

Kohlenstoff-basierte Wirt-Gast-Komposite
für Anwendungen als Sorbentien und
Elektrodenmaterialien

DISSERTATION

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

vorgelegt von

CHRISTIAN WEINBERGER

Paderborn, Januar 2016

Die experimentellen Untersuchungen zu dieser Arbeit wurden im Zeitraum von Mai 2012 bis Dezember 2015 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Michael Tiemann an der Universität Paderborn durchgeführt.

Gutachter:	Prof. Dr. Michael Tiemann Dr. Thorsten Wagner
Tag der Disputation	24.02.2016

Versicherung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit eigenständig und ausschließlich unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Quellen durchgeführt zu haben. Die Arbeit ist zuvor keiner Prüfungsbehörde in gleicher oder ähnlicher Form vorgelegt worden.

Büren, den 15.01.2016

Christian Weinberger

Danksagung

Ich möchte mich bei allen Personen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ich bedanke mich bei Prof. Dr. Michael Tiemann für die Möglichkeit meine Dissertation in seinem Arbeitskreis anfertigen zu dürfen. Vielen Dank für dein stets offenes Ohr, viele hilfreiche Diskussionen und deine Hilfe! Ich habe bei dir eine Menge gelernt. Dein Einsatz hat mir sehr geholfen.

Bei Dr. Thorsten Wagner bedanke ich mich für die Hilfestellungen jeglicher Art und die vielen Ideen. Thorsten, ohne deine große Unterstützung wäre die Arbeit so nicht möglich gewesen. Auch außerhalb der Physik und Chemie habe ich viel von dir gelernt, was mir sehr geholfen hat. Danke!

Ich bedanke mich bei Prof. Dr. Klaus Huber und Prof. Dr. René Wilhelm für die Unterstützung in der Prüfungskommission.

Dr. Stefanie Haffer danke ich für die andauernde Hilfsbereitschaft. Du hast mir den Einstieg in den Arbeitskreis sehr leicht gemacht und ich konnte viel von deiner Erfahrung profitieren. Deine Ideen und Anmerkungen haben mir immer sehr weitergeholfen - Vielen Dank dafür!

Bei Dr. Dominik Klaus bedanke ich mich für die gute Zusammenarbeit im Labor und darüber hinaus. Du hast mir oft neue Denkanstöße gegeben und das nicht nur in der Chemie/Physik.

Ein großer Dank gilt Marc Hartmann. Deine tollen Proben und deine Unterstützung innerhalb und außerhalb des Labors haben mir sehr geholfen. Auch das Korrekturlesen war mir eine große Hilfe! Vielen Dank für deinen Einsatz! Deine Sprüche („Oh, wart mal jetzt hab ich ´ne gute Idee. . .“) werden mir fehlen. Grüß General Turus, Megalodon und die singende Insel von mir.

Vielen Dank an Simon Vetter für die produktive Zusammenarbeit in Paderborn und Qingdao (das waren zwei verdammt schöne Wochen!). Auch wenn man nicht immer den Weg oder den Grund kennt („*nǐ qù nǎr. . . waruuuum?*“), irgendwo kommt man schon an und wenn es die dunkelsten Stellen von Qingdao sind. Und immer dran denken: „Alles hat ein Ende nur die grüne Wurst (im deutschen Lokal mit niederländischer Flagge) hat zwei.“

Ein großer Dank gilt auch Markus Schmitz, der mir insbesondere bei der Synthese und elektrochemischen Charakterisierung geholfen hat. Markus, deine Filme sind unglaublich

lich gut und die Arbeit mit dir immer spannend, auch wenn wir manchmal zu sehr unter Strom gestanden haben. ;-) Das mit dem Exsikkator tut mir sehr leid.

Ein großer Dank gilt den Arbeitskreisen Tiemann und Wagner (inklusive aller ehemaligen Mitglieder). Vielen Dank für eine unglaublich schöne Zeit! Die Kaffeerunden, Diskussionen, unzählige Kuchen und Kekse und aller Ausflüge/Tagungen haben mir unglaublich viel Spaß gemacht.

Ich danke Daniel Appel, Markus Thiessen, Junli Liu, Dan Qu, Aleksandra Miljkovic, Arantxa Davó Quiñonero, Jekaterina Fomcenkova, Katherine Lee, Zengchao You, Andrej Paul, Marc Hartmann, Markus Schmitz und Zimei Chen für die Unterstützung im Labor. Ganz besonders danke ich Jiangling Su, Tengfei Ji, Sai Ren und Xiaojuan Cao. Ohne eure tollen Proben wäre viele Dinge nicht möglich gewesen. ;-) Ich danke euch allen für euren Einsatz und die Hilfe mit der chinesischen Sprache und Kultur! Xiè xiè! Christina Kosch, Kai Hennebühl, Tim Schwiete und Carolin Paschen danke ich für die Hilfe im Labor.

Ein großer Dank gilt allen technischen Angestellten aus dem Department Chemie und allen Kollegen aus der AC, die mir immer mit Rat und Tat zur Seite gestanden haben. Insbesondere Maria Busse und Andrea Harbarth danke ich für die Analytik. Vielen Dank an Christopher Seidler, Prof. Dr. Thomas Waitz, Rabea Schreckenbergl und Markus Wiesener für die Analyse meiner Proben.

Ein großer Dank gilt Anne-Kathrin Kemper, Dr. Hans Egold und Dr. Ulrich Flörke. Vielen Dank an den Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung. Mein Dank gilt auch dem Studienfonds OWL für die Unterstützung während des Studiums und die vielen schönen Veranstaltungen. Des weiteren danke ich dem JCF und der GDCh für die finanzielle Unterstützung und die Möglichkeit an tollen Veranstaltungen teilnehmen zu können.

Ich danke meinen Eltern für die fortwährende Unterstützung und noch viel mehr. Ohne euch wäre all das nicht möglich gewesen. Vielen Dank für euren Rückhalt auch in schweren Zeiten.

Für meine Eltern

Inhaltsverzeichnis

1	Kurzfassung	1
2	Abstract	3
3	Theoretische Grundlagen	5
3.1	Mesoporöse Materialien	5
3.1.1	Verwendung eines weichen Templates	5
3.1.2	Verwendung eines harten Templates	6
3.1.3	Modifizierte Strukturabformung	6
3.1.4	Geordnet-mesoporöse Kohlenstoffphasen	8
3.1.5	Funktionalisierung von geordnet-mesoporösen Kohlenstoffphasen	9
3.1.6	Oberflächenfunktionalisierung durch Dediazotierung	9
3.1.7	Berechnung der Oberflächendichte von funktionellen Gruppen in den Poren von CMK-5 Kohlenstoff	12
3.2	Physisorption	13
3.2.1	Berechnung der Probenoberfläche und des Porenvolumens	16
3.2.2	Berechnung der Porengröße	17
3.2.3	H ₂ O-Physisorptionsanalyse	18
3.3	Lithium-Ionen-Akkumulatoren	19
3.3.1	Lithium-Schwefel-Akkumulator	20
3.3.2	Berechnung der theoretischen Kapazität	21
3.4	Röntgenpulverdiffraktometrie	22
4	Synthesen	24
4.1	Synthese poröser Silica	24
4.1.1	Synthese von MCM-41	24
4.1.2	Synthese von MCM-48	24
4.1.3	Synthese von SBA-15 und KIT-6 Silica	24
4.2	Synthese von porösem Kohlenstoff	25
4.2.1	Saccharose als Präkursor	25
4.2.2	Furfurylalkohol als Präkursor	25
4.2.3	Fructose als Präkursor	26

4.2.4	Fructose/Harnstoff als Präkursor	26
4.3	Chemische Aktivierung von geordnet-mesoporösem CMK-3 Kohlenstoff mittels KOH	27
4.4	Entfernung der Silicamatrix aus Kohlenstoff/Silica-Kompositen mit NaOH, KOH und HF	27
4.5	Thermogravimetrische Untersuchungen von CMK-3	27
4.6	Synthese von geordnet-mesoporösen Metalloxiden	28
4.6.1	Synthese von γ -Al ₂ O ₃	28
4.6.2	Synthese von α -Fe ₂ O ₃ und NiO	28
4.6.3	Synthese von α -SnO ₂	28
4.6.4	Synthese von Rutil	29
4.7	Selektive Infiltrierung einer Gastspezies in die intratubulären Poren von CMK-5 Kohlenstoff	29
4.7.1	Infiltration von Schwefel	29
4.7.2	Infiltration von Metalloxiden	30
4.7.3	Elektrodenpräparation	31
4.8	Selektive Funktionalisierung der intra- und intertubulären Poren von CMK-5 Kohlenstoff	32
4.8.1	Selektive Oxidation der intratubulären Poren von CMK-5 Kohlen- stoff	32
4.8.2	Diazotierung von 4-Aminobenzolsulfonsäure und anschließende Koh- lenstofffunktionalisierung	32
4.8.3	Diazotierung von 4-Fluoranilin und anschließende Kohlenstofffunk- tionalisierung	33
4.8.4	Schwefelextraktion aus dem zweifach funktionalisierten CMK-5 Kohlenstoff	33
4.9	Charakterisierungsmethoden	34
4.9.1	Physisorptionsmessungen	34
4.9.2	Röntgenpulverdiffraktometrie	34
4.9.3	Kapazitätsmessungen der Lithium-Schwefel-Elektroden	34
4.9.4	IR- und Raman-Spektroskopie	36
4.9.5	Optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plas- ma	36
4.9.6	Schmelzpunktbestimmung	36

4.9.7	Thermogravimetrische Messungen und Ionenströme	36
4.9.8	Elementaranalyse	36
5	Ergebnisse und Diskussion	38
5.1	Bestimmung der Rohdichte (meso)poröser Materialien durch volumetrische Physisorptionsmessungen	38
5.1.1	Diskussion der Rohdichten verschiedener Silica-Phasen	39
5.1.2	Diskussion der Rohdichten verschiedener Kohlenstoffphasen	40
5.1.3	Diskussion der Rohdichten verschiedener Metalloxide	41
5.2	Fructose als Präkursor für poröse Kohlenstoffphasen	46
5.3	Fructose und Harnstoff als Präkursoren für poröse Kohlenstoffphasen	51
5.4	Chemische Aktivierung von geordnet-porösem CMK-3 Kohlenstoff mittels KOH	58
5.5	Entfernung der Silicamatrix aus Kohlenstoff/Silica-Kompositen mit NaOH, KOH und HF	63
5.6	Thermogravimetrische Untersuchungen	74
5.6.1	Thermogravimetrische Analyse von CMK-3 Kohlenstoff	74
5.6.2	Thermogravimetrische Analyse von Metallnitrat in CMK-3 Kohlenstoff	75
5.7	Synthese von CMK-5 Kohlenstoff unter Variation der Menge an Furfurylalkohol	81
5.8	Selektive Infiltration einer Gastspezies in die intratubulären Poren von geordnet-mesoporösem CMK-5 Kohlenstoff	89
5.8.1	Selektive Infiltrierung von Schwefel in die intratubulären Poren von CMK-5	89
5.8.2	Selektive Infiltrierung von Zinndioxid in die intratubulären Poren von CMK-5	95
5.8.3	Vergleich zwischen Schwefel und Zinndioxid als Gastspezies in den intratubulären Poren von CMK-5 Kohlenstoff	105
5.8.4	Selektive Infiltrierung verschiedener Metalloxid in die intratubulären Poren von CMK-5 Kohlenstoff	106
5.8.5	Intratubulär mit Schwefel gefüllter CMK-5 Kohlenstoff als Konversionselektrode für Li-Ionen-Akkumulatoren	113

Inhaltsverzeichnis

5.9	Selektive Funktionalisierung in CMK-5 Kohlenstoff	120
5.9.1	Selektive Oxidation der intratubulären Poren in CMK-5 Kohlenstoff mittels Ammoniumperoxodisulfat	121
5.9.2	Diazotierung von 4-Aminobenzolsulfonsäure	128
5.9.3	Selektive Funktionalisierung der inter- und intratubulären Poren mittels Diazoniumsalzen	129
6	Zusammenfassung	141
7	Ausblick	144
8	Anhang	158
8.1	Abkürzungsverzeichnis	160
8.2	Publikationsliste	162
8.2.1	Übersichtsartikel	162
8.2.2	Peer-Review-Artikel	162
8.2.3	Tagungsberichte	163
8.2.4	Vorträge	164
8.2.5	Posterpräsentationen	164

1 Kurzfassung

Inhalt dieser Arbeit ist die Herstellung von geordneten Nano- und Nanokompositmaterialien auf Basis von Selbstorganisations- und Abformungsprozessen und die Demonstration verschiedener Anwendungsmöglichkeiten dieser Systeme zum Beispiel im Bereich der Li-Ionen-Akkumulatoren und in Sorptionsexperimenten. Ausgehend von geordnet-mesoporösen Kohlenstoffen mit bimodaler Porengrößenverteilung wurden Synthesekonzepte erarbeitet, die eine selektive Funktionalisierung oder Füllung mit verschiedenen Gastspezies (elementarer Schwefel sowie SnO_2 , TiO_2 , Mn_xO_y , Fe_2O_3 , Co_3O_4 , NiO) erlauben. Die so erstellten dreidimensionalen Kompositmaterialien sind in dieser Form mit keiner bisher bekannten Methode darstellbar.

Im Vergleich zu literaturbekannten Synthesen ergeben sich durch die Verwendung von alternativen Präkursorssystemen und verschiedenen Beladungen der Silica-Strukturmatrix, aus welcher der Kohlenstoff abgeformt wird, verschiedene Vorteile. Zum einen werden verschiedene Kohlenstoffphasen zugänglich, zum anderen erlaubt die Variation der Zusammensetzung des Präkursors die Einbringung signifikanter Mengen an Sauerstoff und Stickstoff in die Struktur. Dies erspart im Vergleich zur postsynthetischen Oberflächenfunktionalisierung einen Arbeitsschritt. Der Einfluss der Heteroatome auf den Anteil an sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff und die Oberflächenpolarität wird untersucht.

Die hergestellten geordnet-mesoporösen Kohlenstoffmaterialien können als Matrices in der Strukturabformung auf Nanometerskala eingesetzt werden und sind insbesondere bei der Darstellung nanostrukturierter Metalloxide von Interesse. Durch die Verwendung neuartiger Präkursorssysteme ist lediglich ein Imprägnierungsschritt nötig, was einen Vorteil im Vergleich zu bereits bekannten Syntheseverfahren darstellt.

Auf Basis der selektiv gefüllten Kohlenstoffe wurden Elektroden für Li-Ionen-Akkumulatoren präpariert und in ersten Tests elektrisch charakterisiert. Die Ergebnisse zeigen hohe Anfangskapazitäten, wobei die Beladung mit Gastspezies einen Einfluss darauf hat. Neben der Synthese neuartiger Kompositmaterialien war ein Ziel bekannte Kohlenstoffmaterialien mit zwei Porensystemen selektiv zu funktionalisieren. Dazu wurde ein neues Synthesekonzept entwickelt um eine voneinander unabhängige Modifizierung der Porenmodi zu erreichen, da solche Materialien bisher nicht über andere Verfahren zugänglich sind. Die Materialien eignen sich unter anderem als Modellsysteme für Sorptionsuntersuchungen, aber auch für den Einsatz als Elektrodenmaterialien in Li-Ionen-Akkumulatoren.

Im Rahmen der zuvor beschriebenen Synthesearbeiten wurden außerdem verschiedene experimentelle Techniken entwickelt, weiterentwickelt oder angewendet. Unter anderem wurde ein Verfahren zur Bestimmung der Rohdichte mittels einer handelsüblichen Sorptionsanlage entwickelt. Neben der Validierung des Verfahrens wurde der Einfluss der Nanostrukturierung auf die Dichte verschiedener Materialsysteme, wie zum Beispiel poröser Metalloxide (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , NiO , SnO_2 , TiO_2), poröse Silica (MCM-41, -48, SBA-15, KIT-6) und Kohlenstoffe (CMK-3, -5, -8, -9), untersucht. Das Verfahren ermöglicht eine schnelle und verlässliche Bestimmung der Dichte mit Standardequipment aus dem Bereich der porösen Materialien.

Ein wichtiger Bestandteil der Strukturabformung sind genaue Kenntnisse über die Zersetzung der Präkursoren und der Strukturmatrix. Daher werden in dieser Arbeit systematische thermogravimetrische Untersuchungen der Zersetzung von Metallnitraten in porösen Kohlenstoffen vorgestellt. Neben der Entwicklung von Synthesestrategien für neuartige Kompositmaterialien wird außerdem ein System zur Messung der spezifischen Ladungskapazität solcher Materialien in elektrochemischen Zellen aufgebaut. Eine Herausforderung stellt dabei das Messzellendesign und die elektrische Schaltung dar.

2 Abstract

The aim of this work was the synthesis of ordered carbon-based nanomaterials and nanocomposites based on a self-organization and replication processes. These materials can be utilized as electrodes in lithium-ion batteries and in sorption experiments. Starting from ordered mesoporous carbon materials with bimodal pore size distribution, synthesis concepts were developed for a selective surface functionalization and the deposition of a variety of guest species (elemental sulphur, SnO₂, TiO₂, M_XO_Y, Fe₂O₃, Co₃O₄, NiO). The resulting composite materials cannot be obtained by conventional synthetic methods.

Alternative precursor systems for carbon and the variation of the loading of a porous silica matrix in a replication process bear several advantages compared with state-of-the-art systems for the synthesis of ordered mesoporous carbon materials. Different carbon structures are accessible, on the one hand, and the variation of the precursor composition allows the incorporation of significant contents of oxygen and nitrogen within the carbon framework, on the other hand. This saves one working step in comparison of a postsynthetic functionalisation. The influence of the addition of heteroatoms (oxygen and nitrogen) on the content of sp² hybridized carbon atoms and the surface polarity were investigated.

The synthesized ordered mesoporous carbon materials can be utilized as matrices in a nanocasting procedure, especially for nanostructured metal oxides. By using novel precursor systems it is possible to infiltrate a sufficient amount of the precursor within a single impregnation step, which is of great advantage as compared to conventional synthesis procedures.

Using the carbon-based composite materials with a selectively deposited guest species, electrodes for lithium-ion batteries were fabricated and electrochemically characterized. They show high specific capacities at the beginning of the measurements. The loading of the guest species shows a critical impact on the capacity and cycling stability. Beside the synthesis of novel composite materials this work also deals with the selective surface functionalization in bimodal porous carbon. Therefore it was necessary to develop an advanced procedure of functionalizing both pore systems, independently from each other. The resulting materials can be used as model systems for sorption experiments as well as for electrodes in lithium-ion batteries.

In addition to of the discussed synthetic work, different experimental techniques were

developed, extended or applied. For instance, a measurement was developed to determine the apparent density with a typical volumetric physisorption device. Beside the validation of the procedure the influence of nanostructures on the density of solids, e. g. porous metal oxides (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , NiO , SnO_2 , TiO_2), silica (MCM-41, -48, SBA-15, KIT-6), and carbon (CMK-3, -5, -8, -9) were investigated. This procedure enables a fast and accurate determination of the apparent density from standard equipment for the characterization of porous solids.

A key element in the nanocasting procedure is the control over the thermal decomposition of the precursor and the structural matrix. Thermogravimetric analysis is presented to collect information about the decomposition of a variety of metal nitrates within a porous carbon framework. Beside the development of synthetic strategies for novel nanocomposites, a measurement system and an electrochemical cell was developed to measure specific capacities of synthesized materials.

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Mesoporöse Materialien

Poröse Materialien werden in Abhängigkeit der Porengröße in drei Kategorien unterteilt. Bei einer Porengröße unterhalb von 2 nm wird von Mikro- und zwischen 2 und 50 nm von Mesoporen gesprochen. Oberhalb von 50 nm handelt es sich um makroporöse Materialien. Poren unterhalb von 100 nm werden auch Nanoporen genannt.^[1] Die Synthese erfolgt mittels eines Templates, welches als Platzhalter dient und nach dem Entfernen den Porenraum freigibt. Je nach verwendetem Templat wird zwischen verschiedenen Verfahren unterschieden.^[2,3]

3.1.1 Verwendung eines weichen Templates

Amphiphile Moleküle, wie in Abbildung 1 dargestellt, weisen in gelöster Form eine bevorzugte Struktur (Schritt A-B) auf. Deren Geometrie hängt von einer Vielzahl von Faktoren ab, unter anderem der Temperatur, dem pH-Wert, dem Lösungsmittel und natürlich vom eingesetzten Molekül selbst.

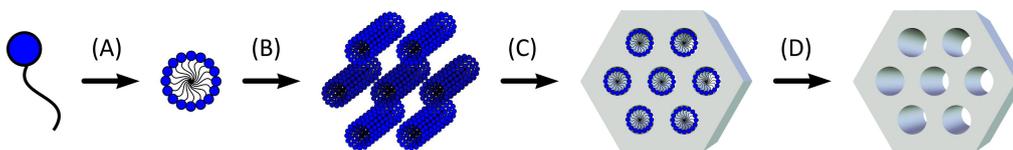


Abbildung 1: Strukturabformung durch weiche Templates.

Nach der Zugabe einer Vorläuferverbindung (Präkursor) und anschließender Umsetzung zum gewünschten Produkt wird ein Komposit erhalten (Schritt C). Nach dem Entfernen des Templates verbleibt das geordnet-mesoporöse Produkt. Bildet sich die lyotrope flüssigkristalline Phase bereits vor der Zugabe des Präkursors aus, handelt es sich um einen *echten Flüssigkristall-Templat-Mechanismus*. Wird die Struktur allerdings erst nach der Zugabe ausgebildet, so wird dies als *kooperativer Mechanismus* bezeichnet.^[4] Weiche Templates sind geeignet um eine Vielzahl von geordnet-porösen Materialien herzustellen, insbesondere dann wenn Materialien mit niedriger Gitterenergie hergestellt werden. Ist diese Energie zu groß werden eher unporöse Phasen erhalten. Daher wird dieses Verfahren auch als weiche Strukturabformung beziehungsweise *soft templating* bezeichnet.^[2-5]

3.1.2 Verwendung eines harten Templates

Ist das *soft templating* aufgrund des gewünschten Produktes nicht möglich, so kann ein bereits synthetisiertes geordnet-mesoporöses Material als Strukturmatrix genutzt werden. Wie in Abbildung 2 dargestellt, werden häufig poröse Silicaphasen eingesetzt, deren geordnete Mesoporen mit Mikroporen (oder kleinen Mesoporen) untereinander verbunden sind.^[6,7]

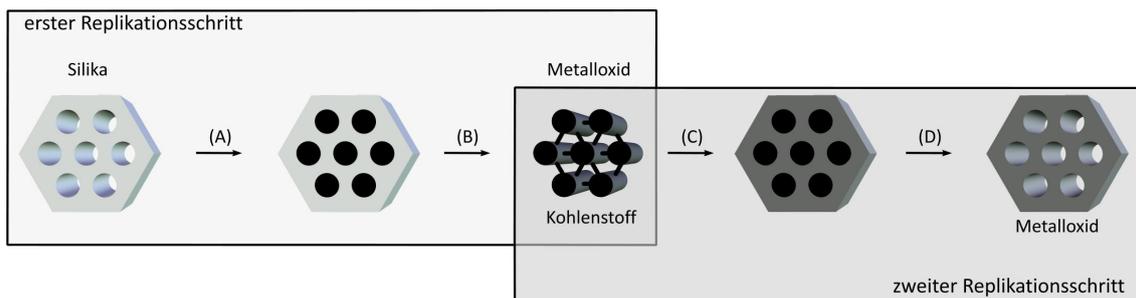


Abbildung 2: Strukturabformung durch harte Template

Durch Infiltration eines Präkursors und anschließender (thermischer) Umsetzung zum gewünschten Produkt (A) wird ein Kompositmaterial erhalten. Nach dem Entfernen (B) der Silicamatrix (typischerweise mit Flusssäure oder konzentrierten Alkalimetalllaugen) verbleibt das geordnet-poröse Produkt. Eine Vielzahl von Metalloxyden und Kohlenstoffphasen können so hergestellt werden.^[2-4,8] Ist ein selektives Entfernen der Silicamatrix nicht möglich, kann auch ein geordnet-poröser Kohlenstoff als Strukturmatrix (zweiter Replikationsschritt) eingesetzt werden. Dabei werden zunächst die Poren der Strukturmatrix gefüllt und der Präkursor umgesetzt (C). Die Strukturmatrix kann anschließend thermisch zersetzt werden (D) und das geordnet-poröse Produkt bleibt zurück. Ist die Strukturmatrix selbst aus einem Strukturreplikationsprozess entstanden spricht man hier auch vom *repeated templating*. Solche Abformungsprozesse auf der Skala von einigen Nanometern werden auch als Nanocasting-Verfahren bezeichnet.^[2,3,5]

3.1.3 Modifizierte Strukturabformung

Wie bereits im vorangegangenen Kapitel erläutert, werden beim *nanocasting* harte Template wie beispielsweise geordnet-poröse Silica oder Kohlenstoffe verwendet, um durch einen Strukturreplikationsprozess poröse Materialien zu gewinnen. Verschiedene Synthesestrategien sind in Abbildung 3 gezeigt.

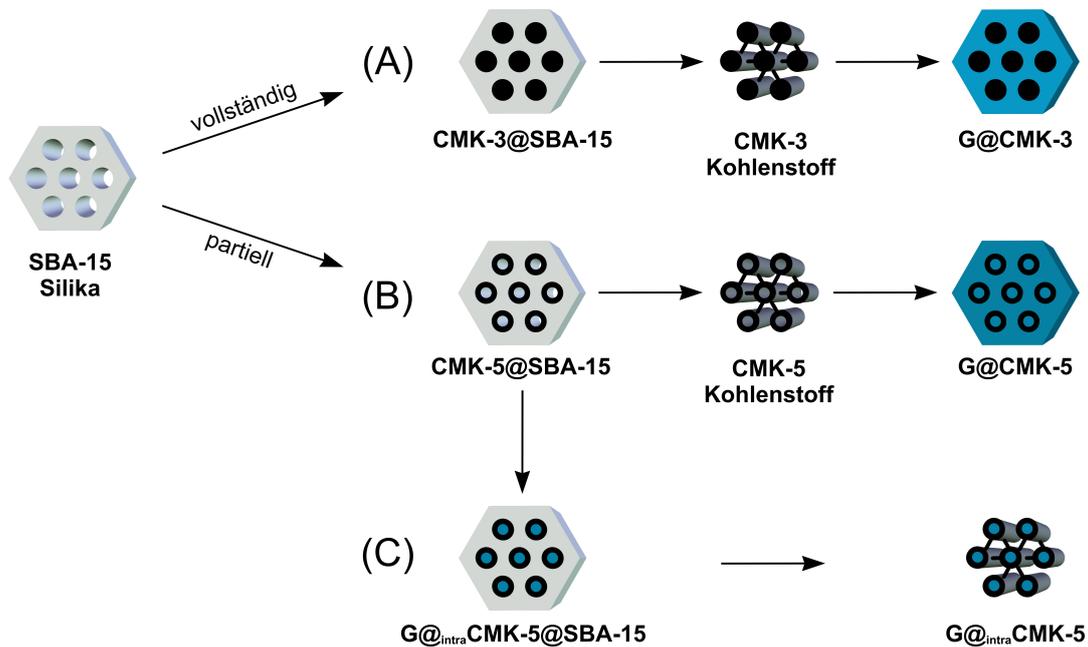


Abbildung 3: Auf Strukturabformung basierte Synthesestrategien verschiedener poröser Materialklassen.

Wird ein hexagonal geordnetes SBA-15 Silica verwendet, so lassen sich dessen Poren mit beispielsweise einem Kohlenstoffpräkursor vollständig füllen (Syntheseweg A), wodurch ein CMK-3@SBA-15 Komposit entsteht. Nach dem Entfernen der Silicamatrix mittels Flusssäure oder Alkalimetalllaugen wird ein geordnet-poröser CMK-3 Kohlenstoff erhalten. Bei diesem handelt es sich um eine negative Replika der zuvor genutzten Strukturmatrix. Die (intertubulären) Poren des so erhaltenen CMK-3 Kohlenstoffs (also der Freiraum zwischen den untereinander verbundenen Kohlenstoffstäbchen) kann anschließend mit einer Gastspezies G gefüllt werden, wodurch (bei einer vollständigen Porenfüllung) ein unporöses Kompositmaterial G@CMK-3 erhalten wird. Die Synthesewege (B) und (C) unterscheiden sich von (A) dahingehend, dass die Silicaporen lediglich beschichtet werden. Die sich innerhalb einer jeden Kohlenstoffröhre bildenden Freiräume im CMK-5@SBA-15 Komposit werden als intratubuläre Poren bezeichnet. Wird die Silicamatrix des CMK-5@SBA-15 Komposites entfernt, so können die zwei Porensysteme (inter- und intratubulär) gleichzeitig mit einer Gastspezies gefüllt werden (B). Auch hier wird (bei einer vollständigen Porenfüllung), wie in Syntheseweg (A), ein unporöses Kompositmaterial G@CMK-5 erhalten. Eine weitere Möglichkeit ist, bereits die intratubulären Poren im CMK-5@SBA-15 Komposit zu füllen (Syntheseweg (C)). Nach dem

Entfernen des SBA-15 wird dann ein Kompositmaterial $G@_{\text{intra}}\text{CMK-5}$ erhalten, welches frei zugängliche intertubuläre Poren aufweist. Solche Kompositmaterialien wurden bereits im Bereich der Katalyse^[9] und kürzlich auch für Li-Ionen-Akkumulatoren^[10] untersucht.

3.1.4 Geordnet-mesoporöse Kohlenstoffphasen

Die erstmalige Synthese eines geordnet-mesoporösen Kohlenstoffs (CMK-1) im *repeated templating* Verfahren gelang 1999 durch Ryoo *et al.*^[11,12] Als Strukturmatrix dient dabei MCM-48^[13] Silica. Diese Silicaphase besteht aus zwei interpenetrierenden Porensystemen, die nicht miteinander verbunden sind. Daher kommt es nach dem Entfernen der Silicamatrix zu einem Symmetrieverlust von $Ia\bar{3}d$ zu $I4_1\bar{3}2$.^[11,12] Wird hingegen MCM-41 Silica^[13] als Strukturmatrix verwendet ist nach dem Wegätzen keine geordnete Struktur mehr zu erkennen. Dies liegt ebenfalls daran, dass die Poren untereinander nicht miteinander verbunden sind. Daher kommt es zu einem Zusammenbruch der Kohlenstoffstruktur wenn die stützende Strukturmatrix nicht mehr vorhanden ist.^[14] Weitere wichtige Vertreter sind CMK-3^[15] und CMK-8,^[16] die aus dem hexagonalen SBA-15^[17] beziehungsweise kubischen KIT-6^[16] Silica hergestellt werden können. Werden die miteinander verbundenen Silicaporen hingegen nur teilweise gefüllt (*surface templating*) entstehen der hexagonale CMK-5^[18] beziehungsweise kubischer CMK-9^[16] Kohlenstoff. Weitere poröse Kohlenstoffe sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Übersicht über gängige geordnet-poröse Kohlenstoffmaterialien.

Kohlenstoff	Ordnung	Raumgruppe	Präkursor	Strukturmatrix
CMK-1 ^[11,12]	kubisch	$I4_1\bar{3}2$	Saccharose	MCM-48 ($Ia\bar{3}d$)
^[14]	ungeordnet		Phenol+H ₂ CO	MCM-41 ($p6mm$)
CMK-2 ^[19]	kubisch	unbekannt	Saccharose	SBA-1 ($Pm\bar{3}n$)
CMK-3 ^[15]	hexagonal	$p6mm$	verschiedene	SBA-15 ($p6mm$)
CMK-4 ^[19]	kubisch	$Ia\bar{3}d$	Furfurylalkohol	MCM-48 ($Ia\bar{3}d$)
CMK-5 ^[18]	hexagonal	$p6mm$	Furfurylalkohol	SBA-15 ($p6mm$)
CMK-6 ^[20]	kubisch, bcc	$Im\bar{3}m$	Furfurylalkohol	SBA-16 ($Im\bar{3}m$)
CMK-7 ^[20]	kubisch, bcc	$Im\bar{3}m$	Furfurylalkohol	SBA-16 ($Im\bar{3}m$)
CMK-8 ^[16]	kubisch	$Ia\bar{3}d$	Furfurylalkohol	KIT-6 ($Ia\bar{3}d$)
CMK-9 ^[16]	kubisch	$Ia\bar{3}d$	Furfurylalkohol	KIT-6 ($Ia\bar{3}d$)

3.1.5 Funktionalisierung von geordnet-mesoporösen Kohlenstoffphasen

Die Funktionalisierung von Kohlenstoffmaterialien kann prinzipiell durch zwei verschiedene Ansätze realisiert werden. Dies ist zum einen die postsynthetische Oberflächenfunktionalisierung, zum anderen die Variation des Präkursors.^[21–25]

Mittels verschiedener Oxidationsmittel kann die Oberfläche von Kohlenstoffmaterialien funktionalisiert werden. Dabei kommen überwiegend H₂O₂, HNO₃ und (NH₄)₂S₂O₈ oder Mischungen dieser zum Einsatz.^[10,26–32] Die erzeugten Hydroxyl-, Carbonyl- und Carboxylgruppen sorgen für eine hydrophilere Kohlenstoffoberfläche und ermöglichen dadurch eine bevorzugte Adsorption polarer Adsorptive, wie beispielsweise Schwermetallionen.^[31,32] Die erzeugten Gruppen können allerdings auch für die Anknüpfung weiterer funktioneller Gruppen an der Kohlenstoffoberfläche genutzt werden.^[28,29,32] Außerdem ist eine Hydrophobisierung der Kohlenstoffoberfläche beispielsweise durch direkte Fluorierung^[33] oder durch die Anbindung von Fluoroalkysilanen möglich.^[34]

3.1.6 Oberflächenfunktionalisierung durch Dediazotierung

Eine weitere Möglichkeit der Oberflächenfunktionalisierung bieten substituierte Aminobenzolderivate. Werden diese in saurer Lösung mit NaNO₂ oder Alkylnitriten diazotiert

können Aryldiazoniumverbindungen erhalten werden. Bei der Diazotierung handelt es sich um die Umwandlung einer Aminogruppe zu einem Diazoniumsalz. Dazu wird typischerweise Natriumnitrit in salzsaurer Lösung bei 0 °C verwendet. Pro Anilingroupen sind zwei Äquivalente an HCl nötig. Dabei bildet sich in saurer Lösung zunächst ein Nitrosylkation (NO^+), welches nukleophil vom Arylamin angegriffen wird. Nach anschließender Deprotonierung steht das Nitrosamin mit dem Diazohydroxid im Gleichgewicht (Tautomerie). Wird die Hydroxylgruppe protoniert, wird nach der Abspaltung von Wasser das Aryldiazonium-Kation erhalten. Der Mechanismus ist in Abbildung 4 dargestellt.^[35]

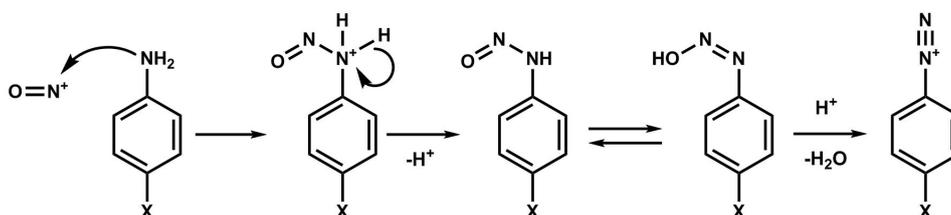


Abbildung 4: Mechanismus der Diazotierung von 4-Aminobenzolderivaten

Diazoniumsalze lassen sich nur selten und mit hohen Sicherheitsmaßnahmen isolieren. Im Idealfall werden die Salze *in situ* synthetisiert. Die Reaktion selbst läuft schnell und quantitativ ab. Die Gegenionen haben einen entscheidenden Einfluss auf die Stabilität der Produkte. Insbesondere schwach koordinierende Anionen wie BF_4^- und PF_6^- führen zu stabilen und lagerbaren Produkten. Es gibt eine Vielzahl von parasubstituierten Anilinderivaten. Die populärsten Vertreter sind Sulfanilsäure ($\text{X}=\text{SO}_3\text{H}$), 1,4-Diaminobenzol ($\text{X}=\text{NH}_2$) oder auch 4-Aminobenzolsulfonamid ($\text{X}=\text{SO}_2-\text{NH}_2$). Werden diese Derivate diazotiert, so lassen sich mit den Salzen Oberflächen funktionalisieren.^[36-39] Dazu können Reduktionsmittel wie H_3PO_2 oder elementares Eisen eingesetzt werden. Bei porösen Kohlenstoffen reicht die Reduktionsfähigkeit des Kohlenstoffs selbst schon aus, um eine Funktionalisierung auf der Oberfläche zu ermöglichen.^[37, 40, 41] Solche Materialien werden erfolgreich in der Katalyse und in Konversionselektroden eingesetzt, um deren Zyklusstabilität zu erhöhen.^[41-45] Die Anbindung erfolgt durch Dediazotierung (Abbildung 5).^[46] Diese kann über verschiedene Mechanismen verlaufen, die von den Reaktionsbedingungen abhängen. Nukleophile Substitutionsreaktionen können an 4-Aminobenzolderivaten nicht über einen $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus verlaufen, da ein Rückseitenangriff aus sterischen Gründen nicht möglich ist.^[35] Die Bildung eines Aryl-Kations ($\text{S}_{\text{N}}1$ -Mechanismus, siehe Abbildung 5 oben) ist energetisch sehr anspruchsvoll und kann lediglich erfolgen, weil bei

der Bildung von elementarem Stickstoff viel Energie frei wird. Das Aryl-Kation reagiert bereits mit sehr schwachen Nucleophilen wie Tetrafluoroborat oder Hexafluorophosphat (Schiemann-Reaktion), wodurch unter anderem fluorierte Benzolderivate synthetisch zugänglich sind.^[47] Das Kation reagiert mit dem stärksten zur Verfügung stehenden Nucleophil. So reagieren Aryldiazoniumsalze bei erhöhter Temperatur mit H₂O zu Phenolen (Phenolverkochung).^[35]

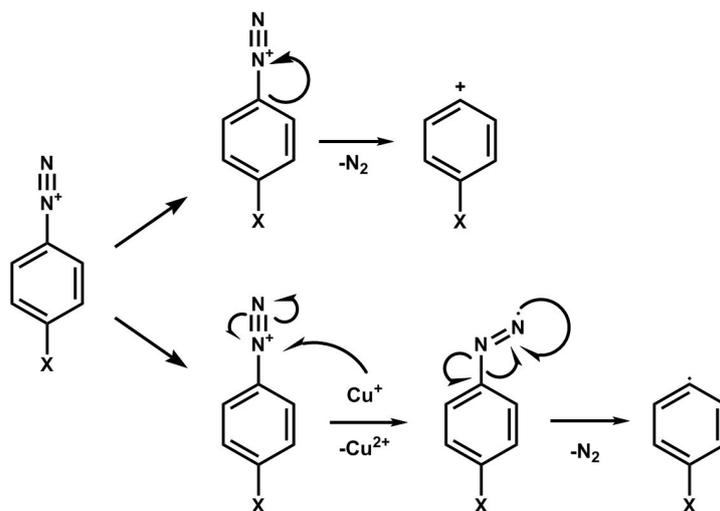


Abbildung 5: Verschiedene Mechanismen der Dediazotierung von 4-Aminobenzolderivaten

Ob die Reaktion über einen S_N1-Mechanismus oder radikalisch (siehe Abbildung 5 unten) abläuft hängt vom Nucleophil ab. Beispielsweise sind Cu(I)X-Salze (X=Nucleophil), die auch *in situ* erzeugt werden können, in der Lage Aryldiazoniumsalze zu Diazoradikalen zu reduzieren. Nach der Abspaltung von N₂ reagiert das sehr reaktive Arylradikal mit dem vorhandenen Nucleophil X weiter. Handelt es sich bei den Nucleophilen um Cl⁻, Br⁻ oder CN⁻ wird von einer Sandmeyer-Reaktion gesprochen.^[35, 48]

Die prinzipielle Reaktionsfolge für die Diazotierung und Dediazotierung zur Oberflächenfunktionalisierung an porösem Kohlenstoff ist in Abbildung 6 dargestellt. Aufgrund der Vielzahl an Funktionalisierungs- und Einsatzmöglichkeiten von porösen Kohlenstoffen werden hier nur die wichtigsten aufgeführt. Mit weiteren Möglichkeiten beschäftigen sich diverse Übersichtsartikel.^[49–52]

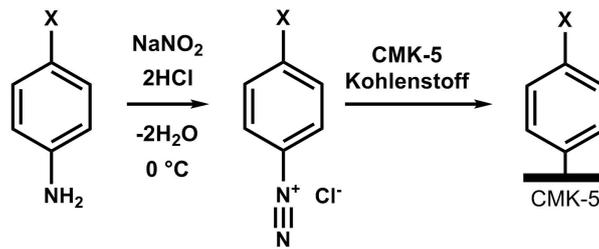


Abbildung 6: Darstellung eines Diazoniumsalzes und dessen Einsatzmöglichkeiten an porösem CMK-5 Kohlenstoff.

3.1.7 Berechnung der Oberflächendichte von funktionellen Gruppen in den Poren von CMK-5 Kohlenstoff

Um die Oberfläche der intra- und der intertubulären Poren im CMK-5@SBA-15 Komposit zugänglich zu machen, werden einige Vereinfachungen angenommen:

- Die Silica- und die (intratubulären) Kohlenstoffporen sind zylindrisch und weisen keinerlei Oberflächenrauigkeit auf.
- Die Mikroporen sind sowohl bei der Oberfläche, als auch beim Porenvolumen vernachlässigbar.
- Das CMK-5@SBA-15 Komposit besteht aus zugänglichen intratubulären Poren, weil nur ein Teil der Silicaporen mit Kohlenstoff homogen beschichtet sind.
- Der Anteil der Kohlenstoffoberfläche senkrecht zu den Silicaporen ist vernachlässigbar klein.

Das Gesamtporenvolumen V_g setzt sich aus dem Porenvolumen des Kohlenstoffs V_C (innerhalb des Komposites) und dem des Silicas V_{SiO_2} (innerhalb des Komposites) zusammen, was in Abbildung 7 dargestellt ist. Diese Werte sind aus der N_2 -Physisorptionsanalyse zugänglich. In einem Zylinder gilt ein Zusammenhang zwischen dem Zylindervolumen und der Mantelfläche. Daher kann das Flächenverhältnis von Kohlenstoff- zu Silicaporen berechnet werden. Ist die BET-Oberfläche (Summe der Kohlenstoff- und der Silicaoberfläche innerhalb des Komposites; A) bekannt, so kann die intratubuläre Oberfläche des Kohlenstoffs A_{CC} mit Gleichung 3.1 berechnet werden.

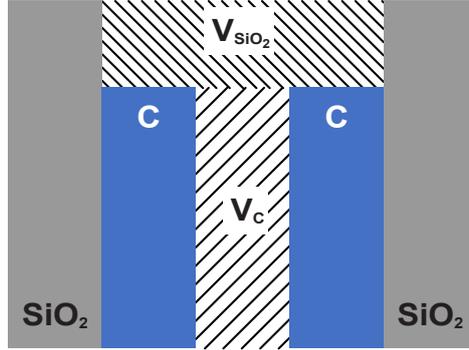


Abbildung 7: Separation der intratubulären CMK-5 Kohlenstoffoberfläche von der Silicaoberfläche im CMK-5@SBA-15 Komposit.

$$A_{CC} = \frac{A}{\frac{V_{SiO_2} \cdot r_C}{V_C \cdot r_{SiO_2}} + 1} \quad (3.1)$$

Diese Oberfläche im Komposit kann auf die intratubuläre Oberfläche des CMK-5 Kohlenstoff A_C ohne Silicamatrix extrapoliert werden (Gleichung 3.2). Dazu muss lediglich der Massenanteil an Silica m_{SiO_2} im Kohlenstoff/Silica-Komposit abgezogen werden. Dieser ist aus der thermogravimetrischen Analyse zugänglich.

$$A_C = \frac{A_{CC}}{1 - m_{SiO_2}} \quad (3.2)$$

Die Menge an funktionellen Gruppen berechnet sich aus dem Massenanteil des zu untersuchenden Elements m_X , der molaren Masse des Elementes M_X sowie der Avogadro-Konstante N_A . Durch die Kombination von Gleichung 3.1 mit 3.2 kann die Oberflächendichte ρ_X der funktionellen Gruppen X mit Gleichung 3.3 berechnet werden.

$$\rho_X = \frac{m_X \cdot N_A}{A_C} \quad (3.3)$$

3.2 Physisorption

Bei Adsorption handelt es sich um die Anreicherung von einer (oder mehreren) Komponente(n) an einer Grenzfläche.^[1] Die Desorption beschreibt das gegenteilige Verhalten. Sorptionsmessungen werden bei porösen Materialien eingesetzt um Informationen über die zugängliche Oberfläche, das Porenvolumen, die Porengrößenverteilung, die Poren-

beschaffenheit und -geometrie zu sammeln. Bei der N_2 -Physisorptionsanalyse wird die Probe vor der Messung bei erhöhter Temperatur und vermindertem Druck für mehrere Stunden aktiviert. Dies soll bereits bestehende Adsorbate entfernen, die die Messung ansonsten verfälschen würden, weil sich die Probenmasse ändert und die Poren weniger gut für das Sorptiv zugänglich sind. Sorptionsdaten können volumetrisch (barometrisch) oder gravimetrisch gemessen werden. Im Folgenden wird lediglich auf die volumetrische Methode eingegangen. Bei dieser wird die Probe evakuiert und anschließend kleine Portionen Stickstoff zudosiert. Durch die Auftragung der adsorbierten Menge an Stickstoff gegen den relativen Druck (p/p_0) können dann Rückschlüsse auf die Probe gemacht werden.^[53]

Nach einer Empfehlung der International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) von 1985 wurden Isothermen in sechs verschiedene Typen unterteilt.^[54] 2015 wurde diese Einteilung aktualisiert.^[1] Sie ist in Abbildung 8 dargestellt. Isothermentyp-I(a) und -I(b) sind typisch für Materialien mit Mikroporen und kleinen Mesoporen ($<2,5$ nm). Sie weisen eine konkave Form (zur Druckachse) auf und nähern sich bei höheren Relativdrücken einem Grenzwert an. Dieser Wert ist auf das Porenvolumen zurückzuführen. Isothermen des Typs II und III identifizieren un- oder makroporöse Materialien. Mesoporöse Substanzen zeigen typischerweise eine Typ-IV-Isotherme. Die Isothermen sind konkav zur Druckachse. Nach dem Ausbilden einer (statistischen) Monolage flacht der Verlauf ab. Anschließend erfolgt die Porenkondensation. Die Ausbildung einer Hysterese (Differenz zwischen dem Verlauf der Adsorption und der Desorption) ist dabei unter anderem von der Porengröße abhängig, aber auch von der Porenzugänglichkeit. Eine Typ-V-Isotherme tritt in in Materialien auf, die nur geringe Wechselwirkungen mit dem Adsorptiv zeigen. Dies findet beispielsweise bei der H_2O -Physisorptionsanalyse an (hydrophoben) porösen Kohlenstoffen statt.^[55] Eine schichtweise Adsorption auf sehr glatten Oberflächen (mit niedriger Oberflächenrauigkeit) wird durch eine Typ-VI-Isotherme gekennzeichnet.^[1]

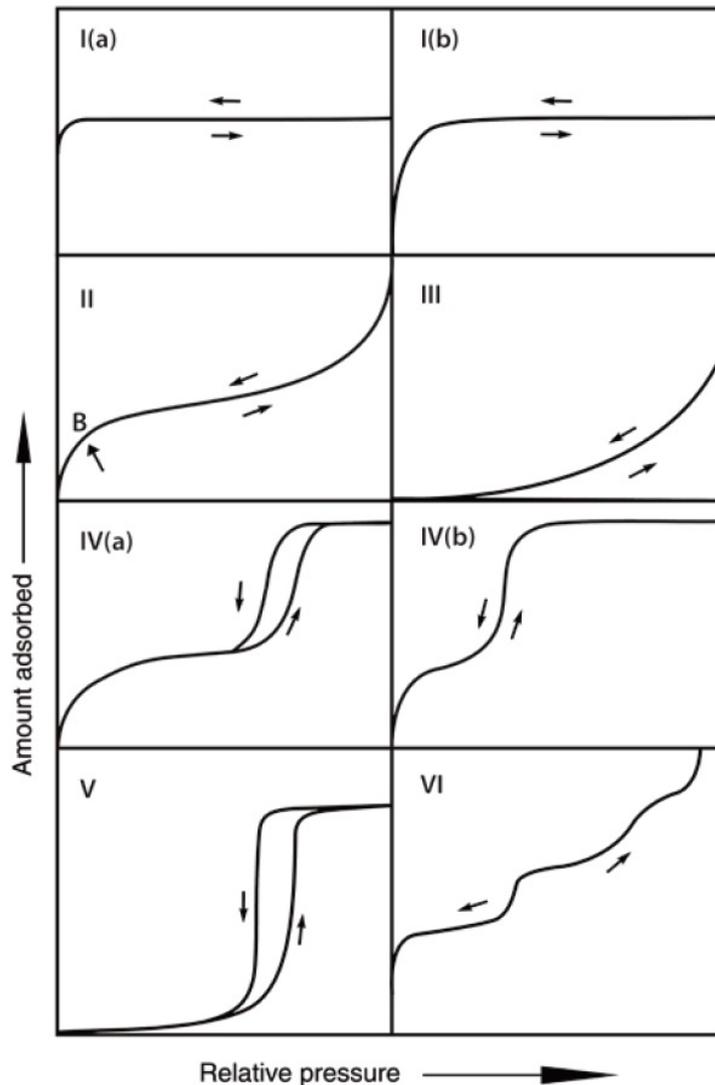


Abbildung 8: Definitionen verschiedener Isothermentformen nach IUPAC.^[1]

Bei Typ-IV und -V-Isothermen können Hystereseeffekte beobachtet werden. Diese treten gewöhnlich in Zusammenhang mit einer Kapillarkondensation auf und sind abhängig von der Porenform und dem Sorptionsmechanismus (siehe Abbildung 9). Bei einer H1-Hysterese verlaufen die Adsorption und die Desorption im Bereich der Kapillarkondensation nahezu parallel. Sie tritt bei Materialien mit einheitlichen (zylindrischen) Mesoporen auf. Die H2(a)- und (b)-Hysteresen unterscheiden sich darin, dass der Adsorptionsast eine kleinere (a) oder größere Steigung (b) aufweist als der Desorptionsast. Dies ist typisch für blockierte oder perkulierende Poren. Im Desorptionsast der H3-, 4- und 5-Hysterese ist jeweils eine deutliche Stufe zu erkennen. Diese ist auf Kavitationseffekte im porösen

System zurückzuführen.^[1]

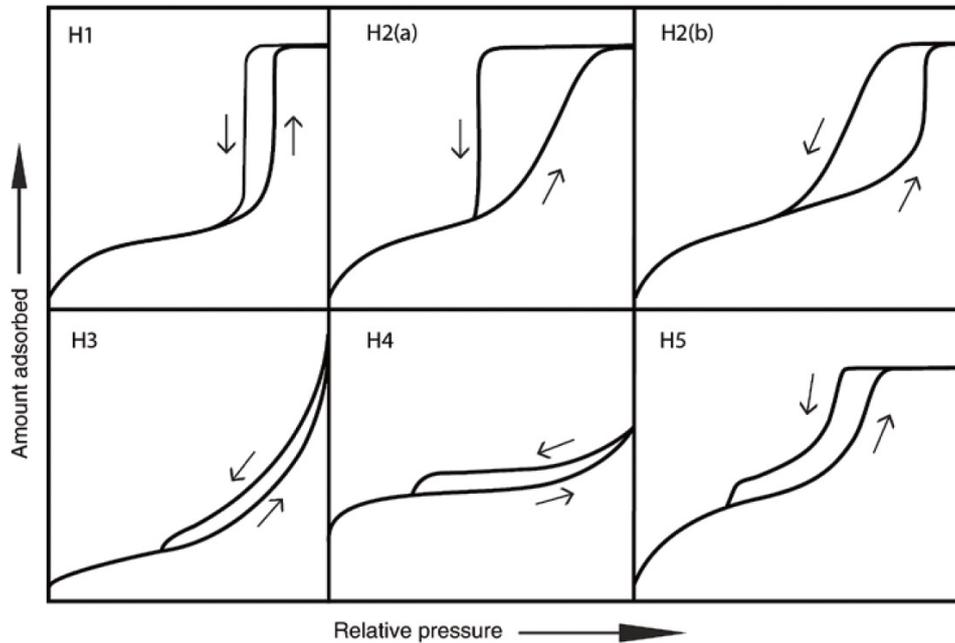


Abbildung 9: Definitionen verschiedener Hysteresenformen nach IUPAC.^[1]

3.2.1 Berechnung der Probenoberfläche und des Porenvolumens

Die spezifische Oberfläche kann mittels der Theorie von Brunauer, Emmett und Teller berechnet werden. Dabei wird angenommen, dass sich in einem bestimmten Druckbereich (der von der Probe und dem Adsorptiv abhängt) eine (statistische) Monolage ausbildet. Sind die Adsorbatmenge und die Größe eines Adsorbatmoleküls bekannt, so kann auf die spezifische Oberfläche geschlossen werden. Die Adsorbatmenge lässt sich graphisch anhand der linearen BET-Gleichung (3.4) berechnen.

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{n \cdot \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} = \frac{1}{C \cdot n_m} + \frac{C - 1}{C \cdot n_m} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (3.4)$$

Bei p handelt es sich um den Druck in der Probenkammer und bei p_0 um den Sättigungsdampfdruck des Adsorptivs. n ist die Adsorbatmenge und n_m die Adsorbatmenge der statistischen Monolage. C ist ein Parameter der die Stärke der Wechselwirkungen zwischen Probe und Adsorbat beschreibt und nur positiv sein kann.^[56] Für mesoporöse Substanzen, die mit N_2 bei $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ gemessen werden liegt der BET-Bereich häufig in ei-

nem Relativdruckbereich zwischen 0,1 und 0,3. Bei mikroporösen Materialien kann sich der Wert zu niedrigeren Drücken verschieben. Der genaue Auswertebereich kann dann mittels Rouquerol-Plot ermittelt werden.^[57]

Liegen sowohl Mikro- als auch Mesoporen vor, so kann die *t-plot*-Methode verwendet werden um diese voneinander zu separieren. Der Berechnung liegt eine Referenzisotherme zu Grunde von einem unporösen Material was eine ähnlichen C-Wert wie das zu untersuchende Material aufweist. Durch einen Vergleich der Adsorbatschichtdicken der Probe und der Referenz sind dann Rückschlüsse auf die Mikroporenoberfläche und das -porenvolumen möglich.^[53]

Im Falle einer Typ-I-, -IV- oder -V-Isotherme ist es möglich anhand des Grenzwertes der adsorbierten Gasmenge das spezifische Porenvolumen zu bestimmen. Dazu muss lediglich die Adsorbatmenge, die Probenmasse und das Adsorbatvolumen bekannt sein. Wie bereits bei der Betrachtung der Probenoberfläche kann mittels *t-plot*-Methode das Volumen der Mikro- von dem der Mesoporen getrennt werden.^[1,53]

3.2.2 Berechnung der Porengröße

1951 wurde von Barrett, Joyner und Halenda eine Theorie zur Berechnung zylindrischer Poren vorgeschlagen.^[58] Diese Theorie trifft in der Wissenschaft auf eine breite Akzeptanz birgt jedoch gewissen Ungenauigkeiten insbesondere bei Poren unterhalb von 10 nm.^[1,53] Sie beruht auf der Grundlage der Kelvingleichung.^[59] Der berechnete Wert der Porengröße muss allerdings um die Dicke der Adsorbatschicht korrigiert werden. Diese ergibt sich entsprechend dem *t-plot* aus einer Referenzisotherme. Allerdings ist diese für Poren unterhalb von 10 nm nicht hinreichend genau. Die BJH-Methode unterschätzt daher die Porengröße je nach Material um bis zu 25 %.^[1] Außerdem fußt die Kelvingleichung auf makroskopischen Annahmen, die auf den Nanometerbereich nur bedingt übertragen werden können. Dennoch bietet die Theorie von Barrett, Joyner und Halenda allgemein anerkannte Werte und ist weitgehend materialunabhängig.

Eine weitere verbreitete Auswertemethode für die Porengrößenverteilung basiert auf der Dichtefunktionaltheorie (DFT).^[53,60,61] Dabei werden theoretische Isothermen berechnet, wobei das Adsorbens (und dessen Wechselwirkungen mit dem Adsorptiv) und die Porengeometrie bekannt sein müssen um diese anschließend mit den experimentellen Daten vergleichen zu können. Limitierungen ergeben sich häufig aufgrund der verwendeten Adsorbentien. Daher wird in dieser Arbeit ausschließlich mit der BJH-Methode

ausgewertet.

3.2.3 H₂O-Physisorptionsanalyse

Typischerweise erfolgt die Analyse von mesoporösen Materialien mit Stickstoff als Adsorptiv. Probencharakteristika können es allerdings nötig machen, dass andere Gase eingesetzt werden müssen. Wasser bietet aufgrund seiner polaren Eigenschaften die Möglichkeit komplementäre Informationen (im Vergleich zur N₂-Physisorptionsanalyse) der Probe zu erfassen.^[55] Beispielsweise wirkt sich eine oberflächliche Funktionalisierung eines porösen Kohlenstoffmaterials auf H₂O-Physisorptionsmessungen deutlich stärker aus, als auf N₂ Messungen derselben Proben (siehe Kapitel 5.9).^[62,63] Ein Vorteil der H₂O-Sorption ist dies dahingehend, dass mittels Wasser auch die Oberflächenchemie analysiert werden kann.^[55,62–65] Die Ursachen dafür sind nicht vollständig geklärt, in der Literatur wird dies jedoch auf den Kontaktwinkel (zwischen Adsorbat und Adsorbens) und die Adsorptionsenergie zurückgeführt.^[66] Simulationsexperimente von Scherlis et al. zeigen, dass in hydrophilen Proben eine vollständige Benetzung der Oberfläche stattfindet (Kontaktwinkel $\theta=90^\circ$) und dass hier die Kelvin-Gleichung zur Porengrößenberechnung benutzt werden kann. Dies kann allerdings nicht auf hydrophobere Poren übertragen werden.^[53,66,67]

Andererseits ist die Interpretation der Messungen häufig schwieriger, da Effekte, die auf die Porenstruktur zurückzuführen sind mit denen, die auf funktionellen Gruppen oder Defektstellen auf der Kohlenstoffoberfläche herrühren, überlappen.^[55,62,68,69] Geordnetmesoporöse Kohlenstoffe mit kleinen Anteilen an Mikroporen zeigen beispielsweise sowohl bei der Füllung der Mikroporen, als auch der der Mesoporen eine Hysterese. Dementsprechend ist von verschiedenen Adsorptions- und Desorptionsmechanismen auszugehen.^[55] Weitere Vorteile in der Wassersorption gegenüber Stickstoff ist der kleinere kinetische Durchmesser (0,28 nm^[55]) des Wassers. Außerdem werden die Messungen häufig bei Raumtemperatur durchgeführt.

Der Mechanismus der N₂-Physisorption in Mesoporen wird typischerweise durch die Ausbildung von Multilagen beschrieben, anschließend kommt es zur Kapillarkondensation.^[1,53,54] Bei Wasser wird eher von einem *Clusterwachstum* ausgegangen. Mit Clustern sind kleine Ansammlungen an Wassermolekülen gemeint. Das Wachstum erfolgt also nicht in Schichten, sondern an einzelnen Punkten. Bei diesen Startpunkten handelt es sich in der Regel um funktionelle Gruppen oder Defektstellen auf der Oberflä-

che.^[25,55,70–76] Allerdings ist dies stark abhängig von der Hydrophobizität und somit vom Kontaktwinkel zwischen Wasser und Probenoberfläche.^[66] H₂O-Physisorptionsmechanismen werden daher in der Literatur kontrovers diskutiert.^[1,55,66,73,77]

3.3 Lithium-Ionen-Akkumulatoren

Kommerzielle Li-Ionen-Akkumulatoren bestehen, wie in Abbildung 10 (links) dargestellt, typischerweise aus einem Übergangsmetalloxid (LiCoO₂, LiNiO₂, LiMn₂O₄) als positive Elektrode und einer negativen Elektrode aus lithiumhaltigem Graphit. Als Elektrolyt fungieren häufig organische Carbonate mit gelöstem LiPF₆. Das Konzept der Li-Ionen-Akkumulatoren wurde erstmals 1976 von Whittingham vorgestellt.^[78] Dabei kam TiS₂ als Kathodenmaterial und metallisches Lithium als Anodenmaterial zum Einsatz. Beim Entladen wird Ti⁴⁺ zu Ti³⁺ reduziert. Dabei bleibt die Schichtstruktur des Materials erhalten, was einen reversiblen Lithiumeinbau möglich macht. Die Spannung solcher Zellen liegt unterhalb von 2,5 V was ihre Einsatzmöglichkeiten limitiert. In Folge der ersten Publikation folgten weite Untersuchungen an verschiedenen Metalloxiden.^[79–81] Problematisch ist dabei jeweils die Verwendung von elementarem Lithium. Dies neigt zur Bildung von Dendriten, welche den Separator perforieren und damit die Zelle kurzschließen können. Das erste kommerziell verfügbare System wurde 1990 von Sony patentiert und basiert bis heute überwiegend auf LiCoO₂ (Kathode) und lithiumhaltigem Graphit (Anode).^[82]

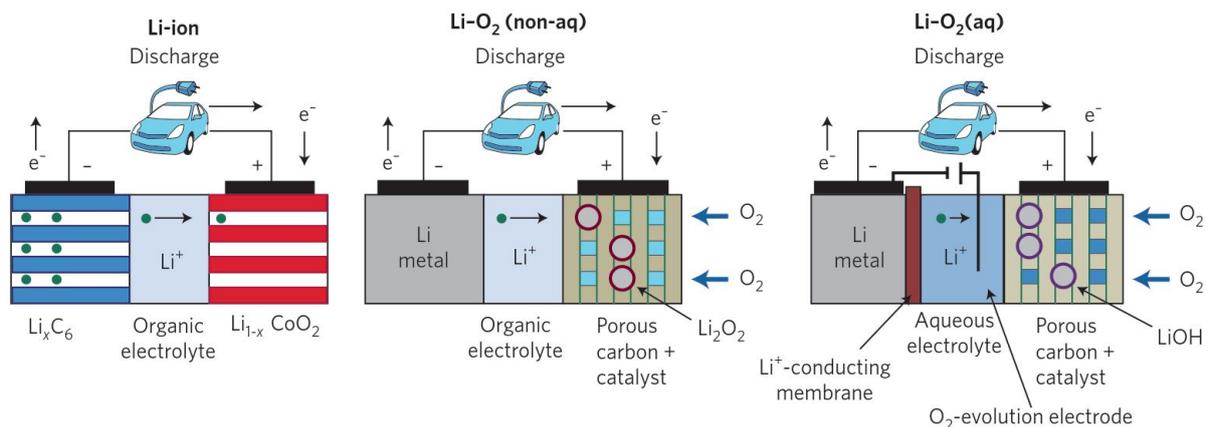


Abbildung 10: Aufbau eines Li-Ionen (links), eines wasserfreien (mitte) und eines wässrigen (rechts) Lithium-Sauerstoff-Akkumulators.^[83]

Auch Li-Sauerstoff-Akkumulatoren sind gegenwärtig in Forschung und Entwicklung von

großem Interesse. Dabei dient elementares Li als Anode und poröser Kohlenstoff als Kathode. Beim Entladen wird Lithium zum einwertigen Ion oxidiert. An der Kathode löst sich elementarer Sauerstoff (aus der Luft) und reagiert unter Einfluss eines Katalysators mit Li^+ zu Li_2O_2 . In der Literatur wird kontrovers diskutiert, ob auch eine vollständig reversible Entladung bis zu Li_2O möglich ist.^[84,85] Der benötigte Sauerstoff wird der Umgebungsluft entzogen. CO_2 darf allerdings nicht in die Zelle gelangen, weil sich dann irreversibel LiCO_3 bildet, was die Kapazität und Stabilität innerhalb von wenigen Zyklen drastisch verringert. Daher werden Membranen verwendet, die für Sauerstoff durchlässig sind, aber eine Diffusion von CO_2 verhindern.^[83,86,87] Li-Sauerstoff-Akkumulatoren können mit einem wasserfreien^[88] oder einem wässrigen Elektrolyten^[83] betrieben werden. Bei letzterem ist es nötig das elementare Lithium gegen Wasser abzuschirmen. Dies wird durch eine elektrisch isolierende Membran gewährleistet, die durchlässig für Li^+ ist. Da es sich bei dem Thema der Li-Ionen-Akkumulatoren um ein sehr umfangreiches Thema handelt, welches an dieser Stelle nicht in vollem Umfang diskutiert werden kann, sei für den tieferen Einstieg auf Übersichtsartikel verwiesen.^[82,83,86–98] Der Li-Schwefel-Akkumulator hingegen wird im folgenden Kapitel ausführlich diskutiert.

3.3.1 Lithium-Schwefel-Akkumulator

Lithium-Schwefel-Akkumulatoren bestehen, wie in Abbildung 11 (links) dargestellt, aus einer Lithium- (negative Elektrode) und einer Schwefel-Kohlenstoffelektrode (positive Elektrode). Beim Entladevorgang wird Lithium oxidiert und wandert über den Elektrolyten hin zur positiven Elektrode. Dort kann elementarer Schwefel reduzieren, wobei (Poly)Sulfidspezies generiert werden. Wichtig ist dabei eine ausreichende elektrische Kontaktierung des Schwefels. Dies wird durch leitfähige Additive (*Carbon Black*, Graphit) gewährleistet.^[83,99] Je nach Ladungszustand werden dabei Potentiale zwischen etwa 1,5 und 3,0 V erreicht. Der Spannungs-Kapazitätsverlauf einer typischen Lithium-Schwefelzelle ist in Abbildung 11 dargestellt. Das Potential ist dabei vom Ent-/Ladezustand des Akkumulators abhängig und wird ausführlich in Kapitel 5.8.5 diskutiert. Mit fortschreitender Entladung bilden sich aus dem Schwefel immer kurzkettigere Polysulfidionen, die teilweise im Elektrolyten löslich sind. Da diese unerwünschte Nebenreaktionen eingehen können werden in der Literatur verschiedene Ansätze verfolgt diese zu vermeiden.^[45,83,99,100]

Lithium-Schwefel-Akkumulatoren werden typischerweise in einem zweistufigen Verfah-

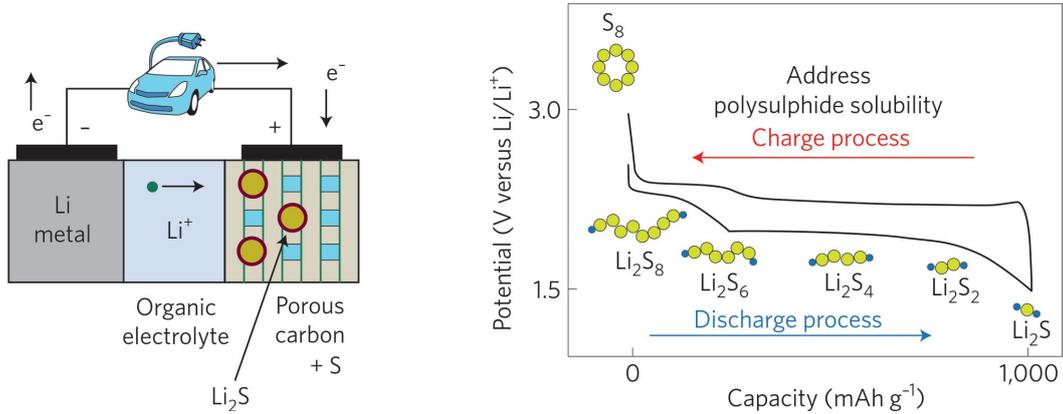


Abbildung 11: Schematischer Aufbau eines Lithium-Ionen-Akkumulators mit einer positiven Schwefel-Kohlenstoffelektrode (links) sowie der theoretische Spannungsverlauf beim Ent-/Laden der Zelle.^[83]

ren geladen. Dabei wird zunächst im Konstantstrommodus (*CC-Modus*) mit einem definierten Ladestrom bis zum gewünschten Potential geladen und anschließend in den Konstantspannungsmodus (*CV-Modus*) gewechselt. Hier wird der ursprüngliche Ladestrom schrittweise reduziert (bei konstant gehaltener Spannung), bis der gewünschte Bruchteil (bei kommerziellen Akkumulatoren häufig 3 %) des Ausgangsstromes erreicht wird. Anschließend erfolgt die Entladung mit einem konstanten Stromfluss.

Die Geschwindigkeit der Ent-/Ladezyklen wird häufig als C-Rate angegeben, wobei diese der Kehrwert der Ladedauer ist. Wird ein Akkumulator also innerhalb von 1 h geladen, so entspricht dies einer Laderate von 1 C. Liegt die Dauer hingegen bei 4 h, so beträgt die Laderate 0,25 C. Kommerzielle Systeme werden typischerweise mit 1 C betrieben, während Systeme aus dem Bereich der Forschung und Entwicklung deutlich langsamer zyklisiert werden (bis zu 0,02 C).^[82,101]

3.3.2 Berechnung der theoretischen Kapazität

Die spezifische Kapazität C ist definiert als Ladung Q pro Masse m des Aktivmaterials. Die übertragene Ladung setzt sich zusammen aus der Stoffmenge n des umgesetzten Aktivmaterials, der Avogadrokonstante N_A und der übertragenen Ladungsmenge q . Durch den Zusammenhang von Stoffmenge, Masse und molarer Masse ergibt sich Gleichung 3.5.

$$C = \frac{N_A \cdot q}{M} \quad (3.5)$$

Die spezifische Kapazität wird typischerweise in mAh g⁻¹ angegeben, diese kann dann mit Gleichung 3.6 berechnet werden.

$$C = \frac{N_A \cdot q}{3,6 \frac{As}{mAh} \cdot M} \quad (3.6)$$

Für Schwefel ($M=32,06 \text{ g mol}^{-1}$) beispielsweise liegt die übertragene Ladung bei $2e$ (siehe Reaktionsgleichung 3.7).



Daher ergibt sich eine maximal mögliche spezifische Kapazität von 1672 mAh g^{-1} .^[100] Bei anderen Systemen ist zu beachten, dass nicht immer eine vollständige Umsetzung des Aktivmaterials möglich ist. Wird beispielsweise Lithiumcobaltoxid Li_xCoO_2 (im ungeladenen Zustand $x=1$) verwendet, so darf maximal bis zu einem Wert von $x=0,5$ entladen werden. Ansonsten ist der Prozess nicht mehr reversible.^[82]

3.4 Röntgenpulverdiffraktometrie

Röntgenstrahlen wechselwirken mit der Elektronenhülle von Atomen. Sind die Atome regelmäßig angeordnet (beispielsweise in einem Kristallgitter), so kommt es zu Beugungserscheinungen. Diese lassen sich nutzen um verschiedene Aussagen über das gemessene Material zu machen. Beispielsweise können so Kristallstrukturen (Weitwinkelbereich, in dieser Arbeit 20-80°) ermittelt werden.

Die Kristallitgröße wird mittels Scherrergleichung (3.8) berechnet.^[102]

$$D = \frac{\lambda \cdot K}{\beta_{1/2} \cdot \cos\theta} \quad (3.8)$$

Neben der verwendeten Wellenlänge λ von 0,154 nm wird ein formabhängiger dimensionsloser Faktor (bei kubischem SnO_2 0,9) benötigt. Bei $\beta_{1/2}$ handelt es sich um die Halbwertsbreite des Reflexes und bei θ um dessen Lage.

Außerdem ist es möglich in kleineren Winkelbereichen (Kleinwinkelröntgenbeugung, in dieser Arbeit zwischen 0,55° und 5,00°) eine Aussage über die Ordnung von Porensystemen zu machen.

Sind (insbesondere bei Kleinwinkelmessungen) die Reflexe nur schwach ausgeprägt, so

ist eine Indizierung häufig schwierig. In diesem Fall kann die theoretische Reflexlage berechnet werden. Dabei müssen die Miller-Indizes h , k und l bekannt sein.^[103] Im hexagonalen Gitter gilt ein Zusammenhang (Gleichung 3.9) zwischen Gitterkonstante a und Gitterebenenabstand d_{hkl} .

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3} \cdot (h^2 + hk + k^2) + \frac{a^2}{c^2} \cdot l^2}} \quad (3.9)$$

Für zweidimensionale Gitter (beispielsweise mit $p6mm$ Symmetrie) ist der Miller Index $l=0$. Durch Umstellen und Einsetzen der Braggschen Bedingung wird Gleichung 3.10 erhalten mit deren Hilfe die Gitterkonstante a aus einem beliebigen Reflex (mit bekannten Miller-Indizes) berechnet werden kann.

$$a = \frac{n \cdot \lambda}{2 \sin \theta \sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2)}} \quad (3.10)$$

4 Synthesen

4.1 Synthese poröser Silica

4.1.1 Synthese von MCM-41

Cetyltrimethylammoniumbromid (9,62 g; 26,4 mmol) wurde innerhalb von 16 h in demineralisiertem Wasser (480,0 mL; 26,7 mol) gelöst. Anschließend wurde Ammoniaklösung (41,0 mL; 25 %) zugegeben und für 1 h gerührt. Nach der Zugabe von Tetraethylorthosilicat (40,0 mL; 180,5 mmol) wurde über Nacht gerührt, am nächsten Morgen filtriert, gewaschen und getrocknet. Danach wurde die Probe bei 550 °C ($1 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$) für 6 h im Luftstrom kalziniert.^[104]

4.1.2 Synthese von MCM-48

Kaliumhydroxid (0,27 g; 4,0 mmol) wurde in demineralisiertem Wasser (9,00 g; 0,5 mol) gelöst, anschließend Tetraethylorthosilicat (1,69 g; 8,1 mmol) zugegeben und bei 600 min^{-1} für 10 min gerührt. Nach der Zugabe von Cetyltrimethylammoniumbromid (1,92 g; 5,3 mmol) wurde die Lösung für 25 min gerührt und in einen Autoklaven überführt. Anschließend erfolgte eine hydrothermale Behandlung bei 115 °C für 65 h. Nach dem Abkühlen wurde der Feststoff abgesaugt, bei 60 °C über Nacht getrocknet und danach bei 550 °C ($1 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$) für 6 h im Luftstrom kalziniert.^[105]

4.1.3 Synthese von SBA-15 und KIT-6 Silica

Zur Synthese von SBA-15 wurde blockcopolymer Pluronic P-123 (16,00 g; 0,5 mmol) in Wasser (480,0 mL; 26,7 mol) und Salzsäure (48,0 mL; 37 %) bei 35 °C gelöst. Danach wurde Tetraethylorthosilicat (37,0 mL; 167,0 mmol) zugegeben und 24 h bei 35 °C gerührt. Anschließend wurde das Gemisch in einen Autoklaven überführt und bei 80 °C oder 140 °C hydrothermal behandelt. Nach dem Abfiltrieren wurde mit Wasser gewaschen und bei 120 °C getrocknet. Danach wurde bei 550 °C ($1 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$) für 6 h im Luftstrom kalziniert.^[17]

Die Synthese von KIT-6 erfolgte analog zu SBA-15, allerdings wurde zu Beginn der Synthese Butan-1-ol (19,8 mL; 216,4 mmol) zugegeben.^[16]

4.2 Synthese von porösem Kohlenstoff

4.2.1 Saccharose als Präkursor

Zur Synthese von CMK-3^[15] (SBA-15 als Strukturmatrix) oder CMK-8^[16] (KIT-6 als Strukturmatrix) wurde pro Gramm Silicamatrix Saccharose (1,25 g; 3,7 mmol) in verdünnter Schwefelsäure (6,0 mL, 3 %) gelöst und die Strukturmatrix darin dispergiert. Anschließend wurde die Mischung bei 100 °C für 6 h und bei 160 °C für weitere 6 h getrocknet. Der Feststoff wurde fein gemörsert und erneut in einem Gemisch aus Saccharose (1,00 g; 3,0 mmol) und verdünnter Schwefelsäure (6,0 mL, 3 %) dispergiert. Nach dem Trocknen (100 °C für 6 h, 160 °C für 6 h) wurde erneut gemörsert und das Kompositmaterial im Röhrenofen im Stickstoffstrom karbonisiert (bis 300 °C mit $10 \frac{^\circ\text{C}}{\text{min}}$, bis 360 °C mit $1 \frac{^\circ\text{C}}{\text{min}}$ und bis 900 °C mit $5 \frac{^\circ\text{C}}{\text{min}}$ für 4 h). Die Silicamatrix wurde mit Flusssäure (12 %, Raumtemperatur) oder wässriger KOH (5 mol L⁻¹, 80 °C) entfernt. Die Behandlung wurde zwei- bis viermal (für jeweils mindestens 1 h) durchgeführt, anschließend mit viel Wasser neutral gewaschen und über Nacht bei 120 °C getrocknet.

4.2.2 Furfurylalkohol als Präkursor

Zur Synthese von CMK-5^[18] (Strukturmatrix SBA-15) oder CMK-9^[16] (Strukturmatrix KIT-6) wurde Oxalsäuredihydrat (70,1 mg; 556,0 µmol) in Furfurylalkohol (10,0 mL; 115,2 mmol) gelöst. Die Menge an Präkursorlösung V_{FFA} kann mit Gleichung 4.1 berechnet werden und hängt von der verwendeten Masse der Strukturmatrix m_M vom Porenvolumen V_P und der gewünschten Beladung X ab.

$$V_{FFA} = m_M \cdot V_P \cdot X \quad (4.1)$$

Bei den hier vorgestellten Synthesen von CMK-5 Kohlenstoff wurde typischerweise eine Furfurylalkoholbeladung von 130 % ($X=1,3$) verwendet. Wurde ein anderer Werte benutzt, so ist dies ausdrücklich erwähnt. Nach der Imprägnierung wurde der Kohlenstoff im Trockenschrank thermisch behandelt (24 h bei 60 °C; 48 h bei 90 °C) und anschließend im Ofen im Vakuum karbonisiert (bis 150 °C mit $1 \frac{^\circ\text{C}}{\text{min}}$, 4 h, bis 300 °C mit $1 \frac{^\circ\text{C}}{\text{min}}$ und bis 850 °C mit $5 \frac{^\circ\text{C}}{\text{min}}$ für 4 h). Die Silicamatrix konnte mit Flusssäure (12 %, Raumtemperatur) oder wässriger KOH (5 mol L⁻¹, 80 °C) entfernt werden. Die Behandlung wurde zwei- bis viermal (für jeweils mindestens 1 h) durchgeführt, anschließend mit viel Wasser neutral gewaschen und über Nacht bei 120 °C getrocknet.

4.2.3 Fructose als Präkursor

Bei der Synthese von CMK-3, -5, und -8 wurde die Strukturmatrix mit der Masse m_M in einem Achatmörser (bei großen Mengen ein Becherglas) vorgelegt und mit einer entsprechenden Menge an Fructose m_F gründlich gemörsert. Diese kann aus dem Porenvolumen der Silicamatrix V_P und der gewünschten Beladung X ($X=1$ für CMK-3 und -8, $X=0,7$ für CMK-5 sowie der Dichte an Fructose ρ_F ($1,6 \text{ g cm}^{-3}$) mit Hilfe von Gleichung 4.2 berechnet werden.

$$m_F = m_M \cdot \rho_F \cdot V_P \cdot X \quad (4.2)$$

Das Gemisch wurde in einem Trockenschrank bei $120 \text{ }^\circ\text{C}$ für 2 h erhitzt und in dieser Zeit noch mehrfach gemörsert, um eine homogene Vermischung zu gewährleisten. Die Karbonisierung erfolgte im Röhrenofen im Stickstoffstrom (bis $300 \text{ }^\circ\text{C}$ mit $10 \frac{^\circ\text{C}}{\text{min}}$, bis $360 \text{ }^\circ\text{C}$ mit $1 \frac{^\circ\text{C}}{\text{min}}$ und bis $900 \text{ }^\circ\text{C}$ mit $5 \frac{^\circ\text{C}}{\text{min}}$ für 4 h). Nach dem Abkühlen wurde das Kompositmaterial mit wässriger Flusssäure (5 %) zweimal über Nacht geätzt, anschließend mit Wasser neutral gewaschen und bei $120 \text{ }^\circ\text{C}$ über Nacht getrocknet.^[24,25]

4.2.4 Fructose/Harnstoff als Präkursor

Zur Synthese von CMK-8 ohne und mit Stickstoff wurde Fructose beziehungsweise eine Mischung aus Fructose und Harnstoff im Massenverhältnis von 3 zu 2 verwendet. Die zu verwendende Menge an Präkursor(mischung) kann mit Gleichung 4.2 berechnet werden. Die Dichte der Präkursormischung ist wie bei der reinen Fructose rund $1,6 \text{ g cm}^{-3}$, die Beladung beträgt 100 %. KIT-6 Silica wurde als Strukturmatrix vorgelegt und der Präkursor beziehungsweise das Gemisch zugegeben. Die Edukte wurden in einem Becherglas gründlich gemörsert und anschließend in einem (zu Beginn $20 \text{ }^\circ\text{C}$ warmen) Trockenschrank auf $120 \text{ }^\circ\text{C}$ für 2 h erwärmt. Während dieser Zeit wurde das Gemisch noch mehrfach gemörsert um eine homogene Vermischung zu gewährleisten. Die Temperatur wurde auf $200 \text{ }^\circ\text{C}$ erhöht und für 24 h gehalten. Die Karbonisierung erfolgte im Röhrenofen unter Stickstoffstrom (bis $300 \text{ }^\circ\text{C}$ mit $10 \frac{^\circ\text{C}}{\text{min}}$, bis $360 \text{ }^\circ\text{C}$ mit $1 \frac{^\circ\text{C}}{\text{min}}$ und bis $900 \text{ }^\circ\text{C}$ mit $5 \frac{^\circ\text{C}}{\text{min}}$ für 4 h). Nach dem Abkühlen wurde das Kompositmaterial mit wässriger Flusssäure (5 %) zweimal über Nacht behandelt, anschließend mit Wasser neutral gewaschen und bei $120 \text{ }^\circ\text{C}$ über Nacht getrocknet.^[24]

Des Weiteren wurde der Schmelzpunkt verschiedener Mischungen (20-80 wt.-% Fructose) sowie der Reinstoffe Fructose und Harnstoff untersucht. Da diese teilweise hygroskopisch

sind wurden die Proben vor der Schmelzpunktmessung für mindestens 24 h im Vakuumexsikkator getrocknet.^[24]

4.3 Chemische Aktivierung von geordnet-mesoporösem CMK-3 Kohlenstoff mittels KOH

CMK-3 wurde in verschiedenen Massenverhältnissen zwischen Kohlenstoff und KOH (1:1-10) gemörsert und anschließend im Röhrenofen (750 °C, 5 °C min⁻¹, 1 h) im Stickstoffstrom behandelt. Anschließend wurden die Proben dreimal mit Salzsäure (3 mol L⁻¹) und danach neutral gewaschen. Die aktivierten Kohlenstoffe wurden über Nacht bei 120 °C getrocknet.^[106]

4.4 Entfernung der Silicamatrix aus Kohlenstoff/Silica-Kompositen mit NaOH, KOH und HF

CMK-5@SBA-15 Komposite wurden wie in Kapitel 4.2.2 beschrieben hergestellt. Je ein Gramm Komposit wurden mit 30 mL Lösung (NaOH, KOH, HF, je 5 mol L⁻¹) bei 350 min⁻¹ für verschiedene Zeiten gerührt. Das Produkt wurde filtriert, mit 2-3 L demineralisiertem Wasser neutral gewaschen und abschließend bei 120 °C über Nacht getrocknet.

4.5 Thermogravimetrische Untersuchungen von CMK-3

CMK-3 Kohlenstoff wurde nach der *incipient wetness* Methode mit gesättigten, wässrigen Metallnitratlösungen imprägniert. Die Masse des verwendeten Kohlenstoffs wurde mit dem Porenvolumen (1,43 mL g⁻¹) multipliziert und ergab so die benötigte Menge an Präkursorlösung. Es wurden folgende Salze verwendet: Zr(NO₃)₄, Mg(NO₃)₂,^[107] Zn(NO₃)₂, Ni(NO₃)₂, Fe(NO₃)₃, Mn(NO₃)₂, Co(NO₃)₂, Cu(NO₃)₂ und Ce(NO₃)₃,^[108] Die Salzlösung wurde mit der Strukturmatrix gemörsert und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur im Vakuumexsikkator getrocknet.^[109]

4.6 Synthese von geordnet-mesoporösen Metalloxiden

4.6.1 Synthese von γ - Al_2O_3

Geordnet-mesoporöser CMK-8 Kohlenstoff wurde als Strukturmatrix verwendet und wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben hergestellt. Die benötigte Menge an $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ kann mit Gleichung 4.2 berechnet werden. Die Dichte des Präkursors liegt bei $1,53 \text{ g cm}^{-3}$ und die Beladung beträgt 100 %. Der Präkursor wurde in einem Achatmörser vorgelegt und auf $80 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Anschließend wurde die Kohlenstoffmatrix zugegeben, gründlich gemörsert und die Temperatur 24 h beibehalten. Das Komposit wurde anschließend in einem geschlossenen Glasgefäß mit wässriger Ammoniaklösung (12,5 %) für 3 h auf $60 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und danach bei $120 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet. Die Konversion des gebildeten Aluminiumoxo-/Hydroxids zu Aluminiumoxid erfolgte bei $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ($2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) für 1 h im Stickstoffstrom. Die Kohlenstoffmatrix wurde bei $450 \text{ }^\circ\text{C}$ ($1 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, 48 h) im Luftstrom entfernt.^[110]

Eine unstrukturierte Referenzprobe wurde durch eine Behandlung des Präkursor (ohne Strukturmatrix) analog zur oben behandelten strukturierten Probe behandelt wurde.

4.6.2 Synthese von α - Fe_2O_3 und NiO

Zur Synthese von geordnet-porösem Fe_2O_3 ^[111] und NiO^[112] wurden aus den entsprechenden Metallnitraten gesättigte wässrige Lösungen angesetzt und SBA-15 als Strukturmatrix verwendet. Die Imprägnierung erfolgte mittels *incipient wetness* Technik. Nach dem Mörsern wurden die Komposite bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ über Nacht getrocknet und darauffolgend bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ($2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) innerhalb von 2 h unter Luftstrom zum Metalloxid umgesetzt. Die Imprägnierung und Konversion zum Metalloxid wurde noch zweimal wiederholt. Das Entfernen der Silicamatrix erfolgte bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ für jeweils mindestens 1 h in NaOH (5 mol L^{-1}). Zum Abschluss wurden die Metalloxide neutral gewaschen und bei $120 \text{ }^\circ\text{C}$ über Nacht getrocknet.

Unstrukturierte Referenzproben wurden durch eine Behandlung des Präkursor (ohne Strukturmatrix) analog zur oben behandelten strukturierten Probe behandelt wurde.

4.6.3 Synthese von α - SnO_2

Die Synthese erfolgte mittels Schmelzimpregnierung aus $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ als Präkursor und KIT-6 (Porenfüllung 66 %) als Strukturmatrix. Die Komponenten wurden miteinander

vermörstert und bei 80 °C für 24 h behandelt. Anschließend erfolgte die Umsetzung zum Metalloxid bei 450 °C für 2 h mit einer Heizrampe von 2,5 °C min⁻¹. Die Silicamatrix wurde durch Behandlung mit wässriger NaOH (5 mol L⁻¹) bei 80 °C durchgeführt, der noch zweimal wiederholt wurde. Zum Abschluss wurde mit demineralisiertem Wasser neutral gewaschen und bei 120 °C getrocknet. Das Metalloxid wurde bei 580 °C (5 °C min⁻¹) für 14 h getempert.^[113]

Eine unstrukturierte Referenzprobe wurde durch eine Behandlung des Präkursor (ohne Strukturmatrix) analog zur oben behandelten strukturierten Probe behandelt wurde.

4.6.4 Synthese von Rutil

Titantetrabutanolat (5,0 mL; 14,7 mmol) wurde in einem Becherglas vorgelegt und mit Ethanol (15,0 mL; 257,0 mmol) verdünnt. Anschließend wurden einige Tropfen wässrige Ammoniaklösung (25 %) zugegeben, bis kein weißer Niederschlag mehr ausgefallen ist. Dieser wurde abgesaugt und mit demineralisiertem Wasser gewaschen. Danach wurde die Masse in ein Becherglas überführt und in einem Eisbad gekühlt. Es wurde tropfenweise Salpetersäure (65 %) zugegeben, bis sich der Feststoff vollständig gelöst hat. Mit dieser Präkursorlösung wurde KIT-6 entsprechend der *incipient wetness* Methode imprägniert und bei 60 °C über Nacht getrocknet. Die Umsetzung zum Metalloxid erfolgte im Röhrenofen bei 400 °C mit einer Heizrate von 2 °C min⁻¹ für 3 h im Luftstrom. Das Komposit wurde mit NaOH (2 mol L⁻¹) bei 60 °C dreimal behandelt, anschließend neutral gewaschen und bei 60 °C über Nacht getrocknet.^[113,114]

Eine unstrukturierte Referenzprobe wurde durch eine Behandlung des Präkursor (ohne Strukturmatrix) analog zur oben behandelten strukturierten Probe behandelt wurde.

4.7 Selektive Infiltrierung einer Gastspezies in die intratubulären Poren von CMK-5 Kohlenstoff

4.7.1 Infiltration von Schwefel

Zur selektiven Porenfüllung mit Schwefel wurde zunächst ein CMK-5@SBA-15 Komposit hergestellt, dessen Synthese in Kapitel 4.2.2 beschrieben ist. Allerdings wurde die Silicamatrix vor der Infiltration der Gastspezies noch nicht entfernt, sondern das Kompositmaterial mit verschiedenen Mengen an Schwefel vermengt und gründlich gemörstert.

Das Gemisch wurde 1 h auf 155 °C erhitzt und nach dem Abkühlen viermal mit Flusssäure (12 %) behandelt, neutral gewaschen und bei 60 °C über Nacht getrocknet.^[115]

4.7.2 Infiltration von Metalloxiden

Zur selektiven Porenfüllung mit Metalloxiden wurde zunächst ein CMK-5@SBA-15 Komposit hergestellt, dessen Synthese in Kapitel 4.2.2 beschrieben ist. Das Kompositmaterial wurde in einem Mörser vorgelegt und anschließend mit einer wässrigen, gesättigten Metallnitratlösung gemörsert. Als Zinnoxidpräkursor wurde Zinnchlorid in einer Mischung aus gleichen Volumina Salzsäure (konz.) und Wasser gelöst. Die Menge an benötigter Präkursorlösung wurde nach dem *incipient wetness* Ansatz (Gleichung 4.1) berechnet. Anschließend erfolgte die thermische Zersetzung zum Metalloxid im Stickstoffstrom. Diese variierte je nach verwendetem Präkursor und ist in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Ofenprogramme bei der Überführung der Metalloxidpräkursoren bei der selektiven Infiltrierung in die intratubulären CMK-5 Poren.

Metallnitrat	Temperatur [°C]	Heizrampe [°C min ⁻¹]	Dauer [h]
Sn(Cl ₂)	500	2	4
Ti(NO ₃) ₄	500	2	4
Mn(NO ₃) ₂	400	2	3
Fe(NO ₃) ₃	400	2	4
Co(NO ₃) ₂	400	2	4
Ni(NO ₃) ₂	400	2	4

Die Imprägnierung und anschließende thermische Zersetzung der Metalloxide wurde mehrfach wiederholt. Die Silicamatrix wurde mit wässriger KOH (5 mol L⁻¹, 80 °C) entfernt. Die Behandlung wurde zwei- bis viermal (für jeweils mindestens 1 h) durchgeführt, anschließend mit viel Wasser neutral gewaschen und bei 120 °C über Nacht getrocknet.

4.7.3 Elektrodenpräparation

Polyvinylidendifluorid (PVDF; 1,25 g; $M_w = 275000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) wurde in N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP; 38,0 mL) bei 50 °C gelöst. Die erkaltete Lösung (V_{NMP1}) wurde mit Schwefel/Kohlenstoff-Kompositen (mit verschiedenen Schwefelanteilen) auf einem Magnetrührer über Nacht gerührt. Unmittelbar vor der Elektrodenpräparation wurde erneut eine kleine Menge der Lösung hinzugegeben (V_{NMP2}) und für fünf Minuten kräftig gerührt. Die genauen Mengenangaben sind in Tabelle 3 zu finden.

Tabelle 3: Mengenangaben zur Elektrodenpräparation

Schwefelanteil wt.-%	Kompositmasse [g]	V_{NMP1} [mL]	V_{NMP2} [mL]	Elektrodenmasse [mg]	Schwefelmasse [µg]
25	0,3348	2,592	0,696	3,8	206
43	0,4112	2,323	0,500	3,5	279
53	0,4007	2,264	0,250	4,0	568
60	0,4286	2,421	0,250	3,7	496

Kommerzielle Aluminiumfolie (Dicke 20 µm) wurde auf ein Filmaufziehgerät der Firma TQC mit elektrisch beheizter Vakuumplatte (45 °C) aufgebracht, die Dispersion anschließend in eine Kastenrakel (100 µm) gegeben und mit einer Geschwindigkeit von 50 $\frac{\text{mm}}{\text{s}}$ als Film aufgezogen. Danach wurde die Folie in einen Trockenschrank überführt und bei 120 °C für 30 min getrocknet. Nach dem Abkühlen wurden mittels Locheisen mehrere Elektroden (Durchmesser 9 mm) ausgeschlagen und gewogen. Nach dem Einschleusen in eine Glovebox (Braun, Argonatmosphäre, Wasserkonzentration < 1 ppm, Sauerstoffkonzentration < 1 ppm) wurde die Zelle wie in Abbildung 11 gezeigt aufgebaut. Als Elektrolyt wurde Lithium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imid (LiTFSi; 2,78 g; 9,7 mmol) in 1,3-Dioxolan (10,50 g; 141,7 mmol) verwendet. Pro Elektrode kamen dabei rund 30 mg Elektrolyt zum Einsatz. Als Separator wurde eine poröse Polypropylenfolie (Celgard 2500, 25 µm Dicke, Durchmesser 10 mm) verwendet. Die Messungen erfolgten alle bei einem Ent-/Ladestrom von 100 µA bis zu einer Spannung von 2,5 V. Anschließend wurde der Ladestrom (bei einer konstanten Spannung von 2,5 V) schrittweise reduziert bis ein Wert von 20 µA erreicht wurde. Anschließend erfolgte das Entladen bis zu einer Spannung von 1,8 V. Es wurden (soweit möglich) 300 Ent-/Ladezyklen gemessen.

4.8 Selektive Funktionalisierung der intra- und intertubulären Poren von CMK-5 Kohlenstoff

4.8.1 Selektive Oxidation der intratubulären Poren von CMK-5 Kohlenstoff

Zur selektiven Porenfüllung mit Schwefel wurde zunächst ein CMK-5@SBA-15 Komposit hergestellt, dessen Synthese in Kapitel 4.2.2 beschrieben ist. Allerdings wurde die Silicamatrix erst nach der Oberflächenfunktionalisierung entfernt. Schwefelsäure (33,5 mL; 96 %) wurde mit demineralisiertem Wasser (auffüllen auf 300 mL) verdünnt, nach dem Abkühlen Ammoniumperoxodisulfat (119,8 g; 525,0 mmol) zugegeben und für 10 min gerührt. Das CMK-5@SBA-15 Komposit wurde in fünf gleichgroße Portionen aufgeteilt (jeweils rund 2,30 g) und in Bechergläsern vorgelegt. Ein Teil blieb unbehandelt und diente später als CMK-5 Referenz. Danach wurde jeweils schwefelsaure Peroxodisulfatlösung (63,0 mL) zugegeben und die Proben unterschiedlich lang (1-24 h) gerührt. Anschließend wurde der Feststoff filtriert und gründlich mit demineralisiertem Wasser gewaschen (1-2 L). Die Proben wurden über Nacht bei 120 °C getrocknet. Zum Entfernen der Silicamatrix wurden die Proben (jeweils etwa 2,0 g) mit Flusssäure (12 %; 100 mL) für mindestens 1,5 h gerührt, filtriert und mit Wasser gewaschen. Der Vorgang wurde weitere siebenmal wiederholt und abschließend bei 120 °C über Nacht getrocknet.

4.8.2 Diazotierung von 4-Aminobenzolsulfonsäure und anschließende Kohlenstofffunktionalisierung

4-Aminobenzolsulfonsäure (12,99 g; 75,0 mmol) wurde in HCl (75 mL; 1 mol L⁻¹) dispergiert und auf 0 °C im Eisbad abgekühlt. Innerhalb von 40 Minuten wurde eine wässrige Natriumnitritlösung (5,69 g; 82,5 mmol in 82,5 mL Wasser) zugegeben. Nach weiteren 45 Minuten rühren wurde filtriert, dreimal mit je 15 mL kaltem Wasser gewaschen und im Vakuumexsikkator über Nacht bei Raumtemperatur getrocknet.



4-Diazobenzolsulfonsäure: hellgrauer Feststoff, Ausbeute 12,00 g = 65,2 mmol = 87 %. IR (Feststoff, ATR, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 3113w ($\nu = \text{C-H}$), 3091w ($\nu = \text{C-H}$), 3074vw ($\nu = \text{C-H}$), 2283m ($\nu \text{ N}\equiv\text{N}$), 1570m ($\nu \text{ Ph}$), 1404m ($\nu \text{ Ph}$), 1315w, 1288vw, 1234s ($\delta_{\text{ip}} = \text{C-H}$), 1207vs, 1173s, 1173s ($\nu_{\text{as}} \text{ SO}_3$), 1105s ($\delta_{\text{ip}} = \text{C-H}$), 1076s ($\delta_{\text{ip}} = \text{C-H}$), 1032s ($\nu_{\text{s}} \text{ SO}_3$), 1011m, 1001m, 970m, 854w ($\delta_{\text{ip}} = \text{C-H}$), 831s, 822m, 789w, 768w ($\delta_{\text{oop}} = \text{C-H}$), 741vw ($\delta_{\text{oop}} = \text{C-H}$), 700w ($\delta_{\text{oop}} = \text{C-H}$), 654vs ($\delta_{\text{oop}} = \text{C-H}$).^[116] Elementaranalyse, berechnet für C₆H₄N₂O₃S: C

39,13; H 2,19; N 15,21; O 26,06; S 17,41; gefunden: C 39,34; H 2,42; N 15,16; O 25,44; S 17,68.

Das CMK-5@SBA-15 Komposit (1,81 g) wurde in Wasser (110,0 mL) und Ethanol (110,0 mL) dispergiert. 4-Diazobenzolsulfonsäure (5,95 g; 32,2 mmol) wurde zugegeben und im Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Eisenpulver (0,97 g; 17,4 mmol) wurde zugegeben und für 1,5 h gerührt. Danach wurde das Eisbad entfernt, weitere 3 h gerührt und anschließend gründlich mit Wasser gewaschen. Größere Eisenpartikel konnten zuvor mit einem Magneten abgetrennt werden. Um restliches Eisen aus der Mischung zu entfernen wurde mehrfach mit verdünnter HCl (3 mol L⁻¹) gewaschen. Danach wurde der Feststoff neutral gewaschen und bei 60 °C über Nacht getrocknet.

Die intratubulären Poren wurden mit Schwefel gefüllt. Die Deposition erfolgt analog zu Kapitel 4.7.1. Das Weglösen der Silicamatrix erfolgte durch eine Flusssäurebehandlung (12 %, jeweils 200,0 mL) über Nacht. Anschließend wurde abfiltriert und die Behandlung wiederholt. Nach erneuten Abnutschen wurde das Komposit neutral gewaschen und bei 60 °C getrocknet.

4.8.3 Diazotierung von 4-Fluoranilin und anschließende Kohlenstofffunktionalisierung

4-Fluoranilin (20,0 mL; 211,1 mmol) wurde mit Wasser (200 mL) und verdünnter Salzsäure (210,0 mL; 3 mol L⁻¹) im Eisbad für 20 min gerührt. Danach wurde NaNO₂ (14,74 g; 213,7 mmol in 105 mL Wasser) tropfenweise zugegeben und für 1 h gerührt. Zu der Lösung wurde das in Kapitel 4.8.2 hergestellte S@CMK-5 Komposit (9,33 g) und Eisenpulver (14,03 g; 251,2 mmol) gegeben und im Eisbad über Nacht gerührt. Am nächsten Tag wurde gründlich mit Wasser und anschließend mit verdünnter Salzsäure (3 mol L⁻¹) gewaschen. Zum Abschluss wurde der Feststoff neutral gewaschen und bei 60 °C über Nacht getrocknet.

4.8.4 Schwefelextraktion aus dem zweifach funktionalisierten CMK-5 Kohlenstoff

Der intratubulär mit Schwefel und zweifach funktionalisierte CMK-5 Kohlenstoff aus Kapitel 4.8.3 wurde für 96 h mit THF extrahiert. Nach verschiedenen Zeiten (7 h, 24 h, 48 h, 72 h, 96 h) wurde ein Teil der Probe entnommen und bei 60 °C über Nacht getrocknet.

4.9 Charakterisierungsmethoden

4.9.1 Physisorptionsmessungen

N₂-Physisorptionsanalysen wurden mit einer Quantachrome Autosorb 6 bei -196 °C mit Stickstoff einer Reinheit von 99,999 % durchgeführt. Die Proben wurden vor der Messung für mindestens 12 h bei 120 °C aktiviert. Die Bestimmung der BET-Oberfläche^[56] erfolgte typischerweise in einem Relativdruckbereich zwischen 0,1 und 0,3. Bei Proben mit großem Mikroporenanteil kann dieser Wert leicht variieren, um einen möglichst guten linearen Fit zu erhalten. Das Mikroporenvolumen wurde mittels t-plot-Methode^[6,117] ermittelt. Der Fitbereich war dabei stark Probenabhängig und lag in einem Relativdruckbereich zwischen 0,1 und 0,4. Das Porenvolumen wurde am vorletzten Adsorptionspunkt (bei einem Relativdruck von etwa 0,99) bestimmt.^[1,54] Die Porengrößenbestimmung erfolgte mittels BJH-Theorie^[58] aus dem Desorptionsast.

H₂O-Physisorptionsanalysen wurden mit einer Micromeritics 3-Flex bei einer Temperatur von 20 °C durchgeführt. Als Adsorptiv wurde demineralisiertes Wasser verwendet, was destilliert und entgast wurde. Die Proben wurden vor der Messung eine Stunde bei 90 °C und mindestens 12 h bei 120 °C aktiviert.

Die H₂O-Physisorptionsanalysen des CMK-8 aus verkokter Fructose beziehungsweise Fructose/Harnstoff wurden mit einer Quantachrome HydroSorb 1000 durchgeführt. Die Proben wurden vor der Messung für sechs Stunden bei 200 °C aktiviert.

4.9.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

Vor der Röntgenpulverdiffraktometrie wurden die Proben gemörsert. Die Messungen wurden mit einem Bruker AXS D8 Advance unter Verwendung von Cu-K_α Strahlung (40 kV, 40 mA) gemessen. Die Schrittweite betrug $2\theta=0,0075^\circ$ im Bereich zwischen $0,55^\circ$ und $5,00^\circ$ und $0,02^\circ$ im Bereich zwischen 20° und 80° . Die Zählzeit pro Schritt lag in allen Bereichen bei 3 s.

Die Halbwertsbreite wurde mit Hilfe eines Lorentzfits mit dem Programm *Origin 8G SR6* der Firma OriginLab Corporation bestimmt.

4.9.3 Kapazitätsmessungen der Lithium-Schwefel-Elektroden

Die Messung der Kapazität der Lithium-Schwefel-Elektroden erfolgte mittels eines Zweielektrodenaufbaus innerhalb einer Teflonzelle der Firma Swagelock, die in Abbildung 12

dargestellt ist. Diese besteht aus zwei Elektrodenbolzen, Stromabnehmern, einer Feder, der Lithiumanode, der Schwefel/Kohlenstoff-Kathode und eines Separators.

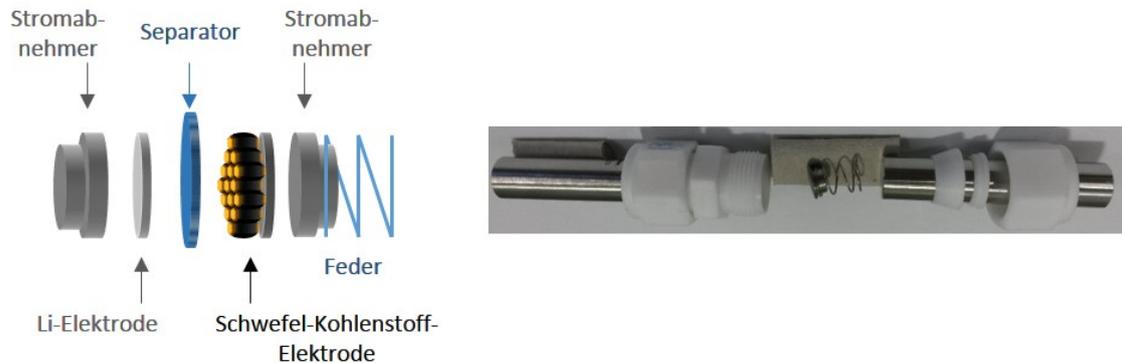


Abbildung 12: Schematische Darstellung (links) der in der Swagelockzelle (rechts) enthaltenen Komponenten zum Messen der Kapazität von Lithium-Schwefel-Elektroden

Die Messung erfolgte mit einem selbstgebautes Ent-/Ladegerät. Dies ist in Abbildung 13 abgebildet und basiert auf einer Messkarte (ME-RedLab mini LAB-1008) der Firma *Meilhaus Electronics*. Dies dient zur Datenerfassung. Die Ausgabe des gewünschten Stromes erfolgt mit einer angeschlossenen Messelektronik. Die Regelung des Stromes im Konstanzspannungsbereich ist softwarebasiert. Die Elektronik besteht aus zwei Kanälen die es ermöglichen zwei Akkumulatoren unabhängig voneinander zu messen. Der maximal ausgegebene Strom lag zwischen $10 \mu\text{A}$ und 10mA , ist über verschiedene Widerstände regelbar und kann mit Jumpern für beide Kanäle variiert werden, um einen breiten Bereich an Akkumulatoren mit ausreichender Genauigkeit messen zu können.

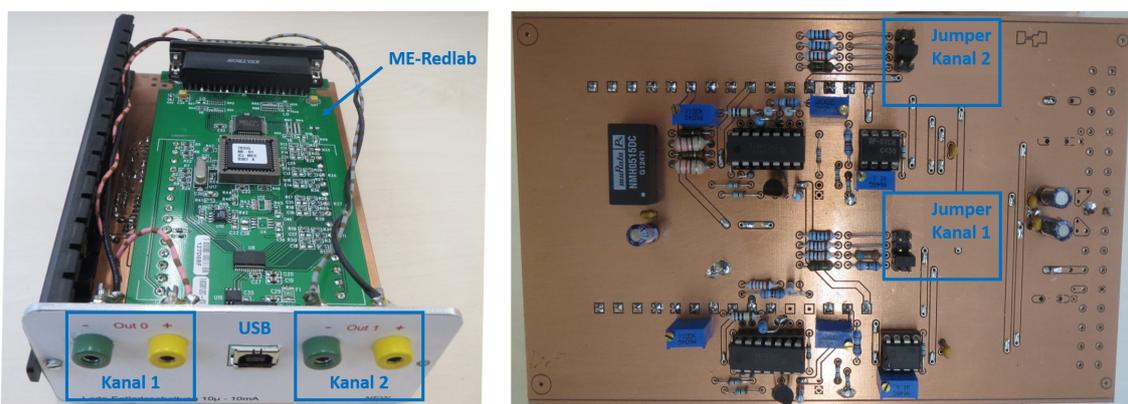


Abbildung 13: Front- (links) und Rückseite (rechts) des Ent-/Ladegerätes zum Messen der Kapazität von Li-Ionen-Akkumulatoren.

Die Software ist mit LabVIEW 2014 erstellt worden. Die Kapazität wird aus dem Integral des Stromes über die Zeit berechnet. Der Quotient der Kapazität und der in der Elektrode enthaltenen Schwefelmasse ergibt die spezifische Kapazität.

Die in der Elektrode enthaltene Schwefelmasse wurden aus dem Massenanteil an Schwefel im Schwefel/Kohlenstoff-Komposit (zugänglich aus thermogravimetrischen Messungen) und der Elektrodenmasse berechnet.

4.9.4 IR- und Raman-Spektroskopie

IR-Spektren wurden als KBr-Pressling oder im ATR-Modus an einem Bruker Vertex 70 durchgeführt.

Ramanspektren wurden an einem Renishaw inVia RAMAN/LEICA DM2500M Mikroskop aufgenommen, mit einem luftgekühlten He/Ne Laser (632,8 nm).

4.9.5 Optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plasma

ICP-OES Messungen zur Bestimmung der Cu^{2+} Konzentration in wässrigen Lösungen wurden an einem Spectro ARCOS System durchgeführt.

4.9.6 Schmelzpunktbestimmung

Die Messung des Schmelzpunktes erfolgte mit einem Büchi B-545. Die Proben werden vor der Messung bei Raumtemperatur im Vakuumexsikkator getrocknet.

4.9.7 Thermogravimetrische Messungen und Ionenströme

Die Massenabhängigkeit von der Temperatur wurde mittels einer Thermowaage der Firma Netzsch (STA409PC) untersucht. Dabei wurde ein Probengefäß aus Aluminiumoxid und 10-25 mg Probe verwendet. Die Messung erfolgte in einem Sauerstoff/Argon-Strom (20/80 vol.-%) mit einer Flussrate von $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Die Heizrate beträgt $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Die Messung der Ionenströme erfolgte mittels eines Balzers QMG421 Quadrupol-Massenspektrometers.

4.9.8 Elementaranalyse

Die Bestimmung der Massenanteile von Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff wurde an einem Elementar Vario MicroCube durchgeführt. Außer bei den

4 Synthesen

Sauerstoffmessungen wurde Wolframoxid als Katalysator zugesetzt.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Bestimmung der Rohdichte (meso)poröser Materialien durch volumetrische Physisorptionsmessungen

Wichtige Parameter bei der Charakterisierung poröser Materialien sind die BET-Oberfläche, die Porengröße und das spezifische Porenvolumen. Die BET-Oberfläche wie auch das spezifische Porenvolumen sind jeweils auf die Probenmasse normiert. Daher ist es sinnvoll, beim Vergleich verschiedener Materialien deren Dichte zu berücksichtigen. Dichtewerte für unstrukturierte Materialien sind vielfältig tabelliert,^[27] wohingegen der Dichte für nanoporöse Materialien in der Literatur kaum Aufmerksamkeit gewidmet wird.^[107,118–120] Die Bestimmung der Rohdichte erfolgt mittels archimedischem Prinzip typischerweise durch Gaspyknometrie (Helium). Dabei wird gemessen, wie viel Gas vom Probenvolumen verdrängt wird. Solch ein Gerät ist aus zwei Kammern aufgebaut, deren Volumina bekannt sind. Bei Kammer Eins handelt es sich um die Referenzkammer, bei Kammer Zwei um die Messkammer. Die Referenzkammer wird mit Helium bis zu einem bestimmten Druck gefüllt. Anschließend wird ein Ventil zur zweiten Kammer geöffnet. Da deren Volumen mit Probe kleiner ist als das ohne Probe, kann über die Druckdifferenz das Probenvolumen bestimmt werden. Eine solche Messroutine wird auch zum Beginn einer jeden Physisorptionsmessung (bei volumetrischen Geräten) durchgeführt, um das Volumen des Probenröhrchens zu bestimmen. Der entsprechende Verlauf einer solchen Messung ist in Abbildung 14 schematisch dargestellt. Nach der Evakuierung des Physisorptionsröhrchens (Messzelle) wird Helium eingeleitet. Bei bekannter Stoffmenge, Temperatur und dem gemessenen Druck kann mittels idealer Gasgleichung das Leervolumen V_1 der Messzelle berechnet werden. Anschließend wird die Probe eingebracht, ausgeheizt und mit Stickstoff zurückgefüllt. Nach der Bestimmung der Probenmasse m wird die Physisorptionsmessung gestartet. Dabei wird die Zelle zunächst evakuiert und anschließend eine definierte Heliummenge zugegeben. Aufgrund der eingebrachten Probenmenge hat sich das Volumen des Röhrchens reduziert ($V_1 - V_{Probe}$). Da das Leervolumen der Zelle bekannt ist kann nun aus der Differenz das Probenvolumen und bei bekannter Probenmasse auch dessen Rohdichte bestimmt werden. Die wahre Dichte (Rohdichte unter Berücksichtigung geschlossener, nicht zugänglicher Poren) kann so allerdings nicht bestimmt werden.^[53] Im Folgenden werden verschiedene (mesoporöse) Silica-, Kohlenstoffphasen und geordnet-mesoporöse Metalloxide untersucht. Um eine

höhere statistische Sicherheit zu erlangen, wurde sowohl die Leermessung, als auch die Messungen der Proben mindestens fünfmal durchgeführt. Der Fehler setzt sich dabei aus dem Wiegefehler ($\pm 0,5$ mg) und dem Fehler beim Bestimmen der Volumina (größte Abweichung vom Mittelwert) zusammen.

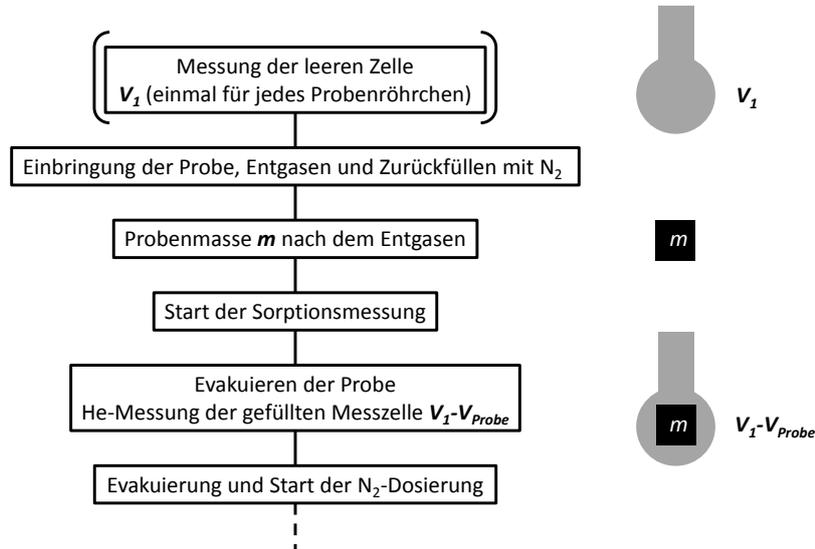


Abbildung 14: Schematischer Ablauf im Vorfeld einer N_2 -Physisorptionsanalyse. Zur Ermittlung der Probedichte kann das Volumen der Probe aus der Differenz zwischen Leervolumen (V_1) der Messzelle und dem Volumen mit Probe ($V_1 - V_{Probe}$) bestimmt werden.^[113]

Tabellen 5 und 6 zeigen die gemessenen Rohdichten sowie eine Zusammenfassung der strukturellen Daten aus der N_2 -Physisorptionsanalyse für eine Vielzahl an porösen Materialien.

5.1.1 Diskussion der Rohdichten verschiedener Silica-Phasen

Es wurden verschiedene, häufig verwendete Silica-Phasen synthetisiert und deren jeweilige Rohdichte bestimmt. Wichtigste Vertreter sind dabei die geordnet (meso-) porösen MCM-41,^[13] MCM-48,^[13] SBA-15^[17] und KIT-6^[16] Silica. Des Weiteren wurden ungeordnet-mesoporöse Silica-Monolithe nach Smått *et al.*^[121] synthetisiert und charakterisiert, um einen möglichen Einfluss der Probenmorphologie zu untersuchen. Die hergestellten Proben MCM-41, -48, und SBA-15 decken einen weiten BET-Oberflächenbereich

von rund $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bis $1400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ab. Dennoch zeigen die Materialien eine vergleichbare Rohdichte von $2,34 \text{ g cm}^{-3}$ bis $2,37 \text{ g cm}^{-3}$ auf. Lediglich KIT-6 weist mit $2,61 \text{ g cm}^{-3}$ eine deutlich höhere Rohdichte auf. Da die Synthesebedingungen der Materialien (insbesondere die Kalzinierungstemperaturen) ähnlich sind, fällt eine offensichtliche Erklärung für den Unterschied in der Dichte für KIT-6 schwer. Eine mögliche Erklärung könnte die bessere Zugänglichkeit der Poren in KIT-6 Silica sein, die dafür sorgt, dass die Menge an nicht zugänglichen Poren kleiner ist als beispielsweise beim SBA-15 Silica, was per Definition die Rohdichte vergrößern würde. Die mesoporöse monolithische Probe zeigt eine Rohdichte von $2,42 \text{ g cm}^{-3}$ und liegt damit zwischen den Werten für die geordnet-mesoporösen Silica Materialien. Weitere Untersuchungen, beispielsweise mittels Positronen-Annihilation könnten Aufschluss über nicht zugängliche Poren geben.^[122–125] Der Literaturwert von Quarzglas liegt mit rund $2,21 \text{ g cm}^{-3}$ ^[126] leicht unter den Werten der hier gezeigten nanoporösen Materialien.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass bei der Diskussion von (porösen) Materialien immer auch die Dichte mit einbezogen werden sollte, um eine fundierte Aussage über deren Eigenschaften machen zu können.

5.1.2 Diskussion der Rohdichten verschiedener Kohlenstoffphasen

Geordnet-mesoporöse Kohlenstoffmaterialien sind aufgrund ihrer Eigenschaften in vielen Gebieten von großem Interesse. Die hier gezeigten Beispiele an geordnet-porösen Kohlenstoffen sind allesamt im Nanocasting-Verfahren hergestellt worden. Es wurden die Rohdichte von CMK-3^[15] und CMK-5^[18] (SBA-15 Silica als Strukturmatrix mit hexagonalem Porensystem), wie auch CMK-8^[16] und CMK-9^[16] (KIT-6 Silica als Strukturmatrix mit kubischem Porensystem) analysiert. CMK-5, -8, und -9 zeigen eine vergleichbare Rohdichte zwischen $2,03 \text{ g cm}^{-3}$ und $2,06 \text{ g cm}^{-3}$, was aufgrund der unterschiedlichen Herstellungsverfahren (Temperatur, Präkursoren) bemerkenswert ist. Bei CMK-3 Kohlenstoff konnte eine Rohdichte von $1,72 \text{ g cm}^{-3}$ gemessen werden, was 17 % unterhalb der Dichte der anderen Kohlenstoffmaterialien liegt. Auch dies könnte möglicherweise durch nicht zugängliche Poren innerhalb des Kohlenstoffs erklärt werden. Im Vergleich dazu liegen bei CMK-5 nur dünne Kohlenstoffwände vor, was die Möglichkeit an Hohlräumen zumindest reduziert. Dennoch weist das kubische Analogon zum CMK-3, der CMK-8, keine solch niedrige Rohdichte auf. Dies könnte möglicherweise durch die bessere Porenvernetzung analog zum KIT-6 (aus Kapitel 5.1.1) erklärt werden. Im Vergleich zu den

Literaturwerten der Kohlenstoffdichte ($1,8\text{-}2,1\text{ g cm}^{-3}$ ^[126]) liegen die hier gemessenen Rohdichten höher, was möglicherweise auf Heteroatome (insbesondere Sauerstoff^[24,25]) in den CMK-Phasen zurückzuführen ist.

5.1.3 Diskussion der Rohdichten verschiedener Metalloxide

Verschiedene Metalloxide (Al_2O_3 ,^[110] Fe_2O_3 ,^[111] NiO ,^[112] SnO_2 ,^[127] TiO_2 ^[114]) wurden mittels Nanocasting-Verfahren aus geordnet-porösen Silica- oder Kohlenstoffphasen hergestellt; anschließend wurde ihre Rohdichte untersucht. Geordnet-mesoporöses $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ konnte mittels CMK-8 als Strukturmatrix hergestellt werden.^[43,110,128,129] Zum Vergleich zwischen dem nanostrukturierten und dem unporösen Material wurden für alle Materialien unstrukturierte Referenzproben hergestellt. Dazu wurde der reine Präkursor ohne Strukturmatrix zum Metalloxid umgesetzt und anschließend charakterisiert. Beide Werte werden des Weiteren mit der Literatur verglichen.

Geordnet-mesoporöses $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[110] zeigt eine Rohdichte von $3,30\text{ g cm}^{-3}$. Die unstrukturierte Probe (aus reinem $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) ohne Strukturmatrix) hingegen zeigt eine Rohdichte, die mit $3,99\text{ g cm}^{-3}$ rund 15 % höher liegt. Der Literaturwert liegt mit $2,32\text{ g cm}^{-3}$ deutlich niedriger. Eine Erklärung für die großen Differenzen fällt schwer und muss daher in weiteren Experimenten genauer untersucht werden.

Geordnet-mesoporöses $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Maghemit) wurde mittels SBA-15 Silica als Strukturmatrix hergestellt. Das Metalloxid zeigt eine Oberfläche von rund $105\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ und ein spezifisches Porenvolumen von etwa $0,36\text{ mL g}^{-1}$ und ist damit vergleichbar zu entsprechenden Materialien aus der Literatur.^[111] Die Rohdichte liegt mit $3,38\text{ g cm}^{-3}$ substanziell unterhalb des Wertes für die Probe, die aus dem selben Präkursor ohne Strukturmatrix hergestellt worden ist. Der Literaturwert liegt bei $5,52\text{ g cm}^{-3}$ ^[126] und ist ähnlich wie beim Al_2O_3 nicht ohne weitere Untersuchungen zu erklären.

Geordnet-mesoporöses NiO ^[112] (Bunsenit) wurde mittels Strukturreplikation aus SBA-15 Silica hergestellt und weist eine BET-Oberfläche von $87\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ und ein spezifisches Porenvolumen von rund $0,24\text{ mL g}^{-1}$ auf. Die gemessene Rohdichte liegt bei $5,18\text{ g cm}^{-3}$ und damit rund 14 % unterhalb der Rohdichte des Materials welches ohne SBA-15 Silica hergestellt worden ist. Der Literaturwert von Bunsenit liegt bei $6,72\text{ g cm}^{-3}$ und ist damit deutlich größer.

Geordnet-mesoporöses $\alpha\text{-SnO}_2$ ^[127] zeigt interessante Eigenschaften auf Gebieten wie der Energiekonversion^[130,131] oder auch in der Gassensorik.^[132-135] Es kann mit Hilfe von ku-

bischem KIT-6 Silica hergestellt werden und zeigt in den hier dargestellten Messungen eine Rohdichte von $6,90 \text{ g cm}^{-3}$ und somit einen Wert, der über dem der unporösen (ohne Strukturmatrix hergestellten) Probe ($6,62 \text{ g cm}^{-3}$) und leicht oberhalb des Literaturwertes von $6,85 \text{ g cm}^{-3}$ liegt.^[126] Auf den ersten Blick entspricht dies dem zu erwartenden Verhalten für nanostrukturierte Materialien, weil diese ein hohes Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis aufweisen und damit ein signifikanter Anteil an Atomen in der Nähe der Oberfläche der Struktur positioniert sind. Dies führt zu einer asymmetrischen Bindung im Kristall und damit zu mechanischem Stress innerhalb der Struktur.^[136, 137] Im Vergleich zu den bereits erläuterten Proben scheinen Effekte wie mögliche Hohlräume hier nur eine untergeordnete Rolle zu spielen. Dies könnte auf KIT-6 Silica als Strukturmatrix (mit einer hohen Poreninterkonnektivität), wie auch auf das sorgfältige Entfernen der Silicamatrix, zurückzuführen sein.^[127]

Geordnet-mesoporöses TiO_2 wurde mittels KIT-6 als Strukturmatrix synthetisiert. Dabei wird ein Metalloxid mit einer Rohdichte von rund $2,63 \text{ g cm}^{-3}$ erhalten. Der Wert der unstrukturierten Probe liegt mit $3,91 \text{ g cm}^{-3}$ deutlich höher. Der Literaturwert ($4,23 \text{ g cm}^{-3}$ ^[126]) übertrifft dies noch einmal deutlich. Da TiO_2 sehr variabel in seiner Kristallstruktur ist könnte die Variation durch Nebenphasen (insbesondere Anatas oder amorphes TiO_2) zu erklären sein.

Die hier gezeigten Proben wurden größtenteils mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) auf ihren Rest-Silicagehalt hin untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 dargestellt und zeigen jeweils einen sehr niedrigen Gehalt von Rest-Silicagehalt an. Daher kann eine signifikante Einflussnahme von Resten der Strukturmatrix auf die Dichte ausgeschlossen werden.

Tabelle 4: Mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) bestimmter Gehalt an Si in den untersuchten Proben.^[113]

Material	Si-Gehalt
	wt.-%
CMK-3	0,68
CMK-8	0,45
CMK-9	0,70
Fe ₂ O ₃	0,24
NiO	0,34
SnO ₂	0,34
TiO ₂	0,28

Tabelle 5: Gemessene Rohdichten und Zusammenfassung der strukturellen Daten für Silica- und Kohlenstoffphasen.^[113]

Material	Strukturmatrix	Dichte [g cm ⁻³]	Masse [g]	BET-Oberfläche [m ² g ⁻¹]	Porenvolumen [mL g ⁻¹]	Porengröße [nm]
MCM-41 ^[13]	CTAB	2,37±0,01	0,308	1372	0,86	2,5
MCM-48 ^[13]	CTAB	2,36±0,01	0,4465	872	0,41	2,1
SBA-15 ^[17]	P-123	2,34±0,01	0,2054	469	1,3	8,6
KIT-6 ^[16]	P-123	2,61±0,00	1,0549	468	1,28	8
SiO ₂ Monolith ^[121]	PEG	2,42±0,01	0,2379	199	1,53	24,5
Quarzglas ^[126]	-	2,2	-	-	-	-
CMK-3 ^[15]	SBA-15	1,72±0,02	0,0514	1338	1,98	4
CMK-5 ^[18]	SBA-15	2,03±0,01	0,2257	1597	2,12	3,6
CMK-8 ^[16]	KIT-6	2,06±0,00	0,467	1158	1,28	3,6
CMK-9 ^[16]	KIT-6	2,04±0,01	0,3766	1491	2,02	3,6
amorpher Kohlenstoff ^[126]	-	1,8-2,1	-	-	-	-

Tabelle 6: Gemessene Rohdichten und Zusammenfassung der strukturellen Daten für geordnet-mesoporöse Metalloxi-
de. [113]

Material	Strukturmatrix	Dichte [g cm ⁻³]	Masse [g]	BET-Oberfläche [m ² g ⁻¹]	Porenvolumen [mL g ⁻¹]	Porengröße [nm]
mesoporöses γ -Al ₂ O ₃ ^[110]	CMK-8	3,30±0,02	0,1266	288	0,93	7,4
bulk γ -Al ₂ O ₃	-	2,32±0,00	2,2369	11	0,07	-
γ -Al ₂ O ₃ Literatur ^[126]	-	3,99	-	-	-	-
mesoporöses α -Fe ₂ O ₃ ^[111]	SBA-15	3,38±0,01	0,749	105	0,36	3,6
bulk α -Fe ₂ O ₃	-	5,45±0,01	0,4037	93	0,17	3,6
α -Fe ₂ O ₃ Literatur ^[111]	-	5,52	-	-	-	-
mesoporöses NiO (Bunsenit) ^[112]	SBA-15	5,18±0,01	1,0894	87	0,24	3,3
bulk NiO (Bunsenit)	-	6,03±0,01	0,5876	7	0,06	-
NiO (Bunsenit) Literatur ^[126]	-	6,72	-	-	-	-
mesoporöses α -SnO ₂ ^[127]	KIT-6	6,90±0,01	1,4816	48	0,25	2
bulk α -SnO ₂	-	6,62±0,00	2,409	12	0,05	-
α -SnO ₂ Literatur ^[126]	-	6,85	-	-	-	-
mesoporöses TiO ₂ (Rutil) ^[114]	KIT-6	2,63±0,02	0,0781	162	0,59	4,8
bulk TiO ₂ (Rutil)	-	3,91±0,01	1,6388	103	0,19	-
TiO ₂ (Rutil) Literatur ^[126]	-	4,23	-	-	-	-

Abschließend lässt sich sagen, dass die hergestellten porösen Materialien innerhalb einer Materialklasse (Silica, Kohlenstoff, Metalloxid) teilweise signifikante Differenzen in ihrer Rohdichte aufweisen. Daher ist es angebracht für eine detaillierte Diskussion der strukturellen Daten poröser Materialien die Dichte zu bestimmen. Dazu ist kein Heliumpyknometer nötig, zumal eine volumetrische Physisorptionsanlage alle Komponenten für eine Volumen-(und somit Dichte-)Bestimmung aufweist.^[113]

5.2 Fructose als Präkursor für poröse Kohlenstoffphasen

Geordnet-poröse Kohlenstoffphasen werden typischerweise aus Saccharose^[15] (mit Schwefelsäure als Katalysator) oder Furfurylalkohol^[18] (Oxalsäure-Dihydrat als Katalysator) hergestellt. Saccharose wird dabei in einer verdünnten wässrigen Lösung in die Poren der Strukturmatrix eingebracht, was eine wiederholte Imprägnierung mit anschließender Karbonisierung nötig macht, um eine ausreichende Menge an Kohlenstoff in die Poren zu bringen, die für ein erfolgreiches Nanocasting-Verfahren nötig ist. Bei Furfurylalkohol hingegen ist nur ein Imprägnierungsschritt notwendig, allerdings ist der Präkursor giftig und bildet mit Luft explosive Gasgemische. Um sowohl eine effiziente Porenfüllung zu erreichen als auch einen ungiftigen und leicht zu handhabenden Präkursor zu verwenden, wurde geschmolzene Fructose untersucht. Deren Schmelzpunkt liegt in einem Bereich von etwa 100 °C bis 110 °C und kann so bei moderaten Temperaturen in die Strukturmatrix eingebracht werden.^[24, 138] Durch Variation der Präkursormenge können verschiedene Kohlenstoffphasen (CMK-3 und CMK-5) hergestellt werden, was in Abbildung 15 visualisiert ist. Abbildung 16 (links) zeigt die N₂-Physisorptionsanalyse für hexagonal geordnet-mesoporöses SBA-15 Silica sowie die mittels Fructose-Infiltration und anschließender thermischer Umsetzung hergestellten Kohlenstoffphasen CMK-3 und CMK-5. Alle drei Proben weisen eine Typ-IV-Isotherme auf, die typisch für Mesoporen ist. Die dazu gehörende Porengrößenverteilung (BJH-Auswertung der Desorption) in Abbildung 16 (rechts) zeigt für SBA-15 eine Porengröße von 8,7 nm. Die Probe besitzt eine BET-Oberfläche von 482 m² g⁻¹ sowie ein spezifisches Porenvolumen von 1,32 mL g⁻¹ auf. Die Mikroporenoberfläche kann mittels t-plot-Methode^[6, 117] bestimmt werden und liegt bei 73 m² g⁻¹. Die N₂-Physisorptionsanalyse von SBA-15 Silica zeigt eine ausgeprägte H1-Hysterese, wie für einheitliche, zylindrische Mesoporen zu erwarten. Die beiden Kohlenstoffproben hingegen weisen eine weniger gut definierte Hysterese auf. Dies könnte auf eine weniger einheitliche Porenform und -größe hindeuten. Dies bestätigt, dass es

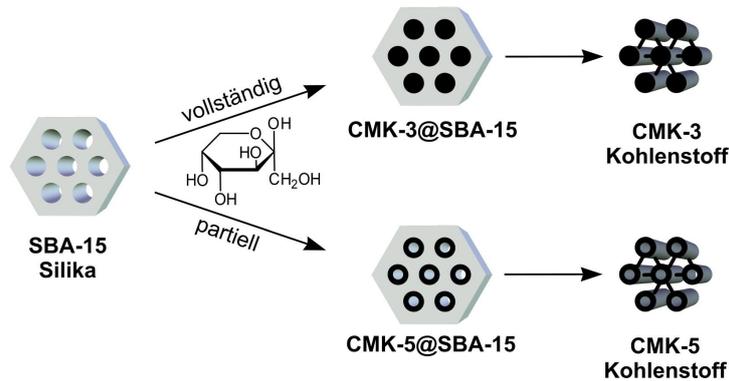


Abbildung 15: Schematische Darstellung des Nanocasting-Verfahrens mittels geordnet-mesoporösem SBA-15 Silica. In Abhängigkeit der Fructose Menge ist es möglich die Poren der Strukturmatrix vollständig oder nur teilweise zu befüllen. Nach dem Wegätzen der Silicamatrix können somit verschiedene geordnet-mesoporöse Kohlenstoffphasen erhalten werden.^[24]

sich bei den Kohlenstoffen um Replikas der Strukturmatrix handelt. Dementsprechend liegt ein Intermediat zwischen zylindrischen und schlitzförmigen Poren vor.

Der CMK-3 Kohlenstoff weist eine im Vergleich zu SBA-15 Silica größere BET-Oberfläche von $1219 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ auf. Dies kann auf die geringere Dichte von porösem Kohlenstoff ($1,7 \text{ mL g}^{-1}$ bei CMK-3 Kohlenstoff aus Saccharose im Vergleich zu $2,3 \text{ g cm}^{-3}$ für SBA-15 Silica^[113]) sowie den höheren Anteil an Mikroporen ($89 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) zurückgeführt werden. Das Porenvolumen liegt bei vergleichbaren Werten von rund $1,45 \text{ mL g}^{-1}$. CMK-5 Kohlenstoff hat im Vergleich zu CMK-3 eine höhere BET-Oberfläche von rund $1420 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und ein Porenvolumen von $2,10 \text{ mL g}^{-1}$. Dies kann durch den zusätzlichen intratubulären Porenmodus erklärt werden. Außerdem steigt der Mikroporenanteil auf rund $118 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ an. Beide Kohlenstoffe weisen eine Porengröße von rund $4,2 \text{ nm}$ bis $4,4 \text{ nm}$ auf, was zeigt, dass sowohl die intratubuläre als auch das intertubuläre Porensystem ähnliche Dimensionen aufweisen. Des Weiteren weist der die CMK-5 Replika eine insgesamt etwas breitere Porengrößenverteilung auf, was aufgrund des zweiten Porenmodus zu erklären ist. Die Anteile der Mikroporen am Porenvolumen sind mit $0,04\text{-}0,05 \text{ mL g}^{-1}$ vergleichsweise niedrig. Wie in Abbildung 17 dargestellt, zeigt SBA-15 Silica im Kleinwinkelröntgenbeugungsdiagramm drei gut aufgelöste Reflexe (10, 11 und 20), die für eine zweidimensionale, hexagonale $p6mm$ Porensymmetrie sprechen. Die Gitterkonstante beträgt dabei $11,2 \text{ nm}$. CMK-3 ist die negative Replika von SBA-15 und sollte daher entsprechend dem Babinet'schen Theorem das gleiche Beugungsmuster zeigen.^[139] Die

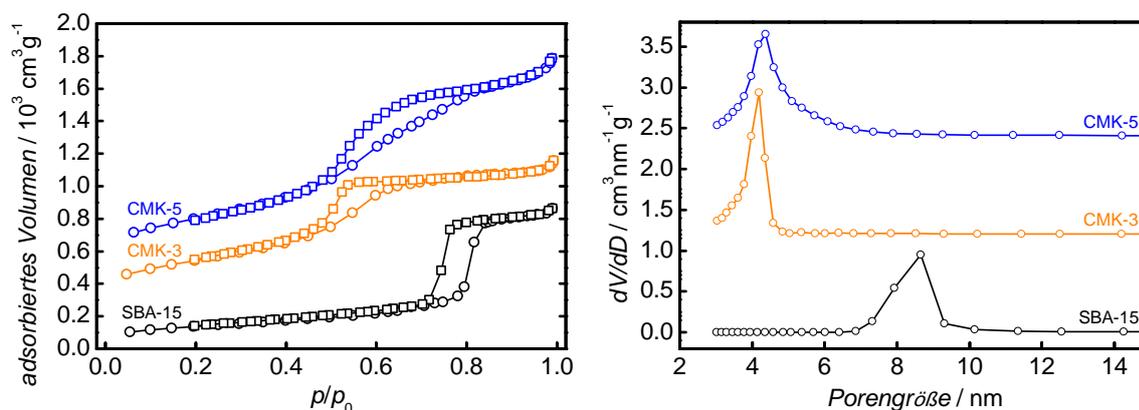


Abbildung 16: N_2 -Physisorptionsanalyse (links; Kohlenstoffisothermen jeweils um 200 cm^3 vertikal verschoben) und Porengrößenverteilung (rechts; BJH-Auswertung der Desorption; Kohlenstoffe jeweils um $1,2 \text{ cm}^3 \text{ nm}^{-1} \text{ g}^{-1}$ vertikal verschoben) von SBA-15 Silica sowie CMK-3 und -5 Kohlenstoffen aus verkokter Fructose.

Reflexe sind beim CMK-3 Kohlenstoff weniger stark ausgeprägt, zumindest der 10- und 11- Reflex sind aber deutlich zu erkennen. Die niedrigere Intensität ist auf eine geringere strukturelle Ordnung im Vergleich zur Strukturmatrix zu erklären, was häufig für solche Kohlenstoffmaterialien beobachtet werden kann.^[24]

CMK-5 hingegen zeigt wiederum drei Reflexe (10, 11 und 20), wobei insbesondere der 10-Reflex im Vergleich zu SBA-15 Silica und CMK-3 Kohlenstoff kaum ausgeprägt ist. Dies kann auf negative Interferenzen zurückgeführt werden, die eine teilweise Auslöschung des 10-Reflexes begünstigen, was in der Literatur ausführlich in Theorie^[140] und Praxis^[141] untersucht und diskutiert worden ist. Die Gitterkonstante des CMK-5 Kohlenstoffs aus verkokter Fructose liegt bei rund $11,1 \text{ nm}$ und damit in einem ähnlichen Bereich wie die der Strukturmatrix und des CMK-3 Kohlenstoffs. Die strukturellen Kenngrößen sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Die Elementaranalyse ergibt bei den Kohlenstoffen eine sehr ähnliche Zusammensetzung von $91,6 \text{ wt.-% C}$; $1,2 \text{ wt.-% H}$ sowie $6,4 \text{ wt.-% O}$. Diese Werte sind vergleichbar mit denen vom CMK-3 Kohlenstoff aus Saccharose.^[142] Abbildung 18 zeigt transmissionselektronenmikroskopische Bilder der Silicamatrix und der beiden hergestellten Kohlenstoffe. In Abbildung 18a ist SBA-15 Silica gezeigt. Die dunklen Bereiche zeigen SiO_2 (Porenwand), wohingegen die hellen Bereiche die Poren darstellen. Es ist zu erkennen, dass das Material über weite Bereiche eine zweidimensional hexagonale Ordnung aufweist. Die Porengröße kann zu etwa $8\text{-}9 \text{ nm}$ abgeschätzt werden, was in guter Übereinstimmung

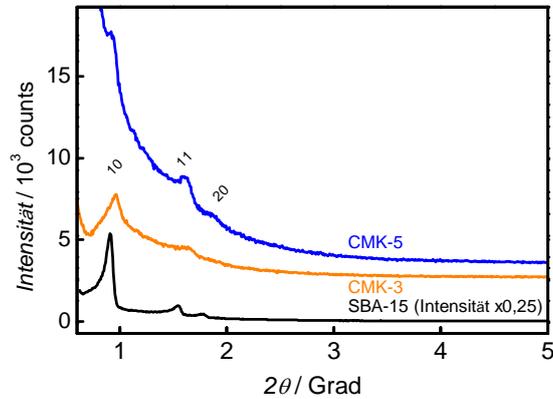


Abbildung 17: Kleinwinkelröntgenbeugungsdiagramm von SBA-15 Silica sowie CMK-3 (um 1750 counts vertikal verschoben) und -5 Kohlenstoff (um 3000 counts vertikal verschoben) aus verkokter Fructose. Zur besseren Übersicht wurde die Intensität von SBA-15 auf 25 % reduziert.

Tabelle 7: Vergleich der strukturellen Kenngrößen von SBA-15 Silica und den aus verkokter Fructose hergestellten CMK-3 und CMK-5 Kohlenstoffen.

Probe	BET-Oberfläche [m ² g ⁻¹]	Mikroporen- oberfläche [m ² g ⁻¹]	Poren- volumen [mL g ⁻¹]	Mikroporen- volumen [mL g ⁻¹]	Poren- größe [nm]	Gitter- konstante [nm]
SBA-15	482	73	1,32	0,04	8,7	11,2
CMK-3	1219	89	1,45	0,04	4,2	10,6
CMK-5	1425	118	2,10	0,05	4,4	11,1

mit der N_2 -Physisorptionsanalyse liegt. CMK-3 Kohlenstoff (Abbildung 18b) zeigt ebenfalls eine hexagonale Ordnung und deutlich kleinere Poren. Auch hier steht der dunkle Bereich für den Kohlenstoff (Porenwand) und der helle Bereich markiert die Lage der intertubulären Poren (Poren zwischen den Kohlenstoffstäbchen). Es ist eine inverse Struktur im Vergleich zum SBA-15 zu erkennen, was einen erfolgreichen Abformungsschritt bestätigt. Die Poren haben eine Länge von mehreren Hundert Nanometern (Abbildung 18c). CMK-5 Kohlenstoff weist neben der hexagonalen Ordnung und dem intertubulären Porensystem auch zylindrische intratubuläre Poren (innerhalb einer jeden Kohlenstoffröhre) auf, die insbesondere im Randbereich gut zu erkennen sind (Abbildung 18d).

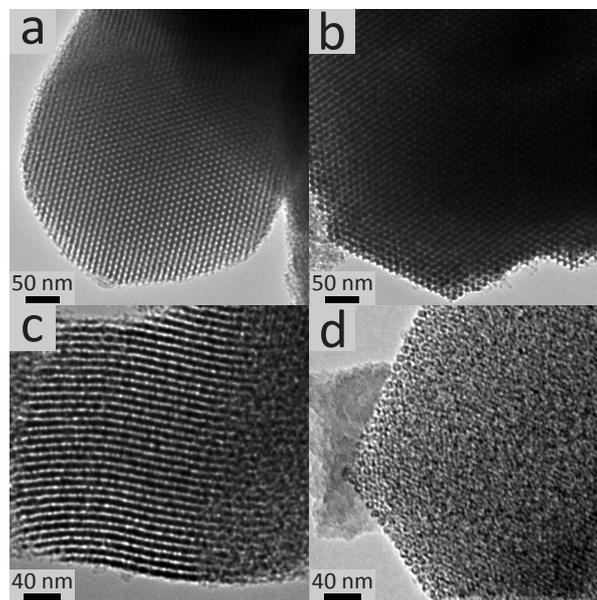


Abbildung 18: Repräsentative transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Messungen von SBA-15 Silica (a), CMK-3 Kohlenstoff (b, c) und CMK-5 Kohlenstoff.^[24, 25]

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es mit Hilfe von Fructose möglich ist, die Poren der Silicamatrix innerhalb eines Imprägnierungsschrittes vollständig zu füllen. Nach dem Entfernen der Silicamatrix durch Ätzen wird dann ein geordnet-poröser CMK-3 Kohlenstoff erhalten, der eine weitreichende Ordnung, wie auch eine hohe BET-Oberfläche und eine enge und einheitliche Porengröße zeigt. Wird die Menge an geschmolzener Fructose reduziert, so ist es möglich, lediglich die Porenwand des Silicas mit Präkursor zu benetzen. Anschließend kann ein geordnet-mesoporöser Kohlenstoff mit zwei verschiedenen Mesoporen erhalten werden, die eine ähnliche Porengröße von rund 4,4 nm aufweisen.

Aufgrund der simplen und schnellen Synthese ist die Schmelzimprägnierung mit Fructose eine effiziente Möglichkeit zur Herstellung verschiedener geordnet-mesoporöser Kohlenstoffphasen mit hoher Ordnung.^[24, 25]

5.3 Fructose und Harnstoff als Präkursoren für poröse Kohlenstoffphasen

Im Kapitel 5.2 ist die Synthese von geordnet-mesoporösen Kohlenstoffphasen aus verkokter Fructose diskutiert. Wird zu dem Zucker Harnstoff zugemischt, so kann ein eutektisches Gemisch hergestellt werden. Der Vorteil liegt darin, dass die Infiltration des Präkursors bei einer niedrigeren Temperatur stattfinden kann und die Viskosität der Mischung deutlich unterhalb der von reiner Fructose liegt. Beide Präkursoren sind wirtschaftlich günstig und umweltfreundlich. Durch die Verwendung von Harnstoff wird außerdem Stickstoff in den porösen Kohlenstoff eingebaut. Dieser sorgt für eine höhere Polarität als es für Kohlenstoff (aus verkokter Fructose) der Fall wäre. Diese macht sich positiv bei der Adsorption von Kupfer aus wässriger Lösung bemerkbar.^[25] In Abbildung 19 ist die Schmelztemperatur von Fructose, Harnstoff und eutektischen Mischungen aus beiden Komponenten aufgetragen. Reine Fructose hat einen Schmelzpunkt von rund 104 °C, wohingegen Harnstoff bei rund 135 °C anfängt, sich zu zersetzen.

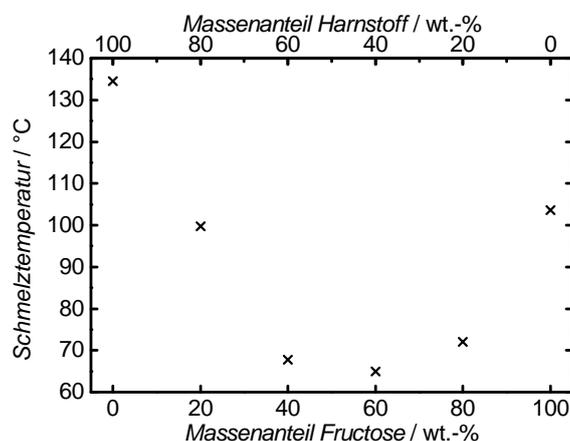


Abbildung 19: Schmelztemperaturen von Fructose, Harnstoff und Gemischen aus beiden Komponenten.^[25]

Mischungen aus beiden Komponenten schmelzen bei deutlich niedrigerer Temperatur. Der niedrigste Schmelzpunkt (Eutektikum) wird bei einem Massenanteil von 60 wt.-%

Fructose und 40 wt.-% Harnstoff erreicht. Die Werte sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8: Schmelztemperaturen von Fructose, Harnstoff und Gemischen aus beiden Komponenten.^[25]

Schmelzpunkt	Massenanteil Fructose	Massenanteil Harnstoff
[°C]	[wt.-%]	[wt.-%]
134,5	0	100
99,7	20	80
67,7	40	60
65,0	60	40
72,0	80	20
103,6	100	0

Für die Synthesen wurde reine Fructose beziehungsweise eine Mischung aus Fructose und Harnstoff im Gewichtsverhältnis 60 zu 40 (was etwa einem molaren Verhältnis von 1 : 2 entspricht) verwendet. In Abbildung 20 sind die N₂-Physisorptionsanalyse sowie die Porengrößenverteilungen von CMK-8 aus verkokter Fructose und einer karbonisierten Mischung aus Fructose und Harnstoff dargestellt. Beide Proben zeigen eine Typ-IV-Isotherme mit H1-artiger Hysterese. Die Form der Isotherme spricht für einheitliche Mesoporen, wie auch durch den Replikationsprozess aus KIT-6 Silica zu erwarten. Die Oberflächen der beiden Proben sind vergleichbar und liegen bei 1197 m² g⁻¹ für die Probe aus verkokter Fructose und 1207 m² g⁻¹ für das Präkursor-Gemisch. Der Beitrag der Mikroporen zur BET-Oberfläche ist vergleichsweise gering (41 m² g⁻¹ für Fructose und 30 m² g⁻¹ für Fructose Harnstoff) und zum Porenvolumen vernachlässigbar klein (0,01 mL g⁻¹ für Fructose und 0,03 mL g⁻¹ für Fructose Harnstoff). Die BJH-Porengrößenauswertung liefert eine enge Verteilung mit einem Maximum von rund 3,6 nm für den CMK-8 Kohlenstoff aus verkokter Fructose und 3,8 nm für den aus dem karbonisierten Fructose/Harnstoff Gemisch. Das Kleinwinkelröntgenbeugungsdiagramm aus Abbildung 21 zeigt für beide Materialien einen relativ breiten 211-Reflex (typisch für kubische *Ia $\bar{3}d$* Symmetrie) zwischen 0,7 und 0,8°. Dies entspricht einer Gitterkonstanten zwischen 27,9 und 30,9 nm. Die Abwesenheit weiterer gut aufgelöster Peaks spricht für eine etwas geringere Ordnung im Vergleich zur KIT-6 Strukturmatrix. Die strukturellen

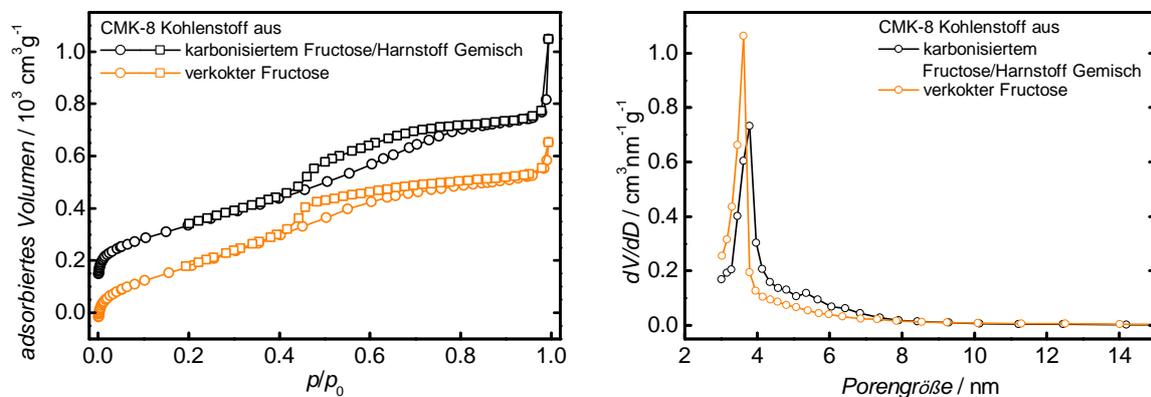


Abbildung 20: N₂-Physisorptionsanalyse (links; Fructose/Harnstoff Isotherme um 200 mL g⁻¹ vertikal verschoben) und Porengrößenverteilung (rechts; BJH-Auswertung der Desorption) von CMK-8 Kohlenstoffen aus verkokter Fructose und einem karbonisiertem eutektischen Gemisch aus Fructose und Harnstoff (60:40 wt.-%).

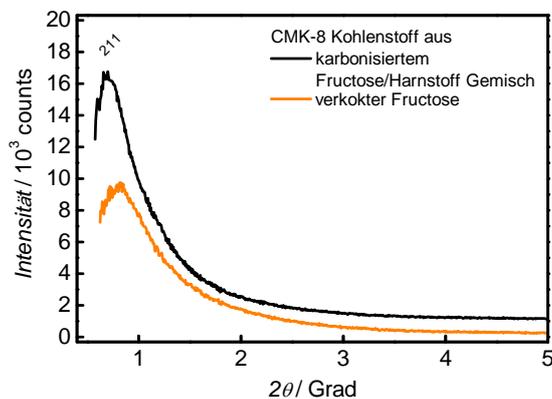


Abbildung 21: Kleinwinkelröntgenbeugungsdiagramm von CMK-8 Kohlenstoffen aus verkokter Fructose (um 1000 counts vertikal verschoben) und einem karbonisiertem eutektischen Gemisch aus Fructose und Harnstoff (60:40 wt.-%).

Kenngrößen sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9: Vergleich der strukturellen Kenngrößen von KIT-6 Silica und CMK-8 Kohlenstoffen aus verkokter Fructose und einem karbonisiertem eutektischen Gemisch aus Fructose und Harnstoff (60:40 wt.-%).

Probe	BET- Oberfläche [m ² g ⁻¹]	Mikroporen- oberfläche [m ² g ⁻¹]	Poren- volumen [mL g ⁻¹]	Poren- größe [nm]	Gitter- konstante [nm]
KIT-6	664	73	0,84	5,1	23,8
CMK-8 Präkursor aus Fructose/Harnstoff	1197	30	1,16	3,8	30,9
Fructose	1207	41	1,09	3,6	27,0

Die Proben unterscheiden sich deutlich in ihrer chemischen Zusammensetzung voneinander. Der CMK-8 Kohlenstoff aus reiner Fructose besteht aus 91,9 wt.-% C; 1,2 wt.-% H und 6,3 wt.-% O. Dies entspricht einem Molverhältnis (C:H:O) von 1:0.155:0.051, wohingegen der Präkursor (reine Fructose) ein Verhältnis von 1:2:1 aufweist. Diese Zusammensetzung ist ähnlich wie die für Kohlenstoffproben, die aus reiner Saccharose hergestellt werden.^[24,25,142] Die Zugabe von Harnstoff zum Zucker führt zu einer drastischen Änderung der Zusammensetzung. Die Probe (Fructose/Harnstoff) enthält 75,4 wt.-% C; 1,2 wt.-% H, 11,6 wt.-% O und 7,5 wt.-% N. Das Molverhältnis C:H:O:N liegt hier bei 1: 0,286: 0,115: 0,085; wohingegen die Präkursormischung ein Verhältnis von 1: 2,6: 1: 0,5 aufweist. Die Zugabe von Harnstoff führt somit zu einer Zunahme an Sauerstoff um den Faktor 2,25 im Vergleich zum porösen Kohlenstoff aus verkokter Fructose. In Summe liegt der Anteil der Heteroatome (O, N) bei 19,1 wt.-%. Dennoch werden die strukturelle Ordnung und die Porosität nur marginal beeinflusst.

Neben der strukturellen Ordnung wurden die Bindungsverhältnisse der beiden Kohlenstoffproben mittels Raman-Spektroskopie untersucht (Abbildung 22). Beide Spektren zeigen zwei Banden im Bereich zwischen 1590 cm⁻¹ (G-Bande) und 1340cm⁻¹ (D-Bande). Die G-Bande ist ein Maß für die Anwesenheit von sp²-hybridisierten Kohlenstoffatomen, wohingegen die D-Bande Defektstellen anzeigt.^[143] Das D/G Intensitätsverhältnis (Fläche unter der jeweiligen Bande) kann daher als Maß für den Grad an Störstellen herangezogen werden. Je größer das D/G-Verhältnis, desto größer ist die Zahl an Störstellen

und desto kleiner der Grad an „Graphitisierung“. Zur Bestimmung wurden unter die beiden Banden Gauss-Kurven gefittet und mit Hilfe derer die Integrale bestimmt. Das Intensitätsverhältnis liegt bei 2,8 für die Probe aus verkokter Fructose und 4,8 für die aus der Fructose/Harnstoff Mischung. Die Probe mit 19.1 wt.-% Heteroatomen zeigt somit einen deutlich höheren Grad an Störstellen und einen kleineren Grad an Graphitisierung. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass der große Teil an Heteroatomen die Bildung von sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen unterdrückt. Die Graphitisierung kann über die Syntheseparameter^[51] oder den Einfluss von Katalysatoren^[144] vergrößert werden, was allerdings nicht Bestandteil dieser Untersuchung ist. Aufgrund des hohen Anteils an

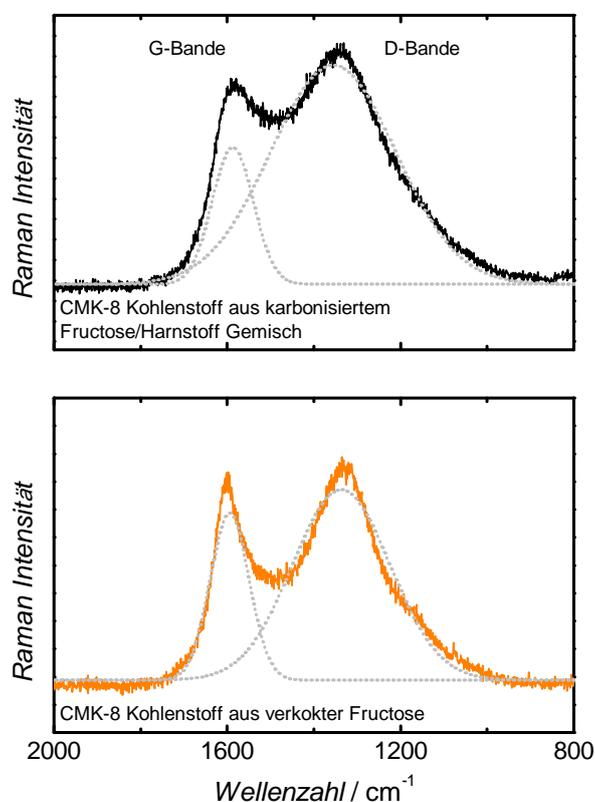


Abbildung 22: Raman-Spektrum von geordnet-mesoporösem CMK-8 Kohlenstoff hergestellt aus einer Mischung von Fructose/Harnstoff (oben) und reiner Fructose (unten). Die Banden wurden als Gauss-Kurven gefittet und als gestrichelte Linie hinzugefügt.^[25]

Heteroatomen wird die Oberflächenpolarität mittels H_2O -Physisorptionsanalyse (Abbildung 23) bei 25 °C untersucht. Die Adsorptionsisotherme der unmodifizierten Probe (Fructose, Abbildung 23 links) zeigt einen Anstieg bei einem Relativdruck p/p_0 von

etwa 0,45 an. Dieser ist auf die Kapillarkondensation in den Kohlenstoffporen zurückzuführen und ist insbesondere im vergrößerten Bereich (Abbildung 23 rechts) zu erkennen. Durch das Hinzufügen von Heteroatomen wird dieser Bereich signifikant zu kleinerem Relativdruck ($p/p_0 \approx 0,2$) verschoben. Dies spricht für eine deutlich stärkere Adsorption von Wassermolekülen aufgrund der erhöhten Polarität der Porenwand. Trotz der vertikalen Verschiebung ist die Absolutmenge an adsorbiertem Wasser in diesem Druckbereich allerdings vergleichbar, was aufgrund dem ähnlichen Porenvolumen zu erwarten ist. Die mit Heteroatomen angereicherte Probe zeigt eine größere Aufnahme an Wasser beginnend bei $p/p_0 \approx 0,65$; bei der reinen Fructoseprobe erfolgt dies erst bei Drücken $p/p_0 > 0,8$. In beiden Fällen ist die Wassermenge eher auf die Kondensation des Wassers außerhalb der Poren (bulk-Phase) zurückzuführen als auf die Adsorption an den Porenwänden.

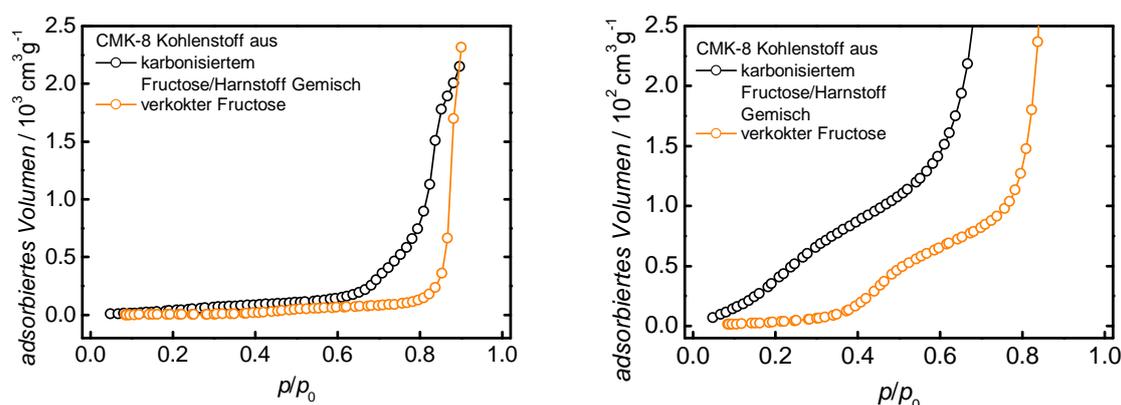


Abbildung 23: H_2O -Physisorptionsanalyse bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ von CMK-8 Kohlenstoffen aus verkokter Fructose und einem karbonisiertem eutektischen Gemisch aus Fructose und Harnstoff (60:40 wt.-%; rechts: vergrößerter Bereich).^[25]

Die damit belegte erhöhte Oberflächenpolarität lässt sich weiter in der Adsorption von Cu^{2+} aus wässriger Lösung untersuchen. Dazu wurden $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ Lösungen mit variabler Anfangskonzentration c_0 zwischen $0,09\text{ mmol L}^{-1}$ und $1,70\text{ mmol L}^{-1}$ hergestellt und mit etwa 50 mg Kohlenstoffprobe (aus verkokter Fructose beziehungsweise einem karbonisiertem Gemisch aus Fructose/Harnstoff) für 24 h gerührt. Nach Abtrennen des Kohlenstoffs werden die Lösungen mittels induktiv gekoppelter Plasma-Atomemissionsspektrometrie (ICP-OES) auf den Gehalt von Cu^{2+} untersucht. Daraus kann die adsorbierte Menge an Cu^{2+} pro Masse an Kohlenstoff ($q_E [\text{mg}_{\text{Cu}^{2+}}/\text{g}_{\text{Kohlenstoff}}]$)

berechnet werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 24 dargestellt und in Tabelle 10 zusammengefasst.

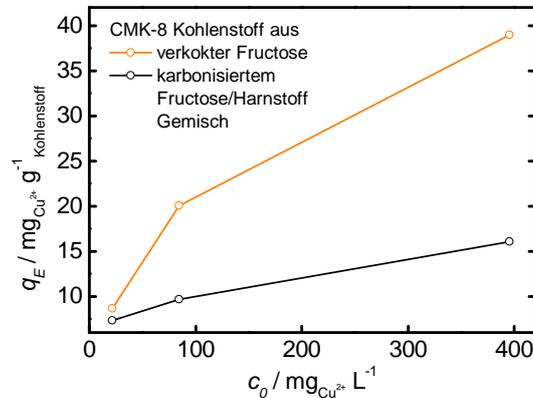


Abbildung 24: Aufnahme von Cu^{2+} pro Masse an Kohlenstoff q_E aus wässriger Lösung mit verschiedenen Konzentrationen an $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ von CMK-8 Kohlenstoffen aus verkokter Fructose und einem karbonisiertem eutektischen Gemisch aus Fructose und Harnstoff (60:40 wt.-%).^[25]

Der Kohlenstoff aus einem karbonisiertem Gemisch aus Fructose/Harnstoff zeigt eine signifikant höhere Adsorptionskapazität, als die unmodifizierte Probe (Fructose als Präkursor). Rund 25 % der Cu^{2+} Ionen werden aus der Lösung mit der höchsten Konzentration ($c_0 = 395,8 \text{ mg L}^{-1}$; $1,70 \text{ mmol L}^{-1}$) und rund 99 % aus der Lösung mit der niedrigsten Konzentration ($c_0 = 21,8 \text{ mg L}^{-1}$; $0,09 \text{ mmol L}^{-1}$) entfernt. Beim Kohlenstoff aus verkokter Fructose sind die Werte an aufgenommenen Cu^{2+} Ionen mit rund 11 und 85 % deutlich geringer. Dies kann, wie schon in der Wassersorption gezeigt, auf die zusätzliche Einbringung an Heteroatomen (Fructose/Harnstoff) zurückgeführt werden, da beide Kohlenstoffe im Rahmen der Messgenauigkeit eine identische Oberfläche aufweisen. Die zusätzlichen funktionellen Gruppen bieten weiter Adsorptionsplätze für Cu^{2+} , weshalb der Kohlenstoff aus Fructose/Harnstoff besser geeignet ist, Schwermetalle aus wässriger Lösung zu entfernen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Schmelzimpregnierung mit einer Mischung aus Fructose und Harnstoff (60:40 wt.-%) eine simple und nachhaltige Methode darstellt, um geordnet-poröse Kohlenstoffmaterialien mit einem signifikanten Anteil an Heteroatomen (O und N in Summe bis zu 19,1 wt.-%) herzustellen. Das Einbringen von Sauerstoff und Stickstoff führt zu einer Reduzierung des Anteils an sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen und somit zu einer Verminderung der Graphitisierung. Zeitgleich sorgen die

Tabelle 10: Aufnahme an Cu^{2+} Ionen aus einer wässrigen Lösung an CMK-8 Kohlenstoffen aus verkokter Fructose und einem karbonisiertem eutektischen Gemisch aus Fructose und Harnstoff (60:40 wt.-%).

Probe	c_0 ^[a]	c ^[b]	$m_{\text{Kohlenstoff}}$	q_E ^[c]	Cu^{2+} Entfernung
	[mg L ⁻¹]	[mg L ⁻¹]	[mg]	[mg g ⁻¹]	%
aus verkokter Fructose	21,8	0,2	50,4	7,3	85
	84,3	32,2	50,3	9,7	29
	395,8	295,6	52,2	16,1	11
aus einem karbonisiertem Fructose/Harnstoff Gemisch	21,8	3,3	49,9	8,7	99
	84,3	60,0	52,0	20,0	62
	395,8	353,9	51,4	39,0	25

^aAnfangskonzentration an Cu^{2+} in der wässrigen Lösung.

^bGleichgewichtskonzentration an Cu^{2+} (nach 24 h).

^cAdsorbierte Masse an Cu^{2+} [mg] pro Masse an Kohlenstoff [g] in der wässrigen Lösung.

Heteroatome dafür, dass die gesamte Kohlenstoffoberfläche hydrophiler wird. Dies kann sowohl mit einer erhöhten Aufnahme an H_2O mittels H_2O -Physisorptionsanalyse, als auch mit einem signifikant erhöhten Adsorption an Cu^{2+} aus wässriger Lösung gezeigt werden. Trotz der großen Einflüsse der eingeführten Heteroatome weisen die Kohlenstoffproben (aus reiner Fructose oder einer Fructose/Harnstoff Mischung) die gleiche Oberfläche auf. Auch Porenvolumen, wie auch Porengröße sind miteinander vergleichbar. Daher ist die Verwendung von geschmolzener Fructose beziehungsweise Fructose/Harnstoff Mischungen eine interessante Alternative für die Synthese von geordnet-mesoporösen Kohlenstoffphasen (mit signifikanten Mengen an Heteroatomen).

5.4 Chemische Aktivierung von geordnet-porösem CMK-3 Kohlenstoff mittels KOH

Geordnet-mesoporöser Kohlenstoff weist neben dem Mesoporensystem ungeordnete Mikroporen auf. Der Anteil an Mikroporen kann durch den verwendeten Präkursor und die Synthesebedingungen beeinflusst werden. Soll der Anteil an Mikroporen erhöht werden,

ist dies auf physikalischem oder chemischem Wege möglich.^[106, 145, 146] Im Folgenden soll untersucht werden inwiefern sich die Mikroporosität von geordnet-mesoporösem CMK-3 Kohlenstoff durch die chemische Aktivierung mit Kaliumhydroxid beeinflussen lässt und welchen Einfluss dies auf die mesoskopische Ordnung hat.

In Abbildung 25 (links) ist die N₂-Physisorptionsanalyse für CMK-3 aus Saccharose als Präkursor dargestellt. Es handelt sich dabei um eine Typ-IV-Isotherme mit dem H1-Hysterese. Es sind zwei Stufen bei Relativdrücken zwischen 0,5 und 0,7 sowie zwischen 0,8 und 0,9 zu erkennen. Die erste ist auf die Kapillarkondensation von Stickstoff in den intertubulären Poren des CMK-3 Kohlenstoffs zurückzuführen. Diese zeigen in der

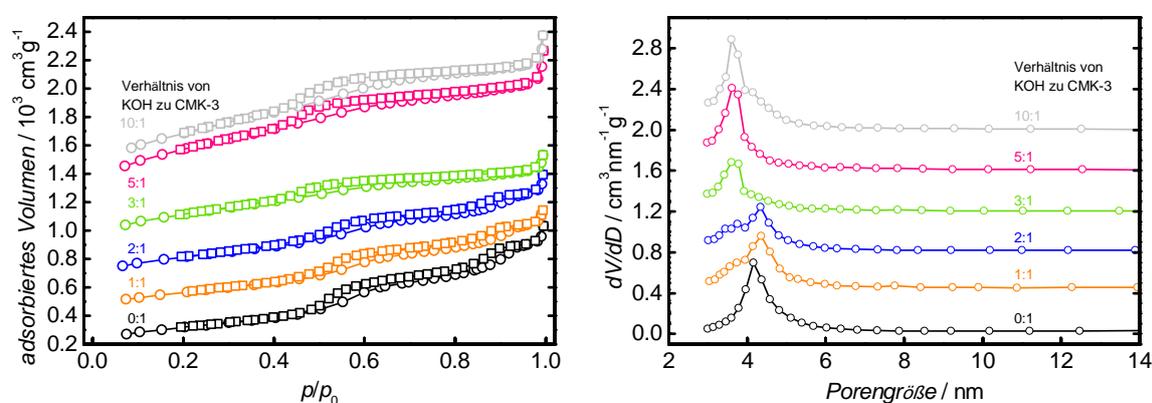


Abbildung 25: N₂-Physisorptionsanalyse (links, jeweils um 200 mL g^{-1} vertikal verschoben) und Porengrößenverteilung (rechts; BJH-Auswertung der Desorption, jeweils um $0,4 \text{ cm}^3 \text{ nm}^{-1} \text{ g}^{-1}$ vertikal verschoben) von unbehandeltem und mit KOH aktiviertem CMK-3 Kohlenstoff.

Porengrößenverteilung in Abbildung 25 (rechts) ein Maximum bei 4,2 nm. Die zweite Stufe bei höherem Relativdruck ist auf interpartikuläre Porosität zurückzuführen und zeigt eine sehr breite Verteilung mit geringer Intensität und einem Maximum bei rund 16,4 nm. Die BET-Oberfläche des porösen Kohlenstoffs liegt bei $1049 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, wobei rund $266 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ durch Mikroporen verursacht werden. Das Porenvolumen liegt bei $1,34 \text{ mL g}^{-1}$ ($0,15 \text{ mL g}^{-1}$ durch Mikroporen). Wird der Kohlenstoff in der Hitze mit KOH (ohne Lösungsmittel) behandelt, so hat dieses einen signifikanten Einfluss auf dessen strukturelle Eigenschaften. Die BET-Oberfläche vergrößert sich auf bis zu $2303 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und wird damit mehr als verdoppelt. Gleiches gilt für den Anteil der Mikroporen, der sich auf $479 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ erhöht. Der prozentuale Anteil der Mikroporen an der Oberfläche liegt bei allen Proben zwischen 30 und 32 %, lediglich bei einem Massenverhältnis von 10:1 redu-

ziert sich der Wert auf 21 %. Der Verlauf der BET- und Mikroporenoberfläche sowie des Porenvolumens in Abhängigkeit von der eingesetzten Menge an KOH ist in Abbildung 26 noch einmal visualisiert. Dies zeigt, dass die Behandlung mit KOH nicht nur Mikro-

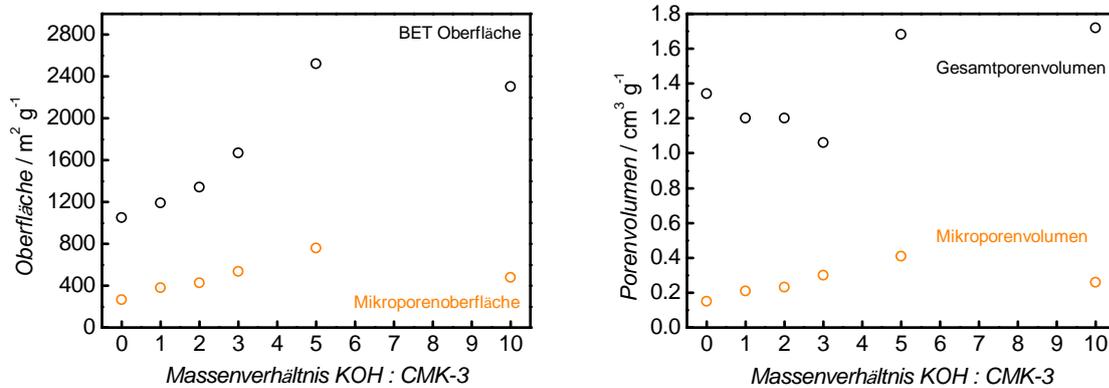


Abbildung 26: Abhängigkeit der (Mikroporen)Oberfläche (links) und des (Mikroporen)Volumens (rechts) in CMK-3 in Abhängigkeit des Verhältnisses von KOH zu CMK-3.

poren in der Kohlenstoffstruktur generiert, sondern dabei auch die Mesoporen deutlich verändert, was auch in der Porengrößenverteilung aus Abbildung 25 (rechts) verfolgt werden kann. Bis zu einem Massenverhältnis von 2:1 weisen die Proben ein Maximum in der Porengrößenverteilung bei rund 4,3 nm auf. Wird der Anteil an KOH erhöht, so verschiebt sich das Maximum zu 3,6 nm, wobei die Stufe in der Sorptionsisotherme immer schwächer ausgeprägt ist. Dies ist ebenfalls für die interpartikuläre Porosität zu beobachten, welche ab einem Massenverhältnis von 3:1 nicht mehr zu erkennen ist. Dabei reduziert sich das Porenvolumen auf bis zu $1,06 \text{ mL g}^{-1}$. Der signifikante Strukturverlust kann auch im Kleinwinkelröntgenbeugungsdiagramm in Abbildung 27 beobachtet werden. Der 10-Reflex ist beim unbehandelten CMK-3 noch gut ausgeprägt und auch der 11-Reflex ist schwach zu erkennen. Die Intensität der Reflexe nimmt mit steigendem KOH:CMK-3 Verhältnis deutlich ab und ab einem Massenverhältnis von 3:1 ist lediglich eine schwach ausgeprägte Schulter zu erkennen, was sich bis zu einem KOH:CMK-3 Verhältnis von 10:1 nicht ändert. Die Gitterkonstante liegt bei Werten zwischen 9,4 nm und 10,0 nm. Insbesondere bei höheren KOH:CMK-3 Verhältnissen ist die Bestimmung des Maximums aus dem Kleinwinkelröntgenbeugungsdiagramm mit größeren Fehlern behaftet. Bei höheren Hydroxidanteilen bis zu 5:1 steigen BET-/Mikroporenoberfläche und Porenvolumen wieder an, die Porengröße hingegen bleibt mit 3,6 nm konstant. Erst bei einem Wert von 10:1 fallen Oberfläche und Porenvolumen wieder ab. Die H_2O -

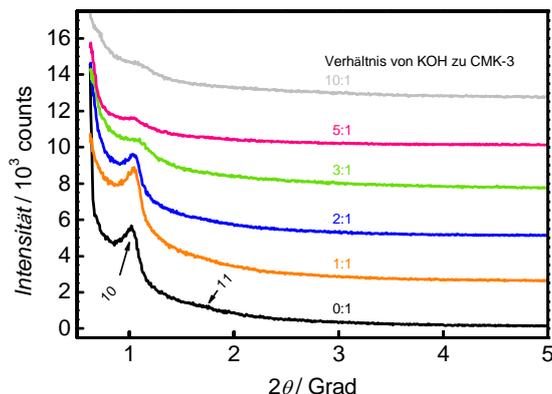


Abbildung 27: Kleinwinkelröntgenbeugungsdiagramm (jeweils um 2500 counts vertikal verschoben) von unbehandeltem und mit KOH aktiviertem CMK-3 Kohlenstoff.

Physisorptionsanalyse ist in Abbildung 28 abgebildet. Dabei werden der Adsorptions- und Desorptionszweig getrennt voneinander dargestellt, um eine bessere Übersichtlichkeit zu gewähren. CMK-3 weist eine Typ-V-Isotherme mit großer H1-Hysterese auf. Die zwei Stufen sind auf die Adsorption in den Mikroporen (bei niedrigerem Relativdruck), gefolgt von den Mesoporen (bei höherem Relativdruck) besonders gut in der Desorption zu erkennen. Bis zu einem KOH:CMK-3 Verhältnis von 1:1 reduziert sich die maximal aufgenommene Menge an Wasser von $43,9 \text{ mmol g}^{-1}$ auf $32,2 \text{ mmol g}^{-1}$. Anschließend steigt der Wert auf bis zu $72,5 \text{ mmol g}^{-1}$ an. Wird ein KOH zu CMK-3 Verhältnis von

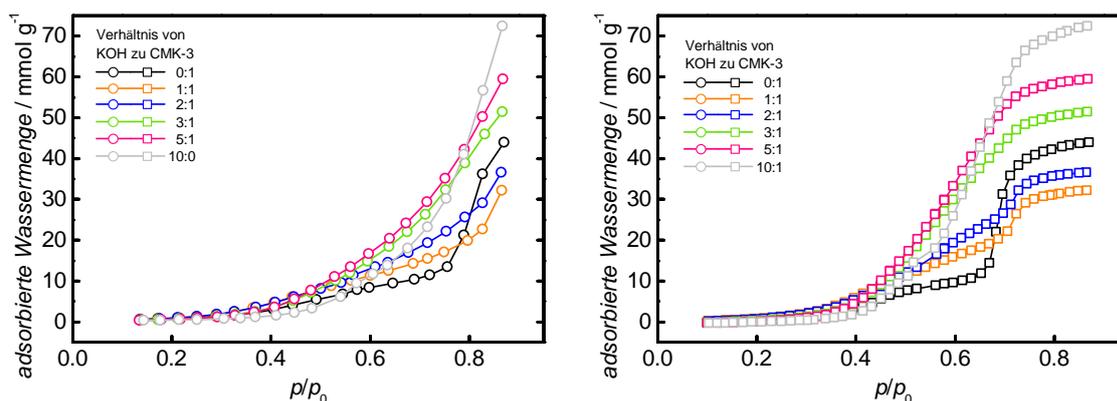


Abbildung 28: H_2O -Adsorptionsisotherme (links) und -Desorptionsisotherme (rechts) von unbehandeltem und mit KOH aktiviertem CMK-3 Kohlenstoff.

2:1 überschritten, so sind die Adsorption in den Mikro- und den Mesoporen nicht mehr

voneinander zu unterscheiden. Dies stimmt mit den bereits diskutierten Beobachtungen aus der N₂-Physisorptionsanalyse und dem Kleinwinkelröntgenbeugungsdiagramm überein und ist wahrscheinlich auf den Verlust der geordneten Mesoporen zurückzuführen. Danach ist der Kohlenstoff in der Lage, mehr Wasser aufzunehmen. Das Porenvolumen korreliert dabei anscheinend nicht direkt mit der maximal aufgenommenen Menge an Wasser. Die strukturellen Daten sind in Tabelle 11 zusammengefasst. Die Abnahme des

Tabelle 11: Vergleich der strukturellen Kenngrößen von unbehandeltem und mit KOH aktiviertem CMK-3 Kohlenstoff.

Probe	BET-	Mikroporen-	Poren-	Mikroporen-	Poren-	Gitter-
KOH:	Oberfläche	oberfläche	volumen	volumen	größe	konstante
CMK-3	[m ² g ⁻¹]	[m ² g ⁻¹]	[mL g ⁻¹]	[mL g ⁻¹]	[nm]	[nm]
SBA-15	555	72	1,54	0,03	7,9	11,5
CMK-3						
0:1	1049	266	1,34	0,15	4,2	10,0
1:1	1190	378	1,20	0,21	4,4	9,8
2:1	1342	424	1,20	0,23	4,3	9,9
3:1	1667	537	1,06	0,30	3,6	9,4
5:1	2524	758	1,68	0,41	3,6	9,5
10:1	2303	479	1,72	0,26	3,6	9,9

Mesoporenvolumens deutet auf die lokale Beschädigung der geordneten Mesoporen hin. Anschließend nimmt das Porenvolumen wieder zu, was auf die Bildung von ungeordneten Mesoporen zurückzuführen ist, wie sich durch das Kleinwinkelröntgenbeugungsdiagramm bestätigt. Diese entstehen durch das Zusammenwachsen von benachbarten oder die Vergrößerung von Mikroporen.^[106,147] Die entstehenden Mikroporen (beziehungsweise kleinen Mesoporen) sind für Stickstoff ausreichend miteinander verbunden, so dass es zu keinen Effekten durch blockierte Poren kommt.^[148] Die Bildung der Mikroporen wird durch eine Oxidation des Kohlenstoffs herbeigeführt. Die ablaufenden chemischen Reaktionen sind in den Gleichungen 5.1-5.5 zusammengefasst.^[147,149] Zunächst wird Kaliumhydroxid bei Temperaturen über 400 °C dehydratisiert. Das entstehende Wasser kann mit dem porösen Kohlenstoff zu Kohlenstoffdioxid reagieren, welches mit K₂O

Kaliumcarbonat bildet.



Die Kaliumverbindungen (K_2O und K_2CO_3) können anschließend zu metallischem Kalium reduziert werden.



Eine zu starke Oxidation führt zum Verlust der strukturellen Ordnung, für die insbesondere die vergleichsweise schmalen und labilen Verbindungen zwischen den Kohlenstoffstäbchen anfällig sind.^[26,150]

5.5 Entfernung der Silicamatrix aus Kohlenstoff/Silica-Kompositen mit NaOH, KOH und HF

Ein essentieller Schritt im Nanocasting-Verfahren ist die quantitative Entfernung der Silicamatrix durch Behandlung in wässriger NaOH, KOH oder HF. Wird die Matrix nicht vollständig entfernt, so hat dies einen Einfluss auf spezifische Werte wie die BET-Oberfläche und das Porenvolumen, aber auch auf die Dichte^[113] und die Porengrößenverteilung, um nur einige Einflüsse zu nennen. Um sicherzustellen, dass das gewünschte Material (in diesem Fall geordnet-mesoporöser CMK-5 Kohlenstoff) charakterisiert wird und nicht das entsprechende Silicakomposit, wird untersucht, unter welchen Bedingungen sich SiO_2 quantitativ entfernen lässt.

In Abbildung 29 ist der Massenanteil an Silica von unbehandeltem CMK-5@SBA-15 Komposit gezeigt. Für die Untersuchungen werden drei verschiedene Kohlenstoff/Silica-Komposite verwendet, welche sich in ihrem Silicagehalt leicht unterscheiden (maximal 93 wt.-%, mindestens 76,2 wt.-%). Die Unterschiede sind unter anderem auf das Porenvolumen der ursprünglichen Silicamatrix zurückzuführen. Bei einem größeren Porenvolumen wird mehr Kohlenstoffpräkursor verwendet, was zu einer Reduzierung des Anteils an SiO_2 führt. Zur Darstellung des Verlaufes wird eine logarithmische Abszisse verwendet, damit die Messpunkte bei kleinen Behandlungszeiten mit einem größeren Abstand voneinander dargestellt werden und die großen Zwischenräume (zum Beispiel zwischen

6 h und 24 h) optisch verkleinert werden. Allerdings ist eine Achenunterbrechung nötig, da in einer log-Skala die Werte zu Beginn der Messung ($t=0$) darstellbar sind. Aus allen vier Reihen (Behandlung bei Raumtemperatur mit 5 mol L^{-1} Lösungen von NaOH zusammengefasst in Tabelle 12, KOH in Tabelle 13, HF in Tabelle 14 und bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ mit NaOH in Tabelle 15) wurden nach 5 min, 15 min, 1 h, 6 h und 24 h Proben entnommen, die zunächst neutral gewaschen und anschließend getrocknet wurden. Danach erfolgte die entsprechende Charakterisierung. Mit zunehmender Behandlungsdauer re-

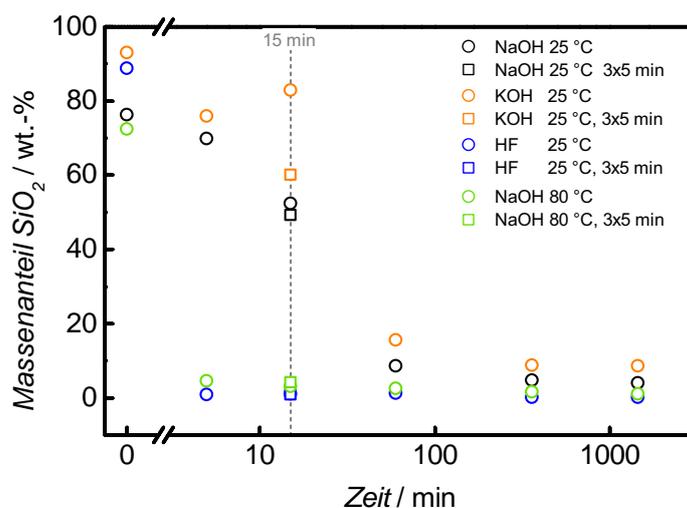


Abbildung 29: Massengehalt an Silica von unbehandeltem CMK-5@SBA-15 Komposit und von für verschiedene Zeiten mit NaOH, KOH, HF Lösung (jeweils 5 mol L^{-1}) bei Raumtemperatur oder $80 \text{ }^\circ\text{C}$ behandelten Proben.

duziert sich der Massenanteil an Silica für alle drei Ätzmittel. Lediglich bei 15 minütiger Behandlung unter Verwendung von Kalilauge steigt der Wert wieder an, was wohl auf einen Messfehler oder Inhomogenität der Probe zurückzuführen ist. Bereits nach einer Behandlungszeit von 5 min wird bei der Verwendung von Flusssäure ein Silicamassenanteil von $0,8 \text{ wt.-%}$ erreicht. Dieser verändert sich mit zunehmender Behandlungsdauer kaum noch und schwankt zwischen Werten von „n.n.“ (nicht nachweisbar) und $1,3 \text{ wt.-%}$. Bei NaOH und KOH beträgt der Rest-Silicagehalt nach 5 min mit $69,9 \text{ wt.-%}$ und $75,9 \text{ wt.-%}$ deutlich höher. Nach 24 h werden Werte von $3,9 \text{ wt.-%}$ (NaOH) und $8,6 \text{ wt.-%}$ (KOH) erreicht. Der Wert von KOH liegt jeweils leicht über dem von NaOH, was aber möglicherweise auf den höheren Anfangswert des Silicaanteils bei der Kaliumhydroxidreihe zurückzuführen ist. Die Verwendung von NaOH und KOH sind demnach ähnlich effizient. Der Ätzzvorgang jeder Probe wird mindestens zweimal wiederholt (für NaOH

sogar dreimal). Da zwei Wiederholungen bei einer Behandlungszeit von jeweils 5 min einer Gesamtzeit von 15 min entsprechen, bietet dies eine Vergleichsmöglichkeit, ob eine kurze Ätzzeit mit mehreren Wiederholungen im Vergleich zu einer einzelnen Behandlung für eine längere Zeit eine effizientere Entfernung der Silicamatrix gewährleistet. Diese Werte sind in Abbildung 29 als Quadrate dargestellt. Bei Natronlauge wird bei einer Behandlungszeit von 15 Minuten ein Silicawert von 52,3 wt.-%, bei dreimal 5 min hingegen 49,3 wt.-%. In Anbetracht des möglichen Fehlers durch die EDX-Messung liegen die Werte in einem vergleichbaren Bereich. Bei KOH ist die Differenz deutlich größer. Vermutlich ist der große Silicawert von 82,9 wt.-% Wert auf die Inhomogenität der Probe zurückzuführen. Ansonsten ist auch hier davon auszugehen, dass die Behandlung sonst kaum einen Unterschied ausmacht. Bei der Verwendung von Flusssäure ist dies ähnlich, die Punkte liegen übereinander (0,9 wt.-% beziehungsweise 1,0 wt.-%). Zusammenfassend lässt sich sagen, dass NaOH und KOH vergleichbare Ergebnisse liefern und die hier beobachteten Unterschiede wohl eher auf die leicht unterschiedlichen Ausgangsmaterialien zurückzuführen sind. Nach 24 h Behandlungszeit werden Rest-Silicawerte bis 3,9 wt.-% erhalten. Bei Flusssäure werden bereits nach 5 min niedrigere Werte von etwa 0,8 wt.-% erhalten. Dieser Wert verändert sich bis zu einer Behandlungszeit von 24 h im Rahmen der Messgenauigkeit nicht mehr. Diese Werte sind in den Tabellen 12-15 zusammengefasst. Die Proben werden nach dem Schema A-T-W-t benannt. A ist dabei das Ätzmittel (NaOH, KOH, HF, je 5 mol L⁻¹), T die Temperatur (25-80 °C), W die Anzahl an Wiederholungen der Ätzprozedur (eine Wiederholung entspricht also 2 Behandlungen) und der Zeit t (0 min für das unbehandelte Komposit, bis zu 24 h für die behandelten Proben). Flusssäure zeigt bei Raumtemperatur die schnellste Entfernung der Silicamatrix. Da beim Umgang mit Flusssäure aber äußerste Sorgfalt benötigt wird, ist eine weniger gefährliche Alternative von großem Interesse. Des Weiteren sind nicht alle mittels Nanocasting-Verfahren zugänglichen Produkte (insbesondere Metalloxide) stabil gegenüber Flusssäure. Daher wird der Einfluss von 5 molarer Natronlauge bei 80 °C untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 15 zusammengefasst und zeigen in etwa vergleichbare Werte wie mit Flusssäure. Nach 24 h wird der niedrigste Wert von rund 1,0 wt.-% erreicht.

5 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 12: Zusammenfassung der strukturellen Daten von unbehandeltem CMK-5@SBA-15 und für verschiedene Zeiten mit NaOH (5 mol L⁻¹) bei Raumtemperatur behandelte Proben.

Probe	BET- Oberfläche	Poren- volumen	Poren- größe	Gitter- konstante	SiO ₂ - Anteil	SiO ₂ - Fehler
A-T-W-t	[m ² g ⁻¹]	[mL g ⁻¹]	[nm]	[nm]	[wt.-%]	[wt.-%]
NaOH-25-0-0min	372	0,48	3,6	11,5	76,2	0,3
NaOH-25-0-5min	502	0,57	3,6	11,5	69,9	0,3
NaOH-25-0-15min	796	0,82	3,6	11,5	52,3	0,2
NaOH-25-0-1h	1310	1,72	3,6	11,5	8,6	0,1
NaOH-25-0-6h	1234	1,63	3,6	11,5	4,8	0,1
NaOH-25-0-24h	1310	1,73	3,6	11,5	3,9	0,1
NaOH-25-1-5min	689	0,74	3,6	11,5	59,9	0,2
NaOH-25-2-5min	778	0,79	3,6	11,5	49,3	0,2
NaOH-25-3-5min	1121	1,25	3,6	11,5	34,4	0,2
NaOH-25-1-15min	1168	1,36	3,6	11,5	26,4	0,2
NaOH-25-2-15min	1246	1,66	3,6	11,5	12,8	0,1
NaOH-25-3-15min	1412	1,89	3,6	11,5	7,7	0,1
NaOH-25-1-1h	1322	1,81	3,8	11,5	8,2	0,1
NaOH-25-2-1h	1304	1,77	3,8	11,5	5,3	0,1
NaOH-25-3-1h	1428	1,91	3,8	11,5	5,7	0,1
NaOH-25-1-6h	1312	1,74	3,6	11,5	6,7	0,1
NaOH-25-2-6h	1210	1,64	3,6	11,5	6,5	0,1
NaOH-25-3-6h	1301	1,75	3,8	11,5	6,5	0,1
NaOH-25-1-24h	1262	1,68	3,6	11,5	8,2	0,1
NaOH-25-2-24h	1227	1,59	3,6	11,5	4,5	0,1
NaOH-25-3-24h	1081	1,47	3,8	11,5	3,8	0,1

Tabelle 13: Zusammenfassung der strukturellen Daten von unbehandeltem CMK-5@SBA-15 und für verschiedene Zeiten mit KOH (5 mol L⁻¹) bei Raumtemperatur behandelte Proben.

Probe	BET- Oberfläche	Poren- volumen	Poren- größe	Gitter- konstante	SiO ₂ - Anteil	SiO ₂ - Fehler
A-T-W-t	[m ² g ⁻¹]	[mL g ⁻¹]	[nm]	[nm]	[wt.-%]	[wt.-%]
KOH-25-0-0min	409	0,40	3,5	11,5	93,0	0,2
KOH-25-0-5min	484	0,41	3,6	11,5	75,9	0,2
KOH-25-2-5min	666	0,56	3,6	11,5	60,1	0,2
KOH-25-0-15min	420	0,36	3,6	11,5	82,9	0,2
KOH-25-2-15min	666	0,57	3,6	11,5	71,3	0,2
KOH-25-0-1h	1166	1,24	3,6	11,5	15,5	0,1
KOH-25-2-1h	1210	1,28	3,6	11,5	22,7	0,2
KOH-25-0-6h	1302	1,40	3,6	11,5	8,7	0,1
KOH-25-2-6h	1335	1,47	3,6	11,5	4,6	0,1
KOH-25-0-24h	1335	1,42	3,6	11,5	8,6	0,1
KOH-25-2-24h	1351	1,49	3,6	11,5	3,9	0,1

Tabelle 14: Zusammenfassung der strukturellen Daten von unbehandeltem CMK-5@SBA-15 und für verschiedene Zeiten mit HF (5 mol L⁻¹) bei Raumtemperatur behandelte Proben.

Probe	BET- Oberfläche	Poren- volumen	Poren- größe	Gitter- konstante	SiO ₂ - Anteil	SiO ₂ - Fehler
A-T-W-t	[m ² g ⁻¹]	[mL g ⁻¹]	[nm]	[nm]	[wt.-%]	[wt.-%]
HF-25-0-0min	363	0,33	3,6	11,5	88,7	0,3
HF-25-0-5min	1555	1,72	3,6	11,5	0,8	0,1
HF-25-2-5min	1620	1,77	3,6	11,5	0,9	0,2
HF-25-0-15min	1621	1,79	3,6	11,5	1,0	0,1
HF-25-2-15min	1558	1,71	3,6	11,5	0,5	0,0
HF-25-0-1h	1659	1,81	3,6	11,5	1,3	0,1
HF-25-2-1h	1593	1,77	3,6	11,5	0,2	0,0
HF-25-0-6h	1637	1,79	3,6	11,5	0,2	0,0
HF-25-2-6h	1605	1,78	3,6	11,5	n.n.	-
HF-25-0-24h	1617	1,78	3,6	11,5	0,2	0,0
HF-25-2-24h	1609	1,78	3,6	11,5	n.n.	-

Tabelle 15: Zusammenfassung der strukturellen Daten von unbehandeltem CMK-5@SBA-15 und für verschiedene Zeiten mit NaOH (5 mol L⁻¹) bei 80 °C behandelte Proben.

Probe	BET- Oberfläche	Poren- volumen	Poren- größe	Gitter- konstante	SiO ₂ - Anteil	SiO ₂ - Fehler
A-T-W-t	[m ² g ⁻¹]	[mL g ⁻¹]	[nm]	[nm]	[wt.-%]	[wt.-%]
NaOH-80-0-0min	459	1,21	8,0	11,5	72,5	0,3
NaOH-80-0-5min	1442	2,22	3,8	11,5	4,6	0,7
NaOH-80-2-5min	1380	2,13	3,8	11,5	4,1	0,1
NaOH-80-0-15min	1451	2,24	3,8	11,5	3,1	0,1
NaOH-80-2-15min	1420	2,24	3,8	11,5	2,6	0,1
NaOH-80-0-1h	1445	2,22	3,8	11,5	2,5	0,1
NaOH-80-2-1h	1422	2,15	3,8	11,5	n.n.	-
NaOH-80-0-6h	1431	2,19	3,8	11,5	1,6	0,1
NaOH-80-2-6h	1339	2,00	3,8	11,5	n.n.	-
NaOH-80-0-24h	1405	2,17	3,8	11,5	1,0	0,1
NaOH-80-2-24h	1462	2,17	3,8	11,5	n.n.	-

In Abbildung 30 ist der Einfluss des Rest-Silicagehalts auf die Sorptionsdaten am Beispiel der mit NaOH bei Raumtemperatur hergestellten Proben dargestellt. Die unbehandelte CMK-5@SBA-15 Probe zeigt eine Typ-IV-Isotherme mit H1-Hysterese. Zwei Stufen bei Relativdrücken zwischen 0,4 und 0,6 sowie 0,7 und 0,9 sind auf die intratubuläre Kohlenstoffporen mit einer Größe von 3,6 nm und auf teilweise ungefüllte Silicapore (7,8 nm) zurückzuführen. Die BET-Oberfläche liegt bei $372 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und das Porenvolumen bei $0,48 \text{ mL g}^{-1}$.

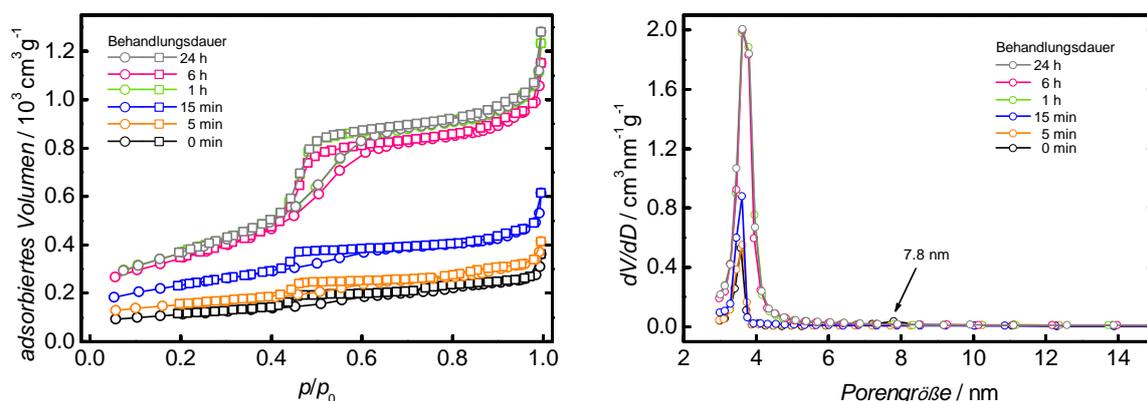


Abbildung 30: N_2 -Physisorptionsanalyse (links) und Porengrößenverteilung (rechts; BJH-Auswertung der Desorption) von unbehandeltem CMK-5@SBA-15 und für verschiedene Zeiten mit NaOH (5 mol L^{-1}) bei Raumtemperatur behandelten Proben.

Mit zunehmender Behandlungsdauer mit NaOH bei Raumtemperatur erhöhen sich die Oberfläche und das Porenvolumen auf Werte von $1310 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und $1,73 \text{ mL g}^{-1}$. Die spezifischen Werte zeigen dabei einen reziprok-proportionalen Zusammenhang mit dem Rest-Silicagehalt, was auch für die anderen Ätzmittel gilt und am Beispiel der NaOH Behandlung bei Raumtemperatur zwischen 5 min und 24 h in Abbildung 31 dargestellt ist. Erst bei Silicagehalten unterhalb von 10 wt.-% ergibt sich eine Streuung der Werte, oberhalb allerdings ist die Linearität deutlich zu erkennen. Abbildung 32 (links) zeigt das Kleinwinkelröntgenbeugungsdiagramm des unbehandelten Kompositmaterials und der geätzten Proben. Diese zeigt einen intensiven 10-Reflex. Bis zu einer Behandlungszeit von 15 min reduziert sich die Intensität und nach 1 h ist der Reflex nicht mehr vorhanden. Stattdessen sind der 11- und 20-Reflex deutlich zu erkennen. Dieses Beugungsbild ändert sich auch bei einer längeren Behandlung nicht. Diese Beobachtungen decken sich mit denen der anderen Ätzmittel. Ab einem Restsilicagehalt von etwa un-

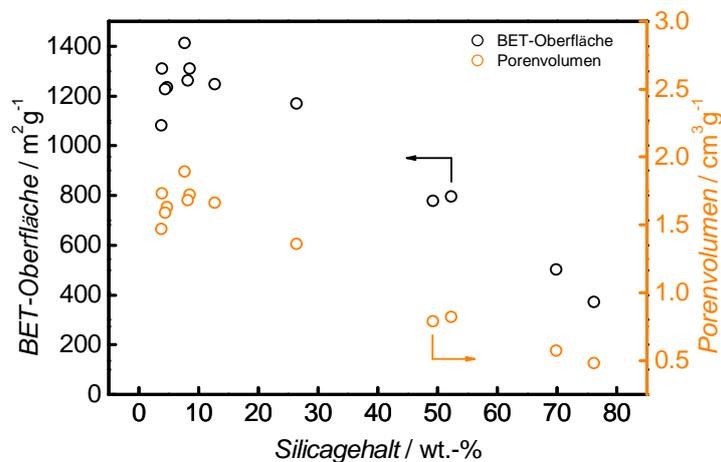


Abbildung 31: Abhängigkeit der BET-Oberfläche und des Porenvolumens vom Mas-
sengehalt an SiO_2 im CMK-5@SBA-15 Komposit für die Behandlung mit 5 molarer
Natronlauge bei Raumtemperatur.

ter 10 wt.-% geht bei allen Proben das Beugungsbild zur typischen CMK-5 Signatur
(kein/schwach ausgeprägter 10-, intensiver 11- und 20-Reflex) über.

Die Abbildung 32 (rechts) zeigt die FT-IR Spektren des unbehandelten Kompositmateri-
als und der geätzten Proben. Alle Proben zeigen fünf Banden unterschiedlicher Intensität
und Breite. Bei der Bande bei 1589 cm^{-1} handelt es sich um den typischen Bereich für
(aromatische) C-C Ring- beziehungsweise Streck-schwingungen, was auf den CMK-5 zu-
rückzuführen ist.^[151] Bei der breiten Bande mit einem Maximum bei 1097 cm^{-1} und
 966 cm^{-1} handelt es sich um asymmetrische Si-O-Si Streck-schwingungen (ν_{as}) der Si-
licamatrix.^[152] Die symmetrische Bande (ν_{s} Si-O-Si) ist bei 467 cm^{-1} zu erkennen.^[152]
Die Bande bei 802 cm^{-1} ist auf Hydroxylgruppen innerhalb des Silicas zurückzuführen
(ν_{s} Si-OH).^[152] Um eine halbquantitative Aussage über die Zusammensetzung der Pro-
ben machen zu können wurden diese in Abbildung 32 (rechts) alle so skaliert, dass die
C-C Schwingungsbande bei 1589 cm^{-1} bei allen Proben die selbe Intensität aufweist.
Dabei ist zu erkennen, dass mit zunehmender Ätzzeit alle von der Silicamatrix herrüh-
renden Banden (1097 cm^{-1} und 966 cm^{-1} von ν_{as} Si-O-Si, 467 cm^{-1} von ν_{s} Si-O-Si und
 802 cm^{-1} von ν_{s} Si-OH) in ihrer Intensität abnehmen. Lediglich nach einer Ätzzeit von
5 min tritt die Bande der asymmetrischen Si-O-Si Schwingungen etwas stärker hervor.
Die für 24 h mit NaOH bei Raumtemperatur behandelte Probe enthält allerdings immer
noch rund 4 wt.-% Rest-Silicagehalt. Wird diese Menge weiter reduziert, so sind die
Si-O-Si Banden gar nicht mehr zu erkennen. Stattdessen wird dann die ν C-C Bande

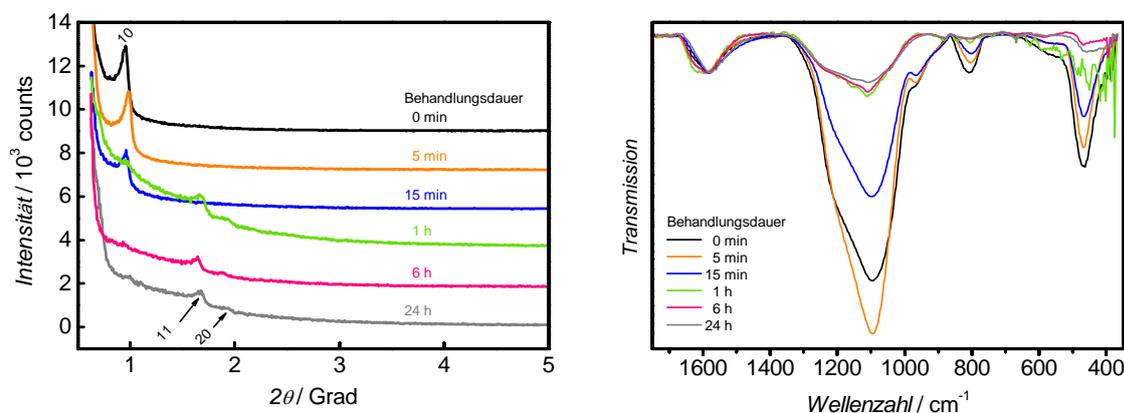


Abbildung 32: Kleinwinkelröntgenbeugungsdiagramm (links, jeweils um 1800 counts vertikal verschoben) und FT-IR Spektren (KBr, rechts) von unbehandeltem CMK-5@SBA-15 und für verschiedene Zeiten mit NaOH (5 mol L^{-1}) bei Raumtemperatur behandelten Proben.

bei rund 1150 cm^{-1} deutlich sichtbar. Die IR-Spektren lassen sich so zusammenfassen, dass eine eindeutige Auswertung, ob noch Rest-Silicagehalt in den Proben enthalten ist, mittels Infrarotspektroskopie nicht möglich ist. Grund dafür ist die Lage der C-C Ring- beziehungsweise Streckschwingungen bei 1589 cm^{-1} und der Gerüstschwingungen der Silicamatrix bei 1097 cm^{-1} . Da diese dicht beieinanderliegen, bei einem niedrigen Silicaanteil etwa die gleiche Intensität aufweisen und die Messgrenze der Methode im Bereich von rund 1 wt.-% liegt, kann daher keine fundierte Aussage getroffen werden. Im Gegenzug ist es allerdings möglich, große Rest-Silicaanteile im Komposit nachzuweisen, wenn im Bereich zwischen 1300 cm^{-1} und 900 cm^{-1} eine Bande mit einem Maximum bei rund $1100\text{-}1060 \text{ cm}^{-1}$ zu erkennen ist und diese eine deutlich höhere Intensität aufweist als die auf den Kohlenstoff zurückzuführende Bande bei 1589 cm^{-1} .

In dieser Versuchsreihe wurden CMK-5@SBA-15 Komposite mit einem Massengehalt an Silica zwischen 79 und 93 wt.-% hergestellt. Der Massengehalt wurde mittels energiedispersiven Röntgenspektroskopie-Messung (EDX) ermittelt. Der in den zusammenfassenden Tabellen (12-15) dargestellte Fehler berechnet sich aus der Signalintensität, berücksichtigt allerdings nicht eine etwaige Inhomogenität der Probe. Um diesen Fehler zu minimieren, wurden für jede Probe mindestens fünf verschiedene Positionen gemessen. Wenn es unter diesen große Abweichungen gab, wurden noch weitere Punkte gemessen, um verlässliche Aussagen über die Probenkomposition treffen zu können. Die Auflösungs-

grenze des Gerätes liegt bei rund 1 wt.-%. Um eventuelle Fehler zu minimieren wurde darauf geachtet, mit einer ausreichenden Messzeit zu arbeiten. Es kann davon ausgegangen werden, dass eine mögliche Probeninhomogenität, beziehungsweise die Vorauswahl an Partikeln, die durch die Probenpräparation getroffen wurde die Zuverlässigkeit der Messwerte beeinflusst. Eine thermogravimetrische Analyse (TGA) wäre hier die bessere Alternative was in Kapitel 7 diskutiert ist. Dennoch zeigt der Verlauf der Messreihen, wie Silica quantitativ aus dem Kompositmaterial entfernt werden kann. Eine Behandlung mit Flusssäure (5 mol L^{-1}) zeigt bei Raumtemperatur bereits nach einer Behandlungszeit von 5 min einen Wert von rund 0,8 wt.-%, der sich im Verlauf der weiteren Behandlung kaum noch verändert. Mit NaOH und KOH (ebenfalls 5 mol L^{-1} bei Raumtemperatur) werden nach einer einfachen Behandlung nach 24 h Werte zwischen 3,9 und 8,65 wt.-% erreicht, erst wenn die Temperatur auf $80 \text{ }^\circ\text{C}$ erhöht wird werden ähnlich niedrige Werte wie bei der Flusssäurebehandlung erhalten. In den hier gezeigten Versuchen macht eine Behandlung bei 15 min keinen Unterschied im Vergleich zu einer dreifachen Behandlung für jeweils 5 min. Die BET-Oberfläche und das Porenvolumen in Abhängigkeit des Rest-Silicagehalts zeigen über weite Bereiche einen linearen Zusammenhang. Erst bei Werten unterhalb von 10 wt.-% ist dies nicht mehr so deutlich zu beobachten. Beispielsweise liegt bei Proben, die einen Silicagehalt zwischen 3,9 und 8,6 wt.-% aufweisen, die BET-Oberfläche zwischen 1234 und 1310 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ und das Porenvolumen bei 1,63 bis 1,73 mL g^{-1} . Eine Halbierung des Rest-Silicagehalts macht hier also kaum einen Unterschied (6 %) in den spezifischen Werten. Auch im Kleinwinkelröntgenbeugungsdiagramm zeigt sich ab Rest-Silicawerten von unter 10 wt.-% eine deutliche Veränderung im Beugungsmuster hin zu einer typischen CMK-5 Signatur. Daher lässt sich zusammenfassen, dass Flusssäure die effizienteste Methode (im Vergleich zu NaOH und KOH) darstellt, um SiO_2 quantitativ aus CMK-5@SBA-15 Kompositen zu entfernen. Ist das gewünschte Produkt nicht gegen Flusssäure stabil oder soll aus arbeitsschutzrechtlichen Gründen auf die Verwendung verzichtet werden, so sollten Alkalihydroxidlösungen bei erhöhter Temperatur verwendet werden. Nur wenn das Produkt auch hier nicht stabil ist, sollte auf das Ätzen bei Raumtemperatur zurückgegriffen werden. Hier ist dann allerdings auf eine ausreichende Ätzdauer und mehrere Wiederholungen der Ätzprozedur zu achten.

5.6 Thermogravimetrische Untersuchungen

Die folgenden Untersuchungen wurden zu einem früheren Zeitpunkt in Kooperation mit der Universität Augsburg begonnen. Die Ergebnisse wurden teilweise in einer vorangegangenen Dissertation^[27] präsentiert. In diesem Kapitel folgt eine eingehende Dateninterpretation.

Metallnitrate werden im Nanocasting-Verfahren häufig als Präkursoren zur Synthese von geordnet-mesoporösen Metalloxiden oder Kompositmaterialien eingesetzt. Da die Umwandlung vom Metallnitrat zum -oxid typischerweise durch thermische Zersetzung erfolgt, werden im Folgenden die Reaktion des Metallnitrats zum Metalloxid und die thermische Zersetzung des als Strukturmatrix dienenden CMK-3 Kohlenstoffs untersucht und mit der Zersetzung der Reinsubstanzen (Metallnitrate und unbehandelter CMK-3 Kohlenstoff) verglichen.^[109]

5.6.1 Thermogravimetrische Analyse von CMK-3 Kohlenstoff

Abbildung 33 zeigt die thermogravimetrische Analyse (TGA) von reinem CMK-3 Kohlenstoff, welcher aus Saccharose entsprechend der typischen Literatursynthese hergestellt worden ist.^[15] Die Messung wurde mit einer Heizrate von 10 °C min^{-1} durchgeführt. Die Atmosphäre bestand dabei aus einer Mischung von Sauerstoff und Argon in einem Volumenverhältnis von 20:80, um Störungen durch N_2^+ Fragmente zu verhindern, die dasselbe Masse-zu-Ladungsverhältnis wie CO_2^+ (beide $m/z = 44$) haben. In der thermogravimetrischen Analyse sind zwei deutliche Stufen zu erkennen. Die erste tritt bei etwa 100 °C auf und verursacht einen Massenverlust von knapp 10 %. Dies wird von physisorbiertem Wasser verursacht, was durch einen Anstieg des Ionenstroms von H_2O^+ ($m/z = 18$) bestätigt wird. Der zweite Massenverlust beginnt bei etwa 450 °C und ist bei 610 °C beendet. Er ist auf die thermische Zersetzung des Kohlenstoffgerüsts zurückzuführen. Neben dem Anstieg des Ionenstroms durch CO_2^+ ($m/z = 44$) in diesem Temperaturbereich kann auch H_2O^+ detektiert werden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass ein aus Saccharose hergestellter Kohlenstoff rund 8 wt.-% Sauerstoff enthält.^[142] Ein weiterer Anstieg im Ionenstrom von H_2O^+ ist bei rund 325 °C zu erkennen und möglicherweise auf die Zersetzung von funktionellen Gruppen an der Oberfläche des CMK-3 Kohlenstoffs zurückzuführen.

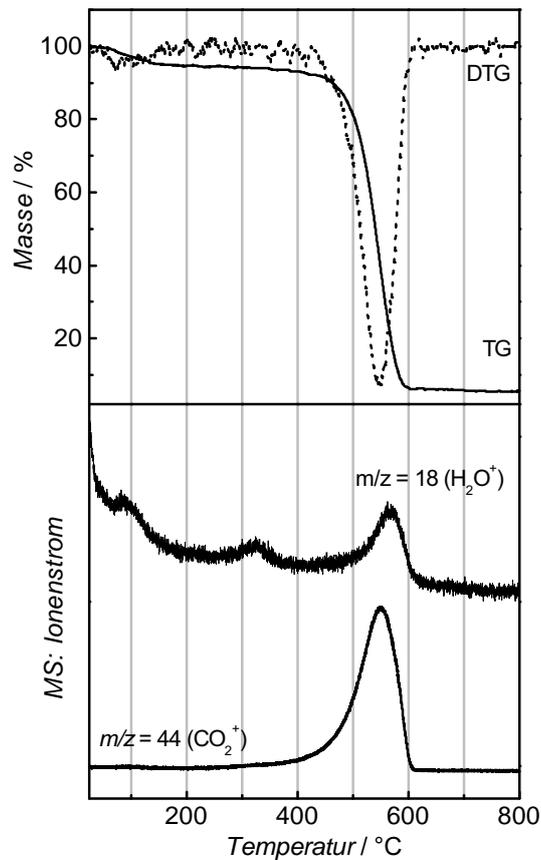


Abbildung 33: Thermogravimetrische (TG) Analyse und deren Ableitung (DTG, beide oben) sowie der relative Ionenstrom des angeschlossenen Massenspektrometers (MS, unten) von geordnet-mesoporösem CMK-3 Kohlenstoff (Heizrate: 10 °C min⁻¹; Atmosphäre: O₂:Ar, 20:80 vol.).^[109]

5.6.2 Thermogravimetrische Analyse von Metallnitraten in CMK-3 Kohlenstoff

Mesoporöse Kohlenstoffe können als Strukturmatrices zur Synthese von beispielsweise porösen Metalloxiden eingesetzt werden. Zu diesem Zweck wird typischerweise eine wässrige Lösung an Metalloxidpräkursor (häufig Metallnitrate) in die Poren der Kohlenstoffmatrix infiltriert und anschließend unter Luft thermisch zersetzt. Diese Synthesestrategie kann lediglich angewendet werden, wenn die Umsetzung des Präkursors zum Metalloxid bei einer niedrigeren Temperatur stattfindet als die thermische Zersetzung der Kohlenstoffmatrix. Um diesen Sachverhalt zu untersuchen, wurden verschiedene Metallnitrate in die Poren des CMK-3 Kohlenstoffs infiltriert und deren thermisches Verhalten untersucht. Exemplarisch wird im Folgenden ein mit Aluminiumnitrat infiltrierter CMK-3

Kohlenstoff detailliert diskutiert.

Abbildung 34 zeigt die thermogravimetrische Analyse (TGA) von CMK-3 Kohlenstoff der mit einer wässrigen $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ Lösung imprägniert worden ist. Im Temperaturbereich von 100 °C bis 255 °C verliert die Probe rund 25 % ihrer Masse, wobei NO^+ ($m/z = 30$), NO_2^+ ($m/z = 46$) sowie H_2O^+ ($m/z = 18$) Ionen detektiert werden. Dies ist auf die Zersetzung des $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ zu Al_2O_3 und die Abgabe von Wasser zurückzuführen. Ein zweiter Massenverlust (rund 50 %) findet bei 380 °C bis 665 °C statt. Die detektierten Ionenströme von CO^+ ($m/z = 28$) und CO_2^+ ($m/z = 44$) sprechen für die Zersetzung des CMK-3 Kohlenstoffs. Die Detektion eines schwachen Ionenstroms bei $m/z = 46$ ist wohl eher auf das Auftreten von $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$ zurückzuführen als auf eine Entwicklung von NO_2^+ Ionen.^[107,108]

Die Temperaturbereiche der Zersetzung des Metallnitrats beziehungsweise der Kohlenstoffmatrix überlappen nicht, was dafür sorgt, dass eine Synthese von geordnet-mesoporösem Al_2O_3 mittels porösem CMK-3 Kohlenstoff möglich ist, ohne dass eine frühzeitige Beschädigung der Kohlenstoffmatrix eintritt.^[43,110,153] Ein Vergleich von Abbildung 33 und Abbildung 34 zeigt hingegen, dass der Beginn der Kohlenstoffzersetzung zu niedrigeren Temperaturen verschoben ist, was im Zusammenhang mit dem Vergleich weiterer Metallnitrats im Kohlenstoff im Detail weiter diskutiert wird. Darüber hinaus verzögert sich das Ende der Kohlenstoffoxidation zu höheren Temperaturen im Vergleich zum reinen CMK-3 Kohlenstoff. Dies ist möglicherweise auf einen ineffektiveren Gastransport von Sauerstoff durch die Poren aufgrund der Anwesenheit von Al_2O_3 zurückzuführen. Dies macht sich in einer kinetisch retardierten Kohlenstoffzersetzung bemerkbar. Aufgrund der nicht-isothermen Bedingungen führt dies zu einem Massenverlust, der erst bei höheren Temperaturen beendet ist. Die thermische Zersetzung sowie die Entwicklung der Ionenströme für verschiedene Moleküle wird für eine Reihe von Metallsalzen ($\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$,^[107] $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ^[108]) analysiert und in Abbildung 35 dargestellt.

Bei allen Proben zeigen die Messungen ein ähnliches Verhalten im Vergleich zum im Detail diskutierten Aluminiumnitrat-imprägnierten CMK-3 Kohlenstoff. Des Weiteren wird deutlich, dass im ersten Schritt bei vergleichsweise niedriger Temperatur die Zersetzung des Metallnitrats stattfindet, was anhand eines Massenverlustes und der Detektion von NO^+ (sowie NO_2^+ und H_2O^+ , die hier der Übersichtlichkeit wegen nicht gezeigt sind) belegt werden kann. Der zweite Massenverlust bei höherer Temperatur ist auf die Zersetzung des Kohlenstoffs zurückzuführen und wird durch ein vermehrtes Auftreten

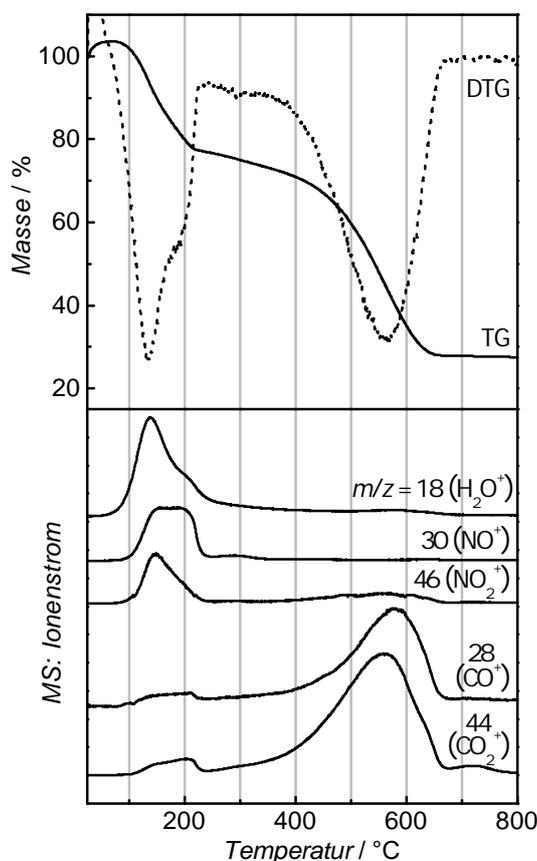


Abbildung 34: Thermogravimetrische (TG) Analyse und deren Ableitung (DTG, beide oben) sowie der relative Ionenstrom des angeschlossenen Massenspektrometers (MS, unten) von geordnet-mesoporösem CMK-3 Kohlenstoff imprägniert mit einer wässrigen $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ Lösung (Heizrate: $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$; Atmosphäre: $\text{O}_2:\text{Ar}$, 20:80 vol.).^[109]

des CO_2^+ Kations (sowie CO^+ welches hier der Übersichtlichkeit wegen nicht gezeigt ist) bestätigt. Trotz des generellen Trends unterscheiden sich die Temperaturintervalle in ihrer Position und Größe signifikant voneinander. Um diese Unterschiede deutlicher hervorzuheben, sind die Bereiche in Abbildung 36 visualisiert, in Tabelle 7 zusammengefasst und dort mit Literaturwerten verglichen. Der Beginn der thermisch induzierten (nicht-isothermen) Zersetzung des Metallnitrats in das entsprechende Metalloxid findet in einem Temperaturbereich zwischen $70\text{ }^\circ\text{C}$ und $125\text{ }^\circ\text{C}$ statt. Das Ende der Zersetzung variiert deutlich stärker zwischen $215\text{ }^\circ\text{C}$ und $460\text{ }^\circ\text{C}$. Die Nitratzersetzung in den Poren des CMK-3 Kohlenstoffs setzt in jedem Fall früher ein, als die des reinen Metallnitrats (ohne Anwesenheit des Kohlenstoffs), was anhand des Vergleiches mit den Literatur-

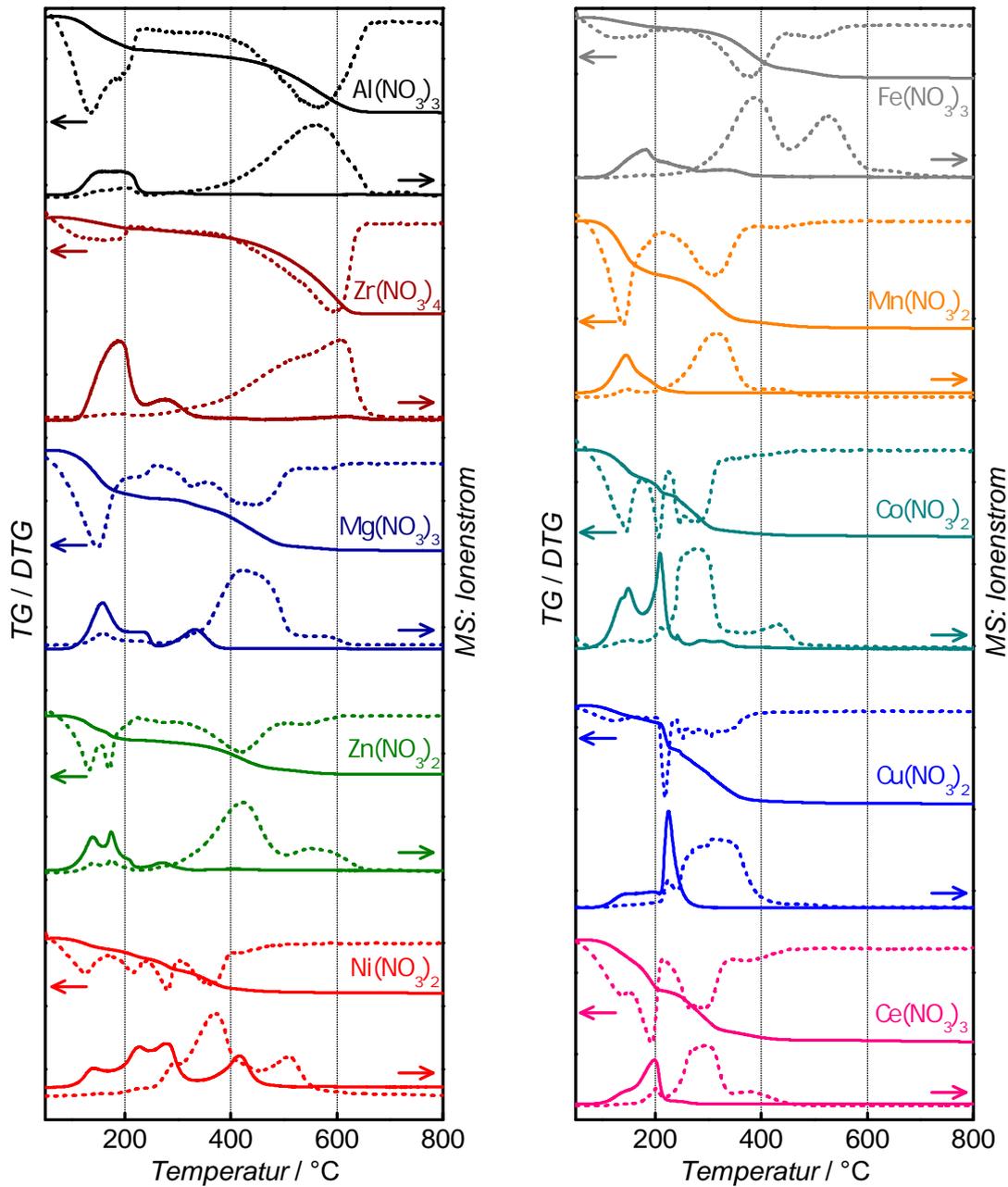


Abbildung 35: Thermogravimetrische Analyse (durchgezogene Linie: TG) und deren Ableitung (gestrichelte Linie: DTG) sowie die Ionenströme für NO^+ ($m/z = 30$: durchgezogene Linie) und CO_2^+ ($m/z = 44$: gestrichelte Linie; Heizrate: $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$; Atmosphäre: O_2 :Ar, 20:80 vol.).^[109]

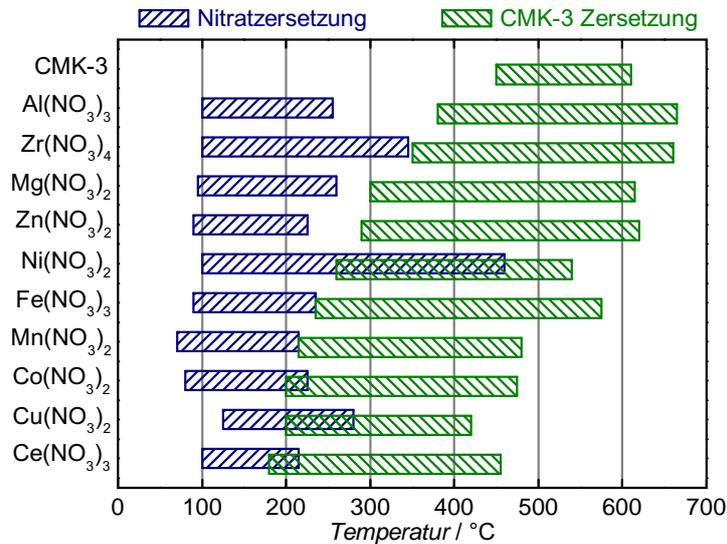


Abbildung 36: Übersicht über die Temperaturbereiche für die thermisch induzierte Metallnitratzersetzung innerhalb der Poren des imprägnierten CMK-3 Kohlenstoffs (blaue Balken) und für die thermische Zersetzung der Kohlenstoffmatrix (grüne Balken).^[109]

werten^[154] deutlich wird. Die Literaturdaten wurden mit gleicher Heizrate (10 °C min^{-1}) gemessen, allerdings in unterschiedlicher Atmosphäre (Luft, statt $\text{O}_2\text{:Ar}$). In einigen Fällen ist das Ende der Metallnitratzersetzung ebenfalls zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Daher kann geschlussfolgert werden, dass Metallnitrate, die in den Mesoporen von CMK-3 dispergiert worden sind, dazu tendieren, sich bei niedrigeren Temperaturen zu zersetzen als die reinen Metallsalze. Eine mögliche Erklärung dafür liegt in der feinen Verteilung der Präkursoren in den Kohlenstoffporen.

Neben den Temperaturintervallen der Metallnitratzersetzung zeigt sich ein weiterer interessanter Trend im Bereich der Zersetzung der porösen Kohlenstoffmatrix. Diese variiert in Abhängigkeit des dispergierten Metallsalzes in den Mesoporen des CMK-3 Kohlenstoffs. Der Beginn der Kohlenstoffzersetzung liegt immer unterhalb der Zersetzung des reinen CMK 3 Kohlenstoffs in einem Bereich zwischen 180 °C (für die mit $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ imprägnierte Probe) und 380 °C (für die mit $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ imprägnierte Probe). Das Ende der Kohlenstoffzersetzung folgt dem gleichen Trend. In den meisten Fällen liegt das Ende der Kohlenstoffzersetzung deutlich unterhalb der Temperatur, bei dem der reine CMK-3 Kohlenstoff oxidiert wird (610 °C). Des Weiteren ist zu beobachten, dass das Zersetzungsintervall des Metallnitrats nur selten mit denen der Kohlenstoffzersetzung

Tabelle 16: Übersicht über die Temperaturbereiche für die thermisch induzierte Metallnitratzersetzung innerhalb der Poren des imprägnierten CMK-3 Kohlenstoffs, die Literaturwerte^[154] der reinen Metallnitratzersetzung und für die thermische Zersetzung der Kohlenstoffmatrix.^[109]

	Temperatur [°C] der Nitrat Zersetzung			Temperatur [°C] der Kohlenstoff Zersetzung	
	Beginn	Ende	Literatur ^[154]	Beginn	Ende
CMK-3 Kohlenstoff	-	-	-	450	610
Al(NO ₃) ₃	100	255	167	380	665
Zr(NO ₃) ₄	100	345	-	350	660
Mg(NO ₃) ₂	95	260	450	300	615
Zn(NO ₃) ₂	90	225	317	290	620
Ni(NO ₃) ₂	100	460	307	260	540
Fe(NO ₃) ₃	90	235	167	235	575
Mn(NO ₃) ₂	70	215	207	215	480
Co(NO ₃) ₂	80	225	242	200	475
Cu(NO ₃) ₂	125	280	247	200	420
Ce(NO ₃) ₃	100	215	297	180	455

überlappt. Dieser Überlapp ist lediglich bei den Proben mit der niedrigsten Kohlenstoffzersetzungstemperatur (Co(NO₃)₂, Cu(NO₃)₂ und Ce(NO₃)₂) zu beobachten. Ein großer Überlapp ist allerdings für Ni(NO₃)₂ in CMK-3 zu erkennen. Das thermische Zersetzungsverhalten für Ni(NO₃)₂ (mit Kristallwasser) ist sehr komplex und in der Literatur bereits ausgiebig beschrieben.^[155] Zusammenfassen lässt sich sagen, dass die Kohlenstoffzersetzung durch das Einbringen der Metallnitratre (respektive der daraus entstandenen Metalloxide) signifikant beeinflusst wird. Offensichtlich katalysieren die fein verteilten Metalloxidpartikel die Kohlenstoffoxidation, was sich in einer niedrigeren Zersetzungstemperatur bemerkbar macht. Des Weiteren korreliert dieser Effekt mit der Redoxaktivität der entsprechenden Metalle. Starke katalytische Effekte zeigen die redoxaktiven Metalle der VII. und VIII. Nebengruppe (Mn, Fe, Co, Ni) sowie Cu und Ce. Weniger redoxaktive Metalle wie Al, Mg, Zn und Zr zeigen einen geringeren Effekt.

Ähnliche Untersuchungen an Aktivkohlen sind bereits literaturbekannt,^[156] werden dort jedoch eher auf den katalytischen Effekt der Metallnitrates, als der der Metalloxide zurückgeführt. Die hier gezeigten Messungen lassen diesen Schluss nicht zu, da die Nitrates selbst bereits vor der Oxidation des Kohlenstoffs zersetzt sind.

5.7 Synthese von CMK-5 Kohlenstoff unter Variation der Menge an Furfurylalkohol

Geordnet-mesoporöser CMK-5 Kohlenstoff kann im Nanocasting-Verfahren aus SBA-15 und verschiedenen Kohlenstoffpräkursoren hergestellt werden. Die in das Porensystem infiltrierte Menge an Vorläuferspezies kann dabei einen Einfluss auf die mesoskopische Struktur des Kohlenstoffs haben, was im folgenden Kapitel am Beispiel von Furfurylalkohol untersucht werden soll.^[140,141] Abbildung 37 zeigt die N₂-Physisorptionsanalyse von reinem SBA-15 Silica sowie SBA-15 Silica mit verschiedenen Beladungen an Furfurylalkohol (FFA) nach der Polymerisation im Trockenschrank. Das SBA-15 Silica ist vor der Imprägnierung bei 900 °C getempert worden. Die Beladung des Silicas erfolgt mittels *incipient wetness* Imprägnierung.^[3] Bei dieser Imprägnierungsmethode wird die Masse der zu imprägnierenden Strukturmatrix mit dem Porenvolumen multipliziert, um das nötige Präkursorvolumen für eine (Volumen-) Beladung von 100 % zu erhalten. Des Weiteren werden Proben mit einer Beladung von 70, 115 und 130 % untersucht. Nach der Imprägnierung und Polymerisation im Trockenschrank werden die Proben als X FFA@SBA-15 bezeichnet. X steht dabei für die Beladung. Das SBA-15 weist eine Typ-IV-Isotherme mit H1-Hysterese auf. Die Stufe liegt in einem Relativdruckbereich zwischen 0,6 und 0,8 und ist bei zunehmender Beladung mit Furfurylalkohol immer schwächer ausgeprägt. Dies spricht für eine zunehmende Füllung der Silicaporen, die auch gut in der Porengrößenverteilung (Abbildung 37 rechts) zu erkennen ist. Das Integral der Proben nimmt mit steigender Beladung an Furfurylalkohol ab. Dies ist auch für die BET-Oberfläche und das Porenvolumen zu beobachten. Das reine Silica weist eine Oberfläche von 340 m² g⁻¹ und ein Porenvolumen von 0,81 mL g⁻¹ auf. Durch die steigende Menge an Furfurylalkohol reduzieren sich diese Werte bei der Probe mit 130 % Präkursor auf 89 m² g⁻¹ und 0,32 mL g⁻¹. Die Porengröße hingegen bleibt mit rund 6,4 nm konstant. Dies lässt den Schluss zu, dass der Furfurylalkohol das Porensystem nur teilweise füllt. Dementsprechend gibt es Teile der Poren, die vollständig gefüllt sind; gleichzeitig verbleiben andere Teile der Poren unbeeinflusst. In der Porengrößenverteilung sinkt daher nur die Intensität

ab, während die Lage des Maximums konstant bleibt. Die Infiltration des Kohlenstoff-

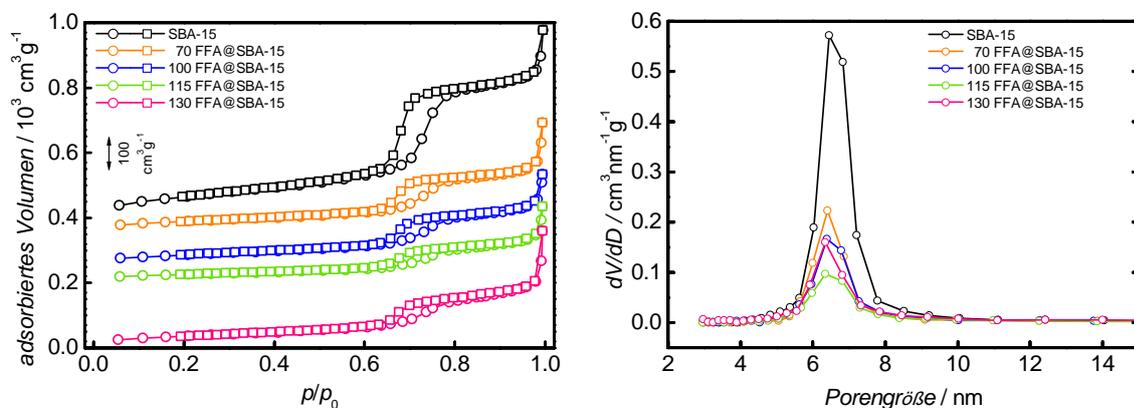


Abbildung 37: N_2 -Physisorptionsanalyse (links; jeweils um 100 mL g^{-1} vertikal verschoben) und Porengrößenverteilung (rechts; BJH-Auswertung der Desorption; jeweils um $0,18 \text{ cm}^3 \text{ nm}^{-1} \text{ g}^{-1}$ vertikal verschoben) von SBA-15 mit verschiedenen Beladungen an Furfurylalkohol nach der Polymerisation im Trockenschrank.

präkursors hat keinen signifikanten Einfluss auf die Gitterkonstante der Kompositmaterialien. Diese liegt bei Werten um $10,2 \text{ nm}$. Im Kleinwinkelröntgenbeugungsdiagramm in Abbildung 38 weisen die Furfurylalkohol/Silica-Komposite, ähnlich wie das unbehandelte SBA-15 Silica, drei Reflexe (10, 11, 20) auf. Die Intensität der Reflexe nimmt dabei mit zunehmender Menge an Kohlenstoffpräkursor leicht ab. Zurückzuführen ist dies auf den geringer werdenden Streukontrast zwischen Porenwand und Porenfüllung. So sind bei der Probe 130 FFA@SBA-15 der 11- und 20- Reflex nur noch schwach zu erkennen. Die Daten sind in Tabelle 17 zusammengefasst.

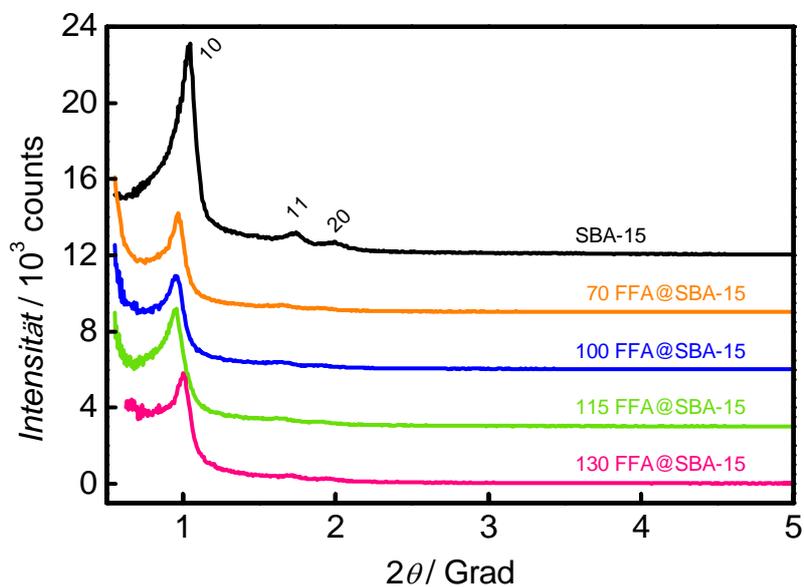


Abbildung 38: Kleinwinkelröntgenbeugungsdiagramm (vertikal jeweils um 4000 counts verschoben) von SBA-15 mit verschiedenen Beladungen an Furfurylalkohol nach der Polymerisation im Trockenschrank.

Tabelle 17: Vergleich der strukturellen Kenngrößen vom verwendeten SBA-15 sowie SBA-15 mit verschiedenen Beladungen an Furfurylalkohol.

Probe	BET-Oberfläche [m ² g ⁻¹]	Porenvolumen [mL g ⁻¹]	Porengröße [nm]	Gitterkonstante [nm]
SBA-15	340	0,81	6,5	9,8
70 FFA@SBA-15	139	0,43	6,4	10,5
100 FFA@SBA-15	131	0,40	6,4	10,7
115 FFA@SBA-15	91	0,30	6,3	10,2
130 FFA@SBA-15	89	0,32	6,4	10,2

Abbildung 39 zeigt die N_2 -Physisorptionsanalyse von SBA-15 sowie CMK-5@SBA-15 Kompositen, die durch unterschiedliche Beladungen von SBA-15 Silica mit Furfurylalkohol und anschließender thermischer Umsetzung zum Kohlenstoff hergestellt worden sind. Nach der Umsetzung zum Kohlenstoff/Silica-Komposit werden die Proben als X CMK-5@SBA-15 bezeichnet. Dabei steht X für die ursprüngliche Beladung mit Furfurylalkohol. Während SBA-15 eine Stufe in der Sorptionsisotherme aufweist und somit ein Maximum in der Porengrößenverteilung besitzt, zeigen die CMK-5@SBA-15 Komposite eine weitere Stufe bei niedrigem Relativdruck. Diese ist umso stärker ausgeprägt, je höher die Beladung mit Kohlenstoff (respektive Furfurylalkohol) ist. Das zweite Maximum in der Porengrößenverteilung liegt bei rund 3,4 nm. In diesem Bereich ist bei der Isothermenauswertung besondere Vorsicht geboten. Zeigt der Desorptionsast der Stickstoff-Isotherme eine scharfe Stufe bei einem Druck von etwa 0,42 (dies entspräche einer Porengröße von etwa 3,6 nm), so lässt dies möglicherweise Rückschlüsse auf blockierte Poren und einer verzögerten Verdunstung der Adsorbatmoleküle zu.^[148, 157–159] Dieses mitunter als *tensile strength effect*^[148] bezeichnete Phänomen ist nicht auf die Eigenschaften der Poren, sondern vielmehr auf die des Adsorptivs zurückzuführen. Ein solcher Effekt liegt dann vor, wenn die Stufe lediglich im Desorptions- und nicht im Adsorptionsast der Sorptionsisothermen zu erkennen ist. Da bei den hier vorliegenden Proben sowohl der Adsorptions- als auch der Desorptionsast die Stufe zeigen, ist hier von einer echten Porenbildung auszugehen und nicht von adsorptivabhängigen Phänomenen. In den Kohlenstoff/Silica-Kompositen liegen teilweise noch freie Silicaporen vor, andererseits aber auch die intratubulären Poren des CMK-5 Kohlenstoffs. Die intertubulären Poren sind hingegen noch durch das SBA-15 Silica blockiert. Obwohl sich die Beladungen mit Kohlenstoff (beziehungsweise Furfurylalkohol) deutlich unterscheiden, weisen die Kompositmaterialien allesamt ähnliche BET-Oberflächenwerte zwischen 383 und 343 $m^2 g^{-1}$ auf. Das Porenvolumen hingegen wird tendenziell kleiner. Trotz zunehmender Beladung bleibt die Größe der intratubulären Poren mit rund 3,4 nm und den freien Silicaporen mit rund 6,9 nm konstant. Dies lässt Rückschlüsse auf die Porenfüllung sowie den Mechanismus der Porenentwicklung zu und ist in Abbildung 40 dargestellt. Bei der Imprägnierung der Silicaporen, mit Furfurylalkohol werden die Poren (je nach Beladung) überwiegend gefüllt. Ein Teil der Silicaporen verbleibt hingegen unbeeinflusst. Dies liegt möglicherweise an einer leichten Schrumpfung des Präkursors während der Polymerisation im Trockenschrank. Bei der Karbonisierung schrumpft der Präkursor weiter. Da er stark mit der Porenwand wechselwirkt, erfolgt die Schrumpfung

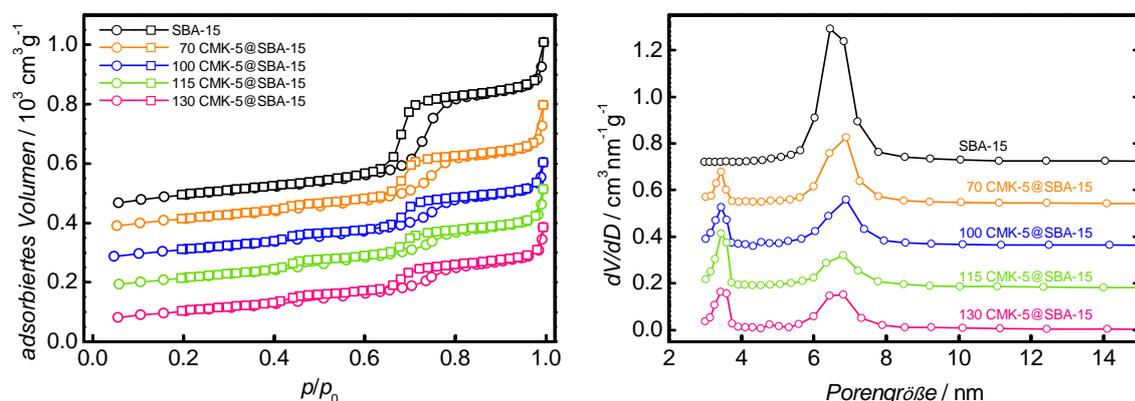


Abbildung 39: N_2 -Physisorptionsanalyse (links; jeweils um 100 mL g^{-1} vertikal verschoben) und Porengrößenverteilung (rechts; BJH-Auswertung der Desorption; jeweils um $0,15 \text{ cm}^3 \text{ nm}^{-1} \text{ g}^{-1}$ vertikal verschoben) von SBA-15 mit verschiedenen Beladungen an Furfurylalkohol nach thermischer Umsetzung zum Kohlenstoff.

inhomogen, bis es letztendlich zur Porenbildung in der Mitte der Silicaporen kommt. Die Größe der intratubulären Poren ist dann nur auf den Schrumpfungsgrad und nicht auf die Quantität des Präkursors zurückzuführen. Sowohl im Furfurylalkohol/Silica- als auch im Kohlenstoff/Silica-Komposit verbleibt ein Teil der Silicaporen ungefüllt. Anhand dieses Mechanismus (Abbildung 40) lässt sich nachvollziehen, weshalb sich die Größe der intratubulären Poren im CMK-5 nicht durch die Beladung mit Furfurylalkohol beeinflussen lässt. Abbildung 41 zeigt das Kleinwinkelröntgenbeugungsdiagramm für SBA-15 und die

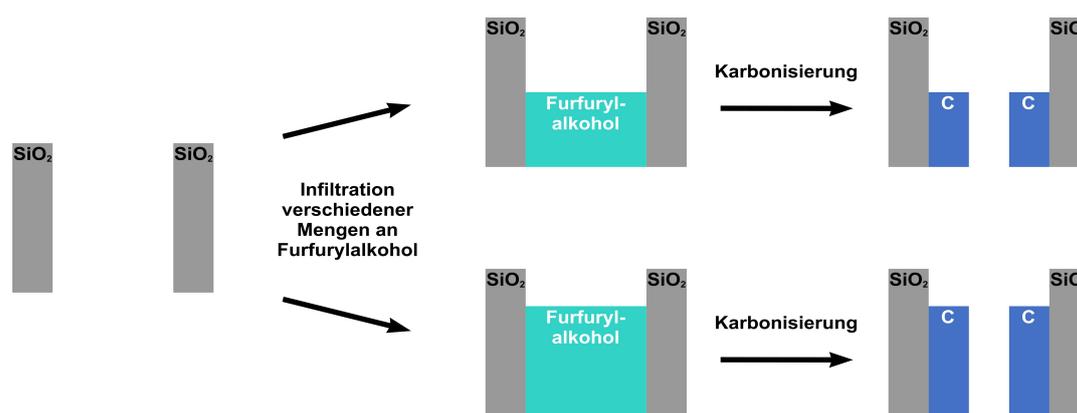


Abbildung 40: Entwicklung der intratubulären Poren von CMK-5 Kohlenstoff bei unterschiedlichen Beladungen von SBA-15 mit Furfurylalkohol.

CMK-5@SBA-15 Komposite nach thermischer Umsetzung zum Kohlenstoff. Alle Proben

zeigen drei intensive (10-, 11-, 20-) Reflexe, wobei diese am stärksten im SBA-15 ausgeprägt sind. Die Gitterkonstante bleibt für alle Proben innerhalb eines Bereiches zwischen 9,8 nm und 10,4 nm und somit im Rahmen der Messgenauigkeit konstant, was den Erwartungen entspricht. Die Reduzierung der Intensität kann auf Präparationsunterschiede, aber auch auf den niedrigeren Streukontrast durch die Beladung mit Kohlenstoffpräkursor zurückzuführen sein. Die Daten sind in Tabelle 18 zusammengefasst. Abbildung 42

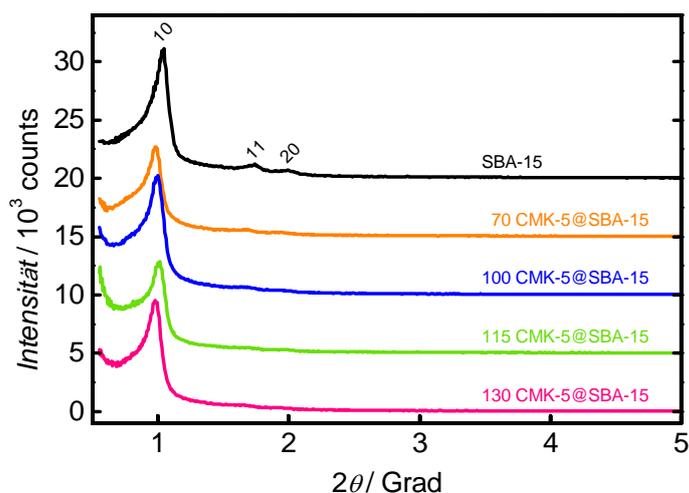


Abbildung 41: Kleinwinkelröntgenbeugungsdiagramm (jeweils um 5000 counts vertikal verschoben) von SBA-15 mit verschiedenen Beladungen an Furfurylalkohol nach thermischer Umsetzung zum Kohlenstoff.

zeigt die Kohlenstoff/Silica-Komposite nach der Entfernung der Silicamatrix. Nach der Entfernung der Silicamatrix werden die hergestellten CMK-5 Kohlenstoffe als X CMK-5 bezeichnet. Dabei steht X für die ursprüngliche Beladung mit Furfurylalkohol. In der N_2 -Physisorptionsanalyse zeigen alle Proben eine Typ-IV-Isotherme mit schwach ausgeprägter H1-artiger Hysterese. Der wesentliche Verlauf ist in Qualität und Quantität bei allen Proben ähnlich. Die Variation der BET-Oberfläche liegt zwischen $1588 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und $1679 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und damit unterhalb von 5 %. Gleiches gilt für das Porenvolumen zwischen $2,80 \text{ mL g}^{-1}$ und $2,96 \text{ mL g}^{-1}$. Die Porengrößenverteilung (Abbildung 42 rechts) zeigt nur leichte Unterschiede. Alle Proben zeigen zwei Maxima um 3,4-3,6 nm und 4,6-4,8 nm. Beim kleineren Porenmodus handelt es sich die intratubulären Poren, beim größeren Porenmodus um die intertubulären Poren. Die Unterschiede in der Porengröße sind mit rund einem Nanometer gering^[141] und nur zu erkennen, weil das Silica vor der Imprägnierung bei 900 °C getempert worden ist. Ist dies nicht der Fall, so haben beide

Tabelle 18: Vergleich der strukturellen Kenngrößen vom verwendeten SBA-15 sowie CMK-5@SBA-15 Kompositen aus verschiedenen Beladungen an Furfurylalkohol.

Probe	BET-Oberfläche [m ² g ⁻¹]	Porenvolumen [mL g ⁻¹]	Porengröße [nm]	Gitterkonstante [nm]
SBA-15	340	0,81	- 6,5	9,8
70 CMK-5@SBA-15	383	0,66	3,4 6,9	9,8
100 CMK-5@SBA-15	370	0,55	3,4 6,9	10,3
115 CMK-5@SBA-15	383	0,56	3,4 6,8	10,3
130 CMK-5@SBA-15	343	0,53	3,4 6,8	10,4

Porenmodi eine Größe von rund 3,6 nm, was in späteren Kapiteln (unter anderem 5.8.1 und 5.8.2) ausführlich erläutert ist.^[24,25] Dass die aus unterschiedlich beladenen SBA-15 Silica hergestellten Kohlenstoffe nahezu identische strukturelle Eigenschaften aufweisen, ist mit dem Mechanismus aus Abbildung 40 vereinbar. Bei einer höheren Beladung mit Kohlenstoffpräkursor verändert sich dann lediglich die Länge der Kohlenstoffröhren, was kaum Einfluss auf BET-Oberfläche und Porenvolumen haben kann.

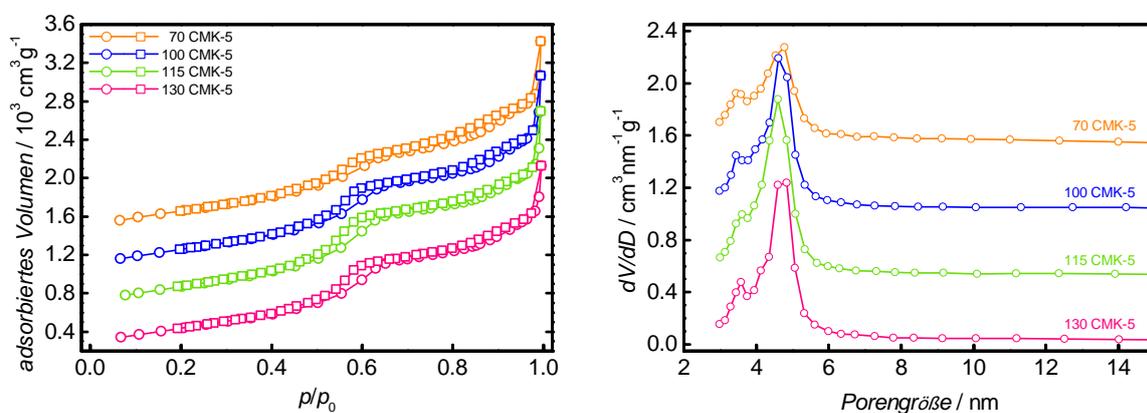


Abbildung 42: N₂-Physisorptionsanalyse (links; jeweils um 400 mL g⁻¹ vertikal verschoben) und Porengrößenverteilung (rechts; BJH-Auswertung der Desorption; jeweils um 0,5 cm³ nm⁻¹ g⁻¹ vertikal verschoben) von CMK-5 hergestellt aus SBA-15 mit verschiedenen Beladungen an Furfurylalkohol.

Auch das Kleinwinkelröntgenbeugungsdiagramm aus Abbildung 43 zeigt bei allen Pro-

ben ähnliche Verläufe. Da die Reflexe nur schwach ausgeprägt sind, fällt eine Indizierung zunächst schwer. Entsprechend dem Babinetschen Prinzip^[139] sollte der CMK-5 Kohlenstoff die gleichen Reflexe aufweisen, wie SBA-15 Silica. Der vermutliche 11-Reflex (bei etwa $2\theta \approx 1,7^\circ$) zeigt die höchste relative Intensität. Anhand der Reflexlage kann die Gitterkonstante a durch Formel 3.10 bestimmt werden. Mit Hilfe des 11-Reflexes kann die theoretische Lage (die Intensität wurde nicht berechnet, die gezeigten Werte wurden willkürlich gewählt) der anderen zu erwartenden Reflexe ermittelt werden, was in Abbildung 43 als senkrechte gepunktete Linie dargestellt ist. Anhand der theoretischen Lage kann die Schulter (bei $2\theta \approx 1,0$) als 10-Reflex indiziert werden. Auch der 20-Reflex (bei $2\theta \approx 2,0$) ist schwach ausgeprägt, aber insbesondere bei einer ursprünglichen Furfurylalkoholbeladung von 130 % zu erkennen. Die Gitterkonstante der Proben ist mit 10,2 konstant und entspricht damit den Erwartungen. Alle strukturellen Daten sind in Tabel-

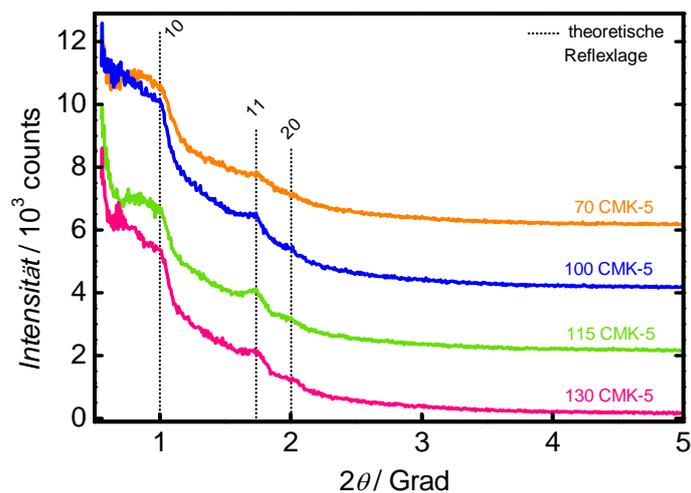


Abbildung 43: Kleinwinkelröntgenbeugungsdiagramm (jeweils um 2000 counts vertikal verschoben) von CMK-5 hergestellt aus SBA-15 mit verschiedenen Beladungen an Furfurylalkohol.

le 19 zusammengefasst. Diese Ergebnisse stehen im Widerspruch zu der Veröffentlichung von Lu *et. al.*^[141] Diese zeigt, dass die Variation der intratubulären Poren und damit auch der strukturellen Kenndaten durch die Menge an Kohlenstoffpräkursor beeinflusst werden kann. Die Ergebnisse aus der Literatur konnten trotz zahlreicher Variationen (Präkursormenge, Polymerisationszeit und -temperatur, Menge an Oxalsäuredihydrat) nicht nachvollzogen werden.

Tabelle 19: Vergleich der strukturellen Kenngrößen der CMK-5 Kohlenstoffe hergestellt aus SBA-15 mit verschiedenen Beladungen an Furfurylalkohol.

Probe	BET- Oberfläche [m ² g ⁻¹]	Poren- volumen [mL g ⁻¹]	Poren- größe [nm]	Gitter- konstante [nm]
70 CMK-5	1629	2,90	3,4 4,8	10,2
100 CMK-5	1629	2,92	3,4 4,6	10,2
115 CMK-5	1679	2,96	3,6 4,6	10,2
130 CMK-5	1588	2,80	3,6 4,8	10,2

5.8 Selektive Infiltration einer Gastspezies in die intratubulären Poren von geordnet-mesoporösem CMK-5 Kohlenstoff

Wie bereits in Kapitel 3.1.3 erläutert ist es mit einer modifizierten Strukturabformung möglich selektiv eine Gastspezies in die intratubulären Poren von CMK-5 Kohlenstoff einzubringen. Dies ist in der Vergangenheit mit Fe₂O₃^[160] und Co₃O₄^[10] erfolgreich veröffentlicht worden. Im Folgenden soll diese Synthesestrategie auf weitere Gastspezies ausgeweitet werden. Die erhaltenen Materialien könnten Beispielsweise im Bereich der Li-Ionen-Akkumulatoren von Interesse sein.

5.8.1 Selektive Infiltrierung von Schwefel in die intratubulären Poren von CMK-5

Abbildung 44 zeigt die N₂-Physisorptionsanalyse und Porengrößenverteilung von CMK-5@SBA-15 sowie dessen Komposit mit verschiedenen Schwefelbeladungen. Das Komposit ohne Schwefel zeigt eine Typ-IV-Isotherme mit mäßig ausgeprägter H1-Hysterese. Dabei sind zwei vertikale Stufen bei einem Relativdruck zwischen 0,4-0,5 und 0,7-0,8 zu erkennen. Die Stufe bei niedrigem Relativdruck entspricht einer Porengröße von rund 3,6 nm, somit der intratubulären Kohlenstoffpore des CMK-5. Die bei großem Relativdruck auftretende Kapillarkondensation weist auf nicht gefüllte SBA-15 Poren hin und hat eine Größe von rund 7,9 nm. Die Oberfläche des SBA-15 reduziert sich durch die Imprägnierung mit Furfurylalkohol und die anschließende Umsetzung zum CMK-5 im SBA-15 von 451 m² g⁻¹ auf 388 m² g⁻¹. Analog verringert sich das Porenvolumen von 1,26 mL g⁻¹ auf 0,50 mL g⁻¹. Die Gitterkonstante verringert sich im Rahmen der

Messgenauigkeit leicht, was auf eine geringfügige Schrumpfung des Silicas bei der Karbonisierung des Kohlenstoffs zurückzuführen ist.

Nach der Imprägnierung mit Schwefel verringern sich die BET-Oberfläche und das Porenvolumen mit steigender Schwefelbeladung. Dabei ist zu erkennen, dass die Füllung der intratubulären Poren des CMK-5 Kohlenstoffs gegenüber der Silicaporen bevorzugt ist. Dies kann auf zwei Faktoren zurückgeführt werden:

- Zum einen sind die Kohlenstoffpore kleiner. Dementsprechend sind die Kapillarkräfte hier größer als bei Poren mit größerem Durchmesser.
- Schwefel ist vergleichsweise unpolar und benetzt daher besser den ebenfalls unpolaren Kohlenstoff.

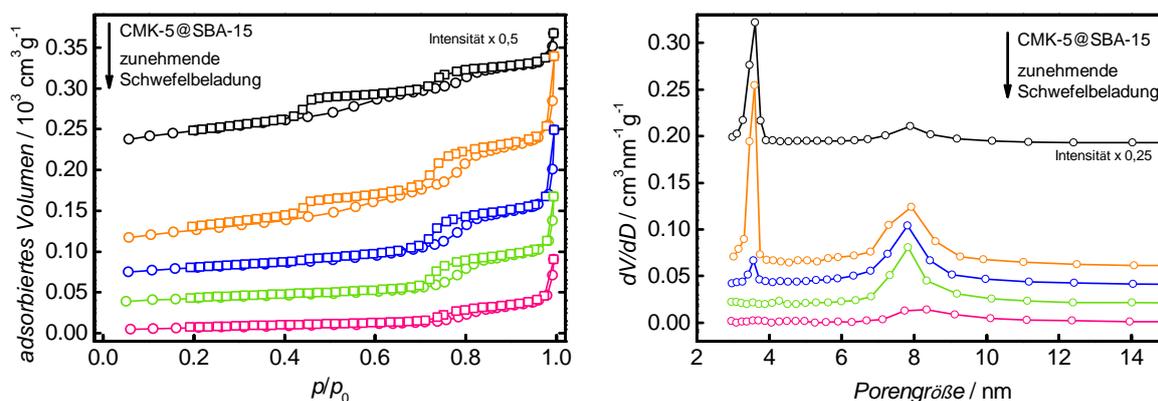


Abbildung 44: N_2 -Physisorptionsanalyse (links; jeweils um 30 mL g^{-1} vertikal verschoben; CMK-5@SBA-15 um 390 mL g^{-1} vertikal verschoben) und Porengrößenverteilung (rechts; BJH-Auswertung der Desorption; jeweils um $0,02 \text{ cm}^3 \text{ nm}^{-1} \text{ g}^{-1}$ vertikal verschoben) von CMK-5@SBA-15 (um $0,83 \text{ cm}^3 \text{ nm}^{-1} \text{ g}^{-1}$ vertikal verschoben; Intensität angepasst) sowie dessen Komposite mit verschiedenen Schwefelbeladungen.

Erst bei einer hohen Schwefelbeladung zeigt sich, dass auch die größeren Silicaporen mit Schwefel befüllt werden. Die Bestimmung der Porengröße ist aufgrund einer sehr breiten Verteilung dann nicht mehr sinnvoll.

In Abbildung 45 sind die Klein- und Weitwinkelröntgenbeugungsdiagramm von CMK-5@SBA-15 sowie dessen Komposite mit verschiedenen Schwefelbeladungen gezeigt. Während das Kohlenstoff/Silica-Komposit ohne Schwefel noch drei intensive Reflexe (10, 11, 20) zeigt, die typisch für eine hexagonale $p6mm$ Struktur sind, nimmt deren Intensität

mit steigender Beladung mit der Gastspezies ab. Dies ist auf den geringer werdenden Streukontrast zwischen Porenwand und Porenfüllung zurückzuführen. In der Weitwinkelröntgenbeugung sind lediglich zwei breite Reflexe zu erkennen, die auf den Probenträger und nicht auf die Probe selbst zurückzuführen sind. Die Abwesenheit von intensiven Reflexen in den Schwefelkompositen kann als indirekter Beweis dafür gesehen werden, dass der Schwefel in die Poren eingelagert worden ist.^[115] Dass dabei keine Signatur für kristallinen Schwefel zu erkennen ist kann durch verschiedene Ansätze erklärt werden:

- Der Schwefel liegt nach der Infiltration amorph vor.
- Der Schwefel bildet so kleine Kristallite, dass diese mit den verwendeten Einstellungen am Diffraktometer nicht sichtbar sind.

Die Daten sind in Tabelle 20 zusammengefasst.

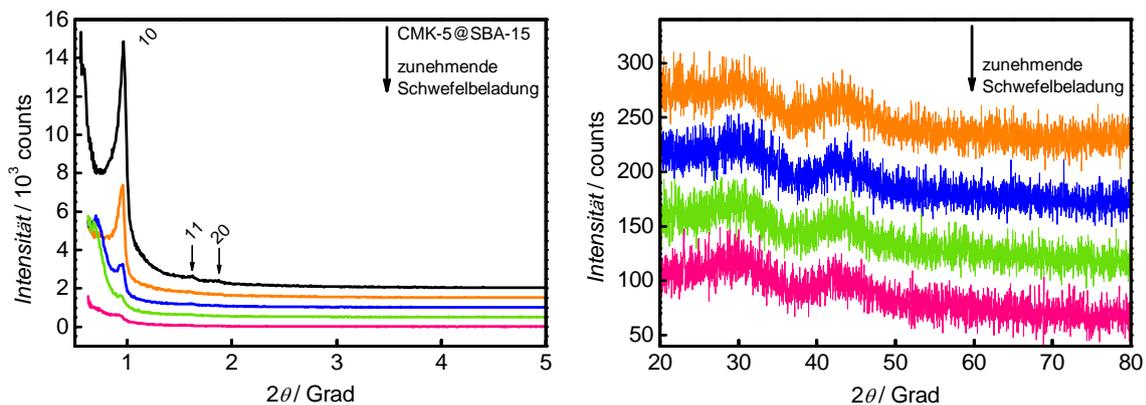


Abbildung 45: Kleinwinkelröntgenbeugungsdiagramm (links; jeweils um 500 counts vertikal verschoben) und Weitwinkelröntgenbeugung (rechts; jeweils um 50 counts vertikal verschoben) von CMK-5@SBA-15 sowie dessen Komposite mit verschiedenen Schwefelbeladungen.

Nach dem Entfernen der Silicamatrix werden CMK-5, beziehungsweise Komposite aus Schwefel und CMK-5 erhalten, in denen selektiv intratubulär verschiedene Mengen an Schwefel eingelagert sind. CMK-5 und dessen Schwefelkomposite werden mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) untersucht. Anhand der Ergebnisse ist eine Bestimmung der Schwefelbeladung möglich. In Abbildung 46 weist der reine CMK-5 Kohlenstoff (ohne Schwefel) zwei Stufen zwischen 115 und 250 °C sowie 500 und 630 °C auf. Erstere ist dabei wahrscheinlich auf adsorbiertes Wasser zurückzuführen. Ab einer Temperatur von 500 °C beginnt dann der Kohlenstoff, sich zu zersetzen, was bei rund 630 °C

Tabelle 20: Vergleich der strukturellen Kenngrößen vom verwendeten SBA-15, von CMK-5@SBA-15 sowie dessen Kompositen mit verschiedenen Schwefelbeladungen.

Probe	BET-Oberfläche [m ² g ⁻¹]	Porenvolumen [mL g ⁻¹]	Porengröße [nm]		Gitterkonstante [nm]
SBA-15	451	1,26	-	7,9	11,4
CMK-5@SBA-15	388	0,50	3,6	7,8	10,6
CMK-5@SBA-15	132	0,30	3,6	7,8	11,1
mit zunehmender	71	0,22	3,6	7,8	11,2
Menge an	51	0,20	4,3	7,8	11,0
Schwefel	24	0,11	-	-	-

abgeschlossen ist. Dies ist bereits in Kapitel 5.6.1 ausführlich diskutiert. Neben der thermogravimetrischen Analyse ist in Abbildung 46 (rechts) die erste Ableitung der Masse gegen die Temperatur aufgetragen (DTG). Insbesondere kleine Stufen aus der TGA sind hier deutlich besser wahrnehmbar. Bei den Schwefel/Kohlenstoff-Kompositen ist ebenfalls ein zweistufiger Massenverlust zu erkennen. Die erste Stufe beginnt bei rund 230 °C und endet bei 380 °C; sie auf den Verlust von Schwefel zurückzuführen. Daher ist es an dieser Stelle möglich, den Massengehalt von Schwefel im Kompositmaterial zu bestimmen. Dieser liegt zwischen 25 wt.-% und 60 wt.-%. Der zweite Massenverlust entspricht der Oxidation des Kohlenstoffgerüsts und verläuft im gleichen Temperaturbereich (500-630 °C) wie der des reinen CMK-5 Kohlenstoffs.

Abbildung 47 (links) zeigt die für CMK-5 typische Typ-IV Isotherme mit H1-artiger Hysterese. Die Oberfläche des CMK-5 liegt bei rund 1475 m² g⁻¹ das Porenvolumen bei 2,18 mL g⁻¹. Die Porengröße beträgt 3,6 nm. Dies zeigt, dass die intra- und intertubulären Poren eine ähnliche Größe aufweisen und daher in der N₂-Physisorptionsanalyse nicht voneinander unterschieden werden können. Durch die steigende Beladung an Schwefel werden die intratubulären Poren sukzessive gefüllt. Dies führt zu einer Reduktion der gewichtsspezifischen Daten wie Oberfläche und Porenvolumen. Trotz einer vollständigen Beladung der intratubulären Poren verbleibt eine Oberfläche von rund 176 m² g⁻¹ und ein vergleichsweise großes Porenvolumen von 0,40 mL g⁻¹. Die intertubulären Poren

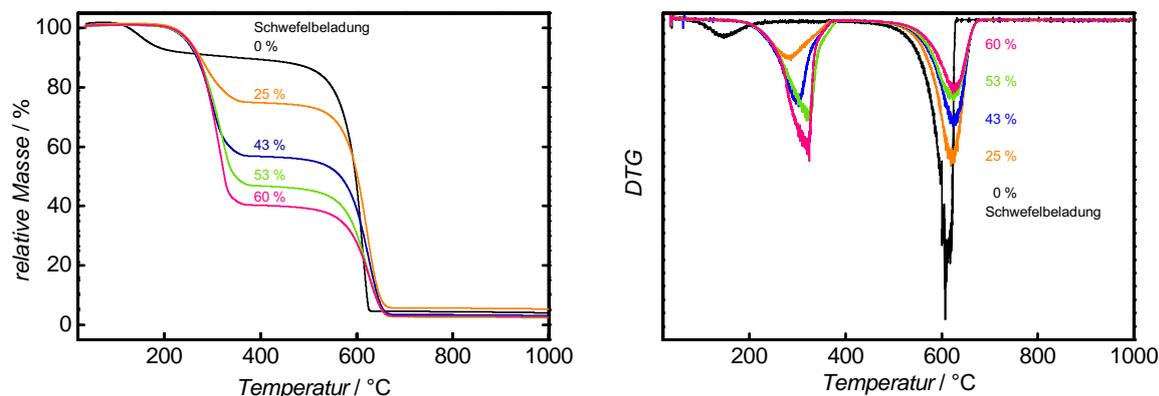


Abbildung 46: Thermogravimetrische Untersuchung von CMK-5 sowie dessen Komposite mit verschiedenen Schwefelbeladungen (links) und die Massenänderung mit der Temperatur (DTG; rechts).

sind mit 3,6 nm nach wie vor sichtbar. Die Abnahme des Porenvolumens ist auch in der Porengrößenverteilung in Abbildung 47 (rechts) gut zu erkennen. Die Porenfüllung erfolgt entlang der Poren was anhand der konstant bleibenden Porengröße ersichtlich ist.^[161]

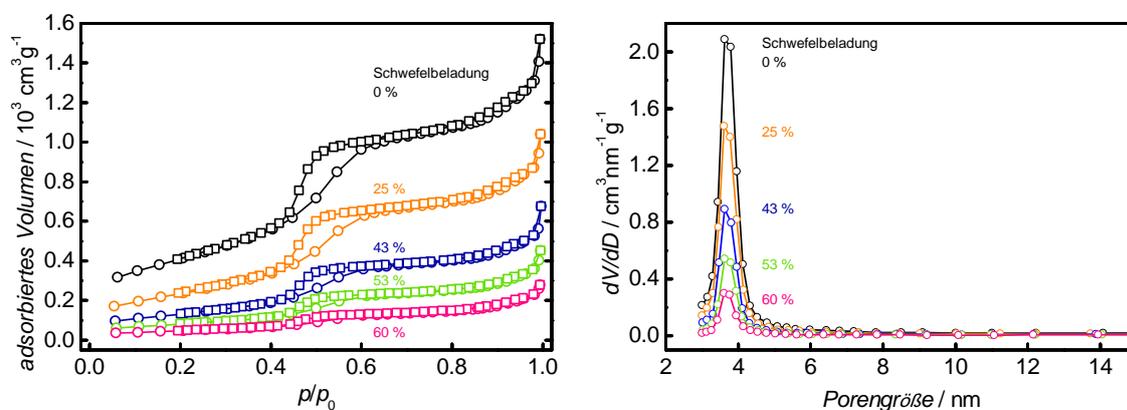


Abbildung 47: N₂-Physisorptionsanalyse (links) und Porengrößenverteilung (rechts; BJH-Auswertung der Desorption) von CMK-5 sowie dessen Komposite mit verschiedenen Schwefelbeladungen.

Die Kleinwinkel-Pulverröntgendiffraktionsmessung in Abbildung 48 (links) zeigt eine für CMK-5 typische Signatur. Der 10 Reflex ist nicht vorhanden, allerdings sind ein deutlich betonter 11- und 20-Reflex zu erkennen. Bei einer zunehmenden intratubulären Poren-

füllung ist der 10-Reflex stärker zu erkennen. Die CMK-5 Signatur (kein oder schwach ausgeprägter 10-Reflex, intensive 11- und 20- Reflexe) geht damit in eine CMK-3 Signatur (intensiver 10-Reflex bei schwächeren 11- und 20- Reflexen) über. Geht man von einem ähnlichen Streukontrast von Kohlenstoff und Schwefel aus, so bestätigt die Entwicklung des 10-Reflexes, dass die intratubulären Poren des CMK-5 selektiv mit Schwefel gefüllt werden.

Dies wird ebenfalls durch die Weitwinkelröntgenbeugung in Abbildung 48 (rechts) bestätigt. Da keine intensiven Reflexe für kristallinen Schwefel vorliegen, kann davon ausgegangen werden (wie bereits zuvor bei den CMK-5@SBA-15 Kompositen erläutert), dass der Schwefel erfolgreich in die Kohlenstoffpore infiltriert worden ist. Die Gitterkonstante bleibt mit rund 11,0 nm im Bereich der Messgenauigkeit konstant. Die Daten sind in

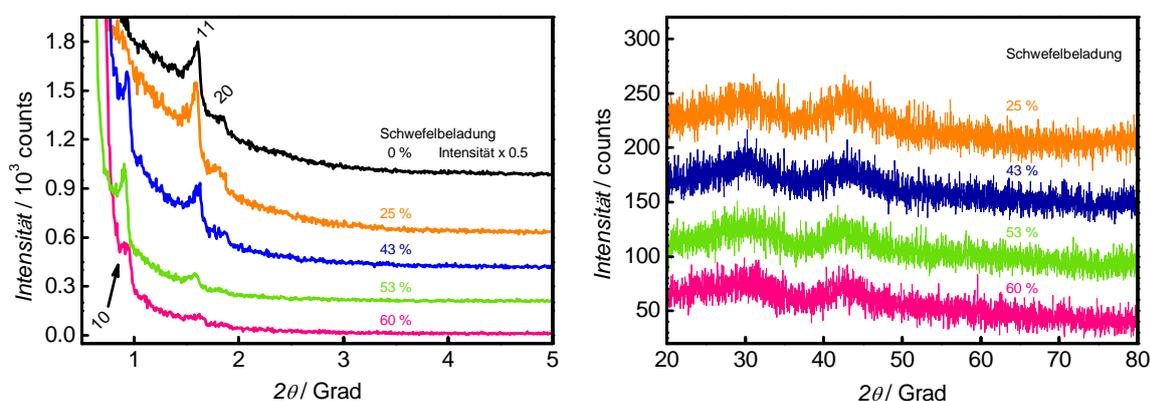


Abbildung 48: Kleinwinkelröntgenbeugungsdiagramm (links; jeweils um 200 counts vertikal verschoben; CMK-5 um 1950 counts vertikal verschoben) und Weitwinkelröntgenbeugung (rechts; jeweils um 50 counts vertikal verschoben) von CMK-5 sowie dessen Komposite mit verschiedenen Schwefelbeladungen.

Tabelle 21 zusammengefasst.

Die Ergebnisse der Versuchsreihe zur selektiven Infiltration von Schwefel in die intratubulären Poren eines CMK-5 Kohlenstoffs zeigen, dass eine selektive Porenfüllung möglich ist. Bestätigt wird dies zum einen durch die hohen spezifischen Werte der BET-Oberfläche ($176 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) oder auch des Porenvolumens ($0,40 \text{ mL g}^{-1}$) trotz einer großen Schwefelbeladung von bis zu 60 wt.-%, zum anderen durch die Veränderungen in der Kleinwinkelröntgenbeugungssignatur mit zunehmender Menge an Schwefel im intratubulären Porensystem. Diese Synthesestrategie wird im Folgenden auf Metalloxide (statt Schwefel) übertragen, um Gemeinsamkeiten und Unterschiede zu untersuchen.^[9]

Tabelle 21: Vergleich der strukturellen Kenngrößen von CMK-5 sowie dessen Komposite mit verschiedenen Schwefelbeladungen.

Probe	BET- Oberfläche [m ² g ⁻¹]	Poren- volumen [mL g ⁻¹]	Poren- größe [nm]	Gitter- konstante [nm]
CMK-5	1475	2,18	3,6	11,0
CMK-5 mit 25 wt.-% Schwefel	883	1,46	3,6	11,1
CMK-5 mit 43 wt.-% Schwefel	491	0,87	3,6	10,9
CMK-5 mit 53 wt.-% Schwefel	304	0,62	3,6	11,2
CMK-5 mit 60 wt.-% Schwefel	176	0,40	3,6	11,2

5.8.2 Selektive Infiltrierung von Zinndioxid in die intratubulären Poren von CMK-5

Abbildung 49 zeigt die N₂-Physisorptionsanalyse und Porengrößenverteilung von CMK-5@SBA-15 sowie dessen Kompositen mit verschiedenen Beladungen an SnO₂. Das Kohlenstoff/Silica-Komposit CMK-5@SBA-15 zeigt eine Typ-IV-Isotherme mit mäßig ausgeprägter H1-Hysterese. Die zwei Stufen sind auf das intratubuläre Porensystem (3,6 nm bei niedrigem Relativdruck) und ungefüllte Silicapore (7,4 nm bei hohem Relativdruck) zurückzuführen. Da bereits in Kapitel 5.8.1 ausführlich auf die Auswertung des Kohlenstoff/Silica-Komposites eingegangen worden ist, wird im folgenden darauf verzichtet. Das Kompositmaterial hat eine Oberfläche von 432 m² g⁻¹ und ein Porenvolumen von 0,58 mL g⁻¹. Die beiden spezifischen Größen nehmen mit zunehmender Beladung an SnO₂ ab und erreichen nach der vierten Imprägnierung und anschließender Umsetzung einen Wert von 216 m² g⁻¹ und 0,29 mL g⁻¹. Die Typ-IV-Isotherme mit H1-Hysterese bleibt bei allen Proben erhalten, wenn auch die Stufen mit steigender Imprägnierung abgeschwächt werden. Die Porengrößen der SnO₂/Kohlenstoff/Silica-Komposite bleiben mit 3,6 nm und 7,3 nm konstant. Dementsprechend kann davon ausgegangen werden, dass das Metalloxid entlang der Poren eingelagert wird.^[161] Bei den Schwefel/Kohlenstoff/Silica-Kompositen aus Kapitel 5.8.1 ist deutlich zu erkennen, dass zunächst die intratubuläre Kohlenstoffpore mit Schwefel gefüllt wird und anschließend die übrige Silicapore. Dieser Trend ist bei der Infiltration mit Zinndioxid nicht zu beobachten. Vielmehr scheint sich

das Metalloxid in beiden Porenmoden zu verteilen. Dies hat zur Folge, dass die Intensität der Poren in der Porengrößenverteilung (Abbildung 49 rechts) etwa gleichmäßig abnimmt. Die Unterschiede zwischen der Imprägnierung mit Schwefel und mit Zinnchloridlösung sind auf die Polarität der jeweiligen Gastspezies zurückzuführen. Schwefel ist unpolar, wohingegen eine wässrige Lösung von SnCl_2 sehr hydrophil ist. Daher wechselwirkt Schwefel bevorzugt mit der unpolaren Kohlenstoffpore wohingegen das Metallsalz sich auch in der polaren Silicapore einlagert. Der Polaritätseffekt könnte teilweise durch die kleineren Poren des Kohlenstoffs und somit durch höhere Kapillarkräfte kompensiert werden.

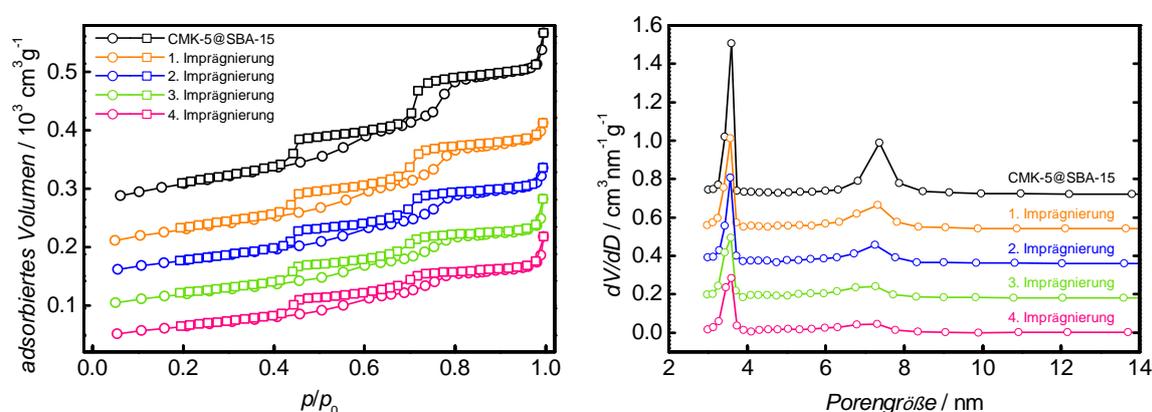


Abbildung 49: N_2 -Physisorptionsanalyse (links; jeweils um 50 mL g^{-1} vertikal verschoben) und Porengrößenverteilung (rechts; BJH-Auswertung der Desorption; jeweils um $0,18 \text{ cm}^3 \text{ nm}^{-1} \text{ g}^{-1}$ vertikal verschoben) von CMK-5@SBA-15 sowie dessen Komposite mit verschiedenen Beladungen an Zinndioxid.

In Abbildung 50 sind die Messungen der Klein- und Weitwinkelröntgenbeugung von CMK-5@SBA-15 sowie dessen Komposite mit verschiedenen Beladungen an Zinndioxid gezeigt. Das Kohlenstoff/Silica-Komposit zeigt drei Reflexe (10, 11, 20), wobei der 10-Reflex die größte Intensität aufweist. Ein solches Beugungsmuster ist typisch für eine hexagonale $p6mm$ Struktur. Mit steigender Zahl an Imprägnierungszyklen mit anschließender Umsetzung nimmt die Intensität der Reflexe ab und nach dem vierten Imprägnierungszyklus ist nur noch ein schwach ausgeprägter 10-Reflex zu erkennen. Die Intensität der Röntgenbeugungsreflexe ist unter anderem auf den Streukontrast der Probe zurückzuführen. Der Streukontrast zwischen der leeren (mit Luft gefüllten) Kohlenstoffpore ist größer, als der Streukontrast zwischen der Kohlenstoffporenwand, die mit Metalloxid gefüllt ist. Durch das Befüllen der Poren im Kohlenstoff/Silica-Komposit reduziert sich der

Streukontrast, was sich in einer Abschwächung der Reflexintensität bemerkbar macht. Dies spricht für eine Infiltration der Gastspezies in die Poren des Kohlenstoff/Silica-Komposites. Anhand der Lage der Reflexmaxima kann die Gitterkonstante berechnet werden. Mit einem Wert von rund 10,7 nm bleibt der Wert für alle Proben im Rahmen der Messgenauigkeit konstant, was den Erwartungen entspricht.

Die Weitwinkelröntgenbeugung für das CMK-5@SBA-15 zeigt zwei breite Maxima bei etwa 30° und 42° , die lediglich auf den Probenhalter zurückzuführen sind. Der Kohlenstoff und das Silica selbst sind amorph. Nach der Infiltration von Zinndioxid in das Komposit kann ein charakteristisches Beugungsmuster beobachtet werden. Auf die vollständige Indizierung der Reflexe wird im Folgenden aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Das Beugungsmuster entspricht einer tetragonalen Kassiterit-Struktur (JCPDS Nr. 41-1445).^[162] Mit zunehmender Zahl an Imprägnierungen und anschließender Umsetzung steigt die Intensität der Reflexe. Dies ist auf den zunehmenden Massengehalt an streuendem Material (Zinndioxid) in den Kohlenstoffporen zurückzuführen.

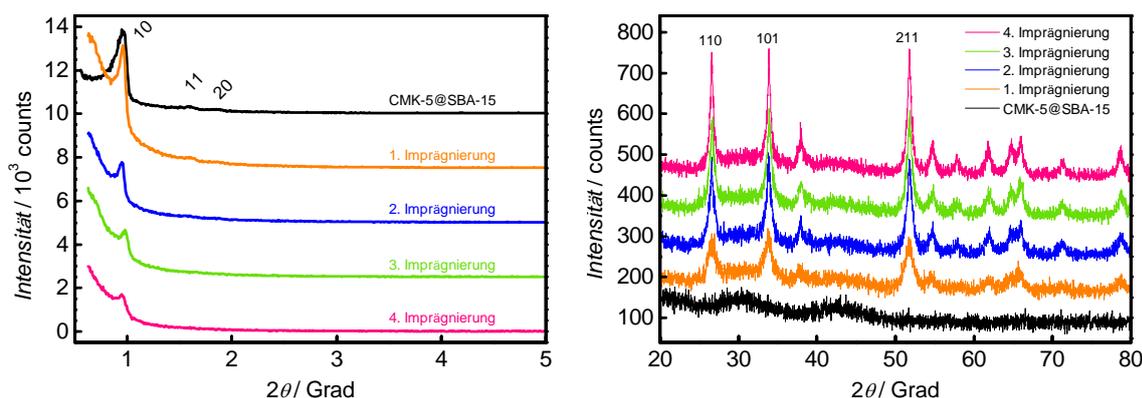


Abbildung 50: Kleinwinkelröntgenbeugungsdiagramm (links; jeweils um 2500 counts vertikal verschoben) und Weitwinkelröntgenbeugung (rechts; jeweils um 100 counts vertikal verschoben) von CMK-5@SBA-15 sowie dessen Komposite mit verschiedenen Beladungen an Zinndioxid.

Die Größe D der Kristallite wird anhand der drei intensivsten Reflexe (100, 101, 211) mittels Scherrer-Methode (Gleichung 3.8) bestimmt.^[102] Die Ergebnisse sind in Tabelle 22 zusammengefasst.

Die Kristallitgröße steigt mit zunehmender Anzahl an Imprägnierungszyklen leicht an. Nach der ersten Imprägnierung weisen die Kristallite eine Größe von 6-8 nm auf, während nach der vierten Imprägnierung die Kristallitgröße auf 12-17 nm angestiegen ist.

Der Anstieg der Kristallitgröße ist gering aber kontinuierlich. Die Porengröße der Strukturmatrix liegt bei rund 3,6 nm (beziehungsweise 7,3 nm für die nicht mit Kohlenstoff befüllte Silicapore), die Kristallitgröße der Metalloxidpartikel ist allerdings größer. Dies kann auf unterschiedliche Ursachen zurückgeführt werden:

- Die Scherrer-Methode ist strenggenommen nicht für Nanopartikel geeignet.^[102]
- Die Bestimmung der Halbwertsbreite ist mit Fehlern behaftet, insbesondere bei einem niedrigen Signal/Rausch-Verhältnis.
- Liegen keine monodispersen Kristallite sondern eine Mischung verschiedener Größen vor, so überlagern die großen Kristallite das Ergebnis. Eine statistische Auswertung fällt daher schwer.

Tabelle 22: Kristallitgrößen für den 110, 101 und 211 Reflex der SnO₂/Kohlenstoff/Silica-Komposite in Abhängigkeit der Anzahl an Imprägnierungen

SnO ₂ /Kohlenstoff/Silica-Komposite nach	Probe Kristallitgröße [nm]		
	110	101	211
1. Imprägnierung	6	7	8
2. Imprägnierung	9	8	13
3. Imprägnierung	10	9	14
4. Imprägnierung	15	12	17

Tabelle 23 fasst die strukturellen Kenngrößen des verwendeten SBA-15 Silica, des hergestellten Kohlenstoff/Silica-Komposites CMK-5@SBA-15 sowie dessen Komposite mit verschiedenen Beladungen von Zinndioxid zusammen.

Tabelle 23: Vergleich der strukturellen Kenngrößen vom verwendeten SBA-15, von CMK-5@SBA-15 sowie dessen Kompositen mit verschiedenen Beladungen an Zinndioxid.

Probe	BET-Oberfläche [m ² g ⁻¹]	Porenvolumen [mL g ⁻¹]	Porengröße [nm]		Gitterkonstante [nm]
SBA-15	519	1,26	7,9		11,3
CMK-5@SBA-15	432	0,58	3,6	7,4	10,8
1. Imprägnierung	323	0,43	3,6	7,3	10,7
2. Imprägnierung	294	0,38	3,6	7,3	10,8
3. Imprägnierung	257	0,33	3,6	7,3	10,4
4. Imprägnierung	216	0,29	3,6	7,3	10,6

Nach dem Entfernen der Silicamatrix durch selektives Ätzen mit 5 M Natronlauge werden CMK-5 Kohlenstoff und dessen Komposite mit unterschiedlicher Beladung mit SnO₂ erhalten. Die N₂-Physisorptionsanalyse sowie die BJH-Porengrößenverteilungen sind in Abbildung 51 dargestellt. Alle Isothermen entsprechen dem Typ-IV und weisen eine H1-Hysterese auf. Sie zeigen eine Stufe bei einem Relativdruck zwischen 0,4 und 0,6. Mit zunehmender Zahl an Imprägnierungen nimmt die Menge an adsorbiertem Stickstoff pro Gramm Probe ab. Während der reine CMK-5 Kohlenstoff eine Oberfläche von 1642 m² g⁻¹ und ein Porenvolumen von 2,13 mL g⁻¹ hat, reduzieren sich die spezifischen Werte auf 571 m² g⁻¹ beziehungsweise 0,74 mL g⁻¹ nach der vierten Imprägnierung. Die Porengröße bleibt mit 3,6 nm konstant. Da die intertubuläre und die intratubulären Poren des CMK-5 Kohlenstoffs beide die gleiche Größe aufweisen, können die Poren nicht mittels N₂-Physisorptionsanalyse voneinander unterschieden werden. Dies ist deutlich in der Porengrößenverteilung (Abbildung 51 rechts) zu erkennen. Auch hier nimmt die Intensität mit zunehmender Menge Zinndioxid ab. Die Verkleinerung der BET-Oberfläche und des Porenvolumens sind auf die Füllung der Poren und des dadurch hinzugebrachten Gewichtes des Zinndioxids zurückzuführen. Dabei können hohe Beladungen von bis zu 63,5 wt.-% erreicht werden. Trotz der hohen Beladung mit Metalloxid weist die vierfach imprägnierte Probe eine große Oberfläche und ein großes Porenvolumen auf. Diese

Beobachtungen sprechen dafür, dass das Metalloxid zum größten Teil in die intratubulären Poren des CMK-5 Kohlenstoffs eingelagert werden kann. Auch wenn diese Poren überwiegend gefüllt sind, kann nach wie vor eine große Oberfläche erreicht werden. Der Rest-Silicagehalt ist mit 2,3 wt.-% beim CMK-5 Kohlenstoff und maximal 1,5 wt.-% bei den SnO_2 /Kohlenstoff-Kompositen vergleichsweise niedrig. In Abbildung 52 sind die

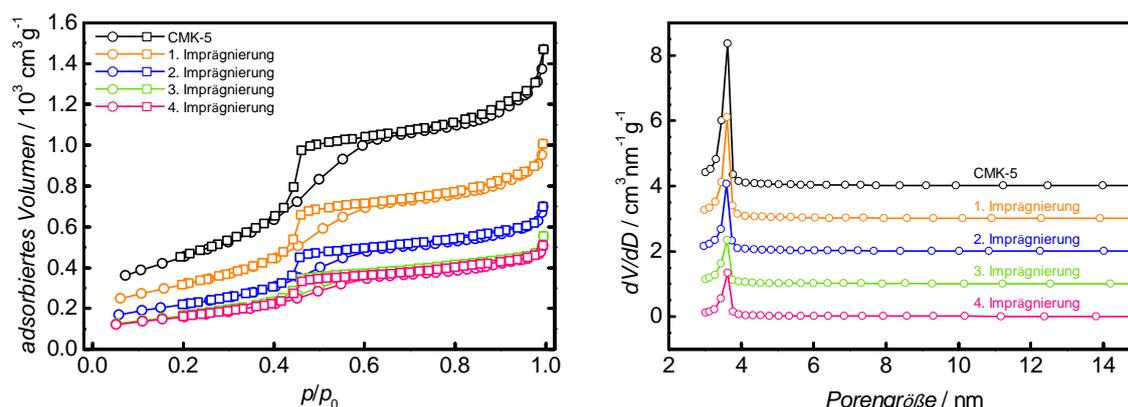


Abbildung 51: N_2 -Physisorptionsanalyse (links; Isothermen und Porengrößenverteilung (rechts; BJH-Auswertung der Desorption; jeweils um $1 \text{ cm}^3 \text{ nm}^{-1} \text{ g}^{-1}$ vertikal verschoben) von CMK-5 sowie dessen Komposite mit verschiedenen Beladungen an Zinnoxid.

Messungen der Klein- und Weitwinkelröntgenbeugung von CMK-5 sowie dessen Komposite mit verschiedenen Beladungen an Zinndioxid gezeigt. CMK-5 Kohlenstoff zeigt drei intensive Reflexe (11, 20, 21), was typisch für eine hexagonale $p6mm$ -Geometrie ist. Der 10-Reflex hingegen ist, wie in Kapitel 5.8.1, nicht zu erkennen.^[140] Nach der Einlagerung des Metalloxids nimmt die Intensität der Reflexe deutlich ab. Während nach der ersten Imprägnierung der 11- und der 20-Reflex noch gut zu erkennen sind, ist bei der Probe mit dem höchsten Zinndioxidgehalt kein Reflex mehr messbar. Die dritte Imprägnierung zeigt eine leichte Schulter im Bereich des 10-Reflexes, die in der Abbildung 52 (links) mit einem Stern markiert ist. Das Auftreten dieser Schulter könnte, analog zu den Beobachtungen mit Schwefel (aus Kapitel 5.8.1), auf eine intratubuläre Füllung hindeuten. Während beim Schwefel die Intensität des 10-Reflexes deutlich zunimmt, ist hier nur teilweise eine leichte Schulter zu erkennen. Dies könnte auf einen deutlichen Unterschied im Streukontrast zwischen Kohlenstoff-Schwefel und Kohlenstoff-Metalloxid zurückzuführen sein. Die Gitterkonstante bleibt mit Werten zwischen 10,6 und 11,0 nm im Bereich der Messgenauigkeit konstant. Die Weitwinkelröntgenbeugung (Abbildung 52 rechts) zeigt

Tabelle 24: Kristallitgrößen für den 110, 101 und 211 Reflex der SnO₂/Kohlenstoff/Silica-Komposite in Abhängigkeit der Anzahl an Imprägnierungen

Probe	Kristallitgröße [nm]		
	110	101	211
SnO ₂ /Kohlenstoff-Komposite nach			
1. Imprägnierung	7	5	9
2. Imprägnierung	10	8	12
3. Imprägnierung	11	9	14
4. Imprägnierung	16	13	18

Tabelle 25: Vergleich der strukturellen Kenngrößen von CMK-5 sowie dessen Komposite mit verschiedenen Beladungen an Zinndioxid.

Probe	BET-Oberfläche [m ² g ⁻¹]	Porenvolumen [mL g ⁻¹]	Porengröße [nm]	Gitterkonstante [nm]	SnO ₂ -Gehalt [wt.-%]	SiO ₂ -Gehalt [wt.-%]
CMK-5	1642	2,13	3,6	11,0	-	2,3
1. Imprägnierung	1152	1,48	3,6	10,9	36,2	1,5
2. Imprägnierung	793	1,04	3,6	10,6	48,2	0,9
3. Imprägnierung	603	0,78	3,6	10,7	59,1	0,9
4. Imprägnierung	571	0,74	3,6	-	63,4	1,0

Partikel, die teilweise miteinander verbunden sind. Diese Grundstruktur lässt sich auch nach der Infiltration von Zinndioxid finden. Des Weiteren sind mit steigender Zahl an Imprägnierungen helle Punkte auf der Kohlenstoffoberfläche zu erkennen. Die Größe dieser Ansammlungen ist für eine energiedispersive Röntgenspektroskopie-Messung (EDX) zu gering. Möglicherweise handelt es sich dabei um SnO_2 -Partikel. Metalloxide weisen je nach Partikelgröße einen vergleichsweise hohen Dampfdruck auf. Durch die Reaktion des Zinnchlorides zum Metalloxid bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ könnten sich dann Partikel außerhalb der Kohlenstoffmatrix bilden. Eine weitere Möglichkeit ist, dass es sich hierbei um die Partikel handelt, die in der Silicapore gebildet worden sind. Allerdings sind diese vergleichsweise groß. Deren Größe kann zu etwa 40 nm abgeschätzt werden, die Silicaporen sollten das Wachstum der Metalloxidpartikel aufgrund ihrer Größe ($7,3\text{ nm}$) limitieren. Die genaue Entstehung dieser Partikel bleibt Gegenstand weiterer Untersuchungen.

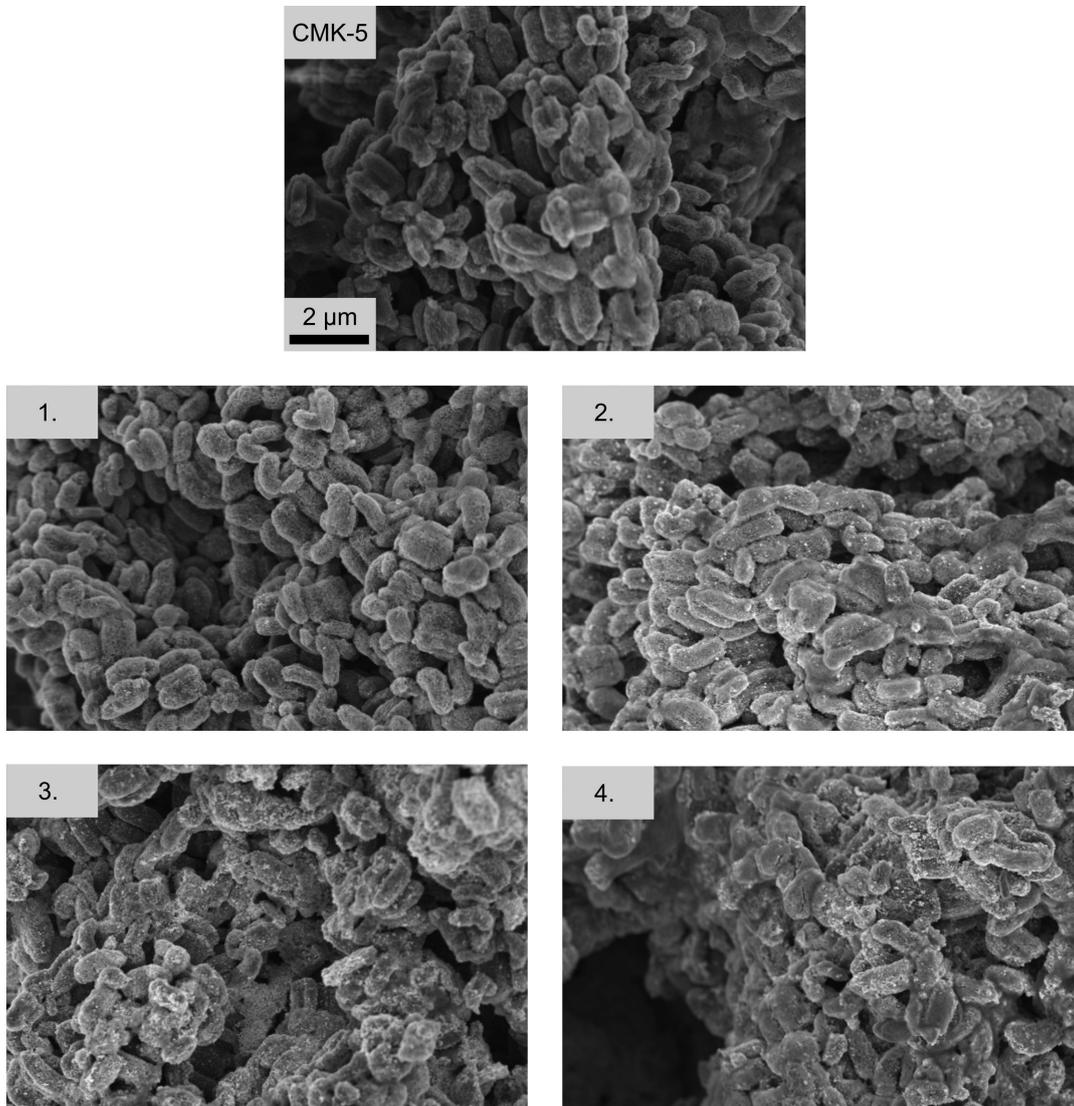


Abbildung 53: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von CMK-5 Kohlenstoff sowie der SnO₂/Kohlenstoff-Komposite mit unterschiedlichen Beladungen an Zinndioxid nach dem ersten bis vierten Imprägnierungszyklus. Der Maßstabsbalken von 2 μm gilt für alle Proben.

5.8.3 Vergleich zwischen Schwefel und Zinndioxid als Gastspezies in den intratubulären Poren von CMK-5 Kohlenstoff

Beim Vergleich zwischen der Deposition von Schwefel und SnO_2 in die intratubulären Poren eines CMK-5 Kohlenstoffs fallen deutliche Unterschiede, aber auch Gemeinsamkeiten auf:

1. **Die Polarität der Gastspezies** beziehungsweise des Präkursors (in Lösung) hat deutlichen Einfluss auf die Verteilung innerhalb der Poren. Neben den intratubulären Poren des unpolaren Kohlenstoffs liegen teilweise ungefüllte Silicaporen frei, die hydrophil sind. Eine unpolare Gastspezies (wie Schwefel) okkupiert bevorzugt ein unpolares Porensystem (Kohlenstoff), wohingegen eine Metallsalzlösung sich in beiden Porensystemen (Kohlenstoff, respektive Silica) verteilt. Möglicherweise sorgt die verminderte Porengröße im Kohlenstoff dafür, dass aufgrund größerer Kapillarkräfte trotzdem signifikante Mengen an Salzlösung in die Kohlenstoffporen eindringen und kompensiert damit (zumindest teilweise) die Polarität der Porenoberfläche.
2. **Oberfläche und Porenvolumen** der Gastspezies@Kohlenstoffkomposite sind trotz einer hohen Beladung (60 wt.-% für Schwefel beziehungsweise 63 wt.-% für SnO_2) vergleichsweise groß. Dies spricht für eine selektive Deposition der Gastspezies in den intratubulären Poren des CMK-5 Kohlenstoffs.
3. Im **Kleinwinkelröntgenbeugungsdiagramm** der mit einer Gastspezies gefüllten CMK-5 Kohlenstoffe (G@CMK-5 mit $\text{G}=\text{S}$, SnO_2) fällt auf, dass mit steigender Füllung mit Schwefel die relative Intensität des 10-Reflexes deutlich zunimmt und dass das Beugungsbild von einem typischen CMK-5 (intensiver 11-, schwacher oder kein 10-Reflex) zu einem CMK-3 Kohlenstoff (intensiver 10-Reflex) übergeht. Dies ist bei Zinndioxid deutlich schwächer ausgeprägt; der generelle Trend ist allerdings ähnlich. Beide Proben stützen daher die Vermutung, dass die Gastspezies intratubulär in den CMK-5 eingelagert wird. Die Unterschiede ergeben sich wahrscheinlich aus dem Streukontrast zwischen Schwefel/Kohlenstoff und SnO_2 /Kohlenstoff.
4. In der **Weitwinkelröntgenbeugung** ist bei einer Einlagerung von Schwefel in die Kohlenstoffporen keine Signatur von kristallinem Schwefel zu erkennen,^[115] bei Zinndioxid hingegen schon. Ursache dafür könnte sein, dass Cyclooctaschwefel (orthorombischer α -Schwefel) vergleichsweise große Gitterparameter aufweist

($a=1,0465$ nm; $b=1,2866$ nm; $c=2,4486$ nm^[163]). Damit ist die Bildung von Kristalliten innerhalb der Kohlenstoffporen von rund 3,6 nm behindert. Bei Zinndioxid (tetragonales α -SnO₂, Kassiterit) sind die Gitterparameter hingegen deutlich kleiner ($a=b=0,4737$ nm; $c=0,3185$ nm^[164]), was eine Ausbildung innerhalb der Strukturmatrix erleichtert.

Abschließend bleibt daher festzuhalten, dass die selektive Deposition verschiedener Gastspezies G in den intratubulären Poren von CMK-5 Kohlenstoff möglich ist. Bei einer polaren Gastspezies, beziehungsweise einem polaren Präkursor, muss jedoch beachtet werden, dass eventuell freiliegende Silicaporen im CMK-5@SBA-15 Komposit ebenfalls okkupiert werden können.

5.8.4 Selektive Infiltrierung verschiedener Metalloxid in die intratubulären Poren von CMK-5 Kohlenstoff

Neben den bereits ausführlich analysierten Gastspezies (Schwefel und Zinndioxid) wurden weitere Metalloxide (TiO₂, Mischung aus Mn₂O₃ und Mn₃O₄, Fe₂O₃, Co₃O₄ und NiO) in die intratubulären Poren von CMK-5 Kohlenstoff eingelagert. Die Proben werden allgemein als MX@CMK-5@SBA-15 (für Metalloxid/Kohlenstoff/Silica-Komposite) beziehungsweise MX@CMK-5 (für Metalloxid/Kohlenstoff-Komposite) bezeichnet, wobei M für das Metallion im -oxid steht (Ti für TiO₂, Mn für eine Mischung aus Mn₂O₃ und Mn₃O₄, Fe für Fe₂O₃, Co für Co₃O₄ und Ni für NiO) und X für die Anzahl in Imprägnierungszyklen (Infiltration des Präkursors inklusive Umsetzung zum Metalloxid) steht. Da die Ergebnisse sehr ähnlich zu den bereits diskutierten SnO₂/Kohlenstoff-Kompositen sind, werden im Folgenden lediglich die strukturellen Daten in den Tabellen 26-29 zusammengefasst und die Trends der Proben diskutiert.

Alle Proben zeigen, dass die Beladung des Silica/Kohlenstoff-Komposites (CMK-5@SBA-15), beziehungsweise des CMK-5 Kohlenstoffs mit Metalloxid die spezifische Oberfläche und das Porenvolumen herabsetzt. Porengröße und Gitterkonstante bleiben allerdings weitgehend gleich. Bei der Imprägnierung und Umsetzung des Titanitrat wird Anatase als Produkt erhalten. Nach vier Imprägnierungszyklen wird eine Beladung von rund 38 wt.-% erhalten. Dennoch weist das TiO₂/CMK-5-Komposite eine hohe Oberfläche (645 m² g⁻¹) und ein hohes Porenvolumen (0,50 mL g⁻¹) auf.

Wird Mangannitrat als Präkursor verwendet und innerhalb der Kohlenstoffporen bei 400 °C zum Metalloxid umgesetzt, so bildet sich eine Mischphase aus Mn₂O₃ und

Mn_3O_4 . Bei der Umsetzung von reinem Mangannitrat (ohne Strukturmatrix) bildet sich zunächst MnO_2 , welches erst bei erhöhten Temperaturen ($>527\text{ °C}$ ^[165]) zu Mn_2O_3 reduziert wird.^[166] Dass dies bereits bei deutlich niedrigeren Temperaturen zu beobachten ist, könnte auf zwei Effekte zurückzuführen sein. Zum einen liegt der Manganpräkursor in den Kohlenstoffporen hochdispers vor und kann somit andere Eigenschaften als das Vollmaterial aufweisen, zum anderen könnte das Manganoxid durch den anwesenden Kohlenstoff *in situ* reduziert werden.^[109,167]

Wird Eisennitrat als Präkursor eingesetzt, so kann Fe_2O_3 in die intratubulären Poren vom CMK-5 Kohlenstoff eingelagert werden. Bei der Versuchsreihe wurde das CMK-5@SBA-15-Komposit viermal mit wässriger $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung imprägniert und anschließend im Röhrenofen thermisch behandelt. Erst nach der vierten Imprägnierung wurde die Silicamatrix entfernt, um eine möglichst große Probenmenge zu erhalten.

Bei der Deposition von Co_3O_4 tritt bereits bei kleinen Beladungen der *tensile strength effect*^[148] auf. Daher sind in der Porengrößenverteilung zwei Maxima im Metalloxid/Kohlenstoff-Komposit zu beobachten. Dies ist bei Nickeloxid nicht zu beobachten, obwohl sich die strukturellen Daten der Komposite kaum unterscheiden.

Abbildung 54 zeigt Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von Fe_2O_3 , welches selektiv in die intratubulären Poren von CMK-5 infiltriert worden ist. In den gezeigten Messungen liegt die 01-Ebene parallel zur Ansichtsebene und somit senkrecht zu den Poren. Die drei Transmissionsmessungen (a, c, d) zeigen allesamt die geordnete Struktur der Kohlenstoffmatrix in verschiedenen Vergrößerungen. Dabei sind drei verschiedene Bereiche erkennbar. Der hellste Bereich (große Transmission) markiert dabei die freiliegenden intertubulären Poren. Die intertubulären Poren werden etwas dunkler dargestellt, da der Elektronenstrahl die Kohlenstoffwände durchdringen muss und dabei teilweise abgeschwächt wird. Innerhalb der Kohlenstoffröhre sind allerdings auch schwarze Bereiche zu erkennen, die das Metalloxid anzeigen. Dieses weist einen hohen Streukontrast auf und bewirkt damit eine starke Abschwächung des Elektronenstrahls. Die Messungen zeigen deutlich, dass das Eisenoxid selektiv in die intratubulären Poren des CMK-5 Kohlenstoffs eingelagert werden konnte. Dabei macht es nicht den Anschein, als würden die Poreneingänge durch die Imprägnierung verstopft werden. Vielmehr bilden sich elongierte Partikel innerhalb der Poren, die teilweise miteinander verwachsen sind. Die Elektronenbeugungsmessung (b) zeigt diffuse konzentrische Ringe, die für ein polykristallines Material sprechen, was mit den Weitwinkelröntgenbeugungsmessungen in Einklang steht. Zusätzlich sind helle Punkte erkennbar, die nahelegen, dass teilweise

Tabelle 26: Vergleich der strukturellen Kenngrößen der verwendeten Silicamatrix (SBA-15) des Silica/Kohlenstoff-Komposites CMK-5@SBA-15, der mit Titandioxid beladenen Silica/Kohlenstoff-Komposite (TiX@CMK-5@SBA-15) sowie der intratubulär mit Titandioxid gefüllten CMK-5 Komposite (TiX@SBA-15). X steht dabei für die Anzahl an Imprägnierungen.

Probe	BET- Oberfläche [m ² g ⁻¹]	Poren- volumen [mL g ⁻¹]	Poren- größe [nm]	Gitter- konstante [nm]	G- Gehalt [wt.-%]	SiO ₂ - Gehalt [wt.-%]
SBA-15	547	1,34	- 7,9	11,6		
CMK-5@SBA-15	400	0,41	3,4 7,3	11,4		
Ti1@CMK-5@SBA-15	358	0,34	3,5 7,2	10,8		
Ti2@CMK-5@SBA-15	415	0,36	3,5 -	11,1		
Ti3@CMK-5@SBA-15	359	0,30	3,5 -	10,7		
Ti4@CMK-5@SBA-15	362	0,31	3,6 -	10,8		
CMK-5	1537	1,84	3,6 -	10,9	-	2,2
Ti1@CMK-5	1289	1,42	3,6 -	10,8	6,3	1,7
Ti2@CMK-5	1029	1,08	3,6 -	10,9	17,3	1,4
Ti4@CMK-5	645	0,50	3,4 -	-	37,8	0,5

Tabelle 27: Strukturelle Kenngrößen des SBA-15, des SiO₂/Kohlenstoff-Komposites CMK-5@SBA-15, der mit Mangan- oder Eisenoxid beladenen SiO₂/Kohlenstoff-Komposite (Mn/FeX@CMK-5@SBA-15) sowie der intratubulär mit Mangan- oder Eisenoxid gefüllten CMK-5 Kohlenstoffe (Mn/FeX@SBA-15). X steht dabei für die Anzahl an Imprägnierungen.

Probe	BET- Oberfläche [m ² g ⁻¹]	Poren- volumen [mL g ⁻¹]	Poren- größe [nm]		Gitter- konstante [nm]
SBA-15	452	1,23	-	8,7	12,0
CMK-5@SBA-15	390	0,81	-	8,0	11,4
Mn1@CMK-5@SBA-15	301	0,63	-	8,0	11,8
Mn2@CMK-5@SBA-15	215	0,51	-	7,9	11,6
Mn3@CMK-5@SBA-15	150	0,40	-	8,0	11,9
Mn4@CMK-5@SBA-15	112	0,22	3,6	7,8	-
CMK-5	1081	2,13	3,9	-	11,2
Mn1@CMK-5	277	0,43	3,8	-	-
Mn2@CMK-5	44	0,15	3,7	-	-
Mn3@CMK-5	27	0,12	3,8	-	-
Mn4@CMK-5	43	0,15	3,8	-	-
SBA-15	482	1,37	-	8,6	10,9
CMK-5@SBA-15	282	0,31	3,6	7,3	10,5
Fe1@CMK-5@SBA-15	268	0,28	3,5	7,3	10,5
Fe2@CMK-5@SBA-15	259	0,26	3,5	6,9	10,4
Fe3@CMK-5@SBA-15	252	0,27	3,5	6,8	10,4
Fe4@CMK-5@SBA-15	243	0,24	3,6	6,8	10,4
CMK-5	936	1,31	4,0	-	10,4
Fe4@CMK-5	639	0,85	4,0	-	10,0

Tabelle 28: Strukturelle Kenngrößen des SBA-15, des SiO₂/Kohlenstoff-Komposites CMK-5@SBA-15, der mit Cobaltoxid beladenen SiO₂/Kohlenstoff-Komposite (CoX@CMK-5@SBA-15) sowie der intratubulär mit Cobaltoxid gefüllten CMK-5 Kohlenstoffe (CoX@SBA-15). X steht dabei für die Anzahl an Imprägnierungen.

Probe	BET- Oberfläche [m ² g ⁻¹]	Poren- volumen [mL g ⁻¹]	Poren- größe [nm]	Gitter- konstante [nm]
SBA-15	333	1,14	- 6,9	10,9
CMK-5@SBA-15	381	0,38	3,6 7,2	10,1
Co1@CMK-5@SBA-15	357	0,36	3,6 7,2	10,0
Co2@CMK-5@SBA-15	311	0,32	3,6 7,2	9,9
Co3@CMK-5@SBA-15	272	0,36	3,6 6,7	10,1
Co4@CMK-5@SBA-15	239	0,32	3,6 6,8	10,0
CMK-5	1239	2,15	- 4,8	10,5
Co1@CMK-5	1243	2,28	- 4,9	10,3
Co2@CMK-5	807	1,25	3,6 4,8	10,3
Co3@CMK-5	560	0,64	3,4 4,8	10,3
Co4@CMK-5	355	0,39	3,4 4,3	10,3

Tabelle 29: Strukturelle Kenngrößen des SBA-15, des SiO₂/Kohlenstoff-Komposites CMK-5@SBA-15, der mit Nickeloxid beladenen SiO₂/Kohlenstoff-Komposite (NiX@CMK-5@SBA-15) sowie der intratubulär mit Nickeloxid gefüllten CMK-5 Kohlenstoffe (NiX@SBA-15). X steht dabei für die Anzahl an Imprägnierungen.

Probe	BET- Oberfläche [m ² g ⁻¹]	Poren- volumen [mL g ⁻¹]	Poren- größe [nm]	Gitter- konstante [nm]
SBA-15	355	0,97	- 6,9	10,3
CMK-5@SBA-15	394	0,41	3,6 6,8	10,3
Ni1@CMK-5@SBA-15	356	0,28	3,6 6,8	10,3
Ni2@CMK-5@SBA-15	346	0,34	3,6 6,8	10,3
Ni3@CMK-5@SBA-15	338	0,31	3,6 6,8	9,8
Ni4@CMK-5@SBA-15	313	0,32	3,6 6,8	9,9
CMK-5	1289	2,35	- 4,6	10,1
Ni1@CMK-5	1024	1,20	3,7 4,6	10,2
Ni2@CMK-5	869	0,80	3,6 -	10,3
Ni3@CMK-5	556	0,36	3,6 -	10,2
Ni4@CMK-5	342	0,37	3,4 -	10,2

auch kristallines Material vorliegt.

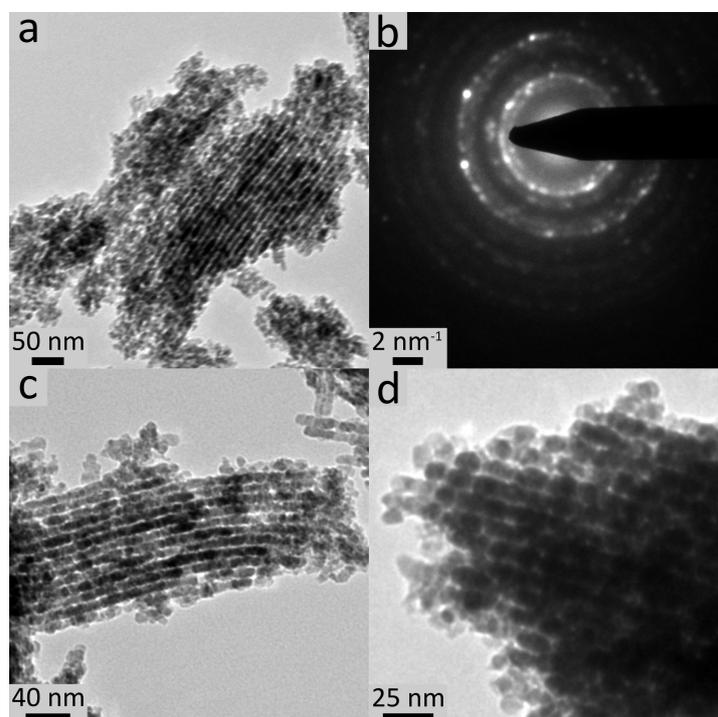


Abbildung 54: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen (a, b, d) und Elektronenbeugung (c) an der Probenstelle die in (a) dargestellt ist von Fe_2O_3 welches selektiv in die intratubulären Poren von CMK-5 infiltriert worden ist.

Auch die Gitterkonstante kann mittels TEM-Messungen ermittelt werden. Dazu wird die Breite von 12 Kohlenstoffröhren (aus Abbildung 54 (c)) gemessen und anschließend durch die Anzahl der Röhren dividiert. Damit soll die Messgenauigkeit erhöht werden. Dabei ergibt sich eine Gitterkonstante von rund 9,5 nm. Dies steht in sehr guter Übereinstimmung mit der Gitterkonstante, die durch das Kleinwinkelröntgenbeugungsdiagramm berechnet werden konnte.

Die Untersuchungen in diesem Kapitel zeigen, dass es mit Hilfe des optimierten Nanocasting-Verfahrens aus Abbildung 3 möglich ist verschiedene Gastspezies in die intratubulären Poren von CMK-5 zu infiltrieren. Untersucht wurde dabei die Schmelzimpregnierung von Schwefel sowie eine wiederholte Infiltration von Metallnitraten und anschließende Umsetzung zu sechs verschiedenen Metalloxiden (SnO_2 , TiO_2 , $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$, Fe_2O_3 , Co_3O_4 , NiO). Die Charakterisierung bestätigten, dass die Infiltrierung der Gastspezies selektiv erfolgen kann. Die N_2 -Physisorptionsanalyse zeigt in CMK-5@SBA-15 Kompo-

siten eine Abnahme der intratubulären Poren mit steigender Beladung an Gastspezies. Bei der Deposition des unpolaren Schwefels wird zuerst die Kohlenstoffpore und bei einer höheren Beladung auch die Silicapore gefüllt. Bei Metalloxiden wird bereits von Beginn an auch die Silicapore teilweise gefüllt. Im Kleinwinkelröntgenbeugungsdiagramm für reinen CMK-5 Kohlenstoff ist der 10-Reflex nur teilweise oder schwach zu erkennen. Durch das Einbringen von Schwefel oder Metalloxiden intensiviert sich der Reflex, was auf die höhere Elektronendichte innerhalb der Kohlenstoffröhre zurückzuführen ist. Daher geht die Kleinwinkelsignatur von einem CMK-5 in einen CMK-3 über, was aufgrund eines ähnlichen Streukontrastes von Silica und Schwefel für die selektive intratubuläre Infiltrierung spricht. Die Weitwinkelsignatur zeigt für Schwefel keinerlei Reflexe und für Metalloxide polykristalline Partikel mit einer Kristallitgröße von wenigen Nanometern. Auch dies spricht für eine Infiltrierung innerhalb des Porensystems vom CMK-5 Kohlenstoffs. In transmissionselektronischen Messungen ist am Beispiel des Fe_2O_3 @CMK-5-Komposites die Ordnung des Materials zu erkennen. Des Weiteren wird deutlich, dass sich die Gastspezies innerhalb der Kohlenstoffröhre befindet. Die intertubulären Poren des Kohlenstoffs sind hingegen weiterhin zugänglich. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das optimierte Nanocasting-Verfahren eine elegante und effektive Methode darstellt, um neuartige Kohlenstoffkomposite herzustellen, die zum Beispiel in der Katalyse^[9] oder der Energiekonversion^[10] eingesetzt werden können. Innerhalb dieser Arbeit konnte die Bandbreite dieser Materialien deutlich erweitert werden.

5.8.5 Intratubulär mit Schwefel gefüllter CMK-5 Kohlenstoff als Konversionselektrode für Li-Ionen-Akkumulatoren

Metalloxid/CMK-5-Komposite, in denen die Gastspezies selektiv in die intratubulären Poren eingelagert worden ist, können als Elektrodenmaterial in Li-Ionen-Akkumulatoren eingesetzt werden.^[9,10] Aufgrund der hohen theoretischen spezifischen Kapazität von Schwefel (1672 mAh g^{-1}) sind entsprechende Komposite mit Kohlenstoff als leitfähige Matrix vielversprechende funktionelle Materialien in der Energiekonversion.^[115] Daher werden im nachfolgenden Kapitel Schwefel@CMK-5 Komposite auf ihre Tauglichkeit als Elektrodenmaterialien für Lithium-Schwefel-Akkumulatoren untersucht.

Abbildung 55 zeigt die Abhängigkeit der Kapazität von der Anzahl an Lade- und Entladezyklen für selektiv intratubulär mit Schwefel gefüllte CMK-5 Kohlenstoffe mit unterschiedlichen Mengen der Gastspezies.

Zu Beginn der Messung liegt die Kapazität des ersten Ladezyklus bei 822 mAh g^{-1} , die Entladekapazität bei 707 mAh g^{-1} . Der Quotient aus der Entlade- und Ladekapazität ergibt einen Wirkungsgrad von 86 %. Die Kapazität reduziert sich mit steigender Zyklenzahl. Da sich Lade- und Entladekapazität einander annähern erhöht sich der Wirkungsgrad nach 300 Zyklen auf rund 99 %. Nach 100 Zyklen weist die Elektrode noch rund 41 % ihrer Ausgangskapazität auf. Nach 300 Zyklen reduziert sich dieser Wert auf 25 %.

Die Anfangskapazität für die CMK-5 Probe mit einer Beladung von 43 wt.-% liegt bei 1233 mAh g^{-1} für den Lade- beziehungsweise 1107 mAh g^{-1} für den Entladezyklus. Daraus ergibt sich ein Wirkungsgrad von rund 90 %. Mit zunehmender Zahl an Zyklen reduziert sich die Kapazität deutlich und weist nach 100 Entladungen noch 37 % der Ausgangskapazität auf. Nach 300 Zyklen hat sich dieser Wert auf 20 % (406 mAh g^{-1}) abgesenkt. Der Wirkungsgrad sinkt bis zum 6. Zyklus auf 85 % (219 mAh g^{-1}) ab und steigt danach wieder an. Zum Schluss erreicht er einen Wert von rund 99 %. Der zu Beginn abfallende Wirkungsgrad ist auf irreversible Reaktionen an den Elektroden zurückzuführen.^[115]

Beim ersten Ladezyklus der Probe mit einer Schwefelbeladung von 43 wt.-% wird eine Kapazität von 352 mAh g^{-1} und beim Entladen ein Wert von 293 mAh g^{-1} erreicht. Der Wirkungsgrad liegt damit bei rund 83 %. Nach dem 12. Zyklus steigt die Ladekapazität deutlich an, die Entladekapazität bleibt in etwa konstant. Dementsprechend reduziert sich auch der Wirkungsgrad deutlich. Da nach während des 20. Ladezyklusses eine Spannung von 2,5 V nicht erreicht werden konnte wurde die Messung abgebrochen. Die niedrige Spannung ist möglicherweise auf Kurzschlüsse in der Zelle zurückzuführen, die beispielsweise durch das Wachstum von Lithium-Dendriten, die ab eine bestimmten Größe den Separator perforieren, verursacht werden. Die genaue Ursache konnte nicht ermittelt werden. Die Messungen wurden mit fünf weiteren Elektroden (mit gleicher Beladung an Schwefel) wiederholt, jeweils mit ähnlichen Ergebnissen.

Bei einer Beladung mit Schwefel von 60 wt.-% im CMK-5 Kohlenstoff ist die Kapazität zu Beginn der Messung bereits deutlich reduziert und liegt lediglich bei 247 mAh g^{-1} . Möglicherweise wird hier nicht der gesamte Schwefel im Komposit adressiert, was auch anhand der Potential-Kapazitätsverläufe in Abbildung 57 (g, h) zu sehen ist und im nachfolgenden Abschnitt intensiver diskutiert wird. Nach 100 Zyklen liegt die Kapazität dann bei rund 21 % (53 mAh g^{-1}) und nach 300 Zyklen bei etwa 10 % (25 mAh g^{-1}) des Ausgangswertes. Der Wirkungsgrad ist nicht dargestellt, da dieser stark zwischen

5 Ergebnisse und Diskussion

85 % und 99 % schwankt und daher die Abbildung unübersichtlich machen würde. Nachfolgende Ergebnisse sind bei der Probe mit einer Schwefelbeladung von 43 wt.-%

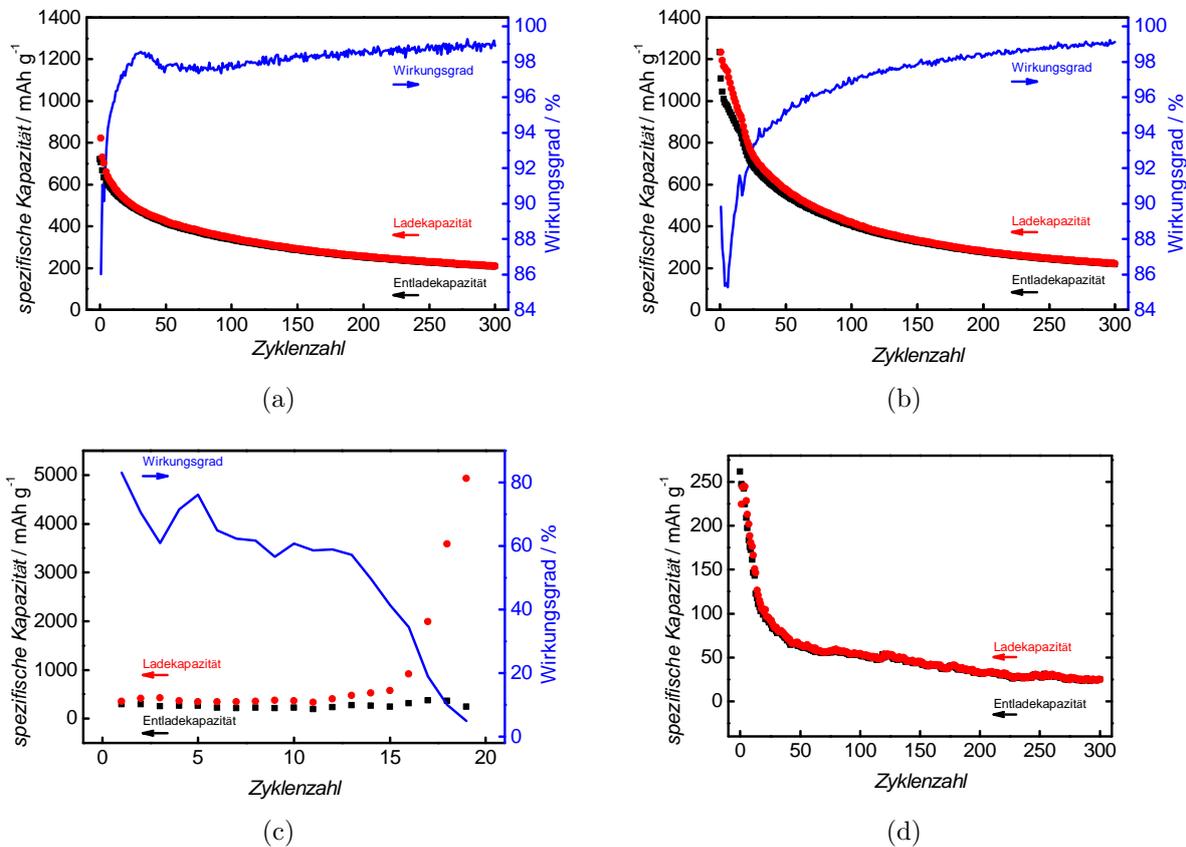


Abbildung 55: Verlauf der spezifischen Kapazität und des Wirkungsgrades in Abhängigkeit von der Zyklenzahl von Schwefel@CMK-5 Kompositen mit einem Schwefelanteil von 25 wt.-% (a), 43 wt.-% (b), 53 wt.-% (c) und 60 wt.-% (d).

am deutlichsten ausgeprägt und werden daher exemplarisch diskutiert und anschließend mit den restlichen Proben verglichen.

Abbildung 56 (c) zeigt die Auftragung des Potentials gegen die Kapazität für CMK-5 mit 43 wt.-% Schwefel für eine ausgewählte Anzahl an Zyklen (1., 10., 25., 150., und 300. Lade-/Entladezyklus) und weist beim Laden sowie dem Entladen im Wesentlichen zwei Stufen auf. Beim Ladevorgang steigt das Potential zunächst stark von 1,80 V auf 2,31 V an. Nach dem lokalen Maximum ist ein breites Plateau mit einem zeitweisen Minimum bei rund 2,26 V und etwa 200 mAh g^{-1} erkennbar. Beim weiteren Laden wird ab einer spezifischen Kapazität von über 800 mAh g^{-1} eine weniger gut ausgeprägte Stufe

mit einem Potential von etwa 2,37 V erreicht. Beim Erreichen der Ladeschlussspannung von 2,50 V wird im Konstantspannungsmodus der Ladestrom soweit reduziert, bis er nur noch 20 % des Ausgangswertes (also 20 μA bei einem Ausgangswert von 100 μA Ladestrom) beträgt. Anschließend erfolgt die Entladung, bei der das Potential zunächst deutlich abfällt und im Bereich zwischen 2,32 V und 2,25 V ein Plateau erreicht. Beim weiteren Entladen wird ein lokales Minimum von 2,07 V erreicht, worauf sich ein zweites Plateau zwischen 2,08 V und 2,06 V anschließt. Das Potential fällt danach deutlich ab, bis ein Wert von 1,80 V erreicht ist und der zweite Ladezyklus folgt.

Der Verlauf der Lade-/Entladekurve aus Abbildung 56 ist typisch für eine Lithium-Schwefel-Zelle. Die Oxidation des Schwefels beim Ladevorgang verläuft im Wesentlichen über zwei Stufen. Dabei wird zunächst gebildetes Li_2S zu Li_2S_n ($n > 2$) oxidiert. Im nächsten Schritt erfolgt dann die Bildung von elementarem Schwefel (S_8) oberhalb von 2,40 V.^[168] Beim Entladen wird festes S_8 zu löslichem S_8^{2-} reduziert. Dabei handelt es sich um eine fest-flüssig Reaktion mit einem Spannungsplateau oberhalb von 2,30 V. Das gelöste S_8^{2-} wird auf der Oberfläche der Kathode weiter zu S_4^{2-} reduziert. Nebenbei treten weitere Intermediate wie S_6^{2-} , S_3^{2-} und S_3^- auf. Die zunehmende Konzentration an Polysulfidionen führt zu einer Erhöhung der Viskosität was (diffusionsbedingt) zu einer starken Absenkung des Potentials führt. Am lokalen Potentialminimum ist die maximale Viskosität erreicht. Der größte Teil der Kapazität wird im mittleren Abschnitt der Entladekurve erreicht, hierbei handelt es sich um ein Plateau mit einem Potential von rund 2,10 V. Dies entspricht der flüssig-fest Reaktion von gelösten Polysulfidspezies zu festem Li_2S_2 . Die Reduktion von Li_2S_2 zu Li_2S ist eine Festphasenreaktion und dessen Kinetik aufgrund der langsamen Diffusion limitiert.^[98] Mit zunehmender Zyklenzahl reduziert sich die Kapazität beim Ent-/Laden, der qualitative Verlauf der Kurven bleibt allerdings erhalten. Für einen besseren Vergleich ist daher in Abbildung 56 (d) auf der Abszisse die relative Kapazität (Quotient aus der Kapazität bei einem bestimmten Potential und der maximalen Kapazität am Ende des Ladezyklusses) aufgetragen, während die Ordinate, wie in Abbildung 56 (a) dargestellt ist, gleich bleibt. Das lokale Maximum bei rund 2,31 V (im 1. Ladezyklus) bleibt in allen Zyklen erhalten, sinkt aber mit zunehmender Zyklenzahl leicht ab und verschiebt sich zu höheren relativen Kapazitäten. Während für die ersten drei hier gezeigten (1., 10. und 25.) Zyklen noch der Konstantspannungsmodus erreicht wird (gut zu erkennen am horizontalen Verlauf bei 2,50 V) ist dies beim 150. und 300. Zyklus nicht mehr gegeben. Vielmehr wird eine leicht höhere Spannung gemessen. Dies ist auf die elektronische Regelung der Messbox (und nicht

auf die Probe selbst) zurückzuführen. Diese ist bei sehr kleinen Kapazitäten zu langsam und übertrifft daher den gewünschten Wert von 2,50 V. Das Plateau bei rund 2,10 V (Reaktion von Li_2S_x zu Li_2S_2 , mit $x=4-5$) hat den größten Anteil an der gemessenen Kapazität und reduziert sich signifikant mit steigender Zyklenzahl. Auch das Potential sinkt hier von 2,08 V auf etwa 2,04 V beim 300. Zyklus ab. Diese Beobachtungen deuten auf einen Verlust an aktiver Spezies (hier Schwefel) hin. Gründe dafür sind beispielsweise irreversible Nebenreaktionen, die auch unter dem Namen *shuttle effect* bekannt sind.^[100] Dabei diffundieren die langkettigen Polysulfidionen ($n>4$), die sehr gut im Elektrolyten löslich sind zur Lithium-Elektrode und können dort als Li_2S oder Li_2S_2 ausfallen, was teilweise irreversibel ist. Im Gegenzug können auch andere Polysulfide zurück zur Schwefel/Kohlenstoff-Elektrode wandern und dort für Nebenreaktionen sorgen, die mit zunehmender Zyklenzahl für eine abnehmende Kapazität sorgen.^[100] Die Elektrode mit einer Schwefelbeladung von 25 wt.-% zeigt einen sehr ähnlichen Verlauf. Beim CMK-5 Kohlenstoff mit einem Massenanteil von 53 und 60 wt.-% hingegen (Abbildung 57 (g, h)) ist der typische Verlauf der Oxidation und Reduktion für Schwefel nicht mehr zu erkennen. Das Potential steigt am Beginn der Ladekurve stark an und flacht erst bei einer Spannung von etwa 2,40 V ab. Aufgrund des Spannungsverlaufes kann darauf zurückgeschlossen werden, dass der Schwefel nicht ausreichend adressiert wird. Dies erklärt des Weiteren die niedrige Kapazität. Möglicherweise sorgt ein Schwefelüberschuss dafür, dass die elektrische Leitfähigkeit im Komposit vermindert wird. Eine mögliche Begründung dafür ist in Abbildung 58 dargestellt und dort diskutiert. Abbildung 58 zeigt eine mögliche Ursache für die niedrige Kapazität der Komposite mit einer hohen Schwefelbeladung. Genauer gesagt tritt die niedrige Kapazität dann auf, wenn neben der Kohlenstoffpore auch die Silicapore (zumindest teilweise) mit Schwefel befüllt wird. Wird ausschließlich die Silicapore des CMK-5@SBA-15 Komposites befüllt, so erhält man nach dem Entfernen der Silicamatrix Kohlenstoffpartikel, in deren Poren Schwefel eingelagert ist. Aufgrund der Leitfähigkeit des Kohlenstoffs bilden die Kohlenstoffpartikel leitende Pfade aus (Perkolationspfad), anhand dessen die elektrische Ladung fließen kann. Da der Schwefel fein im intratubulären Porensystem der Kohlenstoffmatrix verteilt ist kann dieser gut durch die Elektronen adressiert werden.

Wird hingegen Schwefel auch in die Silicapore eingelagert, so bilden sich nach dem Entfernen der Silicamatrix unstrukturierte Schwefelpartikel. Da Schwefel selbst den elektrischen Strom nicht leitet wird das Chalkogen nur adressiert wenn es mit Kohlenstoff in Kontakt tritt. Daher wird nur ein kleiner Teil des Schwefels überhaupt adressiert, was die

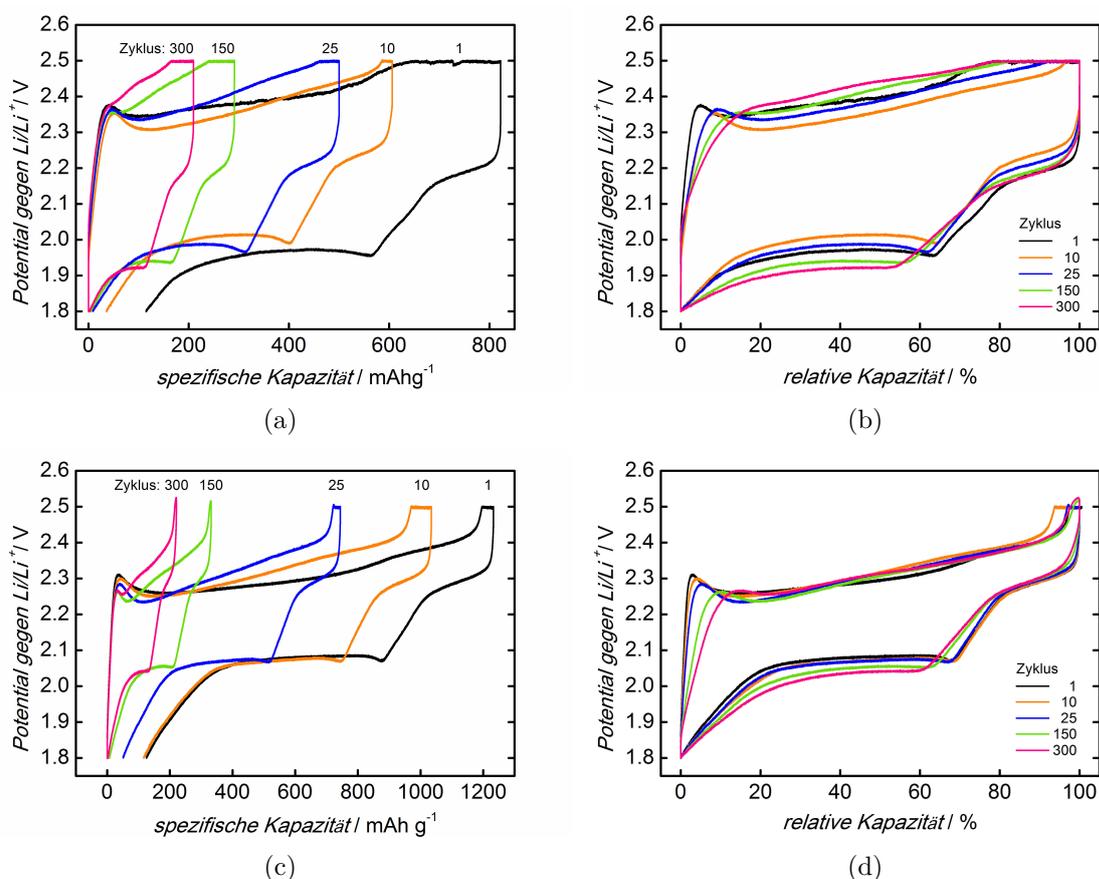


Abbildung 56: Verlauf des Potentials in Abhängigkeit von der spezifischen (links) und relativen Kapazität (rechts) für ausgewählte Zyklen von Schwefel@CMK-5 Kompositen mit Schwefelanteilen von 25 wt.-% (a, b) und 43 wt.-% (c, d).

niedrige Kapazität der Materialien erklärt. Die Messungen zeigen, dass Schwefel@CMK-5 Kompositmaterialien, bei denen die Gastspezies in die intratubulären Poren eingelagert worden ist eine hohe Anfangskapazität zeigen, solange die Beladung mit Schwefel innerhalb des Komposites nicht zu hoch ist. Die Entladekapazitäten erreichen Werte von bis zu 1107 mAh g^{-1} , mit einer mäßigen Stabilität. Diese ist unter anderem auf die hohe Geschwindigkeit des Lade- und Entladevorganges zurückzuführen. Alle Komposite sind mit einem Strom von $100 \mu\text{A}$ im Konstantstrommodus zyklisiert worden. Dies entspricht einer C-Rate von rund 0,3 (Ladedauer 3,3 h) für das Schwefel/Kohlenstoff-Komposit mit einer Beladung von 46 wt.-%. Dieser Wert ist vergleichsweise hoch. Kleinere C-Raten führen zu einer deutlich höheren Kapazität, da der *polysulfid shuttle* und irreversible Nebenreaktionen verringert werden.^[99,168] Daher werden insbesondere beim ersten La-

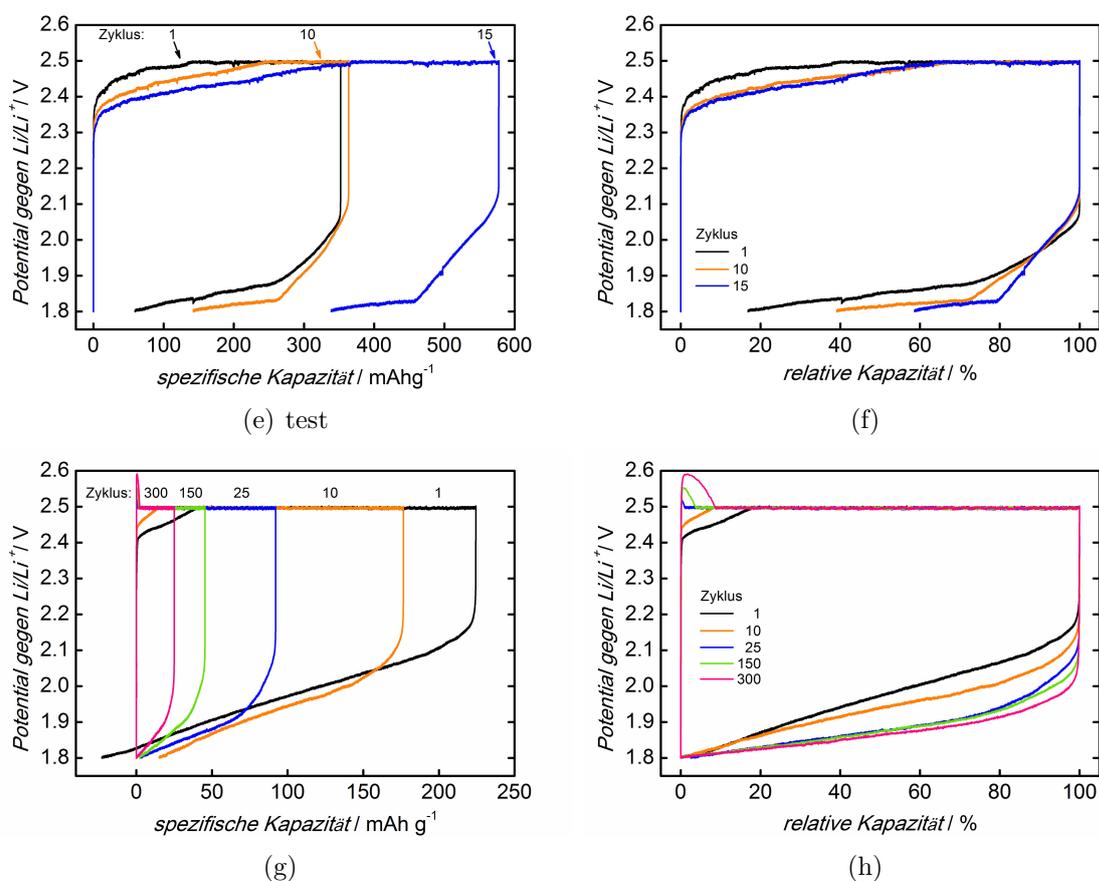


Abbildung 57: Verlauf des Potentials in Abhängigkeit von der spezifischen (links) und relativen Kapazität (rechts) für ausgewählte Zyklen von Schwefel@CMK-5 Kompositen mit Schwefelanteilen von 53 wt.-% (e, f) und 60 wt.-% (g, h).

dezyklus bevorzugt kleinere C-Raten (bis zu 0,02 C, also einer Ladedauer von 50 h) verwendet.^[101]

Auf die Zugabe von unstrukturierten leitfähigen Additiven (graphitisierte Kohlenstoffmaterialien mit einer hohen elektrischen Leitfähigkeit^[101,169]) wurde in den hier untersuchten Elektrodenmaterialien verzichtet, da der Schwefel in den CMK-5 Kohlenstoff eingearbeitet worden ist. Bei diesem handelt es sich um einen amorphen Kohlenstoff mit einer vergleichsweise (gegenüber Graphit) niedrigen Leitfähigkeit.^[25] Dennoch wird eine hohe Kapazität zu Beginn der Messungen erreicht. Die Zugabe von leitfähigen Additiven könnte die Zyklenstabilität verbessern.^[101] Eine weitere Möglichkeit bietet die Oberflächenfunktionalisierung des Kohlenstoffs, um die Zyklenstabilität zu verbessern. Neben der intratubulären Porenfüllung mit Schwefel (oder einer anderen Gastspezies) könnten

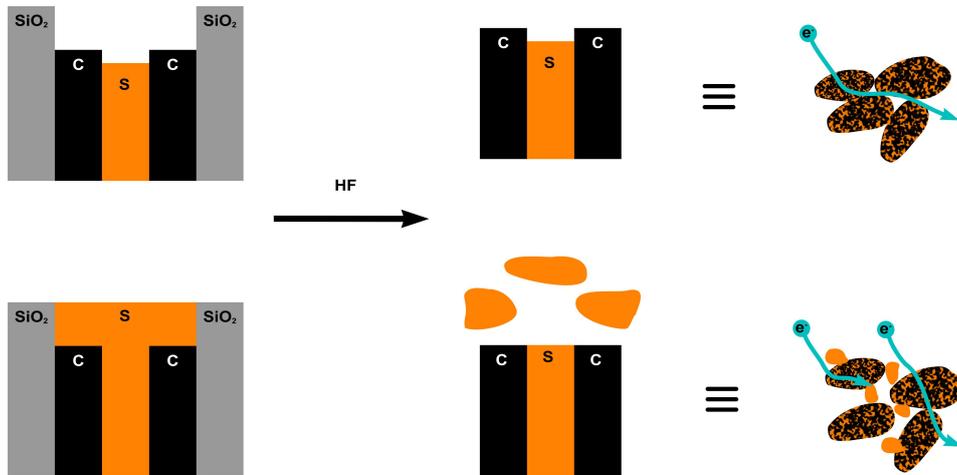


Abbildung 58: Perkolationspfade in Schwefel/Kohlenstoff-Kompositen mit unterschiedlichen Beladungen an Schwefel.

die intertubulären Poren funktionalisiert werden, was bereits in S@CMK-3 Kompositen erfolgreich durchgeführt werden konnte.^[45] Die hier gezeigten Materialien zeigen somit ein hohes Potential als Konversionselektroden in Li-Ionen-Akkumulatoren, bedürfen jedoch einer weiteren Optimierung.

5.9 Selektive Funktionalisierung in CMK-5 Kohlenstoff

In Kapitel 5.8 wurde die selektive Füllung der intratubulären Poren detailliert untersucht. Das optimierte Nanocasting-Verfahren bietet jedoch auch die Möglichkeit, die Oberfläche der Kohlenstoffmatrix selektiv zu funktionalisieren. Im folgenden Kapitel wird die selektive intratubuläre Oxidation der Kohlenstoffoberfläche untersucht sowie die intratubuläre und intertubuläre Funktionalisierung mit zwei verschiedenen Funktionen. Dazu müssen die intratubulären Poren nach dem ersten Manipulationsschritt zeitweise blockiert werden. Nach dem Entfernen der Siliciummatrix werden die intertubulären Poren funktionalisiert und im Anschluss daran die intratubulären Poren geschützt. Dieser Syntheseweg ermöglicht die Synthese einer großen Bandbreite von neuartigen funktionellen Materialien.

5.9.1 Selektive Oxidation der intratubulären Poren in CMK-5 Kohlenstoff mittels Ammoniumperoxodisulfat

Ammoniumperoxodisulfat stellt eine milde Alternative gegenüber HNO_3 für die Oxidation von amorphem Kohlenstoff dar.^[170] Der Oxidationsprozess kann hierbei besser kontrolliert werden als es mit HNO_3 möglich ist. Da die Dicke der Kohlenstoffwände in CMK-5 nur wenige Nanometer (je nach Synthesebedingungen etwa 2 nm) beträgt, ist eine schonende Oxidation nötig, da sonst die geordnete Struktur des Materials verloren geht.^[26,150] Die N_2 -Physisorptionsanalysen in Abbildung 59 zeigen die für CMK-5@SBA-15 typische H1-Hysterese mit einer Typ-IV-Isotherme und zwei Stufen. Die Erste (bei einem Relativdruck zwischen 0,4 und 0,6) ist auf die intratubuläre Kohlenstoffpore zurückzuführen, die Zweite (zwischen 0,7 und 0,8) auf die teilweise ungefüllte Silicapore. Mit zunehmender Behandlungszeit mit schwefelsaurer Ammoniumperoxodisulfatlösung reduziert sich die aufgenommene Menge an Stickstoff. Dieser Trend ist auf die abnehmende Oberfläche (von $273 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ auf $160 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) und das abnehmende Porenvolumen (von $0,33 \text{ mL g}^{-1}$ auf $0,24 \text{ mL g}^{-1}$) zurückzuführen. Eine Ausnahme bildet das Komposit welches für 24 h behandelt wurde. Dies weist wiederum leicht erhöhte spezifische Werte auf. Die zwei Stufen aus der Sorptionsisotherme sorgen in der BJH-Auswertung in Abbildung 59 (rechts) für zwei Porengrößen mit rund 3,5 nm (intratubuläre Kohlenstoffpore) und 7,3 nm (ungefüllte Silicapore). In der H_2O -Adsorptionsisotherme aus Abbildung 60 (links) ist im

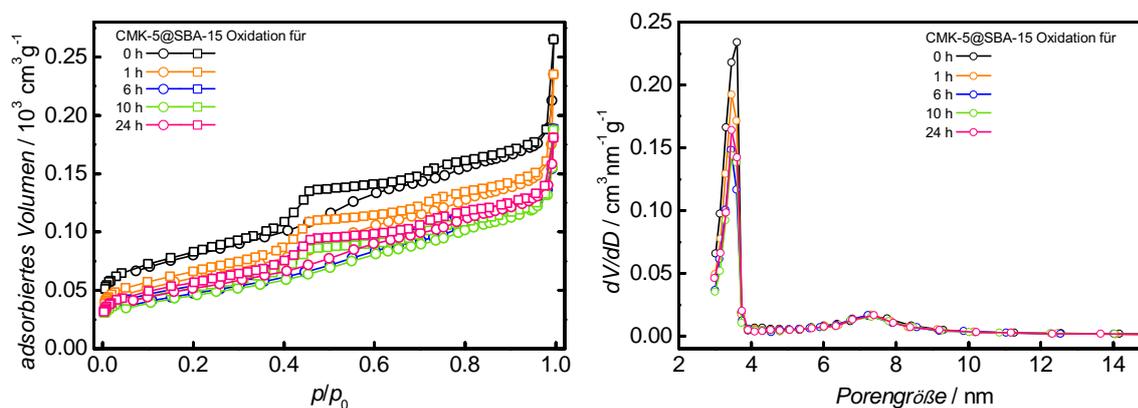


Abbildung 59: N_2 -Physisorptionsanalyse (links) und Porengrößenverteilung (rechts; BJH-Auswertung der Desorption) von unbehandeltem CMK-5@SBA-15 und mit Ammoniumperoxodisulfat behandelten Kompositen.

Gegensatz zur N_2 -Physisorptionsanalyse lediglich ein Anstieg in der Typ-V-Isotherme

mit H1-Hysterese zu erkennen. Dieser beginnt für das unbehandelte Kohlenstoff/Silica-Komposit bei einem Relativdruck von rund 0,75 und verschiebt sich mit steigender Behandlungszeit mit dem Oxidationsmittel zu niedrigeren Relativdrücken (etwa 0,55 für die Probe, die 24 h oxidiert worden ist). Im Desorptionszweig der H₂O-Physisorptionsanalyse (Abbildung 60 rechts) sind wiederum zwei Stufen zu erkennen. Bei p/p_0 zwischen 0,6 und 0,8 beginnt sich die Silicapore zu leeren, was auch für die CMK-5@SBA-15 Komposite in der N₂-Physisorptionsanalyse zu erkennen ist. Der Relativdruck, bei dem sich die Silicapore entleert, ist dabei unabhängig von der Behandlungszeit mit Peroxodisulfat, anders als bei der intratubulären Kohlenstoffpore. Hierbei zeigt das unbehandelte Komposit die Desorptionsstufe zwischen 0,4 und 0,6. Die Desorption verschiebt sich mit zunehmender Behandlungszeit zu Gunsten von kleineren relativen Drücken. Adsorptions- und Desorptionszweig unterscheiden sich deutlich voneinander, daher ist davon auszugehen, dass die Sorptionsmechanismen deutlich unterschiedlich verlaufen. Bereits im ersten Sorptionspunkt zeigt sich deutlich, dass ein lange mit Peroxodisulfatlösung behandeltes Komposit mehr Wasser aufnimmt als der unbehandelte CMK-5@SBA-15. Die maximal aufgenommene Menge hingegen ist für die funktionalisierten Proben nahezu identisch. Lediglich das unbehandelte Komposit zeigt eine etwas kleinere Menge an aufgenommenem Wasser, und zwar bei beiden Stufen. Daher ist davon auszugehen, dass die Differenz von der hydrophoben Kohlenstoffpore herrührt und weniger von der polaren Silicapore. Das

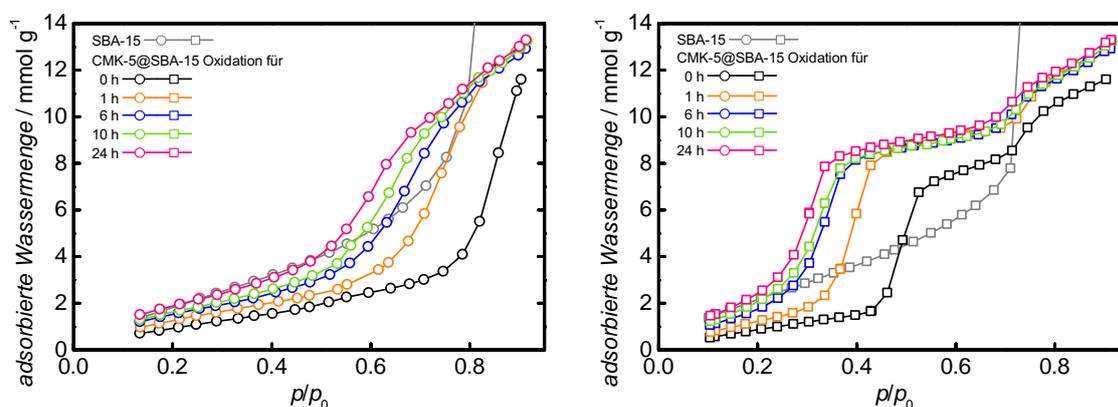


Abbildung 60: H₂O-Adsorptionsisotherme (links) und -Desorptionsisotherme (rechts) von unbehandeltem CMK-5@SBA-15 und mit Ammoniumperoxodisulfat behandelten Kompositen bei einer Messtemperatur von 20 °C.

Kleinwinkelröntgenbeugungsdiagramm (Abbildung 61) zeigt lediglich einen intensiven 10-Reflex an, was typisch für CMK-5@SBA-15 Komposite ist und im Vorfeld intensiv

diskutiert worden ist. Die Gitterkonstante bleibt mit rund 10,2 nm konstant. Die FT-IR Spektren in Abbildung (61) (rechts) sind so skaliert, dass die Intensität der breiten Bande mit einem Maximum bei 1072 cm^{-1} (ν Si-O-Si^[152]) und der Grundlinie bei allen Proben gleich ist. Eine weitere Bande, des Silica liegt bei 804 cm^{-1} und wird durch Biegeschwingungen (δ Si-O-Si) des Silicagerüstes verursacht.^[152] Die schwache Bande bei 1581 cm^{-1} ist auf Carbonylgruppen (ν C=O) der Kohlenstoffe zurückzuführen.^[171] Nach der Behandlung mit Ammoniumperoxodisulfat nimmt diese zu, ein klarer Trend in Abhängigkeit der Behandlungsdauer ist allerdings nicht zu beobachten.

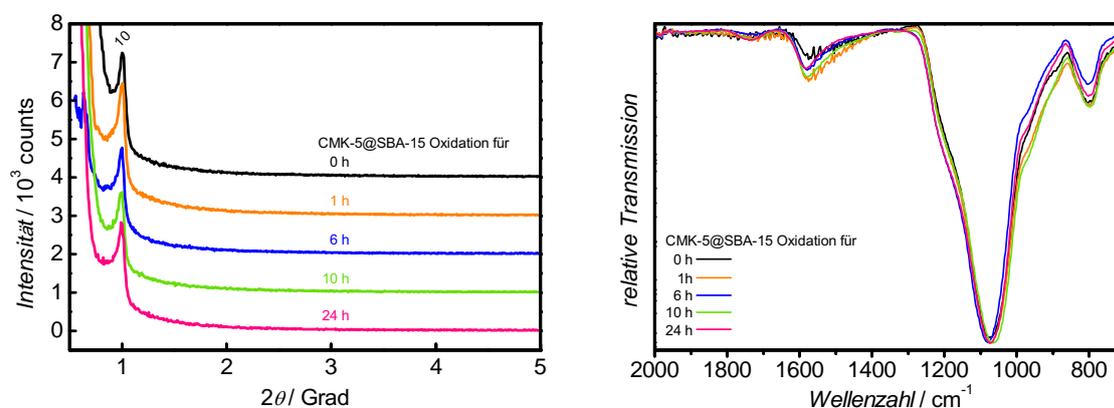


Abbildung 61: Kleinwinkelröntgenbeugungsdiagramm (links; jeweils um 1000 counts vertikal verschoben) und FT-IR Spektren (KBr, rechts) von unbehandeltem CMK-5@SBA-15 und mit Ammoniumperoxodisulfat behandelten Kompositen.

Nach dem Entfernen der Silicamatrix durch Flußsäure sind neben der teilweise oxidierten Kohlenstoffoberfläche der intratubulären Poren auch die intertubuläre unfunktionalisierten Poren zugänglich. In der N₂-Physisorptionsanalyse in Abbildung 62 (links) ist eine Typ-IV-Isotherme mit H1-Hysterese und einer Stufe im Relativdruckbereich zwischen 0,4 und 0,6 zu erkennen. Die Oberfläche und das Porenvolumen nehmen mit steigender Oxidationszeit leicht ab (mit einer Ausnahme, die wahrscheinlich auf Messungenauigkeiten zurückzuführen sind). Dies ist wahrscheinlich auf die zunehmende Menge an funktionellen Gruppen auf der Kohlenstoffoberfläche zurückzuführen. Entsprechend der Stufe in der N₂-Physisorptionsanalyse ist in der Porengrößenverteilung (Abbildung 62 rechts) für alle Proben ein Maximum bei 4,0 nm zu erkennen. Die Funktionalisierung der Kohlenstoffoberfläche hat keinen Einfluss auf die Porengröße.

Abbildung 63 zeigt die Wasser-Physisorptionsisothermen für den unbehandelten CMK-5 und selektiv intratubulär oxidierte CMK-5 Kohlenstoffe. Auf der linken Seite in der

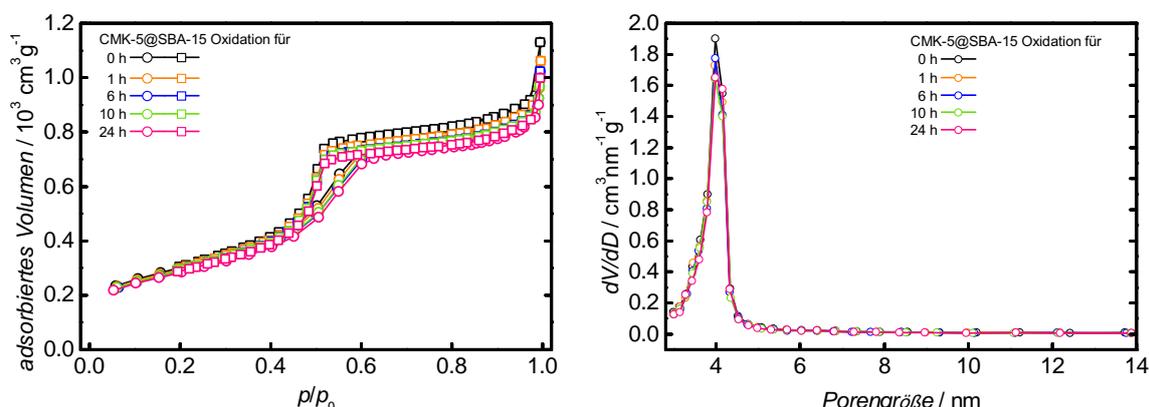


Abbildung 62: N₂-Physisorptionsanalyse (links) und Porengrößenverteilung (rechts; BJH-Auswertung der Desorption) von unbehandeltem CMK-5 und mit Ammoniumperoxodisulfat behandelten Kohlenstoffen.

Abbildung sind der Adsorptions- (oben) und die Desorptionsast (unten) dargestellt. Auf der rechten Seite sind diese jeweils vergrößert dargestellt (Adsorption oben und Desorption unten). Alle Proben weisen eine Typ-V-Isotherme mit H1-Hysterese auf. Die Stufe verschiebt sich sowohl in der Adsorption als auch in der Desorption mit zunehmender Behandlungsdauer (mit Oxidationsmittel) zu kleineren Relativdrücken. Wie bereits in den Kompositen zeigt sich eine erhöhte Aufnahme an Wasser im ersten Ad- und im letzten Desorptionspunkt, wohingegen die Aufnahme bei hohem Relativdruck aufgrund eines sehr ähnlichen Porenvolumens für die oxidierten Proben gleich ist. Lediglich die unbehandelte Probe zeigt hier eine leicht reduzierte Aufnahme, was eventuell auf die starke Hydrophilie der unbehandelten Kohlenstoffoberfläche zurückzuführen ist. In der Literatur wird dies auf Dichteunterschiede von Wasser innerhalb und außerhalb von hydrophoben Poren zurückgeführt.^[55,66] In der vergrößerten Darstellung der H₂O-Physisorptionsanalyse (Abbildung 63 rechts) ist für den unbehandelten CMK-5 Kohlenstoff eine weitere Stufe zu erkennen. Diese beginnt bei etwa $p/p_0=0,4$ und flacht dann bei etwa 0,7 wieder ab. Dies könnte auf die Kapillarkondensation in der intratubulären Kohlenstoffpore zurückzuführen sein und verschiebt sich mit zunehmender Behandlungszeit deutlich zu kleineren Drücken. Das Abflachen dieser Stufe ist mit steigender Zahl an funktionellen Gruppen immer weniger gut auszumachen. Anscheinend überlappen die Füllung der intra- und intertubulären Poren mit steigender Oxidationsdauer. Im Desorptionsverlauf ist das Plateau der unbehandelten Probe bereits nicht mehr zu erkennen. Dies deutet (wie bereits bei den Kompositmaterialien) darauf hin, dass sich die

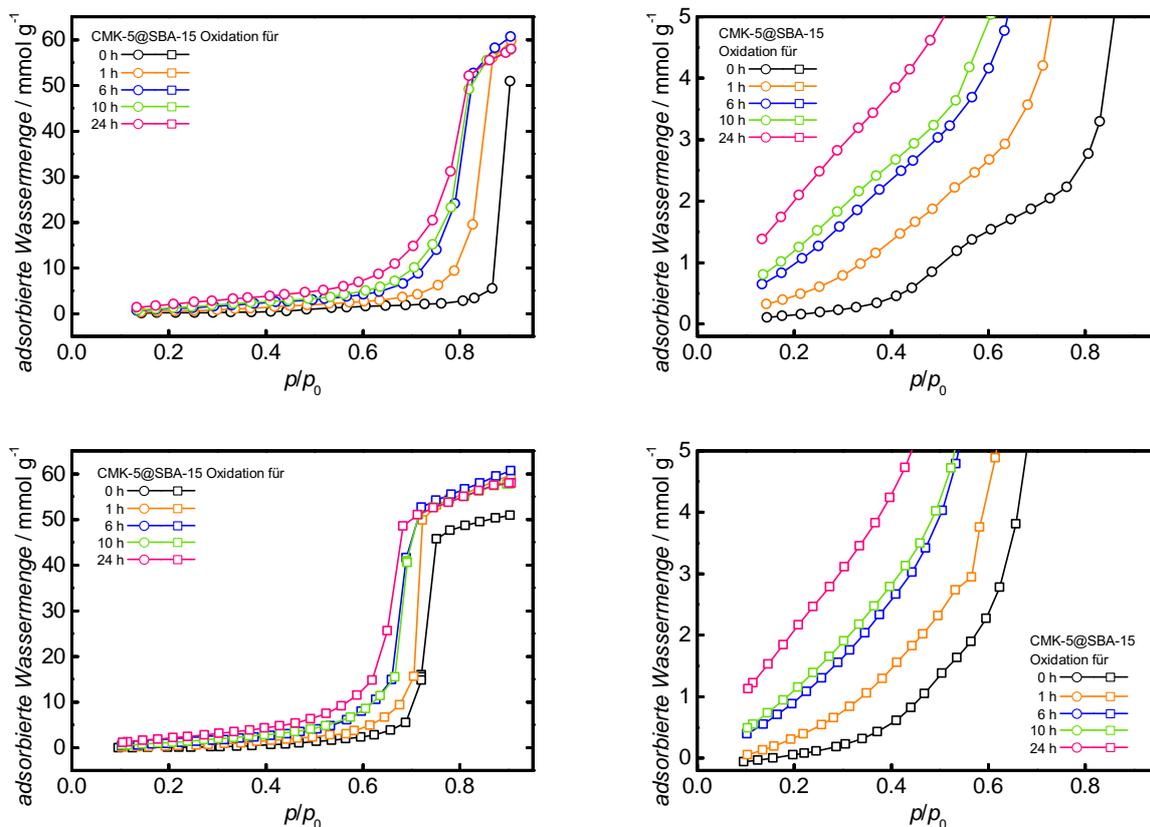


Abbildung 63: Wasser-Physorptionsisothermen (links) und vergrößerte Isothermen (rechts) von unbehandeltem CMK-5 und mit Ammoniumperoxodisulfat behandelten Kohlenstoffen bei einer Messtemperatur von 20 °C.

Sorptionsmechanismen bei der Adsorption und Desorption deutlich voneinander unterscheiden.

Die Zunahme an funktionellen Gruppen hat keinerlei Einfluss auf die mesoskopische Ordnung der CMK-5 Kohlenstoffe. Alle vier Proben zeigen in Abbildung 64 (rechts) einen mäßig ausgeprägten 10-Reflex und zwei vergleichsweise intensive 11- und 20-Reflexe. Diese sind, wie bereits im Vorfeld ausführlich erläutert, für die CMK-5 Struktur typisch. Die Gitterkonstante bleibt mit rund 10,3 nm konstant. Eine intensive Behandlung mit starken Oxidationsmitteln kann bei geordnet-mesoporösen Kohlenstoffen zu einem Zusammenbruch der Struktur führen.^[150,172] Während der unbehandelte CMK-5 Kohlenstoff einen Massenanteil von 3,8 % Sauerstoff aufweist, werden bei der Probe, die 24 h oxidiert wurde, 16,3 % erreicht. In Anbetracht der Tatsache, dass die Funktionalisierung

ausschließlich intratubulär erfolgt ist, ist dies ein vergleichsweise hoher Wert. Dennoch bleibt die Ordnung vollständig erhalten. Möglicherweise ist dies darauf zurückzuführen, dass die ungeordneten Kohlenstoffstäbchen, die die CMK-5 Röhren miteinander verbinden durch die Silicamatrix vor der Oxidation geschützt sind.^[172] Die Sauerstoffzunahme, beziehungsweise die der funktionellen Gruppen auf der Kohlenstoffoberfläche, kann mittels FT-IR Spektroskopie (Abbildung 64 rechts) verfolgt werden. Die Spektren zeigen für

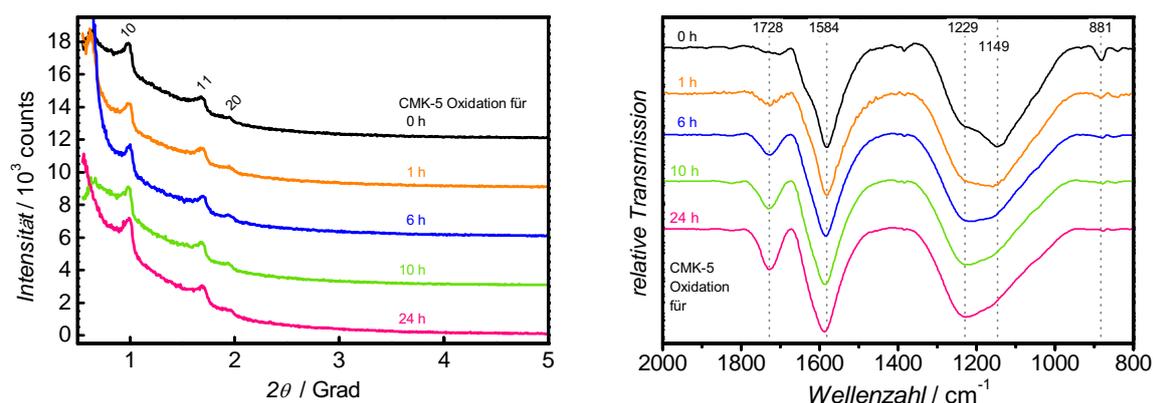


Abbildung 64: Kleinwinkelröntgenbeugungsdiagramm (links; jeweils um 3000 counts vertikal verschoben) und FT-IR Spektren (KBr Messungen, rechts) von unbehandeltem CMK-5 und mit Ammoniumperoxodisulfat behandelten Kohlenstoffen.

alle Proben im dargestellten Wellenzahlenbereich vier Banden, die unterschiedlich stark ausgeprägt sind. Die Proben sind so verschoben, dass die Bande um 1582 cm^{-1} die gleiche Intensität aufweist. Dabei handelt es sich um den typischen Bereich für (aromatische) C-C Ring- beziehungsweise Streckerschwingungen.^[151] Diese sollten durch die Funktionalisierung größtenteils unbeeinflusst und daher als Bezugspunkt geeignet sein.^[151] Bei 880 cm^{-1} liegt die Bande für C-H Deformationsschwingungen (δ_{oop} C-H).^[151] Diese ist bereits im unbehandelten CMK-5 nur schwach ausgeprägt und verschwindet mit steigender Oxidation gänzlich. Im Bereich zwischen 950 cm^{-1} und 1350 cm^{-1} befindet sich eine breite Bande mit Schulter. Bei der unbehandelten Probe liegen die Maxima bei 1149 cm^{-1} (ν C-C) und die Schulter bei etwa 1229 cm^{-1} (ν C-O und δ O-H).^[151, 171] Mit zunehmender Behandlungsdauer mit Oxidationsmittel verringert sich der Anteil der C-C Streckerschwingung und die Schulter um 1229 cm^{-1} tritt deutlicher als individuelle Bande hervor. Die Bande bei 1728 cm^{-1} ist typisch für Carbonyl- und Carboxylschwingungen (ν C=O);^[171] sie ist bei der unbehandelten CMK-5 Probe kaum zu erkennen. Mit zunehmender Behandlungsdauer nimmt die Intensität der Bande deutlich zu. Da weitere Schwingun-

gen im Spektrum nicht zu erkennen sind, ist davon auszugehen, dass die Behandlung von CMK-5 Kohlenstoff mit Ammoniumperoxodisulfat überwiegend Carbonyl- und Carboxylgruppen generiert. Eine genauere Identifizierung ist mittels IR-Spektroskopie bei diesen Proben nicht möglich. Weitere Aufschlüsse darüber könnte Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) geben.^[173] Tabelle 30 fasst die strukturellen Kenngrößen zusammen.

Tabelle 30: Vergleich der strukturellen Kenngrößen von unbehandeltem CMK-5 und mit Ammoniumperoxodisulfat behandelten Kohlenstoffen sowie dessen Kompositen mit Silica.

Probe	t	BET-Oberfläche	Porenvolumen	Porengröße		Gitterkonstante	Massengehalt Sauerstoff
	[h]	[m ² g ⁻¹]	[mL g ⁻¹]	[nm]		[nm]	[wt.-%]
SBA-15	-	457	1,36	-	8,6	11,4	-
CMK-5@	0	273	0,33	3,6	7,2	10,2	-
SBA-15	1	212	0,27	3,5	7,3	10,1	-
	6	166	0,24	3,4	7,2	10,2	-
	10	160	0,24	3,5	7,3	10,2	-
	24	179	0,25	3,5	7,4	10,3	-
CMK-5	0	1084	1,55	4,0	-	10,4	3,8
	1	1057	1,49	4,0	-	10,3	7,1
	6	1027	1,43	4,0	-	10,2	10,8
	10	1031	1,43	4,0	-	10,4	13,0
	24	1004	1,39	4,0	-	10,3	16,3

Die Messreihe zeigt, dass es möglich ist, CMK-5 Kohlenstoff selektiv intratubulär zu funktionalisieren. Durch die Behandlung mit Oxidationsmittel beim CMK-5@SBA-15 Komposit werden die intertubulären Poren durch die Strukturmatrix vor der Oxidation geschützt, während an die Porenoberfläche der intratubulären Poren große Mengen

an Sauerstoff (bis zu 16,3 wt.-%) eingebracht werden können. Dennoch wird die strukturelle Ordnung des CMK-5 Kohlenstoffs davon nicht signifikant beeinflusst. Trotz der großen Menge an Sauerstoff bleibt eine hohe Oberfläche von rund $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bestehen. Die H_2O -Physisorptionsanalyse zeigt sowohl im CMK-5@SBA-15 Komposit als auch im CMK-5 Kohlenstoff eine Verschiebung der Sorptionsstufen zu kleineren Relativdrücken mit steigendem Sauerstoffgehalt der Proben. Im Gegensatz zum Stickstoff findet bei Wasser ein clusterartiges Wachstum des adsorbierten Wassers statt. Sorptionspunkte sind in erster Linie Defektstellen und funktionelle Gruppen.^[174] Da mit steigender Menge an funktionellen Gruppen der Abstand der wachsenden Wassercluster abnimmt, kommt es früher zu einer Wechselwirkung benachbarter Cluster und somit zu einer schlagartigen Porenfüllung. Die Mechanismen der Ad- und Desorption unterscheiden sich dabei deutlich voneinander.

5.9.2 Diazotierung von 4-Aminobenzolsulfonsäure

Neben der Oxidation mit Ammoniumperoxodisulfat sollen auch verschiedene Diazoniumsalze eingesetzt werden, um mit ihnen porösen CMK-5 Kohlenstoff zu funktionalisieren. Aufgrund der freiwerdenden Energie bei der Abspaltung von Stickstoff aus Diazoniumsalzen sind diese (insbesondere) thermisch instabil und nur gekühlt und im feuchten Zustand lagerbar und sicher zu handhaben. Daher wurde ausschließlich die relativ stabile 4-Diazobenzolsulfonsäure (Produkt aus der Diazotierung von 4-Aminobenzolsulfonsäure) exemplarisch hergestellt. Das Produkt wurde zu Zwecken der Charakterisierung getrocknet. Alle anderen Diazoniumsalze wurden *in situ* hergestellt und sofort verwendet. Auf eine Charakterisierung wurde aus Gründen der Stabilität und Sicherheit verzichtet.

Abbildung 65 zeigt die FT-IR Spektren im einem Bereich von 2400 cm^{-1} bis 580 cm^{-1} von Benzolsulfonsäure, 4-Aminobenzolsulfonsäure und 4-Diazobenzolsulfonsäure. Die Benzolsulfonsäure dient dabei als Referenz, um beispielsweise die Sulfonsäureschwingungen eindeutig identifizieren zu können. Nach der Diazotierung von 4-Aminobenzolsulfonsäure ist im Spektrum von 4-Diazobenzolsulfonsäure bei 2283 cm^{-1} eine Bande mit mittlerer Intensität zu erkennen. Die Banden der Aminogruppe sind nicht mehr zu erkennen. Wichtige Schwingungen des Benzolsäuregrundgerüsts, wie die asymmetrische ν_{as} , die symmetrische ν_{s} Streckschwingung der Sulfonsäuregruppe und die Biegeschwingung innerhalb der Ebene des Phenylrings ($\delta_{\text{ip}} = \text{C-H}$) bei 1173 cm^{-1} , 1032 cm^{-1} und 1005 cm^{-1}

sind nach wie vor zu erkennen.^[36] Diese Beobachtungen sprechen für eine erfolgreiche Diazotierungsreaktion und wird durch die Daten der Elementaranalyse (siehe Kapitel 4.8.2) bestätigt. Neben der hier diskutierten 4-Diazobenzolsulfonsäure wurden weitere

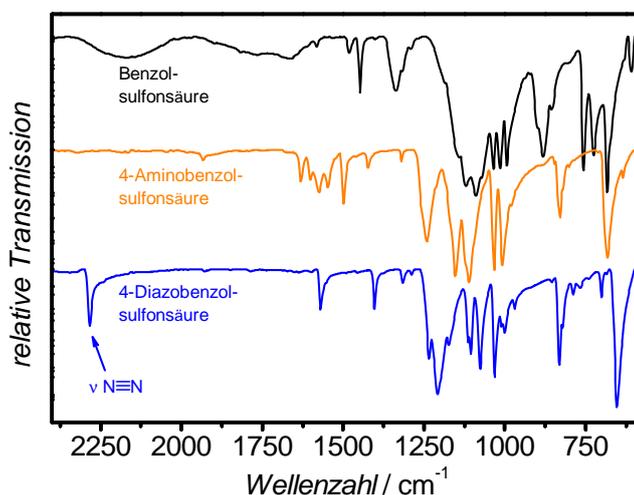


Abbildung 65: FT-IR Spektren (ATR) von Benzolsulfonsäure (als Referenz), 4-Aminobenzolsulfonsäure (Edukt) und 4-Diazobenzolsulfonsäure (Produkt).

Diazoniumsalze hergestellt. Aufgrund deren Instabilität wurden diese allerdings *in situ* hergestellt und nicht isoliert.

5.9.3 Selektive Funktionalisierung der inter- und intratubulären Poren mittels Diazoniumsalzen

Nach der einfachen intratubulären Funktionalisierung von CMK-5 Kohlenstoff soll im folgenden Kapitel untersucht werden, ob auch eine zweifache Funktionalisierung mit unterschiedlichen und voneinander separierten Gruppen möglich ist. Dazu werden verschiedene Diazoniumsalze eingesetzt, da diese leicht zu synthetisieren sind und eine hohe Funktionalisierungsdichte ermöglichen.

In Abbildung 66 sind die Isothermen für unbehandeltes CMK-5@SBA-15 Komposit dargestellt. Außerdem zeigt die Abbildung intratubulär mit Benzolsulfonsäure funktionalisiertes Komposit (CMK-5@SBA-15 Ph-SO₃H), sowie das funktionalisierte Komposit nach dem Imprägnieren mit Schwefel (S@CMK-5@SBA-15 Ph-SO₃H). Während das CMK-5@SBA-15 Komposit die bereits zuvor ausführlich diskutierte Typ-IV-Isotherme mit H1-Hysterese zeigt, verringert sich die Adsorption an Stickstoff deutlich mit der ers-

ten Funktionalisierung. Dies ist auf die hinzukommende Masse der funktionellen Gruppen zu erklären, was beim funktionalisierten CMK-5 auf Seite 135 ausführlich diskutiert wird. Die Oberfläche reduziert sich von $452 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ auf $254 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und das Porenvolumen von $0,52 \text{ mL g}^{-1}$ auf $0,30 \text{ mL g}^{-1}$. Die Lage der Stufen in der N_2 -Physisorptionsanalyse ändert sich nach der Funktionalisierung nicht (Porengrößen $3,4 \text{ nm}$ und $7,3 \text{ nm}$), allerdings ist die Stufe in der Desorption beim Leeren der Kohlenstoffpore deutlich schwächer ausgeprägt und die Hysterese schließt nicht. Dieses Verhalten ist bereits bei den intratubulär oxidierten CMK-5@SBA-15 Kompositen zu erkennen, dort allerdings deutlich schwächer ausgeprägt. Alle Proben werden bei $120 \text{ }^\circ\text{C}$ für 12 h vor der N_2 -Physisorptionsanalyse aktiviert. Eine Erhöhung der Ausheiztemperatur auf $200 \text{ }^\circ\text{C}$, wie auch eine Verlängerung der Gleichgewichtszeit konnten nicht helfen, dieses Problem zu lösen.^[175] Aufgrund der nicht schließenden Hysterese ist auch die Porengrößenverteilung aus Abbildung 66 nur bedingt aussagekräftig. Nach der Blockierung der intratubulären Poren mit Schwefel zeigt die N_2 -Physisorptionsanalyse eine Typ-I-Isotherme und keinerlei Hysterese mehr an. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Poren des Komposites vollständig gefüllt worden sind.

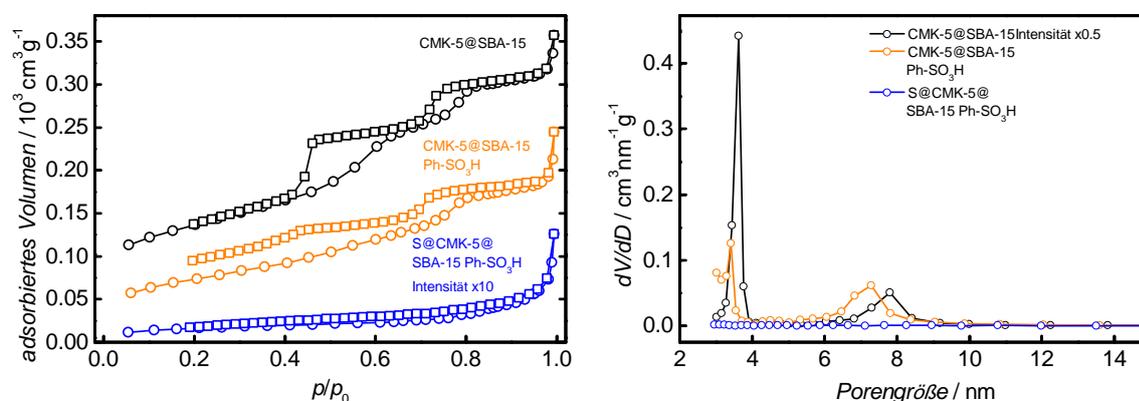


Abbildung 66: N_2 -Physisorptionsanalyse (links) und Porengrößenverteilung (rechts; BJH-Auswertung der Desorption; Intensität der Probe mit elementarem Schwefel verzehnfacht) von unbehandeltem CMK-5@SBA-15 Komposit, intratubulär mit Benzolsulfonsäure ($\text{Ph-SO}_3\text{H}$ funktionalisiertem CMK-5@SBA-15-Komposit sowie intratubuläre mit Benzolsulfonsäure funktionalisiertem und mit Schwefel gefülltem S@CMK-5@SBA-15-Komposit.

Dies bestätigt sich auch in einem vergleichsweise kleinen 10-Reflex im Röntgenbeugungsdiagramm (Abbildung 67 links). Weitere Reflexe sind gar nicht mehr zu erkennen, im

Gegensatz zum CMK-5@SBA-15 Komposit. Die Gitterkonstante schwankt leicht in einem Bereich zwischen 11,1 und 11,9 nm. In der Weitwinkelröntgenbeugung (Abbildung 67 rechts) ist die Signatur von α -Schwefel zu erkennen. Dies ist möglicherweise auf einen Überschuss an α -S₈ im Komposit zu erklären. Schwefel außerhalb der Poren kristallisiert im Gegensatz zu Chalkogen innerhalb der Poren (dies ist bereits ausführlich in Kapitel 5.8.1 erläutert worden). Die anderen beiden Proben zeigen im Bereich zwischen 20° und 80° keinerlei Reflexe und sind daher nicht gezeigt. Nach dem Entfernen der Sili-

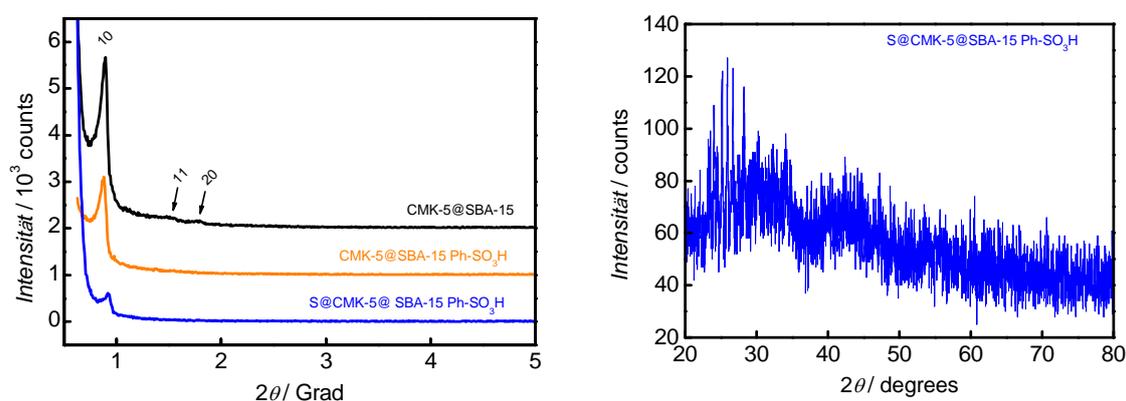


Abbildung 67: Kleinwinkelröntgenbeugungsdiagramm (links; jeweils um 1000 counts vertikal verschoben) und Weitwinkelröntgenbeugung (rechts) von unbehandeltem CMK-5@SBA-15 Komposit, intratubulär mit Benzolsulfonsäure (Ph-SO₃H) funktionalisiertem CMK-5@SBA-15-Komposit sowie intratubuläre mit Benzolsulfonsäure funktionalisiertem und mit Schwefel gefülltem S@CMK-5@SBA-15-Komposit.

camatrix (S@CMK-5 Ph-SO₃H) erhöht sich die Oberfläche von 4 m² g⁻¹ auf 21 m² g⁻¹. Die Isotherme ist allerdings nach wie vor Typ-I und es ist keine Hysterese zu erkennen. Möglicherweise war der eingesetzte Überschuss an Schwefel so groß, dass die Porengrößenverteilung des intratubulär gefüllten CMK-5 Kohlenstoffs nicht sichtbar ist. Nach der zweiten Funktionalisierung verändert sich die Isothermenform nicht. Da alle drei Isothermen aus Abbildung 68 keinerlei Stufe zeigen, wird auf die Darstellung der Porengrößenverteilung verzichtet. Das Kleinwinkelröntgenbeugungsdiagramm (Abbildung 69) zeigt nach dem Entfernen der Silicamatrix und der zweiten Funktionalisierung keinerlei Reflexe an. Daher kann eine Gitterkonstante nicht berechnet werden. In der Weitwinkelröntgenbeugung ist wiederum die Signatur von kristallinem Schwefel zu erkennen. Die Röntgenbeugung bestätigt daher im Klein- und Weitwinkelbereich, dass ein Überschuss an Schwefel vorliegt.

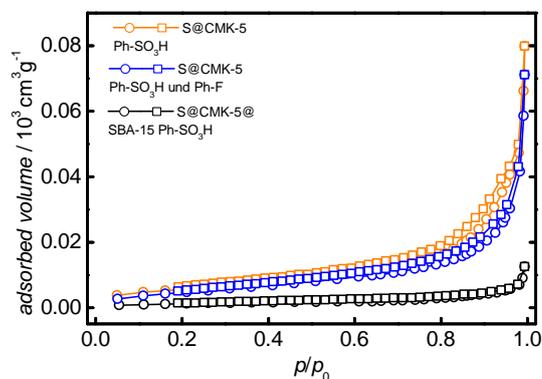


Abbildung 68: N₂-Physisorptionsanalyse von intratubulär mit Benzolsulfonsäure funktionalisiertem und mit Schwefel gefülltem S@CMK-5@SBA-15-Komposit, dem Komposit nach dem Entfernen der Silicamatrix und anschließender zweiten Funktionalisierung.

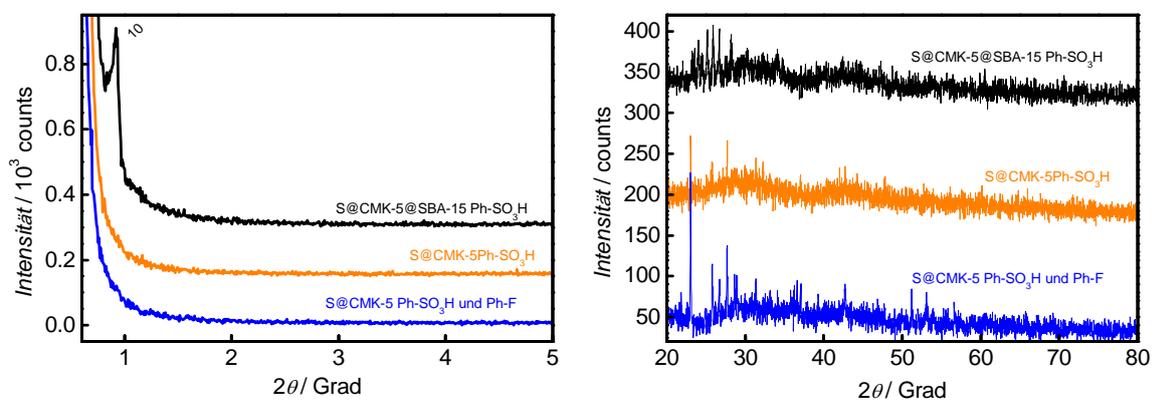


Abbildung 69: Klein- (links; jeweils um 150 counts vertikal verschoben) und Weitwinkelröntgenbeugung (rechts; jeweils um 140 counts vertikal verschoben) von intratubulär mit Benzolsulfonsäure funktionalisiertem und mit Schwefel gefülltem S@CMK-5@SBA-15-Komposit, dem Komposit nach dem Entfernen der Silicamatrix und anschließender zweiten Funktionalisierung.

Schwefel ist bei Raumtemperatur in vielen organischen Lösungsmitteln schwerlöslich oder unlöslich. In THF löst es sich mit rund 9 g L^{-1} . Daher wurde mittels Soxhlet-Apparatur das Komposit für 96 h extrahiert. Nach 7, 24, 48 und 72 h wurden weitere Proben genommen, getrocknet und anschließend charakterisiert, um den Punkt zu ermitteln, ab dem der Schwefel vollständig extrahiert worden ist. Abbildung 70 (links) zeigt die N_2 -Physisorptionsanalyse der extrahierten Proben und des funktionalisierten S@CMK-5 Komposites. Während das noch nicht extrahierte Komposit noch ein niedrige Oberfläche von rund $19 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und ein Porenvolumen von $0,09 \text{ mL g}^{-1}$ aufweist steigen die spezifischen Werte nach 7 h Extraktionszeit bereits deutlich an. Nach 96 h wird ein Wert von rund $454 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und $0,51 \text{ mL g}^{-1}$ erreicht. Die Porengröße (Abbildung 70 rechts) liegt bei allen Proben zwischen 3,3 und 3,4 nm. Die Werte für die Oberfläche und das Porenvolumen schwanken. Der größte Wert wird nach 72 h erreicht. Dieser liegt bei knapp $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und $0,65 \text{ mL g}^{-1}$. Die Porengrößenverteilung zeigt mit der beginnenden Extraktion ein Maximum bei rund 3,5 nm, welches mit steigender Extraktionsdauer zunimmt.

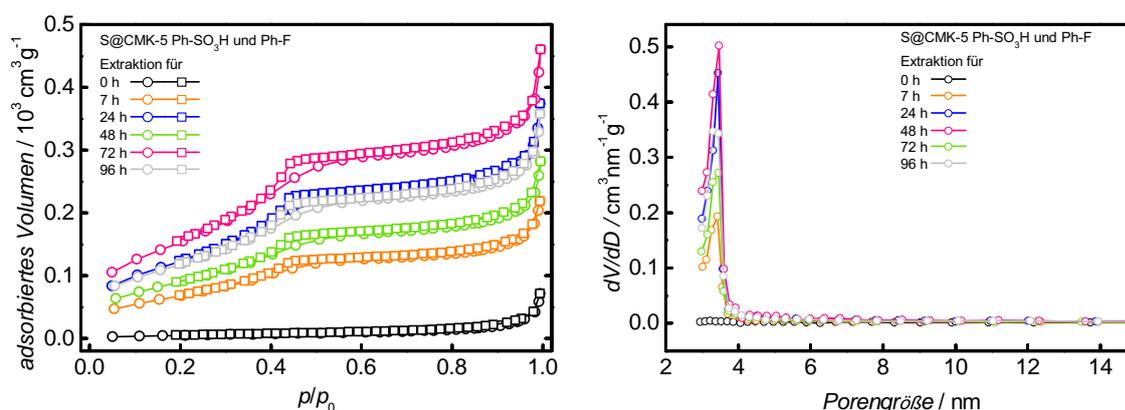


Abbildung 70: N_2 -Physisorptionsanalyse (links) und Porengrößenverteilung (rechts; BJH-Auswertung der Desorption) von zweifach funktionalisiertem CMK-5 Kohlenstoff mit intratubulärer Schwefelfüllung bei unterschiedlicher Extraktionsdauer mit THF.

Die Zusammensetzung der Probe wird mittels Elementaranalyse (Tabelle 31) verfolgt. Während das zweifach funktionalisierte Schwefel/Kohlenstoff-Komposit einen Schwefelanteil von rund 44 % aufweist, wird nach 7 h bereits ein Wert von nur 9,3 wt.-% erreicht. Mit zunehmender Extraktion reduziert sich der Wert auf 3,3 wt.-% und ist damit ähnlich zu dem Schwefelwert des einfach mit Benzolsulfonsäure funktionalisierten CMK-5

Kohlenstoffs (3,5 wt.-%). Der Massenanteil an Kohlenstoff und Wasserstoff hingegen nehmen entsprechend zu. In Summe werden allerdings keine 100 % erreicht. Mögliche Ursache sind dabei zum Beispiel die Anteile Fluor und Sauerstoff, die sich in den Proben befinden.

Tabelle 31: Zusammensetzung der extrahierten und zweifach funktionalisierten CMK-5 Kohlenstoffe.

Extraktionszeit	C	S	H
h	wt.-%		
0	29,2	44,0	1,3
7	29,6	9,3	1,6
24	48,9	6,1	1,9
48	44,4	4,0	1,9
72	50,0	4,3	2,0
96	42,0	3,3	2,0

Das Kleinwinkelröntgenbeugungsdiagramm in Abbildung 71 (links) zeigt ab der ersten extrahierten Probe bereits einen schwach ausgeprägten 11-Reflex. Mit zunehmender Extraktionszeit wird dieser intensiver und der 20-Reflex wird ebenfalls gut erkennbar. Die Gitterkonstante liegt bei rund 11,1 nm. Die leichten Schwankungen sind wahrscheinlich auf Präparationsunterschiede zurückzuführen und nicht auf die Proben selbst. Die Weitwinkelröntgenbeugung (Abbildung 71 rechts) zeigen vor der Extraktion die typische α -S₈ Signatur. Bereits nach 7 h sind lediglich einige sehr schwach ausgeprägte Reflexe zu erkennen, die nicht Schwefel zugeordnet werden können. Dies ist für alle extrahierten Proben ähnlich. Eine genaue Identifikation dieser Reflexe ist allerdings nicht möglich. Es ist denkbar, dass das Diazoniumsalz mit dem elementarem Schwefel reagiert und dabei kleine Mengen an kristallinem Nebenprodukt zurücklässt. Dieser Sachverhalt sollte in weiteren Versuchen genauer untersucht werden, um die Verunreinigungen besser entfernen zu können.

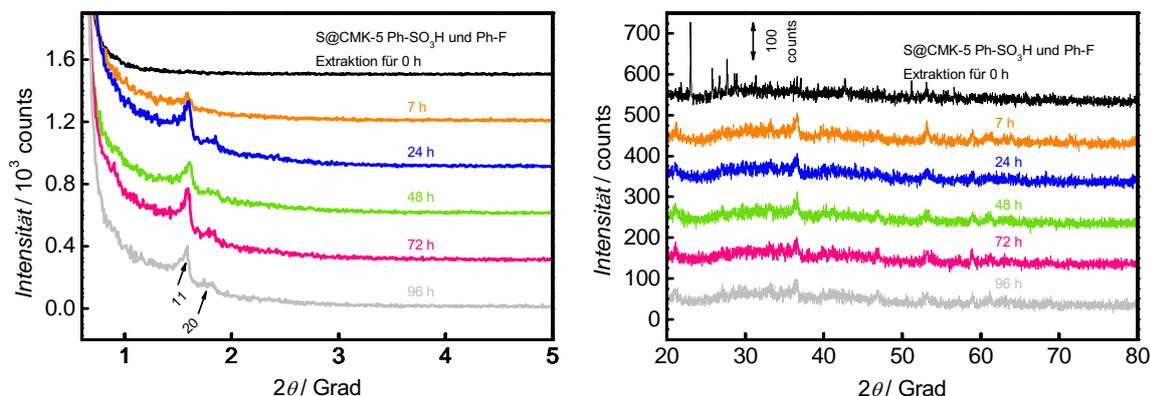


Abbildung 71: Klein- (links; jeweils um 300 counts vertikal verschoben) und Weitwinkelröntgenbeugung (rechts; jeweils um 100 counts vertikal verschoben) von zweifach funktionalisiertem CMK-5 Kohlenstoff mit intratubulärer Schwefelfüllung bei unterschiedlicher Extraktionsdauer mit THF.

Die strukturellen Kenngrößen sind in Tabelle 32 zusammengefasst.

In Abbildung 72 sind die N_2 -Physisorptionsanalyse sowie die daraus berechnete Porengrößenverteilung von unbehandeltem CMK-5 Kohlenstoff dargestellt. Des Weiteren zeigt die Abbildung CMK-5 Kohlenstoff, der intratubulär mit Benzolsulfonsäure funktionalisiert worden ist. Aufgrund der optimierten Synthesestrategie konnten außerdem die intertubuläre Poren mit Fluorbenzol modifiziert werden. Zwar weisen alle Proben eine Typ-IV-Isotherme mit H1-Hysterese auf, allerdings wird deutlich, dass die adsorbierte Menge an Stickstoff mit fortschreitender Funktionalisierung abnimmt. Dieser Trend spiegelt sich sowohl in der BET-Oberfläche als auch im Porenvolumen wieder. Beide sinken von $1862 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, beziehungsweise $2,34 \text{ mL g}^{-1}$ auf $454 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und $0,51 \text{ mL g}^{-1}$ ab. Nach der einfachen intratubulären Funktionalisierung des CMK-5 Kohlenstoffs mit Benzolsulfonsäure enthält das Material 3,45 wt.-% Schwefel. Dies entspricht einer Beladung von rund 1 mmol Benzolsäure (pro 1 g Probe), also einem Gewicht von 0,17 g Benzolsulfonsäure (pro 1 g Probe). Diese *Massenzunahme* führt theoretisch zu einer Reduktion der spezifischen Oberfläche und des Porenvolumens um jeweils rund 17 %. Tatsächlich reduziert sich die BET-Oberfläche allerdings um 39 % und das Porenvolumen um 44 %. Dies deutet darauf hin, dass bei der Funktionalisierung entweder eine Beschädigung der Struktur auftritt oder Nebenprodukte auf der Oberfläche des Kohlenstoffs adsorbiert werden, die zusätzlich für eine Massenzunahme sorgen. Eine analoge Abschätzung für die zweifach funktionalisierte Kohlenstoffprobe ist schwierig, da Proben, die Fluor ent-

Tabelle 32: Vergleich der strukturellen Kenngrößen der Zwischenstufen auf dem Weg zur zweifachen selektiven Funktionalisierung von CMK-5 Kohlenstoff.

Probe	BET- Oberfläche [m ² g ⁻¹]	Poren- volumen [mL g ⁻¹]	Poren- größe [nm]	Gitter- konstante [nm]
SBA-15	499	1,30	- 7,9	12,2
CMK-5@SBA-15	452	0,52	3,6 7,9	11,9
CMK-5@SBA-15 Ph-SO ₃ H	254	0,30	3,4 7,3	11,6
S@CMK-5@SBA-15 Ph-SO ₃ H	4	0,01	3,4 7,3	11,1
S@CMK-5 Ph-SO ₃ H	21	0,10	- -	-
S@CMK-5 Ph-SO ₃ H und Ph-F	19	0,09	- -	-
7 h Extraktion	268	0,31	3,4 -	11,2
24 h Extraktion	479	0,52	3,4 -	11,1
48 h Extraktion	347	0,40	3,5 -	11,0
72 h Extraktion	597	0,65	3,5 -	11,2
96 h Extraktion	454	0,51	3,3 -	11,2

halten, nicht mittels Elementaranalyse untersucht werden können. Die genaue Menge an Fluor und somit Fluorbenzol ist daher unbekannt.

Die Oberflächendichte der Benzolsulfonsäuregruppen kann aus dem Massengehalt an Schwefel mit Hilfe der Gleichung 3.3 zu $1,3 \text{ nm}^{-2}$ berechnet werden.

Der Trend der Abnahme der spezifischen Werte ist ebenfalls in der Porengrößenverteilung (Abbildung 72 rechts) zu erkennen. Neben der Verminderung des Integrals unterhalb der Porengrößenverteilung ist zu erkennen, dass die Porengröße mit 3,5-3,6 nm etwa konstant bleibt. Dies liegt daran, dass die Länge von Benzolsulfonsäure im Vergleich zur Porengröße vernachlässigt werden kann.

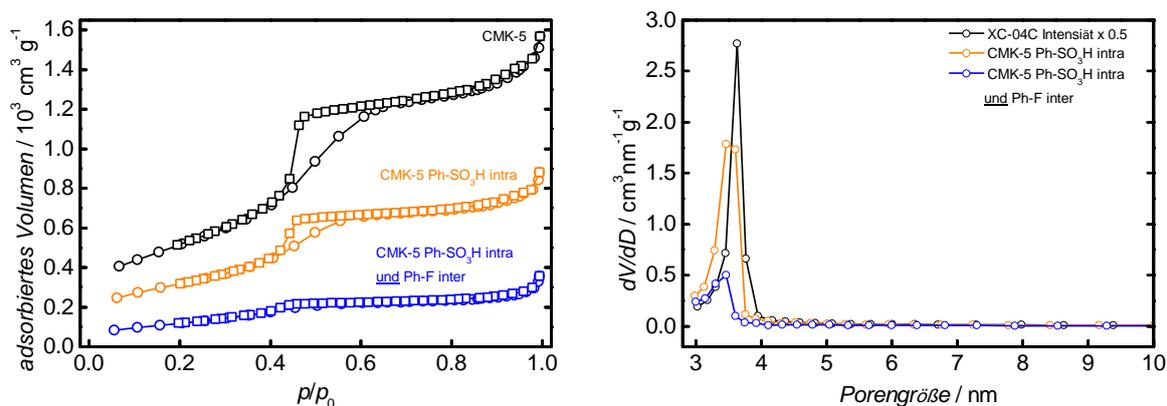


Abbildung 72: N_2 -Physisorptionsanalyse (links) und Porengrößenverteilung (rechts; BJH-Auswertung der Desorption; Intensität der unbehandelten CMK-5 Probe halbiert) von unbehandeltem CMK-5, intratubulär mit Benzolsulfonsäure ($Ph-SO_3H$ funktionalisiertem CMK-5 sowie intratubuläre mit Benzolsulfonsäure und gleichzeitig intertubulär mit Fluorbenzol ($Ph-F$) funktionalisiertem CMK-5 Kohlenstoff.

Die H_2O -Physisorptionsanalyse von unbehandeltem und funktionalisiertem CMK-5 sind in Abbildung 73 gezeigt. CMK-5 zeigt eine klare Typ-V-Isotherme mit einer großen H1-Hysterese. Diese Charakteristika sind auch nach der intratubulären Funktionalisierung mit Benzolsulfonsäure gut zu erkennen. Im Unterschied zum nichtfunktionalisierten CMK-5 ist die Kapillarkondensation zu niedrigeren Relativdrücken verschoben. Diese Beobachtung deckt sich mit den Ergebnissen der selektiven Funktionalisierung mit Ammoniumperoxodisulfat aus Kapitel 5.9.1. Durch die Funktionalisierung werden polare Adsorptionsplätze für Wasser geschaffen. Da H_2O bevorzugt hier adsorbiert, statt auf der hydrophoben Kohlenstoffoberfläche, sinkt der Abstand der Wassercluster zueinander. Ab einer kritischen Clustergröße wechselwirken diese was zu einer Kapillarkondensation bei niedrigerem Relativdruck führt.^[174] Die zweifach (mit Benzolsulfonsäure und Fluorbenzol) funktionalisierte Probe zeigt qualitativ ein ähnliches Verhalten. Die maximal aufgenommene Wassermenge hingegen unterscheidet sich deutlich. Während der unfunktionalisierte CMK-5 Kohlenstoff maximal $63,4 \text{ mmol g}^{-1}$ adsorbiert reduziert sich die Menge nach der ersten Funktionalisierung auf $60,7 \text{ mmol g}^{-1}$. Nach der intertubulären Funktionalisierung reduziert sich die aufgenommene Wassermenge um rund 66 % auf $18,7 \text{ mmol g}^{-1}$. Dies ist Anbetracht der mittels N_2 -Physisorptionsanalyse gemessenen BET-Oberfläche bemerkenswert. Um dies besser miteinander vergleichen zu können wurde die Menge an adsorbiertem Wasser auf die BET-Oberfläche normiert. Daraus ergibt

sich dann die adsorbierte H_2O Menge die pro Quadratmeter Probe adsorbiert worden ist.

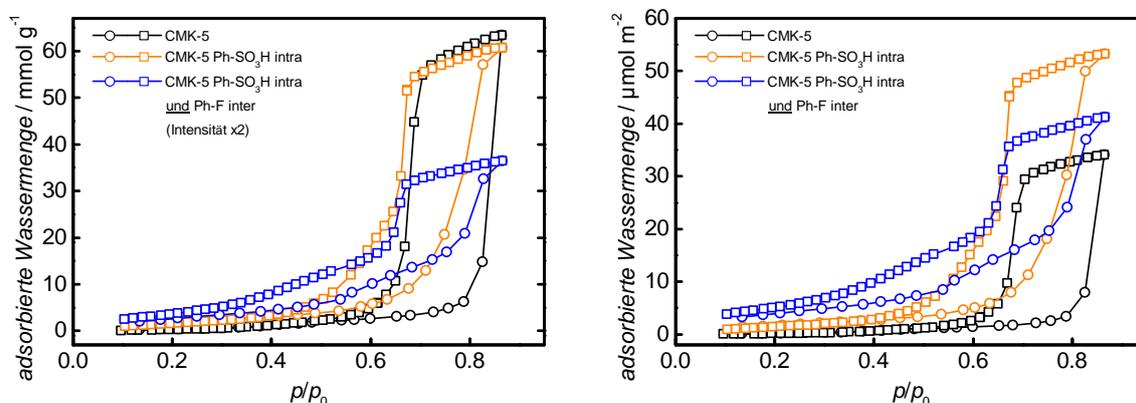


Abbildung 73: Wasser-Physiorptionsisothermen (links) und auf die BET-Oberfläche normierte Wasser-Physiorptionsisothermen (rechts) von unbehandeltem CMK-5, intratubulär mit Benzolsulfonsäure ($\text{Ph-SO}_3\text{H}$) funktionalisiertem CMK-5 sowie intratubuläre mit Benzolsulfonsäure und gleichzeitig intertubulär mit Fluorbenzol (Ph-F) funktionalisiertem CMK-5 Kohlenstoff (die Intensität bei letzterem wurde in der linken Darstellung verdoppelt).

Die Darstellung zeigt, dass die intratubulär funktionalisierte Probe mit $53,2 \mu\text{mol m}^{-2}$ die größte Wassermenge aufnehmen kann. Dieser Wert reduziert sich nach der Funktionalisierung mit Fluorbenzol auf $43,3 \mu\text{mol m}^{-2}$. Möglicherweise ist dies auf die hydrophoberen Eigenschaften von Fluorbenzol im Vergleich zu Benzolsulfonsäure zurückzuführen. Dem steht allerdings entgegen, dass sich die Lage der Kapillarkondensation in den intertubulären Poren nicht verschiebt. Der Gegenteilige Trend konnte zuvor bei der Oxidation der intratubulären Kohlenstoffpore (in Kapitel 5.9.1) gemacht werden. Allerdings hat möglicherweise auch die Porengeometrie darauf einen Einfluss. Während die intratubulären zylindrischen Poren eine konkave Oberfläche aufweisen ist diese bei den intertubulären Poren konvex. Dies ist in zukünftigen Arbeiten näher zu untersuchen.

Die adsorbierte Wassermenge am ersten Adsorptionspunkt unterscheidet sich bei den drei Proben ebenfalls deutlich voneinander. Während der unbehandelte poröse Kohlenstoff lediglich $0,1 \mu\text{mol m}^{-2}$ ($0,3 \text{ mmol g}^{-1}$) auf. Nach der einfachen Funktionalisierung erhöht sich dieser Wert auf $1,4 \mu\text{mol m}^{-2}$ ($1,6 \text{ mmol g}^{-1}$). Beim zweifach funktionalisierten CMK-5 Kohlenstoff wird ein Wert von $3,2 \mu\text{mol m}^{-2}$ ($1,5 \text{ mmol g}^{-1}$).

Das Kleinwinkelröntgenbeugungsdiagramm in Abbildung 74 (links) zeigt für alle drei

Kohlenstoffproben 2 gut aufgelöste Reflexe, die trotz der Oberflächenmodifizierung für einen Strukturerhalt sprechen. Allerdings ist bei der zweifachen Funktionalisierung (mit Benzolsulfonsäure und Fluorbenzol) eine deutliche Intensitätsabnahme zu erkennen. Da das Kleinwinkelröntgenbeugungsdiagramm anfällig für leichte Präparationsunterschiede ist, wurde die Probe mehrfach gemessen, die niedrige Intensität konnte dabei bestätigt werden. Dies könnte zum einen auf bereits bei der Oberflächenabnahme erwähnte strukturelle Beschädigungen zurückzuführen sein, andererseits auf die Veränderung der Elektronendichte und somit des Streukontrastes. Bereits kleine Veränderungen können zu einer Veränderung der Kleinwinkelsignatur führen.^[140] Die Gitterkonstante bleibt bei den Materialien zwischen 11,0 nm und 11,3 nm im Rahmen der Messgenauigkeit konstant. Eine Veränderung durch die Oberflächenbehandlung war allerdings auch nicht zu erwarten. Um die Funktionalisierung der Kohlenstoffoberfläche zu Bestätigen wurden

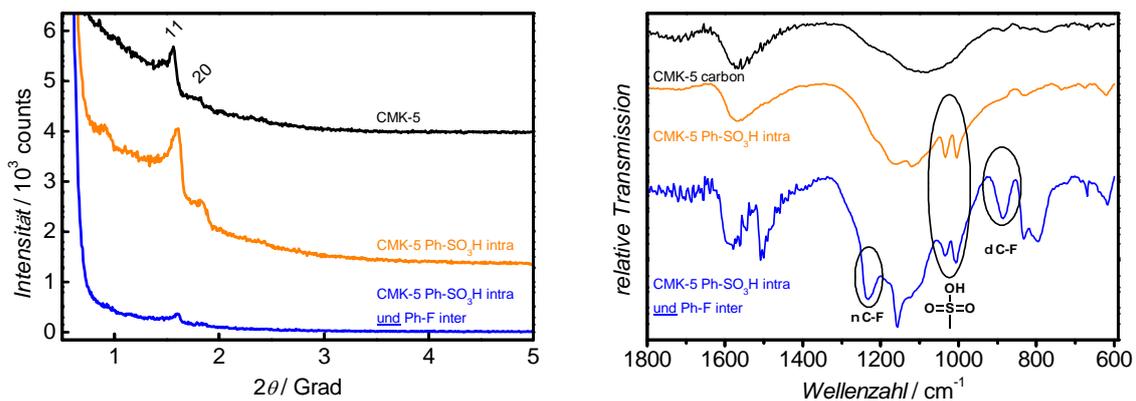


Abbildung 74: Kleinwinkelröntgenbeugungsdiagramm (links; jeweils um 1300 counts vertikal verschoben) und FT-IR Spektren (ATR, rechts) von unbehandeltem CMK-5, intratubulär mit Benzolsulfonsäure (Ph-SO₃H) funktionalisiertem CMK-5 sowie intratubuläre mit Benzolsulfonsäure und gleichzeitig intertubulär mit Fluorbenzol (Ph-F) funktionalisiertem CMK-5 Kohlenstoff.

die Proben mit einem Fourier-Transform-Infrarotspektrometer (FT-IR) analysiert. Die aufgenommenen Spektren sind in Abbildung 74 (rechts) dargestellt und zeigt den unbehandelten CMK-5 Kohlenstoff sowie die einfach (mit Benzolsulfonsäure) und zweifach (mit Benzolsulfonsäure und Fluorbenzol) funktionalisierten CMK-5 Kohlenstoffproben. Im dargestellten Wellenzahlbereich sind für den Kohlenstoff zwei breite Banden zu erkennen, die im Kapitel 5.9.1 bereits ausführlich diskutiert wurden. Nach der Funktionalisierung mit Benzolsulfonsäure sind bei 1034 cm⁻¹ und 1005 cm⁻¹ zwei Banden zu

erkennen, die auf die symmetrische Streckschwingung (ν_s SO₃) der Sulfonsäuregruppe und einer Schwingung innerhalb der Ebene des Ringes (δ_{ip} =C-H) zurückzuführen sind.^[36] Diese sind auch für die zweifach funktionalisierte Probe zu erkennen, ebenso wie die dazukommende Banden bei 1232 cm⁻¹ (C-F Streckschwingung, ν C-F), 1155 cm⁻¹ (Biegeschwingung innerhalb der Ringebene, β =C-H) und 887 cm⁻¹ (C-F Biegeschwingung, ν C-F), die die Anwesenheit von Fluorbenzol bestätigen.^[176] Die Schwingungen der Sulfonsäuregruppe und die C-F Banden werden in der Literatur als sehr intensiv angegeben.^[171,176] Zwar konnte die Menge an Fluorbenzol nicht quantifiziert werden, allerdings legt diese Aussage nahe, dass beide funktionelle Gruppen in ähnlicher Menge vorliegen, auch wenn dies nur als grobe Einschätzung zu verstehen ist. Die strukturellen Kenngrößen sind in Tabelle 33 zusammengefasst. Abschließend lässt sich zusammenfassen, dass

Tabelle 33: Vergleich der strukturellen Kenngrößen von unbehandeltem CMK-5, intratubulär mit Benzolsulfonsäure (Ph-SO₃H) funktionalisiertem CMK-5 sowie intratubuläre mit Benzolsulfonsäure und gleichzeitig intertubulär mit Fluorbenzol (Ph-F) funktionalisiertem CMK-5 Kohlenstoff.

Probe	BET- Oberfläche [m ² g ⁻¹]	Poren- volumen [mL g ⁻¹]	Poren- größe [nm]	Gitter- konstante [nm]
unbehandelter CMK-5	1861	2,34	3,6	11,0
CMK-5 Ph-SO ₃ H intra	1141	1,30	3,5	11,0
CMK-5 Ph-SO ₃ H intra <u>und</u> Ph-F inter	454	0,51	3,3	11,3

beim CMK-5@SBA-15 Komposit die intratubulären Poren selektiv mit Benzolsulfonsäure funktionalisiert werden können. Anschließend werden diese mit Schwefel blockiert, um die Silicamatrix wegzulösen und die intertubulären Poren im zweiten Schritt mit Fluorbenzol zu funktionalisieren. Hierbei fällt in der N₂-Physisorptionsanalyse auf, dass die intertubulären Poren nach dem Entfernen nicht gemessen werden können. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass ein zu großer Schwefelüberschuss eingesetzt worden ist und die Poren daher nicht eindeutig identifiziert werden konnten. Dies wird durch die Weitwinkelröntgenbeugung bestätigt, da hier die Signatur von kristallinem Schwefel zu erkennen ist. In zukünftigen Versuchen sollte daher eine geringere

Menge an Schwefel eingesetzt werden. Nach der Modifikation der intertubulären Poren wird der Schwefel mittels THF bis zu 96 h extrahiert. Dies funktioniert prinzipiell, allerdings ist darauf zu achten, dass die entnommenen Proben keinen klaren Trend in der N_2 -Physisorptionsanalyse zeigen. Zwar geht die Oberfläche tendenziell zurück, allerdings werden innerhalb der Reihe auch Proben gemessen, die wieder eine erhöhte Porosität aufweisen. In weiteren Versuchen sollte daher auf eine gute Homogenisierung geachtet werden, um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Die prinzipielle Machbarkeit (der Extraktion von Schwefel aus dem Kompositmaterial mit THF) konnte allerdings bewiesen werden. Mittels H_2O -Physisorptionsanalyse kann die erfolgreiche intratubuläre Funktionalisierung des CMK-5 Kohlenstoffs bestätigt werden. Hier zeigt sich nach der Oberflächenbehandlung eine Verschiebung der Kapillarkondensation in der Sorptionsisotherme hin zu kleinerem Relativdruck. Dies ist auch für die zweifach (mit Benzolsulfonsäure intratubuläre und Fluorbenzol intertubulär) funktionalisierte Probe zu erkennen. Die zweite Funktionalisierung führt allerdings nicht zu einer veränderten Lage der Kapillarkondensation. Die aufgenommene Menge an Wasser wird im Vergleich zur einfach behandelten Probe reduziert. Diese Ergebnisse zeigen, dass die H_2O -Physisorptionsanalyse ein wichtiges Instrument zur Charakterisierung funktionalisierter Kohlenstoffmaterialien ist und komplementäre Ergebnisse zur typischen Stickstoffsorption bietet. Die Untersuchungen machen deutlich, dass eine zweifache aufeinanderfolgende intra- und intertubuläre Funktionalisierung des bimodalen CMK-5 Kohlenstoff sich durch temporäres Blockieren der vorliegenden Porensysteme realisieren lässt und damit die Möglichkeit zur Synthese neuartiger funktionellen Materialien bietet. Ein zukünftiges Ziel wird sein den Schwefel als intratubuläre, temporäre Porenfüllung zu ersetzen, da dieses bei Anwendungen im Bereich der Katalyse oder bei der Untersuchung von Sorptionseigenschaften stören könnte.

6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden hochgeordnete Nano- und Nanokompositmaterialien hergestellt. Es konnte gezeigt werden, dass eine selektive Deposition einer Gastspezies, beziehungsweise eine selektive Oberflächenfunktionalisierung in bimodalen geordnet-mesoporösen Kohlenstoffmaterialien möglich ist und dass diese Materialien als Konversionselektroden in Li-Ionen-Akkumulatoren und in Sorptionsuntersuchungen eingesetzt werden können.

Geordnet-mesoporöse Kohlenstoffe eignen sich als Modellsystem zur selektiven Deposition einer Gastspezies in bimodalen Porensystemen. Durch die Blockierung eines Porenmodus ist es möglich, eine Gastspezies ausschließlich im zweiten Porensystem zu deponieren. Dadurch können neuartige Kompositmaterialien erhalten werden, die trotz einer hohen Beladung mit einer Gastspezies noch eine große Oberfläche aufweisen. Das Synthesekonzept konnte erfolgreich auf elementaren Schwefel und diverse Metalloxide (SnO_2 , TiO_2 , Mn_xO_y , Fe_2O_3 , Co_3O_4 , NiO) als Gastspezies ausgeweitet werden. Polare Präkursoren unterscheiden sich in ihrem Depositionsverhalten gegenüber unpolarem elementarem Schwefel. Die so hergestellten Materialien wurden erfolgreich als Elektroden für Kapazitätsuntersuchungen in Li-Ionen-Akkumulatoren untersucht. Neben der Verarbeitung stellt der Aufbau eines Systems zur Messung der spezifischen Kapazität und der Messzelle selbst eine große Herausforderung dar. Es konnte gezeigt werden, dass Schwefel/Kohlenstoff-Komposite eine hohe Anfangskapazität von bis zu 1233 mAh g^{-1} aufweisen. Die Beladungsmenge hat dabei einen großen Einfluss auf die Adressierung der Gastspezies. An den Kompositen wurden 300 Lade- und Entladezyklen durchgeführt. In einem weiteren Teilbereich dieser Arbeit konnte erstmals gezeigt werden, dass eine unabhängige chemische Oberflächenfunktionalisierung eines bimodalen Kohlenstoffes möglich ist. Dazu wurde das oben beschriebene modifizierte Strukturabformungsverfahren genutzt und weiter optimiert. Zum Blockieren des jeweils anderen Porensystems wurden zunächst Silika und anschließend Schwefel eingesetzt. Beide konnten nach der Funktionalisierung erfolgreich entfernt werden.

Alternative Präkursorssysteme aus Fructose und Harnstoff wurden erfolgreich in der Synthese von geordnet-mesoporösen Kohlenstoffmaterialien eingesetzt. Dabei ist es möglich, in Summe bis zu 19,1 wt.-% an Sauerstoff und Stickstoff in die Kohlenstoffstruktur einzubauen. Dadurch verringert sich der Anteil an sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff, wohingegen die Oberflächenpolarität deutlich zunimmt. Solche funktionalisierten Kohlenstoffmaterialien zeigen bei vergleichbarer Oberfläche eine vermehrte Adsorption von Schwermetallionen im Vergleich zur Kohlenstoffstruktur, die keinen Stickstoff beinhaltet. Der Vorteil des neuartigen Präkursor-systems ist, dass ein hoher Anteil an Heteroatomen erreicht werden kann; eine aufwendige postsynthetische Funktionalisierung entfällt. Des Weiteren wird bei der Synthese nur ein Imprägnierungsschritt benötigt. Durch Variation der Präkursormenge und der Strukturmatrix sind verschiedene Kohlenstoffphasen synthetisch zugänglich. Daher bieten Fructose/Harnstoff-Mischungen eine flexible und kostengünstige Alternative zu bisher bekannten Vorstufen zur Synthese von geordnet-mesoporösen

Kohlenstoffen.

Des Weiteren konnte in dieser Arbeit ein Verfahren validiert werden, welches es ermöglicht mit einer handelsüblichen volumetrischen Sorptionsanlage die Rohdichte zu bestimmen. Neben geordnet-porösen Silica wurden Kohlenstoffmaterialien und Metalloxide untersucht. Die Nanostrukturierung hat dabei, insbesondere bei den untersuchten Metalloxiden, einen signifikanten Einfluss auf die gemessene Rohdichte. Außerdem wurden Untersuchungen zur Zersetzung von Metallsalzen in einer porösen Kohlenstoffmatrix vorgestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass sich Metallnitratre, wenn sie in einer porösen Strukturmatrix dispergiert sind, bei niedrigerer Temperatur zersetzen. Die Redoxaktivität der Metalle hat einen großen Einfluss auf die anschließende thermische Zersetzung der Kohlenstoffmatrix.

Abschließend lässt sich zusammenfassen, dass in dieser Arbeit erfolgreich neue Syntheseverfahren zur Darstellung neuartiger Nano- und Nanokompositmaterialien (weiter)entwickelt werden konnten. Das Synthesekonzept lässt sich auf eine selektive Oberflächenfunktionalisierung ausweiten. Die hergestellten Materialien wurden erfolgreich als Konversionselektroden in Li-Ionen-Akkumulatoren eingesetzt. Des Weiteren ermöglichen neuartige Präkursorssysteme einen Zugang zu Kohlenstoffmaterialien mit einer hohen Menge an Sauerstoff und Stickstoff, die Polarität der Oberfläche signifikant beeinflussen. Nach dem Entwickeln einer einfachen Methode zur Rohdichtenmessung mittels Standardequipment aus dem Bereich der porösen Materialien konnten deutliche Unterschiede von nanostrukturierten Materialien zu bulk-Proben gemessen werden.

7 Ausblick

Beim Imprägnieren von CMK-5@SBA-15 Kompositen mit polaren Präkursoren verteilt sich die Gastspezies in beiden zur Verfügung stehenden Poren (Silica- und Kohlenstoffporen). Um die Selektivität zu verbessern, könnte zunächst die intratubuläre Kohlenstoffpore mit Oxidationsmittel wie $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ hydrophiler gemacht werden, um anschließend eine besser gesteuerte Deposition zu erreichen. Alternativ ist eine zweifache Imprägnierung der Silicamatrix mit Furfurylalkohol möglich, um die restlichen Silicaporen vollständig zu füllen.

Die in dieser Arbeit gezeigten Kapazitätsmessungen von Li-Schwefel-Elektroden liefern bereits hohe Anfangskapazitäten (bei entsprechender Beladung), allerdings ist die Zyklenstabilität noch nicht so hoch wie erhofft. Die verwendeten Swagelockzellen sind dabei möglicherweise nicht optimal, da sie anfällig für Unterschiede in der Zellpräparation sind. Diese sind zum Beispiel der ausgeübte Druck auf die Zelle beim Verschrauben oder optimale Platzierung der einzelnen Komponenten übereinander. In weiteren Untersuchungen sollte daher auf Knopfzellen zurückgegriffen werden. Diese bieten aufgrund ihrer kompakten Bauform und reproduzierbarer Präparationsmöglichkeiten eine geeignetere Grundlage für systematische Untersuchungen verschiedener Materialien. Außerdem soll die Zyklenstabilität durch Elektrolytzusätze wie beispielsweise LiNO_3 verbessert werden. Eine weitere Möglichkeit ist, einen kleineren Strom beim Laden und Entladen der Zellen zu verwenden. Außerdem sollte in Zukunft die Kapazitätsmessung mit einer Dreielektrodenmessanordnung durchgeführt werden, um reproduzierbarere Ergebnisse zu erhalten und die Degradation der Lithiumelektrode aus den Messungen zu eliminieren. Neben den Schwefel@CMK-5 Kompositen sollen in Zukunft auch entsprechende Metalloxidkomposite als Elektrodenmaterialien eingesetzt werden.

Die selektive Funktionalisierung der Poren im CMK-5 Kohlenstoff wurde in dieser Arbeit indirekt durch H_2O -Sorptionsmessungen verfolgt. In weiteren Untersuchungen mit Kooperationspartnern soll die Lage der eingebrachten funktionellen Gruppen genauer untersucht werden. Transmissionselektronenmikroskopie kann mit Elektronenenergieverlustspektroskopie kombiniert werden, um dann die kovalente Anbindung in beiden Porensystemen zu untersuchen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, durch Variation der Beladung von SBA-15 mit Furfurylalkohol die Wandstärke im CMK-5 zu verändern. Die erhaltenen Proben zeigen jedoch sehr ähnliche Eigenschaften. Die intra- und die intertubuläre Poren wei-

sen eine ähnliche Porengröße auf und sind damit in der N₂-Physisorptionsanalyse nicht zu unterscheiden. Einer Variation der Wandstärke (und somit auch der intratubulären Porengröße) könnte die Auswertung vereinfachen.

In dieser Arbeit wurden 4-Aminobenzolsulfonsäure und 4-Fluoranilin diazotiert, um eine kovalente Anbindung an die CMK-5 Kohlenstoffoberfläche zu ermöglichen. Es sind zahlreiche von weitere 4-Aminobenzolderivate kommerziell verfügbar. Daher können in weiteren Untersuchungen eine Vielzahl an funktionellen Gruppen auf porösem Kohlenstoff über den gleichen Syntheseweg zugänglich gemacht werden. Darüber hinaus sollten mögliche Einsatzgebiete solcher Materialien erschlossen werden, nachdem das Synthesekonzept in dieser Arbeit erfolgreich erprobt worden ist. Eine Möglichkeit wäre die selektive Füllung und die selektive Funktionalisierung zu kombinieren, um beispielsweise in Li-Schwefel-Akkumulatoren lösliche Polysulfide abzufangen. Dies ist bei ähnlichen Systemen bereits erfolgreich gelungen.^[45] Wenn die intratubulären Poren des CMK-5 mit Schwefel zeitweise blockiert werden sollen, bietet es sich, an keine zu großen Mengen an S₈ zu verwenden, um nach dem Entfernen der Silicamatrix die intertubulären Poren des Kohlenstoffes besser charakterisieren zu können. Außerdem sollte es das Ziel sein, eine Alternative zu Schwefel zu finden. Dieser kann zwar durch Schmelzimprägnierung leicht in die Kohlenstoffporen infiltriert werden. Die Extraktion mit THF ist allerdings zeitraubend.

Die Reduktion der Aryldiazoniumsalze zur Anbindung an die Kohlenstoffoberfläche erfolgte bei den hier gezeigten Versuchen durch elementares Eisen. In Zukunft sollte auf die Zugabe von Reduktionsmitteln verzichtet werden, da der Kohlenstoff selbst ausreichende reduktive Eigenschaften aufweist.

In dieser Arbeit konnte die Dichte verschiedener poröser Materialien gemessen werden. Die Dichte der strukturierten Probe, der unstrukturierten Probe und der Literaturwerte variieren insbesondere bei den Metalloxiden deutlich voneinander. Die Ursache konnte bisher noch nicht gefunden werden. Der Einfluss der Nanostrukturierung auf die Rohdichte sollte daher systematisch untersucht werden.

Die Auswertung der quantitativen Entfernung von Silica aus CMK-5@SBA-15 Kompositen basiert auf EDX-Messungen. Auch wenn die Messungen an verschiedenen Punkten der Probe durchgeführt wurden, handelt es sich bei dem jeweils gemessenen Bereich nur um einen begrenzten Ausschnitt der Probe. Daher bietet es sich an, den Rest-Silicagehalt erneut mit einer Thermowaage zu bestimmen. Hier wird eine größere Probenmenge verwendet, was den Messfehler deutlich reduzieren kann.

Literatur

- [1] M. Thommes, K. Kaneko, A. Neimark, Olivier, J. P., F. Rodrigued-Reinoso, J. Roquerol, K. S. Sing *Pure Appl. Chem.* **87** (2015) 1051–1069.
- [2] M. Tiemann *Chem. Mater.* **20** (2008) 961–971.
- [3] T. Wagner, S. Haffer, C. Weinberger, D. Klaus, M. Tiemann *Chem. Soc. Rev.* **42** (2013) 4036–4053.
- [4] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba *Angew. Chem. Int. Ed.* **45** (2006) 3216–3251.
- [5] J. Roggenbuck, M. Tiemann *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 1096–1097.
- [6] A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, F. Fajula *Langmuir* **17** (2001) 8328–8335.
- [7] A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, R. Ryoo, M. Choi, F. Fajula *New J. Chem.* **27** (2003) 73–79.
- [8] D. Gu, F. Schüth *Chem. Soc. Rev.* **43** (2014) 313–344.
- [9] A. H. Lu, J. J. Nitz, M. Comotti, C. Weidenthaler, K. Schlichte, C. W. Lehmann, O. Terasaki, F. Schüth *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2010) 14152–14162.
- [10] D. Gu, W. Li, F. Wang, H. Bongard, B. Spliethoff, W. Schmidt, C. Weidenthaler, Y. Xia, D. Zhao, F. Schüth *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** (2015) 7060–7064.
- [11] R. Ryoo, S. H. Joo, S. Jun *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 7743–7746.
- [12] J. Lee, S. Yoon, T. Hyeon, M. Oh, K. Bum Kim *Chem. Commun.* (1999) 2177–2178.
- [13] C. Kresge, M. Leonowicz, W. Roth, J. Vartuli, J. Beck *Nature* **359** (1992) 710–712.
- [14] R. Ryoo, S. Joo, M. Kruk, M. Jaroniec *Adv. Mater.* **13** (2001) 677–681.
- [15] S. Jun, S. H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 10712–10713.
- [16] F. Kleitz, S. Hei Choi, R. Ryoo *Chem. Commun.* (2003) 2136–2137.

- [17] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky *Science* **279** (1998) 548–552.
- [18] S. H. Joo, S. J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki, R. Ryoo *Nature* **412** (2001) 169–172.
- [19] R. Ryoo, S. Joo, S. Jun, T. Tsubakiyama, O. Terasaki in A. Galarneau, (Herausgeber) *Studies in Surface Science and Catalysis Zeolites and Mesoporous Materials at the dawn of the 21st century Proceedings of the 13th International Zeolite Conference*, Vol. 135 Elsevier (2001) 150.
- [20] R. Ryoo, S. Hoon Joo *Stud. Surf. Sci. Catal.* **148** (2004) 241–260.
- [21] Y. Wan, X. Qian, N. Jia, Z. Wang, H. Li, D. Zhao *Chem. Mater.* **20** (2007) 1012–1018.
- [22] R. Liu, D. Wu, X. Feng, K. Müllen *Angew. Chem. Int. Ed.* **49** (2010) 2565–2569.
- [23] K. A. See, Y. S. Jun, J. A. Gerbec, J. K. Sprafke, F. Wudl, G. D. Stucky, R. Seshadri *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** (2014) 10908–10916.
- [24] C. Weinberger, S. Haffer, T. Wagner, M. Tiemann in C. Harper-Leatherman, A.; Solbrig, (Herausgeber) *ACS Symposium Series*, Vol. 1183 Washington, USA: American Chemical Society (2014) 3–12.
- [25] C. Weinberger, S. Haffer, T. Wagner, M. Tiemann *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014** (2014) 2787–2792.
- [26] A. Lu, J. H. Smått, M. Lindén *Adv. Funct. Mater.* **15** (2005) 865–871.
- [27] J. Roggenbuck, Geordnet nanoporöse Metalloxide: Synthese durch Strukturabformung, Charakterisierung und Anwendung, Dissertation Universität Gießen (2008).
- [28] P. A. Bazula, A. H. Lu, J. J. Nitz, F. Schüth *Microporous Mesoporous Mater.* **108** (2008) 266–275.
- [29] Y. Deng, Y. Cai, Z. Sun, D. Gu, J. Wei, W. Li, X. Guo, J. Yang, D. Zhao *Adv. Funct. Mater.* **20** (2010) 3658–3665.
- [30] Z. Wu, P. A. Webley, D. Zhao *Langmuir* **26** (2010) 10277–10286.

- [31] P. Valle-Vigón, M. Sevilla, A. B. Fuertes *Microporous Mesoporous Mater.* **176** (2013) 78–85.
- [32] M. Anbia, R. Dehghan *J. Environ. Sci.* **26** (2014) 1541–1548.
- [33] L. Li, J. Shi, J. Yan, H. Chen, X. Zhao *J. Mol. Catal. A: Chem.* **209** (2004) 227–230.
- [34] L. Wang, Y. Zhao, K. Lin, X. Zhao, Z. Shan, Y. Di, Z. Sun, X. Cao, Y. Zou, D. Jiang, L. Jiang, F. S. Xiao *Carbon* **44** (2006) 1336–1339.
- [35] R. Brückner *Reaktionsmechanismen Vol. 3 Spektrum Akademischer Verlag* (2007).
- [36] C. Panicker, H. T. Varghese, P. Anto, D. Philip *J. Raman Spectrosc.* **37** (2006) 853–857.
- [37] V. Mévellec, S. Roussel, L. Tessier, J. Chancelon, M. Mayne-L’Hermite, G. Deniau, P. Viel, S. Palacin *Chem. Mater.* **19** (2007) 6323–6330.
- [38] P. Viel, X. T. Le, V. Huc, J. Bar, A. Benedetto, A. Le Goff, A. Filoramo, D. Alalmarguy, S. Noel, L. Baraton, S. Palacin *J. Mater. Chem.* **18** (2008) 5913–5920.
- [39] S. Mahouche-Chergui, S. Gam-Derouich, C. Mangeney, M. M. Chehimi *Chem. Soc. Rev.* **40** (2011) 4143–4166.
- [40] G. Schmidt, S. Gallon, S. Esnouf, J. P. Bourgoïn, P. Chenevier *Chem. Eur. J.* **15** (2009) 2101–2110.
- [41] D. Zareyee, M. Serehneh *J. Mol. Catal. A: Chem.* **391** (2014) 88–91.
- [42] X. Wang, R. Liu, M. M. Waje, Z. Chen, Y. Yan, K. N. Bozhilov, P. Feng *Chem. Mater.* **19** (2007) 2395–2397.
- [43] Q. Liu, A. Wang, J. Xu, Y. Zhang, X. Wang, T. Zhang *Microporous Mesoporous Mater.* **116** (2008) 461–468.
- [44] M. M. Titirici, A. Thomas, M. Antonietti *J. Mater. Chem.* **17** (2007) 3412–3418.
- [45] J. H. Kim, T. Kim, Y. C. Jeong, K. Lee, K. T. Park, S. J. Yang, C. R. Park *Adv. Energy Mater.* **5** (2015) 1500268–1500278.

- [46] Z. Li, W. Yan, S. Dai *Langmuir* **21** (2005) 11999–12006.
- [47] G. Balz, G. Schiemann *Ber. Dtsch. Chem. Ges. A/B* **60** (1927) 1186–1190.
- [48] T. Sandmeyer *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **17** (1884) 1633–1635.
- [49] Z. Wu, D. Zhao *Chem. Commun.* **47** (2011) 3332–3338.
- [50] J. C. Ndamanisha, L.-p. Guo *Anal. Chim. Acta* **747** (2012) 19–28.
- [51] W. Shen, W. Fan *J. Mater. Chem. A* **1** (2013) 999–1013.
- [52] W. Xin, Y. Song *RSC Adv.* **5** (2015) 83239–83285.
- [53] S. Lowell, J. Shields, M. Thomas, M. Thommes, Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density, Springer (2004).
- [54] K. Sing *Pure Appl. Chem.* **57** (1985) 603–619.
- [55] M. Thommes, J. Morell, K. A. Cychosz, M. Fröba *Langmuir* **29** (2013) 14893–14902.
- [56] S. Brunauer, P. Emmett, E. Teller *J. Am. Chem. Soc.* **60** (1938) 309–319.
- [57] J. Rouquerol, P. Llewellyn, F. Rouquerol in J. R. P.L. Llewellyn, F. Rodriguez-Reinoso, N. Seaton, (Herausgeber) Characterization of Porous Solids VII Proceedings of the 7th International Symposium on the Characterization of Porous Solids (COPS-VII), Aix-en-Provence, France, 26-28 May 2005, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 160 Elsevier (2007) 49 – 56.
- [58] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 373–380.
- [59] W. Thomson *Philos. Mag.* **42** (1871).
- [60] M. Thommes, K. Cychosz *Adsorption* **20** (2014) 233–250–.
- [61] J. Landers, G. Y. Gor, A. V. Neimark *Colloids Surf., A* **437** (2013) 3–32.
- [62] A. Gotzias, E. Tylianakis, G. Froudakis, T. Steriotis *Microporous Mesoporous Mater.* **209** (2015) 141–149.

- [63] A. Weiss, N. Reimer, N. Stock, M. Tiemann, T. Wagner *Microporous Mesoporous Mater.* **220** (2016) 39–43.
- [64] A. Weiss, N. Reimer, N. Stock, M. Tiemann, T. Wagner *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** (2015) 21634–21642.
- [65] G. P. Hao, G. Mondin, Z. Zheng, T. Biemelt, S. Klosz, R. Schubel, A. Eychmüller, S. Kaskel *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** (2015) 1941–1945.
- [66] M. H. Factorovich, E. Gonzalez Solveyra, V. Molinero, D. A. Scherlis *J. Phys. Chem. C* **118** (2014) 16290–16300.
- [67] E. de la Llave, V. Molinero, D. A. Scherlis *J. Phys. Chem. C* **116** (2012) 1833–1840.
- [68] C. Fan, V. Nguyen, Y. Zeng, P. Phadungbut, T. Horikawa, D. Do, D. Nicholson *Microporous Mesoporous Mater.* **209** (2015) 79–89.
- [69] L. F. Velasco, R. Guillet-Nicolas, G. Dobos, M. Thommes, P. Lodewyckx *Carbon* **96** (2016) 753–758.
- [70] K. Kaneko, Y. Hanzawa, T. Iiyama, T. Kanda, T. Suzuki *Adsorption* **5** (1999) 7–13.
- [71] T. Kimura, H. Kanoh, T. Kanda, T. Ohkubo, Y. Hattori, Y. Higaonna, R. Denoyel, K. Kaneko *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 14043–14048.
- [72] S. Furmaniak, P. A. Gauden, A. P. Terzyk, G. Rychlicki *Adv. Colloid Interface Sci.* **137** (2008) 82–143.
- [73] T. Horikawa, T. Sekida, J. Hayashi, M. Katoh, D. D. Do *Carbon* **49** (2011) 416–424.
- [74] T. Horikawa, N. Sakao, D. Do *Carbon* **56** (2013) 183–192.
- [75] K. Morishige, S. Kittaka *J. Phys. Chem. C* **119** (2015) 18287–18292.
- [76] S. Maaz, M. Rose, R. Palkovits *Microporous Mesoporous Mater.* **220** (2016) 183–187.
- [77] K. Morishige, T. Kawai, S. Kittaka *J. Phys. Chem. C* **118** (2014) 4664–4669.

- [78] M. Whittingham *Science* **192** (1976) 1126–1127.
- [79] K. Mizushima, P. Jones, P. Wiseman, J. Goodenough *Mater. Res. Bull.* **15** (1980) 783–789.
- [80] Goodenough, J. *Jpn. J. Appl. Phys.* **19** (1980) 305.
- [81] M. Thackeray, W. David, P. Bruce, J. Goodenough *Mater. Res. Bull.* **18** (1983) 461–472.
- [82] C. Daniel, J. Besenhard, (Herausgeber) Handbook of Battery Materials Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2011).
- [83] P. G. Bruce, S. A. Freunberger, L. J. Hardwick, J. M. Tarascon *Nat. Mater.* **11** (2012) 19–29.
- [84] A. Bard, L. Faulkner, Electrochemical Methods Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons (2001).
- [85] C. O. Laoire, S. Mukerjee, K. Abraham, E. J. Plichta, M. A. Hendrickson *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 20127–20134.
- [86] G. Girishkumar, B. McCloskey, A. Luntz, S. Swanson, W. Wilcke *J. Phys. Chem. Lett.* **1** (2010) 2193–2203.
- [87] P. Harks, F. Mulder, P. Notten *J. Power Sources* **288** (2015) 92–105.
- [88] K. Abraham, Z. Jiang *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 1–5.
- [89] M. Whittingham *Chem. Rev.* **104** (2004) 4271–4302.
- [90] P. G. Bruce, B. Scrosati, J. M. Tarascon *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** (2008) 2930–2946.
- [91] J. B. Goodenough, Y. Kim *Chem. Mater.* **22** (2009) 587–603.
- [92] A. Kraytsberg, Y. Ein-Eli *J. Power Sources* **196** (2011) 886–893.
- [93] A. Manthiram, Y. Fu, Y. S. Su *Acc. Chem. Res.* **46** (2012) 1125–1134.
- [94] M. K. Song, E. J. Cairns, Y. Zhang *Nanoscale* **5** (2013) 2186–2204.

- [95] Y. Yang, G. Zheng, Y. Cui *Chem. Soc. Rev.* **42** (2013) 3018–3032.
- [96] S. K. Das, S. Lau, L. A. Archer *J. Mater. Chem. A* **2** (2014) 12623–12629.
- [97] M. Osiak, H. Geaney, E. Armstrong, C. O’Dwyer *J. Mater. Chem. A* **2** (2014) 9433–9460.
- [98] Z. Lin, G. Li, Z. Li, B. Zhang *Front. Energy Res.* **3** (2015) 1–12.
- [99] X. Ji, S. Evers, K. T. Lee, L. Nazar *Chem. Commun.* **46** (2010) 1658–1660.
- [100] M. R. Busche, P. Adelhelm, H. Sommer, H. Schneider, K. Leitner, J. Janek *J. Power Sources* **259** (2014) 289–299.
- [101] A. Schneider, C. Weidmann, C. Suchomski, H. Sommer, J. Janek, T. Brezesinski *Chem. Mater.* **27** (2015) 1674–1683.
- [102] P. Scherrer, *Mathematisch-Physikalische Klasse* (1918) 98–100.
- [103] W. Moore, *Physikalische Chemie Vol. 4*, de Gruyter (1986).
- [104] D. Kumar, K. Schumacher, C. du Fresne von Hohenesche, M. Grün, K. Unger *Colloids Surf., A* **187-188** (2001) 109–116.
- [105] R. Köhn, *Synthesis, Characterization, and Modifikation of Various Mesoporous Silica Phases*, Dissertation Universität Hamburg (2001).
- [106] M. Choi, R. Ryoo *J. Mater. Chem.* **17** (2007) 4204–4209.
- [107] J. Roggenbuck, G. Koch, M. Tiemann *Chem. Mater.* **18** (2006) 4151–4156.
- [108] J. Roggenbuck, H. Schäfer, T. Tsoncheva, C. Minchev, J. Hanss, M. Tiemann *Microporous Mesoporous Mater.* **101** (2007) 335–341.
- [109] C. Weinberger, J. Roggenbuck, J. Hanss, M. Tiemann *Nanomaterials* **5** (2015) 1431–1431.
- [110] S. Haffer, C. Weinberger, M. Tiemann *Eur. J. Inorg. Chem.* (2012) 3283–3288.
- [111] F. Jiao, A. Harrison, J. C. Jumas, A. V. Chadwick, W. Kockelmann, P. G. Bruce *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 5468–5474.

- [112] H. Liu, G. Wang, J. Liu, S. Qiao, H. Ahn *J. Mater. Chem.* **21** (2011) 3046–3052.
- [113] C. Weinberger, S. Vetter, M. Tiemann, T. Wagner *Microporous Mesoporous Mater.* **223** (2016) 53–57.
- [114] W. Yue, C. Randorn, P. S. Attidekou, Z. Su, J. T. Irvine, W. Zhou *Adv. Funct. Mater.* **19** (2009) 2826–2833.
- [115] X. Ji, K. T. Lee, L. F. Nazar *Nat. Mater.* **8** (2009) 500–506.
- [116] B. F. Minaev, S. V. Bondarchuk, M. A. Gîrtu *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **904** (2009) 14–20.
- [117] B. Lippens, J. de Boer *J. Catal.* **4** (1965) 319–323.
- [118] M. Kaneda, T. Tsubakiyama, A. Carlsson, Y. Sakamoto, T. Ohsuna, O. Terasaki, S. H. Joo, R. Ryoo *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 1256–1266.
- [119] L. A. Solovyov, O. V. Belousov, R. E. Dinnebier, A. N. Shmakov, S. D. Kirik *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 3233–3237.
- [120] A. H. Lu, W. Schmidt, A. Taguchi, B. Spliethoff, B. Tesche, F. Schüth *Angew. Chem. Int. Ed.* **41** (2002) 3489–3492.
- [121] J. H. Smått, S. Schunk, M. Lindén *Chem. Mater.* **15** (2003) 2354–2361.
- [122] D. W. Gidley, H. G. Peng, R. S. Vallery *Annu. Rev. Mater. Res.* **36** (2006) 49–79.
- [123] R. Zaleski, W. Stefaniak, M. Maciejewska, J. Goworek *J. Colloid Interface Sci.* **343** (2010) 134–140.
- [124] Y. Yu, W. Beichel, G. Dlubek, R. Krause-Rehberg, M. Paluch, J. Pionteck, D. Pfefferkorn, S. Bulut, C. Friedrich, N. Pogodina, I. Krossing *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** (2012) 6856–6868.
- [125] T. Goworek *Annales UMCS, Chemia* **69** (2014) 1–110.
- [126] D. Lide, (Herausgeber) *CRC Handbook of Chemistry and Physics Vol. Internet Version 2005* Boca Raton, Fl.: CRC Press/Taylor and Francis Group (2005).

- [127] J. K. Shon, H. Kim, S. S. Kong, S. H. Hwang, T. H. Han, J. M. Kim, C. Pak, S. Doo, H. Chang *J. Mater. Chem.* **19** (2009) 6727–6732.
- [128] S. Haffer, C. Weinberger, M. Tiemann *Z. Anorg. Allg. Chem.* **638** (2012) 1578–1578.
- [129] Q. Yuan, A. X. Yin, C. Luo, L. D. Sun, Y. W. Zhang, W. T. Duan, H. C. Liu, C. H. Yan *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 3465–3472.
- [130] N. Srinivasan, S. Mitra, R. Bandyopadhyaya *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** (2014) 6630–6640.
- [131] F. Han, W. C. Li, M. R. Li, A. H. Lu *J. Mater. Chem.* **22** (2012) 9645–9651.
- [132] T. Wagner, M. Bauer, T. Sauerwald, C. Kohl, M. Tiemann *Thin Solid Films* **520** (2011) 909–912.
- [133] J. Smått, M. Lindén, T. Wagner, C. Kohl, M. Tiemann *Sens. Actuators, B* **155** (2011) 483–488.
- [134] T. Hyodo, N. Nishida, Y. Shimizu, M. Egashira *Sens. Actuators, B* **83** (2002) 209–215.
- [135] N. Barsan, U. Weimar *J. Electroceram.* **7** (2001) 143–167.
- [136] K. K. Nanda *Phys. Lett. A* **376** (2012) 3301–3302.
- [137] J. Yu, M. Guo, F. Muhammad, A. Wang, G. Yu, H. Ma, G. Zhu *Microporous Mesoporous Mater.* **190** (2014) 117–127.
- [138] C. Weinberger, S. Haffer, M. Tiemann, T. Wagner *Z. Anorg. Allg. Chem.* **638** (2012) 1578–1578.
- [139] H. Niedrig, *Optik, Wellen- und Teilchenoptik*, de Gruyter (2008).
- [140] W. Schmidt *Microporous Mesoporous Mater.* **117** (2009) 372–379.
- [141] A. H. Lu, W. C. Li, W. Schmidt, W. Kiefer, F. Schüth *Carbon* **42** (2004) 2939–2948.
- [142] C. He, X. Hu *Adsorption* **18** (2012) 337–348.

- [143] M. Pimenta, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus, L. Cancado, A. Jorio, R. Saito *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9** (2007) 1276–1290.
- [144] M. Sevilla, A. B. Fuertes *Carbon* **44** (2006) 468–474.
- [145] B. Wang, T. P. Ang, A. Borgna *Microporous Mesoporous Mater.* **158** (2012) 99–107.
- [146] S. M. Lee, S. C. Lee, W. G. Hong, H. J. Kim *Chem. Phys. Lett.* **554** (2012) 133–136.
- [147] J. Wang, S. Kaskel *J. Mater. Chem.* **22** (2012) 23710–23725.
- [148] M. Thommes, B. Smarsly, M. Groenewolt, P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark *Langmuir* **22** (2006) 756–764.
- [149] T. Otowa, R. Tanibata, M. Itoh *Gas Sep. Purif.* **7** (1993) 241–245.
- [150] J. Roggenbuck, T. Waitz, M. Tiemann *Microporous Mesoporous Mater.* **113** (2008) 575–582.
- [151] T. G. Ros, A. J. van Dillen, J. W. Geus, D. C. Koningsberger *Chem. Eur. J.* **8** (2002) 1151–1162.
- [152] P. Larkin, *Infrared and Raman Spectroscopy*, Elsevier (2011).
- [153] S. Haffer, C. Lüder, S. Ebbinghaus, R. Köferstein, T. Walther, M. Tiemann *Z. Anorg. Allg. Chem.* **638** (2012) 1577–1577.
- [154] S. Yuvaraj, L. Fan-Yuan, C. Tsong-Huei, Y. Chuin-Tih *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 1044–1047.
- [155] J. Sietsma, J. Meeldijk, J. P. den Breejen, M. Versluijs-Helder, A. van Dillen, P. E. de Jongh, K. P. de Jong *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** (2007) 4547–4549.
- [156] M. Schwickardi, T. Johann, W. Schmidt, F. Schüth *Chem. Mater.* **14** (2002) 3913–3919.
- [157] P. Van Der Voort, P. Ravikovitch, K. De Jong, A. Neimark, A. Janssen, M. Benjeloun, E. Van Bavel, P. Cool, B. Weckhuysen, E. Vansant *Chem. Commun.* (2002) 1010–1011.

- [158] M. Thommes *Chem. Ing. Tech.* **82** (2010) 1059–1073.
- [159] R. L. Oliveira, M. Shakeri, J. D. Meeldijk, K. P. de Jong, P. E. de Jongh *Microporous Mesoporous Mater.* **201** (2015) 234–239.
- [160] A. H. Lu, W. C. Li, G. P. Hao, B. Spliethoff, H. J. Bongard, B. Schaack, F. Schüth *Angew. Chem. Int. Ed.* **49** (2010) 1615–1618.
- [161] S. Haffer, T. Waitz, M. Tiemann *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 2075–2081.
- [162] T. Waitz, B. Becker, T. Wagner, T. Sauerwald, C.-D. Kohl, M. Tiemann *Sens. Actuators, B* **150** (2010) 788–793.
- [163] B. Meyer *Chem. Rev.* **76** (1976) 367–388.
- [164] W. Baur *Acta Crystallogr.* **9** (1956) 515–520.
- [165] N. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Berlin, Boston: de Gruyter (2008).
- [166] T. De Bruijn, W. De Jong, P. Den Berg *Thermochim. Acta* **45** (1981) 265–292.
- [167] S. Zhu, H. Zhou, M. Hibino, I. Honma, M. Ichihara *Adv. Funct. Mater.* **15** (2005) 381–386.
- [168] N. Jayaprakash, J. Shen, S. S. Moganty, A. Corona, L. A. Archer *Angew. Chem. Int. Ed.* **123** (2011) 6026–6030.
- [169] X. Ji, L. F. Nazar *J. Mater. Chem.* **20** (2010) 9821–9826.
- [170] J. He, K. Ma, J. Jin, Z. Dong, J. Wang, R. Li *Microporous Mesoporous Mater.* **121** (2009) 173–177.
- [171] G. Socrates, Infrared Characteristic Group Frequencies, Vol. 2 Wiley (1994).
- [172] A. H. Lu, W. C. Li, N. Muratova, B. Spliethoff, F. Schüth *Chem. Commun.* (2005) 5184–5186.
- [173] A. Qajar, M. Peer, M. R. Andalibi, R. Rajagopalan, H. C. Foley *Microporous Mesoporous Mater.* **218** (2015) 15–23.

- [174] T. X. Nguyen, S. K. Bhatia *J. Phys. Chem. C* **115** (2011) 16606–16612.
- [175] A. M. Silvestre-Albero, J. M. Juárez-Galán, J. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso *J. Phys. Chem. C* **116** (2012) 16652–16655.
- [176] S. Singh, D. K. Singh, S. K. Srivastava, B. Asthana *Vib. Spectrosc.* **56** (2011) 26–33.

8 Anhang

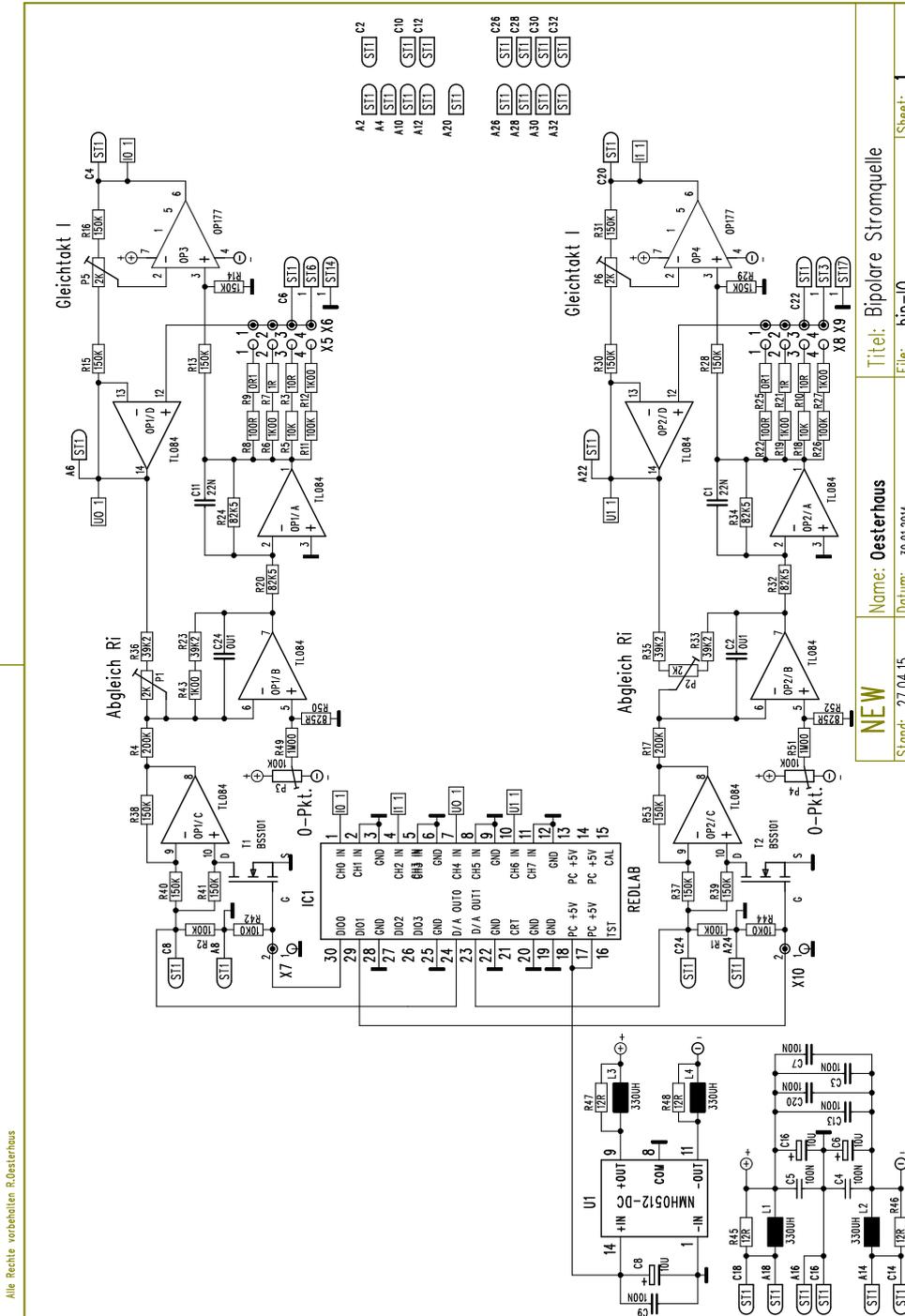


Abbildung 75: Schaltplan des Ent-/Ladegerätes zum Messen der Kapazität von Li-Ionen-Akkumulatoren.

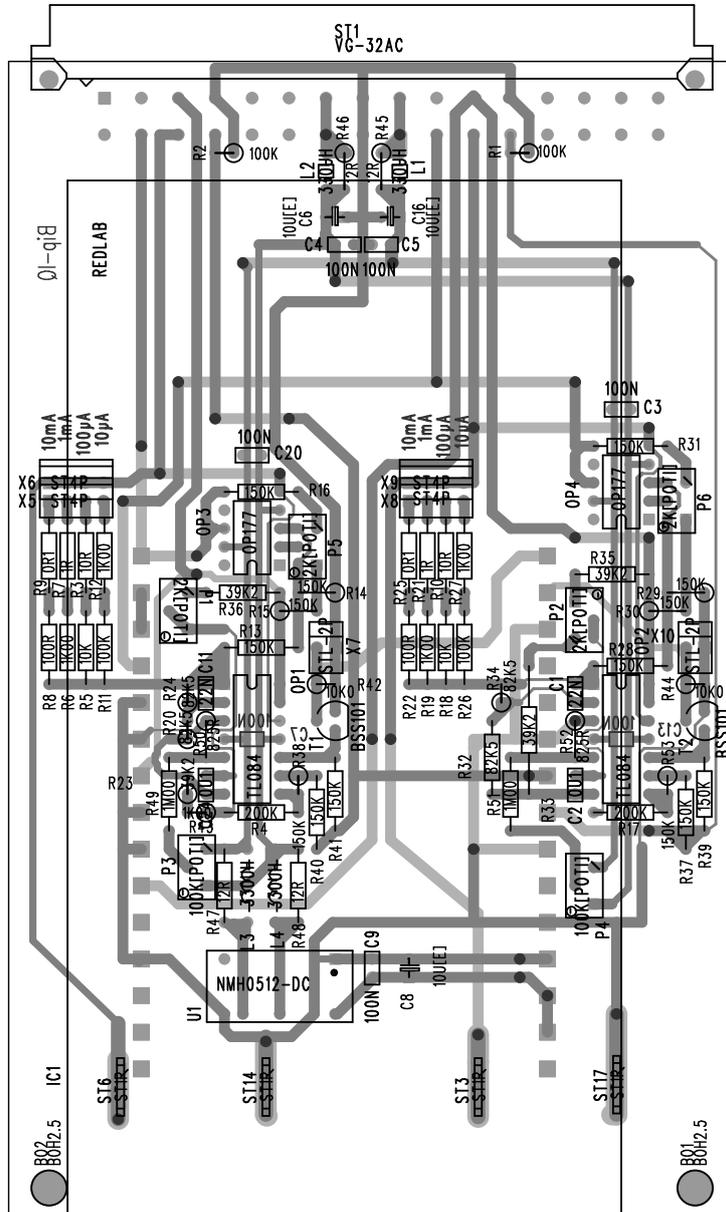


Abbildung 76: Platinenlayout des Ent-/Ladegerätes zum Messen der Kapazität von Li-Ionen-Akkumulatoren.

8.1 Abkürzungsverzeichnis

A	Oberfläche
a	Gitterkonstante
A	Ätzmittel
as	asymmetric
ATR	attenuated total reflection
$\beta_{1/2}$	Halbwertsbreite
BET	Brunauer, Emmet, Teller
BJH	Barrett, Joyner, Halenda
C	Konstante für die Stärke der Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Adsorbens; Laderate; Kapazität
c	Konzentration; Gitterkonstante
c_0	Anfangskonzentration
CC	constant current
CMK	Carbon Mesosstructured by Korean Advanced Institute of Science and Technology
CV	constant voltage
D	Kristallitgröße
d	Gitterebenenabstand
δ	Deformationsschwingung
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DTG	differenzierte Thermogravimetrie
e	Elementarladung
EDX	energy dispersive X-ray spectroscopy
FFA	Furfurylalkohol
G	Gastspezies
h, k, l	Miller-Indizes

IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
ip	in-plane
ICP-OES	inductively coupled plasma optical emission spectrometry
KIT	Korea Advance Institute of Science and Technology
K	Scherrer-Konstante
λ	Wellenlänge
LiTFSi	Lithium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imid
MCM	Mobile Composition of Matter
m	Masse /Massenanteil)
M	molare Masse
m	medium
M_w	Gewichtsmittel
N_A	Avogadro-Konstante
n	Stoffmenge
ν	Streckschwingung
n_m	Stoffmenge einer statistischen Monolage
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
oop	out-of-plane
p	Druck
p_0	Sättigungsdampfdruck
PVDF	Polyvinylidendifluorid
Q	Ladung
q	Ladungsmenge
q_E	adsorbierte Menge an Cu^{2+} pro Gramm Kohlenstoff
r	(Poren)Radius
ρ	(Oberflächen)Dichte
SBA	University of California Santa Barbara
s	strong; symmetric

t	thickness; Zeit
θ	Kontaktwinkel; Reflexlage
T	Temperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TGA	thermogravimetrische Analyse
V	(Poren)Volumen
vs	very strong
vw	very weak
w	weak
W	Anzahl an Wiederholungen
X	Beladung; Nukleophil; funktionelle Gruppe
Z	Zeit

8.2 Publikationsliste

8.2.1 Übersichtsartikel

- **Mesoporous Materials as Gas Sensors**
T. WAGNER, S. HAFFER, C. WEINBERGER, D. KLAUS, M. TIEMANN, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 4036-4053.

8.2.2 Peer-Review-Artikel

- **Assessment of the Density of (Meso)porous Materials from Standard Volumetric Physisorption Data**
C. WEINBERGER, S. VETTER, M. TIEMANN, T. WAGNER, *Microporous Mesoporous Mater.* 223 (2016) 53-57.
- **Synthesis of Mesoporous Metal Oxides by Structure Replication: Thermal Analysis of Metal Nitrates in Porous Carbon Matrices**
C. WEINBERGER, J. ROGGENBUCK, J. HANSS, M. TIEMANN, *Nanomater.* 5 (2015) 1431-1441.

- **Fructose as a Precursor for Mesoporous Carbon: Straightforward Solvent-Free Synthesis by Nanocasting**
C. WEINBERGER, S. HAFFER, T. WAGNER, M. TIEMANN, *The Science and Function of Nanomaterials*, A. S. HARPER-LEATHERMAN, C. M. SOLBRIG (Eds.), ACS Symposium Series 1183 (2014) 3-12.
- **Synthesis of Mesoporous Alumina through Photo Cross-linked Poly-(dimethylacrylamide) Hydrogels**
W. BIRNBAUM, C. WEINBERGER, S. HAFFER, M. TIEMANN, D. KUCKLING, *Colloid Polym. Sci.* 292 (2014) 3055-3066.
- **Nanoporous Materials: Synthesis Concepts and Model Experiments for School Chemistry Education**
T. WILKE, S. HAFFER, C. WEINBERGER, M. TIEMANN, T. WAGNER, T. WAITZ, *J. Nano. Educ.* 6 (2014) 117-123.
- **Fructose and Urea as Precursors for N-/O-Modified Mesoporous Carbon with Enhanced Sorption Capacity for Heavy Metal Ions.**
C. WEINBERGER, S. HAFFER, T. WAGNER, M. TIEMANN, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2014) 2787-2792.
- **Ordered Mesoporous Al₂O₃ by Nanocasting: Relationship Between Crystallinity and Mesoscopic Order**
S. HAFFER, C. WEINBERGER, M. TIEMANN, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2012) 3283-3288.

8.2.3 Tagungsberichte

- **Relation Between Crystallinity and Mesoscopic Order of Mesoporous Al₂O₃**
S. HAFFER, C. WEINBERGER, M. TIEMANN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 638 (2012) 1578.
- **One-Step Synthesis of Mesoporous Carbon Utilizing a Fructose Melt**
C. WEINBERGER, S. HAFFER, M. TIEMANN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 638 (2012) 1578.

8.2.4 Vorträge

- **Selective Pore Filling and Surface Modifications in Bimodal Mesoporous Carbon for Lithium-Ion Batteries**
C. WEINBERGER, T. WAGNER, M. TIEMANN, Fourth International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials 2015, Sitges, Spanien.
- **Selective Pore Filling and Surface Modifications in Bimodal Mesoporous Carbon for Lithium-Ion Batteries**
C. WEINBERGER, T. WAGNER, M. TIEMANN, 27. Deutsche Zeolith-Tagung 2015, Oldenburg, Deutschland.
- **Ordered Mesoporous Carbon Materials from Novel Molten Precursor Containing Nitrogen**
C. WEINBERGER, S. HAFFER, T. WAGNER, M. TIEMANN, American Chemical Society Northeast Regional Meeting 2013, New Haven, USA.
- **Nanoporöse Komposite aus Kohlenstoff und Metalloxid/Schwefel für Lithium-Ionen-Batterien**
C. WEINBERGER, S. HAFFER, T. WAGNER, M. TIEMANN, Stipendiatentreffen des Fonds der Chemischen Industrie 2013, Münster, Deutschland.

8.2.5 Posterpräsentationen

- **Selective Functionalization of Intratubular Mesopores in Ordered CMK-5 Carbon and Its Impact on Water Sorption**
C. WEINBERGER, M. TIEMANN, 28. Deutsche Zeolith-Tagung 2016, Gießen, Deutschland.
- **Selective Pore Filling in CMK-5 Carbon: Polarity Comparison between SnO₂ and Sulfur**
M. HARTMANN, C. WEINBERGER, S. REN, M. TIEMANN, 28. Deutsche Zeolith-Tagung 2016, Gießen, Deutschland.
- **Selective Surface Functionalization in Bimodal Mesoporous CMK-5 Carbon**
C. WEINBERGER, X. CAO, M. TIEMANN, 27. Deutsche Zeolith-Tagung 2015, Oldenburg, Deutschland.

- **Covalent Functionalization of Mesoporous SiO₂ with Phosphonic Acids**
P. SCHNIPPERING, M. SCHMITZ, T. HECKEL, C. WEINBERGER, H. MARS-MANN, M. TIEMANN, R. WILHELM, 27. Deutsche Zeolith-Tagung 2015, Oldenburg, Deutschland.
- **Novel Metal Oxide-Carbon Composites Based on Selective Pore Filling in CMK-5 Carbon**
M. HARTMANN, C. WEINBERGER, M. TIEMANN, 27. Deutsche Zeolith-Tagung 2015, Oldenburg, Deutschland.
- **Assessment of the Density of Mesoporous Materials from Standard Volumetric Physisorption Data**
S. VETTER, C. WEINBERGER, M. TIEMANN, T. WAGNER, 27. Deutsche Zeolith-Tagung 2015, Oldenburg, Deutschland.
- **Hybrid Composites of Al₂O₃ and Photo Cross-Linked Hydrogels for Mesoporous Al₂O₃**
C. WEINBERGER, S. HAFFER, W. BIRNBAUM, V. SCHILL, D. KUCKLING, M. TIEMANN, Fourth International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials 2015, Sitges, Spanien.
- **N-/O-Modified Mesoporous Carbon with Enhanced Sorption Capacity for Heavy Metal Ions**
C. WEINBERGER, S. HAFFER, T. WAGNER, M. TIEMANN, Fourth International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials 2015, Sitges, Spanien.
- **Ordered Mesoporous Carbon with Enhanced Surface Polarity for Adsorption of Cu²⁺ from Aqueous Solution**
C. WEINBERGER, S. HAFFER, T. WAGNER, M. TIEMANN, 7th International Symposium Nanoporous Materials 2014, Niagara Falls, Kanada.
- **Centimeter-Sized Hierarchically Porous Metal Oxide Monoliths as Resistive Gas Sensors**
D. KLAUS, C. WEINBERGER, D. KLAWINSKI, J.-H. SMÅTT, M. TIEMANN, T. WAGNER, 15th International Meeting on Chemical Sensors 2014, Buenos Aires, Argentinien.

- **Synthesis of Mesoporous Alumina Through Photo Cross-Linked Hydrogels**
C. WEINBERGER, S. HAFFER, W. BIRNBAUM, V. SCHILL, D. KUCKLING, M. TIEMANN, 26. Deutsche Zeolith-Tagung 2014, Paderborn, Deutschland.
- **Ordered Mesoporous Carbon with Enhanced Surface Polarity for Adsorption of Cu^{2+} from Aqueous Solution**
C. WEINBERGER, S. HAFFER, T. WAGNER, M. TIEMANN, 26. Deutsche Zeolith-Tagung 2014, Paderborn, Deutschland.
- **Centimeter-Sized Hierarchically Porous Metal Oxide Monoliths as Resistive Gas Sensors**
D. KLAUS, C. WEINBERGER, D. KLAWINSKI, J.-H. SMÅTT, M. TIEMANN, T. WAGNER, 26. Deutsche Zeolith-Tagung 2014, Paderborn, Deutschland.
- **Formation Mechanism of Ordered Mesoporous Al_2O_3 : Relation Between Mesoscopic Order and Crystallinity**
S. HAFFER, C. WEINBERGER, M. TIEMANN, American Chemical Society Northeast Regional Meeting 2013, New Haven, USA.
- **Model System for the Analysis of Diffusion Processes in Semiconducting Gas Sensors**
D. KLAUS, C. WEINBERGER, D. KLAWINSKI, J.-H. SMÅTT, M. TIEMANN, T. WAGNER, Engineering of Functional Interfaces 2013, Aachen, Deutschland.
- **Model System for the Analysis of Diffusion Processes in Semiconducting Gas Sensors**
D. KLAUS, D. KLAWINSKI, C. WEINBERGER, M. TIEMANN, T. WAGNER, Engineering of Functional Interfaces 2013, Aachen, Deutschland.
- **Nitrogen Containing Ordered Mesoporous Carbon from Novel Precursor Mixtures**
S. HAFFER, C. WEINBERGER, M. TIEMANN, 8th International Mesoporous Materials Symposium 2013, Awaji Island, Japan.
- **Formation Mechanism of Ordered Mesoporous Al_2O_3 : Relation Between Crystallinity and Mesoscopic Order**

S. HAFFER, C. WEINBERGER, M. TIEMANN, 8th International Mesostructured Materials Symposium 2013, Awaji Island, Japan.

- **Nitrogen-Containing Ordered Mesoporous Carbon Prepared by Nanocasting Using Precursor Melts**

C. WEINBERGER, S. HAFFER, T. WAGNER, M. TIEMANN, 25. Deutsche Zeolith-Tagung 2013, Hamburg, Deutschland.

- **Ordered Mesoporous Al₂O₃ by Nanocasting: Relation Between Crystallinity and Mesoscopic Order**

S. HAFFER, C. WEINBERGER, M. TIEMANN, 24. Deutsche Zeolith-Tagung 2012, Magdeburg, Deutschland.

- **Straightforward One-Step-Synthesis for Mesoporous Carbon Utilizing a Fructose Melt**

C. WEINBERGER, S. HAFFER, T. WAGNER, M. TIEMANN, 24. Deutsche Zeolith-Tagung 2012, Magdeburg, Deutschland.