne) nehmen mit steigender Diffusionszeit stark ab, während die Diffusionszeit auf die TFSI-Anionen (F-Kerne) nur einen sehr geringen Einfluss hat. Zweitens, die stationären Diffusionskoeffizienten (D_∞ angenähert bei $\Delta t = 1.6$ s) beider Ionenarten betragen nur ein Fünftel bis die Hälfte wie in freier Lösung ($D_{\text{Pyr13, Volumen}} = 5.5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $D_{\text{TFSI, Volumen}} = 3.6 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Drittens, D_∞ des TFSI-Anions ist deutlich größer als D_∞ des Pyr13-Kations, was gegensätzlich zu dem Verhalten in der freien Lösung ist. Viertens, die Diffusionskoeffizienten beider Ionenarten sind abhängig von der Porengröße des umgebenden Materials und nehmen mit abnehmendem Porendurchmesser ebenfalls ab. Zeitabhängiges Diffusionsverhalten, bei welchem nur die Tortuosität einen Einfluss auf den asymptotischen Verlauf hat, wurde weithin beobachtet, da in dem Zeitraum des Experiments die von den Ionen zurückgelegte Strecke größer ist als die Dimensionen des Hohlraums in porösen Materialien. Es ist daher interessant, dass in der durchgängigen Porenstruktur der PPMs die Pyr13-Kationen eine andere Zeitabhängigkeit in Bezug auf ihr Diffusionsverhalten haben als die TFSI-Anionen. Zusätzlich überschneiden sich die Kurven der Diffusionskoeffizienten bei langen Diffusionszeiten, was höchstwahrscheinlich auf unterschiedliche Wechselwirkungen der Ionen mit den Porenwänden zurückzuführen ist. In der freien Lösung ist für ionische Flüssigkeiten bekannt, dass sich diese auf der Nanometerebene – bedingt durch Aggregation der Alkylketten – in polare und unpolare Bereiche und somit in Kationen- und Anionenbereiche aufteilt.^[345,346] Molekulardynamik-Simulationen haben gezeigt, dass sich durch eine Verlängerung der Alkylketten die Ordnung in der ionischen Flüssigkeit ändert. Eine längere Alkylkette führt hierbei von einer dispersiven Nanophase zu einem bikontinuierlichen System und somit zu einem besser verbundenen, dreidimensionalen Netzwerk der polaren Bereiche. Durch die Veränderung der Diffusivität und Viskosität mit zunehmender Alkylkettenlänge konnte für das Anion eine höhere Diffusivität beobachtet werden als für das Kation, was den Veränderungen der Ionenanordnung zugeschrieben wird.^[347,348] Bei einem Einbringen von ionischen Flüssigkeiten in poröse Strukturen wird, bedingt durch die Oberflächenwechselwirkungen, diese Nanostrukturierung gestört bzw. verändert, wodurch die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Flüssigkeit verändert werden können.

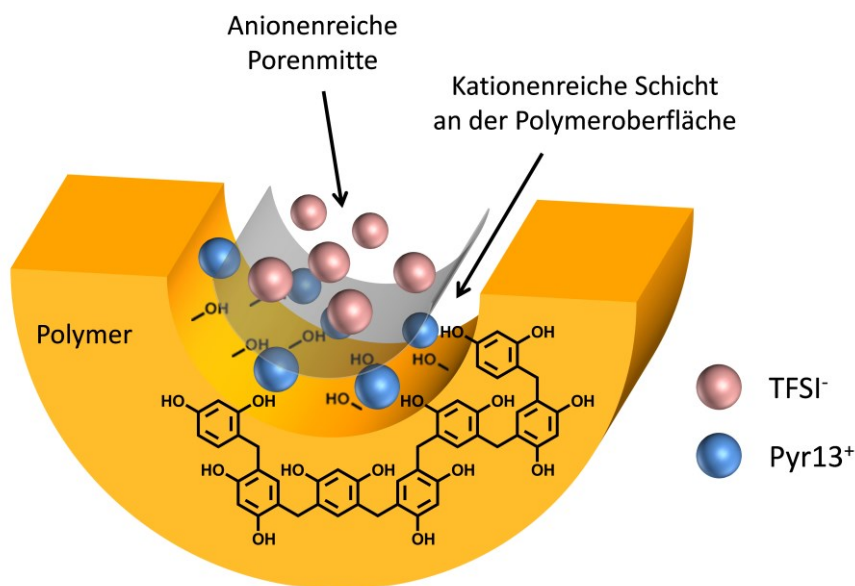


Abbildung 132: Schematische Darstellung der vermuteten Schichtstruktur der ionischen Flüssigkeit in den Poren.

Durch die vielen phenolischen Hydroxygruppen und Etherbrücken besitzt das RF-Harz eine große Menge an Partialladungen an seiner Oberfläche, weshalb das elektrostatische Potential ein wichtiger Faktor ist. Es ist zu vermuten, dass sich durch die starken Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Pyr13-Kationen und den Porenwänden eine Schicht von Kationen an deren Oberfläche bildet, während eine TFSI-Anionen-Schicht mit etwas Abstand zur Porenwand vorliegt. Dies ist in **Abbildung 132** schematisch dargestellt. Durch diesen Wechsel in der Nanostrukturierung von einer dreidimensionalen Strukturierung in der freien Flüssigkeit zu einer zweidimensionalen Schichtstruktur sowie durch die elektrostatischen Wechselwirkungen mit den Porenwänden wird die Dynamik des Pyr13-Kations viel stärker reduziert als es dies für das TFSI-Anion der Fall ist. Dieses Ergebnis ist im Einklang mit früheren Molekulardynamik-Simulationen, die gezeigt haben, dass ionische Flüssigkeiten an Silica-Oberflächen durch die anziehenden Wechselwirkungen ihrer Kationen und die abstoßenden Wechselwirkungen ihrer Anionen mit der Oberfläche eine Schichtstruktur ausbilden.^[333,342] Eine unterschiedliche Entfernung der Kationen und Anionen zur Silica-Oberfläche wurde ebenfalls mit Festkörper-NMR-Messungen nachgewiesen.^[349]

Die mit den Gleichungen (41) und (42) berechneten Parameter sind in **Tabelle 23** zusammengefasst und es zeigt sich bei den Diffusionskoeffizienten eine Abhängigkeit von der Porengröße (s. **Abbildung 133**), welche den Effekt der geometrischen Einschränkungen nachweist. Zusätzlich belegen die für das Pyr13-Kation berechneten höheren Tortuositäten, dass das Kation bei seiner Diffusion in dem Porensystem einen längeren Weg zurücklegen muss und dass es mehr durch die Porenwände gebremst wird. Die Tortuositäten nehmen mit zunehmenden Porendurchmessern

ab, was ein Indiz dafür ist, dass die Ionen bei Porensystemen mit kleineren Poren vermehrt mit den Porenwänden wechselwirken.

Tabelle 23: Berechnete Volumen-Diffusionskoeffizienten für das Volumenmaterial, S/V-Verhältnisse und Tortuositäten der PPM-2.00-x-EL-Komposite. Die Diffusionskoeffizienten der reinen Elektrolytlösung betragen $D_{\text{Pyr13, Volumen}} = 5.5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $D_{\text{TFSI, Volumen}} = 3.6 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $D_{\text{Li, Volumen}} = 2.5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Alle Messungen wurden bei 60 °C durchgeführt.

	d_{Pore} / nm	D_0^a / $10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	S/V^b / μm^{-1}	$D_{\infty, \text{Pyr13}}$ / $10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$D_{\infty, \text{TFSI}}$ / $10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	α_{Pyr13}^c	α_{TFSI}^d
PPM-2.00-1.10-EL	59	3.0	0.47	1.3	1.6	4.1	2.3
PPM-2.00-1.25-EL	38	2.7	0.64	1.0	1.2	5.8	3.1
PPM-2.00-1.40-EL	25	2.4	0.74	0.9	1.0	6.2	3.6

^{a,b} Die Werte wurden aus den Daten für die Pyr13-Kationen berechnet, da nur die ^1H -PFG-NMR-Messungen ein zeitabhängiges Diffusionsverhalten aufweisen.

^c Tortuosität des Pyr13-Kations, bestimmt aus den ^1H -PFG-NMR-Daten.

^d Tortuosität des TFSI-Anions, bestimmt aus den ^{19}F -PFG-NMR-Daten.

Da nur die Diffusionskoeffizienten des Pyr13-Kations einen zeitabhängigen Verlauf zeigen, konnten D_0 und S/V nur für das Kation bestimmt werden. Der Wert des Diffusionskoeffizienten im Komposit sollte bei einer Extrapolation bis $\Delta t = 0 \text{ s}$ den des Diffusionskoeffizienten in freier Lösung erreichen.^[334,343,350] Die hier erhaltenen Werte für D_0 sind jedoch geringer als die von D_{Volumen} , bedingt durch die Wechselwirkungen mit den Porenwänden.

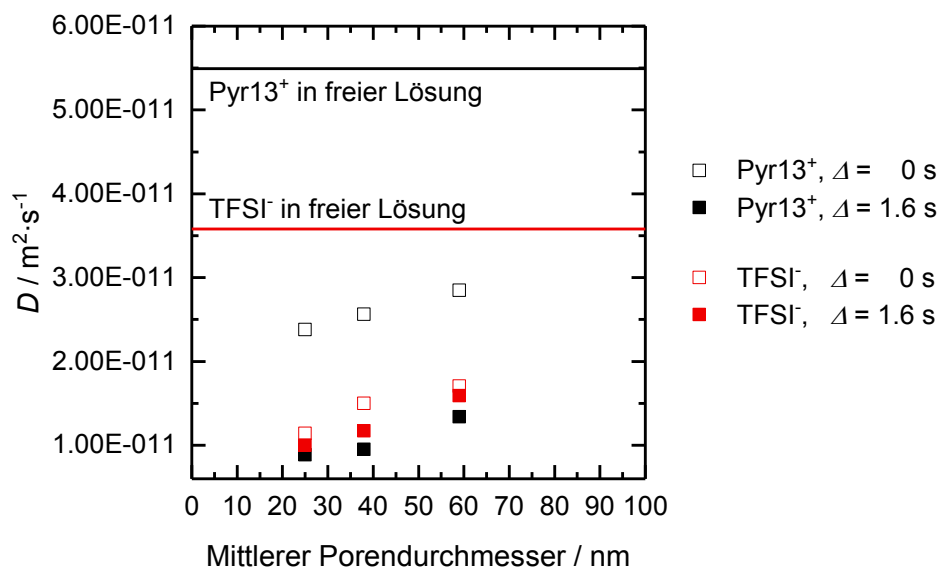


Abbildung 133: Einfluss der Porengröße auf die Diffusionskonstanten der Pyr13- und TFSI-Ionen.

Weiterhin zeigt das S/V -Verhältnis (s. **Abbildung 134**) ein negatives, annähernd lineares Verhältnis zum Porendurchmesser. Dies passt in dem Bereich mit den Daten aus den Physisorpti-

onsmessungen überein. Lediglich die Größenordnung unterscheidet sich drastisch – $< 1 \mu\text{m}^{-1}$ bei der Bestimmung mittels NMR gegenüber $< 1 \text{nm}^{-1}$ bei der Bestimmung mittels Physisorption. Wie bereits beschrieben ist dies nicht verwunderlich, da die Methoden unterschiedliche physikalische Phänomene auf unterschiedlichen Größenskalen betrachten. Da mittels der NMR nur die benetzte Fläche betrachtet wird, liefert diese Methode hier realistischere Ergebnisse.^[323] Bei kleineren Porendurchmessern wäre zu erwarten, dass die Kurve einen exponentiell fallenden Verlauf nehmen würde. Ob dies, analog zur Bestimmung mittels Physisorptionsmessungen, ebenfalls der Fall ist, lässt sich anhand der wenigen Datenpunkte nicht sagen.

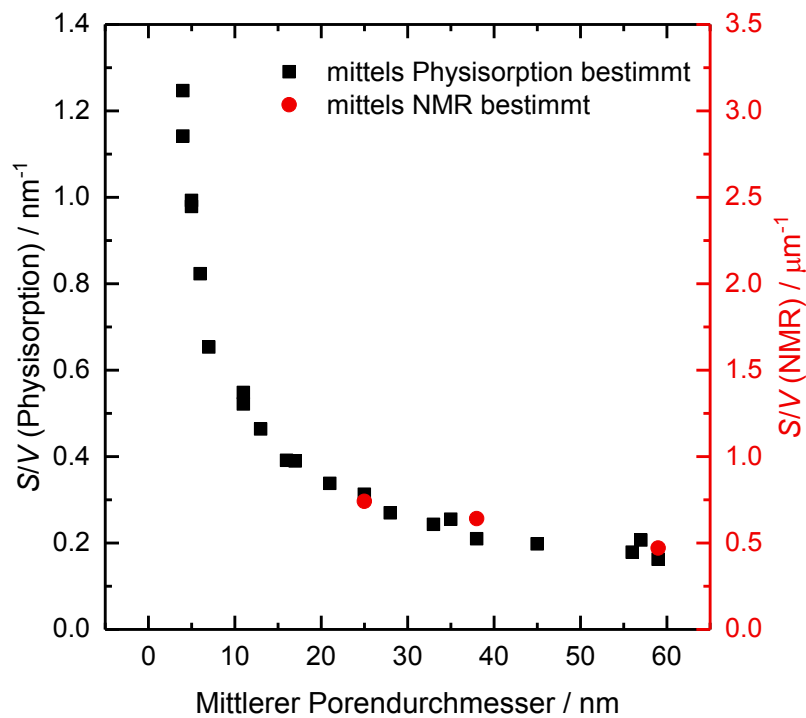


Abbildung 134: Vergleich des S/V -Verhältnisses, bestimmt mittels Stickstoff-Physisorptionsmessungen und mittels NMR, in Abhängigkeit des mittleren Porendurchmessers.

5 Zusammenfassung

Das hauptsächliche Ziel dieser Arbeit war die Synthese von nanoporösen Polymeren und ihre anschließende Untersuchung im Hinblick auf die Möglichkeit der Nutzung als Polymerelektrolyt. Der erste Schritt – die Synthese eines mesoporösen Polymers, welches sich als poröser Polymerelektrolyt eignet – erwies sich als komplizierter, als es die literaturbekannten Synthesen vermuten ließen. Nachdem jedoch ein passendes System gefunden worden war, war eine weitere Charakterisierung möglich. Dabei wurden sehr interessante, vorher noch nicht veröffentlichte Eigenschaften beobachtet.

Als Erstes wurde versucht, die literaturbekannte Synthese von mesoporösem Polyacrylnitril nach Jang und Bae zu reproduzieren.^[105] Polyacrylnitril ist das einzige Polymer, welches häufig für die Herstellung von Polymerelektrolyten verwendet wird und von dem es eine literaturbekannte Syntheseroute zur Nanostrukturierung gibt, weshalb sich dieses System für weitere Untersuchungen anbot. Jang und Bae berichten in ihrer Veröffentlichung von der Herstellung porösen Polyacrylnitrils mit BET-Oberflächen von $300\text{--}500\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ und Porengrößen unter 11 nm durch eine Polymerisation von Acrylnitril in Gegenwart eines nichtionischen Tensids (inverses Pluronic, PPO-PEO-PPO). Die Strukturierung soll hierbei durch die Mikrophasenseparation zwischen dem Tensid und dem Polymer stattfinden. Erste Reproduktionsversuche lieferten jedoch nur BET-Oberflächen von $10\text{--}20\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ und keine Anzeichen für kleine Mesoporen. Da die Versuchsdurchführung in der Veröffentlichung jedoch nicht eindeutig genug beschrieben war, wurden zahlreiche Ansätze durchgeführt, wobei verschiedene Syntheseparameter variiert wurden. Hierbei konnte die BET-Oberfläche nur auf bis zu $100\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ gesteigert werden, was noch sehr weit von den Werten aus der Veröffentlichung entfernt ist. Bei genauerer Untersuchung des oben genannten Systems im Rahmen dieser Dissertation stellte sich jedoch heraus, dass sich die hohe spezifische Oberfläche nicht durch Mesoporen, sondern vielmehr durch Partikelbildung bzw. eine sehr unebene Oberfläche erklären lässt. Es gab auch nach erfolgreicher Entfernung des Tensids keine Hinweise auf Mesoporen bei den Stickstoffphysisorptionsmessungen. Das Tensid sorgt somit zwar für eine Phasentrennung, jedoch nicht auf der Nanoebene. Nach Jang und Bae sollen sich inverse Mizellen bilden, wobei es fraglich ist, welche Wechselwirkungen zwischen dem Tensid und dem Polymer die Ausbildung einer Mikrophasenemulsion fördern sollen. Auf PEO und PPO basierende Blockcopolymere bilden normalerweise Wasserstoffbrückenbindungen mit z. B. Hydroxygruppen des Polymers aus,^[267] was jedoch bei Polyacrylnitril nicht möglich ist. Die einzige Möglichkeit wäre somit, dass, wie von Jang und Bae vorgeschlagen, das hydrophilere PEO

sich mit dem etwas hydrophoberen PPO umgibt und so inverse Mizellen in dem Polymer bildet. Dies konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. In Verbindung mit weiteren Unstimmigkeiten in der Veröffentlichung wurde die Herstellung von mesoporösem Polyacrylnitril mittels Mikrophasenseparation auf den Syntheseweg nach Jang und Bae als nicht reproduzierbar eingestuft und nicht weiter verfolgt.

Der zweite Ansatz, der untersucht wurde, war die Synthese von mesoporösen Polybenzoxazinen über einen EISA-Prozess. Polybenzoxazine werden aus einem Phenol- und einem Amin-haltigen Edukt sowie Formaldehyd gebildet. Was diese Materialklasse so interessant macht, ist die Fülle an möglichen Edukten, da auch Moleküle mit mehreren Phenol- bzw. Amin-Einheiten eingesetzt werden können. Durch eine solche heterogene Zusammensetzung lassen sich die chemischen und physikalischen Eigenschaften des resultierenden Polymers stärker variieren, als es bei den sehr ähnlichen Phenol-Harzen der Fall ist. Für eine Nanostrukturierung mittels EISA-Prozess sollten sich Polybenzoxazine somit sehr gut eignen. Die chemische Struktur lässt sich einfach variieren, was eine Optimierung der Wechselwirkungen mit dem Tensid ermöglicht. Der Hauptvorteil ist jedoch, dass sich die Zwischenstufe, das Benzoxazin, isolieren und anschließend thermisch polymerisieren lässt, was eine Strukturierung über den EISA-Prozess erst möglich macht. In der Literatur gibt es jedoch nur eine Handvoll Beispiele von mesoporösen Polybenzoxazinen mit Poren zwischen 10 nm und 50 nm und BET-Oberflächen von bis zu $400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.^[93,94,261–263] Im Gegensatz zu den literaturbekannten Synthesen poröser Polybenzoxazine wurde in dieser Arbeit versucht, die Nanostrukturierung unter Verwendung kommerziell erhältlicher Tenside und die Porosität mittels Extraktion des Tensids zu erhalten, um eine möglichst hohe Flexibilität hinsichtlich des Polymers beizubehalten.

Es wurde hierzu an vier verschiedenen Polybenzoxazinen jeweils eine Nanostrukturierung mit drei verschiedenen Tensiden (Brij S10, CTAB und F127) versucht. Die Gründe für die Auswahl der Polybenzoxazine waren unterschiedlich. Die Kombination aus Bisphenol A und 4,4'-Methyldianilin sollte nach Takeichi *et al.*^[265] eine gute Flexibilität aufweisen, während von der Kombination aus Bisphenol A und einem bis(3-aminopropyl)-terminierten Polydimethylsiloxan durch die Siloxankette eine gute Performance in einer Lithium-Ionen-Batterie erhofft wurde. Bei den anderen beiden Kombinationen bestand der phenolische Teil aus Hydroxybenzylalkohol, welcher durch eine weitere Hydroxygruppe besser Wasserstoffbrücken ausbilden können soll, und Anilin bzw. 2,2'-(Ethyldioxy)-bis(ethylamin). Das Anilin kann durch die einfache Amingruppe nicht weiter quervernetzen und sollte deshalb lineare Polymerketten bilden, was der Flexibilität des resultierenden Polymers förderlich ist. Mit der letzten Kombination aus Hydroxy-

benzylalkohol und 2,2'-(Ethylendioxy)-bis(ethylamin) wurde versucht, die Hydrophilie des Polymers durch die Ethylenoxideinheit weiter zu erhöhen, um so die Wechselwirkung mit den Tensiden zu verbessern.

Die Ansätze mit den verschiedenen Kombinationen von Polybenzoxazin und Tensid haben primär gezeigt, dass es mit Polybenzoxazinen zwar mehr Möglichkeiten für die chemische Struktur des Polymers gibt, eine Strukturierung jedoch deutlich komplizierter ist als mit dem sehr ähnlichem Phenolharz. An anderen Systemen wurde in der Literatur des Öfteren schon gezeigt, dass nicht bei jeder Synthese, welche einen Verdampfungsschritt enthält, dieser auch eine Selbstanordnung hervorruft (EISA), weshalb dort von verdampfungskontrollierten oder thermisch induzierten (ECSA bzw. TISA) Selbstanordnungen die Rede ist.^[90,91,268] In den hier untersuchten Systemen fiel auf, dass neben der Kombination und den Verhältnissen von Polymer und Tensid auch das verwendete Lösungsmittel und insbesondere die Aushärttemperatur eine Rolle spielt. Dies konnte von Chu *et al.* an dem Polybenzoxazin aus Hydroxybenzylalkohol und Anilin mit dem Tensid PEO-PCL ebenfalls nachgewiesen werden.^[94]

Es konnte im Rahmen dieser Arbeit mit den hier verwendeten Polybenzoxazin-Tensid-Kombinationen daher leider kein mesostrukturiertes poröses Polymer hergestellt werden. Es trat keine nachweisbare Mikrophasenseparation auf. Eine makroskopische Phasenseparation war jedoch durch Reflexe des Tensids in den Röntgendiffraktogrammen zu vermuten, wie auch durch die Typ-II-Isothermen aus den Physisorptionsmessungen, welche auf Makroporen schließen lassen, belegt wird.

Die Empfindlichkeit einer Mikrophasenseparation mit Bezug auf die Synthesebedingungen erklärt auch die geringe Anzahl an bisher bekannten mesoporösen Polybenzoxazinen. Da diese Polymerklasse jedoch durch ihre chemische Variabilität ein enormes Potential besitzt und die Edukte wie auch die Polymerisation sehr kostengünstig sind, wäre es sehr spannend, eine mögliche Nanostrukturierung von Polybenzoxazinen weiter zu erforschen.

Eine relativ einfache Methode zur Herstellung von mesoporösen Polymerfilmen ist die Strukturierung von Phenolharz mittels PEO-PPO-PEO-Blockcopolymeren über einen EISA-Prozess nach Meng *et al.*^[88] Dieses System wurde im Rahmen dieser Arbeit als drittes untersucht. Die hierzu benötigten Tenside sind kommerziell erhältlich und die Nanostrukturierung hat sich als nicht merklich von der Verdampfungsgeschwindigkeit oder der Heizrate bzw. Aushärttemperatur abhängig erwiesen, weshalb es als sehr gut reproduzierbar und robust bezeichnet werden kann.

Die Polymervorstufe, das Resol, lässt sich kostengünstig, einfach und in großen Mengen herstellen und lagern. Eine Ansatzvergrößerung hat jedoch gezeigt, dass die Entfernung des Tensids durch Calcination abhängig von der Dicke des Kompositfilms ist. So konnte für das System FDU-14 mit $450 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und $0.37 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ein Polymerfilm mit deutlich höhere Porosität hergestellt werden, als es Meng *et al.* in ihrer Veröffentlichung angegeben haben ($130 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und $0.10 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$).^[88] Neben der Entfernung des Tensids mittels Calcination wurden auch noch die Möglichkeiten der Entfernung mittels Schwefelsäure^[281], Friedel-Crafts-Alkylierung^[282] und hydrothormaler Behandlung^[279] sowie die thermische Behandlung in sauerstoffhaltiger Atmosphäre untersucht. Die verschiedenen Methoden der Tensidentfernung beruhen alle auf einem Aufbrechen des Tensids in kleinere Bruchstücke, die anschließend aus dem Polymer entfernt werden können. Da die Enden der Tensidmoleküle fest in die Porenwände eingebaut sind, kann das Tensid bei diesem System nicht als Ganzes entfernt werden.^[266] Die verschiedenen Entfernungsmethoden beanspruchen das Polymer jedoch unterschiedlich stark, was sich in Veränderungen der Farbe, der mechanischen Stabilität sowie auch der Porengröße äußert. Die Friedel-Craft-Alkylierung und die hydrothermale Behandlung verändern das Polymer farblich am wenigsten, während es sich bei den anderen Methoden schwarz färbt, was auf eine teilweise Carbonisierung hindeutet. Bei der Porengröße ist ebenfalls ein entsprechender Trend zu beobachten. Durch die Erhitzung auf $350 \text{ }^\circ\text{C}$ während der Calcination schrumpft das Polymer am stärksten und die Poren sind mit 4.5 nm (bei FDU-14) deutlich kleiner als nach einer hydrothermalen Behandlung. Die hydrothermale Behandlung lässt das Polymer am wenigsten schrumpfen, wodurch die Poren mit 7 nm noch verhältnismäßig groß sind. Ein weiterer Vorteil der hydrothermalen Behandlung gegenüber einer Calcination oder Friedel-Crafts-Alkylierung ist, dass auch bei Einsatz dickerer Kompositfilme eine beinahe vollständige Tensidentfernung erreicht werden kann. Dies ist für die weiterführenden elektrochemischen Messungen von Relevanz, da durch dickere Proben der Fehler bei der Filmdickenbestimmung reduziert wird und die Proben eine ausreichende mechanische Stabilität aufweisen.

Um das System zu optimieren, wurden zwei Variationen ausprobiert. Zum einen wurde versucht, über die Zugabe von verschiedenen PEG bzw. PPG die Porengröße zu verändern. Da jedoch auch eine Zugabe von $50 \text{ Gew.}\%$, bezogen auf die eingesetzte Menge F127, bei FDU-15 die Porengröße nur von 5.4 auf 7.1 nm vergrößert, dafür aber die Ordnung verloren geht, eignet sich diese Methode nicht für eine Porengrößenvariation des Systems.

Die andere Variation bestand in dem Versuch, über die Zugabe eines Metallsalzes eine Koordination des Tensids um das Metallkation und somit eine Verknäulung der Tensidketten hervorzuru-

fen. Dies sollte theoretisch die Einlagerung der Tensidketten in die Porenwände verhindern und die Extraktion des Tensids aus dem Polymer ermöglichen. Die Experimente haben gezeigt, dass dies mit Eisen(III)chlorid bzw. Kupfer(II)chlorid möglich ist. Das Metallsalz wie auch das Tensid können bei bestimmten Zugabemengen annähernd restlos extrahiert werden. Eine Erhöhung der zugegeben Menge an Metallsalz erhöht außerdem die erhaltene Porengröße. Eine genauere Betrachtung des Systems deutet jedoch darauf hin, dass eher eine makroskopische Phasenseparation stattfindet, in welcher sich das metallsalzhaltige Tensid von der Phenolharz-Phase trennt. Erstaunlich ist jedoch, dass dies nur mit den Chloriden von Eisen(III) und Kupfer(II) stattfindet. Mit anderen Anionen oder Kationen lassen sich keine porösen Strukturen erzeugen. Das Polymer wird durch den deutlich abgesenkten pH-Wert während der Synthese mit dem Metallsalz jedoch zu stark ausgehärtet, sodass es sich nicht für weitere Untersuchungen eignet. Nichtsdestotrotz wären weitere Untersuchungen dieses Systems interessant, um herauszufinden, wie genau die Porosität dabei entsteht und was für einen Einfluss das Anion hierauf hat.

Da sich über die Syntheseroute nach Meng *et al.*^[88] zwar sowohl Kompositfilme als auch poröse Polymerfilme mit unterschiedlichen Porenstrukturen herstellen lassen, jedoch die Porengröße nicht variiert werden kann, wurde ein weiteres Polymersystem untersucht, bei welchem die Poren nicht über ein Tensid generiert werden. Die durch Juhl *et al.*^[155] sowie auch im Rahmen dieser Arbeit, weiterentwickelte Synthese nach Hasegawa *et al.*^[154] eignet sich hierzu hervorragend, da poröse Polymere mit Porengrößen von einigen Nanometern bis hin zu einigen Mikrometern hergestellt werden können. Die Porengeneration erfolgt bei diesem System über einen polymerisationsinduzierten Phasenseparationsmechanismus und die Porengröße lässt sich über eine einfache Variation der zugegeben Menge an Ethanol steuern. Ein weiterer Vorteil der Synthese nach Juhl *et al.* ist die Verwendung von stark verdünnter Salzsäure als Katalysator, da sich diese im Gegensatz zu sonst üblichen basischen Katalysatoren, wie Carbonaten, während eines Trocknungsschrittes bereits verflüchtigt. So lassen sich poröse Polymere mit einer monomodalen Porengrößenverteilung von kleinen bis großen Makroporen herstellen. Eine Charakterisierung der Makroporen ist jedoch auf Grund der Kompressibilität des Polymers bei einer Quecksilber-Porosimetrie-Messung sehr unzuverlässig und im Rahmen dieser Arbeit auch nicht erforderlich, weshalb die Charakterisierung des Porensystems durch REM-Aufnahmen und Stickstoff-Physisorptionsmessungen erfolgte. Es zeigte sich, dass der Ethanol-Anteil und die Trocknung den größten Einfluss auf die resultierende Porengröße haben. Der Ethanol-Anteil beeinflusst den Zeitpunkt der Phasenseparation, was sich in feineren bzw. gröberen Strukturen äußert. Mit zunehmendem Ethanol-Anteil nimmt die Porengröße exponentiell ab. Ebenso verhält es sich mit dem spezifischen Porenvolumen, wohingegen die BET-Oberfläche ein Maximum bei mittleren

Porengrößen aufweist. Durch die Trocknung schrumpft das Material, was die Reproduzierbarkeit beeinträchtigt.

Die Untersuchung der thermischen Stabilität dieser porösen Polymere hat trotz gleicher chemischer Zusammensetzung der Porenwände eine starke Abhängigkeit der Verbrennungstemperatur von dem Porendurchmesser gezeigt. So ergeben sich Unterschiede in der Verbrennungstemperatur ($\Delta T_{50\%}$) von bis zu 162 K. Ab einer gewissen Partikelgröße ist die Verbrennungstemperatur reproduzierbar und nimmt mit zunehmenden Porendurchmessern exponentiell ab. Dieser Effekt zeigt sich jedoch nur bei Porendurchmessern kleiner ca. 20 nm. Bei feiner gemahlenen Proben nimmt die Verbrennungstemperatur ebenfalls ab, ein Unterschied ist jedoch auch nach einer Behandlung in der Kugelmühle noch sichtbar. Dieses bisher noch nicht detailliert bekannte bzw. genauer untersuchte Phänomen beruht auf der Diffusion von Sauerstoff in das Porensystem hinein und Verbrennungsgasen aus diesem heraus. Bei zu kleinen Porendurchmessern stoßen die Gasmoleküle vermehrt mit den Porenwänden zusammen. Dieses als Knudsen-Diffusion bezeichnete Phänomen bedeutet eine deutlich geringe Diffusionsgeschwindigkeit, was eine Oxidation an der kompletten inneren Oberfläche verhindert. Dadurch verhalten sich Materialien mit abnehmendem Porendurchmesser immer mehr wie unporöse Materialien. Da auch eine starke Verkleinerung der Probenpartikel durch Mahlen oder Mörsern den Effekt nicht vollständig aufhebt, sollte dieser Effekt bei der Betrachtung der thermischen Stabilität jeglicher Materialien mit Porendurchmessern kleiner als 20 nm berücksichtigt werden.

Im letzten Teil dieser Arbeit wurden einige der hergestellten Materialien mit Elektrolytlösung versetzt und an diesen Proben Einflüsse wie Porendurchmesser und Porenstruktur auf die Eigenschaften eines porösen bzw. nanostrukturierten Polymerelektrolyten untersucht. Der Einfluss einer Nanostrukturierung bzw. der Porenstruktur wurde an zwei unterschiedlichen Systemen untersucht. Hierzu wurden PF-F127-Kompositen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen sowie durch hydrothermale Behandlung hergestellte, poröse FDU-14-, FDU-15- und FDU-16-Materialien mit dem Batterieelektrolyten LP30 versetzt und anschließend auf ihre ionische Leitfähigkeit hin untersucht. Unporöses PF-Harz nimmt keine merkliche Menge dieser Elektrolytlösung auf, wohingegen F127 in dieser löslich ist und auch nanoporöses PF-Harz mit diesem Elektrolyten aufquillt.

Bei den PF-F127-Kompositen verändert sich mit abnehmendem F127-Anteil die Struktur von hexagonal über kubisch hin zu ungeordnet, da sich ab einem gewissen Anteil keine Mizellen mehr ausbilden. Die Nanostrukturierung hat jedoch keinen Einfluss auf die Leitfähigkeit, sondern diese korreliert nur mit dem Anteil an F127 in dem Komposit. Ein deutlicher Sprung in der ionischen

Leitfähigkeit erfolgt bei dem Anteil an F127, ab welchem sich die sphärischen Mizellen in der kubischen Struktur nicht mehr berühren. An diesem Punkt ist eine deutliche Abnahme der Leitfähigkeit zu beobachten. Die Ionenleitfähigkeit erfolgt somit primär durch die F127-Domänen. Dass der Anteil an F127 der relevante Faktor ist, zeigt sich auch bei den ungeordneten Proben mit geringen F127-Gehalten. Trotz nahezu fehlendem Uptake an Elektrolyt ist der Trend dort weiterhin zu erkennen.

Die porösen FDU's zeigen ein deutlich höheres Uptake, als es das Porenvolumen erwarten ließe, und das Uptake korreliert auch nicht mit den Porenvolumen der einzelnen Proben. Nanoporöses PF-Harz kann somit, anders als unporöses, mit LP30 aufgequollen werden. Die relativ harten und spröden Polymerfilme werden hierdurch etwas weicher und flexibler, was die elektrochemische Vermessung erleichtert. Dies war jedoch nur bei den hydrothermal behandelten Polymeren der Fall. Über andere Methoden hergestellte Polymere zeigten dies nicht oder nur in einem so geringen Maße, dass die dünnen Filme in den Messzellen nicht vermessen werden konnten.

Die elektrochemischen Messungen an den hydrothermal behandelten FDU's zeigen für das kubische FDU-16 die geringste Leitfähigkeit, was sich durch das Aufquellen des Polymers erklären lässt. Die Fenster zwischen den sphärischen Poren verengen sich somit noch mehr, wodurch der Ionenfluss gehemmt wird. Erstaunlich ist jedoch die geringfügig höhere Leitfähigkeit des hexagonalen FDU-15 gegenüber dem kubisch-bikontinuierlichen FDU-14. Die zylindrischen Poren des FDU-15 sind bei dünnen Filmen normalerweise parallel zum Film ausgerichtet,^[272] was den Ionentransport orthogonal zur Filmebene erschweren und die ionische Leitfähigkeit um mehrere Potenzen absenken müsste.^[326] Daraus lässt sich schließen, dass die hexagonalen Domänen in FDU-15 bei einer solchen Filmdicke zumindest willkürlich orientiert, aber auf keinen Fall rein parallel zur Filmschicht angeordnet sind.

Auf Grund der geringen Auswahl an möglichen Strukturen und Porengrößen lassen sich aus dem PF-Harz-System keine weiter reichenden Schlussfolgerungen ziehen. Das mittels Phasenseparation hergestellte, poröse RF-Harz bietet hierfür mehr Möglichkeiten. Die in der Elektrolytlösung verwendete ionische Flüssigkeit Pyr13TFSI quillt das Polymer nicht auf, wodurch sich die mittels Physisorption bestimmten Porendurchmesser nicht verändern und somit die Korrelation der erhaltenen Messdaten verbessert.

Eine Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften der verwendeten Elektrolytlösung von der Porengröße zeigt sich in thermischen Untersuchungen. Es zeigt sich eine Schmelzpunktserniedrigung in Abhängigkeit vom Porendurchmesser von bis zu 15 K für den Elektrolyten, was das

Anwendungsgebiet von ionischen Flüssigkeiten als Batterieelektrolyte noch vergrößern könnte. Die aus Impedanzmessungen bestimmten ionischen Leitfähigkeiten zeigen jedoch eher einen Zusammenhang mit dem Porenvolumen bzw. der effektiven Porosität, da die Leitfähigkeit auch von der Anzahl der Ladungsträger abhängt. Eine Extrapolation der Daten – insbesondere bei der Betrachtung des Formierungsfaktors nach Archie in Abhängigkeit von der effektiven Porosität – zeigt eine deutlich höhere Leitfähigkeit bei 100 % effektiver Porosität, als es für den reinen Elektrolyten der Fall ist. Dies zeigt, dass starke Wechselwirkungen zwischen den Porenwänden und dem Elektrolyten vorliegen müssen, welche sich jedoch nicht durch die Messung der ionischen Leitfähigkeit alleine untersuchen lassen. Verglichen mit dem kommerziellen Separator Celgard K2045 konnten so mit geringeren Elektrolytmengen höhere Leitfähigkeiten erzielt werden. Die Aktivierungsenergie ist für alle Proben auch annähernd gleich, was auf einen gleichen Transportmechanismus hinweist.

PFG-NMR-Experimente konnten hierbei zeigen, dass sich die Transporteigenschaften der einzelnen Ionen in dem Elektrolyten durch die chemische Struktur der Porenwand beeinflussen lassen. Während im reinen Elektrolyten das Pyr13-Kation einen höheren Diffusionskoeffizienten besitzt als das TFSI-Anion, so ist dies – auf Grund der starken Wechselwirkungen des Kations mit den Hydroxylgruppen des Resorcins – innerhalb des Porensystems umgekehrt.

Abschließend lässt sich somit feststellen, dass im Rahmen dieser Arbeit unterschiedliche mesopore Polymere hergestellt und charakterisiert werden konnten. Für die Anwendung als Polymer-elektrolyt konnte gezeigt werden, dass sich Materialien mit kleinen Mesoporen besonders für Elektrolyte mit hohen Schmelzpunkten eignen und durch die hohen internen Oberflächen verstärkt mit dem Elektrolyten wechselwirken können. Hierdurch konnten die Beweglichkeiten der unterschiedlichen Ionen beeinflusst werden. Außerdem konnte gezeigt werden, dass bei der Bestimmung der thermischen Stabilität von Materialien mit Poren kleiner als ca. 20 nm die Proben-größe wie auch der Porendurchmesser eine entscheidende Rolle spielen. In diesem Ausmaß war dies noch nicht bekannt und sollte stets berücksichtigt werden.

6 Summary

The main objective of this work was the synthesis of nanoporous polymers and their subsequent investigation with regard to the possibility of their use as polymer electrolytes. The first step – the synthesis of a mesoporous polymer suitable for use as a porous polymer electrolyte – proved to be more complicated than the syntheses known from literature would have suggested. However, once a suitable system had been found, further characterization was possible. Very interesting, previously unpublished properties were observed.

The first attempt was to reproduce the literature-known synthesis of mesoporous polyacrylonitrile according to Jang and Bae.^[105] Polyacrylonitrile is the only polymer that is frequently used for the production of polymer electrolytes and of which there is a literature-known synthesis route for nanostructuring. Which is why this system proved itself interesting for further investigations. In their publication, Jang and Bae report on the preparation of porous polyacrylonitrile with BET surfaces of 300-500 m²·g⁻¹ and pore sizes below 11 nm by polymerizing acrylonitrile in the presence of a non-ionic surfactant (inverse pluronic, PPO-PEO-PPO). The structuring is to take place by microphase separation between the surfactant and the polymer. However, initial attempts on reproduction only yielded BET surfaces of 10-20 m²·g⁻¹ and no evidence of small mesopores was found. However, as the experimental procedure was not described clearly enough in the publication, numerous approaches were carried out, varying various synthesis parameters. The BET surface could only be increased up to 100 m²·g⁻¹, which is still far off from the values shown in the publication. However, a closer examination of the above-mentioned system within the scope of this dissertation revealed that the high specific surface area cannot be explained by mesopores, but rather by particle formation or a very uneven surface. Even after successful removal of the surfactant, there was no evidence of mesopores in the nitrogen phosphorus sorption measurements. The surfactant thus ensures phase separation, but not on the nano scale. According to Jang and Bae, inverse micelles should form, whereby it is debateable which interactions between the surfactant and the polymer should promote the formation of a microphase emulsion. Block copolymers based on PEO and PPO normally form hydrogen bonds with e.g. hydroxy groups of the polymer,^[267] which however is not possible with polyacrylonitrile.

The only possibility would therefore be that, as suggested by Jang and Bae, the more hydrophilic PEO surrounds itself with the somewhat more hydrophobic PPO, thus forming inverse micelles in the polymer. However, this could not be proven. In connection with further inconsistencies in

the publication, the production of mesoporous polyacrylonitrile by microphase separation on the Jang and Bae synthetic pathway was classified as not reproducible and was not pursued further.

The second approach investigated in this work was the synthesis of mesoporous polybenzoxazines via an EISA process. Polybenzoxazines are formed from a phenol- and an amine-containing reactant and formaldehyde. What makes this class of materials so interesting is the abundance of possible reactants, since molecules with several phenol or amine units can also be used. Such a heterogeneous composition allows the chemical and physical properties of the resulting polymer to vary more than it is the case with the very similar phenolic resins. Polybenzoxazines should therefore be very well suited for nanostructuring by means of the EISA process. The chemical structure can be easily varied, which allows an optimization of the interaction with the surfactant. The main advantage, however, is that the intermediate stage, the benzoxazine, can be isolated and then thermally polymerised, which makes structuring via the EISA process possible. In the literature, however, there are only a handful of examples of mesoporous polybenzoxazines with pores between 10 nm and 50 nm and BET surfaces of up to $400 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.^[93,94,261–263] In contrast to the syntheses of porous polybenzoxazines known in the literature, this work attempted to obtain nanostructured materials using commercially available surfactants and porosity by extraction of the surfactant in order to maintain the highest possible flexibility with respect to the polymer.

For this purpose, nanostructuring was attempted with three different surfactants (Brij S10, CTAB and F127) on four different polybenzoxazines. The reasons for the selection of the polybenzoxazines were different. According to Takeichi *et al.*^[265], the combination of bisphenol A and 4,4'-methylenedianiline should have good flexibility, while the combination of bisphenol A and a bis(3-aminopropyl)-terminated polydimethylsiloxane through the siloxane chain was expected to perform well in a lithium-ion battery. In the other two combinations, the phenolic part consisting of hydroxybenzyl alcohol, which is said to be better able to form hydrogen bonds through an additional hydroxy group, and aniline or 2,2'-(ethylenedioxy)-bis(ethylamine). The aniline cannot crosslink any further due to having only one amine group and should therefore form linear polymer chains, which is beneficial for the flexibility of the resulting polymer. With the last combination of hydroxybenzyl alcohol and 2,2'-(ethylenedioxy)-bis(ethylamine) an attempt was made to further increase the hydrophilicity of the polymer through the ethylene oxide unit in order to improve the interaction with the surfactants.

The approaches with the different combinations of polybenzoxazine and surfactant have primarily shown that with polybenzoxazines there are more possibilities for the chemical structure of the

polymer, but achieving a nanostructuring with polybenzoxazines is considerably more complicated than with the very similar phenolic resin. With other systems, it has been shown several times in the literature that not in every synthesis that contains an evaporation step does this also cause a self-arrangement (EISA), which is why they are often described as evaporation-controlled or thermally induced (ECSA or TISA) self-arrangements.^[90,91,268] In the systems investigated here, it was noticed that in addition to the combination and the ratios of polymer and surfactant, the solvent used and in particular the curing temperature also play a vital role. This was also demonstrated by Chu *et al.* with a polybenzoxazine from hydroxybenzyl alcohol and aniline with the surfactant PEO-PCL.^[94]

Unfortunately, no mesostructured porous polymer could be produced within the scope of this work with the polybenzoxazine surfactant combinations used here. No detectable microphase separation occurred. However, a macroscopic phase separation was suspected by reflections of the surfactant in the X-ray diffraction spectra, as is also proven by the type-II isotherms from the physisorption measurements, which indicate macropores.

The sensitivity of a microphase separation with respect to the synthesis conditions also explains the small number of mesoporous polybenzoxazines known so far. However, since this class of polymers has an enormous potential due to its chemical variability and the educts as well as the polymerization are very cost-effective, it would be very exciting to further investigate a possible nanostructuring of polybenzoxazines.

A relatively simple method for the production of mesoporous polymer films is the structuring of phenolic resin by means of PEO-PPO-PEO block copolymers via an EISA process according to Meng *et al.*^[88] This was the third system investigated in this thesis. The surfactants required for this are commercially available and the nanostructuring has proven not to be noticeably dependent on the evaporation rate or the heating rate or curing temperature, which is why it can be described as very well reproducible and robust.

The polymer precursor, resol, can be produced and stored cheaply, easily and in large quantities. However, an increase in batch size has shown that the removal of the surfactant by calcination depends on the thickness of the composite film. Thus, for the FDU-14 system with $450 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and $0.37 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, a polymer film with significantly higher porosity could be produced than indicated by Meng *et al.* in their publication ($130 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and $0.10 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$).^[88] In addition to the removal of the surfactant by calcination, the possibilities of removal by means of sulfuric acid^[281], Friedel-Crafts alkylation^[282] and hydrothermal treatment^[279] as well as thermal treatment in an oxygen-

containing atmosphere were also investigated. The different methods of surfactant removal are all based on breaking the surfactant into smaller fragments that can subsequently be removed from the polymer. Since the ends of the surfactant molecules are firmly integrated into the pore walls, the surfactant cannot be removed as a whole in this system:^[266] However, the different removal methods place different stresses on the polymer, which are expressed in changes in colour, mechanical stability and also pore size. Friedel-Craft alkylation and hydrothermal treatment change the polymer the least in colour, whereas the other methods turn it black, indicating partial carbonisation. A corresponding trend can also be observed in pore size. Heating to 350 °C during calcination causes the polymer to shrink the most and the pores are significantly smaller (4.5 nm for FDU-14) than after hydrothermal treatment. The hydrothermal treatment causes the polymer to shrink the least, so that the pores are still relatively large (7 nm). Another advantage of hydrothermal treatment over calcination or Friedel-Crafts alkylation is that almost complete surfactant removal can be achieved even when thicker composite films are used. This is of relevance for further electrochemical measurements, since thicker samples reduce the error in film thickness determination and the samples have better mechanical stability.

To optimize the system, two variations were tried out. Firstly, an attempt was made to change the pore size by adding different PEGs or PPG. However, since even an addition of 50 % by weight, based on the amount of F127 used, only increases the pore size of FDU-15 from 5.4 to 7.1 nm, but the ordering is lost, this method is not suitable for varying the pore size of the system.

The other variation consisted in the attempt to cause a coordination of the surfactant around the metal cation and thus an entanglement of the surfactant chains through the addition of a metal salt. Theoretically, this should prevent the surfactant chains from becoming embedded in the pore walls and enable the extraction of the surfactant from the polymer. Experiments have shown that this is possible with iron(III) chloride or copper(II) chloride. The metal salt as well as the surfactant can be extracted almost completely at certain addition amounts. An increase in the amount of metal salt added also increases the pore size obtained. A closer look at the system, however, indicates that a macroscopic phase separation takes place in which the metal salt-containing surfactant separates from the phenolic resin phase. Surprisingly, this only occurs with the chlorides of iron(III) and copper(II). No porous structures can be created with other anions or cations. However, due to the significantly lowered pH value during the synthesis with the metal salt, the polymer is cured too strongly, making it unsuitable for further investigations. Nevertheless, further investigations of this system would be interesting to find out how exactly porosity is created and what influence the anion has on it.

Since both composite films and porous polymer films with different pore structures can be produced via the synthesis route according to Meng *et al.*^[88], but the pore size cannot be varied, another polymer system was investigated in which the pores are not generated via a surfactant. The synthesis route of Hasegawa *et al.*^[154], which was further developed by Juhl *et al.*^[155], as well as in the context of this work, is excellently suited for this purpose, since porous polymers with pore sizes from a few nanometers to a few micrometers can be produced. In this system, pore generation is achieved by a polymerization-induced phase separation mechanism and the pore size can be controlled by simply varying the amount of ethanol added. A further advantage of the synthesis according to Juhl *et al.* is the use of highly diluted hydrochloric acid as catalyst, because unlike other common basic catalysts, such as carbonates, it is already driven out during the drying step. Thus, porous polymers with a monomodal pore size distribution from small to large macropores can be produced. However, due to the compressibility of the polymer, a characterization of the macropores is very unreliable in a mercury porosimetry measurement and not necessary in the context of this work. Therefore, the characterization of the pore system was carried out by SEM-imaging and nitrogen-physisorption measurements. It was shown that the ethanol content and the type of drying have the greatest influence on the resulting pore size. The ethanol fraction influences the time of phase separation, which results in finer or coarser structures. With increasing ethanol content, the pore size decreases exponentially. The same applies to the specific pore volume, whereas the BET surface area shows a maximum for medium pore sizes. During drying, the material shrinks, which affects reproducibility.

The investigation of the thermal stability of these porous polymers has shown a strong dependence of the combustion temperature on the pore diameter despite the same chemical composition of the pore walls. This results in differences in the combustion temperature ($\Delta T_{50\%}$) of up to 162 K. Above a certain particle size the combustion temperature is reproducible and decreases exponentially with increasing pore diameters. However, this effect is only apparent with pore diameters smaller than approx. 20 nm. With finer ground samples the combustion temperature also decreases, but a difference is still visible after treatment in the ball mill. This phenomenon, which has not yet been known in detail or investigated in detail, is based on the diffusion of oxygen into the pore system and combustion gases out of it. If the pore diameters are too small, the gas molecules collide more frequently with the pore walls. This phenomenon, known as Knudsen diffusion, results in a significantly low diffusion rate, which prevents oxidation on the complete inner surface. As a result, materials with decreasing pore diameters behave more and more like non-porous materials. Since even a strong reduction of the sample particles by grinding or mor-

taring does not completely cancel out the effect, this effect should be taken into account when considering the thermal stability of any material with pore diameters smaller than 20 nm.

In the last part of this work, electrolyte solution was added to some of the produced materials and influences, such as pore diameter and pore structure, on the properties of a porous or nanostructured polymer electrolyte were investigated on these samples. The influence of nanostructuring or pore structure was investigated on two different systems. For this purpose, PF-F127 composites with different compositions as well as porous FDU-14, FDU-15 and FDU-16 materials produced by hydrothermal treatment were mixed with the battery electrolyte LP30 and subsequently examined for their ionic conductivity. Non-porous PF resin does not absorb a noticeable amount of this electrolyte solution, whereas F127 is soluble in it and nanoporous PF resin also swells with this electrolyte.

In PF-F127 composites, the structure changes from hexagonal to cubic to disordered as the proportion of F127 decreases, since micelles no longer form after a certain proportion. However, the nanostructuring has no influence on the conductivity, which correlates only with the proportion of F127 in the composite. A clear drop in ionic conductivity occurs at the proportion of F127, at which point the spherical micelles in the cubic structure are no longer in contact with each other. The ionic conductivity thus occurs primarily in the F127 domains. The fact that the F127 content is the relevant factor is also evident in the disordered samples with low F127 contents. Despite the almost complete lack of electrolyte uptake, the trend is still noticeable.

The porous FDUs show a significantly higher uptake than the pore volume would suggest, and the uptake does not correlate with the pore volume of the individual samples. Nanoporous PF resin can therefore be swollen with LP30, unlike non-porous resin. This makes the relatively hard and brittle polymer films somewhat softer and more flexible, which facilitates electrochemical measurements. However, this was only the case with hydrothermally treated polymers. Polymers produced by other methods did not show this or only to such a small extent that the thin films could not be measured in the measuring cells.

The electrochemical measurements on the hydrothermally treated FDUs show the lowest conductivity for the cubic FDU-16, which can be explained by the swelling of the polymer. The windows between the spherical pores thus become even more narrow, which inhibits the flow of ions. Surprisingly, however, the slightly higher conductivity of hexagonal FDU-15 compared to cubic-bicontinuous FDU-14 is surprising. In thin films, the cylindrical pores of FDU-15 are normally aligned parallel to the film,^[272] which should impede the transport of ions orthogonal to

the film plane and lower the ionic conductivity by several powers.^[326] From this it can be concluded that the hexagonal domains in FDU-15 are at least randomly oriented at such a film thickness, but are by no means arranged purely parallel to the film layer.

Due to the small selection of possible structures and pore sizes, no further-reaching conclusions can be drawn from the PF resin system. The porous RF resin produced by phase separation offers more possibilities for this purpose. The ionic liquid Pyr13TFSI used in the electrolyte solution does not swell the polymer, which means that the pore diameters determined by physisorption do not change, thus improving the correlation of the measurement data obtained.

A dependence of the physical properties of the electrolyte solution used on the pore size is shown in thermal investigations. The melting point of the electrolyte is reduced by up to 15 K depending on the pore diameter, which could further increase the range of applications for ionic liquids as battery electrolytes. The ionic conductivities determined from impedance measurements, however, tend to show a correlation with the pore volume or effective porosity, since the conductivity also depends on the number of charge carriers. An extrapolation of the data - especially when considering the formation factor according to Archie as a function of the effective porosity - shows a significantly higher conductivity at 100 % effective porosity than is the case for the pure electrolyte. This shows that there must be strong interactions between the pore walls and the electrolyte, but these cannot be investigated by measuring the ionic conductivity alone. Compared to the commercial separator Celgard K2045, higher conductivities could be achieved with lower electrolyte quantities. The activation energy is also approximately the same for all samples, which indicates an identical transport mechanism.

PFG-NMR experiments have shown that the transport properties of the individual ions in the electrolyte can be influenced by the chemical structure of the pore wall. While in the pure electrolyte the Pyr13 cation has a higher diffusion coefficient than the TFSI anion, this is reversed within the pore system due to the strong interactions of the cation with the hydroxyl groups of the resorcinol.

In conclusion, it can be stated that within the scope of this work different mesoporous polymers could be produced and characterized. For the application as polymer electrolyte it could be shown that materials with small mesopores are particularly suitable for electrolytes with high melting points and can interact with the electrolyte more strongly due to the high internal surfaces. In this way the mobility of the different ions could be influenced. It could also be shown that the sample size as well as the pore diameter play a decisive role in determining the thermal stabil-

ity of materials with pores smaller than approx. 20 nm. This was not yet known to this extent and should always be taken into account.

7 Experimenteller Teil

7.1 Verwendete Geräte und Messparameter

7.1.1 Gasadsorption

Die Stickstoff-Physisorptionsisothermen wurden an einem *Quadrasorb* bzw. *Autosorb 6* der Firma *Quantachrome* aufgenommen. Die Proben wurden hierzu für 20 h bei 100 °C (bzw. 30 °C für die Resorcin-Formaldehyd-Harze) im Vakuum an einer *MasterPrep Degasser*-Station der Firma *Quantachrome* ausgeheizt und anschließend bei 77.4 K vermessen. Die Auswertung der Messungen erfolgte mit der Software *ASIQwin 3.01* der Firma *Quantachrome*. Die Bestimmung der BET-Oberflächen erfolgte mit Hilfe des in der Software enthaltenen *Micropore BET Assistants*. Die Porengrößenverteilungen wurden mit den ebenfalls in der Software enthaltenen BJH-, NLDFT- oder QSDFT-Methoden bestimmt.

7.1.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

Röntgenpulverdiffraktogramme wurden am Pulverdiffraktometer *Stadi P* der Firma *STOE* in Transmission gemessen. Hierzu wurde Cu-K α_1 -Strahlung ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, 40 kV, 30 mA) verwendet. Die Messungen wurden im Bereich 0.5° bis $10^\circ 2\theta$ mit einer Schrittweite von $0.01^\circ 2\theta$ sowie einer Messzeit von 20 s/Schritt durchgeführt. Die Messungen wurden mit der Software *X'Pert HighScore Plus 2.2.5* der Firma *PANalytical* ausgewertet.

7.1.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

7.1.3.1 Probenpräparation

Die Probenpräparation erfolgte für die PF-Proben und die RF-Proben ähnlich. Zunächst wurden die Proben in eine geeignete Form gebracht, sodass sie in die Messzelle passen. Hierzu wurden aus den PF-Proben mit einem Lochseisen Kreise mit 9 mm Durchmesser ausgestanzt. Die RF-Monolithe wurden durchtrennt und auf 3-5 mm Dicke geschliffen. Anschließend wurden die Proben unter vermindertem Druck für 12 h getrocknet, bevor sie in eine mit Argon gefüllte Glovebox transferiert wurden. Hier wurden die Proben für min. 1 d in 1 mL Elektrolyt eingelegt. Für die PF-Proben wurde der Batterieelektrolyt LP30 ($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6$ in Ethylencarbonat : Dimethylcarbonat 1 : 1 nach Volumen) verwendet. Die RF-Proben wurden mit einer 0.5-molaren Lösung aus Lithium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid (LiTFSI) in der ionischen Flüssigkeit N-Propyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluormethylsulfonyl)imid (Pyr13TFSI) konditioniert. Die

mit dieser Elektrolytlösung (EL) beladenen Proben wurden mit weiteren 60 μL Elektrolyt in einer *TSC battery*-Messzelle der Firma *rhd instruments* fixiert. Die Kontaktierung innerhalb der Messzelle mit der Probe erfolgte über Edelstahl-Elektroden.

7.1.3.2 Messparameter

Die in der Glovebox zusammengebaute Messzelle wurde über einen *Microcell HC*-Zellhalter der Firma *rhd instruments* mittels eines Peltierelements temperiert. Somit konnte in dem Temperaturbereich von 5 $^{\circ}\text{C}$ bis 60 $^{\circ}\text{C}$ die Leitfähigkeit bestimmt werden. Über einen *VMP3*-Potentiostaten mit der Software *EC-Lab V10.44* der Firma *BioLogic* wurden potentiostatische Impedanzspektren (PEIS) aufgenommen. Der Frequenzbereich der Impedanzspektren betrug 1 MHz bis 10 Hz und die Amplitude 50 mV. Die Auswertung erfolgte mit der *RelaxIS3*-Software der Firma *rhd instruments* unter Verwendung der Ersatzschaltpläne L+CPE+R bzw. L+CPE+CPE/R.

7.1.4 Rasterelektronenmikroskopie

Die REM-Aufnahmen wurden von Robert Schön und Andreas Kornowski (Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg) an einem Rasterelektronenmikroskop *Gemini LEO 1550* der Firma *Zeiss* mit einer Beschleunigungsspannung von 1 kV aufgenommen.

7.1.5 Thermische Analyse

7.1.5.1 Thermogravimetrie, Differenzthermoanalyse und Emissionsgasanalyse (TG-DTA)

Die thermische Analyse im Luftstrom (Durchfluss 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) erfolgte an der Thermowaage *STA 409* der Firma *NETZSCH*. In Kombination mit der Emissionsgasanalyse wurde an der *STA 449 F3 Jupiter* der Firma *NETZSCH* gemessen. Hierbei wurde im Argon-Strom (40 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) oder in synthetischer Luft (Argon : Sauerstoff im Verhältnis 80 : 20, Durchfluss 40 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) gemessen. Die Bestimmung der emittierten Gase erfolgte über ein gekoppeltes Quadrupol-Massenspektrometer *QMS 403 Aeolos* oder *TENSOR 27* Fourier-Transform-Infrarotspektrometer der Firma *Bruker*. Standardmäßig und soweit nicht anders angegeben erfolgte eine Einwaage von 20 mg Probe in einen Al_2O_3 -Tiegel, der bei einer Heizrate von 5 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ bis zur gewünschten Temperatur erhitzt wurde. Das Massenspektrometer hatte eine Verweilzeit pro Masse von 0.2 s und das IR-Spektrum wurde von 4500 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} aufgenommen.

7.1.5.2 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Es wurden 5 mg Probe in einen Aluminium-Tiegel verkapselt und in einer *DSC 204 F1 Phoenix* der Firma *NETZSCH* mit einer Heizrate von $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ von $-120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ im Stickstoffstrom gemessen. Die Probe wurde hierzu nach dem Abkühlen auf $-120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ auf $-20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt, um ein vollständiges Kristallisieren des Elektrolyten zu gewährleisten. Anschließend wurde die Probe erneut auf $-120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und vermessen. Die Auswertung erfolgte mit der Software *Protens 6.1.0.* von *NETZSCH*

7.2 Synthesen

7.2.1 Nanostrukturiertes Polyacrylnitril

Verschiedene Parameter der Synthese des porösen Polyacrylnitrils wurden variiert. Die Ausgangssynthese nach Jang *et al.*^[105] ist hier aufgeführt. Hierzu wurden 3.00 mL (45.2 mmol) Acrylnitril mit 1.50 g Pluronic 17R4 in 1.00 mL N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) verrührt. Nach Zugabe von 0.01 g (0.06 mmol) Azobis(isobutyronitril) (AIBN) wurde die Lösung zur Polymerisation für 2 h auf $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Das Pluronic-Polyacrylnitril-Komposit wurde für 2 d im Soxhlet mit Ethanol extrahiert.

7.2.2 Nanostrukturierte Polybenzoxazine

Verschiedene Polybenzoxazine-Präkursoren wurden, wie unten aufgeführt, nach der Methode von Takeichi *et al.*^[265] synthetisiert und anschließend mit dem Tensid (CTAB, Brij S10 oder F127) in Chloroform, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethanol gelöst und zur Evaporation in einen Abzug gestellt. Die Thermopolymerisation erfolgte bei $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ bzw. $240 \text{ }^{\circ}\text{C}$ und die Tensidentfernung erfolgte entweder durch Soxhlet-Extraktion mit Ethanol für 2 d oder durch Calcination für 5 h im Argon-Strom bei $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (Heizrate $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$).

7.2.2.1 PBO-mds

Es wurden 9.13 g (40.0 mmol) Bisphenol A, 5.15 g (172 mmol) Paraformaldehyd und 7.94 g (40.0 mmol) Methylendianilin in 100 mL Chloroform gelöst und für 5 h auf $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Die Lösung wurde filtriert, mit 200 mL Natriumhydrogencarbonat-Lösung ($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) extrahiert und zweimal mit je 50 mL Wasser gewaschen. Die Lösung wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

7.2.2.2 PBO-pdms850

Es wurden 1.34 g (5.87 mmol) Bisphenol A, 0.73 g (24 mmol) Paraformaldehyd und 5.00 g (5.88 mmol) Polydimethylsiloxan (Diaminoethyl-terminiert) in 100 mL Chloroform gelöst und

für 5 h auf 60 °C erhitzt. Die Lösung wurde filtriert, mit 200 mL Natriumhydrogencarbonat-Lösung ($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) extrahiert und zweimal mit je 50 mL Wasser gewaschen. Die Lösung wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

7.2.2.3 PHO-a

Es wurden 5.00 g (40.3 mmol) Hydroxybenzylalkohol, 4.84 g (161 mmol) Paraformaldehyd und 3.75 g (40.3 mmol) Anilin in 100 mL Chloroform gelöst und für 5 h auf 60 °C erhitzt. Die Lösung wurde filtriert, mit 200 mL Natriumhydrogencarbonat-Lösung ($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) extrahiert und zweimal mit je 50 mL Wasser gewaschen. Die Lösung wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

7.2.2.4 PHO-coda

Es wurden 5.00 g (40.3 mmol) Hydroxybenzylalkohol, 4.84 g (161 mmol) Paraformaldehyd und 5.97 g (40.0 mmol) 2,2'-(Ethylendioxy)bis(ethylamin) in 100 mL Chloroform gelöst und für 5 h auf 60 °C erhitzt. Die Lösung wurde filtriert, mit 200 mL Natriumhydrogencarbonat-Lösung ($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) extrahiert und zweimal mit je 50 mL Wasser gewaschen. Die Lösung wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

7.2.3 Nanostrukturiertes Phenol-Formaldehyd-Harz

Die Synthese des Resols und der PF-BCP-Komposite erfolgte analog zu den FDUs von Meng *et al.*^[88].

7.2.3.1 Darstellung des Resol

In einer einfachen Synthese wurden 0.61 g (6.5 mmol) Phenol bei 40 °C geschmolzen, mit 0.13 g Natriumhydroxid-Lösung (20 %) versetzt und für 10 min gerührt. Nach einer Zugabe von 1 mL (13 mmol) Formaldehyd-Lösung (37 %) wurde die Lösung für 1 h bei 70 °C gerührt. Anschließend wurde die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und mit halbkonzentrierter Salzsäure neutralisiert. Zur Herstellung einer 20 %igen Lösung wurde das Wasser unter vermindertem Druck entfernt und das Resol in 4.00 g Ethanol gelöst. Abschließend wurde die Lösung filtriert.

7.2.3.2 Darstellung der PF-BCP-Komposite

Zur Herstellung der PF-BCP-Komposite wurde eine 20 %ige Resol-Lösung in den unten aufgeführten Verhältnissen mit Pluronic-Blockcopolymer gemischt.

Das Tensid wurde in 20 g Ethanol gelöst und mit der Resol-Lösung verrührt. Die Lösung wurde in eine Silikonform gefüllt und zur Evaporation des Lösungsmittels über Nacht in einen Abzug gestellt. Das PF-BCP-Komposit wurde bei 100 °C für 24 h thermopolymerisiert.

Tabelle 24: Verhältnisse der PF-BCP-Komposite.

	Resol-Lsg. (20 %ig)	Tensid
FDU-14	7.50 g	1.00 g P123
FDU-15	5.00 g	1.00 g F127
FDU-16	10.00 g	1.00 g F127

7.2.3.3 Tensidentfernung

7.2.3.3.1 Calcination

Zur Entfernung des Tensids durch Calcination wurde der PF-BCP-Kompositfilm für 5 h bei 350 °C im Argonstrom erhitzt. Die Heizrate betrug 1 K·min⁻¹.

7.2.3.3.2 Verbrennung an Luft

Die Verbrennung des Tensids an Luft erfolgte durch Erhitzen des PF-BCP-Kompositfilms auf 300 °C im Muffelofen. Die Heizrate betrug 1 K·min⁻¹.

7.2.3.3.3 Friedel-Crafts-Alkylierung

Die Entfernung des Tensids erfolgte durch Friedel-Crafts-Alkylierung nach Huo *et al.*^[282]. Hierzu wurden 0.10 g (0.57 mmol) 1,4-Bis(chlormethyl)-benzol in 20 mL Dichlorethan gelöst und im Eisbad 0.3 mL (0.26 mmol) Zinn(IV)-chlorid zugegeben. Das PF-BCP-Komposit (0.30 g) wurde zugegeben und die Lösung für 7 h auf 75 °C erhitzt. Das PF-Harz wurde anschließend mit Ethanol gewaschen.

7.2.3.3.4 Mittels Schwefelsäure

Die Entfernung des Tensids mittels Schwefelsäure erfolgte nach Zhuang *et al.*^[281]. Hierzu wurde 1.00 g des PF-BCP-Komposits in 100 mL halbkonzentrierter Schwefelsäure für 48 h unter Rückfluss erhitzt. Nach 24 h wurde die Schwefelsäure ausgetauscht. Abschließend wurde das PF-Harz 2 d im Soxhlet mit Ethanol extrahiert.

7.2.3.3.5 Autoklavenansatz

Eine standardmäßige Tensidentfernung erfolgte durch Spaltung des Tensids im Autoklav. Hierzu wurde das PF-BCP-Komposit mit 30 mL Wasser in einen 40-mL-Autoklaven gegeben und für 48 h auf 200 °C erhitzt. Anschließend wurde das gespaltene Tensid für 2 d mit Ethanol im Soxhlet extrahiert.

7.2.4 Nanostrukturiertes Resorcin-Formaldehyd-Harz

Die Synthese des porösen RF-Harzes erfolgte nach einer von Juhl *et al.* abgewandelten Synthese die auf der Arbeit von Hasegawa *et al.* basiert.^[154,155] Die eingesetzten Mengen an Resorcin und Ethanol wurden variiert und nach dem Schema PPM- x - y angegeben, wobei x für die eingesetzte Menge an Resorcin in Gramm steht. Das eingesetzte Volumen an Ethanol wird durch y in Millilitern angegeben. Nachstehend ist exemplarisch die Synthese von PPM-2.00-2.50 aufgeführt. Hierzu wurden 2.00 g (18.2 mmol) Resorcin in 2.50 mL abs. Ethanol und 3.00 mL Salzsäure (0.01 mol·L⁻¹) gelöst. Die Lösung wurde im Eisbad abgekühlt und 3.00 mL Formaldehydlösung (37 %) wurden zugegeben. Nach 10 min Rühren bei 0 °C wurde die Lösung in ein PP-Zentrifugenröhrchen überführt und für 24 h bei 40 °C im Wasserbad und anschließend für weitere 24 h im Umluftofen bei 60 °C polymerisiert, bevor das Zentrifugenröhrchen geöffnet und der Polymermonolith 10 Tage bei 60 °C im Umluftofen getrocknet wurde.

8 Literaturverzeichnis

- [1] Korthauer, R. *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*; Korthauer, R., Ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2013.
- [2] The growth of lithium-ion battery power <https://www.economist.com/graphic-detail/2017/08/14/the-growth-of-lithium-ion-battery-power> (accessed Apr 16, 2019).
- [3] Li, J.; Daniel, C.; Wood, D. Materials Processing for Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2011**, 196 (5), 2452–2460.
- [4] Nagasubramanian, G.; Fenton, K. Reducing Li-Ion Safety Hazards through Use of Non-Flammable Solvents and Recent Work at Sandia National Laboratories. *Electrochim. Acta* **2013**, 101, 3–10.
- [5] Haregewoin, A. M.; Wotango, A. S.; Hwang, B.-J. Electrolyte Additives for Lithium Ion Battery Electrodes: Progress and Perspectives. *Energy Environ. Sci.* **2016**, 9 (6), 1955–1988.
- [6] Lewandowski, A.; Świdorska-Mocek, A. Ionic Liquids as Electrolytes for Li-Ion Batteries — An Overview of Electrochemical Studies. *J. Power Sources* **2009**, 194 (2), 601–609.
- [7] Zhang, S.; Zhang, J.; Zhang, Y.; Deng, Y. Nanoconfined Ionic Liquids. *Chem. Rev.* **2017**, 117 (10), 6755–6833.
- [8] Jenkins, A. D.; Kratochvíl, P.; Stepto, R. F. T.; Suter, U. W. Glossary of Basic Terms in Polymer Science (IUPAC Recommendations 1996). *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68 (12), 2287–2311.
- [9] Lechner, M. D.; Gehrke, K.; Nordmeier, E. H. *Makromolekulare Chemie*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2014.
- [10] Feldman, D. Polymer History. *Des. Monomers Polym.* **2008**, 11 (1), 1–15.
- [11] Fikentscher, H.; Heuck, C. Improvements in the Manufacture and Production of Polymerisation Products. DE654989 (C), 1930.
- [12] Bhanu, V.; Rangarajan, P.; Wiles, K.; Bortner, M.; Sankarpandian, M.; Godshall, D.; Glass, T.; Banthia, A.; Yang, J.; Wilkes, G. Synthesis and Characterization of Acrylonitrile Methyl Acrylate Statistical Copolymers as Melt Processable Carbon Fiber Precursors. *Polymer (Guildf)*. **2002**, 43 (18), 4841–4850.
- [13] Ritter, H. *Makromoleküle I*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2018.
- [14] Yusof, N.; Ismail, A. F. Post Spinning and Pyrolysis Processes of Polyacrylonitrile (PAN)-Based Carbon Fiber and Activated Carbon Fiber: A Review. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2012**, 93, 1–13.
- [15] Odian, G. *Principles of Polymerization*, 4th ed.; John Wiley & Sons, 2004.

- [16] Braun, D.; Collin, G. 100 Jahre Bakelit. *Chemie unserer Zeit* **2010**, *44* (3), 190–197.
- [17] Baekeland, L. H. Method of Making Insoluble Products of Phenol and Formaldehyd. 942699, 1909.
- [18] Takeichi, T. Epoxy Resins and Phenol-Formaldehyde Resins. *Polym. Sci. Compr. Ref.* **2012**, *5* (2), 723–751.
- [19] Forsdyke, K. L.; Starr, T. F. *Thermoset Resins*; iSmithers Rapra Publishing, 2002.
- [20] Pilato, L. *Phenolic Resins: A Century of Progress*; Pilato, L., Ed.; Springer: Berlin, Heidelberg, 2010.
- [21] Gardziella, A.; Pilato, L. A.; Knop, A. *Phenolic Resins*; Springer: Berlin, Heidelberg, 2000.
- [22] Durairaj, R. B. *Resorcinol — Chemistry, Technology and Applications*; Springer-Verlag: Berlin/Heidelberg, 2005.
- [23] Elkhatat, A. M.; Al-Muhtaseb, S. A. Advances in Tailoring Resorcinol-Formaldehyde Organic and Carbon Gels. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (26), 2887–2903.
- [24] Brandt, R.; Petricevic, R.; Pröbstle, H.; Fricke, J. Acetic Acid Catalyzed Carbon Aerogels. *J. Porous Mater.* **2003**, *10* (3), 171–178.
- [25] Czakkel, O.; Marthi, K.; Geissler, E.; László, K. Influence of Drying on the Morphology of Resorcinol-Formaldehyde-Based Carbon Gels. *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *86* (1–3), 124–133.
- [26] Rey-Raap, N.; Angel Menéndez, J.; Arenillas, A. RF Xerogels with Tailored Porosity over the Entire Nanoscale. *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, *195*, 266–275.
- [27] Ghosh, N. N.; Kiskan, B.; Yagci, Y. Polybenzoxazines — New High Performance Thermosetting Resins: Synthesis and Properties. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32* (11), 1344–1391.
- [28] Holly, F. W.; Cope, A. C. Condensation Products of Aldehydes and Ketones with O-Aminobenzyl Alcohol and o-Hydroxybenzylamine. *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66* (11), 1875–1879.
- [29] Ning, X.; Ishida, H. Phenolic Materials via Ring-Opening Polymerization: Synthesis and Characterization of Bisphenol-A Based Benzoxazines and Their Polymers. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1994**, *32* (6), 1121–1129.
- [30] *Handbook of Benzoxazine Resins*; Ishida, H., Agag, T., Eds.; Elsevier, 2011.
- [31] Burke, W. J. 3,4-Dihydro-1,3,2H-Benzoxazines. Reaction of p-Substituted Phenols with N,N-Dimethylolamines. *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71* (2), 609–612.
- [32] Brunovska, Z.; Liu, J. P.; Ishida, H. 1,3,5-Triphenylhexahydro-1,3,5-Triazine — Active Intermediate and Precursor in the Novel Synthesis of Benzoxazine Monomers and Oligomers. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200* (7), 1745–1752.
- [33] Andreu, R.; Espinosa, M. A.; Galià, M.; Cádiz, V.; Ronda, J. C.; Reina, J. A. Synthesis of

- Novel Benzoxazines Containing Glycidyl Groups: A Study of the Crosslinking Behavior. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2006**, *44* (4), 1529–1540.
- [34] Wang, Y.-X.; Ishida, H. Synthesis and Properties of New Thermoplastic Polymers from Substituted 3,4-Dihydro-2H-1,3-Benzoxazines. *Macromolecules* **2000**, *33* (8), 2839–2847.
- [35] Wang, Y.-X.; Ishida, H. Cationic Ring-Opening Polymerization of Benzoxazines. *Polymer (Guildf)*. **1999**, *40* (16), 4563–4570.
- [36] McDonagh, A. F.; Smith, H. E. Ring-Chain Tautomerism of Derivatives of o-Hydroxybenzylamine with Aldehydes and Ketones. *J. Org. Chem.* **1968**, *33* (1), 1–8.
- [37] Dunkers, J.; Ishida, H. Reaction of Benzoxazine-Based Phenolic Resins with Strong and Weak Carboxylic Acids and Phenols as Catalysts. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1999**, *37* (13), 1913–1921.
- [38] Takeichi, T.; Kano, T.; Agag, T.; Kawauchi, T.; Furukawa, N. Preparation of High Molecular Weight Polybenzoxazine Prepolymers Containing Siloxane Unites and Properties of Their Thermosets. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2010**, *48* (24), 5945–5952.
- [39] Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87* (9–10), 1051–1069.
- [40] Kailasam, K.; Jun, Y.-S.; Katekomol, P.; Epping, J. D.; Hong, W. H.; Thomas, A. Mesoporous Melamine Resins by Soft Templating of Block-Co-Polymer Mesophases. *Chem. Mater.* **2010**, *22* (2), 428–434.
- [41] Yang, J.; Zhai, Y.; Deng, Y.; Gu, D.; Li, Q.; Wu, Q.; Huang, Y.; Tu, B.; Zhao, D. Direct Triblock-Copolymer-Templating Synthesis of Ordered Nitrogen-Containing Mesoporous Polymers. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *342* (2), 579–585.
- [42] Kosonen, H.; Valkama, S.; Nykänen, A.; Toivanen, M.; ten Brinke, G.; Ruokolainen, J.; Ikkala, O. Functional Porous Structures Based on the Pyrolysis of Cured Templates of Block Copolymer and Phenolic Resin. *Adv. Mater.* **2006**, *18* (2), 201–205.
- [43] Fu, G.-D.; Yuan, Z.; Kang, E.-T.; Neoh, K.-G.; Lai, D. M.; Huan, A. C. H. Nanoporous Ultra-Low-Dielectric-Constant Fluoropolymer Films via Selective UV Decomposition of Poly(Pentafluorostyrene)-Block-Poly(Methyl Methacrylate) Copolymers Prepared Using Atom Transfer Radical Polymerization. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15* (2), 315–322.
- [44] Chao, C.-C.; Wang, T.-C.; Ho, R.-M.; Georgopoulos, P.; Avgeropoulos, A.; Thomas, E. L. Robust Block Copolymer Mask for Nanopatterning Polymer Films. *ACS Nano* **2010**, *4* (4), 2088–2094.
- [45] Chen, L.; Hillmyer, M. A. Mechanically and Thermally Robust Ordered Nanoporous Monoliths Using Norbornene-Functional Block Polymers. *Macromolecules* **2009**, *42* (12), 4237–4243.

-
- [46] Merlet, S.; Marestin, C.; Schiets, F.; Romeyer, O.; Mercier, R. Preparation and Characterization of Nanocellular Poly(Phenylquinoxaline) Foams. A New Approach to Nanoporous High-Performance Polymers. *Macromolecules* **2007**, *40* (6), 2070–2078.
- [47] Schüler, F.; Schamel, D.; Salonen, A.; Drenckhan, W.; Gilchrist, M. D.; Stubenrauch, C. Synthesis of Macroporous Polystyrene by the Polymerization of Foamed Emulsions. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2012**, *51* (9), 2213–2217.
- [48] Kimmins, S. D.; Cameron, N. R. Functional Porous Polymers by Emulsion Templating: Recent Advances. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21* (2), 211–225.
- [49] Gokmen, M. T.; Van Camp, W.; Colver, P. J.; Bon, S. A. F.; Du Prez, F. E. Fabrication of Porous “Clickable” Polymer Beads and Rods through Generation of High Internal Phase Emulsion (HIPE) Droplets in a Simple Microfluidic Device. *Macromolecules* **2009**, *42* (23), 9289–9294.
- [50] Schüth, F. Endo- and Exotemplating to Create High-Surface-Area Inorganic Materials. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2003**, *42* (31), 3604–3622.
- [51] Wu, D.; Xu, F.; Sun, B.; Fu, R.; He, H.; Matyjaszewski, K. Design and Preparation of Porous Polymers. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (7), 3959–4015.
- [52] Wang, H.-J.; Zhou, W.-H.; Yin, X.-F.; Zhuang, Z.-X.; Yang, H.-H.; Wang, X.-R. Template Synthesized Molecularly Imprinted Polymer Nanotube Membranes for Chemical Separations. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (50), 15954–15955.
- [53] Liu, R.; Cho, S. Il; Lee, S. B. Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) Nanotubes as Electrode Materials for a High-Powered Supercapacitor. *Nanotechnology* **2008**, *19* (21), 215710.
- [54] Xiao, R.; Cho, S. Il; Liu, R.; Lee, S. B. Controlled Electrochemical Synthesis of Conductive Polymer Nanotube Structures. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (14), 4483–4489.
- [55] Cho, S. Il; Choi, D. H.; Kim, S.-H.; Lee, S. B. Electrochemical Synthesis and Fast Electrochromics of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) Nanotubes in Flexible Substrate. *Chem. Mater.* **2005**, *17* (18), 4564–4566.
- [56] Pu, Y.-C.; Hwu, J. R.; Su, W.-C.; Shieh, D.-B.; Tzeng, Y.; Yeh, C.-S. Water-Dissolvable Sodium Sulfate Nanowires as a Versatile Template for the Fabrication of Polyelectrolyte- and Metal-Based Nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (35), 11606–11611.
- [57] Zhang, Y.; Jiang, M.; Zhao, J.; Ren, X.; Chen, D.; Zhang, G. A Novel Route to Thermosensitive Polymeric Core-Shell Aggregates and Hollow Spheres in Aqueous Media. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15* (4), 695–699.
- [58] Kida, T.; Mouri, M.; Akashi, M. Fabrication of Hollow Capsules Composed of Poly(Methyl Methacrylate) Stereocomplex Films. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2006**, *45* (45), 7534–7536.
- [59] Li, G.; Yang, X.; Bai, F. A Facile Route to Poly(Divinylbenzene) Hollow Microspheres

- with Pyridyl Group on the Interior Surface. *Polymer (Guildf)*. **2007**, 48 (11), 3074–3081.
- [60] Kowalski, D.; Schmuki, P. Polypyrrole Self-Organized Nanopore Arrays Formed by Controlled Electropolymerization in TiO₂ Nanotube Template. *Chem. Commun.* **2010**, 46 (45), 8585.
- [61] He, H.; Zhong, M.; Konkolewicz, D.; Yacatto, K.; Rappold, T.; Sugar, G.; David, N. E.; Gelb, J.; Kotwal, N.; Merkle, A.; Matyjaszewski, K. Three-Dimensionally Ordered Macroporous Polymeric Materials by Colloidal Crystal Templating for Reversible CO₂ Capture. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, 4720–4728.
- [62] Döbbelin, M.; Tena-Zaera, R.; Carrasco, P. M.; Sarasua, J.-R.; Cabañero, G.; Mecerreyes, D. Electrochemical Synthesis of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) Nanotube Arrays Using ZnO Templates. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2010**, 48 (21), 4648–4653.
- [63] Qian, Z.; Zhang, Z.; Li, H.; Liu, H.; Hu, Z. Facile Preparation of Monodisperse Hollow Cross-Linked Chitosan Microspheres. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2008**, 46 (1), 228–237.
- [64] Tian, S.; Wang, J.; Jonas, U.; Knoll, W. Inverse Opals of Polyaniline and Its Copolymers Prepared by Electrochemical Techniques. *Chem. Mater.* **2005**, 17 (23), 5726–5730.
- [65] Pernites, R. B.; Foster, E. L.; Felipe, M. J. L.; Robinson, M.; Advincula, R. C. Patterned Surfaces Combining Polymer Brushes and Conducting Polymer via Colloidal Template Electropolymerization. *Adv. Mater.* **2011**, 23 (10), 1287–1292.
- [66] Li, X.-H.; Dai, L.; Liu, Y.; Chen, X.-J.; Yan, W.; Jiang, L.-P.; Zhu, J.-J. Ionic-Liquid-Doped Polyaniline Inverse Opals: Preparation, Characterization, and Application for the Electrochemical Impedance Immunoassay of Hepatitis B Surface Antigen. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19 (19), 3120–3128.
- [67] Cheng, Q.; Pavlinek, V.; Lengalova, A.; Li, C.; He, Y.; Saha, P. Conducting Polypyrrole Confined in Ordered Mesoporous Silica SBA-15 Channels: Preparation and Its Electrorheology. *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, 93 (1–3), 263–269.
- [68] Choi, D.-H.; Ryoo, R. Template Synthesis of Ordered Mesoporous Organic Polymeric Materials Using Hydrophobic Silylated KIT-6 Mesoporous Silica. *J. Mater. Chem.* **2010**, 20 (26), 5544.
- [69] Siouffi, A.-M. Silica Gel-Based Monoliths Prepared by the Sol–Gel Method: Facts and Figures. *J. Chromatogr. A* **2003**, 1000 (1–2), 801–818.
- [70] Hu, Y.-S.; Adelhelm, P.; Smarsly, B. M.; Hore, S.; Antonietti, M.; Maier, J. Synthesis of Hierarchically Porous Carbon Monoliths with Highly Ordered Microstructure and Their Application in Rechargeable Lithium Batteries with High-Rate Capability. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17 (12), 1873–1878.
- [71] Kirkbir, F.; Murata, H.; Meyers, D.; Chaudhuri, S. R.; Sarkar, A. Drying and Sintering of Sol-Gel Derived Large SiO₂ Monoliths. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1996**, 6 (3), 203–

- 217.
- [72] Grandi, S.; Mustarelli, P.; Magistris, A.; Gallorini, M.; Rizzio, E. Synthesis of GeO₂-Doped SiO₂ Aerogels and Xerogels. *J. Non. Cryst. Solids* **2002**, *303* (2), 208–217.
- [73] Sakka, S.; Kozuka, H. *Handbook of Sol-Gel Science and Technology. 1. Sol-Gel Processing*; Sakka, S., Kozuka, H., Eds.; Kluwer Academic Publishers, 2005.
- [74] Kim, J. K.; Yang, S. Y.; Lee, Y.; Kim, Y. Functional Nanomaterials Based on Block Copolymer Self-Assembly. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35* (11), 1325–1349.
- [75] Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism. *Nature* **1992**, *359* (6397), 710–712.
- [76] Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (27), 10834–10843.
- [77] Kosonen, H.; Ruokolainen, J.; Nyholm, P.; Ikkala, O. Self-Organized Thermosets: Blends of Hexamethyltetramine Cured Novolac with Poly(2-Vinylpyridine)-Block-Poly(Isoprene). *Macromolecules* **2001**, *34* (9), 3046–3049.
- [78] Zhang, F.; Meng, Y.; Gu, D.; Yan, Y.; Yu, C.; Tu, B.; Zhao, D. A Facile Aqueous Route to Synthesize Highly Ordered Mesoporous Polymers and Carbon Frameworks with Ia3d Bicontinuous Cubic Structure. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (39), 13508–13509.
- [79] Meng, Y.; Gu, D.; Zhang, F.; Shi, Y.; Yang, H.; Li, Z.; Yu, C.; Tu, B.; Zhao, D. Ordered Mesoporous Polymers and Homologous Carbon Frameworks: Amphiphilic Surfactant Templating and Direct Transformation. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, *44* (43), 7053–7059.
- [80] Li, W.; Zhao, D. An Overview of the Synthesis of Ordered Mesoporous Materials. *Chem. Commun. (Camb)*. **2013**, *49* (10), 943–946.
- [81] Hoffmann, F.; Cornelius, M.; Morell, J.; Fröba, M. Silica-Based Mesoporous Organic-Inorganic Hybrid Materials. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2006**, *45* (20), 3216–3251.
- [82] Attard, G. S.; Glyde, J. C.; Göltner, C. G. Liquid-Crystalline Phases as Templates for the Synthesis of Mesoporous Silica. *Nature* **1995**, *378* (6555), 366–368.
- [83] Monnier, A.; Schuth, F.; Huo, Q.; Kumar, D.; Margolese, D.; Maxwell, R. S.; Stucky, G. D.; Krishnamurty, M.; Petroff, P.; Firouzi, A.; Janicke, M.; Chmelka, B. F. Cooperative Formation of Inorganic-Organic Interfaces in the Synthesis of Silicate Mesostructures. *Science (80-.)*. **1993**, *261* (5126), 1299–1303.
- [84] Yang, H.; Coombs, N.; Sokolov, I.; Ozin, G. A. Free-Standing and Oriented Mesoporous Silica Films Grown at the Air-Water Interface. *Nature* **1996**, *381* (6583), 589–592.
- [85] Yang, H.; Kuperman, A.; Coombs, N.; Mamiche-Afara, S.; Ozin, G. A. Synthesis of

- Oriented Films of Mesoporous Silica on Mica. *Nature* **1996**, 379 (6567), 703–705.
- [86] Brinker, C. J.; Lu, Y.; Sellinger, A.; Fan, H. Evaporation-Induced Self-Assembly: Nanostructures Made Easy. *Adv. Mater.* **1999**, 11 (7), 579–585.
- [87] Liang, C.; Hong, K.; Guiochon, G. a; Mays, J. W.; Dai, S. Synthesis of a Large-Scale Highly Ordered Porous Carbon Film by Self-Assembly of Block Copolymers. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, 43 (43), 5785–5789.
- [88] Meng, Y.; Gu, D.; Zhang, F.; Shi, Y.; Cheng, L.; Feng, D.; Wu, Z.; Chen, Z.; Wan, Y.; Stein, A.; Zhao, D. A Family of Highly Ordered Mesoporous Polymer Resin and Carbon Structures from Organic–Organic Self-Assembly. *Chem. Mater.* **2006**, 18 (18), 4447–4464.
- [89] Grosso, D.; Babonneau, F.; Albouy, P.-A.; Amenitsch, H.; Balkenende, A. R.; Brunet-Bruneau, A.; Rivory, J. An in Situ Study of Mesostructured CTAB–Silica Film Formation during Dip Coating Using Time-Resolved SAXS and Interferometry Measurements. *Chem. Mater.* **2002**, 14 (2), 931–939.
- [90] Gibaud, A.; Grosso, D.; Smarsly, B.; Baptiste, A.; Bardeau, J. F.; Babonneau, F.; Doshi, D. A.; Chen, Z.; Brinker, C. J.; Sanchez, C. Evaporation-Controlled Self-Assembly of Silica Surfactant Mesophases. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107 (25), 6114–6118.
- [91] Schuster, J.; Köhn, R.; Döblinger, M.; Keilbach, A.; Amenitsch, H.; Bein, T. In Situ SAXS Study on a New Mechanism for Mesostructure Formation of Ordered Mesoporous Carbons: Thermally Induced Self-Assembly. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134 (27), 11136–11145.
- [92] Meng, F.; Zheng, S.; Li, H.; Liang, Q.; Liu, T. Formation of Ordered Nanostructures in Epoxy Thermosets: A Mechanism of Reaction-Induced Microphase Separation. *Macromolecules* **2006**, 39 (15), 5072–5080.
- [93] Hu, D.; Zheng, S. Reaction-Induced Microphase Separation in Polybenzoxazine Thermosets Containing Poly(N-Vinyl Pyrrolidone)-Block-Polystyrene Diblock Copolymer. *Polymer (Guildf)*. **2010**, 51, 6346–6354.
- [94] Chu, W.-C.; Li, J.-G.; Kuo, S. From Flexible to Mesoporous Polybenzoxazine Resins Templated by Poly(Ethylene Oxide-b-e-Caprolactone) Copolymer through Reaction Induced Microphase Separation Mechanism. *RSC Adv.* **2013**, 3, 6485.
- [95] Wang, X.; Liang, C.; Dai, S. Facile Synthesis of Ordered Mesoporous Carbons with High Thermal Stability by Self-Assembly of Resorcinol-Formaldehyde and Block Copolymers under Highly Acidic Conditions. *Langmuir* **2008**, 24 (14), 7500–7505.
- [96] Li, Z.; Yan, W.; Dai, S. A Novel Vesicular Carbon Synthesized Using Amphiphilic Carbonaceous Material and Micelle Templating Approach. *Carbon N. Y.* **2004**, 42 (4), 767–770.
- [97] Moriguchi, I.; Ozono, A.; Mikuriya, K.; Teraoka, Y.; Kagawa, S.; Kodama, M. Micelle-Templated Mesophases of Phenol-Formaldehyde Polymer. *Chem. Lett.* **1999**, 28 (11), 1171–1172.
- [98] Tanaka, S.; Nishiyama, N.; Egashira, Y.; Ueyama, K. Synthesis of Ordered

- Mesoporous Carbons with Channel Structure from an Organic-Organic Nanocomposite. *Chem. Commun. (Camb)*. **2005**, No. 16, 2125–2127.
- [99] Yang, Z.; Wang, J.; Huang, K.; Ma, J.; Yang, Z.; Lu, Y. Functional Mesoporous Polymers From Phenolic Building Oligomers. *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, 29 (5), 442–446.
- [100] Liang, C.; Dai, S. Synthesis of Mesoporous Carbon Materials via Enhanced Hydrogen-Bonding Interaction. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128 (16), 5316–5317.
- [101] Zhang, J.; Qiao, Z.; Mahurin, S. M.; Jiang, X.; Chai, S.; Lu, H.; Nelson, K.; Dai, S. Hypercrosslinked Phenolic Polymers with Well-Developed Mesoporous Frameworks. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, 54 (15), 4582–4586.
- [102] Jeon, C.; Han, J. J.; Seo, M. Control of Ion Transport in Sulfonated Mesoporous Polymer Membranes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, 10 (47), 40854–40862.
- [103] Liu, C.; Li, L.; Song, H.; Chen, X. Facile Synthesis of Ordered Mesoporous Carbons from F108/Resorcinol–Formaldehyde Composites Obtained in Basic Media. *Chem. Commun.* **2007**, No. 7, 757–759.
- [104] Valkama, S.; Nykänen, A.; Kosonen, H.; Ramani, R.; Tuomisto, F.; Engelhardt, P.; ten Brinke, G.; Ikkala, O.; Ruokolainen, J. Hierarchical Porosity in Self-Assembled Polymers: Post-Modification of Block Copolymer–Phenolic Resin Complexes by Pyrolysis Allows the Control of Micro- and Mesoporosity. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17 (2), 183–190.
- [105] Jang, J.; Bae, J. Fabrication of Mesoporous Polymer Using Soft Template Method. *Chem. Commun. (Camb)*. **2005**, 1 (9), 1200–1202.
- [106] Kim, S. H.; Misner, M. J.; Xu, T.; Kimura, M.; Russell, T. P. Highly Oriented and Ordered Arrays from Block Copolymers via Solvent Evaporation. *Adv. Mater.* **2004**, 16 (3), 226–231.
- [107] Xu, T.; Kim, H.-C.; DeRouchey, J.; Seney, C.; Levesque, C.; Martin, P.; Stafford, C. M.; Russell, T. P. The Influence of Molecular Weight on Nanoporous Polymer Films. *Polymer (Guildf)*. **2001**, 42 (21), 9091–9095.
- [108] Asakawa, K.; Hiraoka, T. Nanopatterning with Microdomains of Block Copolymers Using Reactive-Ion Etching Selectivity. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2002**, 41 (Part 1, No. 10), 6112–6118.
- [109] Bolton, J.; Bailey, T. S.; Rzaev, J. Large Pore Size Nanoporous Materials from the Self-Assembly of Asymmetric Bottlebrush Block Copolymers. *Nano Lett.* **2011**, 11 (3), 998–1001.
- [110] Guo, S.; Rzaev, J.; Bailey, T. S.; Zalusky, A. S.; Olayo-Valles, R.; Hillmyer, M. A. Nanopore and Nanobushy Arrays from ABC Triblock Thin Films Containing Two Etchable Blocks. *Chem. Mater.* **2006**, 18 (7), 1719–1721.
- [111] Seo, M.; Amendt, M. A.; Hillmyer, M. A. Cross-Linked Nanoporous Materials from Reactive and Multifunctional Block Polymers. *Macromolecules* **2011**, 44 (23), 9310–9318.

-
- [112] Mao, H.; Hillmyer, M. A. Macroscopic Samples of Polystyrene with Ordered Three-Dimensional Nanochannels. *Soft Matter* **2006**, 2 (1), 57–59.
- [113] Bailey, T. S.; Rzaev, J.; Hillmyer, M. A. Routes to Alkene and Epoxide Functionalized Nanoporous Materials from Poly(Styrene- b -Isoprene- b -Lactide) Triblock Copolymers. *Macromolecules* **2006**, 39 (25), 8772–8781.
- [114] Grande, D.; Penelle, J.; Davidson, P.; Beurroies, I.; Denoyel, R. Functionalized Ordered Nanoporous Polymeric Materials: From the Synthesis of Diblock Copolymers to Their Nanostructuration and Their Selective Degradation. *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, 140 (1–3), 34–39.
- [115] Tseng, W.-H.; Chen, C.-K.; Chiang, Y.-W.; Ho, R.-M.; Akasaka, S.; Hasegawa, H. Helical Nanocomposites from Chiral Block Copolymer Templates. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 (4), 1356–1357.
- [116] Mao, H.; Hillmyer, M. A. Nanoporous Polystyrene by Chemical Etching of Poly(Ethylene Oxide) from Ordered Block Copolymers. *Macromolecules* **2005**, 38 (9), 4038–4039.
- [117] Bang, J.; Kim, S. H.; Drockenmüller, E.; Misner, M. J.; Russell, T. P.; Hawker, C. J. Defect-Free Nanoporous Thin Films from ABC Triblock Copolymers. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128 (23), 7622–7629.
- [118] Yang, S. Y.; Park, J.; Yoon, J.; Ree, M.; Jang, S. K.; Kim, J. K. Virus Filtration Membranes Prepared from Nanoporous Block Copolymers with Good Dimensional Stability under High Pressures and Excellent Solvent Resistance. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, 18 (9), 1371–1377.
- [119] Uehara, H.; Kakiage, M.; Sekiya, M.; Sakuma, D.; Yamonobe, T.; Takano, N.; Barraud, A.; Meurville, E.; Ryser, P. Size-Selective Diffusion in Nanoporous but Flexible Membranes for Glucose Sensors. *ACS Nano* **2009**, 3 (4), 924–932.
- [120] Zhou, N.; Bates, F. S.; Lodge, T. P. Mesoporous Membrane Templated by a Polymeric Bicontinuous Microemulsion. *Nano Lett.* **2006**, 6 (10), 2354–2357.
- [121] Pitet, L. M.; Amendt, M. A.; Hillmyer, M. A. Nanoporous Linear Polyethylene from a Block Polymer Precursor. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132 (24), 8230–8231.
- [122] Nakanishi, K. Pore Structure Control of Silica Gels Based on Phase Separation. *J. Porous Mater.* **1997**, 4 (2), 67–112.
- [123] Yamazaki, M.; Kayama, M.; Ikeda, K.; Alii, T.; Ichihara, S. Nanostructured Carbonaceous Material with Continuous Pores Obtained from Reaction-Induced Phase Separation of Miscible Polymer Blends. *Carbon N. Y.* **2004**, 42 (8–9), 1641–1649.
- [124] Loh, C. H.; Wang, R. Insight into the Role of Amphiphilic Pluronic Block Copolymer as Pore-Forming Additive in PVDF Membrane Formation. *J. Memb. Sci.* **2013**, 446, 492–503.
- [125] Kiefer, J.; Hedrick, J. L.; Hillborn, J. G. *Macromolecular Architectures*; Hillborn, J. G., Dubois, P., Hawker, C. J., Hedrick, J. L., Hilborn, J. G., Jérôme, R., Kiefer, J., Labadie, J.

- W., Mecerreyes, D., Volksen, W., Eds.; *Advances in Polymer Science*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1999; Vol. 147.
- [126] Cahn, J. W. On Spinodal Decomposition. *Acta Metall.* **1961**, 9 (9), 795–801.
- [127] Cahn, J. W. Phase Separation by Spinodal Decomposition in Isotropic Systems. *J. Chem. Phys.* **1965**, 42 (1), 93–99.
- [128] Hashimoto, T.; Itakura, M.; Hasegawa, H. Late Stage Spinodal Decomposition of a Binary Polymer Mixture. I. Critical Test of Dynamical Scaling on Scattering Function. *J. Chem. Phys.* **1986**, 85 (10), 6118–6128.
- [129] Hashimoto, T.; Itakura, M.; Shimidzu, N. Late Stage Spinodal Decomposition of a Binary Polymer Mixture. II. Scaling Analyses on $Q_m(\tau)$ and $I_m(\tau)$. *J. Chem. Phys.* **1986**, 85 (11), 6773–6786.
- [130] Viklund, C.; Svec, F.; Fréchet, J. M. J.; Irgum, K. Monolithic, “Molded”, Porous Materials with High Flow Characteristics for Separations, Catalysis, or Solid-Phase Chemistry: Control of Porous Properties during Polymerization. *Chem. Mater.* **1996**, 8 (3), 744–750.
- [131] Santora, B. P.; Gagné, M. R.; Moloy, K. G.; Radu, N. S. Porogen and Cross-Linking Effects on the Surface Area, Pore Volume Distribution, and Morphology of Macroporous Polymers Obtained by Bulk Polymerization. *Macromolecules* **2001**, 34 (3), 658–661.
- [132] Kanamori, K.; Nakanishi, K.; Hanada, T. Rigid Macroporous Poly(Divinylbenzene) Monoliths with a Well-Defined Bicontinuous Morphology Prepared by Living Radical Polymerization. *Adv. Mater.* **2006**, 18 (18), 2407–2411.
- [133] Ide, N.; Fukuda, T. Nitroxide-Controlled Free-Radical Copolymerization of Vinyl and Divinyl Monomers. 2. Gelation. *Macromolecules* **1999**, 32 (1), 95–99.
- [134] Norisuye, T.; Morinaga, T.; Tran-Cong-Miyata, Q.; Goto, A.; Fukuda, T.; Shibayama, M. Comparison of the Gelation Dynamics for Polystyrenes Prepared by Conventional and Living Radical Polymerizations: A Time-Resolved Dynamic Light Scattering Study. *Polymer (Guildf)*. **2005**, 46 (6), 1982–1994.
- [135] Courtois, J.; Byström, E.; Irgum, K. Novel Monolithic Materials Using Poly(Ethylene Glycol) as Porogen for Protein Separation. *Polymer (Guildf)*. **2006**, 47 (8), 2603–2611.
- [136] Aoki, H.; Tanaka, N.; Kubo, T.; Hosoya, K. Poly(Glycerin 1,3-Dimethacrylate)-Based Monolith with a Bicontinuous Structure Tailored as HPLC Column by Photoinitiated in Situ Radical Polymerization via Viscoelastic Phase Separation. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2008**, 46 (14), 4651–4673.
- [137] Sáfrány, Á.; Beiler, B.; László, K.; Svec, F. Control of Pore Formation in Macroporous Polymers Synthesized by Single-Step γ -Radiation-Initiated Polymerization and Cross-Linking. *Polymer (Guildf)*. **2005**, 46 (9), 2862–2871.
- [138] Beiler, B.; Vincze, Á.; Svec, F.; Sáfrány, Á. Poly(2-Hydroxyethyl Acrylate-Co-Ethyleneglycol Dimethacrylate) Monoliths Synthesized by Radiation

- Polymerization in a Mold. *Polymer (Guildf)*. **2007**, 48 (11), 3033–3040.
- [139] Tennikova, T. B.; Svec, F.; Belenkii, B. G. High-Performance Membrane Chromatography. A Novel Method of Protein Separation. *J. Liq. Chromatogr.* **1990**, 13 (1), 63–70.
- [140] Li, Q.; Yang, J.; Feng, D.; Wu, Z.; Wu, Q.; Park, S. S.; Ha, C.-S.; Zhao, D. Facile Synthesis of Porous Carbon Nitride Spheres with Hierarchical Three-Dimensional Mesopores for CO₂ Capture. *Nano Res.* **2010**, 3 (9), 632–642.
- [141] Xin, P.; Qi, L.; Zhang, R.; Yao, C.; Wei, X.; Yang, G.; Chen, Y. Well-Defined Skeletal Macroporous Polymer Monoliths Fabricated with a Novel Type of Amphiphilic Diblock Copolymer as a Phase Separator. *Polymer (Guildf)*. **2010**, 51 (15), 3410–3415.
- [142] Svec, F. Porous Polymer Monoliths: Amazingly Wide Variety of Techniques Enabling Their Preparation. *J. Chromatogr. A* **2010**, 1217 (6), 902–924.
- [143] Li, J.; Du, Z.; Li, H.; Zhang, C. Porous Epoxy Monolith Prepared via Chemically Induced Phase Separation. *Polymer (Guildf)*. **2009**, 50 (6), 1526–1532.
- [144] Raman, V. I.; Palmese, G. R. Nanoporous Thermosetting Polymers. *Langmuir* **2005**, 21 (4), 1539–1546.
- [145] Tsujioka, N.; Hira, N.; Aoki, S.; Tanaka, N.; Hosoya, K. A New Preparation Method for Well-Controlled 3D Skeletal Epoxy Resin-Based Polymer Monoliths. *Macromolecules* **2005**, 38 (24), 9901–9903.
- [146] Pekala, R. W. Organic Aerogels from the Polycondensation of Resorcinol with Formaldehyde. *J. Mater. Sci.* **1989**, 24 (9), 3221–3227.
- [147] Sun, X.; Chai, Z. Urea–Formaldehyde Resin Monolith as a New Packing Material for Affinity Chromatography. *J. Chromatogr. A* **2002**, 943 (2), 209–218.
- [148] Al-Muhtaseb, S. a.; Ritter, J. a. Preparation and Properties of Resorcinol-Formaldehyde Organic and Carbon Gels. *Adv. Mater.* **2003**, 15 (2), 101–114.
- [149] du Fresne von Hohenesche, C.; Schmidt, D. F.; Schädler, V. Nanoporous Melamine–Formaldehyde Gels by Microemulsion Templating. *Chem. Mater.* **2008**, 20 (19), 6124–6129.
- [150] Wu, D.; Fu, R.; Sun, Z.; Yu, Z. Low-Density Organic and Carbon Aerogels from the Sol–Gel Polymerization of Phenol with Formaldehyde. *J. Non. Cryst. Solids* **2005**, 351 (10–11), 915–921.
- [151] Alonso-Buenaposada, I. D.; Rey-Raap, N.; Calvo, E. G.; Angel Menéndez, J.; Arenillas, A. Effect of Methanol Content in Commercial Formaldehyde Solutions on the Porosity of RF Carbon Xerogels. *J. Non. Cryst. Solids* **2015**, 426, 13–18.
- [152] Alonso-Buenaposada, I. D.; Garrido, L.; Montes-Morán, M. A.; Menéndez, J. A.; Arenillas, A. An Underrated Variable Essential for Tailoring the Structure of Xerogel: The Methanol Content of Commercial Formaldehyde Solutions. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2017**, 83 (2), 478–488.

-
- [153] Hasegawa, G.; Deguchi, T.; Kanamori, K.; Kobayashi, Y.; Kageyama, H.; Abe, T.; Nakanishi, K. High-Level Doping of Nitrogen, Phosphorus, and Sulfur into Activated Carbon Monoliths and Their Electrochemical Capacitances. *Chem. Mater.* **2015**, 27 (13), 4703–4712.
- [154] Hasegawa, G.; Kanamori, K.; Nakanishi, K. Facile Preparation of Macroporous Graphitized Carbon Monoliths from Iron-Containing Resorcinol–Formaldehyde Gels. *Mater. Lett.* **2012**, 76, 1–4.
- [155] Juhl, A. C.; Elverfeldt, C.-P.; Hoffmann, F.; Fröba, M. Porous Carbon Monoliths with Pore Sizes Adjustable between 10nm and 2µm Prepared by Phase Separation – New Insights in the Relation between Synthesis Composition and Resulting Structure. *Microporous Mesoporous Mater.* **2018**, 255, 271–280.
- [156] Côté, A. P.; Benin, A. I.; Ockwig, N. W.; O’Keeffe, M.; Matzger, A. J.; Yaghi, O. M. Porous, Crystalline, Covalent Organic Frameworks. *Science* (80-.). **2005**, 310 (5751), 1166–1170.
- [157] Jiang, J.-X.; Trewin, A.; Su, F.; Wood, C. D.; Niu, H.; Jones, J. T. A.; Khimyak, Y. Z.; Cooper, A. I. Microporous Poly(Tri(4-Ethynylphenyl)Amine) Networks: Synthesis, Properties, and Atomistic Simulation. *Macromolecules* **2009**, 42 (7), 2658–2666.
- [158] Dawson, R.; Adams, D. J.; Cooper, A. I. Chemical Tuning of CO₂ Sorption in Robust Nanoporous Organic Polymers. *Chem. Sci.* **2011**, 2 (6), 1173.
- [159] Jiang, J.-X.; Su, F.; Niu, H.; Wood, C. D.; Campbell, N. L.; Khimyak, Y. Z.; Cooper, A. I. Conjugated Microporous Poly(Phenylene Butadiynylene)S. *Chem. Commun.* **2008**, No. 4, 486–488.
- [160] Chen, L.; Honsho, Y.; Seki, S.; Jiang, D. Light-Harvesting Conjugated Microporous Polymers: Rapid and Highly Efficient Flow of Light Energy with a Porous Polyphenylene Framework as Antenna. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132 (19), 6742–6748.
- [161] Yuan, D.; Lu, W.; Zhao, D.; Zhou, H.-C. Highly Stable Porous Polymer Networks with Exceptionally High Gas-Uptake Capacities. *Adv. Mater.* **2011**, 23 (32), 3723–3725.
- [162] Lee, J.-Y.; Wood, C. D.; Bradshaw, D.; Rosseinsky, M. J.; Cooper, A. I. Hydrogen Adsorption in Microporous Hypercrosslinked Polymers. *Chem. Commun.* **2006**, No. 25, 2670.
- [163] Wood, C. D.; Tan, B.; Trewin, A.; Su, F.; Rosseinsky, M. J.; Bradshaw, D.; Sun, Y.; Zhou, L.; Cooper, A. I. Microporous Organic Polymers for Methane Storage. *Adv. Mater.* **2008**, 20 (10), 1916–1921.
- [164] Li, B.; Huang, X.; Liang, L.; Tan, B. Synthesis of Uniform Microporous Polymer Nanoparticles and Their Applications for Hydrogen Storage. *J. Mater. Chem.* **2010**, 20 (35), 7444.
- [165] Sprick, R. S.; Thomas, A.; Scherf, U. Acid Catalyzed Synthesis of Carbonyl-Functionalized Microporous Ladder Polymers with High Surface Area. *Polym. Chem.* **2010**, 1 (3), 283.

-
- [166] Yuan, S.; Dorney, B.; White, D.; Kirklin, S.; Zapol, P.; Yu, L.; Liu, D.-J. Microporous Polyphenylenes with Tunable Pore Size for Hydrogen Storage. *Chem. Commun.* **2010**, 46 (25), 4547.
- [167] Ren, H.; Ben, T.; Wang, E.; Jing, X.; Xue, M.; Liu, B.; Cui, Y.; Qiu, S.; Zhu, G. Targeted Synthesis of a 3D Porous Aromatic Framework for Selective Sorption of Benzene. *Chem. Commun.* **2010**, 46 (2), 291–293.
- [168] Preis, E.; Widling, C.; Scherf, U.; Patil, S.; Brunklaus, G.; Schmidt, J.; Thomas, A. Aromatic, Microporous Polymer Networks with High Surface Area Generated in Friedel–Crafts-Type Polycondensations. *Polym. Chem.* **2011**, 2 (10), 2186.
- [169] Holst, J. R.; Stöckel, E.; Adams, D. J.; Cooper, A. I. High Surface Area Networks from Tetrahedral Monomers: Metal-Catalyzed Coupling, Thermal Polymerization, and “Click” Chemistry. *Macromolecules* **2010**, 43 (20), 8531–8538.
- [170] Mastalerz, M. The Next Generation of Shape-Persistent Zeolite Analogues: Covalent Organic Frameworks. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2008**, 47 (3), 445–447.
- [171] Zou, C.; Wu, D.; Li, M.; Zeng, Q.; Xu, F.; Huang, Z.; Fu, R. Template-Free Fabrication of Hierarchical Porous Carbon by Constructing Carbonyl Crosslinking Bridges between Polystyrene Chains. *J. Mater. Chem.* **2010**, 20 (4), 731–735.
- [172] Zeng, Q.; Wu, D.; Zou, C.; Xu, F.; Fu, R.; Li, Z.; Liang, Y.; Su, D. Template-Free Fabrication of Hierarchical Porous Carbon Based on Intra-/Inter-Sphere Crosslinking of Monodisperse Styrene–Divinylbenzene Copolymer Nanospheres. *Chem. Commun.* **2010**, 46 (32), 5927.
- [173] Zhang, H.; Cooper, A. I. Synthesis and Applications of Emulsion-Templated Porous Materials. *Soft Matter* **2005**, 1 (2), 107.
- [174] Yabu, H.; Shimomura, M. Single-Step Fabrication of Transparent Superhydrophobic Porous Polymer Films. *Chem. Mater.* **2005**, 17 (21), 5231–5234.
- [175] Kurzweil, P.; Dietlmeier, O. K. *Elektrochemische Speicher*; Springer Fachmedien Wiesbaden: Wiesbaden, 2018.
- [176] Nishi, Y.; Azuma, H.; Omaru, A. Non Aqueous Electrolyte Cell. US4959281A, 1990.
- [177] Whittingham, M. S. Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry. *Science (80-.)*. **1976**, 192 (4244), 1126–1127.
- [178] Mizushima, K.; Jones, P. C.; Wiseman, P. J.; Goodenough, J. B. Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A New Cathode Material for Batteries of High Energy Density. *Mater. Res. Bull.* **1980**, 15 (6), 783–789.
- [179] The Nobel Prize in Chemistry 2019 <https://kva.se/en/pressrum/pressmeddelanden/nobelpriset-i-kemi-2019> (accessed Apr 4, 2020).
- [180] *Handbook of Battery Materials*; Daniel, C., Besenhard, J. O., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2011.

-
- [181] Xu, K. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. *Chem. Rev.* **2004**, *104* (10), 4303–4418.
- [182] Fry, A. J. *Synthetic Organic Electrochemistry*; John Wiley & Sons, 1989.
- [183] Xiao, A.; Yang, L.; Lucht, B. L. Thermal Reactions of LiPF₆ with Added LiBOB. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2007**, *10* (11), A241.
- [184] Schmidt, M.; Heider, U.; Kuehner, A.; Oesten, R.; Jungnitz, M.; Ignat'ev, N.; Sartori, P. Lithium Fluoroalkylphosphates: A New Class of Conducting Salts for Electrolytes for High Energy Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2001**, *97–98*, 557–560.
- [185] United States Advanced Battery Consortium. USABC Lithium battery separator goals https://www.uscar.org/commands/files_download.php?files_id=194 (accessed Apr 11, 2019).
- [186] Di Noto, V.; Lavina, S.; Giffin, G. a.; Negro, E.; Scrosati, B. Polymer Electrolytes: Present, Past and Future. *Electrochim. Acta* **2011**, *57*, 4–13.
- [187] Wright, P. V. Polymer Electrolytes — the Early Days. *Electrochim. Acta* **1998**, *43* (10–11), 1137–1143.
- [188] Miao, R.; Liu, B.; Zhu, Z.; Liu, Y.; Li, J.; Wang, X.; Li, Q. PVDF-HFP-Based Porous Polymer Electrolyte Membranes for Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2008**, *184* (2), 420–426.
- [189] Murata, K.; Izuchi, S.; Yoshihisa, Y. An Overview of the Research and Development of Solid Polymer Electrolyte Batteries. *Electrochim. Acta* **2000**, *45* (8–9), 1501–1508.
- [190] Aravindan, V.; Vickraman, P.; Sivashanmugam, A.; Thirunakaran, R.; Gopukumar, S. Comparison among the Performance of LiBOB, LiDFOB and LiFAP Impregnated Polyvinylidene fluoride-Hexafluoropropylene Nanocomposite Membranes by Phase Inversion for Lithium Batteries. *Curr. Appl. Phys.* **2013**, *13* (1), 293–297.
- [191] Berthier, C.; Gorecki, W.; Minier, M.; Armand, M. B.; Chabagno, J. M.; Rigaud, P. Microscopic Investigation of Ionic Conductivity in Alkali Metal Salts-Poly(Ethylene Oxide) Adducts. *Solid State Ionics* **1983**, *11* (1), 91–95.
- [192] Wilson, D. J.; Nicholas, C. V.; Mobbs, R. H.; Booth, C.; Giles, J. R. M. Synthesis of Block Copolymers Based on Oxyethylene Chains and Their Use as Polymer Electrolytes. *Br. Polym. J.* **1990**, *22* (2), 129–135.
- [193] Gao, L. Characterization of Irreversible Processes at the Li/Poly[Bis(2,3-Di-(2-Methoxyethoxy)Propoxy)Phosphazene] Interface on Charge Cycling. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144* (4), 1174.
- [194] Liang, S.; Yan, W.; Wu, X.; Zhang, Y.; Zhu, Y.; Wang, H.; Wu, Y. Gel Polymer Electrolytes for Lithium Ion Batteries: Fabrication, Characterization and Performance. *Solid State Ionics* **2018**, *318*, 2–18.
- [195] Zhao, J.; Zhang, J.; Hu, P.; Ma, J.; Wang, X.; Yue, L.; Xu, G.; Qin, B.; Liu, Z.; Zhou, X.; Cui, G. A Sustainable and Rigid-Flexible Coupling Cellulose-Supported

- Poly(Propylene Carbonate) Polymer Electrolyte towards 5 V High Voltage Lithium Batteries. *Electrochim. Acta* **2016**, *188*, 23–30.
- [196] Fergus, J. W. Ceramic and Polymeric Solid Electrolytes for Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2010**, *195* (15), 4554–4569.
- [197] Bruce, P. G.; Scrosati, B.; Tarascon, J.-M. Nanomaterials for Rechargeable Lithium Batteries. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, *47* (16), 2930–2946.
- [198] Sun, M.-H.; Huang, S.-Z.; Chen, L.-H.; Li, Y.; Yang, X.-Y.; Yuan, Z.-Y.; Su, B.-L. Applications of Hierarchically Structured Porous Materials from Energy Storage and Conversion, Catalysis, Photocatalysis, Adsorption, Separation, and Sensing to Biomedicine. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45* (12), 3479–3563.
- [199] Fichtner, M. Nanoconfinement Effects in Energy Storage Materials. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13* (48), 21186.
- [200] Rahman, M. A.; Wong, Y. C.; Song, G.; Wen, C. A Review on Porous Negative Electrodes for High Performance Lithium-Ion Batteries. *J. Porous Mater.* **2015**, *22* (5), 1313–1343.
- [201] Rodriguez-Martinez, L. M.; Omar, N. *Emerging Nanotechnologies in Rechargeable Energy Storage Systems*; William Andrew, 2017.
- [202] Goutam, S.; Omar, N.; Van Den Bossche, P.; Van Mierlo, J. Review of Nanotechnology for Anode Materials in Batteries. In *Emerging Nanotechnologies in Rechargeable Energy Storage Systems*; Elsevier, 2017; pp 45–82.
- [203] Cho, S.-J.; Uddin, M.-J.; Alaboina, P. Review of Nanotechnology for Cathode Materials in Batteries. In *Emerging Nanotechnologies in Rechargeable Energy Storage Systems*; Elsevier, 2017; pp 83–129.
- [204] Bekaert, E.; Buannic, L.; Lassi, U.; Llordés, A.; Salminen, J. Electrolytes for Li- and Na-Ion Batteries: Concepts, Candidates, and the Role of Nanotechnology. In *Emerging Nanotechnologies in Rechargeable Energy Storage Systems*; Elsevier, 2017; pp 1–43.
- [205] Liu, Z.; Fu, W.; Payzant, E. A.; Yu, X.; Wu, Z.; Dudney, N. J.; Kiggans, J.; Hong, K.; Rondinone, A. J.; Liang, C. Anomalous High Ionic Conductivity of Nanoporous β -Li₃PS₄. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (3), 975–978.
- [206] Bhattacharyya, A. J.; Maier, J. Second Phase Effects on the Conductivity of Non-Aqueous Salt Solutions: “Soggy Sand Electrolytes.” *Adv. Mater.* **2004**, *16* (910), 811–814.
- [207] Bhattacharyya, A.; Maier, J.; Bock, R.; Lange, F. New Class of Soft Matter Electrolytes Obtained via Heterogeneous Doping: Percolation Effects in “Soggy Sand” Electrolytes. *Solid State Ionics* **2006**, *177* (26–32), 2565–2568.
- [208] Edwards, W. V.; Bhattacharyya, A. J.; Chadwick, A. V.; Maier, J. An XAS Study of the Local Environment of Ions in Soggy Sand Electrolytes. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2006**, *9* (12), A564.

- [209] Bhattacharyya, A. J.; Patel, M.; Das, S. K. Soft Matter Lithium Salt Electrolytes: Ion Conduction and Application to Rechargeable Batteries. *Monatshefte für Chemie - Chem. Mon.* **2009**, *140* (9), 1001–1010.
- [210] Pfaffenhuber, C.; Göbel, M.; Popovic, J.; Maier, J. Soggy-Sand Electrolytes: Status and Perspectives. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (42), 18318.
- [211] Sann, K.; Roggenbuck, J.; Krawczyk, N.; Buschmann, H.; Luerßen, B.; Fröba, M.; Janek, J. Conductivity of Liquid Lithium Electrolytes with Dispersed Mesoporous Silica Particles. *Electrochim. Acta* **2012**, *60*, 1–6.
- [212] Idris, N. H.; Rahman, M. M.; Wang, J.-Z.; Liu, H.-K. Microporous Gel Polymer Electrolytes for Lithium Rechargeable Battery Application. *J. Power Sources* **2012**, *201*, 294–300.
- [213] Pu, W.; He, X.; Wang, L.; Jiang, C.; Wan, C. Preparation of PVDF–HFP Microporous Membrane for Li-Ion Batteries by Phase Inversion. *J. Memb. Sci.* **2006**, *272* (1–2), 11–14.
- [214] Venugopal, G.; Moore, J.; Howard, J.; Pendalwar, S. Characterization of Microporous Separators for Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources* **1999**, *77* (1), 34–41.
- [215] Cui, Z.; Xu, Y.; Zhu, L.; Wang, J.; Xi, Z.; Zhu, B. Preparation of PVDF/PEO-PPO-PEO Blend Microporous Membranes for Lithium Ion Batteries via Thermally Induced Phase Separation Process. *J. Memb. Sci.* **2008**, *325* (2), 957–963.
- [216] Costa, C. M.; Kundu, M.; Dias, J. C.; Nunes-Pereira, J.; Botelho, G.; Silva, M. M.; Lanceros-Méndez, S. Mesoporous Poly(Vinylidene Fluoride-Co-Trifluoroethylene) Membranes for Lithium-Ion Battery Separators. *Electrochim. Acta* **2019**, *301*, 97–106.
- [217] Sakakibara, K.; Kagata, H.; Ishizuka, N.; Sato, T.; Tsujii, Y. Fabrication of Surface Skinless Membranes of Epoxy Resin-Based Mesoporous Monoliths toward Advanced Separators for Lithium Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (15), 6866–6873.
- [218] Néouze, M.-A.; Le Bideau, J.; Gaveau, P.; Bellayer, S.; Vioux, A. Ionogels, New Materials Arising from the Confinement of Ionic Liquids within Silica-Derived Networks. *Chem. Mater.* **2006**, *18* (17), 3931–3936.
- [219] Iacob, C.; Sangoro, J. R.; Kipnusu, W. K.; Valiullin, R.; Kärger, J.; Kremer, F. Enhanced Charge Transport in Nano-Confined Ionic Liquids. *Soft Matter* **2012**, *8* (2), 289–293.
- [220] Tu, Z.; Zachman, M. J.; Choudhury, S.; Wei, S.; Ma, L.; Yang, Y.; Kourkoutis, L. F.; Archer, L. A. Nanoporous Hybrid Electrolytes for High-Energy Batteries Based on Reactive Metal Anodes. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7* (8), 1602367.
- [221] Guyomard-Lack, A.; Said, B.; Dupré, N.; Galarneau, A.; Le Bideau, J. Enhancement of Lithium Transport by Controlling the Mesoporosity of Silica Monoliths Filled by Ionic Liquids. *New J. Chem.* **2016**, *40* (5), 4269–4276.

- [222] Chen, W.; Yuan, J.-H.; Xia, X.-H. Characterization and Manipulation of the Electroosmotic Flow in Porous Anodic Alumina Membranes. *Anal. Chem.* **2005**, *77* (24), 8102–8108.
- [223] Han, J.-H.; Khoo, E.; Bai, P.; Bazant, M. Z. Over-Limiting Current and Control of Dendritic Growth by Surface Conduction in Nanopores. *Sci. Rep.* **2015**, *4* (1), 7056.
- [224] Langmuir, I. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, *40* (9), 1361–1403.
- [225] Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60* (2), 309–319.
- [226] Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. *Absorption by Powders and Porous Solids*; Elsevier Science: San Diego, 1998.
- [227] Rouquerol, J.; Rouquerol, F.; Llewellyn, P.; Maurin, G.; Sing, K. S. *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications; 2nd Ed.*; Academic Press, 2013.
- [228] Everett, D. H.; Powl, J. C. Adsorption in Slit-like and Cylindrical Micropores in the Henry's Law Region. A Model for the Microporosity of Carbons. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* **1976**, *72*, 619.
- [229] Thommes, M. Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Materials. *Chemie Ing. Tech.* **2010**, *82* (7), 1059–1073.
- [230] Sing, K. S. W. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Recommendations 1984). *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57* (4), 603–619.
- [231] Thommes, M.; Smarsly, B.; Groenewolt, M.; Ravikovitch, P. I.; Neimark, A. V. Adsorption Hysteresis of Nitrogen and Argon in Pore Networks and Characterization of Novel Micro- and Mesoporous Silicas. *Langmuir* **2006**, *22* (2), 756–764.
- [232] Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73* (1), 373–380.
- [233] Thomson, W. LX. On the Equilibrium of Vapour at a Curved Surface of Liquid. *London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **1871**, *42* (282), 448–452.
- [234] Massa, W. *Kristallstrukturbestimmung*; Vieweg+Teubner: Wiesbaden, 2007.
- [235] *International Tables for Crystallography*; Hahn, T., Ed.; International Tables for Crystallography; International Union of Crystallography: Chester, England, 2006; Vol. A.
- [236] Guyader, A.; Huet, F.; Nogueira, R. P. Polarization Resistance Measurements: Potentiostatically or Galvanostatically? *CORROSION* **2009**, *65* (2), 136–144.
- [237] Diard, J.-P.; Le Gorrec, B.; Montella, C. EIS Study of Electrochemical Battery

- Discharge on Constant Load. *J. Power Sources* **1998**, 70 (1), 78–84.
- [238] rhd instruments GmbH & Co. KG. TSC Battery (standard) <https://www.rhd-instruments.de/en/products/cells/tsc-battery-standard> (accessed May 7, 2018).
- [239] Sadkowski, A.; Diard, J. P. On the Fletcher's Two-Terminal Equivalent Network of a Three-Terminal Electrochemical Cell. *Electrochim. Acta* **2010**, 55 (6), 1907–1911.
- [240] Qian, X.; Gu, N.; Cheng, Z.; Yang, X.; Wang, E.; Dong, S. Methods to Study the Ionic Conductivity of Polymeric Electrolytes Using a.c. Impedance Spectroscopy. *J. Solid State Electrochem.* **2001**, 6 (1), 8–15.
- [241] Arrhenius, S. Über Die Reaktionsgeschwindigkeit Bei Der Inversion von Rohrzucker Durch Säuren. *Zeitschrift für Phys. Chemie* **1889**, 4U (1).
- [242] Vogel, H. The Law of the Relation between the Viscosity of Liquids and the Temperature. *Phys. Zeitschrift* **1921**, 22, 645–646.
- [243] Tammann, G.; Hesse, W. Die Abhängigkeit Der Viscosität von Der Temperatur Bei Unterkühlten Flüssigkeiten. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **1926**, 156 (1), 245–257.
- [244] Fulcher, G. S. Analysis of Recent Measurements of the Viscosity of Glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* **1925**, 8 (6), 339–355.
- [245] Hemminger, W.; Sarge, S. M. Definitions, Nomenclature, Terms and Literature; 1998; pp 1–73.
- [246] NETZSCH Gerätebau GmbH. Simultane Thermische Analyse – STA 449 F3 Jupiter® https://www.netzsch-thermal-analysis.com/media/thermal-analysis/brochures/STA_449_F3_Jupiter_de_web.pdf (accessed Mar 7, 2018).
- [247] Brötzmann, M.; Hofsäss, H. E1: Massenspektrometrie am Ionenbeschleuniger <https://lp.uni-goettingen.de/get/text/5338> (accessed Mar 8, 2018).
- [248] EN ISO 11357-1 : 1997. Plastics – Differential Scanning Calorimetry (DSC). **1997**.
- [249] Huai, Y.; Deng, J.; Li, R.; Deng, Z.; Suo, J. Polymer/Colloid Dual-Phase Electrolyte Membrane for Rechargeable Lithium Batteries. *J. Solid State Electrochem.* **2013**, 17 (1), 209–215.
- [250] Bi, H.; Sui, G.; Yang, X. Studies on Polymer Nanofibre Membranes with Optimized Core-Shell Structure as Outstanding Performance Skeleton Materials in Gel Polymer Electrolytes. *J. Power Sources* **2014**, 267, 309–315.
- [251] Kurc, B. Gel Electrolytes Based on Poly(Acrylonitrile)/Sulpholane with Hybrid TiO₂/SiO₂ Filler for Advanced Lithium Polymer Batteries. *Electrochim. Acta* **2014**, 125, 415–420.
- [252] Sazanov, Y. N.; Fedorova, G. N.; Gubanov, G. N.; Sukhanova, T. E. Low-Temperature Carbonization of Polyacrylonitrile and Its Copolymers. *Mendeleev Commun.* **2014**, 24 (4), 239–241.
- [253] Kumi, B. C.; Hammouda, B.; Greer, S. C. Self-Assembly of the Triblock Copolymer

- 17R4 Poly(Propylene Oxide)14–Poly(Ethylene Oxide)24–Poly(Propylene Oxide)14 in D2O. *J. Colloid Interface Sci.* **2014**, 434, 201–207.
- [254] Ishida, H.; Low, H. Y. A Study on the Volumetric Expansion of Benzoxazine-Based Phenolic Resin. *Macromolecules* **1997**, 30 (4), 1099–1106.
- [255] Ishida, H.; Allen, D. J. Physical and Mechanical Characterization of Near-Zero Shrinkage Polybenzoxazines. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1996**, 34 (6), 1019–1030.
- [256] Jin, L.; Agag, T.; Ishida, H. Bis(Benzoxazine-Maleimide)s as a Novel Class of High Performance Resin: Synthesis and Properties. *Eur. Polym. J.* **2010**, 46 (2), 354–363.
- [257] Thubsuang, U.; Ishida, H.; Wongkasemjit, S.; Chaisuwan, T. Improvement in the Pore Structure of Polybenzoxazine-Based Carbon Xerogels through a Silica Templating Method. *J. Porous Mater.* **2014**, 21 (4), 401–411.
- [258] Xu, S.; He, J.; Jin, S.; Tan, B. Heteroatom-Rich Porous Organic Polymers Constructed by Benzoxazine Linkage with High Carbon Dioxide Adsorption Affinity. *J. Colloid Interface Sci.* **2018**, 509, 457–462.
- [259] Wang, S.; Zhang, L.; Han, F.; Li, W.-C.; Xu, Y.-Y.; Qu, W.-H.; Lu, A.-H. Diaminohexane-Assisted Preparation of Coral-like, Poly(Benzoxazine)-Based Porous Carbons for Electrochemical Energy Storage. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6 (14), 11101–11109.
- [260] Thubsuang, U.; Ishida, H.; Wongkasemjit, S.; Chaisuwan, T. Novel Template Confinement Derived from Polybenzoxazine-Based Carbon Xerogels for Synthesis of ZSM-5 Nanoparticles via Microwave Irradiation. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, 156, 7–15.
- [261] Li, Y.; Zheng, S. Nanostructured Polybenzoxazine Thermosets via Reaction-Induced Microphase Separation. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2010**, 48, 1148–1159.
- [262] Su, Y. C.; Chen, W. C.; Ou, K. L.; Chang, F. C. Study of the Morphologies and Dielectric Constants of Nanoporous Materials Derived from Benzoxazine-Terminated Poly(ϵ -Caprolactone)/Polybenzoxazine Co-Polymers. *Polymer (Guildf)*. **2005**, 46, 3758–3766.
- [263] Chu, W.; Li, J.; Wang, C.; Jeong, K.-U.; Kuo, S.-W. Self-Assembled Nanostructure of Polybenzoxazine Resins from Reaction-Induced Microphase Separation with Poly(Styrene-*b*-4-Vinylpyridine) Copolymer. *J. Polym. Res.* **2013**, 20, 272.
- [264] Li, Y.; Zhang, C.; Zheng, S. Microphase Separation in Polybenzoxazine Thermosets Containing Benzoxazine-Terminated Poly(Ethylene Oxide) Telechelics. *Eur. Polym. J.* **2011**, 47 (8), 1550–1562.
- [265] Takeichi, T.; Kano, T.; Agag, T. Synthesis and Thermal Cure of High Molecular Weight Polybenzoxazine Precursors and the Properties of the Thermosets. *Polymer (Guildf)*. **2005**, 46 (26), 12172–12180.

- [266] Florent, M.; Xue, C.; Zhao, D.; Goldfarb, D. Formation Mechanism of Cubic Mesoporous Carbon Monolith Synthesized by Evaporation-Induced Self-Assembly. *Chem. Mater.* **2012**, *24* (2), 383–392.
- [267] Chu, P. P.; Wu, H.-D. Solid State NMR Studies of Hydrogen Bonding Network Formation of Novolac Type Phenolic Resin and Poly(Ethylene Oxide) Blend. *Polymer (Guildf)*. **2000**, *41* (1), 101–109.
- [268] Cagnol, F.; Grosso, D.; Soler-Illia, G. J. d. A. A.; Crepaldi, E. L.; Babonneau, F.; Amenitsch, H.; Sanchez, C. Humidity-Controlled Mesostructuration in CTAB-Templated Silica Thin Film Processing. The Existence of a Modulable Steady State. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13* (1), 61–66.
- [269] Muth, O.; Schellbach, C.; Fröba, M. Triblock Copolymer Assisted Synthesis of Periodic Mesoporous Organosilicas (PMOs) with Large Pores. *Chem. Commun.* **2001**, *1* (19), 2032–2033.
- [270] Wang, W.; Xie, S.; Zhou, W.; Sayari, A. Synthesis of Periodic Mesoporous Ethylenesilica under Acidic Conditions. *Chem. Mater.* **2004**, *16* (9), 1756–1762.
- [271] Guo, W.; Kim, I.; Ha, C.-S. Highly Ordered Three-Dimensional Large-Pore Periodic Mesoporous Organosilica with Im3m Symmetry. *Chem. Commun.* **2003**, No. 21, 2692.
- [272] Schuster, J.; Köhn, R.; Keilbach, A.; Döblinger, M.; Amenitsch, H.; Bein, T. Two-Dimensional-Hexagonal Periodic Mesoporous Polymer Resin Thin Films by Soft Templating. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (24), 5754–5762.
- [273] Puziy, A. M.; Poddubnaya, O. I.; Martínez-Alonso, A.; Suárez-García, F.; Tascón, J. M. D. Synthetic Carbons Activated with Phosphoric Acid. *Carbon N. Y.* **2002**, *40* (9), 1507–1519.
- [274] Weber, J.; Antonietti, M.; Thomas, A. Microporous Networks of High-Performance Polymers: Elastic Deformations and Gas Sorption Properties. *Macromolecules* **2008**, *41* (8), 2880–2885.
- [275] Heuchel, M.; Fritsch, D.; Budd, P. M.; McKeown, N. B.; Hofmann, D. Atomistic Packing Model and Free Volume Distribution of a Polymer with Intrinsic Microporosity (PIM-1). *J. Memb. Sci.* **2008**, *318* (1–2), 84–99.
- [276] Silvestre-Albero, A. M.; Juárez-Galán, J. M.; Silvestre-Albero, J.; Rodríguez-Reinoso, F. Low-Pressure Hysteresis in Adsorption: An Artifact? *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (31), 16652–16655.
- [277] Jeromenok, J.; Weber, J. Restricted Access: On the Nature of Adsorption/Desorption Hysteresis in Amorphous, Microporous Polymeric Materials. *Langmuir* **2013**, *29* (42), 12982–12989.
- [278] Yang, K.; Lin, Y.; Lu, X.; Neimark, A. V. Solvation Forces between Molecularly Rough Surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *362* (2), 382–388.
- [279] Liu, F.; Li, C.; Ren, L.; Meng, X.; Zhang, H.; Xiao, F.-S. High-Temperature Synthesis of Stable and Ordered Mesoporous Polymer Monoliths with Low Dielectric

- Constants. *J. Mater. Chem.* **2009**, 19 (42), 7921–7928.
- [280] Schubert, U.; Hüsing, N. *Synthesis of Inorganic Materials*, 2. Edition.; 2005.
- [281] Zhuang, X.; Qian, X.; Lv, J.; Wan, Y. An Alternative Method to Remove PEO–PPO–PEO Template in Organic–Inorganic Mesoporous Nanocomposites by Sulfuric Acid Extraction. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, 256 (17), 5343–5348.
- [282] Huo, X.; Lan, Q.; Wang, Y. In Situ Cavitation of Phenolic Supramolecules with PEO–PPO–PEO Block Copolymers by Friedel–Crafts Alkylation toward Ordered Nanoporous Polymers. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, 55 (22), 6398–6404.
- [283] Lee, J. H.; Jeong, Y. R.; Lee, G.; Jin, S. W.; Lee, Y. H.; Hong, S. Y.; Park, H.; Kim, J. W.; Lee, S.-S.; Ha, J. S. Highly Conductive, Stretchable, and Transparent PEDOT:PSS Electrodes Fabricated with Triblock Copolymer Additives and Acid Treatment. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, 10 (33), 28027–28035.
- [284] Bakker, A.; Lindgren, J.; Hermansson, K. Polymer Electrolytes Based on Triblock-Copoly(Oxyethylene/Oxypropylene/Oxyethylene) Systems. *Polymer (Guildf)*. **1996**, 37 (10), 1871–1878.
- [285] Silva, R. a.; Goulart Silva, G.; Moreira, R. L.; Pimenta, M. a. The Effects of Salt Concentration on Cation Complexation in Triblock-Polyether Electrolyte. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2003, p 2424.
- [286] Moeller, T.; Shellman, R. W. The Iron(III)-Phenol Complex in Aqueous Solution. *Science (80-.)*. **1953**, 118 (3064), 327–328.
- [287] Liao, C.-J.; Chen, C.-F.; Chen, J.-H.; Chiang, S.-F.; Lin, Y.-J.; Chang, K.-Y. Fabrication of Porous Biodegradable Polymer Scaffolds Using a Solvent Merging/Particulate Leaching Method. *J. Biomed. Mater. Res.* **2002**, 59 (4), 676–681.
- [288] Lu, A.-H.; Li, W.-C.; Schmidt, W.; Schüth, F. Fabrication of Hierarchically Structured Carbon Monoliths via Self-Binding and Salt Templating. *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, 95 (1–3), 187–192.
- [289] Queen, W. L.; Hwu, S.-J.; Reighard, S. Salt-Templated Mesoporous Solids Comprised of Interlinked Polyoxovanadate Clusters. *Inorg. Chem.* **2010**, 49 (4), 1316–1318.
- [290] Fechler, N.; Feller, T. P.; Antonietti, M. “Salt Templating”: A Simple and Sustainable Pathway toward Highly Porous Functional Carbons from Ionic Liquids. *Adv. Mater.* **2013**, 25 (1), 75–79.
- [291] Duan, Y.; Pan, F.; Liu, Q.; Zhou, Y.; Liang, A.; Zhang, J. Salt-Induced Phase Separation to Synthesize Ordered Mesoporous Carbon by PH-Controlled Self-Assembly. *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121 (2), 1243–1248.
- [292] Nita, C.; Bensafia, M.; Vaultot, C.; Delmotte, L.; Matei Ghimbeu, C. Insights on the Synthesis Mechanism of Green Phenolic Resin Derived Porous Carbons via a Salt-Soft Templating Approach. *Carbon N. Y.* **2016**, 109, 227–238.
- [293] Wang, X.; Liang, C.; Dai, S. Facile Synthesis of Ordered Mesoporous Carbons with High Thermal Stability by Self-Assembly of Resorcinol-Formaldehyde and Block

- Copolymers under Highly Acidic Conditions. *Langmuir* **2008**, 24 (14), 7500–7505.
- [294] Liu, T.; Tian, H.; Liu, J.; Liu, L.; Liu, S. Inorganic-Salts Assisted Self-Assembly of Pluronic F127-Organosilica into Ordered Mesostructures. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2016**, 16 (9), 9173–9179.
- [295] Kanungo, S. B.; Mishra, S. K. Thermal Dehydration and Decomposition of $\text{FeCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. *J. Therm. Anal.* **1996**, 46 (5), 1487–1500.
- [296] Lamb, A. B.; Jacques, A. G. The Slow Hydrolysis of Ferric Chloride in Dilute Solution. II. The Change in Hydrogen Ion Concentration. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60 (5), 1215–1225.
- [297] Arden, T. V. The Hydrolysis of Ferric Iron in Sulphate Solution. *J. Chem. Soc.* **1951**, No. 350, 350.
- [298] Mulik, S.; Sotiriou-Leventis, C.; Leventis, N. Time-Efficient Acid-Catalyzed Synthesis of Resorcinol-Formaldehyde Aerogels. *Chem. Mater.* **2007**, 19 (25), 6138–6144.
- [299] Vollhardt, K. P. C.; Schore, N. E. *Organic Chemistry*, 6th ed.; 2010.
- [300] Cooksey, C. J.; Garratt, P. J.; Land, E. J.; Ramsden, C. A.; Riley, P. A. Tyrosinase Kinetics: Failure of the Auto-Activation Mechanism of Monohydric Phenol Oxidation by Rapid Formation of a Quinomethane Intermediate. *Biochem. J.* **1998**, 333 (3), 685–691.
- [301] Qiao, G. G.; Lenghaus, K.; Solomon, D. H.; Reisinger, A.; Bytheway, I.; Wentrup, C. 4,6-Dimethyl- o -Quinone Methide and 4,6-Dimethylbenzoxete. *J. Org. Chem.* **1998**, 63 (26), 9806–9811.
- [302] Morawietz, J.; Sander, W.; Traeubel, M. Intramolecular Hydrogen Transfer in (2-Aminophenyl)Carbene and 2-Tolyl nitrene. Matrix Isolation of 6-Methylene-2,4-Cyclohexadien-1-Imine. *J. Org. Chem.* **1995**, 60 (20), 6368–6378.
- [303] Hwang, S.-W.; Hyun, S.-H. Capacitance Control of Carbon Aerogel Electrodes. *J. Non. Cryst. Solids* **2004**, 347 (1–3), 238–245.
- [304] Tamon, H.; Ishizaka, H.; Mikami, M.; Okazaki, M. Porous Structure of Organic and Carbon Aerogels Synthesized by Sol-Gel Polycondensation of Resorcinol with Formaldehyde. *Carbon N. Y.* **1997**, 35 (6), 791–796.
- [305] Knop, A.; Pilato, L. A. *Phenolic Resins – Chemistry, Application and Performance Future Directions*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1985.
- [306] Moudrakovski, I. L.; Ratcliffe, C. I.; Ripmeester, J. A.; Wang, L.-Q.; Exarhos, G. J.; Baumann, T. F.; Satcher, J. H. Nuclear Magnetic Resonance Studies of Resorcinol-Formaldehyde Aerogels. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109 (22), 11215–11222.
- [307] Neimark, A. V.; Lin, Y.; Ravikovitch, P. I.; Thommes, M. Quenched Solid Density Functional Theory and Pore Size Analysis of Micro-Mesoporous Carbons. *Carbon N. Y.* **2009**, 47 (7), 1617–1628.

-
- [308] Scherer, G. W.; Smith, D. M.; Stein, D. Deformation of Aerogels during Characterization. *J. Non. Cryst. Solids* **1995**, *186*, 309–315.
- [309] Scherer, G. W.; Smith, D. M.; Qiu, X.; Anderson, J. M. Compression of Aerogels. *J. Non. Cryst. Solids* **1995**, *186*, 316–320.
- [310] Job, N.; Théry, A.; Pirard, R.; Marien, J.; Kocon, L.; Rouzaud, J.-N.; Béguin, F.; Pirard, J.-P. Carbon Aerogels, Cryogels and Xerogels: Influence of the Drying Method on the Textural Properties of Porous Carbon Materials. *Carbon N. Y.* **2005**, *43* (12), 2481–2494.
- [311] Fang, B.; Binder, L. A Modified Activated Carbon Aerogel for High-Energy Storage in Electric Double Layer Capacitors. *J. Power Sources* **2006**, *163* (1), 616–622.
- [312] Sepehri, S.; García, B. B.; Zhang, Q.; Cao, G. Enhanced Electrochemical and Structural Properties of Carbon Cryogels by Surface Chemistry Alteration with Boron and Nitrogen. *Carbon N. Y.* **2009**, *47* (6), 1436–1443.
- [313] Carrott, P. J. M.; Conceição, F. L.; Carrott, M. M. L. R. Use of N-Nonane Pre-Adsorption for the Determination of Micropore Volume of Activated Carbon Aerogels. *Carbon N. Y.* **2007**, *45* (6), 1310–1313.
- [314] Kinnertová, E.; Slovák, V. Influence of Catalyst Amount on Properties of Resorcinol-Formaldehyde Xerogels. *Thermochim. Acta* **2018**, *660*, 37–43.
- [315] Elverfeldt, C.-P.; Juhl, A.; Hoffmann, F.; Fröba, M. Nanopore Effects on the Combustion Temperature of Resorcinol-Formaldehyde Xerogels. *Microporous Mesoporous Mater.* **2020**, *307*, 110496.
- [316] Jiang, H.; Wang, J.; Wu, S.; Yuan, Z.; Hu, Z.; Wu, R.; Liu, Q. The Pyrolysis Mechanism of Phenol Formaldehyde Resin. *Polym. Degrad. Stab.* **2012**, *97* (8), 1527–1533.
- [317] Learmonth, G.; Nabi, L. Pyrolysis of Phenol-Formaldehyde Resins - 2. *Plast. Polym.* **1969**, *37* (129), 209–212.
- [318] Malek, K.; Coppens, M.-O. Knudsen Self- and Fickian Diffusion in Rough Nanoporous Media. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119* (5), 2801–2811.
- [319] Knudsen, M. Die Gesetze Der Molekularströmung Und Der Inneren Reibungsströmung Der Gase Durch Röhren. *Ann. Phys.* **1909**, *333* (1), 75–130.
- [320] Caravella, A.; Zito, P. F.; Brunetti, A.; Drioli, E.; Barbieri, G. A Novel Modelling Approach to Surface and Knudsen Multicomponent Diffusion through NaY Zeolite Membranes. *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, *235*, 87–99.
- [321] Li, Y.; Ma, X.; Deng, N.; Kang, W.; Zhao, H.; Li, Z.; Cheng, B. Electrospun SiO₂/PMIA Nanofiber Membranes with Higher Ionic Conductivity for High Temperature Resistance Lithium-Ion Batteries. *Fibers Polym.* **2017**, *18* (2), 212–220.
- [322] Zhu, Y.; Yang, Y.; Fu, L.; Wu, Y. A Porous Gel-Type Composite Membrane Reinforced by Nonwoven: Promising Polymer Electrolyte with High Performance for Sodium Ion Batteries. *Electrochim. Acta* **2017**, *224*, 405–411.

- [323] Mitra, P. P.; Sen, P. N.; Schwartz, L. M. Short-Time Behavior of the Diffusion Coefficient as a Geometrical Probe of Porous Media. *Phys. Rev. B* **1993**, 47 (14), 8565–8574.
- [324] Demi, T. Molecular-dynamics Studies of Adsorption and Transport in Micropores of Different Geometries. *J. Chem. Phys.* **1991**, 95 (12), 9242–9247.
- [325] Yong, Y.; Lou, X.; Li, S.; Yang, C.; Yin, X. Direct Simulation of the Influence of the Pore Structure on the Diffusion Process in Porous Media. *Comput. Math. with Appl.* **2014**, 67 (2), 412–423.
- [326] Li, H.; Nogami, M. Pore-Controlled Proton Conducting Silica Films. *Adv. Mater.* **2002**, 14 (12), 912.
- [327] Elverfeldt, C.-P.; Lee, Y. J.; Fröba, M. Selective Control of Ion Transport by Nanoconfinement: Ionic Liquid in Mesoporous Resorcinol–Formaldehyde Monolith. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, 11 (27), 24423–24434.
- [328] Chen, S.; Liu, Y.; Fu, H.; He, Y.; Li, C.; Huang, W.; Jiang, Z.; Wu, G. Unravelling the Role of the Compressed Gas on Melting Point of Liquid Confined in Nanospace. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, 3 (8), 1052–1055.
- [329] Choi, S. W.; Kim, J. R.; Jo, S. M.; Lee, W. S.; Kim, Y.-R. Electrochemical and Spectroscopic Properties of Electrospun PAN-Based Fibrous Polymer Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, 152 (5), A989.
- [330] Henderson, W. A.; Passerini, S. Phase Behavior of Ionic Liquid–LiX Mixtures: Pyrrolidinium Cations and TFSI[−] Anions. *Chem. Mater.* **2004**, 16 (15), 2881–2885.
- [331] Hill, A. Microstructural and Molecular Level Characterisation of Plastic Crystal Phases of Pyrrolidinium Trifluoromethanesulfonyl Salts. *Solid State Ionics* **2002**, 154–155, 119–124.
- [332] Kanakubo, M.; Hiejima, Y.; Minami, K.; Aizawa, T.; Nanjo, H. Melting Point Depression of Ionic Liquids Confined in Nanospaces. *Chem. Commun.* **2006**, No. 17, 1828–1830.
- [333] Li, S.; Han, K. S.; Feng, G.; Hagaman, E. W.; Vlcek, L.; Cummings, P. T. Dynamic and Structural Properties of Room-Temperature Ionic Liquids near Silica and Carbon Surfaces. *Langmuir* **2013**, 29 (31), 9744–9749.
- [334] Han, K. S.; Wang, X.; Dai, S.; Hagaman, E. W. Distribution of 1-Butyl-3-Methylimidazolium Bistrifluoromethylsulfonimide in Mesoporous Silica as a Function of Pore Filling. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117 (30), 15754–15762.
- [335] Jackson, C. L.; McKenna, G. B. The Melting Behavior of Organic Materials Confined in Porous Solids. *J. Chem. Phys.* **1990**, 93 (12), 9002–9011.
- [336] Webber, J. B. W. Studies of Nano-Structured Liquids in Confined Geometries and at Surfaces. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2010**, 56 (1), 78–93.
- [337] Strange, J. H.; Rahman, M.; Smith, E. G. Characterization of Porous Solids by NMR. *Phys. Rev. Lett.* **1993**, 71 (21), 3589–3591.

-
- [338] Findenegg, G. H.; Jähnert, S.; Akcakayiran, D.; Schreiber, A. Freezing and Melting of Water Confined in Silica Nanopores. *ChemPhysChem* **2008**, *9* (18), 2651–2659.
- [339] Engblom, S. O.; Myland, J. C.; Oldham, K. B.; Taylor, A. L.; Topic, W. C. Electrochemical Detection of Large Channels in Porous Rocks. *J. Appl. Electrochem.* **2003**, *33* (1), 51–59.
- [340] Wiedenmann, D.; Keller, L.; Holzer, L.; Stojadinović, J.; Münch, B.; Suarez, L.; Fumey, B.; Hagendorfer, H.; Brönnimann, R.; Modregger, P.; Gorbar, M.; Vogt, U. F.; Züttel, A.; Mantia, F. La; Wepf, R.; Grobét, B. Three-Dimensional Pore Structure and Ion Conductivity of Porous Ceramic Diaphragms. *AIChE J.* **2013**, *59* (5), 1446–1457.
- [341] Archie, G. E. The Electrical Resistivity Log as an Aid in Determining Some Reservoir Characteristics. *Trans. AIME* **1942**, *146* (01), 54–62.
- [342] Ori, G.; Villemot, F.; Viau, L.; Vioux, A.; Coasne, B. Ionic Liquid Confined in Silica Nanopores: Molecular Dynamics in the Isobaric–Isothermal Ensemble. *Mol. Phys.* **2014**, *112* (9–10), 1350–1361.
- [343] Ohkubo, T.; Kidena, K.; Ohira, A. Determination of a Micron-Scale Restricted Structure in a Perfluorinated Membrane from Time-Dependent Self-Diffusion Measurements. *Macromolecules* **2008**, *41* (22), 8688–8693.
- [344] Mitra, P. P.; Sen, P. N.; Schwartz, L. M.; Le Doussal, P. Diffusion Propagator as a Probe of the Structure of Porous Media. *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68* (24), 3555–3558.
- [345] Canongia Lopes, J. N. A.; Pádua, A. A. H. Nanostructural Organization in Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (7), 3330–3335.
- [346] Triolo, A.; Russina, O.; Bleif, H.-J.; Di Cola, E. Nanoscale Segregation in Room Temperature Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111* (18), 4641–4644.
- [347] Martinelli, A.; Maréchal, M.; Östlund, Å.; Cambedouzou, J. Insights into the Interplay between Molecular Structure and Diffusional Motion in 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Ionic Liquids: A Combined PFG NMR and X-Ray Scattering Study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (15), 5510–5517.
- [348] Tokuda, H.; Hayamizu, K.; Ishii, K.; Susan, M. A. B. H.; Watanabe, M. Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 1. Variation of Anionic Species. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (42), 16593–16600.
- [349] Nayeri, M.; Aronson, M. T.; Bernin, D.; Chmelka, B. F.; Martinelli, A. Surface Effects on the Structure and Mobility of the Ionic Liquid C₆C₁ImTFSI in Silica Gels. *Soft Matter* **2014**, *10* (30), 5618–5627.
- [350] Zielinski, L. J.; Sen, P. N. Effects of Finite-Width Pulses in the Pulsed-Field Gradient Measurement of the Diffusion Coefficient in Connected Porous Media. *J. Magn. Reson.* **2003**, *165* (1), 153–161.

9 Anhang

9.1 Weitere Abbildungen

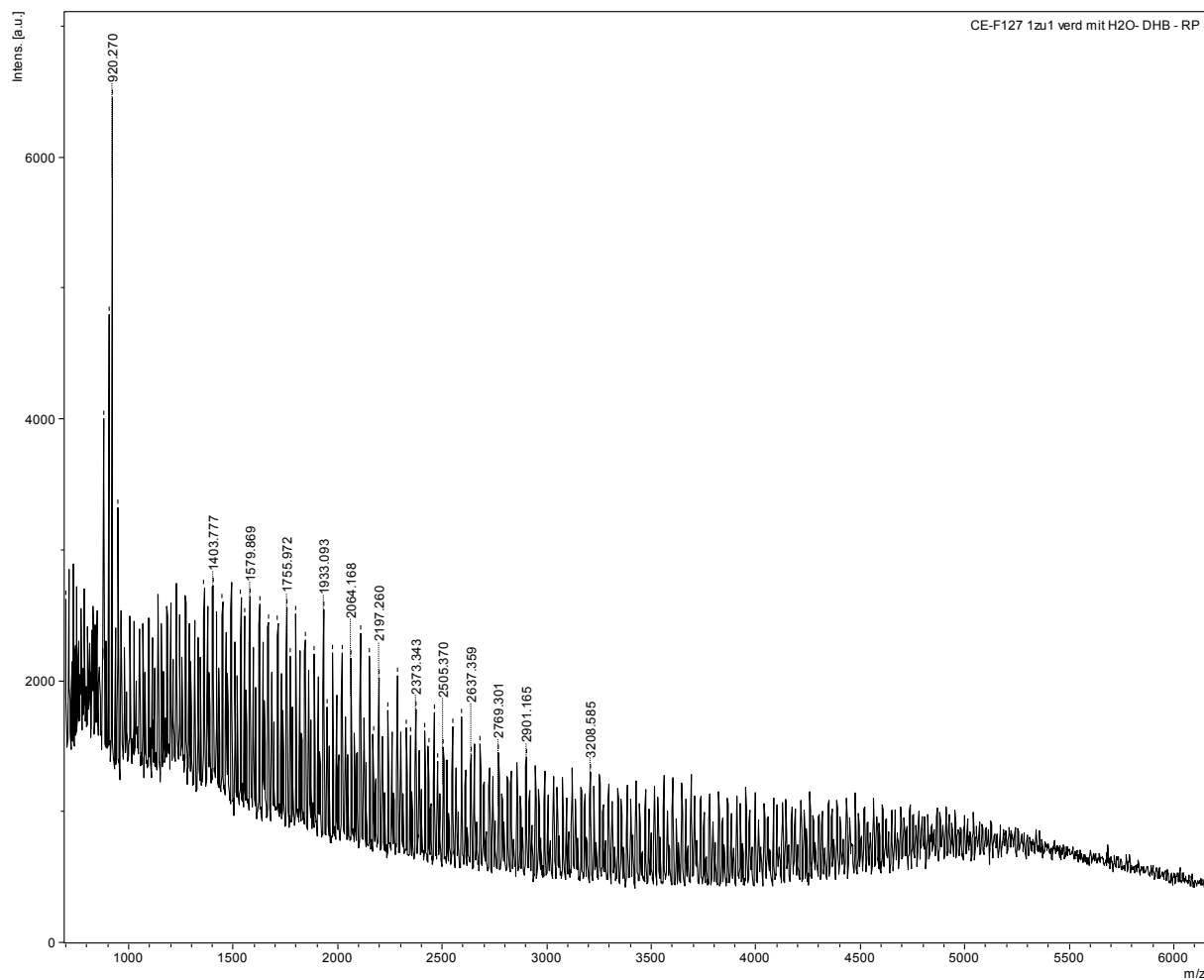


Abbildung 135: Massenspektrum (MALDI-TOF) des Blockcopolymers F127 im Bereich m/z 700 bis 6150.

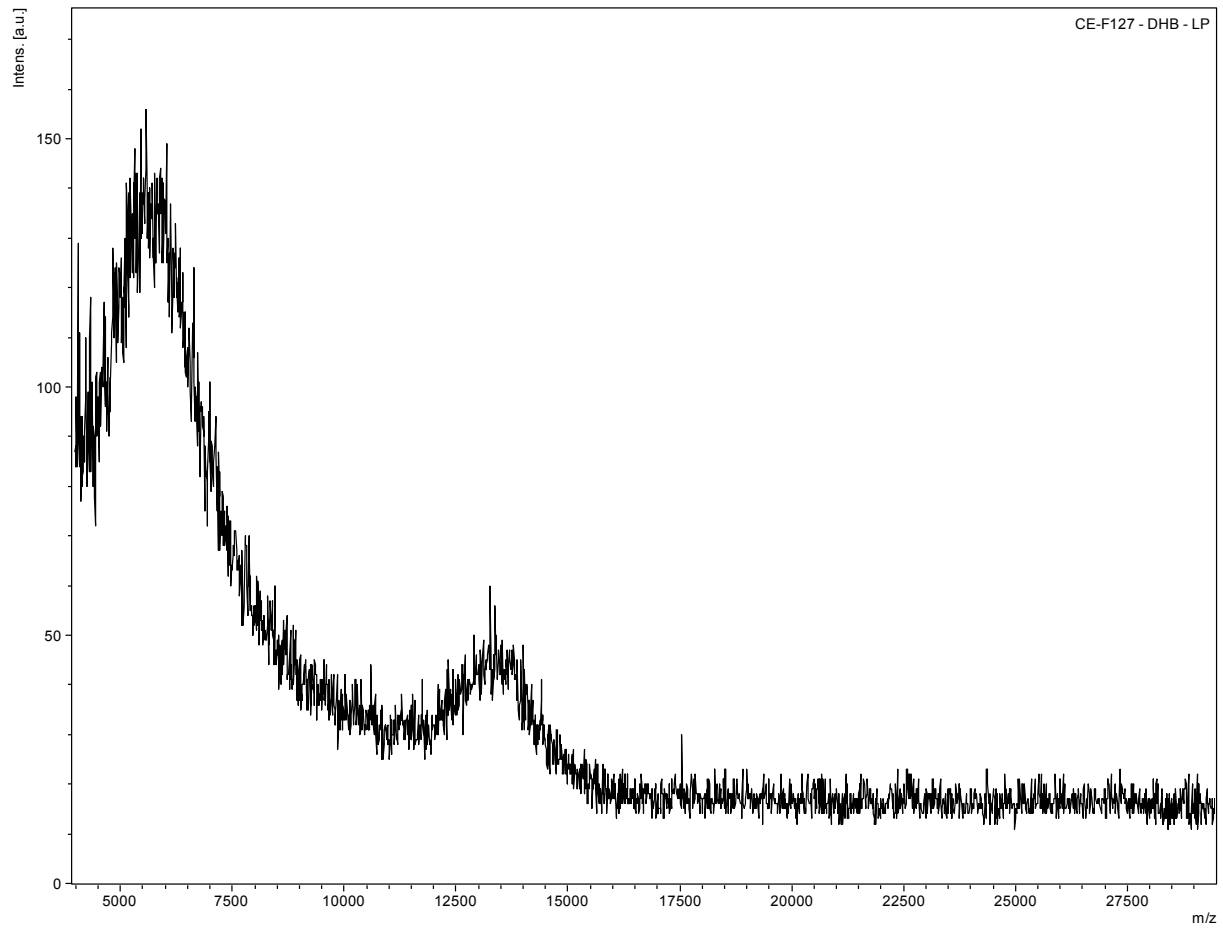


Abbildung 136: Massenspektrum (MALDI-TOF) des Blockcopolymers F127 im Bereich m/z 4000 bis 29500.

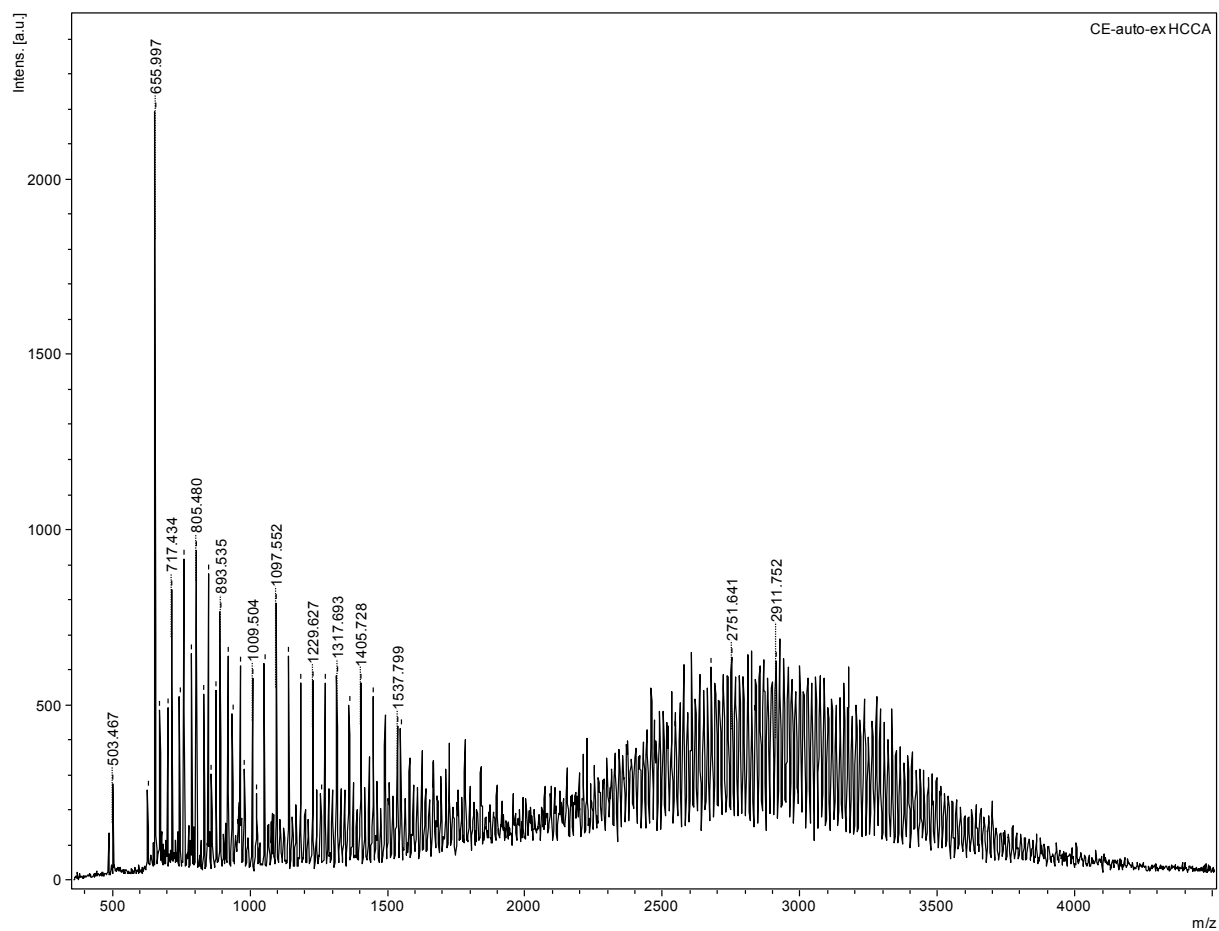


Abbildung 137: Massenspektrum (MALDI-TOF) des Extrakts des FDU-15-htb (gespaltenes Blockcopolymer F127 und evtl. Oligomere des PF-Harzes) im Bereich m/z 350 bis 4500.

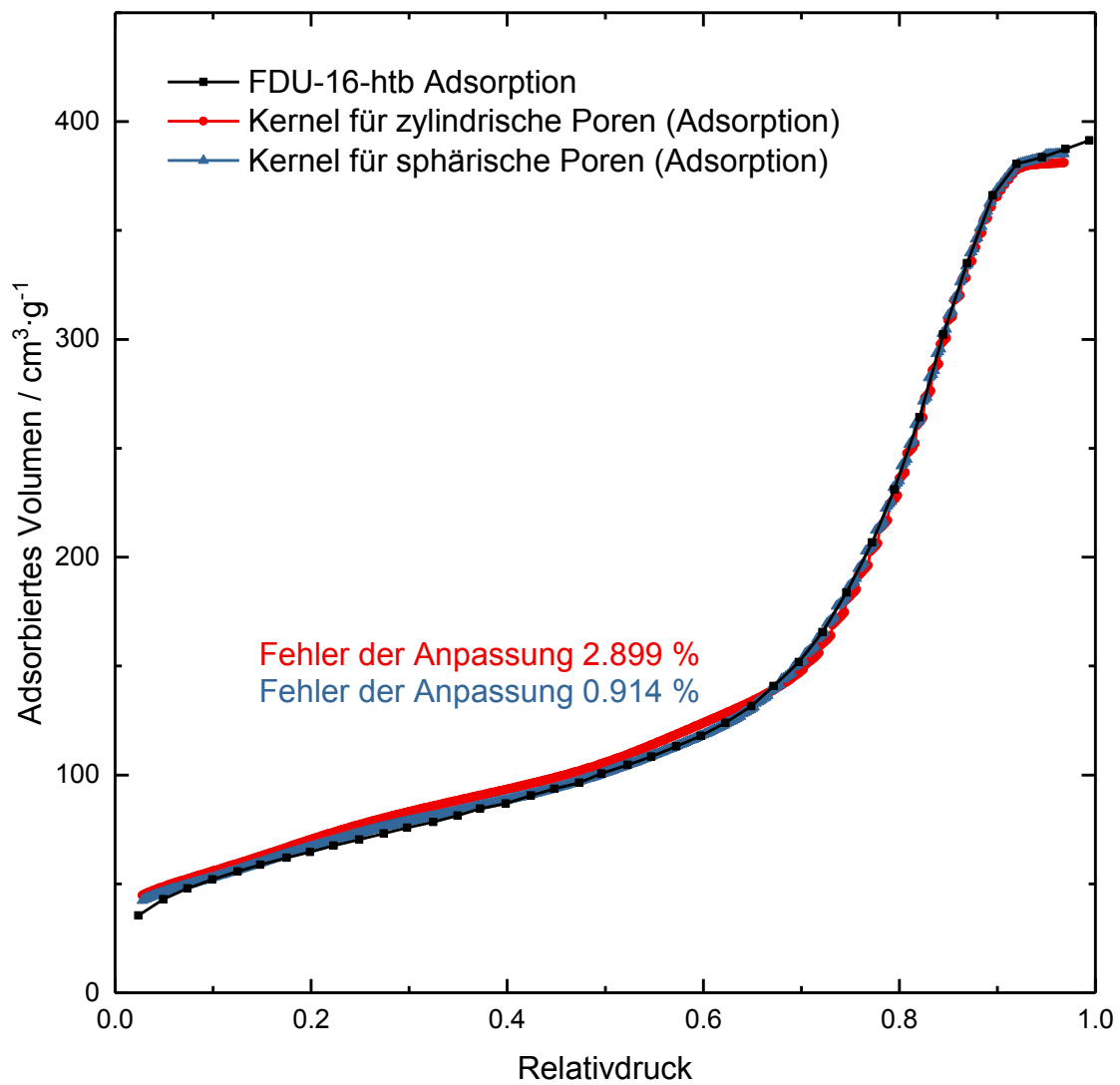


Abbildung 138: Physisorptionsmessung (nur Adsorptionsast dargestellt) des FDU-16-htb (dargestellt in **Abbildung 65**) mit angepassten Kurven der Kernel für zylindrische Poren (rot) und dem für sphärische Poren (blau).

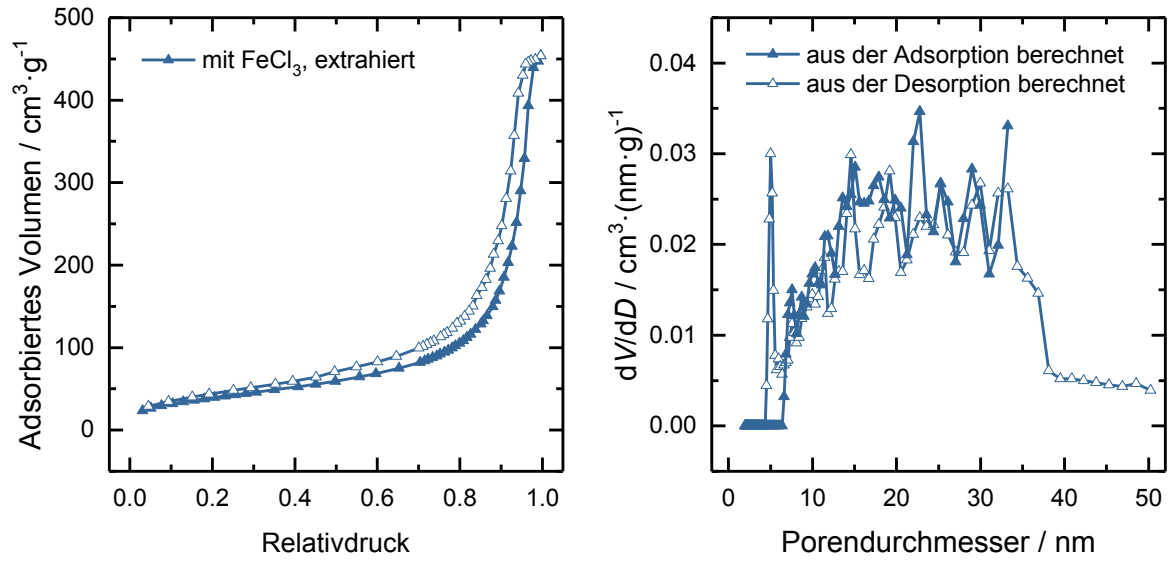


Abbildung 139: Stickstoff-Physisorptionsisotherme (77 K) und dazugehörige Porengrößenverteilungen, bestimmt mittels QSDFT-Kohlenstoff-Kernel für zylindrische Poren berechnet, von FDU-15-analogenem Material mit Eisenchlorid. Die zugegebene Menge an Eisen(III)-chlorid hatte ein molares Verhältnis $\text{M}^{n+} : \text{F127}$ von 40 : 1. Diese Daten sind zum Teil bereits in **Abbildung 72** dargestellt.

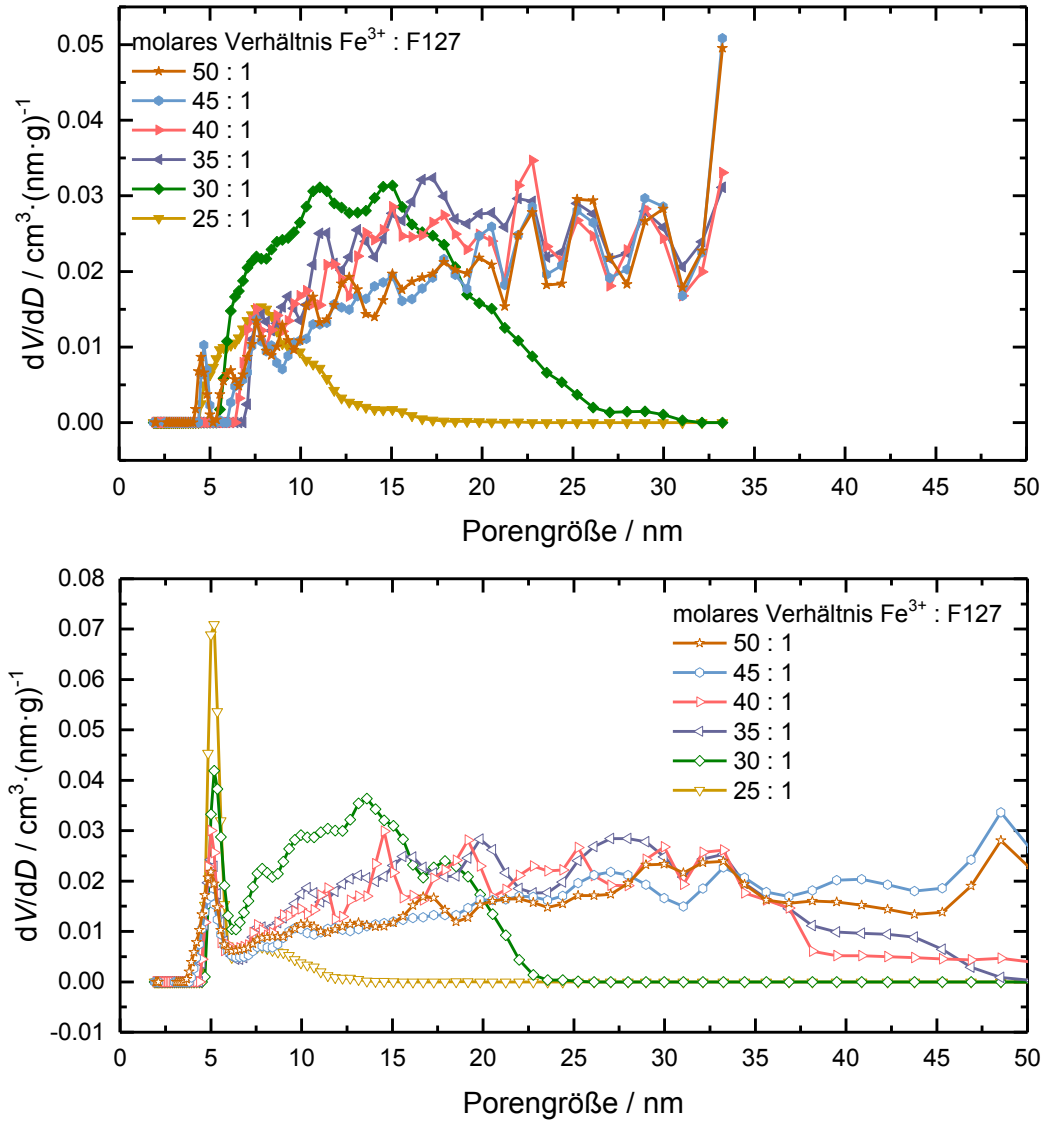


Abbildung 140: Porengrößenverteilungen, berechnet aus den Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) der extrahierten Phenolharz-Pluronic-FeCl₃-Komposite mit dem Kohlenstoff-QSDFT-Kernel unter Annahme zylindrischer Poren. Oben dargestellt sind die Porengrößenverteilungen berechnet aus der Adsorption und unten berechnet aus der Desorption. Diese Daten sind zum Teil bereits in **Abbildung 74** dargestellt.

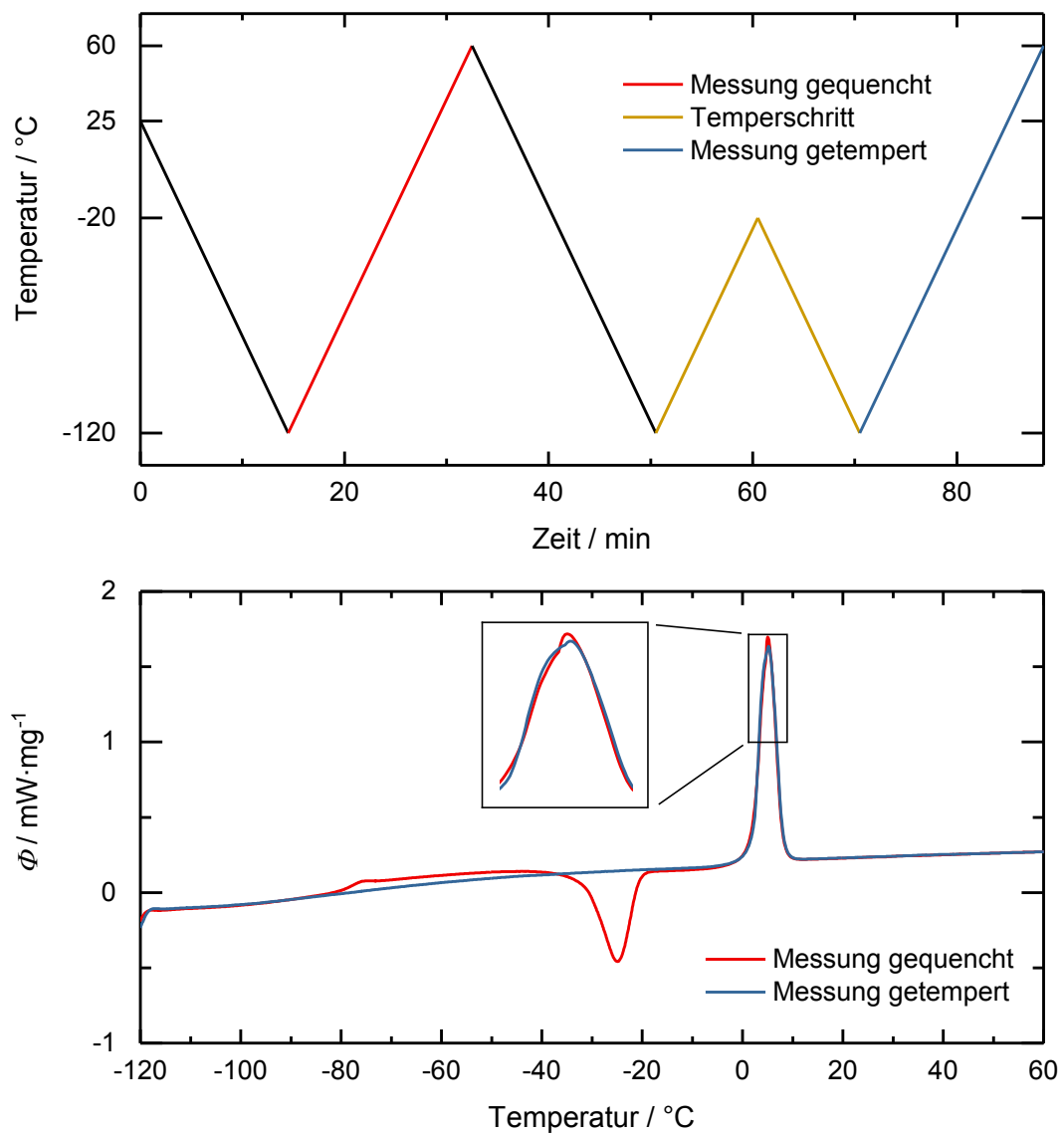


Abbildung 141: Vergleich der DSC-Messung einer gequenchten Probe und einer mit einem Tempersschritt bei -20 °C. Oben ist das Temperaturprogramm dargestellt und unten die DSC-Messungen. Dies ist am Beispiel der reinen Elektrolytlösung gezeigt.

9.2 Chemikalienverzeichnis

Tabelle 25: Übersicht der verwendeten Chemikalien und deren Gefährdungseinstufung nach GHS.

Chemikalie	GHS-Symb.	H-Sätze	P-Sätze
1,4-Bis(chlormethyl)-benzol	07, 09	302, 315, 319, 335, 410	273, 302+352, 304+340, 305+351+338
2,2'-(Ethylendioxy)bis-(ethylamin)	05, 07, 08	302, 314, 317, 334	261, 280, 305+351+338, 310
4,4'Methylendianilin	07, 08, 09	317, 341, 350, 370, 373, 411	201, 260, 273, 280, 308+313
4-Hydroxybenzylalkohol	07	319	305+351+338
Aceton	02, 07	225, 319, 336, EUH066	210, 240, 305+351+338, 403+233
Acrylnitril	02, 05, 06, 08, 09	225, 301, 311, 315, 317, 318, 331, 335, 350, 361, 411	201, 210, 280, 301+310+330, 305+351+338, 308+313, 403+233
Anilin	05, 06, 08, 09	301, 311, 331, 317, 318, 341, 351, 372, 400	273, 280, 302+352, 304+3450, 305+351+338, 308+310
Argon	04	280	403
Azobis(isobutyronitril)	02, 07	242, 302, 332, 412	210, 280, 273
Bisphenol A	05, 07, 08, 09	317, 318, 335, 360F, 411	273, 280, 302+352, 305+351+338, 403+233, 501
Brij S10	05	318	280, 305+351+338
Cetyltrimethylammonium-bromid (CTAB)	05, 07, 08, 09	302, 315, 318, 335, 373, 410	273, 280, 302+352, 305+351+338, 314
Chloroform	06, 08	302, 315, 319, 331, 336, 351, 361d, 372	261, 281, 305+351+338, 311
Dichlorethan	02, 07, 08	225, 350, 302, 319, 335, 315	201, 210, 302+352, 304+340, 305+351+338, 308+313

Chemikalie	GHS-Symb.	H-Sätze	P-Sätze
Dioxan	02, 07, 08	225, 319, 335, 351	210, 261, 281, 305+351+338
Ethanol	02, 07	225, 319	210, 240, 305+351+338, 403+233
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
Lithium-bis(trifluor- methylsulfonyl)imid	05, 06, 09	301+311, 314, 373, 412	273, 280, 301+330+331, 302+352, 305+351+338, 309+310
LP30	02, 07, 08	226, 302, 315, 319, 372	210, 260, 301+312+330, 305+351+338, 370+378
Magnesiumsulfat	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		
Natriumhydrogencarbonat	Kein gefährlicher Stoff gemäß Richtlinie 67/548/EWG		
Natriumhydroxid	05	290, 314	280, 301+330+331, 305+351+338, 308+310
N-Methyl-2-pyrrolidon	07, 08	315, 319, 335, 360D	201, 308+313, 305+235+338, 302+350
N-Propyl-N-methylpyrrol- idinium bis(trifluormethyl- sulfonyl)imid	08	315, 319, 335	280, 305+351+338, 310
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
Pluronic P123/F127/17R4	Kein gefährlicher Stoff gemäß Richtlinie 67/548/EWG		

Chemikalie	GHS-Symb.	H-Sätze	P-Sätze
Polydimethylsiloxan (Di-aminoethyl-terminiert)	05	314	260, 301+330+331
Resorcin	07, 08, 09	302, 315, 317, 319, 370, 410	260, 273, 280, 308, 311, 333+313, 337+313
Salzsäure (32 %)	05, 07	290, 314, 335	280, 301+330+331, 305+351+338, 308+310
Schwefelsäure	05	290, 314	280, 301+330+331, 305+351+338, 308+310
Zinn(IV)-chlorid	05, 07	314, 335, 412	260, 280, 303+361+353, 304+340+310, 305+351+338

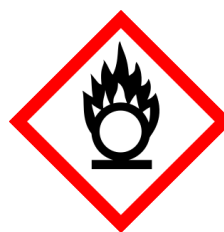
Zuordnung der GHS-Kodierung zu den Gefahrenpiktogrammen



GHS 01



GHS 02



GHS 03



GHS 04



GHS 05



GHS 06



GHS 07



GHS 08



GHS 09

9.3 Publikationsliste

- (1) Juhl, A. C.; Elverfeldt, C.-P.; Hoffmann, F.; Fröba, M. 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.
- (2) Elverfeldt, C.-P.; Lee, Y. J.; Fröba, M. Selective Control of Ion Transport by Nanoconfinement: Ionic Liquid in Mesoporous Resorcinol–Formaldehyde Monolith. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11* (27), 24423–24434.
- (3) Elverfeldt, C.-P.; Juhl, A.; Hoffmann, F.; Fröba, M. Nanopore Effects on the Combustion Temperature of Resorcinol-Formaldehyde Xerogels. *Microporous Mesoporous Mater.* **2020**, 110496.