
**Herstellung, Charakterisierung und Evaluation von
Elektroden auf Basis geordnet-mesoporöser
Kohlenstoffmaterialien für die Anwendung in
Zink-Luft-Batterien**

**Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover**

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

von

Dennes Nettelroth, M. Sc.

2018

Referent: Prof. Dr. Peter Behrens
Korreferent: Prof. Dr. Franz Renz
Korreferent: Prof. Dr. Natalija Guschanski

Tag der Promotion: 25.05.2018

Meinen Großeltern in stillem Gedenken
und tiefer Dankbarkeit

Danksagung

Im Folgenden möchte ich die Gelegenheit nutzen, mich bei den Menschen zu bedanken, die mich durch meine Promotionszeit begleitet haben und ohne welche die Fertigstellung dieser Arbeit sicherlich deutlich schwieriger oder gar unmöglich gewesen wäre.

Beginnen möchte ich mit zwei besonderen Menschen, die leider nicht mehr hier sein können, denen ich aber mehr verdanke als Worte fassen können. Oma, Opa, ohne euch wäre ich nicht dahin gelangt, wo ich jetzt bin. Daher widme ich euch diese Arbeit und sage euch von ganzem Herzen danke für alles, was ihr für mich getan und mir ermöglicht habt. Ich werde euch nie vergessen.

Herrn Professor PETER BEHRENS möchte ich sehr herzlich für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die gute Betreuung meiner Doktorarbeit und das in mich gesetzte Vertrauen danken; aber auch besonders für seine Anteilnahme und sein Verständnis in schwierigen Zeiten.

Bei Frau Professor NATALIJA GUSCHANSKI möchte ich mich ebenfalls herzlich für die gute Betreuung meiner Doktorarbeit sowie für die vielen netten und konstruktiven Gespräche und Treffen bedanken.

Herrn Professor FRANZ RENZ möchte ich für die Übernahme des Korreferates danken. Ebenso gilt mein Dank Herrn Professor JOSEF-CHRISTIAN BUHL für seine Bereitschaft, die Drittprüferschaft bezüglich dieser Dissertation zu übernehmen.

Ein großer Dank gilt auch Dr. FRITZ SCHULZE-WISCHELER für die Betreuung und Koordination meiner Promotionsarbeit seitens der *Hannover School for Nanotechnology (hsn)* sowie für viele nette Gespräche und die große Hilfsbereitschaft bei jedweden Fragen. Den an der *hsn* beteiligten Personen möchte ich herzlich für die vielen interessanten wissenschaftlichen Diskussionen im Rahmen der gemeinsamen Seminare und die hilfsbereite, kollegiale Atmosphäre danken. Weiterhin möchte ich der *hsn* und dem Niedersächsischen Promotionsprogramm des Niedersächsischen

Ministeriums für Wissenschaft und Kultur einen besonderen Dank für die Finanzierung meiner Doktorarbeit aussprechen.

Ein herzlicher Dank geht ebenfalls an alle Leute, die sich während dieser drei Jahre klaglos der Untersuchung meiner Probenmaterialien angenommen haben und mir bei der Auswertung bzw. der Interpretation der Ergebnisse geholfen haben. Namentlich herausstellen möchte ich JANN LIPPKE, NATALJA WENDT, NADJA SCHMIDT, MANDY JAHNS und ALEXANDER MOHMEYER für die Anfertigung einer Unzahl von Sorptionsisothermen, DAWID P. WARWAS für die durchgeführten TEM-Untersuchungen, BASTIAN HOPPE für die Messung von EDX-Spektren und NIKLAS BURBLIES für die Aufnahme von Raman-Spektren. Weiterhin möchte ich Dr. MICHAEL WIEBCKE für die Durchführung von SAXS-Messungen und auch dafür, dass er mich bei deren Auswertung unterstützt sowie mir auch für andere Fragen bezüglich der Pulverdiffraktometrie immer mit Rat und Tat zur Seite stand, ein besonderes Dankeschön aussprechen. Ebenso gilt mein Dank Herrn Professor JOSEF-CHRISTIAN BUHL, da ich wichtige Röntgen-Beugungsmessungen an seinem Institut vornehmen durfte. In diesem Zusammenhang möchte ich Dr. VALERIY PETROV sehr herzlich dafür danken, dass er die entsprechenden Messungen für mich durchgeführt hat.

Besonders bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Professor ARMIN FELDHOFF und FRANK STEINBACH für die Einweisung in die Arbeit am Rasterelektronenmikroskop sowie die vielen Hilfestellungen und nützlichen Praxistipps, die mir in meiner immerhin fast viereinhalbjährigen Arbeitszeit am REM sehr weitergeholfen haben.

Ebenfalls gilt mein Dank UWE LÖHR und SANDRA SCHIELE für die nützlichen Hilfestellungen bei der Entwicklung der speziellen elektrochemischen Messzellen und natürlich insbesondere auch dafür, dass sie die Zellen für mich angefertigt haben.

Weiterhin möchte ich HENDRIK SANDER, MICHAEL ERHARDT und DANIEL POCUC für die konstruktive Zusammenarbeit an der Hochschule Hannover danken. Dies gilt auch für CHRISTIAN STAUDENMEIER, CHRISTINE SIAKEU und DOMINIK MACKEBEN, welche die elektrochemischen Messungen an der Hochschule durchgeführt und ausgewertet haben.

Ein besonderes Dankeschön möchte ich darüber hinaus auch dem gesamten Arbeitskreis BEHRENS aussprechen für die tolle Arbeitsatmosphäre und die große Hilfsbereitschaft bei unterschiedlichsten Fragestellungen, welche ich in den drei Jahren meiner Promotion erfahren habe. Hierbei möchte ich auch noch einmal MANDY JAHNS, HENDRIK SCHULZE und DAWID P. WARWAS hervorheben, welche die vorliegende Arbeit korrekturgelesen haben. Vielen Dank euch allen!

Ebenso gilt mein Dank den Mitgliedern des Arbeitskreises RENZ, allen voran STEPHEN KLIMKE, MORITZ JAHNS, ANNIKA PREISS und MATTHIAS MENZE, für die vielen netten Nachmittage mit Gesprächen über fachliche, aber auch weniger fachliche Dinge.

Abschließend möchte ich meiner Familie dafür danken, dass sie während meines Studiums und meiner Promotionszeit hinter mir gestanden und mich unterstützt hat. Obwohl dies vergleichsweise nur wenige Worte sind, bedeuten sie doch sehr viel.

Kurzzusammenfassung

Durch die rasch voranschreitende Entwicklung und den stetig wachsenden Bedarf in den Bereichen der Elektromobilität, der portablen Elektronik sowie der Energiespeicherung wird die Erforschung alternativer und insbesondere auch umweltfreundlicher Energiespeicher immer wichtiger. Ein besonders vielversprechendes System stellen in diesem Zusammenhang die Metall-Luft-Batterien dar. Im Rahmen dieser Dissertation wird die Synthese neuer bzw. die Verbesserung bereits bekannter Elektrodenmaterialien auf Basis mesoporöser Kohlenstoffe für die Anwendung in Zink-Luft-Batterien sowie die Herstellung und Charakterisierung von Elektroden aus diesen Kohlenstoffmaterialien behandelt.

Die verschiedenen porösen Kohlenstoffe wurden in dieser Arbeit über das Exotemplatverfahren hergestellt. Der amorphe Kohlenstoff CMK-3, für welchen Saccharose als Präkursor verwendet wurde, konnte hierbei über das Verfahren der katalytischen Graphitisierung durch Eisenoxide mit graphitischen Domänen versehen werden, ohne seine Grundstruktur oder Porenordnung zu zerstören. Durch die Verwendung von Metallkomplexen des 1,10-Phenanthrolins als Präkursoren konnten weiterhin als **MePhen** bezeichnete, mesoporöse Kohlenstoffe mit vergleichsweise hohen Graphitisierungsgraden erhalten werden; zusätzlich wurde mit der Imprägnierung über Nutzung der Kapillarkräfte eine Methode etabliert, welche die Synthese der MePhen-Kohlenstoffe deutlich beschleunigt und verbessert.

Eine besondere Herausforderung stellte die Fertigung von Lufterlektroden aus den hergestellten Kohlenstoffen dar. Hierzu wurden zunächst Elektrodenpasten aus dem Kohlenstoff und dem in *N*-Methylpyrrolidon (NMP) gelösten Binderpolymer Polyvinylidenfluorid (PVDF) angesetzt und diese dann auf Nickel-Stromabnehmer aufgebracht. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Mischungs- und Beschichtungstechnik dem komplexen System erfolgreich angepasst. So wurde durch eine modifizierte Rakeltechnik die reproduzierbare Beschichtung von Nickelblechen sowie durch ein selbst entworfenes Rakelgestell die beidseitige Beschichtung von Nickelnetzen ermöglicht. Es konnte gezeigt werden, dass höhere Anteile des Binders PVDF zu einer Verbesserung der Beschichtungsstabilität führen. Durch die Anwendung der Phaseninversionsmethode (PI), bei welcher das PVDF durch einen Lösungsmittelaustausch statt durch normale Trocknung verfestigt wurde, gelang es, hohe Binderanteile mit guter Zugänglichkeit der aktiven Oberfläche zu kombinieren und zudem sehr stabile Beschichtungen herzustellen, da die Kohlenstoffpartikel mit der PI-Methode in eine netzartige Polymermatrix eingebracht wurden. Es zeigte sich, dass die PI-Methode ideal für die Anwendung auf Nickelnetzen, aber ungeeignet für Nickelbleche ist.

Die elektrochemische Untersuchung der Elektroden konnte zeigen, dass die mit der PI-Methode hergestellten Netzelektroden stabiler und leistungsfähiger waren als die konventionell getrockneten Blechelektroden. Zudem erwies sich der cobaltbasierte MePhen-Kohlenstoff CoPhen als ein sehr vielversprechender Kandidat als Aktivmaterial in Zink-Luft-Batterien, da Elektroden mit diesem Aktivmaterial reproduzierbar eine höhere Entladespannung liefern konnten als eine kommerziell erhältliche und somit bereits optimierte Lufterlektrode.

Stichworte: Templatsynthese, mesoporöse Kohlenstoffe, graphitische Kohlenstoffe, Katalyse, Zink-Luft-Batterie, Lufterlektroden

Abstract

Due to the rapid developments and the steadily increasing demand in the fields of electromobility, portable electronics, and energy storage, the research on alternative and especially ecologically benign energy storage devices has become more and more important through the years. In this regard, metal-air batteries are particular promising systems. Within this thesis, the synthesis of new as well as the improvement of existing electrode materials based on mesoporous carbons is covered with regard to a possible application in zinc-air battery systems.

The different porous carbon materials were synthesized *via* the exotemplating approach. The amorphous carbon CMK-3, which was made using a sucrose precursor, could be graphitized by carrying out iron oxide-based catalytic graphitization whereat its morphology as well as its pore system could be retained. The application of metal-1,10-phenanthroline complexes as carbon precursors lead to mesoporous carbon materials which are named **MePhen** within this thesis and which are offering a comparatively high degree of graphitization. In addition, a synthesis procedure based on the capillary force-driven impregnation was established. This procedure could significantly accelerate and improve the synthesis of MePhen carbons.

The manufacturing of air electrodes from the synthesized carbons posed a particular challenge. For this purpose, electrode slurries were prepared from the carbon material and the binder polymer polyvinylidene fluoride (PVDF), which was dissolved in *N*-methylpyrrolidone (NMP) before. These slurries were coated onto nickel current collectors. Within this thesis, the mixing and the coating techniques were successfully adapted to the rather complex system. Thus, a modified doctor blading technique was used in order to coat nickel sheets in a reproducible manner. The coating of nickel meshes was carried out in a self-constructed coating rack, which allows to coat both sides of the mesh simultaneously. It was shown that higher amounts of PVDF could improve the electrode coating stability. Furthermore, with the application of the phase inversion method (PI), where the PVDF polymer is solidified via the exchange of solvent instead by evaporating it, high binder polymer amounts could be realized in combination with a good accessibility of the active surface since the PVDF polymer forms a mesh-like matrix around the carbon particles during the PI-step. It turned out that this method is ideally suited for nickel meshes, but unsuitable for nickel sheets.

The electrochemical investigation of the electrodes revealed that the PI-manufactured electrodes showed better results with regard to stability and electrochemical performance compared to the sheet electrodes which were dried conventionally. Furthermore, the cobalt-based MePhen-carbon CoPhen proved to be a very promising candidate as an active material in zinc-air batteries since the CoPhen-containing electrodes reproducibly provided a higher discharge voltage than a commercially available and thus already optimized air electrode.

Key words: templated synthesis, mesoporous carbon materials, graphitic carbons, catalysis, zinc-air-batteries, air electrodes

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	I
Kurzzusammenfassung	IV
Abstract	V
Inhaltsverzeichnis	VI
Abkürzungsverzeichnis	IX
1 Einleitung	1
2 Allgemeine Grundlagen	7
2.1 Poröse Kohlenstoffmaterialien	7
2.1.1 Geordnete mesoporöse Kohlenstoffe	8
2.1.2 Graphitische mesoporöse Kohlenstoffe.....	10
2.2 Zink-Luft-Batterien	15
2.2.1 Aufbau, Arbeitsweise und Eigenschaften der Zink-Luft-Batterie.....	15
2.2.2 Die Lufterktroden	20
2.3 Synthesestrategien	25
2.3.1 Templatbasierte Synthesen.....	25
2.3.2 Die Kapillarkraftimprägnierungsmethode.....	27
2.3.3 Die Phaseninversionsmethode.....	28
3 Analytische Methoden.....	31
3.1 Röntgen-Pulverdiffraktometrie	31
3.1.1 Weitwinkel-Röntgen-Pulverdiffraktometrie.....	31
3.1.2 Kleinwinkel-Röntgen-Pulverdiffraktometrie	32
3.2 Elektronenmikroskopie	32
3.2.1 Rasterelektronenmikroskopie	32
3.2.2 Transmissionselektronenmikroskopie	33
3.3 Thermische Analyseverfahren.....	33
3.4 Physisorption	33
3.5 Energiedispersive Röntgen-Spektroskopie.....	34
3.6 Raman-Spektroskopie	34
3.7 Elektrochemische Charakterisierung.....	34
3.7.1 Impedanzspektroskopie	34
3.7.2 Entladeversuche.....	35

3.7.3 Aufnahme von Leerlauf- und Lastkennlinien	35
4 Experimenteller Teil.....	36
4.1 Herstellung mesoporöser Basismaterialien.....	36
4.1.1 Herstellung von SBA-15.....	36
4.1.2 Herstellung von CMK-3.....	36
4.2 Katalytische Graphitisierung der porösen Kohlenstoffe	37
4.2.1 Imprägnierung der Katalysatorspezies.....	37
4.3 Herstellung von mesoporösen Kohlenstoffen auf Basis von Metall- Phenanthrolinkomplexen	38
4.3.1 Herstellung von CoPhen über Nutzung der Diffusion	39
4.3.2 Herstellung von MePhen-Kohlenstoffen über Nutzung der Kapillarkräfte	39
4.4 Herstellung von Elektrodenpasten	40
4.5 Fertigung von Elektroden	41
4.5.1 Verwendung von Nickelblechen.....	41
4.5.2 Verwendung von Nickelnetzen.....	42
5 Ergebnisse und Diskussion	43
5.1 Charakterisierung der mesoporösen Basismaterialien	43
5.2 Ergebnisse der katalytischen Graphitisierung des mesoporösen Kohlenstoffmaterials CMK-3	50
5.2.1 Evaluation der Imprägnierungsmethoden	50
5.2.2 Genauere Untersuchungen bezüglich des postsynthetischen Ansatzes.....	58
5.3 Charakterisierung der phenanthrolinbasierten mesoporösen Kohlenstoffe	69
5.3.1 Evaluation des Einflusses der Imprägnierungsmethode auf das Kohlen- stoffmaterial	69
5.3.2 Charakterisierung der über die Kapillarkraftimprägnierung hergestellten Kohlenstoffmaterialien.....	74
5.4 Herstellung von Elektrodenpasten und beschichteten Elektroden	91
5.4.1 Entwicklung der Mischungstechnik und der Pastenherstellung.....	93
5.4.2 Entwicklung der Rakeltechnik	96
5.4.3 Entwicklung der Trocknungstechnik	99
5.4.4 Charakterisierung der Elektrodenmaterialien und Blechelektroden	102
5.4.5 Charakterisierung von Netzelektroden.....	129
5.4.6 Ergebnisse der Batteriezell- und Entladeversuche.....	139
6 Zusammenfassung und Ausblick	152
7. Literaturverzeichnis.....	161

8 Anhang	169
8.1 Verwendete Chemikalien	169
8.2 Publikationsliste	170
8.3 Lebenslauf	171

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
BET	Kurzform der Namen BRUNAUER, EMMETT und TELLER
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
CMK	<i>Carbon Mesostructure from Korea</i>
CNTs	<i>Carbon Nanotubes</i>
C-Pr.	Kohlenstoffpräkursor
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i>
d.h.	das heißt
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DTA	Differenzthermoanalyse
EDXS	Energiedispersive Röntgen-Spektroskopie
et al.	<i>et alii</i> (und andere)
etc.	<i>et cetera</i> (und die übrigen)
ggf.	gegebenenfalls
GK	Graphitisierungskatalysator
GK-Pr.	Graphitisierungskatalysatorpräkursor
Gl.	Gleichung
GMK	graphitischer mesoporöser Kohlenstoff
K	Kelvin
Lit.	Literatur
LNQE	Laboratorium für Nano- und Quantenengineering
MCM	<i>Mobil Composition of Matter</i>
NMP	<i>N</i> -Methylpyrrolidon
o. g.	oben genannt/gezeigt
OER	<i>Oxygen Evolution Reaction</i>
ORR	<i>Oxygen Reduction Reaction</i>
<i>phen</i>	Kurzform von 1,10-Phenanthrolin
PI	Phaseninversion
PP	Polypropylen
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVDF	Polyvinylidenfluorid

REM	Rasterelektronenmikroskop(ie)
RT	Raumtemperatur
s.	siehe
s. o.	siehe oben
SBA	<i>Santa Barbara Amorphous</i>
SDA	<i>Structure Directing Agent</i>
SE	Sekundärelektronen
Tab.	Tabelle
TEOS	Tetraethylorthosilicat
TG	Thermogravimetrie
u.Ä.	und Ähnliche
UpM	Umdrehungen pro Minute
vgl.	vergleich(e)
XRD	<i>X-Ray Diffraction</i>
z.B.	zum Beispiel
z.Dt.	zu Deutsch

1 Einleitung

Durch den sich zunehmend beschleunigenden Wandel unserer Gesellschaft entstehen in vielen Bereichen des täglichen Lebens neue Anforderungen an Materialien und Gerätschaften. Besonders auffällig ist diese Entwicklung im Bereich der portablen Elektronik sowie der Elektromobilität und der Energiespeicherung, sodass ein sehr hohes Interesse an der Erforschung und Weiterentwicklung von Elektrodenmaterialien bzw. Elektrolyten für neuartige oder verbesserte Batterien besteht. Kernfragen diesbezüglich sind zum einen die Umweltverträglichkeit, der Preis und im Hinblick auf die instabile politische Lage in vielen Teilen der Welt insbesondere auch die Verfügbarkeit der eingesetzten Materialien. Zum anderen wird von den arbeitenden Batterien eine hohe Energiedichte, die Möglichkeit der Wiederaufladbarkeit, verbunden mit einer guten Zyklenstabilität, und ein hohes Maß an Sicherheit, speziell bezüglich der häufig toxischen oder brennbaren Elektrolyten, erwartet. Es ist zu erkennen, dass sich prinzipiell alle genannten Aspekte auf die in den Batterien verwendeten Materialien zurückführen lassen. Diese Thematik liegt folglich in einem besonderen Spannungsfeld, da hier die chemische Materialerzeugung und -evaluation in direktem Kontakt mit der Verarbeitung der entsprechenden Materialien zu Elektroden oder ganzen Batterien und deren Leistungsfähigkeits- und Sicherheitsuntersuchungen steht.

Die vorliegende Dissertation ist in eben diesem Spannungsfeld angesiedelt und lässt sich in die drei großen, hier aber sehr eng miteinander verzahnten Bereiche der Herstellung und Charakterisierung von Materialien, der Herstellung von Elektroden aus diesen Materialien sowie der Evaluation der erhaltenen Elektroden aufteilen. Bezüglich der Materialseite werden im Rahmen dieser Arbeit mesoporöse Kohlenstoffe, welche überaus vielversprechende Materialien für künftige Anwendungen im Bereich der Energiespeicherung darstellen, behandelt. Die aus den hergestellten Kohlenstoffen gefertigten Elektroden sollen als Luftporen-Elektroden in Zink-Luft-Batterien eingesetzt werden, welche aufgrund ihrer vielen positiven Eigenschaften als aussichtsreiche Systeme für alternative Energieträger gelten.

In Abb. 1 sind zwei Kreisdiagramme gezeigt, welche zum einen den Anteil der verschiedenen Batterietypen am Batteriemarkt (a) und zum anderen die Zusammensetzung der Kosten eines Elektroautomobils (b) zeigen.

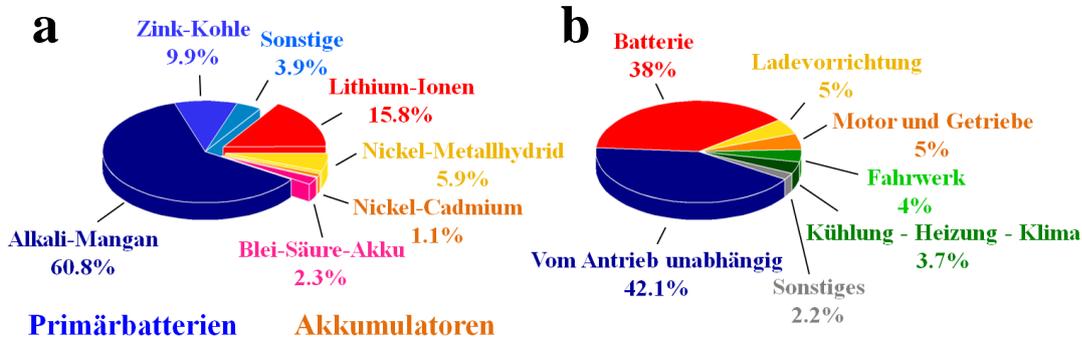


Abb. 1: Anteile verschiedener wichtiger Batterietypen am Batteriemarkt (Bild a, Statistik von 2015, nach Lit. [1]) sowie die Zusammensetzung der Gesamtkosten für den Bau eines Elektroautomobils (Bild b, Stand 2010, nach Lit. [2]).

Anhand von Diagramm a ist zu erkennen, dass nach wie vor die Primärbatterien, welche nicht wieder aufgeladen werden können, mit etwa 75% Marktanteil deutlich stärker vertreten sind als die Akkumulatoren. Bezüglich der Akkumulatoren nehmen die Lithium-Ionen-Batterien eine herausragende Stellung ein, da diese über eine hohe Energiedichte und eine sehr gute Zyklenstabilität verfügen; daher werden sie insbesondere für portable Elektronik und Anwendungen in der Elektromobilität verwendet.^[3] Bezüglich des letzten Punktes tritt jedoch ein Problem auf, da die Batterien für Elektroautomobile mit 38% der Fahrzeug-Gesamtkosten extrem teuer sind (s. Abb. 1, b).^[2] Hierbei ist zu bemerken, dass in den letzten Jahren zwar ein rasanter Preisverfall (nahezu 80%) dieser Batteriesysteme zu beobachten ist, dennoch ist die Batterie noch immer der teuerste Part am Elektroauto. Daher sind Elektroautos im Vergleich zu Otto- und Dieselfahrzeugen teilweise noch immer erheblich kostenintensiver in der Anschaffung.^[4] Die beiden Zahlenbeispiele zeigen, dass es Aufgabe künftiger Forschung sein sollte, neben der Evaluation neuer und ggf. umweltfreundlicherer und preiswerterer Materialien auch neue, leistungsfähigere Akkumulatortypen zu entwickeln.

Ein besonders interessantes System in dieser Hinsicht stellen die Metall-Luft-Batterien dar, welche wesentlich höhere Energiedichten aufweisen können als „normale“ Batterieklassen wie beispielsweise die Lithium-Ionen-Batterien; dies ist in Abb. 2 dargestellt.^[5-7] Der Grund hierfür ist, dass im Falle der Metall-Luft-Batterien

ein Reaktionspartner, nämlich der Sauerstoff, aus der Umgebungsluft stammt, infolgedessen nicht in der Batterie verbaut werden muss und dennoch quasi unbegrenzt vorliegt. Benötigt wird lediglich eine dünne Lufterlektrode, an deren Oberfläche die bei der Entladung der Batterie ablaufende Sauerstoffreduktionsreaktion (engl. *oxygen reduction reaction*, ORR) bzw. die bei der Wiederaufladung der Batterie ablaufende Sauerstoffentwicklungsreaktion (engl. *oxygen evolution reaction*, OER) stattfinden kann.^[6,8,9] Folglich besteht die Batterie nahezu vollständig (von Separatoren, Elektrolyt, Gehäuse u.Ä. abgesehen) aus der Metallelektrode, sodass die auf das Gesamtgewicht der Batterie bezogene spezifische Energie in diesem Fall sehr hoch ist.^[8]

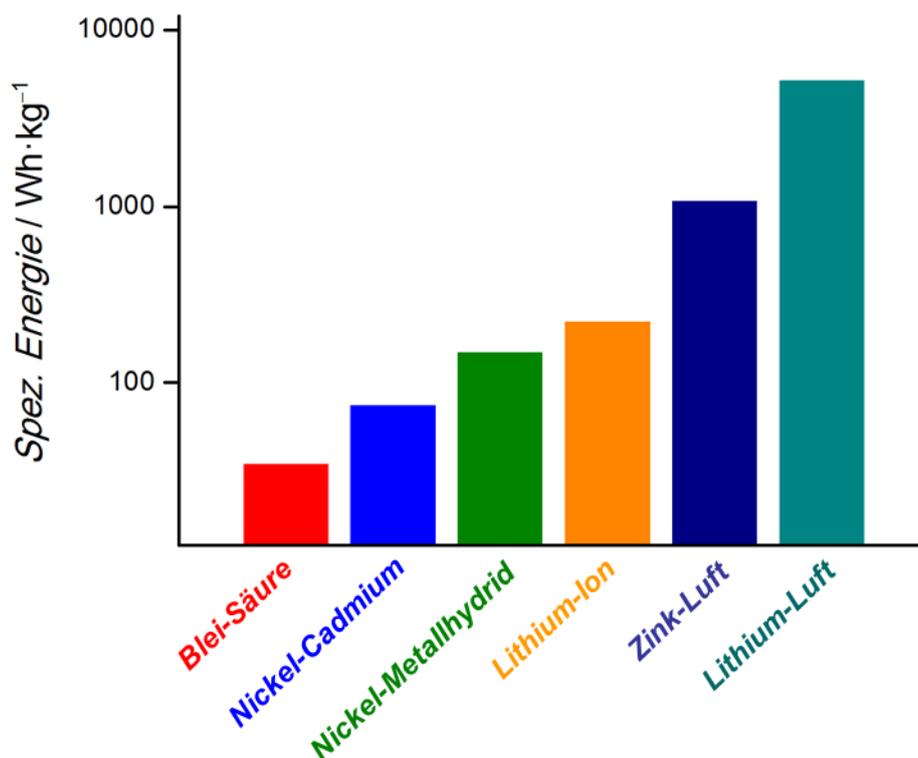


Abb. 2: Übersicht über spezifische Energiewerte verschiedener Akkumulator- und Batterietypen (Zeichnung nach LEE et al.^[7])

In Tab. 1 sind die wichtigsten Vor- und Nachteile der Metall-Luft-Batterien zusammengefasst.

Tab. 1: Wichtigste Vor- und Nachteile der Metall-Luft-Batterien nach LINDEN und REDDY.^[8]

Vorteile	Nachteile
Hohe Energiedichte	Abhängig von äußeren Bedingungen (z.B. Austrocknen oder Wasseraufnahme)
Flacher Spannungsverlauf beim Entladen	Begrenzte Leistungsabgabe
Gute Lagerbeständigkeit (sofern verschlossen und trocken gelagert)	Begrenzter nutzbarer Temperaturbereich
Geringe ökologische Probleme	Wasserstoffentwicklung durch Anodenkorrosion
Geringe Kosten (abhängig vom verwendeten Metall)	CO ₂ -Aufnahme führt zur Carbonatbildung (alkalischer Elektrolyt)

Der Nachteil der begrenzten Leistungsabgabe durch Metall-Luft-Batterien ist unter anderem auf die bereits angesprochene kinetisch stark gehemmte Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) zurückzuführen, welche an der Lufterlektrode stattfindet. Diese Lufterlektroden bestehen zumeist aus hochporösen Materialien, welche mit ORR- und/oder OER-Katalysatoren beladen sind, um die kinetischen Hemmungen bezüglich der Sauerstoffreduktion bzw. der Sauerstoffentwicklung an der Dreiphasen-Grenze zwischen flüssigem Elektrolyt, festem Katalysator und gasförmigem Sauerstoff herabzusetzen.^[10,11] Folglich ist die Leistungsabgabe der Batterie neben der kinetischen Hemmung zusätzlich durch die Diffusion von Sauerstoff an die aktiven Zentren der Lufterlektrode limitiert, weswegen Metall-Luft-Batterien häufig in Bereichen eingesetzt werden, in denen eine lange und zuverlässige, aber nicht zu hohe Leistungsabgabe benötigt wird; klassische Beispiele hierfür sind Hörgeräte oder Navigationsleuchten.^[12]

Bei der näheren Betrachtung der Metall-Luft-Systeme fallen speziell die Zink-Luft-Batterien auf, da diese neben ihrer hohen Energiedichte (vgl. Abb. 2) eine Reihe zusätzlicher Vorteile mit sich bringen. Zink ist ein gut verfügbares und daher verhältnismäßig günstiges Metall, welches zudem eine gute Umweltverträglichkeit aufweist.^[8,13] Des Weiteren ist die Betriebssicherheit des Zink-Luft-Systems höher als die von lithiumhaltigen Systemen, was unter anderem mit der geringeren

Reaktivität des metallischen Zinks sowie der Möglichkeit der Verwendung wässriger Elektrolyte zu begründen ist.^[14,15] Daher gelten Zink-Luft-Systeme in Hinblick auf die (Zwischen-)Speicherung erzeugter Energie als äußerst vielversprechend. Dies gewinnt insbesondere durch den Ausbau erneuerbarer Energien zunehmend an Bedeutung, da überschüssige Energie effizient gespeichert und im Falle von Versorgungsengpässen rasch abrufbar sein muss.^[16,17]

Wie bereits angedeutet spielt die Lufterlektrode, welche mit den benötigten ORR- bzw. OER-Katalysatoren beladen ist, eine zentrale Rolle für die Leistungsfähigkeit der Metall-Luft-Batterie. Idealerweise ist die Lufterlektrode hierbei lediglich der Reaktionsvermittler und hat daher zumindest theoretisch eine unbegrenzte Lebensdauer.^[8] Kernanforderungen an das Elektrodenmaterial sind folglich eine hohe spezifische Oberfläche und eine gute chemische Beständigkeit während den ablaufenden Elektrodenreaktionen. Als mögliche Materialien für die Lufterlektroden erfreuen sich poröse Kohlenstoffe einer immer größeren Beliebtheit. Neben der guten Verfügbarkeit von Kohlenstoff weist dieser eine Reihe an Eigenschaften auf, welche für die gewünschte Anwendung als Elektrodenmaterial sehr vorteilhaft sind. Zu nennen sind in diesem Zusammenhang insbesondere das geringe Gewicht, die vergleichsweise hohe chemische Stabilität sowie die elektrische Leitfähigkeit, welche durch gezielte Graphitisierung zudem noch erhöht werden kann.^[18,19] Zudem kann durch die richtige Einstellung der Synthesebedingungen eine große Vielfalt an verschiedenen Kohlenstoffen erzeugt werden, welche dann beispielsweise bezüglich der Morphologie, der spezifischen Oberfläche oder des Graphitisierungsgrades speziell auf die gewünschte Anwendung zugeschnitten sind.^[20-23]

Die Lufterlektroden sowie die dafür benötigten Kohlenstoffmaterialien stellen den Kern der vorliegenden Dissertation dar; neben der Herstellung verschiedener mesoporöser Kohlenstoffe nach dem Exotemplatverfahren wird auch die Herstellung von Lufterlektroden aus diesen Materialien sowie deren Evaluation behandelt. Ziel ist es, neue bzw. verbesserte Materialien und Elektroden für die Anwendung in Zink-Luft-Batterien zu entwickeln.

Ein bisher nicht genannter Nachteil, den Metall-Luft-Batterien und daher auch die Zink-Luft-Batterien mit sich bringen, stellt die nur schwer zu erreichende Wiederaufladbarkeit der Batterien dar, welche unter anderem durch die bereits

angesprochenen kinetischen Hemmungen der OER und den damit verbundenen hohen Überspannungen zu begründen ist. Aus diesem Grunde hat das Interesse an der Erforschung von OER-Katalysatoren deutlich zugenommen; idealerweise sind diese Katalysatoren sogar bifunktional, d.h., dass sie in der Lage sind, sowohl die ORR als auch die OER effektiv zu katalysieren.^[10] In Bezug auf die Katalysator-materialien ist eine starke Tendenz zu erkennen, von den edelmetallhaltigen Systemen zu Verbindungen überzugehen, welche beispielsweise Mangan, Eisen oder insbesondere auch Cobalt enthalten.^[9,24,25] Dies ist auch für die vorliegende Arbeit, welche im Rahmen des Promotionsprogramms *Hannover School for Nanotechnology (hsn)* angefertigt wurde, von besonderem Interesse, da der Schwerpunkt des Programms auf der Entwicklung neuartiger Energiematerialien lag, wobei nach Möglichkeit die edelmetallhaltigen Systeme vermieden werden sollen.

Die Anstrengungen im Bereich der Entwicklung von ORR- bzw. OER-Katalysatoren sowie eine Weiterentwicklung der Zink-Anode und des verwendeten Elektrolyten haben dazu geführt, dass mittlerweile kommerziell erhältliche, wiederaufladbare Zink-Luft-Batterien verfügbar sind (Firma FLUIDIC ENERGY, USA) und folglich die Grundlage für eine saubere, verlässliche und kostengünstige Energiespeicherungsmöglichkeit geschaffen wurde.^[26] Bei weiterer Verbesserung des aktuell vorliegenden Systems, beispielsweise in Bezug auf die Luftpole, ist es als sehr wahrscheinlich zu betrachten, dass die Zink-Luft-Batterien aufgrund ihrer überwiegenden Vorteile zukünftig einen deutlich größeren Anteil an den Energiespeichermedien einnehmen wird. Ebenso Gegenstand der aktuellen Forschung ist der Einsatz von Zink-Luft-Systemen in der Elektromobilität. Um Zink-Luft-Batterien für mobile Anwendungen nutzbar zu machen, ist es erforderlich, die Batterie schnell und effizient wieder aufladen zu können. Daher wurde die Idee entwickelt, pumpbare Zinkpasten als Anodenmaterial zu verwenden.^[27–29] Im Arbeitskreis BEHRENS werden in diesem Zusammenhang in einem vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie geförderten Projekt *ZnMobil* derartige Zinkpasten untersucht und weiterentwickelt.^[30] Das Ziel ist, die Pasten als flüssige Anoden in einer Batteriezelle zu etablieren und somit eine „auftankbare“ Zink-Luft-Batterie zugänglich zu machen.

2 Allgemeine Grundlagen

In diesem Kapitel werden die dieser Dissertation zugrundeliegenden allgemeinen Grundlagen behandelt. Hierbei wird zunächst auf die Kohlenstoffmaterialien und dann auf die Zink-Luft-Batterien eingegangen. Abschließend werden die wichtigsten in dieser Arbeit angewendeten Synthesestrategien erläutert.

2.1 Poröse Kohlenstoffmaterialien

Poröse Kohlenstoffmaterialien weisen im Vergleich zu vielen anderen Materialien eine enorme Vielzahl an positiven Eigenschaften auf, welche sie äußerst interessant für diverse Anwendungen machen. So weisen die Materialien ein sehr geringes Gewicht und eine hohe chemische Stabilität auf und besitzen teilweise sehr gute elektrische und thermische Leitfähigkeiten sowie große spezifische Oberflächen.^[18] Je nachdem wie die Herstellung der Kohlenstoffe erfolgt, sind geordnete oder ungeordnete mikroporöse ($d < 2$ nm, d steht für den Porendurchmesser), mesoporöse ($2 \text{ nm} < d < 50$ nm) oder makroporöse ($d > 50$ nm) Materialien auf Kohlenstoffbasis zugänglich; es ist daher leicht möglich, die Porosität den gewünschten Anwendungen anzupassen.^[18] Hinzu kommt, dass durch die gute Verfügbarkeit und die nahezu unbegrenzte Anzahl an Kohlenstoffpräkursoren eine große Vielfalt an verschiedenen, speziell auf ihren Anwendungszweck zugeschnittenen Kohlenstoffmaterialien existiert; so ist es beispielsweise möglich, poröse Kohlenstoffmaterialien durch Erhitzen unter Schutzgas aus Fruchtschalen zu gewinnen.^[31] Anwendung finden die porösen Kohlenstoffe unter anderem in der Gasspeicherung und Gasseparation, als Adsorptiv- oder Trägermaterialien sowie als Molekularsiebe.^[31–35] Zunehmend werden diese Materialien allerdings auch als Elektrodenmaterialien für verschiedenste Anwendungen, beispielsweise Kondensatoren, Solar- und Brennstoffzellen oder Batterien bzw. Akkumulatoren eingesetzt.^[36–39]

Im Rahmen dieser Arbeit sind mesoporöse Kohlenstoffe mit einem geordneten Porensystem von besonderem Interesse, daher soll im Folgenden genauer auf diese Materialien eingegangen werden.

2.1.1 Geordnete mesoporöse Kohlenstoffe

Poröse Kohlenstoffmaterialien mit einem geordneten Porensystem sind insbesondere in Bezug auf Separationsanwendungen eine sehr interessante Materialklasse. Der erste mesoporöse Kohlenstoff mit einer geordneten Porenstruktur wurde unter Verwendung von Saccharose als Kohlenstoffpräkursor von JUN et al. über das Exotemplatverfahren (vgl. Abschnitt 2.3.1) hergestellt und als CMK-3 bezeichnet, wobei *CMK* die Abkürzung für *Carbon Mesostructure from Korea* ist.^[40] Bei CMK-3 handelt es sich um die inverse Kohlenstoffreplik des mesoporösen Silica-materials SBA-15, welches bei der Herstellung als Exotemplat dient. Die beiden Materialien sind schematisch in Abb. 3 gezeigt. CMK-3 und CMK-3-verwandte Kohlenstoffe treten in der Literatur sehr häufig und in verschiedensten Anwendungsbereichen auf, da sie einfach und mit guter Reproduzierbarkeit hergestellt werden können sowie eine sehr hohe spezifische Oberfläche und einen hohen Ordnungsgrad des Porensystems aufweisen.^[18]

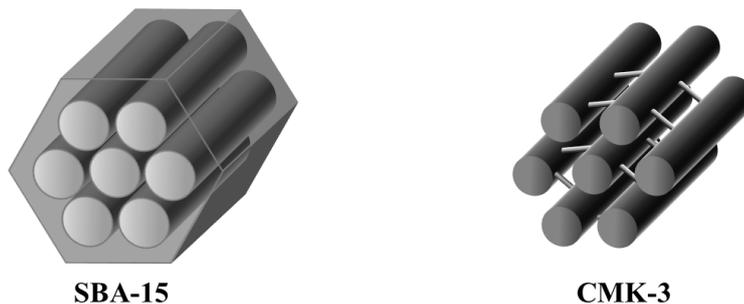


Abb. 3: Schematische Darstellung von SBA-15 (links) und CMK-3.

Das Besondere an CMK-3 ist, dass die einzelnen Kohlenstoffröhren über kleine Kohlenstoffbrücken miteinander verbunden sind (s. Abb. 3, rechtes Bild), sodass ein reines Kohlenstoffmaterial mit einem stabilen und hochgeordneten Porensystem entsteht, welches folglich tatsächlich eine inverse Replik von SBA-15 darstellt. Zudem liefert der Aufbau von CMK-3 den Beweis, dass die Mesoporen des SBA-15 untereinander durch kleinere Poren verbunden sind. Im Gegensatz hierzu steht der mesoporöse Kohlenstoff CMK-1, welcher von RYOO et al. zwar ebenfalls nach dem Exotemplatverfahren hergestellt wurde, aber keine inverse Replik des als Templat verwendeten Alumosilicates MCM-48 darstellt.^[18,35] Folglich ist es für die Herstellung geordnet-poröser Kohlenstoffe mit dem Exotemplatverfahren entscheidend, dass die Poren des geordnet-porösen Templates untereinander

verbunden sind. Die Exotemplatmethode wird daher in diesem Zusammenhang auch teilweise als „*nanocasting*“, zu Deutsch „Nanogießen“, bezeichnet, weil das Verfahren einem formgebenden Gussverfahren sehr ähnelt; das Gießen findet lediglich in einem sehr kleinen Größenbereich statt.

Dass CMK-3 die Kohlenstoffreplik von SBA-15 ist, äußert sich weiterhin in der Tatsache, dass beide Substanzen bezüglich der Porenordnung die Raumgruppe $p6mm$ besitzen; folglich weisen beide eine hochgeordnete, hexagonale Anordnung der Poren auf.^[40,41] Die Gitterkonstante des Porensystems von CMK-3 bzw. SBA-15 kann aufgrund des hohen Ordnungsgrades leicht mithilfe der BRAGGSchen Gleichung berechnet werden. Dieses Verfahren wird im Rahmen dieser Arbeit zur Materialcharakterisierung eingesetzt. Aus der quadratischen BRAGG-Gleichung folgt unter Berücksichtigung des hexagonalen Kristallsystems und der Tatsache, dass mit $p6mm$ eine Ebenengruppe vorliegt, die folgende Gleichung zur Berechnung der Gitterkonstanten a_1 :

$$a_1 = \frac{\lambda}{\sin \theta} \cdot \sqrt{\frac{h^2 + hk + k^2}{3}} \quad (1)$$

a_1 : Gitterkonstante

λ : Wellenlänge der Röntgen-Strahlung, hier $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$

θ : Reflexposition

h, k : MILLERSCHE Indices

Wie bereits angesprochen gibt es in der Literatur viele dem CMK-3 eng verwandte Kohlenstoffe, da das Exotemplatverfahren mit SBA-15 als Templat sehr weit verbreitet ist. Unterschiede bestehen zumeist in der Wahl der Präkursoren oder der allgemeinen Synthesebedingungen. Ein interessantes Beispiel für einen solchen Kohlenstoff ist der CMK-5, welcher im Jahre 2001 von RYOO et al. hergestellt wurde; als Präkursor diente hierbei Furfurylalkohol **1**.^[42] CMK-5 ist prinzipiell analog aufgebaut wie CMK-3, weist aber die große Besonderheit auf, dass die zylindrischen Kohlenstoffröhren hohl sind, wie es in Abb. 4 schematisch gezeigt ist.



Abb. 4: Schematische Darstellung von CMK-5 (rechts) und Valenzstrichformel des für die Herstellung verwendeten Kohlenstoffpräkursors Furfurylalkohol.

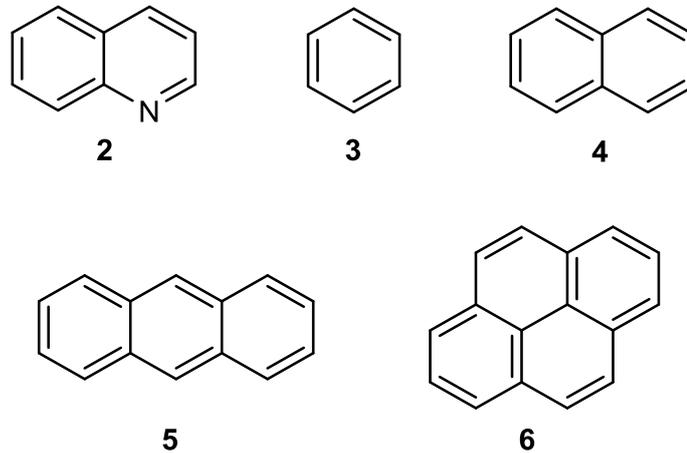
Der mesoporöse Kohlenstoff CMK-5 ist ein gutes Beispiel für den Variantenreichtum, den geordnete poröse Kohlenstoffe aufweisen können; dies illustriert nochmals, wieso diese Materialklasse sich für so viele verschiedene Anwendungen wie beispielsweise die selektive Katalyse oder Gastrennung eignen könnte.

2.1.2 Graphitische mesoporöse Kohlenstoffe

Den hochgeordneten mesoporösen Kohlenstoffmaterialien, welche nach dem Exotemplatverfahren hergestellt werden, ist jedoch auch ein Nachteil gemein, welcher je nach Anwendungsgebiet als vernachlässigbar oder schwerwiegend betrachtet werden kann. In den meisten Fällen besitzen diese Materialien nämlich ungeachtet der hohen spezifischen Oberfläche amorphe, d.h. nicht graphitisch-geordnete Porenwände.^[18] Für viele Anwendungen, insbesondere für die immer wichtiger werdenden Einsatzbereiche in Elektroden, ist ein hoher Graphitisierungsgrad wünschenswert, da hierdurch eine verbesserte elektrische Leitfähigkeit und eine höhere chemische Stabilität des Materials erzielt werden kann.^[18] Da im Rahmen dieser Arbeit geordnet-poröse graphitische Kohlenstoffe eine wichtige Rolle spielen, soll im Folgenden näher auf diese Thematik eingegangen werden.

Grundsätzlich gibt es zwei Möglichkeiten, geordnete mesoporöse Kohlenstoffe mit graphitischen Porenwänden zu erhalten, welche auch beide im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt werden. Die erste Möglichkeit besteht in der Durchführung des Exotemplatansatzes unter Einsatz von Kohlenstoffpräkursoren mit einer inhärent vorhandenen graphitischen Struktur, wie sie unter anderem bei aromatischen Kohlenwasserstoffen auftritt.^[18] Beispielsweise konnten T.-W. KIM et al. einen graphitischen geordnet-mesoporösen Kohlenstoff herstellen, indem sie als Präkursor 1-Azanaphthalin **2** verwendeten;^[43] C. H. KIM et al. erreichten die gewünschten

Kohlenstoffe unter Verwendung der aromatischen Systeme Benzol **3**, Naphthalin **4**, Anthracen **5** und Pyren **6**, wobei im Falle des Benzols statt der üblichen nasschemischen Imprägnierung eine Gasphasenabscheidung des Kohlenstoffpräkursors in das poröse Templat erfolgte.^[21]



Die zweite Möglichkeit, geordnet-poröse graphitische Kohlenstoffe zu erhalten besteht in der Graphitisierung der amorphen Kohlenstoffmaterialien, welche entweder rein thermisch oder unter Einsatz von Katalysatoren erfolgen kann. Der große Vorteil dieser Syntheseführung ist, dass die häufig gesundheitsschädlichen aromatischen Präkursoren weitgehend vermieden werden können. Im Falle der rein thermischen Graphitisierung werden Temperaturen von bis zu 2500 °C benötigt, was zum einen eine apparative Herausforderung darstellt und zum anderen negative Folgen bezüglich des Erhalts des Porensystems haben kann, da verstärkt Sinterprozesse auftreten können.^[44,45] Wesentlich interessanter ist daher der in der Literatur häufig aufgegriffene Ansatz der katalytischen Graphitisierung, mit welchem es möglich ist, die benötigte Graphitisierungstemperatur unter 1000 °C zu bringen.^[46] Ziel der Graphitisierung ist, einen hochporösen Kohlenstoff mit graphitischen Wandstrukturen zu erzeugen, was idealisiert zu einem Material führt, wie es in Abb. 5 schematisch am Beispiel von CMK-3 dargestellt ist. Als Katalysatoren werden sehr häufig Übergangsmetallverbindungen, insbesondere Eisen-, Cobalt- und Nickelverbindungen, verwendet.^[19,23,47,48]

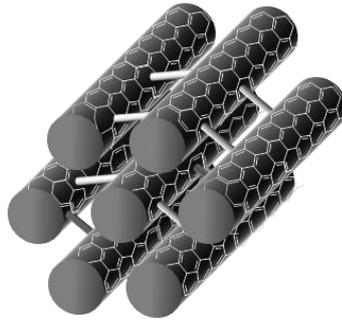


Abb. 5: Idealisierte schematische Darstellung eines graphitisierten CMK-3-Kohlenstoffes.

Bezüglich der katalytischen Graphitisierung selbst sind prinzipiell drei Vorgehensweisen denkbar; so kann der Graphitisierungskatalysator (GK) bereits als solcher vorliegen, bevor sich der Kohlenstoff zu bilden beginnt (präsynthetischer Ansatz), er kann sich während der Carbonisierung aus einem Katalysatorpräkursor bilden (simultaner Ansatz) oder er kann nach der Bildung des Kohlenstoffes auf diesen aufgebracht werden, gefolgt von einer anschließenden Graphitisierung (postsynthetischer Ansatz). Zur besseren Übersichtlichkeit sind alle drei Ansätze in Abb. 6 skizziert; als Beispielsystem wird die Exotemplatsynthese von CMK-3 aus SBA-15 gewählt, da es gut in den Kontext dieser Arbeit passt. Prinzipiell lassen sich die gezeigten Schemata aber auch auf die katalytische Graphitisierung anderer Kohlenstoffsysteme übertragen.

Beispiele für den präsynthetischen Ansatz finden sich in der Literatur von INAGAKI et al., welche zunächst das mesoporöse Silicamaterial SBA-15 mit Metallnitraten imprägnierten, diese dann zu den gewünschten Metalloxiden (in diesem Falle Eisenoxid, Cobaltoxid oder Nickeloxid) umsetzten und darauf folgend die Herstellung von CMK-3 mit dem katalysatorbeladenen Exotemplat durchführen konnten.^[47] Noch etwas spezieller verlief die von YUAN et al. beschriebene katalytische Graphitisierung; hier wurde als Templat ein geordnet-mesoporöses Eisenoxid verwendet, welches folglich sowohl als Exotemplat als auch als Graphitisierungskatalysator diente.^[49]

Für den postsynthetischen Graphitisierungsansatz finden sich Arbeiten von XIE et al., welche eine hydrothermale Imprägnierung des Kohlenstoffes mit Eisenspezies vornahmen^[50] sowie von LIU et al., die über die Imprägnierung von in Aceton gelösten Metallnitraten in die porösen Kohlenstoffe die Katalysatorspezies aufbringen konnten.^[23]

Der simultane Ansatz scheint dagegen in der hier präsentierten Form in der Literatur seltener vertreten zu sein. Ein solcher Ansatz wurde vom Autor dieser Arbeit durchgeführt, indem bei der von JUN et al. beschriebenen CMK-3-Exotemplat-synthese während der Imprägnierung des SBA-15 zusätzlich Eisennitrat als Katalysatorpräkursor zugesetzt wurde.^[40,51] Eine weitere Arbeit wurde von YU et al. publiziert, die graphitische Kohlenstoffmonolithe mit hierarchischen Porenstrukturen über die Einwirkung hydrothormaler Bedingungen auf eine eisennitrathaltige Lösung von Resorcinol und amphiphilen Block-Copolymeren herstellen konnten.^[52]

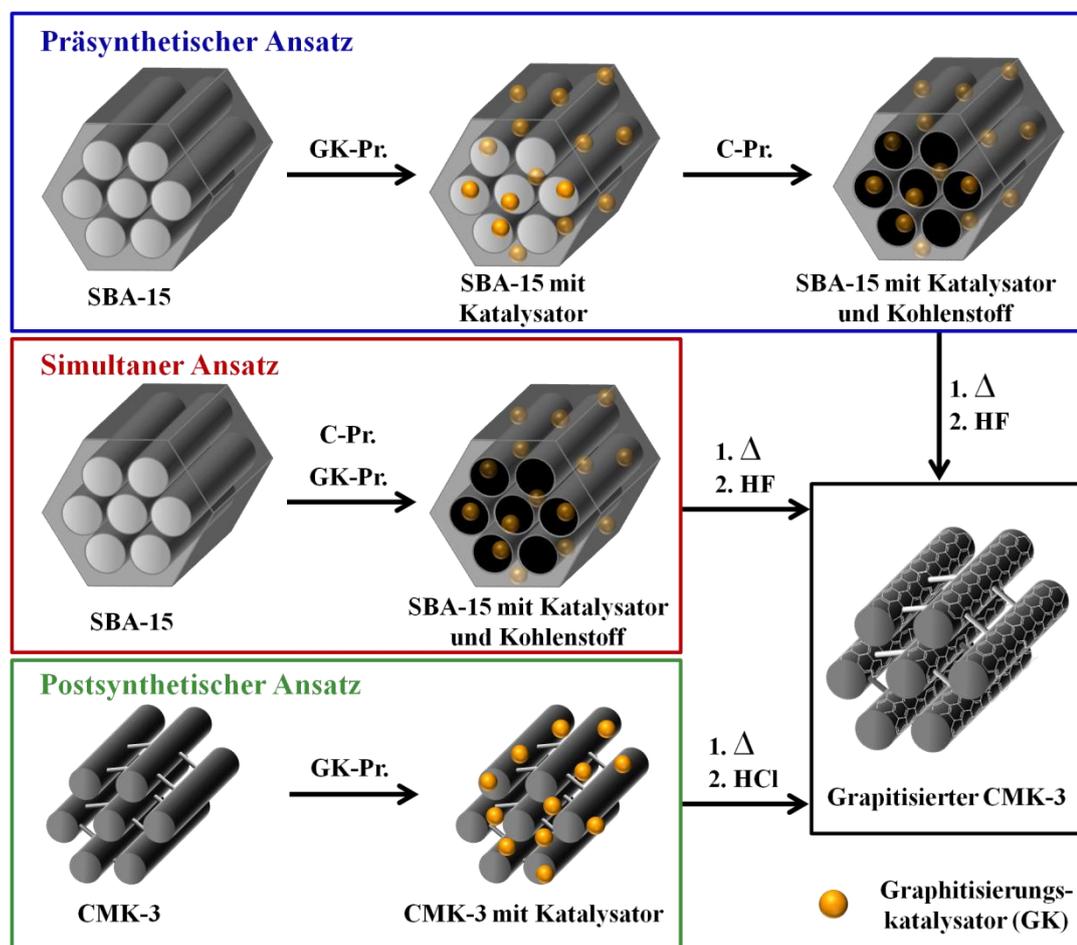
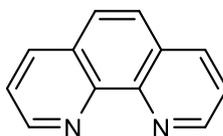


Abb. 6: Schematische Übersicht über die verschiedenen Synthesewege zur katalytischen Graphitisierung. **GK-Pr.** steht hierbei für Graphitisierungskatalysatorpräkursor, **C-Pr.** für den Kohlenstoffpräkursor und Δ für den Carbonisierungs- bzw. Graphitisierungsschritt bei erhöhter Temperatur. Zeichnung nach NETTELROTH et al.^[51]

In den letzten Jahren lässt sich in Zusammenhang mit graphitischen porösen Kohlenstoffen mit zunehmender Häufigkeit auch das Wort „*N*-dotiert“ finden. Bei *N*-dotierten graphitischen Kohlenstoffen handelt sich um Kohlenstoffe mit

graphitischen Strukturen (beispielsweise Kohlenstoffnanoröhren, Graphen oder auch die bereits angesprochenen geordnet-porösen Kohlenstoffmaterialien), in welche Stickstoffatome mit eingebaut sind.^[14,31,53,54] Diese Kohlenstoffe weisen durch das zusätzliche Elektron des Stickstoffes formal eine n-Dotierung auf und können exzellente elektrische Leitfähigkeiten, eine erhöhte Oxidationsstabilität sowie signifikante katalytische Aktivitäten, beispielsweise in Bezug auf die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) oder -entwicklungsreaktion (OER) aufweisen.^[55–57]

Die Herstellung dieser Materialien kann dabei auf sehr unterschiedlichen Wegen erfolgen, welche sich aber grob in eine postsynthetische und eine *in situ*-Methode unterteilen lassen.^[57,58] Bei der ersten Methode wird ein Kohlenstoffmaterial durch nasschemische Behandlung mit einer stickstoffhaltigen Verbindung (meistens Ammoniaklösung oder stickstoffhaltige organische Verbindungen) infiltriert bzw. funktionalisiert und anschließend durch Weiterbehandlung, beispielsweise durch Erhitzen oder andere Carbonisierungsschritte, zum N-dotierten graphitischen Kohlenstoff umgesetzt; es ist allerdings auch eine direkte Behandlung des Kohlenstoffmaterials mit gasförmigem Ammoniak möglich.^[57,59] Bei der *in situ*-Methode wird der stickstoffhaltige graphitische Kohlenstoff direkt aus Präkursoren dargestellt, welche sowohl Kohlenstoff als auch Stickstoff enthalten. Dieses Verfahren ist insbesondere bei der Herstellung von N-dotierten Kohlenstoffnanoröhren in Form einer chemischen Gasphasenabscheidung (engl. *chemical vapor deposition*, CVD) verbreitet; für andere Materialien wie N-dotierte Kohlenstoffmonolithe oder N-dotierte poröse graphitische Kohlenstoffe sind aber auch direkte Pyrolysen oder Carbonisationen unter hydrothermalen Bedingungen beschrieben worden.^[57,58,60–62]



7

Im Rahmen dieser Arbeit werden die N-dotierten graphitischen mesoporösen Kohlenstoffmaterialien (N-GMKs) *in-situ* über die bereits angesprochene Exotemplatsynthese hergestellt, wobei SBA-15 als Templat und 1,10-Phenanthrolin **7** als stickstoffhaltige Kohlenstoffquelle verwendet wird. Die Carbonisierung erfolgt durch eine einfache thermische Behandlung unter Schutzgasatmosphäre. Der Einsatz von

1,10-Phenanthrolin (kurz: *phen*) ist hierbei in mehrererlei Hinsicht von Vorteil. Zum einen weist die Substanz als aromatisches Phenanthrenderivat inhärente graphitische Strukturen auf und besitzt die gewünschten Stickstofffunktionalitäten. Weiterhin ist das 1,10-Phenanthrolin durch seine Struktur in der Lage, als zweizähniger Ligand Metallionen zu komplexieren, wodurch auf einfache Weise zusätzlich verschiedene Metallspezies in das System eingebracht werden können. Diese können beispielsweise die Graphitisierbarkeit des System verbessern (also als die bereits erwähnten Graphitisierungskatalysatoren dienen) oder aber andere katalytische Funktionen, beispielsweise in Bezug auf die ORR oder OER, übernehmen, was das System äußerst interessant für die Anwendung als Aktivmaterial in den Lufterktroden für Metall-Luftbatterien macht.^[63-65] KONG et al. konnten unter Verwendung von *phen* und eisen- bzw. cobalthaltigen Komplexen des *phen* über die Exotemplatmethode bereits Aktivmaterialien herstellen, welche aussichtsreiche Kandidaten für ORR-Anwendungen darstellen.^[60] Daher werden die metallhaltigen N-GMKs im Rahmen dieser Arbeit als sehr vielversprechende Systeme für die gewünschte Anwendung als Aktivmaterial in Lufterktroden angesehen.

2.2 Zink-Luft-Batterien

Wie bereits in der Einleitung beschrieben wurde, stellen Zink-Luft-Batterien ein System dar, welches in Bezug auf die Energiespeicherung ein erhebliches Potential besitzt. Im Folgenden soll näher auf die Zink-Luft-Batterien und die ihr zugrunde liegenden Prinzipien eingegangen werden; weiterhin wird speziell auf die Lufterktroden eingegangen, da diese den Kern der vorliegenden Dissertation bilden.

2.2.1 Aufbau, Arbeitsweise und Eigenschaften der Zink-Luft-Batterie

Zink-Luft-Batterien nutzen wie alle Metall-Luft-Batterien den Luftsauerstoff aus ihrer Umgebung als Aktivmaterial. Erste Ansätze hierzu finden sich bereits in der zweiten Hälfte des neunzehnten Jahrhunderts; so wurde beispielsweise im Jahre 1878 von L. MAICHE eine Zink-Luft-Batterie mit einer platinieren Kohlenstoff-Lufterktrode vorgestellt.^[24,66] Da Zink-Luft-Batterien kostengünstig und umweltfreundlich sind und ein geringeres Risiko in der Anwendung mit sich bringen als andere Batteriesysteme, sind sie bis heute Gegenstand der Forschung geblieben, wobei das Interesse an ihnen, insbesondere mit Blick auf die immer wichtiger werdenden Fragen bezüglich sauberer und gut verfügbarer Energie, stetig

anwächst.^[24,67,68] Hierbei sind nicht nur die Batterien selbst von Interesse, sondern vermehrt auch Zink-Luft-Brennstoffzellen-Systeme.^[69] Es zeigt sich, dass Zink für die Anwendung in den beschriebenen Energieträgersystemen ein sehr gut geeignetes Material ist; zum einen ist metallisches Zink in wässrigen und alkalischen Medien relativ beständig und darüber hinaus das elektrochemisch aktivste Metall, welches sich aus einer wässrigen Lösung abscheiden lässt.^[8] Weiterhin erweist sich das Zink im Vergleich mit anderen für die Anwendung in Luftbatterien bzw. Brennstoffzellen diskutierten Materialien als ein guter Mittelweg, da es positive Eigenschaften in den vier wichtigen Feldern der Reaktionskinetik, der Energiedichte, der bereits angesprochenen Stabilität sowie der Reversibilität aufweist. In Abb. 7 ist dies im Vergleich mit den ebenfalls vielversprechenden Materialien Aluminium, Magnesium und Wasserstoff schematisch dargestellt.^[69]

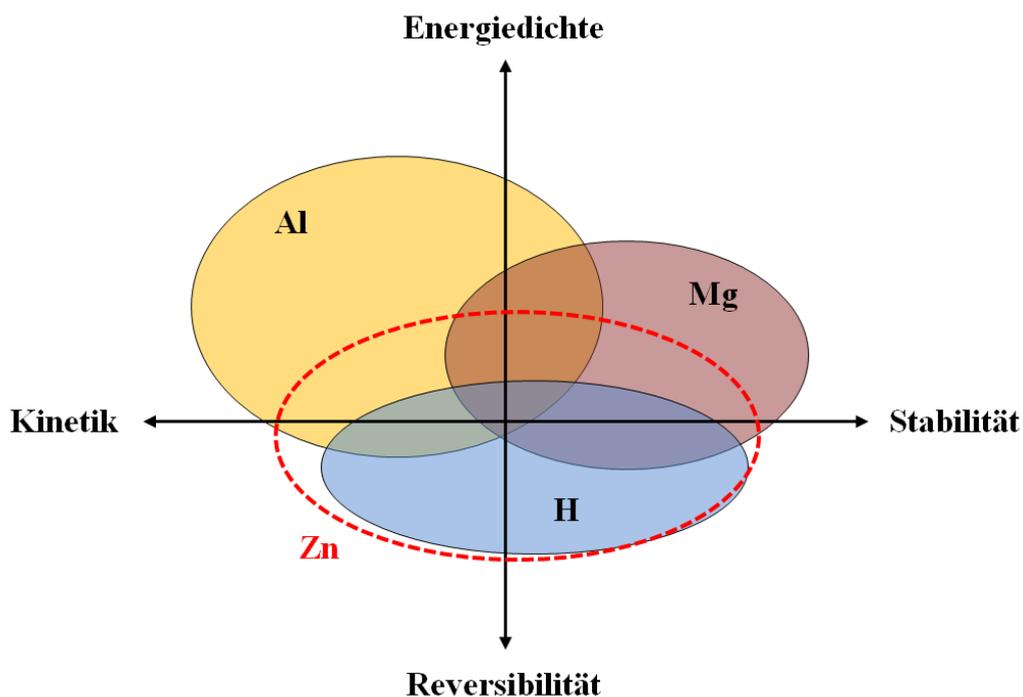
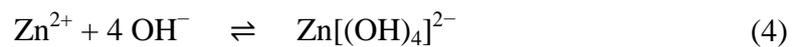
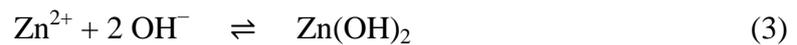


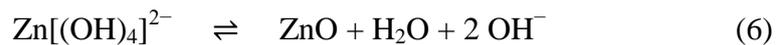
Abb. 7: Eigenschaften des Zinks in Batterie- bzw. Brennstoffzellenanwendungen bezüglich der Reaktionskinetik, der Reversibilität, der Stabilität und der Energiedichte im Vergleich mit Aluminium, Magnesium und Wasserstoff; Zeichnung nach ZHU et al.^[69]

Es ist zu erkennen, dass bei Verwendung von Zink in Batterien oder Brennstoffzellen zwar eine geringere Energiedichte erreicht wird als in vergleichbaren Systemen mit Aluminium und Magnesium, dafür aber bezüglich Kinetik, Reversibilität und Stabilität eine Verbesserung gegenüber den beiden anderen Metallen erzielt wird.

Bei der Verwendung in einer Zink-Luft-Batterie stellt das metallische Zink bei der Entladung die Anode dar, wird also oxidiert und bildet mit dem üblicherweise alkalischen Elektrolyten Zink(II)-Hydroxid bzw. einen Tetrahydroxozinkatkomplex (Bemerkung: Alle Reaktionen werden im Folgenden als Gleichgewichtsreaktionen dargestellt):



Problematisch ist nun, dass sich sowohl das Zinkhydroxid als auch der Zinkatkomplex unter Bildung von Zinkoxid zersetzen können:



Dieser Vorgang stellt eines der größten Hindernisse bei der Wiederaufladung der Zink-Luft-Batterien dar, da das abgeschiedene Zinkoxid nur sehr schwer wieder aufgelöst werden kann; zudem ist es kaum kontrollierbar, wo und in welcher Form sich das Zinkoxid abscheidet. Erfolgt die Abscheidung beispielsweise an oder in den Poren der Lufterlektrode, so kommt es zur Blockierung von Diffusionswegen und katalytisch aktiven Zentren, was dazu führt, dass die Leistungsfähigkeit der Batterie absinkt. Dies ist einer der Hauptgründe, warum Zink-Luft-Batterien ohne Optimierung des Systems nur eine geringe Zyklenstabilität aufweisen.^[8]

An der Lufterlektrode erfolgt als zweite Teilreaktion die Reduktion des Luftsauerstoffes gemäß



sodass sich als Gesamtzellreaktion Folgendes ergibt:



Insgesamt ergibt sich daher die theoretische Spannung der Zink-Luft-Batterie zu 1.65 V (Standardbedingungen); in der Praxis liegt die Spannung jedoch durch innere Widerstände und Diffusionshemmungen bei etwa 1.4 V, welche sich bei einer Leistungsabgabe nochmals auf etwa 1.15 V bis 1.35 V reduziert; dies ist abhängig von der angelegten Entladelast.^[8] In Abschnitt 2.2.2 soll genauer auf die Kathodenreaktion, die zugehörige Sauerstoffelektrochemie sowie auf die Thematik der Wiederaufladbarkeit eingegangen werden.

Es ist bereits mehrfach angedeutet worden, dass Zink-Luft-Batterien im Vergleich zu anderen Batteriesystemen eine sehr hohe Energiedichte aufweisen (s. Abb. 2). Die Begründung dieser Tatsache liegt in der Konstruktionsweise der Batterie, welche in Abb. 8 am Beispiel einer Zink-Luft-Knopfzelle demonstriert ist. Hierbei wurde die Farbgebung der Beschriftung so gewählt, dass Anode (blau), Kathode (rot) und sonstige notwendige, elektrochemisch aber nicht mitwirkende Bauteile (schwarz) deutlich zu unterscheiden sind.

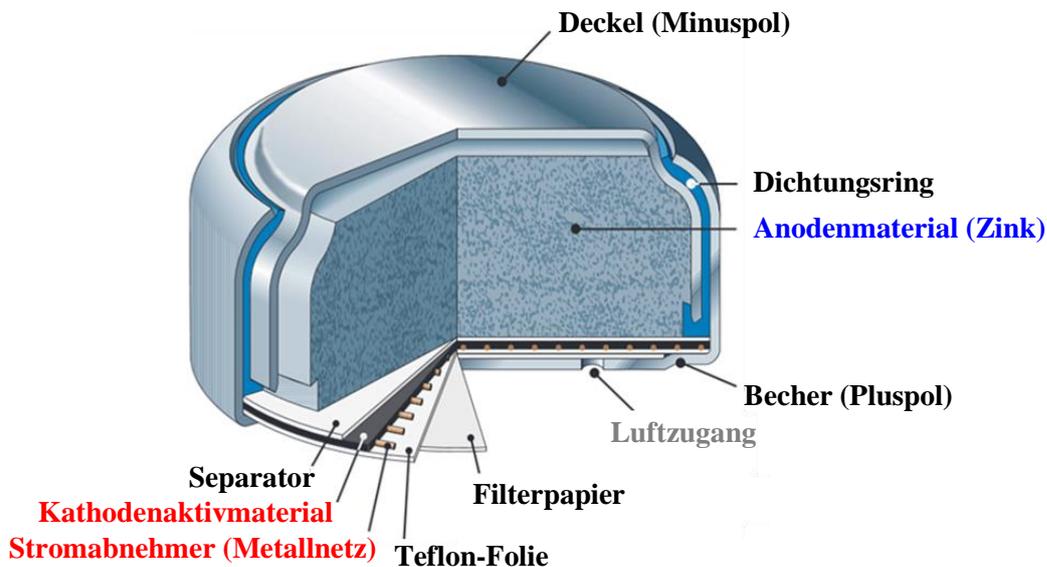


Abb. 8: Schematische Darstellung des Aufbaus einer Zink-Luft-Batterie am Beispiel einer Zink-Luft-Knopfzelle. In schwarzer Schrift sind die Gehäuse- und anderen notwendigen Bauteile gekennzeichnet, in blauer Schrift die Anode und in roter Schrift die Kathode. Abbildung nach *company.varta.com*.^[70]

Es ist zu erkennen, dass die Zinkanode nahezu den gesamten Innenraum der Batterie ausfüllt. Folglich nimmt ein Aktivmaterial allein den Großteil des Batteriegewichtes für sich in Anspruch. Die Lufolektrode (genauere Betrachtung in Abschnitt 2.2.2) ist dagegen lediglich eine dünne Schicht des entsprechenden Aktivmaterials für den

Sauerstoffreduktionsvorgang (ORR), welche auf einen metallenen Stromabnehmer aufgebracht ist; das eigentliche Aktivmaterial Sauerstoff gelangt von außen in die Batterie hinein und trägt daher nicht zu deren Gewicht bei. Dies ist der große Unterschied zu anderen Batteriesystemen, in denen Anode und Kathode samt Aktivmaterialien in einer Zelle verbaut sind. Folglich besitzt die Zink-Luft-Batterie bei gleichem Gewicht deutlich mehr einsetzbares Aktivmaterial, da der Sauerstoff aus der Umgebungsluft praktisch nicht aufgebraucht werden und daher theoretisch alles Zink zur Leistungsentnahme verwendet werden kann. Dies ist der Grund für im Vergleich zu anderen Systemen sehr hohe Energiedichte (vgl. hierzu auch Abb. 2 in Abschnitt 1).^[8]

Bezüglich der Zinkanode ist zu bemerken, dass gelöstes Zink in alkalischen Elektrolyten ein recht hohes Mobilitäts- bzw. Diffusionspotential besitzt.^[24] Dies ist insofern problematisch, als dass beim Wiederaufladen das Zink nicht notwendigerweise wieder an alter Stelle abgeschieden werden muss, sondern das gelöste Zink (beispielsweise als Zinkat, s. o.) in Bereiche der Batterie gelangen kann, in denen es in der Folge Probleme verursacht. So ist es beispielsweise möglich, dass das Zink durch dendritische Abscheidung an einer ungünstigen Stelle durch den Separator wächst und so einen Kurzschluss verursacht.^[71] Ungeachtet dessen muss für eine effektive elektrochemische Reaktion die Zinkanode eine möglichst hohe zugängliche Oberfläche aufweisen, weswegen beispielsweise Zinkpulver, Zinkfasern oder Zinkschäume als Anoden eingesetzt werden.^[24,72–75] Eine höhere Oberfläche bringt aber durch die gesteigerte Reaktivität auch den Nachteil mit sich, dass die Auflösung des Zinks und insbesondere auch die parasitäre Oxidation von Zink unter Wasserstofffreisetzung zusätzlich gefördert wird. Daher ist es von entscheidender Wichtigkeit, die Anode bzw. den Elektrolyten so zu gestalten, dass nach Möglichkeit die Wasserstoffentwicklung unterdrückt und die Morphologie des sich abscheidenden Zinks bzw. Zinkoxides beeinflusst und von den ungünstigen Formen wie beispielsweise Dendriten weggeführt werden kann. Hierzu bieten sich beispielsweise bestimmte Zusätze wie Polymere im Elektrolyten an, es werden aber auch die Legierung mit anderen Metallen wie Nickel oder Aluminium sowie das Hinzugeben von anorganischen Additiven wie Bismut(III)oxid oder Calcium-hydroxid in der Literatur diskutiert.^[24,76–79] Es ist zu erkennen, dass hier ein hochkomplexes System mit vielen Einflussfaktoren vorliegt, da jedes in die Anode der Zink-Luft-Batterie

neu eingebrachte Material vollständig bezüglich seiner Wirkung auf das Gesamtsystem evaluiert werden muss. Beispielsweise wäre es denkbar, dass durch die Einbringung eines Legierungsbestandteils in die Zinkanode zwar deren Zyklisierbarkeit verbessert wird, dafür aber die Sauerstoffkatalysatoren durch dieses Metall vergiftet oder zumindest abgeschwächt werden könnten. Eine weitere Entwicklung bezüglich der Zinkanoden stellen die in der Einleitung bereits angesprochenen Zinkpasten dar. Diese Pasten haben den Vorteil, neben einer hohen aktiven Oberfläche pumpbar zu sein, was „auftankbare“ Batterien ermöglichen würde. In der vorliegenden Arbeit werden neben den Zinkblechen auch Zinkpasten, welche im Rahmen des Projektes *ZnMobil*^[30] entwickelt wurden, eingesetzt. Da die Zinkanoden in dieser Arbeit aber nicht gesondert behandelt wurden, soll an dieser Stelle nicht weiter auf diese eingegangen, sondern bezüglich der Diskussion auf den anderen entscheidenden Teil der Batterie, die Lufterlektrode, übergegangen werden.

2.2.2 Die Lufterlektroden

Die Lufterlektroden stellen das Alleinstellungsmerkmal von Metall-Luft-Batterien im Vergleich mit anderen Batteriesystemen dar. An der Oberfläche dieser oftmals dünnen, schichtartig aufgebauten Elektrode laufen die Reaktionen ab, welche die Funktion der Batterie erst ermöglichen; die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) beim Entladevorgang und die Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) beim Laden der Batterie.^[8] Die Lufterlektrode selbst ist dabei trotz ihrer unscheinbaren Gestalt ein sehr komplexes System, an welches im Hinblick auf die Leistungsfähigkeit der Gesamtbatterie viele Anforderungen gestellt werden. Zum einen muss das Hauptmaterial, aus welchem die Elektrode besteht, eine gute elektrische Leitfähigkeit und eine möglichst hohe spezifische Oberfläche aufweisen, damit eine effektive Gasdiffusion und eine ausreichend hohe elektrochemische Austauschfläche gewährleistet sind. Diese Eigenschaften treffen sehr gut auf poröse Kohlenstoffmaterialien zu, weswegen diese in der Literatur häufig im Zusammenhang mit Lufterlektroden und in vielen Variationen auftauchen.^[20,52,80–85] Weiterhin muss die Lufterlektrode in Bezug auf ihre Materialien so stabil sein, dass sie idealerweise lediglich die Sauerstoffreduktion bzw. Sauerstoffentwicklung katalysiert und selbst nicht verändert wird, folglich also eine unbegrenzte Lebensdauer aufweist. Ebenso ist es vorteilhaft, wenn die Elektrode auf der nach innen gerichteten Seite hydrophil ist, damit ein guter Kontakt mit dem Elektrolyten in der Batterie bestehen kann. Auf der äußeren, der Luft zugewandten Seite ist dagegen eine Hydrophobie zu bevorzugen,

um den Wassereintritt von außen in die Zelle zu reduzieren. Die Einstellung der lokalen hydrophilen bzw. hydrophoben Eigenschaften ist allerdings auch noch aus einem anderen Grund von Bedeutung. Die ORR läuft in der katalytisch aktiven Schicht der Lufterlektrode ab. Diese Schicht liegt an der Kontaktfläche zwischen der festen Lufterlektrode, dem flüssigen Elektrolyten und der gasförmigen Phase in den Poren der Elektrode; somit erfolgt die Reaktion an einer Dreiphasengrenze.^[7,10,11] Für eine möglichst hohe Effizienz dürfen die Poren der Elektrode nicht vollständig mit Elektrolyt gefüllt werden, da ansonsten der Gastransport zu den katalytisch aktiven Zentren gehemmt wird. Somit ist in dem auch als Gasdiffusionsschicht bezeichneten Teil der Elektrode Hydrophobie zu bevorzugen. Der katalytisch aktive Bereich, welcher direkten Kontakt mit dem Elektrolyten hat, sollte dagegen hydrophil gestaltet werden, um die Benetzbarkeit durch die wässrige Phase zu verbessern. In Abb. 9 ist der schematische Aufbau einer Zink-Luft-Batterie mit dem grundsätzlichen Aufbau der Lufterlektrode gezeigt; dargestellt ist die Batterie bei der Entladung (Sauerstoffreduktion).

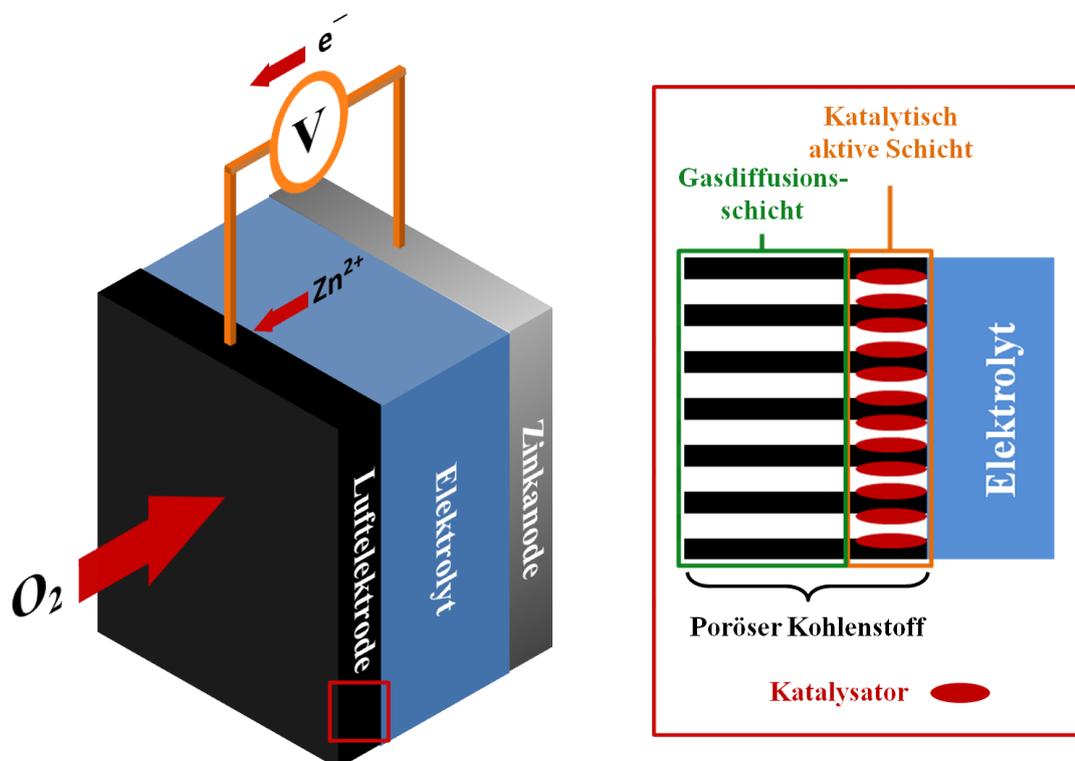


Abb. 9: Schematischer Aufbau einer Zink-Luft-Batterie (links, dargestellt ist eine Entladung), Zeichnung nach CHENG und CHEN.^[11] Im roten Kasten ist der im linken Bild markierte Bereich genauer dargestellt; zu erkennen ist die Aufteilung der Lufterlektrode in eine Gasdiffusionsschicht und eine katalytisch aktive Schicht; Zeichnung nach LEE et al.^[7]

Um die Vorgänge an der Lufterlektrode bei der Sauerstoffreduktion zu verstehen ist es zweckmäßig, die Elektrochemie des Sauerstoffes näher zu betrachten. Zunächst ist anzumerken, dass die Sauerstoffreduktionsreaktion an der Grenzfläche längst nicht so trivial verläuft wie in Reaktionsgleichung (7) dargestellt. Grundsätzlich gibt es, abhängig vom Katalysator und vom pH-Wert der Lösung, zwei verschiedene Reaktionspfade und ggf. auch mehrere Zwischenprodukte bei der ORR; hier sollen lediglich die Varianten in alkalischen Elektrolyten behandelt werden, da in Zink-Luft-Batterien größtenteils alkalische Elektrolyte eingesetzt werden. Die erste Variante ist der Zwei-Elektronen-Mechanismus, welcher häufig auch als Peroxid-Mechanismus bezeichnet wird. Hierbei wird der Sauerstoff zunächst zum Peroxid reduziert (9), welches dann in der Folge zum Hydroxid weiterreagiert (10) oder aber wieder zerfallen kann (11).^[10]



Bei der zweiten Variante, welche auch als direkter oder Vier-Elektronen-Mechanismus bezeichnet wird, werden alle vier Elektronen gleichzeitig übertragen, wobei die Reduktion zum Hydroxid über mehrere adsorbierte Zwischenstufen verläuft (adsorptive Dissoziation), die Zwischenprodukte hierbei aber nicht freigesetzt werden.^[10,86]



Wie bereits angesprochen ist es vom Katalysator abhängig, welcher Reaktionsweg bei der ORR beschritten wird; beispielsweise zeigen Platin, Silber und verschiedene Metalloxide wie Perowskite oder Spinelle eine Bevorzugung des Vier-Elektronen-Pfades, wohingegen bei Quecksilber und, was im Rahmen dieser Arbeit wichtig ist, auch Kohlenstoff eher der Peroxid-Pfad auftritt.^[10,87] Grundsätzlich besteht ein Interesse daran, die Bildung von freien Peroxiden zu vermeiden, da diese chemisch sehr aggressiv wirken und infolgedessen die Materialien der Lufterlektrode negativ beeinflussen können (Korrosion etc.).^[11]

Aufgrund der hohen kinetischen Hemmungen der ORR und der OER ist der Einsatz von Katalysatoren in der Lufterlektrode für den effektiven Betrieb einer Zink-Luft-Batterie (dies schließt sowohl die Entladung als auch die Wiederaufladung unter Sauerstofffreisetzung ein) unabdingbar. Im Folgenden soll auf die zunehmend an Bedeutung gewinnenden sogenannten bifunktionalen Katalysatoren bzw. Lufterlektroden eingegangen werden. Allgemein wird eine Lufterlektrode als bifunktional bezeichnet, wenn sie sowohl die ORR bei der Entladung als auch die OER bei der Aufladung katalysieren kann, folglich wird für eine wiederaufladbare Zink-Luft-Batterie eine bifunktionale Lufterlektrode benötigt (eine Ausnahme bilden hierbei die mechanisch wiederaufladbaren Zink-Luft-Batterien, bei welchen das verbrauchte Zink gegen eine komplett neue Anode ausgetauscht wird^[24]). Die Bifunktionalität kann auf zwei denkbare Weisen erreicht werden; zum einen könnte die Lufterlektrode mit einem ORR-Katalysator und einem OER-Katalysator bestückt werden, sodass ein Bereich der schichtartig aufgebauten Lufterlektrode für die Reduktion und ein weiterer für die Entwicklung von Sauerstoff zuständig ist. Es ist leicht einzusehen, dass in diesem Falle der Aspekt der Diffusionshemmung relevanter wird, da beide Teilbereiche der Elektrode effektiv mit dem jeweiligen Edukt versorgt werden müssen. Besser ist es daher, einen Katalysator einzusetzen, der selbst bifunktional ist, da folglich bloß eine reaktive Schicht benötigt wird. Die verschiedenen denkbaren Bauarten bifunktionaler Lufterlektroden sind in Abb. 10 gegenübergestellt.

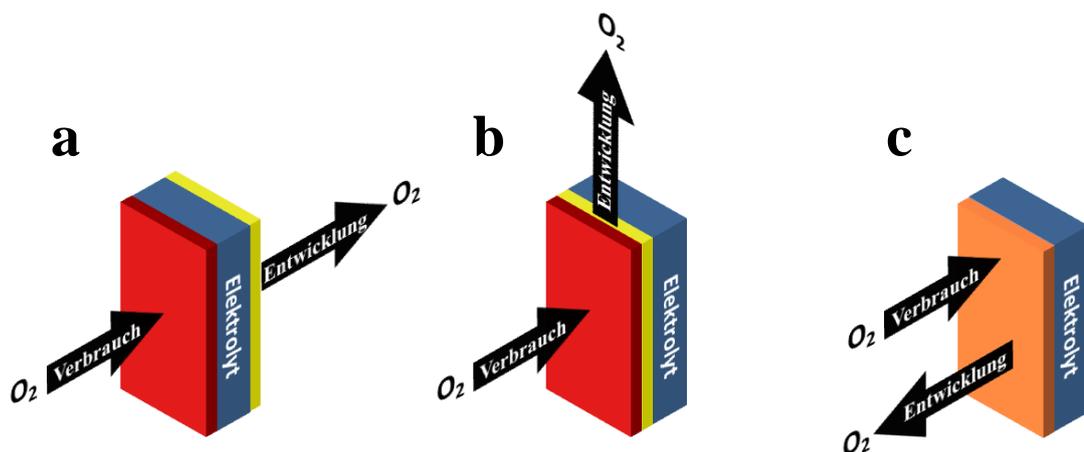


Abb. 10: Verschiedene Bauarten bifunktionaler Lufterlektroden; Zeichnung nach JÖRISSEN.^[10] In Bild **a** sind räumlich getrennte ORR- (rot) und OER-Bereiche (gelb) zu erkennen, in Bild **b** ist die kombinierte Form von ORR- und OER-Bereich gezeigt. Bild **c** zeigt eine Lufterlektrode mit einem bifunktionalen Katalysator; ORR- und OER-Bereich sind hier also identisch.

In der Literatur ist eine starke Tendenz hin zu den bifunktionalen Katalysatoren zu erkennen, wobei eine große Anzahl verschiedener Materialien für diese Anwendung evaluiert wird. Beispielsweise wurden Mischoxide aus Mangan und Cobalt, Perowskite wie LaNiO_3 , aber auch spinellartige Verbindungen wie beispielsweise Co_3O_4 , FeCo_2O_4 oder NiCo_2S_4 auf ihre Eignung als ORR- und OER-Katalysatoren untersucht.^[9,25,87–90] Darüber hinaus taucht mit zunehmender Häufigkeit eine Materialklasse auf, welche in dieser Dissertation in Abschnitt 2.1.2 bereits erwähnt wurde, nämlich die *N*-dotierten graphitischen Kohlenstoffe, welche durch die enthaltenen Stickstoffzentren selbst OER- und insbesondere auch ORR-aktive Bereiche aufweisen oder durch ihre gute elektrische Leitfähigkeit in Kombination mit den vorher genannten metallhaltigen bifunktionalen Katalysatoren wirksame Kompositmaterialien in Lufterkroden sein können.^[67,87,91,92] Das ggf. mit Metallen oder Metalloxiden beladene *N*-dotierte graphitische Kohlenstoffmaterial kann in diesem Zusammenhang in vielen verschiedenen Formen auftreten; so sind stickstoffhaltige Kohlenstoffnanoröhren (*N*-CNTs) und stickstoffhaltiges Graphen, aber auch *N*-dotierte Kohlenstoffaerogele oder einfache poröse stickstoffhaltige graphitische Kohlenstoffe als Aktivmaterialien in Lufterkroden eingesetzt worden.^[53,60,91–95] Es gibt allerdings auch sehr viel speziellere Systeme wie beispielsweise das von GANESAN et al. publizierte Graphen, welches sowohl mit Stickstoff als auch mit Schwefel dotiert (*N*-*S*-Co-Dotierung) ist und in Kombination mit Cobaltsulfidspezies als effizientes Lufterkrodenmaterial eingesetzt werden konnte.^[96]

Im Rahmen dieser Arbeit, deren Fokus auf der Materialentwicklung und Entladeexperimenten liegt, wird der Ansatz der *N*-dotierten mesoporösen graphitischen Kohlenstoffe (*N*-GMKs) als vielversprechende Aktivmaterialien in Lufterkroden in Form des bereits im Vorfeld vorgestellten 1,10-Phenanthrolins (s. Abschnitt 2.1.2) aufgegriffen. Durch die Komplexierung von verschiedenen Metallionen durch das 1,10-Phenanthrolin sind zusätzlich in einfacher Weise die so genannten Metall-*N*/*C*-Materialien, also *N*-dotierte graphitische Materialien mit Metallanteilen (beispielsweise das eisenhaltige Fe-*N*/*C* oder das cobalthaltige Co-*N*/*C*) zugänglich.^[60,97]

2.3 Synthesestrategien

In diesem Abschnitt soll auf die in dieser Arbeit relevanten Synthesestrategien, auf welche in der Durchführung und der Diskussion der Ergebnisse Bezug genommen wird, eingegangen werden.

2.3.1 Templatbasierte Synthesen

Im Rahmen dieser Dissertation wurden die porösen Materialien über templatbasierte Synthesen hergestellt, welche sich in zwei Arten von Templatisierung aufteilen lassen; die Endotemplatsynthese sowie die Exotemplatsynthese, welche auch als *nanocasting*-Methode bekannt ist. Die beiden Verfahren sind schematisch am Beispiel der Herstellung des mesoporösen Silicamaterials SBA-15 (Endotemplatansatz) und des mesoporösen Kohlenstoffes CMK-3 (Exotemplatansatz) in Abb. 11 gezeigt.

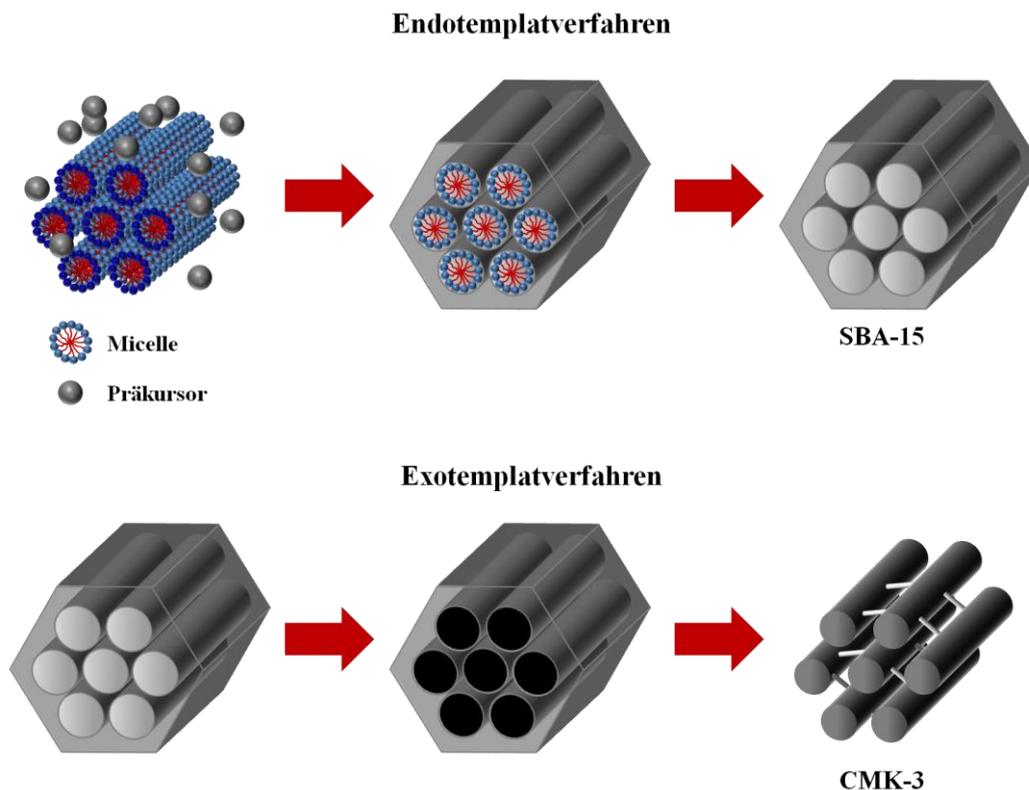
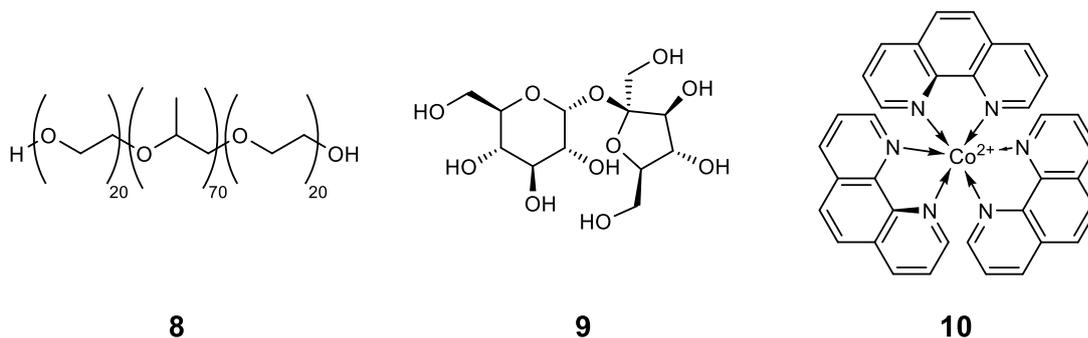


Abb. 11: Schematische Darstellung des Endo- und des Exotemplatansatzes am Beispiel der Synthese von SBA-15 (oben) und CMK-3 (unten).

Das im oberen Teil von Abb. 11 gezeigte Endotemplatverfahren ist grundsätzlich als ein Verfahren zu verstehen, bei welchem sich um ein einzelnes Teilchen oder um eine supramolekulare Anordnungen vieler Teilchen (z.B. Mizellen) ein Feststoff

abscheidet und somit in diesem Feststoff die als Template oder *structure directing agents* (kurz: SDAs) bezeichneten Strukturen in den Festkörper eingebaut werden. Nach der Entfernung der Template verbleiben in dem Festkörper die entsprechenden Poren. Eine sehr wichtige Klasse anorganischer Materialien, welche über das Endotemplatverfahren hergestellt werden können, stellen die Zeolithe dar.^[98]

Im Rahmen dieser Arbeit wurde für die SBA-15-Synthese das amphiphile Block-Copolymer Pluronic[®] P-123 **8** verwendet. Dieses bildet bei bestimmten Konzentration im wässrigen Milieu definierte supramolekulare Anordnungen aus, welche nach der Abscheidung von Silica und der folgenden Detemplatisierung im Silicamaterial das gewünschte hexagonal geordnete Porensystem hinterlassen (vgl. Abb. 11, obere Zeile). Die Detemplatisierung erfolgt in diesem Falle durch Calcination. Die Herstellung des SBA-15 durch den Templatanatz wurde zuerst von ZHAO et al. beschrieben.^[41]



Beim Exotemplatverfahren werden im Gegensatz zu den meist polymerartigen (und daher auch häufig als „weich“ bezeichneten) Templaten der Endotemplatsynthese starre und feste Template eingesetzt, welche eine ausgeprägte Porosität aufweisen. Diese Stoffe fungieren als eine Art Gussform, in welche die Präkursoren der herzustellenden Substanz hineinimprägniert und anschließend verfestigt werden; hieraus leitet sich die englische Bezeichnung *nanocasting* (z. Dt. „Nanogießen“) ab. Nach der Entfernung des Exotemplates verbleibt eine inverse Replik seines Porensystems aus der gewünschten Substanz.

In dieser Arbeit wurden die porösen Kohlenstoffmaterialien über das Exotemplatverfahren hergestellt, wobei jeweils das mesoporöse Silicamaterial SBA-15 als hartes Templat dient (s. Abb. 11, untere Zeile). Dieses wird mit Saccharose **9** oder Metall-Phenanthrolinkomplexen wie beispielweise das Co[phen]₃²⁺ **10** als Kohlenstoff-

Präkursoren imprägniert, dann unter Schutzgasatmosphäre (Argon) carbonisiert und abschließend das Silicatemplat mit Flusssäure entfernt. Zurück bleibt, wie in Abb. 11 unten rechts zu sehen, ein poröses Kohlenstoffmaterial, welches eine inverse Replik des SBA-15 darstellt. Das mesoporöse Kohlenstoffmaterial, welches mit dem Saccharose-Präkursoren **3** erhalten wird, wurde von JUN et al. erstmalig beschrieben und als CMK-3 bezeichnet.^[40] Das Besondere am CMK-3 ist, dass die Kohlenstoffröhren über kleinere Kohlenstoffbrücken miteinander verbunden sind (s. Abb. 11 unten rechts) und folglich durch den Zusammenhalt der Röhren ein hochporöses und im Hinblick auf die Poren stabiles Kohlenstoffmaterial erhalten werden kann.

2.3.2 Die Kapillarkraftimprägnierungsmethode

Bei der Kapillarkraftimprägnierungsmethode, welche auch unter dem englischen Begriff *incipient wetness method* bekannt ist, wird die Imprägnierung einer porösen Substanz unter Ausnutzung des Kapillareffektes vorgenommen. Somit erfolgt die Imprägnierung auf Basis einer gerichteten Kraft direkt in die Poren des zu imprägnierenden Materials hinein. Voraussetzung ist hierbei, dass die Poren einen hinreichend kleinen Durchmesser aufweisen, was im Falle von den im Rahmen dieser Arbeit behandelten mesoporösen Substanzen erfüllt ist. Es gilt allgemein, dass die mögliche Steighöhe h , welche proportional zur wirkenden Kraft ist, eine reziproke Abhängigkeit vom Porenradius r aufweist:

$$h = \frac{2 \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{\rho \cdot g \cdot r} \quad (13)$$

h : maximale Steighöhe

γ : Oberflächenspannung der Flüssigkeit

θ : Kontaktwinkel Flüssigkeit-Kapillarwand

ρ : Dichte der Flüssigkeit

g : Gravitationskonstante [$g = 9.81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$]

r : Radius der Pore

Durch die gezielte Wirkung der Kapillarkraft kann eine wesentlich bessere und schnellere Füllung der Poren erreicht werden, da die langsameren Diffusionsprozesse weitgehend durch den Kapillareffekt überlagert sind und daher nur eine untergeordnete Rolle spielen. Wichtig ist, die Lösungsmittelmenge möglichst klein zu halten; entsprechend müssen im Vergleich zu Imprägnierungen über Diffusion die

Lösungen deutlich höher konzentriert sein, um eine vergleichbare Beladung des zu imprägnierenden Materials zu erreichen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Kapillarkraftimprägnierungsmethode für die Imprägnierung des porösen Silica-materials SBA-15 verwendet; das experimentelle Vorgehen ist in Abb. 12 gezeigt.

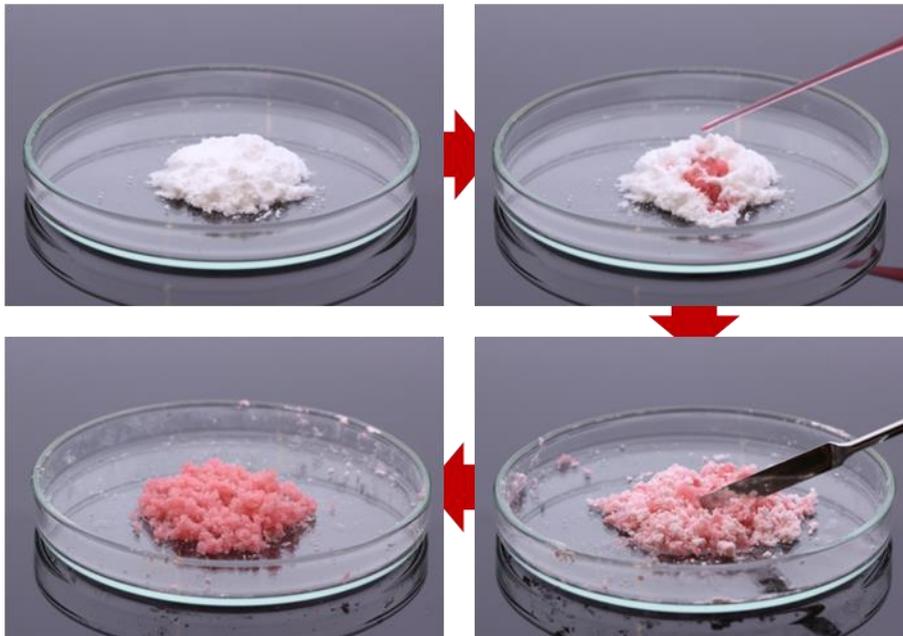


Abb. 12: Experimentelles Vorgehen bei der Kapillarkraftimprägnierungsmethode von SBA-15 mit einem Cobaltsalz. Die Pfeile zeigen die Abfolge der Schritte an.

Zunächst wird das zu imprägnierende Material, in diesem Falle SBA-15, vorgelegt und dann tropfenweise mit der Imprägnierlösung versetzt. Anschließend wird das Gemisch homogenisiert (beispielsweise mit einem Spatel) und dann ggf. weitere Lösung aufgetropft, bis die Oberfläche des Materials leicht benetzt erscheint. Idealerweise ist hierbei das poröse Pulver nach der Imprägnierung immer noch pulvrig.

Diese Methode ist im Vergleich mit der rein diffusionskontrollierten Imprägnierung wesentlich schneller und einfacher, weiterhin lässt sie sich auch bei größeren Substanzmengen gut anwenden.

2.3.3 Die Phaseninversionsmethode

Der Begriff der Phaseninversionsmethode (hier im Folgenden als PI abgekürzt) ist in der Literatur insbesondere im Zusammenhang mit polymerbasierten Membranen aufzufinden.^[99–103] Grundlage dieser Methode bilden die Löslichkeitsunterschiede von Polymeren in verschiedenen Lösungsmitteln. Zumeist erfolgt die Herstellung der Membranen so, dass das jeweilige Polymer in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst

und anschließend mittels der Rakelmethode auf ein Substrat mit glatter Oberfläche (z.B. eine Glasplatte) aufgetragen wird. Daraufhin erfolgt der PI-Schritt, bei welchem der aufgetragene Film des gelösten Polymers in ein Lösungsmittel getaucht wird, in welchem das Polymer nicht löslich ist. Infolgedessen kommt es zu einer Verfestigung des Polymers, was dazu führt, dass der aufgezogene Film als Membran von dem Substrat abgelöst werden kann. Der Prozess ist schematisch in Abb. 13 dargestellt. Eine besondere Stärke dieser Methode ist, dass auch in einfacher Weise Nanokomposit-Polymermembranen erzeugt werden können, indem in der Polymerlösung zusätzlich entsprechende Substanzen wie beispielsweise Nanopartikel dispergiert werden.^[100]

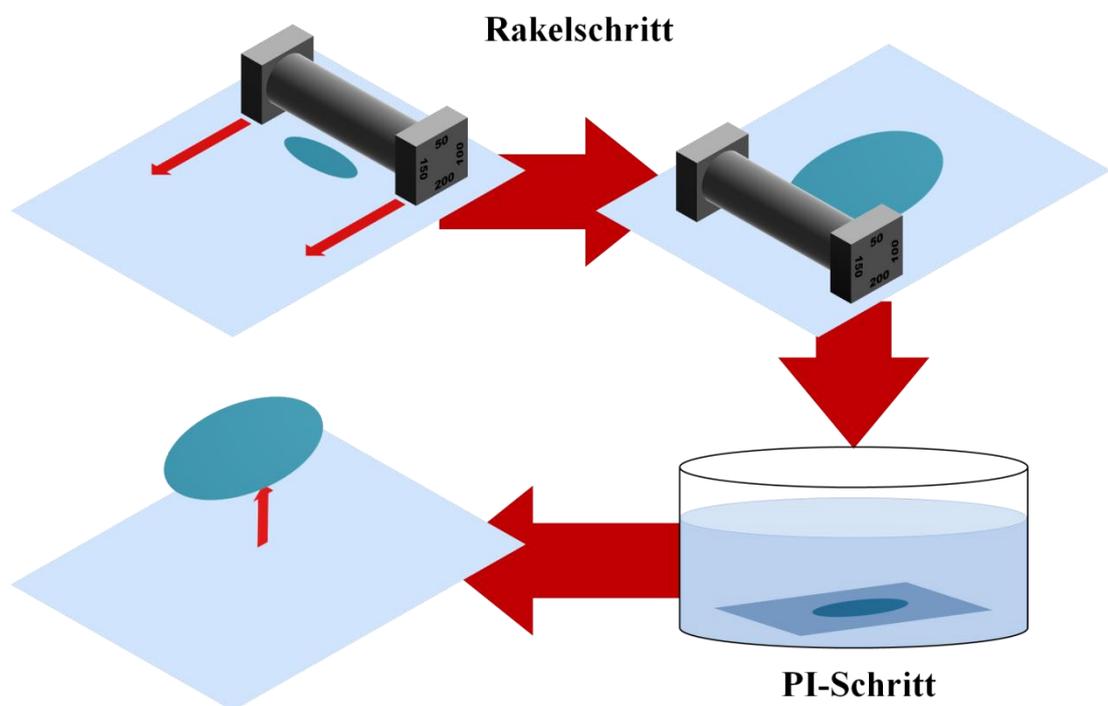
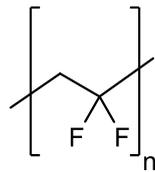
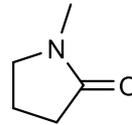


Abb. 13: Schematische Darstellung der Phaseninversionsmethode zur Herstellung von Polymermembranen nach YIN und DENG.^[100] Gezeigt sind die Beschichtung des Substrates mit der Polymerlösung (türkis) mittels der Rakeltechnik (oben) sowie der PI-Schritt (unten rechts) und die Ablösung der Membran (unten links). Die großen Pfeile geben die Abfolge der einzelnen Schritte an, die Zahlen auf der Rakel entsprechen der Beschichtungshöhe in µm.

Im Rahmen der hier vorliegenden Dissertation wurde die PI-Methode zur Herstellung von Elektrodenbeschichtungen eingesetzt. Als Polymer diente Polyvinylidenfluorid (PVDF) **11** und als Lösungsmittel *N*-Methylpyrrolidon (NMP) **12**.



11



12

Für den PI-Schritt wurde destilliertes Wasser eingesetzt. Da NMP und Wasser gut mischbar sind, konnte der PI-Schritt und folglich die Verfestigung des PVDF aufgrund des hohen Konzentrationsgradienten sehr rasch erfolgen. Als Zusatzstoff dienten hier die hergestellten mesoporösen Kohlenstoffmaterialien, welche durch Kugelmahlen mit der Polymerlösung vermischt wurden; die erhaltenen Pasten wurden anschließend auf Stromabnehmer aus Nickel (Bleche und Netze) aufgerakelt und dem PI-Verfahren unterworfen. Es ist zu bemerken, dass es sich in der Form, wie die PI-Methode im Rahmen dieser Dissertation angewendet wird, eigentlich nicht um eine Inversion der Phase handelt, sondern eher um einen Lösungsmittelaustausch, infolge dessen sich das nun nicht mehr lösliche PVDF verfestigt. Daher wäre die Methode treffender als eine Löslichkeitsinversionsmethode zu bezeichnen, in Anlehnung an die Literatur wurde aber dennoch der Begriff der Phaseninversion verwendet.

3 Analytische Methoden

Im folgenden Abschnitt sollen die im Rahmen dieser Arbeit zur Charakterisierung der Produkte sowie der angefertigten Elektroden angewendeten Analyseverfahren vorgestellt sowie auf die Probenpräparation, spezifische Messparameter oder besondere Geräteeinstellungen eingegangen werden.

3.1 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Die Röntgen-Pulverdiffraktometrie ist ein insbesondere in der anorganischen Chemie und Mineralogie bedeutendes Analyseverfahren zur Charakterisierung von pulverförmigen Substanzen. Die Auswertung der erhaltenen Diffraktogramme ermöglicht hierbei unter anderem Aussagen über die Phasenreinheit und Kristallinität des Analyten, aber auch über Partikelgrößen und Gitterkonstanten. Letzteres ist speziell auch für Fragestellungen bezüglich der Ordnung von Porensystemen mesoporöser Materialien von Bedeutung. In dieser Arbeit wird die Röntgen-Pulverdiffraktometrie auf zweierlei Weise eingesetzt. Zur Phasenanalyse sowie zur Untersuchung kristalliner Ordnungen in den erhaltenen Produkten wurde die Weitwinkel-Pulverdiffraktometrie verwendet. Für die Charakterisierung der Ordnung der Porensysteme wurden dagegen Diffraktogramme im Bereich kleiner Winkel gemessen.

3.1.1 Weitwinkel-Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Alle durchgeführten Messungen erfolgten in Reflektionsgeometrie. Die pulverförmigen Probenmaterialien wurden zunächst gemörsert, dann in die jeweiligen Träger eingefüllt und glattgestrichen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Diffraktogramme aufgrund technischer Probleme an drei verschiedenen Diffraktometern aufgenommen, welche im Folgenden genannt werden. Allen Messungen gemein sind allerdings die Schrittweite ($0.04 - 0.05 \text{ } ^\circ 2\theta$), die Messzeit pro Schritt ($10 - 15 \text{ s}$) sowie die verwendete Röntgen-Strahlung (CuK_α -Strahlung, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$).

Für die Messungen wurde zum einen ein Theta-Theta-Diffraktometer der Firma STOE eingesetzt, welches über einen Graphit-[002]-Sekundärmonochromator verfügte. An diesem Gerät erfolgten auch Messungen im Bereich kleiner Winkel ($0.7 - 4.0 \text{ } ^\circ 2\theta$); die Schrittweite betrug in diesen Fall $0.01 \text{ } ^\circ 2\theta$ und die Messzeit pro Schritt 15 s . Weiterhin wurden zwei Diffraktometer des Institutes für Mineralogie

der Leibniz Universität Hannover verwendet; die Messungen wurden von Dr. VALERIY PETROV durchgeführt. Es handelte sich einerseits um ein Diffraktometer des Typs *PW^o1800* der Firma PHILIPS und andererseits um ein *D4 Endeavor*-Diffraktometer von der Firma BRUKER. Wie das oben beschriebene Gerät von STOE verfügten auch die beiden anderen Diffraktometer über einen Graphit-Monochromator. Zur Auswertung der Messungen wurde das Programm STOE *WinXPOW* 1.08 verwendet.

3.1.2 Kleinwinkel-Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Für die Kleinwinkelbeugungsexperimente kam ein RIGAKU-SAXS-System mit einer Mikrofokusröhre und einem Lochblendenkollimator zum Einsatz. Es wurde CuK_α -Strahlung ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) verwendet; die Schrittweite betrug $0.01^\circ 2\theta$ bei einer Messzeit von 15 s pro Schritt. Die Detektion der Signale erfolgte über einen gasgefüllten 2D-Multidrahtdetektor.

Zur Messung wurden die pulverförmigen Proben in eine Glaskapillare gefüllt und diese zugeschmolzen; die anschließende Messung erfolgte in Transmissionsgeometrie. Die Auswertung der Daten erfolgte mit dem Programm *SAXSGUI* von RIGAKU. Die Messungen wurden von Dr. MICHAEL WIEBCKE durchgeführt.

3.2 Elektronenmikroskopie

In dieser Dissertation wurde die Elektronenmikroskopie als bildgebendes Verfahren eingesetzt. Mit der Rasterelektronenmikroskopie wurden hierbei die Morphologie sowie die Topographie der Oberfläche der Materialien untersucht, wohingegen mit der Transmissionselektronenmikroskopie überprüft wurde, ob in den Kohlenstoffpartikeln kleinere Metall- oder Metalloxidpartikel eingelagert werden konnten.

3.2.1 Rasterelektronenmikroskopie

Die Messungen erfolgten an einem *JSM-6700F*-Rasterelektronenmikroskop der Firma JEOL. Es wurde eine Beschleunigungsspannung von 2 kV sowie ein Arbeitsabstand von 8 mm bzw. 3 mm gewählt. Die zu untersuchenden pulverförmigen Materialien wurden für die Messung auf ein Graphit-Klebeplättchen, welches auf einem Messingträger aufgebracht war, gestreut und dann im Luftstrom die nicht haftenden Pulverpartikel entfernt.

3.2.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Die transmissionselektronenmikroskopischen Messungen wurden von DAWID P. WARWAS an einem *TECNAI F 20 S-TWIN*-Transmissionselektronenmikroskop der Firma FEI am Laboratorium für Nano- und Quantenengineering Hannover (LNQE) durchgeführt. Es wurde eine Beschleunigungsspannung von 200 kV verwendet. Zur Präparation wurden die zu vermessenden Pulver zunächst in Ethanol dispergiert und dann für 2 h im Ultraschallbad homogenisiert. Anschließend wurden einige Tropfen der Dispersion auf ein Kupfernetz mit Kohlenstofffilm aufgebracht und dann auf einem Filterpapier getrocknet.

3.3 Thermische Analyseverfahren

Die Aufnahme von Thermogrammen erfolgte an einem Gerät des Typs *STA 429* der Firma NETZSCH. Es wurden hierbei Thermogravimetrie (TG) und Differenzthermoanalyse (DTA) simultan gemessen.

Die Materialien wurden zur Messung in einem Tiegel aus Korund eingewogen und dann bei einer Heizrate von $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ unter einem konstanten Luftstrom (synthetische Luft) von $100\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ auf 1000 °C aufgeheizt. Die Auswertung der Messergebnisse erfolgte mit dem Programm *Protheus Thermal Analysis 4.3.1* der Firma NETZSCH.

3.4 Physisorption

Zur Untersuchung der spezifischen Oberfläche und des Porensystems der hergestellten Materialien wurden Stickstoff-Physisorptionsmessungen (bei 77 K) eingesetzt. Es wurde eine *Autosorb 3B* der Firma QUANTACHROME verwendet; die Messungen wurden von JANN LIPPKE, NADESCHDA SCHMIDT, NATALJA WENDT, MANDY JAHNS und ALEXANDER MOHMEYER durchgeführt. Die Proben wurden in die gläsernen Messgefäße eingewogen und vor der eigentlichen Physisorptionsmessung 24 h bei 150 °C im Vakuum ausgeheizt. Die Auswertung der erhaltenen Isothermen erfolgte mit dem Programm *ASiQwin 2.0* der Firma QUANTACHROME. Für die Berechnungen der Porenweitenverteilung und der Porenvolumina wurden die im Programm integrierten DFT-Rechenmodelle eingesetzt.

3.5 Energiedispersive Röntgen-Spektroskopie

Mit der energiedispersiven Röntgen-Spektroskopie (kurz: EDXS) wurde im Rahmen dieser Arbeit das Vorliegen und die Verteilung bestimmter Elemente in den hergestellten Materialien untersucht.

Zur EDXS-Untersuchung wurden die pulverförmigen Proben gemörsert, in die zylindrische Vertiefung eines Aluminiumträgers gefüllt und glattgestrichen. Die Messungen wurden von BASTIAN HOPPE an einem Rasterelektronenmikroskop des Typs *JSM-6610LV* der Firma JEOL durchgeführt; als Beschleunigungsspannung wurden 10 kV und als Arbeitsabstand 10 mm gewählt. Die Detektion der charakteristischen Röntgen-Strahlung erfolgte mit einem *XFlash 410*-Silicium-Drift-Detektor von der Firma BRUKER; die Auswertung der Messergebnisse mit dem Programm *Quintax Esprit*.

3.6 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie ist (insbesondere in Kombination mit der Röntgen-Diffraktometrie) gut zur Untersuchung von graphitischen Domänen in Kohlenstoffmaterialien geeignet, weswegen sie in dieser Arbeit zur Charakterisierung der erhaltenen Kohlenstoffe eingesetzt wurde.

Die pulverförmigen Kohlenstoffe wurden zur Messung in einen Metallträger mit einer kleinen Vertiefung aufgebracht und festgedrückt, sodass eine möglichst glatte Oberfläche entstand. Die Messungen wurden von NIKLAS BURBLIES an einem *Senterra*-Raman-Mikroskop der Firma BRUKER durchgeführt; es wurde eine Laserwellenlänge von 532 nm sowie eine Laserleistung von 2 – 5 mW gewählt. Die Auswertung der erhaltenen Raman-Spektren erfolgte mit dem Programm *OPUS*.

3.7 Elektrochemische Charakterisierung

Im Folgenden sollen die im Rahmen dieser Arbeit erfolgten elektrochemischen Charakterisierungsmethoden sowie der experimentelle Aufbau und die Messparameter vorgestellt werden. Eine genauere theoretische Betrachtung der Methoden erfolgt zusammen mit der Auswertung der Messergebnisse in Abschnitt 5.

3.7.1 Impedanzspektroskopie

Zur Messung von Impedanzspektren wurden die gefertigten Elektroden in die eigens dafür angefertigte Messzelle (s. Abschnitt 5.4.4) eingespannt. Als Elektrolyt wurde Kaliumhydroxidlösung (1 M) verwendet; als Gegenelektrode diente ein Platindraht

und als Referenzelektrode eine Ag/AgCl-Elektrode. Die Messungen wurden an einem *VersaSTAT 4*-Potentiostaten der Firma PRINCETON APPLIED RESEARCH durchgeführt. Die Messungen erfolgten in einem Frequenzbereich von $10^6 - 0.1$ Hz, als Amplitude wurde ein Wert von 10 mV gewählt. Vor der eigentlichen Impedanzmessung wurde zur Reinigung der Elektrodenoberfläche eine Zyklovoltammetrie (50 Zyklen im Bereich von -1 V bis 1 V mit einer Umkehrrate von $1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) gefolgt von einer zweiminütigen Leerlaufpotentialmessung zur Einstellung des elektrochemischen Gleichgewichtes durchgeführt.

3.7.2 Entladeversuche

Die Entladeversuche wurden ebenfalls in einer extra hierfür angefertigten Messzelle durchgeführt. Diese bestand aus einer Kammer, in welche der Elektrolyt eingefüllt und über zwei Bohrungen in der Kammerwand mit den Elektroden in Kontakt gebracht wurde (s. Abb. 77, Abschnitt 5.4.6). Die Entladungen erfolgten an einem dem bereits oben genannten *VersaSTAT 4*-Potentiostaten und wurden jeweils mit einem Entladestrom von 50 mA durchgeführt. Die in dieser Arbeit gefertigten Kohlenstoffelektroden dienten als Kathoden; als Anoden wurden Zinkbleche bzw. Zinkpasten und als Elektrolyt Kaliumhydroxidlösung verschiedener Konzentration eingesetzt (s. Abschnitt 5.4.6). Es wurden keine gesonderten Separatoren verwendet.

3.7.3 Aufnahme von Leerlauf- und Lastkennlinien

Die Messungen zur Aufnahme der Lastkennlinien wurden an der Hochschule Hannover (HsH) von CHRISTIAN STAUDENMEIER, CHRISTINE SIAKEU und DOMINIK MACKEBEN durchgeführt; es wurde wiederum eine eigene Messzelle verwendet (s. Abb. 64, Abschnitt 5.4.4). Als Anode wurde jeweils ein Zinkblech und als Elektrolyt Kaliumhydroxidlösung (1 M) verwendet. Die kohlenstoffbeschichtete Kathode wurde bei diesen Messungen in eine Halterung eingespannt (s. Abschnitt 5.4.4) und in einen Abstand von 1 cm zur Zinkanode platziert. Zur Aufnahme der Messungen wurde ein *UNI-T 803*-Multimeter der Firma UNI-TREND verwendet, welches bei der Entladung der Zelle eine Last von 6.5Ω darstellte. Weiterhin war über ein Belüftungsgerät des Types *TetraO aps 50* der Firma TETRA eine direkte Belüftung der Luftkathode möglich.

4 Experimenteller Teil

Im Folgenden sollen die Synthesen und Arbeitsschritte vorgestellt werden, welche im Rahmen dieser Doktorarbeit durchgeführt wurden. Hierbei wird zunächst auf die Herstellung der verwendeten Materialien und darauf folgend auf die Verarbeitung der erhaltenen Aktivmaterialien zu Elektroden eingegangen.

4.1 Herstellung mesoporöser Basismaterialien

4.1.1 Herstellung von SBA-15

Die Herstellung von mesoporösem Silica SBA-15 erfolgte in Anlehnung an die Grundvorschrift von ZHAO et al.^[41]

Es wurden 400 ml einer Salzsäurelösung (1 M) auf 40 °C erhitzt und dann unter kräftigem Rühren langsam 20.10 g des Block-Copolymers Pluronic[®] P-123 zugegeben, welches zuvor bei 60 °C verflüssigt wurde. Das Gemisch wurde weitergerührt, bis sich das Polymer vollständig gelöst hatte, anschließend wurden 42 ml TEOS hinzugefügt und die Reaktionslösung für weitere 12 h bei 40 °C gerührt.

Der sich bildende voluminöse weiße Niederschlag wurde zusammen mit der Mutterlauge in ein PP-Gefäß überführt und das Gemisch für 72 h bei 100 °C gealtert. Nach der Alterung wurde der Feststoff mittels eines Büchnertrichters abfiltriert und zunächst mit viel Wasser neutral gewaschen. Anschließend wurde der Feststoff mehrfach mit Ethanol gewaschen, dann bei 90 °C für 24 h getrocknet und schließlich zur Entfernung des Polymertemplates bei 500 °C für 12 h calciniert.

4.1.2 Herstellung von CMK-3

Die Herstellung des mesoporösen Kohlenstoffes CMK-3 erfolgte auf Basis der literaturbekannten Vorschrift von JUN et al.^[40]

Hierzu wurden 6.50 g Saccharose in 30 ml destilliertem Wasser gelöst und 450 µl konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt. Zu dieser Lösung wurden anschließend unter Rühren 5.00 g des trockenen SBA-15 portionsweise hinzugegeben und die Mischung unter kräftigem Rühren für 10 min homogenisiert. Anschließend wurde das Gemisch vorcarbonisiert, indem es zunächst für 6 h bei 100 °C und dann weitere für 6 h bei 160 °C im Umluftofen behandelt wurde. Die erhaltene dunkelbraune Masse wurde fein gemörsert und das Pulver unter Rühren mit 30 ml einer wässrigen Lösung aus 4.10 g Saccharose und 265 µl konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Nach der

Homogenisierung wurde das Gemisch erneut im Umluftofen dem o. g. Temperaturprogramm unterworfen. Der erhaltene Feststoff wurde feingemörsert und dann zur vollständigen Carbonisation unter Schutzgas (Argon) mit einer Heizrate von $1\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ auf 900 °C erhitzt und 3 h bei dieser Temperatur belassen.

Erhalten wurde ein schwarzes Pulver, welches zur Entfernung des SBA-15-Templates für 5 h mit konzentrierter Flusssäure (40%) behandelt wurde. Pro Gramm des SBA-15-Kohlenstoffkomposites wurden hierbei 7.5 ml Flusssäure eingesetzt. Nach dem Ätzzvorgang wurde der Feststoff zunächst mit viel Wasser und dann mit Ethanol gewaschen und abschließend im Trockenschrank bei 60 °C getrocknet.

4.2 Katalytische Graphitisierung der porösen Kohlenstoffe

Die katalytische Graphitisierung (vgl. Abschnitt 2.1.2) ist prinzipiell als zweistufiges Verfahren aufzufassen, welches sich aus der Imprägnierung der Katalysatorspezies in das poröse Material und dem sich anschließenden Graphitisierungsprocedere zusammensetzt. Im Rahmen der Masterarbeit des Autors konnte bereits aufgezeigt werden, dass die katalytische Graphitisierung des mesoporösen Kohlenstoffmaterials CMK-3 mit Eisenoxidspezies unter verschiedenen Bedingungen erreicht werden kann.^[104] In der vorliegenden Arbeit wurde daran anknüpfend der Einfluss weiterer Parameter untersucht.

4.2.1 Imprägnierung der Katalysatorspezies

Bezüglich der Imprägnierung der Katalysatorspezies sind drei verschiedene Wege denkbar, welche sich, bezogen auf die Einbringung der katalytisch aktiven Spezies in Hinsicht auf die Bildung des Kohlenstoffmaterials, in einen präsynthetischen, einen simultanen und einen postsynthetischen Ansatz aufgliedern lassen, wie es bereits in Abschnitt 2.1.2 und in der Literatur beschrieben wurde.^[51]

Präsynthetische Strategie

Diese Strategie basiert auf den Arbeiten von INAGAKI et al.^[47]. In 30 ml Ethanol wurden 2.02 g Eisen(III)-nitrat-Nonahydrat gelöst und dann portionsweise unter Rühren eine Menge von 3.00 g trockenem SBA-15 hinzugegeben. Nach vollständiger Homogenisierung wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand bei 80 °C im Trockenschrank getrocknet. Der erhaltene Feststoff wurde feingemörsert und an Luft bei 550 °C für 5 h calciniert. Das erhaltene, gelb-braune Produkt diente anstelle des katalysatorfreien SBA-15 als

Ausgangsmaterial für die CMK-3-Synthese (vgl. Abschnitt 4.1.2). Der auf diese Weise erhaltene poröse Kohlenstoff wurde als **CMK-3-G-prä** bezeichnet (**G** steht für graphitisiert).

Simultane Strategie

Hierbei wurde die unter Abschnitt 4.1.2 beschriebene CMK-3-Synthese durchgeführt, wobei der Saccharose-Lösung im ersten Imprägnierungsschritt 3.35 g und im zweiten Imprägnierungsschritt 2.18 g Eisen(III)-nitrat-Nonahydrat zugesetzt wurden. Der hieraus erhaltene Kohlenstoff wurde als **CMK-3-G-sim** bezeichnet.

Postsynthetische Strategie

Beim postsynthetischen Ansatz wurde das Katalysatormaterial auf den bereits vorhandenen porösen Kohlenstoff CMK-3 aufgebracht. Hierzu wurden in 20 ml destilliertem Wasser 2.02 g Eisen(III)-nitrat-Nonahydrat gelöst und dann unter Rühren 1.00 g trockener CMK-3 zugegeben. Das Gemisch wurde auf 100 °C aufgeheizt und für eine Dauer von 5 h unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Feststoff abfiltriert und im Trockenschrank bei 80 °C getrocknet.

Anschließend wurde das schwarze Pulver gemörsert und unter Argonatmosphäre für 4 h bei 700 °C graphitisiert (Heizrate 1 °C·min⁻¹). Zur Entfernung der Katalysatorspezies wurde der Feststoff für 3 h in zweimolarer Salzsäure gerührt, anschließend abfiltriert, mit Wasser und Ethanol gewaschen und im Trockenschrank bei 60 °C getrocknet. Erhalten wurde der im Folgenden als **CMK-3-G-post** bezeichnete Kohlenstoff.

4.3 Herstellung von mesoporösen Kohlenstoffen auf Basis von Metall-Phenanthrolinkomplexen

Die Herstellung mesoporöser Kohlenstoffe, für welche als Kohlenstoffpräkursoren die Metall-Phenanthrolinkomplexe $\text{Me}(\text{phen})_3^{n+}$ (vgl. auch Abschnitt 2.1.2) verwendet wurden, erfolgte nach zwei unterschiedlichen Synthesestrategien. Diese unterscheiden sich in Bezug auf den Imprägnierungsvorgang, was im Folgenden sowie in Abschnitt 2.3.2 genauer betrachtet wird.

4.3.1 Herstellung von CoPhen über Nutzung der Diffusion

Der Ansatz erfolgte gemäß der im Rahmen dieser Arbeit leicht modifizierten Vorschrift von KONG et al.^[60]

In einem Becherglas wurden in 20 ml destilliertem Wasser zunächst 1.60 g 1-10-Phenanthrolin gelöst und dann 1.52 g Cobalt(II)-acetat-Tetrahydrat hinzugegeben. Nach vollständiger Lösung wurde unter Rühren 1.00 g des trockenen SBA-15 zugegeben. Das Gemisch wurde bei Raumtemperatur (ca. 20 °C) unter stetigem Rühren und einem leichten Stickstoffstrom bis zur Trockne eingedampft und sodann im Trockenschrank vollends getrocknet.

Das erhaltene Pulver wurde feingemörsert, unter Argonatmosphäre mit einer Heizrate von 2 °C·min⁻¹ auf 900 °C erhitzt und 2 h bei dieser Temperatur belassen. Der schwarze Rückstand wurde zur Entfernung des SBA-15 für 5 h mit verdünnter Flusssäure (10%) behandelt. Pro Gramm Komposit wurden 7.5 ml Flusssäure eingesetzt. Der erhaltene Kohlenstoff wurde als **CoPhen** bezeichnet.

4.3.2 Herstellung von MePhen-Kohlenstoffen über Nutzung der Kapillarkräfte

Für diese Strategie ist eine möglichst geringe Lösungsmittelmenge erforderlich, um die Kapillarkräfte der Poren für die Imprägnierung ausnutzen zu können (vgl. Abschnitt 2.3.2). Daher wurden jeweils 3 ml destilliertes Wasser in einem Reagenzglas vorgelegt und sodann zunächst das jeweilige Metallsalz (1.55 g Mangan(II)-acetat-Tetrahydrat, 1.10 g Eisen(II)-acetat, 1.58 g Cobalt(II)-acetat-Tetrahydrat, 1.58 g Nickel(II)-acetat-Tetrahydrat oder 1.15 g Kupfer(II)-acetat) und folgend je 1.60 g 1,10-Phenanthrolin hinzugefügt. Die Gemische wurden im Wasserbad auf etwa 75 °C erhitzt, da die Löslichkeit der Edukte bei Raumtemperatur nicht ausreichend war. Nach vollständiger Lösung wurden die warmen Metallsalz-Phenanthrolin-Lösungen mittels einer Tropfpipette auf je 1.00 g trockenen SBA-15 portionsweise aufgetropft und das Gemisch mit einem Spatel homogenisiert (vgl. Abb. 12, Abschnitt 2.3.2). Anschließend wurden die imprägnierten Feststoffe für 12 h bei 60 °C getrocknet, dann feingemörsert und bei 900 °C für 2 h unter Argonatmosphäre carbonisiert; die Aufheizrate betrug 2 °C·min⁻¹. Die Entfernung des SBA-15 erfolgte anschließend mit 10%iger Flusssäure über eine Dauer von 5 h. Pro Gramm Komposit wurden 7.5 ml Flusssäure eingesetzt. Die erhaltenen Kohlenstoffe wurden als **MePhen** bezeichnet, wobei **Me** für das jeweils verwendete Metall, in diesem Falle also Mangan (Mn), Eisen (Fe), Cobalt (Co), Nickel (Ni) oder Kupfer (Cu), steht.

4.4 Herstellung von Elektrodenpasten

Die Herstellung von Elektrodenpasten ist als kritischer Schritt für die Güte der herzustellenden Beschichtungen zu betrachten, da die Homogenität und die Zusammensetzung der Paste über die späteren Eigenschaften der Elektrode entscheidet. Die Komplexität und Variabilität der eingesetzten Materialien sowie die Vielzahl der einstellbaren Parameter bei der Anmischung der Paste machen die Nennung eines „Standardrezeptes“ mit vorhersagbaren, definierten Mengenangaben sehr schwierig (vgl. Abschnitt 5.4.1). Im Folgenden soll daher eher auf die grundsätzlichen Arbeitsschritte sowie nützliche Hinweise eingegangen werden. Die genauen Zusammensetzungen der jeweils verwendeten Pasten werden zur besseren Übersichtlichkeit direkt im Zusammenhang mit den durchgeführten Messungen in Abschnitt 5 aufgezeigt.

Zur Anmischung der Pasten wurde zunächst das pulverförmige poröse Kohlenstoffmaterial vorgelegt und dann das in *N*-Methylpyrrolidon (NMP) gelöste Binderpolymer (Polyvinylidendifluorid, PVDF) in kleinen Portionen von ca. 100 bis 500 μl zugegeben. Nach jeder Zugabe wurde das Gemisch mit einem Metallspatel homogenisiert und die Viskosität optisch beurteilt. Die optimale Viskosität wurde erreicht, wenn eine zähflüssige Masse entstanden war, welche langsam und in großen Tropfen vom Spatel abließ.

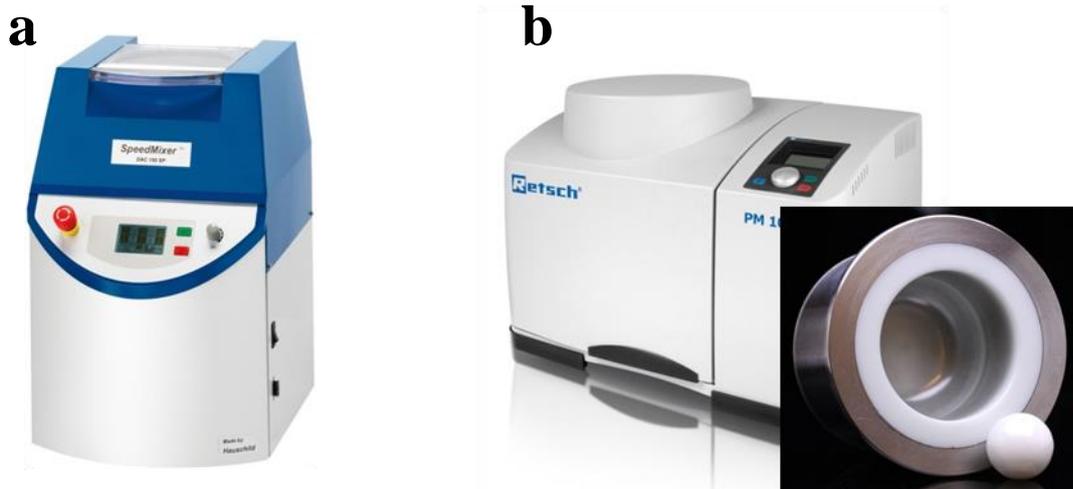


Abb. 14: Im Rahmen dieser Arbeit zu Pastenhomogenisierung verwendete Geräte. Bild **a** zeigt den SpeedmixerTM und Bild **b** die Planetenkugelmühle sowie den verwendeten Mahlbecher mit der ZrO_2 -Mahlkugel. (**Bildnachweise:** speedmixer.de (**a**), retsch.de (**b**), Stand jeweils 01.08.2017).

Anschließend wurde das Gemisch mittels eines Turbomixers (*SpeedMixer*TM DAC 250 SP der Firma HAUSCHILD, 1140 UpM, 5 Zyklen à 2 min) oder einer Planetenkugelmühle (Baureihe PM 100 der Firma RETSCH, 400 UpM, 20 min) homogenisiert. In Abb. 14 sind die beiden Geräte sowie der Kugelmühlenmahlbecher mit Mahlkugel gezeigt. Die auf diese Weise erhaltene Paste wurde direkt für die Beschichtung der Stromabnehmer verwendet.

4.5 Fertigung von Elektroden

Zur Fertigung von Elektroden wurden die oben genannten Pasten auf einen Stromabnehmer aus Nickel aufgebracht. Hierbei wurden zunächst die kostengünstigeren Nickelbleche verwendet, um das System und seine bestimmenden Parameter kennenzulernen und die relevanten Einflussgrößen determinieren zu können. Im späteren Verlauf wurden die Bleche durch Nickelgewebenetze ersetzt, welche sich deutlich näher an der tatsächlichen Anwendung orientieren, da für den Einsatz als Luftelektrode eine Gaspermeabilität unerlässlich ist (diese ist bei kompakten Blechen nicht gewährleistet).

Durch die Verwendung verschiedener Metallsubstrate (Netze oder Bleche von jeweils 2 cm Breite und 5 cm Länge) unterscheiden sich auch die Arbeitsschritte bei der Elektrodenherstellung teilweise fundamental, worauf im Folgenden eingegangen wird.

4.5.1 Verwendung von Nickelblechen

Um die Elektrodenpaste auf die Nickelbleche aufzubringen, wurde die Rakelmethode eingesetzt. Hierzu wurde das zu beschichtende Nickelblech zunächst mit Isopropanol abgewischt, dann auf eine Glasplatte gelegt und ein zahnförmiger bzw. ovaler Tropfen (vgl. hierzu Abb. 51, Abschnitt 5.4) der jeweiligen Elektrodenpaste aufgebracht. Anschließend wurde mit einer Rakel der Tropfen auf der Folie ausgezogen. Die Rakelhöhe wurde im Rahmen dieser Arbeit zu 200 µm gewählt. Um die Eigenhöhe der Nickelfolie (125 µm) auszugleichen, wurde die Rakel auf zwei „Schienen“ aus Nickelblechen mit äquivalenter Dicke zum Substrat entlanggeführt.

Nach der Beschichtung der Bleche folgte die Verfestigung des Binderpolymers PVDF durch Entzug des Lösungsmittels (NMP). Bei den Blechsubstraten wurde dies auf zwei verschiedene Weisen realisiert, welche im Folgenden gegenübergestellt sind.

Die erste Methode beruhte auf der Verdampfung des Lösungsmittels bei erhöhter Temperatur. Hierzu wurden die frisch beschichteten Nickelbleche vorsichtig mit einem Magneten angehoben und bei 80 °C für mindestens 2 h im Trockenschrank belassen.

Der zweite Ansatz bestand in der unter Abschnitt 2.3.4 beschriebenen Phasen-inversionsmethode. Hierzu wurden die mit der Kohlenstoffpaste überzogenen Nickelbleche in eine große Kristallisierschale (2 l) mit destilliertem Wasser gelegt und für 20 min dort belassen. Anschließend wurden die Elektroden zur Entfernung des Wassers bei 60 °C im Trockenschrank zwischen Filterpapieren getrocknet.

4.5.2 Verwendung von Nickelnetzen

Bei der Verwendung von Nickelnetzen kann die unter Punkt 4.5.1 beschriebene Rakeltechnik nicht verwendet werden, da die zähflüssige Paste durch die Maschen des Netzes gedrückt und infolgedessen die Rakelunterlage, nicht aber das Netz beschichtet wird. Daher wurde für die Beschichtung der Netze ein spezielles Gestell entworfen, welches die Rakeltechnik in der Vertikale ermöglicht und folglich den Kontakt des zu beschichtenden Substrates mit der Rakelunterlage vermeidet. Das Gestell wird in Abschnitt 5.4.2 genauer vorgestellt.

Zur Beschichtung des Nickelgewebes wurden hinreichend große Tropfen der Elektrodenpaste auf beiden Seiten des zuvor mit Isopropanol abgewischten Netzes platziert und dann das Netz mehrfach durch das Gestell geschoben, bis die Paste homogen über die gesamte Netzfläche verteilt war. Anschließend wurde das Netz mit einem Draht in ein Wasserbad (destilliertes Wasser, 2 l) gehängt, um einen beidseitigen Kontakt der Beschichtung mit dem Wasser zu ermöglichen. Die Elektroden wurden für 20 min im Wasser belassen und sodann bei 60 °C im Trockenschrank zwischen Filterpapieren getrocknet.

5 Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden Kapitel sollen die Ergebnisse der im Rahmen dieser Doktorarbeit durchgeführten Untersuchungen und Charakterisierungen aufgezeigt und diskutiert werden. Die Gliederung dieses Abschnittes folgt hierbei der Grundstruktur der Dissertation; es wird daher zunächst auf die Charakterisierung der Materialien, dann auf die Untersuchungsergebnisse hinsichtlich der Elektrodenpasten und schließlich auf die Auswertung der elektrochemischen Messungen an den fertigen Elektroden eingegangen.

5.1 Charakterisierung der mesoporösen Basismaterialien

In dieser Doktorarbeit wurden mit Hilfe von Templatverfahren die mesoporösen Basismaterialien SBA-15 und CMK-3 hergestellt, wobei CMK-3 als inverse Kohlenstoffreplik des porösen Silicamaterials SBA-15 aufgefasst werden kann (vgl. Abschnitt 2.1.1).

Zunächst wurden die beiden Basismaterialien mittels Thermogravimetrie untersucht um zu überprüfen, ob während der Aufarbeitung jeweils alle Templatrete aus dem Material entfernt werden konnten. Die zugehörigen Thermogramme sind in Abb. 15 dargestellt; die aus den Thermogrammen erhaltenen prozentualen Massenverluste werden in Tab. 2 zusammengefasst.

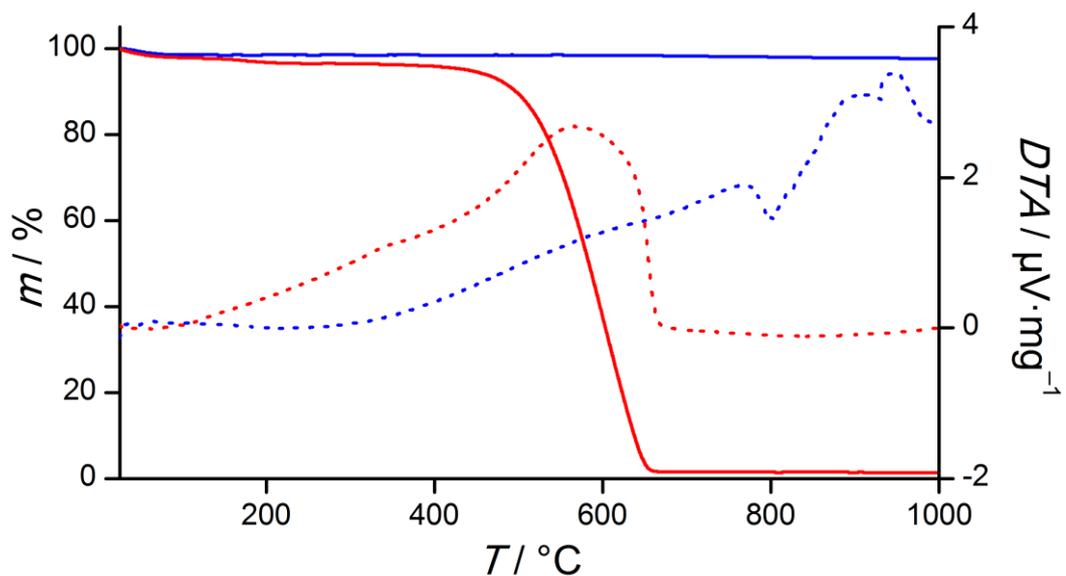


Abb. 15: TG- und DTA-Kurven für SBA-15 (blau) und CMK-3 (rot). Die DTA-Kurven sind gepunktet dargestellt.

Es ist zu erkennen, dass wie erwartet das mesoporöse Silica SBA-15 beim Aufheizen nahezu keine Abnahme der Masse zeigt; über den gesamten Temperaturbereich ergibt sich ein Massenverlust von gerade einmal 3%. Dies lässt sich mit der Abgabe von adsorbiertem Wasser sowie der Kondensation von Hydroxylgruppen auf der Silicaoberfläche erklären. Das Kohlenstoffmaterial CMK-3 dagegen verbrennt nahezu vollständig mit einem Gesamtmassenverlust von 98%, was zeigt, dass nur sehr geringe Mengen des Silicatemplates im Kohlenstoff verblieben sind. Folglich konnte die Detemplatisierung der porösen Basismaterialien SBA-15 und CMK-3 erfolgreich durchgeführt werden.

Tab. 2: Prozentuale Massenverluste gemäß der thermogravimetrischen Untersuchung für SBA-15 und CMK-3.

Temperaturbereich	SBA-15	CMK-3
RT – 250 °C	1%	4%
250 °C – 1000 °C	2%	94%
Rückstand	97%	2%

Die erhaltenen Materialien wurden zudem röntgenographisch untersucht. In Abb. 16 sind die Röntgen-Diffraktogramme von SBA-15 und CMK-3 im Bereich kleiner Winkel einander gegenübergestellt.

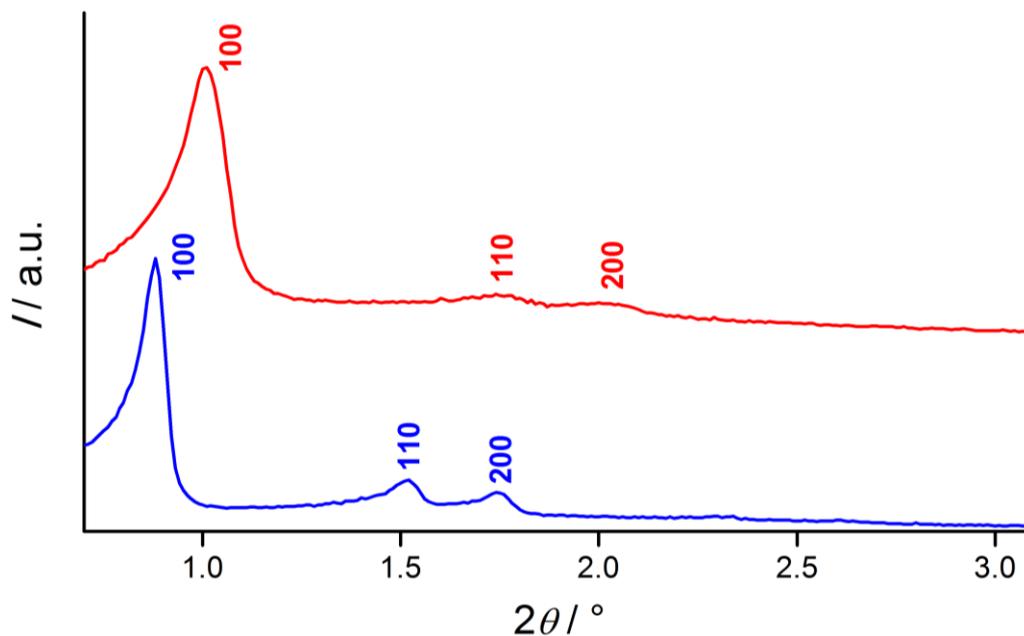


Abb. 16: Röntgen-Diffraktogramme für den Bereich kleiner Winkel von SBA-15 (blau) und der inversen Kohlenstoffreplik CMK-3 (rot) sowie Indizierung der auftretenden Reflexe.^[40,41]

Sowohl für SBA-15 als auch für CMK-3 lassen sich die drei im jeweiligen Pulverdiffraktogramm auftretenden Reflexe in der hexagonalen Ebenengruppe $p6mm$ indizieren, was auf ein hochgeordnetes Porensystem hindeutet.^[40,41] Mit der Formel (1), welche in Abschnitt 2.1.1 im Zusammenhang mit der Ebenengruppe $p6mm$ eingeführt wurde, können die Gitterkonstanten a_1 für SBA-15 und CMK-3 berechnet werden. Die hierfür benötigten Werte wurden aus dem Röntgen-Pulverdaten erhalten und sind in Tab. 3 aufgeführt. Für SBA-15 ergibt sich für die Gitterkonstante a_1 ein Wert von 116 Å und für CMK-3 ein Wert von 101 Å. Im Vergleich zu den Literaturangaben nach JUN et al., welche für SBA-15 eine Gitterkonstante von 91 Å und für CMK-3 84 Å errechnet haben^[40], sind die hier erhaltenen Werte deutlich größer. Eine Erklärung hierfür ist, dass nach ZHAO et al. und JARONIEC et al. je nach den Versuchsbedingungen die Gitterkonstante für SBA-15 zwischen 83 Å und 118 Å variiert werden kann.^[41,105] Es ist daher anzunehmen, dass das im Rahmen dieser Doktorarbeit erhaltene SBA-15 aufgrund der Versuchsbedingungen eine größere Gitterkonstante aufweist und folglich auch die inverse Kohlenstoffreplik des SBA-15, CMK-3, einen größeren Wert für a_1 aufweisen muss.

Tab. 3: Aus dem Kleinwinkel-Pulverdiffraktogramm erhaltene Werte zur Berechnung der Gitterkonstanten des Porensystems von SBA-15 und CMK-3.

		Reflex 1 (100)	Reflex 2 (110)	Reflex 3 (200)
SBA-15	Reflexposition / °2θ	0.88	1.52	1.75
	$\lambda \cdot (\sin\theta)^{-1} / \text{Å}$	200.6	116.2	100.9
CMK-3	Reflexposition / °2θ	1.01	1.74	2.02
	$\lambda \cdot (\sin\theta)^{-1} / \text{Å}$	174.8	101.5	87.4

Zusätzlich zu den Diffraktogrammen im Bereich kleiner Winkel wurden von SBA-15 und CMK-3 auch Weitwinkelpulverdiffraktogramme aufgenommen, welche in Abb. 17 dargestellt sind. Erwartungsgemäß zeigen sich in beiden Fällen keine scharfen Reflexe, da es sich sowohl bei CMK-3 als auch bei SBA-15 nicht um Materialien mit einer geordneten Gitterstruktur handelt. Die sehr breiten Reflexe im Bereich von etwa 23 °2θ lassen sich auf die in beiden Materialien vorhandenen

Nahordnungen zurückführen; die sehr große Halbwertsbreite dieser Signale zeigt aber eine sehr geringe Größe dieser Bereiche an. Beim CMK-3 tritt zudem noch ein stark verbreitertes Signal bei etwa $44^\circ 2\theta$ auf. Hierbei handelt es sich vermutlich um Signale des turbostratischen Kohlenstoffes bzw. des *h*-Graphits, welche zwischen $40^\circ 2\theta$ und $45^\circ 2\theta$ den (100)- und den (101)-Reflex aufweisen.^[106] Da auch bei diesem Signal eine sehr hohe Halbwertsbreite vorliegt, ist eine Zuordnung der Reflexe nicht möglich. Es kann weiterhin davon ausgegangen werden, dass die geordneten Bereiche nur sehr geringe Ausdehnungen aufweisen.

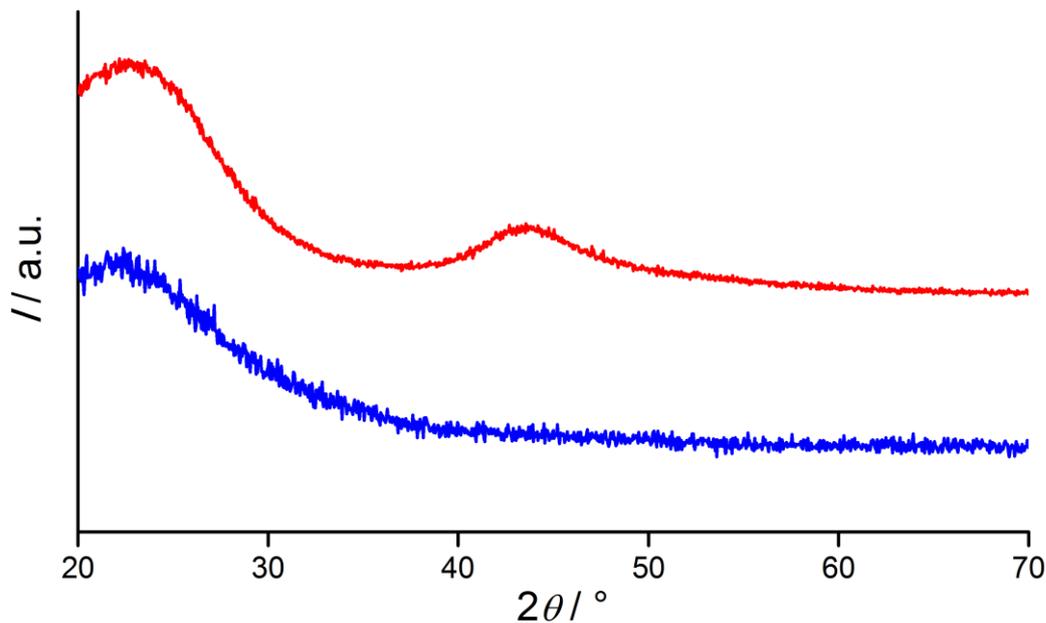


Abb. 17: Weitwinkel-Röntgen-Diffraktogramme von SBA-15 (blau) und CMK-3 (rot).

Anhand der Röntgen-Diffraktogramme im Bereich kleiner Winkel konnten bereits erste Informationen über das Porensystem von SBA-15 und CMK-3 gewonnen werden. Um das Porensystem genauer charakterisieren zu können, wurden Stickstoff-Physisorptionsisothermen der beiden Materialien aufgenommen. Diese Isothermen sind in Abb. 18 dargestellt. Beide Isothermen lassen sich als Typ-IV-Isothermen beschreiben, welche charakteristisch für mesoporöse Materialien sind.^[107] Zudem weisen beide Graphen deutliche Hysteresen auf, wobei sich die Hysterese der Kurve für CMK-3 im Vergleich zu der des SBA-15 über einen deutlichen größeren Relativdruckbereich erstreckt und flacher verläuft. Dennoch kann aus dem Auftreten der Hysteresen abgeleitet werden, dass es in beiden Materialien zu einer Kapillarkondensation kommt, was das Vorliegen von Poren, in

diesem Fall Mesoporen, bestätigt. Um die spezifischen Oberflächen der porösen Materialien berechnen zu können, wurde eine BET-Auswertung mit dem aus der Isotherme gewonnenen Daten durchgeführt. Für SBA-15 wurde eine BET-Oberfläche von $1170 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und für CMK-3 eine BET-Oberfläche von $1180 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ erhalten. Der Wert für SBA-15 ist leicht größer als in der Literatur angegeben; je nach Synthesebedingungen sind hier Oberflächen von $780 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ bis $1040 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ möglich.^[41,105] Folglich ist anzunehmen, dass der etwas größere Wert eine Folge leicht abweichender Synthesebedingungen im Rahmen dieser Arbeit ist. Der Wert der spezifischen Oberfläche für CMK-3 ist dagegen kleiner als der nach den Ergebnissen von JUN et al. (hier wurden $1520 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ermittelt).^[40] Möglicherweise ist dies eine Folge der größeren Oberfläche des SBA-15-Templates, da bei einer höheren Oberfläche (pro Gramm Material) weniger Silica in dieser Portion vorhanden ist, welches aber nach der templatisierten Synthese die Porenräume der inversen Kohlenstoffreplik bildet (vgl. Abb. 3, Abschnitt 2.1.1).

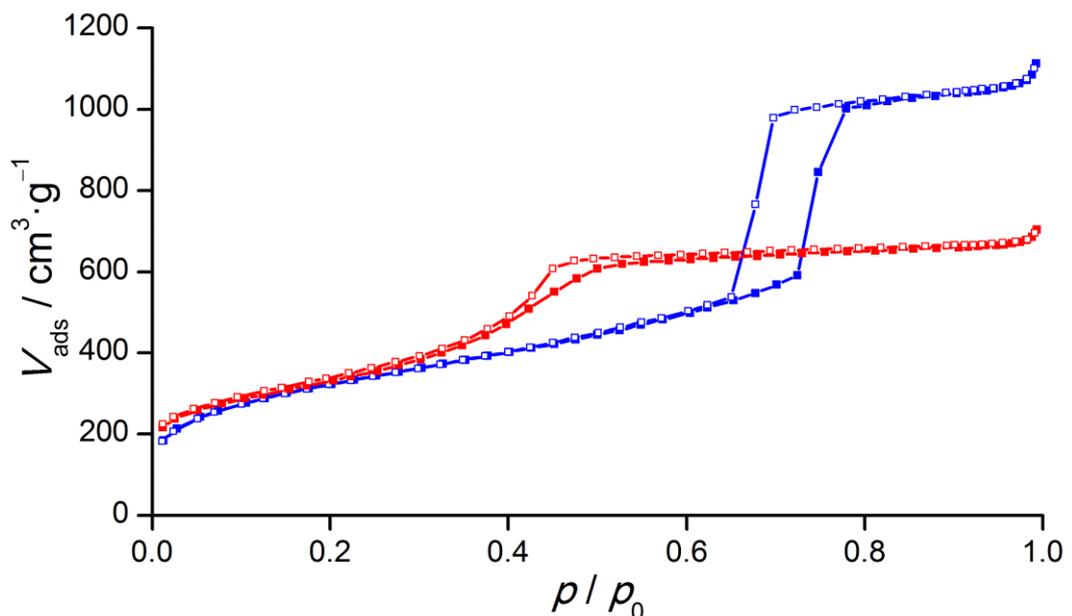


Abb. 18: Stickstoff-Physisorptionsisothermen von SBA-15 (blau) und CMK-3 (rot). Durch die Symbole gekennzeichnet sind der Adsorptionsast (■) und der Desorptionsast (□).

Zusätzlich wurden aus den Physisorptionsdaten mittels DFT-Berechnungen die Porenweitenverteilungen für die beiden untersuchten porösen Materialien berechnet. Die entsprechende Verteilung ist in Abb. 19 abgebildet. Zu erkennen ist, dass das poröse Silicamaterial eine enge Porenweitenverteilung um den Hauptdurchmesser

von etwa 8.1 nm aufweist. Für CMK-3 ergibt sich der Porenhauptdurchmesser zu etwa 4.7 nm, allerdings ist die Verteilung insbesondere für kleinere Porendurchmesser deutlich breiter. Folglich liegt im porösen Kohlenstoffmaterial auch ein größerer Anteil von Poren mit kleineren Porendurchmessern vor. Die Ergebnisse der Physisorptionsuntersuchungen sind in Tab. 4 zusammengefasst.

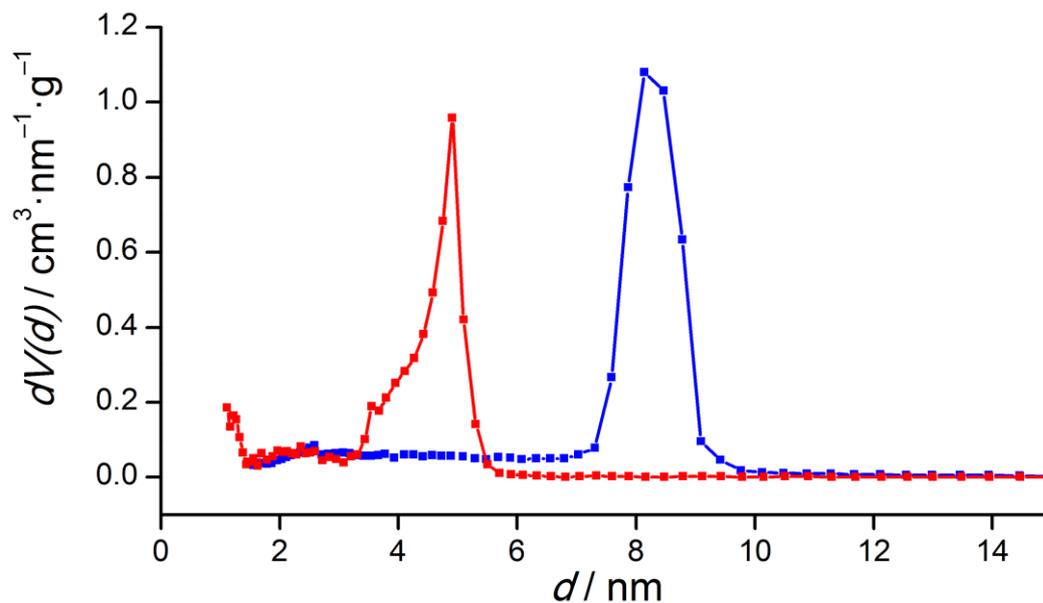


Abb. 19: Mittels DFT-Berechnungen aus den Sorptionsdaten erhaltene Porenweitenverteilungen für SBA-15 (blau) und CMK-3 (rot).

Tab. 4: Ergebnisse der Sorptionsuntersuchungen von SBA-15 und CMK-3. S_{BET} steht für die spezifische Oberfläche, d_{P} für den Hauptporendurchmesser und V_{P} für das Porenvolumen.

	S_{BET} / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	d_{P} / nm	V_{P} / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
SBA-15	1170	8.1	1.6
CMK-3	1180	4.9	1.0

Die Morphologie der erhaltenen Substanzen wurde rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Die Bilder sind in Abb. 20 dargestellt; auf der linken Seite ist das poröse Silica SBA-15 (**a**, **b**) und auf der rechten Seite der poröse Kohlenstoff CMK-3 (**c**, **d**) gezeigt. Es ist zu erkennen, dass die Morphologie des SBA-15 von knollenartigen, verwachsenen Partikeln bestimmt wird, welche eine Größe von etwa einem Mikrometer aufweisen. Dieselbe Morphologie lässt sich auch bei CMK-3 feststellen, allerdings scheint hier der Verwachsungsgrad der Partikel untereinander höher zu

sein. Dies ist im Hinblick auf die Synthesebedingungen (vgl. Abschnitt 4.1.2) nachvollziehbar, da bei der Imprägnierung der Saccharose in das poröse Silica nicht nur die Poren gefüllt, sondern auch Teile der Oberfläche mit der Imprägnierlösung bedeckt werden. In der nachfolgenden Temperaturbehandlung (900 °C) ist zudem das Auftreten von Sinterprozessen anzunehmen. Beide Faktoren würden eine stärkere Verwachsung der Partikel untereinander begünstigen. Grundsätzlich ist durch die morphologische Ähnlichkeit aber davon auszugehen, dass die templatisierte Synthese von CMK-3 erfolgreich verlaufen ist. Dies wird zusätzlich durch die Ergebnisse der Röntgen-Diffraktometrie im Bereich kleiner Winkel gestützt, da beide Materialien dieselbe Grundordnung des Porensystems aufweisen.

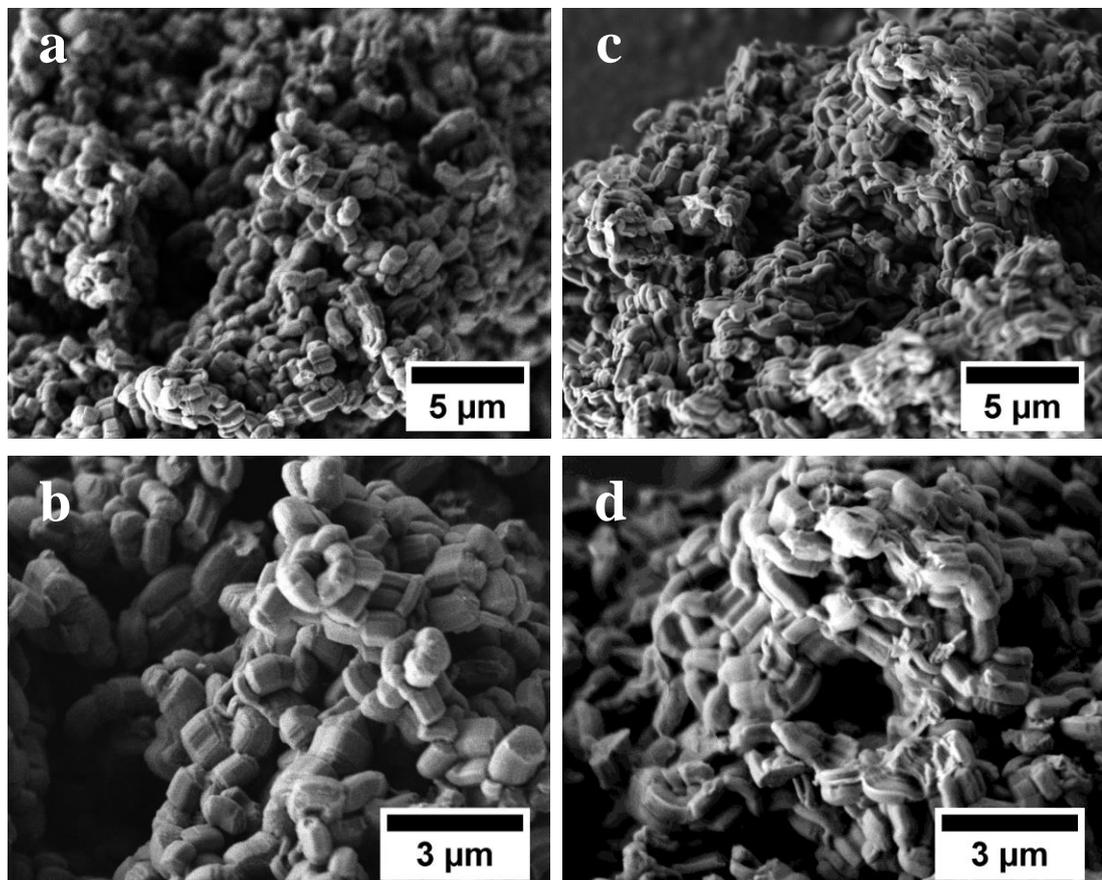


Abb. 20: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von SBA-15 (a, b) und CMK-3 (c, d).

Zusammenfassend kann auf Basis der durchgeführten Analysen und Auswertungen folglich geschlossen werden, dass die mesoporösen Basismaterialien SBA-15 und CMK-3 wie gewünscht hergestellt werden konnten.

5.2 Ergebnisse der katalytischen Graphitisierung des mesoporösen Kohlenstoffmaterials CMK-3

Wie im vorigen Abschnitt erläutert wurde, konnte im Rahmen dieser Doktorarbeit der mesoporöse Kohlenstoff CMK-3 hergestellt werden, welcher sich durch eine große spezifische Oberfläche auszeichnet, aber keine ausgedehnten graphitischen Ordnungen aufweist (vgl. Abb. 17). Es wurde daher versucht, CMK-3 während oder nach seiner Herstellung mit graphitischen Domänen zu versehen, um seine Eigenschaften als Elektrodenmaterial weiter zu verbessern.

5.2.1 Evaluation der Imprägnierungsmethoden

In Abschnitt 4.2.1 wurden als mögliche Herstellungswege für den graphitisierten mesoporösen Kohlenstoff CMK-3 drei Strategien vorgestellt; den prä- und den postsynthetischen sowie den simultanen Ansatz (die Bezeichnungen der jeweiligen Kohlenstoffmaterialien lauten hierbei CMK-3-prä, CMK-3-sim und CMK-3-post). Im Folgenden werden die Messergebnisse dieser Ansätze interpretiert und einander gegenübergestellt (vgl. NETTELROTH et al.^[51]).

Das erste wichtige Kriterium bei der Beurteilung einer erfolgreichen katalytischen Graphitisierung von CMK-3 ist die Frage, ob die Ordnung des Porensystems durch das Procedere der Graphitisierung (postsynthetischer Ansatz) bzw. der Bildung des Kohlenstoffmaterials unter Katalysatoranwesenheit (präsynthetischer und simultaner Ansatz) beeinträchtigt wird. Daher wurden von allen drei Materialien Röntgen-Diffraktogramme im Bereich kleiner Winkel aufgenommen. Diese sind in Abb. 21 dargestellt; als Vergleich ist der unbehandelte CMK-3 angegeben.

Es zeigt sich, dass im Falle des simultanen Ansatzes die Reflexe nur andeutungsweise vorhanden sind und folglich kein hochgeordnetes Porensystem wie in CMK-3 vorliegen kann. Im Vergleich dazu sind beim präsynthetischen Ansatz die Reflexe deutlicher zu erkennen, allerdings sind sie weniger intensiv und stark verbreitert. Der Unterschied zwischen beiden Ansätzen ist, dass sich im Falle des präsynthetischen Vorgehens der Kohlenstoff in einer mit Katalysator beladenen Silicamatrix bildet, im simultanen Ansatz dagegen der Katalysator erst zusammen mit dem Kohlenstoff gebildet wird. Es ist daher anzunehmen, dass im letzteren Falle eine wesentlich stärkere Interaktion mit dem Kohlenstoff infolge einer ausgeprägten chemischen Aktivität des Katalysatorpräkursors stattfindet. Dies könnte die Bildung des hochgeordneten Porensystems behindern oder sogar gänzlich unterdrücken.

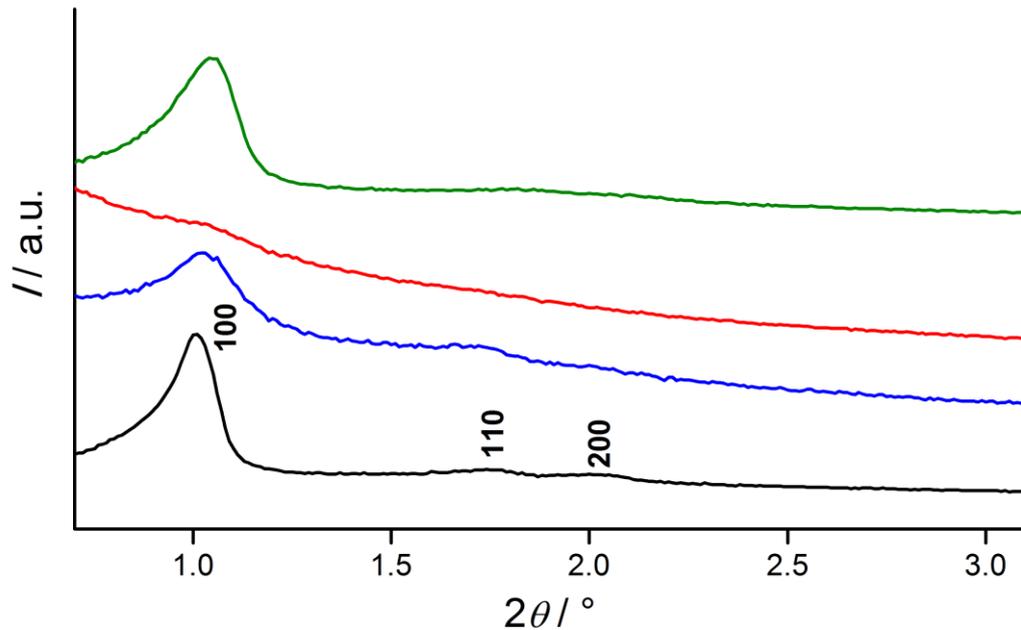


Abb. 21: Röntgen-Diffraktogramme für den Bereich kleiner Winkel von unbehandeltem CMK-3 (schwarz) sowie den aus dem präsynthetischen (blau), simultanen (rot) und postsynthetischen Ansatz (grün) erhaltenen Kohlenstoffen sowie Indizierung der auftretenden Reflexe bei CMK-3.^[40]

Im Vergleich hierzu steht der postsynthetische Ansatz, bei welchem sich zwar der Katalysator ebenfalls zunächst bildet, hierbei aber der Kohlenstoff bereits seine geordnete Porenstruktur aufgebaut hat. Es zeigt sich im Diffraktogramm, dass in diesem Falle die Ordnung des Porensystems grundsätzlich erhalten bleibt, allerdings zeigen im Vergleich zum unbehandelten CMK-3 die Reflexe ebenfalls eine erkennbare Verbreiterung und sind im Hinblick auf den (110)- sowie den (200)-Reflex kaum zu erkennen. Folglich ist auch durch den postsynthetischen Ansatz das Porensystem hinsichtlich seiner Ordnung beeinflusst worden; der Vergleich mit den anderen beiden Synthesestrategien lässt aber den postsynthetischen Ansatz in Bezug auf die Erhaltung des CMK-3-Porensystems als den am besten geeigneten erscheinen.

Diese Theorie wird zusätzlich durch die gemessenen Stickstoff-Physisorptionsisothermen gestützt, welche in Abb. 22 gegenübergestellt sind.

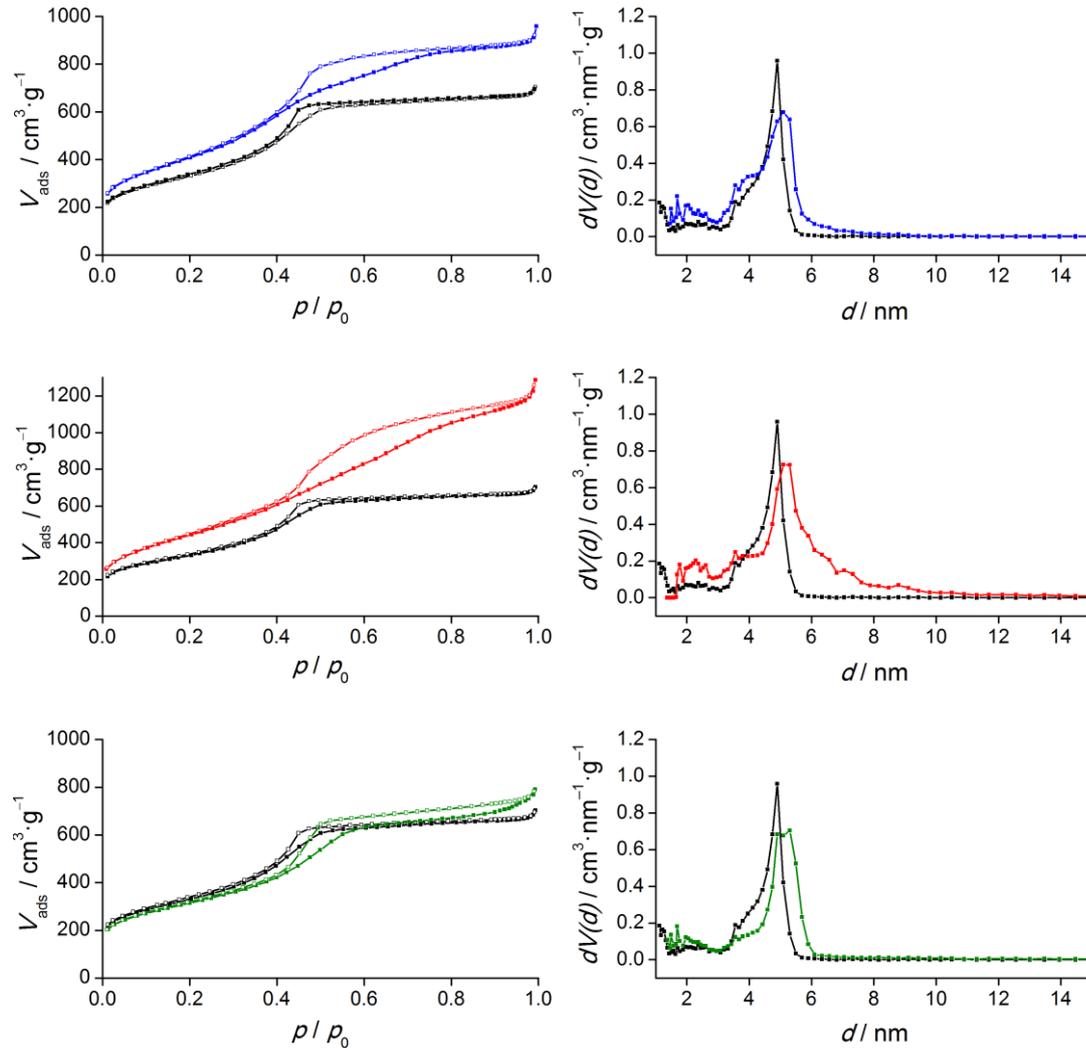


Abb. 22: Stickstoffsorptionsisothermen (linke Spalte) sowie berechnete Porenweitenverteilungen (rechte Spalte) der verschiedenen Kohlenstoffmaterialien. Präsynthetischer Ansatz (erste Reihe, blau), simultaner Ansatz (zweite Reihe, rot) und postsynthetischer Ansatz (dritte Reihe, grün). Durch die Symbole gekennzeichnet sind der Adsorptionsast (■) und der Desorptionsast (□). Als Vergleich ist jeweils die Isotherme bzw. die Porenweitenverteilung von unbehandeltem CMK-3 (schwarz) gezeigt.

Es ist zu erkennen, dass im Falle des postsynthetischen Ansatzes die Grundgestalt der Isotherme gut mit der des unbehandelten CMK-3 übereinstimmt (vgl. Abb. 22, linkes Bild der unteren Reihe), was für den präsynthetischen und insbesondere den simultanen Ansatz nicht der Fall ist. Aus der Grundform der Isotherme können über Einordnung in das von SIEMIENIEWSKA et al. aufgestellte Schema erste Informationen über die Poren bzw. die Porosität gewonnen werden.^[107] Demzufolge spricht der Isothermenverlauf des Materials CMK-3-post für ein geordnetes Porensystem mit einer relativ engen Porenweitenverteilung (Typ IV-Isotherme mit Hysterese vom Typ H1), wohingegen die Hysteresen der beiden anderen Kohlenstoffe CMK-3-prä und CMK-3-sim eher dem Typ H2 zuzuordnen sind, welcher bei

Materialien mit nicht wohldefinierten Porenformen und -größen auftritt.^[107] Insofern kann aus der reinen Betrachtung der Isothermen bereits eine ähnliche Schlussfolgerung wie aus der Auswertung der Röntgen-Diffraktogramme im Bereich kleiner Winkel gezogen werden.

Bezüglich der Porenweitenverteilungen, welche in Abb. 22 auf der rechten Seite gezeigt sind, ergibt sich die gleiche Beobachtung. Die Verteilung der Porenweiten für CMK-3-sim ist breiter als bei den anderen beiden Materialien, folglich sind die Porendurchmesser uneinheitlicher und das Porensystem dementsprechend weniger geordnet. Für CMK-3-prä und CMK-3-post ergeben sich dem CMK-3 sehr ähnliche Porenweitenverteilungen, bei welchen allerdings der Porenhauptdurchmesser jeweils leicht zu größeren Werten verschoben ist. Die Ergebnisse der Sorptionsuntersuchungen sind in Tab. 5 zusammengefasst.

Tab. 5: Ergebnisse der Sorptionsuntersuchungen von den aus dem präsynthetischen, simultanen und postsynthetischen Ansatz erhaltenen Kohlenstoffen im Vergleich mit unbehandeltem CMK-3. S_{BET} steht für die spezifische Oberfläche, d_p für den Porenhauptdurchmesser und V_p für das Porenvolumen.

	S_{BET} / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	d_p / nm	V_p / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
CMK-3	1180	4.9	1.0
CMK-3-prä	1500	5.1	1.4
CMK-3-sim	1620	5.1	1.8
CMK-3-post	1120	5.3	1.1

Die erhaltenen Werte für CMK-3-post stimmen recht gut mit den Werten des unbehandelten CMK-3 überein; neben einer leichten Verringerung der spezifischen Oberfläche kann durch die katalytische Graphitisierung nach dem postsynthetischen Ansatz eine geringe Vergrößerung in Bezug auf den Porendurchmesser und das Porenvolumen festgestellt werden. Im Falle der beiden anderen Ansätze sind Oberfläche und Porenvolumen deutlich erhöht. Zusammengenommen mit den aus den Röntgen-Pulverdaten und den Isothermen erhaltenen Informationen (geringere Ordnung im Porensystem) wäre hierfür eine mögliche Erklärung, dass durch die Zersetzung der Katalysatorspezies, Eisen(III)nitrat, während der Bildung des porösen Kohlenstoffes Gasblasen entstehen, welche Kavitäten erzeugen und somit der Bildung des hochgeordneten Porensystems entgegenwirken. Da im Falle des postsynthetischen Ansatzes das Porensystem allerdings schon vollständig ausgebildet

wurde, ist die Beeinflussung des Porensystems durch die Graphitisierung wesentlich geringer.

Entscheidend ist neben der Beibehaltung der Grundeigenschaften des CMK-3 bezüglich der Porosität allerdings auch die Frage, ob überhaupt eine Graphitisierung des Kohlenstoffmaterials erzielt werden konnte. Um dies zu überprüfen, wurden zunächst Röntgen-Pulverdiffraktogramme der jeweiligen Kohlenstoffmaterialien im Weitwinkelbereich gemessen. Diese sind in Abb. 23 dargestellt.

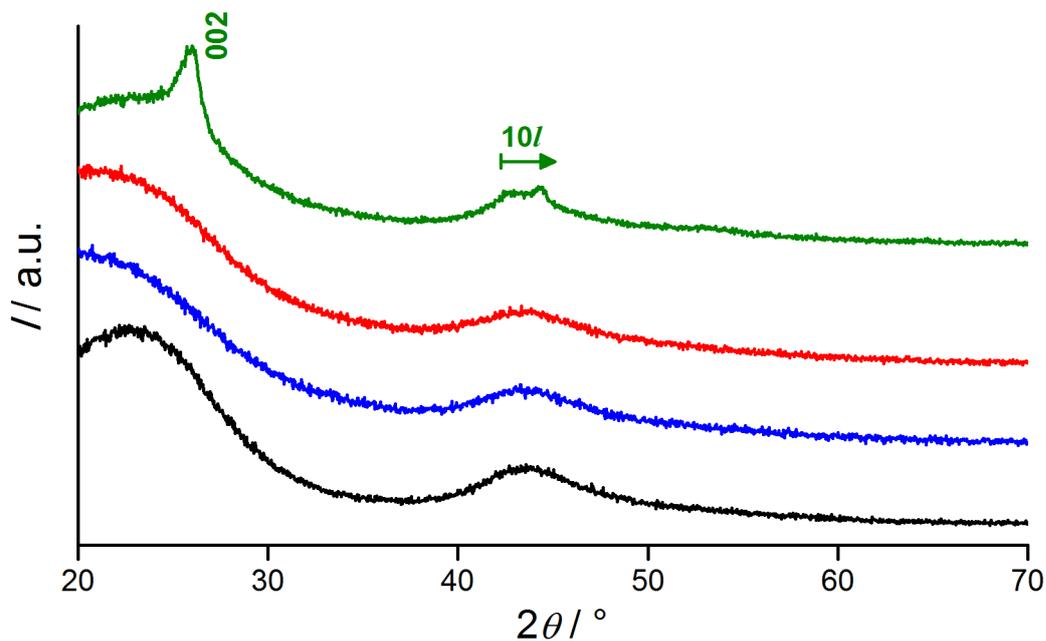


Abb. 23: Weitwinkel-Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Kohlenstoffe aus den Graphitisierungsansätzen: CMK-3-prä (blau), CMK-3-sim (rot) und CMK-3-post (grün). Als Vergleich ist das Pulverdiffraktogramm von unbehandeltem CMK-3 (schwarz) gezeigt. Die Indizierung der Reflexe des turbostratischen Kohlenstoffes nach Li et al. ist oben angegeben.^[106]

Anhand der Pulverdiffraktogramme zeigt sich, dass lediglich mit Falle des post-synthetischen Ansatzes graphitische Domänen in dem porösen Kohlenstoffmaterial erhalten werden konnten; der (002)-Reflex sowie das charakteristische, hier mit (10/) bezeichnete asymmetrische Signal des turbostratischen Kohlenstoffes sind gut zu erkennen.^[106] Der (002)-Reflex ist deutlich verbreitert, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die erhaltenen graphitischen Domänen nur eine geringe Ausdehnung haben. Da der Reflex zudem insbesondere zu kleineren Beugungswinkeln hin einen sehr hohen Untergrund hat, konnte keine sinnvolle Scherrer-Auswertung vorgenommen werden. Die Werte, welche nach der Scherrer-Gleichung (Gleichung 14) berechnet werden könnten, lassen jedoch graphitisch-geordnete

Bereiche von 5 – 7 nm vermuten. Dieser Wert ist jedoch wie bereits angedeutet mit einem hohen Fehler behaftet und somit nicht belastbar; er dient hier lediglich als grober Richtwert.

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (14)$$

L : Kristallitgröße

K : Scherrer-Formfaktor, hier $K = 0.9$

λ : Wellenlänge der Röntgen-Strahlung, hier $\lambda = 0.15418$ nm

β : Volle Halbwertsbreite des Reflexes

θ : Reflexposition

Eine andere Möglichkeit der Bestimmung der Ausdehnung graphitischer Domänen besteht in der Raman-Spektroskopie.^[108–110] Hierbei ist beachten, dass in diesem Falle die Kristallitgröße L_a innerhalb einer Graphitlage bestimmt wird; im Falle einer Scherrer-Auswertung des (002)-Reflexes aber die Ordnung in c -Richtung, also die Größe des Bereiches geordnet gestapelter Graphitdomänen. Die gemessenen Raman-Spektren der verschiedenen Kohlenstoffmaterialien sind im Vergleich mit dem des unbehandelten CMK-3 Abb. 24 gezeigt.

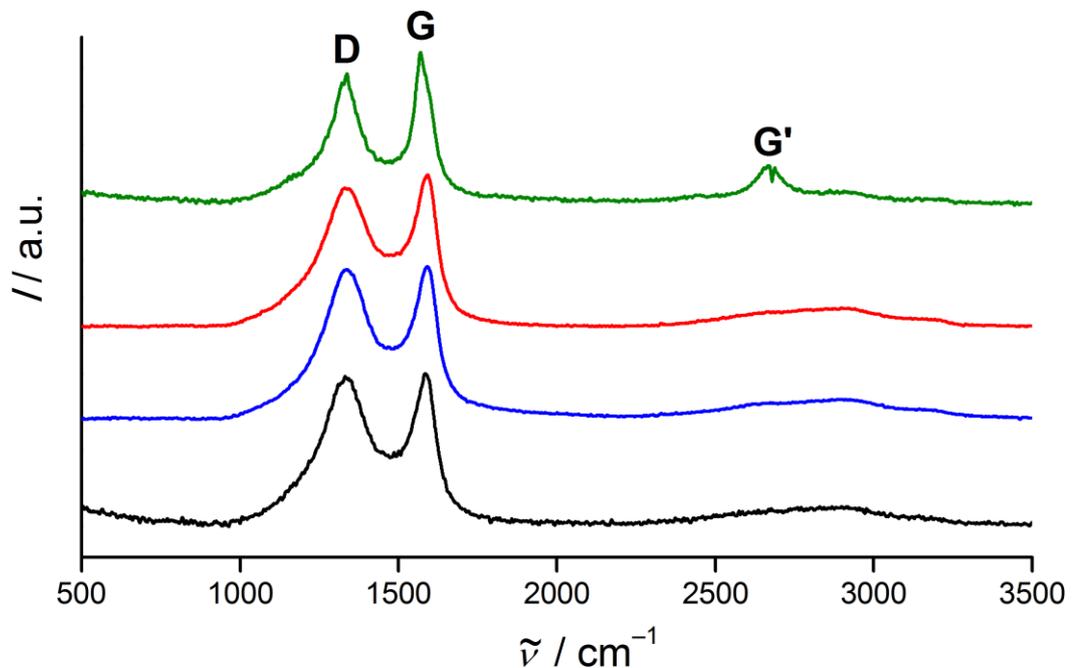


Abb. 24: Raman-Spektren der verschiedenen Kohlenstoffmaterialien aus den Graphitisierungsansätzen: CMK-3-prä (blau), CMK-3-sim (rot) und CMK-3-post (grün). Als Vergleich ist das Raman-Spektrum von unbehandeltem CMK-3 (schwarz) gezeigt. Weiterhin ist die Zuordnung der Raman-Banden angegeben.^[110,111]

Die Raman-Banden wurden gemäß den Ergebnissen von PIMENTA et al. interpretiert. Hierbei gilt, dass die *D*-Bande Schwingungen von Netzwerken sp^3 -hybridisierter Kohlenstoffatome (z.B. im Diamant) und die *G*-Bande Schwingungen von Netzwerken sp^2 -hybridisierter Kohlenstoffatome (Graphit) zuordnen sind. Im Hinblick auf „reine“ graphitische Kohlenstoffe stellen sp^3 -Zentren einen Defekt dar, weswegen das Auftreten der *D*-Bande auf Defekte oder Unordnungen im idealen graphitischen Gitter hinweist.^[111]

Es ist zu erkennen, dass im Falle des simultanen und des präsynthetischen Ansatzes die Spektren dem des unbehandelten CMK-3 sehr ähnlich sind; die Banden sind relativ breit und im Falle der *G'*-Bande nur in Ansätzen vorhanden. Wichtiger ist jedoch die Beobachtung, dass die *D*- und die *G*-Bande für die Spektren dieser drei Materialien nahezu gleich intensiv sind. Gemäß den Arbeiten von PIMENTA et al. besteht zwischen den Intensitäten der *D*- und *G*-Bande und der Kristallitgröße L_a der folgende Zusammenhang:^[110]

$$L_a = \left(2.4 \cdot 10^{-10} \text{ nm}^{-3}\right) \cdot \lambda_{\text{Laser}}^4 \cdot \left(\frac{I_D}{I_G}\right)^{-1} \quad (15)$$

L_a : Kristallitgröße

λ_{Laser} : Wellenlänge des Lasers, hier $\lambda = 532 \text{ nm}$

I_D : Intensität der *D*-Bande

I_G : Intensität der *G*-Bande

Folglich ist L_a proportional zur Intensität der *G*-Bande und daher werden die graphitischen Domänen eine umso größere Ausdehnung besitzen, je deutlicher das Verhältnis der Intensität der Banden zugunsten der *G*-Bande von eins differiert. Dies ist im Spektrum des Kohlenstoffmaterials zu erkennen, welches aus dem post-synthetischen Ansatz gewonnen wurde. Zudem sind die Signale schärfer als bei den anderen drei Materialien und die *G'*-Bande ist deutlich ausgeprägt. Bei der *G'*-Bande handelt es sich eigentlich um einen Oberton der *D*-Bande, allerdings hat sich die Bezeichnung *G'* durchgesetzt, da diese Bande auch im Raman-Spektrum des reinen Graphits, also einer nahezu defektfreien Struktur, auftritt. Insofern werden die Ergebnisse der Röntgen-Pulverdiffraktometrie, dass im Falle von CMK-3-post graphitische Strukturen erzeugt werden konnten, bestätigt; die aus den Spektren erhaltenen sowie die nach Gleichung (15) errechneten Zahlenwerte sind in Tab. 6

gegenübergestellt. Es ist anzumerken, dass für die Berechnungen die Intensität der G-Bande zu eins gesetzt wurde, da diese in allen Spektren die höchste Intensität aufwies. Anhand von Tab. 6 zeigt sich, dass beim postsynthetischen Ansatz die Ausdehnung der graphitischen Domänen im Vergleich zum unbehandelten CMK-3 um 20% gesteigert werden konnte. Zusammengenommen mit den Ergebnissen der Röntgen-Pulverdiffraktometrie ergibt sich, dass durch die Behandlung von röntgenamorphen CMK-3 mit Eisenoxiddkatalysatoren ein deutlich verbesserter Ordnungszustand in Bezug auf graphitische Domänen und deren Ausdehnung erzielt werden kann. Für CMK-3-prä und CMK-3-sim konnte dagegen keine Erhöhung erzielt werden; folglich werden auch diesbezüglich die Ergebnisse der Röntgen-Pulverdiffraktometrie bestätigt.

Tab. 6: Ergebnisse der Raman-Spektroskopie von den aus dem präsynthetischen, simultanen und postsynthetischen Ansatz erhaltenen Kohlenstoffen im Vergleich mit unbehandeltem CMK-3. $\tilde{\nu}$ steht für die Wellenzahl, bei welcher die jeweilige Bande auftritt, I_D für die Intensität der D-Bande und L_a für die Kristallitgröße. Bemerkung: Die Intensität der G-Bande wurde zu eins gesetzt und die Werte für L_a auf ganze Zahlen gerundet.

	$\tilde{\nu}$ (D-Bande) / cm^{-1}	$\tilde{\nu}$ (G-Bande) / cm^{-1}	I_D	L_a / nm
CMK-3	1331	1586	0.95	20
CMK-3-prä	1335	1589	0.98	20
CMK-3-sim	1337	1591	0.98	20
CMK-3-post	1337	1569	0.77	25

Um zu überprüfen, ob das Procedere der Graphitisierung einen Einfluss auf die Morphologie der Kohlenstoffe hat, wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der jeweiligen Materialien angefertigt. Die Bilder sind in Abb. 25 dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass keine signifikante Änderung der Grundmorphologie von CMK-3 gegeben ist, folglich ist eine templatisierte Herstellung von mesoporösen Kohlenstoffen auch unter Anwesenheit von katalytisch aktiven, in den Bildungsmechanismus der Kohlenstoffe eingreifenden oder zumindest interagierenden Eisenspezies möglich, sofern es bloß um die Adaption der Grundmorphologie des Templates geht. Bezüglich des Porensystems bestehen allerdings deutliche Unterschiede, was anhand der Röntgen-Diffraktometrie sowie der Sorptionsuntersuchung gezeigt werden konnte.

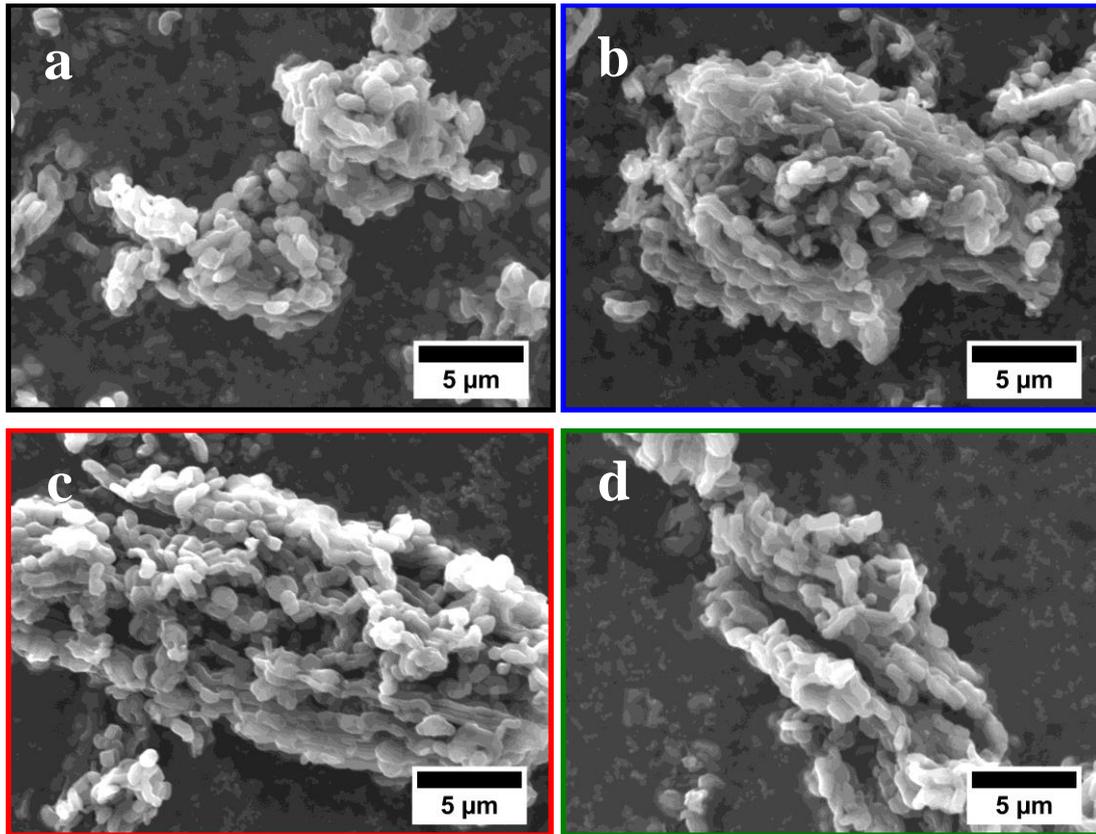


Abb. 25: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von den aus dem präsynthetischen (b), simultanen (c) und postsynthetischen (d) Ansatz erhaltenen Kohlenstoffen im Vergleich mit unbehandeltem CMK-3 (a).

Zusammengefasst ergibt sich, dass der postsynthetische Ansatz, also die nachträgliche Behandlung des bereits vorhandenen CMK-3, neben der Erzeugung graphitischer Domänen zudem die Ordnung des Porensystems erhalten kann und daher gegenüber den anderen Ansätzen in Bezug auf die katalytische Graphitisierung klar zu bevorzugen ist.

5.2.2 Genauere Untersuchungen bezüglich des postsynthetischen Ansatzes

Wie im vorigen Abschnitt gezeigt werden konnte, ist die postsynthetische katalytische Graphitisierung eine vielversprechende Möglichkeit, gezielt graphitische Domänen in röntgenamorphen Kohlenstoffen zu erzeugen und dabei zusätzlich die Grundmorphologie und Porosität des Ausgangsmaterials zu erhalten. Im folgenden Abschnitt sollen daher die genaueren Untersuchungen zu diesem Verfahren vorgestellt werden (vgl. NETTELROTH et al.^[51]).

Zunächst wurde mithilfe der Röntgen-Pulverdiffraktometrie ermittelt, welche Eisenspezies durch das Rückflusskochen auf den Kohlenstoff aufgebracht werden konnten. Das entsprechende Pulverdiffraktogramm ist in Abb. 26 gezeigt.

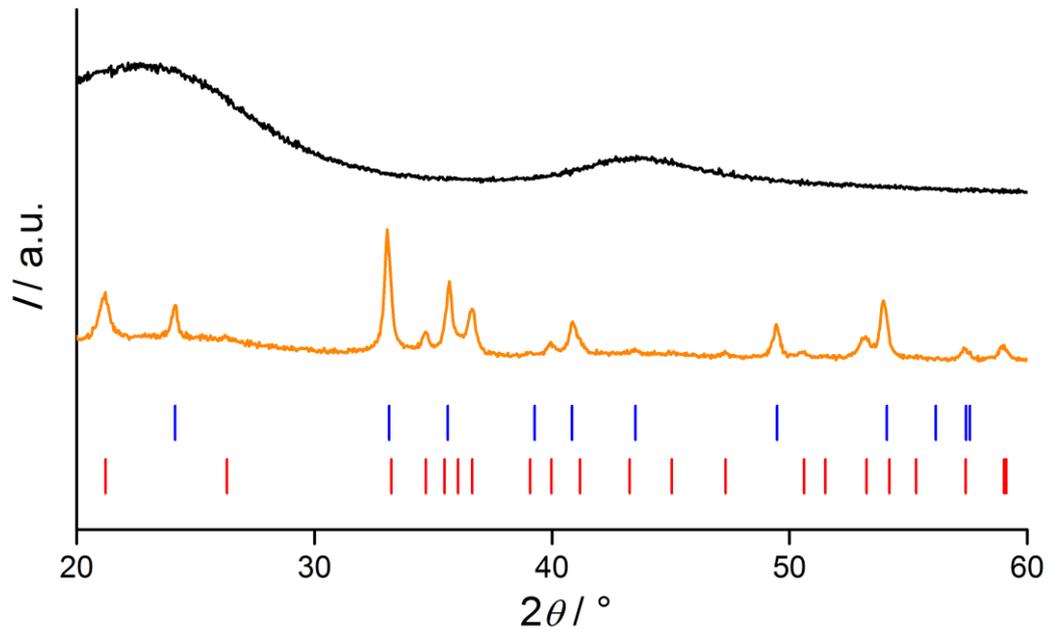


Abb. 26: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von CMK-3 (schwarz) und dem mit Eisenspezies beladenen Kohlenstoffmaterial nach dem Rückflusskochen (orange). Die Reflexpositionen von Hämatit (blau) und Goethit (rot) sind als Vergleich gezeigt.^[112,113] Bemerkung: Die Vergleichsreflexe von Hämatit und Goethit berücksichtigen nicht die jeweiligen Intensitäten, sondern bloß die reinen Reflexpositionen.

Im Falle des katalysatorbeladenen Kohlenstoffes ist durch den Vergleich mit Kristallstrukturdatenbanken zu erkennen, dass durch das Rückflusskochen des Materials eine Mischung aus Hämatit (Fe_2O_3) und Goethit (FeOOH) aufgebracht werden konnte.^[112,113] Dementsprechend ist beim Rückflusskochen eine Zersetzung des Eisennitrates erfolgt und es kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei den katalytisch aktiven Spezies um Eisenoxide bzw. Eisenoxid-Hydroxide handelt.

Eine weitere wichtige Frage ist, welche Mengen an Katalysator auf das Kohlenstoffmaterial aufgebracht werden konnten. Daher wurden thermogravimetrische Messungen durchgeführt; die Thermogramme sind in Abb. 27 gezeigt. Gegenübergestellt sind das mit Katalysator beladene Kohlenstoffmaterial und der Kohlenstoff nach der katalytischen Graphitisierung und der Katalysatorentfernung mit Salzsäure (CMK-3-post).

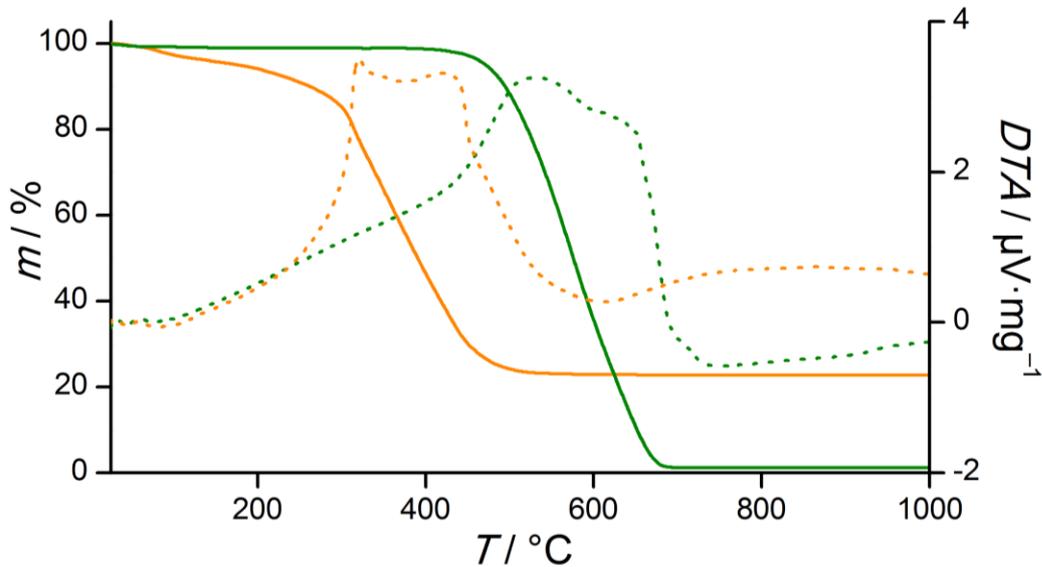


Abb. 27: TG- und DTA-Kurven für das mit Katalysator beladene Kohlenstoffmaterial CMK-3-kat (orange) und CMK-3-post (grün). Die DTA-Kurven sind gepunktet dargestellt.

Es ist zu erkennen, dass im Falle des katalysatorbeladenen Kohlenstoffmaterials CMK-3-kat wie erwartet eine signifikante Restmasse (etwa 23% der ursprünglichen Masse) verbleibt während CMK-3-post als nahezu reiner Kohlenstoff fast vollständig verbrennt. Das Verhalten des CMK-3-post ist dabei dem des unbeladenen CMK-3 sehr ähnlich (vgl. Abb. 15 und Tab. 2), was nochmals für eine prinzipielle Ähnlichkeit beider Materialien spricht.

Tab. 7: Prozentuale Massenverluste gemäß der thermogravimetrischen Untersuchung für das mit Katalysator beladene Kohlenstoffmaterial CMK-3-kat im Vergleich mit CMK-3-post.

Temperaturbereich	CMK-3-kat	CMK-3-post
RT – 100 °C	3%	1%
100 °C – 1000 °C		98%
100 °C – 250 °C	6%	
250 °C – 1000 °C	68%	
Rückstand	23%	1%

Weiterhin zeigt sich, dass die thermische Zersetzung des katalysatorbeladenen Kohlenstoffmaterials bereits bei etwa 300 °C beginnt; im Gegensatz dazu lässt sich ein merklicher Massenverlust bei CMK-3-post erst bei Temperaturen über 500 °C feststellen. Die Zersetzung des Kohlenstoffes im Falle des katalysatorhaltigen

Materials ist im Bereich von etwa 100 °C bis 300 °C zudem von einer weiteren thermischen Zersetzung überlagert, welche vermutlich dem Katalysator bzw. allgemeiner den aufgebrachtten Eisenspezies zuzuordnen ist. Unter der Annahme, dass es sich bei dem Rückstand um Hämatit handelt, kann in Kombination mit den Ergebnissen der Röntgen-Pulverdiffraktometrie (vgl. Abb. 26) geschlossen werden, dass es sich bei der beobachteten Zersetzung um den Übergang von Goethit nach Hämatit handelt, welcher bei etwa 220 °C unter Wasserabgabe erfolgt:^[114]



Da sich allerdings die Stufen dieser Zersetzung mit der beginnenden Verbrennung des Kohlenstoffmaterials überlagern, ist eine genaue Quantifizierung nicht möglich. Dass die thermische Zersetzung des katalysatorbeladenen Kohlenstoffes bereits bei etwa 300 °C beginnt, ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die Anwesenheit der Eisenspezies zurückzuführen, was zeigen würde, dass die Eisenverbindungen deutliche Interaktionen mit dem Kohlenstoff eingehen können.

Bezüglich der Verteilung der Katalysatorspezies auf dem Kohlenstoffmaterial wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt und zudem eine Untersuchung der Proben mittels energiedispersiver Röntgen-Spektroskopie (EDXS) durchgeführt. Zunächst sollen die EDXS-Ergebnisse besprochen werden, welche in Abb. 28 zusammengefasst sind.

Erwartungsgemäß zeigt das im oberen Teil von Abb. 28 gezeigte EDX-Spektrum ein deutliches Signal von Kohlenstoff; weiterhin sind die Signale von Sauerstoff und Eisen zu erkennen.^[115] Zwar konnte keine quantitative Auswertung des Spektrums vorgenommen werden, aber da das Sauerstoffsignal intensiver als das Eisensignal ist, sollte in der Probe hinsichtlich der Häufigkeit mehr Sauerstoff als Eisen auftreten, was im Falle der bereits nachgewiesenen Eisenspezies auch sinnvoll ist. Insofern deckt sich das EDX-Spektrum gut mit den Ergebnissen der Röntgen-Pulverbeugung (vgl. Abb. 26). Zusätzlich zum Spektrum wurde eine orts aufgelöste EDX-Analyse durchgeführt, um die Verteilung der eisenhaltigen Anteile in dem Material zu untersuchen. Die entsprechenden Verteilungsbilder sind im unteren Teil von Abb. 28 gezeigt. Das Sekundärelektronen- oder auch kurz SE-Bild **a** zeigt Partikel mit der

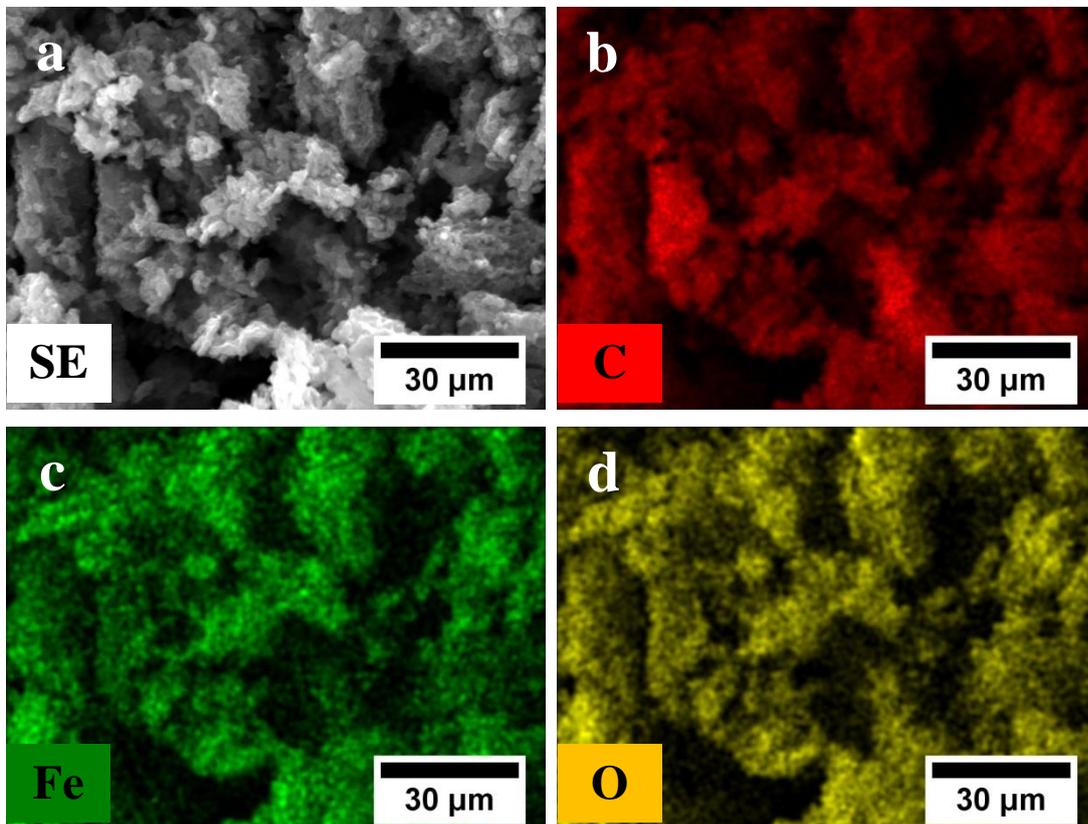
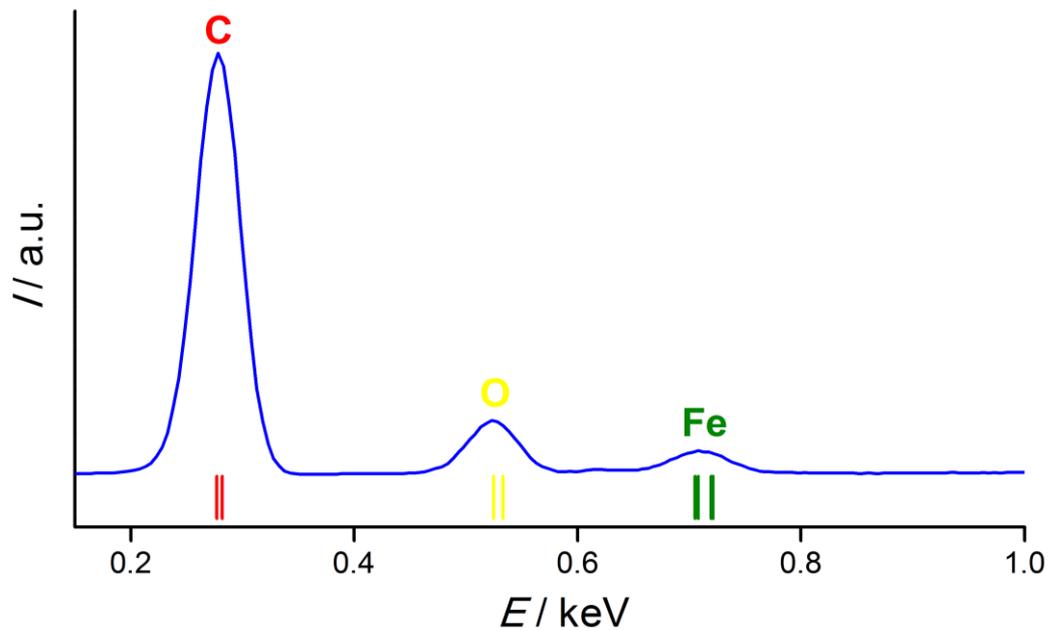


Abb. 28: Auswertung der Ergebnisse der energiedispersiven Röntgen-Spektroskopie. **Oben:** EDX-Spektrum des mit dem Eisenoxiddkatalysator beladenen Kohlenstoffmaterials. Als Vergleich sind die Anregungsenergien von Kohlenstoff (rot), Eisen (grün) und Sauerstoff (gelb) angegeben.^[115] **Unten:** Ortsaufgelöste EDX-Analyse des Materials. Gezeigt sind das Sekundärelektronenbild (SE, **a**) sowie die Verteilungen von Kohlenstoff (**b**), Eisen (**c**) und Sauerstoff (**d**).

typischen Morphologie von CMK-3. Es dient als Vergleichsbild, damit die Verteilungen der Elemente leichter zugeordnet werden können. Werden die

Aufnahmen **b** bis **d** miteinander verglichen, so ist zunächst eine gute Korrelation der Verteilungen von Eisen und Sauerstoff zu erkennen, wie es aufgrund des Vorliegens von Hämatit und Goethit zu erwarten ist. Weiterhin zeigt sich aber, dass auch die Verteilung des Kohlenstoffes sich nahezu perfekt mit der der Eisenoxide bzw. -hydroxide in Deckung bringen lässt. Folglich konnte durch das Rückflusskochen eine Abscheidung der sich bildenden Eisenspezies auf den Kohlenstoffpartikeln realisiert und daher auch eine homogene Verteilung der Katalysatoren erreicht werden. Insbesondere letzteres ist für eine erfolgreiche katalytische Graphitisierung wichtig, da diese idealerweise möglichst gleichmäßig über das gesamte Kohlenstoffmaterial erfolgen soll.

Zusätzlich wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen ohne EDXS-Untersuchung des Materials angefertigt, da hier geringere Arbeitsabstände und folglich höhere Vergrößerungen realisiert werden können. In Abb. 29 sind zwei Aufnahmen des Materials in unterschiedlichen Vergrößerungen gezeigt.

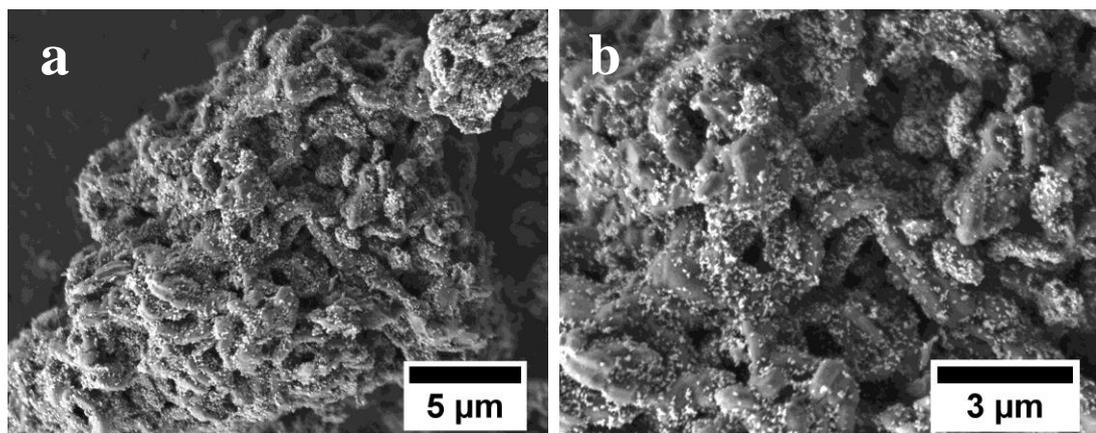


Abb. 29: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des katalysatorbeladenen Kohlenstoffmaterials in verschiedenen Vergrößerungen.

Es sind die für CMK-3 typischen verwachsenen, knollenartigen Partikel zu erkennen, welche mit kleineren Partikeln bedeckt sind. Diese weisen keine definierte Morphologie auf und sind im Mittel unter 100 nm groß. Auf der Grundlage der im Vorfeld diskutierten Ergebnisse ist mit hoher Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass es sich bei den kleinen Partikeln um die Eisenoxid- bzw. Eisenoxidhydroxidspezies handelt. Demnach ist die Oberfläche der Kohlenstoffpartikel nicht vollständig homogen bedeckt. Dies ist aufgrund der Synthesebedingungen auch nicht erwartet worden, da eine thermische Zersetzung erfolgt, infolge derer kleine Eisenoxid- bzw. Eisenoxidhydroxid-Kristallisationskeime entstehen, welche im Laufe der Synthese

zu den Partikeln anwachsen. Dass dennoch eine recht einheitliche Kristallitgröße im zweistelligen Nanometerbereich und eine gute Bedeckung der Kohlenstoffoberfläche erzielt werden konnte, ist positiv zu bewerten.

Aus den Ergebnissen der bisherigen Untersuchungen konnte keine Aussage darüber abgeleitet werden, inwieweit das Porensystem des CMK-3 durch die Beladung mit den Hämatit- und Goethit-Partikeln beeinflusst wird. Daher wurde eine Stickstoff-Sorptionsisotherme des beladenen Materials gemessen. Diese ist in Abb. 30 im Vergleich mit dem unbeladenen CMK-3 gezeigt.

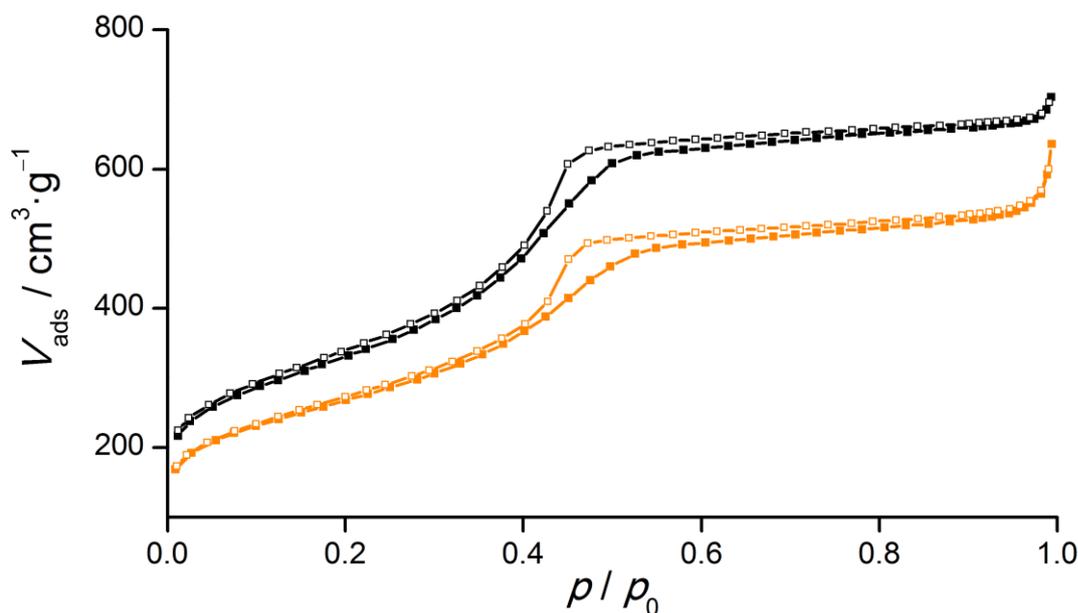


Abb. 30: Sorptionsisothermen des unbeladenen CMK-3 (schwarz) und des mit Eisenspezies beladenen Kohlenstoffmaterials (orange). Durch die Symbole gekennzeichnet sind der Adsorptionsast (■) und der Desorptionsast (□).

Es zeigt sich, dass die beiden gezeigten Isothermen nahezu vollständig kongruent sind, der bedeutende Unterschied besteht lediglich im beim jeweiligen Relativdruck aufgenommenen Volumen V_{ads} . Folglich ist nicht zu erwarten, dass die Katalysator-impregnierung das Porensystem beeinflusst oder gar schädigt, was im Falle eines Kristallitwachstums innerhalb der Poren durchaus möglich wäre. Die Verringerung des adsorbierten Volumens ist darauf zurückzuführen, dass Teile der Oberfläche des Kohlenstoffmaterials mit den Katalysatorpartikeln bedeckt sind (vgl. Abb. 29), welche vermutlich keine oder nur eine geringe Porosität aufweisen. Dies bedeutet, dass pro Gramm Material weniger Oberfläche zur Verfügung steht als im Falle des

reinen Kohlenstoffes, da die Katalysatorpartikel zur Masse des Materials beitragen. Die Porenweitenverteilung von CMK-3-kat ist in Abb. 31 gezeigt. Hier bestätigt sich die Vermutung, dass das Porensystem von der Katalysatorimprägnierung so gut wie nicht beeinflusst wurde, da sich am Hauptdurchmesser der Poren sowie an der Verteilung der Porenweiten keine signifikanten Änderungen ergeben haben; die Kurven sind abgesehen von den Ordinatenwerten nahezu kongruent.

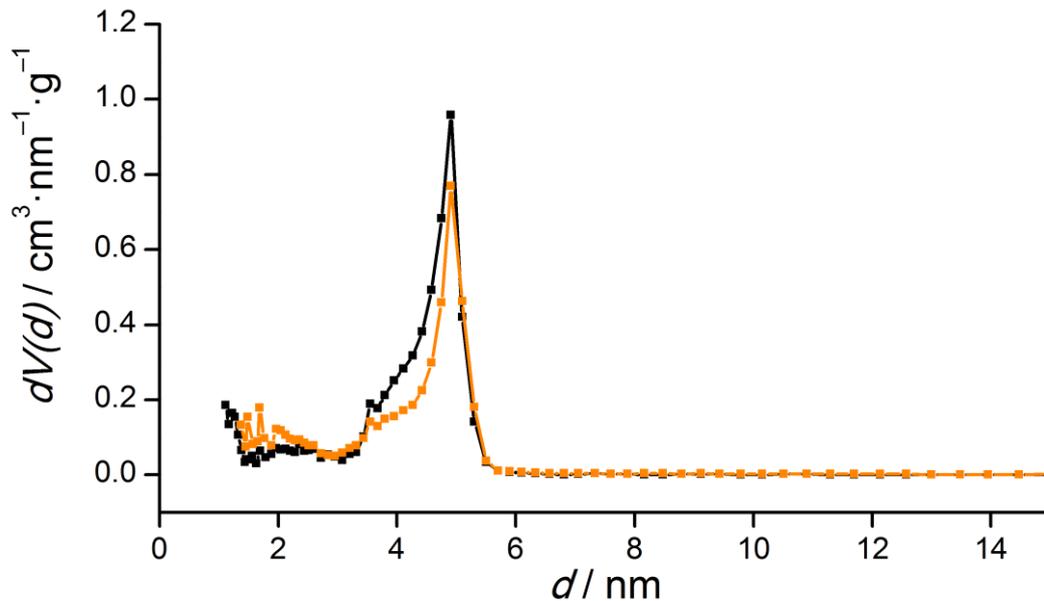


Abb. 31: Porenweitenverteilungen des unbehandelten CMK-3 (schwarz) und des mit Eisenspezies beladenen Kohlenstoffmaterials (orange).

Die Ergebnisse der Sorptionsuntersuchungen sind in Tab. 8 zusammengefasst. Die Werte zeigen, dass sich der Porendurchmesser nicht geändert hat, die von der Probenmasse abhängigen Werte dagegen für CMK-3-kat erwartungsgemäß niedriger liegen als für den unbehandelten CMK-3. Mit den Ergebnissen der Thermogravimetrie, nach welchen die Masse der Eisenoxidspezies etwa 23% der Gesamtmasse des Materials ausmachen, können die von der Masse abhängigen Werte „korrigiert“ werden, indem nur das poröse Material, in diesem Falle also der Kohlenstoff, berücksichtigt wird. Hierzu müssen die Werte für S_{BET} und V_{P} folglich durch 77 dividiert und dann mit 100 multipliziert werden. Grundlage dieser Annahme ist, dass die Eisenspezies selbst nicht porös sind und keine Veränderungen am Kohlenstoff selber erfolgt sind.

Die errechneten Werte sind etwas größer als die für unbeladenen CMK-3 erhaltenen Werte, allerdings liegt die Abweichung im Toleranzbereich der Messmethode.

Zusätzlich muss berücksichtigt werden, dass auch im Falle nicht poröser Eisenspezies zumindest eine Monolagenbedeckung der kleinen Partikel bei der Sorptionsmessung erfolgt. Zusammengenommen ergibt sich daher aus den Auswertungen der Sorptionsdaten und den Korrekturrechnungen, dass der CMK-3 während der Imprägnierung nicht signifikant beeinflusst wurde.

Tab. 8: Ergebnisse der Sorptionsuntersuchungen von CMK-3 und dem mit Katalysator beladenen CMK-3. S_{BET} steht für die spezifische Oberfläche, d_{p} für den Hauptporendurchmesser und V_{p} für das Porenvolumen.

	S_{BET} / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	d_{p} / nm	V_{p} / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
CMK-3	1180	4.9	1.0
CMK-3-kat	950	4.9	0.8
CMK-3-kat (korr)	1230	4.9	1.1

Abschließend wurde mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie untersucht, wie sich die Katalysatorspezies (in diesem Falle ein Gemisch aus Hämatit und Goethit) im Zuge der katalytischen Graphitisierung verhält, um gegebenenfalls Rückschlüsse auf die Vorgänge während des Graphitisierungsprozesses erhalten zu können. Da eine *in-situ*-XRD-Messung im Rahmen dieser Dissertation nicht möglich war, wurde direkt nach der Graphitisierung ein Pulverdiffraktogramm des erhaltenen Materials gemessen. Dieses ist im Vergleich mit dem katalysatorbeladenen Ausgangsmaterial in Abb. 32 gezeigt; das graphitisierte und eisenbeladene Kohlenstoffmaterial wird im Folgenden als **CMK-3-FeGr** bezeichnet.

Es ist zu erkennen, dass im Zuge der katalytischen Graphitisierung eine vollständige Umwandlung der Katalysatorspezies von einem Hämatit-Goethit-Gemisch zu Wüstit ergeben hat. Bei Wüstit handelt es sich um ein Oxid des zweiwertigen Eisens, welches mit der Summenformel Fe_{1-x}O beschrieben werden kann; hierbei kann das x zwischen 0.05 und 0.16 variieren.^[116] Folglich ist es während der Temperaturbehandlung, welche unter Argon-Atmosphäre stattfand, zu einer Reduktion der Eisenspezies gekommen. Die Reduktion von Eisenoxiden mit Kohlenstoff bei erhöhter Temperatur ist aus dem Hochofenprozess gut bekannt; auch hier entsteht als Zwischenprodukt Wüstit, welches sich dann im Zuge der weiteren Reduktion zum elementaren Eisen umsetzt.^[117] Eine Umsetzung zum elementaren Eisen konnte bei

der hier durchgeführten Synthese aber nicht erreicht werden. Demnach ist anzunehmen, dass es sich bei der katalytisch aktiven Spezies um die Eisen(II)-Verbindung Wüstit handelt, da diese während der Graphitisierung entsteht und nach der Graphitisierung weiterhin vorliegt. Ob es bei der Umwandlung von Hämatit und Goethit zum Wüstit ebenfalls oder sogar hauptsächlich zur Graphitisierung gekommen ist, kann mit den hier angewendeten Messmethoden nicht evaluiert werden.

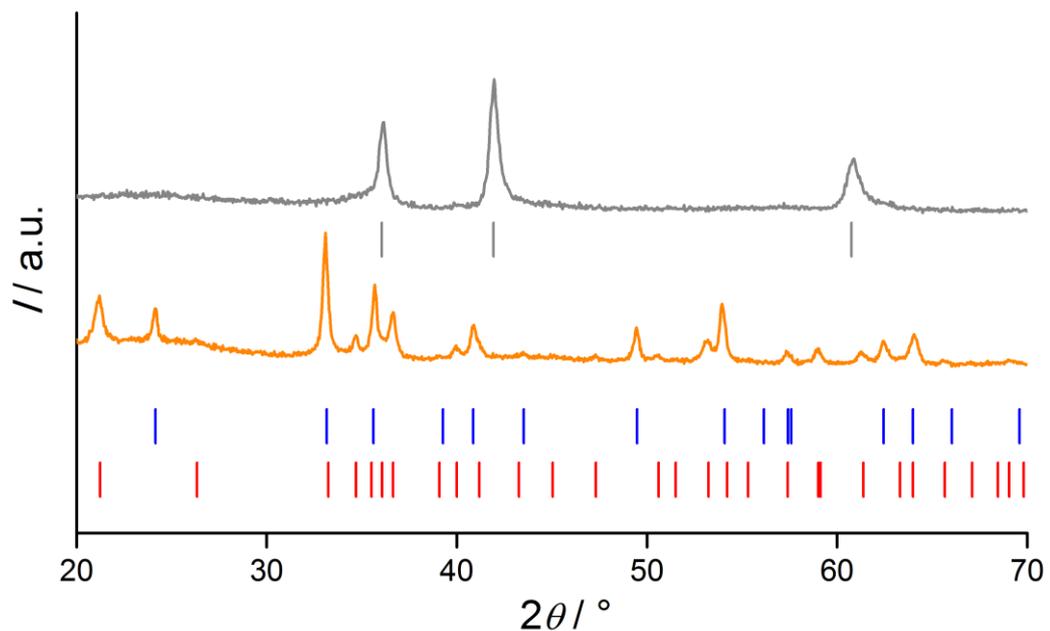


Abb. 32: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von CMK-3-FeGr (grau) und dem mit Eisenspezies beladenen Kohlenstoffmaterial nach dem Rückflusskochen (orange). Die Reflexpositionen von Hämatit (blau), Goethit (rot) und Wüstit (grau) sind als Vergleich gezeigt.^[112,113,118]
Bemerkung: Die Vergleichsreflexe von Hämatit, Goethit und Wüstit berücksichtigen nicht die jeweiligen Intensitäten, sondern bloß die reinen Reflexpositionen.

Es wurden nach der Entfernung des Wüstits von CMK-3-post zusätzlich zu Bild **d** in Abb. 25 weitere rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen bei höherer Vergrößerung und besserer Auflösung durchgeführt. Diese sind in Abb. 33 gezeigt. Neben der typischen Morphologie von CMK-3 ist zu erkennen, dass in der Oberfläche des Kohlenstoffes kleinere Einbuchtungen vorliegen, welche beim unbehandelten CMK-3 nicht auftraten und ungefähr die gleiche Größe aufweisen wie die kleinen helleren Partikel nach der Eisenimprägnierung (vgl. Abb. 29). Dies lässt vermuten, dass die Hämatit- bzw. Goethit-Partikel bei ihrer Umsetzung zu Wüstit den umliegenden Kohlenstoff oxidiert haben und folglich Kohlenstoffdioxid bzw. Kohlenstoffmonoxid gebildet wurde.

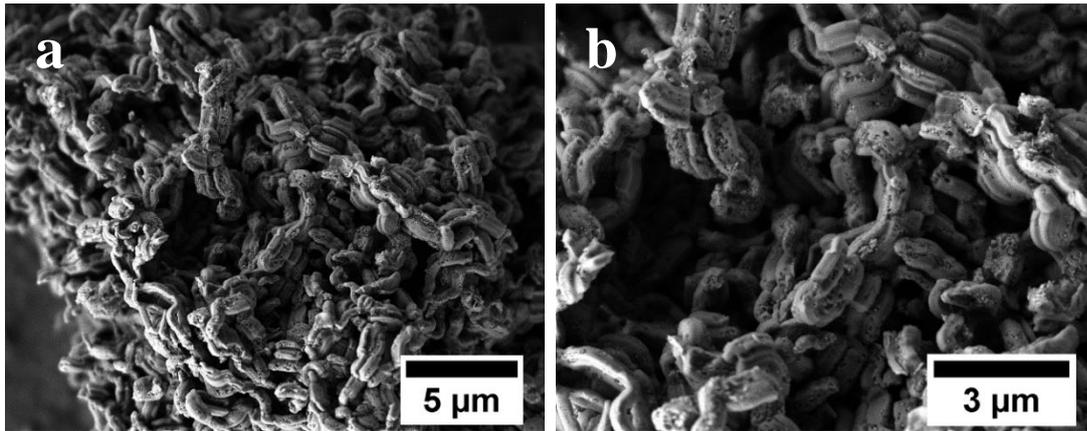


Abb. 33: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von dem durch postsynthetische katalytische Graphitisierung erhaltenen Kohlenstoff CMK-3-post bei verschiedenen Vergrößerungen.

Auf Basis dieser Untersuchungen und Befunde wurde in der Literatur ein möglicher Mechanismus der während der katalytischen Graphitisierung ablaufenden Vorgänge vorgeschlagen (vgl. NETTELROTH et al.^[51]). Dieser ist in Abb. 34 in Form eines Schemas dargestellt.

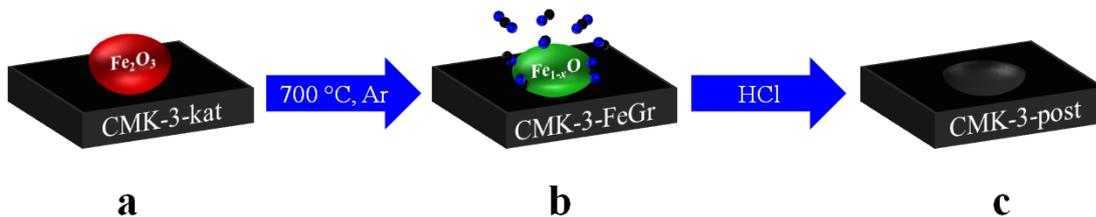
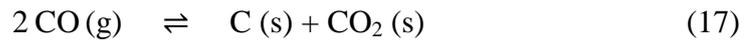


Abb. 34: Vorgeschlagener Mechanismus der Vorgänge während der katalytischen Graphitisierung von CMK-3 (nach ^[51]). Der eisenhaltige Katalysator wird vereinfacht als reiner Hämatit dargestellt. Die nähere Erläuterung des Mechanismus erfolgt im folgenden Text.

Zunächst erfolgt die Umsetzung des Hämatits zu Wüstit unter Oxidation des umliegenden Kohlenstoffes; hierbei entstehen Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonooxid (Abb. 34, Bild **b**). Die Gasmoleküle sind hierbei schematisch als verbundene Kugeln dargestellt (**schwarz**: Kohlenstoff, **blau**: Sauerstoff). Durch Entfernung von Kohlenstoffmaterial um das Katalysatorpartikel herum sinkt das Partikel in das Substrat ein und hinterlässt nach Entfernung eine Kavität.

Auch bezüglich der Graphitisierung könnten die durch die lokale Oxidation von Kohlenstoff durch die Katalysatorpartikel entstehenden Kohlenstoffoxide von Relevanz sein.^[51] Das gleichzeitige Vorliegen von Kohlenstoff, Kohlenstoffmonooxid und Kohlenstoffdioxid kann durch das BOUDOUARD-Gleichgewicht beschrieben werden:



Da Graphit die thermodynamisch stabile Modifikation von Kohlenstoff darstellt, ist davon auszugehen, dass während der Oxidation des Kohlenstoffmaterials bevorzugt der amorphe Kohlenstoff reagiert und als Oxid in die Gasphase übergeht. Erfolgt die Rückreaktion zum festen Kohlenstoff nach dem BOUDOUARD-Gleichgewicht, scheidet sich der Kohlenstoff erneut ab, wobei je nach Synthesebedingungen (Temperatur, Dauer der Behandlung o. Ä.) die Bildung von graphitischem oder amorphem Kohlenstoff denkbar ist. Ersteres könnte das Wachsen graphitischer Domänen und damit die Graphitisierung erklären. Demnach würde die Graphitisierung als eine Art Transportreaktion bzw. eine chemische Gasphasenabscheidung zu verstehen sein; bloß sind hier Transportrichtung bzw. Abscheidungsort zufällig.

Die Untersuchungen konnten zeigen, dass während der Graphitisierung eine Umwandlung der zuvor aufgetragenen Eisenspezies erfolgt. Durch den in Abb. 34 gezeigten Mechanismus konnten die Beobachtungen und Befunde der Auswertungen erklärt und zudem ein möglicher Graphitisierungsmechanismus vorgeschlagen werden.

5.3 Charakterisierung der phenanthrolinbasierten mesoporösen Kohlenstoffe

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Untersuchungen an den Metall-Phenanthrolin-basierten Kohlenstoffen vorgestellt und diskutiert. Hierbei wird zunächst die Eignung einer in diesem Zusammenhang noch nicht angewendeten Synthesetechnik evaluiert und dann auf die Charakterisierung der verschiedenen Kohlenstoffe eingegangen.

5.3.1 Evaluation des Einflusses der Imprägnierungsmethode auf das Kohlenstoffmaterial

Nach dem Ansatz von KONG et al. wurde der aus dem Cobalt-Phenanthrolin-komplex erhaltene Kohlenstoff CoPhen über Ausnutzung der Diffusion hergestellt (vgl. auch Abschnitt 4.3.1).^[60] Dies wurde im Rahmen dieser Dissertation nachgestellt; weiterhin wurde versucht, mit der Imprägnierung über Ausnutzung der Kapillarkräfte die Synthese bzw. das Material zu optimieren. Hierzu wurde CoPhen

mit beiden Strategien hergestellt und mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie und Physisorptionsmessungen charakterisiert. Im folgenden Abschnitt sollen die Materialien anhand der genannten Analysemethoden verglichen und evaluiert werden. Der Kohlenstoff, der nach dem lösungsbasierten Ansatz von KONG et al.^[60] hergestellt wurde, wird hierbei mit **CoPhen-D** und der aus dem *incipient-wetness*-Ansatz mit **CoPhen-K** bezeichnet.

In Abb. 35 sind die gemessenen Röntgen-Pulverdiffraktogramme der beiden Materialien gegenübergestellt.

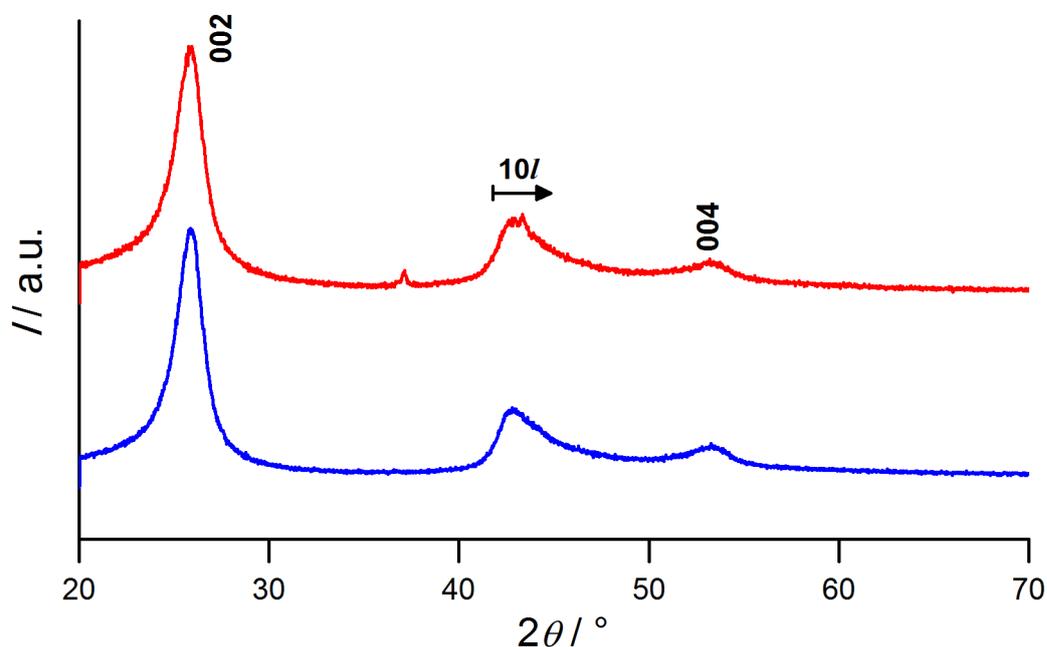


Abb. 35: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von CoPhen-D (blau) und CoPhen-K (rot) im Vergleich. Die Reflexe des turbostratischen Kohlenstoffes sind nach LI et al. zugeordnet.^[106]

Die Pulverdiffraktogramme zeigen, dass zwischen den beiden Materialien hinsichtlich des Reflexmusters und der Signalintensität keine signifikanten Unterschiede auftreten. Die auftretenden Reflexe konnten nach den Arbeiten von LI et al. dem turbostratischen Kohlenstoff zugeordnet werden; im Bereich zwischen $40^\circ 2\theta$ und $45^\circ 2\theta$ zeigt sich zudem der für turbostratischen Kohlenstoff charakteristische asymmetrische Reflex.^[106] Somit lässt sich feststellen, dass in den erhaltenen Materialien CoPhen-D und CoPhen-K eine graphitische Ordnungen erzielt werden konnten (vgl. hierzu das Diffraktogramm von CMK-3-post, Abb. 23). Um die Ausdehnung der graphitischen Ordnung in *c*-Richtung zu ermitteln, wurde die Breite des (002)-Reflexes nach der Scherrer-Gleichung (s. Gl. 14) ausgewertet.

Hierbei ergab sich für CoPhen-D sowie für CoPhen-K jeweils ein Wert von etwa 4.7 nm. Im Diffraktogramm von CoPhen-K wurde zudem ein Reflex vergleichsweise niedriger Intensität bei $37^\circ 2\theta$ festgestellt, welcher sich zunächst nicht zuordnen ließ. Hierauf soll in Abschnitt 5.3.2 genauer eingegangen werden.

Zusätzlich zu den Röntgen-Untersuchungen wurden Stickstoff-Physisorptionsmessungen durchgeführt, um die beiden Kohlenstoffe hinsichtlich der spezifischen Oberfläche und des Porensystems vergleichen zu können. Die gemessenen Sorptionsisothermen sind in Abb. 36 dargestellt.

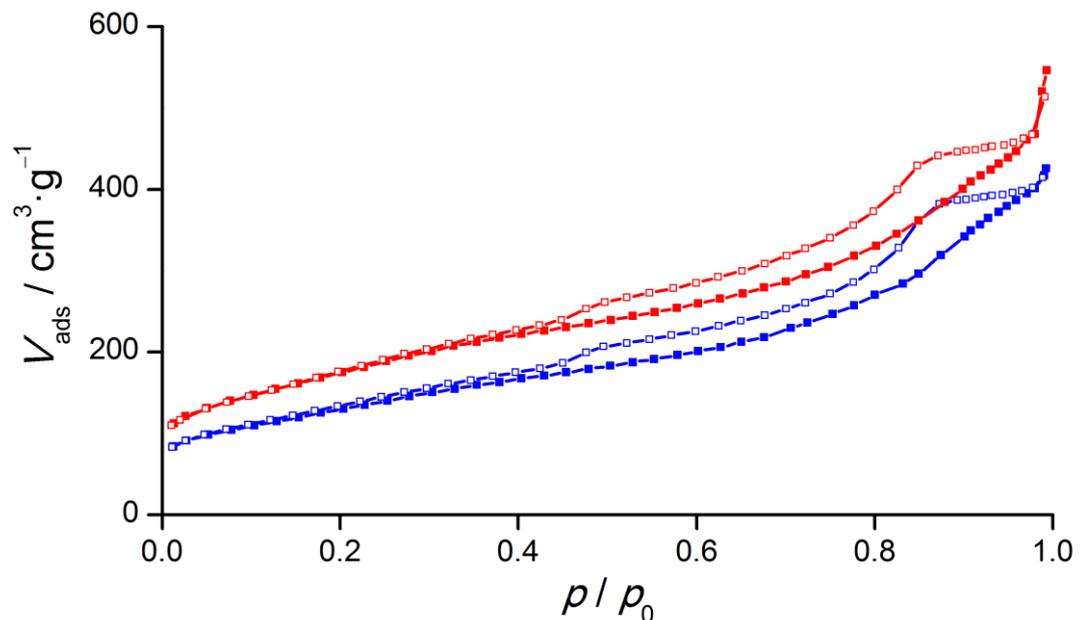


Abb. 36: Stickstoff-Sorptionsisothermen von CoPhen-D (blau) und CoPhen-K (rot) im Vergleich. Durch die Symbole gekennzeichnet sind der Adsorptionsast (■) und der Desorptionsast (□).

Anhand der Isothermen lässt sich erkennen, dass hinsichtlich der Isothermenform und der Hysterese zwischen den Materialien kein erkennbarer Unterschied besteht. In beiden Fällen handelt es sich um eine Isotherme des Typs IV, was auf ein mesoporöses Material hindeutet, sowie eine Hysterese des Typs H4, welche aber auch Anteile des Hysteresetyps H2 aufzuweisen scheint. Dies spricht für ein System, welches schlitzartige Poren aufweist, die allerdings keine scharfe Porenweitenverteilung besitzen.^[107] Um dies zu überprüfen, wurde die Porenweitenverteilung der beiden Materialien mittels DFT-Berechnungen ermittelt; die entsprechenden Verteilungen sind in Abb. 37 im direkten Vergleich gezeigt. Im Vergleich zu

CMK-3, der einen eindeutigen Hauptdurchmesser der Poren von etwa 4.9 nm aufweist (s. hierzu Abb. 19 und Tab. 4) zeigen die aus dem Cobalt-Phenanthrolin-Komplex hergestellten Kohlenstoffe jeweils zwei häufig auftretende Porendurchmesser; einen bei 3.4 nm und einen bei 5 nm. Weiterhin zeigt sich (im deutlichen Gegensatz zum recht hochgeordneten CMK-3) ein signifikanter Anteil von größeren Porendurchmessern bis zu etwa 19 nm. Folglich ist die Porenweitenverteilung wesentlich uneinheitlicher als im CMK-3, was die Vermutung der H₂-Hysterese anhand der Betrachtung der Isothermen in Abb. 36 bestätigt. Dies bedeutet gleichzeitig, dass die Anpassung an die Struktur des SBA-15-Templates, welche beim CMK-3 sehr gut möglich ist, bei den phenanthrolinbasierten Systemen nicht ohne Weiteres erfolgt. Dies ist vermutlich eine Folge der chemisch völlig unterschiedlichen Kohlenstoffpräkursoren; beispielsweise ist im Falle der Saccharose (CMK-3) eine Polymerisation der Einzelmoleküle leicht möglich, im Falle der Phenanthrolin-Komplexe (CoPhen) dagegen schwieriger zu erreichen (s. hierzu die Strukturformeln **9** und **10** in Abschnitt 2.3.1). Es lässt sich aber auch feststellen, dass für CoPhen-K ein ausgeprägter Anteil kleinerer Porendurchmesser (insbesondere für 3.4 nm) gegeben ist als für CoPhen-D, somit ist bei CoPhen-K vermutlich ein leicht höherer Ordnungszustand des Porensystems gegeben.

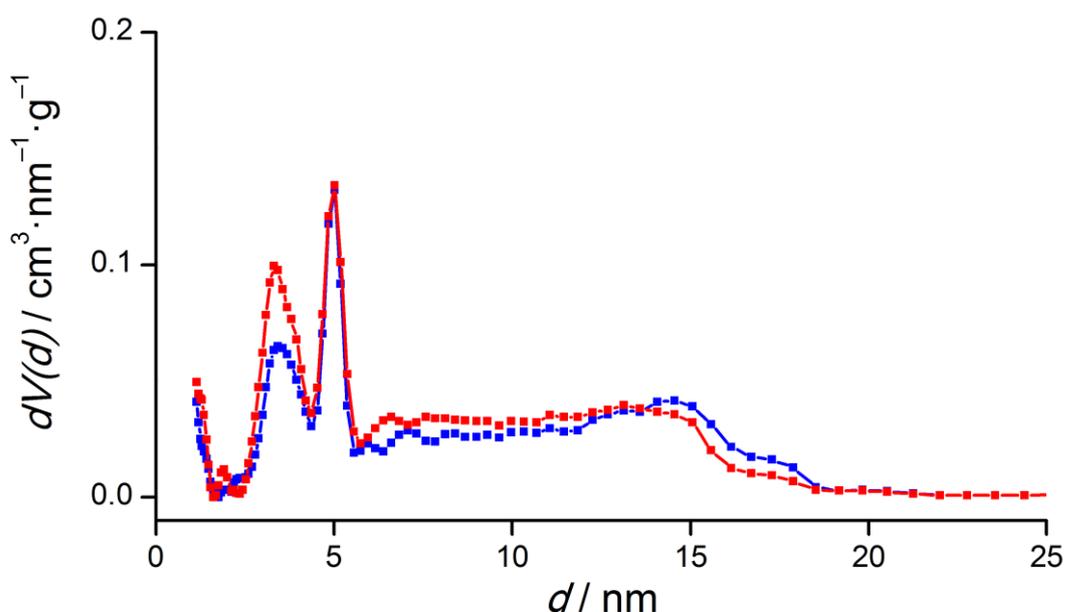


Abb. 37: Mittels DFT-Berechnungen ermittelte Porenweitenverteilungen von CoPhen-D (blau) und CoPhen-K (rot).

Grundsätzlich besteht allerdings zwischen den Kohlenstoffen CoPhen-D und CoPhen-K kein merklicher Unterschied bezüglich des Porensystems. Größere Unterschiede treten dagegen in den ermittelten Werten für die spezifische Oberfläche S_{BET} sowie dem Porenvolumen V_{P} auf. Die Werte sind in Tab. 9 zusammengefasst. Hierbei zeigt sich, dass CoPhen-K, also der Kohlenstoff, welcher unter Nutzung der Kapillarkräfte hergestellt wurde, eine höhere spezifische Oberfläche und ein leicht höheres Porenvolumen aufweist als der über die diffusionskontrollierte Imprägnierung. Eine mögliche Erklärung besteht in der oben bereits aufgegriffenen Argumentation bezüglich der Anpassung an das poröse Silicatemplat während der Synthese. Im Falle der Kapillarkraftimprägnierungsmethode erfolgt ein aktiver Transport in das Porensystem des Templates hinein, während beim Ansatz nach KONG et al.^[60] der Transport entlang des Gradienten erfolgt und somit über die zunehmende Diffusionsstrecke immer stärker gehemmt wird. Folglich sollte unter Nutzung der Kapillarkräfte eine homogenere Füllung der Poren des Templates erreicht werden können und demnach auch eine bessere Adaption der Templatstruktur möglich sein. Dies würde zu einer besseren Zugänglichkeit der Poren und folglich auch zu einer höheren verfügbaren Oberfläche führen.

Tab. 9: Ergebnisse der Sorptionsuntersuchungen von CoPhen-D und CoPhen-K. S_{BET} steht für die spezifische Oberfläche, d_{p} für den Porenhauptdurchmesser und V_{p} für das Porenvolumen.

	S_{BET} / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	d_{p} / nm	V_{p} / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
CoPhen-D	470	3.4 / 5.0	0.6
CoPhen-K	640	3.4 / 5.0	0.7

Anhand der durchgeführten Untersuchungen konnte aufgezeigt werden, dass für beide Herstellungsverfahren der poröse Kohlenstoff CoPhen hergestellt werden konnte. Allerdings ergaben sich in Bezug auf die spezifische Oberfläche sowie das Porenvolumen Vorteile der Kapillarkraftimprägnierungsmethode; es konnte folglich ein verbessertes Material erhalten werden. Da diese Methode zudem wesentlich schneller und apparativ einfacher durchzuführen ist als der diffusionskontrollierte Syntheseansatz nach KONG et al.^[60], wurde sie als Standardimprägnierungsmethode für die Herstellung der phenanthrolinbasierten Kohlenstoffe gewählt.

5.3.2 Charakterisierung der über die Kapillarkraftimprägnierung hergestellten Kohlenstoffmaterialien

Wie im vorigen Abschnitt erläutert, weist die Kapillarkraftimprägnierungsmethode gegenüber der diffusionskontrollierten Imprägnierung Vorteile auf, weswegen sie für die Herstellung der im folgenden Kapitel diskutierten Kohlenstoffmaterialien Verwendung fand. Insgesamt wurden fünf verschiedene Kohlenstoffmaterialien hergestellt, wobei mangan-, eisen-, cobalt-, nickel- und kupferhaltige Phenanthrolin-komplexe eingesetzt wurden. Entsprechend wurden die aus den Ansätzen erhaltenen Kohlenstoffe als **MnPhen**, **FePhen**, **CoPhen**, **NiPhen** und **CuPhen** bezeichnet. Die Ergebnisse des im vorigen Abschnitt vorgestellten Kohlenstoffmaterials CoPhen werden hier wieder aufgegriffen und dienen als Bezugspunkt.

Die erhaltenen Materialien wurden zunächst mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie untersucht um zu überprüfen, ob wie im Falle des CoPhen-Kohlenstoffes auch unter Verwendung anderer Metallionen Materialien mit graphitischen Ordnungen erhalten werden konnten. Die entsprechenden Diffraktogramme sind in Abb. 38 gegenübergestellt.

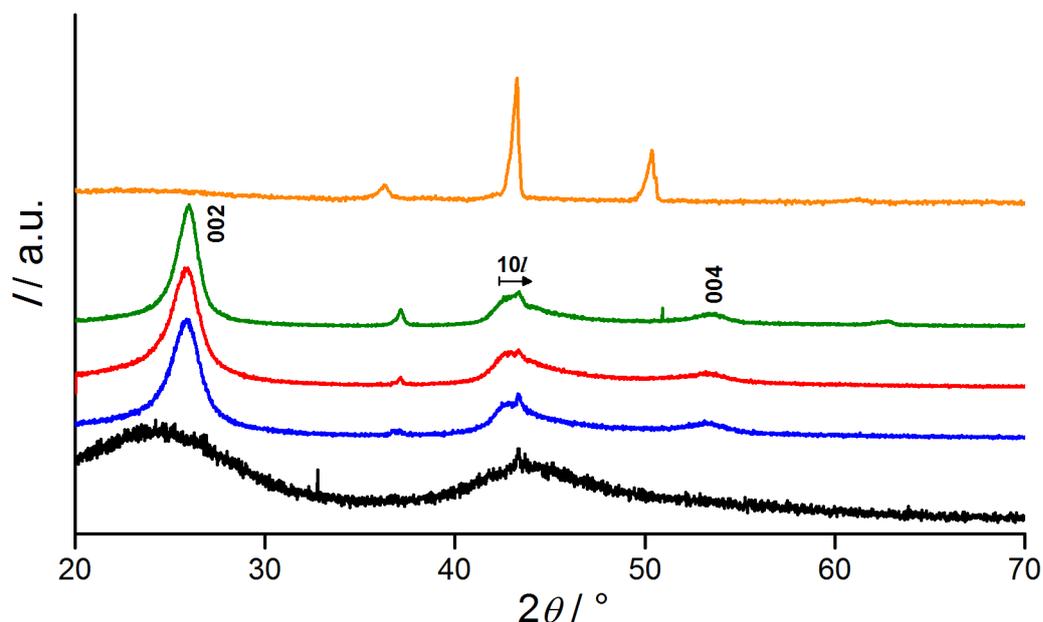


Abb. 38: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von MnPhen (schwarz), FePhen (blau), CoPhen (rot), NiPhen (grün) und CuPhen (orange). Die Reflexe des turbostratischen Kohlenstoffes sind nach Li et al. zugeordnet.^[106]

Anhand der gemessenen Diffraktogramme lassen sich mehrere für diese Arbeit relevante Informationen ableiten. Zunächst ist auffällig, dass im Falle der Verwendung von Mangan- und Kupferionen keine graphitischen Kohlenstoffmaterialien erhalten werden konnten. Das Diffraktogramm von MnPhen steht aber in sehr guter Übereinstimmung mit dem Diffraktogramm von unbehandeltem CMK-3 (vgl. Abb. 17), sodass davon ausgegangen werden kann, dass ein dem CMK-3 ähnlicher Kohlenstoff hergestellt werden konnte.

Im Falle von FePhen, CoPhen und NiPhen konnten jeweils Kohlenstoffe mit graphitischen Ordnungen erhalten werden, wie es anhand der im Diffraktogramm auftretenden Reflexe des turbostratischen Kohlenstoffes zu erkennen ist; insbesondere der (002)-Reflex ist jeweils sehr ausgeprägt.^[106] Die mit der Scherrer-Gleichung (Gl. 14) berechneten Größen der geordneten Bereiche in *c*-Richtung ergeben für CoPhen eine Größe von etwa 4.7 nm (vgl. voriger Abschnitt), für FePhen etwa 4.6 nm und für NiPhen etwa 6.2 nm.

In den Diffraktogrammen von FePhen, CoPhen und NiPhen tritt (neben den Reflexen des turbostratischen Kohlenstoffes) bei etwa $37^\circ 2\theta$ jeweils ein Reflex geringer Intensität auf, beim NiPhen ist zusätzlich noch ein verbreitertes Signal bei etwa $63^\circ 2\theta$ festzustellen. Diese Signale können den entsprechenden Metalloxiden (Fe_3O_4 für FePhen, Co_3O_4 für CoPhen und NiO für NiPhen) zugeordnet werden.^[119–121] Zwar ist die Zuordnung einer kristallinen Phase für das eisen- bzw. cobalthaltige Material auf Basis lediglich eines einzelnen und zudem wenig intensiven Reflexes mit Unsicherheiten behaftet, da aber im Falle von NiPhen mit guter Sicherheit die Zuordnung zum Nickel(II)-oxid erfolgen konnte, wurde angenommen, dass auch für FePhen und CoPhen durch den Luftkontakt eine Oxidation der Metallspezies eingetreten ist. Die bereits erwähnte geringe Intensität der Reflexe lässt allerdings darauf schließen, dass die jeweiligen Metalloxide nur in geringen Mengen in dem Material vorhanden sind. Hierbei kann aufgrund der Intensitäten der kleineren Signale vermutet werden, dass in der Reihe NiPhen über CoPhen zu FePhen der Metalloxidanteil im jeweiligen Material abnimmt, was im weiteren Verlauf der Diskussion noch auf Basis thermogravimetrischer Analysen näher betrachtet werden soll.

Wurden bei der Synthese Kupfer(II)-Ionen eingesetzt, wurde mit CuPhen ein Material erhalten, dessen gemessenes Röntgen-Diffraktogramm sich deutlich von

den bisher diskutierten Diffraktogrammen unterschied. Zur besseren Übersichtlichkeit ist das Diffraktogramm von CuPhen nochmals in Abb. 39 dargestellt.

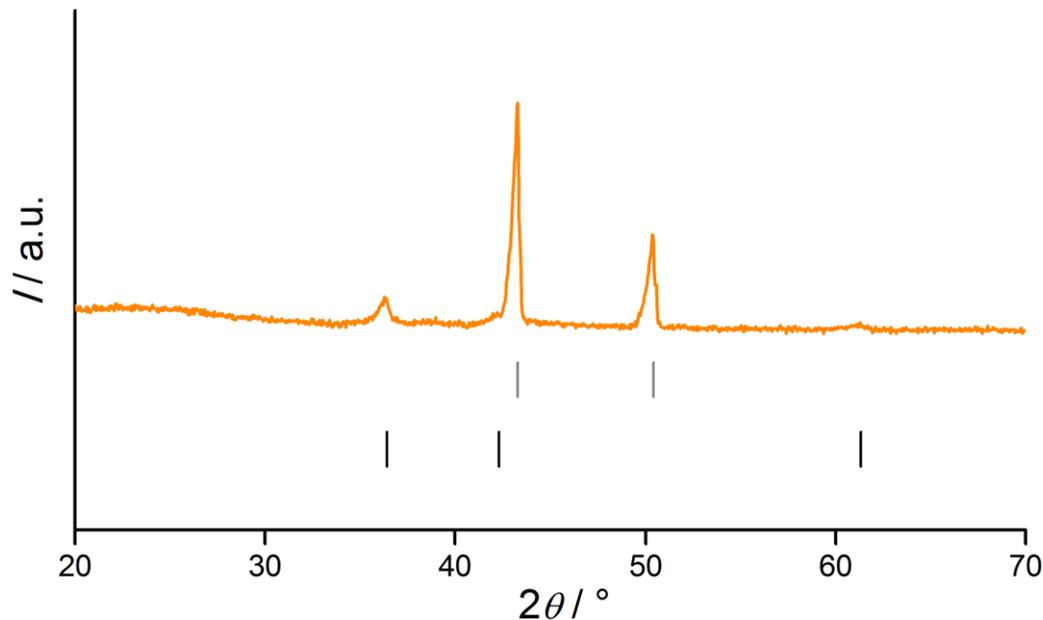


Abb. 39: Röntgen-Pulverdiffraktogramm von CuPhen. Die Reflexpositionen von Kupfer(I)oxid (schwarz), und elementarem Kupfer (grau) sind als Vergleich gezeigt.^[122,123] Bemerkung: Die Vergleichsreflexe von Kupfer(I)oxid und Kupfer berücksichtigen nicht die jeweiligen Intensitäten, sondern bloß die reinen Reflexpositionen.

Die Auswertung zeigt, dass ein Gemisch aus elementarem Kupfer und Kupfer(I)-oxid vorliegt.^[122,123] Hierbei sind die Signale des Kupfers deutlich intensiver, weswegen vermutlich der Anteil von Kupfer in der Probe höher ist als der vom Kupferoxid. Folglich kann davon ausgegangen werden, dass während der Temperaturbehandlung unter Argon eine Reduktion der Kupfer(II)-Spezies durch den Kohlenstoff erfolgt und bei Luftkontakt eine Oxidation des fein verteilten Kupfers erfolgt. Sichere Anzeichen für Kohlenstoff oder graphitische Ordnungen können im Diffraktogramm dagegen nicht gefunden werden.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Metallionen einen deutlichen Einfluss auf die Ausprägung graphitischer Strukturen in einem sich bildenden Kohlenstoffnetzwerk haben. Obwohl ein Kohlenstoffpräkursor mit einer inhärent vorhandenen graphitischen Struktur (1,10-Phenanthrolin, s. Abschnitt 2.1.2) verwendet wurde, war im Falle der mangan- bzw. der kupferhaltigen Präkursoren im Diffraktogramm kein Hinweis auf geordnete graphitische Bereiche gegeben; für eisen-, cobalt- und nickelhaltige Spezies konnten dagegen graphitische Strukturen erhalten werden,

wobei die Ausdehnung der geordneten Packung in *c*-Richtung wiederum vom jeweiligen Metall-Ion abhängt. Dementsprechend kann angenommen werden, dass, wie bereits bei der katalytischen Graphitisierung diskutiert wurde, die Metallspezies mit dem sich bildenden Kohlenstoff in Wechselwirkung treten und die Ausbildung graphitischer Strukturen begünstigen oder stören können; die genauen Mechanismen diesbezüglich konnten im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht untersucht werden. Da MnPhen auf Basis der Pulverdaten keine deutliche Verbesserung im Vergleich zu CMK-3 liefert und CuPhen bezüglich der röntgenographischen Untersuchung ebenfalls keine Graphitisierung zeigt, werden die beiden Materialien im Rahmen dieser Arbeit nicht näher charakterisiert. Im Folgenden sollen daher die Kohlenstoffe FePhen, CoPhen und NiPhen näher charakterisiert werden, da es sich bei ihnen um Kohlenstoffmaterialien mit graphitischen Domänen handelt, welche für diese Arbeit von besonderem Interesse sind.

Die drei verschiedenen Materialien wurden thermogravimetrisch untersucht, damit das thermische Verhalten evaluiert und weiterhin festgestellt werden konnte, welche Mengen der jeweiligen Metallspezies nach der Entfernung des Silicatemplates noch auf dem Kohlenstoffmaterial vorhanden waren. Die entsprechenden Thermogramme sind in Abb. 40 gezeigt.

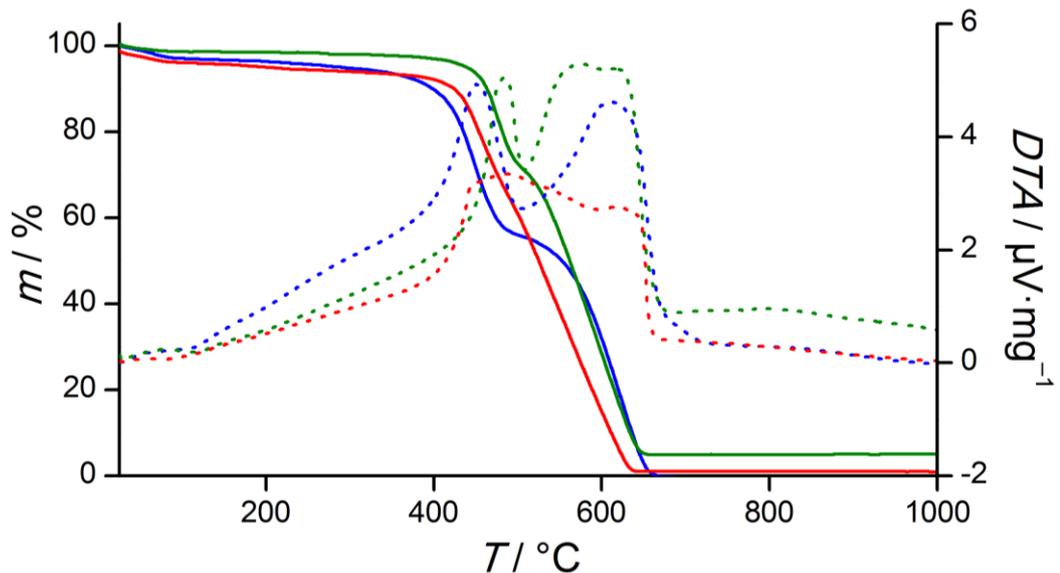


Abb. 40: TG- und DTA-Kurven für die verschiedenen Kohlenstoffmaterialien FePhen (blau), CoPhen (rot) und NiPhen (grün). Die DTA-Kurven sind gepunktet dargestellt.

Anhand der Thermogramme ist zu erkennen, dass abhängig vom Metall ein leicht anderes Verhalten des Kohlenstoffmaterials gegeben ist. Der auffälligste Unterschied in den Thermogrammen ist die Temperatur, bei welcher eine signifikante Massenabnahme, also die Verbrennung des Kohlenstoffmaterials, einsetzt. Bei dem eisenhaltigen Material beträgt diese etwa 360 °C, während beim cobalt- bzw. nickelhaltigen Kohlenstoff erst ab 410 °C bzw. 450 °C deutliche Zersetzungen beginnen. Weiterhin ist zu beobachten, dass im Falle von NiPhen bis kurz vor dem Beginn der Zersetzung nahezu keine Massenverluste auftreten, bei FePhen und CoPhen dagegen an diesem Punkt bereits etwa 7% der Ausgangsmasse verloren sind. Daraus ist abzuleiten, dass die Metallspezies die Stabilität der Kohlenstoffe zu beeinflussen scheint; hierbei gibt es zwei denkbare, sich überlappende Erklärungsansätze.

Zum einen könnte eine Interaktion der Metall- bzw. Metalloxidspezies in Form einer Redoxreaktion auftreten, infolge welcher der umliegende Kohlenstoff oxidiert wird. Diese Vermutung wurde bereits im Zuge der katalytischen Graphitisierung diskutiert (vgl. Abschnitt 5.2.2) und konnte auch thermogravimetrisch gezeigt werden; im Vergleich zu einem metalloxidfreien Kohlenstoff erfolgte die thermische Zersetzung eines mit Eisenoxiden beladenen Materials bereits bei signifikant niedrigeren Temperaturen (s. hierzu Abb. 27). Für die hier vorliegenden Systeme (FePhen, CoPhen, NiPhen) würde dies bedeuten, dass die Eisenspezies am leichtesten den umliegenden Kohlenstoff oxidieren kann, was sich in der geringeren Zersetzungstemperatur äußert; entsprechend folgen in der Reaktivität Cobalt und Nickel.

Der zweite Erklärungsansatz liegt in der Tatsache begründet, dass die erhaltenen Kohlenstoffe graphitische Strukturen aufweisen. Da es sich bei Graphit um die thermodynamisch stabile Modifikation des Kohlenstoffs handelt, ist für graphitische Kohlenstoffe eine geringere Reaktivität als für vollständig amorphe Kohlenstoffe zu erwarten. Die Auswertung der Röntgen-Pulverdaten der drei Materialien (s. o.) zeigte bereits, dass die graphitisch geordneten Bereiche (*c*-Richtung) in der Reihe von FePhen über CoPhen zu NiPhen größer werden, was die ebenfalls in dieser Reihenfolge zunehmenden Starttemperaturen der Zersetzung erklären würde. Eine Überprüfung dieser Theorie anhand von Raman-Messungen wird im späteren Verlauf dieser Diskussion vorgenommen. Insgesamt handelt es sich bei den in den Thermogrammen beobachteten Tendenzen aber sehr wahrscheinlich um eine Kombination der beiden vorgestellten Erklärungsansätze.

Ein weiterer wichtiger Unterschied bezüglich des thermischen Verhaltens liegt in dem Auftreten von Stufen im Thermogramm (Abb. 40). Zwar sind für alle drei Kohlenstoffe jeweils zwei Stufen vorhanden, allerdings bestehen signifikante Unterschiede in der Ausprägung der Stufen. Während der Übergang bei CoPhen nur andeutungsweise zu erkennen ist, lässt sich die Zersetzung von NiPhen und insbesondere auch FePhen klar in zwei Bereiche aufteilen. Dies wurde bei den unbehandelten Kohlenstoffen nicht festgestellt (vgl. Abb. 15) und ist daher entweder eine Folge der enthaltenen Metallspezies oder aber ein Anzeichen dafür, dass neben dem graphitischen Kohlenstoff auch noch amorphe Kohlenstoffanteile im Material vorliegen, welche bei geringerer Temperatur verbrennen sollten als die graphitisch-Geordneten. Insofern wäre der Schluss zu ziehen, dass es sich beim CoPhen um das homogenste Material in Bezug auf graphitische Ordnungen handelt. Da die Systeme aufgrund der möglichen Redoxprozesse sowie des Temperatureinflusses (welcher auch zur Umwandlung der Metalloxidspezies führen kann^[114,116,117]) sehr komplex sind, wären zur Bestätigung oder Widerlegung der Erklärungsansätze *in-situ*-Untersuchungen an den vorliegenden Systemen nötig, welche im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht durchgeführt werden konnten. Die Ergebnisse der thermogravimetrischen Untersuchungen sind in Tab. 10 zusammenfasst.

Tab. 10: Prozentuale Massenverluste gemäß der thermogravimetrischen Untersuchung für die verschiedenen Kohlenstoffmaterialien FePhen, CoPhen und NiPhen.

Temperaturbereich	FePhen	CoPhen	NiPhen
RT – 500 °C	44 %	35 %	27 %
500 °C – 1000 °C	≈ 56 %	64 %	68 %
Rückstand	<< 1 %	1 %	5 %

Prinzipiell bestätigen die Ergebnisse bezüglich der Rückstände die Vermutungen, welche sich aus der Auswertung der Pulverdiffraktogramme ergaben; das Nickel hat im Vergleich mit den CoPhen und FePhen prozentual tatsächlich den höchsten Anteil im Kohlenstoffmaterial; im FePhen und CoPhen ist dagegen unter Berücksichtigung des Fehlerbereiches der thermogravimetrischen Analyse kaum noch Metallspezies vorhanden. Folglich wurden durch die Entfernung des Silicatemplates mit Flusssäure auch Teile der Metallspezies aus dem Kohlenstoffmaterial entfernt.

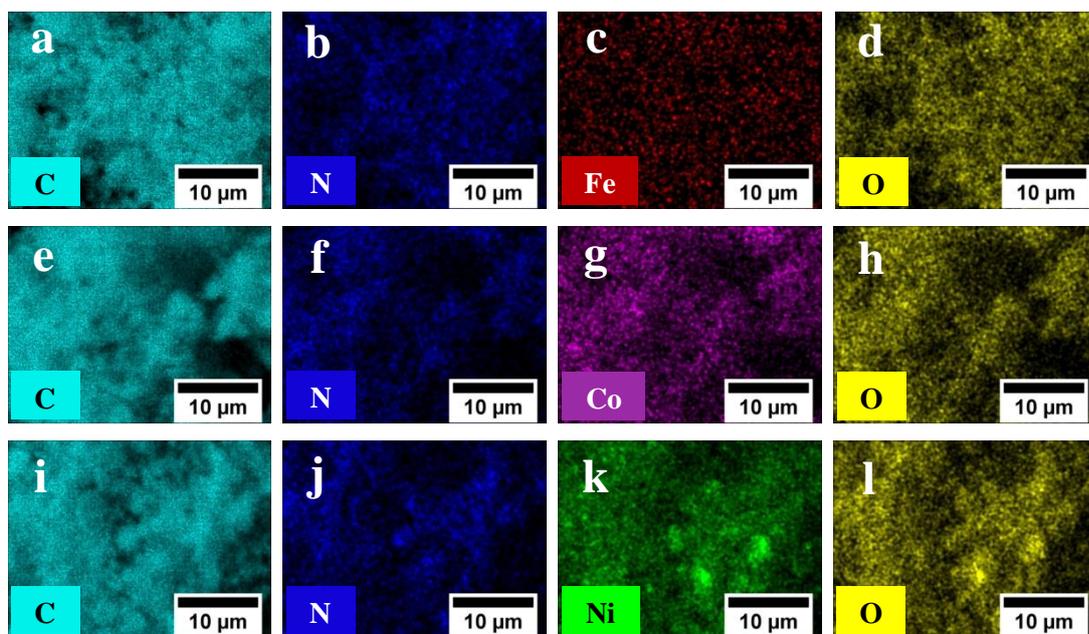
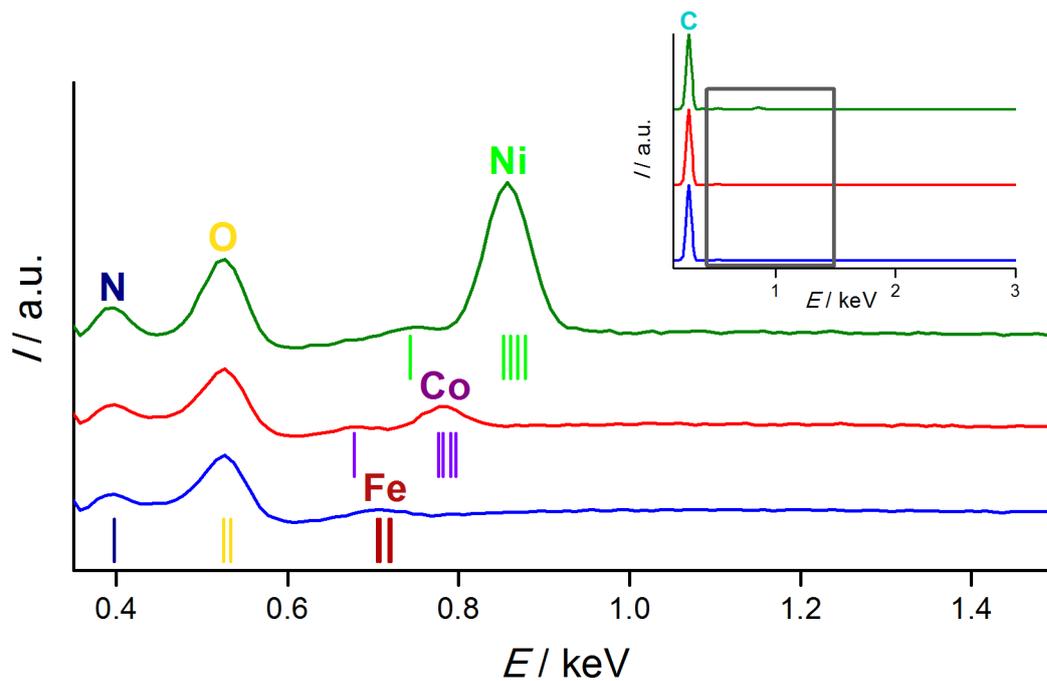


Abb. 41: Auswertung der Ergebnisse der energiedispersiven Röntgen-Spektroskopie. **Oben:** EDX-Spektren von FePhen (blau), CoPhen (rot) und NiPhen (grün). Im kleinen Bild oben rechts ist das gesamte Spektrum mit dem deutlichen Kohlenstoffsignal gezeigt; das große Bild stellt eine vergrößerte Darstellung des Bereiches nach dem Kohlenstoffsignal dar. Als Vergleich sind die Anregungsenergien von Stickstoff (dunkelblau), Eisen (dunkelrot), Cobalt (violett), Nickel (hellgrün) und Sauerstoff (gelb) angegeben.^[115] **Unten:** Ortsaufgelöste EDX-Analyse des Materials. Gezeigt sind die Verteilungen von Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und den Metallen Eisen, Cobalt und Nickel für FePhen (a bis d), CoPhen (e bis h) und NiPhen (i bis l).

Ergänzend zu den XRD-Messungen und der Thermogravimetrie wurden zusätzlich qualitative EDXS-Messungen von FePhen, CoPhen und NiPhen angefertigt. Hierbei geht es primär um das Vorkommen und die Verteilung der Elemente in den

jeweiligen Kohlenstoffmaterialien, nicht aber um eine exakte Gehaltsbestimmung der entsprechenden Elemente. Die gemessenen EDX-Spektren sowie die Verteilungen der jeweiligen Elemente im Material sind in Abb. 41 gezeigt. Die Farbgebung zur Kennzeichnung der auftretenden Elemente korreliert hierbei mit den Farben in der orts aufgelösten EDX-Analyse.

Im oberen Teil von Abb. 41 sind das EDX-Spektrum der Materialien gezeigt (kleines Diagramm). Es ist zu erkennen, dass das Kohlenstoffsignal wie erwartet in allen drei Materialien sehr dominant ist, weswegen der durch den grauen Kasten markierte Bereich zur besseren Sichtbarkeit vergrößert wurde (großes Spektrum). In dieser Darstellung kann in allen drei Kohlenstoffmaterialien das Vorliegen von Stickstoff und Sauerstoff festgestellt werden; weiterhin zeigen die Spektren die Signale der jeweils vorliegenden Metalle.^[115] Die Intensitäten der Signale der verschiedenen Metallspezies spiegeln die Vermutungen wieder, welche auf Basis der XRD- und TG-Daten aufgestellt wurden; das Nickel zeigt im Vergleich die höchste Intensität und das Eisen die geringste, folglich sollte von den reinen Anteilen her betrachtet im NiPhen die größte Konzentration metallhaltiger Phasen vorliegen und im Eisen die kleinste.

Anhand der orts aufgelösten EDX-Analyse kann zunächst jeweils eine gute Korrelation zwischen der Verteilung von Kohlenstoff und Stickstoff festgestellt werden (Abb. 41, Bilder **a/b**, **e/f** und **i/j**). Dies ist ein erwartetes Ergebnis, da der verwendete Kohlenstoffpräkursor (1,10-Phenanthrolin, vgl. Abschnitt 2.1.2) selbst Stickstoff enthält. Dieselbe gute Korrelation kann im Falle von CoPhen und NiPhen zwischen Kohlenstoff, Sauerstoff und Cobalt bzw. Nickel festgestellt werden (Bilder **e/g/h** für CoPhen und **i/k/l** für NiPhen). Daraus folgt, dass die Metall(oxid)spezies weitestgehend homogen in dem Kohlenstoffmaterial verteilt sind. Der direkte Vergleich der Bilder **k** und **l** liefert einen weiteren Hinweis auf das Vorliegen von Nickel(II)-oxid, da bei einem stärkeren Auftreten von Nickel (Bild **k**, heller erscheinende Bereiche) ebenfalls eine stärkere Sauerstoffkonzentration festgestellt werden kann. Im Falle von FePhen ist dagegen bezüglich der Eisenverteilung (Bild **c**) lediglich eine Art Grundrauschen festzustellen; es sind keine Bereiche klar höherer Eisenkonzentration auszumachen. Vermutlich ist dies eine Folge des sehr geringen Anteils von Eisen im FePhen-Material. Interessant ist allerdings, dass die Sauerstoffverteilung (Bild **d**) gut mit der Verteilung von Kohlenstoff übereinstimmt; folglich liegt eine relativ sauerstoffreiche Verbindung homogen verteilt im

Kohlenstoffmaterial vor, bei welcher es sich auf Basis der bisherigen Untersuchungen sehr wahrscheinlich um Eisenoxide handelt. Somit ist zumindest ein indirekter Hinweis auf die Verteilung von Eisenoxidspezies in FePhen gegeben.

Anhand der Röntgen-Pulverdiffraktogramme, welche in Abb. 38 gezeigt sind, konnte für die Kohlenstoffe FePhen, CoPhen und NiPhen das Vorliegen graphitischer Ordnungen festgestellt sowie durch die Scherrer-Gleichung die Größe der graphitisch geordneten Bereiche in c -Richtung ermittelt werden. Zusätzlich wurden Raman-Spektren der drei Materialien aufgenommen, um die graphitischen Strukturen näher zu untersuchen. Die Spektren sind in Abb. 42 gezeigt.

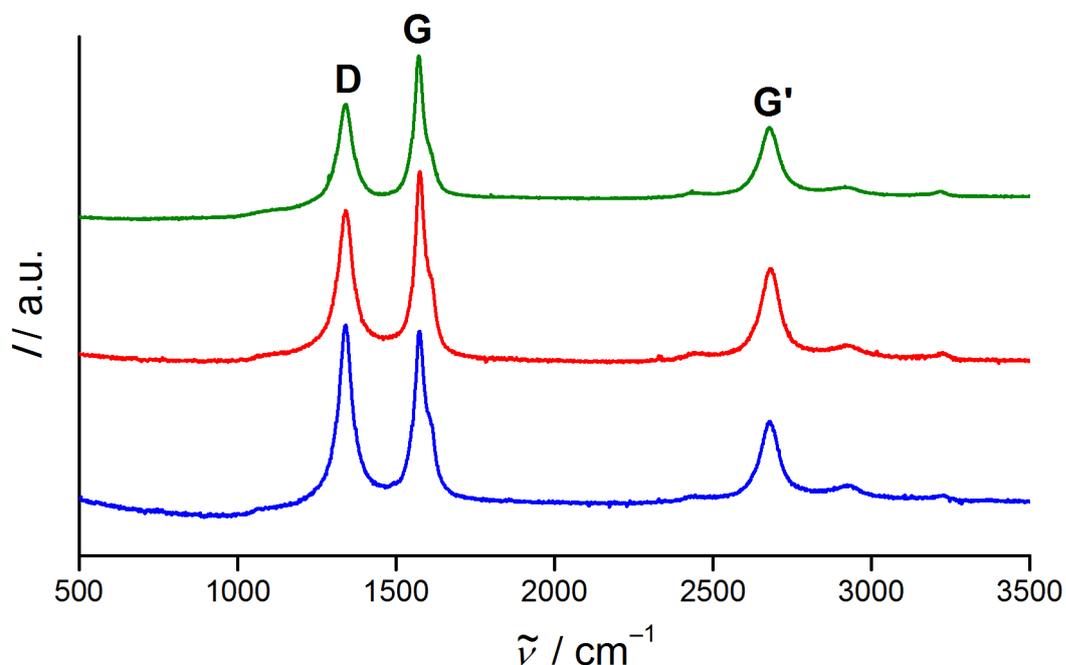


Abb. 42: Raman-Spektren der verschiedenen Kohlenstoffmaterialien FePhen (blau), CoPhen (rot) und NiPhen (grün). Die Zuordnung der Raman-Banden erfolgte nach PIMENTA et al.^[110,111]

Es ist anhand der auftretenden Banden zu erkennen, dass in allen Fällen graphitische Strukturen erhalten werden konnten, was die Ergebnisse der Röntgen-Pulverdiffraktometrie bestätigt. Wie bei den Ergebnissen der Raman-Spektroskopie bezüglich der katalytischen Graphitisierung (vgl. hierzu Abschnitt 5.2.1) diskutiert, ermöglicht die von PIMENTA et al. beschriebene Gleichung (15) eine Berechnung der Größe L_a der graphitischen Domänen innerhalb der Graphitlagen, wobei das Verhältnis der Intensität der G- und der D-Bande entscheidend sind.^[110] Hierbei tritt bei den untersuchten Materialien eine interessante Beobachtung auf. Anhand der

Raman-Spektren von CoPhen und NiPhen ist zu erkennen, dass die *G*-Bande deutlich höher ist als die *D*-Bande, weiterhin sind die Banden relativ schmal und es liegt eine ausgeprägte *G'*-Bande vor. Dies lässt auf größere graphitische Domänen schließen. Im Falle von FePhen ist die *G'*-Bande ebenfalls vorhanden, allerdings ist hier die *D*-Bande leicht größer als die *G*-Bande. Folglich sollten im FePhen-Material zwar graphitische Strukturen vorliegen, diese allerdings kleiner sein als in den beiden anderen Materialien. Mit Gleichung (15) wurden die entsprechenden Werte für L_a berechnet und in Tab. 11 zusammengefasst.

Tab. 11: Ergebnisse der Raman-Spektroskopie für die verschiedenen Kohlenstoffe FePhen, CoPhen und NiPhen. $\tilde{\nu}$ steht für die Wellenzahl, bei welcher die jeweilige Bande auftritt, I_D für die Intensität der *D*-Bande, I_G für die Intensität der *G*-Bande und L_a für die Kristallitgröße. Bemerkung: Die Intensität der intensivsten Bande wurde zu eins gesetzt.

	$\tilde{\nu}$ (<i>D</i> -Bande) / cm^{-1}	$\tilde{\nu}$ (<i>G</i> -Bande) / cm^{-1}	I_G/I_D	L_a / nm
FePhen	1341	1573	0.97	19
CoPhen	1341	1572	1.23	24
NiPhen	1337	1572	1.33	26

Die Werte bestätigen die aufgestellten Vermutungen. Die besten Ergebnisse bezüglich der Graphitisierung wurden, wie bereits aus der Diskussion der Ergebnisse der Röntgen-Diffraktogramme geschlossen wurde, für das nickelhaltige Kohlenstoffmaterial erhalten. Das CoPhen-Material lieferte etwas geringere L_a -Werte und das FePhen-Material die geringsten. Die befundene Tatsache, dass die Eisenspezies die kleinsten graphitischen Bereiche in dem Kohlenstoff bildete, ergänzen sich gut mit den Ergebnissen, welche für die katalytische Graphitisierung mit eisenhaltigen Katalysatoren erhalten wurden (s. Abschnitt 5.2.1). Zwar ist mit Eisenspezies eine katalytische Graphitisierung möglich, allerdings zeigte sich, dass die Anwesenheit eisenhaltiger Verbindungen während der Bildung des Kohlenstoffmaterials einen negativen Einfluss in Bezug auf die Graphitisierung hatte (vgl. Abb. 23 und Abb. 24, simultaner und präsynthetischer Ansatz). Da in diesem Falle im Prinzip ebenfalls eine simultane Synthesestrategie vorliegt, ist davon auszugehen, dass die Eisenspezies die Bildung größerer graphitischer Bereiche behinderte und die beobachteten graphitischen Domänen auf die inhärent vorhandene graphitische Struktur des Präkursors 1,10-Phenanthrolin zurückzuführen ist. Als interessanter Nebenaspekt ist zu erwähnen, dass nach den Ergebnissen von KONG et al. der Ansatz mit dem

eisenhaltigen Phenanthrolinkomplex im Pulverdiffraktogramm nur sehr geringe Anzeichen für geordnet-graphitische Bereiche zeigte, sodass das Diffraktogramm eher dem amorphen Kohlenstoff CMK-3 ähnelte (vgl. hierzu Abb. 17).^[60] Folglich konnte im Rahmen dieser Arbeit durch die Anwendung der kapillarkraftbasierten Imprägnierung eine Verbesserung bezüglich der graphitischen Ordnung im FePhen-Material erzielt werden.

Im Hinblick auf die Anwendung als mögliches Aktivmaterial in Lufterktroden ist es für die avisierten Materialien neben guter elektrischer Leitfähigkeit und idealerweise auch katalytischer Aktivität ebenso wichtig, über eine hohe spezifische Oberfläche zu verfügen, damit möglichst viele reaktive Zentren während der Elektrodenreaktion zur Verfügung stehen und diese auch gut zugänglich sind. Daher wurden Stickstoffphysorptionsisothermen von den Kohlenstoffen FePhen, CoPhen und NiPhen gemessen. Die Isothermen sind in Abb. 43 gezeigt.

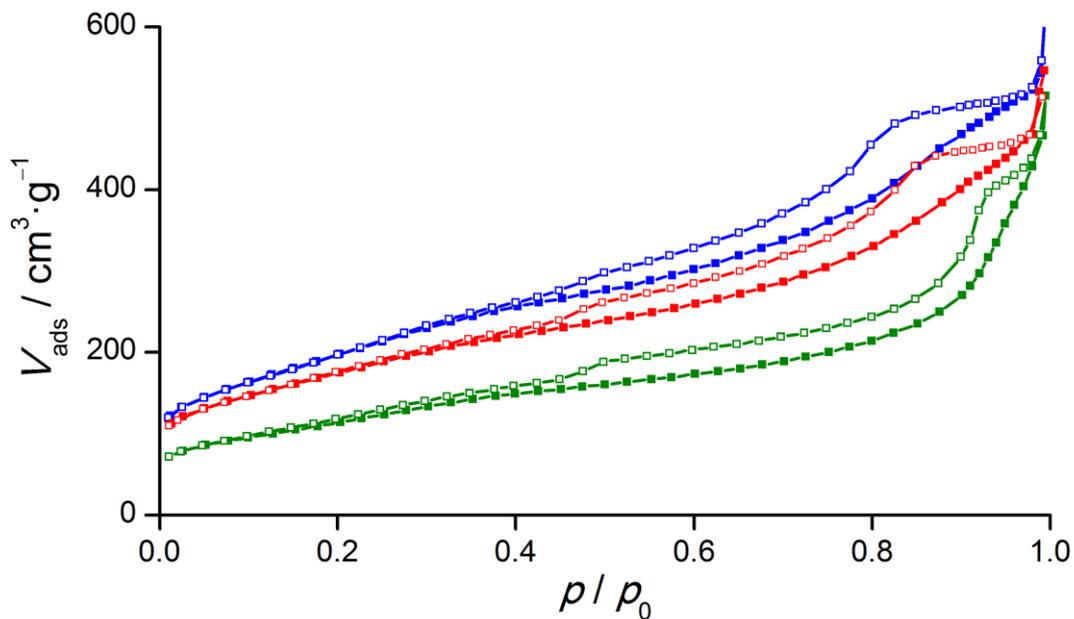


Abb. 43: Stickstoff-Sorptionsisothermen von FePhen (blau), CoPhen (rot) und NiPhen (grün) im Vergleich. Durch die Symbole gekennzeichnet sind der Adsorptionsast (■) und der Desorptionsast (□).

Eine Betrachtung der Isothermen zeigt, dass alle drei Materialien Mesoporen aufweisen (Typ IV-Isothermen). Weiterhin zeigt sich die Tendenz, dass von dem eisenhaltigen über das cobalthaltige bis zum nickelhaltigen Material das adsorbierte

Gasvolumen beim jeweiligen Relativdruck abnimmt, was sich vermutlich auf abnehmende Porenvolumina bzw. unter Umständen kleinere spezifische Oberflächen zurückführen lässt. Bezüglich der Hysteresen zeigen FePhen und CoPhen ein sehr ähnliches Verhalten, welches sich als eine Mischung eines H2- und eines H4-Hystereseverhaltens charakterisieren lässt. Dies spricht für ein Porensystem, in welchem schlitzartige Poren vorliegen, die Verteilung der Porendurchmesser allerdings nicht wohldefiniert ist. Leicht anders verhält es sich bei NiPhen. Hier ist das Hystereseverhalten ebenfalls durch den H4-Typ bestimmt, was ein Hinweis auf das Vorliegen von schlitzartigen Poren ist; allerdings scheint hier im Gegensatz zu den anderen Materialien statt des H2-Verhaltens eher ein H1-Typ als Überlagerung gegeben zu sein. Dies würde eine engere Verteilung der Porenweiten im NiPhen bedeuten.^[107] Zur Überprüfung dieser Interpretation wurden mittels DFT-Berechnungen die Porenweitenverteilungen von FePhen, CoPhen und NiPhen errechnet und in Abb. 44 gegenübergestellt.

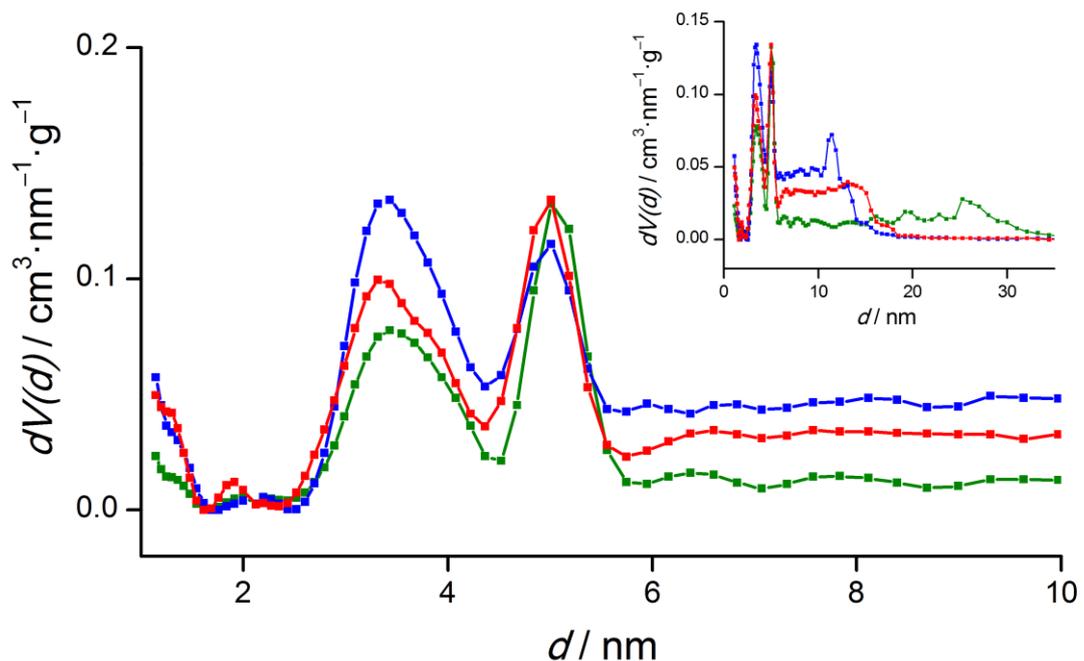


Abb. 44: Mittels DFT-Berechnungen ermittelte Porenweitenverteilungen von FePhen (blau), CoPhen (rot) und NiPhen (grün). Zur besseren Übersichtlichkeit bei kleinen Durchmessern ist die Porenweitenverteilung über den größeren Bereich in der kleineren Abbildung oben rechts dargestellt.

Anhand der berechneten Porenweitenverteilungen ist ersichtlich, dass prinzipiell ähnliche Materialien vorliegen, deren Porendurchmesser je zwei Häufungspunkte bei etwa 3,4 nm und 5 nm aufweisen. Allerdings weicht das Verhalten der Poren-

durchmesser nach diesen Häufungspunkten in klarer Tendenz voneinander ab. NiPhen zeigt im Vergleich zu den anderen beiden Materialien eine deutliche geringere Population von Porendurchmessern bis etwa 15 nm (s. obere Verteilung in Abb. 44), während FePhen hier eine sehr deutliche Häufung aufweist. Weiterhin sind für FePhen und CoPhen keine Poren mit Durchmessern, die größer als 15 nm sind, zu erkennen, während NiPhen Porenöffnungen bis über knapp über 30 nm zeigt. Allerdings sind diese Porengrößen nur gering vertreten, sodass zusammenfassend von einem im Vergleich zu FePhen und CoPhen besser geordneten Porensystem ausgegangen werden kann. Die Ergebnisse der Sorptionsuntersuchungen sind in Tab. 12 zusammengefasst.

Tab. 12: Ergebnisse der Sorptionsuntersuchungen für FePhen, CoPhen und NiPhen. S_{BET} steht für die spezifische Oberfläche, d_{p} für den Porenhauptdurchmesser und V_{p} für das Porenvolumen.

	S_{BET} / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	d_{p} / nm	V_{p} / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
FePhen	730	3.4 / 5.0	0.8
CoPhen	640	3.4 / 5.0	0.7
NiPhen	420	3.4 / 5.0	0.6

Anhand der Werte können die aus den Isothermen abgeleiteten Informationen bestätigt werden; vom eisen- über das cobalt- zum nickelhaltigen Kohlenstoffmaterial nehmen spezifische Oberfläche und Porenvolumen ab. Bezüglich der beiden Häufungspunkte der Porendurchmesser sind die drei Materialien allerdings sehr ähnlich, was auf die templatisierte Synthese zurückzuführen ist.

Um weitere Rückschlüsse auf die Ordnung des Porensystems ziehen zu können, wurden Röntgen-Kleinwinkeldiffraktogramme der drei Materialien gemessen. Die Diffraktogramme sind in Abb. 45 dargestellt.

Im Vergleich mit dem Diffraktogramm von CMK-3 (vgl. Abb. 16) zeigt sich, dass die Reflexe der phenanthrolinbasierten Kohlenstoffmaterialien bezüglich der Beugungswinkel gut mit denen von CMK-3 übereinstimmen. Dies ist ein starker Hinweis darauf, dass die templatisierte Synthese von MePhen-Kohlenstoffen tatsächlich erfolgreich verlief. Bezüglich der Ordnung des Porensystems lässt sich ableiten, dass das NiPhen die beste Ordnung aufweist, da die Reflexe eine

vergleichsweise hohe Intensität aufweisen und auch die weniger intensiven (110)- bzw. (200)-Reflexe gut erkennbar sind. Dieses Ergebnis bestätigt die im Rahmen der Sorptionsuntersuchung aufgestellten Vermutungen bezüglich NiPhen.

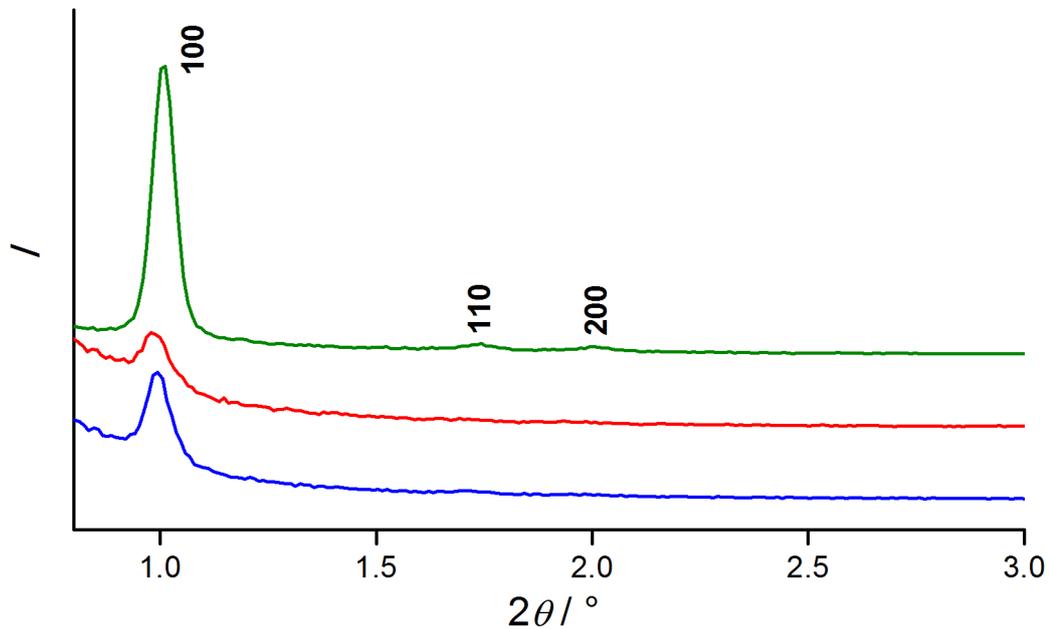


Abb. 45: Röntgen-Kleinwinkeldiffraktogramme von FePhen (blau), CoPhen (rot) und NiPhen (grün). Die Indizierung der Reflexe erfolgte nach JUN et al.^[40]

Im Falle von FePhen und CoPhen ergibt sich allerdings eine unerwartete Beobachtung. Während FePhen eine vergleichsweise hohe Ordnung des Porensystems aufzuweisen scheint, was sich an dem deutlichen Reflex bei etwa $1^\circ 2\theta$ und den sich andeutenden (110)- bzw. (200)-Reflexen äußert, ist für CoPhen lediglich ein wenig intensives Signal bei etwa $1^\circ 2\theta$ zu erkennen. Dies konnte in ähnlicher Form auch von KONG et al. beobachtet werden.^[60] Folglich scheint die Ordnung des Porensystems von CoPhen geringer zu sein als das von FePhen. Damit widersprechen die Ergebnisse der Kleinwinkelbeugung in gewisser Weise den bisherigen Ergebnissen, insbesondere wenn die für alle drei Materialien sehr ähnlichen Porenweitenverteilungen (vgl. Abb. 44) berücksichtigt werden. Ein möglicher Grund für dieses abweichende Verhalten könnte sein, dass die Periodizität des Porensystems in CoPhen trotz vergleichbarer Porendurchmesser zu FePhen und NiPhen weniger gut ausgebildet wurde bzw. durch Fremdeinlagerungen in den Poren gestört wird.^[124]

Für FePhen und NiPhen lässt sich nach Gleichung (1) in Analogie zu CMK-3 (vgl. Abschnitt 5.1.1) die Gitterkonstante a_1 des Porensystems berechnen. In beiden Fällen

ergibt sich ein Wert von 101 Å, was mit dem für CMK-3 ermittelten Wert exakt übereinstimmt.^[40] Auch dies zeigt den Erfolg der templatisierten Synthese im Metall-Phenanthrolinsystem an.

Zur Überprüfung der Morphologie der verschiedenen Kohlenstoffmaterialien wurden weiterhin rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt, welche in Abb. 46 gezeigt sind.

Es ist zu erkennen, dass im Wesentlichen die knollenartige Morphologie des SBA-15-Templates auf die drei verschiedenen Kohlenstoffmaterialien übertragen werden konnte. Werden die Aufnahmen **a**, **c** und **e** miteinander verglichen, so ist festzustellen, dass von FePhen (**a**) über CoPhen (**b**) zu NiPhen (**c**) der Verwachsungsgrad der Partikel untereinander zuzunehmen scheint; außerdem erscheinen die Partikel zunehmend glatter und die Kanten abgerundeter. Dies ist ein zusätzliches Anzeichen dafür, dass die unterschiedlichen Metallkationen auf die Bildung des jeweiligen Kohlenstoffmaterials in unterschiedlicher Weise einwirken können.

Im Falle von NiPhen sind die Partikel zudem vollständig mit kleinen, heller erscheinenden Partikel überzogen. Bei diesen zumeist unter 50 nm großen Partikeln handelt es sich sehr wahrscheinlich um das zuvor im Zuge der Pulverdiffraktometrie und Thermogravimetrie bereits diskutierte Nickel(II)-oxid. Bei CoPhen lassen sich ebenfalls kleinere Partikel auf der Oberfläche finden, welche auch in die Partikel eingebaut zu sein scheinen (Bild **d**, Bruchfläche). Allerdings ist die Anzahl dieser Partikel wesentlich geringer, sodass die CoPhen-Partikel abgesehen von einigen Einbuchtungen in der Oberfläche (Bild **c**) größtenteils glatt erscheinen. Diese Beobachtungen lassen sich gut mit den Ergebnissen der Thermogravimetrie in Einklang bringen (vgl. Tab. 10). Im Falle von FePhen liegen auf der Partikeloberfläche vereinzelt kleine, faserartig erscheinende Partikel vor. Da diese Partikel anders als die Partikel in Bild **d** (CoPhen) und **f** (NiPhen) keine einheitliche Größe und Morphologie aufweisen, handelt es sich dabei vermutlich nicht ausschließlich um Eisenoxide, welche nach den Ergebnissen der Thermogravimetrie nur in sehr geringen Maße vorliegen sollten. Denkbar wäre, dass es sich um während der Aufarbeitung auf das Material gelangte Verunreinigungen oder kleinere Bruchstücke des Kohlenstoffmaterials selbst handelt.

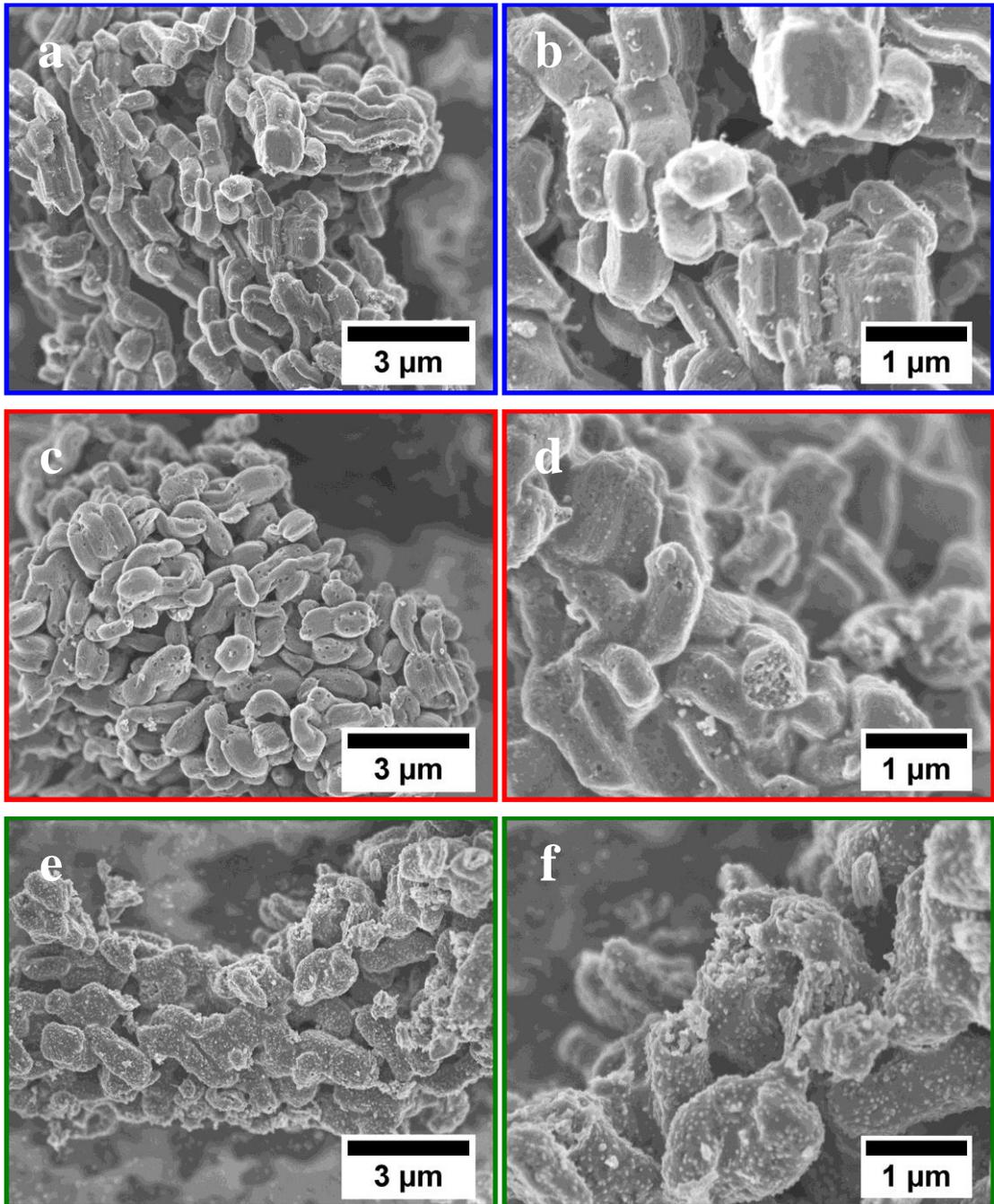


Abb. 46: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von FePhen (a, b), CoPhen (c, d) sowie NiPhen (e, f).

Zwecks einer genaueren Überprüfung der kleineren Partikel wurden vom CoPhen-Material zusätzlich transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt; diese sind in Abb. 47 dargestellt.

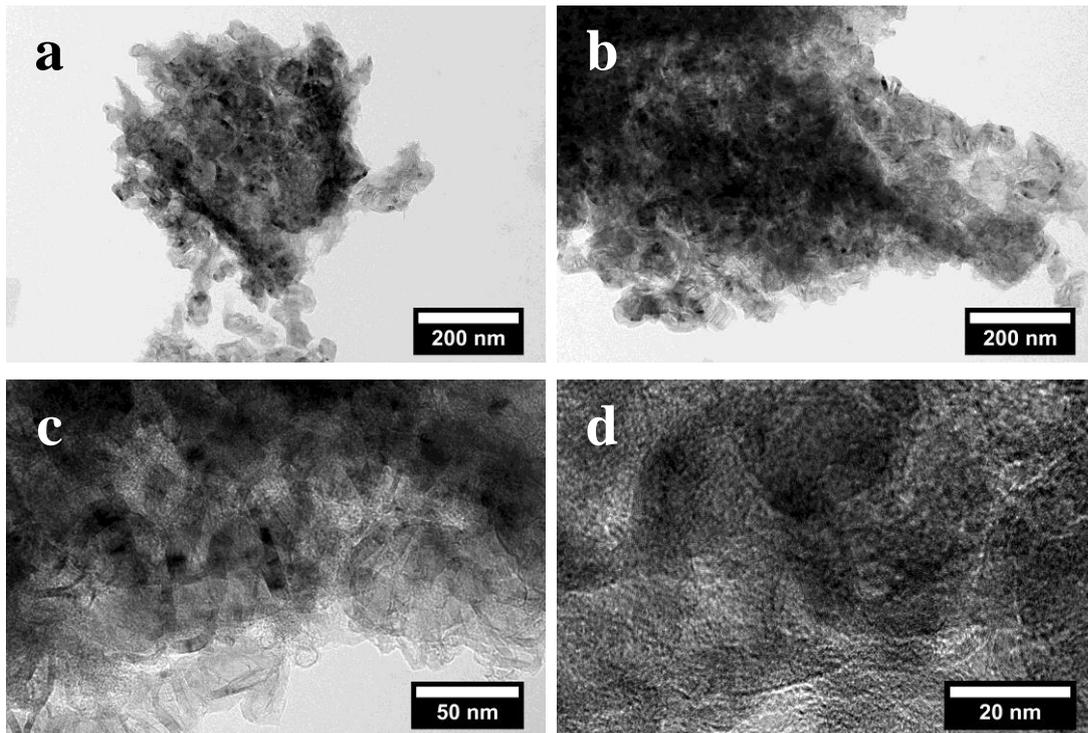


Abb. 47: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen des CoPhen-Materials bei unterschiedlichen Vergrößerungen.

Die transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen die für graphitische Kohlenstoffe typischen dünnen, plättchenartigen Partikel.^[46,91] Bei einer genaueren Betrachtung von Bild **c** (unterer Bereich) zeigen sich zudem bandartige Strukturen, welche an Kohlenstoffnanoröhren bzw. andere Kohlenstoffnanostrukturen erinnern. Dies könnte ein Hinweis auf spezielle katalytische Aktivitäten der Cobaltspezies hinsichtlich des Kohlenstoffmaterials während dessen Synthese sein. Allerdings ist es auch möglich, dass der Eindruck der bandartigen Strukturen durch mehrere übereinander gefaltete, dünne Graphitlagen entsteht. Weiterhin liefern die Aufnahmen keinen eindeutigen Beweis bezüglich des Vorliegens von cobalthaltigen Partikeln in dem Kohlenstoffmaterial. Dies könnte infolge der Probenpräparation erfolgt sein, da diese eine längere Ultraschallbehandlung erforderte und folglich die Partikel von dem Kohlenstoffmaterial abgelöst worden sein könnten. Lediglich vereinzelt, wie in Bild **b** (unteren Bereich), sind kleine dunklere Partikel zu erkennen, welche in den Bildern **c** und **d** vergrößert dargestellt sind. Durch die sehr geringe Häufigkeit dieser Partikel, welche sich bereits gemäß TG-, XRD- und REM-Untersuchungen andeutete, konnten keine Beugungsbilder aufgenommen werden, sodass die Phase nicht bestimmt werden konnte. Daher könnte es sich bei den dunklen Partikeln einerseits

um die cobalthaltigen Phasen handeln oder aber um übereinanderliegende bzw. übereinander gefaltete und damit dunkler erscheinende Kohlenstoffschichten.

Die Ergebnisse der Untersuchungen haben gezeigt, dass das Metall-Phenanthrolin-system im Falle der Verwendung von Eisen(III)-, Cobalt(II)- und Nickel(II)-Ionen Kohlenstoffe mit graphitischen Domänen und einer überwiegend geordnet-porösen Struktur zugänglich macht. Zusätzlich konnte die im Rahmen dieser Arbeit angewendete Imprägnierung unter Verwendung der Kapillarkräfte das literaturbekannte Material FePhen in Bezug auf die Graphitisierung verbessern.^[60] Es zeigte sich zudem, dass die verwendete Metallspezies einen deutlichen Einfluss auf die Größe der entstehenden graphitischen Bereiche, die Morphologie des Kohlenstoffmaterials sowie die Eigenschaften des Porensystems auszuüben scheint. Weiterhin konnte aufgezeigt werden, dass die Größe der graphitischen Domänen eine gegenläufige Tendenz zur spezifischen Oberfläche aufweist; je größer die geordnet-graphitischen Bereiche, desto kleiner die spezifische Oberfläche des jeweiligen Materials. Für die gewünschte Anwendung als Lufterlektrode wird daher durch gezielte Charakterisierung abzuwägen sein, welche Eigenschaft sich besonders vorteilhaft auf die Leistung der Elektrode auswirkt.

5.4 Herstellung von Elektrodenpasten und beschichteten Elektroden

In den vorigen Abschnitten wurden die Herstellung sowie die Charakterisierung von möglichen Aktivmaterialien auf Kohlenstoffbasis vorgestellt. Hierbei wurde sich zunächst auf die reinen Materialeigenschaften bezogen. Mindestens genauso wichtig ist im Rahmen dieser Dissertation allerdings die elektrochemische Nutzbarmachung dieser Aktivmaterialien in Form von Elektroden sowie deren Charakterisierung. Im Folgenden soll daher auf die Ergebnisse bezüglich der Herstellung und der elektrochemischen Charakterisierung der Elektroden eingegangen werden.

Hierzu seien folgende Anmerkungen vorausgeschickt: Wie bereits erwähnt, stellt die Herstellung von Elektrodenpasten sowie die Beschichtung der metallischen Stromabnehmer ein hochkomplexes System dar, dessen vollständige Aufarbeitung den Rahmen einer Doktorarbeit bei weitem überschreiten würde. Daher wurden zunächst verschiedene Parameter erprobt und die vielversprechenden Ansätze weiterverfolgt, wodurch der folgende Auswertungsteil einen eher explorativen Charakter bekommt. Ziel ist es, den im Rahmen dieser Dissertation erfolgten Entwicklungsprozess vom

Material zur fertigen Elektrode aufzuzeigen und sowohl die auftretenden Probleme als auch die Lösungsansätze und Verbesserungen zu beleuchten.

Durch die enge Verzahnung der einzelnen Arbeitsschritte bei der Elektrodenherstellung, welche schematisch in Abb. 48 gezeigt sind, ist es schwierig, diese voneinander getrennt zu diskutieren. Ebenso ist es hinderlich, für jedes neue Material die Einzelschritte jeweils erneut zu erläutern. Daher soll versucht werden, bezüglich der Diskussion anhand der in Abb. 48 dargestellten Schematik vorzugehen, um bessere Übersichtlichkeit zu gewährleisten und dabei gleichzeitig der tatsächlichen Abfolge der Elektrodenherstellung gerecht zu werden sowie Überlappungen möglichst zu vermeiden.

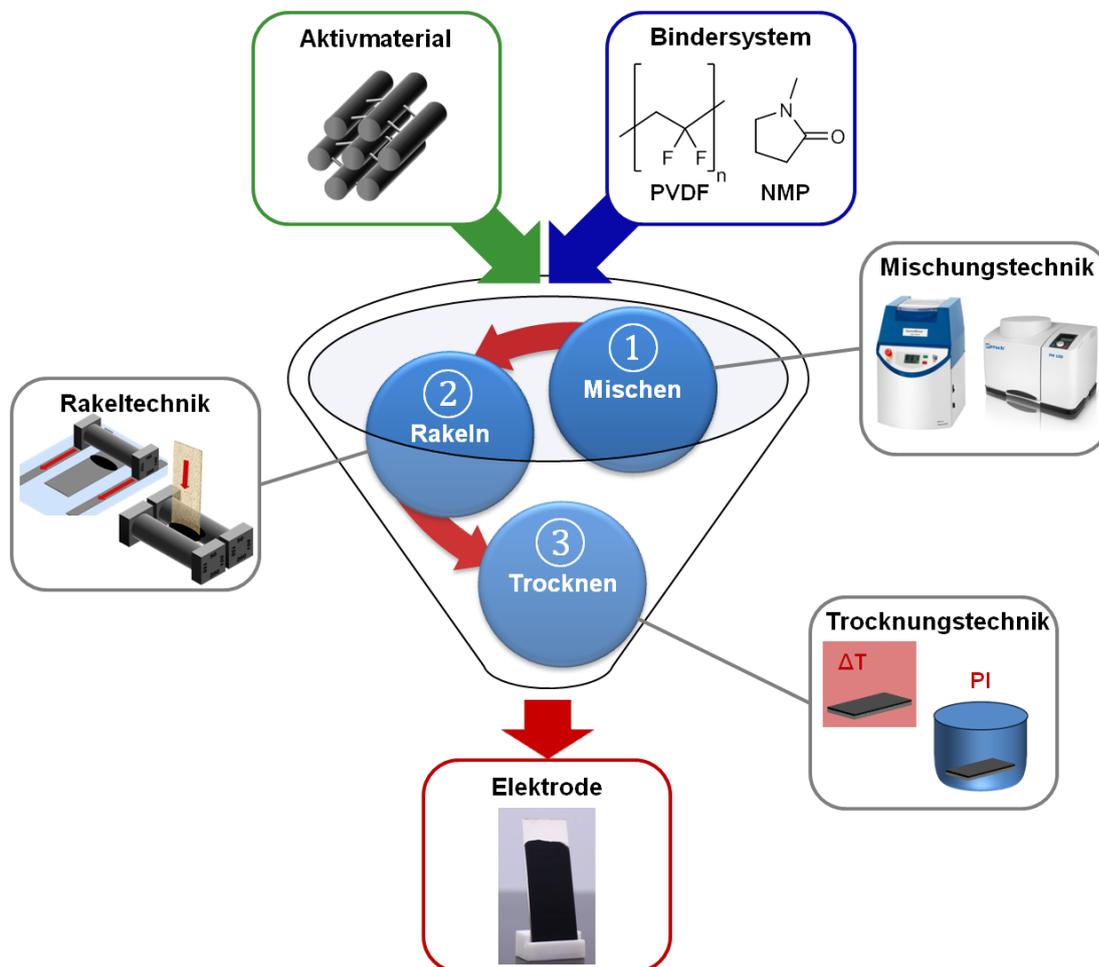


Abb. 48: Schematische Darstellung der Elektrodenherstellung mit den jeweiligen Einzelschritten. (Bildnachweise: speedmixer.de, retsch.de, Stand jeweils 01.08.2017).

5.4.1 Entwicklung der Mischungstechnik und der Pastenherstellung

Für die Herstellung von Luftertroden auf Kohlenstoffbasis ist zunächst die Herstellung einer Paste, bestehend aus den Aktivmaterialien (Kohlenstoffe, Katalysatoren etc.) und dem Bindersystem notwendig. Im Rahmen dieser Arbeit wurde in Orientierung an die Arbeiten von TRUSSLER et al. als Bindersystem das Polymer Polyvinylidenfluorid (PVDF) mit dem Lösungsmittel *N*-Methylpyrrolidon (NMP) eingesetzt.^[125]

Die ersten Elektrodenpasten wurden angefertigt, indem die gewünschte Masse an PVDF in NMP gelöst und dann zu dem porösen Kohlestoffmaterial CMK-3 zugegeben wurde. Hierbei wurde die Masse des PVDF auf den Kohlenstoff bezogen:

$$w_{B-C} = \frac{m_B}{m_B + m_C} \quad (18)$$

w_{B-C} : Massenanteil des PVDF bezogen auf Kohlenstoff

m_B : Eingewogene Masse an PVDF

m_C : Eingewogene Masse an Kohlenstoff

Es wurden Pasten bestehend aus 500 mg CMK-3 und 71.42 mg PVDF (dies entspricht einem Binderanteil von $w_{B-C} = 12.5\%$) angesetzt, welche mit dem Turbomixer bzw. der Kugelmühle unter den in Abschnitt 4.4 angegebenen Parametern homogenisiert und dann zur Beschichtung von Nickelblechen verwendet wurden. In Abb. 49 sind Bilder von zwei beschichteten Elektroden mit den auf diese Weise erhaltenen Pasten gezeigt.

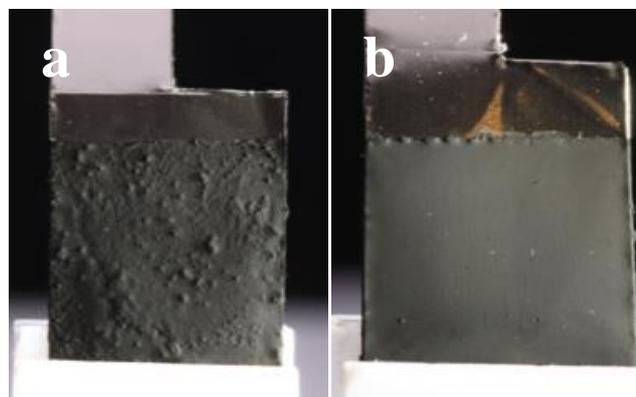


Abb. 49: Gegenüberstellung zweier beschichteter Elektroden; verwendet wurde jeweils eine CMK-3-Paste mit 12.5 % PVDF-Anteil. Homogenisierung der Paste mit dem Turbomixer (a) und der Kugelmühle (b).

Der Vergleich der beiden beschichteten Nickelbleche zeigt deutlich, dass im Falle der mit der Kugelmühle homogenisierten Paste eine deutlich homogenere Beschichtung erhalten werden konnte. Dies ist insofern nachvollziehbar, da beim Kugelmahlen durch die zusätzliche Krafteinwirkung der Mahlkugel die großen Kohlenstoffagglomerate (vgl. hierzu Abb. 20 **c** und **d**) aufgebrochen werden können und damit eine bessere Verteilung des Aktivmaterials gewährleistet ist. In den Arbeiten von TRUSSLER et al. wurde zur Mischung der Pasten ein Planeten-Turbomixer ohne Mahlkugeln eingesetzt.^[125] Im Falle der hier vorliegenden Kohlenstoffe erscheint die Homogenisierung mit der Kugelmühle allerdings deutlich vorteilhafter, weswegen das Kugelmahlen im Rahmen dieser Arbeit als Standardmischungsmethode eingesetzt werden soll.

Bei der Mischung der ersten Pasten nach dem oben beschriebenen Procedere wurde rasch ein signifikantes Problem offenkundig, was sich bereits vor der Homogenisierung durch Turbomixer bzw. Kugelmühle ergab. Da sich bei der Berechnung der Bindermasse auf den Kohlenstoff bezogen wurde, war das benötigte Volumen des Lösungsmittels nicht eindeutig bestimmt; es wurden daher je 2 ml NMP eingesetzt. Da es sich allerdings bei den Aktivmaterialien um poröse Materialien handelt, welche dementsprechend auch Flüssigkeit in den Porensystemen aufnehmen können, war folglich eine gezielte Einstellung der Viskosität der Paste nicht möglich. Für die gute Verarbeitbarkeit der Pasten ist diese aber von fundamentaler Wichtigkeit, sodass meistens zusätzliches NMP (ohne gelöstes Polymer) hinzugefügt werden musste, um die richtige Viskosität einzustellen. In Tab. 13 ist die Problematik anhand von Beispielen aufgezeigt.

Tab. 13: Pastenzusammensetzungen für verschiedene Kohlenstoffmaterialien. w_{B-C} steht für den Anteil von PVDF (bezogen auf CMK-3), V_B für das Volumen von NMP zur Lösung von PVDF, V_G für das Gesamtvolumen an NMP in der Paste und ΔV für die Differenz von V_G und V_B . Es wurden je 500 mg CMK-3 eingesetzt.

Aktivmaterial	w_{B-C} / %	V_B / ml	V_G / ml	ΔV / ml
CMK-3	12.5	2	2.5	0.5
CMK-3-prä	12.5	2	2.9	0.9
CMK-3-sim	12.5	2	5.8	3.8
CMK-3-post	12.5	2	2.8	0.8

Die Werte zeigen, dass teilweise erhebliche Mengen an Lösungsmittel ergänzt werden mussten. Insbesondere im Falle von CMK-3-sim wird dies deutlich, da mehr Lösungsmittel zugesetzt werden musste, als zur Lösung des PVDF benötigt wurde. Da die Mengen abhängig vom Material zudem deutlich schwanken, wurde diese Mischungsmethode im Rahmen dieser Arbeit als ungeeignet befunden, da eine homogene Verteilung des Polymers auf dem Kohlenstoff nicht gewährleistet werden kann. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, wurde eine modifizierte Methode entwickelt, welche im Vergleich zu der zuvor beschriebenen Methode in Abb. 50 als Schema gezeigt ist.

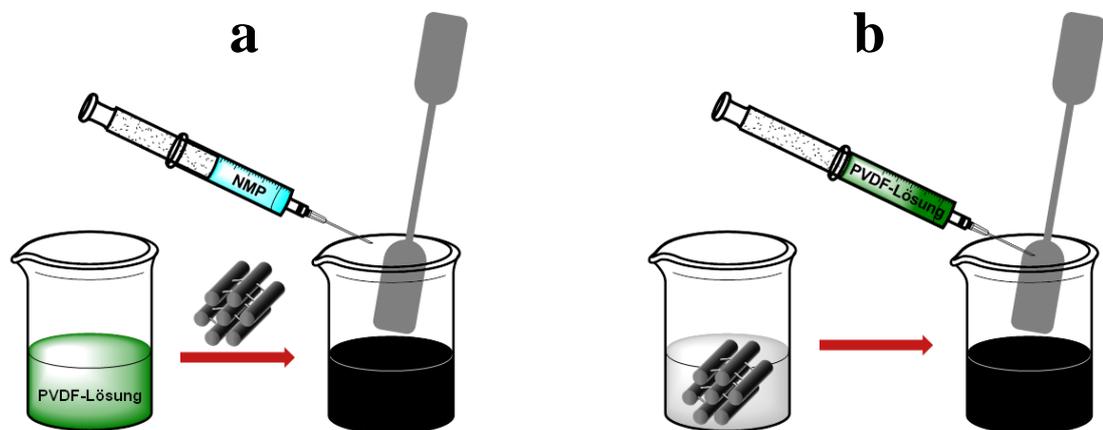


Abb. 50: Schematische Darstellung der zwei Mischungsmethoden. Bild **a** zeigt die zuvor beschriebene Methode unter Zugabe zusätzlichen Lösemittels, Bild **b** die modifizierte Technik.

Die modifizierte Methode sieht vor, soviel PVDF-Lösung einer bestimmten Massenkonzentration zu dem vorgelegten Kohlenstoffmaterial zu geben, bis die richtige Viskosität der Paste erreicht ist und demnach eine gute Verarbeitbarkeit bei der Beschichtung erzielt werden kann (Abb. 50, Bild **b**). Zu diesem Zweck wurden PVDF-Lösungen mit genau festgelegter PVDF-Konzentration in größeren Volumina hergestellt, was bedeutet, dass sich die Masse von PVDF nun auf die Masse des Lösungsmittels bezieht und nicht mehr auf die des Aktivmaterials:

$$w_{B-L} = \frac{m_B}{m_B + m_L} \quad (19)$$

w_{B-L} : Massenanteil des PVDF bezogen auf NMP

m_B : Eingewogene Masse an PVDF

m_L : Masse von NMP

Als Nachteil wird hierdurch die genaue Einstellung des PVDF-Massenanteiles bezogen auf das Kohlenstoffmaterial unmöglich, allerdings kann dieser im Nachhinein berechnet werden, da die Massenkonzentration ω_B der PVDF-Lösung sowie das zugegebene Volumen V_L dieser Lösung bekannt ist. Da sich aus der Multiplikation dieser beiden Größen die insgesamt zugegebene Masse an PVDF berechnen lässt, ergibt sich über Einsetzen in Gleichung (18):

$$w_{B-C} = \frac{\omega_B}{\omega_B + m_C \cdot V_L^{-1}} \quad (20)$$

- w_{B-C} : Anteil des PVDF bezogen auf Kohlenstoff
 ω_B : Massenkonzentration der PVDF-Lösung
 m_C : Eingewogene Masse an CMK-3
 V_L : Verwendetes Volumen der PVDF-Lösung

Auf diese Weise ist es folglich möglich, die richtige Viskosität der Paste bei einer homogenen Verteilung des Binderpolymers über das Kohlenstoffmaterial zu erreichen und zusätzlich den Massenanteil des Polymers in der Elektrode berechnen zu können. Im Kombination mit den Homogenisierungseigenschaften der Kugelmühle konnte daher insgesamt ein gut auf die für diese Arbeit relevanten Aktivmaterialien zugeschnittenes Mischungsverfahren entwickelt werden, welches im Folgenden als Standardverfahren eingesetzt wird.

5.4.2 Entwicklung der Rakeltechnik

Zur Aufbringung der gefertigten Elektrodenpasten auf die Stromabnehmer (im Rahmen dieser Arbeit Nickelbleche bzw. Nickelnetze), wurde die Rakeltechnik angewendet; wiederum wurden die ersten Versuche gemäß den Arbeiten von TRUSSLER et al. durchgeführt.^[125] Es soll zunächst auf die Nickelbleche eingegangen werden.

In Abb. 51 ist die Entwicklung der Rakeltechnik für die Beschichtung von Nickelblechen schematisch aufgezeigt; hierbei ist jeweils eine beschichtete Elektrode als Beispiel gezeigt. Gemäß der Ausgangstechnik (Bild **a**) wurde ein zahnförmiger Tropfen der Paste (vgl. Abb. 51, **a** und **b**) auf das Nickelblech aufgebracht und dieser mit der Rakel aufgezogen.^[125] Die Problematik an diesem Ansatz ist, dass die Möglichkeit der Formgebung der aufgezogenen Beschichtung nicht gegeben ist. In einem ersten Verbesserungsansatz (Bild **b**) wurde daher zunächst eine „Maske“ aus

einer dünnen Metallfolie (z.B. Aluminiumfolie) über das Nickelblech gelegt und mit einem in Ethanol getränkten Tuch glattgestrichen. Dann wurde der zahnförmige Tropfen der Paste auf die Maske aufgebracht und so verteilt, dass das Nickelblech in voller Breite mit der Paste überzogen werden konnte. Anhand der Photographie in Bild **b** ist zu erkennen, dass auf diese Weise optisch homogene Schichten in einer definierten Form erzeugt werden können. In weiterer Folge zeigte sich allerdings, dass auch bei einer sehr dünnen Maske der Übergang zwischen Aluminiumfolie und Nickelblech für deutliche Inhomogenitäten in der Beschichtung sorgten, zudem wurden in die Aluminiumfolie beim Beschichten leicht Knicke eingebracht, was sich hinderlich auf das Rakeln auswirkte. Ein weiteres Problem war, dass die Eigendicke der zu beschichtenden Bleche (etwa $125\ \mu\text{m}$) nicht berücksichtigt wurde und bei einer Rakelhöhe von gerade $200\ \mu\text{m}$ folglich eine Schicht von nur etwa $75\ \mu\text{m}$ aufgebracht werden konnte.

Daher wurde die Technik erneut modifiziert, was in Bild **c** dargestellt ist. Zur Behebung der Höhendifferenzen wurden zwei schmalere Bleche, welche die gleiche Dicke wie das zu beschichtende Blech aufwiesen, als eine Art Schiene benutzt, auf der die Rakel entlang gezogen wurde. Weiterhin wurde der zahnförmige Pastentropfen durch einen ovalen Tropfen ersetzt, der über die gesamte Breite des Bleches reichte. Durch diese Veränderungen konnte der Rakelvorgang deutlich homogener und reproduzierbarer gestaltet werden.

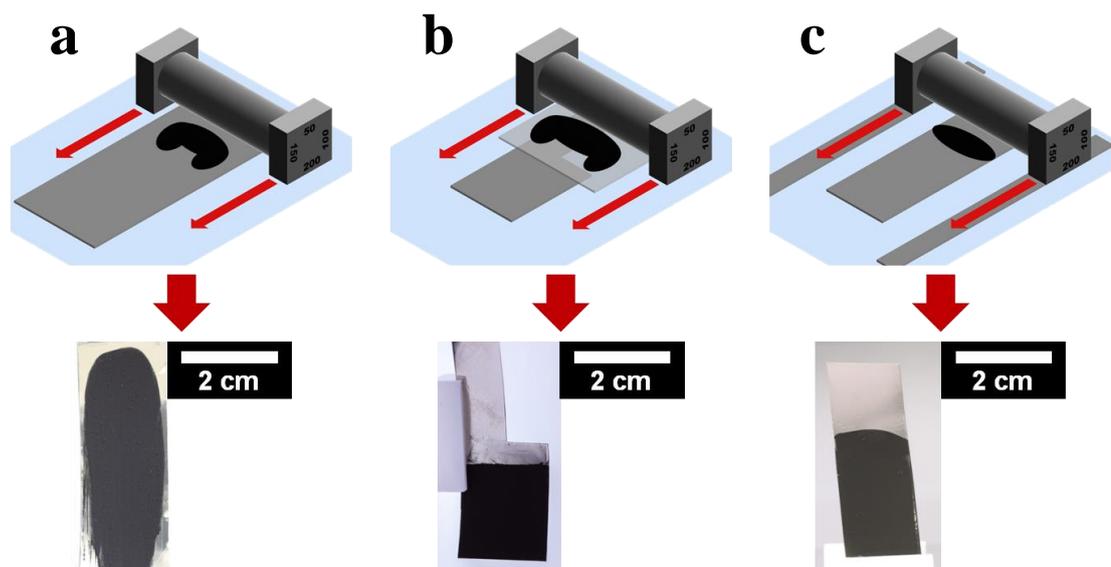


Abb. 51: Entwicklung der Rakeltechnik für die Beschichtung von Nickelblechen. Zur besseren Illustration ist jeweils eine Photographie einer mit der jeweiligen Methode beschichteten Elektrode gezeigt (bzgl. Elektrode in Bild **a** s. Masterarbeit D. NETTELROTH^[104]). Bild **a** zeigt die Ausgangstechnik, Bild **b** die erste und Bild **c** die finale Verbesserung.

Beim Übergang von Nickelblechen zu Nickelnetzen wurde versucht, die modifizierte Rakeltechnik beizubehalten, allerdings erwies diese sich für Netze als gänzlich ungeeignet, da die Elektrodenpaste beim Aufziehen durch die Maschen des Netzes gedrückt und somit bloß die Rakelunterlage beschichtet wurde, nicht aber das Netz. Daher wurde eine neue Rakelmethodik („Vertikalrakeln“) entwickelt und ein entsprechendes Rakelgestell angefertigt. In Abb. 52 ist die angepasste Methode sowie das verwendete Rakelgestell gezeigt.

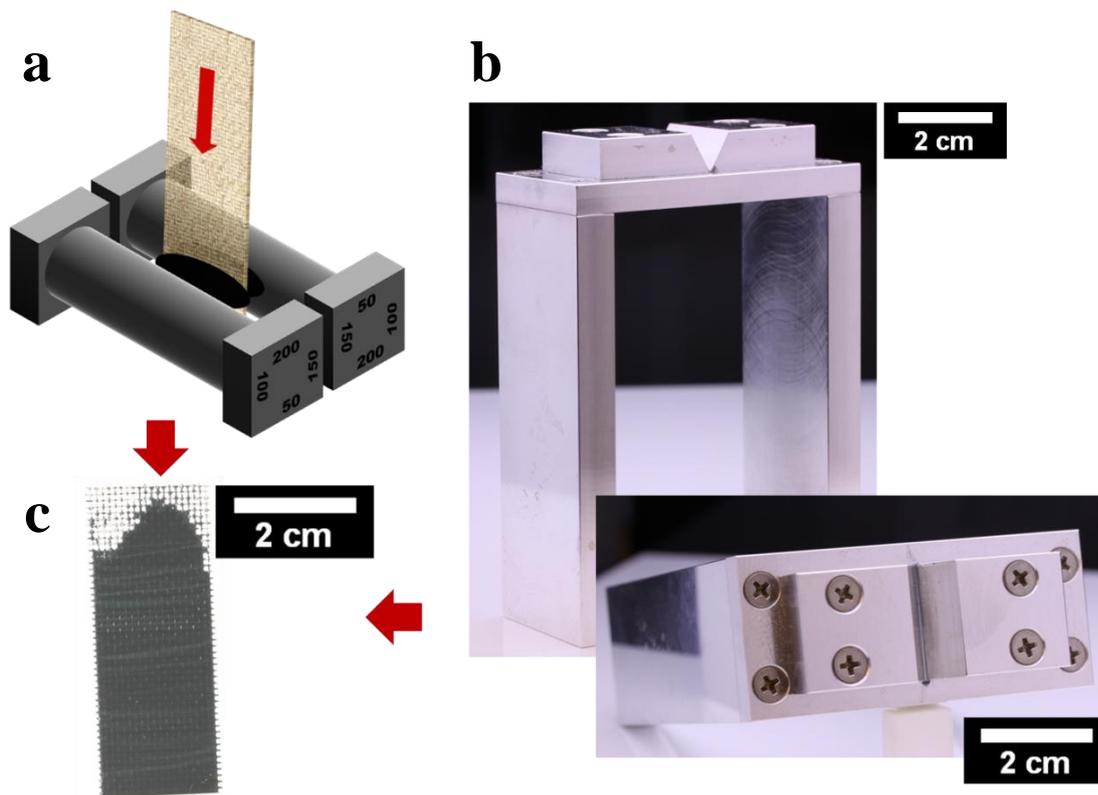


Abb. 52: Schematische Darstellung der Rakelmethode, welche für Nickelnetze angewendet wurde (a) sowie das dafür gefertigte Rakelgestell (b) und ein Beispiel für ein mit der Kohlenstoffpaste beschichtetes Netz (c).

Bei dieser Methode wird das Nickelnetz am unteren Ende von beiden Seiten mit der Elektrodenpaste eingestrichen und dann mehrfach durch den Schlitz des Rakelgestells geschoben, bis eine homogene Beschichtung des gesamten Netzes erreicht wurde. Bild c in Abb. 52 zeigt ein Beispiel für eine auf diese Weise hergestellte Elektrode.

Zusammengenommen konnte gezeigt werden, inwieweit die Ausgangstechnik bezüglich des Rakelvorganges im Rahmen dieser Arbeit modifiziert wurde, um die

Qualität der Elektroden, insbesondere im Hinblick auf Homogenität, zu verbessern und den neuen Anforderungen bezüglich der Nickelnetze gerecht zu werden.

5.4.3 Entwicklung der Trocknungstechnik

Den nächsten wichtigen und zugleich abschließenden Schritt auf dem Weg vom Material zur Elektrode stellt der Trocknungsvorgang dar, bei welchem das Lösungsmittel (NMP) aus der Beschichtung entfernt und infolgedessen das Binderpolymer (PVDF) verfestigt wird. Hierbei wurden, wie bereits in Abschnitt 4.5.1, zwei grundsätzlich verschiedene Ansätze verfolgt, die im Folgenden einander gegenübergestellt werden sollen.

Bei der ersten Methode handelt es sich um das einfache Trocknen der beschichteten Elektrode bei erhöhter Temperatur im Umluftofen, wobei sich gemäß der Trocknungstemperatur und der Trocknungszeit grob an TRUSSLER et al. orientiert wurde.^[125] Als Ergebnis konnten optisch homogen erscheinende Elektroden erhalten werden, welche allerdings einen gravierenden Nachteil aufwiesen, was anhand von Abb. 53 deutlich wird.

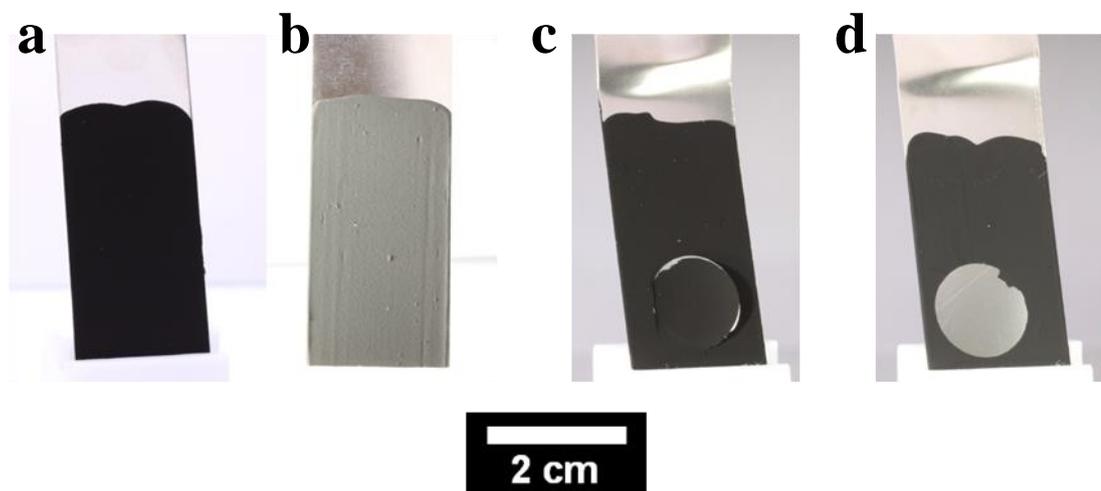


Abb. 53: Beispiele von im Umluftofen getrockneten Elektroden. Die Bilder **a** und **b** zeigen die gleiche Elektrode, wobei in **a** das Licht von vorne und in **b** das Licht von der Seite eingestrahlt wurde. Die Bilder **c** und **d** zeigen Elektroden nach der elektrochemischen Charakterisierung.

Zwar konnten glatte und lückenfreie Beschichtungen erhalten werden, diese wiesen jedoch eine äußerst hohe Empfindlichkeit gegen mechanische Belastungen wie beispielsweise Kratzen oder den Druck beim Einspannen in die elektrochemischen

Messzellen (vgl. Abschnitt 5.4.4) auf, sodass die Elektroden zwar charakterisiert, in der Folge aber wegen der schweren Beschädigungen verworfen werden mussten und nicht weiterverwendet werden konnten.

Da dieser Effekt im Wesentlichen bei allen im Umluftofen getrockneten Elektroden auftrat, wurde die Phaseninversionsmethode als eine alternative Technik zur Verfestigung des PVDF-Binders angewendet (vgl. hierzu Abschnitt 2.3.4). Diese Methode erwies sich dabei insbesondere für beschichtete Nickelnetze als gut geeignet, da die Netze an Drahtthaken direkt in das Wasser gehängt werden konnten, sodass beide Seiten gleichmäßig mit dem Wasser in Kontakt kommen konnten. Der Vorgang ist in Abb. 54 dargestellt. Die Nickelbleche, von denen bloß eine Seite beschichtet wurde, wurden dagegen vorsichtig in das Wasserbad gelegt und dort bis zur vollständigen Entfernung des NMP belassen.

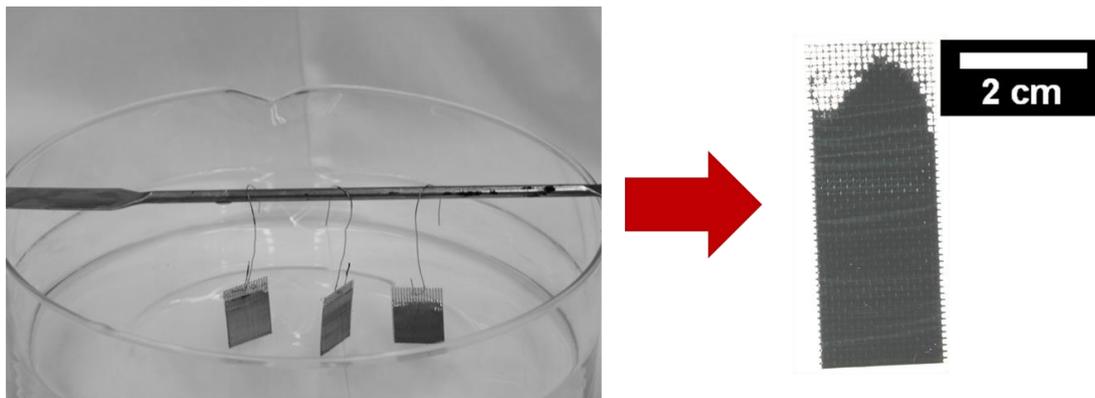


Abb. 54: Anwendung der Phaseninversionstechnik für Nickelnetze.

Als großer Vorteil der Phaseninversionsmethode stellten sich zum einen die im Vergleich zur Trocknung im Ofen deutlich schnellere Verfestigung des PVDF-Binders heraus, weiterhin wurden sehr glatte Elektroden erhalten. In Abb. 55 sind zwei Elektroden gegenübergestellt, welche mit der gleichen Paste beschichtet, aber dann entweder im Ofen (O) oder mit der Phaseninversionsmethode (PI) getrocknet wurden.

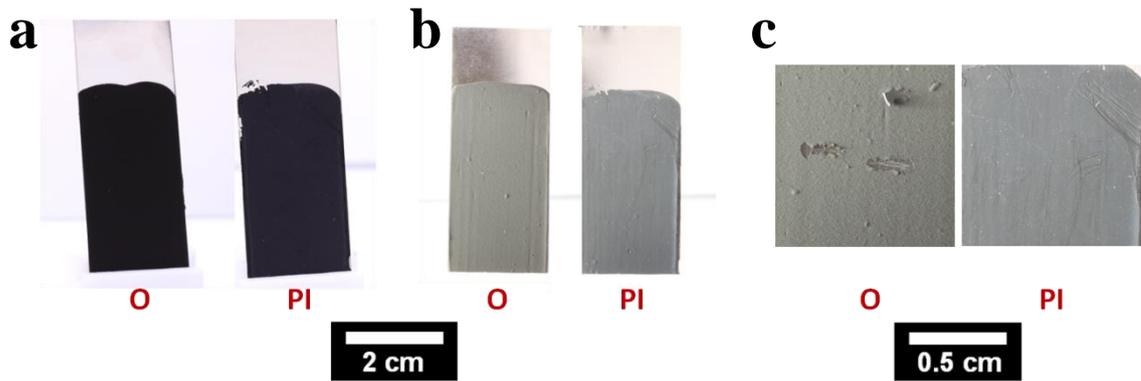


Abb. 55: Gegenüberstellung einer im Ofen (O) und einer mit der Phaseninversion (PI) getrockneten Elektrode. Bild **a** zeigt den Vergleich mit Licht von vorne, Bild **b** den Vergleich bei seitlicher Beleuchtung und Bild **c** die Ergebnisse eines einfachen mechanischen Kratztests.

Es ist zu erkennen (insbesondere in Bild **b** und **c**), dass die mit der Phaseninversionstechnik getrocknete Elektrode eine deutliche glattere Oberfläche aufweist. Ein einfacher Kratztest, bei welchem die Kante eines Metallspatels über die jeweilige Beschichtung gezogen wurde, zeigte außerdem, dass die Elektrode aus dem PI-Ansatz wesentlich flexibler auf mechanische Beanspruchungen reagiert und daher im Gegensatz zu der im Ofen getrockneten Elektrode keine signifikanten Beschädigungen der Beschichtung auftraten (Bild **c**).

Diese Befunde können mit elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Elektrodenoberflächen gut ergänzt werden. Die Aufnahmen sind in Abb. 56 gezeigt.

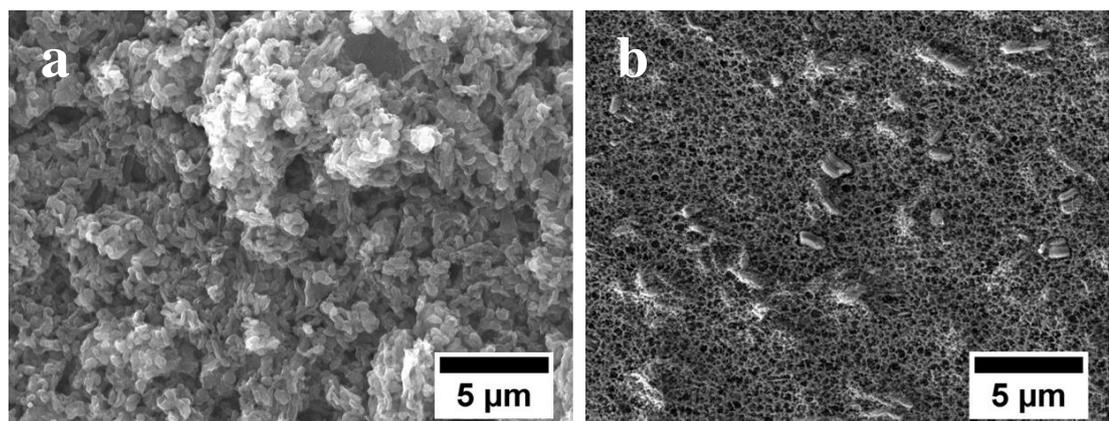


Abb. 56: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche einer im Ofen (a) und einer nach der Phaseninversionsmethode getrockneten Elektrode (b).

Der Vergleich der Bilder **a** und **b** zeigt, dass im Falle der mit der Phaseninversion getrockneten Elektrode die Kohlenstoffpartikel (in diesem Fall CMK-3) in einer porös erscheinenden Polymermatrix eingebettet sind, welche sich homogen über den

gesamten Bildausschnitt erstreckt. Bei der im Ofen getrockneten Elektrode sind allerdings nur die Kohlenstoffpartikel zu erkennen und die Oberfläche erscheint deutlich rauer. Dies deutet an, dass der Zusammenhalt innerhalb der Beschichtung im Falle des einfachen Trocknens schlechter zu sein scheint, was sich negativ auf die Stabilität der Gesamtbeschichtung auswirkt. Insofern erscheint die Phaseninversionsmethode, insbesondere im Hinblick auf die Nickelnetze, die geeignetere Methode der Trocknung zu sein.

Zusammengefasst ergibt sich, dass über den Trocknungsvorgang eine erhebliche Beeinflussung der Qualität der fertigen Elektroden erreicht werden kann. Die PI-Methode scheint in diesem Zusammenhang positive Auswirkungen auf die Stabilität der Elektrode ausüben zu können, was im folgenden Abschnitt näher evaluiert werden soll.

5.4.4 Charakterisierung der Elektrodenmaterialien und Blechelektroden

In den vorigen drei Abschnitten wurden die Methoden vorgestellt, mit welchen die Elektroden gefertigt wurden sowie Probleme und deren im Rahmen dieser Dissertation erarbeiteten Lösungsansätze aufgezeigt. Im Folgenden sollen nun die gezielten Untersuchungen und Ergebnisse bezüglich der fertigen Elektroden und Elektrodenmaterialien aufgezeigt sowie die relevanten Einflussgrößen diskutiert werden. Zunächst wird auf die im Umluftofen getrockneten Elektroden eingegangen.

Eine der wichtigsten Fragen im Hinblick auf die Leistungsfähigkeit der Elektrode ist neben Art und Eigenschaften der Aktivmaterialien bzw. Katalysatoren der Einfluss des Binderpolymeranteils. Es ist eine bestimmte Menge an Binderpolymer erforderlich, um eine ausreichende Stabilität der Beschichtung erreichen zu können; da aber das Polymer weder elektrisch leitfähig ist noch in der gewünschten Elektrodenreaktion aktiv sein sollte, können zu hohe PVDF-Anteile die Leistung der Elektrode negativ beeinflussen. Daher wurden in einer Testreihe Elektrodenpasten mit vier verschiedenen PVDF-Massenanteilen auf Basis von CMK-3 hergestellt und die daraus erhaltenen Materialmischungen und Elektroden charakterisiert. In Tab. 14 sind die verwendeten Massen und die daraus resultierenden Anteile aufgeschlüsselt. Bei der Mischung wurde das in Abschnitt 5.4.1 erarbeitete Standardprocedere verwendet (vgl. Abb. 50, Bild **b**); die Trocknung erfolgte im Umluftofen.

Tab. 14: Pastenzusammensetzungen für verschiedene PVDF-Anteile unter Verwendung von CMK-3 als Aktivmaterial. m_B steht für die Masse von PVDF, w_{B-L} für den Anteil von PVDF bezogen auf das Lösungsmittel NMP, ω_B für die Massenkonzentration der PVDF-Lösung, V_L für das eingesetzte Volumen der PVDF-Lösung, m_C für die Masse von CMK-3 in der Paste und w_{B-C} für den Anteil von PVDF bezogen auf CMK-3 (berechnet mit Gleichung (20)). Für die Anmischung der PVDF-Lösungen wurden jeweils 10 ml NMP verwendet.

m_B / g	w_{B-L} / %	ω_B / g·ml ⁻¹	V_L / ml	m_C / g	w_{B-C} / %
0.10	1	0.010	7.2	1.20	5.7
0.54	5	0.054	8.5	1.21	27.6
1.14	10	0.114	5.3	0.70	46.3
1.82	15	0.182	6.3	0.71	61.9

Für die Pasten, die mit den 10- bzw. 15%igen PVDF-Lösungen angesetzt wurden, wurde weniger Kohlenstoff verwendet, da auch diese Menge für die Zahl der zu beschichtenden Elektroden ausreichte. Dennoch ist anhand der zugegebenen Volumina V_L gut zu erkennen, dass mit steigendem PVDF-Anteil immer mehr Lösung hinzugegeben werden muss, um die richtige Viskosität der Paste zu erhalten. Dies ist damit zu begründen, dass die Viskosität der PVDF-Lösung mit steigenden PVDF-Anteilen ebenfalls stark zunimmt.

Die Anteile an PVDF bzw. die daraus resultierenden Massenanteile an Kohlenstoff in der Paste wurden gemäß einer allgemeinen Gleichung (s. Gleichung 18) berechnet, die mögliche chemische und physikalische Vorgänge außer Acht lässt. Daher wurden die Pasten mittels Thermogravimetrie untersucht, um die Gültigkeit der Gleichung experimentell zu überprüfen. Die gemessenen Thermogramme sind in Abb. 57 dargestellt; als Vergleich ist das Thermogramm von reinem PVDF angegeben.

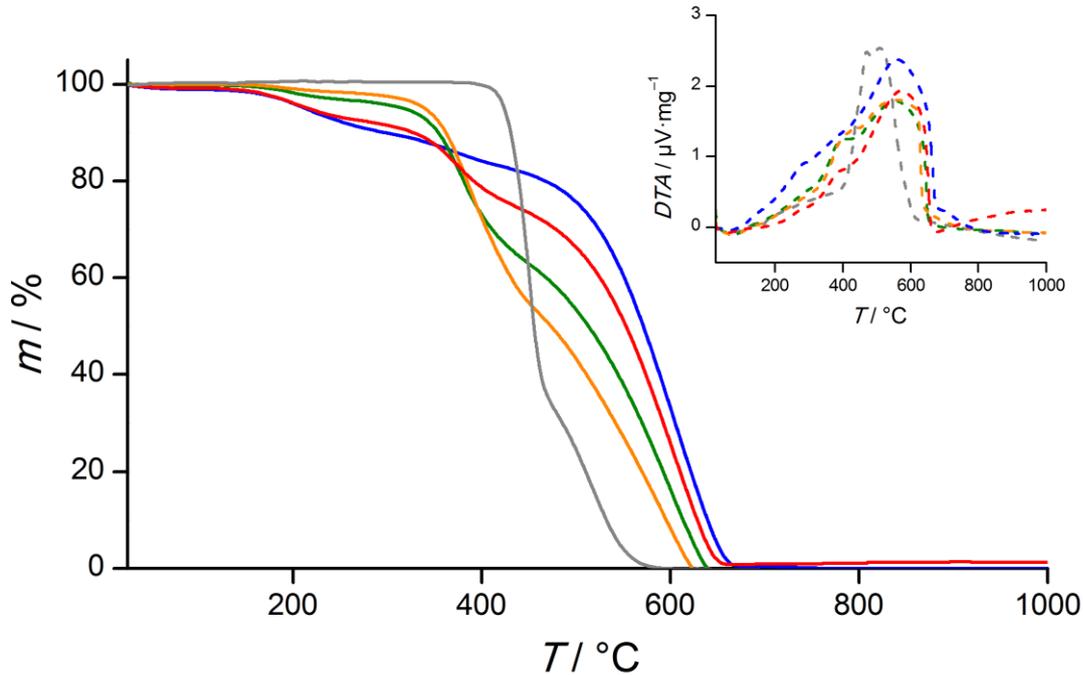


Abb. 57: Gemessene Thermogramme der getrockneten Elektrodenpasten mit Binderanteilen von 5.7% (blau), 27.6% (rot), 46.3% (grün) und 61.9% (orange). Als Vergleich ist die Isotherme von reinem PVDF (grau) gezeigt. Die entsprechenden DTA-Kurven sind zur besseren Übersichtlichkeit in dem kleinen Diagramm oben rechts angegeben (gestrichelt).

Zunächst fällt auf, dass das Thermogramm des reinen PVDF eine scharfe Stufe zeigt, welche ab etwa 400 °C beginnt; zuvor war kein Massenverlust festzustellen. Im Vergleich hierzu weisen alle getrockneten Pasten Massenverluste auf, welche deutlich unterhalb von 400 °C beginnen. Dies zeigt, dass im Material noch Reste des Lösungsmittels (NMP) vorhanden sind. Weiterhin ergibt sich aus der Betrachtung der Thermogramme der Pasten, dass dort die Zersetzung des PVDF-Polymers eher einzusetzen scheint als im reinen PVDF. Dies ist damit zu begründen, dass insbesondere für die geringen Binderteile (5.7 und 27.6 Massenprozent) das Polymer fein verteilt auf einem Material mit einer sehr hohen Oberfläche vorliegt (vgl. hierzu Abb. 56) und folglich empfindlicher gegen den Abbau sein sollte als in der pulverförmigen Ausgangsform. Bei Temperaturen oberhalb von 500 °C überlagert sich die Zersetzung des Polymers mit der Verbrennung des porösen Kohlenstoffmaterials (vgl. Abb. 15), was eine Interpretation mit genauen Zahlen schwierig macht. Zur besseren Übersicht sind die ermittelten Stufen und Massenverluste aufgeteilt nach den entsprechenden Temperaturbereichen in Tab. 15 zusammengefasst.

Tab. 15: Prozentuale Massenverluste gemäß der thermogravimetrischen Untersuchung der getrockneten Elektrodenpasten mit Binderanteilen von 5.7%, 27.6%, 46.3% und 61.9%. Als Vergleich sind die Massenverluste von reinem PVDF (grau) gezeigt.

Temperaturbereich	5.7 %	27.6 %	46.3 %	61.9 %	PVDF
RT – 280 °C	10 %	7 %	3 %	2 %	0 %
280 °C – 480 °C	7 %	18 %	33 %	45 %	66 %
480 °C – 1000 °C	83 %	74 %	64 %	53 %	34 %
Rückstand	0 %	1 %	0 %	0 %	0 %

Die Werte zeigen, dass im Bereich von 280 °C bis 480 °C die Massenabnahme umso größer ist, je höher der PVDF-Anteil in der Paste liegt. Dies ist plausibel, da der Anteil an PVDF zunimmt und dieses sich früher zu zersetzen beginnt als das Aktivmaterial CMK-3. Gleichzeitig nimmt die Menge an verbleibendem Lösungsmittel im Material (RT bis 280 °C) mit steigendem PVDF-Anteil ab, was vermutlich darauf zurückzuführen ist, dass bei hohen Polymerkonzentrationen das Porensystem des CMK-3 teilweise vom sich verfestigenden Polymer unzugänglich gemacht wird und folglich weniger Platz für Gastmoleküle bietet. Dies wird bei der Diskussion der Sorptionsisothermen wieder aufgegriffen.

Zur Berechnung des Gesamtbinderanteils im Material wurde auf der Basis, dass PVDF in zwei Schritten verbrennt, von denen der erste 66% der Masse ausmacht, der Massenverlust der ersten erkennbaren Stufe zwischen 280 °C und 480 °C ermittelt und daraus auf die Gesamtmasse an PVDF zurückgerechnet. Diese Methode ist zwar mit einem Fehler behaftet, zur groben Abschätzung sollte sie allerdings ausreichend sein. Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Tab. 16 zusammengestellt.

Tab. 16: Gegenüberstellung von allgemein berechneten und auf der Basis der TG-Auswertung erhaltenen Werten für den Binderpolymeranteil in den getrockneten Kohlenstoffpasten.

w_{B-C} (Gleichung 20)	5.7 %	27.6 %	46.3 %	61.9 %
w_{B-C} (Ergebnisse TG)	9.8 %	26.9 %	45.4 %	68.1 %
Δw_{B-C}	4.1 %	– 0.7 %	– 0.9 %	6.2 %

Die Werte zeigen, dass die zur Berechnung der PVDF-Massenanteile verwendete allgemeine Gleichung (20) das tatsächliche System gut wiedergibt. Für Binderanteile von etwa 27% bzw. 46% liegt die Abweichung zwischen den berechneten und den aus den TG-Daten abgeschätzten Werte bei unter einem Prozent. Größere Abweichungen liegen dagegen bei dem niedrigsten und dem höchsten Binderanteil vor. Zu begründen ist dies damit, dass für sehr wenig Binderanteil vermutlich bei niedrigeren Temperaturen aufgrund der feinen Verteilung schon mehr PVDF verbrannt ist als angenommen; bei dem hohen Binderanteil könnte aufgrund der sich überlagernden Verbrennungen der bereits verbrannte PVDF-Anteil überschätzt worden sein. Grundsätzlich ist jedoch durch die Werte bestätigt worden, dass Gleichung (20) zu einer hinreichend genauen Beschreibung des Systems anwendbar sein sollte.

Eine zentrale Aufgabe bezüglich des vorliegenden Systems ist es nun, den Einfluss des Binderpolymeranteils auf die Oberflächeneigenschaften des porösen Aktivmaterials CMK-3 zu evaluieren. Daher wurden die getrockneten Pasten (Umluftofen) mittels Stickstoff-Sorptionsmessungen untersucht. Die Isothermen sind in Abb. 58 gegenübergestellt.

Anhand der Isothermen lässt sich klar erkennen, dass mit steigendem Anteil an PVDF in dem Elektrodenmaterial das adsorbierte Gasvolumen beim jeweiligen Relativdruck deutlich abnimmt. Dieser Effekt ist plausibel, da es sich bei dem aufgetragenen Polymer um ein nicht poröses Material handelt und daher bei gleichen Massen des Gesamtmaterials immer weniger Oberfläche zur Gasadsorption zur Verfügung steht. Insbesondere scheint das Mikroporensystem des Kohlenstoffmaterials von der Anwesenheit des Binderpolymers beeinflusst zu werden; dies ist daran zu erkennen, dass bei niedrigen Relativdrücken weniger Gas adsorbiert werden kann. Auch diese Beobachtung lässt sich gut erklären, da kleine Poren leichter von dem PVDF-Polymer bedeckt bzw. gefüllt werden können als die größeren Mesoporen und folglich leichter unzugänglich gemacht werden können. Bei allen Isothermen handelt es sich um Typ IV-Isothermen mit dem Hystereseverhalten H2, folglich ist von einem mesoporösen System mit geordneten Poren auszugehen.^[107] Dies zeigt, dass das adsorbierende Material der Kohlenstoff ist und das Polymer erwartungsgemäß wenig Einfluss auf die Adsorptionseigenschaften des Pastenmaterials nimmt.

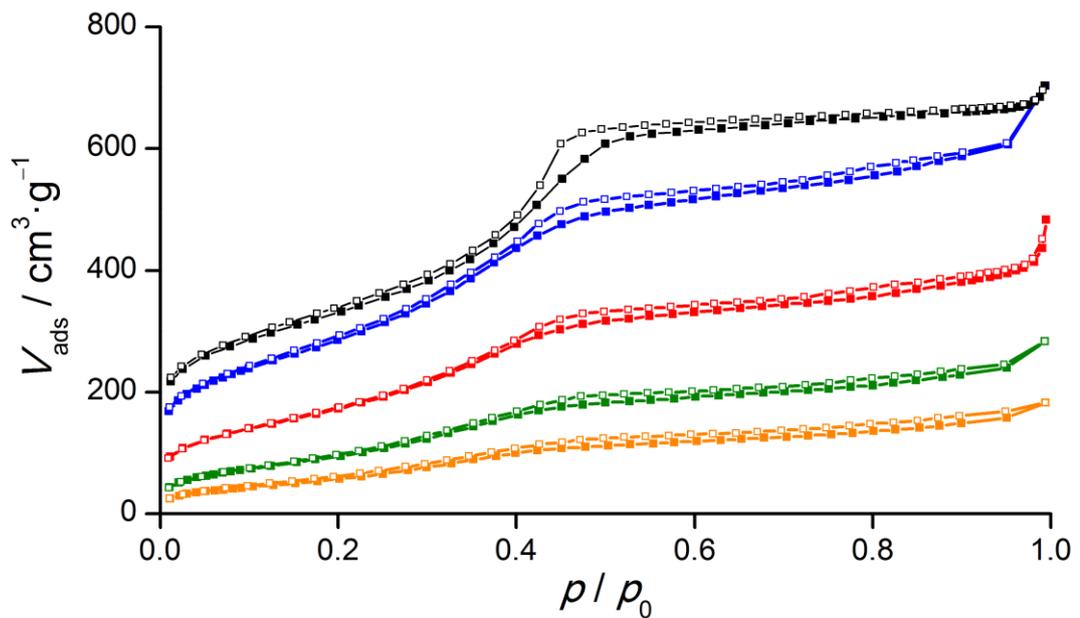


Abb. 58: Stickstoff-Sorptionsisothermen der getrockneten Elektrodenpasten mit Binderanteilen von 5.7% (blau), 27.6% (rot), 46.3% (grün) und 61.9% (orange). Als Vergleich ist die Isotherme von CMK-3 ohne PVDF-Anteil (schwarz) gezeigt. Durch die Symbole gekennzeichnet sind der Adsorptionsast (■) und der Desorptionsast (□).

Weiterhin ist zu erkennen, dass alle Isothermen eine Hysterese zeigen. Diese wird zwar mit zunehmendem PVDF-Anteil schmaler, ist aber auch für den höchsten Anteil des Binders noch festzustellen. Dies zeigt, dass in allen Materialien zugängliche Mesoporen vorliegen sollten, folglich erfolgt durch das Binderpolymer keine vollständige Blockierung des Porensystems von CMK-3.

Dies wird auch an den in Abb. 59 gezeigten Porenweitenverteilungen deutlich, welche anhand der gemessenen Sorptionsdaten berechnet wurden.

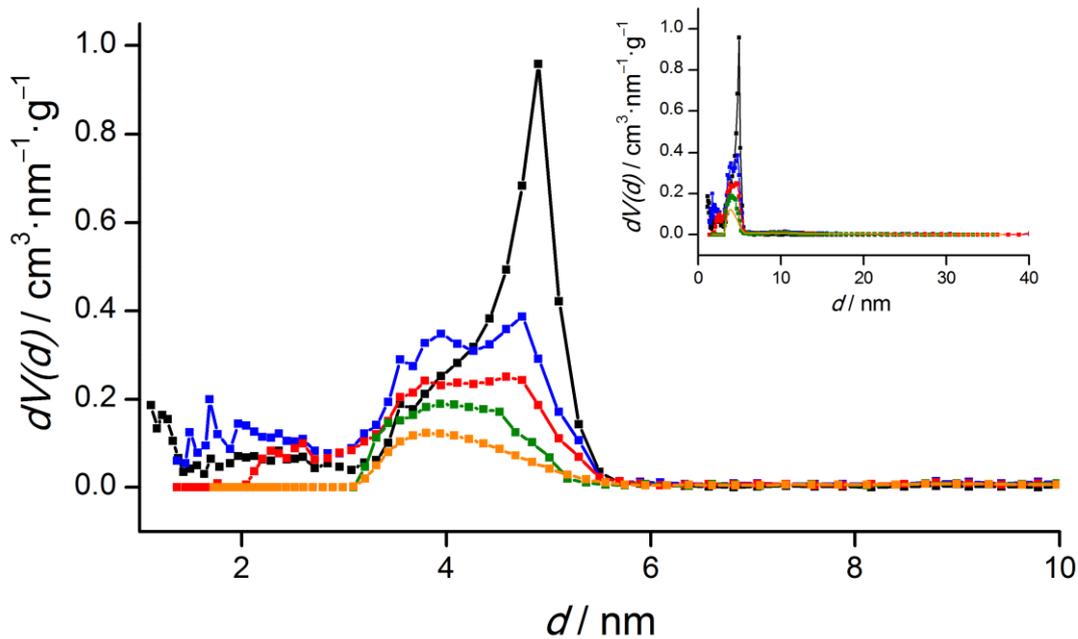


Abb. 59: Mittels DFT-Berechnungen ermittelte Porenweitenverteilungen der getrockneten Elektrodenpasten mit Binderanteilen von 5.7% (blau), 27.6% (rot), 46.3% (grün) und 61.9% (orange). Als Vergleich ist die Porenweitenverteilung von CMK-3 ohne PVDF-Anteil (schwarz) gezeigt. Zur besseren Übersichtlichkeit bei kleinen Durchmessern ist die Porenweitenverteilung über den größeren Bereich in der kleineren Abbildung oben rechts dargestellt.

Es ist zu erkennen, dass mit zunehmendem Anteil von PVDF in der Elektrodenpaste der Anteil an Poren mit Durchmessern, die kleiner als 3 nm sind, deutlich abnimmt. Weiterhin ist eine stetige Verschiebung des Hauptporendurchmessers hin zu kleineren Werten zu erkennen, je größer der Binderanteil im Material wird. Dies ist ein Indiz dafür, dass die Poren mit dem Binderpolymer „ausgekleidet“ werden bzw. zumindest die Porenöffnung mit dem Polymer belegt wird und so der effektive Durchmesser abnimmt. Eine vollständige Blockierung der Mesoporen ist allerdings nicht festzustellen. Um dies besser beurteilen zu können, wurden wie bereits im Falle des katalysatorbeladenen Kohlenstoffmaterials (vgl. Abschnitt 5.2.2) korrigierte Werte für die spezifische Oberfläche S_{BET} sowie das Porenvolumen V_{P} berechnet, indem angenommen wurde, dass die Porosität des Materials nur durch den Kohlenstoff bedingt ist. Diese Werte sind zusammen mit den aus der Auswertung der Sorptionsdaten erhaltenen Werten in Tab. 17 zusammengefasst.

Tab. 17: Ergebnisse der Sorptionsuntersuchungen für die getrockneten Elektrodenpasten mit den verschiedenen Binderanteilen. Als Vergleich sind die Werte von CMK-3 ohne PVDF-Anteil gezeigt. S_{BET} steht für die spezifische Oberfläche, d_{p} für den Porenhauptdurchmesser und V_{p} für das Porenvolumen. Zusätzlich sind die „korrigierten“ Werte für die jeweiligen Materialien gezeigt.

$w_{\text{B-C}}$ / %	S_{BET} / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	d_{p} / nm	V_{p} / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
CMK-3	1180	4.9	1.0
5.7	1120	4.7	0.9
5.7-korr	1180	-	1.0
27.6	700	4.6	0.6
27.6-korr	960	-	0.8
46.3	440	3.9	0.4
46.3-korr	820	-	0.7
61.9	280	3.8	0.2
61.9-korr	730	-	0.6

Die Werte spiegeln das wider, was auf Basis der Isothermen und der Porenweitenverteilungen bereits vermutet und diskutiert wurde; mit steigendem Binderanteil erfolgt eine stetige Abnahme von spezifischer Oberfläche, Porenvolumen und Hauptporendurchmesser. Interessant sind die in diesem Zusammenhang gezeigten korrigierten Werte für die jeweiligen Materialien. Bei einem Anteil von 5.7% PVDF im Material stimmen die berechneten Werte sehr gut mit dem reinen CMK-3 überein. Daher ist davon auszugehen, dass für den sehr geringen Binderanteil das Kohlenstoffmaterial bezüglich seines Porensystems nahezu unbeeinflusst bleibt. Steigt der Binderanteil an, so weichen die korrigierten Werte immer stärker von den Werten von CMK-3 ab. Folglich kommt es im Falle höherer Binderanteile zu Beeinträchtigungen des Porensystems des Kohlenstoffmaterials in Form von Blockierungen oder teilweiser Füllung der Poren durch das Polymer. Letzteres ist, insbesondere mit Hinblick auf die Porenvolumina (s. Tab. 17, rechte Spalte), durchaus als Möglichkeit in Betracht zu ziehen.

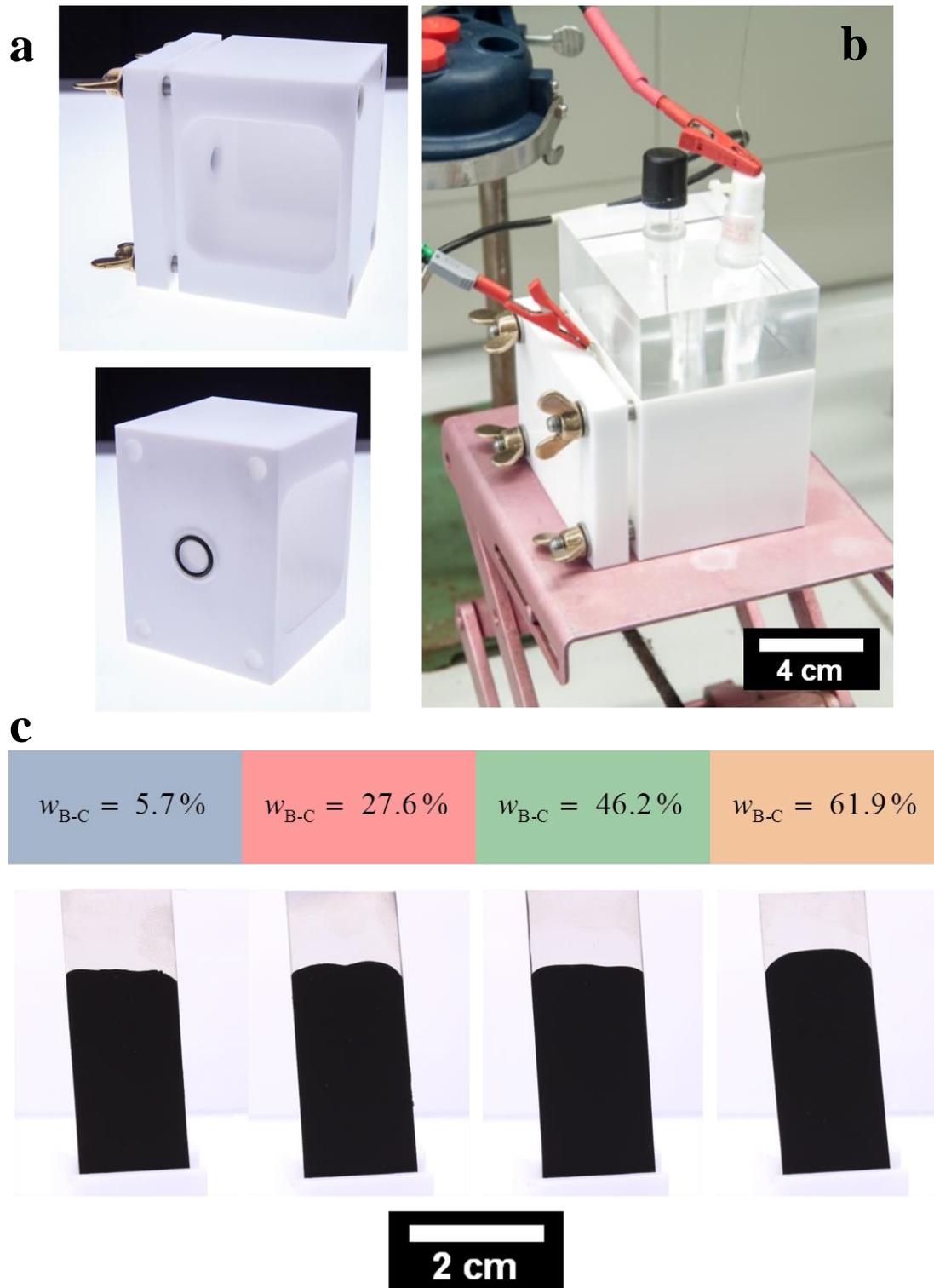


Abb. 60: Photographien der für die elektrochemischen Messungen verwendeten PTFE-Zelle (a) sowie der Messezelle während einer Impedanzmessung (b). In Bildteil c sind Beispiele für die gefertigten Blechelektroden mit den vier unterschiedlichen Massenanteilen an PVDF gezeigt.

Die zugängliche Oberfläche des jeweiligen Aktivmaterials spielt eine entscheidende Rolle im Hinblick auf die elektrochemischen Eigenschaften bzw. die Leistungsfähigkeit der gefertigten Elektrode. Daher wurden die aus den beschriebenen Pasten

(s. Tab. 14) hergestellten Blechelektroden mittels Impedanzspektroskopie charakterisiert. Hierzu wurde eine speziell für diesen Zweck gefertigte Messzelle aus Polytetrafluorethylen (PTFE) verwendet, welche in Abb. 60 zusammen mit Beispielen für die zu vermessenen Elektroden gezeigt ist.

Die Messzelle wurde so gefertigt, dass die Elektrode über ein kreisrundes Fenster in Kontakt mit dem Elektrolyten gebracht werden konnte (Bild **a**, unten); als Elektrolyt wurde Kaliumhydroxidlösung (1 M) verwendet. Durch den aus Acrylglas gefertigten Deckel der Messzelle (s. Bild **b**) konnte gewährleistet werden, dass die Referenzelektrode (Ag/AgCl, durch die schwarze Kappe erkennbar) und die Gegenelektrode (Platindraht) stets in derselben Geometrie zu der zu charakterisierenden Elektrode standen und daher eine gute Vergleichbarkeit unter den Einzelmessungen erreicht werden kann.

Die aus den Pasten mit den verschiedenen Binderpolymerkonzentrationen gefertigten Elektroden sind in Bild **c** in Abb. 60 gezeigt; es sei nochmals angemerkt, dass die hier gezeigten und diskutierten Elektroden im Umluftofen getrocknet wurden (vgl. Abschnitt 5.4.3) und die Beschichtung auf einem Nickelblech vorliegt.

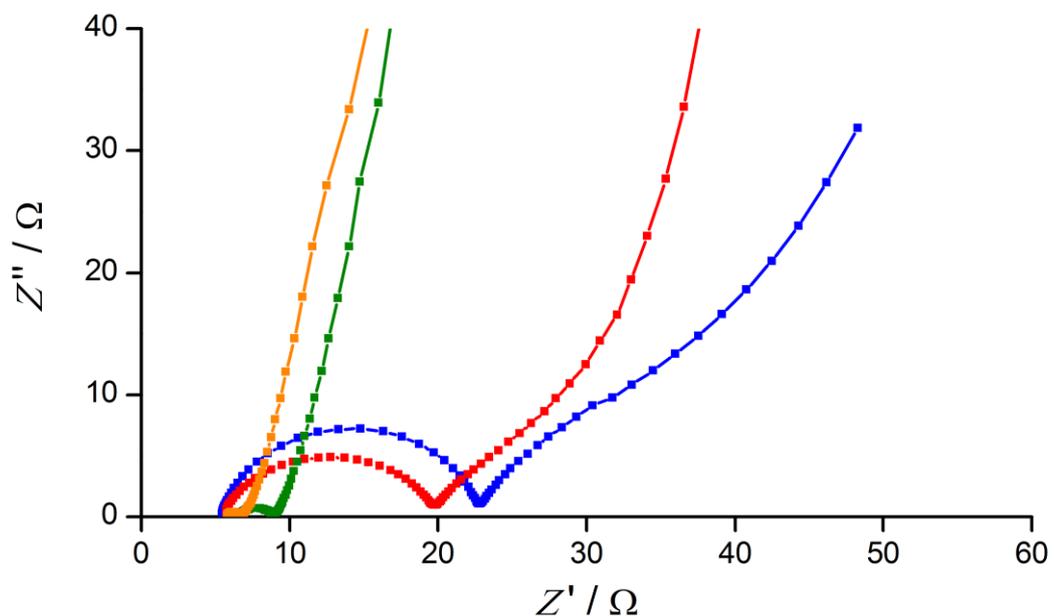


Abb. 61: Gemessene Impedanzspektren der Elektroden mit PVDF-Anteilen von 5.7% (blau), 27.6% (rot), 46.3% (grün) und 61.9% (orange) in der NYQUIST-Auftragung.

Es ist zu erkennen, dass auch für den geringsten PVDF-Anteil optisch homogen erscheinende Elektroden erhalten werden konnten. Die gemessenen Impedanz-

spektren der jeweiligen Elektroden sind in Form von NYQUIST-Auftragungen in Abb. 61 dargestellt.

Zu der Auswertung der Impedanzspektren sei folgendes angemerkt: Bei den Elektrodenmaterialien, bestehend aus dem porösen Kohlenstoffmaterial und dem Binderpolymer, handelt es sich um ein überaus komplexes System. Dies ist zum einen dadurch bedingt, dass das Porensystem der Kohlenstoffe nicht vollständig homogen geordnet ist und daher das Verhalten und der Einfluss der Poren auf das elektrochemische Verhalten sehr schwierig zu beurteilen und nur durch großen mathematischen Aufwand zu bewältigen ist.^[126,127] Weiterhin sind die Einflüsse des Binderpolymers, beispielsweise auf die Benetzbarkeit der Oberfläche oder der Änderung der Diffusionseigenschaften an und in dem Material zu berücksichtigen. Da es im Rahmen dieser Arbeit um die grundsätzliche Evaluation verschiedener Materialien in Bezug auf deren Eignung als Elektrodenmaterial geht, wurde die Auswertung der Impedanzspektren graphisch auf Basis der NYQUIST-Auftragungen in Anlehnung an YOO et al. durchgeführt, um grundsätzliche Informationen über das Elektrodenmaterial abzuleiten.^[126]

Der erste Schnittpunkt der NYQUIST-Auftragung mit der x -Achse entspricht dem Widerstand durch den verwendeten Elektrolyten.^[126] Da jeweils eine Kaliumhydroxidlösung (1 M) verwendet wurde, ist dieser Wert, abgesehen von kleineren Abweichungen durch Außeneinflüsse (z.B. Temperaturschwankungen) in allen Messungen wiederzufinden.

Das Verhalten nach dem zweiten gedachten Schnittpunkt mit der x -Achse ist dagegen stärker durch das Aktivmaterial und dessen Poren bedingt.^[126] Folglich können aus der Auswertung dieses Bereiches Informationen über Diffusionsprozesse gewonnen werden, was indirekt einen Rückschluss über die Zugänglichkeit der Poren erlaubt. Hierzu muss berücksichtigt werden, dass im NYQUIST-Diagramm der Imaginärteil der Impedanz gegen den Realteil aufgetragen wird und folglich der Phasenwinkel implizit durch die Steigung im jeweiligen Bereich in der Auftragung enthalten ist. Der Phasenwinkel ist ein Maß dafür, wie stark kapazitive Anteile in der Gesamtimpedanz vertreten sind; bei einem Phasenwinkel von 0° liegt ein rein OHMSches Verhalten vor, bei einem Phasenwinkel von 90° ein reiner Kondensator. Bei einem Phasenwinkel von 45° ist dagegen der Fall der so genannten WARBURG-Impedanz gegeben, welche durch Diffusionsprozesse hervorgerufen wird.^[128] Zur besseren Veranschaulichung sind in Abb. 62 ein einfaches Ersatzschaltbild sowie ein

zugehöriges Impedanzspektrum in NYQUIST-Auftragung gezeigt. Bei hohen Frequenzen ist der Kondensator C_D durchlässig und damit das System nur durch den Elektrolytwiderstand R_E bestimmt. Bei niedrigeren Frequenzen kann der Kondensator nur noch langsam umgeladen werden und sperrt daher, sodass sich der Widerstand des Systems nun additiv aus R_E und den Durchtrittswiderstand R_D zusammensetzt. Bei noch niedrigeren Frequenzen wird der Einfluss der Diffusion immer stärker und die Warburg-Impedanz zeigt sich deutlicher.

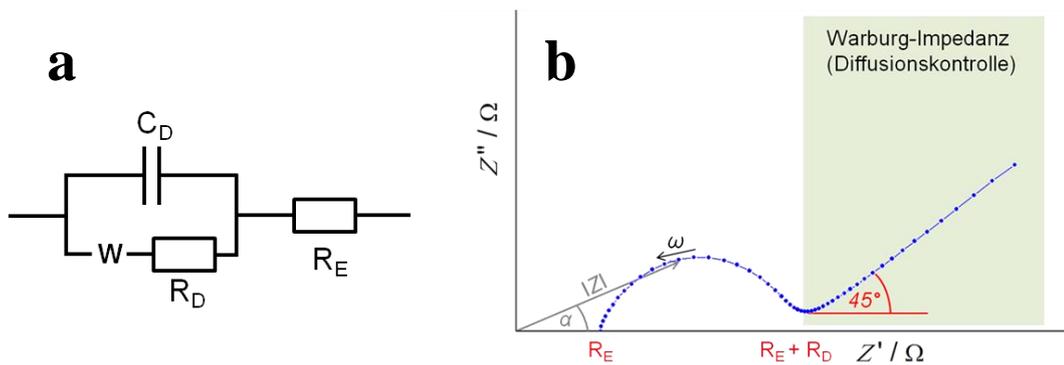


Abb. 62: Einfaches Ersatzschaltbild für eine mit einem Elektrolyten in Kontakt stehende Elektrode (a) sowie das zugehörige Impedanzspektrum (b) in Anlehnung an MANGOLD und ENDE.^[128] Hierbei steht R_E für den Widerstand des Elektrolyten, R_D für den Übergangswiderstand zwischen Elektrode und Elektrolyt, C_D für den Kondensator durch die sich bildende Doppelschicht und W für ein Warburg-Impedanz-Element.

Die Betrachtung der Graphen in Abb. 61 zeigt, dass für den geringsten Binderanteil (blaue Kurve) der mittlere Phasenwinkel über den gesamten Bereich nach dem zweiten gedachten Schnittpunkt mit der x -Achse etwa 45° beträgt. Dies deutet auf Diffusionsprozesse im Aktivmaterial hin, welche durch dessen Poren bedingt werden. Im Falle der beiden höheren Binderanteile (orange und grüne Kurve) liegt der Phasenwinkel dagegen bei etwa $84 \pm 2^\circ$, folglich dominieren hier kapazitive Anteile das Elektrodenverhalten. Interessant ist das Impedanzspektrum für die Elektrode mit 27.6% PVDF-Anteil (rote Kurve, Abb. 61). Hier liegt direkt nach dem Halbkreis ein Phasenwinkel von etwa 45° vor, welcher dann bei niedrigeren Frequenzen auf Werte von über 80° ansteigt. Folglich kann die Diffusion in den Poren bis zu gewissen Frequenzen erfolgen, bis dann die kapazitiven Anteile überwiegen. Diese Ergebnisse können in guten Einklang mit den Ergebnissen der Sorptionsuntersuchungen gebracht werden, bei welchen bereits vermutet wurde, dass durch das Polymer eine graduelle Bedeckung bzw. Auskleidung der Poren erfolgt, was sie dem elektrochemisch aktiven System ganz oder teilweise entzieht. Zu

berücksichtigen ist diesbezüglich auch die erheblich kleinere aktive Oberfläche des Elektrodenmaterials im Falle hoher Binderanteile (vgl. hierzu Tab. 17). Weiterhin ist denkbar, dass durch das hydrophobe PVDF der Übergang von Ionen zwischen dem wässrigen Elektrolyten und der Elektrodenoberfläche erschwert und somit ebenfalls die Ausbildung von elektrochemischen Doppelschichten verstärkt wird.

Die Interpretation des Halbkreises ist dagegen schwierig, da sein Auftreten mit mehreren den elektrochemischen Prozess beeinflussenden Faktoren verknüpft werden kann. Beispielsweise konnten PORTLET et al. feststellen, dass der Kontakt zwischen der Beschichtung und dem Stromabnehmer sowie insbesondere die Oberflächenmorphologie des Stromabnehmers signifikante Einflüsse auf die Form des Halbkreises hat.^[129] Ähnliches konnte auch von YAO et al. beobachtet werden.^[130] PELL et al. brachten das Auftreten des Halbkreises mit Verarmungszonen in Bezug auf Ionen oder der Bildung von Passivierungsschichten in Verbindung.^[131] Weitere Möglichkeiten bestehen in kinetischen Hemmungen durch Ionentransport oder aber auch durch Impedanzen durch interpartikuläre Widerstände.^[126] Die Auftragungen in Abb. 61 zeigen, dass mit steigendem Binderanteil der Widerstand R_D (vgl. hierzu Abb. 62) absinkt. Dies wurde in der Form nicht erwartet, da ein höherer Binderanteil zugleich bedeutet, dass im Elektrodenmaterial ein erhöhter Anteil an nicht leitendem Material vorliegt und daher sowohl die Leitfähigkeit im Elektrodenmaterial als auch die Möglichkeit des Ionen- und Ladungsaustausches mit dem Elektrolyten abnehmen sollten. Aufgrund der vielen verschiedenen Möglichkeiten, das Verhalten des Halbkreises zu erklären, (s. o.) ist eine exakte Interpretation des beobachteten Effektes schwierig. Eine Möglichkeit bestünde darin, dass sich durch den hohen Binderanteil der Austausch zwischen Elektrode und Elektrolyt so verschlechtert, dass keine ausgedehnten Verarmungszonen mehr entstehen können, da nicht mehr genug Material reagieren kann. Eine andere Erklärungsmöglichkeit, welche hier als wahrscheinlicher angenommen wird, ist, dass sich durch einen höheren Binderpolymeranteil der Kontakt zwischen den Kohlenstoffpartikeln selbst (indem sie vom Binderpolymer zusammengedrückt werden) sowie der Beschichtung und dem Stromabnehmer verbessert und somit der Durchtrittswiderstand R_D sinkt. Diese Vermutung soll im späteren Verlaufe der Diskussion nochmals aufgegriffen und näher erläutert werden.

Bezüglich der Stabilität der Elektroden ergab sich die erwartete Tendenz, dass die nach der Messung der Impedanzspektren festzustellenden Beschädigungen der Elektrodenbeschichtung mit steigendem Binderanteil abnehmen. Das Aussehen der Elektroden nach der elektrochemischen Charakterisierung sind in Abb. 63 gezeigt.

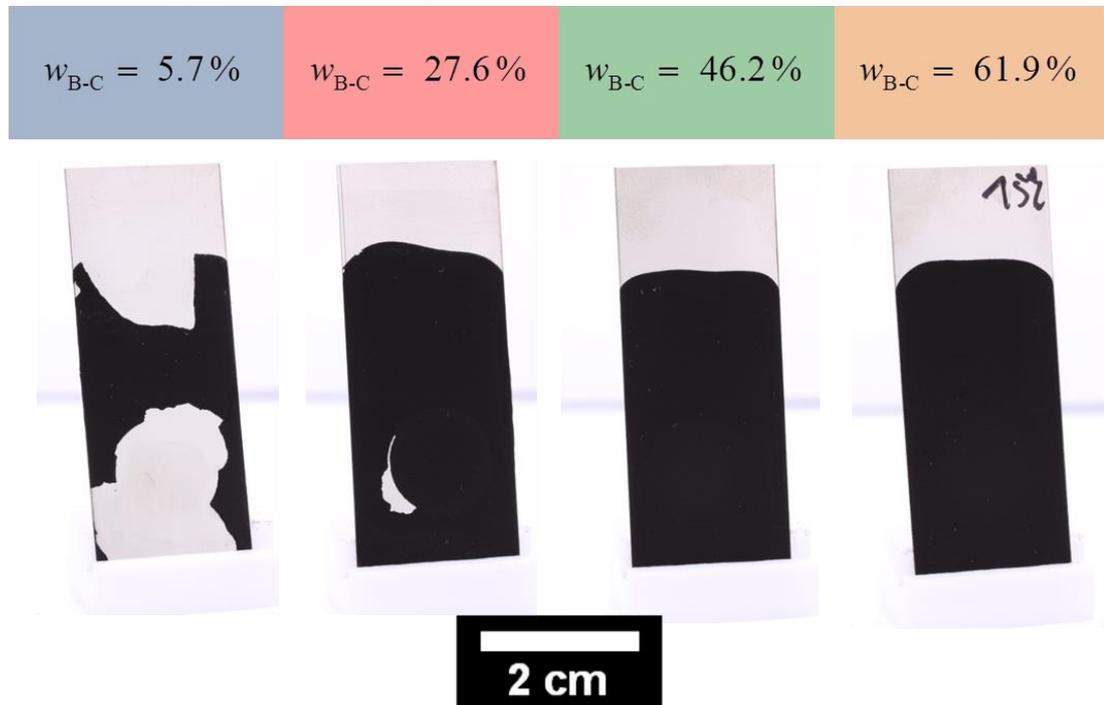


Abb. 63: Beschichtungen auf Blechelektroden mit vier unterschiedlichen Binderpolymergehalten nach der elektrochemischen Charakterisierung.

Für den geringsten Bindergehalt löst sich nach der Messung die Beschichtung infolge der mechanischen Belastung nahezu vollständig von dem Nickelblech ab; folglich ist diese Elektrode so schwer beschädigt, dass sie für weitere Messungen nicht mehr verwendet werden kann. Im Falle von 27.6% Binderanteil erfolgt ebenfalls eine schwere Beschädigung der Elektrodenoberfläche, allerdings ist diese nicht so großflächig wie für den niedrigeren Bindergehalt. Für die beiden höheren PVDF-Anteile lässt sich optisch keine Beschädigung der Elektrodenoberfläche feststellen. Folglich bewirkt ein höherer Binderanteil eine verbesserte Stabilität der Beschichtung.

Weiterhin wurden Lastkennlinien von einer CMK-3-beschichteten Elektrode sowie einer CoPhen-beschichteten Elektrode aufgenommen, um erste Eindrücke von der Leistungsfähigkeit der hergestellten Elektroden zu gewinnen. Bezüglich der

Binderanteile wurde für CMK-3 ein Anteil von 27.6% PVDF und für CoPhen ein Anteil von 15.2% PVDF im Gesamtmaterial gewählt. Die Messung erfolgte in der in Abb. 64 gezeigten Messzelle. Die Lufterlektrode wurde hierbei in eine Halterung eingespannt und als Gegenelektrode ein Zinkblech verwendet (Bild c). Dieses wurde in einem Abstand von 1 cm von der Lufterlektrode platziert; als Elektrolyt diente Kaliumhydroxidlösung (1 M).

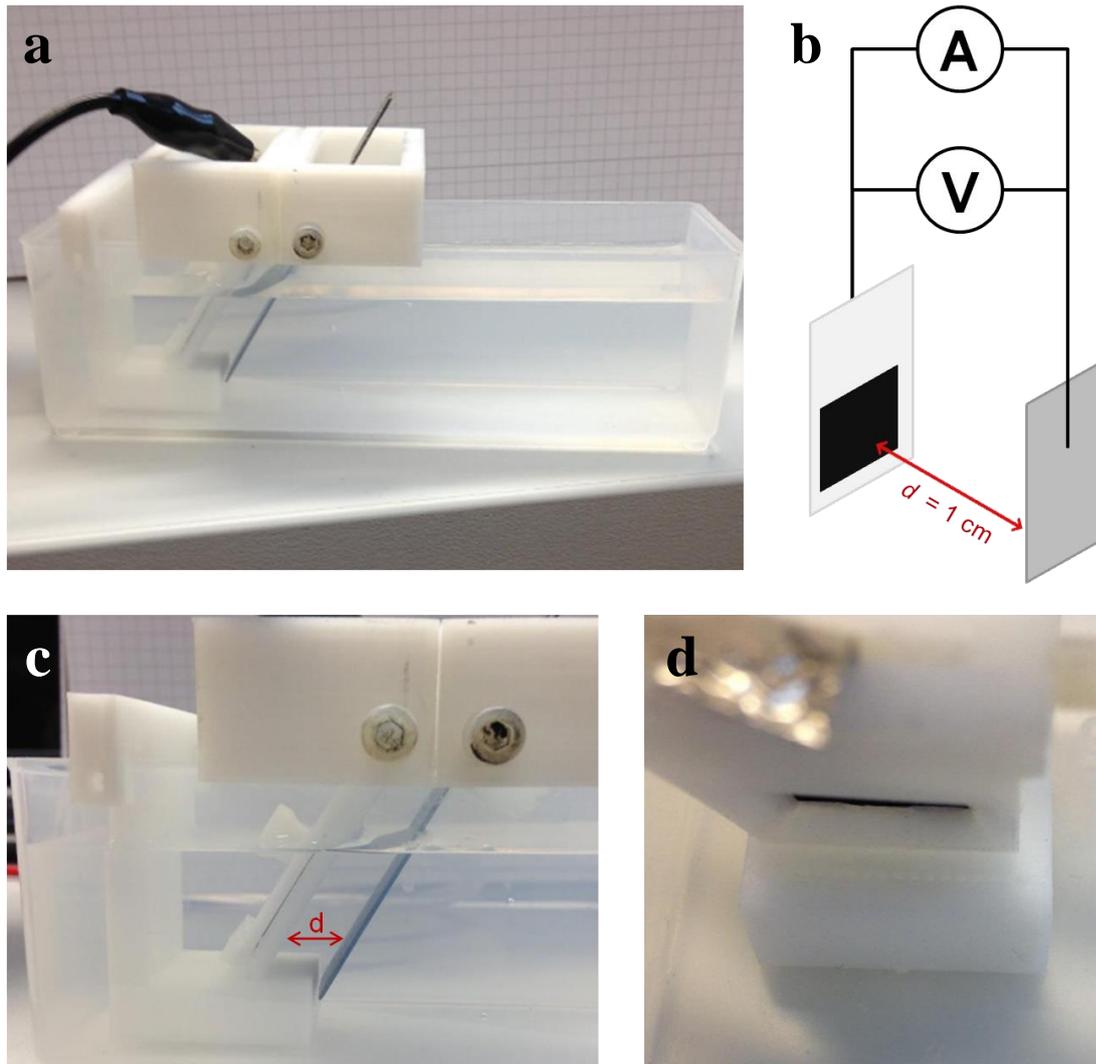


Abb. 64: Für die Aufnahme der Lastkennlinien verwendeter Messaufbau. Bild **a** zeigt die Elektrodenhalterungen sowie den Behälter für den Elektrolyten. In Bild **c** zeigt eine vergrößerte Aufnahme der Elektrodenhalterungen und den Abstand zwischen der Lufterlektrode (links) und dem Zinkblech. Bild **b** zeigt das Messprinzip im Schema und Bild **d** die Belüftungseinheit; **A** steht für das Amperemeter und **V** für das Voltmeter.

Aus den durch die Messungen erhaltenen Werten für die Spannung und den Strom konnte durch Multiplikation die elektrische Leistung P_{el} berechnet werden. Die

Auftragungen von P_{el} gegen die Zeit sind in Abb. 65 gezeigt, es sind die Ergebnisse für die Messung ohne und mit aktiver Belüftung wiedergegeben.

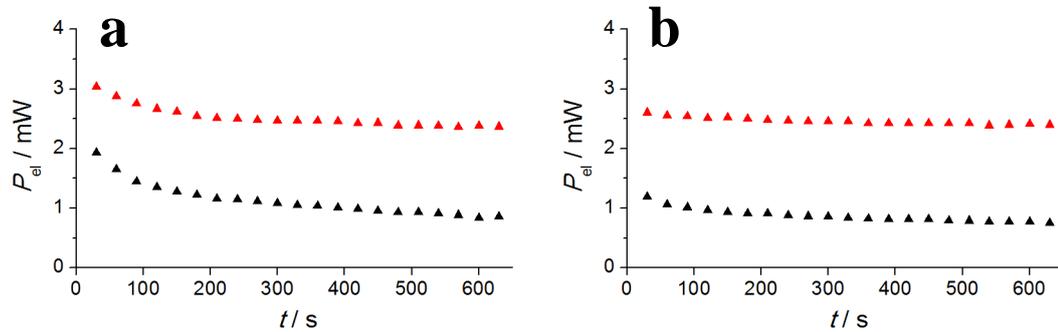


Abb. 65: Erhaltene Lastkennlinien für eine CMK-3- (schwarz) und eine CoPhen-beschichtete Elektrode (rot) ohne direkte Belüftung (a) und mit direkter Belüftung (b).

Es ist zunächst zu erkennen, dass die Belüftung keinen erkennbaren Einfluss auf die erhaltene Leistung zu haben scheint. Kleinere Unterschiede bestehen lediglich im Verhalten der Kurven; im Falle der Belüftung ist eine schnellere Einstellung einer konstanten Leistungsentnahme gegeben. Dies ist darauf zurückzuführen, dass im Falle einer aktiven Belüftung eine bessere Durchmischung des Elektrolyten gegeben ist und folglich schneller ein Gleichgewicht eingestellt werden kann. Weiterhin ist zu erkennen, dass die CMK-3-Elektrode eine Leistung von 0.8 mW und die CoPhen-Elektrode eine Leistung von etwa 2.4 mW liefert; auf die Elektrodenfläche von 2.7 cm^2 bezogen ergibt sich damit $0.3 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ (CMK-3) bzw. $0.9 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ (CoPhen). Folglich liefert das CoPhen-Material eine dreimal höhere Leistung, obwohl die spezifische Oberfläche dieses Materials im Vergleich zu CMK-3 nur etwa halb so groß ist (vgl. hierzu Tab. 4 und Tab. 12). Daraus ist abzuleiten, dass CoPhen bezüglich der Eignung als Elektrodenmaterial dem CMK-3 überlegen ist, was im Hinblick auf den hohen Graphitisierungsgrad, die mögliche Stickstoff-dotierung und ggf. auch das Vorhandensein katalytisch aktiver Cobaltspezies im Material auch in dieser Art erwartet wurde. Es ist allerdings hierbei nicht zu unterschlagen, dass in der CoPhen-Elektrode der Anteil an PVDF geringer ist als in der CMK-3-Elektrode und die bessere Leistungsfähigkeit mit diesem Umstand zu begründen sein könnte. Vermutlich ist diese Interpretation aber zu verwerfen, wenn die folgende Tatsache berücksichtigt wird: Nach TRUSSLER et al. wird umso mehr Binderpolymer benötigt, je größer die Oberfläche des Aktivmaterials ist, da diese vollständig vom Binder bedeckt werden muss.^[125] Aus dieser Proportionalität folgt,

dass CMK-3 inhärent mehr PVDF-Binder zur Ausbildung einer stabilen Beschichtung benötigt und folglich, wie es bereits im Vorfeld anhand von Tab. 17 erläutert wurde, stärker in seiner zugänglichen Oberfläche eingeschränkt wird. Somit ist davon auszugehen, dass CoPhen zwar eine geringere Oberfläche aufweist, durch den geringeren Binderanteil aber dennoch eine gute Zugänglichkeit für die elektrochemische Reaktion bereitstellt, so wie CMK-3 andererseits mehr Kontaktfläche bieten kann, durch den höheren Binderanteil aber auch mehr davon einbüßt. Daher werden die erhaltenen Ergebnisse dahingehend gedeutet, dass CoPhen für die gewünschte Anwendung vermutlich das vielversprechendere Material der beiden verglichenen Kohlenstoffe darstellt; dies soll später erneut aufgegriffen werden.

Zusammengenommen konnte durch die Charakterisierungen der Elektrodenpasten mit den darauffolgenden ersten elektrochemischen Messungen ein besseres Verständnis für die zu untersuchenden Systeme erzielt und der Einfluss des Binderpolymers determiniert werden. Grundsätzlich erscheint ein höherer PVDF-Anteil vorteilhaft, da die Stabilität der Beschichtungen erhöht werden und der Durchtrittswiderstand der Elektrodenbeschichtung gesenkt werden konnte. Die bereits in Abschnitt 5.4.3 beschriebene Kratzanfälligkeit der Beschichtung, welche ungeachtet des Binderanteils bei allen Elektroden auftrat, stellt allerdings ein deutliches Problem dar. Deswegen soll im Folgenden auf die Ergebnisse bezüglich der PI-getrockneten Elektroden eingegangen werden, welche eine bessere Beschichtungsstabilität versprechen.

Vergleich unterschiedlich getrockneter Pasten

Die zunächst wichtigste Frage bezüglich der Methodik zur Entfernung des Lösungsmittels NMP aus der Paste (durch Umluftofen bzw. PI-Technik) ist die Frage, ob und inwieweit die spezifische Oberfläche, anders ausgedrückt die elektrochemisch aktive Oberfläche des Aktivmaterials durch diesen Schritt beeinflusst wird.

In Abschnitt 5.4.3 wurden bereits in Abb. 56 rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Elektrodenoberflächen gegenübergestellt, welche sich aus den beiden verschiedenen Trocknungsansätzen ergaben. Hier zeigte sich, dass im Falle der PI-Trocknung die Kohlenstoffpartikel in einer stark porösen Polymermatrix eingebettet wurden. Dies lässt vermuten, dass auch für höhere Binderanteile eine

bessere Zugänglichkeit der Poren des Aktivmaterials gegeben sein könnte. Um diese Vermutung zu überprüfen, wurden Sorptionsmessungen an den PI-getrockneten Pasten durchgeführt und die Ergebnisse den Werten der im Umluftofen getrockneten Pasten gegenübergestellt. Die gemessenen Sorptionsisothermen sind in Abb. 66 gezeigt.

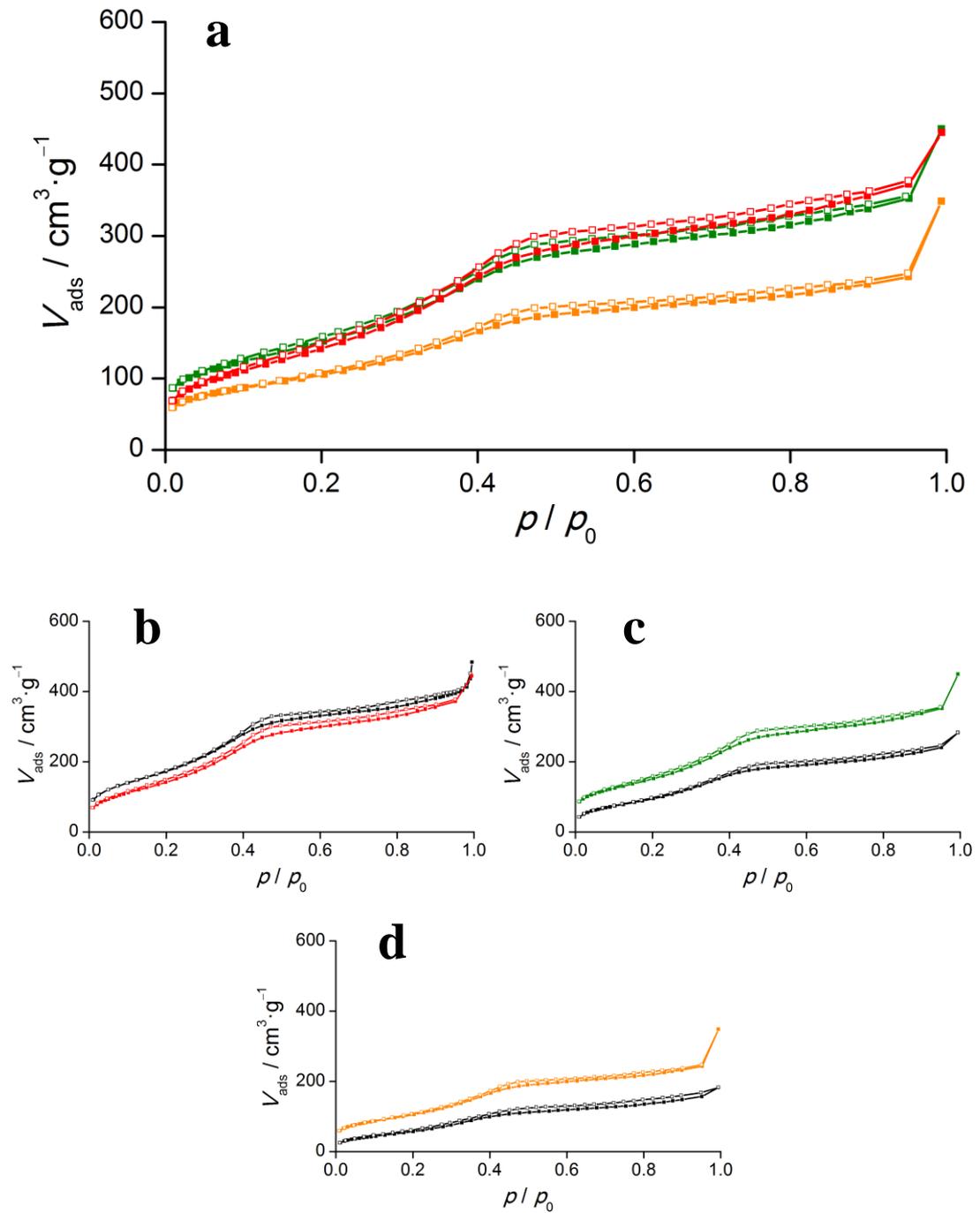


Abb. 66: Bild **a**: Stickstoff-Sorptionsisothermen der PI-getrockneten Elektrodenpasten mit Binderanteilen von 27.6% (rot), 46.3% (grün) und 61.9% (orange). Direkter Vergleich der Sorptionsisothermen der unterschiedlich getrockneten Pasten für 27.6% (**b**), 46.3% (**c**) und 61.9% Binderanteil (**d**); die Isothermen der entsprechenden, im Umluftofen getrockneten Pasten sind jeweils in schwarz dargestellt. Durch die Symbole gekennzeichnet sind der Adsorptionsast (■) und der Desorptionsast (□).

Wie bereits bei den in Abb. 58 gezeigten Isothermen diskutiert wurde, ergibt sich auch für die mit der Phaseninversion getrockneten Elektrodenpasten die Tendenz, dass mit steigendem Binderanteil das adsorbierte Volumen beim jeweiligen Relativdruck abnimmt. Interessant ist jedoch das Verhalten der Probe mit 46.3% Binderanteil. Diese unterscheidet sich bezüglich der Isotherme kaum von der Probe mit 27.6% Binderanteil und kann im Bereich kleiner Relativdrücke sogar ein höheres adsorbiertes Gasvolumen vorweisen. Dies zeigt, dass das Polymer durch die PI-Trocknung eine merkbare Mikroporosität aufzuweisen scheint.

Interessanter ist allerdings der direkte Vergleich der Isothermen bezüglich der verschiedenen Trocknungsarten, welcher anhand der Bilder **b** bis **d** in Abb. 66 aufgezeigt wird. Es ergibt sich, dass insbesondere für höhere Binderanteile (Bild **c** und **d**) die mit der Phaseninversionstechnik getrocknete Paste beim jeweiligen Relativdruck signifikant mehr Gas adsorbieren kann als die im Umluftofen getrockneten Pasten. Durch die Form der Isotherme (Typ IV mit Hystereseverhalten H2) kann davon ausgegangen werden, dass die Oberflächeneigenschaften hauptsächlich durch das mesoporöse Kohlenstoffmaterial bedingt werden.^[107] Dies spricht für eine besser zugängliche Oberfläche des Aktivmaterials und bestätigt damit die Vermutungen, die auf Basis der in gezeigten REM-Aufnahme getroffen wurden.

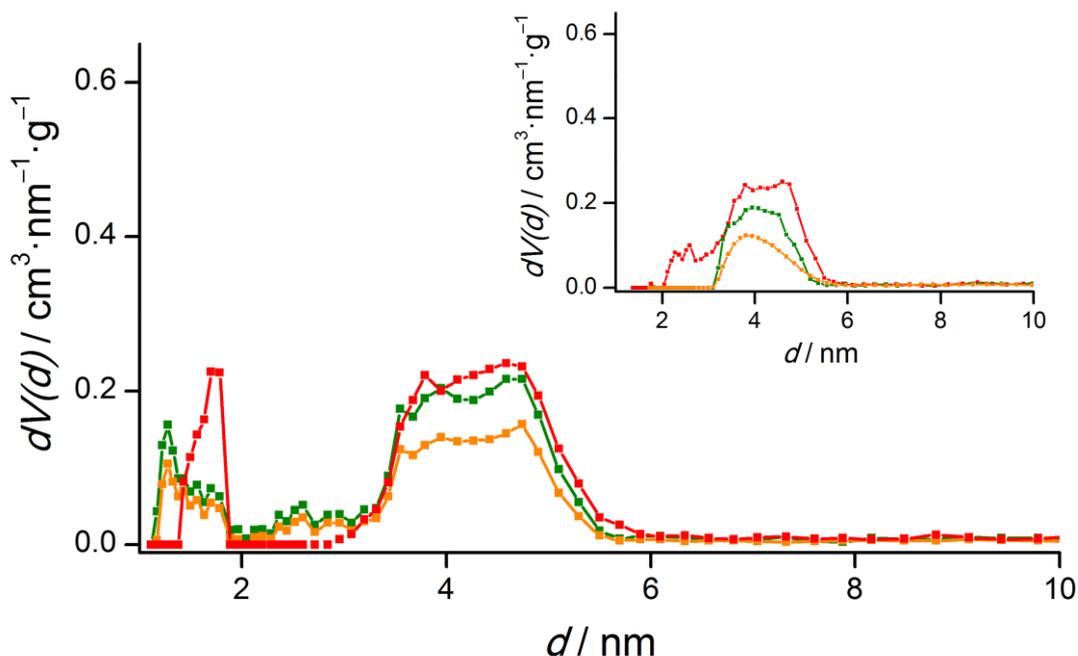


Abb. 67: Mittels DFT-Berechnungen ermittelte Porenweitenverteilungen der PI-getrockneten Elektrodenpasten mit Binderanteilen von 27.6% (rot), 46.3% (grün) und 61.9% (orange). Als Vergleich ist die Porenweitenverteilung der im Umluftofen getrockneten Pasten in der kleineren Abbildung oben rechts in analoger Farbgebung dargestellt.

Aus den Sorptionsdaten wurden wiederum Porenweitenverteilungen für die drei Materialien berechnet, welche in Abb. 67 dargestellt sind.

Bezüglich der Binderanteile ist im Gegensatz zu den im Umluftofen getrockneten Pasten (s. kleineres Diagramm in Abb. 67 oder Abb. 59) festzustellen, dass keine signifikante Änderung bezüglich der Porenverteilung gegeben ist, folglich sind sich die Systeme sehr ähnlich. Dies bekräftigt die Annahme einer besseren Zugänglichkeit der Kohlenstoffe für den Fall der PI-Trocknung, da für alle Pasten immer dasselbe Kohlenstoffmaterial verwendet wird und dieses folglich nur vom Polymer beeinflusst werden kann. Bei höheren Binderanteilen nimmt lediglich der verfügbare Porenraum ab, was aber mit Hinblick auf den steigenden Anteil an nicht porösem Material plausibel ist. Zusammengenommen ergibt sich aber insbesondere im Falle des höchsten Polymeranteils für das PI-getrocknete Material eine deutliche Verbesserung in Bezug auf die Erhaltung der Eigenschaften des Aktivmaterials. Dies wird auch anhand der zusammenfassenden Auflistung der Sorptionsergebnisse in Tab. 18 deutlich. In dieser Tabelle werden jeweils die Werte der Pasten für beide Trocknungsarten direkt verglichen und zudem die bereits im Zuge voriger Sorptionsuntersuchungen diskutierten „korrigierten“, also unter der Annahme eines nicht porösen Polymers nur auf den porösen Kohlenstoff bezogenen Werte denen von reinem CMK-3 gegenübergestellt.

Der Vergleich der Werte zwischen den umluft- und PI-getrockneten Pasten zeigt die bereits vermuteten Tendenzen deutlich auf. Während der Unterschied zwischen den Pasten mit 27.6% Binderanteil sehr gering ist und daher davon ausgegangen werden kann, dass keine signifikanten Unterschiede zwischen den Materialien vorliegen, zeigen sich für die beiden höheren PVDF-Anteile bei der PI-Trocknung deutlich verbesserte Werte. Folglich ist anzunehmen, dass mit der PI-Methode trotz hoher Binderanteile Elektroden mit einer ausreichend hohen elektrochemisch zugänglichen Oberfläche hergestellt werden können und daher die PI-Methode gegenüber der normalen Trocknung im Umluftofen klar zu bevorzugen ist.

Tab. 18: Vergleich der Ergebnisse der Sorptionsuntersuchungen für die unterschiedlich getrockneten Elektrodenpasten mit den verschiedenen Binderanteilen, **U** meint hierbei die im Umluftofen getrockneten Pasten und **PI** die mit der Phaseninversionstechnik getrockneten Pasten. Zusätzlich sind die „korrigierten“ Werte im Vergleich mit dem reinen CMK-3 gezeigt. S_{BET} steht für die spezifische Oberfläche, d_{P} für den Porenhauptdurchmesser und V_{P} für das Porenvolumen.

$w_{\text{B-C}}$	S_{BET} / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	d_{P} / nm	V_{P} / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
27.6%-U	700	4.6	0.6
27.6%-PI	640	4.5	0.6
46.3%-U	440	3.9	0.4
46.3%-PI	620	4.7	0.5
61.9%-U	280	3.8	0.2
61.9%-PI	430	4.7	0.4
CMK-3	1180	4.9	1.0
27.6%-PI-korr	880	-	0.8
46.3%-PI-korr	1150	-	1.0
61.9%-PI-korr	1120	-	1.0

Dies wird insbesondere durch die „korrigierten“ Werte deutlich, welche im unteren Teil von Tab. 18 aufgeführt sind. Wird angenommen, dass die Porosität nur auf den Kohlenstoff zurückzuführen ist und daher durch die bekannten Massenanteile die Masse des nicht porösen Binders herausgerechnet wird, ergeben sich für die beiden höheren Binderanteile Werte, die nahezu identisch mit denen von reinem CMK-3 sind. Dies zeigt, dass der Kohlenstoff tatsächlich wesentlich besser zugänglich ist und kaum noch vom Polymer beeinträchtigt wird. Im Hinblick auf die REM-Aufnahme **b** in Abb. 56 ist somit der Schluss zu ziehen, dass das Polymer eine netzartige Matrix um die Kohlenstoffpartikel herum ausbildet, aber keine Blockierungen des Porensystems auftreten. Dies ist vermutlich damit zu begründen, dass sich das PVDF während der Phaseninversion nahezu instantan verfestigt, während bei der viel langsamer verlaufenden Trocknung im Ofen eine kapillarkraftgetriebene Wanderung des noch gelösten Polymers in die Poren erfolgen kann. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit besteht darin, dass durch die höheren Temperaturen (80 °C) bei der Trocknung im Ofen die Fließfähigkeit des PVDF-Binders zunimmt und durch lokales Zusammenfließen des Polymers die Poren des Kohlenstoffmaterials teilweise unzugänglich gemacht werden.

Leicht abweichendes Verhalten ergibt sich dagegen für die Probe mit 27.6% PVDF-Anteil, da der korrigierte Wert für die spezifische Oberfläche deutlich geringer ist als in den anderen Fällen. Dies ist insofern überraschend, da durch den geringeren Binderanteil an für sich auch eine geringere Beeinflussung des Kohlenstoffes erwartet worden wäre. Eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen ist die Viskosität der Binderpolymerlösung. Für die Paste mit 27.6% PVDF wurde eine Polymerlösung mit einer Massenkonzentration von 5% PVDF verwendet, für die höheren $w_{B,C}$ -Werte dagegen eine 10%ige bzw. eine 15%ige PVDF-Lösung (vgl. Tab. 14), wobei die Viskosität dieser Lösungen für steigende Polymeranteile sehr stark ansteigt. Daher ist es denkbar, dass die höher konzentrierten Lösungen nur langsam in die Poren des Kohlenstoffes diffundieren können, während dies bei der geringer konzentrierten Lösung schneller erfolgt und folglich eher mit einer Füllung der Poren durch das Polymer zu rechnen wäre.

Insgesamt scheint die PI-Methode aber ein sehr vielversprechender Ansatz in Bezug auf die Herstellung von kohlenstoffbasierten Elektroden mit gut zugänglicher aktiver Oberfläche zu sein.

Evaluation der mit der Phaseninversionsmethode hergestellten Blechelektroden

Um die mit der Phaseninversion hergestellten Elektrodenmaterialien auf ihre elektrochemischen Eigenschaften zu überprüfen, wurden weitere Elektroden mit definierten Bindergehalten angefertigt. Hierbei wurden im Vergleich zu den vorherigen Untersuchungen geringere Binderanteile eingesetzt, da die PI-Methode auch mit geringeren PVDF-Anteilen stabile Beschichtungen zugänglich machen sollte. Weiterhin wurde zum Vergleich eine Elektrodenpaste mit dem graphitischen Kohlenstoffmaterial CoPhen angesetzt. In Tab. 19 sind die entsprechend eingesetzten Massen und Volumina zusammengefasst. Es ist anzumerken, dass CoPhen aufgrund seiner im Vergleich zu CMK-3 deutlich geringeren spezifischen Oberfläche (vgl. Tab. 12) ein geringeres Volumen an PVDF-Lösung zur Einstellung einer geeigneten Pastenviskosität benötigt.

Tab. 19: Pastenzusammensetzungen für verschiedene PVDF-Anteile und Kohlenstoffmaterialien zur Fertigung von Blechelektroden. m_B steht für die Masse von PVDF, w_{B-L} für den Anteil von PVDF bezogen auf das Lösungsmittel NMP, ω_B für die Massenkonzentration der PVDF-Lösung, V_L für das eingesetzte Volumen der PVDF-Lösung, m_C für die Masse des Kohlenstoffmaterials in der Paste und w_{B-C} für den Anteil von PVDF bezogen auf den Kohlenstoff (berechnet mit Gleichung (20)). Für die Anmischung der PVDF-Lösungen wurden jeweils 10 ml NMP verwendet.

	m_B / g	w_{B-L} / %	ω_B / g·ml ⁻¹	V_L / ml	m_C / g	w_{B-C} / %
CMK-3	0.32	3	0.032	2.0	0.30	17.4
	0.54	5	0.054	2.0	0.30	26.2
	0.78	7	0.078	2.3	0.31	37.0
CoPhen	0.54	5	0.054	2.0	0.60	15.2

In Abb. 68 sind die über die Phaseninversionsmethode hergestellten Elektroden gezeigt. Wie bei den im Umluftofen erhaltenen Elektroden (vgl. hierzu Abb. 60, Bild c) konnten für alle Binderanteile optisch homogene Beschichtungen erhalten werden. Diese Elektroden wurden sodann mittels Impedanzspektroskopie untersucht. Die gemessenen Impedanzspektren sind in Abb. 69 dargestellt.

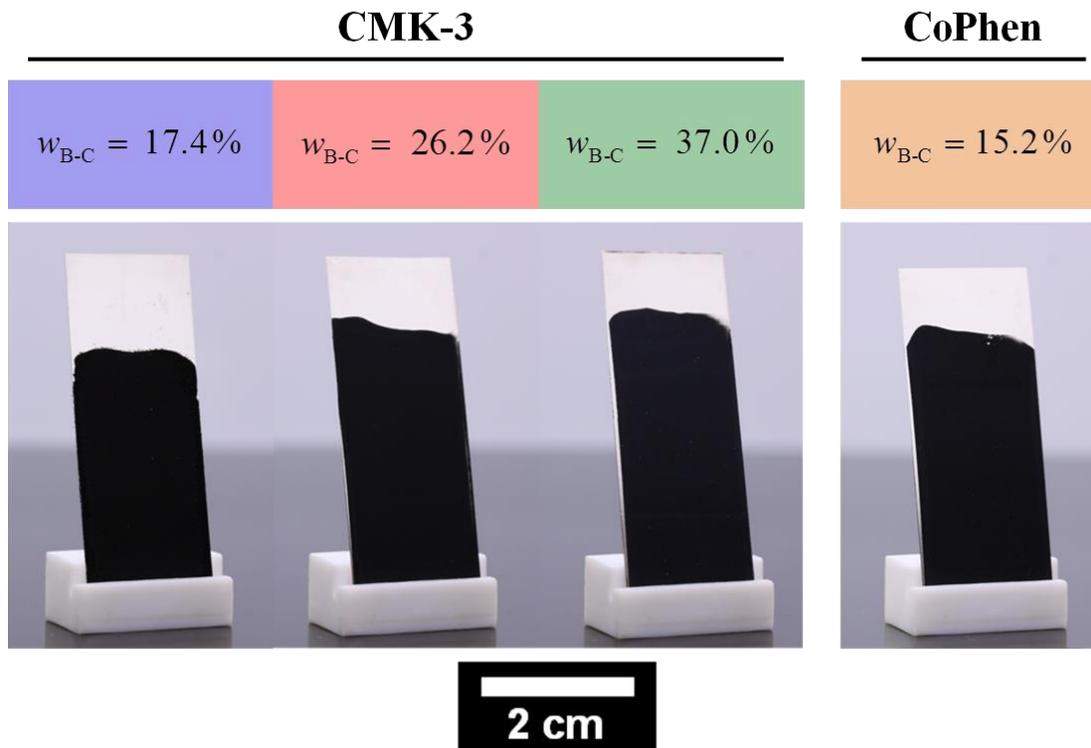


Abb. 68: Photographien der mit der PI-Methode hergestellten Elektroden für verschiedene PVDF-Anteile und Kohlenstoffmaterialien.

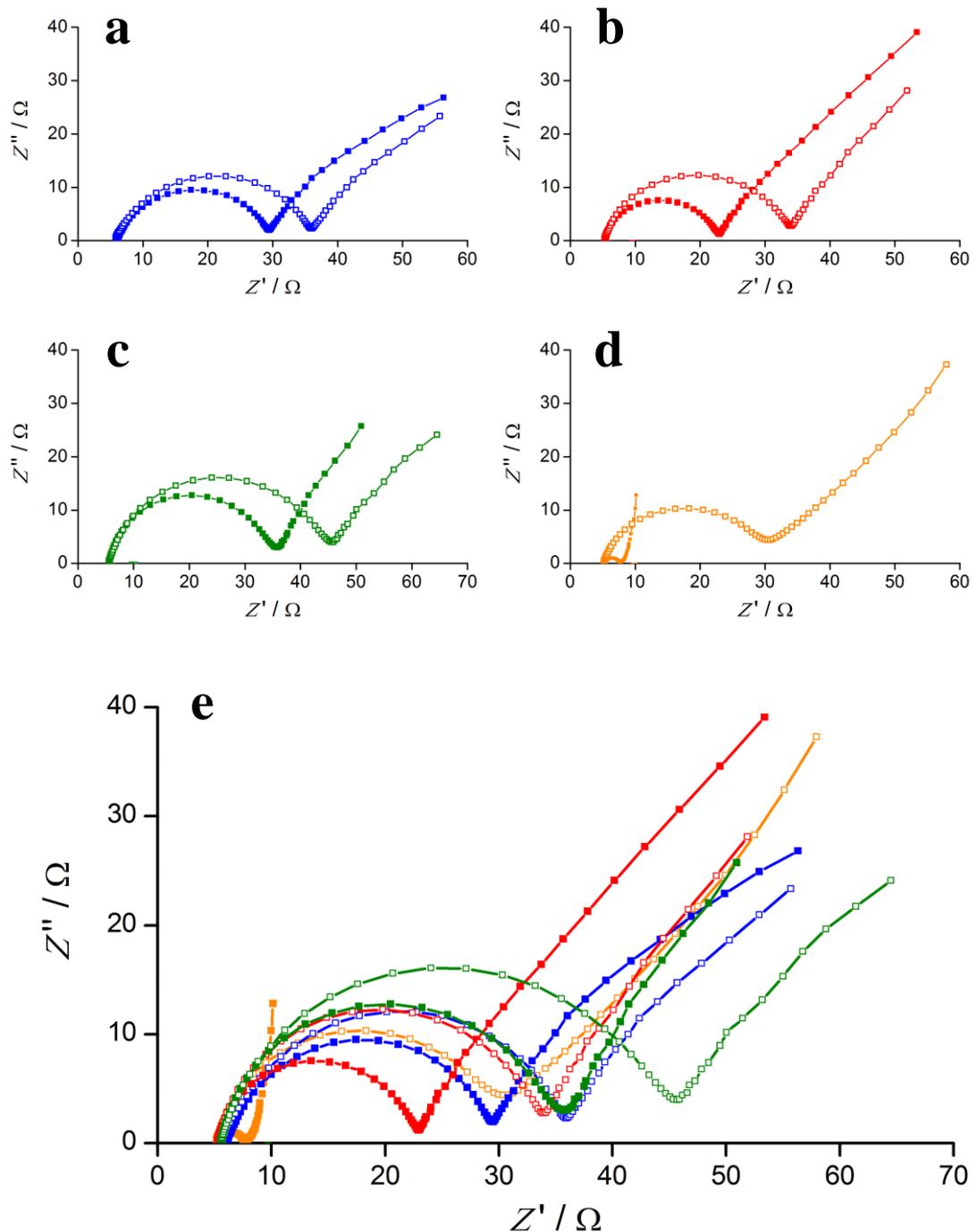


Abb. 69: Gemessene Impedanzspektren in der NYQUIST-Auftragung der mit der Phasen-inversionstechnik hergestellten Elektroden für verschiedene Binderanteile und Kohlenstoffmaterialien. Gezeigt sind CMK-3 mit 17.4% (**a**, blau), 26.2% (**b**, rot) und 37.0% (**c**, grün) PVDF-Anteil sowie CoPhen mit 15.2% PVDF-Anteil (**d**, orange). Es wurden jeweils zwei Elektroden gemessen, was durch die Symbole ■ und □ gekennzeichnet ist. In Bild **e** sind alle Messungen im direkten Vergleich gezeigt.

Die erste Auffälligkeit, welche sich in allen Spektren und insbesondere für das CoPhen-Material (Bild **d**) wiederfindet, ist das Auftreten signifikanter Abweichungen zwischen je zwei verschiedenen, aber mit der gleichen Paste

beschichteten Elektroden. Durch die starke Schwankung der Werte ist eine genaue Auswertung der Impedanzspektren im Sinne einer Materialcharakterisierung nicht zielführend, da auf dieser Basis keine wissenschaftlich verwertbaren Informationen abzuleiten sind. Zu erkennen ist allerdings, dass bis auf die Ausnahme einer CoPhen-Elektrode (s. Bild **d**) nach dem Halbkreis jeweils eine Steigung von 45° auftritt, was mit der diffusionbedingten WARBURG-Impedanz erklärt werden kann. Folglich liegen diffusionskontrollierte Systeme vor, so wie es auch erwartet wurde.

Genauer ist allerdings zu diskutieren, weswegen die Abweichungen auftreten. Offensichtlich liegen signifikante Unterschiede bezüglich des Halbkreisdurchmessers vor. Bei der Diskussion der Impedanzspektren der im Umluftofen getrockneten Elektroden wurde bereits angesprochen, dass für die Interpretation des Halbkreises viele verschiedene Faktoren zu berücksichtigen sind. Für die Bestimmung der hier vorliegenden Daten wurde dieselbe Paste für je zwei vermessene Elektroden benutzt, daher sollten Einflüsse wie der Kontakt zwischen den Kohlenstoffpartikeln, die Oberflächenmorphologie oder die Ausbildung von Passivierungsschichten nicht entscheidend für die erheblichen Unterschiede sein. Wesentlich wahrscheinlicher ist, dass die Problematik in diesem Falle mit dem Kontakt zwischen Stromabnehmer und Beschichtung zu begründen ist. Diese Annahme basiert auf einer Beobachtung, die während der Elektrodenherstellung gemacht werden konnte. Insbesondere bei den höheren Binderpolymerkonzentrationen wurde zwar eine gute Stabilität der Beschichtung innerhalb der Schicht erreicht, der Kontakt zum Nickelblech wurde damit einhergehend aber deutlich schlechter. Dies ging so weit, dass sich bei sehr hohen PVDF-Anteilen in der Paste die Beschichtung komplett vom Stromabnehmer ablöste und frei im Wasserbad schwamm. Zwar konnte durch Auflegen der Beschichtung auf das Blech und anschließende Trocknung wieder eine fest anhaftende Kohlenstoffbeschichtung auf dem Metall erzielt werden, trotzdem ist es fraglich, ob der Kontakt für die gewünschte Anwendung ausreichend ist.

Die Problematik ist schematisch in Abb. 70 gezeigt, weiterhin sind Photographien zur besseren Veranschaulichung dargestellt.

Anhand der Photographien (Bild **b** und **c**) ist zu erkennen, dass die Kohlenstoff-PVDF-Schicht in sich sehr stabil ist auch ohne Stromabnehmer ihre grobe Form behält. Folglich sind folien- bzw. papierartige und damit sehr flexible Kohlenstoff-

PVDF-Matten zugänglich. Allerdings ist die Haftung zu der Metallunterlage nicht ausreichend hoch, was sich auch anhand der in Abb. 71 dargestellten Elektroden nach der elektrochemischen Charakterisierung deutlich zeigt.

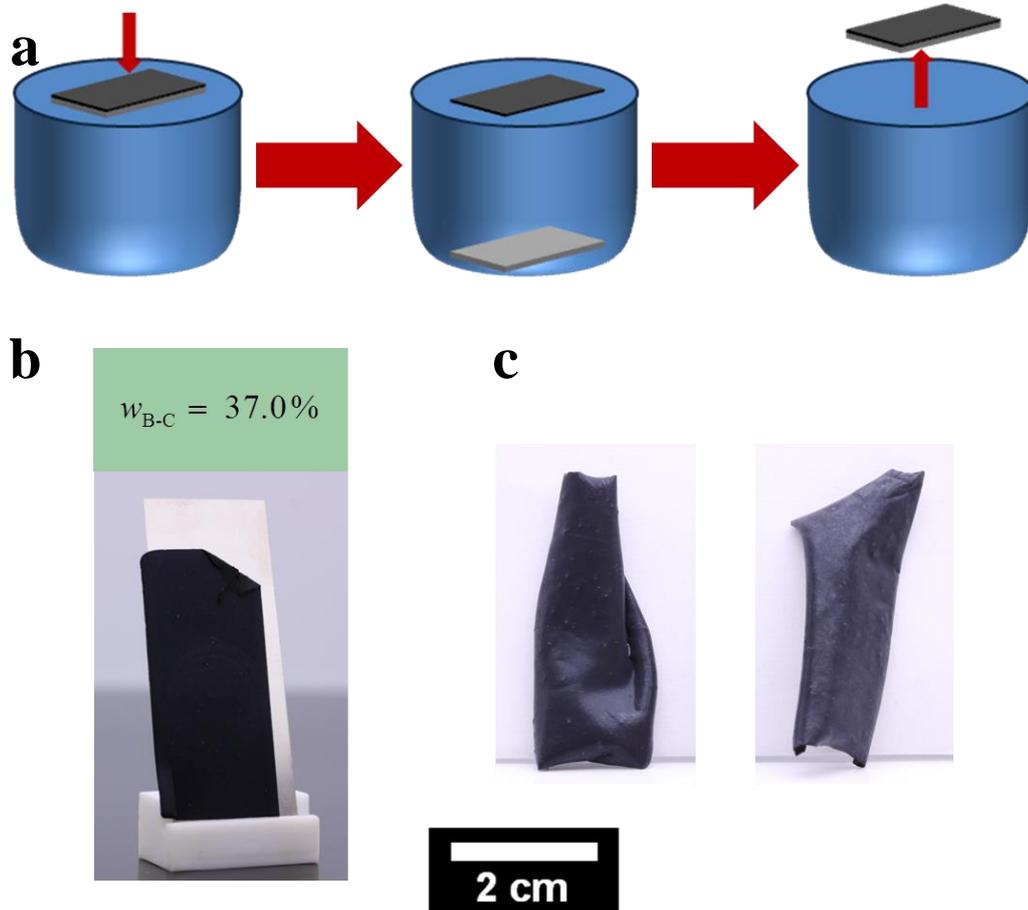


Abb. 70: Schematische Darstellung des Ablösungs-Wiederanhaftungsvorganges während des Phaseninversionsschrittes für mit Pasten höheren PVDF-Anteils beschichteten Metallblechen (Bild a). Bild b zeigt eine fest auf dem Metall haftende, aber aufgrund der vorherigen Ablösung versetzten Beschichtung und Bild c Beispiele für abgelöste Beschichtungen ohne Stromabnehmer.

Für die beiden geringeren Binderanteile bezüglich der CMK-3-haltigen Paste ist eine großflächige Zerstörung der Elektrodenbeschichtung gegeben, folglich weist die PI-Methode keine Vorteile gegenüber der normalen Trocknung auf (vgl. hierzu Abb. 63). Interessant ist, dass im Falle des CoPhen-Materials trotz des sehr geringen Binderanteils eine vergleichsweise kleine Beschädigung der Beschichtung auftritt. Möglicherweise ist dies eine Folge der im Vergleich zu CMK-3 besseren Verbindung der Kohlenstoffpartikel im CoPhen-Material (vgl. Abb. 46) sowie der kleineren spezifischen Oberfläche. Nach TRUSSLER et al. ist es für eine stabile Elektrodenbeschichtung bzw. die Einstellung des richtigen Bindergehaltes nötig, dass die

Oberfläche des Aktivmaterial mit dem Binderpolymer bedeckt wird.^[125] Je kleiner also diese Oberfläche ist, desto leichter sollte sich eine stabile Beschichtung erreichen lassen.

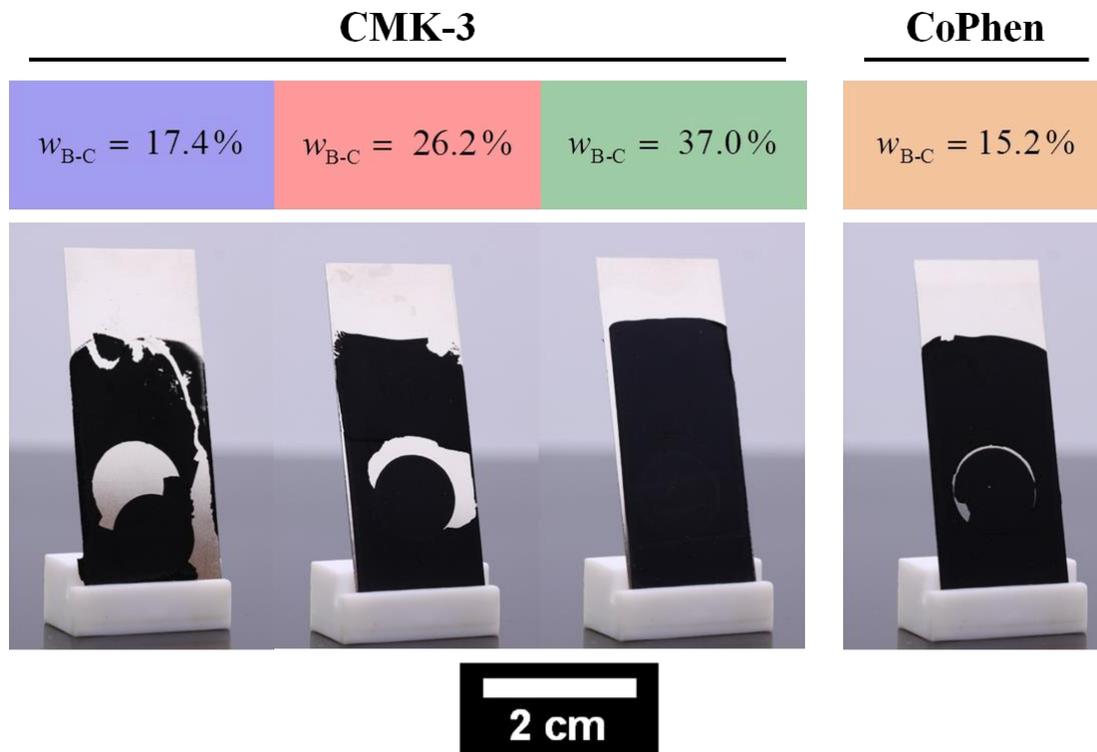


Abb. 71: Photographien der mit der PI-Methode hergestellten Elektroden für verschiedene PVDF-Anteile und Kohlenstoffmaterialien nach der elektrochemischen Charakterisierung.

Zusammenfassend kann bezüglich dieses Abschnittes gesagt werden, dass wichtige Einflussgrößen bezüglich des komplexen Systems der Elektrodenpasten, der Beschichtung sowie dem Trocknungsprocedere evaluiert und in einer Weise analysiert werden konnten, die ein besseres Verständnis der Prozesse ermöglichen. Es zeigte sich, dass mit der PI-Trocknung eine deutlich bessere Zugänglichkeit des Aktivmaterials, insbesondere für höhere PVDF-Anteile, erreicht werden kann. Allerdings haben die Ergebnisse auch deutlich gemacht, dass Nickelbleche für die im Rahmen dieser Doktorarbeit eingesetzten Beschichtungsverfahren und Pastensysteme nicht geeignet zu sein scheinen, da die Ergebnisse zu wenig reproduzierbar bzw. die Beschichtungen zu instabil gegen mechanische Beanspruchung sind. Insbesondere die als vielversprechend befundene PI-Methode eignet sich nicht für die Anwendung auf glatten Blechen. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass höhere Binderanteile sich positiv auf die Stabilität der Beschichtung auswirken und daher zu bevorzugen sind.

Insofern konnten wertvolle Informationen über die untersuchten Prozessschritte abgeleitet werden, welche im Folgenden weiter angewendet werden sollen.

5.4.5 Charakterisierung von Netzelektroden

Im zuvor behandelten Abschnitt wurden die Untersuchungen vorgestellt, die an Blechelektroden durchgeführt wurden. Wie bereits erwähnt wurde, ist für die gewünschte Anwendung als Lufterlektrode eine blechbasierte Elektrode ungeeignet, da keine Gaspermeabilität gewährleistet ist; weiterhin erwiesen sich Bleche als hinderlich für die Stabilität der Beschichtung bezüglich der Haftung auf dem Stromabnehmer. Daher soll im Folgenden auf die Untersuchung an den beschichteten Nickelnetzen eingegangen werden; als Trocknungsmethode wird ausschließlich die PI-Technik eingesetzt. Die zur Herstellung der Elektroden verwendeten Pasten wurden gemäß den Angaben in Tab. 20 angesetzt.

Tab. 20: Pastenzusammensetzungen für verschiedene PVDF-Anteile und Kohlenstoffmaterialien für die Fertigung von Netzelektroden. m_B steht für die Masse von PVDF, w_{B-L} für den Anteil von PVDF bezogen auf das Lösungsmittel NMP, ω_B für die Massenkonzentration der PVDF-Lösung, V_L für das eingesetzte Volumen der PVDF-Lösung, m_C für die Masse des Kohlenstoffmaterials in der Paste und w_{B-C} für den Anteil von PVDF bezogen auf den Kohlenstoff (berechnet mit Gleichung (20)). Für die Anmischung der PVDF-Lösungen wurden jeweils 10 ml NMP verwendet.

	m_B / g	w_{B-L} / %	ω_B / g·ml ⁻¹	V_L / ml	m_C / g	w_{B-C} / %
CMK-3	0.66	6	0.066	2.9	0.40	32.2
	0.90	8	0.090	3.0	0.41	39.7
	1.14	10	0.114	3.1	0.41	46.2
CoPhen	0.66	6	0.066	2.3	0.60	20.2
	0.90	8	0.090	2.8	0.80	23.9
	1.14	10	0.114	3.1	0.81	30.3

Beispiele für die aus diesen Pasten gefertigten Elektroden sind in Abb. 72 gezeigt. Es ist zu erkennen, dass in allen Fällen die Netze erfolgreich beschichtet werden konnten. Die deutlich erkennbaren helleren Streifen sind darauf zurückzuführen, dass die Netze nicht vollständig glatt waren und infolgedessen bei der Beschichtung der Abstand zu den Rakelkanten des Gestells (vgl. Abb. 52, Bild **b**) leicht variieren konnte. Es handelt sich jedoch nicht um Löcher oder unzureichend beschichtete Stellen in der Beschichtung. Insgesamt konnten also beidseitig homogene

Netzelektroden aus allen sechs Ansätzen erhalten werden. Als Anmerkung zur Farbgebung sei hinzugefügt, dass in diesem Falle die Farben nicht zur Unterscheidung der verschiedenen Kohlenstoffmaterialien, sondern bezüglich der Binderpolymerkonzentration gewählt wurden (der niedrigste Anteil ist blau, der Mittlere rot und der Höchste grün gekennzeichnet).

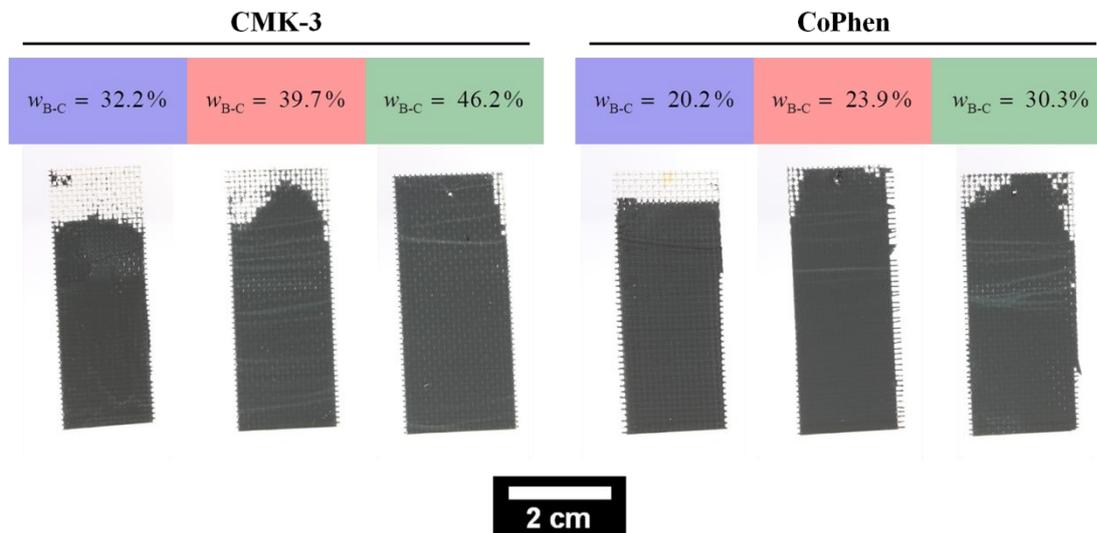


Abb. 72: Beispiele für Elektroden auf Nickelnetzen. Die Netze wurden mit dem Rakelgestell beschichtet und dann mit der Phaseninversionsmethode getrocknet.

Zur Untersuchung der Elektroden wurden zunächst rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von zwei Elektrodenoberflächen angefertigt, wobei eine Elektrode mit CMK-3-haltiger Paste, die andere dagegen mit CoPhen-haltiger Paste beschichtet wurde. Die Aufnahmen sind in Abb. 73 gezeigt.

Die Bilder **a** und **d** zeigen, dass in beiden Fällen insgesamt eine homogene und verhältnismäßig glatte Oberfläche gegeben ist. Bei höheren Vergrößerungen zeigt sich die bereits diskutierte netzartige Polymermatrix, welche die Kohlenstoffpartikel umschließt und zusammenhält; grundsätzliche morphologische Unterschiede lassen sich zwischen den beiden Elektroden jedoch nicht feststellen. Bei CoPhen-Material sind allerdings neben Polymermatrix und Kohlenstoffpartikeln noch weitere Partikel zu erkennen, welche wesentlich kleiner sind und auf den Bildern heller erscheinen (Bild **f**).

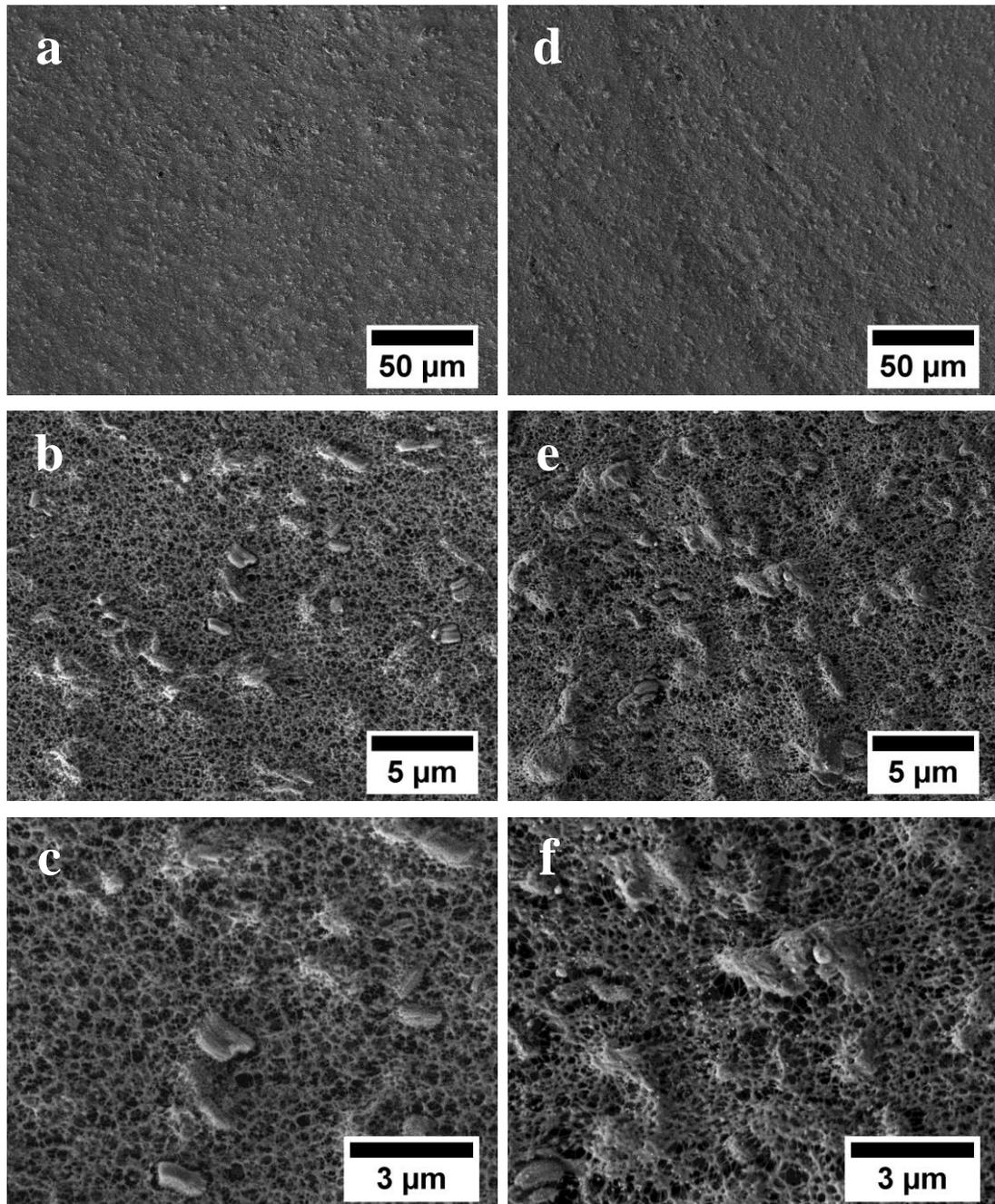


Abb. 73: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Oberflächen beschichteter Elektroden; als Trocknungstechnik wurde die PI-Methode eingesetzt. Die Bilder **a** bis **c** zeigen eine Elektrode mit CMK-3-haltiger Paste, die Bilder **d** bis **f** eine Elektrode mit CoPhen-haltiger Paste. Die PVDF-Anteile betragen 46.2% für CMK-3 und 30.3% für CoPhen.

Es ist anzunehmen, dass es sich hierbei um dieselben Partikel handelt, welche bereits auf den REM-Aufnahmen des reinen CoPhen ausgemacht werden konnten (vgl. hierzu Abb. 46, Bild **d**) und diese durch die Behandlung in der Kugelmühle nun fein verteilt über dem gesamten Pastenmaterial vorliegen.

Zur elektrochemischen Charakterisierung wurden wiederum Impedanzmessungen an den Elektroden durchgeführt. Diese sind in Abb. 74 gegenübergestellt. Auf der linken Seite sind die Impedanzspektren der CMK-3-haltigen Elektroden, auf der rechten die der CoPhen-haltigen Elektroden gezeigt.

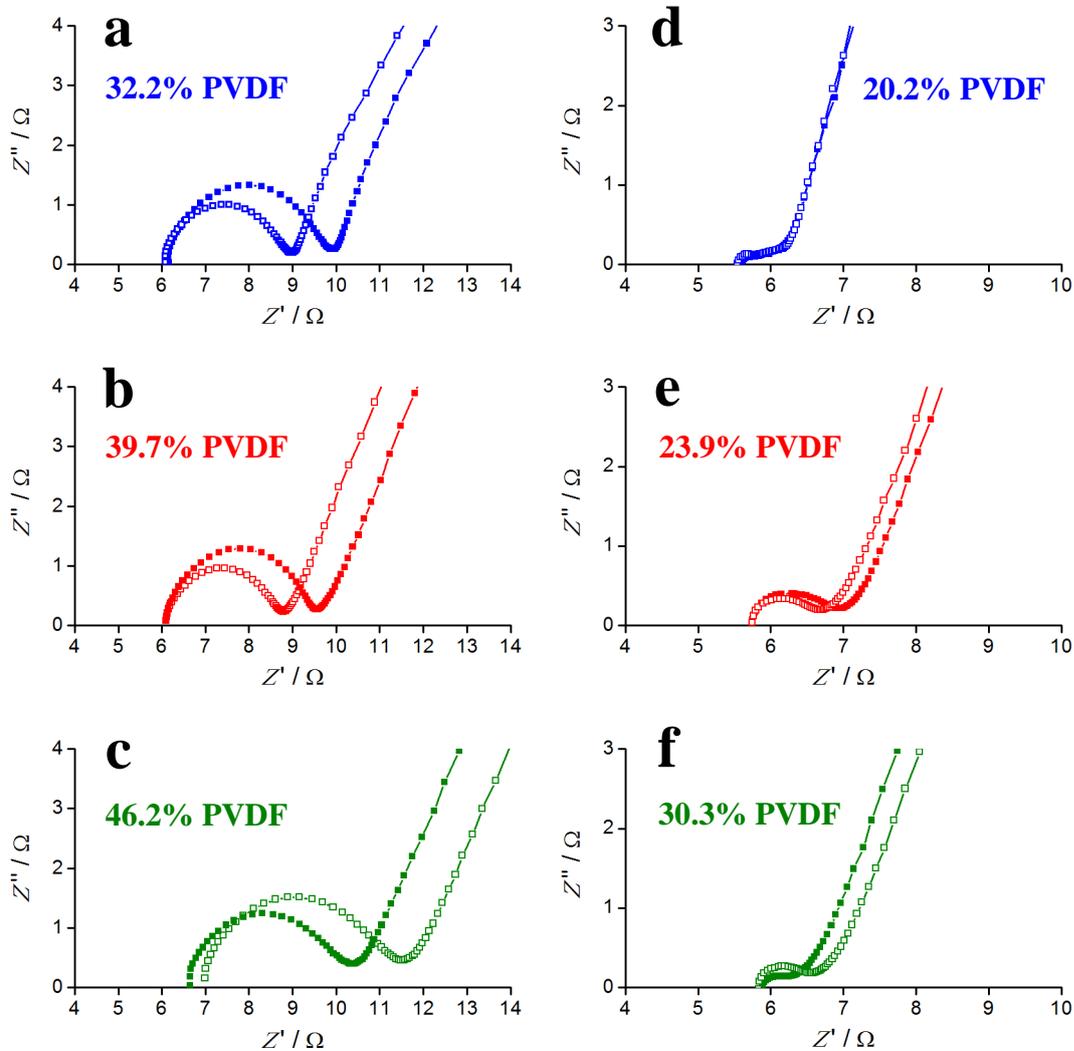


Abb. 74: Gemessene Impedanzspektren für die verschiedenen Elektroden; gezeigt sind die Spektren CMK-3-haltiger Elektroden (**a** bis **c**) und CoPhen-haltiger Elektroden (**d** bis **f**). Zur besseren Übersichtlichkeit sind jeweils die PVDF-Anteile in den Elektroden angegeben.

Auch bei den Netzelektroden zeigen sich bei der Messung verschiedener, aber mit der gleichen Paste beschichteten Elektroden Abweichungen bezüglich der Halbkreisgröße und folglich im Durchtrittswiderstand R_D . Diese sind allerdings wesentlich kleiner als die Abweichungen, welche auf den beschichteten Blechelektroden auftraten (s. hierzu Abb. 69). Weiterhin liegen die R_D -Werte der beschichteten Netze deutlich niedriger als die bei den Blechelektroden gemessenen Werte, wobei hier

zusätzlich berücksichtigt werden muss, dass die Binderanteile bei den Netzelektroden im Vergleich zu den Blechelektroden zwar ähnlich, aber nicht gleich sind. Um dies besser zu verdeutlichen, sind die Werte in Tab. 21 zusammengefasst und einander gegenübergestellt.

Tab. 21: Vergleich der Durchtrittswiderstandswerte für die mit verschiedenen Kohlenstoffmaterialien und Binderpolymeranteilen beschichteten Netz- bzw. Blechelektroden. w_{B-C} steht hierbei für den Anteil von PVDF bezogen auf das Kohlenstoffmaterial (berechnet mit Gleichung (20)), $R_{D,B}$ für den Durchtrittswiderstand der Blechelektroden und $R_{D,N}$ für den der Netzelektroden.

	w_{B-C} / %	$R_{D,B1}$ / Ω	$R_{D,B2}$ / Ω	$\Delta R_{D,B}$ / Ω	w_{B-C} / %	$R_{D,N1}$ / Ω	$R_{D,N2}$ / Ω	$\Delta R_{D,N}$ / Ω
CMK-3	17.4	30	25	5	32.2	3.7	2.8	0.9
	26.2	27	16	11	39.7	2.6	3.4	0.8
	37.0	30	41	11	46.2	4.8	3.8	1.0
CoPhen					20.2	0.4	0.4	0.0
	15.2	26	2	24	23.9	1.3	1.0	0.3
					30.3	0.6	0.8	0.2

Die Werte zeigen, dass insbesondere für das CoPhen-Material durch die Anwendung von Netzelektroden eine wesentliche Verbesserung im Hinblick auf die Reproduzierbarkeit erzielt werden konnte. Insgesamt ist unabhängig vom Kohlenstoffmaterial eine Reduzierung der R_D -Werte festzustellen, wenn Blech- und Netzelektroden miteinander verglichen werden. Dies lässt sich begründen, wenn die Problematik des Ablösungs-Wiederanhaftungs-Vorganges berücksichtigt wird, welcher im vorigen Abschnitt diskutiert wurde (vgl. hierzu Abb. 70). Es wurde festgestellt, dass die Beschichtung in sich sehr stabil ist, der Kontakt zum Stromabnehmer speziell für höhere Binderanteile bei den glatten Blechen aber nicht ausreichend ist. Bei der Verwendung von Netzen dagegen liegt das gelöste PVDF um die Netzmaschen herum vor; wird per Phaseninversion die Verfestigung des Polymers induziert, so erfolgt diese um die Netzmaschen herum. Es erfolgt daher eine „Einbettung“ des Metallnetzes in die Kohlenstoff-PVDF-Folie. Dies ist auch anhand der in Abb. 72 gezeigten Elektroden zu erkennen, da sich die Kohlenstoffschicht so eng um die Maschen gelegt hat, dass diese noch gut erkannt werden können. Der daraus resultierende, im Vergleich zu den Blechelektroden wesentlich bessere Kontakt von Beschichtung und Stromabnehmer sollte zu der deutlichen Verringerung des R_D -

Wertes geführt haben. Dies stützt die im vorigen Abschnitt aufgestellte These, dass im Falle der vorliegenden Systeme der Kontakt zwischen Beschichtung und Stromabnehmer ein wichtiger Einflussfaktor ist. Bezüglich des Vergleiches der R_D -Werte der Netzelektroden untereinander ergibt sich, dass der Anteil des Binderpolymers bis auf geringe Vergrößerungen von R_D mit steigendem Binderanteil sich nicht signifikant auszuwirken scheint, was auf Basis der bisherigen Erkenntnisse damit begründet werden kann, dass durch die netzartige PVDF-Matrix das Aktivmaterial bei gutem Kontakt zum Stromabnehmer darüber hinaus gut zugänglich bleibt und daher besser übereinstimmende Werte entstehen. Dies könnte zusätzlich auch durch die während der Phaseninversionstrocknung auftretende Phasenseparation begünstigt werden, da hierdurch eine erhöhte Porosität des PVDF-Binders und damit eine weitere Verbesserung der Zugänglichkeit des Aktivmaterials erzielt worden sein könnte.

Eine weitere graphische Auswertung der Impedanzspektren in Abb. 74 zeigt, dass in allen Fällen der Phasenwinkel nach dem Halbkreis zwar größer als 45° ist, dennoch aber stark diffusionskontrollierte Systeme vorliegen sollten, so wie es für die verwendeten Materialien erwartet wurde. Weiterhin ist zu beobachten, dass sich mit steigendem Binderanteil für das jeweilige Kohlenstoffmaterial der erste Schnittpunkt mit der x -Achse, also der Elektrolytwiderstand R_E , zu größeren Werten verschiebt. Da stets derselbe Elektrolyt (1 M KOH) verwendet wurde, ist dies auf den ersten Blick unerwartet. Vermutlich ist dies aber eine Folge der Zugänglichkeit des Elektrolyten zur Elektrodenoberfläche. Wenn der Anteil des unpolaren PVDF-Binders ansteigt, so kann der wässrige Elektrolyt die Elektrodenoberfläche weniger gut benetzen, sodass die effektive Kontaktfläche abnimmt und somit ein scheinbar höherer Widerstand auftritt; dies würde die beobachtete Tendenz erklären.

Bezüglich der Stabilität der Elektrodenbeschichtungen konnte durch die Verwendung von Nickelnetzen eine erhebliche Verbesserung erzielt werden, wie es die Photographien in Abb. 75 zeigen, in denen Beispiele für Netzelektroden des jeweiligen Bindergehaltes nach der elektrochemischen Messung dargestellt sind.

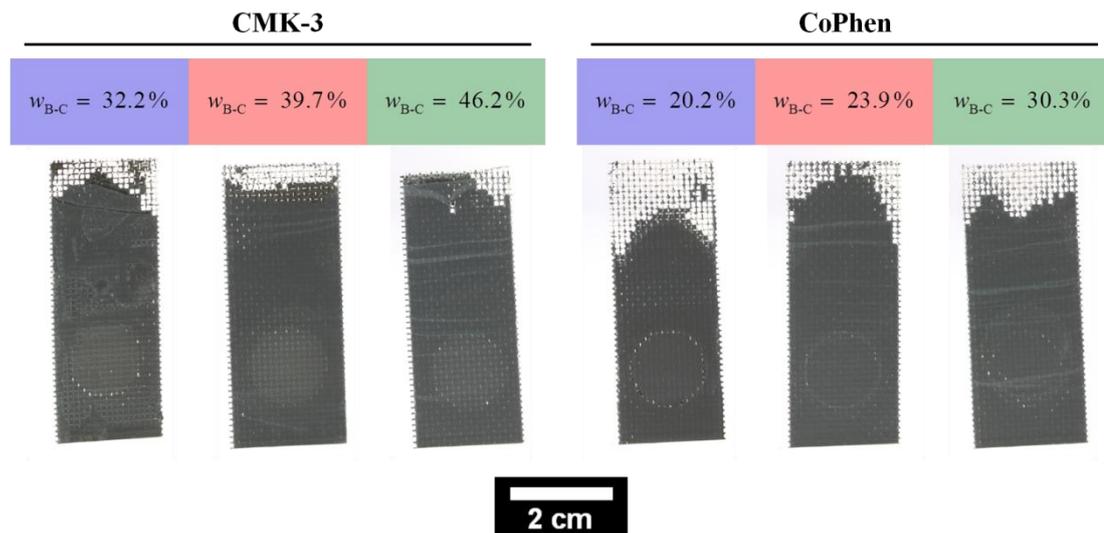


Abb. 75: Beispiele für Elektroden auf Nickelnetzen nach der elektrochemischen Charakterisierung. Die Netze wurden mit dem Rakelgestell beschichtet und dann mit der Phasen-inversionsmethode getrocknet.

Es ist zu erkennen, dass die zuvor beobachteten Abplatzungen oder Ablösungen (s. Abb. 63 und Abb. 71) nicht mehr auftreten; auch für niedrigere Bindergehalte ist keine großflächige Zerstörung der Elektrodenbeschichtung gegeben. Allerdings tritt für alle Elektroden ein kreisringförmiger Abdruck auf, welche durch das Aufpressen des Dichtungsringes in der Messzelle entsteht (s. Abb. 60, Bild a) und nur schwer vermieden werden kann, da bei zu wenig Anpressdruck der Elektrolyt auslaufen würde. Am Rand dieser Kreisringe sind leichte Beschädigungen festzustellen, welche bei den geringeren Binderanteilen stärker ausgeprägt sind. Dies ist ein erwartetes Ergebnis, da bereits bei der Diskussion der Blechelektroden festgestellt werden konnte, dass ein höherer PVDF-Anteil sich positiv auf die Stabilität der Beschichtung auswirkt. Insgesamt konnte daher durch die Verwendung der Netzelektroden die gewünschte Verbesserung der Stabilität erreicht werden

Zusätzlich wurden von den beschichteten Netzelektroden Lastkennlinien gemessen; hierfür wurde wiederum der in Abb. 64 gezeigte Messaufbau verwendet. Die erhaltenen Kurven sind in Abb. 76 gezeigt, wobei die CMK-3-beschichteten Elektroden den CoPhen-beschichteten Elektroden gegenübergestellt sind. In jedem Diagramm ist zudem der Vergleich zwischen Messungen mit (blau) und ohne direkter Belüftung (rot) angegeben.

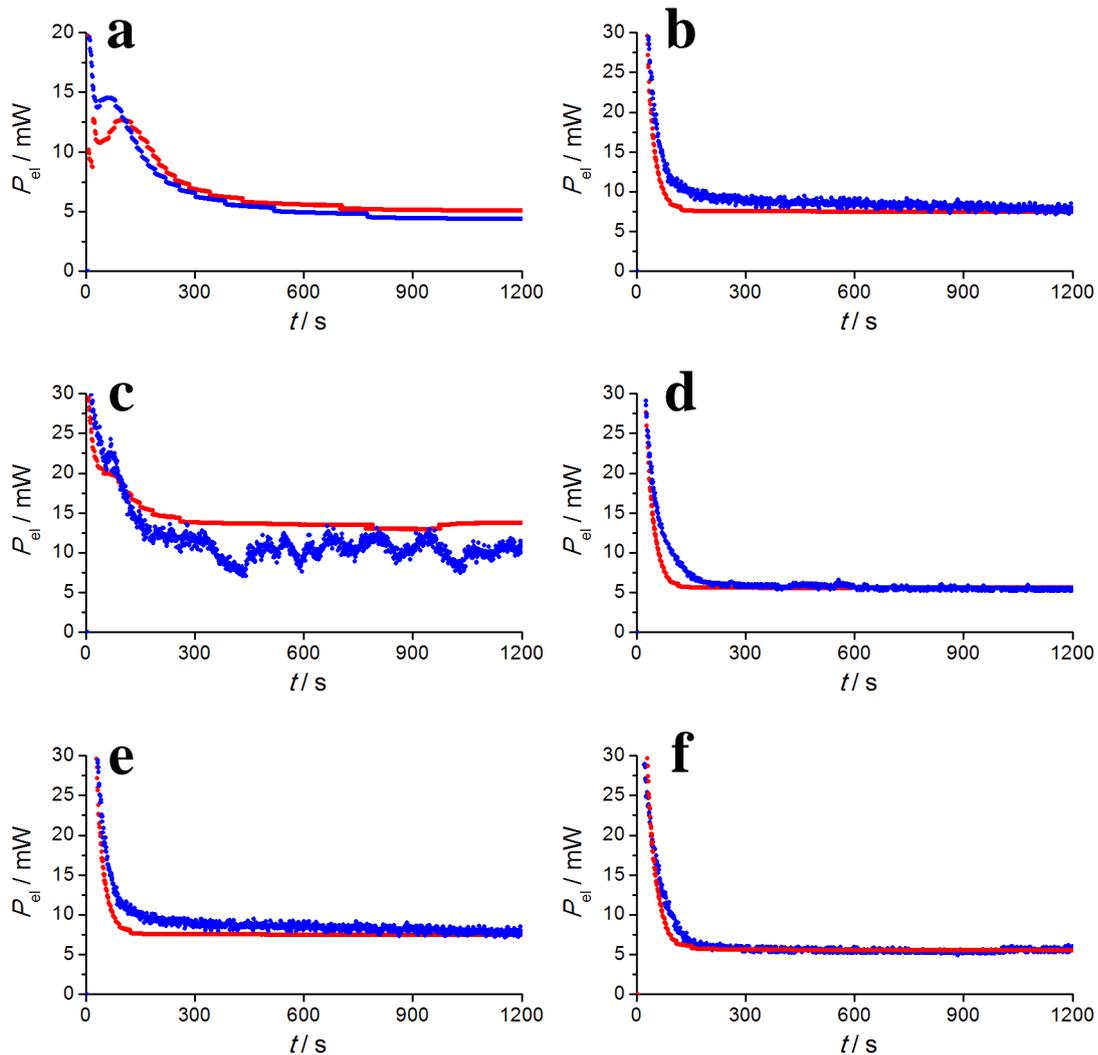


Abb. 76: Gemessene Lastkennlinien für die CMK-3-beschichteten Elektroden (linke Spalte) mit PVDF-Anteilen von 32.2% (**a**), 39.7% (**c**) und 46.2% (**e**) sowie die CoPhen-beschichteten Elektroden (rechte Spalte) mit PVDF-Anteilen von 20.2% (**b**), 23.9% (**d**) und 30.3% (**f**). Gezeigt sind jeweils Messungen mit direkter Belüftung der Elektrode (blau) und ohne direkte Belüftung (rot).

Anhand der Lastkennlinien lassen sich wichtige Aussagen über das vorliegende System ableiten. Zunächst ist zu erkennen, dass eine direkte Belüftung der Elektroden keine signifikanten Änderungen der Leistung bewirkt; bis auf die CMK-3-Elektrode mit 39.7% PVDF-Anteil (Bild **c**) verlaufen die Kennlinien für belüftete und unbelüftete Systeme sehr ähnlich; die Elektroden liefern im direkten Vergleich nahezu gleiche Leistungen. Die Abweichung hinsichtlich Bild **c** könnte darin zu begründen sein, dass aufgrund von zu starker Belüftung der Elektrolyt teilweise und von der Elektrodenoberfläche verdrängt wird und infolgedessen die elektrochemische Austauschfläche hinsichtlich ihrer Größe fluktuiert, was auch die zickzackartige Form der Kennlinie erklären würde. In den Lastkennlinien, welche

auf Blechelektroden aufgenommen wurden (vgl. Abb. 65) zeigte sich dieselbe Tendenz, dass eine direkte Belüftung der Elektrodenoberflächen nicht notwendig ist. Dieses Ergebnis ist insofern hervorzuheben, da im Falle eines Einsatzes in einer arbeitenden Zink-Luft-Batterie eine direkte Belüftung nicht zu ermöglichen wäre. Insofern ist die Tatsache, dass die Elektroden auch ohne Luftumspülung gleichwertig arbeiten können, als sehr positiv zu bewerten. Die erhaltenen Leistungen (bezogen auf die Elektrodenoberfläche) sind in Tab. 22 zusammengefasst.

Tab. 22: Vergleich der durch die Aufnahme der Lastkennlinien erhaltenen elektrischen Leistungen für CMK-3-beschichtete und CoPhen-beschichtete Netzelektroden mit Belüftung (mL) und ohne Belüftung (oL).

	$w_{\text{B-C}}$ / %	$P_{\text{el, oL}}$ / $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$	$P_{\text{el, mL}}$ / $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$
CMK-3	32.2	1.9	1.6
	39.7	5.0	3.9
	46.2	2.3	2.8
CoPhen	20.2	2.6	3.1
	23.9	2.1	2.1
	30.3	2.1	2.1

Die Werte zeigen, dass im Vergleich zu den gemessenen Blechelektroden (vgl. Abb. 65) deutlich höhere Leistungen erzielt werden konnten. Dies ist darauf zurückzuführen, dass durch die Anwendung der Phaseninversionsmethode, wie es bereits in den vorigen Diskussionen dargelegt wurde, die Oberfläche der Aktivmaterialien deutlich besser zugänglich ist als bei den im Ofen getrockneten Elektroden. Insbesondere für CMK-3 ist dies von hoher Relevanz, da dieser aufgrund seiner im Vergleich zu CoPhen deutlich höheren spezifischen Oberfläche auch deutlich mehr PVDF-Binder zur Ausbildung einer stabilen Beschichtung benötigt. Die erhaltenen Leistungen liefern daher einen weiteren starken Hinweis darauf, dass die elektrochemisch aktive Oberfläche durch die PI-Methode besser zugänglich gemacht werden kann. Indessen ist keine klare Tendenz bezüglich der Menge des Binderpolymers in der Schicht zu erkennen. Zwar wurden für die CMK-3-Elektrode mit 39.7% PVDF die mit Abstand höchsten Leistungswerte erhalten, durch die anderen Messungen erscheint es aber wahrscheinlicher, dass es sich hierbei um einen

Ausreißer handelt und die tatsächliche Leistung niedriger liegt; dies müsste durch eine zusätzlich Messreihe überprüft werden.

Weiterhin ist interessant, dass sich die Werte der CoPhen-Elektroden nicht signifikant von denen der CMK-3-Elektroden unterscheiden, obwohl zuvor eine bessere Leistungsfähigkeit bezüglich CoPhen erzielt wurde (Bleche, vgl. Abb. 65). Dies ist vermutlich wiederum mit der Anwendung der PI-Methode im Vergleich zur normalen Trocknung der Elektroden im Ofen zu begründen. Durch die bessere Zugänglichkeit der aktiven Oberfläche des CMK-3 kann die Elektrodenreaktion wesentlich schneller ablaufen, da mehr reaktive Zentren zur Verfügung stehen. Dies ist gleichzeitig aber auch im Hinblick auf das CoPhen-Material positiv, da dieses vergleichbare Leistungen erzielt, obwohl seine spezifische Oberfläche wesentlich geringer ist als die von CMK-3. Folglich lässt sich konstatieren, dass mit CMK-3 und CoPhen zwei verschiedene Kohlenstoffe mit unterschiedlichen Eigenschaften vorliegen, die in Elektrodenbeschichtungen trotzdem ähnliche Leistungen ermöglichen.

Abschließende Bewertung und Zusammenfassung der vorigen Abschnitte

Durch die in den Abschnitten 5.4.1 bis 5.4.5 aufgezeigten Ergebnisse und Diskussionen sollte der Entwicklungsprozess, der im Rahmen dieser Dissertation in Bezug auf die Fertigung von Elektroden erfolgte, aufgezeigt werden. Evaluiert wurden die Einflüsse des Binderpolymers, der Kohlenstoffmaterialien (amorpher CMK-3 im Vergleich zu geordnet-graphitischem CoPhen), der Trocknungsmethode sowie der Art des Nickelstromabnehmers. Es konnte gezeigt werden, dass durch die Verwendung von Nickelnetzen und der PI-Trocknung die Stabilität der Elektroden deutlich verbessert werden konnte und somit nun Elektroden zugänglich sind, die auch mehrfach vermessen werden können. Der Binderpolymeranteil sollte möglichst hoch gewählt werden, um die Stabilität der Beschichtung weiter zu erhöhen; durch die Anwendung der PI-Trocknung kann zudem die Zugänglichkeit des porösen Aktivmaterials im Vergleich zur Trocknung im Ofen weitestgehend aufrecht erhalten werden. Dies stellt eines der wichtigsten Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen dar, da sich auf diese Weise gute Stabilität mit ausreichender elektrochemischer Aktivität verknüpfen lassen. Hinsichtlich des Kohlenstoffmaterials zeigte sich, dass bezüglich Beschichtungsstabilität und elektrochemischem Verhalten das geordnet-graphitische Material CoPhen trotz seiner geringeren spezifischen Oberfläche dem amorphen Kohlenstoffmaterial überlegen zu sein scheint; durch die Aufnahme der

Lastkennlinien konnte allerdings ebenfalls das CMK-3-Material als vielversprechend erkannt werden, da es, anders als CoPhen, keine potentiell toxischen Bestandteile beinhaltet und folglich beispielsweise für biomedizinische Anwendungen deutlich besser geeignet wäre.

Zusammengenommen konnte durch das Herausarbeiten dieser Informationen wesentlich gezielter bei der Auswahl von Kohlenstoffmaterial und Binderanteil vorgegangen werden und überhaupt ein besseres Verständnis des komplexen Systems erzielt werden, was eines der Ziele der vorliegenden Doktorarbeit war.

5.4.6 Ergebnisse der Batteriezell- und Entladeversuche

Neben der Charakterisierung der Materialien und Elektrodenbeschichtungen besteht ein weiterer wichtiger Aspekt dieser Arbeit in der Erprobung der gefertigten Elektroden in einer Batteriezelle. Hierzu wurde (ähnlich zu der Messzelle für die Impedanzspektren, s. Abb. 60, **a** und **b**) eine spezielle Testzelle aus PTFE angefertigt. Die Zelle ist in Abb. 77 in verschiedenen Ansichten gezeigt.

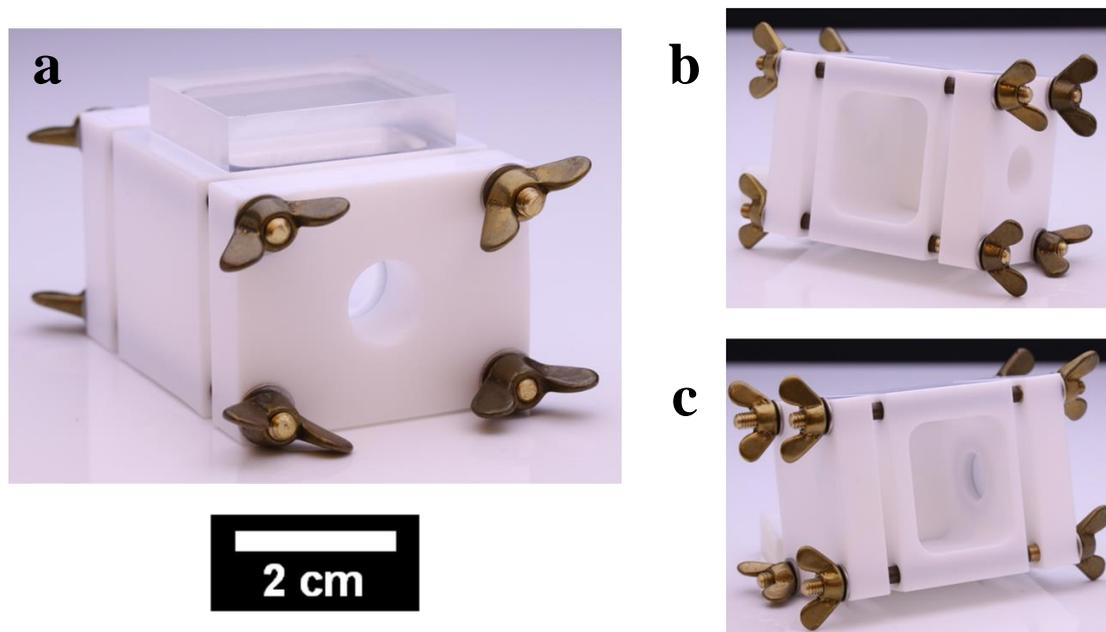


Abb. 77: PTFE-Messzelle für die Entladeversuche in verschiedenen Ansichten.

Bei der Konstruktion der Zelle wurde versucht, trotz des einfachen Aufbaus auf wesentliche Merkmale einer Zink-Luft-Batterie Rücksicht zu nehmen. So wurde auf der Seite der Zelle, in welche die Lufterlektrode eingespannt wurde, eine Bohrung durch den Deckel eingebracht (s. Bild **a** und **b**), sodass die Kathode auf der einen Seite in Kontakt mit dem Elektrolyten und auf der anderen Seite in Kontakt mit der

Umgebungsluft gebracht werden konnte. Auf der Seite der Anode lag lediglich eine Bohrung in der Zellenwand vor (s. Bild c), in welche entweder ein Zinkblech oder ein mit Zinkpaste gefüllter Knopfzellenkörper in Kontakt mit dem Elektrolyten gebracht werden konnte.

Für die Entladeversuche wurden Netzelektroden verwendet, welche mit unterschiedlichen Kohlenstoffpasten beschichtet und mit der PI-Methode getrocknet wurden. Bezüglich der Binderpolymerlösung zur Anmischung der Pasten wurde auf Basis der im Vorfeld erarbeiteten Ergebnisse nur noch eine PVDF-Lösung der Massenkonzentration $\omega_B = 0.144 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ eingesetzt. Hintergrund hierfür ist, dass mit dieser PVDF-Konzentration der Lösung gute Ergebnisse bezüglich Stabilität und elektrochemischen Verhaltens der gefertigten Elektroden festgestellt werden konnte. Als Kohlenstoffe wurden CMK-3, FePhen, CoPhen und NiPhen eingesetzt, um den Übergang von einem überwiegend amorphen Kohlenstoff mit großer spezifischer Oberfläche (CMK-3) hin zu einem stark graphitischen Kohlenstoff mit geringerer spezifischer Oberfläche (NiPhen) zu evaluieren (bzgl. der Materialeigenschaften der MePhen-Systeme s. Abschnitt 5.3.2). In Tab. 23 sind die Zusammensetzungen der Pasten gezeigt, aus denen die in diesem Abschnitt behandelten Elektroden hergestellt wurden.

Zunächst wurden Impedanzspektren von jeweils drei der insgesamt pro Kohlenstoffmaterial gefertigten Elektroden gemessen, um erste Eindrücke von Gemeinsamkeiten und Unterschieden der Materialien untereinander zu erhalten sowie FePhen und NiPhen in Bezug auf R_D -Werte und Diffusionskontrolle zu untersuchen. Die gemessenen Impedanzspektren sind in Abb. 78 gegenübergestellt.

Tab. 23: Pastenzusammensetzungen für verschiedene PVDF-Anteile und Kohlenstoffmaterialien zur Fertigung von Netzelektroden für die Entladeversuche. w_{B-L} steht für den Anteil von PVDF bezogen auf das Lösungsmittel NMP, ω_B für die Massenkonzentration der PVDF-Lösung, V_L für das eingesetzte Volumen der PVDF-Lösung, m_C für die Masse des Kohlenstoffmaterials in der Paste und w_{B-C} für den Anteil von PVDF bezogen auf den Kohlenstoff (berechnet mit Gleichung (20)).

	w_{B-L} / %	ω_B / $\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$	V_L / ml	m_C / g	w_{B-C} / %
CMK-3			5.4	0.80	43.5
FePhen	10	0.114	4.4	1.04	32.5
CoPhen			4.3	1.12	30.4
NiPhen			4.2	1.09	30.5

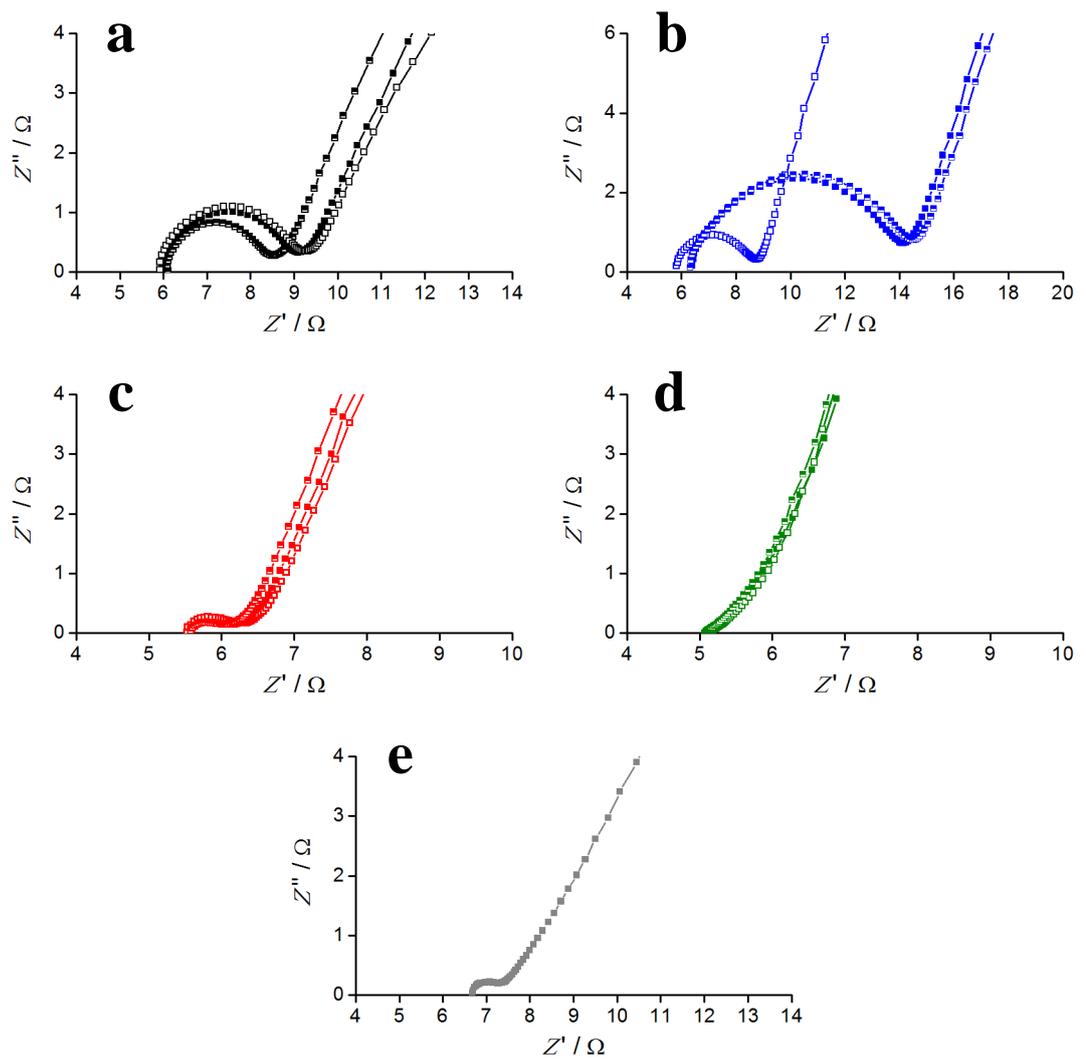


Abb. 78: Gemessene Impedanzspektren für die verschiedenen Elektroden; gegenübergestellt sind je drei Messungen von CMK-3-haltigen (a), FePhen-haltigen (b), CoPhen-haltigen (c) und NiPhen-haltigen (d) Elektrodenbeschichtungen. Als Vergleich ist das Impedanzspektrum einer kommerziell erhältlichen Lufterlektrode gezeigt (e).

Anhand der Impedanzspektren ist zu erkennen, dass für die CoPhen- und NiPhen-haltigen Elektrodenbeschichtungen (Bild c und d) nur geringe Abweichungen im elektrochemischen Verhalten vorliegen; im Falle von CMK-3 (Bild a) und insbesondere FePhen (Bild b) weicht jedoch jeweils eine Messung deutlich von den anderen beiden ab. Dies ist vermutlich eine Folge der Konnektivität der Kohlenstoffpartikel untereinander. Eine Betrachtung der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der jeweiligen Materialien (s. Abb. 20 c und d sowie Abb. 46) zeigt, dass insbesondere beim NiPhen eine sehr starke Verwachsung der Kohlenstoffpartikel untereinander erfolgt ist. Bei CoPhen ist diese Verwachsung etwas geringer ausgeprägt und bei FePhen kaum zu erkennen (vgl. Abb. 46). Dies

gibt Anlass zu der Vermutung, dass der Halbkreis tatsächlich eine Folge des Kontaktes zwischen den Partikeln des Aktivmaterials ist, wie es bereits im Vorfeld diskutiert wurde. Diese Annahme wird zusätzlich durch die Tatsache gestützt, dass für CoPhen bereits ein Halbkreis mit sehr geringem Durchmesser vorliegt und bei NiPhen kein Halbkreis mehr ausgemacht werden kann. Der Kontakt zum Stromabnehmer ist ein weiterer zu berücksichtigender Faktor, welcher aber bei der Verwendung von Netzelektroden wie bereits angesprochen deutlich weniger Einfluss haben sollte.

Weiterhin zeigt sich, dass von CMK-3 über FePhen zu CoPhen und NiPhen der Phasenwinkel (bezüglich der Steigung der Kurve nach den Halbkreisen) leicht ansteigt. So liegt er bei CMK-3 bei etwa 57° , bei FePhen bei 64° , bei CoPhen bei 71° und bei NiPhen bei 72° . Dieses Verhalten spiegelt die Abnahme der spezifischen Oberfläche und der Porenvolumina von CMK-3 zu NiPhen wider (vgl. hierzu Tab. 4 und Tab. 12) und kann daher so erklärt werden, dass mit abnehmender spezifischer Oberfläche und abnehmenden Porenvolumina weniger Diffusionsmöglichkeiten in dem Porensystem gegeben ist. Folglich sollten in Aktivmaterialien mit geringeren Werten für S_{BET} und V_{P} höhere kapazitive Anteile auftreten und sich diese somit stärker vom WARBURG-Verhalten (Phasenwinkel von 45°) entfernen, was in den Impedanzspektren der vier verschiedenen Elektrodenbeschichtungen auch beobachtet werden kann.

In Abb. 78 ist zudem das Impedanzspektrum einer kommerziell erhältlichen Luftelektrode gezeigt. Diese besteht aus einem Metallnetz als Stromabnehmer und einem Kohlenstoffmaterial. Zusätzlich sind an jeder Seite der Elektrode Polymerschichten aufgebracht; hierbei ist die eine Polymerschicht hydrophil (Elektrolytkontakt) und die andere Schicht hydrophob (Luftseite). In Abb. 79 ist die Elektrode im Vergleich mit einer selbst hergestellten Elektrode gezeigt.

Es ist zu erkennen, dass bis auf die Polymerbeschichtungen ein grundsätzlich ähnliches System vorliegt, weswegen die eigenen Elektroden mit der kommerziell erhältlichen Elektrode verglichen werden soll. Bei der Betrachtung der Impedanzspektren in Abb. 78 ist ersichtlich, dass die kommerzielle Elektrode bezüglich ihres Impedanzverhaltens große Ähnlichkeiten mit der CoPhen-beschichteten Netzelektrode aufweist. Lediglich der Phasenwinkel nach dem Halbkreis ist mit 53° deutlich geringer als bei der CoPhen-Elektrode, folglich sollte die kommerzielle

Elektrode bessere Diffusionseigenschaften aufweisen als die selbst Hergestellte, was aber bei einem bereits optimierten System nicht weiter überraschend ist.

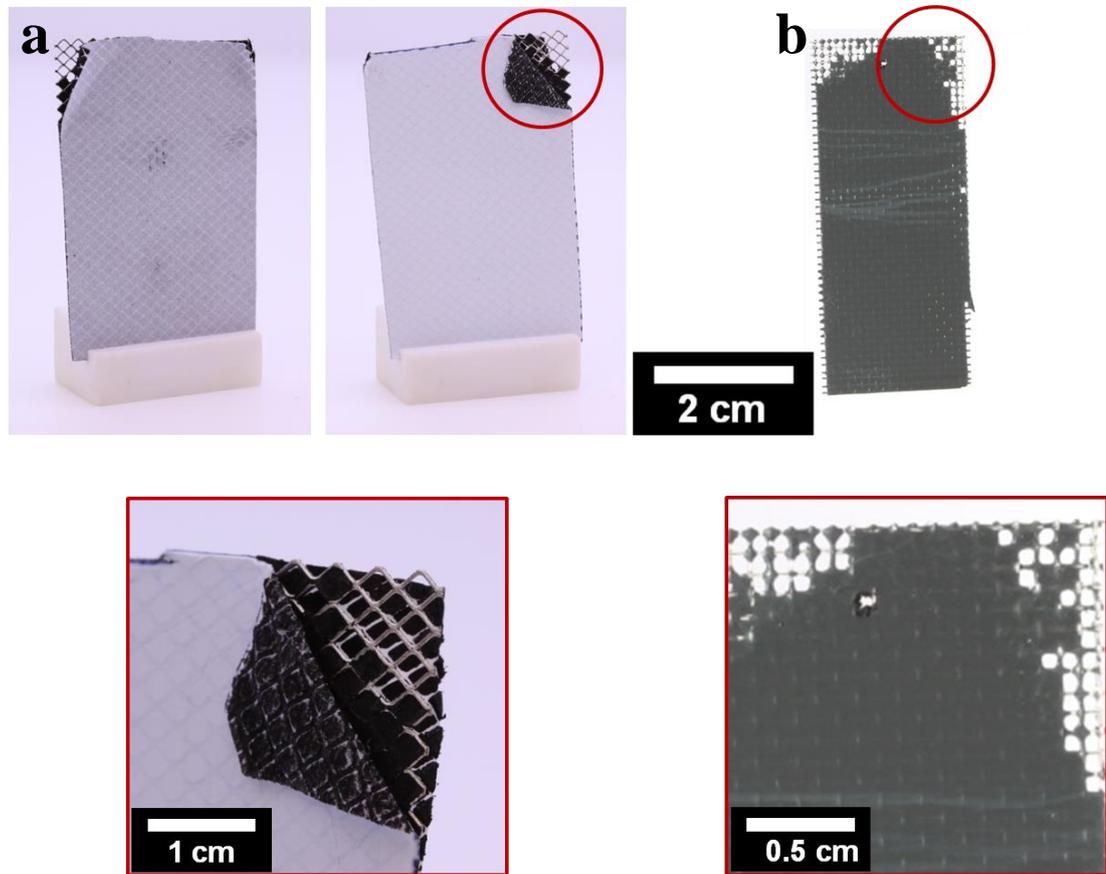


Abb. 79: Vergleich einer kommerziell erhältlichen Elektrode (a) mit einer selbst hergestellten Elektrode (b).

Die Ergebnisse der Impedanzanalyse konnten bereits erste Hinweise auf das elektrochemische Verhalten der verschiedenen Kohlenstoffmaterialien liefern. Wichtiger als diese grundlegenden Materialeigenschaften ist allerdings das Verhalten im Verlaufe einer tatsächlichen Entladung, wie sie in der in Abb. 77 gezeigten Messzelle erfolgte. Hierzu wurde zunächst wieder das System an sich am Beispiel von CMK-3 und CoPhen evaluiert und mit den Ergebnissen der kommerziell erhältlichen Elektrode verglichen, um aus den gewonnenen Erkenntnissen gezieltere Untersuchungen durchführen zu können. Die Zellen wurden hierbei jeweils mit einem Entladestrom von 50 mA entladen, wobei der Strom über eine Dauer von 300 s in 0.167 mA-Schritten aufgebaut wurde. Vor den Messungen wurde ebenfalls für 300 s eine Spannungsmessung (offener Stromkreis) durchgeführt.

Als erster Versuch wurden ein Zinkblech als Anode und Kaliumhydroxidlösung (1 M) als Elektrolyt verwendet. Die erhaltenen Entladekurven sind in Abb. 80 dargestellt.

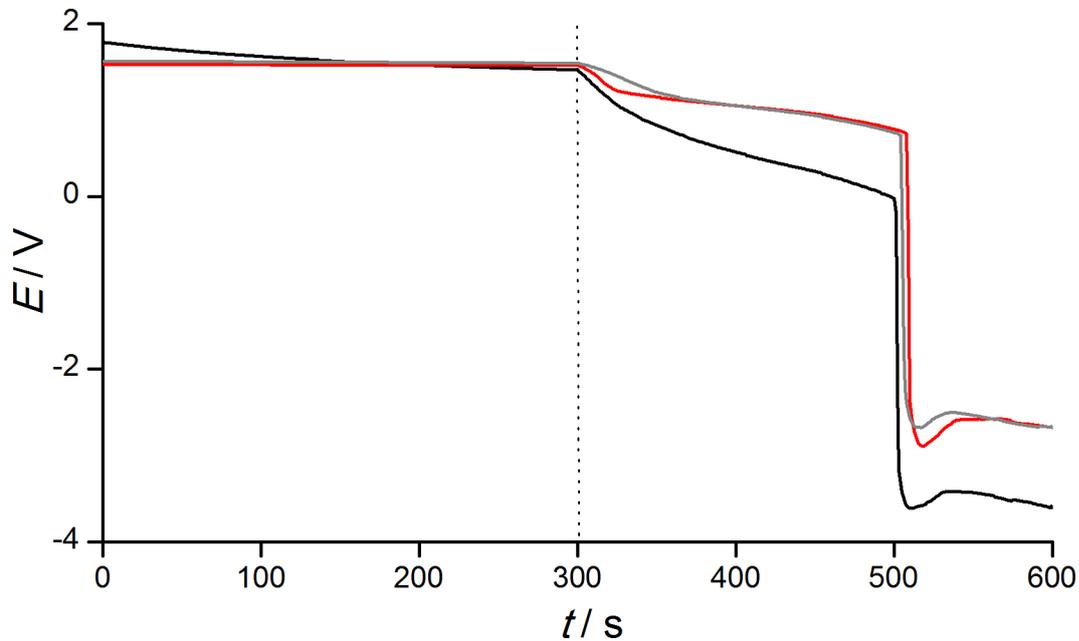


Abb. 80: Gemessene Entladekurven für CMK-3- (schwarz) und CoPhen-beschichtete Nickelnetze (rot) im Vergleich zu einer kommerziellen Elektrode (grau). Gestrichelt dargestellt ist der Übergang von der reinen Spannungsmessung zum Anlegen des Entladestromes. Es wurde 1 M KOH-Lösung als Elektrolyt verwendet.

Durch die Betrachtung der gezeigten Entladekurven können bereits ohne die genaue Bestimmung von Zahlenwerten zwei wichtige Aussagen über das vorliegende System getroffen werden. Zum einen sind sich die kommerziell erhältliche Elektrode und die Co-Phen-beschichtete Netzelektrode in ihrem Verhalten sehr ähnlich, lediglich direkt nach Anlegen und langsamer Steigerung des Entladestromes (gekennzeichnet durch die gestrichelte Linie) zeigt die kommerzielle Elektrode einen geringeren Abfall der Spannung als die CoPhen-Elektrode. Dieser Effekt ist im späteren Verhalten beider Elektroden allerdings nicht mehr festzustellen und sie liefern über den gemessenen Bereich nahezu dieselbe Arbeitsspannung.

Die andere Auffälligkeit ist, dass in keinem Falle der volle Entladestrom von 50 mA erreicht werden kann, da der Spannungseinbruch bereits vor Erreichen der 600 s-Grenze erfolgt, bei welcher die vollen 50 mA anliegen würden. Der Grund dafür ist, dass das für die Reaktion benötigte Zinkmaterial aufgebraucht wurde und

folglich die Zellreaktion zum Erliegen kam. In Abb. 81 ist das verwendete Zinkblech vor und nach der Entladung gezeigt.

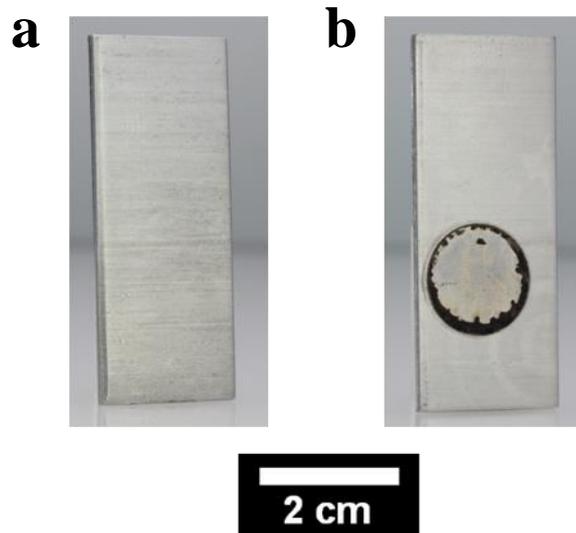


Abb. 81: Das als Anode während der Entladung verwendete Zinkblech vor der Entladung (a) und nach der Entladung (b).

Es ist zu erkennen, dass nach der Entladung das Zinkblech teilweise mit einem schwarzen Film überzogen ist; dieser war zuvor über die gesamte Kreisfläche ausgedehnt und wurde beim Abspülen des Bleches größtenteils abgelöst. Folglich erfolgt beim Entladen aufgrund der sehr geringen Oberfläche des Zinkbleches dessen rasche Passivierung; der Einsatz von Zinkblechen als Anode ist daher nicht erfolgversprechend.

Während der Spannungsmessung ohne Anlegen von Entladestrom wurde für alle drei gemessenen Lufterlektrodenarten eine Spannung von 1.5 V bis 1.6 V beobachtet; dies deckt sich sehr gut mit der theoretischen Zellspannung von Zink-Luft Batterien von 1.65 V.^[8]

Um den gewünschten Entladestrom von 50 mA erreichen zu können, wurde das Zinkblech durch eine Zinkpaste ersetzt. Diese Paste wurde gemäß einer Vorschrift aus einem anderen im Arbeitskreis bearbeiteten Projekt angesetzt und bestand hauptsächlich aus Zinkpulver, welches mit einer KOH-Lösung (7 M) und einem weiteren Additiv vermischt wurde. Der Kaliumhydroxidlösung wurden zur Unterdrückung der Wasserstoffentwicklung drei Massenprozent Zinkoxid zugesetzt. Die fertige Anodenpaste wurde in eine mit Kupfer bedampfte Anodenkappe einer Knopfzelle gefüllt (pro Messung jeweils etwa 500 mg) und durch das Einsetzen eines

Vlieses das Auslaufen der Paste verhindert. Darauf folgend wurde die gefüllte Knopfzellenkappe in die in Abb. 77 gezeigte Messzelle eingesetzt und dann in Kontakt mit dem Elektrolyten gebracht. Vor Beginn der Messungen wurde jeweils fünf Minuten abgewartet, damit der Elektrolyt das Vlies durchdringen und somit vollständiger Kontakt zwischen Anode und Elektrolyt gewährleistet werden konnte. Diese Vorgehensweise wurde im Arbeitskreis BEHRENS von T. HEINEMEYER im Rahmen des Projektes *ZnMobil*^[30] entwickelt und im Rahmen dieser Arbeit so übernommen.

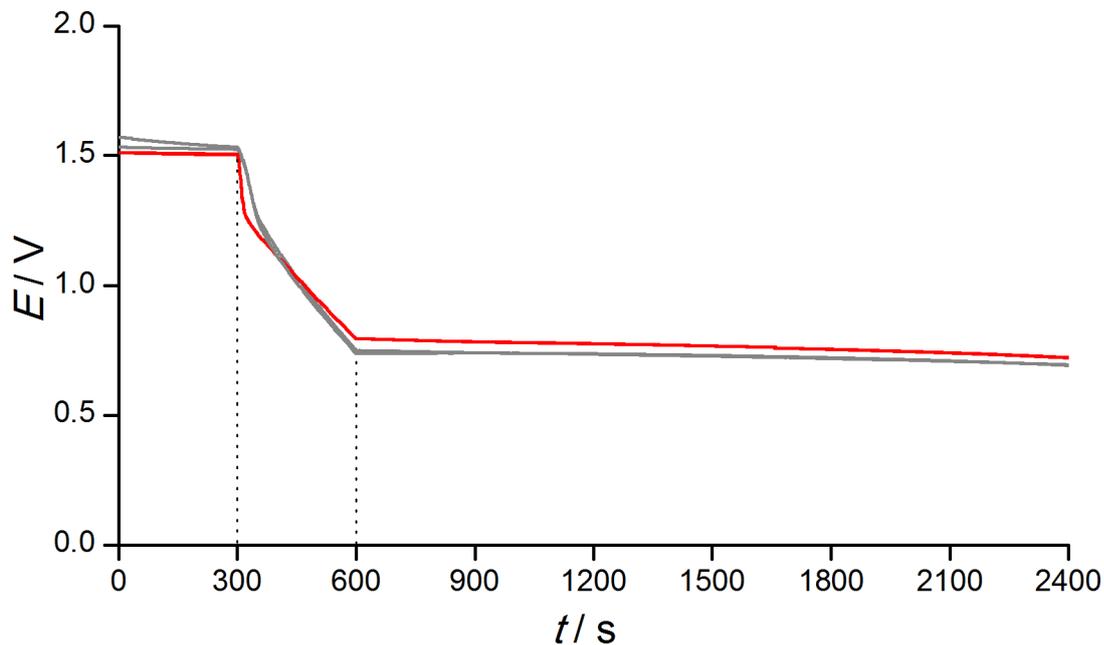


Abb. 82: Gemessene Entladekurven für CoPhen-beschichtete Nickelnetze (rot) im Vergleich zu kommerziell erhältlichen Elektroden (grau). Es wurden je zwei Elektroden untersucht. Gestrichelt dargestellt sind der Übergang von der reinen Spannungsmessung zum Anlegen des Entladestromes sowie das Erreichen der gewünschten 50 mA Entladestrom nach 600 s. Es wurde 1 M KOH-Lösung als Elektrolyt verwendet.

Die ersten Messungen unter Verwendung von Zinkpaste wurden mit CoPhen-haltigen Elektrodenbeschichtungen und 1 M KOH-Lösung durchgeführt. Die erhaltenen Entladekurven sind in Abb. 82 gezeigt; es sind zudem zwei Messungen einer kommerziell erhältlichen Elektrode unter gleichen Bedingungen als Vergleich dargestellt.

Zunächst ist anzumerken, dass eine gute Reproduzierbarkeit der Messungen gewährleistet ist, da zwischen den einzelnen Messkurven der beiden CoPhen-beschichteten Nickelnetze bzw. der beiden kommerziellen Elektroden jeweils kaum ein Unterschied auszumachen ist. Weiterhin ist festzustellen, dass die Verwendung von Zink-

paste deutliche Vorteile bezüglich der Entladedauer gegenüber den Zinkblechen mit sich bringt; ein Zusammenbruch der Zellspannung ist im Zeitfenster der Messungen nicht zu beobachten. Nach Erreichen des Entladestromes von 50 mA liegt die Arbeitsspannung der kommerziellen Elektrode bei etwa 0.73 V und die der CoPhen-Netzelektrode bei 0.80 V; über die Dauer der Messung ist eine leichte Abnahme dieser Werte auf 0.63 V für die kommerzielle bzw. 0.69 V für die CoPhen-haltige Elektrode festzustellen. Folglich liefert die selbst hergestellte Elektrode unter gleichen Messbedingungen bessere Ergebnisse in Bezug auf die Arbeitsspannung als ein bereits optimiertes, im Handel verfügbares Produkt, was ein weiterer deutlicher Hinweis auf die gute Eignung von CoPhen als Aktivmaterial für Luftkathoden in Metall-Luft-Batterien ist.

Durch die Messungen an den CoPhen-Elektroden konnte das System so eingestellt werden, dass auf Basis der gesammelten Erkenntnisse weitere Messungen nach dem entwickelten Procedere durchgeführt werden konnten. In dieser Messreihe wurden die vier Kohlenstoffmaterialien CMK-3, FePhen, CoPhen und NiPhen einander gegenübergestellt und hinsichtlich ihrer Eignung evaluiert. Weiterhin ist hier eine Abwägung der Einflussfaktoren der spezifischen Oberfläche und des Graphitisierungsgrades möglich. Die gemessenen Entladungskurven sind in Abb. 83 einander gegen-übergestellt; es wurden von jedem Material jeweils drei Elektroden untersucht.

Als Erstes zeigt sich, dass mit Ausnahme der FePhen-haltigen Elektroden (Bild **b**) unterhalb der einzelnen Elektroden bezüglich des Verhaltens eine sehr gute Reproduzierbarkeit besteht. Dies gilt insbesondere für die Werte im Bereich der Spannungsmessung ohne angelegten Entladungsstrom. Für jeweils alle drei gemessenen Elektroden einer Kohlenstoffspezies konnte annähernd derselbe Wert erhalten werden. Diese Werte (über den Bereich gemittelt) lagen für CMK-3 bei etwa 1.42 V, für FePhen bei 1.54 V, für CoPhen bei 1.51 V und bei NiPhen bei 1.41 V. Die kommerziell erhältliche Elektrode zeigte dagegen einen Wert von 1.53 V.

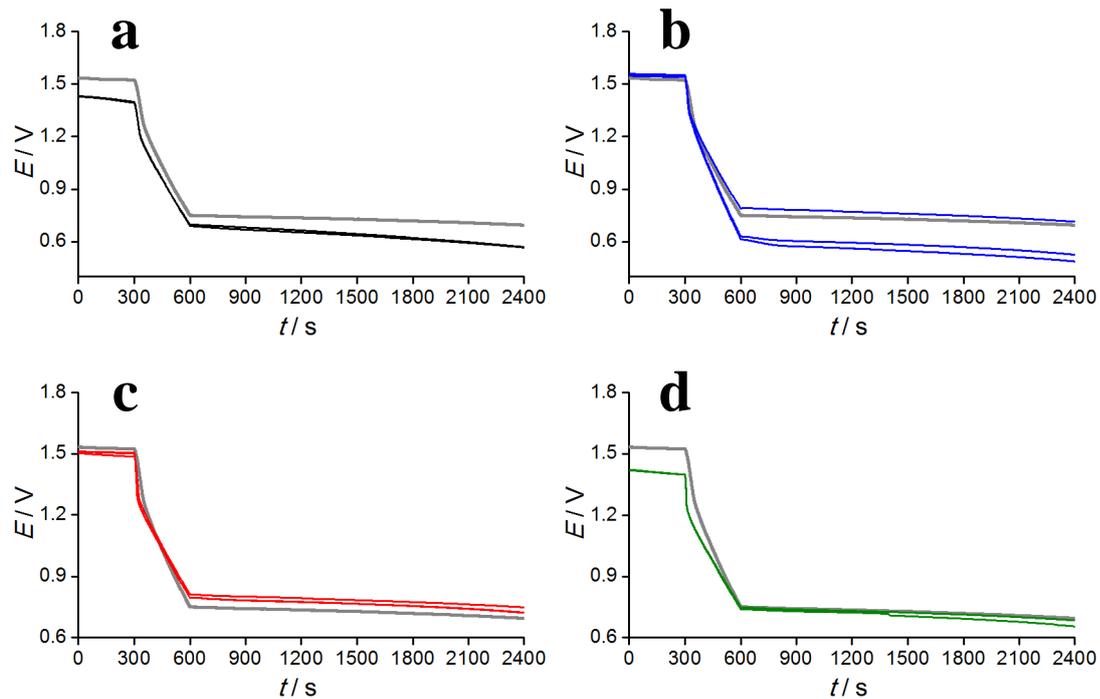


Abb. 83: Gemessene Entladekurven für Netzelektroden mit verschiedenen Kohlenstoffbeschichtungen. Gezeigt sind je drei Entladekurven für CMK-3- (**a**, schwarz), FePhen- (**b**, blau), CoPhen- (**c**, rot) sowie NiPhen-haltige Elektrodenbeschichtungen (**d**, grün). Als Vergleich ist jeweils eine Kurve der kommerziell erhältlichen Elektrode (grau) gezeigt; als Elektrolyt diente jeweils KOH (1 M).

Interessant ist hierbei die sich abzeichnende Tendenz der Werte bei den MePhen-Kohlenstoffen. Zwar nimmt von FePhen über CoPhen zu NiPhen der Graphitisierungsgrad bzw. die Größe der graphitisch-geordneten Bereiche zu (vgl. Tab. 11), gleichzeitig ist allerdings eine deutliche Abnahme bezüglich spezifischer Oberfläche und Porenvolumen festzustellen (vgl. Tab. 12). Dies bestätigt, dass die elektrochemisch zugängliche Oberfläche des Aktivmaterials eine entscheidende Rolle in Bezug auf die Leistungsfähigkeit der Elektrode hat. Andererseits besitzt der röntgenamorphe CMK-3 eine signifikant höhere zugängliche Oberfläche (s. Tab. 4) als die MePhen-Kohlenstoffe, dennoch ist die stromlos gemessene Spannung der CMK-3-beschichteten Elektroden „nur“ so hoch wie die der NiPhen-Elektroden (vgl. Bild **a** und **d**). Folglich hat wie erwartet auch der Graphitisierungsgrad einen wichtigen Einfluss.

Bezüglich der Arbeitsspannungen während der Entladungsexperimentes ergibt sich, dass im Vergleich zur kommerziellen Elektrode lediglich die besser graphitisch-geordneten Systeme NiPhen und CoPhen vergleichbare (oder wie im Falle des CoPhen sogar bessere) Ergebnisse zeigten. Die Elektroden auf CMK-3- bzw. FePhen-Basis konnten nur geringere Arbeitsspannungen liefern; im Falle des FePhen

zeigte zwar eine Messung bessere Resultate (s. Bild **b**), dies ist aber unter Berücksichtigung der beiden anderen Messungen sowie der bisher diskutierten Ergebnisse vermutlich eher als Ausreißer zu betrachten. Somit ergibt sich in diesem Kontext eher das Fazit, dass die Graphitisierung für die Leistung der Elektrode unter Stromentnahme wichtiger ist.

Den idealen Kompromiss zwischen Graphitisierung und spezifischer Oberfläche in Bezug auf die vier untersuchten Kohlenstoffe scheint daher folglich das CoPhen-Material zu bieten, da es, wie in Bild **c** zu erkennen, bei der Entladung eine sogar der kommerziellen Elektrode überlegene Arbeitsspannung liefern kann und gleichzeitig noch verhältnismäßig hohe Spannungen in stromloser Messung aufweist. Darauf und auch auf Basis vorangegangener Untersuchungen wird das CoPhen-Material im Rahmen dieser Arbeit als das vielversprechendste Aktivmaterial der vier geprüften Kohlenstoffe angesehen und für eine abschließende Messreihe verwendet.

In dieser Messreihe wurde evaluiert, wie sich das System mit einem stärker konzentrierten Elektrolyten verhält; Ziel war eine Steigerung der Arbeitsspannung und eine möglichst lange Entladedauer. Als Elektrolyt wurde daher eine 7-molare Kaliumhydroxid-Lösung angesetzt, in welcher zusätzlich drei Massenprozent ZnO zur Unterdrückung der Wasserstoffentwicklung gelöst wurden. An den weiteren Parametern (s.o) wurde nichts verändert. Die für den konzentrierteren Elektrolyten erhaltenen Entladungskurven sind in Abb. 84 dargestellt; gezeigt sind zwei Messungen einer CoPhen-haltigen Elektrode sowie die Kurve der kommerziell erhältlichen Elektrode im Vergleich.

Es ist zu erkennen, dass im Vergleich zu den Messungen mit der geringer konzentrierten KOH-Lösung (vgl. Abb. 83) die Arbeitsspannung bei der Entladung auf etwa 1 V erhöht und somit deutlich gesteigert werden konnte. Weiterhin konnte mit der 500 mg-Portion Zinkpaste eine Entladedauer von fast 9000 s erreicht werden. Da die Entladedauer für die beiden CoPhen-haltigen Elektroden und die kommerzielle Elektrode in etwa gleich waren, ist davon auszugehen, dass die Entladedauer maßgeblich von der Menge der Zinkpaste bestimmt wird (daher auch die leicht verschiedenen Entladezeiten) und die Lufterlektrode diesbezüglich kaum Einfluss nimmt. Dies ist ein erwartetes Ergebnis, da sich die Lufterlektrode einer Metall-Luft-Batterie während der Ladungs- bzw. Entladungsreaktion theoretisch weder aufbrauchen noch verändern sollte. Um dies genauer zu untersuchen, wären

Zyklisierungstests nötig, welche im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht durchgeführt wurden. Grundsätzlich bestätigt sich aber auch in dieser Messreihe das positive Ergebnis, dass die CoPhen-beschichteten Nickelnetze trotz ihres recht einfachen Aufbaus bezüglich der Entladungsdauer mit einer kommerziell erhältlichen und folglich bereits optimierten Elektrode mithalten können und zudem unter gleichen Messbedingungen eine höhere Entladespannung aufweisen.

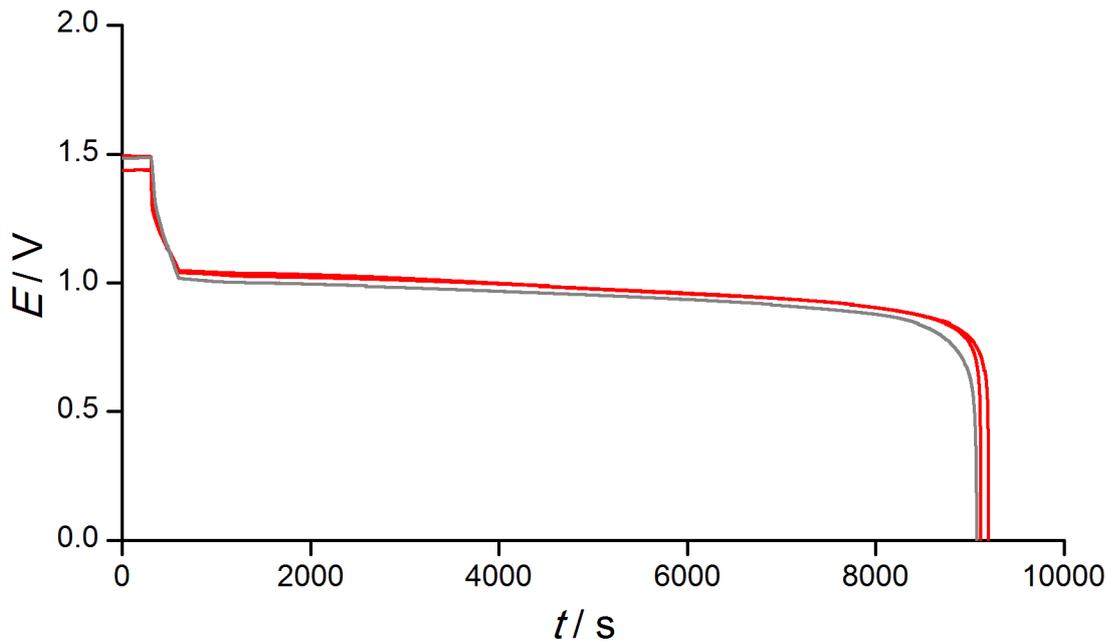


Abb. 84: Gemessene Entladekurven für CoPhen-beschichtete Netzelektroden (rot). Als Vergleich ist eine unter gleichen Messbedingungen erhaltene Kurve der kommerziell erhältlichen Elektrode (grau) gezeigt; als Elektrolyt diente KOH-Lösung (7 M) mit ZnO-Zusatz.

Eine genauere Betrachtung der Entladekurven in Abb. 84 zeigt, dass bezüglich der Entladespannung (nach Erreichen des Entladestromes von 50 mA) bei den CoPhen-beschichteten Elektroden erneut eine sehr gute Reproduzierbarkeit erzielt werden konnte. Unterschiede bestehen dagegen in der stromlosen Spannungsmessung; hier weichen die beiden CoPhen-Elektroden leicht voneinander ab (1.49 V und 1.44 V). Da bei der vorigen Messreihe ein solcher Effekt bei drei vermessenen Elektroden nicht beobachtet werden konnte (s. Abb. 83, Bild c) und in Bezug auf das Verhalten bei aktiver Entladung kein Unterschied besteht, ist dieses Verhalten vermutlich die Folge einer noch nicht vollständig erfolgten Gleichgewichtseinstellung des elektrochemischen Systems. Dies könnte durch eine etwas zu kurze Wartezeit vor dem Beginn der Messung zu begründen sein. Da das Verhalten bei Entladung aber nicht davon beeinflusst wurde, ist dieser Effekt nicht als signifikant zu betrachten.

Der genaue Grund für die guten Ergebnisse des CoPhen-Materials bezüglich der Leistungsfähigkeit in einem elektrochemischen Testaufbau konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht ausgemacht werden. Denkbar ist, dass, wie es bereits zuvor angesprochen wurde, bei CoPhen ein gutes Verhältnis zwischen zugänglicher Oberfläche und Graphitisierungsgrad vorliegt. Eine weitere Erklärung besteht in der Möglichkeit einer inhärent vorhandenen Katalysatorspezies. Wie bei der Charakterisierung der MePhen-Kohlenstoffe herausgearbeitet wurde, liegen im CoPhen vermutlich noch Reste des Cobaltpräkursoren vor, welche sich durch Oxidationsprozesse oder die elektrochemischen Vorgänge in Cobaltoxide umsetzen würden. Diese Cobaltoxide, insbesondere spinellartige Cobaltverbindungen wie z.B. das Cobalt(II,III)-oxid Co_3O_4 , gelten als mögliche Katalysatoren für die Sauerstoffreduktions- oder Sauerstoffentwicklungsreaktion.^[10,87] Daher ist es denkbar, dass die guten Ergebnisse des CoPhen-Materials auch auf das Vorliegen von Katalysatorspezies im Material zurückzuführen sind.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass durch die angefertigte Messzelle (s. Abb. 77) und gezielte Messreihen die Entladeversuche insoweit eingestellt werden konnten, dass reproduzierbare Messungen möglich waren und zudem erste wichtige Einflussgrößen und Materialaussagen abgeleitet werden konnten. Bezüglich des Kohlenstoffmaterials stellte sich CoPhen als ein besonders vielversprechender Kandidat für die Anwendung als Aktivmaterial in Luft-Elektroden heraus, da die mit CoPhen beschichteten Netze im Rahmen der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente bezüglich Arbeitsspannung und Entladedauer mit einem kommerziell erhältlichen System konkurrieren konnten. Der Vergleich mit anderen Kohlenstoffen (CMK-3, FePhen und NiPhen) bestätigte überdies, dass sowohl der Graphitisierungsgrad als auch die zugängliche Oberfläche die Leistungsfähigkeit der jeweiligen Elektrode beeinflussen können und daher im Bedarfsfall gegeneinander abgewogen bzw. den Anforderungen entsprechend eingestellt werden müssen. Weiterhin ergab sich, dass eine höher konzentrierte und mit Zinkoxid versehene Kaliumhydroxidlösung im Vergleich zu geringer konzentrierten Lösungen bessere Resultate bezüglich der Entladespannung liefern konnte.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Dissertation war es, neue bzw. verbesserte Aktivmaterialien für die Luft-Elektroden in Zink-Luft-Batterien zu entwickeln und zu synthetisieren, diese umfangreich zu charakterisieren sowie die Eignung als Elektrodenmaterialien für die gewünschte Anwendung zu evaluieren. Als besonders vielversprechendes Materialsystem wurden im Rahmen dieser Arbeit die porösen Kohlenstoffe ausgewählt.

Eine besondere Herausforderung der Aufgabenstellung bestand darin, aus den pulverförmigen Kohlenstoffmaterialien mit guter Reproduzierbarkeit stabile Elektroden herzustellen, welche anschließend elektrochemisch charakterisiert werden konnten. Daher kann die vorliegende Doktorarbeit in drei große Aufgabenbereiche unterteilt werden; nämlich die Synthese und Charakterisierung der Materialien, die Fertigung von Elektroden aus diesen Materialien und abschließend die elektrochemischen Untersuchungen an den gefertigten Elektroden. Im Folgenden sollen die Ergebnisse der einzelnen Teilgebiete zusammengefasst und auch im Hinblick auf zukünftige Arbeiten diskutiert werden.

Materialsynthese und -charakterisierung

Durch die erfolgreiche Anwendung der Endotemplatsynthese konnte das poröse Silicamaterial SBA-15 hergestellt werden, welches als Exotemplat für alle in dieser Arbeit vorgestellten Kohlenstoffmaterialien verwendet wurde.

Der „Basiskohlenstoff“ CMK-3 konnte über diesen Exotemplatansatz in guter Reproduzierbarkeit hergestellt werden. Die durchgeführten Untersuchungen zeigten, dass sich CMK-3 durch eine hohe spezifische Oberfläche auszeichnet, allerdings nur geringe graphitische Ordnungen aufweist. Daher wurde mittels dreier verschiedener Syntheserouten versucht, CMK-3 unter Beibehaltung der spezifischen Oberfläche katalytisch zu graphitisieren; als Katalysatoren wurden Eisenoxidspezies eingesetzt. Es konnte durch die Auswertungen gezeigt werden, dass die katalytische Graphitisierung von CMK-3 mit Eisenoxiden auch unter nahezu vollständigem Erhalt der Morphologie der Ausgangsverbindung, insbesondere in Bezug auf die spezifische Oberfläche und die Ordnung des Porensystems, prinzipiell möglich ist. Dieses Ergebnis ist insbesondere mit Blick auf eine mögliche Anwendung der katalytisch graphitisierten Kohlenstoffe als Elektrodenmaterial interessant, da sich

auf diese Weise eine gute elektrische Leitfähigkeit mit der hohen zugänglichen Oberfläche kombinieren lassen würden. Daher stellt es eine interessante Weiterführung der vorliegenden Arbeit dar, die während der katalytischen Graphitisierung ablaufenden Prozesse in Bezug auf den Mechanismus genauer zu untersuchen und das System ggf. besser einzustellen und zu optimieren. In dieser Dissertation wurde ein möglicher Mechanismus auf Basis des BOUDOUARD-Gleichgewichtes vorgeschlagen; nach diesem sollte sich das amorphe Kohlenstoffmaterial mit umgebenden Kohlenstoffdioxid umsetzen und dann in höher geordneter Form, also graphitischen Ordnungen, wieder abscheiden. Allerdings konnten diesbezüglich keine experimentellen Beweise erbracht werden, was Objekt künftiger Untersuchungen, insbesondere im Hinblick auf die Verbesserung des Graphitisierungsvorganges, sein könnte.

Bezüglich der Katalysatorimprägnierung wurden im Rahmen dieser Arbeit drei Strategien entwickelt; der präsynthetische, der postsynthetische und der simultane Ansatz. Im ersten Fall wurde ein mit dem Katalysator beladenes Silicatemplat für die Kohlenstoffherstellung verwendet, im zweiten Fall dagegen der bereits hergestellte poröse Kohlenstoff mit dem Katalysator imprägniert und dann graphitisiert. Im simultanen Ansatz wurde der Katalysatorpräkursor zusammen mit dem Kohlenstoffpräkursor in das Silicatemplat eingebracht. Durch gezielte Untersuchungen konnte dargelegt werden, dass die Anwesenheit der Katalysatorspezies bzw. des Katalysatorpräkursors während der Ausbildung des Kohlenstoffmaterials (simultaner und präsynthetischer Ansatz) einen negativen Einfluss auf die Ordnung des Porensystems hat und zudem keine graphitischen Bereiche im Kohlenstoffmaterial etabliert werden konnten. Für den postsynthetischen Ansatz konnte dagegen das bereits bestehende Porensystem nahezu unverändert erhalten und eine Graphitisierung des Kohlenstoffes erzielt werden. Daher ist der postsynthetische Ansatz unter Nutzung von Eisenoxidspezies als Katalysatoren zur Graphitisierung von amorphen Kohlenstoffen mit hoher Oberfläche ein sehr vielversprechender Weg, (teil-)graphitische Kohlenstoffmaterialien mit hoher spezifischer Oberfläche herzustellen. In künftigen Untersuchungen wäre es somit besonders interessant, den Graphitisierungsvorgang zu optimieren und die erhaltenen Kohlenstoffe in Bezug auf ihre elektrochemischen Eigenschaften zu prüfen.

Als ein weiteres vielversprechendes Kohlenstoffsystem wurden im Rahmen dieser Arbeit die Metall-Phenanthrolin-basierten Kohlenstoffe (MePhen) hergestellt und untersucht. Interessant an diesen Kohlenstoffen ist die Kombination mehrerer Eigenschaften, nämlich die bereits im Kohlenstoffpräkursor enthaltene graphitische Struktur sowie die inhärent vorhandene Stickstoffdotierung des Kohlenstoffes und das Vorliegen von ggf. katalytisch aktiven Metallzentren. Hergestellt wurden die MePhen-Kohlenstoffe, wie auch der Kohlenstoff CMK-3, über das Exotemplatverfahren unter Verwendung des porösen Silica SBA-15; als Metallspezies wurden Mangan(II)-, Eisen(III)-, Cobalt(II)-, Nickel(II)- und Kupfer(II)-Ionen eingesetzt.

Als guter Erfolg konnte in dieser Arbeit die Herstellungsmethode der MePhen-Systeme deutlich erleichtert und beschleunigt werden, indem im Vergleich zu dem in der Literatur für FePhen und CoPhen beschriebenen, auf reiner Diffusion basierenden Verfahren die *incipient-wetness*-Imprägnierungsmethode eingesetzt wurde. Am Beispiel des CoPhen konnte ebenfalls gezeigt werden, dass diese Methode zu einem Produkt führt, welches im Vergleich zu dem in der Literatur beschriebenen Material verbesserte Eigenschaften aufweist.^[60] Auf Basis dieser Erkenntnisse wurden auch die anderen Materialien FePhen, MnPhen, NiPhen und CuPhen mit dieser Imprägnierungsmethode hergestellt.

Die Untersuchungen der verschiedenen Materialien ergaben, dass im Falle von MnPhen und CuPhen nicht die gewünschten graphitischen Kohlenstoffe erhalten werden konnten, sodass mit diesen Materialien nicht weitergearbeitet wurde. FePhen, CoPhen und NiPhen zeigten dagegen graphitische Ordnungen, welche für FePhen die geringste und für NiPhen die größte Ausdehnung besaßen; gleichzeitig zeigte FePhen die höchste spezifische Oberfläche und NiPhen die Geringste. Folglich konnte illustriert werden, dass im vorliegenden System der Vorteil eines hohen graphitischen Ordnungsgrades mit dem Nachteil einer abnehmenden Oberfläche einhergeht und dass das jeweilige Metallkation einen deutlichen Einfluss auf das Material selbst ausübt. Das Material CoPhen konnte hierbei als ein guter „Mittelweg“ herausgestellt werden, da es neben einem guten Graphitisierungsgrad auch eine vergleichsweise hohe spezifische Oberfläche aufwies.

Fertigung von Elektrodenpasten und Elektroden

Um die Herstellung von Elektrodenpasten und Elektroden in reproduzierbarer Qualität zu gewährleisten, wurden im Rahmen dieser Doktorarbeit bereits bekannte

Verfahren (vgl. TRUSSLER et al.^[125]) an das vorliegende System angepasst bzw. neue Techniken entwickelt. Ziel war es, ein standardisiertes Procedere für die Herstellung der eigenen Elektroden abzuleiten.

Als erstes wichtiges Ergebnis ist zu nennen, dass die Homogenisierung der Pasten mit einer Planetenkugelmühle aufgrund des größeren Energieeintrages in das System zu deutlich homogeneren Beschichtungen führt, da die großen Agglomerate der Kohlenstoffpartikel aufgebrochen werden. Ein Einsatz der Kugelmühle ist bei der Herstellung von kohlenstoffhaltigen Elektrodenpasten daher sehr zu empfehlen.

Weiterhin wurde die Zugabe des gelösten Binderpolymers Polyvinylidenfluorid (PVDF) leicht angepasst, um der Porosität der jeweiligen Aktivmaterialien gerecht werden zu können. Hintergrund dieser Überlegung war, dass bei der Anmischung einer festen Menge an Binderpolymerlösung die Menge an Lösungsmittel zumeist nicht für die Einstellung der richtigen Pastenviskosität ausreichte und daher durch zusätzliches Lösungsmittel (ohne gelöstes PVDF) Inhomogenitäten in der Paste entstanden. Daher wurde eine größere Menge von PVDF-Lösung bekannter Massenkonzentration angesetzt und die Viskosität der Paste entsprechend den Anforderungen gezielt eingestellt. Diese Methode würde sich entsprechend auch für Kohlenstoffsysteme eignen, deren genaue spezifische Oberfläche und Porenvolumina nicht bekannt sind. In dieser Arbeit wurde die Viskosität anhand einer optischen Bewertung eingestellt; im Zuge weiterer Untersuchungen und weiterer Optimierung der Pasten (insbesondere im Hinblick auf größere Ansätze) bietet es sich aber an, die Viskosität zu messen und definiert einzustellen.

Zur Beschichtung der Stromabnehmer wurde im Falle von Nickelblechen die einfache Rakeltechnik verwendet. In Bezug auf die Nickelnetze erwies sich die normale Rakeltechnik allerdings als völlig ungeeignet, da die Paste beim Rakeln durch die Maschen des Netzes gedrückt wurde und beim Aufnehmen des Netzes auf der Rakelunterlage verblieb. Daher wurde ein spezielles Rakelgestell entwickelt, welches vertikales Rakeln und gleichzeitig eine beidseitige Beschichtung des Netzes ermöglichte.

Bezüglich der Trocknung (d.h. der Entfernung des Lösungsmittels) des beschichteten Stromabnehmers wurden im Rahmen dieser Dissertation zwei verschiedene

Verfahren erprobt und gegenübergestellt. Ein Verfahren beruhte auf der Trocknung bei erhöhter Temperatur im Umluftofen, das andere Verfahren dagegen auf dem hier als Phaseninversionsschritt (PI) bezeichneten Vorgang. Hierzu wurde ausgenutzt, dass das verwendete Binderpolymer PVDF in dem Lösungsmittel *N*-Methylpyrrolidon (NMP) gut, in Wasser dagegen nahezu unlöslich ist. Durch die gute Mischbarkeit von NMP und Wasser konnte daher über das Eintauchen des Nickelbleches oder -netzes in ein großes Volumen an Wasser das NMP entfernt und damit eine rasche Verfestigung des Polymers erzielt werden. Es zeigte sich, dass durch die PI-Methode eine deutliche Stabilitätssteigerung innerhalb der Beschichtung erzielt werden konnte; insbesondere nahm die Empfindlichkeit der Schichten gegenüber mechanischen Einflüssen deutlich ab, was damit begründet wurde, dass die Kohlenstoffpartikel im Falle der PI-Trocknung in eine netzartige Polymermatrix eingebaut wurden und so eine flexible, gut zusammenhaltende Schicht erhalten wurde. Dies ist für Nickelnetze sehr vorteilhaft, da die Ausbildung der Polymermatrix um die Netzmaschen herum erfolgt und somit sehr stabile und gut auf dem Nickelnetz haftende Beschichtungen zugänglich sind. Für die Nickelbleche ist die PI-Trocknung allerdings ungeeignet, da sich die Schicht teilweise als Ganzes vom Metall ablösen lässt. Für weitere Untersuchungen dieses Materialsystems ist dieser Effekt aber als durchaus interessant zu betrachten, da so die Möglichkeit besteht, folien- bzw. papierartige, sehr flexible Kohlenstoff-PVDF-Matten erhalten zu können, welche beispielsweise als biegsame Elektroden verwendet werden könnten.

Charakterisierung von Elektroden

Die auf Netzen oder Blechen hergestellten Elektrodenbeschichtungen wurden im Rahmen dieser Arbeit gemäß zweier wichtiger Faktoren bewertet; zum einen den der Stabilität der Beschichtung und zum anderen die elektrochemische Leistungsfähigkeit der jeweiligen Elektrode. Zur Optimierung dieser beiden wichtigen Größen wurden gezielte Experimente bezüglich der Zusammensetzung der Elektroden sowie der Trocknungsmethode und der Art des Stromabnehmers (Netz oder Blech) durchgeführt und die vielversprechenden Ergebnisse weiterverfolgt.

Mit Bezug auf den PVDF-Binderanteil in der Beschichtung konnten alle im Rahmen der erfolgten Untersuchungen erhaltenen Ergebnisse dahingehend gedeutet werden, dass ein höherer Binderanteil (unabhängig von Kohlenstoffmaterial, Trocknungs-

methode oder Art des Stromabnehmers) zu einer besseren mechanischen Stabilität der Beschichtung führt. Sorptionsmessungen der jeweiligen getrockneten Pasten bestätigten die Erwartung, dass bei steigenden Anteilen an PVDF in der Beschichtung die spezifische Oberfläche sowie das zugängliche Porenvolumen des Gesamtmaterials abnimmt. Diesbezüglich konnte ein sehr interessanter Aspekt festgestellt werden; im Falle der PI-getrockneten Elektrodenbeschichtungen konnten insbesondere für höhere Binderanteile wesentlich höhere spezifische Oberflächen und Porenvolumina erhalten werden als für Beschichtungen gleichen PVDF-Anteils, welche im Umluftofen getrocknet wurden. Einfache Korrekturrechnungen konnten zeigen, dass im Falle der PI-getrockneten Elektroden die Zugänglichkeit des Kohlenstoffmaterials auch bei hohen PVDF-Gehalten wesentlich besser ist als bei Trocknung im Umluftofen. Dies wurde darauf zurückgeführt, dass die Kohlenstoffpartikel in den PI-getrockneten Schichten in eine netzartige Polymermatrix (s. o.) eingebettet sind, durch welche die Gasteilchen bzw. der Elektrolyt zum Kohlenstoff gelangen können. Dies wird möglicherweise auch dadurch gefördert, dass die im Rahmen der Phaseninversionstrocknung auftretende Phasenseparation zu einer erhöhten Porosität des PVDF führt. Die erhöhte Temperatur bei der Ofentrocknung hingegen könnte die Fließfähigkeit des PVDF erhöhen, sodass es zusammen fließt und lokal Poren verstopft. Auch könnte die Phaseninversionstrocknung dazu führen, dass sich die Polymerphase beim Trocknen zusammen zieht und so die Kohlenstoffpartikel in engeren Kontakt bringt. Zusammengefasst mit der ausgezeichneten Eignung der PI-Methode im Hinblick auf die Beschichtung der Nickelnetze ist es für künftige Untersuchungen sehr empfehlenswert, die Netzelektroden als Stromabnehmer und diese Trocknungsmethode anzuwenden, da auf diese Weise höhere Binderpolymeranteile (und damit eine verbesserte Stabilität der Beschichtung) mit einer guten elektrochemischen Leistungsfähigkeit der Elektrode kombiniert werden können.

Durch die Charakterisierung der verschiedenen Elektroden mittels der Impedanzspektroskopie konnte deutlich gemacht werden, dass der Kontakt zwischen der Beschichtung und dem Stromabnehmer in diesem System ein sehr wichtiger Parameter ist. Für Nickelbleche konnte im Falle der Trocknung im Umluftofen der Kontakt mittels höherer Binderanteile verbessert werden, was sich in einem absinkendem Durchtrittswiderstand R_D äußerte; bei den PI-getrockneten Elektroden zeigte sich dagegen eine gegenläufige, aber deutlich weniger stark ausgeprägte

Tendenz von höheren R_D -Werten bei höheren PVDF-Anteilen. Im Falle der Nickelnetze konnte in Vergleich zu den Blechelektroden der Durchtrittswiderstand zudem deutlich abgesenkt werden; weiterhin zeigte das CoPhen-Material für vergleichbare PVDF-Gehalte in der Beschichtung geringere R_D -Werte als das CMK-3-Material. Dies zusammengenommen zeigt, dass der R_D -Wert auch noch durch andere wichtige Faktoren wie beispielsweise der Kontakt zwischen den Kohlenstoffpartikeln, der Art der Kohlenstoffe oder der Morphologie des Stromabnehmers beeinflusst werden kann. Eine interessante Weiterführung der hier vorgestellten Untersuchungen wäre daher eine genauere Impedanzanalyse der hergestellten Elektroden, welche im Rahmen dieser Arbeit nicht erfolgen konnte. Grundsätzlich konnte aber herausgestellt werden, dass eine PVDF-Konzentration von etwa 30 bis 40 Massenprozent (bezogen auf den Kohlenstoff in der Beschichtung) zu guten Ergebnissen führt. Dieser Anteil wurde hierbei unter Verwendung einer 10%igen PVDF-Lösung bei der Pastenanmischung erreicht.

Durch die Erkenntnisse der zuvor angesprochenen Ergebnisse und Untersuchungen wurde für die Entladeversuche eine Reihe an PI-getrockneten Netzelektroden basierend auf den Kohlenstoffen CMK-3, FePhen, CoPhen und NiPhen hergestellt, wobei für die Anmischung der Elektrodenpasten jeweils eine 10%ige PVDF-Lösung verwendet wurde. Sämtliche erhaltenen Elektroden zeigten eine gute mechanische Stabilität und konnten auch mehrfach vermessen werden, ohne dass sich die Beschichtung ablöste. Folglich konnte die gewünschte Stabilisierung der Elektrodenbeschichtungen erreicht werden. Für eine genauere Bewertung der Stabilität wären genormte mechanische Untersuchungen wie beispielsweise ein Kratztest nötig; auf lange Sicht würden auch Zyklisierungstests in elektrochemischen Zellen erforderlich werden, um die Stabilität der Elektrode auch unter Arbeitsbedingungen evaluieren zu können.

Zusätzlich zu der elektrochemischen Charakterisierung der eigenen Elektroden wurden zum Vergleich sowie der Einordnung der eigenen Ergebnisse kommerziell erhältliche Luftelektroden, deren Aufbau denen der selbst hergestellten Elektroden ähnelte, vermessen. Bezüglich des Impedanzverhaltens zeigte sich hierbei, dass das CoPhen-Material der kommerziellen Elektrode sehr ähnlich war, was als weiterer Hinweis auf die gute Eignung dieses Kohlenstoffes aufgefasst wurde. In den

Entladeversuchen, welche in der eigens dafür angefertigten PTFE-Messzelle durchgeführt wurden, bestätigte sich diese Vermutung. Die CoPhen-haltigen Elektroden konnten über die gesamte Entladungsdauer in sehr guter Reproduzierbarkeit eine höhere Arbeitsspannung liefern als die kommerziell erhältlichen Elektroden. Dies ist ein sehr gutes Ergebnis, da es somit gelungen ist, durch gezielte Untersuchungen und Anpassungen ein Aktivmaterial sowie ein Herstellungsverfahren für die entsprechenden Elektroden zu entwickeln, welche mit einem bereits optimierten Material mithalten können.

Die NiPhen-haltigen Elektroden lieferten trotz eines leicht höheren graphitischen Ordnungsgrades dagegen etwas geringere Arbeitsspannungen, was auf die im Vergleich zu CoPhen deutlich geringere spezifische Oberfläche dieses Kohlenstoffes zurückgeführt wurde. CMK-3 und FePhen lieferten diesbezüglich vergleichbare Ergebnisse, wobei CMK-3 die höhere spezifische Oberfläche und FePhen einen besseren graphitischen Ordnungsgrad aufwies. Diese Ergebnisse demonstrieren das Zusammenspiel von zugänglicher Oberfläche und graphitischen Ordnungen; das CoPhen ist in dieser Hinsicht wie bereits angesprochen ein Material, welches sowohl den hohen Ordnungsgrad und eine vergleichsweise hohe spezifische Oberfläche aufweist und daher sehr vielversprechend ist. Im Zuge weiterer Untersuchungen dieses Systems wäre es äußerst interessant, genauer zu evaluieren, welches die entscheidenden Faktoren für die gute Leistungsfähigkeit der CoPhen-Elektroden sind. Denkbar wäre in diesem Zusammenhang beispielsweise das Vorliegen von katalytisch aktiven Cobaltspezies. Es würde sich in diesem Zusammenhang anbieten, eine KOUTECKÝ-LEVICH-Auswertung der Elektroden durchzuführen, um die Elektronenübergänge während der Reaktionen an der CoPhen-Elektrode zu bestimmen und somit Rückschlüsse auf katalytische Aktivitäten hinsichtlich der Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) zu erhalten. Der Bestimmung und Einordnung dieser Aktivitäten käme bezüglich der Fragestellung, ob die hier vorgestellten Elektroden als Luftkathoden in Zink-Luft- bzw. anderen Metall-Luft-Batterien geeignet sind, eine große Bedeutung zu.

Weiterhin wäre es eine sehr interessante Fortführung dieser Arbeit, das CoPhen-Material und ggf. auch die anderen MePhen-Kohlenstoffe auf katalytische Aktivitäten in Bezug auf die Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) zu untersuchen und die Elektroden ggf. diesbezüglich zu optimieren. Im besten Falle würde somit die Möglichkeit einer vollständig bifunktionalen, also ORR- und OER-aktiven

Elektrode bestehen, welche sich zudem mit den im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen Methoden verhältnismäßig einfach herstellen ließe. Diese Elektroden wären vielversprechende Kandidaten für viele Anwendungen, in denen ORR- und OER-Prozesse von Bedeutung sind; beispielsweise in wiederaufladbaren Metall-Luft-Batterien oder in wiederaufladbaren Brennstoffzellen.

Abschließend kann konstatiert werden, dass im Rahmen dieser Dissertation die Herstellung von Elektrodenpasten und Elektroden insofern weiterentwickelt und an das System der porösen Kohlenstoffe angepasst werden konnte, dass stabile Beschichtungen in reproduzierbarer Qualität zugänglich sind. Darüber hinaus wurden wesentliche Einflussfaktoren dieses komplexen Systems untersucht und daraus für dessen weitere Optimierung wichtige Informationen abgeleitet. Mit dem CoPhen-Material konnte zudem ein sehr vielversprechendes Aktivmaterial für Luft-Elektroden ausgemacht werden.

7. Literaturverzeichnis

- [1] <http://www.umweltbundesamt.de/daten/abfall-kreislaufwirtschaft/entsorgung-verwertung-ausgewaehlter-abfallarten/altbatterien#textpart-2>; **27.11.2017**.
- [2] <https://www.zukunft-mobilitaet.net/2190/zukunft-des-automobils/elektromobilitaet/produktionskosten-elektroauto-chevrolet-volt/>, **27.11.2017**.
- [3] H. Qiao, K. Chen, L. Luo, Y. Fei, R. Cui, Q. Wei, *Electrochim. Acta* **2015**, *165*, 149–154.
- [4] <https://www.mckinsey.de/elektromobilitaet-mehrheit-der-deutschen-autokaeufer-vertraut-etablierten-herstellern>, **27.11.2017**
- [5] M. Armand, J.-M. Tarascon, *Nature* **2008**, *451*, 652–657.
- [6] M. A. Rahman, X. Wang, C. Wen, *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160*, A1759–A1771.
- [7] J.-S. Lee, S. Tai Kim, R. Cao, N. Choi, M. Liu, K. T. Lee, J. Cho, *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 34–50.
- [8] D. Linden, T. B. Reddy, *Handbook of Batteries*, McGraw-Hill Handbooks, S. 1.12, **2001**.
- [9] E. Davari, A. D. Johnson, A. Mittal, M. Xiong, D. G. Ivey, *Electrochim. Acta* **2016**, *211*, 735–743.
- [10] L. Jörissen, *J. Power Sources* **2006**, *155*, 23–32.
- [11] F. Cheng, J. Chen, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2172–2192.
- [12] P. Pei, K. Wang, Z. Ma, *Appl. Energy* **2014**, *128*, 315–324.
- [13] G. X. Zhang, *ECS Trans.* **2008**, *42*, 1–11.
- [14] S. Zhu, Z. Chen, B. Li, D. Higgins, H. Wang, H. Li, Z. Chen, *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 5080–5084.
- [15] Z. Chen, J.-Y. Choi, H. Wang, H. Li, Z. Chen, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 3673–3677.
- [16] http://forschung-energiespeicher.info/projektschau/gesamtliste/projekt-einzelansicht/95/Zink_Luft_Akkus_fuers_Netz/, **27.11.2017**.
- [17] J. Stamm, A. Varzi, A. Latz, B. Horstmann, *J. Power Sources* **2017**, *360*, 136–149.
- [18] C. Liang, Z. Li, S. Dai, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, *47*, 3696–3717.
- [19] J. Kim, J. Lee, Y. Choi, C. Jo, *Carbon N. Y.* **2014**, *75*, 95–103.

- [20] X. He, L. Zhou, E. P. Nesterenko, P. N. Nesterenko, B. Paull, J. O. Omamogho, J. D. Glennon, J. H. T. Luong, *Anal. Chem.* **2012**, *84*, 2351–2357.
- [21] C. H. Kim, D.-K. Lee, T. J. Pinnavaia, *Langmuir* **2004**, *20*, 5157–5159.
- [22] W. Kiciński, M. Norek, M. Bystrzejewski, *J. Phys. Chem. Solids* **2013**, *74*, 101–109.
- [23] Y. Liu, Q. Liu, J. Gu, D. Kang, F. Zhou, W. Zhang, Y. Wu, D. Zhang, *Carbon N. Y.* **2013**, *64*, 132–140.
- [24] Y. Li, H. Dai, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5257–5275.
- [25] G. Du, X. Liu, Y. Zong, T. S. A. Hor, A. Yu, Z. Liu, *Nanoscale* **2013**, *5*, 4657–4661.
- [26] <http://fluidicenergy.com/technology/>, **27.11.2017**
- [27] T. Burchardt, J. P. McDougall, R. F. Nganga, H. Studinger, W. Guiny, *Metal-Air Flow Cell, US Pat.* **2010**, US20100330437 A1.
- [28] P. C. Foller, *J. Appl. Electrochem.* **1986**, *16*, 527–543.
- [29] A. J. Appleby, M. Jacquier, *J. Power Sources* **1976**, *1*, 17–34.
- [30] [https://www.enargus.de/pub/bscw.cgi/?op=enargus.eps2&id=2834030&q=Covestro Deutschland AG-Industrial Operations-Basic Chemicals&v=10](https://www.enargus.de/pub/bscw.cgi/?op=enargus.eps2&id=2834030&q=Covestro+Deutschland+AG-Industrial+Operations-Basic+Chemicals&v=10), **27.11.2017**
- [31] H. Wei, H. Chen, N. Fu, J. Chen, G. Lan, W. Qian, Y. Liu, H. Lin, S. Han, *Electrochim. Acta* **2017**, *231*, 403–411.
- [32] H. Zhou, S. Zhu, I. Honma, K. Seki, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *396*, 252–255.
- [33] A. Węgrzyniak, S. Jarczewski, A. Wach, E. Hędrzak, P. Kuśtrowski, P. Michorczyk, *Appl. Catal. A Gen.* **2015**, *508*, 1–9.
- [34] K. Jayaramulu, K. K. R. Datta, K. Shiva, A. J. Bhattacharyya, M. Eswaramoorthy, T. K. Maji, *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, *206*, 127–135.
- [35] R. Ryoo, S. H. Joo, S. Jun, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 7743–7746.
- [36] Z. Li, D. Li, Z. Liu, B. Li, C. Ge, Y. Fang, *Electrochim. Acta* **2015**, *158*, 237–245.
- [37] H. Chang, S. H. Joo, C. Pak, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3078–3088.
- [38] G. Wang, W. Xing, S. Zhuo, *J. Power Sources* **2009**, *194*, 568–573.
- [39] S. Zheng, P. Han, Z. Han, P. Li, H. Zhang, J. Yang, *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 1400226.

- [40] S. Jun, S. H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10712–10713.
- [41] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. Fredrickson, B. Chmelka, G. Stucky, *Science* **1998**, *279*, 548–552.
- [42] S. H. Joo, S. J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature* **2001**, *412*, 169–172.
- [43] T.-W. Kim, I.-S. Park, R. Ryoo, *Angew. Chemie. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4375–4379.
- [44] R. Gadiou, A. Didion, S.-E. Saadallah, M. Couzi, J.-N. Rouzaud, P. Delhaes, C. Vix-Guterl, *Carbon N. Y.* **2006**, *44*, 3348–3352.
- [45] Y. Hanzawa, H. Hatori, N. Yoshizawa, Y. Yamada, *Carbon* **2002**, *40*, 575–581.
- [46] H. Lu, W. C. Li, E. L. Salabas, B. Spliethoff, F. Schüth, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2086–2094.
- [47] S. Inagaki, Y. Yokoo, T. Miki, Y. Kubota, *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *179*, 136–143.
- [48] F. L. Zeng, X. L. Yuan, W. J. Zou, X. J. Huang, S. S. Mo, D. S. Yuan, *New Carbon Mater.* **2013**, *28*, 121–126.
- [49] D. Yuan, X. Yuan, W. Zou, F. Zeng, X. Huang, S. Zhou, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 17820–17826.
- [50] M. Xie, J. Yang, J. Liang, X. Guo, W. Ding, *Carbon N. Y.* **2014**, *77*, 215–225.
- [51] D. Nettelroth, H.-C. Schwarz, N. Burbliès, N. Guschanski, P. Behrens, *Phys. status solidi A* **2016**, *213*, 1395–1402.
- [52] Y. Yu, J. Du, L. Liu, G. Wang, H. Zhang, A. Chen, *J. Nanoparticle Res.* **2017**, *19*, 119.
- [53] Z.-J. Lu, S.-J. Bao, Y.-T. Gou, C.-J. Cai, C.-C. Ji, M.-W. Xu, J. Song, R. Wang, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 3990–3995.
- [54] L. Sun, C. Tian, Y. Fu, Y. Yang, J. Yin, L. Wang, H. Fu, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 564–574.
- [55] R. Czerw, M. Terrones, J. C. Charlier, X. Blase, B. Foley, R. Kamalakaran, N. Grobert, H. Terrones, D. Tekleab, P. M. Ajayan, et al., *Nano Lett.* **2001**, *1*, 457–460.
- [56] B. J. P. Paraknowitsch, J. Zhang, D. Su, A. Thomas, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 87–92.

- [57] Y. Deng, Y. Xie, K. Zou, X. Ji, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 1144–1173.
- [58] Y. Shao, J. Sui, G. Yin, Y. Gao, *Appl. Catal. B Environ.* **2008**, *79*, 89–99.
- [59] N. D. Kim, W. Kim, J. B. Joo, S. Oh, P. Kim, Y. Kim, J. Yi, *J. Power Sources* **2008**, *180*, 671–675.
- [60] A. Kong, Y. Kong, X. Zhu, Z. Han, Y. Shan, *Carbon N. Y.* **2014**, *78*, 49–59.
- [61] L. Xu, H. Fan, L. Huang, J. Xia, S. Li, M. Li, H. Ding, K. Huang, *Electrochim. Acta* **2017**, *239*, 1–9.
- [62] O. Y. Podyacheva, Z. R. Ismagilov, *Catal. Today* **2015**, *249*, 12–22.
- [63] Y. Lu, X. Wang, M. Wang, L. Kong, J. Zhao, *Electrochim. Acta* **2015**, *180*, 86–95.
- [64] C. Ren, H. Li, R. Li, S. Xu, D. Wei, W. Kang, L. Wang, L. Jia, B. Yang, J. Liu, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 33302–33307.
- [65] S. Brocato, A. Serov, P. Atanassov, *Electrochim. Acta* **2013**, *87*, 361–365.
- [66] L. Maiche, *French. Pat.* **1878**, 127,069.
- [67] M. Wang, T. Qian, J. Zhou, C. Yan, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 5213–5221.
- [68] P.-C. Li, C.-C. Hu, T.-H. You, P.-Y. Chen, *Carbon N. Y.* **2017**, *111*, 813–821.
- [69] A. L. Zhu, D. P. Wilkinson, X. Zhang, Y. Xing, A. G. Rozhin, S. A. Kulinich, *J. Energy Storage* **2016**, *8*, 35–50.
- [70] company.varta.com/de/content/presse/download/zink_air_plakat_d.pdf%0A, **18.10.2015**.
- [71] M. Xu, D. G. Ivey, W. Qu, Z. Xie, *J. Power Sources* **2015**, *274*, 1249–1253.
- [72] J.-F. Drillet, M. Adam, S. Barg, A. Herter, D. Koch, V. Schmidt, M. Wilhelm, *ECS Electrochem. Soc.* **2010**, *28*, 13–24.
- [73] H. Ma, C. Li, Y. Su, J. Chen, L. D. Zhang, J. Chen, P. W. Shen, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 684–691.
- [74] C. Yang, S. Lin, **2002**, *112*, 174–183.
- [75] X. G. Zhang, *J. Power Sources* **2006**, *163*, 591–597.
- [76] F. Waltz, G. Wißmann, J. Lippke, A. M. Schneider, H.-C. Schwarz, A. Feldhoff, S. Eiden, P. Behrens, *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 3066–3075.
- [77] C. W. Lee, K. Sathiyarayanan, S. W. Eom, M. S. Yun, *J. Power Sources* **2006**, *160*, 1436–1441.
- [78] C. Zhang, J. M. Wang, L. Zhang, J. Q. Zhang, C. N. Cao, *J. Appl. Electrochem.* **2001**, *31*, 1049–1054.

- [79] J. Vatsalarani, S. Geetha, D. C. Trivedi, P. C. Warriar, *J. Power Sources* **2006**, *158*, 1484–1489.
- [80] L. F. Chen, X. D. Zhang, H. W. Liang, M. Kong, Q. F. Guan, P. Chen, Z. Y. Wu, S. H. Yu, *ACS Nano* **2012**, *6*, 7092–7102.
- [81] A. Kaisheva, I. Iliev, *Application of Carbon-based Materials in Metal-Air Batteries: Research, Development, Commercialization*, in I. V. Barsukov, C. S. Johnson, J. E. Doninger, V. Z. Barsukov, *New Carbon Based Materials for Electrochemical Energy Storage Systems: Batteries, Supercapacitors and Fuel Cells*, NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry, vol. 229, Springer, S. 117–136, **2006**.
- [82] W. Xia, B. Qiu, D. Xia, R. Zou, *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 1935.
- [83] F. Liang, K. Hayashi, *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, A1215–A1219.
- [84] M. E. Suss, T. F. Baumann, M. A. Worsley, K. A. Rose, T. F. Jaramillo, M. Stadermann, J. G. Santiago, *J. Power Sources* **2013**, *241*, 266–273.
- [85] I. A. Khan, A. Badshah, N. Haider, S. Ullah, D. H. Anjum, M. A. Nadeem, *J. Solid State Electrochem.* **2014**, *18*, 1545–1555.
- [86] V. Neburchilov, H. Wang, J. J. Martin, W. Qu, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 1271–1291.
- [87] Q. He, E. J. Cairns, *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, F1504–F1539.
- [88] W. G. Hardin, D. A. Slanac, X. Wang, S. Dai, K. P. Johnston, K. J. Stevenson, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 1254–1259.
- [89] Z. Zhang, X. Wang, G. Cui, A. Zhang, X. Zhou, H. Xu, L. Gu, *Nanoscale* **2014**, *6*, 3540–3544.
- [90] W. Yan, Z. Yang, W. Bian, R. Yang, *Carbon N. Y.* **2015**, *92*, 74–83.
- [91] L. Wang, F. Yin, C. Yao, *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 15913–15919.
- [92] D. U. Lee, M. G. Park, H. W. Park, M. H. Seo, V. Ismayilov, R. Ahmed, Z. Chen, *Electrochem. Commun.* **2015**, *60*, 38–41.
- [93] J. Shui, M. Wang, F. Du, L. Dai, *Sci. Adv.* **2015**, *1*, e1400129.
- [94] C. Li Han, Z., Yu, Y., Zhang, Y., Dong, B., Kong, A., Shan, Y., *RSC Adv.* **2016**, *6*, 15167–15174.
- [95] A. Sarapuu, L. Samolberg, K. Kreek, M. Koel, L. Matisen, K. Tammeveski, *J. Electroanal. Chem.* **2015**, *746*, 9–17.
- [96] P. Ganesan, P. Ramakrishnan, M. Prabu, S. Shanmugam, *Electrochim. Acta*

- 2015**, 183, 63–69.
- [97] C. W. B. Bezerra, L. Zhang, K. Lee, H. Liu, A. L. B. Marques, E. P. Marques, H. Wang, J. Zhang, *Electrochim. Acta* **2008**, 53, 4937–4951.
- [98] U. Schubert, N. Hüsing, *Synthesis of Inorganic Materials*, WILEY-VCH, 3. Auflage, S. 275–301, **2011**.
- [99] J.-H. Kim, K.-H. Lee, *J. Memb. Sci.* **1998**, 138, 153–163.
- [100] J. Yin, B. Deng, *J. Memb. Sci.* **2015**, 479, 256–275.
- [101] K. Ebert, D. Fritsch, J. Koll, C. Tjahjawiguna, *J. Memb. Sci.* **2004**, 233, 71–78.
- [102] R. Abedini, M. Mousavi, R. Aminzadeh, *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.* **2012**, 18, 385–398.
- [103] A. M. D. Leite, L. F. Maia, E. M. Araújo, H. L. Lira, *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, 113, 1488–1493.
- [104] D. Nettelroth, Novel Materials for Zinc-Air Batteries, Leibniz Universität Hannover, **2014**.
- [105] M. Kruk, M. Jaroniec, C. H. Ko, R. Ryoo, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 1961–1968.
- [106] Z. Q. Li, C. J. Lu, Z. P. Xia, Y. Zhou, Z. Luo, *Carbon N. Y.* **2007**, 45, 1686–1695.
- [107] K. W. S. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 603–619.
- [108] F. Tuinstra, J. L. Koenig, *J. Compos. Mater.* **1970**, 4, 492–499.
- [109] F. Tuinstra, J. L. Koenig, *J. Chem. Phys.* **1970**, 53, 1126–1130.
- [110] L. G. Cançado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y. A. Kim, H. Mizusaki, A. Jorio, L. N. Coelho, R. Magalhães-Paniago, M. A. Pimenta, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88, 163106.
- [111] M. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Cançado, A. Jorio, R. Saito, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 1276–1291.
- [112] Datenbank Powder Diffraction File (PDF), Card No. 29-713, JCPDS (Joined Committee on Powder Diffraction Standards) - ICPP (International Center for Diffraction, **1997**.
- [113] Datenbank Powder Diffraction File (PDF), Card No. 33-664, JCPDS (Joined Committee on Powder Diffraction Standards) - ICPP (International Center for Diffraction Data), **1997**.

- [114] A. F. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch Der Anorganischen Chemie*, Walter De Gruyter, 102. Auflage, S. 1654, **2007**.
- [115] http://www.kayelaby.npl.co.uk/atomic_and_nuclear_physics/4_2/4_2_1.html, **27.11.2017**
- [116] A. F. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch Der Anorganischen Chemie*, Walter De Gruyter, 102. Auflage, S. 1652, **2007**.
- [117] A. F. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch Der Anorganischen Chemie*, Walter De Gruyter, 102. Auflage, S. 1638–1639, **2007**.
- [118] Datenbank Powder Diffraction File (PDF), Card No. 6-615, JCPDS (Joined Committee on Powder Diffraction Standards) - ICPP (International Center for Diffraction Data), **1997**.
- [119] Datenbank Powder Diffraction File (PDF), Card No. 44-1159, JCPDS (Joined Committee on Powder Diffraction Standards) - ICPP (International Center for Diffraction Data), **1997**.
- [120] Datenbank Powder Diffraction File (PDF), Card No. 42-1467, JCPDS (Joined Committee on Powder Diffraction Standards) - ICPP (International Center for Diffraction Data), **1997**.
- [121] Datenbank Powder Diffraction File (PDF), Card No. 26-1136, JCPDS (Joined Committee on Powder Diffraction Standards) - ICPP (International Center for Diffraction Data), **1997**.
- [122] Datenbank Powder Diffraction File (PDF), Card No. 4-836, JCPDS (Joined Committee on Powder Diffraction Standards) - ICPP (International Center for Diffraction Data), **1997**.
- [123] Datenbank Powder Diffraction File (PDF), Card No. 5-667, JCPDS (Joined Committee on Powder Diffraction Standards) - ICPP (International Center for Diffraction Data), **1997**.
- [124] J. W. H. Smith, M. McDonald, J. V. Romero, L. Macdonald, J. R. Lee, J. R. Dahn, *Carbon N. Y.* **2014**, 75, 420–431.
- [125] T. Marks, S. Trussler, A. J. Smith, D. Xiong, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **2011**, 158, A51–A57.
- [126] H. D. Yoo, J. H. Jang, J. H. Ryu, Y. Park, S. M. Oh, *J. Power Sources* **2014**, 267, 411–420.
- [127] R. de Levie, *Electrochim. Acta* **1963**, 8, 751–780.
- [128] D. Ende, K.-M. Mangold, *Chemie unserer Zeit* **1993**, 27, 134–140.

- [129] C. Portet, P. L. Taberna, P. Simon, C. Laberty-Robert, *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 905–912.
- [130] M. Yao, K. Okuno, T. Iwaki, M. Kato, S. Tanase, K. Emura, T. Sakai, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2007**, *10*, A245–A249.
- [131] W. G. Pell, B. E. Conway, N. Marincic, *J. Electroanal. Chem.* **2000**, *491*, 9–21.

8 Anhang

8.1 Verwendete Chemikalien

Tab. 24: Bei den Synthesen eingesetzte Chemikalien mit Bezugsquelle und Reinheit.

Chemikalie	Bezugsquelle	Reinheit
Pluronic[®] P-123	Aldrich	keine Angabe
Saccharose	Sigma	99.5%
Nickel-Folie	GoodFellow	99.0%
Nickel-Netz	GoodFellow	99.0%
1,10-Phenanthrolin	Aldrich	≥ 98%
Eisen(III)nitrat-Nonahydrat	Aldrich	≥ 98%
Cobalt(II)acetat-Tetrahydrat	Aldrich	≥ 98%
Kupfer(II)acetat	Aldrich	98%
Eisen(II)acetat	Aldrich	99.99%
Nickel(II)acetat-Hexahydrat	Aldrich	98%
Mangan(II)acetat-Tetrahydrat	Aldrich	98%
N-Methylpyrrolidon	Sigma-Aldrich	≥ 99%
Salzsäure (1 M)	Fluka	keine Angabe
Flusssäure (40%)	Merck	keine Angabe
Polyvinylidenfluorid	Aldrich	keine Angabe
Schwefelsäure (konz.)	Sigma-Aldrich	keine Angabe
Tetraethylorthosilicat	Aldrich	98%

8.2 Publikationsliste

Artikel

D. Nettelroth, H.-C. Schwarz, N. Burblied, N. Guschanski, P. Behrens: *Catalytic Graphitization of Ordered Mesoporous Carbon with Iron Oxide Catalysts; Evaluation of Different Synthesis Pathways*, *Phys. status solidi A* **2016**, 213, 1395–1402.

K. Kanthasamy, M. Ring, D. Nettelroth, C. Tegenkamp, H. Butenschön, F. Pauly, H. Pfnür: *Charge Transport through Ferrocene 1,1'-Diamine Single-Molecule Junctions*, *Small* **2016**, 12, 35, 4849-4856.

Poster

D. Nettelroth, H.-C. Schwarz, N. Burblied, N. Guschanski, P. Behrens: *Catalytic Graphitization of Mesoporous Carbon CMK-3 by Various Synthesis Approaches to Obtain Improved Electrode Materials*, 8. EnFi 2015 Konferenz, 6. - 7. Juli, Hannover, **2015**.

D. Nettelroth, H.-C. Schwarz, N. Burblied, N. Guschanski, P. Behrens: *Catalytic Graphitization of Mesoporous Carbon CMK-3 by Different Synthesis Approaches to Obtain Improved Electrode Materials*, 11. Nanoday, 1. Oktober, Hannover, **2015**.

D. Nettelroth, H.-C. Schwarz, N. Burblied, N. Guschanski, P. Behrens: *Evaluation of Pristine and Graphitized Mesoporous Carbon CMK-3 as Coating Material for Electrodes*, 25. ATC-Tagung, 25. - 26. Februar, Frankfurt, **2016**.

D. Nettelroth, H.-C. Schwarz, N. Burblied, N. Guschanski, P. Behrens: *Evaluation of Pristine and Graphitized Mesoporous Carbon CMK-3 as Coating Material for Electrodes*, 28. Deutsche Zeolithtagung, 2. - 4. März, Gießen, **2016**.

D. Nettelroth, H.-C. Schwarz, N. Burblied, N. Guschanski, P. Behrens: *Manufacturing and Evaluation of Metal-Air Battery Electrodes containing Mesoporous Carbon CMK-3*, 9. EnFi 2015 Konferenz, 3. - 5. Juli, Wildau, **2016**.

8.3 Lebenslauf

Name	Dennes Nettelroth
Geburtsort, -datum	Großburgwedel, 22.04.1989
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	Deutsch
Sprachen	Deutsch (Muttersprache), Englisch (fließend), Französisch, Spanisch (Grundwissen)

Berufserfahrung

Seit 03.2016	Wissenschaftlicher Mitarbeiter Institut für Anorganische Chemie, Leibniz Universität Hannover Arbeitskreis Festkörper- und Materialchemie, Prof. P. Behrens
10.2014 – 02.2016	Hilfswissenschaftlicher Mitarbeiter
05.2011 – 09.2013	Institut für Anorganische Chemie, Leibniz Universität Hannover Synthese und Charakterisierung anorganischer Materialien Betreuung von Laborpraktika und Übungsgruppen
04.2013 – 07.2013	Hilfswissenschaftlicher Mitarbeiter
04.2012 – 08.2012	Institut für Physikalische Chemie, Leibniz Universität Hannover Tutor für Physikalische Chemie I (Thermodynamik und Kinetik)

03.2009 – 04.2009 **Freiwilliges Praktikum an der IGS Langenhagen**
Hospitation in den Fächern Mathematik und Chemie

12.2008 – 01.2009 **Freiwilliges Praktikum am Gymnasium
Großburgwedel**
Hospitation in den Fächern Mathematik und Chemie

Wehrdienst

11.2008 – 12.2008 **Grundwehrdienst**
Marineoperationsschule Bremerhaven

Bildungsweg

Seit 10.2014 **Arbeiten zur Promotion zum Dr. rer. nat. (Chemie)**
Thema: Neue Materialien für Zink-Luft-Batterien

10.2012 – 10.2014 **Master of Science in Material- und Nanochemie**
Abschlussnote: 1.0 (mit Auszeichnung)
Thema: Neue Materialien für Zink-Luft-Batterien

10.2009 – 10.2012 **Bachelor of Science in Chemie**
Abschlussnote: 1.7
Thema: Herstellung von Magnesiumhydroxycarbonaten
mit definierter Morphologie

08.2005 – 05.2008 **Abitur am Gymnasium Großburgwedel,
Niedersachsen**
Abschlussnote: 2.0
Hauptfächer: Mathematik, Biologie, Chemie

Stipendien

11.2013 – 03.2016

**Promotionsstipendienprogramm “Hannover School
for Nanotechnology”**

Schwerpunktsetzung auf Energiematerialien

07.2012

**Stipendium des Freundeskreises der Leibniz
Universität Hannover**