

# **Multifunktionale Elektrodenmaterialien für Energiespeicherung und –umwandlung**

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

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

genehmigte Dissertation

von

Arne Klaus Schierz, M. Sc.

**2023**

Referent: Prof. Dr. rer. nat. Jürgen Caro

Koreferent: Prof. Dr. techn. et rer. nat. habil. Dr. h. c. Franz Renz

Tag der Promotion: 18. April 2023

## Kurzzusammenfassung

In Zeiten des Klimawandels und steigender Energiepreise sind neue Technologien zur Energiespeicherung und -umwandlung wie wiederaufladbare Metall-Luft-Batterien (MLB) ein intensives Forschungsfeld. Zur Kommerzialisierung von MLB werden günstige, gut verfügbare und elektrochemisch hochaktive Materialien benötigt. Aus diesem Grund ist es Ziel dieser Arbeit einen bifunktionellen Katalysator für die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) und Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) zur Anwendung in wiederaufladbaren MLB zu entwickeln.

An dieses Aktivmaterial an der Grenzfläche zwischen fester Luftpolektrode, flüssigem Elektrolyten und gasförmiger Atmosphäre werden, neben einer hohen katalytischen ORR- und OER-Aktivität, Anforderungen bezüglich elektrischer Leitfähigkeit, chemischer Inertheit, hohe Porosität sowie ein gutes Verhältnis von Hydrophilie zu Hydrophobie gestellt. Für diese Anwendung wurden in dieser Arbeit mesoporöse Kohlenstoffe, die eine hohe Modifizierbarkeit aufweisen, erprobt. Durch den Einsatz einer stickstoffhaltigen Kohlenstoff-Vorläuferverbindung sowie den Zusatz von Übergangsmetall-Salzen wurden bifunktionelle Katalysatoren mit hohem Graphitisierungsgrad erhalten. Außerdem konnte die Synthese durch Eliminierung eines organischen Lösungsmittels vereinfacht und sicherer vollzogen werden. Um elektrochemisch aktivere Materialien zu erhalten, wurden Komposite aus mesoporösen Kohlenstoff-Materialien und Übergangsmetall-Spezies hergestellt. Die Komposite, welche eine Aktivität als bifunktioneller Katalysatoren zeigen, wurden durch Kombination der Zusätze von Übergangsmetall-Salzen weiter verbessert. Dabei blieben die entscheidenden Eigenschaften wie Porosität, Graphitisierungsgrad und Kristallinität erhalten. Die finale Aktivitätssteigerung wurde durch eine Dotierung der Komposite mit Eisen-Spezies erreicht, wodurch ein bifunktioneller Elektrokatalysator für ORR und OER, welcher in einem engen Potentialfenster betrieben werden kann, hergestellt wurde.

Die elektrochemische Charakterisierung der Materialien erfolgte mit einer rotierenden Scheibenelektrode (engl.: *rotating disc electrode*, RDE). Für diese wurde ein Messprotokoll erarbeitet, mit welchem sich neben der ORR- und OER-Aktivität auch die elektrochemische Stabilität der aktiven Beschichtung und deren elektrischer Widerstand bestimmen lässt. Außerdem wurden die Beschichtungsparameter wie die Zusammensetzung der Beschichtungstinte und die Homogenisierungsmethode untersucht.

**Stichworte:** Mesoporöse Materialien, wiederaufladbare Metall-Luft-Batterien, rotierende Scheibenelektrode, bifunktioneller Katalysator

## Abstract

In times of climate change and rising energy costs new technologies for energy storage and conversion like rechargeable metal-air-batteries (MAB) are intensively studied. In order to commercialize this technologies materials with good availability and high activity are essential. For this reason, the aim of this work is to develop a bifunctional catalyst for the oxygen reduction reaction (ORR) and the oxygen evolution reaction (OER) in rechargeable MAB.

The active material in MAB at the interface between solid air electrode, liquid electrolyte and gaseous atmosphere is required to have, besides high catalytic ORR and OER activity, sufficient electrical conductivity, chemical inertness, high porosity and a good ratio of hydrophilicity to hydrophobicity. For this application mesoporous carbons, which exhibit high modifiability, were investigated in this work. By using nitrogen-containing carbon precursor as well as the addition of transition metal salts bifunctional catalysts with a high degree of graphitization are synthesized. In addition, the synthesis was simplified and made safer by eliminating an organic solvent. In order to obtain even more electrochemically active materials, composites of mesoporous carbons and transition metal species were prepared. The composites, which are active bifunctional catalysts, were further improved by combining the added transition metal salts. In the process key properties like porosity, graphitization and crystallinity were retained. The final activity enhancement was achieved by doping the composites with iron species to produce a bifunctional electrocatalyst for ORR and OER, which can be operated in a narrow potential window.

Electrochemical characterization of the materials was performed with a rotating disc electrode (RDE). A measurement protocol was developed, which can be used to determine the electrochemical stability of the material coating and its electrical resistance in addition to the ORR and OER activity. Furthermore the coating parameters such as the composition of the coating ink and the homogenization method were investigated.

**Keywords:** mesoporous materials, rechargeable metal-air-batteries, rotating disc electrode, bifunctional oxygen catalyst

## Danksagung

Zunächst möchte ich mich bei Professor Dr. Peter Behrens für die Betreuung meiner Arbeit und die Aufnahme in seinen Arbeitskreis bedanken. Insbesondere für die Förderung meiner Ideen und neuen Wege bin ich ihm dankbar.

Bei Professor Dr. Jürgen Caro bedanke ich mich für die Übernahme des Referats und Herrn Professor Dr. Franz Renz danke ich für die Übernahme des Korreferats. Zudem möchte ich Professorin Nadja Bigall danken, die den Vorsitz der Prüfungskommission übernimmt und sich als dritte Prüferin zur Verfügung stellt.

Dem gesamten Arbeitskreis Behrens möchte ich für die Unterstützung und den vielen Spaß während meiner Arbeiten am Institut danken. Ich erinnere mich gerne an die Abende im Kaffeeraum, das Grillen im Innenhof oder Abschlussfeierlichkeiten. Für die REM-Messungen danke ich Saskia Zailskas und Mosaieb Habib, sowie Katharina Petrović für die Messungen der Thermogravimetrie. Auch Andreas Schaate danke ich für die Unterstützung bei den SAXS-Messungen. Bei Mandy Jahns, Malte Schäfer und Karen Hindricks möchte ich mich für die Physisorptionsmessungen bedanken, sowie bei Anna-Lena Deutsch für die Raman-Messungen. Auch meinen fleißigen Hiwis Timo Hermann und Kristina Kebel danke ich für die unzähligen Synthesen und Messungen, die sie durchgeführt haben.

Meinen Korrekturlesern Paul Wulfert-Holzmann, Saskia Zailskas, Andreas Schaate und Marvin Lietzow möchte ich für die konstruktive Kritik und das schnelle Bearbeiten meiner Arbeit danken.

Bei meiner Familie, insbesondere bei meinen Eltern Martina und Wilfried Schierz, bedanke ich mich für die Unterstützung nicht nur während meines Chemiestudiums, sondern auch darüber hinaus. Auch meinen Freund\*innen, Mitbewohner\*innen und Kommiliton\*innen, die mich in den Jahren des Studierens begleitet haben, möchte ich für den ganzen Spaß fernab vom Studieren und die nötige Ablenkung danken.

# Inhaltsverzeichnis

Kurzzusammenfassung.....	I
Abstract.....	II
Danksagung.....	III
Inhaltsverzeichnis.....	IV
Abkürzungsverzeichnis.....	VII
<b>1 Einleitung.....</b>	<b>1</b>
<b>2 Theoretische Grundlagen.....</b>	<b>5</b>
2.1 Synthese mesoporöser Materialien.....	5
2.1.1 Silica.....	5
2.1.2 Kohlenstoff.....	8
2.1.3 Übergangsmetalloxide.....	15
2.2 Wiederaufladbare Metall-Luft-Batterien .....	18
2.2.1 Die Sauerstoffreduktionsreaktion .....	20
2.2.2 Die Sauerstoffentwicklungsreaktion .....	23
2.2.3 Die Luftkathode.....	26
2.2.4 Bifunktionelle Katalysatoren.....	27
<b>3 Analytische Methoden .....</b>	<b>31</b>
3.1 Röntgenbeugungsmethoden .....	31
3.2 Elektronenmikroskopie .....	33
3.2.1 Rasterelektronenmikroskopie .....	33
3.2.2 Transmissionselektronenmikroskopie.....	34
3.3 Raman-Spektroskopie .....	34
3.4 Physisorption .....	35
3.5 Thermogravimetrie und Differentialthermoanalyse.....	36
3.6 Elektrochemische Charakterisierung .....	36
3.6.1 Cyclovoltammetrie.....	37
3.6.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie.....	37
3.6.3 Lineare Voltammetrie.....	38

---

<b>4</b>	<b>Experimenteller Teil.....</b>	<b>41</b>
4.1	Herstellung von literaturbekannten Materialien .....	41
4.1.1	Herstellung von SBA-15.....	41
4.1.2	Herstellung von CMK-3 .....	42
4.1.3	Herstellung von Al-dotiertem SBA-15.....	42
4.1.4	Herstellung von CMK-5 .....	43
4.2	Herstellung von mesoporösen Kohlenstoffen auf Basis von Metall- Phenanthrolinkomplexen .....	43
4.2.1	Herstellung über Nutzung der Kapillarkraftmethode.....	43
4.2.2	Herstellung über Nutzung der lösungsmittelfreien Infiltration....	44
4.3	Herstellung von Kompositen aus mesoporösen Kohlenstoffen und Übergangsmetalloxiden.....	45
4.4	Beschichtung der rotierenden Scheibenelektrode .....	46
4.4.1	Erste Beschichtungsvorschrift .....	46
4.4.2	Beschichtung nach <i>Wang et al.</i> .....	47
4.4.3	Beschichtung nach <i>Fan et al.</i> .....	47
4.4.4	Beschichtung nach <i>Qin et al.</i> .....	48
<b>5</b>	<b>Auswertung und Diskussion .....</b>	<b>49</b>
5.1	Etablierung der rotierenden Scheibenelektrode zur Charakterisierung poröser Materialien .....	49
5.1.1	Diskussion des Messprotokolls.....	49
5.1.2	Erste Beschichtungsvorschrift und elektrochemische Aktivität..	56
5.1.3	Variation der Beschichtung der Scheibenelektrode .....	59
5.2	Charakterisierung der mesoporösen Basismaterialien .....	68
5.2.1	Materialchemische Analytik.....	68
5.2.2	Elektrochemische Evaluation .....	75
5.3	Charakterisierung der phenanthrolinbasierten mesoporösen Kohlenstoffe .....	78
5.3.1	Materialchemische Analytik.....	78
5.3.2	Elektrochemische Evaluation .....	87
5.3.3	Untersuchung des Einflusses der Infiltrationsmethode auf den mesoporösen Kohlenstoff .....	90
5.4	Charakterisierung der Komposite aus mesoporösem Kohlenstoff und Übergangsmetalloxiden.....	101
5.4.1	Materialchemische Analytik.....	101

5.4.2 Elektrochemische Evaluation.....	112
5.5 Optimierung der Materialien für die Anwendung in wiederaufladbaren Metall-Luft-Batterien.....	115
5.5.1 Materialien im Cobalt-Nickel-System der phenanthrolinbasierten Materialien.....	116
5.5.2 Dotierung mit Eisen.....	126
<b>6 Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>139</b>
<b>7 Literaturangaben .....</b>	<b>145</b>
<b>8 Anhang .....</b>	<b>159</b>
8.1 Chemikalienliste.....	159
8.2 Lebenslauf .....	160
8.3 Publikationsliste .....	161

## Abkürzungsverzeichnis

Å	Angström
$C_s$	Öffnungsfehlerkonstante
$c_0$	Vakuumlichtgeschwindigkeit
ccp	engl.: <i>cubic closed packing</i>
CV	Cyclovoltammetrie
$d$	Netzebenenabstand
$D$	Diffusionskoeffizient
$E$	Potential
$E_{\text{appl.}}$	Angelegtes Potential
$E_{\text{RHE}}$	Potential gegen die Referenzwasserstoffelektrode
$E^0_{\text{SCE}}$	Standardpotential der gesättigten Kalomel-Elektrode
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
engl.	englisch
<i>et al.</i>	lat.: <i>et alii</i> , und andere
<i>ex situ</i>	Außerhalb eines zeitlich abhängigen Prozess
F	Faraday-Konstante (96485 C/mol)
FEG	engl.: <i>field emission gun</i> , Feldemissionskathode
FWHM	engl.: <i>full width at half maximum</i> , Halbwertsbreite
h	Planck'sches Wirkungsquantum
HOMO	engl.: <i>highest occupied molecular orbital</i>
$i$	Elektrischer Strom
$i_K$	Kinetischer Strom
<i>in situ</i>	Innerhalb eines zeitlich abhängigen Prozesses
<i>in vitro</i>	Außerhalb eines lebenden Organismus
$j$	Stromdichte

---

lat.	lateinisch
LNQE	Laboratorium für Nano- und Quantenengineering
LSV	engl.: <i>linear scan voltammetry</i> , lineares Voltogramm
LUMO	engl.: <i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
min	Minute
mL	Milliliter
MLB	Metall-Luft-Batterie
mmol	Millimol
ms	Millisekunde
$n$	Anzahl der übertragenen Elektronen auf ein Sauerstoff-Molekül
nm	Nanometer
OER	Sauerstoffentwicklungsreaktion
ORR	Sauerstoffreduktionsreaktion
ppm	engl.: <i>parts per million</i>
RDE	engl.: <i>rotating disc electrode</i>
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RHE	engl.: <i>reference hydrogen electrode</i>
UPM	Umdrehungen pro Minute
SAXS	engl.: <i>small angle x-ray scattering</i> ,
$S_{\text{BET}}$	Spezifische Oberfläche nach der Theorie von Brunauer, Emmet und Teller
$t$	Zeit
$T$	Temperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
wt%	Massenanteil in Prozent
WAXS	engl.: <i>wide angle x-ray scattering</i>
$\theta$	Beugungswinkel
$\lambda$	Wellenlänge

---

$\mu\text{L}$	Mikroliter
$\mu\text{m}$	Mikrometer
$\nu$	Kinematische Viskosität
$\omega$	Winkelgeschwindigkeit
$^{\circ}\text{C}$	Grad Celsius

---

# 1 Einleitung

Der steigende Energieverbrauch und die damit erzeugte Umweltverschmutzung sowie Ressourcenknappheit stellen die Weltgemeinschaft vor gewaltige Herausforderungen. Der anthropogene Klimawandel führt zu Hitzewellen, Dürren, Starkregen und Überflutungen auf der ganzen Welt. Fossile Brennstoffe haben auf diese Veränderungen einen der größten Einflüsse und sind eine intensiv genutzte Energiequelle, deren Anteil auch in den nächsten Jahrzehnten signifikant bleiben wird. Unter Verwendung fossiler Energieträger stieg seit dem Beginn der industriellen Revolution vor über 100 Jahren der CO<sub>2</sub>-Anteil in der Atmosphäre von 278 ppm auf über 400 ppm. Zusätzliche Treibhausgase wie Methan, Stickoxide und fluorierte Kohlenwasserstoffe ergeben einen CO<sub>2</sub>-äquivalenten Anteil von über 480 ppm.<sup>[1]</sup> Ein Teil zur Lösung dieser Problematik ist es, den Verbrauch fossiler Brennstoffe und somit die Emission von Treibhausgasen innerhalb der nächsten Jahrzehnte zu minimieren. Zur Substitution wird erneuerbare, elektrische Energie beispielsweise aus Solarzellen, Tidekraftwerken oder Windkraftträdern gewonnen. Allerdings sind diese Techniken einer starken zeitlichen Variabilität durch Sonnenlicht, Gezeiten oder Wind unterworfen. Deshalb sind zur Nutzung dieser Energiequellen weitere technologische Fortschritte nötig wie der Ausbau von Energienetzen und die Bereitstellung von stationären Energiespeichern.<sup>[2]</sup> Zur weiteren Reduktion von Treibhausgasen aus fossilen Energiequellen wird eine Mobilitätswende von klassischen Verbrennungsmotoren hin zur Elektromobilität angestrebt. So wird von der Europäischen Kommission der 27 EU-Staaten unter anderem vorgeschlagen, ab 2035 nur noch emissionsfreie Neuwagen zum Verkauf zuzulassen, um die CO<sub>2</sub>-Emissionen innerhalb der EU bis 2030 um 55 % zu reduzieren und bis zum Jahr 2050 der erste klimaneutrale Kontinent zu werden.<sup>[3]</sup> Anforderungen an elektrische Fahrzeuge, die auch die gesellschaftliche Akzeptanz bedingen, sind Sicherheit, Bezahlbarkeit und eine hinreichende Reichweite bei hinnehmbaren Ladezeiten.<sup>[4]</sup> Somit sind zur flächendeckenden Etablierung von Elektromobilität, neben der nötigen Ladinfrastruktur, mobile Energiespeichersysteme mit einer hohen Energiedichte und großen Kapazität nötig, um eine gute Leistung und hohe Reichweite der Fahrzeuge zu gewährleisten.

Eine sowohl stationäre als auch mobile Energiespeichertechnologie ist die wiederaufladbare Metall-Luft-Batterie (MLB). Durch die Oxidation einer Metall-Anode und die Reduktion von Sauerstoff aus der umgebenden Atmosphäre wird elektrische Energie gewonnen. Im Gegensatz zu den typischerweise verwendeten Lithium-Ionen-Batterien besteht in einer MLB die Kathode lediglich

aus einer dünnen, leichten Lufterlektrode, sodass vielfach höhere Energiedichten durch MLB erreicht werden können.<sup>[5]</sup> Außerdem wird angenommen, dass die Kosten für eine wiederaufladbare MLB mit Zink als beispielhaftes Anodenmaterial nur einem Bruchteil der Kosten für eine Lithium-Ionen-Batterie entsprechen.<sup>[6]</sup> Eine große Herausforderung hinsichtlich der Wiederaufladbarkeit von MLB stellen die Anforderungen an den bifunktionellen Elektrokatalysator der Lufterlektrode dar. Entscheidend für den wirtschaftlichen Betrieb sind eine hohe elektrokatalytische Aktivität für die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) während des Entladevorgangs und die Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) während des Ladevorgangs. Als ein vielversprechendes Material für diese Anwendung werden mesoporöse Kohlenstoffe untersucht. Reine Kohlenstoff-Materialien zeigen zwar nur eine unzureichende elektrokatalytische Aktivität,<sup>[7]</sup> diese kann allerdings durch eine Dotierung oder das Einführen von Metall-Zentren gesteigert werden. So sollen innerhalb dieser Arbeit mesoporöse Kohlenstoffe hergestellt werden, welche *in situ* durch den Einsatz der stickstoffhaltigen Kohlenstoff-Vorläuferverbindung 1,10-Phenanthrolin und den Zusatz von Metall-Salzen modifiziert werden. Diese mesoporösen Materialien sollen neben der nötigen elektrochemischen Aktivität noch weitere wichtige Voraussetzungen wie eine hohe Porosität erfüllen, sodass die Drei-Phasen-Grenze in MLB zwischen Elektrolyt, Elektrode und Atmosphäre großflächig ausgebildet wird. Außerdem sind dadurch eine große Anzahl reaktiver Zentren für ORR und OER zugänglich.<sup>[8]</sup> Durch das Einführen von Stickstoff in Kohlenstoff-Materialien wird des Weiteren die Hydrophilie erhöht und somit der Kontakt zum Elektrolyten verbessert.<sup>[9]</sup> Durch den Zusatz von Übergangsmetall-Salzen kann außerdem der Graphitisierungsgrad der Materialien gesteigert werden, sodass eine höhere elektrische Leitfähigkeit und chemische Stabilität im Vergleich zu amorphen Kohlenstoffen erreicht werden kann. Durch die beiden Modifizierungen des Kohlenstoffs können atomare Metall-Zentren erzeugt werden, wobei das Metall-Kation Porphyrin-ähnlich koordiniert ist. Diese Zentren zeigen eine hohe OER-Aktivität.<sup>[10]</sup>

Als Materialien mit der größten Aktivität als bifunktionaler Katalysator für ORR und OER werden Komposite aus Kohlenstoff und Metalloxiden genannt.<sup>[11]</sup> Dabei wird durch die Kohlenstoff-Komponente eine gute Kontaktierung zur Lufterlektrode durch die hohe elektrische Leitfähigkeit sowie eine hohe ORR-Aktivität erreicht. Das enthaltene Metalloxid ist vorrangig als OER-Katalysator aktiv. Als Maßstab für OER-Katalysatoren mit der geringsten Überspannung gelten die Edelmetalle Platin und Iridium sowie die Oxide Rutheniumdioxid und Iridiumdioxid. Deren flächendeckende Kommerzialisierung konnte allerdings durch ihre Seltenheit und ihre hohen Kosten nicht erreicht werden.<sup>[12]</sup> Anstelle dieser edelmetallbasierten Katalysatoren können Übergangsmetalloxide eingesetzt werden.

Vor allem die Oxide von Mangan, Eisen, Nickel und Cobalt zeigen ORR- und OER-Aktivität.<sup>[11]</sup> Durch eine einfache Variation der bekannten Synthese für mesoporöse Kohlenstoffe aus dieser Arbeit sollen Komposite aus mesoporösem Kohlenstoff und Übergangsmetall-Spezies erhalten werden. Für die Oxide von Mangan, Eisen, Nickel und Cobalt sind die jeweiligen Trends für die ORR-Aktivität und OER-Aktivität innerhalb einer Periode gegenläufig.<sup>[11]</sup> Deshalb zeigen im Vergleich gemischte Oxide oftmals eine verbesserte elektrokatalytische Aktivität. Durch das Mischen der Übergangsmetall-Salz-Zusätze sollen die elektrokatalytischen Eigenschaften der hergestellten Komposite weiter verbessert werden. Für gemischte Oxide von Cobalt und Nickel wurde von Tüysüz *et al.* gezeigt, dass eine Dotierung mit Eisen die OER-Aktivität weiter steigert.<sup>[13]</sup> Diese Dotierung soll als finaler Optimierungsschritt innerhalb dieser Arbeit nachvollzogen werden.

Für die elektrochemische Charakterisierung bifunktioneller Katalysatoren für ORR und OER kann eine rotierende Scheibenelektrode (engl.: *rotating disc electrode*, RDE) eingesetzt werden.<sup>[14]</sup> Dabei wird eine kreisförmige Elektrode, welche selbst keine ORR- bzw. OER-Aktivität zeigt, mit dem zu untersuchenden Material beschichtet. Während der Aufzeichnung der faradayschen Ströme für ORR bzw. OER wird ein starker konvektiver Elektrolytstrom durch eine variable, axiale Rotation erzeugt. Dies unterdrückt Überspannungsphänomene und lässt mechanistische Untersuchungen zu. Zur reproduzierbaren, elektrochemischen Evaluation der in dieser Arbeit hergestellten mesoporösen Kohlenstoffe und deren Komposite mit Übergangsmetall-Spezies sollen eine Beschichtungsvorschrift sowie ein Messprotokoll erarbeitet werden.

Die Weiterentwicklung von wiederaufladbaren MLB führte zur Einführung einiger kommerzieller, stationärer Energiespeicher. Bisher basieren diese auf wiederaufladbaren Zink-Luft-Batterien mit alkalischen Elektrolyten und werden beispielsweise von den Firmen *Fluidic Energy*, *EOS Energy Enterprises* und *AZA Battery* vertrieben beziehungsweise weiterentwickelt. Ein weiterer Ansatz zur Wiederaufladbarkeit von MLB, im Speziellen von Zink-Luft-Batterien, ist es, die Metall-Anode auszutauschen und so eine elektrische Regeneration zu umgehen. Dazu eignen sich pumpbare Zink-Pasten. Im Arbeitskreis Behrens wurden solche Zink-Pasten innerhalb des Projektes *ZnMobil* untersucht. Diese Arbeiten wurden vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie gefördert und in Zusammenarbeit mit unterschiedlichen Partnern, beispielsweise der *Grillo AG*, bearbeitet. Diese Regenerationsmöglichkeit bietet sich vor allem für mobile Energiespeicher in elektrischen Fahrzeugen an, da längere Ladezeiten durch einen vergleichsweise kurzen Tankvorgang ersetzt werden können.



## 2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel sollen die Hintergründe zu porösen Materialien und deren Anwendung als bifunktionaler Katalysator in Metall-Luft-Batterien beleuchtet und erklärt werden. Dabei werden die Synthesestrategien zur Herstellung unterschiedlicher mesoporöser Materialien vorgestellt, um einen Zusammenhang zu späteren material- und elektrochemischen Eigenschaften als Katalysator herzustellen.

### 2.1 Synthese mesoporöser Materialien

Für eine Anwendung im Bereich der Energiespeicherung und -umwandlung können Materialien mit hoher Porosität und spezifischen Oberflächeneigenschaften eingesetzt werden. Deshalb werden in diesem Anwendungsgebiet mesoporöse Materialien mit einer hohen spezifischen Oberfläche, einer dotierbaren bzw. funktionalisierbaren Grenzfläche und einer gut einstellbaren Porengrößenverteilung erprobt.<sup>[15]</sup> Der Herstellung und gegebenenfalls Modifikation wird in diesem Unterkapitel beschrieben und theoretische Hintergründe erläutert.

#### 2.1.1 Silica

Seit der Entdeckung silicatischer, mesoporöser Materialien in den neunzehnhundertneunziger Jahren gab es eine Vielzahl von Veröffentlichungen zu Klassen wie MCM (*Mobil Composition of Matter*) und SBA (*Santa Barbara Amorphous*).<sup>[16,17]</sup> Diese zeigen neben den oben bereits genannten Eigenschaften insbesondere eine hohe thermische Stabilität und eine amorphe Struktur, sodass sie sich gut als Adsorptionsmittel und Trägermaterialien für katalytisch-aktive Spezies eignen.<sup>[18]</sup> Die Synthesestrategien sind vielfältig und reichen von Sol-Gel- und Templat-Verfahren über Mikrowellen-Techniken bis hin zu chemischen Ätzmethoden.<sup>[19]</sup> Dabei sind die am häufigsten genutzten Herstellungsmethoden die Templat-Verfahren, welche sich in Endotemplat-Verfahren und Exotemplat-Verfahren einteilen lassen.<sup>[20]</sup> Für die Synthese von mesoporösen Silica-Materialien wird dabei in der Regel das Endotemplat-Verfahren verwendet, welches sich durch den Einsatz einer amphiphilen Substanz (Tensid) als Templat auszeichnet. Die dabei genutzten Tenside lassen sich in anionische, kationische, nicht-ionische und amphotere Moleküle klassifizieren.<sup>[21]</sup> Anionische Tenside enthalten beispielsweise Phosphat- oder Carboxylat-Gruppen wohingegen kationische Tenside positiv geladene Gruppen enthalten wie quaternäre Ammonium-Verbindungen.

Nicht-ionische Tenside enthalten unterschiedlich polarisierte Bindungen, die diesen Molekülen sowohl eine hydrophile als auch hydrophobe Wechselwirkungsmöglichkeit geben.<sup>[22,23]</sup> Als amphoterer Tensid im Endotemplat-Verfahren kann N-Dodecyl-Glycin genannt werden.<sup>[24]</sup>

Das erste Alumosilicat mit geordneten Mesoporen, welches mit Hilfe des Endotemplat-Verfahrens hergestellt wurde, ist MCM-41. Dazu wurde von Kresge *et al.* ein Synthesegel gefällter Kieselsäure, Cetyltetramethylammoniumhydroxid bzw. -chlorid als Tensid und Aluminiumoxid in einer zehnpromigen wässrigen Lösung aus Tetraammoniumsilicat hergestellt. Nach Alterung und anschließender Calcination wurde ein mesoporöses Material mit hexagonaler Symmetrie und parallel angeordneten, untereinander nicht verbundenen Mesoporen mit einem Durchmesser von ca. drei Nanometern (s. Abbildung 1) erhalten.<sup>[16]</sup> Durch diese Struktur eignet sich MCM-41 insbesondere als Trägermaterial für unterschiedliche katalytisch-aktive Spezies wie Metall-Nanopartikel oder Übergangsmetalloxide.<sup>[25,26]</sup>

Daraufhin wurden viele weitere Materialien der MCM-Familien synthetisiert, die auf der Endotemplat-Syntheseroute beruhen. Dabei konnte gezeigt werden, dass durch die Wahl des Tensids bzw. dessen supramolekulare Anordnung innerhalb des Synthesegels, die Topologie des Porensystems des erhaltenen Silica-Materials bestimmt werden konnte. Es konnte neben dem MCM-41 mit hexagonalem Porensystem (Raumgruppe  $p6mm$ ), das MCM-48-Material mit kubischem Porensystem (Raumgruppe  $la3d$ ) und das MCM-50-Material mit lamellarem Porensystem (Raumgruppe  $p2$ ) hergestellt werden.<sup>[20,27]</sup>

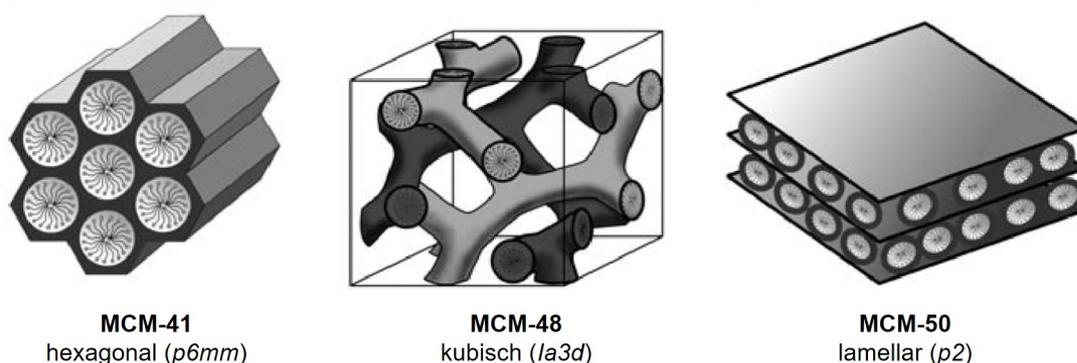


Abbildung 1: Unterschiedliche silicatische Materialien, die durch das Endotemplat-Verfahren hergestellt werden können und unterschiedliche Porensysteme abhängig vom eingesetzten Tensid zeigen.<sup>[20]</sup>

Zur Herstellung von SBA-15 innerhalb dieser Arbeit wurde das nicht-ioni-sche Triblock-Copolymer *Pluronic* P-123 (s. Abbildung 2, links) verwendet, welches aus zwei endständigen, hydrophilen Polyethylenoxid-Blöcken (PEO-Blöcke) und einem zentralem, hydrophoben Polypropylenoxid-Block (PPO-Block) besteht.<sup>[28]</sup> *Pluronic* P-123 bildet während der Synthese stäbchenförmige, hexagonal angeordnete Mizellen als weiches Templat für das spätere SBA-15-Material.<sup>[17]</sup>

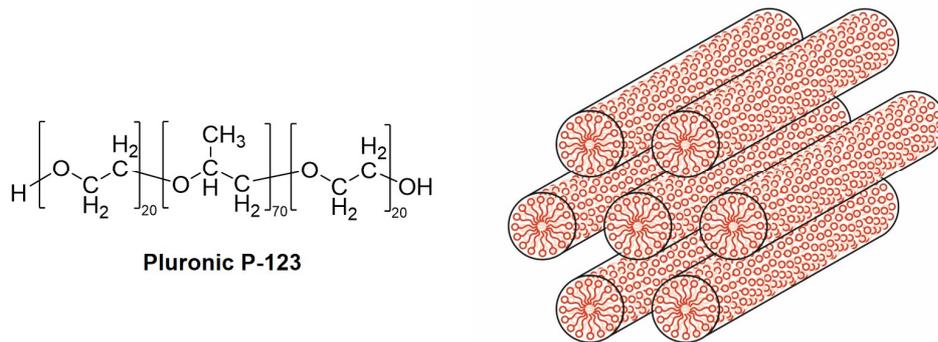


Abbildung 2: Struktur des Triblock-Copolymers *Pluronic* P-123 (links) und hexagonal angeordnete stäbchenförmige Mizellen aus Tensidmolekülen (rechts).

Um die hexagonal angeordneten Mizellen (s. Abbildung 2, rechts) hydrolysiere-n und kondensieren innerhalb eines Silica-Sol-Gel-Prozesses Vorläuferverbindungen wie Tetraethoxysilan (TEOS). So wird nach anschließender Entfernung des *Pluronic* P-123 durch Calcination SBA-15 mit den typischen hexagonal angeordneten, untereinander verbundenen Mesoporen erhalten (s. Abbildung 3).

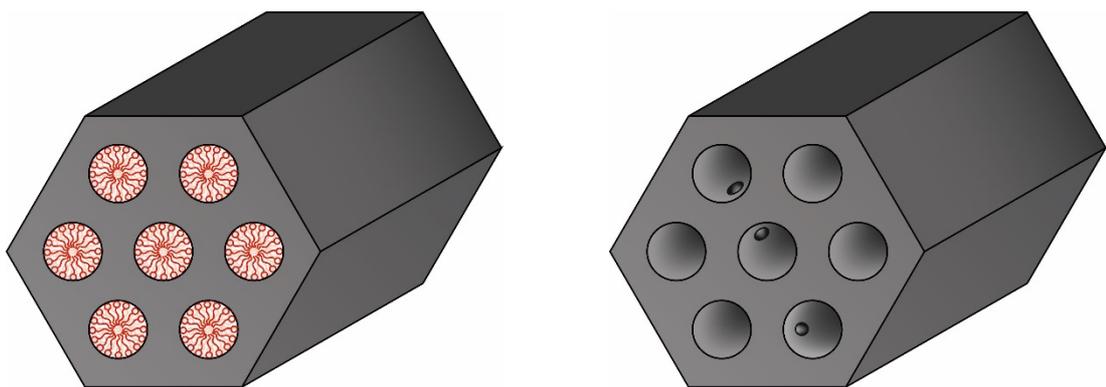


Abbildung 3: Struktur des Komposits aus hexagonal angeordneten, stäbchenförmigen Mizellen aus P-123 und Silica (links) sowie nach der Calcination erhaltenes SBA-15 (rechts). Dargestellt sind neben den hexagonal angeordneten Mesoporen auch verbindende Mikroporen zwischen diesen.

Außerdem bestehen vielfältige Möglichkeiten zur weiteren Modifikation von SBA-15, sodass das Material für viele unterschiedliche Zwecke verwendet werden kann.<sup>[29]</sup> So können in die mesoporöse, silicatische Struktur des SBA-15 Nickel-Nanopartikel, Vanadium(V)-Atome und Mangan-Carbonylverbindungen eingebracht werden.<sup>[30-32]</sup> Für die später beschriebene Synthese von CMK-5 wird ein aluminiumdotiertes SBA-15 benötigt.<sup>[33]</sup> Für die Aluminium-Dotierung mesoporöser Silica-Materialien werden in der Literatur verschiedene Methoden für die Zugabe von Aluminium-Verbindungen wie die Zugabe während der ursprünglichen Synthese, dem Austausch des Tensids gegen Aluminium-Verbindungen (engl.: *Grafting*) und der Infiltration des calcinierten SBA-15 beschrieben.<sup>[34]</sup> Weitere Anwendungsgebiete aluminiumdotierter, mesoporöser Silica-Materialien sind die Katalyse organischer Reaktionen beispielsweise für Friedels-Crafts-Alkylierung, *Cracking* und Acetylierung.<sup>[35-37]</sup>

### 2.1.2 Kohlenstoff

Mesoporöse Kohlenstoff-Materialien zeichnen sich durch hohe spezifische Oberflächen, große Porenvolumina, einstellbarer Porengrößen und hohe intrinsische elektrische Leitfähigkeiten aus.<sup>[38-41]</sup> Außerdem kann durch das Einführen von Mesoporen in Kohlenstoff-Materialien, die eine mikroporöse Struktur zeigen, die Limitierung des Stofftransports zu den reaktiven Zentren überwunden werden.<sup>[42]</sup> Durch diese Eigenschaften eignet sich diese Materialklasse hervorragend zur Energiespeicherung und -umwandlung, beispielsweise innerhalb von Gasdiffusionselektroden von Metall-Luft-Batterien, da diese auf einem schnellen Transport von sowohl Elektronen als auch Reaktanden basieren.<sup>[43]</sup> Möglich wird dies durch die hohe spezifische Oberfläche, welche vielfältig und im hohen Maße dotierbar und funktionalisierbar ist, sodass es in mesoporösen Kohlenstoffen eine Vielzahl an reaktiven Zentren und Adsorptionsstellen für elektrokatalytische Prozesse geben kann.<sup>[8,44]</sup> Die großen Porenvolumina ermöglichen nicht nur eine vermehrte Aufnahme von Gast-Molekülen, sondern reduzieren ebenfalls den mechanischen Stress innerhalb von Elektroden während elektrochemischer Reaktionen beispielsweise in Lithium-Ionen-Batterien.<sup>[45]</sup> Des Weiteren können durch die einstellbare Porengrößen hierarchische, poröse Strukturen erzeugt werden, die Transportprozesse beschleunigen oder intermediäre Spezies stabilisieren und so eine vollständige Reaktion gewährleisten.<sup>[46,47]</sup>

Für die Herstellung von mesoporösen Kohlenstoffen werden unterschiedliche Synthesestrategien genutzt. Eine Unterscheidungsmöglichkeit ist die Einteilung in Templat-Methoden und templatfreie Methoden.<sup>[48]</sup> Als Templat können dabei neben sogenannten harten und weichen Templaten auch Salze genutzt

werden. Templatfreie Methoden können in Aerogel- und Emulsions-Verfahren sowie chemische bzw. physikalische Aktivierung von Kohlenstoff-Vorläuferverbindungen unterteilt werden.<sup>[49]</sup>

### 2.1.2.1 Templat-Synthese

Harttemplat-Synthesen, die auch unter dem Begriff *Nanocasting* diskutiert werden, sind eine der am häufigsten genutzten Synthesestrategien für mesoporöse Materialien, da hier die Morphologie des Templats bzw. eine inverse Replik davon erhalten wird und so die spätere Porosität gut kontrolliert werden kann.<sup>[50–52]</sup> Als harte Template werden Materialien wie Silica,<sup>[53–57]</sup> Polymer-Partikel,<sup>[58–62]</sup> Metalloxide<sup>[63–66]</sup> und Zeolithe<sup>[67–69]</sup> verwendet. Durch die Vielfältigkeit der harten Template können mesoporöse Kohlenstoff-Materialien mit unterschiedlichsten Morphologien wie Nanofasern,<sup>[70]</sup> Nanoschichten,<sup>[71]</sup> Nanokügelchen<sup>[72]</sup> und Kern-Schale-Strukturen<sup>[73]</sup> erhalten werden.

Der generische Ablauf einer Harttemplat-Synthese von geordnetem, mesoporösem Kohlenstoff umfasst die Infiltration des geordneten mesoporösen Templats mit einer oder mehreren Vorläuferverbindungen. Zur Infiltration des harten Templats gibt es unterschiedliche Ansätze, beispielsweise eine diffusionskontrollierte Imprägnierung, bei welcher das Lösungsmittel einer Dispersion von Templat und Vorläuferverbindungen verdampft wird.<sup>[74]</sup> Eine andere Möglichkeit ist das Volumen einer Lösung der Vorläuferverbindung oder das reine Volumen der flüssigen Vorläuferverbindungen dem Porenvolumen des harten Templats anzupassen. Diese Methode wird im Englischen *incipient wetness method* genannt und basiert auf der vollständigen Füllung der Mesoporen des harten Templates.<sup>[33,75]</sup> Eine weitere Alternative bietet die lösungsmittelfreie Infiltration (engl.: *solvent free infiltration*), welche auf vermittelndes Lösungsmittel verzichtet. Dazu werden die pulverförmigen Kohlenstoff-Vorläuferverbindungen und das harte Templat miteinander vermengt und anschließend einer Temperaturbehandlung ausgesetzt.<sup>[76]</sup> Nach der Infiltration des harten Templates folgt ein Carbonisationsschritt, der unter Schutzgas bei hohen Temperaturen durchgeführt wird. So werden die Kohlenstoff-Vorläuferverbindungen innerhalb der Mesoporen des harten Templates in amorphen bzw. graphitischen Kohlenstoff umgewandelt. Abschließend wird das harte Templat entfernt und der geordnet mesoporöse Kohlenstoff erhalten. Eine der ersten Harttemplat-Synthesen für geordnet mesoporösen Kohlenstoff mit den oben genannten Schritten nutzte das harte Silica-Templat MCM-48, welches ein kubisches, dreidimensionales Porensystem besitzt. Das erhaltene Kohlenstoff-Material wird CMK-1 genannt.<sup>[77]</sup>

Zur Synthese des in dieser Arbeit genutzten CMK-3 wurde im Rahmen einer Harttemplat-Synthese SBA-15 (s. 2.1.1, Abbildung 3) genutzt. Die Mesoporen des SBA-15 wurden mit einer wässrigen Lösung von Saccharose und katalytischen Mengen an Schwefelsäure infiltriert. Nach einer Vorcarbonisation wurde der eigentliche Carbonisationsschritt durchgeführt. Dadurch, dass die Schwefelsäure homogen innerhalb der Mesoporen verteilt ist, wird die Saccharose als Kohlenstoff-Vorläuferverbindung gleichmäßig zu Kohlenstoff umgewandelt und ein Komposit wie in Abbildung 4 links wird erhalten.

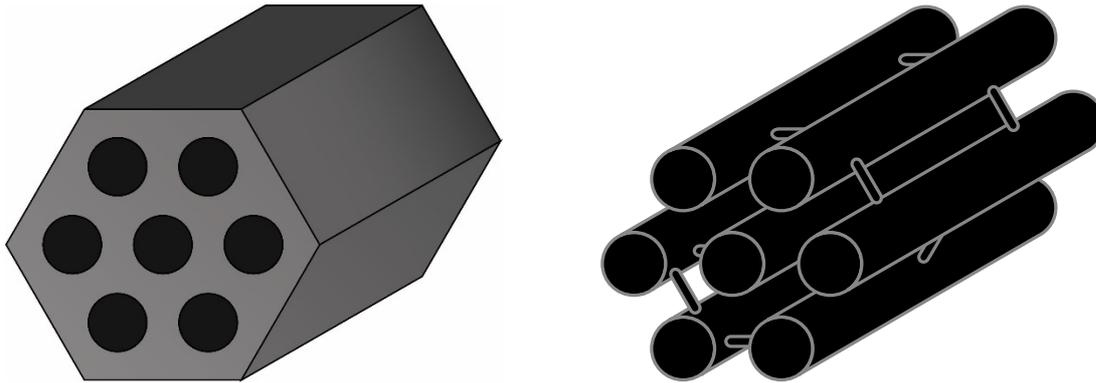


Abbildung 4: Schematisierte CMK-3-Synthese. Links: Komposit aus SBA-15 und CMK-3 innerhalb der Mesoporen. Rechts: CMK-3-Topologie.

Nach der Entfernung des SBA-15s mit Hilfe von konzentrierter Flußsäure wird das CMK-3-Material (Abbildung 4, rechts) erhalten. Es zeichnet sich durch hexagonal angeordnete, untereinander verbundene Kohlenstoff-Nanostäbe aus, welche mesoporöse Kavitäten zwischen den Stäben bilden. Durch die relativ geringe Aktivität der Schwefelsäure als Katalysator handelt es sich um einen amorphen Kohlenstoff, dessen Graphitisierungsgrad durch weitere Behandlung oder eine Veränderung der Syntheseparameter gesteigert werden kann.<sup>[78]</sup>

Für die Synthese des Kohlenstoff-Materials CMK-5 wurde das harte Templat SBA-15 mit Aluminium dotiert. Dies hat zur Folge, dass an der Oberfläche des silicatischen Materials neben Aluminium-Atomen auch saure Protonen (s. Abbildung 5) vorhanden sind. Diese Spezies können die Polymerisation bzw. Carbonisation von Kohlenstoff-Vorläuferverbindungen katalysieren.<sup>[33]</sup>

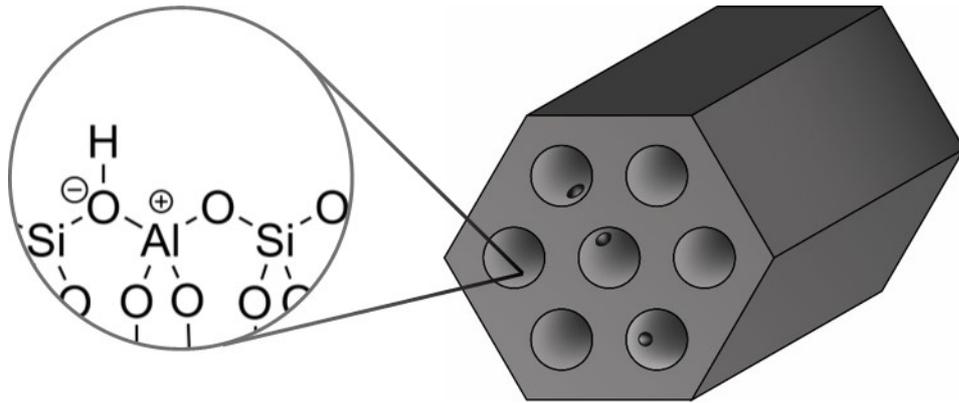


Abbildung 5: Schematisierte Darstellung eines Aluminium-dotierten SBA-15.

Die Mesoporen des Aluminium-dotierten SBA-15-Materials wurden dann mit der flüssigen Kohlenstoff-Vorläuferverbindung Furfurylalkohol infiltriert. Für die anschließende Carbonisation des Furfurylalkohols ist die katalytische Aktivität der dotierten Oberfläche nötig. So wird nach dem Carbonisationsschritt ein Komposit aus dem harten Templat, Kohlenstoff und nicht reagiertem Furfurylalkohol erhalten. Dabei befindet sich das Kohlenstoff-Material an den Wandungen des harten Templats. Nach der Entfernung des SBA-15 mit Flusssäure wird also ein Kohlenstoff-Material, CMK-5, erhalten, welches aus hexagonal angeordneten, untereinander verbundenen, hohlen Kohlenstoff-Nanostäben besteht.

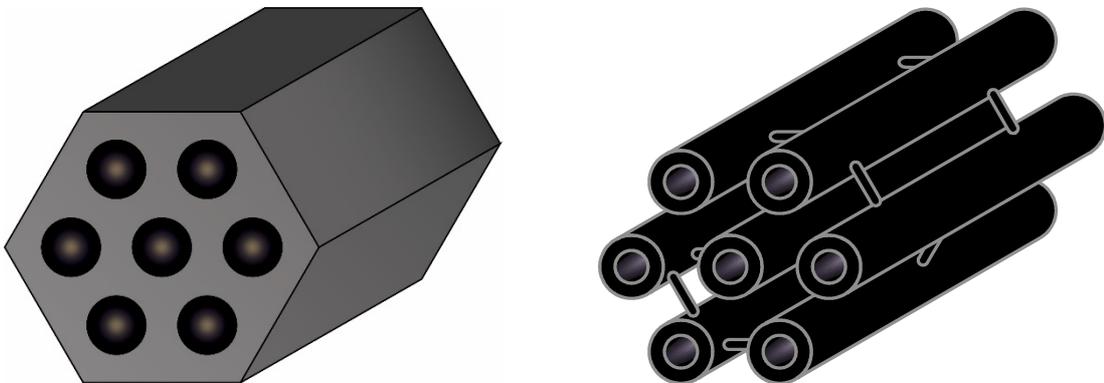


Abbildung 6: Schematisierte CMK-5-Synthese. Links: Vorcarbonisiertes Komposit aus Aluminium-dotiertem SBA-15, Kohlenstoff und Furfurylalkohol. Rechts: CMK-5.

#### 2.1.2.2 Templatfreie Synthesen

Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Synthesen mit harten Templaten werden bei Weichtemplat-Synthesen keine Festkörper als Templat eingesetzt, um Mesoporen zu erzeugen, sondern grenzflächenaktive Substanzen. Durch das gleichzeitige Zusammenbringen von Tensiden mit Kohlenstoff-Vorläuferverbindungen kommt es zur Assoziation dieser (engl.: *self assembly*), sodass die Templatisierung und Carbonisation simultan stattfinden. Dies ist ein Vorteil der Me-

thode, da nur ein Syntheseschritt nötig ist.<sup>[41,79,80]</sup> Durch die Variation der Reaktionstemperatur, des Lösungsmittels und der Ionenstärke der Lösung sind die Porosität der erhaltenen mesoporösen Kohlenstoff-Materialien beeinflussbar.<sup>[50,81,82]</sup> Herausfordernd an den Weichtemplat-Synthesen kann eine gering ausgeprägte Carbonisation bzw. ein niedriger Graphitisierungsgrad des erhaltenen mesoporösem Kohlenstoff-Materials sein. Allerdings können durch Wahl der richtigen Vorläuferverbindungen und Tenside auch sehr stabile mesoporöse Kohlenstoffe durch Weichtemplat-Synthesen erhalten werden.<sup>[83]</sup>

Des Weiteren stehen als Templat Salze zur Verfügung, welche abhängig von ihrem Verhalten während des Carbonisationschritts in stabile Salz-Templates, instabile Salz-Templates und Salz-bildende Templates unterschieden werden können.<sup>[84]</sup> Durch den Einsatz stabiler Salz-Templates wie Natriumchlorid,<sup>[85-87]</sup> Kaliumchlorid<sup>[88,89]</sup> und Calciumchlorid<sup>[89]</sup> kann eine einheitliche Porosität im Kohlenstoff-Material erhalten werden. Instabile Salz-Templates wie Zink(II)chlorid<sup>[90,91]</sup> und Zink(II)nitrat<sup>[92]</sup> zersetzen sich unter der Temperaturbehandlung während der Carbonisation zu ihren Metalloxiden. Die am häufigsten eingesetzten Salz-bildenden Templates sind metallorganische Gerüstverbindungen (engl.: *metal organic frameworks*, MOFs), aus welchen sich direkt mesoporöse Kohlenstoffe erhalten lassen, da sie aus Kohlenstoff-Vorläuferverbindung und Templat simultan bestehen können.<sup>[93-95]</sup>

Die Synthesestrategien der Aerogel- und Emulsionsverfahren bieten die Möglichkeit neben der Porosität durch Mesoporen auch Makroporen in das Kohlenstoff-Material einzubringen.<sup>[96-98]</sup> Bei Nutzung des Aerogel-Verfahrens wird aus einer Kohlenstoff-Vorläuferverbindung ein Hydrogel hergestellt, welches anschließend getrocknet und dann carbonisiert wird. Emulsionsverfahren bieten oft den Vorteil einer direkten Synthese in einem Schritt. Dazu wird eine Dispersion aus Kohlenstoff-Material, Tensiden und anderen Zusätzen homogenisiert, beispielsweise durch eine Ultraschall-Behandlung, und dann direkt als Katalysator-Schicht aufgetragen. Beide Methoden führen mit den inhärenten Mikroporen in Kohlenstoffen zu einem hierarchischen Porensystem, welches neben einer Vielzahl reaktiver Zentren auch einen hinreichend schnellen Massentransport zeigt.<sup>[99,100]</sup>

Die chemische bzw. physikalische Aktivierung von Kohlenstoffen wird weltweit in der Industrie genutzt beispielsweise zur Herstellung von Rußen im Furnace-Verfahren.<sup>[101]</sup> Ein typischer Prozess umfasst die Pyrolyse von Kohlenstoff-Vorläuferverbindungen und eine Aktivierung unter Nutzung eines aktivie-

renden Agens, wobei beide Teilschritte meist simultan durchgeführt werden können.<sup>[102-104]</sup> Besondere Aufmerksamkeit hat die Aktivierung von Kohlenstoff aus natürlichen Quellen, auch Biomasse genannt, erhalten,<sup>[105,106]</sup> da so der einfache Prozesse mit kostengünstigen Rohstoffen verbunden werden kann.<sup>[49]</sup> Bisher wurden mesoporöse Materialien aus Zuckerrohrabfall (Bagasse),<sup>[107]</sup> aus Baumwolle,<sup>[108]</sup> Äpfeln,<sup>[109]</sup> Erdbeeren,<sup>[110]</sup> und Pilzen<sup>[111]</sup> synthetisiert. Der Mechanismus der Aktivierung durch das oben genannte Agens konnte aufgrund der harschen Bedingungen bisher noch nicht aufgeklärt werden. Allerdings wird angenommen, dass die Kohlenstoff-Schichten durch entstehendes Wasser und Kohlenstoffdioxid im Sinne einer physikalischen Aktivierung aufgeweitet werden. Im Sinne einer chemischen Aktivierung können reaktive Kalium-Spezies mit dem Kohlenstoff reagieren oder als metallisches Kalium in den Kohlenstoff-Schichten interkalieren und so das Kohlenstoff-Gitter aufweiten.<sup>[48]</sup>

### 2.1.2.3 Dotierung von mesoporösen Kohlenstoff-Materialien

Eine häufig genutzte Form der Modifikation von Kohlenstoff-Materialien ist die Dotierung der Kohlenstoff-Schichten mit Heteroatomen wie Stickstoff,<sup>[112]</sup> Phosphor,<sup>[113,114]</sup> Bor<sup>[115,116]</sup> und Schwefel.<sup>[117,118]</sup> Dabei lassen sich drei unterschiedliche Dotierungsstrategien, *in situ*-Methode, Postsynthese-Dotierung und chemische Gasphasenabscheidung (engl.: *chemical vapor deposition*, CVD), unterscheiden.<sup>[119]</sup> Während der *in situ*-Methode (auch: Direktsynthese-Ansatz, engl.: *direct synthesis approach*) werden Kohlenstoff-Vorläuferverbindungen, die bereits Heteroatome enthalten, zusammen mit Templaten eingesetzt, sodass durch eine Carbonisation bei 500 bis 900 °C ein mesoporöses, dotiertes Kohlenstoff-Material erhalten wird.<sup>[120]</sup> Bei der Postsynthese-Dotierung werden die Heteroatome durch oxidative Reaktionen, thermische Polymerisation oder Austauschreaktionen in das Kohlenstoff-Material eingeführt, wobei auf einen Erhalt der mesoporösen Ausgangsstruktur geachtet werden muss.<sup>[121]</sup> Für die Dotierung mit Hilfe von CVD-Verfahren wird ein hartes Templat mit gasförmigen Heteroatom-Spezies bei niedrigen Drücken und erhöhten Temperaturen infiltriert und anschließend die Synthese des Kohlenstoff-Materials im Sinne einer Harttemplat-Synthese durchgeführt.<sup>[122,123]</sup> Innerhalb dieser Arbeit wurde die *in situ*-Methode genutzt, wobei die Verbindung 1,10-Phenanthrolin (s. Abbildung 7) als stickstoffhaltige Kohlenstoff-Vorläuferverbindung eingesetzt wurde.

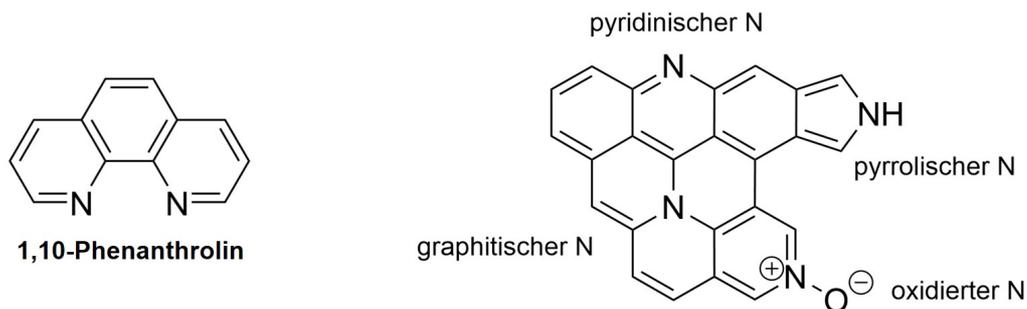


Abbildung 7: Die stickstoffhaltige Kohlenstoff-Vorläuferverbindung 1,10-Phenanthrolin (links). Schematisierte Darstellung möglicher Stickstoff-Spezies in Kohlenstoffschichten (rechts).

Zur Verbesserung der elektrochemischen und katalytischen Eigenschaften von mesoporösen Kohlenstoff-Materialien kann eine Stickstoff-Dotierung verwendet werden. Die Stickstoff-Spezies innerhalb von N-dotierten mesoporösen Kohlenstoffen können dabei in pyrrolische, pyridinische, graphitische und oxidierte Stickstoff-Atome (s. Abbildung 7) unterschieden werden.<sup>[124]</sup> Die Veränderungen der elektronischen und strukturellen Eigenschaften der Materialien lassen sich durch unterschiedliche Effekte erklären. Zum einen kann den  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffschichten durch die freien Elektronenpaare der Stickstoff-Atome eine weitere negative Ladung hinzugefügt werden, sodass die elektrische Leitfähigkeit steigt.<sup>[125]</sup> Zum anderen werden durch die N-Dotierung hydrophile Gruppen in das Material eingeführt, sodass ein verbesserter Kontakt zwischen Elektrolyt und Elektrode erreicht wird und die elektrochemischen Reaktionen an der Grenzfläche öfters stattfinden können.<sup>[9]</sup> Außerdem wird durch die erhöhte Elektronegativität der Stickstoff-Atome (3.0) im Vergleich zu den Kohlenstoff-Atomen (2.5) eine geringere Elektronendichte an benachbarten Kohlenstoff-Atomen erzeugt. Die kann ein Grund für eine erhöhte Aktivität für die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) von N-dotierten Kohlenstoff-Materialien sein.<sup>[126]</sup>

### 2.1.3 Übergangsmetalloxide

Geordnet mesoporöse Metalloxide waren in den letzten Jahren ein intensives Forschungsfeld aufgrund ihrer großen chemischen Stabilität, hoher spezifischer Oberfläche und kontrollierbarer Porosität.<sup>[127]</sup> Durch die sehr unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften, abhängig vom Übergangsmetall, wurden diverse Synthesen veröffentlicht beispielsweise für Cobaltoxide,<sup>[128,129]</sup> Nickeloxide,<sup>[130,131]</sup> Titandioxide<sup>[132–134]</sup>, Chromoxide<sup>[135,136]</sup> und Manganoxide.<sup>[137,138]</sup> Von großem Interesse für die Anwendung in wiederaufladbaren Metall-Luft-Batterien sind dabei die reinen und gemischten Oxide von Cobalt, Nickel, Eisen und Mangan. Denn diese zeigen eine hohe elektrochemische Aktivität sowohl für die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) während des Entladens, als auch für die Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) während des Wiederaufladens.<sup>[139,140]</sup> Im Vergleich zu anderen Materialien wie beispielsweise Edelmetallen zeichnen sie sich durch einen geringen Preis aus. Außerdem können die Übergangsmetall-Atome unterschiedliche Oxidationszustände einnehmen, sodass die wechselnden oxidativen und reduktiven Potentiale vom Material toleriert werden können und die Stabilität verbessert ist.<sup>[140]</sup> Außerdem bilden die reinen und auch gemischten Oxide von Cobalt, Nickel, Eisen und Mangan oftmals eine Spinell-Struktur, welche eine große Anzahl an Kationengitterfehlern zeigen kann und auch die Möglichkeit zum Platztausch für Kationen bietet. Diese Eigenschaften können Elektronenübergänge während der OER und der ORR erleichtern.<sup>[140,141]</sup>

Die Synthesestrategien für die Materialklasse der mesoporösen Übergangsmetalloxide lassen sich in Templatverfahren mit weichen, harten und opalähnlichen Templaten einteilen. Außerdem können Überstrukturen aus bereits kristallinen Übergangsmetall-Nanopartikeln synthetisiert werden, sodass die Festkörper dann Mesoporen aufweisen.<sup>[142]</sup>

In den weichen Templatverfahren werden vergleichbar zu der Synthese von mesoporösen silicatischen Materialien (s. 2.1.1) meistens Tenside wie beispielsweise Block-Copolymere innerhalb wässriger Lösungen eingesetzt, um welche dann die Vorläuferverbindungen hydrolysieren und kondensieren.<sup>[22]</sup> Des Weiteren kann das Verdampfen des Lösungsmittel zu einer spontanen Selbstorganisation der Reaktanden (engl.: *evaporation induced self assembly*, EISA) führen und so zur Bildung von Strukturen in Größenbereich von Mesoporen führen.<sup>[143]</sup> Mit Hilfe eines weichen Templatverfahrens gelang es Sinha *et al.* mesoporöses  $\gamma$ -Mangandioxid herzustellen. Dazu wurde Mangan(II)nitrat in Natronlauge in Anwesenheit von Cetyltrimethylammoniumbromid als Tensid hydrolysiert. Nach

Aufarbeitung des Synthesegels und anschließender Calcination wurden mesopore  $\gamma$ -Mangandioxid Nanoschichten erhalten mit einer spezifischen Oberfläche von  $316 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  und einem mittleren Porendurchmesser von 3.6 Nanometern.<sup>[144]</sup>

Harte Template werden für eine Synthesestrategie eingesetzt, die im Englischen *nanocasting* genannt werden. Der generische Ablauf wurde bereits in Kapitel 2.1.2.1 diskutiert. Für die Synthese von mesoporösen Übergangsmetalloxiden werden in der Regel harte Silica-Template verwendet, wobei die Methode als erstes an porösen Aluminiumoxid-Membranen erprobt worden ist.<sup>[145]</sup> Die Vorteile von mesoporösen Materialien, die in Harttemplat-Verfahren hergestellt wurden sind: i. Die hergestellten nanometergroßen Strukturen zeigen kleine Durchmesser von typischerweise weniger als zehn Nanometern; ii. Die Materialien zeigen ein dreidimensionales Porennetzwerk, welches zu einer hohen spezifischen Oberfläche und einer gleichmäßigen Porengrößenverteilung führt; iii. Durch die Wahl des harten Templates kann die Struktur der Mesoporen bestimmt werden; iv. Die Materialien können hochkristallin durch eine Temperaturbehandlung, während welcher die Struktur des späteren Materials durch das Templat stabilisiert wird; v. Die Synthesestrategie umgeht die Notwendigkeit die Hydrolyse und die Kondensation zu kontrollieren, um die Bildung makroskopischer Aggregate ohne mesoporöse Struktur zu verhindern.<sup>[142]</sup> Tüysüz *et al.* konnten unter Nutzung des harten Silica-Templats KIT-6 mesoporöse Cobalt-Spinelle mit einer spezifischen Oberfläche von bis zu  $160 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  bei einem mittlerem Porendurchmesser von 6.7 Nanometern erhalten. Dabei konnten sie zeigen, dass die Porosität des mesoporösen Übergangsmetalloxids bis zu einem gewissen Punkt durch die Porosität des KIT-6 kontrolliert werden konnte. So ergaben Template mit kleineren Porendurchmessern und damit dickeren Wänden, Materialien mit einem größerem Porendurchmesser.<sup>[146]</sup>

Als letztes Templat können opalähnliche Strukturen aus Polystyrol-, Polymethylmethacrylat- oder Silica-Sphären eingesetzt werden, welche normalerweise zur Herstellung makroporöser Netzwerk mit einem Porendurchmesser von einigen hundert Nanometern genutzt werden.<sup>[147,148]</sup> Die Prozedur ist vergleichbar mit der Methode des *nanocasting*. Eine dicht-gepackte Struktur aus Sphären mit einheitlicher Morphologie wird mit einer Vorläuferverbindung infiltriert. Danach findet die Umwandlung in das Material statt, welches letztendlich als negative Replik durch Entfernung des opalähnlichen Templates erhalten wird.<sup>[149-151]</sup> Mit dieser Technik konnten Crossland *et al.* mesoporöses, einkristallines Titandioxid in der Anatas-Modifikation erhalten. Dazu wurden einheitliche Silica-Nanoparti-

kel durch Zentrifugation in eine dichteste Packung gebracht, welche anschließend mit einer Titan-tetrachlorid-Lösung behandelt wurden um eine Kristallisation von Titandioxid zu begünstigen. Danach wurde eine hydrothermale Synthese von Titandioxid mit Titan-tetrafluorid in einer wässrigen Lösung in Anwesenheit der ionischen Flüssigkeit 1-Methylimidazoltetrafluoroborat und dem behandelten Templat durchgeführt. Das Material wurde nach einer Behandlung mit Natronlauge erhalten und zeigte gute Eigenschaften als Grätzel-Zelle, einer spezialisierten Solarzelle.<sup>[152]</sup> Eine Kombination der weiter oben diskutierten weichen Template mit den opalähnlichen Templaten bietet die Möglichkeit zur Herstellung von Netzwerken von miteinander verbundenen Mesoporen und Makroporen.<sup>[153,154]</sup>

Zwischen Übergangsmetalloxid-Partikeln können unter den richtigen Bedingungen Mesoporen entstehen, wenn sie sich als Überstruktur anordnen. Der Vorteil dieser Technik ist, dass eine hohe Kristallinität der Phasen erreicht werden kann. Im Vergleich dazu werden bei Nutzung von weichen Templaten oftmals nur amorphe Phasen hergestellt.<sup>[155]</sup> So konnten Corma *et al.* sphärische Cerdi-oxid-Nanopartikel mit einem Durchmesser von fünf Nanometern mit Hilfe eines Polyethylenoxid-Polypropylenoxid-Triblock-Copolymers (EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>) in einer hexagonalen Überstruktur anordnen. Diese Struktur blieb nach der Calcination erhalten und zeigte eine spezifische Oberfläche von 160 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> bei einem Porendurchmesser von 7.5 Nanometern und einem Porenvolumen von 0.35 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>.<sup>[156]</sup>

## 2.2 Wiederaufladbare Metall-Luft-Batterien

Metall-Luft-Batterien (MLB) sind elektrochemische Zellen, aus denen mittels Oxidation eines Metalls und Reduktion von Sauerstoff elektrische Energie gewonnen wird und deren theoretische Energiedichte drei bis 30 mal so hoch ist wie die von Lithium-Ionen-Batterien.<sup>[5]</sup> Der Grund dafür liegt im Aufbau von Metall-Luft-Batterien (s. Abbildung 8), welche regelhaft aus einer kohlenstoffhaltigen Luft-Kathode, einer Metall-Anode, dem Elektrolyten und optional einem Separator bestehen. Lithium-Ionen-Batterien hingegen weisen eine andere Art der Kathode auf, die zur Insertion oder Interkalation von Lithium-Ionen während des Entladevorgangs benötigt wird, wie beispielsweise Cobaltoxide.<sup>[157]</sup> Die dünne Luft-Kathode der MLB ist im Vergleich dazu wesentlich kleiner und hat dadurch ein geringeres Volumen bzw. Gewicht. Dies führt zu höheren theoretischen Energiedichten von MLB.

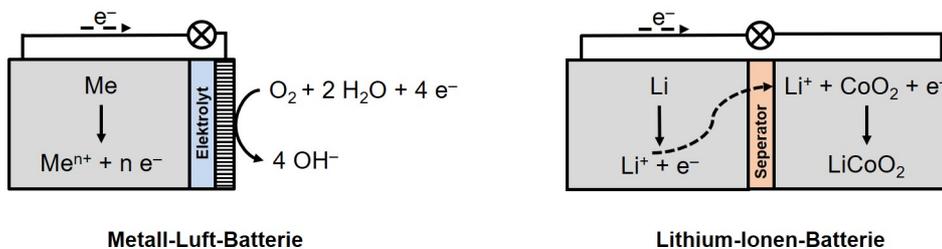


Abbildung 8: Schematische Darstellung der Vorgänge in einer Metall-Luft-Batterie (MLB) und einer Lithium-Ionen-Batterie während des Entladevorgangs. Für letzteres wurde beispielhaft ein Cobaltoxid als Kathodenmaterial angegeben.

Als Anoden-Material in MLB eignen sich Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Übergangsmetalle der vierten Periode sowie Aluminium.<sup>[5]</sup> Dabei zeichnen sich Lithium-Luft-Batterien durch die höchste theoretische, spezifische Energiedichte ( $11.43 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), eine hohe spezifische Kapazität ( $3860 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ) und eine hohe Zellspannung von  $2.96 \text{ V}$  aus, wenn es zur Bildung von Lithiumperoxid kommt.<sup>[158]</sup> Zwar ist die theoretische, spezifische Energiedichte von Zink-Luft-Batterien mit einem Wert von  $1.35 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$  deutlich geringer, damit fällt sie aber trotzdem noch fünfmal höher aus als bei Lithium-Ionen-Batterien.<sup>[6]</sup> Dazu sind die Kosten für Zink-Luft-Batterien auch deutlich geringer ( $\sim 10 \text{ US-Dollar}\cdot\text{kW}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ) als die für Lithium-Ionen-Batterien ( $400 \text{ bis } 800 \text{ US-Dollar}\cdot\text{kW}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ).<sup>[6]</sup> Weniger untersuchte Anodenmaterialien wie Aluminium zeigen ebenfalls interessante Eigenschaften wie die höchste spezifische Volumenkapazität ( $8040 \text{ Ah}\cdot\text{L}^{-1}$ ) unter den MLB.<sup>[159]</sup> Außerdem zeigen Natrium-Luft-Batterien kleinere Überspannungen beim Wiederaufladen im Vergleich zu Lithium-Luft-Batterien.<sup>[160]</sup> Generelle Herausforderungen an die Metall-Anode in

wiederaufladbaren Metall-Luft-Batterien sind die Bildung von Dendriten, Zersetzung durch Korrosion, Nebenreaktionen und die Passivierung der Oberfläche.<sup>[161,162]</sup>

Abhängig von der Wahl der Metall-Anode können in MLB verschiedene Elektrolyte genutzt werden. Für in wässrigen Medien stabile Metalle wie Zink können alkalische Elektrolyte genutzt werden.<sup>[163]</sup> Diese zeigen im Vergleich zu sauren oder neutralen Elektrolyten eine höhere Korrosionsüberspannung sowie eine bessere Aktivität für die Sauerstoffreduktionsreaktion und die Sauerstoffentwicklungsreaktion, die wie später diskutiert wird eine signifikant Reaktionen für MLB sind.<sup>[164]</sup> Ein Nachteil alkalischer Elektrolyte im Vergleich zu neutralen Elektrolyten ist die geringe Umweltfreundlichkeit.<sup>[165,166]</sup> Es kommt in der Regel konzentrierte Kalilauge zum Einsatz, da diese im Vergleich zu Natronlauge oder Lithiumhydroxid-Lösung die höchste Ionenleitfähigkeit und niedrigste Viskosität zeigt.<sup>[164]</sup> In alkalischen Zink-Luft-Batterien werden beim Entladen Tetrahydroxozinkat-Anionen gebildet. Dies schützt die Zink-Anode vor Passivierung bis die Sättigungskonzentration an Tetrahydroxozinkat erreicht ist. Danach wird die Zink-Anodenoberfläche durch Zinkoxid passiviert und dies limitiert letztendlich auch die maximale Entladetiefe der Zink-Luft-Batterie.<sup>[167]</sup>

Für in wässrigen Medien instabile Metalle wie Lithium werden in der Regel organische Elektrolyte innerhalb von MLB verwendet.<sup>[168]</sup> Im Falle von Lithium kann die begrenzte Stabilität in wässrigen Elektrolyten durch hohe Konzentrationen an gelösten Lithium-Salzen erhöht werden. So werden Nebenreaktionen oder Elektrolytzersetzung umgangen, welche sich bei Nutzung eines organischen Elektrolyten als problematisch erweisen. Allerdings können MLB mit diesen wässrigen Elektrolyten und einer Lithium-Anode nur innerhalb sehr schmaler Spannungsgrenzen betrieben werden.<sup>[169]</sup> Organische Elektrolyte zeigen wiederum den Nachteil, dass diese durch Superoxid-Spezies zersetzt werden können und so neben Wasser und Kohlenstoffdioxid auch schwerlösliche Metallcarbonate entstehen können.<sup>[170,171]</sup> Weitere Herausforderungen, die Lithium-Luft-Batterien gezeigt haben, sind das Wachstum von Dendriten während des Wiederaufladens,<sup>[172]</sup> welche zu einem Kurzschluss zwischen Anode und Kathode durch Perforation des Separators führen können.<sup>[173]</sup> Daneben können durch die Luft-Kathode Sauerstoff, Wasser, Kohlenstoffdioxid und Stickstoff in die MLB gelangen und zu den anderen Komponenten diffundieren. Diese gasförmigen Fremdstoffe können die Stabilität der Lithium-Anode verringern, indem diese beispielsweise die Bildung von Lithiumhydroxiden bzw. -carbonaten oder die Elektrolytzersetzung begünstigen.<sup>[174-176]</sup>

Neben den wässrigen und organischen Elektrolyten gibt es noch weitere Elektrolyte wie ionische Flüssigkeiten. Diese zeichnen sich aus durch niedrigen Dampfdruck, hohe Ionenleitfähigkeit, Feuerfestigkeit und ein breites Potentialfenster, in welchem sie verwendbar sind.<sup>[158,177,178]</sup> Weitere untersuchte Elektrolyte sind Feststoff-Elektrolyte,<sup>[179]</sup> Gel-Polymer-Elektrolyte,<sup>[180]</sup> reine Polymer-Elektrolyte<sup>[181]</sup> und keramische Elektrolyte.<sup>[182]</sup>

Optional werden in MLB auch Separatoren eingesetzt, welche den direkten Kontakt zwischen den Elektroden und somit einen Kurzschluss verhindern sollen. Dabei sollte der Separator eine möglichst hohe Ionenleitfähigkeit zeigen und trotzdem chemisch inert und elektrisch isolierend sein.<sup>[183]</sup> So können Materialien wie Polymer-Fasern oder Festelektrolyte genutzt werden.<sup>[183]</sup> Neben der Unterdrückung von Kurzschlüssen kann zusätzlich durch der Separator die Diffusion unerwünschter Umgebungsmoleküle, beispielsweise Redox-Mediatoren, Stickstoff, Sauerstoff oder Kohlenstoffdioxid zwischen den unterschiedlichen Kompartimenten der Metall-Luft-Batterie verhindert werden.<sup>[184,185]</sup>

### 2.2.1 Die Sauerstoffreduktionsreaktion

Während des Entladeprozesses von MLB wird an der kohlenstoffhaltigen Luft-Kathode Sauerstoff aus der umgebenden Atmosphäre reduziert (s. Abbildung 8). Diese Reaktion wird als Sauerstoff-Reduktionsreaktion (ORR, engl.: *oxygen reduction reaction*) bezeichnet. Diese besteht in MLB aus den vier Schritten: i. Diffusion und Adsorption von elementarem Sauerstoff zur Kathodenoberfläche; ii. Elektronentransport von der Metall-Anode zur Kathodenoberfläche; iii. Spaltung der Bindung des Sauerstoffs und iv. Desorption der Sauerstoff-Spezies.<sup>[186,187]</sup> Für die Geometrie des adsorbierten Sauerstoffs an einer Kohlenstoff-Oberfläche (s. Abbildung 9) wurden sowohl eine bidentate Konfiguration an einem Heteroatom (*Yeager-Modell*) als auch eine monodentate Konfiguration an einem Kohlenstoff-Atom (*Pauling-Modell*) vorgeschlagen.<sup>[187]</sup>

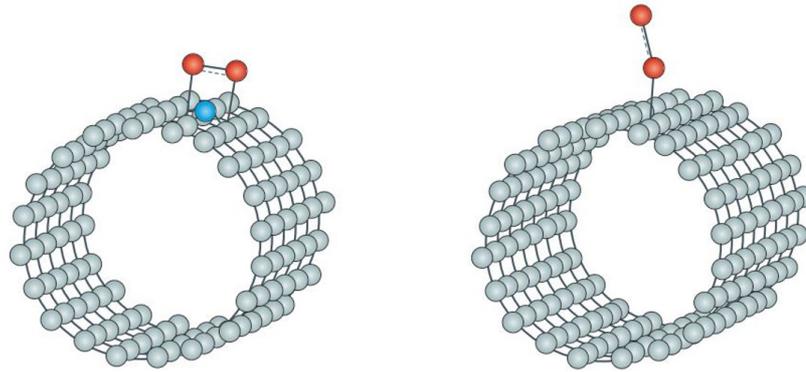


Abbildung 9: Modelle von adsorbiertem Sauerstoff an einer Kohlenstoff-Oberfläche. Links: Bidentate Konfiguration an einem Heteroatom (*Yeager-Modell*). Rechts: Monodentate Konfiguration an einem Kohlenstoff-Atom (*Pauling-Modell*).<sup>[187]</sup>

Nach der Adsorption kann die ORR innerhalb eines direkten Vier-Elektronen-Reaktionsweges ( 1 ) oder eines indirekten Zwei-Elektronen-Reaktionsweges ( 2 ) stattfinden.<sup>[188]</sup>



Nach der ersten Reaktion des indirekten Mechanismus ( 2 ) gibt es zwei Folgereaktionen. Einerseits kann die entstandene Peroxo-Spezies bzw. deprotoniertes Wasserstoffperoxid durch zwei weitere Elektronen ( 3 ) reduziert werden. Außerdem ist eine Disproportionierung zweier Peroxo-Spezies unter Bildung von elementarem Sauerstoff ( 4 ) ohne weitere Übertragung von Elektronen möglich.<sup>[188]</sup> Nachteile des Zwei-Elektronen-Reaktionsweges sind neben der geringeren Ausbeute an übertragenen Elektronen pro Sauerstoff-Molekül auch die Bildung von korrosiven Peroxo-Spezies. Diese Peroxo-Spezies können die Kathode und andere Teile der MLB zersetzen.<sup>[189]</sup>



Von Nørskov *et al.* wurden ein dissoziativer Mechanismus und ein assoziativer Mechanismus der ORR vorgeschlagen, welche sich durch jeweils unterschiedliche Elementarreaktionen auszeichnen.<sup>[190]</sup> Bei dem dissoziativem Mechanismus wird das adsorbierte Sauerstoff-Molekül erst gespalten und danach werden pro Sauerstoff-Atom jeweils zwei Protonen und zwei Elektronen aufgenommen. Für den assoziativen Mechanismus wird erst ein Proton und ein Elektron auf das dimere Sauerstoff-Molekül übertragen und dann in einem weiteren Schritt durch

Aufnahme eines weiteren Protons und eines weiteren Elektrons Wasser abgespalten. Das verbleibende Sauerstoff-Atom reagiert dann wie ein einzelnes Sauerstoff-Atom im dissoziativen Mechanismus.

Zur Evaluation eines ORR-Katalysatormaterials werden unterschiedliche Techniken verwendet. Dazu gehört der Einsatz einer rotierenden Scheibenelektrode (RDE, engl.: *rotating disc electrode*), mit welcher auf eine einfache Weise belastbare Messergebnisse über die ORR-Aktivität erhalten werden können. Dabei wird die RDE mit dem zu untersuchenden Material beschichtet und lineare Voltogramme (engl.: *linear scan voltammetry*, LSV) aufgenommen.<sup>[14]</sup> Weitere Details zu der in dieser Arbeit genutzten RDE-Technik werden in Kapitel 3.6 diskutiert. Des Weiteren kann eine rotierende Scheibenelektrode mit Ring (engl.: *ring rotating disc electrode*, RRDE) genutzt werden. Diese zeichnet sich durch eine Platin-Ringelektrode aus, die koaxial zur RDE angeordnet ist. Durch diese zweite Elektrode können die Reaktanden, die an der RDE während der Messung entstehen, elektrochemisch detektiert werden und so beispielsweise der Anteil an entstehendem Wasserstoffperoxid während der ORR bestimmt werden.<sup>[188]</sup> Außerdem können der Reaktionsweg der ORR und der geschwindigkeitsbestimmende Schritt eines Katalysatormaterials durch eine *Tafel-Auftragung* bestimmt werden. Dabei kann durch die Steigung nach *Tafel* erkannt werden ob der geschwindigkeitsbestimmende Schritt entweder die Übertragung von zwei Elektronen auf den Sauerstoff oder die Übertragung eines Elektrons umfasst.<sup>[191]</sup>

Reine Kohlenstoff-Materialien wie Graphen, Ruß, Kohlenstoff-Nanoröhren (engl.: *carbon nano tubes*, CNTs), mesoporöse Kohlenstoffe oder Aktivkohle zeigen eine typischerweise gering ausgeprägte Aktivität für die elektrochemische Katalyse der ORR.<sup>[188]</sup> Aus diesem Grund wird versucht die ORR-Aktivität durch die Dotierung der Kohlenstoff-Schichten mit Stickstoff zu steigern.<sup>[192]</sup> Dabei werden die in Kapitel 2.1.2.3 beschriebenen und in Abbildung 7 rechts dargestellten Stickstoff-Gruppen eingefügt. Hierzu existieren einerseits Veröffentlichungen, die den pyridinischen Stickstoff-Atomen den entscheidenden Beitrag zur ORR-Aktivität zusprechen.<sup>[193-196]</sup> Andere Autoren gehen davon aus, dass graphitische Stickstoff-Atome verantwortlich sind für eine erhöhte ORR-Aktivität N-dotierter Kohlenstoff-Materialien.<sup>[197-199]</sup> Als eine Verbindung beider Theorien formulierten Kim *et al.* einen ORR-Mechanismus an N-dotiertem Kohlenstoff, bei welchem eine gegenseitige Umwandlung beider Stickstoff-Spezies durch eine Ringöffnung stattfindet.<sup>[200]</sup> Neben der N-Dotierung von Kohlenstoff-Materialien können ebenfalls eine B-,<sup>[201]</sup> S-,<sup>[202]</sup> P-<sup>[203]</sup> und Halogen-Dotierung<sup>[204]</sup> eine Erhöhung der ORR-Aktivität zur Folge haben.

Ein vollständiger Reaktionsweg, der von Ma *et al.* für ein N-dotiertes Kohlenstoff-Material (HOPG, engl.: *highly oriented pyrolytic graphite*) postuliert worden ist, besagt, dass während der ORR Sauerstoff-Moleküle an C-Atome gebunden werden, welche zu pyridinischen N-Atomen benachbart sind. Durch die Position zum pyridinischen N-Atom zeigt das C-Atom eine Reaktivität als Lewis-Base. Danach werden vom Sauerstoff-Atom ein Proton und ein Elektron aufgenommen. Auf diesen Schritt können dann der Vier-Elektronen- oder Zwei-Elektronen-Reaktionsweg stattfinden, wobei der Zwei-Elektronen-Reaktionsweg an weiteren, anderen reaktiven Zentren stattfindet. Der Mechanismus wurde mit Hilfe von elektrochemischen Messungen sowie der Röntgenphotoelektronenspektroskopie entwickelt.<sup>[205]</sup> Dargestellt ist der Reaktionsweg in Abbildung 10.

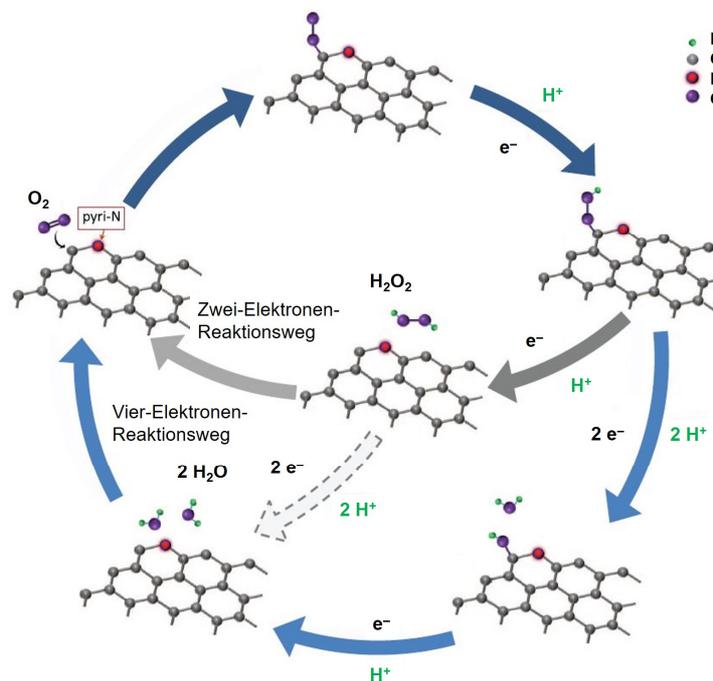


Abbildung 10: Reaktionsweg der Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) an N-dotiertem Kohlenstoff. Nach Ma *et al.* wirkt das zum pyridinischen Stickstoff-Atom benachbarte C-Atome als Lewis-Base und adsorbiert so initial das Sauerstoff-Molekül.<sup>[205]</sup>

### 2.2.2 Die Sauerstoffentwicklungsreaktion

Die Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER, engl.: *oxygen evolution reaction*) findet während des Aufladeprozesses von Metall-Luft-Batterien statt und limitiert deren Anwendung durch ihre langsame Kinetik.<sup>[206,207]</sup> Die OER unter alkalischen Bedingungen lässt sich als eine Übertragung von vier Elektronen und vier Protonen von vier Hydroxid-Anionen ( $4 OH^-$ ) formulieren.<sup>[208,209]</sup>



Im Gegensatz dazu werden unter sauren Bedingungen vier Elektronen und vier Protonen von zwei Wassermolekülen übertragen.<sup>[210]</sup> Die beiden Mechanismen der heterogenen OER-Elektrokatalyse sind zum einen der AEM (engl.: *adsorbate evolution mechanism*) und der LOM (engl.: *lattice-oxygen-mediated mechanism*), welche beide an einem oberflächlichen Metall-Kation formuliert werden können.<sup>[211]</sup> Die Mechanismen sind in Abbildung 11 dargestellt. Der AEM wird als vier konzertierte Proton-Elektron-Transfers (engl.: *concerted proton-electron transfer*, CPET) formuliert.<sup>[210]</sup> Dabei wird nach jedem Transfer ein Proton an den Elektrolyten abgegeben bzw. die während der ORR entstandenen Hydroxid-Anionen (s. 2.2.1) wieder neutralisiert.

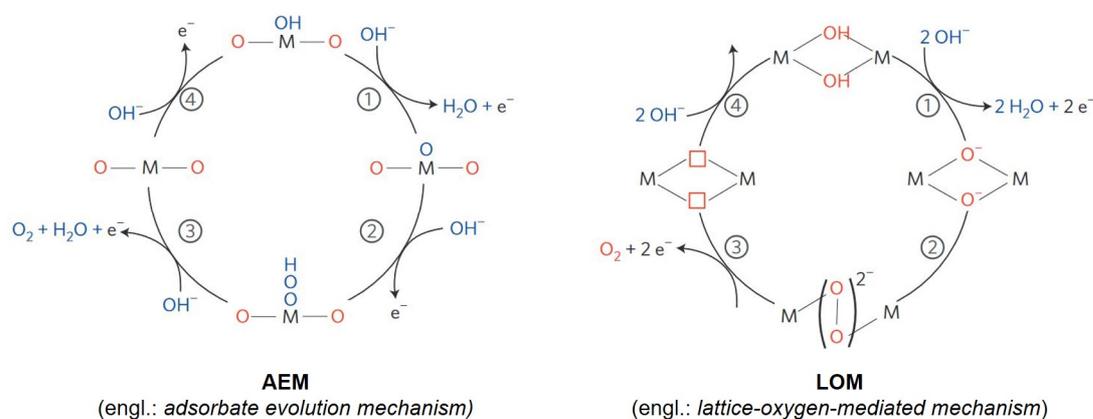


Abbildung 11: Zwei Mechanismen der Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) an oxidischen Metall-Zentren.<sup>[212]</sup>

Im Gegensatz zum AEM wird der LOM an zwei benachbarten Metall-Atomen formuliert. Dabei werden zwei Hydroxid-Anionen an den benachbarten Zentren adsorbiert. Danach werden beide deprotoniert und einfach oxidiert, woraufhin sich eine erste Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung bildet. Danach gibt die Sauerstoff-Sauerstoff-Spezies zwei weitere Elektronen ab und elementarer Sauerstoff kann desorbieren. Die beiden freien Metall-Zentren werden daraufhin wieder von Hydroxid-Anionen besetzt.<sup>[212]</sup>

Zur Steigerung der OER-Aktivität von Materialien können je nach OER-Mechanismus unterschiedliche Strategien verwendet werden. Für AEM sind dies die Substitution von Kationen und Anionen,<sup>[213,214]</sup> das Einführen von Leerstellen,<sup>[215]</sup> die Erzeugung von Spannung im Gitter<sup>[216]</sup> und die Verwendung eines bestimmten Träger-Materials.<sup>[217]</sup> So konnten Liao *et al.* mit DFT-Rechnungen zeigen, dass die Substitution von elektronegativeren Elementen wie Cobalt oder Nickel in Hä-

matit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) zu einer schwächeren, vorteilhafteren Bindung einer Sauerstoff-Spezies im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt führt.<sup>[218]</sup> Wang *et al.* erzeugten durch eine Behandlung mit einem Argon-Plasma Zinn-Leerstellen in einem Zinn-Cobalt-Eisen-Perowskithydroxid ( $\text{SnCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}(\text{OH})_6$ ), wodurch sich die die Koordinationszahl der aktiven Zentren verringerte. Dies verbesserte die Adsorption von Reaktanden sowie den Elektronentransfer zwischen adsorbierter Spezies und Oberfläche.<sup>[215]</sup> Für den LOM, welcher vorrangig in Perowskiten stattfindet, wird vor allem das Einführen höhergeladener Kationen und damit die Erzeugung von Sauerstoff-Leerstellen für die Beeinflussung der OER-Aktivität genutzt.<sup>[219]</sup> So haben Kolpak *et al.* durch experimentelle Daten und mit DFT-Rechnungen gezeigt, dass durch eine Substitution mit Strontium(II)-Kationen in dem Perowskit  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  beeinflusst werden kann ob der AEM oder LOM bevorzugt wird. Ab einem Wert von  $x \geq 0.4$  fand anstatt des AEM der LOM statt.<sup>[220,221]</sup>

OER-Mechanismen, die speziell für Metall-Zentren formuliert wurden, die Porphyrin-ähnlich von Stickstoff-Atomen innerhalb von Kohlenstoff-Schichten koordiniert sind, wurden von Fei *et al.* veröffentlicht. Dabei sind das Metall-Zentrum und das Kohlenstoff-Atom, welches zu einem koordinierenden Stickstoff-Atom benachbart ist, mögliche reaktive Zentren. Der erste Mechanismus geht dabei von einer Adsorption und Reaktion eines Hydroxid-Ions alleinig am Metall-Zentrum aus (s. Abbildung 12, a). Dieser wird von Metall-Kationen wie Cobalt und Eisen in der Oxidationsstufe +II katalysiert. Für Nickel(II)-Atome wird von zwei reaktiven Zentren (s. Abbildung 12, b) ausgegangen. Der Grund hierfür ist laut Fei *et al.* die unterschiedliche Anzahl an d-Elektronen von Eisen(II)-, Cobalt(II)- und Nickel(II)-Kationen. Dabei führt nur die  $d^8$ -Konfiguration von Nickel(II)-Atomen dazu, dass die Adsorptionsenergien am Kohlenstoff-Atom für einige Elementarschritte und deren Spezies niedriger sind als für das Nickel(II)-Zentrum. Dadurch erklären die Autoren ebenfalls die höhere Aktivität des Materials, welches Nickel(II)-Zentren enthält. Die Mechanismen wurden mit Hilfe der Techniken von TEM, XRD, EXAFS, DFT sowie mit elektrochemischen Messungen entwickelt. Beide Mechanismen entsprechen dabei dem weiter oben diskutiertem AEM mit vier konzertierten Proton-Elektron-Transfers (CPET, s.o.).<sup>[10]</sup> Der Mechanismus erklärt die OER-Aktivität von den iMePhen- und sMePhen-Materialien in dieser Arbeit.

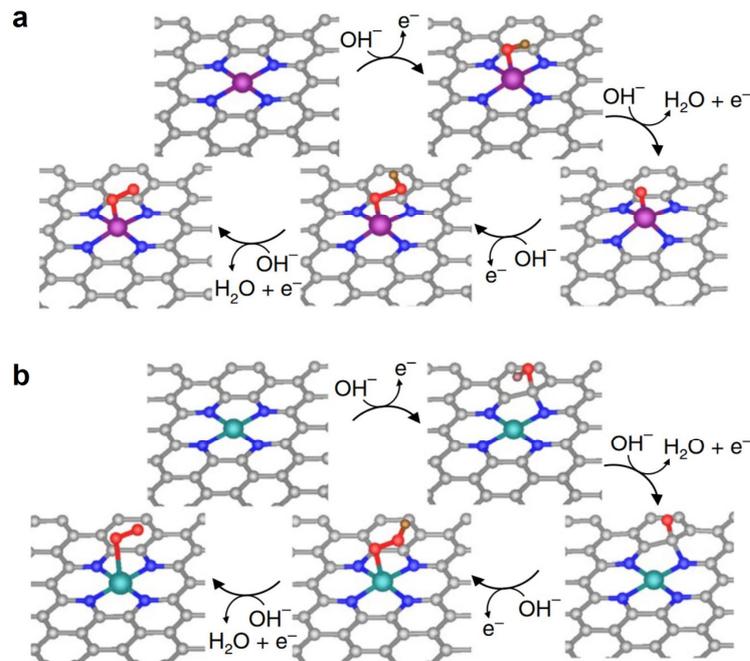


Abbildung 12: Mechanismen der Sauerstoffentwicklungsreaktion an atomaren Metall-Zentren, die innerhalb von Kohlenstoff-Schichten Porphyrin-ähnlich koordiniert sind. Dabei wird einmal das Metall-Zentrum als Adsorptionsstelle angenommen (a) und einmal das Metall-Zentrum und ein zum koordinierendem Stickstoff benachbartes Kohlenstoff-Atom (b).<sup>[10]</sup>

### 2.2.3 Die Luftkathode

Die Luftkathode in Metall-Luft-Batterien ist die Elektrode, an welcher während des Entladeprozesses die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR, s. 2.2.1) und während des Aufladens die Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER, s. 2.2.2) stattfindet. Diese muss neben der nötigen katalytischen Aktivität für ORR und OER eine gute elektrische Leitfähigkeit, eine hohe Porosität für die Diffusion gasförmiger Reaktanden sowie eine gutes Verhältnis von Hydrophilie zu Hydrophobie zeigen. Dieses Verhältnis ist entscheidend dafür, dass die Elektrode hinreichend mit Elektrolyten benetzt wird, ohne dass dieser aus der Batterie austritt.<sup>[222]</sup> Um diese Eigenschaften zu erreichen, ist die Luftkathode, wie in Abbildung 13 dargestellt, aufgebaut aus einer katalytischen Schicht, einer Gasdiffusionsschicht (engl.: *gas diffusion layer*, GDL) und einem Stromabnehmer. Der Stromabnehmer besteht regelhaft aus einem Metall mit einer guten elektrischen Leitfähigkeit wie Nickel<sup>[223]</sup> oder Stahl.<sup>[224]</sup> Die katalytische Schicht entspricht dem bifunktionellen Katalysator oder einer Mischung mehrerer ORR-/OER-Katalysatoren, die im nächsten Kapitel diskutiert werden.

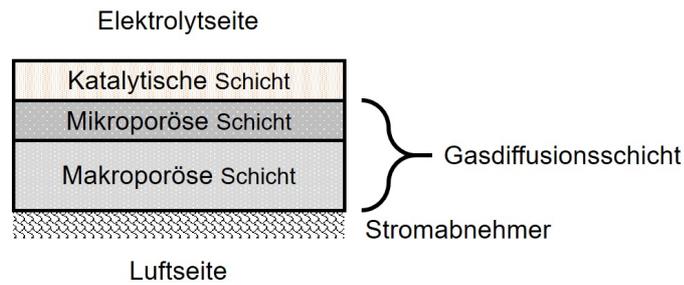


Abbildung 13: Schematische Darstellung einer schichtartig aufgebauten Luftkathode einer Metall-Luft-Batterie.

Die Gasdiffusionsschicht dient als Träger des Katalysators, erlaubt die Diffusion von Sauerstoff von und zum Katalysator, verhindert den Austritt von Elektrolyt und verbindet durch eine hohe elektrische Leitfähigkeit die katalytische Schicht mit dem Stromabnehmer.<sup>[178]</sup> Dazu besteht die Gasdiffusionsschicht aus Kohlenstoff-Fasern<sup>[168]</sup> und hydrophoben, fluorierten Polymeren wie Polytetrafluoroethylen (PTFE).<sup>[225]</sup> Kommerziell erhältliche Gasdiffusionsschichten zeigen typischerweise einen zweischichtigen Aufbau aus einer dickeren makroporösen Schicht und einer dünneren mikroporösen Schicht (engl.: *microporous layer*, MPL). Dabei ist die makroporöse Schicht deutlich hydrophober als die MPL, sodass diese das Austreten des Elektrolyten verhindert. Dahingegen ist die MPL hydrophiler, sodass sich diese besser als Träger des Katalysatormaterials eignet. Somit sorgt die MPL für eine gleichmäßige Verteilung von Reaktanden zwischen katalytischer Schicht und makroporöser Schicht und reduziert den Kontaktwiderstand zwischen beiden.<sup>[178]</sup>

#### 2.2.4 Bifunktionelle Katalysatoren

Für die Anwendung von wiederaufladbaren MLB sind Katalysatoren nötig, die sowohl die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) während des Entladens als auch die Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) während der Ladung katalysieren. Dabei ist die Schwierigkeit für einen bifunktionellen Katalysator, dass sich die optimalen Adsorptionsenergien der Sauerstoff-Spezies der ORR und der OER unterscheiden.<sup>[226]</sup> Bisher entwickelte bifunktionelle Katalysatoren für wässrige Metall-Luft-Batterien lassen sich einerseits in Materialien aus Kohlenstoff und andererseits in Materialien aus Übergangsmetallen unterscheiden.<sup>[6]</sup> Durch ihre Synthese kann oftmals auch ein Komposit unterschiedlicher Materialien erhalten werden,<sup>[168]</sup> bei dem einem Material die ORR-Aktivität und einem anderem Material die OER-Aktivität zugeordnet werden kann.

Kohlenstoff-Materialien sind günstig, gut verfügbar und leicht chemisch zu modifizieren, sodass diese als ORR- oder OER-Katalysatoren eingesetzt werden können.<sup>[227,228]</sup> Strategien zur Steigerung von elektrokatalytischer Aktivität von Kohlenstoff-Materialien sind in Abbildung 14 dargestellt. Durch die Dotierung mit Heteroatomen ist es möglich leistungsfähige bifunktionelle Katalysatoren für die reversible ORR und OER zu gewinnen.<sup>[229]</sup> Für reine Kohlenstoffe wie beispielsweise Graphit wurde lediglich eine Reduktion von molekularem Sauerstoff zu Wasserstoffperoxid festgestellt.<sup>[7]</sup> Die ORR- oder OER-Aktivität konnte durch Einführen von Defekten oder Sauerstoff-Funktionalitäten wie Keton-Gruppen gesteigert werden.<sup>[228,230]</sup> Dies zeigt den großen Aufwand, der für das Einführen von elektrokatalytischer Aktivität in reinen Kohlenstoff-Materialien nötig ist. Eine Meinung zu reinen Kohlenstoff-Nanoröhren (engl.: *carbon nanotubes*, CNTs) ist, dass diese prinzipiell nur als Träger anderer elektrokatalytischer Zentren fungieren. So wären die eigentlich aktiven Zentren Verunreinigungen wie Eisen-, Cobalt-, Nickel-, Mangan-, Stickstoff- und Schwefel-Spezies.<sup>[231,232]</sup>

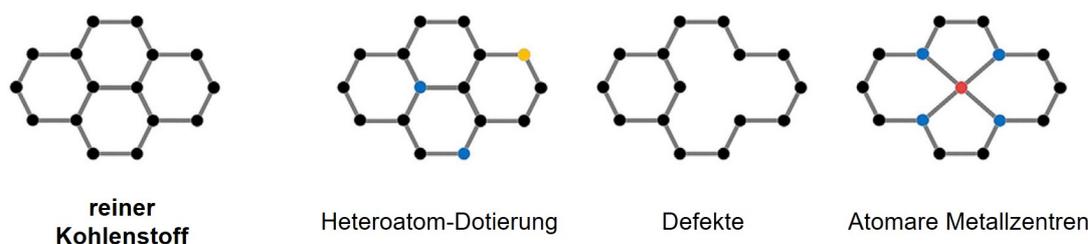


Abbildung 14: Modifizierungen von reinen Kohlenstoff-Materialien zur Steigerung der elektrokatalytischen Aktivität für Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) und Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER).<sup>[168]</sup>

Bifunktionelle Katalysatoren aus Übergangsmetalloxiden zeigen gegenüber konventionellen Katalysatoren auf Edelmetall-Basis die Vorteile eines geringeren Preises, einer guten Verfügbarkeit und einer langen Stabilität.<sup>[11]</sup> Häufig untersuchte Materialien sind dabei Oxide von Mangan, Cobalt, Nickel und Eisen.<sup>[233–235]</sup> Reine Übergangsmetalloxide zeigen unterschiedliche Trends in der ORR- und OER-Aktivität. So steigt die ORR-Aktivität in der Reihenfolge generell von Nickel-, zu Eisen-, zu Cobalt-, zu Mangan-Oxiden.<sup>[236]</sup> Die Reihenfolge für die OER-Aktivität ist meist genau entgegengesetzt.<sup>[237]</sup> So ist es naheliegend, dass eine einfache Strategie zur Steigerung der elektrokatalytischen Aktivität von Metallübergangsoxiden (s. Abbildung 15) die Synthese gemischter Oxide ist. Dadurch können aktive Zentren mit mehreren redox-aktiven Metall-Atomen erzeugt werden. Diese können dann als Adsorptionsstellen für Sauerstoff-Spezies und Protonen für die ORR und OER mit den unterschiedlichen Reaktionswegen dienen.<sup>[233]</sup> Spinelle als eine Klasse der Oxide wurden dabei aufgrund ihrer vorteilhaften Eigenschaften

(s. 2.1.3) intensiv untersucht. So konnte die Aktivität des Cobalt-Spinells ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) durch Substitution von Nickel zu  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  die OER-Aktivität deutlich steigern.<sup>[238]</sup> Außerdem konnte die elektrokatalytische Aktivität von  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  als bifunktionaler Katalysator deutlich gesteigert werden, indem die Morphologie von Sphären bzw. Nadeln durch Zusatz von dem Tensid *Pluronic-123* (P-123) zu Aggregaten von nanometergroßen Nadeln verändert wurde.<sup>[239]</sup>

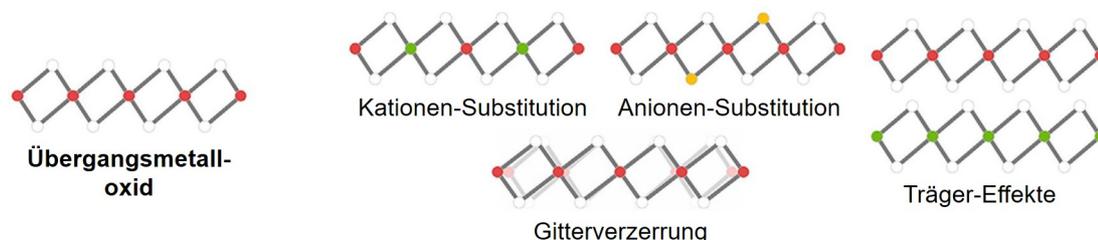


Abbildung 15: Modifizierungen von reinen Übergangsmetalloxiden zur Steigerung der elektrokatalytischen Aktivität für Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) und Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER).<sup>[168]</sup>

Die Anwendung von Übergangsmetalloxiden als bifunktionelle Elektrokatalysatoren ist mit einigen Herausforderungen verbunden, da diese meist Halbleiter mit einer großen Bandlücke oder sogar elektrische Isolatoren sind. Außerdem zeigen sie eine geringe Ionenleitfähigkeit, welche durch Verkleinerung der Partikel und/oder Synthese hierarchischer Morphologien verbessert werden kann. Allerdings kommt es hier zu einer weiteren Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit durch die erhöhte Konzentration an Korngrenzen.<sup>[240]</sup> Daher werden oftmals Komposite aus Übergangsmetalloxiden und elektrisch leitfähigen Trägermaterialien, typischerweise Kohlenstoffen, hergestellt, welche bisher die vorteilhaftesten Eigenschaften als bifunktionelle Elektrokatalysatoren zeigten.<sup>[11]</sup> Denn diese hybriden Materialien zeigen eine Kombination der Eigenschaften der einzelnen Komponenten wie mechanische Stabilität, elektrochemische Reaktivität und eine hohe Leitfähigkeit für Elektronen und Ionen. Außerdem kann die Träger-Komponente die Oberflächenenergie nanostrukturierter Aktiv-Komponenten verringern und deren Aggregation verhindern.<sup>[11]</sup>

Der einfachste Weg zur Herstellung von Kompositen aus Übergangsmetalloxiden und Kohlenstoffen ist das Vermischen. So konnte für Perowskit-Ruß-Komposite gezeigt werden, dass eine höhere elektrische Leitfähigkeit die elektrokatalytische Aktivität verbessert. Dabei wurde der Beschichtungslösung, die bei der Elektrodenpräparation zur elektrochemischen Charakterisierung zum Einsatz kommt, der Ruß zugesetzt mit der Folge, dass der Vier-Elektronen-Reaktionsweg der ORR (s. 2.2.1) durch höhere elektrische Leit-

fähigkeit bevorzugt stattfand.<sup>[241]</sup> Einfaches Vermischen von Übergangsmetalloxiden und Kohlenstoffen zeigt allerdings nur eine begrenzte Erhöhung der katalytischen Aktivität. Daher ist es wichtig eine gute Wechselwirkung zwischen beiden zu erzeugen, sodass Nanostrukturen stabilisiert und synergistische Effekte maximiert werden.<sup>[11]</sup> Li *et al.* konnten zeigen, dass diese synergistischen Effekte zwischen Sauerstoff-funktionalisierten, mehrwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren (engl.: *multiwalled carbon nanotubes*, MWCNTs) und NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Nanopartikeln bestehen. Dabei wurden die MWCNTs mit Hilfe einer oxidierenden Mischung aus Schwefelsäure und Salpetersäure modifiziert. Anschließend wurden die Spinell-Nanopartikel in Anwesenheit der MWCNTs hydrothermal synthetisiert und das Komposit erhalten. Dieses zeigte dabei eine höhere elektrokatalytische Aktivität als die einzelnen Komponenten.<sup>[242]</sup>

Um die elektrokatalytische Aktivität der Komposite weiter zu erhöhen, werden zusätzlich zu den Übergangsmetalloxiden andere Heteroatome in die Kohlenstoff-Schichten eingebracht.<sup>[243]</sup> So kann durch eine N-Dotierung des Kohlenstoff-Trägermaterials die elektrokatalytischen Eigenschaften von Kompositen mit Cobalt-Spinellen derart verändert werden, dass für die ORR der Vier-Elektronen-Reaktionsweg anstatt des Zwei-Elektronen-Reaktionsweg bevorzugt wird. Dieser Effekt resultierte aus synergistischen Effekten zwischen Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Nanopartikeln und N-dotiertem Kohlenstoff.<sup>[244]</sup> Dabei könnte die gute Wechselwirkung zwischen Cobaltoxid-Nanopartikeln und quaternären Stickstoff-Atomen, die gute Wechselwirkung und somit den synergistischen Effekt erklären.<sup>[245]</sup> Eine weitere Strategie ist es Vorläuferverbindungen von Kohlenstoffen, p-Block-Elementen und Übergangsmetallen gemeinsam zu sintern, um elektrisch leitfähige Komposite von Übergangsmetallphosphiden,<sup>[246]</sup> -carbiden<sup>[247]</sup>, -nitriden und -sulfiden<sup>[11]</sup> mit aktiven Metall-Zentren zu erhalten. Als letzte Synthesestrategie zur Herstellung von Kompositen mit Aktivität als bifunktioneller Katalysator ist die Pyrolyse von metallorganischen Gerüstverbindungen (engl.: *metal organic frameworks*, MOFs) zu nennen.<sup>[248]</sup> Diese Methode verbindet alle nötigen Vorläuferverbindungen für das spätere Material in einer kristallinen Substanz. Beispielsweise konnte durch die Pyrolyse eines Cobalt-MOFs (ZIF-67, engl.: *zeolitic imidazolate framework*) ein Elektrodenmaterial erhalten werden, welches verbesserte Eigenschaften als bifunktioneller Katalysator zeigt im Vergleich zu etablierten Materialien wie kohlenstoffgeträgerte Platin-Nanopartikel (Pt/C), Iridiumdioxid und Rutheniumdioxid. Die verbesserten Eigenschaften wurden auf die Mikrostruktur des Materials zurückgeführt, welche aus mit N-dotiertem Kohlenstoff umhüllten, metallischen Nanopartikeln, sowie Cobaltnitrid-Spezies und Cobalt-Spinell-Spezies besteht.<sup>[249]</sup>

### 3 Analytische Methoden

In diesem Kapitel werden die Methoden zur materialchemischen und elektrochemischen Charakterisierung der Festkörper in dieser Arbeit vorgestellt. Dabei werden neben einer kurzen theoretischen Einleitung auch die verwendeten Formeln gegeben. Außerdem werden die Kenndaten der verwendeten Geräte und deren Parameter aufgeführt, sowie die verwendete Software zur Auswertung und Darstellung der Messungen.

#### 3.1 Röntgenbeugungsmethoden

Methoden der Röntgenbeugung werden bei festen Proben zur Phasenidentifikation und zur Untersuchung der Partikelgrößen kristalliner Materialien eingesetzt. Außerdem erlauben sie es eine qualitative Aussage zur Probenzusammensetzung bzw. -reinheit zu machen. Bei der Röntgenbeugung kann es zum Phänomen der Diffraktion kommen, welches durch eine Reflektion der Röntgenstrahlen an den Netzebenen einer kristallinen Probe beschrieben werden kann. Die Bedingung, unter welcher es zu einer konstruktiven Interferenz der Röntgenstrahlen kommt, ist, dass der Gangunterschied ein Vielfaches  $n$  der Wellenlänge  $\lambda$  der Röntgenstrahlung entspricht. Der Gangunterschied hängt vom Netzebenenabstand  $d$  des kristallinen Festkörpers sowie dem Beugungswinkel  $\theta$  ab. Diese Beugungsbedingung wird durch die *Bragg'sche Gleichung* ( 6 ) ausgedrückt.<sup>[250]</sup>

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin(\theta) \quad ( 6 )$$

Neben der Reflektion von Röntgenstrahlung an den Netzebenen einer Probe kann es zur Streuung der Strahlung kommen. Dadurch wird die Röntgenstrahlung von der ursprünglichen Richtung geringfügig abgelenkt. Daher kann dieses Phänomen der Beugung bei kleinen Beugungswinkeln  $\theta$  beobachtet werden. Es wird zwischen Röntgenkleinwinkelstreuung (engl.: *small angle x-ray scattering*, SAXS) und Röntgenweitwinkelstreuung (engl.: *wide angle x-ray scattering*, WAXS) unterschieden. Eine Unterteilung der beiden Methoden folgt bei ungefähr einem Beugungswinkel von  $3^\circ$   $2\theta$  bei  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ). Bei SAXS entsteht der Kontrast durch einen Elektronendichtekontrast bei einem mehrphasigen Analyten. Bei einem Analyten, der aus Partikeln im Nanometerbereich und Luft besteht, kann mit Hilfe von SAXS eine Aussage zu Form, Polydispersität und Packung der Teilchen gemacht werden.<sup>[251,252]</sup> Sollte der Analyt eine geordnete Periodizität mit Elektronendichtekontrast und großen Abstand besitzen, kommt es auch bei SAXS zu einer konstruktiven Interferenz. Aus diesem kann dann der

Abstand der sich wiederholenden Einheiten mit Hilfe der *Bragg'schen Gleichung* ( 6 ) bestimmt werden.<sup>[253]</sup>

Zur Messung der Röntgenpulverdiffraktogramme in Transmissionsgeometrie wurde ein StadiP-Röntgendiffraktometer der Firma *STOE* genutzt. Die Probe wurde in einem Bereich von  $20$  bis  $50^\circ 2\theta$  mit einer Messzeit von 15 Sekunden pro Schritt bei einer Schrittweite von  $0.01^\circ 2\theta$  gemessen. Dabei wurde monochromatische  $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung unter Verwendung eines Germanium(111)-Monochromators genutzt. Die Auswertung der Daten erfolgte mit dem Programm *WinXPow* (Version 3.6.0.1) der Firma *STOE*. Die grafische Darstellung der Daten erfolgte mit dem Programm *Origin* (Version 9.7.0.185).

Die Messung von Proben in Reflektionsgeometrie wurde ein Theta/Theta-Röntgendiffraktometer der Firma *STOE* genutzt. Dabei wurde in einem Bereich von  $5$  bis  $70^\circ 2\theta$  mit einer Messzeit von fünf Sekunden pro Schritt und einer Schrittweite von  $0.02^\circ 2\theta$  gemessen. Als Sekundärmonochromator wurde ein Graphit-Kristall genutzt, sodass ausschließlich  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung mit einem Szintillationszähler detektiert wurde. Zur Auswertung der Messdaten wurde das Programm *WinXPow* (Version 3.6.0.1) der Firma *STOE* genutzt. Die grafische Darstellung der Daten erfolgte mit dem Programm *Origin* (Version 9.7.0.185).

Die Aufnahmen von Diffraktogrammen im Kleinwinkel-Bereich wurde mit einem Gerät der Firma *Rigaku* durchgeführt. Dazu wurde  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung und ein Lochblenden-Kollimator eingesetzt. Die Proben wurden in abgeschmolzenen Glaskapillaren präpariert. Hinter der Probe ist ein zweidimensionaler gasgefüllter Multidraht-Detektor des Herstellers *Molecular Metrology* mit variierbarem Abstand platziert. Zur grafischen Darstellung der Daten wurde die Software *Origin* (Version 9.7.0.185) genutzt.

## 3.2 Elektronenmikroskopie

Zur vergrößerten Abbildung von Analyten wird die Technik der Mikroskopie eingesetzt. Bei der Elektronenmikroskopie werden dabei im Gegensatz zur Lichtmikroskopie beschleunigte Elektronen eingesetzt. Der entscheidende Vorteil dabei ist die im Vergleich zu sichtbarem Licht kleine Wellenlänge  $\lambda$  der Elektronen im Pikometer-Bereich. Dadurch wird ein hohes Auflösungsvermögen erreicht, da die Unterscheidbarkeit zweier idealer Punkte im Abstand von  $\Delta x$  nach der Gleichung ( 7 ) stark von der Wellenlänge  $\lambda$  abhängt. Wird der Abstand zweier Punkte  $\Delta x$  zueinander unterschritten, können die Punkte nicht mehr nebeneinander aufgelöst werden. Das Auflösungsvermögen ist ebenfalls abhängig von dem Brechungsindex  $n$  des Mediums und dem Öffnungswinkel  $\alpha$  der Objektivlinse, welche die Elektronen bzw. das Licht einfangen.<sup>[254]</sup>

$$\Delta x \geq \frac{\lambda}{n \cdot \sin(\alpha)} \quad (7)$$

### 3.2.1 Rasterelektronenmikroskopie

Zur Untersuchung der Oberfläche von Festkörpern (Topografie) wird die Technik der Rasterelektronenmikroskopie (REM) eingesetzt. Dabei wird die Oberfläche mit einem Elektronenstrahl punktweise sondiert, um ein vergrößertes Abbild der Probe zu erhalten. Die Rasterelektronenmikroskopie zeichnet sich durch eine außerordentlich hohe Schärfentiefe aus, welche durch den gut fokussierbaren Elektronenstrahl erreicht wird.<sup>[255]</sup>

Die beschleunigten Elektronen lösen verschiedene physikalische Prozesse an der Probenoberfläche aus. Darunter sind die Erzeugung von Sekundärelektronen (SE) und die von rückgestreuten Elektronen (engl.: *backscattered electrons*, BSE). Entsprechend dieser beiden Arten von Elektronen gibt es unterschiedliche Detektoren. Wird ein SE-Detektor genutzt, wird eine nahezu schattenfreie Abbildung der Probenoberfläche (Topografie) erzeugt. Schatteneffekte werden durch BSE-Detektoren nicht unterdrückt. Allerdings zeigen unterschiedliche Festkörper einen unterschiedlichen Kontrast in einer BSE-Abbildung, sodass ein Materialkontrast erhalten wird.<sup>[256]</sup>

In dieser Arbeit dargestellte REM-Aufnahmen wurden an einem Gerät vom Typ JSM 6700F des Herstellers *JOEL* durch Hendrik A. Schulze, Karen Besecke, Saskia Zailskas und Anna-Lena Deutsch angefertigt. Dieses Elektronenmikroskop ist mit einer kalten Feldemissionskathode, einem SE-Detektor und einem BSE-Detektor ausgestattet. Die Beschleunigungsspannung betrug Werte zwi-

schen 3 und 15 kV und der des Arbeitsabstands zwischen 8 und 3 mm. Zur Abbildungserstellung wurde das von den *National Institutes of Health* (USA) entwickelte Programm *ImageJ* (Version 1.49) genutzt.

### 3.2.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Bei der Technik der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wird eine dünne Probe mit beschleunigten Elektronen durchstrahlt. Das hohe Auflösungsvermögen bei TEM ermöglicht neben einer Darstellung der Morphologie auch die von Netzebenen und die von Poren mit einem Durchmesser bis zwei Nanometer (Mesoporen). Der Kontrastmechanismus bei TEM ist der Beugungsabsorptionskontrast, welcher auf der Beugung bzw. diffusen Streuung der beschleunigten Elektronen an der Probe beruht. Hellfeld-Aufnahmen werden mit Hilfe der weniger abgelenkten Elektronen erzeugt, sodass der Analyt dunkler im Vergleich zum verbleibenden Bereich der Abbildung erscheint. Werden im Gegensatz dazu gebeugte Elektronen zur Darstellung der Probe genutzt, wird von Dunkel-Feldaufnahmen gesprochen.<sup>[257]</sup>

TEM-Aufnahmen von geordnet mesoporösen Kohlenstoffen wurden mit einem Gerät vom Typ Tecnai G2 F20 TMP der *FEI Company* des Laboratoriums für Nano- und Quantenengineering (LNQE) erstellt. Zur Probenpräparation wurde das Kohlenstoff-Material gemörsert und anschließend ein Kupfernetz mit aufgedampftem Kohlenstoff-Film behutsam in das Material gegeben. Die Aufnahmen wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV und teilweise mit einer Kontrastblende angefertigt. Die Abbildungen wurden mit Hilfe des Programms *ImageJ* (Version: 1.49), welches von den *National Institutes of Health* (USA) entwickelt wurde, angefertigt.

## 3.3 Raman-Spektroskopie

Trifft monochromatische elektromagnetische Strahlung auf einen Analyten kommt es durch den *Raman-Effekt* während des Absorption- und Reemissionsprozesses zu einer inelastischen Streuung. Dadurch werden im Vergleich zur ursprünglich eingesetzten Strahlung auch energieärmere Strahlung (*Stokes-Linie*) und energiereichere Strahlung (*anti-Stokes-Linie*) beobachtet. Die Voraussetzung für das Eintreten des *Raman-Effektes* ist, dass sich die Polarisierbarkeit der zu untersuchenden Bindung bei Schwingung ändert.<sup>[258]</sup> Aus diesem Grund eignet sich die Raman-Spektroskopie gut zur Untersuchung von Kohlenstoff-Materialien mit der Vielzahl an hochsymmetrischen C-C-Einfach- und Mehrfach-Bindungen. Denn so lassen sich präzise Aussagen über auch schon geringe Änderungen in der beispielsweise graphitischen Struktur machen. Kohlenstoff-Material zeigen bei

ca.  $1350\text{ cm}^{-1}$  die so genannte Defekt-Bande (kurz: D-Bande), welche charakteristisch für Defekte in den Graphen-Schichten ist. Außerdem lässt sich bei ungefähr  $1580\text{ cm}^{-1}$  die Graphit-Bande (kurz: G-Bande) detektieren, welche durch die C-C-Doppelbindungen des polyaromatischen Systems hervorgerufen wird. Mit der Intensität der D-Bande  $I_D$ , der Intensität der G-Bande  $I_G$  und der Wellenlänge der eingesetzten elektromagnetischen Strahlung  $\lambda$  lässt sich nach *Pimenta et al.* eine durchschnittliche, basale Ausdehnung der graphitischen Schichten  $L_a$  bestimmen.<sup>[259]</sup>

$$L_a = 2.4 \cdot 10^{-10} \cdot \lambda^4 \cdot \left( \frac{I_G}{I_D} \right) \quad (8)$$

Die kohlenstoffhaltigen Materialien wurden mit einem Raman-Mikroskop des Typs *Senterra* der Firma *Bruker* charakterisiert. Zur Probenpräparation wurden die Pulver zwischen zwei Objektträger gepresst, um eine Oberfläche mit möglichst wenig Rauigkeit zu erhalten. Die Messungen wurden von Marcel Schulz durchgeführt. Zur Aufnahme der Spektren wurde ein Laser mit der Wellenlänge  $532\text{ nm}$  und einer Leistung von  $10\text{ mW}$  innerhalb eines Bereichs von  $50$  bis  $3000\text{ cm}^{-1}$  verwendet. Die Auswertung und grafische Darstellung der Daten erfolgte mit der Software *Origin* (Version 9.7.0.185).

### 3.4 Physisorption

Techniken der Physisorption werden zur Untersuchung der Porosität von Festkörpern genutzt. Dabei wird unter konstanter Temperatur vom Vakuum ausgehend ein Gas als Analyt schrittweise zur Probe gegeben und der sich einstellende Druck detektiert. Anschließend wird das Probengefäß ausgehend vom Dampfdruck des Gases unter Messung des Drucks wieder evakuiert. So lassen sich für verschiedene Festkörper Aussagen zur spezifischen Oberfläche, dem Porenvolumen und der Porengrößenverteilung machen.<sup>[260]</sup> Die Gestalt der aufgenommenen Isotherme sowie eine evtl. Hysterese können verschiedenen Typen zugeordnet werden, die mit den Durchmessern, der Verteilung und der Gestalt der Poren verbunden werden können. Diese Einteilung wurde von der *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) nach insgesamt acht Isothermen- und vier Hysterese-Typen vorgenommen.<sup>[261]</sup>

Zur Untersuchung der Porosität geordnet mesoporöser Kohlenstoffe und Komposite mit diesen wurde ein Gerät vom Typ *Autosorb 3B* von der Firma *Quantachrome* verwendet. Die Messungen wurden von Alexander Mohmeyer, Mandy Jahns, Songül Noyun, Karen Hindricks und Nils Keppler durchgeführt. Es wurden zwischen  $30$  und  $100\text{ mg}$  Probe genutzt und diese vor der Messung bei

150 °C für 24 h ausgeheizt. Als Adsorptiv wurde Stickstoff verwendet, dementsprechend betrug die Temperatur während der Messung 77 K. Die Auswertung der erhaltenen Isothermen erfolgte mit dem Programm *ASiQwin* (Version 2.0) der Firma *Quantachrome*. Dabei wurde zur Berechnung der Porengrößenverteilung das QSDFT-Modell der Software für Schlitz- und Zylinder-Poren bei gleichgewichteter Ad- und Desorption verwendet. Die grafische Darstellung der Daten erfolgte mit der Software *Origin* (Version: 9.7.0.185).

### 3.5 Thermogravimetrie und Differentialthermoanalyse

Die Thermogravimetrie (TG) und die Differentialthermoanalyse (DTA) sind thermische Analyseverfahren, bei denen der Analyt einem Temperaturprogramm bei einer definierten Atmosphäre unterworfen wird. Bei der TG wird währenddessen die Masse der Probe bestimmt, um so Aussagen zur thermischen Stabilität bzw. Zusammensetzung der Probe zu machen. Während der DTA wird der simultane Temperaturunterschied zu einer Referenz gemessen, sodass es möglich ist exotherme und endotherme Reaktionen und Phasenumwandlungen zu unterscheiden.<sup>[262]</sup> Außerdem kann mit Hilfe der TG und DTA der Graphitisierungsgrad von Kohlenstoffen untersucht werden. So zersetzen sich höher graphitisierte Kohlenstoffe im Gegensatz zu amorphen Kohlenstoffen erst bei höheren Temperaturen. Da in den meisten Kohlenstoff-Materialien beide Spezies vorhanden sind, tritt ein Sattelpunkt in der TG-Kurve auf. Je höher die Temperatur, an der dieser Sattelpunkt auftritt, desto höher graphitisiert ist der untersuchte Kohlenstoff.<sup>[73]</sup>

Die Charakterisierung durch Thermogravimetrie und Differentialthermoanalyse erfolgte an einer Thermowaage des Typs STA 429 der Firma *NETZSCH*. Dazu wurden ca. 30 mg der Probe in einem Korund-Tiegel auf eine Temperatur von 1000 °C mit einer Heizrate von 5 K/min erhitzt. Die Messungen wurden von Katharina Nolte durchgeführt. Die erhaltenen Daten wurden mit der Software *Origin* (Version 9.7.0.185) ausgewertet und grafisch dargestellt.

### 3.6 Elektrochemische Charakterisierung

Zur Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften von Materialien können verschiedene Techniken angewandt werden. In diesem Unterkapitel werden die drei in dieser Arbeit verwendeten Techniken kurz beschrieben und deren Charakteristika erläutert. Generell wurden alle Materialien in Form einer Beschichtung auf einer Scheibenelektrode untersucht. Zur Umrechnung der an-

gelegten Elektrodenpotential  $E_{\text{appl.}}$  zu Elektrodenpotential gegen die Wasserstoffreferenzelektrode  $E_{\text{RHE}}$  wurde die Gleichung ( 9 ) genutzt. In dieser Gleichung steht  $E_{\text{SCE}}^0$  für das Standard-Elektrodenpotential der gesättigten Kalomelektrode (241.5 mV)<sup>[263]</sup> und  $\text{pH}$  für den pH-Wert des Elektrolyten (für 0.1 molare Kaliumhydroxid-Lösung: 13).

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{appl.}} + E_{\text{SCE}}^0 + 59 \text{ mV} \cdot \text{pH} \quad ( 9 )$$

### 3.6.1 Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammetrie (CV) wird eingesetzt, um Oxidations- und Reduktionsprozesse von molekularen Spezies an Elektrodenoberflächen zu messen. Außerdem können auch Redox-Prozesse des Elektrodenmaterials beobachtet werden. Zur Aufnahme eines Cyclovoltagramms wird von einem Startpotential  $E_1$  mit einer definierten linearen Vorschubgeschwindigkeit ein Umkehrpotential  $E_2$  angelegt. Sofort danach wird mit derselben Vorschubgeschwindigkeit wieder das Potential  $E_1$  eingestellt. Während eines solchen Zyklus wird der eintretende Strom gemessen. Die Anzahl der Zyklen hängt von der jeweiligen Fragestellung ab. Die Methode kann außerdem zur Bereinigung von Elektrodenoberflächen von reaktiven Spezies genutzt werden.<sup>[263,264]</sup>

### 3.6.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Bei der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) wird ein Wechselstrom mit einer konstanten Amplitude mit unterschiedlichen Frequenzen angelegt und die Impedanz (frequenzabhängiger Wechselstromwiderstand) gemessen. Im *Nyquist-Diagramm* werden der Imaginärteil der Impedanz gegen den Realteil der Impedanz aufgetragen. Aus diesem können verschiedene spezifische Widerstände und Kapazitäten, beispielsweise die Doppelschichtkapazität, bestimmt werden. Der Gesamtwiderstand  $R_U$  kann an der Nullstelle der Messkurve abgelesen werden.<sup>[263,265]</sup> Mit Hilfe des Gesamtwiderstand  $R_U$  kann eine *iR-Korrektur* durchgeführt werden, durch welche der Spannungsabfall durch  $R_U$  kompensiert werden kann. Die Gleichung ( 10 ) beschreibt die Korrektur des angelegten Potentials  $E_{\text{appl.}}$  zum korrigierten Potential  $E_{\text{cor}}$  mittels des gemessenen elektrischen Stromes  $i$  und  $R_U$ .

$$E_{\text{cor}} = E_{\text{appl.}} - i \cdot R_U \quad ( 10 )$$

### 3.6.3 Lineare Voltammetrie

Bei der linearen Voltammetrie werden Durchtrittsstrom-Spannungs-Kurven aufgezeichnet, aus denen sich ablesen lässt bei welcher Spannung eine elektrochemische Oxidation bzw. Reduktion quantitativ auftritt. Zur exakten Bestimmung dieser muss der konvektive Anteil der Diffusionsüberspannung eliminiert werden. Zur Überwindung dieser Hemmung können rotierende Scheibenelektroden eingesetzt werden.<sup>[263]</sup> Die Aufzeichnung von linearen Voltagrammen bei unterschiedlichen Umdrehungsfrequenzen der rotierenden Scheibenelektrode ermöglicht eine Abschätzung der Anzahl an übertragenen Elektronen  $n$  während der Reduktions- bzw. Oxidationsreaktion.<sup>[266]</sup> Der Zusammenhang ist in der *Koutecký-Levich-Gleichung* ( 11 ) dargestellt. In dieser Gleichung steht  $i$  für den gemessenen Strom,  $i_k$  für den kinetischen Strom,  $F$  für die Faraday-Konstante,  $D$  für den Diffusionskoeffizienten des Reaktanden im Elektrolyten,  $\nu$  für die kinematische Viskosität,  $c$  für die Konzentration des Reaktanden und  $\omega$  für die Winkelgeschwindigkeit der rotierenden Scheibenelektrode. Im letzten Term lassen sich mehrere Größen zur *Levich-Konstante*  $B$  zusammenfassen, welche experimentell bestimmbar ist für Materialien, die eine bekannte Anzahl an Elektronen an einen bekannten Reaktanden übertragen.

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \left( \frac{1}{0.62 n F A D^{2/3} \nu^{-1/6} c} \right) \omega^{-1/2} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B} \omega^{-1/2} \quad ( 11 )$$

Zur elektrochemischen Charakterisierung wurden Materialien auf einer Scheibenelektrode aus glasartigem Kohlenstoff aufgebracht (siehe 4.4). Die Messungen fanden innerhalb eines geschlossenen Gefäßes in Sauerstoff- oder Argon-gesättigter 0.1 molarer Kaliumhydroxid-Lösung statt. Zur Sättigung des Elektrolyten mit einem Gas, wurde zuerst 20 Minuten Gas in den Elektrolyten und während der weiteren Messung weiteres Gas oberflächlich eingeleitet. Als Referenzelektrode wurde eine gesättigte Kalomelektrode (engl.: *saturated calomel electrode*, SCE) und als Gegenelektrode ein Pt-Draht verwendet. Die Messungen wurden mit Hilfe eines Rotatorsystems vom Typ 636A und einem Potentiostaten vom Typ Parstat MC 1000 des Herstellers *Princeton Applied Research* durchgeführt. Zum Messbetrieb und zur Auswertung wurde die Software *VersaStudio* (Version 2.60.6) der Firma *Princeton Applied Research* genutzt. Die weitere Auswertung und grafische Darstellung der Daten erfolgte mit der Software *Origin* (Version 9.7.0.185). Zur Bestimmung des Halbstufenpotentials  $E_{1/2}$  als charakteristischer Wert für die Überspannung der Sauerstoff-Reduktionsreaktion (ORR) wurde die zweite Ableitung des Voltagramms bei kathodischem Strom und 1600 Umdrehungen pro Minute gebildet und die Nullstelle bestimmt. Der charakteristische Wert für die Überspannung der Sauerstoff-Entwicklungsreaktion (OER)

wurde als die Spannung bei einer Stromdichte von zehn Milliampere pro Quadratcentimeter des Voltagramms bei anodischem Strom und 1600 Umdrehungen pro Minute bestimmt. Das generelle Messprotokoll ist in Tabelle 1 dargestellt. Zur Bestimmung der *Levich-Konstanten B* wurde ein kommerziell erhältlicher Platin-Elektrokatalysator mit graphitischem Kohlenstoff als Trägermaterial ( $wt\%(Pt) = 20$ ) des Herstellers *Sigma-Aldrich* verwendet. Die Punkte der *Koutecký-Levich-Auftragung* wurden bei einer Spannung von 0.4 V gegen die Wasserstoffreferenzelektrode und bei Umdrehungsfrequenzen von 400, 800, 1200 und 1600 entnommen.

Tabelle 1: Messprotokoll für die elektrochemische Charakterisierung von Materialien.

Messung	Messparameter	Rotationsfrequenz / UPM
1. Cyclovoltammetrie	0 bis -1 V gegen SCE 50 mV/s 10 Zyklen Argon-gesättigt	0
2. Elektrochemische Impedanzspektroskopie	0 V gegen SCE 10 mV $10^6$ bis $10^{-1}$ Hz Argon-gesättigt	0
3. Lineare Voltammetrie	0 bis -1 gegen SCE 10 mV/s Sauerstoff-gesättigt Dreifach-Bestimmung	0
4. Lineare Voltammetrie	0 bis -1 gegen SCE 10 mV/s Sauerstoff-gesättigt	0, 100, 400, 800, 900, 1200, 1600, 2000, 2500
5. Lineare Voltammetrie	0 bis 1 gegen SCE 5 mV/s Argon-gesättigt Dreifach-Bestimmung	1600
6. Cyclovoltammetrie	0 bis -1 V gegen SCE 50 mV/s 10 Zyklen Argon-gesättigt	0



## 4 Experimenteller Teil

Der folgende Teil behandelt die Synthese der unterschiedlichen Materialien sowie deren verschiedenen Präparationen auf der rotierenden Scheibenelektrode. Es werden in Kürze die Synthese der literaturbekannten Materialien beschrieben. Außerdem sind die Synthesen der neuartigen Materialien und die dabei genutzten Infiltrationsmethoden beschrieben. Des Weiteren werden die unterschiedlichen Zusammensetzungen der Lösung für die Tropfbeschichtung der rotierenden Scheibenelektrode sowie die genutzte Methode zur Homogenisierung der Lösungen aufgeführt.

### 4.1 Herstellung von literaturbekannten Materialien

Als Ausgangs- und Referenzmaterialien wurden in dieser Arbeit literaturbekannte Synthesen verwendet. Zur Herstellung von Gasdiffusionselektroden wie sie in Metall-Luft-Batterien verwendet werden sind poröse Kohlenstoffe nötig. Aus diesem Grund wurden mesoporöse Materialien hergestellt. Zum einen war dies das SBA-15, welches als hartes Templat für andere mesoporöse Kohlenstoffe genutzt wurde. Zum anderen waren dies die Kohlenstoff-Materialien CMK-3 und CMK-5, deren materialchemischen und elektrokatalytischen Eigenschaften untersucht wurden.

#### 4.1.1 Herstellung von SBA-15

Die Synthesevorschrift für mesoporösen SBA-15 ist an die literaturbekannte Vorschrift von *Zhao et al.* angelehnt und wurde nur leicht verändert.<sup>[17]</sup>

Zu einer Salzsäure-Lösung (400 mL, 1 M) wurden unter Rühren bei 40 °C 20.1 g des Triblock-Copolymers Pluronic P-123® ( $M_N \sim 5800$ ) zugegeben, welches vorher bei 60 °C im Umluftofen aufgeschmolzen wurde. Die Lösung wurde über Nacht gerührt, sodass sich eine klare Dispersion bildete. Dann wurden 42 mL (39.2 g, 208.33 g/mol, 188 mmol) Tetraethylorthosilicat (TEOS) unter Rühren hinzugegeben und für weitere 12 h gerührt. Die sich bildende weiße Dispersion wurde in ein Polypropylen-Gefäß überführt und bei leicht geöffnetem Deckel für 72 h in einem Umluftofen bei 100 °C gealtert. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit dest. Wasser neutral gewaschen und mehrfach mit Ethanol gewaschen. Anschließend wurde der Feststoff bei 60 °C im Umluftofen über Nacht getrocknet. Danach wurde SBA-15 (11.3 g) durch Calcination bei 550 °C für 3 h bei einer Heizrate von 1 K/min erhalten.

### 4.1.2 Herstellung von CMK-3

Die Synthesevorschrift für mesoporösen CMK-3 entspricht der literaturbekannten Synthese von *Jun et al.* und wurde nur leicht modifiziert.<sup>[267]</sup>

In destilliertem Wasser (30 mL) wurden unter Rühren 6.5 g Saccharose (342.30 g/mol, 19.0 mmol) und 450  $\mu$ L konzentrierte Schwefelsäure (98%, 98.08 g/mol, 811 mg, 8.3 mmol) gelöst. Anschließend wurden unter Rühren 5.0 g trockener SBA-15 hinzugegeben. Um eine Homogenisierung sicherzustellen, wurde bei Bedarf weiteres destilliertes Wasser zugegeben. Zur Präcarbonisation wurde das Gemisch im Umluftofen folgendem Temperaturprogramm unterworfen: i. 100 °C, 6 h ii. 160 °C, 6 h. Das erhaltene Gemisch wurde zu einem braunen Pulver gemörsert und ein zweites Mal mit einer Lösung aus destilliertem Wasser (30 mL), 4.1 g Saccharose (12 mmol) und 265  $\mu$ L konzentrierter Schwefelsäure (98 %, 488 mg, 4.5 mmol) imprägniert. Auch hier wurde ggf. weiteres destilliertes Wasser zugegeben, um ein homogenes Gemisch zu erhalten. Anschließend wurde das Gemisch ein weiteres Mal dem o.g. Temperaturprogramm unterworfen. Zur Carbonisation wurde das Pulver fein gemörsert und unter Argon-Atmosphäre auf 900 °C für 2 h erhitzt mit einer Heizrate von 2 K/min. Zur Entfernung des Silica-Templats wurde eine Behandlung des Pulvers mit 50 mL konzentrierter Flusssäure (40%) für 5 h unter Rühren durchgeführt. Das CMK-3 (2.76 g) wurde durch Waschen mit destilliertem Wasser bis das Filtrat keine Reaktion mehr mit einer konzentrierten Calciumchlorid-Lösung zeigte und Trocknen bei 60 °C im Umluftofen erhalten.

### 4.1.3 Herstellung von Al-dotiertem SBA-15

Zur Synthese von Al-dotiertem SBA-15 wurde die Imprägnationsmethode nach *Jun et al.* verwendet.<sup>[34]</sup> Das angestrebte Stoffmengenverhältnis zwischen Aluminium und Silicium war hier eins zu fünf.

In destilliertem Wasser (3.9 mL) wurden unter Rühren 1.33 g wasserfreies Aluminiumchlorid (133.34 g/mol, 10 mmol) gelöst. Dann wurden portionsweise 3 g trockener SBA-15 unter Rühren hinzugefügt. Um eine suffiziente Homogenisierung zu gewährleisten, wurde weiteres destilliertes Wasser hinzugefügt. Das Gemisch wurde bei 80 °C im Umluftofen über Nacht getrocknet. Al-dotiertes SBA-15 (3.4 g) wurde durch Calcination an Luft bei 550 °C für 6 h bei einer Heizrate von 1 °C/min erhalten.

#### 4.1.4 Herstellung von CMK-5

Zur Synthese von CMK-5 wurde die Vorschrift von *Darmstadt et al.* ohne weitere Veränderungen verwendet.<sup>[33]</sup>

Zu 2 g trockenem Al-dotiertem SBA-15 ( $n(\text{Al})/n(\text{Si}) = 1:5$ ) wurden 1.86 mL Furfurylalkohol (98.10 g/mol, 2.1 g, 21.4 mmol) portionsweise unter Homogenisieren mit einem Spatel gegeben. Anschließend wurde das Pulver, welches immer noch trocken erschien, für 24 h im Umluftofen bei 95 °C behandelt. Zur Carbonisation wurde das mittlerweile bräunliche Pulver unter Argon-Atmosphäre für 2 h auf 900 °C erhitzt. Die Heizrate während der Carbonisation betrug 2 K/min. Das schwarze Pulver wurde unter Rühren 5 h mit 32 mL konzentrierter Flusssäure (40%) behandelt. Danach wurde das Pulver mit destilliertem Wasser gewaschen bis das Filtrat keine Reaktion mehr mit einer Calciumchlorid-Lösung zeigte. Abschließend folgte ein Waschschrift mit Ethanol. Das schwarze CMK-5 (0.99 g) wurde durch Trocknen im Umluftofen bei 60 °C über Nacht erhalten.

## 4.2 Herstellung von mesoporösen Kohlenstoffen auf Basis von Metall-Phenanthrolinkomplexen

In dieser Arbeit wurden Kohlenstoff-Materialien mit einer hohen elektrochemischen Aktivität für die Sauerstoff-Reduktionsreaktion (ORR) und Sauerstoff-Entwicklungsreaktion (OER) untersucht. Diese können durch Nutzen des harten Templats SBA-15 und Metall-Phenanthrolinkomplexen hergestellt werden.<sup>[74]</sup> In diesem Abschnitt werden die zwei genutzten Syntheserouten dieser Arbeit vorgestellt, welche sich durch die Methode der Infiltration des Templats unterscheiden.

### 4.2.1 Herstellung über Nutzung der Kapillarkraftmethode

Die Kohlenstoff-Materialien, die mit Hilfe der Kapillarkraftmethode (engl.: *Incipient Wetness*) synthetisiert wurden, sind nach einer Vorschrift von D. Nettelroth hergestellt worden.<sup>[75]</sup> Sie werden in dieser Arbeit mit iMePhen bezeichnet, wobei i für die Kapillarkraftmethode (*Incipient Wetness*) steht und Me entsprechend dem genutzten Metall-Acetat (Mn, Fe, Co, Ni) geändert wird.

In 3 mL dest. Wasser wurden 6.15 mmol eines Metall-Acetats (Mangan(II)acetat-Tetrahydrat: 245.09 g/mol, 1.55 g; Eisen(II)acetat: 173.93 g/mol, 1.10 g; Cobalt(II)acetat-Tetrahydrat: 249.08 g/mol, 1.58 g; Nickel(II)acetat-Tetrahydrat: 248.84 g/mol, 1.58 g) und 1.6 g 1,10-Phenanthrolin (180.21 g/mol, 8.9 mmol) unter Rühren bei 75 °C gelöst. Die Lösung wurde noch warm tropfen-

weise auf 1.0 g trockenes SBA-15-Pulver gegeben, währenddessen wurde mit einem Spatel homogenisiert. Die Mischung wurde über Nacht bei 60 °C im Umluftofen getrocknet und anschließend bei 900 °C für 2 h bei einer Heizrate von 2 K/min in einer Argon-Atmosphäre erhitzt. Die Entfernung des harten Silica-Templats erfolgte durch Behandlung mit Flusssäure (10%) unter Rühren für 5 h, wobei für jedes Gramm des Gemisches 7.5 mL Flusssäure genutzt wurden. Danach wurde der Feststoff mit dest. Wasser gewaschen bis das Filtrat keine Reaktion mehr mit einer konzentrierten Calciumchlorid-Lösung zeigte, um dann einen abschließenden Waschschrift mit Ethanol durchzuführen. Das iMePhen wurde nach Trocknen im Umluftofen bei 60 °C über Nacht erhalten.

### 4.2.2 Herstellung über Nutzung der lösungsmittelfreien Infiltration

Im Verlauf der Arbeit wurde die Herstellung der mesoporösen Kohlenstoffe mit Hilfe der lösungsmittelfreien Infiltration (engl.: *Solvent Free Infiltration*)<sup>[76]</sup> erprobt, da Silber-Kationen mit 1,10-Phenanthrolin einen schwerlöslichen Komplex bilden. Somit kann die Kapillarkraftmethode mit Silber-Acetat zur Imprägnation des harten SBA-15 nicht genutzt werden. Die hergestellten Materialien wurden mit sMePhen bezeichnet, wobei s für *Solvent Free Infiltration* steht und Me für das genutzte Metall-Acetat (Mn, Fe, Co, Ni, Ag) gesetzt wird.

In einem Achat-Mörser wurden 1 g trockener SBA-15, 6.15 mmol Metall-Acetat (Mangan(II)acetat-Tetrahydrat: 245.09 g/mol, 1.55 g; Eisen(II)acetat: 173.93 g/mol, 1.10 g; Cobalt(II)acetat-Tetrahydrat: 249.08 g/mol, 1.58 g; Nickel(II)acetat-Tetrahydrat: 248.84 g/mol; 1.58 g; Silber(I)acetat: 166.91 g/mol, 1.03 g) und 1.6 g 1,10-Phenanthrolin (180.21 g/mol, 8.9 mmol) für 15 Minuten verrieben. Eine Farbänderung zeigte die Bildung von Metall-Phenanthrolinkomplexen. Das Gemisch wurde anschließend für 67 h auf 160 °C im Umluftofen erhitzt, um die lösungsmittelfreie Infiltration des harten Templats zu erreichen. Zur Carbonisation wurde das Pulver für 2 h auf 900 °C in einer Argon-Atmosphäre bei einer Heizrate von 2 K/min erhitzt. Danach wurde das schwarze Pulver mit Flusssäure (10%) unter Rühren behandelt, wobei pro Gramm Pulver 7.5 mL Flusssäure eingesetzt wurden. Danach wurde das Pulver mit dest. Wasser gewaschen bis das Filtrat keine Reaktion mehr mit einer konzentrierten Calciumchlorid-Lösung zeigte. Abschließend wurde einmal mit Ethanol gewaschen und das sMePhen erhalten durch Trocknen im Umluftofen bei 60 °C über Nacht.

### 4.3 Herstellung von Kompositen aus mesoporösen Kohlenstoffen und Übergangsmetalloxiden

In dieser Arbeit wurden neben reinen Kohlenstoff-Materialien Komposite aus mesoporösen Kohlenstoffen und Übergangsmetalloxiden hergestellt und untersucht. Dazu wurde von der im vorherigen Kapitel vorgestellte Synthese unter Nutzung der lösungsmittelfreien Infiltration ausgegangen. Allerdings wurde das Silica-Templat mit Hilfe von alkalischer Natriumhydroxid-Lösung entfernt, sodass Übergangsmetalloxide, die sich während der Carbonisation gebildet haben, erhalten blieben. Die erhaltenen Materialien wurden mit aMePhen bezeichnet, wobei das a für alkalisch steht und Me entsprechend des eingesetzten Metall-Acetat (Mn, Fe, Co, Ni) gesetzt wurde.

Es wurden insgesamt 1.0 g trockener SBA-15, 6.15 mmol Metall-Acetat (Mangan(II)-acetat-Tetrahydrat: 245.09 g/mol, 1.55 g; Eisen(II)acetat: 173.93 g/mol, 1.10 g; Cobalt(II)acetat-Tetrahydrat: 249.08 g/mol, 1.58 g; Nickel(II)acetat-Tetrahydrat: 248.84 g/mol) und 1.6 g 1,10-Phenanthrolin (180.21 g/mol, 8.9 mmol) eingewogen. Das Gemisch wurde für 15 Minuten in einem Achat-Mörser verrieben, es trat eine Farbänderung ein. Danach wurde das Gemisch für 67 h auf 160 °C in einem Umluftofen erhitzt. Das erhaltene Pulver wurde bei 900 °C für 2 h bei einer Heizrate von 2 K/min erhitzt. Danach wurde das schwarze Pulver mit verdünnter Natronlauge (2 M) bei 90 °C unter Rühren behandelt. Dabei wurde pro Gramm Pulver 100 mL Natronlauge eingesetzt. Nach der alkalischen Behandlung wurde das Pulver mit dest. Wasser gewaschen bis das Filtrat neutral war, um anschließend einmal mit Ethanol zu waschen. Das Komposite wurde durch Trocknen bei 60 °C über Nacht im Umluftofen erhalten.

Zur Synthese von Kompositen, die mit einem Zusatz von Cobalt(II)acetat-Tetrahydrat und Nickel(II)acetat-Tetrahydrat hergestellt wurden, wurde die Stoffmenge der gesamten Metall-Acetate konstant gehalten und die Stoffmengenanteile der unterschiedlichen Metall-Acetate entsprechend variiert. Die Dotierung mit Eisen erfolgte nach demselben Prinzip.

## 4.4 Beschichtung der rotierenden Scheibenelektrode

Zur Charakterisierung der mesoporösen Kohlenstoffe und deren Komposite mit Übergangsmetalloxiden wurden sie als Beschichtung auf eine rotierende Scheibenelektrode aufgetragen. Die unbeschichtete Elektrode bestand dabei aus glasartigem Kohlenstoff, der keine elektrochemische Aktivität für die Sauerstoff-Reduktionsreaktion (ORR) und die Sauerstoff-Entwicklungsreaktion (OER) aufweist. Während der Arbeit zeigte sich, dass die Beschichtungsparameter einen signifikanten Einfluss auf die Messungen haben. Aus diesem Grund wurden mehrere Vorschriften zum Herstellen einer Beschichtungslösung erprobt. Die Beschichtung wurde immer als Tropfbeschichtung durchgeführt.

Vor jeder Beschichtung wurde die Scheibenelektrode aus glasartigem Kohlenstoff poliert. Dazu wurde die Elektrode zuerst grob von der vorherigen Beschichtung mit Labortüchern gereinigt. Anschließend wurde sie mit einem Korund-haltigem Schleifmittel (Nominaler Partikeldurchmesser: 0.3  $\mu\text{m}$ ) und einem Mikrofaser-Tuch für 5 Minuten händisch poliert. Grobe Reste des Schleifmittels wurden mit destilliertem Wasser entfernt. Danach wurde die Scheibenelektrode in destilliertem Wasser für eine Minute im Ultraschallbad behandelt, um die letzten Reste des Schleifmittels zu entfernen. Die Schleifprozedur wurde ein weiteres mit einem Schleifmittel wiederholt, welches kleinere Korund-Partikel mit einem nominalen Durchmesser von 50 Nanometer enthielt.

### 4.4.1 Erste Beschichtungsvorschrift

Die hier beschriebene Beschichtungsvorschrift wurde in Anlehnung an ein Gespräch und späteren E-Mail-Kontakt mit Paul Wulfert-Holzmann auf der Tagung *27th ATC: Industrial Inorganic Chemistry – Materials and Processes* durchgeführt.

Zur Herstellung der Beschichtungslösung wurden 40 mg des Materials in ein 10 mL Schnappdeckelglas eingewogen und anschließend wurden 4.5 mL dest. Wasser, 460  $\mu\text{L}$  2-Propanol und 40  $\mu\text{L}$  Nafion-Lösung (5%) zugegeben. Anschließend wurde die Lösung mit einem Ultraschallfinger mit einer Edelstahlspitze für geringe Volumina bei einer Amplitude von 60 % für zehn Minuten behandelt. Dabei wurden Pulse mit einer Länge von fünf Sekunden und eine Pause für zwei Sekunden verwendet, sodass sich eine Gesamtbehandlungsdauer von 14 Minuten ergab. Zehn Mikroliter der schwarzen, homogenen Beschichtungslösung wurden auf die frisch polierte Scheibenelektrode gegeben und die Beschichtung wurde im Argonstrom getrocknet. Die Beschichtung wurde zwei weitere Male mit der

Lösung wiederholt. Die beschichtete Elektrode wurde über Nacht bei Raumluft weiter getrocknet und am nächsten Tag gemessen.

Die Beschichtung wurde außerdem als zweifach bzw. einfache Beschichtung wiederholt, um geringere Beladungen der Scheibenelektrode zu untersuchen

#### 4.4.2 Beschichtung nach *Wang et al.*

Diese Beschichtung folgt der Vorschrift nach *Wang et al.* aus einer Veröffentlichung, in welcher ein Komposit aus Molybdän(IV)carbid, N-dotiertem Kohlenstoff und N-dotiertem Graphen untersucht wurden.<sup>[268]</sup> Das Material wurde dabei hinsichtlich seiner Aktivität für die Sauerstoff-Reduktionsreaktion (ORR), Sauerstoff-Entwicklungsreaktion (OER) und Wasserstoff-Entwicklungsreaktion (HER) charakterisiert.

In einem Schnappdeckelglas wurden sechs Milligramm des zu untersuchenden Materials eingewogen und 900  $\mu\text{L}$  absolutes Ethanol und 100  $\mu\text{L}$  Nafion-Lösung (5%) zugegeben. Anschließend wurde das Gemisch in einem Ultraschallbad für eine halbe Stunde oder mit Hilfe eines Ultraschallfingers (Edelstahlspitze für geringe Volumina, Amplitude: 60 %, Pulsdauer: fünf Sekunden, Pause: zwei Sekunden, Gesamtdauer: 14 Minuten) homogenisiert. Wurde keine homogene Dispersion erhalten wurde die Ultraschallbehandlung gegebenenfalls verlängert. Anschließend wurde die Scheibenelektrode mit zehn Mikroliter der Dispersion beschichtet und im Argonstrom getrocknet. Die beschichtete Elektrode wurde über Nacht an Raumluft gelagert und am nächsten Tag gemessen.

#### 4.4.3 Beschichtung nach *Fan et al.*

Die hier genutzte Vorschrift lehnt an eine Veröffentlichung von *Fan et al.* an, in welcher N-S-dotierte Kohlenstoff-Nanokäfige für die Anwendung in wiederaufladbaren Zink-Luft-Batterien untersucht wurden.<sup>[269]</sup>

Zwei Milligramm des zu untersuchenden Materials wurden in einem Schnappdeckelglas eingewogen und es wurden 800  $\mu\text{L}$  dest. Wasser, 200  $\mu\text{L}$  absoluter Ethanol und 50  $\mu\text{L}$  Nafion (5%) zugegeben. Danach wurde das Gemisch eine halbe Stunde im Ultraschallbad homogenisiert oder mit einem Ultraschallfinger, welcher mit einer Edelstahlspitze für kleine Volumina ausgestattet wurde, bei einer Amplitude von 60 % gepulst mit einer Pulsdauer von fünf Sekunden und einer Pause von zwei Sekunden für eine Gesamtdauer von 14 min behandelt. Konnte keine homogene Dispersion erhalten werden, so wurde die Ultraschallbehandlung wiederholt. Die Scheibenelektrode wurde mit 12.4  $\mu\text{L}$  der Dispersion beschichtet und im Argonstrom getrocknet. Die beschichtete Scheibenelektrode wurde über Nacht bei Raumluft gelagert und am nächsten Tag charakterisiert.

#### 4.4.4 Beschichtung nach *Qin et al.*

Die letzte erprobte Beschichtungsvorschrift stammt aus einer Veröffentlichung von *Qin et al.*. Hier wurde ein Komposit aus N-P-dotiertem Kohlenstoff und Eisenphosphid-Nanopartikeln zur Anwendung in der Wasserelektrolyse und in wiederaufladbaren Zink-Luft-Batterien untersucht.<sup>[270]</sup>

Eine Mischung aus sechs Milligramm des zu untersuchenden Materials, 400  $\mu\text{L}$  dest Wassers, 800  $\mu\text{L}$  Ethanol und 240  $\mu\text{L}$  Nafion-Lösung (5%) wurden in einem Schnappdeckelglas vorgelegt und anschließend mit Hilfe einer Ultraschallbehandlung homogenisiert. Dabei wurde entweder für eine halbe Stunde ein Ultraschallbad oder ein Ultraschallfinger genutzt. Der Ultraschallfinger war mit einer Spitze für kleine Volumina ausgestattet und die Parameter für die gepulste Behandlung betragen: Pulsdauer fünf Sekunden, Pause zwei Sekunden und Gesamtdauer 14 min. War die Mischung nach der Ultraschallbehandlung immer noch inhomogen wurde diese wiederholt. Die Scheibenelektrode wurde mit 10  $\mu\text{L}$  der Dispersion beschichtet und im Argonstrom getrocknet. Für die Messung am nächsten Tag wurde die Elektrode bei Raumluft gelagert.

## **5 Auswertung und Diskussion**

In diesem Kapitel wird zuerst die Entwicklung der Methodik zur rotierenden Scheibenelektrode und deren Verifizierung vorgestellt, um dann in den folgenden Abschnitten die material- und elektrochemische Charakterisierung der porösen Kohlenstoffe und Komposite zu behandeln. Innerhalb der Arbeit wurden die Materialien unter anderem in Bezug auf ihre elektrochemische Aktivität für die Anwendung in wiederaufladbaren Metall-Luft-Batterien betrachtet und verbessert. So erklärt sich die Reihenfolge der Unterkapitel, in derer die Syntheseparameter spezifischer und die elektrokatalytische Aktivität der Materialien höher werden.

### **5.1 Etablierung der rotierenden Scheibenelektrode zur Charakterisierung poröser Materialien**

Zur elektrochemischen Charakterisierung wurde in dieser Arbeit eine rotierende Scheibenelektrode verwendet. Da diese Methode erst eingeführt werden musste, wird in diesem Abschnitt das Messprotokoll in seiner Gänze vorgestellt. Außerdem wurden die Beschichtungsparameter für die Präparation der Scheibenelektrode variiert, um so diese als geeignet zur Untersuchung der hergestellten Materialien zu verifizieren.

#### **5.1.1 Diskussion des Messprotokolls**

In diesem Unterkapitel wird das genutzte Messprotokoll vollumfänglich vorgestellt. Einige Messungen sind für die vollständige Charakterisierung der Materialien nicht von Nöten, sondern dienen beispielsweise zur Konditionierung der beschichteten Elektrode oder geben lediglich einen einzelnen Parameter wie den Gesamtwiderstand aus. Aus diesem Grund wird jede Messung des Protokolls nur einmal für eine CMK-3-Beschichtung vorgestellt, welche nach der ersten Beschichtungsvorschrift als Dreifachbeschichtung hergestellt worden ist.

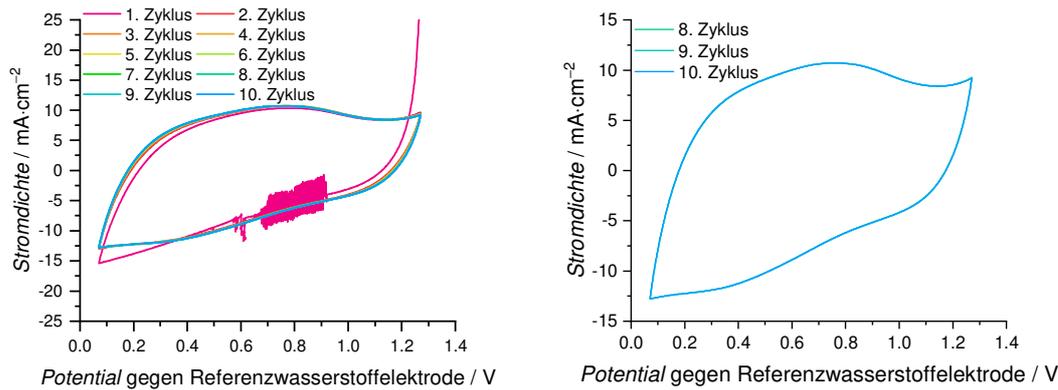


Abbildung 16: Cyclovoltammeterie zu Beginn des Messprotokolls einer CMK-3-Beschichtung. Dargestellt sind links alle zehn Zyklen und rechts die letzten drei Zyklen der aufgezeichneten Cyclovoltammeterie.

Die erste elektrochemische Operation im Messprotokoll ist die Cyclovoltammeterie (CV) in einem Spannungsbereich, in welchem keine faradaysche Reaktion außer einer Reduktion stattfindet. Sie dient zur Konditionierung der Beschichtung hinsichtlich der Aktivität der Sauerstoff-Reduktionsreaktion (ORR). So kann sichergestellt werden, dass die Reaktivität für die ORR auch nach mehrmaligem Anlegen des zugehörigen Spannungsbereiches erhalten bleibt. Auf der linken Seite der Abbildung 16 sind die zehn Zyklen der Cyclovoltammeterie der Beschichtung dargestellt. Zu erkennen ist, dass während des ersten Zyklus ein starkes Rauschen auftritt, welches durch einen falsch eingestellten Gasstrom erklärt werden kann. Die Glasblasen stiegen während der ersten CV-Messung so auf, dass die beschichtete Scheibenelektrode blockiert wurde und so der Kontakt zum Elektrolyten unterbrochen wurde. Im weiteren Verlauf nähert sich die gemessene Stromdichte bis zur nahezu vollständigen Überlagerung der Durchläufe an. Dies zeigt an, dass sich die Beschichtung unter dem Einfluss der Spannung nicht weiter verändert also stabil ist. Da die meisten Zyklen fast dasselbe Signal geben sind auf der rechten Seite der Abbildung 16 die letzten drei Zyklen gesondert dargestellt. Hier ist gut zu erkennen, dass während dieser drei letzten CV-Messungen dieselbe Stromdichte gemessen wurde. Somit konnte die Beschichtung für die weiteren Messungen konditioniert werden.

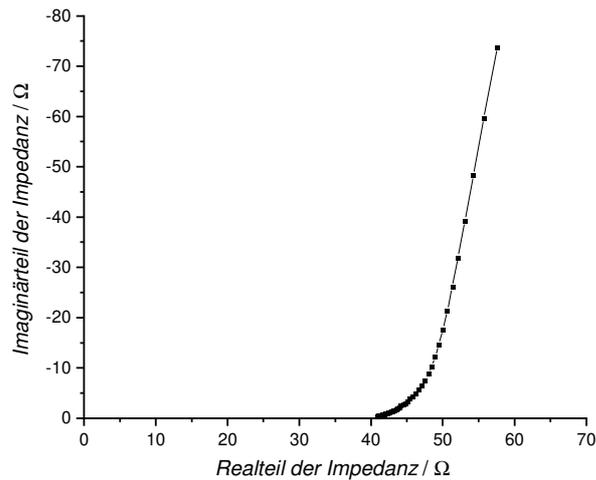


Abbildung 17: Elektrochemische Impedanzspektroskopie der CMK-3-Beschichtung auf der rotierenden Scheibenelektrode nach der Konditionierung mittel Cyclovoltammetrie.

Der zweite Punkt im Messprotokoll ist die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS), durch die spezifische Widerstände im System bestimmt werden können. Innerhalb dieser Arbeit wurde EIS dazu genutzt den Gesamtwiderstand des Systems zu bestimmen. Der Gesamtwiderstand  $R_U$  kann im *Nyquist-Diagramm*, welches in Abbildung 17 dargestellt ist, am Schnittpunkt der Messkurve mit der Abzisse abgelesen werden. Der Wert von  $R_U$  ist diesem Fall circa 41 Ohm. Außerdem lassen sich durch Anpassung von Ersatzschaltbildern an die Daten im *Nyquist-Diagramm* weitere Widerstände bestimmen wie beispielsweise den elektrischen Widerstand zwischen fester Phase, der Beschichtung und dem Elektrolyten.<sup>[265]</sup> In dieser Arbeit wird allerdings nur der Gesamtwiderstand  $R_U$  betrachtet, um dann im weiteren Messprotokoll die elektrochemische Aktivität für Sauerstoff-Reduktionsreaktion (ORR) und Sauerstoff-Entwicklungsreaktion (OER) zu untersuchen.

Als nächstes werden Voltagramme von der beschichteten Scheibenelektrode im Bereich der Sauerstoff-Reduktion in einem mit Argon gespültem Elektrolyten aufgenommen. Dies dient zur Bestimmung des kapazitiven Hintergrundes der Beschichtung. Die gemessene Stromdichte wird also nicht durch eine faradaysche Reaktion hervorgerufen, sondern durch Ladungstrennung in der Grenzschicht zwischen fester Beschichtung und flüssigem Elektrolyten. Die Messungen für die CMK-3-Beschichtung sind in Abbildung 18 dargestellt. Zu erkennen ist, dass eine Dreifachbestimmung durchgeführt wird und die zweite und dritte Messung annähernd dasselbe Messsignal ergeben. Während der ersten Hintergrundmessung kommt es noch zur Reduktion von adsorbiertem Sauerstoff an der Oberfläche der Beschichtung. Die zweite und dritte Messung zeigen, dass nur noch ein kapazitiver Strom aufgezeichnet wurde. Aus diesem Grund wird das dritte aufgezeichnete Voltagramm als eigentlicher Hintergrund angenommen.

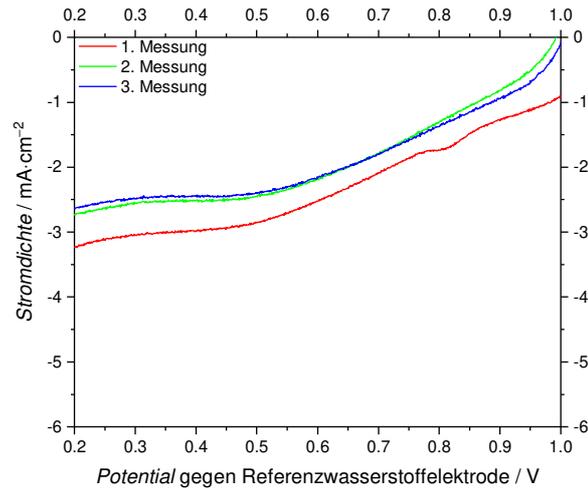


Abbildung 18: Voltagramme der CMK-3-Beschichtung nach Spülen des Elektrolyten mit Argon zur Bestimmung des kapazitiven Hintergrunds.

Der im vorherigen Absatz beschriebene kapazitative Hintergrund wird von den als nächstes aufgezeichneten Voltagrammen abgezogen, um nur die Stromdichte der faradayschen Reaktionen zu erhalten. Die Messungen werden in einem mit Sauerstoff-gesättigten Elektrolyten und bei unterschiedlichen Umdrehungsfrequenzen der Scheibenelektrode gemessen. In Abbildung 19 ist zu erkennen, dass es zu einer Verarmung des Sauerstoffs im Elektrolyten ohne Rotation (schwarzes Voltagramm) kommt. Hier steigt die Stromdichte zuerst an und fällt dann bei niedrigeren Potentialen wieder ab, da der Sauerstoff an der Elektrodenoberfläche abreagiert ist und nun durch Diffusion elementarer Sauerstoff wieder zur Elektrodenoberfläche gelangen muss. Bei höheren Rotationsgeschwindigkeiten hingegen kommt es, wie zu erwarten, zu einem stetigen Anstieg der Stromdichte und bei niedrigen Umdrehungsfrequenzen zu einem Plateau. Dieses Plateau lässt sich durch eine Diffusionskontrolle in der entstehenden laminaren Schicht während der Rotation erklären. Allerdings ist dieses Plateau weniger ausgeprägt bei höheren Umdrehungsfrequenzen. Der Grund dafür ist, dass es durch die unterschiedlichen elektrokatalytischen Zentren im CMK-3 entsprechend unterschiedliche Überspannungen für die Sauerstoff-Reduktionsreaktion gibt. Daher entspricht hier das Plateau eher einer Überlagerung von mehreren Anstiegen der Stromdichte durch die Reaktion an den unterschiedlichen elektrokatalytischen Zentren. Die Messungen bei unterschiedlichen Umdrehungsfrequenzen werden für die *Koutecký-Levich-Auftragung* benötigt, welche zur Bestimmung der Anzahl an übergebenen Elektronen auf ein gelöstes Sauerstoff-Molekül genutzt wird. Außerdem lässt sich anhand der Messung bei 1600 Umdrehungen pro Minute das Halbstufenpotential  $E_{1/2}$  für die Sauerstoff-Reduktionsreaktion des Materials aus dem Wendepunkt bestimmen. Dazu wird die Nullstelle der zweiten Ableitung des Voltagramms bestimmt, die die Lage des Wendepunktes auf der

Abszisse im Voltogramm angibt. In diesem Fall betrug  $E_{1/2}$  0.749 V gegen die Referenzwasserstoffelektrode.

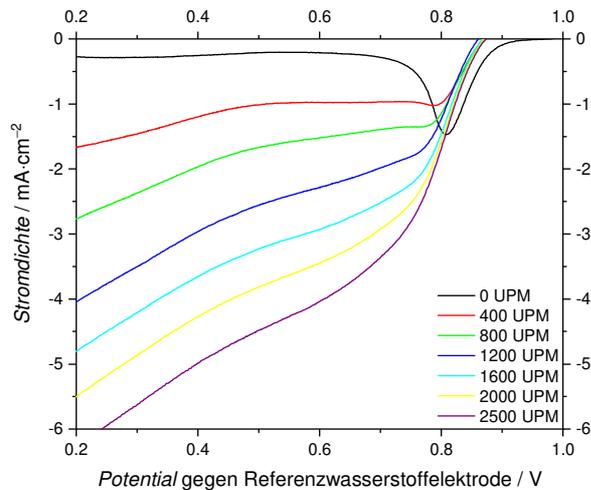


Abbildung 19: Voltammogramme der CMK-3-Beschichtung nach Spülen des Elektrolyten mit Sauerstoff zur Bestimmung der Aktivität bezüglich der Sauerstoff-Reduktionsreaktion (ORR).

Der vorletzte Punkt im Messprotokoll dient zur Bestimmung der Aktivität des Beschichtungsmaterial hinsichtlich der Sauerstoff-Entwicklungsreaktion (OER). Dazu werden drei Voltammogramme in einem Spannungsbereich aufgenommen, in denen Oxidationen auftreten. Die drei Voltammogramme für die CMK-3-Beschichtung sind in Abbildung 20 dargestellt. Zu erkennen ist, dass die Stromdichte bei höheren Spannungen nicht weiter zunimmt und die Stromdichte generell sinkt bei jeder weiteren Messung. Zum einen lässt sich dies dadurch erklären, dass der niedrige induzierte Strom vor allem ein kapazitiver Strom ist. Für die Untersuchung der OER lässt sich kein Hintergrund bestimmen, sodass ein kapazitiver Strom nicht subtrahiert werden kann. Das CMK-3-Material zeigt also eine geringe Aktivität bzw. keine Aktivität für die OER. Die abnehmende Stromdichte über die Messungen lässt sich außerdem dadurch erklären, dass das Material bzw. die Beschichtung durch das Anlegen dieses Potentialbereichs zerstört wird. Dies lässt sich auch durch die nächste Messung (Cyclovoltammetrie) erkennen. Ein Potential, welches die Aktivität für die OER beschreibt, lässt sich in diesem Fall nicht bestimmen, da die Stromdichte zu gering ist. In der weiteren Arbeit wird für andere Materialien das Potential gegen die Referenzelektrode bei einer Stromdichte von zehn Milliampere pro Quadratcentimeter angegeben als charakteristischer Wert zur Beschreibung der Aktivität für die OER.

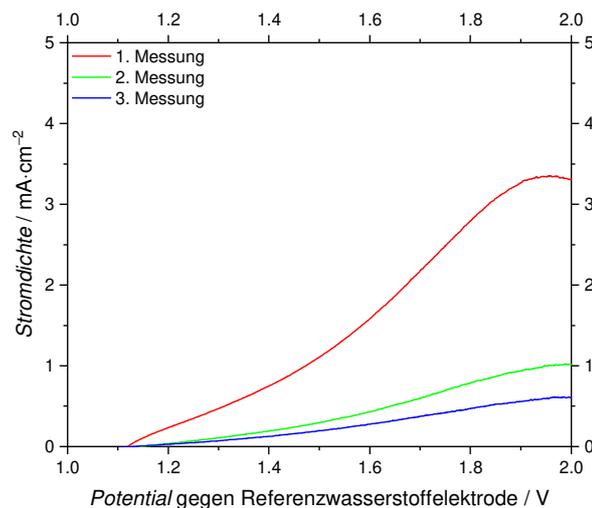


Abbildung 20: Voltagramme der CMK-3-Beschichtung nach erneutem Spülen des Elektrolyten mit Argon zur Bestimmung der Aktivität bezüglich der Sauerstoff-Entwicklungsreaktion (OER).

Als letzte Operation im Messprotokoll zur elektrochemischen Charakterisierung des Beschichtungsmaterial wird, wie in der ersten Operation, die Cyclovoltammetrie genutzt. Dabei wird wiederum ein Spannungsbereich gemessen, in welchem Reduktionsreaktionen auftreten. Da diese Messung wieder in einem mit Argon gespültem Elektrolyten durchgeführt wird, treten nur kapazitative Ströme bzw. solche Ströme auf, die durch eine Reduktion bzw. Oxidation der Beschichtung auftreten. In Abbildung 21 A sind die zehn aufgezeichneten Zyklen zu erkennen und in B sind die letzten drei Zyklen noch einmal separat dargestellt. Die gemessenen Stromdichten sind äußerst niedrig. Dies könnte einerseits durch eine starke Verringerung der Grenzfläche zwischen CMK-3-Material und Elektrolyten erklärt werden. Dies ist allerdings äußerst unwahrscheinlich für ein poröses Material wie CMK-3. Viel eher ist die CMK-3-Beschichtung nicht stabil gegenüber den angelegten Potentialen während des Messprotokolls. Dies ist auch im Einklang zu der vorherigen Messung der Aktivität für die OER, welche kaum vorhanden war. Als Vergleich dient die Grafik in Abbildung 21 C, in welcher der zehnte Zyklus der Beschichtung zu Beginn und zum Ende des Messprotokolls dargestellt ist. Die gemessenen Stromdichten zu Beginn des Messprotokolls sind deutlich höher. Die Erklärung ist der hohe kapazitative Effekt der Grenzfläche zwischen CMK-3-Beschichtung und Elektrolyten. Zum Ende des Messprotokolls ist die Beschichtung der Elektrode zerstört bzw. abgelöst, welches sich zum einen durch die Oxidation des Kohlenstoffs und zum anderen durch die Gasentwicklung und dem damit verbundenen mechanischen Stress innerhalb der Beschichtung erklären lässt. Dadurch wird kaum noch eine Stromdichte innerhalb des angelegten Potentialfensters induziert.

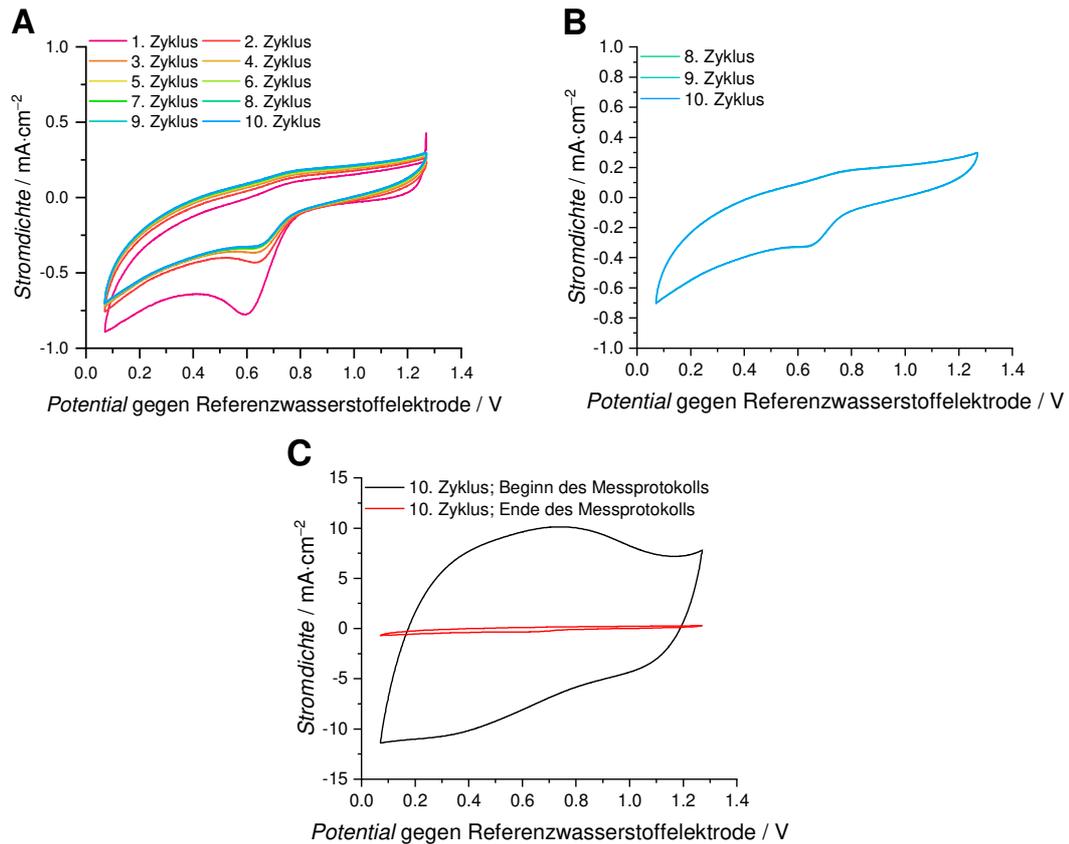


Abbildung 21: Cyclovoltammogramme der CMK-3-Beschichtung zum Ende des Messprotokolls. Dargestellt sind alle zehn aufgezeichneten Cyclovoltammogramme (A), die letzten drei Cyclovoltammogramme (B) und jedes zehnte aufgezeichnete Cyclovoltammogramm der CMK-3-Beschichtung zu Beginn und zum Ende des Messprotokolls (C).

Zusammenfassend werden durch das Messprotokoll verschiedene Aussagen möglich. Durch die Cyclovoltammetrie wird eine Konditionierung des Elektrodenmaterials bezweckt sowie eine erste Beurteilung der Stabilität ermöglicht. Die elektrochemische Impedanzspektroskopie lässt die Bestimmung von spezifischen Widerständen wie beispielsweise dem Gesamtwiderstand  $R_U$  zu. Durch die Voltammetrie kann die Aktivität für die Sauerstoff-Reduktionsreaktion (ORR) und für die Sauerstoff-Entwicklungsreaktion (OER) untersucht werden. Außerdem kann die Anzahl der auf ein Sauerstoff-Molekül übergegangenen Elektronen bei der Sauerstoff-Reduktionsreaktion in der *Koutecký-Levich-Auftragung* bestimmt werden. Diese Auswertung für die CMK-3-Beschichtung findet sich allerdings erst im nächsten Kapitel, da dieser Teil der Auswertung dort gesondert untersucht und diskutiert wird.

### 5.1.2 Erste Beschichtungsvorschrift und elektrochemische Aktivität

Zur Untersuchung der Materialien in dieser Arbeit wurden unterschiedliche Beschichtungsparameter verwendet, da während der anfänglichen Messungen verschiedene Probleme hinsichtlich der Auswertung und Reproduzierbarkeit auftraten. In diesem Unterkapitel wird die Variation der Parameter zur Beschichtung der Scheibenelektrode vorgestellt und die Entwicklung der letztendlich verwendeten Beschichtungsparameter ersichtlich. Dabei wurden als Materialien CMK-3, kommerziell erhältlicher Platin-Katalysator auf einem Kohlenstoffträger (PtC20,  $m\%(\text{Pt}) = 20$ , *SigmaAldrich*) und sCoPhen (s. 4.2.2) verwendet.

Die erste untersuchte Beschichtungsvorschrift (s 4.4.1) wurde mit den Materialien CMK-3, PtC20 und sCoPhen durchgeführt. Die Voltagramme für PtC20 und sCoPhen sind in Abbildung 22 dargestellt. Für PtC20 ist zu erkennen, dass die Voltagramme bei unterschiedlichen Umdrehungsfrequenzen weder im Ursprung beginnen noch ein Plateau zeigen. Dies ist durch die leicht zu reduzierenden Platinoxid-Spezies an der Oberfläche des nanopartikulären Katalysators zu erklären. Da das Material bei Anlegen des Potentials selbst reduziert wird, kommt es zu diesen Artefakten während der Aufnahme der Voltagramme. Die Voltagramme von sCoPhen beginnen im Ursprung allerdings werden für das Material nur geringe Stromdichten gemessen, welche auch bei höheren Umdrehungsfrequenzen nur wenig steigen. Dies ist ein Hinweis auf die geringe Aktivität des sCoPhen-Materials hinsichtlich der Sauerstoff-Reduktionsreaktion (ORR) oder auf zu dicke Beschichtung. In Abbildung 19 sind die Voltagramme für das CMK-3-Material nach den oben angegebenen Beschichtungsparametern dargestellt. Auch hier beginnen die Voltagramme weder im Ursprung noch ist für höhere Umdrehungsfrequenzen ein Plateau zu erkennen. Allerdings steigt hier die Stromdichte bei Rotation monoton und fällt im Gegensatz zu PtC20 nicht. Dies kann durch eine starke Polarisation des hochporösen CMK-3-Materials entsprechend eines Kondensators und einem damit verbundenen Strom erklärt werden. Eine weitere mögliche Erklärung ist, dass die sehr inhomogene Mikrostruktur des CMK-3-Materials viele unterschiedliche aktive Zentren für die ORR aufweist. Diese aktiven Zentren weisen alle eine unterschiedliche Aktivität für die ORR auf und somit kommt es während der Messung zu einer Überlagerung von vielen unterschiedlichen Polarisationskurven.

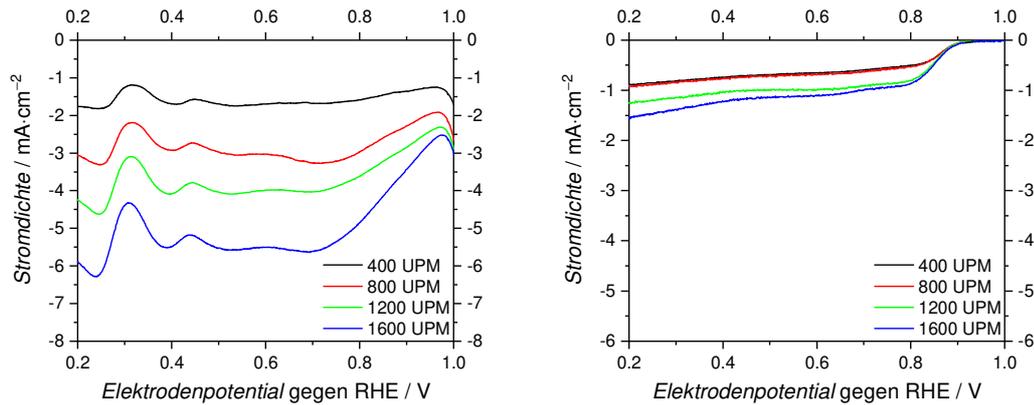


Abbildung 22: Voltammogramme von Beschichtungen mit kommerziell erhältlichem Platin auf Kohle (20 wt%, PtC20, links) und sCoPhen (rechts) nach der Beschichtungsvorschrift aus 4.4.1 (Dreifachbeschichtung) in Sauerstoff-gesättigtem Elektrolyten.

In der *Koutecky-Levich-Auftragung* zu den aufgezeichneten Voltammogrammen in Abbildung 23 ist zu erkennen, dass die Regressionsgeraden für alle drei Materialien nicht exakt mit den Messpunkten übereinstimmen. Für das Material PtC20 wird eine gute und für das CMK-3-Material eine annehmbare Linearität erzielt. Bei der Auswertung des sCoPhen-Materials ist allerdings zu erkennen, dass die Regressionsgerade kaum mit den Messpunkten korreliert. Der Grund kann eine zu dicke Beschichtung mit einer schlechten elektrischen Leitfähigkeit über die gesamte Dicke sein.

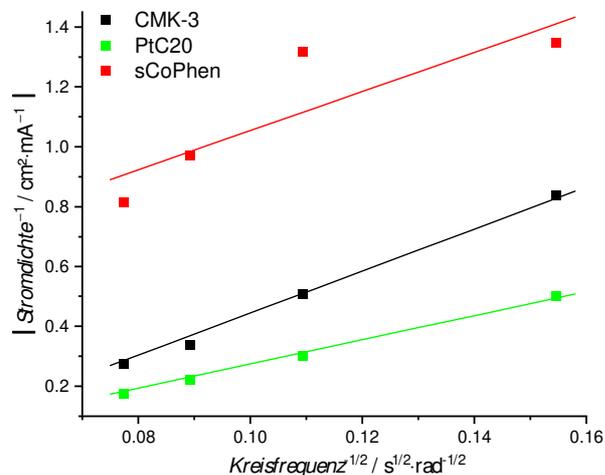


Abbildung 23: *Koutecky-Levich-Auftragung* erhalten aus den Voltammogrammen aus Abbildung 19 und Abbildung 22 der Materialien CMK-3, PtC20 und sCoPhen, die mit Hilfe der Beschichtungsvorschrift 4.4.1 (Dreifachbeschichtung) erhalten wurden. Die Voltammogramme der Beschichtungen im oxidativen Bereich sind in Abbildung 24 dargestellt. Hier wird die Aktivität hinsichtlich der Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) untersucht. Zu Erkennen ist, dass das Material CMK-3 nur eine geringe Stromdichte aufweist. CMK-3 besitzt also keine OER-Aktivität im untersuchten Spannungsbereich. Das geringe Ansteigen der Stromdichte kann durch einen Polarisierungseffekt an der Grenzfläche zum hochporösen Material erklärt werden. Die Materialien PtC20

und sCoPhen hingegen zeigen eine OER-Aktivität und eine damit verbundene steil ansteigende Stromdichte. PtC20 zeigt im Vergleich zum sCoPhen dabei eine höhere Aktivität, da die Stromdichte bereits bei geringeren Potentialen anfängt zu steigen und bei gleichem Potential stets eine höhere Stromdichte zeigt.

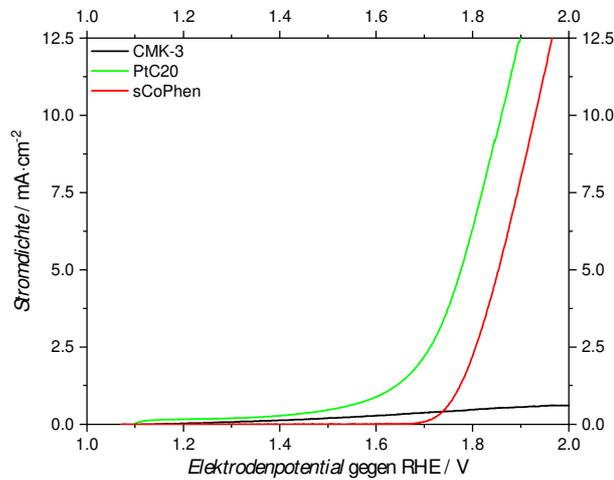


Abbildung 24: Voltammogramme von Beschichtungen mit den Materialien CMK-3, PtC20 und sCoPhen in Argon-gesättigtem Elektrolyten, die mit Hilfe der Beschichtungsvorschrift 4.4.1 erhalten wurde.

Zum Vergleich der drei Materialien wurden die charakteristischen Werte für  $E_{1/2}$ ,  $E_{j=10}$ , deren Differenz  $\Delta E$  sowie die Anzahl der übertragenen Elektronen  $n$  auf ein Sauerstoff-Molekül während der Reduktion bestimmt. Wie zu erwarten zeigt das CMK-3-Material als Referenzmaterial hohe Überspannungen für die ORR und OER sowie eine starke Tendenz zum Zwei-Elektronen-Mechanismus für die Sauerstoff-Reduktion. PtC20 als kommerziell erhältlicher ORR-Elektrokatalysator besitzt eine hohe ORR-Aktivität sowie eine gute OER-Aktivität. Außerdem findet hier die elektrochemische Sauerstoff-Reduktion, wie für einen auf Platin basierenden Katalysator zu erwarten, nach dem Vier-Elektronen-Mechanismus statt. Das neuartige sCoPhen-Material zeigte für die Sauerstoff-Reduktion eine geringe Stromdichte. Allerdings ist die Aktivität ausgewertet nach dem Halbstufenpotential  $E_{1/2}$  höher als die des CMK-3s. Auch eine OER-Aktivität konnte hier nachgewiesen werden. Es gibt Hinweise darauf, dass sCoPhen als Elektrokatalysator zum geringen Maße auch den Vier-Elektronen-Mechanismus begünstigt. Allerdings ist die dazugehörige Gerade nur mit einem geringen Bestimmtheitsmaß  $R^2_{K-L}$  erstellt worden, sodass der Wert für  $n$  als stark fehlerbehaftet angenommen wird.

Tabelle 2: Werte des Halbstufenpotentials  $E_{1/2}$ , des Potentials  $E_{j=10}$ , die Differenz der beiden Potentiale  $\Delta E$ , die Anzahl der übertragenen Elektronen pro Sauerstoff-Molekül  $n$  und das Bestimmtheitsmaß der linearen Regression der *Koutecký-Levich-Auftragung*  $R^2_{K-L}$  der Materialien CMK-3, PtC20 und sCoPhen.

Material	$E_{1/2}$ gegen RHE V	$E_{j=10}$ gegen RHE V	$\Delta E$ V	$n$ e <sup>-</sup>	$R^2_{K-L}$
CMK-3	0.749	> 2.0	> 1.251	2.3	0.99215
PtC20	0.973	1.860	0.887	4	0.99388
sCoPhen	0.784	1.925	1.141	2.5	0.95838

Zusammenfassend konnte mit Hilfe der ersten Beschichtungsparameter gezeigt werden, dass das Referenzmaterial CMK-3 erwartungsgemäß wenig als bifunktioneller Elektrokatalysator geeignet ist. Das kommerziell erhältliche PtC20 zeigte die vorhergesehene hohe Aktivität für die ORR mit dem damit verbundenen Vier-Elektronen-Mechanismus. Außerdem wurde auch eine OER-Aktivität festgestellt. Für das sCoPhen-Material ist die Beurteilung der elektrochemischen Aktivität schwierig aufgrund der geringen Stromdichten bei reduktiven Potentialen. Die OER-Aktivität hingegen konnte nachgewiesen werden. Diese war vergleichsweise gering. Im folgenden Kapitel wurden Reproduktionsuntersuchungen für das sCoPhen-Material sowie eine Variation der Beschichtungsdicke durchgeführt, um geeignete Beschichtungsparameter zur Untersuchung der elektrokatalytischen Aktivität zu finden. Die Beschichtungsparameter wurden für das sCoPhen-Material untersucht, da gemutmaßt wurde, dass die passenden Parameter auch für die anderen hergestellten neuartigen Materialien dieser Arbeit geeignet seien.

### 5.1.3 Variation der Beschichtung der Scheibenelektrode

Zur weiteren Untersuchung der Beschichtungsqualität für das sCoPhen-Material, stellvertretend für alle neuartigen Materialien in dieser Arbeit, wurde die Charakterisierung der ersten Dreifachbeschichtung (s. 4.4.1) zwei weitere Male wiederholt. Die erhaltenen Messungen sind in Abbildung 25 dargestellt. In A ist zu erkennen ist, dass die reduktiven Ströme der drei Einzelbestimmungen deutlich voneinander abweichen. Außerdem beginnen die Messsignale bei unterschiedlichen Potentialen, sodass die Halbstufenpotentiale  $E_{1/2}$  der drei Messungen (1: 0.850 V, 2: 0.756 V, 3: 0.840 V jeweils gegen SHE) sich stark unterscheiden. Die erhaltenen linearen Regressionen in der *Koutecký-Levich-Auftragung* (oben rechts) weisen ebenfalls starke Unterschiede und einen geringen Grad des linearen Zusammenhangs auf. Letztendlich zeigen auch die Voltagramme für die Sau-

erstoffentwicklungsreaktion (unten) keinen einheitlichen Verlauf auf. So scheinen die Messungen alle bei ungefähr demselben Potential zu beginnen. Allerdings ist das Verhalten der Beschichtungen hinsichtlich der Stromdichten nicht einheitlich. So erreicht nur die erste Messung eine hinreichend hohe Stromdichte zur Bestimmung des Potentials  $E_{j=10}$  (1.933 V gegen SHE). Die Dreifachbeschichtung nach der ersten Beschichtungsvorschrift ist somit nicht geeignet zur elektrochemischen Charakterisierung des sCoPhen-Materials.

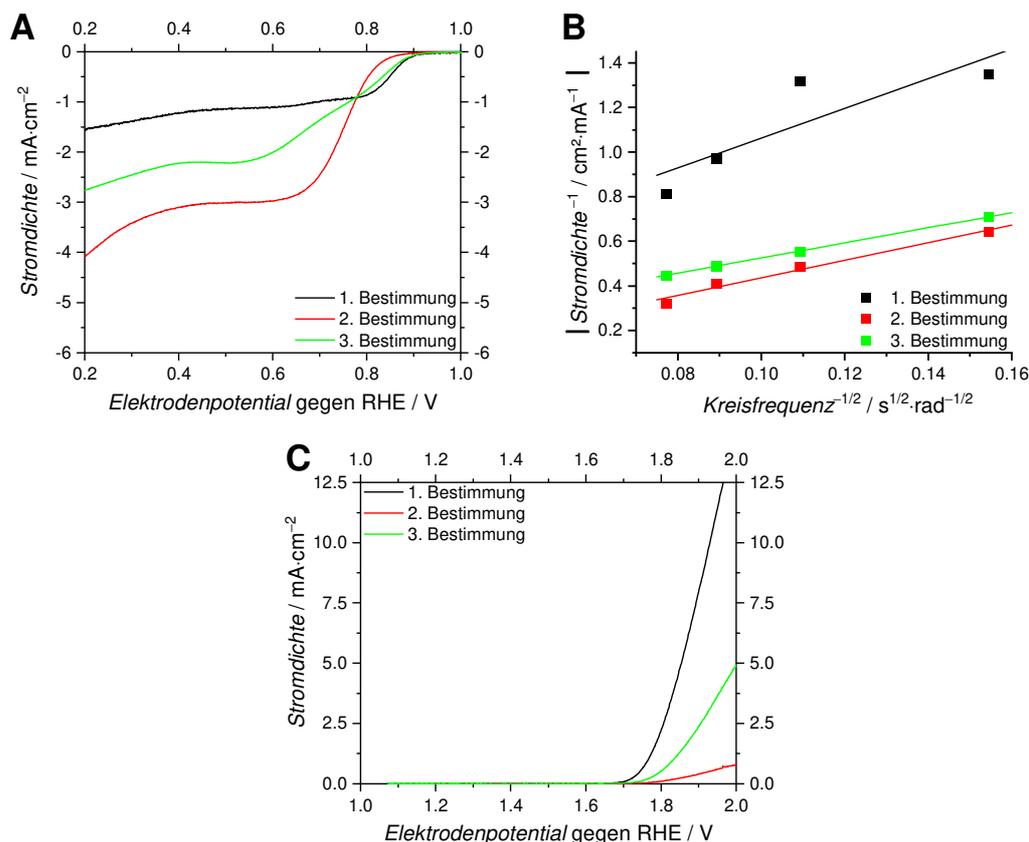


Abbildung 25: Voltammogramme von sCoPhen in Sauerstoff-gesättigtem Elektrolyten (oben links) und in Argon-gesättigtem Elektrolyten (unten), sowie die *Koutecký-Levich-Auftragung* (oben rechts). Es liegt eine Dreifachbestimmung des Materials bei einer Beschichtung nach 4.4.1 (**Dreifachbeschichtung**) vor.

Als nächstes wurde das sCoPhen-Material als Zweifachbeschichtung auf die rotierende Scheibenelektrode aufgebracht, um zu eruieren ob die Dreifachbeschichtung zu einer zu dicken Beschichtung führt und aus diesem Grund die Messungen eine geringe Reproduzierbarkeit zeigen. Die Messungen der Zweifachbeschichtungen sind in Abbildung 26 dargestellt. In den Voltammogrammen oben links, die der Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) zuzuordnen sind, ist der Verlauf der Messungen ähnlich. Auch die maximal erreichten Stromdichten zeigen einen ähnlichen Wert. Die Linearität der Regressionen in der *Koutecký-Levich-Auftragung* (oben rechts) ist für alle drei Messungen gut. Allerdings zeigen die Regressionen unterschiedliche Steigungen. Somit werden auch unterschiedliche, teilweise auch

physikalisch nicht sinnvolle Werte für die Anzahl der übertragenen Elektronen auf ein Sauerstoff-Molekül  $n$  erhalten (1: 3.9, 2: 5.9, 3: 3.5 Elektronen pro Sauerstoff-Molekül). Die Messungen hinsichtlich der Aktivität für die Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER, unten) sind für alle drei Messungen beinahe identisch. Die Zweifachbeschichtung scheint somit geeignet für die Untersuchung der OER für das sCoPhen-Material, wohingegen bei dieser Beschichtung unterschiedliche Werte für die ORR erhalten werden.

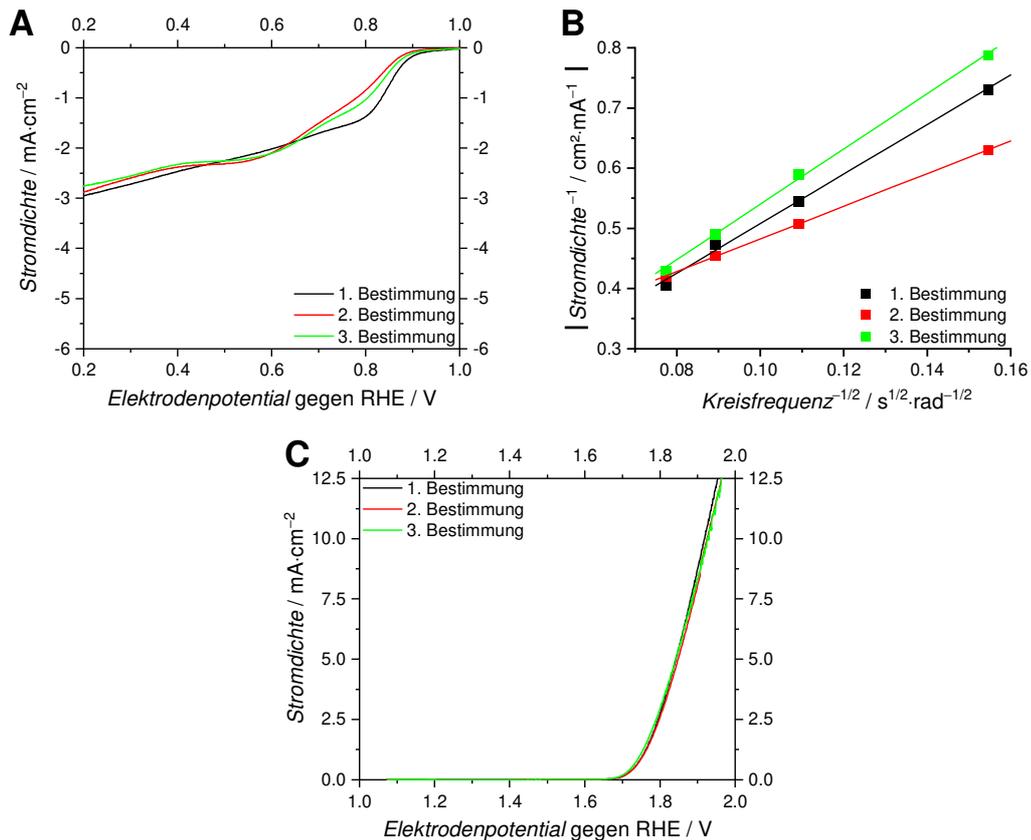


Abbildung 26: Voltammogramme von sCoPhen in Sauerstoff-gesättigtem Elektrolyten (oben links) und in Argon-gesättigtem Elektrolyten (unten), sowie die *Koutecký-Levich-Auftragung* (oben rechts). Es liegt eine Dreifachbestimmung des Materials bei einer Beschichtung nach 4.4.1 (**Zweifachbeschichtung**) vor.

Die letzten Untersuchungen zur ersten Beschichtungsvorschrift (s. 4.4.1) war die dreimalige Messung einer Einfachbeschichtung des sCoPhen-Materials. Die erhaltenen Messungen sind in Abbildung 27 dargestellt. Die Voltammogramme im reduktiven Bereich (oben links) zeigen beim ersten Anstieg der Stromdichte einen fast identischen Verlauf. Da hier das Halbstufenpotential  $E_{1/2}$  der Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) als Wendepunkt bestimmt wird, sind die Werte für  $E_{1/2}$  nahezu gleich (1: 0.900 V, 2: 0.889 V, 3: 0.895 V jeweils gegen SHE). Allerdings sind die Steigungen der linearen Regressionen in der *Koutecký-Levich-Auftragung* sehr verschieden zueinander und außerdem ist die Linearität der dritten Messung gering. Ebenfalls zeigen die Verläufe der Stromdichten im oxidativen

Bereich (unten) zwar einen ähnlichen Beginn, aber eine unterschiedliche Steigung. Damit sind die Messergebnisse der Einfachbeschichtung nur für die Bestimmung des Potentials  $E_{1/2}$  geeignet, allerdings nicht für die Auswertung nach *Koutecký* und *Levich* und zur Bestimmung der OER-Aktivität.

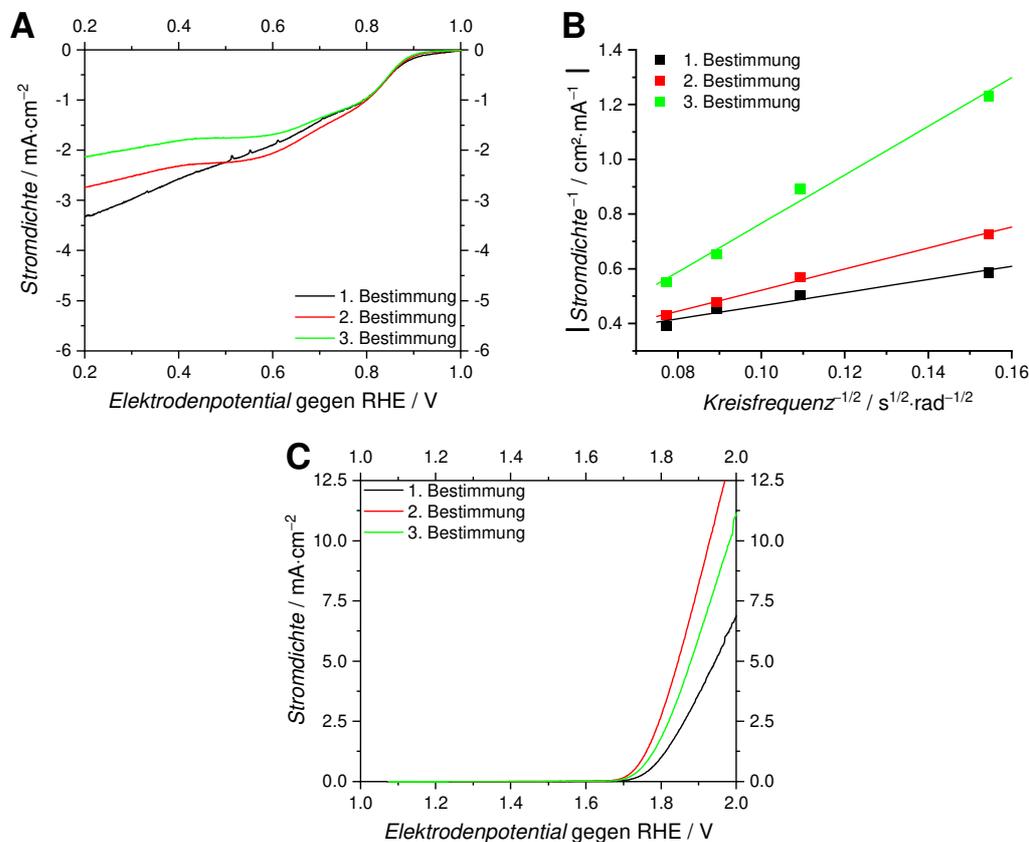


Abbildung 27: Voltammogramme von sCoPhen in Sauerstoff-gesättigtem Elektrolyten (oben links) und in Argon-gesättigtem Elektrolyten (unten), sowie die *Koutecký-Levich-Auftragung* (oben rechts). Es liegt eine Dreifachbestimmung des Materials bei einer Beschichtung nach 4.4.1 (**Einfachbeschichtung**) vor.

Die charakteristischen Werte der Drei-, Zwei- und Einfachbeschichtung aus den jeweiligen Dreifachbestimmungen sind in Tabelle 3 mit ihren Standardfehlern zusammengefasst. Für die Bestimmung des Halbstufenpotentials der ORR  $E_{1/2}$  sind die Zwei- und Einfachbeschichtung geeignet, da diese einen geringen Fehler aufweisen. Die OER-Aktivität und das damit verbundene Potential  $E_{j=10}$  lässt sich nicht mit Hilfe der Dreifachbeschichtung bestimmen, da hier nur in einem Fall eine Stromdichte von über zehn Milliampere pro Quadratcentimeter erhalten wurde. Die Einfachbeschichtung zeigt einen großen Standardfehler für  $E_{j=10}$ . Unter Nutzung der Zweifachbestimmung werden die geringsten Standardfehler erhalten. Dies weist auf eine gute Reproduzierbarkeit hin. Somit ist auch die Differenz der beiden vorherigen Potentiale  $\Delta E$  nur für die Zweifachbeschichtung mit einem hinreichend kleinen Fehler behaftet. Problematisch zeigt sich die

Bestimmung der Anzahl der übertragenen Elektronen auf jeweils ein Sauerstoff-Molekül  $n$ . Für alle drei Beschichtungen ist hier ein großer Fehler zu erkennen sowie physikalisch nicht sinnvolle Werte für  $n$ .

Tabelle 3: Werte des Halbstufenpotentials  $E_{1/2}$ , des Potentials  $E_{j=10}$ , die Differenz der beiden Potentiale  $\Delta E$  und die Anzahl der übertragenen Elektronen pro Sauerstoff-Molekül  $n$  des Materials sCoPhen für eine Drei-, Zwei- und Einfachbeschichtung nach der Beschichtungsvorschrift 4.4.1.

Beschichtung	$E_{1/2}$ gegen RHE V	$E_{j=10}$ gegen RHE V	$\Delta E$ V	$n$ e <sup>-</sup>
Dreifach	$0.815 \pm 0.051$	1.933	$1.118 \pm 0.051$	$3.8 \pm 1.1$
Zweifach	$0.840 \pm 0.007$	$1.924 \pm 0.004$	$1.084 \pm 0.011$	$4.4 \pm 1.3$
Einfach	$0.845 \pm 0.003$	$1.957 \pm 0.038$	$1.112 \pm 0.041$	$4.4 \pm 2.3$

Zusammengefasst konnte durch die Variation der Anzahl der Beschichtungen nach der Beschichtungsvorschrift 4.4.1 gezeigt werden, dass die Zweifachbeschichtung geeignet ist zur Bestimmung der Potential  $E_{1/2}$  und  $E_{j=10}$ , welche charakteristisch sind für die ORR- bzw. OER-Aktivität. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass durch die Zweifachbeschichtung eine optimale Dicke der Beschichtung erreicht wird. Somit würde die Dreifachbeschichtung zu dick und die Einfachbeschichtung zu dünn sein, um eine Untersuchung der elektrochemischen Aktivität zu ermöglichen. Eine zu dicke Beschichtung könnte die Desorption des entstehenden Sauerstoffes negativ beeinträchtigen, sodass keine hinreichende Benetzung mit dem Elektrolyten während der OER gegeben ist. Durch eine zu dünne Beschichtung hingegen könnte nicht genügend Aktivmaterial auf die RDE aufgebracht werden. Mit einer solchen Beschichtung wäre dann eine Untersuchung der OER-Aktivität ebenfalls nicht möglich. Die größte Herausforderung zur Untersuchung des sCoPhen-Materials bleibt allerdings die Bestimmung der Anzahl der übertragenen Elektronen auf ein Sauerstoff-Molekül  $n$ . Dieser Wert zeigt für alle drei Beschichtungen einen großen Fehler sowie physikalisch nicht sinnvolle Werte. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass die Beschichtungsparameter nicht für die Untersuchung bei allen Umdrehungsfrequenzen sind, sodass es einerseits zu einer geringen Linearität in den *Koutecký-Levich-Auftragungen* sowie andererseits zu einer starken Abweichungen in der Steigungen kommt. Die nächsten untersuchten Beschichtungsparameter werden deshalb vor allem hinsichtlich ihrer Linearität in der *Koutecký-Levich-Auftragung* untersucht, damit der Wert für  $n$  verlässlich bestimmt werden kann.

Um lineare Verläufe in den *Koutecký-Levich-Auftragungen* zu erhalten, wurden in den folgenden Untersuchungen literaturbekannte Beschichtungsparameter, wie sie in 4.4.2 bis 4.4.4 beschrieben wurden, verwendet. Außerdem wurden zwei Homogenisierungsmethoden durch Ultraschallbehandlung der Beschichtungstinten untersucht. Zum einen wurde ein konventionelles Ultraschallbad mit bei einer Behandlungsdauer von einer halben Stunde verwendet. Zum anderen wurde eine intensivere Homogenisierung mit Hilfe eines Ultraschallfingers für effektiv zehn Minuten erprobt.

Die *Koutecký-Levich-Auftragungen* der drei Beschichtungsparameter nach Wang *et al.*, Fan *et al.* und Qin *et al.* mit den zwei unterschiedlichen Ultraschallbehandlungen sind in Abbildung 28 dargestellt. Für alle sechs Untersuchungen ist eine gute Linearität im Vergleich zu vielen vorherigen Auftragungen zu sehen. Allerdings sind die Steigungen teils sehr unterschiedlich. Einen möglichen Einfluss auf die Steigung in den Auftragungen können die Zusammensetzung der Beschichtungstinte und die Homogenisierungsmethode zeigen. So könnte der Anteil des als Binderpolymer zugesetzten, isolierenden Nafions einen starken Einfluss auf die elektrochemische Aktivität haben, da es einerseits für eine mechanisch stabile Beschichtung sorgt und andererseits auch die aktive Oberfläche des zu untersuchenden Materials bedecken kann. Im Vergleich der beiden Beschichtungen mit niedrigstem Nafion-Anteil nach Wang *et al.* mit einem Nafion-Massenanteil von ca. 0.8 ‰ und mit dem höchsten Nafion-Anteil nach Qin *et al.* mit einem Nafion-Massenanteil von ungefähr 2 ‰ sind allerdings nach beiden Ultraschallbehandlungen nur geringe Unterschiede in den Steigungen zu erkennen. Die größte Veränderung in einer Steigung ist bei der Beschichtung nach Fan *et al.* bei den beiden Homogenisierungsmethoden zu erkennen. Die Steigung in der *Koutecký-Levich-Auftragung*, welche mit Hilfe des Ultraschallbads erhalten wurde, ist deutlich größer als jene, welche durch eine Ultraschallfinger-Behandlung erhalten werden konnte. Eine höhere Steigung ist hier mit einer geringeren Anzahl an übertragenen Elektronen auf eine Sauerstoff-Molekül  $n$  nach Gleichung ( 6 ) verbunden. Eine mögliche Erklärung ist, dass durch die vergleichsweise wenig intensive Homogenisierung durch das Ultraschallbad keine homogene Beschichtungstinte erhalten werden konnte. Mit dem Ultraschallfinger war dies dann offensichtlich möglich. Auch möglich ist, dass es zu einem präparativen Fehler während des Beschichtens der Scheibenelektrode gekommen ist, da alle Untersuchungen explorativ nur einmalig durchgeführt worden sind. Im Vergleich zeigt diese am stärksten abweichende Messung (mittig, rechts) auch das geringste Bestimmtheitsmaß  $R^2_{K-L}$ , also auch die geringste Güte der linearen Regression. Dieses Maß ist allerdings auch für die Regression, welche durch Behandlung mit dem

Ultraschallfinger erhalten wurde, im Vergleich mit den anderen Messungen gering. Die höchsten Werte für  $R^2_{K-L}$  wurde mit der Beschichtung nach Wang *et al.* erhalten. Diese zeigt auch für beide Homogenisierungsmethoden einen hohen Wert, wobei der Wert für die Behandlung mit dem Ultraschallbad geringfügig höher ist. Da diese Untersuchungen der Linearität in den *Koutecký-Levich-Auftragungen* nur einmalig durchgeführt wurden, wird die Beschichtung nach Wang *et al.* mit Hilfe des Ultraschallbades auf ihre Reproduzierbarkeit hin untersucht. So soll diese als geeignete Beschichtung zur Untersuchung der hergestellten neuartigen Materialien dieser Arbeit verifiziert werden.

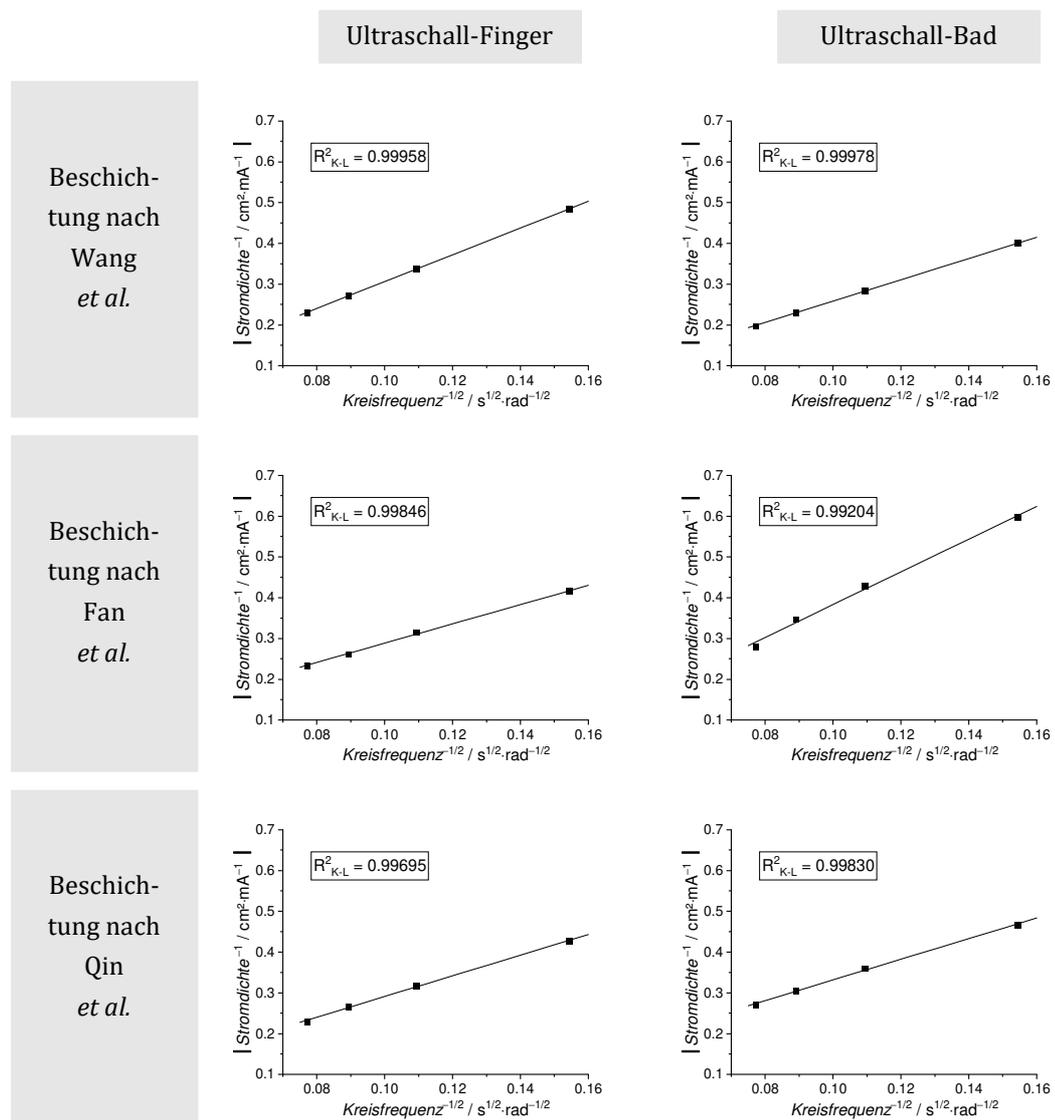


Abbildung 28: *Koutecký-Levich-Auftragungen* für das Material sCoPhen mit Beschichtungsparametern nach 4.4.2, 4.4.3 und 4.4.4 bei Nutzung eines Ultraschallbades bzw. -fingers zur Homogenisierung.

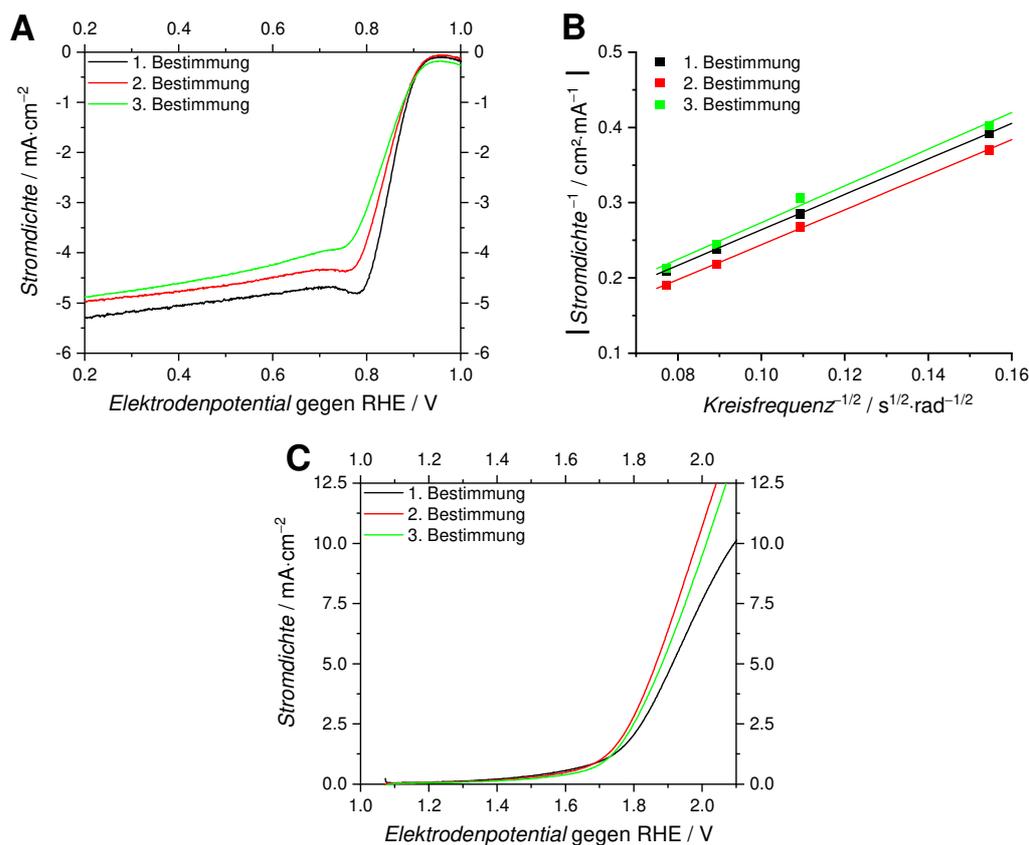


Abbildung 29: Voltammogramme von sCoPhen in Sauerstoff-gesättigtem Elektrolyten (oben links) und in Argon-gesättigtem Elektrolyten (unten), sowie die Koutecký-Levich-Auftragung (oben rechts). Es liegt eine Dreifachbestimmung des Materials bei einer Beschichtung nach 4.4.2 bei Homogenisierung mit einem Ultraschallbad vor.

Zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit wurde die Beschichtung nach Wang *et al.* mit einem Ultraschallbad zur Homogenisierung und sCoPhen als Material dreifach bestimmt. Die Messergebnisse sind in Abbildung 29 dargestellt. Für die Untersuchungen hinsichtlich der ORR-Aktivität (oben, links) zeigen die Polarisationskurven einen sehr ähnlichen Verlauf. Die Stromdichte nimmt bei allen bei ungefähr 0,9 V gegen RHE zu, steigt linear an und geht dann bei ca. 0,7 V gegen RHE in ein Plateau über. Auch die Werte für  $E_{1/2}$  in Tabelle 4 weichen für alle drei Messungen untereinander nur wenig ab. Die linearen Regressionen (oben, rechts) in der *Koutecký-Levich-Auftragung* zeigen augenscheinlich fast identische Steigungen. Bei Betrachtung des Wertes von  $n$  (s. Tabelle 4), welches aus den linearen Regressionen gewonnen wurde, zeigt sich ebenfalls nur eine geringe Streuung von 0,2 Elektronen. Das Bestimmtheitsmaß  $R^2_{K-L}$  der drei linearen Regressionen ist hoch, wobei der Wert bei der dritten Bestimmung geringfügig kleiner ist (1: 0,99996; 2: 0,99955; 3: 0,98787). Das Potential  $E_{j=10}$  zeigt für die erste Bestimmung einen Wert, welcher um ca. 100 mV von den anderen beiden Bestimmungen abweicht (Tabelle 4). Möglichweise ist es hier bei der ersten Beschichtung oder während der Messung zu einem Fehler gekommen. Eine andere Erklärung für die große Streuung für das Potential  $E_{j=10}$  ist, dass das sCoPhen-

Material nur eine geringe Aktivität für die Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) zeigt und aus diesem Grund die Bestimmung in diesem späten Bereich der elektrochemischen Reaktion weniger zuverlässig möglich ist. Bei Betrachtung der Mittelwerte und deren Standardfehler für die charakteristischen Werte  $E_{1/2}$ ,  $E_{j=10}$ ,  $\Delta E$  und  $n$  in Tabelle 4 ist zu erkennen, dass es für das Potential  $E_{1/2}$  für die ORR-Aktivität nur geringe Unterschiede zwischen den erhaltenen Werten gibt und der Standardfehler mit 7 mV gegen SHE sehr klein ist. Auch der zweite für die ORR charakteristische Wert  $n$  zeigt nur einen geringen Fehler von 0.1 Elektronen pro Sauerstoff-Molekül.  $E_{j=10}$  hingegen zeigt Abweichungen aus den oben diskutierten Gründen und einen größeren Standardfehler von 57 mV gegen SHE. Somit ist auch die Differenz zwischen  $E_{1/2}$  und  $E_{j=10}$  mit einem Standardfehler von 64 mV gegen SHE behaftet.

Tabelle 4: Werte des Halbstufenpotentials  $E_{1/2}$ , des Potentials  $E_{j=10}$ , die Differenz der beiden Potentiale  $\Delta E$  und die Anzahl der übertragenen Elektronen pro Sauerstoff-Molekül  $n$  des Materials sCoPhen für Dreifachbestimmung nach der Beschichtungsvorschrift 4.4.2 bei Homogenisierung mit einem Ultraschallfinger.

sCoPhen	$E_{1/2}$ gegen RHE V	$E_{j=10}$ gegen RHE V	$\Delta E$ V	$n$ e <sup>-</sup>
1. Bestimmung	0.837	2.096	1.259	3.8
2. Bestimmung	0.842	1.985	1.143	3.9
3. Bestimmung	0.829	2.014	1.185	3.7
Mittelwert	$0.836 \pm 0.007$	$2.032 \pm 0.057$	$1.196 \pm 0.064$	$3.8 \pm 0.1$

Zusammengefasst konnte gezeigt werden, dass durch die Beschichtung nach Wang *et al.* mit der Homogenisierung mittels Ultraschallbad sehr gut reproduzierbare Werte mit geringen Abweichungen zueinander für die ORR-Aktivität des untersuchten sCoPhen-Materials erhalten werden konnten. Die Werte für die OER-Aktivität zeigen hingegen größere Abweichungen. Allerdings lässt sich dies durch die geringe elektrokatalytische Aktivität des Materials für die Sauerstoffentwicklungsreaktion erklären. So wird möglicherweise schon ein Teil der gemessenen Aktivität durch den Träger, die Scheibenelektrode aus glasartigem Kohlenstoff, und dessen geringfügige OER-Aktivität hervorgerufen. Im Verlauf der Arbeit werden allerdings Materialien mit einer höheren Aktivität untersucht, sodass dieser Fehler nicht mehr auftreten sollte. Somit konnten für die Untersuchung der hergestellten Materialien dieser Arbeit passende Beschichtungsparameter für die Untersuchung der elektrochemischen Aktivität als bifunktionaler Katalysator für wiederaufladbare Metall-Luft-Batterien gefunden werden.

## 5.2 Charakterisierung der mesoporösen Basismaterialien

In diesem Kapitel wird die material- und elektrochemische Analytik zu den literaturbekannten Materialien SBA-15, CMK-3 und CMK-5 diskutiert. Insbesondere die Porosität der Materialien, die in weichen und harten Templat-Verfahren hergestellt wurden, sowie der Graphitisierungsgrad und die elektrokatalytischen Eigenschaften der Kohlenstoff-Materialien wurden untersucht.

### 5.2.1 Materialchemische Analytik

Zur Kontrolle des Syntheseerfolges wurden an den Materialien thermogravimetrische Messungen vorgenommen. Die zugehörigen Thermogramme sind in Abbildung 30 und die daraus resultierten, relevanten Massenverluste in Tabelle 5 zusammengefasst. Die Silica-Materialien SBA-15 sowie Aluminium-dotiertes SBA-15 (abgekürzt: Al-SBA-15) zeigen eine Desorption von Wasser bis 250 °C von 3.5 sowie 6 Massenprozent. Massenverluste bei höheren Temperaturen sind auf flüchtiges Siliciummonoxid zurückzuführen. Bei SBA-15 ist des Weiteren noch eine Stufe um 750 °C zu erkennen, welche durch die Kondensation benachbarter Silanol-Gruppen unter Abgabe von Wasser erklärt werden kann. Durch die Aluminiumdotierung wurden diese bei Al-SBA-15 bereits zur Reaktion gebracht und es wird diese Stufe nicht beobachtet. Die hohen Restmassen von 93 bzw. 92 Massenprozent bestätigen das stabile Silica-Gerüst.

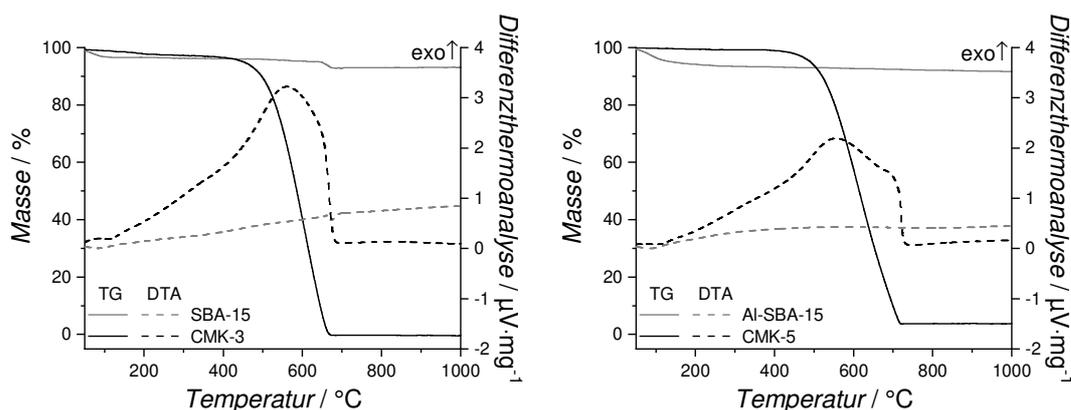


Abbildung 30: Thermogravimetrische Untersuchung von SBA-15 und CMK-3 (links) sowie von Aluminium-dotiertem SBA-15 und CMK-5 (rechts).

Die Kohlenstoff-Materialien zeigen eine geringere Desorption von Wasser, da sie eine hydrophobere Oberfläche zeigen als Siliciumdioxid. Die Verbrennung des Kohlenstoffs setzt bei CMK-3 bei ca. 450 °C ein und endet bei 600 °C. Im Vergleich setzt dieser Vorgang bei CMK-5 ungefähr bei 50 °C höherer Temperatur ein

und endet ebenfalls bei 50 °C mehr. Dies spricht für einen höheren Graphitisierungsgrad des CMK-5s. Die Restmasse von 0.1 % von CMK-3 zeigt eine vollständige Entfernung des harten Templates SBA-15. Die Restmasse von 4 % von CMK-5 kann entweder durch hochgraphitische Kohlenstoff-Anteile erklärt werden, welche erst bei Temperaturen oberhalb von 1000 °C verbrennen oder silicatische Rückstände des Al-SBA-15. Mögliche Silica-Rückstände konnten allerdings mit anderen analytischen Methoden nicht nachgewiesen werden.

Tabelle 5: Relative Massenverluste und relative Restmasse der thermogravimetrischen Untersuchungen von SBA-15, Aluminium-dotiertem SBA-15, CMK-3 und CMK-5.

Material	$\Delta m(\text{RT} - 250 \text{ °C})$ %	$\Delta m(250 - 1000 \text{ °C})$ %	Restmasse %
SBA-15	3.5	3.5	93
Al-SBA-15	6	2.0	92
CMK-3	2.5	97.4	0.1
CMK-5	1	93	4

Zusätzlich wurden von SBA-15 und CMK-3 Röntgenkleinwinkeldiffraktogramme aufgenommen. Diese sind in Abbildung 31 dargestellt. Zu erkennen ist eine hexagonale Ebenengruppe mit einem Netzebenenabstand von 101 Å für SBA-15 und 83 Å für CMK-3 für den (10)-Reflex. Der Unterschied in der Periodizität beider Materialien lässt sich durch eine Schrumpfung des Kohlenstoff-Netzwerkes während der Graphitisierung sowie durch Verflüchtigung von silicatischen Anteilen als Siliciummonoxid erklären.

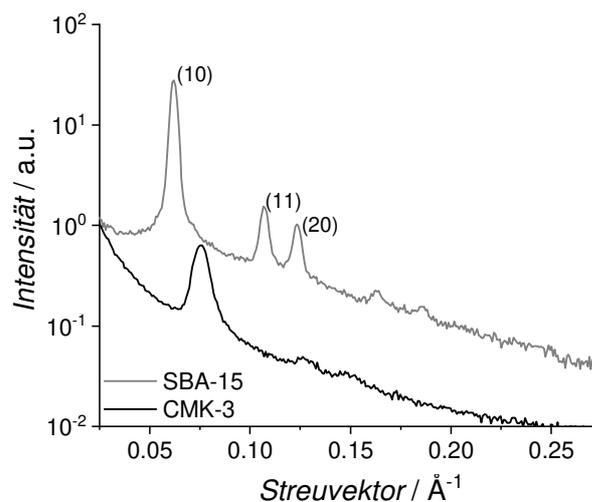


Abbildung 31: Pulverröntgendiffraktogramme von SBA-15 und CMK-3 im Bereich kleiner Beugungswinkel.

In Abbildung 32 sind Pulverröntgendiffraktogramme von CMK-3, CMK-5, SBA-15 und aluminiumdotiertem SBA-15 dargestellt. In allen vier Messungen

sind keine scharfen Reflexe zu erkennen, sondern nur verbreiterte Signale. Somit sind alle vier Materialien wie erwartet amorph. Von besonderer Bedeutung ist dies für aluminiumdotiertes SBA-15, da so eine erfolgreiche Al-Dotierung gezeigt werden konnte und keine anderen kristallinen, Aluminiumhaltigen Nebenphasen entstanden sind. Das verbreiterte Signal der Kohlenstoff-Materialien bei ca.  $44^\circ 2\theta$  ist vermutlich auf eine Phasenidentität, die dem turbostratischem Graphit oder *h*-Graphit zuzuordnen ist, zurückzuführen. Diese beiden Graphitarten weisen bei  $40^\circ 2\theta$  bzw.  $45^\circ 2\theta$  den (100)- bzw. (101)-Reflex auf.<sup>[271]</sup> Da es sich hier um amorphe Materialien handelt, wird nur ein verbreitertes Signale zwischen diesen beiden Reflexen erhalten. Das große Verhältnis zwischen Signal und Grundrauschen in allen vier Messungen kann ebenfalls durch das Fehlen kristalliner Phasen erklärt werden, da nur diese intensive Reflexe erzeugen, sodass das Grundrauschen nicht mehr signifikant gegenüber dem Signal in Erscheinung tritt.

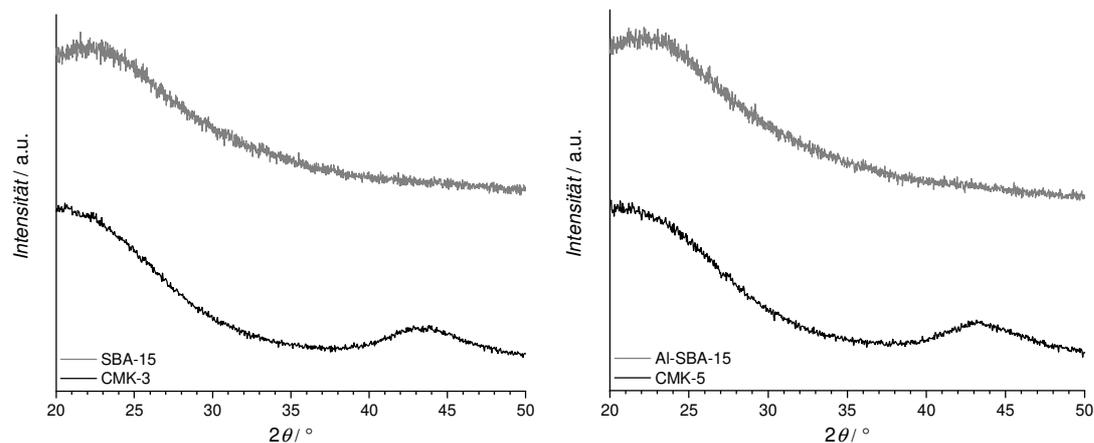


Abbildung 32: Pulverröntgendiffraktogramme von SBA-15 und CMK-3 (links), sowie von Aluminium-dotiertem SBA-15 und CMK-5 (rechts).

Zur Charakterisierung des Porensystems der mesoporösen Basismaterialien wurden Stickstoff-Physisorptionsuntersuchungen durchgeführt. Die erhaltenen Isothermen sind in Abbildung 33 dargestellt. Die Isothermen der SBA-15-Phasen sind den IUPAC-Isothermen Typ IVa zuzuordnen. Dies entspricht mesoporösen Materialien, wobei die Mesoporen einen Durchmesser größer ungefähr 4 nm aufweisen, sodass es zum Phänomen einer Hysterese kommt. Diese Hysterese ist für den unbehandelten SBA-15 der IUPAC-Hysterese vom Typ H1 zu klassifizieren. Dieser Typ entspricht dem eines mesoporösem Materiales mit einer engen Größenverteilung. Für die ungewöhnliche Hysterese des Aluminium-dotierten SBA-15 wird die Zuordnung zum IUPAC-Hysterese Typ H5 gemacht. Dies entspricht einem mesoporösem Silica-Material mit hexagonaler Symmetrie und teilweise verschlossenen Mesoporen. Außerdem ist zu erkennen, dass beide Materialien schon bei kleinsten Relativdrücken Stickstoff adsorbieren. Dies lässt sich durch die Anwesenheit von Mikroporen erklären, welche durch das weiche

P-123®-Templat während der Synthese gebildet wurden. So sind nicht alle P-123®-Moleküle Bestandteil von zylindrischen Mizellen, sondern auch teilweise als molekulare Spezies oder zu einem Anteil hydratisiert. Den Kohlenstoff-Materialien CMK-3 und CMK-5 wird ebenfalls die oben diskutierte IUPAC-Isotherme Typ IVa zugeordnet. Ebenfalls sind hier Mikroporen zu erkennen, welche sich durch Kavitäten zwischen den Kohlenstoff-Schichten erklären lassen. Diese sind wie in den Pulverröntgendiffraktogrammen (s. Abbildung 32) zu erkennen nicht regelmäßig gestapelt. Die IUPAC-Hysterese Typen beider Materialien entspricht dem vom Typ H4, welcher charakteristisch ist für Kohlenstoff-Materialien mit Mikro- und Mesoporen.<sup>[261]</sup>

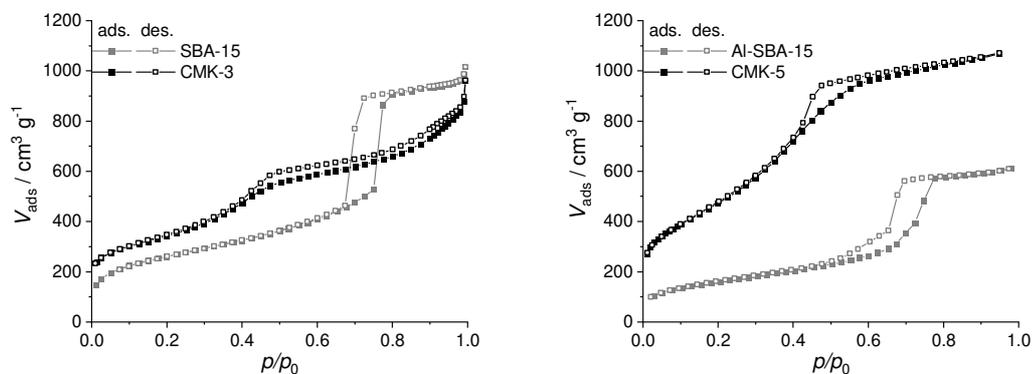


Abbildung 33: Stickstoffphysisorptionsisothermen von SBA-15 und CMK-3 (links), sowie von Aluminium-dotiertem SBA-15 und CMK-5 (rechts).

Zur weiteren Beurteilung der Systeme aus Mesoporen wurden aus den erhaltenen Isothermen mit Hilfe der DFT-Methode Porengrößenverteilungen (s. Abbildung 34) berechnet. Für die Materialien SBA-15 und CMK-3 werden Porendurchmesser von 3.0 nm und 8.5 nm mit einer schmalen Größenverteilung, entsprechend den zu erwartenden zylindrischen Mesoporen bzw. Kavitäten zwischen den angeordneten Kohlenstoff-Nanostäbchen, erhalten. Die Größenverteilungen von Aluminium-dotiertem SBA-15 und CMK-5 zeigen je zwei Arten von Mesoporen. Bei Al-SBA-15 werden zwei Maxima bei 8.0 nm und 6.1 nm erhalten, wobei das größere den erwarteten zylindrischen Mesoporen zugeordnet werden. Das kleinere Maximum kann durch Aluminium- und/oder Silica-Spezies oder einer Mischung aus beiden außerhalb des ursprünglichen Silica-Netzwerkes erklärt werden.<sup>[33]</sup> Die bimodale Porengrößenverteilung von CMK-5 kann einerseits auf zylindrische Poren innerhalb der Kohlenstoff-Nanostäbe mit einem Durchmesser von ca. 4.5 nm und einer engen Größenverteilung zurückgeführt werden. Andererseits werden weitere Kavitäten zwischen den Nanostäben gebildet, die einen mittlerem Durchmesser von 3.5 nm und eine breite Größenverteilung.<sup>[33]</sup> Somit konnte der Syntheserfolg von CMK-5 bestätigt werden.

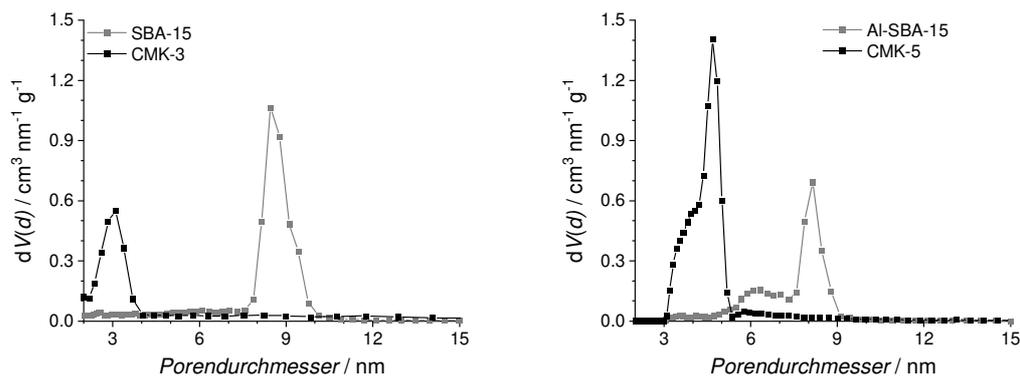


Abbildung 34: Porengrößenverteilung nach DFT-Modellen von SBA-15 und CMK-3 (links), sowie von Aluminium-dotiertem SBA-15 und CMK-5 (rechts).

Die spezifische Oberfläche der mesoporösen Basismaterialien wurden nach der BET-Theorie bestimmt (s. Tabelle 6). Der Wert fällt von  $940 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  für SBA-15 durch die Aluminium-Dotierung auf  $580 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Dies lässt sich durch den Dotierungsprozess an der Silica-Oberfläche und die Bildung von Spezies außerhalb des ursprünglichen Silica-Netzwerkes erklären.<sup>[33]</sup> Dieselbe Erklärung gilt für das erniedrigte Porenvolumen. Bei den Kohlenstoff-Materialien zeigt CMK-5 eine deutlich erhöhte BET-Oberfläche  $S_{\text{BET}}$  und sowie ein größeres Porenvolumen  $V_p$ . Dies ist zum einen auf eine stärkere Ausprägung der Mikroporen vom CMK-5 zu erklären, welche sich an dem größeren adsorbierten Volumen bei kleinen Relativdrücken (s. Abbildung 33) zeigen. Das erhöhte Porenvolumen ist am größeren adsorbierten Volumen bei einem Relativdruck bei einem Wert von 0.95 zu erkennen. Dies kann durch die zusätzlichen zylindrischen Mesoporen im CMK-5 innerhalb der Kohlenstoff-Nanostäbchen im Vergleich zum CMK-3 erklärt werden.

Tabelle 6: Werte der spezifischen Oberfläche  $S_{\text{BET}}$ , Porendurchmesser  $d_p$  und Porenvolumina  $V_p$  aus den Stickstoff-Physisorptionsuntersuchungen an SBA-15, Aluminium-dotiertem SBA-15, CMK-3 und CMK-5.

Material	$S_{\text{BET}}$ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$d_p$ nm	$V_p$ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
SBA-15	940	8.5	1.47
Al-SBA-15	580	6.1 / 8.0	0.93
CMK-3	1200	3.0	1.23
CMK-5	1880	3.5 / 4.5	1.65

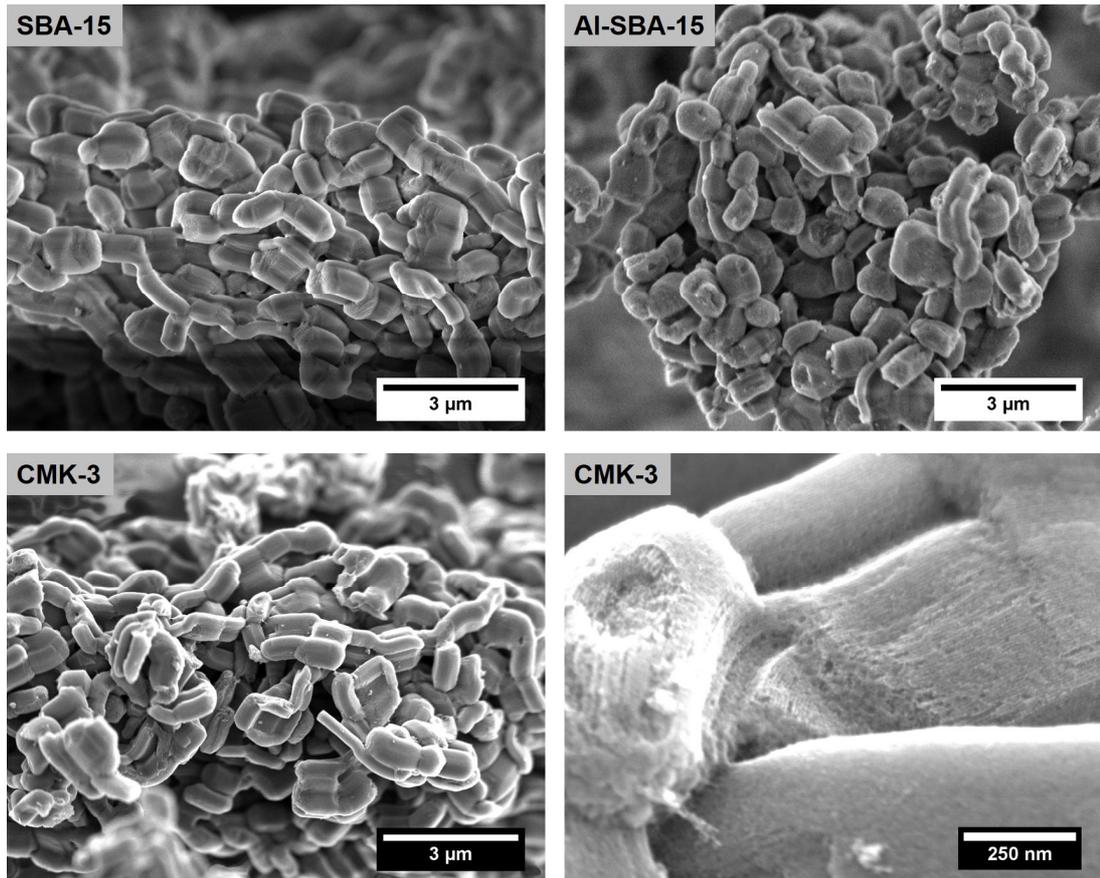


Abbildung 35: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von SBA-15 (oben links), Aluminium-dotiertem SBA-15 (oben rechts) und CMK-3 (unten).

Zur weiteren Kontrolle des Syntheseerfolges wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (s. Abbildung 35) angefertigt. Für das SBA-15-Material ist eine Aneinanderreihung von verwachsenen, knollenartigen Gebilden mit einer Länge von ca. drei Mikrometern und einem Durchmesser von ca. einem Mikrometer zu erkennen. Diese Morphologie ist ebenfalls nach der Aluminium-Dotierung sowie für das CMK-3-Material zu erkennen. Für Al-SBA-15 lassen sich ebenfalls kleinere Partikel sowie Poren auf den knollenartigen Gebilden erkennen. Bei den Partikeln könnte es sich um neu gebildete Spezies neben dem ursprünglichen Silica-Netzwerk handeln, wobei die sich die Poren durch das teilweise Auflösen von Silica durch das stark sauer reagierende Aluminium(III)chlorid erklären lassen. Bei CMK-3 lassen sich ebenfalls kleinere Partikel erkennen, welche sich während der Carbonisation außerhalb des harten Silica-Templates gebildet haben könnten. Außerdem zeigt sich bei den hochauflösten Aufnahmen unten rechts die Feinstruktur des Kohlenstoff-Materials, welches aus angeordneten Kohlenstoff-Nanostäben besteht. Der Syntheseerfolg der Aluminium-Dotierung von SBA-15 sowie das Anwenden des harten Templat-Verfahrens zum Erhalt von CMK-3 konnten somit bestätigt werden.

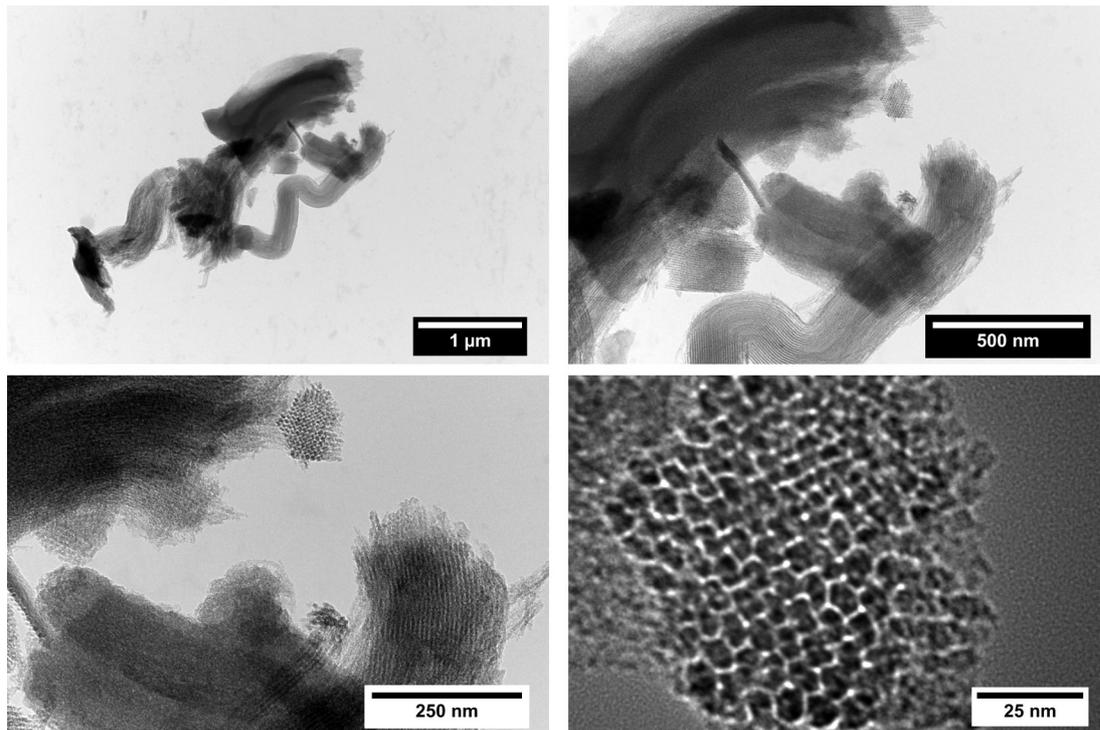


Abbildung 36: Transmissionselektronische Aufnahmen von CMK-3 bei unterschiedlichen Vergrößerungen.

Zur Untersuchung der Mikrostruktur von CMK-3 wurden transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen (s. Abbildung 36) angefertigt. Da die mikrometergroßen knollenartigen Gebilde (s. Abbildung 35) zu groß sind, um diese im Transmissionselektronenmikroskop zu durchstrahlen, wurden die Aufnahmen an einem teilweise nicht mehr intaktem Gebilde vorgenommen. Allerdings lässt sich auch hier, wie in der Aufnahme oben links zu sehen ist, ein Teil der knollenartigen Morphologie wiedererkennen. Außerdem können sowohl die parallel angeordneten Kohlenstoff-Nanostäbe sowie die parallel angeordneten Mesoporen ausgemacht werden. Beide verlaufen innerhalb des Materials über mehrere hundert Nanometer. Die hexagonale Anordnung der Nanostäbchen (s. Abbildung 31) ist bei der hochaufgelösten Aufnahme unten rechts zu erkennen. Der Durchmesser der Kohlenstoff-Nanostäbe beträgt ca. 8 Nanometer. Dieser Wert entspricht ungefähr der Periodizität, die mithilfe des aus dem Beugungsexperiments (s. Abbildung 31) ermittelt wurde. Die Poren lassen sich entlang der Kohlenstoff-Nanostäbe in der Transmissionselektronenmikroskopie nicht beurteilen. Eine Erklärung ist zum einen das tiefe Vakuum bei der TEM und zum anderen scheinen die Nanostäbe nicht exakt entlang ihrer Achse angeordnet zu sein in der Aufnahme unten rechts. Somit erscheint der Durchmesser der Nanostäbe größer und die Mesoporen kleiner. Zusammenfassend konnte die postulierte Mikrostruktur von CMK-3 aus hexagonal angeordneten Kohlenstoff-Nanostäbchen bestätigt werden.

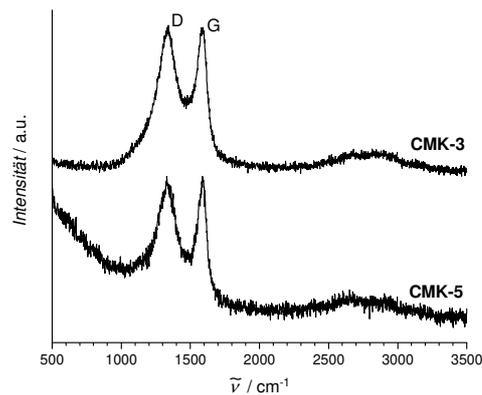


Abbildung 37: Raman-Spektren von CMK-3 und CMK-5.

In Abbildung 37 sind Raman-Spektren der Kohlenstoff-Materialien CMK-3 und CMK-5 dargestellt. Zu erkennen sind in beiden Messungen die D-Bande und die G-Bande, welche zur Charakterisierung der Kohlenstoffe genutzt werden. Aus den Intensitätsverhältnissen der beiden Banden lässt sich nach Gleichung (3) (s. Seite 34) die Kristallitgröße entlang der Graphen-Schichten  $L_a$  bestimmen. Der Wert von  $L_a$  beträgt für CMK-3 zwölf Nanometer und für CMK-5 acht Nanometer. Allerdings zeigt sich für das CMK-5-Material eine weitere Bande bei Wellenzahlen größer  $500\text{ cm}^{-1}$ , sodass die Bestimmung der Intensität der D-Bande hier verfälscht sein könnte. Auch das Grundrauschen ist für CMK-5 höher, wodurch der Fehler des Wertes von  $L_a$  für CMK-5 größer sein könnte. Allerdings ist für beide Materialien keine G'-Bande zu erkennen. Damit handelt es sich bei beiden Materialien um Kohlenstoffe mit einem niedrigen Graphitisierungsgrad bzw. mit einem großen amorphen Anteil. Diese Beobachtung ist in guter Übereinstimmung zu den Pulverröntgendiffraktogrammen der beiden Materialien (s. Abbildung 32), welche keine scharfen Reflexe zeigten.

### 5.2.2 Elektrochemische Evaluation

Um zu untersuchen ob die Kohlenstoff-Materialien CMK-3 und CMK-5 geeignet sind zur Anwendung als bifunktionelle Katalysatoren in wiederaufladbaren Metall-Luft-Batterien, wurden sie mit Hilfe der rotierenden Scheibenelektrode (RDE) charakterisiert. Die Messergebnisse sind in Abbildung 38 dargestellt. In der Darstellung der Stromdichte von reduktiven Faraday-Reaktionen (A), ist zu erkennen, dass beide Materialien ein unterschiedlich ausgeprägtes Plateau zeigen. Der höhere Betrag der Stromdichte bei CMK-5 zeigt, dass dieses Material für die in diesem Spannungsbereich ablaufende Sauerstoff-Reduktionsreaktion (ORR) besser als Katalysator geeignet ist. Außerdem steigt die Stromdichte für CMK-5 bei geringeren Spannungen deutlich stärker an, sodass der Wert für das

Halbstufenpotential  $E_{1/2}$  (s. Tabelle 7) einen für die Anwendung vorteilhafteren (höheren) Wert von 0.831 V zeigt. Im Gegensatz dazu wird mit dem CMK-3-Material nur ein Wert von 0.807 V für  $E_{1/2}$  erreicht. Die höheren Stromdichten bei dem CMK-5-Material lassen sich neben einer häufigeren ORR auch durch eine höhere Anzahl an übertragenen Elektronen pro Sauerstoff-Molekül  $n$  erklären. Die Anzahl beträgt für CMK-5 2.9 wohingegen bei Verwendung von CMK-3 nur ein Wert von 2.5 erreicht wird. Qualitativ lässt sich dieser Unterschied an der niedrigeren Steigung der Regression für CMK-5 in der *Koutecký-Levich-Auftragung* (s. Abbildung 38 B) erkennen.

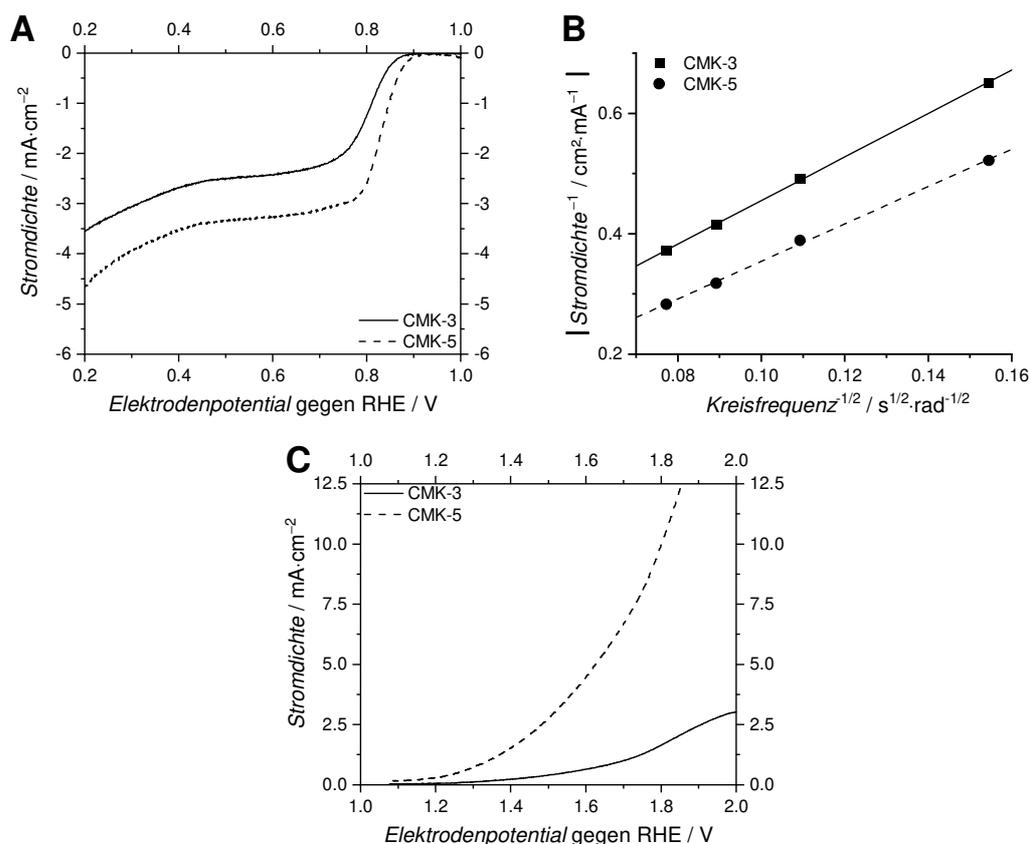


Abbildung 38: Lineare Voltammogramme von CMK-3 und CMK-5 in Sauerstoff-gesättigter 0.1 M KOH (oben links) und Argon-gesättigter 0.1 M KOH (unten), sowie die *Koutecký-Levich-Auftragung* bei der Materialien.

Die Aktivität für die Sauerstoff-Entwicklungsreaktion (OER) lässt sich in Abbildung 38 unten erkennen. CMK-3 zeigt nur eine limitierte OER-Aktivität mit einer maximalen Stromdichte unter fünf mA·cm<sup>-2</sup> im untersuchten Spannungsbereich. Dahingegen zeigt CMK-5 keine solche Limitierung, sondern einen für die OER typische, steigenden Verlauf. Somit konnte auch nur hier ein Wert für das charakteristische Potential bei zehn mA·cm<sup>-2</sup>  $E_{j=10}$  von 1.803 V bestimmt werden.

Die Werte der elektrochemischen Charakterisierung von CMK-3 und CMK-5 sind in Tabelle 7 aufgelistet. Für CMK-3 ist keine Anwendung als bifunktionaler Elektrokatalysator zu empfehlen, da dieses Material keine Aktivität für die OER zeigt. So ist auch der Wert von  $\Delta E$  größer als 1.193 V. Außerdem werden nur eine geringe Anzahl an Elektronen von 2.5 auf je ein Sauerstoff-Molekül übertragen, sodass ein großer Anteil reaktiver Peroxo-Spezies entstehen würden. Diese Spezies können den Katalysator selbst oder auch andere Bestandteile der Metall-Luft-Batterien schädigen. Für CMK-5 ist dieser Wert höher mit 2.9, aber dennoch weit entfernt von den angestrebten vier Elektronen, die auf ein Sauerstoff-Molekül übertragen werden sollten. Allerdings zeigt CMK-5 im Gegensatz zu CMK-3 eine Aktivität für die OER, sodass eine Anwendung möglich wäre mit einem Wert von 0.972 für  $\Delta E$ .

Tabelle 7: Werte des Halbstufenpotentials  $E_{1/2}$ , des Potentials  $E_{j=10}$ , die Differenz der beiden Potentiale  $\Delta E$  und die Anzahl der übertragenen Elektronen pro Sauerstoff-Molekül  $n$  der Materialien CMK-3 und CMK-5.

Material	$E_{1/2}$ gegen RHE V	$E_{j=10}$ gegen RHE V	$\Delta E$ V	$n$ e <sup>-</sup>
CMK-3	0.807	> 2.0	> 1.193	2.5
CMK-5	0.831	1.803	0.972	2.9

Zusammenfassend konnten die literaturbekannten Materialien SBA-15, CMK-3 und CMK-5 erfolgreich hergestellt werden. Sie zeigen die erwartete Porosität, Morphologie, geordnete Mikrostruktur sowie mikrostrukturellen Eigenschaften. Die elektrochemischen Eigenschaften der Kohlenstoff-Materialien CMK-3 und CMK-5 hinsichtlich einer Anwendung in wiederaufladbaren Metall-Luft-Batterien sind allerdings fraglich und sollten hinsichtlich der ORR- und OER-Aktivität verbessert werden. Auch der Graphitisierungsgrad der Materialien ist äußerst gering. Diese Eigenschaften sollen mit den in den nachfolgenden Kapiteln behandelten Kohlenstoff-Materialien bzw. Komposit-Materialien verbessert werden. Diese Materialien werden ebenfalls in einem harten Templat-Verfahren aus SBA-15 gewonnen, sodass ein Vergleich zu den hier behandelten Basis-Materialien sinnvoll ist.

## 5.3 Charakterisierung der phenanthrolinbasierten mesoporösen Kohlenstoffe

In diesem Kapitel werden die Untersuchungen zu den reinen Kohlenstoff-Materialien vorgestellt, die mit SBA-15 als hartem Templat, Phenanthrolin als Kohlenstoff-Vorläuferverbindung und einem Übergangsmetallsalz-Zusatz hergestellt wurden. Als Methoden zur Infiltration des SBA-15s wurden dabei die Kapillarkraft-Methode (engl.: *Incipient Wetness Method*) nach D. Nettelroth sowie die Methode der lösungsmittelfreien Infiltration (engl.: *Solvent Free Infiltration*) nach Jin *et al.* verwendet.<sup>[75,76]</sup> Die so erhaltenen Materialien werden im Folgenden als „iMePhen“ bzw. „sMePhen“ bezeichnet. Die Kürzel i und s bezeichnen das jeweils verwendete Verfahren, d. h. *Incipient Wetness Method* (i) oder *Solvent Free Infiltration* (s), Me kennzeichnet das eingesetzte Metallsalz.

### 5.3.1 Materialchemische Analytik

Um den Syntheserfolg des Harttemplat-Verfahrens zu überprüfen wurden thermogravimetrische Messungen durchgeführt. Deren Ergebnisse sind in Abbildung 39 dargestellt und die relevanten Massenverluste sowie Restmasse sind in Tabelle 8 zusammengefasst. Für iCoPhen ist eine anfängliche Desorption von Wasser und anderen flüchtigen Adsorbaten mit einem Massenverlust von ca. 5.5 % zu erkennen. Anschließend beginnt die exotherme Verbrennung des Kohlenstoff-Materials bis circa 630 °C. Diese vergleichsweise frühe Verbrennung deutet auf einen amorphen Anteil im Material hin. Die Restmasse von 2 % zeigt die erfolgreiche Entfernung des SBA-15s und kann auf Cobalt-Bestandteile in den Graphen-Schichten zurückgeführt werden. Bei iNiPhen kann zu Beginn der Messung ein ähnlicher Massenverlust durch Desorption von 4 % festgestellt werden. Allerdings tritt hier die Verbrennung des Kohlenstoffes erst bei höheren Temperaturen von ca. 400 °C ein und endet später bei ungefähr 700 °C. Dies deutet auf einen höheren Graphitisierungsgrad hin. Eine spontan wieder zunehmende Masse bei ca. 300 °C und den spontanen Massenverlust mit dem Betrag von ungefähr 2 % bei ca. 400 °C ist auf einen Messfehler zurückzuführen. Erklärbar ist dieser durch eine Erschütterung des Gerätes oder durch eine Verklebung mit anschließendem Lösen der Thermowaage. Analog zu iCoPhen ist hier eine geringe Restmasse von 3 % zu beobachten, die auf eine erfolgreiche Synthese hinweist kann durch Nickel-Spezies innerhalb der Graphen-Schichten erklärt werden kann.

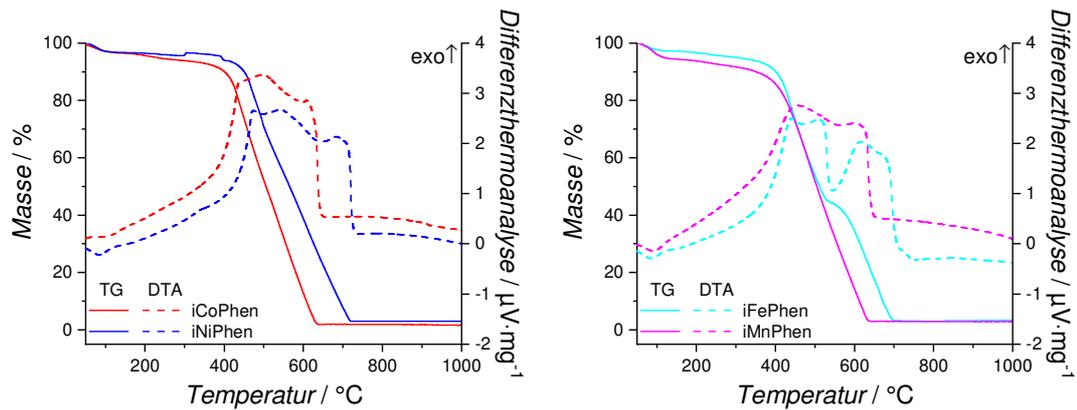


Abbildung 39: Thermogravimetrische Untersuchung von iCoPhen und iNiPhen (links) sowie von iFePhen und iMnPhen (rechts).

Das iFePhen-Material zeigt mit einem Massenverlust von 4 % bis 250 °C eine ähnliche Desorption von Wasser und flüchtigen Bestandteilen wie die vorangegangenen Materialien. Hier beginnt die Verbrennung des Kohlenstoffs in etwa bei den gleichen Temperaturen wie bei dem iNiPhen-Material. Es zeigt sich hier jedoch ein anderer Verlauf der relativen Masse, denn beim iFePhen-Material kommt es nicht zu einem linearen Abfall der prozentualen Masse, sondern bei ca. 500 °C verzögert sich die Verbrennung durch einen Sattelpunkt, um dann 80 °C höher wieder linear zu werden. Diese Stufe kann mit der Existenz von zwei unterschiedlichen Kohlenstoff-Bestandteilen erklärt werden, wobei der sich bei höheren Temperaturen zersetzende Kohlenstoff einen höheren Graphitisierungsgrad aufweist. Auch die zwei exothermen Maxima in der Differenzthermoanalyse deuten daraufhin, denn diese können jeweils einer amorphen und einer graphitierten Kohlenstoff-Spezies zugeordnet werden.<sup>[73]</sup> Die geringe, relative Restmasse von 3,5 % ist auch hier ein Zeichen des Erfolgs der Synthese. Eine Besonderheit des Thermogramms des iMnPhen ist, dass es einen vergleichsweise hohen relativen Massenverlust bis zu einer Temperatur von 250 °C zeigt. Auch die Verbrennung des Kohlenstoffs läuft bei niedrigeren Temperaturen in einem Bereich von 250 °C bis 600 °C ab. Dies spricht für einen geringeren Graphitisierungsgrad des Kohlenstoffs, durch den eine hydrophilere Oberfläche durch Oxo-Funktionalitäten an den Graphen-Schichten vorliegt sowie ein größerer Anteil an Mikroporen im iMnPhen existiert. Somit tritt ein großer Massenverlust durch Desorption sowie eine frühe exotherme Verbrennung ein. Ebenfalls zeigt sich hier die vollständige Entfernung des SBA-15s durch eine geringe, relative Restmasse von 3 %.

Tabelle 8: Relative Massenverluste und relative Restmasse der thermogravimetrischen Untersuchungen von iCoPhen, iNiPhen, iFePhen und iMnPhen.

Material	$\Delta m(\text{RT} - 250 \text{ }^\circ\text{C})$ %	$\Delta m(250 - 1000 \text{ }^\circ\text{C})$ %	Restmasse %
iCoPhen	5.5	92.5	2
iNiPhen	4	93	3
iFePhen	4	92.5	3.5
iMnPhen	7	90	3

Zur Untersuchung der Fernordnung der mesoporösen Materialien wurden SAXS-Aufnahmen (Abbildung 40) durchgeführt. Dabei konnten bei allen vier Materialien (10)-, (11)- und (20)-Reflexe festgestellt werden. Diese können einer hexagonalen Ebenengruppe zugeordnet werden und bestätigen die hexagonale Symmetrie der Materialien. Die Längen der Periodizität der Materialien für den (10)-Reflex betragen für iCoPhen 89 Å, für iNiPhen 87 Å, für iFePhen 88 Å und für iMnPhen 87 Å. Sie ist also für alle vier Materialien ungefähr gleich groß und nah am Wert des Basismaterials CMK-3 von 83 Å. Im Vergleich zu den Basis-Materialien aus dem vorangegangenen Kapitel (s. Abbildung 31) ist zu erkennen, dass auch hier die hexagonale Ordnung der Materialien erhalten werden konnte. Die Symmetrie des SBA-15-Materials wird bei dem Templat-Verfahren also nicht verändert.

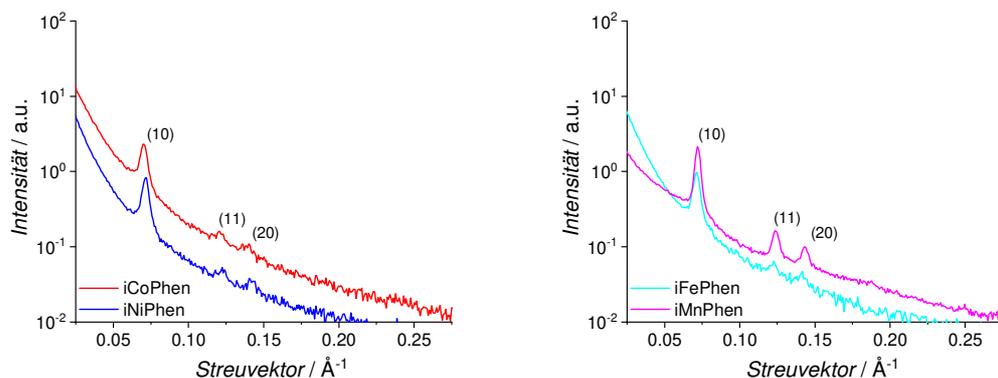


Abbildung 40: Pulverröntgendiffraktogramme von iCoPhen und iNiPhen (links) sowie von iFePhen und iMnPhen (rechts) im Bereich kleiner Beugungswinkel.

Zur Charakterisierung der Mikrostruktur der iMePhen-Materialien und somit auch des Graphitisierungsgrades wurden Pulverröntgendiffraktogramme aufgenommen, die in Abbildung 41 dargestellt sind. Für die Materialien iCoPhen, iNiPhen und iFePhen lassen sich die (002)-, (100)- und (101)-Reflexe bzw. die (10l)-Signale erkennen. Diese können dem turbostratischem Kohlenstoff zugeordnet werden.<sup>[271]</sup> Dieser Kohlenstoff unterscheidet sich von hexagonalem Graphit dadurch, dass die Graphen-Schichten nicht in der AB-Stapelfolge angeordnet sind, sondern es auch zu anderen Stapelfolgen kommt. Dies ist auch die Erklärung für die Verschiebung des (002)-Reflexes zu kleineren Beugungswinkeln im Gegensatz zu hexagonalem Graphit, da durch die irreguläre Stapelfolge der Netzebenenabstand entlang der kristallografischen c-Achse steigt. Außerdem kommt es auch zu Verschiebungen der Graphen-Schichten im turbostratischen Kohlenstoff durch Translation und Rotation. Des Weiteren lassen sich für die drei Materialien iCoPhen, iNiPhen und iFePhen auch ein weiteres, verbreitertes Signal feststellen, welches mit dem (002)-Reflex überlagert. Dieses Signal stammt vermutlich von amorphem Materialanteil. Für das iMnPhen-Materialien lassen sich keinerlei scharfen Reflexe feststellen, sodass es sich bei diesem Material um ein amorphes Kohlenstoff-Material handelt. Im Vergleich zu den Basis-Materialien CMK-3 und CMK-5 (s. Abbildung 32) konnte durch den Einsatz der Zusätze von Cobalt-, Nickel- und Eisen-Verbindungen der Graphitisierungsgrad der geordnet mesoporösen Kohlenstoffe erhöht werden.

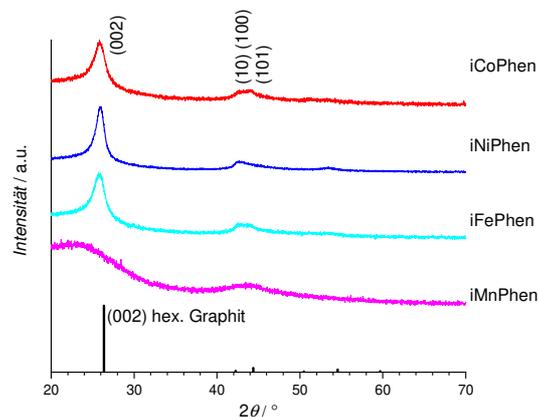


Abbildung 41: Pulverröntgendiffraktogramme von iCoPhen, iNiPhen, iFePhen und iMnPhen im Bereich größerer Beugungswinkel sowie der (002)-Reflex des hexagonalen Graphites.

Nachdem mit Hilfe der Pulverröntgendiffraktometrie die Nahordnung entlang der kristallografischen c-Achse untersucht wurde, sollte die basale Nahordnung der Graphen-Schichten mittels Raman-Spektroskopie untersucht werden. Die Raman-Spektren der iMePhen-Materialien sind in Abbildung 42 dargestellt. In allen vier Materialien können die Kohlenstoff-spezifischen D- und G-Banden gefunden werden. Die D-Bande verschwindet im hochkristallinen Graphit, wohingegen die G-Bande in Verbindung mit  $sp^2$ -hybridisiertem Kohlenstoff gebracht werden kann. So kann das Intensitätsverhältnis dieser beiden Banden zur Bestimmung der basalen Ausdehnung von Graphen-Schichten  $L_a$  (s. Kapitel 3.3) genutzt werden. Im Fall der Materialien iCoPhen, iNiPhen und iFePhen lässt sich zudem die G'-Bande beobachten, welche bei hochgeordnetem Graphit auftritt.<sup>[259]</sup> Somit zeigt sich auch hier rein qualitativ der geringere Graphitisierungsgrad des iMnPhen-Materials, da die G'-Bande hier nicht festzustellen ist. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den Interpretationen der vorangegangenen TG-Messungen und der Pulverröntgendiffraktogramme (s. Abbildung 39 und Abbildung 41). Aufgrund der breiten und dadurch überlappenden D- und G-Bande kann  $L_a$  für das iMnPhen-Material nicht bestimmt werden. Für die anderen Proben hingegen betragen die Werte von  $L_a$  für iCoPhen 15.6 nm, für iNiPhen 25.0 nm und für iFePhen 25.8 nm. Der geringere Wert für iCoPhen ist qualitativ bereits durch die D-Bande ersichtlich, die im Vergleich zu iNiPhen und iFePhen deutlich intensiver ausfällt. Nach den Ergebnissen der Raman-Spektroskopie sind die Graphitisierungsgrade von iNiPhen und iFePhen also größer als der von iCoPhen. Wie die vorangegangene zeigt auch diese Untersuchung, dass die Materialien iCoPhen, iNiPhen und iFePhen höhere Graphitisierungsgrade bzw. eine größere basale Ausdehnung der Graphen-Schichten  $L_a$  aufweisen als die Basismaterialien CMK-3 und CMK-5 (s. Abbildung 37).

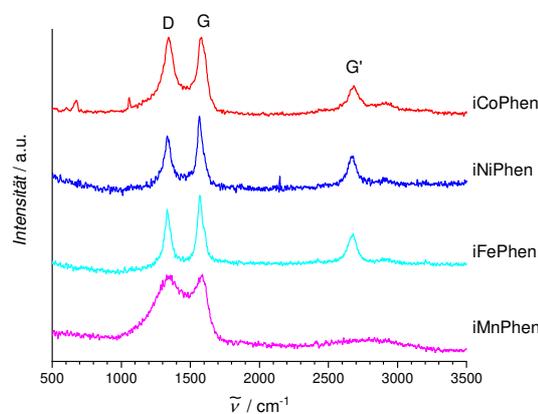


Abbildung 42: Raman-Spektren von iCoPhen, iNiPhen, iFePhen und iMnPhen.

Zur Untersuchung der Porosität der iMePhen-Materialien wurden Stickstoff-Physisorptionsuntersuchungen durchgeführt. Die dazugehörigen Isothermen sind in Abbildung 43 dargestellt. Alle vier Isothermen können dem IUPAC-Isothermen Typ 4a zugeordnet werden. Es handelt sich somit um mesoporöse Materialien mit einem Porendurchmesser, der in guter Näherung größer als vier Nanometer ist. Das ansonsten typische Sättigungsplateau bei hohen Relativdrücken findet sich nur beim iMnPhen-Material. Dies ist entscheidend für die IUPAC-Hysterese Typen. Somit werden iCoPhen, iNiPhen und iFePhen dem Typ H4 zugeordnet, der bei Kohlenstoffen mit sowohl Mikro- als auch Mesoporen auftritt. iMnPhen hingegen entspricht dem Typ H5, welcher für ein Adsorbens mit zum einen offenen Mikro- und Mesoporen und zum anderen teilweise blockierte Mesoporen steht. Weiterhin zeigen alle vier Materialien bereits bei den kleinsten Relativdrücken ein großes, adsorbiertes Volumen. Es enthalten also vier Kohlenstoffe Mikroporen, wobei diese am ausgeprägtesten für iMnPhen sind. Am wahrscheinlichsten werden diese Mikroporen durch die Kavitäten zwischen den fehlgeordneten Graphen-Schichten gebildet. Somit müsste diese Fehlordnung für das iMnPhen-Material am ausgeprägtesten sein, dies wurde bereits durch die Pulverröntgendiffraktometrie (s. Abbildung 41) bestätigt.

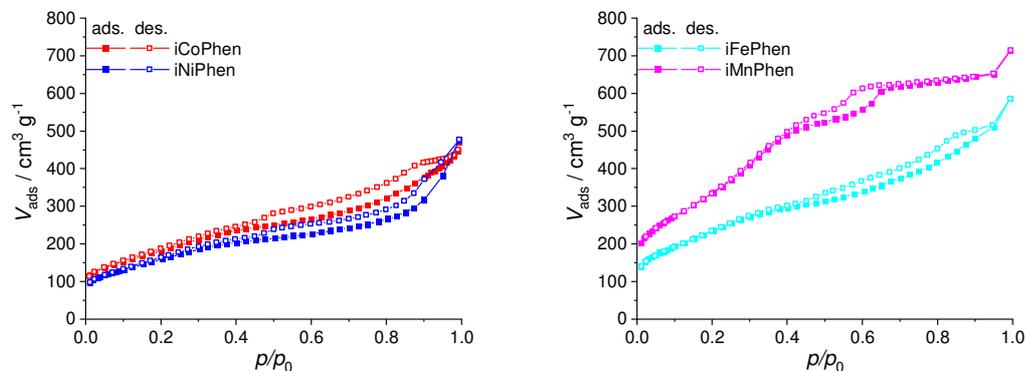


Abbildung 43: Stickstoffphysisorptionsisothermen von iCoPhen und iNiPhen (links), sowie von iFePhen und iMnPhen (rechts).

Die Porengrößenverteilungen der iMePhen-Materialien, die mit Hilfe der DFT-Methode aus den Isothermen erstellt wurden, sind in Abbildung 44 dargestellt. Die Verteilungen aller vier Materialien zeigen zwei Maxima, wobei das erste Maximum bei kleineren Porendurchmessern breiter ist als das zweite. Dies spricht für eine geordnete, mesoporöse Struktur nach der CMK-5-Topologie aus hexagonal-angeordneten Kohlenstoff-Nanostäben mit jeweils einer zylindrischen Mesopore innerhalb der Röhren (s. Abbildung 34). Das erste, breitere Maximum ist den Kavitäten zwischen den Kohlenstoff-Nanostäben zuzuordnen und

das zweite, schärfere Maximum den zylindrischen Kavitäten innerhalb der Nano-  
stäbe. Für die Materialien mit höherer graphitischer Ordnung (iCoPhen, iNiPhen  
und iFePhen) werden ähnliche Porendurchmesser von ca. 3.3 nm für das erste  
Maximum und 5.0 nm für das zweite erhalten (s. Tabelle 9). Für das iMnPhen-Ma-  
terial werden Werte von 3.8 nm und 6.0 nm erhalten. Dies kann dadurch erklärt  
werden, dass die Schrumpfung des Materials während des Carbonisation-Prozes-  
ses für Materialien mit geringerem Graphitisierungsgrad weniger ausgeprägt ist.

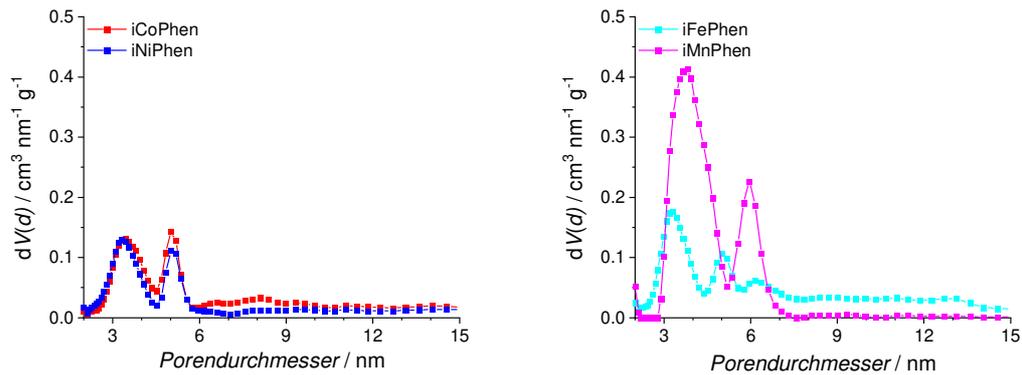


Abbildung 44: Porengrößenverteilung nach einem DFT-Modell von iCoPhen und iNiPhen (links),  
sowie von iFePhen und iMnPhen (rechts).

Aus der BET-Theorie wurden die spezifischen Oberflächen  $S_{\text{BET}}$  der iMe-  
Phen-Materialien und aus dem adsorbierten Volum bei einem Relativdruck von  
0.95 die Porenvolumina  $V_p$  (s. Tabelle 9) bestimmt. Alle Materialien zeigen hohe  
Werte für  $S_{\text{BET}}$  und  $V_p$ . Die höchsten Werte werden von dem iMnPhen-Material  
erreicht. Dies kann durch dessen geringen Graphitisierungsgrad und dem damit  
vergrößerten Volumen der Mikroporen und der kleineren Schrumpfung während  
der Carbonisation erklärt werden. Im Vergleich zu den Basismaterialien CMK-3  
und CMK-5 sinken die Werte von  $S_{\text{BET}}$  und  $V_p$  (s. Tabelle 6) und somit die Porosi-  
tät.

Tabelle 9: Werte der spezifischen Oberfläche  $S_{\text{BET}}$ , Porendurchmesser  $d_p$  und Porenvolumina  $V_p$   
aus den Stickstoff-Physisorptionsuntersuchungen an iCoPhen, iNiPhen, iFePhen und iMnPhen.

Material	$S_{\text{BET}}$ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$d_p$ nm	$V_p$ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
iCoPhen	670	3.4 / 5.0	0.63
iNiPhen	590	3.3 / 5.0	0.59
iFePhen	870	3.3 / 5.0	0.79
iMnPhen	1330	3.8 / 6.0	1.01

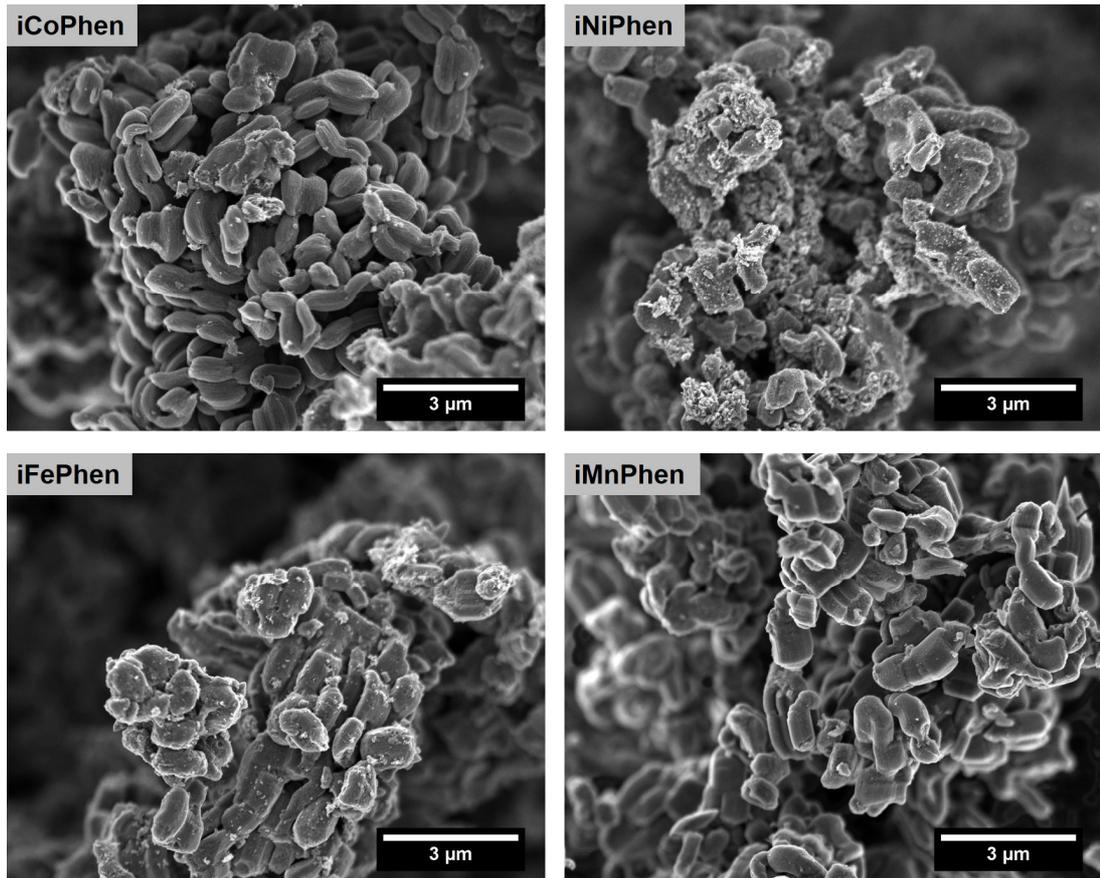


Abbildung 45: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von iCoPhen, iNiPhen, iFePhen und iMnPhen bei zehntausendfacher Vergrößerung.

Die rasterelektronischen Aufnahmen der iMePhen-Materialien in einer Übersichtsvergrößerung sind in Abbildung 45 gezeigt. Für alle iMePhen-Materialien sind aneinander gereihte, untereinander verwachsene, knollenartige Gebilde zu erkennen. Dies entspricht der Morphologie des harten SBA-15-Templates (s. Abbildung 35) und bestätigt den Erfolg der Templat-Synthese. Neben den knollenartigen Gebilden mit einem Durchmesser von ca. einem Mikrometer und einer Länge von drei Mikrometern sind auch kleinere Partikel mit kugelartiger oder auch irregulärer Morphologie vorhanden. Am ehesten können diese kleineren Partikel durch einen Carbonisationsprozess außerhalb der zylindrischen Mesoporen des SBA-15s erklärt werden. Damit wäre bei der Infiltration des porösen Netzwerkes mit Hilfe der Kapillarkraft-Methode nicht der gesamte Anteil der eingesetzten Kohlenstoff-Vorläuferverbindung, 1,10-Phenanthrolin, und des eingesetzten Übergangsmetall-Salzes in die zylindrischen Mesoporen des SBA-15s gelangt.

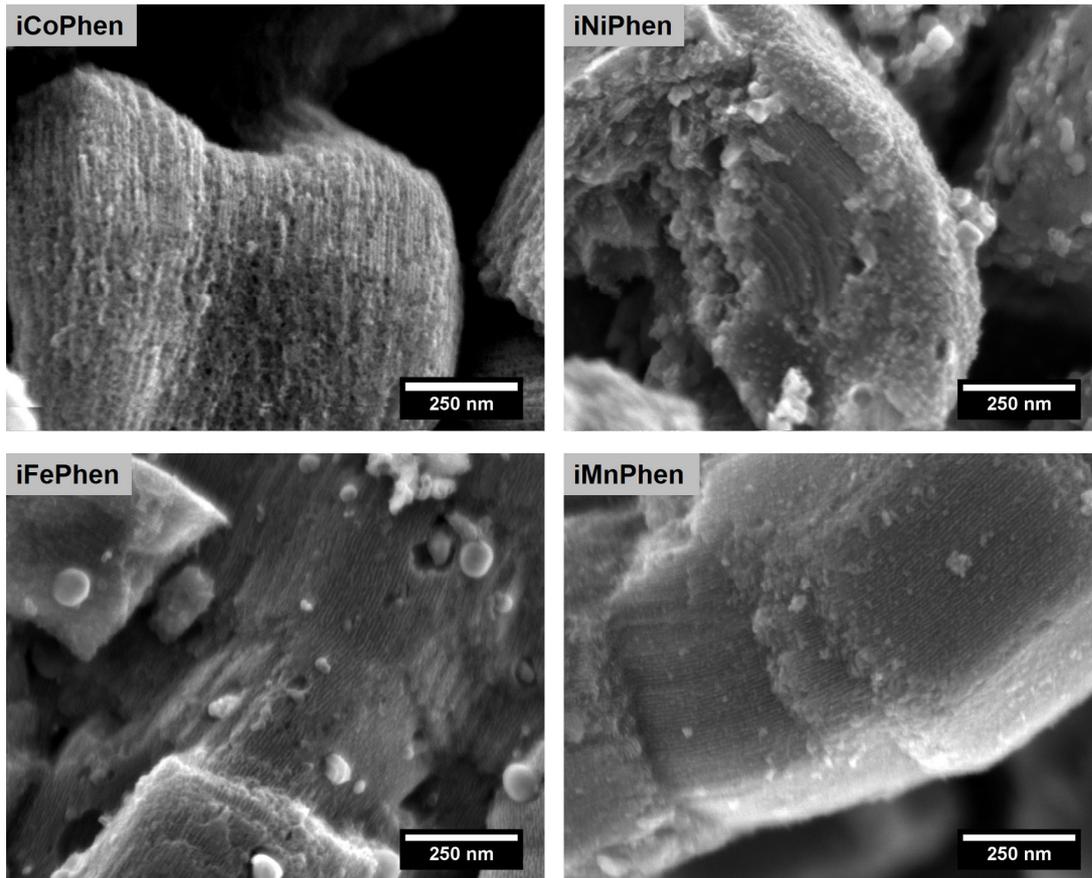


Abbildung 46: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von iCoPhen, iNiPhen, iFePhen und iMnPhen bei hunderttausendfacher Vergrößerung.

Zur Darstellung der Kohlenstoff-Nanostäbe wurden von den iMePhen-Materialien rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen in hoher Vergrößerung angefertigt. Diese sind in Abbildung 46 dargestellt. Zu erkennen sind bei allen vier Materialien dünne, parallele Streifen, welche den geordneten Kohlenstoff-Nanostäbe zuzuordnen sind. Bei iNiPhen sind zusätzlich kleinere Partikel mit einem Durchmesser von unter 50 nm zu erkennen. Partikel mit einem Durchmesser von bis zu 80 nm sind auch bei iFePhen vorhanden. Die kleinsten zusätzlichen Partikel zeigen sich beim iMnPhen-Material. Diese sind hier scheinbar vor allem an den Enden der Kohlenstoff-Nanostäbe zu finden. Dies könnte eine Erklärung für den IUPAC-Hysterese Typ 5 des iMnPhen-Materials sein (s. Abbildung 43), da dieser mit teilweise blockierten Mesoporen in Verbindung gebracht wird. So könnten die Mesoporen im iMnPhen durch die kleinen Partikel blockiert sein.

### 5.3.2 Elektrochemische Evaluation

Die elektrochemische Charakterisierung der iMePhen-Materialien wurde mit Hilfe der rotierenden Scheibenelektrode (s. Kapitel 3.6) durchgeführt. Die erhaltenen Daten sind in Abbildung 47 dargestellt. In den Voltagrammen in Abbildung 47 A werden negative Stromdichten erhalten, welche mit einer reduktiven Faraday-Reaktion in Zusammenhang gebracht werden können. Hier wird also die Aktivität für die Sauerstoff-Reduktionsreaktion (ORR) erfasst. Bei der Verwendung aller vier Materialien werden Plateaus unterschiedlicher Tiefe erhalten. Die Stromdichten steigen von iCoPhen, nach iNiPhen, über iMnPhen zu iFePhen. Diese Stromdichten sind ein erster Hinweis auf die Aktivität der Materialien. Als entscheidende Größe wird allerdings das Halbstufenpotential  $E_{1/2}$  (s. Tabelle 10) betrachtet. Dies ist wiederum für das iFePhen am geringsten, die ORR tritt hier also früher ein als bei den anderen Materialien. Ein weiterer Parameter für eine effektive Katalyse der ORR ist die Anzahl der übertragenen Elektronen pro Sauerstoff-Molekül  $n$ . Auch iFePhen zeigt hier den höchsten Wert mit 3.9 Elektronen und damit die kleinste Steigung in der *Koutecký-Levich-Auftragung* (Abbildung 47 B).

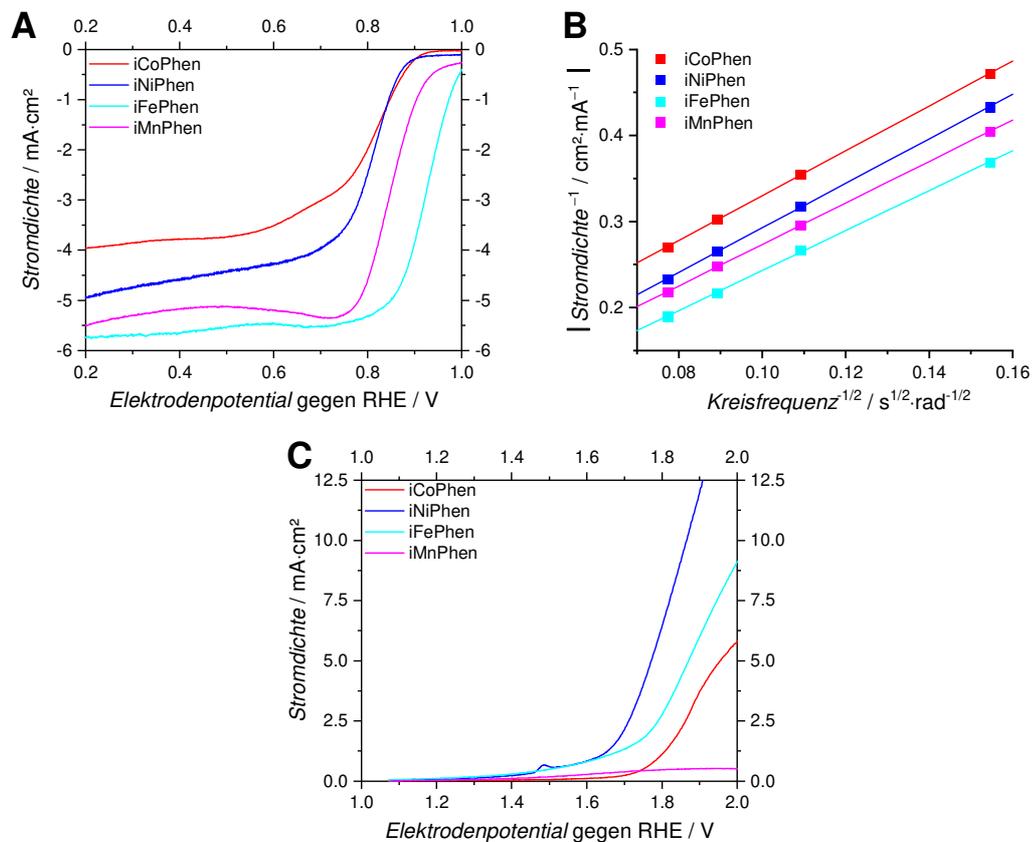


Abbildung 47: Lineare Voltagramme von iCoPhen, iNiPhen, iFePhen und iMnPhen in Sauerstoff-gesättigter 0.1 M KOH (A) und Argon-gesättigter 0.1 M KOH (C), sowie die *Koutecký-Levich-Auftragung* der Materialien (B).

Die im Potentialbereich von einem bis zwei Volt gegen RHE gemessenen Voltogramme in Abbildung 47 C zeigen mit einer positiven Stromdichte eine oxidative Faraday-Reaktion an, nämlich die Sauerstoff-Entwicklungsreaktion (OER). Für die vier unterschiedlichen iMePhen-Materialien steigt die Stromdichte deutlich unterschiedlich. iMnPhen zeigt kaum Aktivität für die OER und erreicht eine maximale Stromdichte von unter einem  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Die maximalen Stromdichten von iCoPhen und iFePhen fallen mit Werten von über fünf bzw. acht  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  hingegen höher aus. Die höchste Stromdichte erreicht iNiPhen. Nur bei dieser Probe kann das Potential  $E_{j=10}$  bei zehn  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  bestimmt werden, welches einen Wert von 1.803 V gegen RHE (s. Tabelle 10) aufweist. Außerdem zeigt sich hier auch ein geringer Anstieg und Abfall der Stromdichte bei 1.48 V gegen RHE. Dies kann durch eine elektrochemische Oxidation des Elektrodenmaterials erklärt werden. Es könnte sich dabei um in Graphen-Schichten eingelagertes und von darin enthaltenem Stickstoff koordinierten Nickel(II)-Kationen handeln, welche zu Nickel(III)-Kationen oxidiert werden.

Tabelle 10: Werte des Halbstufenpotentials  $E_{1/2}$ , des Potentials  $E_{j=10}$ , die Differenz der beiden Potentiale  $\Delta E$  und die Anzahl der übertragenen Elektronen pro Sauerstoff-Molekül  $n$  der Materialien iCoPhen, iNiPhen, iFePhen und iMnPhen.

Material	$E_{1/2}$ gegen RHE V	$E_{j=10}$ gegen RHE V	$\Delta E$ V	$n$ e <sup>-</sup>
iCoPhen	0.830	> 2.0	> 1.170	3.5
iNiPhen	0.816	1.803	0.987	3.5
iFePhen	0.927	> 2.0	> 1.073	3.9
iMnPhen	0.844	> 2.0	> 1.156	3.7

Die entscheidenden elektrochemischen Parameter zur Anwendung als bifunktionaler Katalysator in wiederaufladbaren Metall-Luft-Batterien für die iMePhen-Materialien sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Die Differenz  $\Delta E$  der Potential  $E_{1/2}$  und  $E_{j=10}$ , welche jeweils charakteristisch sind für die ORR bzw. die OER, ist am geringsten für das iNiPhen-Material mit einem Wert von 0.993 V gegen RHE. Somit scheint dieses Material am besten geeignet für die Anwendung in wiederaufladbaren Metall-Luft-Batterien. Allerdings wird bei Verwendung von iNiPhen nicht die optimale Anzahl an übertragenen Elektronen pro Sauerstoffmolekül  $n$  mit einem Wert von 4 erreicht, sondern lediglich 3.5. Dieser Wert ist für das iFePhen-Material deutlich besser mit 3.9. Generell sind die iMePhen-Materialien in ihrer Aktivität als bifunktionaler Katalysator limitiert durch die geringe OER-Aktivität. Im Vergleich zu den mesoporösen Basismaterialien CMK-3 und CMK-5 (s. Abbildung 38 und Tabelle 7) zeigen allerdings alle iMePhen-Mate-

rialien eine bessere Aktivität für die ORR mit einer vergrößerten Anzahl an übertragenen Elektronen  $n$ . Somit entstehen hier auch weniger Peroxo-Spezies durch weniger unvollständige Reduktion des Sauerstoffs. Außerdem zeigt iNiPhen denselben Wert für  $E_{j=10}$  wie CMK-5 und ist somit bis zu diesem Punkt der Arbeit das Material mit dem geringsten Wert für  $\Delta E$ .

### 5.3.3 Untersuchung des Einflusses der Infiltrationsmethode auf den mesoporösen Kohlenstoff

In diesem Kapitel werden Materialien diskutiert, die mit der lösungsmittelfreien Infiltration (engl.: *Solvent Free Infiltration*) hergestellt wurde. Diese gilt als Alternative zur Kapillarkraft-Methode (engl. *Incipient Wetness Method*). Bei dieser Methode wird zur Infiltration des harten SBA-15-Templates eine Temperaturbehandlung anstatt einer konzentrierten Lösung genutzt (s. 4.2.1 und 4.2.2). Die in Folgenden verwendete Bezeichnung sMePhen bezieht sich auf *Solvent-Free Infiltration* (s), das genutzte Übergangsmetall (Me = Co, Ni, Fe, Mn) und die Kohlenstoff-Vorläuferverbindung 1,10-Phenanthrolin (Phen).

#### 5.3.3.1 Materialchemische Analytik

Zur Charakterisierung des Temperaturverhaltens der sMePhen-Materialien wurden thermogravimetrische Untersuchungen (s. Abbildung 48 und Tabelle 11) durchgeführt. Für alle vier Materialien ist eine initiale Desorption von Wasser und anderen flüchtigen Spezies zu erkennen. Für sCoPhen wird hier ein Massenverlust von 7 %, für sNiPhen einer von 2.5 %, für sFePhen einer von 3.5 % und sMnPhen einer von 9.5 % erhalten. Der Massenanteil an adsorbierten, flüchtigen Bestandteile steht im Zusammenhang mit dem mikroporösen Anteil der Materialien (s. Abbildung 52) ebenso wie die BET-Oberfläche  $S_{BET}$  (s. Tabelle 12).

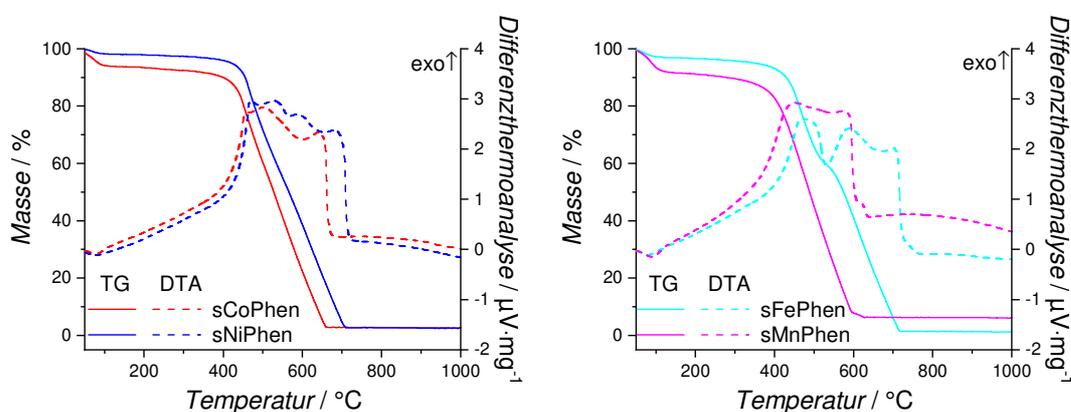


Abbildung 48: Thermogravimetrische Untersuchung von sCoPhen und sNiPhen (links) sowie von sFePhen und sMnPhen (rechts).

Nach Abschluss der Desorption kommt es zur Verbrennung des Kohlenstoff-Anteils der sMePhen-Materialien. Abhängig vom Beginn der Verbrennung kann auf den Graphitisierungsgrad der Materialien geschlossen werden. Sie beginnt zuerst für sMnPhen bei ca. 350 °C, gefolgt von sCoPhen bei ca. 400 °C und schließlich sNiPhen und sFePhen, die beide die exotherme Reaktion bei ca. 420 °C zeigen. Die Materialien sCoPhen, sNiPhen und sMnPhen zeigen einen linearen Abfall der relativen Masse. Bei sFePhen hingegen kommt es zu einer Stufe bei ca.

500 °C. Wie auch bei der Untersuchung des iFePhen (s. Abbildung 39) kann diese Stufe durch die Anwesenheit von zwei Kohlenstoff-Spezies unterschiedlichen hohen Graphitisierungsgrades in der Probe erklärt werden. Außerdem zeigt sFePhen wie auch höher graphisierte Kohlenstoff-Materialien zwei Maxima in der DTA-Kurve.<sup>[73]</sup> Einem ähnlichem Trend wie bei dem Beginn folgt das Ende der Verbrennung des Kohlenstoffs für die sMePhen-Materialien: Für sMnPhen endet sie bei 600 °C, für sCoPhen bei 650 °C, für sNiPhen bei 700 °C und für sFePhen bei 720 °C. Nach diesen thermogravimetrischen Untersuchungen zeigt somit das sFePhen den höchsten Graphitisierungsgrad der sMePhen-Materialien. Die relativen Restmassen von sCoPhen, sNiPhen und sFePhen sind mit Werten von unter drei Prozent so klein, dass von einer vollständigen Entfernung des SBA-15 ausgegangen werden kann. Die Verbrennungsrückstände sind auf oxidische Übergangsmetall-Spezies zurückzuführen, die aus in den Graphen-Schichten eingelagerten Übergangsmetall-Kationen entstanden sind, oder auf hochgraphitische Kohlenstoff-Anteile. Die relative Restmasse für sMnPhen hingegen ist mit einem Wert von sechs Prozent deutlich erhöht. Dies könnte für nicht vollständig entferntes SBA-15 im sMnPhen sprechen. Doch zeigt sich in den Physisorptionsuntersuchungen kein Hinweis auf noch vorhandenes mesoporöses SBA-15 mit zylindrischen Poren mit einem Durchmesser von 8.5 nm (s. Abbildung 52 und Abbildung 53). Außerdem ist der Graphitisierungsgrad von sMnPhen so gering, dass die hohe Restmasse nicht auf Kohlenstoff-Rückstände zurückgeführt werden kann. Eine mögliche Erklärung ist, dass ein vergleichsweise hoher Anteil an Mangan-Kationen durch Stickstoff-Atome in den Graphen-Schichten koordiniert wurde und diese dann als oxidische Spezies zu einer hohen relativen Restmasse führen.

Tabelle 11: Relative Massenverluste und relative Restmasse der thermogravimetrischen Untersuchungen von sCoPhen, sNiPhen, sFePhen und sMnPhen.

Material	$\Delta m(\text{RT} - 250\text{ °C})$ %	$\Delta m(250 - 1000\text{ °C})$ %	Restmasse %
sCoPhen	7	90.5	2.5
sNiPhen	2.5	94.5	3
sFePhen	3.5	95	1.5
sMnPhen	9.5	84.5	6

Zur weiteren Charakterisierung der Ordnung der sMePhen-Materialien wurden Röntgenkleinwinkeldiffraktogramme (s. Abbildung 49) erstellt. Für alle vier Materialien wird eine hexagonale Ebenengruppe mit den Reflexen (10), (11) und (20) erhalten. Die Länge der Periodizität der einzelnen Materialien beträgt für

den (10)-Reflex für sCoPhen 90 Å, für sNiPhen 87 Å, für sFePhen 89 Å und für sMnPhen 88 Å. Diese Werte liegen im Bereich der Basis-Materialien (s. Abbildung 31). Die Messungen zeigen, dass die hexagonale Symmetrie des harten Templates SBA-15 bei den sMePhen-Materialien erhalten geblieben ist.

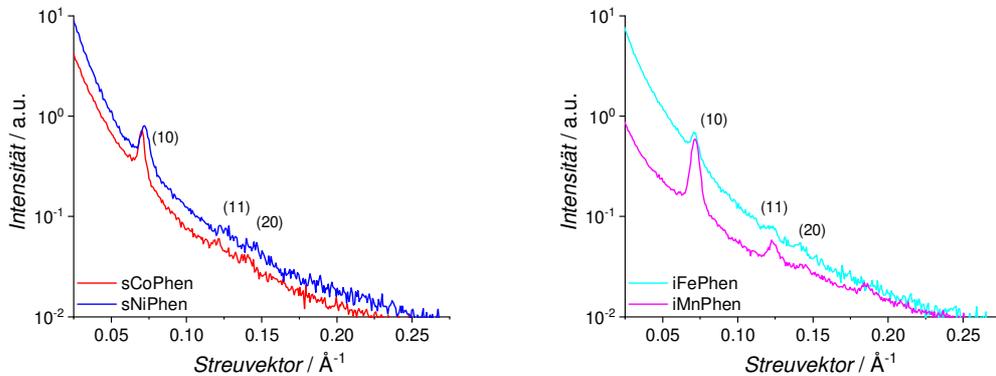


Abbildung 49: Pulverröntgendiffraktogramme von sCoPhen und sNiPhen (links) sowie von sFePhen und sMnPhen (rechts) im Bereich kleiner Beugungswinkel.

Zusätzlich zu den Pulverröntgendiffraktogrammen bei kleinen Beugungswinkeln wurden solche bei größeren Beugungswinkeln (s. Abbildung 50) aufgenommen. Für die Materialien sCoPhen, sNiPhen und sFePhen sind (002)-Reflexe und weitere Signale bei der Reflex-Reihe (10l) des turbostratischen Kohlenstoffes zu erkennen. Da der turbostratische Kohlenstoff bereits eine kristalline Ordnung zeigt, sind teilweise graphitische Domänen in den Materialien vorhanden. Für sMnPhen hingegen sind nur verbreiterte Signale zu erkennen, es handelt sich also um einen amorphen Kohlenstoff mit einem geringen Graphitisierungsgrad. Wie schon in der Untersuchungen zu den iMePhen-Materialien (s. Abbildung 41) zeigt sich hier eine Aktivität der Übergangsmetalle Cobalt, Nickel und Eisen als Graphitisierungskatalysatoren bei relativ niedrigen Carbonisationstemperaturen.

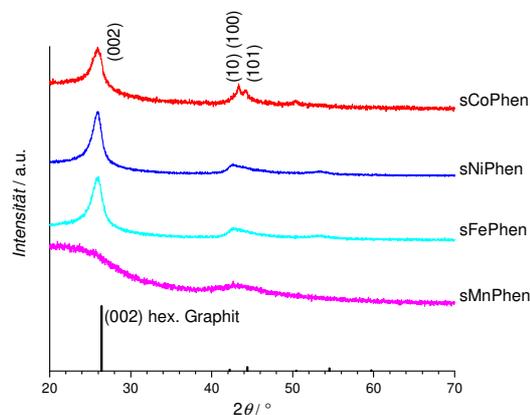


Abbildung 50: Pulverröntgendiffraktogramme von sCoPhen, sNiPhen, sFePhen und sMnPhen im Bereich größerer Beugungswinkel sowie der (002)-Reflex des hexagonalen Graphites.

Zur weiteren Charakterisierung des Graphitisierungsgrades der sMePhen-Materialien wurde die Raman-Spektroskopie (s. Abbildung 51) verwendet. In den Spektren gekennzeichnet sind die D-, G- und G'-Banden. Die D-Bande und G'-Bande, welche ein Oberton der D-Bande ist, werden in hochkristallinem Graphit vorgefunden. Die G-Bande kann in Verbindung gebracht werden mit  $sp^2$ -hybridisiertem Kohlenstoff. Alle drei Banden finden sich bei sCoPhen, sNiPhen und sFePhen. Alle drei Materialien zeigen also einen hohen Graphitisierungsgrad. Kein Signal für die G'-Bande zeigt sMnPhen. Des Weiteren sind hier die Signale der D- und der G-Bande stark überlagert wie bei den amorphen Basismaterialien CMK-3 und CMK-5 (s. Abbildung 37). Hier zeigt sich also auch, dass Mangan-Spezies keine Aktivität als Graphitisierungskatalysator besitzen. Zur quantitativen Bestimmung des Graphitisierungsgrad wurde das Intensitätsverhältnis der D- und G-Bande (s. 3.3) genutzt. Für die basale Ausdehnung der Graphen-Schichten  $L_a$  wurde für sCoPhen ein Wert von 24.1 nm und für sNiPhen einer von 23.2 nm erhalten. Für sFePhen und sMnPhen konnte diese Auswertung nicht durchgeführt werden. Einerseits aufgrund des erhöhten Untergrundsignals bei sFePhen und andererseits aufgrund der starken Überlappung der Banden bei sMnPhen. Im Vergleich zu den durch die Kapillarkraft-Methode erhaltenen iMePhen-Materialien konnte durch die Raman-Spektroskopie und die Röntgendiffraktometrie (s. Abbildung 40 und Abbildung 41) keine Verringerung des Graphitisierungsgrades festgestellt werden.

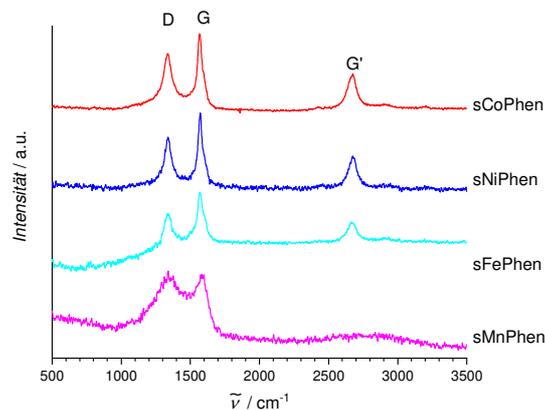


Abbildung 51: Raman-Spektren von sCoPhen, sNiPhen, sFePhen und sMnPhen.

Zur Charakterisierung der Porosität der sMePhen-Materialien wurden Physisorptionsuntersuchungen genutzt. Stickstoffphysisorptionsisothermen der sMePhen-Materialien sind in Abbildung 52 dargestellt. Die Isothermen aller vier Materialien können dem IUPAC-Isothermen Typ IVa zugeordnet werden. Dieser Typ ist charakteristisch für mesoporöse Materialien mit einem ungefähren Durchmesser der Poren von über vier Nanometer. Die Hysteresen von sCoPhen,

sNiPhen und sFePhen sind dem IUPAC-Hysteresen Typ H4 zuzuordnen, welcher Kohlenstoffe mit sowohl Mikro- als auch Mesoporen anzeigt. sMnPhen zeigt eine Hysterese vom Typ H5 und enthält somit sowohl offene als auch teilweise blockierte Mesoporen. Die Zuordnung der Isothermen und Hysteresen nach der Einteilung durch IUPAC entspricht derselben wie für die iMePhen-Materialien (s. Abbildung 43).

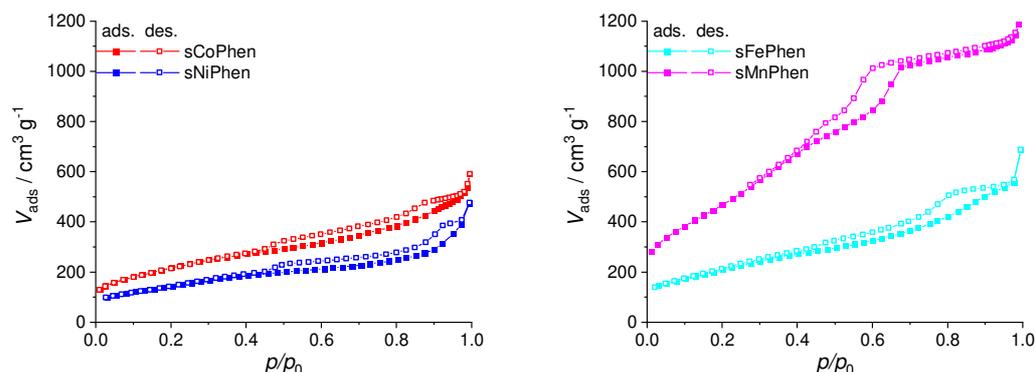


Abbildung 52: Stickstoffphysisorptionsisothermen von sCoPhen und sNiPhen (links), sowie von sFePhen und sMnPhen (rechts).

Aus den Stickstoff-Isothermen wurde mit Hilfe der DFT-Methode die Porengrößenverteilungen der sMePhen-Materialien (s. Abbildung 53) berechnet. Für sCoPhen sind zwei Maxima bei 3.4 und 4.8 nm abzulesen. Allerdings sinkt die Verteilung nicht direkt nach dem zweiten Maximum wieder auf einen Wert nahe null. Eine Erklärung hierfür könnte sein, dass das sCoPhen-Material mit dem hier genutzten DFT-Modell nicht hinreichend beschrieben werden kann. Die Maxima des sNiPhen-Materials entsprechen mit einem Wert von 3.4 und 5.0 nm fast denen des sCoPhen. Dasselbe gilt für sFePhen (3.4 und 4.8 nm), wobei hier ebenfalls nach dem zweiten Maximum der Wert nicht wieder auf null fällt. Das Phänomen könnte ebenfalls auf ein nicht geeignetes DFT-Modell zurückgeführt werden. Im Vergleich zu dem Basismaterial CMK-5 (s. Abbildung 34) zeigen die drei Materialien dieselben beiden charakteristischen Maxima, wobei das erste verbreitert gegenüber dem zweiten ist. Somit ist gezeigt, dass die Topologie von sCoPhen, sNiPhen und sFePhen der von CMK-5 entspricht. Für sMnPhen werden drei Maxima erhalten mit den Werten 3.6, 4.7 und 6.0 nm. Dies lässt vermuten, dass in diesem Kohlenstoff drei unterschiedliche Mesoporen vorhanden sind und keine inverse Replik des SBA-15 erhalten wurde. Eine mögliche Erklärung ist, dass das SBA-15 nicht vollständig entfernt wurde. Dagegen spricht, dass keine der Poren dem Durchmesser der Poren von SBA-15 (8.5 nm, s. Abbildung 34) entspricht. Allerdings könnten die Poren zum einen auch durch eingelagerten Kohlenstoff blockiert sein oder zum anderen im Durchmesser verringert sein durch einen

Schrumpfungprozess während der Carbonisation. Eine Verringerung des Porendurchmessers von 8.5 nm auf 6.0 nm ist allerdings sehr unwahrscheinlich. Eine andere Erklärung wäre erneut ein ungeeignetes DFT-Modell.

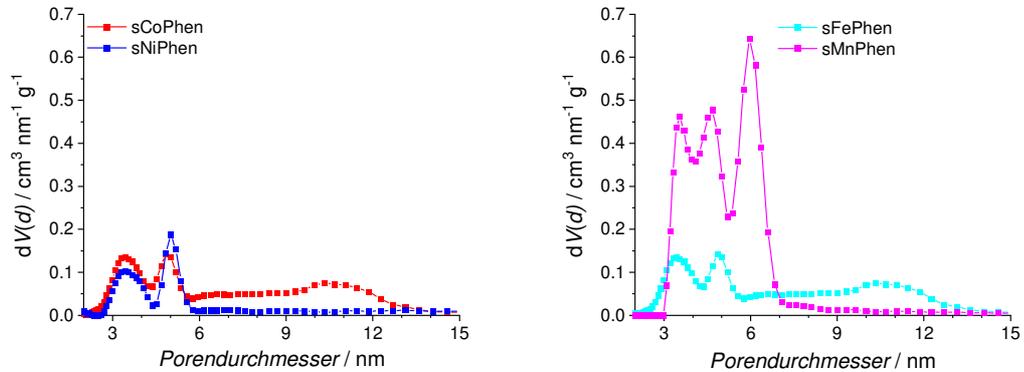


Abbildung 53: Porengrößenverteilung nach einem DFT-Modell von sCoPhen und sNiPhen (links), sowie von sFePhen und sMnPhen (rechts).

Aus den Daten der Stickstoff-Physisorption können weitere charakteristische Werte der Porosität der Materialien (s. Tabelle 12) erhalten werden. Die spezifische Oberfläche  $S_{\text{BET}}$  ist für alle drei graphitischen Materialien niedriger als für sMnPhen. Dies liegt an dem deutlich größeren Anteil an Mikroporen des sMnPhen-Materials (s. Abbildung 52). Außerdem ist hier das Volumen der Mesoporen auch deutlich ausgeprägter, sodass sMnPhen mit  $1.72 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$  das größte Porenvolumen zeigt. Im Vergleich zu dem iMePhen-Materialien (s. Tabelle 9), die mit Hilfe der Kapillarkraft-Methode erhalten wurden, sind die Werte der Porosität der sMnPhen-Materialien ähnlich. Somit werden auch durch die lösungsmittelfreie Infiltration hohe Werte der spezifischen Oberfläche und Porenvolumina erreicht.

Tabelle 12: Werte der spezifischen Oberfläche  $S_{\text{BET}}$ , Porendurchmesser  $d_p$  und Porenvolumina  $V_p$  aus den Stickstoff-Physisorptionsuntersuchungen an sCoPhen, sNiPhen, sFePhen und sMnPhen.

Material	$S_{\text{BET}}$ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	$d_p$ nm	$V_p$ $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$
sCoPhen	790	3.4 / 4.8	0.75
sNiPhen	520	3.4 / 5.0	0.55
sFePhen	770	3.4 / 4.8	0.83
sMnPhen	1850	3.6 / 4.7 / 6.0	1.72

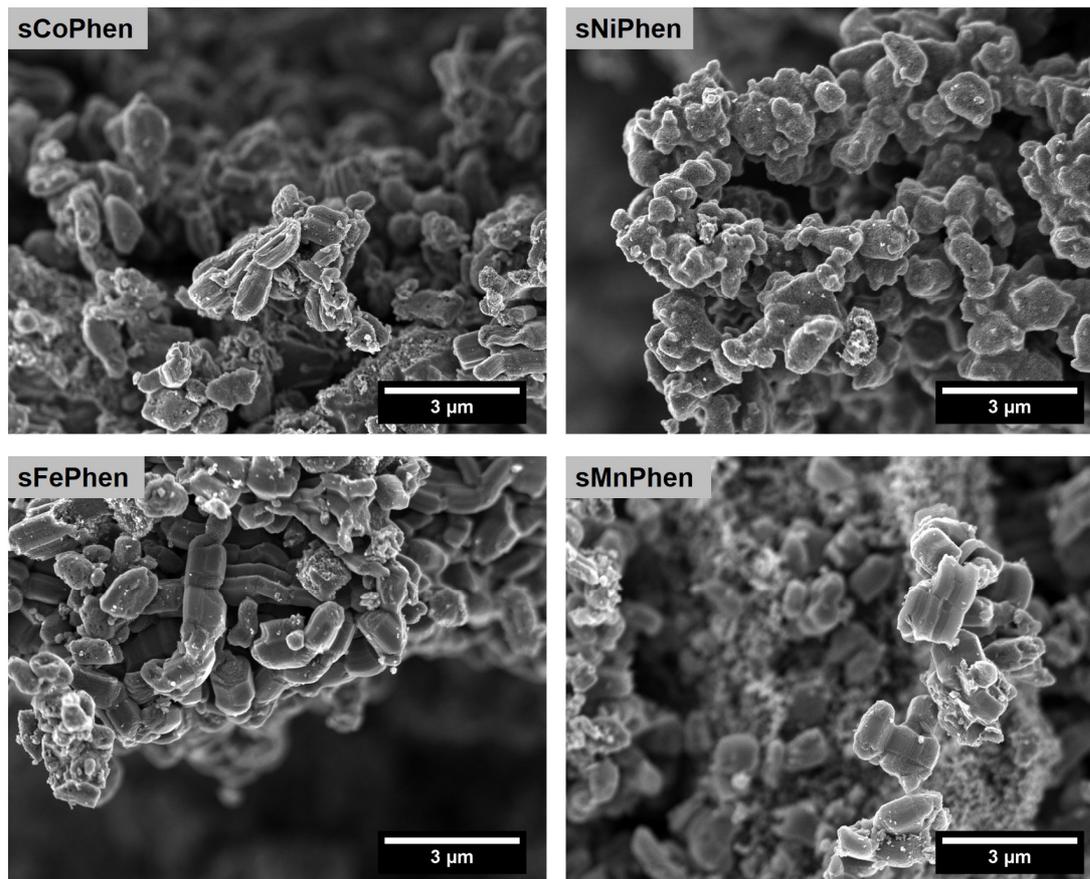


Abbildung 54: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von sCoPhen, sNiPhen, sFePhen und sMnPhen bei zehntausendfacher Vergrößerung.

Zur Beurteilung der oberflächlichen Morphologie der sMePhen-Materialien wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (s. Abbildung 54) angefertigt. In allen Aufnahmen sind kettenartig verwachsene, knollenförmige Gebilde mit einer Länge von ca. zwei Mikrometer und einem Durchmesser von ca. einem Mikrometer zu erkennen. Diese Morphologie entspricht der des harten Templates SBA-15 (s. Abbildung 35) und bestätigt das erfolgreiche Herstellen einer inversen Replik. Daneben finden sich auf den knollenförmigen Gebilden noch kleinere Partikel mit einer Größe im unteren Nanometer-Bereich. Diese sind wahrscheinlich durch einen Carbonisationsprozess außerhalb der zylindrischen Mesoporen des SBA-15s entstanden. Es konnten also nicht die gesamte Kohlenstoff-Vorläuferverbindung 1,10-Phenanthrolin mit der lösungsmittelfreien Infiltration in die Poren eingebracht werden. Im Vergleich zu den iMePhen-Materialien, die mit Hilfe der Kapillarkraft-Methode hergestellt wurden, (s. Abbildung 45) ist der Anteil der kleineren Partikel in den REM-Bildern gesunken. Dies deutet daraufhin, dass durch die lösungsmittelfreie Infiltration das harte Templat SBA-15 besser infiltriert werden kann.

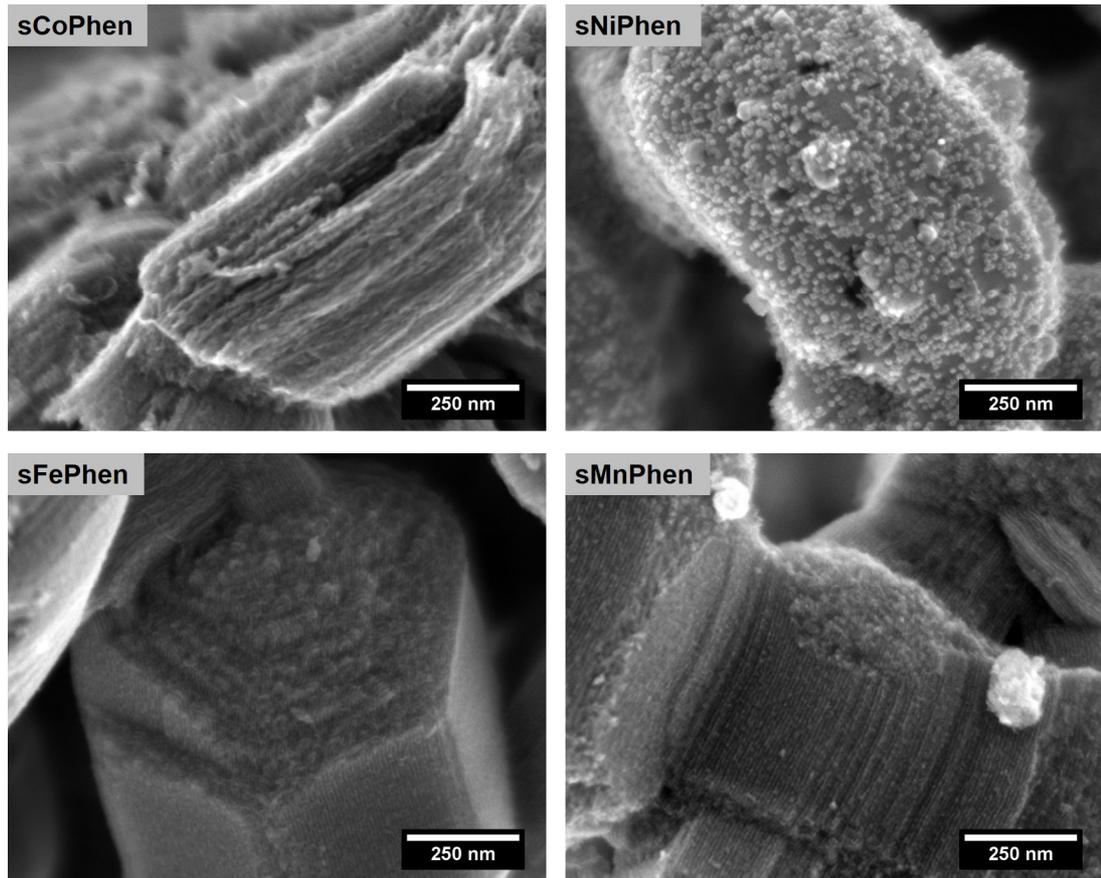


Abbildung 55: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von sCoPhen, sNiPhen, sFePhen und sMnPhen bei hunderttausendfacher Vergrößerung.

Bei einer höheren Vergrößerung können mit der Rasterelektronenmikroskopie die Kohlenstoff-Nanostäbe der sMePhen-Materialien dargestellt werden, wie Abbildung 55 zeigt. Diese können für alle vier Materialien als parallel-angeordnete über mehrere hundert Nanometer lange weiße Striche erkannt werden. Allerdings finden sie sich bei sNiPhen nur in einem kleinen Ausschnitt in der Mitte oben, da sich zusätzlich viele kleinere, sphärische Partikel mit einem Durchmesser von unter 50 nm auf den Kohlenstoff-Nanostäben befinden. Bei sMnPhen ist ebenfalls ein Partikel mit unscharfem Rand und einer Länge von ungefähr 100 nm zu erkennen. Außerdem finden sich hier viele kleine Partikel an den Enden der Kohlenstoff-Nanostäbe bei der Aufnahme des sMnPhen. Diese könnten die Mesoporen blockieren und eine Erklärung für die Hysterese Typ 5 des sMnPhen-Materials (s. Abbildung 52) sein. Im Vergleich zu den iMePhen-Materialien (s. Abbildung 46) finden sich wie in der Übersichtsvergrößerung auch weniger Partikel neben den knollenförmigen Gebilden bzw. neben den Kohlenstoff-Nanostäben. Dies zeigt, dass die lösungsmittelfreie Infiltration einen größeren Anteil der Kohlenstoff-Vorläuferverbindung in die zylindrischen Mesoporen des harten Templates SBA-15 einbringt.

### 5.3.3.2 Elektrochemische Evaluation

Zur Untersuchung der elektrochemischen Aktivität der sMePhen-Materialien als Katalysator in wiederaufladbaren Metall-Luft-Batterien wurden diese mit der rotierenden Scheibenelektrode (s. Kapitel 3.6) untersucht. Die Voltagramme sowie die *Koutecký-Levich-Auftragung* sind in Abbildung 56 dargestellt. Die Voltagramme in Abbildung 56 A zeigen durch den negativen Strom reduktive Faraday-Reaktionen und sind charakteristisch für die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR). Für sCoPhen und sNiPhen steigt der Betrag der Stromdichte stark an und geht dann in ein Plateau über, wobei der Betrag der Stromdichte für das sCoPhen-Material größer ist. Dies spricht für eine höhere ORR-Aktivität, ebenso wie das niedrigere Halbstufenpotential  $E_{1/2}$  von sCoPhen (s. Tabelle 13). Für sFePhen und sMnPhen steigt der Betrag der Stromdichte ebenfalls stark an, endet dann jedoch nicht in einem Plateau. Es wird nach dem Anstieg ein Maximum erhalten, nach welchem der Betrag der Stromdichte wieder fällt und dann erst in ein Plateau übergeht. Daran lässt sich erkennen, dass neben der primär beobachteten ORR ebenfalls eine Reduktion des Elektrodenmaterials stattgefunden hat. Eine mögliche Erklärung ist die Reduktion von Eisen(III)- und Mangan(III)-Spezies. Daraus folgt, dass die Werte von  $E_{1/2}$  für dieses Material fehlerbehaftet sind.

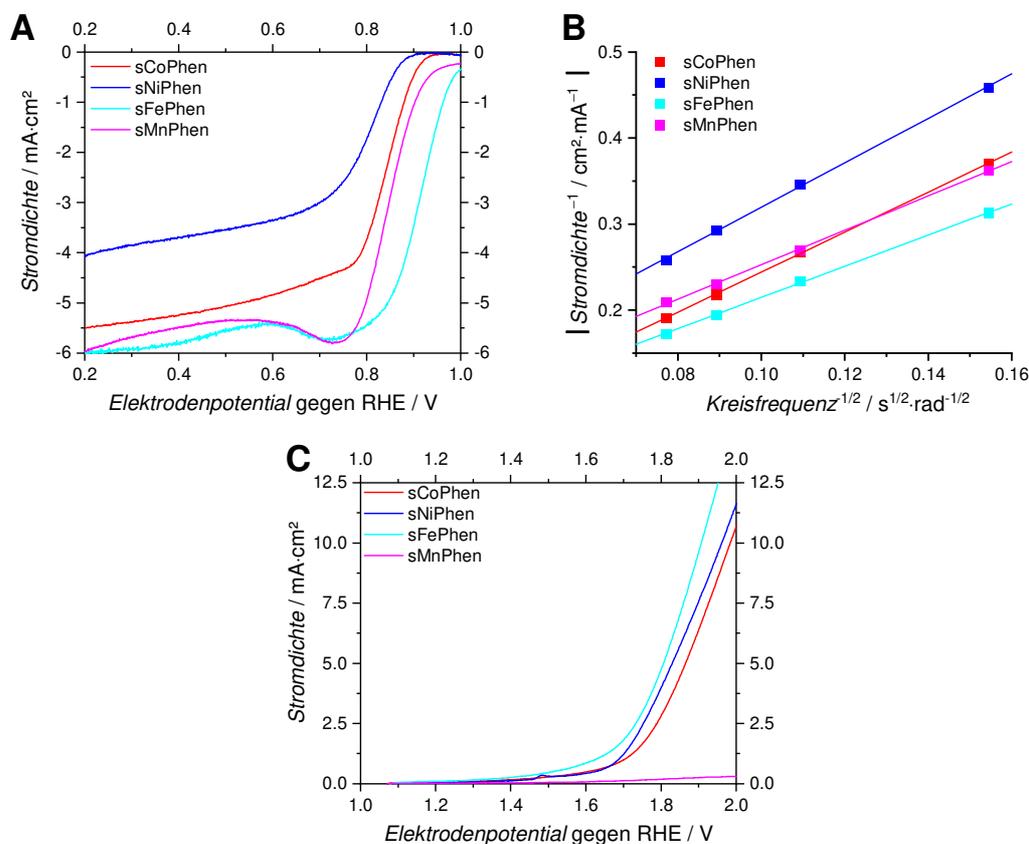


Abbildung 56: Lineare Voltagramme von sCoPhen, sNiPhen, sFePhen und sMnPhen in Sauerstoff-gesättigter 0.1 M KOH (oben links) und Argon-gesättigter 0.1 M KOH (unten), sowie die *Koutecký-Levich-Auftragung* der Materialien.

Eine weitere wichtige Eigenschaft eines bifunktionellen Katalysators in wiederaufladbaren Metall-Luft-Batterien ist die vollständige Reduktion des Sauerstoffs, um die Bildung reaktiver Peroxo-Spezies während des Entladevorgangs zu verhindern. Die Anzahl der übertragenen Elektronen pro Sauerstoff-Molekül  $n$  kann aus der *Koutecký-Levich-Auftragung* erhalten werden. Für sCoPhen wird fast der optimale Wert von  $n$  mit 3.9 erhalten und für sNiPhen ein Wert von 3.5 (s. Tabelle 13). Die Werte von  $n$  für sFePhen und sMnPhen übersteigen den theoretischen Maximalwert weit. Somit zeigen auch die Regressionsgeraden dieser beiden Materialien in der *Koutecký-Levich-Auftragung* (s. Abbildung 56 B) so niedrige Steigungen, dass diese nicht mit einer Reduktion des Sauerstoffs erklärt werden können. Wie bereits im vorherigen Absatz diskutiert wurde, können die fehlerhaften Werte für sFePhen und sMnPhen mit einer Veränderung der Materialien unter reduzierenden Bedingungen erklärt werden.

Die zweite untersuchte Faraday-Reaktion der sMePhen-Materialien ist die Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER), welche an einem bifunktionellen Katalysator während des Wiederaufladens in der Metall-Luft-Batterie abläuft. Die dazugehörigen Voltagramme sind in Abbildung 56 C dargestellt. Für sCoPhen, sNiPhen und sFePhen sind linear ansteigende Stromdichten bei höheren Potentialen zu erkennen. Diese Materialien zeigen also eine Aktivität für die OER. Bei sNiPhen wird noch ein kleines zusätzliches Maximum bei 1.48 V gegen RHE erhalten. Dies kann auf eine Oxidation von Nickel(II)-Spezies zu Nickel(III)-Spezies innerhalb des sNiPhen zurückgeführt werden. Die OER-Aktivität aller drei Materialien wird mit dem Potential  $E_{j=10}$  bei einer Stromdichte von  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  (s. Tabelle 13) quantifiziert. Entsprechend der Reihenfolge des Anstiegs in den Voltagrammen steigt der Wert von sFePhen über sNiPhen zu sCoPhen. Für das sMnPhen-Material wird keinerlei Stromdichte im untersuchten Spannungsbereich erhalten. sMnPhen zeigt also keinerlei OER-Aktivität und eignet sich damit nicht als bifunktioneller Katalysator.

Tabelle 13: Werte des Halbstufenpotentials  $E_{1/2}$ , des Potentials  $E_{j=10}$ , die Differenz der beiden Potentiale  $\Delta E$  und die Anzahl der übertragenen Elektronen pro Sauerstoff-Molekül  $n$  der Materialien sCoPhen, sNiPhen, sFePhen und sMnPhen.

Material	$E_{1/2}$ gegen RHE V	$E_{j=10}$ gegen RHE V	$\Delta E$ V	$n$ e <sup>-</sup>
sCoPhen	0.843	1.984	1.141	3.9
sNiPhen	0.819	1.961	1.142	3.5
sFePhen	0.920	1.906	0.986	5.0
sMnPhen	0.840	> 2.0	> 1.160	4.5

Die zur elektrochemischen Evaluation bestimmten Parameter der sMePhen-Materialien sind in Tabelle 13 zusammengefasst. Entscheidend für die Anwendung als bifunktionelle Katalysatoren sind eine hohe katalytische Aktivität für das Entladen und das Laden. Diese Eigenschaft kann mit  $\Delta E$ , also der Differenz der charakteristischen Potentiale  $E_{1/2}$  zum Entladen und  $E_{j=10}$  des Ladens, ausgedrückt werden. Am niedrigsten ist der Wert von  $\Delta E$  für das sFePhen-Material (0.986 V). Allerdings ist hier wie weiter oben festgestellt die Bestimmung der ORR-Aktivität für die Entladung nicht fehlerfrei, genau wie die Anzahl der Elektronen, die pro Sauerstoff-Molekül übertragen werden  $n$ . Den zweitniedrigsten Wert von  $\Delta E$  zeigt sCoPhen bei einem annähernd optimalen Wert von  $n$  mit 3.9 Elektronen. Mit Ausnahme von sNiPhen zeigen im Vergleich zu den iMePhen-Materialien (s. Tabelle 10) alle sMePhen-Materialien einen verbesserten Wert von  $\Delta E$ . Eine bleibende Hürde für die Anwendung aller Materialien in dem Kapitel 5.3 ist die geringe OER-Aktivität, welcher durch einen hohen Wert für  $E_{j=10}$  ausgedrückt wird. Um diesen Wert weiter zu verbessern, werden im nächsten Kapitel Materialien vorgestellt, welche neben den mesoporösen Kohlenstoffen auch Übergangsmetalloxide enthalten. Viele dieser Oxide sind bekannt für eine hohe OER-Aktivität<sup>[272,273]</sup> und sind damit geeignet zum Wiederaufladen von Metall-Luft-Batterien.

## 5.4 Charakterisierung der Komposite aus mesoporösem Kohlenstoff und Übergangsmetalloxiden

In den beiden vorherigen Kapiteln wurden Kohlenstoff-Materialien untersucht, die durch unterschiedliche Infiltrationsmethoden aus dem harten Templat SBA-15 erhalten wurden. Es wurde gezeigt, dass die iMePhen- und sMePhen-Materialien eine geringe Aktivität für die Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) aufweisen, die entscheidend für die Anwendbarkeit als Katalysator in wiederaufladbaren Metall-Luft-Batterien ist. Aus diesem Grund werden in diesem Kapitel Materialien untersucht, bei denen das Silica-Templat mit Natronlauge statt mit Flusssäure entfernt wird (s. 4.3). So sind Komposite mit dem Kohlenstoff-Material zugänglich, in denen die Übergangsmetall-Spezies erhalten bleiben. Aufgrund der hohen OER-Aktivität von Übergangsmetalloxiden sollen diese Komposite verbesserte Eigenschaften als bifunktionaler Katalysatoren zeigen.<sup>[139,272,273]</sup> Analog zu den sMePhen-Materialien wurden die Komposite mit Hilfe der einfacheren und sicheren lösungsmittelfreien Infiltrationsmethode präpariert. Sie werden mit aMePhen bezeichnet, wobei a die alkalischen Bedingungen während der Templatentfernung, Me die verwendete Übergangsmetall-Spezies (Me = Co, Ni, Fe, Mn) und Phen die Kohlenstoff-Vorläuferverbindung 1,10-Phenanthrolin kennzeichnen.

### 5.4.1 Materialchemische Analytik

Zur Untersuchung des thermischen Verhaltens und der Zusammensetzung der aMePhen-Materialien wurden Thermogramme gemessen, die in Abbildung 57 dargestellt sind. Sie zeigen, dass die Verläufe der relativen Masse für aCoPhen und aNiPhen sehr ähnlich sind. So kommt es zu einer initialen Desorption von flüchtigen Verbindungen wie Wasser. Bis 250 °C verliert aCoPhen so 6.5 % der initialen Masse und aNiPhen 8 % (s. Tabelle 14). Danach verbrennt der Kohlenstoff-Anteil der Materialien bis 580 °C. Die Restmasse von 36.5 % bei aNiPhen kann als ein Kohlenstoff-Anteil von 55.5 % gedeutet werden. Das Material aCoPhen zeigt bei 900 °C einen weiteren Massenverlust von ungefähr zwei Prozent, sodass der Kohlenstoff-Anteil nicht direkt aus der Restmasse abgeschätzt werden kann. Wie später durch Röntgendiffraktometrie gezeigt wird, erfolgt bei 900 °C eine Reduktion von Cobalt(III) zu Cobalt(II) unter Sauerstoff-Abgabe, welche den beobachteten zweiprozentigen Massenverlust erklärt (s. Abbildung 58 und Abbildung 60). Daraus kann geschlussfolgert werden, dass aCoPhen bei einer Restmasse von 31 % einen Massenanteil von ungefähr 60.5 % brennbarem Kohlenstoff besteht. Sowohl aNiPhen als auch aCoPhen weisen ein Plateau im Bereich

von ungefähr 300 bis 500 °C in der DTA-Kurve auf. Dieses kann ein Hinweis darauf sein, dass höher graphitisierte Kohlenstoffe in den Materialien enthalten sind.<sup>[73]</sup> Allerdings wird in aus den oben genannten Röntgendiffraktogrammen deutlich, dass weitere exotherme Reaktionen in den Kompositen stattfinden wie die Reduktion von Cobalt(III)- zu Cobalt(II)-Spezies oder die Oxidation von elementarem Nickel.

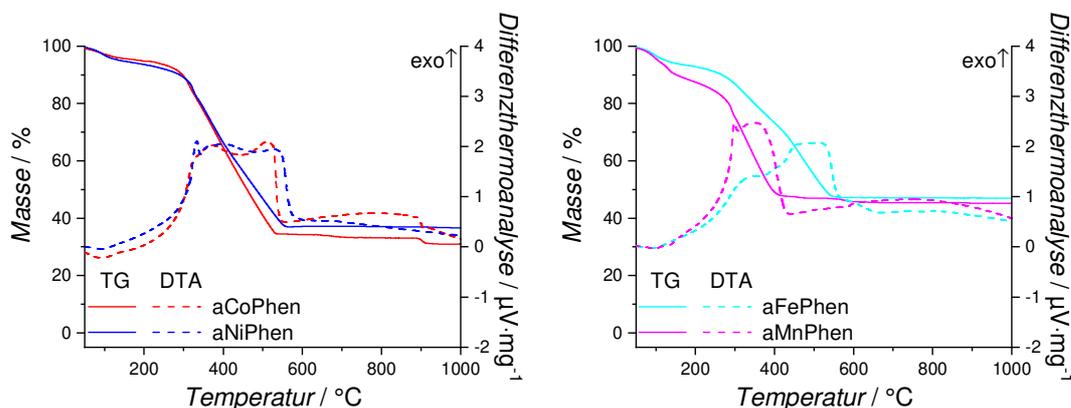


Abbildung 57: Thermogravimetrische Untersuchung von aCoPhen und aNiPhen (links) sowie von aFePhen und aMnPhen (rechts).

Tabelle 14: Relative Massenverluste und relative Restmasse der thermogravimetrischen Untersuchungen von aCoPhen, aNiPhen, aFePhen und aMnPhen.

Material	$\Delta m(\text{RT} - 250\text{ °C})$	$\Delta m(250 - 1000\text{ °C})$	Restmasse
	%	%	
aCoPhen	6.5	62.5	31
aNiPhen	8	55.5	36.5
aFePhen	9	44	47
aMnPhen	15.5	39.5	45

Die Thermogramme des aFePhen-Materials und des aMnPhen-Materials in Abbildung 57 zeigen im Vergleich zu aNiPhen und aCoPhen deutlich veränderte Massenanteile an desorbierenden Spezies (s. Tabelle 14), nämlich für aFePhen 9 % und aMnPhen 15.5 %. Dies kann erklärt werden durch den größeren Anteil an Mikroporen im aMnPhen-Material, wie auch durch Physisorption gezeigt wird (s. Abbildung 63). Außerdem endet die Verbrennung des Kohlenstoffs bei aMnPhen bei ca. 425 °C deutlich früher im Vergleich zu aFePhen (525 °C). Dies lässt sich durch einen geringeren Graphitisierungsgrad des aMnPhens erklären. Der höhere Graphitisierungsgrad des aFePhens lässt sich ebenfalls aus dem bimodalen DTA-Signal ableiten.<sup>[73]</sup> Bei 600 °C kommt es bei aMnPhen außerdem zu einer weiteren Stufe von ca. 2 %, welche einem Zerfall von Mangan(IV)oxid zu Man-

gan(III)oxid und Sauerstoff zugeordnet werden kann (s. Abbildung 59 und Abbildung 61). Beide Materialien, aFePhen wie aMnPhen, zeigen mit 9 % und 15.5 % eine größere, relative Restmasse als aCoPhen und aNiPhen. Dies kann als eine unvollständige Entfernung des harten Silica-Templates SBA-15 interpretiert werden. Möglicherweise wird durch ein Auflösen der Oxide von Mangan und Eisen das Auflösen von SBA-15 gestört oder die Porositäten, die noch von SBA-15 gefüllt sind, werden durch unlösliche Spezies von Mangan und Eisen blockiert.

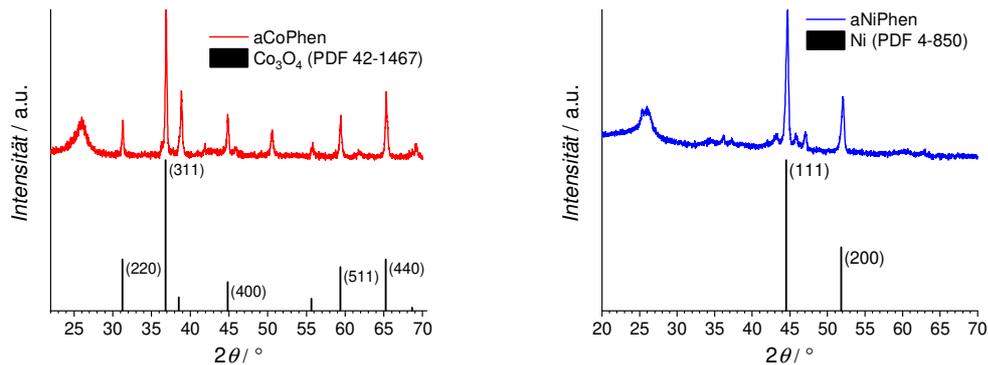


Abbildung 58: Pulverröntgendiffraktogramme von aCoPhen und aNiPhen im Bereich größerer Beugungswinkel mit Literaturdaten.<sup>[274,275]</sup>

Zur Untersuchung der kristallinen Bestandteile und der Mikrostruktur des Kohlenstoff-Anteils der Materialien aCoPhen und aNiPhen wurden Röntgendiffraktogramme (s. Abbildung 58) aufgenommen. Für aCoPhen sind zwei Phasen zu erkennen. Zum Einen handelt es sich um turbostratischen Graphit, der durch einen verbreiterten Reflex bei  $26.0^\circ 2\theta$  zu identifizieren ist.<sup>[271]</sup> Reflexe bei höheren Beugungswinkeln, welche vom turbostratischen Graphit im Bereich von  $44^\circ 2\theta$  erzeugt werden, können aufgrund des hohen Grundrauschens und der hohen Signalamplitude nicht zugeordnet werden. Die hohe Signalamplitude wird durch einen zweiten, kristallinen Hauptanteil im aCoPhen, dem Cobalt-Spinell gebildet. Die Reflexe liegen in guter Übereinstimmung mit der Position und den relativen Reflexintensitäten der Literaturdaten.<sup>[274]</sup> Eine Nebenphase ist der rhomboedrische Heterogenit  $\text{CoOOH}$ , dessen intensivster Reflex bei  $38.9^\circ 2\theta$  liegt und dort mit einem Reflex des Cobalt-Spinells überlagert. Außerdem liegt ein Reflex des Heterogenits mit einer relativen Intensität von 0.75 bei  $50.6^\circ 2\theta$  vor.<sup>[276]</sup> Zur besseren Übersichtlichkeit wurde nur der Cobalt-Spinell in die Darstellung des Röntgendiffraktogramms aufgenommen. Für aNiPhen lassen sich ebenfalls zwei vordergründige Phasen identifizieren. Bei der ersten handelt es sich ebenfalls um den turbostratischen Graphit. Im Vergleich zu aCoPhen scheint hier das Signal ähnlich verbreitert und auch hier sind aufgrund des Signalrauschens keine Reflexe im Bereich von  $44^\circ 2\theta$  zu finden. Die zweite Phase ist die dies metallischen

Nickels, welche die intensivsten Reflexe im Diffraktogramm bildet. Sowohl die Reflexpositionen als auch die relativen Intensitäten zueinander stimmen hier gut mit den Literaturdaten überein.<sup>[275]</sup> Im Vergleich zu den Materialien aus dem vorherigen Kapitel, sCoPhen und sNiPhen (s. Abbildung 50), sind Rückstände der beigefügten Übergangsmetall-Salze vorhanden. Das Ziel Übergangsmetall-Spezies einzuführen durch Entfernung von SBA-15 mit Natronlauge konnte somit erreicht werden.

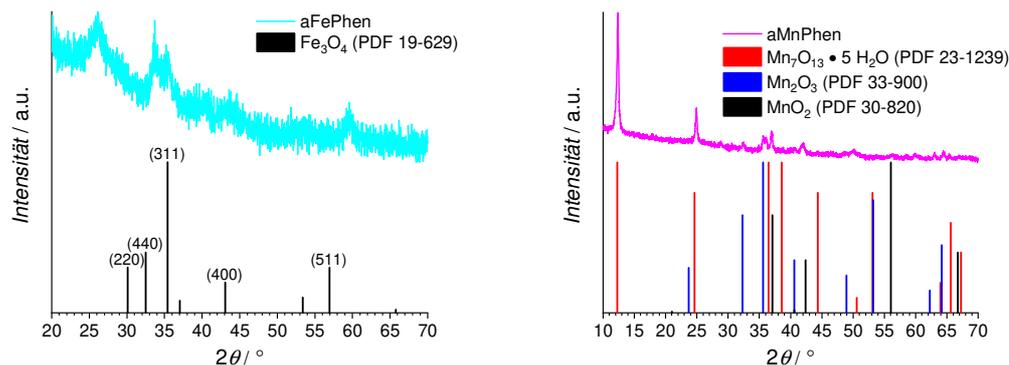


Abbildung 59: Pulverröntgendiffraktogramme von aFePhen und aMnPhen im Bereich größerer Beugungswinkel mit Literaturdaten.<sup>[277-280]</sup>

Zur Identifikation kristalliner und amorpher Phasen wurden röntgenographische Untersuchungen der Materialien aFePhen und aMnPhen durchgeführt, die in Abbildung 59 dargestellt sind. Für das aFePhen-Material sind neben dem verbreiterten Reflex von turbostratischem Graphit bei  $26.0^\circ 2\theta$  und einigen Reflexen, die dem Eisen-Spinell zugeordnet wurden,<sup>[277]</sup> ein hohes Grundrauschen sowie ein Anstieg des Signals zu kleineren Beugungswinkeln zu sehen. Die Reflexe des Eisen-Spinells wurden ebenfalls in einer röntgenographischen Untersuchung des thermogravimetrischen Verbrennungsrückstandes identifiziert (s. Abbildung 61). Allerdings sind diese in beiden Diffraktogrammen nur rudimentär zu erkennen. Die hohe relative Masse des Verbrennungsrückstandes (s. Tabelle 14) sowie der geringe Anteil kristalliner Phasen in aFePhen können durch einen großen Anteil an amorphen, silicatischen Spezies interpretiert werden. Die Entfernung des harten SBA-15-Templats mit Natronlauge ist in diesem Fall also nicht vollständig. Für aMnPhen lassen sich mehrere kristalline Manganoxide identifizieren, nämlich  $\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  und Achtskite ( $\text{MnO}_2$ ).<sup>[278-280]</sup> Wie in den vorangegangenen Untersuchungen zeigt sich hier ebenfalls, dass ein Mangan-Zusatz während der Carbonisation nicht graphitisierend auf den sich bildenden Kohlenstoff wirkt. Somit finden sich auch keine Reflexe oder verbreiterten Signale für eine geordnete Kohlenstoff-Phase. Auch für aMnPhen zeigt sich

ein erhöhter Verbrennungsrückstand aus den thermogravimetrischen Untersuchungen (s. Tabelle 14), welche auf einen Rückstand von silicatischem SBA-15 hinweisen könnten. Allerdings gibt das Diffraktogramm von aMnPhen keine Hinweise darauf. Also scheint die Synthese eines Komposites aus Manganoxiden und Kohlenstoff nach den röntgenographischen und thermogravimetrischen Untersuchungen erfolgreich gewesen zu sein.

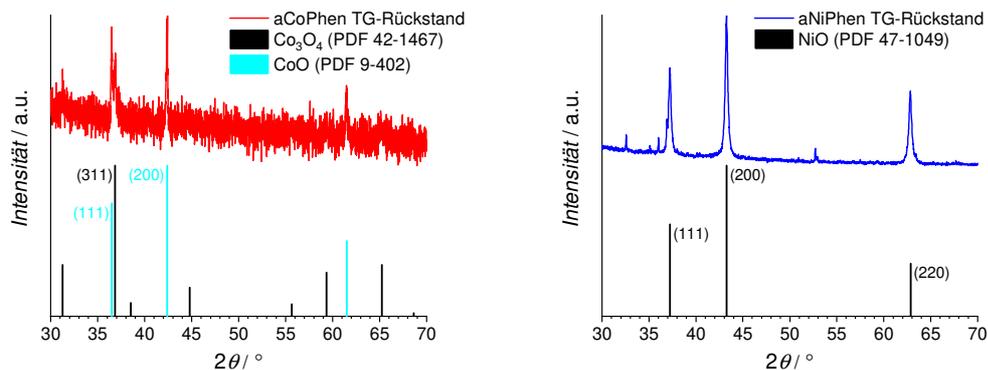


Abbildung 60: Pulverröntgendiffraktogramme der Rückstände aus den thermogravimetrischen Untersuchungen von aCoPhen und aNiPhen im Bereich größerer Beugungswinkel mit Literaturdaten.<sup>[274,281,282]</sup>

Zur weiteren Untersuchung der Zusammensetzung der aMePhen-Materialien wurden die Verbrennungsrückstände aus der Thermogravimetrie mit der Röntgendiffraktometrie untersucht. Allerdings wurde hier aufgrund der geringen Menge eine Messung in Transmissionsgeometrie durchgeführt, sodass kein Sekundärmonochromator zur Unterdrückung einer Röntgenfluoreszenz eingesetzt werden konnte. Die Diffraktogramme für aCoPhen und aNiPhen sind in Abbildung 60 dargestellt. Für aCoPhen sind die Phasen des Cobalt-Spinells und des Cobalt(II)oxids identifiziert worden.<sup>[274,281]</sup> Im Diffraktogramm vor der thermogravimetrischen Untersuchung des aCoPhens wurde noch Heterogenit (CoOOH) festgestellt. Außerdem zeigt das Thermogramm (s. Abbildung 57) bei 900 °C eine letzte Stufe von ca. 2 %. Dieses Verhalten kann nun mit der Umwandlung des Heterogenits bei 900 °C unter Abgabe von elementarem Sauerstoff und Wasser zum Cobalt-Spinell erklärt werden. Die Entstehung von Cobalt(II)-Spezies kann ebenfalls durch reduzierende Gase, hauptsächlich Kohlenmonoxid, im Sinne des *Boudouard-Gleichgewichtes* während der Verbrennung des Kohlenstoffes erklärt werden.<sup>[283]</sup> Außerdem ist ein hohes Grundrauschen zu erkennen, welches aufgrund der Röntgenfluoreszenz von Cobalt gegenüber CuK $\alpha$ -Strahlung erklärt werden kann. Für das aNiPhen-Material lässt sich als Hauptphase im Verbrennungsrückstand Nickel(II)oxid identifizieren.<sup>[282]</sup> Somit ist während des Verbrennungsprozesses das vorher vorhandene elementare Nickel (s. Abbildung 58) oxidiert worden und entspricht damit seinem Verhalten als unedles Metall.<sup>[250]</sup> Da keine

Aufnahme von Sauerstoff durch eine Zunahme der relativen Masse im Thermogramm identifiziert werden kann (s. Abbildung 57), reagiert das elementare Nickel vermutlich während der Verbrennung des Kohlenstoffs mit Sauerstoff zu Nickel(II)oxid. In beiden Diffraktogrammen wurden keine silicatischen Anteile identifiziert. Dies ist ein Hinweis auf eine erfolgreiche Entfernung des silicatischen SBA-15s mit Hilfe der eingesetzten Natronlauge.

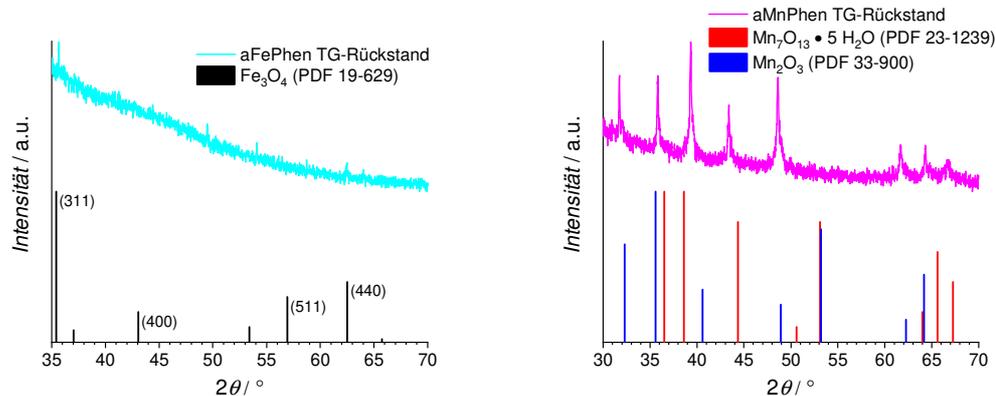


Abbildung 61: Pulverröntgendiffraktogramme der Rückstände aus den thermogravimetrischen Untersuchungen von aFePhen und aMnPhen im Bereich größerer Beugungswinkel mit Literaturdaten.

Aus den thermogravimetrischen Verbrennungsrückständen der Materialien aFePhen und aMnPhen wurden ebenfalls Röntgendiffraktogramme in Transmissionsgeometrie gemessen. Diese sind in Abbildung 61 dargestellt. Für aFePhen ist vorrangig ein hohes Grundrauschen und ein Anstieg des Signals zu niedrigen Beugungswinkeln zu erkennen. Das hohe Grundrauschen ist zum einen durch die Röntgenfluoreszenz von Eisen und zum anderen durch einen sehr kleinen Anteil kristalliner Phasen in aFePhen zu erklären. Der Signalanstieg zu niedrigen Beugungswinkeln kann als vermehrte Streuung der Röntgenstrahlung anstatt von Diffraction interpretiert werden. Somit sind vor allem amorphe Anteile im aFePhen vorhanden. Ein Verbleib des restlichen SBA-15s nach der Behandlung mit Natronlauge könnte dieser amorphe Anteil sein. Dieses Diffraktogramm ist also neben der hohen thermogravimetrischen Restmasse (s. Tabelle 14) und dem Diffraktogramm des unbehandelten aFePhens (s. Abbildung 59) ein weiterer Hinweis auf eine unvollständige Templatentfernung mittels Natronlauge. Im Diffraktogramm des Verbrennungsrückstandes von aMnPhen werden im Vergleich zum dem vor der thermogravimetrischen Untersuchung (s. Abbildung 59) nur noch zwei kristalline Manganoxid-Phasen identifiziert:  $\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Somit hat sich die  $\text{MnO}_2$ -Phase unter Abgabe von elementarem Sauerstoff durch das Temperaturprogramm in eine der beiden Phasen unter der Abgabe von elementarem Sauerstoff umgewandelt. Diese Umwandlung kann mit einer Stufe im Ther-

mogramm des aMnPhen (s. Abbildung 57) bei ca. 600 °C von 2 % in Zusammenhang gebracht werden. Auch hier ist ein Anstieg des Signals zu kleinen Beugungswinkeln zu erkennen. Dieser kann mit der vergleichsweise hohen, relativen Restmasse von 45 % als Hinweis auf eine unvollständige Entfernung des SBA-15s durch die Natronlauge-Behandlung interpretiert werden.

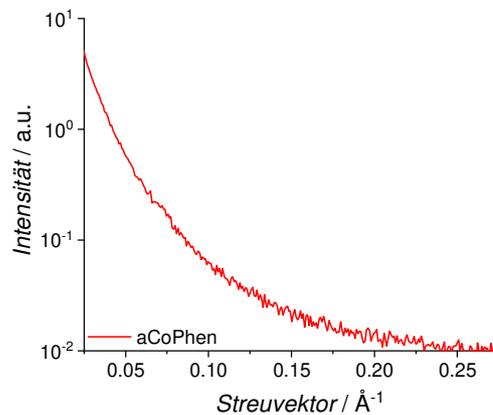


Abbildung 62: Pulverröntgendiffraktogramm von aCoPhen im Bereich kleiner Beugungswinkel.

Neben der röntgenographischen Untersuchung der aMePhen-Materialien bei großen Beugungswinkeln wurde ebenfalls eine bei kleinen Beugungswinkeln (SAXS) für das aCoPhen-Material (s. Abbildung 62) durchgeführt. Das Signal der Messung entspricht lediglich einem exponentiellen Abfall, welcher bei größeren Werten des Streuvektors ein zunehmendes Rauschen zeigt. Somit konnte hier keine Ordnung des aCoPhen-Materials wie im sCoPhen (s. Abbildung 49) festgestellt werden. Das zunehmende Rauschen ist auf die logarithmische Skala zurückzuführen. Der exponentielle Verlauf entspricht dem generellen Verlauf bei Primärstrahlabfall. In den später diskutierten Physisorptionsuntersuchungen (s. Abbildung 64 und Tabelle 15) werden sich dennoch die typischen Porengrößen aus der Templatsynthese mit SBA-15 zeigen. Somit ist auch von der entsprechenden hexagonalen Anordnung auszugehen. Es gibt zwei Gründe, aus denen dennoch keine Reflexe in den SAXS-Untersuchungen auftreten. Der erste Grund ist die hohe Ordnungszahl des Cobalts, welche eine im Verhältnis zu Kohlenstoff eine sehr starke diffuse Streuung der Röntgenstrahlung verursacht. Als zweiter Grund ist die Röntgenfluoreszenz von Cobalt gegenüber  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung zu nennen. Durch den Fluoreszenz-Prozess wird die eingesetzte Strahlung in eine unspezifische Richtung durch die Cobalt-Atome abgegeben, sodass ein ungerichtetes Signal entsteht und lediglich das Grundrauschen erhöht wird. Der Effekt des erhöhten Grundrauschens wird bei hohen Werten des Streuvektors größer, da es sich um eine logarithmische Auftragung der Intensität handelt. Aufgrund der disku-

tierten Effekte wurden die anderen aMePhen-Materialien nicht mit der Röntgenkleinwinkelstreuung untersucht, da diese ebenfalls alle Elemente mit einer hohen Ordnungszahl aufweisen, welche unter Nutzung von  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung Röntgenfluoreszenz-Effekte zeigen.

Zur Untersuchung der Porosität der aMePhen-Materialien wurden Stickstoffphysisorptionsisothermen (s. Abbildung 63) gemessen. Die Isothermen aller Materialien können dem IUPAC-Isothermen Typ IVa zugeordnet werden. Damit handelt es sich um mesoporöse Materialien mit einem Porendurchmesser, welcher größer als vier Nanometer ist. Bei allen Materialien kann anhand der zusätzlich adsorbierten Volumina bei Relativdrücken nahe eins eine Abweichung vom idealen Verlauf der Typ IVa Isotherme erkannt werden. Dies kann durch die Existenz von Makroporen beispielsweise zwischen den Übergangsmetall- und Kohlenstoff-Partikeln erklärt werden. Die Hysteresen der aMePhen-Materialien sind alle dem IUPAC-Hysterese Typ H4 zuzuordnen. Dieser Typ ist unter anderem charakteristisch für Kohlenstoffe, die sowohl Mikro- als auch Mesoporen enthalten.<sup>[261]</sup>

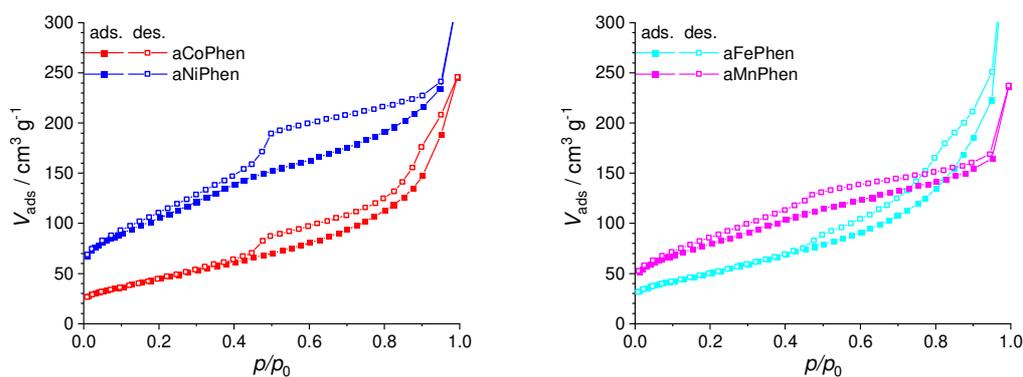


Abbildung 63: Stickstoffphysisorptionsisothermen von aCoPhen und aNiPhen (links), sowie von aFePhen und aMnPhen (rechts).

Mit Hilfe der DFT-Methode wurden aus den Isothermen die Porengrößenverteilungen der aMePhen-Materialien (s. Abbildung 64) bestimmt. Für aNiPhen und aCoPhen wird eine bimodale Größenverteilung erhalten. Darin ist eine kleinere Poren-Spezies mit einem Durchmesser von 3,8 nm und einer breiten Größenverteilung zu erkennen. Dies entspricht den Poren zwischen den hohlen Kohlenstoff-Nanostäben in der CMK-5-Topologie. Außerdem wird eine größere Poren-Spezies mit einem Durchmesser von 5,0 nm für aCoPhen und 5,2 nm für aNiPhen und einer schmalen Größenverteilung erhalten. Dies entspricht der Kavität innerhalb der hohlen Kohlenstoff-Nanostäbe. Diese Porengrößenverteilung entspricht prinzipiell der der Materialien sCoPhen und sNiPhen (s. Abbil-

dung 53), wobei für aCoPhen und aNiPhen ein geringerer Anteil der Poren zwischen den Kohlenstoff-Nanostäbe erhalten wird. Somit befinden sich die Metallübergangsoxide in den Materialien zum Teil in dieser Kavität und auch außerhalb des Mesoporen-Systems. Für aFePhen ist in der Porengrößenverteilung lediglich die Pore innerhalb der Kohlenstoff-Nanoröhren mit einem Durchmesser von 5.0 nm zu finden. Somit ist die Porosität zwischen den hohlen Kohlenstoff-Nanoröhren im aFePhen-Material vollständig mit Eisen-Spezies gefüllt. Das aMnPhen-Material hingegen stellt sich wieder mit einer bimodalen Größenverteilung mit Porendurchmessern von 3.4 und 4.8 nm dar. Allerdings ist im Vergleich zum sMnPhen der relative Anteil der Kavitäten in den hohlen Kohlenstoff-Nanoröhren deutlich erniedrigt im Vergleich zu der kleineren Poren-Spezies. Also ist ein Anteil in den hohlen Kohlenstoff-Nanoröhren mit Manganoxid-Spezies gefüllt. Für alle aMePhen-Materialien zeigt sich in den später diskutierten REM-Aufnahmen (s. Abbildung 65 und Abbildung 66) deutliche Übergangsmetalloxid-Partikel außerhalb des Porensystems des Kohlenstoff-Anteils.

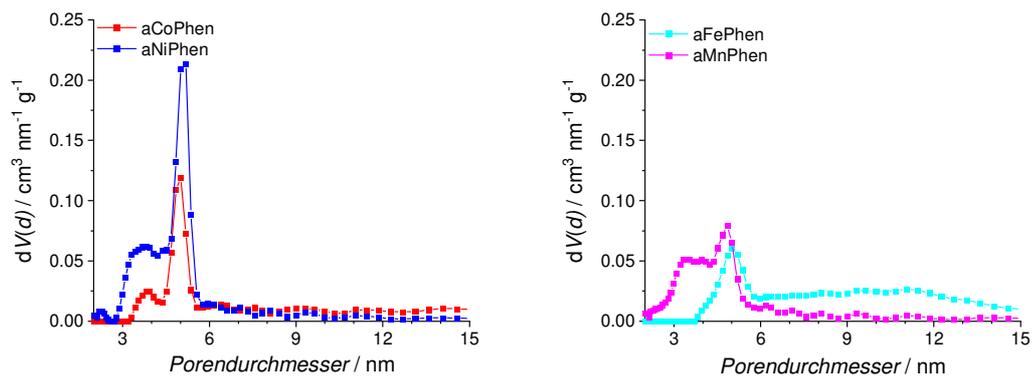


Abbildung 64: Porengrößenverteilung nach einem DFT-Modell von aCoPhen und aNiPhen (links), sowie von aFePhen und aMnPhen (rechts).

Tabelle 15: Werte der spezifischen Oberfläche  $S_{\text{BET}}$ , Porendurchmesser  $d_p$  und Porenvolumina  $V_p$  aus den Stickstoff-Physisorptionsuntersuchungen an aCoPhen, aNiPhen, aFePhen und aMnPhen.

Material	$S_{\text{BET}}$ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$d_p$ nm	$V_p$ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
aCoPhen	170	3.8 / 5.0	0.29
aNiPhen	380	3.8 / 5.2	0.35
aFePhen	180	5.0	0.36
aMnPhen	280	3.4 / 4.8	0.25

Charakteristische Werte der Porosität der aMePhen-Materialien wie die spezifische Oberfläche  $S_{\text{BET}}$  und das Porenvolumen  $V_p$  wurden nach der BET-Theorie

bzw. bei einem Relativdruck von 0.95 aus den Isothermen bestimmt und in Tabelle 15 zusammengefasst. Die Tendenz gegenüber den sMePhen-Materialien (s. Tabelle 12) sind eindeutig reduzierte Werte von  $S_{BET}$  und  $V_p$ . So ist die Porosität durch die eingelagerten Übergangsmetall-Spezies reduziert. Die Reduktion der spezifischen Oberfläche  $S_{BET}$  ist für aNiPhen am geringsten. Dies ist ebenfalls ersichtlich durch das größte adsorbierte Volumen im Bereich der Mikroporen in den Isothermen der aMePhen-Materialien. Vermutlich lagert sich entstehendes elementares Nickel nicht in den Mikroporen des Kohlenstoffs ein.

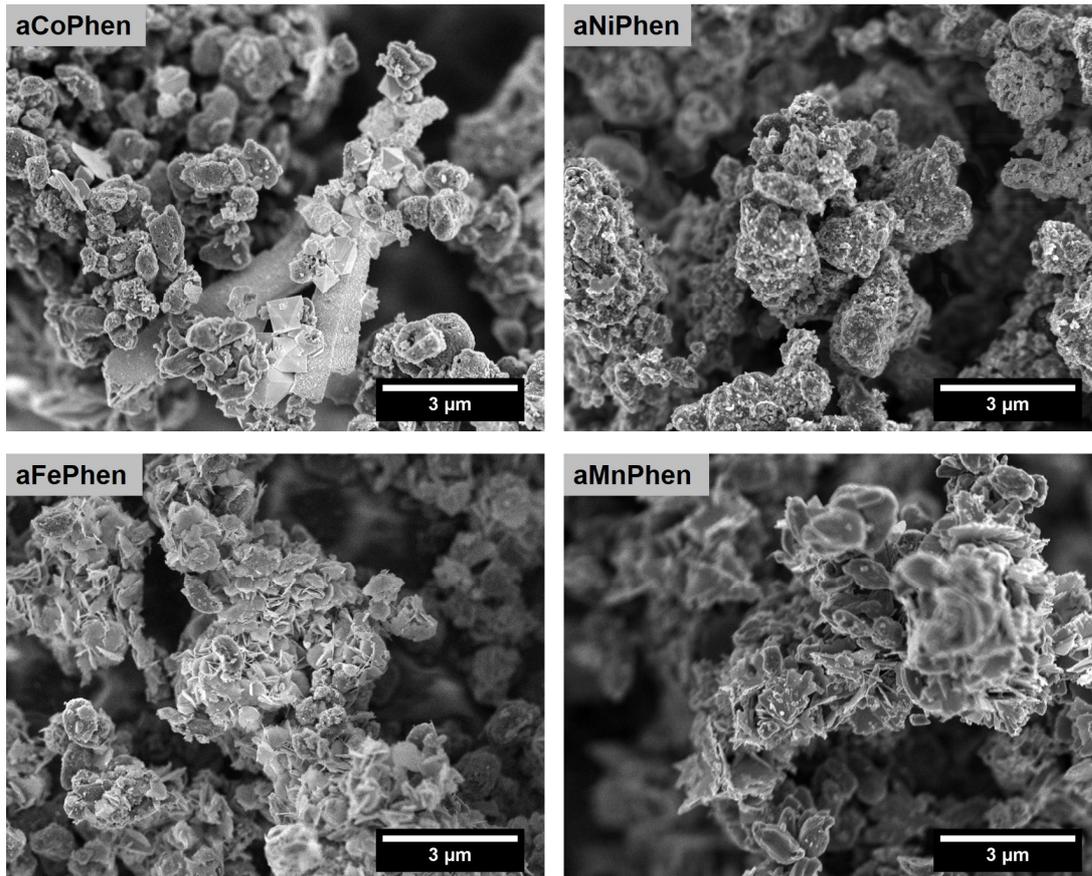


Abbildung 65: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von aCoPhen, aNiPhen, aFePhen und aMnPhen bei zehntausendfacher Vergrößerung.

In Abbildung 65 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der aMePhen-Materialien bei zehntausendfacher Vergrößerung dargestellt. In diesen Übersichtsaufnahmen kann die typische knollenartige Morphologie des Kohlenstoff-Anteils (s. Abbildung 54) nur teilweise erkannt werden, da an der Oberfläche der aMePhen-Materialien nun Übergangsmetall-Spezies angeordnet sind. Für aCoPhen sind Oktaeder, Plättchen und Nadeln zu erkennen. Nach den röntgenografischen Untersuchungen (s. Abbildung 58) sind die Oktaeder dem kubischen Cobalt-Spinell und die Plättchen dem hexagonalen Heterogenit zuzuordnen. Für aNiPhen sind viele kleine irreguläre Partikel zu erkennen entsprechend dem me-

tallischen Nickel aus dem Röntgendiffraktogramm (s. Abbildung 58). Für aFePhen sind eine große Anzahl an Plättchen zu erkennen, die allerdings keiner Phase zugeordnet werden konnten. Das aMnPhen-Material zeigt ebenfalls viele Plättchen. Diese können den kristallinen, hexagonalen Phasen  $\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  zugeordnet werden (s. Abbildung 59). Außerdem sind hier auch knollenartige Gebilde des Kohlenstoffs wie beim sMnPhen zu erkennen.

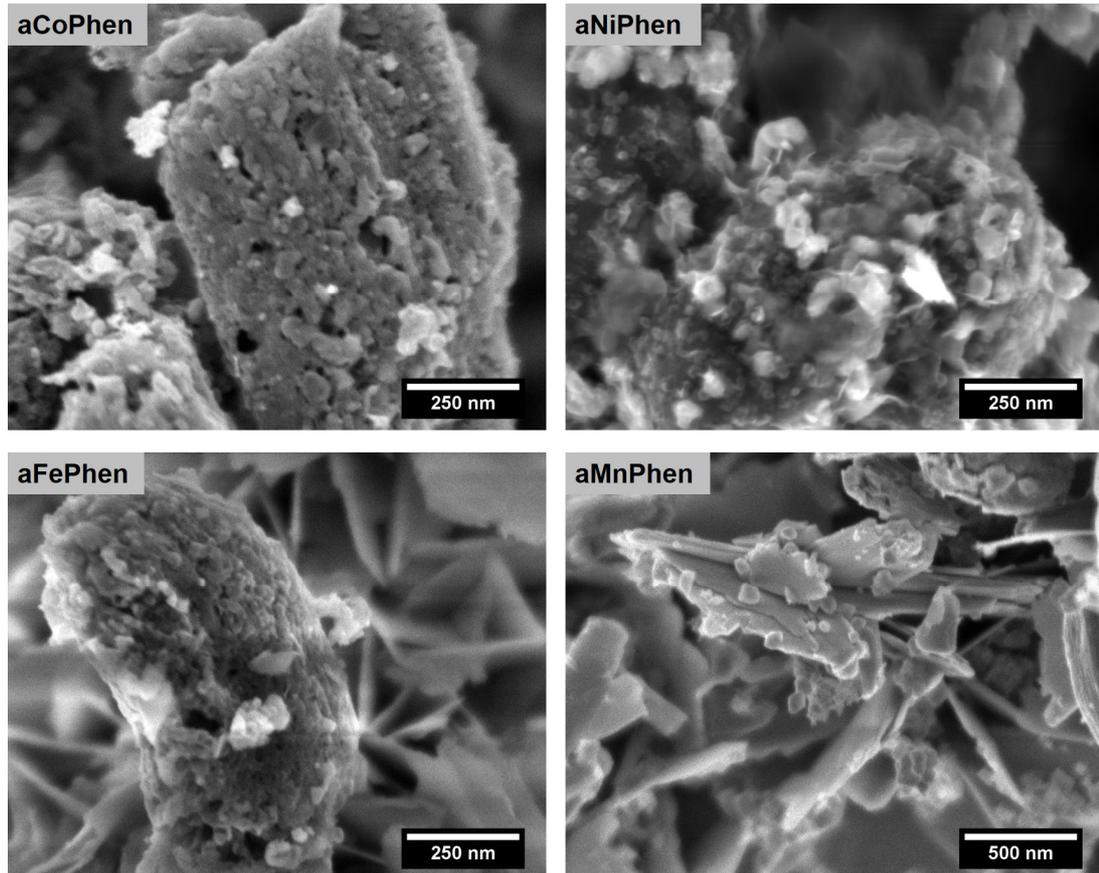


Abbildung 66: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von aCoPhen, aNiPhen, aFePhen und aMnPhen bei fünfzigtausendfacher bzw. hunderttausendfacher Vergrößerung.

Bei höheren Vergrößerungen ließen sich bei den vorangegangenen sMePhen-Materialien (s. Abbildung 55) die Kohlenstoff-Nanostäbe darstellen. Für die aMePhen-Materialien (s. Abbildung 66) sind diese allerdings nicht zu erkennen, da hier die Oberflächen von Partikeln bedeckt sind. Für aCoPhen sind Partikeldurchmesser von ca. 10 nm bis 50 nm zu erkennen. Bei aNiPhen sind teilweise deutlich größere Partikel bis annähernd 100 nm zu erkennen. Neben kleinen sphärischen Partikeln mit einem Durchmesser bis 40 nm sind bei dem aFePhen-Material eine große Anzahl an Plättchen mit einer Dicke von unter 25 nm vorhanden. Bei dem aMnPhen-Material konnte aufgrund von Aufladungen der Probe nur eine fünfzigtausendfache Vergrößerung erreicht werden. Hier sind Plättchen mit einer Dicke von unter 100 nm zu erkennen und außerdem kleinere sphärische Partikel mit einem Durchmesser von ca. 25 nm.

## 5.4.2 Elektrochemische Evaluation

Um zu überprüfen ob die Komposite aus Übergangsmetall-Spezies und Kohlenstoff als bifunktionelle Katalysatoren in wiederaufladbaren Metall-Luft-Batterien geeignet sind, wurden Untersuchungen mit der rotierenden Scheibenelektrode (s. Kapitel 3.6) an den aMePhen-Materialien durchgeführt. Reduktive Ströme werden in den Voltagrammen in Abbildung 67 A dargestellt. Die Stromdichte korreliert hier mit der Sauerstoff-Reduktionsreaktion (ORR). Mit steigendem Elektrodenpotential zeigen alle aMePhen-Materialien eine Zunahme des Betrags der Stromdichte, gefolgt von einem Plateau-Bereich. Die vom Betrag her höchsten Stromdichten zeigt aCoPhen, gefolgt von aFePhen, aNiPhen und aMnPhen. Somit zeigt aCoPhen die stärkste katalytische Aktivität für die ORR. Dies drückt sich auch in dem hohem Wert von  $E_{1/2}$  von 0.855 V gegen die Wasserstoffreferenzelektrode (s. Tabelle 16). Damit hat sich die ORR-Aktivität bei aCoPhen als einziges aMePhen-Material gegenüber den sMePhen-Materialien (s. Tabelle 13) verbessert.

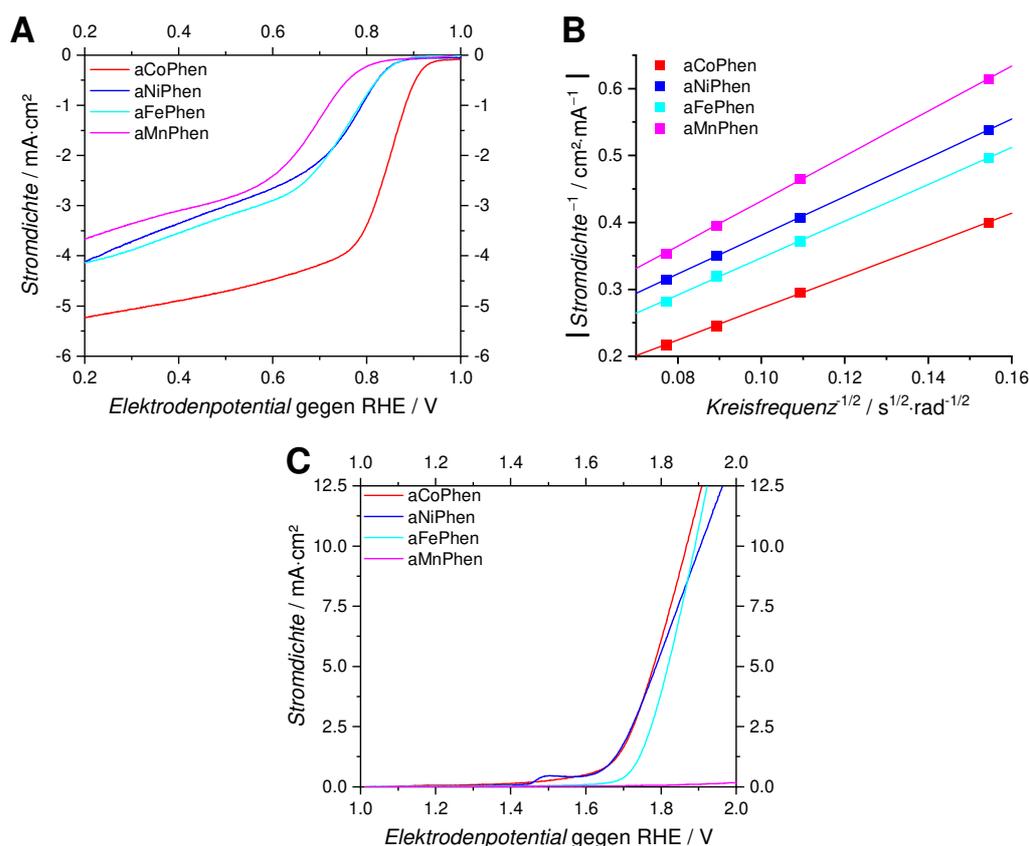


Abbildung 67: Lineare Voltammogramme von aCoPhen, aNiPhen, aFePhen und aMnPhen in Sauerstoff-gesättigter 0.1 M KOH (A) und Argon-gesättigter 0.1 M KOH (C), sowie die Koutecký-Levich-Auftragung der Materialien (B).

Aus den Voltagrammen der aMePhen-Materialien wurde die *Koutecký-Levich-Auftragung* (Abbildung 67 B) gebildet, aus welcher die Anzahl  $n$  der pro Sauerstoff-Molekül übertragenen Elektronen ermittelt werden kann. Dieser Wert liegt im Idealfall bei vier und Sauerstoff wird vollständig reduziert. Für die aMePhen-Materialien zeigen sich allerdings teilweise Werte weit entfernt vom idealen Wert. Leidglich beim Einsatz des aCoPhen-Materials wird ein guter Wert von 3.8 erhalten. Damit wird der Sauerstoff zum größten Teil vollständig reduziert. Dies erklärt auch die hohe ORR-Aktivität, die in dem vorherigen Absatz diskutiert worden ist. Für die anderen Materialien werden Werte erhalten, die auf einen großen Anteil an nur partiell reduziertem Sauerstoff schließen lassen. Im Vergleich zu den sMePhen-Materialien (s. Tabelle 13) zeigt nur aCoPhen einen ähnlich hohen Wert für  $n$  unter den aMePhen-Materialien.

In Abbildung 67 C sind die Voltagramme der aMePhen-Materialien für die oxidativen Ströme und somit für die Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) dargestellt. Die Materialien aCoPhen, aNiPhen und aFePhen zeigen im Gegensatz zu aMnPhen eine erhöhte OER-Aktivität. Für aCoPhen sind die höchsten Stromdichten bei den niedrigsten Potentialen erhalten worden, gefolgt von aFePhen und als letztes OER-aktives Material aNiPhen. Im Vergleich zum sCoPhen-Material (s. Abbildung 56 und Tabelle 13) konnte die OER-Aktivität mit dem aCoPhen-Material deutlich gesteigert werden. Dies korreliert mit dem um 117 mV reduzierten Wert von  $E_{j=10}$ .

Tabelle 16: Werte des Halbstufenpotentials  $E_{1/2}$ , des Potentials  $E_{j=10}$ , die Differenz der beiden Potentiale  $\Delta E$  und die Anzahl der übertragenen Elektronen pro Sauerstoff-Molekül  $n$  der Materialien aCoPhen, aNiPhen, aFePhen und aMnPhen.

Material	$E_{1/2}$ gegen RHE V	$E_{j=10}$ gegen RHE V	$\Delta E$ V	$n$ e <sup>-</sup>
aCoPhen	0.855	1.867	1.012	3.8
aNiPhen	0.735	1.904	1.169	3.1
aFePhen	0.754	1.890	1.136	3.3
aMnPhen	0.698	> 2.0	> 1.302	2.7

In Tabelle 16 wurden die aus der elektrochemischen Evaluation erhaltenen Parameter der aMePhen-Materialien zusammengefasst. Die besten Werte für die Anwendung in wiederaufladbaren Metall-Luft-Batterien zeigt aCoPhen mit einem hohen Wert von  $E_{1/2}$ , einem niedrigen Wert von  $E_{j=10}$  und somit einem niedrigen Wert von  $\Delta E$  von 1.012 V gegen die Wasserstoffreferenzelektrode. Dies ist der in dieser Arbeit bisher niedrigste Wert von  $\Delta E$  bei einem hinreichend hohem Wert von 3.8 für  $n$ . Für die Materialien aNiPhen und aFePhen konnte der Wert

von  $E_{j=10}$  zwar im Gegensatz zu den vorherigen Materialien (s. Tabelle 10 und Tabelle 13) gesenkt werden, allerdings sank auch gleichzeitig der Wert von  $E_{1/2}$ , so dass keine geringeren Werte von  $\Delta E$  erhalten wurden. Für aMnPhen konnte wie für sMnPhen auch keine OER-Aktivität festgestellt werden.

Zusammengefasst wurden in diesem Kapitel sowie dem vorherigem Kapitel Materialien hergestellt, welche für die Anwendung in wiederaufladbaren Metall-Luft-Batterien entscheidende Eigenschaften zeigen. Dazu gehören eine große Porosität, ein hoher Graphitisierungsgrad sowie eine ausreichende katalytische Aktivität für die Faraday-Reaktionen. Dabei konnte gezeigt werden, dass eine Vereinfachung der Infiltrationsmethode während des Harttemplat-Verfahrens möglich ist und teilweise auch verbesserte elektrochemische Eigenschaften mit sich bringt. So wird eine einfachere Vergrößerung der Materialsynthese (engl.: *scale up*) für eine spätere Produktion in größeren Maßstäben ermöglicht. Die Herausforderung der Wiederaufladbarkeit, also die Aktivität für die Sauerstoffentwicklungsreaktion, konnte durch die Synthese neuer Komposite mit Übergangsmetalloxiden überwunden werden. Dadurch, dass das Komposit in einer Synthese hergestellt werden konnte, ist bereits ein guter Kontakt der einzelnen Bestandteile sowie eine große Homogenität vorhanden. Somit konnte ein weiteres Detail der späteren Elektrodenfertigung bereits behandelt werden. Aufbauend auf den bisherigen Fortschritten wird nun eine Optimierung der Materialien hinsichtlich der elektrochemischen Aktivität als bifunktionaler Katalysator für wiederaufladbare Metall-Luft-Batterien durchgeführt.

## 5.5 Optimierung der Materialien für die Anwendung in wiederaufladbaren Metall-Luft-Batterien

In diesem letzten Kapitel wird ausgehend von den bisher vorgestellten Materialien die Entwicklung eines bifunktionellen Elektrokatalysators für die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) und die Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) vorgestellt. Dadurch soll ein Material erhalten werden, welches als optimierter Katalysator in der Gasdiffusionselektrode wiederaufladbarer Metall-Luft-Batterien eingesetzt werden kann. Ausgegangen wird hierbei von dem Material aCoPhen aus dem vorangegangenen Kapitel. Durch die Kombination der Synthesen von aCoPhen und aNiPhen (s. Kapitel 4.3) sollen Materialien erhalten werden, deren ORR- und OER-Aktivität die der bisherigen Materialien übertreffen. Denn so sollen sich gemischte Oxide aus Cobalt und Nickel bilden, welche sich durch eine hohe OER-Aktivität auszeichnen.<sup>[272,284,285]</sup> An diesen Teil schließt sich die Untersuchung mit einer Eisen-Dotierung der erhaltenen Materialien an, ebenfalls durch die Kombination der Synthesen von aCoPhen, aNiPhen und aFePhen. In einer Veröffentlichung von Tüysüz *et al.* konnte gezeigt werden, dass gemischte Oxide aus Cobalt und Nickel durch eine Eisen-Einlagerung eine höhere OER-Aktivität zeigen als die nativen Oxide.<sup>[13]</sup> Angelehnt an die Syntheserouten und die Zusammensetzungen der Übergangsmetalloxide in den Ansätzen werden die Materialien mit aCo<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>Phen und aCoNiFe<sub>z</sub>Phen bezeichnet. Dabei stehen a für *alkaline*, da Natronlauge zur Entfernung des silicatischen SBA-15s eingesetzt wird, die Elementabkürzungen für die entsprechend eingesetzten Übergangsmetall-Salze, Phen für die Kohlenstoff-Vorläuferverbindung 1,10-Phenanthrolin und x für den Stoffmengenanteil des eingesetzten Cobalt-Salzes an der insgesamt eingesetzten Stoffmenge an Übergangsmetall-Salzen. Für aCoNiFe<sub>z</sub>Phen wird mit z lediglich der Stoffmengenanteil des Eisen-Salzes in Prozent angegeben, da die Stoffmengen des Cobalt- und des Nickel-Salzes in äquimolaren Mengen eingesetzt werden.

## 5.5.1 Materialien im Cobalt-Nickel-System der phenanthrolinbasierten Materialien

### 5.5.1.1 Materialchemische Analytik

Zur Untersuchung der Zusammensetzung der  $a\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Phen}$ -Materialien wurden Thermogramme aufgezeichnet, welche in Abbildung 68 dargestellt sind. Die Massenverluste zu Beginn der Messungen werden durch die Desorption flüchtiger Substanzen wie beispielsweise Wasser hervorgerufen und korrelieren in der Regel mit dem Ausmaß der Mikroporen in den Materialien. Dieser Anteil der Masse entspricht bei allen drei Materialien elf Prozent und ist damit größer als in beiden einzelnen Materialien  $a\text{CoPhen}$  und  $a\text{NiPhen}$  (s. Tabelle 14).

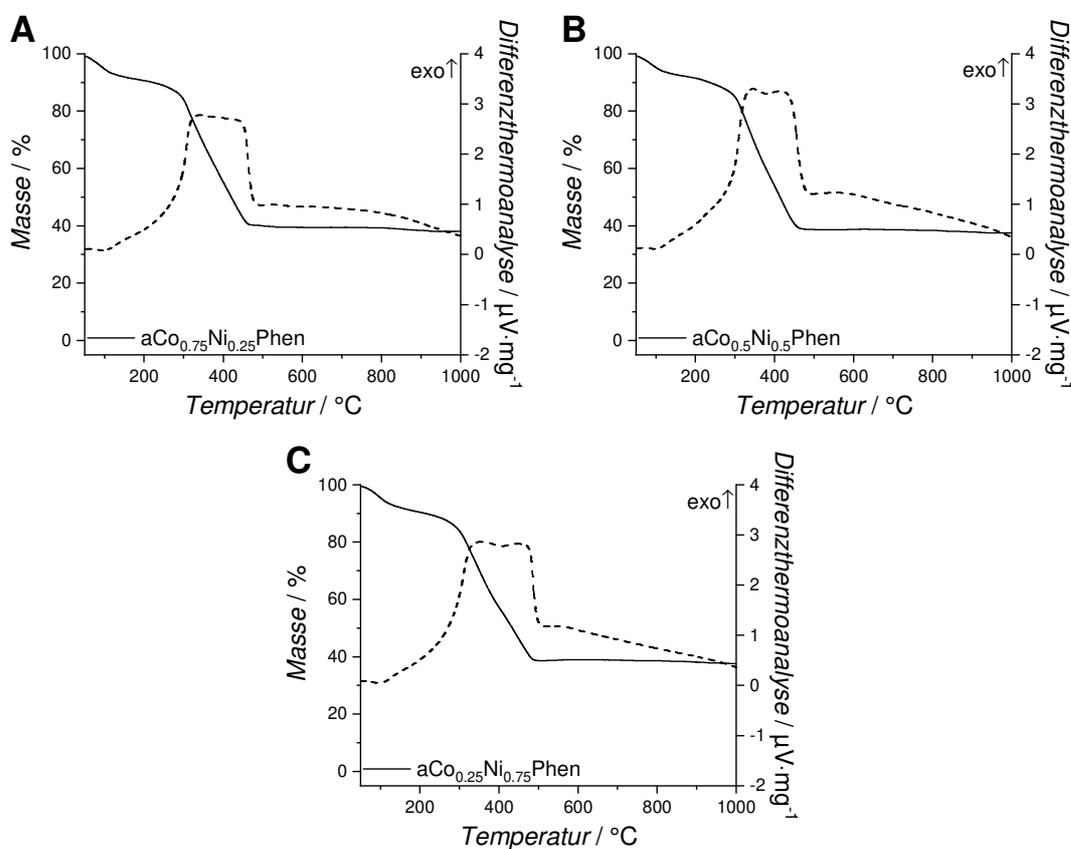


Abbildung 68: Thermogravimetrische Untersuchung der Materialien  $a\text{Co}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Phen}$ ,  $a\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Phen}$ , und  $a\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Phen}$ .

Ab ungefähr 275  $^{\circ}\text{C}$  beginnt die Verbrennung des Kohlenstoffs. Diese endet für alle drei Materialien bei ca. 440  $^{\circ}\text{C}$ . Damit zeigt der Kohlenstoff-Anteil ein Verbrennungsverhalten, welches unabhängig von den Anteilen der Cobalt- und Nickel-Zusätze ist. Auch der Massenanteil des Kohlenstoffs (s. Tabelle 17) ist mit 51 bzw 51.5 % für alle Materialien nahezu konstant und im Gegensatz zu den Materialien  $a\text{CoPhen}$  und  $a\text{NiPhen}$  verringert. Das exotherme Signal der Kohlenstoff-

verbrennung in der DTA-Kurve für  $a\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Phen}$  ist im Vergleich etwas schmaler. Dies könnte ein Hinweis auf einen Unterschied in der Mikrostruktur des Kohlenstoffes sein.

Aufgrund der nahezu identischen Anteile an adsorbierten Spezies und Kohlenstoff sind die Restmassen der drei Materialien mit Werten von 38 bzw. 37.5 % ebenfalls fast gleich. Im Vergleich zu dem separatem Zusatz von Cobalt(II)acetat in  $a\text{CoPhen}$  bzw. Nickel(II)acetat in  $a\text{NiPhen}$  (s. Tabelle 14) ist die Restmasse deutlich erhöht. Eine mögliche Erklärung ist, dass durch den Einsatz beider Zusätze Verbindungen entstehen, welche durch die Behandlung mit Natronlauge weniger gelöst werden. Somit ist der Anteil an nicht brennbaren Übergangsmetall-Spezies in den  $a\text{Co}_x\text{Ni}_{x-1}\text{Phen}$ -Materialien höher.

Tabelle 17: Relative Massenverluste und relative Restmasse der thermogravimetrischen Untersuchungen von  $a\text{Co}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Phen}$ ,  $a\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Phen}$ , und  $a\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Phen}$ .

Material	$\Delta m(\text{RT} - 250\text{ °C})$ %	$\Delta m(250 - 1000\text{ °C})$ %	Restmasse %
$a\text{Co}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Phen}$	11	51	38
$a\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Phen}$	11	51.5	37.5
$a\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Phen}$	11	51.5	37.5

Zur Beurteilung der Phasenidentität und -reinheit der  $a\text{Co}_x\text{Ni}_{x-1}\text{Phen}$ -Materialien wurden Pulverröntgendiffraktogramme (s. Abbildung 69) angefertigt. Zusätzlich sind die Diffraktogramme von  $a\text{CoPhen}$  und  $a\text{NiPhen}$  dargestellt. Prinzipiell ist für alle Materialien ein verbreitertes Signal für den turbostratischen Graphit bei  $26.0^\circ 2\theta$  zu erkennen. Somit weist der Kohlenstoff-Anteil der Komposite einen hohen Graphitisierungsgrad auf. Im Material  $a\text{Co}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Phen}$  sind Phasen des Cobalt-Spinells ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) und des Heterogenits ( $\text{CoOOH}$ ) zu erkennen. Dabei sind die relativen Reflexintensitäten des Cobalt-Spinells und des Heterogenits ähnlich zu dem des  $a\text{CoPhen}$ -Materials. Metallisches Nickel könnte aufgrund des Signals bei  $44.5^\circ 2\theta$  als Nebenphase vorhanden sein. Dies könnte allerdings auch ein Signal des Cobalt-Spinells sein. Für  $a\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Phen}$  ist dieses Signal deutlich intensiver, sodass die relative Intensität über dem des intensivsten Reflexes des Cobalt-Spinells bei  $36.9^\circ 2\theta$  liegt. Dies deutet auf ein Vorhandensein des Cobalt-Spinells und des metallischen Nickels im  $a\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Phen}$  hin. Ebenfalls sind die Reflexe des Heterogenits vorhanden. Für das Material mit dem geringsten Zusatz an Cobalt,  $a\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Phen}$ , verschwinden die Reflexe des Cobalt-Spinells und es sind lediglich nur noch die des Heterogenits und des Nickels vorhanden. Eine Dotierung der unterschiedlichen, reinen Phasen mit Cobalt- bzw. Nickel-Atomen ist denkbar. Durch sehr ähnliche Atomradien von Cobalt- und Nickelatomen und das starre Gitter der Sauerstoff-Anionen in den oxidischen Phasen ist es allerdings nicht möglich ein Dotierung der unterschiedlichen Phasen röntgenografisch zu detektieren.

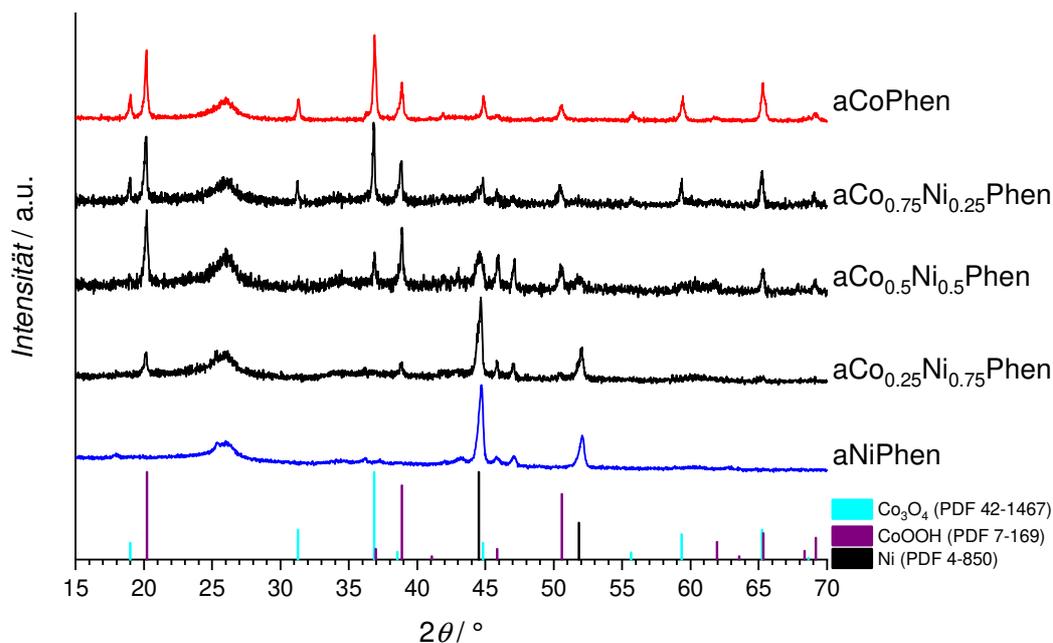


Abbildung 69: Pulverröntgendiffraktogramme von  $a\text{CoPhen}$ ,  $a\text{Co}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Phen}$ ,  $a\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Phen}$ ,  $a\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Phen}$  und  $a\text{NiPhen}$  im Bereich größerer Beugungswinkel mit Literaturdaten.<sup>[274–276]</sup>

An den  $a\text{Co}_x\text{Ni}_{x-1}\text{Phen}$ -Materialien wurden Stickstoff-Physisorptionsuntersuchungen durchgeführt. Die Isothermen sind in Abbildung 70 dargestellt. Alle drei Materialien können dem IUPAC-Isothermen Typ 4a zugeordnet werden, da bei diesem ein großes Volumen bei einem relativen Druck über 0.35 adsorbiert wird und sich außerdem eine Hysterese zeigt. Damit sind die Charakteristika eines mesoporösen Stoffes erfüllt, wobei der Durchmesser der Mesoporen ungefähr größer ist als vier Nanometer. Ebenfalls den gleichen IUPAC-Typ zeigen die  $a\text{Co}_x\text{Ni}_{x-1}\text{Phen}$ -Materialien bei der Hysterese, nämlich Typ H4. Dieser ist typisch Kohlenstoffe mit Mikro- und Mesoporen oder auch für aggregierte Zeolith-Kristalle oder für mesoporöse Zeolithe.<sup>[261]</sup> Die Mikroporen sind in allen Isothermen deutlich durch ein hohes adsorbiertes Volumen bei niedrigen Relativdrücken zu erkennen. Im Vergleich zu den Materialien  $a\text{CoPhen}$  und  $a\text{NiPhen}$  (s. Abbildung 63) haben sich der IUPAC-Isothermen Typ und IUPAC-Hysteresen Typ nicht verändert und das adsorbierte Volumen bei niedrigen Relativdrücken liegt zwischen dem von  $a\text{CoPhen}$  und  $a\text{NiPhen}$ .

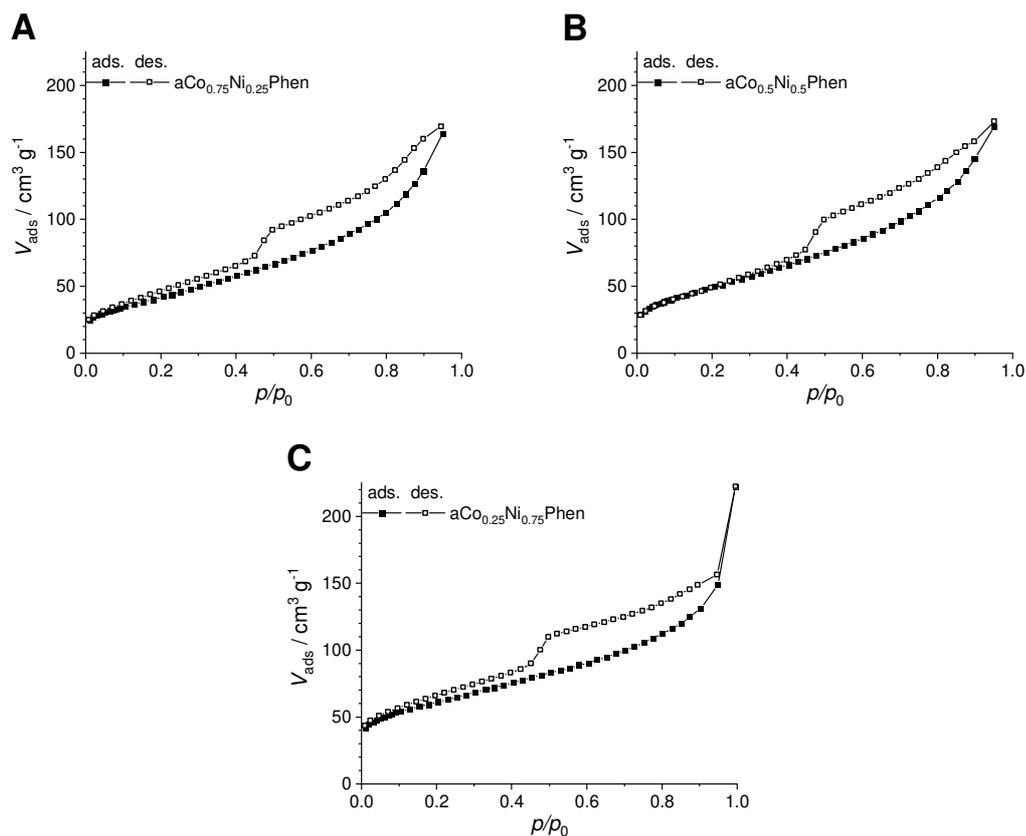


Abbildung 70: Stickstoffphysisorptionsisothermen von  $a\text{Co}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Phen}$  (A),  $a\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Phen}$  (B) und  $a\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Phen}$  (C).

Die Porengrößenverteilungen aus den Stickstoff-Physisorptionsuntersuchungen der  $a\text{Co}_x\text{Ni}_{x-1}\text{Phen}$ -Materialien sind in Abbildung 71 dargestellt. Sie wurden mit Hilfe der DFT-Methode erstellt. Für alle drei Materialien ist eine bimodale Verteilung zu erkennen. Dabei gibt es eine kleinere Pore mit einem Durchmesser von 3.8 nm und einer breiten Größenverteilung. Daneben ist noch eine Pore bei einer schmalen Verteilung mit einem Maximum bei 5.0 nm zu finden. Diese Porengrößenverteilung entspricht der CMK-5-Topologie (s. Abbildung 34). Somit konnte erfolgreich eine negative Replik des SBA-15s erhalten werden. Auffällig ist ein geringes, relatives Volumen der kleineren Pore. Diese entspricht den Porositäten zwischen den hohlen Kohlenstoff-Nanostäben in der CMK-5-Topologie. Somit könnte in den Kompositen ein Teil der Übergangsmetall-Spezies in dieser Kavität eingelagert sein. Im Vergleich zu den Porengrößenverteilungen der Materialien ohne gemischten Zusatz von Cobalt und Nickel (s. Abbildung 64) zeigen die Porengrößenverteilungen einen ähnlichen Verlauf.

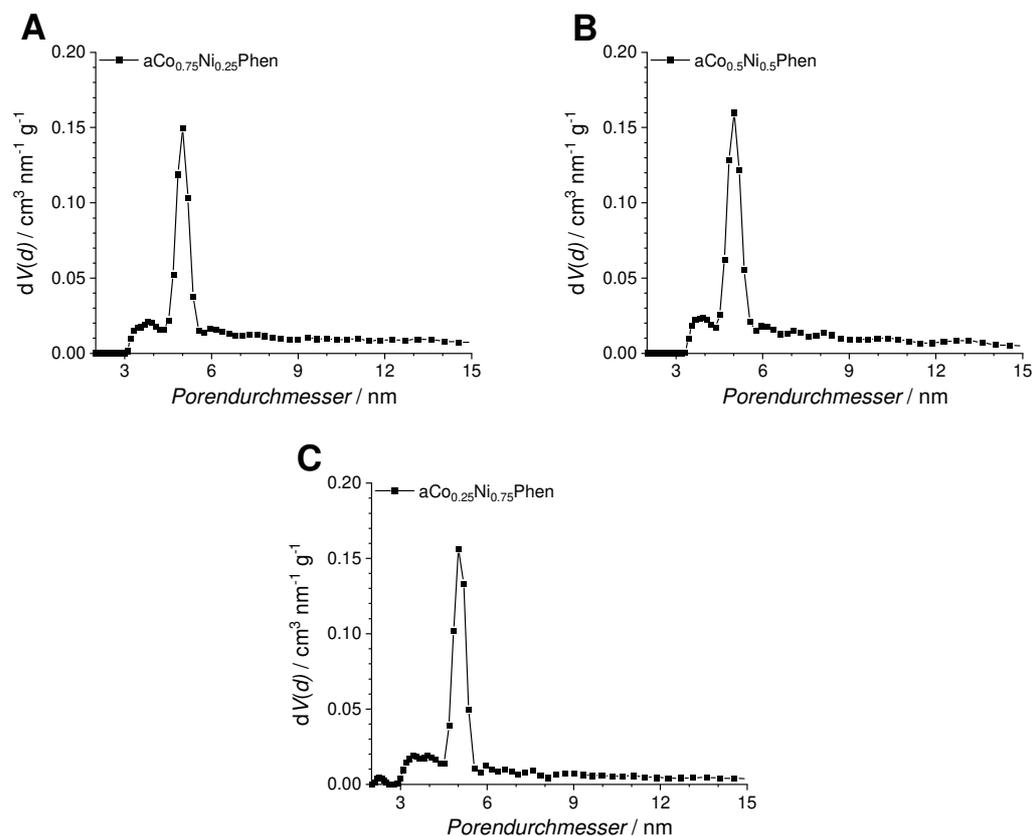


Abbildung 71: Porengrößenverteilung nach einem DFT-Modell von  $a\text{Co}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Phen}$  (oben links),  $a\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Phen}$  (oben rechts) und  $a\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Phen}$  (unten).

Zur abschließenden Beurteilung der Porosität der  $a\text{Co}_x\text{Ni}_{x-1}\text{Phen}$ -Materialien wurden die Werte der spezifischen Oberfläche  $S_{\text{BET}}$ , der Porendurchmesser  $d_p$  und Porenvolumina  $V_p$  in Tabelle 18 zusammengefasst. Zum Vergleich wurden ebenfalls die Werte von  $a\text{CoPhen}$  und  $a\text{NiPhen}$  aufgenommen. Die Werte von  $S_{\text{BET}}$  weisen einen Anstieg mit zunehmenden Nickel-Anteil am Edukt-Gemisch auf. Sie steigt von  $160 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  für  $a\text{Co}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Phen}$  über  $180 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  für  $a\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Phen}$  auf  $220 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  für  $a\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Phen}$ . Die spezifische Oberfläche sinkt von  $a\text{CoPhen}$  auf  $a\text{Co}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Phen}$  um  $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Dies liegt allerdings im Fehlerbereich der Methode, sodass kein signifikanter Unterschied zwischen den beiden Materialien vorliegt. Die Porendurchmesser aller fünf Materialien unterscheiden sich kaum, da alle mit demselben harten Templat, SBA-15, hergestellt worden sind und durch die erfolgreiche Harttemplat-Synthese bei allen fünf Materialien die CMK-5-Topologie erhalten wurde. Die Porenvolumina der  $a\text{Co}_x\text{Ni}_{x-1}\text{Phen}$ -Materialien sind im Vergleich zu den reinen Materialien  $a\text{CoPhen}$  und  $a\text{NiPhen}$  verringert. Allerdings ist in den Stickstoffphysisorptionsisothermen in Abbildung 63 und Abbildung 70 zu erkennen, dass es im Bereich um einen Relativdruck von 0.95 zu einem Anstieg des adsorbierten Volumens kommt. Das bedeutet, dass es in den Makroporen, welche durch Partikelaggregate gebildet werden, zur Adsorption bzw. Kondensation des Stickstoffs kommt. Dementsprechend ist der Wert des Porenvolumens, der bei einem Relativdruck von 0.95 bestimmt wird, durch diese Makroporen verfälscht.

Tabelle 18: Werte der spezifischen Oberfläche  $S_{\text{BET}}$ , Porendurchmesser  $d_p$  und Porenvolumina  $V_p$  aus den Stickstoff-Physisorptionsuntersuchungen an  $a\text{Co}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Phen}$ ,  $a\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Phen}$  und  $a\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Phen}$ .

Material	$S_{\text{BET}}$ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$d_p$ nm	$V_p$ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
$a\text{CoPhen}$	170	3.8 / 5.0	0.29
$a\text{Co}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Phen}$	160	3.8 / 5.0	0.25
$a\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Phen}$	180	3.8 / 5.0	0.26
$a\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Phen}$	220	3.8 / 5.0	0.23
$a\text{NiPhen}$	380	3.8 / 5.2	0.35

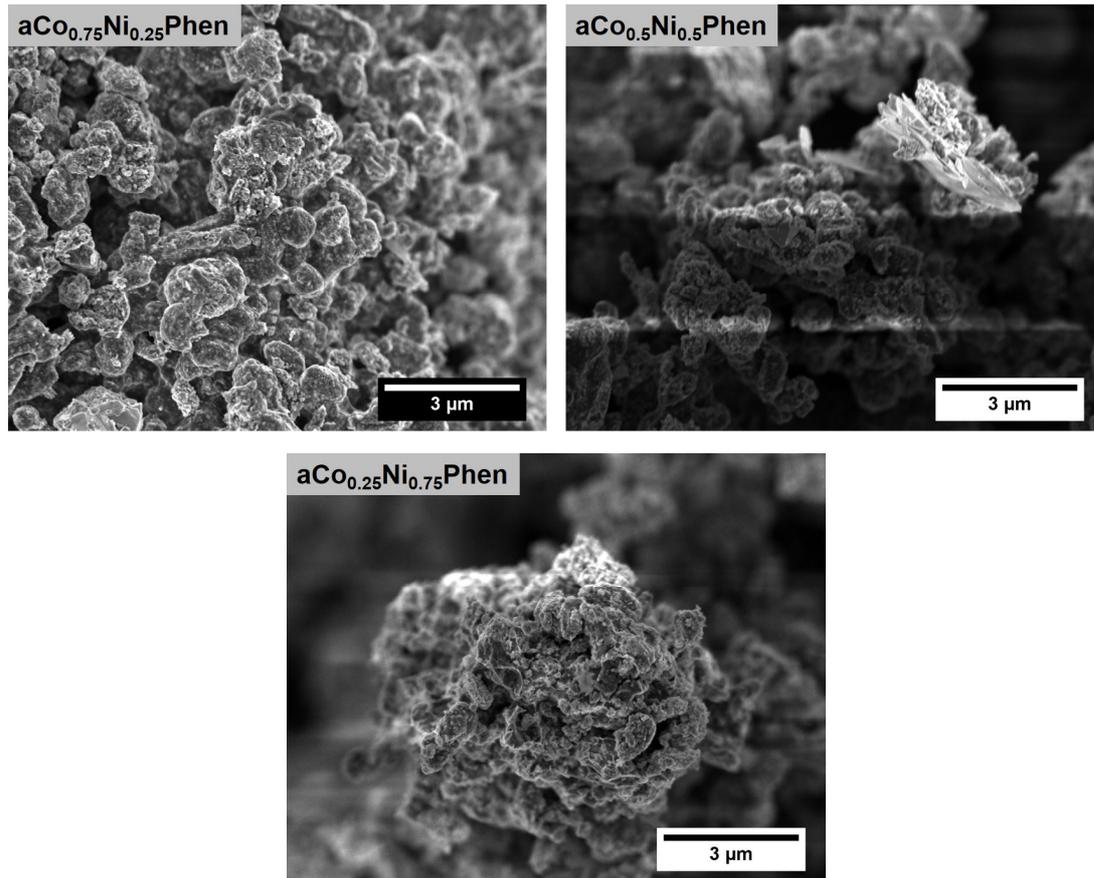


Abbildung 72: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von  $aCo_{0.75}Ni_{0.25}Phen$ ,  $aCo_{0.5}Ni_{0.5}Phen$  und  $aCo_{0.25}Ni_{0.75}Phen$  bei zehntausendfacher Vergrößerung.

Zur Beurteilung der Oberflächenmorphologie der  $aCo_xNi_{x-1}Phen$ -Materialien wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (s. Abbildung 72) angefertigt. Für alle drei Materialien sind die typischen knollenartigen Gebilde aus Kohlenstoff (s. auch Abbildung 45 und Abbildung 54), von kleinen irregulären Partikeln bzw. Plättchen bedeckt. Lediglich ein Oktaeder findet sich in der Probe von  $aCo_{0.5}Ni_{0.5}Phen$ . Diese Partikel sind die Übergangsmetall-Spezies in den Materialien. Die überwiegende Abwesenheit größerer Partikel mit definierter Geometrie ist eine Erklärung dafür, dass in den Pulverröntgendiffraktogrammen (s. Abbildung 69) verbreiterte Reflexe durch kleinere oder weniger ausgeprägte kristalline Bereiche im Vergleich zu  $aCoPhen$  und  $aNiPhen$  zu finden sind. Denn bei den Materialien  $aCoPhen$  und  $aNiPhen$  zeigen sich in den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (s. Abbildung 65) Oktaeder und Nadeln, welche auf die Phasen des Cobalt-Spinells und des Heterogenits zurückgeführt wurden. Unterschiedlich kontrastierte, horizontale Streifen auf den Aufnahmen sind auf Artefakte durch Aufladungen der Proben zurückzuführen. Diese können bei einer geringen Leitfähigkeit der Probe entstehen.

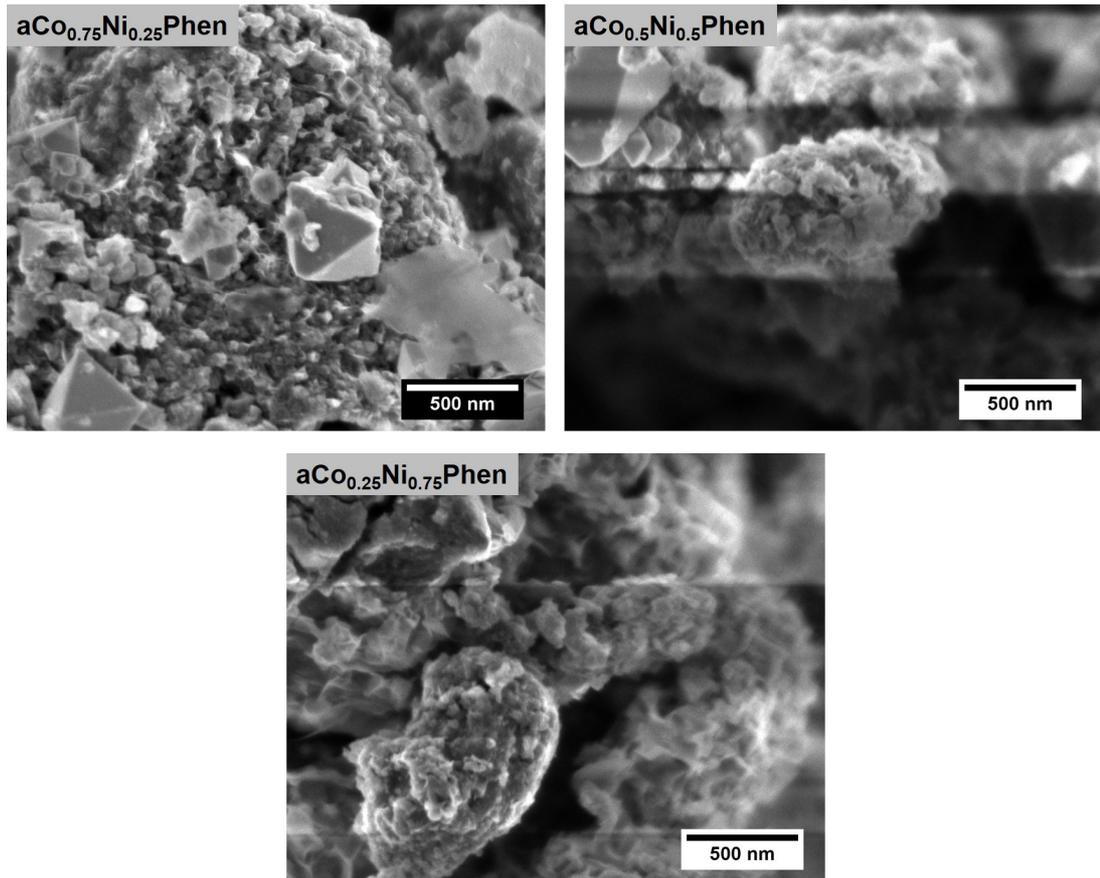


Abbildung 73: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von  $a\text{Co}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Phen}$ ,  $a\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Phen}$  und  $a\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Phen}$  bei fünfzigtausendfacher Vergrößerung.

In Abbildung 68 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der  $a\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Phen}$ -Materialien bei hoher Vergrößerung dargestellt. Hier können spezifische Partikelmorphologien den entsprechenden kristallinen Phasen aus der Pulverröntgendiffraktometrie (s. Abbildung 69) zugewiesen werden. Für  $a\text{Co}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Phen}$  sind neben großen auch deutlich kleinere Oktaeder mit einer Kantenlänge von ca. 100 nm zu finden. Diese Partikelmorphologie entspricht dem kubischen Cobalt-Spinell. Des Weiteren finde sich hier auch kleine sphärische Partikel mit einem Durchmesser von 100 nm, welche dem metallischem Nickel in der Probe zugeordnet werden. Dieselben Partikelmorphologien sind in der Aufnahme von  $a\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Phen}$  wiederzufinden. Für das Material  $a\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Phen}$  sind keine oktaedrischen Partikel zu finden. Dies steht in Übereinstimmung mit dem Pulverröntgendiffraktogramm des  $a\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Phen}$ , in welchem keine Reflexe des Cobalt-Spinells zugeordnet werden konnten. Horizontale, streifenförmige Artefakte in den Aufnahmen können auch hier auf eine geringe Leitfähigkeit der Probe zurückgeführt werden.

## 5.5.1.2 Elektrochemische Evaluation

Die Untersuchungen der elektrochemischen Eigenschaften als Katalysatoren in wiederaufladbaren Metall-Luft-Batterien der  $a\text{Co}_x\text{Ni}_{x-1}\text{Phen}$ -Materialien wurden mit Hilfe der rotierenden Scheibenelektrode durchgeführt. Die erhaltenen Daten sind in Abbildung 74 dargestellt. Die Voltagramme in Abbildung 74 A mit negativen Werten der Stromdichten stellen die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) dar. Für das Material  $a\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Phen}$  steigt der Betrag der Stromdichte bei höheren Potentialen bereits an und erreicht auch höhere Werte als die anderen beiden Materialien. So ist im Vergleich zu den anderen beiden Materialien auch der für die ORR charakteristische Wert  $E_{1/2}$  (s. Tabelle 19) für  $a\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Phen}$  am höchsten. Außerdem wurden aus den Voltagrammen die *Koutecký-Levich-Auftragung* (Abbildung 74 B) für die Materialien erstellt. Hier ist zu erkennen, dass das bisher für das ORR aktivste Material,  $a\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Phen}$ , die höchste Steigung zeigt. Damit ist der Wert für die Anzahl  $n$  der übertragenen Elektronen pro Sauerstoff-Molekül für dieses Material am niedrigsten mit einem Wert von 3.5. Durch die Mischung der Übergangsmetall-Salze für die Synthese der  $a\text{Co}_x\text{Ni}_{x-1}\text{Phen}$ -Materialien konnte im Gegensatz zum  $a\text{NiPhen}$  ein höherer Wert für  $n$  erreicht werden. Im Vergleich zu  $a\text{CoPhen}$  ist der Wert von  $n$  etwa gleich.

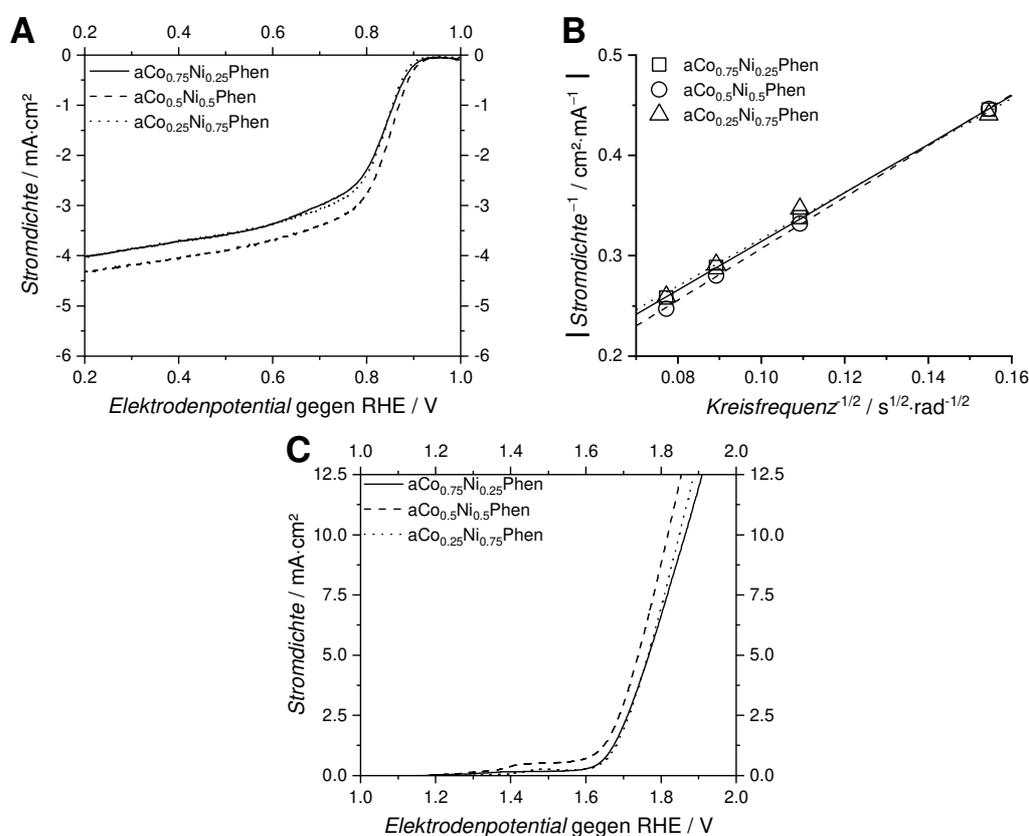


Abbildung 74: Lineare Voltagramme von  $a\text{Co}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Phen}$ ,  $a\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Phen}$  und  $a\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Phen}$  in Sauerstoff-gesättigter 0.1 M KOH (A) und Argon-gesättigter 0.1 M KOH (C), sowie die *Koutecký-Levich-Auftragung* der Materialien (B).

Die zweite Reaktion, die hier für die bifunktionellen Katalysatoren untersucht wird, ist die Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER). Dabei werden positive Stromdichten erhalten wie Abbildung 74 C zeigt. Alle  $a\text{Co}_x\text{Ni}_{x-1}\text{Phen}$ -Materialien zeigen mit einer Stromdichte größer als  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  eine signifikante Aktivität für die OER im untersuchten Potential-Bereich. Für das  $a\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Phen}$ -Material ist vor einem steilen Anstieg der Stromdichte eine Plateau-Phase zu erkennen. Diese kann durch eine elektrochemische Oxidation der Übergangsmetall-Atome in den Materialien wie beispielsweise  $\text{Co(II)}$ -Atome und  $\text{Ni(II)}$ -Atome erklärt werden. Die höchste OER-Aktivität zeigt hier das  $a\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Phen}$ -Material, da hier die Stromdichte bei den niedrigsten Potentialen am stärksten ansteigt. Somit ist auch der für die OER charakteristische  $E_{j=10}$  für  $a\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Phen}$  am niedrigsten mit 1.817 V gegen die Wasserstoffreferenzelektrode (RHE). Im Vergleich zu den Materialien  $a\text{CoPhen}$  und  $a\text{NiPhen}$  (s. Abbildung 67 C und Tabelle 16) konnte die OER-Aktivität deutlich gesteigert werden.

Die Werte der elektrochemischen Untersuchungen der  $a\text{Co}_x\text{Ni}_{x-1}\text{Phen}$ -Materialien sind in Tabelle 19 zusammengefasst. Als entscheidender Parameter wird hier  $\Delta E$ , die Differenz der Werte von  $E_{1/2}$  und  $E_{j=10}$ , betrachtet. Dieser ist für das  $a\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Phen}$ -Material am niedrigsten und somit ist dieses am besten als bifunktioneller Katalysator geeignet. Allerdings ist hier die Anzahl  $n$  der Elektronen die pro Sauerstoff-Molekül, die beim Entladen übertragen werden, lediglich 3.5. Im Vergleich zu den Materialien  $a\text{CoPhen}$  und  $a\text{NiPhen}$  konnte durch die Mischung der Übergangsmetall-Spezies der Wert von  $\Delta E$  deutlich um 50 bzw. 120 Millivolt gegen die RHE erniedrigt werden. Außerdem konnten im Fall von  $a\text{NiPhen}$  der Wert von  $n$  deutlich gesteigert werden durch Verwendung der  $a\text{Co}_x\text{Ni}_{x-1}\text{Phen}$ -Materialien. Das Ziel der Mischung der Übergangsmetall-Spezies, nämlich die Steigerung der OER-Aktivität, konnte erreicht werden und ist am ausgeprägtesten für das Material  $a\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Phen}$ .

Tabelle 19: Werte des Halbstufenpotentials  $E_{1/2}$ , des Potentials  $E_{j=10}$ , die Differenz der beiden Potentiale  $\Delta E$  und die Anzahl der übertragenen Elektronen pro Sauerstoff-Molekül  $n$  der Materialien  $a\text{Co}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Phen}$ ,  $a\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Phen}$  und  $a\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Phen}$ .

Material	$E_{1/2}$ gegen RHE V	$E_{j=10}$ gegen RHE V	$\Delta E$ V	$n$ e <sup>-</sup>
$a\text{CoPhen}$	0.855	1.867	1.012	3.8
$a\text{Co}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Phen}$	0.846	1.864	1.018	3.7
$a\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Phen}$	0.855	1.817	0.962	3.5
$a\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Phen}$	0.846	1.848	1.002	3.9
$a\text{NiPhen}$	0.722	1.904	1.182	3.1

## 5.5.2 Dotierung mit Eisen

Zur weiteren Steigerung der elektrochemischen Aktivität des  $a\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Phen}$ -Materials für die Sauerstoffentwicklungsreaktion (OE)R wurde dieses mit Eisen dotiert. Die Dotierung wurde erprobt, um nach einer Veröffentlichung von Tüysüz *et al.* die Aktivität für die Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) von Cobalt-Nickel-Mischphasen weiter zu steigern.<sup>[13]</sup> Da Cobalt- und Nickelverbindungen in äquimolaren Mengen eingesetzt wurden, wird lediglich der Stoffmengenanteil von Eisen in Molprozent angegeben.

### 5.5.2.1 Materialchemische Analytik

Zur Untersuchung des thermischen Verhaltens wurden Thermogramme der  $a\text{CoNiFe}_z\text{Phen}$ -Materialien (s. Abbildung 75) aufgenommen. Zu Beginn wurden bis 250 °C bei allen drei Materialien flüchtige wie Wasser desorbiert. Der Massenanteil (s. Tabelle 20) ist mit einem Wert von 10.5 % für  $a\text{CoNiFe}_{10\%}\text{Phen}$  am niedrigsten. Dies spricht dafür, dass sich in diesem Material durch den hohen Eisen-Anteil am wenigsten Mikroporen befinden. In den beiden vorherigen Kapiteln zeigte sich bereits, dass Eisen-Spezies einen graphitisierenden Einfluss haben. Somit könnte im  $a\text{CoNiFe}_{10\%}\text{Phen}$ -Material eine dichtere Stapelung der Graphen-Schichten vorliegen und damit weniger Mikroporen.

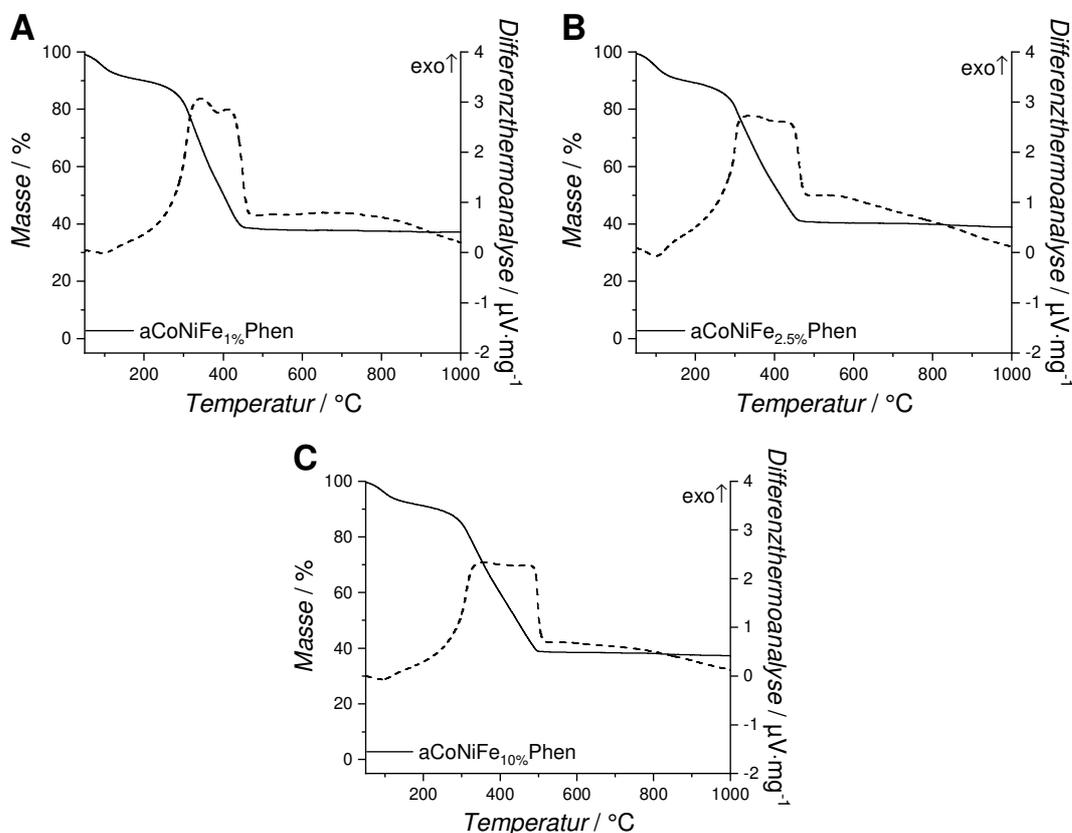


Abbildung 75: Thermogravimetrische Untersuchung  $a\text{CoNiFe}_{1\%}\text{Phen}$ ,  $a\text{CoNiFe}_{2.5\%}\text{Phen}$ , und  $a\text{CoNiFe}_{10\%}\text{Phen}$ .

Ab ca. 250 °C kommt es zur Verbrennung des Kohlenstoff-Anteils der aCoNi-Fe<sub>z</sub>Phen-Materialien. Somit kann aus dieser Temperaturstufe (s. Tabelle 20) der Massenanteil des Kohlenstoffs am Komposit abgelesen werden. Dieser liegt für alle der Materialien bei ca. 50 %. Außerdem kann auf den Graphitisierungsgrad der Materialien geschlossen werden, da höher graphitisierte Kohlenstoffe erst bei höheren Temperaturen vollständig verbrennen. Die Verbrennung endet mit aufsteigendem Eisen-Anteil bei Temperaturen von ca. 450 °C, 460 °C und 490 °C. Dies ist ein Hinweis darauf, dass im aCoNiFe<sub>10%</sub>Phen der am höchsten graphitisierte Kohlenstoff vorliegt und das Gemisch der Übergangsmetall-Spezies eine stärker graphitisierende Wirkung hervorruft. Bestätigt wird dies dadurch, dass die Verbrennung des Kohlenstoffs bei dem nicht-dotiertem Material aCo<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>Phen (s. Abbildung 68) bei 440 °C endet. Somit wurde durch die Dotierung die thermische Stabilität des Kohlenstoffs bzw. der Graphitisierungsgrad des Kohlenstoff-Anteils erhöht.

Tabelle 20: Relative Massenverluste und relative Restmasse der thermogravimetrischen Untersuchungen von aCoNiFe<sub>1%</sub>Phen, aCoNiFe<sub>2.5%</sub>Phen, und aCoNiFe<sub>10%</sub>Phen.

Material	$\Delta m(\text{RT} - 250 \text{ °C})$ %	$\Delta m(250 - 1000 \text{ °C})$ %	Restmasse %
aCoNiFe <sub>1%</sub> Phen	12	51	37
aCoNiFe <sub>2.5%</sub> Phen	13	48	39
aCoNiFe <sub>10%</sub> Phen	10.5	52.5	37

Die Restmasse der aCoNiFe<sub>z</sub>Phen-Materialien (s. Tabelle 20) wird als Anteil der Übergangsmetall-Spezies am Komposit interpretiert. Die Werte reichen von 37 bis 39 % und sind somit für alle drei Materialien ähnlich. Im Vergleich zum Material aCo<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>Phen (s. Tabelle 17) mit einer Restmasse von 37.5 % ist der Wert ebenfalls unverändert. Somit wurde der Übergangsmetall-Anteil an den Kompositen durch eine Eisen-Dotierung nicht signifikant verändert. Im Vergleich dazu zeigte das aFePhen-Material (s. Tabelle 14) eine sehr hohe relative Restmasse von 47 %.

Von den  $a\text{CoNiFe}_z\text{Phen}$ -Materialien wurden röntgenografische Untersuchungen (s. Abbildung 76) durchgeführt. Aus diesen lassen sich die kristallinen Phasen in den Materialien erkennen. Dabei handelt es sich um die Phasen des metallischen Nickels, des Cobalt-Spinells und des Heterogenits.<sup>[274–276]</sup> Die Phase des Cobalt-Spinells lässt sich in keinem der drei Diffraktogramme durch einen isolierten Reflex feststellen, da der intensivste Reflex des Spinells bei  $36.9^\circ 2\theta$  mit einem des Heterogenits überlagert. Allerdings ist die relative Reflexintensität im Vergleich zu dem intensivsten Reflex des Heterogenits bei  $38.9^\circ 2\theta$  so stark erhöht, dass dieses nur durch das Vorhandensein des Spinells erklärt werden kann. Im Vergleich zu dem undotiertem Material  $a\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Phen}$  wurden keine neuen kristallinen Phasen in den  $a\text{CoNiFe}_z\text{Phen}$ -Materialien durch die Dotierung eingeführt. Somit scheint die Dotierung erfolgreich. Allerdings lässt sich diese durch röntgenografische Methoden nicht nachweisen, da Eisen-Atome ungefähr den Durchmesser von Cobalt- oder Nickel-Atomen zeigen und sich die Reflexpositionen durch die Dotierung nicht verändern. Außerdem werden die Struktur oxidischer Phasen wie die des Cobalt-Spinell durch die Anionen gebildet, sodass sich die Gitterparameter nicht durch einen Austausch der Übergangsmetallatome in den Lücken ändert. Ein weiteres Problem könnte sein, dass Eisen-Phasen durch die basischen Bedingungen amorph abgeschieden wurden, wie sich bereits bei dem  $a\text{FePhen}$ -Material (s. Abbildung 59) zeigte.

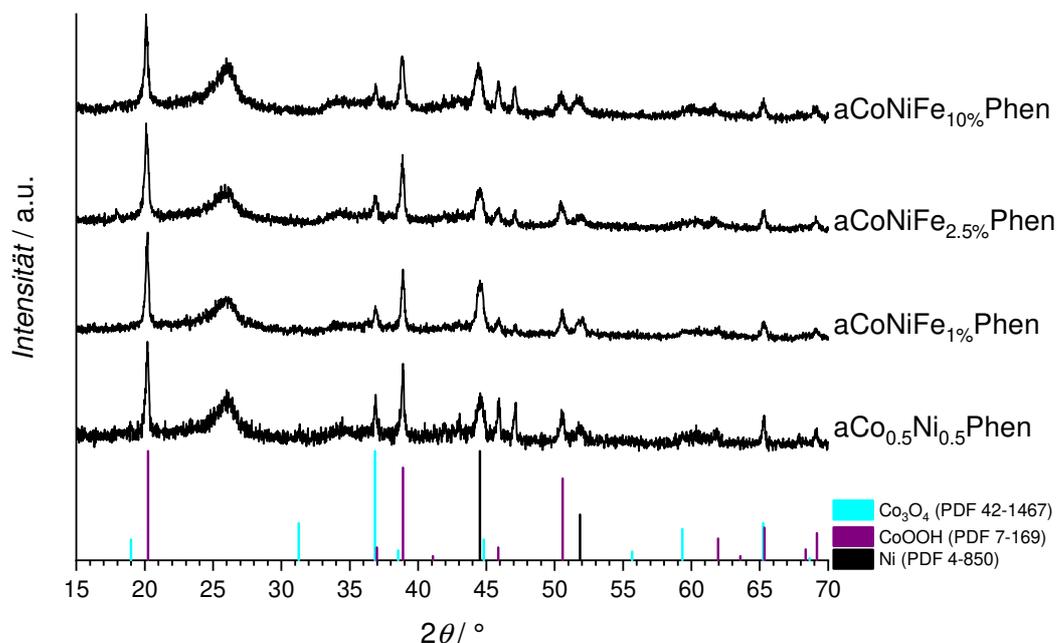


Abbildung 76: Pulverröntgendiffraktogramme von,  $a\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Phen}$ ,  $a\text{CoNiFe}_{1\%}\text{Phen}$ ,  $a\text{CoNiFe}_{2.5\%}\text{Phen}$  und  $a\text{CoNiFe}_{10\%}\text{Phen}$  im Bereich größerer Beugungswinkel mit Literaturdaten.<sup>[274–276]</sup>

Die Porosität der aCoNiFe<sub>z</sub>Phen-Materialien wurde mit Hilfe von Stickstoffphysisorption charakterisiert. Die Isothermen der Materialien sind in Abbildung 77 dargestellt. Der Verlauf der Isothermen ist charakteristisch für den IUPAC-Isothermen Typ IVa. Daraus ist abzuleiten, dass die Materialien mesoporös sind und die Poren einen Durchmesser von über vier Nanometer zeigen. Zusätzlich kommt es noch zur Adsorption von Stickstoff bei Relativdrücken nahe einem Wert von eins. Dies ist ein Hinweis darauf, dass in den Materialien auch Makroporen enthalten sind. Der IUPAC-Hysterese Typ aller Isothermen ist dem Typ H4 zuzuordnen, welcher beispielsweise typisch für Kohlenstoff-Materialien mit sowohl Mikro- als auch Mesoporen ist.<sup>[261]</sup> Im Vergleich zum undotierten aCo<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>Phen-Material (s. Abbildung 70) werden aCoNiFe<sub>z</sub>Phen-Materialien demselben IUPAC-Isothermen Typ und demselben IUPAC-Hysterese Typ zugeordnet.

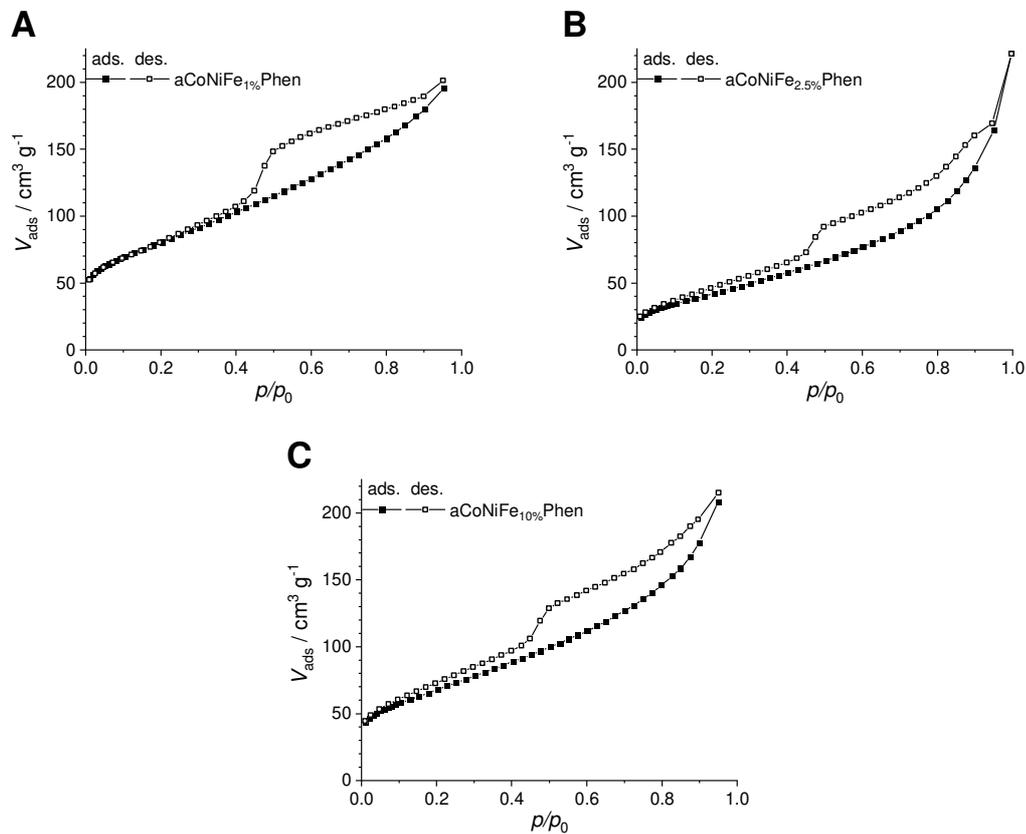


Abbildung 77: Stickstoffphysisorptionsisothermen von aCoNiFe<sub>1%</sub>Phen (A), aCoNiFe<sub>2.5%</sub>Phen (B) und aCoNiFe<sub>10%</sub>Phen (C).

Unter Nutzung eines DFT-Modells wurde aus den Stickstoffisothermen eine Porengrößenverteilung für die aCoNiFe<sub>z</sub>Phen-Materialien (s. Abbildung 78) erzeugt. Für alle drei Materialien wird eine bimodale Größenverteilung erhalten. Dabei gibt es ein Maximum bei 3.7 bzw. 3.8 Nanometer bei einer breiten Verteilung und ein zweites, scharfes Maximum bei 5.0 Nanometer. Dies bestätigt die CMK-5-Topologie (s. Abbildung 34) der aCoNiFe<sub>z</sub>Phen-Materialien. Diese Topologie zeichnet sich durch hexagonal angeordnete Kohlenstoff-Nanostäbe aus, wobei es als zusätzliche Porosität eine Pore innerhalb der hohlen Kohlenstoff-Nanostäbe gibt. Die relativen Höhen des ersten und des zweitens Maximums unterscheiden sich allerdings für die Materialien. Für aCoNiFe<sub>1%</sub>Phen ist das adsorbierte Volumen der weiteren Mesopore deutlich höher als das in der Mesopore mit einem Durchmesser von 3.8 Nanometer. Für die beiden Materialien mit einer Eisen-Dotierung von 2.5 und 10 Molprozent ist hier das adsorbierte Volumen auch höher als für die Pore mit einem Durchmesser von 3.7 bzw. 3.8 Nanometer. Allerdings ist der relative Anteile dieser Pore gesunken. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Übergangsmetall-Spezies der Komposite der Materialien vermehrt in der Pore mit einem Durchmesser von 5.0 Nanometer vorliegen. Im Vergleich zum aCo<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>Phen-Material liegen dieselben Porendurchmesser vor.

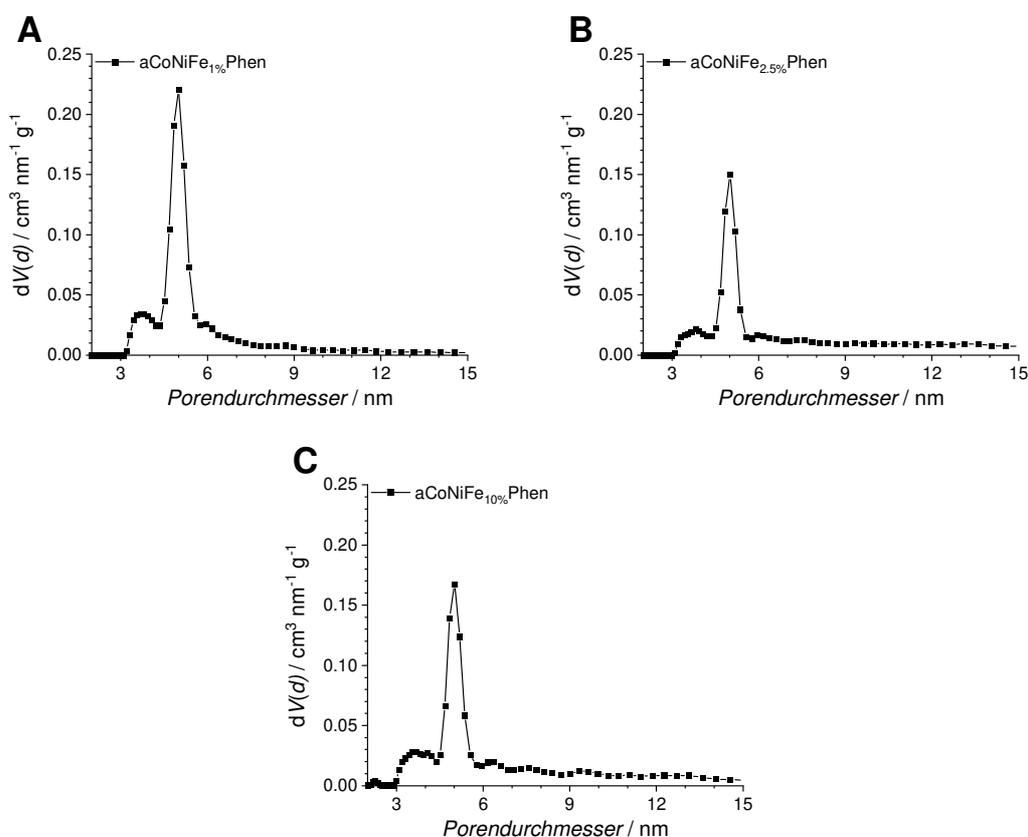


Abbildung 78: Porengrößenverteilung nach einem DFT-Modell von aCoNiFe<sub>1%</sub>Phen (A), aCoNiFe<sub>2.5%</sub>Phen (B) und aCoNiFe<sub>10%</sub>Phen (C).

Zur letztendlichen Beurteilung der Porosität der aCoNiFe<sub>z</sub>Phen-Materialien wurden die charakteristischen Werte der spezifischen Oberfläche  $S_{\text{BET}}$ , der Porendurchmesser  $d_p$  und der Porenvolumina  $V_p$  in Tabelle 21 zusammengefasst. Außerdem wurden ebenfalls die Werte des undotierten aCo<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>Phen-Materials aufgenommen. Die spezifische Oberfläche konnte durch eine Dotierung mit 1 und 10 Stoffmengenprozent Eisen gesteigert werden. Durch einen Zusatz von 2.5 Stoffmengenprozent wurde sie allerdings verringert. Die Porendurchmesser der aCoNiFe<sub>z</sub>Phen-Materialien sind in guter Näherung dieselben wie im aCo<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>Phen-Material. Somit wurde die Harttemplatt-Synthese durch den Eisen-Zusatz nicht beeinflusst. Das Porenvolumen konnte wie die spezifische Oberfläche durch den einprozentigen und den zehnprozentigen Zusatz gesteigert werden und durch einen zweieinhalbprozentigen erniedrigt werden. Allerdings wurde das Porenvolumen bei einem Relativdruck von 0.95 bestimmt, sodass auch Makroporen berücksichtigt worden sind. Diese wurden zwischen den unterschiedlichen Kohlenstoff-Partikeln und den Partikeln der Übergangsmetall-Spezies gebildet. Da diese Anordnung der Partikel nicht statisch ist, sondern durch eine Bewegung der Probe beeinflusst werden kann, kann kein signifikanter Unterschied in den Werten von  $V_p$  angenommen werden.

Tabelle 21: Werte der spezifischen Oberfläche  $S_{\text{BET}}$ , Porendurchmesser  $d_p$  und Porenvolumina  $V_p$  aus den Stickstoff Physisorptionsuntersuchungen an aCoNiFe<sub>1%</sub>Phen, aCoNiFe<sub>2.5%</sub>Phen, aCoNiFe<sub>10%</sub>Phen und aCo<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>Phen.

Material	$S_{\text{BET}}$ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$d_p$ nm	$V_p$ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
aCoNiFe <sub>1%</sub> Phen	285	3.8 / 5.0	0.30
aCoNiFe <sub>2.5%</sub> Phen	155	3.8 / 5.0	0.25
aCoNiFe <sub>10%</sub> Phen	245	3.7 / 5.0	0.32
aCo <sub>0.5</sub> Ni <sub>0.5</sub> Phen	180	3.8 / 5.0	0.26

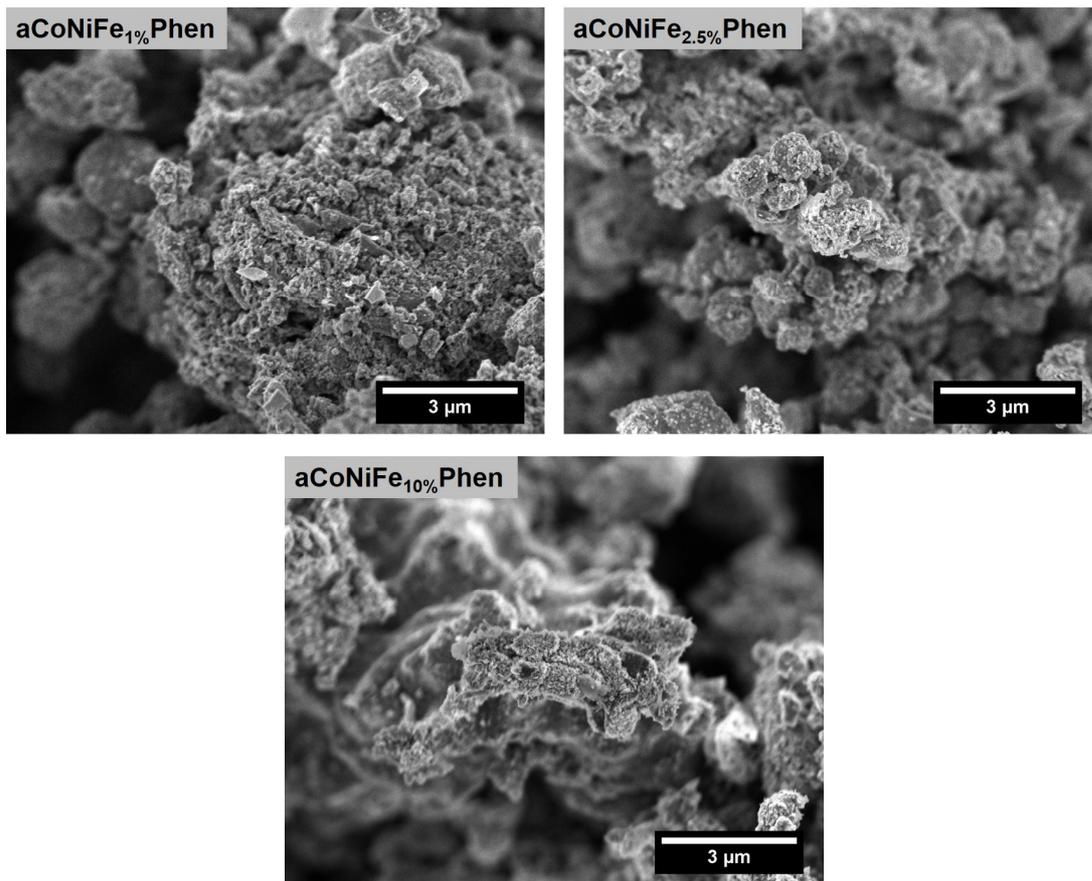


Abbildung 79: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von aCoNiFe<sub>1%</sub>Phen, aCoNiFe<sub>2.5%</sub>Phen und aCoNiFe<sub>10%</sub>Phen bei zehntausendfacher Vergrößerung.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der aCoNiFe<sub>z</sub>Phen-Materialien sind in Abbildung 79 dargestellt. Nicht zu erkennen sind für alle drei Materialien sind die typischen Ketten aus knollenartigen Gebilden der Basis-Materialien (s. Abbildung 35). Die Oberflächenmorphologie ist hingegen durch eine Vielzahl unterschiedlicher Partikel im Nanometer-Bereich geprägt, welche die Übergangsmetall-Spezies der Komposite darstellen. Die Strukturierung dieser Partikel scheint durch einen höheren Dotierungsgrad immer feiner zu werden. Im Vergleich zu dem undotiertem aCo<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>Phen-Material (s. Abbildung 72) zeigt sich zum einen ähnlich fein strukturierte Partikel im Nanometer-Bereich. Zum anderen waren im aCo<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>Phen auch Partikel im Mikrometer-Bereich zu finden. Im Vergleich zum aFePhen-Material (s. Abbildung 65), welches ausschließlich mit einem Eisen-Zusatz hergestellt worden ist, sind keine plättchenförmigen Partikel in den aCoNiFe<sub>z</sub>Phen-Materialien zu finden.

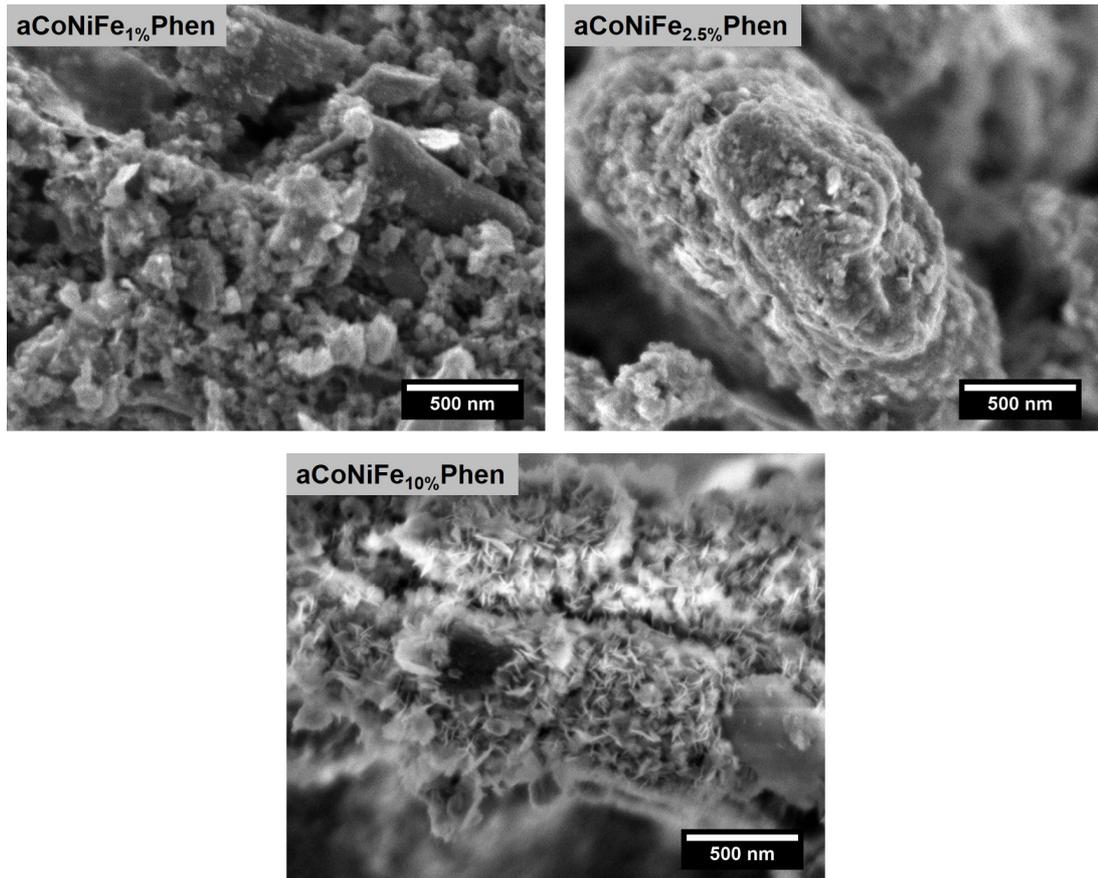


Abbildung 80: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von  $a\text{CoNiFe}_{1\%}\text{Phen}$ ,  $a\text{CoNiFe}_{2.5\%}\text{Phen}$  und  $a\text{CoNiFe}_{10\%}\text{Phen}$  bei fünfzigtausendfacher Vergrößerung.

Zur Beurteilung von Strukturen im Nanometer-Bereich wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der  $a\text{CoNiFe}_z\text{Phen}$ -Materialien bei fünfzigtausendfacher Vergrößerung (s. Abbildung 80) angefertigt. Für  $a\text{CoNiFe}_{1\%}\text{Phen}$  sind eine Vielzahl von Partikeln im Nanometer-Bereich auf größeren, dunkeln Partikeln zu erkennen. Die kleineren Partikel entsprechen den Übergangsmetall-Spezies, welche durch ihre hohe Ordnungszahl eine hohe Signalintensität erzeugen und damit heller erscheinen. Damit handelt es sich bei den dunkleren Partikel um den Kohlenstoff-Anteil des Komposits. In der Aufnahme des  $a\text{CoNiFe}_{2.5\%}\text{Phen}$ -Materials ist dieser Kohlenstoff-Anteil nicht zu erkennen und die Partikel scheinen kleiner, aber deutlich stärker verwachsen. Für  $a\text{CoNiFe}_{10\%}\text{Phen}$  zeigen sich ebenfalls Nanopartikel, allerdings mit einer deutlichen Plättchenmorphologie. Diese Morphologie ist im undotierten  $a\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Phen}$ -Material (s. Abbildung 73) nicht vorhanden, aber dafür in dem  $a\text{FePhen}$ -Material, welches mit einem ausschließlichen Eisen-Zusatz hergestellt wurde (s. Abbildung 66). Die Partikel mit Plättchenmorphologie konnten keiner kristallinen Phase (s. Abbildung 59) zugeordnet werden. Somit könnte es sich im  $a\text{CoNiFe}_{10\%}\text{Phen}$  entweder um eine Eisen-Spezies handeln oder den hexagonalen Heterogenit ( $\text{CoOOH}$ , s. Abbildung 76).

## 5.5.2.2 Elektrochemische Evaluation

Die aCoNiFe<sub>z</sub>Phen-Materialien wurden mit Hilfe der Technik der rotierenden Scheibenelektrode untersucht, um festzustellen ob diese für die Anwendung in wiederaufladbaren Metall-Luft-Batterien geeignet sind. Die erhaltenen Daten sind in Abbildung 81 dargestellt. Die während des Entladens genutzte Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) wurde mit den Voltagrammen in Abbildung 81 A charakterisiert. Zu erkennen ist, dass alle drei aCoNiFe<sub>z</sub>Phen-Materialien bei hohen Potentialen bereits eine ORR-Aktivität aufweisen. Dadurch, dass diese Aktivität am Wendepunkt des Voltagramms bestimmt wird, zeigen alle drei Materialien circa denselben Wert von 0.853 bzw. 0.851 Volt gegen die Wasserstoffreferenzelektrode (RHE). Dieser Wert entspricht ungefähr dem des undotierten aCo<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>Phen-Materials (s. Tabelle 19). Aus den *Koutecký-Levich-Auftragungen* in Abbildung 81 B lässt sich die Anzahl  $n$  der pro Sauerstoff-Molekül übertragenen Elektronen bestimmen. Zu erkennen ist, dass die Steigung für die einprozentige Dotierung am höchsten und somit  $n$  am kleinsten ist. Die höchste Steigung zeigt aCoNiFe<sub>2.5%</sub>Phen und damit einen fast optimalen Wert von 3.9 für  $n$ . Im Vergleich zum undotierten aCo<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>Phen-Material konnte der Wert gesteigert werden.

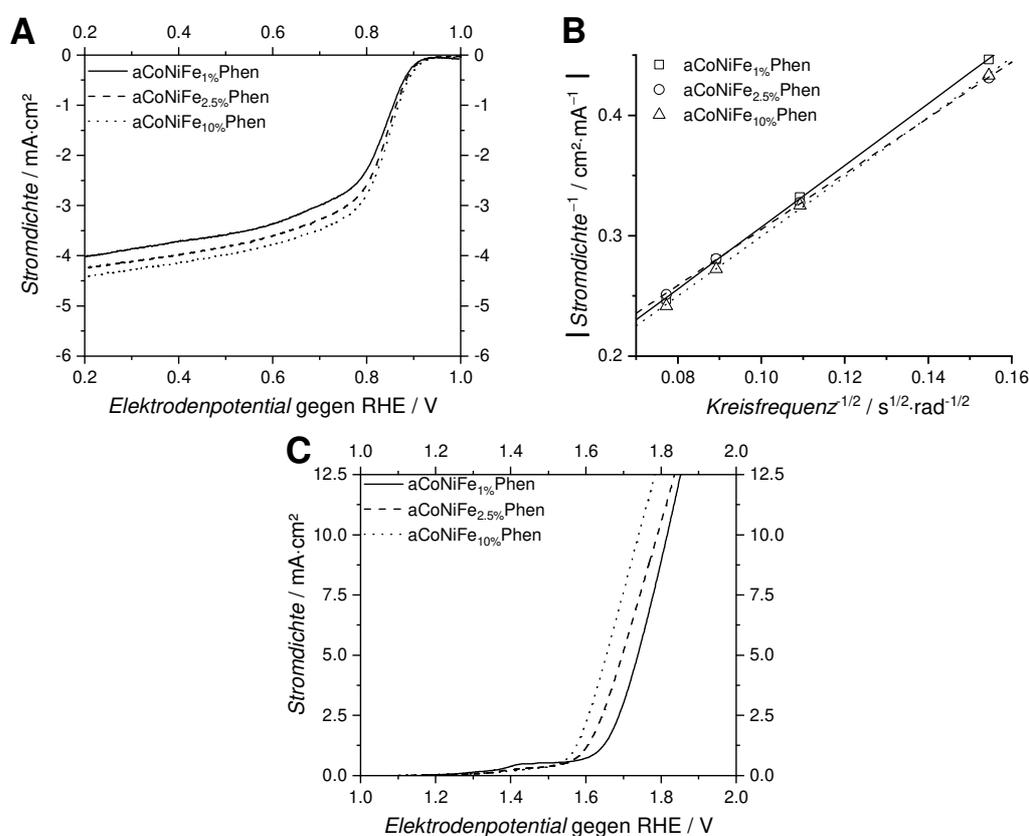


Abbildung 81: Lineare Voltagramme von aCoNiFe<sub>1%</sub>Phen, aCoNiFe<sub>2.5%</sub>Phen und aCoNiFe<sub>10%</sub>Phen in Sauerstoff-gesättigter 0.1 M KOH (A) und Argon-gesättigter 0.1 M KOH (C), sowie die *Koutecký-Levich-Auftragung* der Materialien (B).

Während des Wiederaufladens einer Metall-Luft-Batterie findet die Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) statt. Diese wurde in den Voltagrammen in Abbildung 81 C untersucht. Bei allen drei aCoNiFe<sub>z</sub>Phen-Materialien kommt es zu einem geringen Anstieg der Stromdichte im Bereich um 1.4 bis 1.5 Volt gegen die Wasserstoffreferenzelektrode (RHE). Dies kann als Oxidation des Elektrodenmaterials interpretiert werden, beispielsweise einer Oxidation von Cobalt(II)-, Nickel(II)- und Eisen(II)-Atomen. Bei höheren Potentialen steigt die Stromdichte dann steil an. Hier wird das Lösungsmittel Wasser im Zuge der OER oxidiert. Je höher das Material mit Eisen dotiert wurde, desto früher kommt es zu diesem Anstieg, sodass das charakteristische Potential  $E_{j=10}$  für aCoNiFe<sub>10%</sub>Phen mit einem Wert von 1.740 Volt gegen RHE am niedrigsten ist. Damit zeigt das Material die höchste OER-Aktivität aller Materialien in dieser Arbeit bzw. die niedrigste Überspannung für die OER.

In Tabelle 22 wurden die für die Anwendung von bifunktionellen Katalysatoren in Metall-Luft-Batterien charakteristischen Werte zusammengefasst. Für einen ökonomischen Betrieb ist eine geringe Potentialdifferenz zwischen Entladen und Laden erforderlich, welche durch den Wert  $\Delta E$  ausgedrückt wird. Durch die Eisen-Dotierung konnte dieser Wert immer weiter verbessert werden. Den entscheidenden Beitrag dazu wurde durch eine Erniedrigung von  $E_{j=10}$  erhalten, da der Wert von  $E_{1/2}$  beinahe konstant blieb. Somit konnte die durch Eisen-Dotierung gewollte Steigerung der OER-Aktivität erreicht werden. Die Dotierung war also hinsichtlich der Anwendung erfolgreich. Ein weiterer wichtiger Parameter für die Materialien ist ein Wert von  $n$  nahe vier. Dies bedeutet, dass der Sauerstoff während der Sauerstoffreduktionsreaktion vollständig durch vier Elektronen reduziert wird. Bei unvollständiger Reduktion entstehen Peroxo-Spezies bzw. Hydroxyl-Radikale, welche Bestandteile der Batterie durch ihre hohe Reaktivität zersetzen können. Im Vergleich zum undotierten aCo<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>Phen-Material konnte durch die Dotierung der Wert von  $\Delta E$  um 75 Millivolt bzw. der Wert von  $n$  um 0.4 Elektronen (s. Tabelle 19) verbessert werden.

Tabelle 22: Werte des Halbstufenpotentials  $E_{1/2}$ , des Potentials  $E_{j=10}$ , die Differenz der beiden Potentiale  $\Delta E$  und die Anzahl der übertragenen Elektronen pro Sauerstoff-Molekül  $n$  der Materialien aCoNiFe<sub>1%</sub>Phen, aCoNiFe<sub>2.5%</sub>Phen, aCoNiFe<sub>10%</sub>Phen und aCo<sub>0.75</sub>Ni<sub>0.25</sub>Phen und aCo<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>Phen.

Material	$E_{1/2}$ gegen RHE V	$E_{j=10}$ gegen RHE V	$\Delta E$ V	$n$ e <sup>-</sup>
aCoNiFe <sub>1%</sub> Phen	0.853	1.816	0.963	3.5
aCoNiFe <sub>2.5%</sub> Phen	0.851	1.789	0.935	3.9
aCoNiFe <sub>10%</sub> Phen	0.853	1.740	0.887	3.6

Abschließend sollen die elektrochemischen Eigenschaften der Komposite aus Kohlenstoff und Übergangsmetall-Spezies anhand des Potentials  $\Delta E$  diskutiert werden. Das Potential  $\Delta E$  ist dabei ein kombinierter Wert aus der Aktivität der Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) während des Entladens und der Aktivität für die Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) während des Ladens. Dieser ist die Differenz der charakteristischen Potentiale  $E_{1/2}$  und  $E_{j=10}$ . In Abbildung 82 ist der Wert von  $\Delta E$  in Abhängigkeit der Zusammensetzung des Synthese-Gemisches der Komposite dargestellt. Zu erkennen ist eine blaue bzw. grüne Färbung an den Ecken entsprechend eines hohen Wertes von  $\Delta E$  der aMePhen-Materialien aus Kapitel 5.4. Dieser Wert wurde dann durch Mischung der Übergangsmetall-Zusätze von Cobalt und Nickel verbessert. Diese neuen  $a\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Phen}$ -Materialien (s. Kapitel 5.5.1) sind auf der unteren Kante des Dreiecks aufgetragen und zeigen mit einer grüngelben bzw. gelben Färbung eine Verbesserung von  $\Delta E$ . Letztendlich konnten durch eine weitere Dotierung mit Eisen die Komposite weiter verbessert werden. Die Werte von  $\Delta E$  der  $a\text{CoNiFe}_z\text{Phen}$ -Materialien befinden sich auf der Senkrechten, welche die obere Spitze der Pyramide schneidet. Durch eine Dotierung mit 2.5 Stoffmengenprozent Eisen konnte so das Material mit dem niedrigsten und somit besten Wert von  $\Delta E$  (0.887 Volt gegen RHE) erhalten werden.

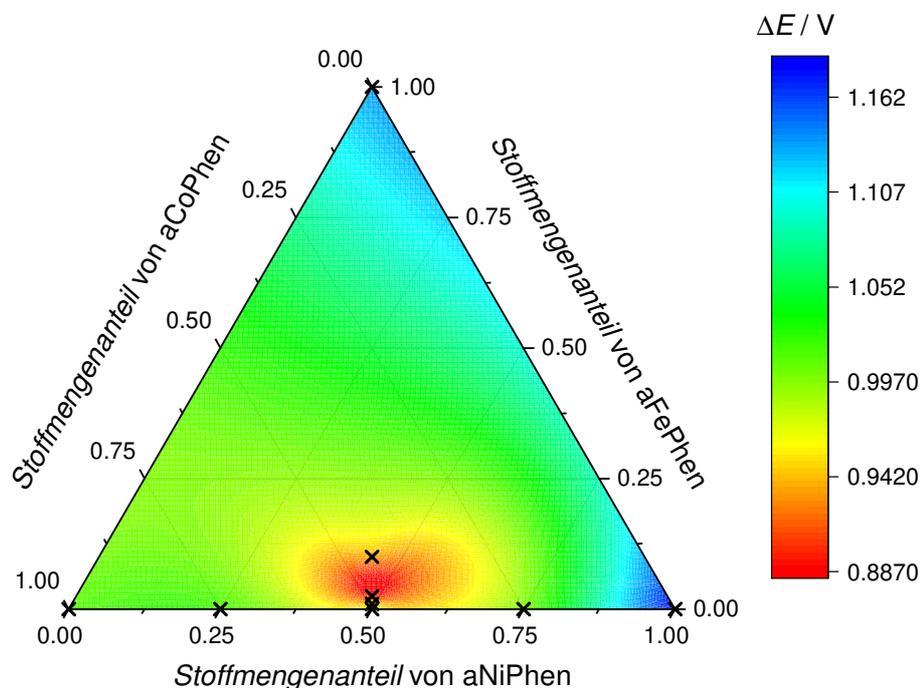


Abbildung 82: Werte des Potentials  $\Delta E$  in Abhängigkeit der Zusammensetzung des Synthesegemisches der Komposite aus Kohlenstoff und Übergangsmetall-Spezies. Der Wert von  $\Delta E$  errechnet sich aus der Differenz aus dem für das Entladen charakteristische Halbstufenpotential  $E_{1/2}$  und dem für das Laden charakteristischem Potential  $E_{j=10}$ . Die einzelnen Messpunkte sind mit Kreuzen markiert und die Bereiche zwischen diesen wurden extrapoliert.

Schlussendlich ist neben dem Potential  $\Delta E$  der vorherigen Seite auch der Wert von  $n$  entscheidend für die Anwendung eines bifunktionellen Katalysators in wiederaufladbaren Metall-Luft-Batterien. Dieser drückt aus wie viele Elektronen pro Sauerstoff-Molekül während des Entladens übertragen werden. Der Wert sollte nahe vier liegen, da eine vollständige Reduktion des Sauerstoffs höhere Stromdichten erzeugt und so keine reaktiven Sauerstoff-Spezies entstehen. Für die aMePhen-Materialien mit ungemischten Übergangsmetall-Zusätzen sind an den Ecken von Abbildung 83 blaue Färbungen für aNiPhen und aFePhen entsprechend eines niedrigen Wertes von  $n$  zu erkennen. Die Färbung bzw. der Wert ist für aCoPhen mit gelb bzw. 3.8 hoch, aber nicht optimal. Durch die Mischung der Zusätze von aCoPhen und aNiPhen wurden die  $a\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Phen}$ -Materialien erhalten. Die Messpunkte liegen auf der unteren Kante des Dreiecks. Hier wurden im Vergleich zum reinen aCoPhen bei einem aNiPhen-Anteil von 0.25 und 0.5 geringe Werte von  $n$  erhalten. Jedoch konnte bei einem Anteil von 0.75 ein Wert von 3.9 für  $n$  erreicht werden. Durch die Dotierung mit Eisen wurden die  $a\text{CoNiFe}_z\text{Phen}$ -Materialien erhalten. Der Wert von  $n$  konnte hier nur durch eine Dotierung mit 2.5 Molprozent gesteigert werden. So wurde für  $a\text{CoNiFe}_{2.5\%}\text{Phen}$  ein Wert von 3.9 für  $n$  erhalten.

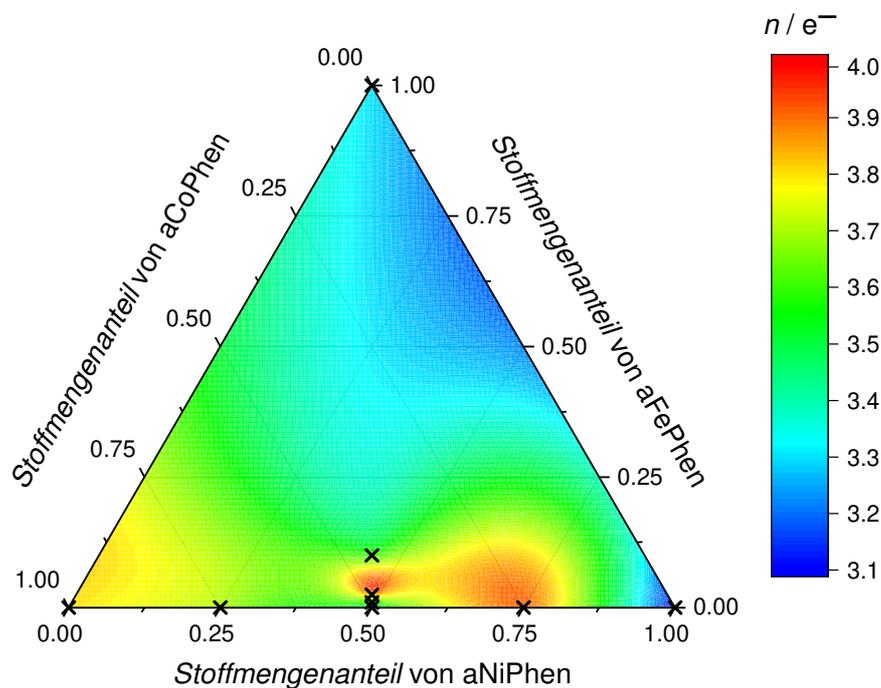


Abbildung 83: Werte von  $n$  in Abhängigkeit der Zusammensetzung des Synthesegemisches der Komposite aus Kohlenstoff und Übergangsmetall-Spezies. Der Wert  $n$  steht für die Anzahl der Elektronen die pro Sauerstoff-Molekül während der Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) unter Nutzung eines Elektrokatalysators übertragen werden. Die einzelnen Messpunkte sind mit Kreuzen markiert und die Bereiche zwischen diesen wurden extrapoliert.



## 6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden neue grundlegende Erkenntnisse zur Anwendung von mesoporösen Materialien in wiederaufladbaren Metall-Luft-Batterien (MLB), einer Technik zur Energiespeicherung und -umwandlung, gewonnen. Für die dabei ablaufenden Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) zum Entladen und Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) zum Laden der MLB wurde zuerst ein belastbares, elektrochemisches Messprotokoll entwickelt. Dazu wurde die Technik der rotierenden Scheibenelektrode (RDE) genutzt. Im anschließenden materialchemischen Teil wurde die Synthese unterschiedlicher bekannter und neuer mesoporöser Kohlenstoff-Materialien untersucht, um geeignete Parameter für eine einfache und sichere Materialsynthese zu finden. Hier wurden unterschiedliche Aspekte des Exotemplat-Verfahrens untersucht und eine einfachere Infiltrationsmethode ohne Lösungsmittel etabliert.

Neben diesen elementaren Untersuchungen wurden komplexere Materialien hergestellt und charakterisiert. Durch eine Modifikation der bisherigen Synthesen wurden Komposite aus mesoporösem Kohlenstoff und Übergangsmetalloxiden erhalten. Diese zeigten eine hohe elektrochemische Aktivität sowohl für ORR als auch OER. Durch Kombination und Dotierung wurden die Materialien hinsichtlich der Anwendung als bifunktionaler Katalysator in wiederaufladbaren Metall-Luft-Batterien optimiert.

Als Voraussetzung für die systematische, elektrochemische Charakterisierung der hergestellten mesoporösen Materialien in dieser Arbeit wurde ein reproduzierbares Messprotokoll für die RDE entwickelt. Dafür wurden unterschiedliche Operationen angewandt. Neben der Untersuchung der ORR- und OER-Aktivität durch lineare Voltogramme wurde die elektrochemische Stabilität der Beschichtung durch Cyclovoltammetrie und deren Gesamtwiderstand durch elektrochemische Impedanzspektroskopie bestimmt. Zur Beschichtung der RDE wurde die solide, einfache Technik der Tropfbeschichtung (engl.: *drop coating*) genutzt. Durch das Erproben unterschiedlicher Beschichtungsparameter wurde ersichtlich, dass die Eigenschaften der Beschichtung einen deutlichen Einfluss auf die Messungen zeigten. Dabei wurden die Zusammensetzung, die Anzahl der Beschichtungsvorgänge und der Homogenisierungsprozess der Beschichtungstinte variiert. Durch die Änderung der Beschichtungsmenge konnte gezeigt werden, dass eine Zweifachbeschichtung eine Bestimmung des Potentialfensters, in welchem ein Elektrokatalysator ORR- und OER-Aktivität zeigt, ermöglicht. Untersucht wurden ebenfalls unterschiedliche Anteile von Wasser, Alkohol, Aktivma-

terial und Nafion, einem fluoriertem, hydrophilen Binderpolymer, in der Beschichtungslösung. Die untersuchten Zusammensetzungen wurden dabei von bereits bekannten Beschichtungslösungen abgeleitet. Außerdem wurden zur Homogenisierung der Beschichtungstinte ein Ultraschallbad und ein Ultraschallfinger erprobt. Hier zeigte die Dispersion mittels Ultraschallbad belastbare Ergebnisse. Zur Gütekontrolle einer Beschichtung wurden die erhaltenen elektrochemischen Messungen, vor allem die *Koutecký-Levich-Auftragung* und im Besonderen deren Linearität, betrachtet. Dabei zeigte sich, dass mit der Beschichtungslösung mit dem geringsten Nafion-Anteil die größte Linearität mit reproduzierbaren Ergebnissen erhalten wurde. Diese letztendlichen Beschichtungsparameter wurden durch eine Dreifachbestimmung verifiziert, welche die Reproduzierbarkeit der Messungen verdeutlicht hat.

Aus den vorangegangenen Ergebnissen kann geschlussfolgert werden, dass an der Oberfläche der RDE-Beschichtung befindliches Nafion die elektrochemische Aktivität des untersuchten Materials limitiert. Für eine genauere Untersuchung dieses Sachverhalts sollte in weiteren Experimenten der Nafion-Anteil in der Beschichtungslösung weiter variiert werden, um den Einfluss des Binderpolymers auf die elektrochemischen Eigenschaften zu ermitteln. Außerdem könnte dadurch die mechanische Stabilität der Beschichtung beeinflusst werden. Dieser Sachverhalt könnte mit Hilfe einer Bleistifthärteprüfung nach ISO 15184 untersucht werden. Als Erweiterung der Analytik sollte eine Untersuchung der Beschichtungen mittels Rasterelektronenmikroskopie und Photoelektronenspektroskopie durchgeführt werden, sodass die Mikrostruktur und damit die Homogenität der Beschichtung dargestellt werden kann. Zur Bestätigung der RDE-Technik könnte zusätzlich eine rotierende Ring-Scheibenelektrode (engl.: *rotating ring-disc electrode*, RRDE) eingesetzt werden. Diese ermöglicht *in situ* durch den Einsatz einer zweiten ringförmigen Elektrode die Bestimmung von Sauerstoff-Spezies durch unmittelbare Oxidation oder Reduktion an dieser. Außerdem könnte die Dispergierbarkeit der untersuchten Materialien mit dem Verhältnis von Wasser und Alkohol in der Beschichtungstinte in Verbindung gebracht werden. Dazu sollte die Hydrophilie der Materialien durch Wasserdampf-Sorption untersucht werden.

Zur Herstellung mesoporöser Materialien in dieser Arbeit wurden unterschiedliche Templat-Verfahren verwendet. Innerhalb des Endotemplat-Verfahrens wurde das Silica-Material SBA-15 unter Verwendung des weichen Tensids *Pluronic P-123*, einem Triblock-Copolymer, synthetisiert. Die Eigenschaften des hexagonal geordneten, mesoporösen Materials wurde unter anderem mit Stickstoff-Physisorption und Röntgenkleinwinkelstreuung nachgewiesen. Außerdem

wurde das SBA-15 mit Aluminium durch ein Imprägnierungsverfahren dotiert. Die erfolgreiche Dotierung wurde mit Hilfe eines Vergleichs zwischen den publizierten Sorptionsdaten und eigenen Messungen bei Abwesenheit kristalliner Aluminium-Phasen im Röntgendiffraktogramm bestätigt. Allerdings sollten zur vollständigen Charakterisierung der Dotierung Röntgenphotoelektronenspektren des Materials angefertigt werden. So könnte neben der Koordinationsgeometrie des Aluminiums auch der Stoffmengenanteil von Aluminium innerhalb der Oberfläche des Materials bestimmt werden.

Das undotierte und Aluminium-dotierte SBA-15-Material wurde zur Herstellung aller weiteren mesoporösen Materialien innerhalb von Exotemplat-Verfahren in dieser Arbeit verwendet. Dazu gehört das literaturbekannte Kohlenstoff-Material CMK-3. Die erfolgreiche Synthese dieses Materials wurde mit Methoden der Kleinwinkelröntgenbeugung, Stickstoffphysisorption und Transmissionselektronenmikroskopie bestätigt. Innerhalb dieser Arbeit wird es als Referenzmaterial angesehen für einen mesoporösen Kohlenstoff mit einer Topologie aus hexagonal angeordneten Kohlenstoff-Nanostäben. Zum Vergleich wurde unter Einsatz des Aluminium-dotierten SBA-15 das ebenfalls literaturbekannte CMK-5-Material hergestellt. Mit der Methode der Stickstoffphysisorption konnten hier zwei unterschiedliche Mesoporen nachgewiesen werden. Diese lassen sich durch die CMK-5-Topologie erklären, welche aus hexagonal angeordneten, hohlen Kohlenstoff-Nanoröhren besteht. Diese Struktur zeigt eine mesoporöse Kavität innerhalb der hohlen Kohlenstoff-Nanoröhren und eine zweite zwischen den hexagonal angeordneten Nanoröhren. In weiteren Untersuchungen sollte die Topologie des CMK-5-Materials auch durch transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen nachgewiesen werden. Die beiden Kohlenstoff-Materialien zeigten einen geringen Graphitisierungsgrad und wurden auf ihre elektrochemische Aktivität für ORR und OER untersucht. Wie für nicht-modifizierte Kohlenstoffe zu erwarten war die ORR-Aktivität gering und es wurden eine unzureichende Anzahl an Elektronen pro reagierendem Sauerstoff-Molekül von weit unter vier Elektronen übertragen. Theoretisch sollte die OER ebenfalls wenig katalysiert werden, wobei sich für CMK-5 eine Ausnahme mit einer erhöhten Aktivität zeigte. Dies wurde als Anwesenheit von Verunreinigungen wie Heteroatom- oder Übergangsmetall-Spezies im CMK-5-Material interpretiert. Ein Hinweis darauf ist die erhöhte Restmasse nach der thermogravimetrischen Untersuchung. Allerdings sollte das CMK-5-Material sowie die Syntheschemikalien wie der Furfurylalkohol noch mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie charakterisiert werden, um die eigentlich katalytisch-aktiven Verunreinigungen zu spezifizieren.

Neuartige mesoporöse Kohlenstoffe auf Basis von 1,10-Phenanthrolin als stickstoffhaltige Kohlenstoff-Vorläuferverbindung und der Zugabe von Mangan(II)-, Eisen(II)-, Cobalt(II)- und Nickel(II)-Salzen wurden ebenfalls in dieser Arbeit synthetisiert. Innerhalb des Exotemplat-Verfahrens wurde undotiertes SBA-15 mit Hilfe der Kapillarkraft-Methode (engl.: *incipient wetness method*) infiltriert. Für die Topologie dieser Materialien konnte eine hexagonale Symmetrie durch Kleinwinkelröntgendiffraktometrie nachgewiesen werden. Außerdem wurden zwei unterschiedlich große Mesoporen festgestellt. Durch den Vergleich mit Sorptionsdaten von CMK-5 konnte gezeigt werden, dass diese Materialien eine Topologie von hexagonal angeordneten, hohlen Kohlenstoff-Nanoröhren besitzen. Im Vergleich zu den Materialien CMK-3 und CMK-5 wurde ein erhöhter Graphitisierungsgrad durch Pulverröntgendiffraktometrie und Raman-Spektroskopie bei Einsatz von Eisen(II)-, Cobalt(II)- und Nickel(II)-Salzen festgestellt. Somit wirken diese im Gegensatz zu Mangan(II)-Spezies als Graphitisierungskatalysator. Die dadurch verbesserten elektrischen und elektrochemischen Eigenschaften konnte für die ORR-Aktivität nachgewiesen werden. Alle Materialien zeigten eine hohe Anzahl an übertragenen Elektronen pro reduziertem Sauerstoff-Molekül für den Entladeprozess. Dabei wurde mit Hilfe des Eisen(II)-Zusatzes der höchste Wert erreicht mit 3.9 Elektronen pro Sauerstoff-Molekül, also eine nahezu vollständige Reduktion. Mit dem Zusatz von Nickel(II)-Salzen konnte ein Material hergestellt werden, welches eine OER-Aktivität zeigte und somit als bifunktionaler Katalysator eingesetzt werden kann. Dabei wurden oxidierbare Zentren festgestellt. Diese könnten Nickel(II)-Zentren sein, welche Porphyrin-ähnlich innerhalb der Graphenschichten koordiniert sind. Für eine genaue Charakterisierung der Materialien sollte die Photoelektronenspektroskopie eingesetzt werden. So könnten die Stickstoff-Spezies, die durch den Einsatz von 1,10-Phenanthrolin eingebracht wurden, identifiziert und deren oberflächlicher Anteil bestimmt werden. Außerdem könnte so ebenfalls die Oxidationsstufe und Koordination der Übergangsmetall-Spezies untersucht werden.

Zur Synthese der phenanthrolinbasierten Kohlenstoff-Materialien wurde außerdem die lösungsmittelfreie Infiltration (engl.: *solvent free infiltration*) erprobt. Dabei wird lediglich eine Temperaturbehandlung zum Einbringen der Vorläuferverbindungen in das SBA-15-Templat verwendet. Die hexagonale Symmetrie und Mesoporen blieben dabei für die Materialien erhalten, wodurch ein Erfolg der Synthese bestätigt werden konnte. Ebenfalls konnte auch hier ein hoher Graphitisierungsgrad der Kohlenstoff-Materialien für die Zusätze von Eisen(II)-, Cobalt(II)- und Nickel(II)-Salze nachgewiesen werden. Die elektrochemische Reaktivität der Materialien konnte weiter gesteigert werden. So konnte eine Aktivität als bifunktionaler Katalysator nicht nur wie im vorangegangenen Absatz für den

Nickel(II)-Zusatz nachgewiesen werden, sondern auch für die Zusätze von Eisen(II)- und Cobalt(II)-Spezies. Dabei wurden für alle Materialien eine hohe Anzahl an Elektronen pro Sauerstoff-Molekül während der ORR übertragen. Allerdings zeigten die Messungen für den Mangan(II)- und den Eisen(II)-Zusatz einen Wert größer vier Elektronen, sodass diese Messungen wiederholt werden sollten. Die OER-Aktivität wurde für die bifunktionellen Materialien innerhalb des untersuchten Potentialfensters festgestellt. Diese war allerdings noch optimierbar und sollte durch die Synthesevariation im nächsten Absatz erhöht werden. Prinzipiell konnten durch die lösungsmittelfreie Infiltration elektrochemisch aktivere Kohlenstoff-Materialien erhalten werden, welche einfacher und sicherer herzustellen sind.

Eine Herausforderung innerhalb dieser Arbeit stellte die geringe Aktivität der mesoporösen Kohlenstoff-Materialien für die Sauerstoffentwicklungsreaktion dar. Zur Steigerung dieser wurden Komposite aus mesoporösem, phenanthrolinbasierten Kohlenstoff und Übergangsmetall-Spezies synthetisiert. Dazu wurde innerhalb der bereits bekannten Synthese mit der lösungsmittelfreien Infiltration das silicatische SBA-15 mit Natronlauge anstatt mit Flußsäure entfernt. Röntgenografisch konnte für die Zusätze von Mangan(II)-, Eisen(II)- und Cobalt(II)-Salz ein Komposit aus Kohlenstoff und Übergangsmetalloxid festgestellt werden. Für den Zusatz von Nickel(II)-Spezies wurde ein Komposit aus Kohlenstoff und metallischem Nickel erhalten. Eine hohe spezifische Oberfläche und Mesoporen wurden für die Komposit-Materialien ebenfalls nachgewiesen. Der Massenanteil der Übergangsmetall-Spezies wurde mit Hilfe der Thermogravimetrie auf 30 bis 40 Prozent geschätzt. Allerdings sollte dieser noch mit Photoelektronenspektroskopie validiert werden, da amorphe, silicatische Phasen noch weiter in den Kompositen vorhanden sein könnten und diese nicht durch Thermogravimetrie und Röntgendiffraktometrie nachgewiesen werden können. Die elektrochemische Evaluation zeigte für die Komposite mit Eisen- und Cobalt-Oxiden bzw. metallischem Nickel eine Aktivität als bifunktionaler Katalysator. Dabei zeigte das Komposit des Cobalt(II)-Zusatzes die höchste ORR-Aktivität mit der höchsten Anzahl an übertragenen Elektronen pro Sauerstoff-Molekül. Auch war bei diesem Komposit die OER-Aktivität am größten. Das Komposit mit Manganoxiden zeigte hingegen keine OER-Aktivität. Damit konnte das Ziel erreicht werden mit Hilfe der Modifikation einer bereits bekannten Synthese Materialien mit einer erhöhten OER-Aktivität zu synthetisieren.

Zur Optimierung der elektrokatalytischen Aktivität der Komposite aus mesoporösem Kohlenstoff und Übergangsmetalloxid wurden die bisher verwendeten Übergangsmetallsalze innerhalb der Synthese kombiniert zugesetzt. Dabei wurden die Salze von Cobalt und Nickel gewählt, welche bislang die höchste

elektrochemische Aktivität für ORR und OER zeigten. Mit Hilfe der Pulverröntgendiffraktometrie konnte gezeigt werden, dass die Komposite Phasen der un-kombinierten Synthesen gleichzeitig enthalten. Dabei konnte die Porosität des Komposits erhalten und teilweise verbessert werden. Das Massenverhältnis zwischen mesoporösem Kohlenstoff und Übergangsmetall-Spezies blieb konstant. Ebenfalls konnte die elektrochemische Aktivität im Vergleich zu den reinen Cobalt(II)- oder Nickel(II)-Zusätzen deutlich gesteigert werden. So können die kombinierten Komposite in einem Potentialfenster, welches 50 bzw. 120 Millivolt kleiner ist, im Vergleich zu den reinen Kompositen betrieben werden. Bei Einsatz von äquimolaren Mengen der Cobalt(II)- und Nickel(II)-Salze wurde ein bifunktionaler Katalysator mit den bisher besten elektrochemischen Eigenschaften erhalten. Für einen höheren Nickel(II)-Anteil wurde allerdings statistisch eine höhere Anzahl an Elektronen pro Sauerstoff-Molekül übertragen.

Als finaler Schritt zur Verbesserung der elektrochemischen Aktivität wurde das Komposit, welches aus äquimolaren Zusätzen von Cobalt(II)- und Nickel(II)-Salzen erhalten wurde, mit Eisen-Atomen dotiert. Röntgenografisch konnten dabei keine neuen kristallinen Phasen nachgewiesen werden. Dies weist auf eine erfolgreiche Dotierung hin, wobei durch weitere röntgenphotoelektronenspektroskopische Untersuchungen die genauen Eisen-Spezies nachgewiesen werden sollten. Durch die Dotierung wurden weiterhin materialchemische Eigenschaften wie Porosität, Kristallinität und das Verhältnis der Kompositbestandteile zueinander wenig verändert. Die elektrochemische Aktivität jedoch konnte noch ein weiteres Mal gesteigert werden. Mit einer zweieinhalbprozentigen Eisen-Dotierung wurde ein Katalysator erhalten, welcher nahezu vier Elektronen pro reduziertem Sauerstoff-Molekül überträgt, und wiederum verringerte Überspannungen für ORR und OER zeigt. Das Material, welches mit einer zehnpromzentigen Eisen-Dotierung erhalten wurde, zeigt die besten elektrochemischen Eigenschaften in dieser Arbeit und kann innerhalb eines Potentialfensters von 887 Millivolt als bifunktionaler ORR- und OER-Katalysator genutzt werden.

Innerhalb dieser Dissertation konnten neue mesoporöse Materialien für eine Technik der Energiespeicherung und -umwandlung, der wiederaufladbaren Metall-Luft-Batterien, hergestellt und charakterisiert werden. Dabei wurden materialchemische Aspekte wie der Vergleich unterschiedlicher Infiltrationsmethoden im Rahmen von Exotemplat-Synthesen untersucht. Durch weitere Modifikationen der Exotemplat-Synthese wurden Materialien erhalten, welche zum Wiederaufladen von Metall-Luft-Batterien genutzt werden können. Diese wurden so optimiert, dass der großflächigen Nutzung von wiederaufladbaren Metall-Luft-Batterien ein Schritt näher gekommen wurde.

## 7 Literaturangaben

- [1] S. Chu, Y. Cui, N. Liu, *Nat. Mater.* **2016**, *16*, 16.
- [2] Z. Yang, J. Zhang, M. C. W. Kintner-Meyer, X. Lu, D. Choi, J. P. Lemmon, J. Liu, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3577.
- [3] [https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal/delivering-european-green-deal\\_de](https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal/delivering-european-green-deal_de), Europäische Kommission, Umsetzung des europäischen Grünen Deals, Zugriff am **13. Juni 2022**.
- [4] M. A. Hannan, M. M. Hoque, A. Mohamed, A. Ayob, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *69*, 771.
- [5] Y. Li, J. Lu, *ACS Energy Lett.* **2017**, *2*, 1370.
- [6] H.-F. Wang, C. Tang, Q. Zhang, *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1803329.
- [7] E. Yeager, *J. Mol. Catal.* **1986**, *38*, 5.
- [8] H. W. Liang, X. Zhuang, S. Brüller, X. Feng, K. Müllen, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4973.
- [9] Z. Qiu, K. X. Zhao, J. Liu, S. Xia, *Electrochim. Acta* **2020**, *340*, 135947.
- [10] H. Fei, J. Dong, Y. Feng, C. S. Allen, C. Wan, B. Voloskiy, M. Li, Z. Zhao, Y. Wang, H. Sun, P. An, W. Chen, Z. Guo, C. Lee, D. Chen, I. Shakir, M. Liu, T. Hu, Y. Li, A. I. Kirkland, X. Duan, Y. Huang, *Nat. Catal.* **2018**, *1*, 63.
- [11] X. Wu, C. Tang, Y. Cheng, X. Min, S. P. Jiang, S. Wang, *Chem. – A Eur. J.* **2020**, *26*, 3906.
- [12] L. Han, S. Dong, E. Wang, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 9266.
- [13] X. Deng, S. Öztürk, C. Weidenthaler, H. Tüysüz, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 21225.
- [14] X. Ge, A. Sumboja, D. Wu, T. An, B. Li, F. W. T. Goh, T. S. A. Hor, Y. Zong, Z. Liu, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 4643.
- [15] N. Pal, A. Bhaumik, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2013**, *189–190*, 21.
- [16] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710.
- [17] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science (80-. )*. **1998**, *279*, 548.
- [18] J. A. Melero, G. D. Stucky, R. van Grieken, G. Morales, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1664.
- [19] S. Kumar, M. M. Malik, R. Purohit, *Mater. Today Proc.* **2017**, *4*, 350.
- [20] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3216.
- [21] A. Kim, P. Bruinsma, Y. Chen, L. Q. Wang, J. Liu, *Chem. Commun.* **1997**, 161.
- [22] Y. Wan, Y. Shi, D. Zhao, *Chem. Commun.* **2007**, 897.
- [23] S. A. El-Safty, *J. Porous Mater.* **2008**, *15*, 369.
- [24] X. Wei-Dong, Y. Yu-Xiang, C. Jing, W. Zhaolun, L. Xiang-Nong, *J. Am. Ceram.*

- Soc.* **2008**, *91*, 1517.
- [25] X. Fu, Y. Liu, W. Yao, Z. Wu, *Catal. Commun.* **2016**, *83*, 22.
- [26] W. B. Li, M. Zhuang, J. X. Wang, *Catal. Today* **2008**, *137*, 340.
- [27] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834.
- [28] D. Dhaneswara, J. F. Fatriansyah, D. A. Putranto, S. A. A. Utami, F. Delayori, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2018**, *285*, DOI 10.1088/1757-899X/285/1/012032.
- [29] J. Wang, P. Wang, Z. Wu, T. Yu, A. Abudula, M. Sun, X. Ma, G. Guan, *Rev. Chem. Eng.* **2022**, DOI 10.1515/revce-2021-0029.
- [30] C. M. A. Parlett, A. Aydin, L. J. Durndell, L. Frattini, M. A. Isaacs, A. F. Lee, X. Liu, L. Olivi, R. Trofimovaite, K. Wilson, C. Wu, *Catal. Commun.* **2017**, *91*, 76.
- [31] M. Piumetti, B. Bonelli, M. Armandi, L. Gaberova, S. Casale, P. Massiani, E. Garrone, *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *133*, 36.
- [32] A. Orlov, J. Klinowski, *Chemosphere* **2009**, *74*, 344.
- [33] H. Darmstadt, C. Roy, S. Kaliaguine, T.-W. Kim, R. Ryoo, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3300.
- [34] S. Jun, R. Ryoo, *J. Catal.* **2000**, *195*, 237.
- [35] E. Armengol, M. L. Cano, A. Corma, H. Garcia, M. T. Navarro, *Chem. Commun.* **1995**, 4.
- [36] Y. Yue, A. Gédéon, J. L. Bonardet, N. Melosh, J. B. D'Espinose, J. Fraissard, *Chem. Commun.* **1999**, 1967.
- [37] A. Corma, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2373.
- [38] X. Ji, K. T. Lee, L. F. Nazar, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 500.
- [39] D. W. Wang, F. Li, M. Liu, G. Q. Lu, H. M. Cheng, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47*, 373.
- [40] H. Jiang, P. S. Lee, C. Li, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 41.
- [41] C. Liang, Z. Li, S. Dai, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47*, 3696.
- [42] H. Wei, H. Chen, N. Fu, J. Chen, G. Lan, W. Qian, Y. Liu, H. Lin, S. Han, *Electrochim. Acta* **2017**, *231*, 403.
- [43] A. Manthiram, A. Vadivel Murugan, A. Sarkar, T. Muraliganth, *Energy Environ. Sci.* **2008**, *1*, 621.
- [44] J. Liang, R. F. Zhou, X. M. Chen, Y. H. Tang, S. Z. Qiao, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 6074.
- [45] G. Li, J. Sun, W. Hou, S. Jiang, Y. Huang, J. Geng, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, DOI 10.1038/ncomms10601.
- [46] C. Zheng, S. Niu, W. Lv, G. Zhou, J. Li, S. Fan, Y. Deng, Z. Pan, B. Li, F. Kang, Q. H. Yang, *Nano Energy* **2017**, *33*, 306.
- [47] G. Zou, H. Hou, C. W. Foster, C. E. Banks, T. Guo, Y. Jiang, Y. Zhang, X. Ji, *Adv.*

- Sci.* **2018**, *5*, 1800241.
- [48] H. Xu, H. Li, L. Xie, D. Zhao, B. Kong, *Adv. Mater. Interfaces* **2022**, *2101998*, 1.
- [49] S. Yuan, Q. Gao, C. Ke, T. Zuo, J. Hou, J. Zhang, *ChemElectroChem* **2022**, *9*, DOI 10.1002/celec.202101182.
- [50] T. Y. Ma, L. Liu, Z. Y. Yuan, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3977.
- [51] K. Chen, H. Tüysüz, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54*, 13806.
- [52] H. Wang, H. Y. Jeong, M. Imura, L. Wang, L. Radhakrishnan, N. Fujita, T. Castle, O. Terasaki, Y. Yamauchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14526.
- [53] S. Yousatit, H. Pitayachinchot, A. Wijitrat, S. Chaowamalee, S. Nuntang, S. Soontaranon, S. Rugmai, T. Yokoi, C. Ngamcharussrivichai, *Sci. Rep.* **2020**, *10*, 12977.
- [54] B. Zhang, T. Wu, D. Sun, W. Chen, G. Li, Y. Li, *NH<sub>2</sub>-MCM-41 Supported on Nitrogen-Doped Graphene as Bifunctional Composites for Removing Phenol Compounds: Synergistic Effect between Catalytic Degradation and Adsorption*, Elsevier Ltd, **2019**.
- [55] K. W. Park, H. N. Yang, W. H. Lee, B. S. Choi, W. J. Kim, *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, *220*, 282.
- [56] Z. Wen, J. Liu, J. Li, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 743.
- [57] Q. Qin, T. Heil, M. Antonietti, M. Oschatz, *Small Methods* **2018**, *2*, 1800202.
- [58] J. Du, Y. Yu, L. Liu, H. Lv, A. Chen, S. Hou, *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2*, 4402.
- [59] D. Hou, S. Zhu, H. Tian, H. Wei, X. Feng, Y. Mai, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 40800.
- [60] S. H. Oh, J. K. Kim, Y. C. Kang, J. S. Cho, *Nanoscale* **2018**, *10*, 18734.
- [61] D. Y. Kim, M. Kim, D. W. Kim, J. Suk, J. J. Park, O. O. Park, Y. Kang, *Carbon N. Y.* **2016**, *100*, 265.
- [62] K. D. Kreisköther, *Modifizierte Edelmetalloberflächen Für Neuronale Elektroden*, Leibniz Universität Hannover, **2021**.
- [63] Z. Tian, S. Duan, Y. Shen, M. Xie, X. Guo, *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *407*, 463.
- [64] Y. Zhan, H. Zeng, F. Xie, H. Zhang, W. Zhang, Y. Jin, Y. Zhang, J. Chen, H. Meng, *J. Power Sources* **2019**, *431*, 31.
- [65] K. Wang, W. Zhang, R. Phelan, M. A. Morris, J. D. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13388.
- [66] R. Yan, K. Leus, J. P. Hofmann, M. Antonietti, M. Oschatz, *Nano Energy* **2020**, *67*, 104240.
- [67] M. Qiao, Y. Wang, Q. Wang, G. Hu, X. Mamat, S. Zhang, S. Wang, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2020**, *59*, 2688.
- [68] M. Mao, J. Deng, T. Yan, J. Shen, J. Zhang, L. Shi, D. Zhang, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7*, 19268.
- [69] M. Kuang, Q. Wang, P. Han, G. Zheng, *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1.

- [70] J. Tan, Y. Han, L. He, Y. Dong, X. Xu, D. Liu, H. Yan, Q. Yu, C. Huang, L. Mai, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 23620.
- [71] W. Wei, W. Liu, Z. Chen, R. Xiao, Y. Zhang, C. Du, L. Wan, M. Xie, J. Chen, Z. Tian, *Appl. Surf. Sci.* **2020**, *509*, 144921.
- [72] J. Wang, Q. Chen, X. Liu, W. Qiao, D. Long, L. Ling, *Mater. Chem. Phys.* **2011**, *129*, 1035.
- [73] J. Knossalla, D. Jalalpoor, F. Schüth, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 7062.
- [74] A. Kong, Y. Kong, X. Zhu, Z. Han, Y. Shan, *Carbon N. Y.* **2014**, *78*, 49.
- [75] D. Nettelroth, *Herstellung, Charakterisierung Und Evaluation von Elektroden Auf Basis Geordnet-Mesoporöser Kohlenstoffmaterialien Für Die Anwendung in Zink-Luft-Batterien*, **2018**.
- [76] X. Jin, H. J. Jeong, C. H. Lee, S. M. Oh, Y. K. Hwang, J. G. Won, Y. S. Choi, C. Li, D. J. You, G. O. Park, J. M. Kim, *Sci. Adv. Mater.* **2017**, *9*, 1254.
- [77] R. Ryoo, S. H. Joo, S. Jun, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 7743.
- [78] D. Nettelroth, H. Schwarz, N. Burbliès, N. Guschanski, P. Behrens, *Phys. Status Solidi A* **2016**, *213*, 1395.
- [79] N. Mesoporous, D. Zhao, *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 423.
- [80] J. Liu, T. Yang, D. W. Wang, G. Q. Lu, D. Zhao, S. Z. Qiao, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1.
- [81] C. Matei Ghimbeu, L. Vidal, L. Delmotte, J. M. Le Meins, C. Vix-Guterl, *Green Chem.* **2014**, *16*, 3079.
- [82] W. Libbrecht, A. Verberckmoes, J. W. Thybaut, P. Van Der Voort, J. De Clercq, *Carbon N. Y.* **2017**, *116*, 528.
- [83] Y. Meng, D. Gu, F. Zhang, Y. Shi, H. Yang, Z. Li, C. Yu, B. Tu, D. Zhao, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2005**, *44*, 7053.
- [84] T. Liu, F. Zhang, Y. Song, Y. Li, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 17705.
- [85] J. Ding, S. Ji, H. Wang, V. Linkov, H. Gai, F. Liu, Q. Liu, R. Wang, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7*, 3974.
- [86] X. Ren, D. Ai, C. Zhan, R. Lv, F. Kang, Z. H. Huang, *Electrochim. Acta* **2019**, *318*, 730.
- [87] Q. Q. Zhuang, J. P. Cao, Y. Wu, X. Y. Zhao, Y. L. Wei, Z. H. Yang, Z. Zhou, Z. M. He, Y. P. Zhao, H. C. Bai, *J. Power Sources* **2021**, *508*, 230330.
- [88] L. Jiang, S. Yang, W. Song, J. Zhao, Z. Lu, Q. Zhai, J. Wang, *ChemNanoMat* **2020**, *6*, 308.
- [89] H. Yu, W. Zhang, S. Miao, Y. Du, Y. Huang, D. Tang, Z. A. Qiao, J. Wang, Z. Zhao, *Microporous Mesoporous Mater.* **2020**, *302*, 110235.
- [90] M. Duan, F. Zhu, G. Zhao, J. Hu, H. Zhang, G. Ren, Y. Meng, Z. Fan, *Microporous Mesoporous Mater.* **2020**, *306*, 110433.
- [91] S. Youk, J. P. Hofmann, B. Badamdorj, A. Völkel, M. Antonietti, M. Oschatz, *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 21680.
- [92] P. Du, X. Xiao, F. Ma, H. Wang, J. Shen, F. Lyu, Y. Chen, J. Lu, Y. Li, *ACS Appl.*

- Nano Mater.* **2020**, *3*, 5637.
- [93] J. Hwang, R. Yan, M. Oschatz, B. V. K. J. Schmidt, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 23521.
- [94] Q. L. Zhu, W. Xia, L. R. Zheng, R. Zou, Z. Liu, Q. Xu, *ACS Energy Lett.* **2017**, *2*, 504.
- [95] P. Zhang, Y. Liu, T. Liang, E. H. Ang, X. Zhang, F. Ma, Z. Dai, *Appl. Catal. B Environ.* **2021**, *284*, 119738.
- [96] J. Li, N. Wang, J. Tian, W. Qian, W. Chu, *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1.
- [97] S. Choi, J. Jeon, J. Chae, S. Yuk, D. H. Lee, G. Doo, D. W. Lee, J. Hyun, J. Kwen, S. Q. Choi, H. T. Kim, *ACS Appl. Energy Mater.* **2021**, *4*, 4012.
- [98] M. Oschatz, S. Boukhalfa, W. Nickel, J. P. Hofmann, C. Fischer, G. Yushin, S. Kaskel, *Carbon N. Y.* **2017**, *113*, 283.
- [99] R. T. Woodward, F. Markoulidis, F. De Luca, D. B. Anthony, D. Malko, T. O. McDonald, M. S. P. Shaffer, A. Bismarck, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 1840.
- [100] K. Gu, E. J. Kim, S. K. Sharma, P. R. Sharma, S. Bliznakov, B. S. Hsiao, M. H. Rafailovich, *Mater. Today Energy* **2021**, *19*, DOI 10.1016/j.mtener.2020.100560.
- [101] F. Röthemeyer, *Kautschuktechnologie*, München/Wien, **2006**.
- [102] Z. Heidarinejad, M. H. Dehghani, M. Heidari, G. Javedan, I. Ali, M. Sillanpää, *Environ. Chem. Lett.* **2020**, *18*, 393.
- [103] O. Ioannidou, A. Zabaniotou, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2007**, *11*, 1966.
- [104] A. M. Abioye, F. N. Ani, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, *52*, 1282.
- [105] Z. Ling, Z. Wang, M. Zhang, C. Yu, G. Wang, Y. Dong, S. Liu, Y. Wang, J. Qiu, *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 111.
- [106] Y. Qu, Z. Zhang, X. Zhang, G. Ren, Y. Lai, Y. Liu, J. Li, *Carbon N. Y.* **2015**, *84*, 399.
- [107] B. Wang, Y. Wang, Y. Peng, X. Wang, N. Wang, J. Wang, J. Zhao, *Chem. Eng. J.* **2018**, *348*, 850.
- [108] W. Jiang, L. Li, J. Pan, R. A. Senthil, X. Jin, J. Cai, J. Wang, X. Liu, *J. Power Sources* **2019**, *438*, 226936.
- [109] X. Zhu, Y. Shang, Y. Lu, C. Liu, Z. Li, Q. Liu, *J. Power Sources* **2020**, *471*, 228444.
- [110] J. Sun, L. Guo, X. Sun, M. Gao, J. Zhang, L. Liang, Y. Liu, L. Hou, C. Yuan, *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3*, 7159.
- [111] C. Long, X. Chen, L. Jiang, L. Zhi, Z. Fan, *Nano Energy* **2015**, *12*, 141.
- [112] C. Zheng, X. Zhou, H. Cao, G. Wang, Z. Liu, *J. Power Sources* **2014**, *258*, 290.
- [113] D. S. Yang, D. Bhattacharjya, M. Y. Song, J. S. Yu, *Carbon N. Y.* **2014**, *67*, 736.
- [114] H. Xue, T. Wang, J. Zhao, H. Gong, J. Tang, H. Guo, X. Fan, J. He, *Carbon N. Y.* **2016**, *104*, 10.
- [115] J. Gao, X. Wang, Y. Zhang, J. Liu, Q. Lu, M. Liu, *Electrochim. Acta* **2016**, *207*,

- 266.
- [116] R. Li, J. Zhao, D. Han, X. Li, *Catal. Commun.* **2017**, *97*, 116.
- [117] W. Cha, I. Y. Kim, J. M. Lee, S. Kim, K. Ramadass, K. Gopalakrishnan, S. Premkumar, S. Umapathy, A. Vinu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 27192.
- [118] S. Liu, C. Lai, B. Li, C. Zhang, M. Zhang, D. Huang, L. Qin, H. Yi, X. Liu, F. Huang, X. Zhou, L. Chen, *Chem. Eng. J.* **2020**, *384*, 123304.
- [119] Y. Gao, Q. Wang, G. Ji, A. Li, J. Niu, *RSC Adv.* **2021**, *11*, 5361.
- [120] Z. Wang, W. Han, H. Tang, Y. Li, H. Liu, *Microporous Mesoporous Mater.* **2019**, *275*, 200.
- [121] Z. Wu, P. A. Webley, D. Zhao, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 11379.
- [122] B. Wang, T. P. Ang, A. Borgna, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *158*, 99.
- [123] Y. Xia, R. Mokaya, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1553.
- [124] J. G. Wang, H. Liu, H. Sun, W. Hua, H. Wang, X. Liu, B. Wei, *Carbon N. Y.* **2018**, *127*, 85.
- [125] X. Sheng, N. Daems, B. Geboes, M. Kurttepel, S. Bals, T. Breugelmans, A. Hubin, I. F. J. Vankelecom, P. P. Pescarmona, *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *176–177*, 212.
- [126] T. Jiang, Y. Wang, K. Wang, Y. Liang, D. Wu, P. Tsiakaras, S. Song, *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *189*, 1.
- [127] Z. Fu, G. Zhang, Z. Tang, H. Zhang, *Catal. Surv. from Asia* **2020**, *24*, 38.
- [128] Z. Jiang, Z. Zhu, W. Guo, M. Chen, W. Shangguan, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 20696.
- [129] S. Deng, X. Xiao, X. Xing, J. Wu, W. Wen, Y. Wang, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2015**, *398*, 79.
- [130] Q. Liu, Y. Tian, H. Ai, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 20971.
- [131] L. Xu, H. Song, L. Chou, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1331.
- [132] K. Lan, Y. Liu, W. Zhang, Y. Liu, A. Elzatahry, R. Wang, Y. Xia, D. Al-Dhayan, N. Zheng, D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 4135.
- [133] W. Zhang, H. He, Y. Tian, K. Lan, Q. Liu, C. Wang, Y. Liu, A. Elzatahry, R. Che, W. Li, D. Zhao, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 1664.
- [134] H. L. Tang, Y. Ren, S. H. Wei, G. Liu, X. X. Xu, *Rare Met.* **2019**, *38*, 453.
- [135] H. Tüysüz, C. Weidenthaler, T. Grewe, E. L. Salabaş, M. J. Benitez Romero, F. Schüth, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 11745.
- [136] C. Ding, Y. Ma, X. Lai, Q. Yang, P. Xue, F. Hu, W. Geng, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 18170.
- [137] J. Choi, W. J. Byun, D. Kang, J. K. Lee, *Energies* **2021**, *14*, DOI 10.3390/en14051299.
- [138] N. Masunga, G. S. Tito, R. Meijboom, *Appl. Catal. A Gen.* **2018**, *552*, 154.

- [139] M. Hamdani, R. N. Singh, P. Chartier, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2010**, *5*, 556.
- [140] H. Osgood, S. V. Devaguptapu, H. Xu, J. Cho, G. Wu, *Nano Today* **2016**, *11*, 601.
- [141] K. E. Sickafus, J. M. Wills, N. W. Grimes, *J. Am. Ceram. Soc.* **1999**, *82*, 3279.
- [142] D. Gu, F. Schüth, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 313.
- [143] Y. Shi, Y. Wan, D. Zhao, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3854.
- [144] A. K. Sinha, K. Suzuki, M. Takahara, H. Azuma, T. Nonaka, K. Fukumoto, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2007**, *46*, 2891.
- [145] C. R. Martin, *Science (80-. )*. **1994**, *266*, 1961.
- [146] H. Tüysüz, C. W. Lehmann, H. Bongard, B. Tesche, R. Schmidt, F. Schüth, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11510.
- [147] A. Stein, R. C. Schroden, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2001**, *5*, 553.
- [148] O. D. Velev, E. W. Kaler, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 531.
- [149] H. Yan, C. F. Blanford, B. T. Holland, W. H. Smyrl, A. Stein, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1134.
- [150] C. F. Blanford, H. Yan, R. C. Schroden, M. Al-Daous, A. Stein, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 401.
- [151] H. Yan, C. F. Blanford, B. T. Holland, M. Parent, W. H. Smyrl, A. Stein, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1003.
- [152] E. J. W. Crossland, N. Noel, V. Sivaram, T. Leijtens, J. A. Alexander-Webber, H. J. Snaith, *Nature* **2013**, *495*, 215.
- [153] Z.-Y. Yuan, B.-L. Su, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 663.
- [154] B. T. Holland, L. Abrams, A. Stein, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4308.
- [155] P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Nature* **1998**, *396*, 152.
- [156] A. Corma, P. Atienzar, H. García, J.-Y. Chane-Ching, *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 394.
- [157] P. K. Nayak, L. Yang, W. Brehm, P. Adelhelm, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2018**, *57*, 102.
- [158] P. Zhang, Y. Zhao, X. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 2921.
- [159] J. Ryu, M. Park, J. Cho, *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1804784.
- [160] H. Yadegari, X. Sun, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 1532.
- [161] J. Yi, P. Liang, X. Liu, K. Wu, Y. Liu, Y. Wang, Y. Xia, J. Zhang, *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11*, 3075.
- [162] D. Lin, Y. Liu, Y. Cui, *Nat. Nanotechnol.* **2017**, *12*, 194.
- [163] J.-S. Lee, S. Tai Kim, R. Cao, N.-S. Choi, M. Liu, K. T. Lee, J. Cho, *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 34.
- [164] J. Fu, Z. P. Cano, M. G. Park, A. Yu, M. Fowler, Z. Chen, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1604685.
- [165] S. Clark, A. Latz, B. Horstmann, *ChemSusChem* **2017**, *10*, 4735.

- [166] L. An, Z. Zhang, J. Feng, F. Lv, Y. Li, R. Wang, M. Lu, R. B. Gupta, P. Xi, S. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 17624.
- [167] W. G. Sunu, D. N. Bennion, *J. Electrochem. Soc.* **1980**, *127*, 2007.
- [168] H.-F. Wang, Q. Xu, *Matter* **2019**, *1*, 565.
- [169] A. Eftekhari, *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1801156.
- [170] Z. Zhao, J. Huang, Z. Peng, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2018**, *57*, 3874.
- [171] N. Feng, P. He, H. Zhou, *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6*, 1502303.
- [172] X. B. Cheng, R. Zhang, C. Z. Zhao, Q. Zhang, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 10403.
- [173] S. Yang, P. He, H. Zhou, *Energy Storage Mater.* **2018**, *13*, 29.
- [174] L. Grande, E. Paillard, J. Hassoun, J.-B. Park, Y.-J. Lee, Y.-K. Sun, S. Passerini, B. Scrosati, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 784.
- [175] R. S. Assary, J. Lu, P. Du, X. Luo, X. Zhang, Y. Ren, L. A. Curtiss, K. Amine, *ChemSusChem* **2013**, *6*, 51.
- [176] D. Geng, N. Ding, T. S. A. Hor, S. W. Chien, Z. Liu, D. Wu, X. Sun, Y. Zong, *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6*, 1502164.
- [177] T. Kuboki, T. Okuyama, T. Ohsaki, N. Takami, *J. Power Sources* **2005**, *146*, 766.
- [178] J. Fu, Z. P. Cano, M. G. Park, A. Yu, M. Fowler, Z. Chen, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1604685.
- [179] X. B. Cheng, C. Z. Zhao, Y. X. Yao, H. Liu, Q. Zhang, *Chem* **2019**, *5*, 74.
- [180] X. Cheng, J. Pan, Y. Zhao, M. Liao, H. Peng, *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1702184.
- [181] L. Fan, S. Wei, S. Li, Q. Li, Y. Lu, *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1702657.
- [182] Y. Liu, P. He, H. Zhou, *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1701602.
- [183] P. Arora, Z. (John) Zhang, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4419.
- [184] D. Stock, S. Dongmo, K. Miyazaki, T. Abe, J. Janek, D. Schröder, *J. Power Sources* **2018**, *395*, 195.
- [185] S. H. Lee, J.-B. Park, H.-S. Lim, Y.-K. Sun, *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1602417.
- [186] Z.-L. Wang, D. Xu, J.-J. Xu, X.-B. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7746.
- [187] X. Liu, L. Dai, *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*, 16064.
- [188] R. Ma, G. Lin, Y. Zhou, Q. Liu, T. Zhang, G. Shan, M. Yang, J. Wang, *npj Comput. Mater.* **2019**, *5*, 78.
- [189] F. Cheng, J. Chen, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2172.
- [190] J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J. R. Kitchin, T. Bligaard, H. Jónsson, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17886.
- [191] P. Hu, Y. Song, L. Chen, S. Chen, *Nanoscale* **2015**, *7*, 9627.
- [192] J. Zhang, Z. Xia, L. Dai, *Sci. Adv.* **2015**, *1*, DOI 10.1126/sciadv.1500564.
- [193] L. Qu, Y. Liu, J.-B. Baek, L. Dai, *ACS Nano* **2010**, *4*, 1321.

- [194] D. Yu, Q. Zhang, L. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15127.
- [195] S. Kundu, T. C. Nagaiah, W. Xia, Y. Wang, S. Van Dommele, J. H. Bitter, M. Santa, G. Grundmeier, M. Bron, W. Schuhmann, M. Muhler, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 14302.
- [196] C. V. Rao, C. R. Cabrera, Y. Ishikawa, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2622.
- [197] H. Niwa, K. Horiba, Y. Harada, M. Oshima, T. Ikeda, K. Terakura, J. Ozaki, S. Miyata, *J. Power Sources* **2009**, *187*, 93.
- [198] K. Parvez, S. Yang, Y. Hernandez, A. Winter, A. Turchanin, X. Feng, K. Müllen, *ACS Nano* **2012**, *6*, 9541.
- [199] R. Liu, D. Wu, X. Feng, K. Müllen, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2010**, *49*, 2565.
- [200] H. Kim, K. Lee, S. I. Woo, Y. Jung, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 17505.
- [201] L. Yang, S. Jiang, Y. Zhao, L. Zhu, S. Chen, X. Wang, Q. Wu, J. Ma, Y. Ma, Z. Hu, *Angew. Chemie* **2011**, *123*, 7270.
- [202] Z. Yang, Z. Yao, G. Li, G. Fang, H. Nie, Z. Liu, X. Zhou, X. Chen, S. Huang, *ACS Nano* **2012**, *6*, 205.
- [203] C. Zhang, N. Mahmood, H. Yin, F. Liu, Y. Hou, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 4932.
- [204] I.-Y. Jeon, H.-J. Choi, M. Choi, J.-M. Seo, S.-M. Jung, M.-J. Kim, S. Zhang, L. Zhang, Z. Xia, L. Dai, N. Park, J.-B. Baek, *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 1810.
- [205] R. Shibuya, T. Kondo, J. Nakamura, *Carbon-Based Met. Catal. Des. Appl.* **2018**, *1–2*, 227.
- [206] E. Fabbri, A. Habereeder, K. Waltar, R. Kötz, T. J. Schmidt, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 3800.
- [207] X. Zhang, A. Bieberle-Hütter, *ChemSusChem* **2016**, *9*, 1223.
- [208] N. Snir, N. Yatom, M. Caspary Toroker, *Comput. Mater. Sci.* **2019**, *160*, 411.
- [209] Y. Zuo, Y. Liu, J. Li, R. Du, X. Han, T. Zhang, J. Arbiol, N. J. Divins, J. Llorca, N. Guijarro, K. Sivula, A. Cabot, *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 7732.
- [210] I. C. Man, H. Su, F. Calle-Vallejo, H. A. Hansen, J. I. Martínez, N. G. Inoglu, J. Kitchin, T. F. Jaramillo, J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1159.
- [211] J. Song, C. Wei, Z.-F. Huang, C. Liu, L. Zeng, X. Wang, Z. J. Xu, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 2196.
- [212] A. Grimaud, W. T. Hong, Y. Shao-Horn, J.-M. Tarascon, *Nat. Mater.* **2016**, *15*, 121.
- [213] J. Jiang, F. Sun, S. Zhou, W. Hu, H. Zhang, J. Dong, Z. Jiang, J. Zhao, J. Li, W. Yan, M. Wang, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 2885.
- [214] J. Feng, F. Lv, W. Zhang, P. Li, K. Wang, C. Yang, B. Wang, Y. Yang, J. Zhou, F. Lin, G.-C. Wang, S. Guo, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1703798.
- [215] D. Chen, M. Qiao, Y. Lu, L. Hao, D. Liu, C. Dong, Y. Li, S. Wang, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2018**, *57*, 8691.
- [216] J. R. Petrie, V. R. Cooper, J. W. Freeland, T. L. Meyer, Z. Zhang, D. A. Lutterman, H. N. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2488.

- [217] C. Guo, Y. Zheng, J. Ran, F. Xie, M. Jaroniec, S. Qiao, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2017**, *56*, 8539.
- [218] P. Liao, J. A. Keith, E. A. Carter, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13296.
- [219] J. Hwang, R. R. Rao, L. Giordano, Y. Katayama, Y. Yu, Y. Shao-Horn, *Science (80-. )*. **2017**, *358*, 751.
- [220] X. Rong, J. Parolin, A. M. Kolpak, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 1153.
- [221] J. T. Mefford, X. Rong, A. M. Abakumov, W. G. Hardin, S. Dai, A. M. Kolpak, K. P. Johnston, K. J. Stevenson, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 11053.
- [222] J. Pan, Y. Y. Xu, H. Yang, Z. Dong, H. Liu, B. Y. Xia, *Adv. Sci.* **2018**, *5*, 1700691.
- [223] S. B. Park, Y. Park, *Int. J. Precis. Eng. Manuf.* **2012**, *13*, 1145.
- [224] Y.-C. Lu, D. G. Kwabi, K. P. C. Yao, J. R. Harding, J. Zhou, L. Zuin, Y. Shao-Horn, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2999.
- [225] H. Sadeghifar, N. Djilali, M. Bahrami, *J. Power Sources* **2014**, *248*, 632.
- [226] M. Busch, N. B. Halck, U. I. Kramm, S. Siahrostami, P. Krtil, J. Rossmeisl, *Nano Energy* **2016**, *29*, 126.
- [227] Y. Cheng, C. Xu, L. Jia, J. D. Gale, L. Zhang, C. Liu, P. K. Shen, S. P. Jiang, *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *163*, 96.
- [228] K. Waki, R. A. Wong, H. S. Oktaviano, T. Fujio, T. Nagai, K. Kimoto, K. Yamada, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 1950.
- [229] R. M. Yadav, J. Wu, R. Kochandra, L. Ma, C. S. Tiwary, L. Ge, G. Ye, R. Vajtai, J. Lou, P. M. Ajayan, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 11991.
- [230] X. Lu, W.-L. Yim, B. H. R. Suryanto, C. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2901.
- [231] Y. Li, W. Zhou, H. Wang, L. Xie, Y. Liang, F. Wei, J.-C. Idrobo, S. J. Pennycook, H. Dai, *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7*, 394.
- [232] Z. Lu, G. Chen, S. Siahrostami, Z. Chen, K. Liu, J. Xie, L. Liao, T. Wu, Di. Lin, Y. Liu, T. F. Jaramillo, J. K. Nørskov, Y. Cui, *Nat. Catal.* **2018**, *1*, 156.
- [233] Y. Zhan, G. Du, S. Yang, C. Xu, M. Lu, Z. Liu, J. Y. Lee, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 12930.
- [234] M. Augustin, O. Yezerska, H. Borchert, T. Plaggenborg, D. Fenske, *ECS Meet. Abstr.* **2012**, *MA2012-01*, 480.
- [235] V. Rashkova, S. Kitova, I. Konstantinov, T. Vitanov, *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 1555.
- [236] C. S. Lim, C. K. Chua, Z. Sofer, K. Klímová, C. Boothroyd, M. Pumera, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 11920.
- [237] L. Trotochaud, J. K. Ranney, K. N. Williams, S. W. Boettcher, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17253.
- [238] D. Yan, Y. Li, J. Huo, R. Chen, L. Dai, S. Wang, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1606459.
- [239] S. V. Devaguptapu, S. Hwang, S. Karakalos, S. Zhao, S. Gupta, D. Su, H. Xu, G. Wu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 44567.
- [240] J. Jiang, Y. Li, J. Liu, X. Huang, C. Yuan, X. W. Lou, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 5166.

- [241] D. G. Lee, O. Gwon, H. S. Park, S. H. Kim, J. Yang, S. K. Kwak, G. Kim, H. K. Song, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54*, 15730.
- [242] P. Li, R. Ma, Y. Zhou, Y. Chen, Q. Liu, G. Peng, Z. Liang, J. Wang, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 73834.
- [243] J. Liang, Y. Jiao, M. Jaroniec, S. Z. Qiao, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2012**, *51*, 11496.
- [244] S. Liu, L. Li, H. S. Ahn, A. Manthiram, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 11615.
- [245] Z. J. Jiang, Z. Jiang, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 1.
- [246] S. Ibraheem, S. Chen, J. Li, W. Li, X. Gao, Q. Wang, Z. Wei, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 699.
- [247] H. Jiang, Y. Yao, Y. Zhu, Y. Liu, Y. Su, X. Yang, C. Li, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 21511.
- [248] B. Zhu, Z. Liang, D. Xia, R. Zou, *Energy Storage Mater.* **2019**, *23*, 757.
- [249] A. Aijaz, J. Masa, C. Rösler, W. Xia, P. Weide, A. J. R. Botz, R. A. Fischer, W. Schuhmann, M. Muhler, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2016**, *55*, 4087.
- [250] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch Der Anorganischen Chemie*, Walter De Gruyter, Berlin, **2007**.
- [251] B. R. Pauw, *J. Phys. Condens. Matter* **2013**, *25*, 383201.
- [252] T. Li, A. J. Senesi, B. Lee, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 11128.
- [253] G. Van Den Bossche, R. Sobry, F. Fontaine, J. M. Clacens, Z. Gabelica, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 1065.
- [254] W. Zinth, U. Zinth, *Optik: Lichtstrahlen - Wellen - Photonen*, Oldenbourg Verlag, München, **2013**.
- [255] A. Bogner, P. Jouneau, G. Thollet, D. Basset, C. Gauthier, *Micron* **2007**, *38*, 390.
- [256] K. Niederauer, W. Schäfer, *Phys. unserer Zeit* **1985**, *16*, 180.
- [257] D. B. Williams, C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, Springer, New York, **2009**.
- [258] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in Der Organischen Chemie*, Thieme Verlag, Stuttgart, **2002**.
- [259] M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Cançado, A. Jorio, R. Saito, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 1276.
- [260] M. Kruk, M. Jaroniec, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3169.
- [261] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051.
- [262] D. A. Skoog, J. J. Leary, *Instrumentelle Analytik*, Springer-Verlag, Berlin, **1996**.
- [263] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [264] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, J. L. Dempsey, *J. Chem. Educ.* **2018**, *95*, 197.

- [265] D. U. Lee, J. Y. Choi, K. Feng, H. W. Park, Z. Chen, *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 1.
- [266] S. Treimer, A. Tang, D. C. Johnson, *Electroanalysis* **2002**, *14*, 165.
- [267] S. Jun, S. H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Oshuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10712.
- [268] Y. Wang, K. Li, F. Yan, C. Li, C. Zhu, X. Zhang, Y. Chen, *Nanoscale* **2019**, *11*, 12563.
- [269] H. Fan, Y. Wang, F. Gao, L. Yang, M. Liu, X. Du, P. Wang, L. Yang, Q. Wu, X. Wang, Z. Hu, *J. Energy Chem.* **2019**, *64*, 64.
- [270] Q. Qin, H. Jang, P. Li, B. Yuan, X. Liu, J. Cho, *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9*, 1803312.
- [271] Z. Q. Li, C. J. Lu, Z. P. Xia, Y. Zhou, Z. Luo, *Carbon N. Y.* **2007**, *45*, 1686.
- [272] Y. D. Chen, R. N. Noufi, *J. Electrochem. Soc.* **1984**, *131*, 1447.
- [273] A. Sumboja, M. Lübke, Y. Wang, T. An, Y. Zong, Z. Liu, *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1700927.
- [274] JCPDS (Joined Comitte on Powder Diffraction Standards)-ICPP (International Center for Diffraction Data), **1997**, Card No. 42–1697.
- [275] JCPDS (Joined Comitte on Powder Diffraction Standards)-ICPP (International Center for Diffraction Data), **1997**, Card No. 4–850; Nickel.
- [276] JCPDS (Joined Comitte on Powder Diffraction Standards)-ICPP (International Center for Diffraction Data), **1997**, Card No. 7–169; Heterogenite.
- [277] JCPDS (Joined Comitte on Powder Diffraction Standards)-ICPP (International Center for Diffraction Data), **1997**, Card No. 19–629; Iron oxide.
- [278] JCPDS (Joined Comitte on Powder Diffraction Standards)-ICPP (International Center for Diffraction Data), **1997**, Card No. 23–1239; Manganese Oxide Hydrate.
- [279] JCPDS (Joined Comitte on Powder Diffraction Standards)-ICPP (International Center for Diffraction Data), **1997**, Card No. 33–900; Manganese Oxide.
- [280] JCPDS (Joined Comitte on Powder Diffraction Standards)-ICPP (International Center for Diffraction Data), **1997**, Card No. 30–820; Manganese Oxide.
- [281] JCPDS (Joined Comitte on Powder Diffraction Standards)-ICPP (International Center for Diffraction Data), **1997**, Card No. 9–402; Cobalt Oxide.
- [282] JCPDS (Joined Comitte on Powder Diffraction Standards)-ICPP (International Center for Diffraction Data), **1997**, Card No. 47–1049; Nickel Oxide.
- [283] A. Mianowski, T. Radko, T. Siudyga, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2015**, *122*, 1013.

- [284] D. F. Pickett, J. T. Maloy, *J. Electrochem. Soc.* **1978**, *125*, 1026.  
[285] P. Rasiyah, A. C. C. Tseung, *J. Electrochem. Soc.* **1983**, *130*, 365.



## 8 Anhang

### 8.1 Chemikalienliste

Chemikalie	Reinheit	Hersteller
1,10-Phenanthrolin	≥ 98%	Sigma-Aldrich
2-Propanol	≥ 99.5%	Sigma-Aldrich
Aluminiumchlorid	98 %	Sigma-Aldrich
Cobalt(II)acetat-Tetrahydrat	≥ 98%	Sigma-Aldrich
Eisen(II)acetat	99.99%	Sigma-Aldrich
Ethanol	absolut	Merck
Flusssäure, 40 %	k.A.	Merck
Furfurylalkohol	≥ 97%	Sigma-Aldrich
Mangan(II)acetat-Tetrahydrat	98%	Sigma-Aldrich
Nafion-Lösung, 5 %	k.A.	Sigma-Aldrich
Natriumhydroxid	technisch	Merck
Nickel(II)acetat-Tetrahydrat	98%	Sigma-Aldrich
Pluronic P-123	k.A.	Sigma-Aldrich
Saccharose	99.5%	Sigma-Aldrich
Salzsäure, 1 M	k.A.	Fluka
Schwefelsäure, 98 %	k.A.	Sigma-Aldrich
Tetraethylorthosilicat	98 %	Sigma-Aldrich

## 8.2 Lebenslauf

	Arne Klaus Schierz
Geburtsdatum	6. September 1990
Geburtsort	Oldenburg
01.2018 – heute	<b>Promotion</b> zum Dr. rer. nat. im Fach Chemie am Institut für Anorganische Chemie der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover mit finanzieller Unterstützung durch die Covestro AG  Titel der Dissertation: <i>Multifunktionale Elektrodenmaterialien für Energiespeicherung und -umwandlung</i>
10.2020 – heute	<b>Zweitstudium</b> der Humanmedizin an der Medizinischen Hochschule Hannover
10.2015 – 09.2017	<b>Masterstudium</b> der Material- und Nanochemie an der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover mit Abschluss als Master of Science (M.Sc.)
10.2012 – 09.2015	<b>Bachelorstudium</b> der Chemie an der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover mit Abschluss als Bachelor of Science (B.Sc.)
07.2010 – 06.2012	<b>Ausbildung</b> zum staatlich anerkannten Rettungsassistenten
08.2009 – 06.2010	<b>Zivildienst</b> beim Rettungsdienst Landkreis Aurich
06.2009	<b>Abitur</b> am Gymnasium Ulricianum Aurich

## 8.3 Publikationsliste

### Artikel

Effect of the PEG functionalization on the saturation magnetization of magnetic nanoporous core-shell nanoparticles

Herrmann, T.; Schierz, A.K.; Prediger, M.; Reifenrath, J.; Wurz, M. C.; Behrens, P.

International Journal on Magnetic Particle Imaging, **2022**, 8

DOI: 10.18416/IJMPI.2022.2203009

### Wissenschaftliche Vorträge

Establishing the Rotating Disc Electrode (RDE) for Pt Corrosion Investigations in Biological Media

Schierz, A. K.; Kebel, K.; Behrens, P.

55th Annual Conference of German Society for Biomedical Engineering (BMT) **2021**, Hannover

Carbon materials with nanopores for application in rechargeable metal-air batteries

Schierz, A. K.; Kebel, K.; Behrens, P.

Nanoday **2019** des Laboratoriums für Nano- und Quantenengineering, Hannover

### Posterbeiträge als Hauptautor

Suppressing Pt Microelectrode Corrosion with Amino Acids

Schierz, A. K.; Kebel, K.; Behrens, P.

55th Annual Conference of German Society for Biomedical Engineering (DGBM) **2021**, Online

Influence of Amino Acids on the Mechanism and Kinetics of Pt Microelectrode Corrosion

Schierz, A. K.; Kebel, K.; Behrens, P.

Conference of the European Society for Biomaterials (ESB) **2021**, Porto, Portugal

Improving the activity of ORR/OER bifunctional catalyst materials obtained from a hard template process by examination of different synthesis conditions

Schierz, A. K.; Zailskas, S.; Schulz, M.; Behrens, P.

Konferenz der Anorganischen Technischen Chemie (ATC) **2020**, Frankfurt a. M.

Porous carbon materials by nanocasting for metal air batteries

Schierz, A. K.; Nettelroth, D.; Heinemeyer, T.; Behrens, P.

Konferenz der Anorganischen Technischen Chemie (ATC) **2019**, Frankfurt a. M.

Utilizing the nanocasting method to obtain N-doped porous carbons with transition metal centres for possible electrode applications

Schierz, A. K.; Nettelroth, D.; Heinemeyer, T.; Behrens, P.

Electrochemistry **2018**, Ulm