

Synthese und Charakterisierung
poröser Kohlenstoff-Materialien als
Elektroden in Lithium-Schwefel-Zellen

Dissertation

zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
an der Fakultät für Naturwissenschaften
der Universität Paderborn

vorgelegt von

Markus Schmitz

Paderborn, 26.02.2021

Erklärung

Ich versichere, die von mir vorgelegte Arbeit selbstständig verfasst zu haben. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder nicht veröffentlichten Arbeiten anderer oder des Verfassers selbst entnommen sind, habe ich als entnommen kenntlich gemacht. Sämtliche Quellen und Hilfsmittel, die ich für die Arbeit benutzt habe, sind angegeben. Die Arbeit hat mit gleichem Inhalt bzw. in wesentlichen Teilen noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegen.

Markus Schmitz

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von April 2015 bis Februar 2021 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Michael Tiemann an der Universität Paderborn.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die es mir ermöglicht haben diese Arbeit anfertigen zu können, von denen ich fachlich und menschlich lernen durfte und die mir während dieser Zeit zur Seite standen.

Prof. Dr. Michael Tiemann danke ich für die Möglichkeit diese Dissertation in seiner Arbeitsgruppe anfertigen zu dürfen.

Jun. Prof. Hans-Georg Steinrück danke ich für das Verfassen des Zweitgutachtens.

Dr. Thorsten Wagner danke ich für die vielen Gespräche fachlichen und nicht-fachlichen Inhalts. Thorsten, deine vielen Ideen haben mir bei der Anfertigung dieser Arbeit sehr geholfen. Die vielen Stunden des fachlichen Austauschs und die gemeinsamen sportlichen Aktivitäten sorgten für ein gutes kollegiales Miteinander und einen nötigen Ausgleich zum Alltag.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Dr. Sabrina Amrehn. Ohne deine Unterstützung wäre diese Arbeit so nicht entstanden. Für den fachlichen Austausch und die vielen Diskussionen bedanke ich mich herzlich.

Weiterhin gilt mein Dank Dr. Christian Weinberger, der mir immer mit Rat und Tat zur Seite stand. Deine hilfsbereite Art und dein jederzeit offenes Ohr haben mir sehr geholfen. Über Dinge wie „Markus, da passiert nichts, da hab ich schon mit dem Hammer draufgehauen.“, lacht man heute ;o)

Die gemeinsamen Freizeitaktivitäten und der hoffentlich gegenseitige Ansporn haben mir viel Spaß gemacht. Vielleicht wird es ja auch noch was mit dem Sportabzeichen.

Der gesamten Arbeitsgruppe, namentlich Simon Vetter, Dr. Danielle Klawinski, Andrej Paul, Marc Hartmann, Patrick Schnippering, Dr. Xia Wu, Bertram Schwind, Dr. Xuyang Zhang, Ali Javed, Benjamin Fanselow, Dominik Rengel, Linda Kothe, Michael Poeplau, Gerald Nijo, Patrick Jakob, sowie allen SHKs und WHBs danke ich für das freundschaftliche Miteinander und das herausragend gute Arbeitsklima. Jederzeit jeden um einen Gefallen bitten zu können und auf ein offenes Ohr zu stoßen fand ich einfach großartig. Die vielen fachlichen Diskussionen haben mir oft sehr geholfen und ich hoffe euch auch. Die vielen Späße während der Kaffeepause und zwischendurch natürlich auch :D

Den technischen Mitarbeiterinnen namentlich Christiane Gloger, Andrea Harbarth, Heike Mulka und Maria Busse danke ich für die vielen Messungen, die ihr für mich durchgeführt habt und für den großen Beitrag zum reibungslosen Ablauf der Praktika „Allgemeine“.

Den Studierenden Xuan Jia und Marco Lüther danke ich für die vielen hergestellten Proben.

I would like to give a special thanks to Brandon Leonhardt and Kelly Nieto for social activities and our trip to Geneva.

Ein großer Dank gilt meiner Familie, die mir meinen Werdegang und das Studium überhaupt erst ermöglicht hat. Meinen Großeltern danke ich für die außeruniversitäre Unterstützung und den Rückhalt auch durch schwierige Zeiten.

Meiner lieben Andrea danke ich für einfach alles. Du bist mir eine unglaubliche Hilfe im Alltag, Freund und Diskussionspartner. Ich danke dir für die Unterstützung (auch mit Süßigkeiten und Kuchen) und für deine Geduld.

Abkürzungen

akt.	aktiviert
<i>B</i>	Beladung
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barret-Joyner-Halenda
BuLi	Butyllithium
CC	Konstanter Strom
C-Faktor	Ladestrom · Nennkapazität ⁻¹
CMK	Carbon Mesostructured by Korean Advanced Institute of Science and Technology
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
CV	Konstante Spannung
DME	Ethylenglycoldimethylether
DOL	1,3-Dioxolan
EMIMTF	1-Ethyl-3-methylimidazoliumtrifluormethansulfonat
FFA	Furfurylalkohol
FrU	Fruktose + Harnstoff
<i>Fruct</i>	Fruktose
<i>I</i>	Gastspezies
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
<i>m</i>	Beugungsordnung
<i>M</i>	Matrix
M	molar
MCM	Mobile Composition of Matter
<i>MI</i>	Komposit (Matrix + Gastspezies)
MMA	Methacrylsäuremethylester
MOF	Metallorganische Gerüstverbindung
MOS	Metalloxid Halbleiter
NCMK	Stickstoffmodifizierte CMK-Kohlenstoffe
NMP	N-Methylpyrrolidon
OA	Oxalsäure
PCPDF	Personal Computer Powder Diffraction File
PDI	Polydispersitätsindex
PEG	Polyethylenglykol
PMMA	Polymethylmethacrylat
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVDF	Polyvinylidendifluorid
PVDF-HFP	Polyvinylidendifluorid-co-Hexafluoropropylen
P-XRD	Pulver-Röntgendiffraktometrie
SAXS	Kleinwinkel-Röntgenstreuung
SBA	University of California Santa Barbara
SDA	Strukturdirigierende Agentur
SEI	Feststoff-Elektrolyt-Grenzschicht
SI	Internationales Einheitensystem
TEOS	Tetraethylorthosilikat
TFSI	Trifluormethansulfonimid
TPV	Gesamtporenvolumen (pro Gramm Probe)
<i>V</i>	Volumen
<i>V_P</i>	Porenvolumen (pro Gramm Kohlenstoff)
Xanes	Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	3
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Poröse Materialien	5
2.1.1	Geordnet-Poröse Materialien	6
2.1.2	Synthese geordnet-mesoporöser Materialien	6
2.2	Lithium-Zellen	8
2.2.1	Lithium-Ionen-Zellen	9
2.2.2	Lithium-Schwefel-Zellen	12
2.2.2.1	Einzelkomponenten der Lithium-Schwefel-Zellen	14
2.2.3	Weitere Forschungsarbeiten	19
2.3	Größendimensionen der verschiedenen verwendeten Komponenten	19
3	Experimenteller Teil	21
3.1	Chemikalien	21
3.2	Geräte	22
3.3	Charakterisierungsmethoden	25
3.3.1	He-Pyknometrie: Beladung poröser Strukturen	26
3.3.2	Elektrochemisches Zyklisieren von Lithium-Schwefel-Zellen	31
3.3.2.1	LabView-Software zum Zyklisieren der hergestellten Zellen	32
3.3.2.2	Initialisierung eines Ladegerätes	35
3.3.2.3	Bedienung der Lade- und Entladesoftware	36
3.4	Imprägnierungsmethoden	37
3.5	Mechanismen der Porenfüllung	38
3.6	Synthesen	40
3.6.1	Geordnet mesoporöse Systeme	40
3.6.1.1	2-D hexagonales Porensystem SBA-15	40
3.6.1.2	Synthese von CMK-3 mit Saccharose	40
3.6.1.3	Synthese von CMK-5 aus Furfurylalkohol	41
3.6.1.4	Synthese von N-modifizierten Kohlenstoffmaterialien mit Fruktose und Harnstoff	41
3.6.1.5	Postsynthetische Funktionalisierung mit Polyethylengly- kol (PEG)	41
3.6.2	Ungeordnete Systeme	42
3.6.2.1	Poröse Silikamonolithe	42
3.6.2.2	Poröse Kohlenstoffmonolithe	43
3.6.2.3	Ungeordnet poröse Kohlenstoffe aus Polyglykoliden	44

3.6.2.4	Aktivierung des Kohlenstoffs mit Kaliumhydroxid	44
3.6.3	Herstellung von Kohlenstoff-Schwefel-Kompositmaterialien	44
3.7	Elektrodenherstellung aus Kohlenstoff-Schwefel-Komposit-Filmen	45
3.8	Aufbau von Lithium-Schwefel-Zellen	46
4	Ergebnisse und Diskussion	48
4.1	Verwendung verschiedener Elektrolyte	49
4.2	Strukturelle Charakterisierung der hergestellten Kohlenstoff-Matrices . . .	56
4.2.1	CMK-3-Kohlenstoff aus einer SBA-15-100 Matrix und Saccharose .	56
4.2.1.1	N ₂ -Physisorption	56
4.2.1.2	P-XRD	59
4.2.2	CMK-3-Kohlenstoff aus einer SBA-15-140 Matrix und Saccharose .	61
4.2.2.1	N ₂ -Physisorption	61
4.2.2.2	P-XRD	65
4.2.2.3	Thermogravimetrische Analyse	67
4.2.3	CMK-3-Kohlenstoff aus einer SBA-15-140-Silikamatrix, Fruktose und Harnstoff	69
4.2.3.1	N ₂ -Physisorption	69
4.2.3.2	P-XRD	74
4.2.3.3	Thermogravimetrie und Elementaranalyse	76
4.2.4	CMK-5-Kohlenstoff aus Furfurylalkohol	78
4.2.4.1	N ₂ -Physisorption	78
4.2.4.2	P-XRD	80
4.2.5	Postsynthetische Funktionalisierung des CMK-3-Kohlenstoffes mit Polyethylenglykol	81
4.2.5.1	N ₂ -Physisorption	81
4.2.5.2	FT-IR-Spektroskopie	83
4.2.6	Postsynthetische Funktionalisierung des CMK-5-Kohlenstoffes mit Polyethylenglykol	85
4.2.6.1	N ₂ -Physisorption	85
4.2.6.2	P-XRD	87
4.2.6.3	FT-IR-Spektroskopie	88
4.2.7	Kohlenstoffe aus Polyglykoliden	90
4.2.7.1	N ₂ -Physisorption	90
4.2.7.2	Quecksilberintrusionsporosimetrie	93
4.2.7.3	Thermogravimetrie und Elementaranalyse	95
4.2.8	P-62 Kohlenstoffmonolithe aus Fruktose und Harnstoff	96
4.2.8.1	N ₂ -Physisorption	96
4.2.8.2	Hg-Porosimetrie	98

4.2.8.3	Thermogravimetrie und Elementaranalyse	99
4.2.9	P-62 Kohlenstoffmonolithe aus Furfurylalkohol	100
4.2.9.1	N ₂ -Physisorption	100
4.2.9.2	Hg-Porosimetrie	102
4.2.10	P-69 Kohlenstoffmonolithe aus Fruktose und Harnstoff	104
4.2.10.1	N ₂ -Physisorption	104
4.2.10.2	Hg-Porosimetrie	106
4.2.10.3	Thermogravimetrie und Elementaranalyse	107
4.3	Elektrochemische Charakterisierung der Kohlenstoff-Matrices in Lithium-Schwefel-Zellen	108
4.3.1	Porendimensionen der hergestellten Kohlenstoffe	108
4.3.2	Kohlenstoffe ohne Heteroatome - Porengröße und Geometrie	108
4.3.2.1	Kapazität und Zyklenstabilität der unmodifizierten Kohlenstoffe im Vergleich	109
4.3.2.2	CMK-3-Kohlenstoffe	111
4.3.2.3	CMK-5-Kohlenstoff	116
4.3.2.4	Polyglykolid-Kohlenstoffe	118
4.3.2.5	Kohlenstoffmonolithe mit bimodalem Porensystem	120
4.3.3	Modifizierung der Kohlenstoffmatrices mit Stickstoff	123
4.3.3.1	Kapazität und Zyklenstabilität der Proben im Vergleich	123
4.3.3.2	NCMK-3-Kohlenstoff	123
4.3.3.3	Monomodale Kohlenstoffmonolithe	126
4.3.4	Postsynthetisch mit Polyethylenglykol modifizierte Kohlenstoffe	129
4.3.4.1	Kapazität und Zyklenstabilität der Proben im Vergleich	129
4.3.4.2	CMK-3-Kohlenstoff	130
4.3.4.3	CMK-5-Kohlenstoff	132
4.4	Verteilung des Schwefels in porösen Kohlenstoffen	135
4.4.1	Quantitativer Nachweis der Porenfüllung mittels He-Pyknometrie	135
4.4.2	Qualitativer Nachweis der Porenfüllung mittels P-XRD	137
4.5	Schwefel-Mobilität in CMK-5-Kohlenstoffen	139
5	Fehlerbetrachtung	142
5.1	Fehler der spezifischen Kapazitäten der Zellen	142
5.2	Fehler der Bestimmung der Beladung poröser Träger mit einer Gastspezies	143
6	Zusammenfassung und Ausblick	145
	Abbildungsverzeichnis	146
	Tabellenverzeichnis	152

Literaturverzeichnis	155
A Charakterisierung der Silikamatrices	167
A.1 Geordnet mesoporöse SBA-15-Silikamatrix	167
A.1.1 N ₂ -Physisorption	167
A.1.2 P-XRD	169
A.2 Monomodal mesoporöse Silikamonolithe als Strukturmatrix	170
A.2.1 N ₂ -Physisorption	170
A.2.2 Hg-Porosimetrie	172
B Ladeelektronik	174
B.1 Schaltplan der Lade- und Entladeelektronik	174
B.2 LabVIEW-Software zur Zyklisierung der Akkumulatoren	175
C Optische Detektion von Wasserstoff mit einem lithiierten Wolframoxid- transducer: Interkalation von Lithium zur Senkung der Detektionsschwel- le	231
C.1 Einleitung	231
C.2 Theoretische Grundlagen	233
C.3 Wolfram-VI-Oxid (WO ₃) und Lithiumwolframbronze (Li _x WO ₃)	233
C.3.1 Photonische Kristalle - Optische Halbleiter	233
C.3.2 Gassensoren	237
C.4 Experimenteller Teil	239
C.4.1 Chemikalien	239
C.5 Charakterisierungsmethoden	240
C.5.1 H ₂ -Gasmessungen	240
C.5.2 Optische Spektroskopie	243
C.5.3 Geräte	244
C.5.4 Synthesen	245
C.5.4.1 Monodisperse sphärische Polymethylmethacrylat-Partikel	245
C.5.4.2 PMMA-Opalschichten	245
C.5.4.3 WO ₃ -Inversopale	246
C.5.4.4 Platinierung der WO ₃ -Filme	246
C.5.4.5 Lithiierung der platinierenen WO ₃ -Filme mit Butyllithium	246
C.6 Ergebnisse und Diskussion	248
C.6.1 Charakterisierung der hergestellten Proben	248
C.6.1.1 Weitwinkel-Röntgendiffraktometrie	248
C.6.1.2 UV-Vis-Spektroskopie	250
C.6.2 Optische H ₂ -Gasmessungen	253
C.7 Zusammenfassung und Ausblick	259

Abbildungsverzeichnis	260
Literaturverzeichnis	262

Synthese und Charakterisierung poröser Kohlenstoff-Materialien als Elektroden in Lithium-Schwefel-Zellen

Kurzfassung

Der Einsatz poröser Kohlenstoff-Elektroden als elektrisch leitfähige Matrices zur elektrochemischen Kontaktierung von Schwefel für die Verwendung in Lithium-Schwefel-Zellen wurde untersucht.

Kapazitätsmessungen an Zellen mit verschiedenen porösen Kohlenstoffmaterialien, die unterschiedliche Porengrößen und -ordnungen aufweisen wurden durchgeführt. Es wurden sowohl monomodal poröse Kohlenstoffmaterialien, als auch multimodale Systeme synthetisiert und die Kapazität und Zyklenstabilität daraus hergestellter Zellen gemessen. Darüber hinaus wurden stickstoffmodifizierte Analoga einiger dieser Matrices synthetisiert und ein Vergleich zwischen modifizierten und nicht-modifizierten Kohlenstoffmaterialien angestellt. In diesem Kontext wurde eine Syntheseroute zur Herstellung monolithischer stickstoffdotierter Kohlenstoffmatrices erarbeitet. Der Stickstoffanteil in diesen modifizierten Kohlenstoffen betrug bis zu 10 %. Ein signifikanter Unterschied zwischen diesen und den nicht-modifizierten Matrices konnte nicht festgestellt werden.

Geordnet poröse Matrices wurden mittels Röntgendiffraktometrie und Stickstoff-Physisorption untersucht. Eine qualitative Untersuchung der Verteilung des Schwefels in der porösen Kohlenstoffmatrix erfolgte mittels Röntgendiffraktometrie. Eine Methode zur quantitativen Untersuchung der Verteilung der Gastspezies in porösen Strukturen mittels Stickstoff-Physisorption und Helium-Pyknometrie wurde erarbeitet.

Abstract

The application of porous carbon-electrodes as conductive matrices for the electrochemical addressing of sulfur in lithium-sulfur-batteries was investigated.

Capacity measurements of cells based on different ordered and non-ordered porous carbon materials with different poresizes were carried out. Monomodal as well as multi-modal porous carbon materials were synthesized. Capacity and stability of batteries made from these materials were measured. Additionally nitrogen-doped analogues to these matrices were synthesized and both doped and non-doped matrices were compared with regard to their capacities and respective cycling stability. In this context a synthesis route for monolithic nitrogen-doped carbon matrices was developed. The nitrogen content of these modified carbon materials was up to 10 %. There was no significant difference found between those doped and non-doped matrices with regard to their capacity or cycling stability.

Ordered porous matrices were investigated by x-ray diffraction and nitrogen physisorption analysis. The distribution of sulfur within these matrices was investigated qualitatively by x-ray diffraction. A method allowing quantification of the distribution of a guest species within a porous structure with nitrogen-physisorption and helium-pycnometry measurements was developed.

1 Einleitung und Zielsetzung

Lithium-Schwefel-Zellen stellen ein vielversprechendes Energiespeichersystem der Zukunft dar. Als Alternative zu handelsüblichen Lithium-Ionen-Zellen auf Basis von gemischten Metalloxiden weisen sie eine bis zu 5-mal höhere theoretische massenspezifische Kapazität von 1672 mA h g^{-1} auf.^[1,2] Darüber hinaus kann durch die Verwendung von Schwefel auf teurere Metalle verzichtet werden, wodurch der Herstellungspreis sinkt.^[3] Denn Schwefel ist ein in vielen industriellen Anlagen anfallendes Abfallprodukt und weltweit verfügbar.^[4] Zudem ist die Produktsicherheit aktueller Lithium-Schwefel-Zellen höher als die von Lithium-Ionen-Zellen. So können diese auch nach Punction der Zelle nahezu uneingeschränkt funktionieren.^[5]

Die Hürden, die es noch bis zu einer weitreichenden Markteinführung zu überwinden gilt liegen bei diesem Zellsystem bei der Zyklenstabilität. Diese erreicht die der Lithium-Ionen-Zellen nicht, da verschiedene Degradationsprozesse noch nicht überwunden werden konnten. Dazu gehört vor allen anderen der Polysulfid-Shuttle-Mechanismus, der zum einen zum Verlust von Schwefel als Aktivmaterial als auch zu einem ungewünschten Ladungstransport innerhalb der Zelle führt.^[6] Beides resultiert in niedrigen reversiblen Kapazitäten und verhindert so die kommerzielle Verbreitung dieses Zellsystems.

Ziel dieser Arbeit ist es, den Einfluss der Kohlenstoffmatrix der Kathode auf den Polysulfid-Shuttle-Mechanismus zu untersuchen. Dazu sollen ungeordnet poröse Kohlenstoffe mit monomodalen sowie multimodal hierarchischen Porenstrukturen hergestellt werden und geordnet-mesoporöse Kohlenstoffe, deren Einsatz in diesem Zelltyp bereits untersucht wurde, zum Vergleich herangezogen werden.

Ungeordnet poröse Systeme bieten den Vorteil, dass sie in großen Maßstäben schnell hergestellt werden können. In hierarchisch porösen Materialien stellen größere Meso- oder Makroporen große Kanäle zur Verfügung, die den Ionentransport zum Aktivmaterial verbessern können. Durch kleinere Meso- oder Mikroporen in den Porenwänden weisen diese Materialien zusätzlich hohe Oberflächen auf. Diese erlauben eine gute elektrische Kontaktierung des Aktivmaterials mit der leitfähigen Matrix.^[7,8]

Da neben der Porenstruktur auch die Modifizierung mit Heteroatomen wie Sauerstoff oder Stickstoff einen Einfluss auf den Polysulfid-Shuttle-Mechanismus haben kann,^[9-16] werden die hergestellten Kohlenstoffe mit ihren N-modifizierten Analoga verglichen. Dazu ist es notwendig einen Syntheseweg für N-modifizierte monolithische Kohlenstoffe zu erarbeiten. Zum einen sind durch die Modifizierung elektrostatische Wechselwirkung zwischen polaren Kohlenstoffoberflächen und intermediär gebildeten Polysulfidionen denkbar. Zum anderen können Heteroatome die Leitfähigkeit der Matrix beeinflussen.

Um sicherzustellen, dass der untersuchte Einfluss auch auf die Porenstruktur der jeweiligen Kohlenstoff-Matrix zurückzuführen ist, muss sichergestellt werden, dass der Schwefel auch in den Poren der Kohlenstoffmatrix eingebracht werden kann. Hierzu wird mittels

He-Pyknometrie und Pulver-Röntgendiffraktometrie untersucht, ob zwischen Schwefel der sich innerhalb und außerhalb der Poren seiner Kohlenstoffmatrix befindet unterschieden werden kann.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Poröse Materialien

Als poröse Materialien bezeichnet man Feststoffe mit im Verhältnis zur Korngröße kleinen Hohlkammern. Sie lassen sich anhand der Größe ihrer Poren unterteilen in mikro-, meso- und makroporöse Materialien. Dabei definiert die IUPAC^[17–19] Mikroporen als solche, deren Durchmesser weniger als 2 nm beträgt. Makroporöse Systeme weisen dagegen Poren mit einem Durchmesser von 50 nm oder mehr auf. Liegt die Porengröße zwischen 2 und 50 nm, so spricht man von Mesoporen.^[20]

In Abbildung 1 sind einige Beispiele für poröse Materialien dargestellt. Man erkennt zum einen die unterschiedlichen Porengrößen, zum anderen die unterschiedlichen Formen der Porengrößenverteilungen. So weisen bspw. Zeolithe eine schmale Porengrößenverteilung auf, was aussagt, dass alle Poren annäherungsweise gleich groß sind. Dagegen ist die Porengrößenverteilung der porösen Gele und Gläser sehr breit, sodass unterschiedlich große Poren im System vorliegen. Dabei sind die Porengrößenverteilungen nicht auf einzelne Maxima beschränkt. Liegen verschiedene Porensysteme vor, können mehrere definierte Maxima unterschiedlicher Breite in der Porengrößenverteilung auftreten (vgl. pillared clays (dt. Schichtsilikate)).

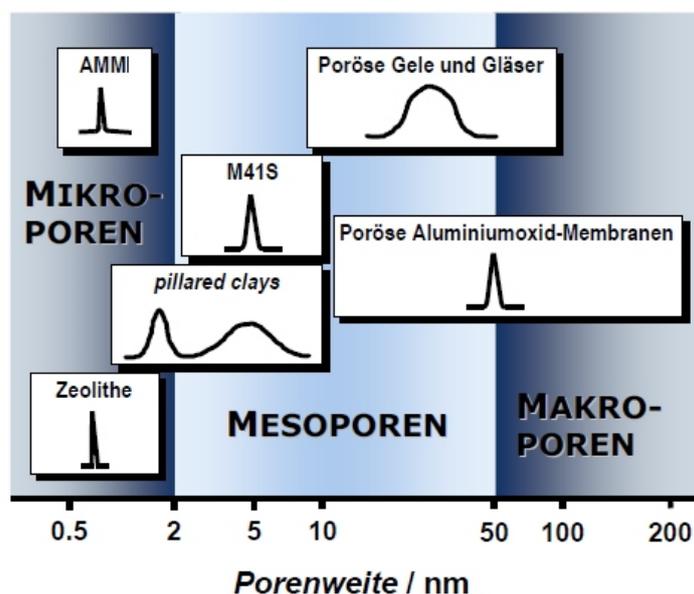


Abbildung 1: Beispiele für poröse Materialien und deren Porengrößen
[21]

Poröse Materialien weisen eine hohe spezifische Oberfläche auf, weshalb sie in vielfältigen Anwendungsfeldern z.B. als Trockenmittel, Träger für Katalysatoren^[22], Gassensoren^[23–25], Ionenaustauschermembranen^[26–28] oder Elektroden^[29,30] in der Elektrochemie zum Einsatz kommen.

2.1.1 Geordnet-Poröse Materialien

Unabhängig ihrer Größe, können Poren in sich wiederholenden Mustern auftreten. Man spricht von geordnet-porösen Strukturen. Unterscheiden lassen sich diese z.B. nach der Dimensionalität ihrer Struktur. Zweidimensional-poröse Strukturen, wie z.B. SBA-15- oder MCM-41-Silikagele oder einige Metallorganische Netzwerkverbindungen (MOFs) weisen ein tubuläres Porensystem auf. Die Poren haben eine lineare Ausdehnung entlang einer Raumrichtung (vgl. Abb. 2). Bei einer 2D-tetragonalen Struktur (a) liegen alle Porenebenen ohne Versatz nebeneinander vor. Allerdings weisen alle zweidimensional geordneten Strukturen in dieser Arbeit eine hexagonale Ordnung auf. Hierbei sind benachbarte Porenebenen jeweils um eine halbe Wiederholeinheit verschoben (b).

Bei dreidimensional geordneten Porensystemen wie z.B. KIT-6- oder MCM-48-Silikagelen oder Zeolith A weisen die Porensysteme selbst eine dreidimensionale Ausdehnung auf und können unterschiedliche Geometrien (im einfachsten Falle Kugeln od. Würfel) zeigen.

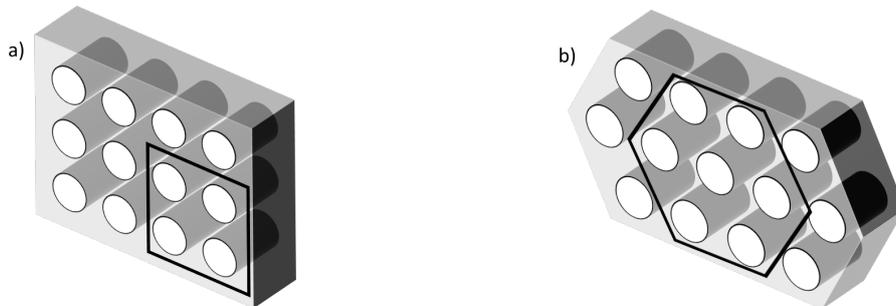


Abbildung 2: Beispiele für 2D-geordnete Porenstrukturen

2.1.2 Synthese geordnet-mesoporöser Materialien

Geordnet-mesoporöse Materialien lassen sich auf unterschiedliche Weise synthetisieren. Dabei unterscheidet man zwischen dem Endo- und dem Exotemplatverfahren^[31] (engl. soft-matter-templating und hard-matter-templating). Bei dem Endotemplatverfahren werden selbstordnende strukturdirigierende Agenzen (SDAs) genutzt. Dies können Tenside sein, deren amphiphiler Charakter in Lösung dazu führt, dass sie Mizellen bilden. Durch die Wahl geeigneter Bedingungen kann die Struktur dieser Mizellen beeinflusst werden.^[32] Abbildung 3 stellt den gesamten Abformungsprozess des Endotemplatverfahrens dar. Die Ausbildung und Anordnung der Mizellen sind in (a) und (b) gezeigt. Gibt man zu diesem in Lösung geordneten System einen Präkursor (z.B. Tetraethylorthosilikat (TEOS)), kann durch Polymerisation ein Festkörper synthetisiert werden, der die flüssigkristalline Struktur einschließt (c). Dabei bleibt die Ordnung erhalten. Durch anschließendes Kalzinieren oder Extrahieren wird das Tensid entfernt (d) und man erhält ein geordnet poröses Material.

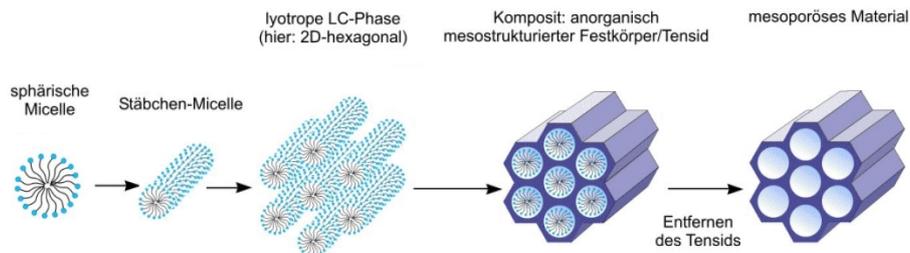


Abbildung 3: Schematische Darstellung des Endotemplatverfahrens [21,33]

Abbildung 4 zeigt den Abformungsprozess des Exotemplatverfahrens. Im Unterschied zum Endotemplatverfahren wird beim Exotemplatverfahren eine feste Strukturmatrix (a) verwendet. Diese weist bereits eine geordnete Struktur auf und kann auf verschiedene Weisen (vgl. Kap. 3.4) mit einem Präkursor befüllt werden. Nachdem die Strukturmatrix imprägniert wurde, wird der Präkursor zum Produkt umgesetzt und die Matrix anschließend durch Ätzen oder Verbrennung entfernt. Man erhält eine negative Replika der eingesetzten Strukturmatrix. Dabei kann eine vollständige oder eine partielle Füllung der Strukturmatrix erzielt werden. Diese führt zu unterschiedlichen Ergebnissen. In einem weiteren Schritt kann erneut eine Gastspezies in die Matrix eingebracht werden.

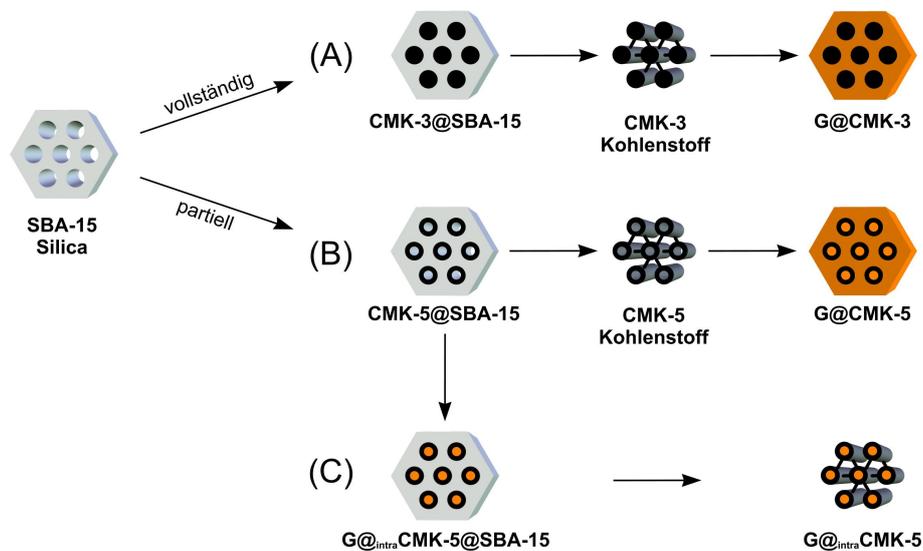


Abbildung 4: Schematische Darstellung des Exotemplatverfahrens mit vollständiger und partieller Porenfüllung der Strukturmatrix und anschließender (im Fall (C) selektiver) Füllung eines porösen Kohlenstoffs^[34]

Die verschiedenen Verfahren wurden entwickelt, um Zugang zu verschiedenen geordneten porösen Strukturen zu erhalten, da es Materialien gibt, die sich durch eines der Verfahren nur mit großem Aufwand oder gar nicht herstellen lassen. Auch die Möglichkeit der selektiven Entfernung der eingesetzten SDA oder Strukturmatrix hat entscheidenden Einfluss auf das zu wählende Templatverfahren.^[35]

2.2 Lithium-Zellen

Eine elektrochemische Zelle ist prinzipiell aus mindestens vier Komponenten aufgebaut: Zwei Elektroden, Kathode und Anode, dem Elektrolyten, der das ionenleitfähige Medium zwischen beiden Elektroden darstellt und einem Separator.

Die Kathode ist als reduzierende Elektrode definiert, während an der Anode immer eine Oxidation stattfindet.^[36] Daraus folgt, dass eine betrachtete Elektrode einer Zelle während des Entladevorgangs die Kathode, und während des Ladevorgangs die Anode darstellt. Im Folgenden wird bei Nennung der Kathode oder Anode immer der Fall des Entladevorgangs betrachtet. An der Kathode bilden sich während des Entladens Kationen und negativ geladene Elektronen, die durch einen elektrischen Leiter zur Anode fließen können. Die Kathode stellt somit beim Entladen den negativen Pol einer Zelle dar. Während des Ladeprozesses werden an dieser Elektrode die Kationen unter Elektronenaufnahme reduziert. Die benötigten Elektronen müssen durch eine externe Spannungsquelle bereitgestellt werden. Die Polung der betrachteten Elektrode bleibt somit negativ, auch wenn sie im Ladeprozess die Anode darstellt.

Lithium eignet sich besonders zur Verwendung in elektrochemischen Prozessen. Dies liegt zum einen daran, dass es mit $6,94 \text{ g mol}^{-1}$ die geringste molare Masse aller Metalle aufweist, zum anderen an seinem geringen Standardpotential von $-3,04 \text{ V}$.^[37] Erstgenanntes macht Lithium zum effizientesten Ladungsträger pro Masseneinheit, letztgenanntes ermöglicht hohe Zellspannungen.^[38] Die theoretische Kapazität von Akkusystemen kann mit dem Faraday-Gesetz (1) berechnet werden.

$$Q_{th} [\text{mA h g}^{-1}] = \frac{n \cdot F}{3,6 \cdot M_w} \left[\frac{\text{mol} \cdot \text{C}}{\text{C mA}^{-1} \text{ h}^{-1} \cdot \text{g mol}^{-1}} \right] \quad (1)$$

mit

Q_{th} : Theoretische spezifische Kapazität

n : Anzahl übertragener Ladungsträger

F : Faraday-Konstante

M_w : Molmasse des Aktivmaterials

Eine weitere wichtige Größe zur Beschreibung von Zellen ist die Coulomb-Effizienz. Sie stellt den Quotienten aus Entladekapazität und Ladekapazität dar.^[39]

$$\text{Coulomb-Effizienz} = \frac{\text{Entladekapazität}}{\text{Ladekapazität}}$$

Die Coulomb-Effizienz kann als Indikator für irreversible Nebenreaktionen in der Zelle herangezogen werden.^[40,41] Vor allem im ersten Lade-Entladezyklus der Lithium-Ionen-

Zellen können geringe Coulomb-Effizienzen beobachtet werden. Dies wird an den genannten Literaturstellen auf die Ausbildung einer Feststoff-Elektrolyt-Grenzschicht (SEI; engl. *solid-electrolyte-interphase*) zurückgeführt. Diese Grenzschicht wird aus der Lithiumelektrode und den verschiedenen Bestandteilen des Elektrolyten ausgebildet.^[42] In späteren Lade- und Entladezyklen kann eine geringe Coulomb-Effizienz verschiedene Ursachen haben. Diese können der Verlust des Aktivmaterials durch Degradation der Elektroden, eine Passivierung der Elektroden oder der Verbrauch des Elektrolyten sein.

2.2.1 Lithium-Ionen-Zellen

Lithium-Ionen-Zellen stellen den derzeitigen Stand der Technik dar. Sie basieren auf der reversiblen Interkalation von Lithiumionen in ein Metalloxidgitter. Es gibt unterschiedliche Metalloxide, die als Kathodenmaterial eingesetzt werden. Abhängig von diesem unterscheiden sich die Zellen in ihren Betriebsspannungen, Lade- und Entladeschlussspannungen, sowie spezifischen Kapazitäten. Die Betriebsspannungen kommerziell verfügbarer Li-Ionen-Zellen liegen zwischen 3,6 und 4,0 V.^[38] Meist werden in Li-Ionen-Zellen Kohlenstoffanoden verwendet, auf die im nächsten Abschnitt genauer eingegangen wird.

Lithium-Cobalt-Oxid (LiCoO_2) ist das am häufigsten verwendete Kathodenmaterial. Es weist eine theoretische spezifische Kapazität von ca. 274 mA h g^{-1} auf, wovon technisch jedoch nur die Hälfte genutzt werden kann, um eine schnelle Degradation der Elektroden zu vermeiden. In der Literatur^[38,43] wird als Grund dafür die energetische Überlappung der Elektronenbänder der 3d-Orbitale der Co^{3+} -Ionen mit denen des 2p-Orbitals des O^{2-} -Ions genannt. Diese Überlappung führt dazu, dass bei hoher Entladung auch Elektronendichte aus dem 2p-Orbital des O^{2-} -Ions entfernt wird, was letztlich zum Verlust von Sauerstoff aus dem Kristallgitter führt. Weiterhin finden unter anderem Lithium-Mangan-Oxid (LiMnO_2) und Lithium-Eisen-Phosphat (LiFePO_4) Verwendung. Das Ersetzen des Kobalts durch andere Rohstoffe wie Mangan oder Nickel ist wünschenswert, da Kobalt sowohl giftig als auch teurer ist als diese. Zudem konnte gezeigt werden, dass gemischte Metalloxide des Typs $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Mn, Ni}$) verbesserte Eigenschaften wie höhere Kapazitäten, höhere thermische Stabilität und bessere Zyklenstabilität aufweisen können.^[38,44–47]

Als Anodenmaterial dient graphitischer Kohlenstoff, der in der Lage ist Lithiumionen zwischen den einzelnen Graphitschichten einzulagern. Im geladenen Zustand befinden sich die Lithiumionen zwischen den Graphitschichten der Kohlenstoffelektrode (Abb. 5). Verbindet man nun die beiden Pole der Zelle mit einem Leiter, so löst sich diese von der Graphitschicht. Die Elektronen wandern durch den elektrischen Leiter zur Kathode. Gleichzeitig überführen die Lithium-Kationen ihre Ladung durch den Elektrolyten zur Kathode. Dort interkalieren sie in das Metallgitter, wobei dieses ein Elektron aufnimmt. Die fließenden Elektronen können als elektrischer Strom genutzt werden. Bei der Interkalation in das

Metalloxid-Gitter, wird dieses durch den Raumbedarf des Lithiums geweitet, wodurch es zu mechanischer Spannung kommt und sich Teile der Elektrode ablösen können. Da diese nicht elektrisch kontaktiert sind, verliert die Zelle zunehmend an Aktivmaterial und dadurch an nutzbarer Kapazität.^[38]

Nach Gleichung 1 wird für Lithium-Ionen-Zellen mit LiCoO_2 als Kathodenmaterial folgende Kapazität berechnet:

$$Q_{th} = \frac{1 \text{ mol} \cdot 96\,485 \text{ C}}{3,6 \text{ C mA}^{-1} \text{ h}^{-1} \cdot 97,87 \text{ g mol}^{-1}} = 273,85 \text{ mA h g}^{-1}$$

Hier wird die Annahme getroffen, dass während des Entladeprozesses das gesamte Lithium aus dem LiCoO_2 -Gitter genutzt werden kann. Pro Formelumsatz wird so ein Elektron und ein Lithiumkation übertragen.

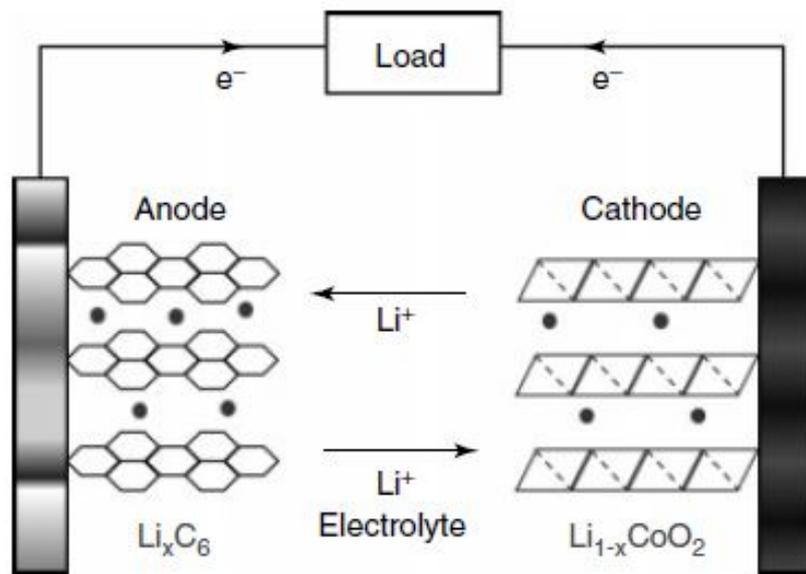


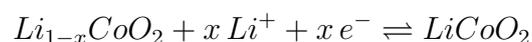
Abbildung 5: Schematischer Aufbau einer Lithium-Ionen-Zelle^[38]

Die Elektrodenprozesse an Anode und Kathode während des Entladens sind:

Anode:



Kathode:



Während des Ladens steigt das Potential der Anode durch die dorthin transportierten Ladungsträger. Daraus folgt, dass die Spannung zwischen den Elektroden während des

Ladevorgangs stetig steigt. Beim Entladen kehren sich die Prozesse zum Ausgleich dieser Potentialdifferenz um. Die charakteristischen Ladeprofile von Lithium-Zellen machen eine Regelung von Ladespannung und Strom notwendig. Eine solche Regelungselektronik ist in Kapitel 3.3.2 für die in dieser Arbeit untersuchten Zellen erläutert. Sie unterscheiden sich, wie bereits beschrieben, für jedes System in den Schlussspannungen und dem Lade- und Entladestrom.

2.2.2 Lithium-Schwefel-Zellen

Wie bereits in Kapitel 2.2 berechnet, weisen Lithium-Schwefel-Zellen eine erheblich höhere spezifische Kapazität auf als handelsübliche Li-Ionen-Zellen. Diese beträgt ca. 1672 mA h g^{-1} und ist damit etwa sechs mal so groß wie die von Lithium-Cobalt-Oxid basierten Zellen. Die Zellspannung ist jedoch geringer. Das Standardpotential des Redoxpaares S/S²⁻ beträgt $-0,48 \text{ V}$.^[37] Die Differenz der beiden Standardpotentiale beträgt $2,56 \text{ V}$. Zudem ist Schwefel umweltfreundlich, ungiftig und fällt z.B. in Entschwefelungsanlagen großtechnisch als Abfallprodukt an.^[2] Es laufen folgende Elektrodenreaktionen während Entladens einer Lithium-Schwefel-Zelle ab:

Anode:



Kathode:



Die Kathodenreaktion läuft über mehrere Intermediate, die Polysulfidanionen ab. Zunächst werden langkettige Polysulfidanionen S_l²⁻ (mit $l > 4$) gebildet. Daraufhin werden diese zu kurzkettingen Polysulfidanionen S_k²⁻ (mit $k < 4$) reduziert. Zuletzt entsteht unter weiterer Elektronenaufnahme das Sulfidanion S²⁻.^[48,49]

Wie bereits für die Lithium-Ionen-Zellen dargestellt lässt sich analog die theoretische Kapazität der Lithium-Schwefel-Zellen berechnen:

$$Q_{th} = \frac{16 \text{ mol} \cdot 96\,485 \text{ C}}{3,6 \text{ C mA}^{-1} \text{ h}^{-1} \cdot 256,48 \text{ g mol}^{-1}} = 1671,95 \text{ mA h g}^{-1}$$

Die höhere theoretische spezifische Kapazität beruht auf der chemischen Umsetzung von Lithium und Cyclooctaschwefel (S₈) zu Lithiumsulfid (Li₂S). Pro Formelumsatz können so 16 Lithiumkationen und Elektronen umgesetzt werden.

Den entstehenden Intermediaten können während des Entladevorgangs Spannungsplateaus zugeordnet werden. Diese sind für dieses Zellen-System typisch und konnten durch *in operando* UV-Vis-Spektroskopie^[50], *in situ* Xanes-Spektroskopie^[51] und andere Methoden identifiziert werden.^[49]

Abbildung 6 zeigt exemplarisch einen Entlade- und Ladevorgang einer Li-S-Zelle. Während des Entladevorgangs können die einzelnen Stufen deutlich erkannt und den bei dem jeweiligen Potential ablaufenden Reaktionen zugeordnet werden.^[3]

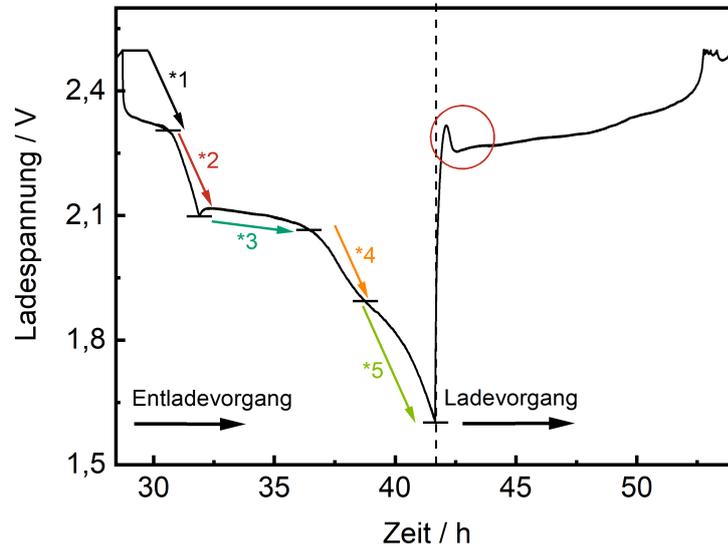
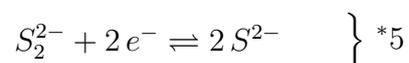
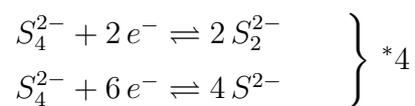
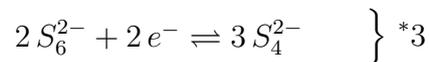
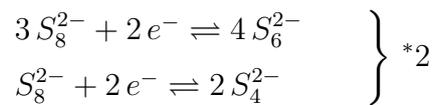
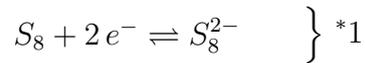


Abbildung 6: Spannungsplateaus während des Entladevorgangs des 2. Ladezyklus einer Li-S-Zelle



Zudem können weitere charakteristische Bereiche erkannt werden. Zwischen Stufe 2 und 3 liegt ein lokales Minimum. Dieses wird in der in der Literatur dadurch erklärt, dass die Polysulfidkonzentration im Elektrolyten an diesem Punkt am höchsten ist und dadurch dessen Viskosität ebenfalls ein Maximum aufweist. Bei weiterer Entladung nimmt die Polysulfidkonzentration durch Bildung von festem Lithiumdisulfid und folgend Dithiumsulfid ab, der Elektrolytwiderstand sinkt und die Spannung der Zelle steigt infolge dessen kurz wieder an.^[52] Im Ladeast mit einem roten Kreis markiert ist der Punkt, an dem feste Lithiumsulfide, die sich an der Lithiumelektrode befinden vollständig gelöst werden. Dadurch steigt die Leitfähigkeit der Elektrode und die Spannung der Zelle fällt. Am weiteren Verlauf der Ladespannung kann der Polysulfidshuttle abhängig von der C-Rate erkannt werden. Je flacher dieser Ast verläuft, desto größer ist der Shuttle-Strom, der durch den Ladungstransport der Polysulfide durch den Elektrolyten verursacht wird, gegenüber dem Ladestrom.^[53]

2.2.2.1 Einzelkomponenten der Lithium-Schwefel-Zellen

Die bereits in Abschnitt 2.2 genannten vier grundlegenden Komponenten sind zentraler Punkt zahlreicher Untersuchungen:

1. Die Kathode

Die Kathodenentwicklung ist Gegenstand der aktuellen Forschung, da Schwefel ein elektrischer Isolator ist und daher durch die Trägermatrix kontaktiert werden muss. Hauptsächlich werden dazu verschiedene Kohlenstoffmaterialien untersucht.^[54] Die einfachsten sind gewöhnliche Aktivkohlen.^[55] Weitere Vertreter sind unter anderem geordnet-mesoporöse Kohlenstoffe wie CMK-3^[2] und CMK-5^[56], Kohlenstoffnanoröhren^[57], Graphen^[58,59], Kompositmaterialien aus mehreren Kohlenstoffkomponenten^[60] und weitere nanostrukturierte Kohlenstoffmaterialien.^[61,62]

Eine der ersten Arbeiten, die Kohlenstoffmatrices als Elektroden für Lithium-Schwefel-Zellen verwendet von *Wang et. al.* aus dem Jahr 2003 berichtet über Initialkapazitäten von bis zu 800 mA h g^{-1} und reversiblen Kapazitäten von 440 mA h g^{-1} und schlechte Zyklenstabilitäten der hergestellten Akkuzellen.^[55]

Mit geordnet-mesoporösen Kohlenstoffen konnten *Nazar et. al.* bereits 2008 hohe Initialkapazitäten von 1320 mA h g^{-1} erzielen und Akkuzellen über ca. 20 Zyklen mit Kapazitäten von ca. 850 mA h g^{-1} betreiben. Eine leichte Verbesserung konnte mit der postsynthetischen Funktionalisierung mit Polyethylenglykol (PEG) erreicht werden. Diese führte zu noch höheren Kapazitäten. Der Verlust von Schwefel als Aktivmaterial konnte jedoch nur geringfügig verbessert werden.^[2]

Ebenfalls aus der Arbeitsgruppe von *Nazar* stammt eine Untersuchung von mit verschiedenen Metalloxiden beschichteten CMK-3-Kohlenstoffen. Diese zeigen niedrigere Initialkapazitäten als der dort zum Vergleich herangezogenen CMK-3-Kohlen-

stoff, jedoch zeigen Vanadiumoxid (VO_x) und Siliciumoxid (SiO_x) einen positiven Einfluss auf die Zyklenstabilität. Dies wird auf die Unterdrückung der Bildung nicht-permeabler Schichten auf der Kathode durch die elektrochemische Reduktion der Polysulfide zurückgeführt.^[63] Darüber hinaus ist die Dotierung der Kohlenstoffmatrices, die als Träger für den Schwefel dienen mit Heteroatomen wie Sauerstoff^[64–66], Stickstoff^[9–11], Schwefel^[12,13] und Phosphor^[14–16] Gegenstand zahlreicher Untersuchungen.^[54] Durch die Dotierung kann die Polarität der Matrix beeinflusst werden. Polare Matrices sind besser in der Lage die Diffusion der ionischen Polysulfid-Intermediate zu hemmen und sie dadurch in räumlicher Nähe zur Kathode zu halten. Dies ist von entscheidender Wichtigkeit, um verschiedene Degradationsprozesse wie z.B. den Polysulfid-Shuttle-Mechanismus (s. Abb. 7) und die Passivierung der Anode zu unterdrücken.

So konnten in der genannten Arbeit von *Tao et. al.* reversible Kapazitäten von 930 mA h g^{-1} über 1000 Zyklen erreicht werden.^[65] Auch mit unporösen Kohlenstoffmatrices konnte durch *Xiong et. al.* gezeigt werden, dass hohe reversible Kapazitäten von 630 mA h g^{-1} über lange Zeiträume von 180 Zyklen möglich sind.^[66]

Die Wechselwirkung zwischen Kohlenstoff und Schwefel innerhalb der Kathode ist ebenfalls von kritischer Wichtigkeit, da der Schwefel nur über den Kohlenstoff elektrisch kontaktiert werden kann. Eine hohe Oberfläche des Kohlenstoffs ist wünschenswert, um einen Elektronentransport vom Schwefel zum Kohlenstoff oder umgekehrt gewährleisten zu können. Eine hohe Beladung mit Schwefel stellt zudem eine große Kapazität zur Verfügung, jedoch muss dieser in elektrischem Kontakt mit seiner Kohlenstoffmatrix stehen, da ein Elektronentransport sonst nicht stattfinden kann. Somit sind Bulk-Phasen von Schwefel in großen Makroporen nicht unbedingt nutzbar. Eine geeignete Porenstruktur für diese Anwendung zu finden und mögliche Synergieeffekte verschiedener Porenstrukturen in multi-modalen Systemen zu untersuchen ist ebenfalls ein Thema aktueller Forschungsarbeiten.^[67] Hier können z.B. Makroporen die Ionenbeweglichkeit innerhalb der Struktur verbessern, während Meso- oder Mikroporen eine hohe Oberfläche zur elektrischen Kontaktierung des Elektrodenmaterials aufweisen.

Die Verteilung des Schwefels innerhalb seiner Matrix kann in dem Prozessschritt beeinflusst werden, in dem der Schwefel und die Matrix zu einem Komposit vermischt werden. Rein mechanisch^[1] kann dies durch Vermengen, Vermahlen oder Schütteln geschehen. Die gängigste Methode ist aber die Schmelzimprägnierung, bei der der Schwefel verflüssigt wird und durch Kapillarkräfte in die Poren des Kohlenstoffs gezogen wird. Hierbei kann eine partielle Oxidation des Schwefels erfolgen, sofern nicht unter Sauerstoffausschluss gearbeitet wird.^[68] Speziellere Methoden stellen die Gasphasenabscheidung^[69], die Abscheidung aus einer Lösung^[70] oder durch chemische Reaktion^[71] dar. Diese sind zwar aufwendiger als die Schmelzimprägnierung,

dafür lassen sich einige Kohlenstoffe nur so in ausreichendem Maß mit Schwefel beladen.

2. Der Elektrolyt

Als leitendes Medium zwischen Kathode und Anode dient der Elektrolyt. Hier werden zahlreiche Formulierungen verwendet und untersucht. Einige Anforderungen an den Elektrolyten sind die Stabilität im gewünschten Spannungsfenster, eine gute elektrische Leitfähigkeit und die gute Benetzung der Elektroden. Diese Kriterien werden bereits von Lösungen eines Leitsalzes z.B. LiTFSI in einem organischen Lösungsmittel(-gemisch) erfüllt. Diese sind zudem leicht und schnell zugänglich, aber auch hochentzündlich und gute Lösungsmittel für Polysulfide.^[72]

Eine Übersicht verschiedener gängiger Flüssigelektrolytsysteme liefert die Arbeit von *Gao et al.*^[73]. Hier werden sowohl verschiedene Leitsalze, als auch Lösemittel untersucht. Neben solchen Flüssigelektrolyten werden auch ionische Flüssigkeiten^[74], die schlechte Lösungsmittel für Polysulfide darstellen, Polyelektrolyte^[75] und Feststoffelektrolyte^[76] verwendet. Diese sind in der Lage den Polysulfid-Shuttle-Mechanismus zu unterbinden, weisen jedoch eigene Nachteile auf. Vor allem bei den letztgenannten sind die niedrige Ionenleitfähigkeit und die schlechte Kontaktierung der Elektroden zu nennen.

3. Die Anode

Um die Degradation der Anode z.B. durch Dendritenbildung (s. Abb. 9) bei der Verwendung von metallischem Lithium^[77] zu unterbinden, wird auch an der Anode geforscht. Unter anderem werden so lithiierte poröse Kompositmaterialien^[78], nanostrukturierte Lithium-legierungen^[79,80] und kohlenstoffbasierte Systeme^[81] untersucht.

All diese Forschungsarbeiten befassen sich mit den Problemstellungen des Lithium-Schwefel-Zellsystems, welche eine großflächige Kommerzialisierung bis heute verhindern. Dabei sind vor allem die Elektrodenprozesse von großer Bedeutung. Diese sind folgend zusammenfassend aufgelistet:

1. Kathodenprozesse:

- Lösen von Polysulfiden im Elektrolyten (Polysulfid-Shuttle)
- Auswaschen des elementaren Schwefels
- Degradation der Elektrode durch wiederholte Expansion während des Entladevorgangs

$$(\rho[\text{LiS}_2]=1,66 \text{ mL g}^{-1}, \rho[\text{S}_8]=2,07 \text{ mL g}^{-1})^{[68]}$$

- Nebenreaktion von Polysulfiden und Kohlensäureestern^[73]

2. Anodenprozesse

- Passivierung der Lithium-Elektrode durch Reaktion mit Polysulfiden zu Li_2S_2 und Li_2S ^[68]
- Dendritenwachstum auf der Lithium-Elektrode^[82,83]
- Nebenreaktionen mit dem Elektrolyten durch hohe Reaktivität des Lithiums^[72,84]

Beim Polysulfidshuttle, der bei Verwendung organischer Lösemittel im Elektrolyten auftritt, werden die kurzkettigen Polysulfidanionen S_k^{2-} an der positiven Elektrode nicht direkt zu elementarem Schwefel umgesetzt, sondern es bilden sich zunächst langkettige Polysulfidanionen S_l^{2-} (mit $l > 4$). Durch die Anwesenheit mehrerer ionischer Ladungsträger im Elektrolyten ist es so möglich, dass diese langkettigen Polysulfide entlang des Konzentrationsgradienten und dem Gesamtionenstrom entgegen zurück zur negativen Elektrode fließen.^[85] Dort können sie wieder zu kurzkettigen Polysulfidanionen reduziert werden. Die Polysulfide transportieren so Ladungen von der negativen Elektrode zur positiven und verhindern somit die Nutzung dieser als elektrische Energie.^[86] Abbildung 7 stellt den Polysulfidshuttle-Mechanismus schematisch dar.

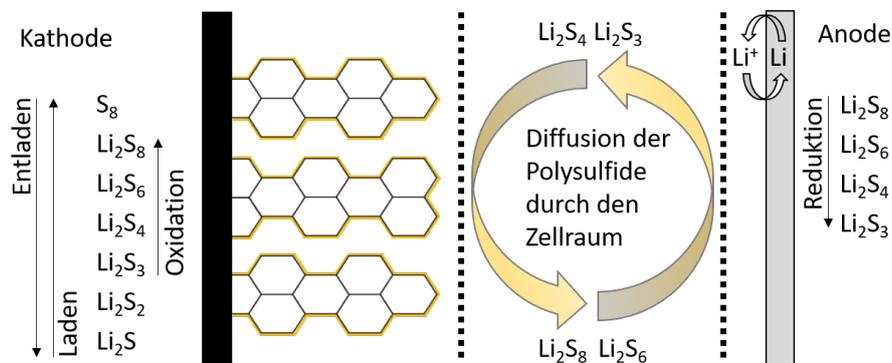


Abbildung 7: Schematische Darstellung des Polysulfidshuttle-Mechanismus

Der Dichteunterschied zwischen Cyclooctaschwefel und Li_2S führt während des Entladevorgangs zur Expansion des Aktivmaterials in der Kathode. Damit einher geht die Degradation der Kathode durch mechanischen Stress und resultiert in Rissbildung bis hin zum Ablösen des Aktivmaterials von der elektrischen Kontaktierung.^[68] Dadurch verliert die Zelle an Kapazität.

Darüber hinaus können Nebenreaktionen auftreten. In der Literatur wird eine Reaktion von Kohlensäureestern und Polysulfiden beschrieben.^[73] Diese führt zum Verlust von Aktivmaterial und verbraucht allmählich den Elektrolyten, wodurch der elektrische Widerstand der Zelle zunächst steigt, die Kapazität sinkt und es schlussendlich zum Ausfall der Zelle kommt.

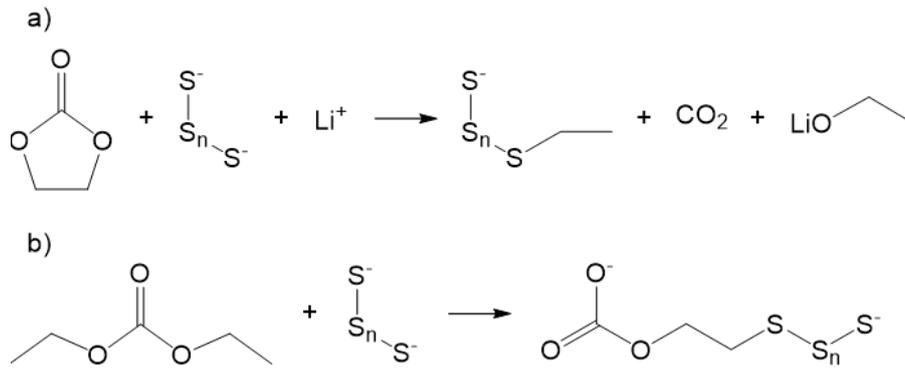


Abbildung 8: Mögliche Nebenreaktionen von Kohlensäureestern mit Polysulfiden [73]

Die Passivierung der Lithiumanode kann durch die Reaktion kurzketziger Polysulfidationen mit dem Lithium hervorgerufen werden. Dadurch bildet sich im Elektrolyten unlösliches Li_2S_2 und Li_2S als Passivierungsschicht auf der Lithiumelektrode. Durch diese Passivierung erhöht sich der Zellwiderstand. Bei vollständiger Passivierung kommt es darüber hinaus zum Ausfall der Zelle.^[53]

Die Dendritenbildung auf der Lithiumelektrode tritt auf, wenn Lithiumkationen wiederholt als Metall an der Anode abgeschieden und gelöst werden. Während des Ladevorgangs ist an mikroskopisch rauen Flächen die Stromdichte am größten, weshalb Ionen vorwiegend dort abgeschieden werden. Dadurch können wurzelartige Auswüchse auf der Anode entstehen (s. Abbildung 9), welche den Separator der Zelle durchdringen und damit zum Kurzschluss der Zelle führen können.^[87]

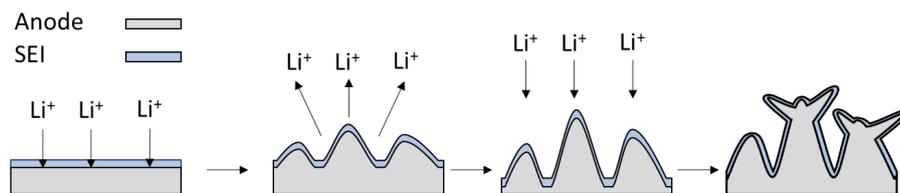


Abbildung 9: Schematische Darstellung der Dendritenbildung bei wiederholter Abscheidung von Lithium an der Anode

Neben der Reaktion mit Polysulfiden kann die Lithiumanode auch mit dem Elektrolyten reagieren und eine nicht-leitende SEI ausbilden. Diese ist morphologisch nicht stabil und kann durch die Expansion des Aktivmaterials während des Entladevorgangs aufbrechen. Teile der beschriebenen Dendriten können sich zudem ablösen. Kleine Lithiumpartikel können dann durch ihre hohe Reaktivität und Oberfläche mit weiterem Elektrolyten reagieren. Der Reaktionsmechanismus ist am Beispiel von Ethylencarbonat in Abbildung 10 dargestellt.^[88] Letztlich werden sowohl Anode als auch Elektrolyt allmählich verbraucht, wodurch der Ladungstransport innerhalb der Zelle unterbunden wird und

die Zelle ausfällt.^[72]

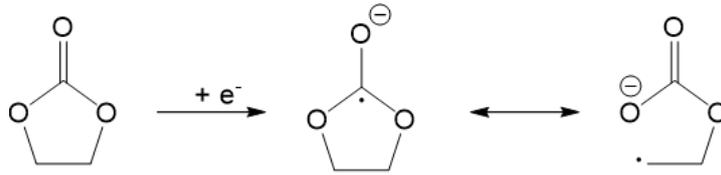


Abbildung 10: Reduktion von Ethylencarbonat durch Lithium
[88]

2.2.3 Weitere Forschungsarbeiten

Ein weiter Ansatz, der ebenfalls das Ziel verfolgt den Polysulfid-Shuttle zu unterbinden, ist die Verwendung von Zwischenschichten. Diese werden zwischen Kathode und Separator eingefügt und bestehen aus verschiedenen porösen Materialien wie z.B. Kohlenstoff-Nanofasern^[89], Kohlenstoffpapier^[90,91], Graphen^[92] oder Stoffgemischen^[93]. Auch die Beschichtung des Separators mit semipermeablen Polymeren wurde gezeigt.^[94] Dies soll die Polysulfid-Anionen ebenfalls an der Diffusion in den Anodenraum hindern.

Der Polysulfid-Shuttle-Mechanismus selbst ist weiterhin Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, weil er hauptsächlich für die Degradation des Akkusystems verantwortlich ist. Verschiedene Studien untersuchen den Mechanismus selbst, um ein Verständnis für die ablaufenden Prozesse zu entwickeln.^[53] Andere untersuchen Einflüsse auf den Polysulfid-Shuttle-Mechanismus semi-empirisch und entwickeln numerische Modelle für verschiedene Elektrodensysteme in Abhängigkeit der Schwefelkonzentration, der Elektrodenporosität, der Zellkapazität und der Wechselwirkung zwischen Elektrode und dem Elektrolyten.^[95]

Es sind über diese Studien hinaus zahlreiche Reviews erschienen^[49,68,72,96,97], die vertiefend den Stand der Forschung zusammenfassen und weitere Fragestellungen zum Thema beleuchten.

2.3 Größendimensionen der verschiedenen verwendeten Komponenten

Es ist Tabelle 37 in Kapitel 4.3 zu entnehmen, dass der CMK-3-100-Kohlenstoff die kleinsten Mesoporen aller hergestellten Materialien aufweist. Ihr Durchmesser beträgt 3,4 nm. In Tabelle 1 sind die verschiedenen Bestandteile des Elektrolyten einer Zelle und ihre jeweilige Größendimension dargestellt. Sie zeigt, dass die Poren ausreichend groß sind, um von Elektrolyt und darin enthaltenen Ionen passiert werden können. Dies ist eine Grundvoraussetzung für den Betrieb der Zelle, da nur so eine chemische Umsetzung des

Lithiums mit dem in den Poren befindlichen Schwefel möglich ist.

Tabelle 1: Hydrodynamische Radien der Einzelkomponenten
in DOL/DME ($c = 1 \text{ mol L}^{-1}$)

Komponente	hydrodyn. Radius [nm]
Li ⁺	1 ^[98,99]
TFSI ⁻	0,16 ^[98]
1,3-Dioxolan	0,24 ^[98]

Auch wenn die Zusammensetzung der Elektrolyte nicht exakt mit denen der in dieser Arbeit verwendeten Elektrolyte übereinstimmt, so lässt sich erkennen, dass sämtliche hydrodynamischen Radien deutlich kleiner sind als der Porenradius des Kohlenstoffs mit den kleinsten Poren. Es ist somit davon auszugehen, dass der Elektrolyt die Poren passieren kann.

3 Experimenteller Teil

3.1 Chemikalien

Verwendung	Stoffname	Erzeuger	Reinheit
Geordnet- mesoporöse Silikagele	Pluronic P-123	Sigma Aldrich	-
	Tetraethylorthosilikat	abcr	99 %
	n-Butanol	Stockmeier Chemie	-
	Salzsäure (37 %)	Stockmeier Chemie	-
Silikamonolithe	Polyethylenglykol (35.000)	Sigma Aldrich	
	Cetyltrimethylammoniumbromid	abcr	98 %
	Salpetersäure (65 %)	Stockmeier Chemie	-
	Ammoniumhydroxid (25 %)	Stockmeier Chemie	-
Kohlenstoffe	Saccharose	abcr	99 %
	Fruktose	abcr	99 %
	Harnstoff	Stockmeier Chemie	-
	Oxalsäure	Fluka	> 99 %
	Furfurylalkohol	abcr	98 %
	Natriumchloroacetat	abcr	98 %
	Kaliumhydroxid	Stockmeier Chemie	-
	Flusssäure (48 %)	Sigma Aldrich	-
	Polyethylenglykol (400)	abcr	-
	Ammoniumperoxodisulfat	abcr	98 %
Kohlenstoff- Schwefel- Komposite	Schwefel	Stockmeier Chemie	-
Elektrodenfilme	Carbon Super P	Alfa Aesar	> 99 %
	N-Methylpyrrolidon	Sigma Aldrich	99,8 %
	Polyvinylidendifluorid	Sigma Aldrich	
Elektrolyte	1,3-Dioxolan	Sigma Aldrich	99,8 %
	LiPF ₆ (1 M) in		
	Diethylcarbonat / Ethylmethylcarbonat (50 / 50)(v/v)	Sigma Aldrich	-
	LiTFSI	abcr	99 %
	LiNO ₃	abcr	99,98 %
Elektrode	Lithiumband	Alfa Aesar	99,9 %

3.2 Geräte

Pyknometrische Messungen mit Helium als Messgas und N₂-Physisorptionsexperimente wurden mit Hilfe einer **Autosorb 6** der Firma **Quantachrome Instruments** durchgeführt. Das Manifoldvolumen des verwendeten Geräts beträgt 31,3652 mL.

Zur Messung der Pulverröntgendiffraktogramme wurde ein **AXS D8 Advance** der Firma **Bruker** verwendet. Sämtliche Messungen wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 40 kV durchgeführt. Der Heizstrom betrug 40 mA.

Kleinwinkeldiffraktogramme wurden von 0,55° - 5° aufgenommen. Die Schrittweite betrug 0,0075°, die Zählzeit 3 s, Weitwinkeldiffraktogramme zwischen 20° und 80°. Die Schrittweite betrug 0,02°, die Zählzeit 3 s.

Die Wellenlänge der Kupfer K- α -Strahlung beträgt 0,154 nm.^[100]

Die FT-IR-Spektren wurden mit einem **Bruker Vertex 70** in einem KBr-Pressling aufgenommen.

Die thermogravimetrischen Analysen wurden mit einem **Toledo TGA/SDTA 851** der Firma **Mettler** durchgeführt. Die Heizrate ist der jeweiligen Messung zu entnehmen. Sämtliche Analysen wurden in synthetischer Luft durchgeführt.

Die Elementaranalyse wurde mit einem **vario MicroCube** der Firma **elementar** durchgeführt.

Zur Herstellung von Elektroden wurden Filme der hergestellten Kohlenstoff-Schwefel-Komposite mit einem Filmaufziehgerät **AB3400** der Firma **TQC** auf Aluminiumfolie aufgezogen. Eine genaue Erläuterung der Geräteparameter findet sich in Kapitel 3.7. Aus den hergestellten Filmen wurden die Elektroden mit Lochstempeln mit verschiedenen Durchmessern ausgestanzt.

Es wurden verschiedene Typen von Gehäusen verwendet. Zum einen wurden verschraubbare Gehäuse aus PTFE der Firma **Swagelok** mit Kontaktbolzen aus Edelstahl verwendet, zum anderen wurden CR2032 Knopfzellen gefertigt. Dazu wurde eine Presse **MSK-160E** der Firma **MTI Corp.** genutzt. Die Zellgehäuse wurden ebenfalls von der Firma **MTI Corp.** bezogen.

Die ersten Akkuzellen wurden in den PTFE-Zellen gefertigt. Hier kann nicht gewährleistet werden, dass diese Zellen absolut Gasdicht sind. Bei zu starker Verschraubung kann es zum Reißen einer Überwurfmutter kommen, wodurch die Akkuzelle unbrauchbar wird. Zudem ist die Zellfertigung schwierig, da kleine Bauteile präzise aufeinander gestapelt

werden müssen (vgl. Abb. 24). Zudem ist die Reinigung der PTFE-Zellen aufwendig. Der Wechsel zu größeren Knopfzellen vereinfacht die Zellfertigung und erlaubt es größere Elektroden zu nutzen, wodurch der relative Messfehler bei der Wägung der Elektroden geringer wird. Zudem entfällt die schwierige Reinigung der Zellen. Außerdem werden die Knopfzellen immer bei dem selben Druck gecrimpt, sodass ein Reißen verwendeter Teile nahezu ausgeschlossen werden kann.

Zum Laden der hergestellten Akkuzellen wurde ein selbstgebautes Ladegerät auf Basis eines **ME-RedLab mini LAB-1008** der Firma **Meilhaus Electronic** verwendet. Der Schaltplan befindet sich in Anhang B.1.

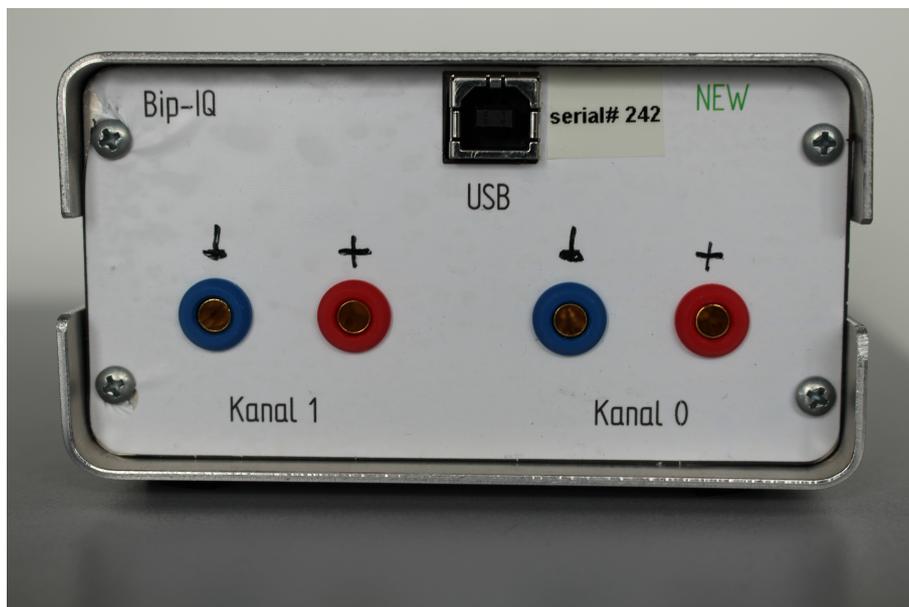


Abbildung 11: Front des verwendeten Ladegeräts; USB-Anschluss zur Verbindung mit einem Computer, Bananenstecker zur Verbindung mit den hergestellten Akkuzellen

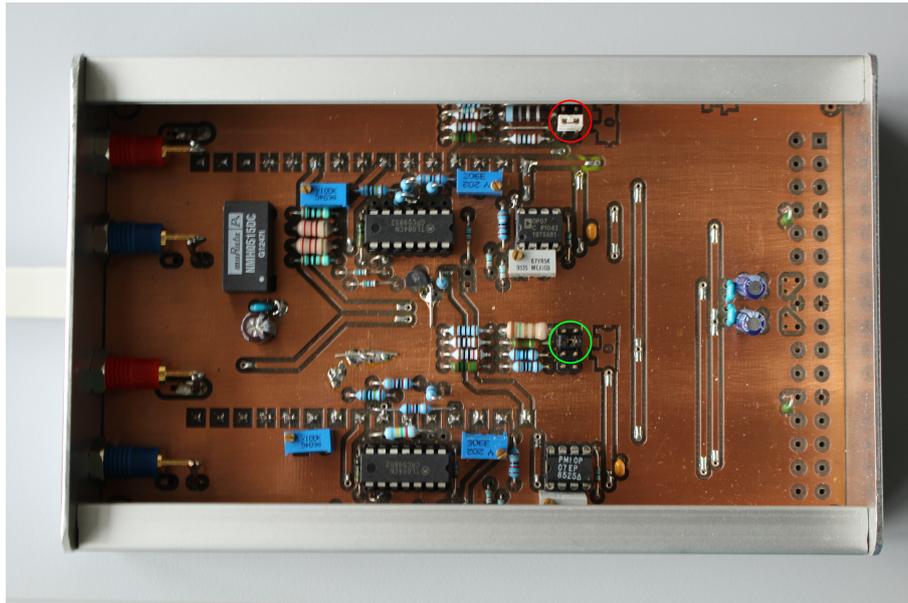


Abbildung 12: Geöffnetes Ladegerät, Roter Kreis: Steckbrücke zur Einstellung von Kanal1, Grüner Kreis: Steckbrücke zur Einstellung von Kanal0

Die Steuerungssoftware für dieses Ladegerät wurde mit **LabView2014** programmiert. Die vollständige Dokumentation dieser Software befindet sich in Anhang B.2.

3.3 Charakterisierungsmethoden

Die hergestellten Proben werden mittels verschiedener Methoden untersucht. Die Porosität der verschiedenen Kohlenstoffmatrices ist zentraler Punkt der in dieser Arbeit angestellten Untersuchungen. Hier kann die **N₂-Physisorption** genutzt werden. Neben der **Porengrößenverteilung** kann das **spezifische Porenvolumen** und die **spezifische Oberfläche** bestimmt werden.

Zudem kann mit bestimmten Vorkehrungen das Probenvolumen während dieser Messung bestimmt werden. Damit lässt sich mit Kenntnis der Einwaage die **Rohdichte** jeder (porösen) Probe bestimmen.^[101]

Diese Rohdichte unterscheidet sich von der Reindichte darin, dass sie das Volumen verschlossener und damit nicht zugänglicher Poren umfasst, während sich die Reindichte allein auf das Volumen des Festkörpers bezieht. Für die Reindichte gilt somit:

$$\rho_{rein} = \frac{m}{V_{Festkörper}}$$

Während für die Rohdichte folgender Zusammenhang besteht:

$$\rho_{roh} = \frac{m}{V_{Festkörper} + V_{blocked}}$$

mit

$V_{blocked}$: Blockiertes Porenvolumen

Die Rohdichte poröser Materialien ist zwangsläufig kleiner als ihre Reindichte. Der Quotient aus Rohdichte und Reindichte gibt die Porosität eines Materials an. Für unporöse Materialien sind Roh- und Reindichte gleich groß.

Darüber hinaus wurden die monolithischen Proben und die Polyglykolide mittels **Quecksilberintrusionsporosimetrie** untersucht. Hier können Poren mit einem Durchmesser von ca. 3,5 nm - 320 µm untersucht werden. Die Messgrenzen folgen aus den apparativen Limitierungen des Drucks. Dieser liegt bei dem verwendeten Gerät bei ca. $4130 \cdot 10^5$ Pa (60 000 Psi).

Mit Hilfe der **Pulver-Röntgendiffraktometrie** können diese Porenstrukturen auf ihre Ordnung untersucht werden. Hier können der **Netzebenenabstand** und mit Kenntnis der Porengröße unter Umständen die **Wandstärke** der hergestellten Materialien bestimmt werden.

Die **thermogravimetrische Analyse** dient der Aufklärung über die **chemische Zusammensetzung** der Komposite. Hier wird das Verhältnis aus Kohlenstoff und Schwefel bestimmt. Zudem kann der Restsilikagehalt bei strukturabgeformten Kohlenstoffen ermittelt werden.

Die **Elementaranalyse** wird zur **Quantifizierung des Schwefels im Separator** genutzt. Hiermit kann der Anteil des Schwefels bestimmt werden, der sich von der Kathode gelöst hat und somit dem Akkusystem nicht mehr als Aktivmaterial zur Verfügung steht.

Funktionalisierte und oxidierte Kohlenstoffe wurden mittels **FT-IR-Spektroskopie** untersucht, um **Oberflächenfunktionalisierungen** identifizieren zu können.

3.3.1 He-Pyknometrie: Beladung poröser Strukturen

Die Beladung poröser Strukturen kann annäherungsweise über Messungen des Porenvolumens V_p der Matrix vor und nach der Imprägnierung mittels N_2 -Physisorption ermittelt werden. Diese Bestimmung weist aber einige Mängel auf. So wird allein durch Zugabe einer nicht-porösen Komponente das spezifische Porenvolumen durch die Massenzunahme verringert. Ohne Kenntnis darüber, ob sich diese Gastspezies in den Poren einer Matrix befindet oder nicht, ist die Beladung nicht quantifizierbar, eine Abnahme des Porenvolumens kein Indikator für die Mischungsverhältnisse des Komposits.

Während der Messroutine der N_2 -Physisorption misst das verwendete Gerät (s. Kap. 3.2) auch das Volumen der Messzelle. Durch Bestimmung des Volumens der leeren Messzelle kann so das Probenvolumen während der Messroutine bestimmt werden.

Die im folgenden dargestellte, erweiterte Betrachtung erlaubt es durch Bestimmung des Porenvolumens einer Matrix, ihrer Dichte und denen, der Gastspezies und des Komposits theoretisch die Beladung, sowie die Verteilung der Gastspezies innerhalb und außerhalb der Poren der Matrix zu bestimmen.

Zur Herstellung von Kohlenstoff-Schwefel-Kompositen wird die Schmelzimprägnierung (genauere Erläuterung verschiedener Methoden s. Kapitel 3.4) verwendet. Prinzipiell ist bei der Herstellung von Kompositmaterialien eine Durchmischung wie in Abbildung 13 denkbar. Links ist in dieser Abbildung schematisch eine Pore dargestellt, die imprägniert werden soll. Rechts dagegen eine imprägnierte Probe. Die Pore dieser Probe weist ein imprägniertes Volumen $V(I)_{in}$ auf. Darüber hinaus treten zwei weitere Volumina auf. Zum einen $V(I)_{out}$, welches eine unvollständige Imprägnierung und damit einhergehende Ablagerung der Gastspezies auf der Oberfläche oder eine binäre Mischung der beiden Komponenten bedeutet und $V_{blocked}$, welches durch eine Pfropfenbildung der Gastspezies verstopfte Poren beschreibt.

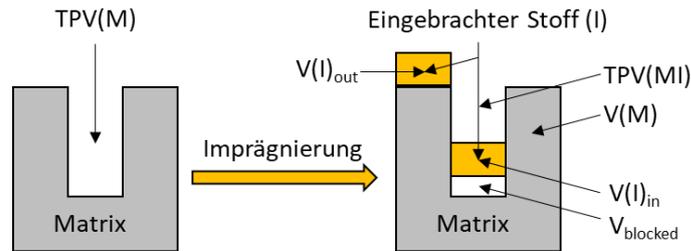


Abbildung 13: Gastspezies innerhalb und außerhalb der Poren einer porösen Matrix

mit

$TPV(M)$: Porenvolumen der Matrix

$TPV(MI)$: Porenvolumen des Matrix-Gastspezies-Komposits

$V(M)$: Volumen der Matrix

$V(I)_{in}$: Volumen der Gastspezies in Poren

$V(I)_{out}$: Volumen der Gastspezies außerhalb von Poren

Grenzfälle dieser Darstellung sind zum einen Gemenge: Zwei (poröse) Stoffe werden gemischt, ohne dass eines davon in die Poren des anderen gelangt.

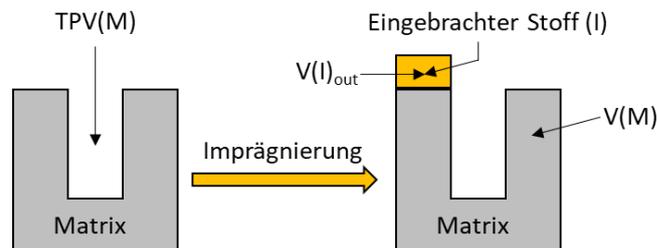


Abbildung 14: Gastspezies außerhalb der Poren einer porösen Matrix

Hier gilt:

$$V(I)_{in} = 0$$

$$V(I)_{out} = V(I)_{tot}$$

$$V_{blocked} = 0$$

mit

$V(I)_{tot}$: Gesamtvolumen der Gastspezies

Die Dichte lässt sich aus den Einwaagemassen und den Einzelvolumina der beiden Komponenten berechnen. Die mit der Pyknometrie gemessene Dichte ist theoretisch identisch.

$$\rho(MI) = \frac{m(M) + m(I)}{V(M) + V(I)}$$

Das spezifische Porenvolumen ändert sich durch den Imprägnierungsschritt nur durch die hinzugefügte Masse der Gastspezies:

$$TPV(MI) = \frac{TPV(M)}{m(M) + m(I)}$$

Ein anderer Grenzfall ist die vollständige Porenfüllung ohne Pfropfenbildung. Dieser stellt z.B. ausgekleidete Poren (Abb. 15 (b)) oder eine Porenfüllung einer Matrix dar, deren Poren beidseitig geöffnete Kanäle sind und nichtgefülltes Porenvolumen zugänglich bleibt (c).

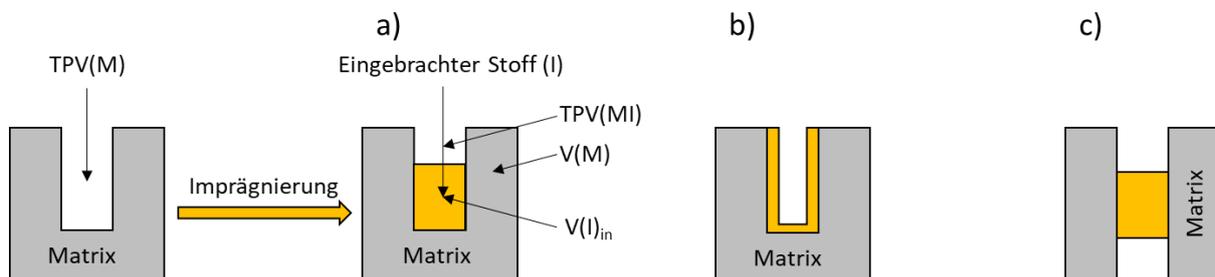


Abbildung 15: Gastspezies innerhalb der Poren einer porösen Matrix ohne blockiertes Porenvolumen

Hier gilt:

$$V(I)_{in} = V(I)_{tot}$$

$$V(I)_{out} = 0$$

$$V_{blocked} = 0$$

Die mittels Pyknometrie gemessene Dichte entspricht in diesem Fall der eines Gemenges aus beiden Komponenten.

Das spezifische Porenvolumen ändert sich durch die Imprägnierung wie folgt:

$$TPV(MI) = \frac{TPV(M) - V(I)_{tot}}{m(M) + m(I)}$$

Den letzten Grenzfall stellt die Verstopfung der Poren an deren Öffnung dar.

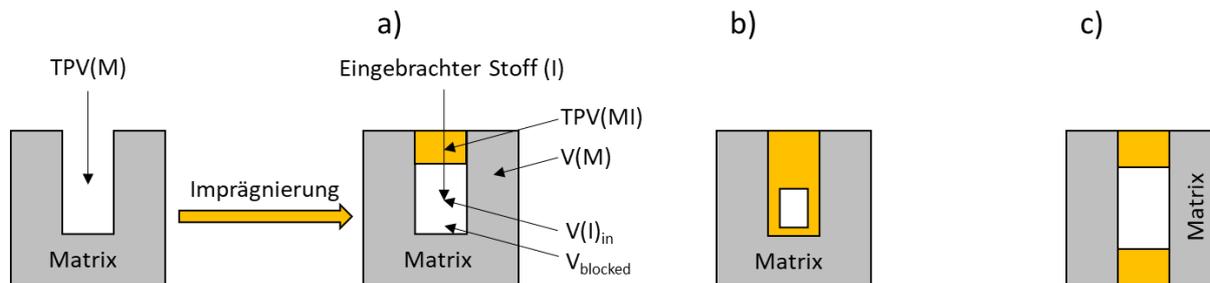


Abbildung 16: Gastspezies innerhalb der Poren einer porösen Matrix mit blockiertem Porenvolumen

Hier gilt:

$$V(I)_{in} = V(I)_{tot}$$

$$V(I)_{out} = 0$$

$$V_{blocked} = TPV(M) - V(I)_{tot}$$

Für ein solches Material müssen Roh- und Reindichte unterschieden werden. Die bereits beschriebene Dichte eines Gemenges (Reindichte) berücksichtigt das ausgeschlossene Volumen $V_{blocked}$ nicht.

Pyknometrisch ist die Reindichte aber nicht zugänglich. Hier tritt nur die Rohdichte auf, die sich wie folgt berechnen lässt:

$$\rho(MI) = \frac{m(M) + m(I)}{V(M) + V(I) + V_{blocked}}$$

Durch diese Betrachtung und der Annahme, dass sich die Dichten beider Stoffe während der Imprägnierung nicht verändern, ist es möglich sämtliche Volumina für beliebige Beladungen aus der Rohdichte des Kompositmaterials und den in der N_2 -Physisorption gemessenen Porenvolumina der Matrix und des Kompositmaterials zu berechnen:

Zunächst werden die absoluten Massen beider Komponenten $m(M)$ und $m(I)$ eines Kompositmaterials MI in der Sorptionsprobe berechnet:

$$m(M)_{abs} = \frac{m(M)}{m(M) + m(I)} \cdot m(MI)$$

und

$$m(I)_{abs} = \frac{m(I)}{m(M) + m(I)} \cdot m(MI)$$

Das Volumen des Komposits ist pyknometrisch zu messen. Anschließend wird das spezifische Volumen des Komposits pro Gramm der Matrix M berechnet.

$$V(MI)_{spez} = \frac{V(MI)}{m(M)}$$

Mit Kenntnis der Dichte und den Einwaagen beider Materialien kann das spezifische Volumen jeder Komponente pro Gramm Matrix berechnet werden.

$$V(M)_{spez} = \frac{\frac{m(M)_{abs}}{\rho(M)}}{m(M)_{abs}} = \frac{1}{\rho(M)}$$

und

$$V(I)_{spez} = \frac{\frac{m(I)_{abs}}{\rho(I)}}{m(M)_{abs}}$$

Aus diesen drei berechneten Volumina folgt das blockierte Porenvolumen $V_{blocked}$:

$$V_{blocked} = V(MI)_{spez} - V(M)_{spez} - V(I)_{spez} \quad (2)$$

Nach Messung des spezifischen Porenvolumens des Kompositmaterials wird dieses bezogen auf ein Gramm der Matrix berechnet:

$$TPV(MI)_{spez} = \frac{TPV(MI) \cdot m(MI)}{m(M)}$$

Das spezifische Porenvolumen der Matrix M ist aus der Messung der Physisorption direkt zugänglich:

$$TPV(M)_{spez} = \frac{TPV(M) \cdot m(M)}{m(M)} = TPV(M)$$

Dies erlaubt die Berechnung der Abnahme des Porenvolumens ΔV_P während der Imprägnierung nach Messung des spezifischen Porenvolumens $TPV(M)$ der Matrix.

$$\Delta V_P = TPV(M) - TPV(MI)_{spez}$$

Für das Volumen $V(I)_{in}$ gilt:

$$V(I)_{in} = TPV(M) - TPV(MI)_{spez} - V_{blocked} \quad (3)$$

Nach Kenntnis des Volumens der Gastspezies, welches sich in Poren befindet $V(I)_{in}$, kann nun das Volumen der Gastspezies außerhalb von Poren $V(I)_{out}$ berechnet werden:

$$V(I)_{out} = V(I)_{tot} - V(I)_{in} \quad (4)$$

Aus den nach 2, 3 und 4 berechneten Volumina können nun die Beladung B und die relative Verteilung der Gastspezies in- und außerhalb der Poren der Matrix berechnet werden. Für erstgenanntes gilt:

$$B = \frac{V(I)_{in}}{TPV(M)} \quad (5)$$

3.3.2 Elektrochemisches Zyklieren von Lithium-Schwefel-Zellen

Das Zyklieren der hergestellten Akkuzellen stellt wichtige Kenngrößen zur Verfügung. Zum einen kann dadurch die absolute Kapazität der jeweiligen Zelle gemessen und daraus die spezifische Kapazität berechnet werden. Zum anderen können die Zellen auf ihre Zyklenstabilität untersucht werden. Es wird in dieser Arbeit ein selbst entwickeltes Ladegerät basierend auf einem Mikrocontroller verwendet, welches sich durch eine Software über einen PC steuern lässt. Es wird folgendes Programm verwendet, sofern nicht anders angegeben: Die aufgebaute Zelle weist eine Spannung zwischen 2,2 und 3,4 V auf. Zunächst wird sie im Konstant-Strom-Modus (CC; engl. constant current) bis zu einer Spannung (Regelgröße) von 1,6 V (Regelschwelle) entladen. Anschließend wird die entladene Zelle im Konstant-Strom-Modus geladen bis eine Zellspannung von 2,5 V erreicht wird. Daraufhin wechselt die Ladeelektronik vom Konstant-Strom-Modus in den Konstant-Spannungs-Modus (CV; engl. constant voltage). Dieser zeichnet sich dadurch aus, dass der angelegte Ladestrom mit dem Erreichen der Ladeschlussspannung von 2,5 V um 10 % abgesenkt wird. Dadurch fällt die Spannung zunächst etwas ab und steigt dann wieder an, bis die Ladeschlussspannung wieder überschritten und der Ladestrom abgesenkt wird. Dieser Prozess wird wiederholt, bis der Ladestrom eine Schwelle von 20 % des eingestellten Ladestroms unterschreitet. Dann gilt die Zelle als vollständig geladen und kann im nächsten Schritt wieder entladen werden. Alle Parameter der Regelungselektronik sind in Tabelle 2 noch einmal zusammengestellt. Die Entladeschlussspannung von 1,6 V wird dabei gewählt um eine irreversible Reduktion des LiNO_3 in einem der Elektrolyte an der Kathode weitest gehend zu unterbinden.^[70] Um die Kapazitäten aller Kathoden miteinander vergleichen zu können, wurde diese Entladeschlussspannung für alle Zellen gewählt.

Tabelle 2: Lade- und Entladeprogramm während des Zyklisierens der hergestellten Akkuzellen

Ausgangspunkt Zellzustand	Zellspannung Anfang [V]	Prozess Laden / Entladen	Modus CC / CV	Strom [mA]	Regelgröße I / U	Regelschwelle [mA / V]
Aufgebaut	2,2 - 3,4	Entladen	CC	0,1	U	1,6
Entladen	1,6	Laden	CC	0,1	U	2,5
Vorgeladen	2,5	Laden	CV	0,1 - 0,02	I	0,02
Voll geladen	2,5	Entladen	CC	0,1	U	1,6

In der Literatur ist es üblich die spezifische Kapazität normiert auf die Masse des Aktivmaterials anzugeben. Alle in dieser Arbeit angegebenen spezifischen Kapazitäten sind daher auf die Masse des Schwefels in der jeweiligen Elektrode berechnet.

Aus Lade- und Entladestrom, sowie der Kapazität der Zelle kann die C-Rate berechnet werden. Dieser Wert entspricht der Anzahl vollständiger Lade- oder Entladevorgänge pro Stunde bei einem voreingestellten Strom. Sie kann wie folgt berechnet werden:

$$C - Rate = \frac{Stromstärke_{max}}{Kapazität} \quad (6)$$

Sie wird verwendet, da Zellen gleichen Typs und unterschiedlicher Größe mit unterschiedlichen Ladeströmen geladen werden müssen. Bei identischem Elektrodenaufbau zweier Zellen, weist eine größere Zelle eine größere Elektrodenoberfläche auf, wodurch bei gleichem Stromfluss die Stromdichte an dieser Oberfläche geringer ist und dieser langsamer geladen wird. Um nicht für jede Zelle eines Typs einen Ladestrom angeben zu müssen, gibt man die C-Rate an, mit welcher aus der Nennkapazität der Zelle der benötigte Ladestrom berechnet werden kann.

3.3.2.1 LabView-Software zum Zyklisieren der hergestellten Zellen

Die in dieser Arbeit verwendete Software steht in der Arbeitsgruppe zur Verfügung und wurde dort programmiert. Sie steuert die ebenfalls intern entwickelten Ladegeräte (vgl. Kap. 3.2) mit Hilfe eines Windows-Computers.

Durch Öffnen der Software zur Steuerung der Ladeelektronik gelangt man zu dem in Abbildung 17 gezeigten Steuerungsmodul. Bei erfolgter Initialisierung des Ladegerätes werden hier bereits der Spannungs- und Stromverlauf in den entsprechenden Fenstern dargestellt.



Abbildung 17: Hauptfenster zur Steuerung der Ladeelektronik

Die Software wird durch folgende Reiter gesteuert:

- Kanal1 - zeigt sämtliche Steuerungsoptionen für Kanal 1 an
- Kanal2 - zeigt sämtliche Steuerungsoptionen für Kanal 2 an
- Redlab Config - dient der Initialisierung der Hardware
- dev0 - Menü und Anzeige zur Auswahl des Ladegeräts („dev0“ - „dev3“)
(bis zu vier Ladegeräte können gleichzeitig gesteuert werden)

Unter den Reitern „Kanal1“ und „Kanal2“ finden sich folgende Anzeigen:

- Probe - Zeigt den eingestellten Probenamen
- Spannung - Zeigt die momentan gemessene Spannung
- Strom - Zeigt den momentan gemessenen Strom
- Kapazität aktuell - Zeigt die zuletzt gemessene Kapazität

Darunter befinden sich vier graphische Anzeigenfenster, die den Verlauf der Werte Spannung, Strom, Ladekapazität und Entladekapazität anzeigen.

Zudem gibt es vier Bedienfelder zur Steuerung der Software:

- Einstellungen - Öffnet das „Einstellungen“-Fenster
- Start - Startet das eingestellte Zyklisierungsprogramm
- Stopp - Beendet das Zyklisieren der Zellen
- Clear Plots - Leert die vier graphischen Anzeigenfenster (Spannung, Strom, Ladekapazität und Entladekapazität)

Durch Klick auf den „Einstellungen“-Button öffnet sich das Einstellungsfenster, welches in Abbildung 18 dargestellt ist. Hier können sämtliche Parameter eingestellt werden.

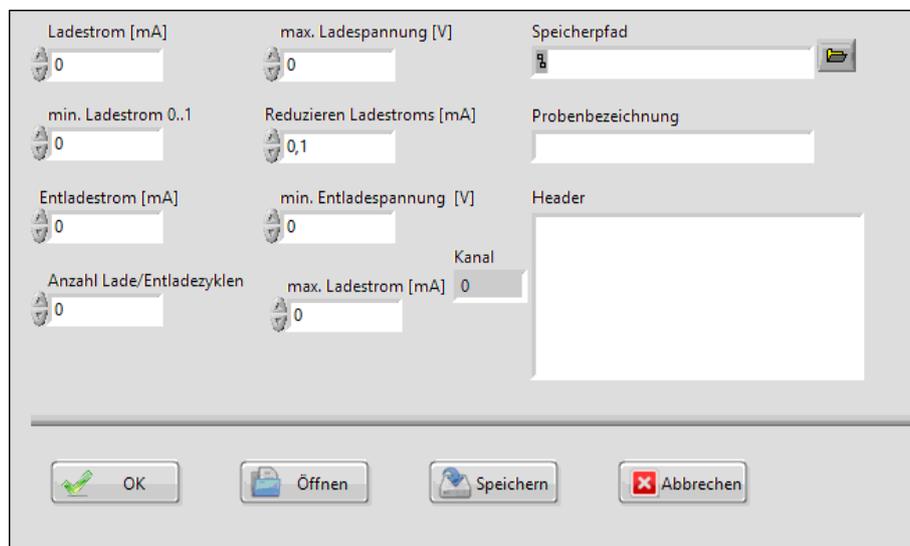


Abbildung 18: „Einstellungen“-Fenster zur Steuerung der Ladeelektronik

- Ladestrom [mA] - Stellt den gewünschten Ladestrom ein.
Werte von 0,1 - 100 mA
- min. Ladestrom 0...1 - Stellt den Ladeschlussstrom im CV-Modus als Dezimalbruch des eingestellten Ladestroms ein.
Werte von 0 - 1
- Entladestrom [mA] - Stellt den Entladestrom ein.
Werte von 0,1 - 100 mA
- Anzahl Lade/Entladezyklen - Stellt die Anzahl der Lade- und Entladezyklen ein.
Software startet und endet immer mit dem Entladen einer Zelle.

- max. Ladespannung [V] - Stellt die Ladeschlussspannung ein.
Werte von 0 - 5 V
- Reduzieren des Ladestroms [mA] - Stellt die Schrittgröße zur Absenkung des Ladestroms bei Erreichen der Ladeschlussspannung ein.
- min. Entladespannung [V] - Stellt die Entladeschlussspannung ein.
Werte von 0 - 5 V
- max. Ladestrom [mA] - Stellt die Position der Steckbrücke in der Hardware ein.
Werte: 0,1, 1, 10 oder 100 mA
Die Steckbrücke (s. Abb. 12) muss in der Hardware entsprechend gesteckt sein und der max. Ladestrom in der Datei „Redlab.config“ eingetragen werden.
- Kanal - Zeigt den ausgewählten Kanal an. Werte: 0 (Kanal 1) oder 1 (Kanal 2).
- Speicherpfad - Zeigt den ausgewählten Speicherpfad an. Dieser kann durch Klick auf das Ordner-Symbol geändert werden.
- Probenbezeichnung - Dient der Eingabe einer Probenbezeichnung. Der Name der Ausgabedatei entspricht dem hier eingetragenen Wert.
- Header - Erlaubt Kommentare, die zu Beginn der Ausgabedatei angezeigt werden.
- OK - Übernimmt die Einstellungen und schließt das Fenster.
- Speichern - Erlaubt das Speichern der eingegebenen Werte in einer Konfigurationsdatei, die sich durch „Öffnen“ aufrufen lässt.
- Öffnen - Öffnet eine gespeicherte Konfigurationsdatei.
- Abbruch - Schließt das Fenster ohne Speichern der Konfiguration.

3.3.2.2 Initialisierung eines Ladegerätes

Das Ladegerät wird über einen USB-Anschluss an einen PC angeschlossen.

Bei Verwendung von mehr als 2 Boards über einen USB-Hub, ist ein Hub mit externer Stromversorgung zu verwenden.

Die Software „InstaCal“ wird geöffnet. Das Hauptfenster der Software ist in Abb. 19 dargestellt.

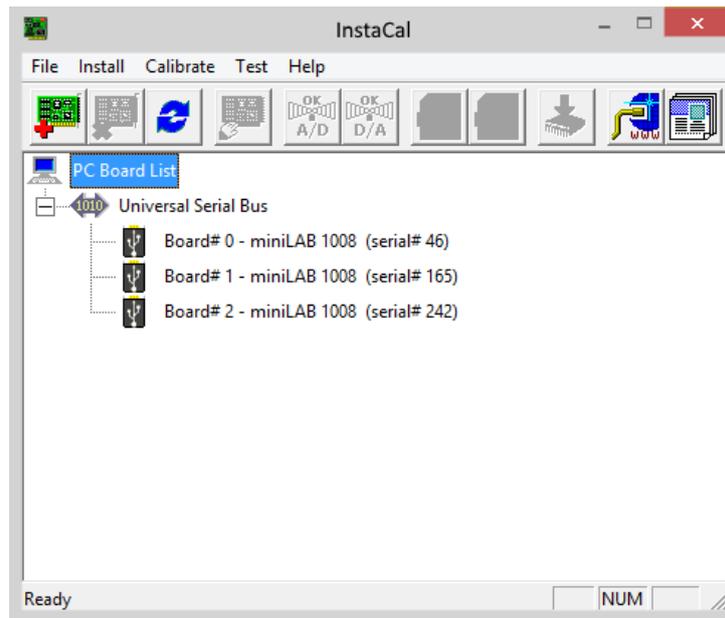


Abbildung 19: Software „InstaCal“ zur Initialisierung der Ladegeräte

Nach dem Öffnen der Software werden die angeschlossenen Ladegeräte automatisch erkannt. Die Board-ID (serial# xxx) wird in dem Menüfenster angezeigt. Die Anzeigereihenfolge der Geräte in diesem Menüfenster (Board# x) entspricht der Zuordnung „dev0“ - „dev3“ in der Lade- und Entladesoftware. Zur einfacheren Zuordnung befindet sich ein Aufkleber mit der Board-ID auf der Frontseite jedes Ladegerätes (serial# xxx).

Werden alle Ladegeräte in dem Menüfenster angezeigt, wird die Software geschlossen.

Werden diese nicht erkannt, wird die Anwendung erneut gestartet.

Es wird empfohlen, die Boards entsprechend der Reihenfolge ihrer Geräte-ID zu initialisieren, um Fehler bei der Zuordnung in der Lade- und Entladesoftware zu vermeiden. Dazu können einzelne Boards durch Klick auf „Delete Device“ entfernt und durch Neustart des Programms erneut initialisiert werden.

3.3.2.3 Bedienung der Lade- und Entladesoftware

Die Lade- Entladesoftware wird geöffnet.

Durch Klick auf „dev0“ wird die Initialisierung aller Ladegeräte geprüft.

(Bei erfolgreicher Initialisierung können hier alle angeschlossenen Geräte ausgewählt werden)

Anschließend wird das „Einstellungen“-Fenster geöffnet, die gewünschten Ladeparameter eingegeben und das Fenster durch Klick auf „OK“ geschlossen.

Die Messung kann nun gestartet oder weitere Einstellungen an den anderen Kanälen und Geräten vorgenommen werden. Durch Klick auf „Start“ wird die Messung gestartet. Dies muss für jeden Kanal jedes Gerätes durchgeführt werden.

Wird eine Zyklenzahl im „Einstellungen“-Fenster eingestellt, beendet sich die Messung an

diesem Kanal automatisch, sobald die eingestellte Zahl erreicht wurde. Die Anzeigefenster erlauben eine weitere Überwachung der Spannung.

Durch Klick auf „Stopp“ wird die Messung an allen Kanälen gestoppt.

3.4 Imprägnierungsmethoden

Als Imprägnierung werden die Arbeitsschritte der Adsorption eines Präkursors in der Strukturmatrix und die Trocknung des Gemisches verstanden. Es können mehrere Imprägnierungszyklen nacheinander durchgeführt werden um einen höheren Füllgrad der Poren zu erzielen. Da es während der Umsetzung des Präkursors zum Produkt zu Schrumpfungsprozessen kommen kann (z.B. durch Dichteunterschiede zwischen Präkursor und Produkt), ist dies jedoch nicht immer sinnvoll.

In dieser Arbeit werden zur Imprägnierung der porösen Materialien verschiedene Methoden angewendet. Eine Übersicht der verschiedenen Methoden ist in Abbildung 20 dargestellt.

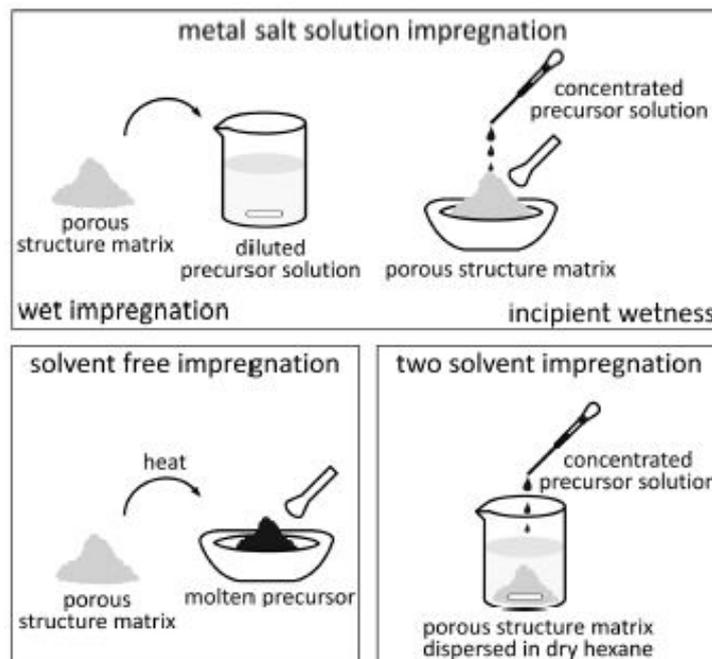


Abbildung 20: Verschiedene Methoden zur Imprägnierung poröser Materialien^[25]

Die *Schmelzprägnierung* (engl. *melt impregnation* od. *solvent free impregnation*) stellt die einfachste Imprägnierungsmethode dar. Hier wird der Präkursor geschmolzen und durch Kapillarkräfte in das Porensystem einer Matrix eingebracht. Diese Methode ist auf wenige Stoffe beschränkt, da bei vielen Strukturmatrices und Präkursoren bereits vor dem Schmelzen des Präkursors Zersetzungsprozesse einsetzen können.

Eine weitere Variante ist die Imprägnierung aus verdünnter Lösung (*engl. wet impregnation*). Hier wird zunächst eine verdünnte Lösung des Präkursors hergestellt und die zu imprägnierende Struktur darin dispergiert. Die Lösung dringt dabei in die Poren der Strukturmatrix. Anschließend wird die überschüssige Lösung abfiltriert. Der Präkursor in der Strukturmatrix wird daraufhin zum gewünschten Produkt umgesetzt.

Vorteile dieser Methode sind die Einfachheit und die homogene Verteilung des Präkursors. So benötigt man keine Kenntnis über das Porenvolumen seiner Matrix.

Nachteile dagegen liegen darin, dass sich ein geeignetes Lösemittel, das sowohl den Präkursor löst, als auch gut in die Poren der Strukturmatrix eindringen kann, gefunden werden muss. Dies gelingt gut, wenn Präkursor und Matrix ähnlich polar sind. Ist die Polarität von Präkursor und Matrix jedoch sehr unterschiedlich, lässt sich entweder erstgenannter im Lösemittel nur schlecht lösen oder dieses dringt nicht gut in die Poren der Matrix ein. Dies kann dazu führen, dass der Präkursor nicht in die Matrix eingebracht werden kann und stattdessen auf der äußeren Oberfläche der Matrix deponiert wird. Die Methode bietet somit keine Kontrolle über den Ort der Deposition.

Zur Vermeidung der Deposition des Präkursors außerhalb der Poren kann die *incipient wetness* Methode angewandt werden. Bei dieser wird eine gesättigte Präkursorlösung hergestellt, deren Volumen dem zu füllenden Porenvolumen der Strukturmatrix entspricht. Strukturmatrix und Präkursorlösung werden zusammen gegeben, wobei letztere durch Kapillarkräfte in die Poren der Strukturmatrix gelangt. Bei dieser Methode ist es notwendig das exakte Porenvolumen seiner Matrix zu kennen. Mit diesem lässt sich auch eine gewünschte Beladung einstellen, was ein Vorteil dieser Methode gegenüber der *wet impregnation* ist.

Bei der *two-solvent*-Methode werden zwei nicht-mischbare Flüssigkeiten verwendet. Die erste dient dazu den porösen Feststoff zu dispergieren, die zweite dazu den Präkursor zu lösen. Die gesättigte Präkursorlösung wird zur Suspension des porösen Feststoffs gegeben. Bei einem porösen Feststoff mit hoher Oberflächenpolarität (z.B. durch vorhandene Silanol-, Carbonyl-, Hydroxygruppen) wird der Feststoff in unpolare Dispersionsmittel gegeben, der Präkursor in polare. Durch die Wechselwirkung zwischen den polaren Gruppen des Feststoffs und dem polaren Lösungsmittel tritt letztgenanntes in die Poren und verdrängt das unpolare Dispersionsmittel.^[25]

3.5 Mechanismen der Porenfüllung

Imprägniert man ein poröses System, so kann ein Präkursor die Poren auf verschiedene Weisen füllen. Die N₂-Physisorption liefert Informationen darüber. In Abbildung 21 sind verschiedene Möglichkeiten der Porenfüllung dargestellt. Bei vollständiger Füllung der

Matrix sind die hergestellten Proben unabhängig des Füllmechanismus unporös und mit Hilfe der N_2 -Physisorption nicht voneinander zu unterscheiden.

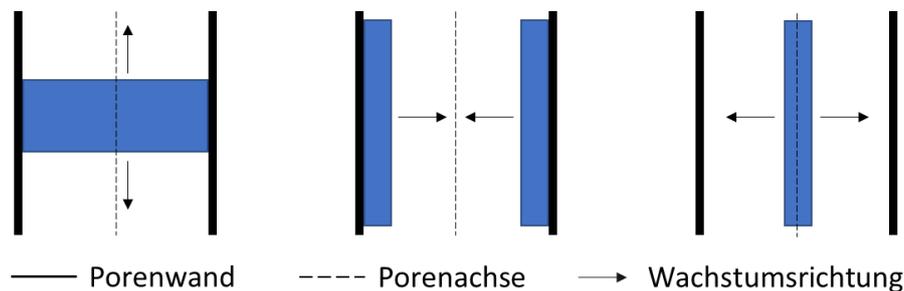


Abbildung 21: Verschiedene Mechanismen oder Porenfüllung; (links) Pfropfenbildung mit anschließender Beladung entlang der Porenachse; (Mitte) Auskleiden der Porenwand, Wachstum orthogonal zur Porenachse; (rechts) Füllen der Pore ohne Kontakt zur Porenwand, Wachstum orthogonal zur Porenachse

Im ersten Fall werden die Poren dem Durchmesser nach komplett ausgefüllt und der Präkursor füllt die Pore mit steigender Beladung entlang der Porenachse. Dies führt zu Kompositen, die bei unvollständiger Füllung noch das ungefüllte Porensystem der Matrix aufweisen.

Eine solche Befüllung kann daran erkannt werden, dass die Porengrößenverteilung von verwendeter und imprägnierter Matrix qualitativ identisch sind. Das Maximum der Porengrößenverteilung verschiebt sich dabei nicht zu kleineren Radien, nur das spezifische Porenvolumen nimmt ab.

Im zweiten Fall werden die Poren ausgekleidet. Dabei belegt der Präkursor die Wand der Matrix und füllt die Pore mit steigendem Imprägnierungsgrad orthogonal zur Porenachse. In diesem Fall können im Komposit zwei Porensysteme vorliegen. Zum einen ist es möglich, dass die Matrix nicht vollständig benetzt ist und damit das Porensystem der Matrix vorliegt. Zum anderen tritt ein kleinerer Porenradius auf, wenn die Schichten des Präkursors auf gegenüberliegenden Porenwänden nicht dick genug sind, um die Pore vollständig zu füllen. Dies kann in der Porengrößenverteilung der N_2 -Physisorption daran erkannt werden, dass das Maximum der Porengrößenverteilung gegenüber dem der verwendeten Matrix zu kleineren Porenradien verschoben ist oder Poren unterschiedlicher Größen vorliegen.

Eine dritte Möglichkeit besteht darin, dass sich der Präkursor ohne Kontakt zur Porenwand umsetzen lässt oder während der Umsetzung schrumpft. Auch hier können in einem Komposit mehrere Porensysteme vorliegen. Wie bereits beschrieben, kann das Porensystem der Matrix bei nicht ausreichender Beladung erkennbar bleiben, zum anderen können sich Zwischenräume zwischen Matrix und umgesetztem Präkursor befinden, welche in der

Porengrößenverteilung, zu kleineren Porenradien verschoben, identifiziert werden können. Die Pore wird mit steigendem Füllgrad orthogonal zur Porenachse befüllt.^[102]

3.6 Synthesen

3.6.1 Geordnet mesoporöse Systeme

3.6.1.1 2-D hexagonales Porensystem SBA-15

16,00 g (2,73 mmol) Triblock-Copolymer Pluronic P-123 werden vorgelegt und in 480 mL Wasser und 48 mL HCl (37 %) bei 35 °C über Nacht gelöst. Anschließend werden 34 mL (0,15 mol) Tetraethylorthosilikat (TEOS) hinzugegeben und das Gemisch für weitere 24 h gerührt. Die Suspension wird dann in Autoklaven überführt und bei 80 °C oder 140 °C für 24 h hydrothermal behandelt. Danach kann ein weißer Feststoff abgenutscht werden. Dieser wird mit viel Wasser und Ethanol gewaschen und bei 60 °C für sechs Stunden und 120 °C für sechs Stunden getrocknet. Zuletzt erfolgt die Kalzinierung im Luftstrom bei 550 °C nach einer Aufheizphase mit 2,5 °C min⁻¹ für 6 h im Rohröfen.^[103]

3.6.1.2 Synthese von CMK-3 mit Saccharose

Zur Imprägnierung der Silikamatrix mit Saccharose werden pro 1 g Silikamatrix 1,25 g Saccharose in 6 mL H₂SO₄ (3 %) gelöst. Anschließend wird das Silika portionsweise unter stetigem Rühren zugegeben. Die Suspension wird 30 min gerührt und anschließend für 15 min im Ultraschallbad homogenisiert. Daraufhin wird sie zunächst für 6 h bei 100 °C, dann für 6 h bei 160 °C getrocknet. Ein zweiter Imprägnierungsschritt wird mit der gemörserten Probe und 0,8 g Saccharose gelöst in 6 mL H₂SO₄ pro 1 g Silikamatrix analog durchgeführt. Die Verkohlung des Präkursors findet bei 900 °C für 4 h unter Stickstoffatmosphäre mit folgendem Temperaturprogramm statt.^[104]

Temperatur [°C]	Heizrate [°C min ⁻¹]	Dauer [h]
300	6	-
360	1	-
900	5	4

Zur Entfernung der Silikamatrix wird das Kompositmaterial auf zwei Bechergläser aufgeteilt und jeweils drei Mal mit 200 mL KOH (5 n) bei 80 °C geätzt, anschließend neutral gewaschen, abgenutscht und bei 60 °C und 120 °C für je 6 h getrocknet.

3.6.1.3 Synthese von CMK-5 aus Furfurylalkohol

Die Imprägnierung mit Furfurylalkohol (FFA) wird mittels *incipient wetness* Methode durchgeführt. Dazu wird das Porenvolumen der Matrix bestimmt. Dieses Porenvolumen wird zu 100 % mit einer Lösung aus FFA und Oxalsäure (OA) (6,3 mg OA pro 1 g FFA) gefüllt. Der Präkursor wird bei 90 °C polymerisiert und die Imprägnierung nach erneuter Bestimmung des Porenvolumens mit entsprechenden Mengen FFA und OA wiederholt. Anschließend erfolgt die Carbonisierung im Vakuum mit dem bereits genannten Temperaturprogramm.^[105]

Die Entfernung der Silikamatrix erfolgt erst nachdem die intratubulären Poren des Silika-Kohlenstoff-Komposits mit Schwefel befüllt werden. Da der Schwefel beim Ätzen mit KOH nicht in den Poren verbleibt, werden diese Proben mit Flusssäure geätzt. Dazu wird die Probe auf 2 Bechergläser verteilt und 3 Mal mit je 200 mL HF-Lsg. (12 %) bei Raumtemperatur für ca. 12 h behandelt. Nach dem letzten Ätzevorgang wird das Kohlenstoff-Schwefel-Komposit abgenutzt und bis zur pH-Neutralität mit H₂O und daraufhin mit Ethanol gewaschen. Die Trocknung erfolgt über 6 h im Trockenschrank bei 120 °C.

3.6.1.4 Synthese von N-modifizierten Kohlenstoffmaterialien mit Fruktose und Harnstoff

Zur Imprägnierung der Strukturmatrix wird ein Gemisch aus Fruktose und Harnstoff (60 : 40 wt%) verwendet und die Methode der Schmelzprägnierung angewandt. Das Gemisch hat eine Dichte von 1,6 mL g⁻¹^[106], woraus sich mit dem Porenvolumen nach Gleichung 7 ein gewünschter Imprägnierungsgrad einstellen lässt.

$$\frac{(m_{Fruct} + m_{Urea}) \cdot 1,6 \text{ mL g}^{-1}}{V_{Pore}} = x\% \quad (7)$$

Es werden Imprägnierungsgrade zwischen 70 % und 130 % eingestellt. Das Fruktose-Harnstoffgemisch wird gemahlen und anschließend mit Silica gemörsert. Durch Temperieren auf 120 °C für 2 h lässt sich das Präkursorengemisch schmelzen und anschließend bei 200 °C umsetzen. Die Carbonisierung erfolgt mit dem für Saccharose bereits vorgestellten Temperaturprogramm.^[106]

3.6.1.5 Postsynthetische Funktionalisierung mit Polyethylenglykol (PEG)

Die Funktionalisierung wird in zwei Schritten durchgeführt. Zunächst wird der Kohlenstoff (CMK-3) bzw. das Silika-Kohlenstoffkomposit (CMK-5@SBA-15) oberflächlich oxidiert. Dazu werden 1 g Kohlenstoff mit 10 g Ammoniumperoxodisulfat (NH₄)₂S₂O₈ in einen Rundkolben vorgelegt. Dazu gibt man 75 mL Schwefelsäure (c = 1,6 mol L⁻¹). Das Reak-

tionsgemisch wird für 60 min bei Raumtemperatur gerührt. Darauf werden Feststoff und Säure voneinander getrennt und der Feststoff in 250 mL Wasser dispergiert. Am nächsten Tag wird das Wasser entfernt und der Feststoff bei 120 °C getrocknet. In die oxidierte Kohlenstoffmatrix wird bei 155 °C unter Stickstoffatmosphäre mittels Schmelzimpregnierung Schwefel eingebracht. Dazu wird eine Porenbefüllung von 50 % eingestellt. Nachdem die Probe mit Schwefel imprägniert wurde, wird ihr Porenvolumen bestimmt. Pro 1 g Kohlenstoff-Schwefel-Komposit werden 5 mL einer wässrigen PEG-Lösung verwendet. Das Volumen des eingewogenen PEG entspricht 50 % des zuvor ermittelten Porenvolumens. Das Gemisch wird über Nacht bei 58 °C gerührt. Zur Entfernung von überschüssigem PEG wird der Feststoff von der Reaktionslösung getrennt, in 300 mL Wasser dispergiert und im Ultraschallbad für 20 min behandelt. Nach erneuter Entfernung des Wassers wird die Probe bei 60 °C für 12 h getrocknet.^[2]

3.6.2 Ungeordnete Systeme

3.6.2.1 Poröse Silikamonolithe

Die Mengenangaben beziehen sich auf eine Synthese von neun Monolithen in Bohrungen mit einem Durchmesser von 20 mm und einer Tiefe von 3 mm in einer Kunststoffplatte. 0,514 g (0,012 mol Monomereinheiten) Polyethylenglykol 35.000 werden in 5,0 mL Wasser gelöst und 0,211 mL HNO₃ (65 %) zugegeben und für einige Minuten gerührt. Anschließend werden 4,2 mL TEOS zugegeben und gerührt, bis die Lösung klar ist (ca. 10 min). Nun kann C_nTAB (n = 14, 16, 18 ; oder 1:1 Gemische) im Verhältnis CTAB/TEOS = 0,105 zugegeben werden. Dadurch werden die auftretenden Porengrößen beeinflusst. Es entstehen mit steigender Kettenlänge des Porogens kleinere Makro- und größere Mesoporen. Von dieser Lösung werden 0,96 mL in jede Bohrung gegeben, die Platte verschlossen und bei 40 °C für 72 h behandelt. Anschließend werden die Monolithe vorsichtig aus der Platte geklopft, in ein verschließbares Gefäß mit 1 molarer NH₄OH-Lsg. (56,1 mL 25 %ige NH₄OH + 750 g H₂O) gegeben, verschlossen und für 24 h bei 90 °C behandelt. Hiernach werden die Monolithe abfiltriert, gründlich gewaschen und für 24 h in etwa 500 mL Wasser gelagert. Die Trocknung erfolgt für 48 h bei 80 °C. Wie bereits die geordnet-porösen Materialien werden die Monolithe Ofen kalziniert.^[107]

In dieser Arbeit wurde lediglich das Porogen CTAB (n = 16) verwendet.

Durch Variation des Verhältnisses PEG/TEOS kann die Größe der Makroporen beeinflusst werden. Mit steigendem PEG-Anteil verringert sich die Porengröße der Makroporen, die oberflächlichen Mesoporen bleiben nahezu unverändert.^[107]

Weiteren Einfluss auf die Porengrößen der Makro- und Mesoporen kann durch Variation der Verhältnisse CTAB/TEOS oder CTAB/TEOS und PEG/TEOS genommen werden. Durch Erhöhung des CTAB/TEOS Verhältnisses werden bis zu einem Grenzwert größere

Makroporen erzeugt, übersteigt man diesen werden kleine Makroporen erzielt. Zudem können mit steigendem Verhältnis größere Mesoporen generiert werden. Durch gezieltes Einstellen des PEG/CTAB/TEOS Verhältnisses können Proben mit sehr hohen BET-Oberflächen und kleinen Makroporen synthetisiert werden.^[107]

3.6.2.2 Poröse Kohlenstoffmonolithe

Analog zu den geordnet-mesoporösen Strukturmatrices lassen sich die synthetisierten Silika-Monolithe imprägnieren. In dieser Arbeit wurden die Imprägnierungen sowohl mit Furfurylalkohol, als auch einem Gemisch aus Fruktose und Harnstoff durchgeführt. Bei letztgenannter führte die Schmelzimpregnierung jedoch nicht zu einer homogenen Verteilung des Präkursorengemisches im Monolithen, sodass auf die Methode der *wet impregnation* zurückgegriffen wurde.

Dazu wird 1 g des Gemisches aus Fruktose und Harnstoff (60:40 wt%) in 2 mL Wasser gelöst. Die Silikamonolithe werden in diese Lösung gegeben und für 24 h darin gelagert. Daraufhin werden sie bei 60 °C für 6 h getrocknet. Durch Erhitzen auf 200 °C für 12 h wird das Präkursorengemisch polymerisiert und im Anschluss daran wie die anderen Kohlenstoffe bei 900 °C karbonisiert. Die Silikamatrix wird durch Lagern der einzelnen Monolithe in KOH-Lösung (5n) für 24 h 60 °C entfernt. Nach 24 h wird die KOH-Lösung abgenutscht und jeder Monolith mit viel Wasser gewaschen. Der Ätzworgang wird 3 mal wiederholt.

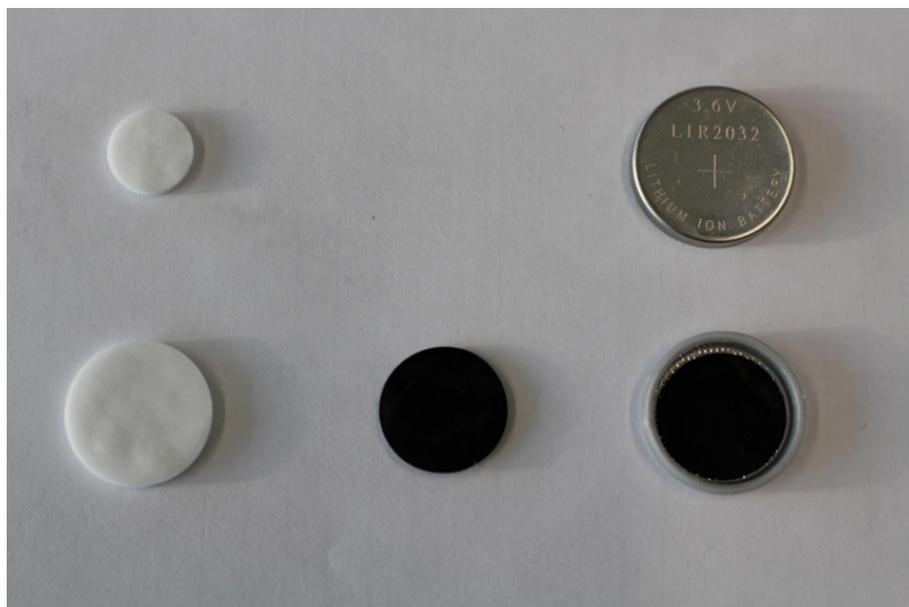


Abbildung 22: Hergestellte Silikamonolithe verschiedener Größen und daraus abgeformte Kohlenstoffmonolithe zur Verwendung in Knopfzellen

3.6.2.3 Ungeordnet poröse Kohlenstoffe aus Polyglykoliden

10,0 g Natriumchloroacetat werden gemörsert und für 3 h bei 180 °C in der festen Phase polymerisiert. Die Carbonisierung erfolgt bei folgendem Temperaturprogramm:

Temperatur [°C]	Heizrate [°C min ⁻¹]	Dauer [h]
300	10	-
360	1	-
900	5	4

Danach wird die Probe zur Entfernung des Natriumchlorids in 50 mL H₂O dispergiert und für 60 min bei 60 °C gerührt. Die wässrige Phase wird abgenutscht und das Produkt bei 60 °C für 2 h und 120 °C für 6 h getrocknet.^[108]

3.6.2.4 Aktivierung des Kohlenstoffs mit Kaliumhydroxid

Durch Aktivierung des Kohlenstoffs können Mikroporen in diesem erzeugt werden. Dazu werden 0,45 g Kohlenstoff mit der vierfachen Masse (1,8 g) KOH gemahlen und anschließend für 15 min bei 850 °C im Rohofen nach einer Aufheizphase mit einer Rampe von 5 °C min⁻¹ im Stickstoffstrom umgesetzt. Der erhaltene Kohlenstoff wird mit Wasser neutral gewaschen.

3.6.3 Herstellung von Kohlenstoff-Schwefel-Kompositmaterialien

Zur Herstellung der Kohlenstoff-Schwefel-Komposite wird ein Füllfaktor von 2,34 g mL⁻¹ verwendet. Dieser Füllfaktor folgt aus der Annahme der vollständigen Umsetzung von Schwefel zu Dilithiumsulfid:



Wird so 1 g Schwefel umgesetzt, entstehen 1,43 g Dilithiumsulfid. Das Volumen des Dilithiumsulfids kann mit seiner Dichte von 1,64 g mL⁻¹^[109] berechnet werden.

$$1,43 \text{ g} \cdot 1,64 \text{ mL g}^{-1} = 2,34 \text{ mL}$$

Pro eingesetztem Gramm Schwefel, werden folglich 2,34 mL Dilithiumsulfid erzeugt. Mit Kenntnis des Porenvolumens der Kohlenstoffmatrix V_P und deren Masse m_P können beliebige Füllgrade eingestellt werden. Die Berechnung der einzusetzenden Schwefelmasse erfolgt nach Gleichung (8).

$$\frac{m_P \cdot V_P}{\rho_S} \cdot a = m_S \quad (8)$$

Soll beispielsweise 1 g einer Kohlenstoffmatrix mit einem Porenvolumen von $1,59 \text{ mL g}^{-1}$ zu 50 % imprägniert werden, werden wie folgend berechnet 0,34 g Schwefel benötigt.

$$\frac{1 \text{ g} \cdot 1,59 \text{ mL g}^{-1}}{2,34 \text{ mL g}^{-1}} \cdot 50 \% = 0,34 \text{ g}$$

3.7 Elektrodenherstellung aus Kohlenstoff-Schwefel-Komposit-Filmen

Zur Herstellung von Elektroden müssen die pulverförmigen Proben zunächst mit einem Binder auf eine Trägerfolie gebracht werden. Letztgenannter besteht aus einer Lösung von Polyvinylidendifluorid (PVDF) in N-Methylpyrrolidon (NMP). Die Zusammensetzung ist in Tabelle 3 dargestellt. Als Trägerfolie dient für alle untersuchten Proben Aluminium-Folie. Auf diese werden die Kohlenstoffe-Schwefel-Komposite mit Hilfe des Binders aufgerakelt.

Tabelle 3: Zusammensetzung der Elektrodenfilme

Binder	Masse Kohlenstoff-Schwefel-Komposit [g]	Masse Carbon Black [g]	Konzentration NMP / PVDF [g mL ⁻¹]	Volumen PVDF / NMP [mL]
PVDF	0,410	0,045	1/30	3,0

Zunächst wird eine Lösung aus PVDF in NMP vorbereitet. Dazu wird 1 g PVDF in 30 mL NMP für 24 h bei 50°C gerührt. Nach dem vollständigen Lösen wird die Lösung auf 30°C abgekühlt. Währenddessen werden 0,410 g des Kohlenstoff-Schwefel-Komposits und 0,045 g des leitfähigen Aktivkohle-Additivs gründlich vermischt. Hat die Binderlösung die Zieltemperatur erreicht, kann sie zu diesem Gemisch gegeben werden. Dieses wird nun gründlich gerührt, wobei darauf zu achten ist, dass sich weder Blasen noch Klumpen bilden. Die so erhaltene Suspension sollte gerade fließfähig sein und kann nun in einen auf 60°C temperierten Kastenrakel mit einer Rakelstärke von $100 \mu\text{m}$ gegeben werden. Mit Hilfe des in Abschnitt 3.2 bereits erwähnten Filmaufziehgeräts wird der Kastenrakel mit den in Tabelle 4 dargestellten Parametern über eine auf 45°C temperierte Aluminiumfolie gefahren.

Tabelle 4: Parameter zum Aufziehen von Elektrodenfilmen

Temperatur Binderlösung [°C]	Temperatur Kastenrakel [°C]	Temperatur Folie / Rakelplatte [°C]	Vorschubgeschwindigkeit Rakel [cm s ⁻¹]	Rakelstärke [µm]
30	60	45	5	100

Die so aufgezogenen Filme werden anschließend für 30 min bei 60 °C und darauf folgend für 30 min bei 120 °C getrocknet. Mit Hilfe eines Lochstempels können daraus kreisrunde Elektroden mit Durchmessern von 3/8" und 1/2" ausgestanzt werden. Die kleineren sind passgenau für die im nächsten Abschnitt beschriebenen Swagelok-Gehäuse, die größeren für die beschriebenen Knopfzellen.

3.8 Aufbau von Lithium-Schwefel-Zellen

Zur Untersuchung der Lithium-Schwefel-Zellen wurden in dieser Arbeit zwei verschiedene Gehäusetypen verwendet.

Zum einen wurden handelsübliche Knopfzellen hergestellt. Dazu wird ein Edelstahlplättchen auf einen Federring in das untere Zellgehäuse gelegt. Darauf wird die kreisrund ausgestochene Lithium-Elektrode mit einem Durchmesser von 10 mm positioniert. Anschließend wird die Elektrode mit Elektrolyt befeuchtet, wobei etwa die Hälfte der Gesamtelektrolytmenge verwendet wird. Darauf wird die Separatorfolie (Celgard 2500) positioniert und erneut Elektrolyt appliziert. Darauf wird die Schwefel-Kohlenstoff-Elektrode gelegt. Das Oberteil des Gehäuses wird aufgelegt und mit einer hydraulischen Presse mit 13,0 Tonnen an das Unterteil gecrimpt. Der Zellaufbau ist in Abbildung 23 dargestellt.



Abbildung 23: Zellaufbau der als Knopfzellen ausgeführten Zellen

Der zweite Aufbau besteht aus einem rohrartigen PTFE-Gehäuse, welches an beiden Enden Außengewinde hat. In die Enden können jeweils Metallbolzen eingeführt und mit einem Konus- sowie einem Spreizring und einer Überwurfmutter befestigt werden. Diese Metallbolzen weisen Bohrungen auf, mit denen sie mit Hilfe von Bananensteckern

an die Ladeelektronik angeschlossen werden können. Der innere Aufbau gleicht dem zuvor beschriebenen. Ein Metallbolzen wird zwischen eine Überwurfmutter mit Spreiz- und Konusring gestellt. Die Kohlenstoff-Schwefel Elektrode wird auf diesen Metallbolzen gelegt, ein Teil des Elektrolyts wird aufgetragen. Darauf wird der Separator positioniert und mit Elektrolyt befeuchtet. Anschließend wird die Lithium-Elektrode aufgelegt. Eine durchgängig leitende Kontaktierung wird durch einen kleinen Teller und eine Feder gewährleistet, die als letztes auf die Lithium-Elektrode positioniert werden. Nun wird das PTFE-Gehäuse, an dem der zweite Metallbolzen bereits angeschraubt ist, über den Zellaufbau gestülpt. Der nun unten stehende Metallbolzen kann durch anheben der Überwurfmutter an das Gehäuse geschraubt werden, womit der Bau der Zelle abgeschlossen ist. Abbildung 24 zeigt den Zellaufbau mit Swagelok-Verbindung.

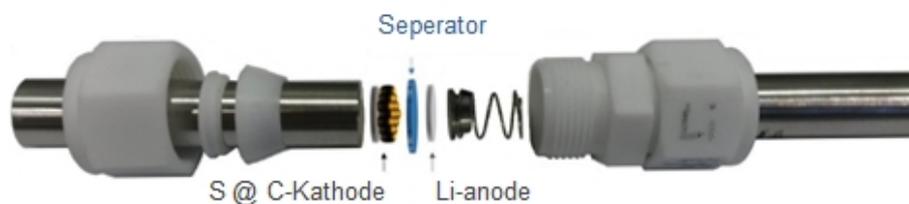


Abbildung 24: Zellaufbau der mit PTFE-Gehäuse ausgeführten Zellen

4 Ergebnisse und Diskussion

Die hergestellten Kohlenstoffe dienen als elektrisch leitfähige Matrix für Schwefel in Lithium-Schwefel Zellen. Im folgenden wird in Kapitel 4.1 eine Untersuchung verschiedener Elektrolyte angestellt, um diese auf ihre Eignung in diesen Akkuzellen zu prüfen. Dabei werden sowohl literaturbekannte Elektrolyte mit dem Leitsalz LiTFSI und dem Lösemittel 1,3-Dioxolan (Elektrolyt 1 u. 2), als auch ein kommerziell verfügbarer Elektrolyt, der aus dem Leitsalz LiPF₆ gelöst in einem Gemisch aus Dimethylcarbonat und Ethylencarbonat besteht (Elektrolyt 3), verwendet. Elektrolyt 1 und 2 unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung lediglich durch Zugabe von LiNO₃ zu Elektrolyt 2. Dieses Additiv wird in der Literatur^[70,110] im Zusammenhang mit einer Passivierung der Lithium-Elektrode durch die Reaktion mit Sulfiden diskutiert und ist in der Lage diese Passivierung zu unterbinden und somit höhere Zyklenstabilitäten und Kapazitäten zu ermöglichen. Darüber hinaus wurde auch ein Feststoffelektrolyt untersucht (Elektrolyt 4). Feststoffelektrolyte weisen einige Unterschiede zu Elektrolyten aus organischen Lösemitteln auf, welche für das betrachtete System wünschenswert sind. So ist die Diffusion von Polysulfiden durch einen Feststoffelektrolyt deutlich gehemmt, sodass der Polysulfid-Shuttle hier nicht zu erwarten ist. Die deutlich kleineren Lithium-Kationen sollten in einem solchen Elektrolyten eine ausreichende Mobilität aufweisen.

Nachdem ein geeigneter Elektrolyt gefunden wurde, werden in Kapitel 4.3 die verschiedenen porösen Kohlenstoffe untersucht, um einen Einfluss der Porengeometrie auf die Kapazität und Stabilität der hergestellten Zellen zu untersuchen.

In Kapitel 4.4.2 wird gezeigt, wie mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie bestimmt werden kann, ob sich der Schwefel innerhalb oder außerhalb der Poren befindet. Dazu wird ein System betrachtet, in dem sich der Schwefel nicht in den Poren befindet und untersucht, wie sich die Diffraktion im Kleinwinkel- und Weitwinkelbereich durch den zugegebenen Schwefel verändert. Die Kleinwinkel-Röntgendiffraktogramme eignen sich zur Untersuchung der geordneten Porenstrukturen der CMK-3- und CMK-5-Kohlenstoffe. Durch Beimischen von Schwefel wird erwartet, dass die Intensität der bei geordneten Porenstrukturen auftretenden Reflexe mit steigendem Schwefelgehalt abnimmt. Durch den Vergleich dieser Proben mit solchen, in denen der Schwefel eingeschmolzen wurde, lässt sich erkennen, ob der Schwefel während des Einschmelzens bereits sublimiert oder auch nach der thermischen Behandlung in der Probe verbleibt. Anschließend kann im Weitwinkel-Diffraktogramm erkannt werden, ob der Schwefel an der Kohlenstoffoberfläche kristallisiert. Sollten Reflexe von kristallinem Schwefel zu erkennen sein, kann nach Scherrer-Methode die Kristallgröße bestimmt werden. Ist diese bedeutend größer als der mittlere Porendurchmesser des Kohlenstoffs, ist es wahrscheinlich, dass sich der Schwefel außerhalb der Poren befindet.

4.1 Verwendung verschiedener Elektrolyte

Zur Untersuchung des Einflusses des Elektrolyts, wurden Zellen auf der Basis von CMK-3-Kohlenstoffen hergestellt, die aus einer SBA-15-Silikamatrix gecastet wurden, die bei einer hydrothermalen Behandlungstemperatur von 140 °C synthetisiert wurde. Hierbei wurden vier verschiedene Elektrolyte verwendet. Deren Zusammensetzung ist in Tabelle 5 dargestellt. Sämtliche Zellen wurden über mehrere Zyklen ge- und entladen. Der maximale Lade- und Entladestrom wurde konstant bei $0,1 \text{ mA h g}^{-1}$ gewählt. Die berechneten C-Raten sind in den Kenndaten jeder Elektrode angegeben.

Zur Bewertung der Elektrolyte wurden die Spannungsverläufe während des Zyklisierens der Zellen (Abb. 25 - 28) herangezogen. Exemplarisch werden für jeden Elektrolyt die Spannungsverläufe zweier Zellen dargestellt. Da in dieser Arbeit der Einfluss Porenstruktur der Kohlenstoffmatrix auf den Polysulfid-Shuttle untersucht wird, ist es notwendig, dass der Polysulfid-Shuttle bei dem verwendeten Elektrolyten auftritt. Die Wahl fällt daher auf lösungsmittelbasierte Elektrolyte. Die Verwendung eines Feststoffelektrolyten sollte als Referenz dienen.

Elektrolyt 2 konnte als geeigneter Elektrolyt zur Verwendung in Lithium-Schwefel-Akkumulatoren identifiziert werden. Der Spannungsverlauf der mit diesen präparierten Zellen zeigt als einziger die für Zellen dieser Art typischen Zwischenstufen 1-5 (s. Abb. 26).

Die Zellen, die ohne LiNO_3 betrieben wurden (Abb. 25), zeigen eine schlechtere Adressierbarkeit des Schwefels. Dies ist an den fehlenden Stufen 3 und 4 zu erkennen, welche darauf hindeuten, dass nur wenig Schwefel umgesetzt wird. Die Zellen können dennoch mit einer verminderten Kapazität betrieben werden. Elektrolyt 3 und 4 sind dagegen völlig ungeeignet. Im Spannungsverlauf von Elektrolyt 3 ist zu erkennen, dass die vorgegebene Ladeschlussspannung bei jedem Zyklus überschritten wird. Dies liegt an der insgesamt sehr niedrigen Kapazität der Akkuzellen (man beachte die Einheiten der Zeitachsen aller Graphen) und der dafür nicht ausgelegten Regelelektronik, die hier zu langsam agiert. Dies ist bei Verwendung von Elektrolyt 4 ebenfalls zu erkennen. Bei dem hier verwendeten Feststoffelektrolyten kann auch dessen niedrige Leitfähigkeit zur schlechten Leistung der Zelle beigetragen haben.

Die theoretische Kapazität und die daraus folgenden für das Zyklisieren der Zellen mit Elektrolyt 1 verwendeten Ladeparameter sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Zudem ist die höchste gemessene Kapazität innerhalb der ersten fünf Zyklen angegeben.

Tabelle 5: Zusammensetzung der verwendeten Elektrolyte

	Komponente 1	Komponente 2	Leitsalz	Additiv
Elektrolyt 1	1,3-Dioxolan	-	LiTFSI 1M	-
Elektrolyt 2	1,3-Dioxolan	-	LiTFSI 1M	LiNO ₃ 0,5M
Elektrolyt 3	Dimethylcarbonat 50 % (vol.)	Ethylencarbonat 50% (vol.)	LiPF ₆ 1M	- -
Elektrolyt 4 (Feststoff)	PVDF-HFP 30 % (w.)	EMIMTF 60 % (w.)	LiTF 0,3M	TEOS 10 % (w.)

Tabelle 6: Kenndaten der mit Elektrolyt 1 verwendeten Elektroden und Ladeparameter während des Zyklisierens

Elektrode	Masse Elektrode [mg]	Masse Schwefel [mg]	Kapazität (theoretisch) [mA h]	Kapazität (maximal) [mA h]	Masse Elektrolyt [mg]	C-Rate [h ⁻¹]
Elektrolyt 1 - 1	3,6	0,4	0,68	0,098	34	0,15
Elektrolyt 1 - 2	4,1	0,6	1,05	0,064	33	0,095

Die Spannungsverläufe der ersten Zyklen der CMK-3-Kohlenstoff-basierten und mit Elektrolyt 1 betriebenen Akkuzellen zeigen, dass sich die Zellen im Spannungsfenster von 1,5 bis 2,5 V zyklisieren lassen. Bei beiden untersuchten Zellen tritt während des Konstant-Strom-Ladens ein Einbruch der Spannung auf (roter Kreis). Dieser wird für alle Zyklen beobachtet und deutet auf den Polysulfid-Shuttle-Mechanismus hin. Durch den Ladungs-transport der Polysulfide fließt so ein Shuttle-Strom, der zu einem Abfall der Zellspannung führt.^[48] Im Konstant-Strom-Modus treten bei beiden Akkuzellen keine weiteren Spannungseinbrüche auf. Während des Entladeprozesses sind insgesamt drei der fünf Stufen zu erkennen. Der Übergang zwischen Stufe 2 und 3 und der zwischen Stufe 4 und 5 sind dagegen nicht erkennbar. Dies zeigt, dass nur geringe Mengen der entsprechenden Intermediate gebildet werden und deutet somit auf eine geringe Menge adressierten Aktivmaterials hin. Geht man von einer vollständigen Umsetzung von S₈ zu S²⁻ aus, und berechnet die Masse des umgesetzten Schwefels der zur gemessenen Kapazität führt, so ergibt sich nach Gleichung (1) eine Masse von 0,058 g für Elektrode 1 und eine Masse von 0,037 g für Elektrode 2. Dies entspricht jeweils einem tatsächlich aktiven Masseanteil von ca. 14,5 % bzw. 6,1 %. Dies zeigt, dass lediglich ein kleiner Anteil des Schwefels, der sich in den Elektroden befindet überhaupt einen Beitrag zur Kapazität leistet, wohingegen der Großteil des Schwefels nicht umgesetzt wird.

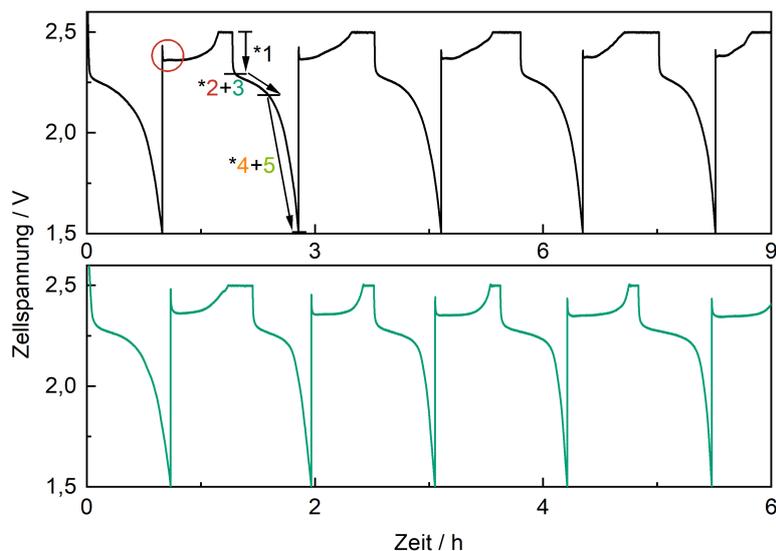


Abbildung 25: Spannungsverläufe während der ersten Lade- und Entladezyklen der mit Elektrolyt 1 betriebenen auf CMK-3-140 basierenden Akkuzellen. Zelle 1 (schwarz), Zelle 2 (grün)

Dem Elektrolyten wurde LiNO_3 als Additiv zugesetzt. Die Messparameter (Tab. 7) sind sonst vergleichbar mit denen, die für die Zellen, die ohne Elektrolytadditiv genutzt wurden. Theoretische Kapazität und die daraus folgende C-Raten liegen zwischen den beiden zuvor getesteten Zellen.

Tabelle 7: Kenndaten der mit Elektrolyt 2 verwendeten Elektroden und Ladeparameter während des Zyklisierens

Elektrode	Masse Elektrode [mg]	Masse Schwefel [mg]	Kapazität (theoretisch) [mA h]	Kapazität (maximal) [mA h]	Masse Elektrolyt [mg]	C-Rate [h^{-1}]
Elektrolyt 2 - 1	3,8	0,5	0,82	0,623	32	0,12
Elektrolyt 2 - 2	3,8	0,5	0,82	0,488	32	0,12

Der Einfluss des Additivs ist deutlich zu erkennen, wenn man die Spannungskurven der Zellen mit sonst identischem Elektrolyten vergleicht. Wie bereits erläutert, treten in den Spannungsverläufen ohne LiNO_3 nur drei Stufen auf. Dagegen sind in den Spannungsverläufen beider Zellen, deren Elektrolyt LiNO_3 enthält, während des Entladevorgangs alle zu erwartenden Stufen zu erkennen. Dies deutet auf eine gute Adressierung des Schwefels hin und schlägt sich auch in deutlich höheren Lade- und Entladezeiten bei vergleichbarer Schwefelmasse und gleichem Lade- und Entladestrom nieder. Das Additiv verhindert

aber den Polysulfid-Shuttle während des Ladens im Konstant-Strom-Modus nicht, denn die Spannungseinbrüche während dieser Phase sind weiterhin zu beobachten. Zudem weist Zelle 2 auch Spannungseinbrüche während des Ladens im Konstant-Spannungs-Modus auf.

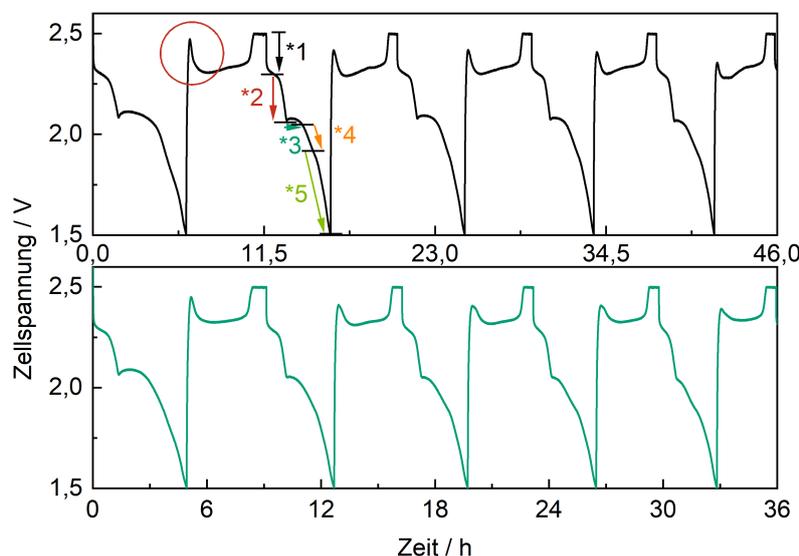


Abbildung 26: Spannungsverläufe während der ersten Lade- und Entladezyklen der mit Elektrolyt 2 betriebenen auf CMK-3-140 basierenden Akkuzellen. Zelle 1 (schwarz), Zelle 2 (grün)

Betrachtet man wieder die Verhältnisse von theoretischer und maximal gemessener Kapazität, so erkennt man, dass hier ein deutlich höherer Anteil des Schwefels einen Beitrag zu letztgenannter leistet. Für Zelle 1 wird hier ein aktiver Teil von 37,9 % berechnet, für Zelle 2 einer von 29,7 %. Damit ist der Anteil des aktiven Schwefels deutlich höher als bei Verwendung von Elektrolyt 1.

Im folgenden wird der Einfluss eines kommerziell verfügbaren Elektrolyten betrachtet. Die hier verwendeten Elektroden weisen eine höhere Masse auf, weshalb die theoretische Kapazität höher und daraus folgend die C-Rate bei konstantem Lade- und Entladestrom geringer ist als in den zum Vergleich herangezogenen Zellen (s. Tab. 8). Dies könnte einen negativen Einfluss auf den Ladevorgang haben, da der Ladestrom nicht ausreichen könnte um den Polysulfid-Shuttle zu überwinden. Die Messdaten zeigen diesen Effekt aber nicht.

Tabelle 8: Kenndaten der mit Elektrolyt 3 verwendeten Elektroden und Ladeparameter während des Zyklisierens

Elektrode	Masse Elektrode [mg]	Masse Schwefel [mg]	Kapazität (theoretisch) [mA h]	Kapazität (maximal) [mA h]	Masse Elektrolyt [mA]	C-Rate [h ⁻¹]
Elektrolyt 3 - 1	5,5	1,2	2,01	$3,4 \cdot 10^{-5}$	60	0,05
Elektrolyt 3 - 2	5,2	1,2	2,07	$8,5 \cdot 10^{-5}$	61	0,05

Die höheren theoretischen Kapazitäten lassen längere Lade- und Entladezeiten vermuten, jedoch zeigen die Zellen sehr kurze Ladezyklen von wenigen Sekunden pro Zyklus. Dies spricht dafür, dass der Elektrolyt nicht in der Lage ist, den Schwefel überhaupt zu kontaktieren oder die Lithiumelektrode sehr schnell durch die Lösemittel des Elektrolyten passiviert wird. Es sind keine Stufen in den Spannungsverläufen zu erkennen. Die voreingestellte Ladeschlussspannung wird in jedem Zyklus überschritten, was auf einen hohen Zellwiderstand schließen lässt. Dadurch wird bei Anlegen des voreingestellten Ladestroms die Spannung so schnell erhöht, dass die Regelelektronik nicht in der Lage ist, den Strom schnell genug abzusenken. In der Literatur^[111] wird die bereits in Abschnitt 2.2.2 dargestellte Nebenreaktion von Lithium mit Dimethylcarbonat und Ethylencarbonat beschrieben, die zur Zerstörung der Elektrode führt. Beide Zellen zeigen zu Beginn der Messung eine Spannung $U_0 > 2,5$ V, was gegen eine vollständige Passivierung der Elektrode bereits zu diesem Zeitpunkt der Messung spricht.

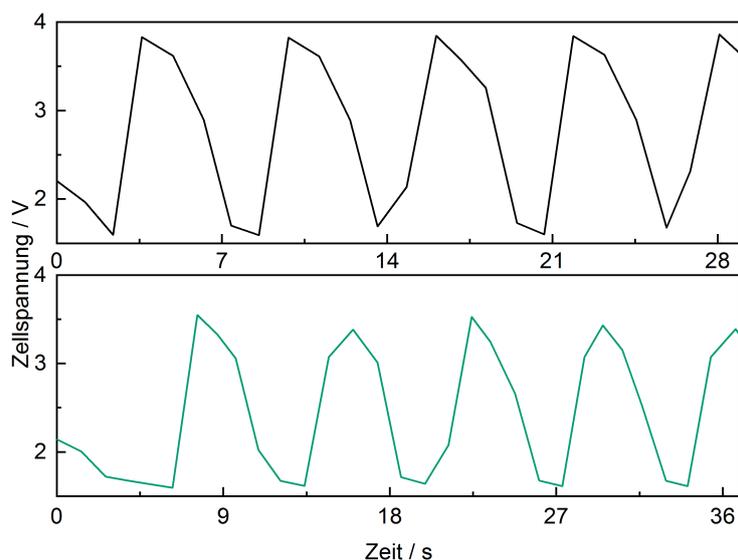


Abbildung 27: Spannungverläufe während der ersten Lade- und Entladezyklen der mit Elektrolyt 3 betriebenen auf CMK-3-140 basierenden Akkuzellen. Zelle 1 (schwarz), Zelle 2 (grün)

Die Elektroden, die zusammen mit Elektrolyt 4 in Zellen verbaut wurden, weisen einen ähnlich hohen Schwefelanteil auf, wie die Elektroden mit Elektrolyt 1 und 2. Daraus folgt eine vergleichbar hohe theoretische Kapazität und C-Rate. Diese sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9: Kenndaten der mit Elektrolyt 4 verwendeten Elektroden und Ladeparameter während des Zyklisierens

Elektrode	Masse Elektrode [mg]	Masse Schwefel [mg]	Kapazität (theoretisch) [mA h]	Kapazität (maximal) [mA h]	Masse Elektrolyt [mA]	C-Rate [h ⁻¹]
Elektrolyt 4 - 1	3,3	0,5	0,78	$5,5 \cdot 10^{-4}$	85	0,13
Elektrolyt 4 - 2	3,2	0,4	0,69	$2,1 \cdot 10^{-4}$	98	0,14

Die Spannungsverläufe ähneln dagegen eher denen der mit Elektrolyt 3 betriebenen Zellen. Die Lade- und Entladezeiten sind sehr gering und betragen nur wenige Sekunden. Der jeweils erste Zyklus dauert etwas länger und zeigt noch einen schwach sigmoidalen Verlauf, was auf eine Kontaktierung des Schwefels hindeutet. Die geringen Kapazitäten würden sich dadurch erklären lassen, dass der Feststoffelektrolyt und die Elektrode nur eine sehr geringe Kontaktfläche haben und der Elektrolyt den Schwefel in den Poren des Kohlenstoffes nicht erreicht. Der beschriebene sigmoidale Verlauf tritt ab dem zweiten Zyklus in beiden Zellen nicht mehr auf. Zudem wird hier die Ladeschlussspannung ebenfalls überschritten, was an der zu geringen tatsächlichen Kapazität der Zellen liegt.

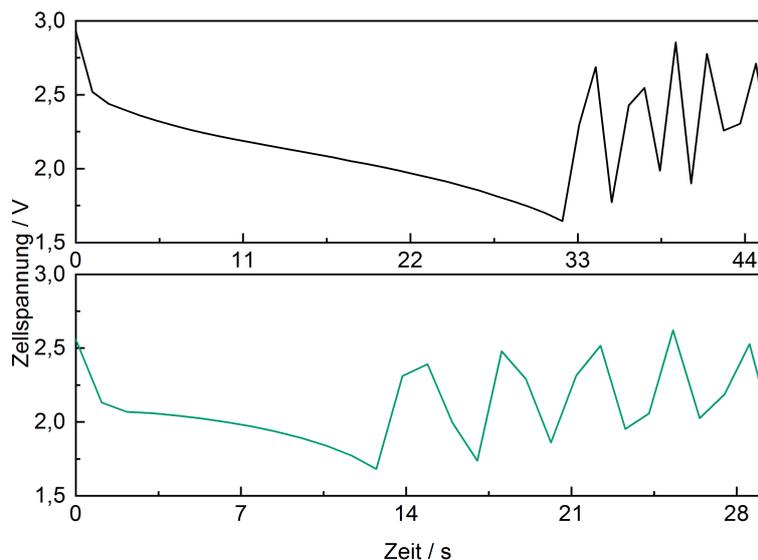


Abbildung 28: Spannungsverläufe während der ersten Lade- und Entladezyklen der mit Elektrolyt 4 betriebenen auf CMK-3-140 basierenden Akkuzellen. Zelle 1 (schwarz), Zelle 2 (grün)

Die Elektrolyte 3 und 4 zeigen damit kein geeignetes Verhalten für die Nutzung in Lithium-Schwefel-Zellen. Bei Elektrolyt 3 kann dies auf die bereits genannte Reaktion der Löse-mittel mit der verwendeten Lithium-Elektrode zurückgeführt werden.

Bei der Verwendung des Feststoffelektrolyten kann die schlechte Ionenleitfähigkeit ein Grund dafür sein, dass er in der hergestellten Zelle nicht funktioniert. Außerdem kann oberflächliche Feuchtigkeit auf dem Elektrolyt-Separatorfilm nicht ausgeschlossen werden.

Elektrolyt 1 ist bedingt geeignet, aber zeigt nur eine schlechte Kontaktierung des Schwefels. Dagegen zeigt Elektrolyt 2 eine ausreichende Eignung und wurde daher für sämtliche Zellen zur Untersuchung anderer Einflüsse verwendet.

4.2 Strukturelle Charakterisierung der hergestellten Kohlenstoff-Matrices

Im folgenden Kapitel werden die strukturellen Untersuchungen der hergestellten Kohlenstoffmatrixen dargestellt. Dabei werden die Porosität, die Ordnung dieser, das thermogravimetrische Verhalten sowie die elementare Zusammensetzung beleuchtet.

Eine Charakterisierung der zur Abformung verwendeten Silikamatrixen befindet sich in Anhang A.

4.2.1 CMK-3-Kohlenstoff aus einer SBA-15-100 Matrix und Saccharose

4.2.1.1 N₂-Physisorption

Die Sorptionsisothermen des aus der SBA-15-100-Silikamatrix hergestellten Kompositmaterials weist nahezu keine Porosität auf. Das adsorbierte Volumen beträgt gerade einmal 0,15 mL g⁻¹. Dies zeigt eine nahezu vollständige Porenfüllung der Matrix an. Nach dem Ätzen zeigt der erhaltene CMK-3-100-Kohlenstoff eine Typ IV-Isotherme mit schwacher H1-Hysterese.^[17] Sowohl Ad- als auch Desorptionsast zeigen jeweils eine Stufe bei einem Relativdruck von ca. 0,35 - 0,50. Das Auftreten dieser Stufen ist durch die Kondensation des Adsorptivs innerhalb der Poren der Probe zu erklären. Da die gegenüberliegenden Porenwänden adsorbierten Moleküle miteinander in Wechselwirkung treten, kommt es zur sogenannten Kapillarkondensation, bei der die Pore schlagartig vollständig mit Adsorptiv gefüllt wird. Das Gesamtvolumen des adsorbierten Adsorptivs steigt also sprunghaft an. Die Lage der Stufe gibt Aufschluss über die Porengröße und ihre Steigung auf die Breite der Verteilung der Porengröße.^[17] Im weiteren Verlauf kann keine Sorption mehr beobachtet werden. Lediglich bei sehr hohem Relativdruck nahe 1,0 kann die Kondensation des Sorptivgases in interpartikulären Poren beobachtet werden.

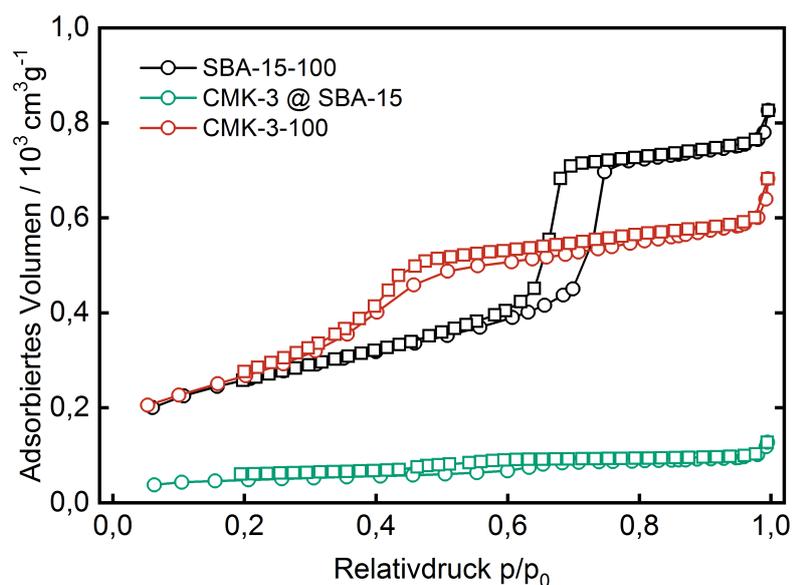


Abbildung 29: Sorptionsisothermen der Silikamatrix (schwarz), der imprägnierten und karbonisierten Silikamatrix (grün) und des CMK-3-Kohlenstoffs (rot)

Aus der erstgenannten Stufe folgt eine schmale Porengrößenverteilung mit einem Maximum bei 3,4 nm. Die Porengrößenverteilung des Kompositmaterials (grün) zeigt keine Porosität an. Zwar zeigt sie eine kleine Stufe bei ca. 3,6 nm, jedoch ist dieser auch bereits in der verwendeten Silikamatrix vorhanden. Das Porensystem der Silikamatrix, das durch die Stufe bei 6,4 nm erkennbar wird, ist im Kompositmaterial nicht zu erkennen, was auf eine vollständige Füllung dieser Poren schließen lässt.

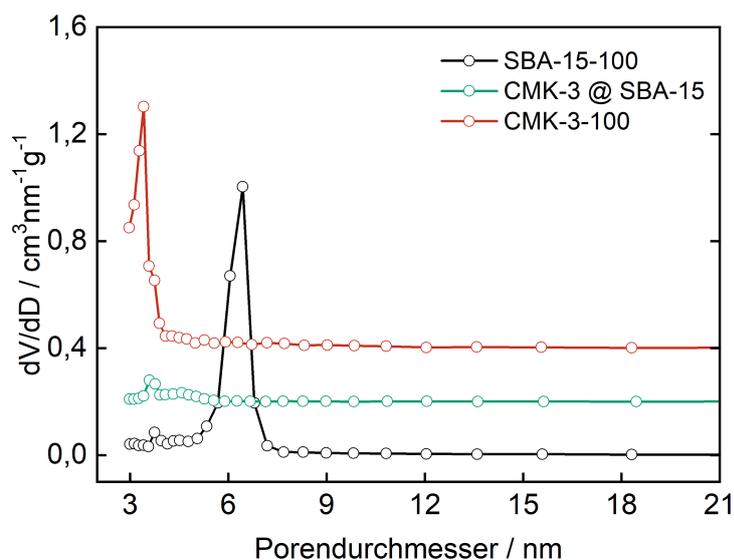


Abbildung 30: Porengrößenverteilungen der Silikamatrix (schwarz), der imprägnierten Silikamatrix (grün) und des CMK-3-Kohlenstoffs (rot); Graphen zur besseren Übersicht gestapelt um je $0,2 \text{ cm}^3 \text{ nm}^{-1} \text{ g}^{-1}$

Tabelle 10 fasst die Kenngrößen der N₂-Physisorption zusammen.

Tabelle 10: Kenngrößen der N₂-Physisorption einer SBA-15-Silikamatrix, des Silika-Kohlenstoff-Komposits und des gecasteten CMK-3-Kohlenstoffs

Probe	Porenvolumen [mL g ⁻¹]	Spez. Oberfläche (BET) [m ² g ⁻¹]	Porendurchmesser (BJH) [nm]
SBA-15-100	1,2	900	6,4
CMK-3 @ SBA-15	0,15	140	3,6
CMK-3-100	1,0	990	3,4

In der Literatur^[112] sind CMK-3-Kohlenstoffe bereits beschrieben. Die gemessenen Kenn-
daten des hier hergestellten Kohlenstoffs stimmen etwa mit den Befunden an genannter
Stelle überein. Die spezifische Oberfläche und der Porendurchmesser sind jedoch geringfü-
gig kleiner. Dies könnte an unterschiedlichen Syntheseparametern oder an den Silikama-
trices, die im Nanocasting-Prozess verwendet wurden liegen. Die genannte Literaturstelle
liefert dazu aber keine genauen Informationen, sodass die Abweichungen nicht vollständig
ergründet werden können.

4.2.1.2 P-XRD

Die Röntgen-Kleinwinkel-Diffraktogramme des CMK-3-100-Kohlenstoffs (Abb. 31) zeigen einen Reflex, der auch im Diffraktogramm der zur Abformung verwendeten Silikamatrix auftritt. Dies deutet auf einen erfolgreichen Nanocasting-Prozess hin. Der Reflex ist nur minimal zu größeren Winkeln verschoben, was auf Schrumpfungseffekte durch die höheren Temperaturen während der Carbonisierung zurückgeführt werden kann.

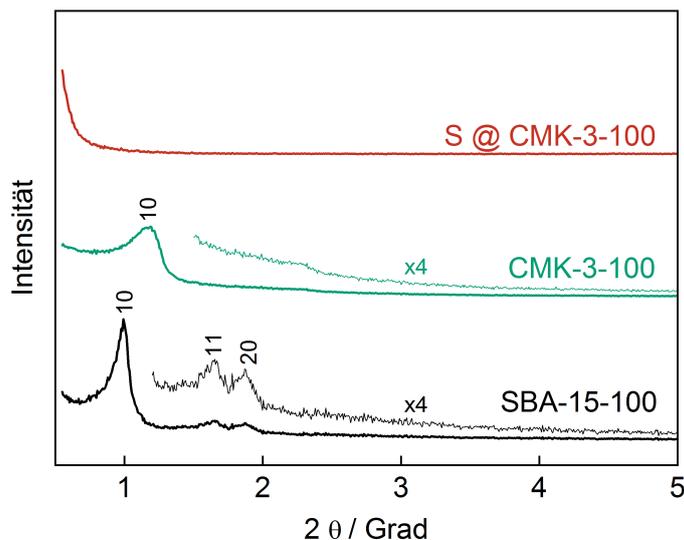


Abbildung 31: Kleinwinkel-Röntgendiffraktogramme der SBA-15-100-Silikamatrix (schwarz), des daraus gecasteten CMK-3-Kohlenstoffs (grün) und des Kohlenstoff-Schwefel-Komposits (rot); Graphen zur besseren Übersicht gestapelt

Aus der Lage des 10-Reflexes werden die Gitterkonstante sowie der Netzebenenabstand bestimmt. Diese sind in Tabelle 11 dargestellt. Das Kleinwinkel-Diffraktogramm des Kohlenstoff-Schwefel-Komposits zeigt keine Reflexe. Dies weist auf die Füllung der geordneten Poren und dem damit verminderten Streukontrast innerhalb der Probe hin. Eine Bestimmung der Gitterparameter ist ohne einen erkennbaren Reflex nicht möglich.

Tabelle 11: Kenngrößen der Kleinwinkel-Röntgendiffraktometrie der hergestellten Silikamatrices

Probe	Lage des 10-Reflexes [°]	Gitterkonstante [nm]	Netzebenenabstand [nm]	Wandstärke [nm]
SBA-15-100	0,96	10,6	9,2	4,2
CMK-3-100	1,19	8,6	7,4	7,2
S @ CMK-3	-	-	-	-

Das Weitwinkel-Diffraktogramm (Abb. 32) des mit Schwefel imprägnierten Kohlenstoffs zeigt keine Reflexe von kristallinem Schwefel. Dies deutet darauf hin, dass sich der Schwefel in den Poren des Kohlenstoffs befindet, die zu klein für detektierbare Kristallite sind.

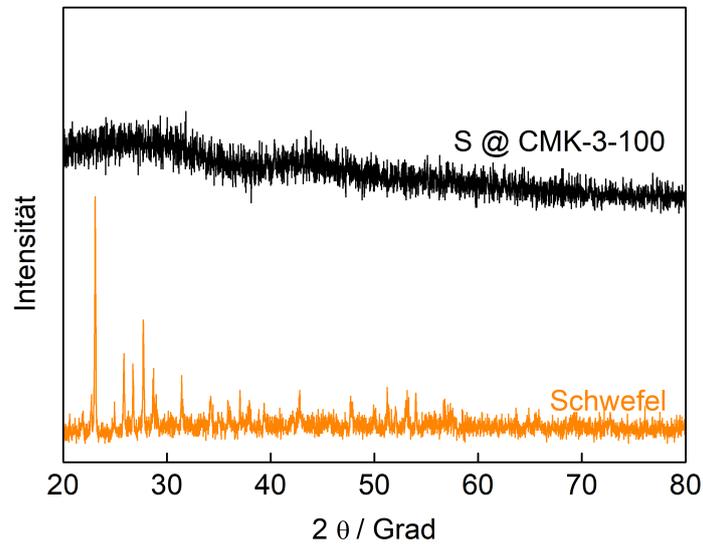


Abbildung 32: Röntgen-Weitwinkel-Diffraktogramm des CMK-3-100-Schwefel Komposits und von elementarem Schwefel

4.2.2 CMK-3-Kohlenstoff aus einer SBA-15-140 Matrix und Saccharose

4.2.2.1 N₂-Physisorption

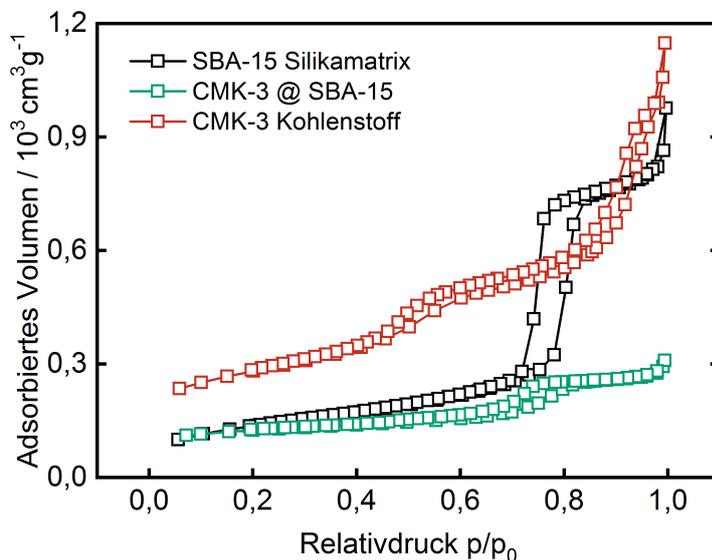


Abbildung 33: Sorptionsisothermen der Silikamatrix (schwarz), der imprägnierten Silikamatrix (grün) und des CMK-3-Kohlenstoffs (rot)

Wie bereits beschrieben, weist die Isotherme der Silikamatrix (schwarz) einen Anstieg im Bereich zwischen 0,7 und 0,8 auf (Abb. 33). Vergleicht man dazu die Isotherme der imprägnierten Matrix (grün), so erkennt man, dass deutlich weniger Stickstoff adsorbiert wird. Dies liegt daran, dass die Poren durch die Imprägnierung nicht mehr zugänglich sind. Es kann eine kleine Stufe erkannt werden, die bei gleichem Relativdruck auftritt, wie in der Isotherme der Silikamatrix. Diese Stufe zeigt eine unvollständige Porenfüllung an. Zudem ist eine kleine Stufe bei einem Relativdruck von ca. 0,5 zu erkennen. Diese zeigt ebenfalls eine unvollständige Porenfüllung an. Anhand dieser beiden Stufen lässt sich - wie in Kapitel 3.5 erläutert - beschreiben, wie der Präkursor die Matrix belegt. Hier zu erkennen sind sowohl eine Füllung entlang der Poren, durch den Anstieg bei hohen Relativdrücken, als auch eine Belegung der Porenwände, durch die Stufe bei kleinerem Relativdruck. Die Sorptionsisotherme des CMK-3-Kohlenstoffs zeigt ebenfalls eine Stufe bei einem Relativdruck von ca. 0,5. Darüber hinaus einen breiten Anstieg ab einem Relativdruck von ca. 0,8. Letztgenannter lässt sich auf interpartikuläre Poren zurückführen. Erstgenannter zeigt einen Poren mit einem mittleren Durchmesser (BJH) von ca. 3,9 nm an.

Die Porengrößenverteilung (Abb. 34) zeigt für besagten CMK-3-Kohlenstoff zwischen 3 und 21 nm nur dieses eine Maximum. Im Gegensatz dazu zeigt die imprägnierte Silikamatrix (grün) zwei Maxima. Diese liegen etwa bei 3,9 nm - also der Größe der Poren im

geätzten Kohlenstoff - und ca. 7,9 nm. Dieses Maximum ist gegenüber dem der Silikamatrix leicht zu kleineren Porendurchmessern verschoben, was auf eine Belegung der Porenwand durch den Präkursor oder Schrumpfungsprozesse während der thermischen Umsetzung zu Kohlenstoff hindeutet.

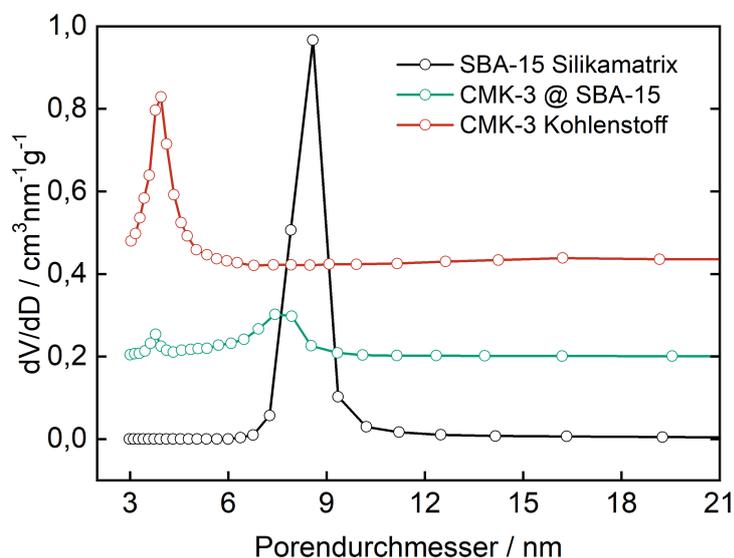


Abbildung 34: Porengrößenverteilungen der Silikamatrix (schwarz), der imprägnierten Silikamatrix (grün) und des CMK-3-Kohlenstoffs (rot), Graphen um je $0,2 \text{ cm}^3 \text{ nm}^{-1} \text{ g}^{-1}$ gestapelt

Tabelle 12 fasst die Kenngrößen der N_2 -Physisorption zusammen.

Tabelle 12: Kenngrößen der N_2 -Physisorption einer SBA-15-Silikamatrix, des Silika-Kohlenstoff-Komposits und des gecasteten CMK-3-Kohlenstoffs

Probe	Porenvolumen [mL g^{-1}]	Spez. Oberfläche	Porendurchmesser
		(BET) [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]	(BJH) [nm]
SBA-15-140	1,3	480	8,6
CMK-3 @ SBA-15	0,45	380	3,8 ; 7,4
CMK-3-140	1,6	990	3,8

Vergleicht man die CMK-3-Kohlenstoffe, die aus den bei verschiedenen Temperaturen hergestellten Matrices gecastet wurden, so zeigt sich, dass alle eine vergleichbare spezifische Oberfläche von ca. $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ aufweisen. Die Porenvolumina unterscheiden sich jedoch, wobei die Proben mit den größeren Poren erwartungsgemäß ein höheres Porenvolumen aufweisen.

In der Literatur^[113] weist eine SBA-15-Silikamatrix ähnliche Kenngrößen auf. Der aus ihr gecastete Kohlenstoff hingegen zeigt ein deutlich abweichendes Porenvolumen, welches mit ca. $0,7 \text{ mL g}^{-1}$ erheblich geringer ausfällt, als das des hier hergestellten CMK-3-Kohlenstoffs. Betrachtet man allerdings nur das adsorbierte Volumen bis zu einem Relativdruck von 0,6 ($D_P = 5,2 \text{ nm}$) und schließt somit interpartikuläre Porosität aus, so ergibt sich für die hier hergestellte Probe ein spezifisches Porenvolumen von ca. $0,7 \text{ mL g}^{-1}$, was mit dem Wert an genannter Literaturstelle übereinstimmt.

Um einen Einfluss der Ätzprozedur zu untersuchen, wurde ein hergestelltes Kompositmaterial auf zwei verschiedene Weisen geätzt. Zunächst wurde das Komposit zweimal mit KOH (5n) wie in Kapitel 3.6.1.2 erläutert geätzt. Anschließend wurde die Probe mit der N_2 -Sorption untersucht und in zwei Proben aufgeteilt. Davon wurde eine ein weiteres Mal mit KOH-Lösung wie beschrieben geätzt, der andere Teil wurde mit Flußsäure (12 %) geätzt. Die Sorptionsisothermen (Abb. 35) der so erhaltenen Kohlenstoffe zeigen allesamt einen ähnlichen Verlauf. Eine Stufe bei einem Relativdruck von ca. 0,5 und einen weiteren Anstieg bei einem Relativdruck von ca. 0,9. Ein Unterschied der drei Proben ist hier nicht zu erkennen.

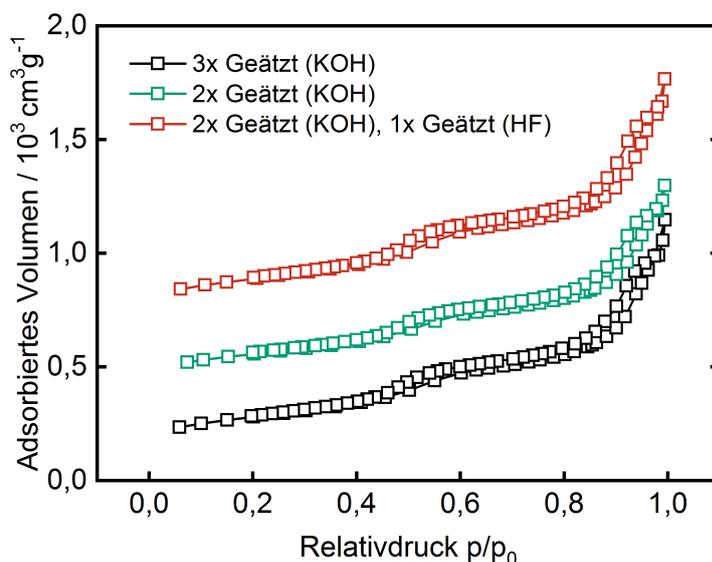


Abbildung 35: Ad- und Desorptionsisothermen der eines CMK-3-Kohlenstoffes nach verschiedenen Ätzvorgängen; Graphen zur besseren Übersicht gestapelt um $300 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$

Ebenso zeigt die Porengrößenverteilung (Abb. 36) keinen signifikanten Unterschied der drei Proben. Alle weisen eine schmale Porengrößenverteilung mit einem Maximum bei ca. $3,9 \text{ nm}$ auf. Bei genauer Betrachtung fällt jedoch auf, dass die Höhe der Maxima unterschiedlich ist. So wird mit zweimaligem Ätzen mit KOH-Lösung keine vollständige Entfernung der Silikamatrix erreicht. Dies ist auch in Tabelle 13 zu erkennen. Während

der mittlere Porendurchmesser bei einem dritten Ätzworgang konstant bleibt, nimmt das Porenvolumen bei beiden Proben noch zu. Wird mit Flusssäure geätzt, ist der Zuwachs noch etwas größer als bei einem dritten Ätzworgang mit KOH-Lösung.

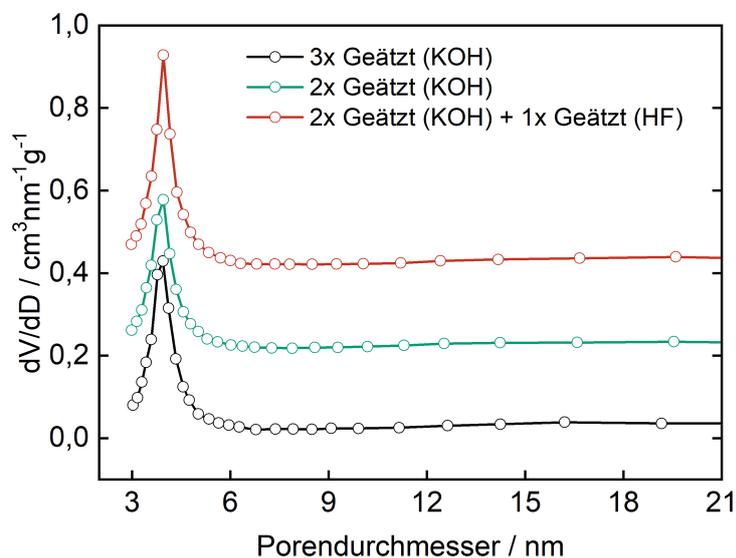


Abbildung 36: Porengrößenverteilungen der verschiedenen geätzten CMK-3-Kohlenstoffe; Graphen zur besseren Übersicht gestapelt um $0,2 \text{ cm}^3 \text{ nm}^{-1} \text{ g}^{-1}$

Tabelle 13: Kenngrößen der N_2 -Physisorption eines CMK-3-Kohlenstoffes nach verschiedenen Ätzworgängen

Probe	Porenvolumen	Spez. Oberfläche	Porendurchmesser
	[mL g^{-1}]	(BET) [$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$]	(BJH) [nm]
2x Geätzt (KOH)	1,4	900	3,9
3x Geätzt (KOH)	1,6	990	3,9
2x Geätzt (KOH) + 1x Geätzt (HF)	1,6	1010	3,9

4.2.2.2 P-XRD

Die Kleinwinkel-Diffraktogramme der SBA-15-140-Silikamatrix und der daraus gecasteten Kohlenstoffe zeigen unabhängig von der Ätzprozedur eine Ordnung, die durch den 10-Reflex in allen Proben erkannt werden kann. Dieser ist in der mit Schwefel imprägnierten Kohlenstoffprobe nicht mehr zu erkennen. Dies gilt unabhängig von der Ätzprozedur und wird hier nur für einen Kohlenstoff dargestellt. Die Silikamatrix weist zwei weitere erkennbare Reflexe auf. Diese sind in den Diffraktogrammen der Kohlenstoffe nicht vom Untergrund zu unterscheiden. Der für alle, außer die schwefelhaltige Proben erkennbare 10-Reflex tritt bei einem Winkel von ca. $2\theta = 1^\circ$ auf.

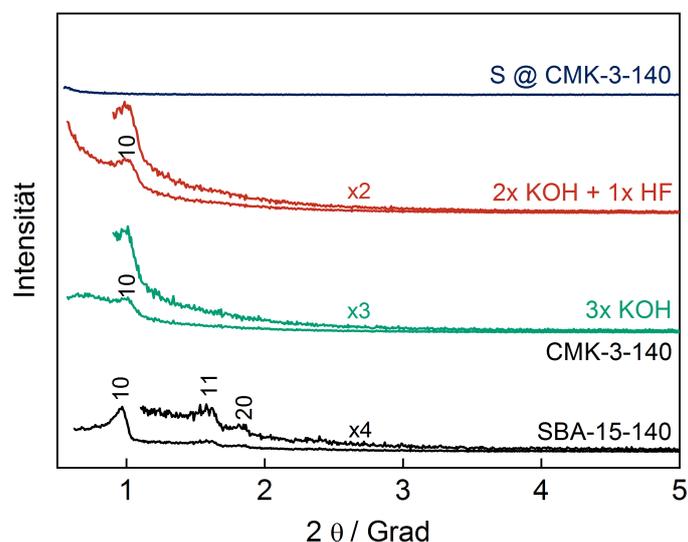


Abbildung 37: Kleinwinkel-Röntgen-Diffraktogramme der SBA-15-140 Silikamatrix und der CMK-3-Kohlenstoffe nach verschiedenen Ätzvorgängen; Graphen zur besseren Übersicht gestapelt

Daraus folgend weisen alle Proben eine ähnliche Gitterkonstante auf. Diese liegt bei ca. 10,3 nm. Die Daten weisen damit auf eine erfolgreiche Abformung der Matrix hin. Die unterschiedlichen Wandstärken der Matrix und der geätzten Kohlenstoffe sind auf ihre unterschiedlichen Porengrößen zurückzuführen. Auffällig ist, dass die Wandstärke der Silikamatrix geringer ist, als die Porengröße der gecasteten Kohlenstoffe. Eine Zusammenfassung ist in Tabelle 14 dargestellt. Dadurch, dass im Diffraktogramm des mit Schwefel imprägnierten Kohlenstoffs keine Reflexe auftauchen, ist eine Bestimmung der Gitterparameter nicht möglich.

Tabelle 14: Kenngrößen der Kleinwinkel-Röntgendiffraktometrie der aus SBA-15-140 gecasteten CMK-3-Kohlenstoffe

Probe	Lage des 10-Reflexes [°]	Gitterkonstante [nm]	Netzebenen- abstand [nm]	Wandstärke [nm]
SBA-15-140	0,97	10,5	9,1	1,9
CMK-3 3x KOH	1,01	10,1	8,7	6,1
CMK-3 2x KOH + 1x HF	0,99	10,3	8,9	6,3
S @ CMK-3-140	-	-	-	-

Weitwinkel-Röntgen-Diffraktogramme wurden nur von den schwefelhaltigen Proben und elementarem Schwefel als Referenz gemessen. Die Diffraktogramme sind in Abbildung 38 abgebildet. Es zeigt, dass keine Reflexe von elementarem Schwefel in dem Kohlenstoff-Schwefel-Komposit-Material zu erkennen ist. Dies lässt wie in Abschnitt 4.4.2 dargestellt darauf schließen, dass sich der Schwefel in den Poren des Kohlenstoffs befindet.

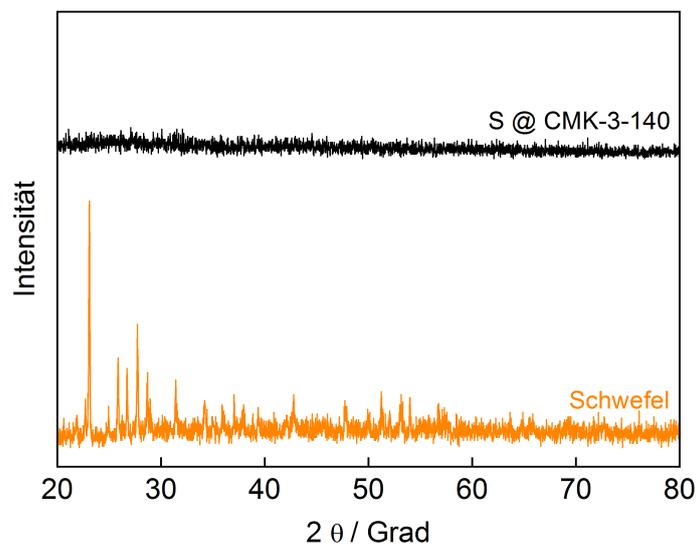


Abbildung 38: Weitwinkel-Röntgen-Diffraktogramme eines CMK-3-140-Kohlenstoffs nach der Imprägnierung mit Schwefel, sowie das von elementarem Schwefel

Die röntgendiffraktometrischen Befunde des CMK-3-140-Kohlenstoffs stehen in guter Übereinstimmung mit der Literatur^[113]

4.2.2.3 Thermogravimetrische Analyse

Die thermogravimetrische Analyse des dreimal mit KOH-Lösung geätzten Kohlenstoffs (Abb. 39) zeigt zwei Stufen. Die erste deutet auf Feuchte innerhalb der Probe hin. Die zweite zeigt die Verbrennung des Kohlenstoffs. Diese beginnt bei einer Temperatur von ca. 440 °C und endet bei einer Temperatur von ca. 575 °C. Die verbleibende Probenmasse beträgt ca. 8 % der eingewogenen Masse und deutet auf einen hohen Restsilikagehalt in dieser Probe hin.

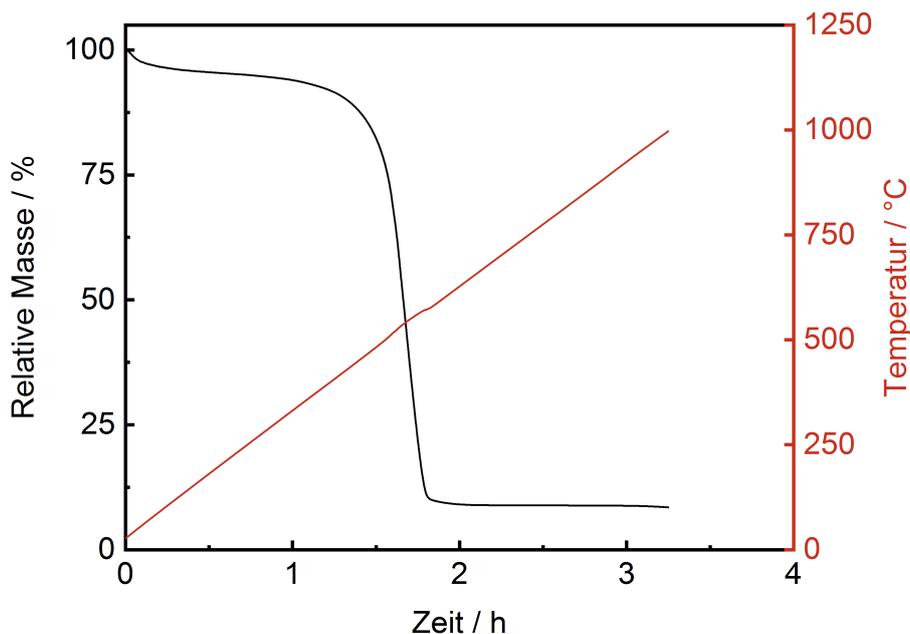


Abbildung 39: Thermogravimetrische Analyse des CMK-3-Kohlenstoffs nach dreimaligem Ätzen mit 5-molaren KOH-Lösung

Im Gegensatz dazu zeigt die thermogravimetrische Analyse der Probe, die nach zweimaligem Ätzen mit KOH-Lösung mit Flußsäure geätzt wurde nur einen Restsilikagehalt von ca. 1,6 % (s. Abb. 40). Auf die Verbrennung des Kohlenstoffs hat die Ätzprozedur sonst keinen weiteren Einfluss. Der Kohlenstoff verbrennt vollständig im Temperaturfenster zwischen 440 und 640 °C.

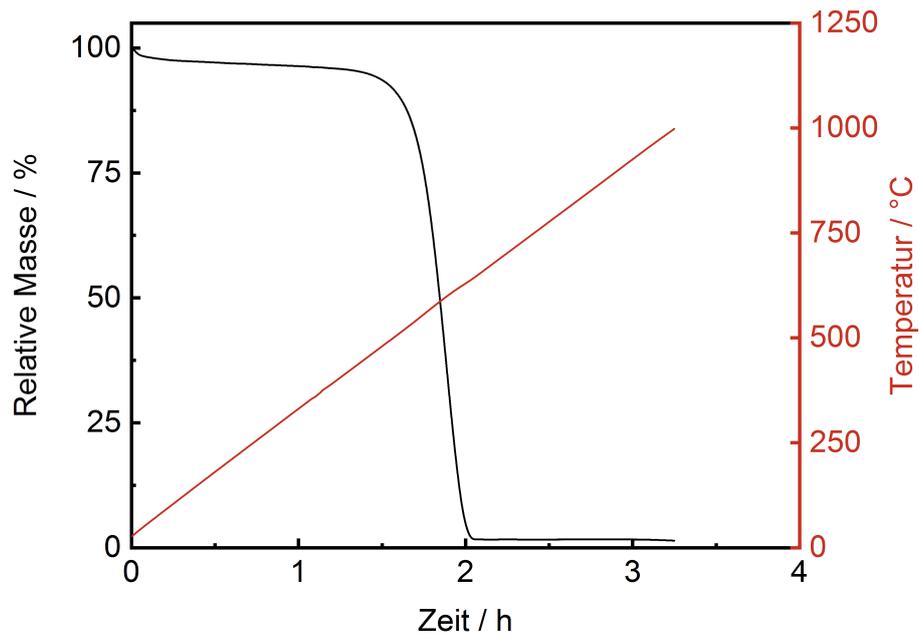


Abbildung 40: Thermogravimetrische Analyse des CMK-3-Kohlenstoffs nach zweimaligem Ätzen mit einer 5-molaren KOH-Lösung und anschließendem Ätzen mit Flusssäure

4.2.3 CMK-3-Kohlenstoff aus einer SBA-15-140-Silikamatrix, Fruktose und Harnstoff

4.2.3.1 N₂-Physisorption

Zunächst wurde untersucht, wie viele Imprägnierungszyklen notwendig sind, um eine strukturerhaltende Abformung der Silikamatrix zu erreichen. Es wurde mit niedrigen Porenfüllgraden begonnen, um zu untersuchen, ob durch diesen Syntheseweg sowohl CMK-3 als auch CMK-5-Kohlenstoff-Strukturen herzustellen sind. Die erste Imprägnierung wurde mit einer Präkursormenge, die 60 % des Porenvolumens der Matrix entspricht durchgeführt.

Die Sorptionsisothermen der so erhaltenen Kompositmaterialien sind in Abbildung 41 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass durch wiederholte Imprägnierung eine sukzessive Befüllung der Matrix erzielt werden kann.

Alle Isothermen verlaufen als Typ-IV-Isotherme mit ausgeprägter H1-Hysterese. Allen gemein ist eine Stufe bei einem Relativdruck von ca. 0,8, jedoch nimmt die Stufenhöhe mit zunehmender Anzahl an Imprägnierungszyklen ab. Diese Stufe tritt durch die Kapillarkondensation auf, bei der Atome oder Moleküle des Sorptivs, die an gegenüberliegenden Porenwänden adsorbiert sind, in Wechselwirkung miteinander treten und durch die räumliche Beschränkung kondensieren. Dadurch füllen sich Poren einer Größe schlagartig mit dem Sorptiv, wodurch bei kleiner Änderung des Relativdrucks eine große Menge Sorptiv adsorbiert werden und in der Sorptionsisotherme eine Stufe beobachtet werden kann.^[17] In den Desorptionsisothermen ist nach der Imprägnierung eine weitere Stufe bei ca. 0,44 - 0,48 zu erkennen. Da diese Stufe in den Adsorptionsisothermen nicht auftritt, ist hier von einem Messartefakt, das in der Literatur^[14] als *tensile-strength*-Effekt beschrieben wird, auszugehen. Dieser Effekt wird an genannter Stelle auf die Ausbildung eines instabilen Meniskus des Sorptivs bei der Desorption zurückgeführt, der in diesem Relativdruckbereich zu einer schlagartigen Desorption auch aus größeren Poren führt. Als möglicher Grund für das Auftreten dieses Effekts werden nicht-uniforme, vernetzte Porensysteme angeführt. Durch die Abwesenheit eines zweiten Porensystems auch bei geringen Imprägnierungsgraden lässt sich schließen, dass CMK-5-Kohlenstoffe über den hier vorgestellten Syntheseweg nicht zugänglich sind.

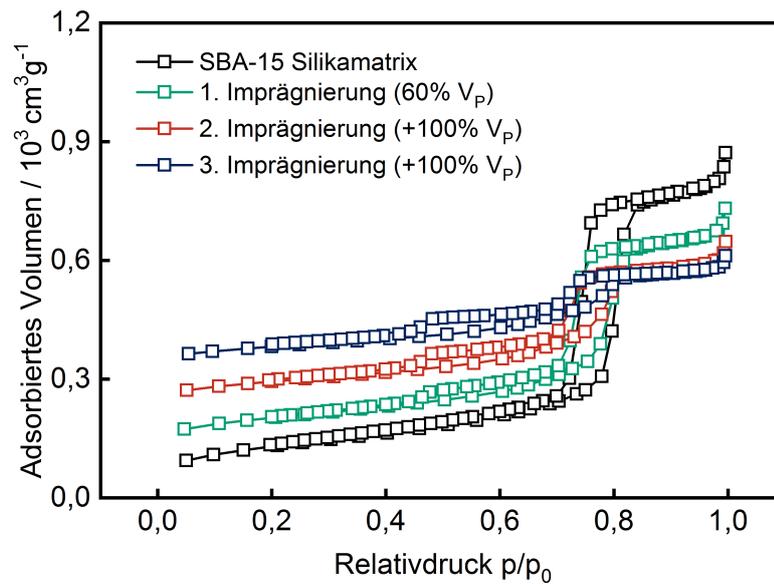


Abbildung 41: Ad- und Desorptionsisothermen der sukzessive befüllten Silikamatrix, ;
Graphen zur besseren Übersicht gestapelt um $100 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$

Die Porengrößenverteilungen der sukzessive gefüllten Silikamatrix (Abb. 42) zeigt mit steigender Imprägnierungszahl eine Abnahme der Höhe des Maximums bei ca. 8,5 nm. Des Weiteren tritt bereits nach der 1. Imprägnierung ein weiteres Maximum bei ca. 3,7 nm auf. Diese sind - wie bereits bei der Diskussion der Isothermen der Proben erläutert - auf den *tensile-strength*-Effekt zurückzuführen und deuten nicht auf ein weiteres Porensystem hin. Eine vollständige Füllung der Poren der Silikamatrix konnte auch nach der dritten Imprägnierung nicht erreicht werden. Dies kann auf Schrumpfungseffekte des Kohlenstoffpräkursors während der Umsetzung zum Kohlenstoff zurückgeführt werden.

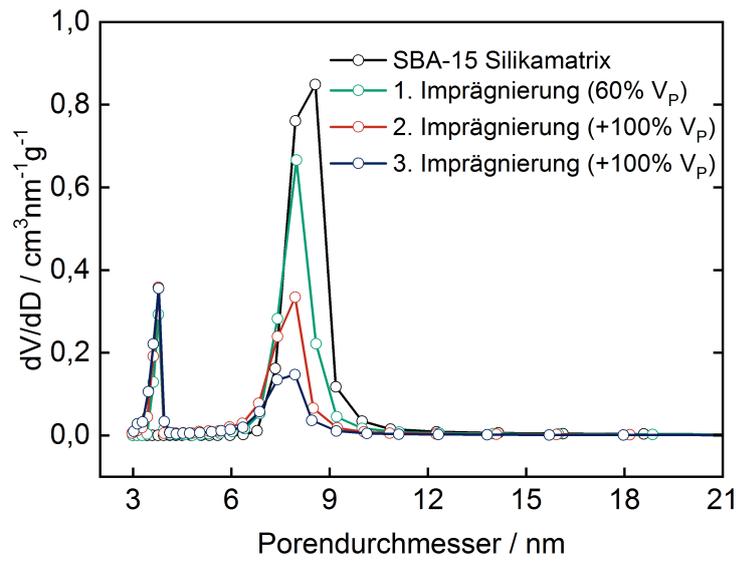


Abbildung 42: Porengrößenverteilung einer sukzessiv befüllten SBA-15-Silikamatrix

Nach dem dritten Imprägnierungszyklus wurde die Silikamatrix entfernt. Abbildung 43 zeigt die Sorptionsisothermen der verwendeten Matrix und des geätzten Kohlenstoffs vor und nach Imprägnierung mit Schwefel. Der geätzte Kohlenstoff zeigt eine Typ-IV-Isotherme mit ausgeprägter H1-Hysterese.

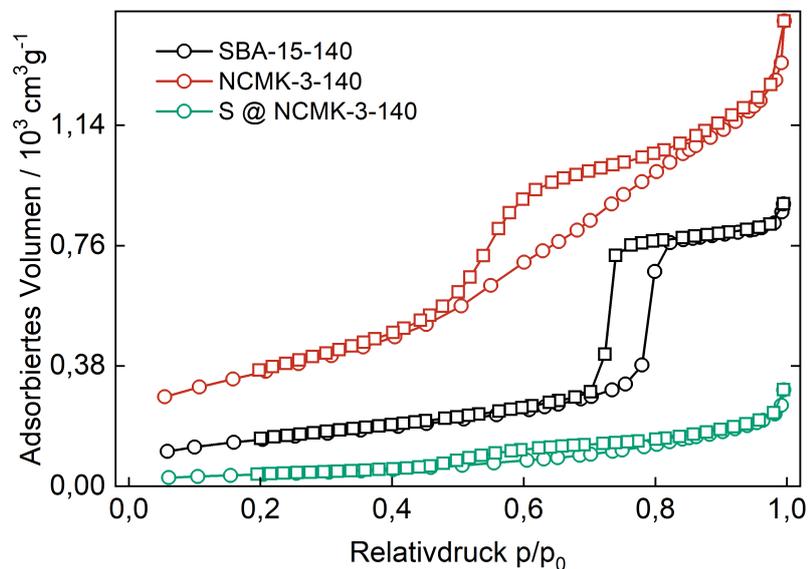


Abbildung 43: Ad- und Desorptionsisothermen einer SBA-15-Silakamatrix, des daraus gecasteten CMK-3-Kohlenstoffs vor und nach der Imprägnierung mit Schwefel

Die daraus folgende Porengrößenverteilung ist in Abbildung 44 dargestellt.

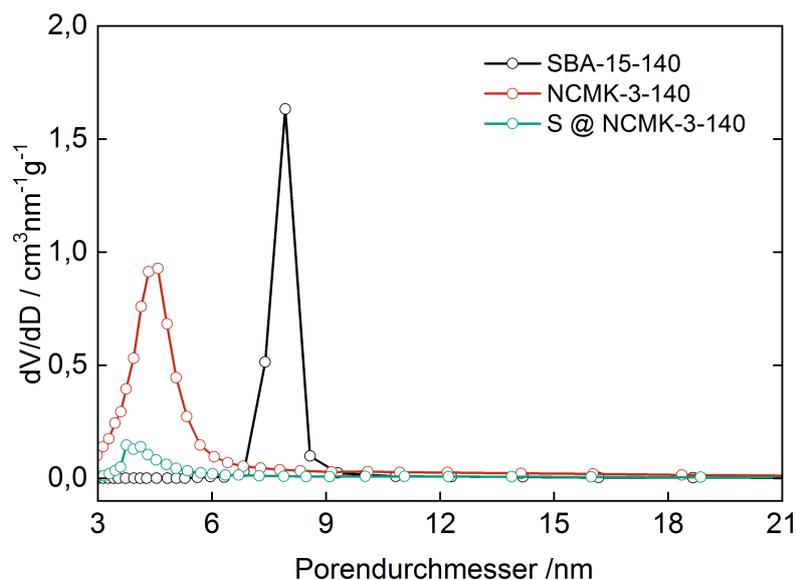


Abbildung 44: Porengrößenverteilungen einer SBA-15-Silakamatrix, des daraus gecasteten CMK-3-Kohlenstoffs vor und nach der Imprägnierung mit Schwefel

Tabelle 15 zeigt die Kenngrößen der N₂-Physisorption. Es ist zu erkennen, dass sowohl das spezifische Porenvolumen, als auch die spezifische Oberfläche mit steigender Imprägnierungszahl sinken. Dies ist zum einen darauf zurückzuführen, dass die Masse des Komposits durch Zufügen des Kohlenstoffs in die Matrix steigt, zum anderen dadurch, dass die Poren für das Adsorbat nicht mehr zugänglich sind. Der mittlere Porendurchmesser bleibt nach der ersten Imprägnierung - wie bereits in der Porengrößenverteilung zu erkennen - nahezu unverändert bei ca. 8,0 nm.

Tabelle 15: Kenngrößen der N₂-Physisorption der mehrfach imprägnierten SBA-15-Silikamatrix, des gecasteten N-modifizierten CMK-3-Kohlenstoffs und des Kohlenstoff-Schwefel-Komposits

Probe	Porenvolumen [mL g ⁻¹]	Spez. Oberfläche	Porendurchmesser
		(BET) [m ² g ⁻¹]	(BJH) [nm]
SBA-15-140	1,30	450	8,5
1. Imprägnierung	0,90	360	8,0
2. Imprägnierung	0,65	320	7,9
3. Imprägnierung	0,45	280	7,9
NCMK-3-140	2,07	1250	4,6
S @ NCMK-3-140	0,39	140	3,8

In der Literatur^[115] wird ein CMK-8 Kohlenstoff, der aus einer KIT-6 Silikamatrix und demselben Fruktose-Harnstoff-Gemisch als Präkursor wie der CMK-3 Kohlenstoff hier gecastet wurde beschrieben. Dieser weist etwa die gleiche spezifische Oberfläche auf, wie der hier hergestellte Kohlenstoff. Der Porendurchmesser und das Porenvolumen sind dort jedoch etwas geringer. Dies ist auf die Verwendung der KIT-6 Silikamatrix zurückzuführen, die bereits kleinere Poren und ein geringeres Porenvolumen aufweist.

4.2.3.2 P-XRD

Der nach einem Imprägnierungszyklus erhaltene Kohlenstoff wurde mittels Röntgendiffraktometrie untersucht. Die Diffraktogramme der verwendeten Silikamatrix und des daraus gecasteten Kohlenstoffs vor und nach der Imprägnierung mit Schwefel sind in Abbildung 45 dargestellt. Bereits für diesen Kohlenstoff konnte der 10-Reflex erkannt werden, wodurch eine erfolgreiche Abformung der Silikamatrix erkannt werden kann. Nach Einschmelzen des Schwefels ist der 10-Reflex zwar deutlich abgeschwächt, aber noch zu erkennen.

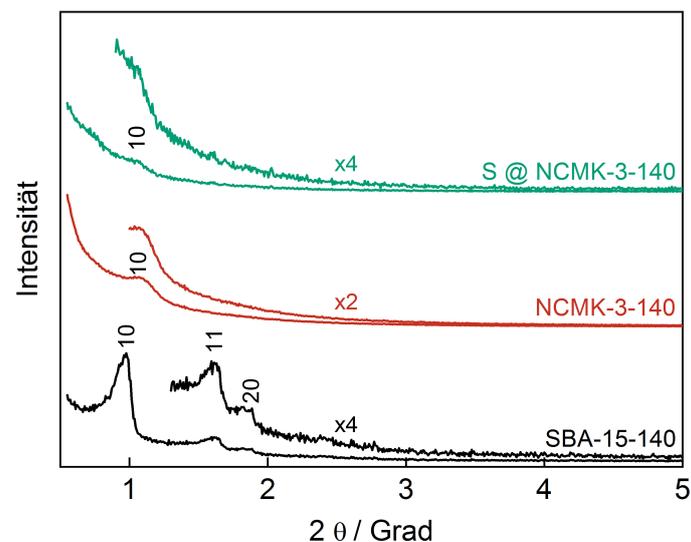


Abbildung 45: Pulverröntgendiffraktogramme einer SBA-15-Silikamatrix, des daraus gecasteten CMK-3-Kohlenstoffes vor und nach der Imprägnierung mit Schwefel; Graphen zur besseren Übersicht gestapelt

Die aus der Lage des 10-Reflexes berechneten Gitterparameter sind in Tabelle 16 dargestellt. Auf die Berechnung einer Wandstärke des mit Schwefel imprägnierten Kohlenstoffes wurde verzichtet, da nicht davon ausgegangen werden kann, dass der Schwefel homogen in allen Poren verteilt ist.

Tabelle 16: Kenngrößen der Kleinwinkel-Röntgendiffraktometrie der hergestellten Silikamatrixes

Probe	Lage des 10-Reflexes [°]	Gitterkonstante [nm]	Netzebenenabstand [nm]	Wandstärke [nm]
SBA-15-140	0,98	10,4	9,0	1,8
NCMK-3-140	1,07	9,5	8,3	4,9
S @ NCMK-3	1,06	9,6	8,3	-

Das Weitwinkel-Diffraktogramm des N-modifizierten und mit Schwefel imprägnierten Kohlenstoffs zeigt keine Reflexe von kristallinem Schwefel. Dies deutet darauf hin, dass der Schwefel sich in den Mesoporen befindet.

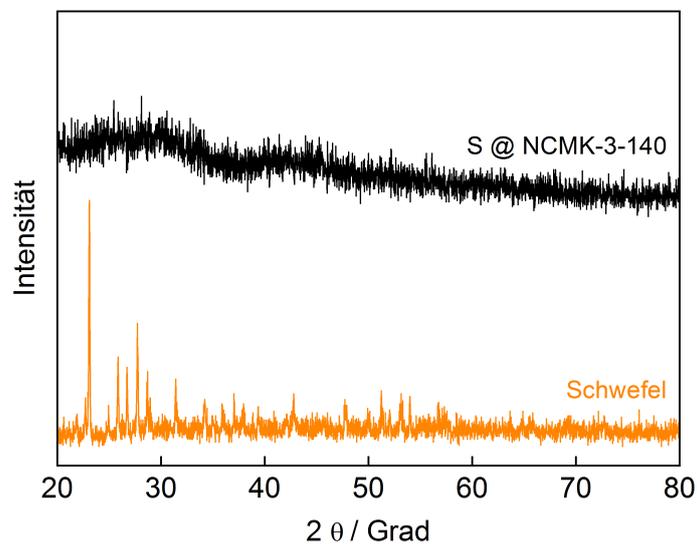


Abbildung 46: Weitwinkel-Röntgen-Diffraktogramm des mit Schwefel beladenen N-modifizierten CMK-3-Kohlenstoffes; Schwefel als Referenz

4.2.3.3 Thermogravimetrie und Elementaranalyse

Die thermogravimetrische Analyse wurde nach einem Imprägnierungszyklus durchgeführt. Abbildung 47 zeigt die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse. Zunächst ist zu erkennen, dass bei niedrigen Temperaturen ein kleiner Masseverlust von ca. 6 % auftritt. Dieser ist auf eine unvollständige Trocknung der Probe zurückzuführen. Ab einer Temperatur von ca. 400 °C tritt die Verbrennung des Kohlenstoffs auf. Die Stufe endet bei einer Temperatur von ca. 650 °C. Die verbleibende Masse von ca. 1,8 % stellt den Restsilikagehalt der Probe dar, der dadurch auftritt, dass die Silikamatrix während des Ätzvorgangs nicht vollständig entfernt werden konnte.

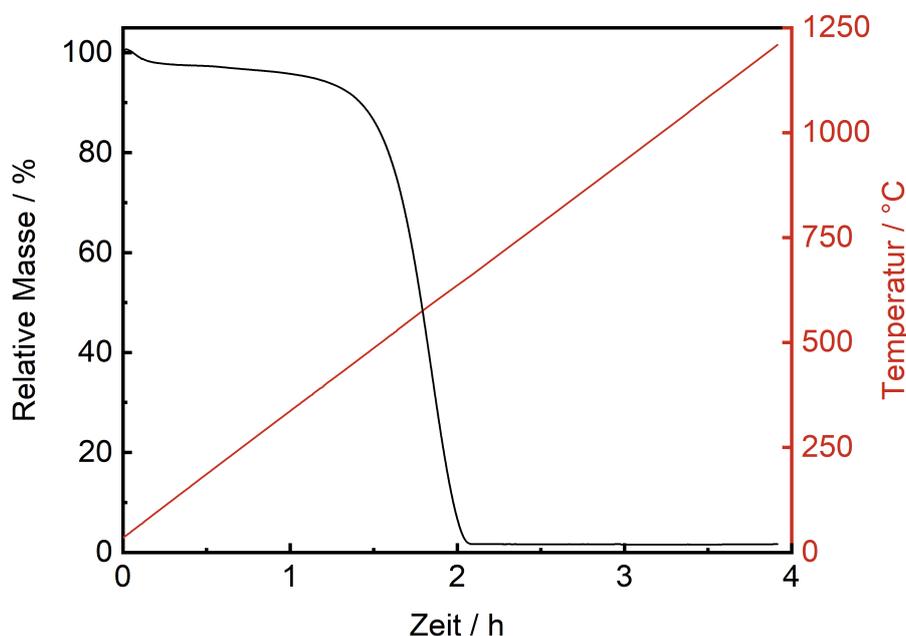


Abbildung 47: Thermogravimetrische Analyse des N-modifizierten CMK-3-Kohlenstoffs

Tabelle 17 zeigt die Ergebnisse der Elementaranalyse. Es konnte ein hoher Stickstoffanteil von ca. 9 % in dem hergestellten Kohlenstoff gefunden werden.

Tabelle 17: Elementare Zusammensetzung des N-modifizierten CMK-3-Kohlenstoffs

Probe	%C	%H	%N
NCMK-3-140	78,3	1,1	9,1

Die Ergebnisse der Elementaranalyse stehen in guter Übereinstimmung mit einem aus demselben Präkursorengemisch hergestellten CMK-8-Kohlenstoff, der bereits in der Literatur^[106] beschrieben wurde.

Die thermogravimetrische Analyse des Kohlenstoff-Schwefel-Komposits ist in Abb. 48 abgebildet. Hier kann eine weitere Stufe erkannt werden. Diese ist dem Schwefel zuzuordnen, welcher durch den Sauerstoff zu SO_2 oxidiert wird. Der Masseverlust von ca. 60 % entspricht den Ergebnissen der Elementaranalyse (Tab. 18). Im weiteren Verlauf verbrennt der Kohlenstoff ohne, dass der eingeschmolzene Schwefel einen Einfluss auf dessen Verbrennung zeigt.

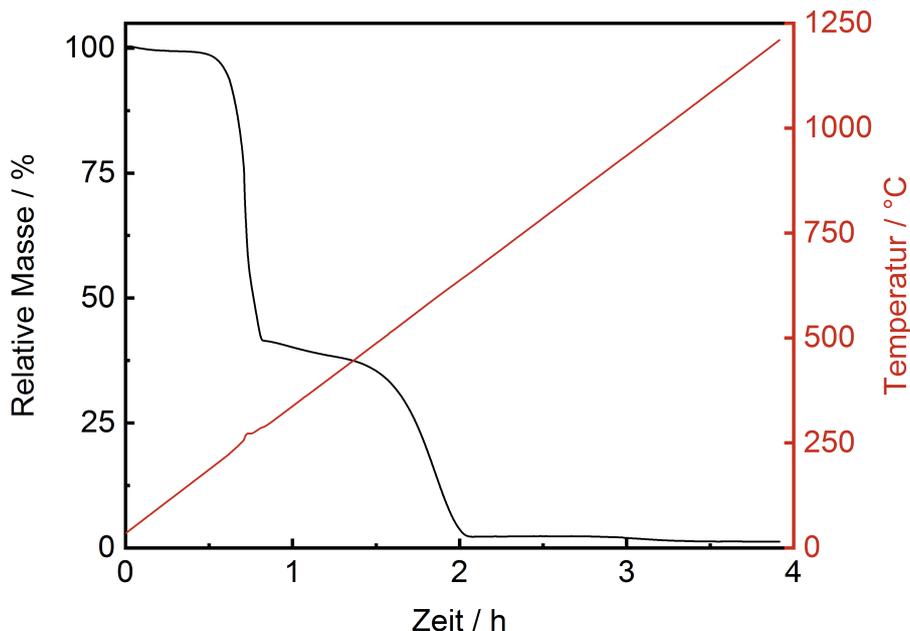


Abbildung 48: Thermogravimetrische Analyse des N-modifizierten und mit Schwefel imprägnierten CMK-3-Kohlenstoffs

Die Ergebnisse der Elementaranalyse stehen in guter Deckung mit der Thermogravimetrie. Hier konnte ein hoher Schwefelanteil von 62,2 % nachgewiesen werden. Dementsprechend sinkt der Anteil des Kohlenstoffs.

Tabelle 18: Elementare Zusammensetzung des Komposits aus N-modifiziertem CMK-3-Kohlenstoff und Schwefel

Probe	%C	%H	%N	%S
NCMK-3-140+S	30,0	0,7	3,7	62,2

4.2.4 CMK-5-Kohlenstoff aus Furfurylalkohol

4.2.4.1 N₂-Physisorption

Die Isotherme des Silika-Kohlenstoff-Komposits aus Furfurylalkohol zeigt einen nahezu linearen Anstieg bis zu einem Relativdruck von ca. 0,6 (Adsorption) und verläuft danach mit einer geringeren Steigung weiter. Bei hohen Relativdrücken tritt Porenkondensation in interpartikulären Poren auf. Die Hysterese verläuft nach dem Typ H1 in einem Relativdruckbereich von ca. 0,6 - 0,4. Die fehlende Stufe bei einem Relativdruck von 0,75 und 0,83 zeigt die vollständige Füllung der Poren der Silikamatrix an. Der geätzte CMK-5-Kohlenstoff zeigt ebenfalls einen Anstieg im Relativdruckbereich bis ca. 0,6. Während der Desorption kommt es zu einer Hysterese des Typs H1, was auf gleichförmige Mesoporen schließen lässt. Die Sorptionsisotherme beginnt erst bei einem adsorbierten Volumen von ca. 0,35, was auf einen hohen Anteil an Mikroporen deutet.

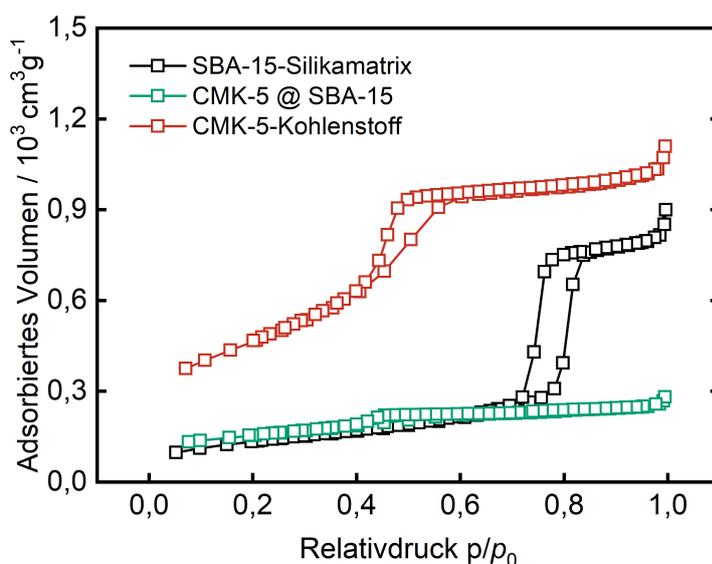


Abbildung 49: Ad- und Desorptionsisothermen einer SBA-15-Silakamatrix, des Silika-Kohlenstoff-Komposits und des daraus gecasteten CMK-5-Kohlenstoffs

Dies ist auch in der Porengrößenverteilung zu erkennen. Das Komposit (CMK-5@SBA-15) weist nur ein einziges Maximum bei ca. 3,5 nm auf. Die Silikamatrix zeigt ein Maximum bei einem Porendurchmesser von 8,6 nm, welches in der Porengrößenverteilung des Komposits nicht mehr zu erkennen ist. Die Verschiebung zu kleineren Porengrößen deutet darauf hin, dass der Präkursor die Matrix benetzt und diese nicht der Länge nach auffüllt (vgl. Abschnitt 3.5). Nach Entfernen der Silikamatrix zeigt die Porengrößenverteilung des CMK-5-Kohlenstoffs nur ein einziges schmales Maximum bei ca. 3,5 nm. Die in der Probe vorhandenen Poren weisen somit eine einheitliche Größe auf.

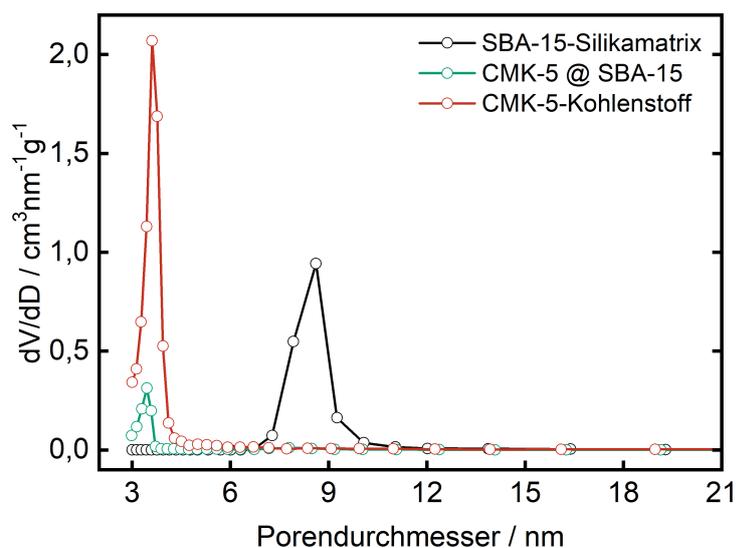


Abbildung 50: Porengrößenverteilungen einer SBA-15-Silikamatrix, des Silika-Kohlenstoff-Komposits und des daraus gegasteten CMK-5-Kohlenstoffs

In Tabelle 19 sind die Kenngrößen der N_2 -Physisorption der mit Furfurylalkohol imprägnierten Silikamatrix, sowie des daraus hergestellten Kohlenstoffs zusammengefasst.

Tabelle 19: Kenngrößen der N_2 -Physisorption einer SBA-15-Silikamatrix, des Silika-Kohlenstoff-Komposits und des daraus gegasteten CMK-5-Kohlenstoffs

Probe	Porenvolumen [mL g^{-1}]	Spez. Oberfläche	Porendurchmesser
		(BET) [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]	(BJH) [nm]
SBA-15-140	1,3	470	8,6
CMK-5 @ SBA-15	0,4	540	3,5
CMK-5-140	1,5	1650	3,6

4.2.4.2 P-XRD

Das Kleinwinkel-Röntgendiffraktogramm (Abb. 51) des aus der Silikamatrix abgeformten Kohlenstoffs zeigt - wie das Diffraktogramm der Matrix - drei Reflexe. Die Lage der Reflexe stimmt in der Matrix und im Kohlenstoff überein, was auf einen erfolgreichen Nanocasting-Prozess schließen lässt. Im Kompositmaterial ist nur der 10-Reflex gut zu erkennen. Der 11- und der 20-Reflex dagegen nur schlecht. Dies liegt am geringen Streukontrast von Silikamatrix und Kohlenstoff. Das Vorhandensein des 10-Reflexes deutet auf eine nicht vollständige Befüllung der Matrix hin.

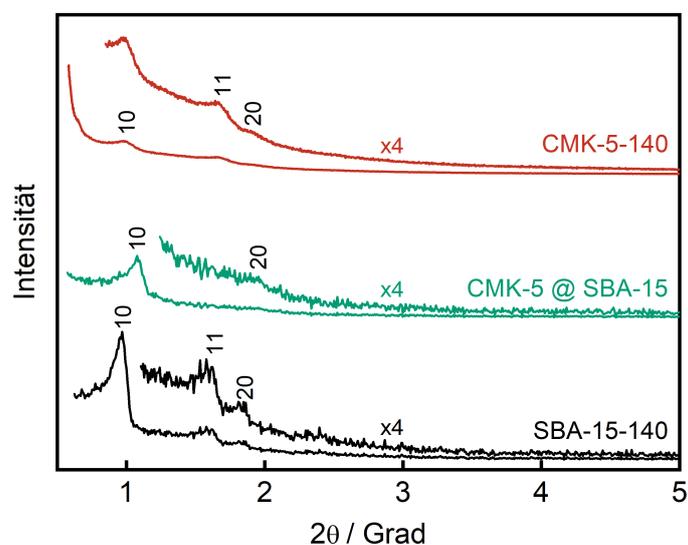


Abbildung 51: Kleinwinkeldiffraktogramme der SBA-15-Silikamatrix, des Silika-Kohlenstoff-Komposits und des gecasteten CMK-5-Kohlenstoffs; Graphen zur besseren Übersicht gestapelt

Tabelle 20: Kenngrößen der Kleinwinkel-Röntgendiffraktometrie einer SBA-15-Silikamatrix, des Silika-Kohlenstoff-Komposits und des gecasteten CMK-5-Kohlenstoffs

Probe	Lage des 10-Reflexes [°]	Gitterkonstante [nm]	Netzebenenabstand [nm]	Wandstärke [nm]
SBA-15-140	0,97	10,5	9,1	1,9
CMK-5 @ SBA-15	1,1	9,5	8,2	-
CMK-5-140	0,98	10,4	9,0	3,4

Die Untersuchung der Kohlenstoff-Schwefel-Komposite wird in Abschnitt 4.5 ausführlich diskutiert, sodass darauf an dieser Stelle verzichtet wird. Die Proben zeigen in der

Weitwinkel-Röntgendiffraktometrie keine Reflexe des Schwefels, sodass davon ausgegangen werden kann, dass sich dieser in den Poren der Probe befindet.

4.2.5 Postsynthetische Funktionalisierung des CMK-3-Kohlenstoffes mit Polyethylenglykol

Der postsynthetisch funktionalisierte CMK-3-Kohlenstoff wurde mittels N_2 -Physisorption untersucht, um einen Einfluss der Oxidation auf die Porenstruktur des Kohlenstoffes erkennen zu können. In Abbildung 52 sind zum Vergleich die Isothermenverläufe eines unbehandelten und eines mit Ammoniumperoxodisulfat oxidierten CMK-3-Kohlenstoffes dargestellt. Der qualitative Verlauf der beiden Proben ist nahezu identisch. Beide weisen einen Anstieg bei einem Relativdruck von etwa 0,5 und einen weiteren ab einem Bereich von etwa 0,9 auf und zeigen nur eine schwache Hysterese des Desorptionsastes.

Nach Imprägnierung des oxidierten Kohlenstoffes mit Schwefel und weiterer Funktionalisierung mit PEG zeigt das Komposit nahezu keine Porosität mehr, was durch den flachen Verlauf der Isotherme erkannt werden kann.

4.2.5.1 N_2 -Physisorption

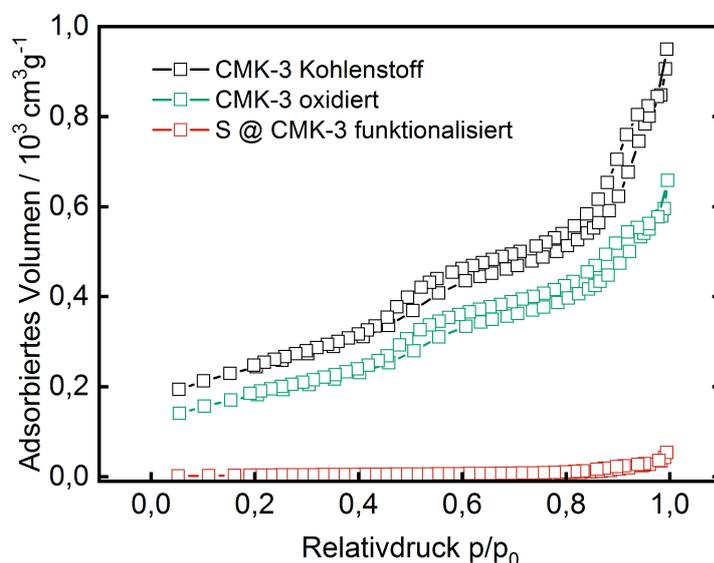


Abbildung 52: Sorptionsisothermen eines CMK-3-Kohlenstoffes (schwarz), eines oxidierten CMK-3 Kohlenstoffes (grün) und des Komposits aus Schwefel und oxidiertem CMK-3-Kohlenstoff (rot)

Die Porengrößenverteilung zeigt, dass die Oxidation des Kohlenstoffes keinen Einfluss auf dessen Porendimensionen hat. Die Maxima der Porengrößenverteilungen vor und nach der

Oxidation stimmen exakt miteinander überein.

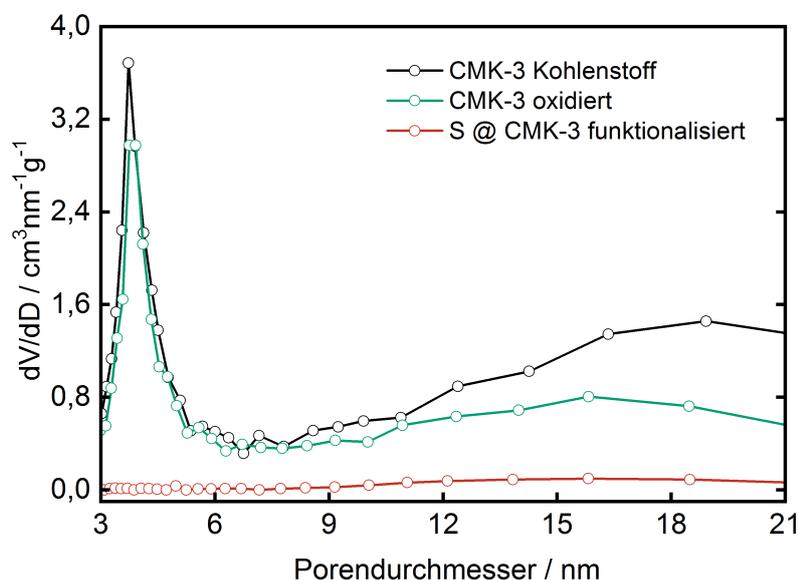


Abbildung 53: Porengrößenverteilungen eines CMK-3-Kohlenstoffs (schwarz), eines oxidierten CMK-3 Kohlenstoffs (grün) und des Komposits aus Schwefel und oxidiertem CMK-3-Kohlenstoff (rot)

Tabelle 21 fasst die Kenndaten der N_2 -Physisorption zusammen. Sie zeigt, wie auch schon im Verlauf der Isothermen zu erkennen, dass das Porenvolumen und die spezifische Oberfläche durch die Oxidation etwas abnehmen. Dies kann durch die Massenzunahme durch Anbringen funktioneller Gruppen auf der Oberfläche erklärt werden.

Tabelle 21: Kenngrößen der N_2 -Physisorption des oxidierten CMK-3-Kohlenstoffes und einer unbehandelten Probe

Probe	Porenvolumen [mL g ⁻¹]	Spez. Oberfläche	Porendurchmesser
		(BET) [m ² g ⁻¹]	(BJH) [nm]
CMK-3	1,6	990	3,8
CMK-3 oxidiert	0,9	625	3,8

Wie in der Literatur^[116] beschrieben, nimmt auch hier die BET-Oberfläche und das spezifische Porenvolumen während der Oxidation des Materials ab. Die Abnahme dieser Kenngrößen ist an genannter Literaturstelle jedoch kleiner. Dies kann an abweichenden Parametern während des Oxidationsprozesses liegen.

4.2.5.2 FT-IR-Spektroskopie

Vergleicht man die beiden FT-IR-Spektren der Kohlenstoffe vor und nach der Oxidation mit Ammoniumperoxodisulfat, so erkennt man die Abnahme einer Bande bei einer Wellenzahl von 2360 cm^{-1} . Zudem kann bei einer Wellenzahl von 1730 cm^{-1} eine durch die Oxidation hinzugekommene Bande erkannt werden. Diese kann einer C=O-Streckschwingung zugeordnet werden und zeigt oberflächliche Carbonyl- oder Ketogruppen.^[117-120] Beides spricht für eine erfolgreiche Oxidation.

Weiterhin wurde in beiden Kohlenstoffen bei einer Wellenzahl von 1380 cm^{-1} eine schmale Bande gefunden. Diese kann sowohl die C-H-Streckschwingung einer Aldehydfunktion oder C-O- oder O-H-Streckschwingung von Carbonsäuren anzeigen. Eine genauere Zuordnung ist hier nicht möglich. Da diese Funktionalität aber in beiden Kohlenstoffen auftritt, zeigt sie, dass bereits die Verwendung von Schwefelsäure zur Umsetzung der Saccharose in der Synthese des CMK-3-Kohlenstoffes zu einer Oberflächenfunktionalisierung führt.

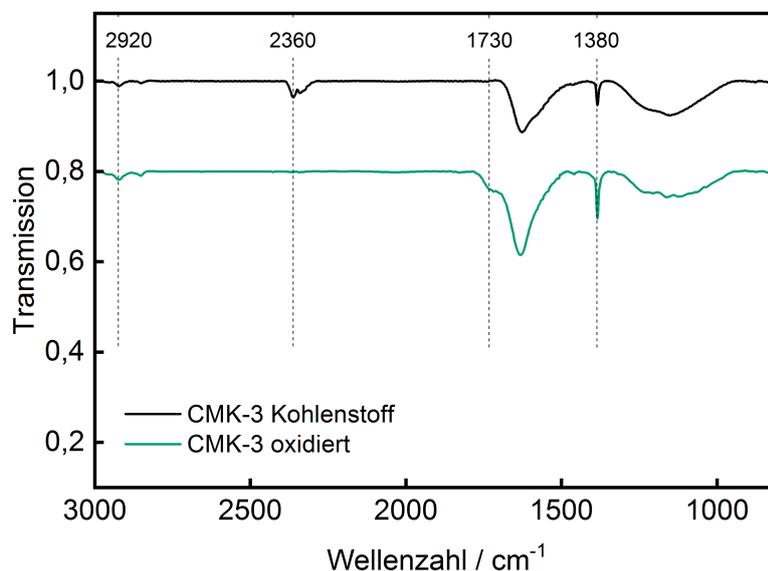


Abbildung 54: FT-IR-Spektren eines unbehandelten (schwarz) und eines oxidierten CMK-3-Kohlenstoffes (grün); Grüner Graph um 0,2 nach unten verschoben.

Tabelle 22 führt die relevanten Banden noch einmal auf. Zudem wurden entsprechende funktionelle Gruppen auf der Kohlenstoffoberfläche zugeordnet.

Tabelle 22: Schwingungsbanden in den FT-IR-Spektren und Zuordnung zu funktionellen Gruppen der unbehandelten und oxidierten CMK-3-Kohlenstoffe

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Bindung	Schwingung	Funktionelle Gruppe
2920	C-H	streck	Aliphaten
1730	C=O	streck	Carboxyl od. Keto
1380	C-H	streck	Aldehyde
	C-O, O-H	streck	Carbonsäuren

Die IR-spektroskopischen Befunde stimmen mit denen der Literatur^[116] überein.

4.2.6 Postsynthetische Funktionalisierung des CMK-5-Kohlenstoffes mit Polyethylenglykol

4.2.6.1 N₂-Physisorption

Die N₂-Physisorptionsisothermen (Abb. 55) eines oxidierten CMK-5-SBA-15-Komposits und eines nicht oxidierten Komposits unterscheiden sich qualitativ nicht. Beide zeigen eine ausgeprägte Stufe bei einem Relativdruck von ca. 0,5 und eine weitere bei einem Relativdruck von ca. 0,99. Letztgenannter ist auf die Kondensation von Stickstoff in der Messkammer zurückzuführen. Der erstgenannte zeigt die Porosität des Materials.

Hier tritt bei beiden Isothermen eine Hysterese bei der Desorption auf.

Darüber hinaus ist ein weiterer kleiner Anstieg im nicht-oxidierten Komposit bei einem Relativdruck von ca. 0,77 zu erkennen, der auf eine unvollständige Imprägnierung der Silikamatrix hindeutet. Dieser führt auch in der Porengrößenverteilung zu einem kleinen lokalen Maximum. Beides ist bei dem oxidierten Komposit nicht zu erkennen.

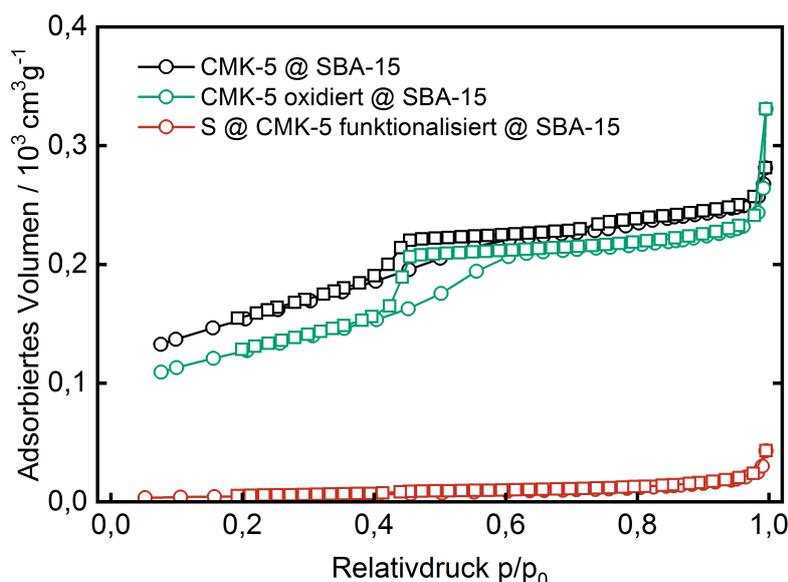


Abbildung 55: Sorptionsisothermen eines CMK-5-SBA-15-Komposits (schwarz), eines oxidierten Komposits vor (grün) und nach der Imprägnierung mit Schwefel (rot)

In den Porengrößenverteilungen (Abb. 56) ist nahezu kein Unterschied zwischen den beiden Kompositen zu erkennen. Die Maxima liegen augenscheinlich an exakt gleicher Position, jedoch ist das des oxidierten Kohlenstoffes deutlich höher. Dies ist aus der Isotherme nicht auf Anhieb zu erkennen, da das adsorbierte Volumen der Probe bei jedem Relativdruck etwas geringer ist als das des nicht-oxidierten Komposits. Allerdings lässt sich bei genauer Betrachtung erkennen, dass die Stufenhöhe in der Isotherme etwas größer ist. Das höhere adsorbierte Volumen des nicht-oxidierten Komposits ist damit hauptsächlich

auf ein höheres Mikroporenvolumen zurückzuführen. Eine Erklärung dafür ist, dass die dünnen Porenwände der Mikroporen durch die Oxidation zerstört werden und so größere Poren entstehen.

Nach Befüllen der Poren mit Schwefel und anschließender Funktionalisierung der Kohlenstoffoberfläche mit PEG zeigt das Material nahezu keine Adsorption von Stickstoff mehr. Dies deutet darauf hin, dass sämtliche Poren entweder durch Schwefel beladen oder durch die Oberflächenfunktionalisierung nicht mehr zugänglich sind.

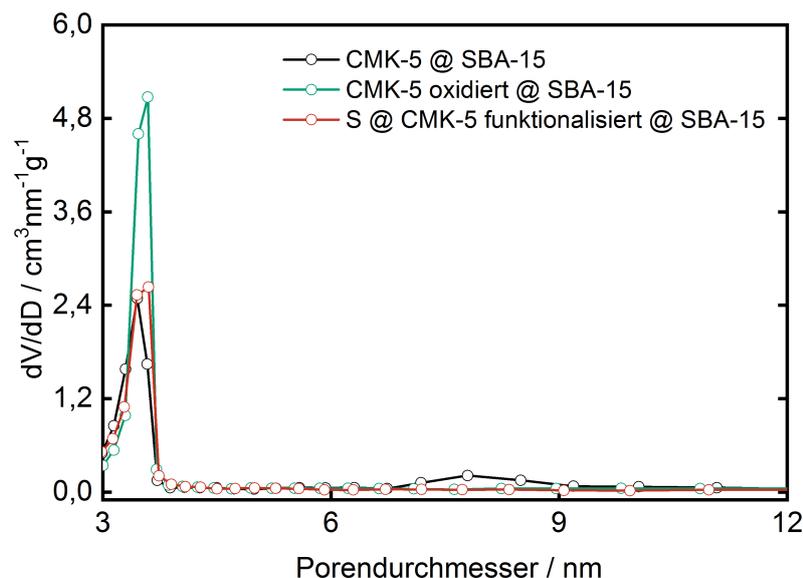


Abbildung 56: Porengrößenverteilungen eines CMK-5-SBA-15-Komposits (schwarz), eines oxidierten Komposits vor (grün) und nach der Imprägnierung mit Schwefel (rot)

Tabelle 23 zeigt zusammenfassend die Ergebnisse der N_2 -Physisorption.

Tabelle 23: Kenngrößen der N_2 -Physisorption des oxidierten CMK-5-SBA-15-Komposits und einer unbehandelten Probe

Probe	Porenvolumen [mL g^{-1}]	Spez. Oberfläche	Porendurchmesser
		(BET) [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]	(BJH) [nm]
CMK-5 @ SBA-15	0,4	540	3,6
CMK-5 oxidiert @ SBA-15	0,3	365	3,5

In der Literatur^[117] wird dieses Material bereits beschrieben. Die dort gezeigte Probe weist eine geringere spezifische Oberfläche und ein geringeres Porenvolumen sowohl vor, als auch nach der Oxidation auf. Die relative Abnahme beider Größen durch die Oxidation ist dort ebenfalls etwas geringer.

4.2.6.2 P-XRD

Mit Hilfe der Pulver-Röntgendiffraktometrie wurde untersucht, ob die Oxidation einen Einfluss auf die Porenordnung des CMK-5-SBA-15-Komposits hat. Die Kleinwinkel-Diffraktogramme (Abb. 57) einer unbehandelten und einer oxidierten Probe weisen beide an selber Stelle einen 10-Reflex auf. Die Porenordnung wird somit nicht durch den Oxidationsprozess beeinflusst.

Wie bereits in Kapitel 4.2.4.2 gesehen zeigt das Schwefel-Kohlenstoff-Komposit hier ebenfalls keinen Reflex, was auf einen niedrigen Streukontrastunterschied von Schwefel und Kohlenstoff zurückzuführen ist.

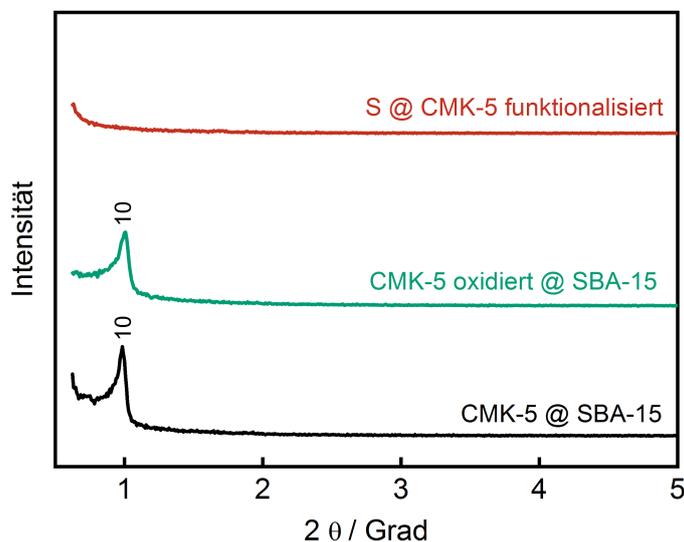


Abbildung 57: Kleinwinkeldiffraktogramme des Silika-Kohlenstoff-Komposits vor und nach der Oxidation mit, sowie das des Schwefel-Kohlenstoff-Komposits nach der Funktionalisierung mit PEG, Graphen zur besseren Übersicht gestapelt.

Tabelle 24: Kenngrößen der Kleinwinkel-Röntgendiffraktometrie eines unbehandelten und eines oxidierten CMK-5-SBA-15-Komposits

Probe	Lage des 10-Reflexes	Gitterkonstante [nm]	Netzebenenabstand [nm]
	[°]		
CMK-5 @ SBA-15	1,1	9,5	8,2
CMK-5 oxidiert @ SBA-15	1,0	10,2	8,8

4.2.6.3 FT-IR-Spektroskopie

Da der CMK-5-Kohlenstoff während der Syntheseroute nicht als Reinkomponente auftaucht, wurden die verschiedenen Kompositmaterialien mittels FT-IR-Spektroskopie untersucht. Abbildung 58 zeigt die Transmissionsspektren eines CMK-5-SBA-15-Komposits vor und nach der Oxidation mit Ammoniumperoxodisulfat und eines CMK-5-Schwefel-Komposits nach Entfernen der Matrix und Funktionalisierung mit PEG.

Der auffälligste Unterschied zwischen oxidierten und nicht oxidierten Proben ist die Absorptionsbande bei einer Wellenzahl von 1720 cm^{-1} . Diese tritt im nicht-oxidierten Komposit nicht auf, ist aber in beiden oxidierten Proben deutlich zu erkennen. Sie ist auf eine C=O-Streckschwingung zurückzuführen und zeigt oberflächliche Carboxyl- und Keto-Gruppen an.^[117–120] Einen weiteren Hinweis auf eine erfolgreiche Oxidation liefert die Schulter der breiten Absorptionsbande bei 1230 cm^{-1} . Diese deutet auf die C-O-Streckschwingung tertiärer Alkohole hin. Die breite Bande mit einem Maximum bei 1080 cm^{-1} ist auf verschiedene Si-O-Schwingungsbanden in der noch vorhandenen Silikamatrix zurückzuführen.^[121–123]

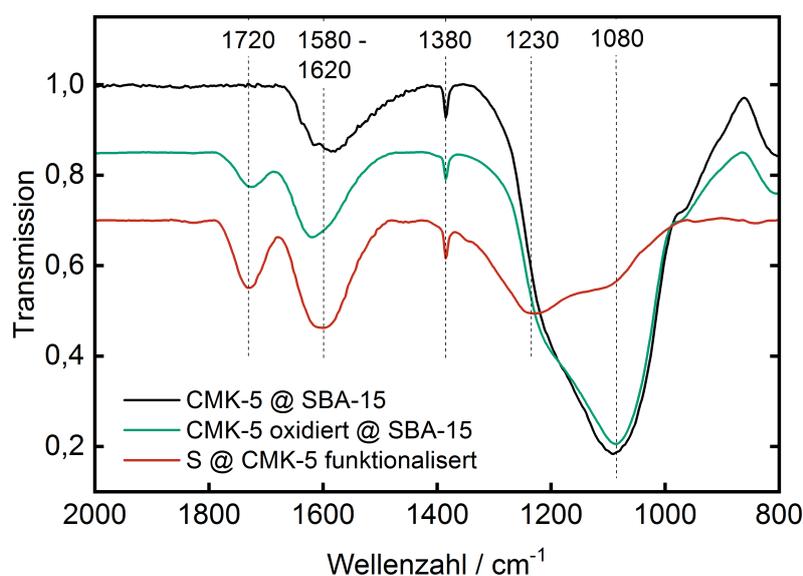


Abbildung 58: FT-IR-Spektren verschiedener Komposite während der Syntheseroute zum funktionalisierten CMK-5-Schwefel-Komposit; zur besseren Übersicht gestapelt um je -0,15.

Tabelle 25 fasst alle relevanten Absorptionsbanden und die zugeordneten Schwingungen und funktionellen Gruppen zusammen.

Tabelle 25: Schwingungsbanden in den FT-IR-Spektren und Zuordnung zu funktionellen Gruppen der unbehandelten und oxidierten CMK-3-Kohlenstoffe

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Bindung	Schwingung	Funktionelle Gruppe
1720	C=O	streck	Carboxyl od. Keto
1580-1620	C=C	streck	
1380	C-H	streck	Aldehyde
	C-O, O-H	streck	Carbonsäuren
1230	C-O	streck	Tert. Alkohole
1080	Si-O	asym. streck	

Die IR-spektroskopischen Befunde stimmen mit denen der Literatur^[117] überein.

4.2.7 Kohlenstoffe aus Polyglykoliden

4.2.7.1 N₂-Physisorption

Die N₂-Physisorptionsisothermen der Kohlenstoffe aus einem Polyglykolid aus Natriumchloroacetat (Abb.59) zeigen einen Typ-I-ähnlichen Verlauf. Es ist eine Hysterese in den beiden Kohlenstoffen zu erkennen. Diese schließt bei einem Relativdruck von ca. 0,5 und deutet auf flaschenhalsartige Poren hin. Dies ist daran zu erkennen, dass die im Desorptionsast vorhandene Stufe im Adsorptionsast nicht auftritt. Das Adsorptiv ist in diesem Fall in einer Pore, deren Öffnung kleiner ist als die Pore selbst. Dadurch kann das Adsorptiv zunächst nicht entweichen. Sinkt der Relativdruck weiter, so kommt es mit der Desorption aus der kleineren Öffnung zur schlagartigen Desorption auch aus der darunter befindlichen größeren Pore. Dieser Effekt wird - wie bereits in Abschnitt 4.2.3.1 beschrieben - als *tensile-strength*-Effekt bezeichnet.^[124,125] Die Isotherme des aktivierten Kohlenstoffes beginnt bei einem höheren adsorbierten Volumen, was auf ein höheres Mikroporenvolumen hindeutet. Dies ist durch die angewandte Prozedur der Aktivierung auch zu erwarten.

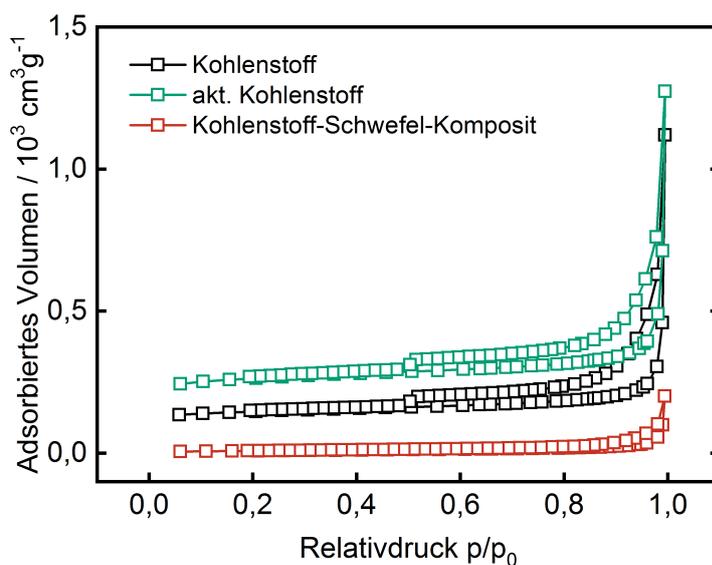


Abbildung 59: Ad- und Desorptionsisothermen eines Polyglykolid-Kohlenstoffs vor und nach der Aktivierung mit Kaliumhydroxid, sowie des Kohlenstoff-Schwefel-Komposits

Die Porengrößenverteilungen der Kohlenstoffe zeigen jeweils ein schmales Maximum bei einer Porengröße von ca. 4,1 nm, welches jedoch nur die plötzliche Desorption des Sorptivgases aus den größeren blockierten Poren anzeigt. Im Inset ist zu erkennen, dass die Porengrößenverteilungen der Kohlenstoffe ein weiteres Maximum aufweisen. Diese zeigen uneinheitlich große Poren mit einer breiten Größenverteilung zwischen 10 und 80 nm. Nach dem Einschmelzen des Schwefels sind die kleinen Mesoporen vollständig gefüllt und die

Porengrößenverteilung zeigt nur noch wenig adsorbiertes Gasvolumen bei einem mittleren Porendurchmesser von ca. 15 nm. Die BET-Oberfläche wird durch die Aktivierung mit KOH von ca. $465 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ auf $833 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ erhöht.

Wegen des hohen Mikroporenanteils dieser Proben wurden weitere Sorptionsisothermen, die auch den Verlauf bei geringeren Relativdrücken abbilden, aufgenommen. Diese sind in Abbildung 61 abgebildet. Die Auswertung der Mikroporosität erfolgte mit der *t*-plot-Methode^[126] bei einem Relativdruck von 0,1 - 0,6 p/p_0 . Die Ergebnisse aller Messungen sind in Tabelle 26 zusammengefasst.

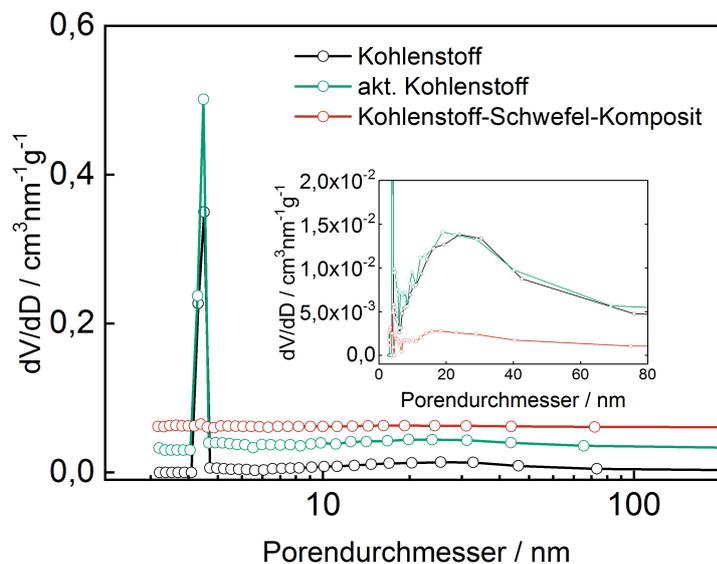


Abbildung 60: Porengrößenverteilungen eines Polyglykolid-Kohlenstoffs vor und nach der Aktivierung mit Kaliumhydroxid, sowie des Kohlenstoff-Schwefel-Komposits; Graphen zur besseren Übersicht gestapelt um $0,03 \text{ cm}^3 \text{ nm}^{-1} \text{ g}^{-1}$

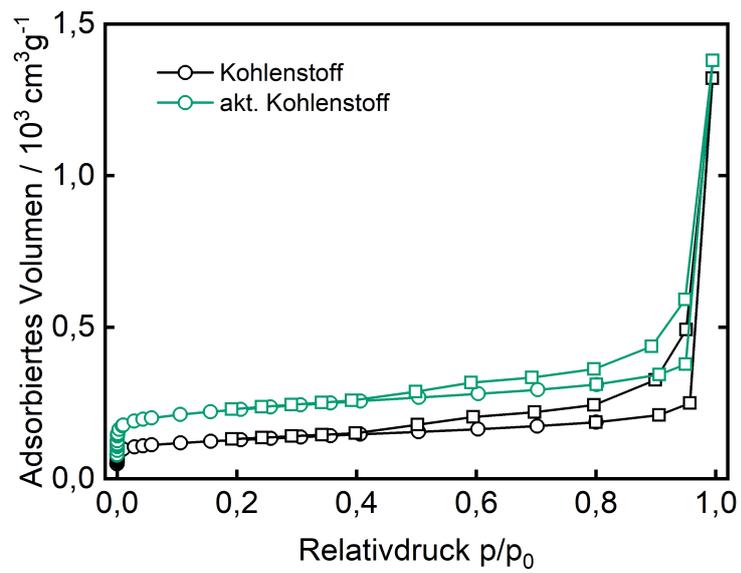


Abbildung 61: Ad- und Desorptionsisothermen mit Mikroporenbereich eines Polyglykolid-Kohlenstoffs vor und nach der Aktivierung mit Kaliumhydroxid

Die Kenngrößen der N_2 -Physisorption der hergestellten Polyglykolidkohlenstoffe vor und nach dem Einschmelzen von Schwefel sind in Tabelle 26 dargestellt.

Tabelle 26: Kenngrößen der N₂-Physisorption eines Polyglykolid-Kohlenstoffs vor und nach Aktivierung mit KOH und des Kohlenstoff-Schwefel-Komposits

Probenbezeichnung	Porenvolumen	Spez. Oberfläche	Porendurchmesser
	Gesamt / Mikroporen [mL g ⁻¹]	(BET) / Mikroporen [m ² g ⁻¹]	(BJH) [nm]
Kohlenstoff	0,7 / 0,1	465 / 270	4,1 ; 23
akt. Kohlenstoff	1,1 / 0,2	835 / 550	4,1 ; 18
S @ Polyglykolid	0,2	30	15

In der Literatur^[127] zeigt ein aus einem Polyglykoliden aus Natriumchloroacetat hergestellter Kohlenstoff ein geringeres Porenvolumen von 0,34 mL g⁻¹ und ein höheres Mikroporenvolumen von 0,24 mL g⁻¹. Darüber hinaus werden an genannter Stelle spezifische Oberflächen von ca. 480 m² g⁻¹ beschrieben. Die dort vorgestellten Materialien zeigen also ähnliche spezifische Oberflächen aber eine andere Verteilung der Porengrößen. Dies kann auf ein abweichendes Temperaturprogramm während der Polymerisation des Natriumchloroacetats als auch während der Carbonisierung des Polyglykolids zurückgeführt werden.

4.2.7.2 Quecksilberintrusionsporosimetrie

Die Quecksilberintrusionsporosimetrie (Hg-Porosimetrie) des Polyglykolid-Kohlenstoffs vor und nach Aktivierung mit KOH sind in den Abbildungen 62 und 63 dargestellt. Zu erkennen sind in beiden Diagrammen Stufen bei großen Porenradien von 10⁵ nm im nicht-aktivierten bzw. 10⁴ nm im aktivierten Kohlenstoff. Diese sind auf interpartikuläre Porosität zurückzuführen und deuten darauf hin, dass mit der Behandlung die Partikelgröße des Kohlenstoffes während der Aktivierung kleiner wird. Im weiteren Verlauf erkennt man bei beiden Proben breite Porengrößenverteilungen ab einem Durchmesser von ca. 300 nm. Nach der Aktivierung sind sowohl Maximum als auch Schwerpunkt dieser Verteilung zu kleineren Durchmessern verschoben.

Das Maximum der Porengrößenverteilung des nicht-aktivierten Kohlenstoffes liegt bei ca. 65 nm, das des aktivierten bei ca. 31 nm. Das gesamte intrudierte Volumen beider Proben liegt bei ca. 9,9 mL g⁻¹. Wovon jedoch im Fall des nicht-aktivierten Kohlenstoffes etwa 6,0 mL g⁻¹ auf interpartikuläre Poren fallen, im aktivierten Kohlenstoff nur ca. 4,6 mL g⁻¹. Als Grenze wurde hier ein Porendurchmesser von 1000 nm herangezogen.

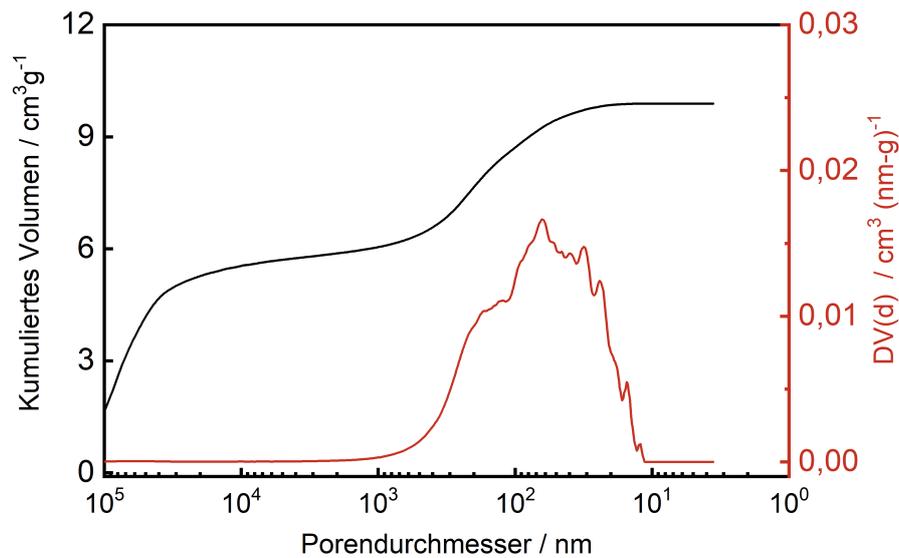


Abbildung 62: Graphische Darstellung der Messergebnisse der Hg- Porosimetrie des Polyglykolid-Kohlenstoffs

Die Hg- Porosimetrie zeigt damit die Unterschiede der beiden Proben deutlicher als die N_2 - Physisorptionsdaten und lässt auf eine erfolgreiche Aktivierung des Kohlenstoffes schließen. Dafür spricht die insgesamt zu kleineren Porengrößen verschobene Porengrößenverteilung sowie das größere tatsächliche Porenvolumen innerhalb der Partikel des Kohlenstoffes.

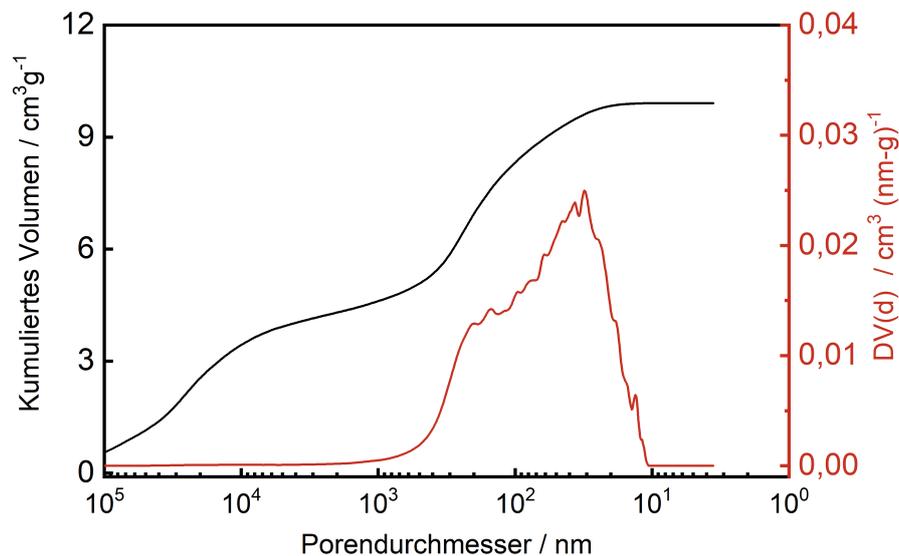


Abbildung 63: Graphische Darstellung der Messergebnisse der Hg- Porosimetrie des aktivierten Polyglykolid-Kohlenstoffs

Tabelle 27 fasst die Ergebnisse der Hg- Porosimetrie zusammen.

Tabelle 27: Kenngrößen der Hg-Porosimetrie des Polyglykolid-Kohlenstoffes vor und nach Aktivierung mit KOH

Probe	Intrudiertes Volumen [mL g ⁻¹]	Porenvolumen (D<1000 nm) [mL g ⁻¹]	Maximum der Porengrößenverteilung [nm]
Kohlenstoff	9,9	3,9	64
akt. Kohlenstoff	9,9	5,3	31

4.2.7.3 Thermogravimetrie und Elementaranalyse

Die thermogravimetrische Analyse des Polyglykolid-Kohlenstoffes 64 zeigt eine einstufige Verbrennung in einem Temperaturfenster von ca. 300 bis 500 °C. Die Relative Masse sinkt dabei auf ca. 0,6 % der Ausgangsmasse und kann auf verbliebenes NaCl in den Poren des Kohlenstoffes zurückgeführt werden.

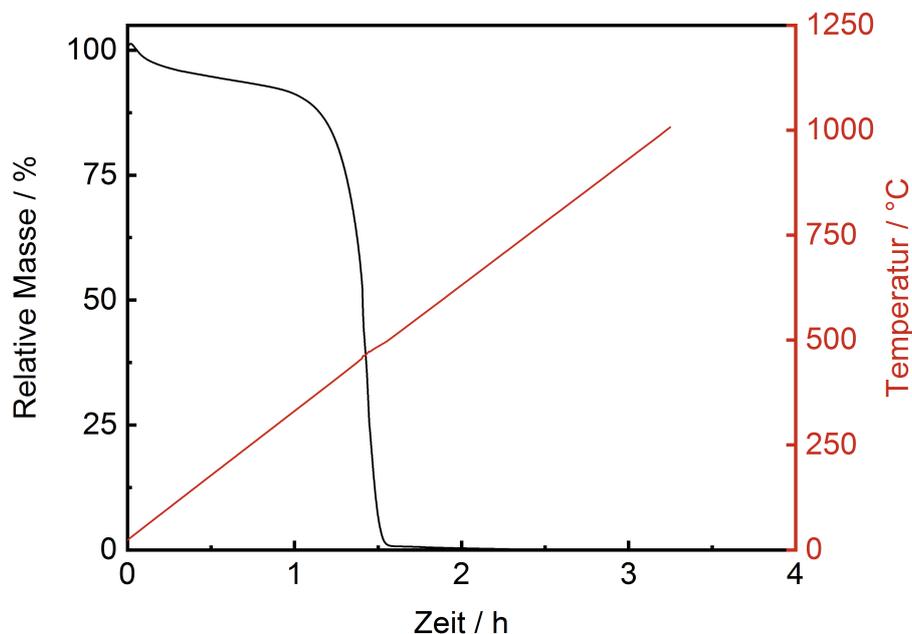


Abbildung 64: Thermogravimetrische Analyse des Polyglykolid-Kohlenstoffes

Tabelle 28: Elementare Zusammensetzung des Polyglykolid-Kohlenstoffes

Probe	%C	%H	%N
Polyglykolid	83,9	2,2	-

Die Ergebnisse der Elementaranalyse stimmen mit der Literatur^[128] überein. Als weiterer Bestandteil tritt in der dortigen Untersuchung Sauerstoff mit einem Massenanteil von 5 - 25 % auf.

4.2.8 P-62 Kohlenstoffmonolithe aus Fruktose und Harnstoff

4.2.8.1 N₂-Physisorption

Nach der Imprägnierung des Silikamonoliths mit einer wässrigen Fruktose-Harnstoff-Lösung zeigt die N₂-Physisorption eine Typ-IV-Isotherme mit H1-Hysterese mit einer kleinen Stufe bei einem Relativdruck von 0,87 - 0,97 (Adsorption). Sie zeigt die nahezu vollständige Füllung der Poren mit dem Präkursorengemisch nach der durchgeführten Nassimprägnierung. Durch Entfernen der Silikamatrix können Kohlenstoffmonolithe erhalten werden, deren N₂-Physisorptionsisothermen ebenfalls nach Typ-IV mit einer H1-Hysterese verlaufen. Eine Stufe tritt bei kleineren Relativdrücken von 0,70 - 0,95 auf. Im Adsorptionsast verläuft der Graph ohne weiteres Plateau bis zu einem Maximum bei einem Relativdruck nahe 1. Die Desorptionskurve zeigt von dort an einen steilen Abfall bis zu einem Relativdruck von ca. 0,90 mit einem anschließenden Plateau. Dies deutet auf interpartikuläre Poren hin.

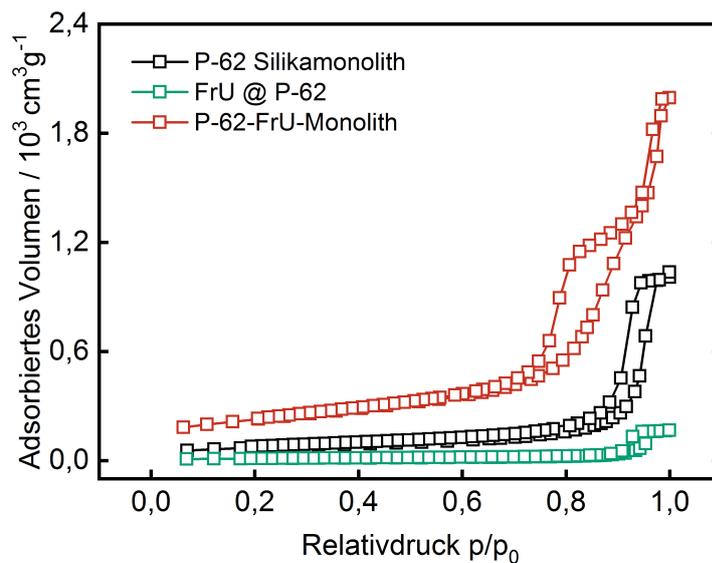


Abbildung 65: Sorptionsisothermen des P-62 Silikamonoliths, des Silika-Kohlenstoff-Komposits nach Imprägnierung mit einer Fruktose-Harnstoff-Lösung und des nach dem Ätzen erhaltenen Kohlenstoffmonoliths

Die Porengrößenverteilung des Komposits lässt ein kleines Maximum bei ca. 25 nm erahnen. Dies lässt auf eine nicht vollständige Porenfüllung schließen. Da dieses Maximum mit dem der verwendeten Matrix übereinstimmt, kann davon ausgegangen werden, dass eine Füllung der Poren entlang der Porenachse stattfindet. Nach Entfernen der Matrix zeigt die Porengrößenverteilung des Monoliths ein schmales Maximum bei ca. 9,5 nm. Es konnten somit Poren einheitlicher Größe hergestellt werden.

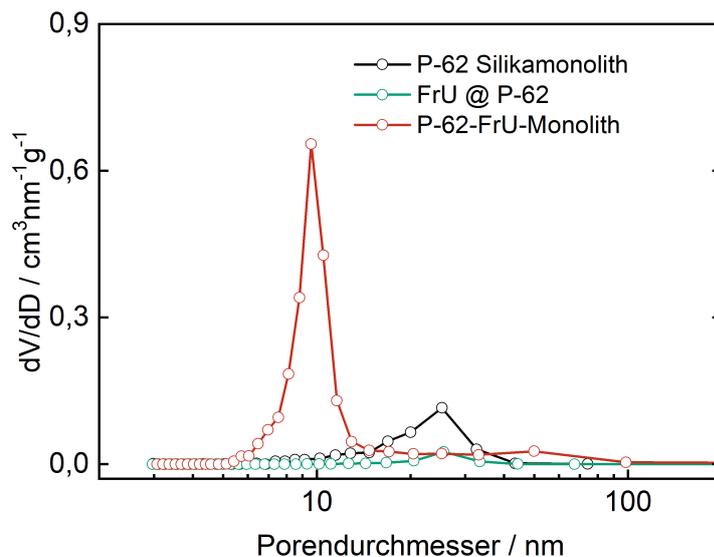


Abbildung 66: Porengrößenverteilungen des P-62 Silikamonoliths, des Silika-Kohlenstoff-Komposits nach Imprägnierung mit einer Fruktose-Harnstoff-Lösung und des nach dem Ätzen erhaltenen Kohlenstoffmonoliths

Tabelle 29 stellt die Kenngrößen der N_2 -Physisorption zusammen.

Tabelle 29: Kenndaten der N_2 -Physisorption des P-62 Silikamonoliths, des Komposits nach Imprägnierung mit einer Fruktose-Harnstoff-Lösung und des gecasteten Kohlenstoffmonoliths

Probenbezeichnung	Porenvolumen [mL g ⁻¹]	Porendurchmesser	
		Spez. Oberfläche (BET) [m ² g ⁻¹]	(BJH) [nm]
P-62-Silikamonolith	1,56	250	16,0
FrU @ P-62	0,25	40	16,7
P-62-FrU-Monolith	2,93	740	7,8

4.2.8.2 Hg-Porosimetrie

Die Porenanalyse des P-62 Kohlenstoffmonoliths aus Fruktose und Harnstoff mit Hilfe der Hg-Porosimetrie zeigt deutliche Unterschiede zur N₂-Physisorption. Abgesehen von den intrapartikulären Poren, die bei einem mittleren Porendurchmesser von ca. $1 \cdot 10^4$ nm zu einem Anstieg des kumulierten Volumens führen, zeigt die graphische Darstellung (Abb. 67) keine weitere ausgeprägte Stufe, sondern verläuft nahezu linear Steigend mit dem angelegten Druck. Daraus folgt eine breite Porengrößenverteilung von ca. 100 nm bis zu einem Maximum von ca. 4,5 nm. Die große Diskrepanz zwischen N₂-Physisorption und der Hg-Porosimetrie könnte auf die Form der Poren zurückzuführen sein. Uneinheitliche Porengeometrien führen vor allem bei der Anwendung des BJH-Modells zur Überschätzung der Porengröße.^[17]

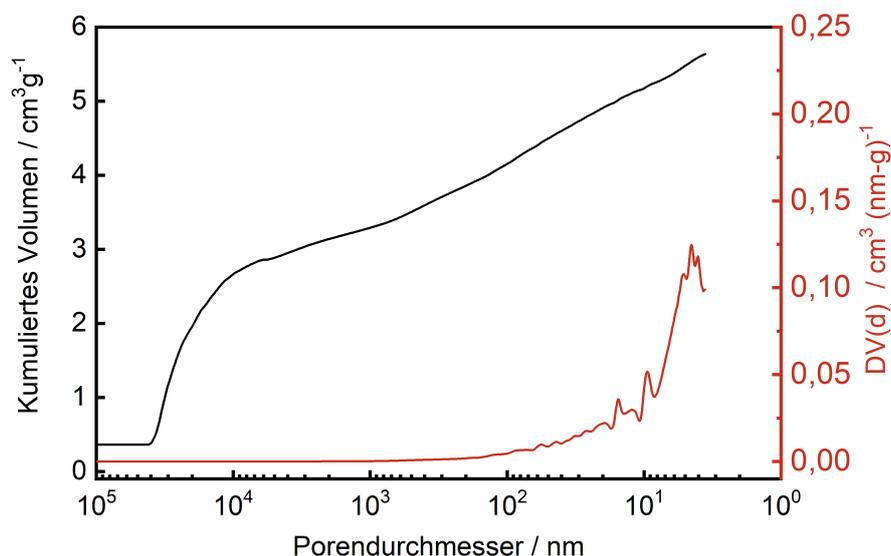


Abbildung 67: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Hg-Porosimetrie des N-modifizierten P-62 Kohlenstoffmonoliths

Tabelle 30 fasst die Ergebnisse der Hg-Porosimetrie zusammen.

Tabelle 30: Kenngrößen der Hg-Porosimetrie des N-modifizierten P-62 Kohlenstoffmonoliths

Probe	Intrudiertes Volumen [mL g ⁻¹]	Porenvolumen (D < 1000 nm) [mL g ⁻¹]	Maximum der Porengrößenverteilung [nm]
P-62-FrU-Monolith	5,6	2,3	4,5

4.2.8.3 Thermogravimetrie und Elementaranalyse

Die thermogravimetrische Analyse der P-62 Kohlenstoffmonolithe aus Fruktose und Harnstoff zeigt zwei Stufen. Die erste deutet auf Restfeuchtigkeit in der Probe hin und endet bei einer Temperatur von ca. 130 °C. Der Masseverlust beträgt bis dahin ca. 4,2 %. Die zweite Stufe beginnt nach ca. 0,85 h, bei einer Temperatur von ca. 295 °C. Diese zeigt die Verbrennung des Kohlenstoffs an und ist bei einer Temperatur von ca. 610 °C abgeschlossen. Die verbleibende Probenmasse am Ende der Messung von ca. 1,1 % zeigt eine nahezu vollständige Entfernung der Silikamatrix an. Die Ätzprozedur dauert zwar lange, zeigt jedoch vergleichbar gute Ergebnisse, wie die Verwendung von Flusssäure bei den geordnet mesoporösen Strukturen.

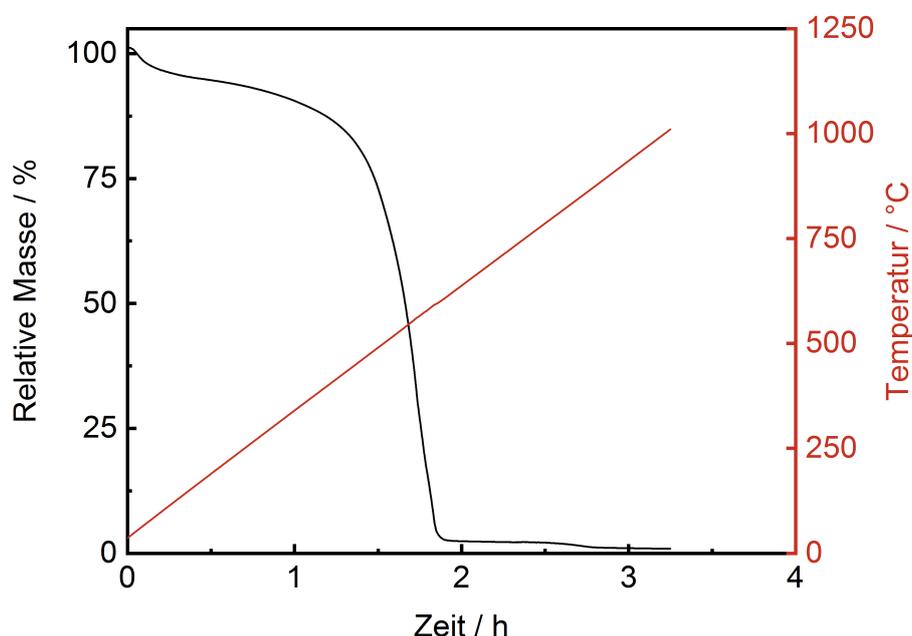


Abbildung 68: Thermogravimetrische Analyse des N-modifizierten P-62 Kohlenstoffmonoliths

Die Elementaranalyse liefert für die aus Fruktose und Harnstoff hergestellten P-62-Kohlenstoffmonolithe einen Kohlenstoffanteil von ca. 79,1 %. Der Stickstoffanteil dieser Probe ist vergleichbar mit denen der nicht-monolithischen Proben und liegt bei ca. 9,9 %. Weitere 1,4 % entfallen auf Wasserstoff. Der Rest der Probe lässt sich in der Elementaranalyse nicht quantifizieren. Mit den Ergebnissen der Thermogravimetrie lässt sich erkennen, dass noch ein Restsilikaanteil von ca. 1,1 % vorhanden ist.

Tabelle 31 fasst die Ergebnisse der Elementaranalyse der Kohlenstoffe zusammen.

Tabelle 31: Elementare Zusammensetzung des N-modifizierten P-62 Kohlenstoffmonoliths

Probe	%C	%H	%N
P-62-FrU-Monolith	79,1	1,4	9,9

Die elementare Zusammensetzung des Kohlenstoff-Monolithen stimmt mit einem CMK-8-Kohlenstoff aus demselben Präkursorengemisch, welcher in der Literatur^[106] beschrieben wird überein.

4.2.9 P-62 Kohlenstoffmonolithe aus Furfurylalkohol

4.2.9.1 N₂-Physisorption

Die N₂-Physisorptionsisotherme (Abb. 69) des aus P-62-Silikamonolithen und Furfurylalkohol hergestellten Silika-Kohlenstoff-Komposits zeigt im Adsorptionsast eine, im Desorptionsast zwei Stufen. Dies deutet wieder auf den bei flaschenhalsartigen Poren auftretenden *tensile-strengths*-Effekt hin. Das hergestellte Komposit weist demnach nur ein Porensystem auf. Dieses wird durch die Stufe bei einem Relativdruck von ca. 0,9 erkennbar und deutet auf eine unvollständige Porenfüllung des verwendeten Monolithen hin, da auch bei diesem an der selben Stelle eine Stufe in der Sorptionsisotherme auftritt. Dies wird durch die Porengrößenverteilung (Abb. 70) bestätigt. Beide Proben zeigen ein Maximum bei einem Porendurchmesser von ca. 20 nm. Nach dem Ätzen des Kompositmaterials weist die Isotherme des erhaltenen Kohlenstoffmonoliths sogar 3 Stufen in der Desorptions- und zwei Stufen in der Adsorptionsisotherme auf. Diese liegen bei Relativdrücken von ca. 0,6 - 0,9 (Adsorption) und 0,9 - 0,99 (Adsorption). Da die bei kleineren Relativdrücken in der Desorptionsisotherme auftretende Stufe in der Adsorptionsisotherme nicht auftritt, deutet diese nicht auf weitere Poren hin.

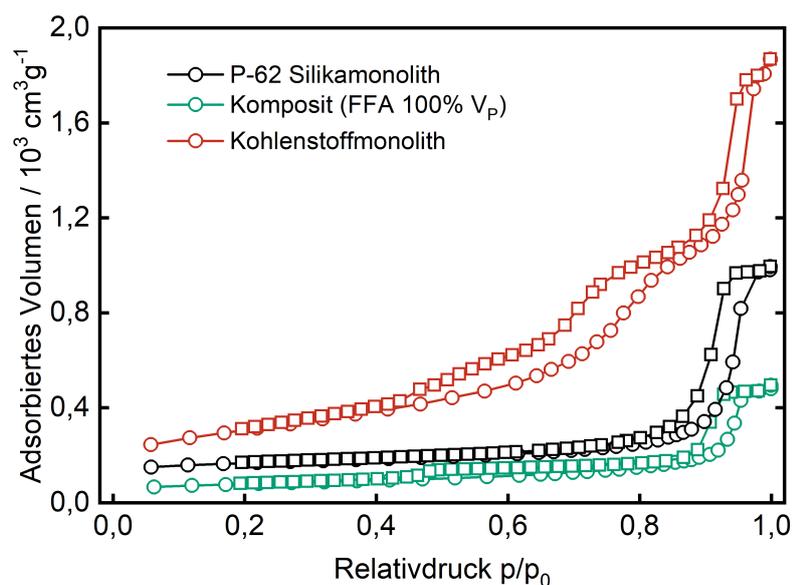


Abbildung 69: N_2 -Sorptionisothermen des P-62 Silikamonoliths, des Silika-Kohlenstoff-Komposits nach Imprägnierung mit Furfurylalkohol und des nach dem Ätzen erhaltenen Kohlenstoffmonoliths (schwarzer Graph zur besseren Übersicht um $100 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ nach oben verschoben)

Da die Porengrößenverteilung der Desorptionisotherme dargestellt wird, finden sich in dieser 4 Maxima. Das Maximum bei ca. 33 nm deutet auf eine nicht vollständig entfernte Silikamatrix hin. Die beiden kleineren Maxima zeigen zwei unterschiedliche Porensysteme mit einer Größe von ca. 4 nm bzw. 7 nm an. Das Maximum bei 3,6 nm stellt wie bereits beschrieben ein Messartefakt dar, welches durch größere Poren mit kleinen Zugängen auftritt.

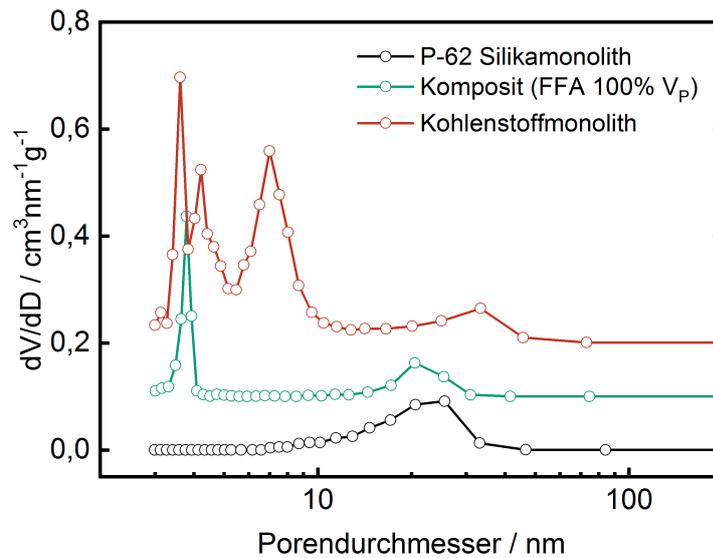


Abbildung 70: Porengrößenverteilung des P-62 Silikamonoliths, des Silika-Kohlenstoff-Komposits nach Imprägnierung mit Furfurylalkohol und des nach dem Ätzen erhaltenen Kohlenstoffmonoliths, um $0,1 \text{ cm}^3 \text{ nm}^{-1} \text{ g}^{-1}$ gestapelt

Tabelle 32: Kenndaten der N_2 -Physisorption des P-62 Silikamonoliths, des Silika-Kohlenstoff-Komposits nach Imprägnierung mit Furfurylalkohol und des nach dem Ätzen erhaltenen Kohlenstoffmonoliths

Probenbezeichnung	Porenvolumen [mL g ⁻¹]	Spez. Oberfläche	Porendurchmesser
		(BET) [m ² g ⁻¹]	(BJH) [nm]
P-62-Silikamonolith	1,3	250	25,5
FFA @ P-62	0,7	-	3,8 ; 20,5
P-62-Kohlenstoffmonolith	2,8	1060	4,2 ; 7,0 ; 33,4

4.2.9.2 Hg-Porosimetrie

Die Hg-Porosimetrie weist wieder einen Anstieg bei einem mittleren Porendurchmesser von ca. 300 nm auf. Auch hier ist eine Zuordnung zu interpartikulärer oder tatsächlicher Porosität nicht eindeutig zu treffen. Da der Präkursor bereits in anderen Silika-Matrices diese an der Wand auskleidet (vgl. CMK-5-Synthese)^[105], ist auch hier nicht auszuschließen, dass dadurch zwei verschiedene Porensysteme entstehen. Denkbar wäre auch, dass diese Porosität auf eine unvollständig entfernte Matrix zurückzuführen ist, jedoch weist die Matrix keine Poren in der gemessenen Größenordnung auf, sodass von einer vollständigen Entfernung dieser ausgegangen werden kann. Das intrudierte Volumen ist deutlich geringer als bei den anderen monolithischen Proben und die Porengrößenverteilung weist eine

breite Verteilung und mehrere lokale Maxima auf. Insgesamt liefert die Hg-Porosimetrie ähnliche Ergebnisse wie die N₂-Physisorption und zeigt eine breite Porengrößenverteilung mit mindestens zwei verschiedenen Porenmodi.

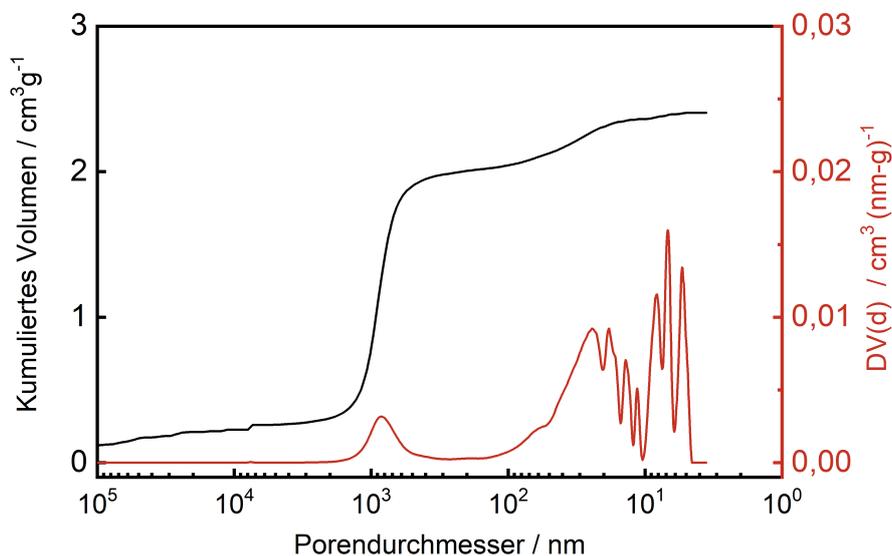


Abbildung 71: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Hg-Porosimetrie des P-62 Kohlenstoffmonoliths aus Furfurylalkohol

Tabelle 33 fasst die Ergebnisse der Hg-Porosimetrie zusammen.

Tabelle 33: Kenngrößen der Hg-Porosimetrie des aus Furfurylalkohol hergestellten P-62 Kohlenstoffmonoliths

Probe	Intrudiertes Volumen [mL g ⁻¹]	Porenvolumen (D < 300 nm) [mL g ⁻¹]	Maximum der Porengrößenverteilung [nm]
P-62-FFA-Monolith	3,6	1,6	5,3 ; 6,8 ; 24

4.2.10 P-69 Kohlenstoffmonolithe aus Fruktose und Harnstoff

4.2.10.1 N₂-Physisorption

Die N₂-Physisorptionsisotherme des mit Fruktose und Harnstoff imprägnierten P-69 Monoliths (Abb. 72) zeigt eine nahezu vollständige Befüllung des Monoliths. Die Isotherme des Kompositmaterials zeigt nur eine kleine Stufe bei einem Relativdruck von ca. 0,9. Das adsorbierte Gasvolumen beträgt für diese Probe lediglich 0,13 mL g⁻¹. Die Sorptionsisotherme des geätzten Kohlenstoffs zeigt eine einzige Stufe bei einem Relativdruck von ca. 0,7 - 0,95. Alle Isothermen sind Typ-IV-Isothermen mit H1-Hysterese, welche auf mesoporöse Proben hindeuten.

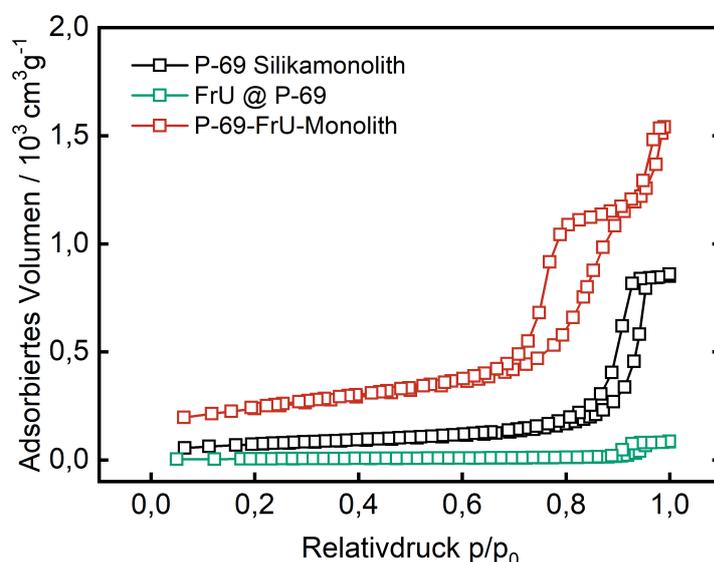


Abbildung 72: Sorptionsisothermen des P-69 Silikamonoliths, des Komposits nach Imprägnierung mit einer Fruktose-Harnstoff-Lösung und des nach dem Ätzen erhaltenen Kohlenstoffmonoliths

Dementsprechend finden sich in der Porengrößenverteilung des imprägnierten Monolithen kein und in der des geätzten Kohlenstoffs ein Maximum. Dieses liegt bei einem mittleren Porendurchmesser von ca. 9 nm (Abb. 73).

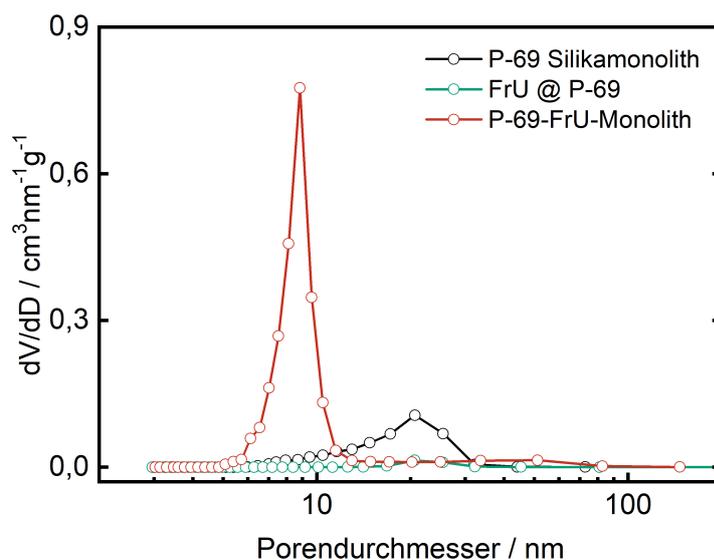


Abbildung 73: Porengrößenverteilungen des P-69 Silikamonoliths, des Komposits nach Imprägnierung mit einer Fruktose-Harnstoff-Lösung und des nach dem Ätzen erhaltenen Kohlenstoffmonoliths

Tabelle 34: Kenndaten der N₂-Physisorption des P-69 Silikamonoliths, des Komposits nach Imprägnierung mit einer Fruktose-Harnstoff-Lösung und des gecasteten Kohlenstoffmonoliths

Probenbezeichnung	Porenvolumen [mL g ⁻¹]	Spez. Oberfläche	Porendurchmesser
		(BET) [m ² g ⁻¹]	(BJH) [nm]
P-69-Silikamonolith	1,32	250	20,7
FrU @ P-69	0,13	16	20,7
P-69-FrU-Monolith	2,33	830	8,8

4.2.10.2 Hg-Porosimetrie

Die Hg-Porosimetrie liefert ein dem P-62 Monolithen sehr ähnliches Bild. Neben intrapartikulären Poren mit einer Größe von ca. 500 nm tritt eine breite Porengrößenverteilung mit einem Maximum von 6,5 nm auf. Die Abweichung zur N₂-Physisorption sind auch hier durch die Anwendung des BJH-Modells zu erklären, welches die Porendurchmesser überschätzt.

Die gemessenen tatsächlichen Porenvolumina der beiden Kohlenstoffe sind nahezu identisch, wenn man die Poren unterhalb eines Durchmesser von ca. 500 nm betrachtet. Jedoch sind auch im abgeformten Kohlenstoff die Poren des P-62 Monoliths etwas kleiner als die des P-69 Monoliths.

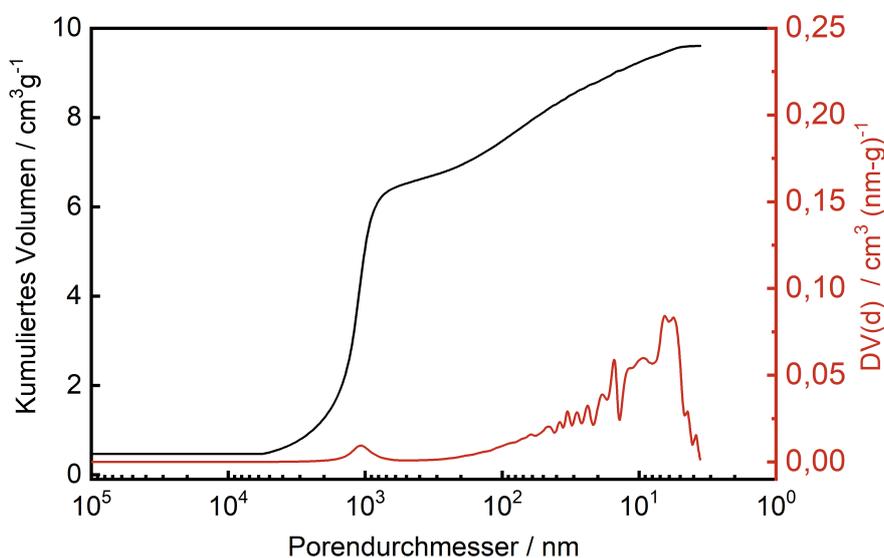


Abbildung 74: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Hg-Porosimetrie des N-modifizierten P-69 Kohlenstoffmonoliths

Tabelle 35 fasst die Ergebnisse der Hg-Porosimetrie zusammen.

Tabelle 35: Kenngrößen der Hg-Porosimetrie des N-modifizierten P-69 Kohlenstoffmonoliths

Probe	Intrudiertes Volumen [mL g ⁻¹]	Porenvolumen (D < 500 nm) [mL g ⁻¹]	Maximum der Porengrößenverteilung [nm]
P-69-FrU-Monolith	9,6	3,5	6,5

4.2.10.3 Thermogravimetrie und Elementaranalyse

Die thermogravimetrische Analyse zeigt für den aus Fruktose, Harnstoff und einem P-69 hergestellten Kohlenstoffmonolithen nach der Imprägnierung mit Schwefel drei Stufen an. Die erste deutet wie bereits bei anderen Proben auf eine nicht vollständige Trocknung der Probe hin. Dies ist in Abbildung 75 zu erkennen. Die Stufe, die nach ca. 1,5 h auftritt zeigt die Verbrennung des Kohlenstoffs. Diese beginnt bei 440 °C und ist bei ca. 585 °C abgeschlossen. Es bleibt ein Rest, der etwa 1,7% der ursprünglichen Probenmasse unverbrannt und lässt auf einen geringen Restsilikagehalt schließen. Der Verbrennung von Kohlenstoff geht noch eine große Stufe voran, welche dem Schwefel zuzuordnen ist, der bereits bei geringeren Temperaturen sublimiert und oxidiert wird. Dieser Prozess beginnt bei ca. 180 °C und ist bei einer ca. 300 °C abgeschlossen. Die Oxidation des Schwefels lässt sich an der in diesem Bereich auffällig steigenden Temperatur (rote Linie) erkennen, welche auf eine exotherme Reaktion hindeutet. Bei einer Sublimation, würde die Temperatur weiter linear oder sogar schwächer ansteigen als die voreingestellte Rampe.

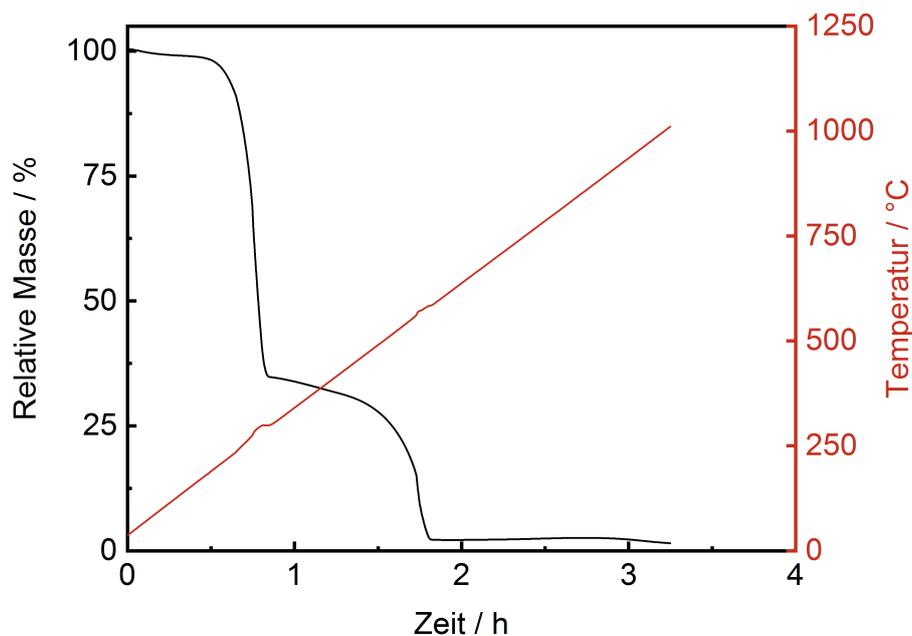


Abbildung 75: Thermogravimetrische Analyse des Komposits aus einem N-modifizierten P-69 Kohlenstoffmonolithen und Schwefel

Die Elementaranalyse liefert für die aus P-69-Silikamonolithen, Fruktose und Harnstoff hergestellten Kohlenstoffmonolithe annähernd die selben Ergebnisse wie für die aus P-62-Silikamonolithen hergestellten Kohlenstoffe. Der Kohlenstoffanteil beträgt hier ca. 75,1%, der Stickstoffanteil ist mit 8,2% in beiden Proben nahezu identisch.

Tabelle 36 fasst die Ergebnisse der Elementaranalyse der Kohlenstoffe zusammen.

Tabelle 36: Elementare Zusammensetzung des N-modifizierten Kohlenstoff-Monoliths vor und nach der Imprägnierung mit Schwefel

Probe	%C	%H	%N	%S
P-69-FrU-Monolith	75,1	2,0	8,2	-
S @ P-69-FrU-Monolith	26,6	0,7	2,9	64,6

Wie bereits die elementare Zusammensetzung des P-62-FrU-Monolithen stimmt auch die Zusammensetzung dieses Monolithen mit der Literatur^[106] überein.

4.3 Elektrochemische Charakterisierung der Kohlenstoff-Matrices in Lithium-Schwefel-Zellen

4.3.1 Porendimensionen der hergestellten Kohlenstoffe

Im folgenden Kapitel werden die Einflüsse unterschiedliche Kohlenstoffmatrixes untersucht. Dazu werden Porengeometrien und -größen, Oberflächenfunktionalisierungen und die Modifizierung durch Stickstoff der Kohlenstoffe miteinander verglichen.

Tabelle 37 zeigt Ergebnisse der N₂-Physisorption aller hergestellten Kohlenstoffe, die als elektrisch leitfähige Matrices für Schwefel dienen.

Tabelle 37: Kenngrößen der N₂-Physisorption aller hergestellten Kohlenstoff-Matrices

Probe	Porenvolumen	Spez. Oberfläche	Porendurchmesser
	[mL g ⁻¹]	(BET) [m ² g ⁻¹]	(BJH) [nm]
CMK-3-100	1,0	990	3,4
CMK-3-140	1,6	990	3,8
NCMK-3-140	2,07	1250	4,6
CMK-5-140	1,5	1650	3,6
Polyglykolid-Kohlenstoff	0,7	465	4,1 ; 23
Polyglykolid-Kohlenstoff (akt.)	1,1	835	4,1 ; 18
P-62-FrU-Monolith	2,93	740	7,8
P-62-FFA-Monolith	2,8	1060	4,2 ; 7,0 ; 33,4
P-69-FrU-Monolith	2,33	830	8,8

4.3.2 Kohlenstoffe ohne Heteroatome - Porengröße und Geometrie

Die strukturellen Eigenschaften der untersuchten Kohlenstoffe zeigen einen erheblichen Einfluss auf ihre Eignung als Matrix für den Einsatz in Lithium-Schwefel-Zellen. Die

besten Ergebnisse konnten dabei mit dem geordnet-mesoporösen Kohlenstoff CMK-3 erzielt werden. Dieser zeigt für unterschiedliche Porengrößen eine gute Adressierung des Schwefels, welche in den Spannungsverläufen während des Zyklisierens erkannt werden kann. Diese zeigen mehrere Stufen, welche den intermediär entstehenden Polysulfidationen zuzuordnen sind. Diese sind über einige Zyklen stabil und es kann darauf geschlossen werden, dass Schwefel sämtliche Polysulfidstufen reversibel durchläuft und während des Ladevorgangs zurückgebildet werden kann.

4.3.2.1 Kapazität und Zyklenstabilität der unmodifizierten Kohlenstoffe im Vergleich

Tabelle 38 zeigt nochmal die Porenvolumina (V_P) und -durchmesser (D_P) sowie die spez. Oberfläche aller Kohlenstoffe, die keine Modifizierung mit Heteroatomen aufweisen, sowie die höchsten gemessenen Initialkapazitäten und Kapazitäten nach 50 Zyklierungen.

Tabelle 38: Kenngrößen der N_2 -Physisorption aller unmodifizierten Kohlenstoff-Matrices und deren Kapazitäten

Probe	V_P [mL g ⁻¹]	Oberfläche (BET) [m ² g ⁻¹]	D_P (BJH) [nm]	Kapazität (initial) [mA h g ⁻¹]	Kapazität (50. Zyklus) [mA h g ⁻¹]
CMK-3-100	1,0	990	3,4	1100	414
CMK-3-140	1,6	990	3,8	1180	325
CMK-5-140	1,5	1650	3,6	1050 (3. Zyklus)	98
Polyglykolid-Kohlenstoff	0,7	465	4,1 ; 23	1240	64
P-62-FFA-Monolith	2,8	1060	4,2 ; 7,0 ; 33,4	64	-

Zu erkennen ist, dass die beiden CMK-3-Kohlenstoffe mit verschiedenen Porengrößen ähnlich gute Ergebnisse liefern. Beide zeigen hohe Initialkapazitäten und verglichen mit den anderen Proben auch noch hohe Kapazitäten im 50. Messzyklus. Das höhere Porenvolumen des bei 140 °C hergestellten Kohlenstoffes führt bereits in dieser Darstellung zu einer höheren Initialkapazität. Da diese hier auf jeweils 1 g Schwefel normiert wurde und sich zusätzlich mehr Schwefel in dieser Probe befindet, ergibt sich, dass die Gesamtinitialkapazität dieser Elektrode die der mit kleinerem Porendurchmesser deutlich übersteigt.

Zum anderen ist aber auch zu erkennen, dass bei identischer Porengeometrie größere Poren dazu führen, dass die Zyklenstabilität abnimmt. Dies ist im Vergleich derselben Proben deutlich zu erkennen und lässt sich darauf zurückführen, dass lösliche Polysulfide größere Poren leichter passieren können.

Dies ist auch bei den Polyglykoliden und dem P-62 Monolith zu erkennen. Beide weisen deutlich größere Poren auf und zeigen die geringste Zyklenstabilität. Dies führt so weit,

dass die Zelle mit einer P-62 Monolith-Elektrode nach dem 2. Zyklus bereits nicht mehr geladen werden kann.

Im Vergleich der CMK-3- und CMK-5-Kohlenstoffe fällt auf, dass beide etwa das gleiche Porenvolumen aufweisen, die spezifische Oberfläche des CMK-5-Kohlenstoffes aber erwartungsgemäß deutlich höher liegt. Dennoch zeigt diese Zelle keine höhere Initialkapazität und auch eine schlechtere Zyklenstabilität.

Eine genaue Ursache dafür lässt sich nicht bestimmen, da beide Kohlenstoffe aus verschiedenen Präkursoren hergestellt wurden und somit unterschiedliche Oberflächenpolaritäten oder Graphitisierungsgrade aufweisen können. Hierzu wären weitere Untersuchungen nötig.

Die Initialkapazität der CMK-3 basierten Zellen liegt zwischen 300 mA h g^{-1} für eine Zelle mit einer CMK-3-Kohlenstoffmatrix aus einem Silika mit kleineren Mesoporen und 1330 mA h g^{-1} für eine Zelle mit einer CMK-3-Kohlenstoffmatrix aus einem Silika mit größeren Mesoporen. Die letztgenannte Probe zeigt zudem die bestmögliche Reproduzierbarkeit, während alle anderen Zellen starker Streuung unterliegen.

Der geordnet mesoporöse Kohlenstoff CMK-5 zeigt vergleichbar hohe Initialkapazitäten von ca. 650 mA h g^{-1} . Die maximale Kapazität wird erst nach drei vollen Zyklen erreicht und beträgt ca. 1050 mA h g^{-1} . Zelle 2 und 3 zeigen eine deutlich geringere Kapazität. In ihren Spannungsverläufen sind nur wenige Stufen zu erkennen. Dies lässt auf eine schlechte Kontaktierung des Schwefels schließen, da nur kleine Mengen der Polysulfidintermediate gebildet werden. Auch ist vor allem bei Zelle 2 eine rapide Verkürzung der einzelnen Ladezyklen zu erkennen, was auf den Verlust von Aktivmaterial schließen lässt. Dies kann durch den Polysulfidshuttle-Mechanismus oder durch das Auswaschen von elementarem Schwefel durch den Elektrolyt hervorgerufen werden.

Der Kohlenstoff aus Natriumchloroacetat eignet sich nicht zur Verwendung in Lithium-Schwefel-Zellen. Zwar zeigen die hergestellten Zellen eine akzeptable Initialkapazität von ca. $450 - 1240 \text{ mA h g}^{-1}$, jedoch fällt diese für Zelle 1 rapide innerhalb der ersten drei Ladezyklen auf nur noch 150 mA h g^{-1} und Zelle 2 zeigt eine deutlich schlechtere Kontaktierbarkeit des Schwefels, vergleicht man diese mit den geordnet-mesoporösen Proben. Die schlechte Kontaktierbarkeit kann auf die geringe spezifische Oberfläche des Kohlenstoffes und der damit kleineren Grenzfläche zwischen Kohlenstoff und Schwefel erklärt werden. Außerdem kann im Elektrolyten dispergierter Schwefel durch die großen Poren besser aus der Kohlenstoffmatrix ausgewaschen werden, wodurch er als Aktivmaterial verloren geht. Dies erklärt den rapiden Kapazitätsverlust in Zelle 1. Die größeren Poren tragen also nicht nur zur besseren Mobilität der Lithiumkationen bei, sondern führen auch zum Verlust von Aktivmaterial an der Elektrode.

Die Verwendung von monolithischen Kohlenstoffmatrices beruht auf der Annahme, dass diese eine höhere elektrische Leitfähigkeit aufweisen und einfacher elektrisch zu kontak-

tieren sind als die pulverförmigen Kohlenstoffe, die durch einen Binder auf einen Träger aufgebracht werden. Im Gegensatz zu diesen weisen die monolithischen Kohlenstoffe weniger Korngrenzen auf, wodurch es weniger Grenzwiderstände zwischen einzelnen Partikeln gibt. Die aus Furfurylalkohol und P-62-Silikamonolithen hergestellten Kohlenstoffmonolithe weisen zwei Porensysteme auf (vgl. Abschnitt 4.2.9.1). Die großen Mesoporen können hier zu einer hohen Mobilität der Lithium-Kationen beitragen, während die Probe durch die kleinen Mesoporen eine große Grenzfläche zwischen Kohlenstoff und Schwefel aufweist.

Doch auch die monolithischen Proben zeigen nur eine geringe Initialkapazität von ca. 140 mA h g^{-1} . Diese wird bei beiden hergestellten Zellen im zweiten Entladezyklus erreicht. Beide Proben zeigen die für die während des Entladens entstehenden Polysulfide typischen Stufen im Spannungsverlauf des zweiten Zyklus. Dies deutet auf eine gute Kontaktierbarkeit des Schwefels hin. Jedoch lassen sich beide Zellen nicht wieder bis auf eine Spannung von 2,5 V laden. Der Spannungsverlauf deutet hier auf einen ausgeprägten Polysulfid-Shuttle hin, der durch die auftretenden Spannungseinbrüche beim Ladevorgang erkennbar wird. Außerdem ist die Masse der monolithischen Elektroden deutlich höher als die der übrigen Proben. Daraus folgt eine geringere C-Rate, die zum Zyklisieren der Zellen verwendet wurde. Auch dies trägt dazu bei, dass die Ladeschlussspannung nicht erreicht werden kann.

4.3.2.2 CMK-3-Kohlenstoffe

Die zum Zyklisieren der Akkuzellen verwendeten Parameter sind Tabelle 39 dargestellt.

Tabelle 39: Kenndaten der CMK-3-100-Schwefel-Elektroden und Ladeparameter während des Zyklisierens

Elektrode	Masse Elektrode [mg]	Masse Schwefel [mg]	Kapazität (theoretisch) [mA h]	Kapazität (maximal) [mA h]	Masse Elektrolyt [mg]	C-Rate [h ⁻¹]
CMK-3-100-1	5,8	1,3	2,17	0,348	58	0,05
CMK-3-100-2	6,1	1,4	2,35	0,678	63	0,04
CMK-3-100-3	7,1	1,8	2,98	1,314	61	0,03

Die aus einer bei 100 °C hergestellten Silikamatrix gecasteten CMK-3-Kohlenstoffe zeigen in der Verwendung als Matrices für Schwefel in Lithium-Schwefel-Zellen hohe Initialkapazitäten (Abb. 76). Diese liegen zwischen 300 und 1100 mA h g^{-1} . Die höchste Kapazität wird für 2 von 3 Zellen beim ersten Ladezyklus erreicht. Zelle 1 zeigt die geringste Initialkapazität, welche auch erst im 2. Entladezyklus erreicht wird. Sie zeigt den geringsten

Abfall über die gesamten 50 gemessenen Lade- und Entladezyklen. Ihre Kapazität beträgt nach diesen noch 180 mA h g^{-1} , was 60 % der Initialkapazität entspricht. Diese Abnahme ist gleichmäßig über alle Zyklen verteilt. Zelle 2 und 3 zeigen vor allem während der ersten Ladezyklen eine starke Abnahme der spezifischen Kapazität. Nach den ersten fünf Lade- und Entladezyklen beträgt diese für Zelle 2 nur noch 840 mA h g^{-1} , was einer Abnahme auf ca. 76 % der Initialkapazität entspricht. Zelle 3 verliert ebenfalls in den ersten fünf Lade- und Entladezyklen am stärksten an Kapazität und fällt auf ca. 69 % (ca. 535 mA h g^{-1}) ihrer Initialkapazität ab. Im weiteren Verlauf fällt sie für Zelle 2 auf ca. 37 % bzw. 414 mA h g^{-1} nach 50 Ladezyklen. Zelle 3 wies bereits nach 24 Zyklen einen Defekt auf, wodurch sie sich nicht mehr bis zur Ladeschlussspannung laden ließ. Hier zeigt sie noch eine Kapazität von 433 mA h g^{-1} , was ca. 55 % ihrer Initialkapazität entspricht. Die Coulomb-Effizienz liegt für alle Zellen ab dem 2. Zyklus bei nahezu 100 %. Im ersten Zyklus ist in den Zellen 1 und 2 eine deutlich niedrigere Coulomb-Effizienz zu beobachten, was auf die Bildung der SEI während des ersten Ladevorgangs zurückzuführen ist. Die Entladekapazitäten werden durch die verwendete Ladeelektronik etwas über-, die Ladekapazitäten unterschätzt, wodurch die Coulomb-Effizienz in einigen Zyklen bei über 100 % liegt.

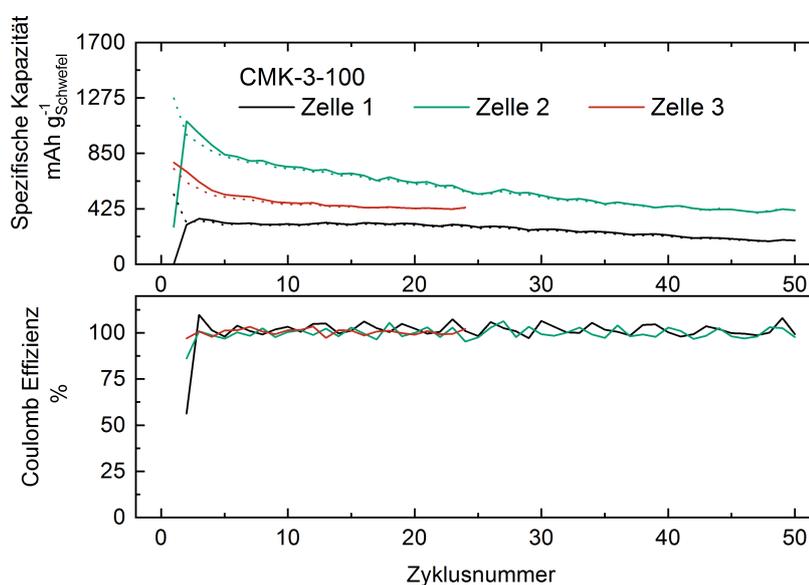


Abbildung 76: Spezifische Kapazität und Coulomb-Effizienz der aus CMK-3 hergestellten Lithium-Schwefel-Zellen; Ladezyklen gestrichelt; Entladezyklen voll

Die Spannungsverläufe während der ersten Lade- und Entladezyklen sind in Abb. 77 dargestellt. Hier lässt sich zunächst erkennen, dass Zelle 1 zu Beginn eine Spannung von weniger als 1,5 V aufweist. Dies erklärt, dass die Initialkapazität für den ersten Entladezyklus 0 mA h g^{-1} beträgt, da das Ladegerät sofort nach Start in den Lademodus geschaltet hat. Der Spannungsverlauf von Zelle 1 unterscheidet sich noch in weiteren Punkten deut-

lich von den Verläufen von Zelle 2 und 3. So sind während des Entladens nur vier Stufen, statt fünf wie bei Zelle 2 und 3 zu erkennen. Die erste liegt bei 2,50 V, die zweite bei ca. 2,28 V, die dritte bei ca. 2,00 V und die letzte bei der Entladeschlussspannung von 1,60 V. Diese Stufen deuten auf intermediär gebildete Polysulfidanionen hin. Das Fehlen einer Zwischenstufe lässt den Schluss zu, dass nur wenige Polysulfidanionen gebildet werden. Dies erklärt eine nicht vollständige Reaktion des Schwefels und die damit einhergehende geringe Kapazität. Dies kann daran liegen, dass der Schwefel nicht ausreichend durch die Matrix kontaktiert wird. Die Zellen 2 und 3 zeigen in ihren Spannungsverläufen - im zweiten Entladezyklus am deutlichsten erkennbar - ein weiteres Plateau bei ca. 1,9 V. Dieses zeigt, dass ein weiteres Intermediat gebildet werden kann und deutet somit darauf hin, dass mehr Schwefel in der Zelle umgesetzt wird. Dadurch lassen sich die höheren Kapazitäten dieser Zelle gegenüber der ersten erklären. Während des ersten Ladevorgangs im Konstant-Strom-Modus zeigt der Spannungsverlauf von Zelle 1 einen stetigen Anstieg. Dieser verläuft ab einer Spannung von ca. 2,4 V weniger steil. In den folgenden Zyklen wird bei dieser Spannung sogar ein leichter Abfall dieser beobachtet. In den Zellen 2 und 3 dagegen sind diese Spannungseinbrüche, an die sich ein flacher Spannungsverlauf anschließt ebenfalls zu erkennen (rote Kreise). Dieser ist in Zelle 2 nur schwach, in Zelle 3 deutlicher ausgeprägt. Diese Spannungseinbrüche werden in der Literatur dem Polysulfid-Shuttle-Mechanismus zugeordnet.^[53,129] In späteren Zyklen tritt dieser auch bei Zelle 1 auf. Dieses Verhalten zeigt, dass alle Zellen aus diesem Material dem Polysulfid-Shuttle unterliegen und ein Teil des Kapazitätsverlusts auf diesen zurückzuführen ist.

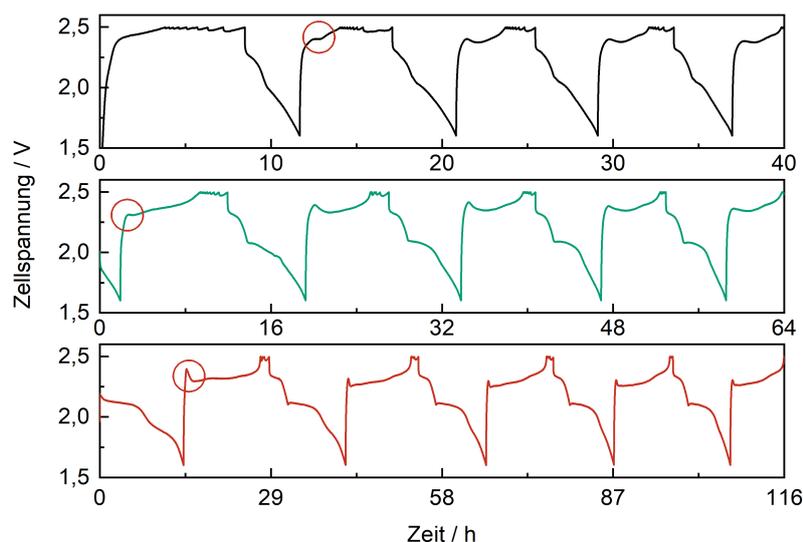


Abbildung 77: Spannungverläufe während der ersten Lade- und Entladezyklen der CMK-3-100 basierten Akkuzellen. Zelle 1 (schwarz), Zelle 2 (grün), Zelle 3 (rot)

Die Zellen, die eine CMK-3-Schwefel-Kathode enthalten, welche aus einem bei 140 °C her-

gestellten SBA-15-Silika gecastet wurden, zeigen von allen hergestellten Zellen die einheitlichste Initialkapazität (Abb. 78). Diese liegt für die Zellen 1 und 3 bei ca. 1180 mA h g^{-1} und für Zelle 2 bei ca. 1330 mA h g^{-1} . Auch hier ist ein steiler Abfall der spezifischen Kapazität innerhalb der ersten Zyklen zu erkennen. Für alle Zellen beträgt die Kapazität nach fünf Zyklen noch 55-59 % der Initialkapazität. Die Coulomb-Effizienz aller Zellen liegt bei nahe 100 % über mehrere Zyklen. Bei Zelle 2 ist ein Einbruch der Entladekapazität in Zyklus 23 zu erkennen, welcher zu einer geringeren Coulomb-Effizienz führt. Die Akkuzelle zeigt diesen Abfall aber nur für diesen einen Zyklus und lässt sich danach für weitere sieben Zyklen mit einer Kapazität von ca. 600 mA h g^{-1} laden und entladen. Dies entspricht 45 % der Initialkapazität. In Zelle 1 kommt es ebenfalls zu einem Abfall der Entladekapazität bei Zyklus 51. Dieser ist auf eine Unterbrechung des Zyklisierungsprogramms zurückzuführen. Die Messung wurde zunächst für 50 Zyklen durchgeführt und der Vorgang nach dem Entladen unterbrochen. Anschließend wurde das Programm mit dem Entladen wieder begonnen, sodass die Zelle zwei mal entladen wurde, ohne aufgeladen zu werden. Dies erklärt den deutlichen Einbruch der Entladekapazität in diesem Zyklus. Zelle 3 zeigt zunächst einen ähnlichen Verlauf, wie die anderen beiden Zellen, jedoch wurde das Messprogramm hier vor Abschluss der 50 Zyklen beendet. Eine Aussage über den weiteren Verlauf lässt sich daher nicht treffen.

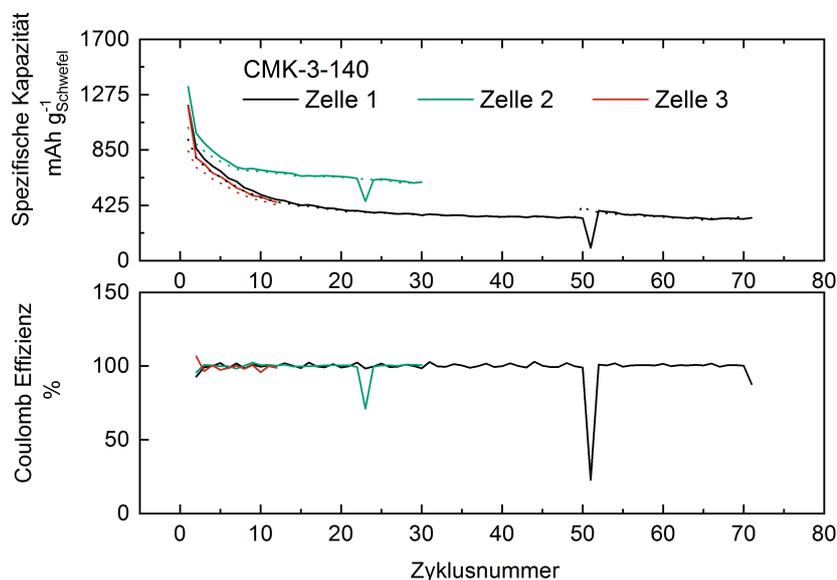


Abbildung 78: Spezifische Kapazität und Coulomb-Effizienz der aus CMK-3-140 hergestellten Lithium-Schwefel-Zellen; Ladezyklen gestrichelt; Entladezyklen voll

Die Coulomb-Effizienz liegt wie beim CMK-3-Kohlenstoff mit kleineren Mesoporen ebenfalls bei fast 100 %. Die Ausbildung der SEI zeigt sich hier jedoch nicht so stark, was auf die geringere spezifische Oberfläche zurückzuführen sein kann. Durch die bereits erwähnte Unterbrechung des Zyklisierens bei Zelle 1 bricht die Coulomb-Effizienz für den 51. Zyklus

stark ein, was durch das zweimalige Entladen der Zelle zu erklären ist.

Tabelle 40: Kenndaten der CMK-3-140-Schwefel-Elektroden und Ladeparameter während des Zyklisierens

Elektrode	Masse Elektrode [mg]	Masse Schwefel [mg]	Kapazität (theoretisch) [mA h]	Kapazität (maximal) [mA h]	Masse Elektrolyt [mg]	C-Rate [h ⁻¹]
CMK-3-140-1	5,9	1,0	1,58	1,129	52	0,06
CMK-3-140-2	7,0	1,5	2,47	1,974	53	0,04
CMK-3-140-3	6,2	1,1	1,83	1,291	63	0,05

Die Spannungsverläufe (Abb. 79) der getesteten Zellen zeigen die für Lithium-Schwefel-Zellen typischen Entladeverläufe über 5 Plateaus. Für alle Proben verschwindet das Plateau bei 1,9 V nach dem zweiten Zyklus. Zudem werden die Zyklen immer kürzer. Beides zeigt den Verlust von Schwefel aus der Elektrode an. Zudem ist in allen Proben deutlich erkennbar, dass es beim Laden im Konstant-Strom-Modus zu einem Spannungseinbruch kommt, bevor die Ladeschlussspannung erreicht wird. Dieser deutet auf den Polysulfid-Shuttle hin.

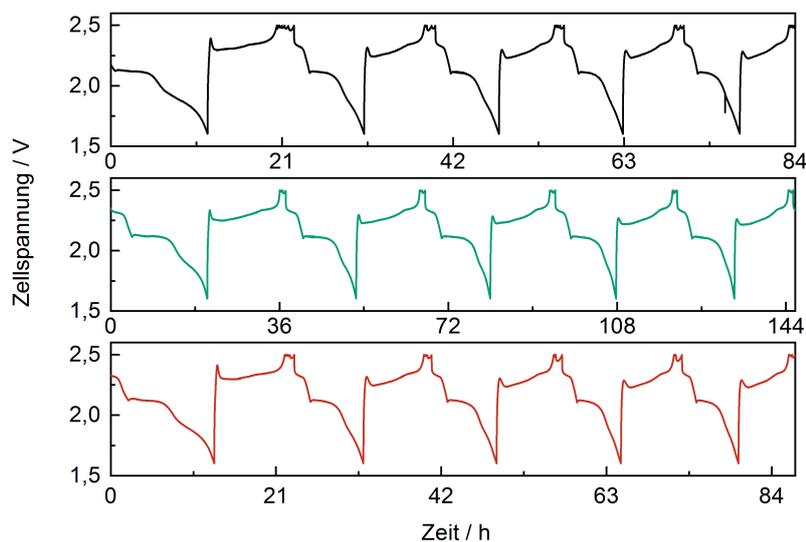


Abbildung 79: Spannungverläufe während der ersten Lade- und Entladezyklen der CMK-3-140 basierten Akkuzellen. Zelle 1 (schwarz), Zelle 2 (grün), Zelle 3 (rot)

Um den anfänglichen Einbruch der Kapazität nach wenigen Zyklen zu untersuchen, wurden weitere Zellen hergestellt und für 48 h ohne Zyklisierung gelagert. Anschließend wurden die Zellen geöffnet und die Separatoren mittels Elementaranalyse untersucht. Die

Ergebnisse sind in Tab. 41 dargestellt. Man erkennt, dass der eingeschmolzene Schwefel auch ohne angelegte Spannung aus der Elektrode in den Separator gelangt. Der Anteil ist beträchtlich und trägt zweifellos zum Verlust der Kapazität bei. Die Übertragung des Schwefels auf den Separator könnte durch einfache physische Anhaftung stattfinden. Dies ist denkbar, wenn sich Schwefel auf der äußeren Oberfläche der Kohlenstoffmatrix befindet. Dadurch, dass die eingesetzte Polypropylen-Folie unpolar ist, ist eine Anhaftung von elementarem Schwefel naheliegend und könnte gegenüber der Anhaftung speziell gegenüber der Stickstoff-modifizierten Kohlenstoffe energetisch bevorzugt sein. Weiterer Schwefel kann durch Reduktion an der Kathode in den Elektrolyten und damit auch in den Separator gelangen. Denkbar ist auch, dass dieser erst bei Öffnen der Zelle reoxidiert wird und somit elementar im Separator vorliegt.

Tabelle 41: Schwefelgehalt der Elektroden vor dem Zyklisieren und der Separatorfolie nach dem Zyklisieren der aus CMK-3 hergestellten Akkuzellen

Separator	% S im Separator nach Elementaranalyse	m(S) im Separator [mg]	m(S) in der Elektrode [mg]	Anteil (S) im Separator [%]
CMK-3-140-4	13,5	0,53	0,85	63
CMK-3-140-5	14,3	0,47	1,28	37

Die Spannungsverläufe der ersten Zyklen der CMK-3-basierten Zellen stimmt mit der Literatur^[2] überein. Die Form der Lade- und Entladekurven weist jedoch bei einigen Proben die bereits diskutierten Spannungseinbrüche auf, die bei allen Zellen spätestens nach wenigen Zyklen auftreten. Die Initialkapazitäten sind vergleichbar zu den in der Literatur mit diesem System erzielten Werten. Im weiteren Verlauf zeigen die dort hergestellten Zellen aber einen deutlich geringeren Kapazitätsverlust als die hier betrachteten Zellen. Wie bereits dargelegt, zeigen die hier betrachteten Zellen schon nach fünf Zyklen deutlich geringere Entladekapazitäten, während die an genannter Literaturstelle betrachteten Zellen nach einer geringen Abnahme der Kapazität nach dem ersten Zyklus keine größeren Kapazitätseinbußen zeigen. Diese Beobachtung konnte im gesamten Verlauf der Arbeit nicht reproduziert werden.

4.3.2.3 CMK-5-Kohlenstoff

Die CMK-5-basierten Elektroden zeigen eine deutlich schlechtere Eignung als Matrices für Schwefel-Elektroden als die CMK-3-Kohlenstoffe. Mit ihnen lassen sich geringere Initialkapazitäten erzielen. Diese ist bei Zelle 1 am höchsten und beträgt ca. 650 mA h g^{-1} . Die

Tabelle 42: Kenndaten der CMK-5-140-Schwefel-Elektroden und Ladeparameter während des Zyklisierens

Elektrode	Masse Elektrode [mg]	Masse Schwefel [mg]	Kapazität (theoretisch) [mA h]	Kapazität (maximal) [mA h]	Masse Elektrolyt [mg]	C-Rate [h ⁻¹]
CMK-5-140-1	4	0,4	0,64	0,409	30	0,16
CMK-5-140-2	5	0,5	0,77	0,022	33	0,13
CMK-5-140-3	5	0,5	0,77	0,081	30	0,13

maximale Kapazität erreicht die Zelle im 4. Entladezyklus. Dort beträgt sie 1050 mA h g^{-1} (s. Abb. 80). Zelle 2 und 3 weisen deutlich geringere Initialkapazitäten von gerade einmal 45 bzw. 175 mA h g^{-1} auf. Dies lässt sich anhand der Spannungsverläufe (Abb. 81) erklären.

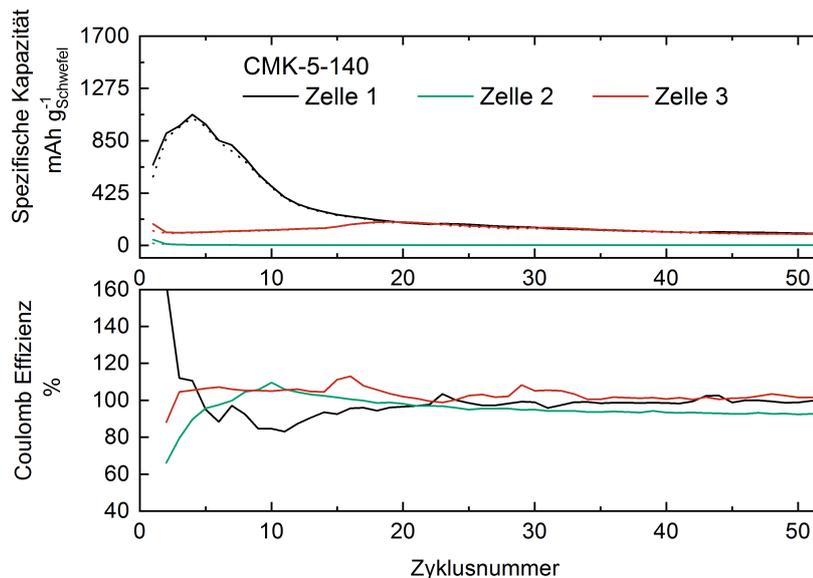


Abbildung 80: Spezifische Kapazität und Coulomb-Effizienz der aus CMK-5-140 hergestellten Lithium-Schwefel-Zellen; Ladezyklen gestrichelt; Entladezyklen voll

Hier ist deutlich zu erkennen, dass nur wenig Schwefel adressiert werden kann. In den Entladezyklen treten in Zelle 2 (grün) und 3 (rot) jeweils nur drei Stufen auf. Diese liegen bei der Lade- und Entladeschlussspannung, sowie bei 2,2 V. Dagegen ist in dem Spannungsverlauf von Zelle 1 ein weiteres Plateau bei ca. 2,0 V erkennbar. Dies deutet darauf hin, dass die Adressierung des Schwefels in dieser Zelle besser ist als in den anderen beiden. Jedoch zeigen die bereits diskutierten CMK-3-Kohlenstoffe noch eine weitere Stufe. In Zelle 1 und 3 ist während des Ladens im Konstant-Strom-Modus wieder ein Spannungsabfall vor Erreichen der Ladeschlussspannung zu erkennen, sodass auch für die CMK-5 basierten Elektroden davon ausgegangen werden muss, dass der Polysulfid-Shuttle zum Verlust von Schwefel aus der Elektrode führt. Auffällig ist bei Zelle 1 der Verlauf der

Coulomb-Effizienz während der ersten 15 Lade- und Entladezyklen. Während der ersten drei Zyklen übersteigt sie die 100 % deutlich. Dies kann ein Hinweis darauf sein, dass nicht aller Schwefel während des ersten Entladezyklus adressiert werden kann. Steigt die Menge des Schwefels, der durch den Elektrolyten kontaktiert wird im Verlauf dieser Zyklen an, würde dies die steigende Kapazität, als auch die hohe Coulomb-Effizienz erklären. Zudem zeigt sich im weiteren Verlauf bis ca. Zyklus 15, dass die Coulomb-Effizienz geringer ist als in den CMK-3-basierten Zellen und Zellen 2 und 3 des hier beschriebenen CMK-5-Kohlenstoffs. Auch dies deutet darauf hin, dass eine SEI über mehrere Zyklen ausgebildet wird und wäre durch eine langsam eintretende Kontaktierung der Elektrode durch den Elektrolyten zu erklären. Die Coulomb-Effizienzen der Zellen 2 und 3 zeigen ein ähnliches Verhalten wie die der Zellen mit CMK-3-Trägermatrices. Die der Zelle 3 ist nicht von denen der CMK-3-Kohlenstoffe zu unterscheiden. In Zelle 2 jedoch zeigt sich in den ersten Zyklen, wie schon bei Zelle 1 in den Zyklen 11-15 eine langsame Steigerung der Coulomb-Effizienz. Dies deutet wieder auf eine allmähliche Ausbildung der SEI über diese ersten Zyklen hin.

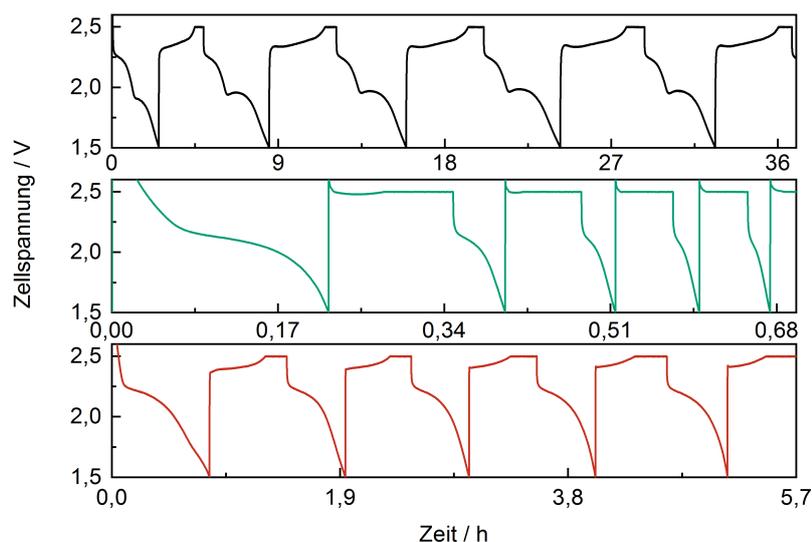


Abbildung 81: Spannungsverläufe während der ersten Lade- und Entladezyklen der CMK-5-140 basierten Akkuzellen. Zelle 1(schwarz), Zelle 2 (grün), Zelle 3 (rot)

4.3.2.4 Polyglykolid-Kohlenstoffe

Die aus Natriumchloroacetat hergestellten Kohlenstoff-Schwefel-Elektroden zeigen unterschiedliche Verhalten während des Zyklisierens. Zelle 1 weist eine hohe Initialkapazität von ca. 1240 mA h g^{-1} auf (s. Abb. 82). Diese fällt im zweiten Zyklus bereits auf 420 mA h g^{-1} und im dritten auf 150 mA h g^{-1} . Im Vergleich dazu weist Zelle 2 eine deutlich niedrigere

Tabelle 43: Kenndaten der Polyglykolid-Kohlenstoff-Schwefel-Elektroden und Ladeparameter während des Zyklisierens

Elektrode	Masse Elektrode [mg]	Masse Schwefel [mg]	Kapazität (theoretisch) [mA h]	Kapazität (maximal) [mA h]	Masse Elektrolyt [mg]	C-Rate [h ⁻¹]
Polyglykolid-1	5,9	1,9	3,11	2,306	34	0,03
Polyglykolid-2	3,0	0,3	0,55	0,166	35	0,18

Initialkapazität, aber eine höhere Zyklenstabilität auf. Erstere liegt bei 505 mA h g^{-1} und fällt in den beiden folgenden Zyklen jeweils um ca. 50 mA h g^{-1} ab. Nach fünf Zyklen beträgt die spezifische Kapazität noch 300 mA h g^{-1} , nach 50 noch 140 mA h g^{-1} , was etwa 28 % der Initialkapazität entspricht. Die Coulomb-Effizienz liegt durchgängig bei nahe 100 %.

Zelle 1 weist einen auffälligen Punkt in der Coulomb-Effizienz auf. Dieser liegt bei Zyklus 8. Hier erreicht sie eine höhere Entlade- als Ladekapazität. Das Zyklisieren der Zelle wurde hier unterbrochen, da die Ladeschlussspannung von 2,5 V nicht mehr erreicht werden konnte (s. Abb. 83). Anschließend wurde die Zelle nur noch bis zu einer Spannung von 2,3 V geladen. Dadurch konnte sie noch einige Zeit mit einer geringeren Kapazität betrieben werden. Im zweiten Zyklus zeigt sie ein Minimum, was auf die Ausbildung einer SEI zurückzuführen ist. Dieser Verlauf ist in Zelle 2 nicht zu erkennen.

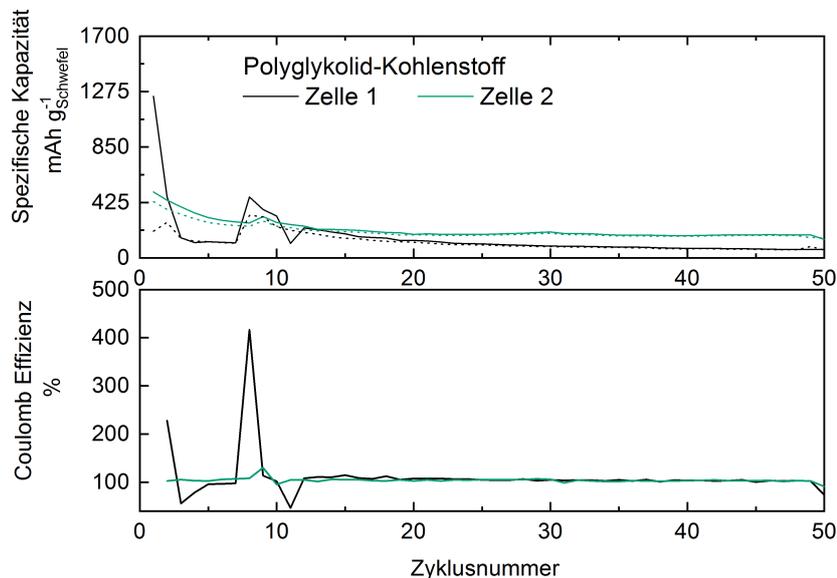


Abbildung 82: Spezifische Kapazität und Coulomb-Effizienz der aus Polyglykolid-Kohlenstoff hergestellten Lithium-Schwefel-Zellen; Ladezyklen gestrichelt; Entladezyklen voll

Die Spannungsverläufe (Abb. 83) zeigen, dass Zelle 1 nach einigen Zyklen nicht mehr bis zur Ladeschlussspannung geladen werden konnte. Der erste Entladezyklus zeigt drei

Stufen, was auf eine schlechte Adressierbarkeit des Schwefels schließen lässt. Im zweiten Ladezyklus der zweiten Zelle sind dagegen vier Stufen zu erkennen, was auf eine bessere Kontaktierung des Schwefels deutet. Beide Zellen zeigen die für den Polysulfid-Shuttle typischen Einbrüche der Spannung während des Konstant-Strom-Ladens im ersten Ladezyklus. Dieser tritt bei Zelle 1 durch die verringerte Ladeschlussspannung in späteren Zyklen nicht mehr auf. Zelle 2 weist zudem kleinere Spannungseinbrüche während des Konstant-Spannungs-Ladens auf, wenn der Ladestrom abgesenkt wird. Eine deutliche Verkürzung der Zyklen ist bei beiden Zellen innerhalb weniger Zyklen erkennbar. Die Polyglykolid-Kohlenstoffe zeigen in dieser Anwendung keine Vorteile gegenüber den CMK-3-Kohlenstoffen.

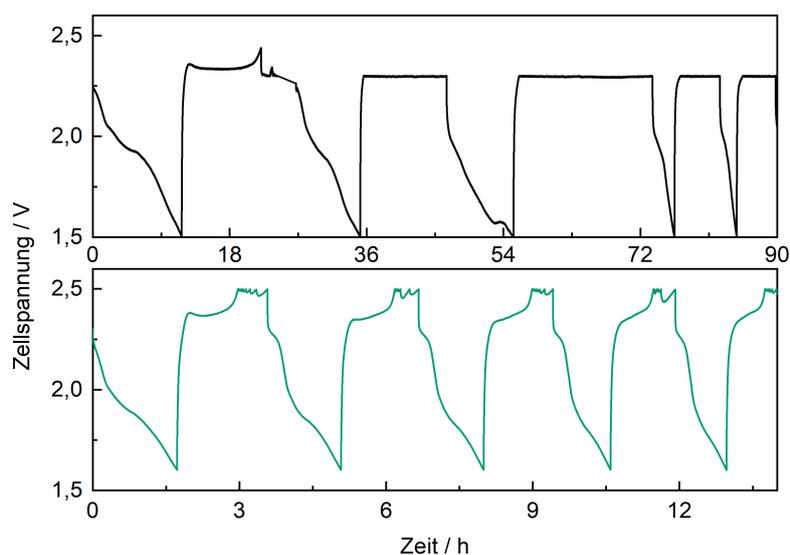


Abbildung 83: Spannungsverläufe während der ersten Lade- und Entladezyklen der Polyglykolid-Kohlenstoff basierten Akkuzellen. Zelle 1 (schwarz), Zelle 2 (grün)

4.3.2.5 Kohlenstoffmonolithe mit bimodalem Porensystem

Wie in Tabelle 44 zu erkennen weisen die monolithischen Elektroden eine deutlich höhere Masse auf, als die aus pulverförmigen Materialien hergestellten Elektroden. Daher wurde hier ein höherer Lade- und Entladestrom von $0,5 \text{ mA}$ verwendet.

Die Zellen aus den Kohlenstoffmonolithen lassen sich nicht wiederholt laden und entladen. Im ersten Ladezyklus ist ihre Kapazität deutlich geringer als bei den porösen Kohlenstoffen, steigt für beide gemessenen Zellen aber mit dem zweiten Ladezyklus auf ca. 140 mA h g^{-1} . Zelle 1 ließ sich nach dem zweiten Zyklus nicht wieder vollständig laden, sodass die Messung hier beendet wurde. Zelle 2 weist nach dem zweiten Zyklus nur noch

Tabelle 44: Kenndaten der bimodal-porösen monolithischen P-62-Kohlenstoff-Elektroden und Ladeparameter während des Zyklisierens

Elektrode	Masse Elektrode [mg]	Masse Schwefel [mg]	Kapazität (theoretisch) [mA h]	Kapazität (maximal) [mA h]	Masse Elektrolyt [mg]	C-Rate [h ⁻¹]
P-62-FFA-1	59,7	51,4	87,3	7,123	125	0,006
P-62-FFA-2	88,9	74,9	133,6	10,941	122	0,004

eine sehr geringe spezifische Kapazität von ca. 14 mA h g^{-1} auf. Eine Erklärung dafür ist die deutlich höhere Masse und die damit einhergehende niedrigere C-Rate von 0,004 - 0,006 (Ladestrom = 0,5 mA) während des Zyklisierens dieser Zellen.

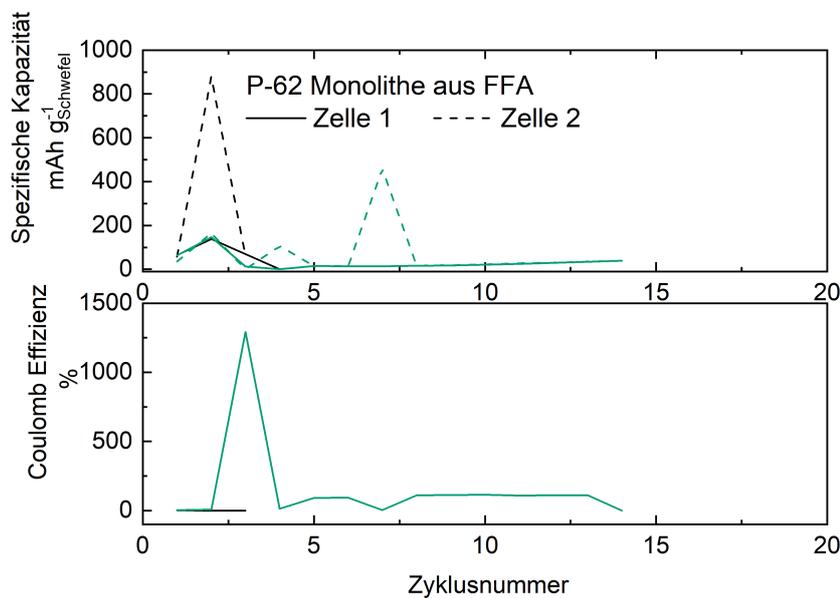


Abbildung 84: Spezifische Kapazität und Coulomb-Effizienz der aus P-62 Monolithen hergestellten Lithium-Schwefel-Zellen; Ladezyklen gestrichelt; Entladezyklen voll

In den Spannungsverläufen ist zu erkennen, dass im zweiten Zyklus mehr Schwefel umgesetzt wird als im ersten. Es können zudem fünf Stufen während des Entladevorgangs erkannt werden. Dies ist im ersten Zyklus nicht möglich. Eine Erklärung dafür könnte sein, dass der Elektrolyt die Elektrode anfangs nicht vollständig benetzt und erst einige Zeit benötigt um das Porennetzwerk auszufüllen. Dies erklärt auch die in Abb. 84 gezeigte hohe Coulomb-Effizienz der Zelle im zweiten Entladezyklus. Bei gleichbleibender Kontaktierung des Schwefels kann diese 100 % theoretisch nicht überschreiten, wird jedoch durch eine bessere Benetzung der Elektrode durch den Elektrolyten mehr Schwefel adressiert, kann die Entladekapazität die vorangegangene Ladekapazität übersteigen.

In beiden Zellen tritt bereits im ersten Ladezyklus ein Spannungseinbruch im Konstant-Strom-Modus auf. Dieser ist für den zweiten Ladezyklus noch deutlich ausgeprägter. Dar-

über hinaus können auch im Konstant-Spannungs-Modus wiederholt Spannungseinbrüche mit dem Absenken des Ladestroms erkannt werden. Diese sind so groß, dass Zelle 1 gar nicht mehr bis zum Ladeschlussstrom geladen wird.

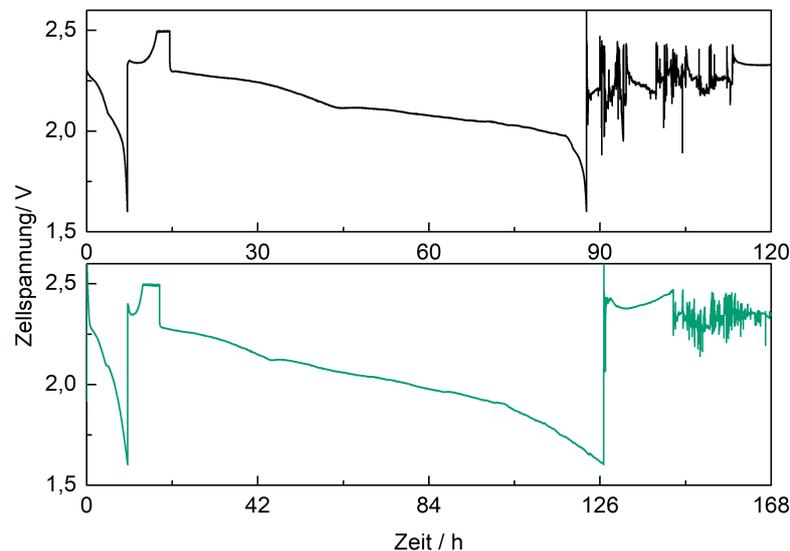


Abbildung 85: Spannungsverläufe während der ersten Lade- und Entladezyklen der aus P-62 Monolithen basierten Akkuzellen. Zelle 1 (schwarz), Zelle 2 (grün)

In der Literatur^[8] werden Kohlenstoffmonolithe beschrieben, welche aus Saccharose hergestellt und als Kathodenmaterial in Lithium-Schwefel zellen eingesetzt wurden. Diese weisen vergleichbare Porosität auf, sodass sie hier als Vergleichsmaterial herangezogen werden. Der dort verwendete Monolith zeigt eine hohe Initialkapazität von ca. 1300 mA h g^{-1} und eine hohe Coulomb-Effizienz. Daraus wird eine geringe Diffusion der Polysulfide in den Elektrolyten abgeleitet. Die strukturelle Ähnlichkeit zu dem hier hergestellten Material lässt darauf schließen, dass nicht die Porenstruktur für dieses Verhalten verantwortlich ist. Die Zyklenstabilität des an genannter Literaturstelle beschriebenen Kohlenstoffmonolithen ähnelt den hier beschriebenen CMK-3 Kohlenstoffen. Innerhalb der ersten fünf Zyklen sinkt die Kapazität deutlich ab, was auf die Ausbildung einer dünnen Schwefelschicht auf der Kohlenstoffmatrix zurückgeführt wird. Für weitere 20 Zyklen sinkt die Kapazität nur noch geringfügig.

4.3.3 Modifizierung der Kohlenstoffmatrices mit Stickstoff

4.3.3.1 Kapazität und Zyklenstabilität der Proben im Vergleich

Die Verwendung stickstoffhaltiger Proben wird in der Literatur vielfach positiv diskutiert (vgl. Abschnitt 2.2.3). In dieser Arbeit wurde versucht dieses Konzept zu reproduzieren bzw. auf die hier hergestellten Kohlenstoffmaterialien zu übertragen. Tabelle 45 zeigt die für verschiedene N-modifizierte Kohlenstoffe und ihre unmodifizierten Analoga erreichten Kapazitäten, sowie deren Porenvolumina und -größen und spezifische Oberfläche aus der N₂-Physisorption.

Tabelle 45: Kenngrößen der N₂-Physisorption aller N-modifizierten Kohlenstoff-Matrices, ihrem unmodifizierten Äquivalent und deren Kapazitäten

Probe	V_P [mL g ⁻¹]	Oberfläche (BET) [m ² g ⁻¹]	D_P (BJH) [nm]	Kapazität (initial) [mA h g ⁻¹]	Kapazität (50. Zyklus) [mA h g ⁻¹]
CMK-3-140	1,6	990	3,8	1180	325
NCMK-3-140	2,07	1250	4,6	40	-
P-62-FFA-Monolith	2,8	1060	4,2 ; 7,0 ; 33,4	64	-
P-62-FrU-Monolith	2,93	740	7,8	40	-

Es ist auf den ersten Blick zu erkennen, dass sämtliche modifizierten Proben schlechtere Ergebnisse liefern als ihre unmodifizierten Analoga. Im Fall des modifizierten CMK-3-Kohlenstoffes bricht die Initialkapazität um ca. einen Faktor von 30 gegenüber dem unmodifizierten Kohlenstoff ein und die darauf basierenden Zellen sind nicht über 50 Zyklen zu betreiben.

Die Untersuchung der monolithischen Proben zeigt ebenfalls kein besseres Ergebnis für die N-modifizierte Elektrode. Zwar ist die Initialkapazität nicht erheblich schlechter als die des unmodifizierten Monolithen, jedoch sind beide deutlich schlechter als die des CMK-3-Kohlenstoffes. Zudem erreichen die monolithischen Elektroden keine Zyklenstabilität über 50 Zyklen.

4.3.3.2 NCMK-3-Kohlenstoff

Die stickstoffhaltigen CMK-3-Kohlenstoffe zeigen ebenfalls eine schlechte Eignung als elektrisch leitfähige Matrices in Lithium-Schwefel-Zellen. Beide Zellen haben im Vergleich zu nicht-modifiziertem CMK-3-Kohlenstoff eine sehr geringe Initialkapazität von gerade

Tabelle 46: Kenndaten der NCMK-3-140-Schwefel-Elektroden und Ladeparameter während des Zyklisierens

Elektrode	Masse Elektrode [mg]	Masse Schwefel [mg]	Kapazität (theoretisch) [mA h]	Kapazität (maximal) [mA h]	Masse Elektrolyt [mg]	C-Rate [h ⁻¹]
NCMK-3-140-1	4,3	1,0	1,72	0,041	37	0,06
NCMK-3-140-2	4,2	1,0	1,63	0,155	31	0,06

einmal 40 mA h g⁻¹ und zeigen keine Zyklenstabilität (Abb. 86). Bereits beim zweiten Entladezyklus sinkt die Kapazität auf 0 mA h g⁻¹.

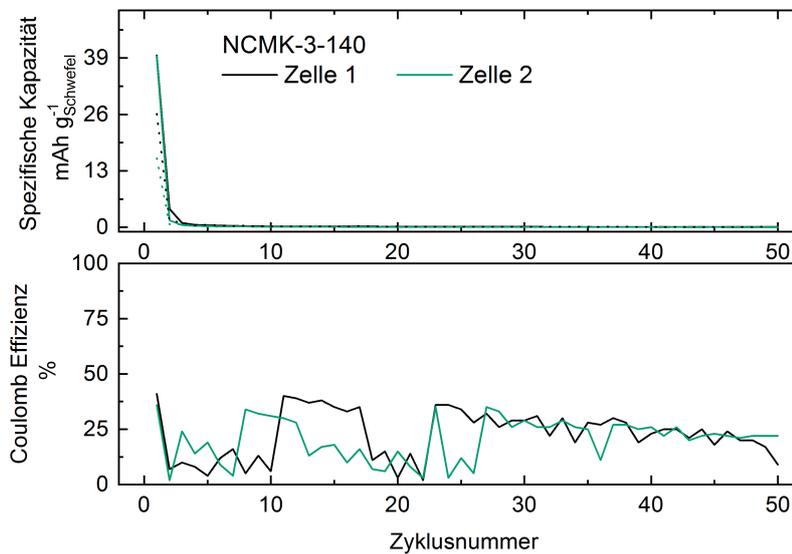


Abbildung 86: Spezifische Kapazität und Coulomb-Effizienz der aus N-modifiziertem CMK-3-140 hergestellten Lithium-Schwefel-Zellen; Ladezyklen gestrichelt; Entladezyklen voll

In den Spannungsverläufen (Abb. 87) zeigt sich für den ersten Entladezyklus eine gute Adressierung des Schwefels. Im Konstant-Strom-Modus erreichen beide Zellen auch schnell wieder die obere Ladeschlussspannung mit nur einer kleinen Flanke, die auf einen Polysulfid-Shuttle deuten würde. Jedoch bricht im Konstant-Spannungs-Modus bei Reduzierung des Ladestroms die Spannung deutlich ein. Diese Spannungseinbrüche sind bei dem nicht-modifizierten CMK-3-Kohlenstoff deutlich weniger zu beobachten. Die hier ablaufenden Prozesse sind ausschlaggebend dafür, dass die Zellen deutlich an Kapazität verlieren. Bereits im zweiten Entladezyklus treten keine erkennbaren Stufen mehr auf. Dies lässt darauf schließen, dass der sich in der Kathode befindende Schwefel nicht mehr adressiert werden kann. Eine Verbesserung des Kathodenmaterials konnte durch die Modifizierung mit Stickstoff nicht erreicht werden.

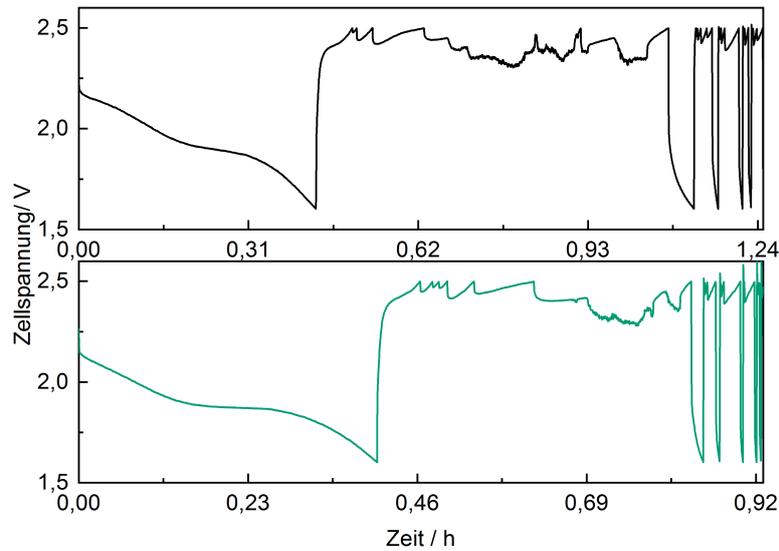


Abbildung 87: Spannungsverläufe während der ersten Lade- und Entladezyklen der aus N-modifiziertem CMK-3-140 hergestellten Akkuzellen. Zelle 1 (schwarz), Zelle 2 (grün)

Nach dem Zyklisieren wurden beide Zellen geöffnet und der verwendete Separator nach zehn-minütiger Trocknung mit der Elementaranalyse untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 47 dargestellt. Aus diesen wurde der Anteil des Schwefels der jeweiligen Elektrode berechnet, der sich nach dem Zyklisieren im Separator befindet. Dieser Anteil beträgt für Zelle 1 ca. 36 %, für Zelle 2 ca. 37 %. Dies zeigt, dass der Schwefel durch den Elektrolyten aus der Elektrode gewaschen werden kann. Auf dem Separator kann der Schwefel nicht elektrisch kontaktiert werden, wodurch er als Aktivmaterial verloren geht. Ist er sogar in der Lage den Separator zu passieren, kann es zur Sulfidbildung auf der Lithiumelektrode kommen, wodurch die geringe Kapazität in den weiteren Zyklen zu erklären wäre.

Tabelle 47: Schwefelgehalt der Elektroden vor dem Zyklisieren und der Separatorfolie nach dem Zyklisieren der aus N-modifiziertem CMK-3 hergestellten Akkuzellen

Separator	%S	m(S)	m(S)	Anteil (S)
	im Separator nach Elementaranalyse	im Separator [mg]	in der Elektrode [mg]	im Separator [%]
NCMK-3-140-1	10,6	0,37	1,02	36
NCMK-3-140-2	10,1	0,36	0,98	37

4.3.3.3 Monomodale Kohlenstoffmonolithe

Wie bereits bei den P-62-FFA-Monolithen wurden auch hier Lade- und Entladestrom der höheren Elektrodenmasse angepasst. Dieser betrug für diese Messung 9,16 mA.

Tabelle 48: Kenndaten der N-modifizierten P-62-Kohlenstoff-Schwefel-Elektroden und Ladeparameter während des Zyklisierens

Elektrode	Masse Elektrode [mg]	Masse Schwefel [mg]	Kapazität (theoretisch) [mA h]	Kapazität (maximal) [mA h]	Masse Elektrolyt [mg]	C-Rate [h ⁻¹]
P-62-FrU Monolith-1	59,9	54,8	80,2	2,262	36	0,1

Die stickstoffhaltigen Kohlenstoffmonolithe zeigen eine schlechte Eignung als elektrisch leitende Matrix für eine Schwefelkathode. Dies zeigt sich sowohl in der Messung der spezifischen Kapazität (Abb. 88), als auch im Spannungsverlauf der untersuchten Zelle (Abb. 89). Die Initialkapazität liegt bei ca. 40 mA h g⁻¹ und fällt bereits im zweiten Zyklus auf 0 mA h g⁻¹.

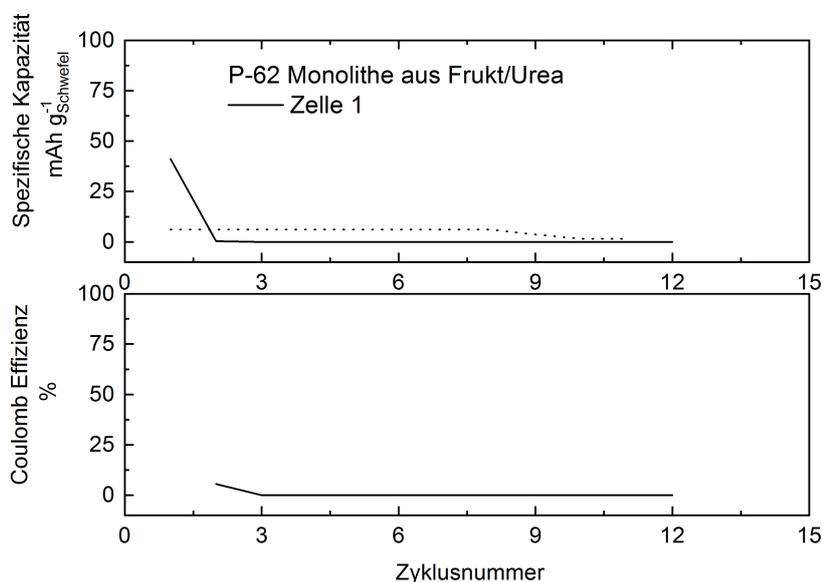


Abbildung 88: Spezifische Kapazität und Coulomb-Effizienz der aus N-modifizierten P-62 Monolithen hergestellten Lithium-Schwefel-Zellen; Ladezyklen gestrichelt; Entladezyklen voll

Im Spannungsverlauf ist zu erkennen, dass die Regelungselektronik zu unempfindlich ist um den schnellen Anstieg der Spannung beim Umschalten von Entladen auf Laden richtig durchzuführen. Das Ladegerät regelt dabei zunächst einen konstanten Strom von 9,16 mA

ein. Die durch den hohen Zellwiderstand dafür benötigte Spannung liegt oberhalb der Ladeschlussspannung. Dies führt unweigerlich zur Zerstörung der Zelle. Erst über einen längeren Zeitraum kann die Regelelektronik die Spannung wieder in das gewünschte Messfenster unterhalb von 2,5 V einregeln. Darauf beginnt der Entladeprozess und die Zellspannung bricht nahezu instantan auf die Entladeschlussspannung ein. Dies spricht für einen zu hohen Lade- und Entladestrom. Die C-Rate für diese Probe wurde auf 0,1 eingestellt, was in der Größenordnung der aus Pulver hergestellten Elektroden liegt, wodurch eine bessere Vergleichbarkeit erreicht werden sollte. Eine Adressierung des Schwefels und dessen Reaktion zum Sulfid über mehrere Zwischenstufen kann hier nicht beobachtet werden. Zusammenfassend stellen sämtliche hergestellten Kohlenstoffmonolithe keine geeigneten Matrices für Schwefel in Lithium-Schwefel-Zellen dar.

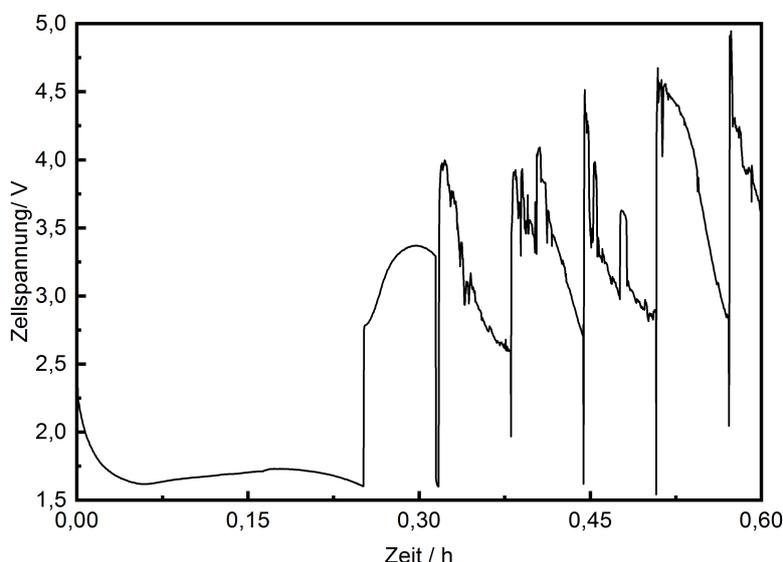


Abbildung 89: Spannungsverläufe während der ersten Lade- und Entladezyklen der aus N-modifizierten P-62 Monolithen hergestellten Akkuzellen.

Keiner der hier hergestellten N-modifizierten Kohlenstoffe weist eine positive Veränderung der Eigenschaften in Lithium-Schwefel-Zellen auf. Anders als vergleichbare N-modifizierte CMK-3 Kohlenstoffe, die in der Literatur^[130] beschrieben sind, zeigen die hier hergestellten NCMK-3-Matrices bereits nach wenigen Zyklen keine Nennenswerte Kapazität mehr. An genannter Stelle wird Polyanilin als Kohlenstoffpräkursor verwendet, worauf die Unterschiede zurückzuführen sein könnten. Auch dort wird innerhalb der ersten Zyklen eine starke Abnahme der Kapazität gemessen. Diese beträgt nach diesem initialen Einbruch noch ca. 750 mA h g^{-1} und sinkt über die nachstehenden Zyklen nur noch wenig. Ein ähnliches Verhalten wurde auch für aus Saccharose hergestellte CMK-3-Kohlenstoffe beschrieben.^[131] Ein Vergleich zwischen diesen und einem nachträglich mit Harnstoff modifizierten Kohlenstoff zeigt dort eine höhere Kapazität des modifizierten Kohlenstoffes

und reversible Kapazitäten von ca. 1000 mA h g^{-1} über 100 Zyklen.

N-modifizierte Kohlenstoffmonolithe wurden ebenfalls schon in der Literatur^[67] beschrieben und zeigen an dieser Stelle eine sehr gute Zyklenstabilität über 300 Zyklen bei einer Kapazität von ca. 700 mA h g^{-1} . Die hohe Zyklenstabilität wird dort auf die Wechselwirkung zwischen Polysulfidanionen und dem Stickstoff der modifizierten Kohlenstoffe zurückgeführt. Die Befunde dieser Arbeiten konnten in dieser Arbeit nicht reproduziert werden.

4.3.4 Postsynthetisch mit Polyethylenglykol modifizierte Kohlenstoffe

4.3.4.1 Kapazität und Zyklenstabilität der Proben im Vergleich

Die postsynthetische Modifikation von Kohlenstoffen mit polaren Ankergruppen ist eine Möglichkeit die Polysulfidanionen an der Kathode zu fixieren. Diese ist bereits in der Literatur^[2] beschrieben. Eine Modifikation eines CMK-5-Kohlenstoffs war nicht Teil der genannten Untersuchung. Eine Verbesserung der Zyklenstabilität durch die Unterdrückung des Polysulfid-Shuttle-Mechanismus wird an genannter Literaturstelle diskutiert und wurde hier zunächst reproduziert und auf den CMK-5-Kohlenstoff übertragen. Dazu wurden CMK-3- und CMK-5-Kohlenstoffe oxidiert und anschließend modifiziert. Die Modifikation des CMK-5-Kohlenstoffes erfolgte dabei selektiv in den intratubulären Poren vor Entfernung der Silikamatrix.

Tabelle 49: Kenngrößen der N₂-Physisorption aller mit Ammoniumperoxodisulfat oxidierten Proben vor der Funktionalisierung mit PEG, ihrem nicht-funktionalisierten Äquivalent und deren Kapazitäten

Probe	V_P [mL g ⁻¹]	Oberfläche (BET) [m ² g ⁻¹]	D_P (BJH) [nm]	Kapazität (initial) [mA h g ⁻¹]	Kapazität (25. Zyklus) [mA h g ⁻¹]
CMK-3-140	1,6	990	3,8	1180	620
CMK-3-140 oxidiert	0,9	625	3,8	1050	310
CMK-5-140	1,5	1650	3,6	650	170
CMK-5 @ SBA-140	0,4	540	3,5	-	-
CMK-5 oxidiert @ SBA-15	0,4	450	3,6	> 1672	0

Die dargestellten Daten lassen sich daher nicht direkt miteinander vergleichen, da der oxidierte CMK-5-Kohlenstoff während des Synthesepfades nicht als Einzelkomponente auftaucht. Das Einschmelzen des Schwefels und die Funktionalisierung des Kohlenstoffes erfolgen in diesem Fall noch vor der Entfernung der Silikamatrix, wodurch sich die angegebenen Porenvolumina so deutlich unterscheiden. Aus diesem Grund sind die Kenndaten der Komposite eines oxidierten und eines nicht-oxidierten CMK-5-SBA-15-Komposits aufgeführt, um Einflüsse der Oxidation auf die Poren des Kohlenstoffes abschätzen zu können.

In beiden Fällen ist deutlich zu erkennen, dass die Funktionalisierung mit PEG nach der Imprägnierung der Kohlenstoffe mit Schwefel keinen positiven Einfluss auf die Kapazität oder die Zyklenstabilität hat. Im Falle des CMK-3-Kohlenstoffes tritt durch die Funktionalisierung eine etwas geringere Initialkapazität auf und die spezifische Kapazität nach 50 Zyklen ist etwa halb so groß wie die des nicht funktionalisierten strukturidentischen

Kohlenstoffes.

Die Kapazitätsmessung des funktionalisierten CMK-5-Kohlenstoffes ist offensichtlich fehlerhaft, da hier eine spezifische Kapazität gemessen wird, die die theoretische Kapazität des Zellsystems deutlich übersteigt. Im Anschluss daran lässt sich die Zelle nicht mehr Laden, sodass auch keine Kapazität nach 50 Zyklen gemessen werden kann.

Die positiven Effekte der Funktionalisierung mit PEG, die bereits in der Literatur^[2] beschrieben wurden, können somit nicht reproduziert werden. Dies kann daran liegen, dass die mittlere Molmasse des verwendeten PEG nicht mit dem des an genannter Literaturstelle verwendeten übereinstimmen könnte. Die genannte Studie enthält keine Information über das verwendete PEG. Da der an dieser Stelle beschriebene positive Effekt aber auch nur gering ist, wurden auf vertiefende Untersuchungen an dieser Stelle verzichtet.

4.3.4.2 CMK-3-Kohlenstoff

Tabelle 50 zeigt die Ladeparameter der Zyklisierung der PEG-funktionalisierten CMK-3-Kohlenstoffe

Tabelle 50: Kenndaten der PEG-funktionalisierten CMK-3-140-Schwefel-Elektroden und Ladeparameter während des Zyklisierens

Elektrode	Masse Elektrode [mg]	Masse Schwefel [mg]	Kapazität (theoretisch) [mA h]	Kapazität (maximal) [mA h]	Masse Elektrolyt [mg]	C-Rate [h ⁻¹]
CMK-3-140-PEG-1	7,4	1,3	2,16	1,350	66	0,046
CMK-3-140-PEG-2	7,9	1,5	2,47	0,865	59	0,041

Nach der Modifizierung der CMK-3-Kohlenstoffe mit PEG zeigen diese eine geringere Initialkapazität als die mit nicht-modifizierten CMK-3-Kohlenstoff hergestellten Zellen. Diese liegen für Zelle 1 bei 1050 mA h g^{-1} . Zelle 2 zeigt eine deutlich niedrigere Initialkapazität von etwa 260 mA h g^{-1} , welche aber im zweiten Zyklus auf ca. 580 mA h g^{-1} gesteigert werden kann. Beide Zellen unterliegen wie die nicht-modifizierten Zellen einem rapiden Kapazitätsverlust innerhalb der ersten fünf Zyklen. Zelle 1 weist nach diesen noch eine Restkapazität von ca. 620 mA h g^{-1} (59%) auf, Zelle 2 eine von 460 mA h g^{-1} (80%). Nach 25 Zyklen weist Zelle 1 noch eine etwas höhere Kapazität von 310 mA h g^{-1} auf als Zelle 2 mit einer Kapazität von 296 mA h g^{-1} . Damit zeigen sie eine geringere Kapazität als die nicht-modifizierten Elektroden nach 25 Zyklen, die noch etwa 620 mA h g^{-1} bzw. 370 mA h g^{-1} speichern können.

Die Coulomb-Effizienz beträgt für Zelle 1 über die gesamte Messung hinweg ca. 110 %,

die für Zelle 2 liegt bei nahezu 100 % ab dem 2. Zyklus. Wieder deutet eine geringere Coulomb-Effizienz im ersten Zyklus auf die Ausbildung einer SEI hin. Die erhöhte Coulomb-Effizienz von Zelle 1 ist durch die fehlerbehaftete Messelektronik zu erklären.

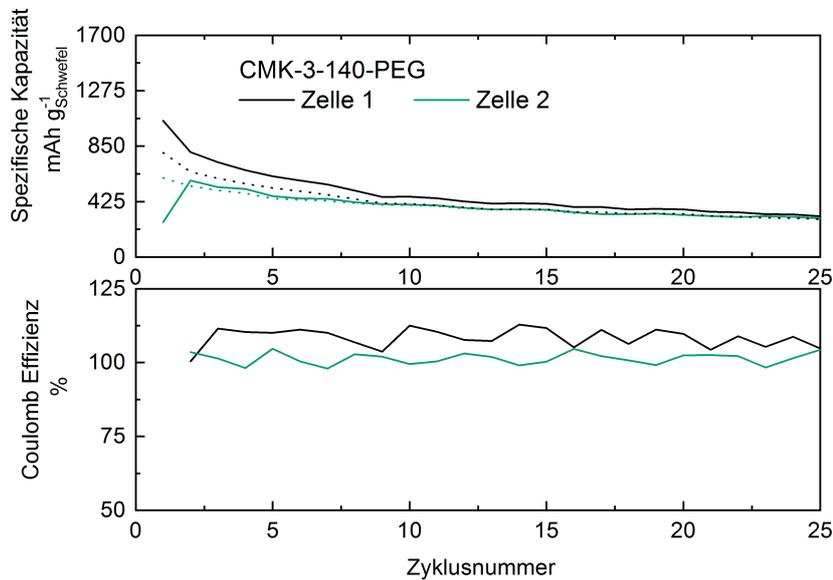


Abbildung 90: Spezifische Kapazität und Coulomb-Effizienz der aus PEG-funktionalisiertem CMK-3-140 hergestellten Lithium-Schwefel-Zellen; Ladezyklen gestrichelt; Entladezyklen voll

Die Spannungsverläufe während des Zyklisierens dieser beiden Zellen ähnelt denen der nicht-modifizierten CMK-3-Kohlenstoffe sehr. Prinzipiell sind auch hier alle fünf Stufen während des Entladevorgangs zu erkennen (1. und 2. Entladezyklus). Die Stufe bei ca. 1,9 V wird ab dem 2. Entladezyklus deutlich schmaler. In beiden Zellen tritt während des Konstant-Strom-Ladens ein Spannungseinbruch auf, welcher den Polysulfid-Shuttle anzeigt. Des Weiteren können in der Konstant-Strom-Ladephase in der zweiten Zelle deutliche Spannungseinbrüche beobachtet werden. Die postsynthetische Modifizierung mit Polyethylenglykol hat hier keinen positiven Einfluss auf den Polysulfid-Shuttle und ist damit nicht in der Lage die Zyklenstabilität der Zellen zu verbessern.

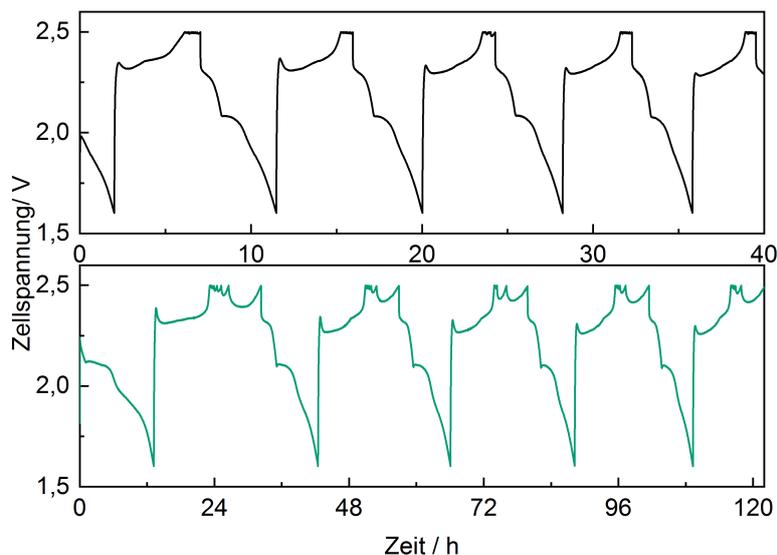


Abbildung 91: Spannungsverläufe während der ersten Lade- und Entladezyklen der aus PEG-funktionalisiertem CMK-3-140 hergestellten Akkuzellen.
Zelle 1 (schwarz), Zelle 2 (grün)

4.3.4.3 CMK-5-Kohlenstoff

Tabelle 51: Kenndaten der PEG-funktionalisierten CMK-5-140-Schwefel-Elektroden und Ladeparameter während des Zyklisierens

Elektrode	Masse Elektrode [mg]	Masse Schwefel [mg]	Kapazität (theoretisch) [mA h]	Kapazität (maximal) [mA h]	Masse Elektrolyt [mg]	C-Rate [h ⁻¹]
CMK-5-140-PEG-1	5,3	0,7	1,18	4,435	65	0,08
CMK-5-140-PEG-2	6,1	1,1	1,87	0,658	67	0,05

Auch bei den CMK-5-Kohlenstoffen führt eine Modifizierung mit PEG zu keinem besseren Ergebnis gegenüber den nicht-modifizierten Kohlenstoffen. Die Kapazität bricht bereits im zweiten Zyklus für beide hergestellten Zellen auf einen Wert von 0 mA h g^{-1} ein. Das Material eignet sich damit nicht zur Herstellung von Lithium-Schwefel-Zellen.

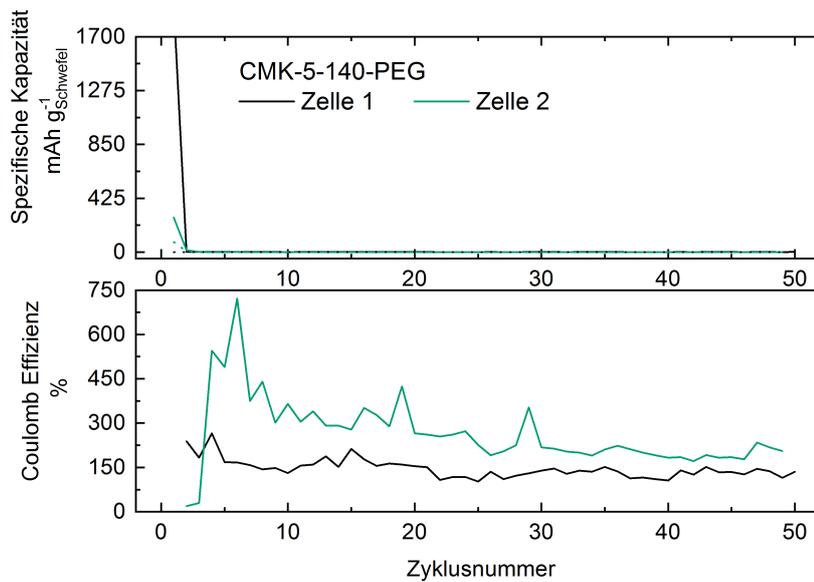


Abbildung 92: Spezifische Kapazität und Coulomb-Effizienz der aus PEG-funktionalisiertem CMK-5 hergestellten Lithium-Schwefel-Zellen; Ladezyklen gestrichelt; Entladezyklen voll

Die Spannungsverläufe während des Zyklisierens zeigen keine Adressierung des Schwefels. Entweder wird dieser während der postsynthetischen Behandlung aus den Poren gewaschen oder das Polymer verschließt die Poren, sodass der Elektrolyt ihn nicht mehr erreichen kann.

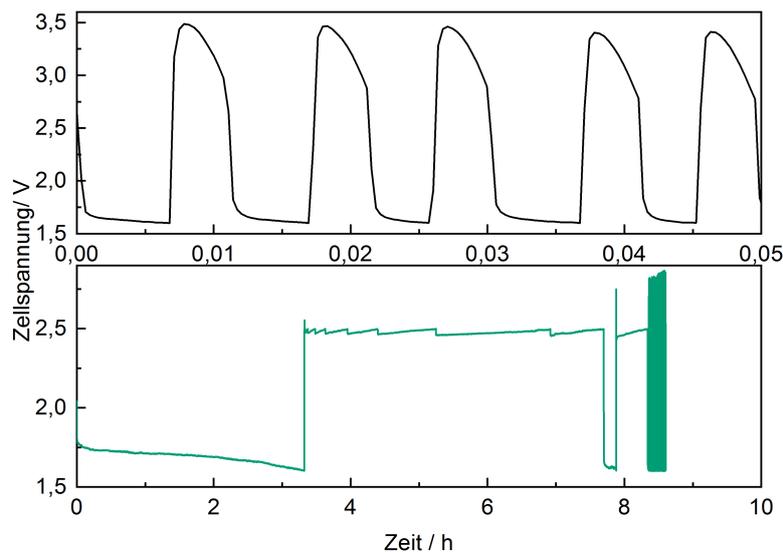


Abbildung 93: Spannungsverläufe während der ersten Lade- und Entladezyklen der aus PEG-funktionalisiertem CMK-5-140 hergestellten Akkuzellen. Zelle 1 (schwarz), Zelle 2 (grün)

Die postsynthetische Modifizierung der CMK-3 und CMK-5-Kohlenstoffe - wie bereits in der Literatur^[2] beschrieben - konnte im Rahmen dieser Arbeit keine signifikante Verbesserung der Zellen bewirken. Der an genannter Stelle aufgezeigte Vorteil durch das Anbringen polarer Polymerketten zeigt hier keinen Einfluss auf den Polysulfid-Shuttle im Vergleich zu den nicht-modifizierten Kohlenstoffen. Die Zellen mit einer Trägermatrix aus modifiziertem CMK-3 weisen eine ähnlich hohe Initialkapazität auf. Diese fällt bereits nach wenigen Zyklen rapide ab. Die Spannungsverläufe zeigen eine gute Adressierbarkeit des Schwefels, wie bereits die nicht-modifizierten CMK-3-Schwefel-Elektroden. Jedoch zeigen sie auch wie diese einen ausgeprägten Polysulfid-Shuttle. An genannter Stelle der Literatur wurden unterschiedliche, nicht genau benannte Kettenlängen des Polyethylenglykols verwendet. Da der dort gezeigte Einfluss jedoch gering ist, wird dieser Ansatz in dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.

Der modifizierte CMK-5-Kohlenstoff zeigt in einer Zelle eine sehr hohe Initialkapazität, welche jedoch bereits nach einem Zyklus auf 0 mA h g^{-1} abfällt. Im Spannungsverlauf sieht man keine Stufen, sodass der Schwefel in dieser Probe nicht oder nur in geringen Mengen kontaktiert wird. Dasselbe wird für Zelle 2 dieser Probe beobachtet. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass die Poren des Kohlenstoffes entweder durch das Polymer verschlossen werden oder der Schwefel während der Reaktion der Kohlenstoffmatrix mit dem PEG aus den Poren ausgewaschen wird.

4.4 Verteilung des Schwefels in porösen Kohlenstoffen

Für die elektrische Kontaktierung des Schwefels in Lithium-Schwefel-Zellen ist es notwendig, dass sich dieser in Kontakt zu einer elektrisch leitfähigen Matrix befindet. Eine große Kontaktfläche ist für einen hohen Elektronentransport und damit für hohe Lade- und Entladeströme von Vorteil. Um dies zu gewährleisten, kann der Schwefel in poröse Kohlenstoffe eingeschmolzen werden. Um sicherzustellen, dass sich der so eingebrachte Schwefel auch in Kontakt zur Kohlenstoffmatrix befindet und nicht außerhalb der Poren vorliegt und so nicht als Aktivmaterial adressiert werden kann, wurden die hergestellten Proben mittels He-Pyknometrie und Pulverröntgendiffraktometrie untersucht.

Eine bekannte Methode zum Nachweis des Schwefels innerhalb der Kohlenstoffproben ist z.B. die Kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS)^[132].

4.4.1 Quantitativer Nachweis der Porenfüllung mittels He-Pyknometrie

Hergestellt wurden Kohlenstoff-Schwefel-Komposite aus mesoporösem CMK-3-Kohlenstoff und elementarem Schwefel, nachdem die Dichten dieser beiden Komponenten bestimmt wurde. Diese sind in Tabelle 52 gezeigt. Die Volumenbestimmung wurde fünf Mal durchgeführt. Anschließend wurde der Mittelwert zur Berechnung der Dichte herangezogen. Die Standardabweichung dieser Volumenbestimmung beträgt ca. 0,011 mL. Der Fehler der Dichte und des Volumens $V_{blocked}$ wurden mittels Gauß'scher Fehlerfortpflanzung berechnet.

Tabelle 52: Ergebnisse der pyknometrischen Dichtebestimmung von CMK-3-Kohlenstoff und Schwefel

Probe	Einwaage [g]	Volumen [mL]	Dichte [g mL ⁻¹]	Fehler Dichte [%]
CMK-3	0,9686	0,43	2,25	3,3
Schwefel	3,8926	1,98	1,97	0,7

Zur Imprägnierung der porösen Kohlenstoff-Matrix wurde Schwefel als Schmelze eingebracht. Die Dauer der Schmelzimpregnierung wurde variiert und beträgt zwischen sechs und 24 Stunden. Das Verhältnis von Kohlenstoff und Schwefel wurde ebenfalls variiert. Die Schwefelmenge wurde an das Porenvolumen der Kohlenstoffmatrix angepasst und betrug 25, 50, 75 und 100 % des Porenvolumens.

In Tabelle 53 werden die Ergebnisse der pyknometrischen Volumenbestimmung und daraus, wie in Kapitel 3.3.1 dargestellt, berechneten Volumina und die Beladung des Kohlenstoffes zusammengefasst.

Bei der Benennung der Proben wird folgender Schlüssel verwendet:

<Dauer der Imprägnierung> - <Verhältnis $\frac{V(\text{Schwefel})}{V(\text{Porenvolumen})}$ in % >.

Tabelle 53: Ergebnisse der Dichtebestimmung, Volumina des Schwefels innerhalb und außerhalb von Poren, blockiertes Volumen und Beladung des Kohlenstoffs

Probe	Einwaage [g]	Volumen [mL]	Dichte [g mL ⁻¹]	Fehler Dichte [%]	V_{blocked} [%]	$V(S)_{\text{in}}$ [%]	$V(S)_{\text{out}}$ [%]
6-25	0,0731	0,13	0,58	11,3	175,0	-136,2	-
6-50	0,6991	0,38	1,85	3,8	14,3	65,6	34,4
6-75	1,4682	0,72	2,05	2,0	4,5	86,2	13,8
6-100	2,1482	1,15	1,87	1,2	19,7	74,0	26,0
12-25	0,1013	0,12	0,86	12,0	242,6	-289,8	-
12-50	0,9899	0,57	1,75	2,5	22,3	57,4	42,6
12-75	1,5061	0,74	2,04	1,9	5,3	86,6	13,4
12-100	2,1142	1,16	1,83	1,2	25,2	68,9	31,1
24-25	0,1755	0,09	2,03	16,3	3,8	34,4	65,6
24-50	0,8464	0,38	2,21	3,7	-3,2	79,5	20,5
24-75	1,4734	0,78	1,88	1,8	14,6	71,2	28,8
24-100	1,7906	1,00	1,80	1,4	25,3	67,6	32,4

Auf den ersten Blick erkennt man für die Proben 6-25 und 12-25 negative Werte des Volumens $V(S)_{\text{in}}$ und für das Volumen V_{blocked} der Probe 24-50. Eine Auswertung nach der beschriebenen Methode führt bei diesen Proben zu keinem sinnvollen Ergebnis und zeigt die Grenzen der Methode auf.

Betrachtet man für die beiden erstgenannten Proben die Dichte, so erkennt man dass diese deutlich von den beiden Komponenten des Komposits abweicht. Eine Dichte deutlich unterhalb der der weniger Dichten Komponente deutet auf ein sehr hohes blockiertes Porenvolumen hin. Dieses kann aber das Porenvolumen des Kohlenstoffes theoretisch nicht übersteigen.

Das Volumen V_{blocked} wird für diese beiden Proben tatsächlich weit überschätzt, was auf eine fehlerhafte Messung schließen lässt.

Bei Probe 24-50 wird entweder das Porenvolumen der Matrix unter- oder das des Kompositmaterials überschätzt, wodurch ein zu geringes Volumen V_{blocked} berechnet wird.

Einige Messwerte erscheinen zwar plausibel, die Methode eignet sich dennoch nicht um die gesuchten Volumina hinreichend genau zu bestimmen. Die Fehlerursachen werden in Kapitel 5.2 genauer betrachtet.

4.4.2 Qualitativer Nachweis der Porenfüllung mittels P-XRD

Mit Hilfe der Pulverröntgendiffraktometrie lassen sich wiederholende Strukturmuster charakterisieren. Dabei kann es sich sowohl um Kristallgitter als auch geordnete Porenstrukturen handeln. In dieser Untersuchung wird zunächst die Porenstruktur teilweise mit Schwefel gefüllter CMK-3-Kohlenstoffe untersucht. Zu erwarten ist in den Kleinwinkeldiffraktogrammen eine Abnahme der Signale durch Verringerung des Streukontrasts durch den eingebrachten Schwefel. Bei vollständiger Porenfüllung wird erwartet, dass der Reflex der geordneten Porenstruktur vollständig verschwindet. Im Weiteren werden Weitwinkeldiffraktogramme dieser Kompositmaterialien aufgenommen. Es wird angenommen, dass Schwefel in der thermodynamisch stabilen Form α -Schwefel orthorhombisch in der Raumgruppe Fddd mit den Gitterparametern $a = 1044$ pm, $b = 1284$ pm und $c = 2437$ pm^[133] vorliegt. Betrachtet man die Porengröße des CMK-3-Kohlenstoffes mit einem Durchmesser von ca. 3,8 nm, so erkennt man, dass Schwefel in diesen Poren aus geometrischen Gründen nicht kristallin vorliegen kann. Ein Nachweis von kristallinem Schwefel in der Probe deutet somit darauf hin, dass sich der vorhandene Schwefel - zumindest teilweise - außerhalb der Poren befindet.

Beim Vergleich der nach Scherrer-Methode berechneten Kristallitgrößen des Schwefels in den Proben (Tab. 54) wird dies besonders deutlich, denn selbst die kleinste berechnete Kristallitgröße von ca. 49 nm übersteigt den Porenradius des verwendeten Kohlenstoffs um einen Faktor von ca. 13.

Zur Untersuchung der Kohlenstoff-Schwefel-Komposite mittels P-XRD und einem möglichen Nachweis dafür, dass sich der Schwefel in den Poren der Kohlenstoffmatrix befindet, musste die Detektionsgrenze von Schwefel außerhalb der Poren bestimmt werden. Dazu wurden binäre Gemische aus Schwefel und CMK-3-Kohlenstoff hergestellt, indem beide Komponenten durch Schütteln vermischt wurden. Direkt danach wurden sie untersucht. Abbildung 94 zeigt die Kleinwinkel-Diffraktogramme dieser Proben. Es ist zu erkennen, dass mit steigendem Schwefelgehalt der Proben die relative Intensität des 10-Reflexes sinkt, bis er in der Probe mit einem Massenanteil von Schwefel von 48 % nicht mehr zu erkennen ist. Die dort eingewogene Schwefelmenge entspricht 40 % des Porenvolumens des verwendeten Kohlenstoffs.

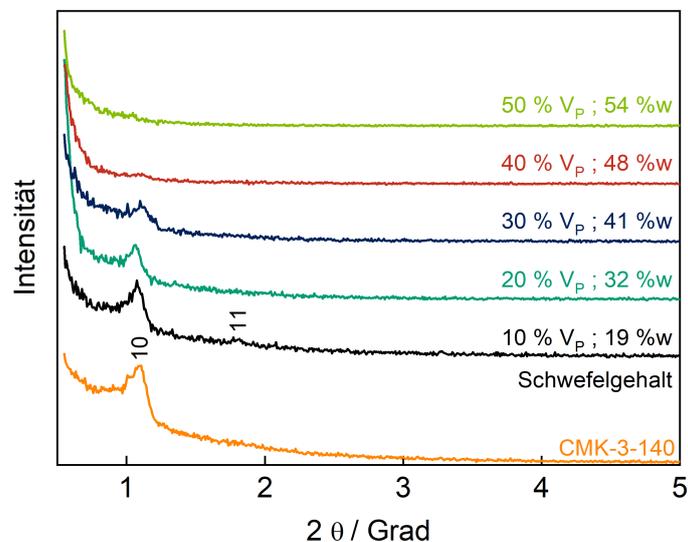


Abbildung 94: Kleinwinkel Röntgendiffraktogramme binärer CMK-3-Kohlenstoff-Schwefel-Gemische: Mit steigendem Schwefelgehalt nimmt die Intensität des 10-Reflexes ab

Die Weitwinkel-Diffraktogramme (Abb. 95) zeigen für alle Proben einen Reflex von kristallinem Schwefel bei einem Streuwinkel von 23° . Für einen Masseanteil von 48 % können weitere Reflexe detektiert werden.

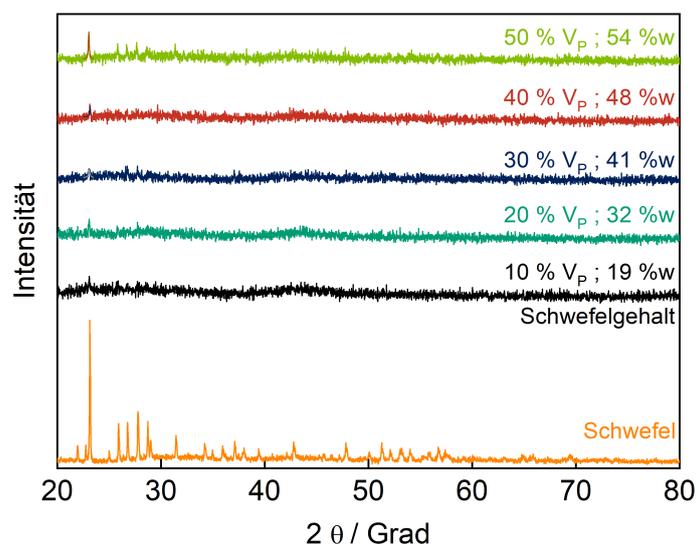


Abbildung 95: Weitwinkel Röntgendiffraktogramme binärer CMK-3-Kohlenstoff-Schwefel-Gemische: Für alle Proben ist ein Reflex der Schwefel-Referenz erkennbar

Die Untersuchung zeigt, dass bereits kleine Mengen Schwefel, die sich außerhalb der Poren

der Kohlenstoffprobe befinden mit Hilfe der Weitwinkeldiffraktogramme erkannt werden können. Mit Hilfe der Kleinwinkeldiffraktogramme kann so erkannt werden, ob sich nach der Imprägnierung Schwefel in der Probe befindet. Dieser führt für Massenanteile von mehr als 48 % zum Verschwinden des 10-Reflexes unabhängig davon, ob er sich in den Poren befindet oder nicht. Durch die Weitwinkeldiffraktogramme wird Schwefel außerhalb der Poren zuverlässig detektiert, sodass durch Messung im Kleinwinkel- und Weitwinkelbereich darauf geschlossen werden kann, dass sich Schwefel in der Probe und, sofern keine Reflexe im Weitwinkelbereich auftreten, in den Poren befinden muss. Mit Hilfe der Scherrer-Methode wurden die Kristallitgrößen für alle Proben bestimmt. Diese sind in Tabelle 54 aufgeführt.

Tabelle 54: Kristallitgrößen des Schwefels in binären Kohlenstoff-Schwefel-Gemischen mit verschiedenem Schwefelanteil nach Scherrer-Methode

Schwefelanteil	Halbhöhenbreite [°]	Kristallitgröße [nm]
19	0,08	101
32	0,11	75
41	0,16	49
48	0,08	97
54	0,11	76
100	0,87	93

Alle Proben weisen Schwefelkristallite mit Größen auf, die deutlich größer sind als der mittlere Porendurchmesser des CMK-3-Kohlenstoffs. Dies lässt darauf schließen, dass sich Schwefel außerhalb der Poren befindet. Eine Quantifizierung der Anteile innerhalb und außerhalb der Poren ist mit dieser Methode nicht möglich.

4.5 Schwefel-Mobilität in CMK-5-Kohlenstoffen

Auf porösen Kohlenstoffen ist Schwefel in der Lage eine Phasentransformationen zu vollziehen^[134], wodurch er von der vorliegenden α -Struktur in einen amorphen Zustand übergeht. Dies lässt sich mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie untersuchen. Eine Bewegung des Schwefels von den intratubulären Poren einer CMK-5-Kohlenstoff Matrix in die intertubulären Poren wurde untersucht. Die Kleinwinkeldiffraktogramme des CMK-5-Kohlenstoffs und eines Komposits, dessen intratubulären Mesoporen ($<4,1$ nm) zu 100 % mit Schwefel befüllt wurden, sind in Abbildung 96 dargestellt. Ein Diffraktogramm wurde direkt nach dem Trocknen bei 120 °C für 6 h nach Entfernung der Silikamatrix aufgenommen (grün). Weitere Diffraktogramme wurden nach 24 h (blau) und 48 h (rot) Stunden aufgenommen.

Die Kleinwinkeldiffraktogramme der drei Messungen unterscheiden sich nicht. Der (10)-Reflex ist in allen Proben schwach zu erkennen. Eine Umlagerung des Schwefels von den intratubulären zu den intertubulären Poren könnte durch einen Anstieg dieses Reflexes erkannt werden. Dieser wird hier jedoch nicht beobachtet.^[135]

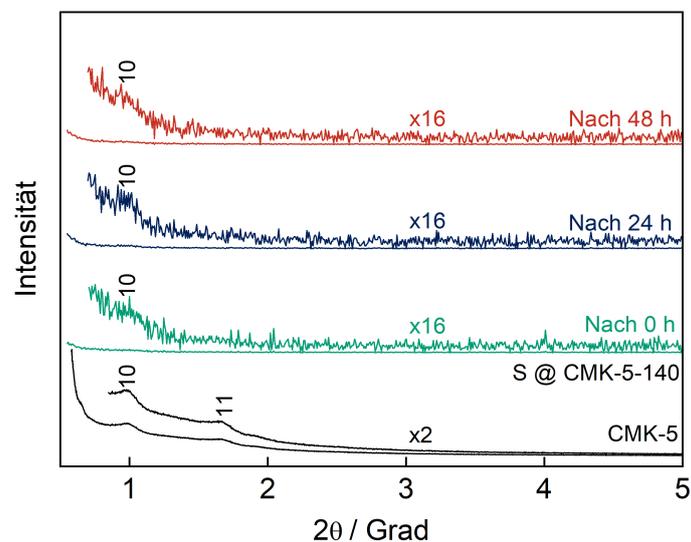


Abbildung 96: Kleinwinkeldiffraktogramme eines CMK-5-Kohlenstoffs nach Imprägnierung mit Schwefel und anschließender Lagerung für 24 u. 48 Stunden, Graphen zur besseren Übersicht gestapelt

Abbildung 97 zeigt die Weitwinkeldiffraktogramme der selben Probe ebenfalls nach der Synthese, nach 24 und 48 Stunden. In keinem der drei Diffraktogramme sind Reflexe von kristallinem Schwefel zu erkennen. Dies deutet darauf hin, dass sich der Schwefel amorph in kleinen Mesoporen befindet, welche zu klein sind, um größeren Kristalliten Platz zu bieten. Befände sich Schwefel außerhalb der Poren ist davon auszugehen, dass dieser ausreichend große Kristallite bildet, die zu Reflexen im Weitwinkeldiffraktogramm führen würden.

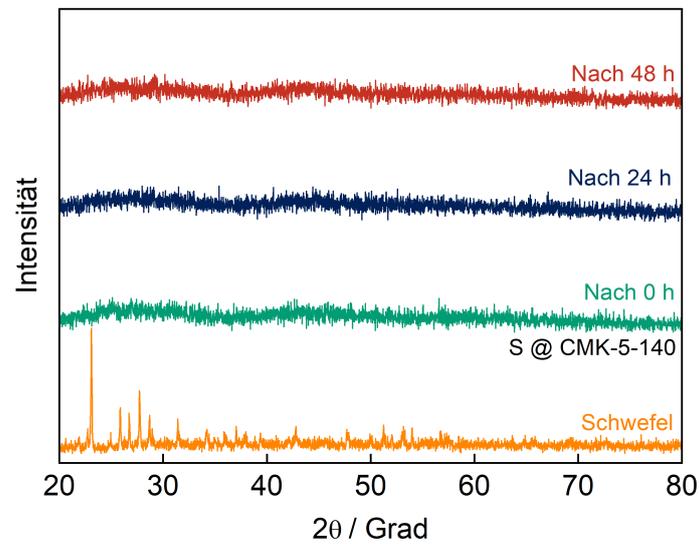


Abbildung 97: Weitwinkeldiffraktogramme eines CMK-5-Kohlenstoffs nach Imprägnierung mit Schwefel und anschließender Lagerung für 24 u. 48 Stunden, Graphen zur besseren Übersicht gestapelt

Die röntgendiffraktometrische Untersuchung deutet nicht auf eine Mobilität des Schwefels innerhalb der Probe hin. Die Diffraktogramme ändern sich über den untersuchten Zeitraum nicht. Eine Umordnung des Schwefels von den intra- zu den intertubulären Poren kann nicht festgestellt werden.

5 Fehlerbetrachtung

5.1 Fehler der spezifischen Kapazitäten der Zellen

Ein Fehler, der zu Abweichungen der Kapazitäten der Zellen führt, tritt während des Wiegens der Kathoden auf. Da diese nur eine sehr geringe Masse von ca. 3 - 5 mg aufweisen und eine Laborwaage mit einer Genauigkeit von 0,1 mg genutzt wurde, beträgt der absolute Messfehler bis zu 0,05 mg, was bei diesen Elektroden einem relativen Fehler von 1 - 1,7 % entspricht. Betrachtet man die gemessenen Kapazitäten von bis zu 1330 mA h g^{-1} , so ergeben sich durch diesen Fehler Abweichungen von ca. $22,6 \text{ mA h g}^{-1}$. Dies erklärt zumindest teilweise die große Streuung der Kapazitäten innerhalb einzelner Messreihen.

$$\frac{0,05}{3,0} = 0,01\bar{6} \approx 1,7 \%$$

$$1330 \text{ mA h g}^{-1} \cdot 0,017 = 22,6 \text{ mA h g}^{-1}$$

Eine Ausnahme stellen die hergestellten Elektroden aus nicht-modifiziertem CMK-5 dar. Hier wurde eine weniger genaue Waage verwendet, deren Messfehler bis zu 0,5 mg beträgt, wodurch sich der relative Fehler verzehnfacht. Bezogen auf die maximal gemessene Kapazität von ca. 1050 mA h g^{-1} beträgt der maximale absolute Fehler dieser Proben ca. 131 mA h g^{-1} . Vergleicht man die Elektroden aus CMK-3- und CMK-5-Kohlenstoff mit Kenntnis über diesen großen Fehler erneut, lässt sich kein Einfluss der verschiedenen Porenstrukturen auf die Eignung als Elektrode in den Zellen feststellen.

$$\frac{0,5}{4} = 12,5 \%$$

$$1050 \text{ mA h g}^{-1} \cdot 0,125 = 131,25 \text{ mA h g}^{-1}$$

Durch Präparation schwererer Elektroden kann dieser Fehler minimiert werden. Die verwendeten Gehäuse lassen jedoch keinen größeren Elektrodendurchmesser zu. Zur Herstellung dickerer Elektrodenschichten gleicher mechanischer Stabilität auf Trägern gleichen Durchmessers ist ein höherer Binderanteil notwendig. Dies würde ebenfalls zu einer höheren Elektrodenmasse und damit einem geringeren relativen Fehler führen, senkt aber

auch die spezifische Kapazität bezogen auf das gesamte Elektrodengewicht.

Die Fertigung anderer Zelltypen mit gewickelten Elektroden erlaubt höhere Elektrodennmassen als die verwendeten Scheibenelektroden. Sie wäre aber auch erheblich aufwändiger. Zudem wäre ein anderes Ladegerät notwendig, um Akkuzellen mit schwereren Elektroden mit vergleichbarer C-Rate laden und entladen zu können, da das verwendete Gerät die dafür benötigten Ladeströme nicht bereitstellen kann. Dies führt mindestens zu erheblich höheren Messzeiten oder sogar dazu, dass die Akkuzellen nicht zyklisiert werden können, weil beispielsweise die Ladeschlussspannung nicht erreicht werden kann.

Ein weiterer Fehler, der die Kapazitätsmessungen betrifft, tritt bei der Berechnung der Schwefelmenge im Komposit auf. Diese wird über die Einwaagen von Schwefel und Kohlenstoff berechnet. Da aber ein Teil des Schwefels während des Schmelzens sublimieren kann, ist der Anteil des Schwefels im Komposit etwas geringer. Dadurch werden die erzielten spezifischen Kapazitäten ebenfalls zu niedrig bestimmt.

Außerdem wird der Eingabeparameter „Lade- und Entladestrom“ während des Zyklisierens durch die Ladeelektronik um ca. 3% unterschritten. Auch hierdurch werden geringere Kapazitäten erzielt. Da dies aber bei der Messung aller Zellen passiert, zeigt dieser Fehler keine Auswirkung auf die relative Leistung der verschiedenen Kohlenstoffmatrices.

5.2 Fehler der Bestimmung der Beladung poröser Träger mit einer Gastspezies

Zur Fehleranalyse werden Methode und Messgeräte genauer betrachtet:

Die Messgröße der Volumenbestimmung ist der Druck innerhalb dieses Manifolds. Ein darin befindliches Gas wird während der Messung in eine evakuierte Messkammer entspannt, wodurch der Druck im Manifold abnimmt. Durch Messung des Volumens der Messkammer vor und nach Probenzugabe, kann die Volumendifferenz als Probenvolumen bestimmt werden.

Betrachtet man in diesem Zusammenhang die eingesetzten Probenvolumina, das Volumen der Probenkammer von ca. 21-22 mL und das Volumen des Manifolds des verwendeten Gerätes von 31,3652 mL, genauer, so folgt, dass aus kleinen relativen Fehlern der Druckmessung große Fehler des Probenvolumens auftreten, da das Manifoldvolumen das Probenvolumen um einen Faktor von mindestens 30 übersteigt.

Dieser Fehler könnte durch Verwendung größerer Probenkammern und damit einhergehend höheren Probenvolumina reduziert werden. Dazu wurden Probenröhrchen mit Volumina von bis zu 45 mL beschafft.

Dies erlaubt zwar eine genauere Bestimmung des Probenvolumens und damit einhergehend der Dichte, jedoch zeigt sich bei der im folgenden angestellten Betrachtung des

Fehlers der Messung des Porenvolumens, dass auch dieser für eine hinreichend genaue Bestimmung zu groß ist:

Um diesen Fehler quantifizieren zu können, wurde das Porenvolumen für eine SBA-15-Silikagel-Probe mehrfach bestimmt. Hier wurde auf Silikagel als Modellsystem zurückgegriffen, da das wiederholte Evakuieren beim Entgasen einer Kohlenstoff-Schwefel-Komposit-Probe dazu führen könnte, dass sukzessive Schwefel sublimiert wird, wodurch sich die Probe während des Verlaufs der Messreihe verändern würde.

Es wurden 2,0925 g SBA-15-Silikagel verwendet.

(Dichte: $2,34 \text{ mL g}^{-1}$ ^[101], Volumen (berechnet): 0,89 mL)

Die Ergebnisse sind in Tabelle 55 zusammengetragen.

Tabelle 55: Ergebnisse der Messung des Porenvolumens einer SBA-15-Silika-Probe

Messung	TPV [mL g ⁻¹]
1	0,721
2	1,011
3	0,796
4	0,769
5	0,753

Der Mittelwert aller Messungen beträgt $0,810 (\pm 0,05 = 6,4 \%) \text{ mL g}^{-1}$. Ihr mittlerer Fehler ist damit größer als der der pyknometrischen Volumenbestimmung vieler Proben. An dieser Stelle wurde die Untersuchung beendet, da die Fehler beider Messungen dazu führen, dass die Ergebnisse zu ungenau sind, um eine valide Abschätzung der gesuchten Volumina zu geben.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Es konnten verschiedene Kohlenstoffe als elektrisch leitfähige Matrix für Schwefel in Lithium-Schwefel-Zellen eingesetzt werden. Hier wurde eine ganze Bandbreite von ungeordnet-porösen, monomodalen geordnet-mesoporösen Kohlenstoffen wie CMK-3 bis zu hierarchisch-porösen monolithischen Kohlenstoffen hergestellt und in Lithium-Schwefel-Zellen eingesetzt.

Ein Großteil dieser Kohlenstoffe wurde im Nanocasting-Verfahren^[31,136,137] hergestellt. Die Strukturabformung erfolgte durch zuvor hergestellte Silikamatrices. Durch Verwendung verschiedener Präkursoren konnten auch stickstoffhaltige Kohlenstoffe hergestellt werden. Während der Untersuchung verschiedener poröser Kohlenstoffstrukturen in dieser Arbeit konnte keine geeignetere Kohlenstoffstruktur als der literaturbekannte geordnet-mesoporöse Kohlenstoff CMK-3 gefunden werden. Mit dieser konnten hohe Initialkapazitäten von bis 1330 mA g^{-1} erzielt werden. Mit keiner anderen Kohlenstoffstruktur konnte eine so hohe Kapazität erreicht werden. Trotz dieser hohen Initialkapazität sind die hergestellten Zellen für eine Anwendung ungeeignet, da sie zum einen sehr hohe Kapazitätsverluste innerhalb weniger Zyklen zeigen und außerdem einer starken Streuung unterliegen. Für alle gezeigten Systeme wurden mehrere Zellen hergestellt, sodass gezeigt werden kann, dass während der Präparation dieser Zellen wiederkehrend Abweichungen auftreten, die einen erheblich größeren Einfluss auf die Kapazität der Zellen zeigen, als der in diesen Zellen verwendete Kohlenstoff. So zeigen selbst bei der Verwendung von CMK-3 als Matrix die Zellen erhebliche Unterschiede in ihrer Kapazität.

Darüber hinaus ist keiner dieser Kohlenstoffe in der Lage den Polysulfidshuttle-Mechanismus zu unterbinden. Dieser Mechanismus wird als Hauptgrund für die schnelle Degradation dieser Zellen verantwortlich gemacht. Auch eine postsynthetische Modifikation der CMK-3 und -5 Kohlenstoffe oder die Verwendung stickstoffhaltiger Kohlenstoffe zeigte keine signifikante Steigerung der Lebensdauer dieser Zellen. Hier sind weitere Untersuchungen mit geeigneten Ankergruppen oder Zwischenschichten notwendig, die in der Lage sind, die Diffusion der Polysulfidanionen von der Kathode zur Anode zu unterbinden. Es konnten im Rahmen dieser Arbeit auch poröse Kohlenstoffmonolithe aus verschiedenen Präkursoren hergestellt werden. Es wurde eine Methode entwickelt, wie auch aus einem Präkursorengemisch aus Fruktose und Harnstoff monolithische Strukturen aus Silikamatrices abgeformt werden können, die auf dem einfachen Weg der Schmelzimpregnierung nicht zugänglich sind. Eine Anwendung dieser ist auf Grund ihrer mechanischen Stabilität und hohen spezifischen Oberfläche auch als Träger für Anwendungen in anderen Feldern denkbar.

Abbildungsverzeichnis

1	Beispiele für poröse Materialien und deren Porengrößen	5
2	Beispiele für 2D-geordnete Porenstrukturen	6
3	Schematische Darstellung des Endotemplatverfahrens	7
4	Schematische Darstellung des Exotemplatverfahrens mit vollständiger und partieller Porenfüllung der Strukturmatrix und anschließender (im Fall (C) selektiver) Füllung eines porösen Kohlenstoffs ^[34]	7
5	Schematischer Aufbau einer Lithium-Ionen-Zelle ^[38]	10
6	Spannungsplateaus während des Entladevorgangs des 2. Ladezyklus einer Li-S-Zelle	13
7	Schematische Darstellung des Polysulfidshuttle-Mechanismus	17
8	Mögliche Nebenreaktionen von Kohlensäureestern mit Polysulfiden	18
9	Schematische Darstellung der Dendritenbildung bei wiederholter Abscheidung von Lithium an der Anode	18
10	Reduktion von Ethylencarbonat durch Lithium	19
11	Front des verwendeten Ladegeräts; USB-Anschluss zur Verbindung mit einem Computer, Bananenstecker zur Verbindung mit den hergestellten Akkuzellen	23
12	Geöffnetes Ladegerät, Roter Kreis: Steckbrücke zur Einstellung von Kanal1, Grüner Kreis: Steckbrücke zur Einstellung von Kanal0	24
13	Gastspezies innerhalb und außerhalb der Poren einer porösen Matrix	27
14	Gastspezies außerhalb der Poren einer porösen Matrix	27
15	Gastspezies innerhalb der Poren einer porösen Matrix ohne blockiertes Porenvolumen	28
16	Gastspezies innerhalb der Poren einer porösen Matrix mit blockiertem Porenvolumen	29
17	Hauptfenster zur Steuerung der Ladeelektronik	33
18	„Einstellungen“-Fenster zur Steuerung der Ladeelektronik	34
19	Software „InstaCal“ zur Initialisierung der Ladegeräte	36
20	Verschiedene Methoden zur Imprägnierung poröser Materialien ^[25]	37
21	Verschiedene Mechanismen oder Porenfüllung; (links) Pfropfenbildung mit anschließender Beladung entlang der Porenachse; (Mitte) Auskleiden der Porenwand, Wachstum orthogonal zur Porenachse; (rechts) Füllen der Pore ohne Kontakt zur Porenwand, Wachstum orthogonal zur Porenachse	39
22	Hergestellte Silikamonolithe verschiedener Größen und daraus abgeformte Kohlenstoffmonolithe zur Verwendung in Knopfzellen	43
23	Zellaufbau der als Knopfzellen ausgeführten Zellen	46
24	Zellaufbau der mit PTFE-Gehäuse ausgeführten Zellen	47

25	Spannungsverläufe während der ersten Lade- und Entladezyklen der mit Elektrolyt 1 betriebenen auf CMK-3-140 basierenden Akkuzellen. Zelle 1 (schwarz), Zelle 2 (grün)	51
26	Spannungsverläufe während der ersten Lade- und Entladezyklen der mit Elektrolyt 2 betriebenen auf CMK-3-140 basierenden Akkuzellen. Zelle 1 (schwarz), Zelle 2 (grün)	52
27	Spannungsverläufe während der ersten Lade- und Entladezyklen der mit Elektrolyt 3 betriebenen auf CMK-3-140 basierenden Akkuzellen. Zelle 1 (schwarz), Zelle 2 (grün)	53
28	Spannungsverläufe während der ersten Lade- und Entladezyklen der mit Elektrolyt 4 betriebenen auf CMK-3-140 basierenden Akkuzellen. Zelle 1 (schwarz), Zelle 2 (grün)	55
29	Sorptionsisothermen der Silikamatrix (schwarz), der imprägnierten und karbonisierten Silikamatrix (grün) und des CMK-3-Kohlenstoffs (rot) . . .	57
30	Porengrößenverteilungen der Silikamatrix (schwarz), der imprägnierten Silikamatrix (grün) und des CMK-3-Kohlenstoffs (rot); Graphen zur besseren Übersicht gestapelt um je $0,2 \text{ cm}^3 \text{ nm}^{-1} \text{ g}^{-1}$	57
31	Kleinwinkel-Röntgendiffraktogramme der SBA-15-100-Silikamatrix (schwarz), des daraus gecasteten CMK-3-Kohlenstoffs (grün) und des Kohlenstoff-Schwefel-Komposits (rot); Graphen zur besseren Übersicht gestapelt	59
32	Röntgen-Weitwinkel-Diffraktogramm des CMK-3-100-Schwefel Komposits und von elementarem Schwefel	60
33	Sorptionsisothermen der Silikamatrix (schwarz), der imprägnierten Silikamatrix (grün) und des CMK-3-Kohlenstoffs (rot)	61
34	Porengrößenverteilungen der Silikamatrix (schwarz), der imprägnierten Silikamatrix (grün) und des CMK-3-Kohlenstoffs (rot), Graphen um je $0,2 \text{ cm}^3 \text{ nm}^{-1} \text{ g}^{-1}$ gestapelt	62
35	Ad- und Desorptionsisothermen der eines CMK-3-Kohlenstoffes nach verschiedenen Ätzzvorgängen; Graphen zur besseren Übersicht gestapelt um $300 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$	63
36	Porengrößenverteilungen der verschieden geätzten CMK-3-Kohlenstoffe; Graphen zur besseren Übersicht gestapelt um $0,2 \text{ cm}^3 \text{ nm}^{-1} \text{ g}^{-1}$	64
37	Kleinwinkel-Röntgen-Diffraktogramme der SBA-15-140 Silikamatrix und der CMK-3-Kohlenstoffe nach verschiedenen Ätzzvorgängen; Graphen zur besseren Übersicht gestapelt	65
38	Weitwinkel-Röntgen-Diffraktogramme eines CMK-3-140-Kohlenstoffs nach der Imprägnierung mit Schwefel, sowie das von elementarem Schwefel . . .	66
39	Thermogravimetrische Analyse des CMK-3-Kohlenstoffs nach dreimaligem Ätzen mit 5-molaren KOH-Lösung	67

40	Thermogravimetrische Analyse des CMK-3-Kohlenstoffs nach zweimaligem Ätzen mit einer 5-molaren KOH-Lösung und anschließendem Ätzen mit Flusssäure	68
41	Ad- und Desorptionsisothermen der sukzessive befüllten Silikamatrix, ; Graphen zur besseren Übersicht gestapelt um $100 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$	70
42	Porengrößenverteilung einer sukzessiv befüllten SBA-15-Silikamatrix	71
43	Ad- und Desorptionsisothermen einer SBA-15-Silakamatrix, des daraus gecasteten CMK-3-Kohlenstoffs vor und nach der Imprägnierung mit Schwefel	72
44	Porengrößenverteilungen einer SBA-15-Silakamatrix, des daraus gecasteten CMK-3-Kohlenstoffs vor und nach der Imprägnierung mit Schwefel	72
45	Pulverröntgendiffraktogramme einer SBA-15-Silakamatrix, des daraus gecasteten CMK-3-Kohlenstoffes vor und nach der Imprägnierung mit Schwefel; Graphen zur besseren Übersicht gestapelt	74
46	Weitwinkel-Röntgen-Diffraktogramm des mit Schwefel beladenen N-modifizierten CMK-3-Kohlenstoffes; Schwefel als Referenz	75
47	Thermogravimetrische Analyse des N-modifizierten CMK-3-Kohlenstoffs	76
48	Thermogravimetrische Analyse des N-modifizierten und mit Schwefel imprägnierten CMK-3-Kohlenstoffs	77
49	Ad- und Desorptionsisothermen einer SBA-15-Silakamatrix, des Silika-Kohlenstoff-Komposits und des daraus gecasteten CMK-5-Kohlenstoffs	78
50	Porengrößenverteilungen einer SBA-15-Silakamatrix, des Silika-Kohlenstoff-Komposits und des daraus gecasteten CMK-5-Kohlenstoffs	79
51	Kleinwinkeldiffraktogramme der SBA-15-Silikamatrix, des Silika-Kohlenstoff-Komposits und des gecasteten CMK-5-Kohlenstoffs; Graphen zur besseren Übersicht gestapelt	80
52	Sorptionsisothermen eines CMK-3-Kohlenstoffs (schwarz), eines oxidierten CMK-3 Kohlenstoffs (grün) und des Komposits aus Schwefel und oxidiertem CMK-3-Kohlenstoff (rot)	81
53	Porengrößenverteilungen eines CMK-3-Kohlenstoffs (schwarz), eines oxidierten CMK-3 Kohlenstoffs (grün) und des Komposits aus Schwefel und oxidiertem CMK-3-Kohlenstoff (rot)	82
54	FT-IR-Spektren eines unbehandelten (schwarz) und eines oxidierten CMK-3-Kohlenstoffs (grün); Grüner Graph um 0,2 nach unten verschoben.	83
55	Sorptionsisothermen eines CMK-5-SBA-15-Komposits (schwarz), eines oxidierten Komposits vor (grün) und nach der Imprägnierung mit Schwefel (rot)	85
56	Porengrößenverteilungen eines CMK-5-SBA-15-Komposits (schwarz), eines oxidierten Komposits vor (grün) und nach der Imprägnierung mit Schwefel (rot)	86

57	Kleinwinkeldiffraktogramme des Silika-Kohlenstoff-Komposits vor und nach der Oxidation mit, sowie das des Schwefel-Kohlenstoff-Komposits nach der Funktionalisierung mit PEG, Graphen zur besseren Übersicht gestapelt. . .	87
58	FT-IR-Spektren verschiedener Komposite während der Syntheseroute zum funktionalisierten CMK-5-Schwefel-Komposit; zur besseren Übersicht gestapelt um je -0,15.	88
59	Ad- und Desorptionsisothermen eines Polyglykolid-Kohlenstoffs vor und nach der Aktivierung mit Kaliumhydroxid, sowie des Kohlenstoff-Schwefel-Komposits	90
60	Porengrößenverteilungen eines Polyglykolid-Kohlenstoffs vor und nach der Aktivierung mit Kaliumhydroxid, sowie des Kohlenstoff-Schwefel-Komposits; Graphen zur besseren Übersicht gestapelt um $0,03 \text{ cm}^3 \text{ nm}^{-1} \text{ g}^{-1}$	91
61	Ad- und Desorptionsisothermen mit Mikroporenbereich eines Polyglykolid-Kohlenstoffs vor und nach der Aktivierung mit Kaliumhydroxid	92
62	Graphische Darstellung der Messergebnisse der Hg- porosimetrie des Polyglykolid-Kohlenstoffs	94
63	Graphische Darstellung der Messergebnisse der Hg- porosimetrie des aktivierten Polyglykolid-Kohlenstoffs	94
64	Thermogravimetrische Analyse des Polyglykolid-Kohlenstoffs	95
65	Sorptionsisothermen des P-62 Silikamonoliths, des Silika-Kohlenstoff-Komposits nach Imprägnierung mit einer Fruktose-Harnstoff-Lösung und des nach dem Ätzen erhaltenen Kohlenstoffmonoliths	96
66	Porengrößenverteilungen des P-62 Silikamonoliths, des Silika-Kohlenstoff-Komposits nach Imprägnierung mit einer Fruktose-Harnstoff-Lösung und des nach dem Ätzen erhaltenen Kohlenstoffmonoliths	97
67	Graphische Darstellung der Ergebnisse der Hg- porosimetrie des N-modifizierten P-62 Kohlenstoffmonoliths	98
68	Thermogravimetrische Analyse des N-modifizierten P-62 Kohlenstoffmonoliths	99
69	N_2 -Sorptionsisothermen des P-62 Silikamonoliths, des Silika-Kohlenstoff-Komposits nach Imprägnierung mit Furfurylalkohol und des nach dem Ätzen erhaltenen Kohlenstoffmonoliths (schwarzer Graph zur besseren Übersicht um $100 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ nach oben verschoben)	101
70	Porengrößenverteilung des P-62 Silikamonoliths, des Silika-Kohlenstoff-Komposits nach Imprägnierung mit Furfurylalkohol und des nach dem Ätzen erhaltenen Kohlenstoffmonoliths, um $0,1 \text{ cm}^3 \text{ nm}^{-1} \text{ g}^{-1}$ gestapelt	102
71	Graphische Darstellung der Ergebnisse der Hg- porosimetrie des P-62 Kohlenstoffmonoliths aus Furfurylalkohol	103

72	Sorptionsisothermen des P-69 Silikamonoliths, des Komposits nach Imprägnierung mit einer Fruktose-Harnstoff-Lösung und des nach dem Ätzen erhaltenen Kohlenstoffmonoliths	104
73	Porengrößenverteilungen des P-69 Silikamonoliths, des Komposits nach Imprägnierung mit einer Fruktose-Harnstoff-Lösung und des nach dem Ätzen erhaltenen Kohlenstoffmonoliths	105
74	Graphische Darstellung der Ergebnisse der Hg-Porosimetrie des N-modifizierten P-69 Kohlenstoffmonoliths	106
75	Thermogravimetrische Analyse des Komposits aus einem N-modifizierten P-69 Kohlenstoffmonolithen und Schwefel	107
76	Spezifische Kapazität und Coulomb-Effizienz der aus CMK-3 hergestellten Lithium-Schwefel-Zellen; Ladezyklen gestrichelt; Entladezyklen voll	112
77	Spannungsverläufe während der ersten Lade- und Entladezyklen der CMK-3-100 basierten Akkuzellen. Zelle 1 (schwarz), Zelle 2 (grün), Zelle 3 (rot) .	113
78	Spezifische Kapazität und Coulomb-Effizienz der aus CMK-3-140 hergestellten Lithium-Schwefel-Zellen; Ladezyklen gestrichelt; Entladezyklen voll	114
79	Spannungsverläufe während der ersten Lade- und Entladezyklen der CMK-3-140 basierten Akkuzellen. Zelle 1 (schwarz), Zelle 2 (grün), Zelle 3 (rot) .	115
80	Spezifische Kapazität und Coulomb-Effizienz der aus CMK-5-140 hergestellten Lithium-Schwefel-Zellen; Ladezyklen gestrichelt; Entladezyklen voll	117
81	Spannungsverläufe während der ersten Lade- und Entladezyklen der CMK-5-140 basierten Akkuzellen. Zelle 1(schwarz), Zelle 2 (grün), Zelle 3 (rot) .	118
82	Spezifische Kapazität und Coulomb-Effizienz der aus Polyglykolid-Kohlenstoff hergestellten Lithium-Schwefel-Zellen; Ladezyklen gestrichelt; Entladezyklen voll	119
83	Spannungsverläufe während der ersten Lade- und Entladezyklen der Polyglykolid-Kohlenstoff basierten Akkuzellen. Zelle 1 (schwarz), Zelle 2 (grün)	120
84	Spezifische Kapazität und Coulomb-Effizienz der aus P-62 Monolithen hergestellten Lithium-Schwefel-Zellen; Ladezyklen gestrichelt; Entladezyklen voll	121
85	Spannungsverläufe während der ersten Lade- und Entladezyklen der aus P-62 Monolithen basierten Akkuzellen. Zelle 1 (schwarz), Zelle 2 (grün) . .	122
86	Spezifische Kapazität und Coulomb-Effizienz der aus N-modifiziertem CMK-3-140 hergestellten Lithium-Schwefel-Zellen; Ladezyklen gestrichelt; Entladezyklen voll	124
87	Spannungsverläufe während der ersten Lade- und Entladezyklen der aus N-modifiziertem CMK-3-140 hergestellten Akkuzellen. Zelle 1 (schwarz), Zelle 2 (grün))	125

88	Spezifische Kapazität und Coulomb-Effizienz der aus N-modifizierten P-62 Monolithen hergestellten Lithium-Schwefel-Zellen; Ladezyklen gestrichelt; Entladezyklen voll	126
89	Spannungsverläufe während der ersten Lade- und Entladezyklen der aus N-modifizierten P-62 Monolithen hergestellten Akkuzellen.	127
90	Spezifische Kapazität und Coulomb-Effizienz der aus PEG-funktionalisiertem CMK-3-140 hergestellten Lithium-Schwefel-Zellen; Ladezyklen gestrichelt; Entladezyklen voll	131
91	Spannungsverläufe während der ersten Lade- und Entladezyklen der aus PEG-funktionalisiertem CMK-3-140 hergestellten Akkuzellen. Zelle 1 (schwarz), Zelle 2 (grün)	132
92	Spezifische Kapazität und Coulomb-Effizienz der aus PEG-funktionalisiertem CMK-5 hergestellten Lithium-Schwefel-Zellen; Ladezyklen gestrichelt; Entladezyklen voll	133
93	Spannungsverläufe während der ersten Lade- und Entladezyklen der aus PEG-funktionalisiertem CMK-5-140 hergestellten Akkuzellen. Zelle 1 (schwarz), Zelle 2 (grün)	133
94	Kleinwinkel Röntgendiffraktogramme binärer CMK-3-Kohlenstoff-Schwefel-Gemische: Mit steigendem Schwefelgehalt nimmt die Intensität des 10-Reflexes ab	138
95	Weitwinkel Röntgendiffraktogramme binärer CMK-3-Kohlenstoff-Schwefel-Gemische: Für alle Proben ist ein Reflex der Schwefel-Referenz erkennbar .	138
96	Kleinwinkeldiffraktogramme eines CMK-5-Kohlenstoffs nach Imprägnierung mit Schwefel und anschließender Lagerung für 24 u. 48 Stunden, Graphen zur besseren Übersicht gestapelt	140
97	Weitwinkeldiffraktogramme eines CMK-5-Kohlenstoffs nach Imprägnierung mit Schwefel und anschließender Lagerung für 24 u. 48 Stunden, Graphen zur besseren Übersicht gestapelt	141
98	Ad- (Kreise) und Desorptionsisothermen (Quadrate) der bei verschiedenen Temperaturen hydrothermal behandelten SBA-15-Silikamatrices	167
99	Porengrößenverteilungen der bei verschiedenen Temperaturen hydrothermal behandelten SBA-15-Silikamatrices	168
100	Kleinwinkeldiffraktogramme der bei verschiedenen Temperaturen hydrothermal behandelten SBA-15-Silikamatrices	170
101	Ad- und Desorptionsisotherme der hergestellten monomodalen Silikamonolithe	171
102	Porengrößenverteilungen der hergestellten monomodalen Silikamonolithe .	172
103	Graphische Darstellung der Ergebnisse der Hg-Porosimetrie: Intrudierte Volumina und Porengrößenverteilungen nach <i>Washburn</i>	173

Tabellenverzeichnis

1	Hydrodynamische Radien der Einzelkomponenten in DOL/DME ($c = 1 \text{ mol L}^{-1}$)	20
2	Lade- und Entladeprogramm während des Zyklisierens der hergestellten Akkuzellen	32
3	Zusammensetzung der Elektrodenfilme	45
4	Parameter zum Aufziehen von Elektrodenfilmen	46
5	Zusammensetzung der verwendeten Elektrolyte	50
6	Kenndaten der mit Elektrolyt 1 verwendeten Elektroden und Ladeparameter während des Zyklisierens	50
7	Kenndaten der mit Elektrolyt 2 verwendeten Elektroden und Ladeparameter während des Zyklisierens	51
8	Kenndaten der mit Elektrolyt 3 verwendeten Elektroden und Ladeparameter während des Zyklisierens	53
9	Kenndaten der mit Elektrolyt 4 verwendeten Elektroden und Ladeparameter während des Zyklisierens	54
10	Kenngößen der N_2 -Physisorption einer SBA-15-Silikamatrix, des Silika-Kohlenstoff-Komposits und des gecasteten CMK-3-Kohlenstoffs	58
11	Kenngößen der Kleinwinkel-Röntgendiffraktometrie der hergestellten Silikamatrices	59
12	Kenngößen der N_2 -Physisorption einer SBA-15-Silikamatrix, des Silika-Kohlenstoff-Komposits und des gecasteten CMK-3-Kohlenstoffs	62
13	Kenngößen der N_2 -Physisorption eines CMK-3-Kohlenstoffes nach verschiedenen Ätzzvorgängen	64
14	Kenngößen der Kleinwinkel-Röntgendiffraktometrie der aus SBA-15-140 gecasteten CMK-3-Kohlenstoffe	66
15	Kenngößen der N_2 -Physisorption der mehrfach imprägnierten SBA-15-Silikamatrix, des gecasteten N-modifizierten CMK-3-Kohlenstoffs und des Kohlenstoff-Schwefel-Komposits	73
16	Kenngößen der Kleinwinkel-Röntgendiffraktometrie der hergestellten Silikamatrices	74
17	Elementare Zusammensetzung des N-modifizierten CMK-3-Kohlenstoffs . .	76
18	Elementare Zusammensetzung des Komposits aus N-modifiziertem CMK-3-Kohlenstoff und Schwefel	77
19	Kenngößen der N_2 -Physisorption einer SBA-15-Silakamatrix, des Silika-Kohlenstoff-Komposits und des daraus gecasteten CMK-5-Kohlenstoffs . .	79
20	Kenngößen der Kleinwinkel-Röntgendiffraktometrie einer SBA-15-Silikamatrix, des Silika-Kohlenstoff-Komposits und des gecasteten CMK-5-Kohlenstoffs .	80

21	Kenngrößen der N ₂ -Physisorption des oxidierten CMK-3-Kohlenstoffes und einer unbehandelten Probe	82
22	Schwingungsbanden in den FT-IR-Spektren und Zuordnung zu funktionellen Gruppen der unbehandelten und oxidierten CMK-3-Kohlenstoffe	84
23	Kenngrößen der N ₂ -Physisorption des oxidierten CMK-5-SBA-15-Komposits und einer unbehandelten Probe	86
24	Kenngrößen der Kleinwinkel-Röntgendiffraktometrie eines unbehandelten und eines oxidierten CMK-5-SBA-15-Komposits	87
25	Schwingungsbanden in den FT-IR-Spektren und Zuordnung zu funktionellen Gruppen der unbehandelten und oxidierten CMK-3-Kohlenstoffe	89
26	Kenngrößen der N ₂ -Physisorption eines Polyglykolid-Kohlenstoffs vor und nach Aktivierung mit KOH und des Kohlenstoff-Schwefel-Komposits	93
27	Kenngrößen der Hg-Porosimetrie des Polyglykolid-Kohlenstoffes vor und nach Aktivierung mit KOH	95
28	Elementare Zusammensetzung des Polyglykolid-Kohlenstoffs	95
29	Kenndaten der N ₂ -Physisorption des P-62 Silikamonoliths, des Komposits nach Imprägnierung mit einer Fruktose-Harnstoff-Lösung und des gecasteten Kohlenstoffmonoliths	97
30	Kenngrößen der Hg-Porosimetrie des N-modifizierten P-62 Kohlenstoffmonoliths	98
31	Elementare Zusammensetzung des N-modifizierten P-62 Kohlenstoffmonoliths	100
32	Kenndaten der N ₂ -Physisorption des P-62 Silikamonoliths, des Silika-Kohlenstoff-Komposits nach Imprägnierung mit Furfurylalkohol und des nach dem Ätzen erhaltenen Kohlenstoffmonoliths	102
33	Kenngrößen der Hg-Porosimetrie des aus Furfurylalkohol hergestellten P-62 Kohlenstoffmonoliths	103
34	Kenndaten der N ₂ -Physisorption des P-69 Silikamonoliths, des Komposits nach Imprägnierung mit einer Fruktose-Harnstoff-Lösung und des gecasteten Kohlenstoffmonoliths	105
35	Kenngrößen der Hg-Porosimetrie des N-modifizierten P-69 Kohlenstoffmonoliths	106
36	Elementare Zusammensetzung des N-modifizierten Kohlenstoff-Monoliths vor und nach der Imprägnierung mit Schwefel	108
37	Kenngrößen der N ₂ -Physisorption aller hergestellten Kohlenstoff-Matrices .	108
38	Kenngrößen der N ₂ -Physisorption aller unmodifizierten Kohlenstoff-Matrices und deren Kapazitäten	109
39	Kenndaten der CMK-3-100-Schwefel-Elektroden und Ladeparameter während des Zyklisierens	111

40	Kenndaten der CMK-3-140-Schwefel-Elektroden und Ladeparameter während des Zyklisierens	115
41	Schwefelgehalt der Elektroden vor dem Zyklisieren und der Separatorfolie nach dem Zyklisieren der aus CMK-3 hergestellten Akkuzellen	116
42	Kenndaten der CMK-5-140-Schwefel-Elektroden und Ladeparameter während des Zyklisierens	117
43	Kenndaten der Polyglykolid-Kohlenstoff-Schwefel-Elektroden und Ladeparameter während des Zyklisierens	119
44	Kenndaten der bimodal-porösen monolithischen P-62-Kohlenstoff-Elektroden und Ladeparameter während des Zyklisierens	121
45	Kenngößen der N ₂ -Physisorption aller N-modifizierten Kohlenstoff-Matrices, ihrem unmodifizierten Äquivalent und deren Kapazitäten	123
46	Kenndaten der NCMK-3-140-Schwefel-Elektroden und Ladeparameter während des Zyklisierens	124
47	Schwefelgehalt der Elektroden vor dem Zyklisieren und der Separatorfolie nach dem Zyklisieren der aus N-modifiziertem CMK-3 hergestellten Akkuzellen	125
48	Kenndaten der N-modifizierten P-62-Kohlenstoff-Schwefel-Elektroden und Ladeparameter während des Zyklisierens	126
49	Kenngößen der N ₂ -Physisorption aller mit Ammoniumperoxodisulfat oxidierten Proben vor der Funktionalisierung mit PEG, ihrem nicht-funktionalisierten Äquivalent und deren Kapazitäten	129
50	Kenndaten der PEG-funktionalisierten CMK-3-140-Schwefel-Elektroden und Ladeparameter während des Zyklisierens	130
51	Kenndaten der PEG-funktionalisierten CMK-5-140-Schwefel-Elektroden und Ladeparameter während des Zyklisierens	132
52	Ergebnisse der pyknometrischen Dichtebestimmung von CMK-3-Kohlenstoff und Schwefel	135
53	Ergebnisse der Dichtebestimmung, Volumina des Schwefels innerhalb und außerhalb von Poren, blockiertes Volumen und Beladung des Kohlenstoffs .	136
54	Kristallitgrößen des Schwefels in binären Kohlenstoff-Schwefel-Gemischen mit verschiedenem Schwefelanteil nach Scherrer-Methode	139
55	Ergebnisse der Messung des Porenvolumens einer SBA-15-Silika-Probe . . .	144
56	Kenngößen der N ₂ -Physisorption der SBA-15-Silikamatrices	169
57	Kenngößen der Kleinwinkel-Röntgendiffraktometrie der hergestellten Silikamatrices	170
58	Kenngößen der N ₂ -Physisorption der hergestellten P-62 und P-69 Silikamonolithe	172
59	Kenngößen der Hg-Porosimetrie der hergestellten Silikamonolithe	173

Literatur

- [1] M.-S. Song, S.-C. Han, H.-S. Kim, J.-H. Kim, K.-T. Kim, Y.-M. Kang, H.-J. Ahn, S. X. Dou, J.-Y. Lee, *Journal of The Electrochemical Society* **2004**, *151*, A791, DOI 10.1149/1.1710895.
- [2] X. Ji, K. T. Lee, L. F. Nazar, *Nature materials* **2009**, *8*, 500–506, DOI 10.1038/nmat2460.
- [3] P. G. Bruce, S. A. Freunberger, L. J. Hardwick, J.-M. Tarascon, *Nature materials* **2011**, *11*, 19–29, DOI 10.1038/nmat3191.
- [4] J.-G. Wagenfeld, K. Al-Ali, S. Almheiri, A. F. Slavens, N. Calvet, *Waste management* **2019**, *95*, 78–89, DOI 10.1016/j.wasman.2019.06.002.
- [5] I. A. Hunt, Y. Patel, M. Szczygielski, L. Kabacik, G. J. Offer, *Journal of Energy Storage* **2015**, *2*, 25–29, DOI 10.1016/j.est.2015.05.007.
- [6] R. D. Rauh, F. S. Shuker, J. M. Marston, S. B. Brummer, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1977**, *39*, 1761–1766, DOI 10.1016/0022-1902(77)80198-X.
- [7] Y.-S. Hu, P. Adelhelm, B. M. Smarsly, S. Hore, M. Antonietti, J. Maier, *Advanced Functional Materials* **2007**, *17*, 1873–1878, DOI 10.1002/adfm.200601152.
- [8] L. Yu, N. Brun, K. Sakaushi, J. Eckert, M. M. Titirici, *Carbon* **2013**, *61*, 245–253, DOI 10.1016/j.carbon.2013.05.001.
- [9] X.-G. Sun, X. Wang, R. T. Mayes, S. Dai, *ChemSusChem* **2012**, *5*, 2079–2085, DOI 10.1002/cssc.201200101.
- [10] Y. Kim, H. Han, Y. Noh, J. Bae, M.-H. Ham, W. B. Kim, *ChemSusChem* **2019**, *12*, 824–829, DOI 10.1002/cssc.201802698.
- [11] Q. Li, J. Guo, J. Zhao, C. Wang, F. Yan, *Nanoscale* **2019**, *11*, 647–655, DOI 10.1039/c8nr07220e.
- [12] F. Wu, J. Li, Y. Tian, Y. Su, J. Wang, W. Yang, N. Li, S. Chen, L. Bao, *Scientific reports* **2015**, *5*, 13340, DOI 10.1038/srep13340.

- [13] L. Du, X. Cheng, F. Gao, Y. Li, Y. Bu, Z. Zhang, Q. Wu, L. Yang, X. Wang, Z. Hu, *Chemical communications* **2019**, *55*, 6365–6368, DOI 10.1039/c9cc02134e.
- [14] M.-q. Guo, J.-Q. Huang, X.-y. Kong, H.-J. Peng, H. Shui, F.-y. Qian, L. Zhu, W.-c. Zhu, Q. Zhang, *New Carbon Materials* **2016**, *31*, 352–362, DOI 10.1016/S1872-5805(16)60019-7.
- [15] J. Wang, H. Yang, Z. Chen, L. Zhang, J. Liu, P. Liang, H. Yang, X. Shen, Z. X. Shen, *Advanced science* **2018**, *5*, 1800621, DOI 10.1002/advs.201800621.
- [16] M. Kim, J. Lee, Y. Jeon, Y. Piao, *Nanoscale* **2019**, *11*, 13758–13766, DOI 10.1039/C9NR03278A.
- [17] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. Sing, *Pure and Applied Chemistry* **2015**, *87*, 1051–1069, DOI 10.1515/pac-2014-1117.
- [18] D. H. Everett, *Pure and Applied Chemistry* **1972**, *31*, 577–638, DOI 10.1351/pac197231040577.
- [19] K. S. W. Sing, *Pure and Applied Chemistry* **1985**, *57*, 603–619, DOI 10.1351/PAC198557040603.
- [20] L. B. McCusker, F. Liebau, G. Engelhardt, *Microporous and Mesoporous Materials* **2003**, *58*, 3–13, DOI 10.1016/S1387-1811(02)00545-0.
- [21] J. Roggenbuck, *Geordnet nanoporöse Metalloxide: Synthese durch Strukturabformung, Charakterisierung und Anwendung*, Dissertation, Universität Gießen, **2008**.
- [22] T. Mochizuki, T. Hara, N. Koizumi, M. Yamada, *Catalysis Letters* **2007**, *113*, 165–169, DOI 10.1007/s10562-007-9026-8.
- [23] G. Eranna, B. C. Joshi, D. P. Runthala, R. P. Gupta, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **2004**, *29*, 111–188, DOI 10.1080/10408430490888977.
- [24] Y. Wang, J. T. W. Yeow, *Journal of Sensors* **2009**, *2009*, 1–24, DOI 10.1155/2009/493904.
- [25] T. Wagner, S. Haffer, C. Weinberger, D. Klaus, M. Tiemann, *Chemical Society reviews* **2013**, *42*, 4036–4053, DOI 10.1039/c2cs35379b.

- [26] R. Yee, R. A. Rozendal, K. Zhang, B. P. Ladewig, *Chemical Engineering Research and Design* **2012**, *90*, 950–959,
DOI 10.1016/j.cherd.2011.10.015.
- [27] J. X. Leong, W. R. W. Daud, M. Ghasemi, K. B. Liew, M. Ismail, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2013**, *28*, 575–587,
DOI 10.1016/j.rser.2013.08.052.
- [28] T. Luo, S. Abdu, M. Wessling, *Journal of Membrane Science* **2018**, *555*, 429–454,
DOI 10.1016/j.memsci.2018.03.051.
- [29] A. Eftekhari, D.-W. Kim, *Journal of Materials Chemistry A* **2017**, *5*, 17734–17776,
DOI 10.1039/C7TA00799J.
- [30] M. A. Rahman, Y. C. Wong, G. Song, C. Wen, *Journal of Porous Materials* **2015**, *22*, 1313–1343,
DOI 10.1007/s10934-015-0010-1.
- [31] F. Schüth, *Angewandte Chemie* **2003**, *115*, 3730–3750,
DOI 10.1002/ange.200300593.
- [32] G. Wanka, H. Hoffmann, W. Ulbricht, *Macromolecules* **1994**, *27*, 4145–4159,
DOI 10.1021/ma00093a016.
- [33] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 10834–10843,
DOI 10.1021/JA00053A020.
- [34] C. Weinberger, *Kohlenstoff-basierte Wirt-Gast-Komposite für Anwendungen als Sorbentien und Elektrodenmaterialien*, Dissertation, Universität Paderborn, **2016**.
- [35] D. Gu, F. Schüth, *Chemical Society reviews* **2014**, *43*, 313–344,
DOI 10.1039/c3cs60155b.
- [36] *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, (Hrsg.: M. Nič, J. Jiráč, B. Košata, A. Jenkins, A. McNaught), IUPAC, Research Triangle Park, NC, **2009**,
DOI 10.1351/goldbook.
- [37] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 8. Aufl., de Gruyter, Berlin, **2011**,
DOI 10.1515/9783110225679.
- [38] C. Daniel, J. O. Besenhard, *Handbook of Battery Materials*, Wiley, Weinheim, **2012**,
DOI 10.1002/9783527637188.
- [39] A. J. Smith, J. C. Burns, S. Trussler, J. R. Dahn, *Journal of The Electrochemical Society* **2010**, *157*, A196,
DOI 10.1149/1.3268129.

- [40] H. Zhou, S. Zhu, M. Hibino, I. Honma, M. Ichihara, *Advanced Materials* **2003**, *15*, 2107–2111,
DOI 10.1002/adma.200306125.
- [41] E. Memarzadeh Lotfabad, P. Kalisvaart, A. Kohandehghan, D. Karpuzov, D. Mitlin, *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2*, 19685–19695,
DOI 10.1039/C4TA04995K.
- [42] S. K. Heiskanen, J. Kim, B. L. Lucht, *Joule* **2019**, *3*, 2322–2333,
DOI 10.1016/j.joule.2019.08.018.
- [43] S. Venkatraman, Y. Shin, A. Manthiram, *Electrochemical and Solid-State Letters* **2003**, *6*, A9,
DOI 10.1149/1.1525430.
- [44] J. Choi, A. Manthiram, *Journal of Power Sources* **2005**, *8*, C102,
DOI 10.1149/1.1943567.
- [45] J. Choi, A. Manthiram, *Journal of Power Sources* **2005**, *152*, A1714,
DOI 10.1149/1.1954927.
- [46] R. V. Chebiam, F. Prado, A. Manthiram, *Chemistry of Materials* **2001**, *13*, 2951–2957,
DOI 10.1021/cm0102537.
- [47] H.-B. Kim, B.-C. Park, S.-T. Myung, K. Amine, J. Prakash, Y.-K. Sun, *Journal of Power Sources* **2008**, *179*, 347–350,
DOI 10.1016/j.jpowsour.2007.12.109.
- [48] D. Moy, A. Manivannan, S. R. Narayanan, *Journal of The Electrochemical Society* **2015**, *162*, A1–A7,
DOI 10.1149/2.0181501jes.
- [49] M. Wild, L. O'Neill, T. Zhang, R. Purkayastha, G. Minton, M. Marinescu, G. J. Offer, *Energy & Environmental Science* **2015**, *8*, 3477–3494,
DOI 10.1039/C5EE01388G.
- [50] M. U. M. Patel, R. Demir-Cakan, M. Morcrette, J.-M. Tarascon, M. Gaberscek, R. Dominko, *ChemSusChem* **2013**, *6*, 1177–1181,
DOI 10.1002/cssc.201300142.
- [51] M. A. Lowe, J. Gao, H. D. Abruña, *RSC Advances* **2014**, *4*, 18347,
DOI 10.1039/c4ra01388c.
- [52] V. S. Kolosnitsyn, E. V. Kuzmina, E. V. Karaseva, S. E. Mochalov, *Journal of Power Sources* **2011**, *196*, 1478–1482,
DOI 10.1016/j.jpowsour.2010.08.105.

- [53] Y. V. Mikhaylik, J. R. Akridge, *Journal of The Electrochemical Society* **2004**, *151*, A1969,
DOI 10.1149/1.1806394.
- [54] W. Kang, N. Deng, J. Ju, Q. Li, D. Wu, X. Ma, L. Li, M. Naebe, B. Cheng, *Nanoscale* **2016**, *8*, 16541–16588,
DOI 10.1039/c6nr04923k.
- [55] J. Wang, L. Liu, Z. Ling, J. Yang, C. Wan, C. Jiang, *Electrochimica Acta* **2003**, *48*, 1861–1867,
DOI 10.1016/S0013-4686(03)00258-5.
- [56] C. Weinberger, S. Ren, M. Hartmann, T. Wagner, D. Ş. Karaman, J. M. Rosenholm, M. Tiemann, *ACS Applied Nano Materials* **2018**, *1*, 455–462,
DOI 10.1021/acsanm.7b00307.
- [57] S. Dörfler, M. Hagen, H. Althues, J. Tübke, S. Kaskel, M. J. Hoffmann, *Chemical communications* **2012**, *48*, 4097–4099,
DOI 10.1039/c2cc17925c.
- [58] Yuliang Cao, Xiaolin Li, I. A. Aksay, John Lemmon, Zimin Nie, Zhenguo Yang, Jun Liu, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13*, 7660–7665,
DOI 10.1039/C0CP02477E.
- [59] G. Zhou, S. Pei, L. Li, D.-W. Wang, S. Wang, K. Huang, L.-C. Yin, F. Li, H.-M. Cheng, *Advanced Materials* **2014**, *26*, 625–31, 664,
DOI 10.1002/adma.201302877.
- [60] T. Xu, J. Song, M. L. Gordin, H. Sohn, Z. Yu, S. Chen, D. Wang, *ACS applied materials & interfaces* **2013**, *5*, 11355–11362,
DOI 10.1021/am4035784.
- [61] L. Zhen, H. Yimeng, Y. Lixia, H. Zhangxiang, H. Yunhui, *Carbon* **2015**, *92*, 41–63,
DOI 10.1016/j.carbon.2015.03.008.
- [62] S. Rehman, K. Khan, Y. Zhao, Y. Hou, *Journal of Materials Chemistry A* **2017**, *5*, 3014–3038,
DOI 10.1039/C6TA10111A.
- [63] K. T. Lee, R. Black, T. Yim, X. Ji, L. F. Nazar, *Advanced Energy Materials* **2012**, *2*, 1490–1496,
DOI 10.1002/aenm.201200006.
- [64] R. Chulliyote, H. Hareendrakrishnakumar, M. Raja, J. M. Gladis, A. M. Stephan, *ChemistrySelect* **2017**, *2*, 10484–10495,
DOI 10.1002/slct.201702061.

- [65] C. Jin, W. Zhang, Z. Zhuang, J. Wang, H. Huang, Y. Gan, Y. Xia, C. Liang, J. Zhang, X. Tao, *Journal of Materials Chemistry A* **2017**, *5*, 632–640, DOI 10.1039/C6TA07620C.
- [66] K. Mi, S. Chen, B. Xi, S. Kai, Y. Jiang, J. Feng, Y. Qian, S. Xiong, *Advanced Functional Materials* **2017**, *27*, 1604265, DOI 10.1002/adfm.201604265.
- [67] C. Reitz, B. Breitung, A. Schneider, Di Wang, M. von der Lehr, T. Leichtweiss, J. Janek, H. Hahn, T. Brezesinski, *ACS applied materials & interfaces* **2016**, *8*, 10274–10282, DOI 10.1021/acsami.5b12361.
- [68] L. Borchardt, M. Oschatz, S. Kaskel, *Chemistry* **2016**, *22*, 7324–7351, DOI 10.1002/chem.201600040.
- [69] S. Zheng, Y. Chen, Y. Xu, F. Yi, Y. Zhu, Y. Liu, J. Yang, C. Wang, *ACS nano* **2013**, *7*, 10995–11003, DOI 10.1021/nm404601h.
- [70] F.-f. Zhang, X.-b. Zhang, Y.-h. Dong, L.-m. Wang, *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 11452, DOI 10.1039/c2jm16543k.
- [71] L. Ji, M. Rao, H. Zheng, L. Zhang, Y. Li, W. Duan, J. Guo, E. J. Cairns, Y. Zhang, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 18522–18525, DOI 10.1021/ja206955k.
- [72] K. Xu, *Chemical reviews* **2004**, *104*, 4303–4417, DOI 10.1021/cr030203g.
- [73] J. Gao, M. A. Lowe, Y. Kiya, H. D. Abruña, *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 25132–25137, DOI 10.1021/jp207714c.
- [74] J.-W. Park, K. Ueno, N. Tachikawa, K. Dokko, M. Watanabe, *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 20531–20541, DOI 10.1021/jp408037e.
- [75] S. S. Zhang, D. T. Tran, *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2*, 7383–7388, DOI 10.1039/C4TA00597J.
- [76] M. Agostini, Y. Aihara, T. Yamada, B. Scrosati, J. Hassoun, *Solid State Ionics* **2013**, *244*, 48–51, DOI 10.1016/j.ssi.2013.04.024.

- [77] J. E. Zhang, W. Xu, J. Wang, F. Ding, X. Chen, E. Nasybulin, Y. Zhang, *Energy & Environmental Science* **2014**, *7*, 513–537, DOI 10.1039/C3EE40795K.
- [78] Y.-X. Yin, S. Xin, L.-J. Wan, C.-J. Li, Y.-G. Guo, *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 14148–14154, DOI 10.1021/jp204653y.
- [79] X.-B. Cheng, H.-J. Peng, J.-Q. Huang, F. Wei, Q. Zhang, *Small* **2014**, *10*, 4257–4263, DOI 10.1002/smll.201401837.
- [80] Q. Liu, S. Zhou, C. Tang, Q. Zhai, X. Zhang, R. Wang, *Energies* **2018**, *11*, 2512, DOI 10.3390/en11102512.
- [81] J. Brückner, S. Thieme, F. Böttger-Hiller, I. Bauer, H. T. Grossmann, P. Strubel, H. Althues, S. Spange, S. Kaskel, *Advanced Functional Materials* **2014**, *24*, 1284–1289, DOI 10.1002/adfm.201302169.
- [82] A. C. Kozen, C.-F. Lin, A. J. Pearse, M. A. Schroeder, X. Han, L. Hu, S.-B. Lee, G. W. Rubloff, M. Noked, *ACS nano* **2015**, *9*, 5884–5892, DOI 10.1021/acs.nano.5b02166.
- [83] N. P. Dasgupta, H.-B.-R. Lee, S. F. Bent, P. S. Weiss, *Chemistry of Materials* **2016**, *28*, 1943–1947, DOI 10.1021/acs.chemmater.6b00673.
- [84] M. Salama, Rosy, R. Attias, R. Yemini, Y. Gofer, D. Aurbach, M. Noked, *ACS Energy Letters* **2019**, *4*, 436–446, DOI 10.1021/acsenergylett.8b02212.
- [85] A. N. Mistry, P. P. Mukherjee, *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122*, 23845–23851, DOI 10.1021/acs.jpcc.8b06077.
- [86] S. Evers, L. F. Nazar, *Accounts of chemical research* **2013**, *46*, 1135–1143, DOI 10.1021/ar3001348.
- [87] G. Zheng, S. W. Lee, Z. Liang, H.-W. Lee, K. Yan, H. Yao, H. Wang, W. Li, S. Chu, Y. Cui, *Nature nanotechnology* **2014**, *9*, 618–623, DOI 10.1038/nnano.2014.152.
- [88] X. Zhang, R. Kostecki, T. J. Richardson, J. K. Pugh, P. N. Ross, *Journal of The Electrochemical Society* **2001**, *148*, A1341, DOI 10.1149/1.1415547.

- [89] R. Singhal, S.-H. Chung, A. Manthiram, V. Kalra, *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, *3*, 4530–4538,
DOI 10.1039/C4TA06511E.
- [90] C. Zu, Y.-S. Su, Y. Fu, A. Manthiram, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, *15*, 2291–2297,
DOI 10.1039/C2CP43394J.
- [91] J.-Q. Huang, Q. Zhang, F. Wei, *Energy Storage Materials* **2015**, *1*, 127–145,
DOI 10.1016/j.ensm.2015.09.008.
- [92] X. Ling-Bao, X. Kai, L. Qiuyan, S. Zhong, L. Chao, Z. Xinsheng, K. R. Vasant, *Journal of Power Sources* **2016**, *303*, 22–28,
DOI 10.1016/j.jpowsour.2015.10.097.
- [93] H. Jian-Qiu, X. Zheng-Long, A. Sara, G. Mohammad Akbari, K. Jang-Kyo, *Carbon* **2016**, *99*, 624–632,
DOI 10.1016/j.carbon.2015.12.081.
- [94] I. Bauer, S. Thieme, J. Brückner, H. Althues, S. Kaskel, *Journal of Power Sources* **2014**, *251*, 417–422,
DOI 10.1016/j.jpowsour.2013.11.090.
- [95] M. Behzadirad, O. Lavrova, T. Busani, *Journal of Materials Chemistry A* **2016**, *4*, 7830–7840,
DOI 10.1039/C6TA00605A.
- [96] H.-J. Peng, J.-Q. Huang, X.-B. Cheng, Q. Zhang, *Advanced Energy Materials* **2017**, *7*, 1700260,
DOI 10.1002/aenm.201700260.
- [97] Y. Wang, E. Sahadeo, G. Rubloff, C.-F. Lin, S. B. Lee, *Journal of Materials Science* **2019**, *54*, 3671–3693,
DOI 10.1007/s10853-018-3093-7.
- [98] K. S. Han, J. Chen, R. Cao, N. N. Rajput, V. Murugesan, L. Shi, H. Pan, J.-G. Zhang, J. Liu, K. A. Persson, K. T. Mueller, *Chemistry of Materials* **2017**, *29*, 9023–9029,
DOI 10.1021/acs.chemmater.7b02105.
- [99] N. N. Rajput, V. Murugesan, Y. Shin, K. S. Han, K. C. Lau, J. Chen, J. Liu, L. A. Curtiss, K. T. Mueller, K. A. Persson, *Chemistry of Materials* **2017**, *29*, 3375–3379,
DOI 10.1021/acs.chemmater.7b00068.

- [100] M. H. Mendenhall, A. Henins, L. T. Hudson, C. I. Szabo, D. Windover, J. P. Cline, *Journal of physics. B Atomic molecular and optical physics : an Institute of Physics journal* **2017**, *50*,
DOI 10.1088/1361-6455/aa6c4a.
- [101] C. Weinberger, S. Vetter, M. Tiemann, T. Wagner, *Microporous and Mesoporous Materials* **2016**, *223*, 53–57,
DOI 10.1016/j.micromeso.2015.10.027.
- [102] S. Haffer, T. Waitz, M. Tiemann, *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 2075–2081,
DOI 10.1021/jp910336f.
- [103] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* **1998**, *279*, 548–552,
DOI 10.1126/science.279.5350.548.
- [104] S. Jun, S. H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 10712–10713,
DOI 10.1021/ja002261e.
- [105] A.-H. Lu, W. Schmidt, B. Spliethoff, F. Schüth, *Advanced Materials* **2003**, *15*, 1602–1606,
DOI 10.1002/adma.200305176.
- [106] C. Weinberger, S. Haffer, T. Wagner, M. Tiemann, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2014**, *2014*, 2787–2792,
DOI 10.1002/ejic.201402027.
- [107] J.-H. Smätt, S. Schunk, M. Lindén, *Chemistry of Materials* **2003**, *15*, 2354–2361,
DOI 10.1021/cm0213422.
- [108] M. Epple, H. Kirschnick, *Chemische Berichte* **1996**, *129*, 1123–1129,
DOI 10.1002/cber.19961290923.
- [109] *CRC handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data*, 2020-2021, 101th Edition, (Hrsg.: J. R. Rumble, T. J. Bruno, M. Doa), CRC Press, Boca Raton, Florida, **2020**.
- [110] X. Liang, Z. Wen, Y. Liu, M. Wu, J. Jin, H. Zhang, X. Wu, *Journal of Power Sources* **2011**, *196*, 9839–9843,
DOI 10.1016/j.jpowsour.2011.08.027.
- [111] Z. Li, L. Yuan, Z. Yi, Y. Sun, Y. Liu, Y. Jiang, Y. Shen, Y. Xin, Z. Zhang, Y. Huang, *Advanced Energy Materials* **2014**, *4*, 1301473,
DOI 10.1002/aenm.201301473.

- [112] M. Thommes, J. Morell, K. A. Cychosz, M. Fröba, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2013**, *29*, 14893–14902, DOI 10.1021/la402832b.
- [113] J. Roggenbuck, G. Koch, M. Tiemann, *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 4151–4156, DOI 10.1021/cm060740s.
- [114] J. C. Groen, L. A. Peffer, J. Pérez-Ramirez, *Microporous and Mesoporous Materials* **2003**, *60*, 1–17, DOI 10.1016/S1387-1811(03)00339-1.
- [115] C. Weinberger, S. Haffer, T. Wagner, M. Tiemann in *The science and function of nanomaterials: From synthesis to application*, (Hrsg.: A. S. Harper-Leatherman, C. M. Solbrig), ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington, DC, **2014**, S. 3–12, DOI 10.1021/bk-2014-1183.ch001.
- [116] Y.-Q. Wang, Z.-B. Zhang, Y.-H. Liu, X.-H. Cao, Y.-T. Liu, Q. Li, *Chemical Engineering Journal* **2012**, *198-199*, 246–253, DOI 10.1016/j.cej.2012.05.112.
- [117] C. Weinberger, X. Cao, M. Tiemann, *Journal of Materials Chemistry A* **2016**, *4*, 18426–18431, DOI 10.1039/C6TA07772B.
- [118] S. Biniak, G. Szymański, J. Siedlewski, A. Świątkowski, *Carbon* **1997**, *35*, 1799–1810, DOI 10.1016/S0008-6223(97)00096-1.
- [119] T. G. Ros, A. J. van Dillen, J. W. Geus, D. C. Koningsberger, *Chemistry - A European Journal* **2002**, *8*, 1151, DOI 10.1002/1521-3765(20020301)8:5<1151::AID-CHEM1151>3.0.CO;2-{\#}.
- [120] H. Boehm, *Carbon* **2002**, *40*, 145–149, DOI 10.1016/S0008-6223(01)00165-8.
- [121] U. Kahler, *Darstellung, Charakterisierung und Oberflächenmodifizierung von Siliziumnanopartikeln in SiO₂*, Dissertation, Universität Halle-Wittenberg, **2000**.
- [122] G. Lucovsky, J. Yang, S. S. Chao, J. E. Tyler, W. Czubytyj, *Physical Review B* **1983**, *28*, 3225–3233, DOI 10.1103/PhysRevB.28.3225.
- [123] F. Rochet, G. Dufour, H. Roulet, B. Pelloie, J. Perrière, E. Fogarassy, A. Slaoui, M. Froment, *Physical Review B* **1988**, *37*, 6468–6477, DOI 10.1103/physrevb.37.6468.

- [124] M. Thommes, B. Smarsly, M. Groenewolt, P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2006**, *22*, 756–764, DOI 10.1021/la051686h.
- [125] W. Lai, S. Yang, Y. Jiang, F. Zhao, Z. Li, B. Zaman, M. Fayaz, X. Li, Y. Chen, *Adsorption* **2020**, *26*, 633–644, DOI 10.1007/s10450-020-00228-1.
- [126] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density*, Springer, Dordrecht, **2004**, DOI 10.1007/978-1-4020-2303-3.
- [127] J. D. Atkinson, M. J. Rood, *Microporous and Mesoporous Materials* **2012**, *160*, 174–181, DOI 10.1016/j.micromeso.2012.05.008.
- [128] S. E. Skrabalak, K. S. Suslick, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 12642–12643, DOI 10.1021/ja064899h.
- [129] V. Knap, D.-I. Stroe, M. Swierczynski, R. Purkayastha, K. Propp, R. Teodorescu, E. Schaltz, *Journal of Power Sources* **2016**, *336*, 325–331, DOI 10.1016/j.jpowsour.2016.10.087.
- [130] X. Zhao, Y. Liu, J. Manuel, G. S. Chauhan, H.-J. Ahn, K.-W. Kim, K.-K. Cho, J.-H. Ahn, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 3234–3241, DOI 10.1002/cssc.201500741.
- [131] X. Li, Y. Wang, C. Xu, L. Pan, *Journal of Solid State Electrochemistry* **2017**, *21*, 1101–1109, DOI 10.1007/s10008-016-3453-7.
- [132] A. Petzold, A. Juhl, J. Scholz, B. Ufer, G. Goerigk, M. Fröba, M. Ballauff, S. Mascotto, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2016**, *32*, 2780–2786, DOI 10.1021/acs.langmuir.5b04734.
- [133] H. Strunz, E. H. Nickel, *Strunz mineralogical tables: Chemical-structural mineral classification system*, 9. ed., Schweizerbart, Stuttgart, **2001**.
- [134] L. Medenbach, I. Escher, N. Köwitsch, M. Armbrüster, L. Zedler, B. Dietzek, P. Adelhelm, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2018**, *57*, 13666–13670, DOI 10.1002/anie.201807295.

- [135] C. Weinberger, M. Hartmann, S. Ren, T. Sandberg, J.-H. Smått, M. Tiemann, *Microporous and Mesoporous Materials* **2018**, *266*, 24–31, DOI 10.1016/j.micromeso.2018.02.035.
- [136] S. Polarz, M. Antonietti, *Chemical communications* **2002**, *0*, 2593–2604, DOI 10.1039/B205708P.
- [137] A. Lu, W. Schmidt, A. Taguchi, B. Spliethoff, B. Tesche, F. Schüth, *Angewandte Chemie* **2002**, 3639–3642, DOI 10.1002/1521-3757(20020916)114:18<3639::AID-ANGE3639>3.0.CO;2-G.
- [138] N. Farzin Nejad, E. Shams, M. K. Amini, J. C. Bennett, *Microporous and Mesoporous Materials* **2013**, *168*, 239–246, DOI 10.1016/j.micromeso.2012.10.012.

A Charakterisierung der Silikamatrixes

A.1 Geordnet mesoporöse SBA-15-Silikamatrix

A.1.1 N₂-Physisorption

Die Isothermen der hergestellten SBA-15-Silikagele (Abb. 98) zeigen einen Verlauf nach Typ IV mit einer Hysterese des Typs H1. Die Isotherme der bei 100 °C hergestellten Matrix (schwarz) beginnt bei einem höheren adsorbierten Volumen, was auf ein höheres Mikroporenvolumen schließen lässt als bei der bei 140 °C hergestellten Matrix vorhanden. Der Adsorptionsast zeigt einen starken Anstieg bei einem Relativdruck von 0,68 - 0,75 und ein Plateau bei einem adsorbierten Volumen von ca. 730 mL g⁻¹. Bei einem Relativdruck von 0,98 - 0,99 ist ein weiterer Anstieg in beiden abgebildeten Isothermen zu erkennen. Dieser zeigt eine Kondensation des Stickstoffs zwischen einzelnen Partikeln der Proben an. Zur Bestimmung des spezifischen Porenvolumens wird daher der letzte Punkt vor diesem Anstieg herangezogen, da diese interpartikulären Zwischenräume keine Poren im eigentlichen Sinne darstellen. Zwischen Adsorption und Desorption ist eine deutliche Hysterese zu erkennen. Der Desorptionsast verläuft zwischen einem Relativdruck von 0,70 - 0,62 steil.

Der Adsorptionsast der Isotherme des bei 140 °C hergestellten Silikas zeigt ebenfalls einen starken Anstieg, jedoch bei einem höheren Relativdruck zwischen ca. 0,75 und 0,82. Auch hier weist der Desorptionsast eine Hysterese zwischen einem Relativdruck von 0,76 - 0,70 auf.

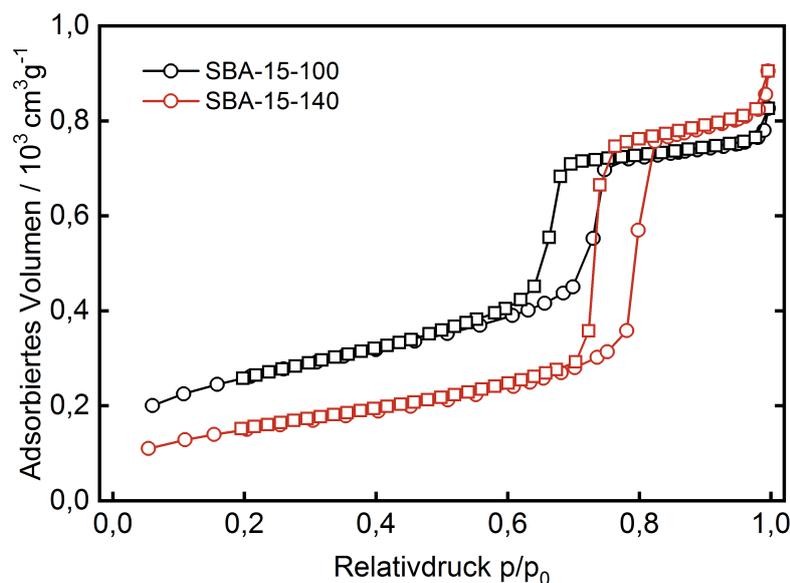


Abbildung 98: Ad- (Kreise) und Desorptionsisothermen (Quadrate) der bei verschiedenen Temperaturen hydrothermal behandelten SBA-15-Silikamatrixes

Aus der Form der Isothermen und ihrer Hysteresen lässt sich auf einheitliche mesoporöse Porensysteme mit zylindrischen Porengeometrien schließen. Beide Isothermen schließen mit dem Desorptionsast auf dem Adsorptionsast, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die Sorption vollständig reversibel erfolgt und nur Physisorption ohne Oberflächenreaktionen vorliegt.

Die BJH-Porengrößenverteilungen der hergestellten Silikagele (Abb. 99) zeigen jeweils ein einziges Maximum bei einem Porendurchmesser von ca. 6,4 (schwarz) bzw. 7,9 nm (rot). Diese zeigen für jede Probe eine einheitliche Porengeometrie und eine enge Porengrößenverteilung an. Der mittlere Porendurchmesser der bei 80 °C hergestellten Matrix ist deutlich kleiner, als der der bei 140 °C hergestellten Matrix.

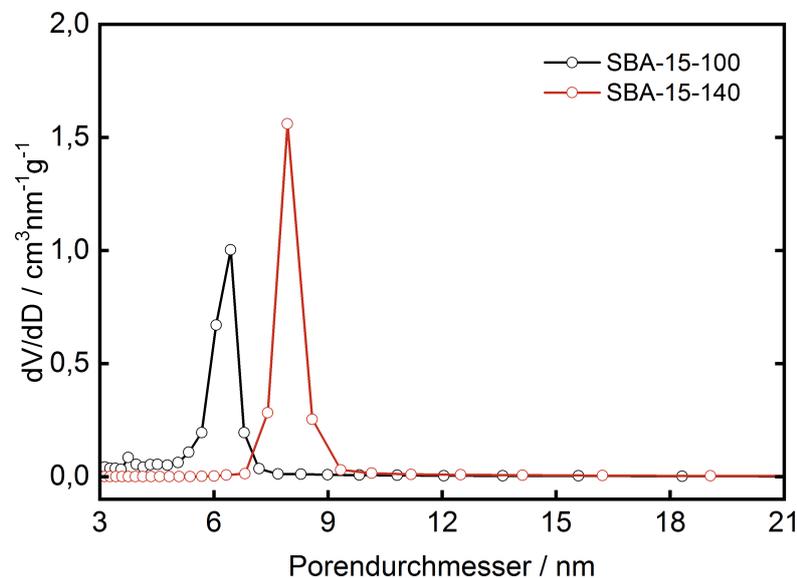


Abbildung 99: Porengrößenverteilungen der bei verschiedenen Temperaturen hydrothermal behandelten SBA-15-Silikamatrixes

Die berechneten Kenngrößen der hergestellten Silikamatrix sind in Tabelle (56) zusammengefasst. Die beiden Matrixes unterscheiden sich neben ihrer Porengröße auch deutlich in der spezifischen Oberfläche. Dabei weist das Silikagel mit den kleineren Poren eine deutlich höhere BET-Oberfläche ($900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) auf, als die Matrix mit den größeren Poren ($520 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

Tabelle 56: Kenngrößen der N₂-Physisorption der SBA-15-Silikamatrices

Probe	Porenvolumen [mL g ⁻¹]	Spez. Oberfläche (BET) [m ² g ⁻¹]	Porendurchmesser (BJH) [nm]
SBA-15-100	1,2	900	6,4
SBA-15-140	1,3	520	7,9

Die Kenngrößen der N₂-Physisorption des bei 100 °C hergestellten Materials weichen von denen in der Literatur^[138] ab. Die hier hergestellten Proben weisen sowohl ein höheres Porenvolumen, als auch eine höhere spezifische Oberfläche auf. Der mittlere Porendurchmesser ist etwas geringer. Dies könnte auf die abweichende Synthese zurückzuführen sein. So wird an genannter Literaturstelle eine niedrigere Konzentration der strukturdirigierenden Agens Pluronic P-123 eingestellt und der Präkursor bei 40 °C umgesetzt. Durch Konzentrations- und Temperaturunterschied ist eine Beeinflussung der Mizellengröße und damit der erhaltenen Porengeometrie zu erklären.

Die gemessenen Kenngrößen des bei 140 °C SBA-15-Silikagels stimmen mit der Literatur^[115] überein.

A.1.2 P-XRD

Die Untersuchung der hergestellten Silikamatrices mittels Pulver-Röntgendiffraktometrie im Winkelbereich von $2\theta = 0,55 - 5^\circ$ liefert die in Abbildung 100 gezeigten Diffraktogramme. Beide zeigen mehrere Reflexe, was die Ordnung des Porensystems zeigt. Zu erkennen sind in beiden Proben der 10, der 11 und der 20-Reflex, was auf eine 2D-hexagonale Porenstruktur (Raumgruppe $p6mm$)^[104] schließen lässt. Die Reflexe des bei 100 °C hergestellten Silikagels sind zu größeren Winkeln verschoben. Zudem kann in dem Diffraktogramm des bei 140 °C hergestellten Silikagels der 21-Reflex erkannt werden, welcher in der anderen Probe nicht zu erkennen ist. Aus der Lage der Reflexe lassen sich die Gitterkonstante und der Netzebenenabstand der Proben berechnen. Für den 10-Reflex ergeben sich die in Tabelle dargestellten Werte. Zudem wurde mit den Ergebnissen der N₂-Physisorption die Wandstärke der Proben berechnet.

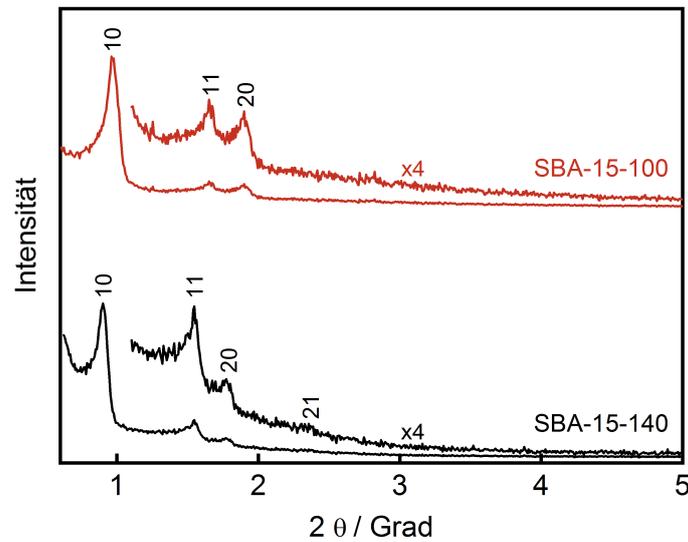


Abbildung 100: Kleinwinkeldiffraktogramme der bei verschiedenen Temperaturen hydrothermal behandelten SBA-15-Silikamatrixes

Tabelle 57: Kenngrößen der Kleinwinkel-Röntgendiffraktometrie der hergestellten Silikamatrixes

Probe	Lage des 10-Reflexes [°]	Gitterkonstante [nm]	Netzebenenabstand [nm]	Wandstärke [nm]
SBA-15-100	0,96	10,6	9,2	4,2
SBA-15-140	0,90	11,3	9,8	3,4

Die Pulver-Röntgendiffraktometrie liefert für das bei 100 °C hergestellte Silikagel die selben Ergebnisse, wie sie bereits in der Literatur^[138] beschrieben wurden. Eine Übereinstimmung mit der Literatur^[115] konnte auch für das bei 140 °C SBA-15-Silikagel festgestellt werden.

A.2 Monomodal mesoporöse Silikamonolithe als Strukturmatrix

A.2.1 N₂-Physisorption

Die N₂-Physisorptionsisothermen der mit PEG als Porogen hergestellten Monolithe (Abb. 101) zeigen den Verlauf von Typ-IV Isothermen mit einer für mesoporöse Systeme charakteristischen H1-Hysterese. Im Vergleich zu den geordnet-mesoporösen System fällt auf, dass die Isothermen bei kleineren adsorbierten Volumina beginnen. Dies deutet darauf hin, dass nur wenige Mikroporen vorhanden sind. Die Stufe der Adsorptionskurve liegt

bei beiden Isothermen bei einem Relativdruck von 0,90 bis 0,98. Die Desorptionsisotherme verläuft zu kleineren Relativdrücken verschoben von ca. 0,94 bis 0,84. Der Einfluss des PEG-TEOS Verhältnisses ist im Verlauf der Isothermen nicht zu erkennen.

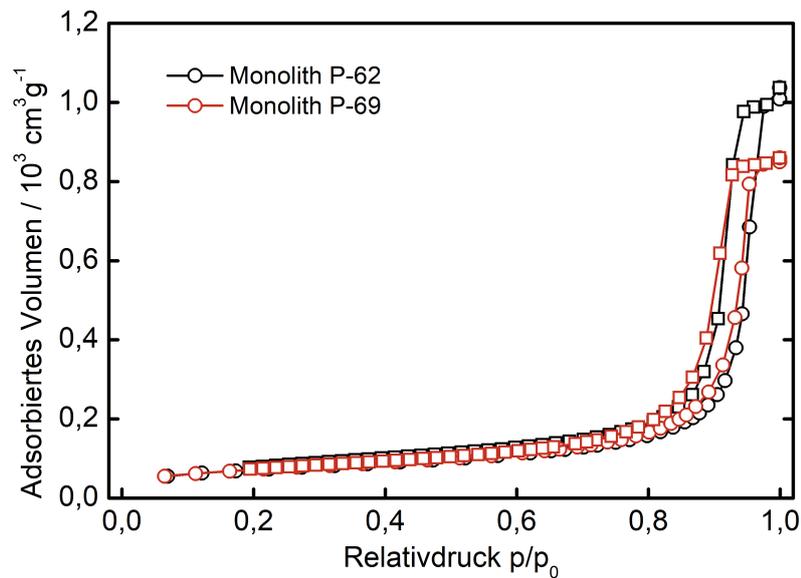


Abbildung 101: Ad- und Desorptionsisotherme der hergestellten monomodalen Silikamonolithe

Die Porengrößenverteilungen (Abb. 102) sehen sich ebenfalls sehr ähnlich. Beide zeigen eine breite Verteilung der Porendurchmesser zwischen ca. 10 und 40 nm, wobei das Maximum der Porengrößenverteilung der Monolithe mit einem geringeren PEG-TEOS-Verhältnis zu größeren Durchmessern verschoben ist (25 nm) gegenüber den Proben mit einem größeren PEG-TEOS-Verhältnis (20 nm).

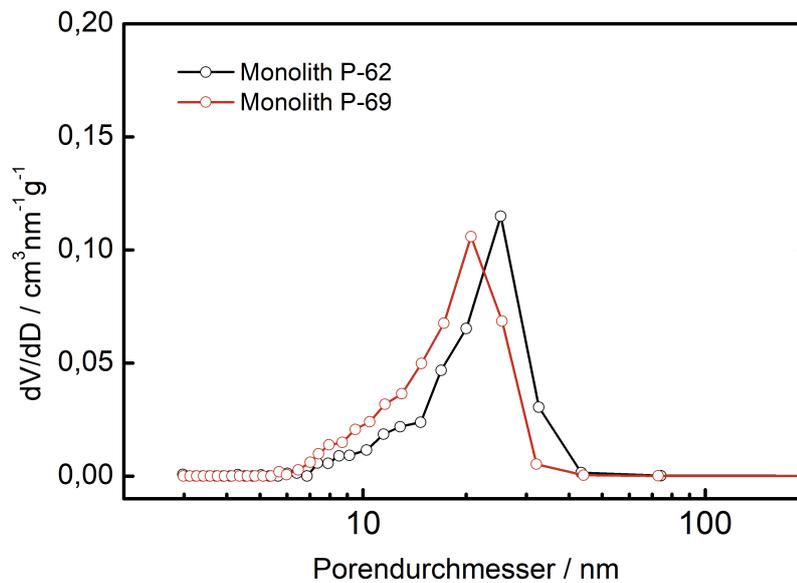


Abbildung 102: Porengrößenverteilungen der hergestellten monomodalen Silikamonolithe

Tabelle 58 fasst die charakteristischen Kenngrößen der Monolithe zusammen.

Tabelle 58: Kenngrößen der N_2 -Physisorption der hergestellten P-62 und P-69 Silikamonolithe

Probenbezeichnung	Porenvolumen [mL g ⁻¹]	Porendurchmesser	
		Spez. Oberfläche (BET) [m ² g ⁻¹]	(BJH) [nm]
P-62	1,3	250	20
P-69	1,6	250	25

A.2.2 Hg-Porosimetrie

Mit Hilfe der Hg-Porosimetrie wurden die hergestellten Monolithe auf ihre Porosität untersucht. Abbildung 103 zeigt das intrudierte Volumen und die Porengrößenverteilung nach *Washburn* für die verwendeten Matrices. Die Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit den aus der N_2 -Physisorption erhaltenen Daten und zeigen eine enge Porengrößenverteilung mit einem mittleren Porendurchmesser von ca. 15 nm.

Die Anstiege der intrudierten Volumina bei Porendurchmessern von ca. 30 und 3 μm zeigen Makroporen und interpartikuläres Porenvolumen an, die dadurch auftreten, dass die verwendeten Monolithe in einige Fragmente zerbrochen werden mussten, um in die Messkammer zu passen.

Die Messung des P-69 Monolithen weist einen weiteren Anstieg bei ca. 300 nm auf. Da

die Fragmente des Monolithen deutlich größer sind als diese 300 nm kann eine eindeutige Zuordnung zu interpartikulärer oder tatsächlicher Porosität nicht getroffen werden.

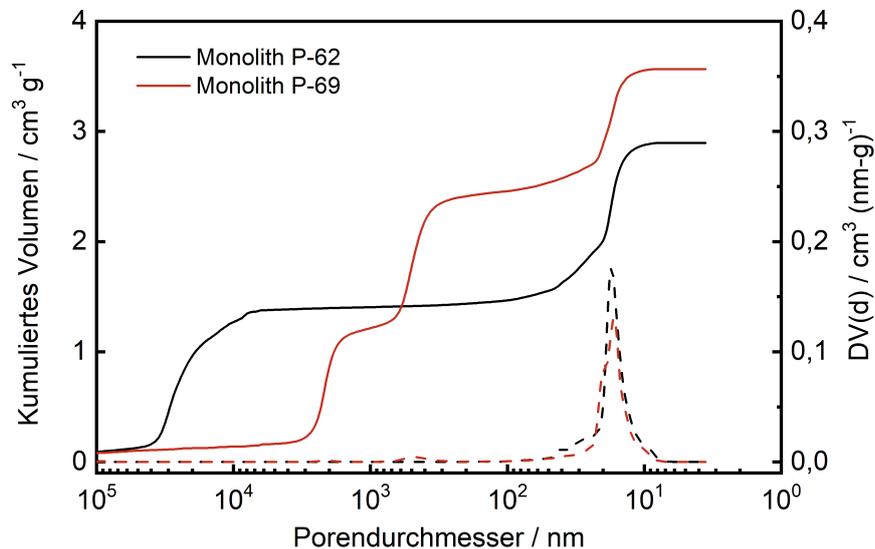


Abbildung 103: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Hg-Porosimetrie: Intrudierte Volumina und Porengrößenverteilungen nach *Washburn*

Tabelle 59 fasst die Ergebnisse der Hg-Porosimetrie zusammen.

Tabelle 59: Kenngrößen der Hg-Porosimetrie der hergestellten Silikamonolithe

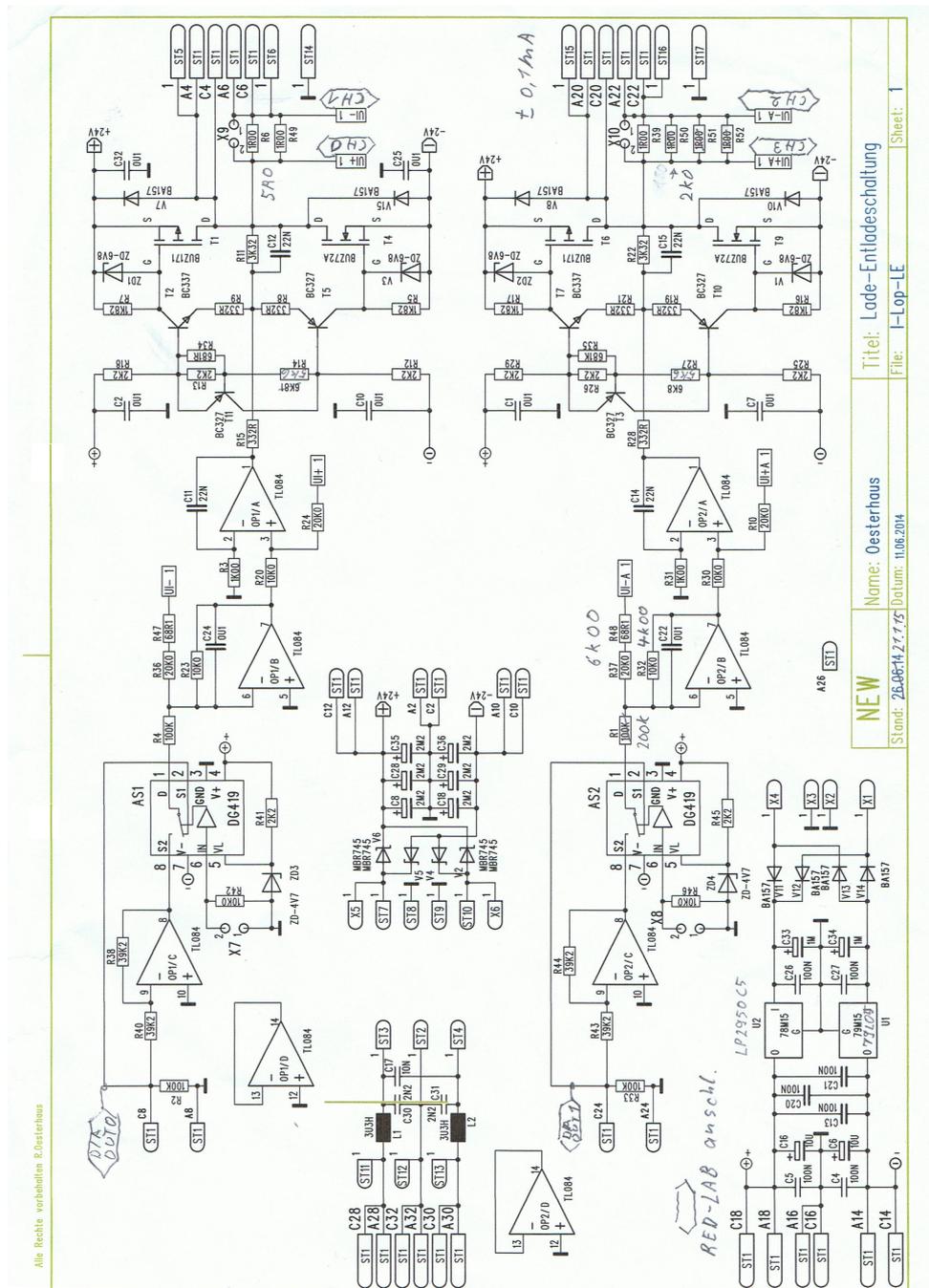
Probe	Intrudiertes Volumen [mL g ⁻¹]	Porenvolumen (D<100 nm) [mL g ⁻¹]	Porenvolumen (D<1000 nm) [nm]	Maximum der Porengrößenverteilung
P-62	2,9	1,5	1,5	17
P-69	3,6	1,1	2,4	16

Die Kenndaten der hergestellten Monolithe, sind vergleichbar mit denen in der Literatur^[107]. Die Mesoporen weichen in ihrer Größe nur geringfügig von den literaturbekannten Materialien ab. Auch die Größe der Makroporen stimmt für die P-62 Monolithe mit der Literatur überein. Zudem konnte auch der Trend, zu kleineren Makroporen mit steigendem PEG-TEOS-Verhältnis des Reaktionsgemisches reproduziert werden.

B Ladeelektronik

Die verwendete Lade- und Entladeelektronik wurde in der Arbeitsgruppe entwickelt und stand für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen bereits zur Verfügung.

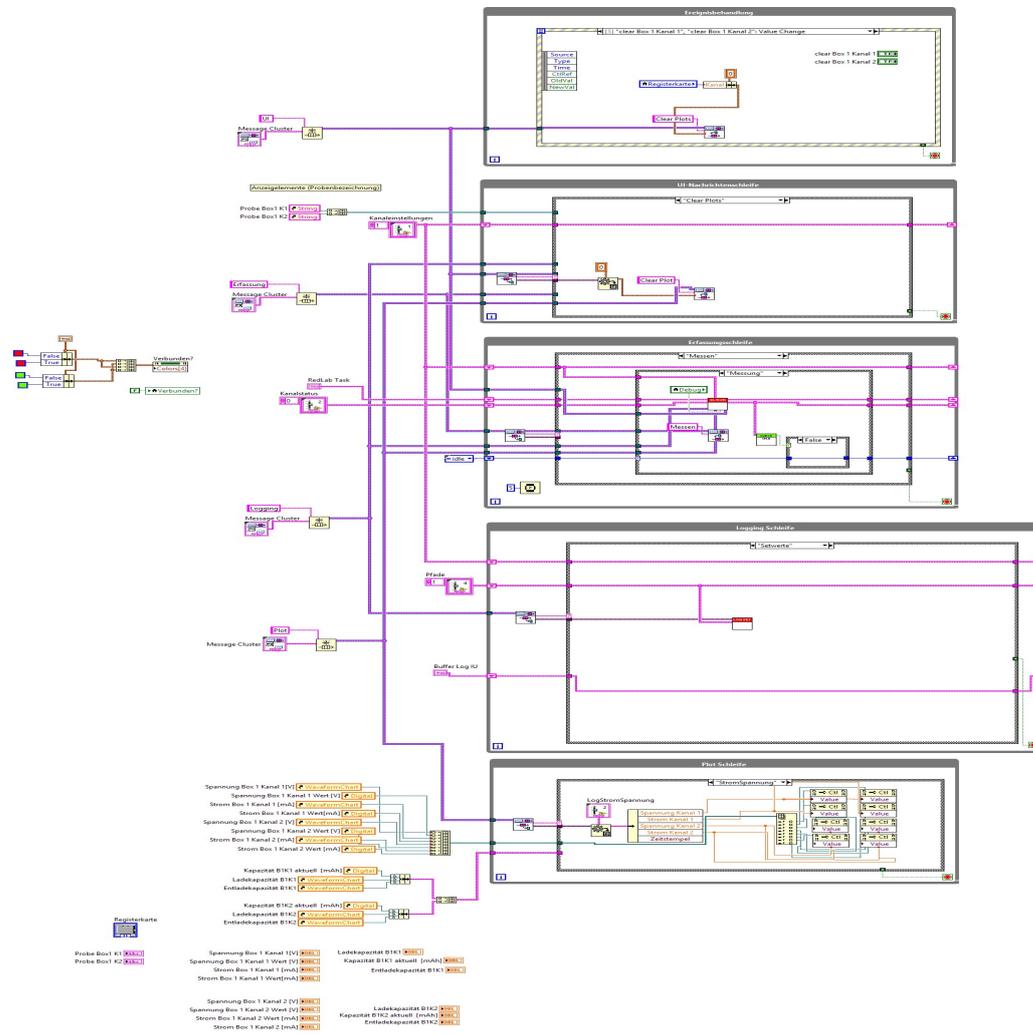
B.1 Schaltplan der Lade- und Entladeelektronik

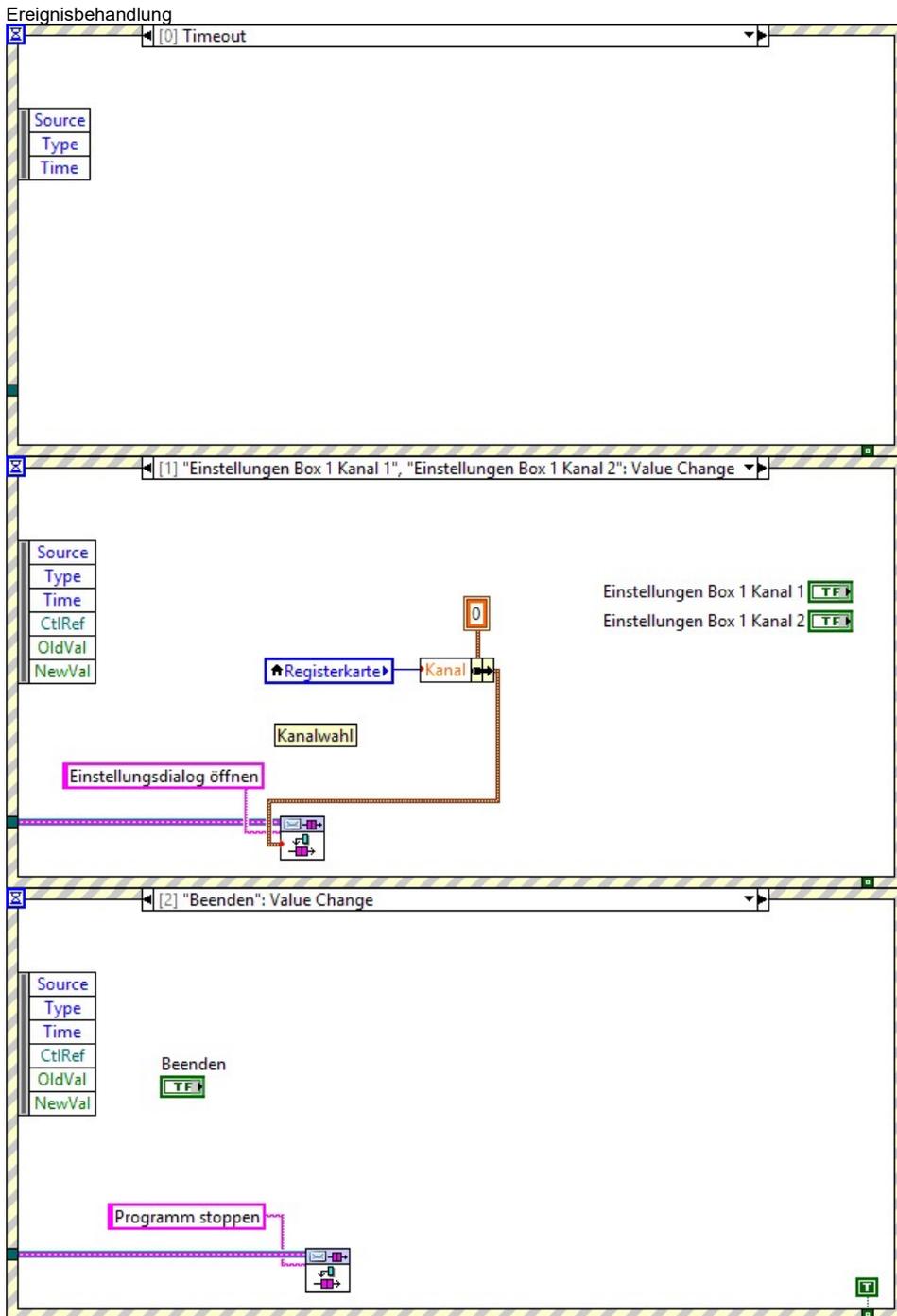


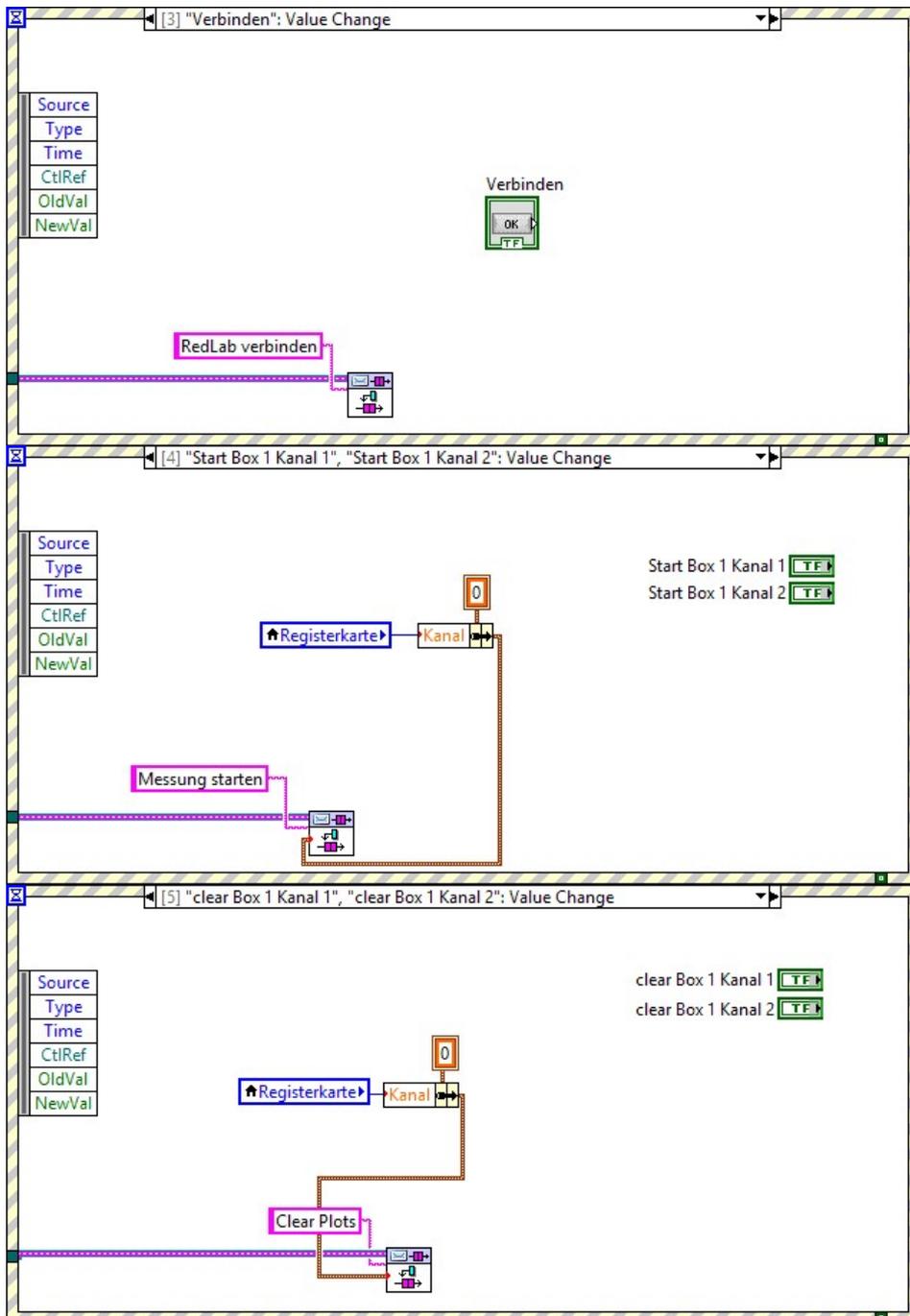
B.2 LabVIEW-Software zur Zyklisierung der Akkumulatoren

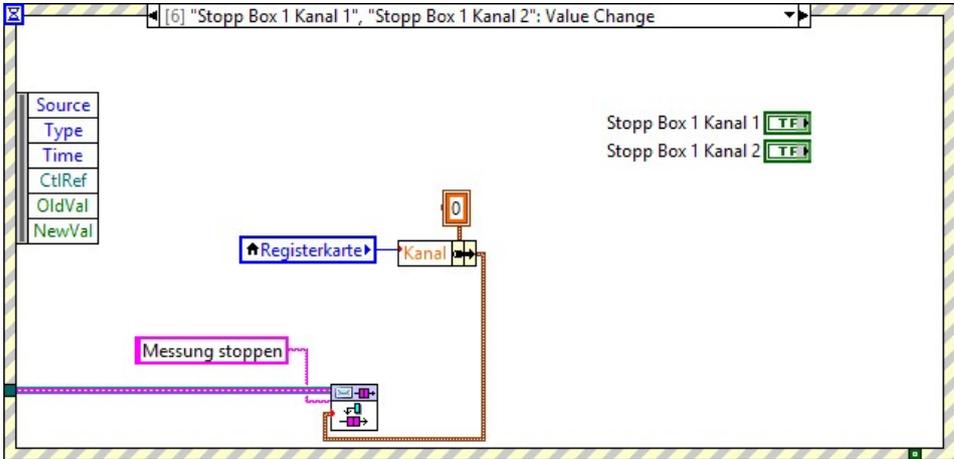
Zur Steuerung der Lade- und Entladeelektronik wurde die nachstehend dokumentierte LabVIEW-Software verwendet. Diese wurde in der Arbeitsgruppe entwickelt und für die in dieser Arbeit angestellten Untersuchungen zur Verfügung gestellt.

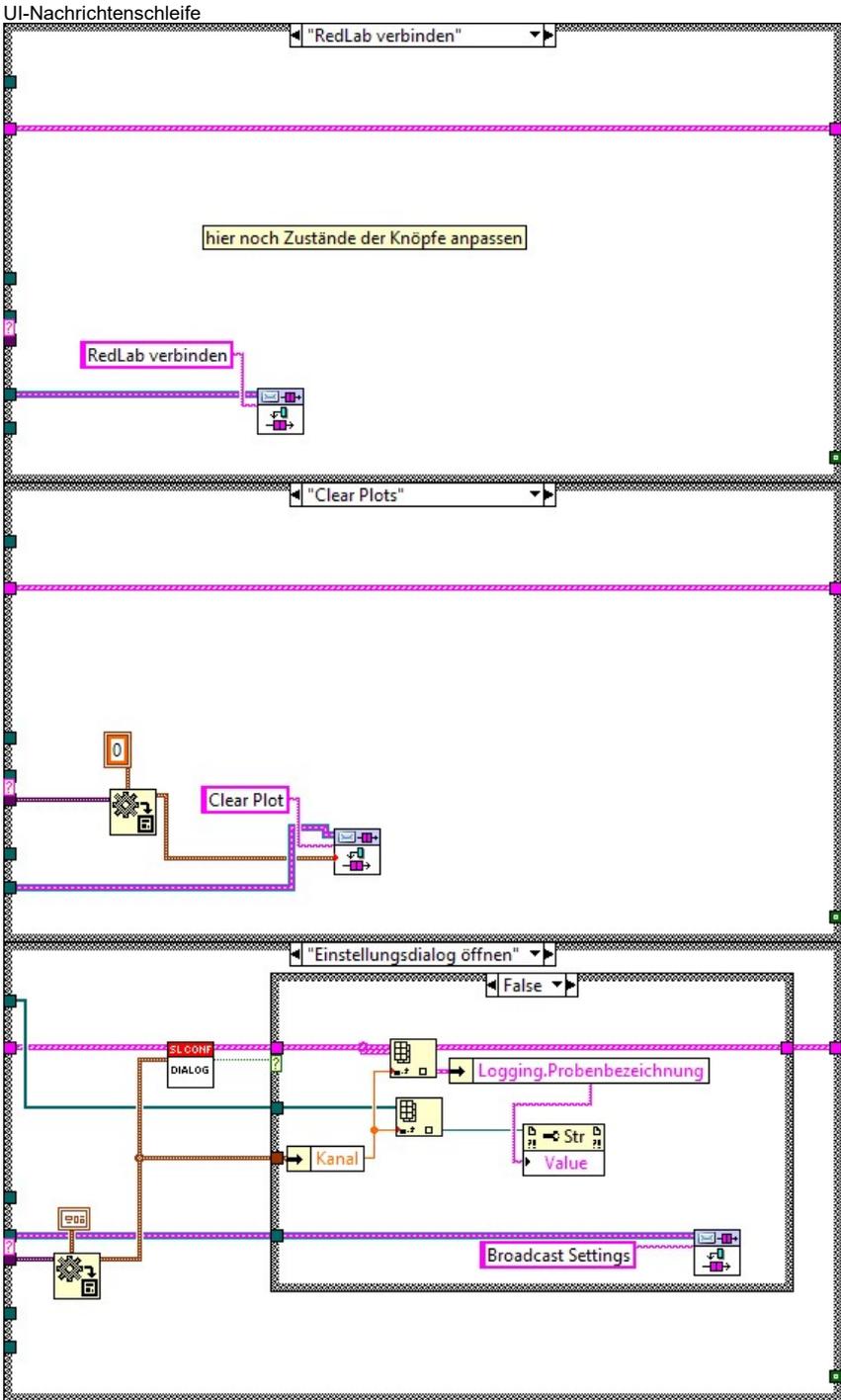


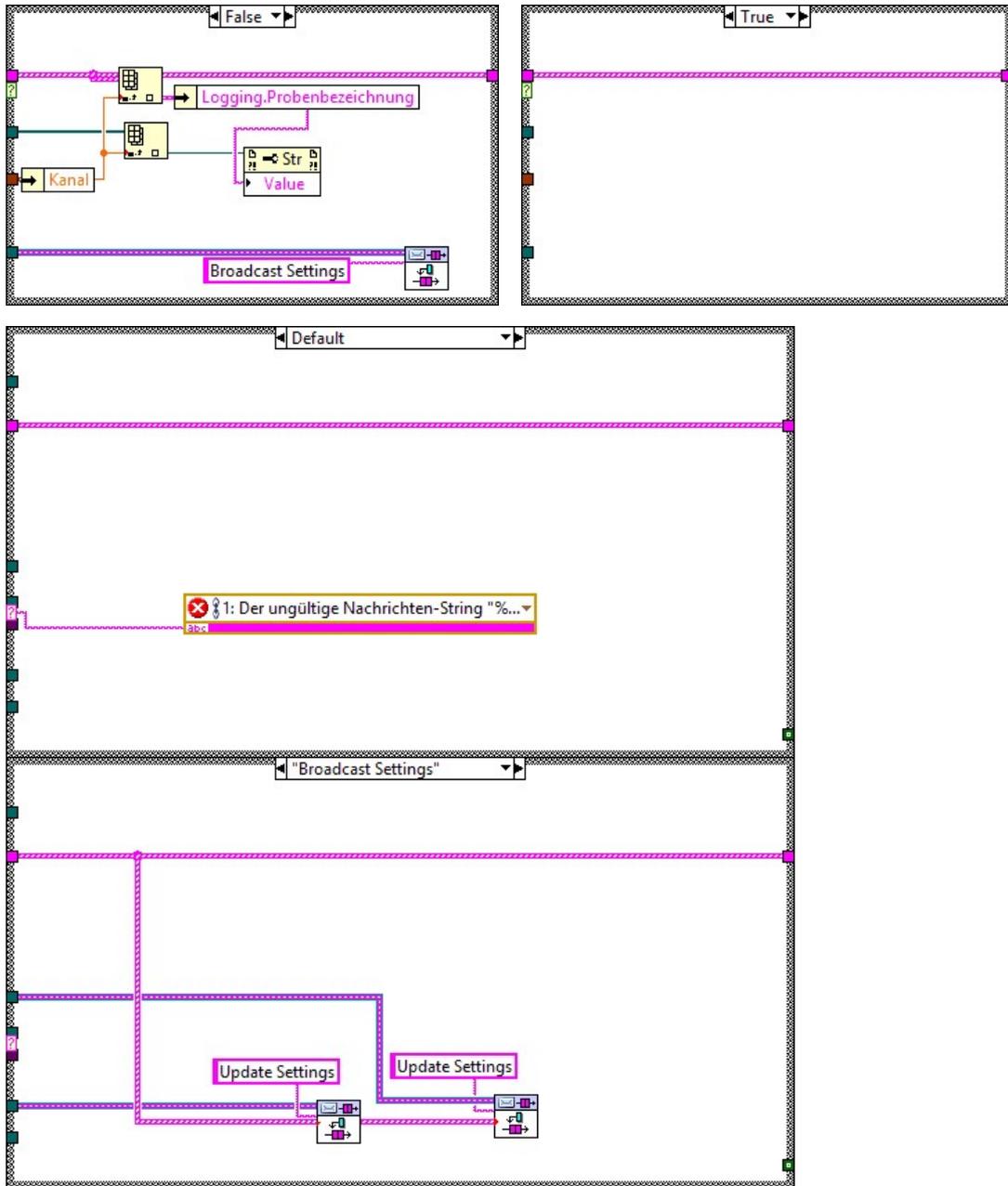


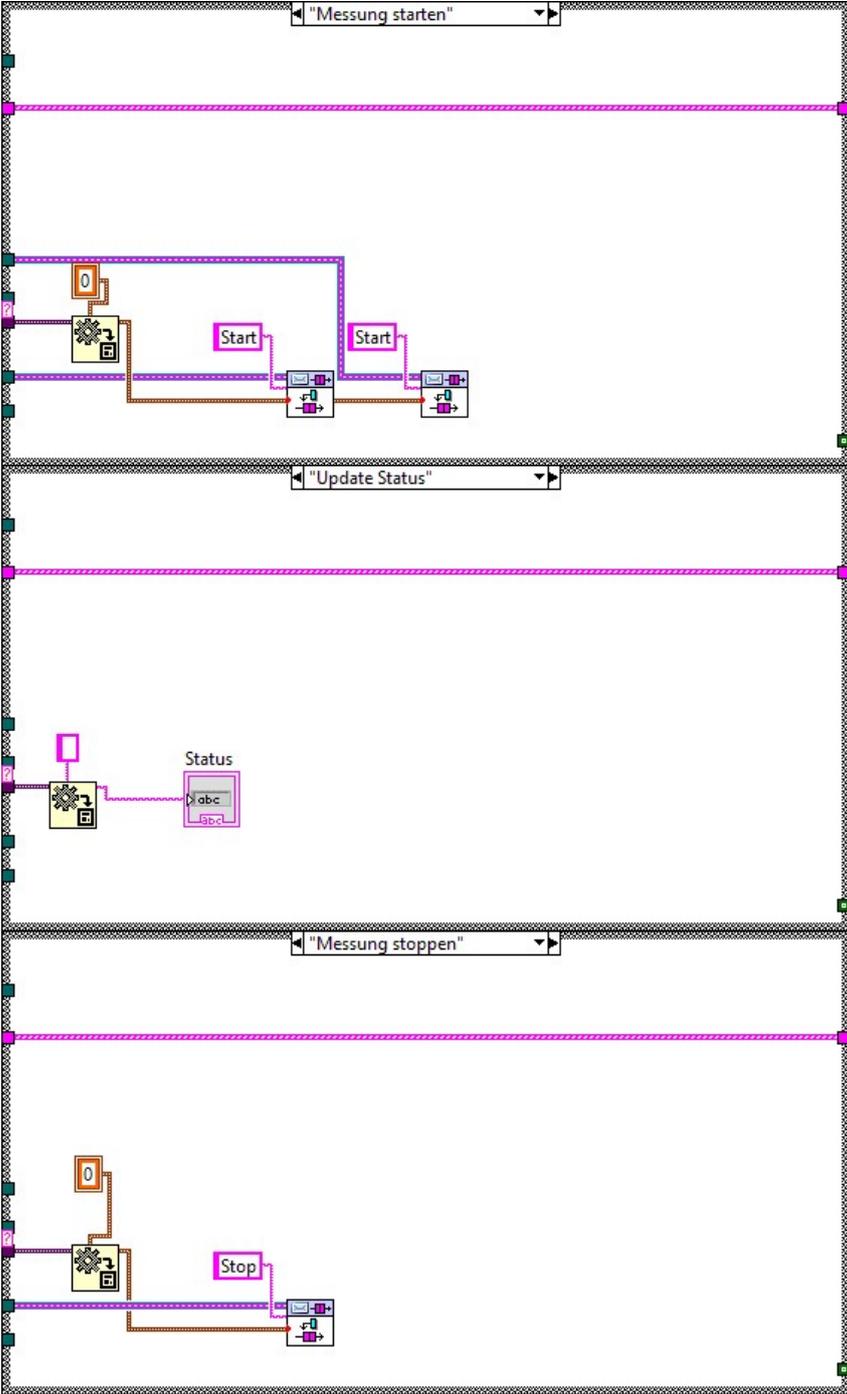


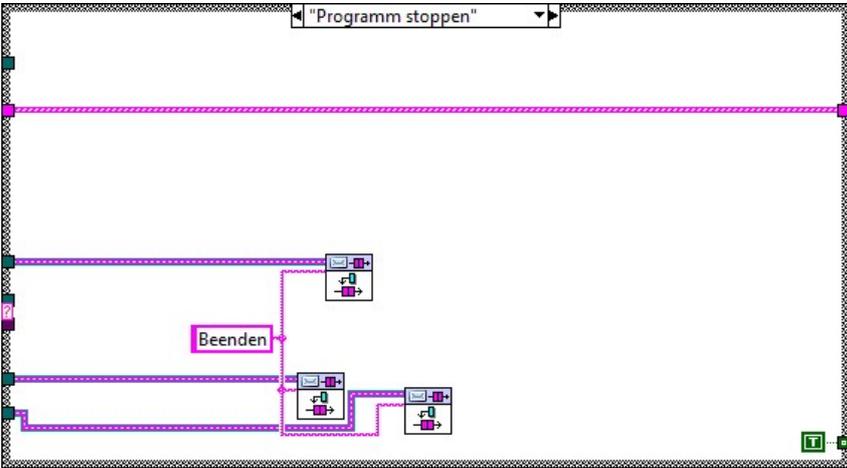


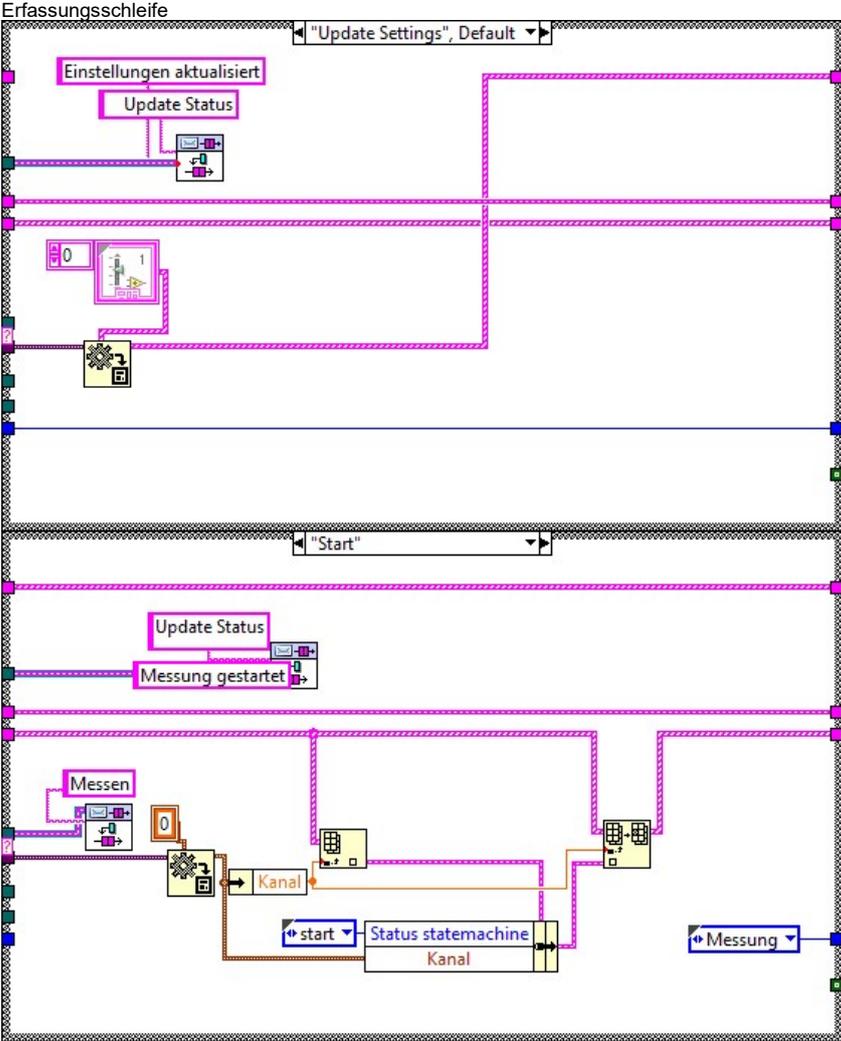


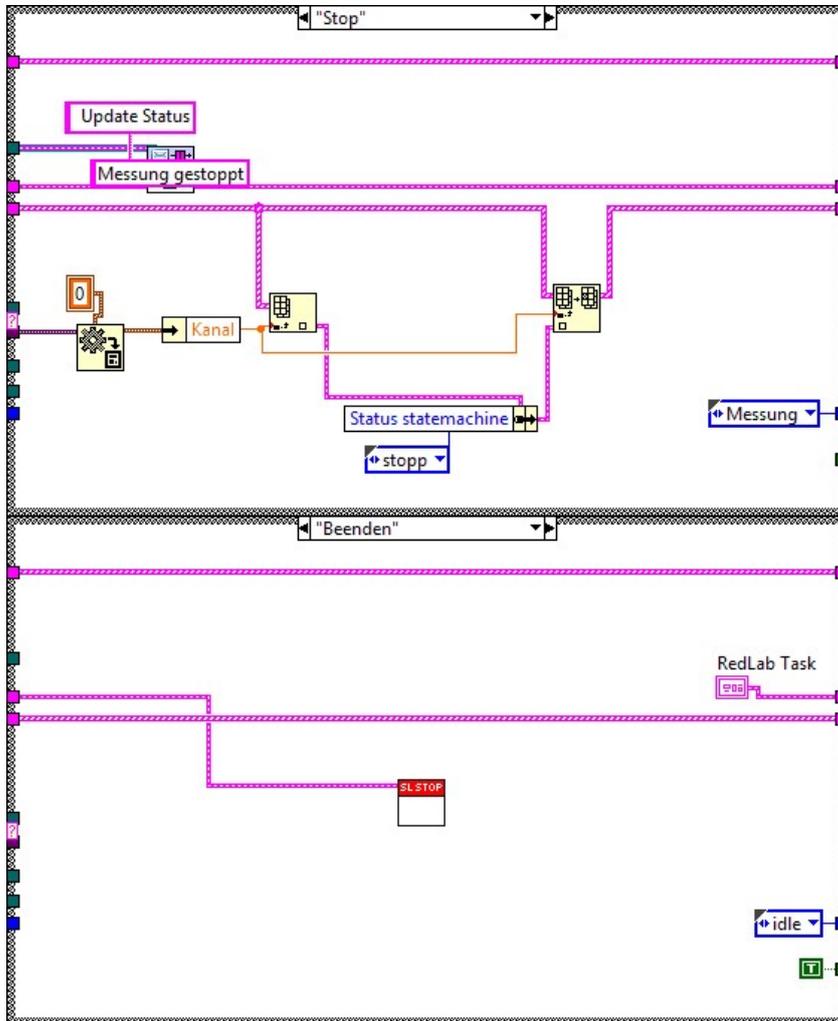


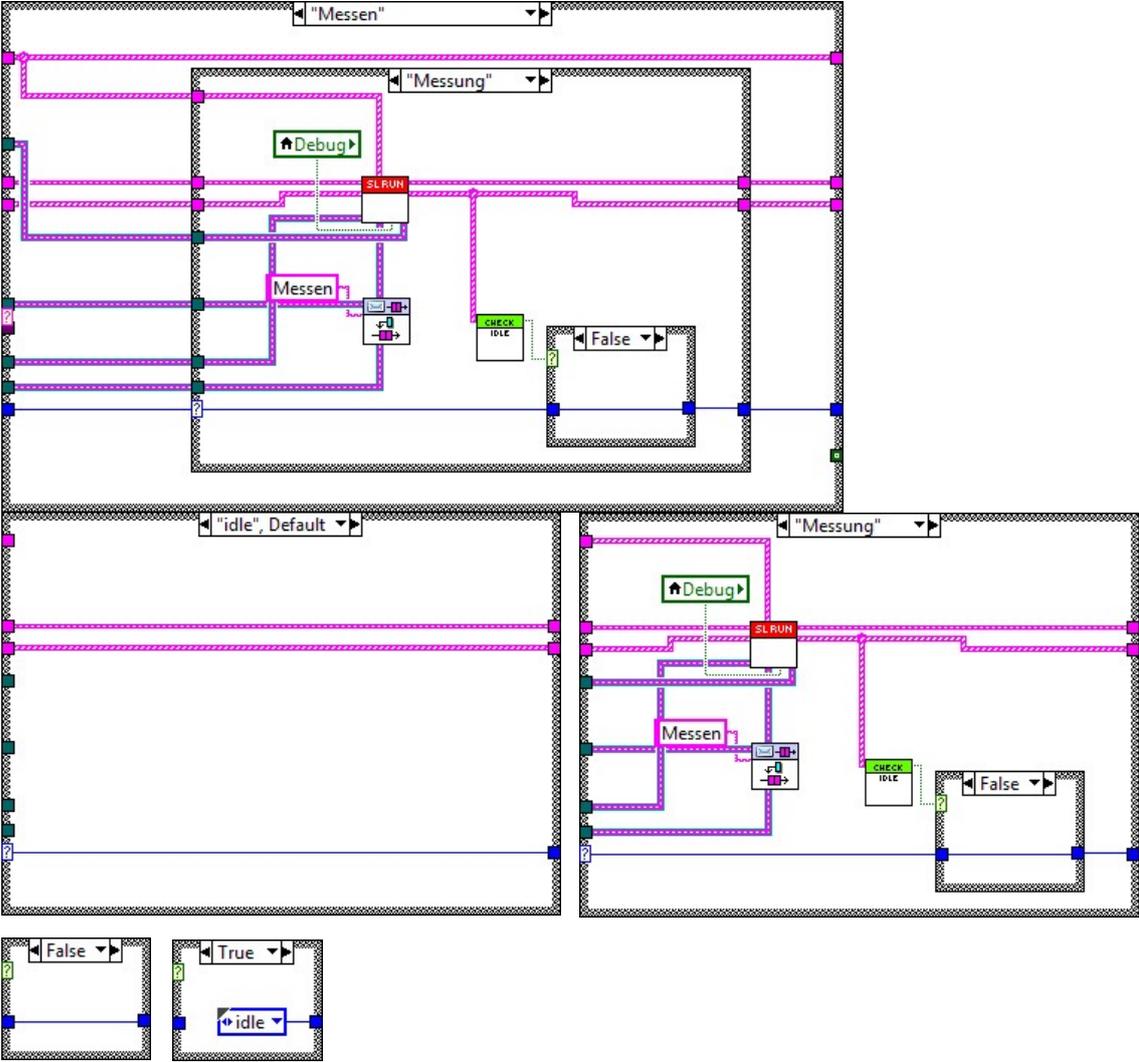


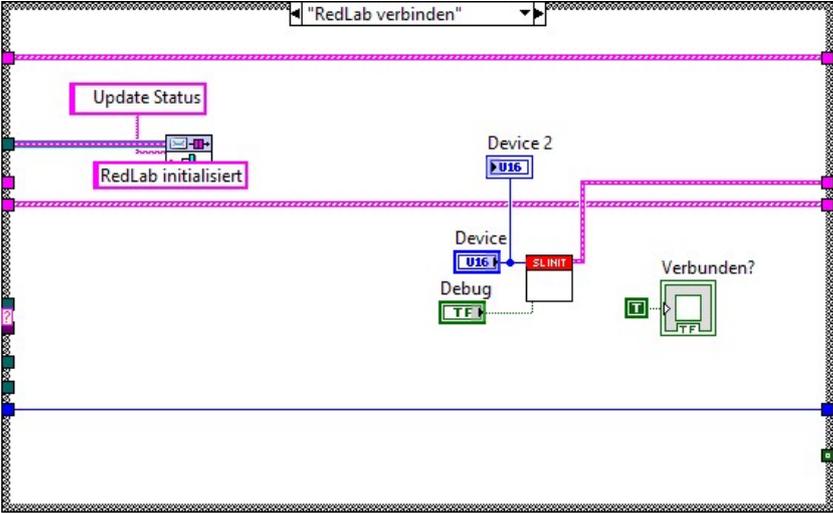


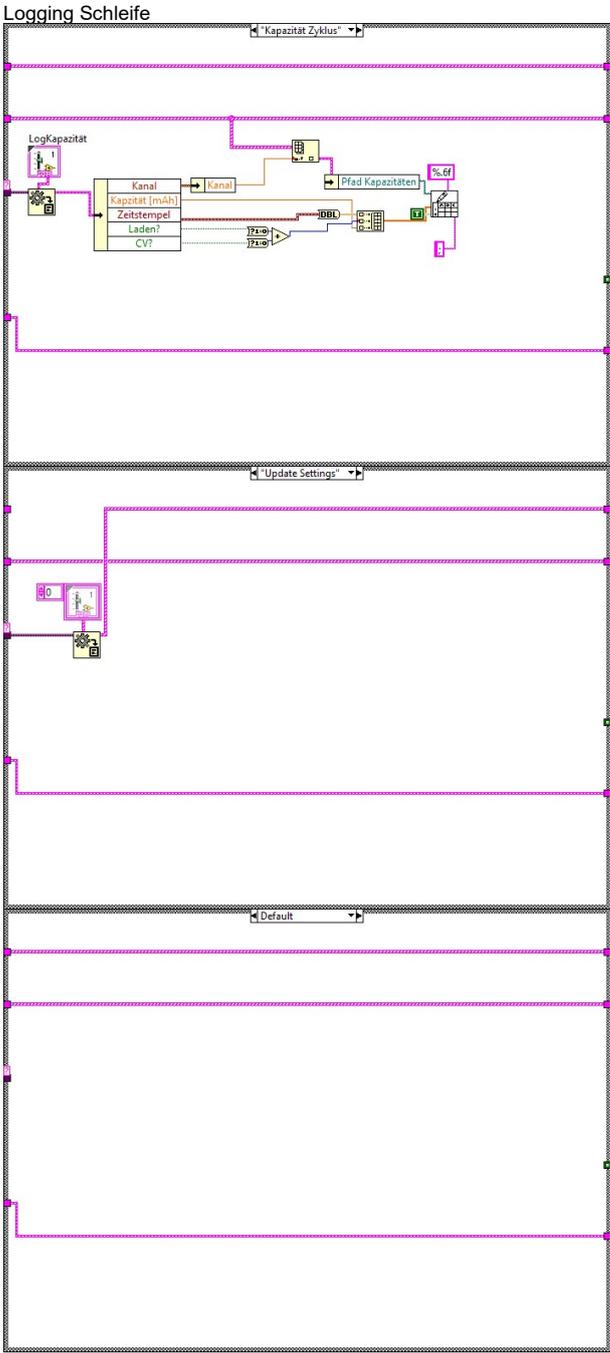


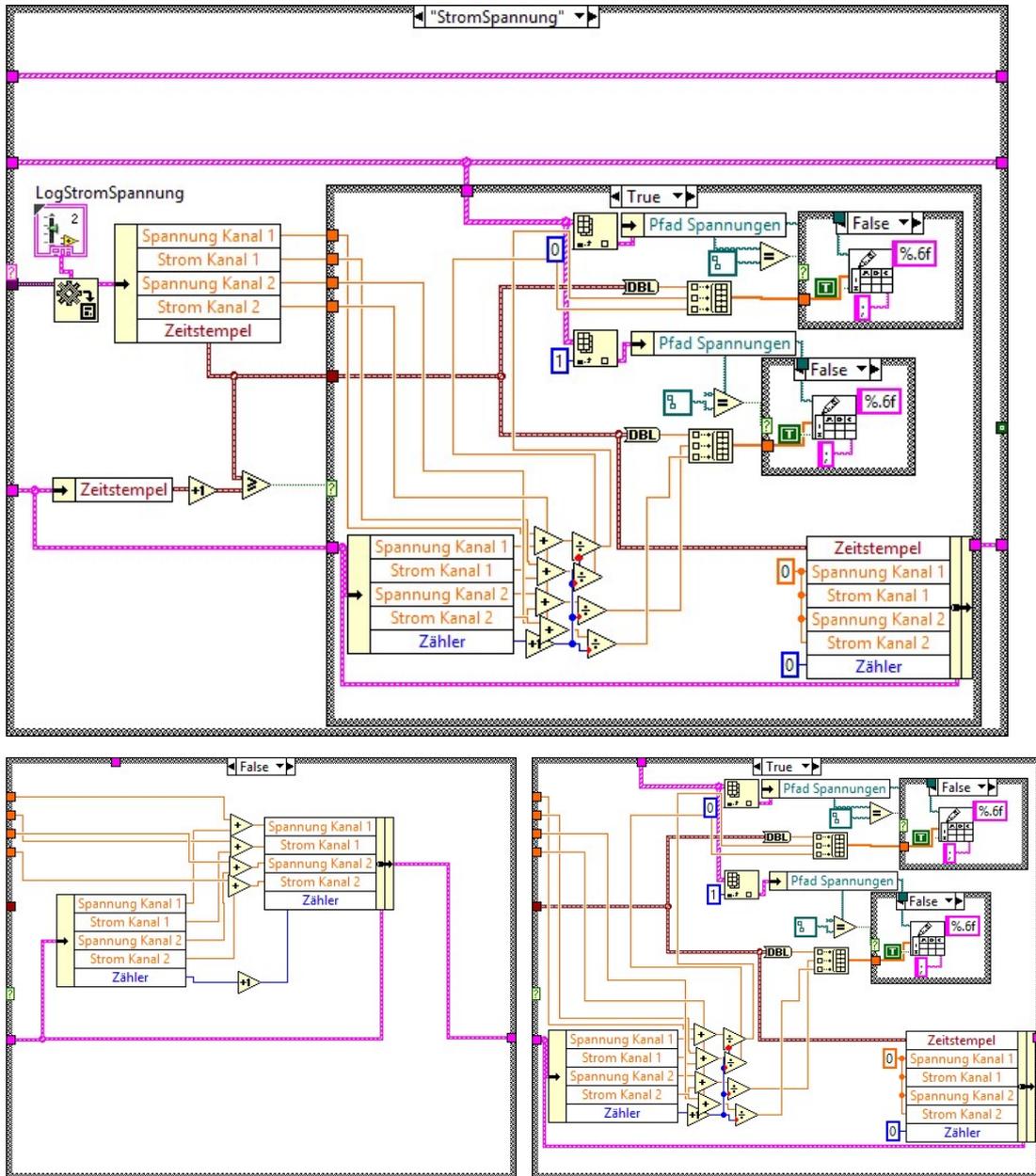


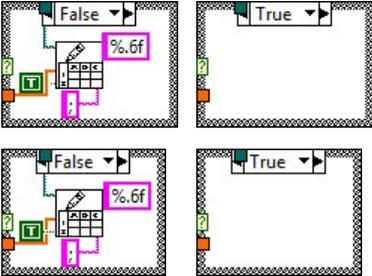


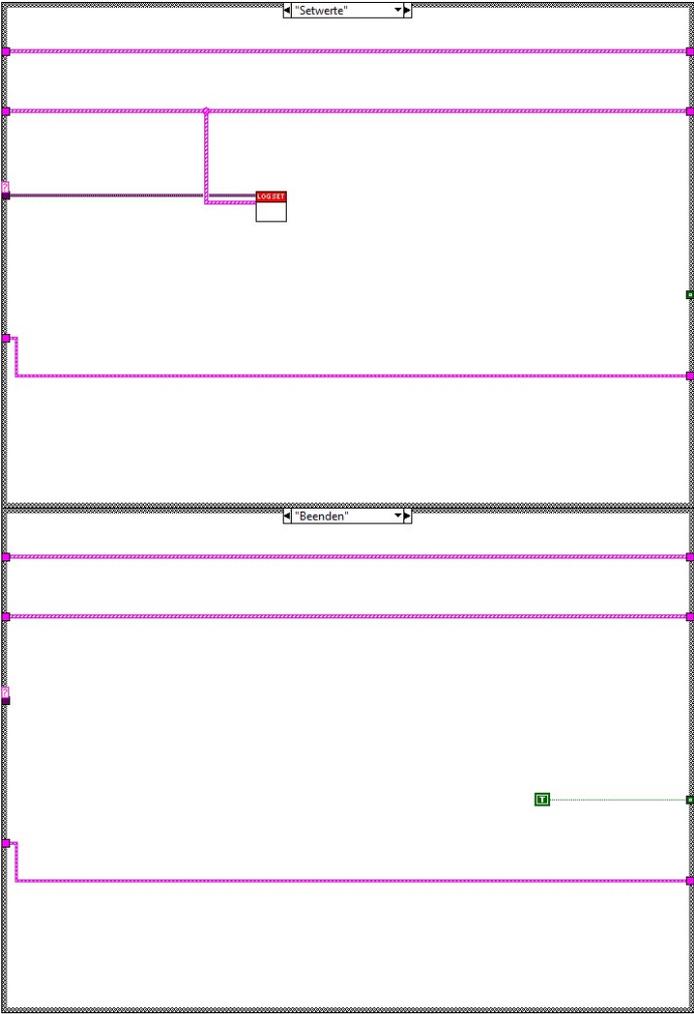


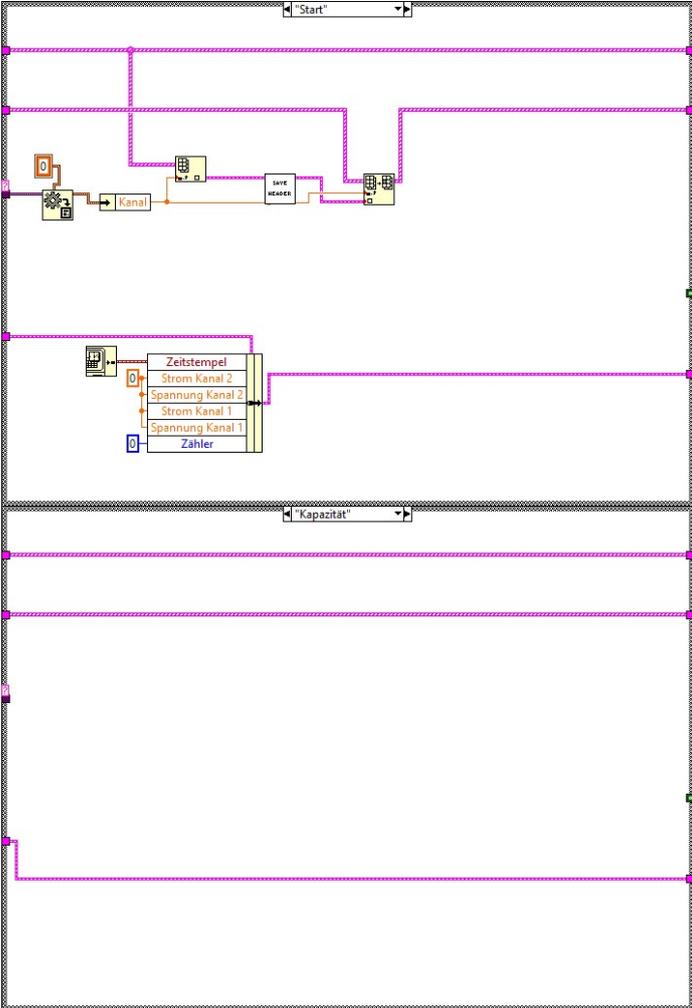


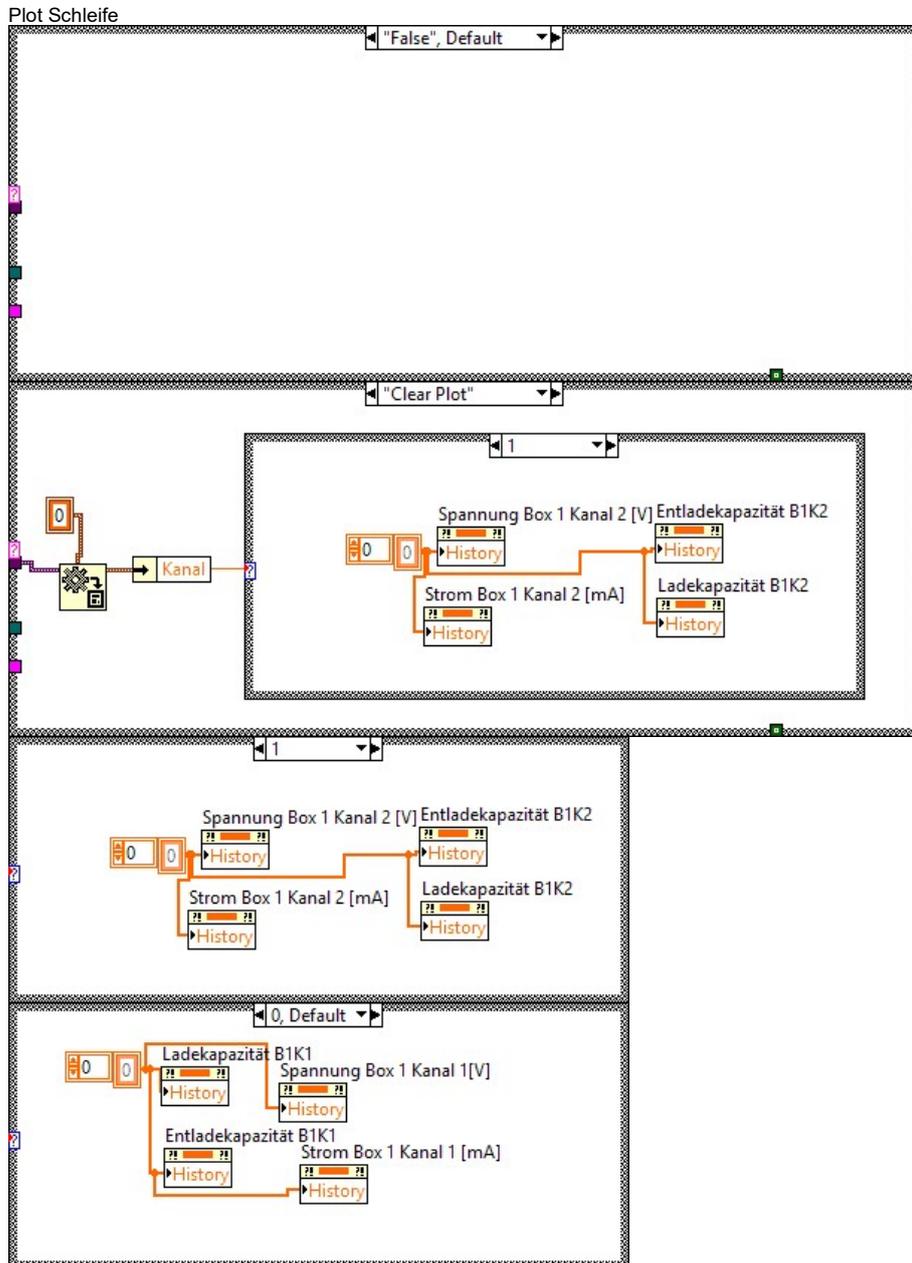


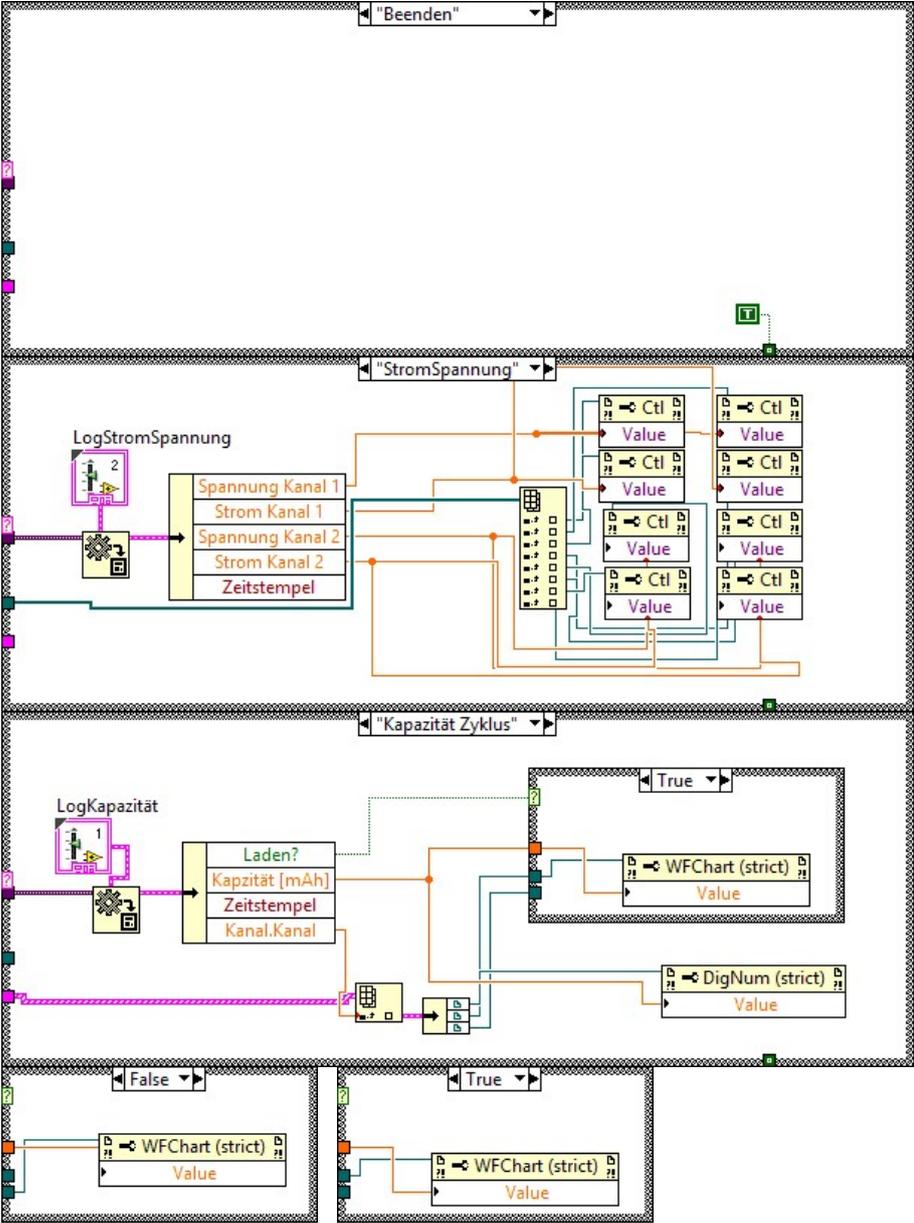


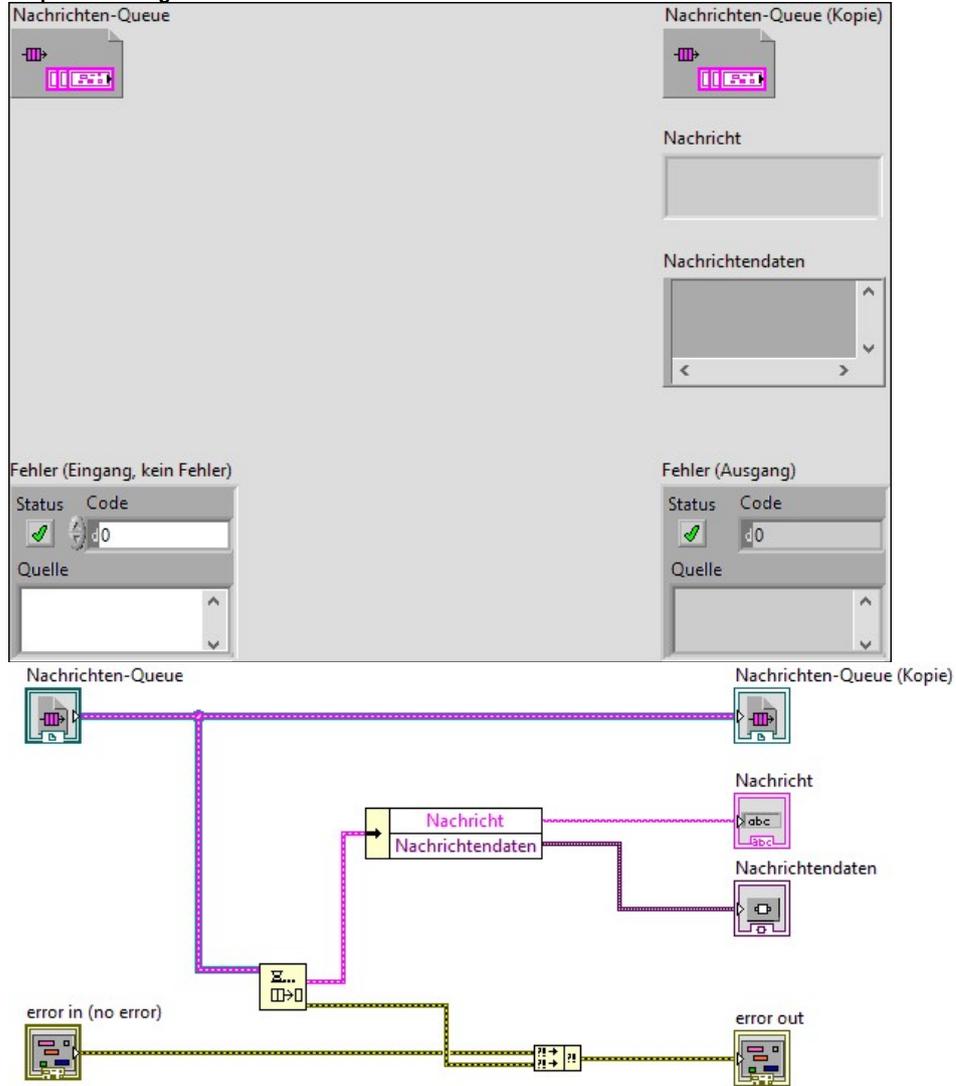




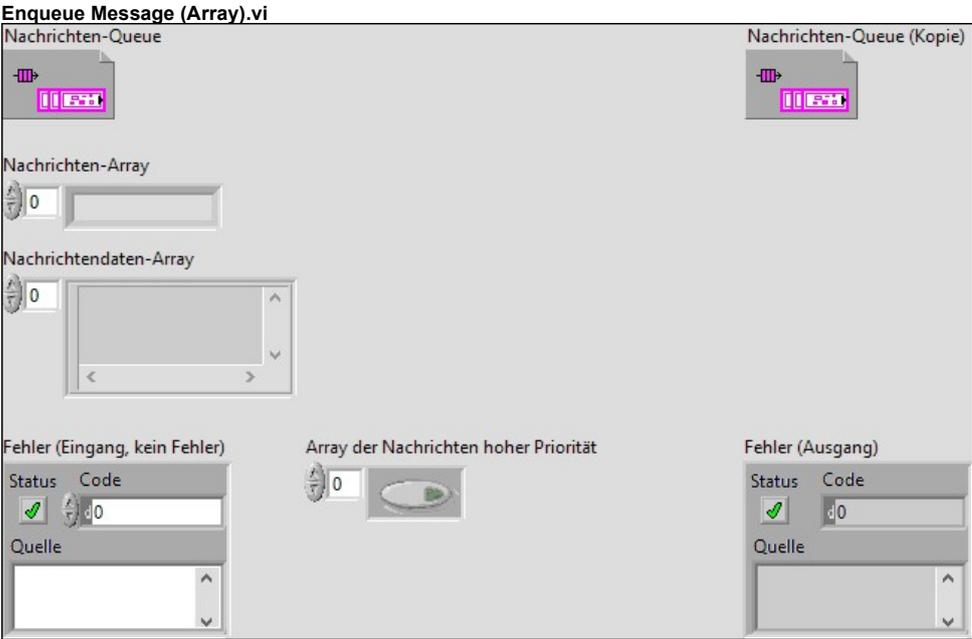


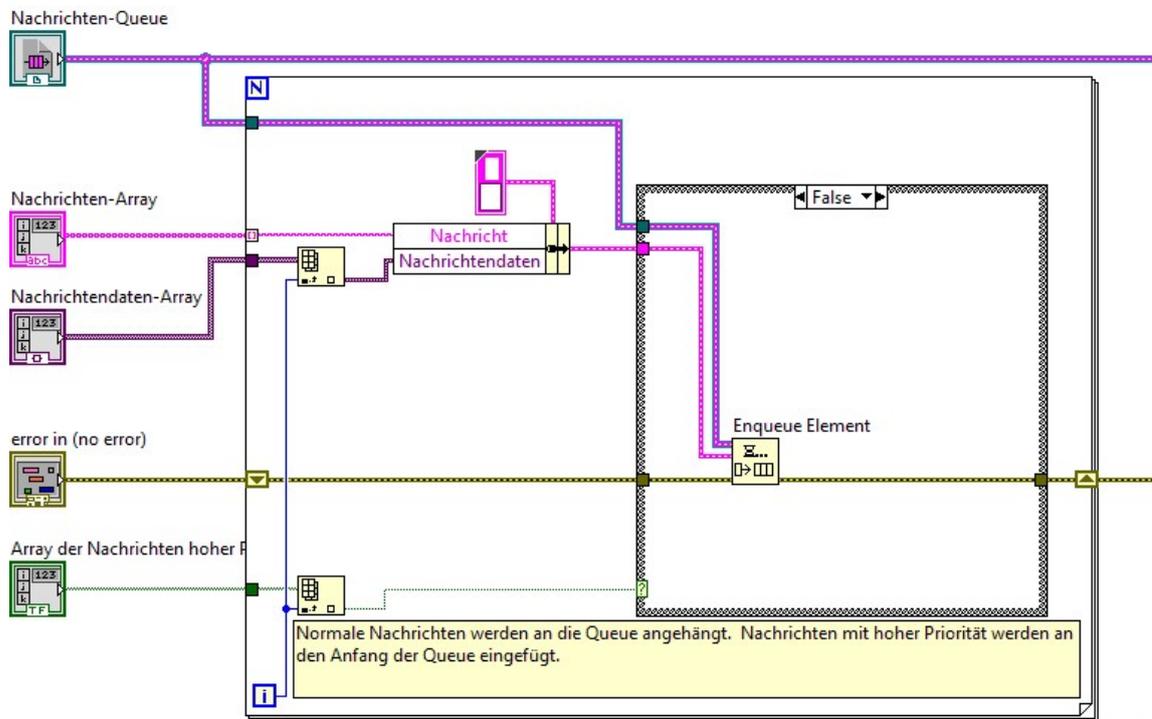




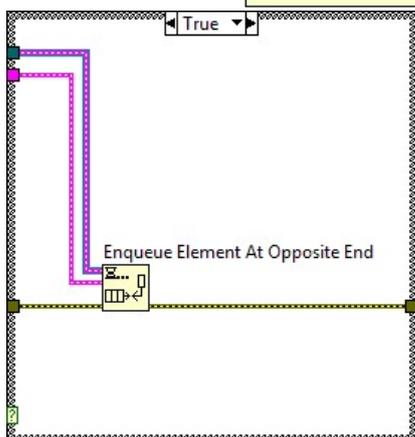
Dequeue Message.vi

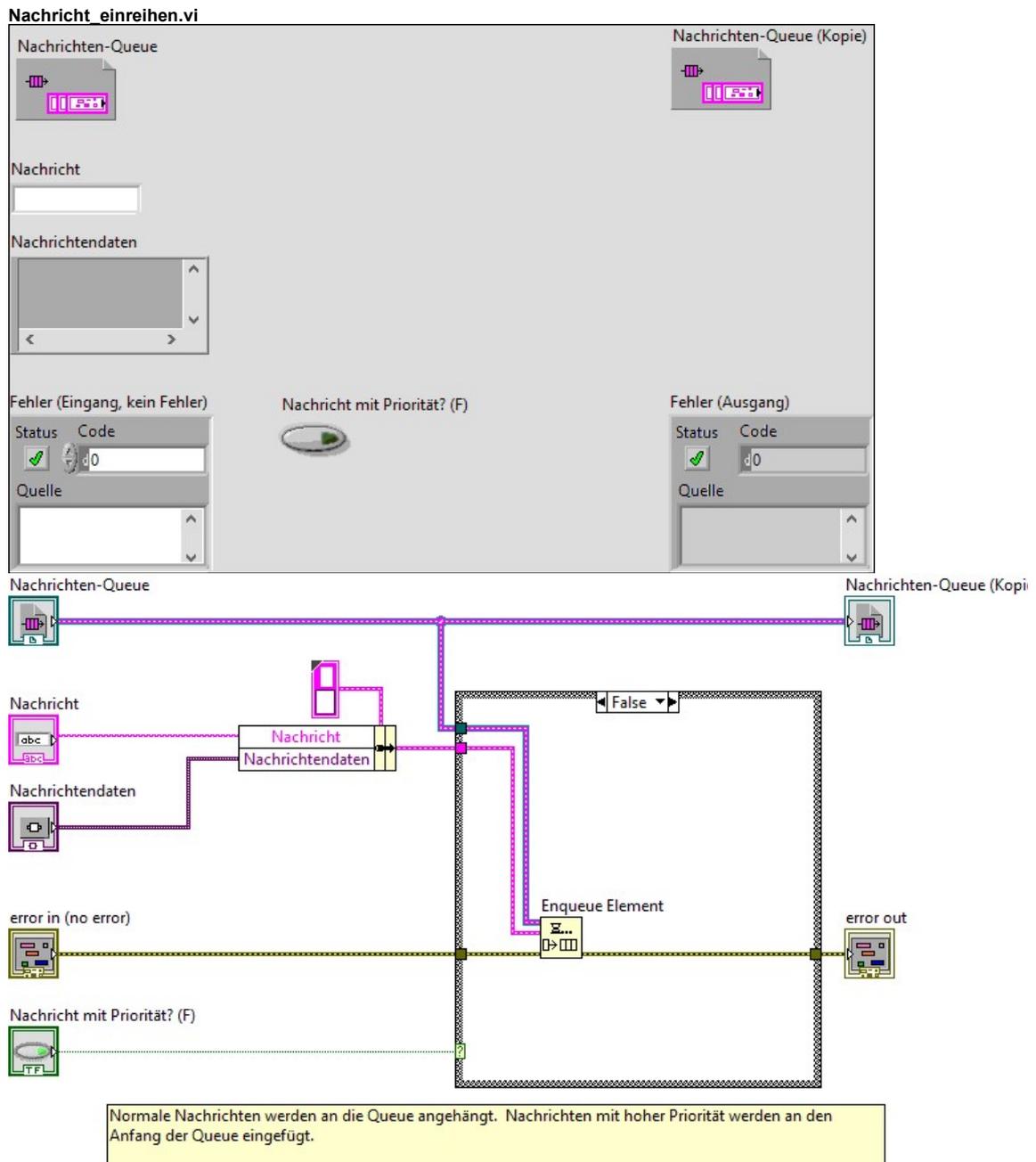
Dieses VI entfernt Nachrichten aus der Nachrichten-Queue. Die Nachrichten werden unabhängig von eingehenden Fehlern entnommen.

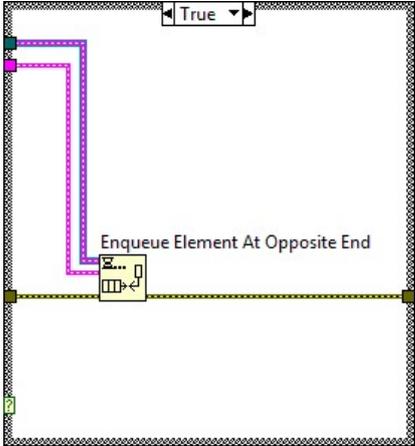


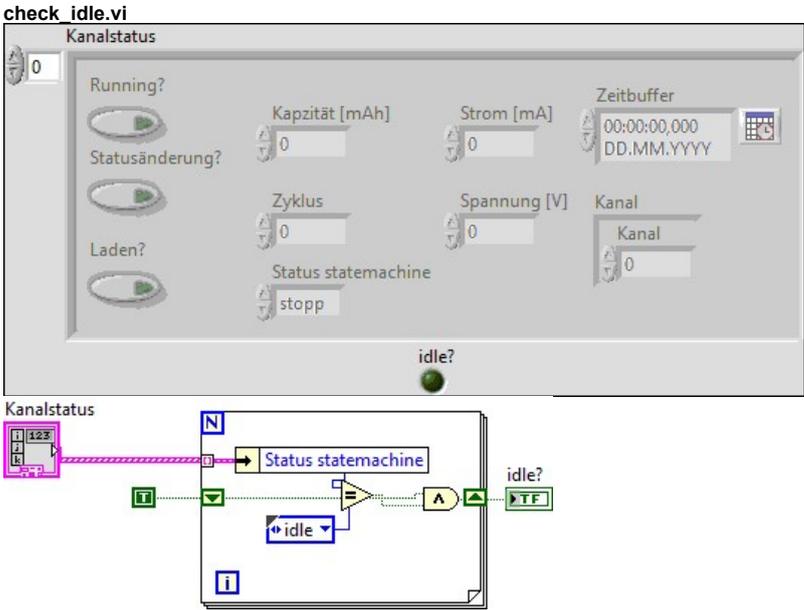


Dieses VI empfängt ein Array aus Nachrichten, Nachrichtendaten und Prioritätsangaben und reiht die Nachrichten den Angaben entsprechend in die Queue ein. Die For-Schleife indiziert nur das **Nachrichten-Array** automatisch. So kann der Benutzer bei Bedarf die Parameter **Nachrichtendaten-Array** und **Array der Nachrichten hoher Priorität** angeben.

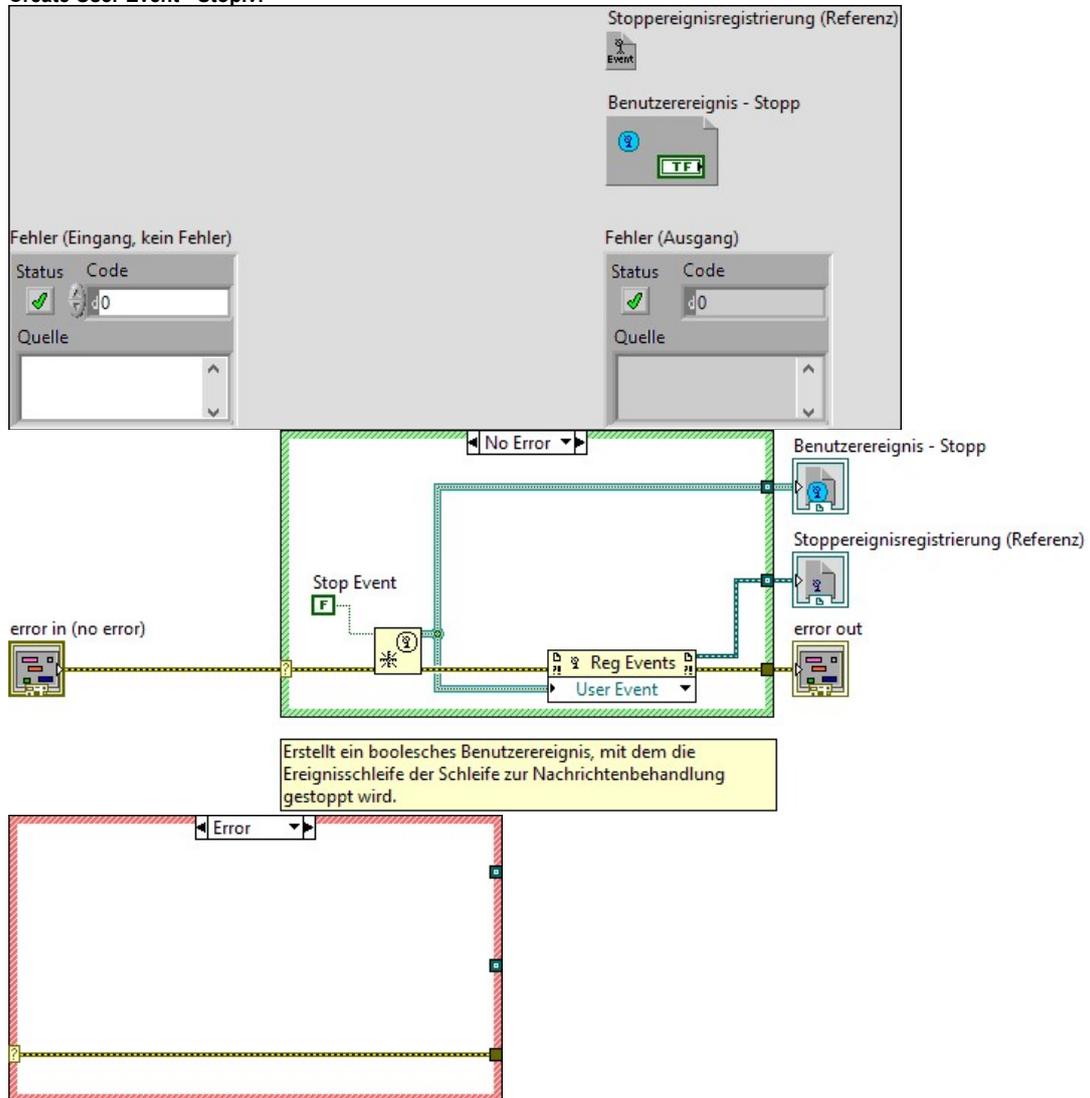


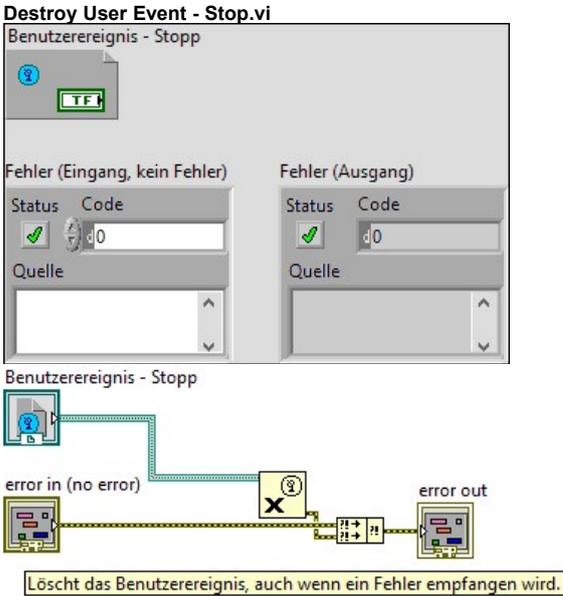




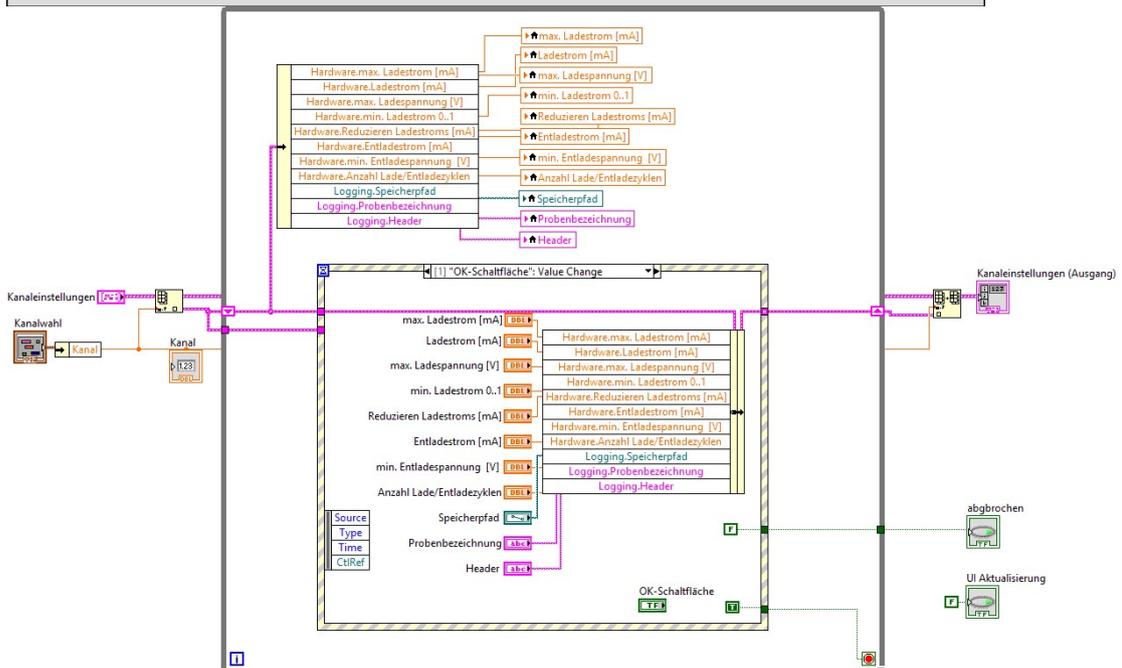
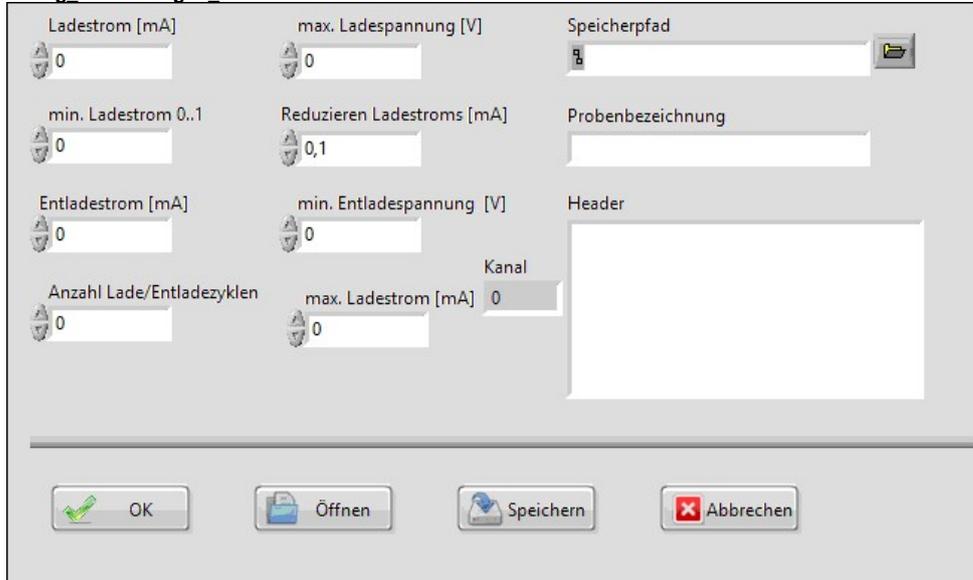


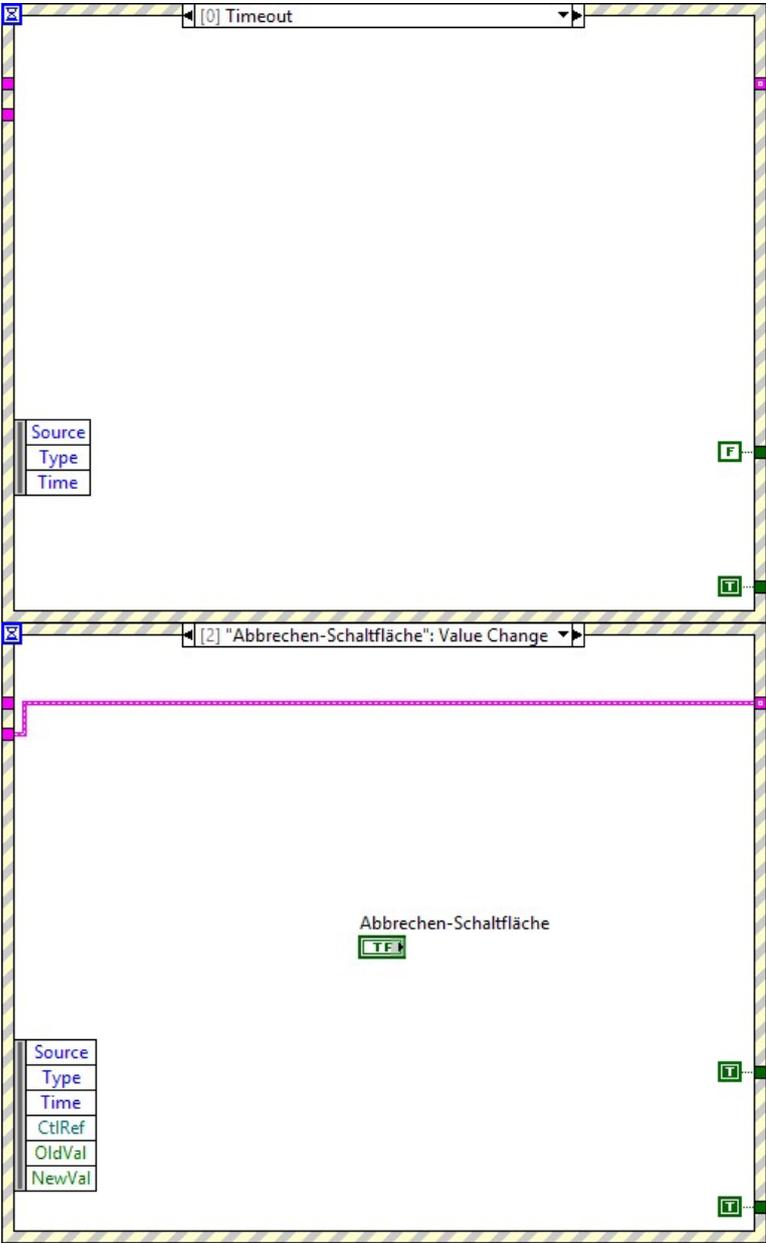
Create User Event - Stop.vi

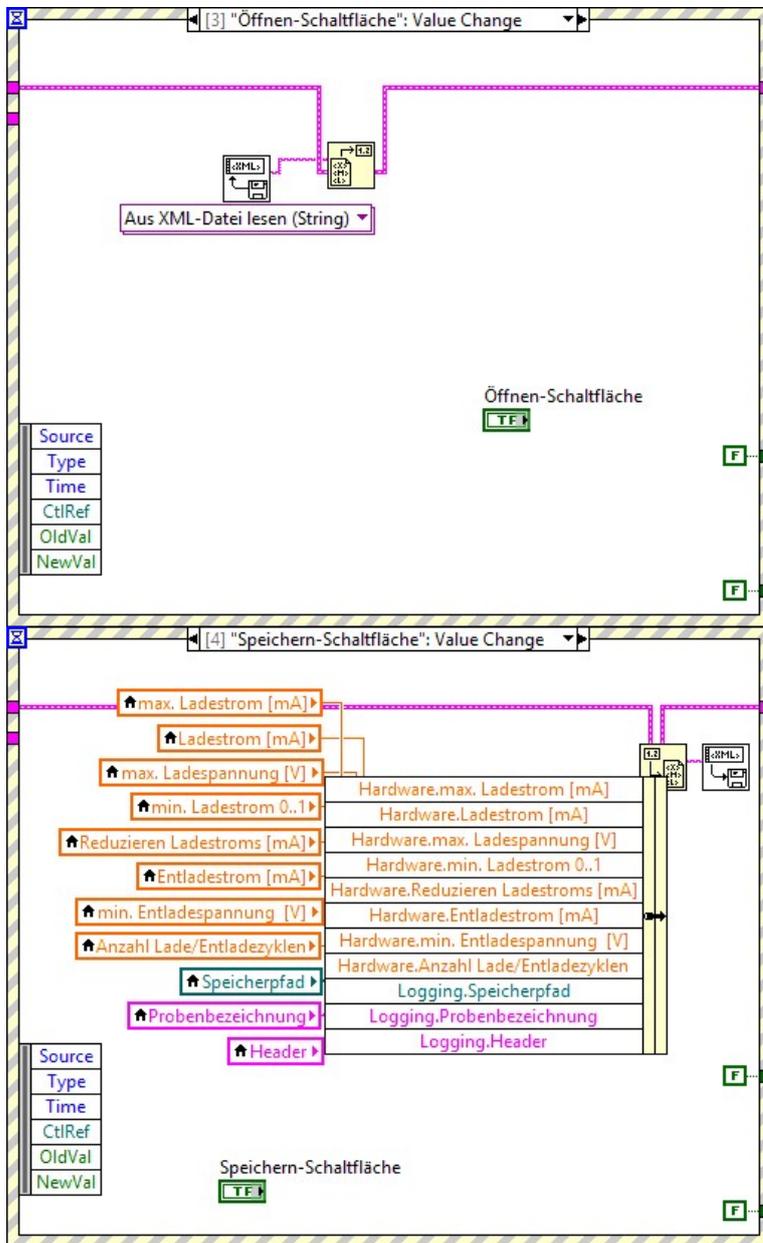


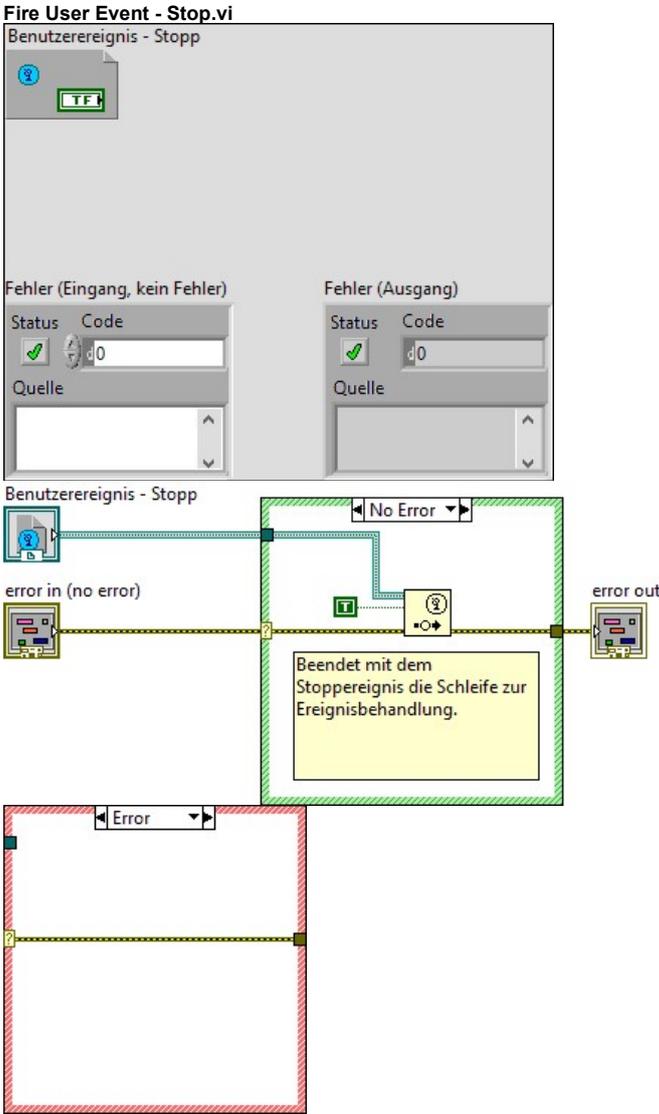


Dialog Einstellungen_Kanal.vi

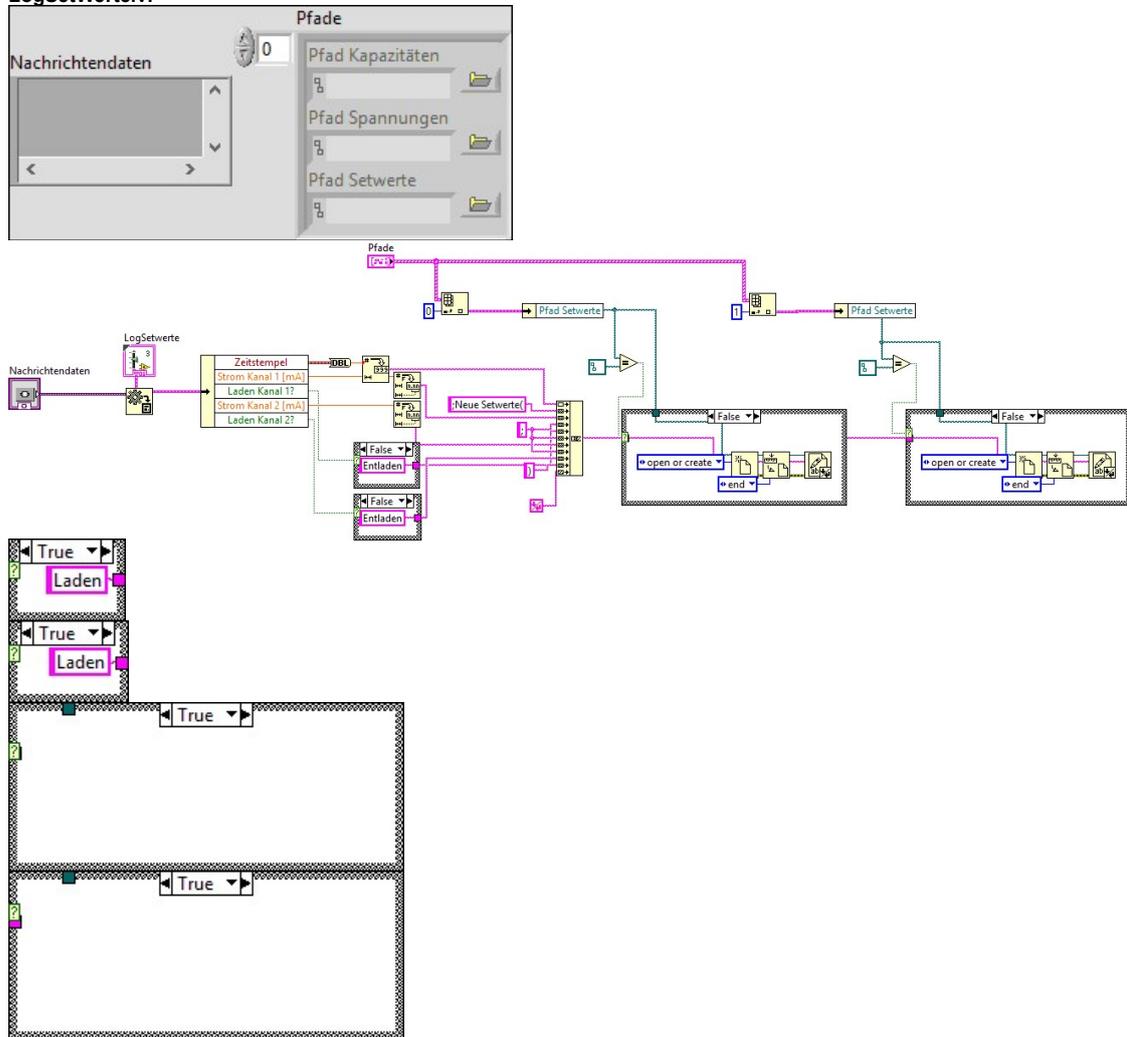


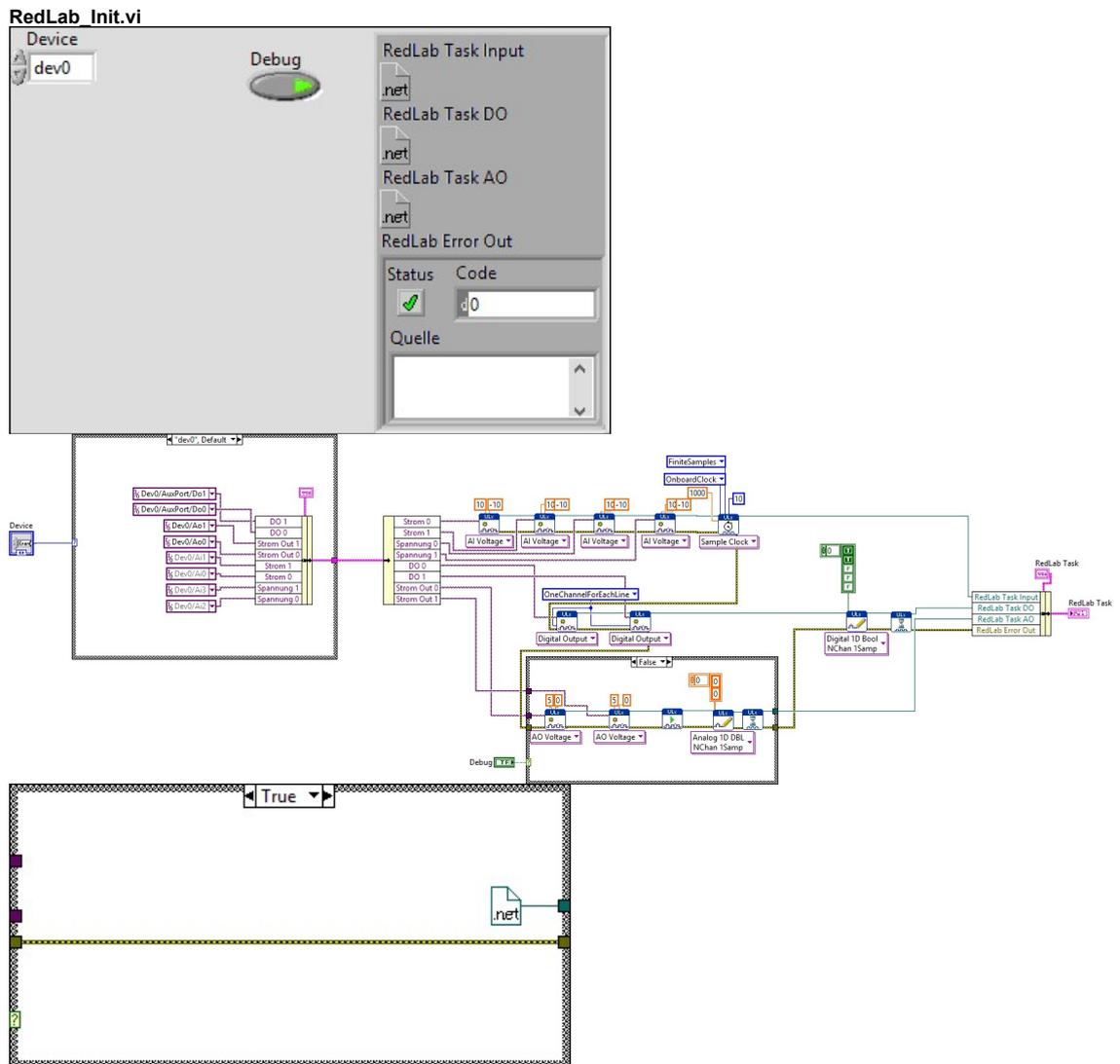


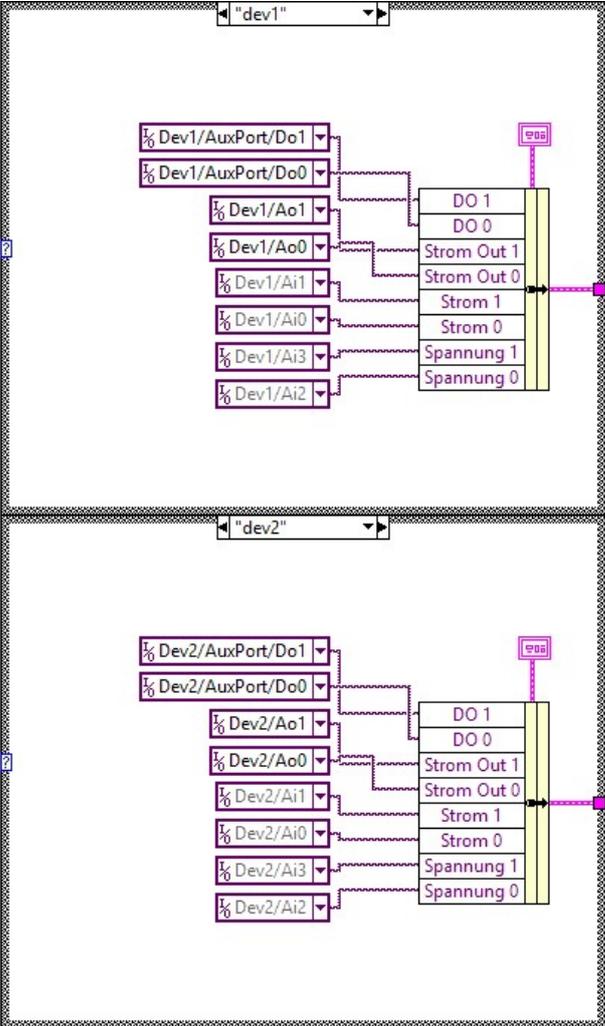


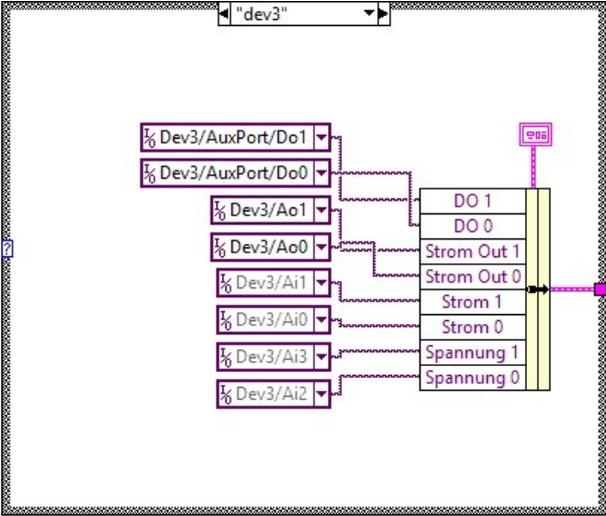


LogSetWerte.vi





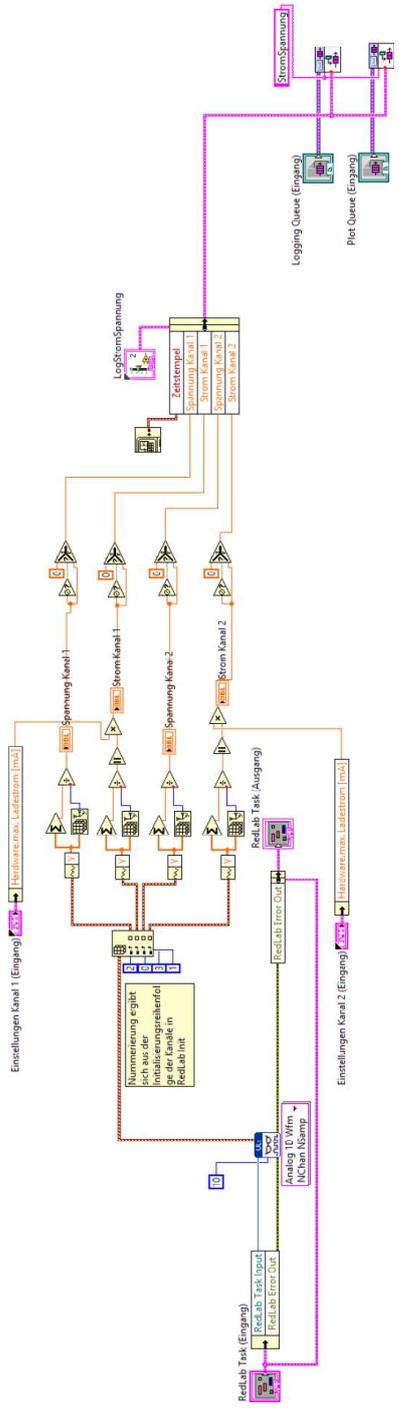




RedLab_Read.vi

The screenshot displays the front panel of the RedLab_Read.vi LabVIEW virtual instrument. It is organized into several functional sections:

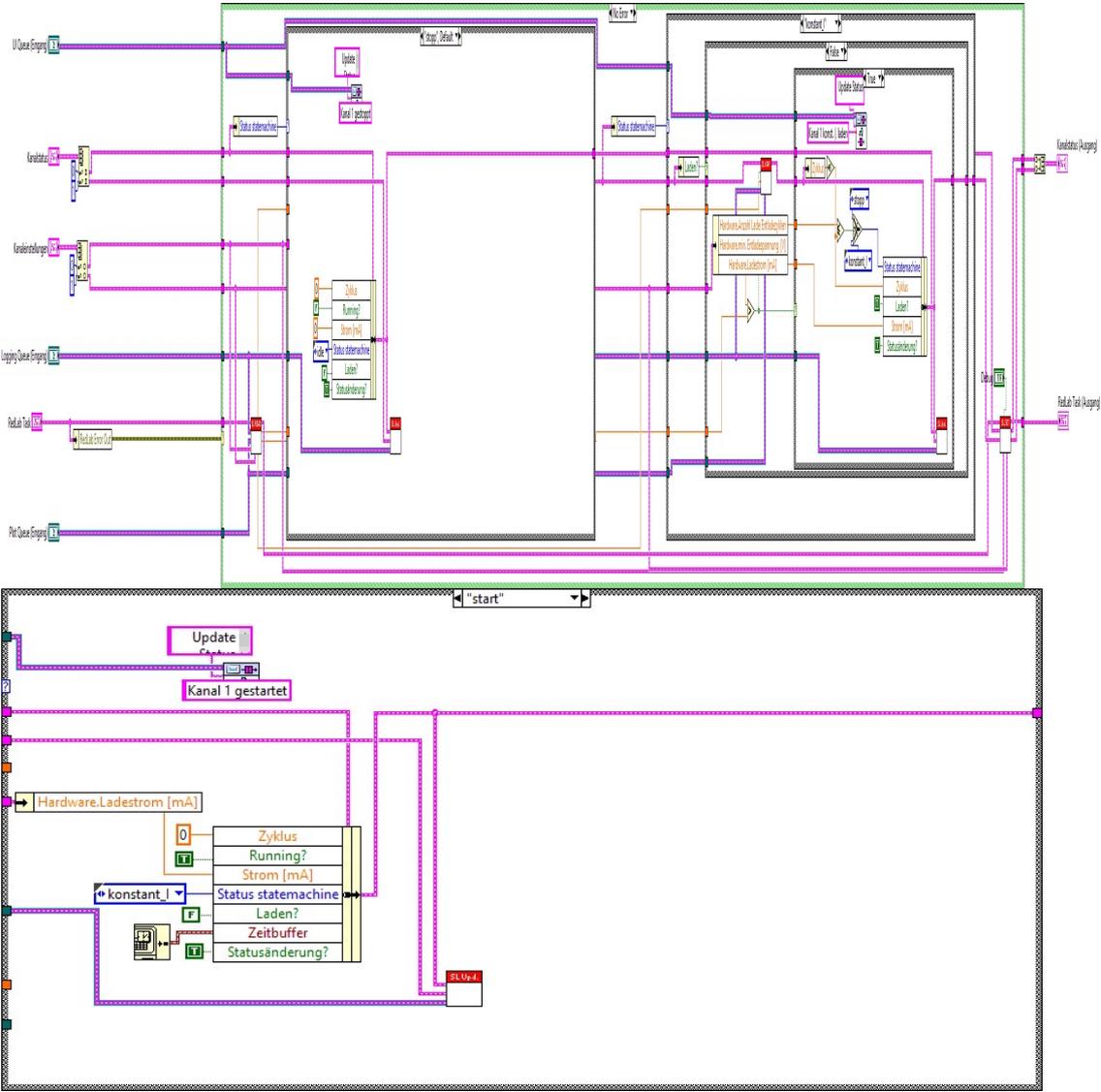
- Task Status (Top):** Two columns of task status indicators. The left column is labeled "RedLab Task (Eingang)" and the right "RedLab Task (Ausgang)". Each column contains indicators for "RedLab Task Input", "RedLab Task DO", "RedLab Task AO", and "RedLab Error Out". Below these are "Status" and "Code" fields, with a green checkmark and the value "0" visible. A "Quelle" dropdown menu is located at the bottom of each column.
- Channel Settings (Middle):** Two columns of settings for "Spannung Kanal 1", "Strom Kanal 1", "Spannung Kanal 2", and "Strom Kanal 2". Each setting is represented by a numeric display showing the value "0".
- Queues (Middle):** Two queue indicators labeled "Logging Queue (Eingang)" and "Plot Queue (Eingang)", each with a pink icon and a "0" value.
- Channel 1 Settings (Bottom Left):** A panel titled "Einstellungen Kanal 1 (Eingang)" divided into "Hardware" and "Logging" sub-sections.
 - Hardware:** Contains six numeric controls: "Ladestrom [mA]" (0), "max. Ladespannung [V]" (0), "min. Ladestrom 0..1" (0), "Reduzieren Ladestroms [m]" (0,1), "Entladestrom [mA]" (0), "min. Entladespannung [" (0), and "Anzahl Lade/Entladezyklen" (0).
 - Logging:** Includes a "Speicherpfad" field with a file icon, a "Probenbezeichnung" field, and a "Header" text area.
- Channel 2 Settings (Bottom Right):** A panel titled "Einstellungen Kanal 2 (Eingang)" with an identical layout to the Channel 1 settings.

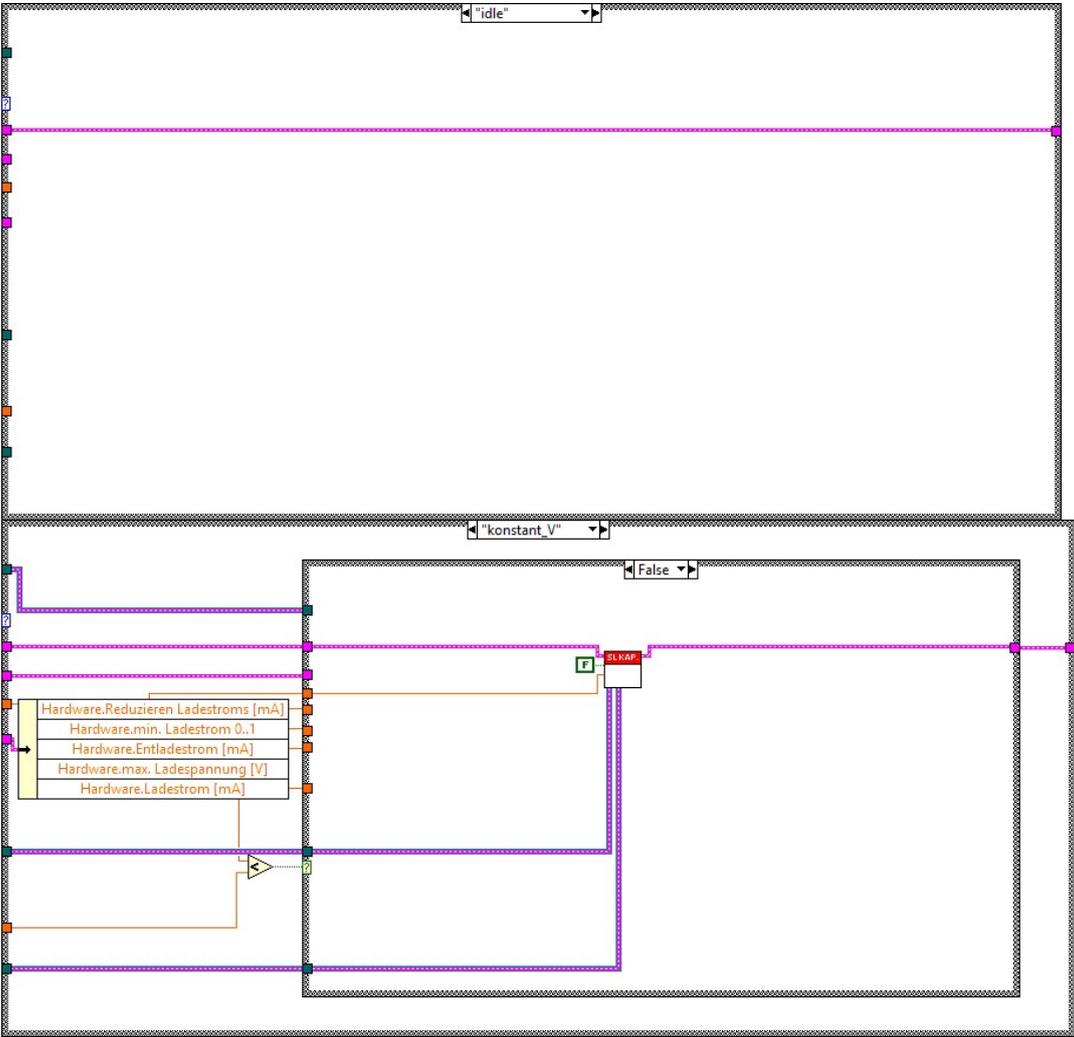


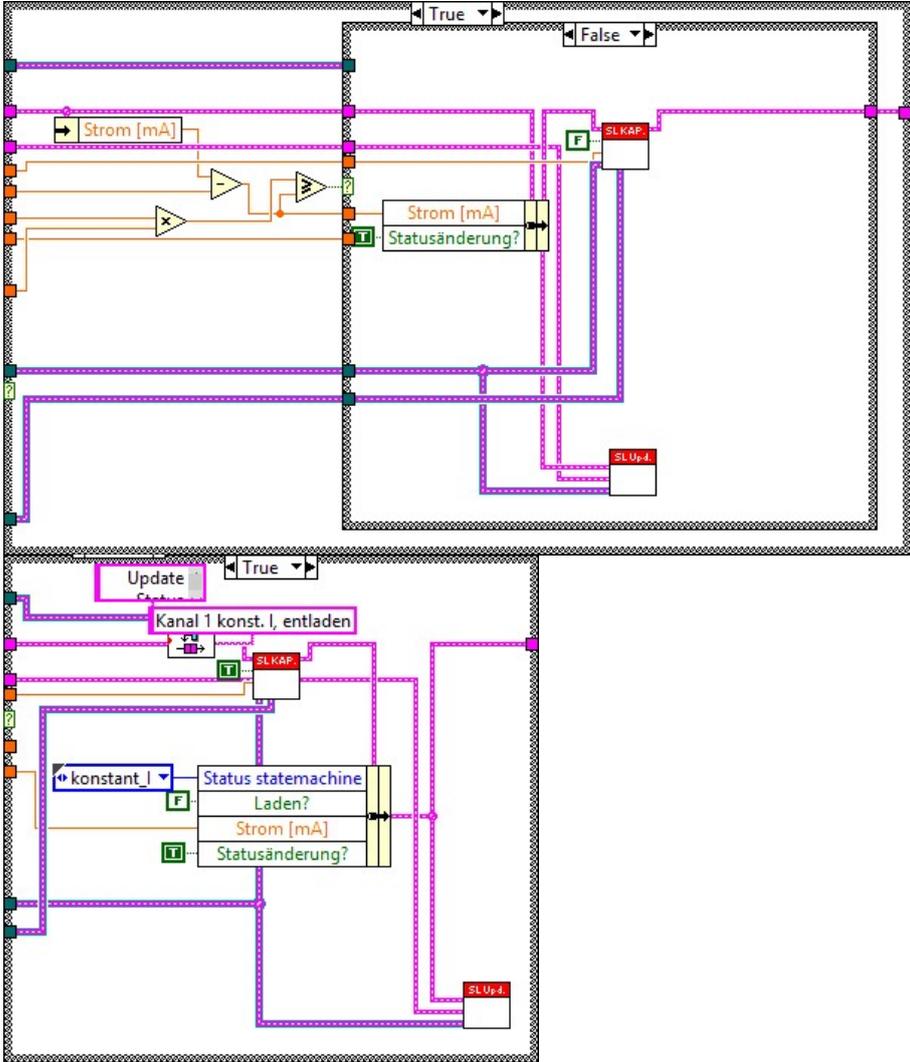
RedLab_Run.vi

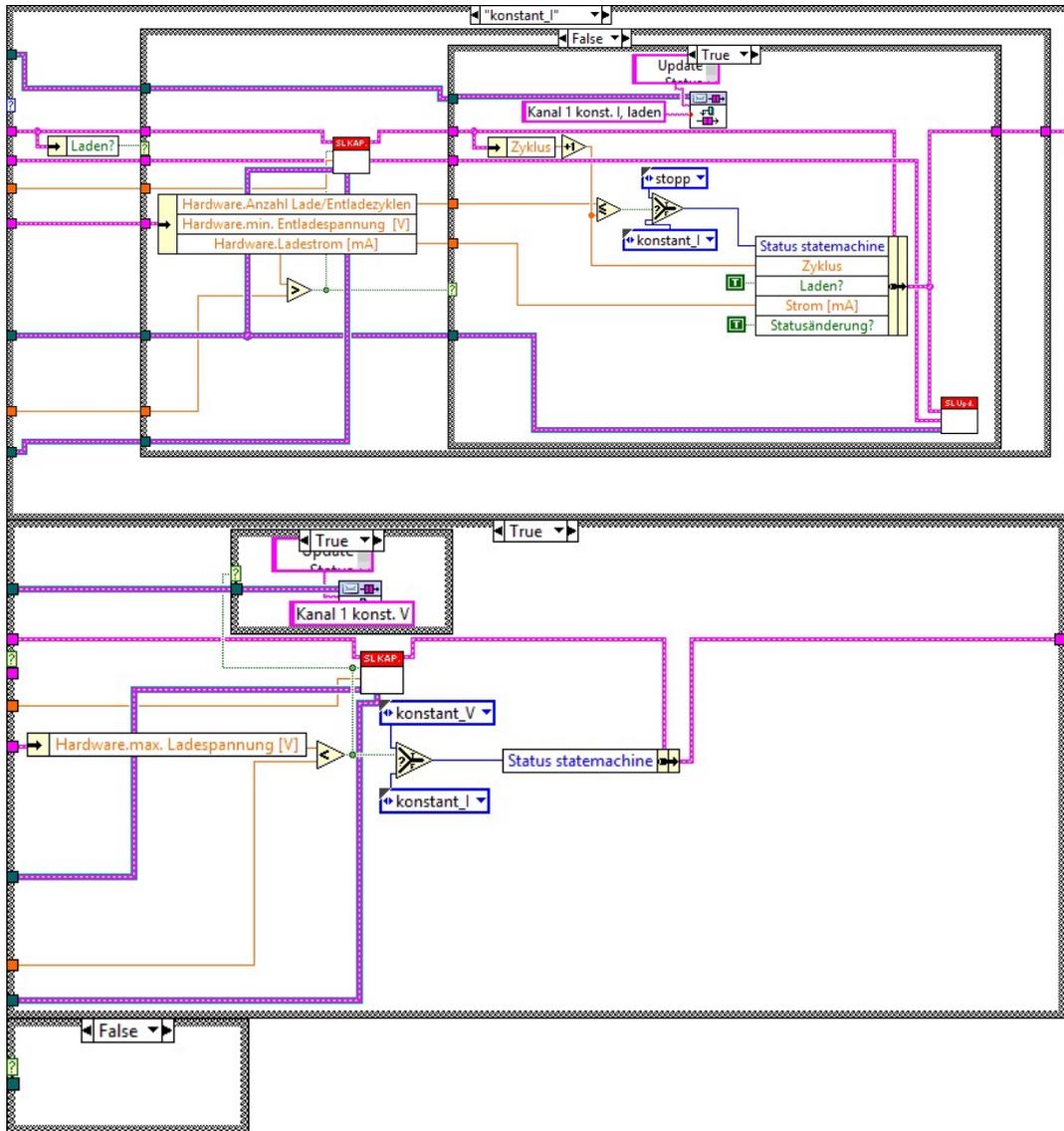
The screenshot displays the RedLab_Run.vi front panel, which is used for configuring and monitoring a battery charging process. The interface is divided into several functional areas:

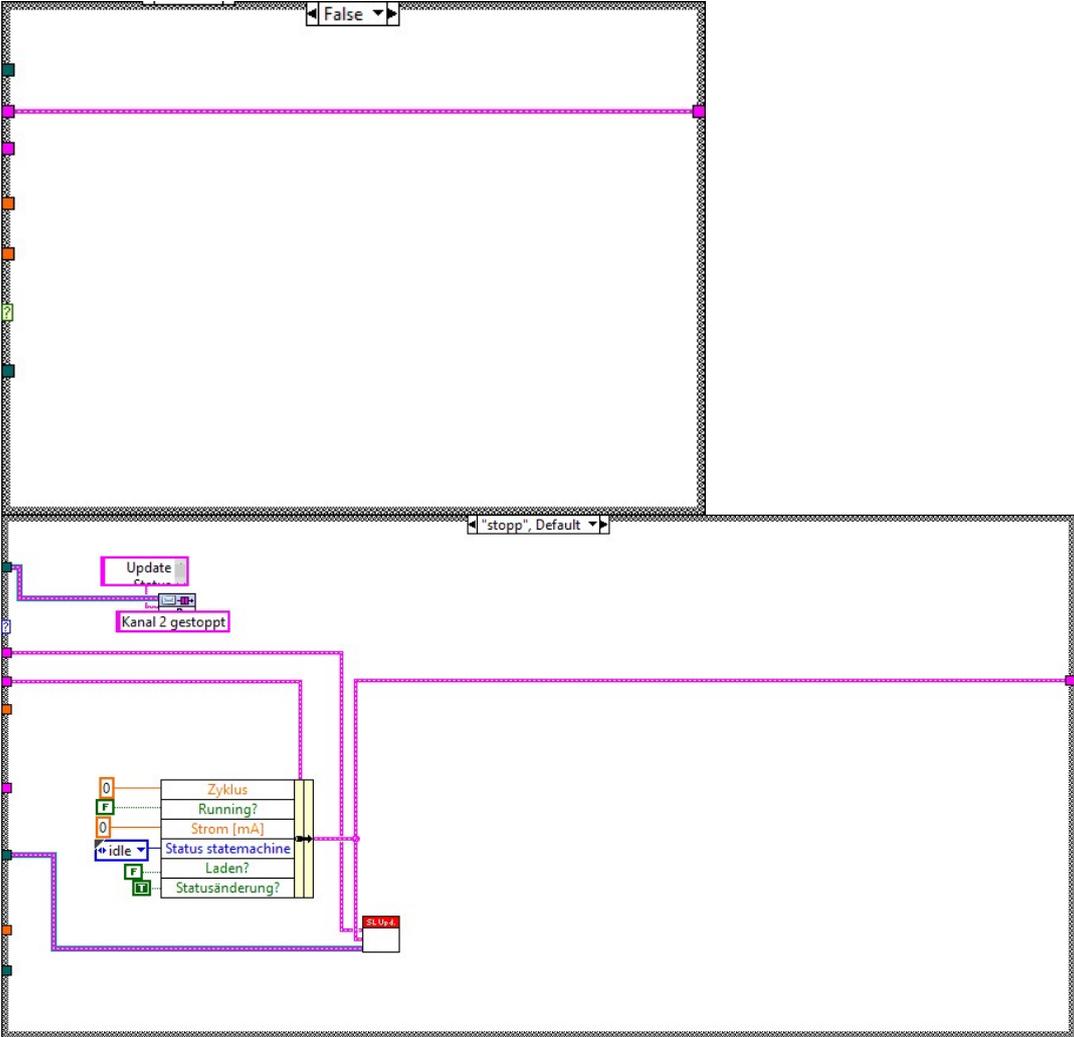
- Kanalinstellungen (Channel Settings):** This section is split into 'Hardware' and 'Logging'. The 'Hardware' part includes fields for 'Ladestrom [mA]', 'min. Ladestrom 0...1', 'Entladestrom [mA]', and 'Anzahl Lade/Entladesykl.' (set to 0). The 'max. Ladestrom [V]' and 'min. Entladestrom [mA]' fields are also present. The 'Logging' part includes 'Speicherpfad', 'Probenbezeichnung', and 'Header'.
- Kanalstatus (Eingang) (Channel Status - Input):** This section features a 'Debug' indicator and a 'Kanalstatus' indicator. It displays real-time data: 'Kapazität [mAh]' (0), 'Strom [mA]' (0), 'Spannung [V]' (0), 'Zyklus' (0), and 'Status statemachine' (idle). A 'Zeitbuffer' is set to 'DD.MM.YYYY'.
- Kanalstatus (Ausgang) (Channel Status - Output):** This section displays similar data for the output: 'Kapazität [mAh]' (0), 'Strom [mA]' (0), 'Spannung [V]' (0), 'Zyklus' (0), and 'Status statemachine' (stopp). It also includes a 'Zeitbuffer' and 'Kanal' indicators.
- UI Queue (Eingang) and Plot Queue (Eingang):** These are queue indicators at the bottom of the panel, currently showing no data.

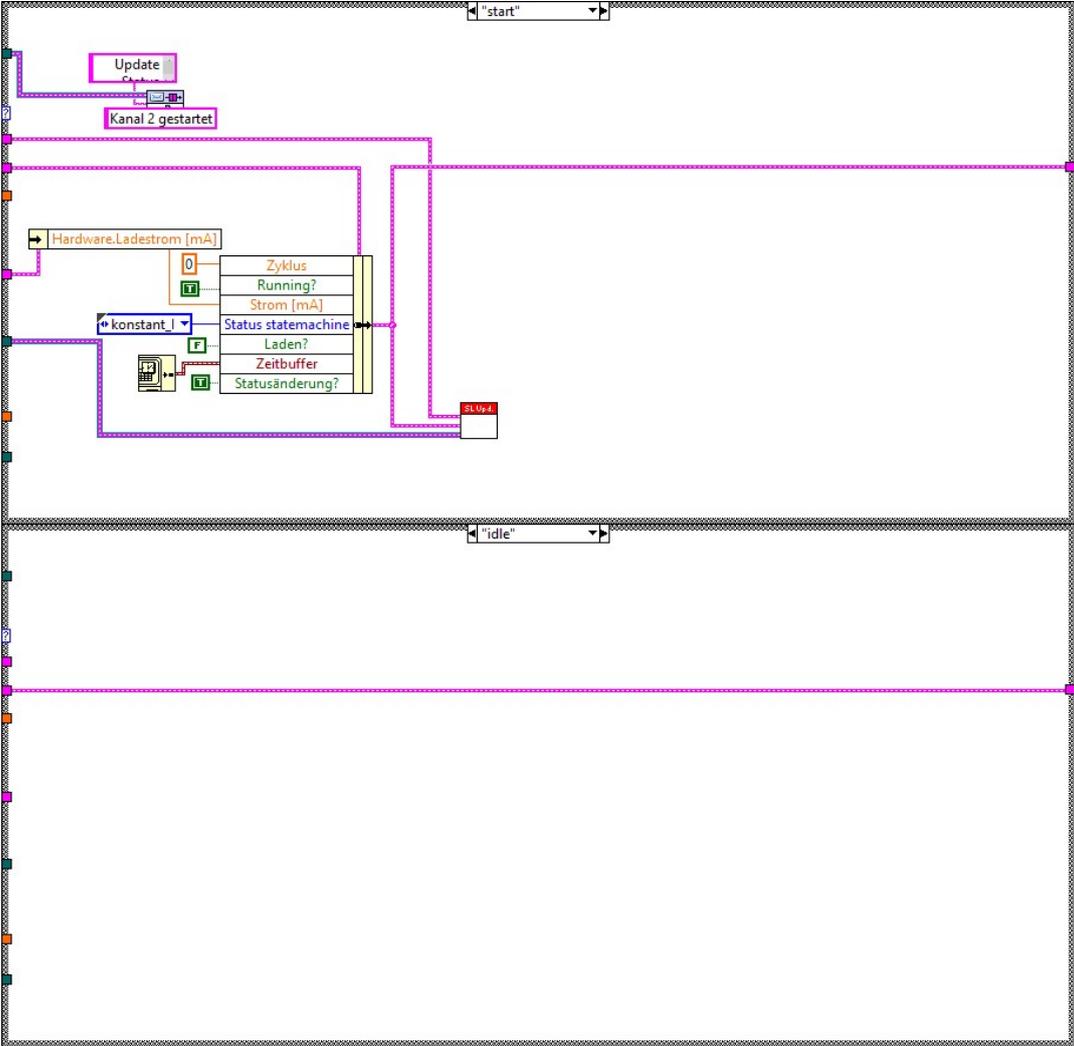


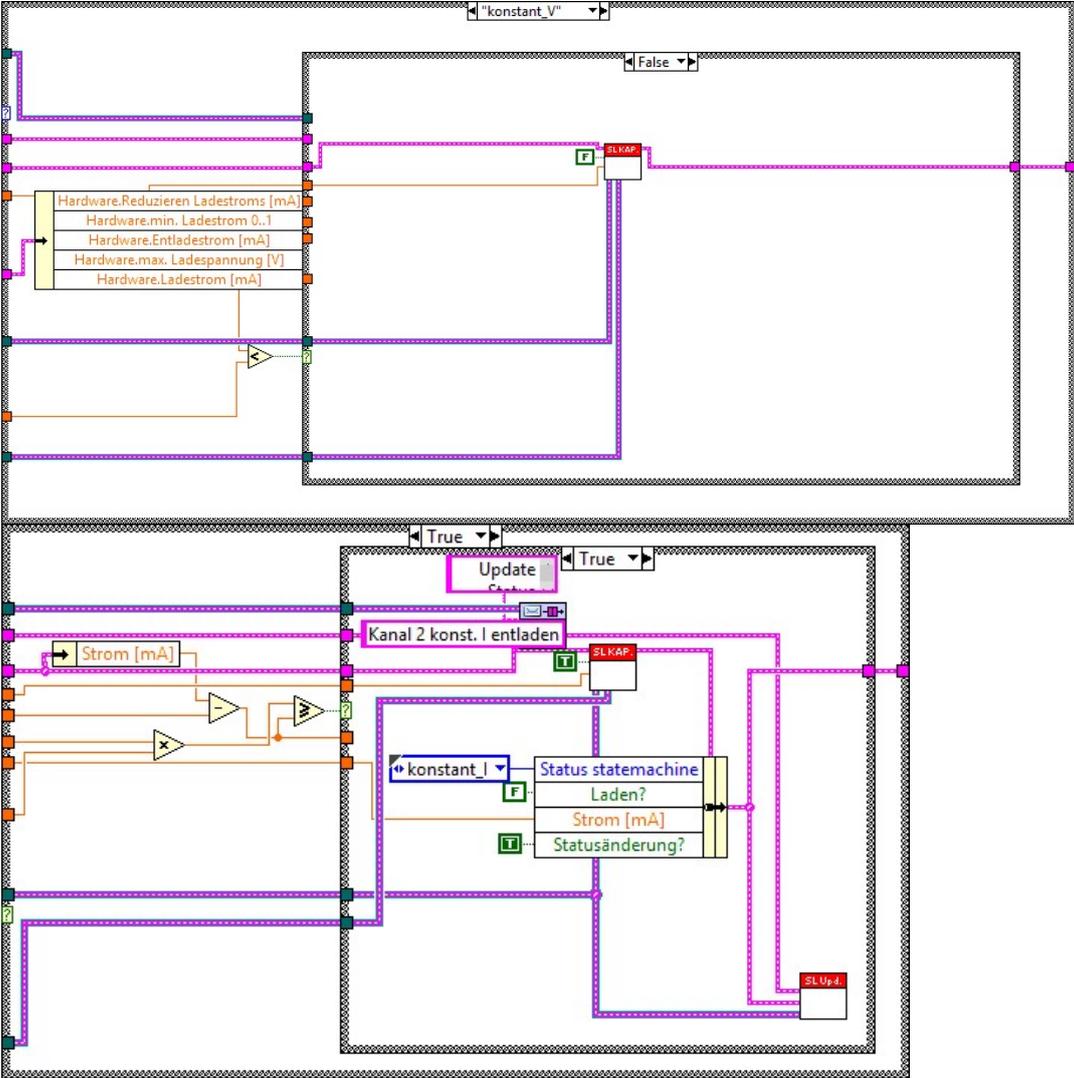


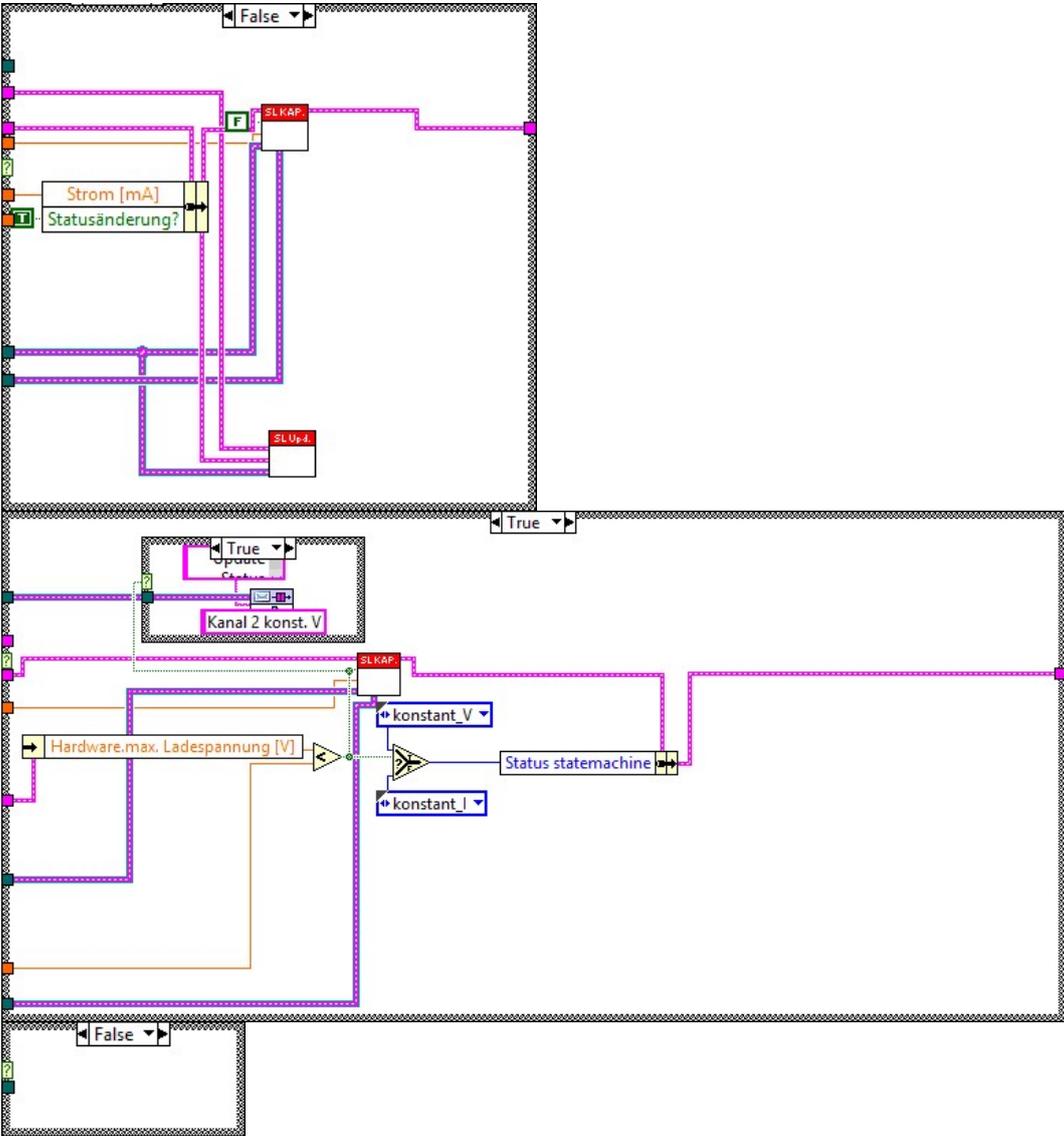


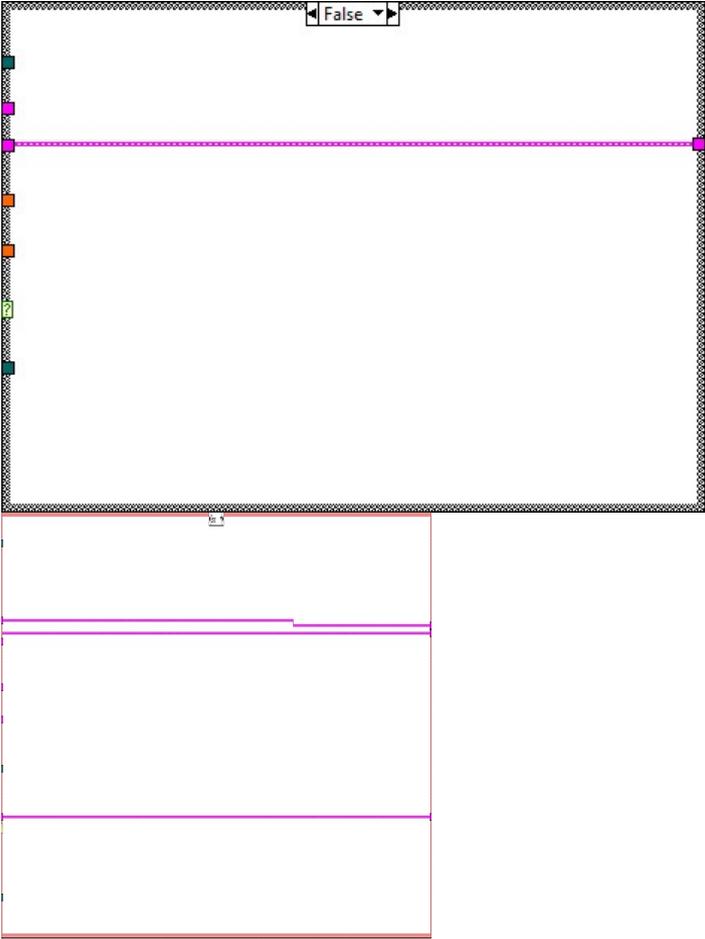








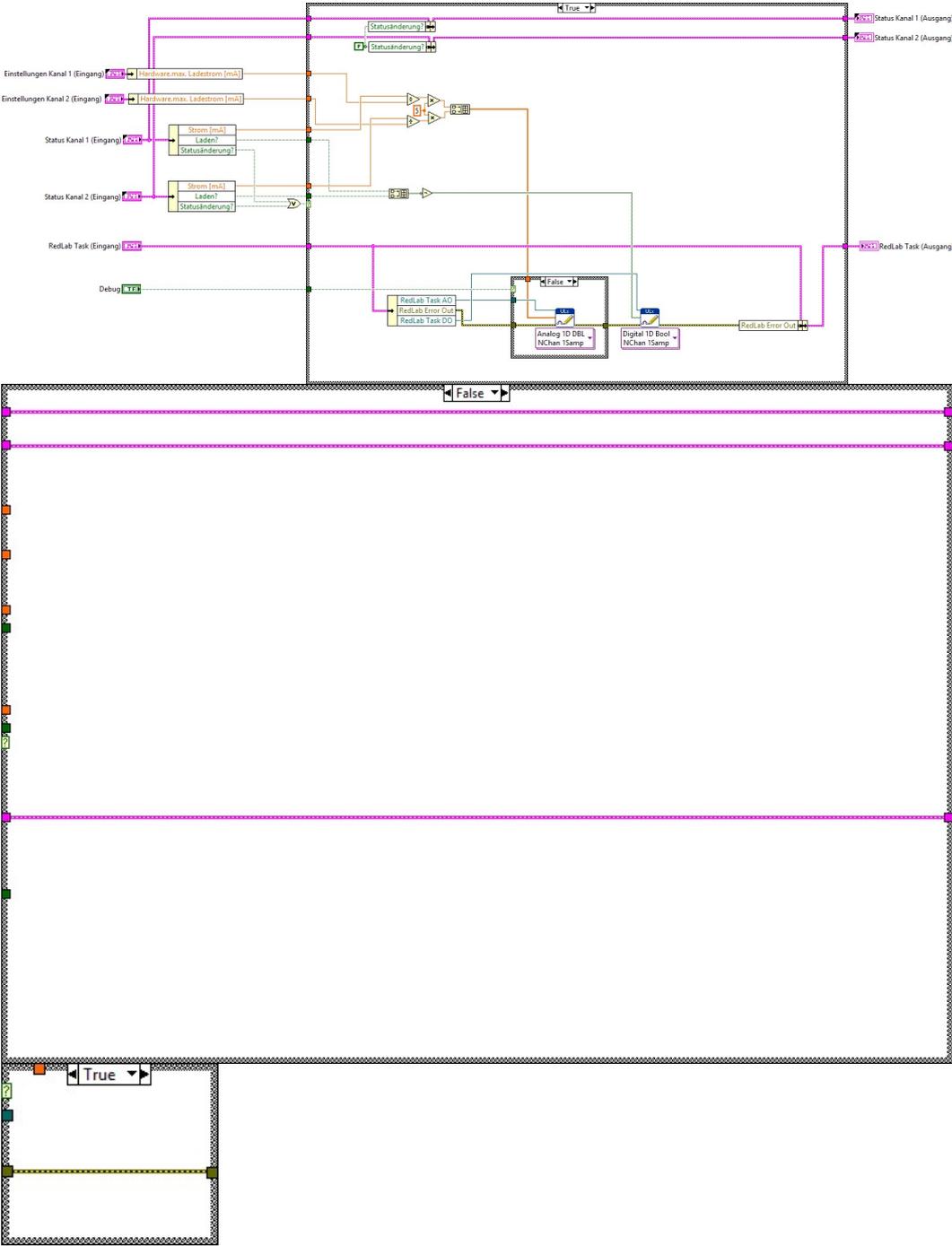


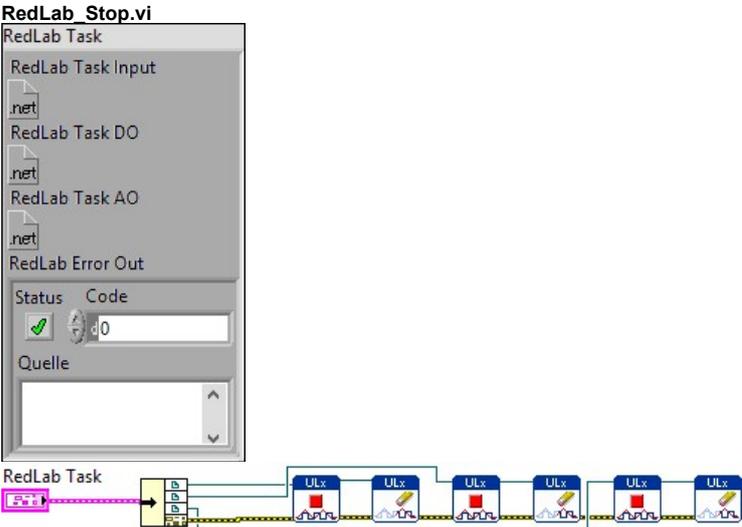


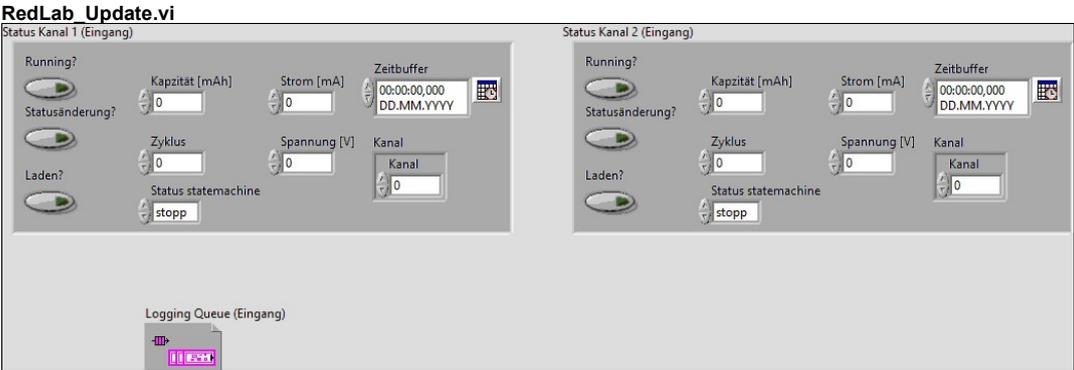
RedLab_Set.vi

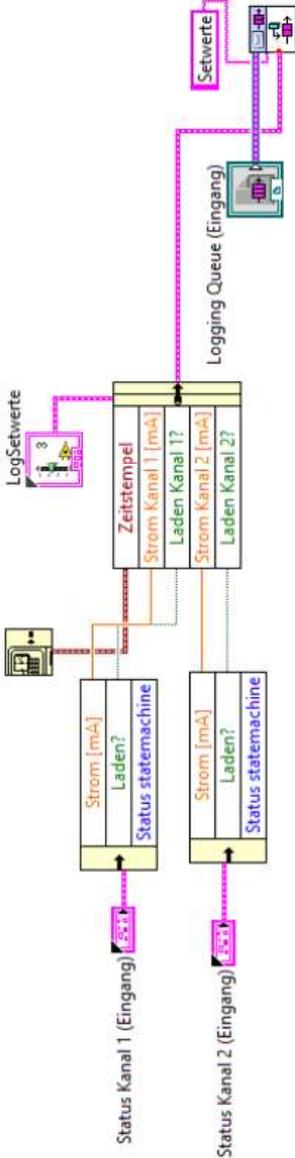
The screenshot displays the front panel of the RedLab_Set.vi LabVIEW program, organized into several functional sections:

- Status Kanal 1 (Eingang) and (Ausgang):** Two panels for Channel 1. The 'Eingang' (Input) panel includes controls for 'Running?' (indicator), 'Kapazität [mAh]' (0), 'Strom [mA]' (0), 'Zeitbuffer' (00:00:00,000), 'Statusänderung?' (0), 'Zyklus' (0), 'Spannung [V]' (0), 'Kanal' (0), 'Laden?' (0), and 'Status statemachine' (stopp). The 'Ausgang' (Output) panel includes 'Running?' (indicator), 'Kapazität [mAh]' (0), 'Strom [mA]' (0), 'Zeitbuffer' (00:00:00,000), 'Statusänderung?' (0), 'Zyklus' (0), 'Spannung [V]' (0), 'Kanal' (0), 'Laden?' (0), and 'Status statemachine' (idle).
- Status Kanal 2 (Eingang) and (Ausgang):** Two panels for Channel 2, mirroring the structure of Channel 1.
- Debug:** A single indicator control.
- RedLab Task (Eingang) and (Ausgang):** Two panels for task management. Each includes 'RedLab Task Input', 'RedLab Task DO', 'RedLab Task AO', 'RedLab Error Out', 'Status' (indicator), 'Code' (0), and 'Quelle' (dropdown).
- Einstellungen Kanal 1 (Eingang) and Kanal 2 (Eingang):** Two configuration panels. Each is split into 'Hardware' and 'Logging' sections.
 - Hardware:** Controls for 'Ladestrom [mA]' (0), 'max. Ladespannung [V]' (0), 'min. Ladestrom 0..1' (0), 'Reduzieren Ladestroms [m]' (0,1), 'Entladestrom [mA]' (0), 'min. Entladespannung [V]' (0), and 'Anzahl Lade/Entladezyklen' (0), 'max. Ladestrom [mA]' (0).
 - Logging:** Controls for 'Speicherpfad' (file path), 'Probenbezeichnung' (sample name), and a 'Header' text area.





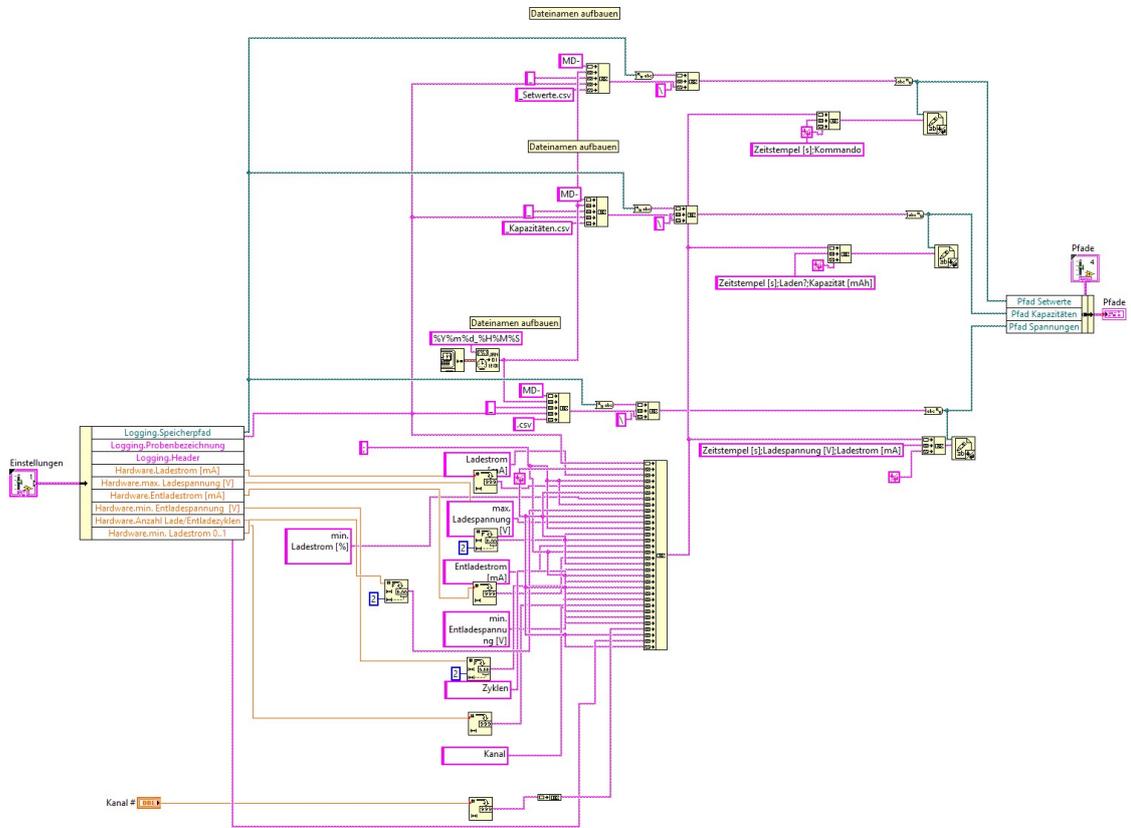




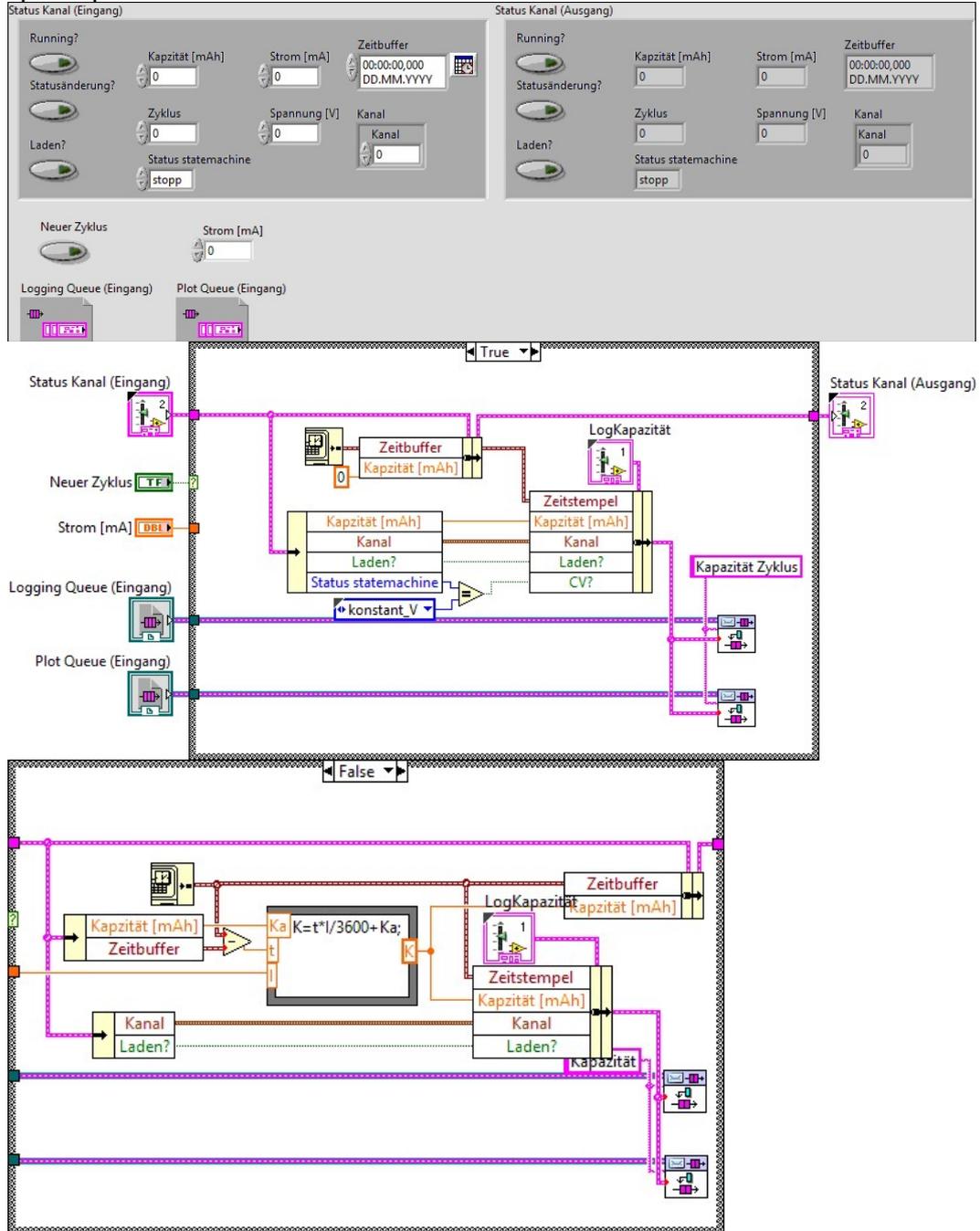
Savemaster3000.vi
Einstellungen

Hardware		Logging	
Ladestrom [mA]	max. Ladespannung [V]	Speicherpfad	Pfade Pfad Kapazitäten Pfad Spannungen Pfad Setwerte
min. Ladestrom 0..1	Reduzieren Ladestroms [m	Probenbezeichnung	
Entladestrom [mA]	min. Entladespannung [Header	
Anzahl Lade/Entladezyklen	max. Ladestrom [mA]		

Kanal #



UpdateKapazität.vi



C Optische Detektion von Wasserstoff mit einem lithiierten Wolframoxidtransducer: Interkalation von Lithium zur Senkung der Detektionsschwelle

C.1 Einleitung

Wasserstoff ist eines der wichtigsten reduzierenden Gase in chemischen Prozessen und findet zudem als Energieträger als Alternative zu fossilen Brennstoffen Anwendung. Die großflächige Einführung wird jedoch durch einige Hürden bisher verhindert. Zum einen ist der Energieaufwand zur Erzeugung und Speicherung von Wasserstoff sehr hoch, wodurch die Effizienz einer auf Wasserstoff basierten Energiekette gering ist. Darüber hinaus bildet Wasserstoff bereits in geringen Konzentrationen explosive Gemische mit Luft und stellt somit ein hohes Risikopotential dar. Dennoch wird der Energiespeicherung mit Wasserstoff in der Forschung große Aufmerksamkeit gewidmet, um diese Hürden zu überwinden. Als Motivation dient die Unabhängigkeit von fossilen Brennstoffen, falls Wasserstoff als Zwischenspeicher für Energie aus erneuerbaren Quellen eingesetzt werden kann. Mit der Verwendung in chemischer, medizinischer und Halbleiterindustrie, sowie in Speicherkraftwerken wird der Detektion von Wasserstoff große Aufmerksamkeit geschenkt. Die Überwachung der zahlreichen Prozesse ist von enormer Wichtigkeit, da sie ein sicherheitsrelevanter Aspekt ist. Das in dieser Arbeit untersuchte System, welches auf einer Wolframoxid-Inversopalstruktur basiert, deren optischen Eigenschaften durch Reaktion mit einem Analytgas beeinflusst werden können, berücksichtigt diese Sicherheitsaspekte und ermöglicht eine elektrisch entkoppelte Fernauslese des Sensorsystems bei geringen Temperaturen von 200 °C und stellt somit eine Alternative zu weit verbreiteten resistiven Metalloxid-Halbleiter Sensorsystemen dar, welche eine elektrische Kontaktierung und oft höhere Betriebstemperaturen erfordern.

Ziel dieser Arbeit ist die Synthese einer Lithiumbronze eines Wolframoxid-Inversopalfilms, der bereits als Transducer in der optischen Wasserstoffdetektion verwendet werden konnte.^[139,140]

In diesen Arbeiten konnte gezeigt werden, dass sich derartige Wolframoxid-Inversopalstrukturen generell zur Detektion von Wasserstoff eignen. Inversopal-Strukturen leiten sich von Opalstrukturen ab. Letztgenannte bestehen aus periodisch angeordneten, sphärischen Partikeln einheitlicher Größe. Liegt die Größe dieser Partikel in der Größenordnung von sichtbarem Licht, also etwa 400 bis 700 nm, so können sie mit diesem interagieren und erscheinen farbig.

Dieselbe Eigenschaft lässt sich dadurch erreichen, indem man einen Feststoff mit periodisch angeordneten Poren derselben Größenordnung herstellt.

Anschließend soll untersucht werden, ob durch die Interkalation von Lithium das Detektionslimit dieses Sensorsystems, welches in den genannten Arbeiten bei 3000 ppm lag, gesenkt werden kann. Der Wasserstoff-Detektionsmechanismus beruht auf der Interkalation von Wasserstoff in das Wolframoxid-Kristallgitter, welches bei dieser Reaktion reduziert wird. Bei dieser Reaktion ändert sich der Brechungsindex des Materials, wodurch die Interaktion mit Licht beeinflusst wird. Dies kann durch einen sich ändernden Farbeindruck des Materials beobachtet werden. Bei Kontakt mit dem Analytgas ändert sich folglich das Reflexionsspektrum des Materials. Die Veränderung der Schwerpunktlage eines solchen Spektrums wird als Sensorsignal genutzt.

Detektiert werden freie Ladungsträger, da diese in der Lage sind mit elektromagnetischer Strahlung in Wechselwirkung zu treten. Ein unteres Detektionslimit tritt unabhängig seiner Ursache durch eine nicht ausreichende Menge freier Ladungsträger auf. Analog zu Wasserstoff können Alkalimetalle in das Kristallgitter interkalieren und das Wolframoxid dabei reduzieren. Im Gegensatz zu Wasserstoff deinterkalieren Alkalimetalle nicht aus ihren Wolframbronzen und können so genutzt werden, um dauerhaft Ladungsträger in das System einzuführen. Es wird untersucht, ob in einem auf diese Weise vorbehandelten System weniger durch Wasserstoff eingebrachte Ladungsträger benötigt werden, um die Detektionsschwelle zu überschreiten.

C.2 Theoretische Grundlagen

C.3 Wolfram-VI-Oxid (WO_3) und Lithiumwolframbronze (Li_xWO_3)

Wolfram-VI-Oxid kristallisiert in der Perowskit-Struktur. Das Wolframatom wird dabei von sechs Sauerstoffatomen oktaedrisch koordiniert. Diese Oktaeder sind über gemeinsame Sauerstoffatome an den Oktaederecken verknüpft.^[141]

Kleinen Atomen ist es möglich in dieses Kristallsystem zu interkalieren. Sie besetzen dabei die Oktaederlücken. Die Kristallstruktur wird durch die stöchiometrische Zusammensetzung und die Atomsorte des Fremdatoms beeinflusst und kann abhängig von diesen Parametern kubisch oder monoklin verzerrt sein. Bei der Interkalation wird das Fremdatom oxidiert. Das dabei übertragene Elektron kann in das Leitungsband des Halbleitermaterials eingebracht werden, wodurch die entstehende Bronze metallisch leitend wird. Dieser Effekt wurde von Crandall et al. für die Interkalation von Wasserstoff bereits 1977 beschrieben.^[142]

Darüber hinaus kann dieses freie Elektron mit einfallenden elektromagnetischen Wellen wechselwirken, wodurch diese Materialien eine hohe Farbvielfalt aufweisen.^[141]

C.3.1 Photonische Kristalle - Optische Halbleiter

Als photonische Kristalle bezeichnet man Strukturen mit periodisch alternierendem Brechungsindex. Diese Strukturen lassen sich in ihrer Dimensionalität unterscheiden. Dies ist in Abbildung 105 dargestellt. Im einfachsten Falle, den eindimensionalen photonischen Kristallen, bestehen sie aus Schichten, die gleichmäßig übereinander liegen. Diese Schichten werden jeweils von einer Phase mit einem anderen Brechungsindex getrennt.^[143]

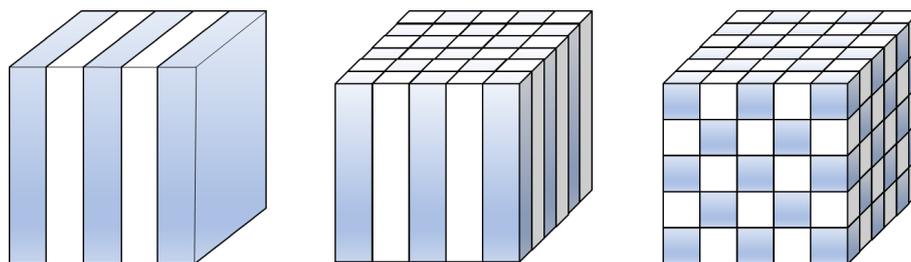


Abbildung 105: Photonische Kristalle verschiedener Dimensionalität; (links) 1D, (Mitte) 2D, (rechts) 3D

Die Wegstrecke s , die ein Photon innerhalb einer der periodisch auftretenden Schichten zurücklegt, ist winkelabhängig. Dies ist in Abbildung 106 dargestellt.

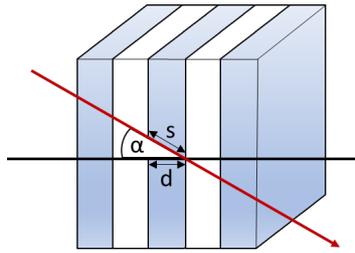


Abbildung 106: Abhängigkeit der zurückgelegten Wegstrecke in einer Schicht vom Einfallswinkel des Lichtstrahls

Diese Wegstrecke s kann mit Kenntnis der Schichtdicke d und ihrem Einfallswinkel berechnet werden:

$$s = \frac{d}{\cos \alpha} \quad (9)$$

Durch die periodische Struktur tritt eine Wechselwirkung mit einfallenden elektromagnetischen Wellen auf. Dies ist in Abbildung 107 dargestellt. Beim Auftreffen eines Wellenzuges tritt an jeder Schichtgrenze eine unvollständige Reflexion auf. Ein Teil der einfallenden Welle wird reflektiert, der übrige Teil transmittiert. Dieser trifft im weiteren Verlauf auf eine weitere Streuebene und wird dort ebenfalls teilweise reflektiert.

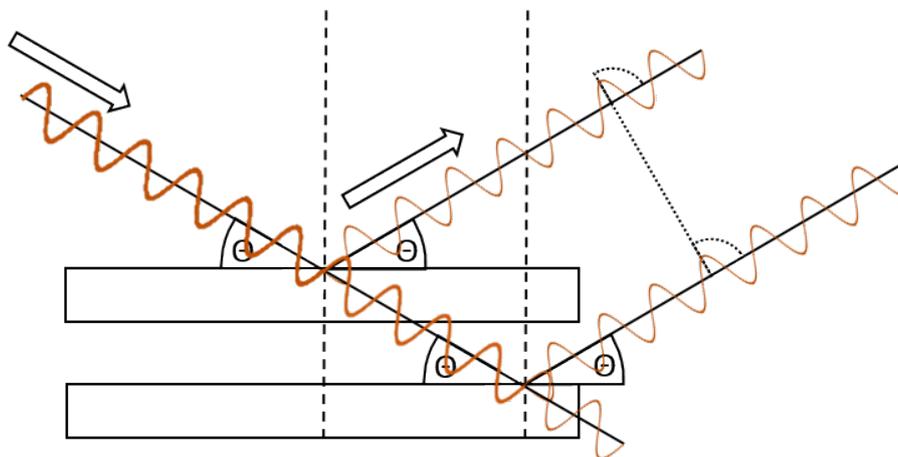


Abbildung 107: Reflexion einer Welle an zwei Schichten; konstruktive Interferenz der beiden reflektierten Wellen bei Bragg-Bedingungen

Diese Reflexion an den verschiedenen Streuebene ist für den Farbeindruck des photonischen Kristalls verantwortlich. In Abbildung 107 werden die Wellenzüge so reflektiert, dass ihre Maxima in Phase sind und die Wellen somit konstruktiv miteinander interferieren. Diese konstruktive Interferenz kommt nur zustande, wenn die Bragg-Bedingung erfüllt ist. Die Wellenzüge, deren Wellenlänge die Bragg-Bedingung erfüllen werden somit reflektiert. Alle anderen Wellenlängen werden transmittiert. Da die Wegstrecke, die ein einfallender Wellenzug zwischen zwei Streuebene zurücklegt winkelabhängig ist, entsteht

bei unterschiedlichen Beobachtungswinkeln auch ein anderer Farbeindruck.

Abbildung 108 zeigt die Möglichkeit der Propagation einer Welle durch den photonischen Kristall. Links dargestellt ist ein Wellenzug, der unter dem Einfallswinkel die Bragg-Bedingung erfüllt. Hier interferieren die reflektierten Wellenzüge konstruktiv, wodurch eine Propagation durch den photonischen Kristall nicht möglich ist. Rechts dargestellt hingegen ist ein Wellenzug, der unter dem Einfallswinkel die Bragg-Bedingung nicht erfüllt. Durch die unterschiedliche Phase der an den Streuebenen reflektierten Wellenzüge löschen sich die reflektierten Wellenzüge paarweise durch destruktive Interferenz aus.^[144]

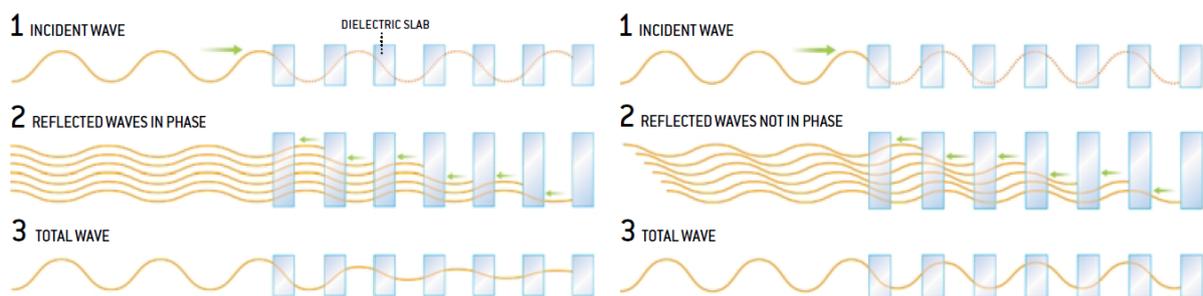


Abbildung 108: Interaktion von Wellen und 1D photonischen Kristallen^[144]

Das Drude-Modell kann zur Beschreibung der Abhängigkeit des Brechungsindex eines Materials mit seiner Permittivität herangezogen werden.^[139]

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{i\omega\gamma + \omega^2} \quad (10)$$

mit

ϵ = Permittivität

ω = Frequenz des Lichts

ω_p = Plasmafrequenz

Wobei die Plasmafrequenz nach folgender Gleichung mit der Elektronendichte zusammenhängt:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m_e}} \quad (11)$$

mit

ϵ_0 = elektrische Feldkonstante

e = Elementarladung eines Elektrons

m_e = Elektronenmasse

Der Brechungsindex selbst und die Permittivität eines Materials können direkt miteinander korreliert werden:

$$n = \sqrt{\epsilon} \quad (12)$$

mit

n = Brechungsindex

In Abbildung 109 ist dargestellt, welchen Einfluss der Brechungsindex der festen Phase des photonischen Kristalls auf Transmission und Reflexion von Licht hat. Durch die unterschiedlichen Brechungsindices der beiden Phasen, werden unterschiedliche Wellenlängen reflektiert.

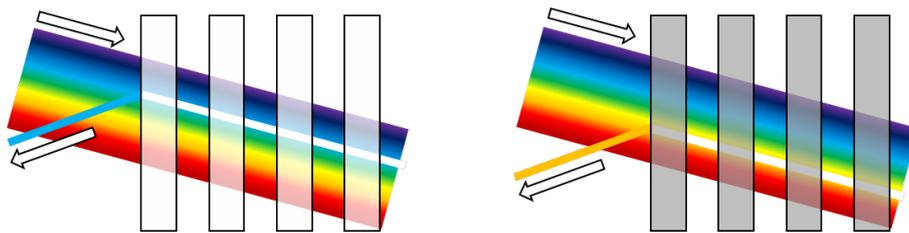


Abbildung 109: Selektive Reflexion des Lichtes einer bestimmten Wellenlänge an 1D photonischen Kristallen mit verschiedenen Brechungsindices

Die Wellenlänge des Reflexionsmaximums eines 3-dimensionalen photonischen Kristalls kann mit dem Snelliusschen Brechungsgesetz und der Bragg-Bedingung wie folgt berechnet werden:^[145]

$$\lambda_{max} = \frac{2}{m} \cdot a \sqrt{n_{eff}^2 - \sin^2(90 - \theta)} \quad (13)$$

mit

λ_{max} : Wellenlänge des Reflexionsmaximums

m : Beugungsordnung

a : Gitterkonstante

n_{eff} : Effektiver Brechungsindex

θ : Einfallswinkel

C.3.2 Gassensoren

Gassensoren können in großen Varietät aus verschiedenen Materialien mit verschiedenen Mechanismen hergestellt werden. Einige wichtige Parameter zur Beurteilung dieser Sensoren sind die Sensitivität, die Selektivität, das Detektionslimit, die Reversibilität und die Antwortzeit.

Weitere technisch relevante Kriterien zum Einsatz eines Sensorsystems sind die Miniaturisierbarkeit, die Kosteneffizienz, die Lebensdauer und die Integrierbarkeit. Anhand dieser technischen Kriterien kann eine Vorauswahl des Sensorsystems gemacht werden, da eine beispielhafte Anwendung die Stabilität des Sensors gegenüber Säuren bei hoher Temperatur erfordern kann.

Die weitest verbreiteten Sensorsysteme sind:^[146]

- Elektrochemische Sensoren
 - Metalloxid-Halbleiter-Sensoren (MOS) (engl. *metalloxide-semiconductors*)
 - Polymerbasierte Feldeffekttransistoren (PFET) (engl. *polymer-based field-effect transistors*)^[147]
 - Kohlenstoff-Nanoröhren-Sensoren (CNT) (engl. *carbon nanotubes*)
- Akustische Gassensoren
 - Quarzkristall-Mikrowaagen-Sensoren (QCM) (engl. *quartz crystal microbalance*)
 - Akustische Oberflächenwellen-Sensoren (SAW) (engl. *surface acoustic wave*)
 - Kapazitive mikrobearbeitete Ultraschallwandler (CMUT) (engl. *capacitive micromachined ultrasonic transducer*)
- Optische Gassensoren
 - Optische Glasfasersensoren
 - Photonische Kristalle (PhC) (engl. *photonic crystals*)

Für die Einsatzzwecke und Vorteile der einzelnen genannten Sensorsysteme wird auf die zitierte Literatur verwiesen. Im Weiteren wird sich auf Wolframoxid-Sensoren zur Detektion von Wasserstoff beschränkt, da dieses Sensorsystem in dieser Arbeit verwendet wird.

Die Detektion von Wasserstoff hat in den letzten Jahren große Aufmerksamkeit erfahren. Als möglicher Energieträger der Zukunft soll Wasserstoff großflächig z.B. als Ersatz zum Verbrennungsmotor eingesetzt werden können. Dabei ist eine möglichst geringe Detektionsgrenze wichtig, um auch kleinste Leckagen feststellen zu können. Im weiteren ist die Reinheit von Wasserstoff in industriellen Prozesse zu überwachen, die Wasserstoff als Reingas einsetzen.^[148] Häufig finden in Bereichen, in denen geringe Konzentrationen von Wasserstoff zu detektieren sind, MOS-Sensoren Anwendung. Zur Detektion hoher Konzentrationen sind diese jedoch ungeeignet. Zudem benötigen sie eine hohe Betriebstemperatur von ca. 400 °C und elektrische Kontaktierung. Beides stellt sicherheitsrelevante Faktoren dar, da sowohl eine defekte Kontaktierung als auch die hohe Temperatur eine Zündquelle für Wasserstoff darstellen können. Dieser Sensortyp ist in der Lage Konzentrationen im niedrigen ppm-Bereich zu detektieren.^[148]

Mit optisch ausgelesenen Wolframoxid-Inversopalstrukturen konnte in einer vorherigen Arbeit^[140] der Arbeitsgruppe ein unteres Detektionslimit bei einer Temperatur von 200 °C von 3000 ppm erreicht werden. Zudem konnte eine hohe Selektivität basierend auf dem Interkalationsmechanismus gezeigt werden. So zeigt ein Gasangebot aus Methan (1%) und Luftfeuchte im Bereich zwischen 20 und 80% keinen und ein Gasangebot mit Kohlenmonoxid nur einen geringen Einfluss auf die Detektionsgröße.

Weiterhin wird in der selben Arbeit gezeigt, welche Reaktionen in welchem Temperaturfenster ablaufen.

Darüber hinaus konnte in einer weiteren Arbeit^[139] die freie Ladungsträgerabsorption als Ursache für die Veränderung der optischen Eigenschaften identifiziert werden. Dazu wurde die optische Dispersion, die aus experimentellen Daten errechnet wurde mit dem Drude Modell, welches die Interaktion zwischen Licht und Materie beschreibt, verglichen. Die qualitative Übereinstimmung dieser Daten zeigt, dass die freie Ladungsträgerabsorption der Hauptgrund für die Veränderung des Brechungsindex der Wolframoxid-Inversopalstruktur ist. Da die Anzahl der freien Ladungsträger in Wolframoxidbronzen analog mit Alkalimetallen beeinflusst werden kann, soll durch Untersuchung einer solchen Alkalimetall-Wolframoxidbronze dieser Zusammenhang verifiziert werden.

C.4 Experimenteller Teil

C.4.1 Chemikalien

Verwendung	Stoffname	Erzeuger	Reinheit
PMMA-	Aluminiumoxid	VWR	-
Partikel-	Ethylendimethacrylat	Merck	97,5 %
Synthese	Methacrylsäuremethylester	Merck	> 99 %
	Kaliumperoxodisulfat	abcr	99 %
Wolframoxid-	Ethanol (abs.)	VWR	96,2 %
Synthese	Ammoniummetawolframat	Sigma Aldrich	99,99 %
Platinierung	Dihydrogenhexachloroplatinat-Hexahydrat	abcr	99,9 %
Lithiierung	Butyllithium (2.5 M)	Sigma-Aldrich	-
	Hexan (abs.)	Stockmeier	-
Gasmessungen	Stickstoff	Linde	-
	Wasserstoff (40 % in Stickstoff)	Sewerin	-

C.5 Charakterisierungsmethoden

C.5.1 H₂-Gasmessungen

Zur Untersuchung auf die Sensoreigenschaften der hergestellten Materialien werden die Inversopal-Filme verschiedenen Gasangeboten mit variierender H₂-Konzentration in N₂ ausgesetzt. Diese Gasmessungen werden in einer beheizbaren, gasdichten Messkammer aus Metall (Abbildung 110) durchgeführt, wobei das Analytgas durch einen Ein- und einen Auslass durch die Messkammer strömen kann. Während dieser Abfolge von Gasangeboten werden kontinuierlich Reflexionsspektren der Probe aufgenommen. Die Lage des Schwerpunktlage jedes Reflexionsspektrums wird mittels Fit des Fano-Resonanzmodells bestimmt und gegen die Zeit aufgetragen. Parallel wird das Gasangebot gegen die Zeit aufgetragen. So kann jede Veränderung des Reflexionsspektrums einem Gasangebot zugeordnet werden.

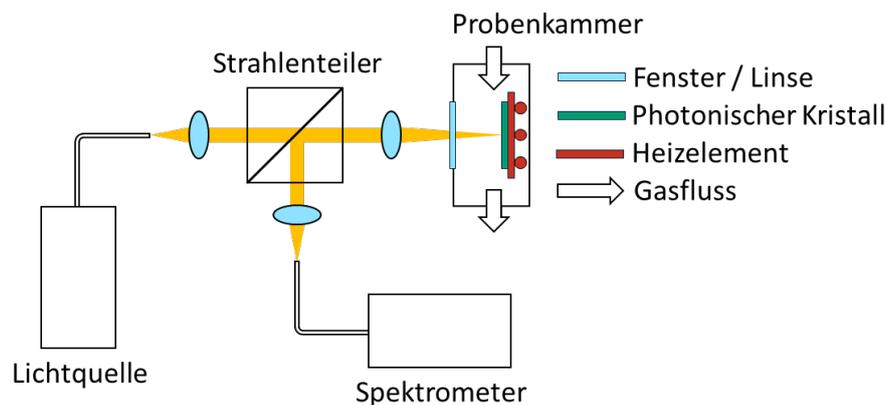


Abbildung 110: Schematische Darstellung des verwendeten Messaufbaus zur Aufzeichnung der Reflexionsspektren der hergestellten Proben in einem definierten Gasstrom

Eine detaillierte Darstellung der verwendeten Messzelle ist in Abbildung 111 dargestellt. Das Fenster besteht aus einfachem Fensterglas, die Dichtungen sind aus Graphit. Eine elektronische Steuerung regelt die Temperatur der gesamten Messzelle auf einen voreingestellten Wert.

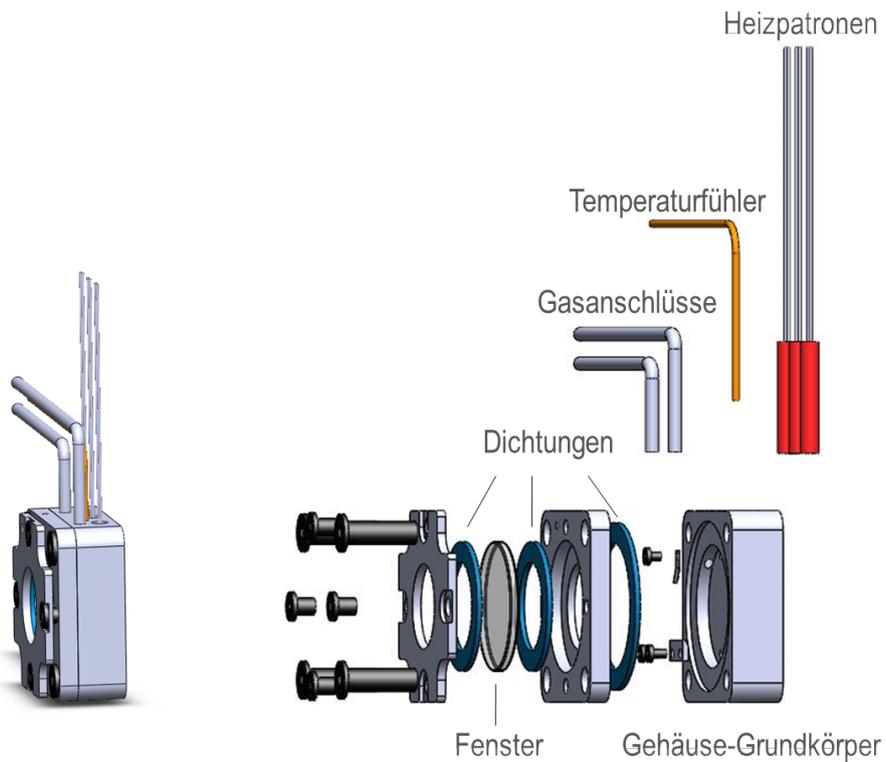


Abbildung 111: Modell und Explosionszeichnung der beheizbaren und gasdichten Messzelle

[149]



Abbildung 112: Messaufbau; links: optischer Aufbau mit Lichtquelle, Lichtleiter, Strahlenteiler, Probenkammer und Spektrometer, rechts: Regelelektronik zur Steuerung der Temperatur, vorne: Display zur grafischen Ausgabe der gemessenen Spektren

Der Verlauf der Wasserstoffkonzentration während des Messprogramms jeder Probe ist in Abbildung 113 dargestellt. Hier wird die Konzentration des Analytgas aus den Volumenströmen der Massenfluss-Kontroller des Analytgas und des Trägergas berechnet und gegen die Zeit dargestellt. Dieses Gasprogramm wurde für alle Proben dieser Messreihe verwendet. Die Konzentrationen wurden zwischen 1000 und 2000 ppm gewählt, da bereits in früheren Studien ein Detektionslimit von ca. 3000 ppm beobachtet werden konnte.^[139]

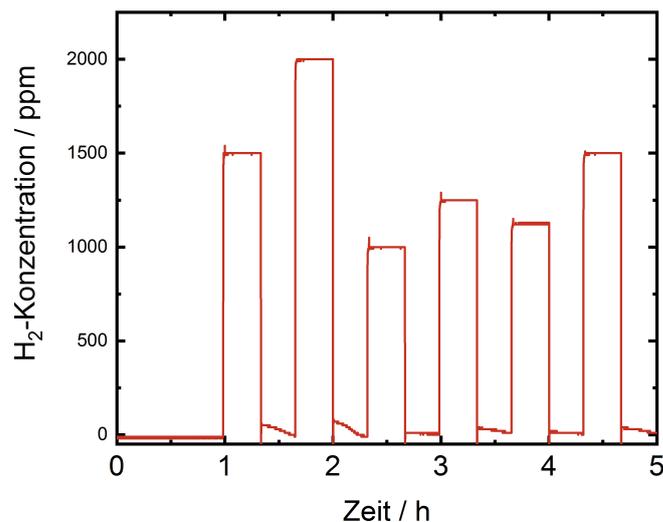


Abbildung 113: H₂-Konzentration der verschiedenen Gasangebote im Messprogramm

C.5.2 Optische Spektroskopie

Der Einfluss der Lithiierung auf die optischen Eigenschaften der hergestellten Inversopale wird anhand von UV-Vis-Reflexionsspektren untersucht. Der Messaufbau (s. Abbildung 110) weist einige Einflussfaktoren auf, die während der Messung die detektierte Intensität beeinflussen können. Neben der Intensität der Lichtquelle, die durch Degradation der Lampe und durch ihre Temperatur beeinflusst werden kann, sind weitere Einflüsse durch den Detektor, die optischen Fasern sowie den Beamsplitter gegeben.

Durch die Messung eines Siliciumwafers mit bekannter Reflektivität und einer nicht reflektierenden Referenz können diese Geräte-parameter normiert werden. Als reflektierende Referenz eignet sich ein Siliciumwafer, da er wie die behandelten Proben gerichtet reflektiert. Als nicht reflektierende Referenz (Absorber) wurde schwarzes Gewebeklebeband verwendet, wodurch die Reflexionsintensität des Messaufbaus bestimmt werden konnte. Die so gemessene Intensität wird von den Intensitäten der nachfolgenden Messungen subtrahiert. Anschließend werden, um Reflektivitätsspektren aus den gemessenen Intensitätsspektren zu erhalten, die gemessenen Intensitäten durch die Reflexionsintensität des Siliciumwafers geteilt und mit dessen Reflektivität multipliziert.^[150]

$$R_{Probe} = \frac{I_{Probe} - I_{Absorber}}{I_{Siliciumwafer} - I_{Absorber}} \cdot R_{Siliciumwafer} \quad (14)$$

mit

R : Reflektivität

I : Intensität

Das Maximum der Reflexionsspektren erlaubt Rückschlüsse auf die Veränderung des Brechungsindex des Wolframoxids durch die Lithiierung und damit auf die Konzentration freier Ladungsträger im Material. Um dieses Maximum in jedem Spektrum zu bestimmen, wird an die gemessenen Daten ein Fano Resonanzmodell angefügt. Dieses berücksichtigt die in den Spektren auftretende Asymmetrie der Reflexionsmaxima, die durch die beiden Streuanteile - zum einen die Streuung an der periodisch geordneten Struktur (Bragg-Streuung), zum anderen die Streuung an den Partikeln (Mie-Streuung) - auftritt.^[150-152]

$$I(\lambda) = A_0 + \frac{I_{max}}{1 + q^2} \cdot \frac{[q + \frac{2(\lambda - \lambda_0)}{\Gamma}]^2}{1 + [\frac{2(\lambda - \lambda_0)}{\Gamma}]^2} \quad (15)$$

mit

A_0 : Offset der Intensität

q : Asymmetriefaktor

λ : Wellenlänge

λ_0 : Wellenlänge der Peakposition

Γ : Peakbreite

C.5.3 Geräte

Die Größe der synthetisierten PMMA-Partikel wurde mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung an einem **Zetasizer Nano-ZS** der Firma **Malvern** bestimmt.

Es kamen sowohl eine Weißlicht-LED als auch eine Leuchtstoff-Lichtquelle des Typs **eco-Vis** (Wellenlängenbereich von 400 - 2500 nm) der Firma **Ocean Insight** zum Einsatz.

Als Beamsplitter wurde ein **CCM1-BS013/M** der Firma **ThorLabs** verwendet.

Die UV-Vis-Reflexionsspektren wurden mit einem **Flame-S-XR1-ES** der Firma **Ocean Insight** aufgenommen.

C.5.4 Synthesen

Abb. 114 zeigt die Syntheseroute zur Herstellung einer WO_3 -Inversopalstruktur. Zunächst werden sphärische PMMA-Partikel auf einem Träger deponiert und anschließend mit einer Präkursorenlösung infiltriert. Während der thermischen Oxidation des Präkursors zu WO_3 werden die PMMA-Partikel verbrannt, sodass nur die WO_3 -Inversopalstruktur erhalten bleibt.

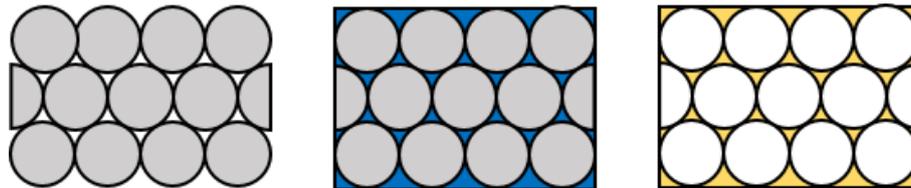


Abbildung 114: (links) Deposition sphärischer PMMA-Partikel als Opalstruktur, (Mitte) Infiltration der Porenstruktur mit einem WO_3 -Präkursor, (rechts) thermische Umsetzung zu WO_3 -Inversopalstruktur und Entfernung der PMMA-Partikel

C.5.4.1 Monodisperse sphärische Polymethylmethacrylat-Partikel

Die sphärischen Polymethylmethacrylat- (PMMA) Partikel werden mittels emulgatorfreier Emulsionspolymerisation hergestellt. Dazu werden in einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler und zwei Septen 400 mL Wasser mit Stickstoff entgast, zum Sieden gebracht und ca. 30 min gerührt. Anschließend werden 21,3 mL Methacrylsäuremethylester (MMA) und 0,57 mL Ethylendimethacrylat über Aluminiumoxid destabilisiert und mit Hilfe einer Spritze in den Dreihalskolben gegeben. Das Gemisch wird weitere 20 min gerührt. Durch Zugabe von 27 mg Kaliumperoxodisulfat wird die Reaktion gestartet und das Reaktionsgefäß durch Entfernen der Kanülen verschlossen. Das Reaktionsgemisch wird für weitere 2 h unter Rückfluss gerührt. Die Apparatur wird anschließend belüftet und zum Abkühlen auf Raumtemperatur ruhen gelassen. Die Entfernung der Nebenprodukte erfolgt durch Filtration.^[153] Durch Variation der Monomerkonzentration kann die Partikelgröße zwischen 298 und 644 nm eingestellt werden.^[139] Die hier hergestellten PMMA-Partikel weisen nach Untersuchung mit dynamischer Lichtstreuung einen Durchmesser von 368 nm und einen PDI von 0,097 auf. Ihr Durchmesser liegt damit in der gleichen Größenordnung wie die Wellenlänge von sichtbarem Licht. So können die daraus abgeschiedenen Opalschichten mit diesem wechselwirken.

C.5.4.2 PMMA-Opalschichten

Zur Herstellung künstlicher Opalschichten werden zunächst Glasträger mit Aceton und Ethanol gereinigt und auf eine Heizplatte auf 60 °C temperiert. Anschließend werden 40 μL der hergestellten PMMA-Dispersion auf die gereinigten Glasträger getropft und an der Raumluft getrocknet.

C.5.4.3 WO₃-Inversopale

Die getrockneten Filme werden mittels *incipient-wetness* Methode mit einem WO₃-Präkursor imprägniert. Dazu werden 100 mg Ammoniummetawolframat in 40 µL Wasser gelöst. Von dieser Lösung werden 20 µL abgenommen und mit 80 µL Ethanol (abs.) aufgefüllt. Tritt eine Phasentrennung auf, werden weitere 5 µL Wasser hinzugegeben, bis die Phasentrennung ausbleibt. 2 µL dieser Lösung werden nun auf jeden der Opalfilme getropft. Nach kurzem Trocknen bei Raumtemperatur werden die Filme in einen Ofen überführt und bei folgendem Temperaturprogramm behandelt, wobei die Umsetzung des Wolframoxid-Präkursors und die Entfernung der PMMA-Partikel erfolgt.

Temperatur [°C]	Heizrate [°C min ⁻¹]	Dauer [h]
60	5	3
400	0,5	5

C.5.4.4 Platinierung der WO₃-Filme

Zur Katalyse der Wasserstoffspaltung wird Platin in die WO₃-Inversopalschichten eingebracht. Dies geschieht mittels wet-impregnation Methode. Als Präkursor dienen 50 mg Dihydrogenhexachloroplatinat-Hexahydrat gelöst in 100 µL Wasser. Jeder WO₃-Inversopal wird mit 2 µL dieser Lösung imprägniert. Anschließend erfolgt die thermische Umsetzung des Präkursors bei folgendem Temperaturprogramm:

Temperatur [°C]	Heizrate [°C min ⁻¹]	Dauer [h]
300	0,5	2

C.5.4.5 Lithiierung der platinieren WO₃-Filme mit Butyllithium

Die Interkalation von Lithium in die WO₃-Strukturen wird unter Schutzgasatmosphäre (N₂) an der Schlenk-Linie durchgeführt. Dazu werden die Filme auf ihren Glasträgern in einen Schlenk-Kolben eingeführt. Die Apparatur wird mehrfach evakuiert und mit Stickstoff geflutet. Anschließend werden ca. 8 mL Butyllithium (BuLi) (2,5 M in Hexan) hinzugegeben, sodass die WO₃-Filme vollständig mit der Reaktionslösung bedeckt sind. Nach gewünschter Reaktionszeit wird die Reaktionslösung durch eine Fritte in einen zweiten Schlenk-Kolben überführt und die WO₃-Filme anschließend fünf mal mit je 8 mL Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Zur Untersuchung des Einflusses der Konzentration der BuLi-Lösung wird ein Teil der

Lösung durch reines Hexan ersetzt, wobei das Gesamtvolumen der Reaktionslösung konstant bleibt. Das Hexan wird in diesem Fall vor der BuLi-Lösung in den Schlenk-Kolben gegeben.

C.6 Ergebnisse und Diskussion

C.6.1 Charakterisierung der hergestellten Proben

C.6.1.1 Weitwinkel-Röntgendiffraktometrie

Eine lithiierte Probe wurde mittels Weitwinkel-Röntgendiffraktometrie untersucht. Hierbei kann die kristalline Struktur analysiert werden. Abbildung 115 zeigt die Röntgendiffraktogramme einer Wolframoxid-Probe vor und nach der Lithiierung mit Butyllithium.

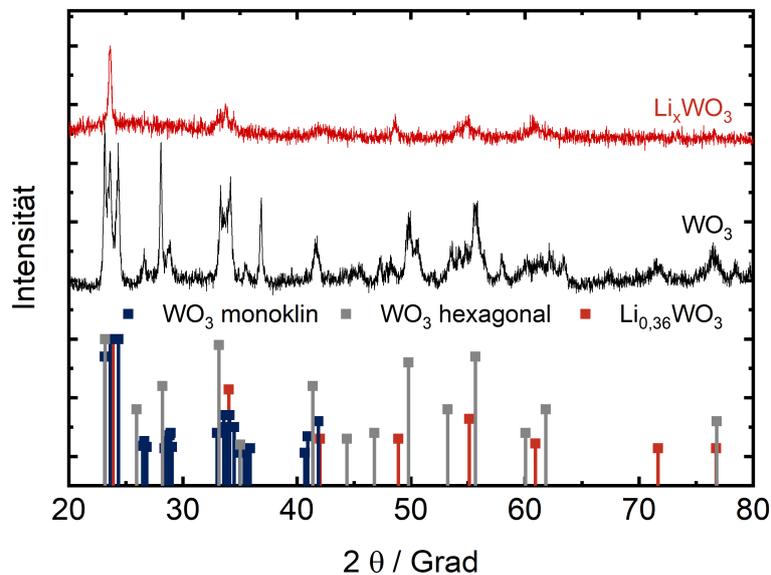


Abbildung 115: Weitwinkel-Röntgendiffraktogramme einer Wolframoxid-Referenz und des lithiierten Wolframoxids

In dieser Probe sind sowohl Reflexe einer monoklinen als auch einer hexagonalen Wolframoxid-Phase zu erkennen. Eine eindeutige Zuordnung kann somit nicht erfolgen.

Nach Lithiierung weist das Diffraktogramm deutlich weniger Reflexe auf. Ein Abgleich mit der Literatur (PCPDF #76-1497)^[154] zeigt, dass es sich hierbei um Li_{0,36}WO₃ und nicht um ein gemischtes Oxid aus Li₂O und WO₃ handelt.

Zur Untersuchung der Stabilität gegenüber (Luft-)Sauerstoff wurde die Probe für 72 h im Labor gelagert und erneut mittels Weitwinkel-Röntgendiffraktometrie auf ihre Kristallinität untersucht. Wie Abbildung 116 zu entnehmen ist, weist das Diffraktogramm der für 72 h gelagerten Probe deutlich weniger Reflexe auf als vorher. Dies lässt darauf schließen, dass die Kristallinität abnimmt. Dies kann durch Oxidation des Lithiums durch den Luftsauerstoff hervorgerufen werden, wodurch die Kristallstruktur des Wolframoxids gebrochen wird.

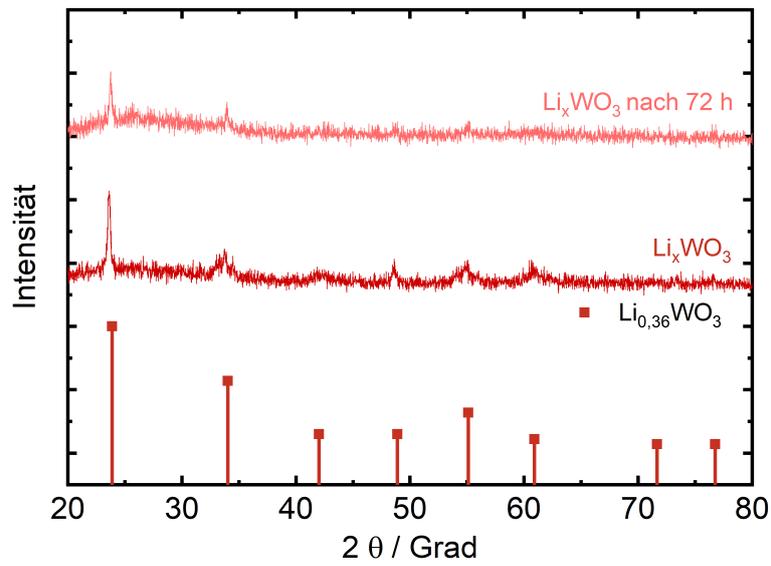


Abbildung 116: Weitwinkel-Röntgendiffraktogramme einer lithiierten Wolframoxid-Probe direkt nach der Synthese und nach der Lagerung für 72 Stunden an Laborluft

C.6.1.2 UV-Vis-Spektroskopie

Mit Hilfe eines UV-Vis-Spektroskops werden die Reflexionsspektren der Inversopalfilme aufgenommen. Abbildung 117 zeigt diese Reflexionsspektren des nicht-lithiierten Wolframoxid-Inversopalfilms sowie die Reflexionsspektren nach der Lithiierung mit verschiedenen konzentrierten Butyllithiumlösungen und verschiedenen Reaktionszeiten. In allen ist ein deutlich ausgeprägtes Maximum zu erkennen, welches durch die Lithiierung zu kleineren Wellenlängen verschoben werden konnte. Dabei weisen die beiden Proben, die für 48 h und 24 h mit einer höher konzentrierten Butyllithium-Lösung (2,5 M) behandelt wurden (blau und rot) größere Verschiebungen auf, als eine Probe, die mit einer niedriger konzentrierten Lösung (0,5 M) für 10 min behandelt wurde (grün). Der Einfluss der Behandlungsdauer ist ebenfalls deutlich zu erkennen, so verschiebt eine Behandlung für 48 h das Maximum zu einer Wellenlänge von 472 nm, während die Behandlung für 24 h eine Verschiebung des Maximums auf 489 nm zur Folge hat.

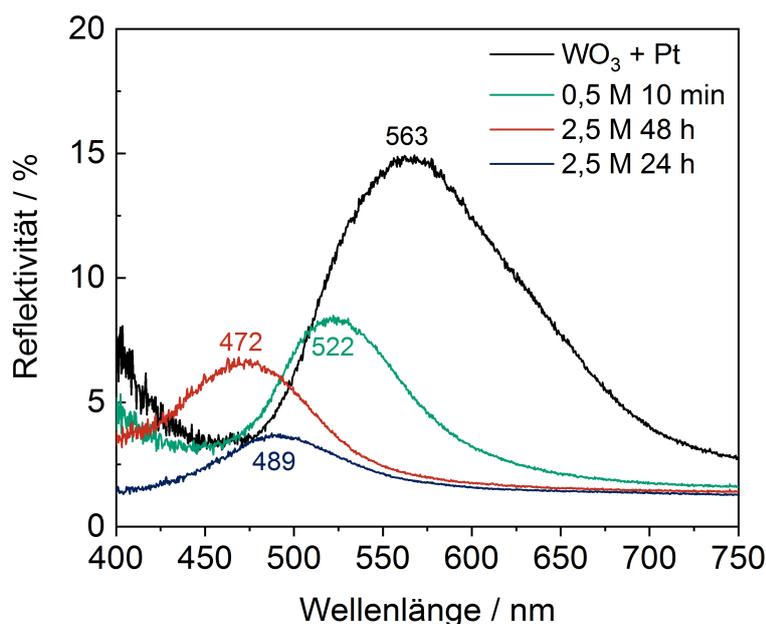


Abbildung 117: UV-Vis-Reflexionsspektren eines Wolframoxid-Inversopalfilms und lithierter Wolframoxid-Inversopalme

Um sicherzustellen, dass diese Messung nicht von der Messposition abhängt, wurden in einer Messreihe die Reflexionsspektren des selben Films an verschiedenen Positionen durchgeführt. Diese sind in Abbildung 118 dargestellt. Alle Graphen weisen unterschiedliche Reflexionsintensitäten auf, jedoch liegen die Maxima der Absorptionsspektren in guter Näherung bei einem konstanten Wert. Die unterschiedlichen Intensitäten können auf rissige Bereiche im Opalfilm zurückgeführt werden.

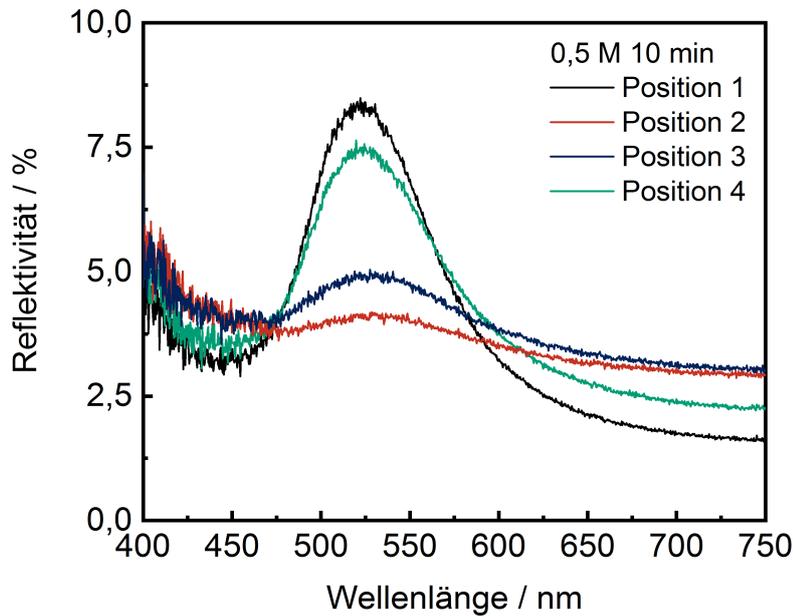


Abbildung 118: UV-Vis-Spektren eines lithiierten Wolframoxid-Inversopalfilms bei 300 °C an verschiedenen Positionen

Bei feinerer Abstufung der Butyllithiumkonzentration und der Reaktionszeit konnte kein eindeutiger Trend mehr festgestellt werden. In Abb. 119 ist dies dargestellt. Die höchste Verschiebung des Peakmaximums zeigen hier die Proben nach einer Behandlung von 10 min. Hier zeigt die Butyllithiumkonzentration keinen Einfluss, da die Änderung von $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ zu $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ zu keiner Veränderung des Reflexionsspektrums führt. Auch bei der Reaktionszeit konnte mit einer Behandlung mit $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ kein eindeutiger Trend festgestellt werden.

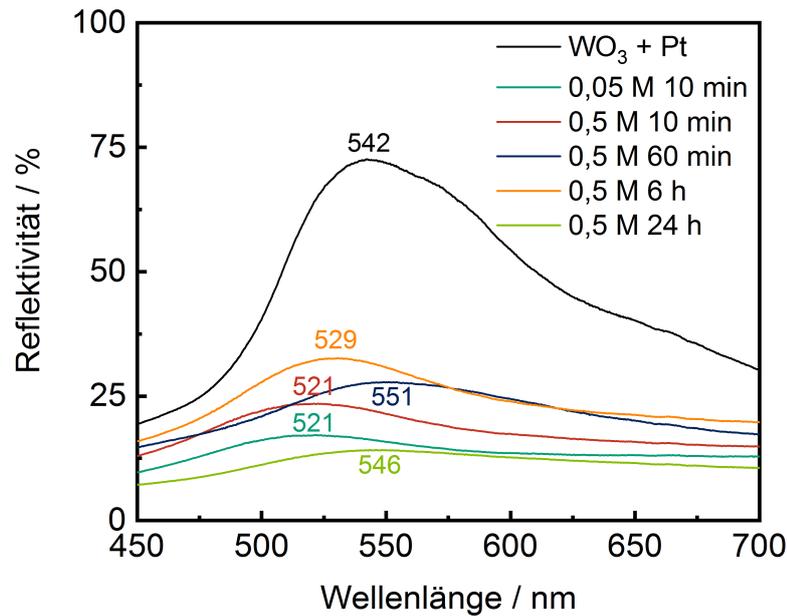


Abbildung 119: UV-Vis-Reflexionsspektren eines Wolframoxid-Inversopalfilms und lithierter Wolframoxid-Inversopalfilme; Mittlere Wellenlänge des Absorptionsmaximums von je 5 Positionen eines Films

Abbildung 120 zeigt die Verschiebung der Peaklage der Reflexionsspektren der Lithium-Wolframbronzen gegen die Behandlungsdauer mit Butyllithium. Wie bereits ausgeführt ist für die Reihe mit einer Butyllithiumkonzentration von $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ kein eindeutiger Trend festzustellen. Bei höherer Konzentration von $2,5 \text{ mol L}^{-1}$ nimmt die Verschiebung mit steigender Behandlungsdauer ab, verläuft aber nicht linear.

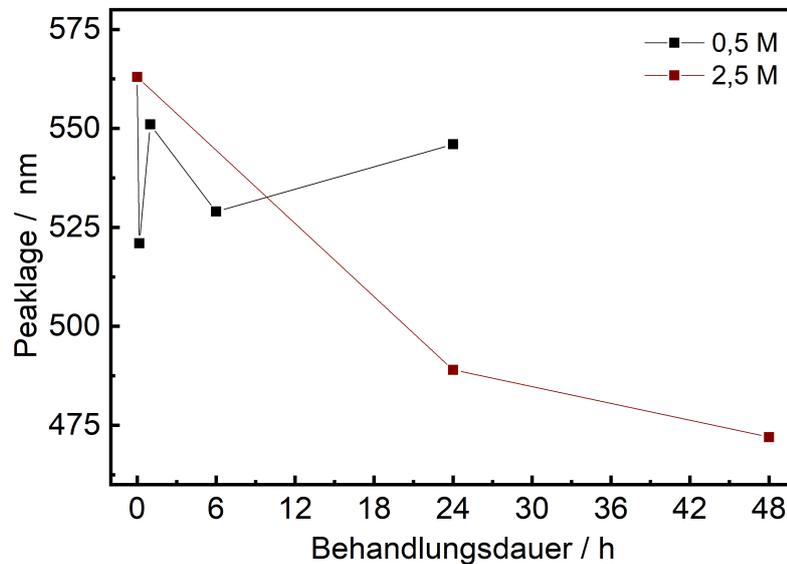


Abbildung 120: Lithiierung-Behandlungsdauer-Zeit

C.6.2 Optische H₂-Gasmessungen

Zur Bestimmung der unteren Detektionsgrenze der hergestellten Transducer wurden diese bei 200 °C im Wasserstoffstrom begast. Dabei wurden Reflexionsspektren dieser Filme aufgenommen. Die Schwerpunktlage jedes Spektrums wird mit Hilfe des Fano-Resonanzmodells bestimmt und aufgetragen. Abbildung 121 zeigt die Lage der Maxima von vier verschiedenen Proben im Verlauf einer Messung mit fünf verschiedenen Gaskonzentrationen zwischen 1000 und 2000 ppm Wasserstoff. Der Verlauf des erstgezeigten Graphen eines platiniierten Wolframoxid-Inversopalfilms zeigt lediglich eine Signalantwort bei einer Wasserstoffkonzentration bei 2000 ppm. Bei kleineren Wasserstoffkonzentrationen kann keine Signalantwort erkannt werden. Die darunter stehenden mit Butyllithium behandelten Wolframoxid-Inversopalfilme zeigen unterschiedlich starke Antwortsignale sowohl bei einem Gasangebot von 2000 ppm als auch bei einer niedrigeren Konzentration von 1500 ppm. Die Verschiebung des Absorptionsmaximums ist bei der nicht-lithiierten Probe am größten und beträgt ca. 19 nm und nimmt mit steigender Konzentration der verwendeten Butyllithium-Lösung und der Behandlungsdauer mit dieser ab. Eine kleine Verschiebung des Reflexionsmaximums ist jedoch auch bei noch geringeren Konzentration bei ca. 1250 ppm in der letzten Probe mit der längsten Behandlungsdauer und höchsten Konzentration des Butyllithium zu erkennen.

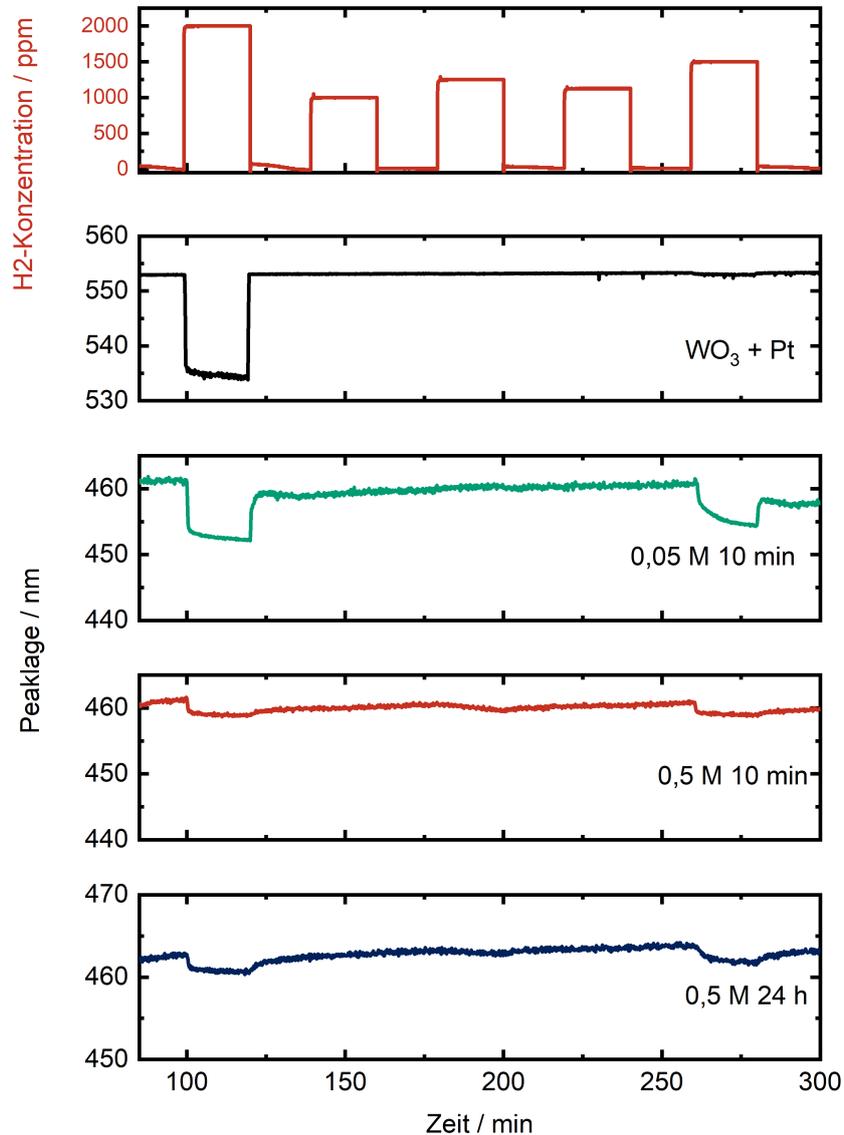


Abbildung 121: Gasangebot verschiedener Konzentrationen und Lage des Reflexionsmaximums eines Wolframoxidfilms sowie unterschiedlich lithierter Wolframoxidfilme

Dies ist in Abbildung 122 noch deutlicher zu erkennen. Hier ist die Verschiebung des Absorptionsmaximums gegen die Wasserstoff-Konzentration aufgetragen. Wie bereits aus dem vorherigen Graphen erkennbar, tritt bei dem nicht-lithierten Wolframoxidfilm erst bei einer Wasserstoffkonzentration von 2000 ppm eine Verschiebung auf. Diese ist groß. Die beiden mit 0,5 molarer Butyllithium-Lösung behandelten Filme zeigen bereits bei deutlich kleineren Wasserstoff-Konzentrationen Verschiebungen zu kleineren Wellenlängen. Da diese jedoch sehr gering sind, sind diese in Abbildung 121 kaum zu erkennen. Durch senken der Butyllithium-Konzentration kann eine Probe erhalten werden, deren

Antwortsignal deutlich größer und damit besser zu erkennen ist. Diese zeigt aber wieder erst bei höheren Wasserstoffkonzentrationen ein Antwortsignal.

Die Versuchsreihe zeigt, dass durch die Verwendung verschieden konzentrierter Butyllithium-Lösungen die Detektionsschwelle für Wasserstoff verringert werden kann, jedoch führt sie gleichzeitig auch zur Abnahme der Verschiebung des Signals.

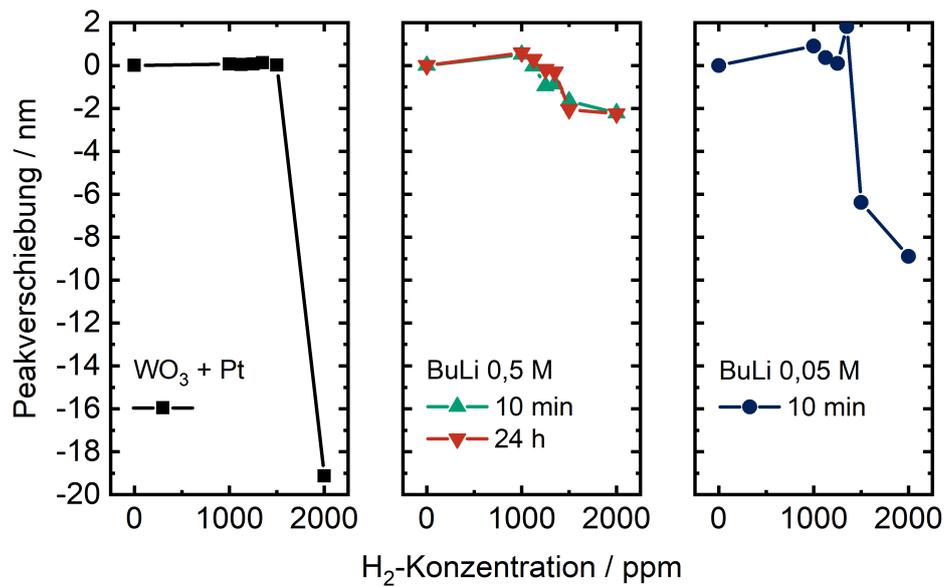


Abbildung 122: Kennlinien der unterschiedlich lithiierten Wolframoxid-Inversopalfilme

Dies kann mit Hilfe von Abbildung 123 gedeutet werden. Hier sind die Reflexionsmaxima der hergestellten Proben während eines Gasangebots mit einer Wasserstoffkonzentration von 2000 ppm dargestellt. Die Lage des Maximums liegt für die nicht-lithiierte Wolframoxid-Probe bei ca. 534 nm, während die Maxima der drei lithiierten Proben zwischen 448 und 460 nm liegen. Auffällig ist, dass die Probe mit der kürzesten Behandlungsdauer und niedrigsten Butyllithium-Konzentration am weitesten zu kleinen Wellenlängen verschoben ist, während die Verschiebung des Maximums mit sowohl mit der Butyllithium-Konzentration als auch der Behandlungsdauer abnimmt.

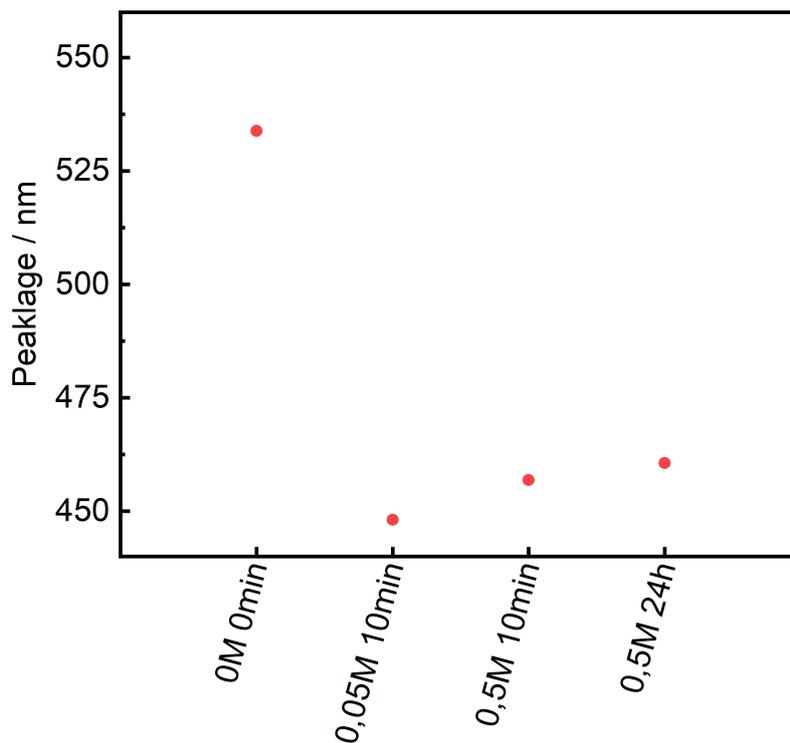


Abbildung 123: Maximale Verschiebung des Reflexionsmaximums bei 2000 ppm Wasserstoff-Konzentration der unterschiedlich lithiierten Wolframoxid-Inversopale

Dies deutet darauf hin, dass durch Lithiierung und ein darauf folgendes Angebot von Wasserstoff eine maximale Verschiebung der Peaklage, die für alle Proben nahezu konstant ist, erreicht werden kann.

Da die lithiierten Proben bereits ohne Gasangebot von Wasserstoff ein zu kleineren Wellenlängen verschobenes Reflexionsspektrum aufweisen, folgt, dass die maximale Verschiebung und damit die Signalhöhe geringer ausfallen muss. Eine bildliche Darstellung ist in Abbildung 124 gezeigt.

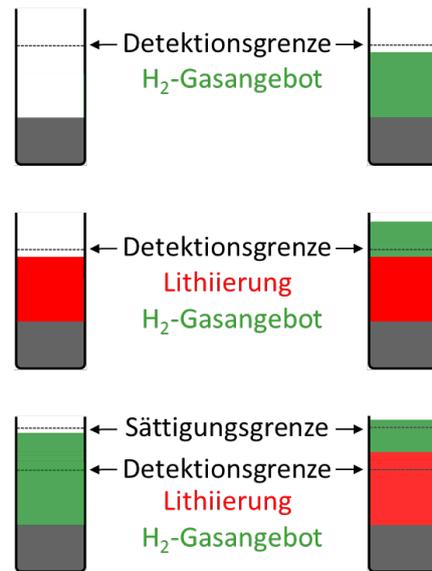


Abbildung 124: Detektionsschwelle und Sättigung

Hier sind die Ladungsträger vereinfacht dargestellt. Dem Wolframoxid intrinsische Ladungsträger sind grau dargestellt, für alle Proben gleich und tragen keinen Beitrag zum Detektionsmechanismus bei.

Im ersten Schaubild ist rechts dargestellt, wie ein Wasserstoff-Gasangebot Ladungsträger in das System einbringt, die jedoch nicht detektiert werden können. Eine mögliche Erklärung folgt später an Hand des Bändermodells für elektrische Halbleiter.

Im zweiten Schaubild wird der gewünschte Effekt durch die Lithiierung der Wolframoxid-Schichten dargestellt. Hier werden durch die Lithiierung (links) Ladungsträger in das System eingebracht, welche dazu führen, dass die im zweiten Schritt (rechts) durch Angebot von Wasserstoff eingeführten Ladungsträger detektiert werden können.

Im dritten Schaubild ist der tatsächlich vorliegende Zustand der eben diskutierten Proben dargestellt. Während die nicht-lithiierte Probe (links) bei hoher Wasserstoffkonzentration die Detektionsschwelle zwar überschreitet, erreicht sie die Sättigungsgrenze nicht, wodurch eine weite Verschiebung und damit ein hohes Signal detektiert wird. Im rechten Fall ist dargestellt, dass durch Lithiierung die Detektionsschwelle bereits überschritten wurde und durch weiteres Gasangebot die Sättigungsgrenze überschritten wird, woraus ein geringeres detektierbares Signal folgt.

Darüber hinaus lässt sich die zunächst auffällige Reihenfolge der maximalen Verschiebung ebenfalls erklären, wenn man die Ionenradien von Lithium und Wasserstoff betrachtet. Ein Proton weist einen Durchmesser von ca. $8,4-8,7 \cdot 10^{-16} \text{ m}$ ^[155] auf, während das Lithiumkation fünf Größenordnungen größer ist (ca. $7,6 \cdot 10^{-11} \text{ m}$)^[156]. Damit behindert das Lithium die Diffusion des Wasserstoffs durch das Kristallgitter, wodurch nicht alle Interkalationsplätze besetzt werden können. Dies führt zu einer niedrigeren freien Ladungsträgerdichte im Material und erklärt damit auch die geringere maximale Verschiebung des Reflexions-

pektrums.

Dies macht eine weitere Optimierung der Reaktionsparameter während der Lithiierung notwendig. Durch Abstimmung dieser Parameter könnte es möglich sein, die Ladungsträgerdichte bis zur Detektionsgrenze zu erhöhen, ohne diese jedoch zu überschreiten. In diesem Falle würden die durch das anschließende Wasserstoff-Gasangebot eingebrachten Ladungsträger zu einer maximalen Verschiebung des Signals führen, während auch schon geringe Konzentrationen detektiert werden könnten.

Der bereits in Abschnitt C.3 beschriebene Zusammenhang zwischen elektrischer Leitfähigkeit und dem Wasserstoffgehalt der Wolframoxidbronze sowie die thermische Aktivierbarkeit dieses Materials können mit einem Bändermodell gedeutet werden, welches Defektniveaus aufweist. Dies ist in Abbildung 125 schematisch dargestellt:

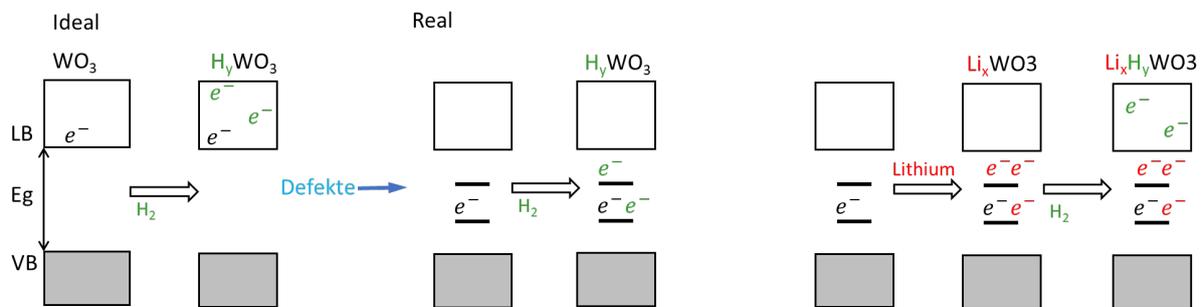


Abbildung 125: Bandstruktur von WO_3 ; links: ideal, ohne Defektniveaus zwischen Valenz- und Leitungsband; Mitte und rechts: real, mit Defektniveaus zwischen Valenz- und Leitungsband

Zu erkennen sind Valenz- und Leitungsband des WO_3 -Halbleitermaterials. Werden in dieses Wasserstoffatome reduktiv interkaliert, werden die Elektronen in das Leitungsband übertragen (links). Die Studie von Crandall et al.^[142] zeigt für geringe Beladungen mit Wasserstoff keinen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit. Dies erlaubt den Schluss, dass nicht alle Elektronen in das Leitungsband gelangen können und damit in niedrigeren Zuständen gebunden sind. Diese werden hier als Defektniveaus dargestellt (rechts) und liegen energetisch zwischen Valenz- und Leitungsband. Erst nach vollständiger Füllung dieser Defektniveaus wird das Leitungsband besetzt. Durch die Interkalation von Lithium können diese Defektniveaus dauerhaft besetzt werden, wodurch ein Angebot von Wasserstoff bereits bei geringerer Konzentration dazu führt, dass Elektronen in das Leitungsband übertragen werden. Dieser Effekt konnte genutzt werden, um die Detektionsschwelle des Transducers zu senken.

C.7 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit konnten Opalstrukturen aus sphärischen PMMA-Partikeln hergestellt werden. Diese konnten dazu genutzt werden, in einem Strukturabformungsprozess Inversopale aus Wolframoxid zu synthetisieren. Durch die Lithiierung der Wolframoxid-Inversopale konnten Lithiumbronzen mit veränderten optischen Eigenschaften hergestellt werden. Das interkalierte Lithium erhöht die Elektronendichte des Wolframoxids wodurch dessen Brechungsindex erhöht wird. Dies wiederum führt zu einem veränderten Reflexionsspektrum, wobei sich das Maximum des Spektrums zu kleineren Wellenlängen verschiebt. Da diese Reaktion irreversibel erfolgt, konnte mit einem anschließenden Wasserstoffangebot eine niedrigere Detektionsschwelle gemessen werden. Durch diese Behandlung ist es gelungen Lithium-Wolframoxid-Transducer herzustellen, die bereits bei geringeren Wasserstoffkonzentrationen eine Farbänderung zeigen.

Zur Optimierung des Sensorsystems kann die Behandlung mit Butyllithium variiert werden. Die Reaktionsparameter Konzentration und Zeit zu variieren könnte Proben mit geringerer Detektionsgrenze und höherem Antwortsignal liefern.

Im Weiteren kann durch die Variation der Größe der PMMA-Partikel die Strukturgröße der Wolframoxid-Inversopalstruktur und damit die Wellenlänge des Lichts, mit dem diese interagiert variiert werden. Zhang et al.^[139] konnten dies für nicht-lithiierte WO_3 -Inversopale zeigen. Es ist zu untersuchen, ob sich dies auf die lithiierten Proben übertragen lässt. Dies könnte Einfluss auf die gemessene optische Verschiebung haben und damit die Signalhöhe beeinflussen.

Darüber hinaus ist die Temperaturabhängigkeit der lithiierten Transducer bei Angebot von Wasserstoff zu untersuchen.

Abbildungsverzeichnis

105	Photonische Kristalle verschiedener Dimensionalität; (links) 1D, (Mitte) 2D, (rechts) 3D	233
106	Abhängigkeit der zurückgelegten Wegstrecke in einer Schicht vom Einfallswinkel des Lichtstrahls	234
107	Reflexion einer Welle an zwei Schichten; konstruktive Interferenz der beiden reflektierten Wellen bei Bragg-Bedingungen	234
108	Interaktion von Wellen und 1D photonischen Kristallen ^[144]	235
109	Selektive Reflexion des Lichtes einer bestimmten Wellenlänge an 1D photonischen Kristallen mit verschiedenen Brechungsindices	236
110	Schematische Darstellung des verwendeten Messaufbaus zur Aufzeichnung der Reflexionsspektren der hergestellten Proben in einem definierten Gassstrom	240
111	Modell und Explosionszeichnung der beheizbaren und gasdichten Messzelle	241
112	Messaufbau; links: optischer Aufbau mit Lichtquelle, Lichtleiter, Strahlenteiler, Probenkammer und Spektrometer, rechts: Regelelektronik zur Steuerung der Temperatur, vorne: Display zur grafischen Ausgabe der gemessenen Spektren	242
113	H ₂ -Konzentration der verschiedenen Gasangebote im Messprogramm	243
114	(links) Deposition sphärischer PMMA-Partikel als Opalstruktur, (Mitte) Infiltration der Porenstruktur mit einem WO ₃ -Präkursor, (rechts) thermische Umsetzung zu WO ₃ -Inversopalstruktur und Entfernung der PMMA-Partikel	245
115	Weitwinkel-Röntgendiffraktogramme einer Wolframoxid-Referenz und des lithiierten Wolframoxids	248
116	Weitwinkel-Röntgendiffraktogramme einer lithiierten Wolframoxid-Probe direkt nach der Synthese und nach der Lagerung für 72 Stunden an Laborluft	249
117	UV-Vis-Reflexionsspektren eines Wolframoxid-Inversopalfilms und lithiiertter Wolframoxid-Inversopalfilme	250
118	UV-Vis-Spektren eines lithiierten Wolframoxid-Inversopalfilms bei 300 °C an verschiedenen Positionen	251
119	UV-Vis-Reflexionsspektren eines Wolframoxid-Inversopalfilms und lithiiertter Wolframoxid-Inversopalfilme; Mittlere Wellenlänge des Absorptionsmaximums von je 5 Positionen eines Films	252
120	Lithiierung-Behandlungsdauer-Zeit	252
121	Gasangebot verschiedener Konzentrationen und Lage des Reflexionsmaximums eines Wolframoxidfilms sowie unterschiedlich lithiiertter Wolframoxidfilme	254

122	Kennlinien der unterschiedlich lithiierten Wolframoxid-Inversopalfilme . . .	255
123	Maximale Verschiebung des Reflexionsmaximums bei 2000 ppm Wasserstoff- Konzentration der unterschiedlich lithiierten Wolframoxid-Inversopale . . .	256
124	Detektionsschwelle und Sättigung	257
125	Bandstruktur von WO_3 ; links: ideal, ohne Defektniveaus zwischen Valenz- und Leitungsband; Mitte und rechts: real, mit Defektniveaus zwischen Valenz- und Leitungsband	258

Literatur

- [139] X. Zhang, X. Wu, S. Amrehn, T. Wagner, *Journal of Materials Chemistry C* **2019**, *7*, 6752–6758,
DOI 10.1039/C9TC01612K.
- [140] S. Amrehn, X. Wu, T. Wagner, *ACS sensors* **2018**, *3*, 191–199,
DOI 10.1021/acssensors.7b00845.
- [141] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 5. Aufl., de Gruyter, Berlin, **2002**.
- [142] R. S. Crandall, B. W. Faughnan, *Physical Review Letters* **1977**, *39*, 232–235,
DOI 10.1103/PhysRevLett.39.232.
- [143] L. Nucara, F. Greco, V. Mattoli, *Journal of Materials Chemistry C* **2015**, *3*, 8449–
8467,
DOI 10.1039/C5TC00773A.
- [144] E. Yablonovitch, *Scientific American* **2001**, *285*, 46–55,
DOI 10.1038/scientificamerican1201-46.
- [145] Y. Takeoka, *Journal of Materials Chemistry C* **2013**, *1*, 6059,
DOI 10.1039/c3tc30885e.
- [146] H. Nazemi, A. Joseph, J. Park, A. Emadi, *Sensors* **2019**, *19*,
DOI 10.3390/s19061285.
- [147] A. Lv, Y. Pan, L. Chi, *Sensors* **2017**, *17*,
DOI 10.3390/s17010213.
- [148] J. Yi Luo, X. Xian Chen, W. Da Li, W. Yuan Deng, W. Li, H. Yuan Wu, L. Feng
Zhu, Q. Guang Zeng, *Applied Physics Letters* **2013**, *102*, 113104,
DOI 10.1063/1.4798280.
- [149] F. Hecker, *Interne Kommunikation: 3D-Photonische Kristalle aus Oxiden für neu-
artige Gassensoren: Design einer Hochtemperatur-Gasmesszelle für die Sensorik
mit Metalloxid-Inversopalen*, Paderborn, **2018**.
- [150] S. Amrehn, *Photonische Kristalle als Transducer in der optischen Gas- und Flüs-
sigkeitssensorik*, Dissertation, Universität Paderborn, **2018**,
DOI 10.17619/UNIPB/1-293.
- [151] U. Fano, *Physical Review* **1961**, *124*, 1866–1878,
DOI 10.1103/PhysRev.124.1866.
- [152] M. Galli, S. L. Portalupi, M. Belotti, L. C. Andreani, L. O’Faolain, T. F. Krauss,
Applied Physics Letters **2009**, *94*, 071101,
DOI 10.1063/1.3080683.

- [153] M. Egen, R. Zentel, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2004**, *205*, 1479–1488,
DOI 10.1002/macp.200400087.
- [154] Y. Zhu, V. Thangadurai, W. Weppner, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2013**,
176, 284–289,
DOI 10.1016/j.snb.2012.10.057.
- [155] T. Udem, *Nature Physics* **2018**, *14*, 632,
DOI 10.1038/s41567-018-0166-0.
- [156] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, 6., aktualisierte Auflage, Vieweg+Teubner
Verlag / GWV Fachverlage GmbH Wiesbaden, Wiesbaden, **2008**,
DOI 10.1007/978-3-8348-9545-5.

